

令和元年5月29日現在

機関番号：11301
研究種目：基盤研究(S)
研究期間：2014～2018
課題番号：26220104
研究課題名（和文）低炭素社会をもたらす単層カーボンナノチューブを利用した平面発光デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of a Low-energy Flat Plane-emission Panel Device Employing Single-walled Carbon Nanotubes

研究代表者
田路 和幸（TOHJI, Kazuyuki）
東北大学・環境科学研究科・教授

研究者番号：10175474
交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 149,700,000円

研究成果の概要（和文）：本研究開発では、安定した均一分散制御に世界初で成功した高純度高結晶化単層カーボンナノチューブ（Single-walled carbon nanotube：SWCNT）を組み込んだ電界電子放出（Field emission：FE）型電子源と、内部・外部量子効率の向上に成功した蛍光面を用い、低消費電力と高エネルギー効率を持つカソードルミネセンス型平面発光パネルの構築を試みた。結果、寿命1300時間（直流駆動。パルス駆動換算で約10400時間）、電子強度10A/cm²、輝度効率86lm/Wの達成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究開発の実績は、発光デバイスに限らずパワーデバイス等の高パワー密度を必要とするデバイスへの応用展開の可能性も示すことができ、これら成果より、低炭素社会を推進する電子デバイスの先駆的導入に貢献しうる技術開発のベース確立が可能になった。環境負荷低減及び低炭素社会を先導しうる可能性を示す有益な素材と成り得るカーボンナノチューブの電子デバイスへの搭載技術の先駆けとなり、かつ二酸化炭素削減の技術ロードマップに充分追随する成果であると確信する。

研究成果の概要（英文）：In this research and development, we report a newer approach of power and energy efficiency with the use of a simple structure employing the highly crystalline single-walled carbon nanotube (SWCNT) produced by arc discharge method with high-temperature annealing. We successfully fabricated elements of a planar lighting device using a phosphor screen emitting visible light in a simple diode structure composed of the cathode containing the highly crystalline SWCNTs. The anode, on the other hand, was made with phosphor deliberately optimized by coverage of silicon oxides, and it will be assembled together with the cathode by the new stable assembling process resulting to stand-alone flat plane-emission panel. And the phosphors were attempted to control light emission convolution employing long time afterglow of phosphors. We succeeded in clarifying the efficacy and applicability underlying the electrical conductivity of SWCNT by controlling their crystallinity.

研究分野：環境学

キーワード：高結晶性単層カーボンナノチューブ 電界電子放出 平面発光パネル 湿式プロセス 真空

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

東日本大震災は、我々にエネルギーとその在り方に大きな課題を投げかけた。10年後、20年後を見据え、必要電力を確保しつつ地球温暖化対策の両方を満足させる科学技術の新展開が必要不可欠である。その解決策の一つとして、使用エネルギーの絶対量を低減するための先導的省エネルギー技術の構築が挙げられている。

そこで、その技術開発の一翼を担う材料として、カーボンナノチューブ(CNT)の電界電子放出(FE)用電子源としての有効性は既に提唱されており、CNTを用いたFE型電子源の応用研究開発は多方面にて進められていた。しかし、

- ・平面内の電子放出均一化
- ・電子放出長寿命化や電子放出時のちらつき制御等の信頼性向上
- ・駆動電圧の低出力化

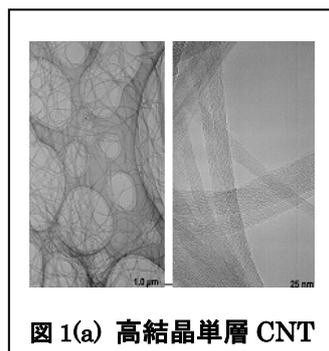
上記項目を全て満足するデバイスを構築することができず、実用化には至った成功例は皆無であった。

2. 研究の目的

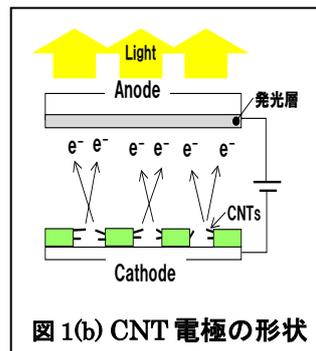
本研究では、徹底的な省エネルギーとエネルギーロスのない先導的電子デバイスとして、高結晶性単層カーボンナノチューブ(HC-SWCNT)でのみ達成できるFE型平面発光照明の開発を推進し、照明に用いるエネルギーをLEDの消費電力の1/2を目指す。さらに超省エネルギーな高出力電子源を開発し、様々な電子産業で利用できる次世代電子デバイスの基盤を構築し、電子産業における先導的低炭素化技術の確立を最終目的とする。

本課題を推進するために用いるHC-SWCNTは、理論的に予想される物性を発揮できる唯一の単層カーボンナノチューブである。これまで行われたすべての応用研究は、欠陥だらけの単層カーボンナノチューブの使用により、本来のカーボンナノチューブの特性が発現しないため失敗した。

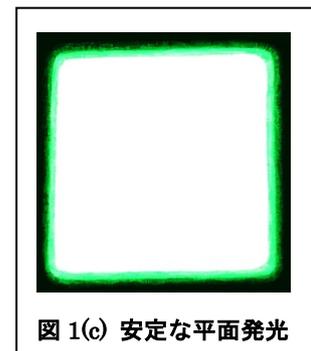
本研究の特徴は、図1(a)に示す完全ネットワークを有するHC-SWCNTと図1(b)に示す単層カーボンナノチューブの電子源に用いるカソード電極面と平行に単層カーボンナノチューブを配向させる点である。これらの開発により、図1(c)に示す長寿命かつ安定な平面発光が得られることがわかった。



+



=



上記の成果により、本格的な単層カーボンナノチューブを用いたフィールドエミッション型平面発光照明の研究がスタートできる段階に入ったと言える。

本研究における数値目標は、高結晶単層カーボンナノチューブの平面電子源としての寿命10000時間以上、電子強度 $3A/cm^2$ 、市販LEDと同程度の輝度効率(60 lm/W)を当初の目的とする。そして、最終的には、輝度効率100 lm/Wかつ消費電力1W未満を目指し、高出力でのジュール熱の発生が小さく、エネルギーロスが無視できる究極の省エネ照明を完成させる。さらに、省エネルギーが困難な高出力電子源を必要とするパワーエレクトロニクス分野への展開ができれば、電力消費の絶対量を下げることにより、エネルギー密度の低い再生可能エネルギーを基盤とする社会の構築に役立つものとする。

3. 研究の方法

研究代表者および分担者が各自テーマに沿って研究開発を遂行する。以下に各メンバーのテーマ及び具体的内容を示す。

田路和幸<研究の推進と単層カーボンナノチューブ表面の電子状態解明>

- ・平面発光型ガラスパネル組立プロセスの検討
Agナノ粒子を用いた真空リークが無い低温シールプロセスを開発する。
- ・平面発光パネル設計および発光特性の確認
2極型平面発光パネルを作製し、発光特性および消費電力の評価を行う。

下位法弘<HC-SWCNTを用いた平面型電子源の開発および蛍光面の輝度効率改良の検討>

- ・線順次駆動型FE電子源の基礎構造構築
電子放出をオンオフするゲート電極構造の基礎設計を確立する。
- ・電子線照射型蛍光面の原理確認および基本構造の検討

多層量子井戸 (MQW) への電子照射による発光輝度効率の改善を行う。

- ・ 蛍光・燐光・残光制御蛍光体による輝度効率の改良
 蛍光体および被覆膜合成手法および組成の改良による外部量子効率を改良する。
 佐藤義倫<HC-SWCNTの電子状態解明とSWCNT担持マトリクスの湿式プロセス検討>
- ・ 高結晶 SWCNT の FE 特性検証
 高結晶 SWCNT の IV 特性と FE 寿命評価より結晶性制御の有効性を確認する。
- ・ 金属・半導体 SWCNT の電界放出特性
 FE 特性評価による金属・半導体 SWCNT 分離の可否の検証を行う。
- ・ 構造改質した半導体 SWCNT の調製とその電界放出特性
 SWCNT 表面の窒素置換による高結晶化 SWCNT の均一分散制御技術を確立する。
 高橋英志<カーボンナノチューブ最表面の化学状態の評価と FE 特性の関連性評価>
- ・ 省エネ型 FE 電子源の構造確立
 パネル駆動消費電力を低減する湿式プロセスをベースにした電極構造を確立する。
- ・ カソードルミネセンス型平面発光層の開発・設計
 可視光発光蛍光体の被覆膜組成改良による長寿命化を促進する。
- 横山 俊<カーボンナノチューブの化学状態分析と分散特性についての検討>
- ・ 高結晶 SWCNT の均一分散
 高結晶 SWCNT の結晶性を保持した孤立分散技術を確立する。

4. 研究成果

本研究の目標値 寿命 10000 時間 (パルス駆動)、電子強度 3A/cm²、輝度効率 60 lm/W に対し、寿命 1300 時間 (直流駆動。パルス駆動換算で約 10400 時間)、電子強度 10A/cm²、輝度効率 86lm/W を達成した。

(1) 高結晶 SWCNT の FE 信頼性検証

1200°C、10⁻⁶Pa の環境下でアニール処理したアーク放電合成型単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を用い、電界電子放出 (FE) 寿命および高電流密度耐圧性を確認した。直流電圧駆動かつ電流密度 30mA/cm² の条件で、1000 時間以上安定した電子放出を (図 2; 高真空高温アニール SWCNT 参照)、かつ 10A/cm² の条件で発熱等によるエネルギー損失することなく 100 分以上安定した FE 電子放出を確認できた。これら結果は、SWCNT の FE 電子源としての応用に SWCNT の結晶性制御は必須であることが判明し、本成果はカーボンナノチューブの電子デバイス実用化に有効な世界初の成果である。

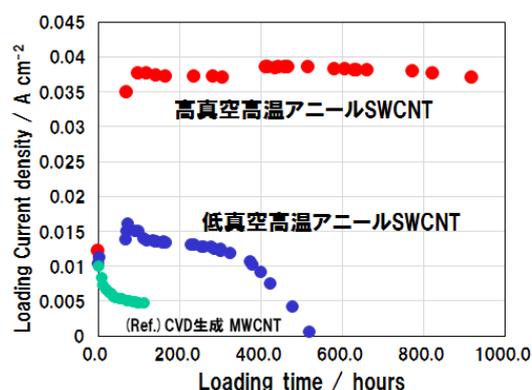


図 2 定電圧条件下での FE 寿命の検証

(2) 線順次駆動型 FE 電子源の基礎構造構築

SWCNT を応用した FE 電子源を用い、線順次走査で駆動する平面型発光パネルの基本構造構築を試みた (図 3(a))。SWCNT を含む電子源層 (カソード) / 電子放出オンオフ制御電極 (ゲート) / 電子照射で蛍光体層 (アノード) の 3 つの電極から構成され、カソード-ゲート電極の簡易パターンの作製 (図 3(b))・発光評価 (図 3(c)) に成功した。平面型発光パネルとして輝度効率 86 lm/W を達成し、SWCNT を用いた FE 電子源として世界初の成果である (図 3(d))。

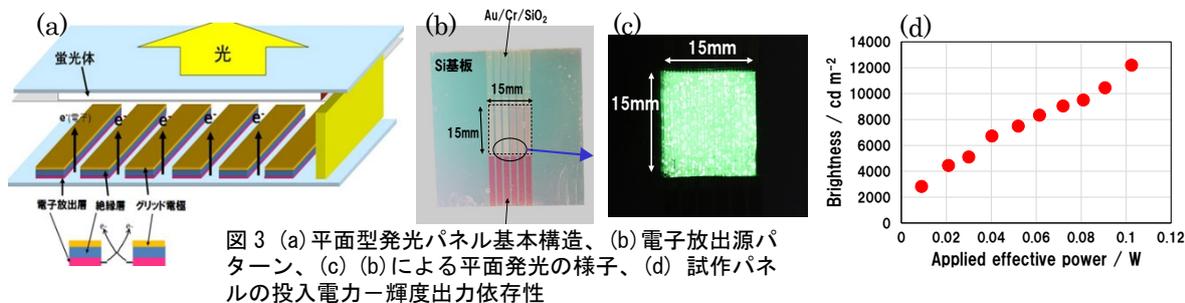


図 3 (a) 平面型発光パネル基本構造、(b) 電子放出源パターン、(c) (b) による平面発光の様子、(d) 試作パネルの投入電力-輝度出力依存性

(3) 酸化ケイ素膜被覆による蛍光体発光寿命の改善基礎効果確認

可視光を発する硫化亜鉛 (ZnS) 蛍光体の表面に酸化ケイ素薄膜を湿式プロセスで被覆し、電子線照射による蛍光体組成の瓦解・劣化を防止し発光寿命の改善を試みた。数ミクロン径の蛍光体に 50~100nm 程度の酸化ケイ素を蛍光体表面に被覆し、約 70% 以上の被覆率で発光寿命を約 1.8 倍に延ばす改善に成功した。

(4) 平面発光型ガラスパネル組立プロセスの検討

パネル内部の真空雰囲気を高真空に維持するためにはパネル封止技術の確立は必須である。我々は、ガラス基板を接着するフリット材として Ag ペーストの採用を試みた (図 4 参照)。低温の焼結 (約 200°C) が可能になり内包する素子及びガラス基板に生じる熱ダメージの低減に有効である。下地層として Ti/Ag 膜の導入による Ag ナノ粒子とガラスの密着性改善、Ag 粒子添加量の最適化および耐熱性有するシリコン系の穴埋め剤 (VACSEAL) を用いて貫通穴を無くすことにより 3.5×10^{-5} Pa の真空度を達成した。低温焼結によるガラスとナノ Ag 粒子の融着及び Ag 膜の微孔化とバックシールの併用により真空リークを殆ど発生しない低温シール手法を確立した。この技術をベースに真空容器構築プロセスの設計を開始する。

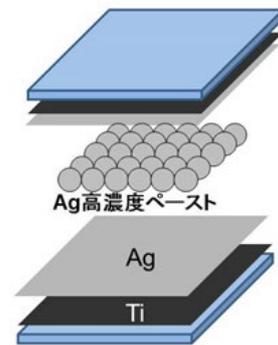


図 4 Ag ペーストによる基板間封止構造

(5) 高結晶 SWCNT の均一分散

湿式分散の報告例が存在しない HC-SWCNT において、表面処理・界面活性剤修飾、および結晶性を破壊しないジェットミルを応用した分散処理方式の併用により世界初の高結晶化 SWCNT の分散処理技術構築を試みた。パールミルなど分散装置について装置毎の分散性評価を行い、HC-SWCNT 均一分散塗料作製に耐える SWCNT 分散装置の選定及び均一分散するための最適化技術の選定に成功した。表 1 に分散手法と分散収率を示す。

表 1 実施試験結果と分散収率 (表中の上澄 CNT 量が該当する)

| | CNT | 分散手法 | 分散剤濃度 mg/cc | 上澄CNT量 (%) | Electric field(V/um) | |
|---------|----------|------------|----------------|---------------|----------------------|---------|
| | | | | | 10uA/cm2 | 1mA/cm2 |
| 目標値 | アニール前CNT | 超音波ホモジナイザー | | 50 | 3.5 | 5.0 |
| 本研究試験結果 | アニール後CNT | 湿式ジェットミル | 2.9 | 57.2 | 3.6 | 5.2 |
| | | | | 61.3 | 3.6 | 5.2 |
| | | | | 62.5 | 3.1 | 4.7 |
| | | | | 60.4 | 3.2 | 5.1 |
| | | | | 60.1 | 2.8 | 4.8 |
| | | | | 8.57 | 72.8 | 3.4 |

(6) 金属性・半導体性単層カーボンナノチューブの電界電子放出特性

純度 99%の金属性単層カーボンナノチューブ (M-SWCNT) と半導体性単層カーボンナノチューブ (S-SWCNT) の水溶液 (NanoIntegris 社製) を購入し、ろ過、SWCNT 表面の残存界面活性剤除去、および SWCNT 骨格の欠陥修復のための、高真空下 (1.0×10^{-5} Pa)、1200°C、3 時間の熱処理を行い、高結晶性 M-SWCNT と S-SWCNT を得た。van der pauw 法による薄膜試料の導電率 (真空中、室温) は 70.1 S/cm (M-SWCNT)、4.5 S/cm (S-SWCNT) であり、それぞれの電子状態を反映した結果を得た。各 SWCNT を ITO 塗膜で挟んだ構造の SWCNT 平面配向型電子源を作製し (図 5(a))、電界電子放出特性を評価した。図 5(b)に電界に対する単位 SWCNT バンドル当たりの電流値を示した。M-SWCNT と S-SWCNT の Turn-on 電界は 6.6、6.8 V/μm であり、ほとんど差がなかった。各試料での 3 pA の電流値に達する電界は 8.3 (M-SWCNT)、9.0 (S-SWCNT) V/μm であり、M-SWCNT の方が低電界で電子を放出した。M-SWCNT ではフェルミエネルギー準位で電子が存在し、かつ S-SWCNT よりも仕事関数が小さいと推測され、この僅かな差は仕事関数と電子状態密度に起因すると考えられる。通常使用するアーク放電法で合成される高結晶 SWCNT は純度 90%の S-SWCNT であるが、今回の知見から、金属・半導体ナノチューブの分離をせずに、そのままの純度 90%の状態での高性能電子源として利用できると言え、産業界で実用可能なものになるという指針が得られた。

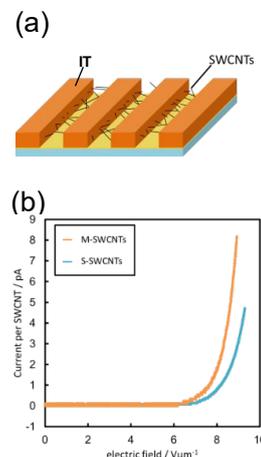


図 5 (a) 平面配向電子源の概要図。(b) 単位 SWCNT バンドル当たりの電流値。

(7) 電子線照射型発光層の原理確認および基本構造の検討

カソードルミネセンス型発光層として、蛍光体以外の発光層として深紫外多重量子井戸 (Multi Quantum Well ; MQW) 発光層が挙げられる。AlN 下地層の結晶性向上および AlGaIn MQW 発光層の平坦性向上を行い、発光波長が 250nm の AlGaIn MQW 内部量子効率を評価した結果、約 80%という効率が得られ同じ波長での他機関の報告例の約 1.4 倍で世界一の効率に成功した。

(8) 蛍光・燐光・残光制御蛍光体合成による輝度効率の改良

蛍光成分が強い蛍光体と燐光・残光成分が強い蛍光体を組み合わせた発光成分積み込み手法を開発し、輝度効率改善を試みた。本デバイスの線順次走査駆動で生じるパルス駆動による発光ブランクを有効活用すべく、長残光タイプ蛍光体を積極的に応用し経時的に連続した発光を生じるアルゴリズムを開発した。輝度ピークが強い蛍光体との組み合わせで、単位時間あたりの電子照射量（＝ドーズ量）に対する輝度効率が約 2.2 倍改善することに成功しており（図 6 参照）、本成果は平面発光デバイスの省エネ駆動を進歩させる重要な技術である。

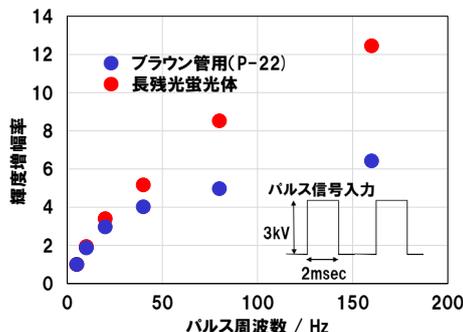


図 6 輝度増幅率 パルス周波数依存性

(9) カソードルミネセンス型発光層の開発およびカソード・アノード 2 極構造発光パネルプロトタイプ開発

上記の MQW 及び蛍光体による発光層の研究開発と並行し、省エネ型平面発光パネルの開発・基礎設計に着手した。カソード・アノードの単純な 2 極構造で省エネを満足する発光パネルを構築し、LED を凌駕する省エネを可能にする実用化に向けたパネル構築のための基礎技術確立に成功した。図 7 に試作パネルの外観および発光の様子を示す。

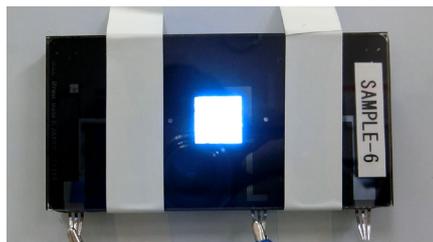


図 7 試作パネルの発光の様子

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計 24 件，うち 3 件 すべて査読有）

① [Norihiro Shimoi](#), [Yoshinori Sato](#), [Kazuyuki Tohji](#), “Highly Crystalline Single-Walled Carbon Nanotube Field Emitters: Energy Loss-Free High Current Output and Long Durability with High Power”, ACS Applied Electronic Materials 1, pp.163-171 (2019).

② [Koji Yokoyama](#), [Yoshinori Sato](#), [Masashi Yamamoto](#), [Tetsuo Nishida](#), [Kenichi Motomiya](#), [Kazuyuki Tohji](#), [Yoshinori Sato](#), “Work function, carrier type, and conductivity of nitrogen-doped single-walled carbon nanotube catalysts prepared by annealing via defluorination and efficient oxygen reduction reaction”, Carbon, 142, pp. 518-527 (2019).

③ [Norihiro Shimoi](#), [Kazuyuki Tohji](#), “Study of high-mobility thin films containing highly crystalline single-walled carbon nanotubes”, International Journal of Engineering Research & Science 4(6), pp. 42-50 (2018).

〔学会発表〕（計 54 件，うち 3 件）

① [下位 法弘](#), 「アンダーゲート型電界電子放出源の開発」, 第 16 回真空ナノエレクトロニクスシンポジウム, 東京, 2019. 2. 28 (口頭) .

② [横山 幸司](#), [佐藤 良憲](#), [山本 雅士](#), [西田 哲郎](#), [本宮 憲一](#), [田路 和幸](#), [佐藤 義倫](#), 「脱フッ素化を経由した単層カーボンナノチューブへの窒素・構造欠陥導入による電子物性の制御と酸素還元触媒活性の発現」, 第 45 回炭素材料学会年会, P-88, 名古屋, 2018. 12. 5 (Poster) (ポスター賞受賞) .

③ [下位 法弘](#), 「カーボンナノチューブの結晶制御による電界電子放出特性の向上」, 日本金属学会 2018 年秋期大会, 仙台, 2018. 9. 20 (口頭, 基調講演) .

〔図書〕（計 3 件，うち 1 件）

① [N. Shimoi](#), “Conductive characteristics of highly crystalline single-walled carbon nanotubes by field emission”, Carbon Nanotubes, InTech - open science - open minds, Hosam El-Din M. Saleh editor, 1-29, ISBN978-1-78923-053-6 (2019 年 4 月出版).

〔産業財産権〕

○出願状況（計 4 件,うち 1 件）

名称：カーボンナノチューブ含有スズドープ酸化インジウム膜およびその製造方法

発明者：[下位 法弘](#), [田路 和幸](#), [福田 健作](#)

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2018-131831

出願年：2018年
国内外の別：国内

○取得状況（計7件,うち1件）
名称：電界電子放出膜、電界電子放出素子、発光素子およびそれらの製造方法
発明者：下位 法弘, 田路 和幸, 田中 泰光, 甲斐 博之
権利者：同上
種類：特許
番号：特許第5926750号
取得年：2016年
国内外の別：国内

〔その他〕

田路・高橋（英）研究室 web.tohoku.ac.jp/nano-eco/
次世代型ライフスタイルの創製を担う機能性複合材料の開発 ncsimd.kankyo.tohoku.ac.jp/
環境物質政策学分野(下位研究室)・環境材料政策学分野(鳥羽研究室) shimoi-toba.jp/

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：下位 法弘
ローマ字氏名：SHIMOI, norihiro
所属研究機関名：東北大学
部局名：環境科学研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：40624002

研究分担者氏名：佐藤 義倫
ローマ字氏名：SATO, yoshinori
所属研究機関名：東北大学
部局名：環境科学研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：30374995

研究分担者氏名：高橋 英志
ローマ字氏名：TAKAHASHI, hideyuki
所属研究機関名：東北大学
部局名：環境科学研究科
職名：准教授
研究者番号（8桁）：90312652

研究分担者氏名：横山 俊
ローマ字氏名：YOKOYAMA, shun
所属研究機関名：東北大学
部局名：環境科学研究科
職名：助教
研究者番号（8桁）：30706809

研究分担者氏名：鳥羽 隆一
ローマ字氏名：TOBA, ryuichi
所属研究機関名：東北大学
部局名：環境科学研究科
職名：教授
研究者番号（8桁）：70508100