

フォーカス 26 <第 27 回> : 成果事例クローズアップ (超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点)
カーボンナノチューブフィールドエミッタの瞬間実装

東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 野田 優, 白鳥洋介, 関口康太郎,
 大日本スクリーン製造株式会社 古市考次
 東京大学 超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点 杉山正和



上左: 東京大学 大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 (左から) 関口康太郎, 野田優, 白鳥洋介
 上中: 大日本スクリーン製造株式会社 古市考次
 上右: 東京大学 超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点 杉山正和

1. はじめに

カーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) は, sp^2 炭素の 6 員環構造からなるグラフェンシートが円筒状構造をとった 1 次元ナノ材料である [1][2]. 特に単一の円筒からなる単層 CNT は, 全ての構成原子を表面に持ち, 数 nm の直径に対し数 cm にも長くなり, 非常に大きなアスペクト比と比表面積を持つ. 単層 CNT はグラフェンシートの巻き方 (カイラリティ) により半導体的にも金属的にもなる特異な性質を有し, 電気・電子的, 機械的, 熱的, 光学的, 化学的に優れた物性を有するため, 情報・通信, エネルギー, 医療・バイオ等, 広範な分野での応用が期待されている [2]. 反面, 1g あたり 10 万円前後という価格に現れるように合成技術が未確立で, 本格的実用化に至っていない. 単層 CNT は, 物理・理学分野を中心にその素晴らしい可能性が示されてきたが, 実用化にはこれからが本番であり, "上手く作る" ことが重要になっている.

図 1 を用いて応用と製造について具体的に考えてみたい [3]. 例えば, 単層 CNT 1 本ずつをトランジスタや配線に用いる究極の集積回路では, 単層 CNT の使用量は少な

く付加価値は高いために単層 CNT のコストには寛容だが, カイラリティと位置の精密制御が最重要課題である. 一方, CNT をバルク的に用いるコンポジットや各種電池電極では, 構造体作製に従来技術を活用できるが, 特に単層 CNT ではコストと量に数桁のブレークスルーが必要である. 我々はその中間に CNT の集合体利用を位置付けている. 集積回路ビア配線, フィールドエミッタ, 透明電極・薄膜トランジスタなどの平面型電子デバイスでは, デバイス層の厚さは高々 $1\mu\text{m}$ 程度で CNT 量は高々 $1\text{g}/\text{m}^2$ で

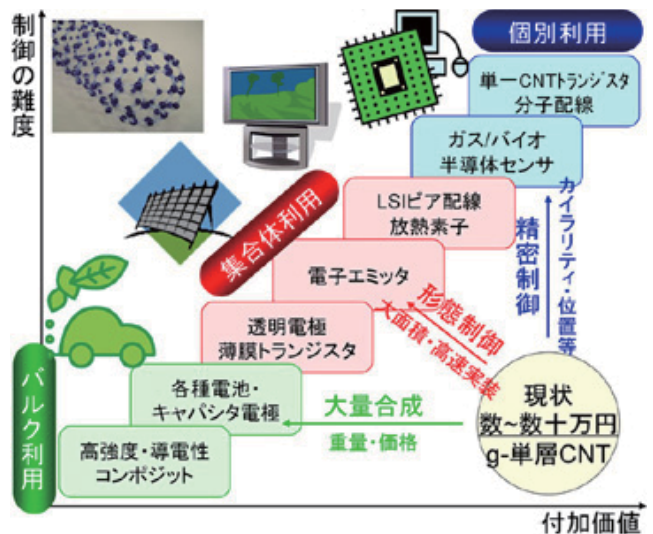


図 1 CNT の応用の製法の観点からのマップ [3]
 多くの平面型電子デバイスでは, デバイス基板上に CNT の位置・形態を制御して大面積に高速に実装する技術が求められる.

*問い合わせ:
 超微細リソグラフィ・ナノ計測拠点
 〒 113-0032 東京都文京区弥生 2-11-16
 東京大学 武田先端知ビル
 電話: 03-5841-7776
 E-mail: nanotech@sogo.t.u-tokyo.ac.jp

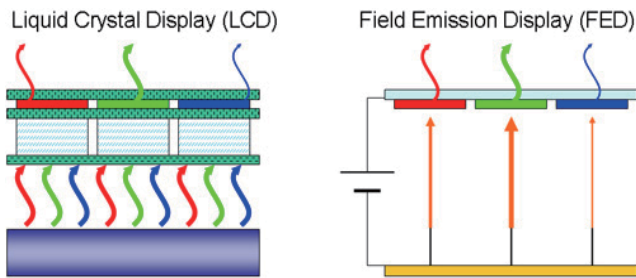


図2 液晶ディスプレイ (LCD) とフィールドエミッションディスプレイ (FED) の簡易な比較

FEDでは見る分だけの光を作る、自発光型ディスプレイの1つ。エミッタに電界をかけて電子を真空中に放出させ、蛍光体に衝突させて発光させる。

あり、CNT 1本ずつの精密制御も不要である。しかし用途に合わせて、CNTの集合形態を網状・棘状・林状等に制御し、位置も制御して、大面積に高速に実装する必要がある。

本研究では、省エネルギーなディスプレイ・面発光照明や高輝度な蛍光管・X線源等への展開が期待できるフィールドエミッタ(図2)を対象とした。CNTがエミッタとして機能するには、電極から垂直方向に起毛して必要があり、多様な製法が検討されてきた。本研究では、**ガラス基板上のパターン電極上に、1秒以内と瞬時にCNTエミッタを成長させる技術を開発した。簡便な装置にてガラスを破損せずにCNTを位置・形態選択的に形成する本技術は、フィールドエミッタ以外にも種々の応用に適すると期待される。**

2. ガラス基板上へのCNTエミッタの瞬間実装

ガラス基板上にCNTを実装する方法は、予め合成したCNTの印刷と、ガラス基板上へのCNTの直接形成に大別される。前者は多様な基板に容易に適用でき、実用化研究・開発の主流だが、反面、印刷パターンの微細化やCNT集合形態の制御に限界がある。後者は、基板上に担持した金属ナノ粒子を触媒とし、気相化学成長(chemical vapor deposition, CVD)法によりCNTを成長させる方法である。触媒の位置によりCNTの位置を、触媒粒子のサイズによりCNTの太さを、活性な触媒粒子の数密度によりCNTの数密度を、そして成長条件や時間によりCNTの長さを高度に制御できる。しかし、通常のCVD条件では800℃前後の高温が必要であり、ガラス基板が損傷してしまう。

我々は、ガラス基板を損傷せずにCNTを合成する方法を抜本的に見直した。図3に我々のコンセプトを示す。従来、ガラス基板の耐熱温度までCVD温度を下げる試みが膨大になされてきたが、低温化に伴い指数関数的にCNT成長速度が低下し、1μm長のCNTを合成するのに1h前後の長時間が必要となり、スループットが悪い難題があった。一方で、800℃前後の高温では、CNTは

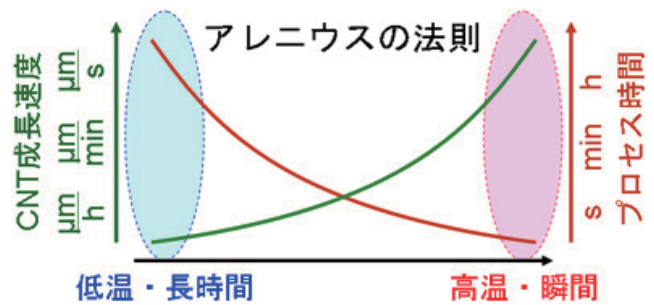


図3 CVD法でのガラス基板上へのCNT合成への2つのアプローチ
従来の主流はガラス基板が壊れない低温でのCNT合成だが、スループットが低い。本研究はガラス基板が壊れない短時間でのCNTの高温・瞬間合成がコンセプト。

10min間で数mmもの高さに成長でき、数μm/sもの成長速度を実現できる[4][5][6]。エミッタをはじめ、多くの電子デバイス応用でCNTに望まれる長さは、高々1μm程度であるため、合成時間は1s以内が良いことになる。ガラス基板が壊れない短時間での、CNTの高温・瞬間合成が本研究のコンセプトである。

具体的には、CNTフィールドエミッタに電流を供給する電極自体をマイクロヒーターとして用い、その上にCNTを瞬時に成長させる方法を考案した[7][8]。図4に示すように、ガラス基板の全面にCr電極を形成し、リソグラフィにより微細ラインパターンを形成、その上にCNT高速成長に有効なAl₂O₃下地層を、更にFe触媒層を形成した。

次に、このサンプルを図5に示すガラス管製のシンプルな反応器に設置し、電極をDCパルス電源に接続、常圧にてC₂H₂/Arガスを流通させ、1sのパルス電流を流した。基板をデジタルカメラで高速撮影したイメージもあわせて示すが、1sのパルス電流により基板が1s程度赤熱していることが分かる。実験操作は予熱も冷却も不要であり、装置は真空ポンプも電気炉も不要で、非常に簡便なものである。

3. 瞬間実装したCNTの構造とフィールドエミッション特性

このように作製したCNTエミッタの構造と特性を図6に示す。この例では、基板上にFeをスパッタで堆積させる際に、スリット状のマスクを設置してFe膜厚に傾斜をつけるコンビナトリアル法[9][10][11]を適用した。触媒が薄いと触媒粒子が小さくなり単層CNTが、触媒膜厚が厚いと触媒粒子が大きくなり多層CNTが成長し、その集合形態も孤立・網状・棘状・林状と多様に変化する[12][13]。CNTの構造と形態によってエミッション特性は大きく変化する[14]ため、1枚の基板上に多様なCNTが成長したエミッタライブラリは、触媒条件とCNT構造・形態の最適化に有効である[15][16]。

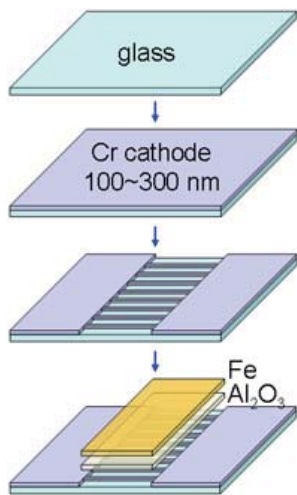


図4 ガラス基板上への微細電極パターン形成と触媒担持
微細電極は、CVD法でのCNT成長のためのマイクロヒーター、CNT成長の位置指定、フィールドエミッションのカソードとして機能する。

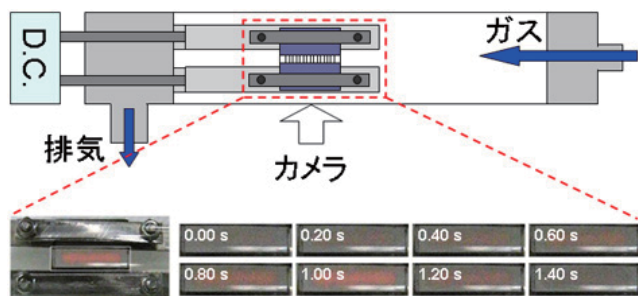


図5 ガラス基板上の微細電極上へのCNT1秒合成の様子
触媒を担持したサンプルをガラス管の中に設置して常圧CVDガスを流通、微細電極にパルス電流を流すとガラスが1秒間加熱されCNTが成長する。真空ポンプも電気炉も不要で、操作もとても簡便。

今回の例では、Feの平均膜厚が0.4-1.1nmで単層CNTが、2nm前後で多層CNTが主に成長した。特に、Fe 1.1nmの条件では、単層CNTが壁状に高さ5 μ mまで1秒で成長し、高いフィールドエミッション・カソードルミネッセンス特性を示した。これらのCNTを横並びにさせた寿命評価等の開発も進めている。

4. おわりに

以上、フィールドエミッタを例に、CNTのガラス基板上への1秒成長の技術を紹介した。本技術は、真空ポンプも電気炉も不要で、単層から多層までの種々のCNTを、孤立・網状・棘状・林状と多様な形態で、1秒以内という短時間で形成することのできる、簡易だが強力なものである。今回の実験での一連のプロセスの中で、CNT形成が最も簡単な操作となっている。CNTの1秒成長は、無アルカリガラス、ソーダライムガラス、高歪み点ガラス等の多様なガラス基板上で可能であり[7]、プラスチック基材等への展開も期待される。フィールドエミッタ以外にも多様なデバイスにてCNT実装をサポートすることで、種々の応用実現に貢献したい。

本研究の一部は、文部科学省・先端研究施設共用イノベーション創出事業・ナノテクノロジーネットワークプログラム、文部科学省・科学研究費補助金・若手研究(A)、および科学技術振興機構・戦略的創造研究推進事業・さきがけの援助を受けた。記して感謝の意を表する。

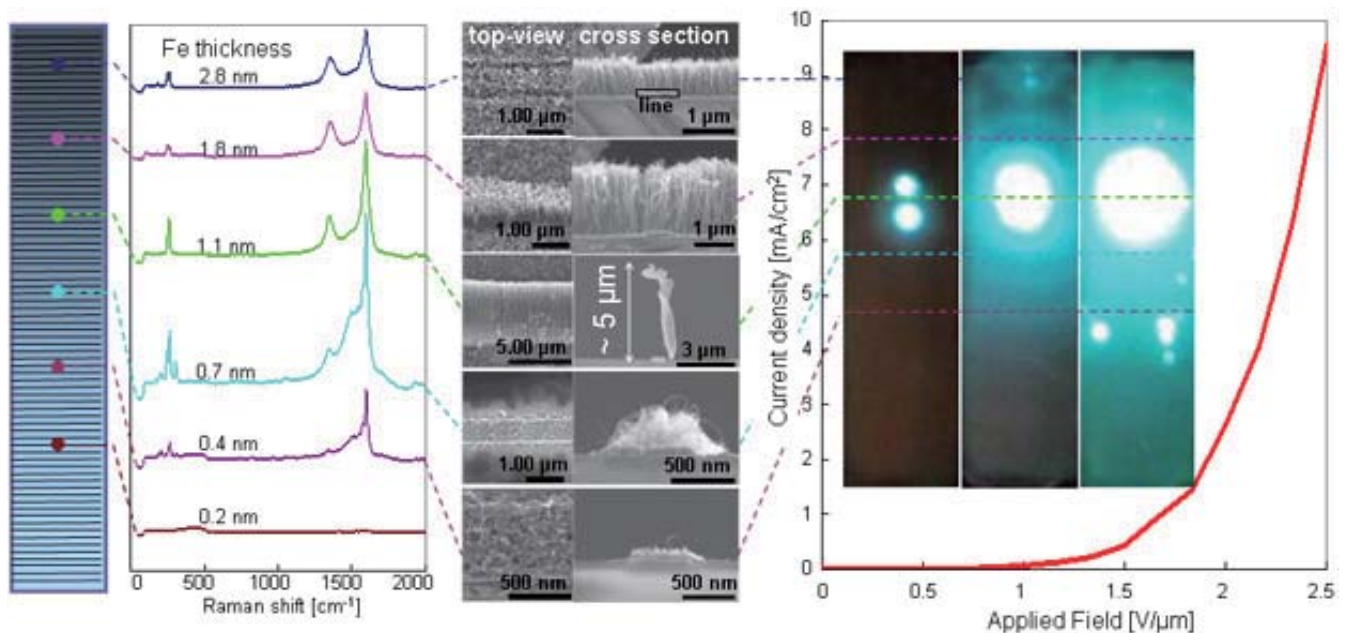


図6 瞬間実装したCNTの構造とフィールドエミッション特性の一例

微細電極上にコンビナトリアル法を用いて膜厚に傾斜をつけて触媒を担持し、単層CNTから多層CNTまで多様なCNTを一度に形成した。CNTの構造はラマン分光法およびSEMで評価し、CNTの特性はエミッション電流およびカソードルミネッセンスを評価した。

参考文献

- [1] 齋藤理一郎, 篠原久典共編, カーボンナノチューブの基礎と応用, 培風館 (2004).
- [2] 遠藤守信, 飯島澄男監修, ナノカーボンハンドブック, エヌ・ティー・エス (2007).
- [3] S. Noda, H. Sugime, K. Hasegawa, K. Kakehi, and Y. Shiratori, *Jpn. J. Appl. Phys.* 49 (2), 02BA02-1-7 (2010).
- [4] S. Noda, K. Hasegawa, H. Sugime, K. Kakehi, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 46 (17), L399-L401 (2007).
- [5] H. Sugime and S. Noda, *Carbon* 48 (8), 2203-2211 (2010).
- [6] K. Hasegawa and S. Noda, *ACS Nano* 5 (2), 975-984 (2011).
- [7] K. Furuichi, Y. Shiratori, K. Sekiguchi, H. Sugime, and S. Noda, *Digest of Technical Papers - Society for Information Display International Symposium*, 40(Bk. 1), 139-141 (2009).
- [8] S. Noda, K. Sekiguchi, K. Furuichi, Y. Shiratori, and H. Sugime, *Tenth international conference on the science and application of nanotubes (Nanotube 2009)*, A-3, Beijing, China, Jun. 22, 2009.
- [9] S. Noda, Y. Kajikawa, and H. Komiyama, *Appl. Surf. Sci.* 225 (1-4), 372-379 (2004).
- [10] S. Noda, Y. Tsuji, Y. Murakami, and S. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.* 86 (17), 173106-1-3 (2005).
- [11] S. Noda, H. Sugime, T. Osawa, Y. Tsuji, S. Chiashi, Y. Murakami, and S. Maruyama, *Carbon* 44 (8), 1414-1419 (2006).
- [12] K. Kakehi, S. Noda, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (4), 1961-1965 (2008).
- [13] K. Kakehi, S. Noda, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, *Appl. Surf. Sci.* 254 (21), 6710-6714 (2008).
- [14] Y. Shiratori, K. Furuichi, S. Noda, H. Sugime, Y. Tsuji, Z. Zhang, S. Maruyama, and Y. Yamaguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (6), 4780-4787 (2008).
- [15] Y. Shiratori, H. Sugime, and S. Noda, *J. Phys. Chem. C* 112 (46), 17974-17982 (2008).
- [16] Y. Shiratori and S. Noda, *J. Phys. Chem. C* 114 (30), 12938-12947 (2010).

(東京大学 野田 優)