フィールドエミッションディスプレイ用 カーボンナノ材料の研究開発*

村 上 裕 彦^{*1}

(受理2001年8月30日, 掲載決定2001年11月10日)

Development of Carbon Nanomaterials for Field Emission Displays

Hirohiko MURAKAMI

Tsukuba Institute for Super Materials, ULVAC, Inc.

5-9-7 Tohkohdai, Tsukuba, Ibaraki, 300-2635, Japan

(Received August 30, 2001, Accepted November 10, 2001)

1. はじめに

現在, 様々な FPD (フラットパネルディスプレイ) がその特徴を活かして, マルチメディア時代のキーデバイスとしての地位を築こうとしている. 最も古い CRT (ブラウン管) の座を, その低消費電力を活かした LCD (液晶ディスプレイ) が小型・携帯パネルを中心に取って代わろうとしている. また, PDP (プラズマディスプレイ) などの新しいディスプレイが登場し, 薄型フラット画面, あるいは大型フラット画面というキーワードが消費者の価値観に大きな魅力となっている. この傾向は CRT にも及び, 最近ではフラット画面の 40 型クラスも市販されるようになり, また, LCD も大型化し 28 型が商品化され, PDP では 60 型の技術も報告されはじめている.

一方, 地球環境保護の観点から, 省エネルギーや廃棄・リサイクル特性に優れたディスプレイが求められている. このような観点から, 省エネルギーディスプレイといわれる LCD も, 現状ではバックライトの消費電力が大きく, CRT との差別化に成功しているとはいえない. また, 廃棄・リサイクルを考えた場合, バックライトに利用されている水銀の利用が問題になる可能性もある.

近年, これらの問題を解決できる新世代の有望なディスプレイとして, FED (フィールドエミッションディスプレイ) が紹介された¹⁾. FED は, CRT の完成度を引き継ぐパネルであり, 基本的に省エネルギー動作が可能といわれ, 原理的には FPD に最も適しているといわれている.

最初の FED の電界放出素子になった Spindt 型エミッタは, SRI インターナショナルの C. A. Spindt 氏らがマイクロ波素子用として開発したものであった²⁾. これを, 仏 LETI の R. Meyer 氏らがディスプレイ用エミッタとして開発し, 6 型モノクロパネルとして発表した³⁾. その後, LETI の技術が米ビックステック社を通して技術供与されたことによって研究開発が広がり, 1993 年に作られた FED コンソーシアムには, 米モトローラ社や双葉電子工業などが参加した. 今まで, Pix-Tech Inc. が 10.5 型フルカラー FED を発表し⁴⁾, Sony/Candescent 連合は完成度の高い 13.2 型の試作品を展示発表している⁵⁾. 国内では双葉電子工業⁶⁾, キヤノン⁷⁾, 富士通研究所⁸⁾等による試作品も提案されているが, 現段階では LCD や PDP の後塵を拝している. その理由は, 1: 電子源製造にかかるコストと大型化の困難さ, 2: 高真空封入が必要, といった FED 固有の課題にある. 逆に, これらの問題点を解決した場合, FED は一躍 FPD の主役に成り得る.

その可能性を秘めたエミッタ材料として, カーボン系材料が注目を集めている. カーボン系エミッタ材料の研

* 2001 年 2 月 16 日, 日本真空協会 2 月研究所例会において発表

^{*1} 株式会社アルバック筑波超材料研究所 (〒300-2635 茨城県つくば市東光台 5-9-7)

究は、1970年代初めにカーボンファイバ（直径数 μm ）を電子源とする研究が行われ^{9,10)}、仕事関数が比較的高いにもかかわらず、電界電子放出のエミッタとして機能することが報告された。1991年に炭素アーク放電によるフラーレン合成の副生成物として発見されたカーボンナノチューブは¹¹⁾（以下、ナノチューブと省略する）、ナノチューブの縦横比が非常に大きく、かつ、先端が尖鋭であることから、有望な電界電子放出材料として期待された。実際、1995年には、多層ナノチューブからの電界放出の実験がSmalleyら¹²⁾とde Heerら¹³⁾の研究グループからそれぞれ報告され、また、斉藤らは伊勢電子工業と共同でナノチューブ電子源の実用化研究を行っている¹⁴⁾。

このような状況で、我々は、1999年春（応用物理学会）¹⁵⁾、プラズマCVD法によってナノチューブを垂直かつ選択成長させる技術を報告し^{16,17)}、最近、フラットパネルディスプレイへの応用を考えて、より低温かつ大面積化が容易な熱CVD法によるグラファイトナノファイバ（以下、ナノファイバと省略する）の作製法も提案した^{18,19)}。ここでは、ナノチューブおよび、ナノファイバの作製方法と、電子源としての評価について紹介する。

2. ナノチューブの合成

ナノチューブは、前述したように、炭素アーク放電により合成、発見された。炭素電極の先端に成長するナノチューブは、長さが μm オーダーで、内径数nm、外径数十nmの多層のグラファイト円筒である。多層ナノチューブの発見から2年後（1993年）には、単原子層のナノチューブも合成されるようになり^{20,21)}、今では、アーク法のほかに、炭素棒にレーザを照射して蒸発させるレーザアブレーション法でも合成されるようになった。いずれの合成法も工業的に連続生産できる方法ではなく、ナノチューブの合成量やバッチングの方法等を考えるとFED用エミッタに応用するには非常に困難であった。

従来からわれわれは、Siナノスパイク等のエミッタをマイクロ波プラズマCVD法により作製し、ナノメートルオーダーのエミッタ材料の魅力を紹介してきた²²⁾。ナノメートルスケールのエミッタの魅力は、電界電子放出に必要な電界が小さいこと（低電界電子放出）、また、単位面積あたりに非常に多くのエミッタが形成でき、電子放出揺らぎを低減できることなどがある。

FED用ナノチューブエミッタの開発は、1：ディスプレイパネルで利用できるガラスの耐熱温度以下の低温合成ができること、2：カソード電極上へ選択成長ができることを目標に、バイアス印加マイクロ波CVD法を選

図1 マイクロ波CVD装置の模式図

択した。この手法は、ダイヤモンド合成法と非常に良く似た方法であり、原料もダイヤモンド合成に利用されるメタンと水素の混合ガスを利用する（図1）。

本方法では、ナノチューブを“剣山”のように基板に垂直、かつ、適当な金属上に選択成長させることができる。選択成長は、カソードラインやゲートなどを形成後にナノチューブエミッタを形成するには必須になる。実際に作製したナノチューブの選択成長の様子を図2に示す。図2(A)は、そのガラス基板の金属部分にのみナノチューブを選択成長させたものである。ガラス部分（白色部分）には、ナノチューブが全く成長していないことがわかる。選択成長させたナノチューブの拡大写真を図2(B)に示す。ナノチューブが均一に、かつ、基板に垂直に成長していることがわかる。

3. ナノチューブからの電界電子放出特性

プラズマCVD法により種々の金属基板上に作製したナノチューブの電界電子放出性能は、 $I-V$ 特性を測定することにより評価した。アノード電極は、マイクロメートルによりナノチューブカソード上方に設置され、その距離を1mmに設定した。図3に代表的な電流密度-電界（ $J-F$ ）特性を示す。ここで、電界は、アノード電圧をナノチューブ-アノード電極間の距離で割ったもの、電流密度は電子放出が薄膜全面より生じているものと仮定し、エミッション電流を薄膜の全面積で割ったものとした。図3からインパー金属上に成長させたナノチューブの特性が最もよく、1.2V/ μm 程度の低電界から電子放出が生じていることがわかる。

基板金属の種類による電子放出特性に違いが見られる

図2 ガラス基板上に成長させたカーボンナノチューブ
(A) 金属ライン上に選択成長させたナノチューブ
(B) 選択成長したナノチューブの拡大写真

が、その原因はわかっていない。本プロセスで作製されるナノチューブは、先端に基板金属を包括するチューブであるが、先端は炭素膜により被覆されナノチューブの仕事関数が基板の種類に依存しているとは考えにくい。

本ナノチューブの電子放出特性の改善は、ナノチューブの酸素アッシングや磁石によるナノチューブ先端の触媒金属の除去による先鋭加工により、数倍の電子放出特性が得られている²³⁾。ただし、本プロセスで作製されるナノチューブでは、欠陥が多いためか、数十 mA/cm²以上の電流密度では加熱してしまい、熱電子放出も重畳されることになる。

FED用冷陰極源としてナノチューブエミッタを用いる利点としては、フリッカーノイズとして知られる放出電流 (I) の揺らぎ (ΔI) の抑制、すなわちアンサンブル平均効果がある。平均電流が一定のとき、ノイズパワー (ΔI^2) を周波数 (f) に反比例する ($\Delta I^2 \propto 1/f$) と仮定して計算すると、エミッタ数 (N) の増加に対して、 $\Delta I \propto 1/\sqrt{N}$ に従ってノイズは減少する²⁴⁾。すなわち、単位面積に形成できるエミッタ数が、スピント型エ

図3 電界電子放出特性 (電流密度-印加電界特性)

図4 電界電子放出特性 (放出電子の変動特性)

ミッタに比較して、数桁以上の多くのエミッタを形成できるナノチューブエミッタでは、この効果は非常に有効に働くことになる。図4は、ナノチューブエミッタからのエミッション電流の経時変化を測定した結果である。短時間での電流変動 $\Delta I/I$ の値が0.01と、非常に小さく期待通りの効果が得られた。

4. グラファイトナノファイバの合成

前述したように、我々はマイクロ波プラズマCVD法によりナノチューブを作製する方法を開発してきた。しかし、フラットパネルを作製する時、次のような問題点が生じてきた。

- 1) 成膜温度が高い。
- 2) 成膜中に基板へのダメージがある。
- 3) 大面積基板を処理できない。

具体的には、1) 成膜温度が650℃と通常のディスプレイガラスを利用するには温度が高い。2) プラズマCVD法であるため、基板もしくはカソードラインにプラズマエッチングによる欠陥が生じる。3) マイクロ波

図5 グラファイトナノファイバーのSEM写真

図6 GNFとCNTの電界電子放出特性比較

プラズマを用いているため、大きなプラズマを発生させることが困難である。

これらの問題点を解決する方法として、我々は熱CVD法の利用を提案している。熱CVD法では、大面積化が容易であり、かつ、基板へのダメージも少ない。実際に、A4サイズの基板にナノファイバを作製する技術を確立した。熱CVD法で作製されたナノファイバのSEM写真を図5に示す。プラズマCVD法で作製したナノチューブと異なり、カール状になっていることがわかる。ナノファイバは、大きく分けて3種類の構造が報告されているが^{25,26)}、本熱CVD法で作製されたナノファイバも、3種類の構造が混在することがわかっている。

本方法では、ナノチューブの場合と異なり、原料ガスに一酸化炭素と水素の混合ガスを利用することで、作製温度を500℃まで低温化することができた。また、熱CVD法でも、プラズマCVD法の場合と同様にナノファイバを選択成長させることも可能である。

5. ナノファイバーからの電界電子放出特性

プラズマCVD法により作製したナノチューブの電界電子放出特性と熱CVD法で作製したナノファイバの電界電子放出特性を図6に比較した。ナノファイバでは、0.8 V/μm程度の低電界から電子放出がおこっている。また、電界2.0 V/μmを加えたときに、10 mA/cm²と高い電流密度が得られ、ナノチューブの電子放出特性より優れている。この理由として、ナノチューブに比較してナノファイバが持つ多くの電子放出サイトに起因していると考えている。

A4サイズの面内電子分布は10%程度あり、ディスプレイ用途を考えた場合、この面内分布を数%程度にまでおさえる必要がある。カソードラインや触媒金属に何らかの工夫が必要である。

6. まとめ

実用商品に近いスピント型FEDの問題は、やはり、コストと大型化にあると思われる。この問題を解決するため、エミッタ材料へのカーボン材料の応用を提案してきた。当初、マイクロ波CVD法の利用を試みたが、低温化と大面積化を目指し、熱CVD法に行き着いた。未だスピント型FEDの画像レベルに追いつけないカーボン系FEDではあるが、近い将来、FEDの問題点を解決し店頭で並ぶ姿を夢見ている。

最後に、我々が作製してきたナノチューブとナノファイバの特徴をまとめておく。

マイクロ波プラズマCVD法によるナノチューブ成膜法の特徴は、

- 1) 原料ガスにはメタン/水素の混合ガスを用いる。
- 2) 成膜時の圧力は266 Paである。
- 3) 成膜時の基板温度は650℃である。
- 4) 成膜速度は1 μm/min程度である。
- 5) ガラス上の触媒金属ライン上にもナノチューブを選択成長させることができる。
- 6) ナノチューブを基板に垂直に成長させることができる。
- 7) ナノチューブ先端に触媒金属が存在する。
- 8) 大型基板の作製が困難である。

熱CVD法によるナノファイバ成膜法の特徴を以下にまとめる。

- 1) 原料ガスには一酸化炭素/水素の混合ガスを用いる。
- 2) 成膜時の圧力は1気圧である。
- 3) 成膜時の基板温度は500℃である。
- 4) ガラス上の触媒金属ライン上にも選択成長させることができる。

- 5) 触媒金属はナノファイバの根本に存在する.
- 6) A4 サイズの大型基板の処理が可能である.
- 7) さらに大型基板への応用が可能である.
- 8) 電界 $2.0\text{ V}/\mu\text{m}$ において電流密度 $10\text{ mA}/\text{cm}^2$ と良好な電界電子放出特性を示す.

〔文 献〕

- 1) P. Shinyeda: IDW '98, (1998) 7.
- 2) C. A. Spindt, et al.: J. Appl. Phys., **47** (1976) 5248.
- 3) R. Meyer, et al.: Japan Display '86, (1986) 513.
- 4) F. Courreges: SID '96, (1996) 45.
- 5) SID '01展示会 (2001).
- 6) M. Tanaka, et al.: SID '97, (1997) 47.
- 7) I. Nomura, et al.: IDW '96, (1996) 523.
- 8) T. Nakakatani, et al.: IDW '96, (1996) 127.
- 9) F. S. Baker, et al.: Nature **239** (1972) 96.
- 10) C. Lea: J. Phys. **D6** (1973) 1105.
- 11) S. Iijima: Nature **354** (1991) 56.
- 12) A. G. Rinzler, et al.: Science **269** (1995) 1550.
- 13) W. A. de Heer, et al.: Science **270** (1995) 1179.
- 14) Y. Saito, et al.: Jpn. J. Appl. Phys. **37** (1998) L346.
- 15) 村上裕彦他, 第46回応用物理学会関係連合講演会予稿集 29a-YC-6.
- 16) 村上裕彦他: ULVAC Technical Journal, **51** (1999) 1.
- 17) H. Murakami, et al: Appl. Phys. Lett., **76** (2000) 1776.
- 18) 平川正明他: ULVAC Technical Journal, **53** (2000) 12.
- 19) M. Hirakawa, et al.: IDW '00, (2000) 1027.
- 20) S. Iijima, et al.: Nature **363** (1993) 603.
- 21) D. S. Bethune, et al.: Nature **363** (1993) 605.
- 22) S. Imada, et al.: Super Carbon, MYU, Tokyo, (1998) 187.
- 23) A. Kawabata, et al.: IDW '00, (2000) 1019.
- 24) J. Itoh, et al.: Technical Dig. 11th Sensor Symp. (1992) 143.
- 25) N. M. Rodrigues, et al.: Langmuir, **11** (1995) 3862.
- 26) N. M. Rodrigues: J. Mater. Res. **8** (1993) 3233.