

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560033

研究課題名（和文）自己整合的カーボンナノチューブ成長とフィールドエミッタアレイ作製への応用

研究課題名（英文） Self-aligned growth of carbon nanotubes and its application to field emitter array

研究代表者

佐藤 英樹（SATO HIDEKI）

三重大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：40324545

研究成果の概要（和文）：

電界放出ディスプレイなどの電界放出デバイスのための電子源として、カーボンナノチューブ（CNT）が密集して形成される CNT ピラーの電界放出電子源アレイの利用を検討した。CNT ピラーからの電子放出特性向上のため、個々の CNT ピラーの上部の形状を制御し、ピラー上部での CNT 分散状態を向上させた。その結果、ピラー上部の形状を従来のような平坦な形状から山形形状にすることにより、その電界放出特性が向上することが確認された。

研究成果の概要（英文）：

The influence of geometry of a carbon nanotube (CNT) pillar array on its field-emission properties was investigated for the purpose of designing a high-efficiency CNT field-emitter array. Here the dependence of the field-emission (FE) properties (turn-on voltage and emission site distribution) on the pillar pitch and the shape was examined. Our results showed that the change of the pillar shape from a square shape to a “mountain shape”, which was fabricated by the self-aligned CNT growth process, improved the FE properties. This improvement is due to the dispersed growth morphology, which reduces the field-screening effect at the top of the mountain-shaped pillars.

交付決定額

（金額単位：円）

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2009 年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 2010 年度 | 1,000,000 | 300,000 | 1,300,000 |
| 2011 年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 3,100,000 | 930,000 | 4,030,000 |

研究分野：薄膜・表面界面物性

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・薄膜・表面界面物性

キーワード：カーボンナノチューブ、スパッタリング法、フィールドエミッタ、化学気相成長法

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）は、その物理的・化学的安定性から、様々な分野への応

用が期待されているが、とりわけその高アスペクト形状により、電界放出型電子源（フィールドエミッタ：FE）への応用が期待され、

多くの研究がなされてきた。

CNT-FE の応用として、CNT から放出された電子を画像表示に用いる FE ディスプレイや、光源として用いる FE 光源が期待されている。これらに応用する CNT 生成方法としては、CNT の基板上への直接成長、パターンニング成長が可能な化学気相成長 (CVD) 法が有望と考えられる。CVD による CNT 成長に関しては、既に数多くの研究例がある。しかしながら、FE に適した CNT アレイ構造については確立されていなかった。CVD により多数の CNT が密集したピラー (柱) を配列させた FE 配列構造 (FEA) では、電界遮蔽効果により FE に寄与するのはピラーのエッジ部にある僅かな CNT のみに限定され、結果として FE 効率が低下する。しかし多数の CNT が密集したピラーからなる CNT アレイ構造では、1 本の CNT が破壊されても他の CNT がエミッションサイトとして働くことが期待され、一種の自己修復機能を持つという特長がある。そのため CNT ピラーの形状とサイズを適切に制御できれば、高効率で安定な CNT-FEA 構造を作製することが期待できる。

## 2. 研究の目的

上述の背景を踏まえ、本研究では CNT の FE 応用に適した「自己整合的 CNT 成長プロセス」の開発を目指した。自己整合的 CNT 成長とは、基板上に触媒薄膜を形成した時点で CNT 成長形態が決定される CNT 成長プロセスである。

CVD 法で CNT を成長させる場合、よく知られているように触媒薄膜がある部分にだけ CNT が成長する。しかしながら、実際の CVD 法による CNT 成長では、触媒膜厚の不均一、触媒の部分的酸化、原料ガス供給の不均一などに CNT 成長効率が左右され、基板上での CNT 成長状態が不均一になってしまうという問題を生じる。しかし、視点を変えると、意図的に触媒の状態の不均一を作り出すことにより、CNT ピラーの成長モルフォロジーを制御できる可能性があると考えられることができる。

上述の内容を実現するためには、(本研究では科学研究費交付期間の3年間で、以下の研究を実施した。

### (1) CNT ピラーアレイの電界放出特性解明

従来の手法で、CNT ピラーアレイを形成し、その電界放出特性を明らかにする。

### (2) 自己整合的 CNT 成長プロセスの開発

マスクメッシュを使用したスパッタ成膜により、 $\mu\text{m}$  オーダーの不均一触媒薄膜形成を行い、膜厚の違いによる自己整合的 CNT 構

造形成プロセスを開発する。

### (3) 自己整合的に形成した CNT アレイ構造の電界放出 (FE) 特性解析

(2) で作製した CNT ピラーアレイの電界放出特性を調べる。そして(1)の結果と比較し、本研究の自己整合的 CNT 成長プロセスの効果を評価する。

## 3. 研究の方法

平成 21 年度～23 年度の 3 年間で、以下の内容で研究を進めた。以下にその内容を列挙する。

### (1) 平成 21 年度

前述の自己整合的 CNT 成長プロセス実現のため、不均一薄膜形成とその CNT 成長への影響の評価を明らかにすることを目標とした。

TEM 用金属グリッドメッシュをマスクとして使用し、スパッタ成膜を行うと、入射するスパッタ粒子がランダムであれば、触媒薄膜分布はホール内で図 1 のように不均一となる。これを利用し、基板上で不均一な触媒薄膜形成を行った。そしてこの触媒薄膜の不均一さが CNT 成長モルフォロジーへ及ぼす影響を調べた。

ホールアスペクト比 0.3～0.8 の金属メッシュを触媒金属パターンニング用のマスクとして使い、触媒膜厚の堆積状況と CNT 成長状態の相関を調べた。

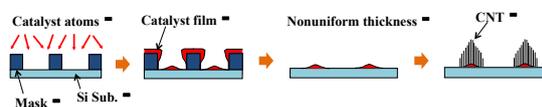


図 1 自己整合的 CNT 成長プロセスの概略図。

### (2) 平成 22 年度

前年度に引き続き、スパッタ成膜における高アスペクト比のホール底部での膜厚分布の不均一性 (ホール中心部で膜厚が厚く、端部では膜厚が薄くなる) を利用し、個々の CNT ピラー単位で成長形態制御を試みた。さらにガス流れ・ガス成分コントロールによる CNT 成長制御を試みた。

そして、これにより CNT ピラーアレイを作製し、その電界放出特性を調べた。比較対象として、従来方法で作製した CNT ピラーアレイを作製し、その電界放出特性を調べた。

### (3) 平成 23 年度

CNT ピラーのさらなる形状制御性の向上を試みた。カーボンナノチューブ (CNT) ピラーアレイ (FEA) の電界放出特性の向上を目的として、ガス流れの影響、ガス添加物の影響、および  $\mu\text{m}$  オーダーのサイズでの触媒膜

厚分布の制御が、CNT ピラーからの電界放出特性に与える影響を調べた。

#### 4. 研究成果

##### (1) CNT ピラーのサイズ依存性

サイズの異なる CNT ピラーのアレイを作製し、その電界放出特性を調べた。作製したピラーアレイのサイズおよび実際に作製した CNT ピラーアレイの SEM 観察像を図 2 に示す。

| パターン     | a                 | b                 | c                | d                |
|----------|-------------------|-------------------|------------------|------------------|
| ピラー間隔 S  | 50 $\mu\text{m}$  | 50 $\mu\text{m}$  | 40 $\mu\text{m}$ | 33 $\mu\text{m}$ |
| ピラーサイズ W | 283 $\mu\text{m}$ | 200 $\mu\text{m}$ | 85 $\mu\text{m}$ | 30 $\mu\text{m}$ |

図 2 ピラー間隔、サイズと実際に作製した CNT ピラーの SEM 像。

図 3 は作製した CNT ピラーアレイからの電界放出特性（印加電圧-放出電流依存性）である。全体的にばらつきが大きい、ピラーサイズが大きいものほど低い印加電圧で電界放出が起こっている傾向が観られ、ピラーサイズ 200 x 200  $\mu\text{m}$  のものでしきい値電圧が最低になることが判る。図 4 には電界放出の面内分布の 3D マッピングを示した。この結果からは、ピラーサイズ 200 x 200  $\mu\text{m}$  のものでエミッションサイト数が最大になる傾向が確認された。

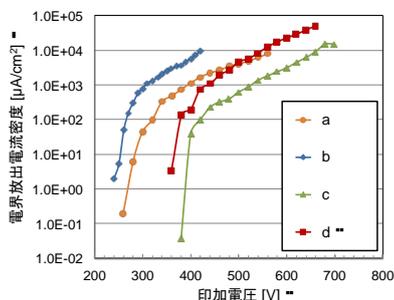


図 3 作製した CNT ピラーアレイの電界放出特性（印加電圧-放出電流特性）。ピラー高さは約 60  $\mu\text{m}$ 、測定時の電極間距離は 0.10 mm である。

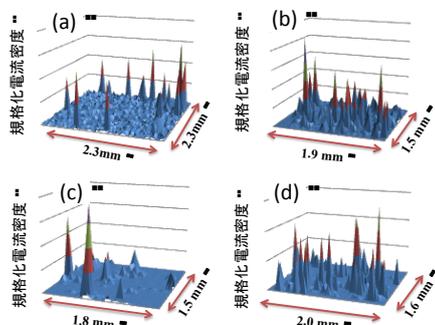


図 4 作製した CNT ピラーアレイの電界放出特性（面内均一性）。

ここで用いたサンプルでは、ピラー間隔がそれぞれ異なっており、その影響（電界遮蔽効果）を受けていることが考えられた。そこで次に、ピラーサイズは固定して間隔のみを変えた場合における電荷放出特性を調べた。

##### (2) CNT ピラーアレイの間隔依存性

カーボンナノチューブピラーのサイズを固定し、それらの間隔の違いが電界放出特性にどのような影響をおよぼすかを調べた。図 5 は実際に作製した CNT ピラーアレイの SEM 観察像を示す。図 6 は作製した CNT ピラーアレイからの電界放出の印加電圧-放出電流依存性をプロットしたものがある。この特性からは、CNT ピラー間隔に対する明瞭な依存性は観られない。また面内分布についても、ピラー間隔を広げることによる向上は観られなかった。従来、ピラー間隔が小さくなると電界遮蔽効果が顕在化し、結果として CNT ピラーアレイからの電界放出特性に大きな影響をおよぼすと考えられてきたが、本研究ではそのような影響は観られなかった。この結果から、ピラー間隔 30~150  $\mu\text{m}$  の範囲では、電界遮蔽効果は顕在化しないと考えられる。

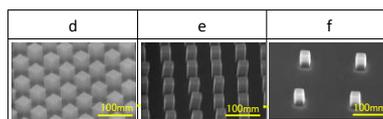


図 5 間隔を変えて作製した CNT ピラーアレイ。ピラーサイズは W=30  $\mu\text{m}$ 、間隔はそれぞれ d : 30  $\mu\text{m}$ , e : 50  $\mu\text{m}$ , f : 150  $\mu\text{m}$  である。“d”は図 1 の d のサンプルと同一である。

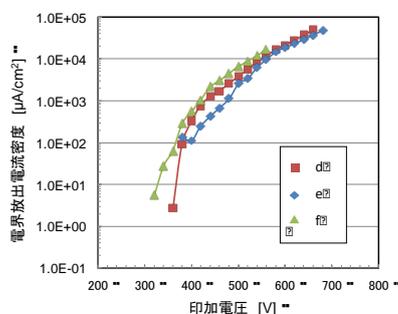


図 6 CNT ピラーアレイからの電界放出特性のピラー間隔依存性。ピラー高さは約 60  $\mu\text{m}$ 、測定時の電極間距離は 0.10 mm である。

##### (3) カーボンナノチューブピラーの形状制御と電界放出特性

CNT ピラーアレイからの電界放出特性をさらに向上させるため、自己整合的 CNT ピラーアレイ形成により、CNT ピラーの上部形状制御を行い CNT を分散化し、その電界放出特性への効果を調べた。

###### ① ピラー形状制御

図 7 (a) に示すようなホール形状を仮定し、

ここにスパッタ触媒 (Fe) 粒子がランダムな分布で入射した場合におけるホール底部での膜厚を見積もったところ、図 7 (b) に示すように、ホール中心部では厚く端部にゆくほど薄くなる分布となることが判った。EPMA 分析により実際の Fe 膜厚分布を調べたところ、この分布を反映した膜厚分布となっていることが解った。この不均一さはホールアスペクト比に依存することが確認された。

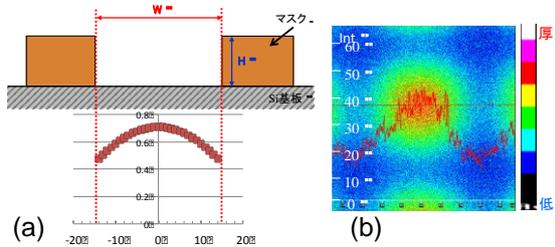


図 7 (a) ホール形状と膜厚分布の計算結果. ホールアスペクト比  $h/w=0.5$  を仮定した.  
(b)  $h/w=0.5$  のホールサイズを持つメッシュで成膜した Fe 薄膜の EPMA マッピング.

この不均一な膜厚を持つ触媒パターン上に、実際に CNT 成長を行った結果を図 8 に示す。(1) (2) で前述したような四角形状とは異なり、上部が丸みを帯びた山型形状となっている様子が分かる。さらに触媒の酸化処理を施すことにより、中央部が凹んだ形状のピラーが形成できることも確認した。以上の結果から、本方法により、ピラー上部の形状制御が実現できることを確認した。

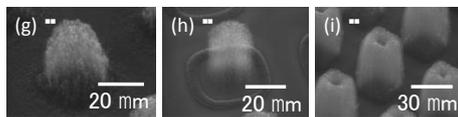


図 8 不均一な膜厚を持つ Fe 薄膜上に形成した CNT の SEM 観察像. (g),(h) 山型形状ピラー, (i) 凹み形状ピラー.

## ②電界放出特性

①で作製した CNT ピラーアレイからの電界放出特性を調べた結果を図 9 に示す。CNT ピラーの上部が丸みを帯びた山型形状のものにおいて、電界放出のしきい値が低下していることが確認できる。一方で、面内分布においては図 10 に示すように、ピラー形状制御することにより必ずしも向上しておらず、本研究で当初期待したような効果は得られていない結果となった。この原因として、形状制御による CNT の分散状態制御が十分に実現できていないことが考えられる。一方で山形サンプルによっては面内分布が良好なものも得られており、個々の CNT ピラー状での CNT のモルフロジー制御がまた再現性良く行われていないと考えられる。

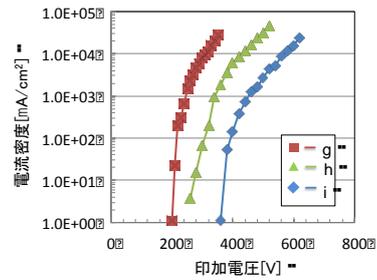


図 9 山型形状ピラー [(g),(h)] および凹み形状ピラー(i) の電界放出特性 (印加電圧-放出電流依存性). ピラー高さは約  $50 \mu\text{m}$ , 測定時の電極間距離は  $0.10 \text{ mm}$  である.

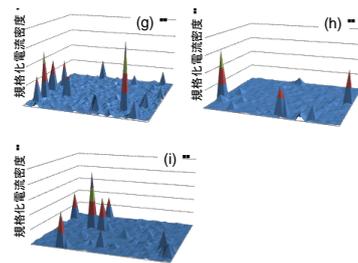


図 10 山型形状ピラー [(g),(h)] および凹み形状ピラー(i) の電界放出特性 (面内分布均一性).

## (4) まとめ

以上の結果より、本研究では、CNT ピラーアレイの上部形状制御法を確立し、その電界放出特性を調べた。その結果、山形の形状を持つ CNT ピラーアレイでは電界放出特性向上が可能であることを示唆する結果を得ることが出来た。一方、山形形状 CNT ピラーアレイの電界放出面内分布は、現状で十分ではない。これは、基板上的全てのピラーにおいて十分な CNT 分散状態が実現できていないことを示唆しており、これを改善することが今後の課題である。

なお、当初予定していたガス濃度分布制御およびガス流速制御による CNT ピラーモルフロジー制御については、現時点で有意な際を示す結果が得られておらず、これについては引き続き評価を継続する予定である。

## 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 4 件)

① Atsushi Nagata, Hideki Sato, Yusuke Matsui, Tetsuya Kaneko, Yuji Fujiwara, Magnetic properties of carbon nanotubes filled with ferromagnetic metals, Vacuum, 査読有り, 掲載決定, DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.03.008 (2012)

② Hideki Sato, Kazuo Haruki, Masaaki Watanabe, Koichi Hata and Yahachi Saito, Effect of geometry of a vertically aligned carbon nanotube pillar array on its field-emission properties, *Surface and Interface Analysis*, 査読有り, 掲載決定, DOI: 10.1002/sia.3862 (2012).

③ Daiki Sawaguchi, Hideki Sato, Growth Characteristics of Carbon Nanotubes on Oxidized Catalyst under Low-Pressure Condition, *Japanese Journal of Applied Physics*, 査読有り, 51, 01AH03-1~01AH03-4 (2012).

④ Hisanori Kanayama, Koichi Ikesugi, Kota Shimanaka, Hideki Sato, Field induced alignment of carbon nanotubes directly grown on metal tips, *Diamond and Related Materials*, 査読有り, 24, 83-87 (2012).

[学会発表] (計 13 件)

① 春木一夫, 佐藤英樹, 大原一馬, 齋藤弥八, カーボンナノチューブピラーアレイからの電界放出における電子放出サイトの面内分布, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.15, 東京都

② 長田 篤, 佐藤英樹, 中村峻介, 金子哲也, 藤原裕司, 鉄内包カーボンナノチューブの磁気特性, 2012 年春季 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012.3.15, 東京都

③ D. Sawaguchi, T. Maesaka, H. Sato, H. Miyake, K. Hiramatsu, Effect of catalyst film thickness on growth of carbon nanotubes by low pressure alcohol catalytic chemical vapor deposition, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March, 7, 2012, Kasugai, Japan.

④ A. Nagata, H. Sato, S. Nakamura, T. Kaneko, Y. Fujiwara, Magnetic properties of carbon nanotubes filled with iron, 4th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, March, 7, 2012, Kasugai, Japan.

⑤ 渡辺将章, 佐藤英樹, 齋藤弥八, スパッタリング法による不均一な触媒薄膜形成を用いたカーボンナノチューブ薄膜のモルフォロジ制御, 第 55 回日本学術会議材料工学連合講演会, 2011.10.21, 京都市

⑥ 春木一夫, 渡辺将章, 佐藤英樹, 齋藤弥八, カーボンナノチューブピラーアレイの電界放出面内分布, 2011 年秋季 第 72 回応用物理

学会学術講演会, 2011.8.31, 山形市

⑦ M. Watanabe, K. Haruki, H. Sato, K. Hata, Y. Saito, Morphology control of carbon nanotube pillar array by nonuniform catalyst film thickness by sputter deposition, The Eleventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, July 6, 2011, Kyoto, Japan

⑧ A. Nagata, H. Sato, Y. Matsui, T. Kaneko, Y. Fujiwara, Magnetic properties of carbon nanotubes filled with ferromagnetic Metals, The Eleventh International Symposium on Sputtering & Plasma Processes, July 6, 2011, Kyoto, Japan

⑨ Hideki Sato, K. Haruki, M. Watanabe, K. Hata and Y. Saito, Effect of Geometry of Vertically Aligned Carbon Nanotube Pillar Array on Its Field Emission Property, 8th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '11, May 25, 2011, Seoul, Korea

⑩ H. Sato, K. Shimanaka, H. Kanayama, Growth characteristics of carbon nanotubes on metal tips, International Conference on New Diamond and Nano Carbons, May 17, 2011, Matsue, Japan

⑪ 春木一夫, 渡辺将章, 佐藤英樹, 齋藤弥八, カーボンナノチューブピラーアレイの電界放出特性, 2011 年春季 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011.3.26, 厚木市

⑫ 渡辺将章, 佐藤英樹, 畑浩一, 不均一触媒薄膜形成によるカーボンナノチューブ薄膜のモルフォロジ制御, 第 51 回真空に関する連合講演会, 2010.11.5, 大阪市

⑬ 森下逸平, 佐藤英樹, 齋藤弥八, 化学気相成長法によるカーボンナノチューブアレイ構造の形成, 第 50 回真空に関する連合講演会, 2009.11.5, 東京都

[産業財産権]

○取得状況 (計 1 件)

名称: カーボンナノチューブ成長方法  
発明者: 佐藤英樹, 畑浩一, 平松和政, 三宅秀人  
権利者: 三重大学  
種類: 特許  
番号: 特許第 4802321 号  
取得年月日: 平成 23 年 8 月 19 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 英樹 (SATO HIDEKI)  
三重大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：40324545

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

齋藤 弥八 (SAITO YAHACHI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：90144203