

## 1. はじめに

カーボンナノチューブは、 $C_{60}$  フラーレンの副産物として、アーク放電の陰極堆積物中に発見された。それから10年近い時が経過した現在では、ナノチューブはフルーレンよりも注目され、益々研究が盛んになっている。その理由は、エレクトロニクスからエネルギーまで非常に広い分野への応用(表1)が期待されているからである<sup>1)</sup>。樹脂に導電性をを持たせるための添加材、走査プローブ顕微鏡の探針などのように既に実用化の段階に入った応用もある。他方、エネルギー分野において最近注目されている水素吸蔵、二次電池、スーパーキャパシターへの応用に関しては、まだ今後の研究開発の発展を待たねばならない。ここでは、ナノチューブを電子放出素材として利用した電界放出型ディスプレイ(Field Emission Display, FED)の研究開発について紹介する。

分野	応用
複合材料	樹脂の強化 伝導性複合材料 セラミックスの強化 金属の強化 C/C 複合材料
エレクトロニクス	トランジスタ ダイオード 配線
電子源	電界放出型電子源 ディスプレイ(CRT, FED, VFD など) マイクロ波増幅器 工業用/研究用各種電子線装置
ナノテクノロジー	走査プローブ顕微鏡(STM, AFM 等)の探針 ナノスケール加工機械 ナノメカトロニクス構成部品
エネルギー	水素貯蔵 二次電池の電極材料 スーパーキャパシタ
化学	ガスセンサー 触媒およびその担体 有機化学の原料

表1 カーボンチューブの応用分野

## 2. カーボンナノチューブと電界放出

カーボンナノチューブの製造法としては、炭素アーク放電、炭素のレーザー蒸発、炭化水素ガスの熱分解およびプラズマ CVD (Chemical Vapor Deposition) 法などが現在知られている。特に、アーク放電やレーザー蒸発法により得られるナノチューブは構造の完全性が高く、優れた機械強度と電気伝導性を有している。

ナノチューブには、単層ナノチューブ(single-wall nanotube, SWNT)と多層ナノチューブ(multiwall nanotube, MWNT)の2種類がある<sup>2)</sup>。SWNT は一枚の炭素六角網面が円筒状に閉じたチューブでその直径はわずか1~3 nm である。MWNT はこの円筒が

多層に積み重なったチューブで、外径は5~50 nm、中心空洞の直径は3~10 nm である。どちらのチューブも長さは10  $\mu$ m を超え、大きなアスペクト比を持つ。針状炭素からの電子の電界放出はカーボンナノチューブが注目される随分前から研究されていたが<sup>3,4)</sup>、実用には至らなかった。ナノチューブからの電界放出の最初の報告は1995年になされ<sup>5,6)</sup>、この時すでにディスプレイデバイス用の電子放出素材として、その応用が提案されていたが、工業材料としての取扱いや製造プロセスの困難さのため、物理現象そのものに対する興味の域を出なかった。しかし、1998年に、伊勢電子工業と筆者の共同研究によりナノチューブ冷陰極をもつ発光ディスプレイが初めて試作され、実用の可能性が示された<sup>7)</sup>。これを契機にサムソン(韓国)をはじめ多くのディスプレイメーカーもナノチューブFEDの研究を開始した。

## 3. カーボンナノチューブの電界放出素材としての特性

固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉じ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により、真空中に放出される。この現象を電界放出という。電界放出を観測するには、 $10^7$  V/cm (1 V/nm) オーダーの強い電界を表面にかけなければならない。このような強電界を実現するために、通常は先端を鋭く尖らせた金属針が用いられる。その針に負の電圧を掛けると、尖った先端に電界が集中し、必要とされる強電界が得られる。カーボンナノチューブは(1) 鋭い先端と大きなアスペクト比を持ち、(2) 化学的に安定で、(3) 機械的にも強靱で、さらに(4) 原子の拡散がなく高温での安定性に優れている、もちろん(5) 導電性をもつなど、電界放出のエミッター材料として有利な物理化学的性質を備えている。

## 4. ナノチューブFEDへの応用

### 4.1 発光デバイスの試作

当初、未処理のMWNTがそのまま導電ペーストで電極ベースに接着されていたが、現在は、安定な電極形成と大面積への均質な電極を形成を可能とするスクリーン印刷法や吹付け法が用いられている。また、CVD法でナノファイバーを作る場合には、シリコンやガラスの基板に触媒金属の薄膜をパターンニングしておけば、パターンに沿ってナノファイバー陰極を直接得る事もできる。

最初に試作されたディスプレイ素子は、屋外大型表示用の画素として実用されている高電圧型蛍光表示管をベースに、そのフィラメント状熱陰極の代わりにカーボンナノチューブ冷陰極を配置したものである。図1に示すように、この発光素子は陰極、グリッドおよび陽極(蛍光スクリーン)からなる三極真空管の一種である。試作されたナノチューブ陰極は、電流密度で0.1~1 A/cm<sup>2</sup>を取り出すことが可能で、また、寿命試験においても10,000時間以上の安定動作が確認され、カーボンナノチューブ

が電界放出材料として実用可能であることが示された。

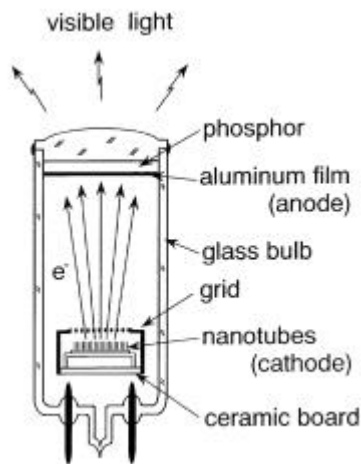


図1 カーボンナノチューブを冷陰極に持つディスプレイ素子

#### 4.2 フラットパネル化

カーボンナノチューブを用いた平面ディスプレイの実現までには、幾つもの課題があるが、それらの中で最も大きな課題は駆動電圧の低減と、電子放出面の均一化である。MNNT を用いた二極型 FED パネルの試作は 1998 年に伊勢電子工業によりはじめて報告され<sup>8)</sup>、1999 年には SMNT を用いたカラーの二極型 FED パネルの試作がサムソンから発表された<sup>9)</sup>。サムソンの二極型カラー FED パネルは、スクリーンサイズが対角 9 インチ、ピクセルサイズは 0.54 mm × 0.32 mm である。200 cd/m<sup>2</sup> の輝度で動画が映し出されている。さらに最近、三極型のカラー FED パネルも伊勢電子工業により試作された<sup>10)</sup>。そのパネル構造を図 2 に示す。スクリーンサイズは 66 mm × 66 mm、ピクセルサイズは 3.0(RGB)mm × 2.54mm である。陽極電圧 6kV、陰極電流密度 1 mA/cm<sup>2</sup> において、105 cd/m<sup>2</sup> を超える極めて明るい輝度が得られているが、表示画面がまだ荒いので、その改善が課題となっている。

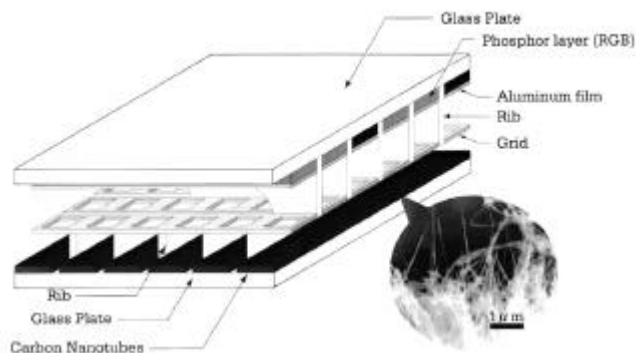


図2 カーボンナノチューブ陰極を用いた平面ディスプレイの構造

#### 5. むすび

ナノチューブ電界放出電子源は、シリコンやモリブデンで作られたスピント型エミッタ<sup>11)</sup>、ダイヤモンド(あるいは“DLC”と呼ばれるダイヤモンド状炭素)薄膜<sup>12)</sup>などの従来の電子放出素材に比べ、電流密度、駆動電圧、頑健さ、寿命などの特性において総合的に優れている。ディスプレイに限らず、今後、マイクロ波増幅器、電子線照射装置など産業用電子源、研究用の種々の電子源にナノチューブが利用されるものと期待される。

電界放出電子源は熱陰極とは異なり陰極を加熱する必要がないので、消費電力が低く、かつ高い電子電流密度を得ることができる。さらに、電子源に使用される炭素は資源としては無尽蔵であり、環境にも悪影響はない。このようにカーボンナノチューブ電界放出電子源は省資源、省エネルギー、環境適合性など、今日の社会的要請に応えるものである。

#### 参考文献

- 1) 齋藤弥八, 固体物理 35 (2000) 印刷中
- 2) 齋藤弥八, 坂東俊治; カーボンナノチューブの基礎 (コロナ社, 東京, 1998)
- 3) F. S. Baker, A. R. Osborn and J. Williams; Nature, 239 (1972) 96
- 4) S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Fukuhara and M. Futamoto; Surface Sci., 86 (1979) 734
- 5) A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert and R. E. Smalley; Science 269 (1995) 1550
- 6) W. A. de Heer, A. Choulay and D. Ugarte; Science 270 (1995) 1179
- 7) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi; Jpn. J. Appl. Phys. 37 (1998) L346
- 8) S. Uemura, T. Nagasako, J. Yotani, T. Shimojo and Y. Saito; SID '98 Digest, pp. 1052-1055.
- 9) W. B. Choi, D. S. Chung, S. H. Park and J. M. Kim, SID'99 Digest, pp. 1134-1137
- 10) S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasako, Y. Saito and M. Yumura; Proc. Euro Display '99 (19th IDRC), pp. 93-96
- 11) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg; J. Appl. Phys. 47 (1976) 5248.
- 12) W. Zhu, G. P. Kochanski and S. Jin; Science 282 (1998) 1471.

#### 連絡先

齋藤 弥八  
 三重大学工学部 教授  
 〒514-8507 三重県津市上浜町 1515  
 Tel: 059-231-9393 Fax: 059-231-9404  
 e-mail: saito@elec.mie-u.ac.jp