

# 単層カーボンナノチューブ探針の作製と高配向焼結グラファイトの加工 Manufacturing of Single-wall Carbon Nanotube Probe and Fabrication of Highly Oriented Pyrolytic Graphite

松室昭仁<sup>†</sup>, 高木誠<sup>†</sup>, 岩田博之<sup>††</sup>, 松本章宏<sup>†††</sup>, 間野日出男<sup>††††</sup>  
Matsumuro<sup>†</sup>, M. Takagi<sup>†</sup>, H. Iwata<sup>††</sup>, A. Matsumoto<sup>†††</sup> and H. Mano<sup>††††</sup>

We developed a fabrication method for high-aspect-ratio nanoscale pits 60 nm in diameter by using a multi-wall carbon nanotube (MWNT) as a scanning tunneling microscope probe. We used a single-wall carbon nanotube (SWNT) to fabricate a pit whose diameter is in the single nanometers. We investigated the application the pull-method to SWNT probe manufacturing, under various manufacturing conditions. In addition, we investigated the relationship between the diameter of carbon nanotube (CNT) and fabricated pit in order to determine the diameter of a pit fabricated using a SWNT probe of the minimum diameter. The nanoscale pits were produced in highly oriented pyrolytic graphite. SWNT probes were synthesized using a mixed dispersion liquid with both MWNT and SWNT. SWNTs were attached to the apex of the MWNT in this process. The success rate for synthesis was about 17%. CNT probes 7, 10 and 40 nm in diameter used under the conditions of a bias voltage of 4 V, tunnel current of 1 nA and fabrication time of 180 s, yielded fabricated pits with the respective diameters of 9, 14 and 45 nm. From the results, it is thought that a fabricated pit is 2 nm greater in diameter than the CNT that fabricates it. If a SWNT that is 0.4 nm in diameter, the minimum diameter, is used in this fabrication method, the diameter of the fabricated pit is expected to be 2.4 nm. This demonstrates that STM fabrication using CNT probes can be useful in fabricating single nanoscale structures by controlling the diameter of the CNT.

## 1. 緒言

単一電子トランジスタに代表されるナノデバイスの作製には、10 nm 未満を示すシングルナノメートルの領域を加工・制御する技術が必要となる。さらに、ナノマシンのように三次元的な構造体を作製するためには、高アスペクト比加工技術が必要となる。ナノスケール加工には、走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope: 以下 STM)<sup>1)</sup>を利用した加工があり、一原子操作<sup>2)3)</sup>を行う究極の超微細加工から、数十 nm の加工<sup>4)7)</sup>まで可能なことから、多くの研究報告がなされている。しかし、その加工形状は直径数十 nm で深さおよび高さとも数 nm の凹凸加工に関するもので、高アスペクト比加工が実現されていない。

そこで、本研究では STM のタングステン探針(以下、W 探針)先端に取り付けたカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: 以下 CNT)<sup>8)</sup>から、トンネル電流を薄膜表面に付加することにより、CNT 特有の形状を利用した、高アスペクト比ナノスケール加工法の開発を行ってきた。これには CNT 探針の作製が必要で、粘着材を塗布した原子間力顕微鏡(Atomical Force Microscope: 以下 AFM)探針先端に CNT を取り付ける方法<sup>9)</sup>、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: 以下 SEM)内にて AFM 探針先端にファンデルワールス力により CNT を付着させる方法<sup>10)</sup>等がこれまでに報告されているが、複雑

な手順や大規模な装置が必要であるなど製造効率が低い。そこで、本研究では新たに簡易な作製法で量産性もある CNT 探針作製法として引き上げ法<sup>11)</sup>を開発した。本手法により作製した CNT 探針を用いて、Au 薄膜に対して加工穴径 60 nm 程度で、アスペクト比 4 以上の高アスペクト比ナノスケール穴加工を実現した<sup>12)</sup>。この時用いた CNT は直径 30 nm 程度の多層カーボンナノチューブ(multi-wall carbon nanotube: 以下 MWNT)である。そこで、更なる加工穴径の微細化と、それに伴う最小加工寸法を検討するため、直径 0.4~5 nm の単層カーボンナノチューブ(single-wall carbon nanotube: 以下 SWNT)<sup>13)14)</sup>の適用に着目した。SWNT はこれまで用いてきた MWNT と比較して数十分の一の直径を有する。そのため、ナノデバイスの実現に必要なシングルナノメートルの加工寸法を得ることが可能と考えられる。本研究では開発した引き上げ法により、直径 1~5 nm の SWNT を用いた探針も作製可能なことをこれまでに示したが、その作製率は低く、新たな手法の検討が必要である。

そこで本研究では、最初に、SWNT 探針の作製手法を検討した。次に、加工試料として種々の分野で応用可能な炭素材料を用いて、加工条件と形成される穴形状の関係を明らかとした。その際、SEM 観察可能な SWNT と MWNT により作製された CNT 探針を用いて加工を行い、CNT の直径と加工穴径の関係を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 加工装置

<sup>†</sup> 愛知工業大学 工学部 機械学科 (豊田市)

<sup>††</sup> 愛知工業大学 工学部 電気学科 (豊田市)

<sup>†††</sup> 産業技術総合研究所 (名古屋市)

<sup>††††</sup> 東郷製作所 (東郷町)

Table 1 Experimental conditions for SWNT probe manufacturing

Kind of solvent	Isopropyl alcohol
MWNT concentration (mg/ml)	0.05 ~ 0.1
SWNT concentration (mg/ml)	0.0025 ~ 0.05
Bias voltage (V)	14, 28
Pulling rate ( $\mu\text{m/s}$ )	14

STM は市販の走査型プローブ顕微鏡(Topo Metrix 社製, Explorer)に STM スキャナ(Thermo Microscopes 社製, No.5370-00)を装備したものを使用した. このスキャナの垂直および水平方向の測定分解能は, それぞれ 0.1 nm および 0.5 nm である.

## 2.2 CNT 探針の作製

加工・観察用探針となる CNT 探針は, 引き上げ法で作製した. 引き上げ法は, 導電性基板に滴下した CNT 分散液に W 探針先端を接触させた状態で, W 探針-基板間に電圧(AC 14~28 V)を印加し, W 探針を任意の速度で垂直に引き上げ, CNT 探針を作製する手法である. 本研究で用いた CNT は, 直径 10~40 nm の先端閉口の MWNT(Bucky USA 社製, BU-200), および直径 1~5 nm の先端閉口の SWNT(MTR 社製)である. また, W 探針は曲率半径 500 nm 以下かつ開き角  $60^\circ$  以下の種々の形状を有するものを用いた. なお, SWNT 探針の作製は, SWNT のみを使用した分散液と MWNT と混合した分散液を用いて作製した. その作製条件を表 1 に示す.

作製した CNT 探針は, W 探針と CNT の接触部分に電子線で炭素膜被覆を行い接合強度を確保した. その際, 加速電圧 10 kV およびエミッション電流 10  $\mu\text{A}$  とし, 5 分間程度の照射を 3 回行った.

## 2.3 加工試料

加工試料には高配向焼結グラファイト(Highly Oriented Pyrolytic Graphite: 以下 HOPG, Advanced Ceramics Corporation (旧 Union Carbide)製, Grade-ZYH)を用いた. その理由は, 大気中で安定した STM 観察が可能であり, 原子レベルで平滑な面を有するためである. さらに, 結晶粒径が数  $\mu\text{m}$  と大きく, 微小穴の形状観察に適する. また, 炭素材料は機械, 電気, 電子, 熱, 化学, バイオおよび医療と幅広い分野で利用されている. このため, CNT 探針を用いた STM 加工の実用化を検討する上でも, 有意義な被加工材料である. なお, HOPG は, 大気に曝されることによる水分の吸着や他の汚れの付着が懸念されるため, STM 観察および加工の直前にへき開して, 加工試料とした.

## 2.4 加工条件および加工形状の評価法

加工は大気圧, 室温, 湿度 50~60 % のもとで行った. 加工時は探針を試料上の一点に固定した状態(バイアス電圧: 500 mV, トンネル電流: 1 nA)から, バイアス電圧および加工時間をそれぞれ変化させて穴加工を行った. その際の加工条件を表 2 に示す. なお, 加工および表面観察はフィードバック制御による電流一定モードで行った. 穴加工を行うため試料側を正バイアスとした<sup>12)15)</sup>. 加工形状の評価は, 加工に用いた CNT 探針による STM 表面観察で行った. その条件はバイアス電圧 500 mV, トンネル電流 1 nA とした.

Table 2 Experimental conditions for Pit fabrication

Bias voltage (V)	1 ~ 5
Tunnel current (nA)	1
Fabrication time (s)	60 ~ 180

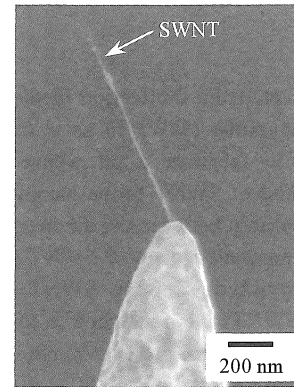


Fig.1 SEM image of SWNT probe manufactured at SWNT concentration of 0.005 mg/mL, bias voltage of 14 V and pulling rate of 14  $\mu\text{m/s}$

穴加工後の深さ, 穴径およびアスペクト比(加工深さ/穴径)は, 得られた断面プロファイルから決定されるそれぞれの最大値から求めた.

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 SWNT 探針の作製

最初に, 作製条件を既報<sup>3)</sup>と同一 (SWNT 濃度: 0.005 mg/mL, バイアス電圧: 14 V, 引き上げ速度: 14  $\mu\text{m/s}$ ) とし SWNT 探針を作製した. その結果を図 1 に SEM 像にて示す. W 探針先端から一本の SWNT が突出した探針の作製は可能であったが, 作製率は約 2 % であった. そのため, 作製率の向上を目的に, バイアス電圧を 28 V とし, SWNT 濃度を 0.0025~0.05 mg/mL で変化させ検討したが, その効果は見られなかった.

作製に成功した SWNT 探針に用いた W 探針の形状に着目すると, 曲率半径 50 nm 以下かつ開き角  $45^\circ$  以下と, 本研究で用いた W 探針の中では先鋭な形状を有していた. 一方, 曲率半径 100~500 nm 程度で開き角  $60^\circ$  程度の W 探針では, SWNT の W 探針への付着は高確率で観察されたが, そのほとんどが W 探針先端から突出せずに先端表面に沿って付着していた. その一例を図 2 に SEM 像にて示す. これは, 図 3 に示すように, CNT-W 探針間に作用する静電気力, ファンデルワールス力, 分散液に用いた溶媒の濡れ性等の影響により SWNT の W 探針への付着状態が異なるものと考えられる. 特に, MWNT と比較して体積に対する表面積の割合が高い SWNT は, それらの影響がより大きくなると考えられる. また, 曲げ剛性も MWNT より低いと考えられるため, W 探針の曲率半径や開き角が大きくなると先端表面に沿って付着すると推測される. そのため, W 探針先端から SWNT を突出させ, 作製率を向上させるためには, 曲率半径および開き角が

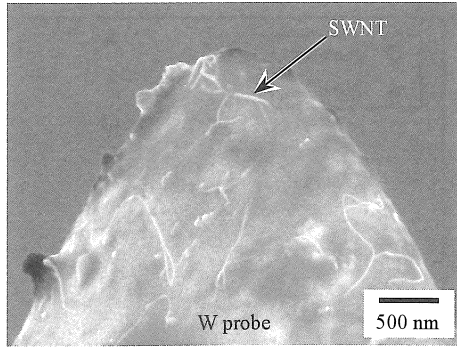


Fig.2 SEM image of SWNT that adhered to the surface of W probe apex

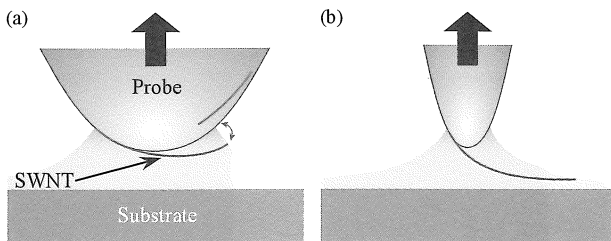


Fig.3 Schematic diagrams of relation between SWNT and STM probe: (a) probe with a dull point and (b) sharp probe

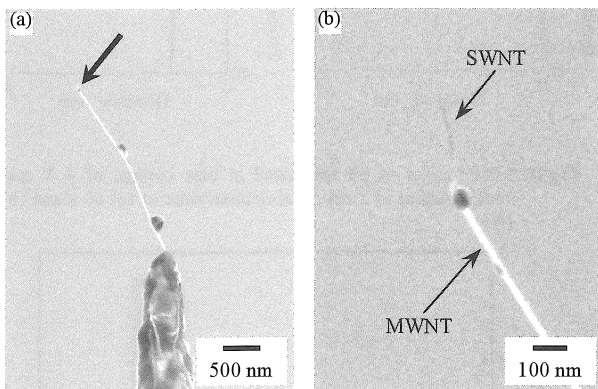


Fig.4 SEM images of SWNT-MWNT probe manufactured at SWNT concentration of 0.005 mg/mL, MWNT concentration of 0.05 mg/mL, bias voltage of 28 V and pulling rate of 14 μm/s: (a) low magnification and (b) higher magnification

共に小さいW探針が必要と考えられる。しかし、実際には先鋭な形状を有するW探針を自作できる作製率は5%程度と低く、多くは曲率半径の大きなW探針になってしまう。従って、SWNT探針を効率良く作製するためには、曲率半径や開き角が大きいW探針を用いても作製可能な新たな手法が必要となる。

そこで、本引き上げ法はMWNT探針に対しては作製率70%と高かったことから、SWNTとMWNTの混合分散液による作製を試みた。濃度0.005 mg/mLのSWNT分散液とMWNT探針作製の最適条件である濃度0.05 mg/mLのMWNT分散液を1:1で混合し、作製した結果を図4にSEM像にて示す。図4(a)は全体像を示し、図4(b)は図4(a)中矢印部の拡大像を示す。W探針の先端から突出したMWNTからさらにSWNTが突出している様子が観察された。これは、図

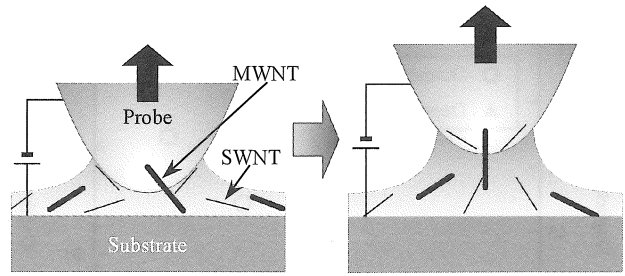


Fig.5 Schematic diagram of manufacturing process of SWNT-MWNT probe

Table 3 Success rate for synthesis of SWNT probe manufacturing

CNT concentration (mg/mL)		Synthesized rate (%)
SWNT	MWNT	
0.005	0	1.8
0.005	0.05	12
0.005	0.1	6.9
0.01	0.05	17
0.01	0.1	4.5

5に示すように、SWNTとMWNTが電気泳動によりW探針先端へ泳動し付着するが、引き上げ過程では最初にMWNTがW探針先端から高確率で突出する。このMWNTは新たに先鋭な探針先端となるとともに、導電性を有するためSWNTを電気泳動させる新たな電極としての役目も担う<sup>16)</sup>。このためSWNTがさらにMWNT先端に付着することになり、SWNT探針の作製が可能になったと考えられる。SWNT分散液およびMWNT分散液の濃度を変化させて作製率を検討した結果を表3に示す。SWNT分散液0.01 mg/mLとMWNT分散液0.05 mg/mLを混合した場合に、先端がSWNTのCNT探針を作製率17%で作製可能となった。これはSWNT分散液のみを使用した場合と比較すると、約10倍まで作製率が向上し、本手法の有効性を明確にできた。

### 3.2 HOPGの加工条件と加工形状の関係

STMを用いた穴加工における加工穴径の大きさは、アスペクト比および加工寸法の微細化に影響を及ぼす。Au薄膜への加工結果から、加工穴径に大きく影響を及ぼす加工条件はバイアス電圧である<sup>12)</sup>。そこで、HOPGにおける高アスペクト比ナノスケール穴加工条件を検討するため、トンネル電流1 nA、加工時間180 sとして、バイアス電圧を1~5 Vで変化させて、バイアス電圧と加工形状の関係を検討した。その結果を図6に示す。また、加工形状の変化の一例としてSTM像と加工部の断面プロフィールを図7に示す。なお、この加工には直径40 nmのMWNT探針を用いた。加工深さおよび穴径はバイアス電圧の増加に伴い増加した。この増加傾向はAu薄膜への加工と同様であった。また、本実験では、2~3 Vに閾値が存在することを確認した。この閾値は白金イリジウム(Pt:Ir=80:20)探針を用いたHOPGへのSTM加工とほぼ同一の値<sup>17)</sup>であった。最適な加工条件を検討するため、バイアス電圧とアスペクト比の関係を検討した。その結果を図8に示す。バイアス電圧4 Vで最大値を示し、アス

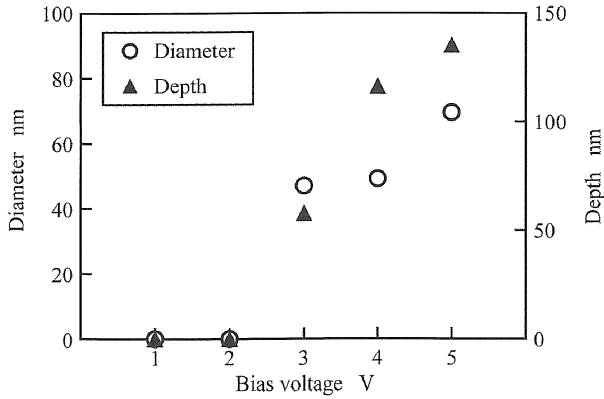


Fig. 6 Diameter and depth of fabricated pit as a function of bias voltage at tunnel current of 1 nA and fabrication time of 180 s

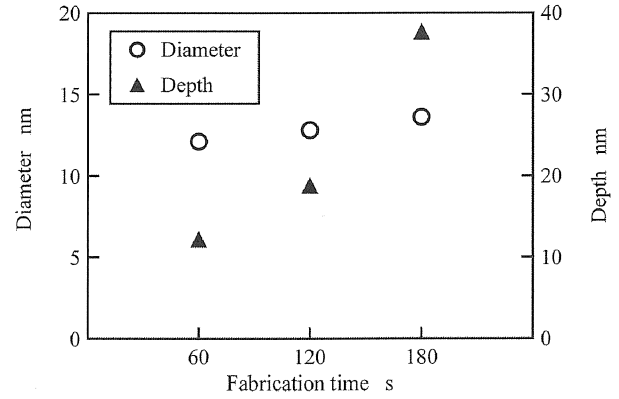


Fig. 9 Diameter and depth of fabricated pit as a function of fabrication time at bias voltage of 4 V and tunnel current of 1 nA

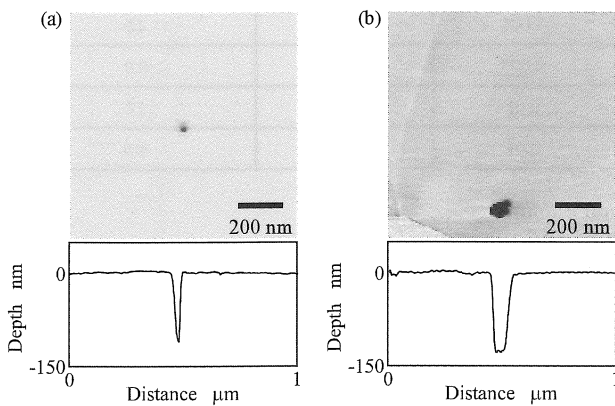


Fig. 7 STM images of pit fabricated at tunnel current of 1 nA and fabrication time of 180 s at bias voltage of (a) 4 V and (b) 5 V

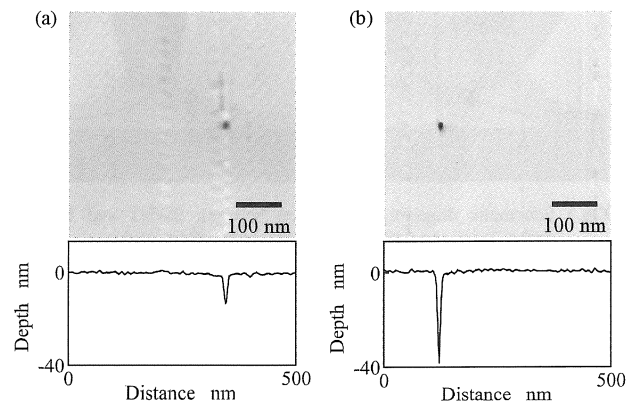


Fig. 10 STM images of pit fabricated at bias voltage of 4 V and tunnel current of 1 nA at fabrication time of (a) 60 s and (b) 180 s

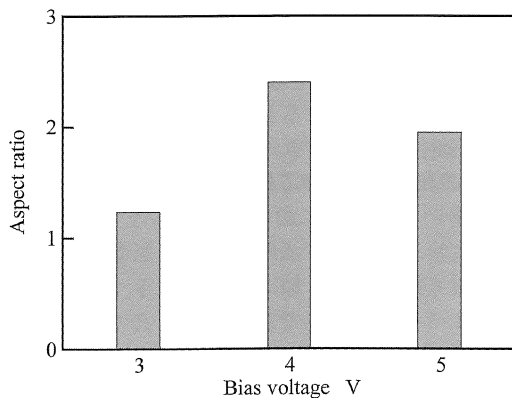


Fig. 8 Aspect ratio of fabricated pit as a function of bias voltage at tunnel current of 1 nA and fabrication time of 180 s

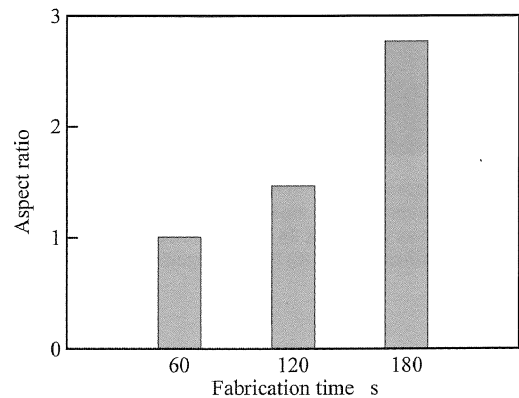


Fig. 11 Aspect ratio of fabricated pit as a function of fabrication time at bias voltage of 4 V and tunnel current of 1 nA

ペクト比2.4が得られた。さらに加工穴径においても、最小値を示したバイアス電圧3 Vとほぼ同一である。従って、加工速度を考慮し、バイアス電圧4 Vが高アスペクト比ナノスケール穴加工に適すると判断した。

さらに、バイアス電圧4 V、トンネル電流1 nAで加工時間を60~180 sで変化させた結果を図9に示す。また、加工形状の変化の一例としてSTM像と加工部の断面プロファイルを図10に示す。なお、この加工には直径10 nmのMWNT

探針を用いた。加工深さは加工時間の増加に伴い増加したが、加工穴径はほぼ一定であった。従って、Au薄膜への加工と同様に、CNTの形状を反映した穴加工がHOPGになされたと考えられる。また、加工時間とアスペクト比の関係を図11に示す。加工時間の増加に伴いアスペクト比は増加し、加工時間180 sで加工深さ38 nm、穴径14 nm、アスペクト比2.7の高アスペクト比ナノスケール穴加工を得た。このグラフの増加傾向から、加工時間を増加させることで、CNT

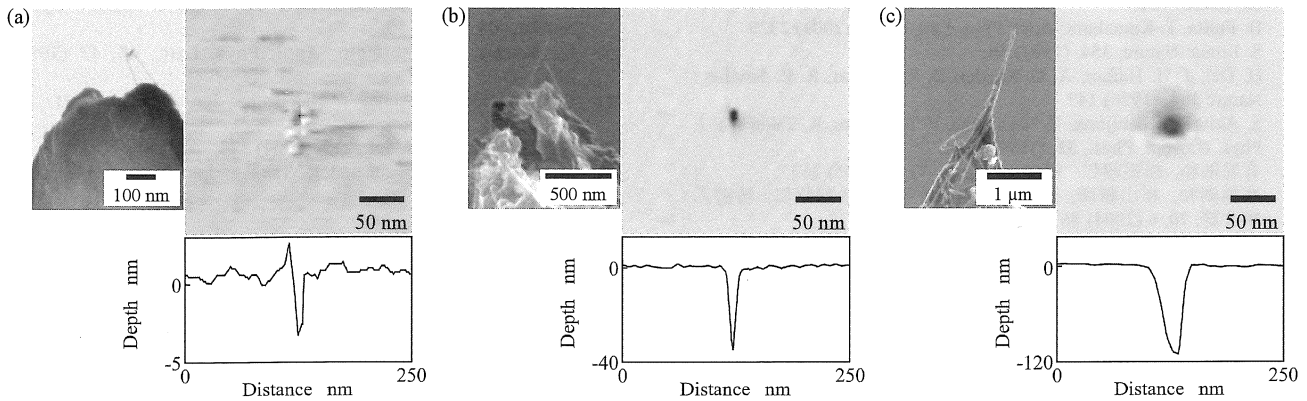


Fig.12 STM images of pit fabricated at bias voltage of 4 V, tunnel current of 1 nA and fabrication time of 180 s using CNT probe (a) 7 nm, (b) 10 nm and (c) 40 nm in diameter and SEM images of CNT probe used in the fabrication conditions

の長さに対応する加工深さを有する更なる高アスペクト比穴加工が可能と考えられる。これらの結果は、CNT 探針を用いた STM 加工が、炭素材料においても高アスペクト比ナノスケール加工に有効なことを明確に示す。

### 3.3 CNT 探針直径と加工形状の関係

HOPG への加工における、CNT 探針直径と加工穴径の関係を検討した。用いた CNT 探針は、前述の手法で作製した直径 7 nm の SWNT 探針と、MWNT 分散液のみを用いて作製した直径 10 および 40 nm の MWNT 探針である。加工条件はバイアス電圧 4 V、トンネル電流 1 nA、加工時間 180 s として穴加工を行った。用いた CNT 探針とその加工形状を図 12 に示す。図 12(a)~(c) から CNT 探針直径 7, 10 および 40 nm を用いた場合の加工穴径は、それぞれ 9, 14 および 45 nm であり、CNT 探針直径 7 nm を用いた場合に、シングルナノメートルの穴加工を達成した。なお、アスペクト比は 0.4~2.7 の範囲でばらつきがみられた。CNT 探針直径の減少に伴い加工深さも減少したため、アスペクト比の大幅な増加は見られなかった。この結果は、CNT 形状の変化に伴う表面積や体積の変化により、探針一試料間の電界の分布が変化したためと推測されるが、これは本加工法の加工メカニズムにも関係するものであると考えられ、今後、検討する必要がある。

また、CNT 探針直径と加工穴径の差は CNT 探針直径の小さいものから順に 2, 4 および 5 nm であった。探針先端の曲率半径の減少に伴う急峻な凹凸形状の測定分解能の向上を考慮すると、仮に最小直径 0.4 nm の SWNT を用いた場合は、加工穴径との差は 2 nm 以下と推測される。従って、HOPG における SWNT 探針を用いた STM 加工によれば、最小 2.4 nm 程度の超微細直径を有する高アスペクト比穴加工が実現可能と推測される。

### 3.4 加工試料の差異による CNT 探針直径と加工穴径の関係

Au 薄膜への加工では、直径 30 nm 程度の CNT を用いた場合、加工穴径は約 60 nm で CNT 探針直径と加工穴径の差が約 30 nm であった<sup>12)</sup>。これに対して、HOPG への加工では探針直径と加工穴径の差は数 nm と小さくなった。HOPG への加工においても、Au 薄膜への加工と同様な電圧閾値が存在し、穴周辺にはエレクトロマイグレーションによる盛り上がり<sup>18)</sup>は観察されなかった。これらのことから、両者の加工のメカニズムは同一と推測され、

電界蒸発や電界拡散のような電圧に影響される加工が支配的と考えられる<sup>12)</sup>。従って、この CNT 探針直径と加工穴径の差は個々の試料の機械的・電気的性質や原子結合力等の物性、結晶粒径等によるものと考えられる。

以上、CNT 探針を用いた STM 加工は、SWNT を探針に用いることにより、シングルナノメートルの高アスペクト比穴加工が可能で、ナノデバイス・ナノマシンの作製に非常に有効な手法である。

## 4. 結言

加工試料に HOPG を使い、STM 加工によるシングルナノメートルの高アスペクト比穴加工を実現するため、引き上げ法を用いた SWNT 探針の作製率の向上、およびそれを用いた加工について検討した結果、以下の結論を得た。

- (1) SWNT と MWNT の混合分散液を用いることで、MWNT の先端に SWNT が付着した SWNT 探針の作製に成功した。また、その作製率は 17 % であり、SWNT のみの分散液を使用した場合と比較して約 10 倍に向上した。
- (2) 直径 10 nm の MWNT 探針を用いて、バイアス電圧 4 V、トンネル電流 1 nA および加工時間 180 s の加工条件で、加工深さ 38 nm、穴径 14 nm、アスペクト比 2.7 の高アスペクト比ナノスケール穴加工を可能にした。
- (3) (1)の手法で作製した直径 7 nm の SWNT 探針を用いて、バイアス電圧 4 V、トンネル電流 1 nA、加工時間 180 s の加工条件で、直径 9 nm のシングルナノメートルの穴加工を達成した。

## 参考文献

- 1) G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber and E. Weibel: Phys. Rev. Lett., 49, (1982) 57.
- 2) R. S. Becker, J. A. Golovchenko, B. S. Swartzentruber: Nature, 325, (1987) 419.
- 3) D. M. Eigler, E. K. Schweizer: Nature, 344, (1990) 524.
- 4) H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar: Phys. Rev. Lett., 65, (1990) 2418.
- 5) J. P. Rabe, S. Buchholz: Appl. Phys. Lett., 58, (1991) 702.
- 6) H. L. Zhang, H. L. Lia, Z. F. Liub: Microelectronic Engineering,

- 63, (2002) 381.
- 7) D. Fujita, T. Kumakura: Appl. Phys. Lett, **82**, 14 (2003) 2329.
- 8) S. Iijima: Nature, **354**, (1991) 56.
- 9) H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, R. E. Smalley: Nature **384**, (1996) 147.
- 10) S. Akita, H. Nishijima, Y. Nakayama, F. Tokumasu, K. Takeyasu: J. Phys. D: Appl. Phys., **32**, (1999) 1044.
- 11) 有馬則和, 松室昭仁: 精密工学会誌, **71**, 2 (2005) 267.
- 12) 有馬則和, 杉山智彦, 藤本洋平, 小竹茂夫, 松室昭仁: 精密工学会誌, **70**, 6 (2004) 867.
- 13) S. Iijima, T. Ichihashi: Nature, **363**, (1993) 603.
- 14) L. C. Qin, X. Zhao, K. Hirahara, Y. Miyamoto, Y. Ando, S. Iijima: Nature, **408**, (2000) 50.
- 15) K. Bessho, S. Hashimoto: Appl. Phys. Lett., **65**, 17 (1994) 2142.
- 16) K. Yamamoto, S. Akita, Y. Nakayama: Jpn. J. Appl. Phys., **35**, (1996) 917.
- 17) H. Hiura: Appl. Surf. Sci., **222**, (2004) 374.
- 18) M. Ohto, S. Yamaguchi and K. Tanaka: Jpn. J. Appl. Phys., **34**, (1995) 694.