

カーボンナノチューブの合成と 電界電子放出ランプ(FEL)への応用

古田 寛*, 川原村敏幸, 川端克昌, 古田 守, 平尾 孝

高知工科大学 ナノデバイス研究所
〒 782-8502 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: カーボンナノチューブはその優れた電界電子放出性能から、フィールドエミッションディスプレイ(FED)やフィールドエミッションランプ(FEL)のエミッタ(電界電子放出素子)への応用が期待されている。カーボンナノチューブエミッタの形成法について、印刷技術を用いてエミッタ形成する印刷法と、カソード電極上に直接成長させる直接法について述べる。直接法では、水蒸気の添加により、カーボンナノチューブを 520℃ 以下の低温で、ガラス基板電極上に高密度に直接形成する技術を開発した。電界シミュレーションに基づいて設計した、独自構造のカーボンナノチューブエミッタを試作し、発光均一性、大面積性、安定性に優れた電界電子放出素子を開発した。

1. はじめに

カーボンナノチューブは、電気伝導性、熱伝導性、化学安定性に優れ、ナノサイズに尖鋭化した形状への電界集中効果により、優れた電界電子放出特性を示すため、FED(フィールドエミッションディスプレイ)、FEL(フィールドエミッションランプ)に用いられるエミッタ(電子放出素子)への応用が期待されている。ナノデバイス研究所では、企業と共同で、カーボンナノチューブの電界電子放出素子への応用開発研究を行っている。カーボンナノチューブの合成と電界電子放出ランプ(FEL)への応用について述べる。

カーボンナノチューブエミッタの形成方法には、印刷法と直接形成法がよく知られる。印刷法では、あらかじめ合成したCNTをバインダとともに粉碎分散し、スクリーン印刷等により基板上に塗布し、焼成してエミッタを形成する。印刷エミッタ表面からCNTの先端が突出するように、起毛処理等が行われる。印刷法CNTエミッタでは、印刷技術を使うため、低コスト性に優れ、大面積化が容易であるなどのメリットがあるが、CNTの粉碎による劣化や、切断したCNTの長さが不均一であることにより、均一な電子源を形成する方法に課題がある。

CNTエミッタの直接形成法では、電極上に配置

した触媒に対し、CNTを直接成長させるため、バインダなどの残留物がないことや、CNT長さが比較的そろいやすいなどのメリットがあるが、従来の熱CVD法では基板温度が600~700℃程度必要であるため、非耐熱性ガラス基板を使えず、コストが高い課題があった。CNT合成温度の低温化に対して、プラズマCVD法などカーボン原料の活性化により、ガラス基板が使用可能な500℃以下でのCNT合成も可能だが、プラズマダメージなどによりCNTの結晶性が低く、エミッタの寿命に課題があるとされている。我々は、従来600℃以上が必要であった、熱CVD法によるCNT合成に対し、微量の水を添加することで、基板温度500℃以下にて垂直配向高密度CNTを形成することに成功した。これを用いた直接成長CNTエミッタについて報告する。本研究は、私学助成および、NEDO大学発事業創出実用化研究開発事業(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」の支援を受けた。

2. 印刷法CNTエミッタ

印刷法CNTエミッタの一般的な形成工程を図1に示す。100 μ m以上の長さの長尺のCNTを切断粉碎し、短尺化したCNTを得る。これを有機バインダ、

導電性ペーストとともにペースト化し、スクリーン印刷により、ガラス基板上の電極に対して塗布する。起毛処理などの表面処理、焼成工程での有機バインダを揮発燃焼を経て、CNT エミッタを得る。カーボンナノチューブ印刷エミッタでは従来、CNT の切断粉碎、分散の過程で生じる CNT の凝集や長さの不均一性により、エミッタ形成の均一性が低くなる課題があった。

触媒基板上にカーボンナノチューブを合成する基板法は、気相流動床法などと比較して、長さのそろった CNT を合成できるという利点があるが、基板法では、短尺の CNT を切断工程を経ずに作製するためには、大量の触媒基板が必要であった。

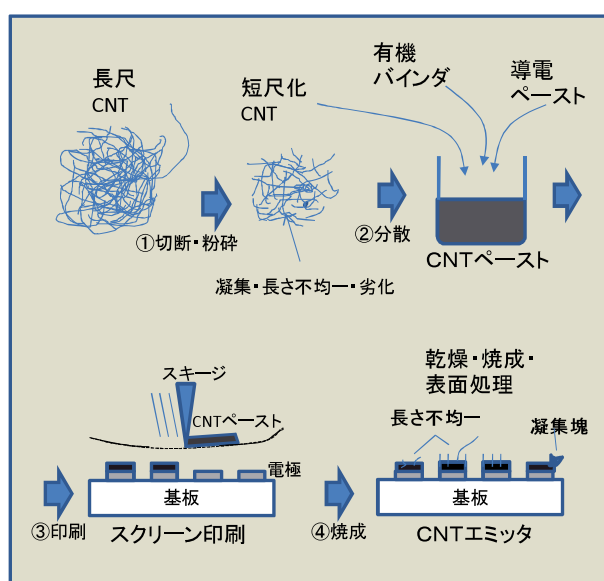


図1 一般的な印刷法 CNT エミッタの作製工程

カーボンナノチューブの基板法合成では、合成中の水蒸気の微量添加で、Fe 触媒近傍に活性な OH ラジカルが生じ、カーボンナノチューブの成長を阻害するアモルファスカーボンの堆積を抑制し、カーボンナノチューブの成長速度を飛躍的に向上させるスーパーグロース法¹⁾が、産総研により開発されている。Zhu らは、Super Growth 法において、カーボンソースを間欠導入に変更することで、切断されたカーボンナノチューブが多段成長することを見いだした²⁾。われわれは、この水蒸気切断法に注目し、従来プロセスを改良することで、均一長さの CNT が多段に成長した、多段短尺均一長 CNT の合成に成功した。短尺で均一長の CNT を多段に合成が可能となると、印刷法で用いる短尺 CNT を、切断粉碎の工程を経ず、直接 CNT ペースト化可能となるため、原理的に粉碎による劣化や凝集塊が生じ

ず、印刷法で用いる短尺の CNT 合成において有望な技術となると考えている。以下詳細を述べる。

2.1 熱 CVD 合成条件による CNT 合成制御

多段短尺均一長 CNT を合成するための基礎実験として、熱 CVD 基板法による CNT 合成の合成条件依存性を詳細に調べた。表1に実験条件をまとめる。Al/Fe 触媒は、Si 基板に対し、Al、Fe の薄膜を、真空を破らずに連続してこの順番に成膜した。触媒形成における基板温度は室温とした。この触媒付き基板を熱 CVD 炉に導入し、 3×10^{-4} Pa 以下の真空に排気後、炉内温度を昇温し、所定の温度に達した時点で、カーボンソースとしてアセチレンガスおよび水素を導入し、同時に、バブリング法により微量の水蒸気(1sccm)を添加した。原料ガス導入から1分程度経過後から触媒基板は黒色に着色し、CNT が成長を始めた。成長時間を10分と固定して、アセチレン流量、CVD 合成圧力、水素流量をパラメータとして、基板温度 665°C から 725°C にて、CNT を合成した。得られた CNT の成長長さを CCD 顕微鏡を用いて測定した。CNT 成長長さの合成パラメータ依存性を図2に示す。アセチレン流量 400sccm、合成圧力 300Pa、水素流量 20sccm において、合成時間10分で最大長さ 300 μ m の高密度垂直配向 CNT が合成された。SEM による観察から、基板上に垂直配向して成長した CNT の中央部は垂直に配向した CNT であり、上層の数 μ m はランダムに配向した CNT であることがわかった。薄膜触媒による CNT 合成においては、触媒サイズに分布があるために、触媒サイズにより CNT の成長速度が異なり、初期成長した CNT はランダムに配向し、その後高密度に垂直配向した CNT によって、ランダム配向 CNT が押し上げられた³⁾と考えられる。

表1 CNT 合成条件

基板	Fe(2nm)/Al(3nm)/Si
原料ガス	アセチレン + H ₂ + 水蒸気
アセチレン流量	150 ~ 600 sccm
合成温度	665 ~ 725°C
合成圧力	10 分固定

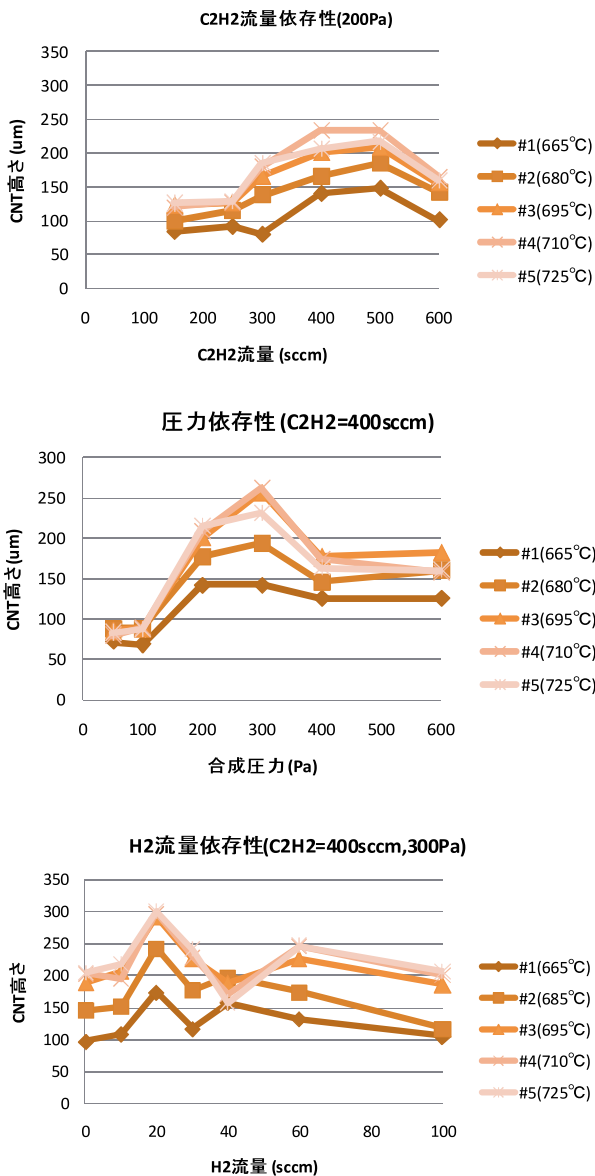


図2 基板温度 665 °C から 725 °C における、水添加 CVD 合成時間 10 分での CNT 成長高さの合成条件依存性 (C₂H₂ 流量、合成圧力、水素添加量依存性)

2.2 多段短尺積層 CNT の合成

アセチレンガス原料と水蒸気の間欠供給による切断技術を開発した。従来、カーボンナノチューブの成長途中に、水蒸気のみを導入することで、鉄触媒近傍のカーボンナノチューブが燃焼され、切断されることが報告されている。今回我々は、従来、水蒸気切断後、カーボンナノチューブの成長速度が低下していた課題に対し、5 段まではほぼ同等の長さの 20 μ m 以下の短尺 CNT が多段に成長した構造を作成することができた(図 3、4)。従来報告例の水蒸気切断法では水蒸気切断により CNT は多段に合成できているが、CNT の長さがそろっていない

課題がある²⁾。また、水蒸気アニールにより、先端に存在する低層数の CNT のみを選択的に燃焼除去する技術を開発した。水蒸気切断法により合成した CNT を IPA 中超音波処理により分散させ、シリコン基板上に塗布後、CNT の分散状態を SEM により評価した。図 5 にその SEM 像を示す。20 μ m 長の CNT が凝集塊を生じることなく、基板上に分散していることがわかる。

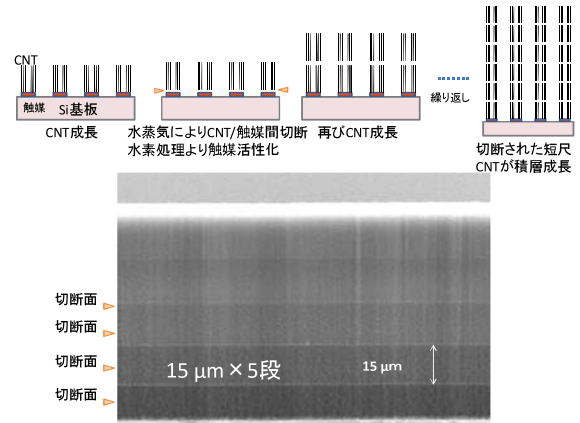


図3 水蒸気切断法により合成した 15 μ m 長の CNT が 5 段重なった構造。合成条件および触媒界面制御により、各段の長さを均等に成長させることができた。

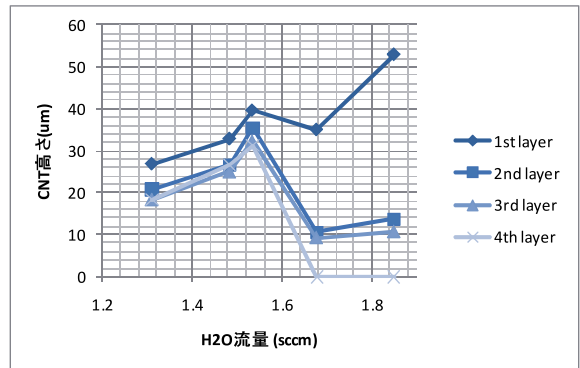


図4 水蒸気切断法により、4 段に成長させた CNT の各段の CNT 高さの水蒸気流量依存性 添加する水蒸気流量が多い(1.8 sccm)と、1 段目の成長高さは増加するが、2 段目以降の成長は阻害され短くなることがわかる。水蒸気流量 1.5sccm において、各段の高さが均等になることを見いだした。

従来報告されている CNT 印刷プロセスでは、長尺のカーボンナノチューブを粉砕・切断処理し、バインダとともに印刷ペースト化する例が多い。作製した CNT 印刷エミッタには、切断工程、印刷ペースト化の工程において、カーボンナノチューブが凝集する課題が知られている。我々の試作において

もインプレントライオードの発光試験で、輝点密度が $370 \text{ 点}/\text{cm}^2$ と低くまばらであった。印刷ペースト中に凝集したカーボンナノチューブは、印刷後、カソード上に凝集塊を生じ、電子放出点として働くために、輝点密度が低くなったと考えられる。水蒸気切断により形成した均一長さの短尺 CNT は、後処理での粉碎・切断の工程がないので凝集塊がなく、酸処理の必要がないので CNT への欠陥導入がおこらず、輝点密度の高い印刷エミッタ材料として適していると考えられる。今後水蒸気切断法で作製した均一長さの短尺 CNT を用いて印刷エミッタを試作し、 $8,000 \text{ cd}/\text{m}^2$ の目標を達成する予定である。

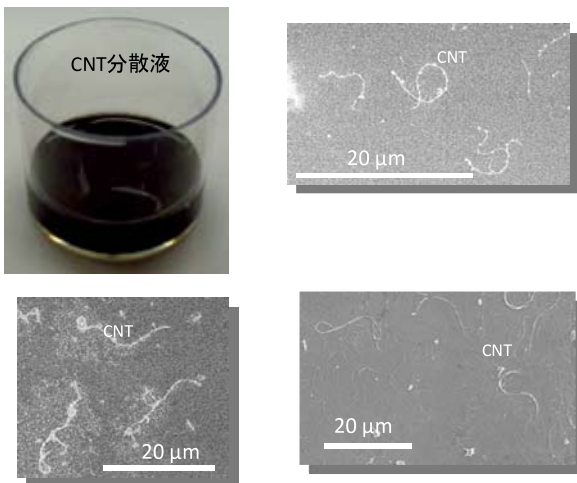


図 5 水蒸気切断法により合成した $20\mu\text{m}$ 長さ CNT の IPA 分散液と、これをシリコン基板上に塗布乾燥した SEM 像。それぞれの SEM 像は基板上の任意の位置で測定した。基板上長さ $20\mu\text{m}$ の CNT が、凝集することなく、基板上に分散配置していることがわかる。

2.3 三極電極構造設計の検証試作

CNT エミッタの光源応用では、適切な三極電極構造(カソード・ゲート・アノード)を用い、カソードから放出される電子の量をゲート電圧によりコントロールすることで、輝度調整や発光エリア制御など光源の高機能化、高付加価値化が図れるため、目的とする省エネ光源の開発において、これを実現するための電極構造の設計は重要な技術開発となっている。

共同研究企業の従来プロセスでは、スクリーン印刷で作製したカソードゲート間距離 $100\mu\text{m}$ ギャップの電極を使用し、アノード上 ON 電流 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、ON/OFF 比 3 桁以上となるゲート駆動電圧は、 400V (ON = 0V 、OFF = -400V) が得られていた。電源の低コスト化などの目的で、駆動電圧の 100V 以下

への低電圧化が求められている。図 6 に、カソード・アノード電極幅 $100\mu\text{m}$ 、アノード ON 電流 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、ゲート駆動電圧 100V のもとでの、アノード電流 ON/OFF 比のカソードゲート間距離(ギャップ)依存性シミュレーション結果を示す。計算上、カソードゲート間距離を $30\mu\text{m}$ 以下とすることで、3 桁の ON/OFF 比を得られることがわかった。

このシミュレーション結果に基づき、フォトリソグラフィによる電極加工により、カソードゲート間距離 $25\mu\text{m}$ の FEL を試作し、設計の実証試験をおこなった。結果、ON = 0V 、OFF = -200V (200V 駆動)で 3 桁の ON/OFF 比が得られた。目標では、アノード ON 電流 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、アノード電流 ON/OFF 比 3 桁以上と定義したゲート駆動電圧について、H20 年度に 200V 駆動、H21 年度に 100V 駆動を目標としている。ゲート駆動電圧について、平成 20 年度の目標 (200V 駆動)を達成した。試作パネルをゲート電圧 100V 駆動したところ、2 桁のアノード電流 ON/OFF 比が得られ、シミュレーションで期待される ON/OFF 比 3 桁とは、1 桁の違いがあった。今後、カソードゲート間のゲートリークをシミュレーションに取り込むこと、カソード上 CNT エミッタ領域の実験値との整合などシミュレーションの精度向上を図り、FEL 試作パネル設計に反映する。今後の取り組みとして、電極パターン形状の変更などにより、アノード電流 ON/OFF 比 3 桁以上を得る駆動電圧を 100V 以下に低減する。アノード上電子分布の計算では、蛍光体利用効率は最大 65% であった。電子放出分布均一化が可能な電極構造を設計する。また、3D 電界計算を用いた電極 2 次元配置最適構造により、駆動電圧を低減させる。

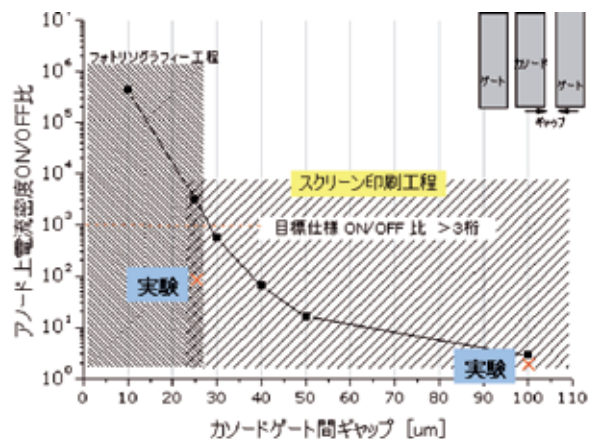


図 6 ゲート駆動電圧 100V におけるアノード上電流密度 ON/OFF 比のシミュレーションと、実験結果比較。カソードゲート間ギャップを縮小することで、ON/OFF 比の向上を実証した。

2.4 アノード電流密度の電極パターン依存性

アノード電流密度およびアノード電流密度の100V 電圧駆動 ON/OFF 比の、インプレントライオード電極の電極構造依存性について、カソードゲート間距離、電極幅、カソードゲート電極幅比の詳細な解析をおこなった。モデル図を図7に示す。アノード電圧は13.3kV、カソードーアノード間距離は4mmとした。ここで、従来技術のソナック試作パネル実験データを参考に、FEバックライトとして必要なON 電流密度を $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ と仮定し、エリア制御などで必要なバックライトとしてのアノード電流密度のON/OFF 比の仕様を3桁と定義した。

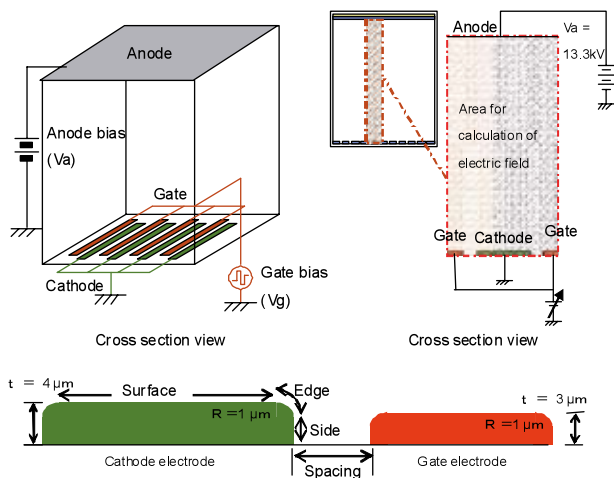


図7 インプレイン3 極構造電極 CNT エミッタアレイのシミュレーションモデル

カソード、ゲート電極幅を $100\mu\text{m}$ とした時、アノード電流のカソードゲート間スペーシング依存性(図8a)、およびアノード電流ON/OFF 比のカソードゲート間スペーシング依存性(図8b)を示す。ゲート電圧の振幅 $\pm 50\text{V}$ の方式について比較した。ON = $0\text{V}/\text{OFF} = -100\text{V}$ (振幅 $\pm 50\text{V}$)の駆動方式は、ON = $100\text{V}/\text{OFF} = 0\text{V}$ の駆動方式(振幅 $\pm 50\text{V}$)と比較し、ON/OFF 比が大きくとれた。これは、OFF 電圧 -100V の印加時に、カソードエッジへの電界が有効に低減でき、カソード電流のOFF 電流を大きく下げられることが原因であった。図6に示したマイナス駆動による同様のシミュレーション結果に対し、今回、電界強度のより精密な計算を行ったことで、ゲート電圧 -100V におけるアノード電流がより正確に評価でき、カソードゲート間スペーシングにはON/OFF 最大となる最適値があることがわかった。カソードゲート間スペーシングが $25\mu\text{m}$ において、ON/OFF 比最大値 5×10^4 が得

られることが計算により求められた。次に、カソードゲート間スペーシングを、 $30, 40, 50\mu\text{m}$ とした時、アノード電流密度ON/OFF 比の電極幅依存性を調べた。スペーシングを $30\mu\text{m}$ と短くした場合、電極幅が $200\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ において、電極幅が狭いほどON/OFF 比が大きくなり、電極幅 $50\mu\text{m}$ において $> 10^5$ のON/OFF 比が得られることがわかった。

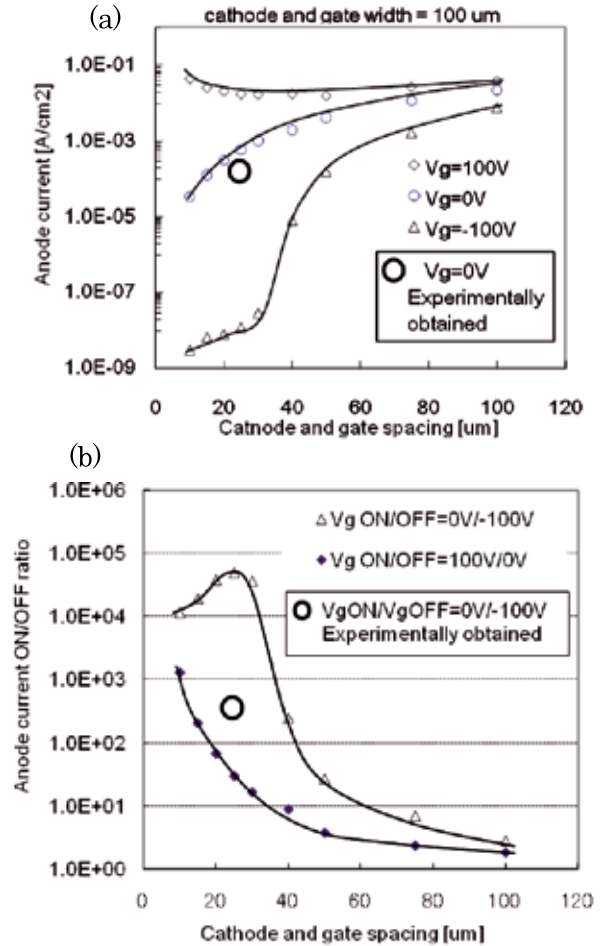


図8 (a)アノード電流のカソードゲート間スペーシング依存性。ゲート電圧 $-100, 0, 100\text{V}$ 。(b)アノード電流ON/OFF 比のカソードゲート間スペーシング依存性。

次に、さらに最適化を進め、カソードゲート間スペーシングを $30\mu\text{m}$ と固定し、アノード電流およびアノード電流ON/OFF 比のカソード幅、ゲート幅依存性を調べた。結果を図9に示す。カソード/ゲート幅が $25 \sim 200\mu\text{m}$ の範囲において、カソード/ゲート幅比が小さいほどアノード電流ON/OFF 比が大きくなることがわかった。印刷電極で加工可能な $70\mu\text{m}$ 幅のカソード電極では、ゲート幅 $200\mu\text{m}$ において、 10^6 のON/OFF 比が得られることがわかった。電極形成手法を限定しなければ、カソード幅を

25 μm とし、ゲート幅を200 μm とすることで、ON/OFF比 5×10^{10} が得られることがわかった。これらの計算ではOFF電流を下げることに注目し、ON = 0V、OFF = -100Vで最大のON/OFF比が得られる電極配置について計算した。これらの駆動条件において、アノードON電流 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が得られることは、図8(a)、図9(a)に示されている。ON = 0V/OFF = -100Vのゲート駆動(マイナス駆動)では、電子のゲート引き出しの横方向電界による電子弾道広がり効果は期待できない。すなわち、アノード上の蛍光体の面積有効利用がなされない。今後ゲート駆動電圧がON = 100V/OFF = 0V(プラス駆動)においても最大のON/OFF比を得る駆動条件を可能とする電極構造を設計試作し、汎用LSIの利用が可能となる振幅100V以下のON/OFF比3桁の低電圧駆動と、アノード上蛍光体の面積有効利用を両立させる。

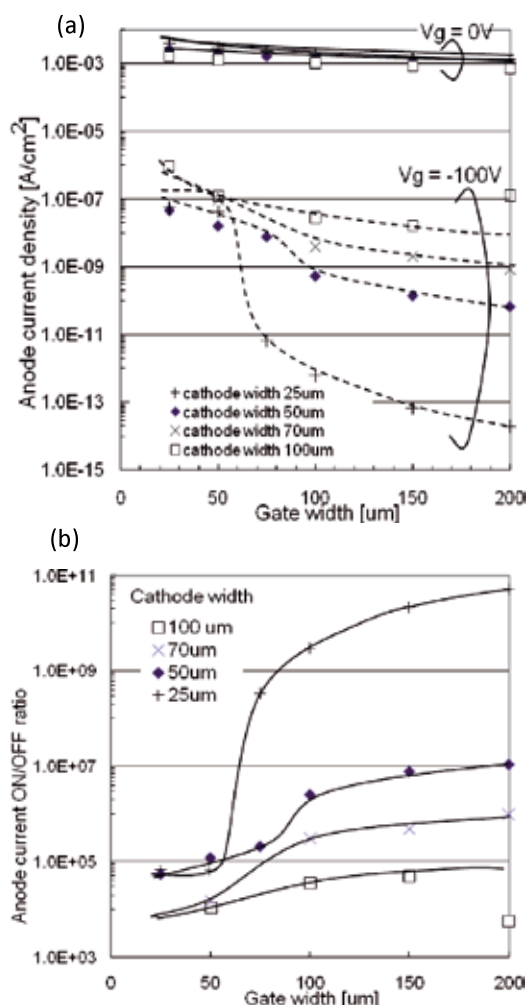


図9 (a)アノード電流および(b)アノード電流 ON/OFF比のゲート幅依存性。ON = 0V / OFF = -100V 駆動。カソード幅がそれぞれ 25, 50, 70, 100 μm について。

3. 直接成長パターン化CNT エミッタ

3.1 直接成長CNTによるパターン化エミッタ⁴⁾

発光効率を向上させる目的で、カソード電極上に多数の孔を開け、カソード表面への電界集中効果を向上させたエミッタを作製した。直径80 μm の孔が等間隔に開いたカソードエミッタを作製した。エミッタとなるカーボンナノチューブは基板温度550 $^{\circ}\text{C}$ 以下の熱CVD法により、フォトリソグラフィにより加工したカソード電極上のFE/Al触媒に対し直接成長させた。一般的に、熱CVD法ではカーボンソースあるいは触媒の活性化のためには熱エネルギーが必要なために、一般的に、熱CVD法により垂直配向CNTを合成するためには、600 $^{\circ}\text{C}$ 程度以上の温度が必要で、それ以下の温度では、ランダム配向で低密度のCNTが成長することが知られている。カーボンソースの効果的な分解や、触媒表面の活性化のために、プラズマが援用することにより、カーボンナノチューブの合成温度を低温化することが試みられているが、プラズマによるダメージあるいは、熱的に非平衡な成長のために、カーボンナノチューブ内に欠陥が導入されたり、熱CVDで得られるような筒状(ホロー構造)を得ることが困難である。われわれは、熱CVD法において、微量の水添加により、垂直配向高密度カーボンナノチューブの合成温度が低温化することを見出し、カーボンナノチューブの低温成長においてCrまたはMoWのカソード電極材料が適していることを見出した(IDW08⁴⁾、特許)。図10に、作製したパターン化CNTエミッタの走査電子顕微鏡像と、簡単なプロセスフローを示す。ガラス基板上にパターン化配置した電極上に対し、1.5 μm 程度の短尺のCNTが、垂直に配向して 10^9 本/cm以上の高密度に直接形成出来ていることがわかる。

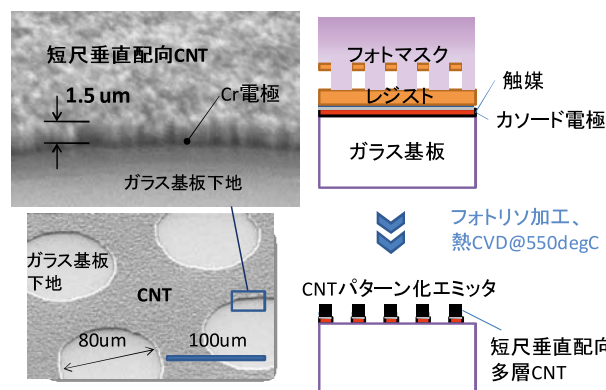


図10 ガラス基板電極上に形成したパターン化CNTエミッタの電子顕微鏡像と工程概略

FE/Al 薄膜触媒を用い、カソード電極上に設けた 80 μm サイズの孔間隔を、20 μm 、40 μm 、160 μm と変えて格子状に配列させたエミッタを作製した。これら孔間隔を変えて作製したエミッタの電界電子放出特性(ダイオード構成)の比較を図 11 に示す。

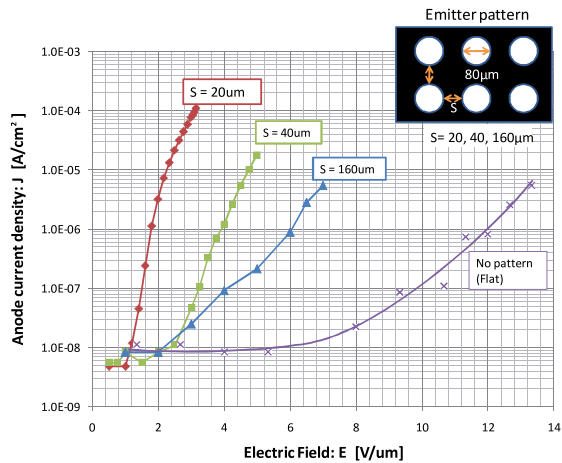


図 11 パターン化エミッタのパターン配置(カソード電極上に開けた孔間隔)依存性。孔間隔を狭めることで電子放出のしきい電界強度を下げる事ができた。

孔間隔を狭めるほど、電界電子放出のしきい電界強度が下がり、孔間隔 20 μm とすることで、1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電子放出密度を得るしきい電界強度 1.8V/ μm が得られた。同電極構造をモデル化し、アノード電圧 10kV、カソードアノード間距離 2 mm の条件で、パターン化カソード電極上の電界強度分布を計算した。図 12 に結果を示す。カソード電極上に設け

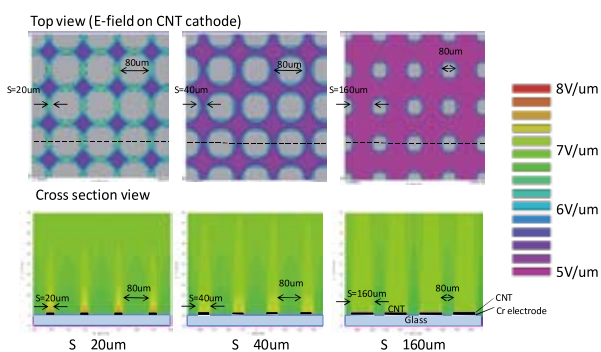


図 12 (図 11)と同じパターン化電極構造をモデル化し、アノード電圧 10kV、カソードアノード間距離 2mm として計算した、カソード電極上の電界強度分布。カソード電極上に開けた孔のエッジ周辺において、カソード孔スペーシング距離(S)を減少させるに従い、電界強度が増加し、孔スペーシングを短くすることによる電界集中効果が確認できた。

た孔の距離(スペーシング)を狭めることにより、カソード孔周囲の電界強度が上昇することが確認できた。これにより、カソードのパターニングにより、カソード電極上への電界集中効果を促進し、電子放出効率を制御可能であることがわかった。孔間隔 20 μm のエミッタの発光強度は図に示すように 65mm の領域にて、均一性高く発光させることができた(図 13)。

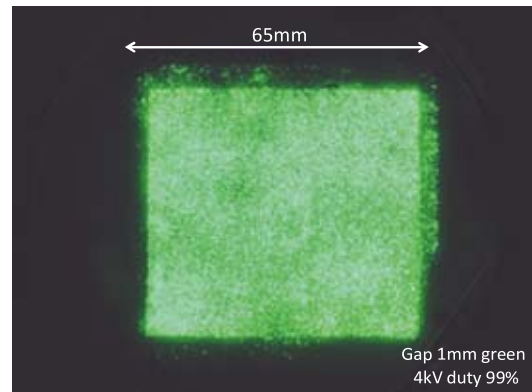


図 13 基板電極上直接形成 CNT パターン化エミッタ発光写真

CNT は合成温度 490 $^{\circ}\text{C}$ から 550 $^{\circ}\text{C}$ において、水添加量に依存した長さに成長することを確認した。ガラス基板上に 550 $^{\circ}\text{C}$ で直接形成した短尺高密度パターン化 CNT エミッタの電子放出初期特性を評価した。印加電圧 10kV、電子放出電流密度 790 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ duty 比 2.5 % (実効 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$) の電子放出が 40 時間以上安定に電子放出することを実証した(図 14)。高密度に成長した短尺の垂直配向 CNT により、CNT1 本あたりの電流負荷は小さく抑え、電極をパターン化したことにより、カソード表面への電界強度を増加させ、CNT が高密度に存在することにより生じる電界遮蔽効果を抑制できたことが、安定なエミッタの実証に寄与したと考えている。この結果は、学会発表し⁴⁾、特許出願した(特願 2009-47406「電子放出素子」)。

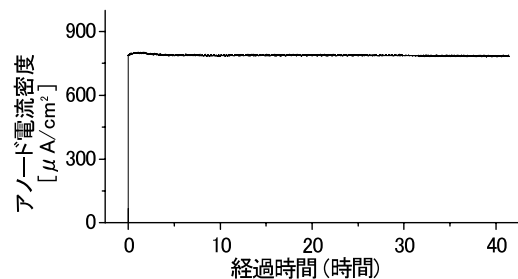


図 14 パターン化 CNT 10kV, 790 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ duty2.5% の電子放出電流安定性(IDW08)

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(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」の支援を受けた。

文献

- 1) Hata, K., Futaba, D. N., Mizuno, K., Namai, T., Yumura, M., Iijima, S., Science, 306,5700 (2004) 1362-4.
- 2) Zhu et al., Nano lett. 5 (2005) 2641.
- 3) T. Komukai et al., JJAP, 45, 11 (2006) 8988-8990.
- 4) H. Furuta et al., “Fabrication of Directly Grown Vertically Aligned CNT Pattern Emitter on Glass” , International Display Workshop 08 (IDW08), (Tokio messe, Akita) (2008).

CNTs for FEL applications

**Hiroshi Furuta^{*}, Toshiyuki Kawaharamura, Katsumasa Kawabata,
Mamoru Furuta and Takashi Hirao**

Research Institute for Nano devices, Kochi University of Technology
185 Miyanokuchi, Tosayamada, Kami city, Kochi 782-8502 JAPAN

E-mail: * furuta.hiroshi@kochi-tech.ac.jp

Abstract: Carbon nanotubes (CNTs) have attracted considerable attention as a field emitter material for the application of high efficient field emission lamps and field emission displays. The screen printing CNT emitters and directly grown CNT emitters on electrodes were fabricated. The inplane triode were also fabricated by screen printing method for the application of FELs. We found that the growth temperature of the high density and vertically aligned CNT could be reduced by the additional H₂O vapor during the CNT growth process. The CNTs were directly grown on patterned cathode electrode utilizing glass substrate below 520degree C. The patterned CNT emitters (6cm×6cm) on glass showed uniform emission. These emitter will contribute to achieve future high efficient emission lamps and displays

