

フォーカス 26 <第 19 回> : 成果事例クローズアップ (中部地区ナノテク総合支援 : ナノ材料創製加工と先端機器分析)

カーボンナノファイバー探針の機械特性評価

オリンパス (株) 北澤正志
名古屋工業大学 種村眞幸



上左 : オリンパス株式会社 北澤正志
上右 : 名古屋工業大学 種村眞幸

1. はじめに

現在の半導体技術に代表されるナノテクノロジーやバイオテクノロジーでは, "ナノメートル" の世界を相手に, 日進月歩の研究開発が展開されている. 鋭く尖った針先で固体の表面をなぞることで原子レベルの凹凸を描き出す走査プローブ顕微鏡は, それらナノテクノロジーやバイオテクノロジー分野では欠かすことのできない解析ツールである. 本課題の外部ユーザ (北澤) が所属するオリンパス (株) は, 国内屈指のプローブ顕微鏡用探針製造メーカーで, 様々な用途に対応する高性能探針の開発を行っている. 探針の先端に, カーボンナノチューブ (CNT) 等のナノカーボンを用く, いわゆるナノカーボン探針は探針の理想形と考えられている. オリンパス (株) では, 先端にナノカーボンの一種である, 「カーボンナノファイバー (CNF)」を用く CNF 探針の量産化プロセス開発に取り組んでおり, 高性能 CNF 探針の安価な供給をめざしている.

名古屋工業大学のナノネットでは, 一般的な汎用装置というよりはむしろ, 一工夫加えた特徴的な装置を開発し, ナノネットに供している. 本稿では, ピエゾ駆動の精密な位置制御, 力制御が可能な「特型ステージ」を組

み込んだ走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて, この CNF 探針の機械特性評価を行った共同研究事例を紹介する.

2. イオン誘起 CNF の室温合成

CNT の発見以降, ナノカーボンを始めとするナノ材料の合成とその応用は, 材料科学, ナノテクノロジー分野での最もホットなテーマの一つである [1]. 通常, CNT 等のナノカーボン材料の合成には, アーク放電法, 化学気相合成法 (CVD), レーザ蒸発法等, 気相からの合成手法が用いられるが, 何れの方法も, 一般的には 500°C 以上の高温を必要とする. 他方, 固体へのイオン照射はしばしば, リップル, 円錐状突起 (コーン), ロッド, ウィスカー等のナノからマイクロサイズの種々の構造を室温でも誘起する [2]. このイオン誘起構造形成を積極的に促進することで, ナノ材料, ナノ構造の低温 (室温) 形成が可能となる [3].

炭素材料の場合, イオン照射によって極めて興味深い現象が起こる. 図 1 に, グラッシーカーボンへの室温での Ar イオン照射 (イオンエネルギー : 3keV) によって形成された, イオン誘起 CNF の典型的な例 (SEM 像) を示す [4]. Ar イオン照射によってイオン入射方向にコーンが形成され, 更にその先端に, 直径 30nm 程度の直線状の単一 (即ち, 先端に 1 本だけ) CNF が, イオン入射方向に, 無触媒で室温でも成長する. グラッシーカーボンに限らず, グラファイト等のバルクカーボン, 更には, カーボン被覆された任意の基板での室温・無触媒成長が可能である [5].

* 問い合わせ :
中部地区ナノテク総合支援 : ナノ材料創製加工と先端機器分析
名古屋工業大学
〒 466-8555 愛知県名古屋市昭和区御器所町
電話 : 052-735-5124
E-mail : nanonet@mse.nitech.ac.jp

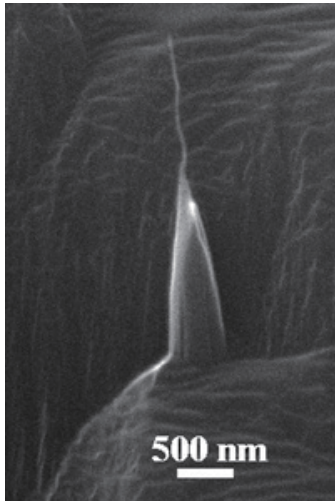


図1 イオン誘起孤立 CNF の SEM 像 (基板: グラッシーカーボン) [4]

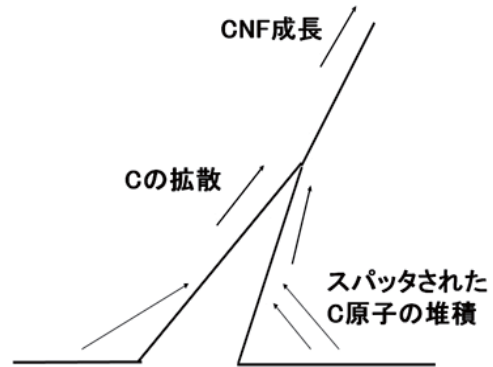


図3 CNF の成長モデル

透過電子顕微鏡 (TEM) による Ar^+ イオン誘起 CNF の結晶構造解析結果を図 2 に示す [6]. 何れの CNF も先端は丸く, 本例では, 曲率半径は約 10nm である. コーン先端と CNF との境界は認められず, コーン先端から滑らかに CNF が成長している. CNF の電子線回折図形 (図 2 (b)) から明らかなように, 結晶構造はアモルファス様 (あるいは微結晶様) であり, 中空のないファイバー構造である. イオン衝撃によるグラファイト化は生じていない. Hofmann 等によれば, 低温 (200°C) で CVD 合成された CNT でも, カーボン壁のグラファイト化は認められず結晶性はよくないことから [7], アモルファス構造は, 低温合成された CNF, CNT に共通の特徴であると考えられる. これらの SEM, および TEM の観察結果から, イオン誘起 CNF の基本成長原理は, 円錐状カーボン突起へのスパッタ放出カーボン原子の堆積と, 突起先端へのイオン誘起拡散である (図 3) と考えられている [3].

3. CNF 探針の作製と評価

単層 CNT では, グラフェンの巻き方に依存し, 金属的, あるいは, 半導体的特性を呈するが, CNF の場合, その

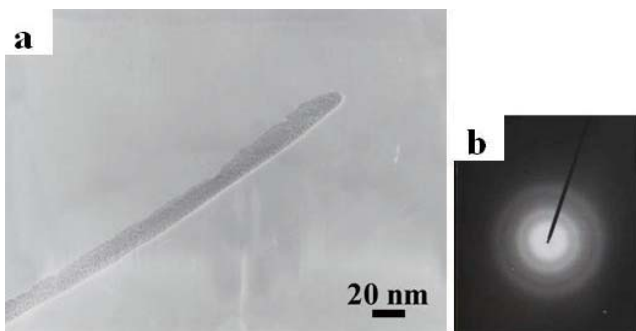


図2 (a) CNF 先端の TEM 像, (b) CNF 先端の電子線回折図形 [6]

電氣的性質は一般に金属的である. 従って, 細い先端径, 非常に高いアスペクト比, 良導性, 高い化学的安定性等の性質を利用する応用では, CNT の応用分野をほぼ網羅することができる. プローブ顕微鏡用探針, 例えば, 原子間力顕微鏡 (AFM) 探針は, 高分解能の像を得るためには細い針先が必要であることから, 格好の応用対象である. 加えて, 分解能のみならず, ナノカーボン探針では, 耐環境性の高さから, 大気中, 真空中のみならず, 液中, 種々のガス雰囲気下で動作させることで, 固-液界面での反応, 生体内でのプロセス解析にも用いることができると期待され, 魅力的である.

上述の様に, イオン誘起 CNF の成長は円錐状突起先端に限られる. この事は, それ自身すでに鋭い先端を有する市販プローブ顕微鏡探針は, イオン誘起 CNF 成長の格好の台座と成り得ることを意味している. またその成長方向の制御も容易であり, 大口径イオン源を用いれば, それら CNF 探針の一括大量生産 (バッチ処理) も可能である. 従って, 将来的には安価な探針提供が可能となり, イオン誘起 CNF は, 実用 CNF 探針として有望と期待される.

図 4 に典型的なイオン誘起 CNF 探針の SEM 像を示す. この例では, 9 本の市販 Si カンチレバー列 (三角錐型 Si カンチレバー; オリンパス製) へ一括成長させている [8]. 全長約 800nm の直線的な単一 CNF がチップ先端にのみ成長していることが分かる. 成長方向は, イオンの入射方向である. CNF 直径は成長方向に対してほぼ一定で, 約 30nm である. 同時に一括成長させている他の 8 本の何れでも同様に CNF が成長した. 成長条件を最適化することで, CNF 長の分散を $\pm 10\%$ 程度以下に抑えることも可能である. CNF 探針では, 短時間のイオン照射条件では細い直径の CNF が得られる. また, 成長時間によって長さの制御が可能であり, CNF 長 $1\mu\text{m}$ 以上の CNF 探針の作製も容易である. ここでは 9 チップ一括成長の例を示したが, 言うまでもなく, 大型のイオン源を用いれば

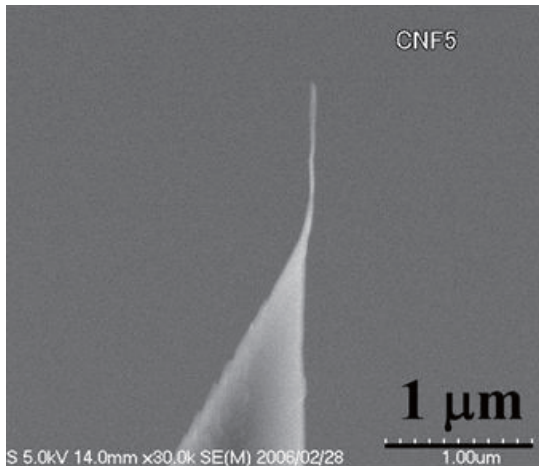


図4 イオン誘起 CNF 探針の典型的な例 (SEM 像)

さらに大規模な一括成長が可能である [9].

CNF 探針を用いた、微細なトレンチの解析例を図5に示す [9]. 試料は、直径 50-60nm, 高さ約 150nm のプラスチックのナノサイズのピラーが、間隔 40-50nm で周期的に高密度に形成された絨毛様の構造である. 描画に用いた CNF 探針は、直径約 16nm, 長さ約 350nm である. 比較のため、市販 Si 探針 (三角錐型 Si カンチレバー; オリンパス製) での描画も行っている. それぞれの探針で得られた AFM 像を図5 (a), (b) に示す. 図にはラインプロファイル (断面分析図) も併せて示してある. Si 探針で得られる AFM 像は歪んでおり、本来円形に見えるは

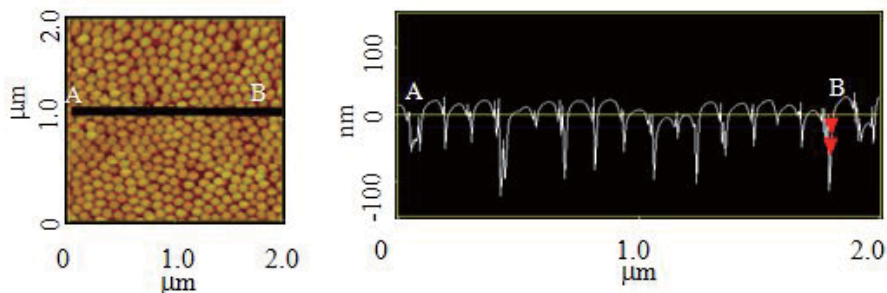
ずのナノピラー構造が、楕円形に、像が流れている様に見える. ラインプロファイルでも、Si 探針で無理やりプラスチック製のナノピラーを押しつけてプロファイルが描かれているように見える. これに対し、CNF 探針では、像の歪みはかなり改善されており、ラインプロファイルでも急峻で対称的な断面プロファイルとなっている.

探針の機械特性評価は、市販 AFM 装置を用いて、フォースカーブ測定により行うこともできるが、その評価法では、実際の測定手順に従って行われるため実用的ではあるが、座屈のモードの解析、ヤング率の算出などの精密評価は困難である. そこで本課題では、 piezo 駆動の精密試料微動機構を組み込んだ (SEM マニピュレータ) SEM システムを用い、個々の CNF 探針の機械特性評価を試みた.

市販 Si カンチレバー (Olympus OMCL-AC160TS; バネ定数 $\kappa = 42\text{N/m}$) 先端に CNF が形成された CNF 探針を、市販 Si_3N_4 薄型カンチレバー (Olympus OMCL-TR400PB; バネ定数 $\kappa = 0.02\text{N/m}$) に SEM マニピュレータを用いて接触させ、徐々に強く押し付けながら CNF の変形の様子、薄型カンチレバーの変位をリアルタイムで SEM 観察する方式で CNF 探針の座屈荷重の測定を行った. その際 CNF 探針の変形の様子から座屈モードを決定し、その時の座屈荷重から、オイラーの座屈に関する公式を用いてヤング率を見積もった.

CNF 探針を荷重測定用の薄型カンチレバーに接触させた直後の SEM 像、および、座屈時の SEM 像を図6に示

(a) CNF Probe



(b) Si Probe

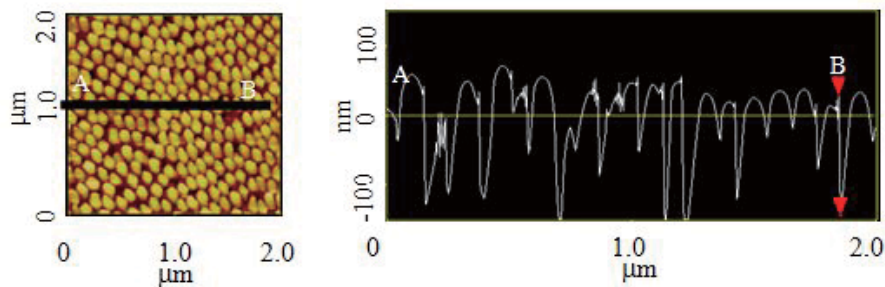


図5 プラスチック製ナノピラーアレイの AFM 像とラインプロファイル
(a) CNF 探針, (b) 市販 Si 探針での観察 [9]

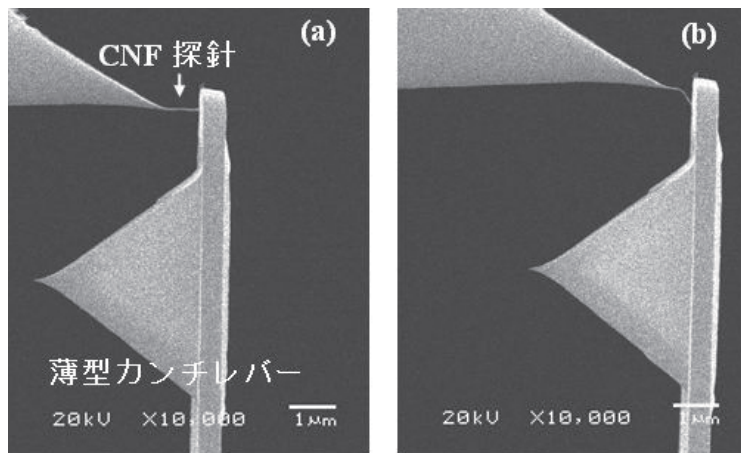


図6 CNF 探針押し付け実験のSEM 像
(a) 接触時, (b) 押し付け時 (CNF 座屈)

す。本実験により見積もられた CNF 探針のヤング率は、 $\sim 20\text{GPa}$ であった。また押し付け実験前後で CNF 探針の塑性変形は認められず、CNF 探針は弾力のある機械特性を有することが明らかになった。

4. まとめ

CNF 探針では、探針作製時に金属を同時供給することで、金属含有 CNF 探針の作製も可能である [10]。金属を添加することによる機械特性の制御、電気特性の制御は興味深いテーマであり、今後もナノテクネットワークの活用を予定している。また、本特型 SEM システムは、本事例の探針に限らず、広く 1 次元材料の機械特性評価、電気特性評価が可能であり、幅広い分野での活用が期待される。

5. 謝辞

本報告の特型 SEM システムによる CNF 探針の機械特性評価は、文部科学省先端研究施設共用イノベーション創出事業【ナノテクノロジー・ネットワーク】において、名古屋工業大学の御協力を得て行われたものである。関係各位に深く御礼申し上げます。

参考文献

- [1] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
[2] O. Auciello and R. Kelly (eds), Ion Bombardment

Modification of Surfaces (Elsevier, Tokyo, 1984).

- [3] M. Tanemura and S. P. Lau, "Flexible Field Emitters: Carbon Nanofibers" in "Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications" Edited by Y. Saitoh, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Weinheim) (2010) Chapter 15.
[4] M. Tanemura, T. Okita, H. Yamauchi, S. Tanemura and R. Morishima, Appl. Phys. Lett. 84 (2004) 3831.
[5] M. Tanemura, J. Tanaka, K. Itoh, Y. Fujimoto, Y. Agawa, L. Miao and S. Tanemura, Appl. Phys. Lett. 86 (2005) 113107.
[6] M. Tanemura, T. Okita, J. Tanaka, H. Yamauchi, L. Miao, S. Tanemura, and R. Morishima, Eur. Phys. D, 34 (2005) 283.
[7] S. Hofmann, C. Ducati, J. Robertson and B. Kleinsorge, Appl. Phys. Lett. 83 (2003) 135.
[8] J. Tanaka, M. Kitazawa, M. Tanemura and R. Ohta, J. Physics: Conference Series 61 (2007) 1167.
[9] M. Kitazawa, R. Ohta, Y. Sugita, K. Inaba and M. Tanemura, J. Vacuum Science and Technology B 27 (2009) 975.
[10] Y. Sugita, M. Kitazawa, M. Zamri Yusop, M. Tanemura, Y. Hayashi and R. Ohta, J. Vacuum Science and Technology B 27 (2009) 980.

(オリンパス (株) 北澤正志)
(名古屋工業大学大学院 未来材料創成工学専攻 種村眞幸)