

平成21年 6月 10日現在

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2006～2008

課題番号：18360022

研究課題名 (和文) 自己再生型長寿命フレキシブルディスプレイの開発

研究課題名 (英文) Development of self-regenerative flexible displays with a long lifetime

研究代表者

種村 眞幸 (TANEMURA MASAKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30236715

研究成果の概要：炭素材料へのイオンビーム照射という簡便な手法によって、カーボンナノファイバー(CNF)が、室温で高密度に合成可能であった。このイオン誘起CNFは、電界によって電子を放出する電界電子放射源として有用であった。このCNF電子源は、電子放射中にCNFが損傷を受けても自己再生する機能も併せ持っていた。プラスチック基板上にCNFを合成することで、自在に曲がり湾曲状態でも長時間動作可能なオールプラスチック製フレキシブルディスプレイが試作された。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	11,900,000	0	11,900,000
2007年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	15,400,000	1,050,000	16,450,000

研究分野：ナノ材料工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎／薄膜・表面海面物性 (4902)

キーワード：ナノ材料、ナノファイバー、ディスプレイ、イオン衝撃、C (炭素)、自己再生、ナノカーボン、電界電子放射

1. 研究開始当初の背景

昨今の中東情勢の不安を改めて持ち出すまでもなく、化石燃料に頼るエネルギー供給は転換期を迎えており、省エネルギーデバイスの開発は焦眉の急である。「地球環境との調和」を念頭に置けば、また、資源に乏しいわが国の現実に鑑みれば、かかるデバイス用材料として開発すべきは、極少量で高機能を発現し、かつ環境にやさしい、ナノメートルサイズの省資源材料でなければならない。カーボンナノチューブ(CNT)は、その最右翼と目され、その先鋭な先端形状を利用した省エ

ネ型ディスプレイ (電界電子放射ディスプレイ (FED)) の熾烈な開発競争が繰り広げられている。

CNT-FEDに限らず、FEDの実用化を阻む最大の要因の一つは、寿命である。従来、長寿命化には、電子源を超高真空、あるいは更に真空度の良い極高真空に排気・保持することが「常識」とされてきた。事実、 3×10^{-9} Pa以下の極高真空中では、CNT電子源は、600時間の連続電子放射でも全く劣化が認められず、極めて安定な電子放射が報告されている[1]。しかしながら、かかる極高真空条件

を実用 FED で実現することは不可能である。従って、FED の実用化には、従来の常識にとられない、新たな発想に基づく長寿命化法の確立がその成否の鍵を握る。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来の常識を覆す、「超高真空を必要としない大型・長寿命・フレキシブル(折り曲げ可能) FED の開発」にある。

電界電子放射現象の基本に立ち返れば、電子放射特性を左右する最大の要因は先端の極率半径(細いほど良い)と仕事関数(低いほど良い)である。CNT が注目を集めた所以は微小な極率半径にあり、中空構造が本質ではない。従って、微小極率半径を有するカーボン材料であれば、CNT と同等の電子放射特性を有することとなる。他方、FED の長寿命化には超高真空が必要とされる所以は、電子放射チップ先端の劣化機構にある。電子源が超高真空に排気されていない場合、電子放射チップ先端から放出された電子は、電子源中の残留ガスと衝突し、陽イオンを発生させる。これらイオン化された残留ガスは、負電圧を印加された電子放射チップ先端に電界で加速され衝突し、その結果、チップ先端ではイオンスパッタリングによる損傷が発生する。一旦チップ先端が損傷し、チップの極率半径が大きくなれば、あるいはチップ自身のアスペクト比が低下すれば、そのチップ先端は、二度と強い電子放射に寄与することはない。それ故、長寿命化には超高真空が必要との「常識」が生まれた。

極最近我々は、バルクカーボンのみならず、カーボン膜被覆された Si、金属、プラスチック等のカーボン材料に斜め入射の Ar⁺照射を行うと、カーボン表面に高密度の円錐状突起を形成し、更にその突起先端に単一(即ち、各先端に一本だけ)カーボンナノファイバー(CNF)が室温で成長することを見出した(図1) [2, 3]。これら室温成長 CNF はその先端極率半径の小ささから、CNT に匹敵する良好な電界電子放射特性を有する [1-3]。また、原理的には、大型イオン銃を使用することにより、大面積、かつ、折り曲げ可能なフレキシブルな基板への成長も可能である。ちなみに、本イオン誘起 CNF 合成法は、任意の基板上への CNF の室温合成可能な世界で唯一の方法である。

このイオン誘起 CNF の基本成長原理は、円錐状カーボン突起へのスパッタ放出カーボン原子の堆積とそれに続く突起先端へのイオン誘起拡散である [2, 3]。しからば、このイオン誘起 CNF を電界電子放射源として用いれば、たとえ CNF チップ先端が電子放射中に損傷を受けても、電子放射中に、残留ガスイオンによるスパッタ効果でカーボン原子の堆積、拡散が生じ再生し(自己再生)、超

高真空を要せずとも長時間安定的に動作する FED の作製が可能となるはずである。本研究の原点である。

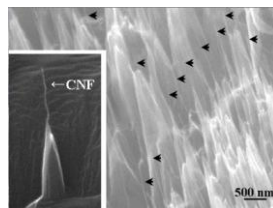


図1 孤立、密集イオン誘起 CNF(矢印)

3. 研究の方法

研究期間は3カ年である。研究の方法は以下の通りである。まず、(1)イオン種、イオン入射角が可変であり、試料の加熱・冷却機能、試料巻き取り機能を有する実験システムの試作を行い、その性能をチェックする。次に、(2) CNF 合成に関して最適イオン入射角、最適イオン種の決定、(3)自己再生の確認及び自己再生条件の検討、(4)異種元素ドーピングによる自己再生速度の制御を行い、さらに、(5)最適基板を実験的に決定後、最終的に(6)フレキシブル FED の試作、及びその寿命試験を行う。

4. 研究成果

(1) 実験システムの試作と性能チェック：カウマン型イオン源、各種ガス供給源、加熱・冷却試料ステージ、試料巻き取り機構を装備した実験装置の設計、製作を行った。本実験システムでは、イオン種、イオン入射角の可変、試料の加熱・冷却が行えるように設計されている。また、イオン誘起成長した個々の CNF の形状・電気特性・機械特性評価を行うための、「ナノ材料解析装置」を設置した。

試作された合成装置の性能をチェックするため、グラファイト基板上、プラスチック基板上への高密度 CNF 合成を行い、何れも狙い通りに合成が確認された。また Si 基板(炭素被覆なし)を用い、カーボン以外の材料でも、イオン誘起 1 次元ナノ構造が高密度に形成されることが確認された。また、ナノ材料解析装置を用いた評価によって、イオン誘起 CNF は、金属的な導電性を有すること、柔軟性のある良好な機械特性を有することも明らかにされた。

(2) CNF 合成に関する最適イオン入射角、最適イオン種の決定

Ar イオン誘起 CNF では、垂直入射に比べ、斜入射で CNF の形成が顕著であった。垂直入射表面では、巨大コーンとロッド状構造物が散見された。巨大コーンの中には、先端に、方向の定まらないカーボンファイバーの形成が見られるものも認められた。これに対し、斜めイオン照射表面では、先端に配向した直

線状の単一 CNF を戴くコーン群が形成された。CNF 直径は、イオン入射角と共に減少傾向を呈した。数密度もイオン入射角に依存し、これらの結果から、高密度 CNF の形成には、15 - 60 度での Ar イオン照射が最適であった。

イオン誘起 CNF 成長は、Ar ばかりではなく、Ne、Xe イオン照射でも生じた。図 2 に Ne、Ar、Xe 照射によってグラファイト上に生じた CNF の典型的な SEM 像を示す[4]。軽イオン照射によって CNF の形成は促進され、重イオン照射では、直径の細い CNF がまばらに形成されることがわかる。また、何れのイオン種でも、加速電圧の増加と共に CNF の形成が促進された(加速電圧範囲: 450 - 1000 V)。この様にイオン照射パラメータによって、CNF のサイズ制御が可能であった。

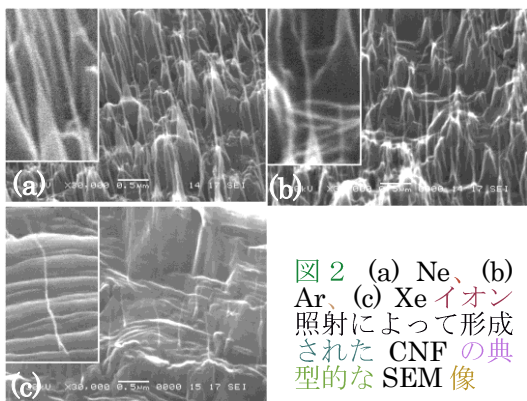


図 2 (a) Ne、(b) Ar、(c) Xe イオン照射によって形成された CNF の典型的な SEM 像

(3) 自己再生の確認及び自己再生条件の検討

FE 測定後の自己再生を確認すべく、グラファイト上に Ar イオン照射によって形成された CNF について、実用真空中(10^{-4} Pa)での FE 測定を行った。60 分の FE 測定後の SEM 像を図 3 に示す。FE 測定前の初期状態は、図 2 (b) と同様の CNF に覆われた表面形態であったが、FE 領域ではすでに自己再生が生じている部分も見られ、直径 100 nm を超えるカーボンファイバーの形成が認められた。

自己再生は、気相中の炭素が決め手となると考えられることから、炭化水素ガスを混入させた条件での自己再生を行った。その結果、炭化水素過多の条件では、かえってカーボンファイバーの形成は見られず、最適値があることが明らかにされた。

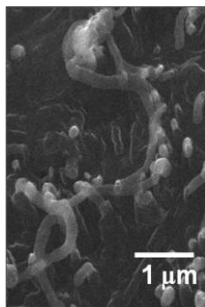


図 3 FE 測定後のグラファイト表面の SEM 像

(4) 異種元素ドーピングによる自己再生速度の制御

イオン誘起 CNF 形成では、成長時に、任意の種類金属を自由に含有させることが

可能であった。成長中に Fe を同時供給した場合の Fe 含有 CNF の典型的な TEM 像を図 4 に示す[5]。金属供給のない純 CNF の場合、CNF は中空構造を有さず、非晶質あるいは微結晶の結晶構造である。また、円錐状突起と CNF の境界は認められない[2, 3]。Fe は CNT 成長の触媒として知られるが、イオン誘起 CNF 成長では、残念ながら、Fe 供給による CNT 化は室温では生じなかった。CNF 先端部、中央部での電子線回折図形はグラファイトあるいは Fe に由来するリング状であり、純 CNF 同様に非晶質様あるいは微結晶である。Fe は CNF 全体に分散しているものと考えられる。

これら金属ドーピング CNF でも、自己再生現象が生ずることが確認された。また、CNF 合成時に、同種元素である炭素を同時に供給することでも CNF のサイズ、形態制御が可能であった。細い CNF では安定した自己再生が認められ、結果的に安定した電子放射が実現された。

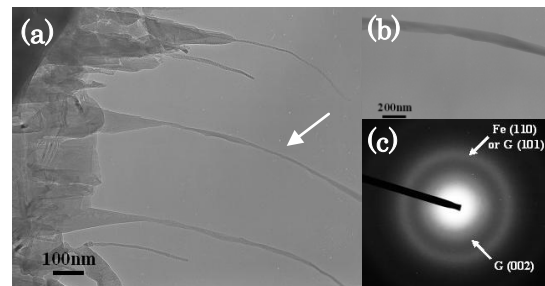


図 4 Fe 含有 CNF の TEM 像、(b) 矢印部の拡大 TEM 像、(c) その電子線回折

(5) 最適基板の実験的決定

室温合成は、イオン誘起 CNF の特筆すべき利点である。これを利用すれば、プラスチック基板上への図 2 と同様の高密度 CNF 成長も可能である耐熱性を有するポリイミド基板、及び非耐熱性高分子基板(例えばポリエチレンテレフタレート(PET)など)を用いた成長実験の結果、何れの基板においても、基板水冷条件下での CNF 形成が認められた

(図 5) [6]。合成条件によって、導電性に差が生じることも明らかにされた。200°C 以下の加熱合成実験では、得られる CNF の結晶性は温度によらず非晶質様であった。電子放射時の基板温度上昇を考慮すれば、基板はポリイミドが最適であろうと考えられる。

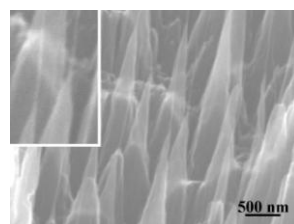


図 5 ポリイミド上に室温形成された CNF 群の SEM 像

(6)フレキシブル FED の試作、及びその寿命試験

フレキシブルディスプレイの試作に先立ち、ポリイミド上に形成された CNF について、個々の単一 CNF の FE 特性評価を行った[7]。図 6 にポリイミド上に形成された孤立 CNF (長さ 700 nm) からの FE 特性測定の様子、および I-V 特性を示す。孤立 CNF に、SEM 中で距離を精密に測りつつ、プローブ近づけ、電流-電圧(I-V)特性評価を行った。グラフアイト、Si 基板上の CNF 同様、ポリイミド上 CNF からの電子放射が可能であり、CNF を破損することなく 15 μ A までのエミッションが可能であった。

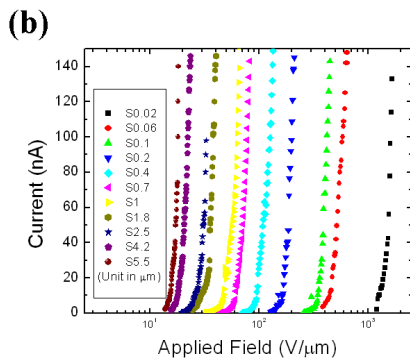
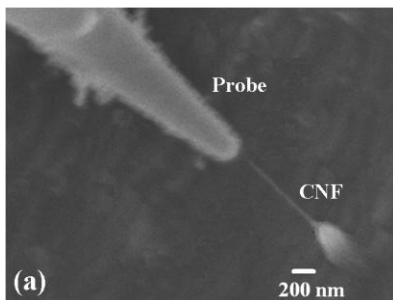


図 6 ポリイミド上に形成された孤立 CNF からの FE 特性測定の様子、および I-V 特性

ポリイミド上に形成された CNF 群を用い、フレキシブルディスプレイの試作を行った[8]。電子源のカソードには、図 5 に示したような、CNF 付きコーンが高密度 ($4.6 \times 10^7 \text{ cm}^{-2}$) に形成されたものを用いた。ポリイミド基板のサイズは $1.0 \times 2.0 \text{ cm}^2$ であった。CNF の長さ及び直径は、それぞれ、 $1 \mu\text{m}$ 及び $10\text{-}15 \text{ nm}$ であった。

フレキシビリティの検証のため、種々の引っ張り応力下、圧縮応力下での FE 基本特性評価を行った。試料には、イオン誘起 CNF が成長したポリイミド基板と導電性銅テープをポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 絶縁体スペーサ (孔径約 6 mm の単孔型) で挟み込んだ、プラスチックフレキシブルエミッターを用いた。このフレキシブルエミッタ

一を、直径 $10, 25, 50 \text{ mm}$ の円柱に取り付け、真空排気 (10^{-6} Pa) の後、FE 特性の測定を行った。結果を図 7 (a) に示す。平坦時での数居値電界 (電流密度が $1 \mu\text{A/cm}^2$ に達する電界) は $3.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ であり、湾曲によって 3.1 から $4.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ に僅かに変化が見られるものの、良好な電子放射が得られている。また、直径 25 mm の円柱に取り付け、 $10 \text{ V}/\mu\text{m}$ の電界下での寿命試験では、平坦時、伸展湾曲時、平均電流 7.25×10^{-5} 及び $7.11 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ の安定した電流が 16 時間以上にわたって得られた。

このフレキシブルエミッターの基本 FE 特性を踏まえ、陽極の導電性銅テープを、プラスチック蛍光板に換えることで、オールプラスチック製フレキシブルディスプレイを実現した。オールプラスチック製フレキシブルディスプレイの試作品を図 7 (b) に示す。陽極は、ZnS:Ag 系蛍光体が塗布されたポリエステル ($250 \mu\text{m}$ 厚) であり、導電性を確保するために、白金コート (10 nm 厚) が施されている。図では、複数回の内外方向への湾曲試験の後、直径 25 mm の円筒へ湾曲装着されている。このディスプレイを真空排気後、CNF に電圧を印加することで、単孔部全面で明るい輝点像が得られた (図 7 (b) 挿入図)。ディスプレイの安定性は、上述の基本 FE 特性に示した通りであり、本研究の目的は達せられた。

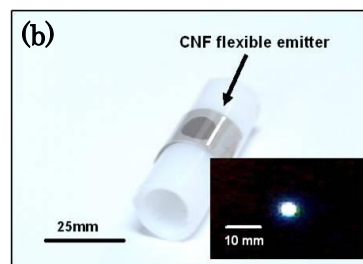
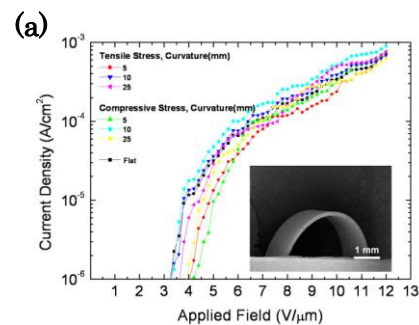


図 7 (a) フレキシブルエミッターの種々の応力下 (引っ張り、圧縮、無応力) での FE 特性。挿入図は引っ張り応力下での FE 測定の SEM 像。(b) オールプラスチック製フレキシブルディスプレイの外観。挿入図は輝点像。

フレキシブルエミッター（電子源）は、ディスプレイのみならず、通常の真空中で動作可能な様々な用途が期待される。CNT、CNF等のナノカーボンが、X線管用電子源としても有用である点を考慮し[9]、フレキシブル電子源（カソード）と銅アノードから成るX線管へと発展させた[10]。X線発生用フレキシブル電子源の概観を図8(a)に示す。銅アノードはX線放射を考慮し、45°の傾斜がつけられている。図中の半円状に湾曲させたイオン誘起CNF成長ポリイミド基板の湾曲半径は約3mmである。図5同様、CNF付きコーンが高密度(4.6x10⁷ cm⁻²)に形成されている。CNFの長さ及び直径は、それぞれ、1μm及び10-15nmであった。このポリイミドに13-16kVの負電圧を印加し、FEと接地銅ターゲットへの放出電子の加速とを同時に行った。X線発生時の真空度は10⁻⁷ Paである。

このX線源を用い、ベリリウム窓を通して撮影された、ブーゲンビリアのX線像を図8(b)に示す。撮影は、ベリリウム窓、試料、フィルムを密着させ行っている。加速電圧は13kV、露光時間4.5秒の撮影であった。葉脈(矢印)がはっきりと見て取れ、生物試料に対して、十分なコントラストと分解能を有するX線像の撮影が可能であることが分かる。また、加速電圧16kV印加時でも30分以上にわたる安定したX線放射と、高電圧に対する耐久性が確認されている。このことから、ポリイミドベースのCNFは、通常の真空度で動作可能な高輝度電子源として、十分な耐久性を有することがわかる。従来不可能とされていた形状のX線源が可能となることで、放射線治療でのX線源形状の幅が格段に広がることとなる。また、X線透過型の電子源が実現することで、湾曲ターゲットと組み合わせることにより、収束X線源も実現されると期待される。

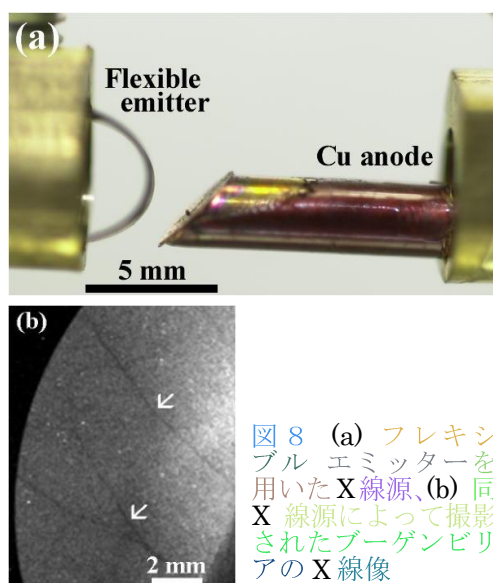


図8 (a) フレキシブルエミッターを用いたX線源、(b) 同X線源によって撮影されたブーゲンビリアのX線像

以上の様に、イオン誘起CNFでは自己再生が可能であった。プラスチック基板上に直接成長されたイオン誘起CNFからは良好な電子放射が確認され、フレキシブル電子源としての有用性が確認された。併せて、湾曲状態で長時間動作が可能なオールプラスチック製フレキシブルディスプレイが試作された。

参考文献

- [1] S. Kita, et. al., Appl. Phys. Lett. **85** (2004) 4478.
- [2] M. Tanemura, et. al., Appl. Phys. Lett. **84** (2004) 3831.
- [3] M. Tanemura, et. al., Appl. Phys. Lett. **86** (2005) 113107.
- [4] K. Yamaguchi, et. al., Diamond and Related Materials, **17** (2008) 525
- [5] Zhipeng Wang, et. al., Int. J. Nanotechnol (2009) in press.
- [6] M. Tanemura, et. al., Surface Science **600** (2006) 3663.
- [7] H. S. Sim, et. al., Appl. Phys. Lett. **93** (2008) 023131.
- [8] H. S. Sim, et. al., Appl. Phys. Lett. **90** (2007) 143103.
- [9] H. Sugie, et. al., Appl. Phys. Lett. **78** (2001) 2578.
- [10] T. T. Tan, et. al., Appl. Phys. Lett. **88** (2006) 103105.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計10件)

- ① Zhipeng Wang, Masaki Tanemura他3名5番目: "Room-temperature synthesis and characterisation of ion-induced iron-carbon nanocomposite fibers," Int. J. Nanotechnol (2009) in press 査読有
- ② K. Yamaguchi, M. Tanemura他5名6番目: "Room-temperature growth of ion-induced carbon nanofibers: Effects of ion species:" Diamond and Related Materials, **17** (2008) 525-528. 査読有
- ③ D. Takeuchi, M. Tanemura他6名6番目 "Room-temperature synthesis and characterization of cobalt-doped carbon nanofibers," Diamond and Related Materials, **17** (2008) 581-584. 査読有
- ④ H. S. Sim, M. Tanemura他6名5番目: "Field emission from a single carbon nanofiber at sub 100 nm gap," Applied Physics Letters, **93** (2008) 023131-1-3. 査読有
- ⑤ H. S. Sim, M. Tanemura他3名4番目:

"Multi-purpose ionization gas sensing devices using carbon nanofibers on plastic substrates," *Diamond and Related Materials*, **17** (2008) 1959-1962. 査読有

⑥ Z. P. Wang, M. Tanemura他3名 5番目: "Room-temperature synthesis and characterization of Ni-doped carbon nanofibers," *Transactions of the Materials Research Society of Japan* **33**[4] (2008) 1023-1026. 査読有

⑦ H. S. Sim, M. Tanemura他4名 5番目: "Reliable and flexible carbon-nanofiber-based all-plastic field emission devices," *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 143103-1-3. 査読有

⑧ M. Tanemura他5名 1番目: "Synthesis of carbon nanotubes using hydrocarbon ion beams", *Advanced Materials Research* **11-12** (2006) 547-550. 査読有

⑨ M. Tanemura他10名 1番目: "Room-temperature growth of carbon nanofibers on plastic substrates", *Surface Science* **600** (2006) 3663-3667. 査読有

⑩ M. Tanemura他9名 1番目: "Room-temperature growth and applications of carbon nanofibers: A review", *IEEE Transactions on Nanotechnology* **5** (2006) 587-594. 査読有

[学会発表] (計11件)

① ユソプ ザムリ: "イオン照射法による金属メッシュ基板上へのカーボンナノファイバーの直接成長" 第56回応用物理学関係連合講演会, 2009. 3. 30-4. 2, つくば

② 種村 眞幸: "Novel Approach to Low-Temperature Fabrication of Nano-materials" *International Conference on Nanoscience and nanotechnology 2008 (Nano-SciTech 2008)*, November. 18-21 (2008), Shah Alam, Selangor, Malaysia

③ ユソプ ザムリ: "Morphological Control of Ion Induced Carbon Nanofibers and Field Emission Properties" *International Conference on Nanoscience and nanotechnology 2008 (Nano-SciTech 2008)*, November. 18-21 (2008), Shah Alam, Selangor, Malaysia

④ 鈴木貴仁: "イオン誘起室温合成カーボンナノファイバーの形態制御: イオン入射角度の効果" 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008. 9. 2-9. 5, 愛知

⑤ ユソプ ザムリ: "イオン誘起カー

ボンナノファイバーの形態・組成制御と電子放射特性" 第69回応用物理学学会学術講演会, 2008. 9. 2-9. 5, 愛知

⑥ 種村 眞幸: "Recent progress on nanoprobe and nanoneedle" *Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD2008)*, July. 9-11 (2008), Sapporo, Japan

⑦ Z. P. Wang: "Room-temperature growth and characterization of iron-carbon nanocomposite fibers" *IEEE International Nanoelectronics Conference (INEC2008)*, Mar. 24-27 (2008), Shanghai, China

⑧ 山口浩平: "室温合成 CNF を用いた all plastic field emission display (APFED) の試作" 第68回応用物理学学会学術講演会, Sept. 4-8 (2007), 北海道

⑨ 種村 眞幸: "Room-Temperature Growth and Applications of Ion-Induced Carbon-Based Nanofibers" *International Conference on Advancement of Materials and Nanotechnology*, May 29-June 1 (2007), Langkawi Island, Malaysia

⑩ 山口 浩平: "Room-temperature growth of ion-induced carbon nanofibers: Effects of ion species" *New Diamond and nano Carbons*, May 28-31 (2007), Osaka, Japan

⑪ 竹内 大貴: "Room-temperature synthesis and characterization of metal-doped carbon nanofibers" *New Diamond and nano Carbons*, May 28-31 (2007), Osaka, Japan

[図書] (計1件)

① 種村 眞幸 (共著), "イオン誘起カーボンナノファイバーの特性と応用" 最新導電性材料技術大全集 (上巻) 技術情報協会 (2007) pp. 357-370 (ISBN 978-4-86104-192-1 C3042).

[その他]

ホームページ:

<http://tane-lab.web.nitech.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

種村 眞幸 (TANEMURA MASAKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号: 30236715