

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

大阪大学大学院工学研究科
電気電子情報工学専攻

概要: 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、ならびに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、ガスセンサー、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。

研究成果

<超高感度ガスセンサー¹⁻³⁾>

環境基本法では、大気汚染に係る環境基準(例えば、NO₂については40 ppb以下)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ーが必要とされている。そこで、我々は、従来型センサー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ーを開発し(図1)、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。また、SWNTは、大きな実効表面積をもち、水素吸蔵のためのナノ材料として注目を浴びている。これに伴い、SWNTのガス吸着特性を理解する重要性が増している。そこで、本研究では、NO₂と原子状水素(H)に対する吸着特性について、SWNT薄膜ガスセンサーと昇温脱離分光(TDS)を用いて解析をおこなった。Langmuirの吸着等温式を用いてセンサー応答のNO₂分圧依存性(図2(a))およびNO₂に対するセンサーの時間応答(図2(b))を解析した結果、センサー応答 S とガス分圧 P との相関から、付着係数 s_0 ($s_0 = 2 \times 10^{-2}$)が得られた。さらに、得られた付着係数 s_0 の解析から、SWNT上のNO₂の吸着エネルギー E_b ($E_b = 0.8$ eV)が得られた。また、SWNT薄膜ガスセンサーを用いたガス吸着特性導出法を提案した。

次に、SWNT薄膜上の原子状水素(H)の吸着特性について解析をおこなった。水素原子曝露に対するセンサー応答の測定結果(図3)から、

SWNT薄膜上のH吸着には非活性型と熱活性型の2種類の吸着状態があり、室温では前者が支配的であることがわかった。また、TDSスペクトルの解析から、水素原子の脱離の次数は1次であり、その活性化エネルギーは1.7 eVであることがわかった。これらの実験結果は、最近の理論計算の結果を説明できるものである。

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4)。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に修飾した結果(図5)、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6)。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。試作したセンサーは、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。また、10 ppm以下でCO濃度とセンサー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になった。

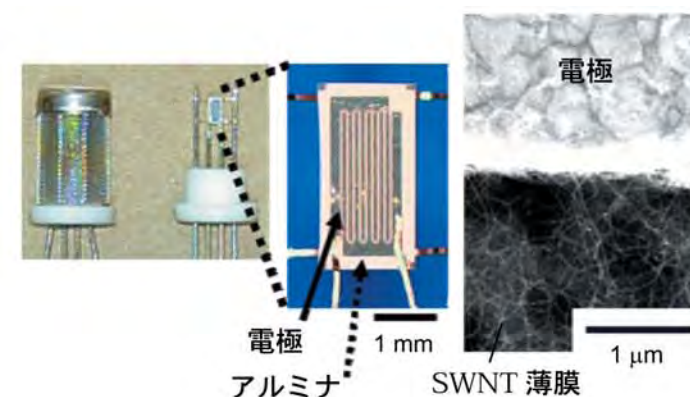


図1 SWNT 薄膜ガスセンサー。

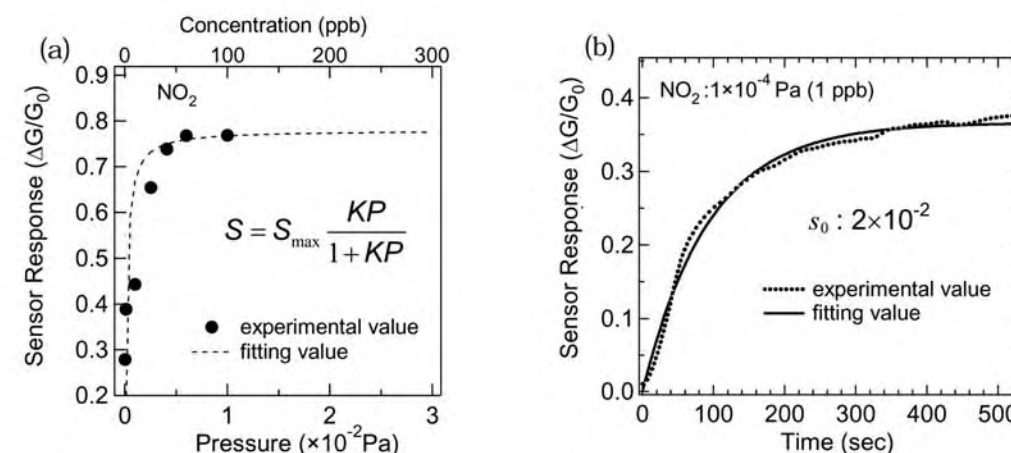


図2 (a) センサー応答のNO₂分圧依存性、(b) NO₂に対するセンサーの時間応答。

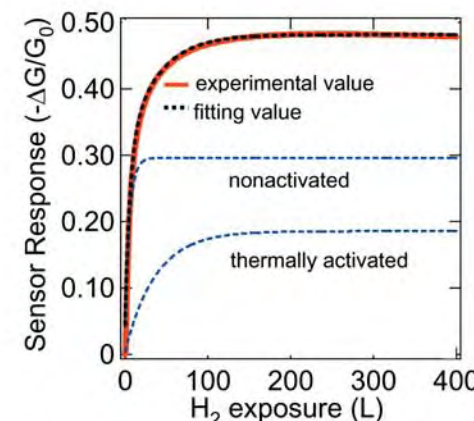


図3 水素原子曝露に対するセンサー応答。

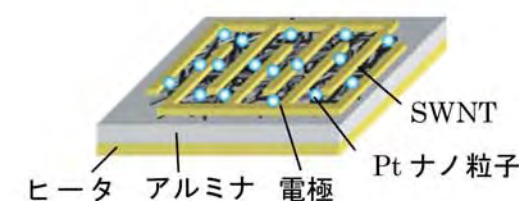


図4 Pt 修飾 SWNT センサーの模式図。

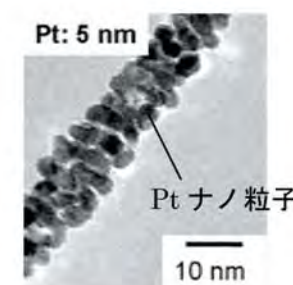


図5 Pt 修飾 SWNT.

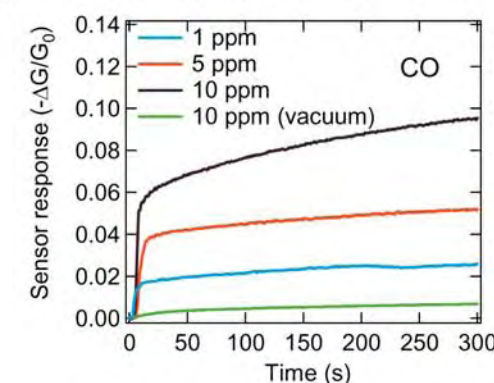


図6 センサー応答のCO濃度依存性。

<高効率電子エミッター^{4,5)}>

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。これまでに、我々は、CNT束ピラー配列を用いると、優れた電界放出特性が得られることを実証してきた。その電界電子放出特性について詳細に調べるため、単一CNTピラーを熱CVD法により作製し(図7)、その電界電子放出特性を調べた。その結果、閾値電界 $2.0 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、高電流密度の電子放出($2.8 \text{ A}/\text{cm}^2$ at $2.9 \text{ V}/\mu\text{m}$)、ならびに優れた安定性($150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ のEMissionを200時間持続)が得られた。さらに、この優れた電界電子放出特性が、ピラーのエッジ部への電界集中と高密度構造に由来していることを突き止めた。一方で、大面積化に適したCNT電子エミッターとして、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で合成した垂直配向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8)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、さらに、再現性が非常に良いことがわかった(図9)。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10)。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。

<機能性ナノプローブ⁶⁻⁸⁾>

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、我々は、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、通常の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11)。次に、 ErSi_2 ナノ結晶の立体イメージングを行った。CNT探針を用いてSTM観察した結果(図12)、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できることがわかった。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。

参考文献

- [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.*: "Hydrogen Interaction with Single-Walled Carbon Nanotubes", *Applied Physics Express* 1 (2008) 094001.
- [3] Wonwiriyan *et al.*: "Adsorption Kinetics of NO_2 on Single-Walled Carbon Nanotube Thin-Film Sensor", *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 8145.
- [4] Fujii *et al.*: "Efficient Field Emission from an Individual Aligned Carbon Nanotube Bundle Enhanced by Edge Effect", *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 153108.
- [5] Yoshihara *et al.*: "Fabrication of Screen-Printed Field Electron Emitter Using Length-Controlled and Purification-Free Carbon Nanotubes", *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 113109.
- [6] Yoshimoto *et al.*: "Four-Point-Probe Resistance Measurements Using PtIr-Coated Carbon Nanotube Tips" *Nano Lett.* 7 (2007) 956.
- [7] 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.
- [8] Suto *et al.*: "Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy Study of a Steep Facet Surface on Ge Nanocrystal Grown on Si(111)", *Applied Physics Express* 2 (2009) 035002.

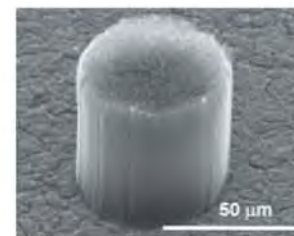


図7 CNT束ピラー.



図8 印刷型CNT電子エミッター.

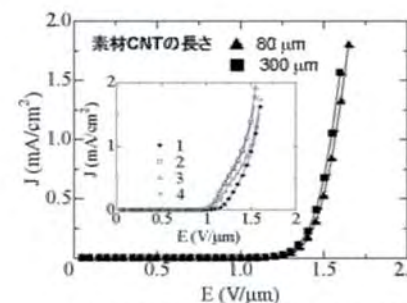


図9 電流密度の電界依存性.

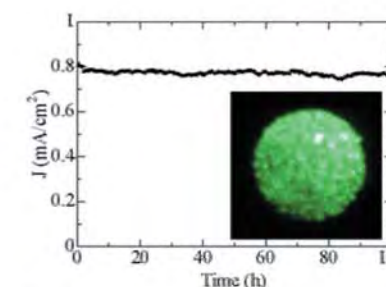


図10 寿命特性および発光特性.

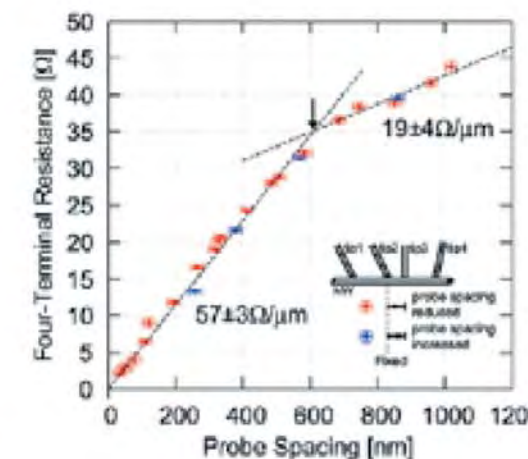
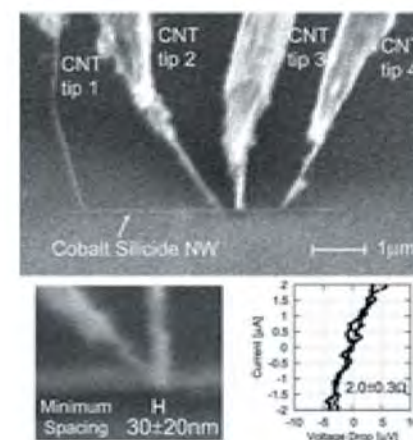


図11 ナノワイヤの4端子電気伝導計測.

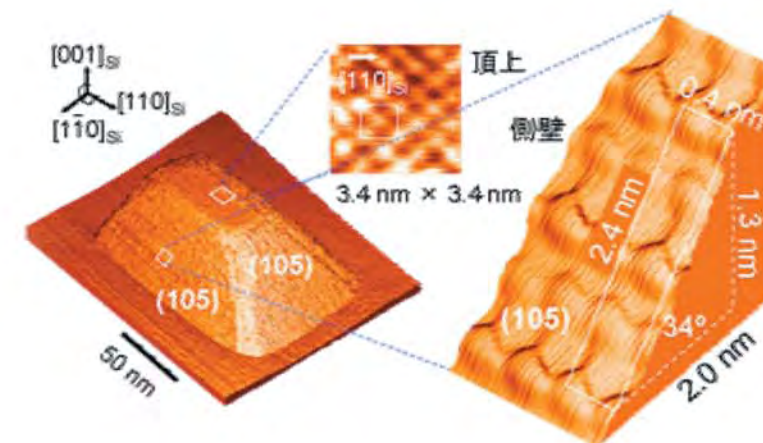


図12 ナノ結晶の立体イメージング.