

## X線回折法による配向カーボンナノウォールの結晶構造解析 Synchrotron X-ray diffraction analyses for carbon nanowalls

近藤 博基<sup>a</sup>, 竹内 和歌奈<sup>a</sup>, 堀 勝<sup>a</sup>  
Hiroki Kondo<sup>a</sup>, Wakana Takuchi<sup>a</sup>, Masaru Hori<sup>a</sup>

<sup>a</sup>名古屋大学大学院工学研究科電子情報システム専攻  
<sup>a</sup>Dept. of Elect. Eng. & Comp. Sci., Nagoya University

微小角散乱法によってカーボンナノウォール (CNWs) の結晶構造を解析した。X線回折ピークの半値幅から求めたドメインサイズが 3.3-6.0 nm である試料において、微小角散乱法で解析した散乱体厚さは 1.16-1.56 nm であった。本結果は、CNWs 内における階層的なナノドメイン構造の存在を示唆すると共に、そのような微小かつ複雑なナノ構造体の解析におけるシンクロトロン X線回折の有用性を示している。

キーワード： シンクロトロン X線回折法、微小角散乱、カーボンナノウォール

### 背景と研究目的：

グラフェンやカーボンナノチューブ(CNT)などのナノカーボン材料は、その優れた電子物性から次世代の電子デバイス材料として大いに期待され、近年、デバイス応用に関する研究が急激に活発化している。例えば、グラフェンシートは極めて高い移動度 (10,000-15,000 m<sup>2</sup>/Vs) を有することが報告されており、次世代の超々大規模集積回路(ULSI)における MOS 型トランジスタのチャンネル材料として注目されている。一方、本課題のカーボンナノウォール(CNW)は、数層のグラフェンシートが、基板から垂直に成長した3次元グラフェン構造体(垂直成長グラフェンシート)である [1-3]。グラフェン同様に高い移動度を有していることが期待されることに加え、極めて高いアスペクト比と、それに起因する被表面積の大きさ、ナノ構造体として力学的強度の高さなどに優れる。そのため、MOS 型トランジスタの高移動度・高電流駆動チャンネル材料としてのみならず、固体高分子型燃料電池の電極触媒層や、ガスセンサー、受光素子、またはフラットパネルディスプレイ(FPD)における高密度ナノカソードなど、様々な応用が期待できる。このような理由から、我々は名古屋大学発のベンチャー企業である“NU エコエンジニアリング株式会社”ならびに“NU システム株式会社”と協力して CNW デバイスの実現に取り組んでおり、一部デバイスについては基礎的な性能評価を行う段階に至っている。ナノカーボン材料およびそれを用いたデバイスの開発は、それらの有するポテンシャルの高さから、現在最もホットな研究・開発対象の1つであり、基礎となる“材料科学”や“表界面物理”の確立が求められている。また産業的にも、世界に先駆けて、迅速に知的財産の獲得やノウハウの蓄積を進めることが重要である。

我々はこれまでに、ラジカル制御型プラズマ気相堆積法という独創的な技術を開発し、世界で初めて半導体的性質を有する垂直成長グラフェンシート(カーボンナノウォール(CNW))の合成に成功している。また、これまでに SPring-8 において行った、放射光を用いた光電子分光、X線吸収分光などの結果より、同 CNW がグラファイトとは異なる電子構造を有することを見いだしている。またそれらの結果より、高い結晶化率とグラファイトとは異なる電子構造に起因して、同 CNW が半導体的性質を示すことを明らかにした。そこで本研究では、CNW の結晶構造を微小角散乱法によって明らかにする。それらが、N<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>などのプロセス添加ガスの注入濃度や、高周波電力などのプラズマ形成条件とどのような相関を持つかを明らかにすることが、本実験の目的である。また、電界効果によって一方向に配向して成長した CNWs についても同様の測定を行い、CNWs 内のグラフェンシートの折れ曲がりや、その結晶性に及ぼす影響を調べた。

### 実験：

試料の作成にはラジカル注入型プラズマ励起化学気相堆積 (RI-PECVD) 装置を用い、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/H<sub>2</sub> 混合ガスによって、Si 基板上に CNWs を成長させた[4]。成長時の基板温度は約 600°C である。

水素ラジカル生成用の表面波プラズマチャンバには、100 sccm の  $H_2$  ガスと 270 W の VHF 電力と投入した。また  $CF_x$  ラジカル生成用の容量結合プラズマチャンバには 50 sccm の  $C_2F_6$  ガスと 250 W のマイクロ波電力を投入した。本実験では、成長雰囲気への微量の酸素ガス添加などにより、結晶性の異なる 3 種類の CNWs を形成した。図 1 は作成した試料 (以下、Sample I、II、III) の走査電子顕微鏡像である。Sample I、II、III の順に、CNW 間の間隔が広くなり、個々の CNW の折れ曲がり数が少なくなっていることがわかる。グラフェン材料の結晶性の指標となる、ラマンスペクトルにおける  $I_D$ (構造欠陥成分)/ $I_G$ (グラファイト成分)比は、Sample I、II および III に対してそれぞれ 2.8、1.2 および 0.9 であった (図 2)。すなわち Sample III、II、I の順に構造欠陥が少なく、結晶性の良いと考えられる。また図 3 は、これら 3 サンプルにおけるシンクロトロン X 線回折プロファイルである。入射 X 線( $\lambda=1.00393 \text{ \AA}$ )の入射角は  $0.05\text{-}0.3^\circ$  とし、基板面内 (in-plane) での  $2\theta$  測定を行った。いずれの試料においても、グラフェンシートの 002、101、100、004、110 面に起因する回折ピークが観測されている。002 ピークのピーク位置から求めた CNWs 内のグラフェンシートの層間隔は、Sample I、II および III に対してそれぞれ 3.44、3.41 および 3.39  $\text{\AA}$  であり、結晶性の良い CNWs ほどグラファイトの層間隔(3.35  $\text{\AA}$ )に近い値となっていることがわかる。一

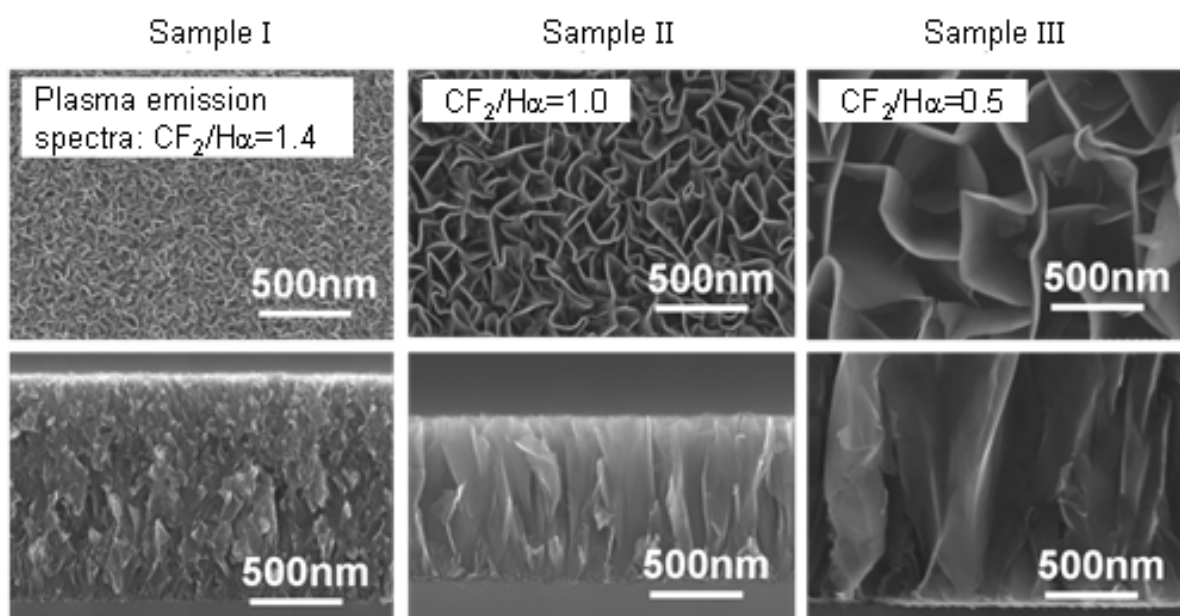


図 1. 本実験で使用したカーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) の走査電子顕微鏡像

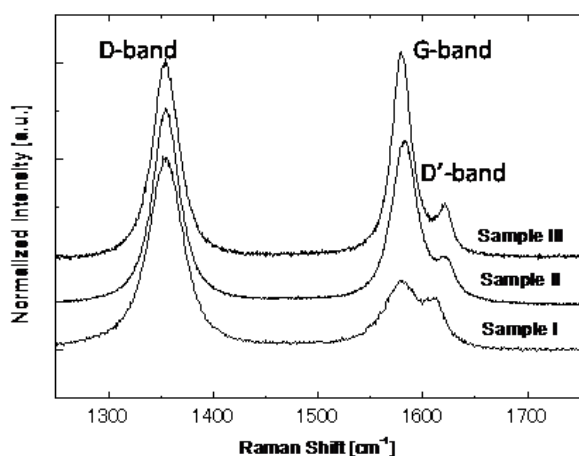


図 2. カーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) におけるラマンスペクトル

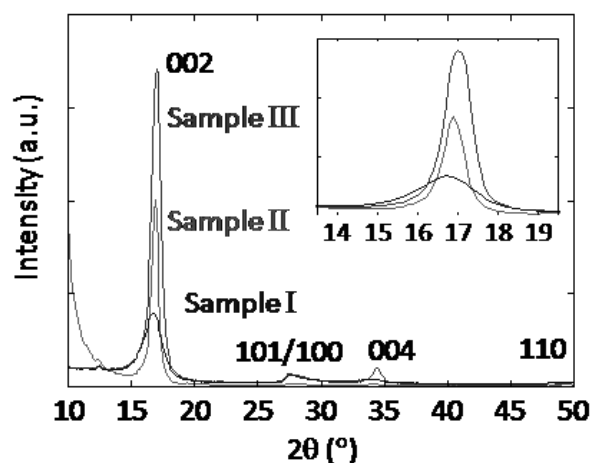


図 3. カーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) における X 線回折プロファイル

方、002 ピークの半値幅から求めた CNWs 内のドメインサイズは 3.3、8.3 および 6.0 nm であった。

### 結果および考察：

図 4 は、同カーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) における微小角入射 X 線散乱プロファイルを両対数プロットで示したものである。それぞれ、波数が 0.14-0.26、0.13-0.27、0.05-0.34 の波数域において直線的な依存性があり、mass fractal dimension による効果が顕在化していると思なすことができる。これらの領域について、Kratcky-Porod plot より散乱体厚さの効果が顕在化する波数域を確認した (図 5)。更にこれらの結果から、同カーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) における散乱体厚さを導出したところ、それぞれ 1.53、1.16 および 1.56 nm と得られた。これらの値は、X 線回折プロファイルにおける 002 ピークの半値幅から求めたドメインサイズと同程度ではあるものの、やや小さい値となっていることがわかる。その要因については、現在までのところ明らかではない。しかし、CNW 内における階層的なナノドメイン構造が、グラフェン表面の酸化やフッ素 (F) の吸着などによって影響を受けていることも考えられる。一方、電界効果によって一方向に配向して成長した CNWs についても同様の測定を行ったが、配向領域の面積が小さいことなどから、通常の CNWs との顕著な差異は認められなかった。

### 今後の課題：

本実験では、ドラスティックに結晶構造の異なる試料を比較することで、微小角散乱法と X 線回折法を用いたカーボンナノ構造体解析の可能性を探索し、そのポテンシャルの高さを明らかにした。今後は、CNW 内における階層的なナノドメイン構造を明らかにするために、個々の構造パラメータにフォーカスした、より詳細な構造解析を行っていくことが必要である。例えば、CNW 間隔や折れ曲がりと同様であるが、ラマンスペクトルにおける  $I_D/I_G$  比が異なる試料を比較することで、CNW 内のグラフェンシートのエッジや表面欠陥の構造や、それらがグラフェン構造に与える影響を明らかにすることができると期待される。

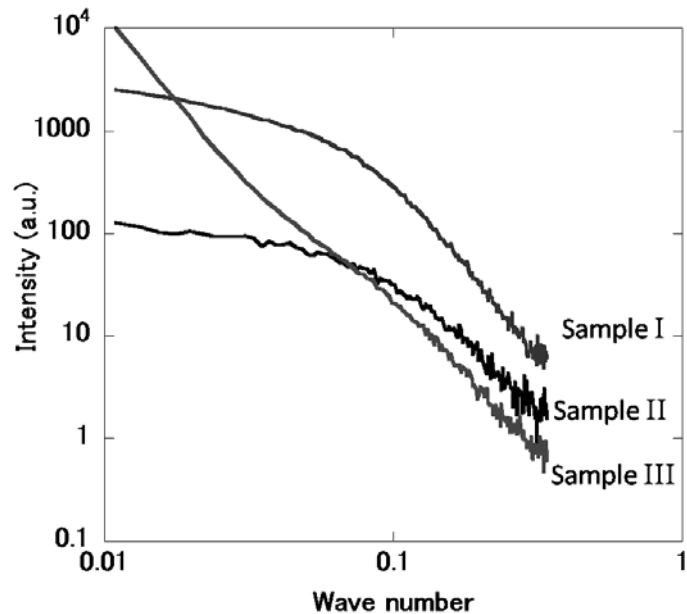


図 4. カーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) における微小角散乱プロファイル

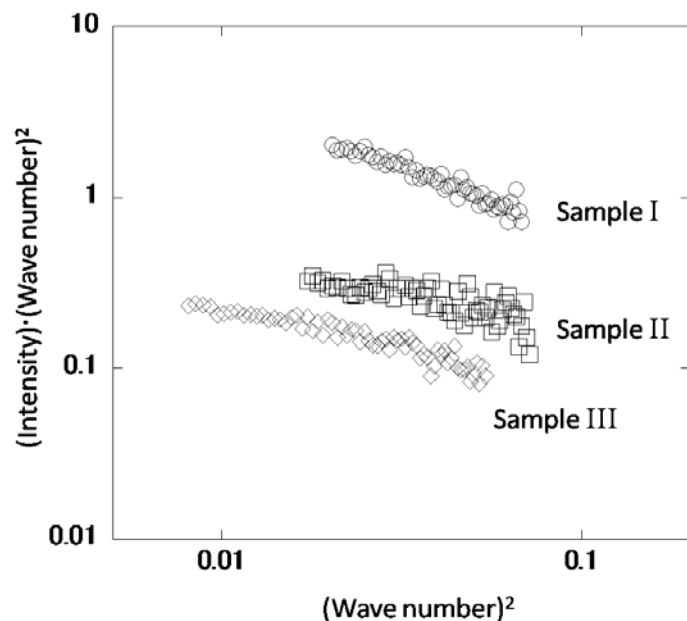


図 5. カーボンナノウォール試料 (Sample I、II、III) における微小角散乱プロファイルの Kratcky-Porod plot

参考文献：

- [1] Y. H. Wu, P. W. Qiao, T. C. Chong, and Z. X. Shen, *Adv. Mater. (Weinheim, Ger)* 14, 64 (2002).
- [2] J.J. Wang, M.Y. Zhu, R.A. Outlaw, X. Zhao, D.M. Manos, B.C. Holloway, and V.P. Mammanna, *Appl. Phys. Lett.* 85, 1265 (2004).
- [3] M. Hiramatsu, and M. Hori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45, 5522 (2006).
- [4] S. Kondo, M. Hori, K. Yamakawa, S. Den, H. Kano, and M. Hiramatsu, *J. Vac. Sci. Technol B* 26, 1294 (2008).