

称号及び氏名	博士（工学） 長瀧 篤子
学位授与の日付	2015年12月31日
論文名	「Study on Control of Contact and Formation of Junction on Nanocarbons (ナノカーボンの接触制御と接合形成に関する研究)」
論文審査委員	主査 秋田 誠司 副査 内藤 裕義 副査 平井 義彦

## 論文要旨

近年では、ナノサイズ物質の代表としてカーボンナノチューブ (CNT) は良く知られた存在となって来た。通常 CNT は炭素 1 元素で構成され、非常に稀有な特性を示す。そのため次世代のナノデバイスの一つであるナノ電気機械システム (Nano Electro Mechanical Systems, NEMS) への応用が期待されている。

CNT の稀有な特性の内、ナノサイズであるにも関わらず単層 CNT、多層 CNT(MWNT) ともに 1TPa に迫る優れた機械的特性を有していると報告されている。この優れた機械的特性から NEMS を構成する部材の中でも可動部分を構成する材料として期待され、片持ち梁タイプ、両持ち梁タイプのナノリレーや機械的共振器等へ向けた研究が極めて活発に行われている。NEMS デバイスでは、on 状態から off 状態、逆の off 状態から on 状態への繰り返し作動において、可動部分であるスイッチングアームがスムーズかつ信頼性のある動きを示すことが求められる。しかし、極小サイズ故に、マクロスケールとは異なりファンデルワールス(vdW)力や表面張力が非常に重要な役割を持つようになる。その一つとして、スイッチングアームが対極にくっついて離れない状態 (固着状態) がしばしば見られ、リレーとして正常に作動しなくなるという問題は解決されなければならない課題の一つとなっている。また、CNT を用いた共振器・振動子に関しては、ギガヘルツ帯の高周波数作動が期待されているが、その周波数の読み出し、周波数の制御において難があり、デバイスの実装化における課題の一つとなっている。

先に述べたような優れた機械的特性だけでなく、CNT はそれ 1 本自身でも電子デバイスの重要なコンポーネントとなりうるということが報告されている。結晶性の高い CNT は炭素 6 員環より成る  $sp^2$  結合のみで構成されるが、化学気相成長法で製造された CNT には 5 員

環、7員環、あるいは空孔と言った欠陥が通常含まれている。欠陥のある部位に於いて、あるいは2本の電気的特性の異なるCNTが接合している場合には電流電圧特性に整流性や非線形性を持った2端子デバイスと同様の機能を示すことが報告されている。しかし、これらの接合や欠陥は成長時に「たまたま」形成されたものであり、人為的に作成されたものではない。このことより、水道管を接続するかの如く、任意の2つもしくは複数のCNTを人為的に接合形成することができれば、CNTを用いたナノ電子デバイス形成へのボトムアップエンジニアリングの将来展望に大きな期待が寄せられる。

このような背景から、本研究では、この電氣的・機械的に稀有な特性を活かしたナノデバイスへのCNT応用・実装において、未だ課題とされている上記問題を見据え、CNTの接触・接合の制御に関する基本的な指針を明らかにするとともに、これら接触・接合による新たな機能発現を目的とし研究を行った。

まず、ナノスケールで大きく作用する二体間相互作用であるvdWエネルギーの機械的振動エネルギーとの関係を明確にするるとともに、これを積極的に利用した不揮発メモリや高度なナノ機械振動制御法を提案した。また、電子デバイス構築時に重要となる共有結合を通した2つのCNTの接合に関して、熱エネルギーを起源とした結合形成を実現し、その際の結合力から結合種に関する検討を行い、加熱条件により結合種が制御できることを見出した。

本論文は全6章から構成されており、以下に各章の概要を述べる。

第1章では、CNTの歴史的背景およびCNTを用いた共振器・振動子の報告事例を簡単に紹介し、現状の問題点について記述した。また、本研究の意義・概要を記載した。

第2章では、CNTにおけるナノスケールで重大な問題となるvdW相互作用に起因した固着問題を解決する新たな手法について提言を行った。ナノリレーのスイッチングアームの固着問題を回避するための手段として、ジュール熱を利用し熱エネルギーにより、vdW力に打ち勝つことも一案ではあるが、片持ち梁タイプの場合、1500Kまで上昇させないと熱による離脱は起こらないことが分子力学計算より判った。1500Kの高温でのCNTや対極の熱ダメージを考えれば、現実的では無いことは容易に想像できる。本研究では、室温(300K)において、アームとして用いている単層CNTが両持ち梁状態になる固着状態において、両持ち梁の機械的共振を引き起こし、振動エネルギーによってvdW力に打ち勝ち固着状態を解消する共振印加法を提案した。その時に印加する振動の振幅および周波数で決まる試行離脱回数が、vdWポテンシャルで決定される活性化型モデルで記述できることを分子動力学計算を通して明らかにした。本提案により、CNTナノリレーでこれまで問題であった固着状態のon/offを機械共振により任意に制御することが可能となり、この固着を逆に不揮発状態として捉えたメモリデバイスへ展開出来ることを示した。

第3章では、上記計算結果を基に、走査型電子顕微鏡内設置されたマニピュレータを用いて、MWNTの固定端にピエゾ素子を用いて外部より共振させることにより、対極である金電極に固着したCNTアームが離脱し再びリレーとして作動することを実証した。本実験においては、vdW力の約100倍強い静電気力により固着したMWNTにおいても離脱が起

このことを実証し、両持ち梁状態における CNT アームへ共振印加法が固着に対して極めて有効な方法であることを示した。ナノリレーでは CNT アームの **on** 状態への駆動には静電気力が用いられ、**off** 状態への回復には CNT アームそのものの歪エネルギーが **vdW** 力に打ち勝つように設計されている。この場合、**vdW** エネルギーに打ち勝つために大きな変位が必要となり、**on** 時にはこの変位を電界印加で実現するために数 **10V** という大きな動作電圧を印加する必要がある。一方、本共振印加法を用いると、この歪エネルギーを大幅に減少することが可能であり、動作電圧は実際に論理回路に用いられている数 **V** 程度までの低減を実現した。同時に、分子動力学計算で提案したように、機械共振エネルギーにより固着状態を制御した CNT を用いたナノリレーは不揮発性動作が可能であることも実証した。

第 4 章では、CNT 機械共振器の周波数制御について新たな方法の提言を行った。CNT 片持ち梁タイプのリレーは CNT が露出しているため、他の CNT 機械共振器に比べて共振周波数の読み出しは容易である。周波数制御については外部電界印加による静電ポテンシャルを利用する方法が報告されているがデバイス構造が複雑になる。本研究においては、ナノスケール特有の現象である **vdW** 相互作用を利用した極めて簡便な CNT 共振器の周波数制御を提案した。これは、CNT 片持ち梁の可動端に設置したグラフェンとの **vdW** 力により形成されたポテンシャル井戸により CNT の作動周波数を制御するものである。グラフェンの幅を変化させポテンシャル井戸を変化させたところ、**18.2GHz** から **55GHz** と広い周波数範囲にわたって共振周波数を変化できることを分子力学計算および分子動力学計算により示した。また、従来は非常に大きな振幅振動でしか発現しないと言われていた非線形効果が、本ポテンシャル井戸制御法を用いた際には、熱振動近傍の非常に小さな振幅振動においても容易に発現されることを明らかにした。このように、片持ち梁タイプの共振器に対して、本ポテンシャル井戸制御法を用いれば、CNT の周波数の制御と周波数の読み出しが共に容易に行えるシステムとなるだけでなく、非線形応答などを利用した高感度化などの付加機能が期待できる。

第 5 章では、CNT を用いた新規なナノデバイス、ナノサイズ電子デバイスを開発するにあたり、新たな機能を付与する点で不可欠と考えられる接合・融合技術を展開するために CNT 同士間での共有結合の極初期の生成過程の評価を行った。接合部の電氣的伝導特性は原子構造に非常に敏感であり、これを制御した接合形成が重要となる。本章では、このような結合様式を制御した接合を実現するために実験・理論両側面から検討を行った。透過型電子顕微鏡内に設置されたマニピュレータを用いて先端の閉じた 2 本の CNT 先端を付き合わせ、この接触部分に電流を印加することで接合が形成されることを発見した。結合状態を検討するために、2 本の CNT を再び引き離す際に必要とする力より形成された接合の極めて初期段階の接合力をその場測定した。

その結果、測定された力は、印加した電流量に依存し、測定値が **2.1nN** 以下、平均値 **1.5nN** の接合力を示したグループ I、平均 **11.2nN** の接合力を示したグループ II、グループ II の約 2 倍の **21.0nN** という最も高い値を示したグループ III の 3 つに分類されることが明らかになった。グループ I の場合、電流印加による新規結合は生成されず、**vdW** 力に起因す

るものと判断された。**Tight-binding** 分子動力学法により求めた計算結果と実験で得られた結合力との比較により、グループ II は 1 本の  $sp^2$  様結合、グループ III は 2 本の  $sp^3$  様結合に相当する結合が、電流印加により生成されたことが判った。このように、2 本の CNT 間の接合形成に際して、単に結合形成だけでなく原子結合様式まで印加電流により制御できることを実証した。このような高度なマニピュレーション技術を用いれば CNT 間で意図する部位での、所望の結合様式で炭素間に結合生成が可能となり、CNT-CNT 接合を利用したナノデバイス、CNT と他の炭素化合物の複合デバイスの作成に大きな期待が持てるようになった。

第 6 章では、本研究で得られた結果および今後の展望をまとめ記載した。

## 審査結果の要旨

本論文は、カーボンナノチューブ (CNT) の電氣的・機械的に優れた特性を活かしたナノデバイス応用において、CNT の接触・接合の制御に関する指針を明らかにするとともに新たな機能発現を目的とし研究が行なわれたもので、以下の成果を得ている。

1) 片持ちはり単層 CNT の自由端がファンデアワールス (vdW) 相互作用により拘束された固着状態において、はりの機械的共振を引き起こし、振動エネルギーによって vdW 力に打ち勝ち固着状態を解消する共振印加法を提案し、それを分子動力学計算により解析した。その結果、固着状態の **on/off** を機械共振により任意に制御することが可能であり、この固着を逆に不揮発状態として捉えたメモリデバイスへ展開出来ることを示した。

2) 上記計算結果を基に、静電気力より自由端が拘束された片持ちはり多層 CNT を共振させることで拘束が解放されることを実験的に実証した。本実験においては、vdW 力の約 100 倍強い静電気力により拘束された多層 CNT においても離脱が起こることを実証し、本提案が固着に対して極めて有効な方法であることを示した。さらに、不揮発メモリデバイスへ展開出来ることを実験的に示した。

3) vdW 相互作用を利用した CNT 共振器の制御法を提案し分子力学および分子動力学計算により本方法が有効であることを確認した。また、従来は非常に大きな振幅振動でしか発現しない非線形効果が、本制御法を用いた際には、熱振動近傍の非常に小さな振幅振動においても容易に発現されることを明らかにした。このような小振幅における非線形応答はセンサ応用の際の高感度化へ大きく寄与できる。

4) CNT 同士間での共有結合の極初期の生成過程に関して、先端の閉じた二本の CNT 先端を付き合わせ、この接触部分に電流を印加することで接合が形成されることを発見した。結合した CNT を再び引き離す際に必要となる力より形成された接合の接合力をその場測定した。**Tight-binding** 分子動力学法により求めた計算結果と実験で得られた結合力との比較により電流値に依存して結合様式の異なる結合が条件により変化することを明らかにした。

以上の諸成果は、ナノカーボンの接触制御と接合形成に関する技術に関し重要な知見を与え、るとともに、実用化へ向けた有益な情報を提供した独創的な研究であり、電子物理工学分野に貢献するところ大である。また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。