

機能材料

9

SEP. 9 2004

2004年8月発行（毎月5日発行）

第24巻 第9号 通巻277号

昭和57年1月7日 第3種郵便物認可

ISSN 0286-4835

Material Report

極限CMOS開発の現状と将来展望

カーボンナノコイルの合成と特性

カーボンナノコイル・ナノツイストの合成

制振合金M2052製据え付けマウントによる
研削加工性能の向上

カラー舗装用着色バインダー

反応性プラズマ蒸着法によるGa添加酸化亜鉛透明導電膜

機能材料連載講座 因果化学からみる材料の機能性(7)

能動的な表面で液体を動かす

連載 高分子材料の実用性(3)

衣料, レンズ, 医療分野—その3

Market Data

電池用構成材料ケミカルスの現状

カーボンナノコイル・ナノツイストの合成

Syntheses of Carbon Nanocoils and Nanotwists

滝川浩史*

らせん形状を呈したカーボンナノファイバーは、カーボンナノチューブの合成法と同じ触媒 CVD 法によって合成できる。その形状は、触媒やプロセス条件などによって変化する。本稿では、コイル形状を呈したカーボンナノコイルの量産的合成、およびねじれ形状を呈したカーボンナノツイストの膜状合成について概説する。

1. はじめに

ナノテクノロジーの代表的材料として、カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) がある。走査型電子顕微鏡用プローブや次世代フラットパネルディスプレイ用電子放出源としての応用に向け、精力的に開発が進められている。CNT の代表的合成法として、黒鉛固体を原料とするレーザー蒸発法やアーク放電法と、炭化ガス (炭化水素ガス、炭酸ガスなど) や炭化水素成分を含む液体蒸気 (アルコール、ベンゼンなど) を原料とした触媒 CVD 法が知られている。前者などの方法では黒鉛の昇華に数千°C以上の温度場が利用されているが、後者は千°C程度もしくはそれ以下の反応温度場が利用されている。触媒 CVD 法は、もともと炭素繊維 (Vapor Growth Carbon Fiber: VGCF) を合成する手法の一つであり、最近ではらせん形状を呈したカーボンナノファイバー (Carbon Nanofiber: CNF)、総称としてヘリカルカーボンナノファイバー (Helical Carbon Nanofiber: HCNF) も合成できるようになってきた。

HCNF は、CNT に代わる電子放出源としての可能性が指摘されている^{1,2)}。その他の応用として、CNT の代替としての応用 (ガス吸蔵、センサー、物理的フィルター、電池電極、各種添加物) と、HCNF 特有の応用 (スプリング形状などを機械的に利用したナノマシン部品、スプリング形状などを電磁氣的に利用したナノインダクター・ナノ電磁コイル・ナノアンテナ、電磁波シールド、エネルギーコンバーターなど) が考えられている。

本稿では、CNT とは異なる、あるいは CNT に代わる炭素ナノ繊維として将来の実用化が期待される HCNF と、その合成方法を紹介する。

2. ヘリカルカーボンナノファイバー

2.1 合成方法

CNT を含む炭素ナノ繊維の合成法である触媒 CVD 法には、大別して基板法と流動法とがある。基板法とは、一般に横型の高温炉 (電気炉) を用い、その中に触媒を載せた基板を配置し、基板上に炭素ナノ繊維を合成する方法である。工業プロセス的にはバッチ方式様である。これに対し、流動法とは、縦型炉を用い、上方から触媒と原料と

*Hirofumi Takikawa 豊橋技術科学大学 電気・電子工学系 助教授

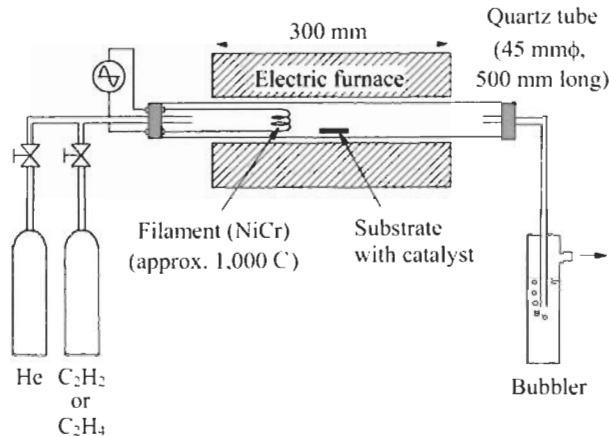


図1 基板法触媒 CVD 装置

を投入し、それらが炉を通過する過程において炭素ナノ繊維を合成する方法である。後者は連続プロセスが可能で、いうまでもなく量産に向いている。しかし、残念ながら現状では HCNF の合成には基板法が利用されており、流動法による量産的合成の成功例はみられない。

図1に、筆者らが用いている基板法触媒 CVD 装置を示す¹⁾。高温炉は、直径 45mm、長さ 500 mm の石英管の中央部に長さ 300mm の管状電気炉を配置したものである。石英管の一端から原料ガスと希釈ガスとを供給し、石英管中央部に配置した触媒基板上に炭素ナノ繊維を合成し、石英管の他端から排気する。排気ガスは水や油のバブラーを介して排出する。原料ガスにはアセチレンやエチレンなどの炭化水素ガスを用い、希釈ガスにはヘリウムやアルゴンなどの不活性ガスを用いるのが通常である。また、原料ガスの分解を促進するため基板上流に熱フィラメントを配置する方法や、原料ガスをプラズマで分解する方法も可能である。

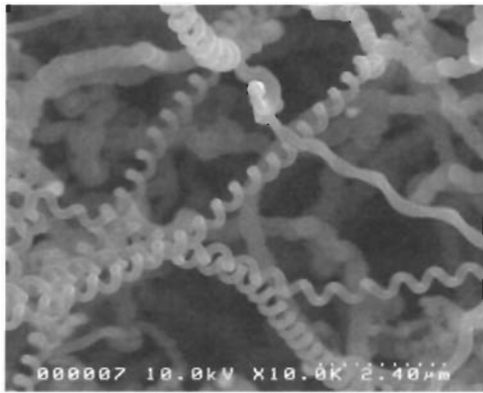
触媒 CVD 法において、CNT 合成と HCNF 合成との最も大きな違いは、CNT 合成においては触媒として Fe (鉄)、Ni (ニッケル)、Co (コバルト) のいずれかのみを用いるのに対し、HCNF の場合にはこれらの触媒に他の元素を加え混ぜる点、すなわち複合混合触媒を用いることである。たとえば、大阪府大の中山らは Fe/ITO (鉄/イ

ンジウムスズ酸化物) 膜を用いており²⁾、岐阜大の元島らはステンレス系物質などを触媒として用いている³⁾。筆者らはさまざまな種類の触媒を調査し、第1触媒として Fe、Ni、Co あるいはそれらの酸化物、第2触媒として Cu (銅)、Sn (スズ)、Zn (亜鉛)、Cr (クロム) あるいはそれらの酸化物などを組み合わせれば、HCNF の合成が可能であることを確認している。さらに、第3触媒として In (インジウム)、Sb (アンチモン) およびそれらの酸化物などを添加する、あるいは前述の第2触媒を2種添加することで、HCNF の形成促進が可能である。

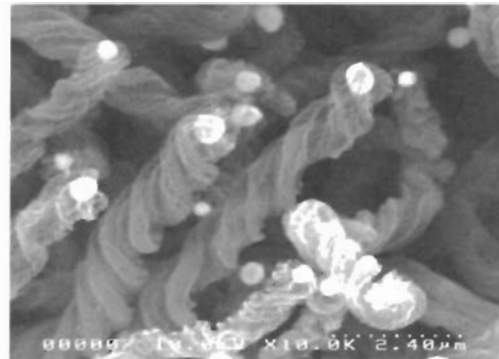
触媒基板の作製法はさまざまである。真空蒸着、スパッター蒸着、スピニングコート・ディップコート、メッキなどで基板上に膜を形成したものが利用可能である。また、微粉末触媒を利用することもできる。

2.2 合成物

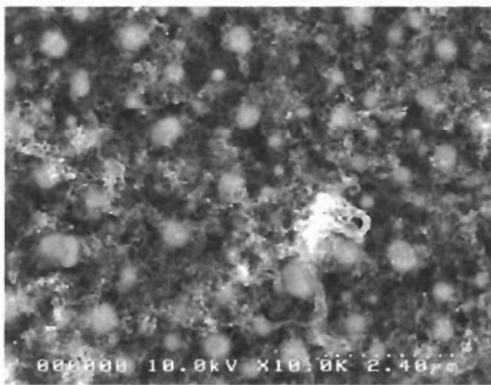
図1の装置で合成した HCNF の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一例を図2に示す⁵⁾。合成パラメーターとして、熱フィラメント (約 1000°C) を用いたか用いないか、原料ガスがアセチレン (C₂H₂) かエチレン (C₂H₄) か、という違いがある。触媒は、真空アーク蒸着 Ni 5 nm/Cu 100nm 多層膜とした。C₂H₂ の場合、熱フィラメントを



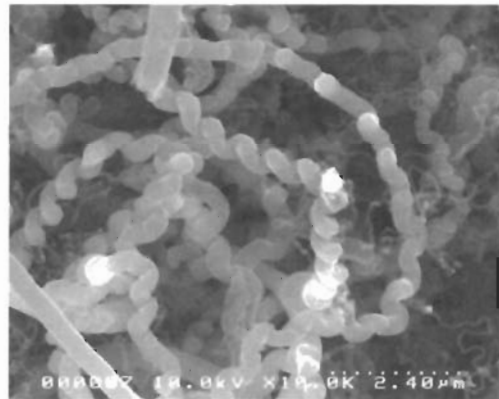
(a) 原料ガス： C_2H_2 ，HFなし



(b) 原料ガス： C_2H_2 ，HFあり



(c) 原料ガス： C_2H_2 ，HFなし



(d) 原料ガス： C_2H_2 ，HFあり

図2 合成パラメーターを変えて生成した物質の走査型電子顕微鏡写真
HF：熱フィラメント支援，触媒膜：真空アーク蒸着 Ni/Cu 多層膜

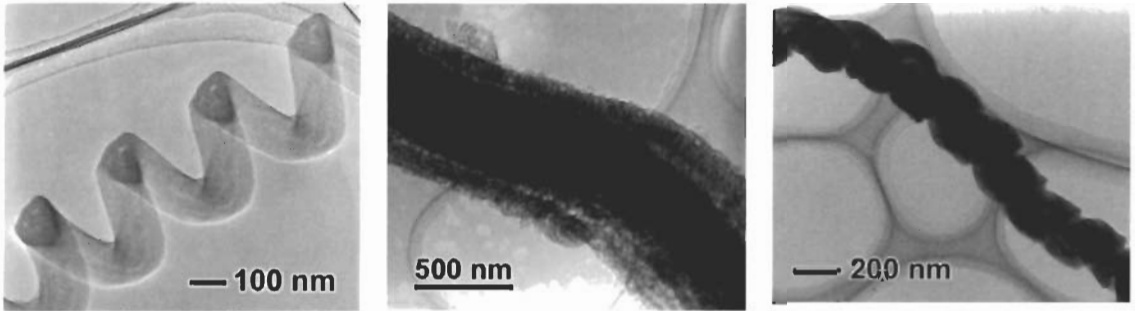
使用するとスプリング形状もしくは受話器と電話機本体との接続線状を呈したカーボンナノコイル (CNC) が得られる。これに対し、熱フィラメントを使用しない場合、数本のファイバーがともによじれてねじれたような形状を呈したカーボンナノロープ (CNR) が得られる。また、 C_2H_4 の場合、熱フィラメントを使用した場合には細いファイバーが寄り固まったような、あるいはクモの卵状の物質が得られる。熱フィラメントを利用した場合には、タオルを絞ったような、1本のファイバーがねじれた形状のカーボンナノツイスト (CNTw) が得られる。このように、同じ触媒を用いても合成パラメーターを変えると多様なヘリカルカーボンナノファイバーが得られる。逆に、同じ合成パラメーターでも、触媒条件を変えると、異なる形状の炭素ナノ繊維が得られる。また、い

ずれの場合も、繊維2本がお互いに絡み合ってコイル状やツイスト状を形成する場合もある。

CNC、CNR、およびCNTwの透過電子顕微鏡 (TEM) 写真を図3に示す。これらのファイバーは、微小なグラファイト構造を有するものの、全体的には明確なグラファイト構造をもたない。触媒CVD法で合成したHCNFは、結晶構造的にはアモルファスと解釈するのがよい。なお、中心にはわずかに空洞領域が存在し、その意味では、CNTの変形種であるとみなすこともできる。

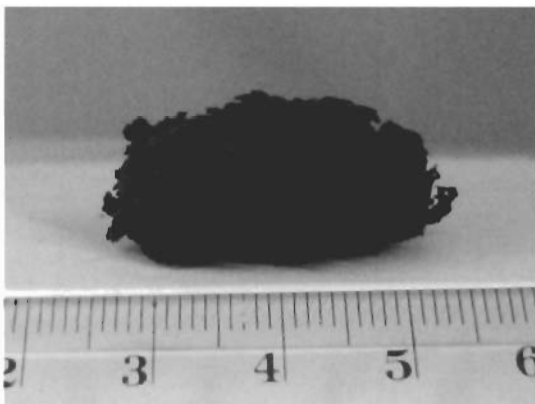
3. カーボンナノコイル (CNC) の量産

CNCの応用としては、ナノマシンのようにCNC1本を利用することも考えられるが、プラスチックやゴムへの添加物としての応用に向けては、やはり量産が必要である。しかも、安価で捉

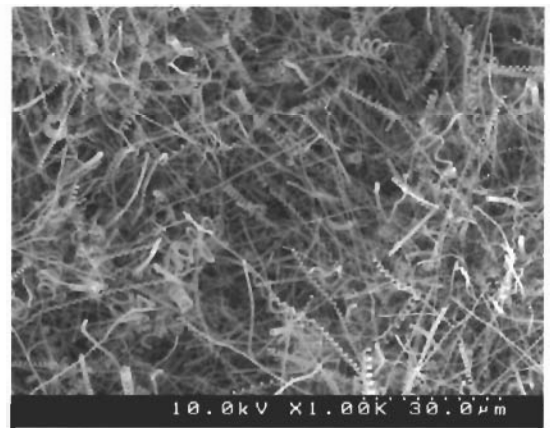


(a) カーボンナノコイル (CNC) (b) カーボンナノロープ (CNR) (c) カーボンナノツイスト (CNTw)

図3 各種ヘリカルカーボンナノファイバー (HCNF) の透過型電子顕微鏡写真



(a) 合成物の全体像



(b) 走査型電子顕微鏡写真

図4 量産的に合成した CNC

供するためには、安価な触媒を用いることが望ましい。

前記の触媒の組み合わせをいろいろと試したところ、FeとSnの組み合わせが適当であることを見いだした。現在、熱フィラメントを用いない基板法触媒CVD法で、Fe/Sn触媒を用い、触媒使用量に対し1分当たり最大5倍量程度のCNCを含むHCNFを合成することができるようになった。

図4にFe/Sn触媒で合成したCNCと、そのSEM写真を示す。これまでのところ、生成物中のCNCの割合は最大80%程度であり、残りはヘリカル形状を呈しない直線的なカーボンナノファイバー(CNF)がほとんどで、CNCより線径が1桁太いカーボンマイクロコイル(CMC)もわ

ずかに混じっている。現在、CNCの純度を向上させるための触媒調整の最適化およびプロセス条件の最適化調査を進めるとともに、連続生産装置の開発を進めている。

4. カーボンナノツイスト (CNTw) 膜の合成

CNCはFe/Sn触媒を用いての量産が比較的容易であるのに対し、CNTwは現在のところ量産が困難である。しかしながら、CNTwについては、ほぼ100%の高純度CNTwを膜状に合成できるようになってきている。CNCの合成にはFe/Sn触媒を用いるのに対し、CNTw膜の合成にはNi/Cu触媒を用いる。

高純度CNTw膜の応用の一つとして、膜状に

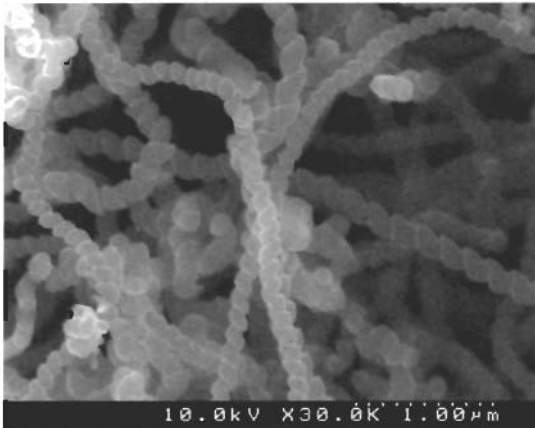


図5 CNTw 膜の走査型電子顕微鏡写真

合成できることから、次世代フラットパネルディスプレイ (FED) の電子放出源が考えられる。この応用に対し、コスト低減の観点から、FEDの基板にはガラス基板を使いたいという要求がある。このためには、ガラスの転移点以下、具体的には 500°C 未満の低温での合成が必要となる。CNC の適正合成温度は約 700°C であるのに対し、CNTw の合成は 500°C 以下でも可能であり、ガラス基板への直接合成が期待できる。

CNTw を FED として利用するにあたっては、ガラス基板と CNTw 膜との間に導電性リード膜を設けなければならない。このリード膜に要求される特性としては、CVD のプロセス温度においても剥離しないこと、プロセス時に触媒や原料ガスと混合したり反応したりしないこと、プロセス後も十分な導電性をもつこと、などである。いくつかの種類が考えられるが、われわれは TiN 膜を用いている。

図5に、石英基板の TiN リード膜上に形成した CNTw の表面様相の電子顕微鏡写真を示す。一面に CNTw が形成されている様子がわかる。同サンプルは、Cu/Ni の混合膜を触媒とし、アセチレンガスを原料として熱フィラメントを使用せずに形成したものである。CNTw 膜のファイバー径は約 100nm、長さ約 3 μm、膜厚は 3~5 μm であった。

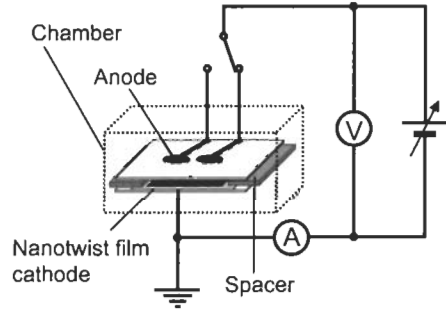


図6 二極管構造としての評価

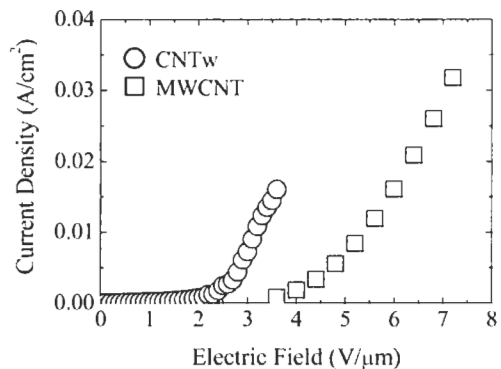


図7 CNTw の電子放出特性

図5のサンプルを FED の陰極とし、図6に示すように高真空装置内において二極管構造で電流-電圧 ($I-V$) 特性を計測した。陽極は直径 5 mm の Al (アルミニウム) 蒸着膜とした。その結果を図7に示す。計測条件は、陰極-陽極間距離 200 μm、圧力 10⁻⁴ Pa である。参考のため、アーク放電で作製した多層カーボンナノチューブ (MWCNT) を膜状に形成した場合の $I-V$ 特性の結果を示す。FED 素子として適切なのは、電子放出開始電圧が低く ($I-V$ 特性において立ち上がり早く)、かつ低電圧で大電流を流すことのできる素材である。同図から、CNTw の電子放出開始電圧は約 2.5 V/μm と MWCNT のそれより低いことがわかり、CNTw の電子放出源への応用可能性が示される。

なお、CNC はスプリング状であることから膜状に形成しても平坦性が期待できないが、CNTw

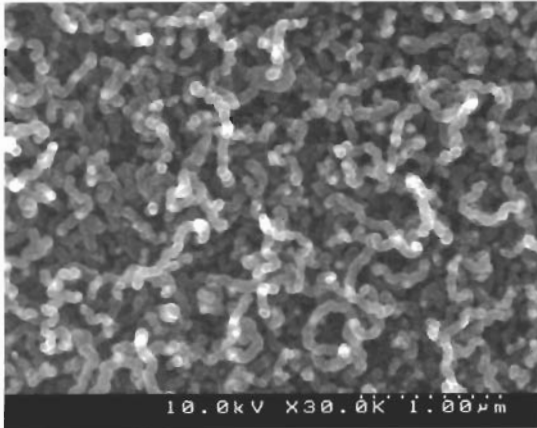


図8 ガラス基板上に合成した細線径のCNTw膜

はファイバーがねじれているだけの形状であるため、平坦性が高い。したがって、平均的電極間ギャップを均一に保ちやすいという効果もある。

図5は石英基板上への合成であるが、現在では500°C以下の合成温度でソーダガラス上へ、繊維径30nm程度のCNTw膜を合成できるようになった。その一例を図8に示す。図5と比較して細いCNTwが合成できていることがわかる。

5. おわりに

本稿ではCNTに代わるナノテク材料として、HCNF、特にCNCとCNTwの合成法について概要を紹介した。HCNFの繊維直径は、現在のところ30~500nmと、太めの多層CNTの直径からVGCFの直径の範囲である。また、結晶性としては、高いグラファイト結晶をもっているわけではない。HCNF合成における今後の課題は、以下の点などであると考えている。

- ① さらに細い繊維径をもつHCNFの合成
- ② 高い結晶性のHCNFの合成
- ③ CNCの量産技術の確立
- ④ CNTwの大面积成膜技術の開発および量産的合成法の開発
- ⑤ 特定位置への特定量・特定形状合成

HCNFの究極の形状の一つは、単層CNTと同じ繊維径をもつ単層CNCである。上記①および②の目的はそれを意味している。しかしながら、

応用面においては、必ずしも細いHCNFが必要というわけでもないかもしれない。たとえば、燃料電池電極への応用の場合、排水性の観点からはあまりにも細い繊維の利用は考えものである。また、細くなるほどハンドリングが困難になる。

CNTやCNF、VGCFなどの材料は量産化が進められており、入手が比較的容易になってきたことから、それらの応用についての開発も意欲的に進められている。しかしながら、HCNFについてはまだ合成自体が研究段階であり、入手が困難である。今後、HCNFの量産的技術を早急に確立し、実用的応用に関する研究開発を望む機関への配給を早期実現したい。

謝辞：本稿で紹介した研究成果は、双葉電子工業㈱、豊橋技術科学大学未来技術流動研究センターの重点研究プロジェクト助成・若手研究プロジェクト助成、ベンチャービジネスラボラトリプロジェクト研究、文部科学省21世紀COEプログラム「インテリジェントヒューマンセンシング」、および日本学術振興会科学研究費補助金の支援を受けて行われた。ここに謝意を表す。

文 献

- 1) H. Takikawa, M. Yatsuki, R. Miyano, M. Nagayama, T. Sakakibara, S. Itoh, Y. Ando, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5177 (2000)
- 2) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L235 (2001)
- 3) M. Zhang, Y. Nakayama, L. Pan, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1242 (2000)
- 4) S. Yang, X. Chen, T. Hashishin, H. Iwanaga, S. Motojima, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 481 (2004)
- 5) T. Katsumata, Y. Fujimura, M. Nagayama, H. Tabata, H. Takikawa, Y. Hibi, T. Sakakibara, S. Itoh, *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.*, **29**, 501 (2004)