

「高度情報処理・通信の実現に向けたナノファクトリーとプロセス観測」
平成15年度採択研究代表者

本間 芳和

(東京理科大学 教授)

「カーボンナノチューブ形成過程その場観察と物性制御への展開」

1. 研究実施の概要

【研究のねらい】電子顕微鏡および分光学的手法を用いて、化学気相成長法(CVD)によるカーボンナノチューブ(CNT)の成長過程をその場観察する計測技術を開発する。これらによる成長初期過程やCNT構造物形成過程の解明を通じて、ナノチューブの成長制御・特性制御を実現する。

【これまでの研究の概要】本チームは平成15年10月に発足し、この1年半をCVD成長その場観察用の電子顕微鏡装置をはじめ、評価技術の立ち上げに総力を注いだ。環境制御型走査電子顕微鏡(SEM)を今年度初めまでに開発し、CNT構造物の形成過程解析に適用を開始した。透過型電子顕微鏡(TEM)に関しては、CNTの成長プロセスを一貫して高解像度で観察することを目指し設計を進めた。CNT成長制御技術については、微細構造間への架橋成長の精密制御に加え、孤立単層CNTの垂直成長を実現し、計測に適したCNT試料の作製を可能にした。

【平成16年度の成果】

開発した環境制御型SEMを用い、30~80 Paのエタノール蒸気を用いたSEM中での単層CNT成長および観察を実現した。試料温度を維持したまま低真空下でのCNT成長と高真空下でのSEM観察を繰り返し行うことにより、単層CNT成長の連続観察を行い、架橋CNTがバンドルを形成する過程を明らかにすることができた。本チームの主要目標の一つである架橋構造の形成機構が明らかになりつつある。環境制御型TEMに関しては、ナノ触媒からのCNTの成長プロセスを原子レベルで観察可能とする装置を作製中である。分光測定技術では、架橋CNTを利用した単一CNTの位置指定ラマン測定を実現し、これを用いて電子線照射効果を解明した。また、架橋CNTを利用して発光スペクトルの温度変化を解析し、発光波長の温度変化がカイラリティによって異なることを見出した。CNTネットワークへの機能付与では、人工的ネットワーク形成へ向けた成長技術、CNT表面処理技術、DNA付与等の基本過程を確認した。

【今後の見通し】電子顕微鏡その場観察によるCNT形成過程解析を本格化する。その場観察用SEMを駆使し、CNT構造物の形成機構を解明するとともに、環境制御型TEMによる原子レベルでのCNT成長機構解析を開始する。これに、励起蛍光分光による架橋CNTのカイラリ

ティ評価を併せ、触媒状態とカイラリティの関係を解明する。カイラリティ計測技術自体の高度化としては、ラマン・蛍光分光複合法の検討、およびSEM中分光計測による動的評価法の検討を進める。成長制御技術・機能化の研究では、生体分子との複合化も視野において、様々な機能化CNT構造の形成と特性評価を進める。この目標の達成のため、環境適応型走査プローブ顕微手法(SPM)を開発し、その場観察を生かしたCNTネットワークのマニピュレーション・機能化を行う。

2. 研究実施内容

(1) 架橋CNT形成過程のSEMその場観察 (本間グループ)

SEMその場観察を通じて、架橋CNTをはじめとするCNT構造物の形成機構を解明し、構造物の形成制御を実現することを目的とする。SEM試料室にエタノール蒸気を導入し、600~700°Cに加熱した基板上で単層CNT成長およびそのSEM観察を検討した。CNT成長を可能な限り低圧で行うこと、および高温の試料からS/N比の良い二次電子信号を得るため、成長条件と観察条件の最適化を図った。この結果、エタノール蒸気圧30~80 Paの領域で単層CNTのSEM内成長を実現した。この圧力領域では通常の二次電子信号を得ることができないので、SEM観察時には試料温度を維持したままエタノール蒸気を排気し、高真空下でのSEM観察と低真空下での成長を繰り返し行うことにより、単層CNT成長の連続観察に成功した。図1は、SiO₂メサパターンの中に架橋構造が形成される過程の連続写真である。一本の架橋CNTのAがA'へとバンドル化する様子やBがA'に統合される様子、また、C、Dは方向が揺らぎながらも互いに対角線方向に伸び、一体化する様子が分かる。このように、架橋CNT構造が形成される様子が初めて捉えられた。これらの詳細な解析から架橋機構が解明できる。今後、エタノール蒸気下でのリアルタイム観察を行うため、試料電流像による観察を検討する。

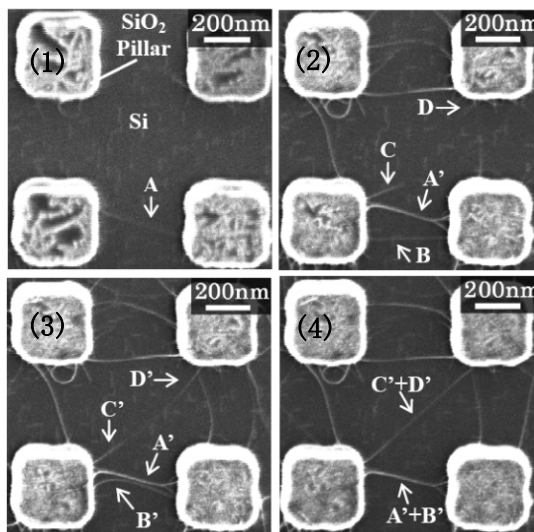


図1 架橋CNT形成過程のSEM観察
成長：エタノール40 P、600°C

(2) 環境制御型透過電子顕微鏡(TEM)の開発 (竹田グループ)

原子レベルでのCNTの成長過程解明を目指し、環境制御型TEMを製作している。高分解能観察および元素分析が可能なイメージングフィルタを装備した電界放射型TEMをベースとして、単層CNTの成長プロセスを一貫して観察するための新しい機能を盛り込んだ。特に、エタノールを原料ガスとして単層CNTが成長するCVD過程を観察するために、基板温度800°C、エタノール圧力2000 Paの電顕試料観察室を差動排気システムによって実現化する。さらに、触媒生成から単層CNTの成長までを一貫して透過電顕内で観察可能と

するための周辺機器も電界放射型TEMに組み込む。これにより、従来の単なるCNT成長その場ビデオ撮影を超えた、ナノ触媒からのCNT生成の解析が可能になる。

(3) 単一架橋CNTの位置指定ラマン測定実現と電子線照射効果の解明 (小林グループ)

ナノ構造間に架橋した特定のCNTのラマンスペクトルを再現性よく測定する技術を開発した。プローブビーム径よりも十分に隔てられたナノ構造対に光学顕微鏡レベルで認識可能な固有のアドレスを付与し、しかもそのナノ構造間に単一のCNTのみが架橋する条件で成長することにより、特定のCNTの位置指定測定が実現できた。図2に3 μm 離れたピラー間を0.2 μm おきに測定した例を示す。直径1.2nm程度の単一の架橋単層CNTからのRBM信号の検出に成功している。

この技術を活用して、架橋CNTへ電子線を照射した時の構造変化を検討した。その結果、電子線の照射によってCNTの構造は破壊されてラマン信号強度は著しく減少すること、この構造変化は1kVという低加速電圧でも起こることが判明した。さらに、低速電子線を照射したCNTは大気中420 $^{\circ}\text{C}$ の熱処理により選択的に除去されることを見出した。この現象を利用することにより、CNTネットワークの任意の箇所を切断することが可能になった(図3)。これはCNTネットワークの構造設計や機能化に応用できる技術である。

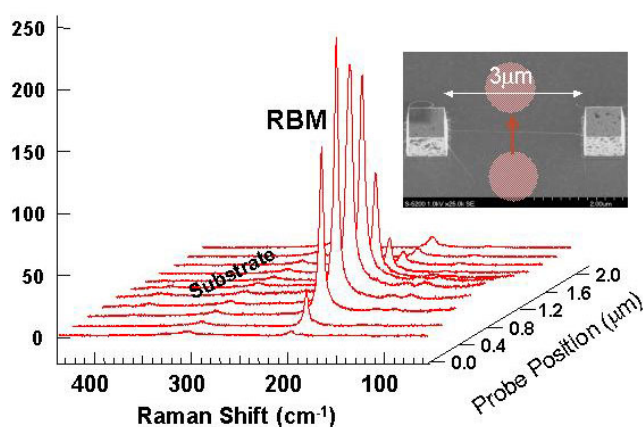


図2 単一架橋CNTから観測されたRBM領域のラマンスペクトル

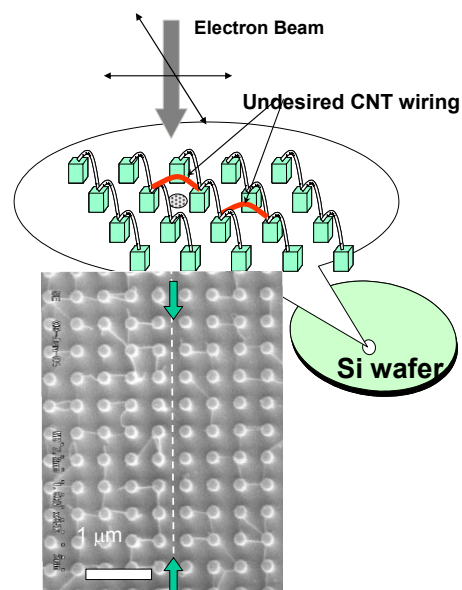


図3 電子線照射を利用した架橋CNTの選択除去
写真の点線箇所のCNTを除去

(4) CNTネットワークの機能化 (荻野グループ)

CNTネットワークへの機能付与を目的とし、CNTのCVD成長制御とCNT表面化学の開拓を行った。最終的な目標は、分子・生体分子融合デバイスの開拓と、生体分子の固定・認識デバイスの開拓である。その目標に向けて、以下の研究を実施した。

- ・CNTの接木：CNTを支持体として触媒金属をその上に蒸着し、CNT上を起点としてさらにCNTを成長させることによって、人工的CNTネットワークの新たな制御方法を試みた。
- ・カーボンナノコイル形成：電気/機械/生体複合デバイスの部品として、カーボンナ

ノコイルを2種類の方法で成長させ、径の異なるコイルの成長に成功した。図4 ($13 \times 10 \mu\text{m}$) は架橋ナノコイルの一例である。

- ・CNT表面清浄化：配列制御されたCNT表面を分子吸着等のナノ反応場として用いるために、酸素処理による表面清浄化を行い、清浄化の条件を明らかにした。
- ・固体及びCNT表面へのDNA固定：CNT表面を反応場とし、またCNT自体を反応検出のプロープとして用いる分子認識デバイス为目标に、無機固体表面及びCNT表面へのDNA固定化の基礎データを得た。

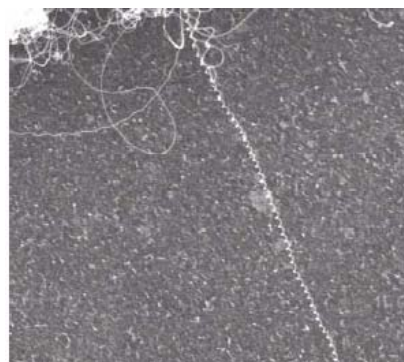


図4 架橋ナノコイル
(画像サイズ $13 \times 10 \mu\text{m}$)

(5) 単層CNTの光学特性評価 (Finnieグループ)

架橋CNTを利用して、単層CNTの光学特性の解明を進めている。架橋CNTは界面活性剤や高分子に包埋することなく蛍光を得ることができるので、CNT本来の物性を評価するのに適している。今年度は、蛍光特性の温度変化を解析し、発光波長の温度変化がバルク半導体材料に比較して小さいこと、温度変化の大きさがCNTのカイラリティによって異なることを明らかにした。

3. 研究実施体制

本間グループ

- ① 研究分担グループ長：本間 芳和 (東京理科大学理学部、教授)
- ② 研究項目：走査電子顕微鏡によるその場観察・計測技術の開発

小林グループ

- ① 研究分担グループ長：小林 慶裕 (NTT物性科学基礎研究所、グループリーダー)
- ② 研究項目：その場観察に向けたナノチューブ成長制御及び振動分光・電氣的計測技術の開発

竹田グループ

- ① 研究分担グループ長：竹田 精治 (大阪大学大学院理学研究科、教授)
- ② 研究項目：透過電子顕微鏡、走査トンネル顕微鏡を用いた成長初期過程の解析

荻野グループ

- ① 研究分担グループ長：荻野 俊郎 (横浜国立大学工学研究院知的構造の創成部門、教授)
- ② 研究項目：カーボンナノチューブ高機能化の研究

Finnieグループ

- ① 研究分担グループ長：Paul Finnie (National Research Council, Institute of Microstructural Sciences, Research Officer)

② 研究項目：光学測定を用いたカイラリティ評価およびその場計測

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文発表

- J. Kikkawa, Y. Ohno and S. Takeda
“Growth rate of silicon nanowires”
Appl. Phys. Lett. 86, 123109 (2005).
- S. Suzuki, K. Kanzaki, Y. Homma and S. Fukuba
“Low-acceleration-voltage electron irradiation damage in single-walled carbon nanotubes”
Jpn. J. Appl. Phys. 43, L118-L1120 (2004)
- Y. Kobayashi, D. Takagi, Y. Ueno and Y. Homma
“Characterization of carbon nanotubes suspended between nanostructures using micro-Raman spectroscopy”
Physica E 24, 26-31 (2004)
- D. Takagi, Y. Homma and Y. Kobayashi
“Selective growth of individual single-walled carbon nanotubes suspended between pillar structures”
Physica E 24, 1-5 (2004)
- Y. Kobayashi, H. Nakashima, D. Takagi and Y. Homma
“CVD growth of single-walled carbon nanotubes using size-controlled nanoparticle catalyst”
Thin Solid Films 464-465, 286-289 (2004)
- J. Lefebvre, P. Finnie and Y. Homma
“Temperature-dependent photoluminescence from single-walled carbon nanotubes”
Phys. Rev. B 70, 045419-1 - 045418-8 (2004)
- S. Suzuki, Y. Watanabe, Y. Homma, S. Fukuba, S. Heun and A. Locatelli
“Work functions of individual single-walled carbon nanotubes”
Appl. Phys. Lett. 85, 127-129 (2004)
- Y. J. Jung, Y. Homma, R. Vajtai, Y. Kobayashi, T. Ogino and P. M. Ajayan
“Straightening suspended Single Walled Carbon Nanotubes by Ion Irradiation”
Nano Lett. 4, 1109-1113 (2004)
- 本間芳和, 小林慶裕, 前田文彦
「シリコン基板上でのカーボンナノチューブの化学気相成長における触媒の効果」
表面科学 25, 339-344 (2004)

(2) 特許出願

H16年度特許出願件数：9件（CREST研究期間累積件数：11件）