

カーボンナノチューブとプラズマプロセス

飯島澄男（名城大学理工学部，NEC，産総研）

カーボンナノチューブ発見の背景には‘プラズマプロセス’が深く関わっていることを紹介したい。1980年代は世界的にクラスター科学が台頭し現在のナノサイエンスやナノテクノロジーの礎となっている，と言っても過言でない。この背景から飛び出したのが1985年のフラーレンの発見である。そのきっかけはレーザープラズマ蒸発法によるクラスター線の開発で，開発者の筆頭はフラーレンの発見者の一人でもある R.Smalley である。この技術なくしてフラーレンの発見はなかったに違いない。クラスター線をつくる方法としては加熱蒸発法が主流であったが，Smalley らはパルスレーザー照射によるガス中蒸発法を開発した。瞬時に加熱されたターゲット材は熱プラズマを発生し物質の蒸気を生成，これを断熱冷却してクラスターを発生させるというものである。最初，Smalley の興味は原子小集団特にシリコンクラスターの構造や物性にあった。当時はシリコンテクノロジーの隆盛期で，分子線蒸着やクラスター線蒸着技術の開発が注目され，蒸発物質が真空中（ガス中）をどのような状態で飛来するのか，主に質量分析器により研究されていた。その研究対象をシリコンクラスターから炭素クラスターに向けるきっかけをつくったのが H.Kroto と R.Curl である。彼らはターゲット材を炭素にし，いろいろなサイズの炭素クラスターを調べる過程で C_{60} フラーレンを発見した。これらの3名はノーベル賞を獲得したことはよく知られている。

肝心の私の研究であるが，1982年，その前年に始まった当時の科学技術開発事業団（現在の科学技術開発機構，JST）‘超微粒子’プロジェクト（当時はナノ粒子やナノ結晶という言葉は存在せず，われわれは Ultra-Fine-Particles と呼んでいた）に参画のため，12年間の米国での研究生活に終止符を打ち名古屋の名城大学で研究を始めた。研究テーマは酸化物や炭化物などセラミックス材料の微粒子を生成しその物性を調べる，というものであった。1980年代には，超微粒子を生成し，これを難焼結材料として知られる SiC や Si_3N_4 のセラミックス材に供する研究が注目されていた。微粒子生成の一般的生成方法は電気抵抗加熱によるガス中蒸発法が主流であったが，われわれはアーク‘プラズマ’を用いる方法を開発した。2つのシリコン電極をアルゴンガス中に設置し，直流電流を流してアークプラズマを持続させてシリコン蒸気を発生させた（Fig.1）。この方法で球状のシリコンの微粒子（直径数十ナノメートル）を生成することに成功した。酸化すれば球状のシリカ粒子が得られた。さらに，片方の電極を炭素棒にすると SiC の微粒子が得られ

た。後年，1990年に同じアーク放電法によりフラーレンの大量生成法が発表され，生成されたフラーレン結晶にアルカリ金属をドーピングすることにより超伝導が見つかるなどで，フラーレン研究の世界的隆盛のきっかけとなった。残念なことには，われわれの試みたいろいろな材料の微粒子生成実験で，炭素—炭素を電極材料にする実験のみが欠落していた。今になっては後の祭りである。われわれにもフラーレン発見のチャンスは大いにあった，次の機会を待とう，が教訓であった。

フラーレン発見に関わる教訓として，もうひとりの炭素アーク放電実験を紹介したい。正確に言うと炭素の真空抵抗加熱—放電蒸着による炭素膜生成法である。真空ベルジャー内に先端を鉛筆状に尖らせた炭素電極を対抗して設置し，通電すると火花を出して炭素が蒸発する。適当な下地表面に形成された非晶質炭素薄膜は電子顕微鏡観察用試料支持膜として，われわれ電子顕微鏡屋には馴染みの材料である。実は，この炭素薄膜の中に直径数ナノメートルのたまねぎ状に成長した‘多層球状グラファイト粒子’が存在することを発見し報告したことがある。このたまねぎ構造の中心部には C_{60} フラーレンと思われ

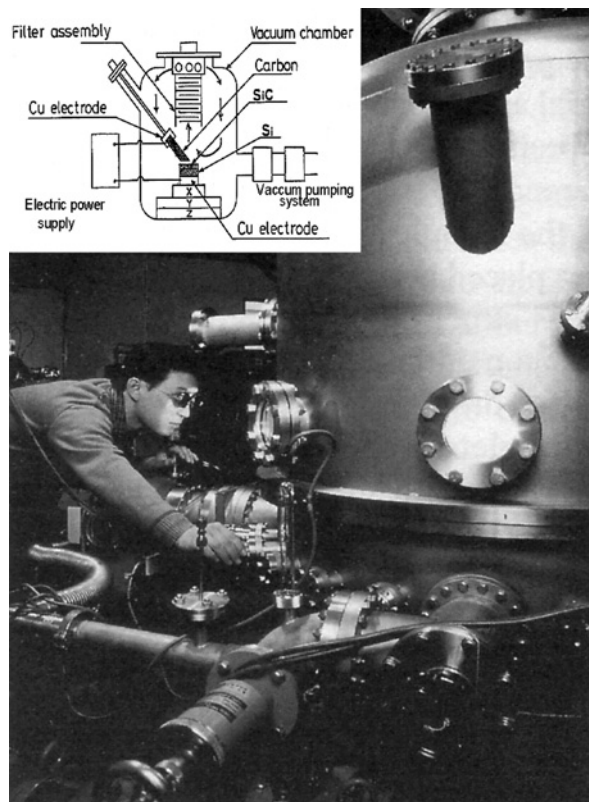


Fig.1 アーク放電法によるシリコンナノ結晶の生成，1985年。

る構造体が存在していた。完全に原子状にならずに炭素棒の一部がそのまま塊となって飛び出し、高温で球状に変性した、というのが形成機構として考えられた。フレレン発見の5年前である。ここでも残念賞である！

最後に、1991年のカーボンナノチューブの発見であるが、最初の報告は‘多層’チューブである。これはすでに述べたように超微粒子生成装置を用いて、炭素棒—炭素棒を電極とした直流アーク放電法により作成された。たまたま電子顕微鏡で調べた炭素電極の一部にこの多層カーボンナノチューブが形成されていた。実に、幸運なめぐり合わせと言わざるを得ない。続いて、炭素電極に鉄などの金属をあらかじめ仕込んでおくと、炭素電極鏡

面ではなく蒸発容器内に‘単層’カーボンナノチューブが生成されることも発見された。今までの残念賞が大きく実って帰ってきた。その後、単層カーボンナノチューブの生成はレーザープラズマ蒸発（フレレン生成法と同じ）が多用されるようになった。

ごく最近では、‘プラズマ’技術から離れCVD法が主流になりつつある。カーボンナノチューブの工業的応用を考えると、大量生成の他に、成長箇所（パターン化）や形状の制御がより簡単にできる利点があるためである。マイクロ波プラズマプロセスを駆使するカーボンナノチューブ生成法の開発も盛んになっており、それぞれ用途にあった生成法の開発が進行中である。

カーボンナノチューブによる電界放出ディスプレイ

齋藤弥八（名古屋大学大学院工学研究科）

今、液晶ディスプレイ（LCD）やプラズマディスプレイパネル（PDP）などのフラットパネルディスプレイ（FPD）が脚光を浴び、一般家庭にも普及し始めている。CRT（いわゆるブラウン管）に比べて設置スペースをあまり取らないFPDは、日本人のテレビ好きの性質とあいまって、2003年には、我が国では出荷額でブラウン管TVを追い越した。今後もデジタル放送、ブロードバンドなどの普及とともに、FPDは市場を拡大していくと見込まれている。

LCDとPDP以外にも、表示原理の異なる新しいFPDがある。たとえば、有機分子層の中で電子と正孔が再結合する時の発光現象を利用する有機ELディスプレイ、そして微小電子源を各画素の背後に配列した電界放出ディスプレイ（FED）が次の出番を待っている。FED開発の歴史は、スピント型エミッタ（微細加工技術により作製されたモリブデンの微小コーン）を電子源に使ったFEDのプロトタイプがフランスの国立研究所（LETI）によりはじめて試作され、原理的に可能なディスプレイであることが実証された1986年に遡る。この成功を契機に、1990年代に入ると、欧米を中心にスピント型FEDの開発が、CRTに代わる革新的ディスプレイの実現に向けて活発に行われた。その結果、スピント型FEDは製造技術としては商品化のレベルに達することができた。しかし、複雑な製造工程と高い製造コストから、この微小

電子源を使った40インチ以上の大画面フラットパネルディスプレイ（FPD）への商品化の開発の勢いは下火になったのが現状である。このスピント型エミッタに代わり、低価格で大画面製造への対応が可能な新しい電界放出電子源として登場したのがカーボンナノチューブ（CNT）である。

CNTは、化学的に安定で電気伝導性に優れたグラファイトのできた究極の微細ウィスカーである。生まれながらにして電界放出に適した形態と物理化学的特性を備えたCNTを電子源とするFED素子の試作が1998年にはじめて報告され、スピント型エミッタに代わるFED用電子源として注目された。大型民生用のFEDに適した電子源がこれまでなかったが、CNTを使えば、その実用化が可能であるという見通しが立ったのである。これを受けて、2003年10月から新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業として実用化を目指して研究が推進されている。

CNT以外にもSCE（Surface Conduction Electron-Emitter）という別のタイプの微小電子源を使ったSED（Surface-Conduction Electron-Emitter Display）と呼ばれるFEDが実用化間近であると伝えられている。SCEとCNTという新しい電子エミッタの出現により、長年の夢であったFEDの実用化もすぐそこまで来ている。