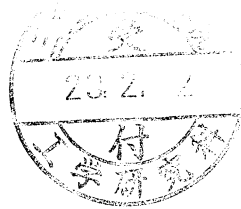


微小金属針先端における
カーボンナノチューブ成長制御



平成 22 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

電子設計システム研究室

金山 久倫

目次

第1章 序論	- 3 -
1-1 背景	- 3 -
1-1-1 カーボンナノチューブ (CNT)	- 3 -
1-1-2 CNT の成長方法	- 4 -
1-1-2-1 アーク放電法	- 4 -
1-1-2-2 レーザー蒸発法	- 4 -
1-1-2-3 CVD 法	- 4 -
1-2 CNT の応用	- 6 -
1-2-1 CNT の電界放射陰極への応用	- 6 -
1-2-2 CNT の SPM プロブ応用	- 7 -
1-2-3 CNT のマイクロ放電電極への応用	- 8 -
1-3 本研究の目的	- 10 -
 第2章 理論	- 12 -
2-1 CVD 法による薄膜形成メカニズム	- 12 -
2-2 CVD 法における CNT の成長機構	- 15 -
2-3 CVD 法による CNT 成長における下地層の役割	- 17 -
2-4 電界印加による CNT 成長の垂直配向メカニズム	- 18 -
2-5 電界放射 (Fowler-Nordheim 方程式)	- 20 -
 第3章 実験方法	- 23 -
3-1 CNT 成長	- 23 -
3-1-1 W-tip の作製	- 23 -
3-1-2 触媒金属薄膜の形成	- 25 -
3-1-2-1 真空蒸着法	- 25 -
3-1-2-2 金属触媒薄膜形成条件	- 26 -
3-1-3 熱 CVD 法による CNT 成長	- 27 -
3-1-3-1 熱 CVD 装置	- 27 -
3-1-3-2 熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御	- 29 -
3-1-3-3 フィラメント加熱 CVD 装置	- 30 -
3-1-3-4 フィラメント加熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御	- 33 -
3-2 CNT の評価	- 35 -
3-2-1 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察	- 35 -

3-2-2 ラマン分光法による評価	37 -
3-2-3 X線光電子分光による評価	39 -
第4章 結果と考察	40 -
4-1 熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御	40 -
4-2 フィラメント加熱 CVD 装置による CNT 成長	47 -
4-2-1 CNT 成長の温度依存性	47 -
4-3 フィラメント加熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御	51 -
第5章 結論	65 -
5-1 熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御	65 -
5-2 フィラメント加熱 CVD 装置における CNT 成長の温度依存性	65 -
5-3 フィラメント加熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御	66 -
参考文献	68 -
謝辞	70 -

第 1 章 序論

1-1 背景

1-1-1 カーボンナノチューブ (CNT)

カーボンナノチューブ (carbon nanotubes : CNTs) は、グラフェンと呼ばれる炭素六角網目面がナノメートルオーダーの直径の円筒に丸まった中空の管 (チューブ) である。直径は数 nm から数十 nm 程度、長さは数 μm から長いものは数 mm の物もある。先端部分はフラーレン C_{60} と同様に、炭素の 5 員環を構造に含むことによって半球構造の閉じた形をしている[1]。1991 年、飯島澄男氏によって、フラーレンを作っている途中にアーク放電した炭素電極の陰極側の堆積物中からグラフェンシートを多重に巻いた構造である多層カーボンナノチューブ (Multi-walled carbon nanotubes : MWNTs) が初めて発見された。また 1993 年には一重に巻いた構造である単層カーボンナノチューブ (Single-walled carbon nanotubes : SWNTs) が発見された[2,3]。

CNT は、アスペクト比 (縦長/直径) が 1000 倍以上と非常に大きく、化学的に安定で機械的柔軟性に富み、軸方向の引っ張り強度は鉄と比較すると 10 倍以上となる多くの優れた特徴を持つ。さらに電気伝導性や電子放出特性、熱伝導率が非常に高く、SWNT はグラフェンシートの巻き方によって金属にも半導体にもなるといった特徴を持つことから、フィールドエミッションディスプレイ (FED) や電界効果トランジスタ、LSI の配線、走査型プローブ顕微鏡の探針など、さまざまな分野への応用に期待されており、多くの研究者によってこれまで活発に研究が行われている[4-7]。

1-1-2 CNT の成長方法

CNT を成長させる方法として、アーク放電法、レーザーアブレーション法、化学気相成長（Chemical Vapor Deposition : CVD）法の3つの方法が代表的であり、多くの研究者によって研究が行われている。以下にそれぞれの特徴を述べる。

1-1-2-1 アーク放電法

アーク放電法（arc discharge）法は、Krätschmer と Huffman らによって 1990 年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られている[8]。飯島による MWNT の発見以来、フラーレン合成と同様にアーク放電法はカーボンナノチューブの標準的な合成法となっている。炭素ロッドをアーク放電用の陽極として用い、低圧のアルゴンガスや水素ガスの雰囲気下において、陽極と陰極との間にアーク放電を生じさせることで陽極の炭素ロッドを蒸発させ、炭素クラスターを作り、CNT を成長させる。多層 CNT は陰極の堆積物中に成長する。単層 CNT を成長させる場合は、陽極のグラファイト電極中に触媒として金属を埋め込んでアーク放電を行う。このとき、CNT はチャンバーの内壁面または陰極表面に付着する炭素すす中に成長する。この方法は、高結晶性の CNT が得られるが、成長物に不純物が多く、また CNT の成長効率が悪いという特徴が挙げられる。

1-1-2-2 レーザー蒸発法

レーザー蒸発法とは、触媒金属を含有させた炭素にレーザーを照射させることで、炭素を蒸発させ炭素生成物を作り出す方法である。具体的方法は、以下の通りである。加熱用電気炉によって覆われたリアクター内に、レーザーターゲットとなるグラファイトを設置し希ガスを流入する。その後ガス流と同方向から Nd:YAG レーザーを当て、生じた炭素の煙を加熱する。希ガスによって運ばれた炭素煙は、リアクター出口付近で冷却される。そしてリアクター内壁に CNT を含む炭素生成物が付着する。この方法では、流入するガスの種類や、含有させる触媒金属の種類、また加熱温度によって CNT の直径を制御することが可能である。また一般的にこの方法は、アーク放電法よりも SWCNT の収率が高いのが特徴である。レーザーアブレーション法とアーク放電法と共通する短所として、生成のスケールアップは難しく、工業応用を目的とした大量合成が困難であることが挙げられる。

1-1-2-3 CVD 法

CVD 法とは、多種多様な薄膜を基板上に形成させる方法の一つであり、堆積

させたい物質を構成元素として含む原料ガスを基板表面で気相分解させることにより薄膜堆積を行う。CVD 法は、原料ガスを分解させるエネルギーを供給する方法により、熱 CVD 法、プラズマ CVD 法および光 CVD 法に大別される。熱 CVD 法は原料ガスの分解を加熱による熱エネルギーのみで行うのに対し、プラズマ CVD 法は電氣的エネルギーにより原料ガスをプラズマ状態にし、その中に存在する活性種により分解を促進させる方法である。また光 CVD 法は光子のエネルギーで原料ガス分子を解離させる効果を利用した CVD 法である。

CNT 成長では、熱 CVD 法およびプラズマ CVD 法が用いられる。CVD 法で CNT を成長させる場合、通常触媒として作用する物質をあらかじめ基板上に堆積させておく必要があることから、これを特に触媒化学気相成長 (Catalytic Chemical Vapor Deposition : CCVD) 法と呼ぶこともある。ここでは本研究で用いる熱 CVD 法について説明する。熱 CVD 法で CNT を成長させるには、リアクター内を $400^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ の温度で加熱し、ここに、メタン、アセチレンなど炭素化合物である原料ガスをリアクター内に流し、加熱により微粒子化した触媒金属上で原料ガスを熱分解させる。すると加熱により薄膜から微粒子化した触媒金属を核に CNT が成長してゆく。CVD 法は成長温度、時間、管内圧力、原料ガスや触媒の種類など、成長する CNT の長さや結晶性を制御できる多くのパラメータを持っているのが特徴である。また、特に熱 CVD 法では装置が単純な構造をしており、スケールアップが容易であるので、アーク放電法、レーザーアブレーション法では不向きとされている CNT の工業向け大量合成に適していると言われている。さらに基板への直接成長が可能という最大の利点がある。

1-2 CNT の応用

1-2-1 CNT の電界放射陰極への応用

1994 年、Smally らによって、CNT からの電界放射が最初に示された[9]。国内では 1998 年、伊勢電子工業（現：ノリタケ伊勢電子株式会社）と三重大学（現：名古屋大学）の斎藤弥八らの共同研究によって、MWCNT 電界放射電子源を持つ発光デバイスが試作された[10]（Fig.1-1）。

固体表面に強い電界が印加されると、電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により、真空中に放出される。この現象を電界放射（field emission）という。電界放射が起こるためには、一般に 10^7 V/cm 以上の強い電界が必要である。平面電極間にこのような強電界を発生させることは困難であるが、電極に先鋭な金属針を用いると、針の先端に電界が集中するため、電界放射に必要な強電界を容易に得ることが可能になる。電界放射電子源としては、通常電解研磨法により尖鋭にエッチングしたタングステン tip が用いられる。これは、電子顕微鏡用の高輝度電子源として実用化されている。また、シリコン基板上に半導体プロセスにより円錐形やピラミッド形状の突起をアレイ状に配列させたフィールドエミッタアレイ（FEA）を作製し、平面ディスプレイ用電子源に応用する研究が行われてきた。しかし、一般的に電界放射電子源は残留気体分子の影響を受けやすく、安定に動作させるためには 10^{-8} Pa 以下の超高真空が必要とされる。また、FEA においては残留気体分子に敏感な電界放射電子源が多数配列しているため、その安定動作は更に困難である。電子源となる突起の作製においては、その突起形状にバラつきがあってはならないのはもちろんであるが、極めて均一性の良いアレイ構造を形成できても、電子放出中に強電界により発生した残留気体分子のイオンによる突起への衝撃による影響は避けられず、これによりアレイ構造の破壊を引き起こされる。このようなことから、FEA から面内均一性が良く安定した放射電流を長時間得ることは困難とされてきた。これらの問題を一挙に解決する電子放出材料として、機械的に強靱で物理的・化学的に安定であり、ナノサイズの先端形状と高アスペクト比形状を持つ CNT が注目されるようになった。CNT の電界放射電子源への応用についてはこれまで活発に研究されており、CNT は電界放射陰極として極めて優れた性能を示すことが報告されている [11]。



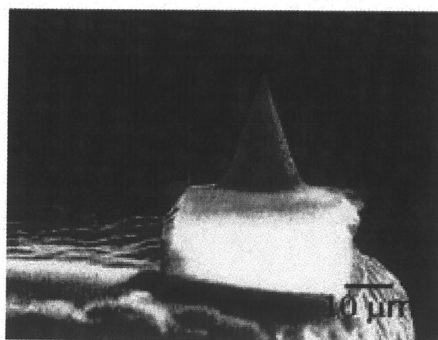
Fig.1-1 カーボンナノチューブ電子源を利用した蛍光表示管

1-2-2 CNT の SPM プローブ応用

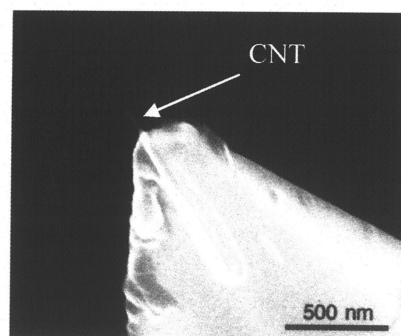
走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope : SPM) は、先端を尖らせた探針を用いて、物質の表面を走査して表面凹凸像を観察する方式の顕微鏡である。SPM には、プローブを試料表面に近づけたときに流れるトンネル電流を検出する走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscope : STM) や、プローブを試料表面に近づけたときに働く原子間力を検出する原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope : AFM) などがある。

現在用いられている SPM プローブのほとんどは、一般的にシリコンやタングステンや白金などを先鋭化することにより作製される。これらの先端曲率半径は、数 nm～数 10 nm 程度である。SPM の分解能はプローブの曲率半径の値で決まり、先鋭なプローブほど高い分解能が得られる。しかし鋭くするほど機械的強度が低くなるため、先端の磨耗や破損が起り、プローブ寿命が著しく低下するといった問題もある。そのため、従来のプローブは三角錐や四角錐の形状をしており、通常 30° ～ 70° の先端開き角を持つ。このような形状のプローブでは、深い溝のような形状を持つ試料表面を観察することは不可能である。

CNT を SPM 用のプローブに用いると、これらの問題を解決できることが報告されている[12]。まず CNT は数 nm 程度の先端曲率半径を持つため、SPM として非常に高い分解能を得ることができる。またアスペクト比の高い形状をしているため、深い溝のような形状を持つ試料表面を観察することが可能となる。さらに、力学的特性に優れた特性を持つため、プローブが試料観察中に破壊してしまう問題も軽減し、プローブの長寿命化が可能であり、また逆にプローブによる試料自身へ損傷も少なくなる。このように、CNT は SPM プローブとして極めて優れた性能を示すこと報告されている[12,13]。従来型の SPM プローブと CNT プローブの例を Fig1-2(a) [14]と(b) [12]にそれぞれ示す。



(a) 従来型の SPM プロブ(Si-tip)[14]



(b) CNT プロブ[12]

Fig.1-2 SPM プロブの例

1-2-3 CNT のマイクロ放電電極への応用

現在、実用化されている微細加工技術には、フォトリソグラフィ（紫外線、X 線）をはじめ、ビームプロセス（レーザー、電子ビーム、FIB）、放電加工などがあるが、いずれも除去加工技術であり、溶接・接合や熱処理などを目的とした加工方法についての検討は少ない。

先端曲率半径を小さくした針状電極を用いて電極間距離をサブマイクロメートルにすると数百 V 以上の電圧で絶縁破壊が起こり微小サイズの放電が生じることが報告されている[15]。放電は電極間にかかる電位差によって、電極間に存在する気体に絶縁破壊が生じ、電子が放出され、電流が流れる現象であり、この放電エネルギーによって試料表面には直径数 μm 程度の溶融部を形成することができ、精密溶接などの熱加工プロセスへの応用の可能性について検討されてきた[16]。放電電極として用いる電極の多くはシリコンや金属を先鋭化した針状電極が用いられているが、長期に及ぶ放電による電極の溶融や破壊が解決すべき問題となっている。良い熱安定性と高い電気伝導性を持つ CNT を電極として用いれば、これらの問題を解決することができ、また 1-2-1 項で述べたように電子放出能が従来の材料に比べて格段に優れていることが分かっているので、CNT の放電電極への応用が最近研究されており、CNT は放電電極として極めて優れた性能を示すことが報告されている[17]。Fig.1-3 に放電回路の概略図を示す。

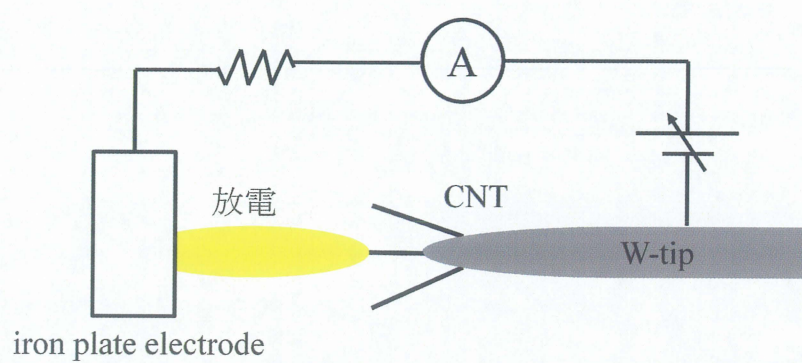


Fig.1-3 放電回路の概略図[17]

1-3 本研究の目的

上記のように、CNT は直径が数 nm と極めて微細な径を持ち、その長さは数 μm である。そのため電界放射陰極や SPM 用のプローブやマイクロ放電電極に CNT を使用する場合、これらを何らかの基材に保持させる必要がある。本論文では、CNT を基材に保持したものを CNT-tip と呼ぶことにする。

現在、CNT-tip を作製する方法として、CNT のバンドルをタングステンなどの金属ヘアピンへ取り付けするバンドル接着法 (Fig.1-4) [18]、マニピュレート操作が可能な走査型電子顕微鏡観察下で、微小な金属針の先端部分に取り付けるマイクロマニピュレーション法がある (Fig.1-5) [19]。しかしこれらの方法は、マイクロマニピュレート操作が可能なメカニカルハンドの付いた SEM などの特殊な装置を使用する、熟練した作製技術が必要、手順が複雑、CNT と下地材料表面との接着性が弱いといった数多くの問題がある。これらの問題を解決し、CNT-tip の応用を促進するためには、シンプルな方法で高い再現性を持つ作製技術が必要である。

その手段の一つとして、CVD 法によって金属針先端へ直接 CNT を成長させる方法がある。CVD 法は他の成長方法と違い、固体表面へ CNT を直接成長させることが可能である。そのためバンドル法などの方法とは異なり非常に容易に CNT-tip の作製ができる可能性がある。Wongwiriyanan らは W-tip 上に Al、Fe の順番で二層の金属薄膜を堆積させ、 CH_4 を炭素源とした熱 CVD によって高純度な SWNTs を成長させた[20]。東京大学の Koizumi らは $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ を炭素源としたアルコール CVD によって W-tip に SWNTs を成長させ、さらに、作製した CNT-tip の電界放射特性も調べており、W-tip 単体からの FE 特性と比較し、一桁以上高い電界増強因子の値を報告している [21]。また Kyun らはプラズマ CVD によって W-tip に MWCNT を直接成長させ、様々な金属薄膜に対して成長した CNTs についての電界放射特性を調べた[22]。しかし現在まで報告されているほとんどの研究において、金属針に成長した CNT の成長方向はランダムであり、この状態では、電界放射陰極などへの応用は難しく、CNT の成長密度や成長方向の制御（配向制御）を適切に行う必要がある[23]。そこで本研究では、金属針先端に成長する CNT の配向性向上を目的として、CVD 中に電界印加することにより、成長する CNT の配向性制御を試みた。

具体的な研究項目は、以下の通りである。まず熱 CVD 装置を用いて、CVD 中に電界を印加し、Ni と Fe の二種類の触媒について成長する CNT の配向性制御を試みた。次に、更なる CNT の配向性向上を目的として、加熱方式の違うフィラメント加熱 CVD 装置を用いて、W-tip 上に成長する CNT の形態について温度をパラメータとして調べた。この条件下のもと、CVD 中に電界を印加するこ

とによって CNT 成長の配向制御を試みた。しかし、電界の効果により、成長する CNT の配向性を向上させるためには、印加電圧を出来るだけ大きくする必要があるが、印加電圧が大きすぎると電極間の放電により W-tip 先端に成長する CNT の破壊を引き起こす。そこで本研究では、複数の電極間距離に対して安定に CNT 成長が可能な条件を調べた。

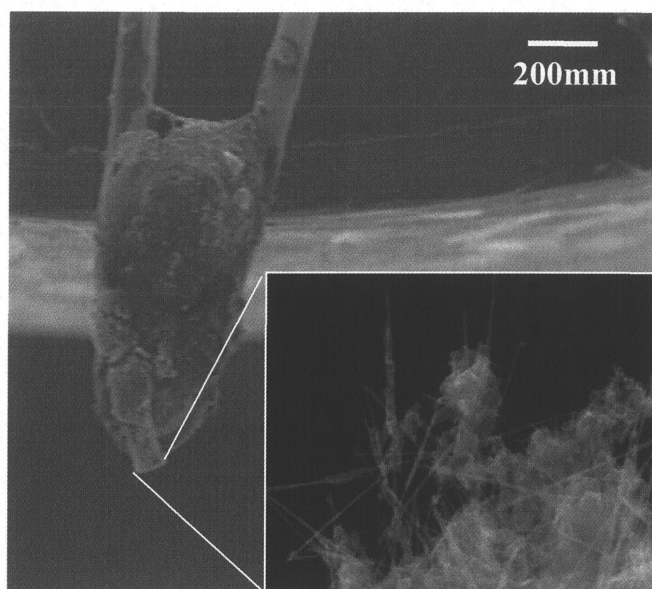


Fig.1-4 バンドル接着法によって作製した CNT-tip[18]

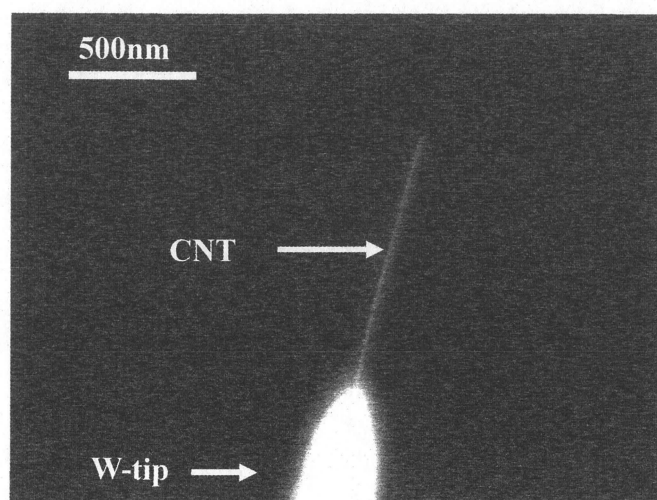


Fig.1-5 マイクロマニピュレート法によって作製した CNT-tip[19]

第2章 理論

2-1 CVD 法による薄膜形成メカニズム

CVD 法は薄膜材料を高温中で熱分解・酸化・還元・重合あるいは気相化合反応などさせたのち、薄膜組成を基板上に沈着させて薄膜を形成させる方法である。作製する薄膜の構成元素は、これを含む気体分子の形で供給される。また、CVD で用いられる反応系においては、以下に示す条件を満足しなければならない。

- ① 反応物質は、常温、あるいは少なくとも反応温度で気体であること
- ② 反応により生成される物質のうち一つは薄膜を形成する物質と同一組成を持ち、かつ反応温度で固体であること
- ③ 残りの反応物質は反応温度から室温で気体であること

すなわち、気相状態で原料を供給でき、反応成長物が固体の薄膜を形成し、残りの副生成物は気相状態で排出可能であることが CVD の条件である。真空蒸着やスパッタリングなどの物理的プロセスを利用して薄膜の堆積を行う物理気相成長 (Physical Vapor Deposition: PVD) 法に比べて CVD 法は、膜の化学組成の制御性に優れ、均質・大面積薄膜の形成が容易であるばかりでなく、複雑な形状をもつ基板にも均一に薄膜の形成が可能という特徴がある。そのことからシリコンデバイスのプロセス技術におけるエピタキシャル成長、絶縁膜形成、金属配線の形成などをはじめとして、各種保護膜や機能性薄膜のコーティング技術として利用されている。熱 CVD による膜の堆積は、基板より与えられる熱により原料物質の分解や原料物質間の反応を促進することによって膜堆積を行うことを特徴とするため、堆積温度の低温化が難しいという特徴がある。その一方で、気相中で原料物質の励起、分解を行うプラズマ CVD や光 CVD などの方法とは異なり、気相中での膜成長に関わる活性種の輸送やその過程で起こる複雑な 2 次反応の影響を避けることができるため、信頼性、制御性に優れ、またモデル化しやすいという長所を持つ。またプラズマ CVD でしばしば問題となる堆積膜のイオン損傷などの問題は原理的にありえず、気相中での活性種の凝集が引き起こすパーティクルの発生も起こりにくい。さらに、親分子が直接膜の成長に関与するため基本的に原料の消費効率が高く高速に膜を堆積でき、特にトレンチやホールなどの微細構造を有する基板にも均一に堆積できるという特徴がある。

熱 CVD 装置においては原料を熱的励起状態にするための加熱を行うことが必要である。この加熱方法にはホットウォール型 (外熱型)、コールドウォール型の 2 種類がある。ホットウォール型は、反応装置全体を加熱炉など用いて加熱するもので、装置内の

温度分布を均一化できるため、局所的な粉体の生成を抑制し対流による影響を軽減できるという特徴がある。また、ガス温度を上昇させる結果となるため、ガスの拡散を助成できるほか、気相での前反応を積極的に CVD に利用しようとする場合にも用いられる。一方、コールドウォール型装置は、サセプターのみを局所的に加熱するもので、ガスの温度上昇を抑制するため、気相反応による影響を抑制できるという特徴がある。

CVD 法の反応過程は、以下のように分類できる。

- ① 反応物質の固体表面への輸送
- ② 反応物質の固体表面への吸着
- ③ 吸着した反応物質の固体表面上での反応
- ④ 副生成物質の固体表面からの脱離
- ⑤ 脱離した副生成物質の気相中への輸送

上記の一連の反応の模式図を Fig.2-1 に示す[24]。この図中に示す境界層とは、ガスの流速が完全にゼロになる基板表面から、流速 v の流れを持つ層流をなしている層までの厚さのことである。

一般に、CVD による膜の成長では、成長条件の設定によって供給律速とよばれる条件と、反応律速と呼ばれる条件がある。前者は、膜の成長が成長温度に依存せず原料の供給量によって支配される条件をいい、後者は膜の成長が、原料ガスの分解反応などの膜の成長を支配する化学過程によって支配され、一般に Arrhenius 型¹の温度依存性が認められる。

¹ Arrhenius 型 ある反応が温度 $T[K]$ に対し Arrhenius の式

$$k = A e^{\frac{-E}{RT}}$$

に従った依存性を持つこと。ここで、

A: 温度に無関係な定数

E: 活性化エネルギー

R: 気体定数 である。

膜の均一性を問題とする場合は、反応律速の条件を選択する場合が多い。一般に、熱 CVD では、ガス流によってサセプター近傍において境界層 (boundary layer) が形成され、ここへの原料ガスの拡散が膜の成長を支配すると考えられている。境界層の厚さは、ガスの流速と圧力に反比例し、粘性に比例する。そのため低圧下の膜成長では、境界層の厚さは大きくなる。一方、圧力低下によるガス密度減少によりガスの拡散速度が大きくなる。この影響が境界層厚さの増大による影響よりも大きくなるため、結果的に圧力を減少させることにより基板表面への原料ガスの効率的な供給が可能になる。以上のことから、膜の成長条件を反応律速に近づけるとともに成膜時の圧力を減少させることで、基板上にも均一性よく膜の堆積を行うことが可能となる。さらに、ガスの対流が抑制されるため、一般に反応圧力が低いほど、CVD による膜堆積には有利である[25]。

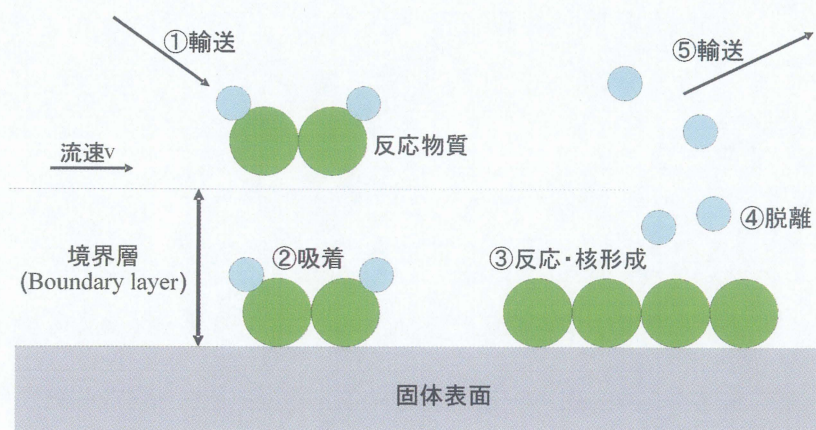


Fig.2-1 CVD 法における反応過程[24]

2-2 CVD 法における CNT の成長機構

CVD法におけるCNT成長について、これまでいくつかの成長メカニズムが提唱されている。CVD法の場合は、数少ない例外を除き、金属触媒が存在することがCNT成長のための前提条件になる。CVD法によるCNTの成長モデルに関しては、Smalleyらが提唱した「ヤムルカモデル」が有名である[26]。ヤムルカとはユダヤ人の男子が礼拝などでかぶる頭にぴったり載る縁なし帽子のことであり、ヤムルカモデルに基づくCNT成長機構をFig.2-2に示す。ヤムルカモデルに基づくSWNT成長機構は金属ナノ微粒子がまず生成されることが前提である。まず、金属ナノ微粒子に炭素蒸気が当たり、炭素が表面拡散または内部拡散により微粒子表面に半球状キャップ（縁なし帽子）が形成される。このキャップの内側に第二のキャップが形成されると、最初のキャップは押し上げられ、キャップと金属微粒子の間に円筒が形成される。二つ目以降のキャップは、曲率半径が小さくなるため、ひずみエネルギーの増大のため、その生成が制限される。このため触媒微粒子の半径が十分小さいと、二つ目以降のキャップが生成されないため、SWNTとなる。

また CVD 法における MWNTs の成長において、CNT の先端にその直径程度の触媒金属微粒子が観察される場合と、先端が多層のフラーレンキャップ構造で閉じている場合とが観察されている。この観察事実から、成長過程の CNT の先端に触媒金属微粒子があるとする「先端成長 (tip growth) モデル」(Fig.2-3) と基板に固定された触媒金属微粒子を根元として CNT が成長する「根元成長 (root growth) モデル」(Fig.2-4) がある。これら成長モデルは先ほどの SWNT 成長モデルで述べたヤムルカモデルを MWNTs に拡張したものと見なすことができる。

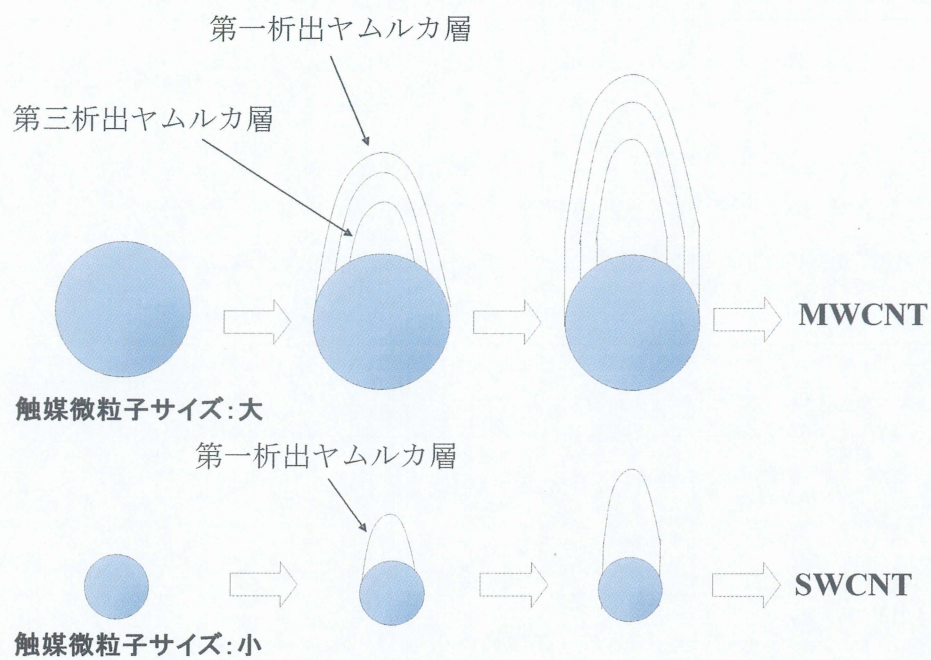


Fig.2-2 Smalley らが提案した CNT のヤムルカ成長モデル

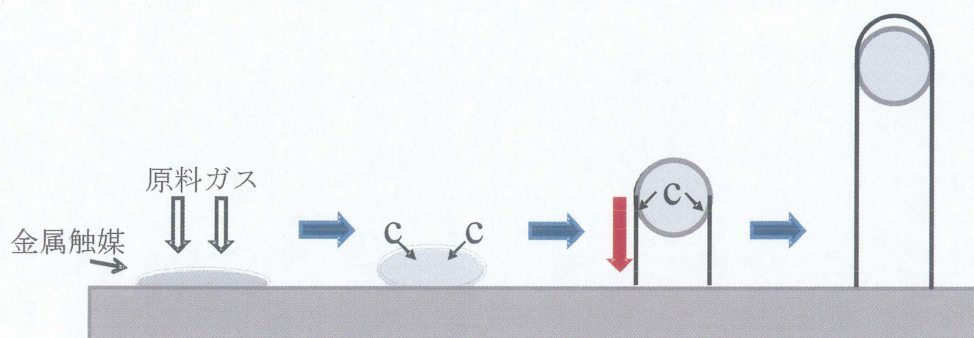


Fig.2-3 CVD 法における CNT の先端成長モデル

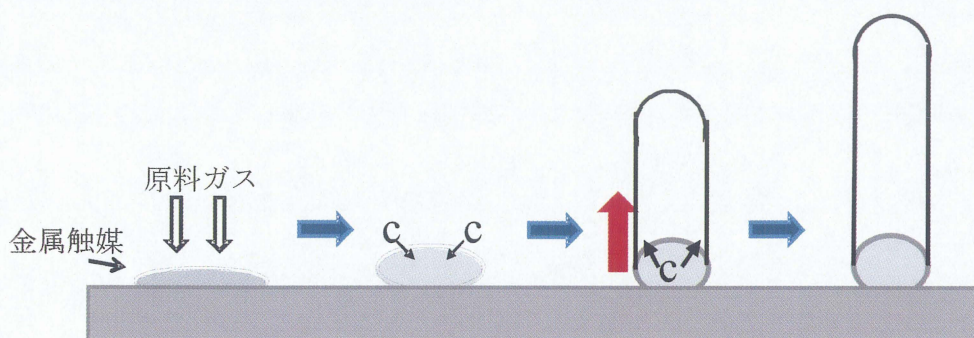
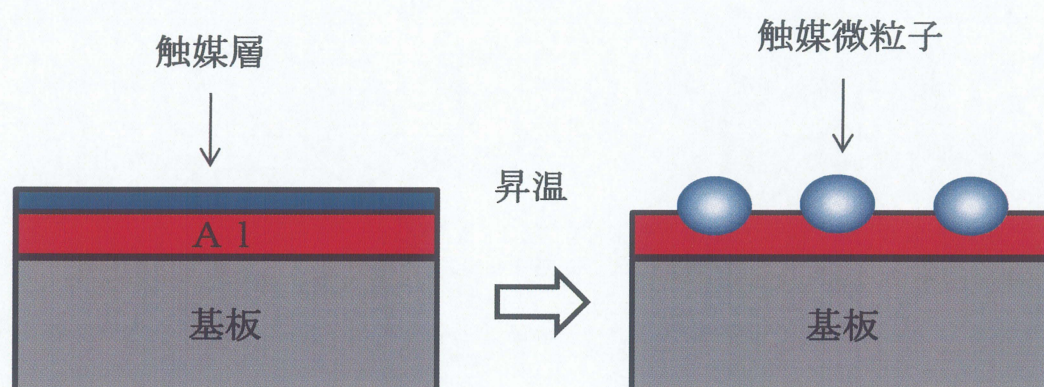


Fig.2-4 CVD 法における CNT の根元成長モデル

2-3 CVD 法による CNT 成長における下地層の役割

熱 CVD 法で CNT を成長させる際に、触媒層と基板の間に下地層を形成することで CNT が安定して成長することが報告されており、一般に下地層金属として Al がよく用いられる[20,27]。その理由として、低融点（660℃）の Al 下地層が触媒と基板との反応を防ぐバッファ層として機能するだけでなく、Al 下地層へ触媒微粒子が埋もれていくことで均一なサイズの触媒微粒子分布を促す機能を有すると考えられているからである（Fig.2-5）。



触媒微粒子が Al 下地層に埋もれることで触媒微粒子を安定して担持

Fig.2-5 Al 下地層の役割のメカニズム

2-4 電界印加による CNT 成長の垂直配向メカニズム

成長する CNT を配向させる方法の一つとして、CVD 中に電圧を印加する方法が報告されている[28-30]。Fig.2-6 に CNT 成長の垂直配向メカニズムについて示す。Fig.2-5 の電極配置において、両電極間に電圧を印加すると、対向電極板は正電位となり、基板は負電位となる。このとき、電極の表面には単位面積当たりの応力（外向きの力）が表面に対して垂直方向にはたらく。この応力 f は、電極表面の電界を E とすれば、

$$f = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 \quad (2.4.1)$$

で表される[31]。 ϵ_0 は真空の誘電率である。

CVD による CNT 成長中にこのような電界応力が発生すると、その力の作用する方向により CNT の成長方向が定まるため、電気力線（等電位面に垂直な方向）に CNT を配向させる効果が期待できる。Sample が平らな基板の場合、すなわち両電極が面積の等しい平行平板とみなせる場合においては、基板に対して発生する電界は、印加電圧を V として、

$$E = \frac{V}{D} \quad (2.4.2)$$

で表される[31]。 D は電極間距離である。一方、片側の電極が針の形状をしている場合においては、針状電極先端に発生する電界強度は、

$$E = \frac{V}{kr} \quad (2.4.3)$$

で表される[32]。 r は針電極の先端曲率半径、 k は形状によって決まる値で $1 \sim 5$ の値を取る。針電極先端が回転放物面で近似できる場合、 $k \approx 5$ で良い近似となることが知られている。本研究で CNT 成長基板として使用する W-tip 先端に電圧を印加したとき、その先端に発生する電界強度は、近似的には (2.4.3) 式で表されると考えられるが、この先端に CNT が成長すると、その CNT 先端に発生する電界強度は (2.4.3) で表されるものよりも大きくなると考えられる。また、CNT が成長するにつれ、CNT 先端の電界強度は増加して行くと考えられる。

CNT の電界による配向については、定性的には以上のように理解されるが、その配向メカニズムに関する詳細な研究例は今のところ無く、CNT 配向制御法を確立する上でそのメカニズムの解明が求められている。

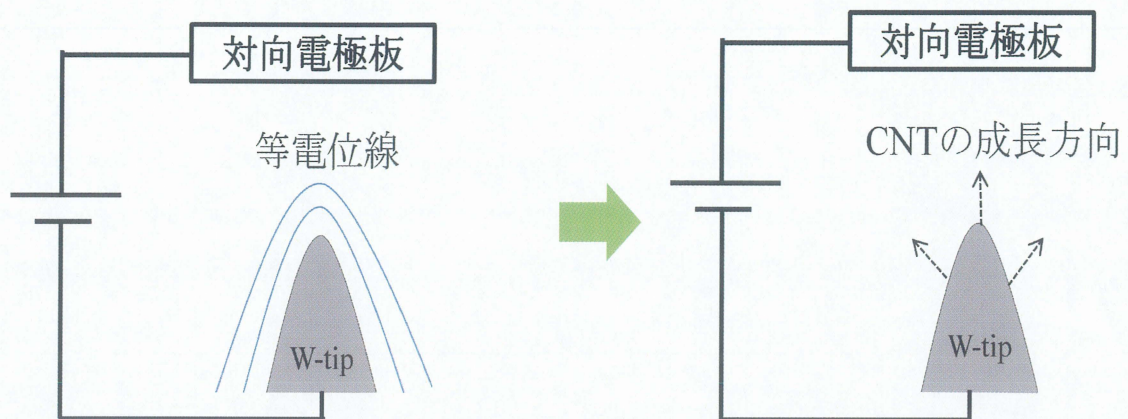


Fig.2-6 CNT の垂直配向メカニズム

2-5 電界放射 (Fowler-Nordheim 方程式)

前章で述べた通り、電界放射陰極は CNT の最も有望と応用の一つと考えられている。ここでは電界放射現象の概要について説明する。

金属中の自由電子にはポテンシャル障壁を通り抜ける確率があり、障壁を通り抜ける現象はトンネル効果と呼ばれている。このトンネル効果が起きるほどポテンシャル障壁を薄くするには、表面電界として 10^7 V/cm の高電界が必要となる。トンネル効果により金属表面から電子が放出される現象を電界放射という。以下に電界放出現象を記述する Fowler-Nordheim の式(F-N 式)について述べる。

Fowler と Nordheim はゾンマーフェルトの金属電子論の立場から、一定電界 ($-eFx$) と鏡像力 ($-e^2/4x$) で作られる Fig.2-7 のようなポテンシャル障壁に対し、電界電子放出電流密度 J を計算した。電流密度 J は、(2.5.1) 式を、 E_x について 0 から ∞ まで積分することにより与えられる。

$$J = e \int_0^{\infty} D(E_x) N(E_x) dE_x \quad (2.5.1)$$

$$= 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{2/3}}{E} \right] \quad (2.5.2)$$

ここで、 e は素電荷量、 E は陰極表面の電界強度、 $N(E_x)dE_x$ は単位時間当りに $E_x \sim E_x + dE_x$ の範囲のエネルギーを持った電子が放射面に垂直な単位面積に到達する個数、 $D(E_x)$ はポテンシャル障壁に到達した電子が障壁を量子力学的なトンネル効果で透過して真空中に放射される確率である。(2.5.2)式は、Fowler-Nordheim の式と呼ばれる[33]。

電界放射された電流 I [A] は、電流密度 J [A/cm²] と陰極の電子放射面積 A [cm²] の積で、以下のように与えられる。

$$I = J \times A = 1.54 \times 10^{-6} \frac{AE^2}{\phi} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{2/3}}{E} \right] \quad (2.5.3)$$

ここで陰極表面での電界強度 E は陰極と陽極間の電位差 V [V] に比例し、

$$E = \beta V \quad (2.5.4)$$

で表わされる。 β [cm⁻¹] は陰極の形状によって決まる電界増強因子である。(2.5.3) と (2.5.4) 式から放出電流は次式に書き換えられる。

$$I = 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 V^2 A}{\phi} \exp \left[-6.83 \times 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{\beta V} \right] \quad (2.5.5)$$

この両辺を V^2 割り、自然対数をとれば、

$$\ln \frac{I}{V^2} = \ln \left[1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 A}{\phi} \right] - 2.97 \times 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{\beta V} \quad (2.5.6)$$

となり、縦軸に $\ln(I/V^2)$ 、横軸に $10^4/V$ をとると式(2.5.7)は直線を示す。これを

Fowler-Nordheim(F-N)プロットと呼び、直線の勾配は陰極の仕事関数と電界増強因子のみの関数となるので、電界増強因子 β が既知であれば固体表面の仕事関数 ϕ を求めることができ、逆に ϕ が既知であれば β を求めることができる。

(2.5.5) 式から、電界放射電流 I は $\phi^{3/2}/E$ に非常に敏感であることが分かる。仕事関数 ϕ は物質により決まる値であるが、同じ物質でもその結晶面により値は異なる。一方、 β は陰極先端の形状により決まる値であり、一般的に尖鋭な形状をしているほど大きくなる。一般的に電界放射陰極には、出来るだけ低電界（低電圧）で大きな放射電流が得られることが望まれる。そのため、電界放射陰極には仕事関数が低い材料が求められ、かつその形状については先端曲率半径が小さいことが望まれる。CNT の仕事関数はおよそ 5 eV 程度であると考えられており[34]、決して低い値とは言えないが、先端形状が極めて尖鋭な高アスペクト比形状をしているため、比較的低い印加電圧で大きな電界放射電流を得ることが可能になる。さらに CNT は引っ張りに対する機械的強度が大きく、電界放射が起こる程度の強電界($\sim 10^9$ V/m)下で発生する電界応力にも耐えることが可能である。これらのことが、CNT が電界放射型電子源として有望であると言われる根拠となっている。

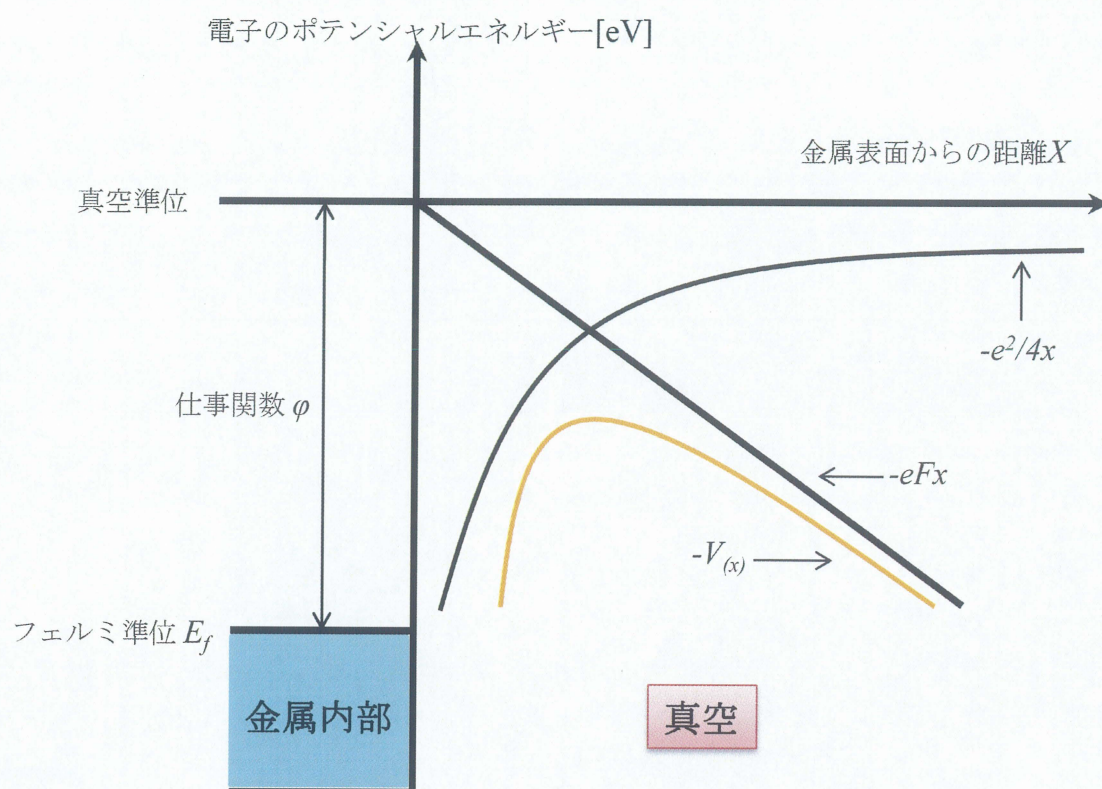


Fig.2-7 電界放射時のポテンシャル図

第3章 実験方法

3-1 CNT 成長

3-1-1 W-tip の作製

本研究では、CNTを成長させる基材としてタングステン針（W-tip）を使用する。W-tipは電解研磨法によって作製する。電解研磨とは電解液中で電流を流すことによって金属の表面をエッチングし研磨する方法である。電解研磨回路の概略図をFig.3-1に示す。手順は、研磨溶液として5 mol/LのNaOH溶液を用意し、 $\phi 0.15$ mmのW-wire先端から2 mmの所まで液中に浸す。そしてエッチング電圧をDC 3 Vに設定し電解研磨を行う。電解研磨終了後、W-tipに付着している汚れを除去するため、作製直後に温水（精製水）で約60秒間洗浄した。これにより作製したW-tipの走査型電子顕微鏡（SEM）像をFig.3-2に示す。このW-tipの先端曲率半径は、観察像から約1 μ mと見積もられる。

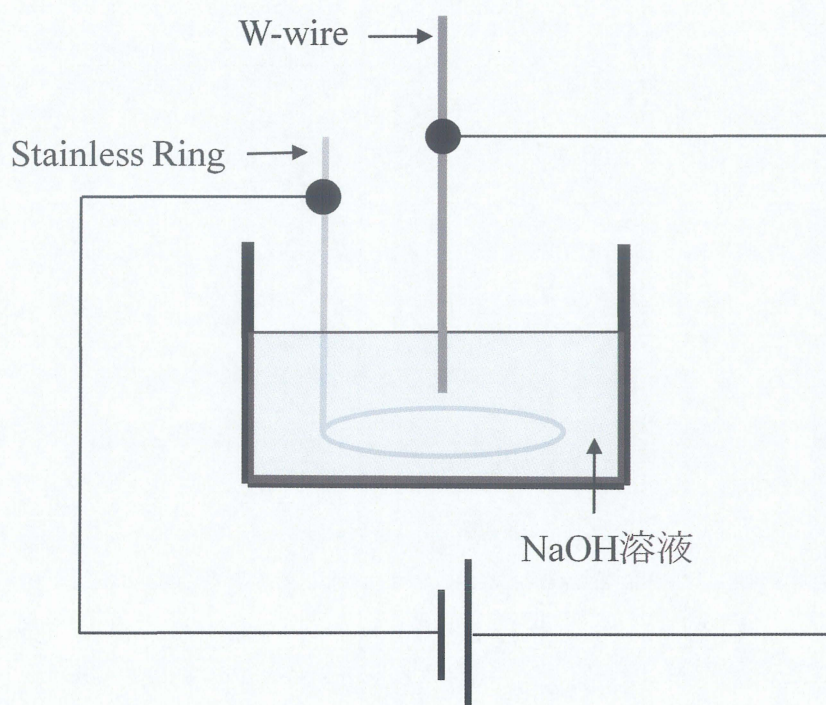


Fig. 3-1 電解研磨回路の概略図

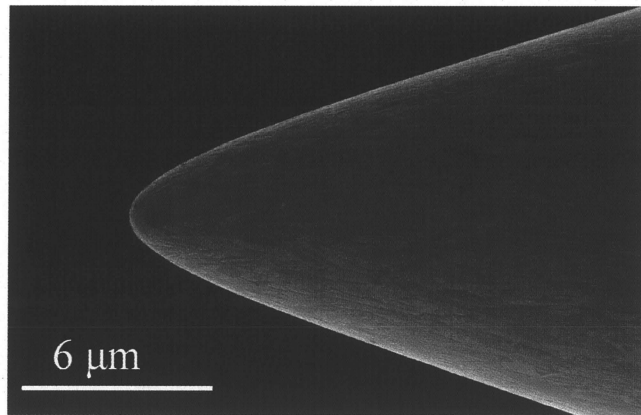


Fig.3-2 電解研磨後のW-tipのSEM観察像

3-1-2 触媒金属薄膜の形成

CVD 法によって CNT を成長させるには、触媒の存在が不可欠である。そこで本研究では真空蒸着法を用い、W-tip に触媒薄膜を形成した。また触媒と W-tip 表面との反応を防ぎ、かつ効率良く微粒子化するため下地層として Al 層を形成した (Fig3-3)。Al 層による CNT 成長への影響は、Wongwiriyanan らも報告している[20]。

以下に具体的な薄膜形成方法を示す。

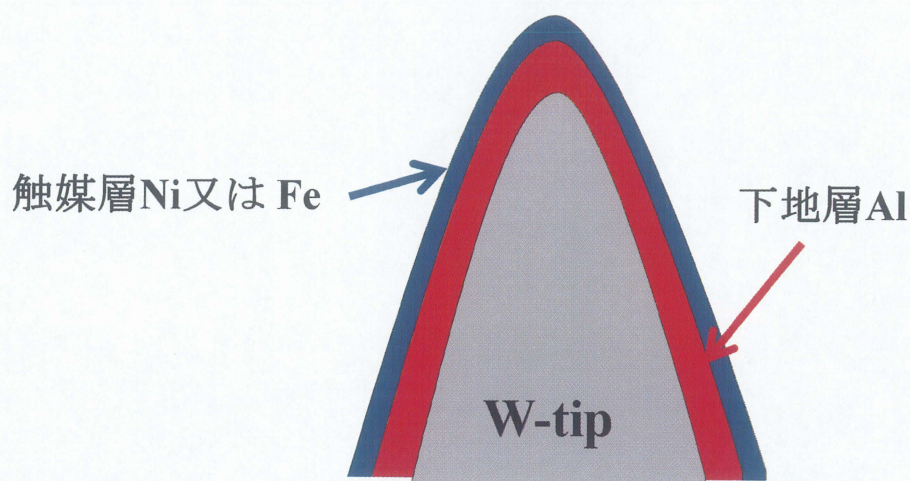


Fig.3-3 W-tip 上の積層膜形成のモデル図

3-1-2-1 真空蒸着法

真空蒸着法は真空中で物質を加熱蒸発させて基板に付着させ、薄膜を形成する方法である。真空蒸着装置は、蒸発させる物質を加熱するヒーター、成膜を行う基板を置く基板台から構成されており、これらは真空容器内に設置されている。通常基板とヒーターの間にシャッターを設置し、これにより蒸着量の制御を行う。蒸発物を加熱するヒーターには、タングステンなどの高融点金属のフィラメントが用いられ、フィラメントに取りつけられた蒸発物質はフィラメントに通電することにより発生するジュール熱により蒸発される（抵抗加熱蒸着法）。抵抗加熱蒸着法では、比較的簡便な装置構成で薄膜を形成することができ、融点が概ね 2000℃以下の材料であればほぼ蒸着を行うことが可能である。真空蒸着法には、上述の方法のほか、電子ビーム加熱法や高周波加熱法などがある[35]。

本研究では抵抗加熱蒸着法を用いて触媒金属の蒸着を行った。蒸着量を見積もるため、蒸発材料をフィラメントの一か所に集中的に巻きつけ、これを点蒸発源とみなし蒸発材料があらゆる方向に均等に蒸発してゆくと仮定した。膜厚の算出 Fig.3-4 に示す蒸発源からの一定距離の同心球のモデルを用い、蒸発物の

堆積によりできる球殻の外径と内径の差を求めて膜厚を算出した (3.1 式)。

なお、本研究で使用した蒸着装置には水晶式膜厚計が設置されているが、本研究では膜厚計設置前から実施している実験データとの整合性の関係上、膜厚は膜厚計の測定値ではなく上述の計算法により算出する方法を用いた。この計算法による膜厚と膜厚計による測定値の間には、良い直線性があることが確認されている。

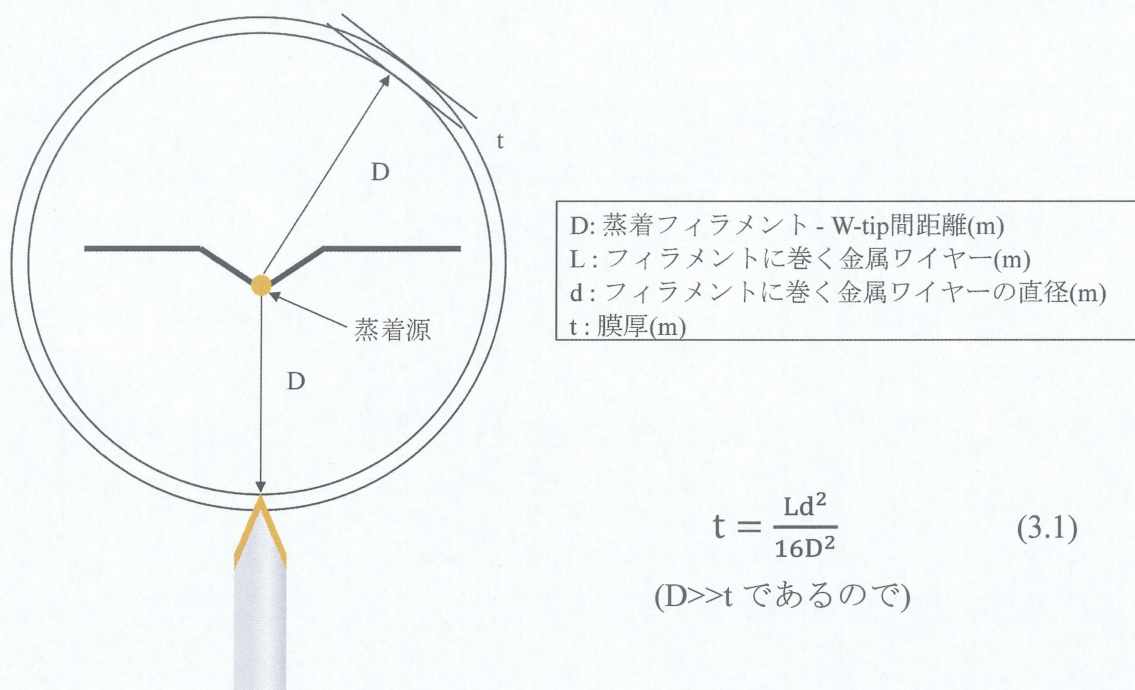


Fig.3-4 蒸着膜厚を算出するための同心球モデル

3-1-2-2 金属触媒薄膜形成条件

本研究は触媒薄膜としてニッケル (Ni or Fe)、下地薄膜としてアルミニウム (Al) を用いた。真空蒸着法による成膜には抵抗加熱型の真空蒸着装置 EB-6 (ULVAC 製) を使用した。蒸発源にはタングステンフィラメントに蒸発材料である Ni or Fe と Al ワイヤー (φ 0.10 mm) を巻きつけたものを用いた。ステンレスのブロックに W-tip を差し込むことで W-tip を固定し、蒸発源に対して W-tip を垂直上方向に向けてセットした。蒸着フィラメントと W-tip 間の距離は 100 mm に設定し、Fig.3-4 で示したモデルによる式から堆積膜厚を算出した。成膜時の圧力は 6×10^{-4} Pa である。

3-1-3 熱 CVD 法による CNT 成長

本研究では熱 CVD 法を用いて CNT 成長を行った。以下に使用した装置について示す。

3-1-3-1 熱 CVD 装置

本研究の CNT 成長で使用した熱 CVD 装置の概略図を Fig.3-5 に示す。この装置はホットウォール型 CVD 装置であり、 C_2H_2 、Ar、 H_2 の 3 種類が導入可能なガス導入系、石英管リアクター、電気炉、そしてロータリーポンプによる排気系で構成されている。 C_2H_2 、 H_2 および Ar の各ガスは面積式流量計によりリアクター内に導入した。

続いて、この装置を用いた CNT の成長方法を以下に示す。まず作製した W-tip を石英板上に設置し、リアクター中心部に設置されている温度モニタ用熱電対直下の位置にセットする。次に、ロータリーポンプを用いて石英管内を約 8 Pa まで排気し、その後、Ar を大気圧まで導入する。この工程を 3 回繰り返した後、管内を Ar 雰囲気置換する。置換後、EXHAUST バルブを開け、石英管内での Ar をフローの状態にする。続いて電気炉を用いて石英管内を昇温し、管内が所望の CVD 温度に到達した時点で炭素源となる C_2H_2 、および還元作用を目的として H_2 を導入し、CVD を 10 分間行う。10 分後、 C_2H_2 と H_2 の導入を止め、Ar を 250 sccm の流量で導入し管内の冷却を行い、管内の温度が 80℃以下になってから石英ボートを回収し、作製した W-tip を取り出した。Fig.3-6 に CNT 成長のための CVD プロセスタイミングチャートを示す。使用した各ガスの仕様は、Table3-1 に示す通りである。

Table3-1 熱 CVD 装置で使用した各ガスの仕様

	メーカー	純度
Ar	大陽日酸	99.9999 %以上
H_2	住友精化	99.9995%
C_2H_2	岩谷瓦斯	99.9999 %以上

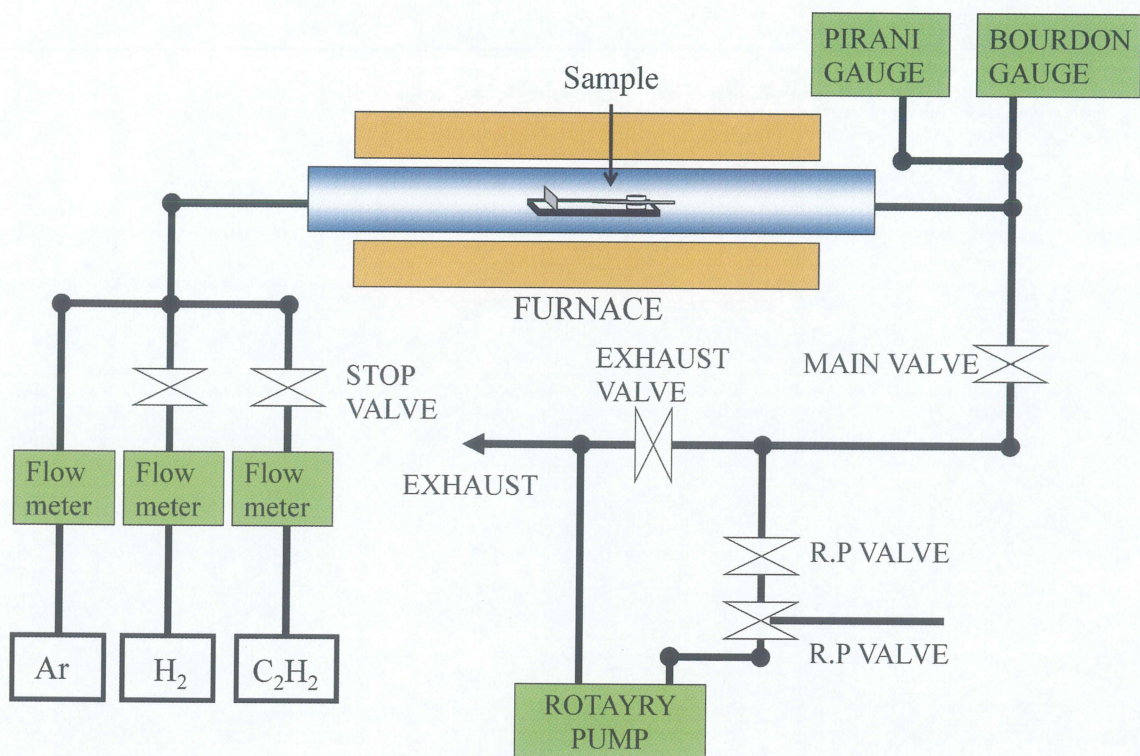


Fig.3-5 熱 CVD 装置の概略図

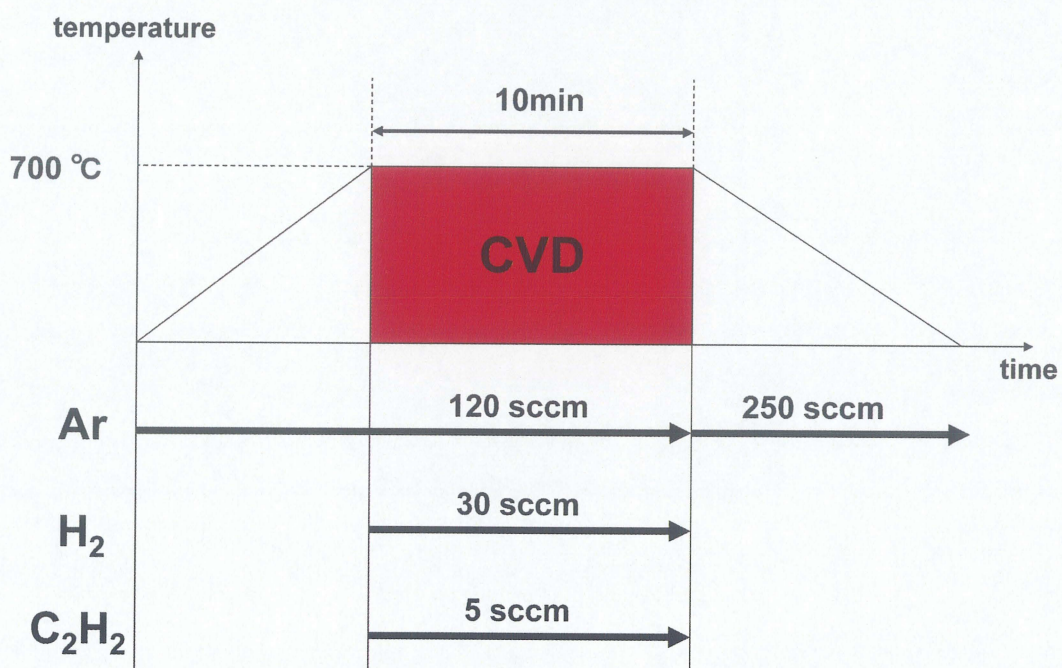


Fig. 3-6 熱 CVD 装置のプロセスタイミングチャート

3-1-3-2 熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御

W-tip に成長する CNT を配向させる方法として、電界印加による CNT 配向制御を用いた。この方法による CNT の垂直配向メカニズムについては 2-4 節で述べた。実験装置の模式図を Fig.3-7 に示し、以下に実験手順について述べる。まず、石英板上に W-tip と対向電極板を設置する。これにタングステンワイヤーで配線をし、対向電極板が接地電位 (GND)、W-tip が陰極になるように電圧を印加できるようにする。次にこれらを図に示すような配置でリアクター内に設置する。W-tip-電極間に電界を生じさせるのは、リアクター内に原料ガスを流し始めるタイミングと同時に、W-tip-電極間に電圧を印加する。この状態で CVD を行い、所定の成長時間が経過したところで原料ガスの導入を止めると同時に、電圧印加も止める。以上の手順により、CNT 成長中に W-tip に電界を印加し、発生する電界応力によって電気力線の方法 (等電位面に垂直な方法) に CNT の成長を促すことを試みた。

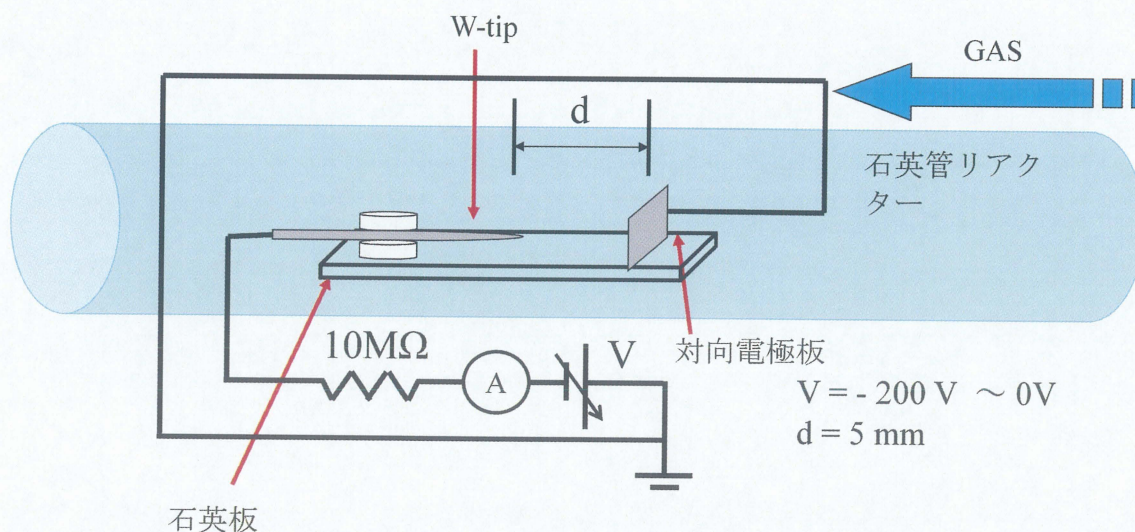


Fig.3-7 電界印加による CNT 配向制御法の模式図

3-1-3-3 フィラメント加熱 CVD 装置

Fig.3-5 の熱 CVD 装置を用いて、前節で説明した電界印加による CNT 配向制御法を行ったが、後述するようにこの方法では実験の再現性が悪いことが明らかになった。この原因として CVD 中に試料と電極を取り付けている石英板に原料ガス分解によるカーボン堆積物の付着が起こり、W-tip と対向電極板の間に絶縁不良を起こし、これにより所定の電圧が電極-試料間に印加できなくなっている可能性があることが明らかとなった。しかし、従来型のリアクター内全体を電気炉で加熱する熱 CVD 装置では、石英板へのカーボン堆積物の付着を防ぐことは困難であり、W-tip と対向電極板間の絶縁不良を防ぐことは困難である。そこで、この問題を解決するため本研究では、必要な部分だけを加熱することができるフィラメント加熱 CVD 装置を新規に作製した (Fig.3-10)。この装置は試料 (W-tip) と対向電極が構造的に完全に分離されており、かつ CNT 成長のための加熱は W-tip 付近に限定して行うので、前述のような電極間の絶縁不良を起こす恐れは無い。さらに、この装置の副次的な特徴として、電流を変えるだけで温度調節を上げ下げしやすいこと、リアクターを小さく設計できるのでガス流量調節に対する追従性が良く、ガスを流してからタイムラグが少ないこと、などが挙げられる。

本研究の CNT 成長で使用したフィラメント加熱 CVD 装置の概略図を Fig.3-10 に示す。この装置はコールドウォール型 CVD 装置であり、 C_2H_2 、Ar、 H_2 の 3 種類が導入可能なガス導入系、リアクター、ロータリーポンプによる排気系で構成されている。 C_2H_2 は面積式流量計により、 H_2 と Ar は電子式マスフローコントローラによりリアクター内に導入した。

本装置で CNT 成長を行うための W-tip は、以下の手順で作製する。まず、Ceramic Holder の金属ロッドに $\phi 0.15$ mm の W-loop フィラメントを Spot Welder によって点溶接する。続いて $\phi 0.15$ mm、長さ 4 mm の W-ワイヤーを W-loop の先端に点溶接する。さらに、W-tip の温度を測定するためのクロメル-アルメル熱電対 ($\phi 0.10$ mm) を W-loop に点溶接する。最後に W-フィラメントに点溶接した W-ワイヤーを電解研磨でエッチングして針状に加工し、CNT 成長用 tip とした。以上の手順で作製した W-tip の概略図と写真を Fig.3-8、3-9 にそれぞれ示す。

この装置を用いた CNT の成長方法を以下に示す。まず作製したフィラメントをリアクター中心部にセットする。次にロータリーポンプを用いてリアクター内を約 4 Pa まで排気し、その後、Ar を大気圧まで導入しリアクター内を Ar 雰囲気置換する。置換後 EXHAUST バルブを開け、リアクター内での Ar をフローの状態にする。続いて電源を用いてフィラメントに電流を流し、W-tip を加熱させ、所望の CVD 温度に調節した後、5 分間待つ。5 分後、炭素源となる C_2H_2 、および還元作用を目的として H_2 を導入し、CVD を 10 分間行う。10 分後、Ar、

C_2H_2 および H_2 の導入を止める。その後、リアクター内を約 4Pa まで排気し、Ar を大気圧まで導入する。この工程を 2 回繰り返した後、フィラメントを取り出した。Fig.3-11 に CNT 成長のための CVD プロセスタイミングチャートを示す。使用した各ガスの仕様は、Table3-2 に示した。

Table3-2 フィラメント加熱 CVD 装置で使した各ガスの仕様

	メーカー	純度
Ar	大陽日酸	99.9999 %以上
H_2	大陽日酸	99.9999 %以上
C_2H_2	岩谷瓦斯	99.9999 %以上

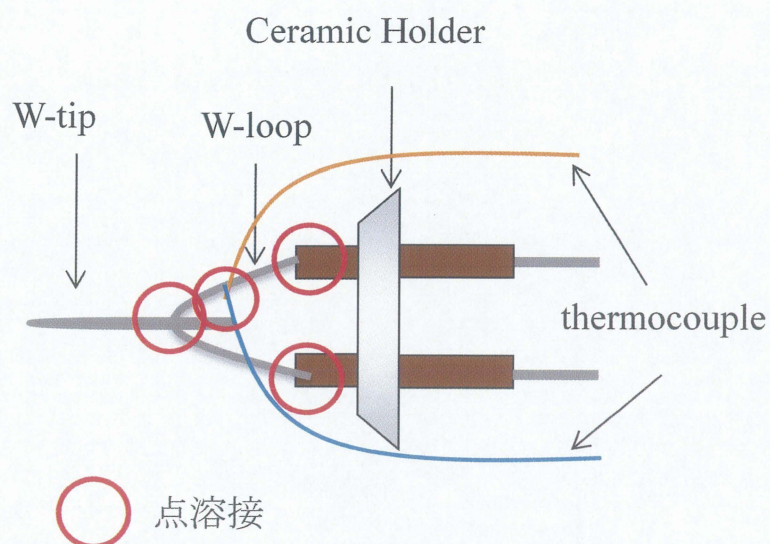


Fig. 3-8 フィラメント概略図

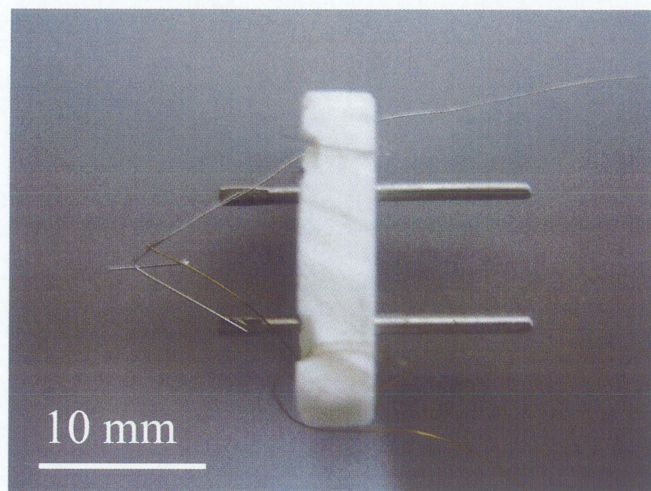


Fig. 3-9 作製したフィラメントの写真

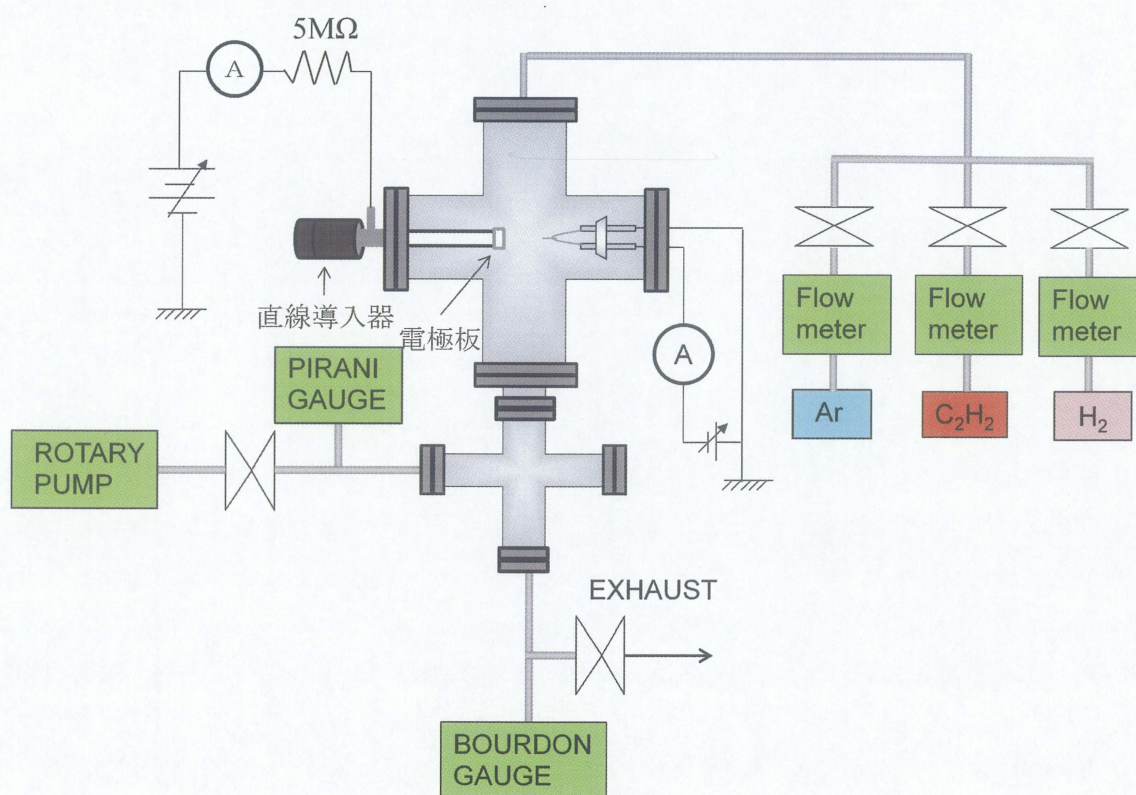


Fig.3-10 フィラメント加熱 CVD 装置の概略図

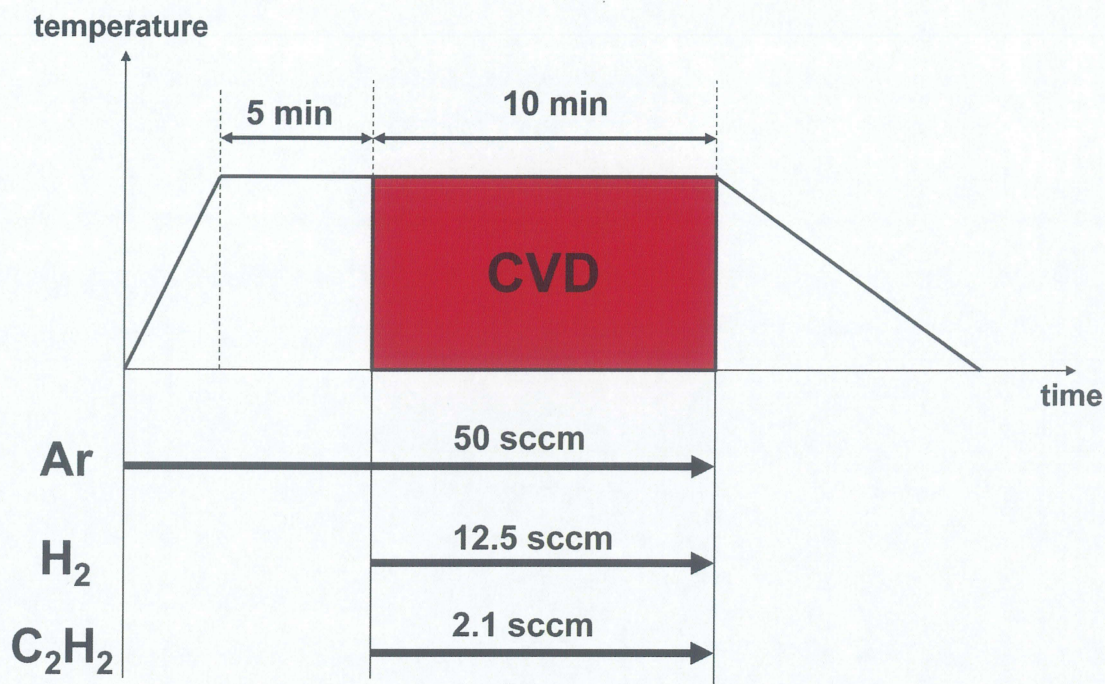


Fig. 3-11 フィラメント加熱 CVD 装置のプロセスタイミングチャート

3-1-3-4 フィラメント加熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御

3-1-3-2 と同様の方法をフィラメント加熱 CVD 装置にも適用し、CVD 中に電圧印加を行うことにより W-tip に成長する CNT の配向制御を試みた。実験装置の模式図を Fig.3-12 に示す。実験手順は以下の通りである。まず、W-tip と対向電極板を取り付けた直線導入器をリアクター内に設置する。そして、読取顕微鏡を用いて電極板と W-tip との間の電極間距離を精密に調節する。これに配線をし、対向電極板が陽極、W-tip が設置電位 (GND) になるように電圧を印加できるようにする。次にこれらを図に示すような配置でリアクター内に設置する。リアクター内に原料ガスを流し始めるタイミングと同時に、電極間に電圧を印加する。所定の成長時間が経過したところで原料ガスの導入を止めると同時に、電圧印加も止める。以上の手順により、CNT 成長中に W-tip に電界を印加し、発生する電界応力によって電気力線方向 (等電位面に垂直な方向) に CNT の成長を促すことを試みた。

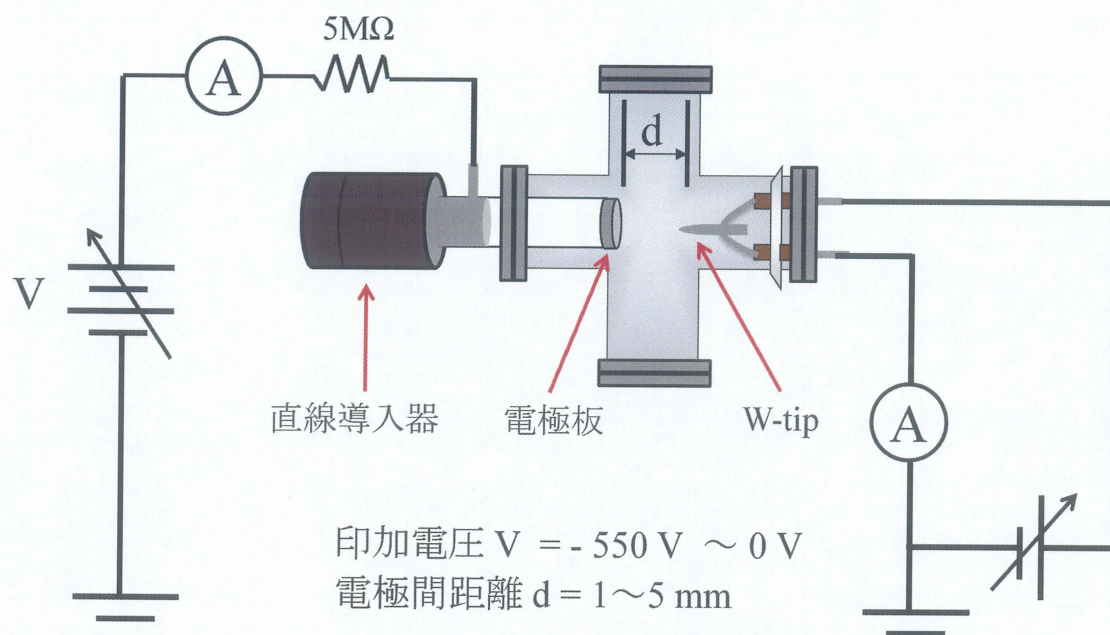


Fig.3-12 電界印加による CNT 配向制御法の模式図

3-2 CNT の評価

3-2-1 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた観察

作製した W-tip および CNT の成長形態を走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) により評価した。SEM 観察には日立製作所製 S-4000 電界放射型電子顕微鏡を用いた。観察時の加速電圧は 25kV である。試料台にはアルミ製の試料台を用い、固定にはカーボンテープを用いた。SEM 観察は、試料表面に対して真上からの方向 (上面像観察) で行った。

以下に SEM の原理を説明する。電子を物質表面に照射すると、電子からエネルギーを受けた物質表面は励起状態となる。すると固体表面から反射電子、二次電子、オージェ電子、X 線や蛍光などが放射される。SEM とは、これらのうち、二次電子を用いて観察したい試料表面の形状を観察する方法である。

SEM の原理図を Fig.3-13 に示す。真空中に照射された電子は軸対称で設置してある電子レンズによって軌道が変わり、電子線が一点に集束する。この電子線を X、Y 軸方向に走査しながら試料に照射する。その後発生した二次電子は、検出器に印加された正電位に引き寄せられ、検出器表面に塗布された蛍光体に当たり光の信号に変換される。この後、光信号は増幅器を通り、出力ディスプレイに表示される。

試料から放射した二次電子のエネルギーは、数 10 eV 程度と低い。また検出器に印加された電界は試料表面全域に及んでいるので、検出器に対して死角となる部分から放射した二次電子も補足することができる。検出した像は、二次電子の傾斜角効果とエッジ効果によって形状に依存し放射量が変化するので、コントラストが付き、立体的な映像が得ることができる。

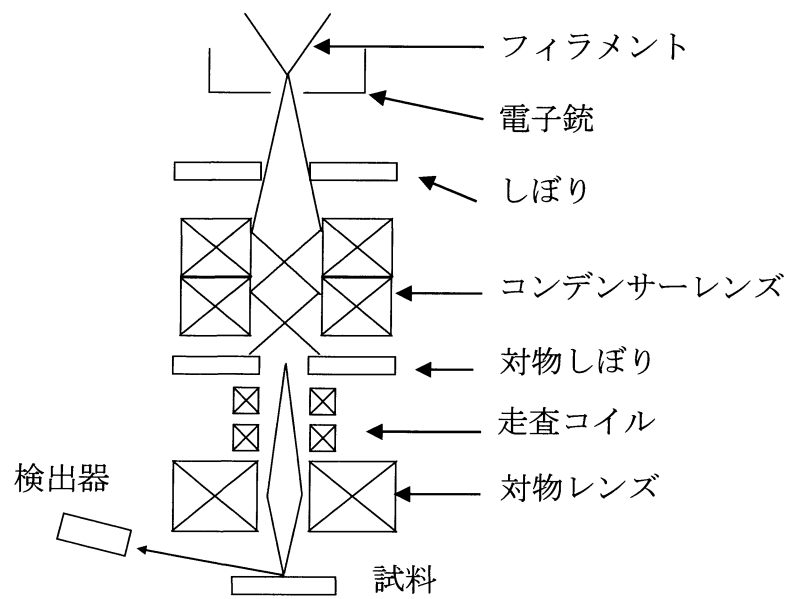


Fig.3-13 SEM 装置の原理図

3-2-2 ラマン分光法による評価

W-tip 上に成長した CNT の結晶性評価のため、ラマン分光法による分析を行った。本研究ではナノフォトン社製の RAMAN-11Li のスリット型共焦点光学系のラマン分光測定装置を用いた。以下に原理について示す。

物質に単色光を照射し、散乱された光を調べると、入射光とわずかに波長の異なる成分が含まれている。この現象は、物質を構成する原子の振動による光の変調・放射と理解することができる。入射光の振動電場によって物質中では電子雲がひずみ、振動する分極が誘起される。このとき、分子振動や格子振動（フォノン）によって原子の位置が時間的に変動するためにこの誘起分極は変調されており、入射光からフォノンの振動数の分だけ振動数がシフトした光が発生する。これがラマン散乱（Raman scattering）である。入射光と同じ振動数の散乱光をレイリー散乱（Reyleigh scattering）光という。入射光とラマン散乱光の振動数差をラマンシフト（Raman shift）といい、これは物質に固有であり、物質の種々の運動状態に対応するエネルギー準位に関係づけられる量である。

励起光のエネルギーがバンドギャップエネルギーに近づくと、ラマン散乱強度が著しく増大する。この現象を共鳴ラマン散乱といい、共鳴効果を利用すれば、非共鳴条件では微弱なため測定が困難なラマンスペクトルを測定することが可能になる。

ナノチューブのラマンスペクトルで注目すべきバンドは、大きく分けて 3 つある。一つ目が低波数領域に観測される radial breathing mode (RBM) と呼ばれる SWNT 固有の全対称モードで、ナノチューブ直径が伸縮する振動に対応する。この振動数は直径の逆数に比例するため、簡単な関係式で直径を見積もることができる。二つ目は 1593cm^{-1} とその低周波数側に観測される複数のピークによって構成される高周波の振動モードである。これは、グラファイトのラマン活性モードと、同種の振動モードであると考えられ、グラファイトの頭文字を取って G-band と呼ばれる。三つ目は 1350cm^{-1} 付近の振動モードである。グラファイトはこの振動数領域に巨大なフォノン状態密度を持つが、ラマン活性でないため、結晶性の高いグラファイトでは観測されない。しかし、欠陥が導入されると運動量保存則に破れが生じ、ラマンピークとなって観測される。そのため、このピークは欠陥 (Defect) 由来のピークとして D-band と呼ばれる。また G-band と D-band の強度比をとったものを G/D 比といい、カーボンナノチューブの品質を表す指標として用いられる。

一般的なラマン分光測定装置の概略図を Fig.3-14 に示す。

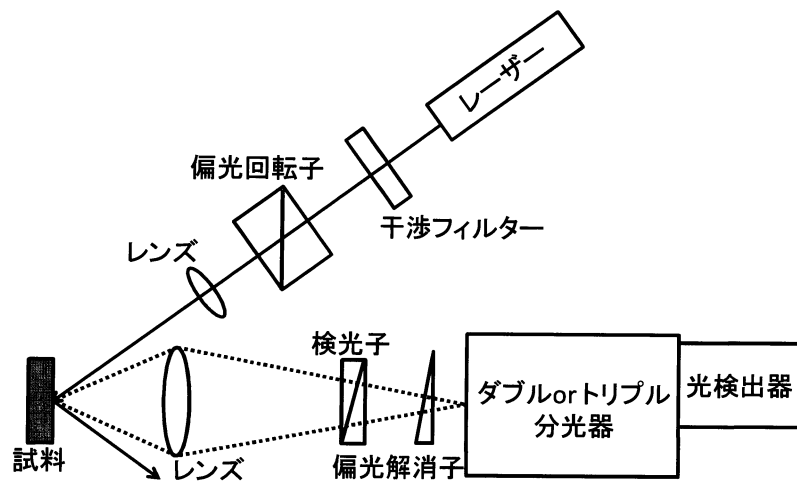


Fig.3-14 ラマン分光測定装置の概略図

3-2-3 X線光電子分光による評価

本研究において、W-tip 上で CNT 以外の堆積物の形成がしばしば確認された。これらの堆積物の評価のため、X線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) を用いた。本研究で用いた X線光電子分光分析装置はアルバック・ファイ社製の Quantera SXM である。以下に原理について示す。

Mg や Al 表面に電子線を照射すると、比較的長い波長の軟 X 線が発生する。特定のエネルギー (波長) を持った軟 X 線を試料表面に照射すると、光電効果により、光電子が放出される。原子の内殻にあった電子が光電子として放出されると、その光電子は原子固有の運動エネルギーを持つことになる。この光電子を分析管に導き、その運動エネルギーを測定することで試料表面の元素組成を調べることができる。運動エネルギーを高分解能で測定すれば元素の化学結合状態に関する情報が得られる。放出される光電子は試料表面から深さ約数 Å 以内に存在するものであるため、極表面の分析が可能である。精度の高い分析のためには、測定室内は超高真空 (10^{-7} Pa 以下) にする必要がある。測定可能な元素は Li から U までであり、照射する軟 X 線を絞ると試料表面の局所分析も可能である。また、アルゴンイオン等で試料表面をエッチングし、表面を削りながら測定を行うと深さ方向の分析もできる。一般的な X線光電子分析装置のブロックダイアグラム図を Fig.3-15 に示す。

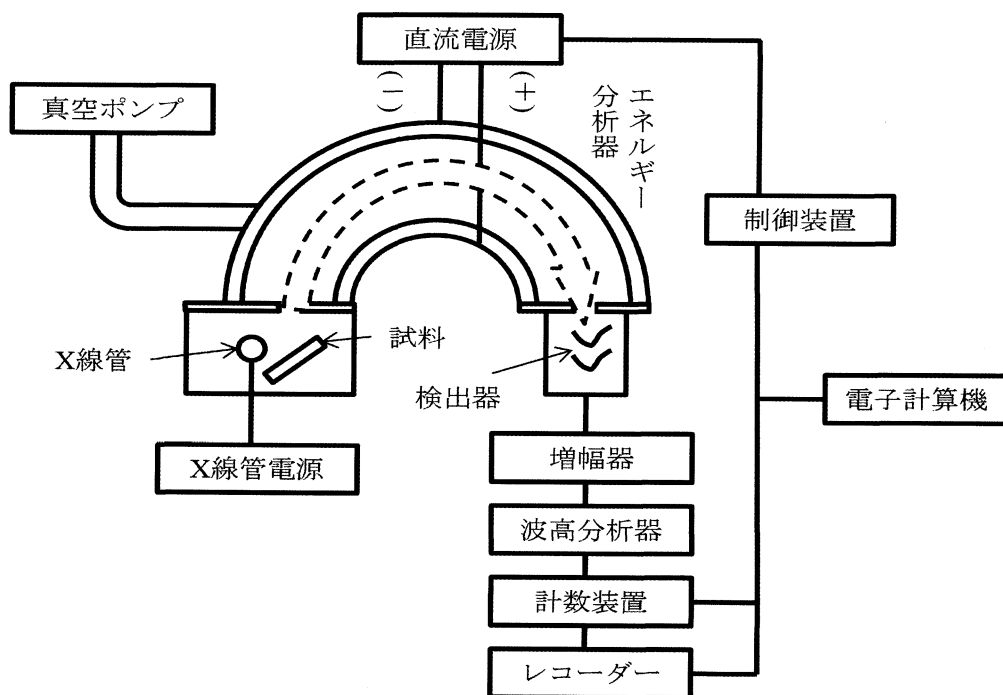


Fig.3-15 X線光電子分光装置の構成

第4章 結果と考察

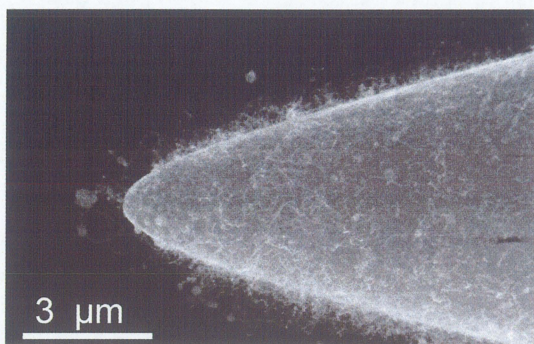
4-1 熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御

Fig.3-4 で示した従来型の熱 CVD 装置を用いて、W-tip 上に直接 CNT を成長させても、成長する CNT は湾曲しており、その成長方向はランダムで一定の配向性は観られない[23]。ここではまず従来型の熱 CVD 装置で CVD 中に電界印加を行うことにより、成長する CNT の配向制御を試みた実験結果を示す。

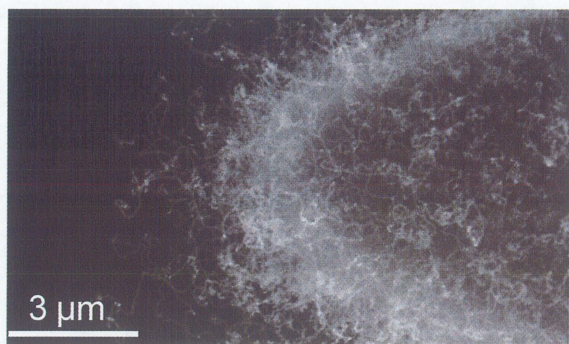
実験結果

電界印加による CNT 配向制御の詳細については、3-1-3-2 で述べた。触媒として Ni を用いた場合の実験結果を Fig.4-1-1 に示す。堆積膜厚条件は Ni / Al = 6 / 20 nm であり、印加した電圧は(a) 0 V(電界印加無し)、(b) - 50 V、(c) - 100V、(d) - 150 V、(e) - 200 V である。(b)で示す印加電圧- 50 V の SEM 観察像では、(a)の SEM 観察像と比較しても W-tip 全体で CNT の配向性の変化は観られなかった。しかし、(c)、(d)で示す印加電圧- 100 V、- 150 V の SEM 観察像では、図中の矢印で示すように W-tip 表面から外向きの方向に成長している CNT が観られた。さらに、(d)で示す印加電圧-200 V の SEM 観察像では図中の矢印で示すように、W-tip 表面から CNT が直線的に配向して成長している様子が確認できる。

次に触媒として Fe を用いた場合の実験結果を Fig.4-1-2 に示す。堆積膜厚条件は Fe / Al = 5 / 5 nm であり、印加した電圧は(a) 0 V(電界印加無し)、(b) -50 V、(c) -100 V、(d) -150 V、(e) -200 V である。(a) ~ (e)の SEM 観察像で示すように、-200 V まで電圧を印加しても、電界による CNT の配向性は観られない。



(a) 印加電圧 0 V(電界印加無し)



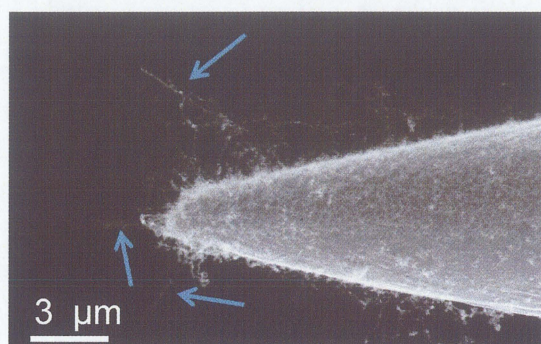
(b) 印加電圧-50 V



(c) 印加電圧-100 V

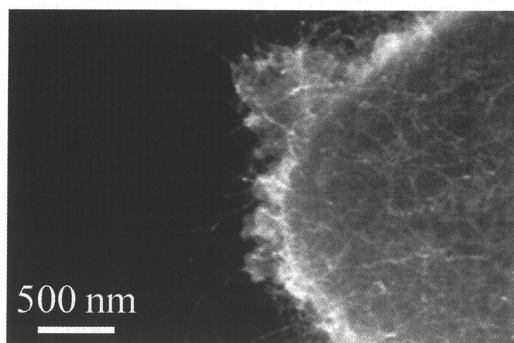


(d) 印加電圧-150 V

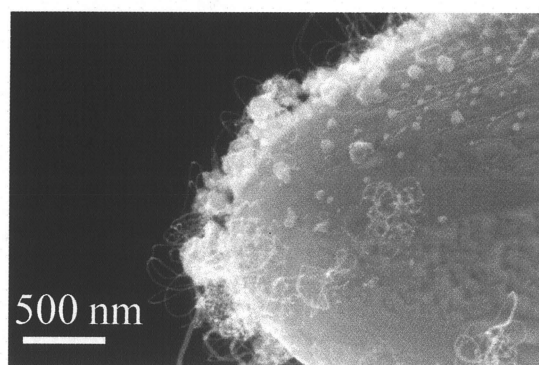


(e) 印加電圧-200 V

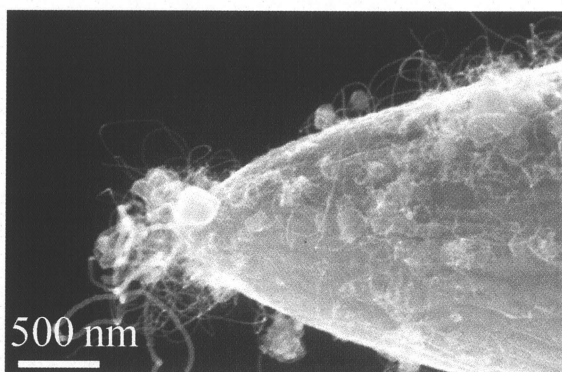
Fig.4-1-1 触媒として Ni を用いた場合の SEM 観察像



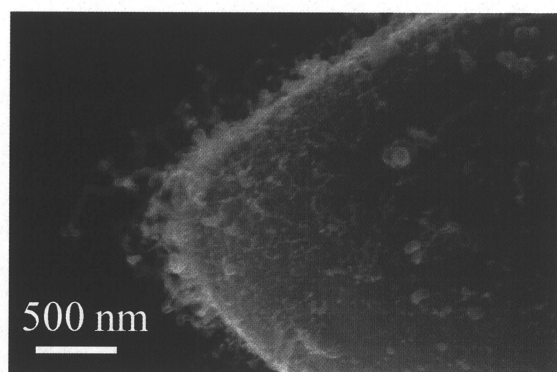
(a) 印加電圧 0 V (電界印加無し)



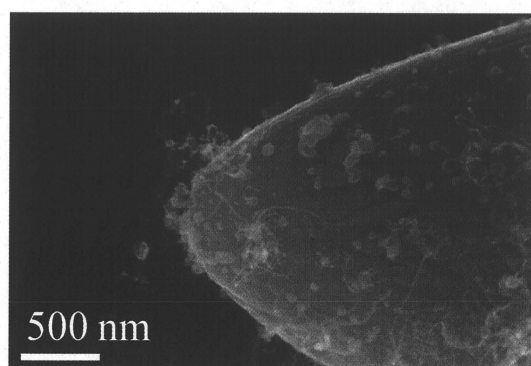
(b) 印加電圧-50 V



(c) 印加電圧-100 V



(d) 印加電圧-150 V



(e) 印加電圧-200 V

Fig.4-1-2 触媒として Fe を用いた場合の SEM 観察像

考察

以上の結果から、触媒として Ni を用いた場合では印加電圧に依存して CNT が直線的に配向して成長し、一方で、触媒として Fe を用いた場合では電界による CNT の配向性は観られなかった。過去に、本研究室の生杉が 50 ～100nm の比較的小さい先端曲率半径を持つ W-tip を使用して、同様の実験を行ったところ、触媒として Ni を用いた場合では、CNT は配向して成長し、一方で、触媒として Fe を用いた場合では、いずれの印加電圧の場合でも CNT は配向しなかったと報告している[23] (Fig.4-1-3)。生杉の結果を踏まえても、触媒が Ni の場合では CNT は配向して成長し、一方で触媒が Fe の場合では CNT は配向しないという結果になった。これは触媒の種類による CNT の成長形態の違いが原因であると考えられる。生杉は触媒として Ni あるいは Fe を用いた場合の CNT の成長形態を TEM によって観察しており (Fig.4-1-5、 Fig.4-1-6)、その TEM 観察像から以下のように述べている。

触媒として Ni を用いた場合の CNT の成長形態

- ・ CNT は不規則な方向へ成長しており、ジグザグな形状をしている。
- ・ 直径が太い CNT も多く存在する。
- ・ この TEM 観察像から見積もった直径分布は約 10～20 nm である。
- ・ キャップが連続してできている bamboo-like 構造をした CNT も観られる。

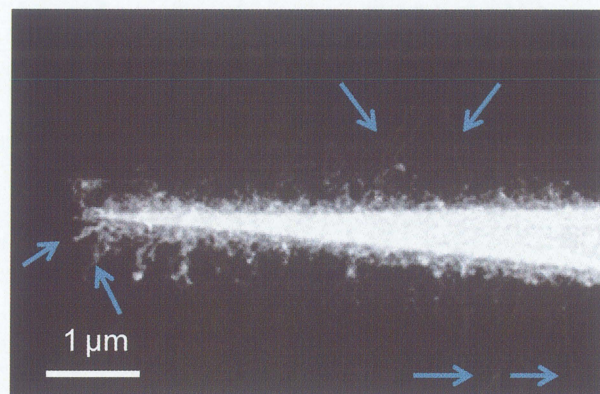
触媒として Fe を用いた場合の CNT の成長形態

- ・ CNT はほとんどが滑らかな湾曲の形状をしている。
- ・ 全ての CNT の状態が中空構造である。
- ・ 平均直径は Ni 触媒の場合と比べ小さく、直径分布は 5～15 nm である。

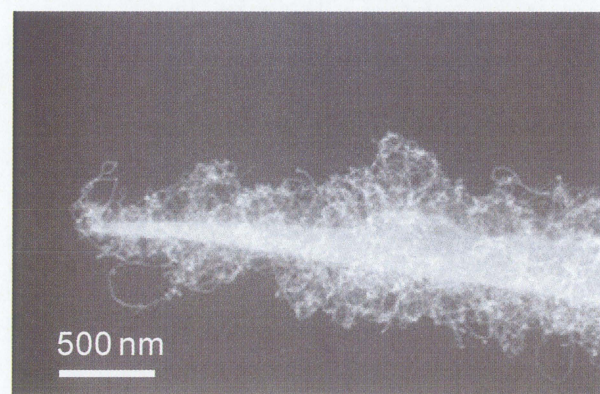
以上の成長形態の違いから、電界印加中の CNT の成長時の挙動を考察する (Fig.4-1-6)。まず触媒として Ni を用いた場合において、CVD 中に電界印加することによって CNT は電界の方向に沿って成長していく。CNT はジグザク形状でキャップが連続してできている構造をしているので非常に曲がりづらいと考えられ、電界印加が終了後も CNT は配向性を維持していると考えられる。一方、触媒として Fe を用いた場合では、Ni の時と同様に電界印加することによって CNT は電界の方向に沿って成長していくが、CNT の形状はしなやかであり、Ni の場合と比較して CNT の直径が小さいので、電界印加が終了すると、CNT は湾曲してしまい、配向性を維持できなかったと考えられる。

以上の結果より、CVD 中に電圧を印加することにより、CNT の配向性が変化することが分かった。このときの配向は、成長する CNT の結晶性に依存し、貫

通した空洞構造を持つ CNT が成長する Fe を用いた場合では配向は観られず、キャップが連続した構造を持つ CNT が成長する Ni を用いた場合では配向が観られる結果となった。以上の結果を踏まえ、以降の実験では触媒として Ni を用いることにした。

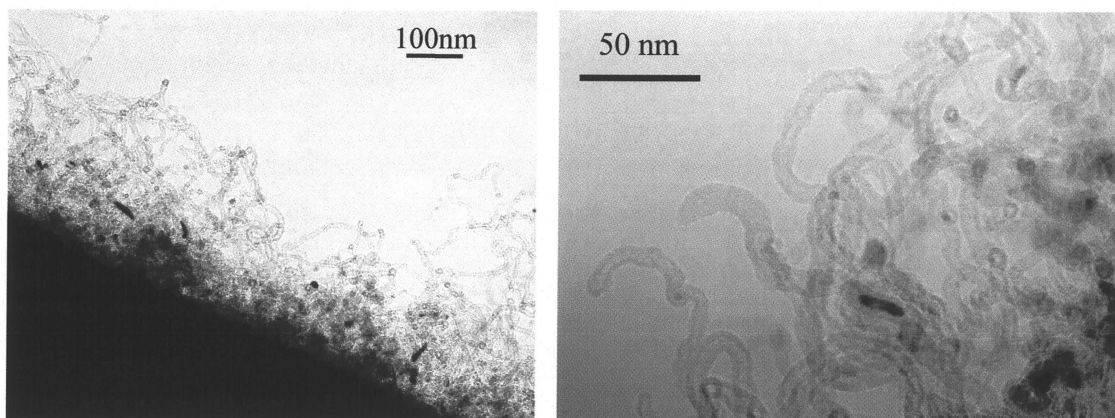


(a) 印加電圧-150 V(Ni 触媒)



(b) 印加電圧-150 V(Fe 触媒)

Fig.4-1-3 電界印加後の SEM 観察像[23]

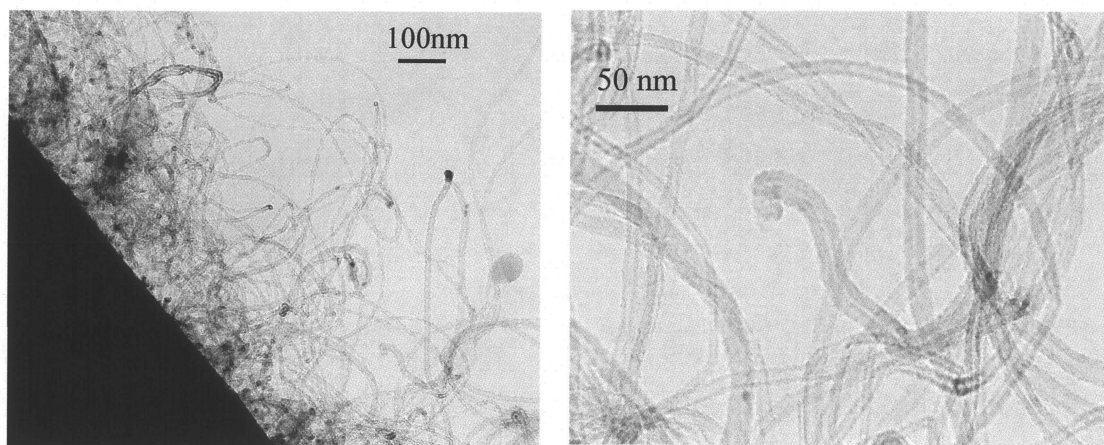


(a) 低倍率

(b) 高倍率

Ni 触媒 (Ni3 nm / Al10 nm)

Fig.4-1-4 Ni を触媒として成長した CNT の TEM 観察像[23]

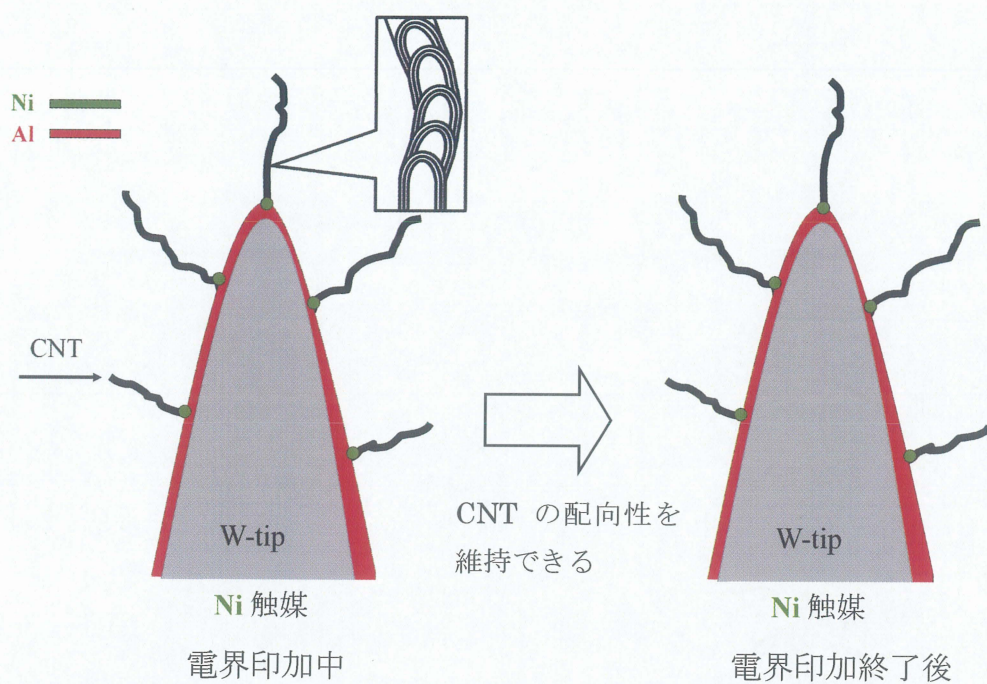


(a) 低倍率

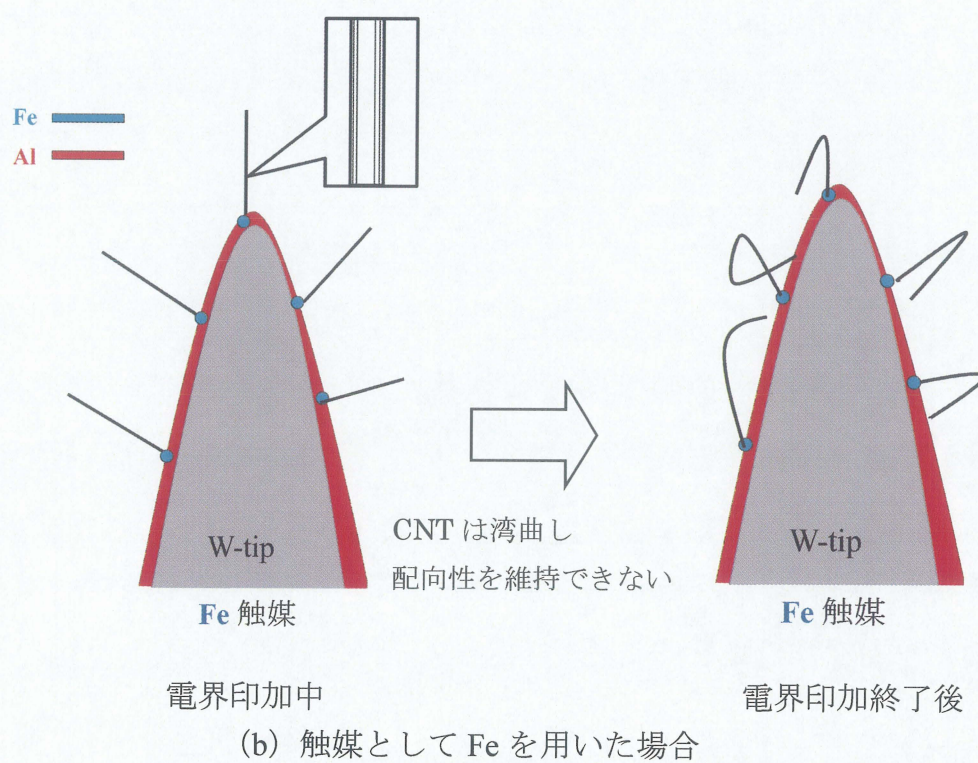
(b) 高倍率

Fe 触媒 (Fe3 nm / Al10 nm)

Fig.4-1-5 Fe を触媒として成長した CNT の TEM 観察像[23]



(a) 触媒として Ni を用いた場合



(b) 触媒として Fe を用いた場合

Fig.4-1-6 電界印加中の CNT の挙動の模式図

4-2 フィラメント加熱 CVD 装置による CNT 成長

前節の方法を用いた場合、同条件でも CNT の配向性が観られない場合もあり、この方法による実験の再現性は悪い。この理由として CVD 中に W-tip と対向電極間の電氣的絶縁が保たれなくなっている可能性が挙げられる。絶縁体である石英板に W-tip と対向電極板が取り付けられているため、両者の間で電氣的絶縁が保たれているが、CVD 中に石英板上に導電性のあるカーボン堆積物が付着することが確認された。これにより W-tip と対向電極間の間で絶縁不良を起こしている可能性が高い。

これらの問題を解決すべく作製したフィラメント加熱 CVD 装置による CNT 配向制御実験の結果について述べる。フィラメント加熱 CVD 装置の詳細については第 3 章で説明した。

4-2-1 CNT 成長の温度依存性

実験結果

CVD 法を用いた CNT の成長において、CNT の形態は成長時の温度に著しく依存する。これは W-tip 上に成長する CNT においても同様であると予想される。そこで本装置における最適な CNT 成長温度を決定するために、W-tip 上に成長する CNT のフィラメント加熱 CVD における成長温度への依存性について調査した。この時の堆積膜厚条件は Ni / Al = 10 / 20 nm である。Fig.4-2-1-1 に W-tip 上に成長する CNT の温度依存性の SEM 観察像を示す。600℃では先端近傍領域において CNT の成長はほとんど観られなかった。一方、650℃、700℃では CNT の成長が先端部を含む W-tip 表面全体で観られた。750℃では W-tip 全体で CNT が成長しておらず、何らかの堆積物が形成されている。

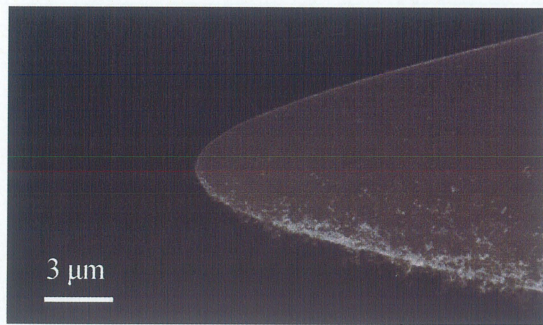
また Fig.4-2-1-2 に、650℃と 700℃で成長した CNT から得られたラマンスペクトル（G バンドおよび D バンド）を示す。グラファイトの存在を示す G バンドが明瞭に確認されるが、これと同程度の強度でアモルファスカーボンやグラファイト層の欠陥に起因する D バンドが確認される。これらのスペクトルから、W-tip 上には欠陥を多く含む CNT やアモルファスカーボン層が存在していると考えられる。温度（650℃、700℃）に対する CNT の結晶性には違いが無いと推測される。

考察

CVD 温度が 600℃の条件で W-tip 先端で CNT の成長がほとんど観られなかったのは、これは 600℃では温度が低く、アセチレンの分解反応が十分に進まなかったことが原因であると考えられる。一方、750℃の条件で W-tip 上に確認され

た堆積物は、アセチレンが過剰分解することにより形成された炭素層もしくはタングステンが炭化した炭化タングステン層であると予想される。この堆積物を、XPS により分析した結果を Fig.4-2-1-3 に示す。分析の結果、最表面層にタングステンを含む層が存在することが分かった。XPS の W-4f スペクトルのピーク位置を見ると、メタリックな状態の W よりも高結合エネルギー側にピークが現れていることから、SEM で確認される層が炭化タングステン層であるとは断定出来ない。これについては更に検討が必要である。

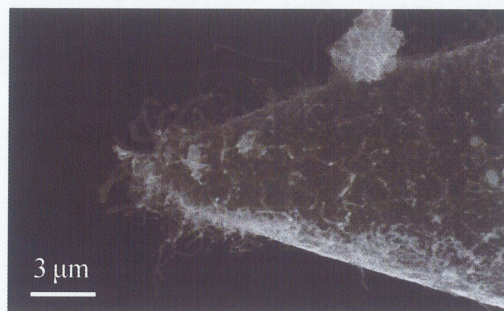
以上の結果をまとめると、650℃ ～ 700℃が本装置における適切な成長温度条件であることが分かった。



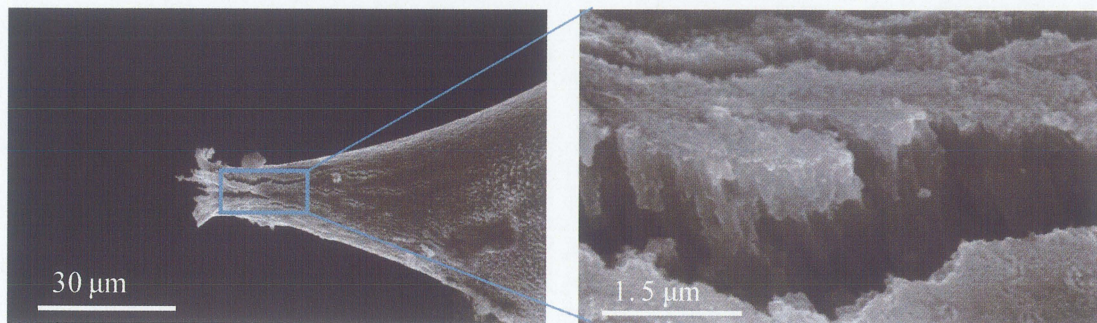
(a) 600°C



(b) 650°C



(c) 700°C



(d) 750°C

Fig.4-2-1-1 フィラメント加熱 CVD における CNT 成長の温度依存性

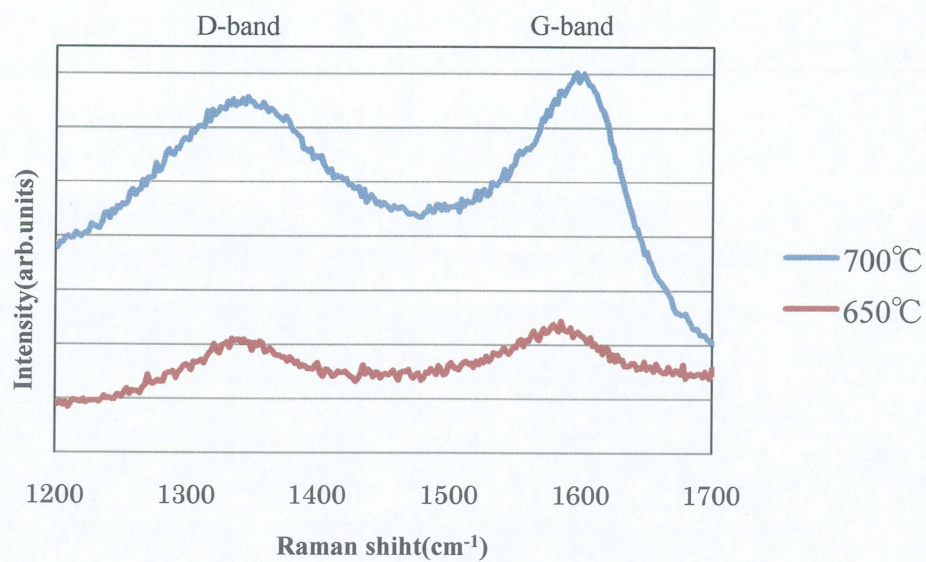


Fig.4-2-1-2 各温度（650、700℃）で成長した CNT のラマンスペクトル

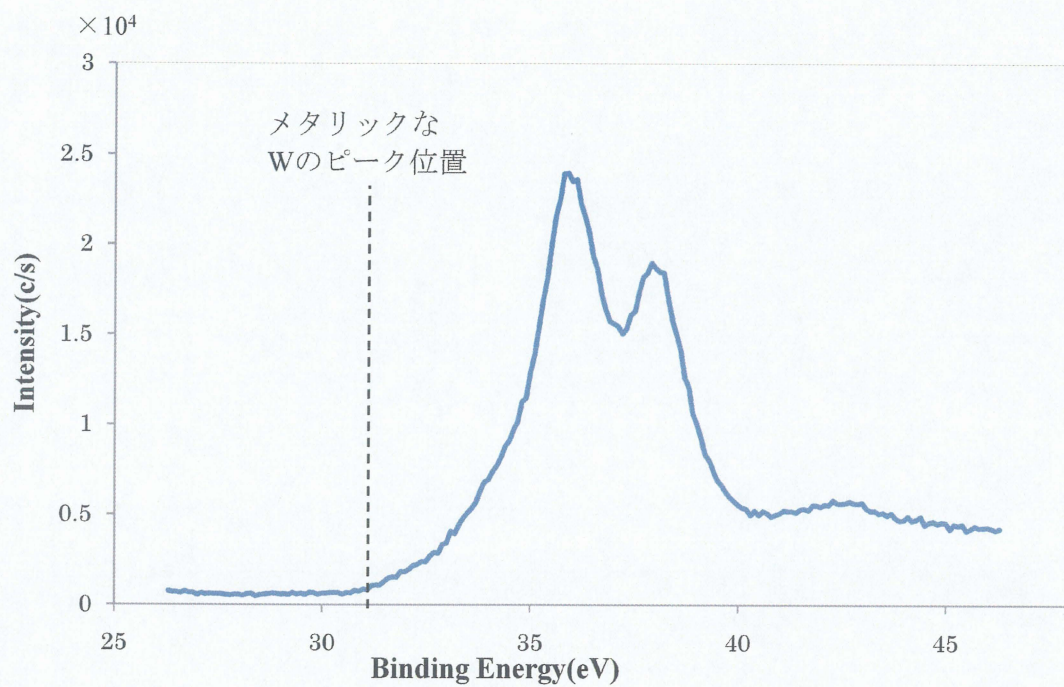


Fig.4-2-1-3 温度 750℃における堆積物の XPS スペクトル（W-4f）

4-3 フィラメント加熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御

前節の結果から、フィラメント加熱 CVD 装置を用いた場合における CNT 成長に適切な温度が分かった。ここでは前節の結果を踏まえ、成長温度を 650℃とし、W-tip への CNT 成長中に電界を印加することによる CNT 配向制御を試みた。

電界印加による CNT 配向制御の詳細については、3-1-3-4 で述べた。本実験においては、比較的狭間隙の電極間に数百 V オーダーの電圧を印加することになり、かつ片側の電極は針状の W-tip であるため、電圧印加時に放電が起こることが懸念される。そこで、ここでは tip-電極間距離を 1 ～ 5 mm の範囲で変化させ、それぞれの電極間距離で印加電圧を変化させて CNT 配向制御を試みた結果を示す。以下に電極間距離毎の結果を示し、その考察を行う。

実験結果

(電極間距離 1 mm)

印加電圧を変化させた時の実験結果を Fig.4-3-1 示す。印加した電圧は(a) -150 V、(b) -200 V、(c) -250 V、(d) -300 V、(e) -350 V、(f) -360 V、(g) -380 V である。(a) ～ (c)で示すように、-250 V まで電圧を印加しても、電界による CNT の配向性は観られなかった。しかし、(d)で示す-300 V の電圧を印加した SEM 観察像では、図中の矢印で示すように、数本の短い CNT が W-tip 表面から外向きの方向に成長していることが観察される。さらに、(e)で示す-350 V の電圧を印加した SEM 観察像では、図中の矢印で示すように、比較的長い CNT が電極板に向かって成長しており、この方向は、W-tip に対して発生した電界の方向に平行である。しかし、(f)で示す-360 V の電圧を印加した SEM 観察像では、W-tip 先端部分だけ CNT が成長しておらず、CNT が引き抜かれて破壊されたように観られる。さらに(g)で示す-380V の電圧を印加した SEM 観察像では、CNT は成長しておらず、W-tip 表面に多数の溶融部が観察されたことから、この印加電圧で放電が起こったと考えられる。

(電極間距離 2 mm)

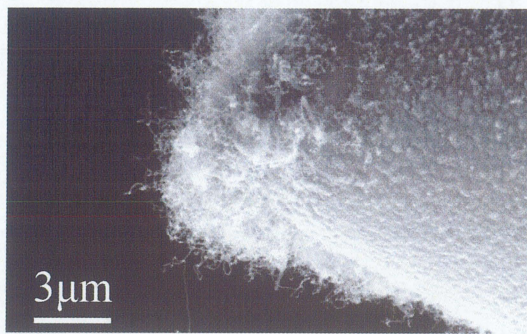
実験結果を Fig.4-3-2 に示す。印加した電圧は(a) -350 V、(b) -400 V、(c) -450 V である。(a)に示した-350 V の電圧を印加して成長させた CNT の SEM 観察像では、図中の矢印で示すように、W-tip 表面から外向きの方向に配向して成長している CNT が観られ、さらに、(b)の-400 V の場合の SEM 観察像では、W-tip 全体で垂直に配向して成長している CNT が観察された。しかし、(c) -450 V の SEM 観察像では CNT の成長は観られず、また図中の矢印で示すように複数の溶融部が観られることから、電極間で放電が起こったと考えられる。

(電極間距離 3 mm)

実験結果を Fig.4-3-3 に示す。印加した電圧は(a) -410 V、(b) -430 V、(c) -450 V、(d) -470 V である。(a)の-410 V の電圧を印加して CVD を行った W-tip 先端の SEM 観察像では、成長している CNT の配向性は観られなかった。しかし、(b)の-430 V の電圧を印加した SEM 観察像では、長さは短い、W-tip 全体で垂直に配向して成長している CNT が観察され、(c)で示す-450 V の電圧を印加した SEM 観察像でも同様の結果が得られた。一方、(d)の-470 V の電圧を印加した SEM 観察像では、W-tip 先端部で CNT の成長は観られず、電極間で放電が起こり CNT が破壊されたと考えられる。

(電極間距離 5 mm)

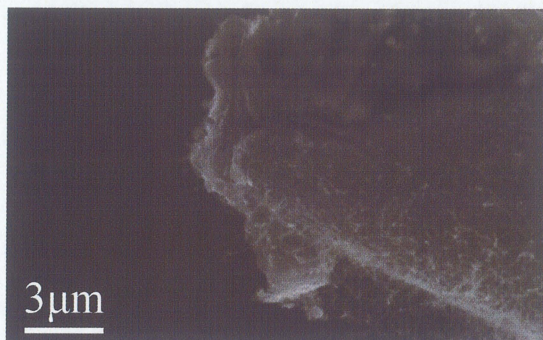
実験結果を Fig.4-3-4 に示す。印加した電圧は(a) -450 V、(b) -480 V、(c) -500 V、(d) -520 V、(e) -550 V である。(a)の-450 V の電圧を印加した SEM 観察像では、CNT の配向性は観られなかった。しかし、(b)で示す-480 V の電圧を印加した SEM 観察像では、図中の矢印で示すように、W-tip 表面に対して垂直に配向して成長している CNT が観られた。さらに、(c)(d)で示す SEM 観察像では先端部において W-tip 表面に対して垂直に配向して成長している CNT が観られた。(e)で示す-550 V の電圧を印加した SEM 観察像でも、CNT の配向性が観られた。また電極間距離が 5 mm の場合では-600 V まで電圧を印加しても放電は起こらなかった。



(a) 印加電圧-150 V



(b) 印加電圧-200 V



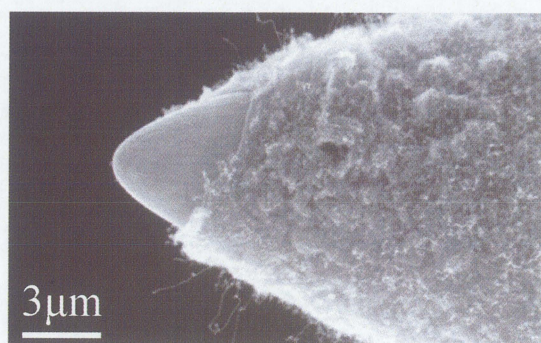
(c) 印加電圧-250 V



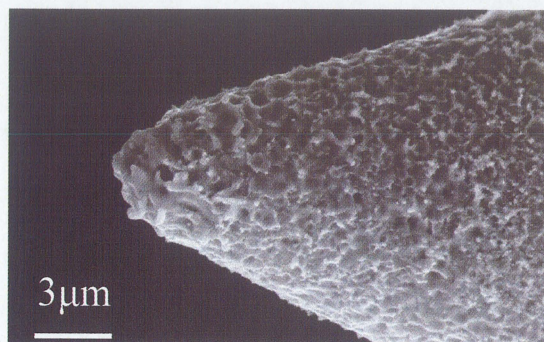
(d) 印加電圧-300 V



(e) 印加電圧-350 V

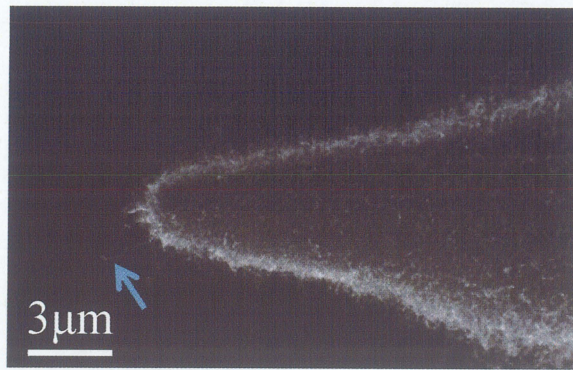


(f) 印加電圧-360 V

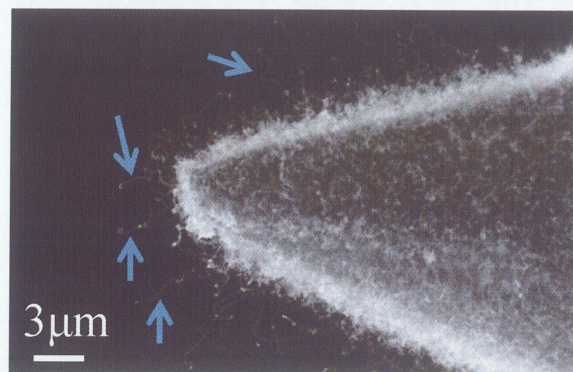


(g) 印加電圧-380 V

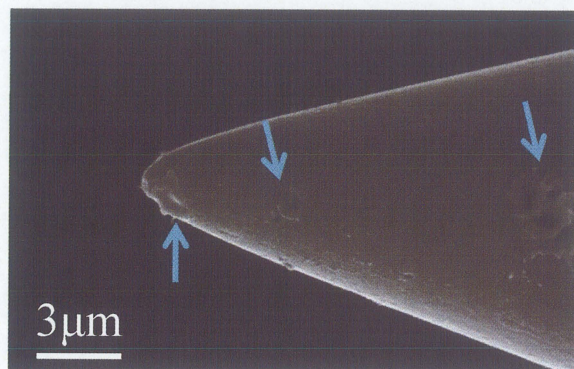
Fig.4-3-1 電極間距離 1 mm で電圧を変化させた時の SEM 観察像



(a) 印加電圧-350 V

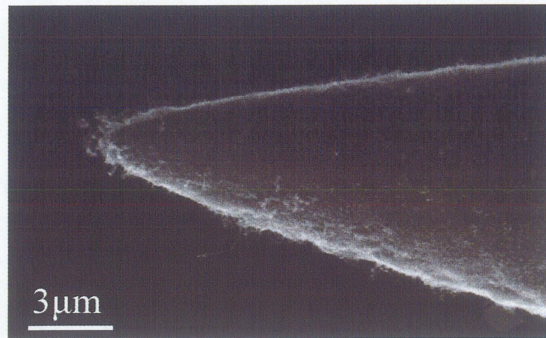


(b) 印加電圧-400 V

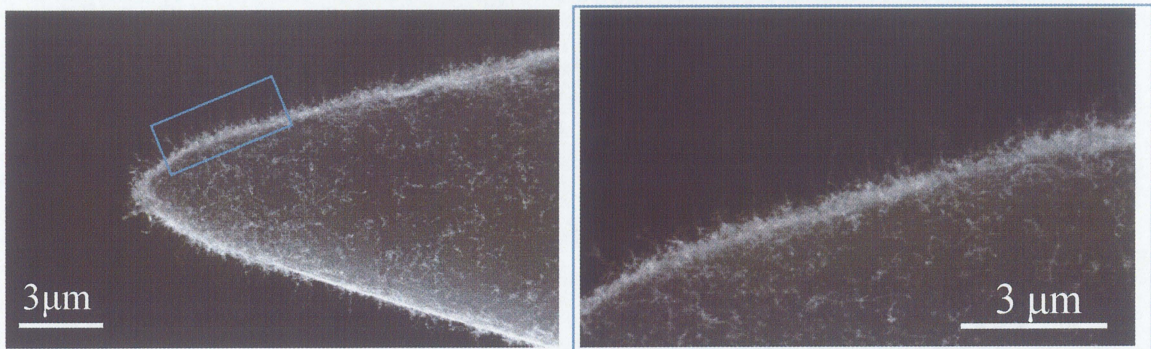


(c) 印加電圧-450 V

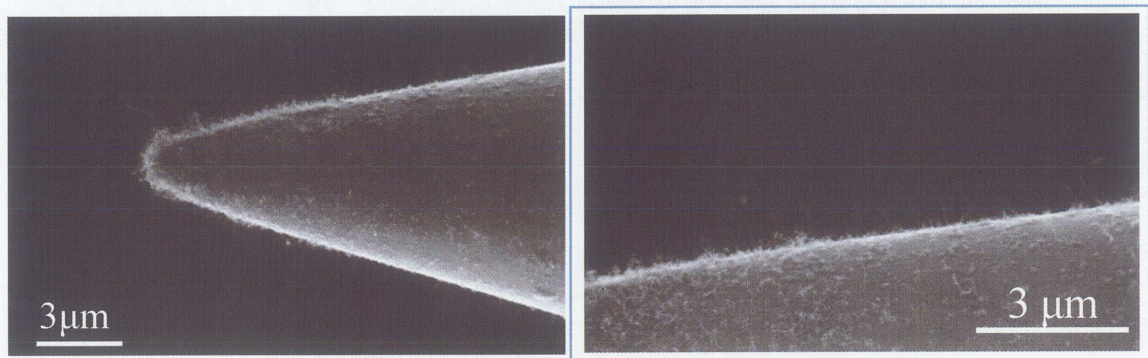
Fig.4-3-2 電極間距離 2 mm で印加電圧を変化させた時の SEM 観察像



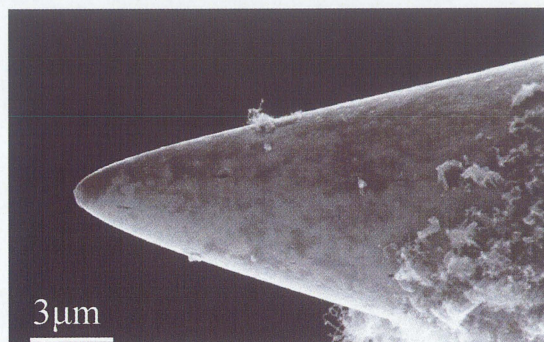
(a) 印加電圧-410 V



(b) 印加電圧-430 V

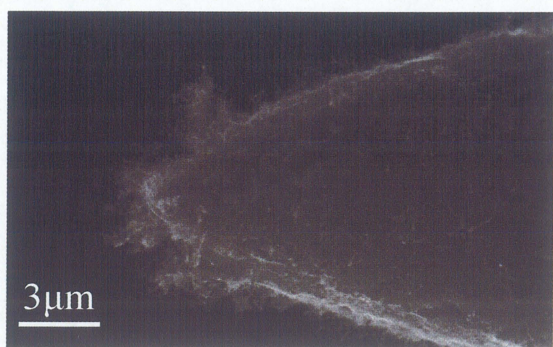


(c) 印加電圧-450 V

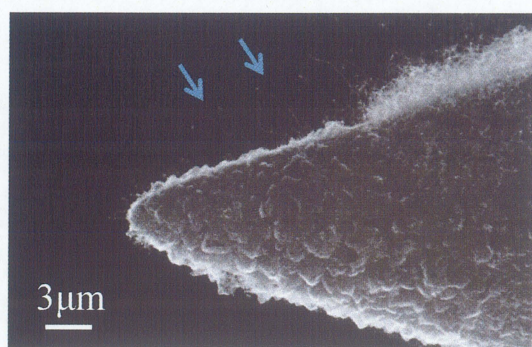


(d) 印加電圧-470 V

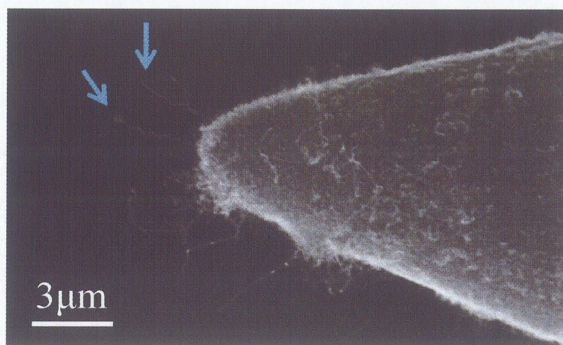
Fig.4-3-3 電極間距離 3 mm で印加電圧を変化させた時の SEM 観察像



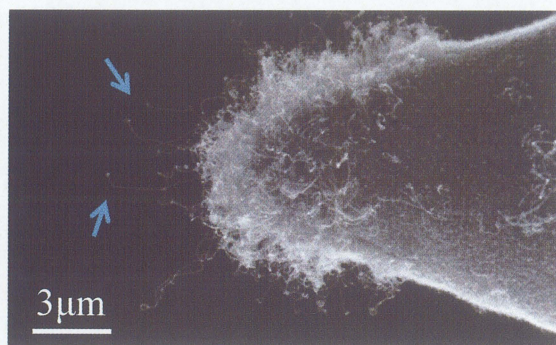
(a) 印加電圧-450 V



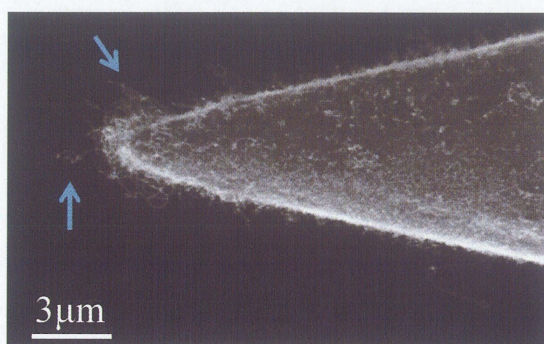
(b) 印加電圧-480 V



(c) 印加電圧-500 V



(d) 印加電圧-520 V



(e) 印加電圧-550 V

Fig.4-3-4 電極間距離 5 mm で印加電圧を変化させた時の SEM 観察像

考察

まず CNT の配向性について考察する。本実験結果から電極間距離を広げるにつれて、CNT の配向性が観られるときの電圧も大きくなる傾向があることが分かる。これは、電極間距離が CNT の配向性に影響を与えていることを示している。この CNT の配向が、W-tip 先端に発生する電界に依存しているとすれば、W-tip 先端に発生する電界が電極間距離に依存すると考えられる。そのため各実験条件における W-tip 先端での電界強度を見積もる必要がある。先に述べた通り、W-tip 先端に発生する電界は 2-4 節の (2.4.3) 式

$$E = \frac{V}{kr} \quad (2.4.3)$$

を用いてしばしば評価される。しかしながらこの式には電極間距離に関する因子は無い。そのため本研究で W-tip 先端に発生する電界を評価するには明らかに不適当と考えられる。そこで、W-tip の形状を回転双曲面体と仮定して導出した電界計算式の導入を検討した。Fig.4-3-5 のように陰極の W-tip を z 軸を中心軸とした回転双曲面体とし、陽極を x-y 平面であると考え[36]。この場合において陰極先端の電界強度 E_{tip} は次式のように表される。

$$E_{tip} = \frac{1}{\sin\theta_1 \tan\theta_1 \ln\left(\cot\frac{\theta_1}{2}\right)} \frac{V}{d}$$
$$\theta_1 = \tan^{-1} \sqrt{\frac{r}{d}} \quad (4.3.1)$$

V は電圧、d は電極間距離である。この式を用いて、印加電圧を 100 V、先端曲率半径を $1\mu\text{m}$ に固定し、電極間距離を 1~5 mm まで変化させたときに W-tip 先端に発生する電界を Table4-1 に示す。この表から電極間距離を 1~5 mm まで 1mm ずつ増加させると、W-tip 先端に発生する電界は徐々に減少していく傾向が観られる。次に、(4.3.1)式を用いて、電極間距離を 1mm、先端曲率半径を $1\mu\text{m}$ に固定し、印加電圧を 100~500 V まで変化させたときに W-tip 先端に発生する電界を Table4-2 に示す。この表から印加電圧を 100~500 V まで 100 V ずつ増加させると、W-tip 先端に発生する電界は増加していく傾向が観られる。これらの結果を踏まえて、各電極間距離において、成長する CNT に配向が確認される印加電圧から算出した W-tip 上の電界強度を Fig.4-3-6 に示す。このグラフから、電極間距離が増加するにつれ、配向が確認される電界強度はゆるやかに大きくなってゆく傾向が観られる。このように成長する CNT に配向性が発現する電界は電極間距離により異なっているが、概ね $8 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8 \text{ V/m}$ であると考えられる。

一方、W-tip 上に成長する CNT に発生する電界は、単純に(4.3.1)式では与えられないことに注意すべきである。すなわち、W-tip 上に成長した CNT 先端には、W-tip のみの場合より大きな電界が発生する。CNT の直径は W-tip よりはるかに

小さく、かつアスペクト比が大きな形状をしている。そのため CNT 先端に発生する電界は W-tip のみに発生する電界を増強したものになる。すなわち、この増強因子を γ とおけば、

$$E_{\text{CNT}} = \gamma E_{\text{tip}} \quad (4.3.2)$$

となる[37]。 E_{tip} は(4.3.1)で与えられる電界である。 γ は W-tip 先端に成長する CNT の形状に依存する値で、この γ をどのように与えるかが問題になる。この問題は簡単ではなく、数値計算によるシミュレーションが必要である。

孤立した 1 本の CNT 先端に発生する電界における増強因子 γ は、

$$\gamma = 1.2(2.5 + \frac{L}{\rho})^{0.90} \quad (4.3.3)$$

で与えられることが報告されている[38]。 L は CNT の長さ、 ρ は CNT のキャップの半径である。この式は、平行平板電極間の片側に CNT が直立している場合を想定して導出されたものであり、本研究の場合にそのまま適用できるかについては検討が必要であるが、仮に近似的に適用できると考えた場合、この式には電極間距離の項が入っていないため、本実験結果を説明することはできない。この式を補正して導出される下記の式、

$$\gamma_d = 1.2(2.5 + \frac{L}{\rho})^{0.90} \left[1 - 0.033 \left(\frac{d-L}{d} \right) + 0.013 \left(\frac{d-L}{d} \right)^{-1} \right] \quad (4.3.4)$$

では電極間距離 d が考慮されている[38]。この式を用いて、電極間距離を 1~5 mm まで変化させたときの W-tip 上に成長する CNT の電界の変化を Fig.4-3-7 に示す。このグラフから電極間距離を変化させても W-tip 上に成長する CNT の電界の変化はほとんど無いことが分かる。また、(4.3.4)式から CNT の長さが電極間距離と同等になると電極間距離の影響が現れることが分かる。しかし、本研究で確認された CNT の長さは高々 5 μm 以下であり、電極間距離と比較して十分短いと考えられる。従って本実験条件の範囲では、CNT による電界増強因子 γ_d の電極間距離依存性は無視できると考えられる。

しかしながら、先に述べた通り、本研究では、実験事実として電極間距離を広げるにつれて、CNT の配向性が観られるときの電界も大きくなることが確認されている。CNT の成長条件が同等であれば、CNT に配向性が発現する電界強度は一定であると考えられる。従って、本研究において見積もった電界強度が実際の電界強度と異なっていることを示唆している。正確な電界強度の算出法は CNT の精密な成長制御においては重要であると考えられる。本実験条件下における電界強度計算法については今後、更なる検討が必要である。

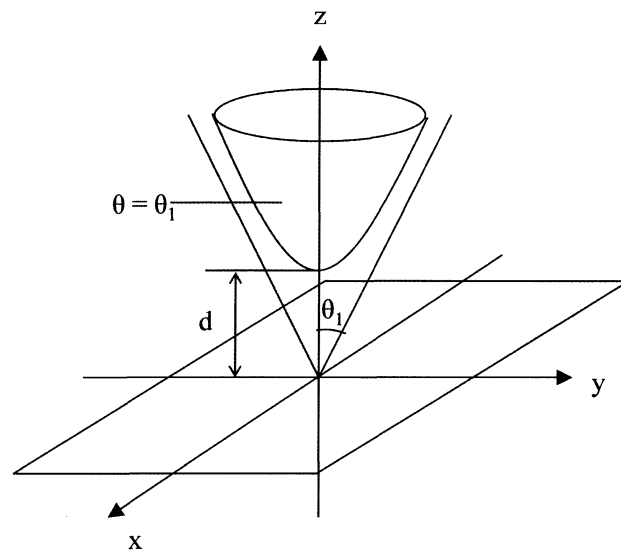


Fig.4-3-5 回転双曲面体電極と平面電極間の電界を計算するためのモデル図

Table4-1 (4.3.1)式を用いて電極間距離を変えたときに
W-tip 先端に発生する電界（印加電圧 100 V）

印加電圧 V [V]	電極間距離 d [mm]	先端曲率半径 r [μ m]	W-tip 先端に発生 する電界[V/m]
100	1	1	2.41×10^7
100	2	1	2.23×10^7
100	3	1	2.13×10^7
100	4	1	2.07×10^7
100	5	1	2.02×10^7

Table4-2 (4.3.1)式を用いて印加電圧を変えたときに
W-tip 先端に発生する電界（電極間距離 1 mm）

印加電圧 V [V]	電極間距離 d [mm]	先端曲率半径 r [μ m]	W-tip 先端に発生 する電界[V/m]
100	1	1	2.41×10^7
200	1	1	4.83×10^7
300	1	1	7.27×10^7
400	1	1	9.65×10^7
500	1	1	1.21×10^8

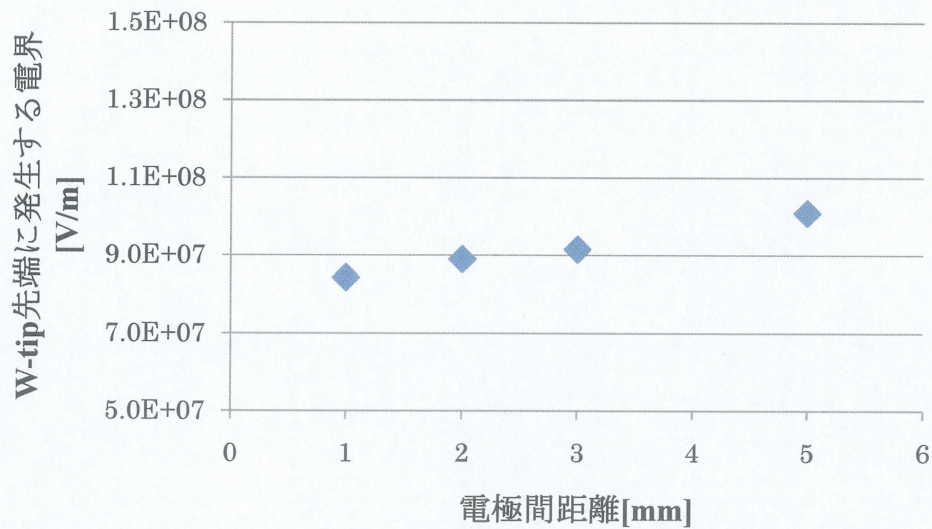


Fig.4-3-6 CNT の配向が観られたときの W-tip 上の電界強度

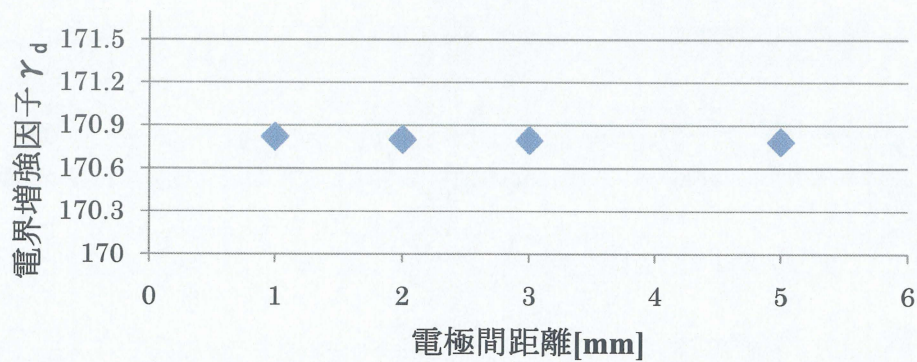


Fig.4-3-7 電極間距離を変化させたときの W-tip 上に成長する CNT の電界の変化

次に放電開始電圧について考察する。実験結果から、電極間距離を広げるにつれて放電開始電圧が大きくなることが分かった。パッシェンの法則より放電開始電圧は圧力と電極間距離の積の関数で表される。

$$V = f(pd) \quad (4.3.5)$$

p は圧力、 d は電極間距離である。この式にしたがって、放電開始電圧と圧力-電極間距離の積 pd の間には一般的に、Fig.4-3-8 に示すような依存性があることが知られている[39,40]。この法則に従い、電極間距離を広げるにつれて放電開始電圧も大きくなったと考えられる。また、放電は電圧（電界）印加時に直ちに起こるのではなく、CVD を開始してから 2 分以上経過したところで起こることが確認されている。これは CVD を開始してから時間が経過するにつれて W-tip 上に成長する CNT に電界が集中し、これがトリガーとなり CNT 先端から放電が起こっていることを示唆している (Fig.4-3-9)。前述の通り、W-tip 先端に CNT が成長するため、その形状を考慮して正確な電界計算を行うことは出来ないが、目安として先に示した式 (4.3.3) を用い、CVD 中に成長する CNT の長さに対する電界の変化を計算した結果を Fig.4-3-10 に示す。このグラフから CNT が成長するにつれて、急激に CNT 先端に発生する電界が増大する様子が分かる。これより、CNT 成長が進み長くなるにつれて、CNT 先端に強い電界が発生し、その大きさがある一定値になったところで CNT から放電が起こったと考えられる。CNT 成長速度が時間内で一定であると仮定すれば、CVD を開始してから 2 分で放電していることから、放電開始時の CNT の長さは $1\mu\text{m}$ 程度であると考えられる。但し、CNT 先端に発生する電界強度は、その直径にも依存し、CNT 直径が小さいほど発生する電界強度も大きくなるため、放電が起こる条件は、成長する CNT のサイズに依存すると考えられる。

電極間距離が 5mm の場合で、CNT が配向した電圧- 500V の時に、CNT に対してはたらく応力を 2-4 節で説明した (2.4.1) 式

$$f = \frac{1}{2}\epsilon_0 E^2 \quad (2.4.1)$$

を用いて計算したところ、 $f = 1.34 \times 10^9 [\text{N/m}^2]$ であった。CNT の引っ張り強度は $50\text{GPa} = 5.0 \times 10^{10} [\text{N/m}^2]$ と言われている[41]。本研究で成長させた CNT は理想の場合よりも結晶性が劣っていると考えられ、上記の引っ張り強度よりは小さいと考えられるが、CNT に発生する電界応力は CNT を破壊するほどではないと考えられる。ただし、CNT と W-tip 間の接着強度がどれほどであるかについては、現在のところ明確には分かっておらず、今後この点についての検討も必要である。

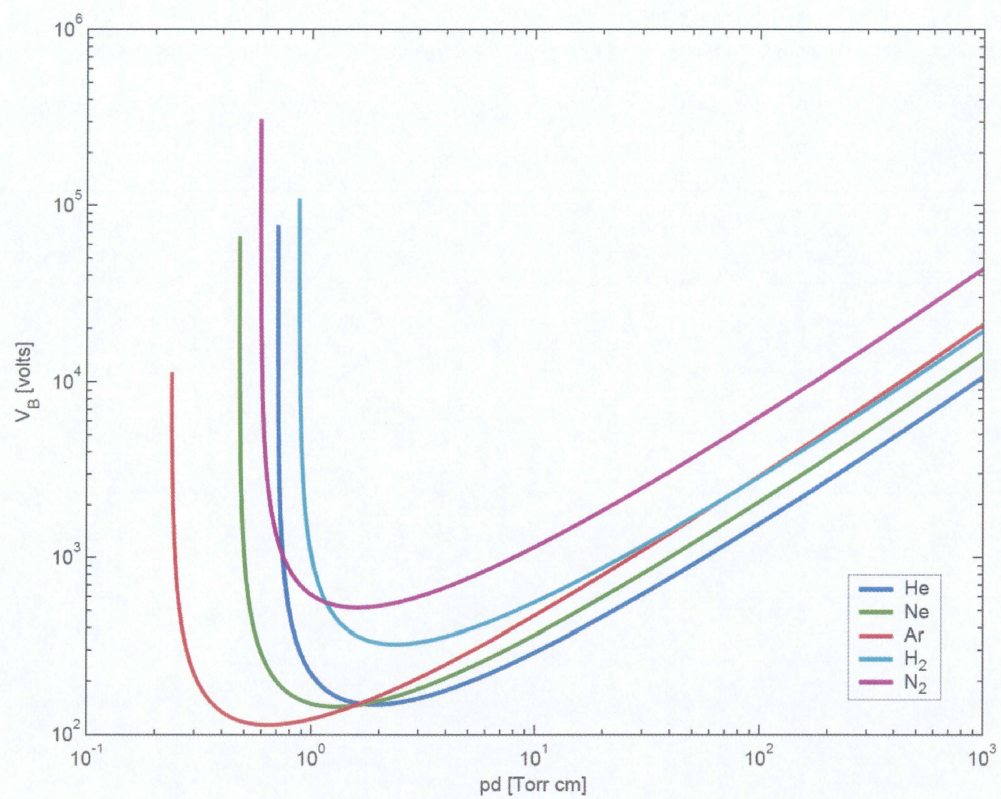


Fig.4-3-8 Paschen curve[38]

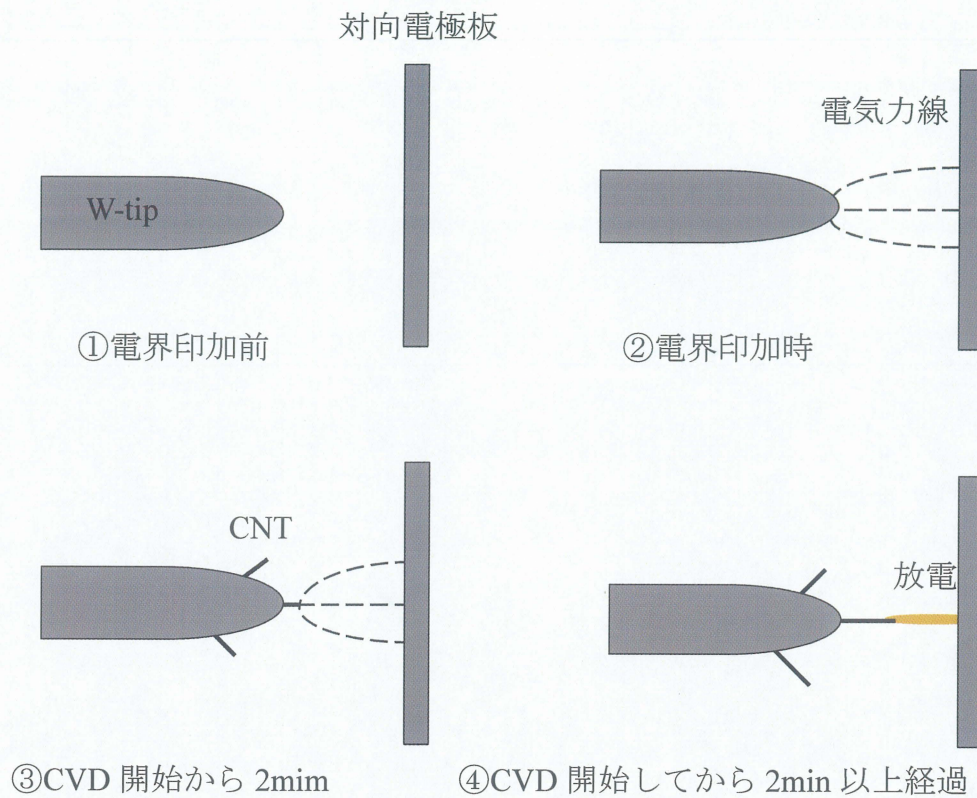


Fig.4-3-9 電界印加してから放電までのイメージ図

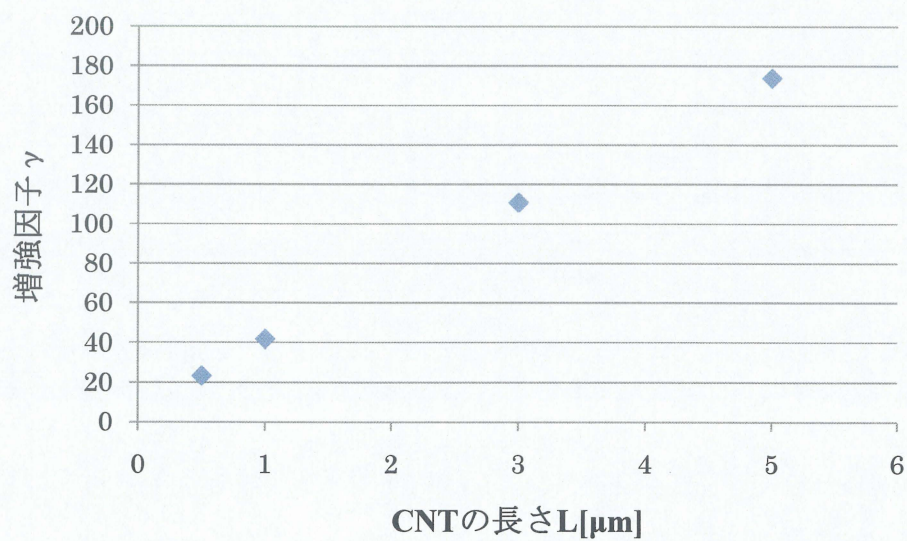


Fig.4-3-10 CVD 中に成長する CNT の長さに対する電界の変化

成長する CNT に配向性が発現する電圧と放電開始電圧を、各電極間距離に対してプロットしたグラフを Fig.4-3-11 に示す。両電圧について、電極間距離に対する依存性は異なっており、放電開始電圧は配向性発現電圧よりも、電極間距離に強く依存している様子が分かる。電極間距離が広がるほど、CNT を配向させるのに必要な電圧は大きくなるが、放電開始電圧はそれよりも更に大きくなる。これは、電極距離を広げることにより、CNT 配向のために印加できる電圧の-margin が大きくなることを意味しており、CNT 配向制御のためには電極間距離を大きくした方が有利であることが示された。

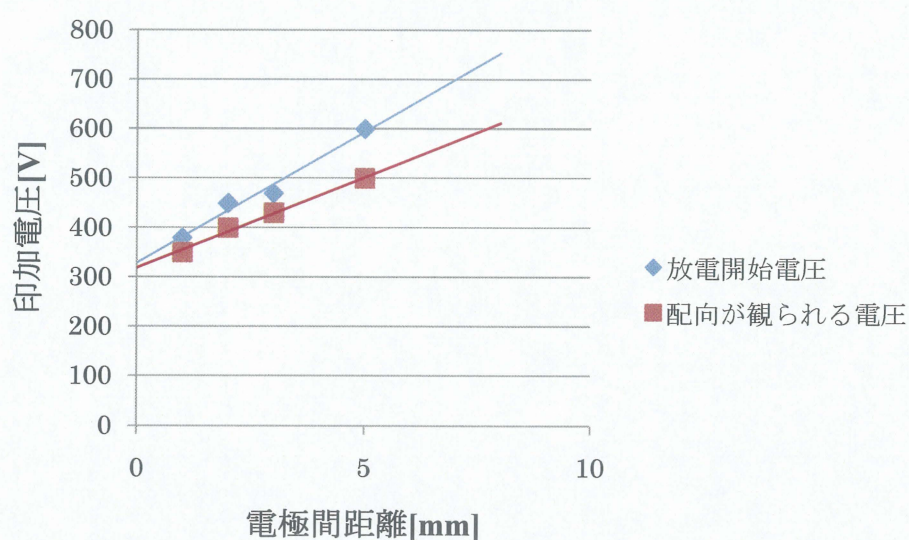


Fig.4-3-11 配向が発現する電圧と放電開始電圧の電極間距離依存性

第5章 結論

本研究では、電界放射型電子源、SPM 探針、マイクロ放電電極などへ適用可能な CNT-tip 作製を、従来の方法よりも容易に行える方法の開発を目的とし、熱 CVD 法により W-tip 先端に直接成長する CNT の制御方法の検討を行った。特に本研究では、W-tip 先端に成長する CNT の成長方向を適切に制御することを目的として研究を行った。本研究の総括を、以下に述べる。

5-1 熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御

W-tip に成長する CNT を配向させる方法として、熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御を行った。その結果、触媒として Ni を用いた場合では印加電圧に依存して CNT が直線的に配向して成長し、一方で、触媒として Fe を用いた場合では電界による CNT の配向性は観られなかった。これは触媒の種類による CNT の成長形態の違いが原因であると考えられる。Ni 触媒の場合、CNT はジグザグな形状をしており、キャップが連続してできている bamboo-like 構造をしていることから、CNT は湾曲せず、配向性を維持できたと考えられる。一方で Fe 触媒の場合、CNT は滑らかな形状をしており、平均直径は Ni 触媒の場合と比較して小さいことから、CNT は湾曲してしまい、配向性を維持できなかったと考えられる。

5-2 フィラメント加熱 CVD 装置における CNT 成長の温度依存性

CVD 中に電圧を印加することにより、CNT の配向性が変化することが分かった。しかし、この方法による実験の再現性は悪い。この理由として CVD 中に W-tip と対向電極間の電氣的絶縁が保たれなくなっている可能性が挙げられる。そこで、本研究ではこれらの問題を解決すべく必要な部分だけを加熱することができるフィラメント加熱 CVD 装置を新規に作製し、フィラメント加熱 CVD 装置による CNT 配向制御実験を行った。

まず、本装置における最適な CNT 成長温度を決定するために、W-tip 上に成長する CNT のフィラメント加熱 CVD における成長温度への依存性について調査した。その結果、600℃の条件では W-tip 先端で CNT の成長がほとんど観られず、750℃の条件では断定は出来ないが、炭化タングステンと思われる層が形成された。650℃ ～ 700℃の条件では、結晶性は良くは無いが、CNT の成長が先端部を含む W-tip 表面全体で観られた。以上の結果から、650℃ ～ 700℃が本装

置における適切な成長温度条件であることが分かった。

5-3 フィラメント加熱 CVD 装置による電界印加 CNT 配向制御

本実験では tip-電極間距離を 1 ～ 5 mm の範囲で変化させ、それぞれの電極間距離で印加電圧を変化させて CNT 配向制御を行った。

CNT の配向性

実験結果から電極間距離を広げるにつれて、CNT の配向性が観られるときの電圧も大きくなることが分かった。これは、電極間距離が CNT の配向性に影響を与えていることを示している。この CNT の配向が、W-tip 先端に発生する電界に依存しているとすれば、W-tip 先端に発生する電界が電極間距離に依存すると考えられ、印加電圧が一定であれば電極間距離が大きくなるほど発生する電界強度が小さくなることを示している。そこで、W-tip の形状を回転双曲面体と仮定して導出した電界計算式の導入を検討した。その結果、各電極間距離において成長する CNT に配向が確認される印加電圧から算出した W-tip 上の電界強度から、電極間距離が増加するにつれ、配向が確認される電界強度はゆるやかに大きくなってゆく傾向が観られた。

以上の結果、W-tip 上に成長させる CNT に配向性を発現させるためには、W-tip 上に $8 \times 10^7 \sim 1 \times 10^8$ V/m 程度の電界を生じさせる必要があることが明らかになった。

放電開始電圧

実験結果から電極間距離を広げるにつれて放電開始電圧が大きくなることが分かった。これはパッシェンの法則にしたがって、電極間距離を広げるにつれて放電開始電圧も大きくなったと考えられる。また、放電は電圧（電界）印加時に直ちに起こるのではなく、CVD を開始してから 2 分以上経過したところで起こることが確認された。これは CVD を開始してから時間が経過するにつれて W-tip 上に成長する CNT に電界が集中し、これがトリガーとなり CNT 先端から放電が起こっていることを示唆している。次に、CVD 中に成長する CNT の長さに対する電界の変化について、CNT が成長するにつれて、急激に CNT 先端に発生する電界が増大する様子が分かった。これより、CNT 成長が進み長くなるにつれて、CNT 先端に強い電界が発生し、その大きさがある一定値になったところで CNT から放電が起こったと考えられる。

以上の結果から、電極間距離を広げることで CNT 配向のために印加できる電圧のマージンが大きくなることが分かり、CNT 配向制御のためには電極間距離

を大きくした方が有利であることが示された。

本研究の結果から、電界印加による CNT 配向制御を行うために適切な条件を明らかにすることができた。

しかしながら、本研究が目指していた CNT の配向性は決して満足 of いくものではなく、応用レベルに達しているとは言い難い。後、本研究で明らかになった結果をもとにさらに最適な実験条件を選定できれば CNT の更なる配向制御性の向上が期待できる。

参考文献

- [1] 齊藤弥八、カーボンナノチューブの基礎(1998).
- [2] S.Iijima, Nature, 354, 56(1991).
- [3] S.Iijima and T.Ichihashi, Nature, 363, 603(1993).
- [4] 齋藤理一郎、篠原久典 (編)、カーボンナノチューブの基礎と応用、培風館 (2004).
- [5] 田中一義 (編)、カーボンナノチューブ - ナノデバイスへの挑戦、化学同人 (2001).
- [6] カーボンナノチューブ - 期待される材料開発 - シーエムシー(2001).
- [7] 齋藤弥八 (編)、カーボンナノチューブの材料科学入門、コロナ社(2005).
- [8] W.Krätchmer et al., Nature, 347, 354(1990).
- [9] A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lou, S.G.Kim, D.Tomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert and R.E.Smalley, Science, 269, 1550(1995).
- [10] Y.Saito, S.Uemura, K.Hamaguchi, Jpn. J. Appl. Phys., 37, 346(1998).
- [11] Y.Saito, S.Uemura, Carbon, 38, 169(2000).
- [12] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, Appl. Phys. Lett., 74, 4061(1999).
- [13] Y. Shingaya, T. Nakayama, M. Aono, Physica B, 323, 153(2002).
- [14] S. Rozhok, V. Chandrasekhar, Solid State Communications, 121, 683(2002).
- [15] 丸尾、平田、尾崎、サブミクロンオーダーの微小ギャップ中の放電現象、溶接学会論文集、12-4, 477(1994).
- [16] Y. Hirata, et al., Micro-arc discharge phenomena, Vacuum, 59-1, 142(2000).
- [17] B. Liang, A. Ogino and M. Nagatsu, J.Phys.D-Applied. Phys., 43, 275202(2010).
- [18] 八鳥真也、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2004).
- [19] 平井信敬、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2005).
- [20] W.Wongwiriyan, S.Honda et al., Jpn.J.Appl.Phys., 45, 1880(2006).
- [21] T. Koizumi, M.Ikeda et al., Jpn. J. Appl. Phys., 46, 6087(2007).
- [22] Chang-Kyun, Park, Jong-Pil Kim et al., Diam Relat Mater., 17, 1826(2008).
- [23] 生杉浩一、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2009).
- [24] 早川茂、和佐清孝 (著)、薄膜化技術(1982).
- [25] 金原榮(監)、白木靖寛(編)、吉田貞史(編)、薄膜工学、丸善株式会社(2003)
- [26] H.Dai, A.G.Rinzler, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smalley, Chem.Phys.Lett., 260, 471(1996).
- [27] 日浅健、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2007).
- [28] X. Q. Chen, T.Saito, H.Yamada, and K. Matsushige, Appl. Phys. Lett., 78, 3714(2001).

- [29] A. Nojeh, A.Ural, R.F.Pease, and H.Dai, J. Vac. Sci. Technol. B, 22, 3421(2004).
- [30] T. Matsuda, M. Mesko, T. Ishikawa, J. Sato, A. Ogino, Ryo Tamura, M. Nagatsu, Jap. J. Appl. Phys., 47, 7436(2008).
- [31] 小塚洋司、電気磁気学 ～ その物理像と詳論 ～、森北出版(1998).
- [32] R.Gomer, *FIELD EMISSION AND FIELD IONIZATION*, Harvard University Press (1961).
- [33] 中村勝吾、表面の物理、共立出版株式会社(1982).
- [34] Ruiping Gao, Zhengwei Pan, and Zhong L. Wang, Appl. Phys. Lett., 78, 1757(2001).
- [35] 麻蒔立男、薄膜形成の基礎、日刊工業新聞社(2005).
- [36] 増田閃一、河野照哉、プリンツ、電界強度計算法、朝倉書店(1974).
- [37] Richard G. Forbes, C.J. Edgcombe, U. Valdr, Ultramicroscopy 95 57(2003).
- [38] R. C. Smitha_ and S. R. P. Silva, J. Appl. Phys., 106, 014314 (2009).
- [39] 本多侃士、気体放電現象、東京電機大学出版局(1987).
- [40] B. Held, N. Soulem, R. Peyrous, N. Spyrou, Trans. Inst. Elect. Engnr. Jpn., 116, 925(1996).
- [41] カーボンナノチューブの基礎と工業化の最前線、エヌ・ティー・エス(2002).

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心なご指導と貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授に深く感謝致します。また貴重な御意見を頂いた畑浩一准教授と永井滋一助教に深く感謝致します。研究室内外で研究以外の事柄についても大変お世話になりました。客員教授の梶原和夫先生には、研究を通じて様々な御意見を頂き、感謝致します。

ラマン分光分析および XPS 分析では、工学研究科電気電子工学専攻 オプトエレクトロニクス研究室のご協力を頂きました。ここに感謝いたします。

また共に研究生活を過ごし多大なサポートを頂いた皆様に深く感謝致します。そして、共に 3 年間の研究生活を過ごした修士 2 年の松井悠祐君に深く感謝致します。また、当研究室の本研究の遂行にあたり御協力頂いた当研究室の研究生、並びに当研究室の卒業生の方々に深く感謝致します。