

FED 電子放出源に向けた単層カーボンナノチューブ膜合成技術

丸山 茂夫

東京大学大学院工学系研究科機械工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1

1. はじめに

FED の電子放出源として電子放出特性と耐久性を兼ね備えたカーボンナノチューブの利用が注目されている。一般に、直径 10nm 程度以下の細い多層カーボンナノチューブ (MWNT)、二層カーボンナノチューブ(DWNT)、単層カーボンナノチューブ (SWNT) の順に直径が細くなるほど電子放出特性が向上するが耐久性は逆に劣ると報告されている。ところが、SWNT に関しては金属微粒子などを含まない高純度のサンプルを入手するのが容易ではないうえに、基板上での配列などの制御も困難な状況である。これらの問題を解決することによって、従来にない電子放出特性を安定して発揮する材料となる可能性がある。本稿では、アルコールを炭素源とする ACCVD 法によって、ゼオライト膜、石英やシリコン基板にランダム配列の高純度 SWNT 膜あるいは、基板と垂直に配向した数ミクロンの SWNT 膜を合成する技術について述べる。

2. アルコールを用いた SWNT の CVD 合成

SWNT の合成法としては、従来のレーザーオープン法やアーク放電法に加えて、炭化水素、一酸化炭素やアルコールを炭素原料とした触媒 CVD 法(Catalytic chemical vapor deposition, CCVD) によって、より大量で安価な合成が実現しつつある。本稿では、金属微粒子、多層ナノチューブ、アモルファスカーボンなどを含まない高純度合成が可能な ACCVD 法[1]を用いた基板上直接合成方法を用いる。ACCVD 法は炭素源としてエタノールやメタノールなどのアルコールを用いることで極めて高純度の SWNT を比較的低温 (550-850)で合成できるとともに、簡単な実験装置で実現できるのが特徴である。アルコールを用いた CCVD 法実験装置の概略を図 1 に示す。もともとはレーザーオープン法の装置のレーザー導入部にアルコール蒸気導入部を取り付けただけの極めて簡単なものである。基本的な合成方法としては、電気炉を貫通する石英管内に触媒をおき、ロータリーポンプやドライポンプで真空としたのちに、アルゴンやアルゴン・水素ガスを流しながら電気炉

を昇温し、CVD 温度に到達したところで、ガスをとめて、エタノール蒸気を供給する。エタノールタンクの温度を調整することで、エタノール圧力が調整できる。最初はゼオライトに Fe/Co などの金属ナノ粒子を担持したものを触媒として SWNT の大量合成をめざして開発された。その後、比較的低温での SWNT の合成が可能となることを生かして、様々な基板にディップコート法で触媒金属を担持して高純度 SWNT 合成が可能となった。

3．固体基板上の触媒金属ナノ粒子からの SWNT 直接合成

3 - 1．メゾポーラスシリカ膜

FED などのデバイス応用のために、基板材料への直接合成が望まれる。そこで、触媒金属の酢酸塩をエタノールに溶解させ、様々な基板にディップコートすることによって、金属触媒を合成し、この基板に対してアルコールを用いた ACCVD 法を適用した。最初にゼオライトと同様に金属ナノ粒子の担持能力を有すると考えられるシリカ膜およびメゾポーラスシリカ膜を試した。ゾルゲル法でシリコン酸化膜上に生成した Cubic 型薄膜 SBA-16 のメゾポーラスシリカ(MPS)に生成した SWNT の SEM 像を図 2 に示す[2]。MPS 膜を合成したシリコン基板を Fe/Co それぞれ 0.001 wt% のエタノール溶液に真空含浸し、電気炉温度 750℃、10 Torr のエタノールを用いて 10 分間の CVD を行ったものである。図 2 において、黒く見えるのがシリコン基板、その上に約 100 nm の酸化膜、その上におよそ 20 nm の MPS 膜が作られ、MPS のおよそ 6 nm のナノ孔内部や上面から生成した SWNT のバンドルが観察される。表面では MPS 膜のうねりに沿って SWNT のバンドルが配列している。この MPS 膜の場合には貫通細孔内に SWNT が生成されていると考えられるが、直接的な電子顕微鏡観察は極めて困難である。

3 - 2 シリコンや石英などの平滑基板

その後、石英基板や自然酸化膜つきシリコン基板の表面に直接、高純度 SWNT の合成が可能となった[3]。典型的に用いる触媒である Co/Mo の酢酸塩としてエタノールに溶かした溶液に基板をディップコートし、酸化処理をすることによって図 3 に示すように、直径 1 ~ 2 nm の金属ナノ粒子を均一に分散させることができる[4]。図 3 は、石英基板に金属触媒を準備し、CVD 直前に取り出して TEM 観察を行ったものであり、Co 酸化物が明瞭な金属ナノ粒子として観察される。XPS による検討の結果、Mo は CoMo 酸化物を形成して基板と Co 酸化物の間に存在して Co ナノ粒子の拡散を防ぐとともに Co を還元させる役割をも

つと考えられる[4]。この結果，主に Co が SWNT の成長のテンプレートとなり図 4 のようなイメージで SWNT が成長すると考えられる[5]。平滑な石英基板に生成した SWNT の SEM 写真を図 5 に示す。この場合は，Co/Mo それぞれ 0.01 wt% のエタノール溶液にディップコートし，電気炉温度 800℃，10 Torr のエタノールを用いて 1 時間の CVD を行ったものである。大量の SWNT バンドルがマット状に生成していることがわかる。

シリコン基板への SWNT 合成において CVD 温度を変化させたときのラマン散乱を図 6 に示す。数 nm の自然酸化膜付きシリコン基板を用いて，10 Torr のエタノールを用いて 10 分間の CVD を行ったサンプルである。ラマン強度は 1590 cm^{-1} 付近の G バンド強度で規格化しており， 950 cm^{-1} 付近のシリコンによる非共鳴のラマン強度と比較して，SWNT の生成量がわかる。CVD 温度が 800℃ 程度で SWNT の生成量が最大となり，より高温の 850℃ では，減少する。さらに高温とすると SWNT の生成量が激減することから，従来から指摘されているようにシリコン表面に SWNT の触媒となる金属ナノ粒子を担持して高温での熱 CVD を行うと，金属と基板とが反応してシリサイドを形成したり，金属ナノ粒子同士がシンタリングをすることによって SWNT の合成は困難となるものと考えられる。逆に，反応温度を低く抑えることが可能なアルコール CVD 法を用いることによって，このような簡単な系での SWNT 生成が可能となったと考えられる。また，図 6 より，CVD 温度を 650℃ まで下げても，SWNT の生成量は減少するが，G バンドに対する D バンド強度はほとんど変わらず，良質な SWNT が生成されていることがわかる。

4．基板に垂直配向した SWNT 膜の合成

CVD 反応中に 3% 水素を含むアルゴンを 7 Torr 程度エタノールと同時に流す方法[6]や反応管を極めて清浄に保つ方法によって触媒の活性度をさらに高めることができる。これによって，さらに高密度に SWNT を合成すると，図 7,8 に示すように基板から垂直に配向した SWNT の膜が生成されることがわかった[6]。現在のところ厚さが最大 4 μm の SWNT 垂直配向膜が合成できており，傾けることで偏光子としての性質を示すなど，特異な光学物性を示すとともに，様々な応用の可能性がある。垂直配向膜が実現する場合には，図 3 の触媒ナノ粒子の面密度と同じオーダーである $10^{17}\text{ (1/m}^2\text{)}$ の SWNT が存在し，ほとんどの金属ナノ粒子が SWNT の生成に寄与していると考えられる。また，ラマン散乱から見積もられる SWNT の直径分布は 1 nm ~ 2 nm の範囲で広く分布しており，図 3 に示す金属ナノ粒子の直径分布とおおよそ一致する。さらに，SWNT 膜を穏やかに分散して観察した TEM に

よれば, SWNT 膜の破片の基板側には 3 nm 程度の金属(カーバイド)粒子が観察されるが, 反対側ではこれらはほとんど観察されない. 一般の SWNT の TEM 観察と同様にキャップ部分を観察できる確率は低く, 明確な結論には至っていないが, 金属ナノ粒子が存在しない閉じたキャップが観察されている. これらを総合すると, いわゆる“根元成長”モデルで図4のようなイメージで, それぞれの金属ナノ粒子から SWNT が成長することが推測される.

このように考えると, それぞれの SWNT は基板表面から配向膜表面まで全てつながっていると考えられ, 電氣的, 熱的に優れた材料特性が期待できる. また, ナノチューブに対する触媒金属の混入量は無視できる程度であり, 多くの応用においては金属の除去プロセスは不要であると期待できる. 図8の SEM 像から分かるように垂直配向膜表面は驚くほど平滑である. 一方, 図7では基板を石英ポートに載せたために膜圧のムラが観察されるが, 現在ではこの問題は基板の設置方法を工夫して解決している. なお, 図1の石英管の内径の制約のために, 2 cm × 2 cm の基板を用いているが, より大面積の基板表面に均質な膜を合成することも難しくない. FED の電子放出源としての利用を考えると, 導電性の基板への直接合成が望まれる. 現在のところは例えばシリコン基板上では再現性のよい垂直配向膜合成には至っていないが, ディップコート前の表面処理によって克服できる問題と考えられる. また, この垂直配向膜と基板との接触は強固ではなく, 容易に垂直配向自立膜としてはがすことができる. 必要に応じてこの自立膜を電極などに転写することで電子放出源とすることも考えられる.

5. おわりに

ディップコートによる平滑基板表面への触媒ナノ粒子合成とアルコールを炭素源とする低温 CVD 法を組み合わせることで, 石英やシリコン基板上への高純度 SWNT 膜の合成が可能となった. 現在のところ最大厚さ 4 μm 程度の垂直配向膜も合成できており, FED の電子放出源として有用な要素材料となることが期待される.

ここで紹介した実験は, 東京大学の村上陽一氏, 大久保達也助教授, 胡明輝博士, 山北茂洋氏(現:ソニー), 宮内雄平氏, 千足昇平氏, 九州大学の河野正道助教授によるものである. FE-SEM や TEM 観察で東京大学の菅原孝氏, 綱川英男氏, 電源開発(株)の西井俊明氏, 梶山直人氏の方々にお世話になった. ここに深く感謝致します.

文 献

- [1] S. Maruyama, R. Kojima, Y. Miyauchi, S. Chiashi and M. Kohno: Chem. Phys. Lett. 360, 229 (2002).
- [2] Y. Murakami, S. Yamakita, T. Okubo and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. 375, 393 (2003).
- [3] Y. Murakami, Y. Miyauchi, S. Chiashi and S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. 377, 49 (2003).
- [4] M. Hu, Y. Murakami, M. Ogura, S. Maruyama and T. Okubo: J. Catalysis, (2004), in press.
- [5] Y. Shibuta and S. Maruyama, Chem. Phys. Lett., 382, 381 (2003).
- [6] Y. Murakami, S. Chiashi, Y. Miyauchi, M. Hu, M. Ogura, T. Okubo, S. Maruyama: Chem. Phys. Lett. 385, 298 (2004).

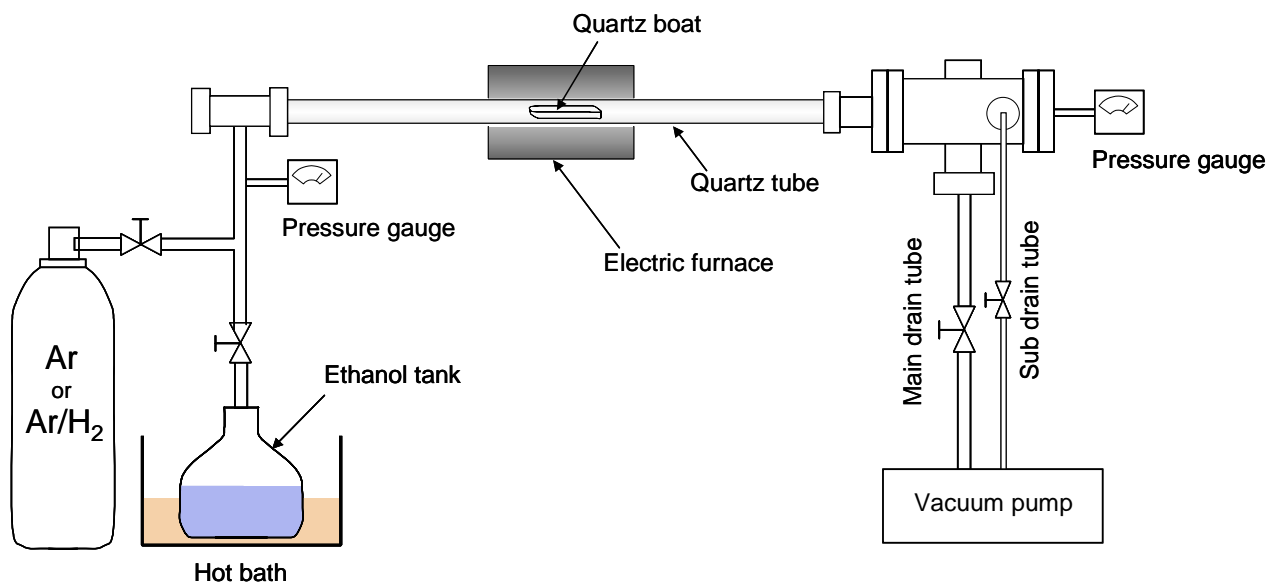


図1 単層カーボンナノチューブ合成のためのアルコールCCVD法実験装置

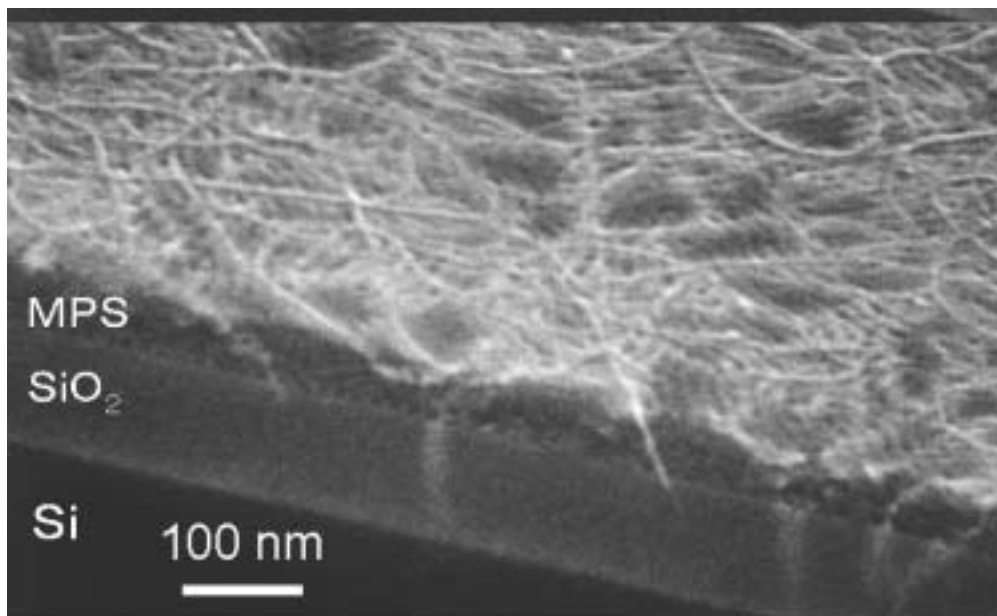


図2 メソポーラスシリカ膜に生成したSWNTsのFE-SEM像

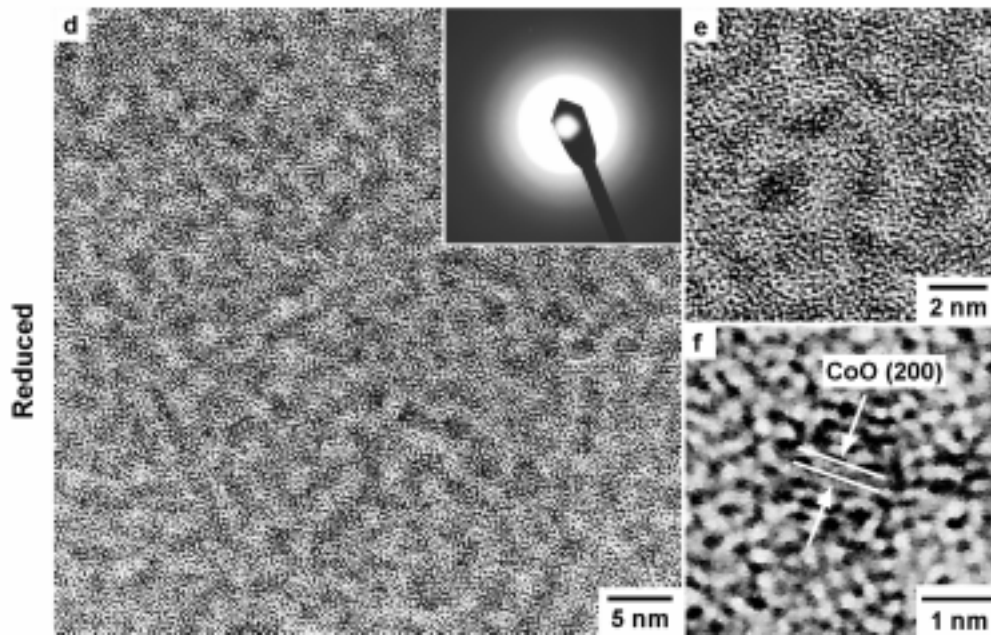


図3 石英基板上に担持された金属ナノ粒子の透過型電子顕微鏡像

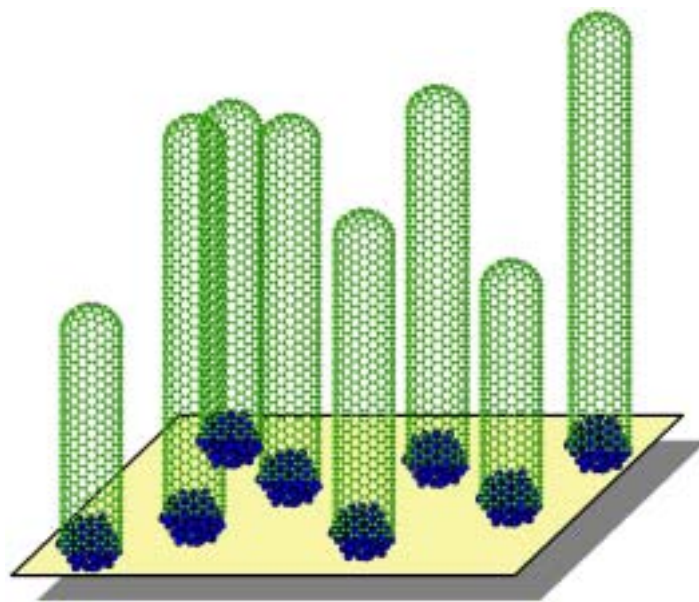


図4 平滑基板上触媒ナノ粒子からの単層カーボンナノチューブ生成のイメージ

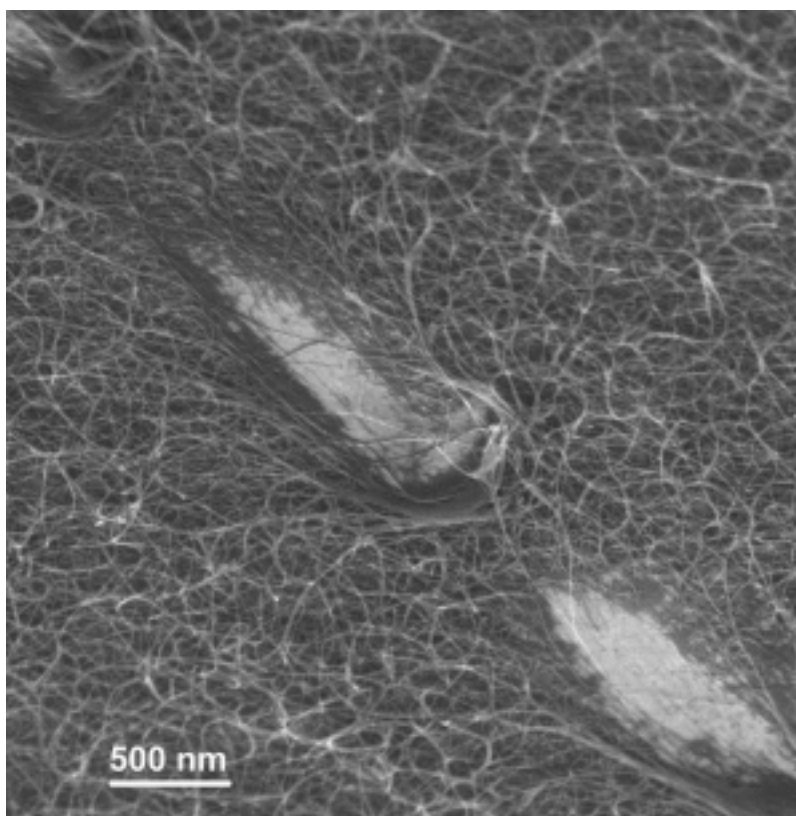


図5. 石英基板上に生成したランダム配向単層カーボンナノチューブ(機械的なキズのある部分より厚さがおおよそ推測できる)

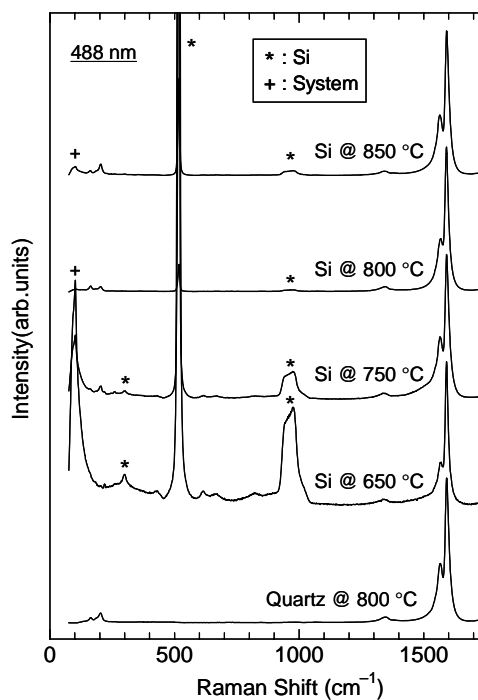


図6. シリコン基板および石英基板上に合成したSWNTのラマン散乱(励起レーザー波長488nm)

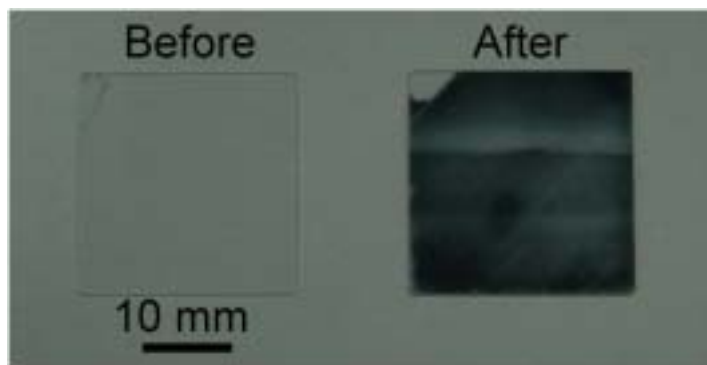
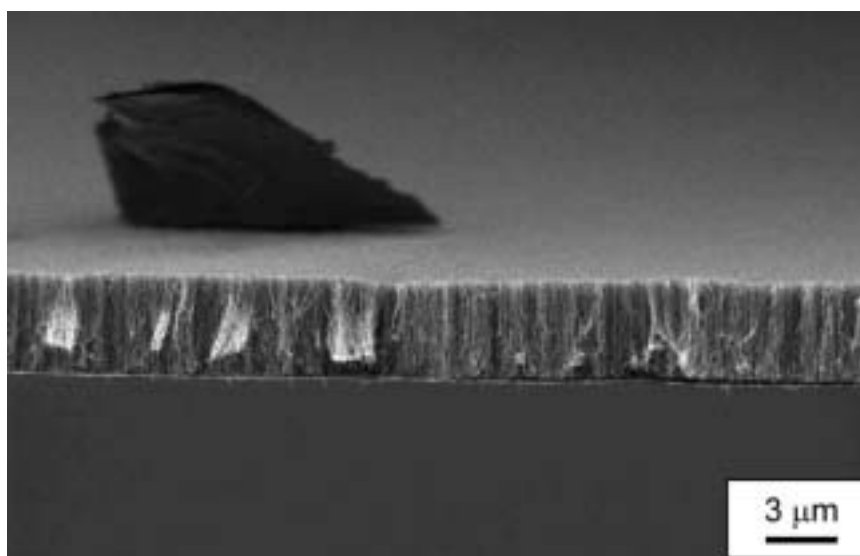
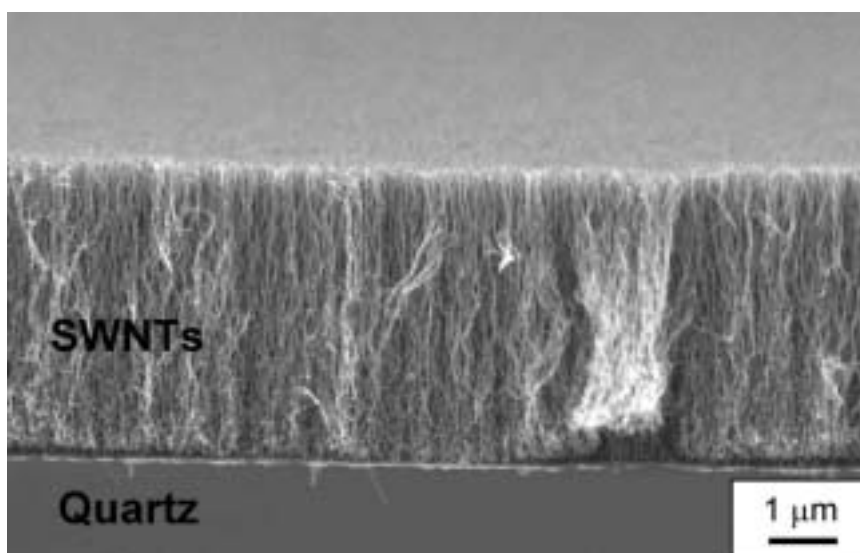


図7. 石英基板に合成した垂直配向 SWNT 膜 . Before は触媒担持し , CVD の直前 . After は CVD 後 . 左上の角はディップコートの際にクリップを用いた部分 .



(a)



(b)

図8. 石英基板上への垂直配向膜の FE-SEM 像 (a) 左上の黒台形は画像の立体感のために選んだ付着ゴミ . (b)高倍率像