

カーボンナノチューブ・ニッケル複合膜からの電子放出

柳 捷凡* 浅見 淳一* 土井 正** 瀧澤 克雄*** 堀川 祐一*** 山下 友明***

Electron Emission from Carbon Nanotubes /Nickel Composite Films

Shohan Yanagi*, Junichi Asami*, Tadashi Doi**, Katuo Takizawa***, Youichi Horikawa***, Tomoaki Yamashita***

キーワード：カーボンナノチューブ，電子放出

Keywords: Carbon nanotubes, Electron emission

1. はじめに

電子放出技術は、重合・架橋，殺菌・滅菌，表示器，ディスプレイ，分析計測など幅広い分野に応用されている。その技術の発展と共に，安定で優れた電界電子放出特性を有する電子源が求められている。1995年にカーボンナノチューブ（CNT）の電界電子放出機能が報告されてから，CNT膜を電界電子放出源としての研究開発が急速に広がってきた^{(1)~(5)}。特に，フィールドエミッションディスプレイ（FED）への応用については大手電機メーカーを中心に研究開発が盛んに行われている。最近，CNT膜以外に，ダイヤモンド膜の電界電子放出特性についても関心が高まっている。Eguchikら⁽⁶⁾はマイクロ波プラズマCVD法でダイヤモンド膜を作成し，その膜の電子放出特性と膜の組成及び粗さとの関連性を調べた。また，非晶質のカーボン膜も電子放出源としての可能性が指摘された⁽⁷⁾。カーบอนは物理的・化学的に安定な材料であり，電界電子放出材料としての応用が期待されている。これまでは種々のカーボン膜の電界電子放出特性についての研究が行われてきたが，CNTと金属との複合膜に着目した研究報告は少ない。そこで，我々は，CNT複合膜の電界電子放出特性とCNTの種類，分散状態及び複合構造との関連性を解明すると共に，高価な設備を必要としない簡易な手法で優れた電界電子放出特性を有するCNT/金属複合膜の開発を行っている。ここでは，CNT含有複合めっき膜についての結果を報告する。

2. 実験方法

厚さ0.3mmのステンレス（SUS304）基板を35mm x 35mmの寸法にカットし，めっき用基板を作製した。CNT原料は外径2nm以下，10nm，80nm及び150nmの太さが異

なる4種類のものを用いた。それぞれのCNTを分散させた無電解ニッケルめっき浴を用いて，ステンレス基板の片面中心部分に複合めっき膜を作製した。蛍光X線式膜厚計，走査型電子顕微鏡及びエネルギー分散型X線分析装置を用いて膜の厚さ，表面状態及び組成を分析評価した。複合めっき膜と，蛍光体を塗布した透明導電性膜付きのガラス板をそれぞれ陰極と陽極とし，陰極-陽極間の距離を500 μ mとして二極管構造素子を作成した。真空度6x10⁻⁶Paのチャンバー内に陰極の電圧を0Vに固定し，陽極に50V刻みで0から18kVまで電圧を印加しながら，電流値をモニタした。分析評価装置は図1に示す。陽極に塗った蛍光体の発光点と経時変化の観察を目視で行った。

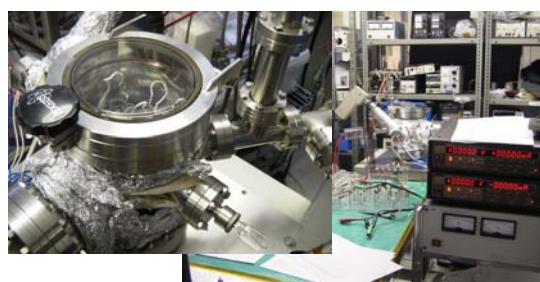


図1 CNT膜の電子放出特性の分析評価装置
左：真空チャンバー，右：制御及び計測器

3. 結果および考察

平均外径150nm，80nmのCNT，及び2nm以下のCNTを含有する複合めっき膜からの電子放出が不安定であり，電流密度が低いことが観測された。これに対し，平均外径10nmのCNTを含有する複合めっき膜は低い電界電子放出開始電圧（閾電圧）と高い電流密度を示し，電子放出源としての可能性を示唆している。図2には複合めっき膜の電界電子放出特性を示す。これらの結果からCNTの太さは複合めっき膜の電界電子放出特性に大きな影響を与えることが分

* 先端加工グループ
** 資源環境グループ
*** 株式会社ホリゾン

かった。その理由は必ずしも明確ではないが、複合めっき膜のCNTの分散状態に関与すると推測される。SEM観察の結果、平均外径80 nm、150 nmのCNTを含有する複合めっき膜にCNTが単分散の状態で見込まれていることが分かった。しかしながら、平均外径10 nm及び2 nm以下のCNTを含有する複合めっき膜の場合は、CNTの凝集体が観察されたが、単分散状態のCNTが明確に確認できなかった。また、2 nm以下のCNTを含有する複合めっき膜の表面に多数球形

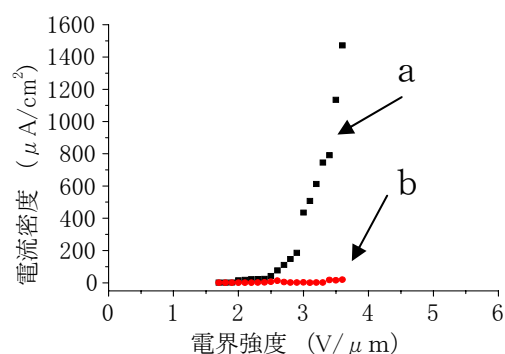


図2 平均外径(a) 10 nm, と(b) 80 nmのCNTを含有するニッケル複合めっき膜の電界電子放出特性

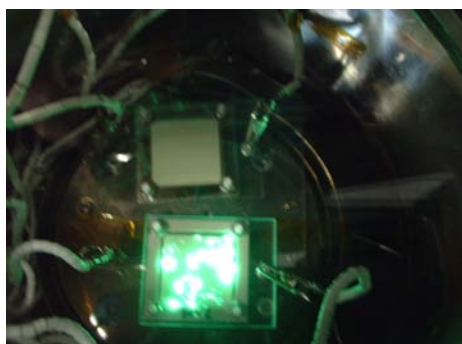


図3 平均外径 10 nm のCNT を含有する複合めっき膜から放出された電子による励起した発光

粒子が析出されていることが分かった。平均外径10 nmのCNTを含有する複合めっき膜から放出された電子が、陽極に塗布した蛍光体に衝突し、安定で輝度の高い発光を励起した。しかしながら、複合めっき膜におけるCNT分布のばらつきによる発光強度分布の不均一性など課題が残されている。その発光パターンは図3に示す。

針状の物質に電界をかけると、先端部分に強い電界が集中するため、比較的低い電圧でも電子放出することが可能である。従来は、金属等の針状の導電材料を用いていたが、金属材料を超微細に加工するためのコストは極めて高いという問題点がある。CNTは、縦横比が非常に大きく端が尖っているため電界集中が起こりやすく、しかも化学的に安定で機械的に強じんであるなど優れた物理化学的性質をも

つため、電界電子放出源として有効とされている。CNTが一層だけの単層CNTと多層構造になった多層CNTに分けられる。原理的には、CNTの直径が細いほど電界電子放出特性がよい。しかしながら、複合めっき膜の場合は、平均外径2 nm以下のCNTよりも平均外径10 nmのCNTがよい電界電子放出特性を示す。平均外径2 nm以下のCNTはほとんど単層CNTである。単層CNTは孤立的ではなく、バンドルの状態となっていることがよく知られている⁽¹⁾。平均外径2 nm以下のCNTを含有する複合めっき膜の電界電子放出特性は単層CNTのバンドル化により劣ると考えられる。CNTとニッケルとの相互作用やCNTの分散状態はどのようにCNTの電界電子放出特性に影響しているかを明確にするために、さらに基礎データの蓄積と検討が求められる。

電子放出源としてのCNT膜は三つの基本的形態、即ち、(1) CNT単独膜、(2) CNTと高分子との複合膜及び(3) CNTと金属との複合膜に分類できる。CNT単独膜の場合は基板からCNTが剥がれやすいという問題点がある。また、CNTと高分子との複合膜の場合は、膜の電気抵抗が高いという欠点がある。これに対し、本研究で開発が進んでいる複合めっき膜は、基板との密着性が良く、電気抵抗が低いなどの特徴があり、新しい電子放出源としての応用が期待される。

4. まとめ

無電解ニッケルめっき法により平均外径の異なる4種類のCNT複合めっき膜を作成し、それぞれの電界電子放出特性を比較検討した。その結果、平均外径10 nmのCNTを含有するニッケル複合めっき膜は冷陰極電子放出源としての機能を有することを見出した。CNTの太さは複合めっき膜の電子放出特性に大きな影響を与えることが確認された。その原因はめっき膜におけるCNTの分散状態と関連していると考えられる。

本研究を行うにあたり、ご協力頂いた当センター資源環境グループの吉本圭子氏、水元和成氏に感謝申し上げます。(平成18年10月25日受付, 平成18年12月14日再受付)

文 献

- (1) W.A.de Heer et al.: Science 270, 1179 (1195)
- (2) 齋藤弥八, 坂東俊治: CNTの基礎, コロナ社, 187 (2002)
- (3) 特許文献: 特開 2005-285344
- (4) 特許文献: 特開 2003-81618
- (5) C.H.P.Pao.: J. Vac. Sic. Technol. B, Vol.21, No.4 1715 (2003)
- (6) Eguchik et al.: New Diam Front Carbon Technol. Vol.12 No.3, 153 (2002)
- (7) Y.J.Li et al.: Applied Physics Letters, Vol.77, No.13, 2021 (2000)