

論文の内容の要旨

論文題目 Synthesis and surface treatment of carbon nanotube films for field emission applications

(電界放出の応用を目指したカーボンナノチューブの製造と表面処理)

氏名 李 善雨

(本文) カーボンナノチューブ (Carbon Nanotube: CNT) は 1991 年発見された以来、ナノスケールのサイズや優れた電気伝導性や機械的な強度や化学的な安定性などの様々な特徴によって世界の多くの研究者によって研究されてきた。特に、電子エミッターへの応用に関する研究が最も盛んに行われている。

今まで、CNT の形状や分布による電子放出特性については多くの研究が行われている。しかし、化学的な処理による形状の変化や機能気の付着による電子放出特性に関する研究はほとんどなされていない。少数の報告がなされているが、機能気の付着による影響であるか形状の変化による影響であるかは研究されていない。

本論文では、CNT の表面処理が CNT の電子放出特性にどのような影響を及ぼすかについて考察する。まず、合成中にアンモニアガスを導入した化学気相蒸着法 (Chemical Vapor Deposition, CVD) によって、多層カーボンナノチューブ (Multi wall carbon nanotube, CNT) が製造された。そして、表面処理した CNT フィルムの表面処理が電界放出特性に及ぼす影響を調べた。O₂ (気相)、HNO₃ (液相)、HF (液相)などの化学処理と Ar、N₂、H₂ などのプラズマ処理が表面処理方法として用いられた。未処理 CNT フィルムと表面処理した CNT フィルムの表面の形態的な変化を調べるために走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscopy, SEM) と透過電子顕微鏡 (Transmission Electron Spectroscopy, TEM) を用いた分析が用いられた。表面処理しによる CNT フィルムの表面での化学的な結合状態の変化を調べるために X 線光電子分析装置 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) が用いられた。

CNT 合成の時にアンモニアガスの導入が、不純物を含んでなくて基板に対して垂直に立っている CNT を合成することに大事な役割をしていることが分かった。CNT 合成中にアモルファス・カーボンが触媒を覆うと、CNT がこれ以上成長されなくなる。これを不活性化 (Deactivation phenomenon) 現状という。この不活性化現状はアセチレン

ガスの分解率($C_2H_2 \rightarrow 2C + H_2$)が高すぎる場合に起こる。この分解率は反応温度、アセチレンガスの流量、混合ガスの中の水素ガスの比率による。本研究でアンモニアガスは、アセチレンガスの比率に変化がない時でも、混合ガスに水素を供給することによって炭素の比率を減少させていると考えられる。また、アンモニアガスはエッチング効果があるため、アセチレンガスの分解率が高いときでも触媒の表面を活性化することも考えられる。このことによって、アンモニアガスの導入が不純物を含んでない純粋なCNTを成長するを可能にすると考えられる。

CNT フィルムを電界放出へ応用する場合、CNT フィルムの化学処理による仕事関数の変化によって電界放出特性の変化が予想される。CNT での電界放出はCNT の先端で起きるため、化学処理による官能基の付着がCNT の先端部分のみで起こることだけでもCNT の電界放出の性能は変化できると考えられる。官能基の付着の大部分はCNT の先端部分で起きるため、この可能性は非常に高い。この表面での官能基の付着などによる変化をXPS 分析によって調べた。すべての試料で、炭素ピーク (C1s, 284.5 eV)、酸素ピーク (O1s, 530 eV)が観察された。未処理CNT フィルムでは強い酸素ピークが、HNO₃ で処理したCNT フィルムではトレースレベルの弱い酸素ピークが、HF で処理したCNT フィルムではフッ素ピークが観測された。これは、すべての化学処理がCNT フィルムにそれぞれの官能基を付着することができたとのことである。

CNT フィルムの表面処理の電界放出への影響は次の二つの可能性が考えられる。一番目はCNT フィルムの表面処理による形状的な変化による電子放出の変化の可能性である。二番目はCNT フィルムの表面への官能基の付着による結合状態の変化による電子放出の変化の可能性である。

CNT での電子放出はF-N(Flower-Nordheim)の電子放出モデルで表すことができ、式(1)のように示される。

$$J \propto \left(\frac{F^2}{\phi} \right) \exp(-6.8 \times 10^9 \phi^{3/2} / F) \quad (1)$$

ただし、 J は電流密度、 F は局在的な電界、 ϕ は仕事関数を示す。この方程式で電子放出を決めるパラメータは電界強化係数 β ($F = \beta E$)と仕事関数 ϕ がある。電界強化係数は陰極のCNTの長さ l と直径 d の比によって決まり、式(2)のように示される。

$$\beta = l/d \quad (2)$$

ただし、 l はCNTの長さ、 d はCNTの直径を示す。

ここで、化学処理したCNTフィルムの電子放出特性を測定した結果を図1に示す。酸素で処理したCNTフィルムでは未処理CNTフィルムより低い電界から電子放出が始まる。酸素による処理によって電子放出開始電界が低くなる現象は酸素によるエッ

チング作用で CNT の Tip の部分が鋭くなったためであると考えられる。

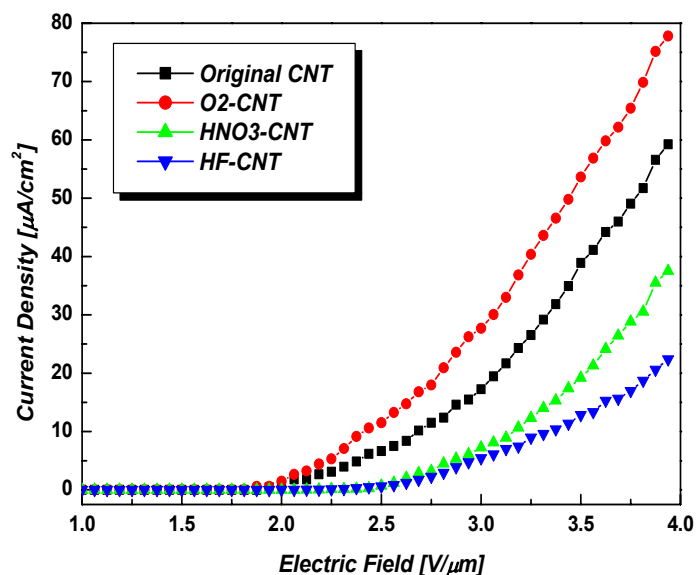


Fig. 1 Plot of field emission current vs. electric field for the original CNT and the chemically treated CNT

HNO₃ と HF で処理した CNT フィルムでは、高い電界で電子放出が始まる。HNO₃ による処理によって電子放出開始電界が高くなることは、立っていた CNT が崩れて電界強化係数 β が減少したためであると考えられる。HF で処理した CNT フィルムの化学処理は官能基の導入により、新しいトラップサイト (E_{Trap}) を生成する。深いトラップサイトはバランスバンドの最上部に存在する電子をトラップする。そして、バランスバンドの電子の数は減ってしまう。この結果、ポテンシャルバリアを通じる電子のトンネリングはより深いサイトから発生することになる。これが電界放出の性能を減少させる原因になると考えられる。この時のバンドダイアグラムを図 2 に示す。

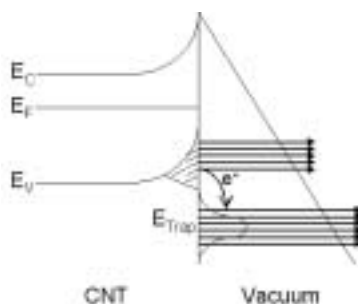


Fig. 2 Band diagrams of the chemically treated CNT

プラズマ処理は CNT フィルムの表面を活性化状態にすることが予想される。CNT フィルムのプラズマ処理として本研究では Ar、N₂、そして H₂ プラズマ処理が行われた。本要旨では Ar プラズマ処理の結果のみを述べる。プラズマ処理に用いられた装置の概略図を図 3 に示す。CNT フィルムは 10、30、60 分間プラズマ処理された。プラズマ処理は 1×10^{-2} Pa まで真空を引いて、それぞれ Ar、N₂、そして H₂ ガスを入れ、真空度を 20 Pa に安定させてからプラズマを起こして行われた。

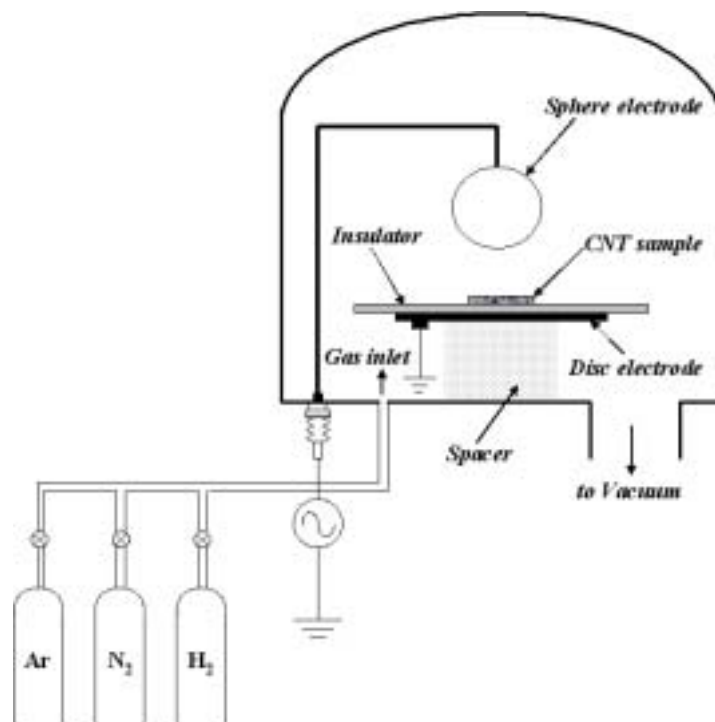


Fig. 3 Plasma treatment apparatus used in this work

図 4 は未処理 CNT フィルム、10、30、60 分間 Ar プラズマ処理された CNT フィルムの XPS ワイドスキャン・スペクトルである。炭素ピーク以外に、未処理 CNT フィルムでは弱い酸素ピークが、Ar プラズマ処理された CNT フィルムでは鉄とフッ素と酸素ピークが観測された。鉄はプラズマを発生させるために使われたステンレス製球電極から、フッ素ピークは絶縁材として使われたテフロンシートから由来したと考えられる。

次に、Ar プラズマ処理した CNT フィルムの C1s ナROWSキャン・スペクトルについて述べる。この C1s ピークは炭素は付着している電子との結合状態に関する情報を与えてくれる。また、sp² ピーク、sp³ ピーク、そしてカーボンシフトに分けることができる。未処理 CNT フィルムと Ar プラズマ処理した CNT フィルムの XPS ナROWSキャンスペクトルを図 5 に示す。未処理 CNT フィルムの場

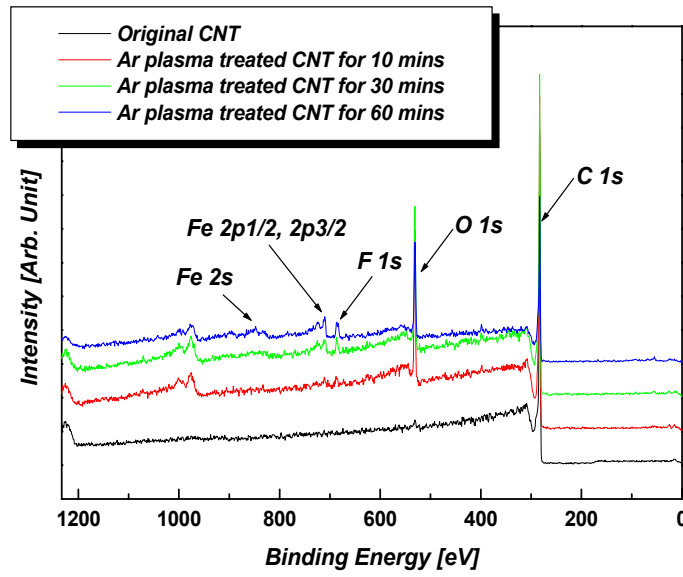


Fig. 4 XPS wide scan spectra of the original and the plasma treated CNT films

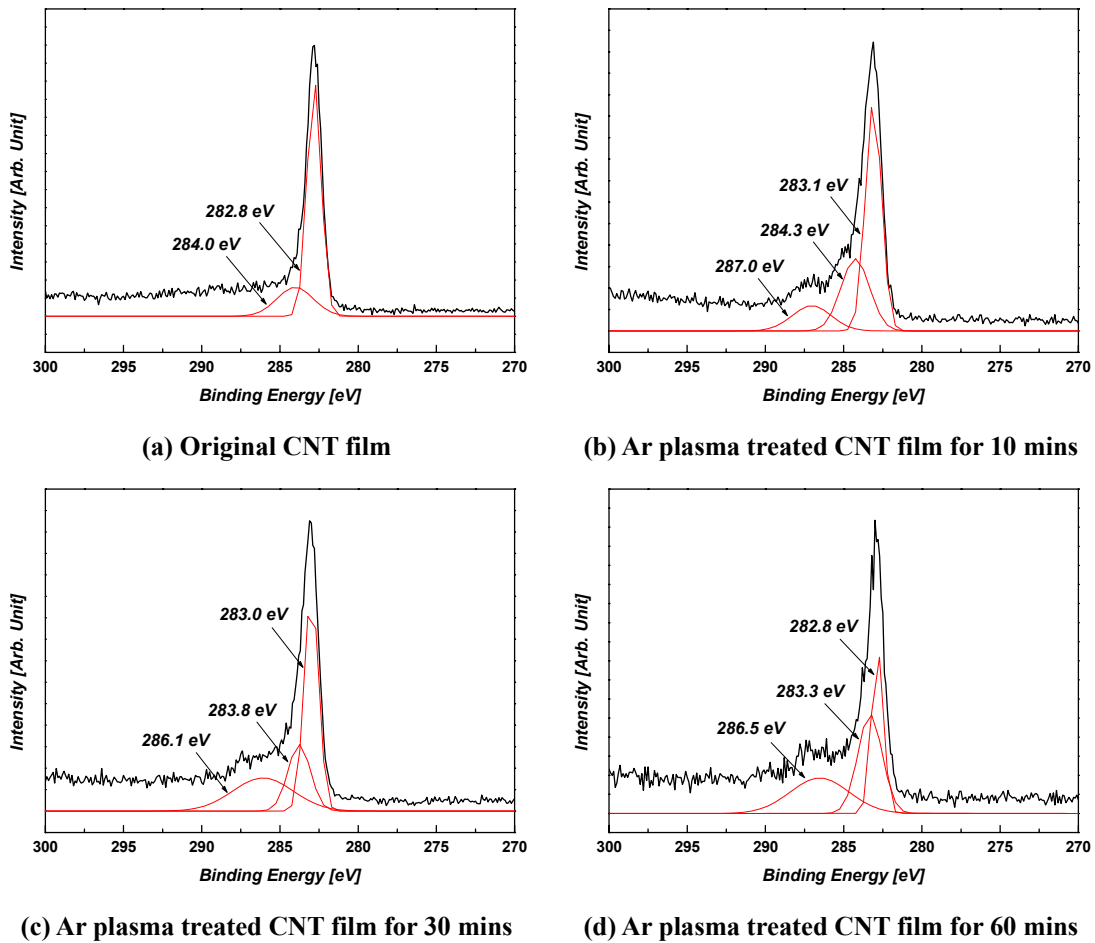


Fig. 5 XPS narrow scan spectra of the original and the Ar plasma treated CNT films

合、カーボンシフトは存在しない。しかし、Arプラズマ処理したCNTフィルムの場合、酸素と関係しているカーボンシフトが観測された。高い結合エネルギーでのカーボンシフトは酸素の量の増加を意味する。sp²ピークとカーボンシフトとの結合エネルギーのギャップは、10、30、そして60分処理したCNTフィルムで、それぞれ3.9、3.1、そして3.7 eVである。

未処理CNTフィルムとArプラズマ処理したCNTフィルムでの電界放出特性を図6に示す。Arプラズマ処理をしたCNTフィルムでの電界放出特性は未処理CNTより向上されたことが分かる。

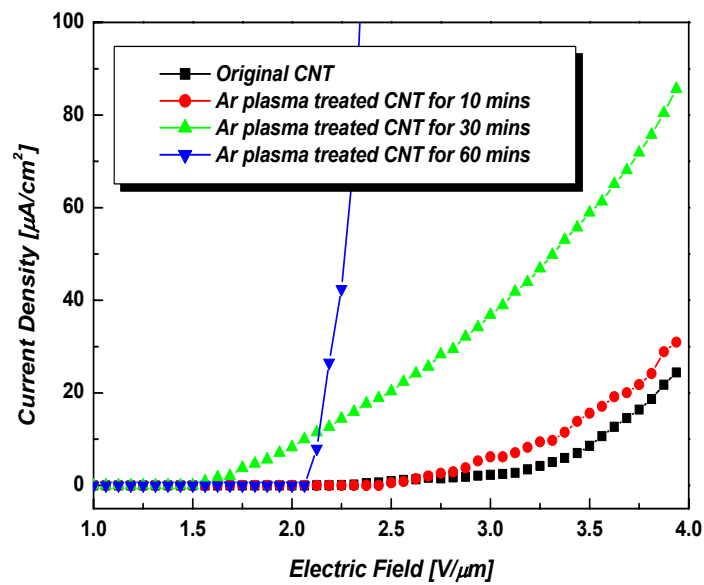


Fig. 6 Plot of field emission current vs. electric field for the original CNT and the chemically treated CNT