

平成 18 年 3 月修了  
博士（工学）学位論文

熱 CVD 法によるカーボンナノチューブの合成および  
電界電子放出素子への応用に関する研究

Synthesis of CNTs by Thermal CVD and  
its Application to Field Emission Devices

平成 17 年 12 月 16 日

高知工科大学大学院 工学研究科 基盤工学専攻

学籍番号 1076008

小向 拓治

Takuji Komukai



## < 目次 >

第 1 章 緒論	4
1-1 緒言	4
1-2 フラットパネルディスプレイの市場トレンドと各種方式比較	6
1-3 電界電子放出ディスプレイの各種方式比較	13
1-4 電界電子放出ランプ	20
1-5 本研究の目的と構成	24
第 2 章 電界電子放出特性	27
2-1 電界電子放出現象	27
2-2 電界電子放出特性の電流密度と電界の関係	28
第 3 章 カーボンナノチューブの合成技術および評価技術	36
3-1 カーボンナノチューブの種類と応用分野	36
3-2 カーボンナノチューブの合成方法	41
3-3 研究に使用した実験装置	49
3-4 研究に使用した評価装置	52
第 4 章 熱 CVD 法によるカーボンナノチューブの合成	63
4-1 緒言	63
4-2 Fe / Al 積層触媒の膜厚によるカーボンナノチューブの密度制御	64
4-3 Fe / Al 積層触媒を用いた長尺カーボンナノチューブの構造解析と成長モデル	74
4-4 パターン化によるカーボンナノチューブの電界電子放出特性の向上	86
4-5 パターン化されたカーボンナノチューブエミッタの電界電子放出特性経時安定性評価	91
4-6 カーボンナノチューブ結晶性の成膜条件依存性および電界電子放出特性評価	99

4-7 Fe 触媒を用いた熱 CVD 法によるカーボンナノチューブ合成に 対する電界印加効果	105
4-8 Fe / Al 積層触媒を用いた熱 CVD 法によるカーボンナノチューブ 合成に対する電界印加効果	112
4-9 まとめ	116
 第 5 章 Fe / Al 積層触媒基板を用いたカーボンナノチューブの大量合成 技術の開発および印刷方式電界電子放出素子の作製評価	119
5-1 緒言	119
5-2 触媒付基板を用いた触媒基板上高純度カーボンナノチューブの大 量合成技術の開発	120
5-3 触媒付基板上カーボンナノチューブ膜の乾式回収方法の開発	125
5-4 触媒付基板を用いた熱 CVD 法による高純度カーボンナノチューブ の年間生産量計算	129
5-5 高純度カーボンナノチューブを用いた印刷法エミッタの作成	132
5-6 印刷法により作成したエミッタの電界電子放出特性評価	135
5-7 まとめ	137
 第 6 章 総括	139

参考文献

研究業績

謝辞

## 第1章 緒論

### 1-1 緒言

電界電子放出現象に基づくディスプレイ (Field Emission Display : FED) やランプ (Field Emission Lamp : FEL) は、陰極から電界電子放出現象により電子を取り出し、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の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。

電界電子放出現象は古くから知られている現象であり、詳細は2章にて説明するが、固体表面に印加された電界により表面ポテンシャル障壁厚さが減少し、トンネル効果によって真空中に電子が放出される現象である。トンネル効果を生じさせるためには、固体表面に非常に強い電界 ( $10^7 \sim 10^8$  V/cm) を形成する必要があるため、従来はサブミクロンの微細加工技術を用いて尖鋭化させた金属を電界電子放出素子 (エミッタ) として用いる研究が行われてきた。このスピント型と呼ばれるエミッタ形成法は製造コストが高く、大面積化が困難であるという課題を有していた。

炭素材料 (カーボン) は化学的に安定であり、熱伝導性に優れ、電界電子放出特性に優れることから電子放出素子の材料として注目されている。炭素材料は、その構造から、 $sp^3$  結合からなるダイヤモンドや、 $sp^2$  結合からなるグラファイトシートが知られている。

カーボンナノチューブは 1991 年 NEC の飯島らによりカーボン電極の陰極堆積物中に発見された新たなナノスケール材料であり、6 員環のグラファイトシートを円筒状にしたものである。<sup>1),2)</sup>

カーボンナノチューブ (Carbon NanoTube : CNT) は筒状構造で、先端は開放端もしくは半球フラーレンで終端されている中空構造を持ち、直径が 1 ~ 2 nm の単層ナノチューブ (Single-walled NanoTube : SW-NT) と、円筒内に同心円状に複数のナノチューブが存在する直径 5 ~ 50 nm の多層ナノチューブ (Multi-walled Carbon NanoTube : MW-CNT) の 2 種類が存在する。

電子材料用途を考えた場合、そのナノスケールの尖鋭性と大きなアスペクト比によってもたらされる電界集中効果、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、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、フラットパネルディスプレイや電界放出ランプへの応用は大きな産業として期待されている。

ここでディスプレイおよびランプ産業の動向について述べる。

ディスプレイ市場は、従来のアナログ TV 放送規格である National Television Standards Committee : NTSC 方式 (画素数 480 × 720 画素) から 1080 × 1920 画素へと 5.5 倍近く高精細化されたハイビジョン放送が 2000 年 12 月より BS にて開始され、2003 年 12 月からは 3 大都市圏を皮切りに地上デジタル放送 (ハイビジョン) へと展開され、2011 年 7 月のアナログ放送廃止までにすべてのテレビ受像機がハイビジョン対応に買い換えが進む、歴史的な技術革新がスタートしている。

一方、ランプの市場は低消費電力および環境負荷の低減が開発の動向となっ

ている。CO<sub>2</sub>に代表される温室効果ガスの削減(日本の場合対1990年比で6%)を義務付けた京都議定書が発効されたことによる省電力化の加速、またEU諸国で2006年7月より実施される電気製品への4種の重金属[鉛、水銀、カドミウム、六価クロム]と2種の臭素系難燃剤[ポリ臭化ビフェニール、ポリ臭化ジフェニルエーテル]の使用禁止:RoHS規制対象物質に水銀が含まれているため、従来の水銀を含有する蛍光灯に代わる環境負荷の少ない光源が求められており、今後低消費電力で環境負荷の少ないFEランプの市場の拡大が見込まれる。

本研究は、このような社会的背景の元、ディスプレイおよびランプへの応用を前提としてCNT材料の合成と電界電子放出(Field Emission:FE)素子への応用に関する研究を行ったものである。本研究では、ナノスケールカーボン材料の代表であるCNTを用いた電界電子放出素子のパターン形成による電界電子放出の高性能化と高信頼性化およびCNT合成に関する形態制御技術と電子放出特性の相関について検討した。また、その結果に基づいてCNTの大量合成技術を開発し、後述する印刷方式のCNTエミッタ作成および評価を行った。

本章ではFPDの市場トレンド、各種方式比較を行った後、FELの各種方式と技術ならびに市場動向に関して詳説し、本研究の位置付けを明確にする。

## 1-2 フラットパネルディスプレイの市場トレンドと各種方式比較

近年、ディスプレイは高臨場感を求めて急速な発展を見せている。具体的には大画面・高精細化の流れであり、画面が大きくなれば、それに見合った精細度が求められることになる。大画面、高精細技術には、現在の地上波などの

NTSC 方式よりも高品位な映像ソースを指す高品位 TV ( Hi-Definition TV )( ハイビジョン ) が普及しつつある。

ハイビジョンはNHKが開発した High Definition TV :HDTV 規格の略称であり、1080i、720p、480p、480 の 4 種類の規格が定められている。数字部分は有効走査線数を示し、末尾の i は 1 画面を奇数走査線と偶数走査線の 2 回に分けて表示を行うインターレース走査を、p は 1 画面を 1 回の画面走査で表示を行うプログレッシブ走査を表している。走査線数は総走査線と、画面に表示される有効走査線があり、ハイビジョン方式では総走査線数 1125 本、有効走査線数 1080 本、現行放送である NTSC 方式では総走査線数 525 本、有効走査線数 480 本である。

社団法人 電子情報技術産業協会 ( JEITA ) が定めるハイビジョン受像機の定義は、(1) CRT を使用した受信機では、走査線数 1125 i 及び 750 p をフルデコードして、それらを 1125i 又は 750 p で表示できること、(2)フラットパネルを使用した受信機では、走査線数 1125i 及び 750 p をフルデコードして、それらを垂直画素数 650 以上で表示できること、と定めている。ハイビジョン化による走査線数の向上により、TV に求められる画面サイズも大きく変化する。現行放送では、TV の走査線の粗さが気にならない程度に視聴するためには、画面高さの 6 ～ 7 倍の距離を離れて見る必要があるのに対して、ハイビジョン方式の最適視聴位置は画面高さの 3 倍程度と半分以下の距離となる。例えば、50 インチディスプレイの最適視聴位置は現行放送の 6 ～ 7m に対して、ハイビジョン放送では 2 m となる。このハイビジョン化による画角の増大と、それによる臨場感の向上が大きな要因となり、大画面ディスプレイが要求される様になってきている。

これら放送技術の流れに対し、従来の CRT では大画面化とともに奥行きや重



量が大幅に増大するため、民生用途としては 36 インチが限界のサイズである。

一方、近年需要が活発化しているフラットパネルディスプレイ（FPD）は CRT に比べて大幅な薄型・軽量・低消費電力化が可能で、ハイビジョン映像に必要な解像度を確保しつつ大型化が可能なため、ハイビジョン放送の開始とともにそのシェアを大きく拡大している。

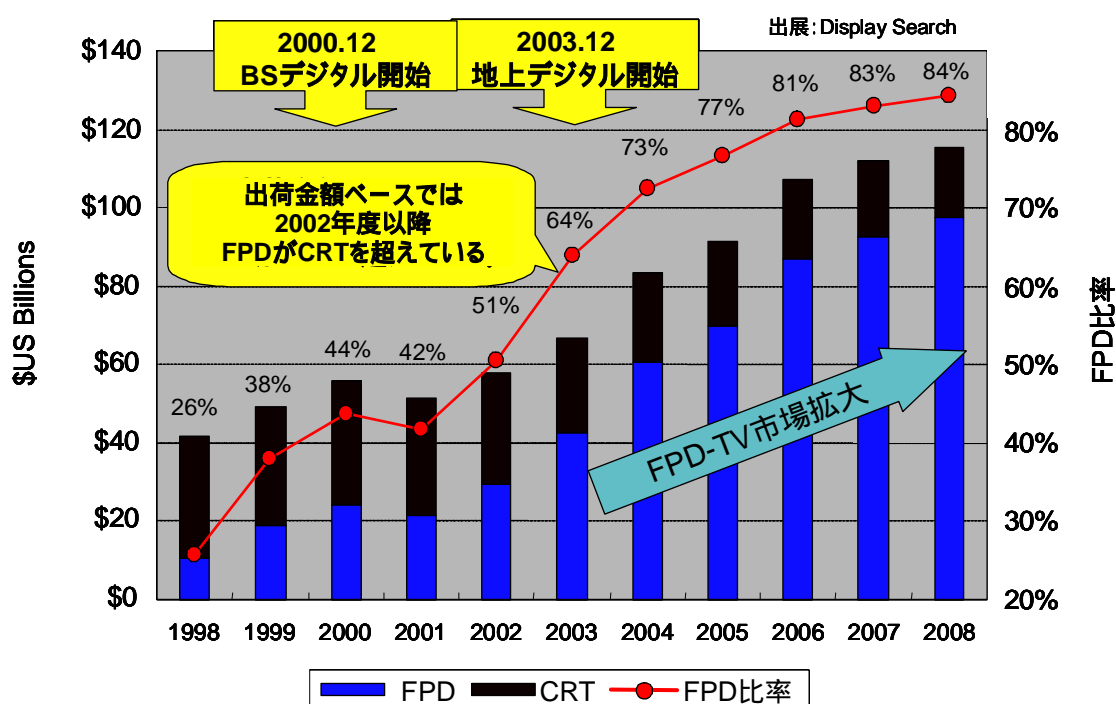


図 1. ディスプレイ市場と将来トレンド

また、将来的な放送と IT が融合したマルチメディア社会においては、TV 受像機は情報ディスプレイとしての機能も要求されるようになるため、解像度と画面サイズの増大は引き続き継続していくものと考えられる。

図 1 にディスプレイの市場推移と将来トレンドを示す。<sup>3)</sup>

2000 年の BS デジタル放送の開始と前後してディスプレイ市場の中でフラットパネルディスプレイの占める割合は増大し、2003 年の地上デジタル放送の開

始とともに出荷金額ベースで FPD が CRT を上回った。その後、2005 年度は出荷額、台数ベースともに薄型ディスプレイの出荷は CRT を上回り、名実ともに薄型ディスプレイ（FPD）が大画面・高精細ディスプレイのスタンダードとなった。今後は 2011 年のアナログ放送廃止に向けた買い換え需要が進み、2008 年度では金額ベースでディスプレイ市場の 84% を FPD が占めるまでに成長すると期待されている。

表 1. 大型 TV 向けフラットパネルディスプレイ各種方式比較表

方式	薄型化	大型化	高精細化	応答	視野角	消費電力
<b>液晶 (LCD)</b>						
<b>プラズマ (PDP)</b>						
<b>FED</b>						

表 1 に各種 FPD の特徴比較を示す。大画面 FPD は、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイ(PDP)、電界電子放出ディスプレイ(FED)に大別される。現在市販されている大画面ディスプレイは、プロジェクション型を除くと、LCD と PDP の 2 種類である。LCD は薄型・軽量を最大の特徴としている反面、応答速度や視野角といった大画面・映像ディスプレイに必要な要素に課題を有している。一方、PDP は薄型化・高精細化といった点では LCD に及ばないものの、大画面・映像ディスプレイに要求される、視野角や応答速度に優れる。しかしながら、PDP は後述のように消費電力が最大の課題である。FED はこれら 2 方式に比較して、大画面・映像ディスプレイの要求項目である応答速度と

視野角に優れ、消費電力に優れる、大型ディスプレイの本命と考えられている。

以下に各ディスプレイの特徴と課題を述べる。<sup>4),5),6)</sup>

### 液晶ディスプレイ：LCD

液晶ディスプレイ (Liquid Crystal Display : LCD) は対向する 2 枚の透光性 (ガラスやプラスチック) 基板に挟んだ複屈折効果を有する液晶材料を光シャッターに用いて表示を行うディスプレイの総称であり、図 2 に示すように液晶セルと偏光フィルター、光源 (バックライト) から構成される。

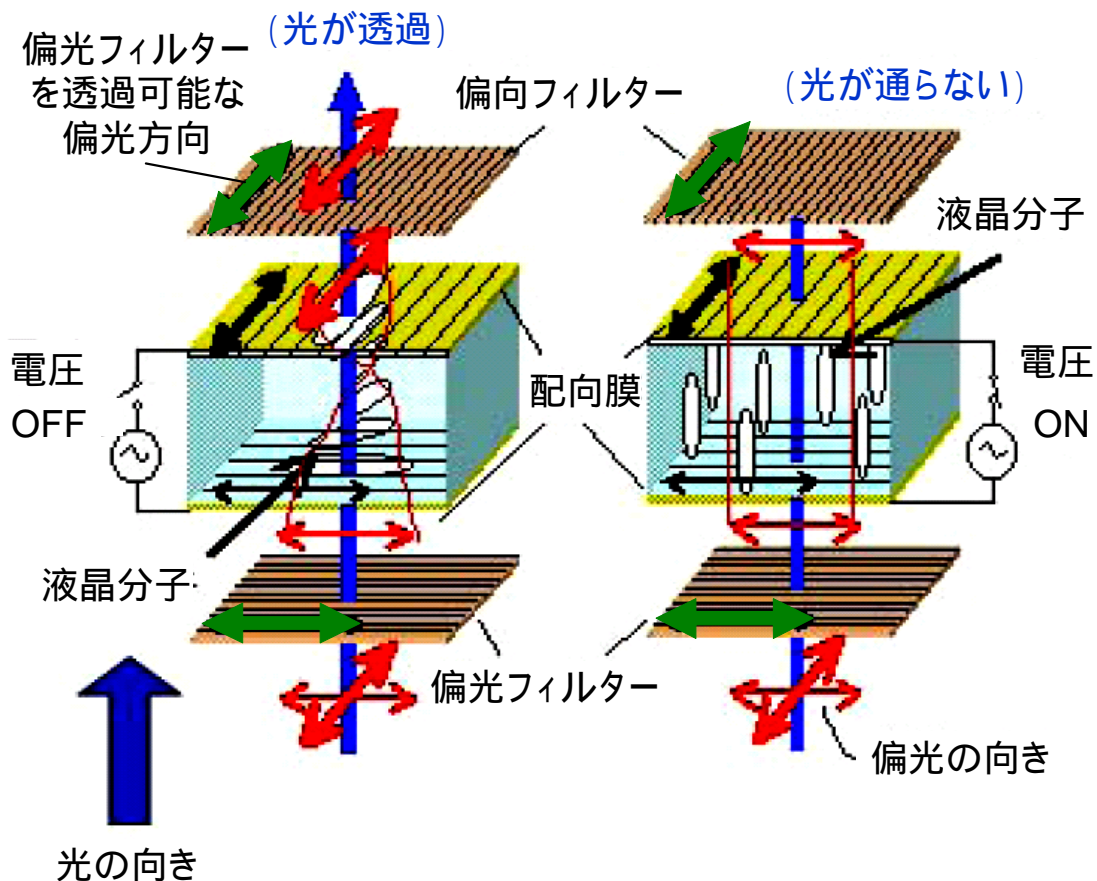


図 2. 液晶ディスプレイの原理

液晶セルは、それぞれ配向処理を行った二枚の透明電極を有する基板間に厚さ数ミクロンのスペーサーにて均一な液晶ギャップを形成したのち液晶材料を注入し、防湿目的で周辺部をシールして組み立てられる。偏光板はあらゆる偏光成分を含む光源光から特定の偏光成分のみを透過させるものである。映像・情報表示装置に用いられる Twisted Nematic (TN) 液晶の場合、液晶分子の長軸方向は二枚の透光性基板間で  $90^\circ$  ねじれている。従って二枚の偏光板を直交するよう張り合わせた液晶セルでは電圧を印加しない状態では入射光は液晶セル内で  $90^\circ$  偏向された後偏光板を透過する。これに対して液晶セルに電圧を印加した状態では液晶分子は電界方向に配列する。この状態では入射光は液晶セル内で偏光方向が変わらず対向する偏光板で遮蔽され、電圧印加状態で光遮蔽を行う表示モードをノーマリーホワイトモードと呼ぶ。このように液晶セルを光シャッターとして用い、RGB それぞれからなるカラーフィルターを組み合わせることで映像・情報表示を実現している。情報・映像表示用 LCD は、その駆動方式からパッシブマトリックス方式とアクティブマトリックス方式の2種類に大別されるが、表示画素毎に形成した薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor: TFT) により電荷の蓄積および保持を制御するアクティブマトリックス駆動 (Active Matrix LCD: AM-LCD) が表示品質の面から主流となっている。

液晶ディスプレイは、薄型・軽量、低消費電力、色純度に優れ、表示品位の劣化が少ないといった優位性がある反面、カラーフィルターや液晶材料の光利用効率が悪く、液晶の複屈折モードを使用するため視野角が狭く、液晶材料の応答速度が遅いといった課題を有する。視野角に関しては表示モードや光学補償フィルムによる改善、応答速度に関しては液晶材料の改善や黒挿入表示によるホールド表示からインパルス型への変更等の改善が進んでいるものの、今なお本質的な問題として捉えられている。

### プラズマディスプレイ (Plasma Display Panel:PDP)

プラズマディスプレイ(PDP)はガス放電を利用したディスプレイであり、パネル内部に封入された Ne と Xe 混合ガス放電により発生した紫外線で蛍光体を可視発光させ、カラー表示を行っている。図 3 に現在実用化されている 3 電極型面発光 AC-PDP(Alternating Current-PDP)の基本的なセル構造を示す。

各セルには前面板側に表示放電を行うための維持電極対、背面側には維持電極と直行する方向にアドレス電極が形成され、アドレス電極と維持電極の片側とでマトリックスが形成され、セル内の放電が制御される。背面基板側にはリブと呼ばれる高さ 100  $\mu\text{m}$  程度の隔壁がアドレス電極と平行して形成され、ガラス基板間のスペーサーとして機能する。

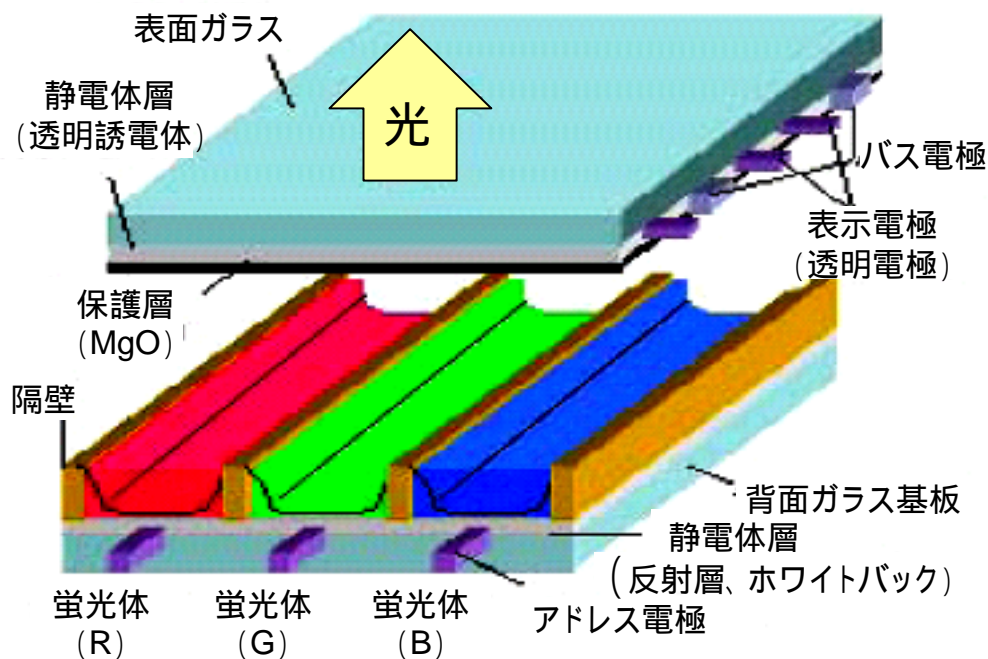


図 3. プラズマディスプレイの表示の原理

PDP は現在 100 インチを超えるディスプレイが試作されている。プラズマディスプレイは自発光型ディスプレイであり、視野角に優れ、高速応答が可能で

ある。しかしながら、発光メカニズムがマイクロプラズマ放電により発生した紫外線で蛍光体を励起する２段階発光のため発光効率が悪く、各画素での放電遅れを防止するため画素が黒表示でも予備放電を残す必要があり、消費電力やコントラストに課題を有する。また、高精細化に関しても、画素サイズが小さくなると発光効率が低下するため、現状でもフルハイビジョン映像を表示できるディスプレイは 50 インチ以上のサイズが必要である。

### 1-3 電界電子放出ディスプレイの各種方式比較

#### フィールドエミッションディスプレイ (Field Emission Display : FED)

現在、LCD、PDP に代わる薄型ディスプレイとして電界電子放出を用いたフィールドエミッションディスプレイ (Field Emission Display : FED) が注目されている。

FED は熱陰極の代わりにナノ～サブミクロンサイズの先端 (電子放出源) をもつ陰極アレイに高真空中で高電界を印加して、量子力学的なトンネル効果により電子を引き出す電界電子放出陰極アレイ (Field Emission Array : FEA) を電子源として用い、CRT と同じく蛍光体発光を利用したディスプレイである。

FED は CRT と同じ蛍光体を用いたカソードルミネッセンスを基本原理とする自発光型ディスプレイであり、視野角依存性がなく、高速応答が可能であり、CRT が熱電子源を用いているのに対して電界によって電子を真空中に引き出させる冷陰極を電子源として用いている点が最大の特徴であり、CRT や他の FPD に比較して低消費電力化が可能である。基本的な構成は電子を放出するエミッタと蛍光体を塗布したアノードからなる 2 極構造と、アノード - カソード間に電子放出を制御するゲートを有する 3 極構造に分類できる。

FEDの電子放出源は1970年代にSpindt型と呼ばれる、微小な円錐を数多く作り込んだ構造が提案<sup>7)</sup>されて以降、さまざまな研究開発が進められているが、フランスの国立研究機関LETIから1986年にSpindt型モノクロ32 x 32画素FED<sup>8)</sup>、1991年にカラーFEDの試作報告<sup>9)</sup>が行われたことで研究開発が活発化し、現在に至っている。しかしながら、現在、FEDがLCDやPDPの後塵を拝する理由としては、(1) 高性能電子放出源の大面积製造技術、(2) 真空封止とスペーサー技術が必要、といった理由が挙げられる。この中で、(2)の真空封止とスペーサー技術はPDPで実用化されており、PDP技術を流用できる現在では大きな理由となり得ない。従って、FEDは(1)の高性能電子放出源の大面积製造技術が実現できれば、その低消費電力の利点を活かしFPDの主役となる可能性を有する技術である。

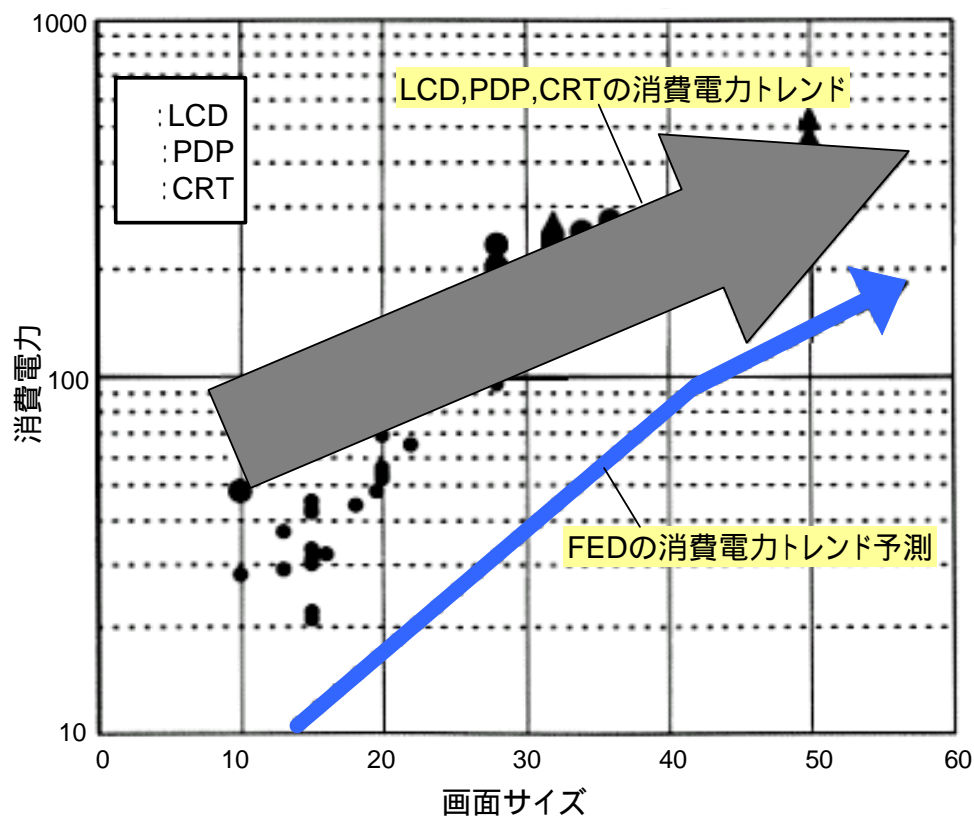


図 4. 画面サイズと消費電力

図 4 に他の FED と LCD および PDP との消費電力予測<sup>9)</sup>を、表 2 に NEDO に  
よる FPD 技術ロードマップをベースに作製した各種 FPD の性能予測を示す。

FPD の消費電力はディスプレイサイズの増大とともに増加するが、大型ディスプレイになるほど、FED の消費電力に関する優位性は顕著になる。

表 2. FPD の技術ロードマップ

	発光効率 (lm/W)		消費電力 (W)		応答速度 (msec)		寿命 (hrs)	
	2005年	2010年	2005年	2010年	2005年	2010年	2005年	2010年
CRT	2	2	230 (36")	230 (36")	2 ~ 3	2 ~ 3	30,000	30,000
LCD	NA	NA	210 (37")	180 (37")	12 ~ 15	10	60,000	60,000
PDP	5	10	295 (37")	230 (37")	10	10	30,000	60,000
FED		14		100 (37")		2 ~ 3	60,000 (2007 年)	60,000

本論文執筆時点での最新機種の消費電力は、50 インチ PDP で 455W、57 型 LCD で 528W となっており、これに対して FED は PDP や LCD に比較して 1/3 程度への消費電力の実現が見込まれ、この消費電力低減の可能性が、FED が大型 TV の本命と期待される理由である。

FED の消費電力は FE アレイの消費電力とアノード基板上の発光に関わる消費電力に分類できる。アノード基板の消費電力は電子の加速電圧とエミッション電流により決定されるため、低電圧型蛍光体の開発と蛍光体の発光効率の向上が消費電力低減に直結する。一方、FE アレイ基板側における消費電力は、エ



ミッションをコントロールするゲート電圧とエミッタのエミッション効率に依存する。このため、エミッタに要求される仕様としては、ゲート電圧の低減とエミッタの内部効率改善の2点が上げられる。

FEDの低消費電力化の技術ポテンシャルと上記FED低消費電力化技術の開発により、表2に示すように37型ディスプレイの2010年における消費電力予想は、LCDが180W、PDPが230Wに対して、FEDは100W以下が実現可能と考えられている。

電子放出源（エミッタ）に関しては各種方式が提案されており、表3に代表的なエミッタとそれを用いたFEDを示す。

表3. 電界電子放出ディスプレイ（FED）各種方式比較

方式	発光効率	大型化	コスト	駆動電圧	信頼性
<b>スピント型</b> (Spindt) 【双葉電子】 2006年春量産開始予定				100V	
<b>SED型</b> Surface-conduction Electron-emitter Display 【CANNON - 東芝】 2005年度量産開始予定				~ 10V	
<b>CNT-FED</b> 【 Samsung 】 【伊勢電子】 【三菱電機】 【モトローラ】他				~ 30V	

電子放出源の構成はスピント型およびカーボンナノチューブ型に代表される基板に対して縦方向に電子放出を行うエミッタと、Surface Conduction Emitter（SCE）に代表される基板に対して横方向に電子放出を行うエミッタに大別できる。

代表的な FED の構成に関して以下に説明する。<sup>5),6)</sup>

縦型エミッタであるスピント型エミッタ<sup>11)</sup>を用いた FED の代表的な構成を図 5 に示す。

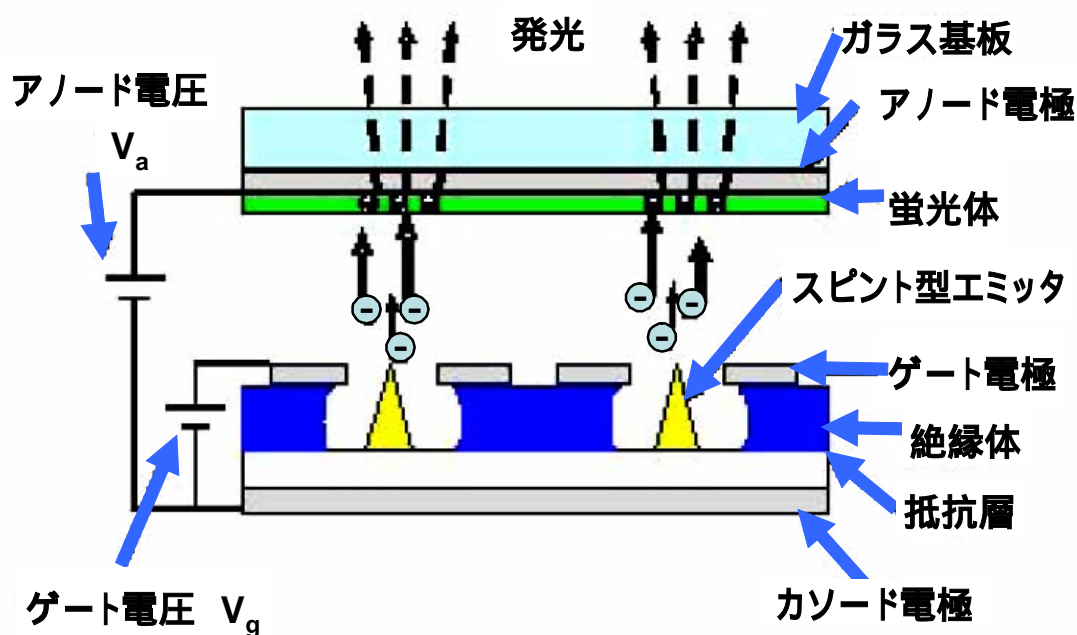


図 5. スピント型 FED の断面構成図

スピント型 FED のエミッタは回転蒸着法を用いて尖鋭化した Mo 等の材料により形成されている。カソード基板には電子放出を制御するゲート電極が設けられ、3 極構造のディスプレイとなる。スピント型エミッタから得られる電子放出量は  $1 \sim 10 \text{ nA / チップ}$  であり、1 つの画素を表示するには数百個のエミッタを高密度に作製する必要がある。このため、大面積にわたり高密度に尖鋭化エミッタを形成する必要があり、大面積化ならびに製造コストに課題を有す。また、スピント型エミッタの電子放出は真空度の影響を強く受け、真空度が悪化するとエミッションの信頼性が悪化する課題がある。

基板に対して横方向に電子放出を行う平面型エミッタの代表として、キャノ

ンが提案し、東芝と共同で事業化を進めている Surface-conduction Electron-emitter Display : SED がある。

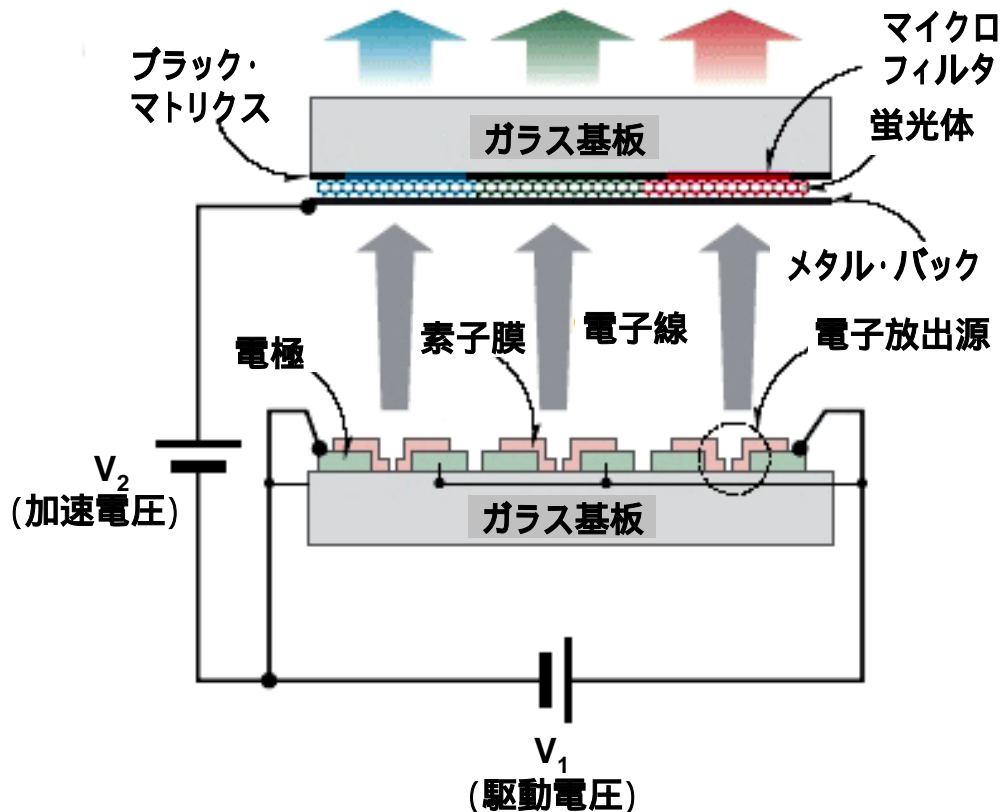


図 6. SCE 方式 FED (SED) の断面構成図

SED の構成図を図 6 に示す。<sup>12)</sup> エミッタはガラス基板上に形成された電極間に、PdO 膜をインクジェット法により形成し、真空中でパルス電圧を印加することで PdO 膜を還元し、Pd 薄膜にナノサイズの間隙 (ナノギャップ) を形成する。ギャップ形成後、カーボン系ガス雰囲気にてパルス電圧を印加することでギャップ間にカーボン膜を成長させ、カーボンによるナノギャップを形成する。電界電子放出は Pd ナノギャップ間に電圧を印加することで制御する。放出された電子の一部はアノード電界により引き出され、蛍光体を励起する。

SED は現在、キャノン - 東芝による共同出資会社にて量産に向けた技術開発が進められており、36 型ディスプレイの試作品が公開された状況であり、表示

品位や性能、コストや信頼性といった事業化への課題は未知数であるが、SEDの事業化はFED全体の開発を加速する機会となるものと期待される。

最後に、本研究のテーマであるカーボンナノチューブ（CNT）による縦型エミッタを用いたCNT-FEDに関して図7に説明する。

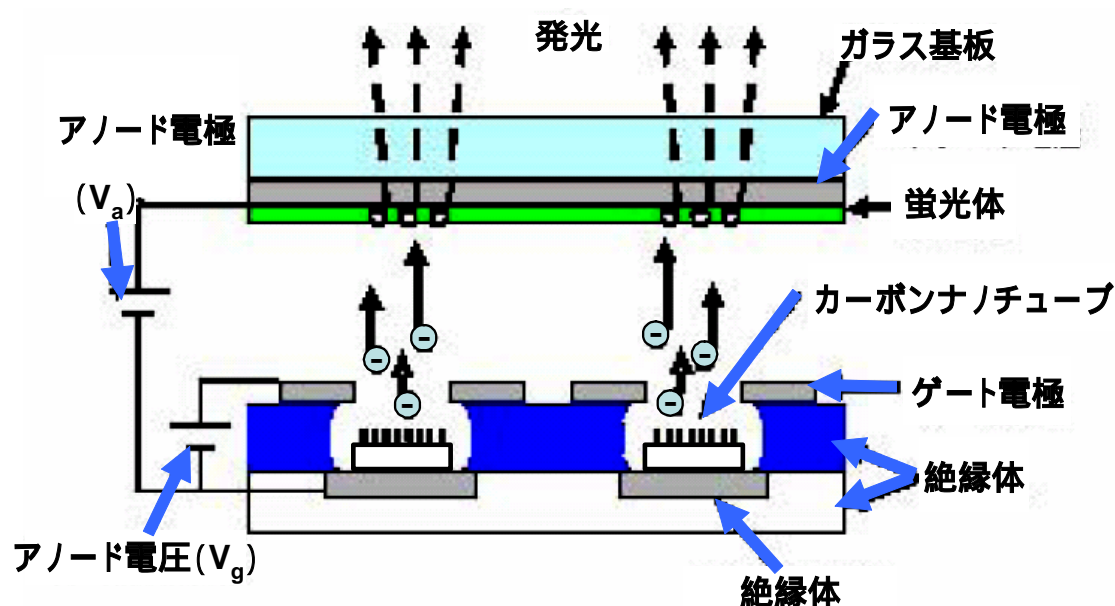


図7. CNT-FEDの断面構成図

カーボンナノチューブは、後述するように単原子層の炭素6員環（グラフェンシート）が円筒状に閉じた中空構造を持ち、直径が1～2 nmの単層ナノチューブ（Single-walled carbon nano tube：SW-CNT）と、円筒内に同心円状に複数のナノチューブが存在する、直径5～50 nmの多層ナノチューブ（Multi-walled carbon nano tube：MW-CNT）の2種類に分類される。CNTは大きなアスペクト比と、その針状構造による電界集中により、電界電子放出素子への応用開発が行われている。カーボン系材料は化学的に安定であるため、エミッションに用いる際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る。

#### 1-4 電界電子放出ランプと LCD バックライトの各種方式比較

電界電子放出を用いた蛍光体発光のディスプレイ以外の応用例として、光源（ランプ）があげられる。従来照明用途に用いられているランプはフィラメント型と放電を用いた冷陰極型の 2 種類に大別される。白熱電球に代表されるフィラメント型は、タングステンフィラメントを用いた点光源であり、消費電力が大きいという課題がある。放電を用いた冷陰極型ランプの代表が蛍光灯である。蛍光灯は低圧の水銀蒸気を含む雰囲気中でグロー放電を発生させ、水銀の励起により生じた紫外線を管壁の蛍光体で可視光に変換して発光を得ている。白熱電灯は消費電力が大きく発光効率に本質的課題があり、一方蛍光灯は水銀を含有するため環境面で課題を有している。蛍光灯に含有される水銀は EU 諸国における RoHS 指令対象物質であり、将来的に代替光源を必要とされている。

また、白熱灯、蛍光灯どちらの発光方式も、点もしくは線光源であり、照度分布を均一化するためには拡散板等の光学部材を必要とするため光利用効率が低下する。

白熱電球や蛍光灯に対し、電界電子放出を用いたランプ（Field Emission Lamp：FEL）は、(1) 面発光が得られ、(2) 高輝度、(3) 低消費電力、(4) 水銀レスによる環境性能、(5) 長寿命・低コスト、(6) 蛍光体材料の選択により発光色を制御可能、といった特徴を有し、一般照明、自動車用ランプ、液晶ディスプレイのバックライトといった分野での実用化が期待されている。

FE ランプの応用の一例として LCD バックライトに関して以下に説明する。

近年の液晶ディスプレイの大型化に伴い、放電灯のなかでもバックライト用冷陰極放電灯（Cold Cathode Fluorescent Lamp：CCFL）は年率数十%のペースで

伸びを示しており、大型 TV ではバックライトユニットとそれを点灯させるインバーターユニットの部材コストがパネルコストの 30～40 %程度を占める重要な部品である。

CCFL はフィラメントなどの加熱手段を持たない陰極，すなわち冷陰極を用いて蛍光灯と同様，希ガスと少量の水銀（Hg）の中で放電させ、発生した紫外線を蛍光体により白色光に変換している。熱陰極型に比べ，シンプルな陰極構造により細径化に向いており、断線がなく長寿命である。このため，現在のバックライトはほぼすべてこの冷陰極型となっているが、熱陰極型に比べて放電を保持させるために高い電圧が必要であり、消費電力に課題を有する。

液晶ディスプレイ用バックライトユニットの構成を図 8 に示す。

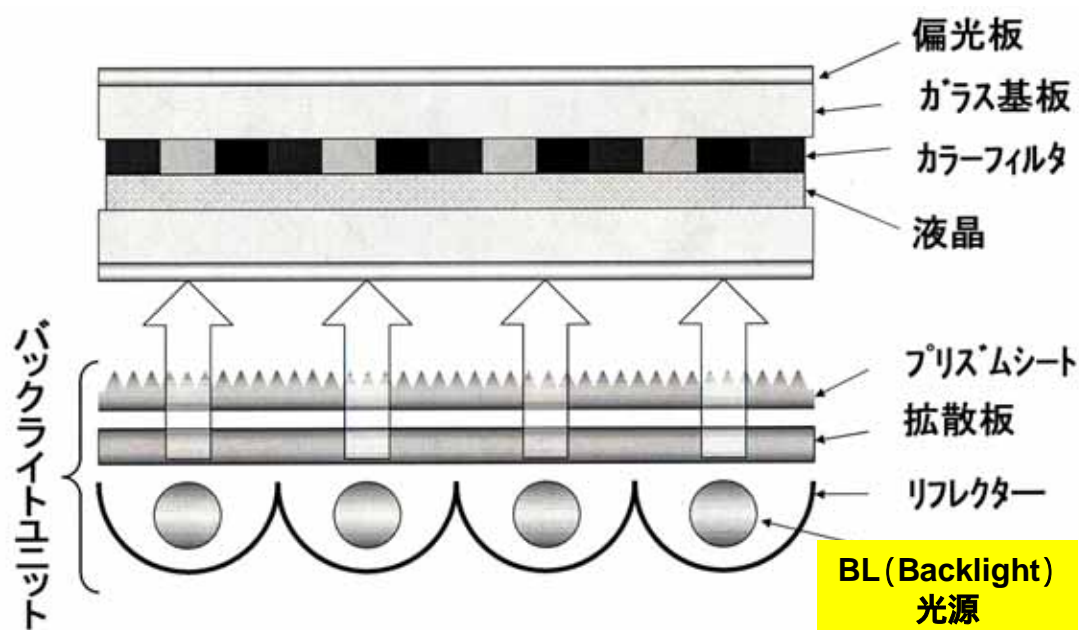


図 8. 液晶ディスプレイ用バックライトの構成

図 8 に示したバックライト（BL）光源としては、CCFL が用いられ、照度を均一化するため、リフレクタや拡散板、プリズムシート等、多くの光学部材から構成されている。液晶ディスプレイの消費電力はほぼバックライトユニット

の消費電力で決まっている。液晶ディスプレイの消費電力は PDP に比較して小さいものの、ディスプレイの大型化とともに CCFL バックライトの効率は低下傾向にあり、消費電力は画面サイズの以上の比率で増加する。

液晶ディスプレイにおいても低消費電力化の要望は強く、従来は表示内容によらず常時点灯（最大輝度）であったバックライトを、画面表示に合わせて輝度を変化させることで消費電力を低減するといった取り組みも行われている。

バックライトが液晶ディスプレイの表示性能に与える影響としては、色度と動画応答速度がある。

ディスプレイの色純度向上のため、CCFL ライトの発光波長の最適化（四波長化）や LED と CCFL を組み合わせたハイブリッドバックライトの開発が行われ、実用化されている。また、LCD の最大の課題に応答速度の問題がある。これは液晶材料の物理的な応答遅れに加えて、CRT が画像表示期間の初期にのみ発光しその後は目の残像現象を用いて画像表示を行うインパルス型駆動であるのに対して、液晶ディスプレイは画像フィールド期間全域にわたり表示を行うホールド型駆動を採用しているため、画像フィールドが切り替わった後も、残像現象で前のフィールド画像の影響を受け、応答速度の遅れがより顕著に感じられる。このため、バックライトを走査線に合わせて点滅させるブリンキングバックライトによる動画特性の向上といった技術も検討されている。

以上のように液晶ディスプレイのバックライトは単なる照明ではなく、映像の色純度や動画特性、消費電力、寿命といったディスプレイの基本性能に大きく影響している重要な部材である。しかしながら、CCFL を用いたバックライトは水銀含有という環境面での課題も有しており、CCFL バックライトの水銀レス光源への切り替えが加速されていくと考えられる。

表 4. 各種 LCD バックライトの性能比較表

	FEL	白色LED	冷陰極水銀蛍光灯 (CCFL)
輝度(cd/m <sup>2</sup> )	100,000 cd/m <sup>2</sup>	× 1.5 cd/m <sup>2</sup>	20,000 cd/m <sup>2</sup>
面光源への適用	反射板・拡散板不要	拡散板要	反射板・拡散板要
寿命	>60,000h	100,000h	60,000h
消費電力		×	
大面積化	(大面積でコスト優位)	× (高コスト)	(本数増: コスト高)
コスト	(大面積で低コスト化)		~ (大面積でコスト増大)
環境負荷	(Hgレス)		× (Hg)

現在検討されている LCD バックライト用光源の比較を表 4 に示す。

CCFL バックライト以外では LED のバックライト応用が進んでおり、一部高級機種で商品化されている。しかしながら、現状では、LED の発光効率が充分でなく、必要な輝度を得るには多くの LED が必要であり、消費電力が増大し、熱対策を行う必要がある。また、点光源であるので、CCFL バックライト同様に面光源にするために多くの部材が必要である。これに対して、FE 光源を用いてバックライトを作製すると、その低消費電力の特徴に加え、面光源であるため反射板や拡散板が不要となり、コスト低減が期待できる。また、FE 光源の高速応答性を活かし、画面内部での部分的な輝度コントロールやプリンキング動作等、表示品位の改善効果も期待できる。

以上のように、FE 光源は LCD バックライトに用いることで、ディスプレイのコスト低減ならびに表示品位向上に寄与できる技術であり、環境対策としても有用であると考えられる。



## 1-5 本研究の目的と構成

以上の背景をまとめ、本研究の目的と構成を記述する。

前述したように、近年のディスプレイは大画面・高精細化に向けた製品開発が進んでおり、今後は薄型・軽量・低消費電力化が可能なディスプレイとして、電界電子放出素子を用いたフィールドエミッションディスプレイ（Field Emission Display：FED）が本命になると考えられている。また、電界電子放出素子の材料として注目されているのが、化学的に安定、熱伝導性が良好、電界電子放出特性に優れるカーボンナノチューブである。本論文は、電界電子放出光源(Field Emission Lamp：FEL)とディスプレイ開発に向け、熱 CVD 法による CNT の研究開発を行い、CNT を応用した電界電子放出素子の高効率化および高信頼性化に関する研究をまとめたものであり、第 1 章から第 6 章までにより構成している。

第 1 章は緒論であり、FPD 市場のトレンドと各種方式比較および FED や電界電子放出光源(FEL)の技術に関して説明し、本研究の位置付けを明確にした。

第 2 章においては、電界電子放出現象の原理説明および Fowler-Nordheim の式の導出と電界集中係数の本論文における位置づけ、重要度を説明し、電界電子放出特性に対する電流密度と電界の関係を説明した。

第 3 章においては、CNT の合成技術および評価技術についてまとめ、研究において使用した実験装置および評価装置について説明した。

第 4 章においては、熱 CVD 法における CNT の構造制御および形成機構およびパターン化や合成条件制御により、FE 光源向けの電子放出素子 CNT エミッタの高効率化および高信頼化について述べた。4-1 節では、第 4 章の緒言を述べた。4-2 節では、Si 基板上の Fe/Al の二層触媒膜における、下地膜層の Al 膜

厚を制御することによって、数十ミクロン以上の長尺 CNT の密度制御が可能であることを見出し、その密度制御が基板上の Fe 触媒微粒子形成を阻害する領域を制御することに起因することを解明した。また、CNT の密度と垂直配向性および CNT 束の長さの相関について考察した。4-3 節では、Si 基板上の Fe/Al の二層触媒膜を用いて成膜された長尺 CNT からなる束の構造について、SEM・TEM などを用いた詳細な解析を行い、高密度・高配向 CNT の先端がランダム配向となっていることを突き止め、その構造成長モデルを示した。さらに CNT 膜成長の成膜時間依存について、実験的に確認することによって成長機構を説明した。4-4 節では、熱 CVD 合成による CNT 膜をエミッタとして用いることを想定し、CNT のパターニングによる電界電子放出効率の向上について実験的に確認し、電界集中係数を算出した。4-5 節ではパターン化された CNT エミッタの電界電子放出特性の経時安定性について評価し、尖鋭型エミッタ（スピント）に比較して、パターン化された CNT 束エミッタは残留ガス下における経時安定性優位であることを示すと共に、その劣化安定化モデルについて示した。4-6 節では CNT の結晶性について、成膜圧力および原料ガス濃度といった成膜条件との関係についてラマン分光法にて評価し、原料ガス分圧が低いほど CNT の結晶性がよくなることを示した。また、電界電子放出特性の評価を行うことによって、結晶性が高い CNT がエミッタに優位であることを示した。4-7 節では Fe 触媒を用いた熱 CVD 合成における CNT 膜成長に対する新たな制御因子として、電界が CNT 成長に対して与える影響について確認し、電界存在下の触媒形成と CNT 成長の関連性について考察した。4-8 節では Fe / Al 積層触媒を用いた熱 CVD 法において、触媒微粒子形成時の電界存在が均一微粒子化に寄与することと、合成した CNT の電界電子放出特性が良好であることについて触媒の解析結果から考察した。

第5章においては、印刷法によるCNTエミッタ製作を前提とした、CNTの高純度高分散技術および大量合成技術の開発を行い、作成した印刷方式エミッタについて評価し、結果をまとめた。5-1節では、第5章の緒言を述べた。5-2節においては、触媒付基板の積層による大量合成技術の開発を行い、不純物金属0.2wt%以下の高純度CNTを4インチウエハ1枚から0.1g以上得る方法を確立した。5-3節においては、触媒膜厚と基板上で合成したCNTの剥離性の関係について解析し、乾式で基板上からCNTを回収する方法を開発した。5-4節においては、CNTを現有設備の拡張により、熱CVD装置1台により1 ton/year生産可能であることを試算した。5-5節では、高純度CNTを印刷ペーストに分散する方法について検討し、印刷法によりエミッタを作製した。印刷ペースト中のCNTは分散良好で、従来の課題とされていた凝集塊が無く、長さ50  $\mu\text{m}$ 、幅1  $\mu\text{m}$ 以下の束および単一分散したCNTとなっていることが確認された。5-6節では、CNTペーストを用いた印刷法によるCNT素子を作製し、電界電子放出評価を行い、1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ にて1V/ $\mu\text{m}$ のしきい電界強度を得た。本手法によるCNT合成法および印刷法により、FEDおよびFEL用電界電子放出素子の形成法として有望であることが示された。

第6章においては本論文の総括について述べた。触媒下地層膜厚によるCNTの密度制御が可能であることを明らかにし、CNT膜の構造解析を行い、高密度長尺CNT束成長モデルの提案をした。また、基板上直接成膜CNTの電界電子放出特性に対し、パターン化による特性向上および安定性向上について評価した。さらに高純度CNTの大量合成方法の開発を行い、実際に得られたCNTを印刷方式の素子作製を行い、高純度CNTのエミッタ適用の有効性を示した。

## 第2章 電界電子放出特性

### 2-1 電界電子放出現象

電界電子放出現象は古くから知られている現象であり、固体表面に印加された電界により表面ポテンシャル障壁が減少し、トンネル効果にて真空中に電子が放出される現象である。

金属表面のポテンシャル障壁を越えるために必要な運動エネルギーを電子にあたえると、電子は金属内部から真空中に放射される。たとえば、金属を高温に加熱あるいは適当な波長の光を金属にあてることで、運動エネルギーの大きな電子を増加させることがこれにあたる。そのエネルギーを与える方法により、熱電子放射、光電子放射等と呼ばれている。しかし、外から強い電場を加えると、電子の運動エネルギーを増加させなくても、金属表面から真空中に電子を飛び出させることができる。この現象は、「電界電子放出」あるいは「電界放射（フィールドエミッション）」と呼ばれ、1922年に J. E. Lilienfeld によって初めて見出された<sup>19)</sup>。1928年には R. H. Fowler と L. Nordheim により、電界放射現象は、表面に印加された電界により電位障壁が押し下げられ、薄くなった障壁をトンネル効果により電子が真空中に透過する現象であることが、電子の波動性に基づく量子力学的見地から解明された<sup>20),21)</sup>。

電界電子放出は、金属表面に  $5 \times 10^7 \text{ V/cm}$  程度の強電界がかかると金属表面の電子に対する電位障壁の厚みが数 nm となり、伝導帯の電子がこの電位障壁をトンネリングして真空中へ引き出される現象である。この電子放出では金属中の電子は電位障壁を越えるためのエネルギーが要らないので、電子放出面を過熱する必要がない。電界電子放出に適した強電界を得るには形状が制御された

針状の電極が必要である。針状先端から放出される電流は高輝度であるため、点光源として利用されると共に、微細加工技術を用いたミクロン寸法の極微電極アレイの形成も可能であるため、新たな高電流密度、低消費電力電子源として注目されている。しかし、動作真空度が悪いと表面に粒子が吸着して仕事関数が変化しやすく、電子放出特性が影響されることがある。

## 2-2 電界電子放出特性の電流密度と電界の関係

電子に対して高さが数 V、幅がサブ nm 程度の電位障壁が存在する場合、電子の波動性から、このような電位障壁内を電子の波は浸透し、障壁を通過する確立が生じる。電位障壁の高さと電子のエネルギーの差を 1eV、幅が 0.2nm の矩形の電位障壁の場合、1 次元のシュレーディンガーの波動方程式を解くと障壁を通過する電子の波の振幅は  $1/e$  になる。電位障壁の他方の側に電子の波の振幅があるということは、電子は電位障壁を通り抜けることができることを意味し、この現象をトンネル効果と呼ぶ。

図 9 に示すように、金属表面に  $5 \times 10^7$  V/cm 程度の強電界を加えると、金属の仕事関数が数 eV であるので、鏡像力を考えなければフェルミ準位にある電子に対する電位障壁の形状は三角形で幅は 1nm 程度となる。このような三角形の電位障壁を仮定したときの電界電子放出電流密度を計算してみる。

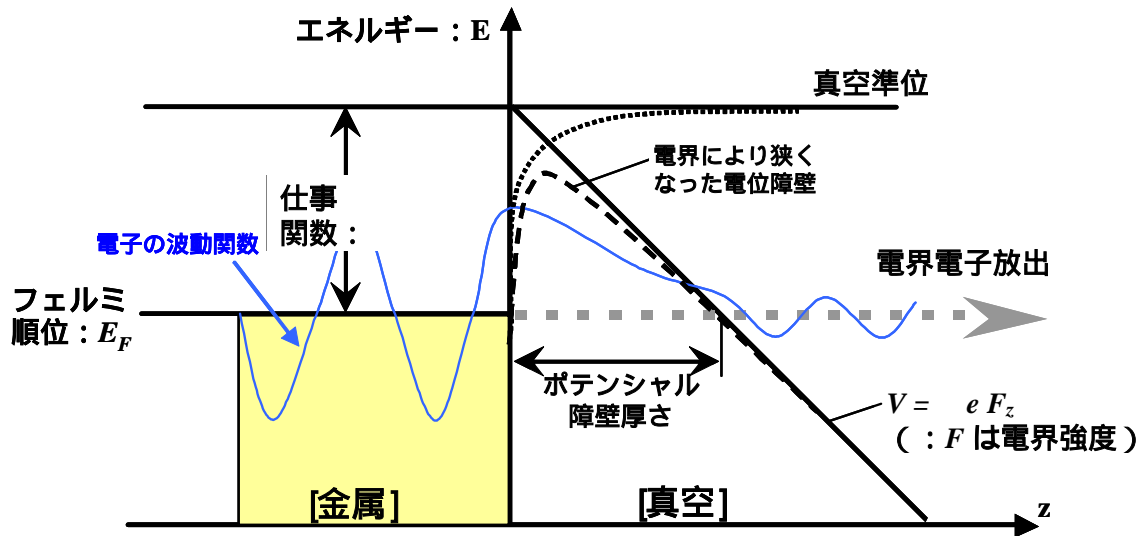


図 9. 電界強度  $F$  のもとでの金属表面エネルギーバンド図と電界電子放出

電界  $F$  がかった時の表面上の電位障壁の形は、表面からの距離  $z$  に対して  $V = W - e F z$  であるから、エネルギー  $E_z$  を持つ電子の電位障壁を透過する確立、すなわち透過係数  $T(E_z)$  は、1 次元のシュレーディンガー方程式に WKB 近似を用いて、(2.1) 式のように求められる。

$$T(E_z) = \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(W - E_z)^{3/2}\right) \cdots (2.1)$$

金属内では、電子の状態密度関数がフェルミ・ディラックの分布関数に従い、また、運動量空間における単位堆積あたりの許された状態数が  $2/h^3$  ( $h$  はプランク定数) であることから、運動量が  $p_x$  と  $p_x + \Delta p_x$ ,  $p_y$  と  $p_y + \Delta p_y$ , および  $p_z$  と  $p_z + \Delta p_z$  の間にある単位体積中の電子数  $\Delta N$  は、 $E$  を伝導帯の底からはかった電子のエネルギーとして、式 (2.2) で与えられる。

$$\Delta N = \frac{2\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3 \left(1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right)\right)} \cdots (2.2)$$

毎秒 x-y 平面に衝突する電子の数は、金属表面から電界放出によって電位障壁を透過する全電子の数は  $\Delta N$  と z 方向の速度  $v_z$  の積であるが、 $V_z = \Delta E_z / \Delta p_z$  なので、

$$\Delta N v_z = \frac{2\Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z}{h^3 \left( 1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{kT}\right) \right)} \cdots (2.3)$$

となる。

熱電子放出をする電子の数を計算する時に、次のような近似を使って積分を簡単に行うことができる。この計算では、エネルギー  $E$  が  $W = E_f +$  以上のものだけを積分すれば良い。金属の仕事関数は数 eV あるのに対し、 $kT$  は 0.1 ~ 0.3 eV であり、数十倍の違いがあるので、式 (2.3) は次のように近似できる。

$$\Delta N v_z = \frac{2}{h^3} \exp\left(\frac{E_f - E_z}{kT}\right) \Delta E_z \exp\left(-\frac{p_x^2 + p_y^2}{2mkT}\right) \Delta p_x p_y \cdots (2.4)$$

金属表面から電界放出によって電位障壁を透過する全電子の数は、式 (2.4) の密度に式 (2.1) の透過係数を掛け、x, y 方向に関し全運動量空間で積分し、 $E_z$  に関し全エネルギーで積分することによって計算できる。

$$N_z = \frac{4\pi mkT}{h^3} \int_0^\infty \ln\left(1 + \exp\left(-\frac{E_z - E_f}{kT}\right)\right) \times \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(W - E_z)^{3/2}\right) dE_z \cdots (2.4)$$

積分内の第 1 項、第 2 項に関して、次の近似を行う。第 1 項においては、 $E_z$  が  $E_f$  より大きいときには、ほぼ 0 になるので、

$$\ln\left(1 + \exp\left(-\frac{E_z - E_f}{kT}\right)\right) \cong \begin{cases} \frac{E_f - E_z}{kT} & (E_f > E_z) \\ 0 & (E_f < E_z) \end{cases} \dots (2.5)$$

とすることができる。

また、第 2 項は、 $E_z$  が  $E_f$  より小さくなると急激に減少する関数のため、積分には  $E_z$  が  $E_f$  より小さいごく狭い領域を考えれば良いから、 $E_f$  の周りで展開した関数で表すことができる。

$$\exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3heF}(W - E_z)^{3/2}\right) \\ \cong \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3heF}\left\{\phi^{3/2} + \phi^{1/2}\frac{3}{2}(E_f - E_z)\right\}\right) \dots (2.6)$$

また、式 (2.4) の積分に際して、 $E_z$  の積分範囲として - から 0 までを加えても積分値にほとんど影響がないので、 $E_z$  を - から  $E_f$  まで積分を行う。

電界電子放出電流密度  $J$  は  $eN_z$  で与えられる。

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi} \exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2m}}{3heF}\phi^{3/2}\right) \dots (2.7)$$

電流密度を ( $A/cm^2$ )、電界を ( $V/cm$ )、仕事関数を ( $eV$ ) で表すと、式 (2.8) となる。

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \times \frac{F^2}{\phi} \exp\left(-6.83 \times 10^7 \times \frac{\phi^{3/2}}{F}\right) \dots (2.8)$$

例えば、仕事関数が  $\phi = 4.52eV$  のタングステンに、 $5 \times 10^7 V/cm$  の電界をかけたとき、 $J = 1.7 \times 10^3 A/cm^2$  となる。

強電界が金属表面に印加されたときの金属中の電子に対する電位障壁として、



鏡像力を考慮に入れたときの電界放出電流密度を Fowler と Nordheim が解析した。結果は、式 (2.9) に示すように、式 (2.8) に補正項  $v(y)$ ,  $t(y)$  が付いた形となる。

$$J = 1.54 \times 10^{-6} \times \frac{F^2}{\phi t^2(y)} \exp\left(-6.83 \times 10^7 \times \frac{\phi^{3/2}}{F} v(y)\right) \dots (2.9)$$

ただし

$$y = 3.79 \times 10^{-4} \times \frac{F^{1/2}}{\phi} \dots (2.10)$$

である。

鏡像力を考慮に入れた式 (2.9) は解析者の名前にちなんで Fowler-Nordheim の式と呼ばれている。実際に電界電子放出が生じる電界と仕事関数の領域においては、鏡像力による補正項は次式の関数で近似できる。

$$t^2(y) = 1.1$$

$$v(y) = 0.95 - y^2 \dots (2.10)$$

通常観測できるのは電流密度ではなく電流であり、また金属表面の電界でなく電極間の電圧である。電界電子放出による実効放出面積を  $A$  とすると、放出電流  $I$  は  $I = J A$  となる。また、電界  $F$  は、電極間の電圧  $V$  と電極構造で決まる定数 (構造因子または電界集中係数とよぶ) によって  $F = B V$  と表すことができる。

これらの関係を式 (2.8) に代入し、両辺を  $V^2$  で割り、常用対数をとれば

$$\log \frac{I}{V^2} = A + \frac{B}{V} \dots (2.11)$$

ただし

$$A = -5.85 + \log \frac{\alpha\beta^2}{\phi} + \frac{4.26}{\sqrt{\phi}}, \quad B = -2.81 \times 10^7 \times \frac{\phi^{3/2}}{\beta} \dots (2.12)$$

となる。したがって、電界電子放出電流特性を横軸に  $V^{-1}$ 、縦軸に  $\log(I/V^2)$  をとって描けば直線に乗る。

このプロットを F-N プロットと呼び、特性が直線に乗るか乗らないかによって電界電子放出が生じているか否かの判断に利用される。<sup>18)~28)</sup>

電界集中係数 (Field enhancement factor: )は、電界増速因子、電界増倍因子などとも呼ばれることがある。 $E$ は平行平板カソード・アノード2極間に電圧が印加された際に期待される電極間電界強度で、 $F$ が電界電子放出点近傍の局所的な電界強度である。 $E$ が電界電子放出点(エミッタ)先端に生じる実効的な電界強度をあらわしている。曲率半径の小さなナノチューブや、尖鋭化されたエミッタなど、電界電子放出点付近に電界集中が起きており、エミッタ先端には、カソード・アノード間距離から期待される電極間電界よりも高い電界をかけることができる。つまり、電界電子放出点近傍の形状制御により、電界強度を増加させ、電界電子放出を高効率化できることが知られる。

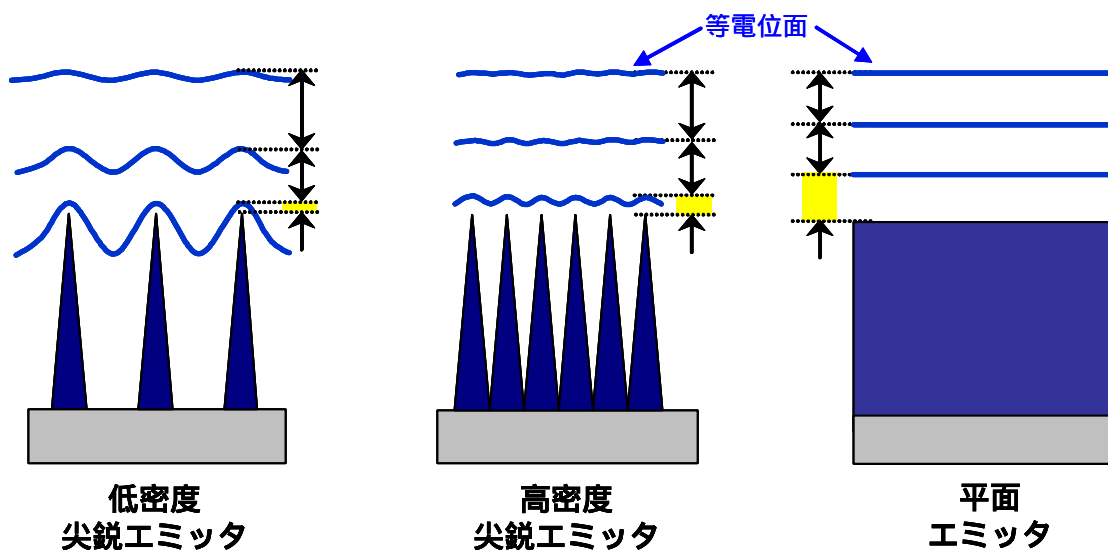


図 10. 各種エミッタへの電圧印加のもとでの等電位面模式図

図 10 に示されるように、低密度に配置された尖鋭エミッタでは、先端への電界集中により、尖鋭エミッタ先端への電界集中が起きるが、尖鋭エミッタを高密度に配置した場合、導電性エミッタ同士が近傍に存在することで、電界集中が妨げられ、いわゆる電界遮蔽効果が起きる。エミッタの尖鋭化による電界電子放出の高効率化には、エミッタの高さや配置密度検討なども大変重要である。

電界電子放出現象を用いたエミッタとしては、先端形状を針状にしたものが用いられるが、高密度のトンネル電流を引き出すため電子ビームは高密度で、そのエネルギー幅も小さいため、電子顕微鏡、電子描画装置、電子ビームを用いた分析器などの理想的な電子源である。

電界電子放出のためのエミッタとして必要な条件は、1) 材料の表面電界に耐える引張強さと表面張力を有すること、2) エミッタ先端に流れる非常に高い電流密度により生じるジュール熱に耐えること、3) 残留ガスの電離によって生じたイオンの衝突に強い耐性を持つこと、などが挙げられる。

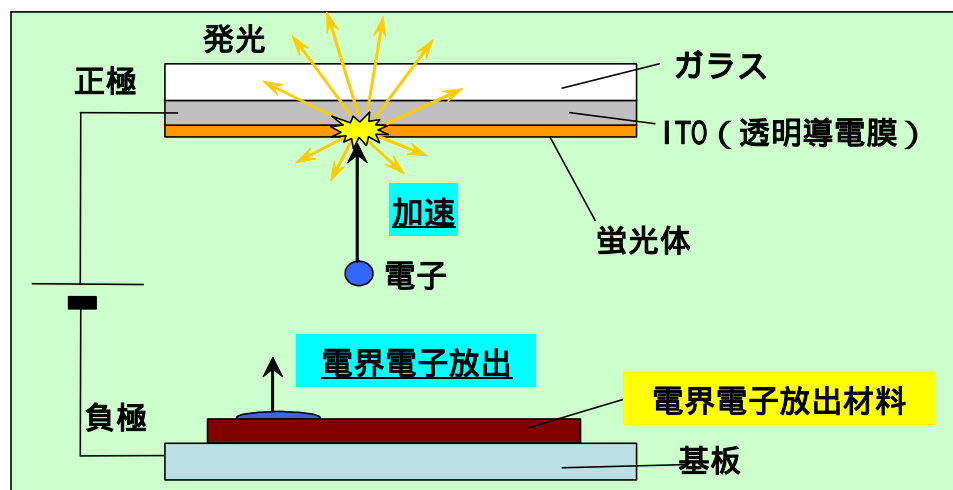


図 11. 電界電子放出エミッタの応用デバイス (FEL)

現在実用化されている分析機器等の電子源以外への電界電子放出エミッタの応用デバイスとしては、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) への応用が期待されており、現在活発に研究開発が行われている (図 11 参照)。

この FED, FEL などの FE デバイスは、蛍光体の塗布された発光領域に電子を衝突させ生じた発光 (カソードルミネッセンス) を利用した光源である。FED では、一般に電子放出量を変化させることや電流パルス幅を変調することで、発光の ON / OFF と輝度を制御する。

蛍光体の励起発光強度は電圧と電流密度で決まり、CRT 用として代表されるような高電圧下で使用される高圧型蛍光体や低電圧下にて使用される低圧型蛍光体がある。それぞれ、高圧型でアノード電圧  $V_a = 1 \sim 10\text{kV}$ , アノード電流  $I_a = 1 \sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 、低圧型で  $V_a = 1\text{kV}$  以下,  $I_a = 40 \sim 75 \text{mA}/\text{cm}^2$  の励起条件を持っている<sup>29)</sup>。

本論文においては、所定の電流密度を得るための電界強度をしきい電界強度と呼び、一般に高圧型蛍光体を発光させるための電流密度として使われる、電界電子放出電流密度  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  を得るための電界強度を、しきい電界強度と定義した。また、電界電子放出特性の表示には、横軸に電極間電界強度  $E(\text{V}/\mu\text{m})$ 、縦軸に電流密度  $J(\text{mA}/\text{cm}^2)$  を用いる。

### 第3章 カーボンナノチューブの合成技術および評価技術

#### 3-1 カーボンナノチューブの種類と応用分野

##### カーボンナノチューブ(Carbon nanotube : CNT)

炭素材料(カーボン)は化学的に安定であり、熱伝導性が良好である上に、 $sp^2$  ,  $sp^3$  等の結合状態や、半導体から金属的に至る電子伝導性を制御でき、電界電子放出ができることから電界電子放出素子の材料として注目されている。

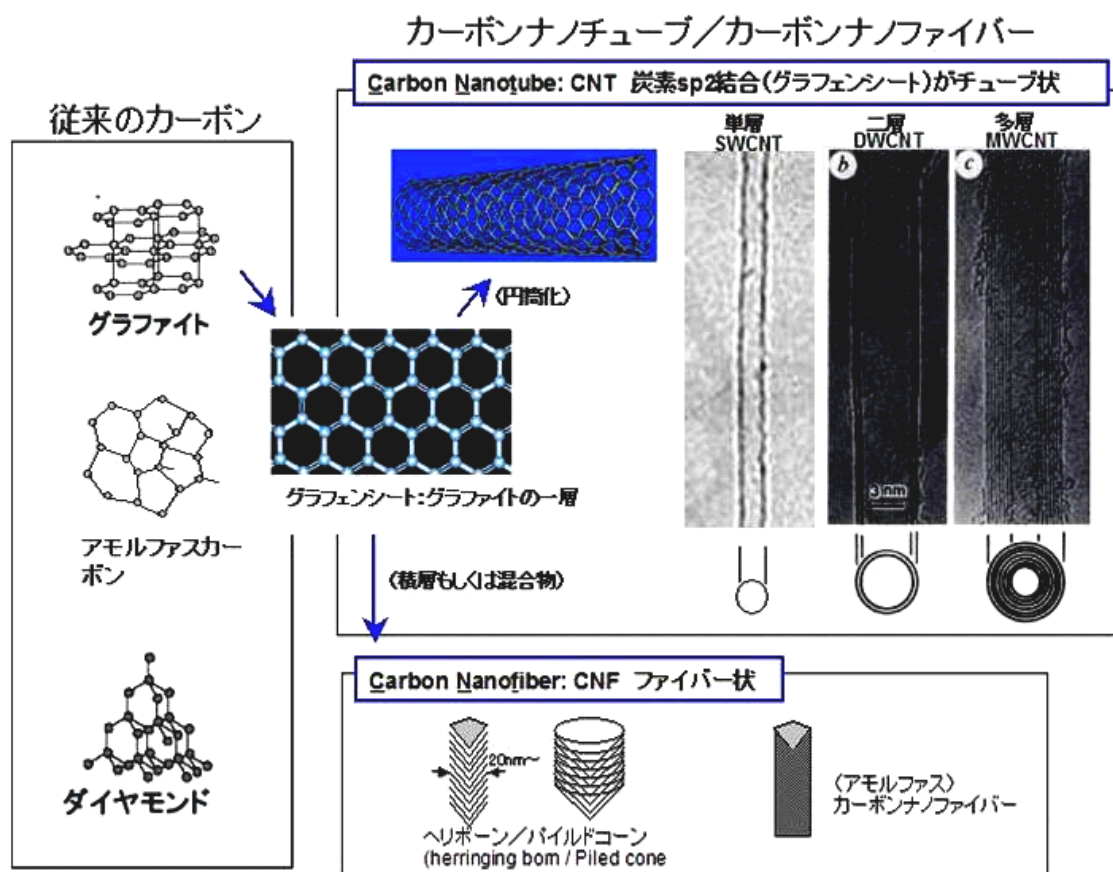


図 12. カーボン系材料の種類とカーボンナノチューブ

炭素材料は、その構造から、 $sp^3$  結合からなるダイヤモンドや、 $sp^2$  結合からなるグラフェンシートがあることを古くから知られている（図 12）。

カーボンナノチューブ（Carbon nanotube：CNT）は、1991 年に NEC の飯島らにより、アーク放電のカーボン電極の陰極堆積物中に発見された新たなナノスケール材料であり、6 員環からなるグラフェンシートを円筒状にしたものである（図 12）。<sup>1),2)</sup>

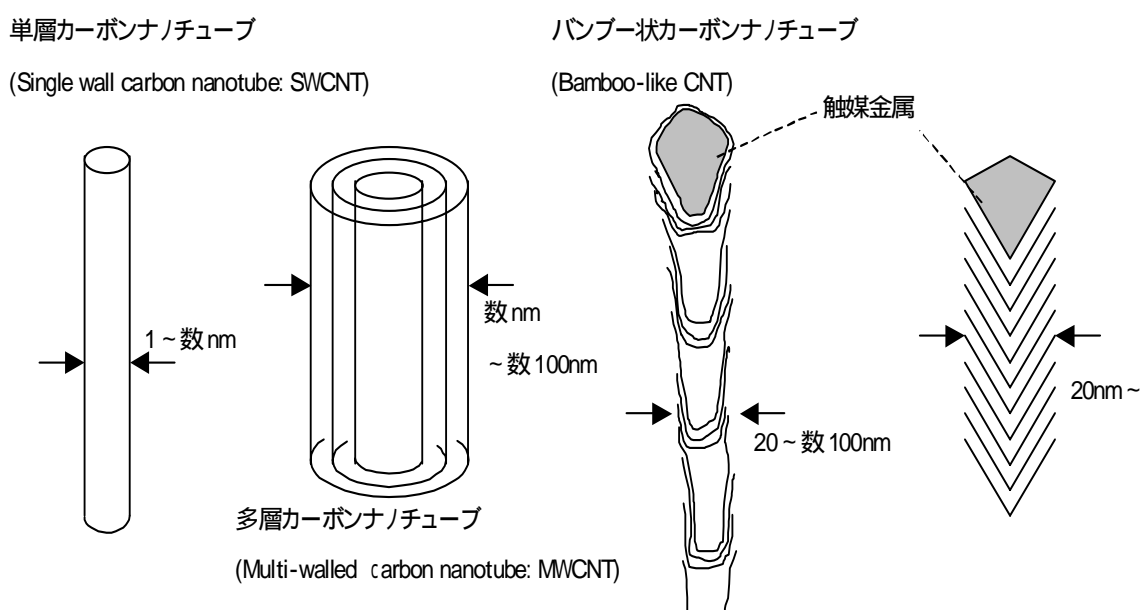


図 13. カーボンナノチューブとそのファミリー

CNT は直径が 1 ~ 2 nm の単層ナノチューブ（Single-walled nano tube：SWNT）と、多層ナノチューブ（Multi-walled carbon nano tube：MW-CNT）に分類できる。カーボンナノチューブはこれら以外にも、バンブーライクカーボンナノチューブ、グラファイトナノファイバ、ナノホーン など、製法によってさまざまなカーボン構造体が見つかった（図 13）。

これら炭素構造体の呼び方は研究者によってさまざまであるが、主にナノサ

イズの径をもつカーボンナノ構造体であることが共通で、それらについて現在熱心に研究が進められている。本稿ではこれらカーボンナノ構造体をカーボンナノチューブと総称するが、区別の必要な場合には個別の名称を用いる。

このCNTはフラーレンの副産物としてアーク放電の陰極堆積物中に発見されて以来、10年以上経過した現在ではナノチューブはフラーレンよりも注目され、益々研究が活発に行われている。その理由は表5に示されるようなエレクトロニクスからエネルギーまでの非常に広い分野に対して応用が期待されているからである<sup>16)</sup>。

表 5. カーボンナノチューブの応用分野

分野	応用
複合材料	樹脂の強化 伝導性複合材料 セラミックスの強化 金属の強化 C/C複合材料
エレクトロニクス	トランジスタ ダイオード 配線
電子源	電界電子放出源 ディスプレイ (FED, CRT, VFDなど) マイクロ波増幅器 工業用/研究用各種電子線装置
ナノテクノロジー	走査プローブ顕微鏡 (STM AFM等) の探針 ナノスケール加工機械 ナノメカトロニクス構成部品
エネルギー	水素貯蔵 二次電池の電極材料 スーパーキャパシタ
化学	ガスセンサー 触媒およびその担体 有機化学の原料

樹脂への導電性付与としての添加剤や走査プローブ顕微鏡の探針などのように既に実用化段階に入っているものもある。一方、エネルギー分野において最近注目されている水素吸蔵、二次電池、スーパーキャパシタへの応用に関しては現在研究段階であり、今後の研究開発の発展を待たねばならない。

#### カーボンナノチューブの電界電子放出素子への応用

電界電子放出材料としてみた CNT は、材料の安定性、導電性に優れ、ナノサイズの形状およびその高アスペクト比に起因する曲率半径の小ささによる電界集中効果が期待され、材料そのものに、優れた電界集中と電子放出安定性が期待できるため注目されている。

CNT を用いた電界電子放出素子（エミッタ）は、低電界で電子放出を実現するために電極構造の最適化が必要であるが、他のエミッタに比較して高輝度、大面積化・低コスト化、高信頼性化が期待できる技術である。この CNT エミッタの作製工程は、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状に直接形成する直接合成法と CNT を増粘剤や固着剤などのバインダ材料に含有させてペースト状にして印刷する印刷法との 2 種類に分類される。

印刷法は、CNT の配向処理が困難であること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、CNT をペースト化し厚膜プロセス（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、使用する基板に選択の余地があるため、安価に大面積電子源を製造可能となる利点を有する。一方、CVD 法を用いた CNT の直接形成は、触媒金属による選択成長や CNT の配向制御が可能であるという利点を有するものの、大面積ガラス基板上にディスプレイを形成するためには、基板温度の制約が存在する。



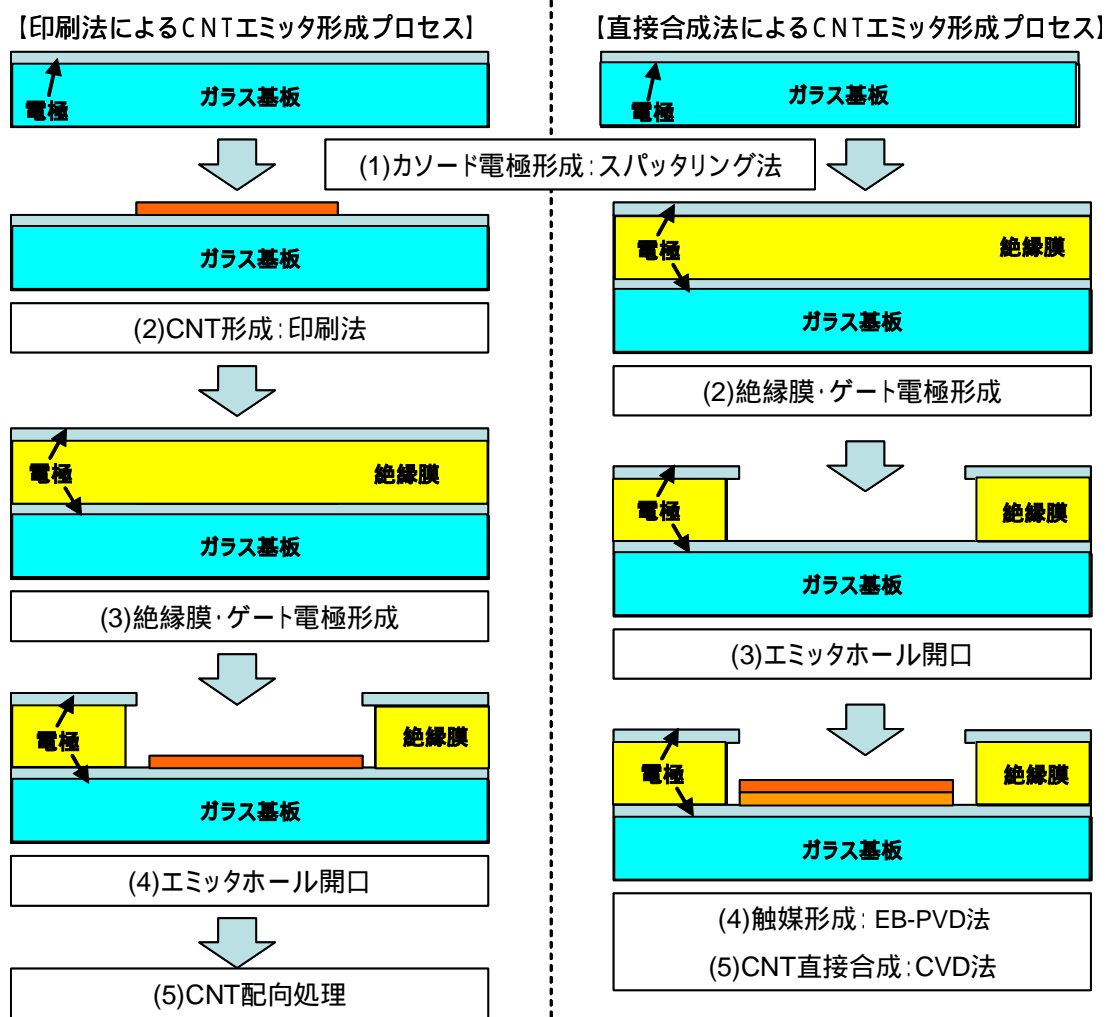


図 14. CNT エミッタ形成プロセス

CNT エミッタ形成プロセスの概略を図 14 に示す<sup>17)</sup>。直接合成法による CNT エミッタ形成プロセスは、図 14 右列に示したように、ガラス基板上にカソード電極、ゲート絶縁膜、ゲート電極を順次形成する。これら 3 層膜を形成した基板にエミッタホールを開口する。エミッタホール開口後、エミッタホール内に触媒金属を形成する。触媒金属の形成には電子ビーム蒸着やスパッタリング法を用いることが多いが、大面積成膜の観点ではスパッタリング法が望ましい。エミッタホール内に触媒金属を形成後、CNT を触媒金属上に選択的に合成する。

CNT の合成にはプラズマ CVD や熱 CVD といった各種 CVD 法が用いられる。触媒金属上に良質な CNT を形成するには一般的に 600 を超える基板温度が必要である。しかしながら、大面積ガラス基板を用いる場合には、ガラスの歪み点である 600 以下の温度範囲で良質な CNT の合成技術が不可欠となる。

一方、図 14 左列に示した印刷法による CNT エミッタ形成プロセスでは、ガラス基板上にカソード電極を形成した後、CNT をバインドした膜を所望の場所に印刷する。その後、絶縁膜とゲート電極を形成し、CNT を形成した領域にエミッタホールを開口する。これらプロセスにより CNT エミッタが形成されるが、エミッタホール形成後に CNT バインダを除去する焼成処理や CNT 配向性を向上させる配向処理を行うことでエミッションが得られる。

印刷法では大量合成した CNT をバインダに混入して印刷するため、形成した CNT からバインダを除去するプロセスやエミッションを増大させる配向処理が必要となり、直接合成法に比べてややプロセスが複雑になる。しかしながら、印刷法による場合は、CNT エミッタ形成に関する温度制約は生じないため、CNT および基板材質に対して幅広い選択肢が得られ、大面積化やコストダウンに有利となると考えられている。

### 3-2 カーボンナノチューブの合成方法

カーボンナノチューブは、発見された経緯からもわかるように、自然界では実現しにくい高温条件で形成されるため、その機械的強度、化学的安定性から室温大気中に取り出した後も安定して取り扱うことができる。カーボンナノチ

チューブの合成法としては、最初にみつかった炭素棒のアーカ放電、レーザー加熱によって炭素を蒸発させるレーザー蒸発法、金属触媒を反応ガスと接触させる化学的気相成長（Chemical Vapor Deposition：CVD）法がある。この CVD 法にはエネルギーの与え方によって、熱エネルギーによる熱 CVD 法およびプラズマによる活性種の励起を利用したプラズマ CVD 法などがある。プラズマ CVD 法や熱 CVD 法では CNT の合成に金属触媒による反応を利用することが多く、図 13 中のバンブー状 CNT・パイルドコーン CNT の図に示すように、先端に触媒金属を保持した CNT が多く形成される。

各種カーボンナノチューブ（CNT）、カーボンナノファイバー（CNF）の合成手法としては、表 6 に示されるような各種方法が提案されているが、それぞれの合成手法についての特徴を以下に説明する。

表 6. CNT の合成手法

合成手法	合成温度	装置構成	膜中の配向性	CNTの結晶性	大面積基板	大量合成	備考
アーカ放電	3000～4000		配向性なし		×		超高温合成
レーザー蒸発	>1500		配向性なし		×	×	少量分析・実験用
プラズマ CVD	>350		電界配向性 				低温合成（ガラス基板）
熱 CVD	>600		配向性なし 				低コスト・大量生産

アーク放電法は、最も古くから CNT 合成に用いられた方法で、炭素電極および CNT 合成触媒となる遷移金属触媒（鉄、ニッケル、コバルト等）を添加した炭素電極間に一定の電圧を印加してアーク放電を発生させることにより、その負電極周辺に堆積物として CNT が回収される製造方法である。この方法では一般的に 3000 を越える超高温下にて CNT 合成反応が行われるため、後に説明する CVD 法などの比較的低温の合成方法において得られる CNT に比較して、CNT 自体の結晶性は良好となる傾向がある。しかしながら、遷移金属を埋め込んだ電極を炭素源として用いるため、生成した CNT 中には金属が不純物として混在するという問題がある。また、生成物中には CNT だけでなく、副生成物としてアモルファス炭素等の CNT 以外のカーボンが混入するという問題がある。

レーザー蒸発法は触媒金属を微量に含んだグラファイトターゲットをレーザー加熱によって高温炭素蒸気を発生させて CNT を生成する方法で、得られる CNT 量は他の手法に比較して少ないが、レーザー光の強度や雰囲気ガス圧力などの物理的パラメータの制御が容易であることから、CNT の分析や研究用に用いられている。

#### 各種 CVD 法による CNT 合成

CVD 法：CVD (Chemical Vapor Deposition)法<sup>14)</sup> とは、図 15 に示すようにガスとして供給される薄膜の構成材料に対して、熱、光、電磁波などのエネルギーを加えてガス分子の励起や分解を行い、分解、反応、中間生成物を形成し、基板表面においての反応（吸着、反応、解離）を経て求める薄膜を基板上に堆積させる方法である。

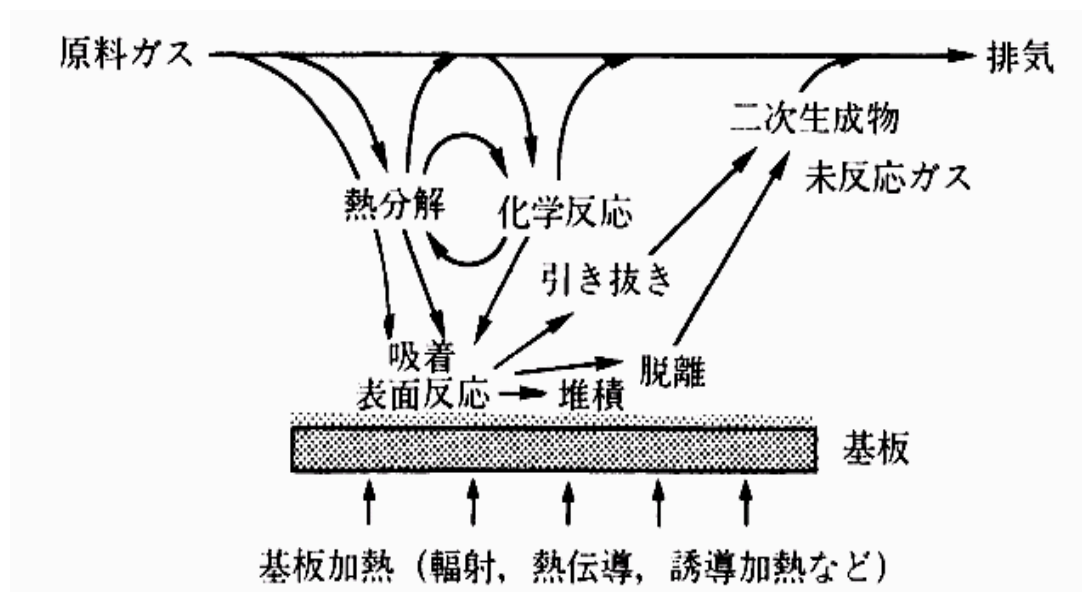


図 15. CVD の反応モデル図

CVD 法においては、ガスの流れ、分解、反応の制御が膜厚分布や膜質に影響を与える要因となり、物質移動速度（ガス分子の基板表面への輸送：反応物質の濃度、拡散定数、流速、境界層の厚さ）と表面反応速度（ガス分子の基板表面での反応：反応物質の濃度、基板表面温度）が基板上への膜の堆積速度を律速させる。原料ガスとしては反応性のある材料ガスが用いられ、ガスの種類によっては反応、堆積後のガスの除外が必要となる。また、CVD 法は化学反応であるので、広範囲かつ多様な物質の薄膜形成が可能であり、種々の気体反応材料の組み合わせによって、全く新しい構造、組成の薄膜を合成することができ、しかもそれらの物質の融点よりも十分に低い温度でも合成することが可能となっていることが大きな特徴となっている。この低温合成を特徴とする CVD 法による CNT の合成では、一般的に触媒を用いる。

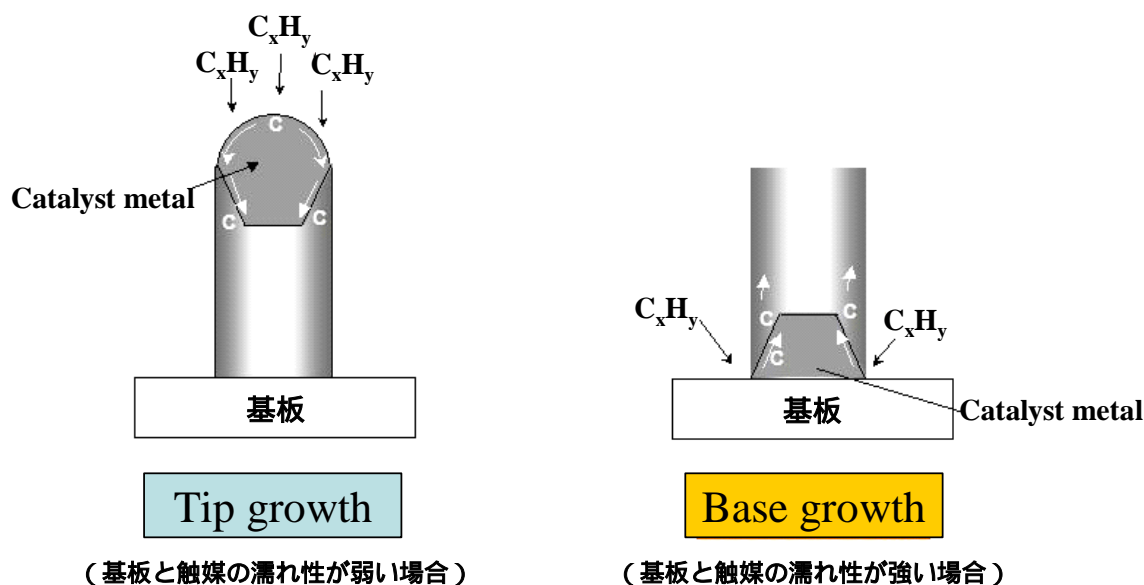


図 16. CNT 成長における成長モードのモデル図

CVD 法による CNT の成長メカニズムとしては、溶融した触媒内部への固体拡散<sup>46)</sup>、固溶<sup>47)</sup>、表面拡散<sup>48)</sup>、Vapor Liquid Solid (VLS)モデル<sup>49)</sup>、などさまざまなモデルが提案されている。CNT 形成メカニズムの過程として、炭化水素ガスなどのカーボンソースの分解、カーボン触媒金属内部や表面拡散、そして析出という過程が広く受け入れられている<sup>31),50)</sup>。図 16 に示すように、触媒と基板との密着性や濡れ性の関係により、触媒微粒子が CNT 先端にみられる Tip Growth と基板に密着したまま CNT の成長がみられる Base Growth の二つの成長モードが存在する<sup>46)</sup>。カーボンナノチューブの形態、密度制御によるエミッション特性の向上については、触媒膜厚により制御する方法が従来例として報告されている。

原料ガスの分解エネルギーとして、熱エネルギーを用いる熱 CVD 法と、直流・高周波・マイクロ波電力などの電氣的なエネルギーを用いるプラズマ CVD 法に分類される。

プラズマ CVD 法：プラズマ CVD 法は、薄膜の構成材料となる物質をガス状態で反応系内に導入し、直流・高周波・マイクロ波電力などの電氣的なエネルギーによって一定の圧力のガスを放電し、プラズマ状態にして得られる化学的に活性なイオンやラジカル（励起原子・分子）によって、基板表面で実現される非平衡な化学反応を促進して薄膜を形成する技術である。プラズマ CVD 法の特徴として、(1) 熱 CVD 法よりも低温で緻密な薄膜の形成が可能である、(2) 熱的過程では極めて反応が遅い物質でも、適当な堆積速度で薄膜形成ができ、さらにガスの流量次第では熱分解速度の異なる物質を適当な組成比で合成することが可能である、などがあげられる。熱 CVD より低温成膜が可能となることより、基板への熱的ダメージ、材料間の相互拡散の低減、が可能となる。プラズマ CVD 法の主なものとしては、工業周波数：13.56MHz の高周波（Radio Frequency：RF）電力を用いる高周波プラズマ CVD 法があり、高周波の印加方法として、プラズマ発生部と容量的に結合したもの（容量結合型）と誘導的に結合したもの（誘導結合型）の 2 種類がある。

熱 CVD 法：本研究で取り扱う熱 CVD 法は、原料ガスを反応容器に導き、熱エネルギーによって適当な温度に加熱された基板表面あるいは気相中で分解や化学反応を起こさせ、目的の薄膜を形成させる方法である。熱 CVD 法の長所としては、(1) 原料ガスや反応系（装置、供給・排気）・条件の設定で高純度の薄膜が形成できる、(2) 被覆性がよい、(3) プラズマ CVD と比較して装置構成が簡易、(4) プラズマを用いないために荷電粒子（イオン）の衝撃による損傷がない、(5) 条件の設定によっては選択成長が可能、などがあげられる反面、(1) 成膜温度や原料ガスの制約がある、(2) 低温作製した膜の緻密さがプラズマ CVD

法で作製した膜よりも悪い、という短所ももっている。

さらに、熱 CVD 法は成膜時の圧力で、常圧 CVD と 10Pa ( 0.1 Torr ) 程度までの減圧 CVD とに大別される。常圧 CVD と減圧 CVD の大きな違いは減圧 CVD の方がガス分子の平均自由行程が大きく、物質移動速度も大きい点にある。

- ・ 常圧 CVD では、基板をガスの流れに対して垂直方向に並べると、ガスの反応速度に比べガスの輸送速度が小さくなり、基板面内で膜圧均一性を確保しにくい。
- ・ 減圧 CVD は常圧 CVD と比べて膜厚分布の均一性やステップカバレッジが良い、ガスの消費量が少ない、流速が大きく気相中の反応と基板表面での反応に律速され、大きなサイズの基板でも均一な膜が形成できる。しかしながら、反応系内におけるガス絶対量が少なくなるため、成膜速度や成膜効率については常圧 CVD のと比較して劣る傾向にある。

熱 CVD 装置の構造は、横型 CVD 装置と縦型 CVD 装置に大別できる。また、基板のみを高周波加熱や抵抗加熱によって加熱するコールドウォール型と反応室全体を炉の中に入れて加熱するホットウォール型がある ( 図 17 )。両者は反応室内の温度分布が全く異なるため、それによる影響の差が大きい。一般に減圧 CVD ではホットウォール型が多く用いられている。



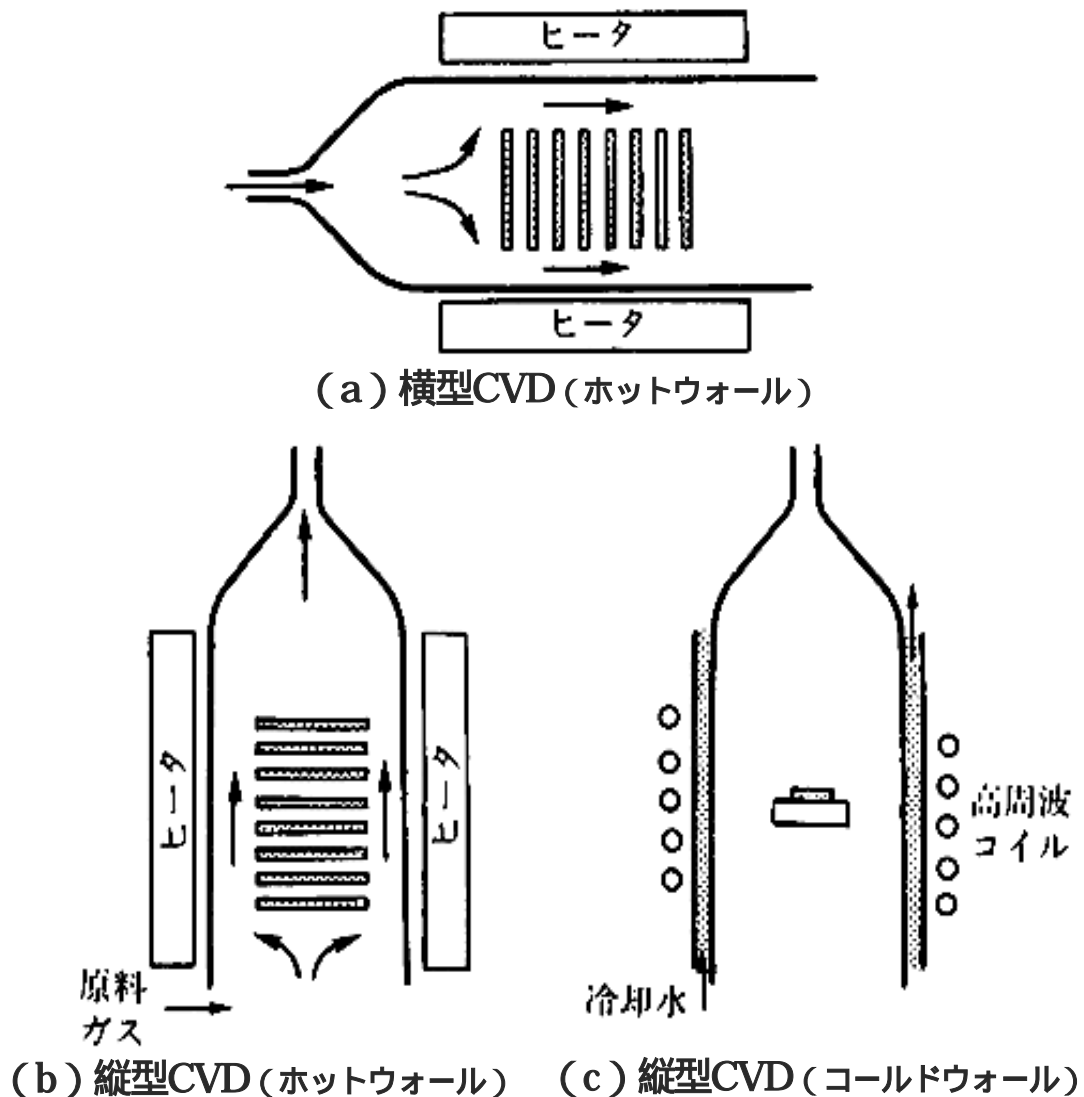


図 17. 各種熱 CVD 法と装置

本研究において、装置形態としては図 17 (a) のような横型 CVD におけるホットウォール型を用い、常圧と減圧 CVD の境目の圧力域にて基板全面に均一成膜するために、基板配置が図 17 (a)とは異なる水平方向に配置した方式を採用した。

### 3-3 研究に使用した実験装置

研究に用いた実験装置は CNT の触媒膜成膜用として、市販の電子ビーム蒸着装置（EB-PVD：Electron beam physical vapor deposition）を使用し、触媒膜の熱アニーリング処理や CNT 膜の成膜には熱 CVD 装置を本研究用に製作および改造して使用した。

#### 熱 CVD 装置

CNT 膜の成膜には、外部に熱源として電気炉を持ち、真空引きを可能とした石英管チャンバ（内径約 16 cm）の CVD 装置（誠南工業製ハイブリッド CVD）を用いた。

装置の外観写真および概略図を図 18 および図 19 に示す。



図 18. 熱 CVD 装置ハイブリッド CVD 装置外観写真

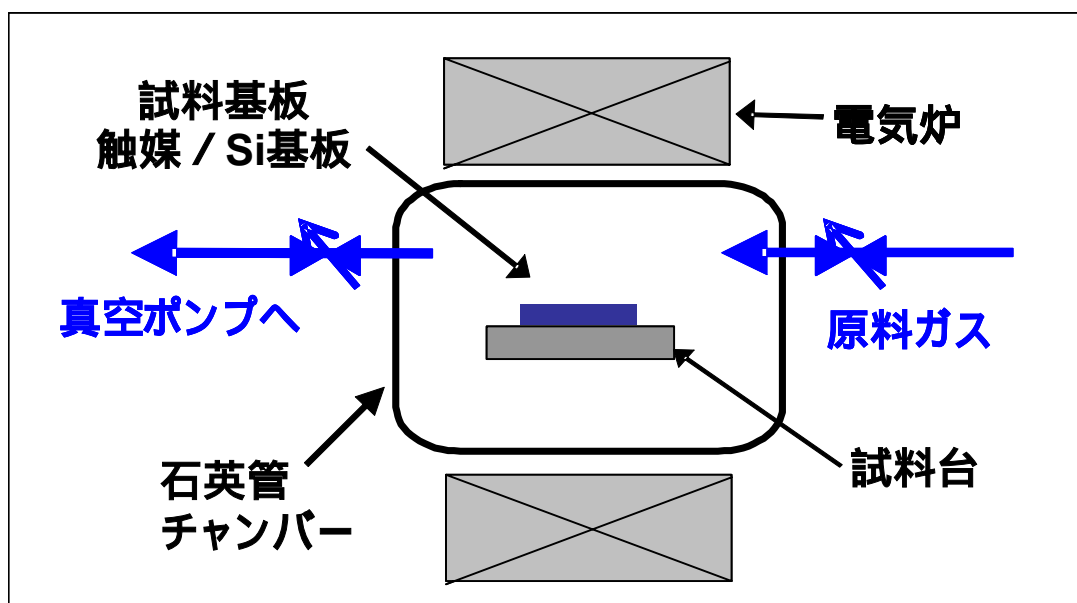


図 19. CNT 成膜に使用した熱 CVD 装置概略図

電気炉の加熱制御には PID 制御方式を用い、オーバーやアンダーシュートおよびハンチング幅が 4 以内に納まるように調整して使用し、炉内基板付近温度が目標温度の  $\pm 3$  以内を保持可能にした。

熱 CVD 成膜中は一定流量の原料ガスおよび希釈ガスを供給するため、チャンバへの原料ガスおよび希釈ガス流量コントロールはそれぞれマスフローコントローラーを用いた。また、実験時に生成する石英管内壁に付着した炭素系異物を除去するために、酸素および水素ガスを導入可能にしており、各実験間において炭素系異物除去のための酸化・還元焼成を行った。

熱 CVD 時および熱アニール時のチャンバ内の温度測定には、クロメル - アルメル熱電対 (K 熱電対) を用い、図 19 の試料台付近で測定した。

CNT 成膜時およびアニール時のチャンバ内圧力は、圧力領域  $1 \text{ Pa}$  の時にはクリスタルゲージ、圧力領域  $< 1 \text{ Pa}$  の時にはイオンゲージをそれぞれ用いて測定した。

### 電子ビーム蒸着装置 (EB - PVD)

実験に用いた積層触媒膜の Fe 膜および Al 膜は、図 20 に示される電子ビーム蒸着：EB - PVD 装置（日本真空製 EBX-16C）を用いて、真空下( $<10^{-3}$ Pa)にて室温成膜により作成した。



図 20. 電子ビーム蒸着装置 (EB-PVD) 外観：日本真空製 EBX-16C

触媒膜の膜厚の制御は、水晶発振式膜厚モニタにて確認し、蒸着速度（レート）を 0.25 ~ 0.50 /sec に保ちながら、所定膜厚になるように成膜した。

### 3-4 研究に使用した評価装置

評価装置としては、CNT 膜の表面や触媒膜表面観察用として市販の走査電子顕微鏡を用い、CNT の層数解析などに市販の透過電子顕微鏡、触媒膜の表面形状解析として市販の原子間力顕微鏡、CNT の結晶性評価には市販のラマン分光分析装置を使用した。また、CNT の電界電子放出特性測定には自作の評価装置を製作して用いた。

#### 電界電子放出特性測定

電界電子放出特性の評価は図 21 に示される構造の装置を製作して用いた。

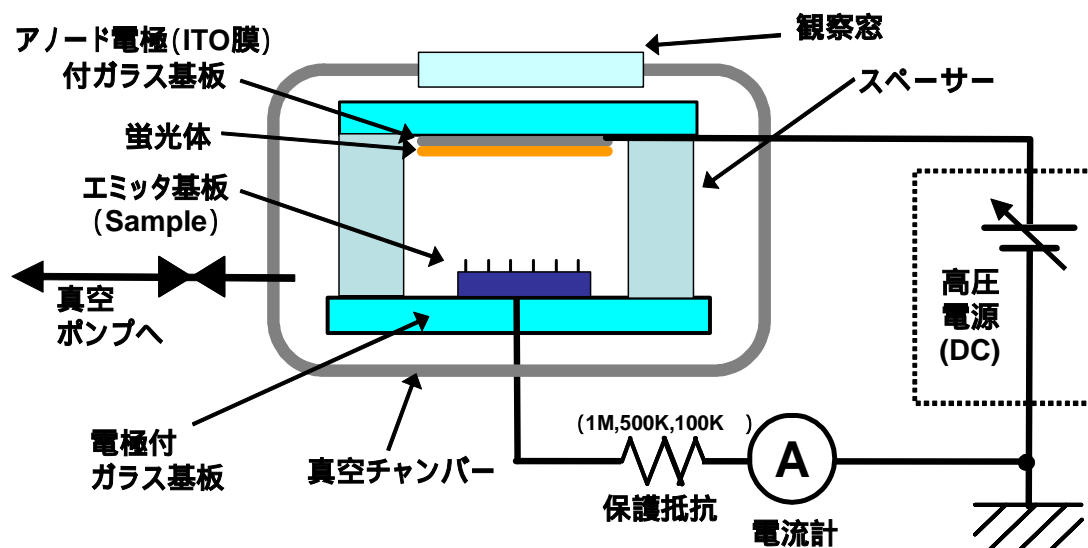


図 21. 電界電子放出特性測定装置概略図

装置は真空系と高圧電源系の組み合わせから成っており、真空系は石英ガラス製の観察窓が付いたステンレス製真空チャンバーをターボ分子ポンプ排気に

て高真空を得ており、その真空度はイオンゲージにて計測している。

高圧電源系には高圧 DC 電源および電流計から成っており、アーク発生などの異常放電時の回路保護のために保護抵抗をエミッタ基板（サンプル）に対して直列に繋いでいる。ただし、この保護抵抗の抵抗値はエミッタ基板に流れる電流量を制限することになるため、サンプルに流れる電流量によって 100 k、500 k、1M の抵抗を交換して使用した。また、測定結果の電圧値としては抵抗にかかる電圧を高圧電源の電圧設定値から差し引いた計算値を採用した。

電界電子放出特性の測定は表 7 に示した条件を用い、エミッタ表面からカソード電極表面の距離：ギャップ（スペーサー厚みから Si 基板と CNT の高さを減じた数値）を 500 ~ 1,000  $\mu\text{m}$  になるようにスペーサーを重ねて使用した。

表 7. 電界電子放出特性装置および測定条件

測定装置	電源	直流 (DC)
	電圧	0 ~ 3,500 V ( $\pm 10$ V)
	電流値	0 ~ 5 mA ( $\pm 1\%$ )
	保護抵抗	1M, 500k, 100k
測定条件	真空度	$< 4 \times 10^{-4}$ Pa
	スペーサ	500, 700 $\mu\text{m}$ 厚の組合せ
	ギャップ	500 ~ 1000 $\mu\text{m}$ ( $\pm 10 \mu\text{m}$ )

高圧電源にて印加した電圧： $V_0$  (V)および電流計読み値： $I$  (mA)を測定した。測定結果から電界強度： $E$  (V/ $\mu\text{m}$ )および電流密度  $J$  (mA/cm<sup>2</sup>)を算出した手順を説明する。

使用した保護抵抗の抵抗値： $R$  ( )およびエミッタ表面からカソード電極表面の距離（スペーサー厚みから Si 基板と CNT の高さを減じた数値）： $d$  ( $\mu\text{m}$ )から、電界強度： $E$  (V/ $\mu\text{m}$ )および電流密度  $J$  (mA/cm<sup>2</sup>)を算出した。ただし、抵抗

への電圧： $V_R$  (V)、エミッタへの電圧： $V_E$  (V)とする。

$$V_0 = V_E + V_R$$

$V_R = R \times I$  より  $V_E$  を算出し、電界強度： $E$  は次式により求められる。

$$E = V_E / d$$

電流密度  $J$  (mA/cm<sup>2</sup>) に関しては、サンプル面積  $S$  cm<sup>2</sup> の時は  $J = I / S$  により計算した。

### 走査電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope：SEM)

高速の電子が薄い試料に衝突する時、電子と試料間に種々の相互作用が生じ、一部は図 22 に示すように数多くの放射線(信号)となって試料外に放出され、残りはそのエネルギーを失って試料からアースに電流として流れる。発生する信号としては、1) 反射電子(弾性及び非弾性の後方散乱電子)、2) オージェ電子、3) カソード・ルミネッセンス、4) X 線、5) 二次電子、6) 透過電子(弾性及び非弾性の前方散乱電子)がある。

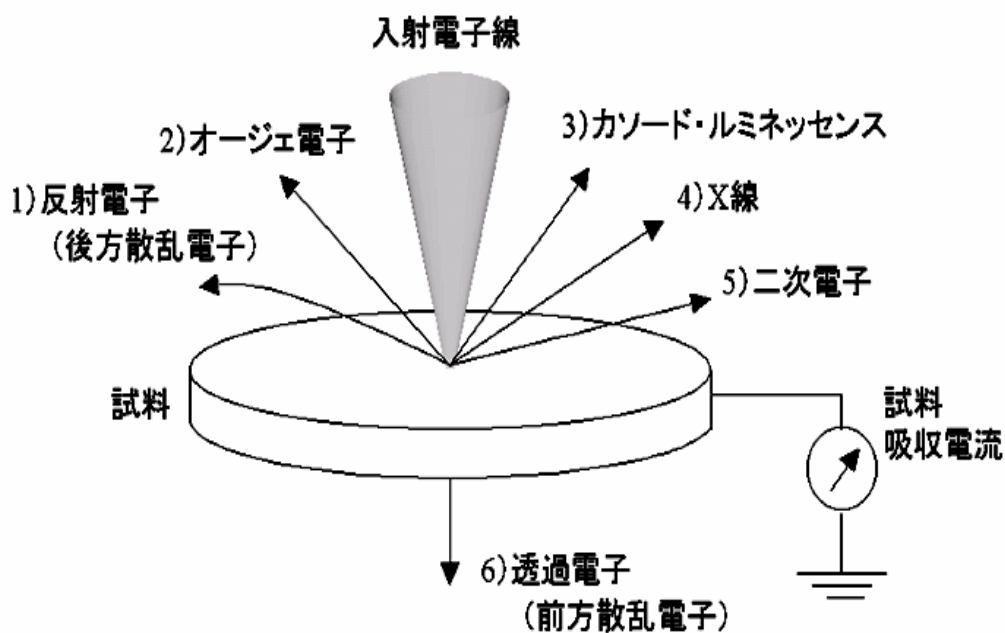


図 22. 電子線を利用した測定での試料からの放出信号

通常、透過電子顕微鏡（TEM）はこの透過電子を利用するものである。それに対し、SEM は普通、後方へ散乱されるエネルギー50eV 以下の二次電子を利用して試料の表面状態などの情報を得るものである。

SEM の概略図を図 23 に示す。鏡体部の電子銃から発生して 1 ～ 数 10kV で加速された電子ビームは 1 ～ 3 段のレンズで 10nm 程度に集束されて試料表面を二次元的に繰り返し走査する。走査中、電子ビームは試料表面のビームスポットの位置から二次電子を叩き出す。二次電子はコレクタ（二次電子検出器）によって集められ、増幅器に送られる。増幅器の出力は陰極線管（CRT）の変調電極に加えられる電圧となって、電流は電氣的に電圧信号に変換される。試料表面を照射する電子ビームを走査コイル  $C_1$  で走査すると同時にコイル  $C_2$  で CRT 内の電圧信号を同じ周期で走査すると、試料表面のビームスポットの位置に対応する像が CRT 上に現れる。

試料表面の各スポットから放出される二次電子は、対応するスポットエリアの特徴を示している。つまり、試料表面上におけるそれぞれの点の凹凸、構造、組成などの特徴によって二次電子量が変化するため、コレクタに到達して CRT 画面の対応するスポットの明るさが変調される。また、試料面の走査領域と投影像面の大きさの比が像の拡大率となって現れる。拡大率は走査コイル  $C_1$  と  $C_2$  の電流を変えることで上げることができる。



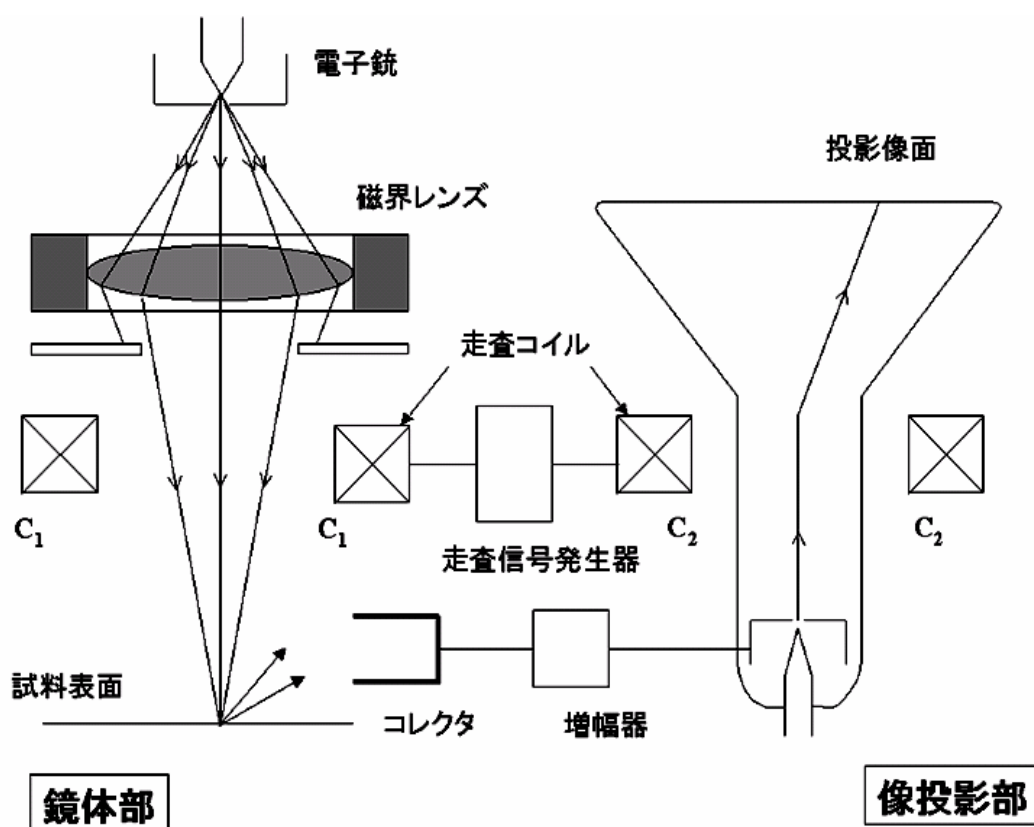


図 23. SEM の概略図

一般に、SEM の分解能はビームスポット径に依存し 10nm 程度、拡大率は 10 万倍程度まで可能となっている。また、非常に簡便に表面像を観察できるように幅広い分野で使用され、表面の評価法としては最も重要なものであるといえる。しかし、導電性を持たない試料に対しては表面に薄く金属コーティングをして、チャージアップによる障害を避けることが必要となってくる。

本研究で作製した CNT 膜や触媒膜などの試料表面観察には、日本電子製の FE-SEM JSM-6700F を使用した。測定は CNT 膜へのダメージや形状の変化等の生じない条件として、サンプル表面への金属コーティング等を行わず、測定時の加速電圧を 1.5 ~ 2.0kV にて観察した。

## 透過電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope : TEM)

TEM は数～数十 nm という薄膜試料の内部の組織、構造や組成を調べることができ、極めて幅広く利用されている。また、低倍率の像観察（数万倍以下）では、試料の形態、格子欠陥（転移、双晶、積層欠陥）などを、高倍率の像観察（十万倍以上）では、主に原子配列を観察することができる。以下に TEM の基礎的な原理について概説する。

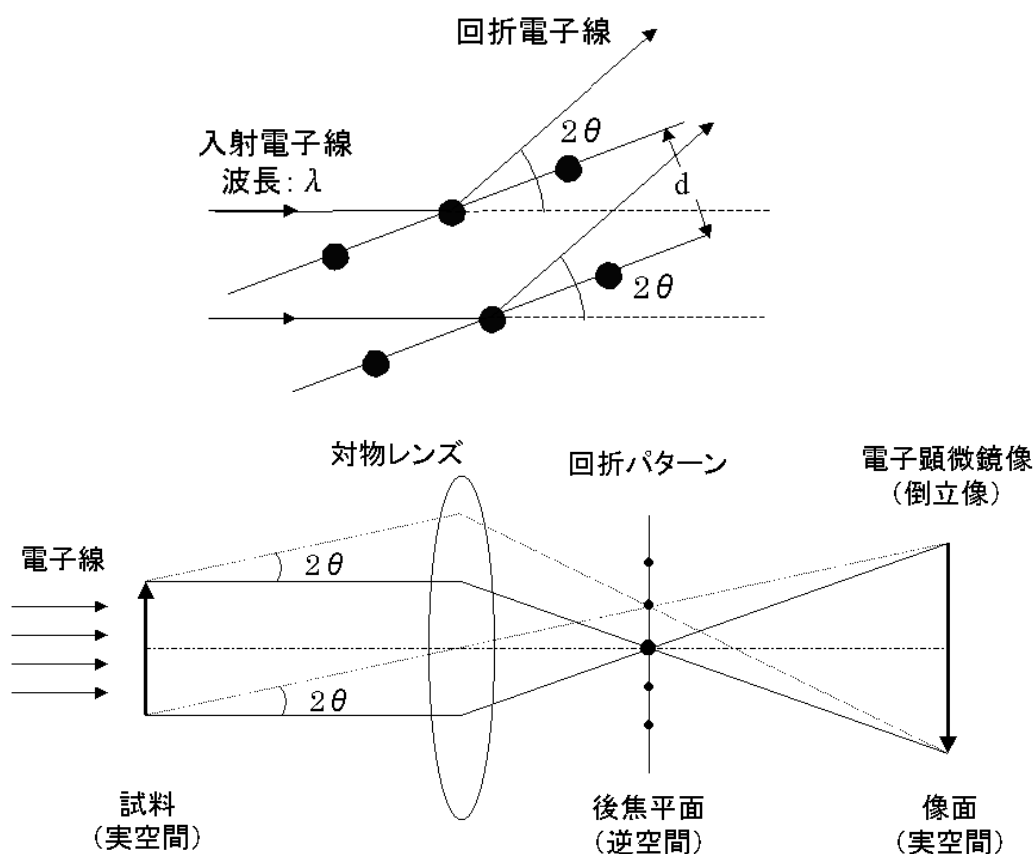


図 24. TEM の基礎原理（光線図）

TEM における像の形成は、図 24 光線図に示すように 1 つの光学レンズ（対物レンズ）を用いた結像として理解することができる。一定の波長をもつ電子

線が面間隔  $d$  の結晶に入射すると、ブラッグ (Bragg) の条件式

$$2 d \sin \theta =$$

を満足させる特定の角度  $2\theta$  に回折波が生じる。この回折波は対物レンズの後焦平面上で一点に収束し回折点を形成する。電子顕微鏡では、この後焦平面上に形成される規則的なパターンを、この後の電子レンズを用いて蛍光板上に映し出すことにより、電子回折パターンを得ることができる。

次に、後焦平面の回折波をそのまま通過させると、回折波の合成として、像面で拡大像 (電子顕微鏡像) を得ることができる。通常、回折パターンの生じる後焦平面上の空間は逆空間 (逆格子空間) と呼ばれ、試料位置または像面の空間は実空間と呼ばれている。また、試料から後焦平面への電子の散乱、つまり実空間から逆空間への変化はフーリエ変換を用いて記述される。

TEM では、電子レンズを調節してレンズの焦点距離を変えることにより、容易に電子顕微鏡像 (実空間の情報) と回折パターン (逆空間の情報) の両方が観察できるということが一つの大きな特徴となっている。

本研究では CNT の TEM 観察に、Topcon 製の TEM EM-002B を使用した。

TEM 観察用試料の作製方法としては、CNT 束の形成状態を変化させることなく観察するため、湿式分散法等を用いず、乾式で Cu メッシュ上へ CNT 束をのせる方法を採用した。また、観察時の CNT への電子線によるダメージを避けるために加速電圧 200kV にて観察した。

### レーザーラマン分光分析法

試料分子に振動数  $\omega_0$  の強い単色光を照射して、入射光に対し直角方向から観察すると、入射光と同じ振動数をもつ光散乱 (レイリー散乱: Rayleigh scattering) のほかに、入射光とは異なる振動数をもつ光散乱 (ラマン散乱: Raman scattering)

が見られる。これは、光の電場により、試料内の原子や分子の分極率が変化し  
たために起こる。この現象をラマン効果 (Raman effect) と呼ぶ。また、ラマン  
散乱のうち、 $\nu_0 - \nu_i$ 、 $\nu_0 + \nu_i$  の振動数をもつ散乱光をそれぞれ、ストークス散  
乱 (Stokes scattering)、アンチストークス散乱 (Anti-Stokes scattering) と呼ぶ。

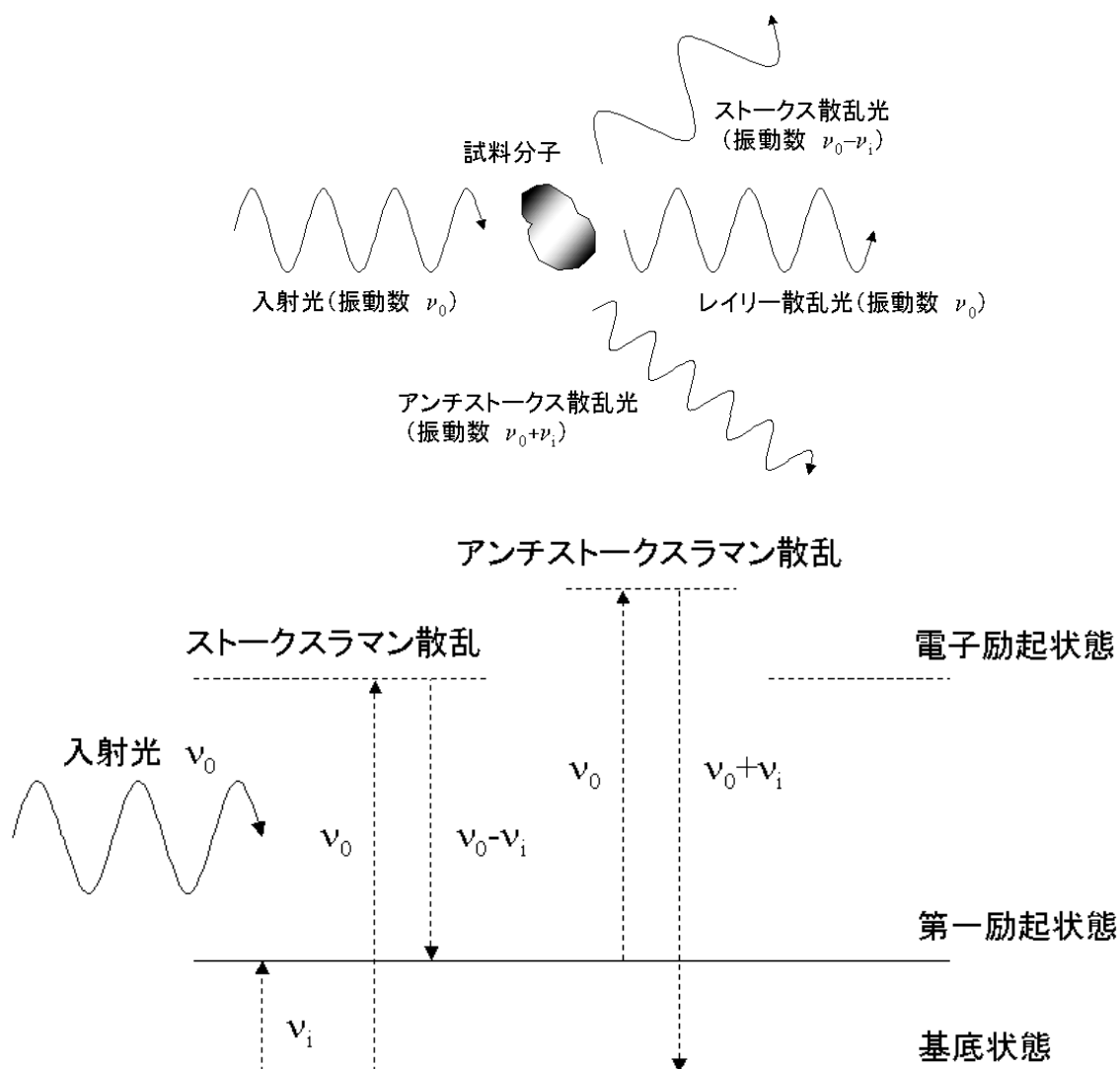


図 25. ラマン効果およびラマン効果のエネルギー遷移状態模式図

ラマン効果およびラマン効果のエネルギー状態遷移を図 25 の模式図で表す。  
ストークス散乱の場合は、基底状態にある分子と光子の相互作用であり、  
アンチストークス散乱の場合は、励起状態にある分子と光子の相互作用で

ある。当然、励起状態にある分子よりも基底状態にある分子の方が圧倒的に多いので、ストークス散乱の方がはるかに起こりやすいために、通常ラマン効果の測定にはストークス散乱を測定する。また、ラマン分光法で重要となるのはラマン効果によるシフト量  $\nu$  であり、これをラマンシフト (Raman shift) と呼ぶ。ラマンシフトは個々の物質や構造に固有な振動数をもつので、このラマンシフト  $\nu$  から、物質の同定や構造を解析することができる。

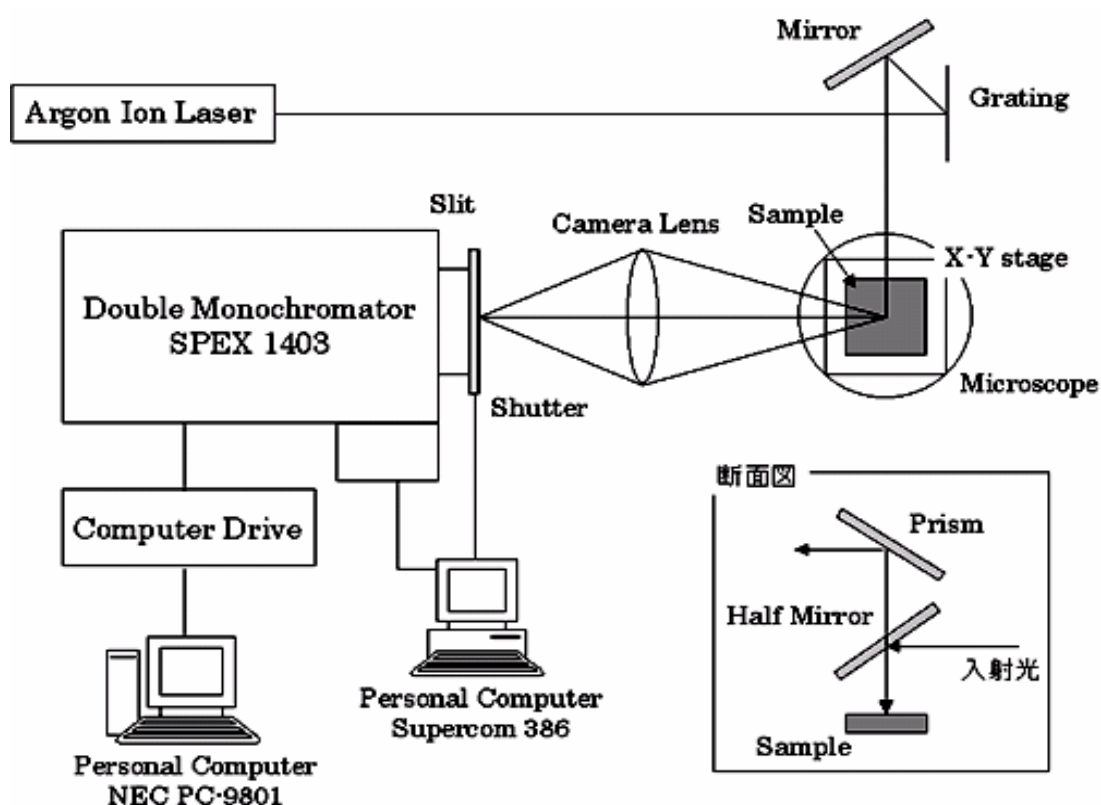


図 26. ラマン分光法の測定系

また、ラマン光の強度からは結晶や分子の対称性に関する情報が得られ、半値幅から格子欠陥や不純物の混入などによる結晶格子の乱れ、つまりその結晶性に関する情報を得ることができる。図 26 にラマン分光法の測定系について示す。

本研究では、CNT の結晶性評価に RENISHAW 製のレーザー顕微ラマン分光分析装置（Laser Raman microscope）を使用した。使用した装置の外観写真を図 27 に示す。この装置は、励起光源として Ar レーザ（波長：514.5nm）を用いている。

測定条件としては、倍率： $\times 1,200$ 、測定スポット径： $4\mu\text{m}$ 、積算回数：5 回にて測定をおこなった。



図 27. ラマン分光分析装置（RENISHAW 製 Laser Raman microscope）の外観写真

### 原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope：AFM)

AFM は走査型プローブ顕微鏡 ( Scanning Probe Microscope：SPM ) の一種で、大気圧下で原子レベルの分解能を有する顕微鏡であり、試料表面の微細形状のみでなく、表面粗さなどの情報を得ることも出来る。

AFM の動作原理は、カンチレバーと呼ばれる微小先端を持つ探針と試料の表面間にて働く原子間力 ( 斥力あるいは引力 ) を検出するものである。その検出方法としては、カンチレバーの先端にレーザー光を当て、反射光の変位を 4 あるいは 2 分割フォトダイオード等を用いて測定する光てこ方式が用いられる。

本研究においては、触媒微粒子の形状評価に AFM ( SEIKO Inst. 製、SPA465 ) を用い、カンチレバーは SI-DF40P( シリコン製 ) を使用して測定をおこなった。

## 第4章 熱 CVD 法によるカーボンナノチューブの合成

### 4-1 緒言

熱 CVD 法による CNT の合成は、原料ガスを反応容器に導き、熱エネルギーによって適当な温度に加熱された基板表面あるいは気相中で分解や化学反応を起こさせ、目的の薄膜を形成させる方法である。

近年、熱 CVD 法によって  $10\ \mu\text{m}$  を越える長さの垂直配向された CNT が Fe/Al 積層膜のような触媒層 / 下地 (バッファ) 層膜の多層構造触媒を用いた方法により研究開発されている<sup>31),32),33)</sup>。垂直配向された長尺の CNT は電気二重層を用いたキャパシター<sup>34)</sup> や水素吸蔵<sup>35)</sup>、電界電子放出素子<sup>32)</sup> などのような機能性材料としての応用が期待されている。

L.Delzeit らは、Al 膜を下地膜として用い、Fe 膜と Mo 膜の共触媒の比率を調節することで、Single Walled Nanotubes (SWNTs) の基板上にまばらに生えた状態 (疎) から SWNT の束により形成されるマット状の膜 (密) に至るまでの密度制御が可能であることを示した<sup>40)</sup>。

また、大阪大学の片山教授らによって、Fe / Al 系の積層触媒を用いた CNT において、低しきい値電圧のエミッタアレイについて報告がされている。

本章では、上述の背景から、Fe / Al 系の触媒を用いた熱 CVD による CNT 膜の形成における、その膜の密度や厚さおよび膜を形成する CNT の結晶性についての制御方法を検討し、その制御機構について解析および考察を行う。また、CNT 膜を電界電子放出素子 (エミッタ) として用いる際の効率向上や長寿命化について評価および考察をおこなう。



#### 4-2 Fe / Al 積層触媒の膜厚によるカーボンナノチューブの密度制御

垂直配向された長尺の CNT は機能性材料としての応用が期待されており、CNT 成長の密度制御は機能デバイスや機能性材料への応用開発の際に重要となると考えられている。CNT 成長の精密密度制御は高価なフォトリソグラフィプロセスを用いた触媒のパターン形成を行うことによって、行われてきた<sup>36)</sup>。最近、触媒膜厚の制御によって CNT の成長密度制御ができ、触媒膜を薄膜化することで低密度な CNT が成長するという報告がなされている<sup>37) - 39)</sup>。しかしながら CNT の密度、直径、そして長さも触媒膜の初期厚みに影響を受けるため、CNT の密度を単独で制御可能な方法の開発が望まれている。

本節では Si 上の Fe/Al の二層触媒膜を CNT の触媒基板として用い、下地膜層の Al 膜厚を制御することによる密度制御についてまとめる。

CNT 成長用の触媒基板には、図 28 に示されるように、基板として Si ウエハを用い、Si 上に触媒下地層として Al を用い、さらに Al 上に触媒金属である Fe 膜を積層した構成のものを用いた。

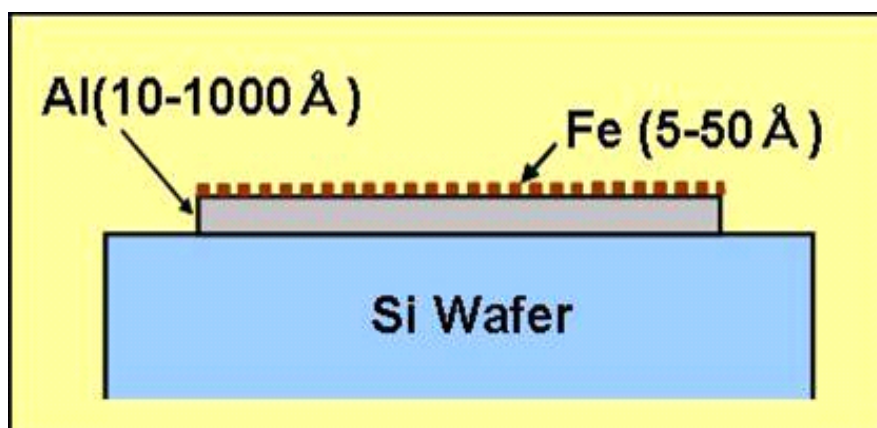


図 28. Fe / Al 触媒膜付 Si 基板の構成

表 8. Fe / Al 触媒膜厚と CNT 成膜条件

Fe/Al触媒膜厚	Fe ( )	5, 10, 20, 50
	Al ( )	10, 30, 100, 1000
CNT成膜条件	原料ガス	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
	成膜温度	700
	ガス流量	100SCCM
	成膜圧力	200Pa
	成膜時間	30min

実験に用いた触媒付基板の Fe 膜および Al 膜の組み合わせ膜厚、および CNT 成膜条件を表 8 に示す。

触媒基板上への CNT 成膜条件としては、触媒基板を真空 ( $<10^{-3}$ Pa) 下にて図 29 (a) に示されるタイムチャートにて加熱し、基板温度を 700 にて保持した後、炭素源としてアセチレンガスを 100S CCM の流量にてチャンバ内へ導入し、圧力を 200Pa にて 30 分間保持することにより行った (表 8 参照)。

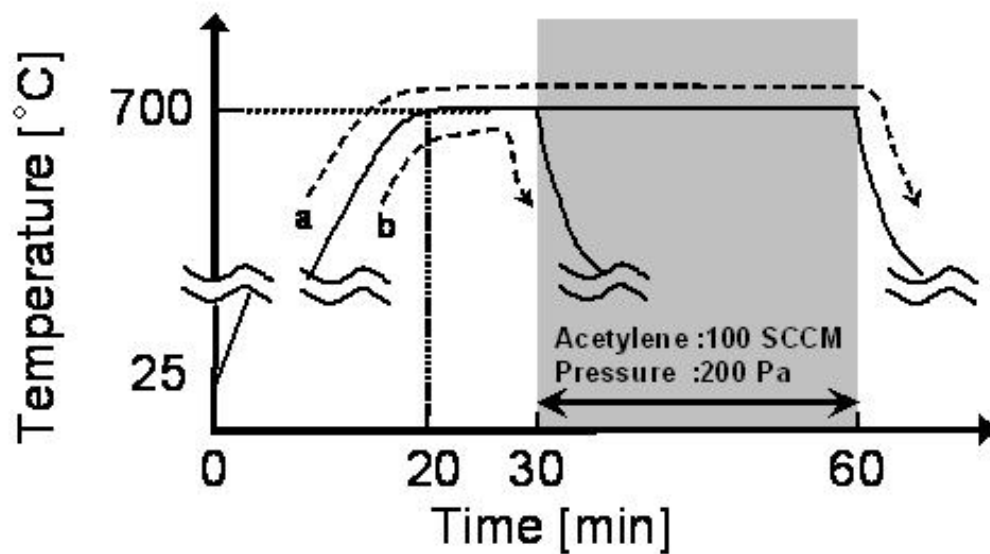


図 29. (a)CNT 成膜時および(b)解析用触媒アニール時のタイムチャート

得られた CNT 膜の表面および CNT の長さを測定するため、FE-SEM による断面観察を行った。アニール後の触媒微粒子の形状観察や密度測定にも FE-SEM を使用した。Si 基板上の粒子および Si 基板と Fe の化合物の分析には FE-SEM に設置されているエネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) を用いた。Fe/Al 多層触媒膜の表面解析には、CNT 成膜時と同じ熱 CVD 装置を用い、真空中において図 29 (b)に示されるようなタイムチャートの熱処理を行うことにより微粒子化形成したものを調製した。触媒微粒子サイズと密度の測定などの分析は原子間力顕微鏡 (AFM : SEIKO Inst. SPA465) により行った。

各膜厚の触媒基板を用いて、700 ℃にて、30 分間にて成膜された CNT 膜の表面 SEM 写真を図 30 に示す。

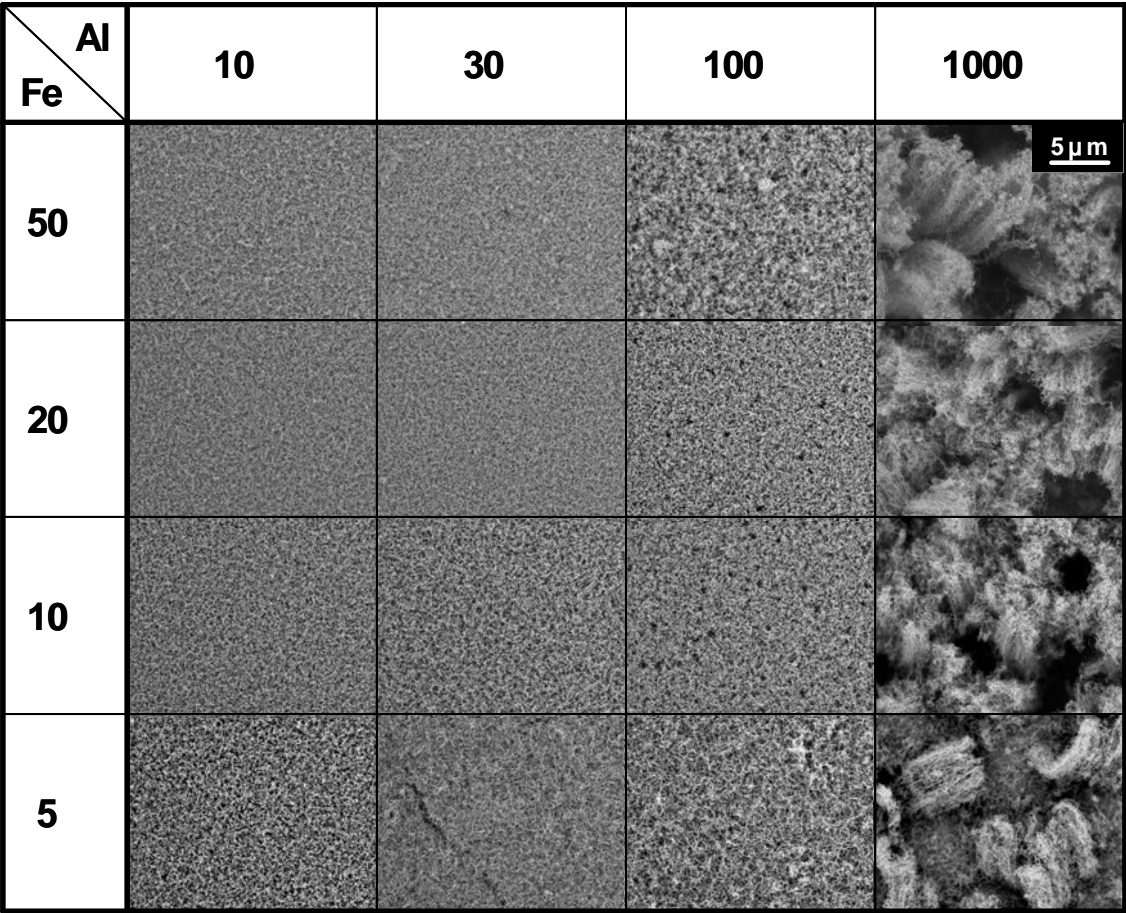


図 30. CNT 膜表面 SEM 像 (成膜温度 700 ℃ , 成膜時間 30 min)

Fe / Al 触媒の下地膜である Al の膜厚が 10 ~ 30 の場合においては均一な表面形状の CNT 膜が得られているが、Al の膜厚が 100 のときには直径 0.2 ~ 1.0  $\mu\text{m}$  の「穴」が観察された。この「穴」の領域においては、CNT が観察されなかった。

Al の膜厚が 1000 の基板の場合は、CNT の長さおよび CNT 膜の表面形状は不均一となり、CNT が成長している領域と観察されない領域の斑模様となっている様子が観察された。

これらの結果から、合成された CNT 膜の表面形状が Fe 触媒膜の下地膜層である Al の膜厚によって大きく影響されることが明らかとなった。

次に、この要因を調べるために触媒膜付の Si 基板を CNT の成膜温度である 700 にて図 29(b)のタイムチャートに従うような熱アニール処理を行い、熱アニール後の触媒膜の微粒子化サイズと表面形状の変化について AFM を用いて評価した。

図 31 に熱アニール処理により形成された触媒微粒子のサイズと密度を AFM プロファイルにて示す。

図 31(e),(f)に示した AFM 像から、Al 下地膜層の膜厚が 100 以上の場合は、熱アニール処理によって Al の粗大粒子形成と考えられる直径 1 ~ 2  $\mu\text{m}$  の粒形状 (図 31 (e)中の矢印) と 17  $\mu\text{m}$  長さの丘形状 (図 31 (f)中の矢印) が観察されている。これらは触媒付基板の熱アニール処理により Al 下地層がその表面張力によって凝集し、粒形状や丘形状の粗大粒子に変化したものと考えられる。図 31 (c) 中の矢印において、白色の粒として見られるような粗大 Al 粒子が、Fe の微粒子形成を阻害していることが確認されている。

100 ~ 1000 の厚さの Al 下地層を有する触媒膜付基板においては、Al 凝集による粗大粒子化することによって、Fe 触媒の微粒子形成を阻害する領域を形成している。その結果、図 30 中の Al 膜厚 100 の列における CNT 膜表面の SEM 像において、「穴」および「斑」に CNT が成長していない領域が観察されたと考えられる。

10 厚の Al 層を用いた触媒膜付基板は、図 31(a)および(d)中の矢印に示されるような 50 ~ 100nm 大の結晶性粒子が確認された。これらの熱アニール処理後の Si 基板上に見られる結晶性粒子は、EDX によって Fe および Si が検出されており、 $\text{FeSi}_x$  の形成であると示唆された。

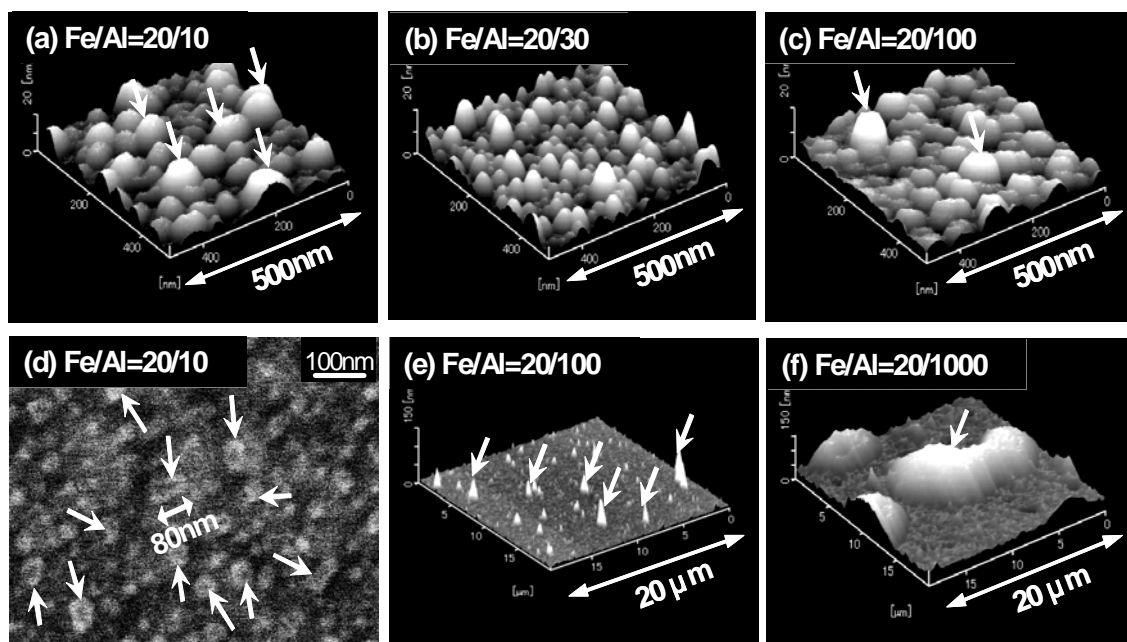


図 31. 熱アニール後 (700 °C) の (a,b,c,e,f) 触媒膜 AFM 像および(d)SEM 像

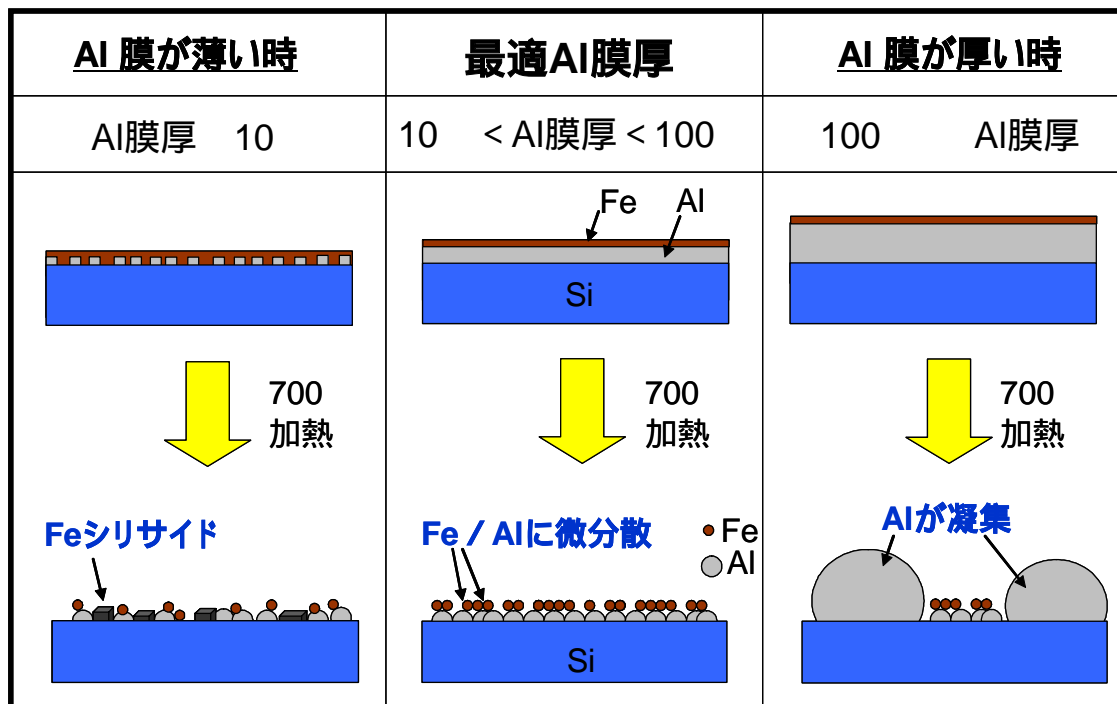


図 32. Al 下地膜層の厚さと熱アニール後の触媒基板表面状態モデル

図 32 に Al 下地膜層の厚さと熱アニール後の触媒基板表面状態の関係についてのモデル図を示す。

Al 下地層の厚みが 10 と薄い場合においては、Al が連続膜として形成されるための十分な厚さでないことから、不連続な膜となっていると考えられる。そのため Fe 触媒は下地膜として成膜された島状の Al 上の部分と Si 基板表面に直接の部分との両方に成膜され、Si 基板表面に接触した Fe から  $\text{FeSi}_x$  粒子が基板表面上に形成されたと考えられる。その結果、CNT の成膜前の 700 の熱アニール処理段階において、基板上に  $\text{FeSi}_x$  形成をしていたと考えられる。

Si 基板上に直接 Fe が成膜された場合に、本実験時の熱アニール条件 (700 ) にて、 $\text{FeSi}_x$  の形成が生じることの確認実験は、Si 基板上に直接 10 の Fe を成膜した基板を、700 にて図 29(b)のタイムチャートに従うような熱アニール処

理を行い、熱アニール後の触媒膜の微粒子の SEM 観察および EDX 測定によっておこなった。

熱アニール後の触媒膜の微粒子の SEM 像を図 33 に示す。

SEM 写真から、約 100nm 長さの結晶性微粒子が点在していることが確認できる。また、EDX 測定により結晶性微粒子点在部付近とその他の部分の比較測定を行った結果、微粒子が無い領域においては Si の元素のみが検出されたのに対し、微粒子点在部付近には Fe 元素が多量に含まれていることが確認された。

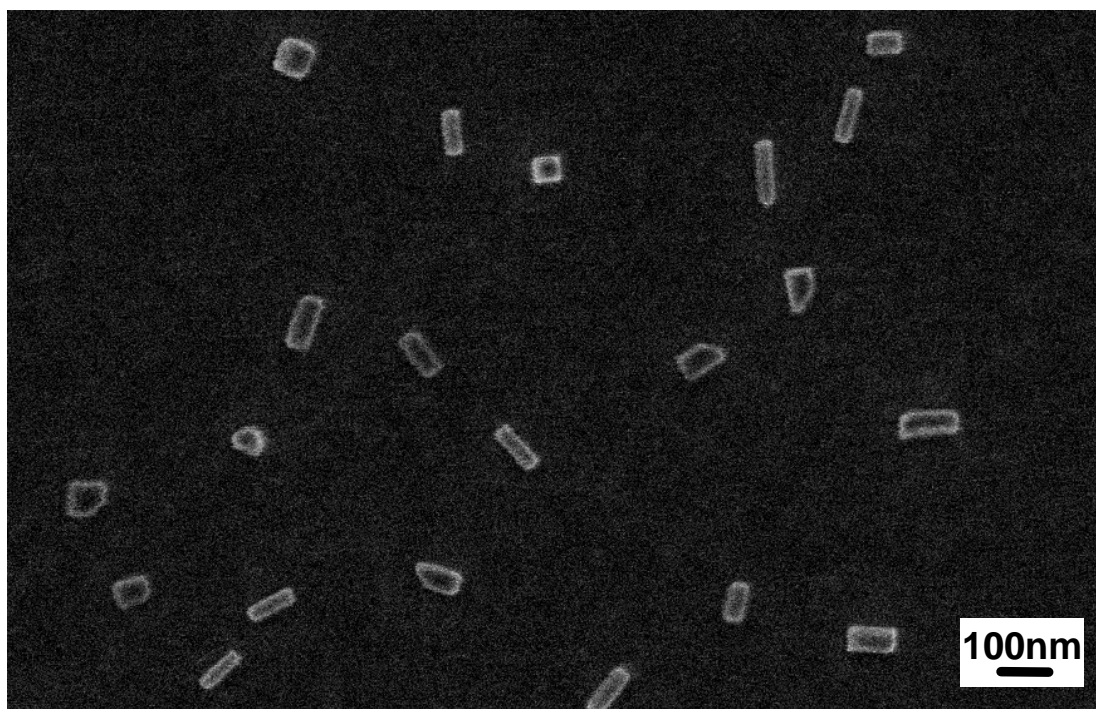


図 33. 熱アニール後の Fe (= 10 )/ Si 基板表面 SEM 像

この FeSi<sub>x</sub> は 700 における CNT 形成の触媒能力が低い<sup>33)</sup>ため、FeSi<sub>x</sub> 形成領域は CNT 形成を阻害する微小領域 ( 50 ~ 100nm ) になっていると考えられる。

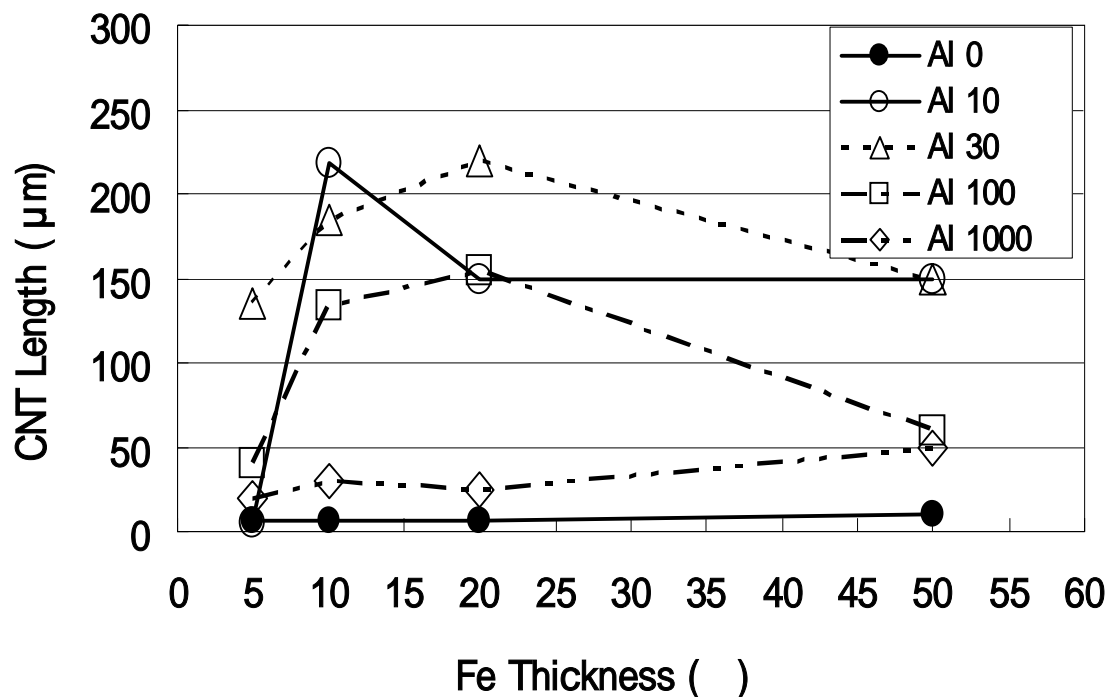


図 34. CNT 長さの触媒 Fe 膜および Al 膜厚依存性

図 34 に Al 膜厚をパラメータとし、700 °C の熱 CVD によって形成された CNT 長さについての Fe 触媒膜厚依存性を示す。

図 34 に示されるように、Al 下地層なし(Al 膜厚 0 nm)の場合、Fe 膜厚がいずれの場合においても、CNT 長さは 20 μm 以下となっているのに対して、Al 下地膜が 10 nm 以上の場合には CNT 長さが数十 ~ 200 μm 以上となっており、Al 下地膜は CNT の長尺化に大変効果的であることが分かる。この理由は次のように説明できる。Al 下地膜層が無い場合には、基板 (Si) と触媒層 (Fe) の熱アニール時における反応によって、 $\text{FeSi}_x$  が形成されることで、Fe の触媒活性が失われるのに対し、基板と触媒層の間に Al 下地層をバッファ層として挿入した場合は、基板と触媒との直接接触が無くなり、Si と Fe の反応生成物である  $\text{FeSi}_x$  の形成が抑制される<sup>33),41)</sup>。



図 34 に見られるように、Al 下地膜層が 10 の場合には、Fe 膜厚と CNT 長さの関係が Al 下地膜厚 30 ~ 1000 の場合とは同一傾向になっていないことが分かった。この Al 下地膜層が 10 の場合において Fe 膜の厚さと CNT 長さの関連性が損なわれている理由は、10 の Al 膜は不連続膜を形成しているために、 $\text{FeSi}_x$  形成に対するバッファー膜として、十分に効力を発揮しておらず、Fe 膜厚が 20 以上においても  $\text{FeSi}_x$  形成に寄与して触媒活性が低下していると考えられる。Fe 触媒膜厚が 20 で Al 下地膜厚 30 のとき、CNT の長さは最大値の  $220\text{ }\mu\text{m}$  となった。

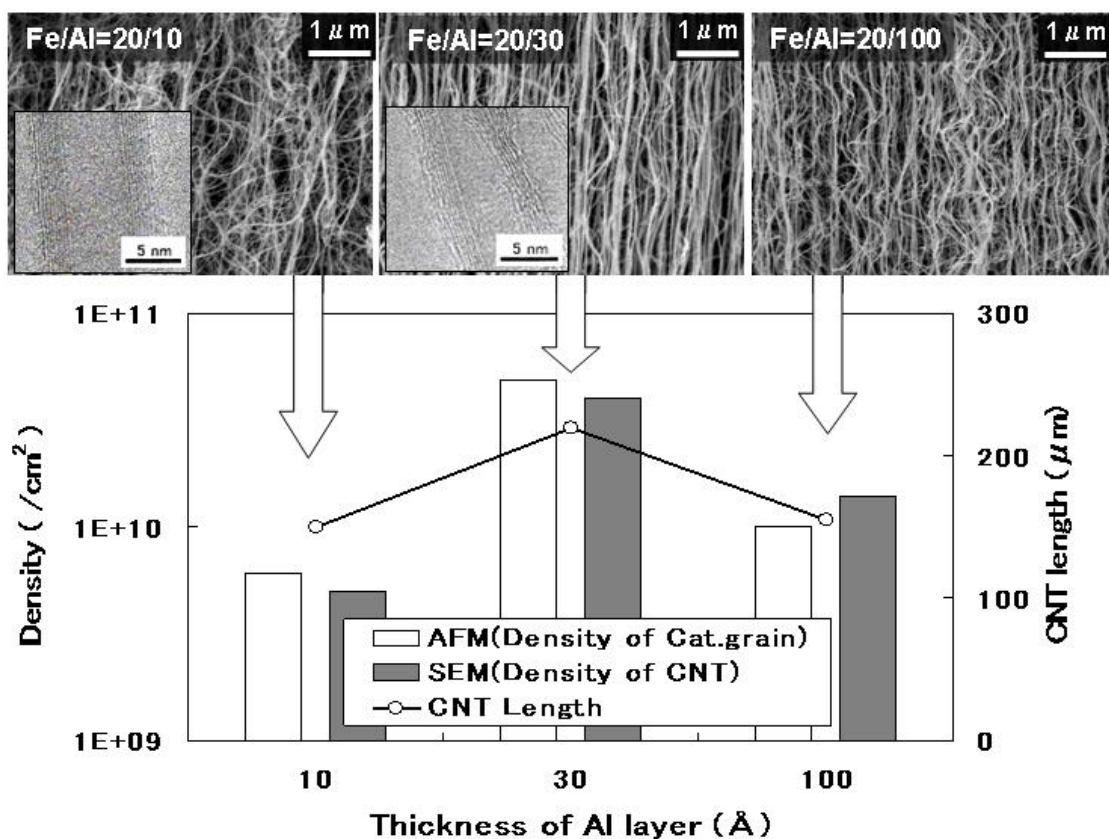


図 35. アニール後の触媒微粒子密度と CNT 密度および CNT 長さの関係

図 35 に Fe 触媒膜厚が 20 における Al 下地層膜厚を変化させた場合の CNT 膜の密度制御の結果について、断面 SEM・TEM 像と共に示す。

CNT の密度と CNT 長さの Al 膜厚依存性については、SEM および AFM 像の解析によって得られた。

Al 膜厚が 30 のときには、CNT の密度と長さの最大値が得られた。図 35 の断面 SEM 像から、触媒微粒子密度と CNT の配向性の関係が明らかとなり、より長く成長した CNT は基板に対して高い垂直配向性を持っている。Fe/Al = 20/10 および Fe/Al = 20/100 のとき、Fe/Al = 20/30 のときに比較して CNT が低密度 (約  $1 \times 10^{10} / \text{cm}^2$ ) かつ短い CNT 長さ (約  $150 \mu\text{m}$ ) に成長している。これは CNT の成長時において、低密度の CNT は成長方向に対して自由度が高く、ランダムな方向に成長することができるため、結果的に垂直方向への成長長さは短くなるのに対し、高密度の CNT は成長に対して隣り合う CNT 同士が立体障害となるためにランダムな方向へ成長することができず、結果的に上方へ成長するために、CNT 長さが長くなったと考察される。

触媒微粒子の密度が最も高密度となるのは、Fe/Al = 20/30 の触媒基板であり、その触媒微粒子密度は AFM 像から  $4.9 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  と見積もられた。一方では断面 SEM 像から求めた CNT の密度は約  $4 \times 10^{10} / \text{cm}^2$  と見積もられ、微粒子化された触媒微粒子の密度と CNT 形成本数は良く一致していた。

また、Fe/Al = 20/10 および Fe/Al = 20/30 のときの TEM 像から、いずれの触媒膜の場合も、7~9 層のグラフェン層からなる中空の MW-CNT となることが確認された。このことから、CNT の長さの違いが CNT フィラメントの構造由来ではないと言える。

以上の結果をまとめると、本節においては、700 における CNT 合成に対して非触媒である FeSi<sub>x</sub> や Al 粗大粒子を基板上に形成させるといふ、CNT 触媒微粒子形成の障害物形成制御によって、高密度かつ数十  $\mu\text{m}$  以上の長さの CNT 束の密度制御を行う新しい方法を見い出した。ナノサイズに微粒子化した触媒

微粒子形成の阻害方法としては、 $\text{FeSi}_x$  粒子（50～200nm）や Al 粗大粒子（200～1,000nm）により行い、その結果として CNT の密度を減少させることができた。また、垂直配向した CNT から成る CNT 膜の厚さと CNT の密度との相関について考察した。

この実験結果から CNT 長さは触媒微粒子の密度によっても制御可能であることが分かった。これらの結果は、FED、FEL のみならず、多くのアプリケーションに対して大変有用になると考えられる。

#### 4-3 Fe / Al 積層触媒を用いた長尺カーボンナノチューブの構造解析と成長モデル

Fe / Al 触媒合成 CNT が、長尺 CNT を形成できることは片山らの論文に知られるが<sup>32)</sup>、その内部構造についての詳細な情報はまだない。パターン化 CNT をもちいたエミッタを開発するためにはやはり、構成する CNT の詳細な解析が必須であろう。そこで、本研究においては、Fe / Al 触媒を用いて合成された垂直配向性長尺 CNT 束の詳細な構造解析を FE-SEM および TEM を用いて行った。

表 9. 構造解析用サンプルの CNT 成膜条件

CNT成膜条件	原料ガス	100% $\text{C}_2\text{H}_2$ (アセトン溶解)
	ガス流量	100 SCCM
	成膜温度	700
	成膜圧力	200 Pa
	成膜時間	30 min

CNT 束の構造解析用として、Si 基板上に  $\text{Fe} / \text{Al} = 10 / 100$  積層触媒を成膜し、表 9 の条件にて CNT 膜合成を行ない、その膜の表面および断面状態を SEM 観察により評価した。CNT 束の表面（上面）は Si 基板上の CNT 膜をそのまま観察し、断面（側面）の観察には成膜後試料の Si 基板を割ることで得られる CNT 膜の破断面について観察した。

図 36 に CNT 膜の破断面についての SEM 像を示す。

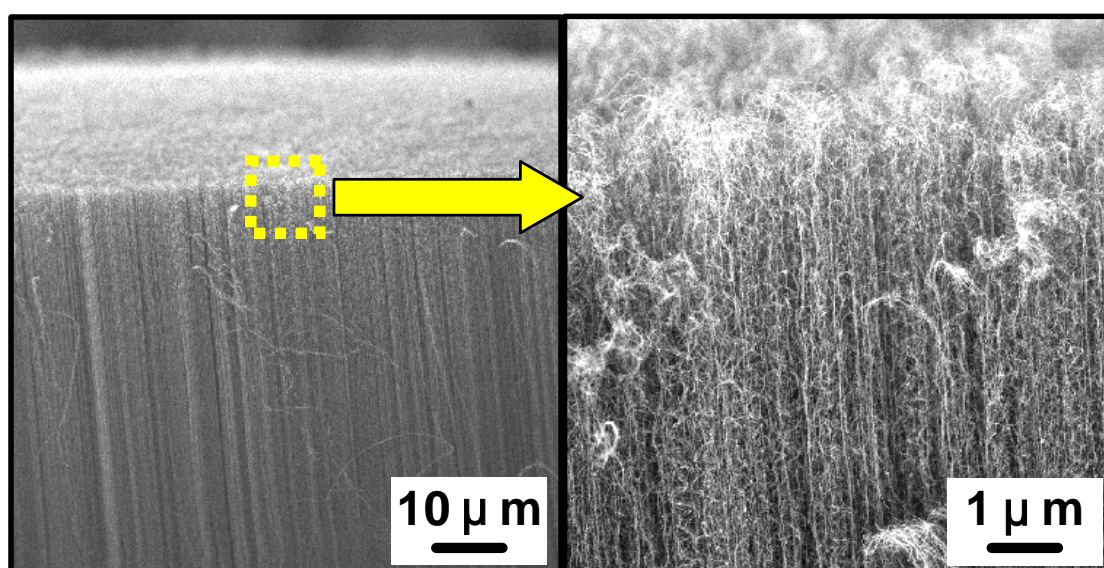


図 36. CNT 膜破断面の SEM 像

図 36(左)に見られる CNT 膜断面 SEM 像から CNT の垂直配向の様子と先端長さが  $1 \mu\text{m}$  以内のバラツキで揃っていることが分かる。また、(右)の図から、最上部を形成している CNT と配向部分の断面内部を形成している CNT に差異があることが分かる。断面内部を形成している CNT は直線の CNT と螺旋の CNT から成り立ち、最上部は綿上に絡み合った細かい CNT から成り立っていることが分かる。

さらに、CNT 束の構造は上方からの SEM 観察および断面の SEM 観察によっ

て確認された。各箇所の SEM 観察の結果、CNT 束は、 $1 \sim 2 \mu\text{m}$  の上層の乱層部と、その下層の  $100 \mu\text{m}$  以上におよぶ配向部からなることが観察された。

図 37 に CNT 束の表面および断面 SEM 写真とモデル図を示す。数十  $\mu\text{m}$  以上の長尺かつ高密度に成長した CNT 束は、その断面を観察すると規則的に  $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$  の周期で螺旋あるいは波形状を描きながら基板に垂直配向しているが、最上部から  $1 \sim 2 \mu\text{m}$  の領域においては、CNT が不規則な方向に成長しており、お互いの CNT が絡まりあった乱層部を形成している。

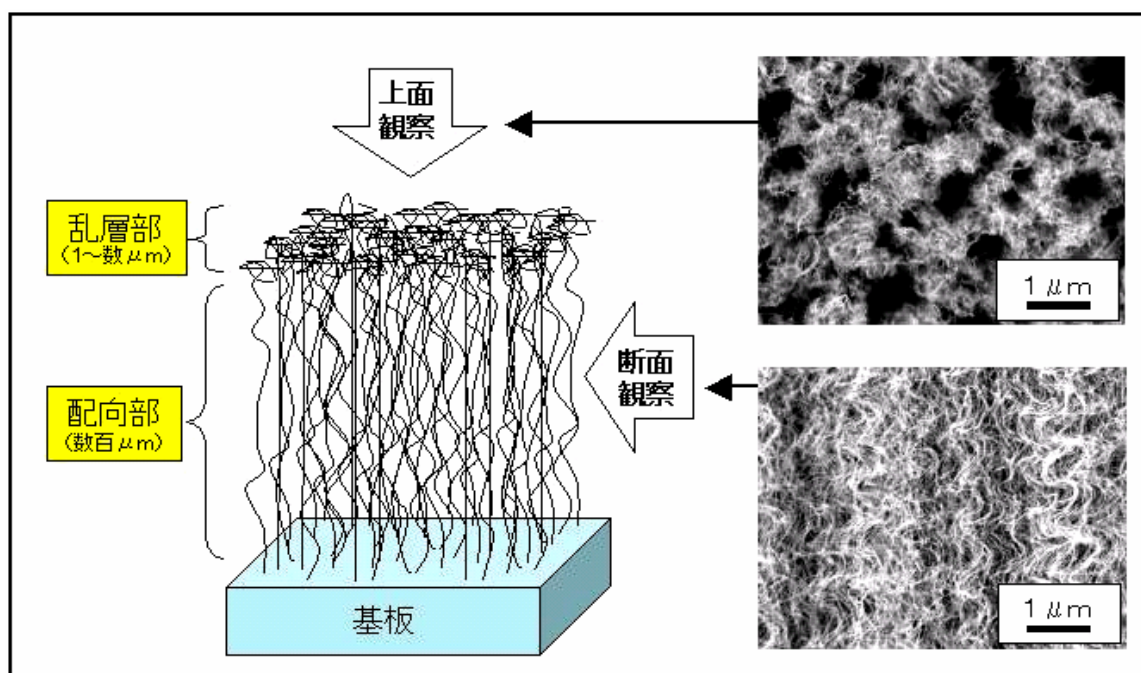


図 37. Fe / Al 触媒基板上に成膜された CNT 束構造の SEM 写真および模式図

CNT 束の最上面の乱層部分および束を形成している付近の CNT の構造を解析するために、CNT 束の最上面および側面部分を構成する CNT の断面 SEM および TEM 観察を行った。

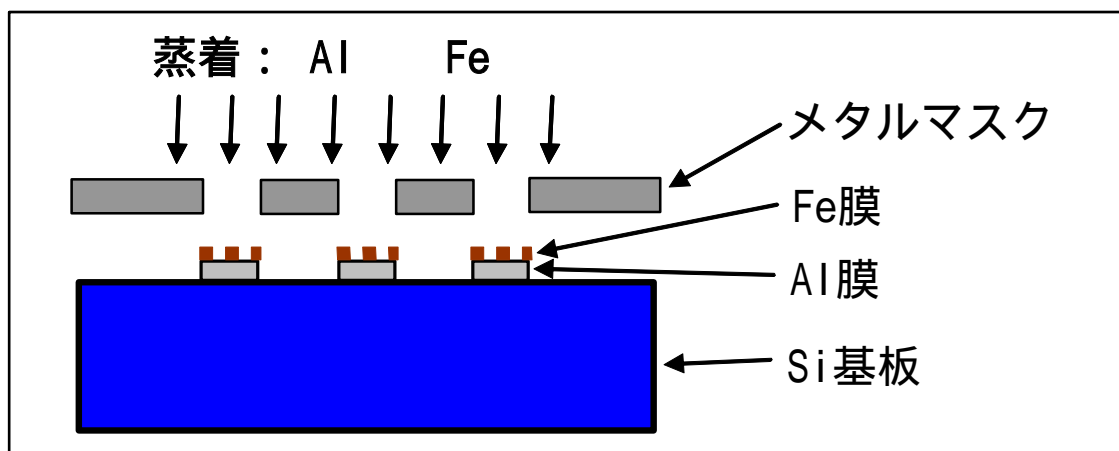


図 38. メタルマスクを使用したパターン化積層触媒の作成

基板には図 38 に示されるように、Si 基板上に Fe / Al = 20 / 30 積層触媒をメタルマスクによってパターンニング (250  $\mu$ m ドット & スペース) することによって成膜した基板に対し、表 9 の条件にて CNT を成膜し、直径 250  $\mu$ m の柱状 CNT 束を形成して用いた。

CNT 束の最上面および側面から数本内側における CNT の TEM 写真を図 39 に示す。

図 39 (a) は、CNT 束の最上面を形成している乱層部分の CNT の TEM 写真であるが、矢印にて示されるとおり CNT の先端部分は閉じており、内部には金属触媒の存在が確認できなかった。このことから、今回の条件による CNT 束の成長モードは、Fe / Si の一般的な成長モードである Base growth であったと考えられる。

また、図 39 (b) に示している 30 万倍の TEM 写真から、乱層部を形成する CNT 層数が確認できる。この写真からは中空構造を持つ 3 層の CNT となっていることが確認されるが、他の最上面の乱層部分を十数箇所について観察した結果、1 ~ 3 層の CNT が主になっていることが確認された。



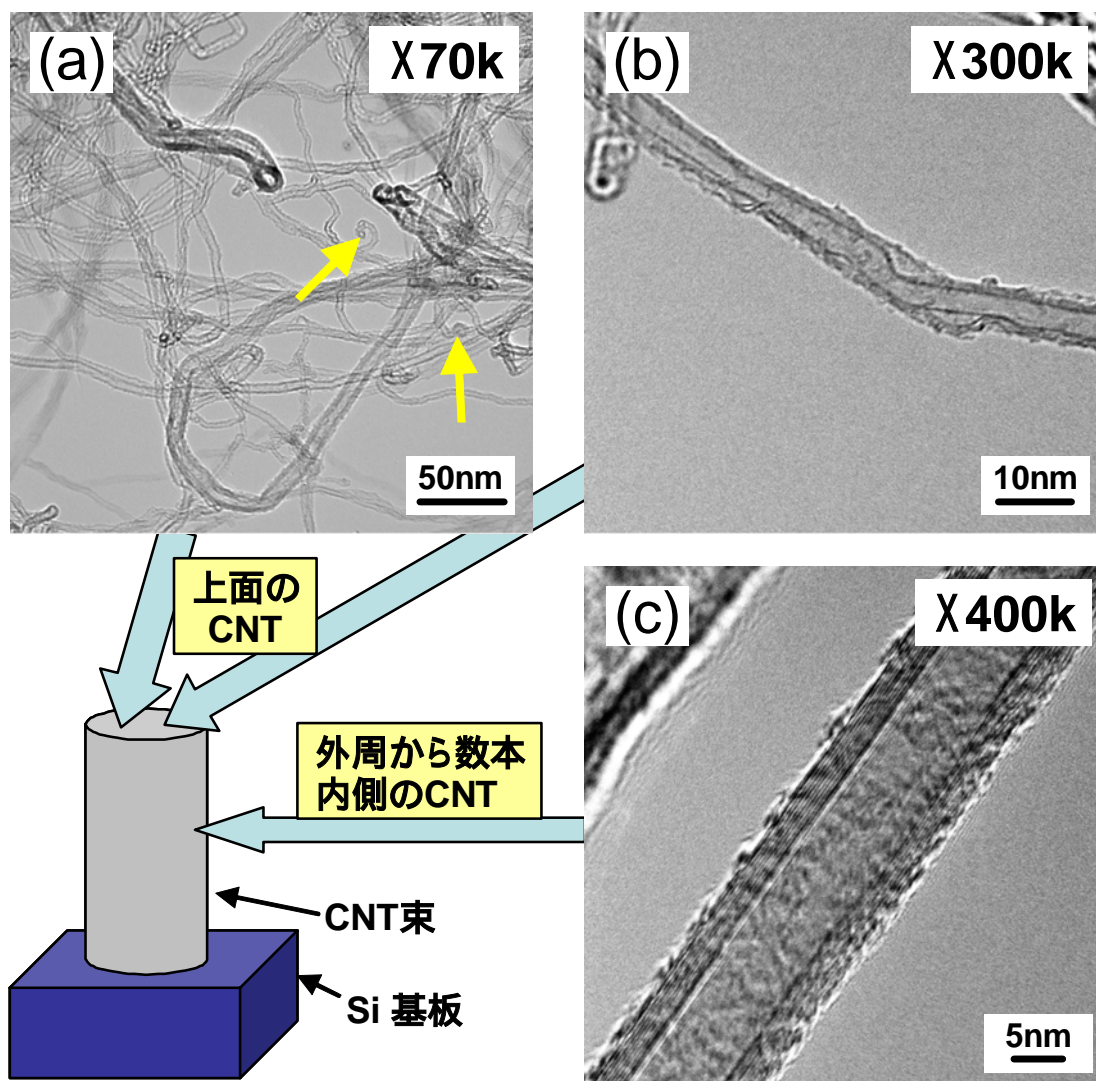


図 39. CNT 束の最上面および側面から数本内側に位置する CNT の TEM 像

また、CNT 束の側面において柱を形成している配向部分の外周から数本内側の CNT についての 40 万倍の TEM 写真を図 39(c)に示す。写真から中空構造およびコントラストが明確な 10 層のグラファイト層が確認されており、その最外層付近にグラファイト結晶構造が乱れた部分を 1~2 層持つ MW-CNT が形成されている。

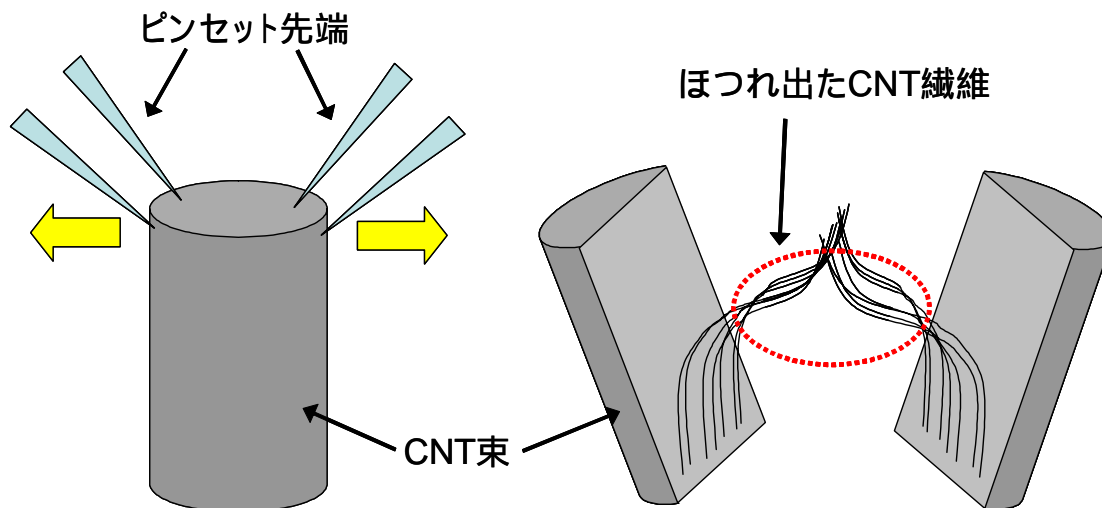


図 40. CNT 束の内部観察用 TEM 試料調製方法

さらに CNT 束内部について詳細な解析を行うために、CNT 束の断面 TEM 観察を行った。CNT 束内部の構造解析するため、表 9 の前述した方法により Fe / Al = 20 / 30 積層触媒を使用して、直径 250  $\mu\text{m}$  の柱状 CNT 束を形成したものをを用いた。TEM 観察には図 40 に示すように、CNT 束を双眼実体顕微鏡下にてピンセットにより分割し、束から解れ出た CNT 繊維部分を作り出して TEM 用メッシュに挟み込んだ CNT を用いた。湿式で分散媒などに分散するなどの方法とは異なり、CNT をハンドサンプリングするこの方法は CNT へのダメージや外来不純物付着等を与えることが無い。

CNT 束の内部を構成する CNT の TEM 写真を図 41 に示す。図 41 から分かるように、CNT 束内部においては約 5 nm の中空構造を持つ直径約 10 nm の MW-CNT によって形成されている。

また、図 41 の右図からこの MW-CNT は 8 層のグラファイト層を持っている



が、その最外層が断続した層構造になっていることが、確認できる。他の部分についても 5 本以上の CNT について、CNT を構成する層の観察を行ったが、いずれも同様に 6~10 層によって成っており、最外層が断続した構造となっていた。

CNT 合成温度としては比較的低温の 700 にて、CNT 膜を成膜しているために、最外層は欠陥の多い断続したグラファイト層を形成したものと考えられる。

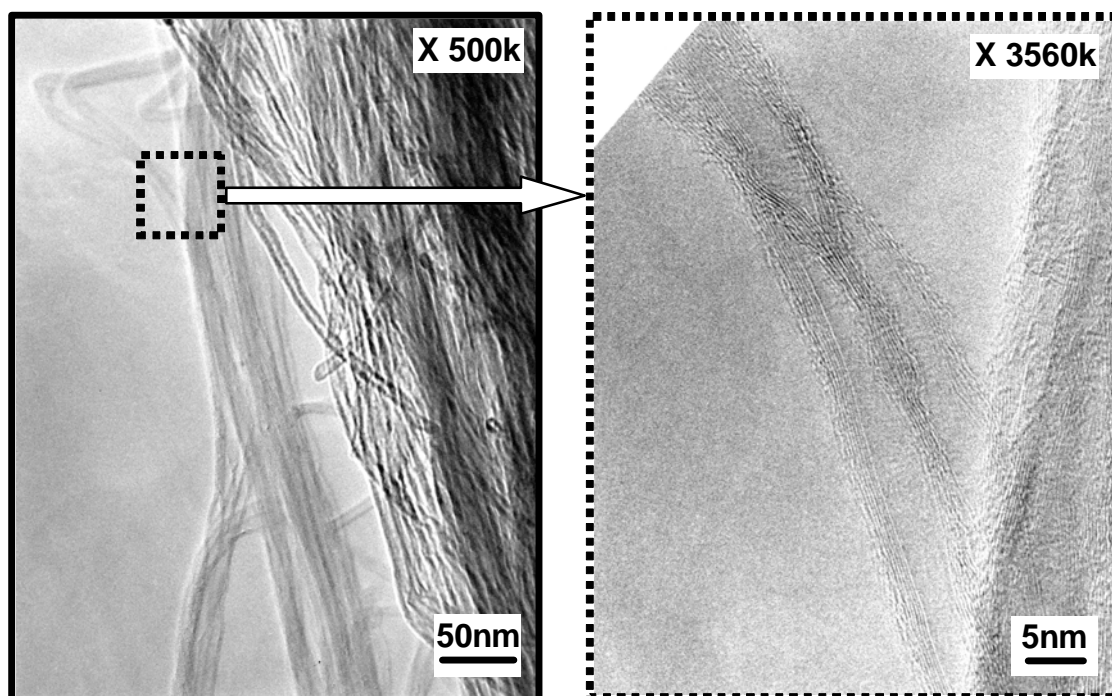


図 41. CNT 束断面の TEM 写真

成長過程についてさらに詳しく調べるため、成膜時間を変えて表 10 に示す条件にて CNT 束を 1~100 min の各設定時間について成膜し、得られた CNT 束の SEM 観察を行った。

表 10. 成長過程評価用サンプルの CNT 成膜条件

CNT成膜条件	原料ガス	20% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (He希釈)
	ガス流量	100 SCCM
	成膜温度	700
	成膜圧力	200 Pa
	成膜時間	1, 3, 10, 30, 100 min

図 42 に成膜時間が 1, 10, 100 min の CNT 束の表面 SEM 像を示す。図 42 中(a) および(b)に見られる CNT 束上部の黒点は穴であり、(c)に見られる白点は低密度な CNT 束が形成されている。これらは、成膜前の触媒膜表面の解析において同等の頻度および大きさの傷・異物が見つかったことから、触媒膜表面由来の異質 CNT 領域と考えられる。

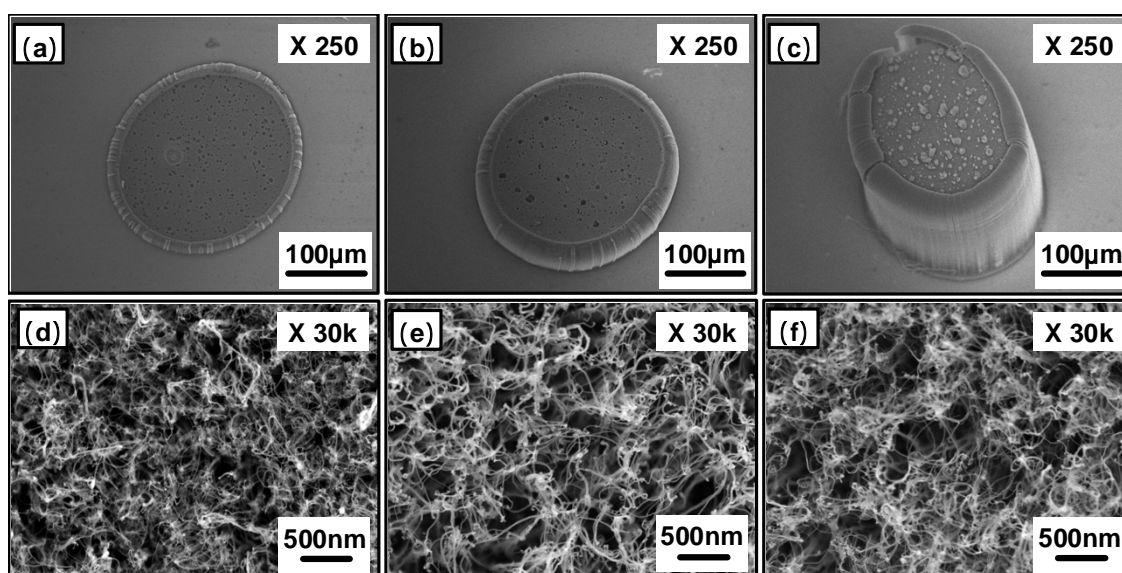


図 42. 成膜時間 ( (a), (d):1min, (b), (e):10min, (c), (f):100min ) が異なる CNT 束の表面 SEM 写真

CNT 束の外周付近部分の CNT は、他部分よりも長く成長して円の内向きに巻いているが、これは触媒パターニングの際に触媒膜厚が薄い領域が円周部に存在したために、CNT の成長速度が異なっているものと考えられる。

図 42 (a),(b),(c)から確認できるように、束の上面は欠陥部および外周部を除いて均一な表面となっている。また、図 42 (d)の成膜時間 1 分間の表面 SEM では、CNT は配向していない乱れた形態と成っており、(e)10min および(f)100min と成膜時間を長くしても乱層構造は保たれていることが分かる。つまり、CNT 成膜の初期約 1 分間の時点で CNT 束の表面の乱層部分の形成が行われており、その後も乱層部分は形態を維持していると考えられる。

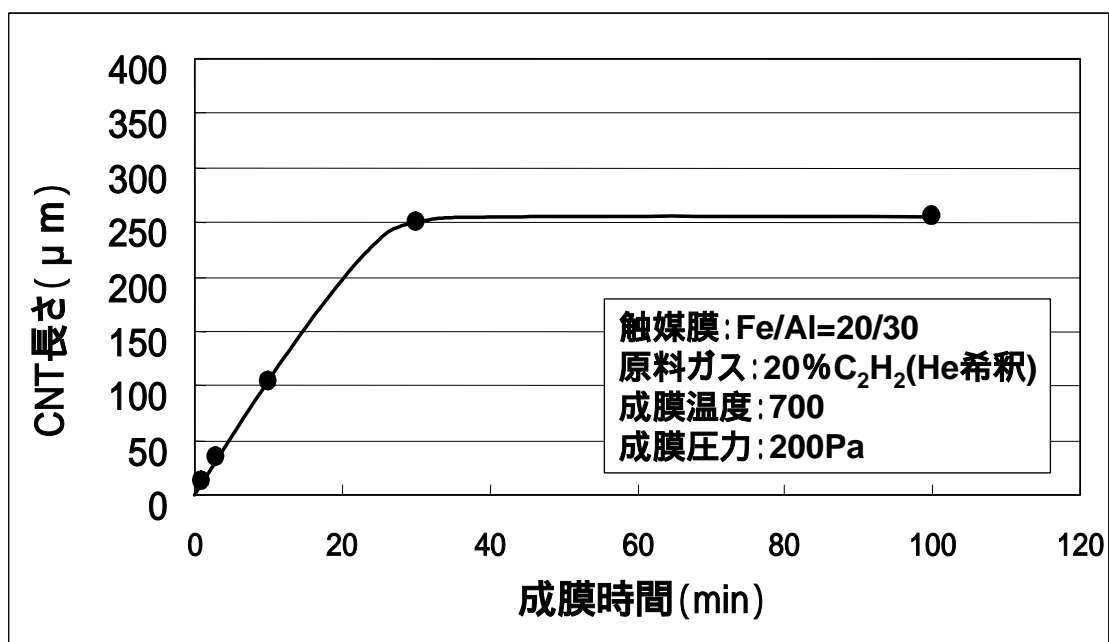


図 43. CNT 束の成膜時間と長さの関係

図 43 に CNT 束の成膜時間と長さの関係について示した。今回の成膜条件における CNT の長さは、初期 30 分間については時間に比例して長くなっているが、30 分以降は成長が止まり 100 分後においても 30 分の時点と同様の長さを

示していた。CNT 成長が停止する理由については、いくつかのモデルが報告されているが、<sup>31)</sup> 本研究においては図 44 に示すモデルで説明することができる。

前述のように、TEM 観察において CNT の先端部には触媒の内包されていない閉じた部分が確認されていることから、この CNT の成長は Base グロース成長であると考えられる。まず、CNT の成長は炭素原料ガスが熱分解されて発生した炭素原子あるいは炭素を含む分子が、CNT の表面付近あるいは触媒微粒子表面付近にて吸着し、CNT あるいは触媒微粒子表面を拡散することによって、CNT と触媒微粒子が接触する界面へ移動し、Fe の持つグラファイト化触媒能によって CNT の一部として CNT を持ち上げながらグラファイト化して析出する。この触媒の表面によって触媒能を発揮していた Fe 微粒子に対し、時間と共に C の固溶が進行することによって C が飽和し、触媒能が失活して CNT の成長が終了すると考えられる。

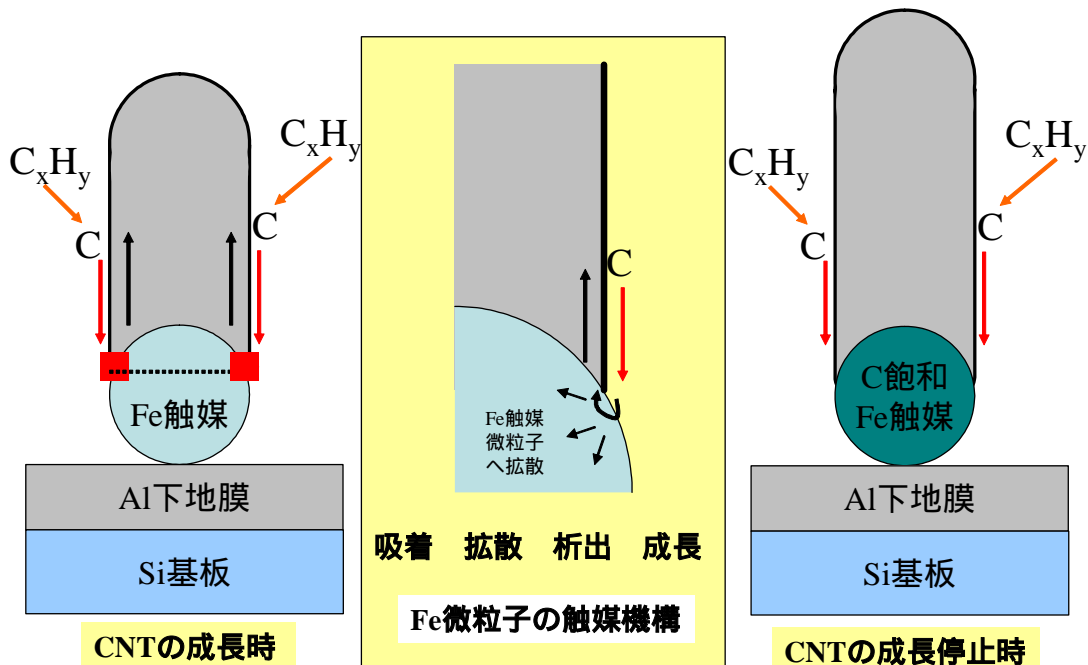


図 44. Fe 微粒子の触媒機構および成長モデル

次に CNT 束の詳細な構造解析およびその束構造の成長過程について考察する。

CNT 束は、1～2  $\mu\text{m}$  の上層の乱層部と、その下層の数百  $\mu\text{m}$  におよぶ配向部から成り立っている。CNT の最上部分の乱層部を形成する CNT は、SWNT や DWNT もしくは 3 層の MW-CNT を主成分として構成されており、配向部は、6～10 層の MW-CNT を主構成として束形成している。

乱層部は、CNT のウォール部分が 1～3 層の比較的屈曲した CNT がランダム配向しており、一方配向部の MW-CNT は、基板垂直方向に対する配向性が高く、高密度である。上層に DWNT および SWNT が多く存在し、下層に MW-CNT が多く存在したことについて考察を行った。

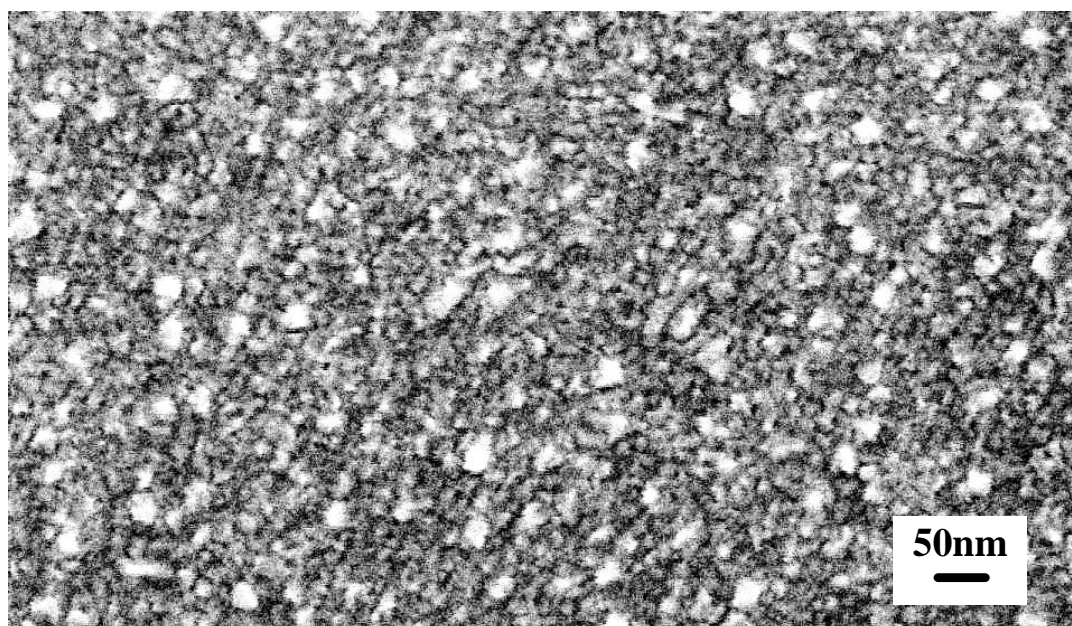


図 45. Fe/Al=20/30 の熱アニール (700 °C, 10min) 後の SEM 像

図 45 に Fe / Al = 20 / 30 の触媒膜を熱アニールした後の SEM 像を示す。図から、触媒微粒子は約 5～20nm のサイズ分布を持っていることが分かる。SWNT や DWNT などの直径の小さい CNT は一般に触媒サイズの小さな、すなわち成長速度の速い触媒によって選択的に作製されることが知られており、<sup>31)</sup> 我々は

今回、DWNT および SWNT が初期成長により成長しやすく、これに比較して直径の大きい MW-CNT は成長速度が遅いために、<sup>50)</sup> 上層は 1～3 層の CNT が主に形成され、下層においては MW-CNT を主体とした構造をもつ CNT を作製出来ていると考えた。これは、この CNT 束の成長モードが Base 成長であることおよび触媒微粒子がサイズ分布を持っていることに起因しており、その成長過程は次のようになっていると考えられる。

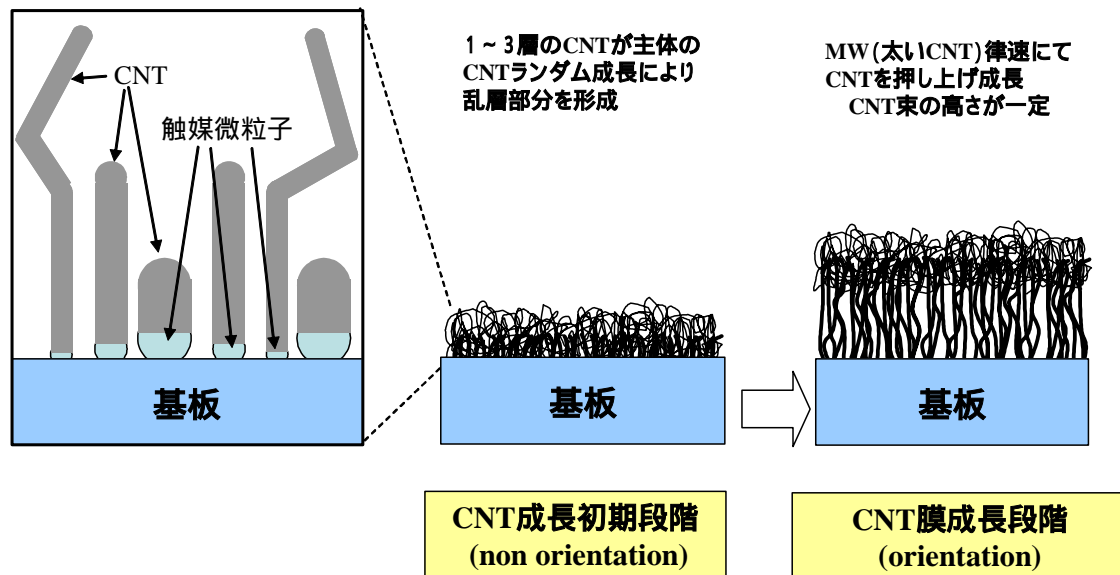


図 46. CNT 膜の成長モデル（先端乱層構造の形成）

まず、初期段階において触媒微粒子の表面から CNT が成長し始める際、成長速度の差により、サイズの小さい触媒微粒子からの細い CNT が先行して成長するため、低密度かつランダム配向の CNT が成長し、無配向の CNT 膜が形成されていく。十分に絡み合った時点からは CNT 同士の応力により成長方向の自由度が制限され、垂直方向に配向し、絡まった乱層部分を持ち上げながら成長を続ける。この際、CNT の形成速度が異なるため、CNT 形成の速度が遅いサイズの大きい触媒微粒子からの太い MW-CNT 律則にて成長し、それらは成長速度

の速い CNT による乱層部分の押し上げによる伸張によって引き伸ばされて直線化している。それに対して、CNT 形成の速い触媒から成長する CNT は乱層部という天井があるために垂直方向へ直線的に成長することはできずに曲げられ、螺旋を描くように湾曲して成長していると考えられる。これは同一束を形成する CNT の TEM 観察において、直線上の CNT に比較して螺旋状の CNT は層数が少ない傾向が確認されているので、乱層部が成長速度の速い CNT による押し上げという成長機構が説明できる。

#### 4-4 パターン化によるカーボンナノチューブの電界電子放出特性の向上

Fowler-Nordheim の式は前述の通り、次式にて表すように電極間のカソード - アノード間の平均電界  $E$  を用いて書き直すことができる。ここで  $\phi$  はエミッタ材料の仕事関数、 $A$ 、 $B$  は定数である。 $(E)$  がエミッタ先端に生じる実効的な電界強度をあらわしている。

$$J = \frac{A}{\phi} (\beta E)^2 \exp\left(-\frac{B\phi^{3/2}}{(\beta E)}\right)$$

電界電子放出素子としてその特性に大きく効果を与えるものは仕事関数  $\phi$  と電界集中係数  $\beta$  である。 $\beta$  を増加させることで電流密度が増加し、電界電子放出特性の高効率化を図ることができる。

本研究においてはエミッタ材料として CNT を用いるため、仕事関数  $\phi$  はカーボンナノチューブ等の仕事関数として一般に用いられる炭素仮定値： $\phi = 5 \text{ eV}$  に固定した。

本節では、電界電子放出の高効率化を目的として、CNT の配向制御に加えて、

触媒をパターン化することで高密度配向 CNT の選択成長をおこない、約  $250\text{ }\mu\text{m}$  束形状を形成し、電界増速因子 を増加させ、電界電子放出特性向上をおこなった結果をまとめた。

評価サンプルとしては、Fe/Al 積層触媒膜を Fe/Al = 20/30 にてメタルマスクによるパターン化 ( $250\text{ }\mu\text{m}$  ドット &  $250\text{ }\mu\text{m}$  スペース) した場合と、メタルマスクなしで触媒膜を成膜したパターンなしの触媒膜付 Si 基板を各  $10\text{mm}$  角サイズにて作成した。それぞれの基板に対し、CNT の成膜を行った。触媒膜のパターン化有り基板からは  $250\text{ }\mu\text{m}$  の柱状形状の CNT 束がパターン化された CNT 膜付基板が得られ、パターン化無し触媒基板からは基板上全面に CNT 束が成長した全面均一 CNT 膜付基板を得た。それぞれの CNT 膜付基板の電界電子放出測定を 3 章に述べた電界電子放出特性測定によりおこなった結果、図 47 に示すような J-E 曲線が得られた。

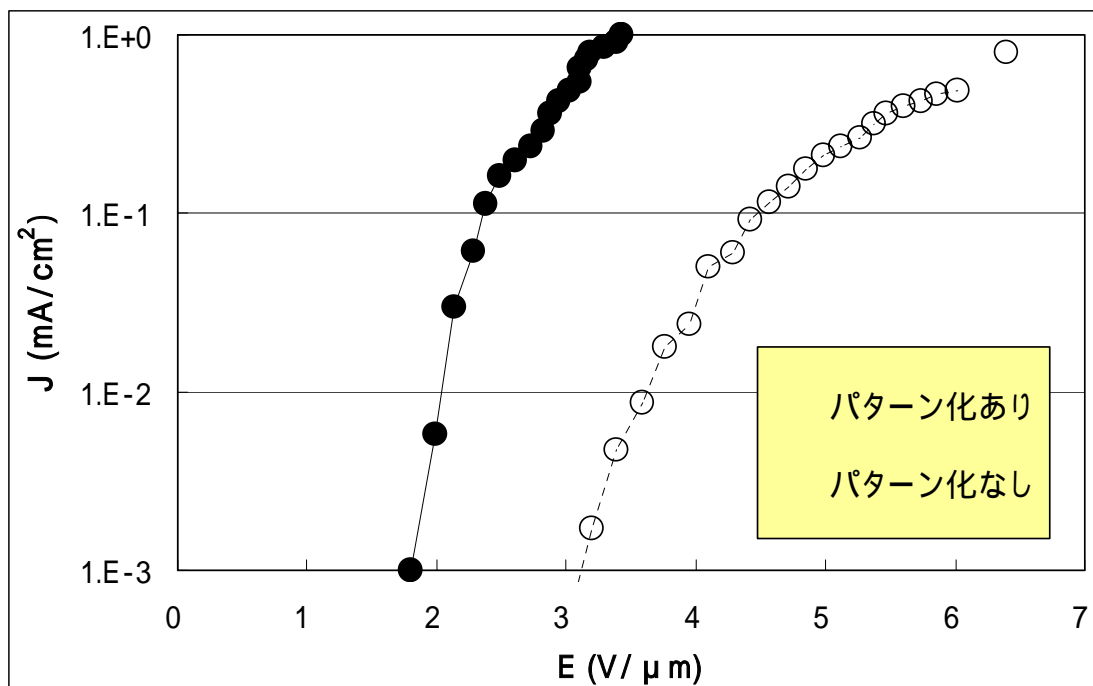


図 47. CNT パターニング有無による J-E 曲線比較結果



図 47 から、 $0.1 \text{ mA/cm}^2$  のエミッション電流値 ( $J$ ) を得るのに必要な電界強度値は、パターン化なしが  $2.3 \text{ V/}\mu\text{m}$  であるのに対して、パターン化ありの場合が  $4.5 \text{ V/}\mu\text{m}$  と約半分となっていることが分かる。

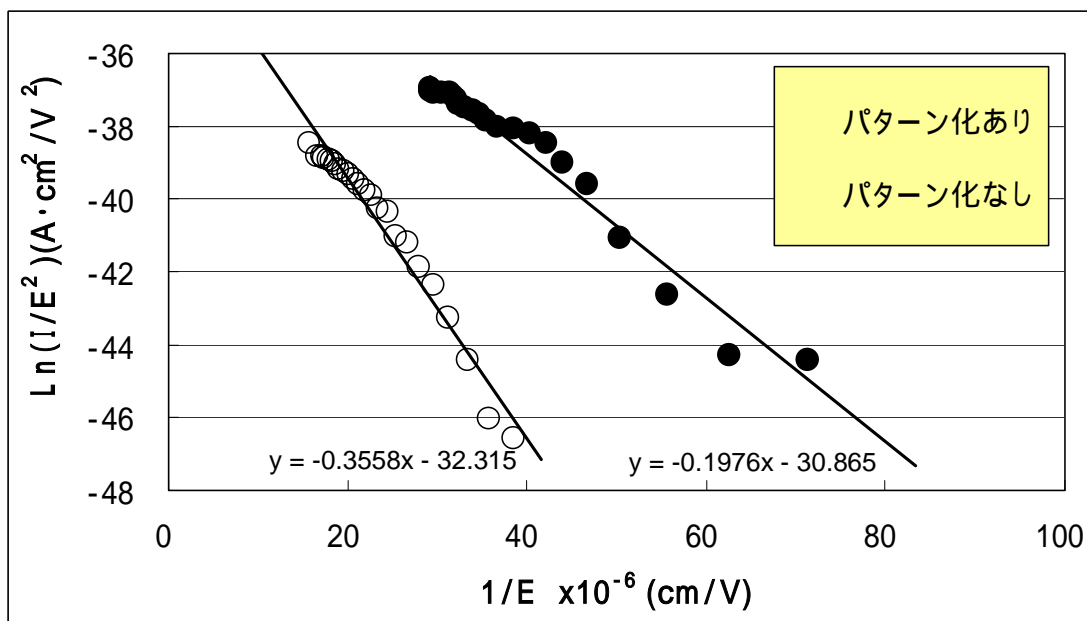


図 48. J-E 曲線から求めた F-N プロット

パターン化ありおよびパターン化なし CNT 膜付基板について測定した電界電子放出特性測定結果から、算出した F-N プロットを図 48 に図示する。

図 48 から、パターン化 CNT の傾きが小さいことがわかる。

第 2 章に前述した Fowler-Nordheim の関係式から、それぞれの電界集中係数を算出した。

$$(\text{パターン化有り}) = 3,860$$

$$(\text{パターン化無し}) = 2,150$$

パターン化束構造をとることで、電界増速因子として、実効的に約 2 倍の電界集中が生じていると考えられる。

次に図 48 の F-N プロットが曲線となっていることについて考察する。

通常、電界電子放出特性に対する F-N プロットは直線で表されるが、本実験結果から得られた F-N プロットは直線となっていない。これは、CNT 膜付基板をエミッタとして使用した際の基板 - CNT 膜間の接触抵抗や測定時の CNT 膜自体の熱抵抗によって F-N プロットが曲がったことが推測される。このため、電界電子放出測定の際にエミッタに対して直列に抵抗が存在していたと仮定し、F-N プロットが直線を描く条件となる抵抗値の算出を試みた。

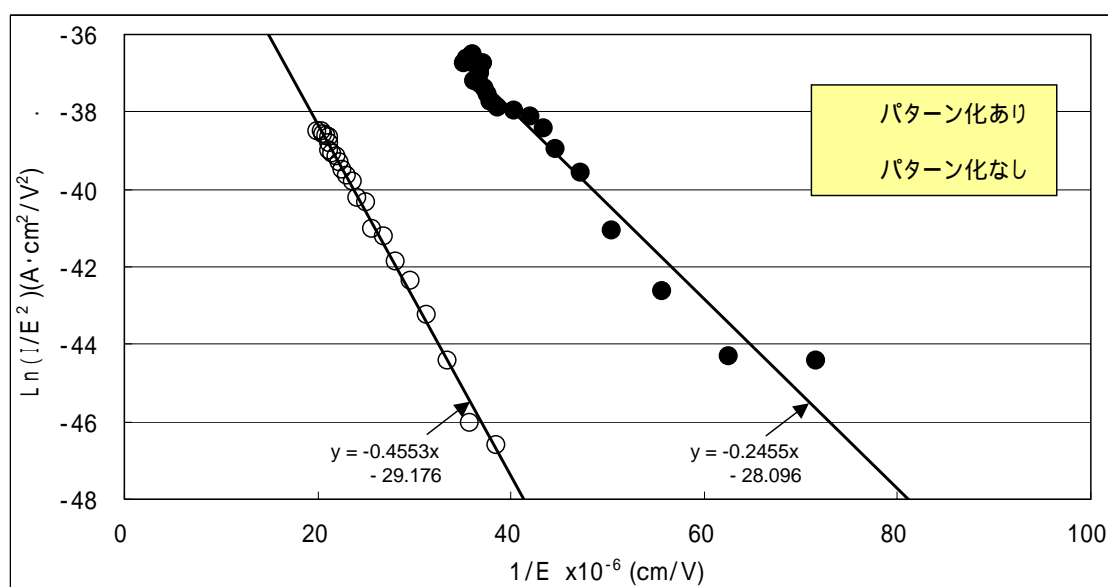


図 49. J-E 曲線から求めた F-N プロット（仮定抵抗分考慮）

その結果、抵抗成分が直列に存在していたと仮定した場合の結果において、図 49 に示されるように F-N プロットがほぼ直線となった。このことから、電界電子放出とは別に抵抗成分が存在していたと考えられる。

また、この仮定抵抗について考慮した J-E 曲線を図 50 に示す。

仮定した抵抗値は、パターン化ありの CNT エミッタに対して 300k およびパターン化なしの CNT エミッタに対して 1,000k であった。

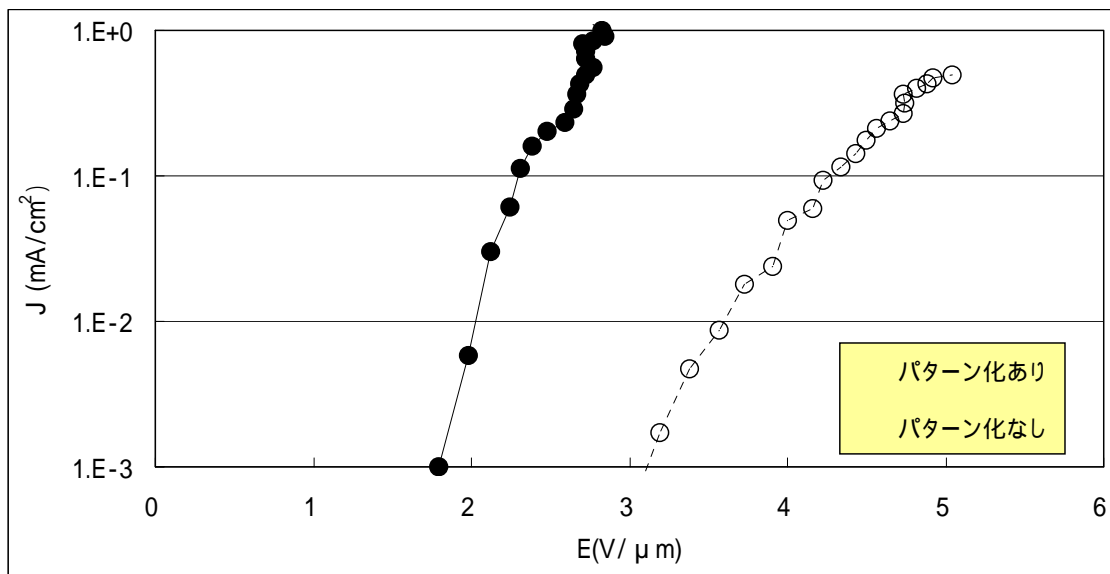


図 50. CNT パターニング有無による J-E 曲線比較結果（仮定抵抗分考慮）

この抵抗成分は高抵抗であるため、Si 基板と CNT 間の界面抵抗あるいはその他の回路における接触抵抗由来とは考えにくく、厚さ 250  $\mu\text{m}$  の CNT 膜自体が温度上昇したことによって高抵抗になっていたと考えられる。電界電子放出測定時の CNT エミッタは真空中に設定されるため、CNT を流れる電流による抵抗熱やエミッタ先端から電子放出する際に発生する熱が CNT 膜全体に蓄積されていると考えられる。また、仮定された抵抗成分の値が、パターン化ありに比較してパターン化なしのエミッタの方が大きいことから、パターン化なしの CNT の方が放熱しにくいことにより、熱が蓄積されて高温化し高抵抗になっていたと推測される。

この CNT の温度変化はエミッタの仕事関数を変化させるため、誤差は複合的に生じていることが推測される。

一方で、パターン化有りとパターン化無しの CNT の違いについて、他の要因を考察すると、この CNT はベースグロースであり、ガス供給の観点からパターン化束構造では側壁からのガス供給が十分に行われることになる。このこ

とから、パターン化ありとパターン化なしの形状では、成長する CNT 膜質の違いが電界電子放出特性に影響を与えた可能性も推測できるが、後述する電界計算により求められた、パターン化束形状をとることによる、パターン化束エッジの電界集中の効果、およびパターン化形状上面での 20% 程度の電界増加が計算されており、今回のこの (パターン化有り) / (パターン化無し) =  $\sim 1.8$  の結果は、パターン化形状による電界集中の効果を反映したものと結論された。

#### 4-5 パターン化されたカーボンナノチューブエミッタの電界電子放出特性 経時安定性評価

FED 用電界電子放出素子 (エミッタ) として最も古くから研究されている尖鋭化した金属からの電界電子放出を用いたスピント型エミッタは、サブミクロンの微細加工技術を用いて形成するため、大面積化が困難である。そこで現在スピント型に代わるエミッタとして、CNT などの炭素材料を用いたエミッタの開発が行われている。

図 51 に示されるように、従来の Mo スピントを用いたエミッタは酸素存在下において、短時間で劣化することが報告されている。約  $1.3 \times 10^{-8}$  Pa の真空度の高い条件化においては、10 分単位の短時間での劣化は認められないが、約  $1.3 \times 10^{-5}$  Pa 以上の酸素存在下では急激なアノード電流の減少が見られる。約  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa 程度の酸素存在条件化においては、酸素導入が行われた直後から約 6 分間でアノード電流が初期の 20% にまで減少し、約 16 分後には 10% にまで低下している。

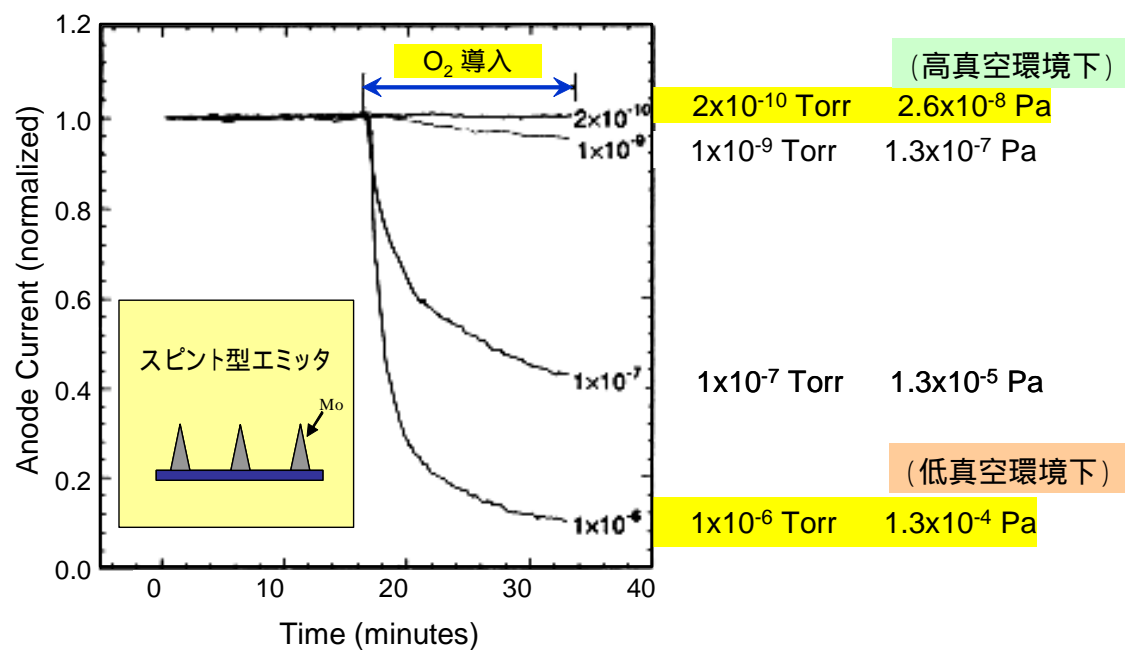


図 51. 酸素存在下の Mo エミッタ電界電子放出特性

尖鋭型エミッタであるスピント型エミッタや CNT エミッタは形状が高アスペクト比であることによって、電界集中による電界電子放出が促進されやすい材料である。

しかしながら、その先端曲率半径がナノスケールであるが故に、個々の CNT フィラメントにおいては、残留ガス存在下の電界電子放出の経時安定性が良好ではなく、エミッタ寿命が短くなるという問題点を持っている。

本節では、熱 CVD 法によって成膜したパターン化 CNT 膜のエミッタを用いることで、低真空環境下の経時安定性問題を克服する検討を行った。

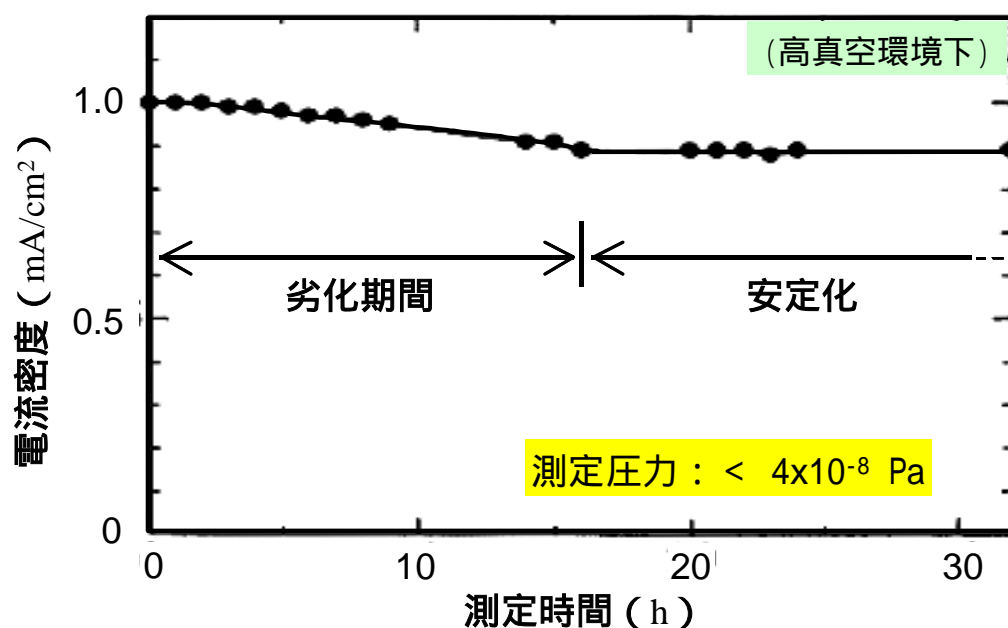


図 52. 束形状 CNT における電界電子放出の経時安定性（高真空下）

片山らは、熱 CVD 法によって合成された束形状 CNT 電界電子放出特性を評価しており、一定の劣化時間の後、電界電子放出特性が安定化することを見だしている（図 52 参照）<sup>32)</sup>。

図 52 に示されるように、実験条件は  $4 \times 10^{-8}$  Pa と高真空下にて測定されているが、測定開始後まもなくから電流密度は低下し続け、16 時間の劣化期間を経て初期の 90% 程度の電流密度値に安定している。

前述の 2 件の報告に基づき、スピントタイプのエミッタが 20 分以下の時間でエミッタ消耗する有酸素条件下の経時安定性試験を、パターン化エミッタに対して行い、スピントタイプの経時安定性に対する比較を行った。

パターン化 CNT エミッタの経時安定性（寿命試験）の評価に使用するサンプルは、前述したと同様のメタルマスクを使用した触媒膜成膜方法を用いて触媒膜付き基板を用意し、熱 CVD 法によって CNT を基板上にパターン化して直接

成長させた基板を用いた。電界電子放出特性の評価方法としては、電界電子放出測定装置を用い、図 53 中に記載の測定条件で空気残存条件である真空度の低い環境下 ( $4 \times 10^{-4}$  Pa) において、評価を行った。また、エミッタへの電流密度は、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$  程度となるように直流 (DC) 電圧を印加し、経時安定性試験をおこなった。

低真空環境下における 320 分間のエミッタ劣化試験結果を図 53 に示した。

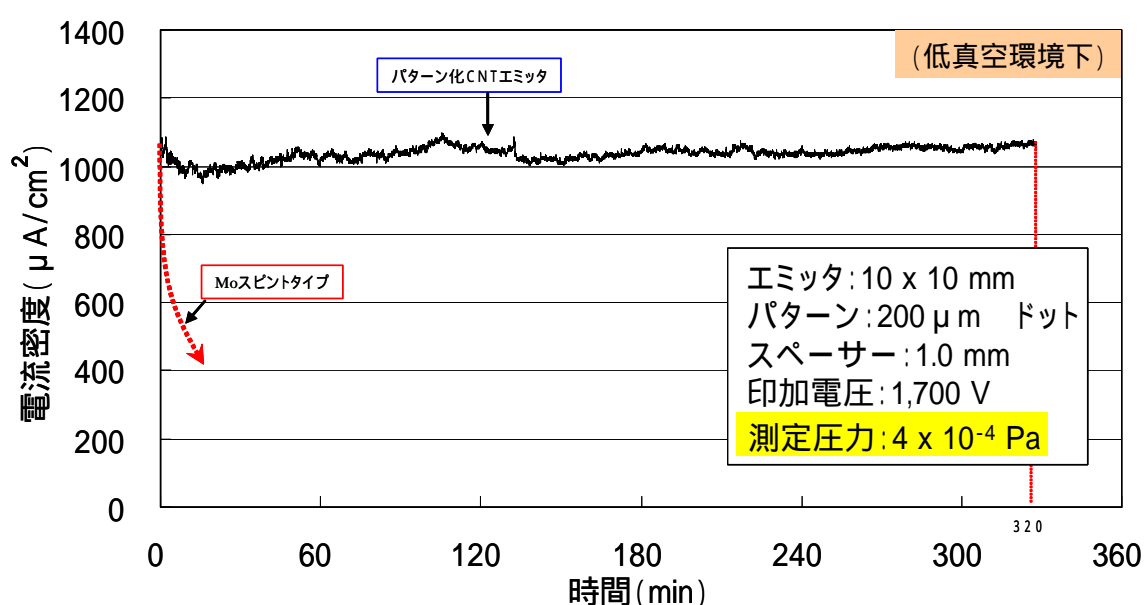


図 53. パターン化 CNT エミッタの低真空下劣化試験 (寿命試験)

図 53 から、寿命試験開始直後から約 10 分間において急激に電流密度が数%ほど低下していることが分かる。この初期 10 分間の領域においては、電流密度低下が生じているが、その後は 10%以下の上下動があるものの安定しており、継続的な電流密度の低下が認められなかった。本実験において、寿命試験開始後 15 分以上経過した後にエミッタサンプル周辺の温度上昇が確認されている。本実験においては正確なエミッタ温度測定が行われていないが、実験終了時の

エミッタは、100 以上になっており、ジュール熱や低真空環境に起因した発熱によって、エミッタ表面は局所的に数百 におよんでいたと推測される。

初期設定の電流密度値が 1.05 mA であったのに対して、約 60 分経過後に一定電圧下にも拘らず、電流密度値が初期設定時の 1.05 mA を超えることがあるのは、エミッタ先端の加熱によるエミッタ材料としての仕事関数が増加し、電子の放出量が増加したためと考えられる。しかしながら、実験時のエミッタ周辺構成物の材質 (Al) から推測して長く見積もっても 120 分以内には、エミッタ表面温度上昇は飽和しており、その後も継続的な安定した電流密度値を示しているのはエミッタが真空度の低い条件下において、電界電子放出特性が安定化していると考えられる。この安定化機構は、個々の CNT は劣化が進行しながらも束全体の電界電子放出が均衡安定している状態が予測される。

次に、実験結果および電界強度分布計算を行った結果に基づき、パターン化された CNT 束のエッジへの電界集中による劣化機構モデルを提案した。

電界強度分布の計算は、電界計算を行う領域を 2 次元にて形状定義し、有限要素法による偏微分方程式を解くための有限要素法のプログラム (FreeFem<sup>++</sup>) を用いて、形状定義した領域内における電位分布を計算することにより行った。



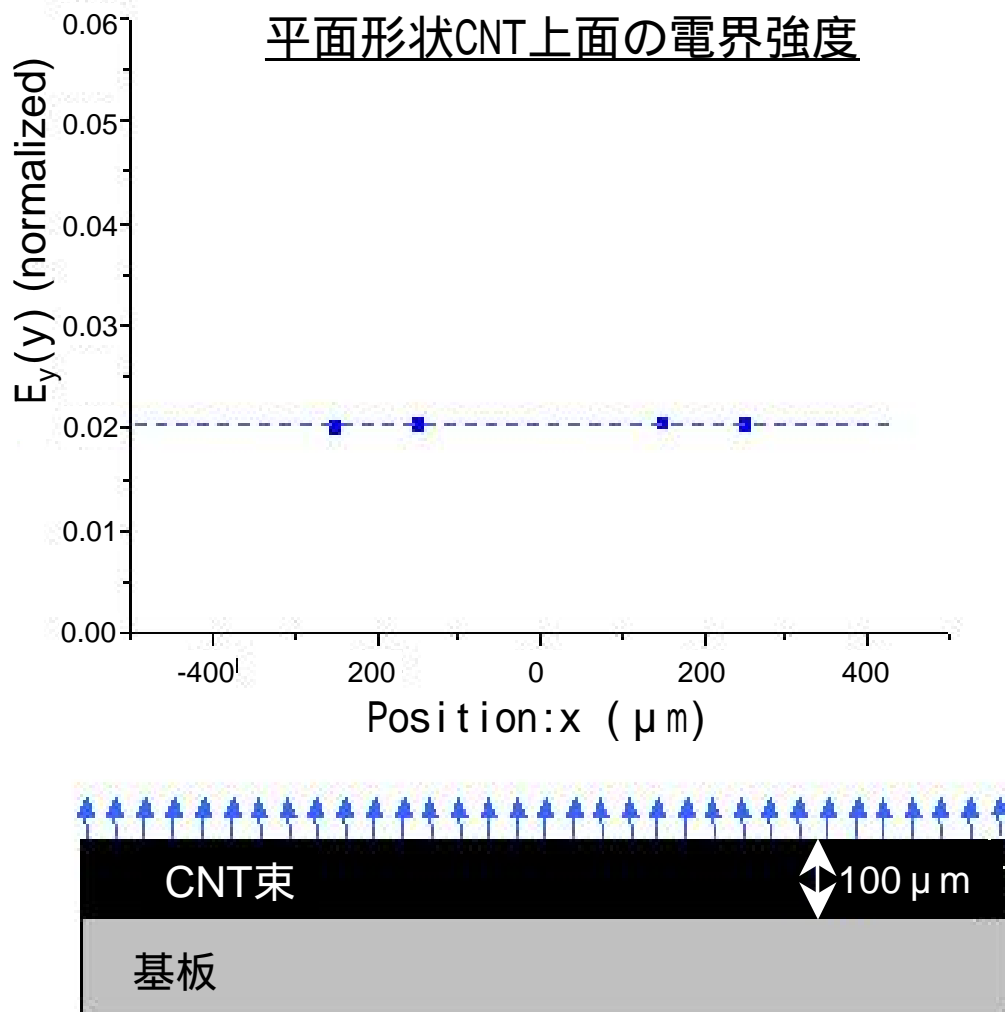


図 54. 平面形状 CNT モデルおよび表面の電界強度分布計算結果

図 54 に CNT 膜を基板上に全面均一成膜したサンプルのモデル図およびそのサンプルをエミッタとして使用する場合の平面形状 CNT の表面電界強度分布をグラフにプロットした。この場合、平面形状形状 CNT の表面電界強度は CNT 表面全面に均等に  $E_y=0.02$  と成っていることが分かる。

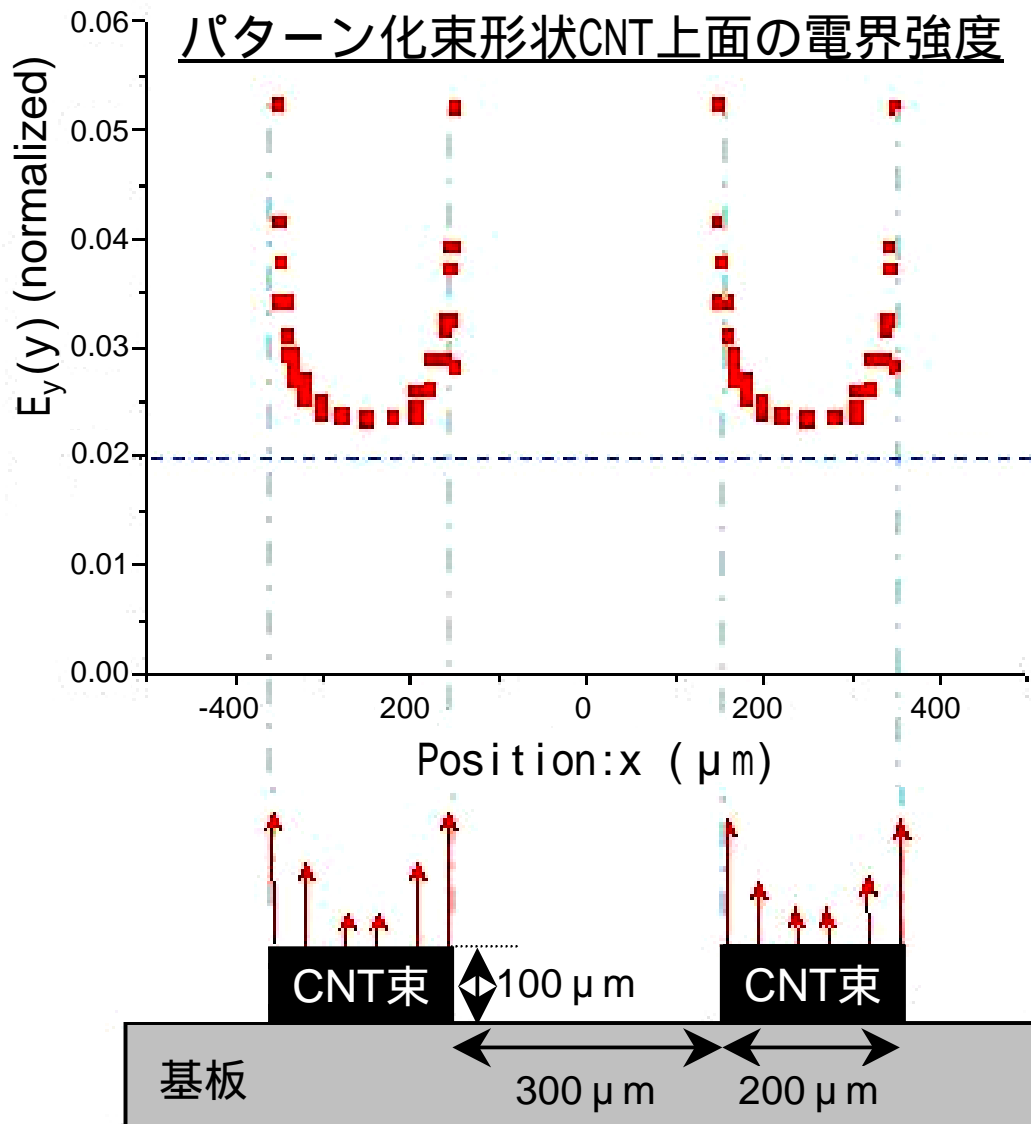


図 55. 束形状 CNT モデルおよび表面の電界強度分布計算結果

CNT 膜を直径  $200\ \mu\text{m}$  の束形状にパターンニングして成膜したサンプルのモデル図および表面電界強度分布をプロットしたグラフを図 55 に示した。

図 55 に示されるように、束形状にパターン化した CNT では、CNT 束形状のエッジ部分に電界が集中し、図 54 に示される Flat 形状上面の電界強度の 2 倍程度を得ていることがわかる。

前述の束構造エッジへの電界集中の計算結果（図 55）から、電界電子放出時の CNT エミッタが受ける経時的劣化機構のモデルを提案した。図 56 に束形状 CNT エミッタの劣化安定化機構モデル図を示す。

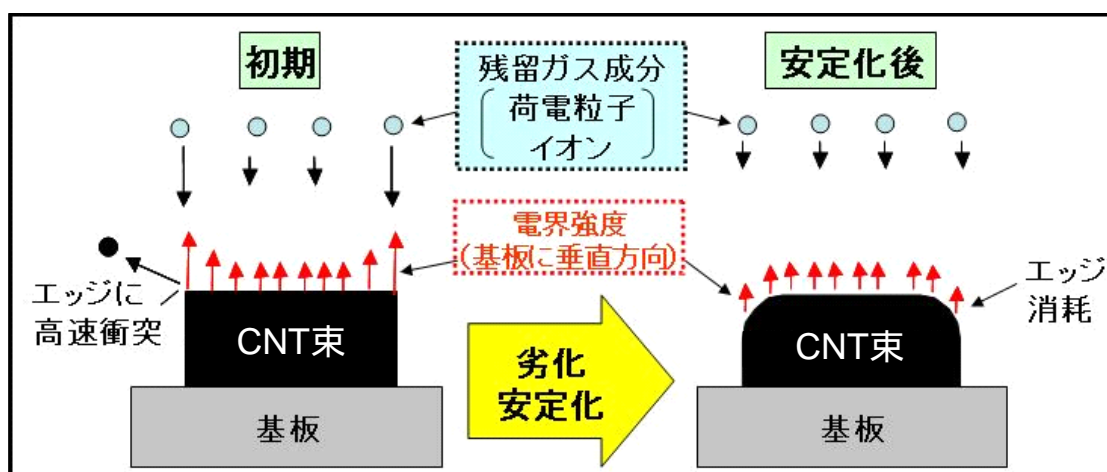


図 56. 束形状 CNT エミッタにおける劣化安定化機構モデル図

真空度の低い条件化での電界電子放出時は、CNT 束形状エミッタエッジへの電界集中により、測定チャンバ内の残留ガス成分から生じる電離イオンなどが高速で衝突するため、これに起因した CNT を構成する炭素のスパッタ現象を生じ、CNT 束のエッジ部分が消耗、つまり、CNT 長さ変化によるエミッタとして機能する電界集中の変化や、アモルファス化などの材質変化により、局所的な電界集中がなくなり安定化すると考えた。

前述の片山らによる束形状 CNT の経時安定性結果については、 $4 \times 10^{-8} \text{Pa}$  の高真空下にて評価がおこなわれており、この場合の劣化は図 56 の荷電粒子による劣化ではなく、CNT 先端部の発熱による炭素の蒸発などによって、エミッタの消耗が起きていると考えられる。

パターン化により束形状化した CNT を使用した電界電子放出材料(エミッタ)

は、一定時間のエージング処理を経ることによって劣化安定化し、CNT エミッタ材料としての信頼性が高くなると考えられるため、今後の電界電子放出素子として有望である。

#### 4-6 カーボンナノチューブ結晶性の成膜条件依存性および電界電子放出特性評価

Fe/Al 触媒を用いた熱 CVD 法による CNT 膜合成において、CNT 成膜条件の最適化による電界電子放出特性の効率向上を目的とした実験をおこなった。CNT 膜合成時の条件検討項目としては、CNT 成膜チャンバ内圧力および原料ガス濃度についておこなった。

圧力依存性試験条件としては、チャンバ内ガス流速を一定とするため、圧力を 20Pa から 200Pa まで変更するとともにガス流量を調整した(表 11 参照)。また、濃度依存性試験条件としては、不活性な He ガスを CNT の原料ガスであるアセチレンに対する希釈ガスとして用い、それらのガス流量比を調整することによって原料ガス濃度を 10% から 100% まで変更した(表 11 参照)。このことにより、圧力・濃度依存性試験の両者はともに成膜時のチャンバ内における原料ガス(アセチレン)の流速は、約 14cm/sec で一定条件となる。

表 11. Fe/Al 触媒膜および CNT 膜の成膜条件

触媒 / CNT膜 成膜条件		圧力依存性試験条件	
チャンバ内圧力	200 Pa	チャンバ内圧力	ガス流量
原料ガス濃度	100% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	20 Pa	10 SCCM
		50 Pa	25 SCCM
		100 Pa	50 SCCM
		200 Pa	100 SCCM
基板	Si Wafer	濃度依存性試験条件	
触媒膜厚 (Fe)	10	ガス濃度	流量比 (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /He)
触媒下地膜 (Al)	100	10 %	10/90 SCCM
成膜温度	700	20 %	20/80 SCCM
成膜時間	30 min	50 %	50/50 SCCM
		100 %	100/0 SCCM

CNT 合成時の圧力および濃度を変更した実験にて得られた CNT 膜分析には励起波長 514nm のレーザー顕微ラマン分光装置を用いて、測定スポット径は 4 μm にて行った。ラマン分光測定の結果について、1000 ~ 2000cm<sup>-1</sup> のスペクトルを図 57 に示す。図 57 のラマンスペクトルにおいては、1580cm<sup>-1</sup> 付近にグラファイト結晶由来の G ピークと 1350cm<sup>-1</sup> 付近に炭素のディスオーダー成分を示す D ピークが確認された。成膜圧力やガス濃度が高い条件においては、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、反対に、成膜圧力やガス濃度が低い条件においては、グラファイト結晶性が高い CNT が得られていると考えられる。

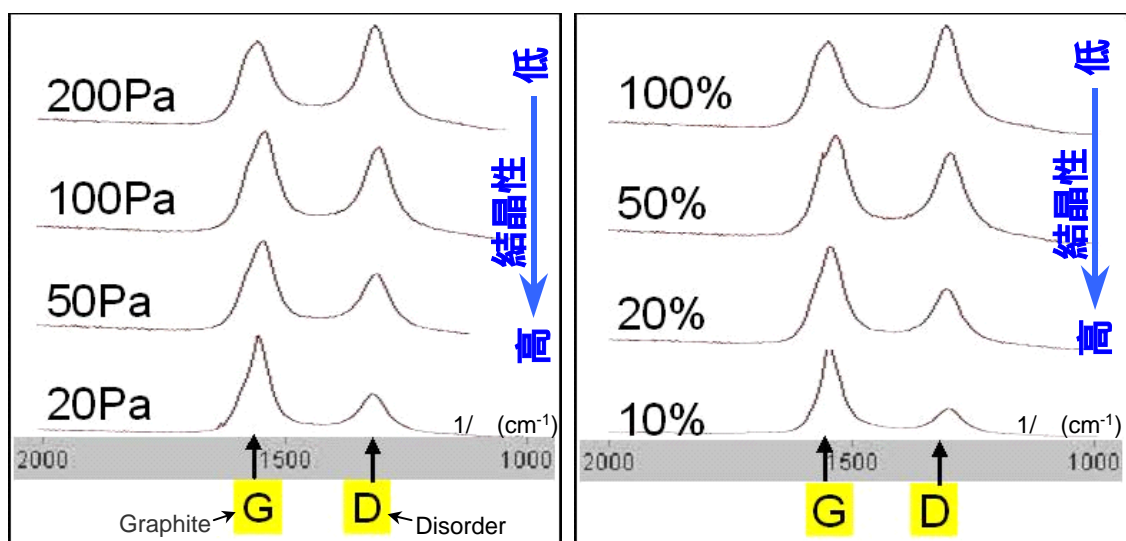


図 57. CNT のラマン散乱シフト（左：圧力依存性、右：ガス濃度依存性）

熱 CVD 法により合成した、Fe/Al 積層触媒を用いた CNT について、成膜条件の違いによって CNT 膜の結晶性に違いが生じることが明らかになった。次に、この結晶性の違いと電界電子放出特性の相関について評価をおこなった。

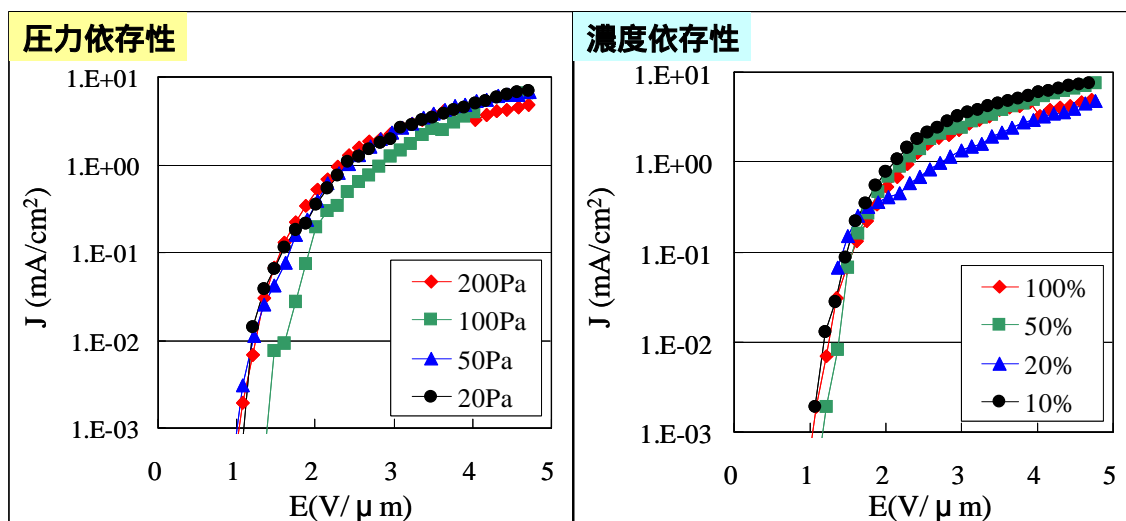


図 58. Fe / Al 積層触媒を用いた熱 CVD 合成 CNT の J-E 曲線

図 58 に示されるように、CNT の成膜時圧力が 20 ～ 200 Pa において J-E 曲線に対する顕著な差は認められなかった。また、同様に CNT 成膜に用いる原料ガス濃度が 10 ～ 100 % の場合においても、J-E 曲線における差は確認できなかった。いずれも  $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  のエミッション電流を得るのに必要な電界電圧しきい値は  $1.0 \sim 1.3 \text{ V}/\mu\text{m}$  であり、 $2 \sim 3 \text{ V}/\mu\text{m}$  の電界強度によって 1 mA のエミッション電流が得られた。

J-E 曲線においては明確な差異が得られなかったが、表 12 に示されるように電界電子放出特性測定時におけるアーキング発生などの異常放電を開始する電界強度について大きな差が認められた。

表 12. 電界電子放出特性測定時の異常発光（アーキング）開始電界強度

CNT成膜条件	条件	異常放電開始電界強度
成膜圧力	20 Pa	5.0 V/ $\mu\text{m}$ まで異常発光せず
	50 Pa	5.0 V/ $\mu\text{m}$ まで異常発光せず
	100 Pa	3.3 V/ $\mu\text{m}$
	200 Pa	2.7 V/ $\mu\text{m}$
ガス濃度 ( $\text{C}_2\text{H}_2$ vol%)	10 %	5.0 V/ $\mu\text{m}$ まで異常発光せず
	20 %	5.0 V/ $\mu\text{m}$ まで異常発光せず
	50 %	4.6 V/ $\mu\text{m}$
	100 %	2.7 V/ $\mu\text{m}$

CNT の成膜圧力が 20Pa および 50Pa の CNT は  $5.0 \text{ V}/\mu\text{m}$  まで異常放電が発生せずに電界電子放出特性測定を行うことができたのに対し、圧力 100Pa において合成された CNT は  $3.3 \text{ V}/\mu\text{m}$ 、200Pa のものについては  $2.7 \text{ V}/\mu\text{m}$  と低い電界強度の印加で異常放電を開始している。成膜時のガス濃度を変更して得られ

た CNT についても同様の傾向が見られ、10%、20%のものについては  $5\text{V}/\mu\text{m}$  まで安定したエミッション発光が行えたのに対し、50%においては  $4.6\text{V}/\mu\text{m}$ 、100%のものについては  $2.7\text{V}/\mu\text{m}$  と低い電界強度に印加にて異常放電を開始していることが分かる。これは成膜圧力やガス濃度が高い条件、すなわち 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 は結晶性が低く、CNT 側壁へのアモルファス成分あるいはグラファイト上の欠陥が多く存在しており、それらがアーキングなどの異常放電発光を引き起こしていると考えられる。

以上をまとめると、CNT の成膜圧力やガス濃度高い条件すなわち炭素供給ガスが供給過多にて合成された CNT は結晶性が低くアモルファス成分を多く含んでいると考えられ、これらが高電界中においてエミッタの異常発熱原因となり、アウトガスを発生するなどの異常放電を発生させる原因となったと考えられる。このように結晶性が低い CNT はエミッタ等の電界電子放出材料には不向きであることが示唆された。上述では、CNT 膜の合成条件によって変化する膜質についてのみ述べたが、熱 CVD 法においては成膜時の圧力や原料ガスの濃度は得られる CNT の長さにも大きく影響を与える。次に原料ガス濃度の変更によって膜厚がどのように変化するかについて述べる。

評価用サンプルの成膜条件は濃度依存性条件と同様に、表 11 - を用いた。250  $\mu\text{m}$  ドット & スペースのメタルマスクを用いてパターンニングした Fe / Al 積層触媒膜付基板を用い、CNT 成膜時の原料ガス濃度を 10 , 20 , 50 , 100 % にそれぞれ設定して行った。CNT 束長さの測定は、得られた CNT 膜付 Si 基板を横方向から SEM 観察することによって計測した。

計測した CNT 束長さの測定データおよび原料ガス濃度 10%、100%時の CNT 束写真を図 59 に示す。



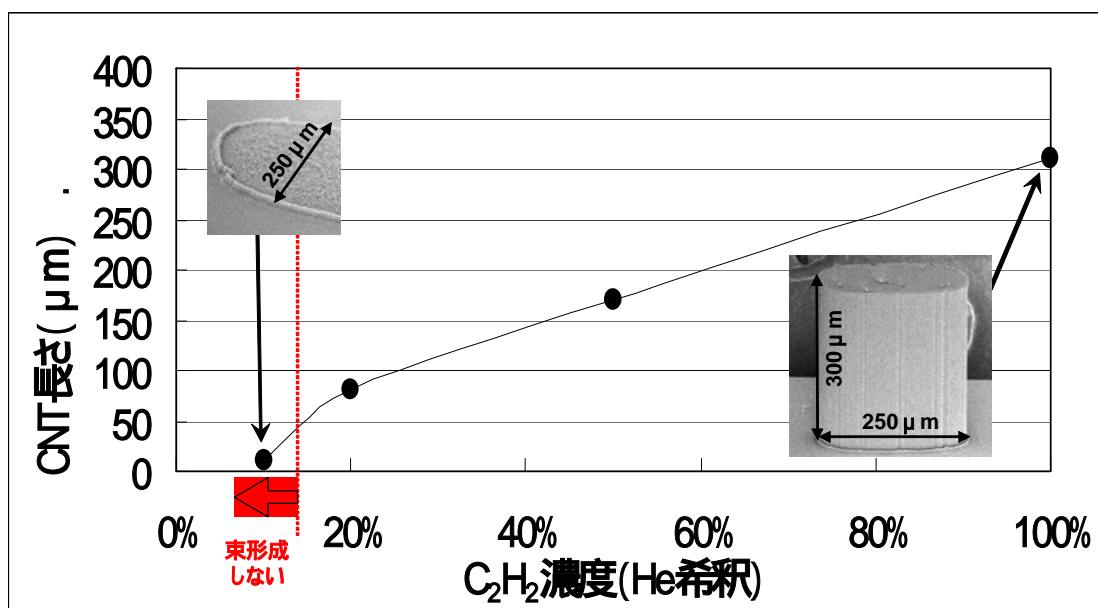


図 59. 原料ガス濃度と CNT 束長さの関係と SEM 像

図 59 のグラフから分かるように原料ガスである  $C_2H_2$  濃度が 10% の場合を除いては濃度と比例して CNT 束の長さも長くなっている。原料ガス濃度が 10% の場合においては、個々の CNT は  $20\mu m$  以上となっていたが、CNT の束形成による垂直配向せずに基板上に直径の細い CNT がランダムに成長していた。これは触媒膜表面への原料ガス供給が不十分となったため、径の大きな触媒粒子からは CNT が成長しなかったために、垂直配向するために十分な CNT 密度が得られなかったためと考えられる。

次に原料ガス濃度と長さの関係を前提とし、前述のパターン化による電界集中効果の結果を考慮して、J-E 曲線の原料ガス濃度依存性について考察する。図 58 の J-E 曲線の原料ガス濃度依存性に、顕著な差は認められなかったと前述したが、結晶性が向上した低濃度ガス成膜の CNT は、高濃度ガス成膜の長尺 CNT の受けた電界集中効果を差し引いて同等の J-E 曲線を描いたということで

あり、結晶性の良い CNT エミッタは電界増速因子分を差し引いた分だけ、電界放出特性が良いことを示している。

これらの結果からアセチレンガスを用い、温度を 700 °C 固定にて CNT 膜を合成する場合、チャンバ内における原料ガス圧力や分圧が低い時、すなわち原料ガス分子の基板表面触媒への供給確率が低い時に結晶性の良好な CNT を得ることができる。また、この結晶性の良好な CNT は電界電子放出特性が優れている上、高いカソード電圧下においても異常放電しにくいことから、エミッタに向いていると考えられる。しかしながら、原料ガス圧力や分圧が低い時は成膜される CNT 膜厚が薄くなることから、エミッタに適した CNT の生産性は悪くなるということが言える。

この結果は、CNT 膜を基板上にてそのまま使用する場合は問題とならないかも知れないが、CNT 膜を基板から剥離して使用するなどの CNT 量産を考える場合には、結晶性の高い CNT ほど生産性が低くなることを示している。この電子放出特性の優れた CNT の収量の向上は将来の課題として想定される。

#### 4-7 Fe 触媒を用いた熱 CVD 法によるカーボンナノチューブ合成に対する電界印加効果

CNT の成長時における電界の存在は、CNT の配向性制御に対して有効であることが知られている。<sup>37)</sup> また、エミッタ材料に適した高結晶 CNT の合成条件は、CNT の生産性が低くなることが、前節にて確認された。

本研究においては、エミッタ材料に適した高結晶 CNT を生産性良く成膜する

ことを目的として、触媒基板を電界中へ設置して CNT 合成を試みた。触媒基板としては、Si 基板上に Fe のみの簡易な単一触媒系について検討した。

図 60 に電界を印加しながら CNT 成膜を行うための装置構成を示す。熱 CVD 装置のチャンバ内において試料基板をはさむように平行平板電極を設置し、試料基板側の電極はアルミナおよび石英板によって絶縁している。試料基板側の電極を絶縁している理由は、成膜中にグロー放電やアーク放電といった放電現象が起きることを防止するためである。試料基板表面から負電極（上部電極）までの距離は 10 mm に設定した。

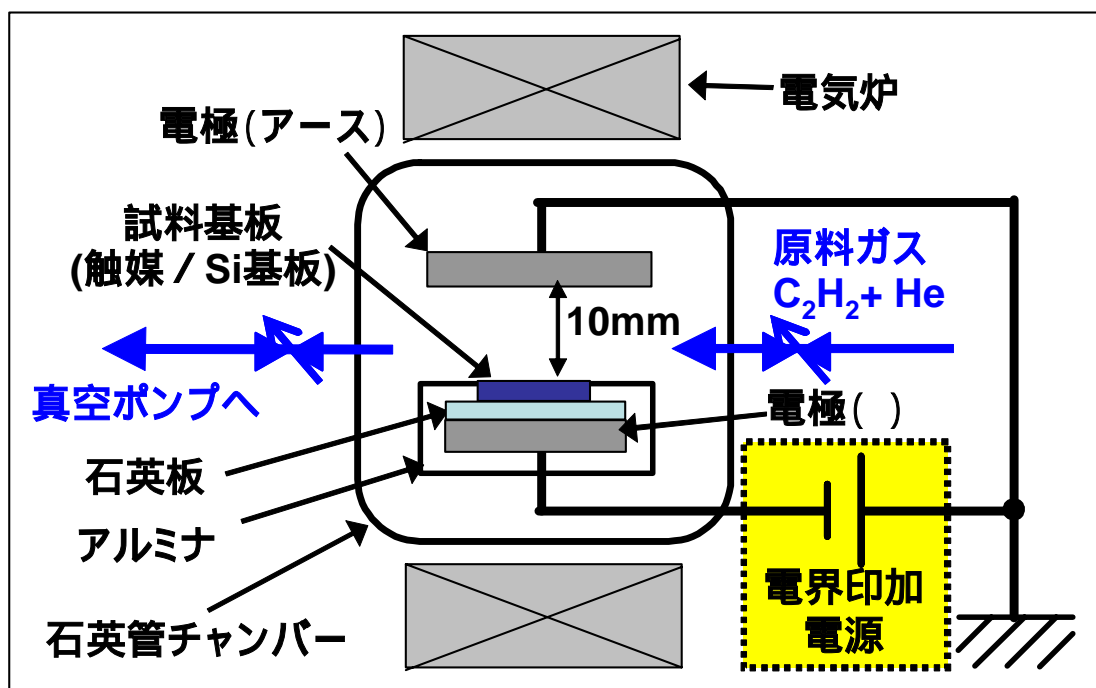


図 60. 電界印加用電極付熱 CVD 装置概略図

本論文中においては、サンプル基板に電界を印加して行う熱 CVD やアニール試験についてをそれぞれ「電界印加熱 CVD」および「電界印加熱アニール」と略して記載する。

表 13. 電界印加熱 CVD の成膜条件

触媒膜厚	Fe	10
CNT成膜条件	原料ガス	20% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (He希釈)
	成膜温度	700
	ガス流量	100 SCCM
	成膜圧力	200 Pa
	成膜時間	30 min
電界印加条件	電極間電圧	0 V, DC 300 V

まず、Si 基板上にメタルマスク (250 μm ドット & スペース) を用いて Al 下地膜無しにて Fe 触媒膜のみを EB-PVD により成膜した。その触媒膜付基板サンプルを用いて、700 °C における通常の熱 CVD および電界印加熱 CVD についての CNT 成膜比較試験を行った (表 13 参照)。

電界印加はサンプル基板を乗せた電極に電圧を - 300V 印加することでおこなっており、電極とサンプル基板間は石英板により絶縁している。

熱 CVD および電界印加熱 CVD による CNT の成膜条件は表 13 に示す条件にて行った。電界印加時間は図 61 に示すとおり、触媒付基板をチャンバ内にて真空にした直後から成膜終了時までとし、熱 CVD および電界印加熱 CVD の試験条件の違いは、電界印加の有無のみとした。

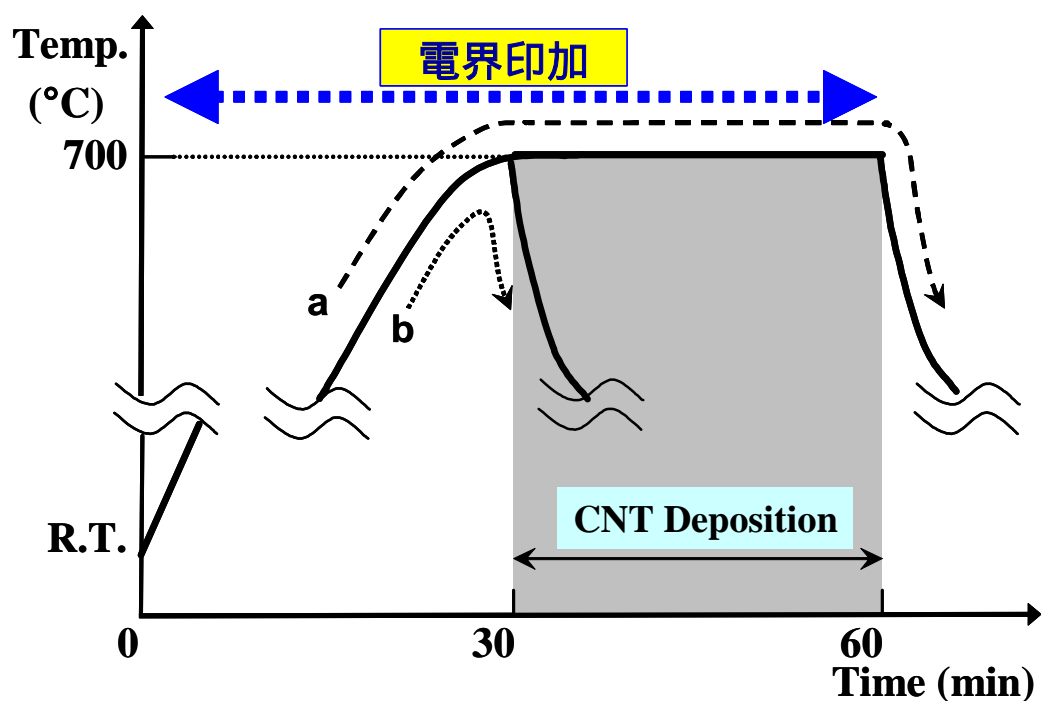


図 61. 電界印加および加熱タイムチャート (a : CNT 成膜時、b : 解析用触媒アニール時)

また、前述の図 29 の加熱チャートと図 61 を比較してみると、電極の遮蔽によってタイムチャートに変化があり、本実験時は 30 分間にて 700 °C まで昇温段階を経た後、保持時間なしで成膜段階に移行している。

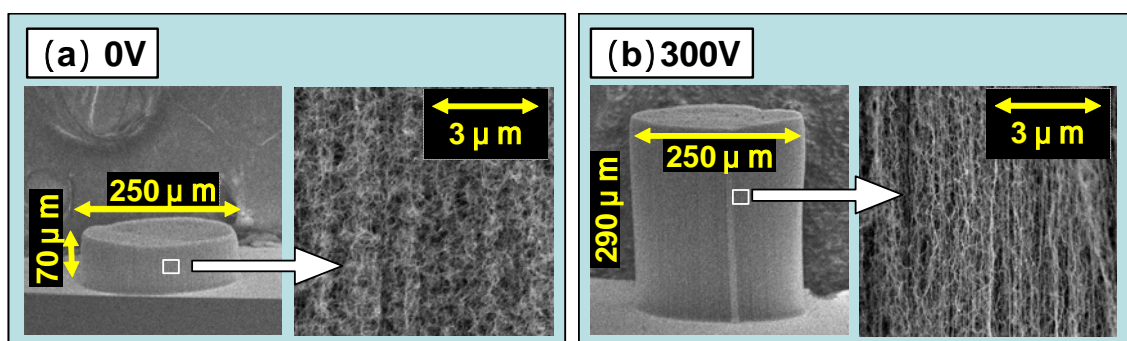


図 62. Fe 触媒 CNT に対する電界印加効果 (a : 熱 CVD、b : 電界印加)

熱CVDおよび電界印加熱CVDにて成膜したCNTのSEM写真を図62に示す。

図62(a)が通常の熱CVDにより得たCNT束で、(b)が電界印加熱CVDによって得られたCNT束である。図62および図63に示されるように、通常の熱CVDによって成膜されたCNT束が70  $\mu\text{m}$ であったのに対して、電界印加熱CVDによるCNT束は290  $\mu\text{m}$ と4倍以上の長さへと、飛躍的に長く成長している。

図62に示されたCNT束の側面SEM像から、電界印加熱CVDによって得られたCNTは垂直配向性および密度が増加していることを確認した。

この試験結果においてCNT密度が変化していることが確認されたことから、電界印加効果によってCNT成膜開始前の触媒密度が変化していると推測し、触媒膜の熱アニール時の電界印加効果について確認を行った。

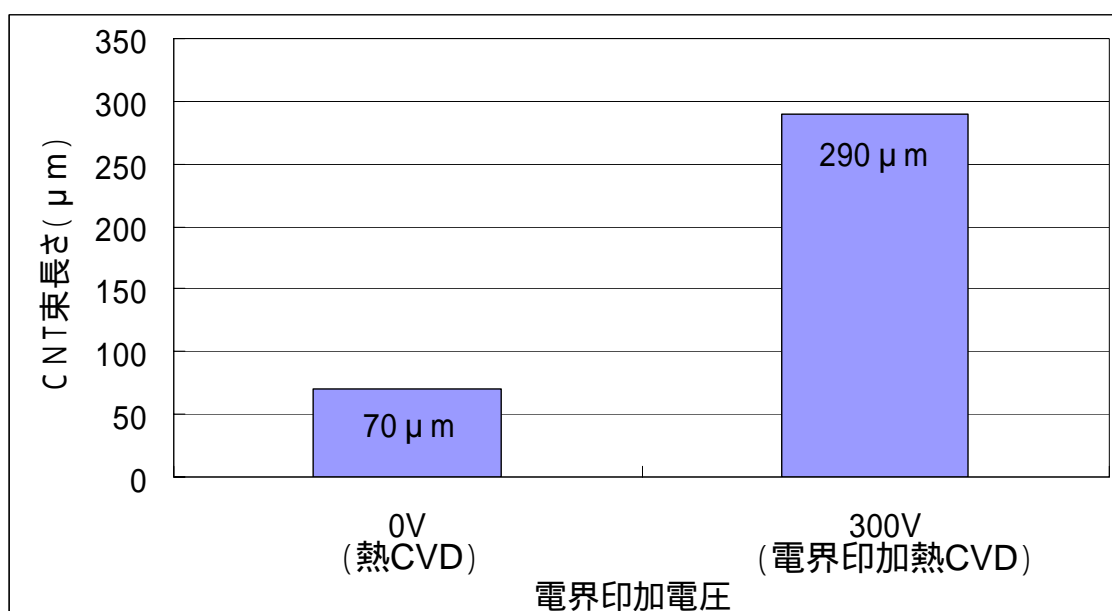


図63. Fe触媒を用いたCNT束長さに対する電界印加効果

熱アニールに用いる触媒付基板にはCNTを成膜した同条件の基板を用い、CNT成膜時と同様に電界印加有無以外は全て同条件に固定して熱アニールお

および電界印加熱アニールを行った。またタイムチャートには図 61(b)を用い、電界印加熱アニールについては、加熱開始前の室温からアニール終了後の基板温度が 200℃以下に冷却されるまでの間に渡ってカソード - アノード間に 300V の電界を印加し続けた。

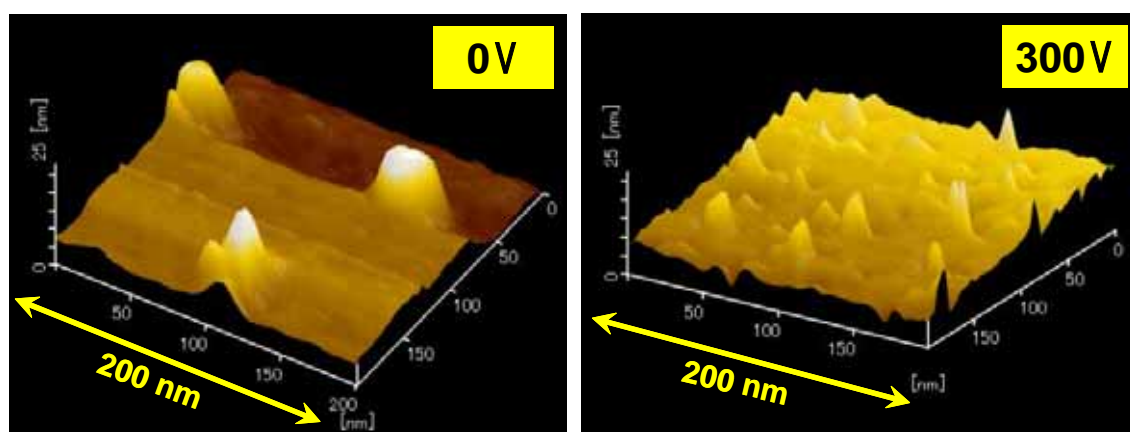


図 64. アニール処理後の Fe 触媒基板の AFM 像（左：電界印加なし、右：電界印加あり）

熱アニールおよび電界印加熱アニール後の触媒付基板表面に対する AFM プロファイルを図 64 に示した。図 64 から分かるように、熱アニールの基板は幅 30nm 程度、高さ 15nm 程度の凸部が約 100nm 間隔で観察された。また、電界印加熱アニール後の基板は幅 10 ~ 20nm、高さ 5 ~ 10nm 程度の凸部が 10 ~ 50nm 間隔と熱アニール基板に比較して細かく分散した凸部分が 10 倍以上の頻度で存在していることが確認された。この結果から、Al 下地層なしの Fe 触媒基板においては、第 4 章で前述したと同様に熱アニールの時点で CNT 成長の触媒能力が乏しい  $\text{FeSi}_x$  あるいは鉄の粗大粒子が成長しており、低密度かつ短い CNT 束形成となるのに対し、電界印加熱アニールにおいては、電界効果によって鉄の微粒子化が促進して CNT 束が高密度化および長尺化したと考えられる。電界効

果によって鉄の微粒子化が促進した理由としては、次の2つのモデルが考えられる。(1) 電界中に Fe 触媒付 Si 基板が置かれることにより、Si 表面の電子状態が変化し、 $\text{FeSi}_x$  化する反応が阻害された。(2) 電界によって真空中の微小な残留ガスがイオン化して Fe へ衝突することにより、酸化物などの化合物を形成し、 $\text{FeSi}_x$  化する反応が阻害された。さらにこの化合物は CNT 成膜時に原料ガスの還元作用によって Fe 触媒能は再生し、CNT が長尺に成長したと考察される。また、別の実験において、酸化鉄 ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ) が原料ガスの還元作用によって Fe に還元され、CNT の触媒能を示すことは確認している。

次に前述の第 4 章における実験との比較を行う。アニール時の保持時間が約 10 分間の時の図 33 に示す SEM 写真から確認できる約 100nm 長さの  $\text{FeSi}_x$  と考えられる結晶性微粒子に比較して、アニール時の保持時間がない図 64 の熱アニール後の基板の AFM 像から確認された幅 30nm 程と小さい粒子になっていることから、アニール時の保持時間が結晶性微粒子の成長を促していると考えられる。また、得られる CNT 束の長さについては、図 34 のグラフの  $\text{Al} = 0$ 、 $\text{Fe} = 10$  の結果が  $10\text{ }\mu\text{m}$  以下と短いのに対し、アニール時の保持時間が無い  $\text{Fe} : 10$  基板の CNT 束は図 62 (a) に示すとおり、長さ  $70\text{ }\mu\text{m}$  の束形成をしていた。これら結果から、Al 下地層無しの Fe 触媒膜を用いた場合、CNT 成膜前の熱アニール段階の保持時間を長くすると、700 においては CNT 成長の触媒能を持たない  $\text{FeSi}_x$  と考えられる結晶性粒子成長に Fe が消費され、結果的に CNT 成長の触媒能を低下させると考察される。

本節の結果から、電界印加という新たな成膜ファクターを用いることによって、Fe の単一触媒系では困難な長尺 CNT の成膜が可能となることが示された。



#### 4-8 Fe / Al 積層触媒を用いた熱 CVD 法によるカーボンナノチューブ合成に対する電界印加効果

前節では、Fe 単一触媒による CNT の長尺化に対する電界効果と触媒微粒子形成機構について述べた。本節では、直接基板成長の CNT エミッタへの応用を目的として、Fe / Al 触媒を用いた CNT 合成に対する電界印加効果を述べる。

表 14. 電界印加熱 CVD による電界電子放出特性測定サンプル成膜条件

触媒付基板	基板	p <sup>++</sup> -Si (10x10mm)
	Fe	20
	Al	100
CNT成膜条件	原料ガス	20% C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (He希釈)
	成膜温度	700
	ガス流量	100 SCCM
	成膜圧力	200 Pa
	成膜時間	30 min

低抵抗 p 型 Si 基板上にメタルマスク (250 μm ドット & スペース) を使用して、表 14 の条件で Fe / Al 触媒を EB - PVD により成膜した 10x10mm の Si 基板触媒を作成した。作成した触媒付基板を 700 °C における通常の熱 CVD および電界印加熱 CVD についての CNT 成膜を行い、さらに得られた CNT 膜付 Si 基板について電界電子放出特性評価を行った。

電界電子放出特性の評価結果として J-E 曲線および蛍光体基板の発光状態写真を図 65 に示す。写真中に見られる明るい発光点 (矢印) はサンプルを電界電子放出特性測定治具への固定時に傷ついた箇所の凹凸部分および Si 基板エッジ部への電界集中による基板からの電界電子放出と考えられる。

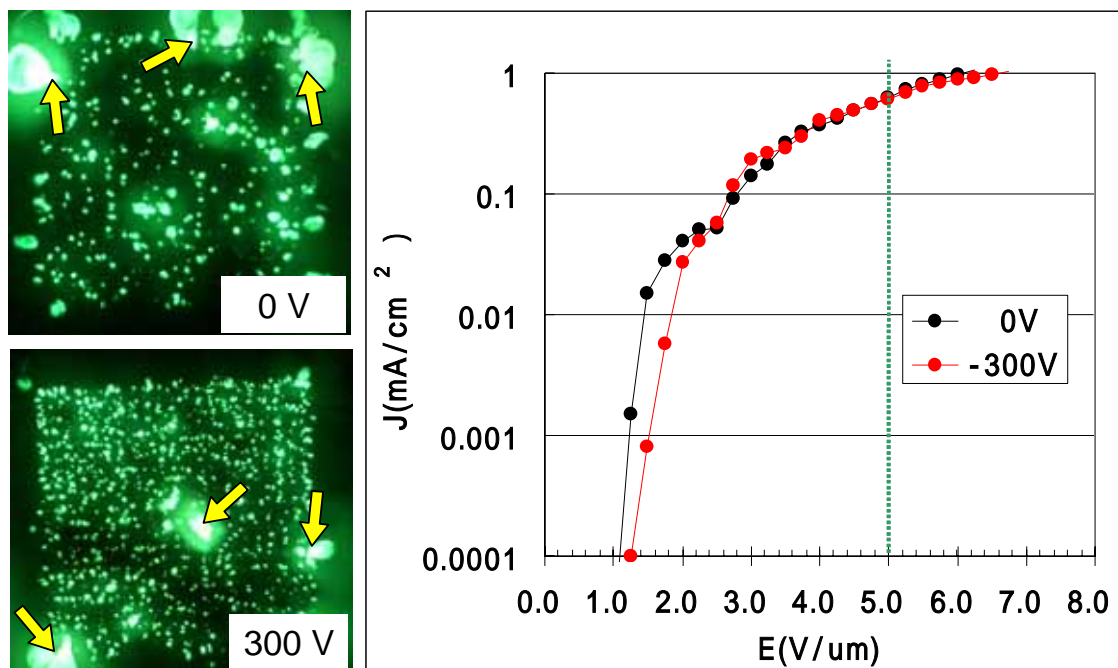


図 65. 電界印加熱 CVD による CNT の電界電子放出特性特性および電界電子放出発光評価（写真：5V/μm 時）

図 65 における写真から分かるように、通常の熱 CVD によって成膜された CNT エミッタと比較して、電界印加熱 CVD によって成膜されたエミッタの方が、明らかに発光サイト数の増加が確認できる。写真に写っているエミッタのサイズは 10 x 10mm 角であり、その CNT 束のパターンサイズが 250 μm ドット & スペースであることから、エミッタ基板上の CNT 束数は約 20 本であるため、通常の熱 CVD 法で作成されたエミッタは各 CNT 束一本当たり 1~2 点のみの発光サイトとなっていると考えられる。これに対して、電界印加熱 CVD による CNT 束一本からは、平均して 5~6 点の発光サイトが得られていることが、確認できる。また、J-E 曲線を図 65 (右) に示す。1 μA のエミッション電流を得る電界強度しきい値としては、熱 CVD エミッタが 1.2V / μm、電界印加熱 CVD エミッタが 1.4V / μm であった。また、いずれのエミッタも全面発光が

得られた電界強度は約  $3.0\text{V} / \mu\text{m}$  で電流値は  $100\mu\text{A}$  程度であった。

この試験結果における電界印加効果が、触媒膜の熱アニール段階の変化に起因している可能性を確認するため、触媒膜の熱アニール時の電界印加効果について実験を行った。

熱アニールに用いた触媒付基板には CNT を成膜した同条件の基板を用い、CNT 成膜時と同様に電界印加の有無以外は、全て同条件に固定して熱アニールおよび電界印加熱アニールを行った。またタイムチャートを図 61(b)に示し、電界印加熱アニールについては、加熱開始前の室温からアニール終了後の基板温度が、 $200^\circ\text{C}$  以下に冷却されるまでの間に渡って電界を印加し続けた。

得られた無電界下および電界印加下におけるアニール後の触媒膜付基板について、FE-SEM および AFM を用いて解析を行った。

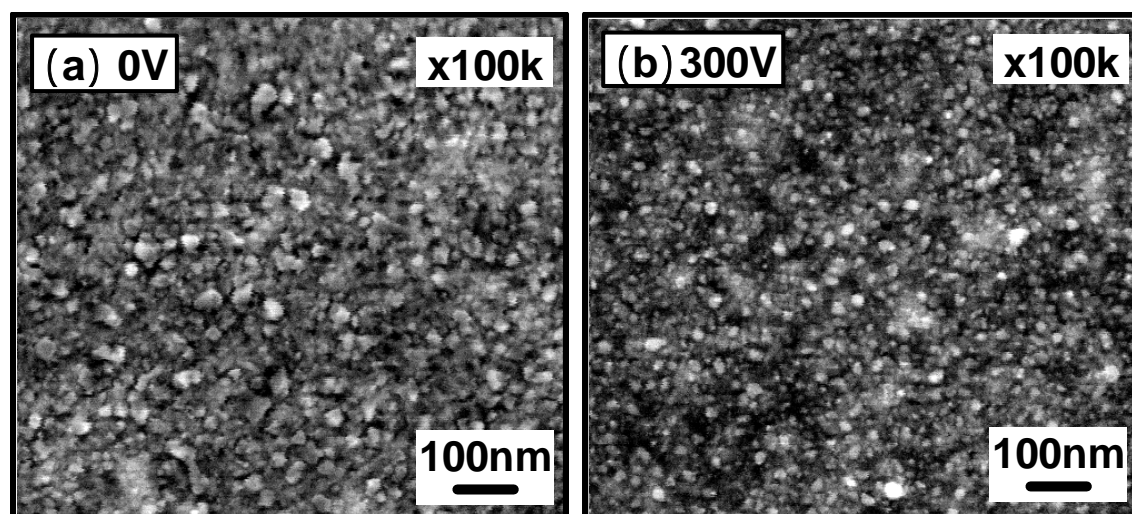


図 66. 熱アニール後の触媒膜 SEM 像、(左：無電界、右：電界印加)

図 66 にアニール後の触媒膜の SEM 像を示す。図 66 に見られるように触媒微粒子のサイズおよび形状が、電界印加時(左)と無印加時(右)で異なっていることが分かる。図 66(a)の無電界下で熱アニールを行った場合は、一辺が  $30\text{nm}$

程の多角形微粒子が多く見られるのに対し、図 66 (b)の電界印加下にて熱アニールを行った場合は、直径が 20 nm 以下の丸みを帯びた微粒子が確認された。微粒子形状をさらに詳細に確認するために、AFM による形状測定を行った。

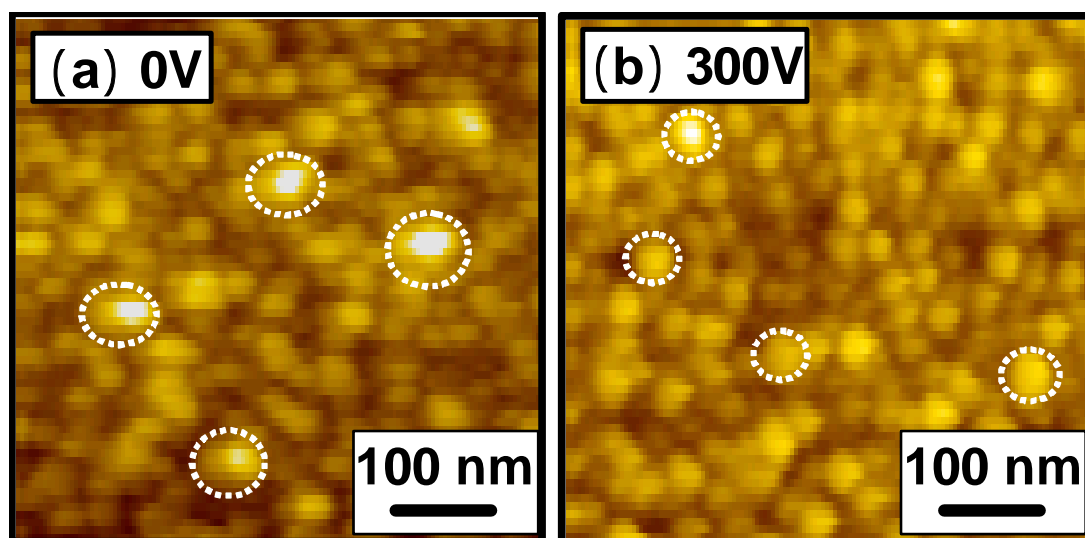


図 67. アニール後の触媒膜 AFM 像、(左：無電界、右：電界印加)

図 67 に電界印加時および電界無印加下における触媒膜の 700 °C アニール後の AFM 像を示す。図 67 の AFM 像において、電界を印加せずに熱アニールした場合 (a:無電界)、触媒微粒子のサイズは直径 10 nm 以下～80 nm 以上の大きさまで微粒子サイズが分布幅を持っているのに対し、電界印加を行った場合 (b:電界有) は 20～50 nm 程度の直径の微粒子に揃っていることが分かる。

電界印加の有無によって、触媒の微粒子化段階で粒径差があることを確認した。触媒微粒子直径と CNT サイズには相関関係があることおよび CNT の直径と成長速度に相関があることから考え、電界印加して CNT の成膜を行った場合は、触媒微粒子サイズが小さく、CNT 直径の差が少なく、CNT 長さも比較的均一になることによって、前述のように電界電子放出特性試験においてエミッシ

オンポイント数が増加して均一発光する傾向が得られたものと考えられる。

電界放出素子として CNT を応用するための最も大きな課題は、均一なエミッションによる均一発光を得ることであるが、300V で大面積基板全面に電圧を印加することは容易に実現できるため、本研究で開発した新たな手法である電界印加熱 CVD により得られた CNT の発光特性の向上は、デバイス応用に有効な手法となるであろう。

#### 4-9 まとめ

熱 CVD 法による基板上 CNT 成膜合成方法において、触媒基板として Si ウエハ上に形成した Fe/Al の積層触媒を用い、Al 下地膜の厚さを精密に制御した実験から、触媒微粒子形成を阻害する  $\text{FeSi}_x$  や Al 凝集粒子を制御形成できた。この下地膜厚制御の方法により、長尺高配向 CNT の密度制御を行うことに成功した。また、熱 CVD 法によって合成された CNT の密度と垂直配向性および CNT 束の長さに関連性があることを見出し、その形成機構を CNT の層数と成長速度の観点から考察した。

Fe/Al 積層触媒を用い、CNT 束構造の詳細な解析および成膜時間と構造の関係を明らかにした。SEM および TEM 観察から、CNT 束の最上部分は CNT の配向性乏しく絡み合った構造となっており、その構造形成は初期において絡まり合い部分を形成し、その部分を押し上げ成長した結果、最上層の CNT 層数の少ない乱層部と下層の CNT 層数の大きい配向部からなる構造を成したとするモデルについて提案した。それは、触媒微粒子サイズの差による CNT 成長速度と CNT 層数の差からもたらされたと考えた。

FE 光源向けの電子放出素子の形成方法は、ガラスを使用する FED 向けと比較

して基板材料の温度制約が少ない代わりに、低消費電力化の要求が強い。FE 光源向けの電子放出素子の高効率化を目的として、パターン化することによる束の上面端部への電界増加を計算により求めた。また、パターン化した Fe/Al 積層触媒を用い、熱 CVD 法により形成したパターン化 CNT 膜と全面均一 CNT 膜についての電界電子放出特性について比較測定を行った。実験においても CNT 膜のパターン化による電界集中効果が確認でき、電界電子放出のしきい値電圧が約半分の  $2\text{V}/\mu\text{m}$  に下がることを実証した。また、この結果を元に F-N プロットを作成して電界集中係数を算出したところ、全面均一の CNT 膜の場合が値 2,150 であるのに対し、パターン化によって約 1.8 倍の 3,850 に増加することを確認した。つまり、CNT のパターン化によって電界集中効果を引き起こさせることが可能であり、電界放出のしきい値電圧を下げるということが確認できた。

Fe/Al 積層触媒を用いたパターン化 CNT 束構造エミッタの電界電子放出特性の劣化機構について、CNT 束構造の微細構造解析を用いた劣化機構を考察し、特性安定化評価を行った。計算から求めた電界強度から、パターン化した CNT のエッジ部分においては、電界電子放出開始時は全面均一形状の CNT に比較して約 2 倍の電界強度となっているが、電界電子放出素子周辺に残留ガスが存在する場合、高速の荷電粒子等がエッジ部へ選択的に衝突することによりエッジ部分の消耗が生じることが考えられる。計算結果は、エッジ部消耗によって電界強度が他の部分と平均化して安定になることで、エミッタの高信頼化することが可能であることを示唆した。

熱 CVD 法による CNT 膜合成時のチャンバ内圧力や原料ガス濃度を変更することによって、CNT の結晶性を制御可能であることをラマン分光法により確認した。この結晶性の異なる CNT を用いた電界電子放出特性実験により、合成時

のチャンバ内ガス濃度あるいは圧力が低い条件で合成された CNT は結晶性が良好で、電界電子放出特性に関しては高電圧下において異常な放電現象を引き起こすことなく、安定な電界電子放出および発光特性が得られることを確認した。電界電子放出用エミッタ用途には結晶性の高い CNT が良好であることが分かった。

CNT 形成への電界電圧印加効果を調べたところ、電界印加によって、触媒膜の均一微粒子化を促進し、電界電子放出特性測定の発光輝点数増加が確認され、この機構について考察した。CNT 合成時の電界印加効果は触媒微粒子化と高分散性を促進し、得られる CNT 膜は電界電子放出特性が良好となったことが分かった。

## 第5章 Fe / Al 積層触媒基板を用いたカーボンナノチューブの大量合成技術の開発および印刷方式電界電子放出素子の作製評価

### 5-1 緒言

現在、CNT を用いた FED や FE ランプを実現するための最も大きな問題は、個々の CNT エミッタ素子からの電界電子放出が不安定であるために、各画素間における輝度ばらつきが大きくなることであり、CNT エミッタ素子からの電子放出特性の均一化が課題である。CNT エミッタの実用化を進めるには電子放出特性の均質化および高信頼性化と低コスト化が必要となっている。

この CNT の最大の課題である均質化および高信頼性化を達成するために、印刷法により CNT エミッタ膜を形成する際には、基板全体での均質性および平坦化した膜を作り出す技術を開発する必要があり、均質で凝集の少ない(高分散) CNT 材料開発が求められている。

CNT を CVD 法により工業的に合成する方法としては、その製造効率等を考慮して、触媒流動床法ゼオライトを触媒担持体として用いる方法などが用いられているが<sup>42)</sup>、一般的にはその製造効率を上げるために、触媒量が過剰に投入されており、後工程において酸などによって金属触媒を除去する洗浄工程が必要となっている<sup>43),44)</sup>。

本研究の基板触媒法による CNT 合成においては、金属触媒は基板上に固定されており、特にその成長モードがベースグロースモードをとる場合においては得られる CNT 中の触媒金属含有量は極めて少なくなり、洗浄を行わなくとも高純度・高品質な CNT が得られることが期待される。また、このような酸洗浄などの湿式工程を経ないで得られる CNT は、凝集やダメージの少ない均質な CNT



であることが期待でき、電子デバイス用途向けに有望と考えられる。しかしながら、現状では基板触媒法による CNT 合成方法は生産効率が悪く、工業化されていないのが実態である。

本研究の第 4 章までにおいて、熱 CVD 法および Fe / Al 触媒を用いて長尺の CNT を密度や結晶性を制御形成できることが明らかとなった。本章では、印刷法エミッタ形成に用いるための CNT 材料としての応用を想定し、本手法による CNT の大量合成の検討実験を行い、得られた CNT を用いた印刷法エミッタの試作評価をおこなう。

### 5-2 触媒付基板を用いた触媒基板上高純度カーボンナノチューブの大量合成技術の開発

CNT の合成用基板としては p 型 4 インチ Si ウエハを用い、原料ガスにはアセトン溶解アセチレンガス、装置には熱 CVD 装置を用いた。触媒および CNT の成膜条件を表 15 に示す。

表 15. 触媒付基板積層成膜実験条件表

触媒付基板	基板	4インチSiウエハ ( 0.5 mmt )
	触媒 ( Fe )	20
	下地膜 ( Al )	30
CNT成膜条件	原料ガス	100% $C_2H_2$ (アセトン溶解)
	ガス流量	100SCCM
	成膜温度	700
	成膜圧力	200Pa
	成膜時間	30min

基板上触媒を用いた熱 CVD 法は実験的には通常良く使われる方法であるが、バッチ式で合成するために生産効率が低い。CNT 生産効率を高効率化するために、基板を積層して成膜する方法について検討を試みた。触媒の組み合わせとしては  $\text{Fe}/\text{Al}=20/30$  を用い、触媒付 Si 基板を図 68 に示すように 5mm 厚のステンレス製スペーサーと基板を交互に 10 枚重ねてチャンバ内へ設置した。

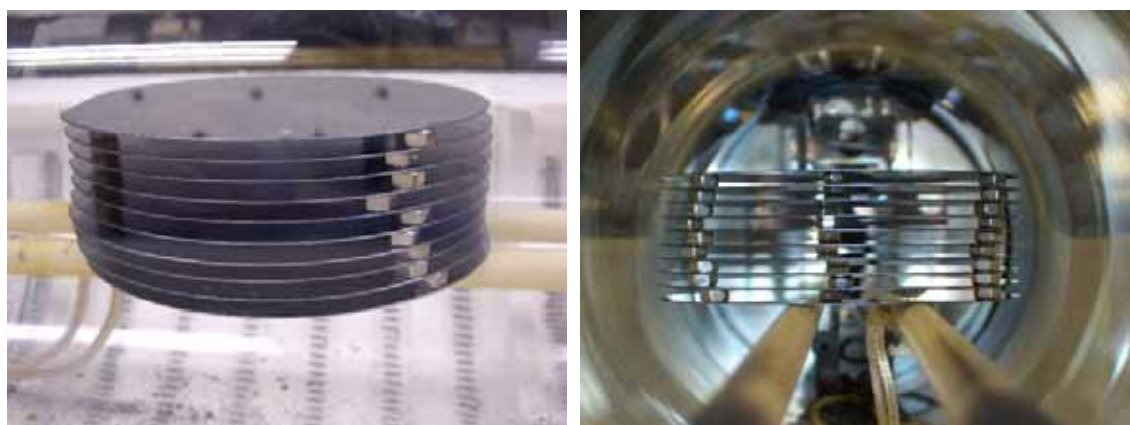


図 68. 触媒付 Si 基板積層写真 (左) チャンバ内設置状態 (右)

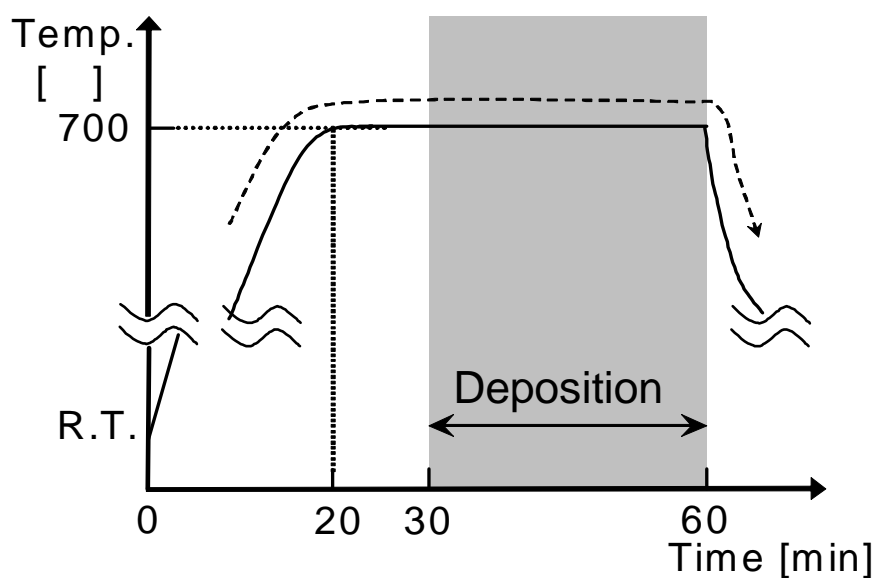


図 69. CNT 成膜タイムチャート (チャンバ内基板付近温度)

図 69 に示すようなタイムチャートに従い 700 ℃ まで昇温保持した後、アセチレンガスをチャンバ内へ導入することで、基板上に CNT 膜を成膜した。アセチレンガスの導入は、100 SCCM にて 200Pa を成膜時間が終了するまで一定流量にて導入し続けた。

過熱を開始して 20 分後の時点では、加熱中のチャンバ内の基板は、積層基板 10 枚のうち上下側 2・3 枚のみが赤熱しており、全ての基板が十分に加熱出来ていないことが分かった。しかしながら、過熱を開始して 30 分後の時点では、図 70 の写真に示されている通り、積層基板 10 枚全てが赤熱しており、積層した 10 枚の基板の中間層においても十分な加熱が行われていたと考えられる。



図 70. CNT 成膜中の積層基板（CVD 装置チャンバ内部）

チャンバ内のガス流速は約 14 cm/sec の流速を保つことによって CNT 膜合成を行った。その結果、基板を 5 mm 間隔で積層したスリット状の内部においても Si ウエハ全面に渡って均一に CNT を成膜されていた。

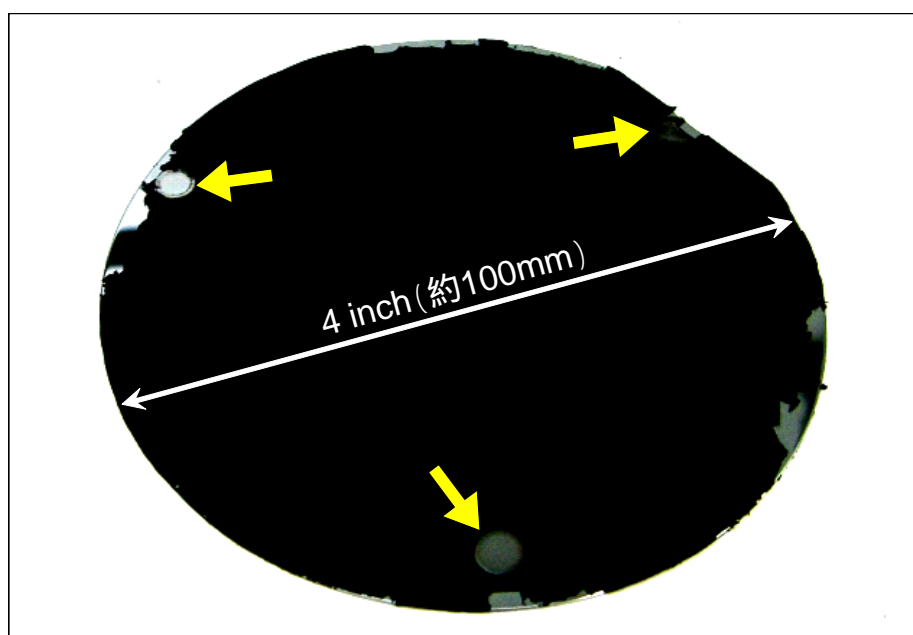


図 71. CNT 成膜後の Si ウエハ写真（丸い剥離部はスペーサ跡）

CNT を成膜した Si 基板写真を図 71 に示す。

図 71 の 3 箇所の矢印で示した剥離部分はスペーサ跡であり、その他の Si ウエハ外周付近の剥離部分はサンプルのハンドリング時にウエハカセット内で剥離した部分である。成膜された CNT の厚みは断面 SEM の観察によって 600 ~ 700  $\mu\text{m}$  の厚さで成膜されていたことが確認された。

#### CNT 収量（収率）

成膜された CNT 膜の重量測定を行い、その結果から CNT 収量を算出する。まず、得られた CNT 付基板を 60 mm 角に切り出し、基板上の CNT を除去した。CNT の除去前後における基板重量差を計量して収量測定を行った。収量測定結果から平均値として  $1\text{cm}^2$  の Si 基板上には  $1.419\text{ mg/cm}^2$  が得られていることが分かった。これは 10 枚の 4 インチウエハ上の面積に換算すると次式で求め

られるとおり、1.114 g を得られたと算出される。

$$1.419(\text{mg}) \times 78.5(\text{cm}^2) \times 10(\text{枚}) \quad 1.114 \text{ g}$$

(但し、 $78.5\text{cm}^2$  4 inch ウエハ面積)

また、CNT の成膜時に CVD チャンバ内へ導入された原料ガス中の炭素量は、100%濃度アセチレン( $\text{C}_2\text{H}_2$ )を 100sccm 流量にて 30min であることから、

$$100(\text{sccm}) \times 30 (\text{min}) / 22,400(\text{cc/mol}) \times 2 \times 12(\text{g/mol}) \quad 3.214 \text{ g}$$

(但し、標準状態の気体  $1\text{mol} = 22,400\text{cc}$ 、炭素の分子量は  $\text{C}=12$ )

よって、収率は次式にて求められるとおり 34.7 % と算出される。

$$1.114(\text{g}) / 3.214(\text{g}) \times 100 \quad 34.7 \%$$

#### CNT 純度 (金属不純物濃度)

実験結果から CNT 純度を算出する。今回の合成において得られた CNT は、触媒として使用した  $\text{Fe/Al}=20/30$  の触媒が全て CNT 中に残存したと仮定した計算を次式に示す。

触媒金属量は、

$$(\text{触媒 } \text{Fe/Al} = 20/30) \quad 2.387 \times 10^{-6} \text{ g/cm}^2$$

CNT 中の不純物金属濃度は、

$$2.387 \times 10^{-6}(\text{g/cm}^2) / 1.419 \times 10^{-3}(\text{g/cm}^2) \quad 0.168 \text{ wt} \%$$

計算の結果から CNT 膜中に含まれる金属不純物含有率は 0.168 wt% となり、一般的な高純度市販品 CNT に含まれる金属不純物の 0.2 wt% 以上に比較して高純度な CNT が、酸洗浄などによる触媒金属除去工程なしで得られたことになる。

なお、得られた CNT の熱重量分析(空气中 900 °C まで加熱)を行ったところ、焼成後の残留物(金属酸化物)が約 0.2 wt % であり、不純物濃度計算値と同等であったことから、高純度な CNT が得られていたことが確認された。

### 5-3 触媒付基板上カーボンナノチューブ膜の乾式回収方法の開発

基板から CNT を剥離する際、スクレーパー（scraper）などを用いた通常の機械的剥離方法により行った場合、基板表面に傷をつけて基板の再利用が困難になるのみでなく、CNT 自体にダメージを与えたり、凝集塊状にしてしまうことで材料として使用時に再分散工程を必要となることなどの不具合が懸念される。そこで触媒下地膜厚の制御による基板からの CNT 剥離性向上の検討をおこなった。また、CNT 膜や基板へ与えるダメージを減じるための剥離方法について検討を行った。

表 16. 剥離試験用触媒付基板および CNT 成膜条件

触媒付 基板	基板	Siウエハ（10 mm角）
	触媒（Fe）	20
	下地膜（Al）	10, 30, 100
	パターニング	無 / 有（250 $\mu$ m ドット & スペース）
CNT成膜 条件	原料ガス	100 % $C_2H_2$ （アセトン溶解）
	ガス流量	100 SCCM
	成膜温度	700
	成膜圧力	200 Pa
	成膜時間	30 min

触媒付基板および CNT 成膜条件について、表 16 に示す。基板上の Fe/Al 触媒膜の触媒下地 Al 膜の厚さを変更したサンプルを準備し、700 において 30 分間アセチレンをチャンバ内へ通ずることにより基板上に CNT を成膜した。

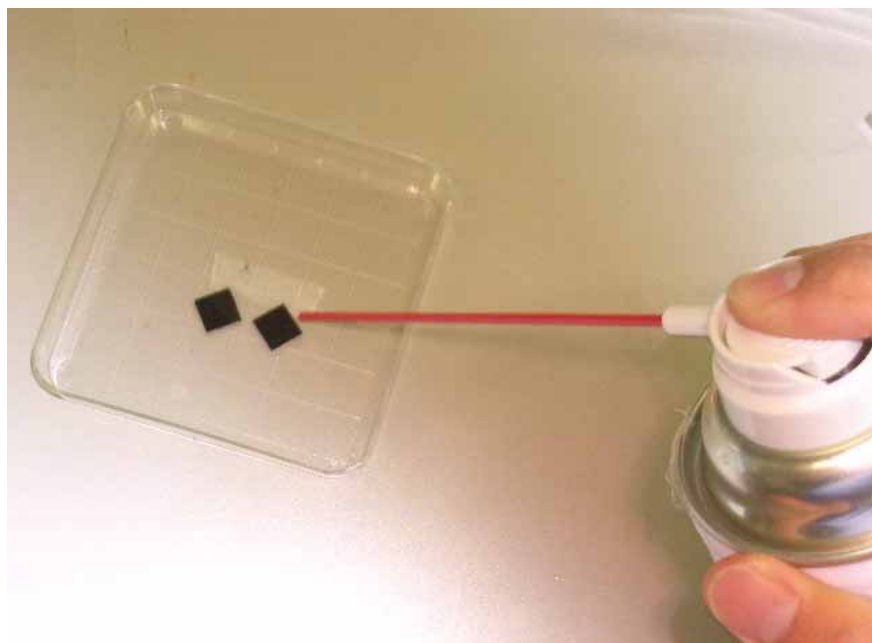


図 72. ブロースプレーによる剥離試験

基板上に合成した CNT に対して、斜め約 45 度の角度からブローを当て、CNT 膜の剥離試験を行った(図 72,図 73)。写真では視認性向上のためにパターンニングした CNT 膜を示した。剥離性試験については全面均一に CNT を成膜したサンプルを用いた。

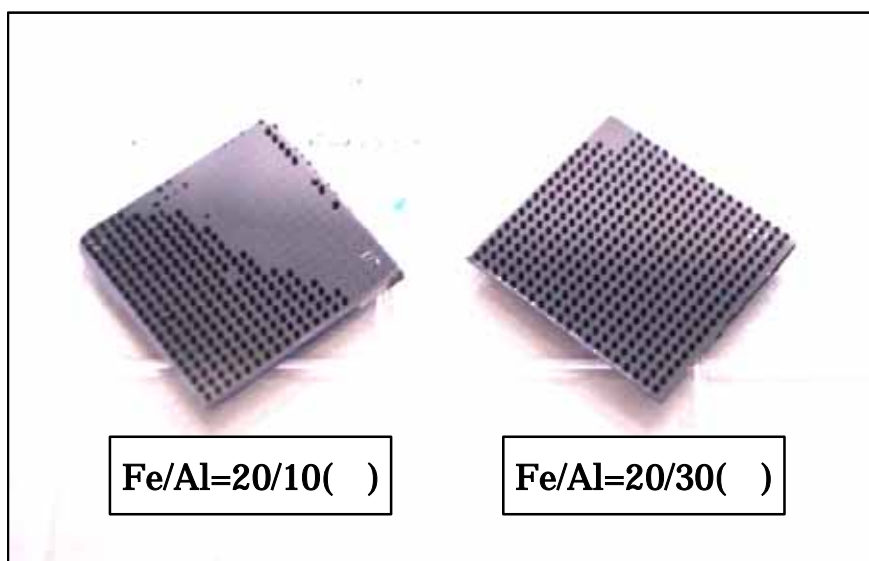


図 73. ブローによる剥離後のサンプル(写真：ドットパターン使用)

表 17. Fe/Al 触媒膜厚の組み合わせと剥離性

触媒膜厚組み合わせ (Fe/Al)	剥離性 ( 45 ° ブローにてCNT膜が剥れる距離 )	
20 /10	優	( 約5cm )
20 /30	良	( 約1cm )
20 /100	可	( 約0.5cm )

ブローによって、CNT 束が抜けた後の基板を SEM 観察したところ、CNT は途中で破断しているのではなく、完全に根元からなくなっていることが確認された。また、ブローにて吹き飛ばした CNT を SEM 観察したところ、CNT 束の一部がほつれたりしているものの、基板上に保持されていた時と同様の繊維状 CNT の集合体形状を保っており、全く隙間が無い凝集塊状や破断などの機械的ダメージを受けた箇所は無いことが確認された。

ブローによる剥離試験の結果は、表 17 に示されるように、Al 膜厚により差が見られた。Al 膜厚が 10 のものは約 5cm 離れた距離からでのブローでも CNT が剥離し、30 のものは約 1cm の距離にて剥離した。一方、100 のものは剥離しなかった。触媒下地層である Al の膜厚が 30 以下になることによって、CNT の剥離性が向上していることが確認された。

前述したとおり、Fe / Al 積層系触媒を用いて合成される CNT はベースグロースであり、Fe 触媒は基板に密着しており、CNT が触媒の上部に成長する機構となっている。一般的にベースグロースになるかチップグロースになるかは、触媒微粒子の基板との密着性によって決まることが知られており、Fe / Al 積層系触媒の場合は触媒の基板への密着性は強いと考えられる。



しかし、今回の実験にて剥離性向上したサンプルのように、Al 膜厚が 30 より薄くなった場合、Al 膜は連続膜を形成できなくなる。つまり、Al 膜は Fe 触媒微粒子と Si 基板表面の間で接着剤のような役割をしているが、この Al 膜厚が薄くなることによって、Fe 触媒微粒子への接触面積が小さくなり、Si 基板と Fe 触媒微粒子間の接着強度が弱くなった結果、剥離強度が弱くなったと仮定できる。

Si 基板上に触媒膜厚と剥離性について、興味深い結果が Fe / Al = 20 / 10 の触媒を用いた CNT 束の TEM 写真にて得られている（図 74 参照）。

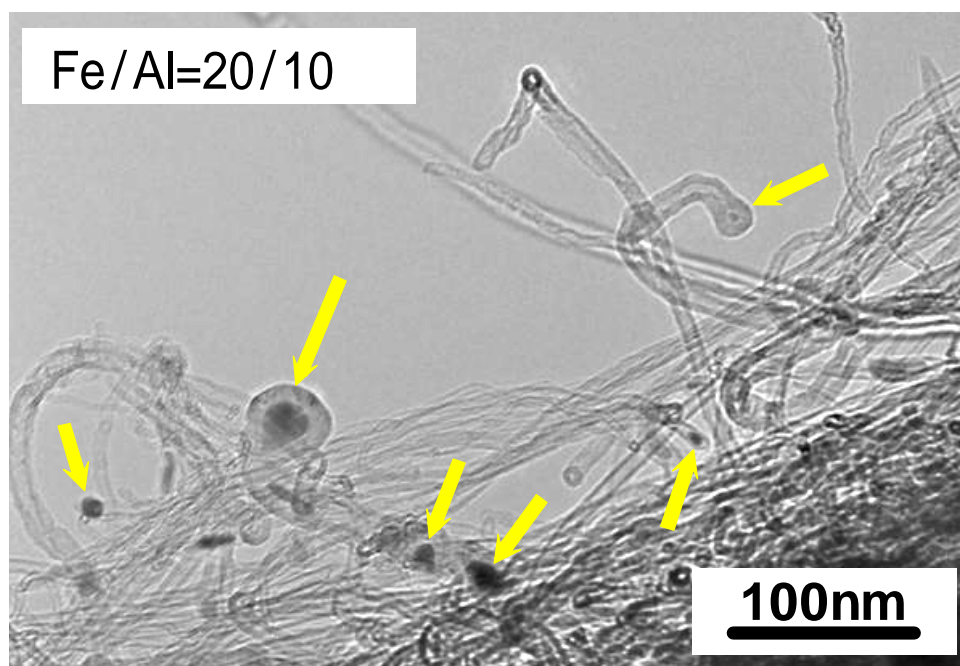


図 74. CNT 束先端部分の TEM 写真（矢印：触媒金属）

図 74 の TEM 写真は、Al 膜厚が 10 の CNT 束上部先端部分を観察したものであるが、触媒金属（写真中の矢印）を内包した CNT が見られる。大半の CNT は先端部に何も内包していないが、数%の CNT が金属を内包しており、一見チップグロースとなっているかのように見える。触媒金属を内包している CNT

をたどってみたところ、反対端も CNT 束の上部にあるものも確認された。

また、Al 膜厚が 30 の CNT 束の先端には、写真のような触媒金属は確認されなかった。このことから、この CNT 束上部に見られる触媒を内包した CNT は、一部のチップグロースとなっている CNT あるいは成長開始時に基板から剥離して CNT 束上部に持ち上げられたものである。つまり、Al 膜厚が薄くなったことによって、Fe 触媒は基板密着性が弱くなり、一部がチップグロースに、一部が成長途中で剥がれて持ち上げられたと考えられる。

CNT の基板からの剥離性向上は、密着性を低下させるような膜を触媒微粒子と基板間の間に介在させるか、触媒微粒子に対して密着性の低い基板を選定することにより実現可能であると考えられる。

この Al 膜厚の制御により剥離性を向上した基板上 CNT 膜を用いて、ブロー吹きによる CNT 束拔去方法およびサイクロンなどの粉塵回収方法を併用することによって、容易に乾式で CNT を回収することが可能となると考えられる。

#### 5-4 触媒付基板を用いた熱 CVD 法による高純度カーボンナノチューブの年間生産量計算

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。

CNT 生産量試算の前提条件を述べる。試算に用いる CNT 生産装置としては、図 75 に示されるような、生産用熱 CVD 装置を想定した。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を前提とした。また、触媒付基板は積層した状態で各工程を取り扱えるカセット方式を採用できることとした。さらに今回の計算においては、触媒付基板の作成時間および CNT の除去時間については、触媒付基板カセットを多数用意することによって、触媒基板準備律速にはならないと仮定し、CNT 合成に関わらないものとした。上述した以外の必要な試算条件として、第 4 章の実験で得られた CNT 収率を考慮した表 18 に示される前提条件を仮定し、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。

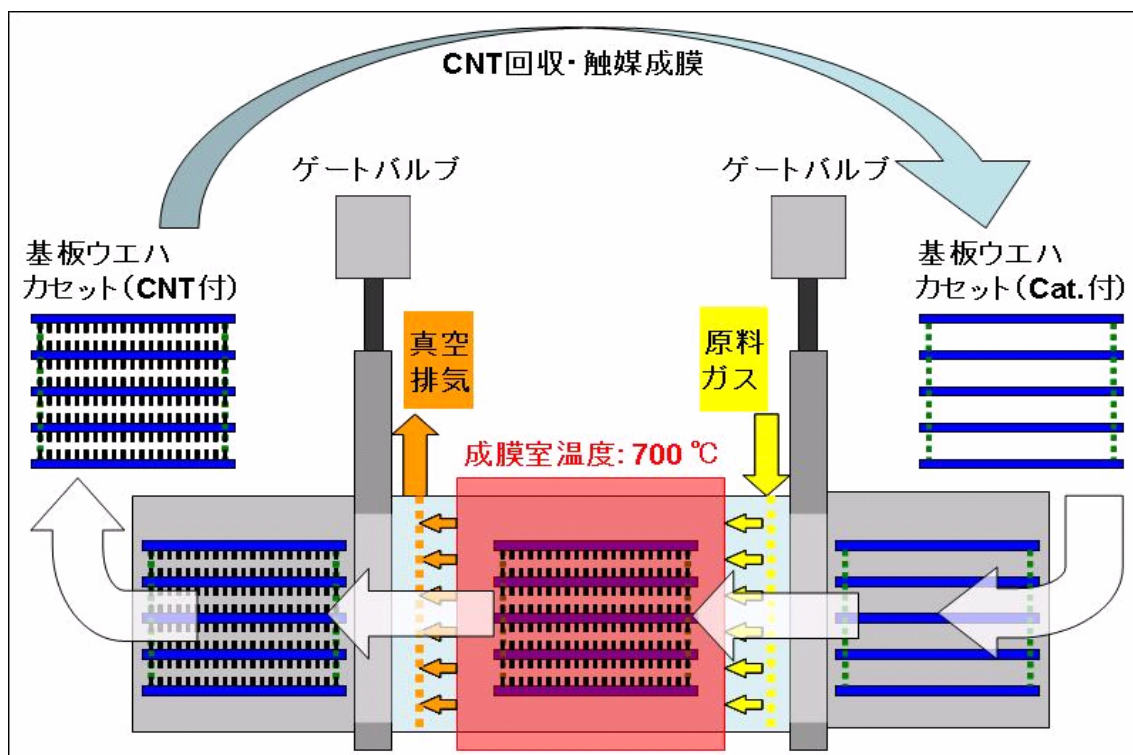


図 75. CNT 合成用ロードロックチャンバ付バッチ式熱 CVD 炉（想定される生産用熱 CVD 装置）

表 18. 大量合成試算の仮定条件

CNT収率	1.419 mg/cm <sup>2</sup> (Si基板単位面積)
成膜所要時間	0.5 hr/batch (基板カセット入替時間を含む)
触媒付基板	12"Siウエハ両面研磨品 (表裏合計面積 = 約1410 cm <sup>2</sup> )
基板カセット	Siウエハ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 (シリコンウエハ 42 枚積層高さ) ・ ・ (最低必要高)

シリコンウエハ直径 300 mm ・ ・ ・ ・ ・ (最低必要幅)

$((252 \text{ mm})^2 + (300 \text{ mm})^2)^{1/2}$  391.8 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、84 g /batch となる。

また、1 日の生産量は 3,360 g となる。

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

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

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

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。

#### 5-5 高純度カーボンナノチューブを用いた印刷法エミッタの作成

本研究で熱 CVD 法により合成した Fe/Al 触媒合成 CNT を印刷法によってエミッタを作製し、評価をおこなった。

印刷法による CNT エミッタに使用した CNT 材料の合成には表 19 の触媒付基板および熱 CVD 条件を用いた。熱 CVD 条件としては、前述の CNT 結晶性および CNT 膜厚みが共に良好の条件となるように、触媒は Fe/Al=20/30 、CNT 原料ガスを 20% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 濃度にて行った。

表 19. 印刷方式 CNT エミッタ用触媒膜および熱 CVD 条件表

触媒付 基板	基板	4 inch Siウエハ (0.5 mm 厚)
	触媒 (Fe)	20
	下地膜 (Al)	30
	パターンング	無
CNT成膜 条件	原料ガス	20 % C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (He 希釈)
	ガス流量	100 SCCM
	成膜温度	700
	成膜圧力	200 Pa
	成膜時間	30 min

CNT 試料の Si 基板上からの回収方法は、新たな手法として  $\alpha$ -テルピネオール ( $\alpha$ -Terpineol) を用いた湿式回収方法を用いた。 $\alpha$ -テルピネオールは印刷ペーストの基材として用いられる。膜に  $\alpha$ -テルピネオールを含浸させることで CNT 含有ゲル状物とし、シリコンゴムへらを用いて Si 基板上から CNT 含有ゲル状物をホモジナイザー用容器へ回収した。この CNT の湿式回収方法は、前述の Si 基板上の触媒膜厚制御によって成膜された CNT 膜剥離性が高いことによ

って可能となった方法である。今回の試験においてはシリコンゴムへらを使用した。ゲル状物となった段階で、膜自体は Si 基板への接着強度がほとんどなくなり、振動や超音波などで基板から剥がすことも可能である。このゲル状の時点では、CNT 束は数百  $\mu\text{m}$  の長さの CNT 繊維がその隙間に溶媒を保持し束形状を保持している。

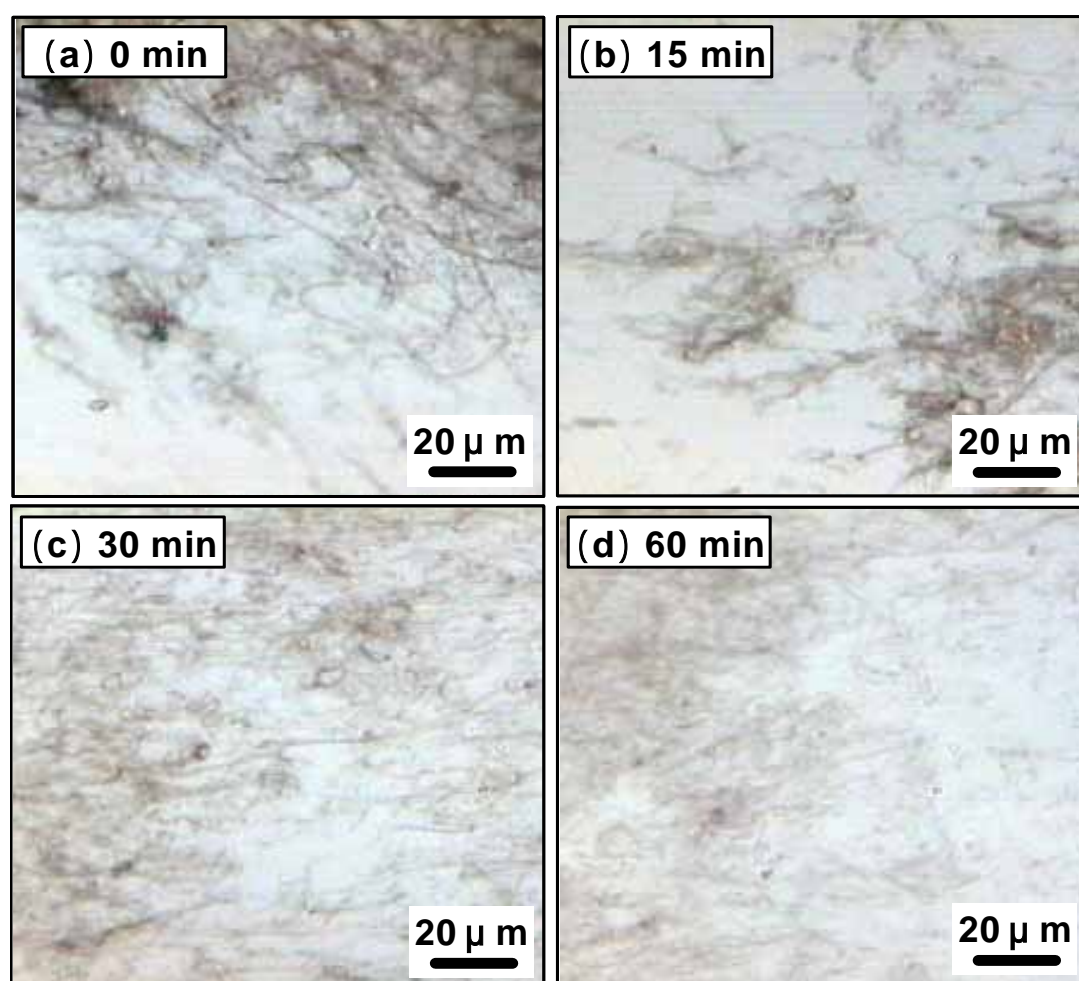


図 76. CNT 繊維の分散時間と顕微鏡写真

次にメッシュを使用した印刷を行うために CNT の集合体の大きさを小さくする必要があるので、CNT ゲル状物に有機系の増粘剤を添加し、ホモジナイザー（15,000 rpm）にて分散を行った。ホモジナイザーには日本精機製 ACE

HOMOGENIZER を使用した。ホモジナイザーによる分散効果の時間依存性を調べた。0, 15, 30, 60 min 後にホモジナイザーを一旦停止し、分散状況を光学顕微鏡にて確認した。図 76 に示すように分散時間を長くするに従い、顕微鏡下の CNT 束が黒色から灰色に見えるようになり、初期 (a) 0min に多く見られた 100  $\mu\text{m}$  以上の長さの CNT 束が見られなくなった。CNT 束が黒から灰色に見えるようになったのは、CNT 束が解かれることによって束直径が細くなり、透過光が多くなったためと考えられる。60 分間の分散によって最も粗大な CNT 束のサイズは直径 0.5  $\mu\text{m}$  以下、長さが約 50  $\mu\text{m}$  となっていたことが確認された。このようにして得られた 60 min 分散液に CNT の定着用バインダおよび粘度調整用有機系増粘剤を添加した後、遠心分離機によって脱泡し、印刷用ペーストを調製した。ITO 膜付ガラス基板上に線間約 50  $\mu\text{m}$  の印刷用メッシュ (印刷領域 20x20mm) を設置し、ペーストを樹脂性スキージによってメッシュに擦り付けることで 20 mm 角サイズの領域に印刷を行った。得られた CNT 印刷済み ITO 基板を電気加熱炉中に置き、400  $^{\circ}\text{C}$  にて大気中 2 時間加熱焼成することにより、有機系増粘剤および  $\alpha$ -テルピネオールを除去し、CNT を ITO 電極付ガラス基板に固着化した。

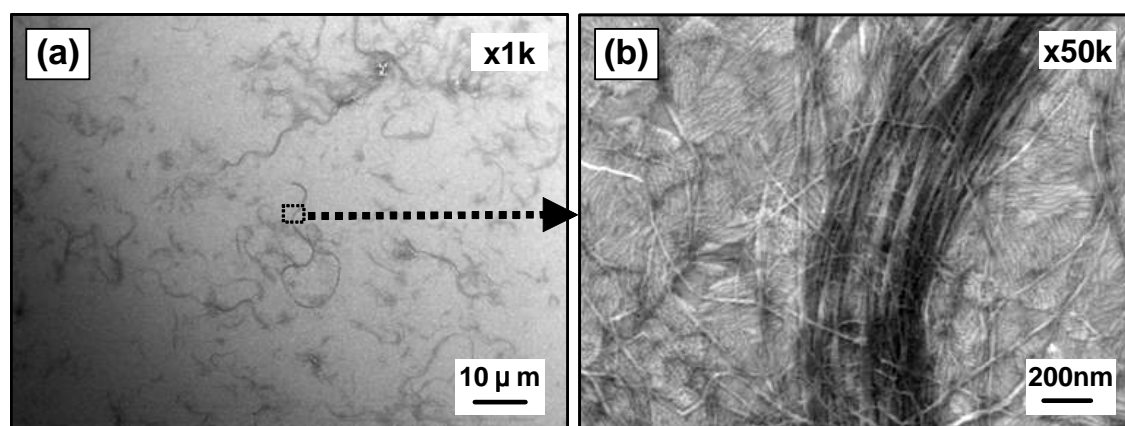


図 77. 印刷法による CNT エミッタの表面 SEM 写真



得られたサンプルの CNT 膜表面へテープをローラーにて圧着し、180 度剥離方向に引き剥がす処理を行うことで、簡易的な表面処理方法とした<sup>45)</sup>。

ITO 膜付ガラス基板上に作成した印刷 CNT 膜の SEM 写真を図 77 に示す。図から分かるように数十本の CNT から成る CNT 束が点在しており、その周りを単繊維に解けた CNT が網目状に広がって単層膜形成をしている。この単繊維の網目構造形成はホモジナイザーによって CNT 束を分散した際に単繊維として分散されていた CNT が印刷の焼成工程で重なり合って形成したと考えられる。

#### 5-6 印刷法により作成したエミッタの電界電子放出特性評価

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。電界電子放出特性評価時の初期 J-E 曲線を図 78 に示す。

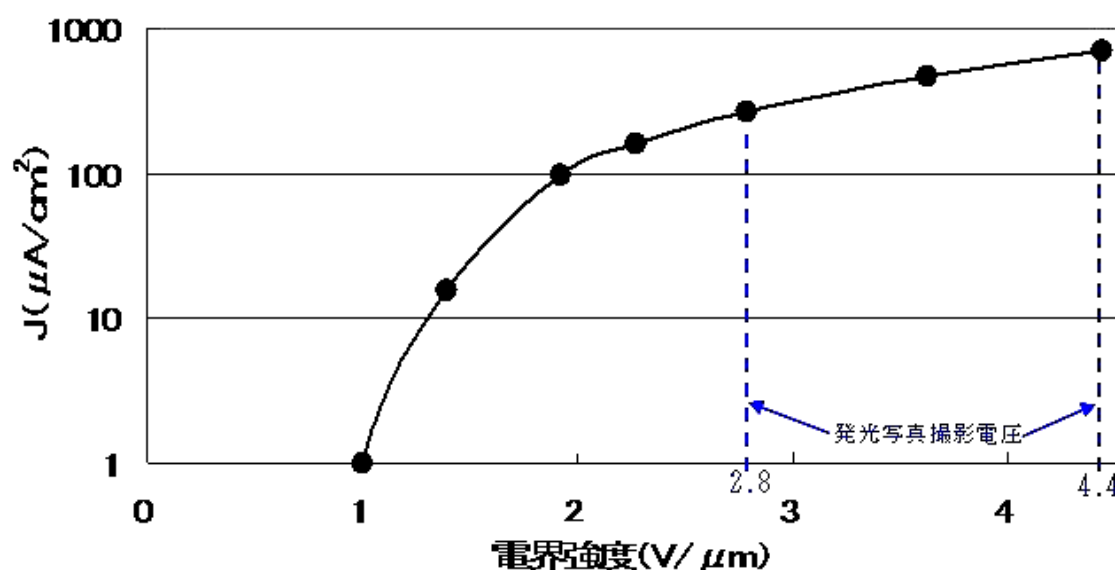


図 78. 印刷法により作成した CNT エミッタの電界電子放出特性



2.8V/ $\mu\text{m}$ の電界印加時および 4.4V/ $\mu\text{m}$ 電界印加時の発光状態の写真を図 79 に示す。図 79 の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、図 78 の 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  $\mu\text{A}$  のエミッション電流が得られる電界強度が 2.0V/ $\mu\text{m}$ 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。

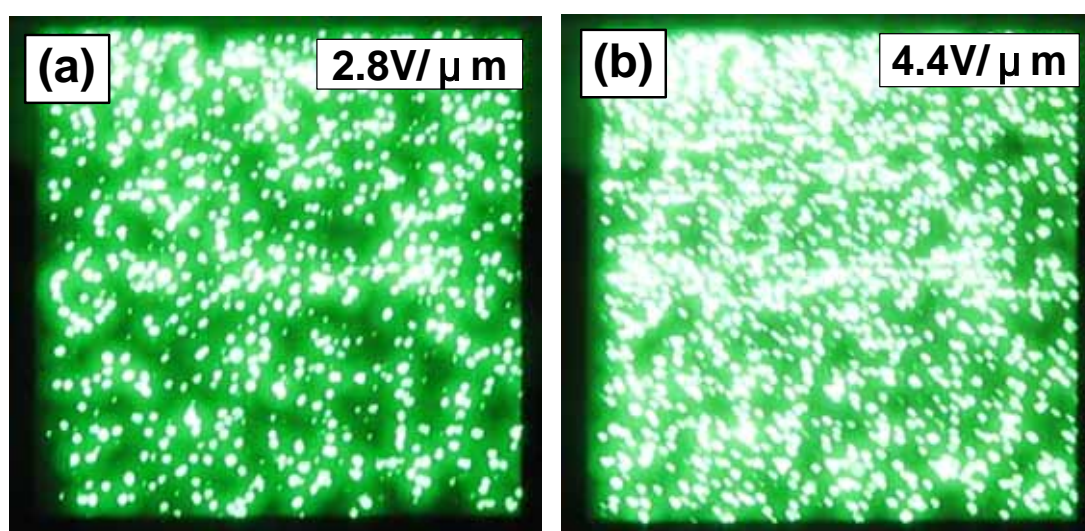


図 79. 印刷法により作成した CNT エミッタの電界電子放出特性発光写真

印加電圧：(a) 2.8V/ $\mu\text{m}$ , (b) 4.4V/ $\mu\text{m}$

これは今回作成したサンプルのエミッションサイトは、発光網目状になった単繊維の CNT ではなく、束状 CNT の端部からのエミッションであると考えられる。Fe/Al 触媒を用いた CNT 印刷によるエミッタ形成は低しきい値を実現可能な材料として有望であることが示された。発光箇所が CNT 単繊維の起き上がりによる発光であれば、電界電圧を上げることで電流密度が高くなり、CNT の消耗などにより、発光サイトの位置が変化することが考えられるが、全体のエミッション電流量が多い上に発光点の位置が電界電圧を上げても変化していない。

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るなどの CNT 束の配置数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 束の端部が発光に寄与できるように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 の端からの発光の可能性が高いことから、経時安定性に優れたエミッタとなる期待がかけられる。

## 5-7 まとめ

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 Al 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 0.168wt% 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。

## 第6章 総括

近年、表示装置であるディスプレイは大画面・高精細化をトレンドとして製品開発が進んでいる。大画面化に伴い、従来のブラウン管（CRT）に比べて大幅な薄型・軽量・低消費電力化が可能な液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイ（PDP）を初めとするフラットパネルディスプレイ（FPD）が大画面・高精細ディスプレイのスタンダードとなった。

2008年度では金額ベースでディスプレイ市場の84%をFPDが占めるまでに成長すると期待されている。大画面 FPD は、LCD、PDP、フィールドエミッションディスプレイ（FED）（SED 含む）に大別され、FED は大型化、視野角、省電力性に優れているため、近い将来に大型ディスプレイの本命になると考えられている。FED は熱陰極の代わりにナノ～サブミクロンサイズの先端（電子放出源）をもつ陰極アレイに高真空中で高電界を印加して、量子力学的なトンネル効果により電子を引き出す電界電子放出素子を用いており、CRT と同じく蛍光体発光を用いたディスプレイである。このような背景において、電界電子放出素子の材料として注目されているのが、化学的に安定であり、熱伝導性が良好である上に、電界電子放出ができる CNT である。

このような背景から、本論文においては、電界電子放出(Field Emission：FE)を利用した光源とディスプレイの開発を想定し、熱 CVD 法によるカーボンナノチューブ合成技術の研究開発を行い、合成したカーボンナノチューブを応用して電界電子放出素子の高効率化および高信頼性化について論じた。

第1章は緒論であり、FED および電界電子放出光源（FEL）の技術と各種方式ならびに市場動向に関して説明し、本研究の位置付けを明確にした。

第2章においては、電界電子放出現象の原理説明および Fowler-Nordheim の式

から電界増速因子 の導出を行った。また、尖鋭エミッタにおいては電界増速因子が大きくなることにより、を高密度に配置した場合にはエミッタ先端には、カソード・アノード間距離から期待される電界 ( $E = V/d$ ) よりも高い電界がかかることや、尖鋭エミッタを高密度に配置した場合、電界遮蔽効果が発生することが予想されることを説明した。

第 3 章においては、CNT の合成技術および評価技術についてまとめ、研究において使用した実験装置および評価装置について説明した。

第 4 章においては、熱 CVD 法における CNT の構造制御について述べた。

熱 CVD 法による基板上 CNT の手法としては、触媒基板として Si ウエハ上に形成した Fe/Al の積層触媒を用い、その Al 下地膜の厚さを精密に制御する実験から、触媒微粒子形成を阻害する  $\text{FeSi}_x$  や Al 凝集粒子を制御形成することができた。この下地膜厚制御の方法により、長尺高配向 CNT の密度制御を行うことに成功した。また、熱 CVD 法によって合成された CNT の密度と垂直配向性および CNT 束の長さに関連性があることを見出し、その形成機構を考察した。Fe/Al 積層触媒を用い、CNT 束構造の詳細な解析および成膜時間と構造の関係解析を行った。SEM および TEM 観察から、CNT 束の最上部分は CNT の配向性乏しく絡み合った構造となっており、その構造形成は初期において絡まり合い部分を形成し、その部分を押し上げ成長した結果、最上層の乱層部と下層の配向部からなる構造を成したとするモデルについて提案した。FE 光源向けの電子放出素子の形成方法は、ガラスを使用する FED 向けと比較して使用する基板材料の温度制約が少ない代わりに、低消費電力化の要求が強い。FE 光源向けの電子放出素子の高効率化を目的として、パターン化することによる束の上面端部への電界増加を計算により求めた。また、パターン化した Fe/Al 積層触媒を用い、熱 CVD 法により形成したパターン化 CNT 膜と全面均一 CNT 膜につい

での電界電子放出特性について比較測定を行った。実験においても CNT 膜のパターン化による電界集中効果が確認でき、電界電子放出のしきい値電圧が約半分の  $2\text{V}/\mu\text{m}$  に下がることを実証した。また、この結果を元に F-N プロットを作成して電界集中係数を算出したところ、全面均一の CNT 膜の場合が値 2,150 であるのに対し、パターン化によって約 1.8 倍の 3,850 に増加することを確認した。Fe/Al 積層触媒を用いた束形状エミッタについては大阪大学の片山教授らにより、高い信頼性について報告されているが、CNT 束構造の微細構造解析を用いた劣化機構を考察し、特性安定化評価を行った結果に関して述べた。パターン化した CNT のエッジ部分においては、電界電子放出開始時は全面均一形状の CNT に比較して約 2 倍の電界強度となっているが、時間が経過と共に荷電粒子等の高速な衝突によるエッジ部分の消耗が生じることによって、エッジ部の電界強度が他の部分と平均化して安定になっていると考えた。熱 CVD 法による CNT 膜合成時のチャンバ内圧力や原料ガス濃度を変更することによって、CNT 膜の結晶性を制御可能であることをラマン分光法により確認した。この結晶性の異なる CNT 膜を用いた電界電子放出特性実験により、合成時のチャンバ内ガス濃度あるいは圧力が低い条件で合成された CNT は結晶性が良好で、高電圧下において異常な放電現象を引き起こすことなく安定な電界電子放出および発光特性が得られることを確認した。電界電子放出用エミッタ用途には結晶性の高い CNT が良好であることが分かった。アニール時における電界電圧印加の触媒膜に対する影響や得られた CNT エミッタの膜質について電界電子放出特性の変化を確認した。電界印加効果によって、触媒膜の均一微粒子化を促進し、電界電子放出特性測定の発光輝点数増加が確認され、この機構について考察した。

第 5 章においては、大量合成技術の開発および印刷方式電界電子放出素子の

評価について述べた。従来、熱 CVD 合成 CNT では、回収した CNT に触媒金属が混入するため、未精製では CNT の純度が低く、しかも精製工程を経た CNT は凝集が起こるという高純度高分散技術の課題があった。触媒金属由来の不純物金属含有量が 0.2 wt% 以下の基板上触媒による高純度 CNT の大量合成技術、および乾式で基板上から回収する方法を開発し、CNT を現有設備の拡張により、熱 CVD 装置 1 台により 1 ton/year 生産可能であることを試算した。さらにその高純度 CNT を用いて印刷用ペーストを作成し、印刷法によりエミッタを作製評価した。印刷ペースト中の CNT は良好に分散しており、従来の課題とされていた凝集塊が無く、長さ 50  $\mu\text{m}$ 、幅 1  $\mu\text{m}$  以下の束および単一分散した CNT となっていることが確認された。この CNT ペーストを用いた印刷法による CNT 素子を作製し、電界電子放出評価を行った。印刷法にて作成した CNT 素子は、1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  にて 1V/ $\mu\text{m}$  のしきい電界強度が得られ、本手法による CNT 合成法および印刷法により、FED および FEL 用電界電子放出素子の形成法として有望であることを示した。

・参考文献

- 1) S.Iijima , Nature 354 (1991) 56.
- 2) S. Iijima, M. Yudasaka, R. Yamada, S. Bandow, K. Suenaga, K. Kokai, and K. Takashashi, Chem. Phys. Lett. 309, (1999) 165-170.
- 3) The 7th DisplaySearch Forum Japan 5/28/2004.
- 4) 電子ディスプレイ技術 2004、工業調査会
- 5) 電子ディスプレイ技術 2005、工業調査会
- 6) 内田龍男、内池平樹、フラットパネルディスプレイ大辞典、工業調査会
- 7) C. A. Spindt et al., J. Appl. Phys., p5384 (1976).
- 8) R. Meyer et al., Tech. Digest of Japan Display 86, p.513 (1986).
- 9) R. Meyer et al., Tech. Digest of 4th International Vacuum Micro-electronics Conference, p.6 (1991).
- 10) FED ハンドブック、社団法人電子情報技術産業協会
- 11) 菰田卓哉、FED がわかる本、工業調査会
- 12) S. Tanaka et al., Tech. Digest of SID'04, p.832 (2004).
- 13) T. Oguchi et al., Tech. Digest of SID'05, p.1929 (2005).
- 14) 平尾孝、吉田哲久、早川茂共著：薄膜技術の新潮流 工業調査会
- 15) 菅井秀郎：プラズマエレクトロニクス オーム社
- 16) 斉藤弥八、固体物理 35 No.10 (2000).
- 17) 亀矢伸：FPD とナノテクノロジー イー・エクスプレス
- 18) 石川順三：荷電粒子ビーム工学 コロナ社
- 19) J. E. Lilienfeld, “Die Röntgenstrahlung der Kathode bei der autoelektronischen Entladung”, Physik Zeitschr. 23, 506 (1922).



- 20) R. H. Fowler and L. W. Nordheim, "Electron emission in Intense electric field",  
Proc. Royal Soc. A 119, 173 (1928).
- 21) L. W. Nordheim, "The effect of the image force on the emission and reflection of  
electrons by metals", Proc. Royal Soc. A 121, (1928).
- 22) W. Schottky, "Über kalte und warme Elektronentladungen", Zeitschrift für Physik  
14, 63 (1923).
- 23) A. Haug, "Theoretical solid state physics" vol. 1, trans. H. S. H. Massey, ed. T.  
Haar (Pergamon Press), pp 140-144 (1972).
- 24) R. H. Good and E. W. Muller, "Field emission", Handbuch der Physik edited S.  
Flügge Springer Verlag, Berlin, Germany, vol. 22, pp. 181-192 (1956).
- 25) P. J. Birdseye and D. A. Smith, "The electric and the stress on a field-ion  
specimen", Surface Science, 23, 198 (1970).
- 26) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Wosterberg, "Physical properties  
of thin-film field emission cathode with molybdenum cones", J. Appl. Phys., 47,  
5248 (1976).
- 27) I. Brodie, "Fluctuation phenomena in field emission from molybdenum  
micropoints", Inst. Phys. Conf. Ser. No. 99, 89 (IOP Publishing Ltd).
- 28) 金子 彰, 博士論文「電界電子放射平面ディスプレイ用薄膜電子源の研究」  
(1977).
- 29) 内田龍男、内池平樹監修、フラットパネルディスプレイ大辞典、工業調査  
会 p.971(2001).
- 30) TOKYO CATHODE LABORATORY CO LTD : CATHODE EMISSION  
PROFILER CEPS-OFE USER MANUAL

- 31) K. B. K. Teo, C. Singh, M. Chhowalla and W. I. Milne: Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology 1 (2004) 665-686.
- 32) M. Katayama, K. -Y. Lee, S. Honda, T. Hirao and K. Oura: Jpn. J. Appl. Phys. 43 No.6B (2004) L774-L776.
- 33) L. Delzeit, C. V. Nguyen, B. Chen, R. Stevens, A. Cassell, J. Han and M. Meyyappan: J. Phys. Chem. B 106 (2002) 5629-5635.
- 34) K. Oura, M. Katayama, S. Honda, K. -Y. Lee, N. Hayashi, T. Hirao, K. Endo, M. Kimoto, K. Nishimura and K. Nishio: Jpn. J. Appl. Phys. 42 (2003) L1167-L1170.
- 35) Y. Chen, D. T. Shaw, X. D. Bai, E. G. Wang, C. Lund, W. M. Lu and D. D. L. Chung: Appl. Phys. Lett. 78 No.15 (2001) 2128-2130.
- 36) K. B. K. Teo, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, D. G. Hasko, G. Pirio, P. Legagneux, F. Wyczisk, and D. Pribat: Appl. Phys. Lett. 79 No.10(2001) 1534-1536.
- 37) M. Chhowalla, K. B. K. Teo, C. Ducati, N. L. Rupesinghe, G. A. J. Amaratunga, A. C. Ferrari, D. Roy, J. Robertson and W. I. Milne: J. Appl. Phys. 90 No.10(2001) 5308-5317.
- 38) S. Honda, Y. -G. Baek, K. -Y. Lee, T. Ikuno, T. Kuzuoka, J. -T. Ryu, S. Ohkura, M. Katayama, K. Aoki, T. Hirao and K. Oura: Thin Solid Films 464-465 (2004) 290-294.
- 39) T. Ikuno, S. Honda, H. Furuta, K. Aoki, T. Hirao, K. Oura and M. Katayama: Jpn. J. of Appl. Phys. 44 No.4A (2005) 1655-1660
- 40) L. Delzeit, B. Chen, A. Cassell, R. Stevens, C. Nguyen and M. Meyyappan: Chem. Phys. Lett. 348 (2001) 368-374.

- 41) Y. H. Wang, J. Lin, C. H. A. Huan and G. S. Chen: Appl. Phys Lett. 79 No.5 (2001) 680-682.
- 42) Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 229-234.
- 43) Mater. Sci. Eng. C19 (2002) 9-13.
- 44) 機能材料 vol.21 no.5 p15-19 (2001) p15-19.
- 45) 機能材料 vol.21 no.5 p15-19 (2001) p42-43.
- 46) R. T. K. Baker: Carbon 27 (1989) 315.
- 47) M. Okai, T. Muneyoshi, T. Yamaguchi and S. Sasaki: Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 3468.
- 48) S. Hofmann, G. Csanyi, A. C. Ferrari, M. C. Payne, J. Robertson: Phys. Rev. Lett. 95 (2005) 036101.
- 49) F. Ding, A. Rosen, and K. Bolton: J. Chem. Phys. 121 (2004) No. 6, 2776.
- 50) Chris Bower, Otto Zhou, Wei Zhu, D. J. Werder, Sungho Jin: Appl. Phys Lett. 77 No.17 (2000) 2767-2769.

・研究業績

原著論文（学位論文関係）

- 1) Takuji Komukai, Katsunori Aoki, Hiroshi Furuta, Mamoru Furuta, Kenjiro Oura and Takashi Hirao, “Density control of CNT by the thickness control of Fe/Al multilayer catalyst”, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 2) Takuji Komukai, Katsunori Aoki, Hiroshi Furuta, Mamoru Furuta, Kenjiro Oura and Takashi Hirao, “Growth kinetics of CNT for Fe/Al multilayer catalyst by thermal CVD”, to be submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 3) Takuji Komukai, Katsunori Aoki, Hiroshi Furuta, Mamoru Furuta, Kenjiro Oura and Takashi Hirao, ”Influence of bias electric field on CNT growth by thermal CVD”, to be submitted to Jpn. J. Appl. Phys.

共著論文（学位論文関係）

- 1) Katsunori Aoki, Hiroshi Furuta, Takashi Ikuno, Shinichi Honda, Mamoru Furuta, Takuji Komukai, Kenjiro Oura, and Takashi Hirao: “Enhancement of Field Emission by Patterned carbon nanotubes”, submitted to Jpn. J. Appl. Phys.
- 2) Katsunori Aoki, Keisuke Suzuki, Kazuhisa Ishii, Kumiko Takanashi, Takuji Komukai, Kenjiro Oura, and Takashi Hirao: “Formation of Nanoscale Diamond Particle without Substrate Heating by Cathodic Arc Deposition”, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) No.23 pp. L746 - L748.

#### 講演（学位論文関係）

- 1) 小向拓治、古田寛、青木勝詔、平尾孝 “ 熱 CVD 法による長尺多層カーボンナノチューブ束の形成 ” 埼玉大学 2005 年春季 52 回 応用物理学関係連合講演会 2005.03.31
- 2) 小向拓治、古田寛、青木勝詔、平尾孝 “ 多層カーボンナノチューブ束形成における電界効果 ” 徳島大学 2005 年秋期 第 66 回 応用物理学会学術講演会 2005.09.10
- 3) 小向拓治、古田寛、古田守、平尾孝 “ ハイブリッド CVD の開発と超長尺配向制御 CNT 基板合成技術への応用 ” イノベーションジャパン 2005 大学見本市新技術説明会 2005.09.29

#### 特許（本論文関連発明）

- 1) 特願 2005-065767 “ 電界電子エミッタおよびその製造方法 ” 2005.03.09
- 2) 特願 2005-065768 “ 電界電子放出材料とその製造方法 ” 2005.03.09
- 3) 特願 2005-099612 “ 炭素膜の製造方法および炭素膜 ” 2005.03.30
- 4) 特願 2005-278878 “ カーボンファイバの製造方法 ” 2005.03.26
- 5) 特願 2005-278879 “ 触媒配置構造 ” 2005.09.26
- 6) 特願 2005-278880 “ 触媒配置構造 ” 2005.09.26
- 7) 特願 2005-278881 “ カーボンナノファイバの製造方法およびその方法を実施するためのカーボンナノファイバ製造方法 ” 2005.09.26
- 8) 特願 2005-278882 “ カーボンナノファイバの集合体、集合体を構成するカーボンファイバ、およびカーボンファイバの回収方法 ” 2005.09.26
- 9) 特願 2005-278883 “ カーボンファイバの製造方法 ” 2005.09.26

- 10) 特願 2005-278884 “ カーボンファイバの製造方法および基板ユニット ”  
2005.09.26
- 11) 特願 2005-278885 “ カーボンファイバの製造方法、基板カートリッジおよび  
熱 CVD 装置 ” 2005.09.26
- 12) 特願 2005-313314 “ 触媒担持基板および該触媒担持基板の製造方法 ”  
2005.09.26
- 13) 特願 2005-315082 “ 触媒担持基板、カーボンファイバの製造方法、カーボン  
ファイバブロックおよび該触媒担持基板の製造方法 ” 2005.10.27
- 14) 特願 2005-318672 “ カーボンファイバの製造方法および触媒基板 ” 2005.10.28
- 15) 特願 2005-318796 “ カーボンファイバの製造方法、該製造方法により製造し  
たカーボンファイバ、およびカーボンファイバ製造装置 ” 2005.11.01
- 16) 特願 2005-318797 “ カーボンファイバの製造方法、該製造方法により製造し  
たカーボンファイバ、およびカーボンファイバ製造装置 ” 2005.11.01
- 17) 特願 2005-318798 “ 触媒粒子、カーボンファイバおよび光学異方性材 ”  
2005.11.01

・謝辞

本研究は、高知工科大学 総合研究所 平尾 孝 教授の御指導を頂きながら行われたものであり、本研究の遂行および本論文の執筆に際し、始終懇切なる御指導と御鞭撻を賜りましたことに心から感謝の意を表します。

本論文の編纂にあたり、親切なる御指導を賜った、高知工科大学 工学研究科 河東田 隆 教授、成沢 忠 教授、八田 章光 教授、総合研究所 安田 幸夫 教授に深く感謝いたします。

なお、本論文の研究の遂行、論文執筆に際し始終親切なる御指導を賜った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 古田 守 助教授、古田 寛 講師、ならびに大阪大学 超高压電子顕微鏡センター 尾浦 憲治郎 名誉教授に深く感謝いたします。

本研究は、高知工科大学およびニッタ・ハース株式会社において行われたものであり、長期に渡って本研究を遂行する機会を与えて頂いたニッタ・ハース株式会社 青木 勝詔 社長に深く感謝致します。

本研究の遂行および本論文の作成に際し、御協力を戴いたニッタ・ハース株式会社の社員各位ならびに SONAC 株式会社の社員各位に感謝致します。

最後に、私の研究生活に理解を示し応援し続けてくれた妻 和江、長女 美結に感謝いたします。

以上、記して深く感謝の意を表す次第であります。