

カーボンナノチューブ薄膜の応用に関する研究

泉田 福典^{*}、馬場 守^{**}、田中 慎造^{*}

4H-SiC の表面分解法により作成した CNT (カーボンナノチューブ) 薄膜を TEM (透過型電子顕微鏡) により観察し、その厚さを評価した。さらに 6H-SiC や N 形、P 形の 4H-SiC でも表面分解法を実施し、Raman 散乱スペクトルの測定によって基板表面の評価を行った。その結果、いずれの基板でも CNT による散乱ピークが観測された。

さらに、SiC 基板上に作成した CNT 薄膜上に固体電解質と正極を堆積し、薄膜 Li 電池の充放電特性を測定した。

キーワード：カーボンナノチューブ、SiC、TEM、Li イオン電池

Research for Application of Carbon Nanotube Thin Film

IZUMIDA Fukunori, BABA Mamoru and TANAKA Shinzo

It observed by TEM (Transmission Electron Microscope) of the CNT (Carbon Nanotube) thin film created by the surface decomposition method of 4H-SiC, and the thickness was evaluated. Furthermore, the surface decomposition method of 6H-SiC, N-type and P-type 4H-SiC was enforced, and the substrate surface was evaluated by measurement of Raman scattering spectrum. Consequently, the scattering spectrum by CNT was observed at any substrate.

Furthermore, a solid electrolyte and positive electrode were deposited on the CNT thin film created on the SiC substrate, and the charge-discharge characteristic of a thin film Li battery was measured.

key words : carbon nanotube, SiC, TEM, Li ion battery

1 緒 言

1-1 CNT 薄膜の生成と評価

CNT は、ナノサイズの特異な形状とその興味深い物性を持つ新しい材料として、様々な分野で注目されている。FPD (フラットパネルディスプレイ) 用の電子放出源やプローブ顕微鏡用のプローブなどにはすでに実用化されている。また、触媒 CVD 法による大量に合成する技術も進み、より安い単価で大量に供給できる体制が整えられつつある。高品質の CNT が安価に大量に供給されれば、さらにその応用が広がり、その応用は様々な分野に波及すると考えられる。

昨年度は、SiC 単結晶基板を高温加熱する SiC 表面分解法により CNT 薄膜の合成を試み、Raman 散乱スペクトルや ESCA による分析評価を行った¹⁾。ところで、SiC は、Si と C の積層の違いによって多数の結晶構造をとることが知られている。これらはポリタイプ (多形) と呼ばれ、SiC では 80 以上のポリタイプが報告されている²⁾。代表的なポリタイプとして、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC などがある。また、N をドーピングすることで N 形半導体に、Al をドーピングすることで P 形半導体になる。これら結晶構造の違いや不純物が表面分解時の CNT 成長に影響を与える

ことが考えられる。そこで、今年度は SiC のポリタイプやドーピング種の違いによる CNT の形成について検討した。

また、生成された CNT を直接観察するために、FIB により TEM (透過型電子顕微鏡) 観察用の試料の作成を行い、TEM による断面観察を行った。

1-2 Li 電池への応用

携帯電話やノートパソコンなどの携帯用電源として二次電池が使われており、リチウムイオン二次電池は電池の総生産額の約 40% を占めている。現在実用化されている Li 電池の負極材料として、グラファイトが一般的に使われているが、CNT を用いることでさらに容量が上がる事が期待されている。現在、岩手大学では電極と電解質すべて固体の薄膜 Li 電池を開発しており³⁾、本研究で作成した CNT 薄膜を負極材料として薄膜 Li 電池を作成し、その充放電特性の測定を行った。

2 実験方法

2-1 SiC の基板と CNT 薄膜

Cree 社が市販している、表面を C で終端した N 形 4H-SiC、P 形 4H-SiC、N 形 6H-SiC の各基板 (10mm×10mm)

* 電子機械部 (現在 電子機械技術部)

** 岩手大学工学部電気電子工学科

をアセトン中で10分間超音波洗浄した後、電気炉により 1×10^{-2} Torr、 1500°C で2時間加熱を行った。その後、各試料のRaman散乱スペクトル測定を行った。励起はHe-Neレーザーにより波長514.5nm、出力400mWとした。

2-2 TEM観察による評価

電気炉で 1×10^{-2} Torr、 1500°C で2時間加熱したN形4H-SiC基板表面に、保護膜として厚さ $0.3\mu\text{m}$ のAl膜を蒸着した後、FIB(セイコーインスツルメンツ社製SMI-9200)でTEM観察試料の作成を行った。

次に、TEM試料作成の手順を述べる。FIBの機能であるFIB-CVDにより幅 $2\mu\text{m}$ 、長さ $50\mu\text{m}$ 程度の領域に厚さ 0.5

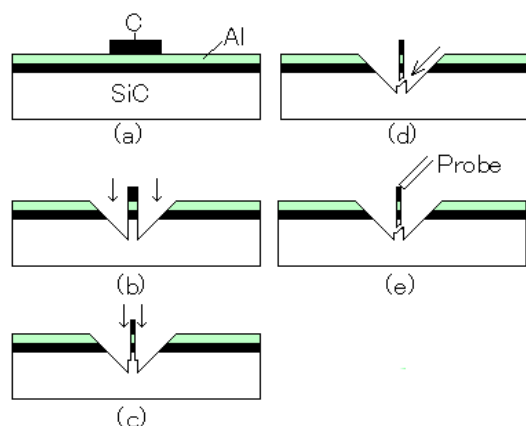


図1 FIBによるTEM観察試料の作成

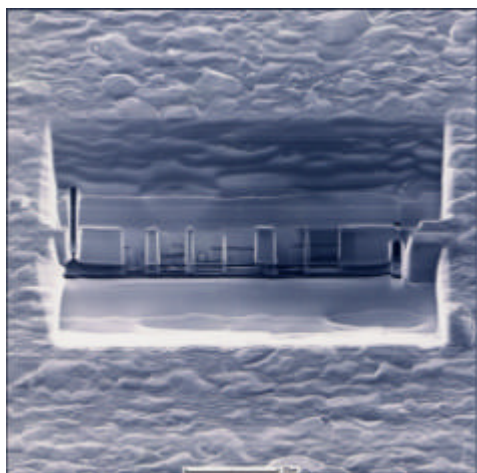


図2 FIBで加工したTEM観察用試料

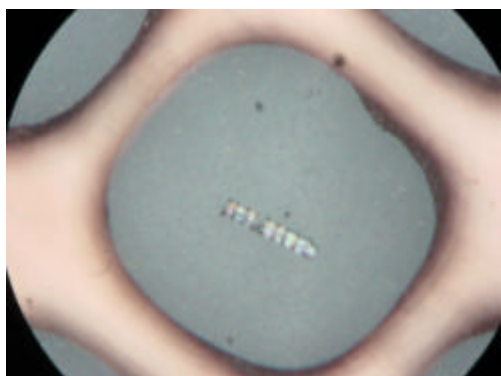


図3 グリッドに積載したTEM観察用試料

μm 程度の炭素の保護膜を堆積した(図1(a))。次に、Gaイオンビームで、厚さ $0.5\mu\text{m}$ 程度の部分を残して両側を掘り下げ(図1(b))、残った部分をさらに厚さ 0.1 程度まで薄く加工した(図1(c))。加工したさらに試料を載せたステージを約 50° 傾け、イオンビームにより試料を基板から切り離した(図1(d))。加工した試料片は、石英プローブで静電吸着して吊り上げ(図1(e))、TEM観察用グリッドの上に配置した。

FIBで加工した状態を図2に示す。またグリッドに積載した状態を光学顕微鏡で観察した写真を図3に示す。実際には観察試料片がグリッド上から脱離しないよう、図3のように試料を配置したグリッドの上にさらにコロジオン膜をつけて保護した。TEM観察は、岩手大学機器分析センター所有の透過型電子顕微鏡(株)日立製作所製H-800)を用いて行った。

2-3 薄膜Li電池の充放電特性

1×10^{-2} Torr、 1500°C で2時間加熱したN形4H-SiCの表面にスパッタリングで、固体電解質($\text{Li}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{N}_x$)を $10000\text{\AA}$ 、正極活性物質膜(LiMn_2O_4)を $8000\text{\AA}$ を堆積させ、さらにバナジウム電極を形成し、定電流($I=0.2\mu\text{A}$)で23回充放電を繰り返し、充放電特性の測定を行った。充電は $0.2\mu\text{A}$ で300分、放電は $0.2\mu\text{A}$ で端子間電圧が 0.3V になるまで実施した。

3 実験結果及び考察

3-1 SiCポリタイプにおけるCNT薄膜

$1300\text{cm}^{-1} \sim 1800\text{cm}^{-1}$ のラマンスペクトルについて測定した結果を図4に示す。

SiC基板による散乱スペクトルが畳重しているため、4H-SiCと6H-SiCは結晶構造の違いにより全体のスペクトルは異なるが、表1に示すとおりどの結晶においてもCNTに起因すると思われるDバンドとGバンドにピークが存在している。

Gバンドではいずれの結晶でも 1553cm^{-1} 付近と 1580cm^{-1} 付近とにそれぞれピークが観測されている。これらはCNTを構成するグラフェンに起因する散乱である。また、Dバンドにおけるピークの存在は、グラフェンシートにおける結晶の乱れに起因すると考えられる。

これらの結果から、6H-SiC、4H-SiCいずれのタイプでも高温昇華法によりCNTが成長していると考えられる。またN形、P形いずれのスペクトルもGバンド、Dバンドのピーク強度は同等であるため、ドーピング種による影響はないと考えられる。

3-2 TEMによる評価

FIBにより作成した4H-SiC表面部分の断面をTEMにより観察した結果を図5に示す。図左下はSiC基板、右上は保護膜として表面に蒸着したAlである。SiC基板とAlとの間に一様な厚さの層が観察される。この層がCNT薄膜であると考えられる。この観察結果からCNT薄膜は

20nm～30nm 程度の厚さで生成されていることが示され

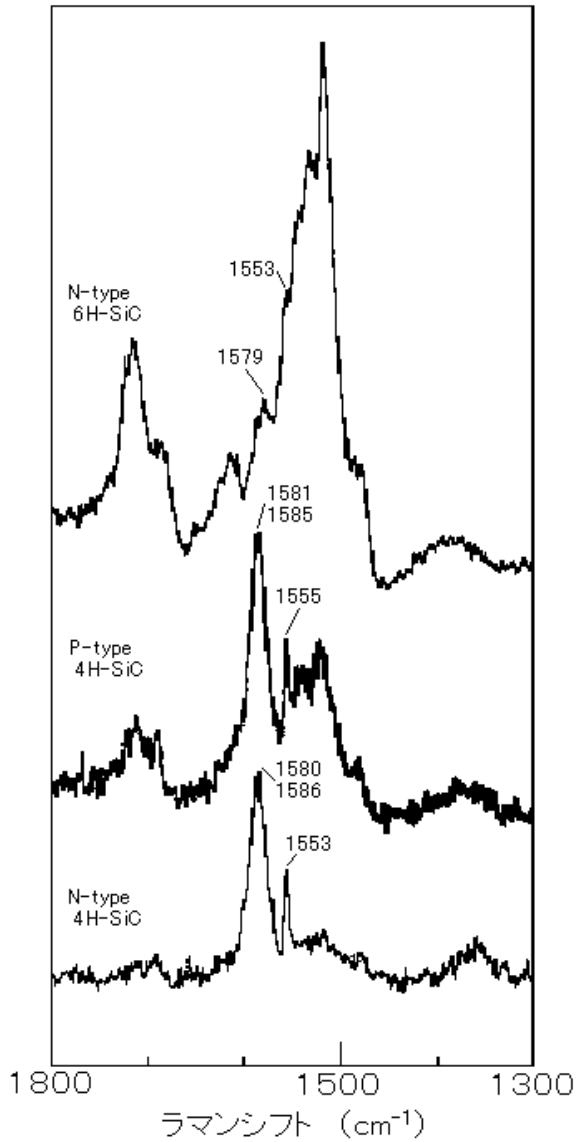


図4 SiC ポリタイプの Raman スペクトル

表1 Raman 散乱スペクトルのピーク

バンド名	6H-SiC	4H-SiC	
	N 形	P 形	N 形
D バンド	1384cm ⁻¹	1370cm ⁻¹	1357cm ⁻¹
G バンド	1553cm ⁻¹	1555cm ⁻¹	1553cm ⁻¹
	1579cm ⁻¹	1581cm ⁻¹	1580cm ⁻¹
		1585cm ⁻¹	1586cm ⁻¹

る。

1×10^{-4} Torr、1500°C で 1 時間加熱した場合でも、CNT は 100nm 程度の長さまで成長することが知られており⁴⁾、本研究の CNT 薄膜の厚さはその 1/5 程度しかない。この原因として、①電気炉内の汚染による SiC 表面の金属膜コーティング、②Al 蒸着による C の Al 層への拡散、③ FIB 加工時のイオンビーム照射ダメージ、などが考えら

れる。

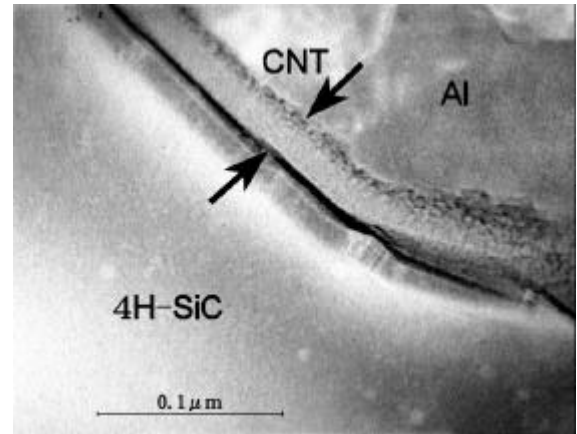


図5 SiC 断面の TEM 写真

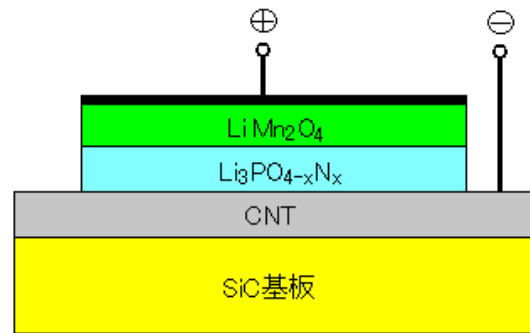


図6 CNT 薄膜を使った薄膜 Li 電池

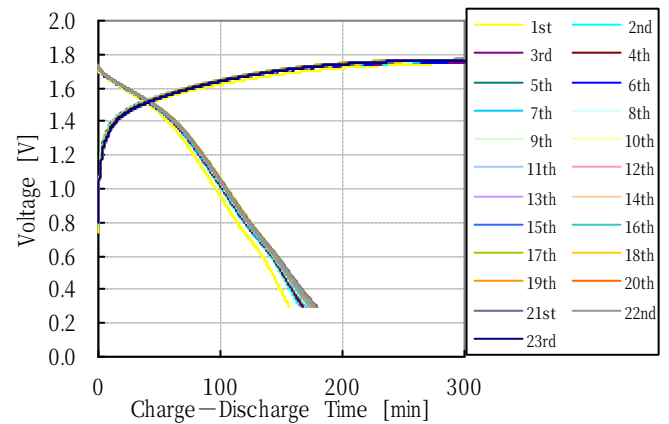


図7 薄膜 Li 電池の充放電特性

表2 薄膜 Li 電池の放電容量

負極活物質	放電容量 ($\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$)	膜厚 (Å)
V ₂ O ₅	18	2000～2500
CNT	2.7	200～ 300

3-3 薄膜 Li 電池の充放電特性

図6に作成した薄膜 Li 電池の構造を示す。また、この Li 電池の充放電特性を図7に示す。充放電の繰り返しによる特性の大きな変化は見られないことから、安定した

充放電が行われていると考えられる。むしろ、何度か充放電を繰り返すことによって、放電時間が若干長くなる傾向が見られる。これは、充放電を繰り返す事によって Li イオンの拡散パスが形成され、初期状態よりも負極活物質における Li イオンの拡散がスムーズに行われるようになるためと考えられる。

一方、飽和充放電電圧は1.8V程度であり、 V_2O_5 を負極活物質とした場合の約3Vに比べかなり低い。今回作成した Li 電池は CNT 膜を電極としても利用しており、CNT 薄膜における電圧降下も考えられるが、それだけでこれ程の電圧低下があるとは考えにくい。他の別の要因について検討する必要がある。

また、表2に示すように、単位面積あたりの放電容量は、 $2.7 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ であり、 V_2O_5 の場合に比べ15%しかない。この原因は、CNTの膜厚が V_2O_5 の2000Åに比べ非常に薄いことが挙げられる。膜厚が薄いため Li イオンのドーピング量が少なく、小さな容量しか得られないものと考えられる。また、放電容量の計算では CNT 膜が SiC 全面に様に形成されていることを前提としており、CNT 膜が形成されていない部分が存在すれば、その部分は Li 電池動作に寄与しないため、実効的な容量は低くなる。

Li 電池の特性を改善するためには、基板に様にかつ10倍以上の膜厚で CNT 膜を形成する必要がある。

4 結 言

SiC 表面分解法により CNT の作成を行い、TEM 観察を実施した結果、20nm~30nm の非常に薄い CNT 薄膜であることが分かった。また、Raman 散乱測定により、N 形 6H-SiC

及び P 形 4H-SiC、N 形 4H-SiC のいずれでも、CNT 膜が生成されていることが示された。

これらの結果を踏まえ、SiC 表面分解法で作成した CNT 膜上に固体電解質および正極活物質を積載し、固体薄膜 Li 電池を作成し、充放電特性を測定した。その結果 Li 電池の充放電特性は確認されたが、飽和電圧が低いことや充放電容量が小さいことなどの問題があることが分かった。

これらの問題を解決するためには、CNT 膜の改善を行う必要があると考えられる。

文 献

- 1) 泉田福典、馬場守、田中慎造：SiC によるカーボンナノチューブ薄膜の作製と評価、岩手県工業技術センター研究報告，9 (2002)
- 2) 日本学術振興会第124委員会 編：SiC系セラミック新材料、内田老鶴圃 (2001)
- 3) M. Baba, N. Kumagai, N. Fujita, K. Ohta, K. Nishidate, S. Komaba, H. Groult, D. Devilliers, B. Kaplan: Fabrication and Electrochemical Characteristics of All-Solid-State Lithium-Ion Rechargeable Batteries Composed of LiMn_2O_4 Positive and V_2O_5 Negative Electrodes, J. Power Sources, 97-98, 798-800 (2001)
- 4) 田中一義 編：カーボンナノチューブ ナノデバイスへの応用、化学同人 (2001)