

平成22年 3 月修了
博士(工学)学位論文

触媒精密制御技術による高次制御カーボンナノチューブ合成
およびアプリケーション技術の研究

Highly Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes by Novel Catalyst
Technology and Its Applications

平成21年 12 月 11 日

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻 (基盤工学コース)

学籍番号 1116001

川端 克昌

Katsumasa Kawabata

<目次>

第1章 緒論	
1-1 緒言	5
1-2 カーボンナノチューブの応用技術と要求特性	
1-3 触媒形成方法とその課題	
1-4 本研究の目的と構成	
第2章 電界電子放出と浄化フィルターについて	19
2-1 電界電子放出現象	
2-2 電界電子放出特性の電流密度と電界の関係	
2-3 浄化フィルター技術	
第3章 カーボンナノチューブの合成技術および評価技術	29
3-1 カーボンナノチューブの種類と応用分野	
3-2 カーボンナノチューブの合成方法	
3-3 研究に使用した実験材料および実験装置	
3-4 研究に使用した評価装置	
第4章 溶液法による触媒粒子形成とCNT成長	53
4-1 緒言	
4-2 キレート溶液法の可能性検証	
4-3 触媒形成におけるキレート溶液法の濃度・膜厚依存性	
4-4 バリア層形成技術及び親水化処理技術の開発	
4-5 キレート溶液法でえられたCNT品質	

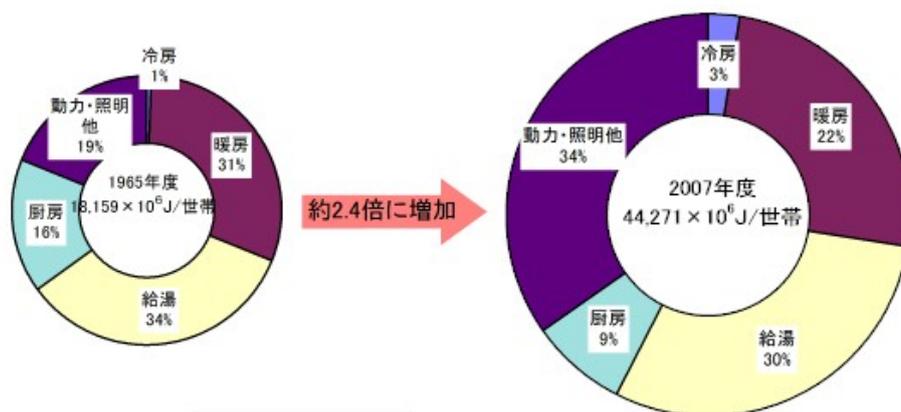
第5章 キレート溶液をもちいた応用技術	94
5-1 応用技術の可能性	
5-2 鉄粉による抽出工程の効率化	
5-3 溶液法による円筒管内へのCNT成長	
5-4 球状基板を用いた大量合成の検証	
第6章 総括	100
参考文献	
研究業績	
謝辞	

第1章 緒論

1-1 緒言

大量生産・大量廃棄・大量消費の時代が終わり、地球温暖化要因となる温暖化ガス低減や省エネルギーの観点から、現在電化製品を初めとする様々な製品において、低消費電力・長寿命などの特性をもつ製品開発が求められている。また、ホルムアルデヒドに代表される人体に対し有毒な揮発性有機化合物(VOC)が、身近な環境より排出されており、問題視されるようになってきた。更に、毎年冬になるとインフルエンザウィルスが猛威をふるい、世界中で多くの死者を出す。更に鳥・豚インフルエンザ等の新型のウィルスにより我々の健康・生命が脅かされており、空港などの公共施設では空気清浄フィルターなどを用いた大気の浄化設備が設置・導入が図られている。

図1に示すように、消費電力では特に一般家庭で使用される照明が大きな割合を占め¹⁾、白熱灯から蛍光灯、そして現在ではLED照明が市販されている。LEDは、光の照射面積が狭く本来照明としては不向きとされてきたため、LEDの技術改良を含め、FEL(Field Emission Lamp)、有機ELなどの次世代照明の開発への取り組みも盛んである。



(注)「総合エネルギー統計」では、1990年度以降、数値の算出方法が変更されている。

(出所)〈財〉日本エネルギー経済研究所「エネルギー・経済統計要覧」、資源エネルギー庁「総合エネルギー統計」をもとに作成

図1. 世帯あたりのエネルギー消費原単位と用途別エネルギー消費の推移

また、一般家庭の資材や工場などから排出されるホルムアルデヒドはその有毒性が知られ

ている(表1)²⁾。このような毒性がある VOC は、ウイルスなどの滅菌・殺菌とともに、酸化チタンや銀などによる浄化が有効であり、実際にこれらを担持させた大気浄化フィルターやプラズマ放電によるラジカル発生から殺菌などを狙った大気浄化システムが市販され、その導入も盛んとなっている。一般的に光触媒と呼ばれる酸化チタン(TiO₂)は、それ自体が触媒作用をもち、VOC を酸化分解される際に必要な活性エネルギーを与える機能を有する。また、プラズマ放電によるラジカルも同じく強力な酸化力があるため、同様に酸化により有機ガスやウイルスを浄化する機能をもつことで、有機ガス浄化やウイルスが分解・滅菌される作用を発生させる。

表1 ホルムアルデヒドの有毒性

影 響	ホルムアルデヒド濃度(ppm)
におい検知	0.05-1.0
目への刺激	0.008-1.6
喉の炎症	0.08-3
鼻・目への刺激	2-3
流涙(30分間なら耐えられる)	4-5
強度の流涙(1時間しか耐えられない)	10-21
生命の危険、浮腫、炎症、肺炎	31-50
死亡	50-104

注：欧州共同研究

一方、カーボンナノチューブ(CNT)は、1991年 NEC 飯島氏により発見されて以降、様々な研究がなされ、優れた特性をもつナノ材料として期待されている。表2には、CNTの特徴とそこから期待される応用分野を一覧にまとめた。その特性は、化学的な安定性、異種材料の担持、熱伝導性に優れ、放熱材料や光源・清浄フィルターへの応用が期待できる材料である。

電子放出源としては、先ほど述べた省エネ・視認性に優れたFELのエミッタ(電界放出電子素子)としての研究が行われており、それが発光効率や寿命を決める重要な構成要素となっている。また、浄化フィルター用途においても、グラファイト特有の大表面積を活かし浄化

成分の担持に利用できると考えられる。こういった応用技術への展開において、CNT品質にはその直径制御・配向性、密度制御が共通し重要視されるようになってきている。それらの制御には、触媒粒子の直径や密度制御が重要であることもわかっており³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾、現在カーボンナノチューブ研究の重要な課題の一つが、触媒制御技術の研究であるといえる。

表2 CNTの特徴と期待される応用分野

分野	応用
複合材料	樹脂の強化 伝導性複合材料 セラミックスの強化 金属の強化 C/C複合材料
エレクトロニクス	トランジスタ ダイオード 配線
電子源	電界電子放出源 ディスプレイ (FED, CRT, VFDなど) マイクロ波増幅器 工業用/研究用各種電子線装置
ナノテクノロジー	走査プローブ顕微鏡 (STM AFM等) の探針 ナノスケール加工機械 ナノメカトロニクス構成部品
エネルギー	水素貯蔵 二次電池の電極材料 スーパーキャパシタ
化学	ガスセンサー 触媒およびその担体 有機化学の原料

本研究は、このような社会的背景の元、照明や浄化フィルターなどへの応用を前提として、CNTの品質制御の関連で触媒形成技術に関する研究を行ったものである。本研究では、触媒形成方法としてキレート剤を用いた溶液法を提案し、一般的な電子ビーム蒸着やスパッタリング法などの物理的薄膜形成法や金属塩水溶液による溶液法との比較検証を行い、キレート剤を用いた溶液による触媒形成法の有効性について検証する。また、溶液法選択に伴い基板上への触媒形成には基板への親水化処理など検証し、溶液構成から処理過程

までを一貫し溶液法の技術を開発した。

本章では、FEL(Field Emission Lamp)および浄化フィルターについて各種方式比較と概説を行った後、一般的な応用分野を含めた応用技術とカーボンナノチューブの要求品質との関係について述べる。また、更にカーボンナノチューブ品質とCNT成長における触媒技術との関係から触媒技術の重要性を示すとともに、従来での触媒形成技術の分類と抱える課題を挙げることで、溶液法により触媒形成する本研究の位置付けを明確にする。

1-2 カーボンナノチューブの応用技術と要求特性

本節では、カーボンナノチューブの応用例であるFEL、浄化フィルターの例を挙げ、現状抱える課題から、カーボンナノチューブの直径・配向性・密度などの品質との関係性を説明し、カーボンナノチューブ品質の安定化の重要性を明確にする。

カーボンナノチューブ応用の一例には、次世代の照明技術としてのFEL用のエミッタがある。表3には、次世代照明技術で期待されるLED、有機EL、FELについて、それらの特徴をまとめた。

表3 次世代照明技術の種類と特徴

	LED	有機EL	FEL
発光原理	電子・正孔の再結合	電子・正孔の再結合	電子衝突
発光方式	点発光	面発光	面発光
発光効率	50lm/W	64lm/W	80lm/W
輝度	270cd/m ²	1000-3000cd/m ²	25000cd/m ²
寿命	1-5万時間	1-4万時間	10万時間
温度	-10~+85℃	-40~+85℃	50℃以下

次に、これらの次世代照明の方式について簡単に説明する。次世代照明に共通し必要な

特性は、低消費電力である点以外にも水銀フリーであること、紫外線が少ない点が挙げられる。

LED(Light Emitting Diode)は、GaAs、GaP、GaN 系のⅢ－Ⅴ族化合物半導体を用いた発光ダイオードはpn接合を基本構造とするダイオードであり、電圧を印加すると n 領域から電子が、p領域からホールがpn接合に移動し、電子と正孔が再結合し、光が放射される。発光は結晶の種類と添加物によって赤色、緑色、青色などの可視光をはじめ、赤外線などを放出する。図2にLEDの発光の仕組みを示す。

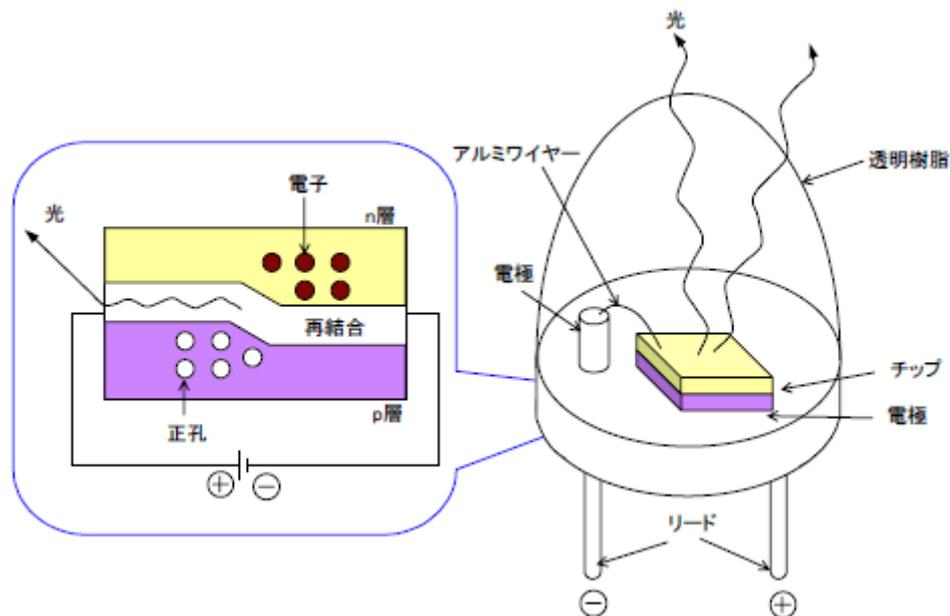


図2. LEDの発光の仕組み

LEDが抱える課題としては、発光効率、価格(白熱灯の約 300 倍、蛍光灯の約 21 倍)、演色性の問題などがある。

有機ELは、1987年に米イーストマン・コダック社の Ching Wang Tang, Steven A. Van Slyke らによって発明された。発光原理は、陰極及び陽極に電圧をかけることにより各々から電子と正孔を注入する。注入された電子と正孔がそれぞれの電子輸送層・正孔輸送層を通過し、発光層で結合する。

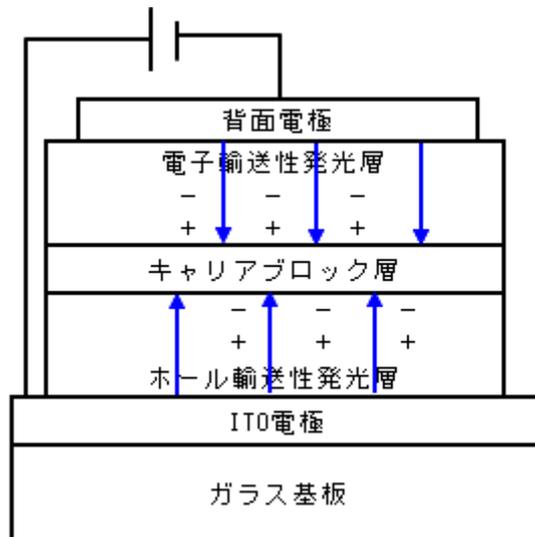


図3. 有機ELの構造

結合によるエネルギーで発光層の発光材料が励起される。その励起状態から再び基底状態に戻る際に光を発生する。励起状態(一重項)からそのまま基底状態に戻る発光が蛍光であり、一重項状態からややエネルギー準位の低い三重項状態を経由し、基底状態に戻る際の発光を利用すればりん光である。励起しても光に上手く利用できないエネルギーは無放射失活(熱失活)する。

陰極にはアルミニウムや銀・マグネシウム合金、カルシウム等の金属薄膜を、陽極にはITO (Indium Tin Oxide)と呼ばれる酸化インジウム錫などの透明な金属薄膜を使う。発生した光は反射面で反射され、透明電極と基板(ガラス板やプラスチック板など)を透過する。

有機ELの課題は、光の取り出し効率が 25%程度と低い点と発光板の位置によって温度ムラや電流ムラがあり、これによって輝度ムラが生じてしまう点、そしてディスプレイ分野で他に代替材がない希少資源のインジウム(透明導電膜のITOとして使用される)を大量に消費するためインジウムの枯渇原因として危惧される事である。

次にFELについて述べる。電界電子放出を用いた蛍光体発光のディスプレイ(FED: Field Emission Display)以外の応用例として、光源(ランプ)があげられる。従来照明用途に

用いられているランプはフィラメント型と放電を用いた冷陰極型の 2 種類に大別される。白熱電球に代表されるフィラメント型は、タングステンフィラメントを用いた点光源であり、消費電力が大きいという課題がある。放電を用いた冷陰極型ランプの代表が蛍光灯である。蛍光灯は低圧の水銀蒸気を含む雰囲気中でグロー放電を発生させ、水銀の励起により生じた紫外線を管壁の蛍光体で可視光に変換して発光を得ている。白熱電灯は消費電力が大きく発光効率に本質的課題があり、一方蛍光灯は水銀を含有するため環境面で課題を有している。蛍光灯に含有される水銀は EU 諸国における RoHS 指令対象物質であり、将来的に代替光源を必要とされている。

また、白熱灯、蛍光灯どちらの発光方式も、点もしくは線光源であり、照度分布を均一化するためには拡散板等の光学部材を必要とするため光利用効率が低下する。

一方、FEL の特徴としては、①無水銀蛍光灯である②高い発光効率(lm/W)が期待できる③高輝度(10 万 cd/m² 以上可能)である④低発熱発光である⑤即点火性を示す⑥高い演色性をもつ⑦長寿命(現在のところ、1 万時間以上可能)である⑧面発光で、目にやさしい発光である⑨調光性をもつ⑩広い使用温度範囲である、などが挙げられ、FELは次世代の照明として期待されている。

また、本研究のテーマに関連するカーボンナノチューブ (CNT) による縦型エミッタを用いた CNT - FED に関して図4から説明する。

カーボンナノチューブは、後述するように単原子層の炭素 6 員環(グラフェンシート)が円筒状に閉じた中空構造を持ち、直径が 1~2 nm の単層ナノチューブ (Single-walled carbon nanotube:SW-CNT)と、円筒内に同心円状に複数のナノチューブが存在する、直径 5~50 nmの多層ナノチューブ (Multi-walled carbon nanotube:MW-CNT)の 2 種類に分類される。CNT は大きなアスペクト比と、その針状構造による電界集中により、電界電子放出素子への応用開発が行われている。カーボン系材料は化学的に安定であるため、エミッションに用いる際の雰囲気依存性が少なく、低真空動作での信頼性向上が期待できる。

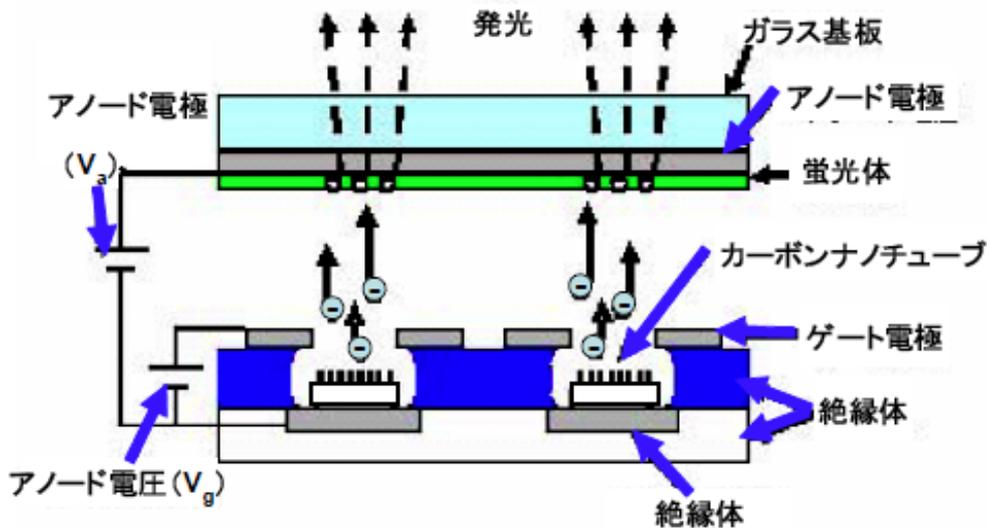


図4. CNT-FED の断面構成図

次に、浄化・殺菌の浄化フィルターについて述べる。現在主流の技術は、繊維質状のフィルターに、 TiO_2 や Ag などの殺菌・分解成分を担持する方式が多い。また、プラズマより強い酸化力を持つヒドロキシルラジカルなど、フリーラジカルを発生させ同様の殺菌を行う方式も取り組まれている。光触媒の TiO_2 の分解作用を、図5に示す。 TiO_2 は半導体であり、バンドギャップ以上の光をあてることで正孔と電子が発生する。この正孔や電子が酸素や水酸化物イオンと反応し、酸化力が強いラジカルが発生する。このラジカルが有機ガスなどを酸化・分解するという原理である。

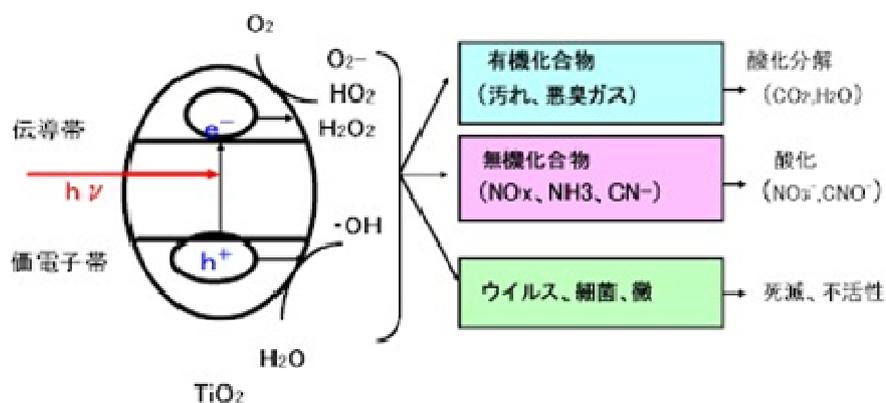


図5. 光触媒 TiO_2 の作用

プラズマ放電では、滅菌・殺菌にはプラズマ放電による消費電力がかかる。また、繊維質フィルターでは、TiO₂による担持面積が限られ、少ない効果しかでない。カーボンナノチューブは、直径がナノサイズという細さに由来する表面の大面积性という特徴をもち、TiO₂やAgなどの微粒子の担持材料として利用可能であると考えられる。

そういった技術的背景をもとに、カーボンナノチューブはFEL用エミッタや浄化フィルターの成分担持用材料としての期待は大きい。

次に、前述したような各種アプリケーションへの応用に対し、CNTに求められる品質の要求特性を以下に示す(表4)。

表4 各種アプリケーションで求められるCNT要求特性

分野		CNT要求特性	関連性
デバイス	・エミッタ ・透明電極膜	□直径 □密度 □長さ □結晶性	エミッション 密度
表面積	フィルター (管状)	□直径 □密度	滅菌・浄化成分 担持量
材料	放熱材 (曲線状)	□直径 □密度 □直進性 □結晶性	熱伝導率

基板上にCNTを直接成長または塗布したエミッタとアノードの2極構造では、電子放出サイトが多数あり、1つのCNTが破壊されても、他のCNTが動作するため、イオン衝撃などに強いという長所がある。しかし、アノードに近いCNTが優先的に動作するため、電子放出の均一性が悪いという短所がある。従って、エミッタとしてのCNT合成に於いては、長さの制御、

高配向、直径均一化が要求される。また、浄化フィルターにおいても、担持効率や空気通過の際の圧力損失より直径や配向性が重要になる。放熱材料においても、グラファイトの積層数が熱伝導に重要であり、相関性が高い直径の制御及び結晶性制御が重要である。従い、こういったアプリケーションの性能上、CNTには共通して直径・配向性などの特性が要求されるといえる。

更に、CNT成長には、炭化ガス雰囲気中のCVD装置などに、触媒材料である Co、Fe などを基板上へ数 nm のサイズまたは膜厚で形成した触媒が必要となる。触媒のサイズはCNTとの関係性が高いのは明白になっており、CNTの品質制御は、触媒の直径や配列制御が非常に重要であると考えられる⁷⁾。

1-3 触媒形成方法とその課題

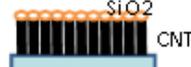
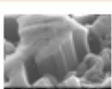
カーボンナノチューブにおける研究動向は、その直径・配置制御の重要性から、それらと相関性の高い触媒技術の研究が一つの主流となっている。

触媒形成技術として、物理蒸着法、液相法、溶液法に分類できる。物理蒸着法では、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、レーザーアブレーション法等が挙げられ、液相法では、液中で数～数十 nm スケールの鉄微粒子を形成し基板上へ微粒子を配列する。また、溶液法は、硝酸鉄水溶液、塩化鉄などを用いる金属塩の水溶液などが知られている。これら手法は、各々で利点および課題があり、表5には、各種触媒形成方法とそれらの利点・課題をまとめた。

まず、物理蒸着法においては、薄膜形成時の膜厚と得られるCNT直径の関係性が知られており⁷⁾、直径制御の研究が盛んに取り組まれている。この手法での粒子形成は、薄膜形成後熱アニール処理することで行われる。従い、微粒子形成および制御には、段階的な処理が必要となる。また、基板としてよく用いられるSi基板では、熱処理過程で薄膜と基板間でシリサイドが生じやすく、形成した触媒粒子が失活してしまう可能性が高い⁸⁾。

表5 触媒形成方法の利点と課題

粗大
 間隔大(ガス濃度均一化) ← 表面積大(CNT数増大) →

触媒形状		助触媒形状			
		板	薄膜	球・粒 100 μ m	微粒子 100nm ~ 10nm
斜体報告あり オレンジ独自	板		 Fe AlN/鉄板 SPT, EB		
	Mesh wool				 SiO ₂ CNT 鉄板
	薄膜	サファイヤ基板 MoO ₃ 基板上 Fe薄膜	多段積層触媒	 コロイダルシリカ スチールウール	
	球・粒				
	微粒子				 大量合成 触媒理想エリア? Feキレート+コロイダルシリカ
		ジブロックポリマーによる薄層のリソグラフィ フェリチン イオン打ち込みアニール 逆ミセル法 アルミナミル ソルボゲル(水熱合成) ポリオール法(鉄オレイン酸からの析出) ポールへの触 膜コート 酸化鉄微粒子 ゲルゾル イオン液体など超蒸気圧液体へのSPT フェロセン Feキレート			

液相法は、オレイン酸中のヘマタイト微粒子形成や塩化鉄をもちいた β ヘマタイト微粒子などが研究されており⁹⁾¹⁰⁾、粒子直径の均一性は非常に優れるものの、形成時間が60時間の還流処置など非常に長くなる欠点がある。また、液中で完全な微粒子状態を形成するため、微粒子形成基板上への配列も課題となっている。

一方、硝酸鉄や塩化鉄などの金属塩水溶液を用いた溶液法は、下記2つの課題が挙げられる。

- 1) 成分中には硝酸やハロゲンなどを含有し、CNT成膜時には装置内を汚染させる。結果、CNT合成量が減少するなど生産性が著しく低下することが知られている。
- 2) CNTの配向性や直径が制御できていない。金属塩水溶液中では比較的容易に鉄イオン化状態になりやすい。これには、イオン化した鉄が、図6で示すように、水と結合を繰り返し水酸化鉄などの凝集体を経て粗大粒子に成長し、触媒機能が失活することが起因していると考えられる。

この様に溶液法は、課題が多い手法ではあるが、平面基板を用いる必要がなく、毛細管

現象を利用した塗布などにより球・曲面・管内を問わず基板対象とできるため、上記課題の改善が図られた場合は、CNT 応用を広げる非常に有効な技術であると考ええる。

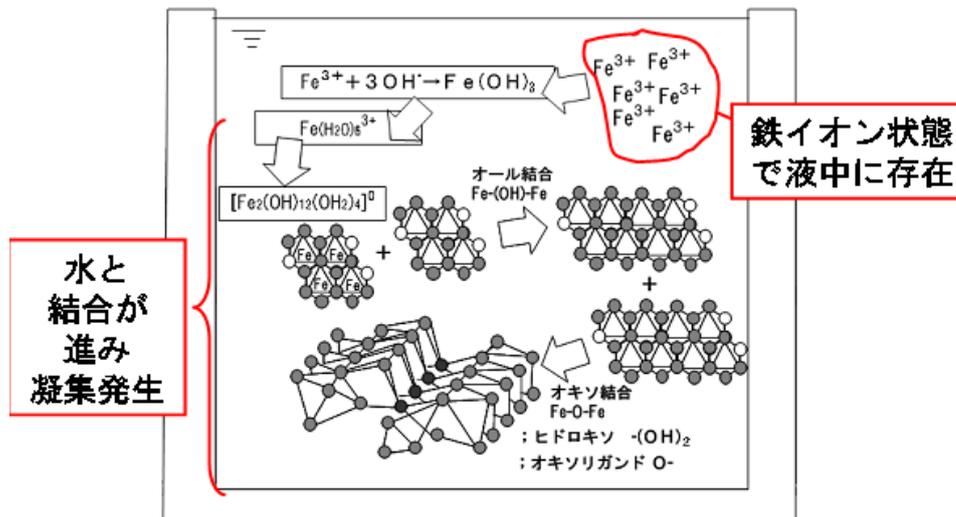


図6. 金属塩水溶液中での鉄イオン状態と粗大粒子化のモデル

CNT の長さ、直径や高配向性は、前述した様にエミッタでの電界集中均一化などの面で非常に重要な要求特性であり、触媒粒子の直径・配列などで決定すると考えられる。また、溶液法は、基板形状を選ばず触媒形成・CNT成長が可能であり、課題である触媒の直径・配列制御も金属イオン化状態を防止することが重要であると考ええる。本研究においては、キレート剤を用いた溶液法により、金属元素と配位結合をとる錯体を形成させ、液中では非イオン状態とする手法を提案し、従来技術で課題となっていた凝集による粗大粒子成長が防止できることを検証する。また、キレート剤の分子構造は、弱酸のカルボキシル基(-COO)などで構成され、真空、昇温により容易に熱分解、揮発するので装置汚染も極めて低いと考えられ、CNT合成及びその応用のための極めて有力な新規触媒微粒子形成技術であることを実証する。

1-4 本研究の目的と構成

以上の背景に関するまとめとして、本研究の目的および構成を述べる。

前述したように、カーボンナノチューブ(CNT)は高アスペクト比を活かした電子放出素子への応用や高熱伝導率を活用したヒートシンクその他、近年では先端デバイス(配線材料等)など様々な研究開発が国内外で推進されている。CNTには、単層CNT(SWNT)及び多層CNT(MWNT)があり、用途により使い分けがなされている。それらの応用展開には、CNTの直径、長さ及び構造制御が必要となり、金属触媒の制御が重要である。

CNT合成における金属触媒の薄膜形成法の研究は、電子ビーム蒸着法(EB-PVD)やスパッタリング法などで実績があるが、薄膜形成と熱処理という段階的プロセスを必ず経た上で微粒子が形成されるという点、その結果直径バラツキがありその配列も十分に制御できていない¹¹⁾。一方、溶液法では曲面・管内など基板を選ばないが、液中のイオン状態に起因する触媒粒子の粗大化、CNT直径制御が不十分である。

本研究は、そういった現状での国内外の研究実績をふまえ現状技術の課題を抽出し、これらの課題解決を図り、更に任意の基板形状にも対応し得る溶液法を用いた新規触媒形成技術を提唱する。また、触媒の形成機構について考察した上、CNT合成へ適用することでその応用開発事例までをまとめたものである。

また、本論文は触媒制御の重要性から、触媒形成手法に非イオン状態が液中で形成できるキレート剤の溶液技術と触媒形成過程についての研究を中心まとめたものであり、第1章から第6章までにより構成している。

第1章では、カーボンナノチューブの基本特性と応用技術について記載し、国内外の電子ビーム蒸着法(EB-PVD)等で代表される研究実績および他分野での粒子成長技術を挙げ、それらが抱える課題を抽出する。更に、それらの課題解決を図るため、従来とは異なる新規技術を金属成分含有の溶液を主体とする手法から提唱し、本研究の位置付けを明確化する。

第2章には、電界電子放出の原理および、応用対象が内面成長された空気清浄や水素生

成装置への応用を目指し、従来の空気清浄フィルターと抗菌フィルター技術について述べる。更に、電界電子放出技術では、電子放出源に関するCNT要求特性を、フィルター技術に関しては、CNTを適用することで銀・酸化チタンなどの担持面積増加の効果が期待できる利点を解説する。

第3章では、本研究に関する実験手法として、溶液の各構成、実験装置および評価手法についても本章で述べる。

第4では、溶液による触媒形成技術及び塗布方式・処理方式に関する実験結果を報告する。溶液系金属触媒では、各種構成材料の作用について実験・考察した上、溶液から金属微粒子化する過程での形成メカニズムについて検証する。塗布方式や処理方式においては、溶液を用いた触媒形成の材料に Al_2O_3 等のバリア層やプラズマ親水化処理を検証し、より広範囲の触媒制御を図かる。最後に、一連の検証をまとめ新規溶液法による触媒形成をシステムとして提案し、その効果を述べる。

第5章は、本研究により合成したCNTを用いて、曲面上に形成した場合での滅菌フィルターなどへの応用検証および大量合成を目的とした立体基板への応用開発について効果を記す。

第6章においては、本研究の粒子形成をまとめ、容易性・拡張性が高い形成技術として利点を述べる。

第2章 電界放出と浄化フィルターについて

2-1 電界電子放出現象

電界電子放出現象は古くから知られている現象であり、固体表面に印加された電界により表面ポテンシャル障壁が減少し、トンネル効果にて真空中に電子が放出される現象である。金属表面のポテンシャル障壁を越えるために必要な運動エネルギーを電子にあたえると、電子は金属内部から真空中に放射される。たとえば、金属を高温に加熱あるいは適当な波長の光を金属にあてることで、運動エネルギーの大きな電子を増加させることがこれにあたる。そのエネルギーを与える方法により、熱電子放射、光電子放射等と呼ばれている。しかし、外から強い電場を加えると、電子の運動エネルギーを増加させなくても、金属表面から真空中に電子を飛び出させることができる。この現象は、「電界電子放出」あるいは「電界放射(フィールドエミッション)」と呼ばれ、1922年に J. E. Lilienfeld によって初めて見出された¹²⁾。1928年には R. H. Fowler と L. Nordheim により、電界放射現象は、表面に印加された電界により電位障壁が押し下げられ、薄くなった障壁をトンネル効果により電子が真空中に透過する現象であることが、電子の波動性に基づく量子力学的見地から解明された^{13),14)}。

電界電子放出は、金属表面に $5 \times 10^7 \text{V/cm}$ 程度の強電界がかかると金属表面の電子に対する電位障壁の厚みが数 nm となり、伝導帯の電子がこの電位障壁をトンネリングして真空中へ引き出される現象である。この電子放出では金属中の電子は電位障壁を越えるためのエネルギーが要らないので、電子放出面を過熱する必要がない。電界電子放出に適した強電界を得るには形状が制御された針状の電極が必要である。針状先端から放出される電流は高輝度であるため、点光源として利用されると共に、微細加工技術を用いたマイクロン寸法の極微電極アレイの形成も可能であるため、新たな高電流密度、低消費電力電子源として注目されている。しかし、動作真空度が悪いと表面に粒子が吸着して仕事関数が変化しやすく、電子放出特性が影響されることがある。

2-2 電界電子放出特性の電流密度と電界の関係

電子に対して高さが数V、幅がサブ nm 程度の電位障壁が存在する場合、電子の波動性から、このような電位障壁内を電子の波は浸透し、障壁を通過する確立が生じる。電位障壁の高さと電子のエネルギーの差を 1eV、幅が 0.2nm の矩形の電位障壁の場合、1次元のシュレーディンガーの波動方程式を解くと障壁を通過する電子の波の振幅は $1/e$ になる。電位障壁の他方の側に電子の波の振幅があるということは、電子は電位障壁を通り抜けることができることを意味し、この現象をトンネル効果と呼ぶ。

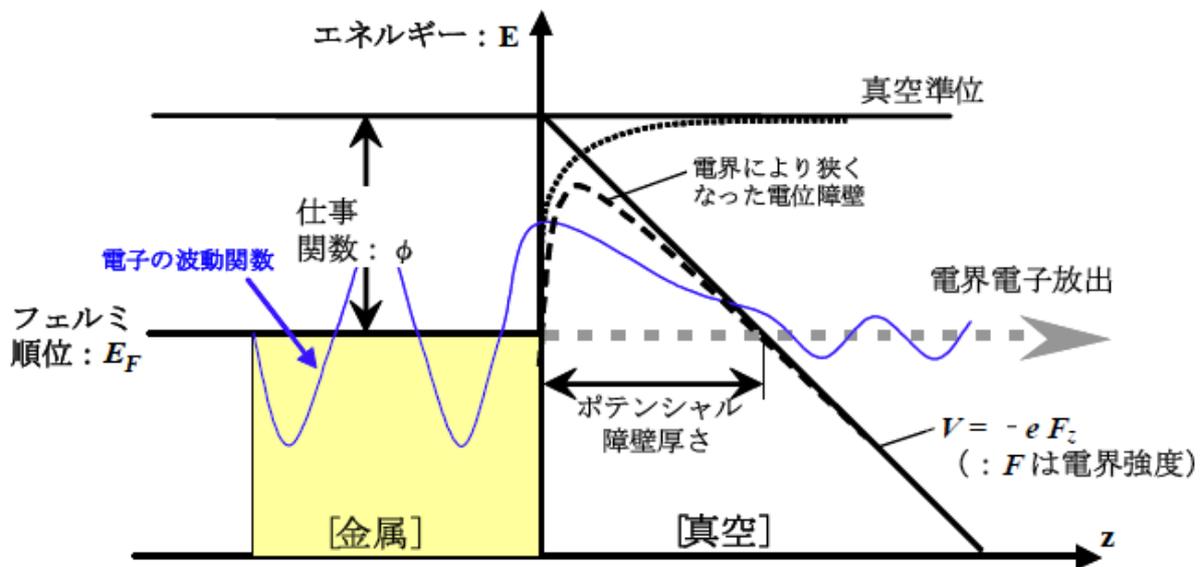


図7. 電界強度Fのもとでの金属表面エネルギーバンド図と電界電子放出

図7に示すように、金属表面に 5×10^7 V/cm 程度の強電界を加えると、金属の仕事関数が数 eV であるので、鏡像力を考えなければフェルミ準位にある電子に対する電位障壁の形状は三角形で幅は 1nm 程度となる。このような三角形の電位障壁を仮定したときの電界電子放出電流密度を計算してみる。

電界Fがかかった時の表面上の電位障壁の形は、表面からの距離 z に対して $V=W-eFz$ であるから、エネルギーEzを持つ電子の電位障壁を通過する確立、すなわち透過係数T(Ez)は、1次元のシュレーディンガー方程式に WKB 近似を用いて、(2.1)式のように求められる。

$$T(E_z) = \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(W-E_z)^{3/2}\right) \dots\dots (2.1)$$

金属内では、電子の状態密度関数がフェルミ・ディラックの分布関数に従い、また、運動量空間における単位堆積あたりの許された状態数が $2/h^3$ (h はプランク定数) であることから、運動量が p_x と $p_x + \Delta p_x$, p_y と $p_y + \Delta p_y$, および p_z と $p_z + \Delta p_z$ の間にある単位体積中の電子数 ΔN は、E を伝導帯の底からはかった電子のエネルギーとして、式(2.2)で与えられる。

$$\Delta N = \frac{2\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3 \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)\right)} \dots\dots (2.2)$$

毎秒 x-y 平面に衝突する電子の数は、金属表面から電界放出によって電位障壁を透過する全電子の数は ΔN と z 方向の速度 v_z の積であるが、 $V_z = \Delta E_z / \Delta p_z$ なので、

$$\Delta N v_z = \frac{2\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3 \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)\right)} \dots\dots (2.3)$$

となる。

熱電子放出をする電子の数を計算する時に、次のような近似を使って積分を簡単に行うことができる。この計算では、エネルギーE が $W = E_f + \phi$ 以上のものだけを積分すれば良い。金属の仕事関数 ϕ は数 eV あるのに対し、kT は 0.1~0.3eV であり、数十倍の違いがあるので、式(2.3)は次のように近似できる。

$$\Delta N_{v_z} = \frac{2}{h^3} \exp\left(\frac{E_f - E_z}{kT}\right) \Delta E_z \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2}{2mkT}\right) \Delta p_x \Delta p_y \dots \dots (2.4)$$

金属表面から電界放出によって電位障壁を透過する全電子の数は、式(2.4)の密度に式(2.1)の透過係数を掛け、x, y 方向に関し全運動量空間で積分し、Ez に関し全エネルギーで積分することによって計算できる。

$$N_z = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_0^\infty \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{E_z - E_f}{kT}\right)\right) \times \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(W - E_z)^{3/2}\right) dE_z \dots \dots (2.4)$$

積分内の第1項、第2項に関して、次の近似を行う。第1項においては、Ez が Ef より大きいときには、ほぼ0になるので、

$$\ln\left(1 + \exp\left(-\frac{E_z - E_f}{kT}\right)\right) \cong \begin{cases} \frac{E_f - E_z}{kT} & (E_f > E_z) \\ 0 & (E_f < E_z) \end{cases} \dots \dots (2.5)$$

とすることができる。

また、第2項は、Ez が Ef より小さくなると急激に減少する関数のため、積分には Ez が Ef より小さいごく狭い領域を考えれば良いから、Ef の周りで展開した関数で表すことができる。

$$\exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(W - E_z)^{3/2}\right) \cong \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \left\{ \phi^{3/2} + \phi^{1/2} \frac{3}{2}(E_f - E_z) \right\}\right) \dots \dots (2.6)$$

また、式(2.4)の積分に際して、Ez の積分範囲として $-\infty$ から0までを加えても積分値にほとんど影響がないので、Ez を $-\infty$ から Ef まで積分を行う。

電界電子放出電流密度 J は eNz で与えられる。

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF} \phi^{3/2}\right) \dots \dots (2.7)$$

電流密度を(A/cm²)、電界を(V/cm)、仕事関数を(eV)で表すと、式(2.8)となる。

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \times \frac{F^2}{\phi} \exp\left(-6.83 \times 10^7 \times \frac{\phi^{3/2}}{F}\right) \dots \dots (2.8)$$

例えば、仕事関数が $\phi = 4.52\text{eV}$ のタングステンに、 $5 \times 10^7 \text{ V/cm}$ の電界をかけたとき、 $J = 1.7 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ となる。

強電界が金属表面に印加されたときの金属中の電子に対する電位障壁として、鏡像力を考慮に入れたときの電界放出電流密度を Fowler と Nordheim が解析した。結果は、式(2.9)に示すように、式(2.8)に補正項 $v(y)$, $t(y)$ が付いた形となる。

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \times \frac{F^2}{\phi t^2(y)} \exp\left(-6.83 \times 10^7 \times \frac{\phi^{3/2}}{F} v(y)\right) \dots \dots (2.9)$$

ただし

$$y = 3.79 \times 10^{-4} \times \frac{F^{1/2}}{\phi} \dots \dots (2.10)$$

鏡像力を考慮に入れた式(2.9)は解析者の名前にちなんで Fowler-Nordheim の式と呼ばれている。実際に電界電子放出が生じる電界と仕事関数の領域においては、鏡像力による補正項は次式の関数で近似できる。

$$t_2(y) = 1.1$$

$$v(y) = 0.95 - y^2 \dots \dots (2.10)$$

通常観測できるのは電流密度ではなく電流であり、また金属表面の電界でなく電極間の電

圧である。電界電子放出による実効放出面積を α とすると、放出電流 I は $I = \alpha J$ となる。また、電界 F は、電極間の電圧 V と電極構造で決まる定数 β (構造因子または電界集中係数とよぶ) によって $F = \beta V$ と表すことができる。

これらの関係を式(2.8)に代入し、両辺を V^2 で割り、常用対数をとれば

$$\log \frac{I}{V^2} = A + \frac{B}{V} \quad \dots \dots (2.11)$$

ただし

$$A = -5.85 + \log \frac{\alpha \beta^2}{\phi} + \frac{4.26}{\sqrt{\phi}}, \quad B = -2.81 \times 10^7 \times \frac{\phi^{3/2}}{\beta} \quad \dots \dots (2.12)$$

となる。したがって、電界電子放出電流特性を横軸に V^{-1} 、縦軸に $\log(I/V^2)$ をとって描けば直線に乗る。

このプロットを F-N プロットと呼び、特性が直線に乗るか乗らないかによって電界電子放出が生じているか否かの判断に利用される^{12)~21)}。

電界集中係数 β (Field enhancement factor: β) は、電界増速因子、電界増倍因子などとも呼ばれることがある。E は平行平板カソード・アノード2極間に電圧が印加された際に期待される電極間電界強度で、F が電界電子放出点近傍の局所的な電界強度である。 βE が電界電子放出点(エミッタ)先端に生じる実効的な電界強度をあらわしている。曲率半径の小さなナノチューブや、尖鋭化されたエミッタなど、電界電子放出点付近に電界集中が起きており、エミッタ先端には、カソード・アノード間距離から期待される電極間電界よりも高い電界をかけることができる。つまり、電界電子放出点近傍の形状制御により、電界強度を増加させ、電界電子放出を高効率化できることが知られる。

図8に示されるように、低密度に配置された尖鋭エミッタでは、先端への電界集中により、尖鋭エミッタ先端への電界集中が起きるが、尖鋭エミッタを高密度に配置した場合、導電性エミッタ同士が近傍に存在することで、電界集中が妨げられ、いわゆる電界遮蔽効果が起きる。エミッタの尖鋭化による電界電子放出の高効率化には、エミッタの高さや配置密度検討

なども大変重要である。電界電子放出現象を用いたエミッタとしては、先端形状を針状にしたものが用いられるが、高密度のトンネル電流を引き出すため電子ビームは高密度で、そのエネルギー幅も小さいため、電子顕微鏡、電子描画装置、電子ビームを用いた分析器などの理想的な電子源である。

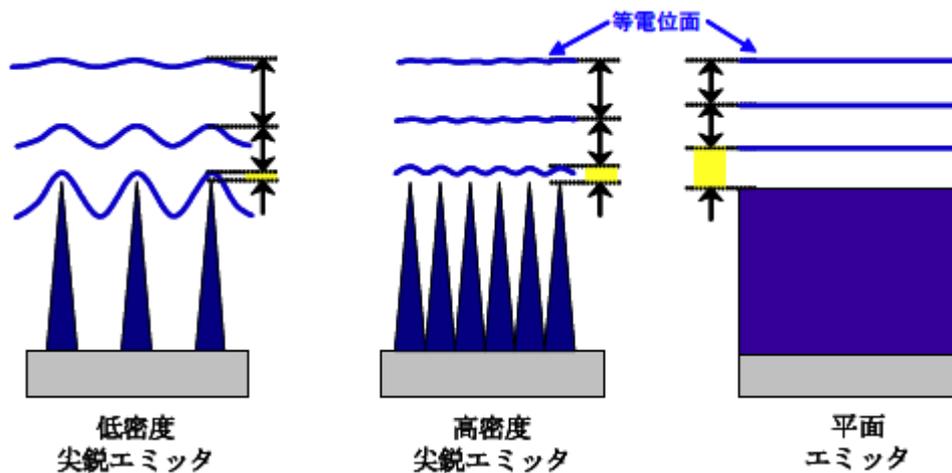


図8. 各種エミッタへの電圧印加のもとでの等電位面模式図

電界電子放出のためのエミッタとして必要な条件は、1) 材料の表面電界に耐える引張強さと表面張力を有すること、2) エミッタ先端に流れる非常に高い電流密度により生じるジュール熱に耐えること、3) 残留ガスの電離によって生じたイオンの衝突に強い耐性を持つこと、などが挙げられる。エミッタにCNTを用いた場合、電界集中による点からCNTには直径および密度制御などが必要とされ、その触媒にも直径、密度制御が重要になってくる。

現在実用化されている分析機器SEM、TEM等の電子源以外への電界電子放出エミッタの応用デバイスとしては、フィールドエミッションディスプレイ(FED)やフィールドエミッションランプ(FEL)への応用が期待されており、現在活発に研究開発が行われている(図9参照)。

このFED, FELなどのFEデバイスは、蛍光体の塗布された発光領域に電子を衝突させ生

じた発光(カソードルミネッセンス)を利用した光源である。FED では、一般に電子放出量を変化させることや電流パルス幅を変調することで、発光の ON/OFF と輝度を制御する²²⁾。

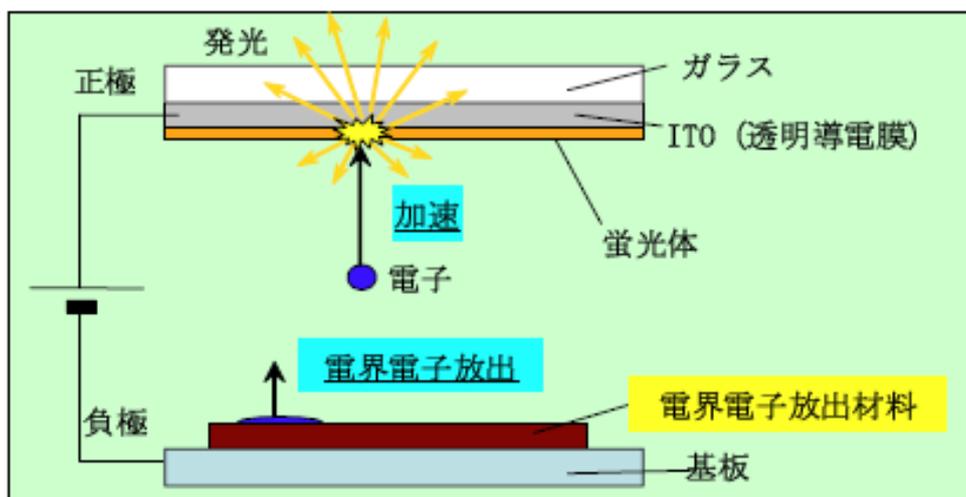


図9. 電界電子放出エミッタの応用デバイス(FEL)

2.3 浄化フィルター技術

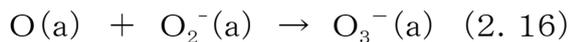
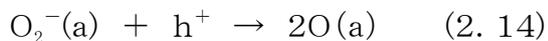
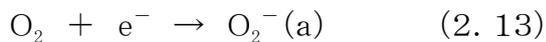
ウイルスの抗菌・殺菌や有機ガスの浄化には、大きく分類しプラズマ放電を利用するタイプとTiO₂を用いた光触媒を利用するタイプに分類できる。これらの原理は、共通し反応過程において、フリーラジカルを生成させ、フリーラジカルが有機物であるウイルスや有機ガスを酸化・分解する。本節では、これら2点の浄化・殺菌などの原理について解説する。

代表的な半導体である TiO₂ はバンドギャップ以上の光(波長<380nm)を照射することにより、正孔と電子が発生する。この発生した正孔や電子が酸素や水酸化物イオンと反応し、液相では水酸化物ラジカル(OH[•])、気相ではスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)などを生成する。これらの化学種の酸化力は非常に強いため、有機物やNO_xを酸化し、CO₂やH₂Oに分解、除去する。その酸化力を、表6に示す。一般的な酸化剤である過酸化水素、塩素、酸素などと比較しても強いのがわかる。

表6 酸化剤の酸化ポテンシャルの比較

酸化剤	反応	酸化電位 (V)
フッ素	$F_2+2e=2F^-$	2.87
OHラジカル	$OH\cdot+H^++e=H_2O$	2.80
オゾン	$O_3+2H^++2e=H_2O+O_2$	2.07
過酸化水素	$H_2O_2+2H^++2e=2H_2O$	1.77
過マンガン酸	$MnO_4^-+8H^++5e=Mn^{2+}+4H_2O$	1.51
次亜塩素酸	$HClO+H^++2e=Cl^-+H_2O$	1.50
塩素	$Cl_2+2e=2Cl^-$	1.36
酸素	$O_2+4H^++2e=2H_2O$	1.23

また、活性酸素は酸化チタンを例にあげると、次の様な反応でつくられる



ここで(a)は、酸化チタンに吸着していることを示す。

①酸素はまず、 O_2 として吸着する。この時マイナスの電荷は酸化チタンから与えられる。

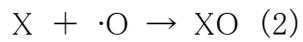
② O_2^- は光によって酸化チタンにできた正孔(h^+)と反応して原子状態(O)に解離する。

③原子状酸素は電子(e^-)と反応して O^- となる。

④原子状酸素はまた、 O_2^- とも反応して O_3^- となる。

この反応のキーポイントは、電子と正孔が相前後して酸素分子に作用し、原子状酸素に解離することにある。

次に、プラズマ放電方式における電極部の放電で起っている反応は、



と表される。

ここで、 e は電子、 X はにおい分子、 $\cdot O$ は酸素ラジカルである。反応式よりわかるように、プラズマ放電による方式では、放電により酸素ラジカルが生成され、ウイルスや有機ガスなどと反応、分解し、無害化する。

第3章 カーボンナノチューブの合成技術および評価技術

3.1 カーボンナノチューブの種類と応用分野

炭素材料(カーボン)は化学的に安定であり、熱伝導性が良好である上に、 sp^2 、 sp^3 等の結合状態や、半導体から金属的に至る電子伝導性を制御でき、電界電子放出ができることから電界電子放出素子の材料として注目されている。

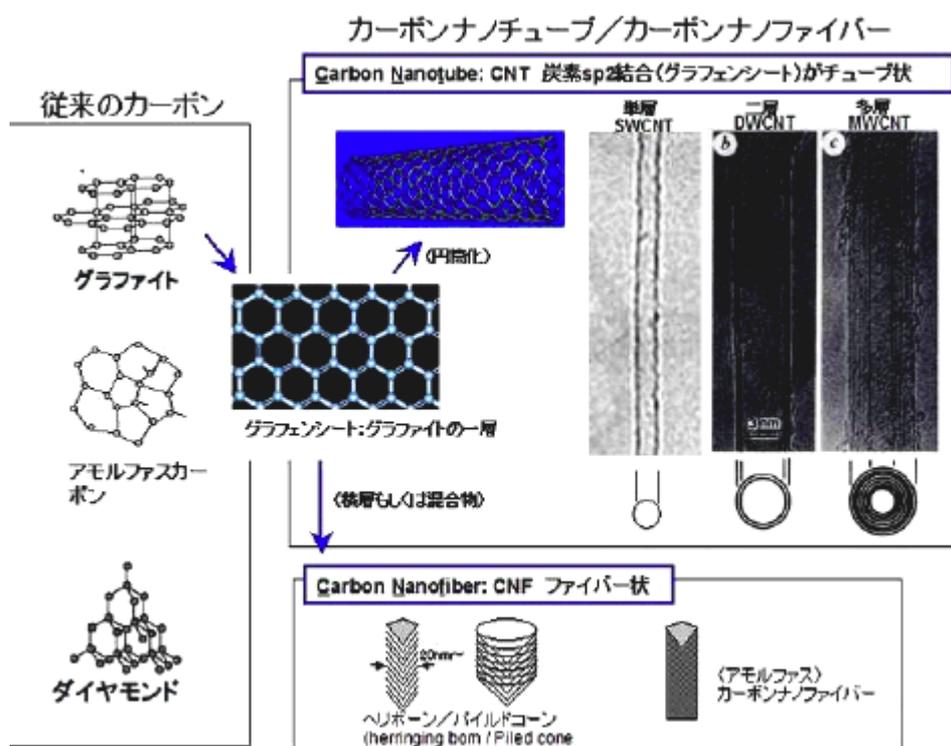


図10. カーボン系材料の種類とカーボンナノチューブ

炭素材料は、その構造から、 sp^3 結合からなるダイヤモンドや、 sp^2 結合からなるグラフェンシートがあることを古くから知られている(図10)。

カーボンナノチューブ(Carbon nanotube: CNT)は、1991年に NEC の飯島らにより、アーク放電のカーボン電極の陰極堆積物中に発見された新たなナノスケール材料であり、6員環からなるグラフェンシートを円筒状にしたものである(図10)。^{23),24)}

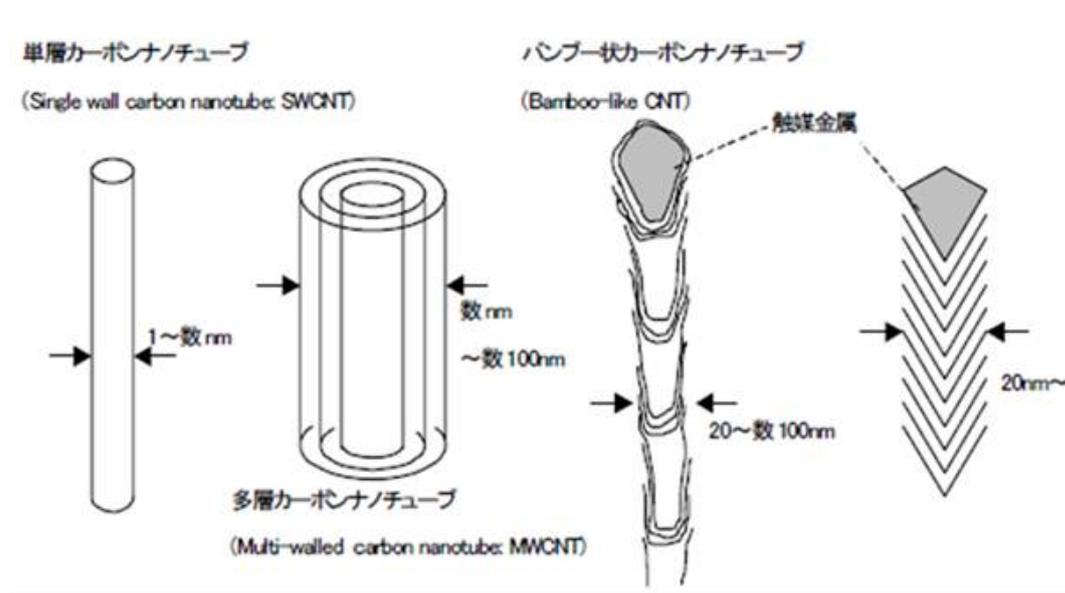


図11. カーボンナノチューブとそのファミリー

CNT は直径が 1~2 nm の単層ナノチューブ (Single-walled nano tube:SWNT)と、多層ナノチューブ (Multi-walled carbon nano tube:MW-CNT)に分類できる。カーボンナノチューブはこれら以外にも、バンブーライクカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバ、ナノホーン など、製法によってさまざまなカーボン構造体が見つかった(図11)。

これら炭素構造体の呼び方は研究者によってさまざまであるが、主にナノサイズの径をもつカーボンナノ構造体であることが共通で、それらについて現在熱心に研究が進められている。本稿ではこれらカーボンナノ構造体をカーボンナノチューブと総称するが、区別の必要な場合には個別の名称を用いる。

この CNT はフラーレンの副産物としてアーク放電の陰極堆積物中に発見されて以来、10年以上経過した現在ではナノチューブはフラーレンよりも注目され、益々研究が活発に行われている。その理由は表2に示されるようなエレクトロニクスからエネルギーまでの非常に広い分野に対して応用が期待されているからである^{25)~28)}。

樹脂への導電性付与としての添加剤や走査プローブ顕微鏡の探針などのように既に実用化段階に入っているものもある。一方、エネルギー分野において最近注目されている水素

吸蔵、二次電池、スーパーキャパシタへの応用に関しては現在研究段階であり、今後の研究開発の発展を待たねばならない。

表7 CNT応用期待分野

分野	応用
複合材料	樹脂の強化 伝導性複合材料 セラミックスの強化 金属の強化 C/C複合材料
エレクトロニクス	トランジスタ ダイオード 配線
電子源	電界電子放出源 ディスプレイ (FED, CRT, VFDなど) マイクロ波増幅器 工業用/研究用各種電子線装置
ナノテクノロジー	走査プローブ顕微鏡 (STM AFM等) の探針 ナノスケール加工機械 ナノメカトロニクス構成部品
エネルギー	水素貯蔵 二次電池の電極材料 スーパーキャパシタ
化学	ガスセンサー 触媒およびその担体 有機化学の原料

樹脂への導電性付与としての添加剤や走査プローブ顕微鏡の探針などのように既に実用化段階に入っているものもある。一方、エネルギー分野において最近注目されている水素吸蔵、二次電池、スーパーキャパシタへの応用に関しては現在研究段階であり、今後の研究開発の発展を待たねばならない。

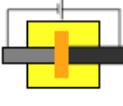
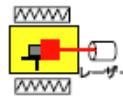
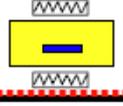
3-2 カーボンナノチューブの合成方法

カーボンナノチューブは、発見された経緯からもわかるように、自然界では実現しにくい高温条件で形成されるため、その機械的強度、化学的安定性から室温大気中に取り出した後も

安定して取り扱うことができる。カーボンナノチューブの合成法としては、最初にみつかった炭素棒のアーク放電、レーザー加熱によって炭素を蒸発させるレーザー蒸発法、金属触媒を反応ガスと接触させる化学的気相成長（Chemical Vapor Deposition:CVD）法がある。このCVD法にはエネルギーの与え方によって、熱エネルギーによる熱CVD法およびプラズマによる活性種の励起を利用したプラズマCVD法などがある。プラズマCVD法や熱CVD法ではCNTの合成に金属触媒による反応を利用することが多く、図11中のバンブー状CNT・パイロドコーンCNTの図に示すように、先端に触媒金属を保持したCNTが多く形成される。

各種カーボンナノチューブ(CNT)、カーボンナノファイバー(CNF)の合成手法としては、表7に示されるような各種方法が提案されているが、それぞれの合成手法についての特徴を以下に説明する。

表8 カーボンナノチューブの合成方法

合成手法	合成温度	装置構成	膜中の配向性	CNTの結晶性	大面積基板	大量合成	備考
アーク放電	3000~4000℃		配向性なし	◎	×	△	超高温合成
レーザー蒸発	>1500℃		配向性なし	○	×	×	少量分析・実験用
プラズマCVD	>350℃		電界配向性 	△	◎	○	低温合成 (ガラス基板)
熱CVD	>600℃		配向性なし 	○	○	◎	低コスト・大量生産

熱CVDの特徴

アーク放電法は、最も古くからCNT合成に用いられた方法で、炭素電極およびCNT合

成触媒となる遷移金属触媒(鉄、ニッケル、コバルト等)を添加した炭素電極間に一定の電圧を印加してアーク放電を発生させることにより、その負電極周辺に堆積物としてCNTが回収される製造方法である。この方法では一般的に3000°Cを越える超高温下にてCNT合成反応が行われるため、後に説明するCVD法などの比較的低温の合成方法において得られるCNTに比較して、CNT自体の結晶性は良好となる傾向がある。しかしながら、遷移金属を埋め込んだ電極を炭素源として用いるため、生成したCNT中には金属が不純物として混在するという問題がある。また、生成物中にはCNTだけでなく、副生成物としてアモルファス炭素等のCNT以外のカーボンが混入するという問題がある。

レーザー蒸発法は触媒金属を微量に含んだグラファイトターゲットをレーザー加熱によって高温炭素蒸気を発生させてCNTを生成する方法で、得られるCNT量は他の手法に比較して少ないが、レーザー光の強度や雰囲気ガス圧力などの物理的パラメータの制御が容易であることから、CNTの分析や研究用に用いられている。

各種CVD法によるCNT合成

CVD法:CVD (Chemical Vapor Deposition)法²⁹⁾とは、図12に示すようにガスとして供給される薄膜の構成材料に対して、熱、光、電磁波などのエネルギーを加えてガス分子の励起や分解を行い、分解、反応、中間生成物を形成し、基板表面においての反応(吸着、反応、解離)を経て求める薄膜を基板上に堆積させる方法である。

CVD法においては、ガスの流れ、分解、反応の制御が膜厚分布や膜質に影響を与える要因となり、物質移動速度(ガス分子の基板表面への輸送:反応物質の濃度、拡散定数、流速、境界層の厚さ)と表面反応速度(ガス分子の基板表面での反応:反応物質の濃度、基板表面温度)が基板上への膜の堆積速度を律速させる。原料ガスとしては反応性のある材料ガスが用いられ、ガスの種類によっては反応、堆積後のガスの除外が必要となる。

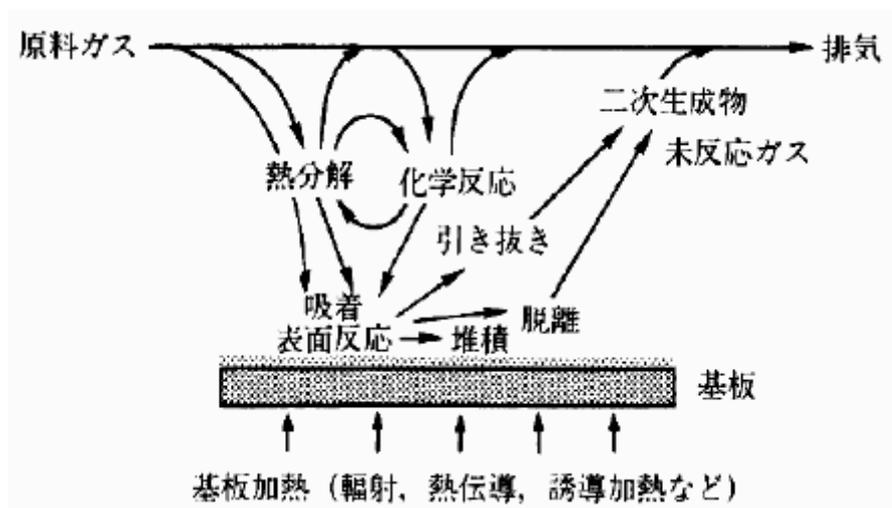


図12. CVDのイメージ

また、CVD 法は化学反応であるので、広範囲かつ多様な物質の薄膜形成が可能であり、種々の気体反応材料の組み合わせによって、全く新しい構造、組成の薄膜を合成することができ、しかもそれらの物質の融点よりも十分に低い温度でも合成することが可能となっていることが大きな特徴となっている。この低温合成を特徴とする CVD 法による CNT の合成では、一般的に触媒を用いる。

CVD 法による CNT の成長メカニズムとしては、熔融した触媒内部への固体拡散³⁰⁾、固溶³¹⁾、表面拡散³²⁾、Vapor Liquid Solid (VLS)モデル³³⁾、などさまざまなモデルが提案されている。CNT 形成メカニズムの過程として、炭化水素ガスなどのカーボンソースの分解、カーボン触媒金属内部や表面拡散、そして析出という過程が広く受け入れられている^{34),35)}。図 16 に示すように、触媒と基板との密着性や濡れ性の関係により、触媒微粒子が CNT 先端にみられる Tip Growth と基板に密着したまま CNT の成長がみられる Base Growth の二つの成長モードが存在する³⁰⁾。カーボンナノチューブの形態、密度制御によるエミッション特性の向上については、触媒膜厚により制御する方法が従来例として報告されている。

原料ガスの分解エネルギーとして、熱エネルギーを用いる熱 CVD 法と、直流・高周波・マイ

クロ波電力などの電気的なエネルギーを用いるプラズマ CVD 法に分類される。

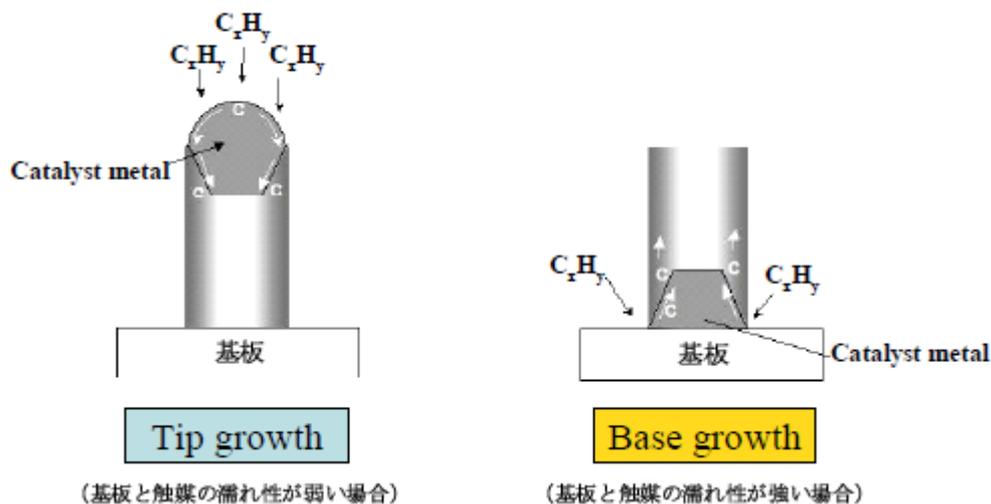


図13. CNT成長メカニズム

プラズマ CVD 法: プラズマ CVD 法は、薄膜の構成材料となる物質をガス状態で反応系内に導入し、直流・高周波・マイクロ波電力などの電気的なエネルギーによって一定の圧力のガスを放電し、プラズマ状態にして得られる化学的に活性なイオンやラジカル(励起原子・分子)によって、基板表面で実現される非平衡な化学反応を促進して薄膜を形成する技術である。プラズマ CVD 法の特徴として、(1) 熱 CVD 法よりも低温で緻密な薄膜の形成が可能である、(2) 熱的過程では極めて反応が遅い物質でも、適当な堆積速度で薄膜形成ができ、さらにガスの流量次第では熱分解速度の異なる物質を適当な組成比で合成することが可能である、などがあげられる。熱 CVD より低温成膜が可能となることより、基板への熱的ダメージ、材料間の相互拡散の低減、が可能となる。プラズマ CVD 法の主なものとしては、工業周波数:13.56MHzの高周波(RadioFrequency:RF)電力を用いる高周波プラズマ CVD 法があり、高周波の印加方法として、プラズマ発生部と容量的に結合したもの(容量結合型)と誘導的に結合したもの(誘導結合型)の2種類がある。

熱 CVD 法:本研究で取り扱う熱 CVD 法は、原料ガスを反応容器に導き、熱エネルギーによって適当な温度に加熱された基板表面あるいは気相中で分解や化学反応を起こさせ、目的の薄膜を形成させる方法である。熱 CVD 法の長所としては、(1) 原料ガスや反応系(装置、供給・排気)・条件の設定で高純度の薄膜が形成できる、(2) 被覆性がよい、(3) プラズマ CVD と比較して装置構成が簡易、(4) プラズマを用いないために荷電粒子(イオン)の衝撃による損傷がない、(5) 条件の設定によっては選択成長が可能、などがあげられる反面、(1) 成膜温度や原料ガスの制約がある、(2) 低温作製した膜の緻密さがプラズマ CVD⁴⁶法で作製した膜よりも悪い、という短所ももっている。さらに、熱 CVD 法は成膜時の圧力で、常圧 CVD と 10Pa(0.1 Torr)程度までの減圧 CVD とに大別される。常圧 CVD と減圧 CVD の大きな違いは減圧 CVD の方がガス分子の平均自由行程が大きく、物質移動速度も大きい点にある。

- ・ 常圧 CVD では、基板をガスの流れに対して垂直方向に並べると、ガスの反応速度に比べガスの輸送速度が小さくなり、基板面内で膜厚均一性を確保しにくい。
- ・ 減圧 CVD は常圧 CVD と比べて膜厚分布の均一性やステップカバレッジが良い、ガスの消費量が少ない、流速が大きく気相中の反応と基板表面での反応に律速され、大きなサイズの基板でも均一な膜が形成できる。しかしながら、反応系内におけるガス絶対量が少なくなるため、成膜速度や成膜効率については常圧 CVD のと比較して劣る傾向にある。

熱 CVD 装置の構造は、横型 CVD 装置と縦型 CVD 装置に大別できる。また、基板のみを高周波加熱や抵抗加熱によって加熱するコールドウォール型と反応室全体を炉の中に入れて加熱するホットウォール型がある(図 14)。両者は反応室内の温度分布が全く異なるため、それによる影響の差が大きい。一般に減圧 CVD ではホットウォール型が多く用いられている。

本研究において、装置形態としては図14(a)のような横型 CVD におけるホットウォール型を

用い、常圧と減圧 CVD の境目の圧力域にて基板全面に均一成膜するために、基板配置が図 14 (a)とは異なる水平方向に配置した方式を採用した。

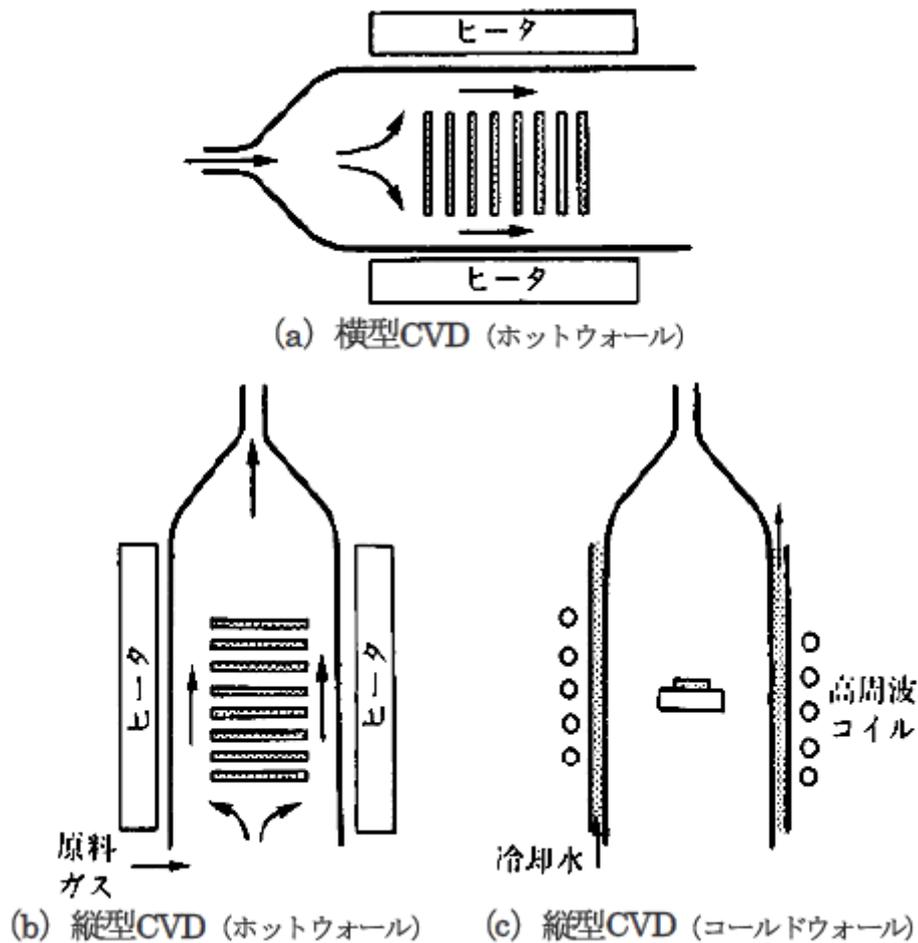


図14. 熱CVDの方式

3.3 研究に使用した実験材料および実験装置

熱CVD 装置

本研究では、基板上へ塗布したキレート溶液の処理および CNT 成長に、外部に熱源として電気炉を持ち、真空引きを可能とした石英管チャンバ(内径約 16 cm)の CVD 装置(誠南工業製熱 CVD 装置)を用いた。

装置の外観写真および概略図を図15 および図16 に示す。



図15. 本研究で用いた熱CVD装置

電気炉の加熱制御には PID 制御方式を用い、オーバーやアンダーシュートおよびハンチング幅が 4°C 以内に納まるように調整して使用し、炉内基板付近温度が目標温度の $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 以内を保持可能にした。

熱 CVD 成膜中は一定流量の原料ガスおよび希釈ガスを供給するため、チャンバへの原料ガスおよび希釈ガス流量コントロールはそれぞれマスフローコントローラーを用いた。また、実験時に生成する石英管内壁に付着した炭素系異物を除去するために、酸素および水素ガスを導入可能にしており、各実験間において炭素系異物除去のための酸化・還元焼成を行った。

熱 CVD 時および熱アニール時のチャンバ内の温度測定には、クロメル-アルメル熱電対 (K 熱電対) を用い、図 16 の試料台付近で測定した。

CNT 成膜時およびアニール時のチャンバ内圧力は、圧力領域 $\geq 1\text{Pa}$ の時にはクリスタルゲージ、圧力領域 $< 1\text{Pa}$ の時にはイオンゲージをそれぞれ用いて測定した。

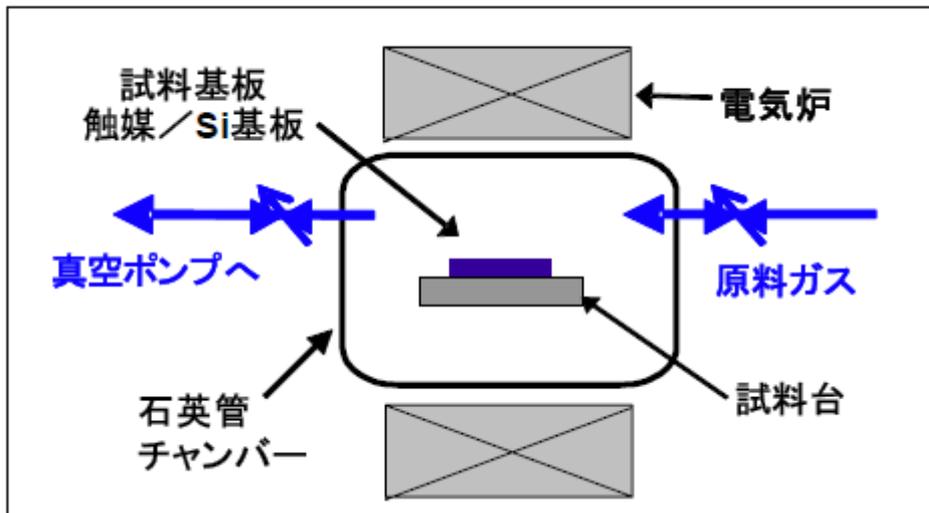


図16. 用いたCVD装置の概略図

キレート剤

従来のイオン化した鉄を用いる溶液法には、熱CVD装置のチャンバー汚染や粒径制御の課題が山積している。本研究では、水溶液中で非イオン状態を形成することが重要と考え、金属成分を液中で非イオン化させる材料として、キレート剤をもちいた。

図17には、キレート剤の用途を示す。キレート剤は、工業分野および家庭用品に幅広く使用されており、特に人間の皮膚に直接接触するシャンプー内に含有されている点より、安全面・環境面においても優れる材料と判断できる。シャンプーなどに含有されている点からは、キレート剤が水道中の金属イオンによる泡立ち低下を防止する目的で添加されており、非イオン化状態を形成できる薬剤である事も伺える。

CNTの直径制御や高配向性は、エミッタでの電界集中均一化などの面で非常に重要な要求特性であり、触媒粒子の直径・配列などが極めて重要であると考えられる。溶液法の触媒の直径・配列制御のためには、金属イオン化状態を防止することが重要であると考えられる。キレート剤は、金属元素と以下の様な配位結合をとる錯体を形成し、その結合状態は図18で示すような金属イオンを中心に内包する形で配位結合が形成される。その結果、金属

成分は水中で非イオン状態となり、従来技術で課題となっていた凝集による粗大粒子成長が防止できると考えられる。また、従来溶液法として例えば塩化第一鉄水溶液を用いる手法があるが、CNT成長中に塩化鉄が昇華しCVDチャンバーに付着することが知られている。塩化鉄は分解温度が約800℃と高く、塩化鉄中の鉄にCNT成長時に使用される炭素源がアモルファスカーボンとして堆積するためCNT成長効率が落ちる。しかし、キレート剤の分子構造は弱酸のカルボキシル基(-COOH)などで構成されるため、装置汚染も極めて低いメリットがある。

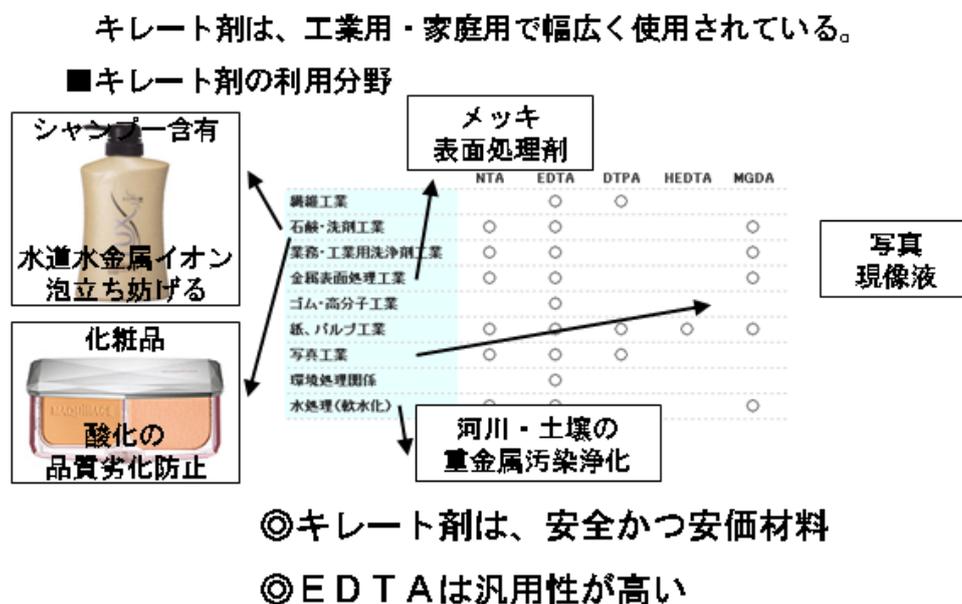


図17. キレート材の一般用途

一般的なキレート剤は多数知られており、代表的な物ではエチレン4酢酸(以下、EDTA と呼ぶ)が有名である。表8には、各種キレート剤に関して代表的な金属との結合状態を示す指標(安定度定数)を示す³⁶⁾。表からも見てもわかるように、EDTAはFe, Co, Cu, Niなど触媒としても有効的な金属に対し、非常に幅広く適用可能といえる。また、金属を内包する際の結合本数も6つあり、液中での結合安定性も高い。従って、本研究のキレート剤もEDTAを選定した。

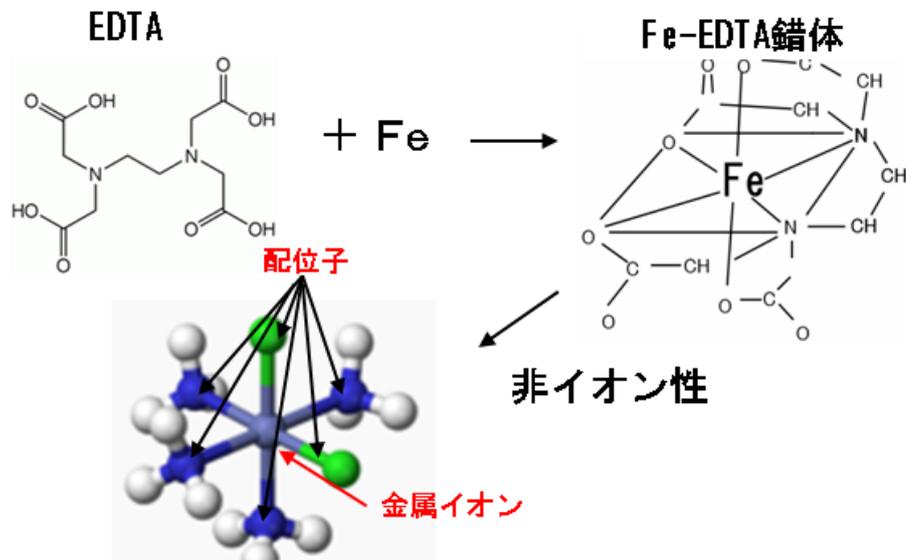


図18.キレート剤の金属結合状態(鉄-エチレンジアミン4酢酸の例)

表8 安定度定数の一覧

キレート剤と金属との結合性
(安定度定数)

	EDTA	NTA	DPTA
Al ³⁺	16.1	9.5	18.4
Co ³⁺	40.6	—	—
Cr ³⁺	13.6	—	—
Cu ³⁺	18.8	13.0	21.3
Fe ³⁺	25.1	15.9	28.1

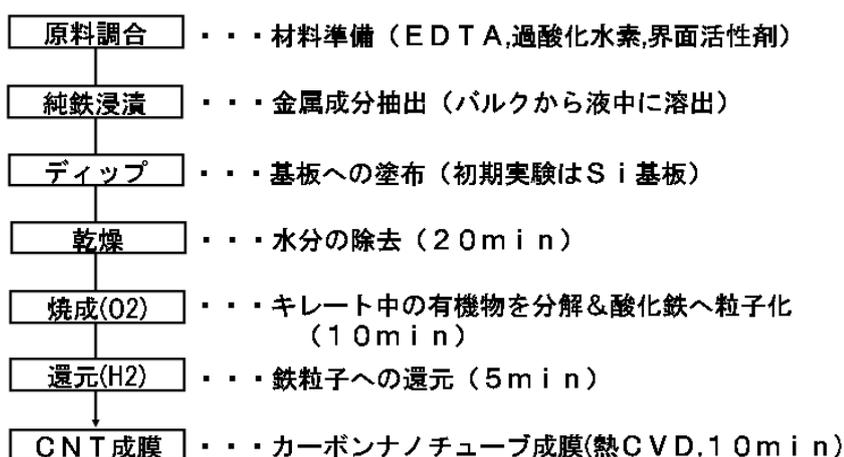
エチレンジアミン四酢酸

IUPAC名	エチレンジアミン四酢酸
別名	EDTA
分子式	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈
分子量	292.24 g/mol
CAS登録番号	[60-00-4]
形状	白色粉末
融点	250 °C(分解)
SMILES	OC(CN(CC(O)=O)CCN(CC(O)=O)CC(O)=O)=O

溶液構成及び処理手順

また、金属は一般的な Fe を選定し、抽出対象としては、鉄イオン水溶液では濃度管理に優

れるがイオン状態が一度は水中で形成される混在状態が発生すると考え、純鉄バル(ニラコ(株)製)を水中に80°C(48時間)浸漬し、抽出する方法を採った。図19. に液構成及び作製条件を示す。過酸化水素や界面活性剤は、触媒形成時の添加剤として調製した。抽出した液は、1.抽出2.塗布、3.簡易乾燥、4.焼成、5.還元の順序で処理した。図19には、テストのフロー図と各処理の目的を示す。処理時間は、量産時は並行して処理できる抽出を除き、塗布から還元までの触媒形成を約45分で作成した。また、簡易乾燥は液中の水分を除去する目的で行い、焼成および還元は、それぞれ鉄錯体の分解→分解時に進む酸化鉄粒子への促進→酸化鉄から鉄への戻すことを目的として処理を行った。



キレート溶液の材料構成と仕様

1. 材料と添加濃度

材料名	内容	
鉄成分	純鉄バルク	99.99% (ニラコ製)
キレート	EDTA	10倍希釈
酸化剤	H ₂ O ₂	0.5 wt%
サイズ成長剤	界面活性剤	0.05 wt%

2. 仕様

項目	条件
体積	50 ml
pH	7
浸漬温度	80 degreeC
浸漬時間	48 hrs

pH調整は、エチレンジアミン使用



Feキレート溶液外観
茶褐色は
FeEDTA錯体の色

図19. 液構成及び作製条件

3-4 本研究に使用した評価装置

本研究では、触媒原料として溶液を用いるため溶液評価方法として液中の粒子径が把握できる動的散乱法を使用する。また、液中での鉄抽出について、イオン化や酸化などの抽出状態を示すプルベ線図が一般的に知られている。プルベ線図は横軸にpH、縦軸に酸化還元電位をとる。本研究では、そういった抽出直後の状態把握のために溶液に対するpH、酸化還元電位(ORP)の測定をおこなっている。更に、本研究では成分添加ではなく、鉄バルクからの抽出による手法をとるためその濃度管理として、抽出溶液を直接用いて吸光度を評価し、鉄イオン濃度を把握するキレート滴定の実例から検量線を引用し濃度把握を行う。

形成後の触媒評価には、粒子直径を把握するためSEM・AFM、そして形成過程の鉄酸化・還元状態を把握するためXRDを使用する。

CNTの品質評価としては、SEMによる長さ、XRDによる直径、ラマン分光によるG/D比からCNT結晶性を評価した。

動的散乱法（溶液中の粒子直径評価）

溶液中の粒子直径の測定には、レーザー光照射によるブラウン運動を利用した動的散乱法が知られている。本研究においても、作成した溶液内の粒子直径評価について本手法による測定・評価を実施した。本研究では、下記仕様表で示す大塚電子(株)製ゼータ電位・粒径測定システムELS-Z2を使用した。

以下では、粒子直径評価法の種類とその特徴から動的散乱法の有効性・測定可能範囲などを示すと共に、その測定原理を示す³⁷⁾。表10には、粒子直径評価方法の種別を示す。

レーザー回折法は、光の回折現象(Fraunhofer 現象)とミー散乱現象を利用し粒子径を求めるため、広い粒子径範囲で測定が可能であるが、粒子の屈折率を必要とし、またサブミク

ロン領域ではミー散乱の角度依存性が無くなるため測定精度が得られない。

遠心沈降光透過法は、媒体中を沈降する粒子の大きさと沈降速度の関係から粒子径を測定する。その操作は簡便であるが粒子径が小さくなればなるほど(試料と分散媒の比重差がなくなるほど)測定時間は長くなるという欠点がある。

表9 大塚電子(株)製ゼータ電位・粒径測定システムELS-Z2仕様表

測定項目	ゼータ電位・粒径
測定原理	電気泳動光散乱(レーザードップラー法)
光源	半導体レーザー
検出器	光電子増倍管(フォトンカウンティング方式)
セル	アクリル製角セル
測定範囲	濃度: 0.001~10%(Latex262nm) 粒径: 0.6nm~7 μ m
測定温度	10~90 $^{\circ}$ C
環境温度	周囲温度: 15~35 $^{\circ}$ C 相対湿度: 30~85%
電源	100V \pm 10% 50/60Hz
消費電力	350VA
寸法	380(W)x550(D)x207(H)
重量	約21kg
その他	クラス1レーザ製品(JIS C 6802による)



FFF(Field Flow Fractionation)法は、清浄液を満たしたダクトに粒子を注入し、それに外力場(Field)を作用させると加えた外力に応じて粒子がダクト上に堆積する。このような堆積粒子に層流の流れを与えると流速の早い位置にある粒子はより遠くへ運ばれる。その時の

粒子の検出を光透過法でおこなって粒子径を求める。この手法は、高分解能の粒子径分布が得られるが、粒子の密度、屈折率が必要となる。

表10 粒子直径評価方法の種類

測定方法	粒子径範囲(μm)	測定現象	利点	欠点
動的光散乱法	0.0014~7	散乱強度の揺らぎ	サブミクロン以下の粒子径測定可能 溶媒の屈折率・粘度のみ必要で試料の影響因子がない	散乱強度に依存しやすいダストの影響がやすい
レーザー回折法	0.015~3000	回折散乱パターン	簡便広い範囲の粒子径測定が可能	粒子の屈折率が必要サブミクロン粒子の精度がでない。
遠心沈降法	>0.01~300	透過光量	安価簡便	粒子密度、屈折率が必要サブミクロン粒子の測定時間が長い。
FFF法	0.01~1	透過光量	サブミクロン以下の粒子径測定可能 高分解能	粒子密度、屈折率が必要
電氣的検知体法	0.1~1000	電流（電圧）値	粒子体積の測定可能	ダイナミックレンジが狭い

電氣的検知帯法は電解質溶液中に細孔を通じて形成された電気回路を粒子が横切る際に生じる電気抵抗の変動を検出し粒子の体積と個数を求める。粒子体積が測定可能であるが、ダイナミックレンジが狭いという欠点をもつ。

動的光散乱法では、サブミクロン域以下 (Ar 仕様: 1.4nm~7 μm 、He-Ne 仕様: 3nm~7 μm) の粒子径・粒子径分布の測定が可能である。また、測定目的物は、溶液中に分散している粒子の粒子径・粒子径分布測定であり、測定対象としては、無機系粒子、有機系粒子の分散系のみならず生体高分子や高分子電解質等の溶液系と幅広い粒子(コロイド)の測定が可能である。図20に各種粒子範囲と測定法を示す。

このように各種粒子径測定法はそれぞれ特長を持っているが、電子顕微鏡測定レベルの大きさを測定できるのは動的光散乱法のみで、超微粒子測定に活用できることがわかる。

動的光散乱法は、レーザー光などの光を粒子懸濁液に照射すると、粒子を2次光源とした散乱光が発生する。この際、粒子は溶液中でブラウン運動と呼ばれるランダムな動きをしているため、観測される散乱光強度は時間と共に変化する。この散乱光強度の変化(揺ら

ここでBは装置に依存する定数です。粒子径は拡散係数から Stokes-Einstein 式

$$d = kT / 3 \pi \eta D$$

により求められる。

ここでdはストークス径(直径)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度、また η は溶媒の粘度をしめす。多分散試料では、それぞれの粒子からの全散乱光への寄与の和として

$$g_1(\tau) = B \sum_i (A_i \exp(-D(\tau) i q^2))$$

と表せる。

ここで A_i は拡散係数 D_i の粒子からの相対散乱係数である。従って、求められた相関関数を Marquardt 法などの成分解析を行うことにより、それぞれの散乱強度比からの粒度分布を求めることができる。

pHメーター及び電位測定

プールベ線図は、液中での金属状態を示し、本研究では金属の成分を抽出する際に状態把握の指標として用いることができる。図21. には、Feのプールベ線図を挙げる。

プールベ線図からは、用いた液のpHと電位測定結果と組み合わせることで、液のpHおよび電位により抽出される金属状態がイオンなのか、酸化鉄の前駆体である水酸化鉄成分で表面析出するのか、バルク表面は安定で析出・抽出自体が生じないのかを知る指標となる。

本研究では、表面に析出した鉄イオンを、液中抽出と同時にキレート剤と錯体形成させ、液中でのイオン化状態を無くし粒子凝集を防止するモデルを考える。従い、得られる抽出直後の状態は-OH 結合のある水酸化鉄でなく、鉄イオン状態が望ましいと考える。

以下には、pH、電位測定の概要を記す。測定機器は、堀場製pHメーターD52を使用した。

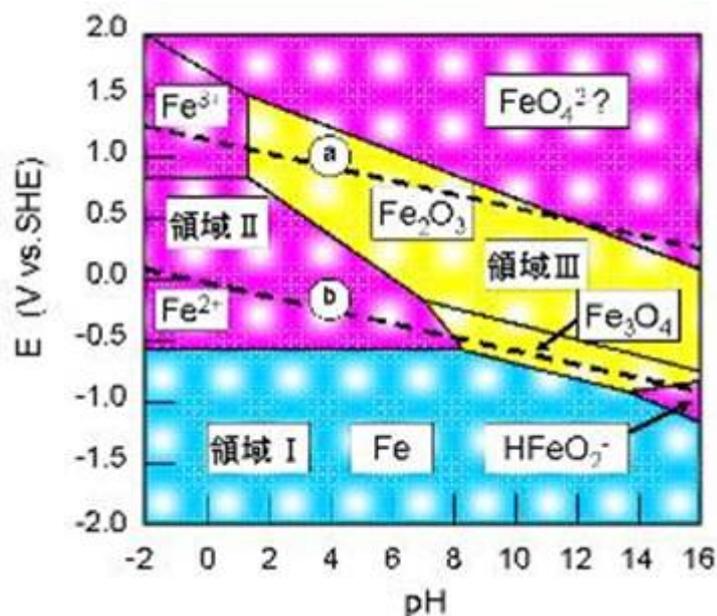


図21. 鉄のプールベ線図

吸光度

本研究で検証する溶液法では、触媒形成において金属成分の取得を純鉄バルクから行う。その他の取得手法では、水中などでイオン化する硝酸鉄水溶液等とキレート剤と組み合わせ金属成分も取得可能であるが、液中で一度は鉄イオン状態が形成される懸念があるためバルクからの抽出法を採用した。尚、取得方法による差は別途4章で検証する。

一方、バルク抽出の問題点はその濃度把握が困難となる点が挙げられる。しかしキレート剤と鉄で形成される錯体は、特定の波長に対して吸光する特性があり分光光度計により測定可能である³⁸⁾³⁹⁾。以下では、吸光度による液中の鉄錯体濃度について解説する。

可視および紫外線吸収スペクトルは、中心金属と配位子との結合に関する電子遷移によるもので、配位子場吸収帯と電化移動吸収帯とに大別される。錯体の構造と吸収スペクトルとの間には、分光化学系列のような密接な関係がある。

強さ I_0 の単色光(波長 λ)が濃度 $c(\text{mol}/\text{dm}^3)$ 溶液の厚さ $d\text{cm}$ を通過し、吸収されて強度 I になったとすれば、吸光度 A (Absorbance Extinction)は、

$$A = \log(I_0/I)$$

モル吸光係数 ϵ (molar extinction coefficient)は、

$$\epsilon = \frac{\log(I_0/I)}{c \cdot d} = \frac{A}{c \cdot d}$$

で表され、これがランベルト-ベール法則の表現である。

$I/I_0=T$ を透過度(Transmittance)とよぶ。

また、本研究で用いたキレート剤 EDTA で形成されるFeEDTA 錯体は、515nm で吸収スペクトルが表れ、その波長での吸光度と濃度との検量線が知られている。図23. には、鉄EDTA 錯体濃度と吸光度との関係をしめす。

測定方法としては、1cmx1cmの亚克力製円柱セルに作製した溶液を満たし、日立株式会社製分光光度計U-4100を用いて測定を行った。



図22. 日立製分光光度計U-4100

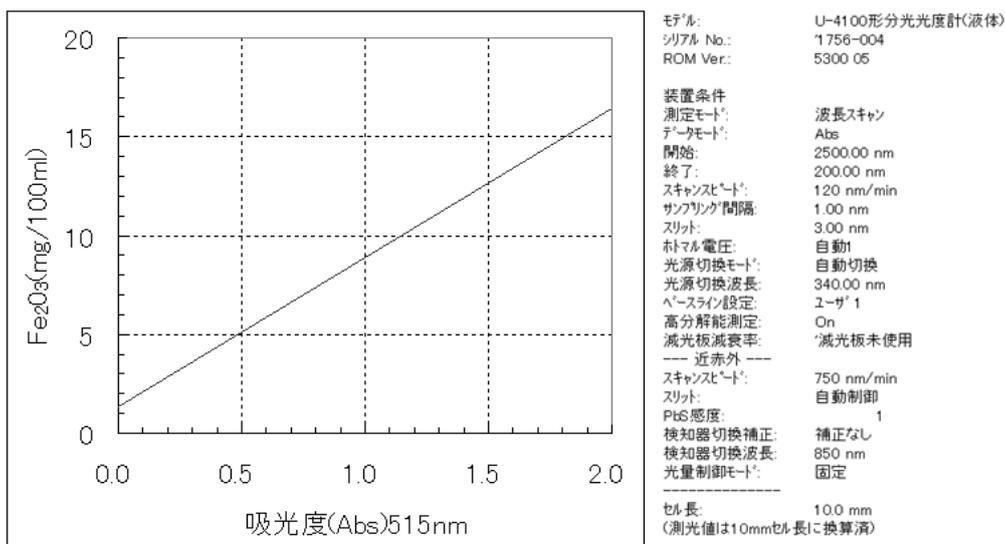


図 23. 鉄 EDTA 錯体の吸光度と濃度との関係

走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)

高速の電子が薄い試料に衝突する時、電子と試料間に種々の相互作用が生じ、一部は図 24に示すように数多くの放射線(信号)となって試料外に放出され、残りはそのエネルギーを失って試料からアースに電流として流れる。発生する信号としては、1) 反射電子(弾性及び非弾性の後方散乱電子)、2) オージェ(Auger) 電子、3) カソード・ルミネッセンス、4) X 線、5) 二次電子、6) 透過電子(弾性及び非弾性の前方散乱電子)がある。

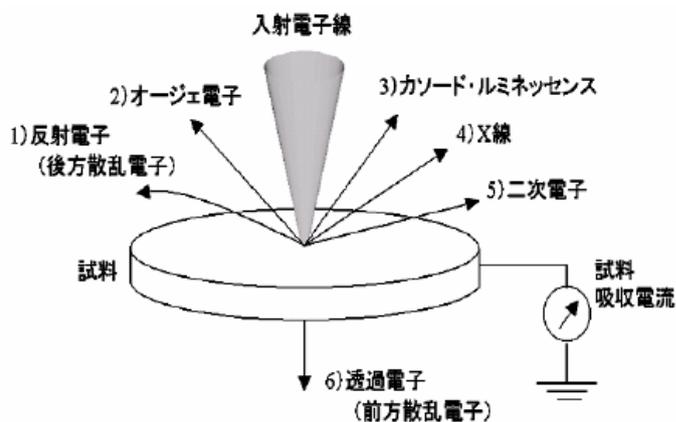


図24.SEMの原理図

通常、透過電子顕微鏡(TEM)はこの透過電子を利用するものである。それに対し、SEM は普通、後方へ散乱されるエネルギー50eV 以下の二次電子を利用して試料の表面状態などの情報を得るものである。

SEM の概略図を図 25 に示す。鏡体部の電子銃から発生して 1~数 10kV で加速された電子ビームは 1~3 段のレンズで 10nm 程度に集束されて試料表面を二次元的に繰り返し走査する。走査中、電子ビームは試料表面のビームスポットの位置から二次電子を叩き出す。二次電子はコレクタ(二次電子検出器)によって集められ、増幅器に送られる。増幅器の出力は陰極線管(CRT)の変調電極に加えられる電圧となって、電流は電気的に電圧信号に変換される。試料表面を照射する電子ビームを走査コイル C1 で走査すると同時にコイル C2 で CRT 内の電圧信号を同じ周期で走査すると、試料表面のビームスポットの位置に対応する像が CRT 上に現れる。

試料表面の各スポットから放出される二次電子は、対応するスポットエリアの特徴を示している。つまり、試料表面上におけるそれぞれの点の凹凸、構造、組成などの特徴によって二次電子量が増加するため、コレクタに到達して CRT 画面の対応するスポットの明るさが変調される。また、試料面の走査領域と投影像面の大きさの比が像の拡大率となって現れる。拡大率は走査コイル C1 と C2 の電流を変えることで上げることができる。

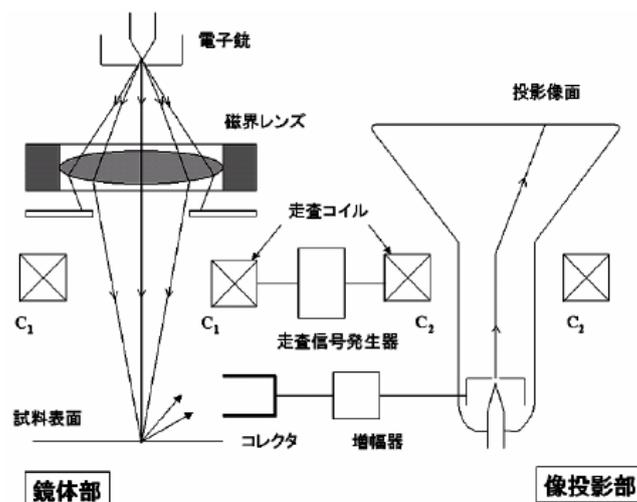


図25. SEM の概略図

一般に、SEM の分解能はビームスポット径に依存し 10nm 程度、拡大率は 10 万倍程度まで可能となっている。また、非常に簡便に表面像を観察できるために幅広い分野で使用され、表面の評価法としては最も重要なものであるといえる。しかし、導電性を持たない試料に対しては表面に薄く金属コーティングをして、チャージアップによる障害を避けることが必要となってくる。

本研究で作製した CNT 膜や触媒膜などの試料表面観察には、日本電子製の FE-SEM JSM-6700F を使用した。測定は CNT 膜へのダメージや形状の変化等の生じない条件として、サンプル表面への金属コーティング等を行わず、測定時の加速電圧を 1.5~2.0kV にて観察した。

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope:AFM)

AFM は走査型プローブ顕微鏡 (Scanning Probe Microscope:SPM) の一種で、大気圧下で原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細形状のみでなく、表面粗さなどの情報を得ることも出来る。

AFM の動作原理は、カンチレバーと呼ばれる微小先端を持つ探針と試料の表面間にて働く原子間力(斥力あるいは引力)を検出するものである。その検出方法としては、カンチレバーの先端にレーザー光を当て、反射光の変位を4あるいは2分割フォトダイオード等を用いて測定する光てこ方式が用いられる。本研究においては、触媒微粒子の形状評価に AFM (SEIKO Inst. 製、SPA465)を用い、カンチレバーは SI-DF40P(シリコン製)を使用して測定をおこなった。

第4章 溶液法による触媒粒子形成とCNT成長

4-1 緒言

カーボンナノチューブにおける研究動向は、その直径・配置制御の重要性から、それらと相関性の高い触媒技術の研究が主流となっている。触媒形成には、物理蒸着法、液相法、溶液法に分類できる。物理蒸着法では、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法、レーザーアブレーション法等が挙げられ、液相法では、液中で数～数十 nm スケールの鉄微粒子を形成し基板上へ微粒子を配列する。また、溶液法は、硝酸鉄水溶液、塩化鉄などを用いる金属塩の水溶液などが知られている。これら手法は、先に述べたように利点および課題があるが、溶液法は、触媒形成の容易性、直接粒子成長できる点から優位性が大きく、装置汚染や粒子制御性など溶液法の課題解決が可能になると、カーボンナノチューブの応用範囲が広がると考えられる。

本章では、触媒粒子の精密形成を阻害する金属イオンを液中形成させないため、その液構成としてキレート剤を用いた金属成分の含有溶液を用いる。更に、それを用いた溶液法の実験結果をまとめることで、キレート剤による触媒形成法により、溶液の課題であった直径制御などの可能性について述べる。

また、粒子形成過程や処理過程について分析することでキレート剤の溶液法における触媒形成過程を分析するとともに、直径の均一化や配列制御のメカニズムを考察する。

尚、粒子形成過程には、液中の錯体会合や処理中の膜厚安定性を高めるため、鉄成分抽出や焼成に作用する過酸化水素やミセル構造などの界面活性剤を組合せるなど、化学的手法を組み合わせた検証も合わせておこなう。更に、基板上への処理となる塗布などの工程を対象として、プラズマ処理や Al_2O_3 膜等を用いた薄膜バリア層などの形成技術も合わせて実験し、溶液法の一貫したプロセス開発を行う。

本章の構成は、一般的な金属塩水溶液である硝酸鉄水溶液を比較対象とすることで、キ

キレート剤による溶液法で得られる触媒粒子とCNT合成についての比較からその優位性を示す。また、得られたキレート溶液からの触媒粒子状態から、キレート溶液の触媒形成モデルを提唱する。更に、キレート溶液法での触媒形成メカニズム分析として動的散乱測定(DLC)からキレート溶液中の粒子直径を測定し、触媒形成過程での直径相関性や結合・分子サイズ、粒子成長モデルから触媒形成メカニズムについてまとめる。

次に、キレート溶液による触媒形成手法は、その制御方法として溶液濃度と塗布膜厚があると考えた。その2つの制御パラメーターにより直径および密度が制御可能であるとモデル化し、それぞれの依存性の検証結果を報告する。

なお、本研究では溶液を用いた際の液構成及び塗布などの処理工程などを一貫し開発を行うことを目標とした。従って、溶液法を行う上で必須工程となる基板塗布や溶液法でのシリサイド状態を把握・改良することで塗布～焼成までの状態把握を行い、最適な形成手法を述べる。一方で、本手法では基板に塗布後焼成・還元などの処理が伴い、酸化鉄粒子を経由して鉄粒子に戻るモデルを提唱している。従って、焼成および還元直後の状態においてもX線回折による同定分析から鉄の粒子状態を分析した。

4-2 キレート溶液法の可能性検証

キレート剤は金属イオンを内包した結合を形成するため、キレート溶液中では非イオン化状態の金属を含有させることが可能である。本節では、キレート溶液法としてキレート剤を水溶液で作製し、金属成分は液中に浸漬した純鉄バルクからの抽出法で行う。抽出法の検証は別途後述する。

キレート剤溶液法は液中であっても金属イオン単体の状態にはならず、金属成分はイオン化状態が内包される配位結合を形成する。この状態は錯体とよばれ、本研究ではキレート剤に EDTA を用いた。よって、金属に鉄を用いるため形成される錯体名を鉄 EDTA 錯体と呼ばれる。

一方、従来技術として一般的に行われている溶液法には硝酸鉄水溶液が知られており、純水中に硝酸鉄九水和物を溶解させる事で簡単に鉄イオン含有の溶液が得られる。形成方法は、これを基板上にディップなどで塗布し、約130℃などのホットプレート上で乾燥後、熱CVD中でCNT成長が可能となる。しかし、水中には鉄イオンが多数存在する状態があり、粗大粒子の生成が鉄イオンと水和物との結合で起こる。そこから得られた触媒粒子は、粗大粒子により不均一な状態となりCNT直径も均一にはできないと考えられる。

表11 キレート溶液の構成

		キレート溶液法	硝酸鉄水溶液
金属成分		純鉄バルク抽出	硝酸鉄・9水和物 水中イオン化
濃度 (Fe ₂ O ₃ 量)		3.0wt%	3.0wt%
液構成	溶媒	純水 (50ml)	純水 (50ml)
	キレート剤	EDTA (10倍希釈)	—
	pH調整剤	エチレンジアミン	—
	酸化促進剤	H ₂ O ₂ (0.5wt%)	H ₂ O ₂ (0.5wt%)
	界面活性剤	ドデシルベンゼンスルホン酸Na (0.1wt%)	ドデシルベンゼンスルホン酸Na (0.1wt%)

表11にはキレート溶液法の構成、比較対象とした硝酸鉄水溶液の構成を示す。

上記のように液中での非イオン化状態が粒子制御にもっとも重要と考え、本研究では、用いる材料にキレート剤と金属成分源に純鉄バルクを用いて液中での抽出方式を選択する。

しかし、比較対象となる硝酸鉄は硝酸鉄九水和物の投入・溶解という手法になり、両者の鉄成分濃度を統一すべきである。また、キレートによる溶液法が確認された場合、その制御性として考えられるのが鉄 EDTA 錯体の濃度である。従って、鉄 EDTA 錯体の濃度管理が重要であるといえる。錯体濃度は、錯体中の配位子でおこる吸光特性から分光光度計をも

ちいた吸光度測定が知られており、鉄 EDTA 錯体の濃度-吸光度検量線が存在する。本節でも、その濃度測定として吸光度による測定を実施した。図26には、キレート溶液法により抽出された溶液の吸光度測定結果を示す。

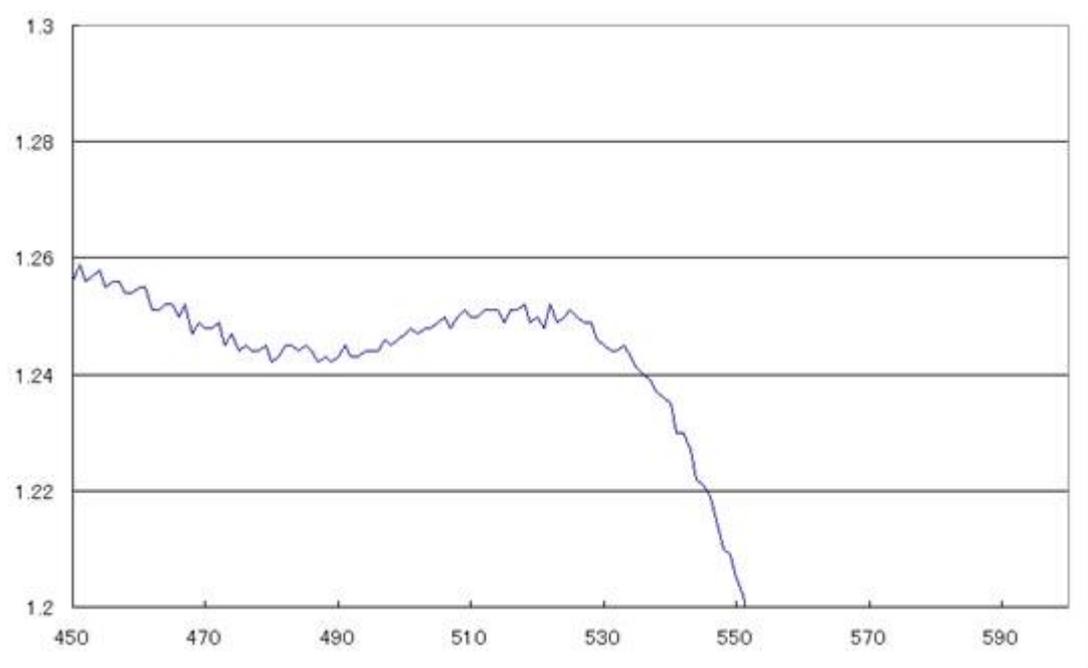


図26. キレート溶液中の鉄濃度を示す吸光度スペクトル

図26からは、以下内容が確認できる。

1. 鉄 EDTA の含有量は 48 時間抽出で飽和した。これは以下の様な簡単な EDTA 投入量からのモル計算からも理解できる。EDTA10 倍希釈の水溶液中に含まれるモル数を計算する。今回は50ml の水溶液を作製した。うち純水が45g含まれる。残り5gには、EDTA及びpH調整剤としてエチレンジアミンをモル比 1:1 にて混合している。EDTA分子量はMedta:292、エチレンジアミン分子量M:96 となることから、50ml中のEDTAモル数は、 $5/(292+96)/2=0.060\text{mol}/50\text{ml}$ となる。その結果と合致する点からも最も高濃度状態であると考え、本節ではこの濃度に統一し、硝酸鉄との比較を実施した。
2. また、経時変化で EDTA 錯体の吸光度ピークは変化しない点も合わせて確認できてお

り、液中で EDTA 錯体が安定状態であることも示されている。

3. 本溶液中鉄イオン状態の有無については、浸漬した抽出用純鉄バルクが除去された状態で、EDTA を添加した場合においても吸光度のピークが変化していないことを確認している。このことより、鉄イオン状態が液中に存在しないと判別できる。

硝酸鉄水溶液(硝酸鉄・9 水和物濃度;30wt%)を作製し、キレート溶液(純鉄 80°C, 48hrs 時間抽出)との比較を行う。図27には、これら 2 種類の溶液から得られた Fe 触媒粒子と CNT の SEM 像を示す。

図28よりキレート剤から形成されるFe触媒粒子は半値幅で約 $20 \pm 5\text{nm}$ で、硝酸鉄水溶液より形成された触媒粒子直径が示す $10 \pm 7.5\text{nm}$ に比べ、絶対値が大きく均一である。また、CNT 直径も約 $20 \pm 5\text{nm}$ で成長できており、キレート溶液を用いた場合の粒子直径と CNT 直径間の相関性も確認することができる(図29)。

キレートによる均一粒子は、液中での鉄EDTA錯体形成による非イオン化状態が寄与することが示唆されている。

上記実験の硝酸鉄水溶液との比較では、キレート溶液法で使用した金属成分源は、純鉄バルクであった。この方式では、純鉄バルクを溶液中へ浸漬させ金属成分を抽出するバルク抽出法を行った。前述した様に溶液法の粒子精密形成が阻害される要因として、液中での鉄イオン状態が原因となる水和物形成が原因となっていると考えられる。キレート溶液法のバルク抽出法はそういったイオン状態が形成される前に錯体形成が可能であると考えられる。即ち、イオン状態にある水溶液とキレート剤との間で錯体形成を行うことで、純鉄バルク抽出法の優位性を検証することができる。しかし、実際は液中に金属イオンが介在している間は、金属イオンと水との間で水和物の生成が進み粒子粗大化が生じる可能性が高いと考えられる。

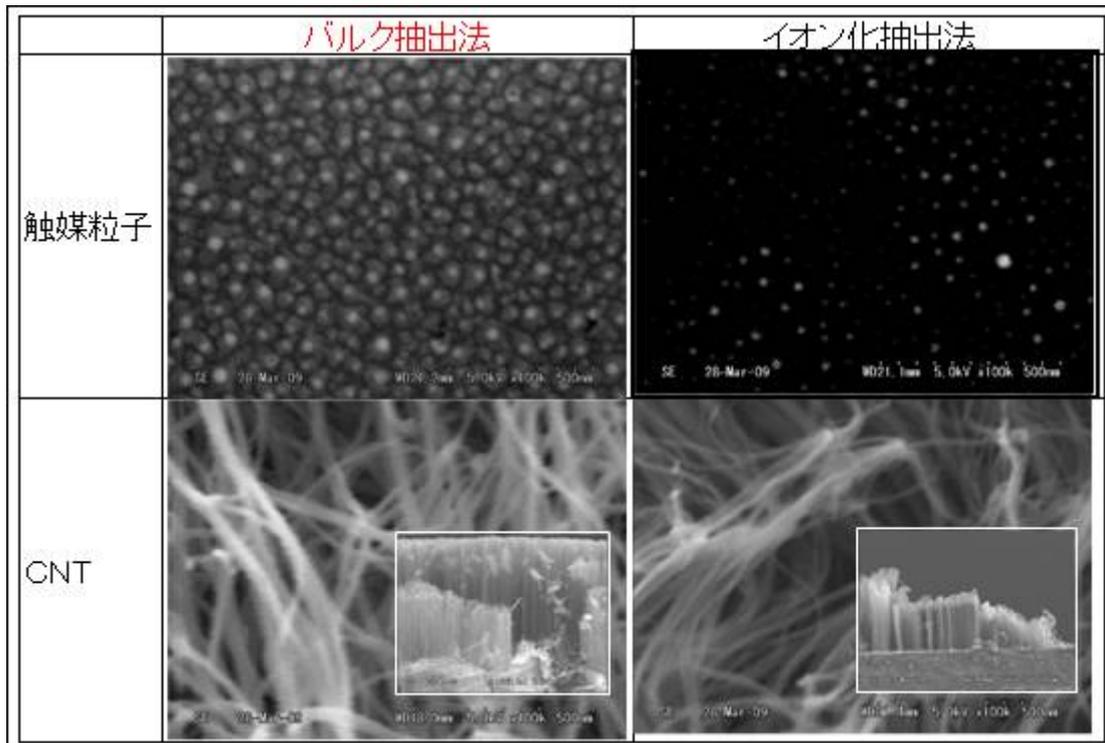


図27. キレート溶液法(純鉄抽出)と硝酸鉄水溶液から得られる触媒・CNT

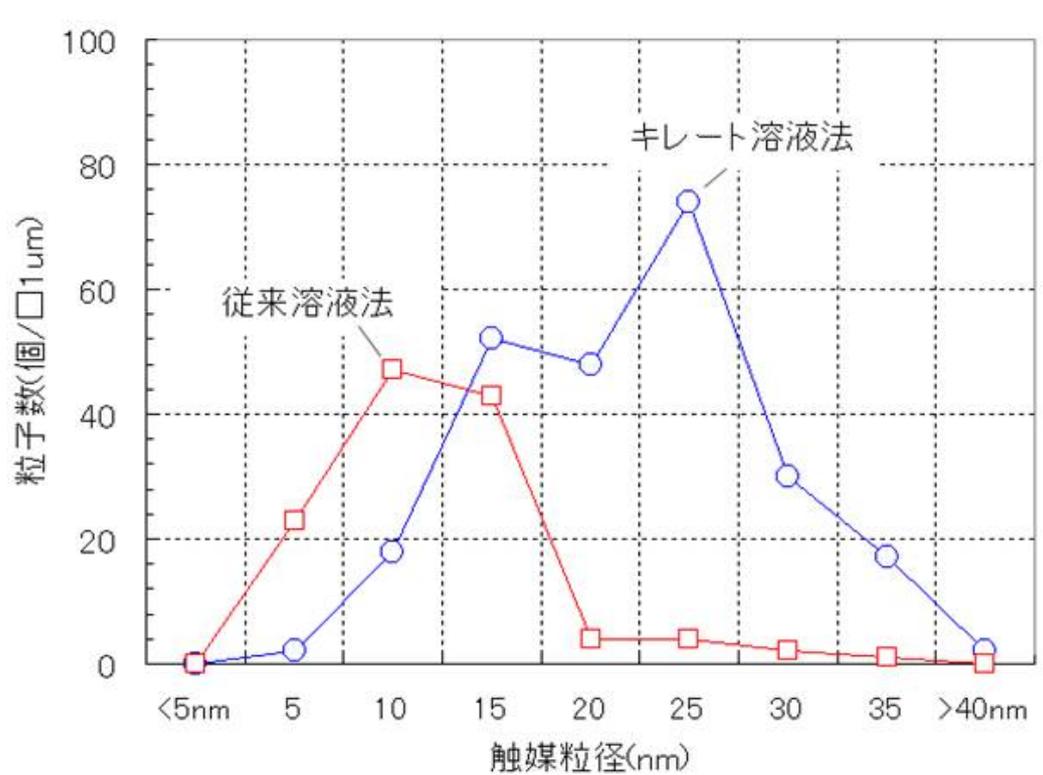


図28. キレート溶液法(純鉄抽出)と従来溶液法との触媒直径比較

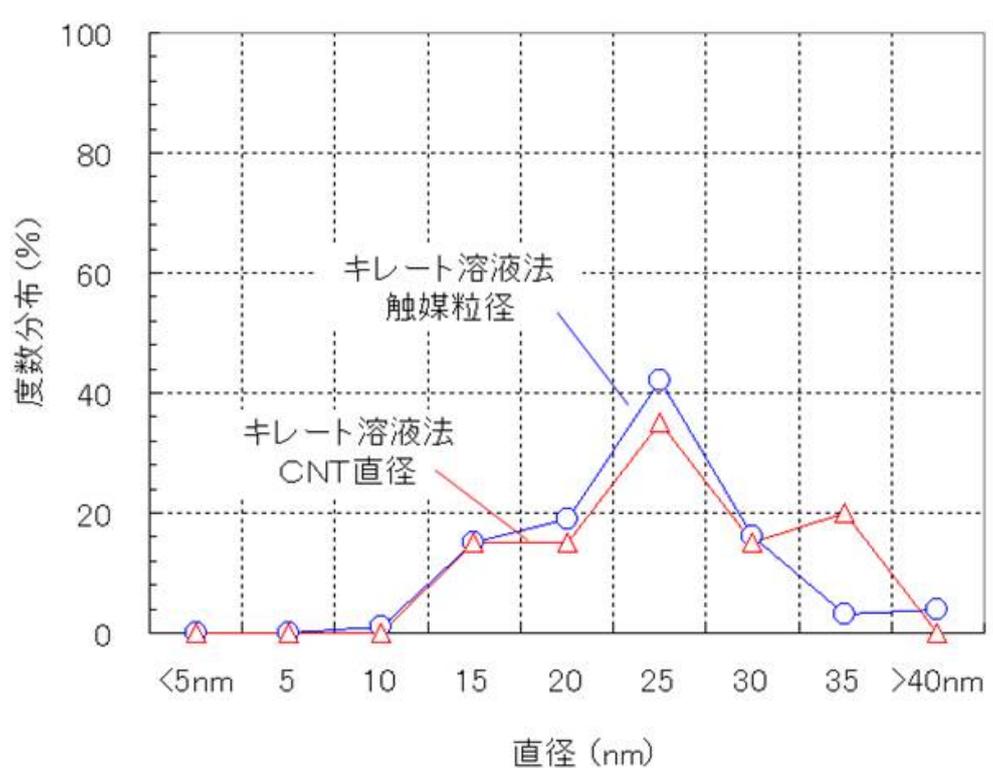


図29. キレート溶液法(純鉄抽出)で得られる触媒粒径と CNT 直径との関係

金属成分が液中でイオン化している状態、即ち金属塩水溶液は、そこにキレートを添加することで、液中の金属イオンから錯体形成が可能である。ここでは、これをイオン化法と呼ぶ。以下では、イオン化法とバルク抽出法の比較から、成分由来の粒子依存性を検証した。金属塩には、同じく硝酸鉄・9水和物を濃度 30wt%で設定する。また、キレート剤の構成は、EDTA(10 倍希釈水溶液)をエチレンジアミンでpH7に調整し、過酸化水素を先ほど同様に 0.5wt%、界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸Naを 0.1wt%添加した。次にその溶液中に上記濃度となる硝酸鉄水溶液を溶解し、イオン化結合法によるキレート溶液を作製した。図30及び図31には、イオン化法と抽出法の触媒形成およびCNT成長結果を示す。

イオン化法から形成される触媒粒子径は、約 5~40nmのブロードな傾向となり、バルク抽出法の 20±5nm に比べ粒子直径の不均一性が確認できる。これはイオン化状態が液中で存在した場合は、水和物形成が進み不可逆の粗大粒子形成が進んだ粒子と推察できる。

従い、非イオン状態での粒子形成は、キレート溶液とバルク抽出法との組み合わせにより実現され粒子均一化が図れると考える。

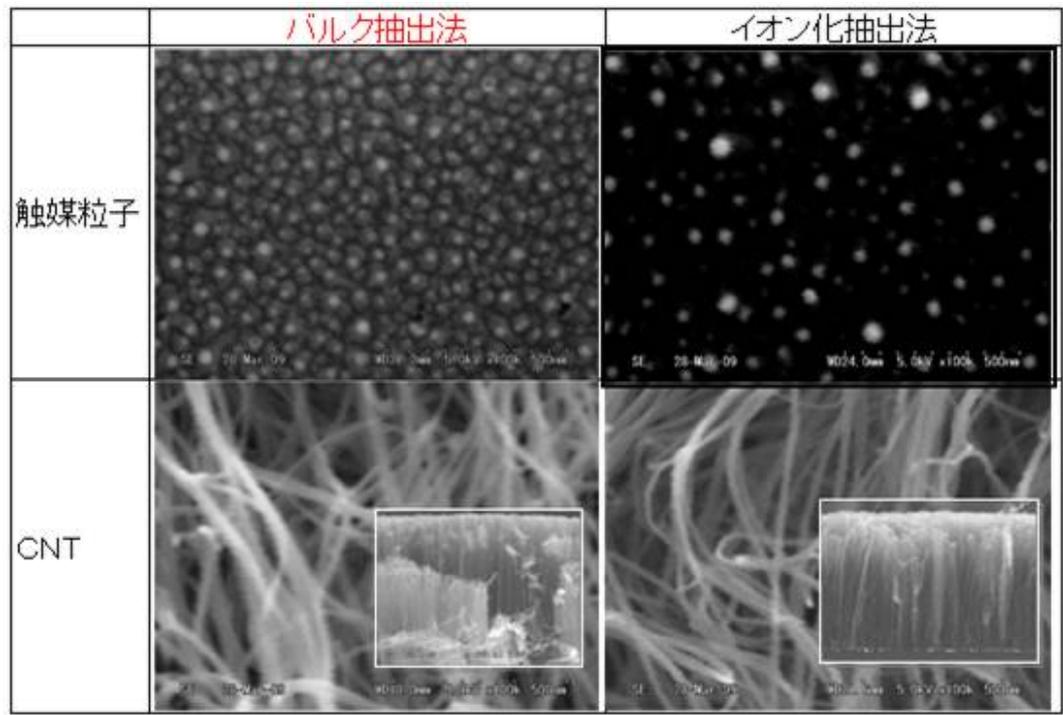


図30. イオン化法とバルク抽出法との触媒粒子およびCNT比較

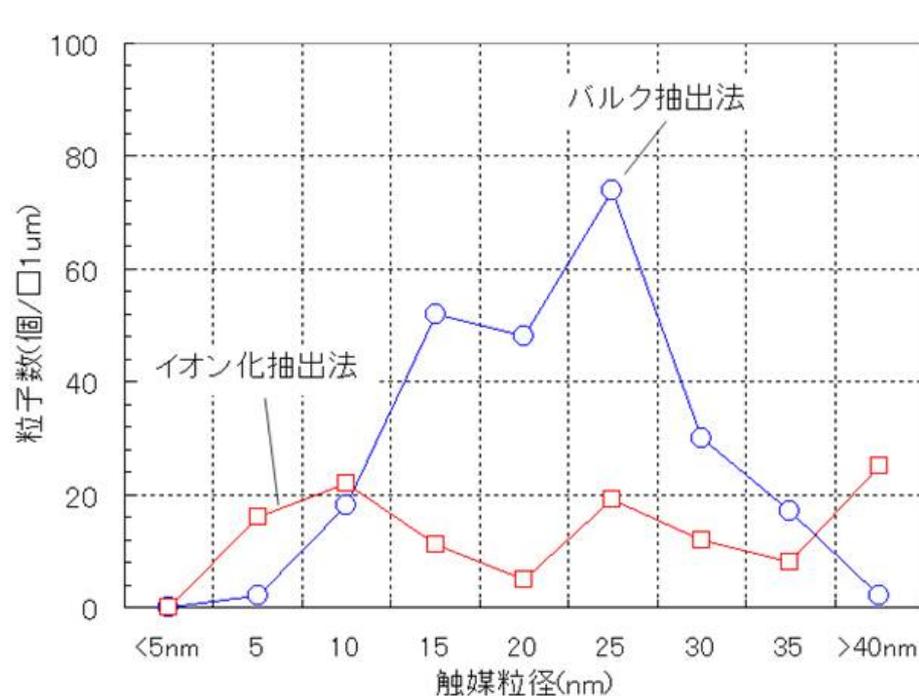


図31.イオン化法とバルク抽出法での各粒径分布

次にキレート溶液から形成される触媒粒子の形成モデルを考察する。

キレート溶液から形成された触媒粒子の直径は、半値幅で約 20 ± 5 nm であった。20nm 中の金属原子は、約 200 個が並んでいると考えられる。一方、Fe-EDTA 錯体の結合サイズは約 10 \AA 以下であり、界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホンナトリウムの構造は約 20 \AA となる。また、水分が存在しない乾燥後の膜厚は約 1000nm であったことを考えると図32.の成長モデルが考えられる。液中での粒子径は、約 100nm 相当のミセル構造で形成され、金属原子は約 20 個がミセル構造中に存在する。

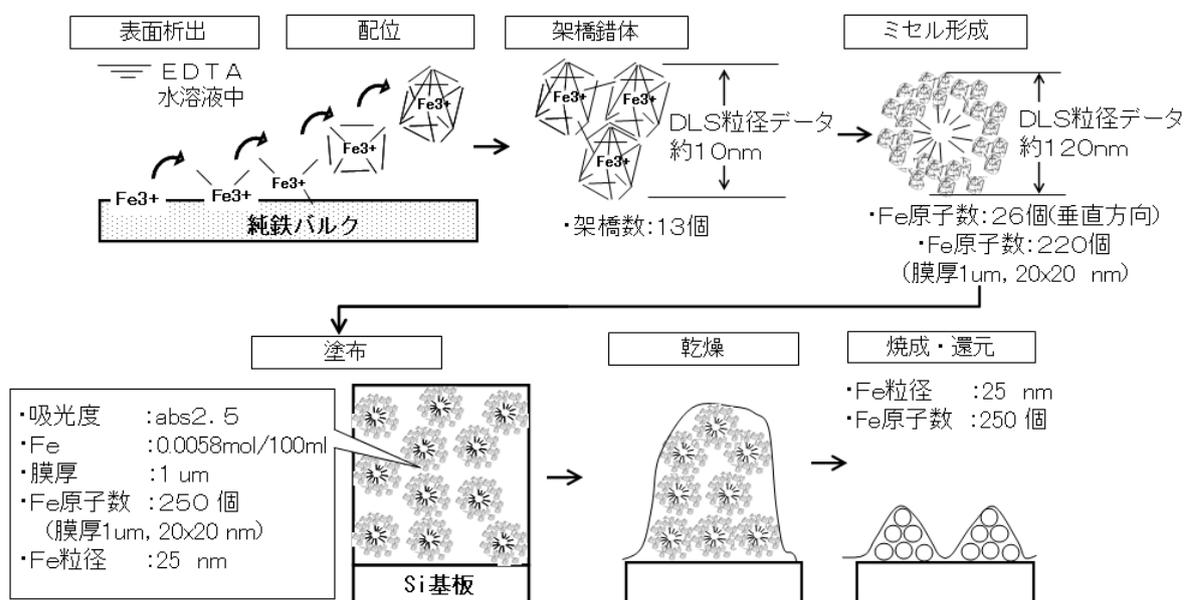


図32. キレート溶液法による粒子形成モデル

このモデルでは液中の粒子直径の要求特性の1つとなってくるため、以下では液中の粒子直径をDLS(動的散乱光法)の測定データにより示す。測定した溶液は、硝酸鉄水溶液(硝酸鉄9水和物 30wt%)とキレート溶液(純鉄バルク抽出法, $80^\circ\text{C} \times 48\text{hrs}$ 抽出)である。

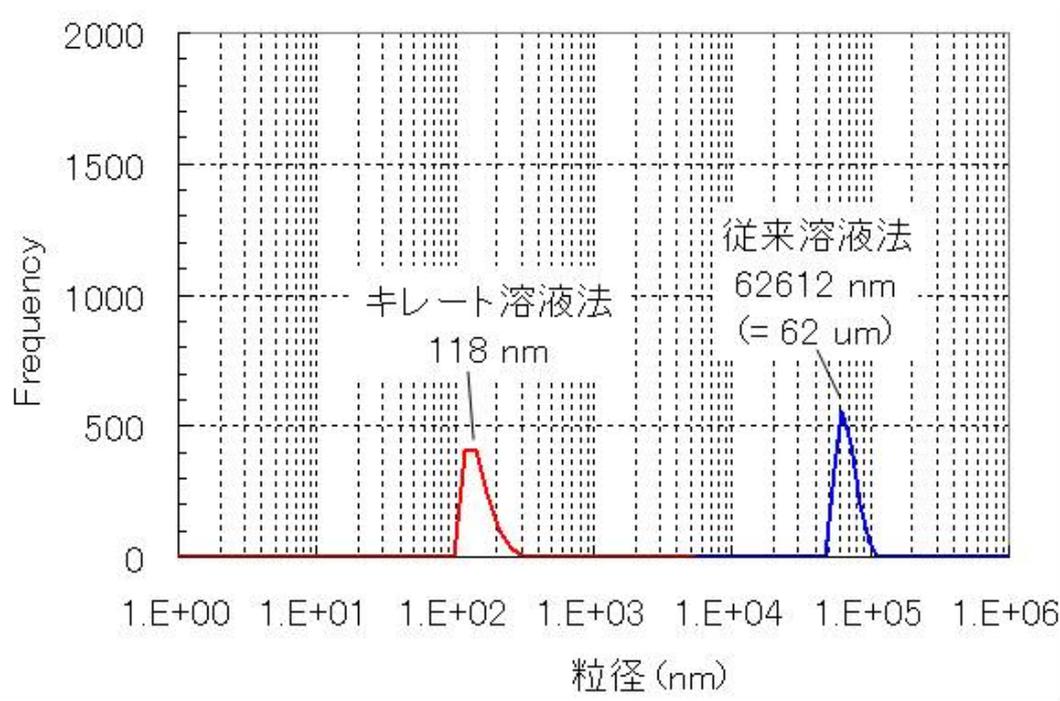


図33. キレート溶液及び硝酸鉄水溶に関する液中での粒子直径

図33からキレート液中での粒子直径は、約120nmとなっている。これは鉄EDTA錯体の結合サイズ約10Å(=1nm)に比べると非常に大きく、界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸Naの構造サイズ約10Åを加味しても大きい。

測定で検出されるパーティクルには未溶解のEDTAが凝集している可能性もあるため、同様の測定を行ったが、コロイド(サイズ1nm~1000nmの粒子)の特徴であるチンダル現象はおろかDLS計測値も存在しなかった。

従って、測定された粒子直径からは界面活性剤が約100nmサイズで会合し、その周りにFe-EDTA錯体が形成されていることが考察できる。

しかしながら、Fe-EDTA錯体の配位子は6つあり、通常Fe³⁺イオンに対して6つすべての配位子を使い内包的に結合を形成する。しかし、Fe-EDTA錯体同士も6つの配位子の内5つでFeと配位結合する可能性もあり、残り1つの配位子は近傍に存在するFe-EDTA錯体と架橋する場合もある³⁸⁾。これは架橋錯体とよばれる。以下では界面活性剤の添加量をパラメ

ーターとして、Fe-EDTA 錯体形成サイズと界面活性剤添加による液中の粒子直径の依存性を検証する。

この実験では、先述したバルク抽出法を用いて作製したキレート溶液に対し、添加する界面活性剤の添加量を 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, 5.0wt%としていき、液中での粒子直径を DLS から測定した(図35)。界面活性剤の高濃度添加と分散は、液中に気泡を多数発生させる。DLS 測定ではこの気泡が測定データ誤差要因となるため、測定は活性剤添加後十分に時間が経った状態でおこなった。

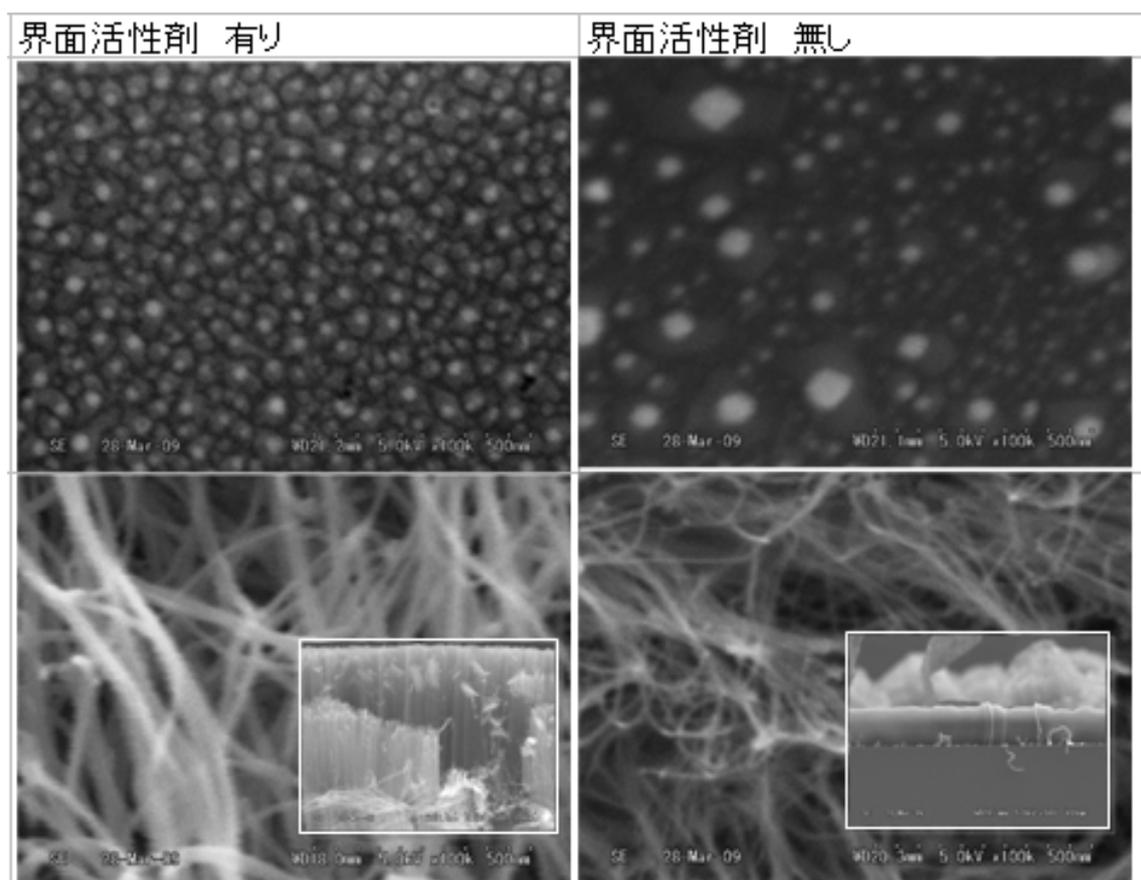


図34. 界面活性剤添加による触媒粒子とCNT成長状態

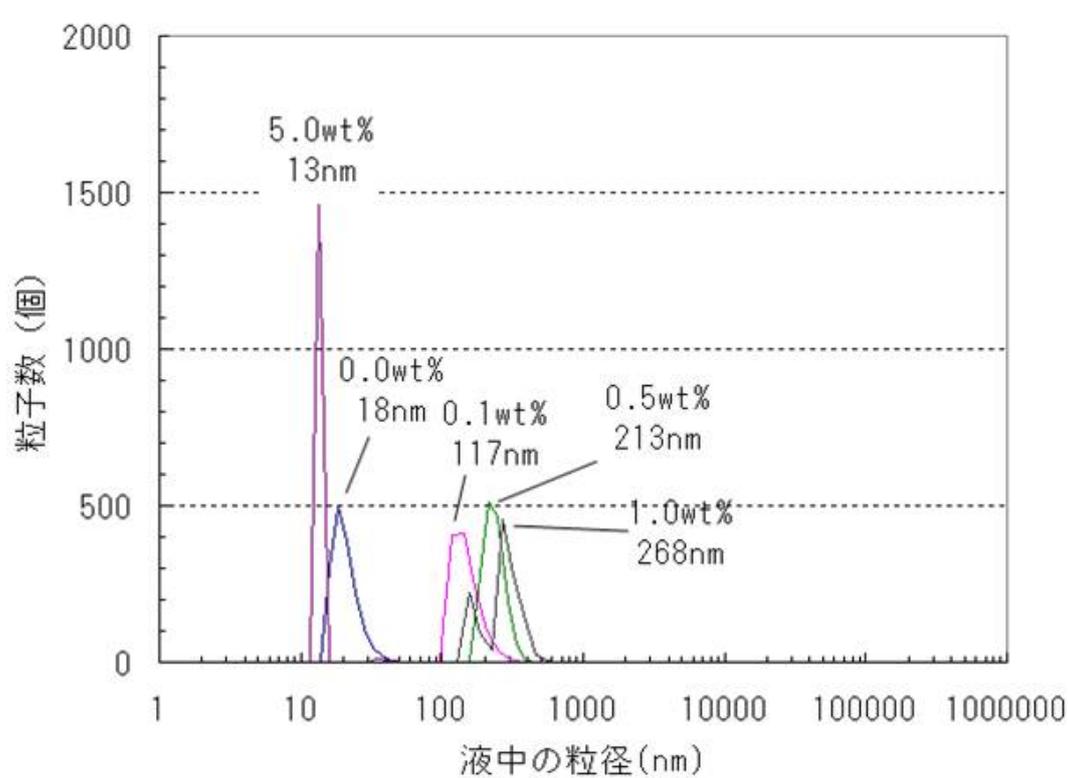


図35. 界面活性剤添加量による液中での粒子直径分布

界面活性剤添加量が0.0%、すなわち未添加の場合は液中ではFe-EDTA錯体のみが粒子を形成していると考えられる。先にも述べたようにFe-EDTA錯体の分子サイズは約1nmであるにも関わらず、DLS測定値は約18nmとなっている。よって、Fe-EDTA錯体は単体ではなく、約18個の架橋状態で形成されていると考えられる。また、界面活性剤の添加量が増加するに従い、液中の粒子直径は200nmに成長していき、添加量が約1.0wt%以上となった場合は粒子サイズが数10 μ mになる。数10 μ mは目視確認できる粗大粒子であると言え、5.0wt%ではDLSデータでは数10 μ mでの粒子データが確認できており粗大粒子が生成されている一方で、粒子直径の分布からは、約13nmの粒子もあらわれている。この原因としては、粗大粒子は界面活性剤自体のミセル化が原因していると考えられている。界面活性剤は、ミセル形成する相手の濃度が極端に低いか界面活性剤自体の濃度が極端に高い場合、自

体がミセル構造とすることが知られており、これが生じる活性剤濃度は臨界ミセル濃度(CMC)と呼ばれている。また、Fe成分を含有しない状態でキレート溶液を作製し、界面活性剤添加量が1.0wt%、5.0wt%の場合についてそれぞれDLS測定等を行った。

図36は、Fe含有のキレート溶液に界面活性剤を5.0wt%添加した様子と、Fe未含有のキレート溶液に界面活性剤を同じく5.0wt%添加した様子を示す。Fe含有時においては、液中に白色の粗大粒子が目視確認できる。また、Fe未含有のキレート溶液に界面活性剤を同じく5.0wt%添加した場合も、同様の粗大粒子が確認できた。更に、図37にはFe未含有のキレート溶液のDLS測定結果を示す。この場合、両者においてFe成分が含有されていないにも関わらず粒子は上記同様の数10 μ mに合致する粗大粒子が確認できた。従って、1.0wt%以上添加で生成される粗大粒子は界面活性剤自体が会合で生じるミセル構造であり、同時にFeとEDTAを用いたキレート溶液法による、粒子直径サイズが界面活性剤で制御できるCMCは約1.0wt%であると判別できる。

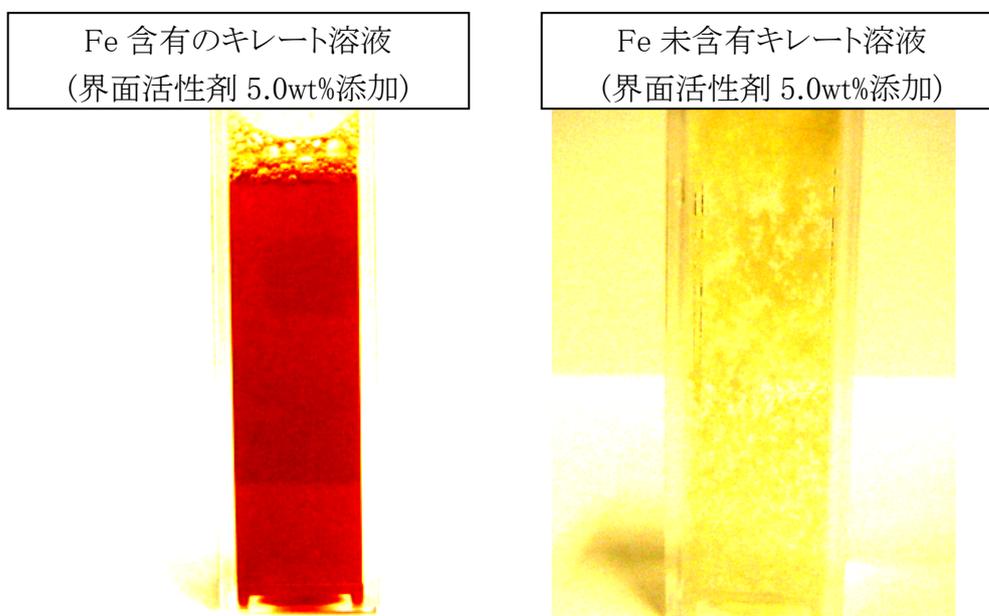


図36. 界面添加量での液状態の様子

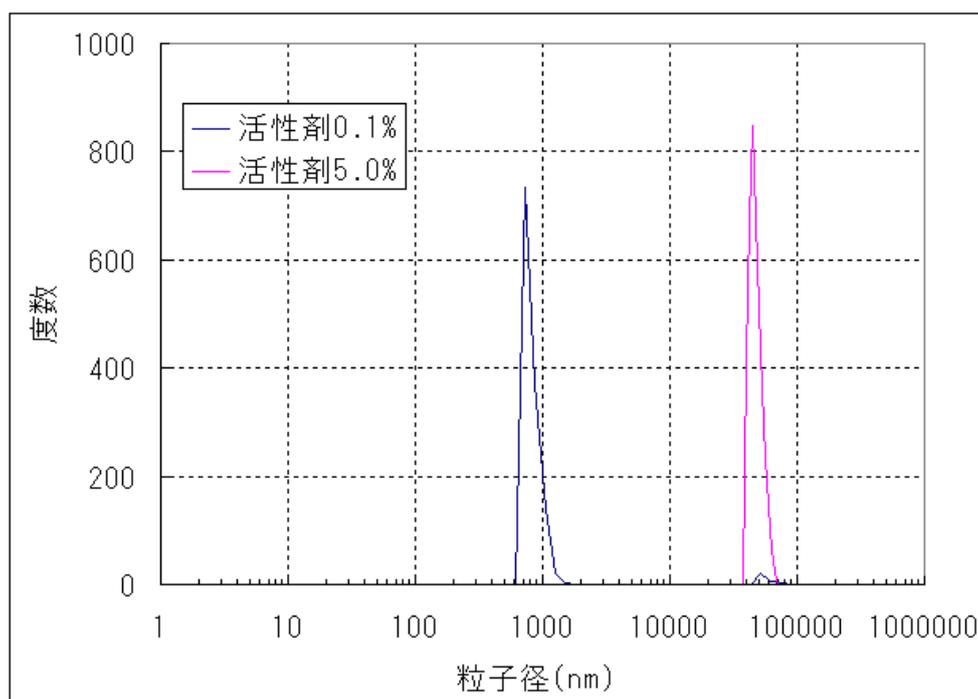
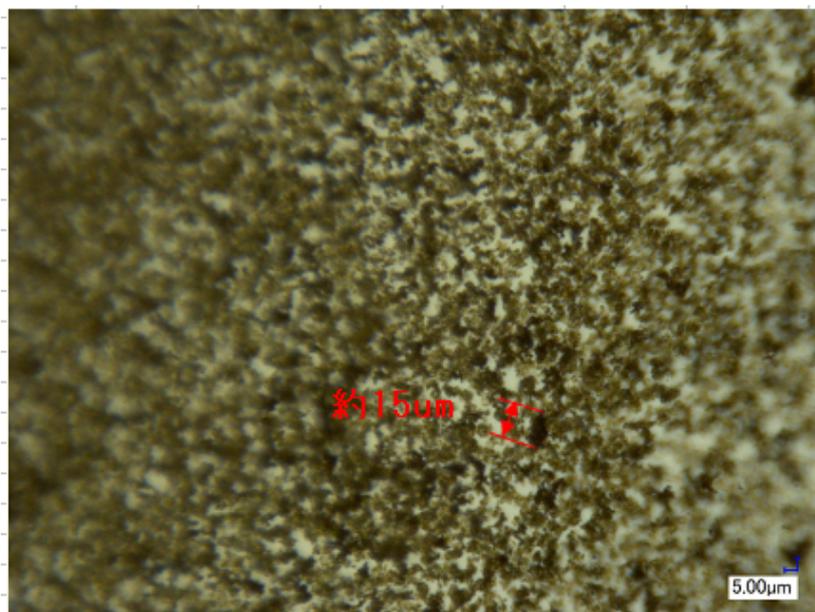


図37. 高濃度な界面活性剤を添加したキレート溶液中の粒径(鉄未抽出)

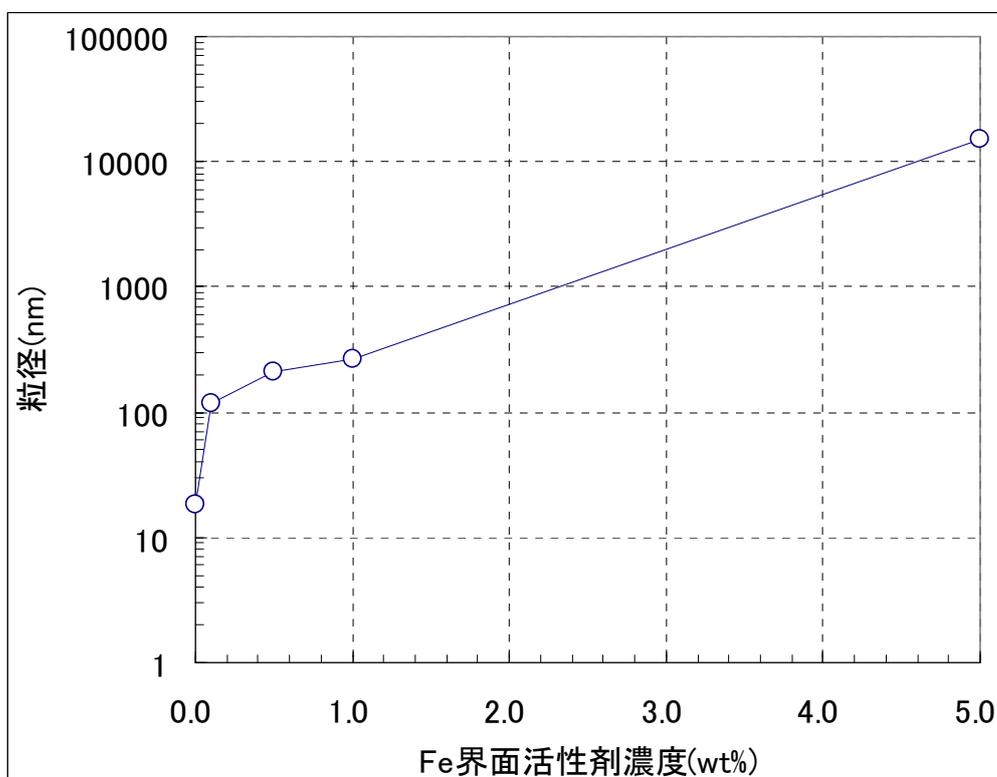


図38. (平均)粒子直径依存性の界面活性剤依存性

分析結果からは、粒子形成および粒子サイズ制御において形成モデルに基づき界面活性剤が大きく寄与することがわかった。以下では、更にCMC未満と以上での界面活性剤濃度についてそれぞれ触媒形成とCNT成長をおこない、キレート溶液法による界面活性剤添加には一定範囲で粒子数や粒径均一性に影響することも確認できた。更に、0.5wt%添加のキレート溶液(鉄抽出済)では、液中の粒径が220nmとなっており先ほどの形成モデルである約200nmという粒径にほぼ一致することがわかった。

これまでは、液の材料構成としてキレート剤による粒子形成、界面活性剤による粒子形成についての分析結果を述べた。液の材料構成には残り過酸化水素があり、添加目的は前述したように処理過程での粒子化促進である。焼成時の酸化過程ではキレートにより生成された鉄 EDTA 錯体の熱分解により酸化鉄が生成されると考えられ、過酸化水素は、その際の酸化促進剤となっていると考える。

しかしながら、添加剤 H_2O_2 については上記酸化促進作用と合わせ以下の 3 つの作用が働き、液中においても触媒粒子形成にも作用すると考える。焼成時の過酸化水素の作用については別途後述するとして、ここでは以下に述べる1～3に関する液中での過酸化水素の影響性を検証する。

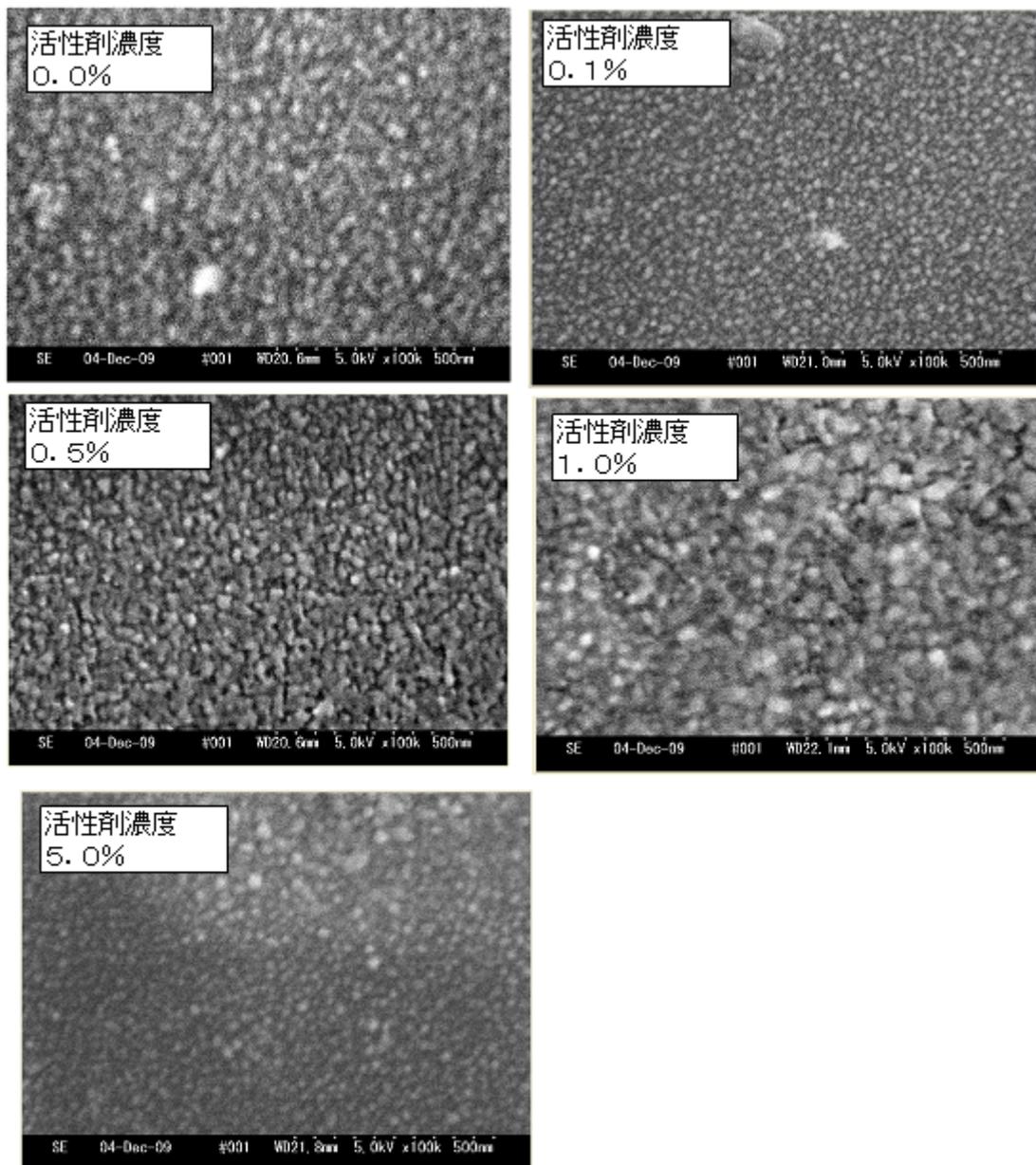


図39. 界面活性剤添加量による触媒形成

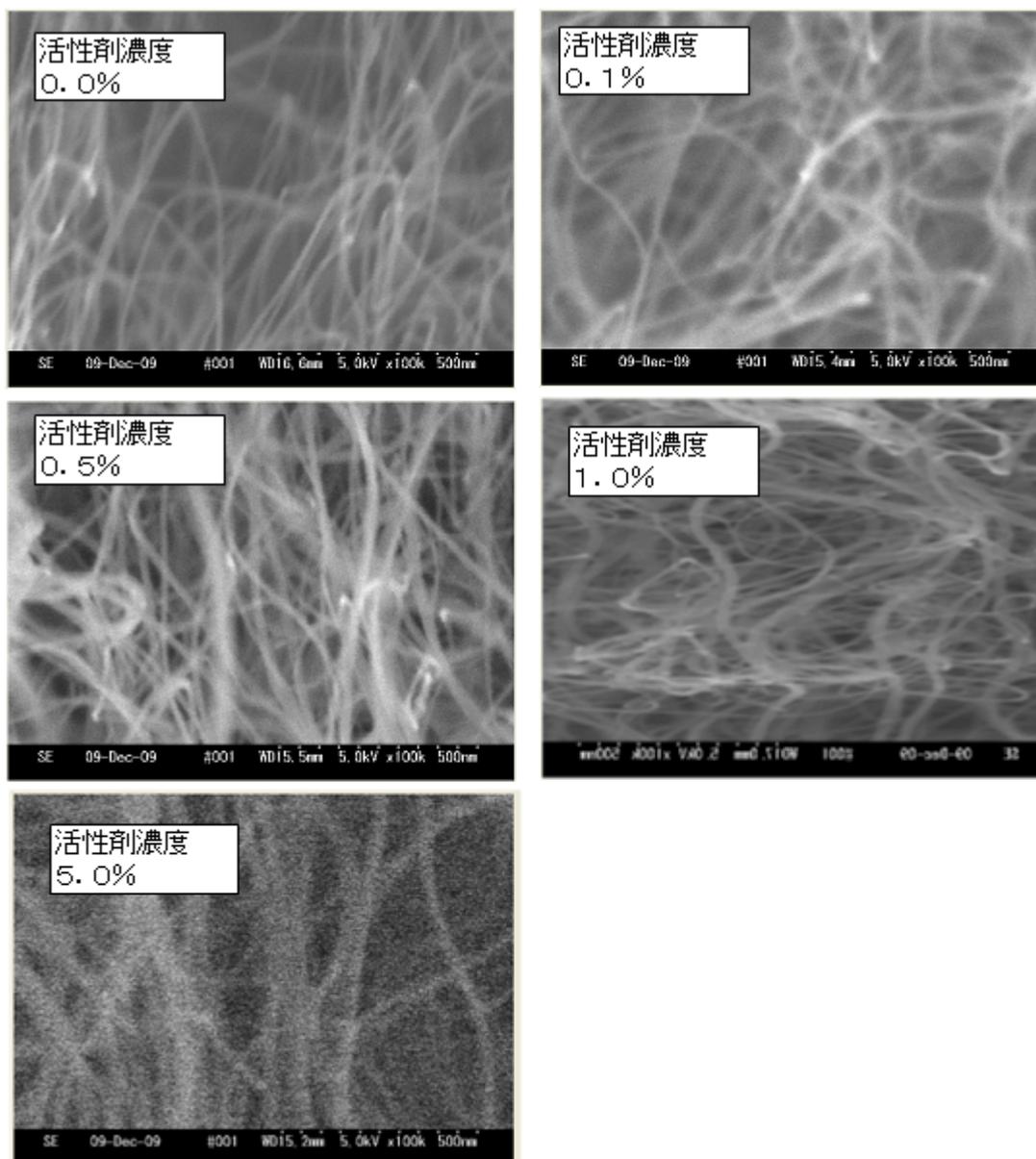


図40. 界面活性剤添加量による触媒粒子、CNT成長の依存性

しかしながら、添加剤 H_2O_2 については上記酸化鉄促進作用と合わせ以下の3つの作用が働き、液中においても触媒粒子形成にも作用すると考える。焼成時の過酸化水素の作用については別途後述するとして、ここでは液中での過酸化水素の影響性を検証する。

1. 液中で水酸化鉄への粒子化
2. Fe価数の3価安定化(フェントン反応)

3. pHによる鉄抽出状態の変化

上記2および3について、以下にその詳細を述べる。過酸化水素は、液中においても主として酸化剤となるためFeの価数にも影響する。通常、純鉄バルクから抽出されるFeイオン状態はFe²⁺が生じ、Fe²⁺は水のOH⁻により酸化されFe³⁺になる。従って、液中でFe(II)EDTA錯体とFeIIIEDTA錯体の混合状態になると考えられる。しかしながら、過酸化水素中雰囲気ではFeは以下の反応式で表されるフェントン反応が起こることが有名である。



フェントン反応は金属成分であるFeの価数を3価に安定化させるが、実際の吸光度測定においてもFe(II)EDTA錯体のピークは検出できていない。従って、液中構成でもFe価数を3価に安定化する補助的作用があると考えられる。

また、Feのバルクからの抽出状態にはpHに依存すると考える。Feのバルクからの抽出状態はプールベダイアグラムが知られており、pHにより析出されるイオン価数や酸化鉄、不動態などFe状態が決まってくる。Fe³⁺はFe²⁺よりも安定であるが、本検証では領域(III)での抽出が安定的なFeイオンとの錯体形成が図れると考えた。しかし、過酸化水素はやや塩基のpHを持ち、添加量に応じてpHが変化すると共にバルク抽出状態が変わると考えられる。

図41には、過酸化水素添加によるキレート溶液のpH及び還元電位の変化を示す。

測定で得られた各過酸化水素添加量での溶液pHと酸化還元電位は、プールベ線図にあてはめることでバルクからの抽出状態を知ることが可能である。図42.には、その結果からFeO系プールベ線図上にH₂O₂の各添加量でのプロットを行った。Fe²⁺やFe³⁺の領域は、この範囲にpHと電位がある場合、抽出状態がイオンの状態であること指す。

また、Fe(OH)₃は不動態領域と呼ばれバルク表面に酸化鉄の前駆体であり、一般的に赤錆と称する水酸化鉄が析出する。その結果溶液中へのFe抽出速度は極度に低下し、沈降等を伴った粗大粒子の生成が予測される。Fe領域は鉄が安定状態にある範囲とされており、こちらも抽出自体が生じない領域である。

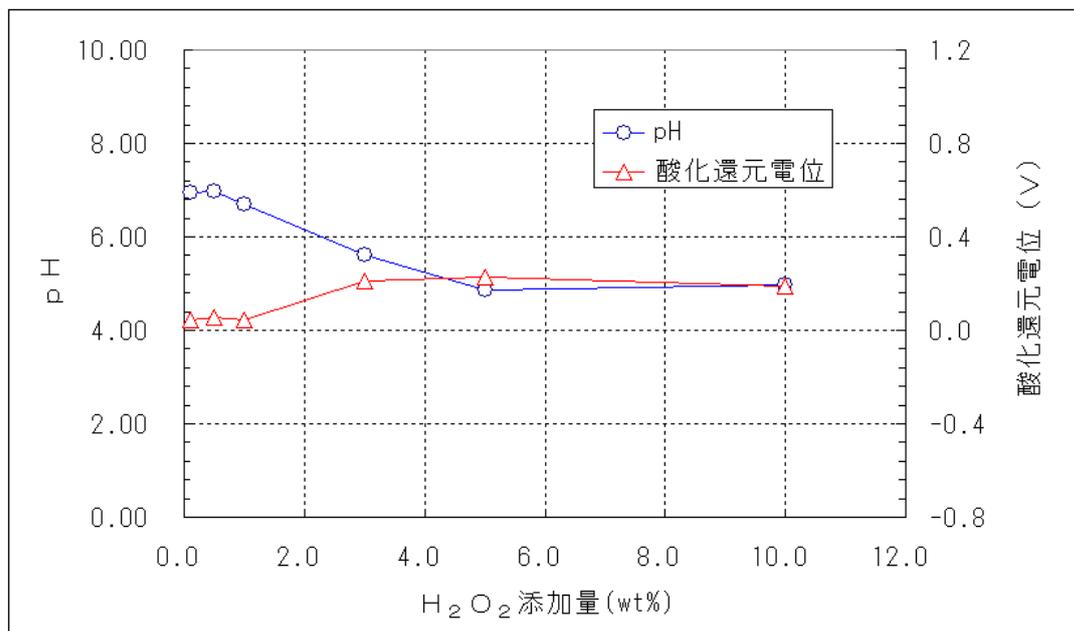


図41. 過酸化水素添加によるキレート溶液のpH及び酸化還元電位の変化

過酸化水素の添加量が0.0～10.0wt%の全ての範囲において、抽出状態は Fe^{2+} でイオン化された状態でFeバルク表面に析出し溶液中へ抽出され継続的に抽出が可能な状態であることがわかるが、添加量が多くなると水酸化鉄側に近づいている。また、吸光度ではFe(II)EDTA 錯体のピークは確認できず、Fe(III)EDTA 錯体のみが検出されている。これはフェントン反応によりバルク表面で Fe^{2+} で析出されたFeイオンは直ちに Fe^{3+} に酸化されているか、Fe(II)EDTA 錯体形成の後、過酸化水素により解離、酸化されFe(III)EDTA 錯体に再結合していることが考察される。考えられるFeイオン価数変化の経路差は、触媒形成において特に重要といえないため、本研究ではこれ以上の検証は行わない。

次にDLSで、過酸化水素添加量に応じたキレート液中の粒子サイズ依存性を示す。

1.0wt%未満では、液中での粒子形成はさほど変化なく数十 10nm サイズで形成され、1.0wt%以上においては、粒子サイズが粗大化する。また、添加量が約 3.0wt%以上となった場合において、粗大粒子が確認できていないが、これはDLS測定中に直ちに沈降が生じ検出できていないためである。推察ではその粒子サイズは数 μm から数 10 μm となり光学顕微鏡で確

認できる。以下ではキーエンス高倍率 CCD で液中の粒子状態を、過酸化水素添加の 3.0wt%、10wt%で観察した。

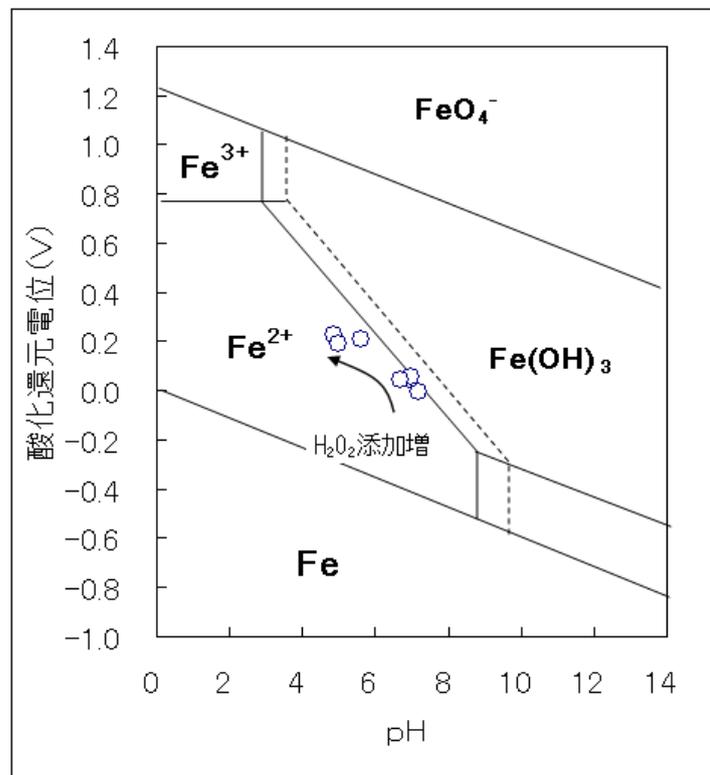


図42. 過酸化水素添加による鉄抽出状態(プールベ線図)

CCD 像より、過酸化水素 3.0wt%添加では粒径が約 50um の粗大粒子確認でき、10wt%では粒径が約 80um の粗大粒子が確認できる。

以上より、過酸化水素添加による液中粒子サイズ依存性を図43にまとめる。

添加量が 1.0%未満の場合においては粒子サイズに変化がなく、1.0%以上においては極端に大きくなりながらも数十umサイズで飽和傾向をとる。プールベ線図からも、過酸化水素の増量は抽出用のバルク表面に水酸化鉄を形成し易い特性となっており、その特性の変化点が添加量 10wt%前後である事と合致する。従って、過酸化水素添加量の適量範囲が 1.0wt% 未満であるといえる。

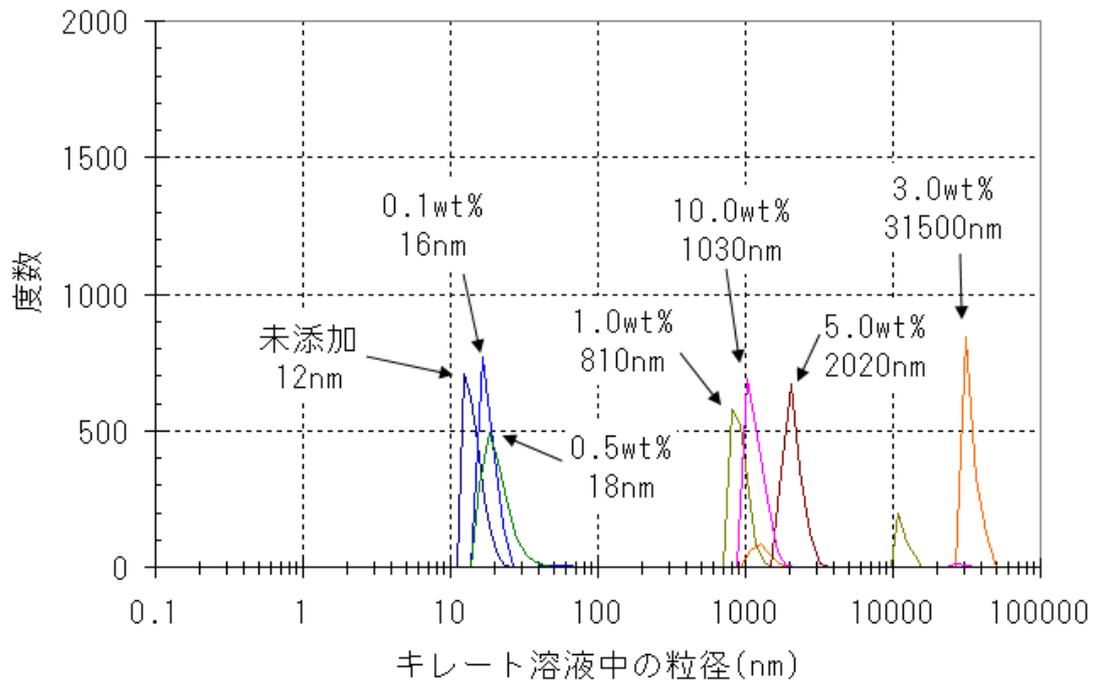


図43. 過酸化水素添加量による液中の粒子サイズ

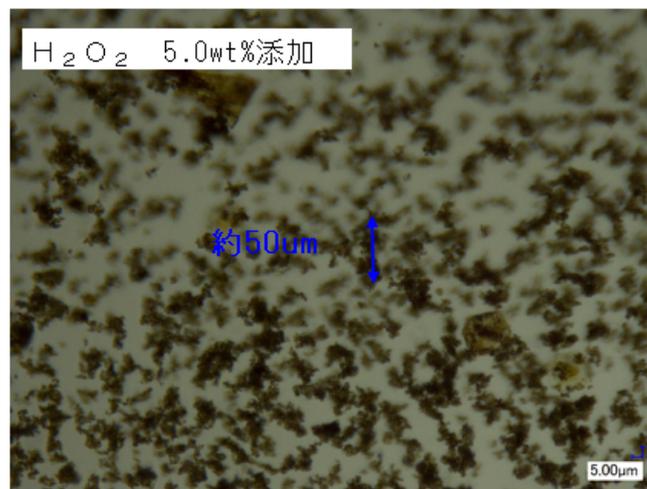


図44. H₂O₂3.0wt%添加した場合のキレート溶液中での形成粒子(活性剤未添加)

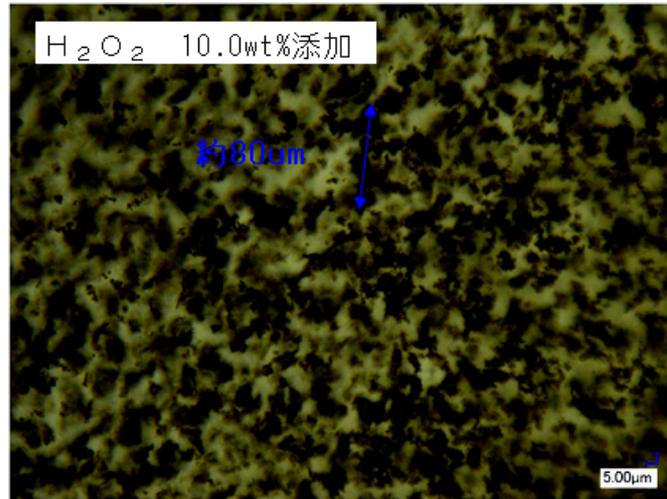


図45 H₂O₂10.0wt%添加した場合のキレート溶液中での形成粒子(活性剤未添加)

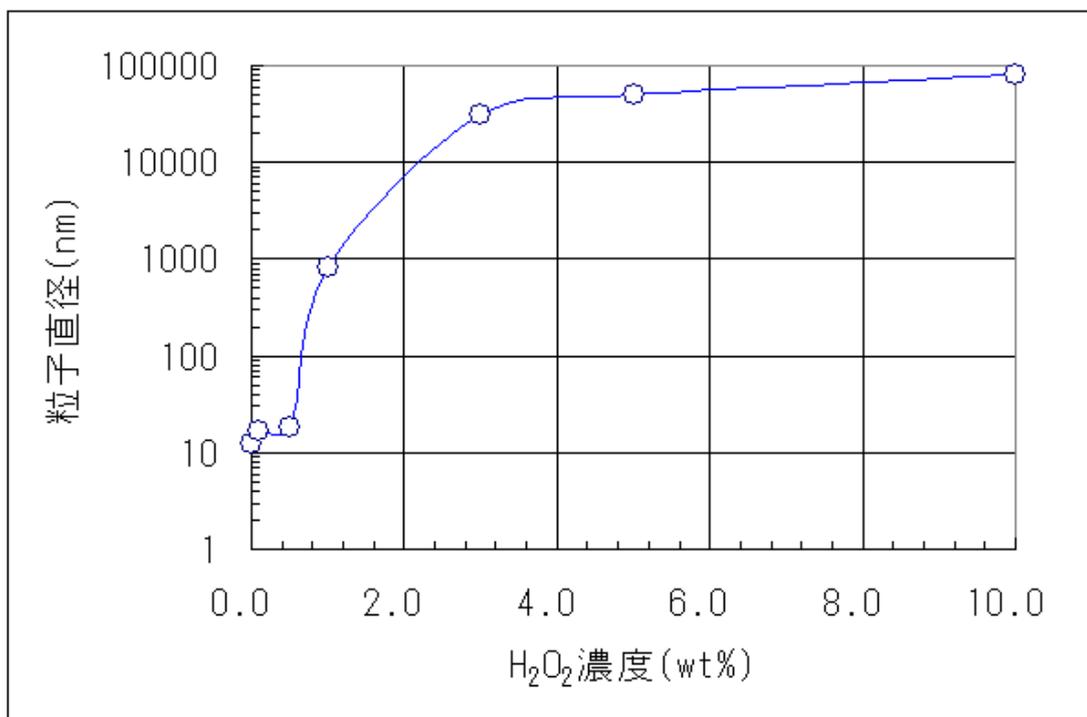


図46. 過酸化水素添加による液中の粒子直径依存性

次に過酸化水素添加量による触媒形成とCNT成長について、検証した。

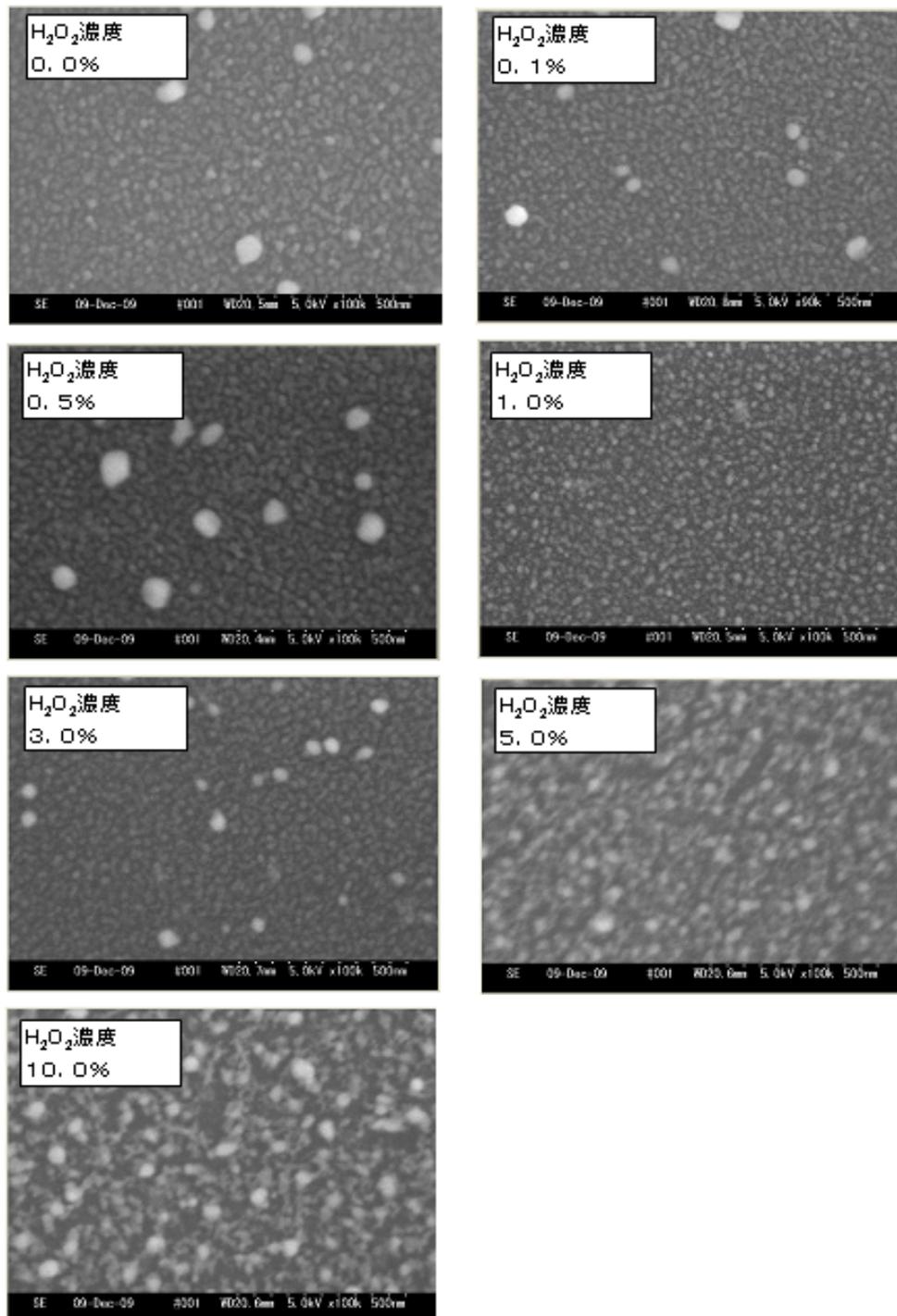


図47. 触媒形成における H_2O_2 濃度依存性

以上の結果をまとめると、本節では、キレート溶液法は、硝酸鉄水溶液を用いた従来溶液

法と比較し触媒粒子の直径が均一化できており、同じく従来溶液法の課題であった直径制御性についても優れる手法であるといえる。また、この手法には純鉄バルク抽出法との組み合わせが触媒粒径の均一化により有効であり、粗大粒子が起り得るイオン化状態を防ぐ効果がある。また、液中でイオン化状態となる硝酸鉄水溶液とキレート剤を組み合わせ手法を検証した結果、触媒粒子には粗大粒子が生成させ、均一化が阻害される現象も確認できた。更にキレート溶液法による触媒形成モデルとして、界面活性剤のミセル形成による粒子成長メカニズムを推察し、DLS分析から界面活性剤の液中から触媒形成までの粒子サイズ依存性を分析・検証した。更に、液構成として過酸化水素の効果においても考察し、Fe価数の安定化や抽出状態への影響性を検証し、適量添加範囲が 0.5wt%であることを明らかにすることができた。

4-3 触媒形成におけるキレート溶液法の濃度・膜厚依存性

キレート溶液法は従来溶液法で課題となっていた触媒粒子の直径制御において、その均一性にすぐれるということが確認できている。また、前節中の界面活性剤、過酸化水素分析に関する検証結果から、CMCなどの理由から材料構成により触媒直径制御には制限があるという解釈ができる。従って、本節ではキレート溶液法での直径制御として、その濃度および基板上での塗布をモデル化し、濃度と膜厚による触媒の直径・密度依存性及びCNT成長時のCNT長さとの相関について述べる。

キレート溶液法による触媒形成は、Si基板を用いる場合、塗布が必要となるため前節の形成モデルが考えられる。この場合、形成された触媒膜は例えば高濃度状態であれば鉄-EDTA 錯体の生成数が増加する。生成数の増加は、ミセル構造との構成比率を変える、塗布した際の膜厚方向での鉄原子数を増加させるなどが考えられる。また、塗布時の膜厚は鉄原子数を膜厚方向で同じく増加させることとなるが乾燥過程において、基板水平方向の濃度勾配ができ、粒子間隔、すなわち触媒の密度制御ができると考える。直径と密度制御

は、CNT成長時の立体障害からCNT長さにも関係すると推察でき、以下では濃度・膜厚に関する実験結果を報告する。

キレート溶液中の鉄 EDTA 濃度は、バルク抽出法での抽出時間により変化すると考えられる。図48. には、各抽出時間での溶液状態を示す。また、濃度が吸光度により測定可能であるという点は前節でも述べたが、本節においてもその濃度管理を吸光度測定より行った。

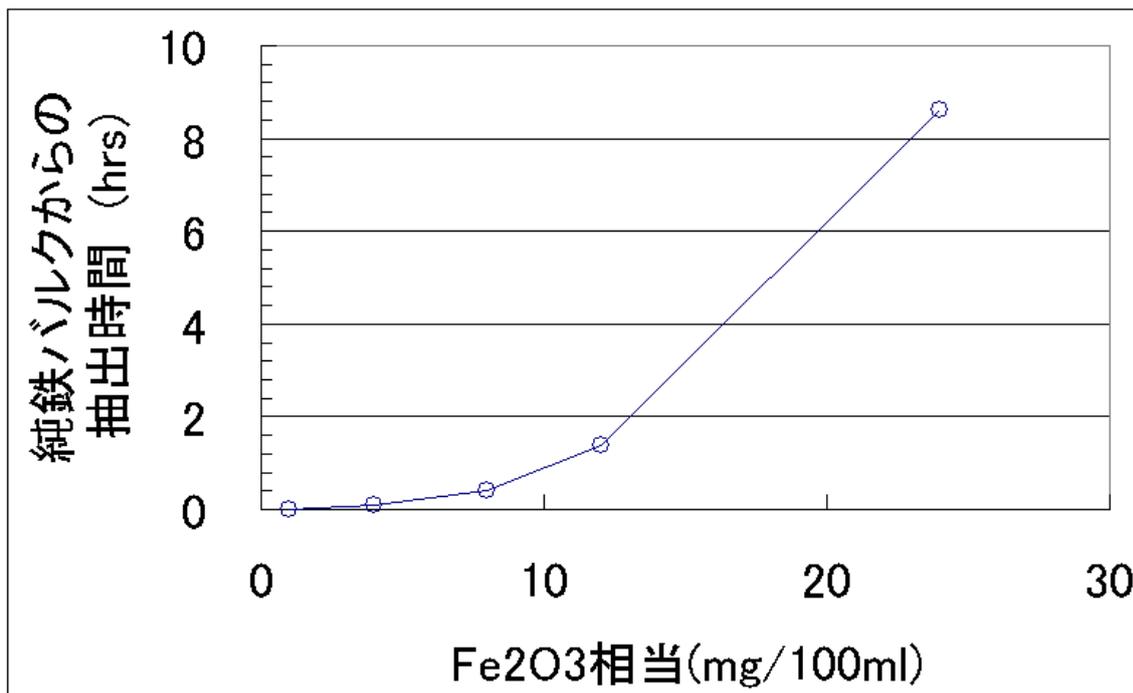


図48.抽出時間と鉄濃度との関係

鉄成分濃度は、抽出初期で比例的に増加し、約48hrs で急激に飽和する。次に、各溶液濃度での触媒粒子とCNT成長結果を図48.に示す。

キレート濃度増加により触媒粒子の直径も増加しており、その粒子数も増加傾向にある。

低濃度のキレート溶液法は、触媒粒径の均一性が低下する傾向にはあるが、硝酸鉄に比べ著しく悪化していない。低濃度領域で均一性が悪化する理由としては、乾燥過程での未結合キレート剤 EDTA がミセル構造の形成を阻害し、粒子直径均一性を悪化させていると考える。

次に、塗布厚は前節でも述べた様に基板上で垂直方向の粒径を決定すると考えられる。そこで高濃度の 48hrs 抽出したキレート溶液法を用いて塗布厚についての検証を行った。

	1hrs	4hrs	8hrs	12hrs	24hrs
	0.03mg/100ml	0.15mg/100ml	0.80mg/100ml	2.80mg/100ml	17.20mg/100ml
触媒粒子					
CNT					
CNT長さ	32 um	110 um	110 um	118 um	185 um

図49.キレート溶液中の鉄濃度と触媒粒子、CNT成長結果

Fig. Fe particle diameter generated by each soaking time with chelate solution

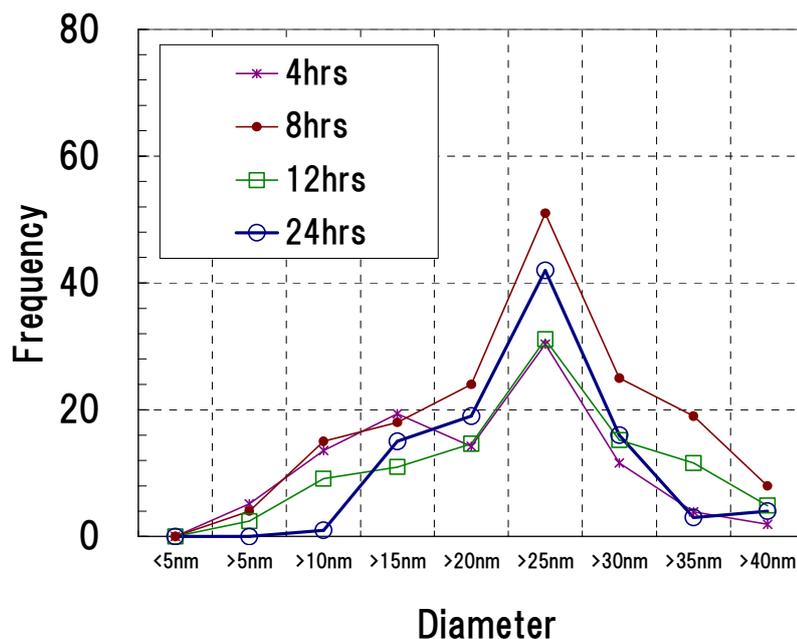


図50.FeEDTA 錯体濃度による触媒・CNT直径依存性

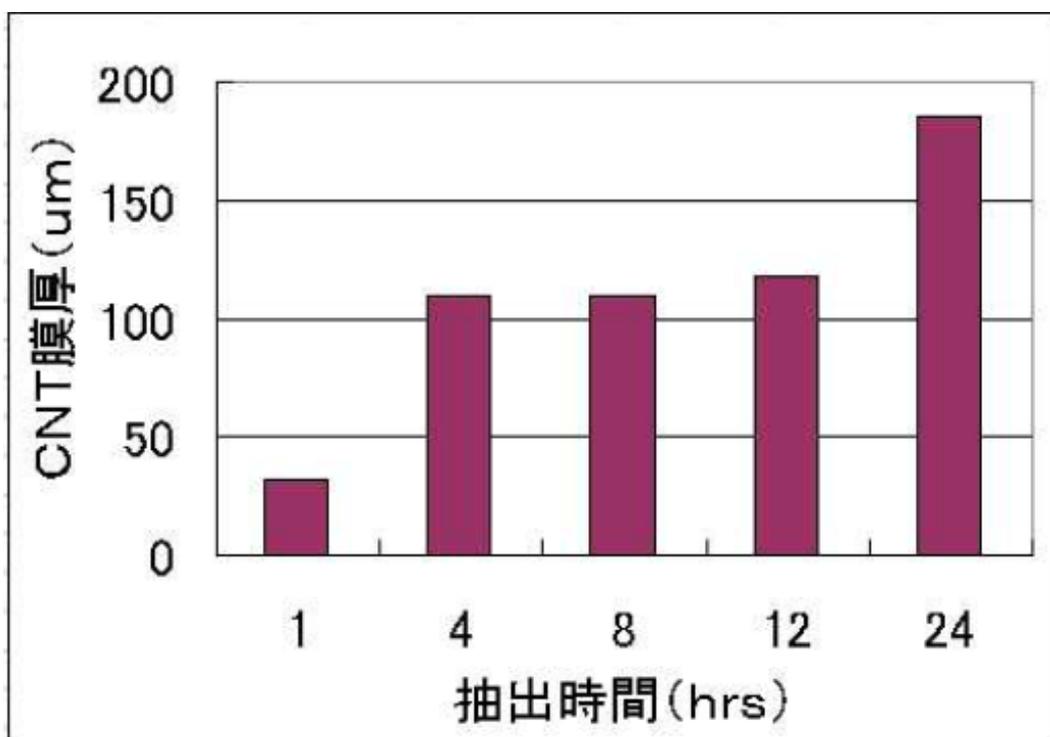


図51. キレート溶液中の鉄 EDTA 錯体濃度によるCNT長さ依存

塗布厚が厚くなるに従い、触媒粒子とCNTは共に直径の均一性が低下している。これは、膜厚増加に伴い乾燥過程の液滴形状が下図の様な状態となつていていると示唆される。つまり、厚膜状態は乾燥過程で基板水平方向に点状分布する形で乾燥が進むと考えられる。また、薄膜状態においては、乾燥過程で基板水平方向でより面状に乾燥が行われるものと推察できる。

以下では、膜厚変化による乾燥基板の膜厚プロファイルと乾燥処理中の表面接触角の測定結果を示す。

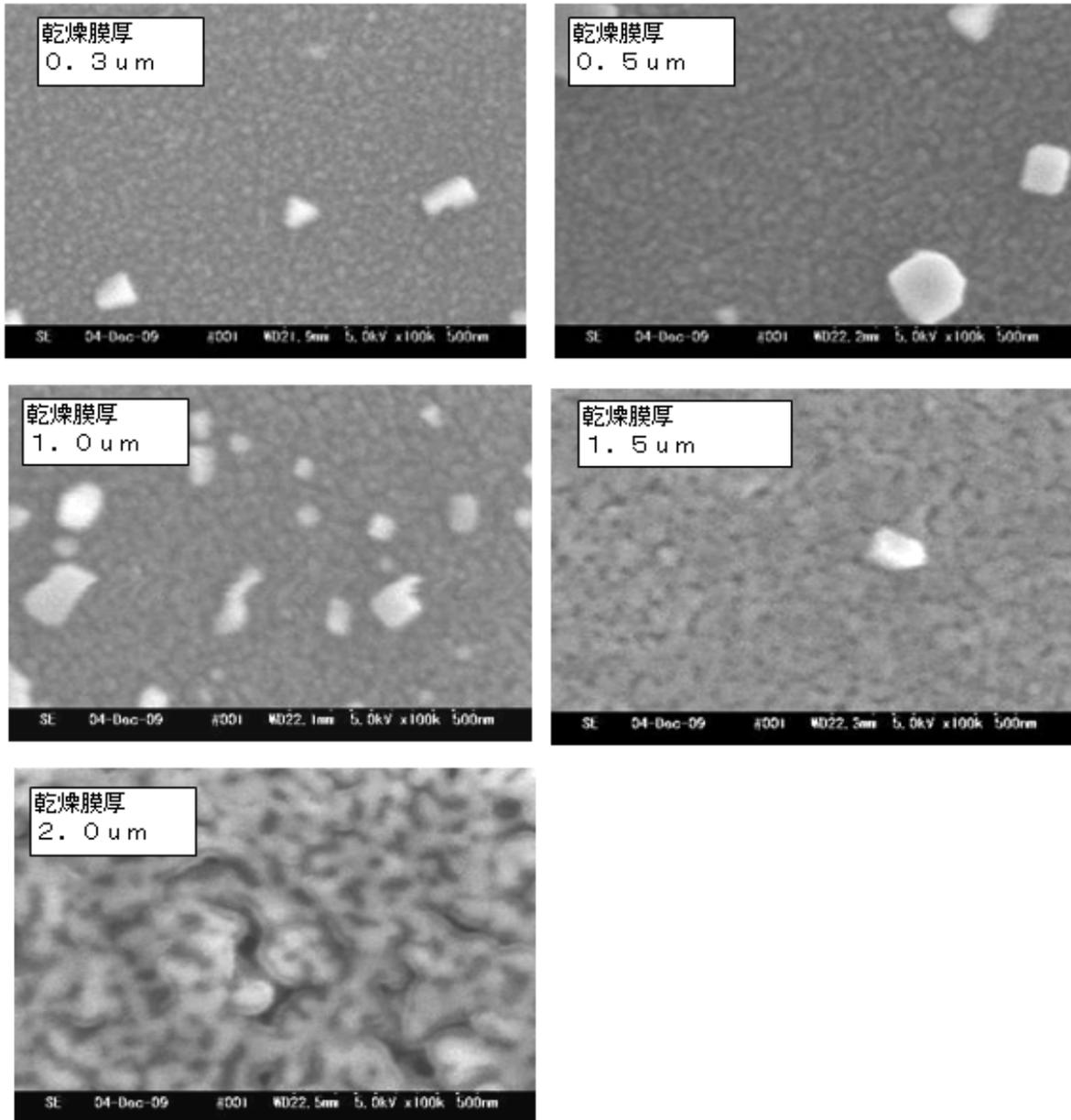


図. 52 触媒粒子形成に及ぼす塗布膜厚効果

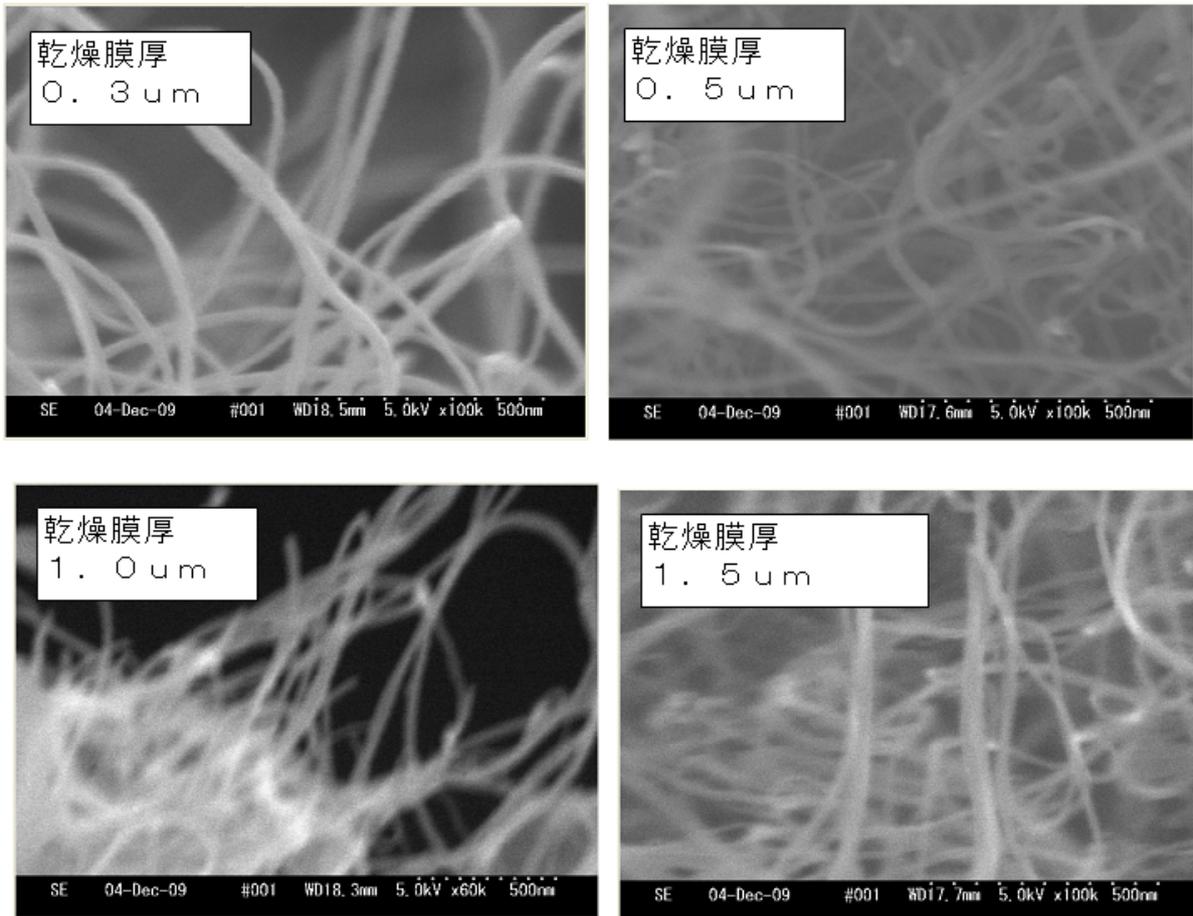


図53.塗布厚と触媒粒子およびCNT直径との関係

また、溶液法を用いる場合で且つ塗布が伴う基板上での触媒形成は、その処理過程に乾燥処理など液体成分を揮発させる為、低濃度で厚膜塗布した場合と高濃度で薄膜塗布した場合との間で、結果得られる乾燥膜厚や粒子状態が同じであるとも考えられる。よって、低濃度でも形成モデルに基づいた厚い膜厚の塗布と、高濃度で薄膜の塗布との比較を以下で行った。

図54には、それらの溶液乾燥後の基板上の膜厚プロファイルを示す。低濃度の厚膜塗布は面内の膜厚均一性が悪く、高濃度の薄膜塗布はその均一性が高い。乾燥時は、水の揮発に伴い膜厚減少が生じていく為、その際液膜の外周から中心にかけ段階的に乾燥していくと考えられる。液外周部は表面張力から曲面となっているため、液中央部と比べ上下方向

の濃度は異なる。厚膜塗布はそういった膜厚の不均一さを生じやすいと考えられる。

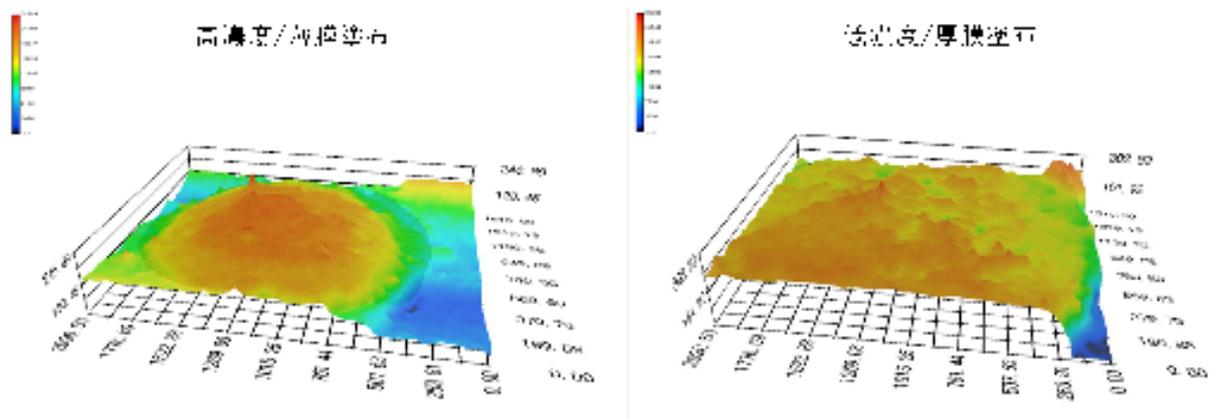


図54. 液濃度および塗布厚による面内乾燥膜厚の依存性

4-4 バリア層形成技術及び親水化処理技術の開発

キレート溶液法による触媒形成は、溶液作製、金属成分の抽出、基板への塗布、乾燥、焼成、還元処理の工程が伴う。前節 4.1 では、液構成および抽出法の可能性を検証しその有効性、成長メカニズムを検証できた。よって、本節ではその次工程に該当する基板塗布についてキレート溶液法に適した塗布条件を検証する。

前節までは、塗布基板として Si 基板を使用してきた。通常、薄膜蒸着法でも熱アニールなどの加熱過程において、基板として使用される Si 上では、触媒金属が直接基板と接した場合にシリサイド化することによって触媒活性が失われてしまい、CNT が成長しないことが知られており⁸⁾、対策には基板上に SiN や熱酸化膜等でバリア層の形成が行われている⁴⁰⁾。

キレート溶液法においても加熱処理が伴いその温度域は約 650～800℃となる。従って、以下では Si 基板上に SiN、Al₂O₃ など薄膜のバリア層を形成し、触媒粒子と CNT 成長を行い、Fe シリサイドの影響性を検証する。

各種バリア層は、以下 4 種類を Si 基板上に 100nm の膜厚で形成した。バリア層の種類と膜厚を表 12 に、また断面構造を図 56 に示す。尚、Al₂O₃ はスパッタリング法で形成し、SiN はプラズマ CVD 法で形成した。

表12 バリア層の種類と膜厚

基板	Si	Si	Si	Si
バリア層	—	Al ₂ O ₃ (100nm)	熱酸化膜 (100nm)	SiN (100nm)

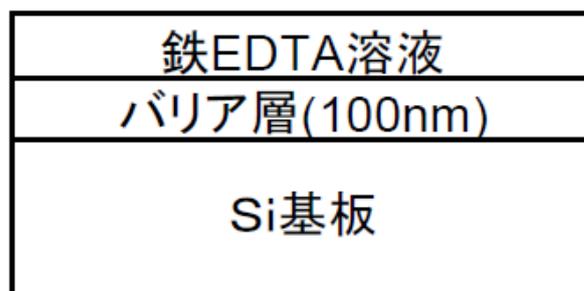


図55.バリア層を用いた際の塗布断面

キレート溶液(純鉄バルク抽出)を基板の上にディップし、130°Cx20分乾燥した。その後、700°C雰囲気下にてO₂(50sccm)、圧力200Paで焼成し、同じく700°C、H₂(100sccm)、圧力20Paで還元を行うことで触媒粒子を形成した。CNT成長は、カーボンソースとしてアセチレン(C₂H₂)を用いて700°C、圧力200Paで10分行った。図56. には、各種バリア層基板に対応したCNT成長の断面SEM像を示す。

図57からSi基板およびSiNバリア層では、低密度でかつ直線性の低いCNTの成長が確認できる。シリサイド化は、触媒粒子の密度低下の原因となりCNT生成密度が下がることが知られている。従ってキレート溶液法においてもSi基板およびSiNバリア層ではシリサイド化が生じている可能性が高いと考えられる。一方で Al₂O₃ 膜では非常に高密度のCNT生成が確認できる。また、その直線性も最も高い。これは、Al₂O₃ はバリア性が高く、触媒粒子密度が高くなっていることが推察できる。

次に各バリア層を形成した基板にCNT合成した場合の表面SEM像を示す。図58からは、SEMの視野である約1mm²中のCNT密度が確認できる。

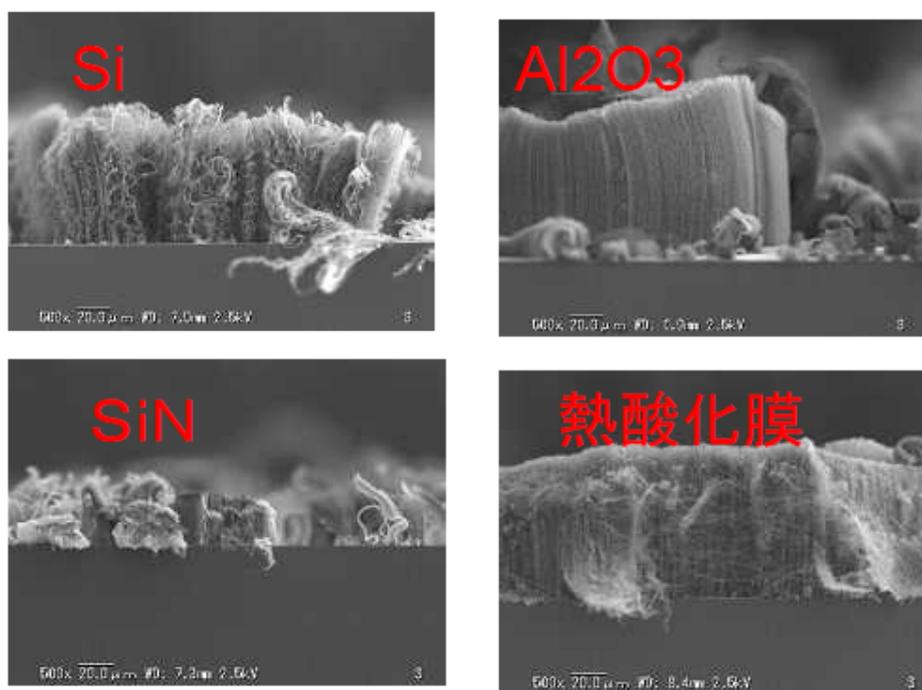


図56 各種バリア層によるキレート溶液法でのCNT成長結果

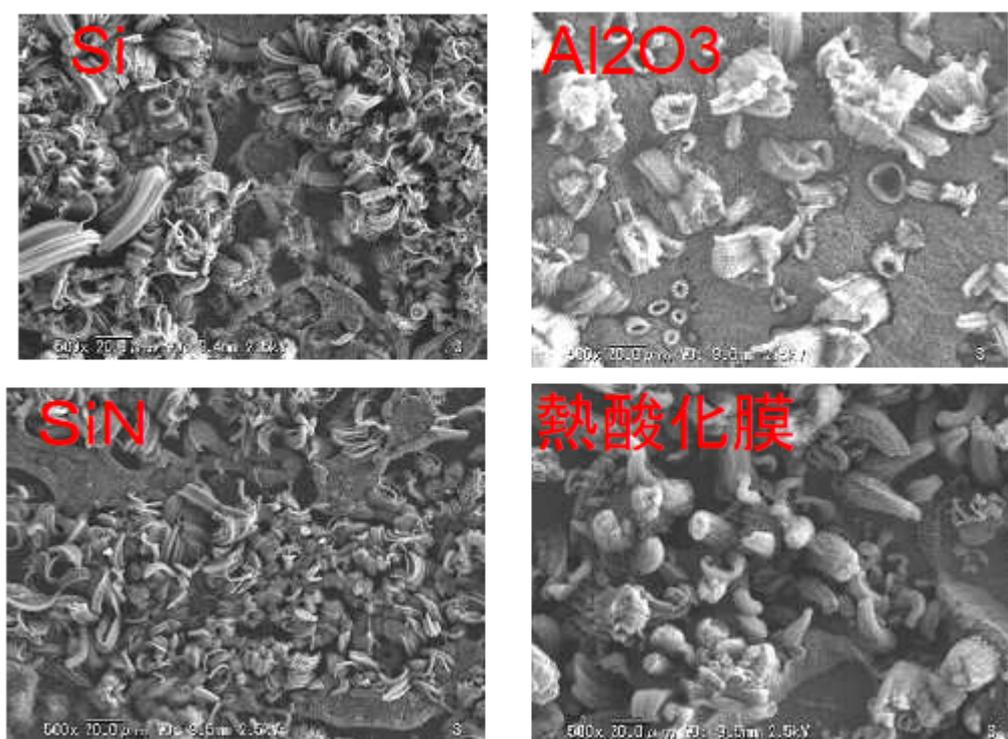


図57.各種バリア層によるキレート溶液法でのCNT生成密度(表面SEM)

約1mm²の範囲では、SiO₂が比較的均一にCNTが束状に成長できている。しかし、Al₂O₃はこの領域での生成密度は非常に低い。SiO₂は親水性であることが知られている点を加味すると、溶液法をもちいた約1mm²のCNT生成密度は、基板自体の濡れ性が寄与していると示唆される。

次にCNT間の生成密度や直線性において有効性が確認された Al₂O₃ バリア層と Si 基板の焼成後基板について SIMS 分析を行った。図58に SIMS 分析結果を示す。

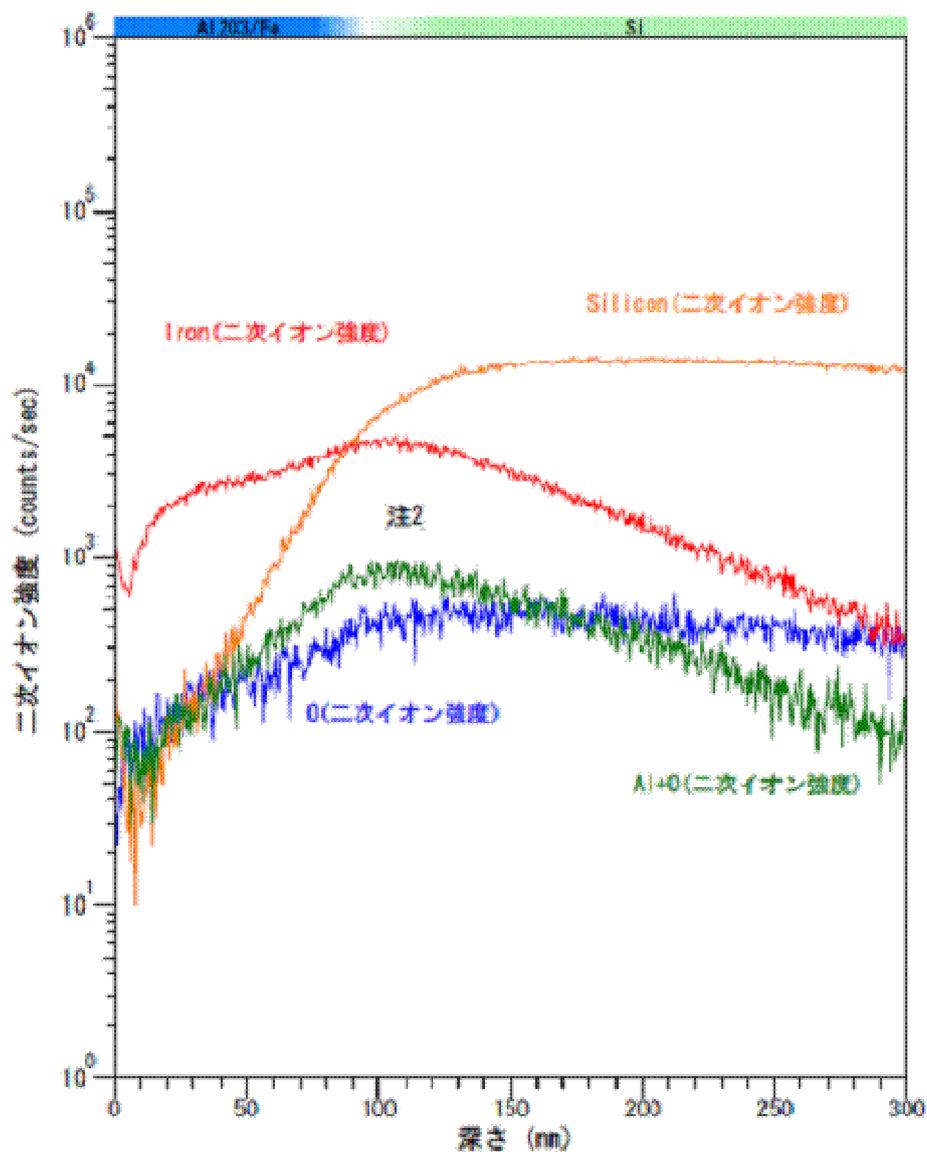


図58. Fe/Al₂O₃ バリア層の相互作用

SIMS 分析からもわかるように、 Al_2O_3 バリア層にキレート溶液法を用いた場合、Fe は膜厚保を 100nm とした Al_2O_3 へ約 100nm の範囲で拡散が生じている事が確認できる。また、その下の Si 基板までの拡散はバリア層 100nm を用いた事で緩和されている。従って、Fe の拡散状態からも Al_2O_3 はシリサイド防止に対して有効に作用することが言える。

以上より、バリア層の効果をまとめると以下のようなになる。バリア層の材質としては Al_2O_3 が最も有効であり、バリア層の効果として CNT 間の生成密度の向上とそれに関係する直線性の高さが確認できた。また、SIMS 分析結果からもシリサイド化を示す Fe の内部拡散現象を確認し、 Al_2O_3 バリア性の効果が伺える。よって、キレート溶液法の処理プロセスには基板上に Al_2O_3 のバリア層を用いることが望ましい。

しかし、 Al_2O_3 のバリア層では約 1mm \square 領域の CNT 生成密度が低く、 SiO_2 のバリア層を用いた際その領域での生成密度が唯一高い。 SiO_2 は水または水溶液に対して親水性を示すが、約 1mm \square 領域での CNT の密度制御には、基板濡れ性が関係していると考えられる。以下からは、プラズマ処理を用いた基板への親水化処理により、キレート溶液との親水化をはかりより広い 1mm \square 領域での CNT 密度制御を検証する。

親水状態は表面接触角で評価可能である。以下では SiO_2 と Al_2O_3 の表面接触角度を測定した。 Al_2O_3 表面接触角は約 100° となり非常に高く、キレート溶液の様に溶媒が水であり構造に極性が高いカルボキシル基を有する溶液を塗布する場合、親和性が悪い。また、SiO の表面接触角は、約 50° とその半分で、キレート溶液に対する親和性が高いといえる。

次に、未処理状態で高い接触角を持つ Al_2O_3 へ UV 処理、プラズマ処理を施すことで親水処理の検証を行った。図 61. には、各処理での表面接触角の測定値を示す。

図 61 では、 Al_2O_3 基板に対して UV 処理の接触角は未処理に比べ低下がみられる。また、 O_2 プラズマ処理も同様に接触角は小さくなっている。このことから、UV 処理やプラズマ処理により Al_2O_3 基板でも塗布の安定化が図れ、より広範囲の触媒形成で高密度化が可能にな

ると考える。

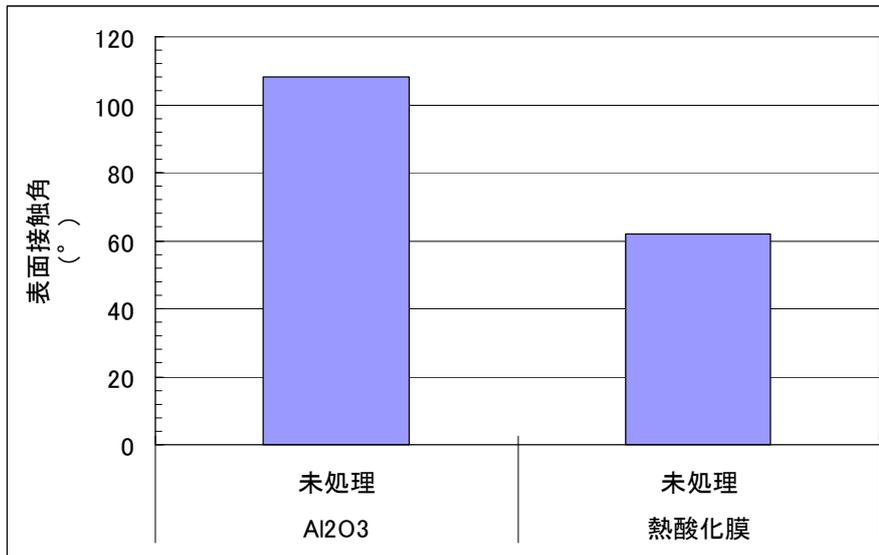


図59. 各基板の接触角

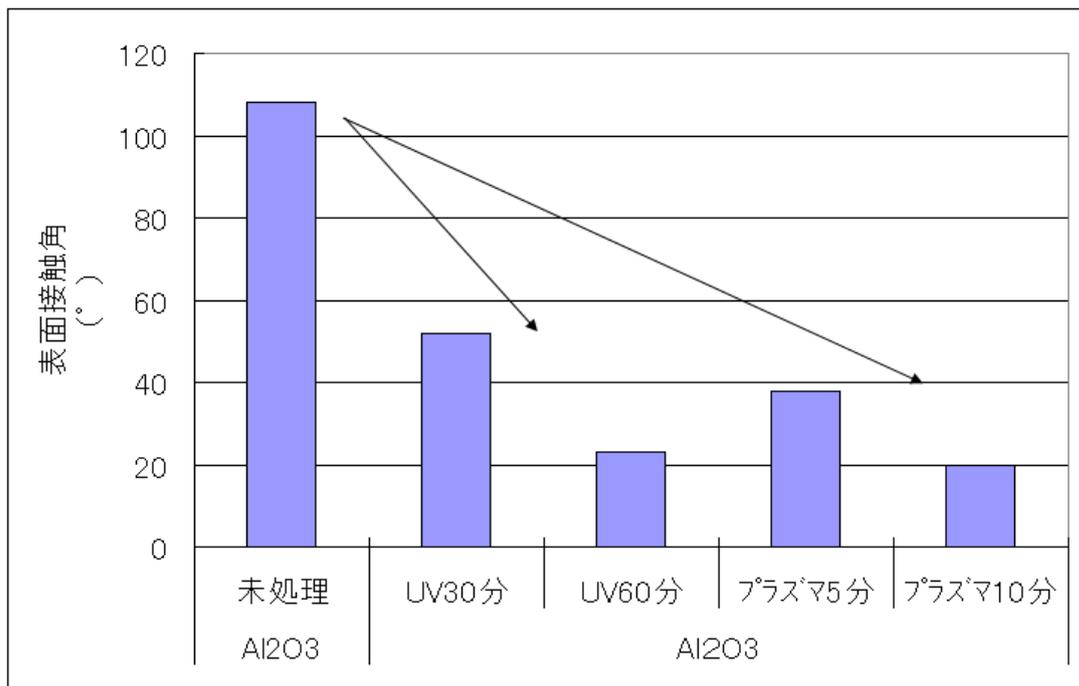


図60. Al₂O₃ バリア層に対する表面処理と表面接触角の相関

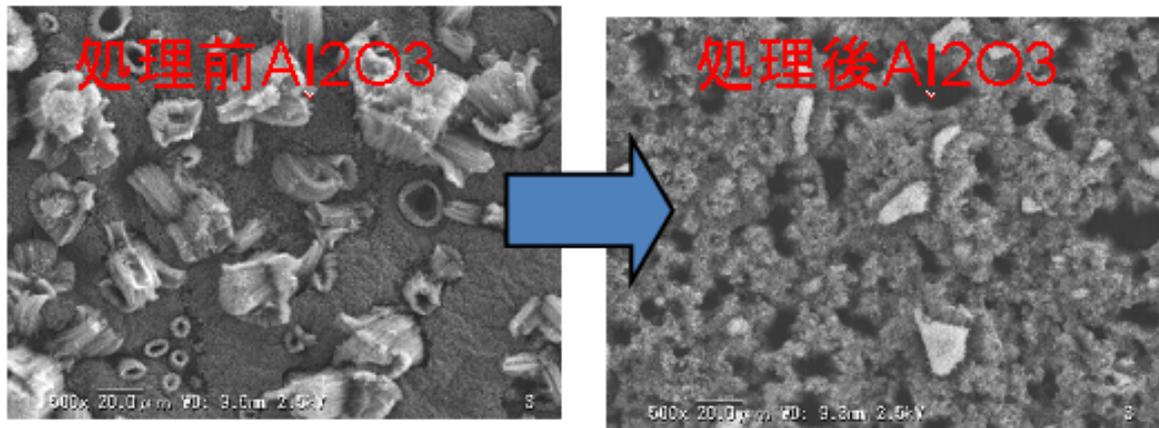


図61. プラズマ処理によるCNT成長密度の依存性

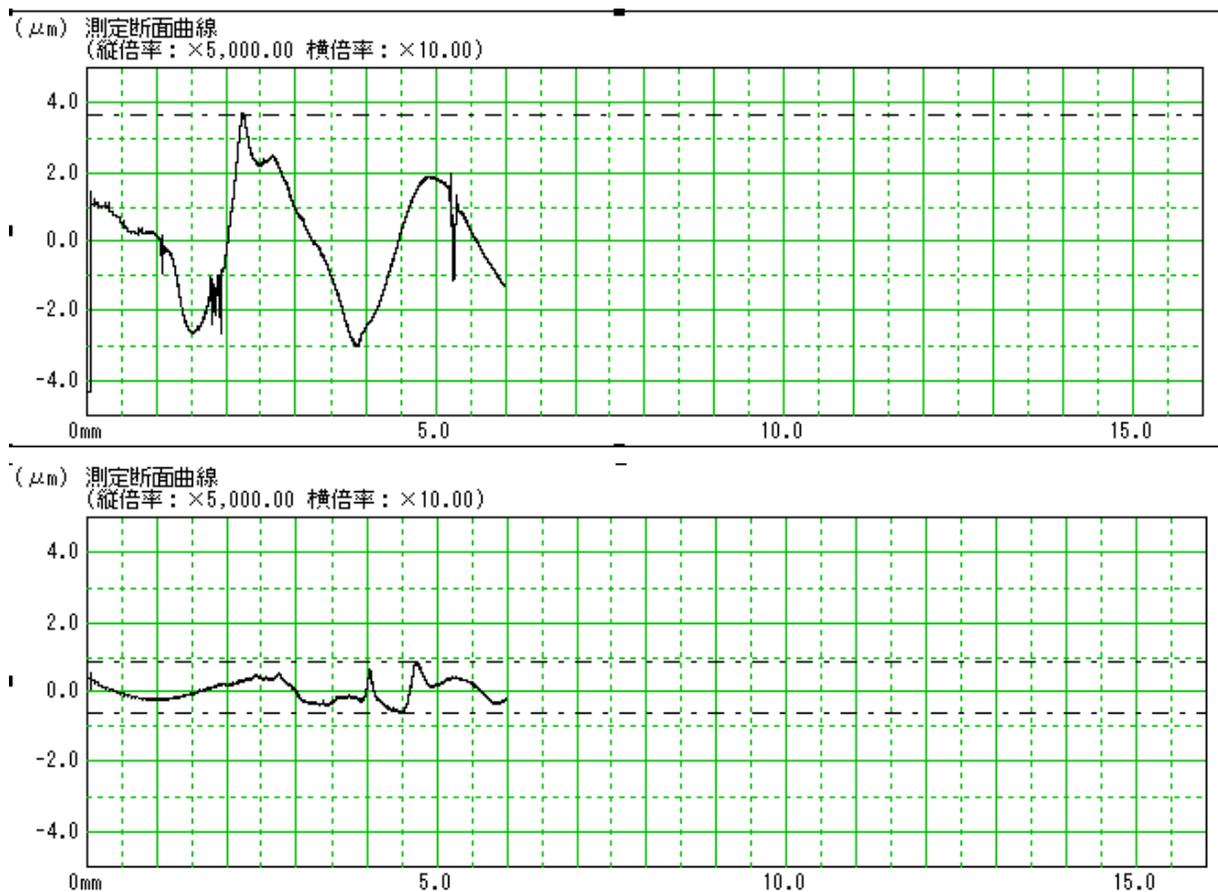


図62. プラズマ処理による基板膜厚均一性の評価

次に、プラズマ処理した場合のCNT成長結果を図61に示す。プラズマ処理を行った場合

では、CNT生成密度が増え、より均一化できていることが確認できる。

更に、図62には塗布および乾燥後の膜厚プロファイルをプラズマ処理の有無で比較した。乾燥後のプロファイルからも、プラズマ処理で得られた膜厚分布が均一化するの明白であり、その効果は塗布から乾燥にかけての水揮発過程でも維持されることが示されている。

以上の結果をまとめると、キレート溶液法による触媒形成過程ではその塗布技術として Al_2O_3 のバリア層と O_2 プラズマ処理による親水化処理が必要であると考え。バリア層は Fe の拡散を防止し、CNT生成密度の向上とCNT直線性の改善に大きな効果を確認できた。また、プラズマ処理ではより広範囲となる1mm \square でCNT生成密度を高密度化でき、キレート溶液法にはバリア層とプラズマ処理の組合せ技術を採用する事でより広範囲な触媒制御が可能になると考える。

キレート溶液法は、基板上へ塗布・乾燥された後、目標値である数 10nmサイズの粒子を形成するため焼成・還元処理を行う。焼成では、 O_2 (50sccm)、700 $^{\circ}\text{C}$ 、200Pa の雰囲気下において数 10nm サイズの酸化鉄粒子を形成する。還元では、焼成で生成された酸化鉄粒子を H_2 (100sccm)、700 $^{\circ}\text{C}$ 、20Pa 雰囲気下で鉄粒子に戻す操作を行う。本節では、焼成時の XRD 解析から乾燥後の Fe 状態を考察する。

キレート溶液には、過酸化水素 0.5wt%と添加溶液を用意した。焼成後のXRD分析結果を図65.に示す。過酸化水素添加のキレート溶液より生成される焼成後の粒子は、 Fe_2O_3 のピークを示し、 FeO (マグヘタイト)、 Fe_3O_4 (マグネタイト)のピークは確認できなかった。 Fe_2O_3 は還元性が高く、 H_2 雰囲気約650 $^{\circ}\text{C}$ にて鉄粒子に還元が容易である。また、 FeO (マグヘタイト)、 Fe_3O_4 (マグネタイト)は鉄粒子への還元性が低い。従い、キレート溶液法は焼成において鉄の粒子状態を安定的に Fe_2O_3 で形成でき、十分な還元作用でFe粒子を形成できる特性を有していることが示されている。

次に過酸化水素の有無についても、得られる触媒粒子とCNT成長結果から考察する。これらの結果を図64に示す。過酸化水素未添加では、粒子数が少なく、直径均一性も低い。

またCNT直径が小さく、触媒粒子直径との相関性も低いことが確認できた。

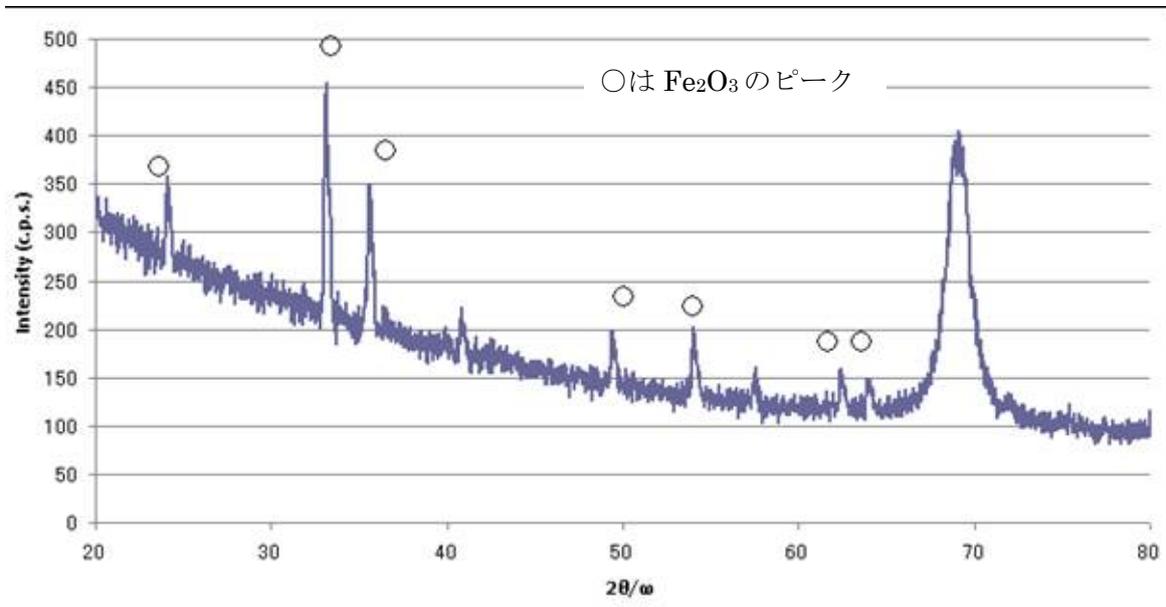


図63.過酸化水素による焼成後の鉄粒子状態(XRD 分析結果)

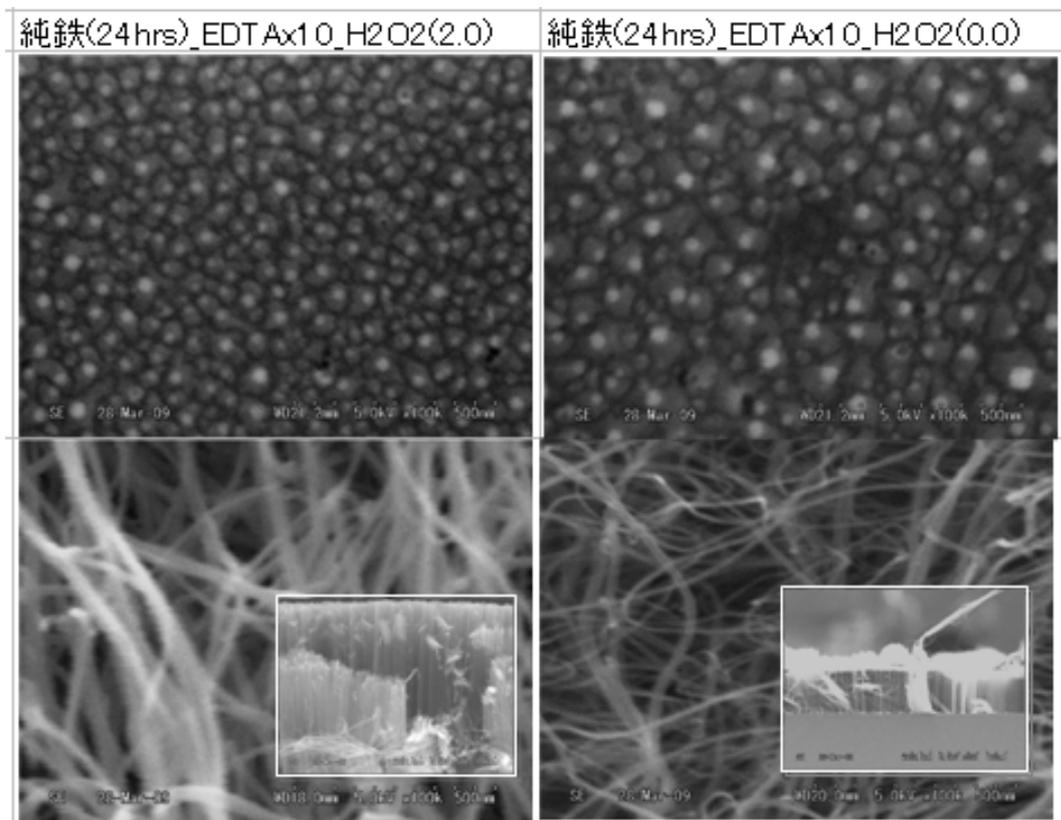


図64.過酸化水素による触媒粒子およびCNT成長依存性

SEM像の粒子形状中では、白色部位が還元後生成した鉄であると考えられるが、添加した場合には白色部位数は圧倒的に多い。従い、未添加の少ない触媒粒子数は鉄EDTA錯体への分解・酸化反応が十分でなく、 Fe_2O_3 以外の酸化鉄粒子が形成されている可能性が高い。このことから、過酸化水素の添加は形成される粒子1つあたりにおいて Fe_2O_3 への酸化状態を安定化する作用があると考えられる。

4-5 キレート溶液法でえられたCNT品質

いままでの検証結果よりキレート溶液法は、触媒粒子の直径均一性および密度制御に非常に有効的である点が確認できている。本節では、得られたCNTに関してRaman分光分析による結晶性、およびXRDによりCNT直径を評価する。

図65には、EB蒸着によるFe/Al(20/100nm)との比較結果を示す。キレート溶液による触媒形成には Al_2O_3 (100nm)/Si基板をプラズマ10min処理した。また、4インチ基板をもちいて、下表条件にてスピコートで塗布を実施した。

表 13 スピコート条件

		S i 4 インチ
基板	バリア層	Al_2O_3 100 nm
	親水処理	O_2 プラズマ
		10 min
	液量	3 ml
	1 s t	500 rpm 10 s
	2 n d	1000 rpm 30 s

Al₂O₃/Si 基板にキレート溶液法で形成した触媒を用いて形成されたCNTの直径を、XRD 法から評価した。分析結果を図65に示す。CNTのXRD分析は、CNTの直径評価が可能であることが知られている⁴¹⁾。図65よりキレート溶液法で得られたCNT直径は約20–30nmに相当し、これまでのSEM観察結果および触媒粒子直径と合致することが確認できる。また、スペクトルの幅もFe/Al(20/100nm)に比べると狭く、EB 蒸着の物理薄膜形成法に比べると得られる触媒粒径が均一であると考えられる。

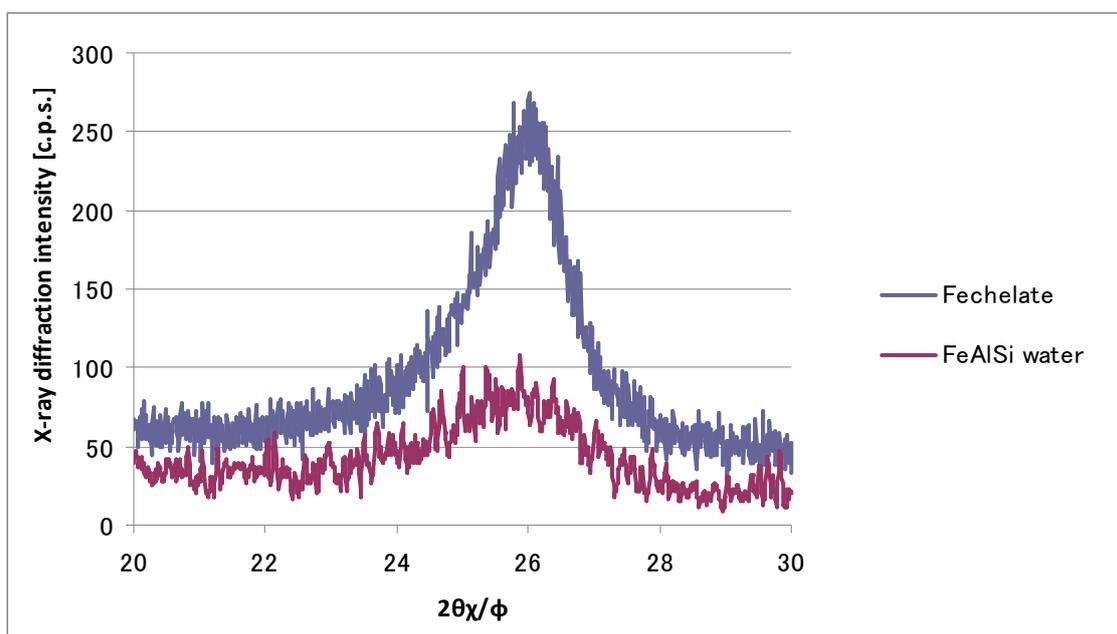


図65. キレート溶液法による触媒を用いて形成したCNTのラマンスペクトル

次にキレート溶液で得られた CNT に関して、その結晶性を Raman 分光分析から行った。図66には、ラマン分光分析結果を示す。ラマン分光分析では、グラファイトのピークが1560cm⁻¹ に現れ、Dピークが1350cm⁻¹ に検出される。キレート溶液法ではG/D比で約1.3となる。

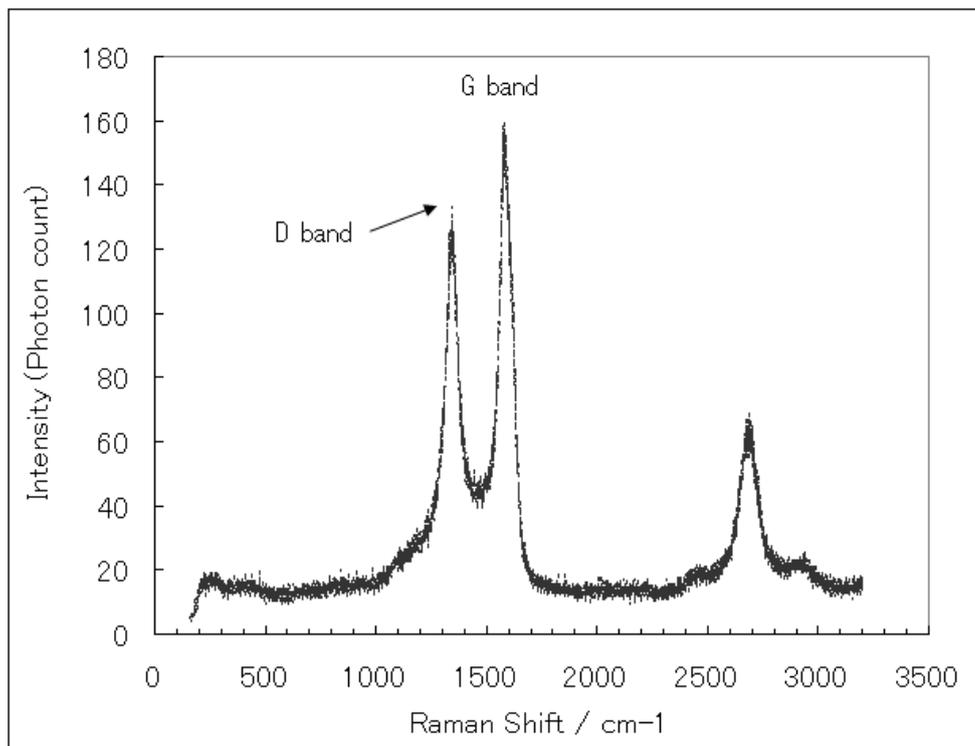


図66. キレート溶液法による触媒を用いて形成したCNTのラマンスペクトル

4章のまとめとして、以下では上記キレート溶液法の検証結果をまとめる。液中で容易にイオン化する硝酸鉄水溶液と比較することで、キレート溶液法は均一性に優れた触媒粒子直径とそれに相関するCNT直径が得られている。更に、形成モデルとして考えた錯体による金属イオン内包による効果も、硝酸鉄水溶液+EDTAと純鉄抽出との比較において有効性が確認できた。更に、キレート溶液法の触媒形成メカニズムとして錯体と界面活性間のみセル構造を、液中の粒子直径計測から検証し、添加量などによる粒子変化を確認した。また、CNT成長応行い、ミセル化の可能性を実証した。

また、塗布技術の開発を行い、Feの拡散防止と親水化を Al_2O_3 バリア層とプラズマ親水化処理を用いる技術を開発した。

第5章 キレート溶液をもちいた応用技術

5.1 応用技術の可能性

前章では触媒粒子形成におけるキレート溶液法の有効性が、他の溶液法や他の液構成などとの比較において示され、得られる粒子直径の均一性、CNT直径の均一性が確認できた。また、本手法により形成されるCNT品質も良好である点も確認できており、キレート溶液法は、従来溶液法の課題事項を概ね達成できていると捉えることができる。

しかし金属成分抽出に時間がかかるなどの問題があり、CNTの大量合成において課題となると考える。従って、本章ではキレート溶液を用いて、抽出工程の効率化を検討していく。

また、溶液の利点である曲面への成長として、浄化フィルターの芯材となる円筒管内面や大量合成につながる球状等立体形状の基板へCNT成長が可能かつ重要になると考え、これらの実験結果について報告する。

5.2 鉄粉による抽出工程の効率化

4章で行ったキレート溶液法の実験では、金属成分源としてバルク抽出法を採用している。この方式では数10時間の所要時間が生じ生産効率面では良くない。そこでバルク以外の方式では、抽出時のキレート剤接触回数を増加させる意味で鉄粉が有効と考えた。本節では、鉄粉からのキレート溶液法を検証、抽出時間の短縮を図ることでキレート溶液法による触媒形成の効率化を図る。

今回用いた鉄粉は、図67の外観及び図68のSEM像で示す様な約100umの大きさに形成された鉄である。鉄粉は、東邦亜鉛株式会社製マイロン-P 及び同社製マイロン-PM の 2種類を用いた。マイロン-P は、電解鉄を機械粉砕した高純度電解鉄粉であり、反応性に富み溶解性にも優れる特徴を有する。また、マイロン PM は、機械粉砕した電解鉄を水素焼鈍した高純度電解鉄粉で、高い圧縮性を示し、高透磁率を有する特徴がある。表14には、そ

それぞれの化学成分を示す。



図67. 電界鉄・鉄粉の外観

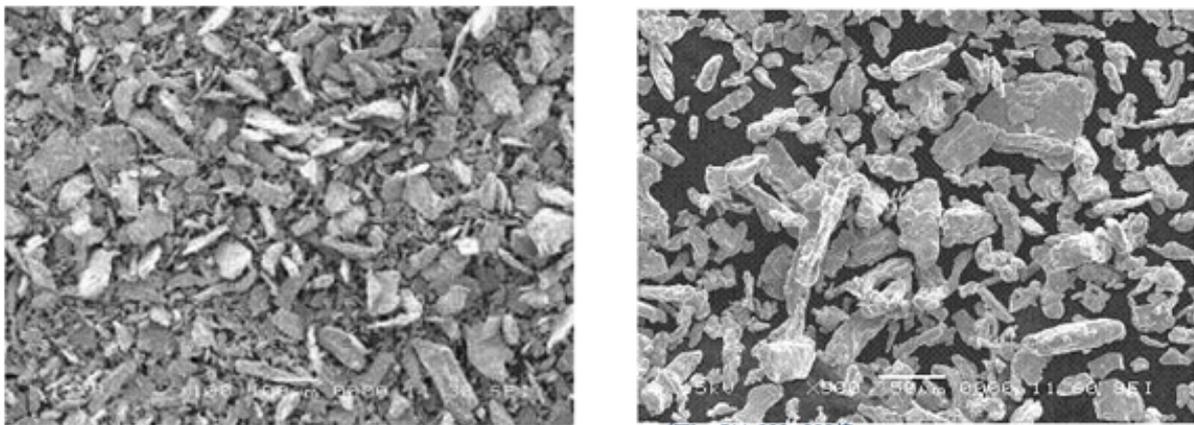


図68. 鉄粉 P-200 および PM-320 のSEM像

表14 鉄粉 P-200 および PM-320 化学成分表

	Fe	C	P	S	Si	Mn	H2Loss
P-200	≧99.5	<0.015	<0.002	<0.015	<0.005	<0.002	<2.0
PM320	≧99.5	<0.005	<0.002	<0.010	<0.005	<0.002	<0.1

PM320 は、P-200 に比べC、P、Sが少ない特徴がある。

次に、EDTA 水溶液(x10 希釈)、過酸化水素 0.5wt%、ドデシルベンゼンスルホン酸 Na0.1wt%

添加の溶液中へ 2 種類の鉄粉を浸漬、抽出を行った。図69には、各抽出時間において抽出された鉄濃度を純鉄バルク抽出と比較する。

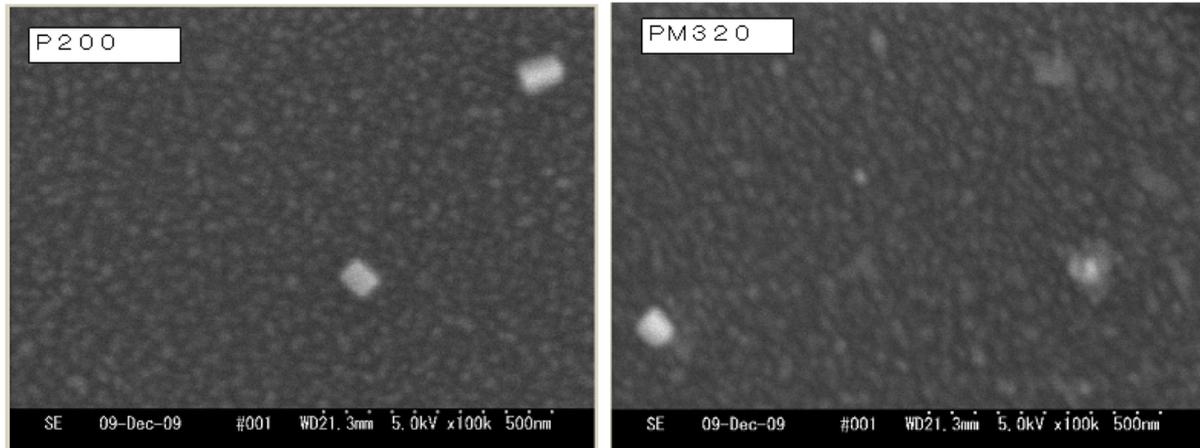


図69. 鉄粉抽出したキレート溶液法で得られる触媒粒子

SEM 像からもわかるように、鉄粉は上下方向に重なり合っておりキレート溶液が接触する全表面積は、純鉄バルクに比べ明らかに大きい。そのことから鉄抽出効率も非常に高いのが確認できる。

5.3 溶液法による円筒管内へのCNT成長

CNTは、特徴である大表面積を活かし、ガス吸着、光触媒や金属など担持などの応用が期待されている。例えば、光触媒は TiO_2 が知られており、ホルムアルデヒドといった有機ガスをラジカル発生の原理で酸化・分解する機能をもつ。また、そういった応用分野では対象となるガスなどの気体を通過させる閉系空間が必要となり、通過経路もより大面積部分でガスを接触させるような形状が要求されると考える。従い、円筒管は平板状に比べ約 1.5 倍通過面積が大きい。図70には、CNT応用技術として考える浄化フィルターのイメージ図を示す。

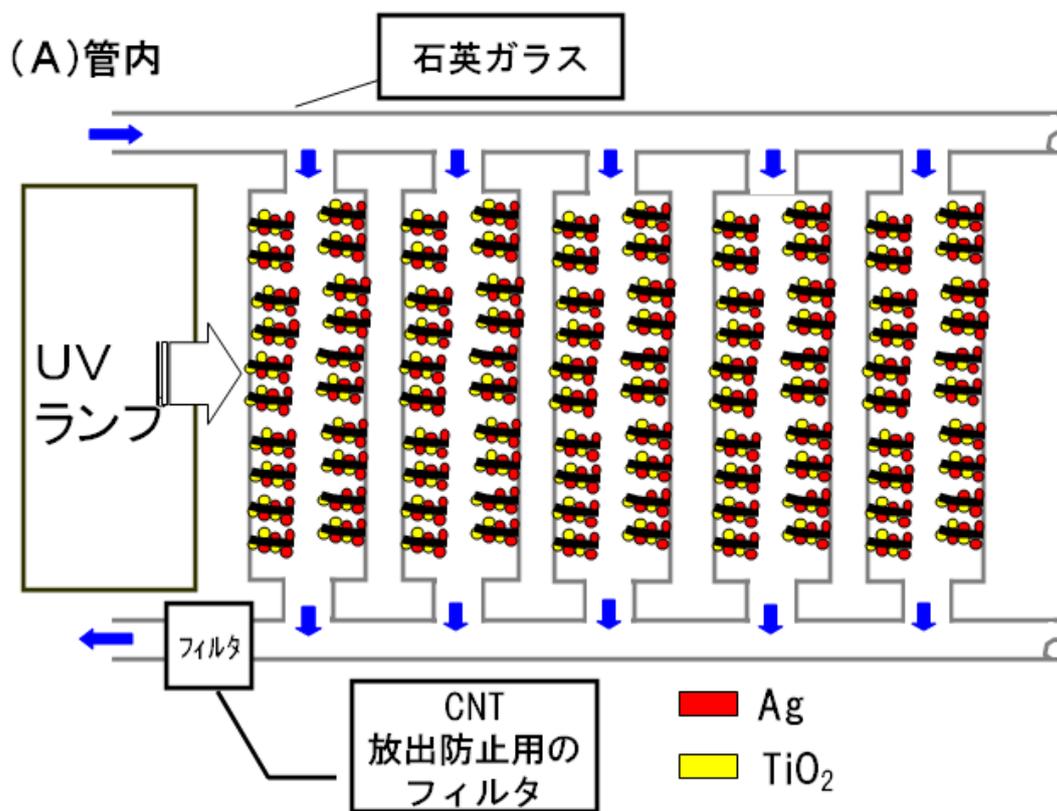


図70. 管内成長CNTの浄化フィルター応用イメージ

物理蒸着法は平面基板に適しており、閉系の空間に対しては困難である。しかし、溶液法では溶液特有の毛細管現象や浸漬法を活かすことで、管内への塗布、触媒形成が可能であると考えられる。以下では、キレート溶液を用いて円筒管内に触媒形成し熱CVD法でCNT成長を行った結果を検証する。

実験で用いた円筒管は、株式会社高尾製作所製精密ガラス細管PTシリーズを用いた。また、塗布は前述したように毛細管現象で管内に液面が上昇する現象を利用し管内内面に液を付着した上、過剰な液をウェスに吸収させ、乾燥を行った。乾燥以降の処理である焼成・還元およびCNT成長は、第4章同様の条件で行う。図71には、管内直径 0.5mmのガラス細管を例としキレート溶液を内壁に塗布している工程を示す。更に、前述の方法で触媒粒子を形成し、熱CVD法でCNT成長の合成を行った。

表15 ガラス円筒管の仕様

	内径	肉厚	長さ
PT-030	0.3mm	0.06mm	50mm
PT-050	0.5mm		
PT-080	0.8mm		
PT-100	1.0mm		

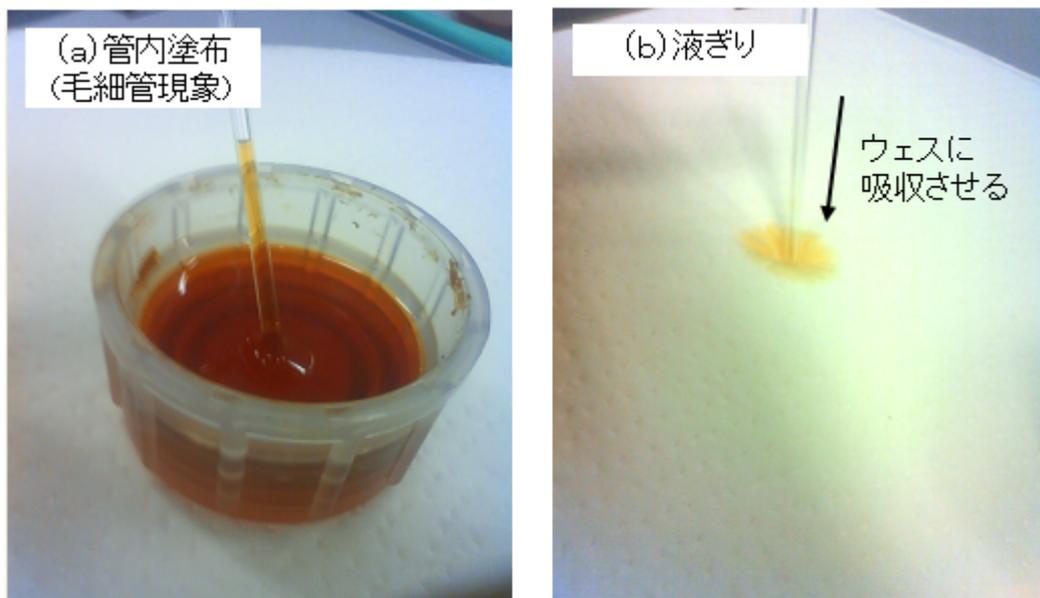


図71. 円筒管への塗布(毛細管現象)と液ぎりの様子

図72(b)に示す様に管内でのCNT成長が約100umの厚みで確認された。バリア層を用いたSi基板ではCNT膜厚は約200umで確認されており、管内での成長結果はそれに比べるとやや薄い。その原因は、以下が考えられる。1.管内への炭素ガスが不足している、2.液乾燥過程で液自重による偏りが生じている。円筒管内の液薄膜化については遠心分離の様な高回転の作用が一般的に知られており、分野が異なるが液中の気泡除去装置では(株)TKプライミックス社の遠心脱泡機などがある。今後の検証においてはそういった実験が有効であると考え。

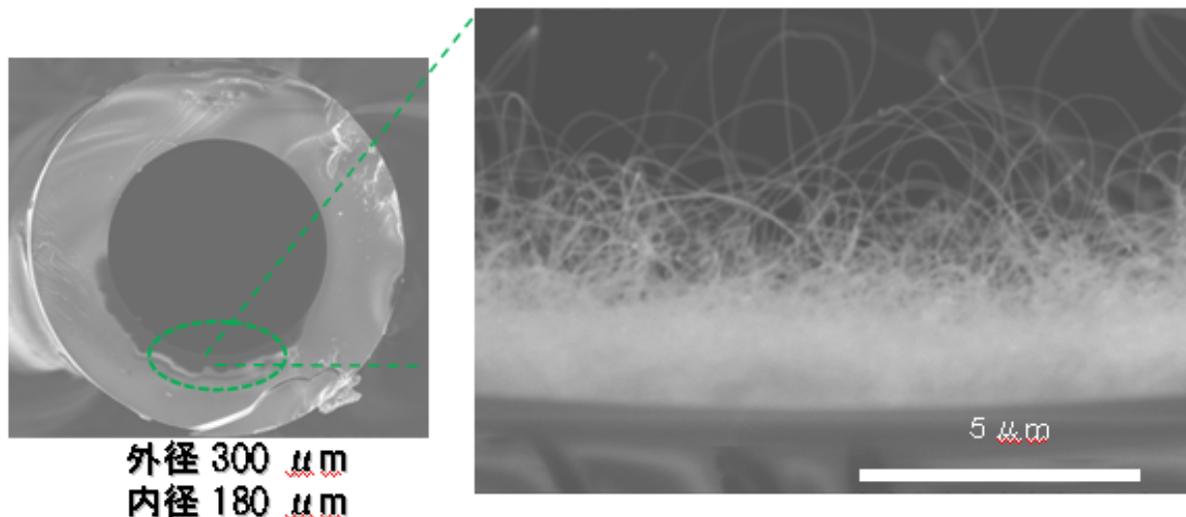


図72. CNTの管内成長のSEM写真

(a) ガラス管 (b) 管内成長 CNT

5-4 球状基板を用いたCNT大量合成

CNTの応用技術実現には、直径・密度制御の他、配向性のあるCNTを所定の長さに切断する必要がある。しかし、CNTは非常に結晶性が高く切断が困難であり、これが実用化を阻む要因の1つとなっている。一方で、基板法で短尺長さのCNTが生産できれば良いが、短尺であるが故に生産効率が低く、大量合成技術が必要とされている。

溶液法は曲面への触媒形成が可能である点は前節でも検証したが、球状基板へのCNT成長が可能であるとも考える。球状基板は立体的に積み重ねCNT生産装置へ投入できるため、配向性が高く短尺のCNTが球状基板より生成できればCNT実用化は急速に進むと考える。

本節では、キレート溶液と吸着性の優れるアルミナ製球を基板に用いた実験から、短尺CNTの大量合成の可能性を検証する。

アルミナは一般的に吸着作用に優れる材質と呼ばれている。吸着剤は、シリカ、アルミナ系の極性吸着剤と、活性炭などの非極性吸着剤に大別される。前者は水その他の極性分

子を選択的に吸着するのに対し、後者は非極性分子を選択的に吸着する。極性吸着の原理は水素結合や弱い配位結合が作用していると考えられているが、キレート溶液法では水溶液を用いており、かつ EDTA 中には-COOH のカルボキシル基が存在するため、アルミナの吸着作用が期待できると考えた。用いたアルミナ球は、高純度アルミナビーズ(大明化学工業株式会社製TB-01、 ϕ 0.1mm)である。

図73には、球状アルミナ基板とキレート溶液を用いたCNT成長結果を示す。アルミナビーズ(ϕ 100 μ m)が5~30 μ m程度の垂直配向CNTで覆われているのが確認できる。



図73. キレート溶液法を用いたアルミナ球へCNT成長

第6章 総括

第1章では、環境的側面および健康被害へ対応について期待される新規技術をまとめ、それらの応用技術に関連するカーボンナノチューブの特性について述べた。また、カーボンナノチューブ応用のキーワードには、触媒の直径・配列などの制御が重要な要求特性となっており、従来技術として主に行われている物理薄膜法ではそれらの制御性に課題を抱えていることを述べた。

更にその他の従来触媒に関する形成技術として溶液法を挙げ、利点には基板形状を問わない自由度があり、材料設計などから直接触媒粒子を形成できる反面、液中でのイオン化状態が起因する粒子凝集が発生する為粒径の制御性が劣る課題があった。

そこで本研究では、キレート剤と呼ばれる非イオン化状態が金属原子に対して形成される利点を利用し、イオン化起因による液中での粗大粒子化を抑制することで溶液法での触媒制御を目指すという研究の位置づけを明確にした。

また、第2章では環境面で期待されるFELや浄化フィルターと期待される金属酸化物のTiO₂などの動作・作用原理について述べ、さらにカーボンナノチューブとの関連性を説明し、研究の位置づけを更に明確化した。

第3章では、カーボンナノチューブ種類および触媒形成手法についてまとめを行い、キレート溶液法の詳細とともに触媒形成の重要性を詳説するとともに、キレート溶液法の利点についても解説をおこなった。

第4章では、本提案のキレート溶液法と従来溶液法との比較をおこなうことで、非イオン化という形成モデルの利点とその制御効果を実験検証し、各構成材料となる界面活性剤と過酸化水素の分析からミセルによるクラスターサイズ近傍の粒子制御モデルと金属成分抽出の安定化のモデルを考察した。更に、溶液法の制御パラメーターとして濃度・塗布膜厚を挙げ、その依存性を検証することで濃度・膜厚が、クラスターサイズ以上の粒子成長に関係し

ていることを明らかにし、各成長モデルを考察した。また、溶液法の形成プロセスには塗布・焼成・還元などがあり、これらの処理過程において、シリサイドや親水処理を検証することで形成プロセスの開発も合わせておこなった。また、検証過程において親水処理などは数mm範囲でのCNT成長密度を向上させることができ、溶液全般でのCNT成長制御との関係性も検証した。

第5章では溶液法の応用として、生産効率の課題となる抽出時間の短縮化について鉄粉抽出により検証し、数倍の効率化が達成できた。

また、溶液法の利点である曲面形成を活用すべく、応用技術をめざした円筒管内のCNT成長を検証し、管内にてCNT成長が確認できた。

曲面形成の応用の2つめとして、CNTの大量合成を目的とした球状立体基板とキレート溶液法と組み合わせ、CNT成長を検証した。

・参考文献

- 1) (財)日本エネルギー経済研究所 エネルギー・経済統計要覧
- 2) 北里研究所 ホルムアルデヒドの有毒性
- 3) S. Sato, A. Kawabata, M. Nihei, Y. Awano; Chem. Phys. Lett. 382 (2003) 361.
- 4) 佐藤 信太郎, 川端 章夫, 近藤 大雄, 二瓶 瑞久, 栗野 祐二: 金属ナノ粒子からのカーボンナノチューブ成長, エアロゾル研究, 20, 108-115 (2005).
- 5) Cheung, C.L., Kurtz, A., Park, H. and Lieber, C.M.: Diameter Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes, *ibid.*, 106, 2429 (2002)
- 6) Bonard, J.M., Chauvin, P. and Klinke, C.: Monodisperse Multiwall Carbon Nanotubes Obtained with Ferritin as Catalyst, *Nano Lett.*, 2, 665 (2002)
- 7) Yamada, T., Size-selective growth of double-walled carbon nanotube forests from engineered iron catalysts, *nature nanotechnology* VOL 1 NOVEMBER 2006
- 8) Fumihiko Maeda, SPELEEM study on the reaction process of metal catalyst for carbon nanotubes on an oxide layer on Si substrates, 77
- 9) Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 11424.
- 10) Y. Homma, T. Yamashita, P. Finnie, M. Tomita, T. Ogino, *Jpn. J. Appl. Phys.* 41 (2002) L89.
- 11) H. Hongo, M. Yudasaka, T. Ichihashi, F. Nihey, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 349.
- 12) J. E. Lilienfeld, "Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung", *Physik Zeitschr.* 23, 506 (1922).
- 13) R. H. Fowler and L. W. Nordheim, "Electron emission in Intense electric field", *Proc. Royal Soc. A* 119, 173 (1928).

- 14) L. W. Nordheim, “The effect of the image force on the emission and reflection of electrons by metals”, Proc. Royal Soc. A 121, (1928).
- 15) W. Schottky, “Über kalte und warme Elektronentladungen”, Zeitschrift für Physik 14, 63 (1923).
- 16) A. Haug, “Theoretical solid state physics” vol. 1, trans. H. S. H. Massey, ed. T. Haar (Pergamon Press), pp 140–144 (1972).
- 17) R. H. Good and E. W. Muller, “Field emission”, Handbuch der Physik edited S. Flugge Springer Verlag, Berlin, Germany, vol. 22, pp. 181–192 (1956).
- 18) P. J. Birdseye and D. A. Smith, “The electric and the stress on a field-ion specimen”, Surface Science, 23, 198 (1970).
- 19) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Wosterberg, “Physical properties of thin-film field emission cathode with molybdenum cones”, J. Appl. Phys., 47, 5248 (1976).
- 20) I. Brodie, “Fluctuation phenomena in field emission from molybdenum micropoints”, Inst. Phys. Conf. Ser. No. 99, 89 (IOP Publishing Std).
- 21) 金子 彰, 博士論文「電界電子放射平面ディスプレイ用薄膜電子源の研究」(1977).
- 22) 内田龍男、内池平樹監修、フラットパネルディスプレイ大辞典、工業調査会 p.971(2001).
- 23) S.Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- 24) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, K. Kokai, and K.Takashashi, Chem. Phys. Lett. 309, (1999) 165–170.
- 25) Tans,S.J., Verschueren,A.R.M. and Dekker,C.:Room Temperature Transistor Based on a Single Carbon Naotube,Nature,393,49(1998)

- 26) Ito, F., Tomihari, Y., Osaka, Y., Konuma, K. and Okamoto, A.: Carbon-Nanotube-Based Triode-Field-Emission Displays Using Gated Emitter Structure, IEEE Electron Device Lett., 22, 426 (2001)
- 27) Sakakibara, Y., Tatsuura, S., Kataura, H., Tokumoto, M. and Achiba, Y.: Near-Infrared Saturable Absorption of Single-Wall Carbon Nanotubes Prepared by Laser Ablation Method, JJAP, 42, L494 (2003)
- 28) Nishijima, H., Kamo, S., Akita, Y., Nakayama, Y., Hohmura, K. I., Yoshimura, S. H.: Carbon-Nanotube Tips for Scanning Probe Microscopy: Preparation by a Controlled Process and Observation of Deoxyribonucleic Acid Appl
- 29) 平尾孝、吉田哲久、早川茂共著: 薄膜技術の新潮流 工業調査会
- 30) R. T. K. Baker: Carbon 27 (1989) 315.
- 31) M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yamaguchi and S. Sasaki: Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3468.
- 32) S. Hofmann, G. Csanyi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, J. Robertson: Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 036101.
- 33) F. Ding, A. Rosen, and K. Bolton: J. Chem. Phys. 121 (2004) No. 6, 2776.
- 34) K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla and W. I. Milne: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 1 (2004) 665-686.
- 35) Chris Bower, Otto Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder, Sungho Jin: Appl. Phys Lett. 77 No.17 (2000) 2767-2769.
- 36) キレスト株式会社: キレート剤カタログ
- 37) 大塚電子(株): ゼータ電位・粒径測定システムELS-Z2使用マニュアル
- 38) 山崎 一雄 , 池田 龍一 , 吉川 雄三 , 中村 大雄共著: 錯体化学 (化学選書) 裳華房

- 39) Okai, T. and Fujinuki, T. (1986) Determination of total iron in silicate and aluminous silicate by EDTA-H₂O₂ spectrophotometric method, Bull. Geol. Surv. Japan vol. 37(2), p. 67-75.
- 40) De-Shan Kuo, Novel selective process via self-assembled monolayers for pattern Growth of carbon nanotubes, Diamond and Related Materials 13 (2004) 1222-1227
- 41) 遠藤等(信州大) 繊維と工業 59,12(2003)p412

・研究業績

査読付き論文

“Carbon Nanotube Forrest grown using metal catalyst solution”, Kawabata Katsumasa, Hiroshi Furuta, Toshiyuki Kawaharamura, Mamoru Furuta, and Takashi Hirao, Jpn. J. Appl. Phys.投稿予定

“Effect of Surfactant and of H₂O₂ to Carbon nanotube Growth using Chelate Method” , Kawabata Katsumasa, Hiroshi Furuta, Toshiyuki Kawaharamura, Mamoru Furuta, and Takashi Hirao, Jpn. J. Appl. Phys.投稿予定

査読付き国際会議論文

1) H. Furuta, T. Kawaharamura, K. Kawabata, M. Furuta, A. Hatta, K. Ishii, K. Okada, T. Komukai, Y. Morioka, T. Matsuda, C. Li and T. Hirao, “Fabrication of Directly Grown Vertically Aligned CNT Pattern Emitter on Glass”, Proceedings of IDW’08 (Dec.2008, Niigata)

国際会議発表

1) “Fabrication of Directly Grown Vertically Aligned CNT Pattern Emitter on Glass”, H. Furuta, T. Kawaharamura, K. Kawabata, M. Furuta, A. Hatta, K. Ishii, K. Okada, T. Komukai, Y. Morioka, T. Matsuda, C. Li and T. Hirao, The 15th International Display Workshop (IDW’08) (2008)

国内会議発表

1) 「溶液系金属触媒を用いたカーボンナノチューブの成長」川端克昌, 古田寛, 川原村敏

幸, 古田守, 平尾孝 (高知工科大 ナノデバイス研) 応用物理学関連連合講演会 (2009.3)

2) 「長尺 CNTs 成長における触媒効果」川原村敏幸, 古田寛, 古田守, 平尾孝 (高知工科大 ナノデバイス研), 川端克昌 (高知工科大), 八田章光 (高知工科大 総研) 応用物理学関連連合講演会 (2008.9)

3) 「ガラス基板上直接形成パターン化 CNT エミッタ」古田寛, 川原村敏幸, 川端克昌, 古田守, 平尾孝 (高知工科大 ナノデバイス研) 応用物理学関連連合講演会 (2008.9)

4) 「カーボンナノチューブの応用開発」古田寛, 川原村敏幸, 川端克昌, 古田守, 平尾孝, 第 51 回中国四国産学連携科学フォーラム (高知大学, 2009 年 8 月)

・謝辞

本研究は、高知工科大学 総合研究所 平尾 孝 教授の御指導、御助言を頂きながら行われたものであり、本論文の執筆に際しても、始終懇切なる御指導と御鞭撻を賜りましたことを心より感謝申し上げます。

本論文の編纂にあたっては、親切なる御指導と貴重な御助言を賜った、高知工科大学 工学研究科 成沢 忠 教授、八田 章光 教授、蝶野 成臣 教授、ナノデバイス研究所 古田 守 准教授に深く感謝いたします。

なお、本研究の遂行、論文執筆に際し始終親切なる御指導を賜った高知工科大学 ナノデバイス研究所 古田 寛 講師に深く感謝いたします。

また、3年という長期に渡って本研究を遂行する機会を与えて頂いたニッタ・ハース株式会社 故青木 勝詔 前社長、木下 正治 社長に深く感謝致します。

そして、本研究の遂行および本論文の作成に際し、御協力及び御助言を戴きましたニッタ・ハース株式会社の社員各位及び小向 拓治 様に心より感謝致します。

最後に、研究生活へ理解を示し応援し続けてくれた妻 優子、長女 春菜、長男 覇人に感謝いたします。

以上、記して深く感謝の意を表す次第であります。