

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：13904

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23656197

研究課題名(和文) ナノチューブ電子エミッタ型太陽エネルギー変換システムの可能性探究

研究課題名(英文) Feasibility study on solar energy converter using nanotube electron emitter

研究代表者

滝川 浩史 (Takikawa, Hirofumi)

豊橋技術科学大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90226952

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、カーボンナノチューブ等のナノカーボンを用いた真空式太陽エネルギー変換デバイスの実現可能性を探った。太陽熱と太陽光とを併用した変換駆動方式を狙った変換デバイスである。2種類の加熱機構を有したスルーホール型電子放出デバイスを設計・作製し、電子放出特性の変化を観察した。加熱することで、電子放出特性が向上することがわかった。その他、デバイスの実現に向け、カーボンナノコイルの合成条件の最適化、カーボンナノニードルの形成、Siウェハの多孔加工、およびSi-ガラス接合に関するノウハウを蓄積できた。

研究成果の概要(英文)： In this research, the feasibility of the vacuum type solar energy conversion device which used nanocarbon, such as a carbon nanotube, as an electronic emitter was explored. It is the conversion device which aimed at the conversion drive system which used solar heat and sunlight together. The through-hole-type electron-emission-device with two kinds of heating systems was designed and made, and change of the electron emission characteristic was observed. As a result, by heating the emitter, the electron emission characteristic was found to be improved.

In addition, the know-how about optimization of the synthetic conditions of a carbon nanocoil (CNC), fabrication of a carbon nano-needle, porosity processing of Si wafer, and Si-glass junction has been accumulated towards realization of the proposed device.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学，電力工学・電力変換・電気機器

キーワード：カーボンナノチューブ エミッタ 太陽エネルギー変換 真空デバイス 加工技術

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化防止を掲げるグリーン・イノベーション戦略において、2050年目標として1990年比50～80%のCO₂排出量削減が設定された。この値は、既存技術の延長や既存システムの普及だけでは到達できず、従来にない新しい技術や装置の開発が不可欠である。CO₂排出量を削減し、地球温暖化を防止するためには、再生可能エネルギーのひとつである太陽エネルギーの積極的な利用が必要である。

2. 研究の目的

本研究では、電子放出特性に優れたカーボンナノチューブ(CNT)等のカーボンナノ材料を電子エミッタとして用いた真空式太陽エネルギー変換デバイスの実現可能性を萌芽研究として探った。この変換デバイスは、太陽熱と太陽光とを併用した変換駆動方式を狙うものであり、新規デバイス構造に関する機能発現の可能性や装置化技術について基礎的に検討した。

提案するデバイスのベースとなる電子放出素子は、多孔エミッタと多孔グリッドを有し、電子はその多孔をすり抜けてコレクタ(アノード)へ到達する構造である。これを、スルーホール型電子放出デバイスと呼ぶことにする。従来のCNT電子放出素子(電子エミッタ)においては、残留ガスイオンの逆襲によるCNTの破壊・崩壊の問題があった。この問題に対し、スルーホール型電子放出デバイスは、電界レンズ効果により、イオンの襲撃を受けない構造としたものである(特願2009-222541)。このエミッタ部を加熱することで、電子放出を促進することができれば、新しいデバイスへの可能性が拓けるかもしれない。本研究で提案するデバイスの構造案を図1に示す。

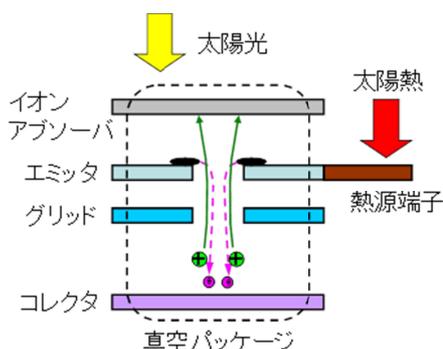


図1 真空式太陽エネルギー変換デバイスの構造案

3. 研究の方法

具体的にはCNTを用いた電子エミッタ真空管デバイスを作製し、そのエミッタを加熱した際に、電子放出特性に改善がみられるかどうかを確認した。

また、そのようなデバイスの実現にあたって必要な要素技術の開発を進めた。ナノカー

ボンの合成・形成技術、基板作製技術、パッケージング技術などである。

4. 研究成果

(1) ナノチューブ(CNT)電子エミッタ真空管

2種のスルーホール型電子放出デバイスを設計・作製し、加熱した際に電子放出特性が変化するかどうかを確かめた。間接加熱機構を有したスルーホール型電子放出デバイスと直接加熱機構を有したデバイスの2種類である。前者はバーナーで加熱するタイプで、後者はエミッタに電熱ヒータを接触させたものである。どちらのデバイスの場合にも、CNT電子放出エミッタを加熱すると電子放出効率が向上し、取得電流が増加することがわかった。図2にその試験時の様子を示す。電流が大きくなると、同図のように残留ガスが放電し、発光が見られた。しかしながら、その後、加熱方法などを工夫して電子放出効率の改善のためデバイス構造の一部変更を図ったが、特性の改善にはつながらなかった。



図2 スルーホール型ナノチューブ電子エミッタ真空管試作デバイスの動作試験の様子

(2) ナノカーボンの作製

カーボンナノコイルの合成

カーボンナノチューブ(CNT)に代わる電子エミッタ材料として、研究室オリジナルの素材であるカーボンナノコイル(CNC)がある。CNCは、炭化水素ガスを原料とし、化学気相成長法(CVD)法で合成される。CNCの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を図3に示す。CVD法において、CNTを形成する場合、Feを成長触媒として用いる。これに対し、CNCは成長触媒として、Feに加えSnを湾曲助剤として混ぜる。CNCの合成条件は、触媒調整(混合比、幾何学的構成、サイズ)、ガス種・流量、温度(昇温、保持、降温)など、様々な条件があり、過去すべてを実験的に網羅したわけではなく、最適条件を見出す必要がある。これまで、CNCを合成する際、層状に形成される膜状合成物の表裏両面にCNCが存在するが、その中間の生成物(中間層)中にはCNCが存在せず、全体として収率が不十分であることが問題となっている。そこで、触媒を積層化してみたところ、中間層が薄くなり、CNCの収率が改善できることがわかった。

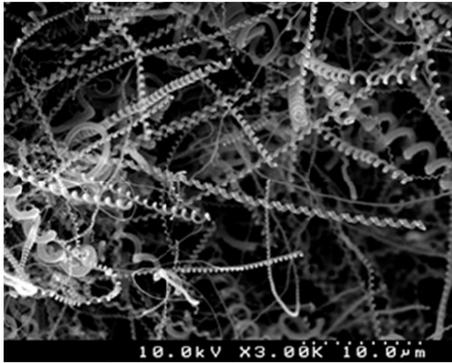


図3 研究室オリジナルのカーボンナノコイル (CNC)

くし状カーボンナノニードル

ナノカーボンの形状を制御するため、ダイヤモンドライクカーボン (DLC) 膜を、半導体プロセスで加工することによって、くし状カーボンナノニードルを作製した。その一例を図4に示す。今回の方法では、線形40nmのカーボンナノニードルを形成できた。この手法を用いれば、Si ウェハのスルーホール周囲への直接成形が可能であると考えられる。

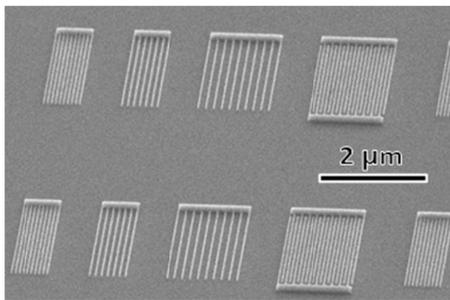
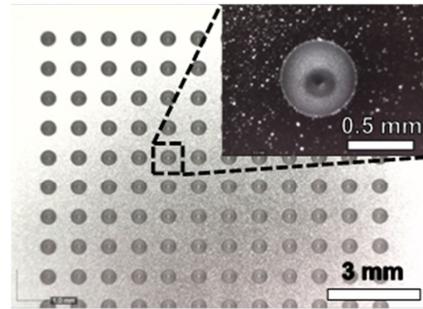


図4 半導体プロセスを用いて形成したくし状カーボンナノニードル

(3) 加工技術

マルチホール加工

スルーホール型構造の孔は、マイクロドリルで加工することができるが、大量高速生産に向けては、他の加工法の適用も検討の余地がある。そこで、マイクロプラスト法を試験してみた。この方法は、10 μm ~70 μm 程の微細砥粒を被加工物に圧縮空気で高速照射し、脆性破壊原理に基づき、高精度な微細加工を実現するドライエッチング技術である。加工プロセスとしては、対象物にレジストを塗布し、加工パターンを描画・現像し、加工対象物上にマスクパターンを形成する。その上からマイクロプラスト加工を行う。加工後、マスクを除去し、洗浄する。今回、450~950 μm の6種の孔のパターンをマスクとし、加工を行った。その結果の一例を図5に示す。どのサイズにおいても、所望の多孔が得られ、本手法が有効であることがわかった。なお、更なる微細化が必要であれば、半導体リソグラフィ-ウェットプロセス技術による加工を検討する必要がある。



$\phi 550 \mu\text{m}$

図5 マイクロプラスト工法で形成したSi ウェハのマルチホール

Si-ガラス溶接

本提案のようなデバイスの今後の展開、つまり真空パッケージ化を考えた際、導電性膜 (導電性 DLC) 付 Si ウェハとガラスとの接合 (溶接) が可能かどうかを把握しておく必要がある。そこで、Si ウェハに DLC 膜を成膜した後、その DLC 膜付 Si ウェハとガラス管とのフリット溶接を試みた。その結果の一例を図6に示す。このような試験部品に対し、真空引き試験を行ったところ、真空漏れが発生することなく、高真空状態にすることができていることを確認した。また、溶接前後において、DLC 膜の変化がないことも確認した。

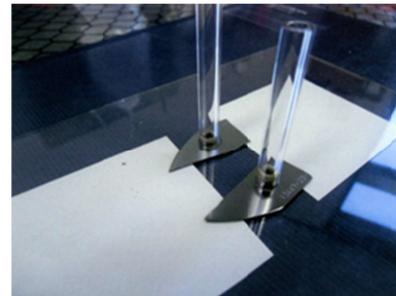


図6 DLC 膜付 Si ウェハとパイレックスガラスチューブとの接合

以上の要約は次のとおりである。本研究では、CNT等のナノカーボンを用いた真空式太陽エネルギー変換デバイスを発案し、その可能性を探った。新規考案の電子放出素子は、有孔エミッタと有孔グリッドとで構成され、電子はその孔をすり抜けてコレクタ (アノード) へ到達する構造である。2種類の加熱機構を有したスルーホール型電子放出デバイスを設計・作製し、電子放出特性の変化を観察した。一方、CNTの代わりに CNC を利用することも念頭に入れ、CVD法における CNC 合成の最適条件探索やカーボンナノニードルの形成も進めた。さらに、Si ウェハの多孔加工に関する技術について検討した。その結果、マイクロドリル加工を用いず、マイクロプラスト技術を利用することで、比較的容易に Si ウェハへの多孔処理ができることがわかった。また、Si-ガラスの接合に関するノウハウも得た。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- (1) 滝川 浩史, 水素フリーDLC テトラヘドラルアモルファスカーボンの開発, 潤滑経済, 査読無, 586号, pp.6-9, 2014
- (2) K. Maruyama, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu and Y. Umeda, Improved mechanical properties of bucky paper achieved via the addition of carbon nanocoils, AIP Conference Proceedings, 査読有, Vol.1585, 89-96, 2014
DOI: 10.1063/1.4866624
- (3) 滝川 浩史, フィルタードアーク蒸着で形成した DLC 膜の概要と応用 (特集 表面改質技術), 月刊トライボロジー, 査読無, 27 巻, pp. 38-40, 2013
- (4) 田上 英人, 滝川 浩史, 須田 善行, ピュアカーボンプラズマビームを用いた超硬質 DLC 膜の合成と応用, 化学工業, 査読無, 63 巻, pp.34-40, 2013
- (5) S. L. Lim, Y. Suda, K. Takimoto, Y. Ishii, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Optimization of chemical vapor deposition for reducing the fiber diameter and number of graphene layers in multi-walled carbon nanocoils, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol.52, 11NL04-1-7, 2013
DOI:10.7567/JJAP.52.11NL04
- (6) Y. Sugioka, M. Yokota, T. Pude, Y. Suda, H. Takikawa, H. Tanoue, H. Ue1, Y. Umeda, and K. Shimizu, Effect of filament discharge on uprightness of carbon nanotwists tightly-adhered to substrate, 査読有, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.50, 08JF08_1-5, 2011 DOI:10.1143/JJAP.50.08JF08

〔学会発表〕(計 24 件)

- (1) 清水 慶明, 丸山 皓司, 飯田 哲生, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, 鉄微粉末を使用したカーボンナノコイルの高純度合成および不純物の低減, 第 61 回応用物理学会春季学術講演会, 2014.3.17-20, 青山学院大学
- (2) 清水 慶明, 丸山 皓司, 飯田 哲生, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, Synthesis of high purity carbon nanocoils on the sheet-like carbon deposits and reduction of byproducts using Fe fine particles, 第 46 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2014.3.3-5, 東京大学
- (3) K. Kunimoto, F. Futagawa, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K.

Shimizu, Y. Umeda, Preparation of measurement inductance device for single carbon nanocoil, The Irago Conference 2013, 2013.10.24-25, Irago, Japan

- (4) Y. Suda, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. umeda, Improved mechanical property of bucky paper by adding carbon nanocoils, The Irago Conference 2013, 2013.10.24-25, Irago, Japan
- (5) K. Maruyama, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Increasing carbon nanocoil purity by optimizing Fe/Sn molar ratio, The Irago Conference 2013, 2013.10.24-25, Irago, Japan
- (6) T. Yonemura, Y. Suda, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Torsion fracture of carbon nanocoils, 2013 JSAP-MRS Joint symposia, 2013.9.16-20, Doshisyua Univ.
- (7) 細尾 倫成, 田上 英人, 須田 善行, 滝川 浩史, 神谷 雅男, 瀧 真, 長谷川 祐史, 辻 信広, サーレ アプスアイリキ, 反射率のその場計測によるスーパーDLC 膜の膜厚制御, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.6.19-20, 同志社大学
- (8) 丸山 皓司, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイルの高収率化に向けた合成条件の改善, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.6.19-20, 同志社大学
- (9) 國本 隆司, 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイル単体の電気抵抗測定, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013.6.19-20, 同志社大学
- (10) 國本 隆司, 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイル単体の電気抵抗測定, 平成 25 年度電気学会基礎・材料・共通部門大会, 2013.9.12-13, 横浜国立大学
- (11) H. Takikawa, Super DLC film formation with filtered vacuum arc deposition (Invited), The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (AEPSE2013), 2013.8.25-30, Jeju, Korea
- (12) 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイルのばね定数測定, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジ

- ウム, 2013.8.5-7, 大阪大学
- (13) 丸山 皓司, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイルの高収率化に向けた合成条件の改善, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013.8.5-7, 大阪大学
- (14) 國本 隆司, 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, Electrical resistance measurement of single carbon nanocoil, 第 45 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013.8.5-7, 大阪大学
- (15) 丸山 皓司, 須田 善行, 滝川 浩史, 田上 英人, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイル添加によるバッキーペーパーの機械的特性の向上, 第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013.3.11-13, 東京大学
- (16) 國本 隆司, 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, Measurement of electric resistance of a single carbon nanocoil, 第 44 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2013.3.11-13, 東京大学
- (17) Y. Suda, S. L. Lim, K. Maruyama, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Improvement of chemical vapor deposition for the purity of multi-walled carbon nanocoils, IS Plasma 2013, 2013.1-28-2.1, Nagoya Univ.
- (18) 國本 隆司, 須田 善行, 滝川 浩史, 田上 英人, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, 黒鉛化処理がカーボンナノコイルの引張変形に及ぼす影響, 日本ばね学会秋季定例講演会, 2012.11.2, 京都タワーホテル
- (19) Y. Suda, Y. Sugioka, R. Kunimoto, H. Tanoue, H. Takikawa, H. Ue, K. Shimizu, Y. Umeda, Effects of dielectric barrier discharge treatment conditions on carbon nanofibers –their stand-up and enhancement of field emission property–, International Conference on Electronic materials (IUMRS-ICEM2012), 2012.9.23-28, Pacifico Yokohama
- (20) 丸山 皓司, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノコイルの分散に対する界面活性剤の比較, 平成 24 年度電気関係学会東海支部大会, 2012.9.24-25, 豊橋技術科学大学
- (21) 國本 隆司, 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノ

コイルの引張前後における電気抵抗の測定用試料の作製, 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012.9.11-14, 愛媛大学・松山大学

- (22) 丸山 皓司, 須田 善行, 滝川 浩史, 田上 英人, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, 分散時間に対するカーボンナノコイルの長さ依存性, 第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012.9.5-7, 東北大学
- (23) 國本 隆司, 米村 泰一郎, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, SEM 内におけるカーボンナノコイルの電気的特性の測定, 第 43 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2012.9.5-7, 東北大学
- (24) 杉岡 由基, 須田 善行, 田上 英人, 滝川 浩史, 植 仁志, 清水 一樹, 梅田 良人, カーボンナノツイスト膜のフィラメント放電起毛に及ぼす Pt オーバーコートの影響, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011.8.29-9.2, 山形大学

〔図書〕(計 2 件)

- (1) 滝川 浩史 他, 技術情報協会, 光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御 第 15 節 真空アーク蒸着法による光学薄膜の成膜技術と膜質・膜厚の制御, 2013, pp.299-305
- (2) 滝川 浩史 他, シーエムシー出版, DLC の応用技術 - 進化するダイヤモンドドライクカーボンの産業応用と未来技術 - (普及版), 2013, pp.251-259

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 1 件)

名称: DLC 膜及び DLC コート金型
 発明者: 滝川浩史, 田上英人, 神谷雅男, 加藤裕久, 瀧真, 長谷川祐史
 権利者: 豊橋技術科学大学, 伊藤光学工業(株), (株)オンワード技研
 種類: 特許
 番号: 特許第 5483384 号
 取得年月日: 26 年 2 月 28 日
 国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
 プラズマエネルギーシステム研究室
<http://www.pes.ee.tut.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者
 滝川 浩史 (TAKIKAWA, Hirofumi)
 豊橋技術科学大学・工学研究科・教授
 研究者番号: 90226952