

機関番号：32665  
 研究種目：基盤研究（C）  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20510098  
 研究課題名（和文） 金属内包カーボンナノチューブの収束イオンビーム加工と新機能プローブ開発  
 研究課題名（英文） Facilitating Growth of Metal Encapsulated Carbon Nanotubes by Laser Assisted Thermal Decomposition Method and it's Focused Ion beam Processing for Magnetic Force Microscope New Type Probes  
 研究代表者  
 鈴木 薫 (SUZUKI KAORU)  
 日本大学・理工学部・教授  
 研究者番号：80139097

研究成果の概要（和文）：エタノールとシリコン基板の境界面に直流沿面放電を行い、陰極と基板間に挟んだ触媒金属メッシュの熔融とエタノールの熱分解によるカーボンナノチューブ（CNT）の析出で鉄やニッケル・銅・ステンレスを内包したCNTの生成に成功した。特にNi内包CNTでは、直径D:5～80 nm・長さL:50～800 nmと直線でアスペクト比が10～20と高く、3～50層のグラフェンがNi棒の周りに析出したCNTが生成し、Niは面心立方構造の結晶性を有し格子定数は0.34 nmであった。また、強磁性金属内包CNTを収束イオンビームにより針状タングステン先端に移植し、磁気力顕微鏡用の新規なプローブ作製に成功した。

研究成果の概要（英文）：Carbon nanotube (CNT) has filled with or encapsulated metal as a catalyst. We succeed that development of linear and high aspect ratio Ni filled CNTs by joule heating method. The simple method is that metal mesh grid are held between electrode and Si substrate, and they are electrified to generate joule heat with soaking in ethanol by direct current. Some linear Ni encapsulated CNTs with length: 50 - 800 nm, diameter: 5 - 80 nm and aspect ratio: 10 - 20 were observed. High resolution TEM observation showed that CNT had 3 - 50 graphene layer. Encapsulated Ni was identified by energy dispersive X-ray spectrum with equipping TEM, and single crystal in face-centered cubic structure by nano beam diffraction. We relocate Ni filled CNTs on needle shape tungsten for new type probe of magnetic force microscope by processing of focused ion beam.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

## 研究分野：

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：(1)金属内包カーボンナノチューブ (2)収束イオンビーム加工 (3)新機能プローブ開発 (4)直流沿面放電熱分解 (5)触媒金属 (6)パルスレーザ堆積法

## 1. 研究開始当初の背景

ナノエレクトロニクス分野の中心的テーマとしてカーボンナノチューブを用いたデバイスが注目を集めている。例えば、電極間にカーボンナノチューブを配線しクーロン

ブロッケード効果を利用する単電子トランジスタや、走査型プローブ顕微鏡の非常に細かい金属基板先端にカーボンナノチューブを接合した高解像度・耐磨耗性プローブが作成されているが、直径;数十nm以下で長さ;数

$\mu\text{m}$  のカーボンナノチューブ 1 本 1 本を個別にハンドリングし電極に接合することは困難である。走査型プローブ顕微鏡は試料表面を非常に鋭い針のプローブで走査し、プローブと試料表面に働く原子間力や、この間を流れるトンネル電流を検出することで、形状などを測定するものである。原子間力を用いる場合には、導電性のプローブの利用により試料表面の電荷とプローブ間に誘起される静電気力が検出され電荷や電位分布が、試料が導電性の場合にはプローブにバイアスを印加することで導電率分布が測定できる。さらにプローブに磁性物質を用いることで磁気力の分布も測定が可能である。プローブの太さは解像度を決定し、先鋭なプローブを用いれば高解像度の観測を行えるが、細くすることで脆弱になり形状の忠実なトレースが難しくなることや、先端が磨耗や破断してしまうという問題が起こる。カーボンナノチューブはその形状が先鋭であり機械的強度が高く摩擦にも強いという特徴があるためプローブとして最適であるが、その細さ故にカーボンナノチューブ 1 本を個別にハンドリングすることは困難である。現状では密集して成長させたカーボンナノチューブをドクターブレードなどで切断し、アルコールなどに適量分散させ、先鋭な 2 枚の対抗した金属電極に交流電界を印加すると不平等電界によりダイポール化したカーボンナノチューブが先端に引き寄せられ、van der Waals 力で片側が弱く固定される。更にこれを、カーボンナノチューブと金属電極先端が重なった部分に電子やイオンビームと金属アルコキシド系や炭化水素系のガスを照射することで、タングステンなどの金属やアモルファスカーボンを堆積して接合部を導電性にして固定している。このように複雑な加工工程が必要である上に、個別にカーボンナノチュー

ブを選択して切断・接合することは困難であることが、生産性を低下させると同時に新機能を有するプローブ開発を阻害する要因となっている。

## 2. 研究の目的

カーボンナノチューブは金属ナノ微粒子を触媒として成長し、グラフェンシートが円筒状になった構造を有している。そのねじれ方（カイラリティ）に依存して半導体や導体の電気伝導性を制御でき、高電流密度耐性・高熱伝導特性・バリスティック伝導・高機械的強度特性などを有するため、電界効果トランジスタや超伝導応用などに利用されている。触媒金属には遷移金属である鉄やニッケル・コバルトなどのナノ微粒子が用いられ、磁気的な性質が異なった材料を選択できるためスピンドバイスなどに応用されている。

そこで本研究ではカーボンナノチューブの内部に存在する超細空隙に様々な遷移金属分子を内包することで、カーボンナノチューブ自身の物性を制御する新機能性電子デバイスの創製を目指す。一般的な先端が触媒金属微粒子でキャップされたカーボンナノチューブ以外に、針状炭素の先端をカーボンナノチューブが成長して配線される形状や金属内包カーボンナノチューブが稀に生成されている。これらの各々な形状や内包物を選択的に生成できる制御方法や生成条件を実験的に検討し、安定的な生成方法を確立する。また金属内包カーボンナノチューブの形状やフェルミ準位やスピンモーメントの異なる金属の内包によって、走査型プローブ顕微鏡の新機能プローブを作成するために収束イオンビーム加工法によるカーボンナノチューブの切断と基板や異種金属内包カーボンナノチューブ同士の最適な接合条件を探索し、新奇デバイス開発を図ることを目的とする。

### 3. 研究の方法

図1. は固体液体界面熱分解法の実験装置図である。固体液体界面熱分解法とは、固体と液体の境目で熱分解する方法である。CNTを構成する炭素供給源としてエタノールを用いる。電極にシリコン(Si)基板(40×10×0.525 mm, n型)をステンレス電極に挟み石英容器内のエタノールに浸し、電流(加熱温度)(8.5 A:1053 K, 9 A:1093 K, 9.5 A:1108 K)を通電し、その際に発生するジュール熱によってエタノールを熱分解し、エタノール分子内の炭素を金属に析出する方法である。その際に Ar イオンレーザー(波長:514 nm, 出力:1.3 W, レーザ径:1.3 mm)で支援を行う。

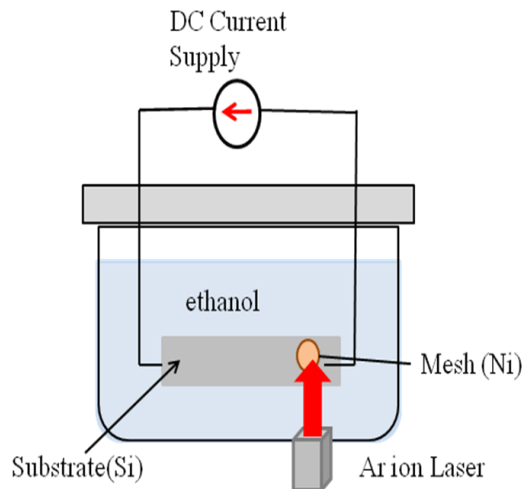


図1. 実験装置の概略図

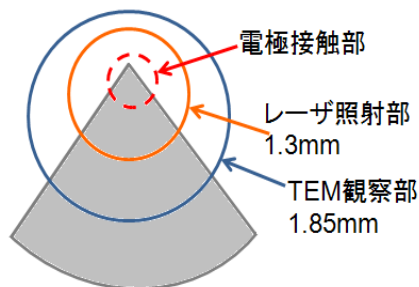


図2. 金属メッシュ形状と電極・レーザー照射位置

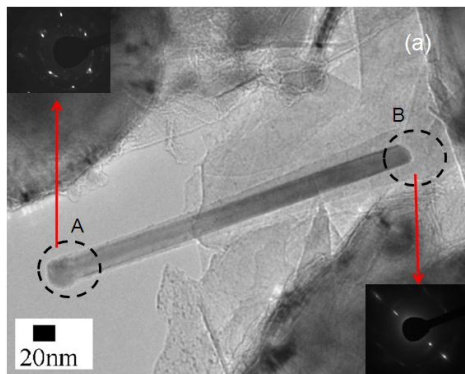
図2は、金属メッシュの加工図である。電極接触部が消滅し、その周辺が黒く変色となり、この部分にCNTが生成される。実験条件は、Niの金属に8.5 A, 9.0 A, 9.5 A (1053

K, 1093 K, 1108 K)と変化させた直流電流を通電し、加熱時間を3分間とした。評価には透過型電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope:TEM, HF-2000S 日立ハイテク)を用いた。

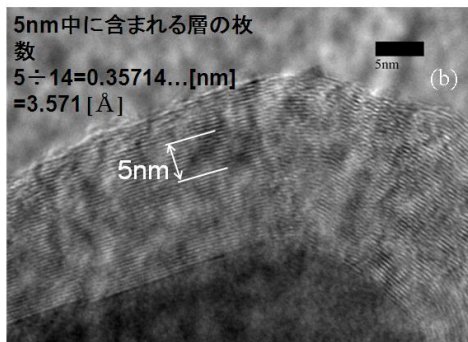
### 4. 研究成果

図3(a)は電流9 A, 加熱温度:1093 Kの条件で生成した金属内包CNTの透過電子顕微鏡像の一例である。先端径30 nm, 根元径60 nm, 長さ430 nm程度であり、内包金属直径20 nm, 金属長さ320 nm程度である。根元からNiが融けだしながら成長しCNTに包まれている。この金属内包CNTの根本と先端部分の電子回折像より、各々の部位においてNi結晶の晶帯軸が変わっていた。図3(b)は拡大図であり約30層のグラフェンが確認された。グラフェン層は根本部が多く、先端に行くにつれ層数が10層程度へと少なくなっている。層間距離は3.57 Åであった。図4は、図3(a)中のA; 黒丸部分におけるエネルギー分散X線分光法(Energy Dispersive X-ray spectrum:EDX)の分析結果である。EDXの結果から強い $K_{\alpha}$ (Ni):7.471 keVと $L_{\beta}$ (Ni):8.263 keV及び弱い $L_{\alpha}$ (Ni):0.851 keVとカーボンの $K_{\alpha}$ (C):0.277 keV・酸素の $K_{\alpha}$ (O):0.525 keVに起因するピークが確認出来た。TEM画像との関連から、CNTにはNiが内包されている事が分かった。図5(a)は電流8.5 A, 加熱温度:1053 Kの条件で生成したNi内包CNTで、直径60 nm程度で金属径30 nm・グラフェン層の厚さ80 nm程度の生成物が確認できた。Niが内包されたCNTが見られたが温度が低すぎたことや、金属内包のCNTの生成が途中段階で通電が終了したものと考えられる。図5(b)は電流9.5 A, 加熱温度:1108 Kの時であり、加熱温度を上昇しすぎた為に完全内包せずに先端部分に分離した金属が内包された形状のCNTが生成され、探針に適し

ていない形状となった。



(a) 透過電子顕微鏡と電子線回折像



(b) 根本部分のグラフェン拡大図

図3. 電流 9 A で生成した CNT

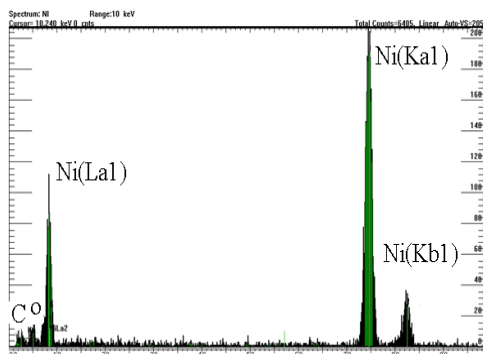
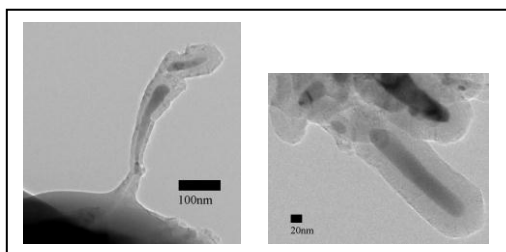


図4. エネルギー分散 X 線分光スペクトル

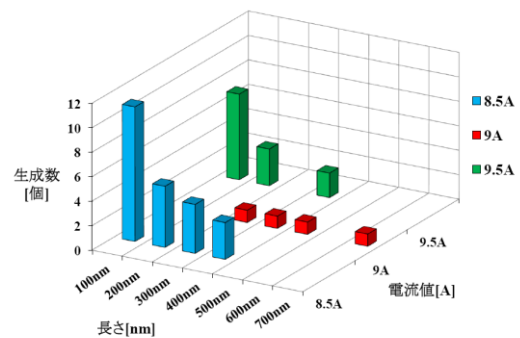


(a) 電流 I:8.5 A (b) 電流 I:9.5 A

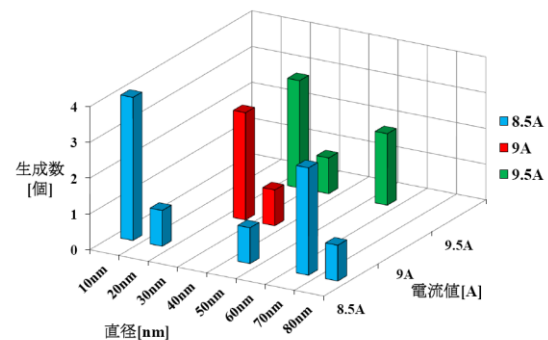
図5. Ni 内包 CNT の電流依存性

図6は電流による内包 Ni 直径や CNT 長さの生成数頻度グラフである。電流;I (加熱温度;T) I:8.5 A (T:1053 K), I:9 A (T:1093 K),

I:9.5 A (T:1108 K)を比べると I:9 A 時に、CNT の金属内包の長さ 200 nm 以上 600 nm 以下が確認できた。I:8.5 A と I:9.5 A の時には 100 nm 以下の長さが一番多く、一番長く金属内包されたのは 500 nm 以下であった。直径は I:9 A において 20 nm 以上 40 nm 以下と全体的に細い金属内包がなされた。I:8.5 A から 9.5 A へ電流を増大させると、直径の最小値は増加する傾向を示すが、全体的に太い金属内包が確認されバラつきも大きく、明確な依存性は見いだせなかった。



(a) 電流に対する CNT 長さの生成数頻度



(b) 電流に対する内包 Ni 直径の生成頻度

図6. 内包 Ni 直径と CNT 長さの生成頻度  
に及ぼす電流 (I:8.5~9.5 A) の依存性

更に細い金属内包 CNT を生成するために電流を減少させ、I:3 ~ 5 A とした。低電流においても、加熱により金属メッシュが融点に達して溶融により放出され、メッシュの溶融箇所周辺に図7のような Ni が充填された CNT が確認される。図7 (a)は I:3 A 通電時に得られた生成物で、5~20 層のグラフェンによって Ni が包まれている。図7 (b)は I:5 A 通電により生成され、図7 (a)の生成物の長さを伸ばした形状になっており、外径 9 nm・内径 6 nm の多層の CNT 内に非常に細い Ni が直線的な棒状に充填されている。長さは根元が隠れているため全体を確認はできないが、

見えるところだけでも最長で約 160 nm のものが確認され、アスペクト比は 27 と高い。通電による電流値が異なることで、生成される金属充填 CNT の長さが決定されることが分

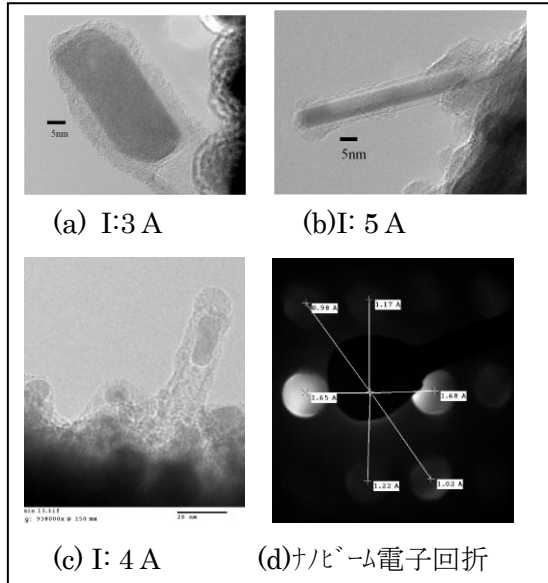
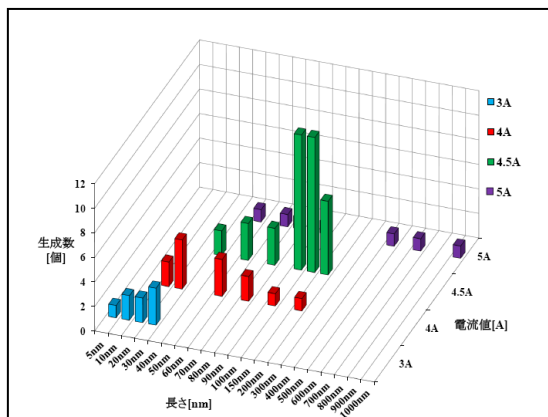
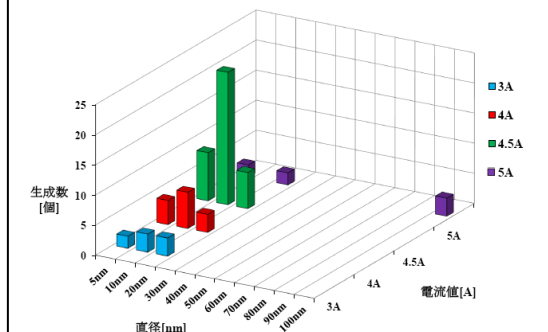


図 7. I:3~5 A 生成 Ni 内包 CNT の透過電子顕微鏡像とナノビーム電子回折像の一例



(a)電流に対する CNT 長さの生成数頻度



(b)電流に対する内包 Ni 直径の生成頻度

図 8. 内包 Ni 直径と CNT 長さの生成頻度に及ぼす電流 (I:3~5 A) の依存性

かる。図 7 (c)は電流 I:4 A で生成した Ni 内包 CNT の透過電子顕微鏡写真の一例であり、この Ni 内包部分をナノビーム電子回折法で観測したものが図 7 (d)である。Ni は面心立方構造 (FCC) を示しており、格子定数 Ni [200] の理論値が 0.1762 nm であるのに対して測定値は 0.168/0.165 nm が最も強く現れている。次いで、Ni [220] の理論値が 0.1246 nm であるのに対して測定値は 0.122/0.117 nm と、Ni [222] の理論値が 0.1017 nm であるのに対して測定値は 0.102/0.098 nm が僅かに認められており、ほぼ格子定数の理論値と測定値は一致している。

図 8 は低電流における内包 Ni 直径や CNT 長さの生成数頻度グラフである。電流: I:3 A から I:5 A へと増加させると CNT 金属内包の長さが 5~30nm から 50~1000nm へと長くなる傾向を有することが確認できた。直径は I:4.5 A までは 5 nm~20 nm に分布したが、I:5 A では大きくバラついた。また、I:4.5 A において生成数が最も多かった。

図 9 はタングステン棒の先端を電解研磨して針状にし、その先端に Ni 内包 CNT を集束イオンビーム装置で移植加工と切断加工を行い、直径 453 nm・長さ 4680 nm の Ni 内包 CNT プローブを製作した例と、直径 62.5 nm・長さ 4400 nm の比較的細くて長い Ni 内包 CNT プローブを製作した例を示した。イオンビーム照射時の衝撃により細い Ni 内包 CNT では直線性が失われることもあるが、ほぼ所用の目的に適った新規な磁気力顕微鏡のプロブを作成することに成功した。

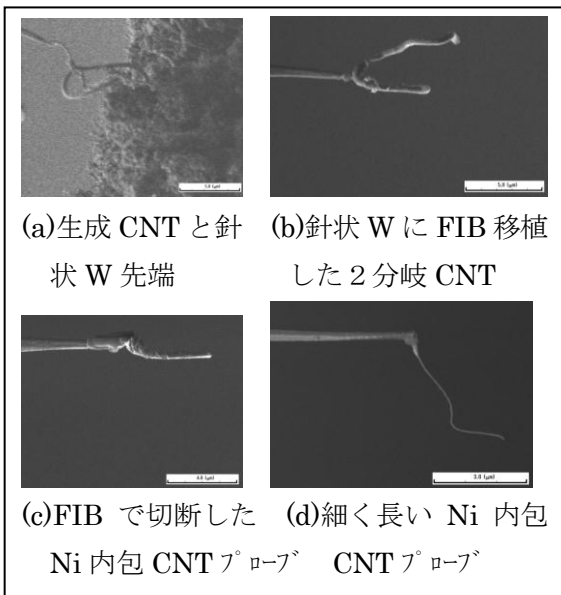


図 9. 針状タングステン (W) 先端に集束イオンビーム (FIB) で移植したニッケル内包 CNT プローブの一例

## 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 5 件)

- ① K. Takayama, S. Soma, T. Inoue, H. Kakinuma, T. Haraguchi, and K. Suzuki;" Ascent of Open Circuit Voltage on Diamond Like Carbon Photovoltaic Cell by Infrared Heating Assisted Pulsed Laser Deposition" Applied physics A, 査読有, Vol. 101, 2010, pp. 726-728
- ② T. Uehara, S. Kurumi, K. Takase, and K. Suzuki;" Synthesis of P-type Zinc Oxide Films by Plasma Assisted Pulsed Laser Deposition", Applied physics A, 査読有, Vol. 101, 2010, pp. 723-725
- ③ H. Iwato, K. Namiki, K. Tamiya, Y. Tanaka, K. Suzuki;" Position Restricted Growth of Carbon Nanofiber Wiring between Needle-Shaped Carbon Pairs and Various Shaped Carbons by Ar-ion Laser Irradiated Thermal Decomposition in Ethanol", Applied Surface Science, 査読有, Vol.255, 2009, pp. 9655 - 9658
- ④ T. Ando, T. Wakamatsu, K. Masuda, N. Yoshida, K. Suzuki, S. Masutani, I. Katayama, H. Uchida, H. Hirose, A. Kamimoto;" Photocatalytic Behavior of Heavy La-doped TiO<sub>2</sub> Films Deposited by Pulsed Laser Deposition Using Non-sintered Target", Applied Surface Science, 査読有, Vol.255, 2009, pp. 9688 - 9690
- ⑤ S.Kurumi, Y.Shimizu, S.Kobayashi, K.Takase, K.Suzuki;" Synthesis of non-stoichiometric (LaO)CuS thin films by pulse laser deposition", Applied physics A, 査読有, Vol.93, 2008, pp.741-743

[学会発表] (計 60 件)

- ① T. Sagara and K. Suzuki;" Facilitating Growth of Metal Encapsulated Carbon Nanotubes for Magnetic Force Microscope Probes by Laser Assisted Thermal Decomposition Method", 21<sup>st</sup> European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, and Nitrides, 5-9 Sep. 2010, Budapest, Hungary
- ② 相良拓也, 岩戸裕亮, 鈴木薫;" Ar レーザ支援固液界面熱分解法による CNT への金属内包制御", 電気学会 全国大会, 2010 年 3 月 17 - 19 日, 明治大学駿河台キャンパス
- ③ 相良拓也, 三浦大輔, 岩戸裕亮, 鈴木薫;" 固液界面接触熱分解法による金属内包カーボンナノチューブの生成", 放電学会年次大会, 2009 年 11 月 14 日, 東京都市

大学世田谷キャンパス

- ④ 岩戸裕亮, 鈴木薫;" 金属メッシュを用いたアルコール液中熱分解による金属内包カーボンナノチューブの生成", 電気学会 全国大会, 2009 年 3 月 19 日, 北海道大学
- ⑤ 岩戸裕亮, 鈴木薫;" レーザ照射を用いたエタノール熱分解法によるカーボンナノファイバー生成場所の制御と波長依存性", レーザー学会学術講演会第 29 回年次大会, 2009 年 1 月 11 日, 徳島大学

他 55 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 磁性体内包 CNT の析出装置、磁性体内包 CNT の析出方法、磁性体内包 CNT、滋気力顕微鏡、スピン・トランジスタ、スピン・ダイオード、スピン電界効果トランジスタ、スピン p i n ダイオード

発明者: 鈴木薫

権利者: 日本大学

種類: 特願

番号: 2010-198325

出願年月日: 2010/09/03

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ等

<http://www.las.ele.cst.nihon-u.ac.jp>

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 薫 (SUZUKI KAORU)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号: 8 0 1 3 9 0 9 7

(2) 研究分担者

高瀬 浩一 (TAKASE KOICHI)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号: 1 0 2 9 7 7 8 1

(3) 連携研究者