

科学研究費補助金研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14301

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054010

研究課題名(和文)新規ナノプローブ計測法によるカーボンナノチューブの電気・力学物性評価
 研究課題名(英文) Novel Nanoprobe Method for Investigating of Electrical and Mechanical Properties of Carbon Nanotubes

研究代表者

山田 啓文 (YAMADA HIROFUMI)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40283626

研究成果の概要 (和文)：

カーボンナノチューブ(CNT)デバイスにおける動作機構解析のためには、動作状態にある CNT の電気・機械特性評価が本質的に重要となる。本研究では、動作状態にある CNT デバイスの局所領域における特性解析に向けて、AFM をベースとする新規高分解能ナノプローブ電気計測法の開発を行い、欠陥評価に有効な各点ストロボ走査型ゲート顕微鏡や周辺電荷の影響を受けない電位測定を可能とする高周波静電気力顕微鏡を開発した。

研究成果の概要 (英文)：

Nanometer-scale investigations of the electrical characteristics of carbon nanotube (CNT) devices in operation are essentially important for understanding of electrical conduction mechanisms in the devices. We have developed novel high-resolution nanoprobe techniques based on atomic force microscopy such as point-by-point stroboscopic scanning gate microscopy capable of visualizing potential barriers including channel defects and high-frequency electric force microscopy which allows us to measure precise local surface potentials without local charge effects.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	14,200,000	0	14,200,000
2008 年度	16,200,000	0	16,200,000
2009 年度	17,800,000	0	17,800,000
2010 年度	17,700,000	0	17,700,000
2011 年度	11,500,000	0	11,500,000
総計	77,400,000	0	77,400,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：カーボンナノチューブ、原子間力顕微鏡(AFM)、ケルビンプローブ AFM
 周波数変調(FM)検出法、高分解能マルチプローブ AFM

1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ(CNT)デバイス開発にあたっては、その動作機構の解析は必須であり、動作状態にある CNT の電気・機械特性を評価することは本質的に重要となる。原子間力顕微鏡(AFM)は、対象試料に対する制限のない高分解能構造評価法であり、さらに、ケルビンプローブ AFM(KFM)など、派生する

多様な機能物性評価法による幅広い応用も可能である。しかしながら、CNT デバイスは絶縁体を含むさまざまな材料から構成されるため、その評価法は多様な材料に対応する必要がある。例えば、通常の KFM 測定では、CNT 周囲のトラップ電荷に起因する背景電場の影響により、CNT の正確な電位測定が困難となり、動作状態の解析は定性的な議論に

とどまっていた。

2. 研究の目的

本研究課題では、周波数変調検出方式の原子間力顕微鏡 (FM-AFM) 法など先進ダイナミックモードナノプローブ法に基づく、新規高分解能ナノプローブ電気・力学計測法を開発し、動作状態にある CNT の電気・力学特性の解析評価技術を確立することを目的とする。具体的には、(1) FM-AFM など先進ダイナミックモードナノプローブ法に基づく高分解能ナノプローブ電気物性評価、(2) ナノチューブの電気-力学応答計測、(3) 動的な物性評価のための高分解能マルチプローブ AFM の開発を目標とする。

3. 研究の方法

前項に記載した個々の目標についての具体的な研究方法は以下のとおりである。

(1) FM-AFM など先進ダイナミックモードナノプローブ法に基づく高分解能ナノプローブ電気物性計測: 高感度 FM-AFM 法に基づく KFM(FM-KFM)や AFM ポテンショメトリ (FM-SPoM)を確立する。絶縁体基板上にある CNT の電位測定は背景力となる静電気力に大きく影響されるため、この背景力を補償し、試料だけの電位情報を抽出する新規 KFM を開発する。さらに、低雑音 FM-AFM の開発により高分解能イメージングを実現し、カイラリティ・構造欠陥の直接観察を行う。

(2) ナノチューブの電気-力学応答計測: 支持部を電極とする、CNT の機械的梁構造を作製し、線形/せん断応力に対する電気応答を計測することで、CNT の電気力学物性を評価する。さらに、せん断応力による CNT のカイラリティ変化と電気応答との関連を分析する。

(3) 動的な物性評価のための高分解能マルチプローブ AFM の開発: CNT 上の 1 点で電氣的/力学的変調を加え、異なる場所におけるその応答(空間相関)を同時に計測する高分解能マルチプローブ AFM を開発する。

4. 研究成果

(1) CNT チャンネル上の欠陥・電位障壁の可視化

走査ゲート顕微鏡(SGM)は、AFM の探針を局所ゲートとして、トランジスタのチャンネル電流をマッピングする手法であり、CNT チャンネル中の欠陥や電位障壁の位置を可視化できる手法として注目されている。従来、SGM 動作中の探針ゲートバイアスは固定され、静電気力によるプローブ動作への影響を避けるため、試料から比較的離れた状態で走査することが多く、総じて分解能が低く、異なるバイアスでの SGM 像を得るには、別途フレーム走査する必要であった。われわれは、試

料上の各 pixel において、探針-試料距離測定 (表面形状測定)と探針ゲート電圧の印加・チャンネル電流測定とを時分割して繰り返す、各点走査ゲート顕微鏡(P-SGM)を開発した。P-SGM では、至近距離で探針ゲート電圧を加えるため、空間分解能が改善する。さらに、図 1 (a)のように各 pixel で探針電圧を掃引して電流データを保存し、走査後に各ゲート電圧における SGM 像を再構成する、ストロボ走査型ゲート顕微鏡 (stroboscopic SGM: S-SGM)を開発した。S-SGM では、P-SGM の利点に加え、一回の走査でさまざまな探針ゲート電圧に対する SGM 像を取得でき、動的なヒステリシスの影響の評価や探針-試料間距離のドリフトなどの影響も抑制することも可能となる。S-SGM を用いて、両極性を示した CN-FET 試料を真空中 ($< 10^{-3}$ Pa)で測定した結果、その局所ゲート応答変化から、上部電極端で、単調な依存性をもつ電流変化が生じており、ホールに対する Schottky 障壁が電極端にあると解釈された。また、チャンネル中の局所領域で、探針ゲート電圧の正負に対してともに電流変化が観測され、両極性的な欠陥がこの位置に存在することが判明した。

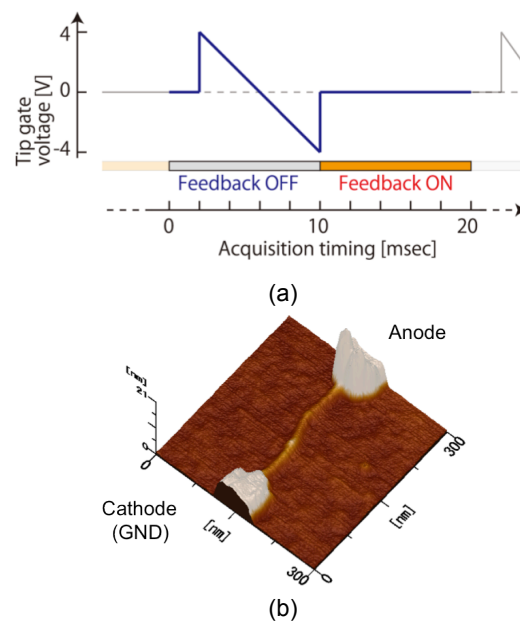


図 1 (a) S-SGM における各点での探針ゲート電圧。
(b) Pd を電極に用いて作製した CN-FET

(2) 高精度表面電位測定手法の開発

KFM は、高空間分解能を有する、定量的な電位分布測定法として広く用いられているが、AFM 探針の曲率半径よりも小さな測定試料に対しては、試料周辺からの静電気力 (背景力) の影響を受けて定量性が失われる傾向にある。従って、一般に探針曲率半径よりも細かい CNT の正確な表面電位を測定することは容易でない。そこで、試料周辺の空間的静電

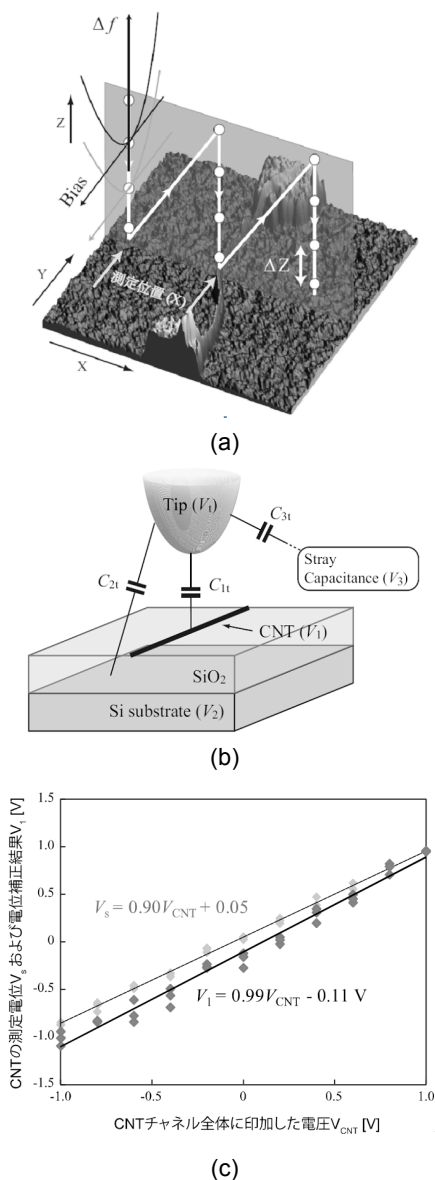


図 2 (a) 3次元空間点でのバイアスフォースカーブ測定概念図. (b) 測定系のモデル. (c) CNT 直上の電位 V_s およびモデル計算から V_s を補正した結果 (V_1).

気力分布を測定することで、これらの背景力を補償し、純粋に試料の電位情報を得ることを試みている。背景力が探針-試料間の距離に依存して変化することに着目し、探針を試料表面に沿って単純に2次元走査するのではなく、3次元空間的に電位情報と探針-試料間の容量の情報を取得する。得られた測定結果とモデル計算を対応させることで正しい電位を導出することを目指した。測定の概念図を図2(a)に示す。上記情報は、実際にはバイアスフォースカーブを3次元的に取得することで得られる。バイアスフォースカーブとは、探針-試料間のバイアス電圧(V)に対して、静電気力を反映するカンチレバーの共振周波数シフト(Δf)をプロットした曲線($\Delta f - V$

カーブ)であり、静電容量依存性に似て V^2 に比例する。その極値となる電圧は KFM で測定される表面電位 V_s に相当し、 V^2 の係数 α は探針-試料間の静電容量に比例する。モデル計算では、試料系を図2(b)のようにモデル化し、その各構成要素である探針と CNT・シリコン基板・寄生容量を生む外的要因(モデルと現実の差異も含む)間の静電容量をそれぞれ C_{1t} 、 C_{2t} 、 C_{3t} とし、各構成要素が有する電位を V_1 (探針)、 V_2 (CNT)、 V_3 (シリコン基板)、 V_s (外的要因)と定義する。このモデルの下、探針が CNT の真上にあるときに観測される表面電位 V_s を、探針-試料間バイアスによって生じる周波数シフトから理論的に解析すると、 V_s と係数 α に関する関係式が得られる。この関係式において、 V_s および α の距離依存性を観測対象としていることや、係数 α が C_{1t} 、 C_{2t} 、 C_{3t} の和の関数になることを考慮すると、直接測定からは得られない C_{1t} 、 C_{2t} の探針位置依存性さえ分かれば、 V_1 、 V_2 、 V_3 を変数として上記関係式にフィッティングすることで、真値に相当する CNT の補正電位 V_1 が求まることが導かれる。ここで C_{1t} 、 C_{2t} の依存性は、測定系モデルを構成する各要素サイズに典型値を採用して有限要素計算し、シミュレーションから得ることで求められた。図2(c)は、実測した結果をモデル計算によって補正した一例である。まず、測定電位とは、CNT 全体に外部からバイアス電圧 V_{CNT} を加えて、チャンネル中央付近を横切る上空でバイアスフォースカーブ測定を行い、CNT の最近接点で得た V_s のことであるが、 V_s は背景力の影響を受けているため、加えた V_{CNT} よりもおよそ 10% 程度低い値として測定されていることが分かる。一方、モデル計算によって得られた補正電位 V_1 は、加えた V_{CNT} の変化によく追従する結果がえられた。この結果より探針の表面電位の実測値から CNT の仕事関数を換算すると 4.94 eV と求まった。

前段では、3次元バイアスフォースカーブ測定とモデル計算を比較することで、背景力の影響を除去し、試料の表面電位を求めた。一方で、そもそも背景力の影響を受けにくい測定法の開発も重要となる。われわれは、CNT チャンネルの電位変調時のトラップ電荷の再分布は、高速な電位変調には追従できないことに着目し、チャンネル以外の静電気力の寄与を除去して CNT チャンネルの電位プロファイルを測定できる、新しい静電気力顕微鏡法 (EFM) について検討した。CNT が架橋した電極対のうち片方の電極およびカンチレバー探針を接地し、もう一方の電極に周波数 f_m の交流電圧を印加すると、静電気力は電圧の2乗に比例することから、カンチレバーには探針直下の CNT チャンネルの各位置での変調電圧振幅に比例した $2f_m$ 成分の静電気力がはたらく。このとき、周波数 f_m が電荷の再分

布より十分に高速であれば、トラップ電荷からの静電気力の寄与を排除して、CNT チャンネルにおける交流電圧印加時の電圧降下プロファイルを測定することが可能となる。さらに、探針-試料間距離制御には周波数変調 (FM) 検出方式を用い、カンチレバーの共振周波数シフトにおける $2f_m$ の周波数変調成分を検出することで、FM 検出回路探針と探針直下の CNT 部位との間にはたらく静電気力を選択的に測定できる、FM-EFM を実現した。一方、CNT に印加する交流電圧として、二つの異なる周波数成分 (f_1 および $f_2 = f_1 + f_m$) を有する交流電圧を印加し、その周波数差 f_m 成分の周波数変調成分を検出する高周波 FM-EFM (FM-HF-EFM) でも同様の測定を行うことができる。FM-HF-EFM では、 f_m を FM 検出器の帯域内の周波数 (~ 1 kHz) に保ったままで、印加周波数を幅広く選択することができ、トラップ電荷の再分布の影響やチャンネルの電位プロファイルの周波数依存性を評価することが可能である。

(3) デュアルプローブ原子間力顕微鏡の開発
AFM 探針(プローブ)が複数あれば、電極パターンを作製することなく CNT の電気・機械的な各種測定が行えるため、他の物性計測との連携など柔軟性の高い測定が可能になる。しかしながら、このような複数のプローブを有するマルチプローブ AFM は、その装置構成が複雑なことから実用的な段階には至っていない。本研究では、変位(力)検出系には感度の点で優れている光てこ法を用い、2本のプローブを独立に3軸駆動可能な高分解能デュアルプローブ AFM (DP-AFM)を開発してきた。2本のプローブを独立に駆動するため、限られた空間の中で各パーツの配置を最適化し、真空中で動作可能な装置を完成させた。この開発した縦入射光てこ DP-AFM の基本装置性能と CNT 電気計測の適用に向けた課題を探るため、まずテスト試料として、絶縁性基板上に孤立堆積した有機半導体単結晶(α -6T)の電気特性評価を真空環境で試み、真空環境にすることで良好な FET 特性を任意のプローブ配置で測定できることを確認した。また、課題であった温度ドリフト低減や真空度の向上も既に対策を施し、良好な測定が可能な状態となった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

(1) M. Ito, Y. Hosokawa, R. Nishi, and Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H.

Yamada: “Effect of Trapped Charges on Local Potential Measurement of Carbon Nanotubes Using Frequency-Modulation Kelvin-Probe Force Microscopy”, e-Journal of Surface Science and Nanotechnology, 9, 査読有, pp. 210-214, DOI: 10.1380/ejssnt.2011.210 (2011).

- (2) E. Tsunemi, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada: “Development of dual-probe atomic force microscopy system using optical beam deflection sensors with obliquely incident laser beams”, Rev. Sci. Instrum., 82, 査読有, 033708, doi:10.1063/1.3534830 (2011).
- (3) K. Kaneko, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada: “Position Control and Electrical Characterization of Single-Walled Carbon Nanotubes Debundled by Density Gradient Ultracentrifugation”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 査読有, 02BD04, DOI: 10.1143/JJAP.49.02BD04 (2010).
- (4) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, and H. Yamada: “Surface Potential Investigation of Carbon Nanotube Field-Effect Transistor by Point-by-Point Atomic Force Microscope Potentiometry”, Jpn. J. Appl. Phys., 49, 査読有, 02BD03, DOI: 10.1143/JJAP.49.02BD03 (2010).
- (5) T. Nishio, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “The effect of local polarized domains of ferroelectric P(VDF/TrFE) copolymer thin film on a carbon nanotube field-effect transistor”, Nanotechnology, 19, 査読有, 035202, stacks.iop.org/Nano/19/035202 (2008).
- (6) T. Nishio, Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Piezoresistive properties of carbon nanotubes under radial force investigated by atomic force microscopy”, Appl. Phys. Lett., 92, 査読有, 063117, DOI: 10.1063/1.2857480 (2008).

[学会発表] (計 5 件)

- (1) M. Ito, K. Kobayashi, Y. Miyato, K. Matsushige, H. Yamada: “High-resolution surface potential mapping on single-walled carbon nanotubes using frequency-modulation high-frequency electrostatic force microscopy”, The 14th International Conference on Non-Contact Atomic Force Microscopy (NC-AFM 2011), 2011年9月20日 (リンダウ, ドイツ).
- (2) R. Nishi, Y. Miyato, N. Oyabu, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: “3-D potential mapping on CN-FETs by atomic force microscopy”, PacifiChem 2010, 2010年12月

- 17日 (ハワイ, アメリカ合衆国).
- (3) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: “AFM Characterization of Carbon Nanotube FETs Fabricated by Dielectrophoresis Method Using Density Gradient Ultracentrifugation Process”, 2009 Materials Research Society Fall Meeting, 2009年12月1日 (ボストン, アメリカ合衆国).
- (4) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige, H. Yamada: “Surface Potential Measurements of CN-FETs by AFM Potentiometry”, 9th International Conference of the Science and Application of Nanotubes, 2008年7月1日 (モンペリエ, フランス).
- (5) Y. Miyato, K. Kobayashi, K. Matsushige and H. Yamada: “Surface Potential Mapping of Carbon Nanotube Field Effect Transistor by Kelvin Probe Force Microscopy and AFM Potentiometry”, 2007 Materials Research Society Fall Meeting, 2007年11月30日 (ボストン, アメリカ合衆国).

[図書] (計1件)

- (1) 宮戸祐治, 山田啓文, 松重和美, シーエムシー出版, 第1章 走査プローブ技術-分子エレクトロニクスを縁の下から支える走査プローブ顕微鏡-, 「分子エレクトロニクスの基盤技術と将来展望」(松重和美・田中一義・和田恭雄 監修), pp. 3-16 (2009)

[産業財産権]

○取得状況 (計1件)

名称: 分子デバイス及びその製造方法
発明者: 宮戸祐治, 小林圭, 山田啓文, 松重和美
権利者: 国立大学法人京都大学
種類: 特許
番号: 特許第4714881号
取得年月日: 2011年8月11日
国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://piezo.kuee.kyoto-u.ac.jp/jp/research/cnt>

6. 研究組織

(1)研究代表者

山田 啓文 (YAMADA HIROFUMI)
京都大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 40283626

(2)研究分担者

小林 圭 (KOBAYASHI KEI)
京都大学・産官学連携本部・助教
研究者番号: 40335211

野田 啓 (NODA KEI)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号: 30372569

宮戸 祐治 (MIYATO YUJI)
大阪大学・基礎工学研究科・助教
研究者番号: 80512780