カーボンナノチューブの電界電子放出特性とディスプレイ応用[†]

秋 田 成 司* 松 本 昌 司*
村 上 明 繁* 中 山 喜 萬**

Field Emission Properties of Carbon Nanotubes and Its Application to Flat Panel Display

by

Seiji AKITA*, Syoji MATSUMOTO*, Akisige MURAKAMI* and Yoshikazu NAKAYAMA**

We have investigated field emission properties from an individual carbon nanotube protruded $\sim 45\mu\text{m}$ from a tungsten needle tip. The I-V characteristics of the field emitter show no emitter-collector gap dependence at a gap less than $310\mu\text{m}$. This experimental result is explained by an analysis under a consideration of the nonuniform electric field near the tip of the nanotube. The tip radius of 2.7nm , which is obtained from the analysis, is consistent with the average tip radius of nanotubes. The field emission device for a flat panel display consisting of the well perpendicularly aligned carbon nanotube array is fabricated by the catalytic chemical vapor deposition using C_2H_2 as source gas. Patterned emission device is easily obtained by patterning the catalyst. The threshold voltage for the field emission decreases from 400V to 150V by the thermal treatment in air at 700°C for 8min . We also demonstrate that the diode type display consisting of a phosphor coated electrode and the nanotube device emits strong and uniform luminescence.

Key words: Carbon nanotube, Electron field emission, Fowler-Nordheim plot, Flat panel display

1 はじめに

カーボンナノチューブは、平均的な直径が 10nm 前後、長さが数ミクロンと高いアスペクト比を持ち、さらにその先端の曲率半径は非常に小さい。このため、電界印加時において、容易に先端付近で高電界が得られる。また、化学的にも物理的にも非常に安定である。したがって、従来の電界放出源よりも低真空領域での長寿命化が期待できる。これらのことからナノチューブは電界放出源として適した素材として精力的に研究されている。^{1)~6)}

最近、気相成長法によりその触媒金属をパターンニングすることで、基板に垂直にかつパターン化したナノチューブの成長が報告された。^{7)~10)} 成長温度が 650°C 以上と高く安価なガラス基板の使用が困難であるが、成長と同時にパターンニングが可能で、更に、基板への垂直方向への配向度が高いといった利点を有する。

このようなナノチューブ 2 次元電界放出デバイスの特性向上を目指すためには個々のナノチューブの電子放出特性を詳しく理解する必要がある。これまでナノチューブ電子放出源の特性は多くの場合 Fowler-Nordheim の関係式で解析されてきた。これに対し、ナノチューブのようにアスペクト比が高く先端径の小さい電子放出源先端部の電界は、電極間距離に依存せず印加電圧 V と先端の半径 r にのみ依存すると理論的に予想される。この場合、従来の Fowler-Nordheim (F-N) プロットでなく、正確な

電位分布を考慮して解析する必要がある⁶⁾ ことを提案してきたが、孤立したナノチューブに対する電子放出特性の距離依存性に関する実験結果の報告はない。

本論文では、これらカーボンナノチューブのフラットパネルディスプレイ用電界放出デバイスへの応用を目的とし、カーボンナノチューブ電子放出源を解析する上で必要な理論の提案を行い、突出したナノチューブに対する電子放出特性のエミッターコレクタ距離依存性について検討した。さらに 2 次元電界電子放出素子を気相成長により製作し、その特性について検討した。

2 ナノチューブからの電子放出理論

一般的に平行平板で構成されたダイオード構造の電界放出特性は次式の Fowler-Nordheim の関係式で説明される。¹¹⁾

$$J = AF^2/\alpha^2 \exp(-B\phi^{3/2}/\alpha F) \quad (1)$$

ただし、 J は電流密度、 F は局所電界、 ϕ はエミッターの仕事関数、 α は鏡像効果の補正項、 A はエミッターに依存した定数、 $B = 6.83 \times 10^7 [\text{eV}^{-3/2} \text{Vcm}^{-1}]$ である。均一な電界分布下では、印加電圧 V と放出電流を Fowler-Nordheim プロット (J/V^2 vs. $1/V$) をすると ϕ に依存した傾きを持つ一つの直線となる。

しかし、カーボンナノチューブのように針状構造では先端付近へ電界が局所的に集中している。ナノチューブの先端を半球と仮定すると先端における局所電界は

[†] 原稿受理 平成 12 年 7 月 4 日 Received July 4, 2000

* 大阪府立大学大学院工学研究科電子物理工学分野 〒599-8531 堺市学園町, Dept. of Physics and Electronics, Osaka Pref. Univ., Gakuen-cho, Sakai 599-8531

** 正 会 員 大阪府立大学大学院工学研究科電子物理工学分野 〒599-8531 堺市学園町, Dept. of Physics and Electronics, Osaka Pref. Univ., Gakuen-cho, Sakai 599-8531

$$F_0 = V/\beta r \quad (2)$$

によって与えられる。ただし、 β は形状因子で3から5の値を取る。 r は先端半径である。先端周辺の電界は先端からの距離 x の増加にともなうて $F = Vr/\beta(r+x)^2$ にしたがって減少する。これを基に、WKB 近似から電流電圧特性を計算すると次式となる。

$$F_0^2 \exp \left\{ -Cr \left[\frac{eV}{\beta(eV - \beta\phi)} \times \left(\frac{\pi}{2} - \sin^{-1} \sqrt{\frac{eV - \beta\phi}{eV}} \right) - \sqrt{\phi} \right] \right\} \quad (3)$$

ただし、 $C = 1.02 \times 10^8 [eV^{-1/2} \text{cm}^{-1}]$ である。式(1)～(3)から計算した結果のF-NプロットをFig. 1に示す。ここで、 $\beta = 5$, $r = 5 \text{nm}$, $\phi = 4 \sim 5 \text{eV}$ である。式(3)の結果は直線ではなく、高電界側では式(1)に従うが電界が小さくなるとそれから外れてくる。数値計算結果は、実験で印加する電圧の範囲では、式(1)に $B = 8.0 \times 10^7 [eV^{-3/2} \text{cm}^{-1}]$ を代入した時の直線とほぼ等価となる。簡単のために以下ではこの値を用いて解析を行う。また、式(2)より、先端部の局所電界は印加電圧 V と r のみに依存するため、放出電流密度は、エミッターコレクタ間隔に依存しない。これより、単一のナノチューブや、ナノチューブを一次元に配列した線状の放出源に対する放出開始電圧のエミッターコレクタ間距離依存性が非常に弱いことを説明できる。この特性は、デバイス製造時におけるエミッターコレクタ間距離の精度は、あまり必要でないことを示している。

3 孤立ナノチューブからの電子放出特性

3.1 実験

ナノチューブはアーク放電法により合成した。¹²⁾ 放電条件は、雰囲気ガスにHeを用い、圧力を200Torr、印加電圧は直流20V、アーク電流密度は 210A/cm^2 とした。細い直径分布を得るためにアーク放電空間を冷却した。TEM 観察から、これらの平均直径は $\sim 10 \text{nm}$ であった。¹³⁾

孤立したナノチューブ電界電子放出源の製作には、独

立した2つのマニピュレータを装着した走査型電子顕微鏡 (SEM) 内で行った。¹⁴⁾ Fig. 2に電解研磨したW針先端に突出長さが約 $45 \mu\text{m}$ のナノチューブ数本のバンドルを取り付けたナノチューブ電子放出源のSEM像を示す。電子放出特性は、先のSEM内において圧力 5×10^{-6} Torr, エミッターコレクタ距離 d を $3.8 \mu\text{m} \sim 1.7 \text{mm}$ と変化し測定した。ここで、ナノチューブ先端とコレクタ間の距離は、電子放出しない程度にバイアス電圧を印加しナノチューブが静電引力で伸びた状態 (Fig. 2(b)) で設定した。また、この様に電界印加によりナノチューブの柔軟性により先端が電界方向に配向することが明らかになった。

3.2 電子放出特性

Fig. 3に示すように電極間間隔が $310 \mu\text{m}$ 以下では立ち上がり開始電圧 V_{th} は65V前後で距離依存性が無く、電圧依存性もほぼ同様である。ただし、立ち上がり開始電圧は電流が $1 \times 10^{-11} \text{A}$ の時の印加電圧と定義した。電極間間隔が $310 \mu\text{m}$ より大きい場合では、 V_{th} は弱い距離依存性を示す。この様に、従来の解析で用いられてき

Fig. 2. SEM images of an individual nanotube field emitter, (a) no bias and (b) with bias voltage of 28V.

Fig. 1. Fowler-Nordheim plot of calculated results obtained from eqs.(1) and (2).

Fig. 3. Electrodes gap dependence of current-voltage characteristics for the individual nanotube field emitter in Fig. 2.

た平均電界 (V/d) の考え方は無意味であり, 式 (2) の先端に於ける局所電界が放出特性を支配していることが分かる。

これらの特性を Fowler-Nordheim プロットした時, $310\ \mu\text{m}$ 以下では, その傾きはほぼ同じとなる。ここで, $\beta = 5$, ナノチューブ先端の仕事関数をグラファイトとほぼ等しい 5eV とし, この傾きと前節で述べた修正された補正係数を考慮すると, ナノチューブの先端半径は 2.7nm と, 従来報告されている先端径の十数 nm より小さくナノチューブの平均的な先端径により近い値となる。これは, ナノチューブの突出長さが十分長いので電界がナノチューブ先端付近に効率的に集中するためである。一方, $310\mu\text{m}$ より大きい 1.7mm の場合では先端径は 6.3nm と大きく見積もられる。この領域では電極間隔に比べてナノチューブの突出長さが短いためナノチューブ先端だけでなく W 針への電界広がりも放出特性に影響すると考えられる。以上のように, ナノチューブの突出長さが十分長いとみなせる条件では先端付近の局所電界は V と r でのみ決定され, 前節で提案した理論的な予測と一致することが明かになった。

4 気相成長ナノチューブ

4.1 実験

基板には触媒として Fe を $8\sim 10\text{nm}$ 蒸着した c-Si を用いた。ナノチューブアレイを任意のパターンに成長するために触媒蒸着膜をパターンニングした。ナノチューブの成長条件は, $\text{C}_2\text{H}_2/\text{He} = 60/200\text{sccm}$, 基板温度 700°C , 圧力は大気圧, 成長時間は 15 分とした。電界電子放出の測定は前節と同様の条件で行った。

Fig. 4 に垂直配向したナノチューブの SEM 像を示す。ナノチューブは基板に対してほぼ垂直に配向し $45\mu\text{m}$ 成長していることがわかる。個々のナノチューブの平均直径は 24nm とアーク放電法で成長したナノチューブのほぼ 2 倍の直径となった。ただし, ナノチューブの成長状態は基板温度によって大きく変化する。成長時間を長くしてもある一定以上の長さには成長せず, ナノチューブアレイの表面付近にアモルファスカーボンと思われる層が成長する。これは, ナノチューブが一定長さ以上成長すると基板表面上の触媒金属への原料ガスの効率的な供給が妨げられ, 熱分解した前駆体が, ナノチューブ表面に吸着, 堆積するためと考えられる。

Fig. 4. SEM image of well aligned nanotube.

4.2 電子放出特性

Fig. 5 にナノチューブアレイからの電界電子放出特性を示す。特に処理を行わない場合は放出開始電圧は $\sim 400\text{V}$, 電流密度は印加電圧 900V で $\sim 5\text{mA}/\text{cm}^2$ である。大気中 700°C , 8 分間熱処理を行うと放出特性は大きく変化し, 放出開始電圧が $\sim 150\text{V}$ と著しく低下することができた。

Fig. 6 に Fowler-Nordheim プロットを示す。ナノチューブ先端付近の仕事関数を 5eV とし, 第 2 節で述べた関係を用い, その傾きから先端部分の半径を見積もった。酸化前は 17nm , 酸化後は 5nm と電界電子放出に寄与する実効的な先端半径が小さくなることを示している。酸化処理前後の SEM 観察からナノチューブ構造よりも構造的に不安定な先端付近のアモルファスカーボン層が優先的に酸化・除去され, 実効的なナノチューブ先端半径が減少したことが分かった。このため Fig. 5 に示した電

Fig. 5. Electron emission properties of a nanotube array grown by CVD method.

Fig. 6. Fowler-Nordheim plot of I-V curves in Fig. 5.

子放出開始電圧の低下が実現できたと思われる。

Fig. 7に触媒金属をパターンニングし成長したナノチューブアレイのSEM像を示す。触媒金属のパターンに従ってナノチューブが成長していることが分かる。配向度が低く成長密度が低いナノチューブアレイを用い発光デバイスを試作した。Fig. 8に示すように文字の全面から均一に電子が放出されていることが分かる。このように、垂直に配向しないランダムに成長したナノチューブアレイからでも容易に面で均一な電子放出を実現できた。さらなるデバイス性能の向上のためには、垂直に配向し且つ電界電子放出に適したナノチューブの密度を制御することが重要である。

以上のように、気相成長のナノチューブアレイは非常に優れた特性を示すが、成長温度 650℃以上と高いために更なる成長温度の低下と成長密度の制御が今後の大きな課題である。

Fig. 7. SEM image of a patterned nanotube array grown by CVD method.

Fig. 8. Optical emission pattern from a nanotube array grown by CVD method.

5 ま と め

カーボンナノチューブのように高いアスペクト比を持つ電子放出源に対し、先端付近の局所電界分布を正確に考慮した理論的解析法を提案した。突出したナノチューブに対する電子放出特性から、先端付近の局所電界が解析のモデル通り距離に依存しないことが明らかになった。従って、ナノチューブ放出源の様にアスペクト比の高い放出源では提案した理論でその特性を解析しなければならないことが明らかになった。さらに熱 CVD 法により製作した 2 次元電界電子放出素子では、その触媒金属のパターン化でナノチューブアレイが容易にパターンニングできること、さらに、大気中熱処理により放出開始電圧を著しく低下できることを示した。さらに蛍光体を塗布したコレクタ電極で構成した発光デバイスを試作し、その動作を確認した。

参 考 文 献

- 1) Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai and R. P. H. Chang, Appl. Phys. Lett., **70**, 3308 (1997).
- 2) P. G. Collins and A. Zettl, Appl. Phys. Lett., **69**, 1969 (1996).
- 3) W. A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte, Science, **270**, 1179 (1995).
- 4) S. Akita, K. Yamamoto, Y. Yamaguchi and Y. Nakayama, Proceedings of IUMRS-ICA-97 Symposium I Super Carbon, 81 (1998).
- 5) Y. Nakayama and S. Akita, Proceedings of Pan-Pacific Imaging Conf./ Japan Hardcopy '98, 313 (1998).
- 6) Y. Nakayama and S. Akita, J. Conducting polymers and Molecular Metals, (to be published).
- 7) S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassell and H. J. Dai, SCIENCE, **283**, 512 (1999).
- 8) W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao and G. Wang, Science, **274**, 1701 (1996).
- 9) X. P. Xu and G. R. Brandes, Appl. Phys. Lett., **74**, 2549 (1999).
- 10) S. M. Huang, L. M. Dai and A. W. H. Mau, J. Phys. Chem., B **103**, 4223 (1999).
- 11) R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A **119**, 173 (1928).
- 12) T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Nature, **358**, 220 (1992).
- 13) Y. Nakayama, S. Akita and Y. Shimada, Jpn. J. Appl. Phys., **34**, L10 (1995).
- 14) H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K. I. Houmura, S. H. Yoshimura and K. Takeyasu, Appl. Phys. Lett., **74** 4061 (1999).