

機関番号：12601

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760003

研究課題名 (和文) 自己組織化カーボンナノチューブ電子エミッターの
マルチスケール特性評価研究課題名 (英文) Multi-scaled evaluation for self-organized carbon nanotube electron
emitters

研究代表者

白鳥 洋介 (SHIRATORI YOSUKE)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50466778

研究成果の概要 (和文)：カーボンナノチューブ(CNT)の自己組織的構造形成の制御を電界放出 (FE)型発光素子用電子エミッターの研究展開に繋げた。自己組織的に CNT エミッターを一定の間隔毎に多数形成できる条件を探り、自己組織化 CNT 集合体構造の FE 特性から発光デバイス実装時のマクロ特性までを系統的に評価した。デバイス構造の最適化と触媒膜厚/CNT 成長の制御をリンクさせたマルチスケール評価により、CNT の電界電子放出能を十分に発揮させるエミッター実装条件の絞り込みが飛躍的に進み、今後、多様な基板に許容される汎用プロセスに本知見が生かされると期待される。

研究成果の概要 (英文)：Control of self-organized morphologies of carbon nanotubes (CNTs) was aimed to apply them for electron emitters in field emission (FE) type light emitting elements. In order to form CNT emitters with moderate spacing and number density desirable for an efficient electron source, FE properties ranging from self-organized CNT emitters to macroscopic device properties were systematically studied. Through the multi-scaled evaluation; control of CNT growth and optimization of device structures, the preparation condition to fulfill their FE properties was highly improved. It is expected that the findings obtained are applied for the processes tolerable for a variety of conventional substrates.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：(分科)応用物理学・工学基礎、(細目)応用物性・結晶工学

キーワード：自己組織化、カーボンナノチューブ、ナノ・マイクロデバイス、省エネルギー、ディスプレイ

1. 研究開始当初の背景

1990年代後半以降、高融点金属電子エミッター(スピント型冷陰極)よりも低い駆動電圧 (V_d)を実現できると期待される CNT 冷陰極の研究・開発が盛んに行われてきている。しか

しながら、CNT エミッターを高密度に作り込むことが難しいことに加えて、電流耐性の高い多層 CNT(MWCNT)に対する研究が先行しており、FE デバイス開発に求められる課題と

して、

(I)FE 電流の均一面内分布すなわちエミッションサイトの高密度化

(II)チューブ先端での電界増強維持(高先鋭性のCNTを利用)

(III)簡便・安全プロセスによる低温・高速成長制御

の3つが挙げられる。代表者は、一層のグラフェンシートから成るSWCNTの電流耐性がMWCNTよりも劣ると考えられる一方で、SWCNTの(1)先鋭性、(2)”しなやかさ”、(3)低温・簡便合成法の進歩、(4)成長メカニズム研究の発展に着目した。実用上求められるFE電流の面内均一性実現のためには、エミッターの高密度形成が必須であり、その達成は、同時にエミッターの長寿命化に繋がる。一方、”しなやか”な自己組織化エミッターの動作特性は、金属表面からの電界放出に関するFowler-Nordheim理論では説明できず、

①”しなやかさ”に起因する動作中構造変化

②ナノマイクロ構造(SWCNT自己組織化)からマクロ構造(FE面内均一性)までのマルチスケール問題

の理解が必要不可欠である。

2. 研究の目的

Fowler-Nordheim理論によれば、FE電流 I と印加電圧 V の関係は、

$$\ln(I/V^2) = -\frac{6.83 \times 10^7 \times \phi^{1.5}}{\beta} \times (1/V) + \ln\left(\frac{1.54 \times 10^{-6} \times S \beta^2}{\phi}\right) \quad (1)$$

と表される。ここで、 ϕ はエミッター表面の仕事関数(CNT: 約5eV)、 β は局所電界 E_{local} を与える電界増強係数($E_{\text{local}} = \beta E$)、 S は有効FE面積である。隣接エミッター間距離の減少に伴う電界遮蔽効果(β 減)とエミッター数密度の増加は、それぞれ電流密度 J を減少および増加させるので、 J には極大値が存在する。従って、エミッター実装の緻密な制御により、電子源性能を最大限引き出す必要がある。

研究代表者は、冷陰極応用を目的としたCNT成長制御の研究職務を通して、エミッターのナノ領域での潜在特性、自己組織化エミッターの特性や隣接エミッター間相互作用

等のナノマイクロ領域特性、さらにデバイス画素数百個分に相当するミリ領域での実用特性の系統的検証が急務であると結論付けた。そこで、自己組織化が、 μm 間隔でエミッターを実装させる上での究極のプロセスであるとする観点から、本計画を通してFE特性のボトムアップサイエンスを確立する。

3. 研究の方法

(1)二極型FE評価用サンプル作製

Mo(30nm)/Si基板上にラインパターン Al_2O_3 層(15nm)をスパッタ形成し、続くコンビナトリアルマスク蒸着(CMD)法により、 Al_2O_3 ラインと直交する方向にFe触媒の平均膜厚分布(t_{Fe})を形成させた。CMD法は、触媒スパッタ時にスリットマスクを施すことにより基板 y 軸および x 軸それぞれに沿った触媒/バッファ層膜厚に分布を持たせ、膨大な二元触媒担持条件を一度に再現する技術である。

(2)三極型FE評価用サンプル作製

Moゲート付きトレンチ内に触媒担持する場合、ゲート開口部でスパッタ原子フラックスが希釈される。トレンチ底部に Al_2O_3 バッファ層(10nm)を形成後、トレンチ内にCo平均膜厚分布を形成させた。

(3)化学気相蒸着(CVD)法によるCNT合成

H_2 雰囲気下 800°C で触媒層還元後、常圧下 $\text{C}_2\text{H}_2(3.6\text{ vol}\%)/\text{H}_2(6.6\text{ vol}\%)/\text{Ar}(\text{balance})$ のガス組成で、基板上 800°C でCNTを成長させた。 Al_2O_3 層は、CNTの成長を促進する。

(4)FE特性評価

二極型FE特性評価は、 $\sim 10^{-5}\text{ Pa}$ の真空度で、カソード(CNTエミッター側)-アノード(蛍光体/ITO基板側)ギャップ $150\mu\text{m}$ の条件で、アノード側印加電圧をスイープすることにより行った。一方、三極型FE特性評価は、アノード電極に加速電圧(V_a) 100V を印加、ゲート電圧(V_g)をスイープすることにより行った。この場合、ゲート(Mo)-アノード(蛍光体/ITO基板側)ギャップは $150\mu\text{m}$ とした。

(5)三次元電場解析

ELFINソフトウェア(株式会社エルフ、大阪)を用いて二極型カソードおよび三極型トレンチ構造をモデル化、三次元電場解析と実験の結果から、構造と機能の研究を展開した。

4. 研究成果

(1) コンビナトリアル CNT ライブラリに対する二極型 FE 特性評価

図 1 に、コンビナトリアル ラインパターン CNT ライブラリの (a) 基板表面写真、Fe の平均膜厚分布 (t_{Fe})、(b) 特定の位置における SEM 像、(c) ラマンスペクトル、(d) $V_a = 450$ V、600 V でのカソードルミネセンス (CL) 像を示す。

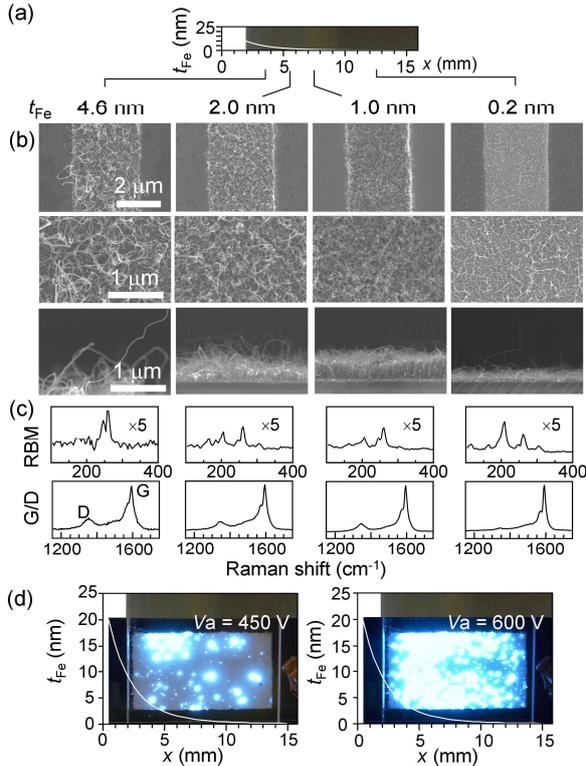


図 1. コンビナトリアル ラインパターン CNT ライブラリの (a) 基板表面写真および Fe の平均膜厚分布 (t_{Fe})、(b) 特定の位置における SEM 像、(c) ラマンスペクトル、(d) $V_a = 450$ V および 600 V での CL 像。x: CMD におけるスリット中央直下の位置 (t_{Fe} のピーク値を有する位置)、RBM: SWCNT に特有な radial breathing mode、G: グラファイト六員環由来の G バンド、D: 欠陥由来の D バンド。

図 1 の CNT ライブラリ評価によれば、 t_{Fe} が大きいほど、CNT 束 (バンドル) は太くなり (図 1b)、CNT の質の指標となるラマン散乱 G/D 強度比は低下する (図 1c)。CL 像 (図 1d) から、最も効率良く FE を引き起こす領域は $t_{Fe} = 2$ nm の付近であり、必ずしも高品質の SWCNT ($t_{Fe} = 0.2$ nm) が優れた FE 特性を示す訳ではない。マクロな構造 (ラインパターン) とミクロな構造 (自己組織的 CNT 集合体構造)

に注目すると、前者は電界遮蔽効果を軽減する効果があり、全ての位置において FE 特性の向上に寄与する。後者に関しては、 $t_{Fe} = 2$ nm の付近で CNT の起毛が顕著に見られるため、この自己組織化構造が効果的電界集中を引き起こすものと思われる。この領域では、CVD 前の還元処理時、触媒粒子の multi-modal サイズ分布が形成されるため、CVD 時に SWCNT をはじめとする細い CNT から太い MWCNT までが混在して成長することになる。この状況が、結果的に CNT 膜表面の凹凸を生みだし、突出 (起毛) 部分が効果的にエミッターとして作用すると考えられる。

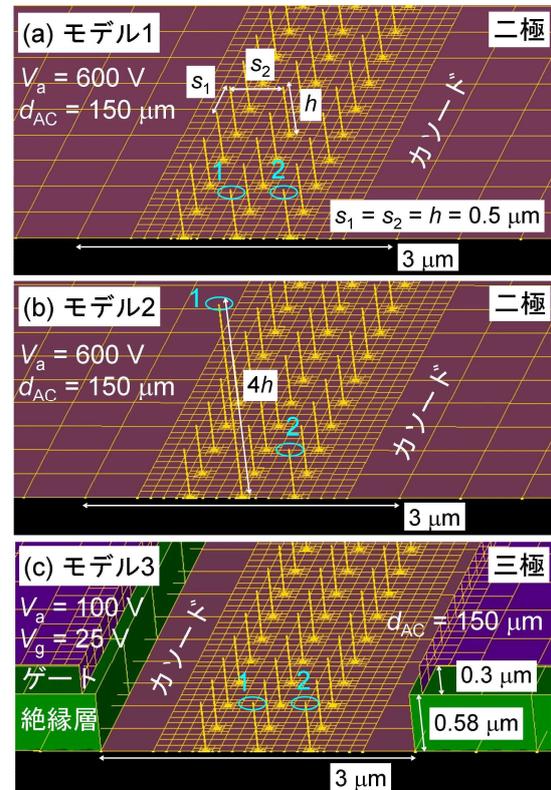


図 2. ELFIN による構造モデル。(a) ラインパターン均一エミッターアレイ (二極型)、(b) 突出 CNT が点在するラインパターンアレイ (二極型)、(c) 前出 a のアレイに電子引き出し電極 (ゲート) を設けた構造。 V_a : アノード電圧、 d_{AC} : アノード - カソードギャップ、 s : エミッター間隔、 h : エミッター高さ。

図 2 に三次元電場解析ソフトウェア ELFIN を用いて描いたラインパターン上 CNT の構造モデルを、表 1 に解析によるエミッター 1 (ライン中心部) および 2 (ラインエッジ部) の電界増強係数 (β) を示した。図 2a は、ライン上に

高さの揃ったエミッターが存在する二極型カソードモデル、図 2b は、所々突出したエミッターが存在する二極型カソードモデル、図 2c は、図 2a の CNT アレイに電子引き出し電極(ゲート)を設けた三極型カソードモデルである。150 μm のギャップを有する二極構造においては、カソード上エミッターの間隔がギャップと同等であることがエミッターを有効にする上で実質的に必要となってしまう、図 2b のような突出した CNT の点存在は、二極構造におかれエミッションサイトを得る上で不可欠である。モデル 2 のエミッター 1 は、モデル 1 と 2 の中で、特に大きな β を有し、このような限られた突起のみがエミッションサイトになりうる。

できるだけ多くのエミッターを機能させるためには、三極構造が必須となる。図 2c と表 1 から、ゲート印加電圧は 25V と低いにもかかわらず、 β は、二極構造と比較して二桁程大きく、数十 V の電圧で巨大な局所電界を生み出すことがわかる。

表 1. 構造モデル 1-3 におけるエミッター 1 および 2 の先端での電界増強係数 β_1 と β_2

モデル	構造	$\beta \times 10^{-4} (\text{cm}^{-1})$	
		β_1	β_2
1	二極	0.41	0.43
2	二極	1.67	0.35
3	三極	29.8	34.8

(2)三極構造の形成と FE 特性

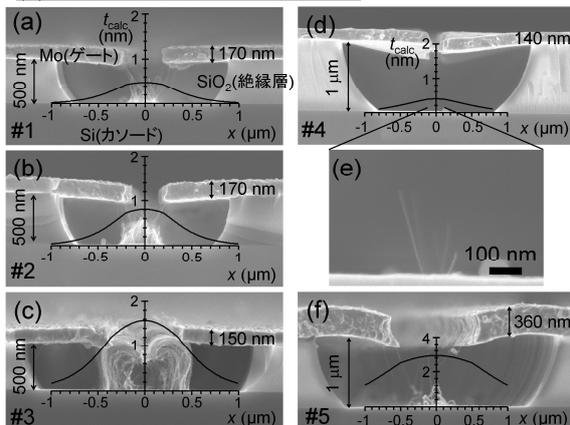


図 3. 各種トレンチ断面 SEM 像と、金属原子フラックス希釈モデルの計算に基づくトレンチ内触媒膜厚分布 (t_{calc} , x は位置)。(e) は (d) のトレンチ底拡大像。

図 3 に、トレンチ底に Al_2O_3 層 (10 nm) および Co 触媒層を蒸着形成、触媒層還元後、基板上 785°C での減圧 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-CVD}$ 後 (サンプル 1-4: a-e) の、基板上 800°C での $\text{C}_2\text{H}_2\text{-CVD}$ 後 (サンプル 5: f) の、各種トレンチの断面観察結果を示す。Co 膜厚分布に基づき、様々な形態を有する CNT 集合体を選択形成される。

図 4 に、三極構造の模式図とサンプル 5 の三極型 FE 特性を示す。ゲート電圧 (V_g) = 16 V で FE が始まり、電流密度 (J_a) は 25 V で 10 mA/cm^2 に達し、1:10,000 の電流密度コントラストが僅か 9 V で得られた。

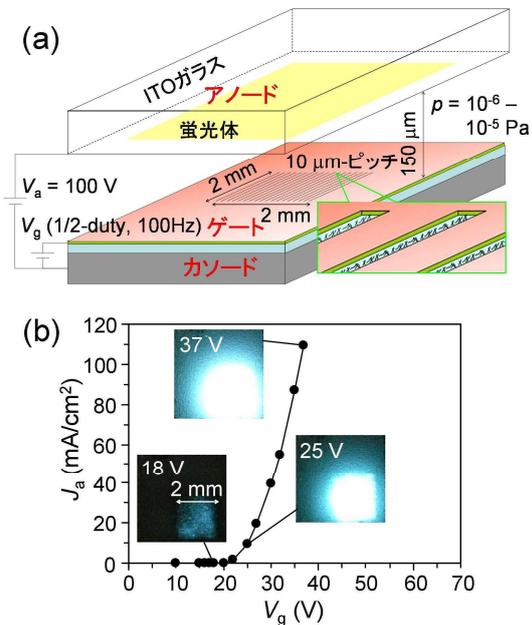


図 4. (a)三極構造模式図と(b)サンプル 5 の FE 特性および CL 像。 V_a : アノード電圧、 V_g : ゲート電圧、 J_a : アノード電流密度。

図 5 は、三極型トレンチカソードに対する三次元電場解析の結果である。図 5a と 5b では、エミッターがトレンチ内ライン方向に一列に並べてあるが、エミッターの高さがそれぞれ違う。エミッター先端のキャップ上に配置した電子は、等電位面に直交して図のようなトラジェクトリを描く。図 5a の構造では、電子が放出されたとしても、多くの電子がゲートに入り込み、電流ロスが大きくなる。b では、a に比べて β が 1 桁近く大きくなる (図 5c 参照) だけでなく、ゲートへのリーク電流を抑えられるため、図 5b の構造は、高効率電子源として理想的とみなすことができる。

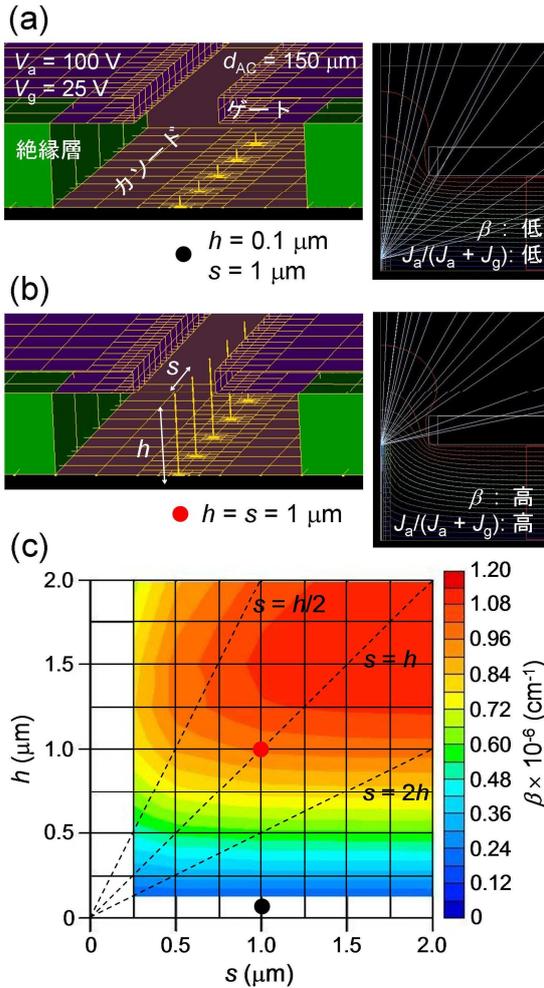


図5. 高さ h が(a) $0.1 \mu\text{m}$ または(b) $1 \mu\text{m}$ のエミッター(直径 10 nm)をトレンチ内ライン方向に一定間隔($s = 1 \mu\text{m}$)で配置させた三極型カソードの構造モデルと三次元電場解析により得られた等電位面と放出電子のトラジェクトリ。 V_g : ゲート電圧、 V_a : アノード電圧、 d_{AC} : アノード-カソードギャップ、 J_a : アノード電流密度、 J_g : ゲート電流密度、 β : 電界増強係数。(c) h と s による二次元 β マップ。

一般的に、 $s > 2h$ の条件で β が最大となることが知られているが、この条件を十分満たす条件下では、エミッターの数密度すなわちエミッションサイト数を犠牲にすることになる。駆動電圧を 1:10,000 の電流密度コントラストを得る上での電圧差とした場合、駆動電圧が低コストドライバ許容の 20 V 以下となるのであれば、大きい β を有する細い CNT を、できるだけ数多く実装することが理想的である。このことにより、エミッター一本当たりの FE 電流量を抑えることができるとともに(長寿命化)、画素毎の発光均一性も向上し(高

解像度)、ディスプレイ応用上求められる特性が確保される。

図 5c によれば、三極構造のトレンチ内エミッターに対しては、 $s = 2h$ の高密度実装条件でも $s = 2h$ の場合と遜色ない電界増強が起こることが分かる。すなわち、 $h = 1 \mu\text{m}$ のエミッターに対して、 $s = 500 \text{ nm}$ の実装間隔を用いても、低い電圧でデバイスを駆動させることができる。サンプル 5(図 3f)は、この理想的状態に近いがために、優れた FE 特性(図 4)を示す。図 6 は、サンプル 5 に対する 420 分に亘る約 400 倍加速のエージングテストの結果である。180 分以降、特性の劣化スピードが小さくなることが分かる。異常起毛した CNT が昇華などによって淘汰され、特性が落ち着いたものと考えられる。SEM 観察に基づいてライン方向のエミッター間隔を 500 nm とすると、エミッター一本当たりの FE 電流は $V_g = 25 \text{ V}$ で 50 pA オーダーと見積もられ、この値は、SWCNT 一本の許容電流や SWCNT バンドルの許容電流(それぞれ、 1 nA および $1 \mu\text{A}$ とされている)よりも十分小さく、電子源の高い効率に加えて長寿命も期待できることが示された。

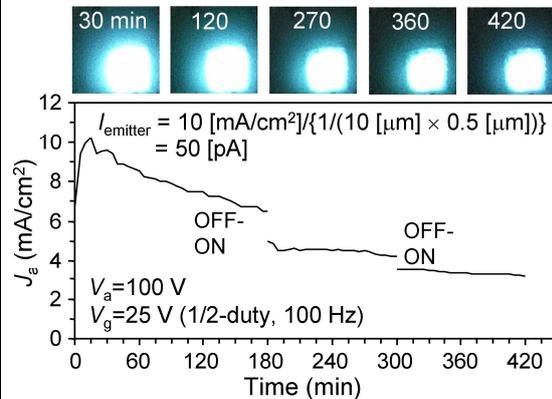


図 6. サンプル 5 の J_a の時間特性と CL 写真。

(3)まとめと今後の展望

自己組織化 CNT 集合体構造の形態と実装密度制御が優れた FE 能を与える。ここで、触媒粒子形成および CNT 成長メカニズムの理解が、CNT 実装プロセス制御の基盤となる。本研究を通して、CNT 集合体は、高効率電子源として FE ディスプレイなどの低エネルギー電子線利用技術に十分に応用展開可能であることが示された。

CNT 集合体個々の FE 評価から三極型素子特性に亘る本マルチスケール研究は、今後実用デバイスとして応用展開する上で、汎用ガラス基板やプラスチック基板を用いる系を対象に継続されなければならない。我々は、最近、汎用ガラス基板上目的の電極に通電加熱 CVD により CNT を実装させる技術を開発した。反応時、基板表面は 800-1000°C に達するものの、反応時間は 1 秒以下であり、基板を損傷させることなく CNT を選択形成させることができる。今後、高温短時間通電加熱合成の条件最適化と CNT エミッターの自己組織的形態制御およびマルチスケール特性評価により、広範な基板に許容される高スループットプロセスの実現が期待される。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Y. Shiratori and S. Noda, "Combinatorial evaluation for field emission properties of carbon nanotubes part II - high growth rate system", Journal of Physical Chemistry C, 査読有、114 巻、2010 年、12938-12947
- ② S. Noda, H. Sugime, K. Hasegawa, K. Kakehi, and Y. Shiratori, "A simple combinatorial method aiding research on single-walled carbon nanotube growth on substrates", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有、49 巻、2010 年、02BA02-1-7
- ③ Y. Shiratori, K. Furuichi, Y. Tsuji, H. Sugime, and S. Noda, "Efficient field emission from triode-type 1D arrays of carbon nanotubes", Nanotechnology, 査読有、20 巻、2009 年、475707-1-7

[学会発表] (計 15 件)

- ① 白鳥洋介、古市考次、関口康太郎、野田優、"カーボンナノチューブ集合体テーラーメイドと電子エミッタ応用"、材料化学システム工学討論会 2010、2010 年 12 月 3 日、京都
- ② Yosuke Shiratori, "Combinatorial study on self-organization of single-walled carbon nanotubes and tailoring field electron

emitters", INRS seminar at Institut national de la recherche scientifique -Énergie Matériaux Télécommunications、2010 年 7 月 2 日、ケベック(カナダ)

- ③ Yosuke Shiratori, Koji Furuichi, and Suguru Noda, "Tailor-Made Carbon Nanotube Emitters: Combinatorial Searching for Emitters and their Implant for End-Uses", The 11th International Conference on the Science and Application of Nanotubes (NT10)、2010 年 7 月 1 日、モントリオール(カナダ)
- ④ 白鳥洋介、古市考次、野田優、"自己組織化カーボンナノチューブエミッターアレイの作製および電界電子放出特性"、化学工学会第 41 回秋季大会、2009 年 9 月 16 日、東広島
- ⑤ Y. Shiratori, K. Furuichi, and S. Noda, "Efficient field emission from line-patterned carbon nanotube cold cathodes", Tenth international conference on the science and application of nanotubes (Nanotube 2009)、2009 年 6 月 25 日、北京
- ⑥ Y. Shiratori, K. Furuichi, and S. Noda, "Field emission properties of line-patterned carbon nanotube cold cathodes", 2009 International Symposium on Carbon Nanotube Nanoelectronics (CNTNE 2009)、2009 年 6 月 10 日、松島

6. 研究組織

(1) 研究代表者

白鳥 洋介 (YOSUKE SHIRATORI)

東京大学・大学院工学系研究科・助教

研究者番号：50466778

(2) 研究分担者：なし

(3) 連携研究者：なし