

カーボンナノチューブ量産技術開発と 電界電子放出素子への応用

古田 寛* 古田 守 平尾 孝

高知工科大学 総合研究所
極限プロセスデザイン研究センター
〒782-0852 高知県香美市土佐山田町宮ノ口185
E-mail: *furuta.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

要約: 極限プロセスデザイン研究センターにおける、カーボンナノチューブ(CNT)に関連した研究開発について紹介する。当センターでは、電界電子放出素子などへのCNTの応用開発や、CNT素材の量産技術基礎研究を行っている。電子エミッタ材料として優れた耐熱性550°C以上の高結晶性CNTを合成する技術を開発し、Fe/Al触媒の膜厚最適化、CNT成長時の基板電圧印加、水添加効果などによるCNT長尺化を行い、多層CNTを30分で1.5mm長さに合成する技術を開発した。また、CNTの低温合成技術として、合金触媒により400°Cでのカーボンファイバー合成技術を開発している。

1. はじめに

極限プロセスデザインセンターでは、企業との共同研究により、電界電子放出素子などカーボンナノチューブの応用技術開発や、カーボンナノチューブ素材の量産技術開発をおこなっている。本稿では、これらに関連する研究開発について紹介する。

カーボンナノチューブはナノスケールの中空筒状構造を持つ炭素材料で、尖鋭性と大きなアスペクト比、化学的な反応性が低く安定であること、優れた電気伝導性、熱伝導性、機械的強度を有している特徴を活かし、電界電子放出素子としての研究開発が活発に行われている。カーボン系材料は化学的に安定であるため、電界電子放出素子に用いた場合、電子放出特性の雰囲気依存性が少なく、低真空動作での信頼性向上が期待でき、電界電子放出素子をエミッタとして用いたデバイスとして、フラットパネルディスプレイや電界放出ランプが大きな産業として期待されている。

極限プロセスデザイン研究センターでは、従来言われる産学連携をさらに推し進め、大学と企業の「産学一体」による教育・研究開発・事業活動を展開推進している。産学共同研究としては、企業から博士後期課程に研究生を受け入れ、学位取得の教育と同時に、自主テーマから生じた技術シーズである高品質CNTの合成と、高品質CNTを用いた電界電子放出素子への応用に関して事業化を目的とした研究を産業界と推進している。

高知工科大学のシーズにより、企業が高知テクノパークに進出し、カーボンナノチューブ量産工場が竣工し、量産稼働している。

平成19年9月からは、NEDO大学発事業創出実用化研究開発費助成事業(マッチングファンド)「高輝度・高効率のフィールドエミッション型バックライトの実用化(研究統括平尾孝教授)」に採択された。当プロジェクトでは、カーボンナノチューブの大量合成技術、FEランプ三極構造電極設計技術、薄膜蛍光体技術の要素技術開発を行い、企業と共同しFELパネルを実証し、FEL事業化を目標とする。高知工科大学のシーズ技術、企業のインテグレーション技術をもとに、研究開発を進めている。

電界電子放出現象を応用したディスプレイ(Field Emission Display:FED)やランプ(Field Emission Lamp:FEL)は、電界電子放出により陰極から電子を取り出し、陽極に塗布した蛍光体に衝突・励起させて生じる発光現象を利用するデバイスである。基本的な動作原理は蛍光体への電子の衝突を利用したブラウン管(Cathode Ray Tube:CRT)と同様原理であるが、CRTでは熱陰極型電子源(点電子源)から生じた電子を磁場コイルによって走査するのに比較し、FEDやFELでは面に配置した冷陰極型電子源をマトリックス駆動に置き換えることで、大幅な薄型化と消費電力低減が期待できる。

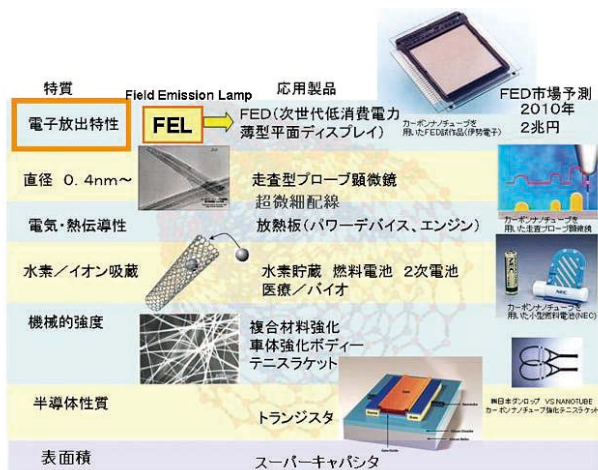


図1 カーボンナノチューブの特質と応用

カーボンナノチューブの用途として、複合材料へのカーボンナノチューブの混合により、コンポジット材料の機械強度、電気伝導度を制御する開発も行われており、導電性を制御したプラスチック基板、電磁シールドなどの応用開発が進んでいる。また、最近ではCNTの優れた電子伝導性を生かし、透明電極材料などへの応用開発も行われている。

カーボンナノチューブの電子材料用途では、そのナノスケールの尖鋭性と大きなアスペクト比、化学的な反応性の低さ、優れた機械的強度を有している特徴を活かして、電界電子放出素子材料としての研究開発が活発に行われている。CNTを電界電子放出素子に用いた場合、電子放出特性の雰囲気依存性が少なく、長期信頼性が期待できる。

極限プロセスデザイン研究センターでは、液晶用バックライトなどへの平面光源の開発を想定して、電界電子放出特性が安定な高信頼性カーボンナノチューブ形成技術や、長さ・密度・結晶性制御されたカーボンナノチューブ、低融点ガラス基板へCNTを直接形成するためのCNT低温形成技術などを開発してきた。これらの研究開発のうち、熱CVD法によるカーボンナノチューブおよび応用開発、CuNi合金を用いたカーボンナノファイバーの低温合成などは、高知工科大学博士論文、大阪大学大学院博士論文としてまとめられた内容である。

長尺のCNT合成技術に関し、基板バイアスによるCNT長尺化技術や、触媒形成技術を開発した結果をまとめる。また、新規触媒CuNi合金触媒を用いたCNT(CNF)の低温合成について述べる。

2. 熱CVD法によるCNTの合成

基板上に熱CVD法により合成されたカーボンナノチューブは、一般には低密度にランダム配向した成長形

態をもつが、CNTの成長密度が高密度化することにより、成長方向の自由度の制限から、垂直に配向したカーボンナノチューブが得られることが知られる。われわれは、大阪大学片山教授らと共同し、Fe/Al積層触媒をパターン化することにより、基板上に束状のカーボンナノチューブエミッタを配列し、電界電子放出特性として、非常に低いしきい電界強度 $0.4\text{V}/\mu\text{m}$ (電流密度 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$)を得た。カーボンナノチューブの束状エミッタで優れたしきい電界強度が得られたこととして、束形状への電界集中効果や、カーボンナノチューブ材料自体の品質などが要因と考えられる。開発した長尺のCNT合成技術、高純度高耐熱性CNTに関し、製膜条件依存性や触媒形成技術を紹介する。

Siウェハ上に、Fe触媒金属およびAl金属薄膜下地層を真空中で連続蒸着し、Fe/Al積層触媒を形成し、カーボンナノチューブ合成の触媒基板として用いた。

反応ガスにはアセチレンガスを用い、30分700°Cの熱CVD合成によりカーボンナノチューブを作製した。実験条件を表1にまとめる。なお、反応ガス導入前に、触媒薄膜の熱アニールによる微粒子化の目的で、10分間の熱処理時間を設けている。

表1 熱CVDによるCNT合成条件

Fe/Al触媒膜厚	Fe (Å)	5, 10, 20, 50
	Al (Å)	10, 30, 100, 1000
CNT成膜条件	原料ガス	C_2H_2
	成膜温度	700°C
	ガス流量	100SCCM
	成膜圧力	200Pa
	成膜時間	30min

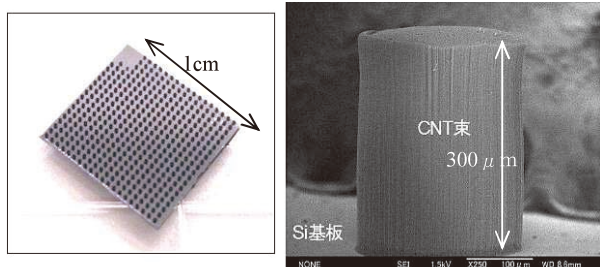
2.1(a) 基板上触媒粒子径による、CNT直径・密度・配向性・長さ制御

Fe/Al積層触媒のパターンを用い、Si基板上に配列したCNT束の外観と横断面の電子顕微鏡写真を図2に示す。Fe膜厚20Å、Al下地層30Åの膜厚の積層触媒膜により、高さ220 μm のCNT束を基板に垂直に成長させた。

図3にFe/Al積層触媒を用いて合成したCNT長さのFe触媒膜厚依存性を示す。Al触媒膜厚が異なるとき、Fe触媒膜厚が20Åにおいて、CNT長さが最長となる傾向が得られた。

触媒金属であるFe膜厚を20Å一定の条件下で、触媒下地膜(Al)膜厚により、CNTの密度ならびに配向性・長さを測定した(図4)。Al下地膜厚が30Åのとき、長さ220 μm と長尺で、密度 4×10^{10} 本/cm²と高密度な

ナノチューブ束を形成した。CNT の密度・長さは触媒膜厚と相関していることがわかり、触媒膜構成・膜厚制御により、触媒粒子の微粒子化し、触媒基板上に形成した CNT の密度・長さを制御することが可能となった。⁸⁾



【CNT束エミッタ外観図】

【CNT束の電子顕微鏡像】

図 2 パターン化 CNT 束エミッタの外観図

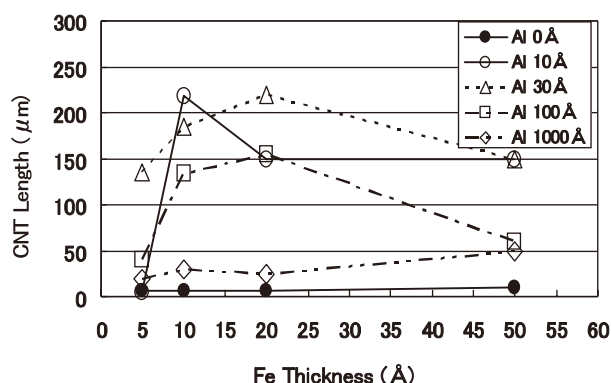


図 3 CNT 長さの触媒 Fe 膜および Al 膜厚依存性

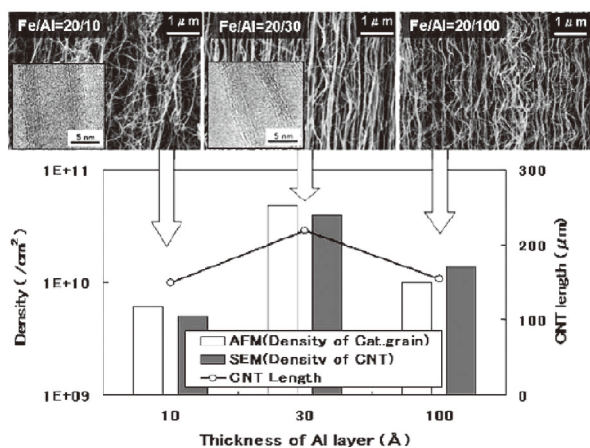


図 4 Fe/Al 触媒を用いて合成した CNT 密度・長さの Al 膜厚依存性⁸⁾

2.1 (b) 基板バイアス印加による CNT 長尺化

触媒薄膜に真空下で熱処理を行うことにより、触媒薄膜と基板の熱膨張率の違いや、材料界面の接触角などにより、触媒薄膜が微粒子化することが知られる。我々

は、触媒薄膜を蒸着した基板に対し、電界印加の下で熱処理を行うことで、触媒粒子の微粒子化・高密度化が促進されることを見いだした。電界印加の方法として、基板から 10mm 離れた位置にアース平面電極を設置し、基板側に -300V の電圧を加えることで、基板表面に電界を印加した。

図 5 に、基板に対する電界印加のもとで熱 CVD 合成したカーボンナノチューブ束を示す。長さ 0.8mm と長尺なナノチューブを基板に垂直に形成することができた。これは、上述の電界印加による触媒の微粒子サイズが小さくかつ高密度化したためと考えられる。

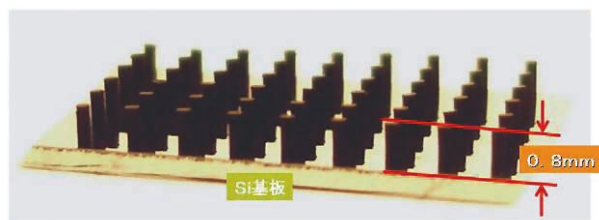


図 5 基板バイアスを印加することによる長尺 CNT 例。長さ(~0.8 mm)の CNT が得られた。

2.1 (c) 基板法を用いた CNT の高純度化と高耐熱化

カーボンナノチューブの結晶性は、ラマン分光法により、1580cm⁻¹ 付近のグラファイト結晶由来の G ピークと 1350cm⁻¹ 付近の炭素のディスオーダー成分由来の D ピークの強度から評価される。図 6 に測定したラマン分光スペクトルの CNT 合成ガス濃度およびガス圧力依存性を示す。成膜圧力やガス濃度が高い条件で、G ピークに対する D ピークの比率が高くなっていることが分かる。この結果から、CNT 成膜時のチャンバ内アセチレンガス分圧が高い条件にて合成された CNT は、CNT の結晶性が低くなっていることが考えられ、合成された CNT を構成するグラファイト構造中の欠陥が多い、あるいはアモルファス成分が多く存在していることを示唆している。また、成膜圧力やガス濃度が低い条件では、グラファイト結晶性が高い CNT が得られた。

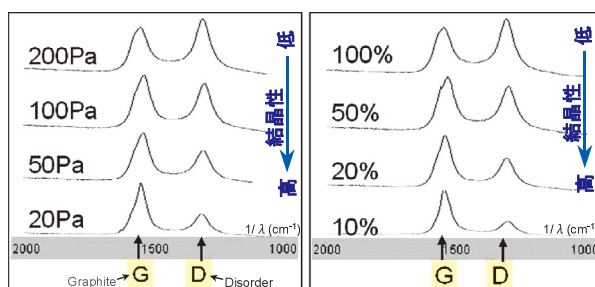


図 6 CNT のラマン散乱シフト (左: 圧力依存性、右: ガス濃度依存性)

カーボンナノチューブの純度・耐熱性は、上昇温度加熱による重量変化(熱重量分析)により評価することができる。Fe (20 Å)/Al (30 Å)積層触媒を用い、アセチレン濃度 100%、200Pa30 分 700°Cの熱 CVD により合成した CNT を、大気中 900°Cまでの昇温加熱による重量変化(熱重量分析)を測定した。

CNT の純度に相当する、CNT 熱分解後の残留物の重量%は 0.2wt%であった。一方、気相流動法による合成後精製工程を経た市販 CNT について、同様の測定を行ったところ、残留物 6.7wt%となった。我々の Fe/Al 積層触媒を用いた基板法による CNT 合成法は、精製工程を経ることなく、大幅な高純度化(99.8wt%)を達成している。また、耐熱性について、Fe/Al 触媒を用いて熱 CVD 法により合成した CNT では、重量が 98%となる分解開始温度が 629°Cであり、気相流動法で合成後に精製工程を経た市販 CNT の分解開始温度 492°Cに比較して、大幅な耐熱性向上が確認できた。特に、本技術により合成した CNT の分解温度は 550°Cを超えており、FE 光源応用時のエミッション安定性・信頼性に優れていることを示している。

基板上触媒膜構成により CNT の触媒密着性制御とそれを利用し、乾式もしくは湿式採集によりダメージなく CNT の回収が可能であり、4インチ φSi 基板を 10 枚積層した状態で CNT を基板全面に合成できることを実証している。

2.1 (d) 新規触媒材料 CuNi 合金によるカーボンナノファイバーの低温合成

カーボンナノチューブなどの電子放出材料を基板上に配置するには、熱 CVD などによりあらかじめ作製した CNT をペースト化し、塗布焼成する印刷法や、P-CVD 法などにより基板上に直接 CNT を合成する方法などがある。

印刷法では、真空封止後、バインダ成分からのガス脱離や、基板と CNT の電氣的・熱的接触の安定性などに課題がある。P-CVD 法など、ガラスなどの低融点基板上へ直接 CNT を合成可能な手法は、長期安定なデバイス開発のために重要と考えられるため、CNT の低温形成が盛んに研究されている。たとえば、ICP-CVD 法によるプラズマのイオン成分を活用し、120°C、200°Cでカーボンナノファイバー(CNF)を形成した報告がある。一方、熱 CVD 法による CNT 成長温度の低温化の検討については、NH₃ などの添加ガスによる拡散の促進や、触媒の薄膜化などの膜厚制御による方法が行われている。Weiらは、触媒膜厚に関し、熱 CVD 合成による CNF 成長開始温度は、Fe 触媒が薄いほど低温化し、5nm では 640°Cで成長可能であることを示している¹¹⁾。また、触

媒の選択によって触媒の活性化温度が異なるため、触媒の設計により合成温度の低温化が図れるであろうことが予想できる。CNF 成長温度の低温化を目的として、CNF 成長可能温度の触媒依存性を求める実験を行った。Fe、Ni、FeNi、CuNi 合金を用い、触媒膜厚 5nm と固定した。

基板は低抵抗(100)n+-Si ウェハを用い、5%希釈 HF により自然酸化膜を除去した後、膜厚 5nm の Ni、Fe、FeNi、CuNi 合金触媒をマグネトロンスパッタリング装置により基板温度無加熱において成膜した。

熱 CVD には縦型熱 CVD 炉を用いた。装置は石英反応管と電気炉より構成され、真空中、成膜温度に設定した熱 CVD 炉内に試料を導入した後、希釈アセチレンガス(C₂H₂/He=3/12 (sccm))を導入し、1kPa の成膜圧力において、30 分間成膜した。それぞれの基板は、ナノサイズの触媒微粒子を形成する目的で、ガス導入前に 5E-2Pa、1時間、成膜温度において、成膜チャンバ内で真空中に保持した。

図7に、Si 基板上の Ni、Fe、FeNi、CuNi 薄膜触媒(膜厚 50 Å)を用い、成膜温度 300°Cから 600°Cで得られたそれぞれの SEM 像を示す。Fe、Ni、FeNi 触媒について、500°C以上でカーボンナノファイバーの形成が認められた。Fe、Ni、FeNi 触媒について、400°Cの成膜温度では、アスペクト比の高いカーボンナノファイバーは見つからず、カーボン材料を構成要素とすると考えられる突起状構造やクラスター形状構造が観測された。それぞれの触媒についての CNF 成長開始温度を点線で示した。一方、CuNi 触媒薄膜では、400°Cの成長温度においても高密度の細いカーボンナノファイバーが得られた。

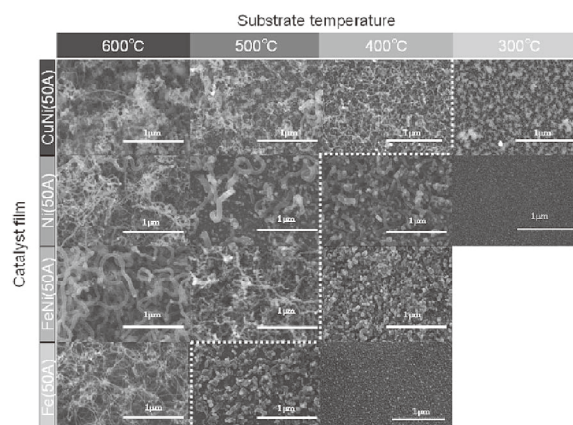


図 7 Si 基板状 CuNi、FeNi、Ni、Fe 触媒薄膜 (50 Å 膜厚) へ成膜した試料の表面形状 SEM 像。400°Cにおいて、CuNi 触媒にのみナノファイバーが形成されている。

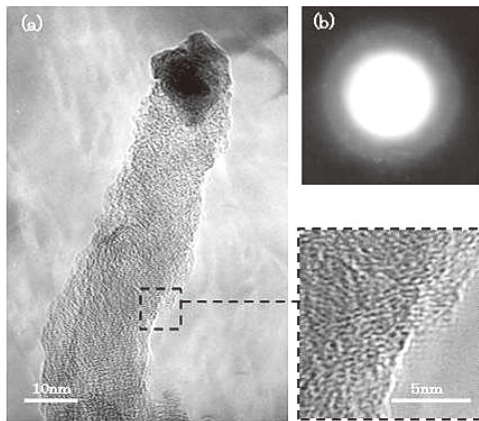


図 8 (a) CuNi 触媒合成 CNF の TEM 像
(b) CNF 本体への制限視野電子線回折像

図 8 は CuNi 触媒を用いて 400°C で成膜された CNF の TEM 像である。直径はおよそ 20nm であった。CNF の先端に触媒ナノ微粒子が観測され、チップ成長機構であることが示唆された。CNF 構造は中空構造をもっていなかった。制限視野の電子回折パターンは結晶性を示すパターンがなく、CNF がアモルファスカーボン (a-C:H) から構成されていることが示唆された。

図 9 に、CuNi、FeNi 触媒薄膜について、真空中で 400°C 2 時間の熱アニール処理を行った後の SEM 像を示す。ナノサイズの触媒金属のアイランド(島)の形成が認められた。CuNi 触媒の平均サイズはおよそ 25nm であり、一方 FeNi は 35nm であった。とくに直径 30nm 以下のナノサイズ微粒子の数は、CuNi は FeNi よりも多いことがわかる。CNF 成長についての表面拡散モデルによれば、カーボンの拡散長よりも小さなサイズの触媒微粒子は CNF を形成することができる。CuNi 触媒薄膜を用いて、FeNi 触媒よりも CNF 形成温度が低温化したことの原因の一つとして、CuNi ナノ微粒子と FeNi ナノ微

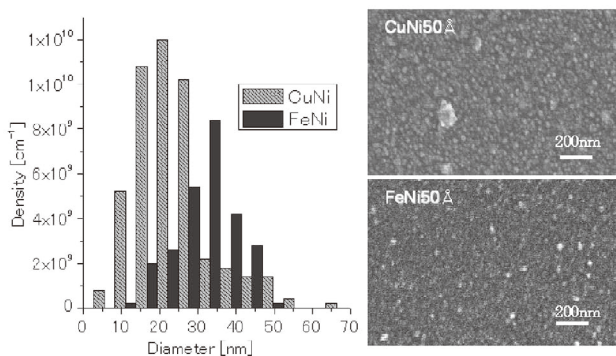


図 9 (a) CuNi(膜厚 5nm)/Si および (b) FeNi(膜厚 5nm)/Si 基板のアニール後の表面形状 SEM 像とそれらの CuNi、FeNi 微粒子 サイズ分布ヒストグラム

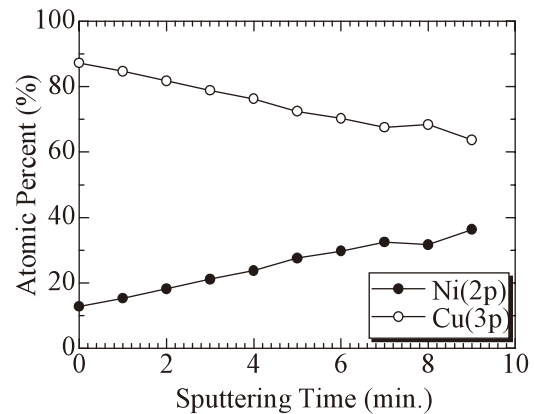


図 10 成膜直後 CuNi 薄膜の元素比深さ分布

粒子を比較して、CuNi ナノ微粒子のサイズが小さい微粒子の数が大きいためであることが考えられる。

図 10 に、XPS により求めた、スパッタ直後 (as-depo) の CuNi 薄膜についての Cu と Ni の原子比の深さ依存性 (depth profile) を示す。CuNi 薄膜表面の Cu 比率 (Cu/Cu+Ni atm%) は 90% を超え、深部ほど Cu 比率が下がることがわかった。Cu の表面自由エネルギー (~1.3J/m²) が、Ni (~1.7J/m²) よりも小さいことから、バルク CuNi 金属の表面における Cu 組成比は、バルク内部よりも高いことが知られている。ここで、Fe の表面自由エネルギー (~2.4 J/m²)¹³⁾¹⁴⁾ は Cu、Ni よりもさらに高い。CuNi 触媒薄膜の表面自由エネルギーは、FeNi 触媒の表面自由エネルギーよりも低いことが期待できるので、CuNi 触媒は FeNi 触媒よりも小さな微粒子が形成されると考えられる。CuNi のナノサイズの微粒子に引き起こされる化学的反応により、CNF 形成の温度が低温化する可能性を議論することは、さらなる実験を必要とする。

ここでさらに、300°C の CuNi 触媒による CNF 合成について述べると、300°C においてさえ、CuNi 触媒上には表面凹凸形状の促進や、炭素膜の不均一構造が観察された。この事実は、CuNi 触媒を 5nm よりもさらに薄膜化することや、Cu/Ni 組成比のさらなる最適化などによって、400°C 以下での CNF 成長温度の低温化の可能性を示唆するデータであるといえるだろう。

2.1 (e) カーボンナノチューブの年産試算

基板積層による CNT のバッチ合成によって、1 年間に合成することが可能な CNT 量について試算を行った。試算に用いる CNT 生産装置としては、反応炉前後にゲートバルブおよびロードロックチャンバを設置し、触媒付基板ユニットの搬入路と CNT 成長後の基板ユニットの搬出路を別々にした装置構成を使用することで、バッチ

合成時の昇温および降温工程時間を短縮した、高スループット方法の装置を前提とした。

試算条件として、実際に実験的に得られたCNT収率などを考慮した前提条件を表2のように仮定し、上記の生産装置1台にて1年間で生産可能なCNT量について計算を行った。

表2 大量合成試算の仮定条件

CNT収率	1.419 mg/cm ² (Si基板単位面積)
合成所要時間	0.5 hr/batch(基板カセット入替時間を含む)
触媒付基板	12"Si ウェハ両面研磨品(表裏合計面積≒約1410 cm ²)
基板カセット	Si ウェハ42枚を6 mm 間隔で平行積層設置(Si厚含む)
日間稼働時間	20 hr/day
年間稼働日数	300 day/year (25 day/month x 12 month)

仮定条件から、CVD装置の成膜室チャンバの最低必要サイズ(直径)は、下式結果391.8 mmから約400mm以上のチャンバ直径が必要である。

6 mm x 42枚 = 252 mm (シリコンウェハ42枚積層高さ)・・・(最低必要高)

シリコンウェハ直径300 mm・・・(最低必要幅)

$((252 \text{ mm})^2 + (300 \text{ mm})^2)^{1/2} \approx 391.8 \text{ mm}$ ・・・(高x幅の対角線)

1バッチ(0.5 hr)あたりのCNT生産量は下式結果より、84g/batchとなる。また、1日の生産量は3,360 gとなる。

$1.419 \text{ mg/cm}^2 \times 1410 \text{ cm}^2 \times 42 \text{ 枚} \approx 84000 \text{ mg} = 84 \text{ g/batch}$

$84 \text{ g/batch} \times (20 \text{ hr} / 0.5 \text{ hr/day}) = 3360 \text{ g/day}$

$3360 \text{ g/day} \times 300 \text{ day/year} = 1,008,000 \text{ g/year} \approx 1.0 \text{ ton/year}$

以上の結果から、CVD装置1台のCNT年間生産量は、1.0 ton/年 以上であると試算された。

3. カーボンナノチューブの応用開発

3.1 高効率・高信頼性 CNT エミッタ形成技術

液晶ディスプレイバックライト用CNTエミッタ技術は、別途合成したCNTを増粘剤・固着剤等のバインダ材料に含有させペースト状にして印刷する印刷法と、プラズマCVD法や熱CVD法を用いて触媒金属を形成した基板上にCNTを直接形成する直接合成法の2種類に分類される。

3.2 印刷法による高効率・高信頼性 CNT エミッタ形成技術

印刷法には、CNTの配向処理やペースト中のバインダを除去する処理が必要であるものの、厚膜プロセス(印刷)にてエミッタを作成できることから高温プロセスを必要とせず、基板材料の選択の範囲が広く、安価に大面積エミッタを製造可能である利点を有する。しかしながら、印刷法にて形成した電子放出素子の特性や信頼性はバインドするCNTの性能・品質に大きく依存する。

印刷法による電界電子放出素子の開発を行っているメーカーは、市販のCNT材料を印刷用バインダにバインドし、CNTエミッタを形成している。市販のCNTは気相流動法にて合成したCNTが主流であり、純度が低く、制御された品質のCNTとは言い難い。市販CNTを用いた印刷エミッタは、CNT品質による電子放出特性のばらつきや、CNT純度によるエミッタの信頼性課題が存在する。

開発した触媒制御技術および熱CVD法により合成したCNTの純度は99.8%(気相流動法:CNT精製有93.3%)、耐熱性(分解温度)629°C(気相流動法:CNT精製有492°C)と、従来の気相流動法に比較して大幅な高純度・高耐熱化が図れており、電界電子放出素子の性能・信頼性を決定するキー材料となることが期待できる。この高純度・高耐熱CNTの特徴を活かし、印刷法にてエミッタを形成するためには、基板上からダメージなくCNTを回収・せん断し、印刷用バインダに分散させる技術が必要である。

合成したCNTの回収手法として、基板剥離性の高い触媒を開発し、CNT形成後ブロワーを用いた乾式・もしくは溶剤による湿式法によりCNTを回収する手法を開発した。

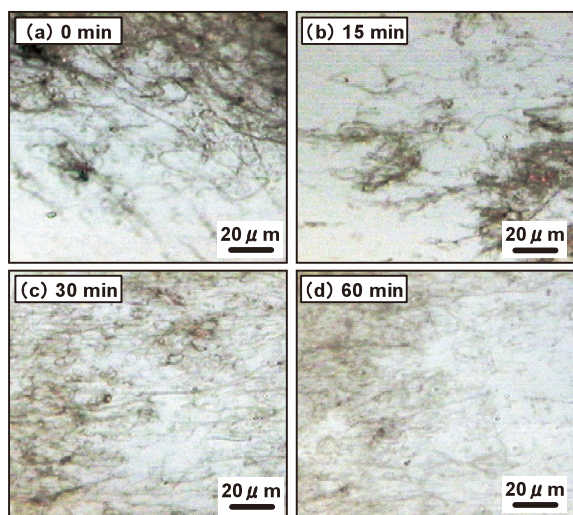


図 11 CNT 繊維の分散時間と顕微鏡写真

図 11 に、溶剤による湿式により回収した CNT の顕微鏡写真を示す。図中の時間はホモジナイザーによる分散処理時間を示し、長時間の処理により分散が進んだ。CNT 束は数百 μm の長さの CNT 繊維がその隙間に溶媒を保持しつつ束形状を維持していた。

湿式により回収した CNT 分散液に定着用バインダおよび粘度調整有機系増粘剤を添加し、印刷ペーストを作製した。印刷法により ITO ガラス基板上に塗布し、焼成させ、エミッタを作製した。

この印刷法によって作成した CNT エミッタ (ITO 付ガラス基板) をサンプルとして電界電子放出評価を行った。電界電子放出特性の初期 J-E 曲線を図 12 に示す。1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電界電子放出電流密度をもつしき電界強度は、1 $\text{V}/\mu\text{m}$ と優れた特性を示した。

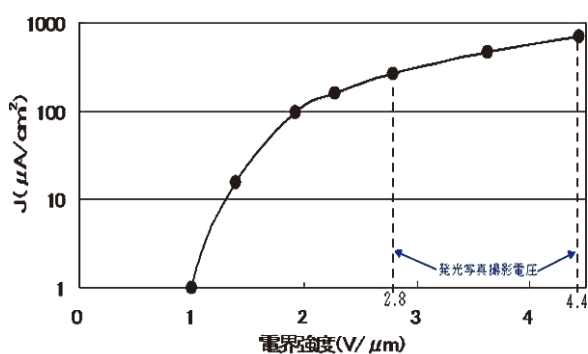


図 12 印刷法により作成した CNT エミッタの電界電子放出特性

この試料の、2.8 $\text{V}/\mu\text{m}$ の電界印加時および 4.4 $\text{V}/\mu\text{m}$ 電界印加時の発光状態の写真を図 13 に示す。写真から発光サイトがまばらになっていることが分かる。それにもかかわらず、J-E 曲線において見られるように、今回の

サンプルにおいては、100 μA のエミッション電流が得られる電界強度が 2.0 $\text{V}/\mu\text{m}$ 以下と低い値を示しており、発光点個々における電流密度が高くなっている。

このエミッタについては、さらに印刷ペーストの濃度を上げ、束状となった CNT を増加させる試みや、表面処理方法の検討によって全ての CNT 束が発光に寄与するよう改善することによって、均一かつ高輝度の発光を得られる可能性が高い。また、束形状の CNT が分散した印刷エミッタであるため、CNT 一本一本が独立したエミッタと比較して、エミッションに対する熱的安定性、経時安定性に優れたエミッタとなる期待が出来る。

今後 CNT 品質とエミッタ信頼性の相関検討、CNT 合成速度の向上の取り組みを行う。本新技術である触媒制御および高品質 CNT 形成技術は重要な技術となるであろう。

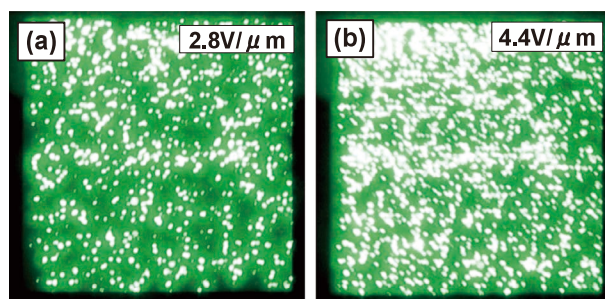


図 13 印刷法により作成した CNT エミッタの電界電子放出特性発光写真
印加電圧: (a) 2.8 $\text{V}/\mu\text{m}$, (b) 4.4 $\text{V}/\mu\text{m}$

以上、本節では開発した高品質 CNT の印刷法によるエミッタ形成技術について述べた。CNT を工業的に大量合成する方法として用いられる熱 CVD 法は、一般的に製造効率重視により、触媒流動床などの触媒過剰系で CNT を合成した後に、触媒除去工程を経る方式を採用しているが、金属触媒の混入や酸洗浄等による CNT へのダメージや凝集などが問題となっている。本研究では基板触媒を用いた熱 CVD 法において、基板の積層する手法を用いて、高純度な CNT 束を効率的に合成する方法を開発したと共に、CNT の基板からの剥離性向上についての実験を行い、CNT 束に対するダメージが少ない状態で乾式や湿式により CNT を回収する方法について AI 下地膜厚の制御により提案し、実験によって実証した。

高純度に合成された CNT 膜を用いることによって洗浄工程等を不要化し、CNT が凝集塊を形成しない、触媒除去工程なしで触媒含有率 0.168 wt% 以下の高純度 CNT を生産することが可能であることを示し、CVD 装置 1 台で年間 1 トンを試算した。また、得られた CNT につ

いては、印刷に使用可能な溶液への分散性について実験を行い、印刷ペーストを作成する際に重要となる分散媒へのCNTの分散およびCNT長さの調製について知見を得た。

さらに作製した印刷ペーストを用いて印刷法による電界電子放出素子を作製し、Fe/Al 積層触媒を用いた今回の熱 CVD 合成法は、CNT 凝集が非常に少なく、CNT 分散性に優れ、 $1\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、 $1\text{V}/\mu\text{m}$ のしきい電界強度を達成し、電界電子放出特性に優れた CNT エミッタ形成材料として有望であることを示した。

3.3 パターン化 CNT 束エミッタ形成技術

触媒薄膜の精密制御と CNT の成長機構の解明により、パターン化した触媒薄膜上への密度・直径・長さ・結晶性を制御した CNT 束エミッタ形成技術と、コンピュータシミュレーションによるパターン配置とエミッタ上電界強度分布の最適設計技術により、しきい電界強度を任意に制御した、高効率・高信頼性電子放出素子用エミッタ技術に関するものである。熱 CVD 法による直接合成 CNT を用いたパターン化 CNT 束エミッタに関して、大阪大学と共同で、CNT 束エミッタをパターン化することで電子放出特性ならびに特性安定性が大幅に向上することを実証している¹⁵⁾。パターン化した CNT 束エミッタは、パターン化しない平面状の CNT エミッタと比較し、電界電子放出のしきい電界強度(電流密度 $1 \times 10^{-6} \text{ A}/\text{cm}^2$)を大幅に低減することができ、パターン設計および CNT 結晶性制御により CNT エミッタのしきい電界強度を $0.4\text{V}/\mu\text{m}$ から $3.2\text{V}/\mu\text{m}$ まで任意に制御可能であること(図 14)、エミッション電流の安定性(信頼性)に関して高真空 ($4 \times 10^{-8} \text{ Pa}$) から比較的低真空 ($4 \times 10^{-4} \text{ Pa}$) の間、すなわち真空度で4桁にわたる極めて広い動作範囲において安定なエミッタであることを示した。(日刊工業新聞 2006 年 2 月 24 日発表)

熱 CVD 法により合成した CNT を用い、パターン化による高効率化・高信頼性化の原理実証を行った。現在熱 CVD 法による CNT 合成基板温度が 700°C 程度必要であり、液晶用バックライトのエミッタへの応用には、大面積化が容易なガラス基板の使用可能な温度 ($\leq 550^\circ\text{C}$) での CNT 合成が必要である。

CNT 束エミッタ(パターン化エミッタ)は、CNT 印刷エミッタの代替技術のみならず、液晶ディスプレイ用バックライトの更なる高効率化・高信頼性化に寄与するであろう。

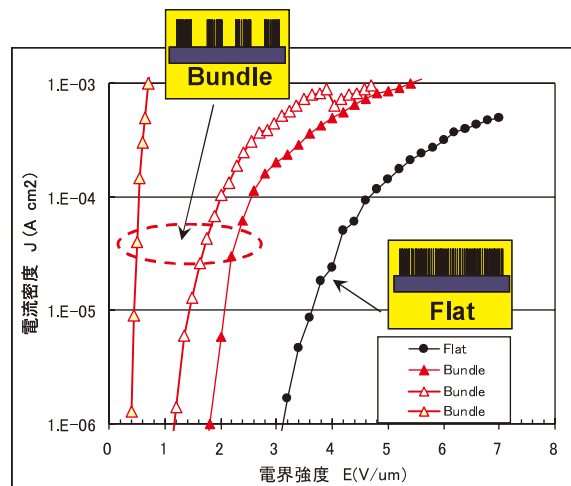


図 14 パターン化(バンドル)エミッタによる電界電子放出特性の向上

3.4 多層カーボンナノチューブ長尺化合成

極限プロセスデザイン研究センターでは、平成 19 年 9 月から NEDO 大学発事業創出実用化研究開発事業「高輝度・高効率のフィールドエミッション型バックライトの実用化」を開始した。(助成事業者:株式会社テクノネットワーク四国、研究実施大学:高知工科大学、実用化事業者:ソナック株式会社、研究開発代表者:平尾孝教授)

3.4.1 助成事業の概要と実施体制

液晶テレビのバックライトは、1)RoHS 指令により冷陰極管(水銀含有)から水銀レス光源への置換が不可欠、2)大画面化による消費電力の増大、が課題である。これら課題に対し、高知工科大学で開発されたカーボンナノチューブ、電界電子放出素子の三極電極構造設計、高効率薄膜蛍光体、による高輝度・低消費電力3インチ FE 光源を実証し、事業終了後に液晶バックライトとして事業化し、省エネルギー・環境性能の向上を図る。

本事業は、高知工科大学 総合研究所 平尾教授の研究統括のもと、1)CNT 合成高次制御技術の開発、2)FE 素子の三極電極構造設計、3)蛍光体材料の高効率薄膜形成技術、を高知工科大学にて実施し、実用化事業者であるソナック株式会社が開発中の CNT 印刷エミッタ FE 光源に適用することで共同にて技術検証を進め、液晶バックライトの平成 23 年度の実用化をめざし、産学一体にて研究開発を実施する。

3.4.2 助成事業における研究開発

3.4.2(a) 水添加による多層 CNT 合成長尺化

基板上に形成した薄膜触媒を用い、熱 CVD 法により CNT を合成する基板法では、微量(原料ガスの 1000 分の 1 程度)の水蒸気を添加することにより、高速、長尺の単層 CNT 合成を可能とする“Super Growth 技術¹⁶⁾”が、産総研により開発されている。Super Growth 法では、水の弱い酸化力により、CNT の成長を阻害するアモルファスカーボンなどの堆積を抑えることで触媒表面が清浄に保たれ、単層 CNT が長尺化合成できるという合成手法を開発しているが、単層 CNT は多層 CNT と比較して、電界電子放出の寿命が短いという報告があるなど課題がある。

本プロジェクトは、CNT 合成を低コスト化する目的で、CNT 触媒の長寿命化と、多層 CNT を 3mm 長尺化合成することをプロジェクト期間中の目標に設定している。平成 19 年度は、本プロジェクトのシーズ技術である、アセチレンを原料とする Fe/Al 薄膜触媒による多層 CNT (~250 μm 長さ) 合成技術に対して、水添加効果による CNT の長尺化を試みた。実験条件は表 1 と同じで、CVD 合成中に微量の水蒸気を添加した。導入する水蒸気の量は、水素バブリング法により制御した。図 15 に、水蒸気添加で合成された CNT の断面 SEM 像を示す。水添加なしでは、30 分で 400 μm 長さの垂直配向 CNT が成長する合成条件に対し、水添加することで、30 分で 750~1000 μm 長さに長尺化した。

図 15 に、水添加 CVD により合成された CNT の TEM 像を示す。SEM で観察された高配向 CNT の中央部は、6~8 層の多層 CNT で構成されていることがわかった。表層部のみ存在するランダム配向の CNT は、ほとんどが単層 CNT で構成され、わずかに 2 層 CNT を含んでいた。水添加 CVD により合成された多層 CNT は、シーズ技術の 10~16 層の多層 CNT と比較して、層数が半分程度(6~8 層)と少なく、直径が小さいことが特徴である。CNT 直径が小さいことは電界集中効果の促進に有効で、切断の容易さにも有利と考えられるが、今後、結晶性、電子放出特性、熱分解温度、破碎分散性について、従来の 10~16 層の多層 CNT と比較する予定である。

図 16 に、合成条件は図 15 と同等で、合成時間のみ 2 時間と長時間合成した CNT の断面 SEM 像を示す。合成時間を 2 時間としたことで、長さ 1.8mm の垂直配向多層 CNT が合成された。今回の多層 CNT は、世界トップレベル同等の長さ、成長速度の多層 CNT と言える。量産性向上を目的として、今後さらに、CNT 成長速度と成長長さを共に増大させる触媒技術、合成技術を開発する。

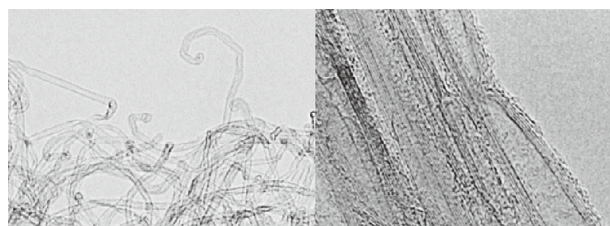
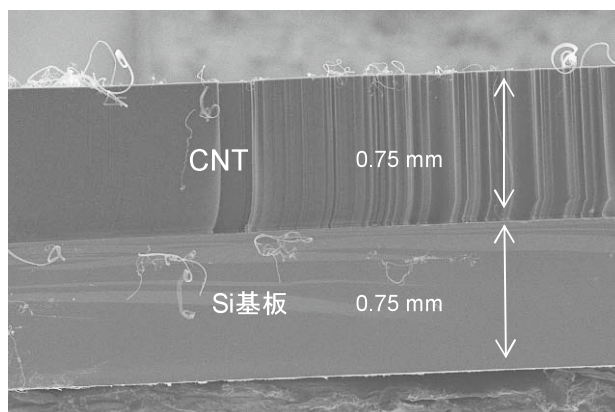


図 15 水添加 CVD により合成した垂直配向 CNT の断面 SEM(上図)および、表層 SWNT(下左図)と中心部 MWNT(下右図)の TEM 像

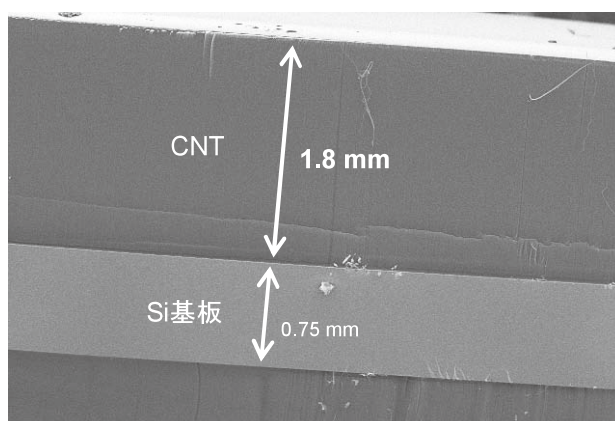


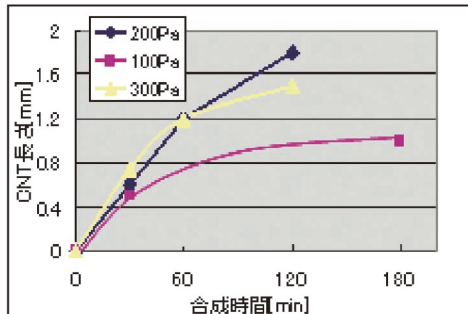
図 16 合成時間 2 時間、長さ 1.8mm の垂直配向 CNTSEM 像

3.4.2 (b) CNT 合成実験合成条件依存性

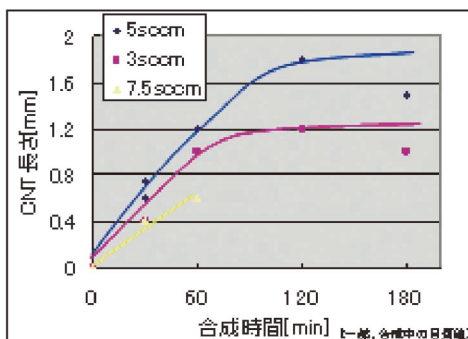
水添加 CNT 合成条件の、圧力依存性、水添加効果依存性について詳細に調べた。図 17(上)に CNT 成長長さの合成時間依存性について、合成圧力を 100Pa、200Pa、300Pa についてそれぞれプロットした。100Pa~300Pa の合成圧力では、合成圧力が高いほど、初期成長速度が速いが、成長が飽和する時間は短くなり、触媒寿命が短くなった。これは、炭素源の触媒表面への吸着頻度が高くなったためと考えられる。CNT 成長長さとしては、合成圧力 200Pa において、最長到達長さとなり 2 時間で 1.8mm を達成した。

図 17(下)に CNT 成長長さの合成時間依存性につい

て、バブリング水素流量依存性を示す。供給する水の水温は 35°C に保った。バブリング水素流量が 5sccm において、CNT 成長飽和長さが最長の 1.8mm が得られた。水素流量が 3sccm、7.5sccm においては初期成長速度が下がり、成長到達長さも短くなった。カーボンソースの供給速度に対し、水蒸気添加量を制御することで、初期成長速度を向上させることができることがわかった。これは、水蒸気添加により、触媒表面への触媒不活性化物質の堆積を防ぎ、触媒の表面積を増やす効果があることを示唆している。今回の実験で、水素流量により水添加量を制御する方法は、適切な蒸気圧を維持することが困難で、最適水素流量を探し出すことが容易ではなかったため、今後は、バブリング流量を一定とし、バリアブルリークバルブの開度により、水シリンダ内の水蒸気圧力を調整し、水蒸気添加量を精密制御する方法をとる。また、CNT の成長長さの成長時間依存性について、プロット点数が少ないため、精密な初期成長速度、触媒活性寿命の評価、成長のモデル化が困難であった。実験データ点数を増やす手法を開発する。また、2ゾーンCVDの特徴である、2つの独立した炉、プラズマ処理等により、初期速度増加、触媒活性長寿命化が可能な触媒技術や、水蒸気をはじめとした酸化ガスの供給方法など、触媒表面活性化技術を開発する。



圧力依存性



水添加バブリングH2流量依存性
(水添加なしは~0.4mm/30min)

図 17 CNT 成長長さの合成時間依存性 合成圧力、バブリングH2流量効果

表 3. CNT 合成条件

基板	Fe(2nm)/Al(2.7nm)/Si
合成温度	710°C
原料ガス	アセチレン
水添加	水素バブリング(水素流量 5sccm) 水温 35°C
合成時間	30、60、120、180 分

謝辞

この研究は、日本私立学校振興・共済事業団から私立大学等経常費補助金の特別補助によって一部援助を受けた。この研究は、NEDO 大学発事業創出実用化研究開発事業「高輝度・高効率のフィールドエミッション型バックライトの実用化」によって一部援助を受けた。

参考文献

- 1) S. Iijima, Nature 354, 56 (1991).
- 2) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, K. Kokai, K. Takahashi, Chem. Phys. Lett. 309, 165-170 (1999)
- 3) 中山吉萬 表面科学 Vol.25, No.6,(2004) 332
- 4) L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han and M. Meyyappan: J. Phys. Chem. B 106 (2002) 5629-5635.
- 5) K. Hata, Don N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima: Science, 306, (2004) 1362
- 6) 大阪大学大学院博士論文: 青木勝詔(2006年3月)
- 7) 高知工科大学博士論文: 小向拓治 (2005年12月)
- 8) T. Komukai, K. Aoki, H. Furuta, M. Furuta, K. Oura, T. Hirao, Jpn. J. Appl. Phys., 45, (2006) No.7
- 9) T. Hirao, K. Ito, H. Furuta, Y. K. Yap, T. Ikuno, S. Honda, Y. Mori, T. Sasaki, and K. Oura, Jpn. J. Appl. Phys., 40, (2001) L631-L634.
- 10) H. Furuta, T. Ikuno, N. Shikina, S. Honda, T. Hirao, and K. Oura, Physica B 323 (2002) 299-302
- 11) Y. Y. Wei, G. Eres, V. I. Merkulov and D. H. Lowndes: Appl. Phys. Lett. 78 (2001) No. 10, 1394.
- 12) J. Zhou, Y. C. Kang and D. A. Chen: Surf. Sci. 537 (2003) 429.
- 13) W.R. Tyson, W. A. Miller: Surf Sci 62 (1977) 267.
- 14) Y. Mishin, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos: Acta Materialia 53 (2005) 4029.
- 15) M. Katayama, K. -Y. Lee, S. Honda, T. Hirao and K. Oura: Jpn. J. Appl. Phys. 43 No.6B (2004) L774-L776.
- 16) K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima: Science 306 (2004) 1362-1364.

Research for Mass Production of Carbon Nanotubes and Their Applications for Field Emission Devices

Hiroshi Furuta*, Mamoru Furuta and Takashi Hirao

Super-process Design Research Center, Research Institute,
Kochi University of Technology
Tosayamada, Kami-city, Kochi 782-8502 JAPAN
E-mail: *furuta.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

Abstract: The developments on the growth processes of CNTs and further applications on the field emission devices on the Extreme Process Design Research Center are reviewed in this article. The growth processes of CNTs have been extensively studied for the purpose of the mass production of the CNT materials. Moreover, the field emitters have been developed in order to realize the high efficient field emission lamps. It was found the CNT growth was significantly enhanced by the control of the thickness of Fe/Al catalyst films and an additional DC bias voltage applied on the substrate during the CVD processes, which resulted in growth of 0.8 mm-length CNTs. The optimized CNTs demonstrated a thermal stability over 550 °C, which is necessary requirements to apply CNTs to the FE lamps fabrication process. Furthermore, the growth of 1.5mm-length multi-walled CNTs were achieved using an additional water vapor introduced in the CVD chamber for 30 min except for optimized thicknesses of the Fe/Al catalysts. The carbon nano-fibers could be obtained on CuNi alloy metal catalyst film even at the low temperature of 400°C.