

# 研 究 報 告 書

## 「超尖鋭プローブによる局在場制御と新材料創成」

研究期間：平成19年10月～平成23年3月

研究者：藤田 淳一

### 1. 研究のねらい

本さがけ研究では、超尖鋭プローブを用いてその先端に形成される局所電界と電子励起反応によって、人工的な機能性ナノ構造体形成と素子応用を目標としている。そこで本研究では、超尖鋭金属プローブの合成に関する物理の解明と、超先鋭針先端における局所電界の可視化技術を完成させ、トップダウン型ナノ製造加工技術としての基盤技術を確立した。高分解能 TEM 視野下において、超先鋭プローブを用いた物質操作と局所計測技術が戦略的研究ツールとなる。プローブ先端で誘起される局所電界やジュール加熱、電子励起相互作用を用いて、CNT やグラフェンの構造変化と人口構造の形成メカニズムと物性について調べ有機機能素子への応用展開を進めた。また研究推進の過程で固体アモルファスカーボンと液体ガリウムとの固液界面におけるグラフェン形成の発見をもとに、固相合成グラフェン FET 動作実証と、電子励起による炭素六員環格子(グラフェン)形成・制御についても研究を推進した。

### 2. 研究成果

#### (1)超先鋭針の合成と局所電界可視化技術

多層カーボンナノチューブ(MWNT)を先端に固定した電解研磨タングステンからの電界放出を制御すると、ジュール加熱によるタングステン先端部の溶融と MWNT の受ける電気双極子モーメントによってタングステン先端部が水飴の様に引き延ばされ、超先鋭針が形成される(図1)。この針の最小先端曲率半径は 2nm 以下に制御可能で、電界放出の閾値電圧は MWNT 並に低減化できる。本研究ではこのようにして得られた超先鋭針を研究ツールとして用いている。さらに先鋭な針先端部には非常に強い局所電界が形成される。この局所電界近傍を通過する電子顕微鏡の一次電子は Rutherford 散乱される。散乱された一次電子を格子状の検出グリッドで受け、発生する2次電子強度を周囲の電顕画像に重ねて、局所電界分布を可視化する電界強度可視化技術を開発した(図 2)。

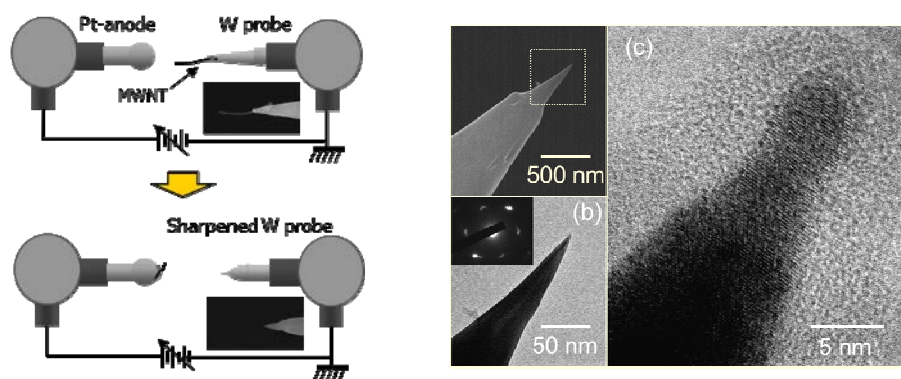


図1 超先鋭針の合成原理 と 超先鋭針の構造

Rutherford散乱では、電子は双曲線軌道を描く。無限遠からの軌道は点電荷に対し一定の距離 $b$ (衝突径数)をもって近づく。本可視化装置系では、針先端の見かけの電荷位置と、局所電場がないときに通過する針を含む平面上の通過点との距離が $b$ となる(つまりSEM写真上における

電子線走査位置と針先端との距離に対応する)。針先端近傍を通過する1次電子は点電荷とのクーロン相互作用で軌道が曲げられ、偏向(散乱)する。ここで衝突径数 $b$ は、 $b = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{z_1 e^2}{mv^2} \cot \frac{\theta}{2}$  と

表され、 $e$ は素電荷、 $z_1 e$ はチップ先端に誘起された点見かけ上の電荷、 $m$ は電子質量、 $\epsilon_0$ は真空の誘電率、 $v$ は電子速度、 $\theta$ は散乱角である。この散乱の結果、1次電子は金グリッドの電子検出器に到達する。金グリッドに到達した1次電子によって多量の2次電子が放出されSEMの2次電子検出器からのシグナルレベルが上がる。本来、SEM画像は、電子線照射位置での2次電子放出量を輝度情報に変換して得られたものである。1次電子は針周囲の空間を走査しており、本来何も存在しない領域であるが、空間に形成された強力な電場によってその軌道が曲げられてグリッドに到達する。この衝突で放出された2次電子の量が、1次電子の通過した空間位置での輝度情報として画像中に出現することになる。針と平行に設置されたグリッドからは放射状の電界分布画像が得られる。針先端から放射状に出るストリークが1本の平行グリッドに対応し、ストリーク位置を通過する1次電子は同一のグリッド上に偏向して到達した事になる。一方で、針先端での同心円状のリングは、1つのリングが針と垂直に對面する1本のグリッドに対応し、最外周のリングが最近接グリッドに対応している。ここで對向して設置されている陽極の方向を $x$ 方向とすれば、針周囲で形成される電場の $x$ 方向の余弦成分( $E_x = E \cos \theta$ )で電子は陽極方向に散乱されている。つまり、1つのリング上の電場強度は、 $x$ 方向への等しい方向余弦成分を持ち、ここを通過する1次電子は $x$ 方向への等しい散乱角を持つ事に対応する。ここで散乱角 $\theta$ は検出グリッドと針先端との $x$ 方向の投影距離で決まる。針の中心軸上での電場強度 $E$ は、 $E = \frac{mv^2}{eb} \tan \frac{\theta}{2}$ 、相対論適用

外の低加速の1次電子を用いた場合には  $E = \frac{2V}{b} \tan \frac{\theta}{2}$  となり、実際の電場強度を求める事がで

きる。図3(a)にはプローブ近傍で得られた可視化像と電場強度を有限要素法(FEM)でシミュレートした結果を示す。プローブ本体が金属であるから、電位分布は表面の法線方向に傾斜を持つことがガウスの定理は示しており、従ってプローブの形状を反映して、表面にほぼ平行に電場が形成されていることが判る。一方で、図3(a)からグリッド方向、この図の場合は右手方向への電場のコサイン成分を抽出して等高線図を描くと図3(b)の様になり、FEMで得られる電界分布と良い一致を示す。

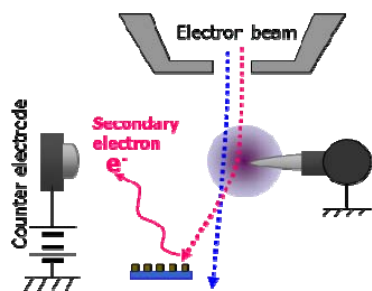


図2 電界可視化の原理と可視化された局所電界分布

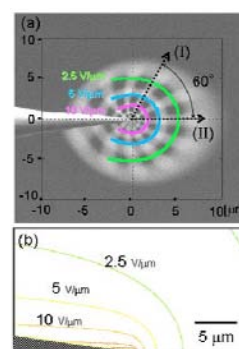
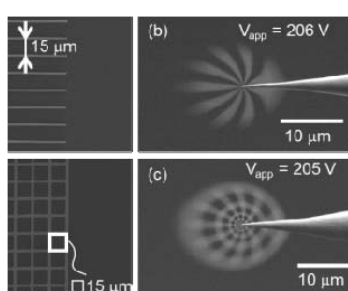


図3 針近傍の電界強度分布

## (2)人工ナノ炭素構造体の形成技術

In-situ TEM 環境下で動作するマニピュレーション機構を自作開発し、超先鋭針と組み合わせる事で炭素六員環格子の動的な変化を捉え、人工構造形成の可能性を示した。屈曲した DWNT をプローブ先端に固定し、対抗電極に接触させて約  $10 \mu A$  でジュール加熱を行うと(図4)、欠陥が修復され直線的な CNT へと変化させることができる。さらに、図5(a)に示す様な鉄微粒子を内包

する多層構造のカプセルに対してジュール加熱を行うと、(b)内部の多層カプセルが鉄微粒子に吸収され、鉄微粒子の移動が起こる。ここで内部の鉄微粒子は炭素を含んだ鉄カーバイドである。最外殻は当初の形状を維持しつつも、微粒子の動きに伴い内部の数層の殻が食われ、新たに全体につながった炭素チューブが内部に形成される。さらに、対向電極との再接触に伴うジュール加熱によって、(c)鉄微粒子がカプセルから離脱し、カプセル先端での脱出口が形成される。さらに、(d)次の電極との接触によりこの先端の穴は修復された。このような人工的につくられた炭素の2重構造カプセルはそのギャップが 0.36nm と CNT の層間距離と同じであり、グラフェン6員環構造による炭素カプセルが形成されていることが示唆される。さらに(e)最外殻カプセルに対してジュール加熱とスラスト応力を印可することで、(f)最外殻のカプセルを人為的形状に制御することが可能である。典型的なジュール加熱は約 2V で通電電流量は約  $10\mu\text{A}$  程度である。sp<sup>2</sup> 結合によって構成される CNT やカプセルは非常に堅くて堅牢であると想像されるが、高分解能電顕内では、極めてフレキシブルにその構造を変化させ、欠陥修復を誘導することができる。

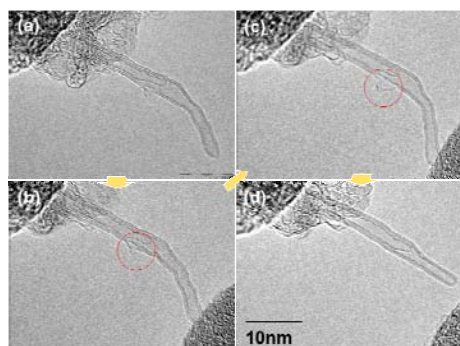


図4 CNT 欠陥修復

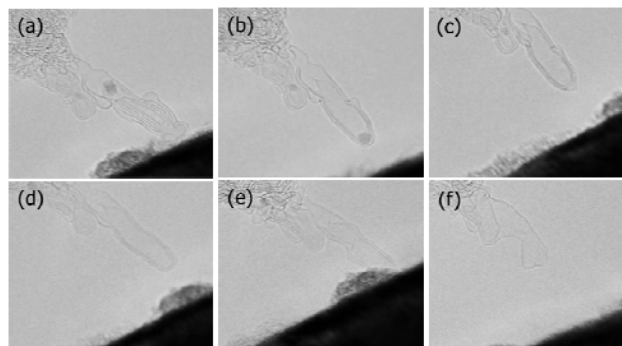


図5 六員環炭素人為構造形成

さらに、ナノマニピュレータに固定した2層ナノチューブ(DWNT)に応力を加えると、Buckling (座屈)を起こす。図6は DWNT の2カ所で座屈を起こした例である。また、座屈状態を保ったままにジュール加熱を行うと、(b~e)座屈構造が最外殻層から修復されていき、最終的には(f)屈曲変形を残した DWNT に変化する。特に座屈部位での構造の変化が著しく観測される。座屈部分での局所的な抵抗値が大きく、強いては局所的な高温状態となって構造修復が促進されるのではないかと想像される。座屈が起こると、その内側のチューブは非常に小さな曲率半径で鋭く折れ曲がる一方で、外側は比較的緩やかな折れ曲がりとなる。このようなチューブ面の屈曲で電子線散乱が起こり、その抵抗値が大きく変化することは理論的にも予測されているが、リアルタイムに屈曲角と抵抗値の変化をとらえた報告例はあまりない(図7)。以上のように、in-situTEM の観測視野内での CNT に対するジュール加熱では、炭素原子の非常にダイナミックな移動と構造変化が誘起されること、さらに意図的に創り出した構造と電気伝導特性との関連性など興味ある知見を得ることができた。

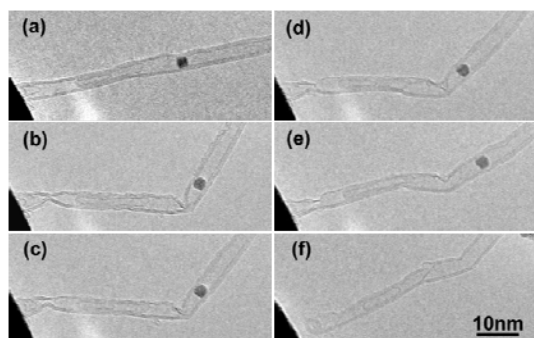


図6 座屈した DWNT の構造変化

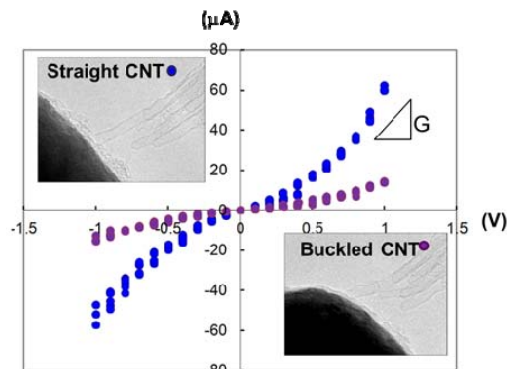


図7 座屈した DWNT の電気特性



### (3)低加速電子線による CNT 収縮

単層ナノチューブ(SWNT)および多層ナノチューブ(MWNT)に対する電顕操作実験の中で、低加速電子線照射に伴うCNTの収縮という大変興味深い現象を見いだした。従来から、CNTやグラフェン等の有機材料は、電子線照射によってダメージを受け、形状の変化(収縮)やアモルファス化が起こる事は良く知られている。ところが、図8に示すようにカンチレバーによる引張応力がCNT(この図ではMWNT)に印加されているにも係わらず、CNTは 5keV程度の低加速電子線を照射し続ける事で、初期状態の約 1/10 程度にまで短く収縮することを見いだした。一方で、引張応力を掛けていないCNTは同量の電子線照射によっても、長さはほとんど変化しない。つまり、一軸性ストレスを与えることで、電子線照射によって異常に収縮が助長されているように見える。引っ張り応力の有無に対するMWNT ならびにSWNTの変化を 5keVの電子線照射量の関数としてプロットした結果が図9である。引っ張り応力を印加しないCNTは、電子線照射に対してほとんど変化しない。ところが、わずかに(数pN程度)の一軸性ストレスを与えただけで、1C/cm<sup>2</sup>の電子線ドーズに対してSWNTもMWNTも元の長さの 2 割程度に収縮することが分かる。

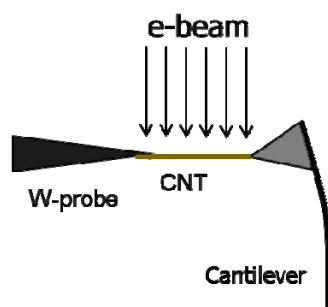


図8 実験のセットアップ

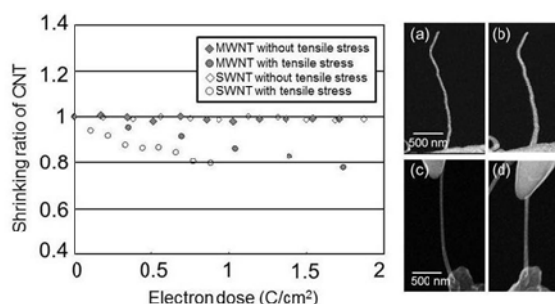


図9 引っ張り応力の有無と CNT 収縮

CNTの収縮は図10に示すように、照射電子線の加速電圧に強く依存する。収縮は5keV以上の加速電圧で観測されるが、加速電圧の低下と共に収縮率は増大し、5keVで最大となる。さらに加速電圧が4keVに下がると、照射開始直後には照射に伴う伸張が見られ、その後は収縮に移行し、結果としてほぼゼロの収縮率となる。収縮したMWNTの構造には特徴的なジグザグに波打った蛇腹状の構造が観測される。この蛇腹状構造では、明瞭に観測される多層の層間構造と、不明瞭な領域が相互に周期的に観測される点が特徴的である。電子線照射軸に対して平行な多層構造は明瞭な多層コントラスト像を生成するが、平行でない面はディフューズになる。つまり、収縮したMWNTは折り紙で作った蛇腹のように、折れ曲がりが入り子状になって生成され、電子線から見るとその軸に平行な領域が周期的に明瞭な多層構造として観測されていると推測している。蛇腹の周期は比較的短く、図11の場合は約12nm程度でその振幅は0.8nm程度である。このCNT場合の収縮率は約40%程度であり、折れ曲がりの法絡線長を合計すると元の長さとはほぼ等しくなる。

このような構造変化に対して炭素結合の結合角の変化、すなわちsp<sup>2</sup>からsp<sup>3</sup>への変化が収縮を生み出しているのではないかと考えている。低加速電子線による構造変化は様々な例が報告されている。sp<sup>3</sup>への構造変化では結合角の変化とダングリングボンドが生成され、酸素や水素によって終端されると想像できる。電子線照射による励起はCNT表面で多数ランダムに起こると推測されるが、全体としてそれぞれの応力は拮抗していて、折れ曲がり収縮は進行しない。しかし、1軸性応力を与えることで、その応力がたとえ引っ張り応力であっても、CNT表面での応力バランスが崩れ円周方向への収縮が開始するのではないかと想像している。一度収縮が開始されれば、軸方向の収縮が連続し、結果として蛇腹状の収縮が誘起されると考えている。収縮のメカニズムはまだ検討段階ではあるが、現実的に1/10程度の収縮が起こり、単位体積当たりの表面積は約7倍程度に増大する。この極端な表面積の増大は電池電極面積の増大に向けて非常に魅力的な現象である。

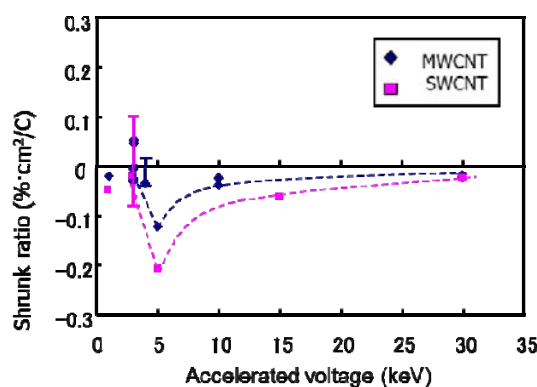


図10 CNT 収縮率の加速電圧依存性

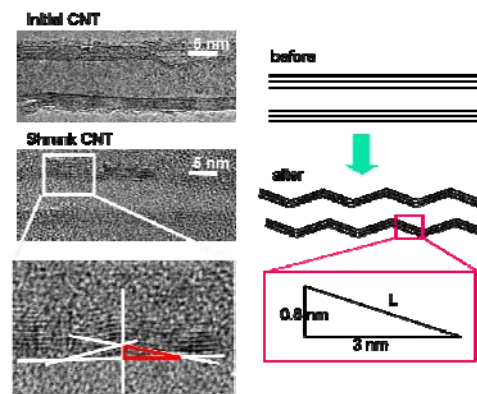


図11 収縮した CNT の構造

#### (4)固相グラフェン合成と FET 動作実証

液体 Ga とアモルファスカーボン膜を接触させると、約 1000℃ の瞬間的な真空アニールによって、その固液界面にグラフェンが形成されることを見いだした。図12に示すように液体 Ga の表面にアモルファスカーボン膜を貼り付け、熱処理を行う事でその固液界面に多層グラフェンが形成される。膜は PMMS に転写して、さらに SiO<sub>2</sub> 膜上に再転写することも可能である。図13に約 2~15nm のアモルファスカーボン膜を用いて、その表面をグラフェン化した膜の構造を示す。アモルファスカーボンの厚さによらず、およそ5~8層程度の多層グラフェンが生成していること、さらに未反応のアモルファスカーボンが残っていることがわかる。また、原料のアモルファスカーボン膜が薄くなるにつれ、グラフェン層におけるコントラストの直線性が良好になる。つまり、多層グラフェンの結晶性が改善され、そのグレインサイズも大きくなっていることがわかる。

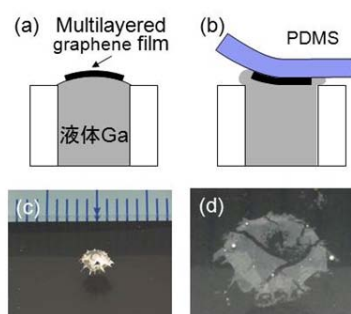


図12 液体 Ga 表面での炭素膜の操作

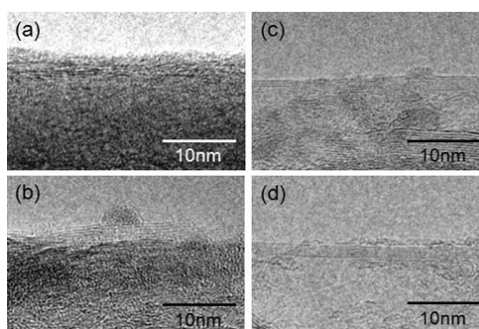


図13 多層グラフェン膜の構造

この原理を応用し、シリコン酸化膜上に形成したレジスト(NEB)チャネルパターンを、液体 Ga との接触によってグラフェン化し、バックゲート型 FET 動作を実証することができた(図14)。レジストとしてネガ型の NEB22 を使い、現像直後の膜厚は約 400nm である。これを酸素プラズマアッシングで薄くし、その後真空アニールで炭化する。このアモルファス炭素膜の状態では約 2~10nm となるように調整している。FET チャネルの形状に露光された NEB レジストから、形状を保ったままアモルファス炭素に変換し、液体 Ga を乗せてグラフェン化することでチャネル幅 0.5~20nm の FET 構造を得ることができる。このような As-grown の FET は p 型特性を示すが吸着分子(ガス)の真空脱離処理で n 型に変化する。FET 特性は膜厚に強く依存し、2nm 厚のチャネルで 100% のコンダクタンス変調率 (on/off 比が 2) を得る事ができた。しかし、膜厚が薄くなると、チャネルコンダクタンス

は指数関数的に減少し、酸化物膜上のグラフェン粒界による電子散乱が支配的になる(図15)。グラフェン化反応を支える下地基板がアモルファス構造のシリコン酸化膜であり、また液体触媒との接触界面で合成反応が進行する。すなわち、多数のグラフェン結晶粒が同時に成長を開始し、アモルファス酸化膜表面による結晶方位を束縛力は極めて弱い事を考慮すれば、粒界の存在は当然の結果である。粒界をなるべく少なくし、単結晶グラフェンに近づけるには、下地基板からの束縛でヘテロエピタキシャル的にグラフェンを成長させればよいと考えている。本手法の特徴は様々な形態の材料出発原料に対しても、固相反応でグラフェンを合成し得る点にある。例えば天然の直鎖状有機高分子を原料にすれば真にナノメートルの制御性を保ちながらグラフェンナノリボンを合成できるのではないかと期待している。

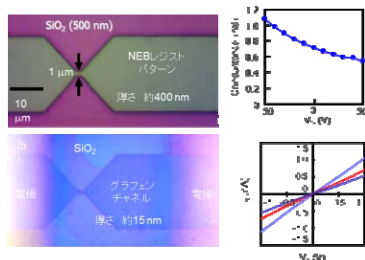


図14 グラフェン FET の構造と特性

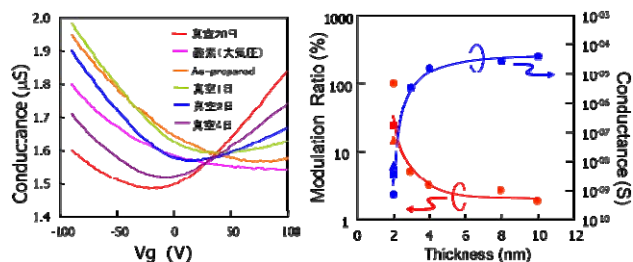


図15 グラフェン FET の 表面吸着特性と膜厚依存性

### 3. 今後の展開

本研究では超先鋭針を応用した Top-down 型技術を用いて、炭素六員環構造体に対して真にナノ領域での構造制御を行う事が可能であることを示し、構造体の形状と電子伝導との関連を追求した。低加速電子線照射による CNT の収縮は、引っ張り応力以外にも超音波振動を印可することでも収縮を誘導可能であることを見だし、最大で元の長さの1割以下に収縮させることが可能である。このような収縮構造は単位重量当たりの表面積を飛躍的に増大させることができ、スーパーキャパシタの大容量化のためには大変に有望な手法である。さらに、炭素と Ga の固液界面でのグラフェン合成過程を発見し、グラフェン FET の動作を実証したが、要は固体アモルファスカーボンと金属面との接触面でもグラフェン化反応が進行するということを意味する。つまり天然に存在する有機分子を用いてグラフェンを合成できる可能性が示されたわけで、新にナノ1桁以下で制御されたグラフェンナノリボン合成技術への展開が可能になると期待している。さらに最近では、超先鋭針から放出される低エネルギー電子による局所励起によるグラフェンの構造変化や加工・修復が可能であることも判明しつつある。今後、ここで開発した Top-down 型技術を基に真にナノ領域での構造を制御し、次世代新機能ナノデバイスの創出に向けて研究を進展させていきたい。

### 4. 自己評価

超先鋭針による物質操作と、その近傍での局所電界を応用して機能性人工ナノ構造体を合成するという典型的な Top-down 型ナノテクノロジーを開発し、機能性炭素系ナノ構造体を創出するということが、本研究の当初の目的であった。JST さきがけ研究の支援のもとで、装置の動作原理を実証し物質操作を実行できることを示せた点で、真にナノを扱うことができる Top-down 型装置技術開発という研究目標の半分は達成し得たと実感している。しかし実際に炭素六員環格子を人為的に動かしてみると、想像以上にダイナミックな炭素原子と格子の挙動を目の当たりに体験し、炭素構造体の物性物理に対する認識を根本的に改めざるを得なくなった。研究の中から派生してきた CNT の予想外の収縮現象や固相グラフェン合成技術は明日に役立つ実用的な技術として発展し得ると確信すると同時に、目前には延々と広がる未踏領域の存在に気づき、己の無知を実感する事も多々あった。よって得られた結果は必ずしも満足のいく物とは言えない。しかし、このさき



がけ研究を通じて得られた知識と技術の無形遺産は、私にとっての次のステップへ向けた確固たるマイルストーンであり、次の技術革新に向かって新たな闘志をかき立ててくれるカンフル剤となっている。

## 5. 研究総括の見解

独自に開発した超尖鋭プローブを用いて、究極的なトップダウン型ナノ加工技術を構築し、かつ機能性のあるナノ構造体の人工的形成とその素子応用を目したチャレンジングな探索研究である。その結果、超尖鋭プローブの合成手法を確立し、かつこれを用いた高分解能電子顕微鏡下において、局所電界分布の2次元可視化に成功し、電界強度が同定できる局所電界可視化技術を生み出した。さらに超尖鋭プローブを利用したナノカーボン構造体の形成法として、CNTの欠陥修復の操作、グラフェン6員環構造からなる炭素カプセルの人工形成、座屈したDWNTの構造修復形成と電氣的相関、ならびに引っ張り応力下での低加速電子線照射によるCNT収縮現象の発見など、多岐に渡るカーボン人工構造体形成に関する基盤操作を獲得・解明できたことは、次世代トップダウン型ナノ加工技術を一層深く掘り下げることができ、さきがけ研究に相応しい極めて優れた成果として大きく評価する。またさきがけ研究の過程で、固体アモルファスカーボンと液体ガリウムとの固液界面にて、熱処理によりグラフェンが形成されることを新たに見出し、これによる固相合成グラフェンFET動作の実証、ならびに今後のグラフェン材料合成技術の可能性示唆など、次世代の新機能・新材料ナノデバイスの創出技術に向けた期待される大きな研究貢献があったと言える。

## 6. 主要な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. J. Fujita, Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, T. Saito, "Direct transformation of a resist pattern into a graphene field effect transistor through interfacial graphitization of liquid gallium", J. Vac. Sci. Technol. B28, 3511511(2010).
2. J. Fujita, Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, and T. Saito, "Fabrication of Large-Area Graphene Using Liquid Gallium and Its Electrical Properties" Jpn. J. Appl. Phys. 49, 06GC01 (2010)
3. J. Fujita, R. Ueki, Y. Miyazawa, and T. Ichihashi, "Graphitization at interface between amorphous carbon and liquid gallium for fabricating large area graphene sheets" J. Vac. Sci. Technol. B27, 3063(2009).
4. J. Fujita, Y. Ikeda, and I. Suzuki "In-situ Visualization and Two Dimensional Mapping of Local Electric Field at Probe Apex Using Scanning Electron Optical System" Jpn. J. Appl. Phys. 48, 06FG02(2009).
5. J. Fujita, Y. Ikeda, and I. Suzuki, "Multilevel visualization of local electric field at probe apex using scanning electron microscopy" J. Vac. Sci. & Technol. B, 26, 2069(2008).

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 4件

[1] 発明者: 藤田 淳一

発明の名称: 「金属プローブ、その金属プローブの形成方法及びその形成装置」

出願人: JST

出願日: 平成 19.8.24 PCT/JP2007/066406 (特願 2006-322924)

[2] 発明者: 藤田 淳一

発明の名称: 「高導電性炭素繊維とその製造方法並びに用途」

出願人: JST

出願日: 平成 20.1.31 (特願 2008-21638)

[3]発明者: 藤田 淳一

発明の名称: 「局所電界分布可視化方法とその装置」、

出願人: JST

出願日: 平成 20.3.26 (特願 2008-81187)

(3) その他(主要な学会発表、受賞、著作物等)

[1] "Direct Transformation of A Resist Pattern into A Graphene FET through Interfacial Graphitization of Liquid Gallium"

Jun-ichi Fujita (Invited)

Japan-China Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures

July 25-28, 2010 at Changchun, China.

[2] "Direct Transformation of a Resist Pattern into a Graphene FET Through Interfacial Graphitization of Liquid Gallium"

Y. Miyazawa, R. Ueki, M. Sasaki, T. Saito, and J. Fujita

EIPBN2010, June1-4, 3B-3, Anchorage, USA

[3] "Ga-ion induced diamond-like-carbon deposition and thermal Ga-induced graphitization"

Jun-ichi Fujita (Invited)

ISPEN2009, Nov.20-22, Wakayama, Japan

[4] "Graphitization at Interface between Amorphous Carbon and Liquid Gallium for Fabricating Large Area Graphene Sheets"

Jun-ichi Fujita, Ryuichi Ueki, Yousuke Miyazawa and Toshinari Ichihashi

EIPBN2009, May 26-29, Florida, USA.

[5] "Multilevel visualization of the local electric field at a sharp probe apex by scanning electron microscopy"

Jun-ichi Fujita, Yuta Ikeda, Ikumi Suzuki

EIPBN 2008, May27-30, Portland, USA.