

2.2.1 カーボンナノチューブの作製制御とデバイス応用

片山光浩

電気電子情報工学専攻・教授

部門長

2.2.1.1 はじめに

本グループでは、電気伝導特性、形状、強度・柔軟性・耐腐食性等の面で優位性をもつカーボンナノチューブ (CNT) に着目し、その特性を活かした新機能デバイスを開発する研究を進めている。同時に、ナノレベルでのものづくりに適した計測技術および表面科学的研究にもとづいたアプローチとして、CNT探針を用いた走査トンネル顕微鏡 (STM) 等の極限計測技術の開発、および物質表面での原子の挙動に関する研究も進めている。ここでは、CNT のデバイス応用に向けた試みとして、ガスセンサ、電子エミッター、およびナノプローブの研究開発について報告する。

2.2.1.2 超高感度ガスセンサ¹⁾

環境基本法では、大気汚染に係る環境基準が定められており、環境基準に係るガスについては、ppb オーダーの極微量検知、高速な応答・回復、室温動作が可能なセンサが必要とされている。そこで、我々は、従来型センサ基板に単層カーボンナノチューブ (SWNT) のネットワークを直接成長させたものを基本構造とする、新しいタイプのガスセンサを開発し、高スループットで作製可能、ppb オーダーの極微量検知、室温動作等の優れた特徴をもっていることを実証してきた。しかし、実用化のためには、ガス分子が複数存在する環境下でガス種を選別して検知することが必要となる。このためには、特定のガス分子と反応するナノ材料、例えば、触媒ナノ粒子で SWNT を修飾することが有効である (図 2.2.1.1)。本研究では、SWNT を Pt ナノ粒子で修飾することで、一酸化炭素 (CO) の高感度センシングを実現した。電子ビーム蒸着により Pt を SWNT に修飾した (図 2.2.1.2) 結果、室温で CO の高感度検知 (1 ppm) が可能であることがわかった (図 2.2.1.3)。さらに、Pt 修飾による CO の検知メカニズムは、Pt ナノ粒子上の CO の酸化反応に由来していることを突き止めた。試作したセンサは、水素に対してはほとんど応答せず、CO に対する選択性が高いことがわかった。さらに、10 ppm 以下で CO 濃度とセンサ応答は比例関係を示しており、低濃度領域における定量検知が可能ながわかった。

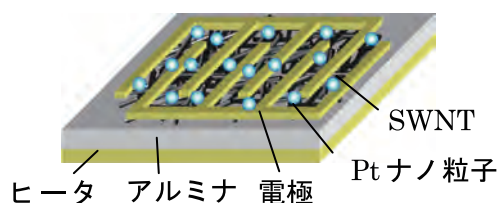


図 2.2.1.1 Pt 修飾 SWNT センサの模式図.

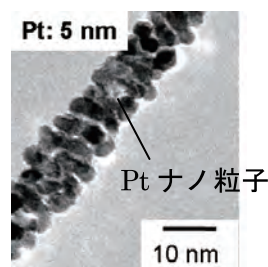


図 2.2.1.2 Pt 修飾 SWNT.

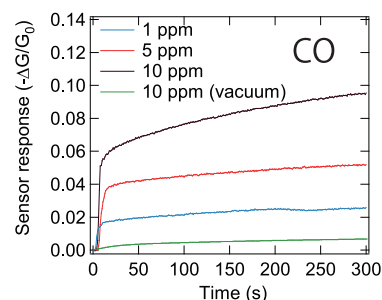


図 2.2.1.3 センサ応答の CO 濃度依存性.

2.2.1.3 高効率電子エミッター²⁾

CNT はフィールドエミッションディスプレイや液晶ディスプレイのバックライトへの応用が期待されている。その実用化のためには、低電界で大電流が得られること、その安定性、大面積化が可能な作製プロセスが求められている。この条件を満たすものとして、印刷型電子エミッターがある。しかし、従来型のものでは、精製処理を経た CNT を用いているため、CNT の凝集や長さのばらつきに由来して、エミッションの再現性や均一性が悪い等の問題が顕在化している。そこで、精製処理が不要で長さが

制御された CNT 素材の開発を目指して、熱 CVD 合成垂直配向 CNT を印刷型エミッターのペースト材として採用した。作製した電子エミッター（図2.2.1.4）について、印加電界と放出電流密度の関係を測定した結果、 $1.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ の低電界で $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度が得られており、良好なエミッション特性を示し（図2.2.1.5）、さらに、再現性が非常に良いことがわかった（図2.2.1.5の挿入図）。また、エミッション電流密度の時間変化は、100時間にわたって一定値を保持しており、発光の輝度分布も均一であった（図2.2.1.6）。このように、素材としての CNT を見直すことにより、高性能の電子エミッターの開発に成功した。



図 2.2.1.4 印刷型 CNT 電子エミッター。

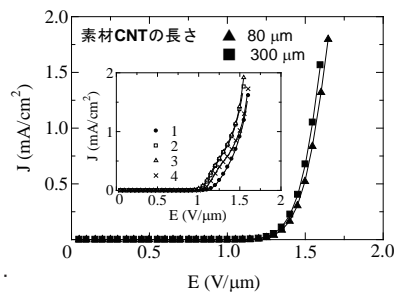


図 2.2.1.5 電流密度の電界依存性。

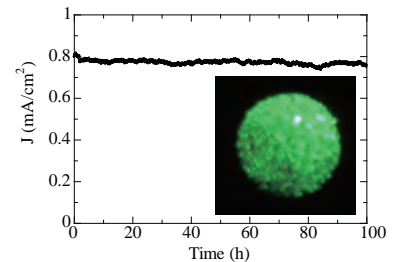


図 2.2.1.6 寿命特性および発光特性。

2.2.1.4 機能性ナノプローブ³⁾

CNT を AFM などの走査プローブ顕微鏡のプローブとして用いると、その性能が飛躍的に向上すると期待されている。しかしながら、CNT の走査トンネル顕微鏡 (STM) への応用に関しては、金属探針と CNT との接合部分の接触抵抗による導電性の劣化、接合力の弱さ等の問題が顕在化している。そこで、CNT 探針全体に金属膜が被膜された新しいタイプの STM 用探針を開発し、高い信頼度と再現性をもつ導電性ナノプローブとして働くことを実証してきた。この CNT 探針を、ナノワイヤの4端子電気伝導計測とナノ結晶の立体イメージングに応用した。CNT 探針を4探針 STM に導入し、 CoSi_2 ナノワイヤの4端子抵抗を測定した結果、最小プローブ間隔は 30 nm であり、通常金属探針では達成できない領域での電気伝導計測に成功した（図2.2.1.7）。次に、 ErSi_2 ナノ結晶の立体イメージングを行った。図2.2.1.8に示すように、CNT 探針を用いた STM 像から、頂上表面だけでなく、側壁表面についても、表面の周期構造が鮮明に画像化されていることがわかる。この結果は、ナノ結晶の露出表面全域の構造と状態密度を計測する新しい手法の確立に繋がるものと考えている。

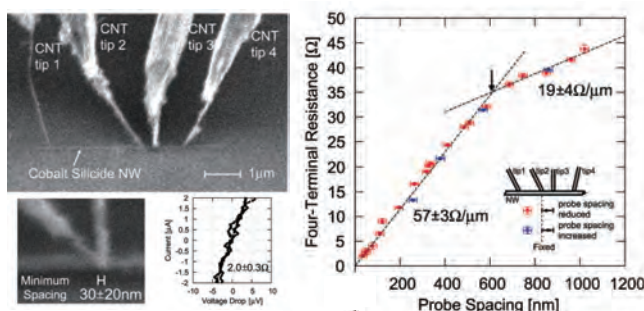


図 2.2.1.7 ナノワイヤの4端子電気伝導計測。

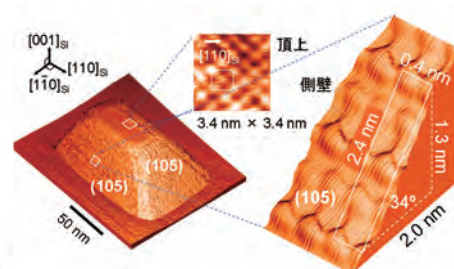


図 2.2.1.8 ナノ結晶の立体イメージング。

- 1) Wonwiriyan et al.: "Highly Sensitive Detection of Carbon Monoxide at Room Temperature Using Platinum-Decorated Single-Walled Carbon Nanotubes", Applied Physics Express 1 (2008) 014004.
- 2) Yoshihara et al.: "Fabrication of Screen-Printed Field Electron Emitter Using Length-Controlled and Purification-Free Carbon Nanotubes", Appl. Phys. Lett. 91 (2007) 113109.
- 3) Murata et al.: "Scanning Tunneling Microscopy Imaging of Facet Surfaces of Self-Organized Nanocrystal Using Metal-Coated Carbon Nanotube Tip", Surf. Sci. 602 (2008) L29.