

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-105845

(P2010-105845A)

(43) 公開日 平成22年5月13日(2010.5.13)

(51) Int.Cl.

C01B 31/02 (2006.01)
G02F 1/13357 (2006.01)

F 1

C01B 31/02
G02F 1/13357

テーマコード(参考)

2H191
4G146

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号

特願2008-278869 (P2008-278869)

(22) 出願日

平成20年10月29日 (2008.10.29)

(71) 出願人 504137912

国立大学法人 東京大学

東京都文京区本郷七丁目3番1号

(71) 出願人 000207551

大日本スクリーン製造株式会社

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁

目天神北町1番地の1

(74) 代理人 100110135

弁理士 石井 裕一郎

(72) 発明者 野田 優

東京都文京区本郷七丁目3番1号 国立大学法人東京大学内

最終頁に続く

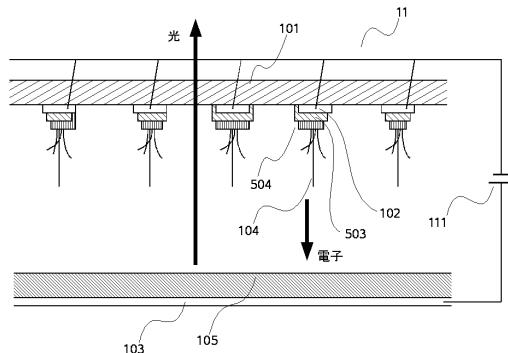
(54) 【発明の名称】カーボンナノチューブ形成方法

(57) 【要約】

【課題】基板の一部を覆う導体上に短い加熱時間でカーボンナノチューブを形成するカーボンナノチューブ形成方法を提供する。

【解決手段】ガラス等の基板101に、Mo等のメッシュ状の導電性部材102を配置し、その上に、Al₂O₃等の触媒担体とFeやCo等の触媒を形成した後、炭素源ガス雰囲気に基板101を置いて、導電性部材102に電圧を印加、あるいは、マイクロ波を照射して短時間だけ加熱すると、触媒担体および触媒を介して導電性部材102から細いカーボンナノチューブ104が成長する。カーボンナノチューブ104は面発光装置11のエミッタとして機能し、導電性部材102はカソード電極としても機能する。

【選択図】図3



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基板の表面の一部を覆うように導電性部材を配置する導電性部材配置工程、
 前記配置された導電性部材上に触媒を配置する触媒配置工程、
 前記触媒が配置された基板を炭素源ガス雰囲気に置く基板設置工程、
 前記炭素源ガス雰囲気に置かれた基板に配置された導電性部材を短時間加熱し、前記触
 媒からカーボンナノチューブを成長させる加熱工程
 を備えることを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載のカーボンナノチューブ形成方法であって、
 前記導電性部材配置工程では、前記導電性部材を線状、櫛形、あるいは、メッシュ状に
 配置することにより、前記基板の表面の 0.1 パーセント乃至 50 パーセントを覆う
 ことを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【請求項 3】

請求項 2 に記載のカーボンナノチューブ形成方法であって、
 前記導電性部材配置工程では、幅 1 μm 乃至 50 μm の導電性細線を、間隔 10 μm 乃
 至 500 μm で線状、櫛形、あるいは、メッシュ状に配置する
 ことを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【請求項 4】

請求項 2 または 3 に記載のカーボンナノチューブ形成方法であって、
 前記導電性部材配置工程では、Mo を前記導電性部材として線状に配置し、
 前記触媒配置工程では、Al₂O₃ を触媒担体として前記導電性部材に接するように配置し
 、Fe もしくは Co を前記触媒として、前記触媒担体に接するように配置する
 ことを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のカーボンナノチューブ形成方法であって、
 前記加熱工程では、前記導電性部材を 10 秒以下の短時間加熱する
 ことを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【請求項 6】

請求項 5 に記載のカーボンナノチューブ形成方法であって、
 前記加熱工程では、前記導電性部材をパルス状に通電することにより前記導電性部材を
 加熱する
 ことを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【請求項 7】

請求項 5 に記載のカーボンナノチューブ形成方法であって、
 前記加熱工程では、前記導電性部材にパルス状に電磁波を照射することにより前記導電
 性部材を加熱する
 ことを特徴とするカーボンナノチューブ形成方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、基板の一部を覆う導体上に短い加熱時間でカーボンナノチューブを形成する
 のに好適なカーボンナノチューブ形成方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

従来から、カーボンナノチューブを利用した各種の電子機器を製造するため、炭素源ガ
 ス雰囲気に基板を置いて基板を加熱することによりカーボンナノチューブを成長させる技
 術が提案されている。また、カーボンナノチューブを成長させるための触媒についても、
 研究が進められている。このような技術は、下に掲げる非特許文献 1 乃至 3 に開示されて
 いる。

10

20

30

40

50

【0003】

ここで、非特許文献1には、基板表面全体にCrとCoの層を形成してマイクロ波を照射することにより、カーボンナノチューブを成長させる技術が開示されている。

【0004】

一方、非特許文献2には、Fe/Al₂O₃触媒を用いて単層カーボンナノチューブ(SWNT; Single Walled Carbon NanoTube)を短時間で成長させる技術が開示されている。

【0005】

さらに、非特許文献3では、基板上にカーボンナノチューブを形成するために、炭素源ガス雰囲気で400℃で30分間の加熱を行う技術が開示されている。

【0006】

【非特許文献1】Boem-Jin Yoon and et al, Fabrication of Flexible Carbon Nanotube Field Emitter Arrays by Direct Microwave Irradiation on Organic Polymer Substrate, JACS communications, vol.127, pp.8234-8235, Journal of American Chemical Society, 2005年5月20日にウェブ公表

【非特許文献2】Suguru NODA, Kei HASEGAWA, Hisashi SUGIME and Kazunori KAKEHI, Millimeter-Thick Single-Walled Carbon Nanotube Forests: Hidden Role of Catalyst Support, Japanese Journal of Applied Physics, vol.16, No.17, pp.L399-L401, 2007年4月20日にオンライン公表

【非特許文献3】Y.Shiratori, H.Hiraoka and Y.Takeuchi, One-step formation of aligned carbon nanotube field emitters at 400℃, Applied Physics Letters, vol.82, No.15, 2003年4月14日

10

20

30

40

50

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

たとえば、フィールドエミッショントラップ装置にカーボンナノチューブを利用する場合、カーボンナノチューブに電圧を印加して電子を放出させるため、導電性材料上にカーボンナノチューブを成長させる必要がある。

【0008】

一方で、カーボンナノチューブを成長させるためには加熱を行う必要があるが、ディスプレイ用の基板や安価なソーダライムガラス基板は歪点が550℃～600℃程度と低いため、これらに悪影響を及ぼさない技術が求められている。

【0009】

非特許文献3に開示される技術では、基板の耐熱性を考慮して、400℃の低温でカーボンナノチューブを成長させるが、成長に要する時間が30分と極めて長いため、カーボンナノチューブの形成に要する時間を短くしたい、という要望もある。

【0010】

本発明は、上記のような課題を解決するもので、基板の一部を覆う導体上に短い加熱時間でカーボンナノチューブを形成するのに好適なカーボンナノチューブ形成方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0011】**

本発明の第1の観点に係るカーボンナノチューブ形成方法は、導電性部材配置工程、触媒配置工程、基板設置工程、加熱工程を備え、以下のように構成する。

【0012】

すなわち、導電性部材配置工程では、基板の表面の一部を覆うように導電性部材を配置する。

【0013】

一方、触媒配置工程では、配置された導電性部材上に触媒を配置する。

【0014】

さらに、基板設置工程では、触媒が配置された基板を炭素源ガス雰囲気に置く。

【0015】

そして、加熱工程では、炭素源ガス雰囲気に置かれた基板に配置された導電性部材を短時間加熱し、触媒からカーボンナノチューブを成長させる。

【0016】

また、本発明のカーボンナノチューブ形成方法において、導電性部材配置工程では、導電性部材を線状、櫛形、あるいは、メッシュ状に配置することにより、基板の表面の0.1パーセント乃至50パーセントを覆うように構成することができる。

【0017】

また、本発明のカーボンナノチューブ形成方法において、導電性部材配置工程では、幅1μm乃至50μmの導電性細線を、間隔10μm乃至500μmで線状、櫛形、あるいは、メッシュ状に配置するように構成することができる。10

【0018】

また、本発明のカーボンナノチューブ形成方法において、導電性部材配置工程では、Moを導電性部材として線状に配置し、触媒配置工程では、Al₂O₃を触媒担体として導電性部材に接するように配置し、FeもしくはCoを触媒として、触媒担体に接するように配置するように構成することができる。

【0019】

また、本発明のカーボンナノチューブ形成方法において、加熱工程では、導電性部材を10秒以下の短時間加熱するように構成することができる。

【0020】

また、本発明のカーボンナノチューブ形成方法において、加熱工程では、導電性部材をパルス状に通電することにより導電性部材を加熱するように構成することができる。20

【0021】

また、本発明のカーボンナノチューブ形成方法において、加熱工程では、導電性部材にパルス状に電磁波を照射することにより導電性部材を加熱するように構成することができる。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、基板の一部を覆う導体上に短い加熱時間でカーボンナノチューブを形成するのに好適なカーボンナノチューブ形成方法を提供することができる。30

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下に本発明の実施形態を説明する。なお、以下に説明する実施形態は説明のためのものであり、本願発明の範囲を制限するものではない。したがって、当業者であればこれらの各要素もしくは全要素をこれと均等なものに置換した実施形態を採用することができるが、これらの実施形態も本発明の範囲に含まれる。

【実施例1】

【0024】

図1は、カーボンナノチューブを利用した面発光装置を利用した液晶ディスプレイパネルの部分断面図である。以下、本図を参照して説明する。40

【0025】

本図に示すように、液晶ディスプレイ10は、面発光装置11、偏光フィルタ12、透明電極13、液晶14、透明電極15、カラーフィルタ16、偏光フィルタ17を、この順に重ねた構造となっている。

【0026】

面発光装置11から発せられた光は、偏光フィルタ12を介して偏光が揃えられる。液晶14は、透明電極13および透明電極15の間に印加される電圧によって光を通過させるか否かを決定するシャッターとして機能する。カラー液晶の場合には、液晶14を通過した光は、光の三原色のそれぞれに相当する画素を構成するカラーフィルタ16を通過し、偏光フィルタ17を通過して、外部に出力される。50

【0027】

図2は、カーボンナノチューブを利用した面発光装置の第1の実施形態を示す部分断面図である。以下、本図を参照して説明する。

【0028】

本図に示すように、面発光装置11の基板101上には、カソード電極として機能する導電性部材102から、アノード電極として機能する導電性面状体103に向かって、カーボンナノチューブ104が伸びており、このカーボンナノチューブ104がエミッタとして機能する。

【0029】

導電性部材102の上には、触媒担体503および触媒504が形成され、カーボンナノチューブ104は、触媒504の表面から成長している。

10

【0030】

なお、触媒担体503は基板101および導電性部材102の全体を覆い、触媒504は触媒担体503全体を覆っているが、後述するように、製造工程を変更することで、導電性部材102の上のみに触媒担体503や触媒504が形成されるようにすることも可能である。

20

【0031】

また、本図では、理解を容易にするために、導電性部材102、触媒担体503、触媒504の厚さや、カーボンナノチューブ104の配置密度、長さ等を誇張して描いている。これらは、以降の実施形態や図でも同様である。

20

【0032】

また、本図においては、触媒504表面のうち、導電性部材102の上面からカーボンナノチューブ104が成長しているが、導電性部材102の上面そのものではなく、触媒504表面のうち、導電性部材102の縁の近傍に相当する領域からカーボンナノチューブ104を成長させることも可能である。

【0033】

なお、カーボンナノチューブ104の表面は、薄い保護層でオーバーコートすることも可能である。カーボンナノチューブ104は、残留する微量の水蒸気等から生じる酸化剤等の影響で、徐々に酸化し、損傷してしまうことがある。これを防止するために、酸化に強く表面張力の小さい導電性物質、たとえば、ZnO等で、1nm～5nm程度の薄い皮膜を形成する。なお、本図においては、理解を容易にするため、この保護層については、図示を省略している。これは、以降の実施形態や図でも同様である。

30

【0034】

電源111により導電性部材102と導電性面状体103との間に電圧を印加すると、カーボンナノチューブ104の先端から電子が射出され導電性面状体103に至り、導電性面状体103を貫通して、導電性面状体103の裏面（カーボンナノチューブ104に対向する面の反対側の面）に配置された蛍光体105を励起して、蛍光体105を発光させる。

40

【0035】

蛍光体105から発せられた光のうち、本図下方に進もうとする光は導電性面状体103の裏面により反射されるので、面発光装置11から発せられる光は、すべて、本図上方に進むこととなる。

【0036】

本実施形態では、面発光装置11の蛍光体105側が、液晶ディスプレイ10の偏光フィルタ12に接すこととなる。

【0037】

図3は、カーボンナノチューブを利用した面発光装置の第2の実施形態を示す部分断面図である。以下、本図を参照して説明する。本図における構成は、図2に示す構成と、光が発せられる方向が異なる。

50

【0038】

本図に示すように、面発光装置 11 の基板 101 には、カソード電極として機能する導電性部材 102 から、アノード電極として機能する導電性面状体 103 に向かって、カーボンナノチューブ 104 が伸びており、このカーボンナノチューブ 104 がエミッタとして機能する。基板 101 は、ソーダライムガラスなどの透明な素材で構成される。

【0039】

導電性部材 102 の上には、触媒担体 503 および触媒 504 が形成され、カーボンナノチューブ 104 は、触媒 504 の表面から成長している。

【0040】

電源 111 により導電性部材 102 と導電性面状体 103 との間に電圧を印加すると、カーボンナノチューブ 104 の先端から電子が射出され導電性面状体 103 に向かうが、その途中で、導電性面状体 103 の表面（カーボンナノチューブ 104 に対向する面）に配置された蛍光体 105 に衝突するので、蛍光体 105 が発光する。

10

【0041】

蛍光体 105 から発せられた光のうち、本図下方に進もうとする光は導電性面状体 103 の表面により反射されるので、面発光装置 11 から発せられる光は本図上方に進み、導電性部材 102 の隙間および基板 101 を通過する。

【0042】

なお、本図においては、図 2 とは製造工程を変更することで、触媒担体 503 と触媒 504 が、導電性部材 102 のみを覆う（一部が基板 101 にはみ出ても良い。）ようにして、光の透過性を向上させている。

20

【0043】

ただし、図 2 のように、触媒担体 503 と触媒 504 が基板 101 の全面を覆う場合であっても、触媒担体 503 と触媒 504 を薄く透明にすることで、光の透過性を向上させることができる。

【0044】

したがって、本実施形態では、面発光装置 11 の基板 101 側が、液晶ディスプレイ 10 の偏光フィルタ 12 に接することとなる。

【0045】

上記の面発光装置 11 においては、いずれも、導電性部材 102 は一定の間隔をもって配置されている。したがって、蛍光体 105 が発光する間隔や、面発光装置 11 から出力される光も、この間隔を空間的な周期として持つ。

30

【0046】

したがって、液晶 14 の画素の大きさを導電性部材 102 の間隔の整数倍としておくと、各画素が照らされる照度が一様になる。

【0047】

また、蛍光体 105 として、赤色蛍光体、青色蛍光体、緑色蛍光体を利用できる場合には、これら三原色の蛍光体のそれぞれ一定の周期で配置する。たとえば、各蛍光体の幅を 100 μm とすると、この幅は、液晶 14 の画素の周期と一致する。そして、導電性部材 102 の間隔は、100 μm を整数で割った間隔、たとえば、100 μm、50 μm、25 μm、20 μm 等とすれば良い。

40

【0048】

図 4 は、基板 101 に配置される導電性部材 102 の形状の一例を示す説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【0049】

本図に示すように、基板 101 上に配置される導電性部材 102 は、電圧が印加されるパッド 401、印加された電圧を伝達する基幹電極 402、基幹電極 402 の間を繋ぐ多数の細線 403 からなっており、基幹電極 402 と細線 403 とが、細長い形状のメッシュ状をなしており、その隙間によって、スリット 451 が形成されることになる。

【0050】

基幹電極 402 の幅は、液晶ディスプレイ装置の画素の配置等に応じて、適宜定めるこ

50

とが可能である。

【0051】

基板101には、ソーダライムガラスなどの安価な素材を利用することができる。また、導電性部材102としては、Moを利用するものが典型的である。

【0052】

図3と図4を組み合わせた態様では、スリット451を介して光が通過することとなる。

【0053】

一方、本図においては、理解を容易にするため、細線403および基幹電極402の幅を誇張して太く描いている。

【0054】

実際には、基板101のうち、導電性部材102で覆われる面積の割合は、0.1パーセント～50パーセント程度、典型的には10パーセント以下とすることが望ましい。

【0055】

細線403の長さ、すなわち、基幹電極402同士の間隔は、0.1mm～2mm程度とし、細線403の幅は、1μm～50μm程度、典型的には1μm～10μmとし、細線403の間隔、すなわち、スリット451の幅は、10μm～500μm程度、典型的には10μm～100μmとする。

【0056】

これらの幅や長さ、間隔、大きさは、画素の大きさに対応させる等、用途に応じて適宜変更が可能である。

【0057】

当該基板101を面発光装置11に利用する際には、本図右側のパッド401aと本図左側のパッド401bとは、いずれも、カソード電極への電圧印加位置となり、同じ電位を保つこととなる。

【0058】

しかしながら、導電性部材102は、導電性を有するとはいえ、完全導体ではないから、細線403に電流を流せば発熱する。

【0059】

そこで、面発光装置11のカーボンナノチューブ104を成長させるために、この発熱現象を利用する。

【0060】

電流を流すには、パッド401aとパッド401bとの間に電圧を印加したり、導電性部材102にマイクロ波を照射する、等の手法が考えられる。

【0061】

以下では、基板101の導電性部材102上にカーボンナノチューブ104を形成する典型的な技術の一つについて、さらに詳細に説明する。

【0062】

図5A、図5B、図5C、図5D、図5E、図5F、図5G、図5H、図5Iは、基板101の導電性部材102上にカーボンナノチューブ104を形成する工程の各段階の様子を示す一部断面図である。以下、これらの図を参照して説明する。

【0063】

基板101を用意し(図5A)、基板101の表面にMoをスパッタして、導電性層501を形成する(図5B)。ここで形成される導電性層501の厚さは、導電性部材102の厚さとなり、典型的には10nm～100nm程度である。

【0064】

ついで、レジスト502を導電性層501の表面に塗布して(図5C)、図4に示すような導電性部材102のマスクパターンを形成して露光し(図5D)、導電性層501をエッチングして(図5E)、レジスト502を剥離する(図5F)。

【0065】

10

20

30

40

50

さらに、触媒担体 503 となる Al_2O_3 をスパッタする(図 5G)。本図に示すように、触媒担体 503 は、基板 101 および導電性部材 102 の全体を覆うことになる。

【0066】

ついで、触媒 504 となる Fe もしくは Co をスパッタする(図 5H)。触媒 504 は、触媒担体 503 の全体を覆うことになる。

【0067】

このようにして、基板 101 の表面上に導電性部材 102 が、導電性部材 102 の表面上に触媒担体 503 が、触媒担体 503 の表面上に触媒 504 が配置されたら、基板 101 を C_2H_2 などの炭素源を含むガス雰囲気内に配置して、導電性部材 102 を、パルス的に 1 回加熱することにより、 CVD (Chemical Vapor Deposition; 化学気相成長) を行う。

10

【0068】

すると、その時間内に細いカーボンナノチューブ 104 が、触媒 504 の表面のうち、導電性部材 102 の近傍に相当する部分から成長する(図 5I)。

【0069】

加熱の手法は、導電性部材 102 におけるパッド 401a とパッド 401bとの間にパルス状に電圧を印加して、細線 403 に電流を流すことにより行うのが典型的であるが、マイクロ波などの電磁波をパルス状に導電性部材 102 に照射することによっても加熱が可能である。

20

【0070】

加熱の温度、時間や炭素源ガスの濃度は、非特許文献 2 に開示される技術を応用して定めることができる他、カーボンナノチューブ 104 の細さや長さが所望の範囲となるように、事前実験を行うことによって定めることができる。典型的には、0.01秒～10秒程度の短時間加熱とする。

【0071】

導電性部材 102、触媒担体 503、触媒 504 は、加熱によって急速に高温となるが、基板 101 は肉厚で、熱伝導率も低いため、直ちに高温となることはない。上記のように加熱時間が短い場合には、基板 101 が加熱によって劣化することは、事実上ない。

【0072】

なお、カーボンナノチューブ 104 の成長の後、ZnO 等の酸化に強く表面張力が小さい導電性物質の 1 nm～5 nm 程度の厚さの薄い層を、カーボンナノチューブ 104 の表面、および、典型的には、その他の露出面にも形成して、酸化・損傷に対する保護層とする手法を採用することもできる。

30

【0073】

さて、ここで形成されるカーボンナノチューブ 104 は、従来の面発光装置で利用されている太いものとは異なり、単層ないし 3 層程度の細いカーボンナノチューブが絡み合った構造となるのが典型的である。この場合、カーボンナノチューブ 104 の先端が鋭いことから、電界集中が生じ、面発光を生じさせる際にも、アノード電極とカソード電極との間に印加する電圧が低くてすむ。

40

【0074】

また、カーボンナノチューブが細いことから、カーボンナノチューブ 104 の長さは短くとも、電界集中を効果的に起こすことができる。

【0075】

このため、アノード電極とカソード電極の間隔を小さくすることができ(典型的には、 $0.1 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 程度)、高分解能を実現することができる。

【0076】

また、蛍光体 105 の膜厚を $0.1 \mu\text{m}$ 以下に薄くした場合には、アノード電極とカソード電極の間隔は $1 \mu\text{m}$ 以下とすることが可能であり、この場合には、 $1 \text{kPa} \sim$ 常圧の気圧下で、面発光装置 11 を駆動することができるようになる。

50

【0077】

上記手順では、導電性層 501 を形成し、レジスト 502 を塗布し、エッチングを行って導電性部材 102 のパターンを形成してから、レジスト 502 を剥離し、その後に、触媒担体 503 と触媒 504 をスパッタしていたが、この順序は適宜変更が可能である。

【0078】

たとえば、導電性層 501 を形成し、触媒担体 503 と同じ素材をスパッタして層を形成し、触媒 504 と同じ素材をスパッタして層を形成した後に、レジスト 502 を塗布し、エッチングを行って、導電性部材 102、触媒担体 503、触媒 504 のパターンを形成してから、レジスト 502 を剥離する手順を採用することも可能である。この場合は、触媒担体 503 や触媒 504 は、導電性部材 102 と同じパターンで配置されることになり、基板 101 の一部が露出することとなる。

10

【0079】

この場合、触媒担体 503 や触媒 504 によって基板 101 が覆われる領域が減少することから、基板 101 を通過する光の量が増えることとなる。

【0080】

また、導電性層 501 を形成し、触媒担体 503 と同じ素材をスパッタして層を形成した後に、レジスト 502 を塗布し、エッチングを行って、導電性部材 102、触媒担体 503 のパターンを形成してから、レジスト 502 を剥離し、さらに触媒 504 をスパッタする手順を採用しても良い。この場合は、触媒担体 503 は、導電性部材 102 と同じパターンで配置されることになるが、触媒 504 は基板 101 を覆うこととなる。

20

【0081】

この際に、触媒担体 503 が導電性部材 102 から基板 101 へはみ出たり、触媒 504 が触媒担体 503 から導電性部材 102 や基板 101 にはみでることがあつても、これらが接していれば、カーボンナノチューブ 104 を成長させることができある。

【0082】

図 6 は、上記の技術において、1 秒間のパルス加熱 CVD により、導電性部材 102 の細線 403 上に成長させたカーボンナノチューブ 104 の様子を示す SEM (Scanning Electron Microscope ; 走査型電子顕微鏡) 写真である。なお、符号は図示を省略している。

【0083】

本図に示す例においては、細線 403 は、幅約 $3 \mu m$ であり、写真の右端・左端の細線 403 が配置されていない部分と写真中央部の細線 403 上と、では、カーボンナノチューブ 104 が成長している度合が著しく異なり、この断面では、細線 403 上が高い「丘」や「台地」のような形状をなしていることがわかる。

30

【0084】

特に、細線 403 上では、カーボンナノチューブ 104 の長さは $0.5 \mu m \sim 1.0 \mu m$ 程度となっており、面発光装置 11 のエミッタとして十分に機能しうる。

【0085】

成長したカーボンナノチューブ 104 は極めて細いことも本図から明らかである。すなわち、単層ないし 3 層程度の細いカーボンナノチューブが絡み合った構造となっている。

【0086】

図 7 は、図 6 とは異なる条件で、1 秒間のパルス加熱 CVD により、導電性部材 102 の細線 403 上に成長させたカーボンナノチューブ 104 の様子を示す SEM 写真である。なお、符号は図示を省略している。

40

【0087】

本図に示す例においては、細線 403 は、画面中央に配置され、幅は約 $2 \mu m$ であり、その他の諸元は図 6 と同様である。写真の右端・左端の細線 403 が配置されていない部分と、写真中央の細線 403 上と、では、カーボンナノチューブ 104 が成長している度合が著しく異なり、この断面では、細線 403 上が低い「谷」や「渓谷」のような形状をなしていることがわかる。

【0088】

50

すなわち、細線 403 上では、カーボンナノチューブの成長は $0.1 \mu\text{m}$ 程度であるが、細線 403 を挟む領域では、カーボンナノチューブの成長は $0.7 \mu\text{m} \sim 0.9 \mu\text{m}$ 程度である。

【0089】

本図の成長条件では、図 6 の場合よりも、細線 403 が加熱される温度が高くなっている。このため、触媒 504 の細線 403 の近傍のうち、細線 403 上ではない領域の温度がカーボンナノチューブ 104 の成長に適した温度となったものと考えられる。この様では、カーボンナノチューブ 104 の集合体の角が尖っているため、エミッション特性は良好と考えられる。

【0090】

図 8 は、ある用途に適したカーボンナノチューブ 104 の成長の様子を示す説明図である。以下、本図を参照して説明する。

【0091】

図 2、図 3 では、理解を容易にするため、カーボンナノチューブ 104 の長さや密度を誇張して表記していたが、フィールドエミッション等を含め、用途によっては、カーボンナノチューブ 104 の密度が、ある程度疎らであることが望ましい場合もある。本図に示す例では、カーボンナノチューブ 104 は疎らに形成されており、効率良く電界集中を実現することができる。

【0092】

このように、パルス加熱で印加する電圧やパルスの時間長、細線 403 の幅、長さ、スリット 451 の幅など、各種の条件を適宜変更することによって、カーボンナノチューブ 104 の密度や長さ、触媒 504 表面においてカーボンナノチューブ 104 が成長する位置（細線 403 の上か、それを外れた領域か、等。）等を調整することが可能である。

【0093】

図 9 は、成長したカーボンナノチューブの様子を示す SEM 写真である。これは、図 8 に示すカーボンナノチューブ 104 の実例に相当するものである。以下、本図を参照して説明する。

【0094】

本図では、導電性部材 102 の細線 403（本図の「導電性部材有り」の領域）の間隔、すなわち、スリット 451（本図の「導電性部材無し」の領域）の幅が、 $20 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ の場合に、所定の条件でカーボンナノチューブ 104 を成長させた様子を示している。

【0095】

間隔が $20 \mu\text{m}$ および $50 \mu\text{m}$ の場合には、導電性部材 102 同士が互いに近くにあり、スリット 451 の領域を温め合うこととなるため、導電性部材 102 の上ではなく、その周辺でカーボンナノチューブ 104 が成長している。

【0096】

一方、間隔が $100 \mu\text{m}$ および $200 \mu\text{m}$ の場合には、上記の場合よりも導電性部材 102 の温度が低いため、導電性部材 102 の上にカーボンナノチューブが成長している。

【0097】

さて、以下では、試作を行った面発光装置 11 の諸元と、発光性能ならびに印加電圧と電流の関係について説明する。

【0098】

ガラス性の基板 101 上に導電性部材 102 を、Mo を 100nm 厚に積層し、触媒担体 503 を、 Al_2O_3 を 20nm 厚に積層し、触媒 504 を、Fe を 1nm 厚に積層した。

【0099】

導電性部材 102 のパターンの形状としては、細線 403 の幅を $2 \mu\text{m}$ 、長さを 2mm とし、細線 403 の間隔（Space）を $20 \mu\text{m}$ 、 $50 \mu\text{m}$ 、 $100 \mu\text{m}$ 、 $200 \mu\text{m}$ の 4 通りとした。

【0100】

10

20

30

40

50

また、炭素源ガスとして、 C_2H_2 を4 Torr (533 Pa)、 H_2 を200 Torr (26.6 kPa)、Arを556 Torr (74.1 kPa)の混合ガスを用いた。

【0101】

そして、100Vの電圧を2秒間印加して、導電性部材102を加熱することとした。

【0102】

さらに、蛍光体105の膜厚は約10 μm、基板101と蛍光体105との間隔は150 μmとして、図3に示す反射型の態様を採用し、面発光装置11を試作して、気圧 0.7×10^{-5} Paの下でデューティ比1/2、周波数100Hzの交流電圧(Voltage)をアノード電極とカソード電極の間に印加して、発光の様子を調べた。

【0103】

図10は、このようにして形成された面発光装置11の発光の様子を撮影した写真である。図11は、面発光装置11への印加電圧と電流との関係を表すグラフである。以下、本図を参照して説明する。

【0104】

本図に示すように、発光の明度は、細線403の間隔(Space)が20 μmの場合が最も高く、また、印加電圧(Voltage)は、500Vの場合が最も高い。これは、図11に示されるグラフにおいて、最も高い電流(Current/μA)を得る電圧(Voltage/V)が500Vである場合に呼応する。この場合の電流は、約400 μAである。

【0105】

以下、各種の諸元を採用して試作を試みた結果を示す。

【0106】

基板101として1.3 mm厚ソーダライムガラスを採用してカーボンナノチューブ104の形成を試みた。加熱時間として1秒間を採用し、電圧印加による初期熱量を、2.4MW/m²、2.6MW/m²、3.0MW/m²、3.2MW/m²の4通りを採用した。

【0107】

この結果到達した温度は、順にそれぞれ、812K、825K、880K、910Kである。

【0108】

2.4MW/m²、2.6MW/m²では、基板101に割れは生じなかつたが、3.0MW/m²では導電性部材102が基板101から浮き上がってしまい、3.2MW/m²では基板101に割れが生じた。

【0109】

また、カーボンナノチューブ104は、2.4MW/m²では成長しなかつたものの、2.6MW/m²、3.0MW/m²、3.2MW/m²では成長が見られた。

【0110】

したがって、この場合、初期熱量は2.6MW/m²とすれば良いことがわかった。

【0111】

また、基板101として2.8 mm厚高歪点ガラス(AGC PD200)を採用してカーボンナノチューブ104の形成を試みた。電圧印加による初期熱量および加熱時間として、4.0MW/m²を1秒、4.5MW/m²を1秒、4.0MW/m²を2秒の3通りを採用した。

【0112】

この結果到達した温度は、順にそれぞれ、900K、1050K、1190Kである。

【0113】

この結果、いずれもカーボンナノチューブ104の成長が見られたが、4.0MW/m²で2秒では基板101に割れが生じ、4.5MW/m²で1秒では、3.0MW/m²では導電性部材102が基板101から浮き上がってしまった。

【0114】

したがって、この場合、4.0MW/m²を1秒とすれば良いことがわかった。

【0115】

このほか、図9に示した4通りのカーボンナノチューブ104の成長の様子のそれについても発光の様子を調べたところ、導電性部材102の周辺にカーボンナノチューブ

10

20

30

40

50

104が成長する20μm間隔および50μm間隔のエミッタの方が、導電性部材102の上部にカーボンナノチューブ104が成長する100μm間隔および200μm間隔のエミッタよりも、発光性能が高いことが実験で判明した。

【産業上の利用可能性】

【0116】

本発明によれば、基板の一部を覆う導体上に短い加熱時間でカーボンナノチューブを形成するのに好適なカーボンナノチューブ形成方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0117】

【図1】カーボンナノチューブを利用した面発光装置を利用した液晶ディスプレイパネルの部分断面図である。 10

【図2】カーボンナノチューブを利用した面発光装置の第1の実施形態を示す部分断面図である。

【図3】カーボンナノチューブを利用した面発光装置の第2の実施形態を示す部分断面図である。

【図4】基板に配置される導電性部材の形状の一例を示す説明図である。

【図5A】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図5B】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。 20

【図5C】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図5D】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図5E】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図5F】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図5G】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。 30

【図5H】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図5I】基板の導電性部材上にカーボンナノチューブを形成する工程のある段階の様子を示す一部断面図である。

【図6】パルス加熱CVDにより、導電性部材の細線上に成長させたカーボンナノチューブの様子を示すSEM写真である。

【図7】パルス加熱CVDにより、導電性部材の細線上に成長させたカーボンナノチューブの様子を示すSEM写真である。

【図8】ある用途に適したカーボンナノチューブの成長の様子を示す説明図である。

【図9】成長したカーボンナノチューブの様子を示すSEM写真である。 40

【図10】試作された面発光装置の発光の様子を撮影した写真である。

【図11】面発光装置への印加電圧と電流との関係を表すグラフである。

【符号の説明】

【0118】

10 液晶ディスプレイ

11 面発光装置

12 偏光フィルタ

13 透明電極

14 液晶

15 透明電極

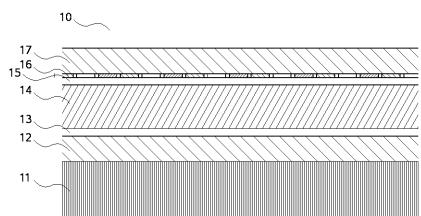
40

50

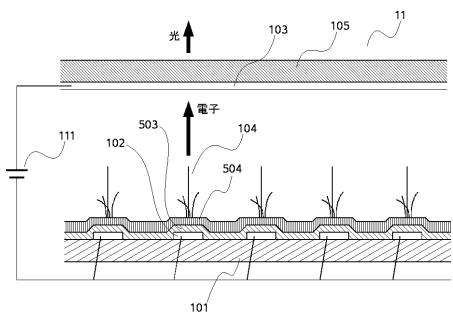
- 1 6 カラーフィルタ
 1 7 偏光フィルタ
 1 0 1 基板
 1 0 2 導電性部材
 1 0 3 導電性面状体
 1 0 4 カーボンナノチューブ
 1 0 5 荧光体
 4 0 1 パッド
 4 0 2 基幹電極
 4 0 3 細線
 4 5 1 スリット
 5 0 1 導電性層
 5 0 2 レジスト
 5 0 3 触媒担体
 5 0 4 触媒

10

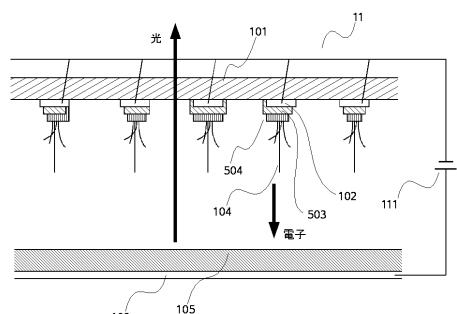
【図1】



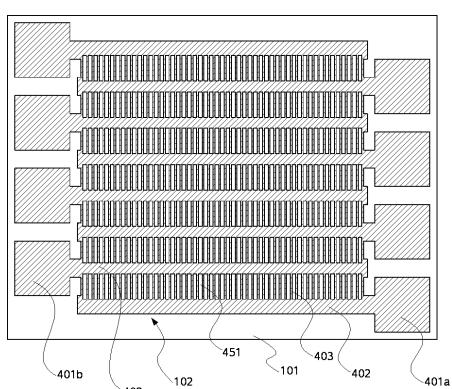
【図2】



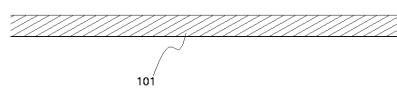
【図3】



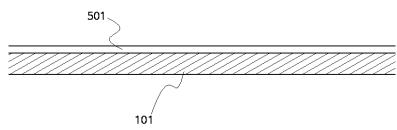
【図4】



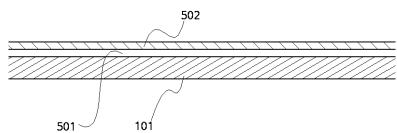
【図5A】



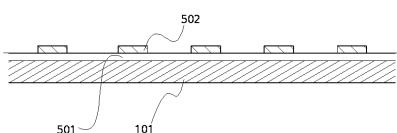
【図 5 B】



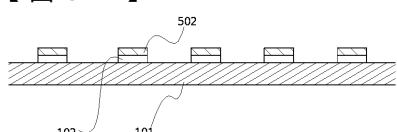
【図 5 C】



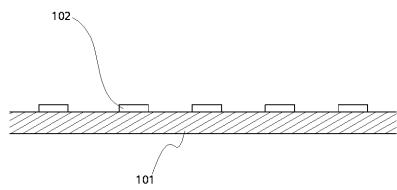
【図 5 D】



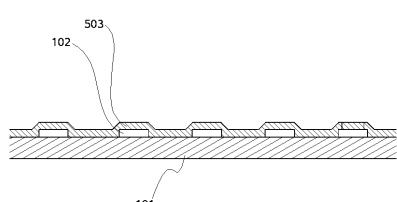
【図 5 E】



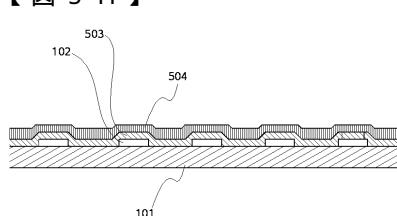
【図 5 F】



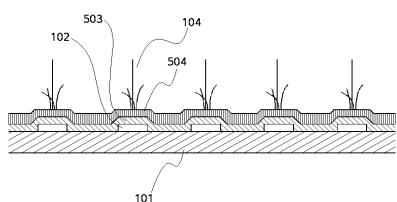
【図 5 G】



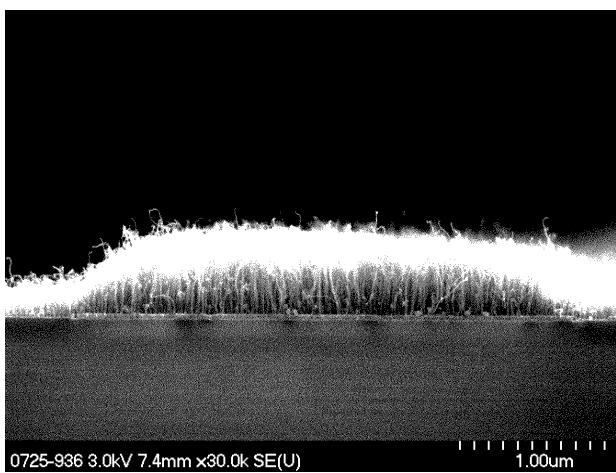
【図 5 H】



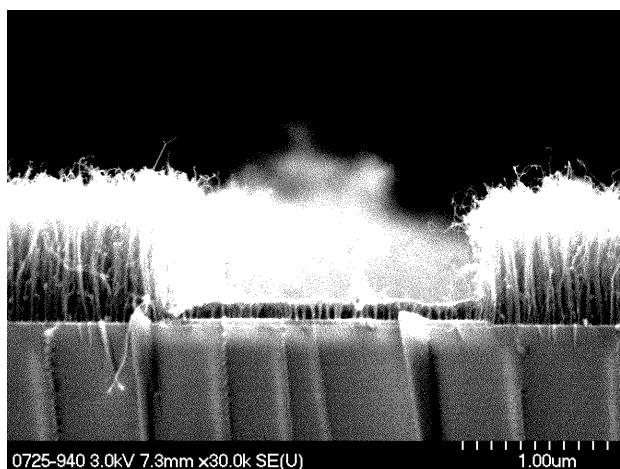
【図 5 I】



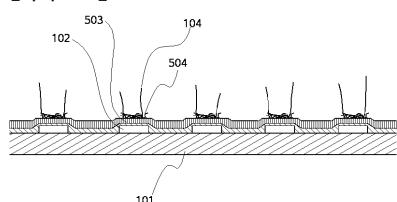
【図 6】



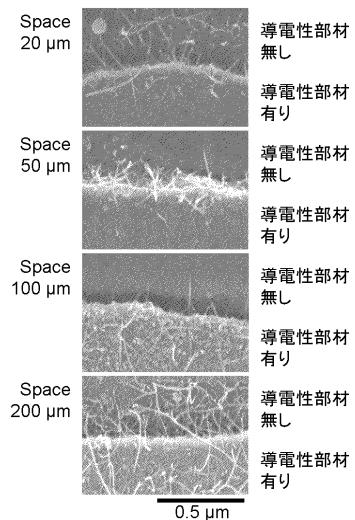
【図 7】



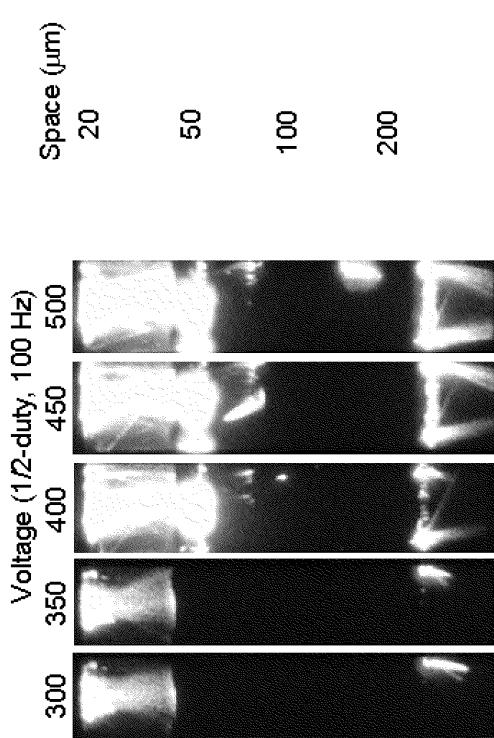
【図 8】



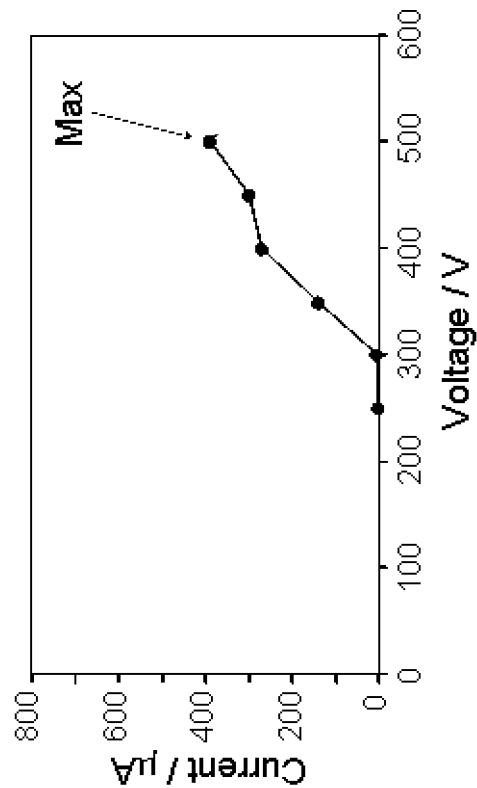
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(72)発明者 古市 考次

京都府京都市上京区堀川通寺之内上る 4 丁目天神北町 1 番地の 1 大日本スクリーン製造株式会社
内

F ターム(参考) 2H191 FA83Z FB12 FC02 FC10 FC32 FC36 FD13 LA13
4G146 AA11 AB06 AB07 AD23 AD29 BA12 BA48 BB23 BC01 BC09
BC15 BC23 BC25 BC33B BC37A BC37B BC42 BC43 BC44 DA03
DA33 DA35