

Title	カーボンナノチューブの形態制御と機能探索に関する研究
Author(s)	生野, 孝
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44972">https://hdl.handle.net/11094/44972</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名	い 生 の 野 たかし 孝
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 18717 号
学位授与年月日	平成 16 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科電子工学専攻
学位論文名	カーボンナノチューブの形態制御と機能探索に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 尾浦憲治郎  (副査) 教 授 吉野 勝美 教 授 森田 清三 教 授 八木 哲也 教 授 栖原 敏明

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、カーボンナノチューブの形態制御と機能探索に関する研究をまとめたものであり、8章より構成されている。

第1章では、本研究を行うに至った背景、研究目的を述べ、カーボンナノチューブ (CNT) の科学と技術の分野において本研究が占める位置付けを明らかにしている。

第2章では、CNTの物理的・化学的な基礎物性、成長方法、成長機構の基礎事項、ならびにナノデバイスへの応用と現状について述べている。

第3章では、本研究で用いた装置について述べている。

第4章では、プラズマ化学気相成長法 (PE-CVD) による垂直配向 CNT (V-CNT) の作製と成長機構に関する研究について述べている。V-CNT の構造解析を行った結果、(1)成長初期における触媒微粒子の形状変化と微粒子へのグラファイト層のラッピング、(2)成長後期における触媒微粒子の形状の安定化と特定結晶面からのグラファイト層析出という二段階のプロセスを経て、V-CNT が成長することを見出している。さらに、プラズマ診断に基づき成長形態との相関について調べた結果、純  $\text{CH}_4$  を原料ガスに用いた PE-CVD においては、 $\text{CH}$  ラジカル・イオンが CNT の成長に寄与していることを見出している。

第5章では、CNTの形態制御と電界電子放出特性の相関および電子源試作に関する研究について述べている。触媒薄膜の膜厚を変化させることでランダム CNT (R-CNT) と V-CNT の直径を系統的に制御し、電界電子放出特性を測定した結果、両者ともアスペクト比や先端曲率半径の形状因子による電界集中効果よりも表面欠陥の存在が電界電子放出の促進に大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。

第6章では、ナノデバイス応用のための基礎実験として、電極間を架橋した CNT の作製とその電気伝導特性を評価した結果について述べている。

第7章では、CNTの絶縁膜被膜技術の開発とナノデバイス応用に向けた絶縁膜被膜 CNT の創製について述べている。独自に開発したパルスレーザー蒸着 (PLD) 装置により、膜厚をナノメートルオーダーの精度で制御しつつ、化学量論的組成をもつ  $\text{SiO}_2$  平坦膜を CNT に均一に被膜できることを見出している。さらに、作製した絶縁膜被膜 CNT の先端部の絶縁膜を反応性イオンエッチングにより選択的に除去することで、CNT が突出したプローブ構造を作製す

ることに成功している。

第8章では、本研究によって得られた結果について総括的にまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

CNTは、電気伝導、熱伝導、復元力、引っ張り強度などにおいて優れた物理的・化学的性質を有することから、様々な応用が期待されている。例えば、電界効果トランジスタ (FET)、フィールドエミッションディスプレイ (FED) の電子源、走査プローブ顕微鏡の探針、X線源、水素吸蔵材料、二次電池用電極などの実現に向けて研究開発が活発に行われている。これらの応用を実現するためには、各々の用途に適した形態をもつCNTを作製する必要がある。数ある作製法の中でも、CNTの直径、数密度、長さ、配向性、および配列などの形態制御に優れた手法がCVD法である。しかしながら、CVD法では、多様なパラメータによってCNTの形態制御が可能である一方、プロセスが複雑であることから、その成長機構は未解明な部分が多いのが現状である。すなわち、成長機構の解明がCNT形態制御に直結するといっても過言ではない。一方、CNT単体のみではFETや単電子トランジスタ、センサー等のナノデバイスのbuilding blockとしての機能を発現するのは困難であり、その実現のためにはCNTと絶縁体等異種物質とのヘテロ構造を形成する必要がある。これにともない、CNT自体の構造や配向性などの制御以外に、異種物質とのヘテロ界面制御が重要となる。本論文では、CNTの配向性や構造をはじめとする成長形態の制御法ならびに異種物質を被膜したマルチシェル構造をもつCNTの創製法を確立しており、電子源とナノデバイスの二つの応用に向けた機能探索を行っている。その主な成果を要約すると次のとおりである。

### (1) 成長形態と電界電子放出特性との相関

R-CNTとV-CNT薄膜を作製し、それぞれの電界電子放出特性を測定した結果、アスペクト比と先端曲率半径の形状因子による電界集中効果よりも、表面欠陥の存在が電界電子放出の促進に大きな影響を与えることを明らかにしている。R-CNTを用い、表面欠陥の増加と電界集中効果を効果的に組み合わせることで、しきい値が $0.7\text{ V}/\mu\text{m}$  (放出電流密度が $10^{-6}\text{ A}/\text{cm}^2$  のとき) という優れた電界電子放出特性を得ている。

### (2) 絶縁膜被膜CNTの創製

絶縁膜被膜CNTは、独自に開発した斜め回転試料ホルダー付PLD装置により作製している。本手法により、膜厚をナノメートルオーダーの精度で制御しつつ、化学量論的組成をもつ $\text{SiO}_2$ 平坦膜をCNTに均一に被膜できることを見出している。また、 $\text{SiO}_2$ 以外にも高誘電率絶縁体や化合物半導体などをCNTに均一に被膜できることを示し、本手法が汎用性をもつことを明らかにしている。さらに、作製した絶縁膜被膜CNTの先端部の絶縁膜を反応性イオンエッチングにより選択的に除去することで、CNTが突出したプローブ構造を作製することに成功している。このように、本研究で提案・試作した絶縁膜被膜CNTは、電子デバイスのほか、生化学プローブや局所電位測定プローブなどにも適用できる可能性を提示している。

以上のように、本論文は、CNTの成長機構、デバイス応用、マルチシェル構造CNTの創製に関して、有意義な知見を得ており、本研究で得られた成長機構とマルチシェル構造CNTの作製技術を用いることで、これまででない新しいデバイスを創製できる可能性について示している。本研究で得られた知見は、ナノテクノロジーの実用的な問題に対して、有益な情報となり、電子、化学、生体など幅広い分野に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。