

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 若手研究(B)
 研究期間： 2008 ～ 2009
 課題番号： 20710085
 研究課題名(和文) 原子直視法を用いた単一カーボンナノカプセルの動的物性解析と一分子素子への応用
 研究課題名(英文) Dynamic analysis of individual carbon nanocapsules studied by in-situ transmission electron microscopy and their application to single molecular devices

 研究代表者
 安坂 幸師 (ASAKA KOJI)
 名古屋大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号： 50361316

研究成果の概要(和文)：

透過電子顕微鏡内でカーボンナノカプセルやカーボンナノチューブなどのナノカーボン個々をマニピュレーションしてナノ構造を創製し、その構造変化を原子レベルの空間分解能で観察しながらその場で同時に力や電流、電圧を測定して単一ナノカーボン固有の機械的特性や電子・金属輸送特性を定量的・多角的に明らかにした。本研究結果は、単一ナノカーボンデバイスの研究に活用され、ボトムアップエンジニアリングの発展に寄与する。

研究成果の概要(英文)：

Individual nanocarbons such as carbon nanocapsules and carbon nanotubes were manipulated in a high-resolution transmission electron microscope and assembled into nanometer-sized structures sandwiching between two electrodes. The atomic structural dynamics were observed with simultaneous force, electric current, and voltage measurements to clarify the intrinsic mechanical and transport properties of the individual nanocarbons. These results can be utilized for the research on single nanocarbon devices and contribute to the development of the bottom-up engineering in the future molecular-scale device technology.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学 ・ ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：その場透過電子顕微鏡法、ナノカーボン

1. 研究開始当初の背景

今日の産業を支えるシリコンをベースとした半導体電子デバイスでは、その微細化技術が物理的な壁に突き当たろうとしている。この壁を越えるためには、シリコンとは異なるナノスケール新物質や、あるいは全く新しい原理に基づくデバイスの開発が必要とされている。シリコンに代わる新材料として注目されている物質の一つがカーボンナノチューブやグラフェンなどのナノカーボンである。実用的に将来有望な物質であり、かつ学術的にも重要であるナノカーボンに関する研究の推進は、我が国の産業技術と学術の持続的な向上と発展において必要である。現在、単一ナノカーボンに関する物性研究が理論と実験の両面から世界的に推進されている。しかしながら、理論と実験の研究結果が一致しないことがある。例えば、単一のフラーレン C_{60} 分子の電気伝導機構は理論研究からバリスティック伝導であることが示唆されている。一方、実験研究では、1995年に金表面に吸着した単一 C_{60} 分子の電気伝導特性が走査トンネル顕微鏡法によりはじめて調べられた。その後、機械的制御接点破断法やエレクトロマイグレーション法、電子線リソグラフィ法などの微細構造作製技術により電極間距離がナノメートルスケールであるナノギャップ電極が作製され、その電極間に単一 C_{60} 分子を担持させて電気伝導特性が調べられた。しかし、いずれの実験結果も理論のそれと一致していない。この不一致の要因の一つとして、上述の実験では構造観察と物性測定が別個に行なわれ、電極間に担持された分子の数や形状、接触面積、接触抵抗など測定中の条件が不明確であったものと推測される。このような極微小なナノカーボン個々の基礎特性を解明する実験研究では、ナノ構造を個別に直接観察し、かつその場で物性を同時に測定し、解析することが切望されている。

2. 研究の目的

カーボンナノカプセルやカーボンナノチューブなどのナノカーボンの基礎特性を定量的に明らかにして単一分子デバイスの研究に応用することはナノカーボンの実用化研究を加速するために重要である。そこで、本研究では、その場透過電子顕微鏡法によりナノカーボン個々を原子レベルの空間分解能で観察しながらマニピュレーションしてナノ構造を創製し、その場で同時に様々な物性値を測定し、単一ナノカーボン固有の機械的特性や電子・金属輸送特性を定量的・多角的に明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

本研究で使用した多層カーボンナノチュ

ーブをアーク放電により、カーボンナノカプセルを以下に示す手順により合成した。まず、 C_{60} 分子からなるフラーレンナノウィスカーを液-液界面析出法により合成した。次に、このナノウィスカーを真空中熱処理して非晶質化させた後、透過電子顕微鏡内部で個々のナノウィスカーの両端に電圧を印加して通電し、カーボンナノカプセル集合体に遷移させた。その後、表面に金属を蒸着した走査トンネル顕微鏡用探針チップや原子間力顕微鏡用カンチレバーチップをピエゾ操作し、ナノチューブやナノカプセルの一つを選択し、電圧や電流、力を印加した。このときの構造変化をテレビカメラによりその場で連続的に高分解能観察し、同時に電圧や電流を二端子法により、力を光てこ法により検出した。像の観察時間と同期させて電圧や電流、力を記録した。

4. 研究成果

(1) 単一カーボンナノカプセルの機械的特性

透過電子顕微鏡内で、カーボンナノカプセルの一つに注目し、そのナノカプセル表面にカンチレバーチップを押し付けて繰り返し圧縮変形を行なった。このときの変形過程を観察した電子顕微鏡像時系列を図1に示す。図2に同時に測定した力の変化を示す。ナノカプセルは2層の隔壁からなり、長軸 7.7 nm、短軸 4.5 nm の楕円体形状である。ナノカプセルに 2.5 nN の力でカンチレバーチップを押し付けると(図1(a)-1(b))、ナノカプセルは原子層1層分だけつぶれた(図1(c))。一度、カンチレバーチップをナノカプセルから引き離すと、ナノカプセルの形状は回復した(図1(d))。再び、カンチレバーチップを押し

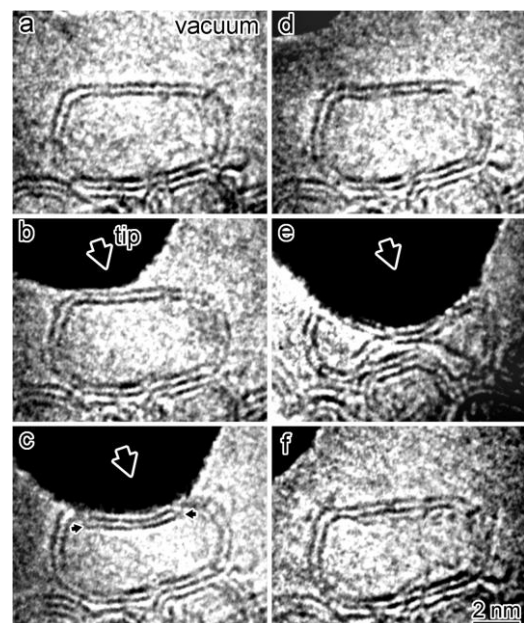


図1 カーボンナノカプセルの繰り返し圧縮変形過程を観察した電子顕微鏡像時系列

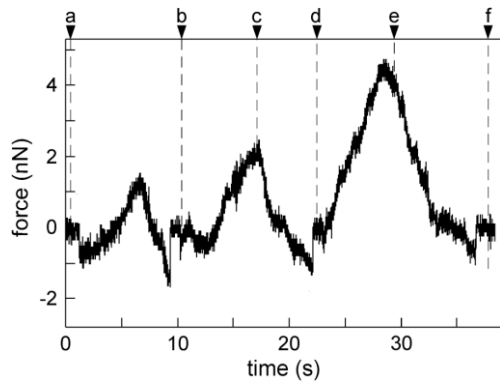


図2 圧縮変形過程で測定した力の変化
a-f は図2(a)-2(f)を観察した時間に対応

付けると、ナノカプセルはその内壁同士が接触するまで変形した(図1(e))。この変形に必要な力は4.7 nN、応力は0.18 GPaであった。ナノカプセルの中空構造がつぶれる最終段階までひずみを与えた後でも、カンチレバーチップをナノカプセルから引き離すと、その形状は回復することが明らかになった(図1(f))。本研究結果は、カーボンナノカプセルがもつナノ構造固有の優れた靱性と強度を定量的に示しており、ナノカプセルを単分子デバイスへ応用する際の有用な基礎的知見である。

(2) 銅ナノロッド内包カーボンナノチューブの金属輸送

銅ナノロッドを内包したナノチューブを用いてナノチューブの金属輸送現象をその場透過電子顕微鏡法により調べた。顕微鏡内で銅基板先端に固定した直径18 nm、長さ256 nmの銅ナノロッド内包ナノチューブ先端をタングステンナノチップの先端に接触させ、ナノチューブ両端に電圧を印加した。印加電圧を1.4 Vまで増加させると、電流は10.0 μA まで増加し、同時に銅ナノロッドがナノチューブの内壁に沿って陽極から陰極の方向に移動した。このときの電流密度は、 10^6 A/cm^2 オーダーであり、LSIの銅配線においてエレクトロマイグレーションが起こるときに電流密度と同程度であることが明らかになった。ナノチューブの電気抵抗は、銅ナノロッドの消失にともない30%程度増加した。また、

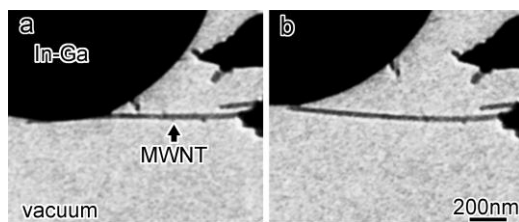


図3 白金とインジウムガリウム合金の間に架橋させたカーボンナノチューブの電子顕微鏡像

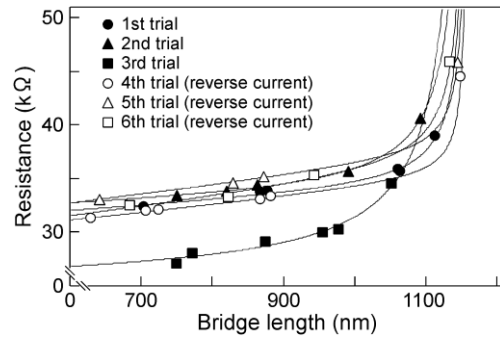


図4 ナノチューブの架橋長さを変化させたときの電気抵抗の変化

移動した銅は、ナノチューブと金属との接合部材として利用される。本研究成果は、将来の単分子デバイスの作製要素技術として有用なナノチューブ-金属接合に関する基礎的知見となる。

(3) カーボンナノチューブの電気伝導特性解析とナノチューブ表面での金属輸送

白金ナノチップに固定したカーボンナノチューブの先端を電子顕微鏡内でマニピュレーションしてインジウムガリウム(InGa)合金に接触させ、ナノチューブを白金とInGa合金の間に架橋させた。その後、ナノチューブの架橋長さを変化させながら電気伝導特性を調べた。図3にナノチューブの架橋長さを変化させて観察した電子顕微鏡像の一例を示す。ナノチューブの直径と長さはそれぞれ31と1160 nmであり、図3(a)と3(b)の架橋長さはそれぞれ700と1080 nmである。印加電流40 μA を一定に保ちながらこのナノチューブの架橋長さを変化させて電気抵抗を測定した(図4)。架橋長さに対する電気抵抗の変化をプロットしたグラフにおいてフィッティング解析した結果、ナノチューブの電気抵抗率は $3.8 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ であることが明らかになった。この電気抵抗率はグラファイト

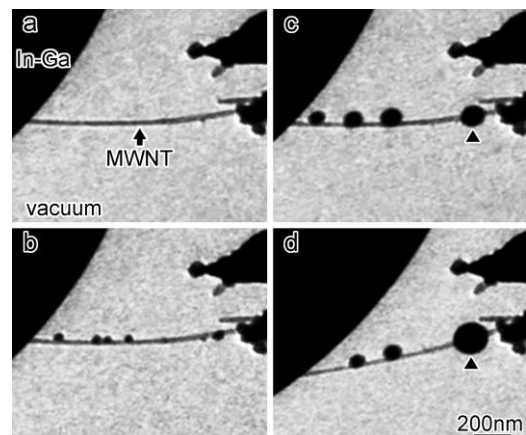


図5 カーボンナノチューブ表面を移動する溶融金属の電子顕微鏡像時系列

面内方向の電気抵抗率 $3.8 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ に近い値であり、本解析方法は単一ナノチューブの電気抵抗率の評価法として有効であることを示している。さらに、ナノチューブに $114 \mu\text{A}$ の高電流を印加すると、陽極の InGa 合金が溶融するとともに溶融金属がナノチューブ外殻表面にそって陰極方向に移動することが明らかになった(図 5)。

本研究では、その場透過電子顕微鏡法により単一ナノカーボンの構造観察と物性測定を同時に行い、単一ナノカーボン固有の機械的特性や電子・金属輸送特性を定量的・多角的に明らかにすることができた。本研究成果は、将来の単一ナノカーボン分子デバイスの応用研究に活用され、将来の我が国の産業・科学技術の発展へ貢献するものと期待される。

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 9 件)

① Yasunobu Suzuki, Koji Asaka, Hitoshi Nakahara, and Yahachi Saito, Electric and mass transport of a suspended multi-walled carbon nanotube studied by in situ transmission electron microscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 49, 02BD07-1-3, 2010, 査読有り

② Fumitaka Kimura, Koji Asaka, Hitoshi Nakahara, Fumio Kokai, and Yahachi Saito, Electric and Mass Transport of a Carbon Nanotube Encapsulating a Copper Nano-rod Studied by in-situ Transmission Electron Microscopy, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 10, 3907-3909, 2010, 査読有り

③ Koji Asaka, Kun'ichi Miyazawa, and Tokushi Kizuka, The toughness of multiwall carbon nanocapsules, Nanotechnology, 20, 385705-1-4, 2009, 査読有り

[学会発表] (計 31 件)

① 安坂幸師, その場透過電子顕微鏡法によるカーボンナノカプセルの力学・電気伝導特性解析, 「マイクロ・ナノメカトロニクス教育研究拠点」第 44 回 GCOE セミナー, 2010. 1. 14, 名古屋大学

② Koji Asaka, In-situ TEM Observation of Joining of Carbon Nanotubes, 7th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '09 (ALC'09), 2009. 12. 8, Maui, USA

③ 安坂幸師, 単一多層カーボンナノカプセルの合成と力学・電気伝導特性解析, フラレン・ナノチューブ学会, 2009. 9. 2, つくば国際会議場

[図書] (計 1 件)

① Koji Asaka and Yahachi Saito, WILEY-VCH Weinheim, In-situ transmission electron microscopy of CNT emitters; as a chapter in a book entitled Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications, 2010, 109-117

6. 研究組織

(1) 研究代表者

安坂 幸師 (ASAKA KOJI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号: 50361316