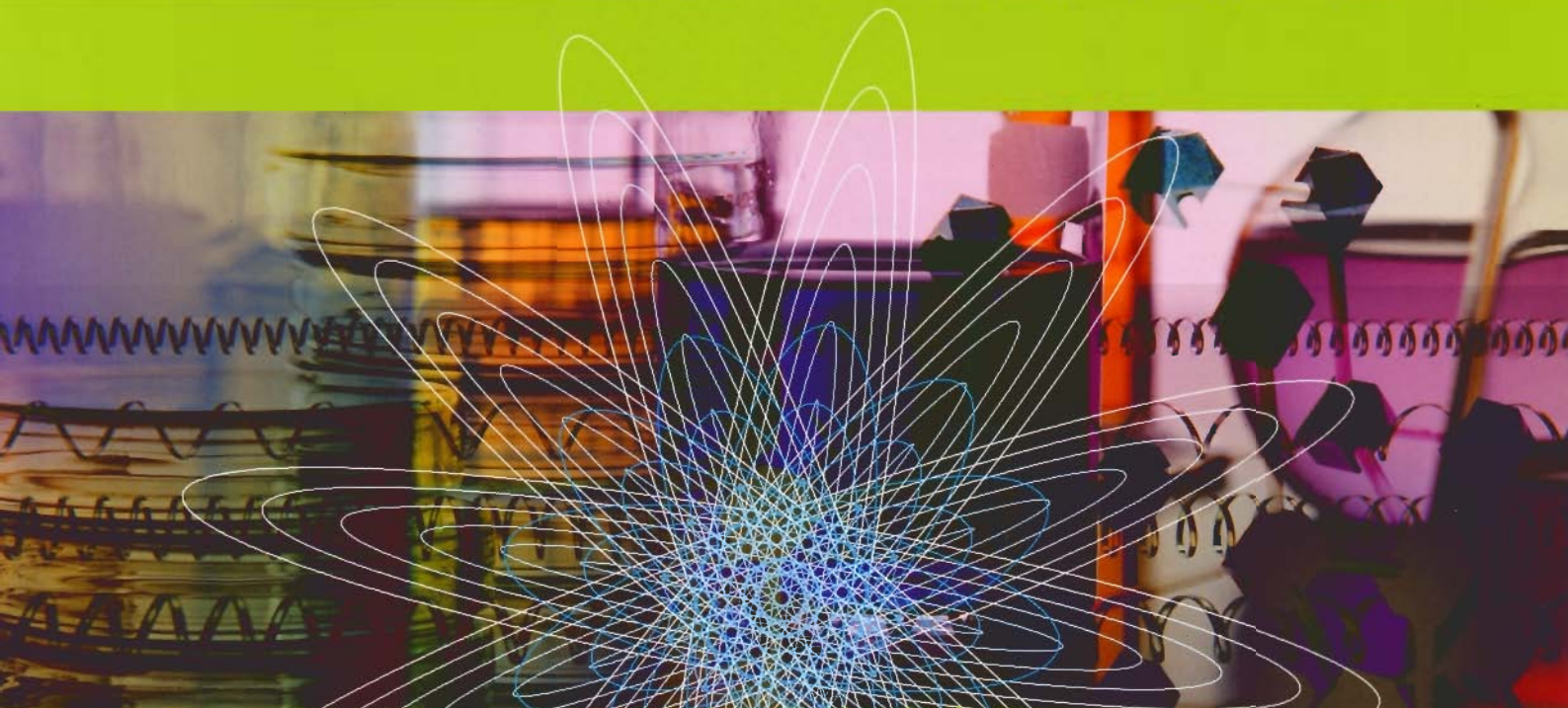


月刊 マテリアル インテグレーション

MATERIALS INTEGRATION

INTERMATERIAL



特集

ヘリカル/らせん構造物質・材料とその応用(2)

CMCの電磁波吸収材への応用

CMCの触覚センサーへの応用

ヘリカルカーボンナノファイバの電子エミッタへの応用

CMCの水素吸蔵特性

カーボンマイクロコイルの化粧品への応用

CMCの癌治療への応用

らせん高分子の合成と機能

ヘリカル状セラミックスファイバーの合成

TIC
Technical Information Center

発行 株式会社 ティー・アイ・シー

2004 8

第17巻 第8号 NO.8 Vol.17

ヘリカルカーボンナノファイバの電子エミッタへの応用

Application of Helical Carbon Nanofibers to Electron Emitter

滝川 浩史
Hirofumi TAKIKAWA

豊橋技術科学大学 電気・電子工学系

問合せ/タキカワ ヒロフミ 〒441-8580 豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1
TEL 0532-44-6727 FAX 0532-44-6727 E-mail/takikawa@eee.tut.ac.jp

キーワード：カーボンナノコイル，カーボンナノツイスト，省電力薄型ディスプレイ，電子エミッタ

[Abstract] Helical carbon nanofibers (HCNF) such as carbon nanocoil and carbon nanotwist, are able to be synthesized by the catalytic chemical vapor deposition (catalytic CVD). The shapes of HCNFs depend on the process parameters and catalyst species. The helical carbon nanofibers are considered to be candidates for the electron emitter of filed emission display (FED), which expected to be next generation flat panel display with low energy consumption. The field emission of carbon nanotwist film is demonstrated.

1 はじめに

近年，ノート型パソコンの普及率は極めて高く，増加の一歩をたどっている．この要因の一つは，薄型フラットディスプレイである液晶ディスプレイ (LCD) の普及である．デスクトップ型パソコンでも従来のブラウン管 (CRT：陰極線管) が標準装備されることが無くなり，液晶ディスプレイが標準装備されるようになってきた．また，家庭用テレビでは，まだ CRT の売れ行きが多いものの，液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ (PDP) などの売れ行きも徐々に増えつつある．このように，ディスプレイの歴史的流れは，CRT，LCD，PDP と移り変わってきている．更に，携帯電話などの小型モバイル情報端末の表示部には有機 EL (OLED) ディスプレイが採用されるケースも出てきている．また，高精細ではないが，カーオーディオや広告表示装置として使用されている蛍光表示管 (VFD) もある．街頭やスタジアムなどの大型表示装置としては発光ダイオード (LED) が利用されるケースも増えてきた．

以上のような表示装置の歴史的流れおよび多様な表示装置の出現を背景に，次世代表示装置として期待されているのが電界電子放出型ディスプレイ (FED) である．発光・発色の原理は，CRT や VFD と同じで，真空中において固体電子源から電子を引き出し，その電子を加速して蛍光体に当て，蛍光体を発光させるというものである．固体からの電子の放出現象は大きく分けて二通りである．一つは熱電子放出であり，もう一つは電界放出である．前者はタングステンフィラメントなどを高温に加熱して熱電子を放出させる方法である．この方法は CRT および VFD に利用されている．しかしながら，フィラメント加熱するエネルギーがどうしても必要となり，省エネ電子源としては限界がある．後者は固体に高電界を印加し，トンネル効果を利用して電子を放出させる方法である．突起状の物質に電界を印加すると突起部分に電界が集中するため高電界が印加されることになり，電界放出が発生しやすくなる．熱の発生を伴わないため，理想的な省エネ型ディスプレイを実現できると

◎特集

考えられている。

カーボンナノチューブ (CNT) の素性はまさに電界電子放出源 (電子エミッタ) にうってつけであった¹⁾。つまり、導電性があり、先鋭・高アスペクト (高電界が得られる)、機械的強度が高い (高電界に耐えられる)、化学的安定、という特徴が有利であるということである。CNT を用いて試作された表示管 (CNT-FED) に関し輝度が高く、広い温度範囲で安定した電子放出が可能であるという特性が示されている。CNT の出現およびその FED などへの応用の期待から、CNT 合成の様々な手法が開発されてきている。有力な手法はアーク放電法、レーザ蒸発法、化学気相合成法 (CVD) である。このうち、CVD 法はユニークな炭素ナノ繊維を合成することもでき、ナノチューブとは異なる電子放出源として期待できる^{2),3)}。本稿では、CVD 法で合成できる炭素ナノ繊維の中で、螺旋形状や捻じれ形状を呈した、いわゆるヘリカルカーボンナノファイバの合成法および合成物の一例を示し、更に特にカーボンナノツイスト膜についてその電界放出特性を紹介する。

2 ヘリカルカーボンナノファイバ

2.1 合成方法

CNT などの炭素ナノ繊維の合成法である触媒 CVD 法には、大別して基板法と流動法とがある。基板法とは、一般に横型の高温炉 (電気炉) を用い、その中に触媒を載せた基板を配置し、基板上に炭素ナノ繊維を合成する方法である。工業プロセス的にはバッチ方式様である。これに対し、流動法とは、縦型炉を用い、上方から触媒と原料とを投入し、それらが炉を通過する過程において炭素ナノ繊維を合成する方法である。後者は連続プロセスが可能で、言うまでも無く量産に向いている。しかし、残念ながら現状では HCNF の合成には基板法が利用されており、流動法による合成の成功例は見られない。

図 1 に筆者らが用いている基板法触媒 CVD 装置を示す²⁾。高温炉は、直径 45mm、長さ 500mm の石英管の中央部に長さ 300mm の管状電気炉を配置したものである。石英管の一端から原料ガスと希釈ガスとを供給し、石英管中心部に配置した触媒基板上に炭素ナノ繊維を合成し、石英管の他端から排気する。排気ガスは水や油のバブラーを介して排出する。原料ガスには、アセチ

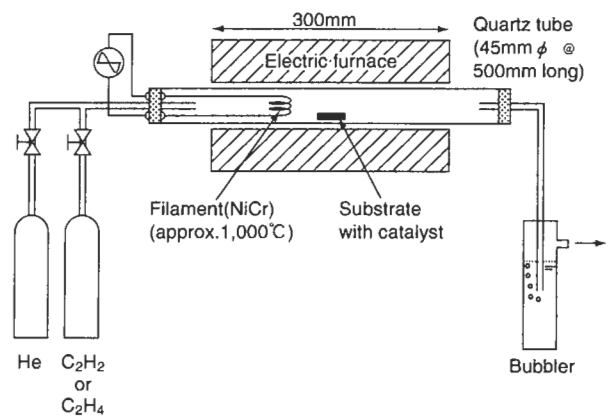


図 1 基板法触媒 CVD 装置

レンやエチレンなどの炭化水素ガスを用い、希釈ガスにはヘリウムやアルゴンなどの不活性ガスを用いるのが通常である。また、原料ガスの分解を促進するため基板上流に熱フィラメントを配置する方法や、原料ガスをプラズマで分解する方法もある。

CNT の合成には Fe や Ni の単体を用いるのが一般的であるが、HCNF の場合には複合触媒を用いる。例えば、大阪府大の中山らは Fe/ITO (鉄/インジウムスズ酸化物) を用いており⁴⁾、岐阜大の元島らはステンレス系物質などを触媒として用いている⁵⁾。筆者らは様々な種類の触媒を調査し、第 1 触媒として、Fe、Ni (ニッケル)、Co (コバルト)、あるいはそれらの酸化物、第 2 触媒として Cu (銅)、Sn (スズ)、Zn (亜鉛)、Cr (クロム) あるいはそれらの酸化物など、を組み合わせれば HCNF の合成が可能であることを確認している。更に、第 3 触媒、In (インジウム)、アンチモン (Sb) およびそれらの酸化物などを添加する、あるいは、第 2 触媒を 2 種添加することで HCNF の形成が促進可能である。

触媒基板の作製法は様々である。真空蒸着、スパインコート・ディップコート、めっきなどで基板上に膜を形成したものが利用可能である。また、微粉末触媒自体を使用することもできる。

2.2 合成物

図 2 に図 1 の装置で合成した HCNF の走査型電子顕微鏡写真の一例を示す⁶⁾。合成パラメータとして、熱フィラメント (約 1,000 °C) を用いたか用い

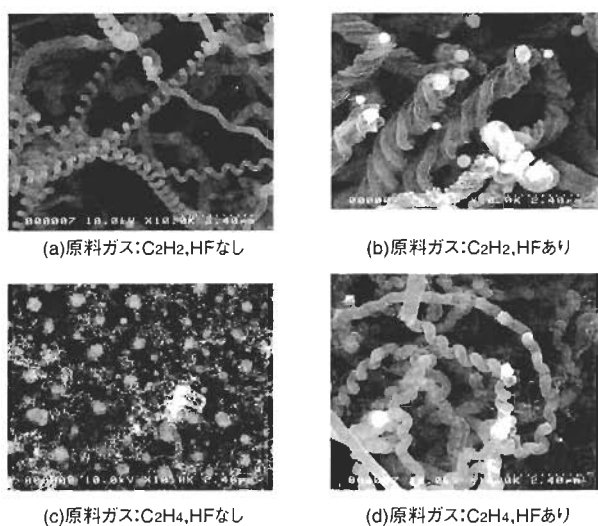
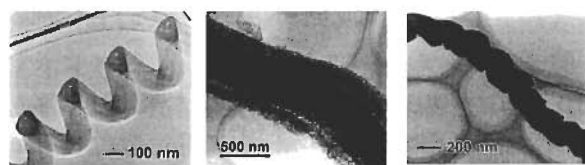


図2 合成パラメータを変えて生成された物質の走査型電子顕微鏡写真 (HF: 熱フィラメント支援, 触媒膜: 真空アーク蒸着 Ni/Cu 多層膜)

ないか, 原料ガスがアセチレン (C_2H_2) かエチレン (C_2H_4) か, という違いがある. 触媒は, 真空アーク蒸着 Ni5nm/Cu100nm 多層膜とした. エチレンの場合, 熱フィラメントを使用するとスプリング形状を呈したカーボンナノコイル (CNC) が得られる. これに対し, 熱フィラメントを使用しない場合, 数本のファイバが共に捩れて捻じれたような形状を呈したカーボンナノロープ (CNR) が得られる. また, エチレンの場合, 熱フィラメントを使用した場合には, 細いファイバが寄り固まったような, クモの卵状の物質が得られる. 熱フィラメントを利用した場合には, タオルを絞ったような, つまり, 1本のファイバが捻じれたような形状のカーボンナノツイスト (CNTw) が得られる. このように, 同じ触媒を用いても合成パラメータを変えると多様な HCNF が得られる. 逆に, 同じ合成パラメータでも触媒条件を変えると, 異なる形状の炭素ナノ繊維が得られる.

CNC, CNR, および CNTw の透過電子顕微鏡写真を図3に示す. これらのファイバは, 微小なグラファイト構造を有するものの, 全体的には明確なグラファイト構造を持たない. 触媒 CVD 法で合成した HCNF は結晶構造的にはアモルファスと解釈するのがよい. なお, 中心には僅かに空洞領域が存在し, その意味では, CNT の変形種であるとみなすこともできる. また, 繊維2本以上がお互いに絡み合っ



(a)カーボンナノコイル(CNC) (b)カーボンナノロープ(CNR) (c)カーボンナノツイスト(CNTw)

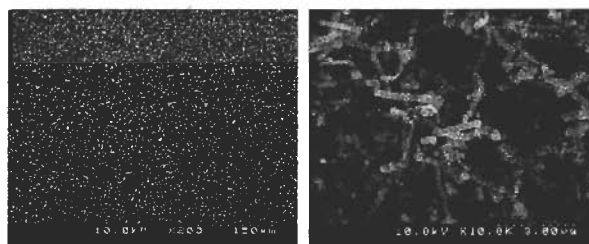
図3 各種ヘリカルカーボンナノファイバ (HCNF) の透過型電子顕微鏡写真

状を形成する場合もある.

3 電子放出特性

筆者らは, CNC の量産法を検討する一方, CNTw の純度向上法を検討した. その過程で, ほぼ 100% の CNTw を膜状に得ることに成功した. ただし, 膜状に得られるため量は少ない. 一方, FED への応用に際しては基板に安価なガラスを用いることが要求される. ガラスは絶縁体であるから, CNTw との電気的接続を取るためのリード膜が CNTw 膜とガラス基板との間に必要である. しかも, そのリード膜は CVD プロセスに際して, 導電性が確保され, かつ, 剥離しないという条件を満たす必要がある. そこでいくつかの金属や導電性セラミックスの蒸着膜を試したが, TiN (窒化チタン) 膜が良好であることを見出した. 真空アーク蒸着した窒化チタンは CVD プロセスで剥離することなく, 適切な導電性を保っていた.

図4に TiN リード膜上に形成した CNTw の表面様相の電子顕微鏡写真を示す. 一面に CNTw が形成され



(a)低倍率写真 (b)高倍率写真

図4 CNTw 膜の走査型電子顕微鏡写真

ている様子がわかる. 同サンプルは, Cu/Ni の混合膜を触媒とし, アセチレンガスを原料として熱フィラメントを使用せずに形成したものである. CNTw 膜のファイバ径は約 100nm, 長さ約 3μm, 膜厚は 3~5μm で

◎特集

あった。

図4のサンプルをFEDの陰極とし、図5に示すような高真空装置内において二極管構造で電圧-電流(V-I)特性を計測した。陽極は直径5mmのAl(アル

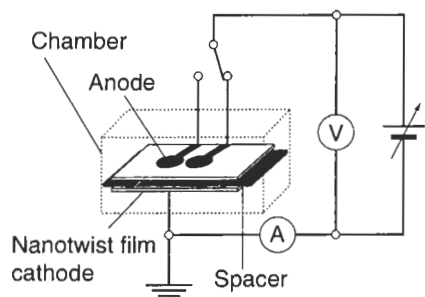


図5 二極管電子放出特性計測装置

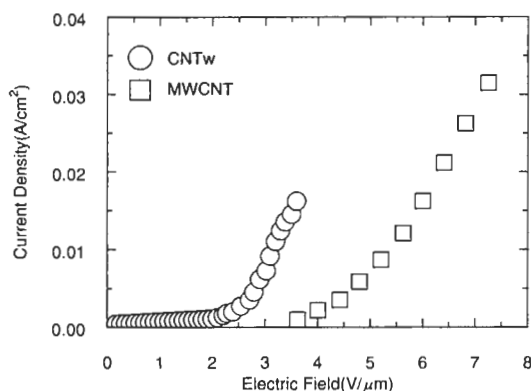


図6 CNTwの電子放出特性

ミニウム)蒸着膜とした。その結果を図6に示す。計測条件は、陰極-陽極間距離 $200\mu\text{m}$ 、圧力 10^{-5}Pa である。参考のため、アーク放電で作製した多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を膜状に形成した場合のV-I特性の結果を示す。FED素子として適切なのは、電子放出開始電圧が低く(V-I特性において立ち上がりが早く)、かつ、低電圧で大電流を流すことのできる素材で

ある。同図から、CNTwの電子放出開始電圧は約 $2.5\text{V}/\mu\text{m}$ とMWCNTのそれより低いことがわかり、CNTwの電子放出源への応用可能性が示される。

4 おわりに

HCNFは、CNTに変わる次世代のFED素子としてのポテンシャルを秘めている。現在、CNCの合成温度は約 700°C 、CNTwのそれは約 500°C である。ガラス基板上にHCNFを直接成長させる場合、ガラスの耐熱を考慮すると 450°C 程度で合成する必要がある。この意味から、CNCよりCNTwの法が現状での合成温度が低いから、より可能性が高い。また、CNCはスプリング状であることから膜状に形成しても平坦性が期待できないが、CNTwはファイバが捻じれているだけの形状であるため、平坦性が高い。従って、平均的電極間ギャップを均一に保ちやすいという効果もある。今後、CNC、CNTwいずれにしても合成技術の更なる進展および適切な実装技術の開発を乗り越え、次世代FEDへの実用的応用に期待したい。

[参考文献]

- 1) Y. Saito, Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L346 (1998)
- 2) H. Takikawa, M. Yatsuki, R. Miyano, M. Nagayama, T. Sakakibara, S. Itoh, Y. Ando: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, 5177 (2000)
- 3) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang, Y. Nakayama: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**, L235 (2001)
- 4) M. Zhang, Y. Nakayama, L. Pan: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L1242 (2000)
- 5) S. Yang, X. Chen, T. Hashishi, H. Iwanaga, S. Motojima: IUMRS-ICAM2003, A7-10-P10, Oct.8-13, Yokohama
- 6) T. Katsumata, Y. Fujimura, M. Nagayama, H. Tabata, H. Takikawa, Y. Hibi, T. Sakakibara, S. Itoh: *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn.* (in press)