

「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、前期 2 年間は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 CNT の成長過程をその場観察する計測技術の開発を目標として研究を進めた。まず、環境制御型走査電子顕微鏡(SEM)を開発し、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、金属触媒の生成と、それに引き続く原料ガス中での CNT の成長という一連のプロセスをその場観察できる装置の開発を進めた。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 17 年度の進捗と成果】電子顕微鏡によるその場観察では、環境制御型 SEM を用いて本チームの主要目標の一つである架橋単層 CNT の形成機構を明らかにした。環境制御型 TEM は主要部分の開発を終了し、稼働を開始した。分光測定技術では、同一の単層 CNT からのラマン・PL スペクトルを測定することに成功し、架橋単層 CNT のカイラリティを厳密に帰属することが可能となった。また、低速電子線の照射により金属的な CNT を半導体的特性に変換できることを見出した。CNT ネットワーク形成へ向けた成長技術の検討では、既に成長した CNT への新たな CNT の再成長による「接木」や電場印加による垂直成長を実現した。

【今後の見通し】現在、当チームでは新しい触媒元素群を見出しており、これが CNT 成長機構解明の鍵となる見込みである。環境制御型 TEM による原子レベルでの CNT 成長機構解析を活かし、成長制御に向けた指針を明らかにする。この成果と分光計測によるカイラリティ評価を併せ、触媒状態とカイラリティとの関係を解明する。CNT の機能化の研究では、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とを目指す。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 形成機構の解析と単一 CNT 物性評価への応用（本間グループ）

昨年度確立した SEM 中での CNT 成長・観察技術を用い、架橋 CNT 形成機構を解析した。図1は、 SiO_2 メサパターンの間に架橋構造が形成される過程の連続写真である。重要な知見は、メサパターンから途中まで伸びた CNT の方向が成長とともに揺らいでいることである。このような事例が多数観察された。また、成長初期過程の解析から、CNT の長さが

100 nm 程度までは、CNT 先端が基板表面から起き上がって成長するのに対し、それ以上の長さになると、大部分の CNT が基板表面に接触することが明らかになった。これらの結果から、成長中には CNT の根元にある触媒が安定して CNT を支えられず、CNT の方向が揺らいでいると考えられる。このような CNT の揺らぎが最近接構造間の架橋確率が高い原因となっている。すなわち、成長中に CNT 先端が大きく振動することにより、最近接の構造物に接触する確率が増加している。先端の振れ幅を 60 度とすると、これまでの観察結果を説明できる。また、バンドル化した架橋 CNT が多くみられることも、一度形成された架橋構造に他の CNT が接触して絡みつくためと解釈できる。

これらの知見を活かし、成長時間を架橋距離に応じて最適化することにより、単一の長距離架橋 CNT 形成の収率を向上した。単一長距離架橋 CNT のレーザ励起蛍光分光(PL)を用いて、蛍光放出に対する環境効果を解析している。今年度は、CNT への金属蒸着が蛍光波長のシフトを誘起することを見出した。これは、蒸着時に CNT が加熱される効果により、CNT と金属との熱膨張率の違いのため、室温では CNT に圧縮応力が加わるためと考えられる。

(2) 環境制御型透過電子顕微鏡(TEM)の開発（竹田グループ）

CNT はカイラリティの有無など原子配列によって物性が変化することが知られている。原子配列の制御が可能になれば、CNT ネットワークを格段に高機能化することが期待される。CNT の原子配列は成長初期に決定されてしまうと考えられているが、そのメカニズムは解明されてない。よって CNT 成長初期を直接、原子レベルで観察して、その成長メカニズムの解明とカイラリティなどの原子配列を制御することを目的とした透過型電子顕微鏡を開発することは極めて重要な課題である。CNT は、ナノメータサイズの金属触媒に高温で原料ガスを触れさせることで成長する。金属触媒としては、鉄、ニッケル、コバルトなどの遷移金属およびその合金が利用される。また、原料ガスとしては、エタノール、メタンガスなどが使用される。そこで、1) 金属触媒の生成と、それに引き続く2) 原料ガス中の CNT の成長、という一連のプロセスを「その場観察」できる環境制御型・透過電子顕微鏡の開発を本プロジェクトで進めてきたが、平成17年度に主要部分の開発が終了して稼働を

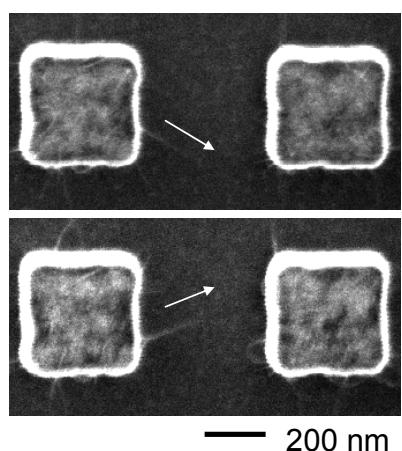


図1 単層 CNT の架橋過程
伸長方向の揺らぎ

開始した。本装置は、原料ガス雰囲気中で CNT 成長を観察するための差動真空排気系を備えており、電子銃および鏡筒部分は高真空中を維持しつつ、試料周辺での原料ガス分圧は 20mbar を維持できる。今後、CNT 成長の初期過程の観察を進めながら、本装置の開発を完了させる予定である。

装置開発と並行して、環境制御型 TEM の像形成過程について理論的な考察を行った。従来、気体中における試料の透過電子顕微鏡像の形成過程については、理論的な考察は全く行われていなかった。そこで、気体分子による電子散乱および結像過程への影響を考察して、原料ガスであるエタノールの中での CNT の像シミュレーションを系統的に行い、観察に適した条件を明らかにした。今後、進められる環境制御型 TEM 観察のガイドラインとする。

一方で、CNT の参照物質である半導体ナノワイヤーの成長機構についても併せて研究した。成果として、シリコンナノワイヤーを CNT 成長のために基板として利用できることを確認した。これは、CNT の根元と金属触媒の界面構造を今後、詳細に調べる上で必要な要素技術となる。さらに、半導体ナノワイヤーの成長中に炭素が側面を周期的に覆う現象を確認したこと、鉄触媒による半導体ナノワイヤーが成長できること、シリコンナノチェインの成長メカニズムを考察したことが挙げられる。

(3) 同一 CNT からのラマン/PL 測定と電子線照射による物性変調効果の検証(小林グループ)

昨年度開発した、柱状ナノ構造間に架橋した特定 CNT のラマンスペクトルを再現性よく測定する技術を PL スペクトル測定にも適用し、同一の単層 CNT からのラマン・PL スペクトルを測定することに成功した(図2)。その結果を基に、架橋単層 CNT のカイラリティを厳密に帰属することが可能となった。さらに、架橋単層 CNT からは、基板など周辺環境による影響を受けずに、CNT 本来の物性が観測されることから、基板、SDS 処理やバンドル形成などの環境によるスペクトル変化を明らかにできた。これらは、カイラリティ制御研究に必要となる基盤評価技術となる結果である。

低速電子線の照射により CNT の構造が著しく劣化する現象を昨年度見出した。これはラマンスペクトル強度や化学的耐性の観測結果に基づいていたが、さらに電気特定に及ぼす影響を詳細

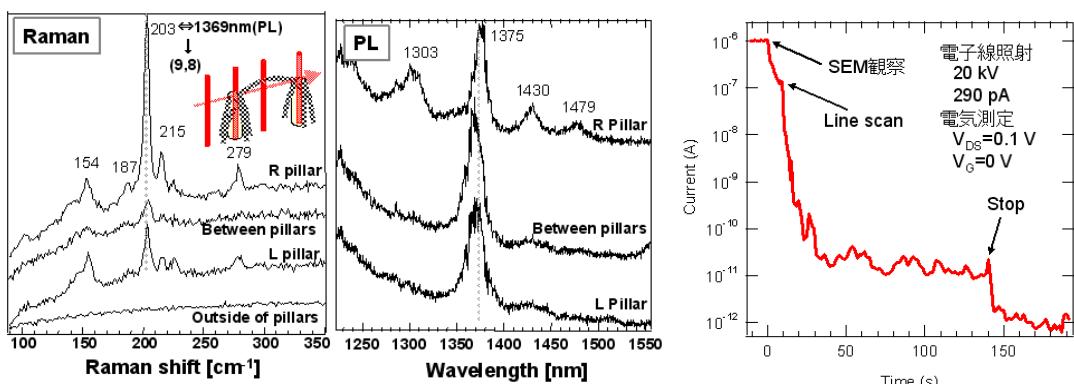


図2 同一架橋単層ナノチューブから観測されたラマンおよびPLスペクトル

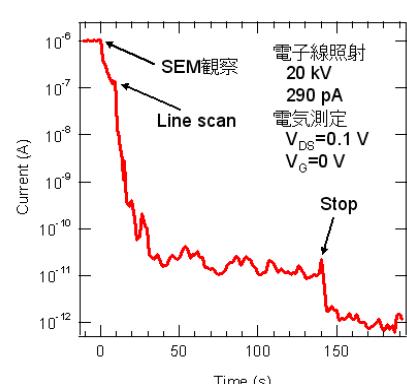


図3 その場電気測定による CNT-FET ソースードレイン電流の電子線照射時間依存性

に検討した。図3に示すのは、CNT-FET 構造のチャネルへ電子線を照射した時のソース・ドレイン間電流の照射量依存性を SEM 中でその場測定した結果である。ナノチューブの電気伝導度が急速に減少し、最終的にはほぼ絶縁化していることがわかる。さらに照射電子線量を制御することにより、金属的な FET 特性が半導体的に変化するというカイラリティが変化したことと同等の現象が起こることを発見した。この現象の利用により、CNT ネットワークの任意の箇所を電気的に切断できるばかりではなく、ネットワークにおける配線自体の機能化も可能となる。

(4) CNT ネットワークの機能化（荻野グループ）

本研究の目的は、CNT 網高機能化であり、CNT/生体分子ナノ集積デバイスの可能性検証と CNT の医療応用を研究目標とする。この目標に向けて、CNT ネットワーク構成技術と生体分子ハイブリッド構造制御を行った。

平成 17 年度には、CNT 網構成に必須の技術である要素技術の開拓を重点的に実施した。CNT は機械的に非常に強靭であり、また、炭素材料であるため化学的にも腐食されない。このことは、CNT 表面に異種材料を形成しても比較的高温までヘテロ構造を維持できることを意味する。架橋 CNT を化学気相成長(CVD)により形成し、ついでその CNT 上に触媒微粒子を形成し、2 度目の CVD 成長によって接木を行った。これは、自由空間中から CNT が成長するため、成長過程の観察技術としても有用であり、実際、TEM 観察により、触媒と成長した CNT の関係が明瞭に観察された。3 次元ネットワーク化に必要な垂直成長を、電界印加により実現した。基板外部から狭いギャップを通して電界を印加し、成長の状況を観察した結果、垂直に CNT が成長することが観察された。触媒位置と粒径の自己組織的制御を目的に、一定量の鉄を内包するタンパクであるフェリチンを用いる成長を行った。ここでは、微粒子位置制御の可能性とともに、成長温度の 600°Cまでの低温化が確認された。生体分子との相互作用については、DNA 吸着を中心に検討を進め、CNT 表面はグラファイト表面からの類推と異なり、生体物質吸着に非常に活性であることが見出された。

本計画の中心テーマである SPM による CNT アーキテクチャ制御、分子固定による機能化、およびその場観察へ向け、環境適応型走査プローブ顕微鏡を導入して CNT マニピュレーションの基本技術開拓を開始した。

(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、室温以上の高温領域では 400°C付近まで発光が維持されること、さらに、直径に依存した温度 (40~60°C) で発光波長のブルーシフト (約 30 meV) が生じる現象を見出した。発光波長のシフトは CNT への吸着ガスの脱離に起因する環境効果の一例と考えられる。また、ラマン分光のイメージングシステムを開発し、架橋 CNT の像を得ることに成功した。

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ナノチューブ成長過程解析と成長制御

「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

「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）
- 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・電気的計測技術の開発

「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（原著論文）発表

- 土屋範晃、荻野俊郎：アルコール CVD におけるカーボンナノチューブの形状制御
表面科学 18, 518-523 (2005)
- D. Takagi, Y. Homma, S. Suzuki and Y. Kobayashi
Vertical Growth of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on Silicon and SiO₂ Substrates
Jpn. J. Appl. Phys. 44 (4A) 1564-1568 (2005)
- Y. Homma, D. Takagi, S. Suzuki, K. Kanzaki and Y. Kobayashi
Electron-microscopic imaging of single-walled carbon nanotubes grown on silicon and silicon oxide substrates
J. Electron Microscopy, 54 (Supplement 1) i3-i7 (2005)

- T. Mastumoto, Y. Homma and Y. Kobayashi
Bridging growth of single-walled carbon nanotubes on nanostructures by low-pressure hot-filament chemical vapor deposition
Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 44 (10) 7709–7712 (2005)
- Y. Homma, D. Takagi and Y. Homma
Suspended architecture formation process of single-walled carbon nanotubes
Appl. Phys. Lett. 88 (2) 023115-1–023115-3 (2006)
- S. Suzuki and Y. Kobayashi
Conductivity Decrease in Carbon Nanotubes Caused by Low-Acceleration-Voltage Electron Irradiation
Jpn. J. Appl. Phys. 44, L1498–L1501 (2005)
- G.-H. Jeong, A. Yamazaki, S. Suzuki, H. Yoshimura, Y. Kobayashi, and Y. Homma
Cobalt-filled apoferritin for suspended single-walled carbon nanotube growth with narrow diameter distribution
J. Am. Chem. Soc. 127, 8238–8239 (2005)
- A. Vijayaraghavan, K. Kanzaki, S. Suzuki, Y. Kobayashi, H. Inokawa, Y. Ono, S. Kar, and P. M. Ajayan
Metal–semiconductor transition in single-walled carbon nanotubes induced by low-energy electron irradiation
Nano Lett. 5, 1575–1579 (2005)
- G.-H. Jeong, A. Yamazaki, S. Suzuki, Y. Kobayashi, and Y. Homma
Behavior of Catalytic Nanoparticles during Chemical Vapor Deposition for Carbon Nanotube Growth
Chem. Phys. Lett. 422, 83–88 (2006)
- G.-H. Jeong, S. Suzuki, Y. Kobayashi, A. Yamazaki, H. Yoshimura, and Y. Homma
Effect of nanoparticle density on narrow diameter distribution of carbon nanotubes and particle evolution during chemical vapor deposition growth
J. Appl. Phys. 98, 124311 (2005)
- F. Maeda, H. Hibino, S. Suzuki, and Y. Kobayashi
Surface Reactions of Co on SiO₂ thin layer/Si substrate Studied by LEEM and PEEM
e-Journal of Surf. Sci. and Nanotechnology 4, 155–160 (2006)
- H. Yoshida and S. Takeda
Image formation in a transmission electron microscope equipped with an environmental cell
Phys. Rev. B 72, 195428-1 – 195428-7 (2005)
- H. Kohno, H. Yoshida, J. Kikkawa, K. Tanaka and S. Takeda
Carbon beads on semiconductor nanowires

Jpn. J. Appl. Phys. Part 1, 44, 6862–6863 (2005)

- Y. Ohno, T. Shirahama, S. Takeda, A. Ishizumi, and Y. Kanemitsu
Fe-catalytic growth of ZnSe nanowires on a ZnSe(001) surface at low temperatures by molecular-beam epitaxy
Appl. Phys. Lett. 87, 043105 (2005)
- H. Kohno and S. Takeda
Chains of crystalline-Si nanospheres: growth and properties
e-Journal of Surf. Sci. and Nanotechnology 3, 131–140 (2005)
- P. Finnie, J. Lefebvre and Y. Homma
Band-Gap Shift Transition in the Photoluminescence of Single-Walled Carbon Nanotubes
Phys. Rev. Lett. 94 (24) 247401-1 – 247401-4 (2005)

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 9 件 (CREST 研究期間累積件数 : 21 件)