

博士学位論文

高結晶性単層カーボンナノチューブを用いた  
平面型電界電子放出源に関する研究

東北大学大学院

環境科学研究科

先進社会環境学専攻

B7GD1006

公文翔一

指導教員

高橋英志 教授

研究指導教員

下位法弘 准教授

# 目次

<b>1</b>	<b>序論：hc-SWCNTs を用いた平面型電界電子放出源開発の意義</b> .....	<b>- 1 -</b>
1.1	日本におけるエネルギー消費動向と照明.....	- 1 -
1.2	発光効率と蛍光体.....	- 3 -
1.3	電界電子放出源としてのナノカーボン材料.....	- 3 -
1.4	hc-SWCNTs の電界電子放出源としての可能性と課題.....	- 7 -
1.5	エミッタの構造における課題.....	- 11 -
1.6	本研究の目的.....	- 13 -
<b>2</b>	<b>hc-SWCNTs の化学的安定性に着目した分散プロセスの選定及び合成</b> .....	<b>- 14 -</b>
2.1	分散プロセスと hc-SWCNTs の化学的安定性.....	- 14 -
2.2	超音波分散プロセスと化学的安定性.....	- 15 -
2.3	化学的安定性を維持可能な分散プロセスの検討.....	- 18 -
2.4	湿式ジェットミルを用いた hc-SWCNTs の分散.....	- 21 -
2.5	高純度な hc-SWCNTs の合成.....	- 24 -
2.6	本章の結論.....	- 33 -
2.7	補遺.....	- 34 -
<b>3</b>	<b>hc-SWCNTs の分散状態と電界電子放出特性の関係</b> .....	<b>- 37 -</b>
3.1	hc-SWCNTs の分散状態と FE 特性.....	- 37 -
3.2	静電塗布による hc-SWCNT 分散塗料の塗布.....	- 37 -
3.3	塗料中における hc-SWCNTs の分散状態の評価と FE 特性.....	- 42 -

3.4	hc-SWCNTs の分散条件と FE 特性 .....	- 51 -
3.5	高純度な hc-SWCNTs を用いて作製した平面電子源の評価.....	- 55 -
3.6	本章の結論 .....	- 57 -
3.7	補遺.....	- 58 -
<b>4</b>	<b>高効率な電子線出力制御機構の導入.....</b>	<b>- 62 -</b>
4.1	電子線出力の制御方法 .....	- 62 -
4.2	静電界シミュレーションによるアンダーゲート電極の効果.....	- 64 -
4.3	アンダーゲート方式の構造設計 .....	- 65 -
4.4	アンダーゲート方式の 3 極構造素子の作製と評価 .....	- 67 -
4.5	アンダーゲート方式の FE 特性.....	- 70 -
4.6	本章の結論 .....	- 74 -
4.7	補遺.....	- 76 -
<b>5</b>	<b>結論 : .....</b>	<b>- 77 -</b>
5.1	本研究の総括.....	- 77 -
5.2	今後の展望 .....	- 78 -
<b>6</b>	<b>参考文献.....</b>	<b>- 80 -</b>

# 1 序論 : hc-SWCNTs を用いた平面型電界電子放出源開発の意義

## 1.1 日本におけるエネルギー消費動向と照明

環境問題や資源問題が叫ばれる中で生活水準の維持・向上が求められる社会においては生活にかかるエネルギーを削減することが重要である。経済産業省資源エネルギー庁から発行されるエネルギーに関する年次報告を参照すると、日本のエネルギー消費の約 40% が動力・照明用に使用されていることがわかる [1]。エネルギー消費動向の統計を請け負う日本エネルギー経済研究所から報告されているエネルギー消費の 2011 年度の内訳を参考とすると、動力・照明用に使用されるエネルギーの内、その約半分が照明用に消費されていると推察される [2]。(Figure 1.1) これは主にオフィスの照明に使用されているものである。そのため日本におけるエネルギー消費を削減するためには、照明にかかるエネルギーを削減することが重要となる。これが社会的な駆動力となり、水銀による環境汚染の懸念というバイアスはあるものの、蛍光灯などから発光ダイオード(LED: Light Emission Diode)への置き換えが推進され、新しい産業構造をもたらしている。

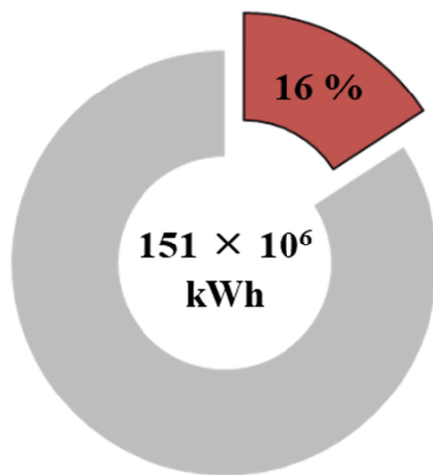


Figure 1.1: Annual energy consumption for lighting in Japan [2].

Figure 1.2 は各種照明の発光効率を示したものである [3, 4, 5, 6]。現行の LED は 100 lm W<sup>-1</sup> 以下で実用



されており、将来的には電球や蛍光灯から LED に置き換えることによって約 40 %程度のエネルギー消費量の削減となることが謳われている。一方で 2010 年代の照明用途にかかわるエネルギー消費量は減少傾向ではあるもののほぼ横ばいで推移している。そのため照明の発光効率は常に向上を求められている。青色 LED と黄色蛍光体からなる白色 LED 照明の理論発光効率は  $260 - 300 \text{ lm W}^{-1}$  が上限とされ [7]、研究室レベルでは既に  $200 \text{ lm W}^{-1}$  程度での発光が達成されようとしている。しかしながらその優れた発光効率は、光束の絶対値が低い場合に限られている。これは LED の発熱による効率低下を抑制する必要があるためである。そのため優れた発光効率を有する LED の産業的な実現への道筋は見つかっていない。

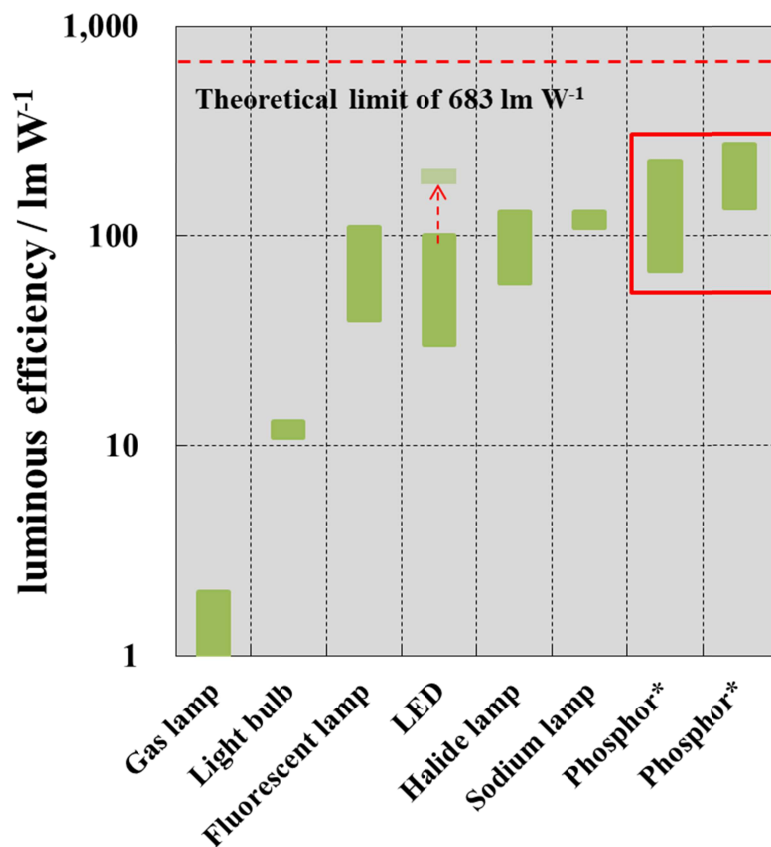


Figure 1.2: Luminous efficiency of lamps [3, 4, 5, 6].

\* Luminous efficiency of only phosphor with single and cascade excitation.

## 1.2 発光効率と蛍光体

そこで視点を変え LED 照明の要素の一つである蛍光体そのものの発光効率に着目する。発光効率とは、光源に投入されるエネルギーに対して得られる光の明るさを表したものである。この光の明るさは人間の目の構造に依存し、光の波長に対して一定とはならない。そのため発光効率とは人間の感覚的な指標となる。そこでより物理的な指標として外部量子効率を考える。これは出力される光子の数と投入された光子や電子といった量子の数との比で表されるものである。この外部量子効率は、特に LED の場合、光取り出し効率、内部量子効率、キャリア注入効率の積として表現される。蛍光体ではエネルギーに比べて高いエネルギーを有する励起源を外部から加えることによって、強制的なキャリア注入効率の向上とカスケードな励起による 1 を超える内部量子効率が実現され、蛍光体の発光効率は最大で  $300 \text{ lm W}^{-1}$  となるといわれている [5, 6]。これは LED 照明の理論発光効率と同等以上である。類似の事例として、Oto et al. は蛍光体としてエネルギーギャップが紫外線領域にある半導体を用いたカソードルミネセンス (CL: Cathodoluminescence) によって、紫外線 LED よりも二桁大きな外部量子効率が得られることを報告している [8, 9]。これによってわずか  $45 \mu\text{A}$  の入力電流に対して  $100 \text{ mW}$  程度の紫外線出力が得られている。このように蛍光体をその発光波長に比べて高エネルギーな励起源を用いて励起することが可能であれば、LED よりも優れた発光効率を有する光源が得られることが予想される。加えて Oto et al. の提唱する省エネルギーで駆動可能な紫外線発光素子を得ることができれば、その家電への組み込みによって身近な殺菌用途にも使用することなど、これまでの発光素子 (例えば水銀ランプや紫外線 LED) では実現しえない新しい価値が FE と CL の組み合わせによって創造されることが予想される。

## 1.3 電界電子放出源としてのナノカーボン材料

蛍光体を用いて優れた発光効率を実現するためには、エネルギー効率の優れた励起源が必要となる。蛍光体の外部励起源としては光子や電子線が考えられるが、光子を用いる意味はないため、省エネルギーで高効率な電子線の生成が求められる。

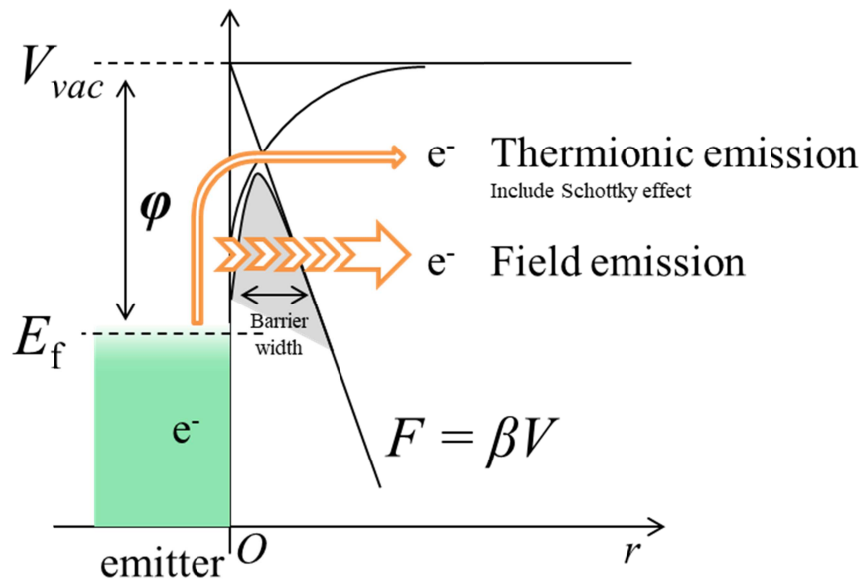


Figure 1.3: Electron emission mechanism on a conductive emitter.

Figure 1.3 の模式図のように電子線の発生方式には大きく二つの方式がある。一つが熱電子放出である。これは金属のような伝導電子を有する材料をエミッタとして、真空準位へのポテンシャル障壁の高さである仕事関数  $\phi / \text{eV}$  を超えるエネルギーを熱によって与えることで伝導電子を励起し放出させる方式である。これは真空管や安価な走査型電子顕微鏡などに使用されているものである。熱電子放出は加熱によってエミッタ表面が清浄に保たれることで  $\phi$  が一定に保たれるため、出力電流の時間的な変動が少なく安定であるという特徴を有する。一方で加熱によるエネルギーロスから省エネルギーかつ高効率な励起源とはならず、また加熱と電界によってエミッタが消耗することから寿命が短いために、組み込み用途の電子源には適さない。

もう一方の電子線発生方式が電界電子放出(FE: Field electron Emission)である。これは材料表面に強い電界強度  $F / \text{V } \mu\text{m}^{-1}$  を印加することによって、ポテンシャル障壁の幅を薄くすることで生じるトンネル電流による電子放出である。この方式では熱励起が不要であり、エミッタ中のジュール損失が起これないことから高効率な電子源となりうる。加えて加熱によるエミッタの消耗が起これないことから比較的長い寿命となり組み込みにも適することが予想される。そのため FE 型の電子源が蛍光体の励起源とし

て有望となる.

蛍光灯やLED照明のスペック,あるいは先述のOto et al.の実験結果から照明用途や紫外線照射素子用途のCLに必要な電流密度を見積もると,  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ 程度の電流密度が得られると十分に応用展開が可能となると推察される. FEによって得られる電流  $I / \text{A}$  と印加電圧  $V / \text{V}$  の関係は Fowler-Nordheim の式として定式化されており, もっとも単純な仮定に基づく場合は, 式(1)で表される [10, 11, 12]. ここで  $\alpha / \text{m}^2$  は電界電子放出面積,  $\beta / \text{m}^{-1}$  は電界強度増幅因子である.

$$I = C_1 \cdot \alpha \beta^2 / \varphi \cdot V^2 \cdot \exp(-C_2 / \beta \cdot \varphi^{3/2} / V) \quad (1)$$

$$C_1 = e^3 / (8\pi h) = 1.54 \times 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{eV} \cdot \text{V}^{-2}$$

$$C_2 = 8\pi(2m_e)^{1/2} / (3eh) = 6.83 \times 10^9 \text{ eV}^{-3/2} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$$

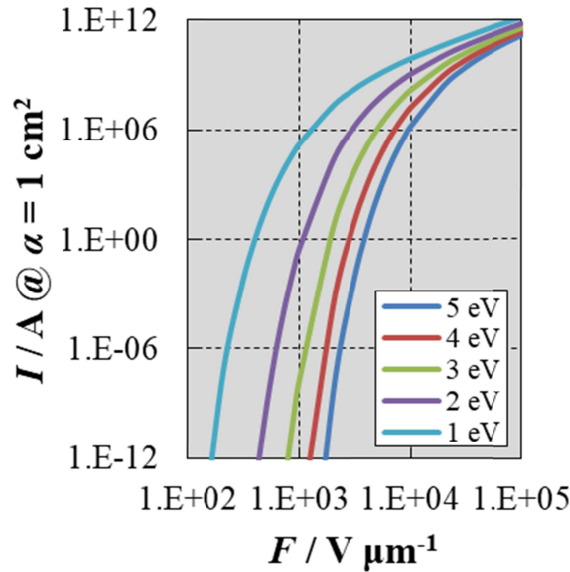


Figure 1.4: FE current calculated using simply Fowler-Nordheim equation with each  $\varphi$

FEによって実用的な電流値を得るためには, 材料の元素組成と構造に由来する  $\varphi$  と, 材料の形状に由来する  $\beta$ , 材料の配列に由来する  $\alpha$  を適切に制御することが重要となる. Figure 1.4 は Fowler-Nordheim の式から計算される FE 電流を  $F = \beta V$  と  $\varphi$  を変化させて現したものである. 式から容易に想像されるよう

に FE 電流は  $F$  に強く依存することがわかる。一方、化学的に安定な単体元素の  $\phi = 4 \sim 5 \text{ eV}$  においては [13], FE 電流はほぼ同等であることがわかる。つまり省エネルギーな電子源を得ることを目的としてより低い電圧  $V$  で大きな FE 電流を得るためには、大きな  $\beta$  を発現する形状を有するエミッタが必要となる。そのため FE に適した材料の一つとしてナノカーボン材料が注目されている。

ナノカーボン材料とはカーボンファイバー(CF: Carbon Fiber), カーボンナノファイバー(CNF: Carbon Nano Fiber), カーボンナノチューブ(CNTs: Carbon Nanotubes)などである。これらはナノオーダーの曲率を有する端部を有することから, CNF で  $\beta = 0.01 \sim 0.1 \mu\text{m}^{-1}$  [14, 15], CNTs で  $\beta = 0.1 \sim 1 \mu\text{m}^{-1}$  [16, 17, 18] という良好な FE 特性を示し, また炭素原子の化学結合に由来する高い化学的安定性を示すことから電子源として有望であることが知られている。特に 1 枚のグラフェンが円筒状となった構造を有する単層カーボンナノチューブ(SWCNTs: Single-Walled Carbon Nanotubes)は, 先端部における小さな曲率半径による高い  $\beta$ ,  $sp^2$  結合に由来する共鳴構造による高い化学的安定性や電気伝導性, 熱伝導性, 機械的な強度といった特性を有することからエミッタとして有望である [19, 20, 21, 22, 23]。

しかしながら一方で CNTs は  $10^4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  以上の正の電界強度を印加すると電界蒸発する懸念があることも知られている [24]。CNTs は  $sp^2$  結合した炭素原子からなる巨大分子であることから, この傾向はナノカーボン材料全般に共通するものであると考えられる。これは FE とは電圧の符号が異なるものの, FE におけるエミッタの消耗における一つの指標として捉えることができる。したがってカーボンナノ材料をエミッタとして実用的な電流値を得るためには, 複数のエミッタを配列しエミッター一つ一つに作用する電界強度を抑制することが必要となることがわかる。

実際に P. Sheshin et al. は CF と蛍光体を用いて, LED と同等の発光効率  $110 \text{ lm W}^{-1}$  を有する光源を得ることに成功している [25]。P. Sheshin et al. の用いた CF は樹脂を真空中で熱分解して得られたものであり, その表面の多数の微細な突起部がエミッタとして動作するものである。一方で同グループではこのようなランダムに形成されたエミッタの消耗にも言及しており, エミッタの消耗による FE 電流の変動はエミッションサイトの数で補償することで長時間の駆動を実現するというコンセプトを示している [26, 27]。しかしながらナノカーボン材料の消耗は炭素原子の脱離を伴うものであるため蛍光体が炭素

原子で被覆されると電子線の到達効率が低下し発光効率が低下することが予想される。そのためナノカーボン材料をエミッタとした高エネルギー効率を志向する FE-CL 機器においては、エミッタの消耗そのものを抑制することが重要となる。

#### 1.4 hc-SWCNTs の電界電子放出源としての可能性と課題

FE によるエミッタの消耗について改めてそのメカニズムを考察する。エミッタの消耗とは、エミッタへ一定の電圧を印加し続けた場合の FE 電流の変動や減衰をもたらすものを総称した言葉としてよく使用される。そのため Fowler-Nordheim の式に立ち返ると、FE 電流の変動とはエミッタの材料定数である  $\phi$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  の変動と換言できる。

$\phi$  の変動はエミッタ表面の電子状態の変動によって引き起こされるため、たとえばイオンやガス分子などの異物の吸着によって生じる。これをエミッタの置かれた環境によって抑制するためにはエミッタの過熱や超高真空状態を維持することが必要となるが、電子源の省エネルギー駆動や設計自由度の向上を踏まえると、このような抑制方法は望ましくない。またこれをエミッタの性質によって抑制するためには、エミッタは電氣的に負となるため正イオンの到達そのものをなくすことは難しいものの、吸着サイトのない構造を得ることが重要となる。このためエミッタとなるナノカーボン材料には官能基や欠陥といった特異なサイトを含まない構造が求められる。

$\alpha$ ,  $\beta$  の変動はそれぞれを個別に識別することは困難である。例えばエミッタの電界蒸発によってエミッタの形状が変化して  $\beta$  が変動するとエミッションのしやすさの変動に追随して  $\alpha$  も変動してしまうためである。そこでエミッタの形状を変化させる要因について考える。エミッタ形状の変動は、エミッタの電界蒸発とエッチング作用による分解あるいは成長とに大別される。まず電界蒸発について考える。電界蒸発とはエミッタへの電界集中によってエミッタを構成する原子が真空中に飛び出す現象を指す。これはエミッタに掛かる  $F = \beta V$  とエミッタの化学的安定性の大小関係によって生じうる現象である。つまり電界蒸発を防ぐためには、FE 動作にかかる  $F = \beta V$  を下げてエミッタの化学的安定性を上げることが求められる。エミッタに作用する  $F$  を下げると FE 電流が低下するため、十分な FE 電流を得るためにはエミッタを配列することになる。ただし配列したエミッタへの印加電圧  $V$  を個別に制御することは困難

であるため、 $F$ を一様に制御し下げられるためにはそれぞれのエミッタが有する $\beta$ を揃えることが重要となる。またナノカーボン材料の化学的安定性は、官能基や欠陥、水素終端といった炭素-炭素結合以外の結合を有する炭素原子に左右されることが考えられるため、それらを持たない構造を有することが重要となる。一方でエッチング作用に関しても電界蒸発と同様に化学的安定性の高いエミッタを用いることが重要となる。またエッチング作用を引き起こす動作環境に要員としては真空度や駆動電圧 $V$ が考えられるものの電子源の設計自由度の向上を踏まえると、これらを制約とすることは望ましくないといえる。

そのため配列したナノカーボン材料をエミッタとしてその消耗を抑制するためには、

1. 空孔や官能基、水素終端を含まない化学的安定性の高い組織/構造を有すること
2. 配列したナノカーボン材料に均一な $\beta$ が作用する構造設計を行うこと

という二つの条件を満たすことが求められる。

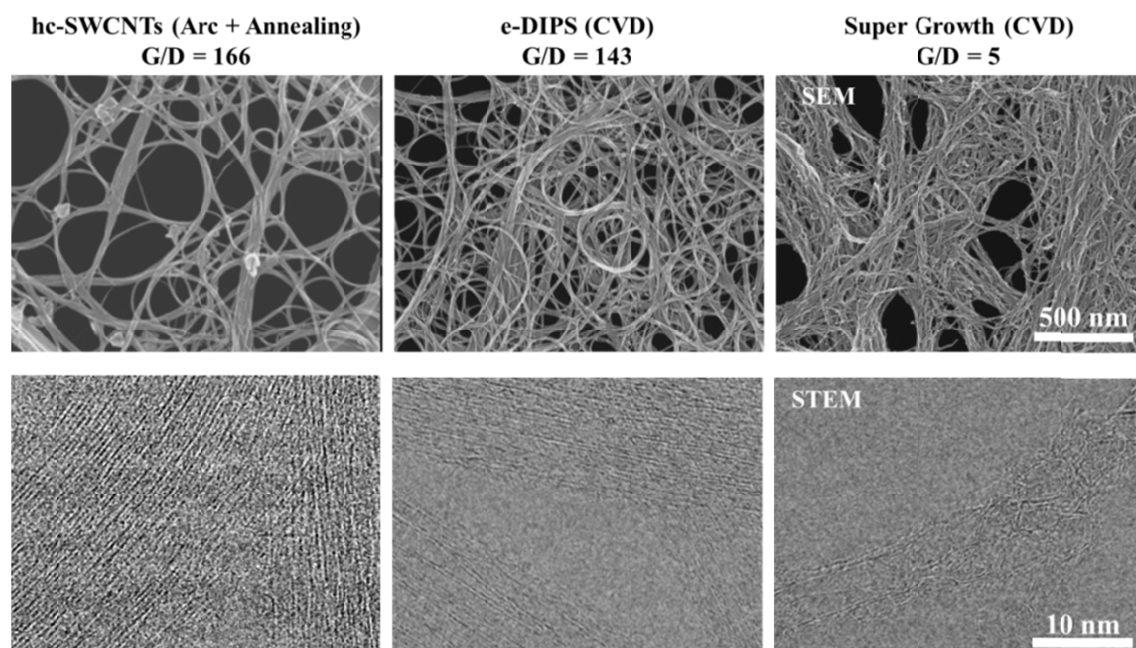


Figure 1.5: SEM and STEM images and G/D ratios of SWCNTs

我々のグループでは上記のコンセプトに基づき、化学的安定性に優れた高結晶性単層カーボンナノチューブ(hc-SWCNTs: highly-crystalline Single-Walled Carbon Nanotubes)をエミッタとした電子源の開発を

行っている [28, 29]. hc-SWCNTs は, アーク放電法によって合成された SWCNTs に対して  $10^{-4}$  Pa 以下で  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  の高真空高温アニール処理を施すことによって得られるものである [30]. この hc-SWCNTs はアニールによって官能基の分解 [22, 31, 32] および空孔欠陥の修復 [30] が起こり終端を含まない高い構造完全性を有することが知られている.

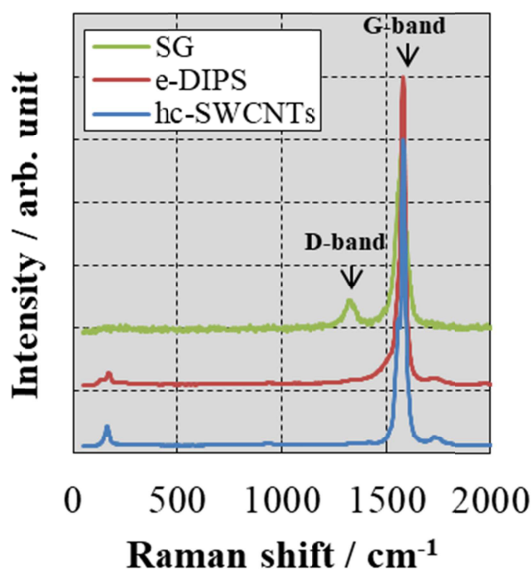


Figure 1.6: Raman spectra of SWCNTs

実際にその高結晶性あるいは構造完全性は Figure 1.5, Figure 1.6 から見て取ることができる. これらは走査型電子顕微鏡(FE-SEM S-4800, Hitachi High-Technologies Corp., Japan)および走査型透過電子顕微鏡(STEM HD-2700, Hitachi High-Technologies Corp., Japan), 顕微レーザーラマン分光光度計(Laser Raman Spectrophotometer NRS-510, JASCO Corp., Japan)を用いて測定したものである. hc-SWCNTs は市販の化学蒸着法(CVD: Chemical Vapor Deposition)によって合成された SWCNTs(e-DIPS EC1.5, Meijo Nano Carbon Co., Ltd., Japan, and ZEONANO SG101, Zeon Nano Technology Co., Ltd., Japan)に比べて明瞭な原子配列を有することが STEM 像から見て取ることができる. また CNTs の結晶性の指標としてよく使用されるラマンスペクトルの G バンド(炭素原子の面内振動モード)と D バンド(対称性の破れた振動モード)の強度比である G/D 比 [33, 34, 35] も高く欠陥あるいは不純物の含有量が低いことがわかる. また e-DIPS は径の異なる SWCNTs や 2 枚のグラフェンからなる二重壁カーボンナノチューブ(DWCNTs: Double-Walled



Carbon Nanotubes)交じりであることが推察される。これはラマンスペクトルにおいて  $200 \sim 300 \text{ cm}^{-1}$  付近に観測される直径に依存する動径方向の振動モード(RBM: Radial breathing mode)に対応するスペクトルが複数存在することからも明らかである。

これらの SWCNTs を用いて一定の FE 電流を出力するために必要な電界強度の経時変化を測定した結果が Figure 1.7 である。これは SWCNTs を水中で超音波分散し、ろ過乾燥して得たバッキーペーパー(BP: Bucky paper)をエミッタとして使用したものである。測定条件は  $10^{-4} \text{ Pa}$  の真空雰囲気下における直流安定化電源(HAR-20P15, Matsusada Precision Inc., Japan)を用いた電流制御方式(CC: control current)での測定であり、一定電流を得るために必要な電界強度(印加電圧/カソードとアノード間の距離)の変動をデータロガー(mini Logger GL240, Graphtec Corp., Japan)を記録したものである。このとき電界強度が上がるとエミッタが消耗していると見え、一定であると FE 材料として安定で適したエミッタであると判断するものである。実際に高結晶性に由来する高い化学的安定性を有するほど電界強度の上昇が緩やかとなっていることがわかる。特に hc-SWCNTs では多少の変動があるものの  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  の出力では 200 h 以上の長時間にわたって安定的に駆動することがわかり、hc-SWCNTs を用いることでエミッタの消耗を抑制することができるといえる。

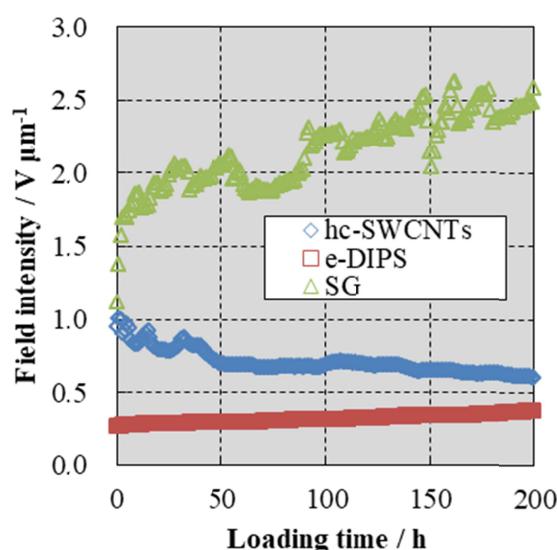


Figure 1.7: Emission stability of commercial SWCNT and original hc-SWCNT buckypaper on CC measurement at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  with applied voltage around 1 kV.

しかしながら hc-SWCNTs をエミッタとして加工した場合、加工前の hc-SWCNTs が有する高い化学的安定性から予想される FE 電流の時間的安定性に比べて低い安定性を示すことが知られている [28] [29]. これは加工による hc-SWCNTs の有する化学的安定性の変質を示唆するものである. 特に加工プロセスの中でも分散プロセスは hc-SWCNTs へのせん断力の作用によって進行するため、このせん断力によって hc-SWCNTs の構造が破壊されることが予想される. そのほか分散剤や母材前駆体との混合による表面汚染による変質なども懸念される. そのため加工プロセスにおける hc-SWCNTs の化学的安定性の変遷を追跡し、その影響を定量的に評価し、化学的安定を維持したままにエミッタとして加工することが必要となる.

### 1.5 エミッタの構造における課題

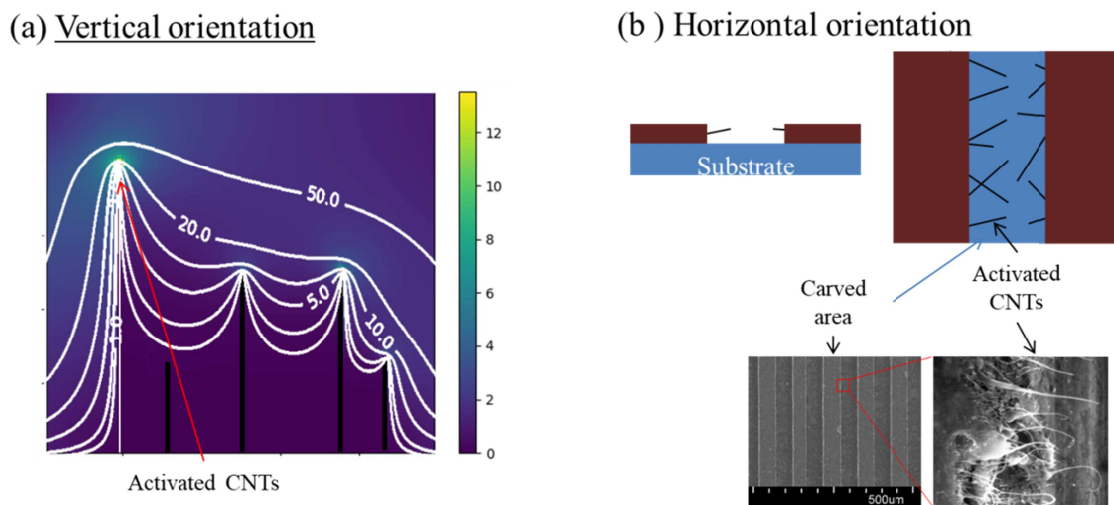


Figure 1.8: (a) Vertical and (b) Horizontal orientation of CNT emitter.

次にエミッタの配列方法を検討する. Figure 1.8 (a) は一般的な配列方法であり、カソードとアノードに対して垂直に CNTs を配列したものである. この方式では最も突出した CNTs に大きな  $\beta$  が誘起され、そのみがエミッタとして動作する. このため  $\beta$  の大きな CNTs の消耗が促進されてしまう. そこで我々のグループでは CNTs を水平に配列する方法を考案した. (Figure 1.8 (b)) これは導電性マトリクス中に

CNTs を分散した薄膜を形成し、薄膜の物理的な切削によって CNTs を露出させエミッタとするものである。この方式では CNTs に集中する電界は膜厚によって制御される。このため膜厚を均一に制御することで CNTs の長さに依存せず均一な  $\beta$  を得ることを目指したものであり、実際に均一な平面電子源となることが実証されている [28, 36, 37].

しかしながら hc-SWCNTs の水平配列によって FE 電子源を実現する場合、垂直配列に比べて  $\alpha$  が低下するという欠点がある。これは長さが  $\mu\text{m}$  オーダの hc-SWCNTs においてエミッタとして活性な部分はその先端の  $\text{nm}$  オーダの領域に限られ、また hc-SWCNTs のを支える土台と合わせてエミッタとして不活性な面積がエミッタの専有面積の多くを占めるためである。ただしこれ自体は低電流密度で動作するデバイスに適合しうるものである。

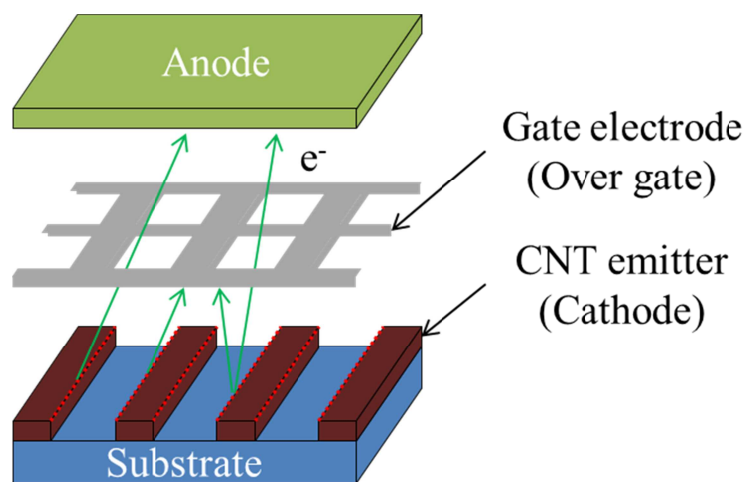


Figure 1.9: Typical triode structure within over gate electrode.

一方で電子源にはその出力制御性が求められる。出力制御性とは電子源から放出される電子線の電流密度をカソードの印加電圧に依らず制御することである。基本的なアノードとカソードからなる 2 極構造における電流密度は、その極間の電界強度(印加電圧/極間距離)によって一意に決まる。そのため例えば照明用途において明るさを制御したい場合、極間距離はデバイスで一定であるため、電子源の電流密度はアノードの電圧を変えて制御が行われる。ただし電圧を変えると蛍光体の励起に最適な電子のエネルギー

ルギーから外れてしまうため、量子効率の著しい低下によって発光効率が低下してしまう。これを抑制するために一般にはアノードへの印加電圧を一定とし、アノードとカソードの間に挿入されたゲート電極(オーバーゲート)に印加する電圧を制御することでアノードへの印加電圧に依らず電流密度を制御することをを行う。(Figure 1.9) しかしながら、ゲート電極をアノードとカソードの間に挿入すると、ゲート電極によるゲートによるエミッション面積  $\alpha$  の被覆とゲート電極への FE 電流の散逸によるアノードへの電流到達率の低下によって、2極構造に比べてエミッタの駆動電流密度を上げることが必要となる。これはデバイスの駆動電力の増加をもたらす、また過大な電界強度がエミッタに作用するためにその消耗が促進されることが懸念される。そのため、一般的なオーバーゲート方式とは異なる出力制御機構の検討が必要となる。

## 1.6 本研究の目的

本研究の最終的な目的は、「優れたエネルギー効率を発現する FE-CL デバイスの実現に向けて、省エネルギーで長時間安定的に駆動しかつ出力制御の可能な平面型電界電子放出源を提供すること」である。

これを達成するために、以下に示す段階的な研究を行った。まず、化学的安定性の担保された hc-SWCNTs の分散塗料を工業的な分散プロセスによって作製することを試みた。次にその塗料を用いて、均一な電界強度電界因子が作用する水平配列した hc-SWCNT エミッタを作製することで、FE-CL デバイスとして実用的と思われる FE 電流において、長時間の駆動が可能であることを検証した。最後に、合わせて水平配列のエミッタ面積を保持したままに FE 電流の散逸が起こらない高効率な出力制御が可能な構造の実現を目指した。これらは各々第 2 章から第 4 章の内容に当たる。

## 2 hc-SWCNTs の化学的安定性に着目した分散プロセスの選定及び合成

### 2.1 分散プロセスと hc-SWCNTs の化学的安定性

前章で述べたように、せん断力の作用によって hc-SWCNTs を分散する場合、その構造の破壊によって化学的安定性の低下を伴うことが予想される。この化学的安定性の低下は FE 電流の長期経時的な減衰をもたらすと考えられる。そこでまず、hc-SWCNTs に 500 °C での大気酸化によって空孔欠陥を導入した場合、および、SWCNTs の分散に一般的に使用される超音波分散プロセスを施した場合における FE 電流の長期経時的な変化を評価した。Figure 2.1 (a) がその結果である。

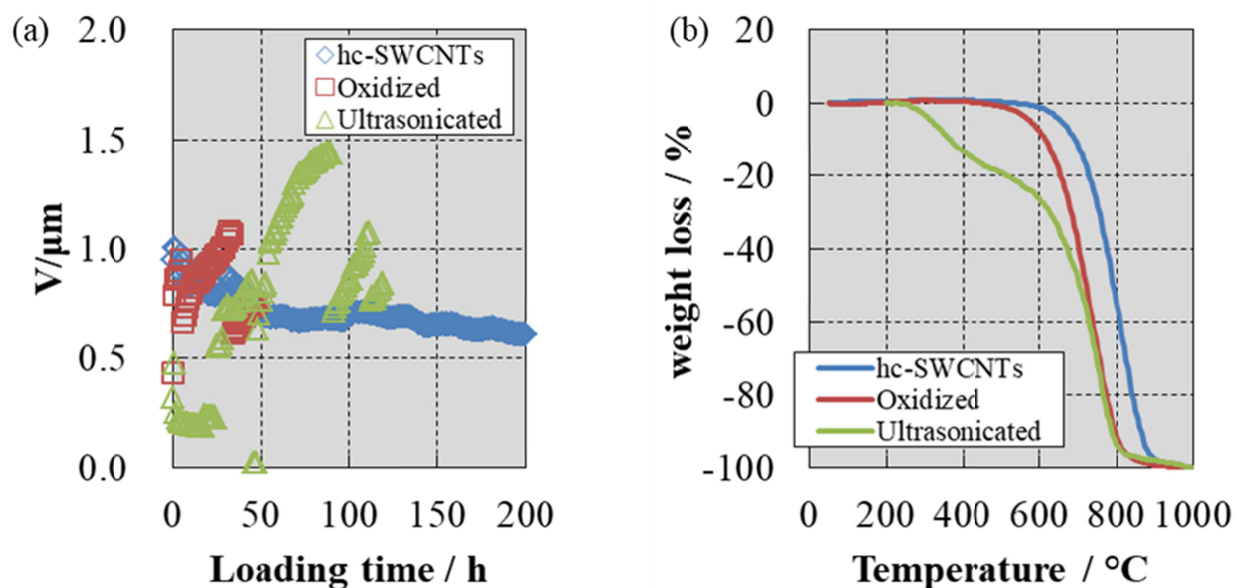


Figure 2.1: (a) Emission stability on CC measurement at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  with applied voltage around 1 kV and (b) TGA curves of original, oxidized and ultrasonicated hc-SWCNT buckypaper.

空孔欠陥の導入および超音波分散プロセスによって明らかに FE 電流の時間的安定性が損なわれることが見て取れる。このとき酸化処理によるラマンスペクトルの G/D 比の変化は検出できず、また超音波分散プロセスではコンタミネーションのため G/D 比に意味を与えることは困難であった。さらにマクロな化学的安定性の低下を TEM のようなミクロな分析を統合して評価することも困難である。そこで化学的安定性の変化を熱重量測定(TGA)から定量化することを検討する。

Figure 2.1 (b) は各 hc-SWCNTs の TGA 曲線を熱重量示差熱分析装置(TG-DTA, Thermoplus TG8120, Rigaku Corp., Japan)を用いて測定した結果である。大気酸化あるいは超音波分散処理によって hc-SWCNTs の燃焼がより低温で起こりやすくなっていることがわかる。これは hc-SWCNTs を構成する炭素原子が酸素とより反応しやすくなっているためであり、炭素-炭素結合以外の終端の増加に起因する化学的安定性の低下によるものであると推測される。ただし TGA は動的測定でありかつ解析的定式化されるものではないため、化学的安定性と一意に対応するものではなくまたその絶対値を与えるものでもない。そこで TGA 曲線の形状の変化を捉えることを考える。ここでは TGA 曲線のある温度を基底とするベクトル関数と捉え、各曲線間の相関係数をベクトルの内積から定義される  $\cos \theta$  として算出する。

$$\cos \theta = \frac{\sum_i (x_i \cdot y_i)}{(\sum_i (x_i \cdot x_i) \sum_i (y_i \cdot y_i))^{1/2}}, x_i, y_i; \text{ 曲線 } X \text{ および } Y \text{ の温度 } T_i \text{ での重量} \quad (2)$$

これを用いると分散によって化学的安定性が低下し TGA 曲線が変形した場合、その程度が  $\cos \theta$  の 1 から減少量として定量化されることになる。これによって分散プロセスによる化学的安定性の変化の定量化を行い、FE 電子源の製造に適した分散プロセスを選定することを試みる。もちろん分散によって化学的安定性が向上しても  $\cos \theta$  は 1 より小さな値となるが、その可能性は排して扱うものとする。ただしこの手法では TGA 曲線の形状そのものの情報は欠落するため、化学的安定性の変化の現象論を考察する際には注意が必要となる。

## 2.2 超音波分散プロセスと化学的安定性

市販の SWCNTs (Arc-SO, Meijo Nano Carbon Co., Ltd., Japan) を用いて超音波分散処理における  $\cos \theta$  の推移を求める。使用した溶媒は酢酸ブチル (BA, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan) であり、仕込み SWCNT 濃度は 0.03 wt. % である。Figure 2.2 がその手法を表したものである。まず SWCNTs と溶媒の混合物に対して分散を施し、ろ過および 60 °C での乾燥によって SWCNTs の凝集体を取り出す。こ

の凝集体を TGA にかき  $\cos \theta$  を算出する。一方で SWCNTs と溶媒に分散剤としてエチルセルロース(EC, abt. 49 %-ethoxy 100 cP, Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan)を SWCNTs 10 mg に対して 40 mg 加えて分散を施す。こうして得られた分散液を 3.6 kG の遠心分離にかけて上澄みに残った SWCNT 濃度を紫外可視分光光度計 (UV-vis U-3900, Hitachi High-Technologies Corp., Japan)を用いて測定し濃度比から分散率を定量化した。これら  $\cos \theta$  と分散率をプロットすることで 分散の進展による化学的安定性の変化を評価した。このとき分散剤が TGA 曲線に与える影響は SWCNTs のそのものの化学的安定性とは無関係であるため無視している。

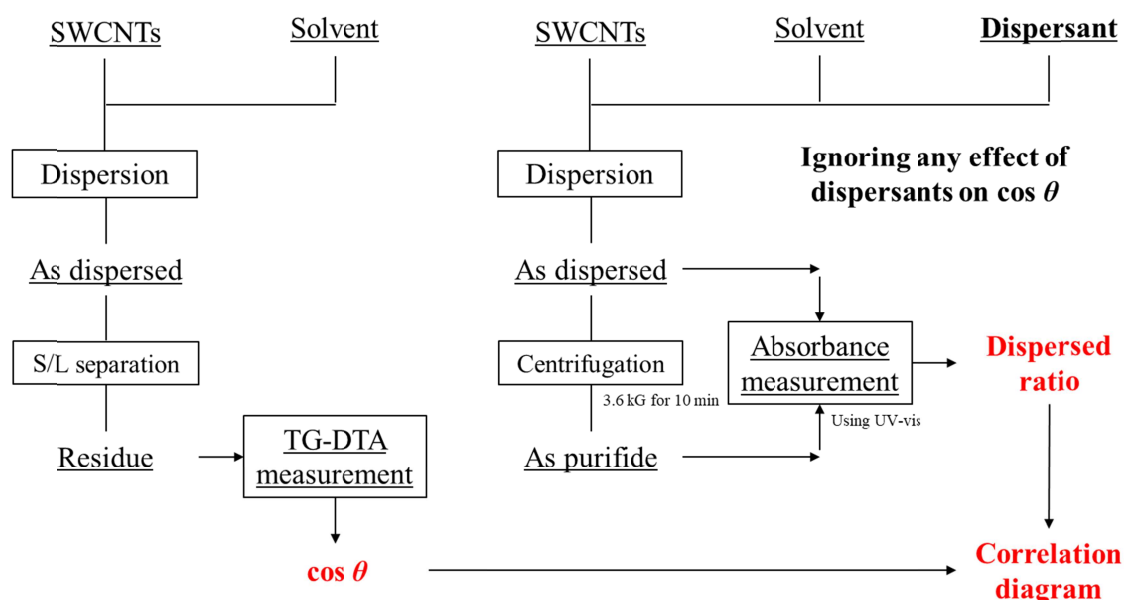


Figure 2.2: Diagram of experiment method for visualization of changes in chemical stability on dispersion progresses.

Figure 2.3 に超音波分散処理による SWCNTs の化学的安定性の変化を示す。Figure 2.1(b) の hc-SWCNTs での予備試験と同様に、Arc-SO においても超音波分散処理によって燃焼開始温度が低下することから化学的に活性化することが見て取れる。このとき分散の進行に伴い全体的な化学的安定性が低下するため、超音波分散処理においては、高分散な状態と化学的安定性が維持された状態とは互いに相反する関係となることが判明した。

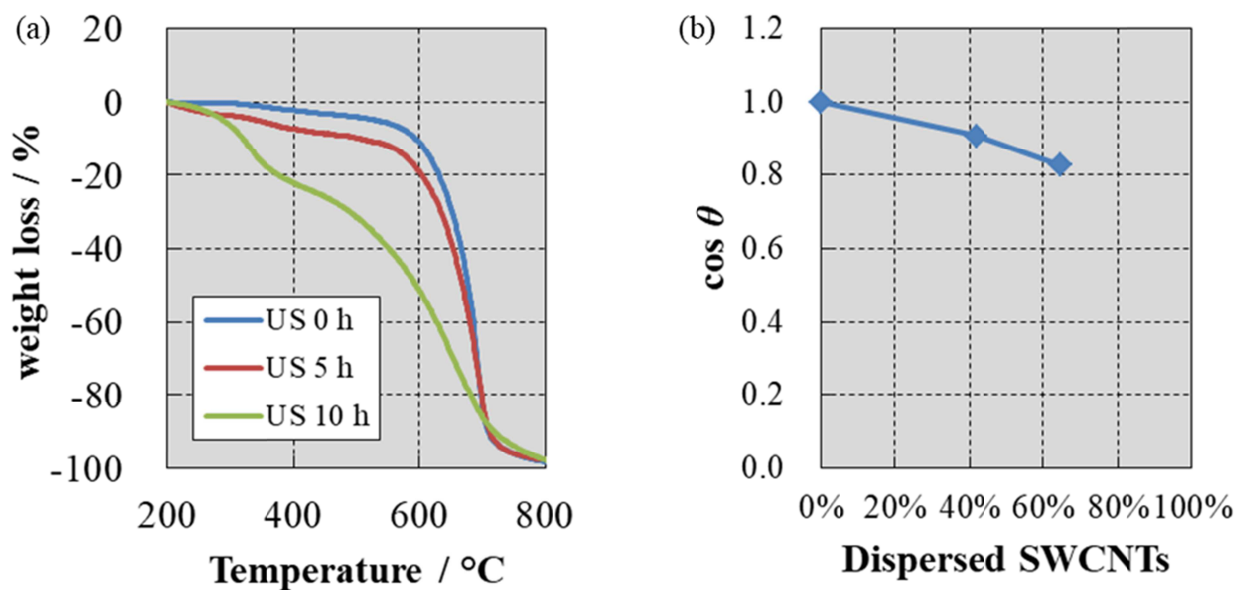


Figure 2.3: (a) TGA curves and (b)  $\cos \theta$  vs. dispersion ratio plot of ultrasonicated commercial SWCNTs.

これらの状態の両立を目指すために超音波分散処理による SWCNTs の化学低安定性低下のメカニズムについて考察する. 分散はせん断力によって進行するが, そのせん断力は次式で表される.

$$\text{剪断力 } \sigma / \text{Pa} = \text{溶媒粘度 } \mu / \text{Pa}\cdot\text{s} \times \text{ずり速度 } \dot{\gamma} / \text{s}^{-1} \quad (3)$$

エミッタを SWCNT 分散液の噴霧塗布と焼成によって形成することを前提とすると, 溶媒の粘度  $\mu$  は  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  オーダに制約される. SWCNTs の凝集力は  $100 \text{ MPa}$  オーダであるため [38, 39], 分散に必要なずり速度  $\dot{\gamma}$  は  $10^9 \text{ s}^{-1}$  オーダとなる. 超音波分散処理においては液中の圧力分布変化に伴う気泡の生成と消滅現象, キャビテーション現象によってこの高いずり速度が実現される [39, 40]. このとき過剰な  $\dot{\gamma}$  によって SWCNTs の破壊が進行すると考える.



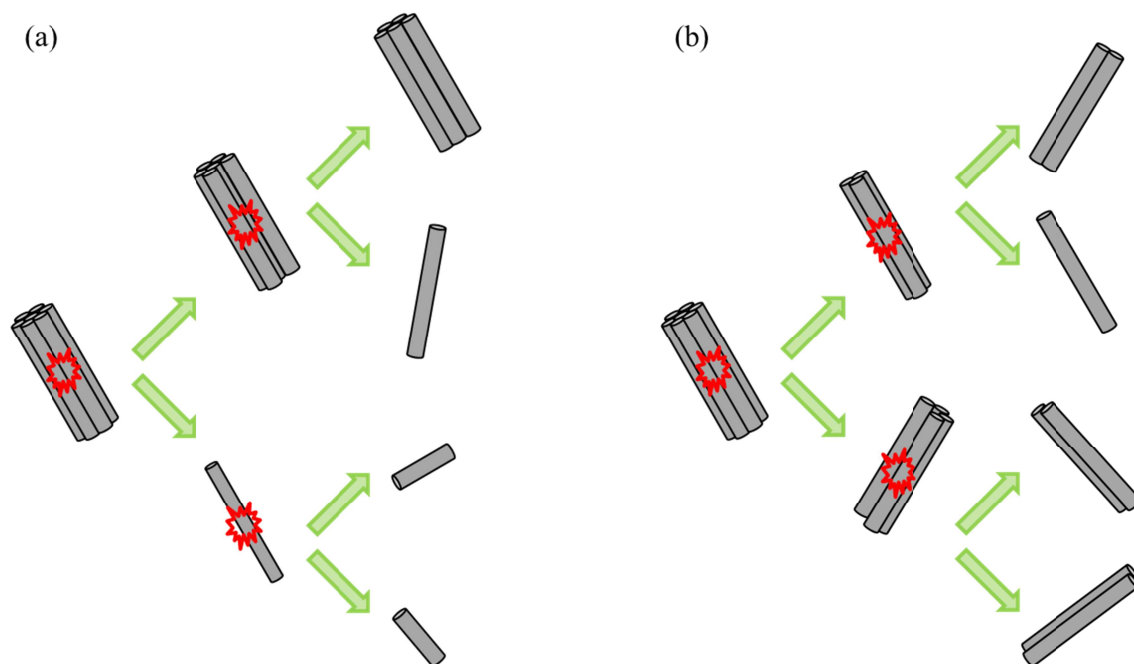


Figure 2.4: (a) Dispersion of SWCNTs by ultrasonication and (b) Ideal dispersion process for SWCNTs.

Figure 2.3 (a) に注目すると SWCNTs の燃焼温度は分散の進行に伴いなだらかに変化しており、化学的安定性が維持されたままのものから低下したものまで幅広い SWCNTs が混在していることが推察される。キャビテーションは溶媒と SWCNTs の界面で分散に寄与するはずであるため、SWCNTs の分散は塊状物表面からの剥離として進行すると考えられる。超音波分散処理による分散の進展は時間によって制御されているため、十分な分散状態にある SWCNTs にもキャビテーションによるせん断力が作用することになる。つまり超音波分散処理による化学的安定性の低下は、過剰なせん断力が十分に分散した SWCNTs へ作用することで引き起こされているものと推測される。(Figure 2.4 (a)) そのため化学的安定性と分散性を両立するためには、必要最低限なせん断力での分散あるいは十分に分散した SWCNTs へのせん断作用の抑制を行うことが好ましいことになる。

### 2.3 化学的安定性を維持可能な分散プロセスの検討

超音波分散処理以外の分散方法を検討する。高い速度が必要なため、攪拌分散機やフーバーマローラー、コロイドミルやローラーミルは使用できない。そこで一般的な分散処理手法であるビーズミルを

検討する [41, 42]. ビーズミルとは、硬質なビーズを分散媒体としてその衝突に溶媒中の SWCNTs を巻き込むことで分散を行うものである。これはビーズの材質と大きさによって分散にかかるせん断力を制御できるものの、分散の進展を時間で制御するため分散した SWCNTs にもせん断力が作用することになる。またビーズによるコンタミネーションや後段でのビーズの分離、対流のためナノ物質をビーズの衝突に巻き込むことが困難であることから SWCNTs の分散には不向きであると考えられる。

そこで湿式ジェットミルによる分散を検討する。これは溶媒中の SWCNTs を高圧で直径数百  $\mu\text{m}$  のノズルから噴射しセラミックボールあるいは SWCNTs 同士に衝突させて分散させる方法である。この手法では、噴射圧力によってせん断力の制御が可能である。ただしビーズミルと同様に対流によってナノ材料を衝突させることは一般に困難であるため、SWCNTs の分散には適さない可能性がある。一方で湿式ジェットミルでは、そのほかの手法と異なり、噴射回数によって SWCNTs にせん断力が作用する機会を制御することが可能となる。そこで湿式ジェットミルによる SWCNTs の分散が可能であるのか検証するための予備試験を行った。

使用した湿式ジェットミル(Wet-Jet Mill Star Burst Mini, Sugino Machine, Japan)は分散対象をセラミックボールに衝突させて分散を行うことを目的とした機械である。噴射圧力は 60 MPa, ノズル径は 120  $\mu\text{m}$ , 噴射回数は最大 10 回とした。使用した SWCNTs は Arc-SO, 溶媒は BA である。

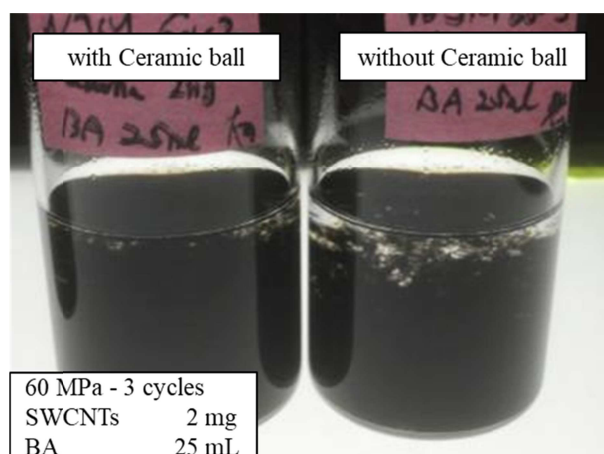


Figure 2.5: Photograph of dispersed commercial SWCNTs by wet-jet milling.

Figure 2.5 が湿式ジェットミルを用いて SWCNTs を分散処理した結果である。分散処理前は沈降していた粉状 SWCNT 凝集体が分散処理後には懸濁状態となることから、湿式ジェットミルによって SWCNTs が分散可能であることがわかる。加えてセラミックボールがない場合でも分散が進展することが確認された。湿式ジェットミルでは高压の分散液をノズルから噴出するため、ノズル通過後には分散液は低压で高速な状態に曝されるために、キャビテーションが発生する可能性があることを示唆している。キャビテーションの発生のしやすさはキャビテーション数  $Ca$  という無次元数で評価され [43],  $Ca < 1$  となるとキャビテーションが生成するといわれていることから推察できる。もちろん高压による高い速度が生じている可能性もあるが、 $10^9 \text{ s}^{-1}$  オーダの値を得ることは難しいと想像される。

$$Ca = (p - p_v) / (1/2 \rho v^2) \quad (4)$$

$p / \text{Pa}$ : 溶媒にかかる圧力,  $p_v / \text{Pa}$ : 溶媒の飽和蒸気圧,

$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ : 溶媒の密度,  $v / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ : 分散液の速度

ただし、セラミックボールがあることでより分散が進展していることから、ボールへの衝突による分散作用が働くことがわかる。つまり湿式ジェットミルでは対流に逆らってセラミックボールへ衝突できる慣性の大きな粗大な SWCNTs の分散と高速な対流に乗って流動する小さな SWCNTs の分散という二つの分散作用によって分散が進展することが推察され、超音波分散とは異なる分散メカニズムであることが見て取れる。一方で湿式ジェットミルにおけるキャビテーションによるせん断力の作用は噴射圧力および噴射回数によってその程度を制御することができると推測されることから、SWCNTs の化学的安定性を維持した分散が可能であるか検証することとした。

湿式ジェットミルによって SWCNTs の分散が可能であることは判明したため、次に湿式ジェットミル分散による SWCNTs の化学的安定性の変化を検証した。条件は上記と同様である。Figure 2.6 に示すように湿式ジェットミルを用いた分散処理では、超音波分散処理に比べて  $\cos \theta$  と分散性が高い領域で両立されていることがわかる。これは湿式ジェットミルによってせん断力の作用する回数を制御することで SWCNTs の化学的安定性の低下を抑制した分散が可能であることを示唆している。そこで次に実際に合

成した hc-SWCNTs を用いた分散処理を行った。

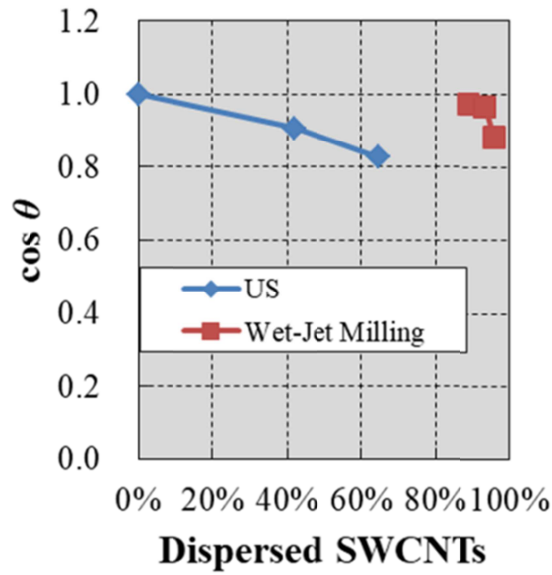


Figure 2.6:  $\cos \theta$  vs. dispersion ratio plot of ultrasonicated and wet-jet milled commercial SWCNTs.

#### 2.4 湿式ジェットミルを用いた hc-SWCNTs の分散

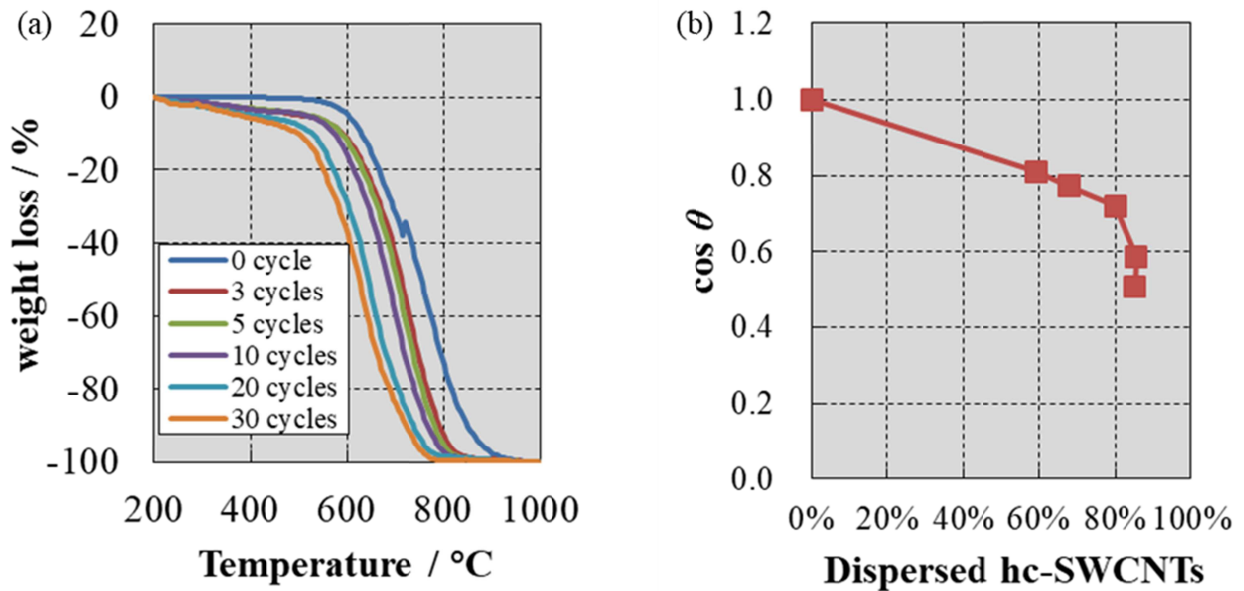


Figure 2.7: (a) TGA curves and (b)  $\cos \theta$  vs. dispersion ratio plot of wet-jet milled hc-SWCNTs.

前節の予備試験と同様に試作 hc-SWCNTs を用いた湿式ジェットミル分散を行った結果が Figure 2.7 である。Arc-SO とは異なり、分散の進行に伴い化学的安定性が低下する結果となった。しかしながら、Figure 2.3 (a)に示した超音波分散処理の場合とは異なり、TGA 曲線が一樣に低温側へシフトする現象が見られた。これはすべての SWCNTs に対して同等の化学的安定性の低下が引き起こされていることを示唆する。そのためすべての SWCNTs に加わるせん断作用の力とその作用回数が等しいことを示唆している。また分散の進行に伴い全体的な化学的安定性が著しく低下する点があることが判明した。これは十分に分散した SWCNTs に対してせん断力が作用する過分散な状態が生じたためであると考えられる。

Arc-SO と試作 hc-SWCNTs とでは異なる結果が得られたため、両者を比較してその違いを調査した。試作 hc-SWCNTs では高結晶性に由来する高い構造完全性が期待されるため、その強度自体は Arc-SO と比べて見劣りするものではないと考えられる。

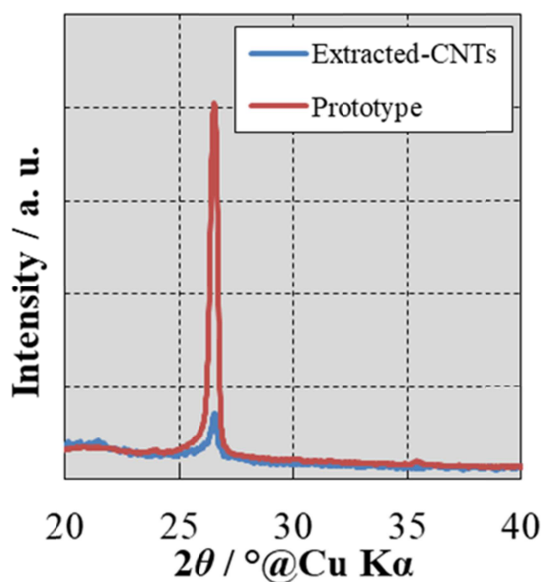


Figure 2.8: XRD patterns of prototype and extracted hc-SWCNTs.

そのため化学的安定性の低下は過剰なせん断力が作用しているためであると考えられる。キャビテーションについては流束できまるため、溶媒粘度および噴射圧力が一定の場合は一定となる。そのため過

せん断力は衝突によってもたらされているものと推察される。衝突によるせん断力は SWCNT 凝集体の速度と質量に比例するが、実際に衝突するためには大きな質量が必要となる。質量は凝集体の密度と大きさで決まるため、湿式ジェットミルの投入する段階の SWCNT 凝集体の大きさが影響を与える可能性がある。ただし後述する hc-SWCNTs の製造工程で決まる凝集体の大きさをある一定以下に制御することは困難である。次に SWCNT 凝集体の密度に着目する。hc-SWCNTs はアーク放電法によって合成されるため、凝集体の密度は SWCNT の密度に加えてそれに含まれるグラファイトや残留した触媒金属の密度によって増加する。実際に試作 hc-SWCNTs 中のグラファイトなどの異物の含有量を求めると、市販 SWCNTs の 3 wt. % に比べて多い 8 wt. % であることが判明した。これは分散剤である炭酸アンモニウムと N-メチル-2-ピロリドン溶媒を用いて試作 c-SWCNTs を超音波分散し遠心分離した後、その上澄みに水を加えて SWCNTs のみを抽出して得た数値である。ただし典型的なグラファイトの密度  $2.2 \text{ g cm}^{-3}$  は同様の  $sp^2$  結合様式を有する SWCNTs と比べても同じオーダーであると考えられるため、衝突によるせん断力のオーダーも同程度であると推測される。一方で衝突によるせん断力は衝突面積に反比例する。そのため微小な異物を含む場合、局所的に大きなせん断力が作用する懸念がある。そこで異物を含まない抽出 SWCNT に対して湿式ジェットミル分散を行うことを試みた。

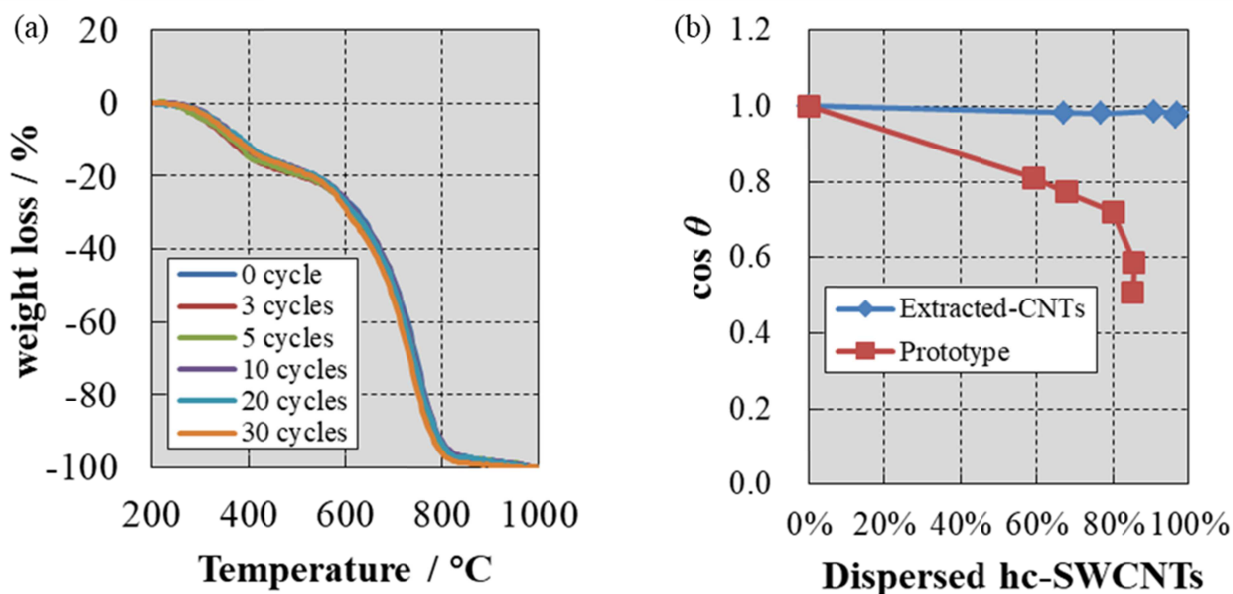


Figure 2.9: (a) TGA curves of wet-jet milled extracted hc-SWCNTs and (b)  $\cos \theta$  vs. dispersion ratio plots of prototype and extracted hc-SWCNTs.

Figure 2.8 は X 線回折装置(XRD Smart Lab., CuK $\alpha$ , Rigaku Corp., Japan)を用いて測定した抽出前後の hc-SWCNTs の XRD パターンである. 抽出処理によってグラファイトなどの異物の除去が可能であることがわかる. 次のこれを湿式ジェットミル分散した結果を Fig. 2.9 に示す. グラファイトなどの異物の除去によって化学的安定性を維持したままの分散が可能であることがわかる. このとき抽出した hc-SWCNTs の乾燥条件は抽出前の hc-SWCNTs と同様であり, 凝集体の大きさは同等であると考えている. つまり湿式ジェットミルを用いて hc-SWCNTs の分散を行う場合, hc-SWCNT 凝集体に含まれる異物の衝突による局所的なせん断力の作用を抑制することで化学的安定性を維持したままの分散が可能であることがわかる. しかしながら Figure 2.9 (a)を見るとわかるように, 抽出処理は超音波分散処理を用いるため, 合成時に含まれる異物を後段で除去すると hc-SWCNTs の化学的安定性を損なう. そのため hc-SWCNTs の合成においては異物を含まない条件で合成することが望ましい.

## 2.5 高純度な hc-SWCNTs の合成

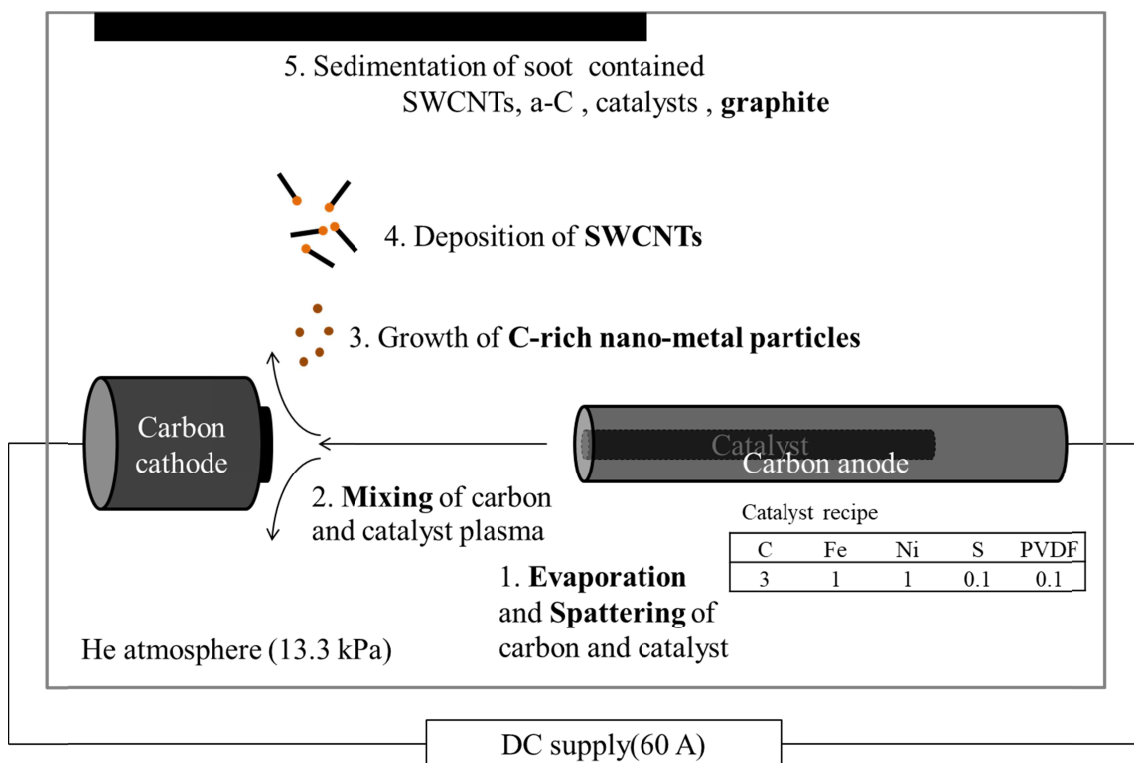


Figure 2.10: Arc discharge method for synthesizing SWCNTs.



hc-SWCNTs はアーク放電法を用いて合成される. (Figure 2.10) この方式では触媒を混合した炭素棒を陽極としてそれを放電し消耗させることで, 炭素と金属の混合プラズマ状態を作り出し, それが冷却されていく中でSWCNTsが成長すると考えられる. こうして得られた煤を大気雰囲気化で焙焼し塩酸で浸出することで不純物であるアモルファスカーボンや金属触媒を除去し, その後高真空高温アニールを施すことで hc-SWCNTs が得られる [30]. (Figure 2.11)

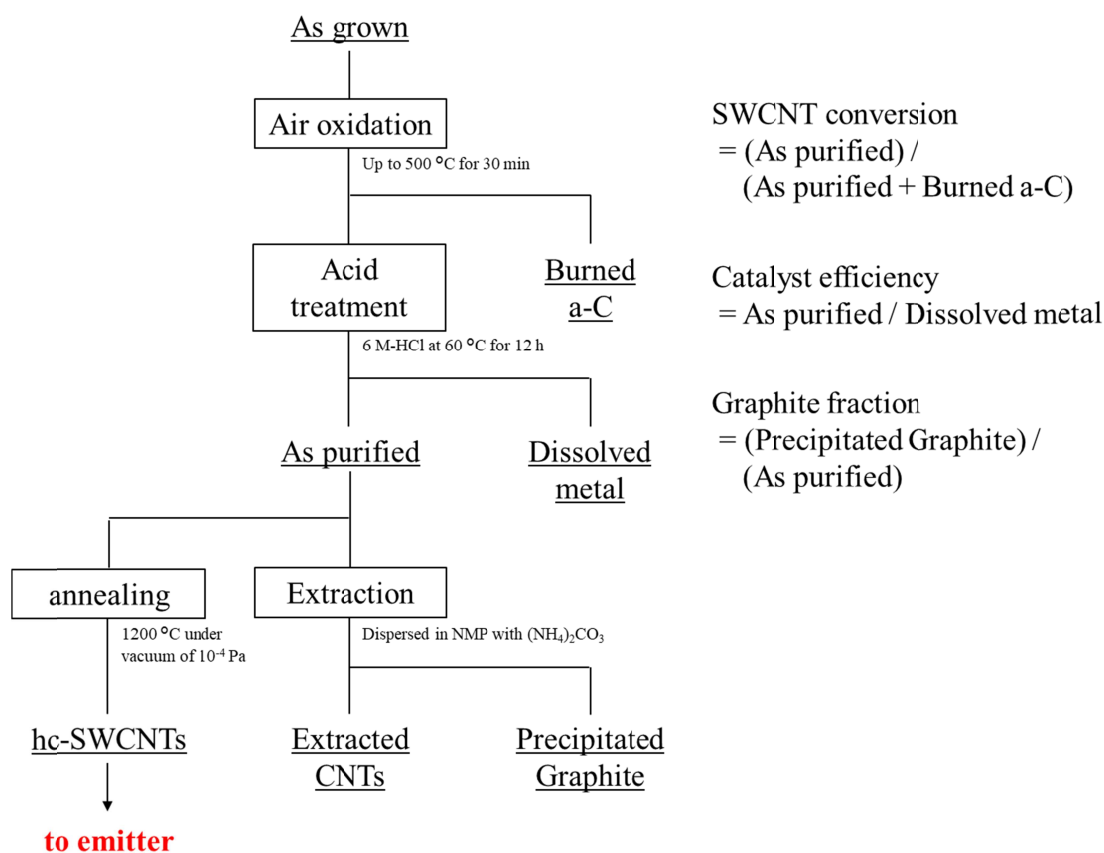


Figure 2.11: Synthesize method of hc-SWCNTs and calculation method for mass balance of as grown soot in arc discharge method

具体的な合成条件は次のとおりである. アーク放電で使用した陽極の調整は文献を参考に行った [30]. まず陽極の内径 3.2 mm の穴をあけた外径 6 mm の炭素棒(SG TAD PV, CoorsTek KK, Japan)を用いた. 触媒としては Fe (IRON, metal powder 6.5 μm, 99.5 % min., Mitsuwa Chemicals Co., Ltd., Japan), Ni (Nickel, powder, submicron, 99.8 %, SIGMA-ALDRICH, USA), S (Sulfur, crystal, 99.999 %, Wako Pure



Chemical Industries, Ltd., Japan), ポリフッ化ビニリデン (PVDF: PolyVinylidene DiFluoride, Polyscience, Inc.)を用い, 炭素棒の切削の際に生じた切子と重量比 C : Fe : Ni : S : PVDF = 3 : 1 : 1 : 0.1 : 0.1 で混合し炭素棒に充填して使用した. 放電条件は 100 Torr の He 雰囲気下, 放電電流 60 A で行った. 対極として用いた陰極は直径 10 mm の炭素棒である. このとき陽極と陰極との間隔を 2 mm とし, 放電電圧は 20 V 程度で約 20 分間の放電で生成した煤を回収した. また放電前には陽極と陰極とを接触させた状態で 80 A で通電し, アニール処理による陽極の焼成を施した.

煤に含まれる不純物の内, アモルファスカーボンとは低密度でありまた強度も低いことが予想されるため, hc-SWCNTs へのせん断作用はもたらさないと考えられる. また比重の最も大きな金属触媒は塩酸浸出工程で除去される. そのため不純物として問題となるものはアーク放電時に混入するグラファイトとなる. グラファイトの含有率を相対的に低下させるためには, SWCNTs の合成効率の向上, 原料であるグラファイト質な炭素のスパッタによる混入を防ぐことが重要となる.

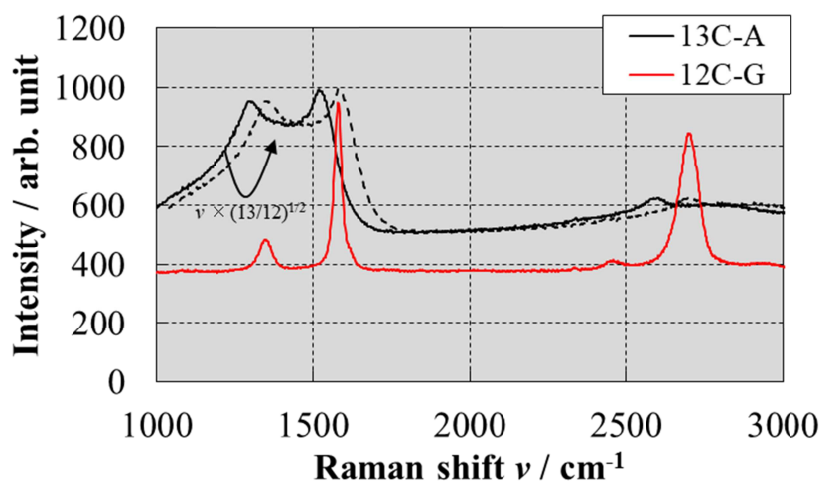


Figure 2.12: Raman spectra of graphite  $^{12}\text{C}$  and amorphous  $^{13}\text{C}$ .

まず SWCNTs の合成効率の向上について検討する. 陽極中の炭素は蒸発し触媒と混合されることで SWCNTs へと転化する. しかしながら陽極中の炭素は二つの形態, 外筒を構成するバルク状の炭素と, 触媒と混合された粉状の炭素, で存在する. これら異なる形態の炭素については陽極表面での電流密度

分布あるいはプラズマ反応場中に供給される位置関係の違いから、それが曝される温度や触媒元素分布が異なる可能性が考えられるため、一様に SWCNTs へと転化しているとは断言できない。そのためどちらの炭素を主軸に据えて合成効率の向上を目指すべきかの判断は困難である。そこでまず初めに SWCNTs へと転化する炭素源のトレース実験を行った。

実験方法は触媒と混合する炭素粉を同位体炭素  $^{13}\text{C}$  に変えることで行った。格子振動を考えると、ラマンスペクトルでは結晶構造が同一の場合そのラマンシフトは原子量に依存して観測される。このため通常の  $^{12}\text{C}$  と  $^{13}\text{C}$  とではピークの位置が異なり、またそれらが均一に混合する場合その混合比に応じて位置が決定される。Figure 2.12 は実際に触媒と混合する炭素源のラマンスペクトルである。同位体 (13C-A: CARBON (AMORPHOUS) (13C, 99%) 97% PURE, Cambridge Isotope Laboratories, Inc., USA) はリファレンス(12-G: SG TAD PV, CoorsTek KK, Japan)に対してピークのシフトが見て取ることができる。またそのシフト量は原子量の違いから求められるものと一致していることがわかるため、同位体はほぼ  $^{13}\text{C}$  から構成されることがわかる。ピークの半値幅の違いは構造の結晶化度に依存するものであり、グラファイト質なリファレンスではシャープに、アモルファスチックな同位体ではブロードとなって観測される。

次に合成した SWCNTs のラマンスペクトルを Figure 2.13 に示す。陽極組成は陽極全体の炭素量からみて  $8\% \text{-}^{13}\text{C}/\text{total-C}$ 、数平均原子量 12.1 の仕込みとした。放電条件は上述と同一である。 $\text{G}^+$ および $\text{G}$ に相当するピークに注目する。これらのピークは分裂せずシフトして観測され、そのシフト量から SWCNTs を構成する炭素の数平均原子量は 12.3 となることが判明した。わずかに触媒と混合した炭素のほうが SWCNTs へと転化しやすいと捉えられるものの、この値は仕込みの原子量と同等と見ることができる。そのためアーク放電法による SWCNTs の合成においては、外筒の炭素と触媒と混合した炭素とはどちらもプラズマ反応場中に供給されかつ十分に混合することが判明した。よって SWCNTs の合成効率を向上させるためには、原料を効果的に蒸発させプラズマ反応場中に供給することが重要となる。

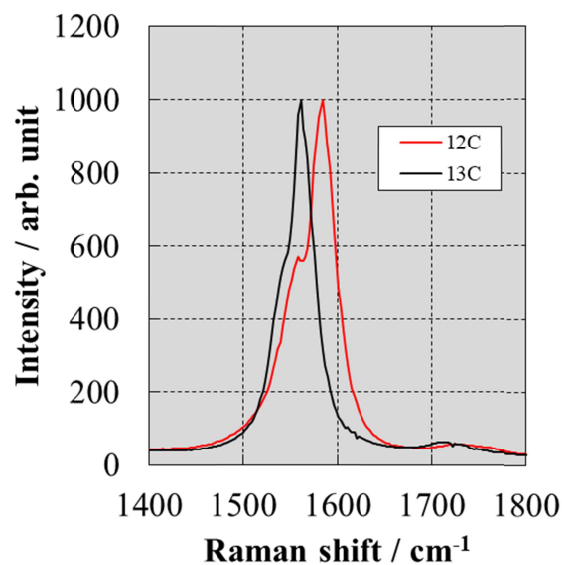


Figure 2.13: Raman spectra of synthesized SWCNTs using  $^{12}\text{C}$  and  $^{13}\text{C}$  powder.

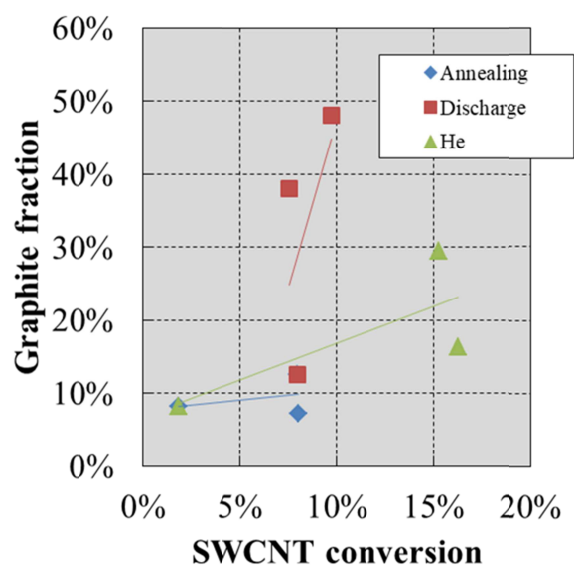


Figure 2.14: Graphite fraction vs. SWCNT conversion plot of arc discharge synthesized SWCNTs.

陽極を構成する元素の内、炭素の沸点が最も高いことから、炭素の蒸発のみを考える。蒸発に必要な温度を与えるためには、放電電流の増加あるいは放電雰囲気ガス圧力の増加という方法が考えられる [44]。また金属触媒のイオン流によるアーク電流の散逸 [45]や相平衡による温度上昇の抑制を加味すると炭素に対して適切な金属量で陽極組成を調整することが求められる。陽極組成については予備試験の

結果、現状の組成が最も SWCNTs の回収量が大きくなることが判明したため、変更はせずに放電条件のみを対象に試験を行うこととした。放電条件はアーク電流 60, 70, 80 A, He 圧力 100, 200, 300 Torr を組み合わせて行った。その結果、温度の上昇によって SWCNTs の合成効率(回収した煤に含まれる炭素のうち SWCNTs へと転化した炭素の重量比: as-purified SWCNTs / (as-purified SWCNTs + a-C))の向上は起こるものの、合成効率の向上に比例する形でグラファイトの含有率も増加することとなった。これは温度の上昇によって陽極の消耗機構が蒸発からスパッタへと変化しているためであると考えられる。

一般的なアーク溶解における陽極のスパッタは陽極に作用する電磁気的なピンチング作用による吸引と対流するイオン流によるせん断によって引き起こされる [46]。これらはそれぞれアーク電流やガス圧力に比例する力である。さらに今回のような不均一な組成と構造を有する陽極の場合、触媒金属蒸発やガス化しやすい元素による内圧の上昇からもたらされるスパッタ作用が加わる。そこで金属触媒分布の均一化とガス化しやすい元素の除去を目的として、放電前に行うアニール処理の電流値を増加しアニール温度を 80 A から 120 A, 160 A と上げることでスパッタの抑制と合成効率の向上を試みた。これはアニール温度の上昇によって金属成分が溶融し、炭素粉の隙間に充填されることで均一かつ微細な金属分布の形成を図るものである。これによって金属触媒の突沸による圧力を低下させ、また陽極内側の電気伝導度分布を均一化することで放電による消耗を均すことができると予想される。しかしながら、結果としてアニール温度を増加させることで SWCNTs の合成効率は 2 % から 8 % への向上が見られたものの、グラファイトなどの異物含有率は 8 % から 13 % とほぼ横ばいのままであった。(Figure 2.14) これはスパッタが陽極の消耗に比例して発生しているためである。

そこで陽極に使用する炭素をより化学的に活性でより蒸発しやすい状態へと変更することを試みた [47, 48]。炭素は昇華によって蒸発するため、その沸点は固体状態における炭素原子の化学結合エネルギーの大きさで決定される。化学結合エネルギーは炭素原子の結晶構造によって左右されるため、構造の規則度が低いガラスライクカーボンに着目した。これはグラファイトなどの結晶状態に比べて炭素原子がより不安定な状態となり、また副次効果としてその構造に起因する電気抵抗の増加によって陽極が高い温度に維持されることが考えられるためである。そこで本研究では、炭素棒をリファレンスのクアー

ズテック株式会社 SG TAD PV から、日清紡 AC-140 へと変更することで実験を行った。

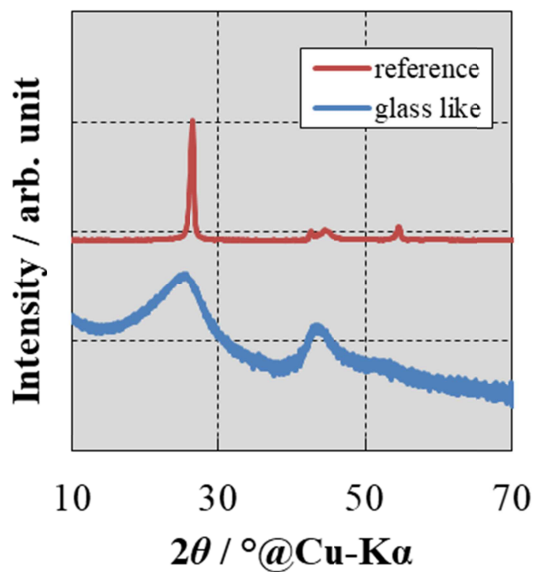


Figure 2.15: XRD patterns of grind carbon rods.

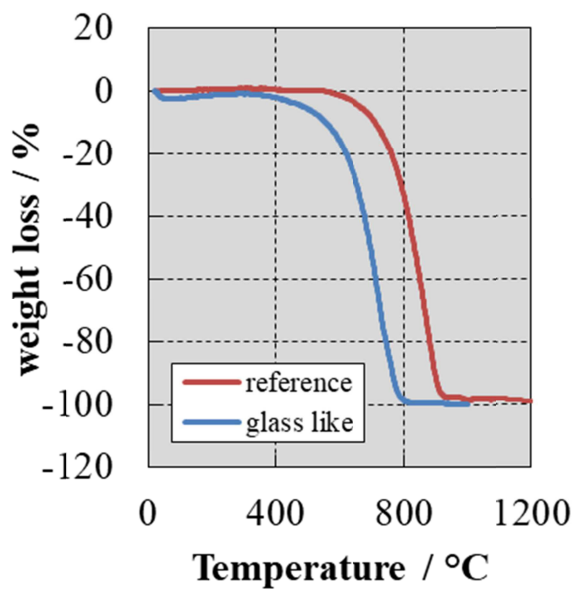


Figure 2.16: TGA curves of carbon rods.

Figure 2.15 のとおり AC-140 はガラスライクな組織であり, Figure 2.16, Figure 2.17 を見てわかるようにより燃焼しやすく, また炭素粉の粒度も細かいことから蒸発性が向上していることがとることができる。

このガラスライクな炭素を用いることで SWCNTs の合成効率 11 %と低いグラファイトなどの異物含有率 2%の両立を達成し、高純度な hc-SWCNTs の合成に成功した。

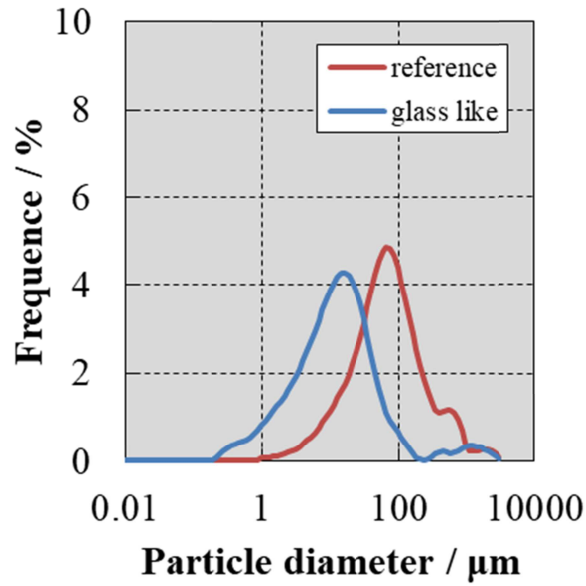


Figure 2.17: Particle diameter of grind carbon rod.

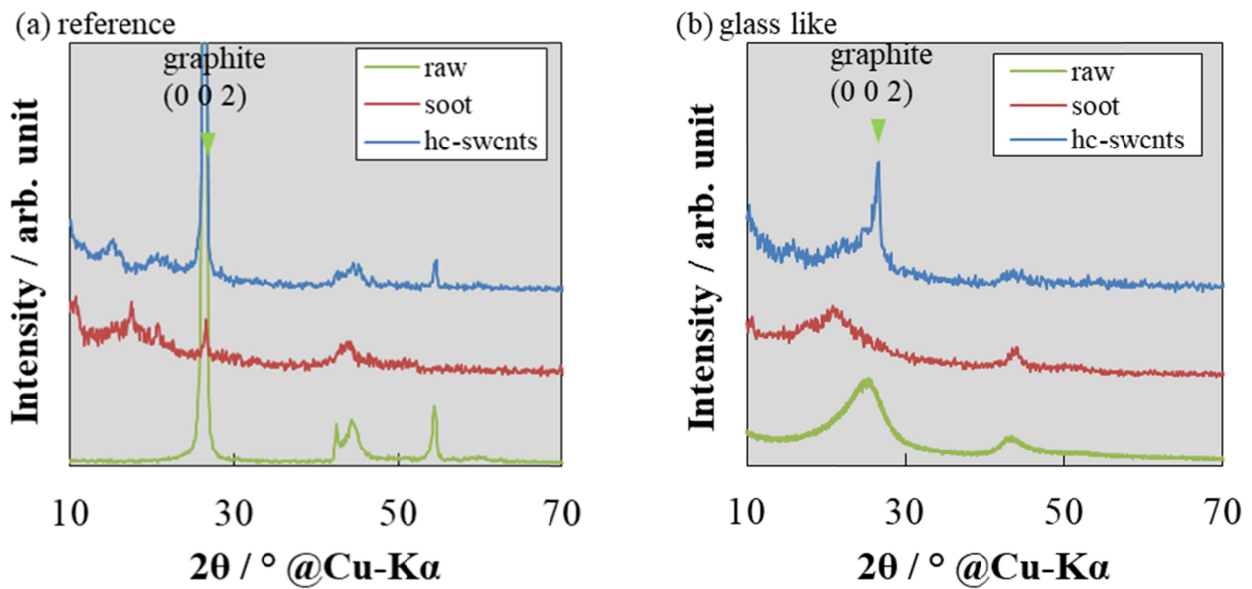


Figure 2.18: XRD patterns of (a) reference and (b) glass like carbon

Figure 2.18 にはこれらの原料、アーク放電で得られた煤、精製した hc-SWCNTs の XRD パターンを載

せる。ピーク強度比からも異物の含有の少ない高純度な hc-SWCNTs が得られていることが見て取れる。ただしガラスライクな炭素を用いた場合においても hc-SWCNTs にはグラファイトの含有が確認された。これはスパッタしたガラスライクカーボンが高真空高温アニールによって結晶化したものと推測される。

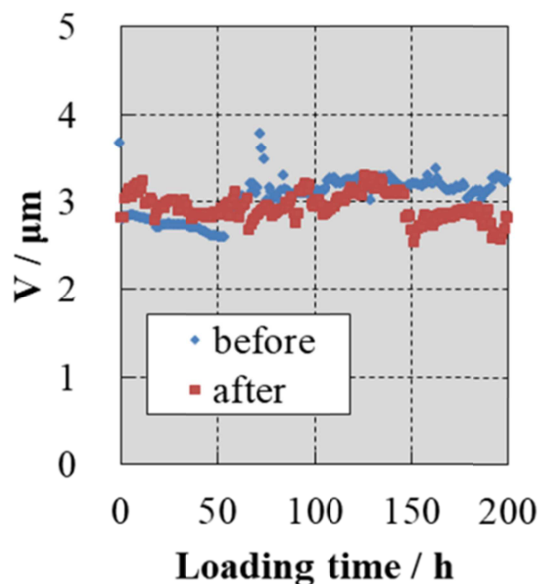


Figure 2.19: Emission stability of high purity hc-SWCNTs before and after wet-jet milling, on CC measurement at  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  with applied voltage around 1 kV

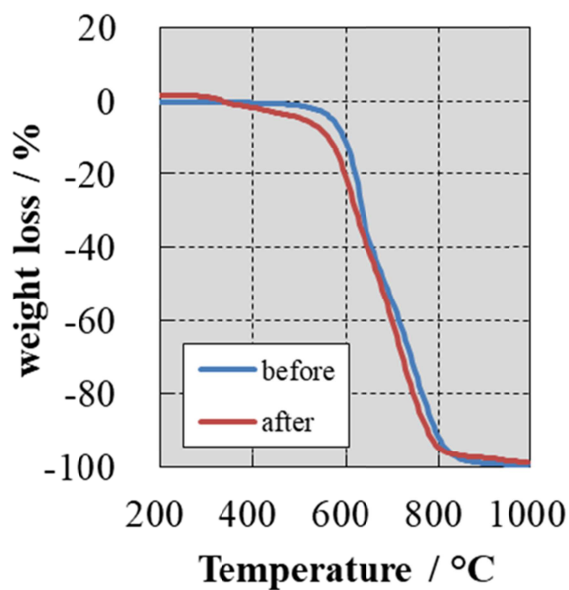


Figure 2.20: TGA curves of high purity hc-SWCNT buckypaper before and after wet-jet milling.

ガラスライクな炭素を用いて合成した高純度な hc-SWCNTs について 60 MPa で 30 回の湿式ジェットミル分散を行い調整した BP について FE 電流の長期経時的な安定性を計測した結果が Figure 2.19 である。分散処理の有無によらず同等の FE 安定性を発現することが確認された。これは分散処理の有無によらず同等の化学的安定性を有することを示唆するものである。分散処理前後の TGA 曲線を比べたものが Figure 2.20 である。ほぼ同等の形状であり、また  $\cos \theta = 0.9969$  と算出できることから化学的安定性の維持された分散処理が可能であると考えられる。

## 2.6 本章の結論

第2章では分散プロセスによる hc-SWCNTs の化学的安定性の変化に着目し、その定量化による分散プロセス及び hc-SWCNTs の合成方法の選定を行った。化学的安定性の変化を TGA 曲線の形状の変化から評価することで、その定量化が可能であることを示した。この手法を用いて湿式ジェットミルによって化学的安定を維持したままの分散が可能となることを示した。これは湿式ジェットミルでは分散力とそれが作用する機会を制御することが可能となるためである。これは湿式ジェットミル分散に適したグラファイトなどの異物を含まない高純度な hc-SWCNTs を、ガラスライクカーボンを原料としたアーク放電法によって合成することと合わせて実現した。この高純度な hc-SWCNTs は湿式ジェットミル分散の有無に依存せず、同等の FE 電流の長期的な安定性が得られることを実証した。



## 2.7 補遺

アーク放電法における触媒の役目は温度変化によって炭素の固溶限が著しく変化する C-rich な金属ナノ粒子を得ることであり、各元素の役割は次のとおりであると推測される。Ni はナノ粒子となると温度変化によって炭素の固溶限が大きく変化するため、SWNCTs の析出に与える駆動力を得ることができるために触媒の基本となると考えられる [49, 50, 51]。Fe は Ni との合金化によって触媒の炭素との親和性を向上させ、かつ高品質な SWCNTs を得ることができる [52]とされているため添加される。S は Fe-Ni 粒子の表面張力を低下させ [53, 54]、SWCNTs の前駆体となるナノ粒子 [55, 56, 57]の生成を促進するために用いられる。PVDF はそれに含まれるフッ素のエッチング作用によってガス状の炭素生成の促進あるいは触媒の失活を抑制することによる合成効率の向上を狙って独自に添加した。

アーク放電合成の放電条件と合成結果は 放電時の電極消耗による電極間距離の変動は手動制御によって一定に保持した。このとき不均一な消耗による電極形状の変化やわずかな電極間距離の違いによって放電音が変化したため、チャンバー内の温度分布は非定常であり合成状況が時々刻々と変動していることが推測される。このバラツキをできるかぎり平均化するため、各合成条件では少なくとも 2 回以上の合成を行いその平均を結果としてまとめた。

Table 2.1 にまとめたとおりである。放電時の電極消耗による電極間距離の変動は手動制御によって一定に保持した。このとき不均一な消耗による電極形状の変化やわずかな電極間距離の違いによって放電音が変化するため、チャンバー内の温度分布は非定常であり合成状況が時々刻々と変動していることが推測される。このバラツキをできるかぎり平均化するため、各合成条件では少なくとも 2 回以上の合成を行いその平均を結果としてまとめた。

Table 2.1: Synthesize condition and result of SWCNTs.

carbon source	Annealing		Discharge	He Torr	anode composition			soot composition			SWCNT conversion	catalyst efficiency				
	A	A			total-C	bulk-C	powder-C	metal	a-C	metal			CNTs	Graphite G/(C+G)		
NISSHINBO AC-140 glass like	80	60	100	100	88%	73%	16%	12%	76%	14%	10%	0.2%	2%	11%	0.7	
	<b>discharge condition</b>															
CoorsTEK SG TAD PV reference	80	60	100	100	90%	76%	14%	10%	88%	10%	2%	0.1%	8%	2%	0.2	
	120	60	100	100	90%	76%	14%	10%	77%	15%	7%	0.5%	7%	8%	0.4	
	160	60	100	100	90%	76%	14%	10%	78%	14%	7%	1.0%	13%	8%	0.5	
	160	70	100	100	90%	76%	14%	10%	74%	16%	6%	3.7%	38%	8%	0.4	
	160	80	100	100	90%	76%	14%	10%	67%	19%	7%	6.7%	48%	10%	0.4	
	80	60	100	100	90%	76%	14%	10%	88%	10%	2%	0.1%	8%	2%	0.2	
	80	60	200	200	90%	76%	14%	10%	68%	16%	13%	2.6%	16%	16%	0.8	
	80	60	300	300	90%	76%	14%	10%	72%	10%	13%	5.4%	30%	15%	1.4	
	<b>composition effect</b>															
	160	60	100	100	96%	80%	16%	4%	4%	87%	9%	3%	0.8%	21%	3%	0.3
160	60	100	100	90%	76%	14%	10%	10%	77%	15%	7%	1.0%	13%	8%	0.5	
160	60	100	100	85%	75%	10%	15%	15%	65%	30%	4%	0.5%	10%	6%	0.1	
160	60	100	100	76%	70%	6%	24%	24%	45%	48%	6%	0.4%	7%	12%	0.1	
160	60	100	100	64%	64%	0%	36%	36%	44%	45%	7%	3.0%	29%	14%	0.2	

### 3 hc-SWCNTs の分散状態と電界電子放出特性の関係

#### 3.1 hc-SWCNTs の分散状態と FE 特性

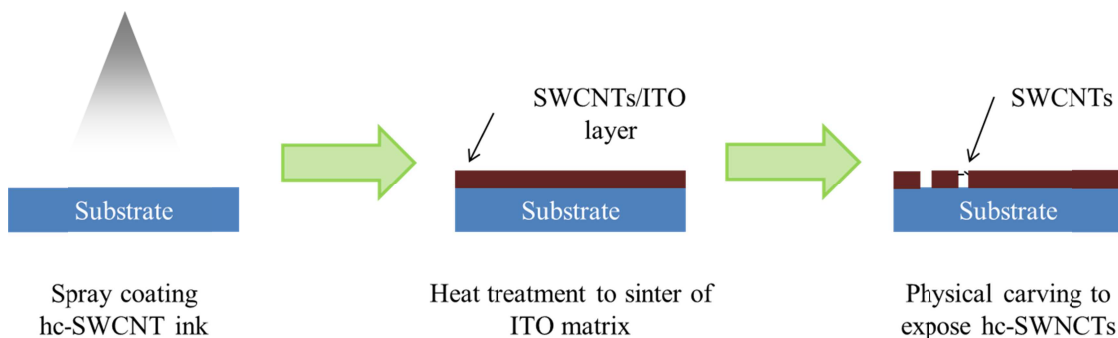


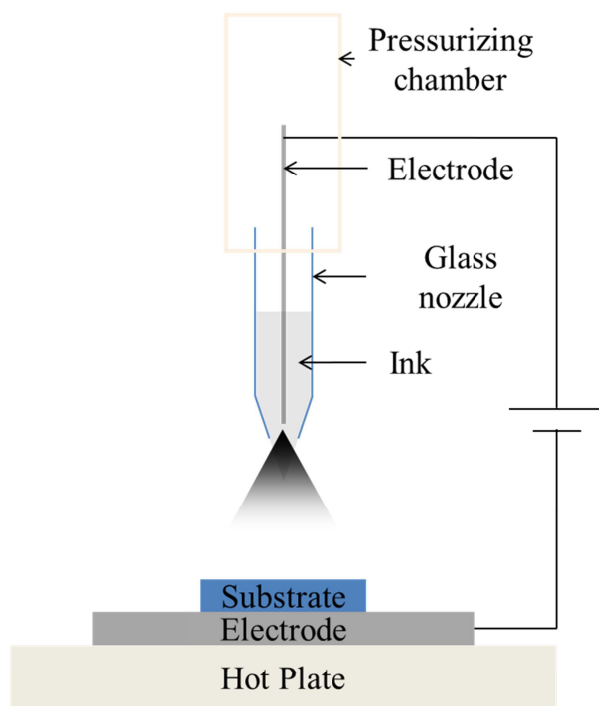
Figure 3.1: Manufacturing process for hc-SWCNT emitter [28, 29].

Figure 3.1 のように水平配列した hc-SWCNT をフィールドエミッタとして用いる場合、その FE 特性である  $\alpha$  と  $\beta$  は hc-SWCNTs の塗膜中の分散状態に影響を受ける。塗膜中の分散状態は、hc-SWCNT 分散塗料の作製条件と塗布条件によって決定されるため、均一な  $\beta$  と大きな  $\alpha$  を両立するためにはそれらを制御する必要がある。

#### 3.2 静電塗布による hc-SWCNT 分散塗料の塗布

本研究では塗布プロセスとして静電塗布を用いる。静電塗布とは塗料を帯電させて噴霧して塗布する方式であり [58, 59], 静電反発力による微細化効果によって塗料を均一に塗布可能であることが知られている。ただしその噴霧の描像は不明瞭でありまたマクロな動的現象であることからそのシミュレーションも困難であるため、まず初めに実験的にその塗布条件が FE 特性に与える影響を調査することとした。静電塗布条件が SWCNTs の分散状態に影響をあたえる可能性としては、帯電による分散の促進あるいは、微細噴霧中の溶媒の蒸発による凝集の促進が考えられる。静電塗布による帯電量は塗料の組成と印加電圧によって決まり、蒸発は液滴径と雰囲気温度、滞留時間によって決まる。ただし塗料の組成が低い場合液滴径は帯電量によって決まるものであるため、今回は印加電圧と雰囲気温度(ホットプレート温度)の影響を調査した。滞留時間については電極間距離と噴霧吐出速度によって決まるものの、噴

霧吐出速度は塗料の組成と帯電量に依存して変化し一定に保つことが困難であるため特に制御条件は設定しなかった。



Electrodes distance	15 mm
Nozzle hole diameter	70 $\mu\text{m}$
Nozzle sweep speed	90 $\text{mm s}^{-1}$
Pressure	6 kPa
Hot plate temperature	R. T. or 350 $^{\circ}\text{C}$
Applied Voltage	$\pm 2.5, 3, 4, 5, 7, 10 \text{ kV}$

Figure 3.2: Schematic of electro spray coating and coating conditions.

エミッタは次のように作製した。まず導電性薄膜のマトリクスとして  $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$  (ITO) を選定し、溶媒として ITO 前駆体溶液 (ITO-05C, Kojundo Chemical Lab. Co., Ltd., Japan) を使用した。また塗料の粘度調整のため BA と分散剤 EC を添加している。これに試作 hc-SWCNTs を加えて 60 MPa での湿式ジェットミル分散処理を 30 回施し塗料を作製した。このときの各成分の重量比は SWCNTs : ITO-05C : EC = 1 : 1200 : 24 とし、塗料の仕込み SWCNT 濃度は 0.03 wt. % とした。加えてこの塗料を加速度 3.6 kG で 10 min の遠心分離にかけることにより粗粒などの異物を塗料から除去している。精製した塗料を 20 mm

× 20 mm シリコン基板上に静電塗布(ZZ137-1, Apic Yamada Corp., Japan)した. Figure 3.2 は静電塗布のイメージ図と実験条件である. 次いで有機成分を除去しかつ ITO 焼結体を生成するために 0.1 Pa の真空雰囲気下 450 °C で加熱処理を施した. このとき加熱処理後の膜厚が 500 nm となるように塗布を行っている. 最後に薄膜中に埋没した SWCNTs を露出させるために薄膜を幅 50 μm のマイクロピーラー(Axis-Pro, Micro Support Co., Ltd., Japan)を用いて 100 μm 間隔で物理的に切削する活性化処理を施し, 有効面積 10 mm × 10 mm の平面型電子源とした. Figure 3.3 が作製したエミッタの外観の一例である. このとき電子源中の hc-SWCNT 面密度はおおよそ 0.1 mg cm<sup>-2</sup> と推定される.

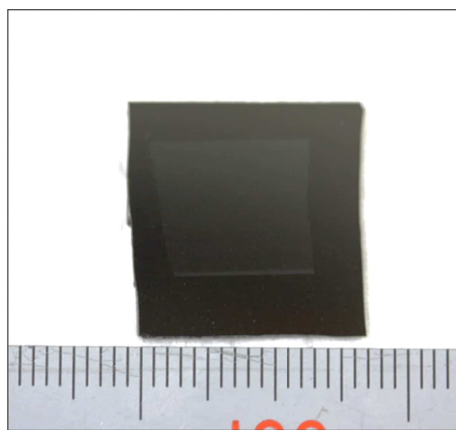


Figure 3.3: Appearance of a SWCNT emitter.

エミッタの表面形状は走査型プローブ顕微鏡 (SPM SC-MM8, Bruker, USA) を用いて評価した. FE 特性の評価は Figure 3.4 のとおりに行った [28, 60, 61, 62]. 測定はファンクションジェネレータ(DF1906, NF Corp., Japan)を用いて周波数 60 Hz, duty 4%のパルス波を生成し, それを高圧アンプ(10/10B-HS, Trek Inc., USA)用いて昇圧した上でカソードエミッタとアノードに印加することで行った. 印加電圧と出力電流の測定はデジタルオシロスコープ(TBS 1072B, Tektronix Inc., USA)を用いて, それぞれファンクションジェネレータの出力波形およびエミッタと直列に接続した 10 kΩ の抵抗にかかる電圧を測定することで行った. またアノード電極とカソード電極との間の距離は 0.575 mm とした. このとき, 対極のアノードとしてガラス基板上に ITO をスパッタし, その上に電子線励起型蛍光体として硫化亜鉛(ZnS : Cu, Al, Nichia Chemicals Co., Ltd., Japan)をバインダとなる ITO ナノ粒子(DOWA Electronics Materials Co., Ltd., Japan)を水と混合したスラリーを塗布焼成したものを用いた. スラリーはポリビニルアルコール(PVA,

Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan)を用いて粘度調整を行い、焼成はPVAを燃焼させるために大気雰囲気下 450 °C で行った。

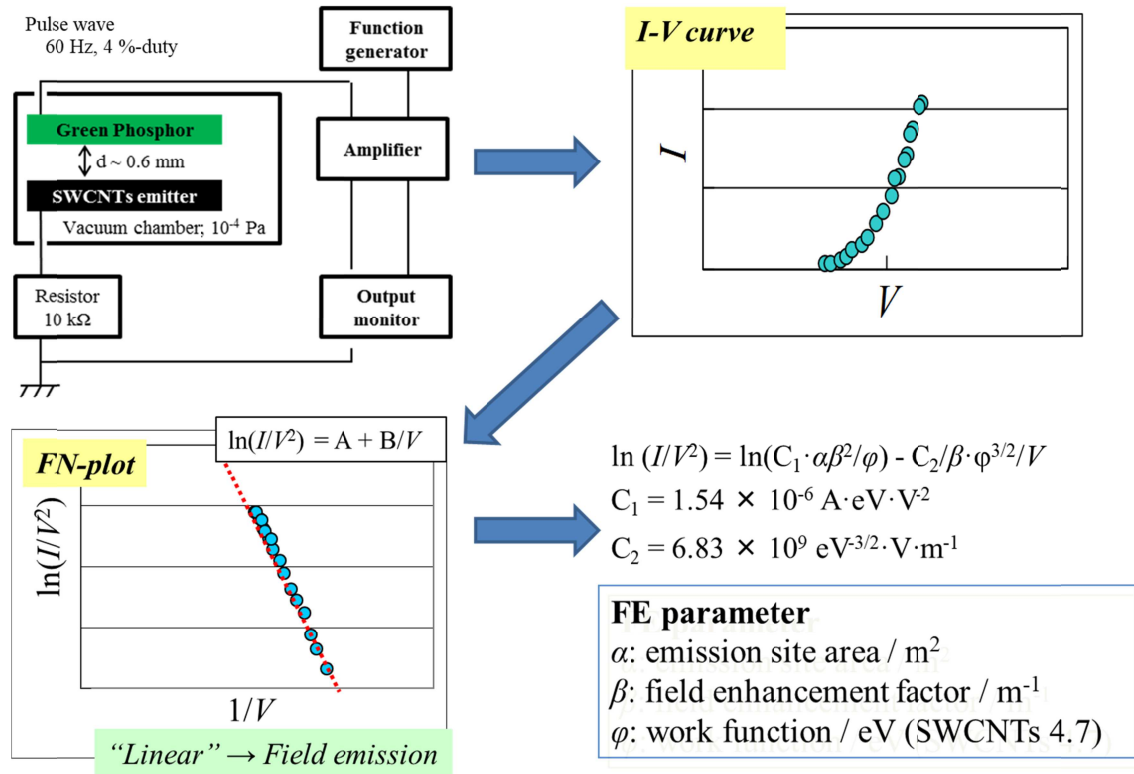


Figure 3.4: FE parameter determination method for the emitter.

Figure 3.5 に印加電圧と雰囲気温度が FE 特性に与える影響を示す。β のばらつきがないことから静電塗布の条件は SWCNTs の塗膜中での分散状態に影響を及ぼさないことがわかる。これは静電塗布中に SWCNTs の分散あるいは凝集が起こらないことを示唆している。静電反発力による分散は SWCNTs が帯電することで起こることが予想されるため、極性の小さな BA 中における官能基や欠陥の少ない SWCNTs は電圧に依存せず帯電状態は変化しないものと思われる。また凝集は液滴の蒸発によってもたらされることが予想されるが、分散剤や ITO が介在することでその凝集が抑制されるものと考えられる。これは雰囲気温度と塗膜表面の算術平均粗さ  $R_a$  から示唆されるものである。(Figure 3.6) 雰囲気温度が高く電圧が低いほど  $R_a$  は大きな値となる。これは印加電圧が高いほど液滴粒子の微細化が進行すること、雰囲気温度が高いほど噴霧中の液滴粒子の蒸発が進行することで塗膜中での塗料の流動が抑制されるためである。つまり噴霧中に蒸発が進行し液滴が十分に収縮する場合やそののちの焼成で塗膜が焼

結する場合においても SWCNTs の分散状態は変化しないことを示すものである。

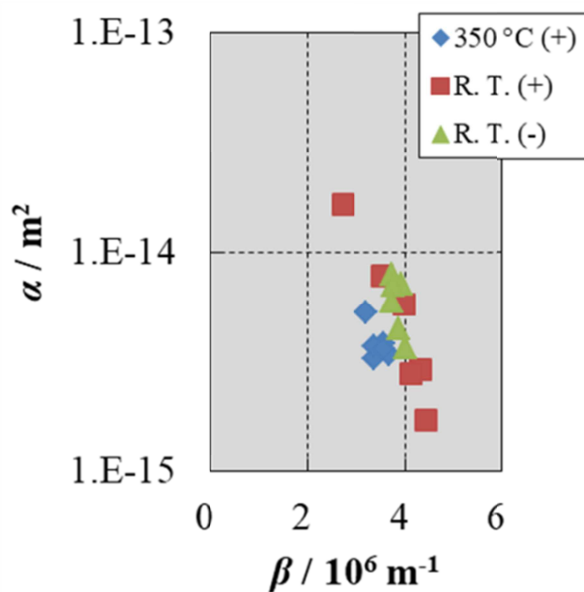


Figure 3.5: FE parameter plots of hc-SWCNT emitter manufactured using electrostatic coating processes.

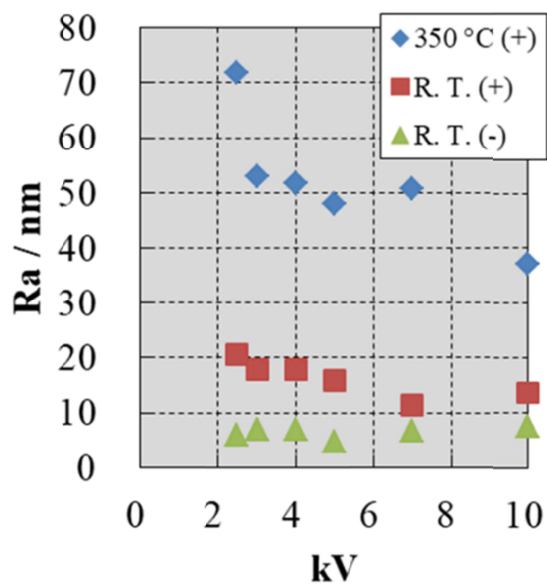


Figure 3.6: Average surface roughness of hc-SWCNT emitter manufactured using electrostatic coating processes.

加えて  $R_a$  によらず FE 特性が同等であるということは、物理的切削によって塗膜から飛び出た



SWCNTs に均一な  $\beta$  が作用していることを示唆するものである。  $\beta$  は SWCNTs の突出長さに比例すると考えられるため [18], この結果は平均膜厚に対して  $R_a$  が十分小さい値となるためであると考えられる。そのため、静電塗布条件が FE 特性に与える影響は十分小さいものとして扱うことができると考えられる。

### 3.3 塗料中における hc-SWCNTs の分散状態の評価と FE 特性

塗布条件が FE 特性に及ぼす影響は見られなかったため、次に塗料中の hc-SWCNTs の分散状態が FE 特性に及ぼす影響を検討した。まず分散状態の長期経時的な安定性の評価を行った。これは塗料中での hc-SWCNTs の再凝集速度が著しく速い場合、実験の解釈や再現が困難となるためである。分散安定性の評価は塗料を静置した場合に測定される粒度分布や粘度の経時変化から評価される。特に粒度分布測定は直接的に再凝集を評価可能である。SWCNTs の粒度分布測定方法としては、動的光散乱法(DLS: Dynamic Light Scattering)や分析用超遠心法(AUC: Analytical Ultracentrifuge)が用いられる。とくに AUC は遠心場による異物の除去が可能であるためナノ材料の分析においては DLS に比べて高い再現性を有する。

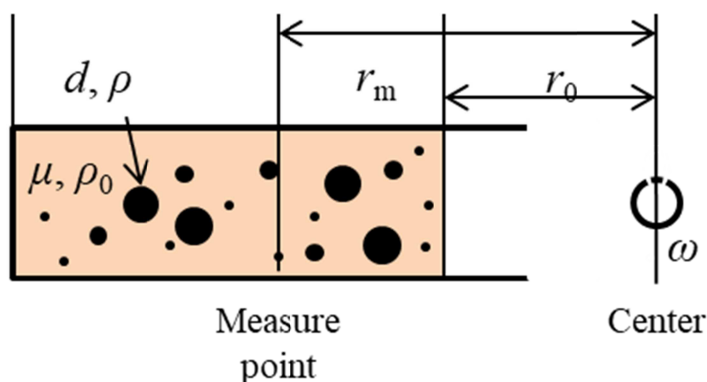


Figure 3.7: Measurement method for particle size distribution of nanomaterials using centrifugal field where  $d^2 =$

$$18 \mu \ln(r_m/r_0)/(\rho - \rho_0)\omega^2 t.$$

AUC は遠心場による重力加速度の勾配を考慮したストークスの式を用いて、一定点における塗料中

の hc-SWCNT 濃度を UV-vis を用いて測定することで、沈降時間  $t$  に対応する粒度分布の累積値を求めるものである。ここでは簡単のために SWCNTs を球状粒子として表記している。このとき粒径  $d$  で密度  $\rho$  が変化する可能性があるものの、hc-SWCNTs の単分散を仮定し分散剤の密度  $\rho = 0.98 \text{ g/cm}^3$  で代表することができるものとした [63]。また溶媒の密度は  $\rho_0 = 0.93 \text{ mg/cm}^3$  であり、その溶媒の粘度  $\mu$  は後述する極限粘度で代表することができるものとした [64, 65]。これによって粒度分布を計算することができる。

一方で分光測定を用いる粒度分布測定では、粒度によって入射光に対する透過光強度が変化することが考えられる。これは SWCNTs が代表長さ  $\text{nm} \sim \mu\text{m}$  程度であるために生じる光の侵入深さの違いや多重散乱 [66]、SWCNT 凝集体のエネルギーバンド構造変化 [63] に依る。そこで AUC と相補的に粘度の変化からみられる凝集状態の変化も測定することとした。固液分散系の粘度は分散質に関する物理量から表現できることが知られている [67, 68, 69, 70, 71]。特に分散質の有効体積率を用いた表現は簡便であり、その一つに式(5)に示す Mills の粘度モデルがある [64, 65]。

$$\mu_r = (1 - f)/(1 - ff^*)^2 \quad (5)$$

ここで比粘度  $\mu_r$  は分散媒(BA + ITO-05C + EC)の極限粘度  $1.23 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  に対する分散液(SWCNTs + BA + ITO-05C + EC)の極限粘度の比を表す無次元数であり、一般に 1 を超える。 $f$  は分散質凝集体の有効体積率、 $f^*$  は分散質のランダム充填率であり球状粒子であれば約 0.64 [72] と仮定ができるものである。この有効体積率  $f$  は分散質に付着した流動しない分散媒の固着層を含むものであり、Fig. 3.7 のように分散質一次粒子の凝集状態や形状によって変化する。そのためこの  $f$  の変化から凝集の進展を見積もることができる。

$$f \propto \Sigma (d_n^f)^3 \propto \Sigma (i_n)^{3/D} \quad (6)$$

$f$  は  $n$  番目の分散質凝集体の代表長さ  $d_n^f$  を用いて次式のようにあらわされる。このとき  $d_n^f$  は凝集体に含まれる一次粒子の数  $i_n$  およびそのフラクタル凝集次元  $D$  に関連する数となる [73]。ここで SWCNTs の凝集に関しては  $D = 2.1$  である [74, 75]。

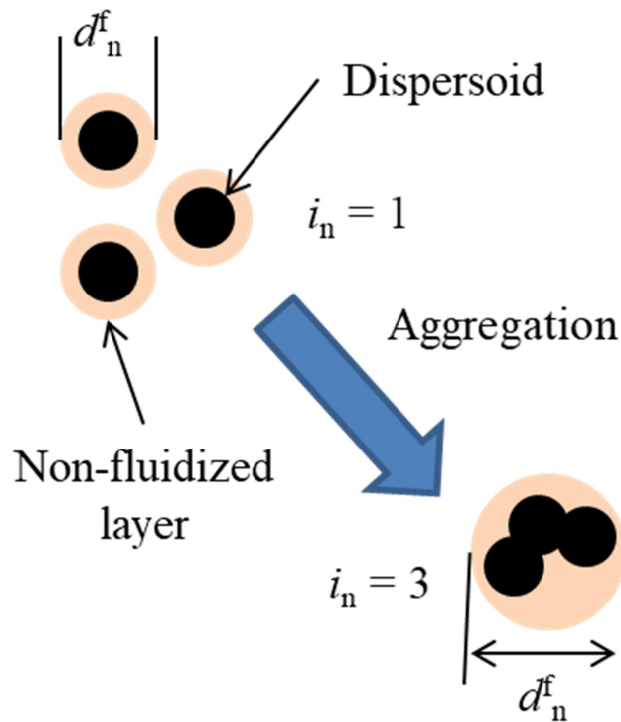


Figure 3.8: Schematic of effective volume fraction.

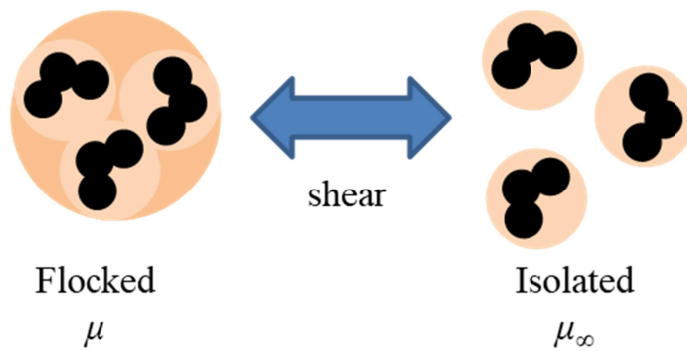


Figure 3.9: Schematic of flocked and isolated dispersoid.

しかしながら固液分散系の粘度測定は動的に行われるため、それに加えるずり速度によって変化する。これは凝集体表面に付着した分散媒を介して働く表面間力によって凝集体同士がフロックを形成するためである [68, 70]。 (Figure 3.9) そのため凝集を評価するためにはフロックが解砕された状態の粘度を評価する必要がある。凝集体間にファンデルワールス引力が働く場合、ずり速度に対する粘度は

Casson の式を用いて表記される [64, 65]. ここで  $\mu_{\infty} / \text{Pa}\cdot\text{s}$  はずり速度無限での極限粘度,  $\gamma / \text{Pa}$  は降伏応力,  $\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$  はずり速度である. これによって各ずり速度  $\dot{\gamma}$  に対する粘度  $\mu$  を測定し, 式(7)に示す Casson の式のもとでフィッティングすることによって極限粘度が得られる.

$$\mu^{1/2} = \mu_{\infty}^{1/2} + (\gamma/\dot{\gamma})^{1/2} \quad (7)$$

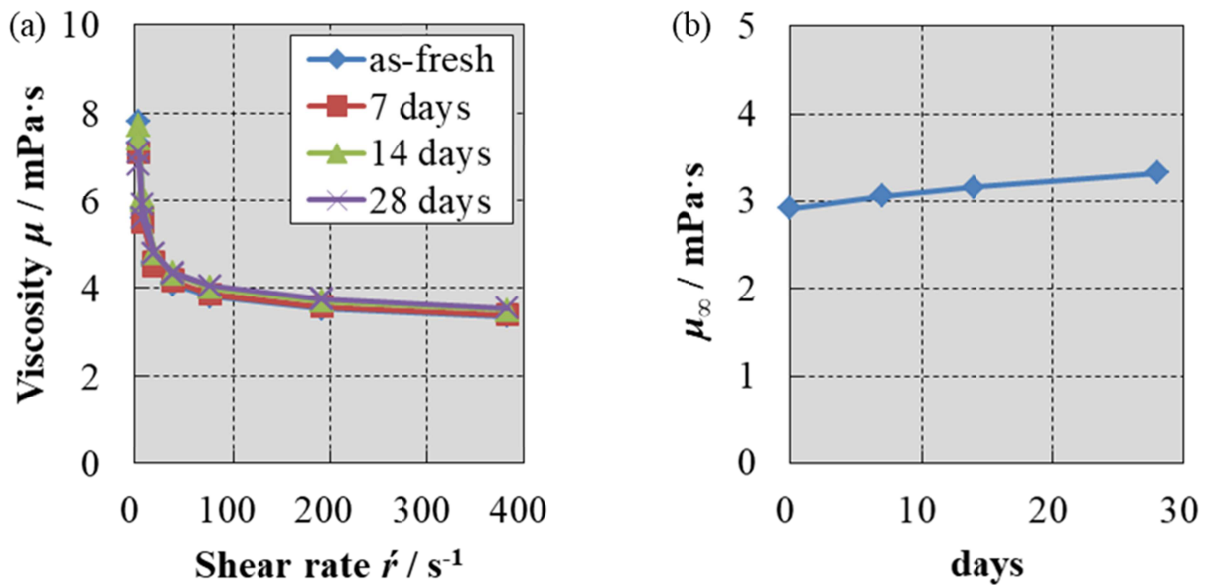


Figure 3.10: Viscosity of aged-inks containing dispersed SWCNTs.

実際に 3 章 2 節で作製した塗料に対して E 型粘度計(TVE-25, TOKI SANGYO Co., Ltd., Japan)を用いて 25 °C における粘度を測定した結果が Figure 3.10 である. 測定は塗料合成直後の状態から 7 日置きに行った. このとき溶媒の蒸発を抑制するためにサンプルは小分け密閉して常温で静置した. 塗料の粘度はずり速度で変化する傾向が見られ, Casson の式とよくフィッティングされた. このとき塗料の極限粘度  $\mu_{\infty}$  は静置によって増加する傾向となった.

$$-d(1/i_n)/dt = k (1/i_n)^2 \quad (k: \text{速度定数}) \quad (8)$$

このとき  $i_n$  を一様として算出し(Figure 3.11), それを最も単純な凝集速度式(8)に当てはめると [76],

凝集体粒子の個数濃度  $1/i_n$  における半減期は 425 日となって非常に緩やかに凝集することがわかる。このとき AUC から見た累積粒度分布は Figure 3.12 となっており同様に緩慢な凝集となることがわかる。極性の小さな BA 溶媒中における SWCNTs の  $\zeta$  電位は 0 に近いことが予想され、また SWCNT 間の凝集作用は 100 MPa と著しく大きなことから [38, 39]、この分散安定性は分散剤として添加した高分子である EC による立体障害による SWCNT 同士の接触確立の低下によってもたらされているものと推測される。よって SWCNTs は高分子系の分散剤を用いて分散することで高い分散安定性を得ることができるものと考えられる。

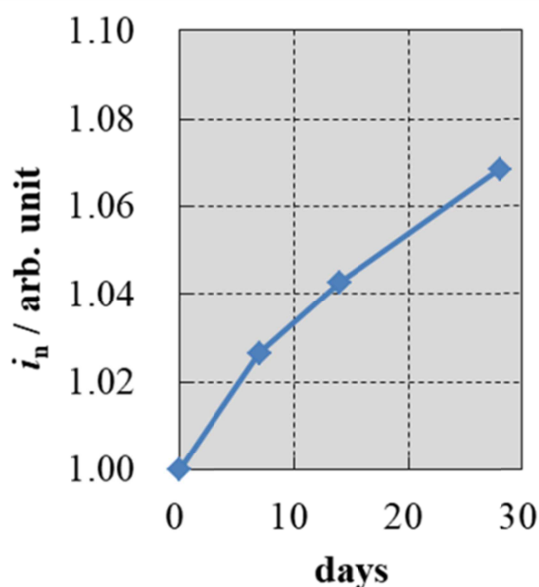


Figure 3.11:  $i_n$  calculated from viscosity of aged inks containing dispersed SWCNTs.

以上の結果は一様に分散した球状粒子を仮定した簡便な理論から得られたものでありアスペクト比の高い SWCNTs に対してそのまま適応することは本来正確ではない。ただしその定性的な傾向からの類推は有用であると考えられることから、塗料中の SWCNTs の分散状態は実験中にほぼ変化することなく一定であることが予想される。このため分散条件と FE 特性を関連付けることが可能となる。これは SWCNT 分散塗料を工業的に使用する場合にも有利な性質でもある。

しかしながら、一方で仕込み濃度で 0.03 wt. % の SWCNTs が分散されるだけで溶液の極限粘度は 1.23 mPa·s から 2.88 mPa·s へと 2.34 倍に増加した。これは SWCNTs が比表面積の大きなナノ物質であるため

に、大きな分散媒の固着層を有することを意味している。そのため凝集速度は緩やかであってもその粘度は線形近似で  $0.014 \text{ mPa}\cdot\text{s day}^{-1}$  の速さで上昇する。これは1ヵ月の静置で粘度が約10%上昇するものであり、塗料のハンドリング性によって塗料の使用可能な時間が制限されうることを示唆するものである。

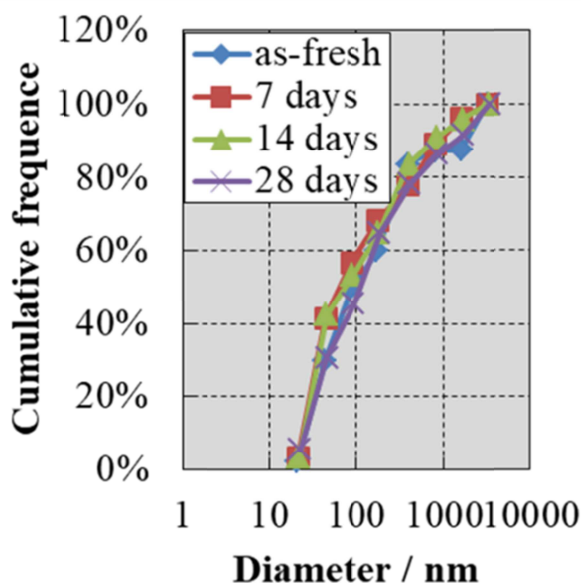


Figure 3.12: Cumulative frequency of aged-inks containing dispersed SWCNTs.

Figure 3.13 は静置した SWCNT 分散塗料を用いて作製したエミッタの IV 曲線である。エミッタの作製方法は塗膜中に埋没した SWCNTs の露出方法を除き 3 章 2 節と同じである。今回 SWCNTs の露出は #2000 の紙やすりを用いて塗膜表面を擦過することで行った。これは SWCNTs の露出をランダム化することで、切削による SWCNTs の露出の仕方における FE 特性のバラつきを低減するためである。粘度や粒度分布測定から予想される結果とは異なり IV 曲線は大きく変化した。FE 特性を見ると静置日数の増加によって  $\beta$  の増加と  $\alpha$  の減少がおり、また発光写真からも判別できるように発光面における輝度の変動係数 CV が悪化することがわかる。(Figure 3.14) ここで CV は、NTSC 係数によるグレースケール化によって変換した [77]、発光写真の輝度の標準偏差を輝度の平均値で除算して求めたものであり、小さな値であるほど平面的に均一な電子放出がなされていると解釈できる数値である。

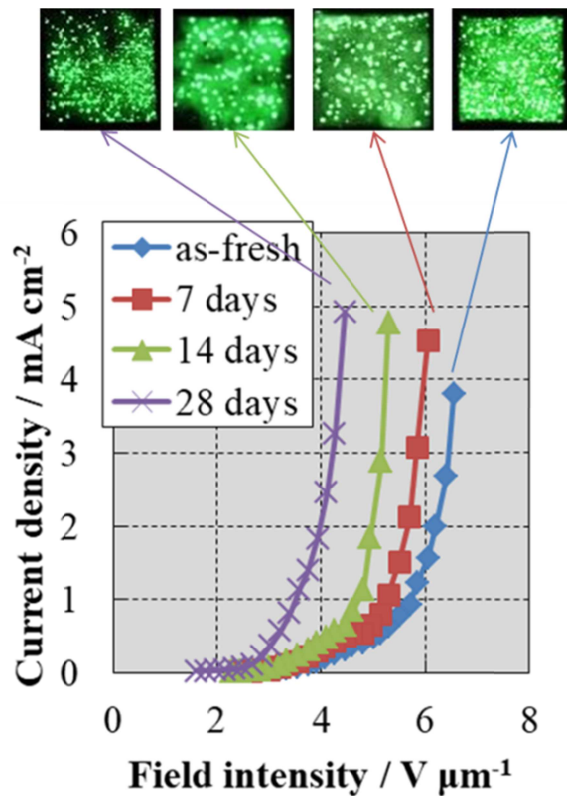


Figure 3.13: Current density vs. Field intensity plots of emitters prepared using aged-inks containing dispersed SWCNTs. Insets are planar emission images of each emitters at current density of around  $5 \text{ mA cm}^{-2}$ .

$\alpha$ の減少はFE電流に寄与するSWCNTsの減少を示し、 $\beta$ の増加はそのSWCNTsへの電界集中の誘起が生じることを示している。高い $\beta$ を得るためには、Figure 1.8 (a)のように周囲のSWCNTsに対して突出した形状を有するSWCNTsが必要となる。塗料粘度の経時変化から、この突出したSWCNTsは凝集によって生成されるものと考えられる。このとき高 $\beta$ なSWCNTsから生じるFE電流が平面電子源内のFE電流を決定するために、 $\alpha$ の減少引いてはCVの増加が引き起こされると考えられる。一方で粒度分布測定結果をからみると、静置によって形成されるSWCNTs凝集体の量は非常に少ないものと考えられる。つまりエミッタのFE特性はごく一部の高 $\beta$ なSWCNT凝集体によって支配されることが示唆される。そのためFEパラメータの再現性を得ることは困難となり、塗料が使用可能な時間は比較的短く分散条件とFE特性を関連付けることは困難となる。

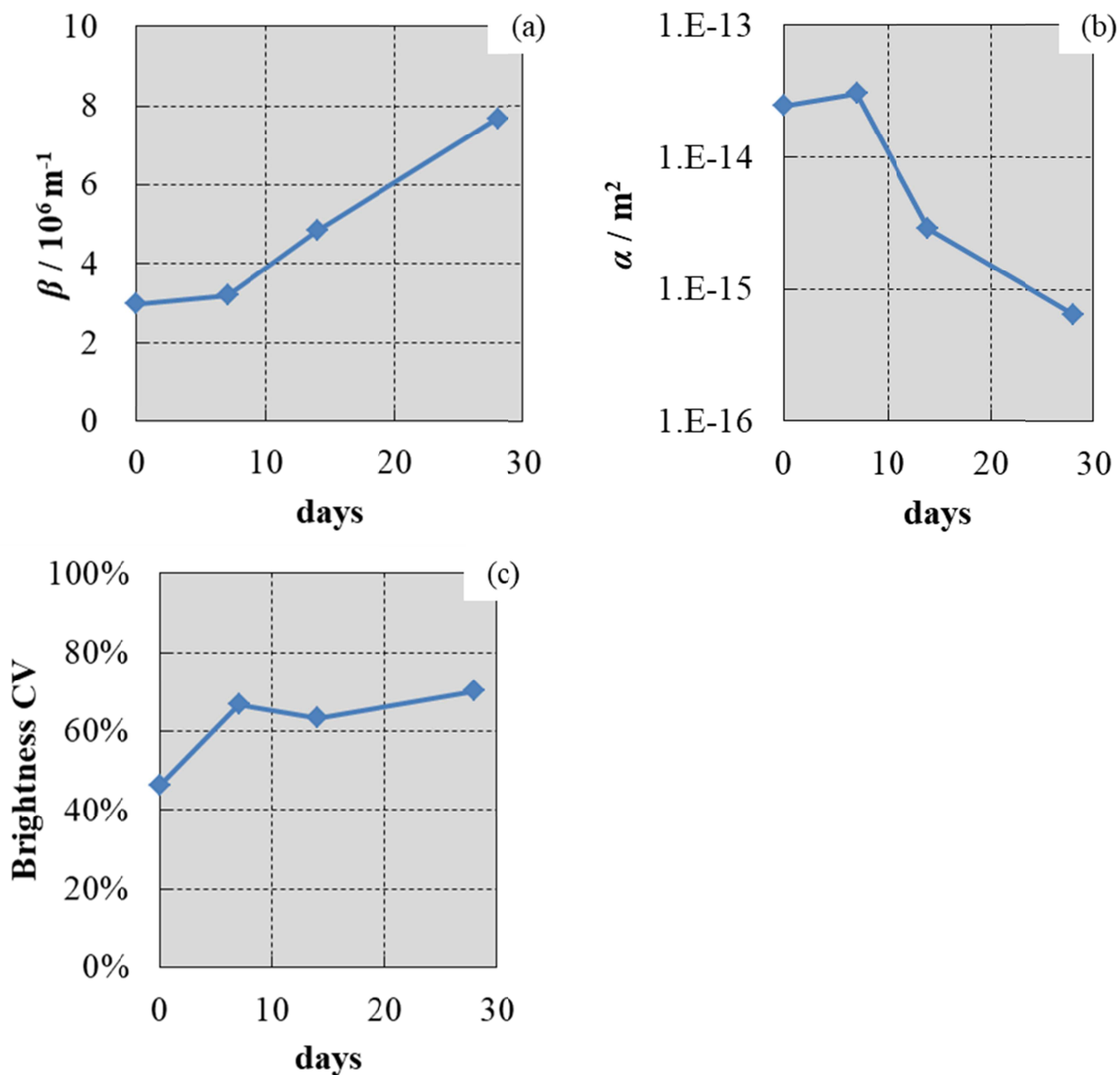


Figure 3.14: FE parameters and brightness CV calculated from Figure 3.12.

そこで静置によって生じる SWCNT 凝集体を除去することを目的に、3.6 kG での遠心分離操作を施した塗料を用いてエミッタを作製し FE 特性を評価した。その結果が Figure 3.15 である。エミッタを作製する前に塗料を遠心分離にかけることで、エミッタ FE 特性の再現性が得られることが判明した。このとき UV-vis から見た塗料中の SWCNT 濃度はほとんど変化が見られないものの、遠沈管下部には凝集体の沈殿が見られた。この結果は遠心分離によって粗大な凝集体が除去されること、エミッタ中の全ての SWCNTs が FE に寄与するものではないことを示唆している。つまり遠心分離後に残留する SWCNTs の



中である程度凝集した SWCNTs のみが FE 特性を支配するということである。そのため過剰に分散した SWCNTs が静置によって凝集体を形成し、静置後の遠心分離によって除去された粗大な SWCNTs 凝集体分の FE を補償することで、FE 特性の再現性があるように見ることができると考えられる。そのため塗料中に十分に過剰な SWCNTs を分散させた場合、塗料の使用直前に遠心分離を行うことで、分散条件と FE 特性を比較することが可能であるといえる。

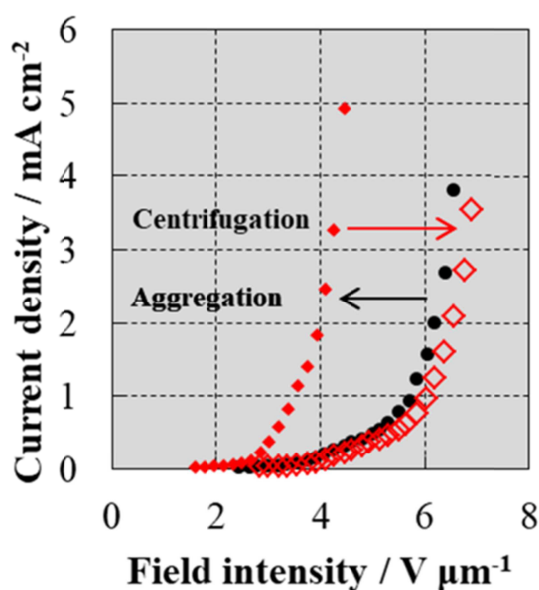


Figure 3.15: Current density vs. Field intensity plots of emitters prepared using (●) fresh ink, (◆) 28 days aged ink and (◇) centrifuged aged-ink.

凝集状態によって FE 特性が変化することが判明したため、その FE 電流の長期経時的な変動を評価した。結果を Figure 3.16 に示す。この測定は初期の出力電流密度が  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  となるように電圧を加え、一定電圧のもとで FE 電流を記録することで行った。印加電圧の波形は IV 測定と同様のパルス波である。測定は 24 h 行い、その初期の挙動を指数関数近似することで半減期を算出している。今回使用した SWCNTs は高純度な hc-SWCNTs ではないため分散処理によって化学的安定性は低下しているものの、静置時の SWCNTs の変質はないものと考えている。そのためこの結果は同一の化学的安定性を有する SWCNTs の FE 特性の違いによる FE 電流の長期経時的な変動をとらえた結果と解釈できる。結果として印加する実効的な電界強度が増加するにしたがって半減期は減少し、FE 電流の減衰が促進されることが

判明した。これは SWCNTs の凝集に伴い FE 電流に寄与する SWCNTs に対して作用する実効的な電界強度が SWCNTs の電界蒸発が起こると報告されている  $10^4 \text{ V } \mu\text{m}$  を超えて増加するためである [24]。そのため SWCNTs に作用する実効的な電界強度が安定性に与える影響を抑えるために、低  $\beta$  を実現する分散条件を検討することが必要となることが改めて認識された。

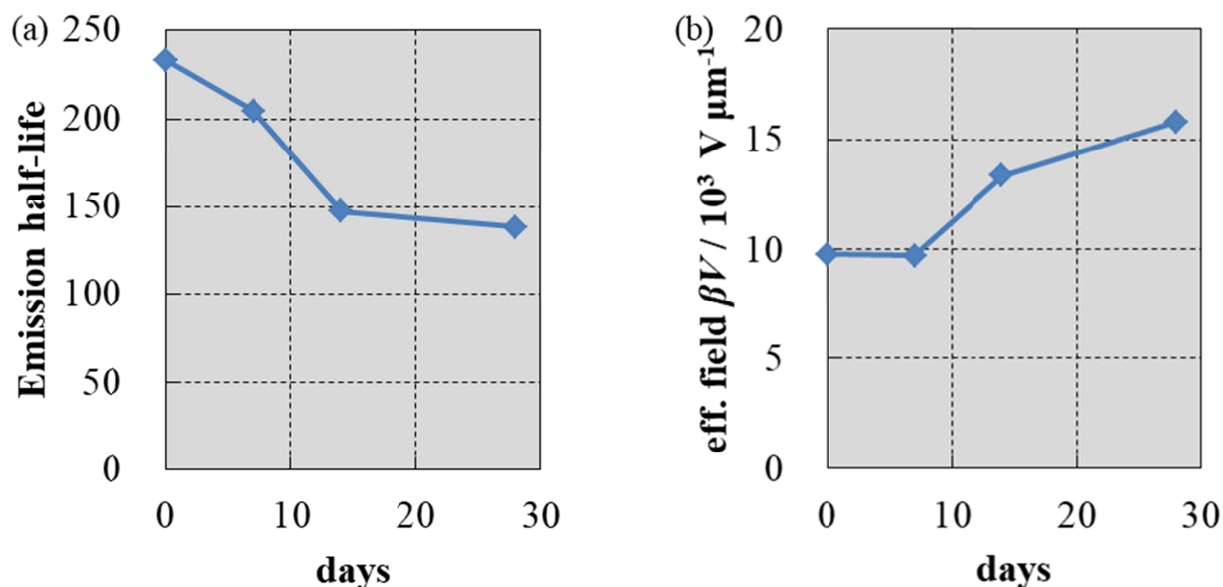


Figure 3.16: (a) Emission half-life on CV measurement and (b) applied effective field intensity  $\beta V$  of emitters prepared using aged-inks at initial current density of  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

### 3.4 hc-SWCNTs の分散条件と FE 特性

SWCNTs の分散塗料はその高い分散安定性と粗粒の除去によって FE 特性の再現性を有するため、次に分散条件と FE 特性の関連付けを行った。実験条件は 3 章 3 節と同様であり、湿式ジェットミル分散の分散回数のみが異なる。湿式ジェットミルの噴射圧力は  $60 \text{ MPa}$  である。

Figure 3.17 に分散液の累積粒度分布, Figure 3.18 に粘度を示す。湿式ジェットミル分散の処理回数の増加に伴って粒度が低下し、また粘度が上昇することから、SWCNTs の分散が進行することが見て取れる。また累積粒度分布では処理回数が 10 回未満と 10 回以上の分散処理において、粒度分布が二つのグループに分類された。一方で処理回数と粘度の変化を比べると、10 回未満ではほぼ変化がなく、10 回以上に

なって粘度が上昇する傾向となった。これは 10 回以上の湿式ジェットミル分散によって SWCNTs の粗粒がほぼ解砕され、微細かつ均一に分散した SWCNTs 塗料が得られることを示唆している。これらの塗料を 3.6 kG の遠心分離処理によって精製して作製したエミッタの FE 特性を評価した結果が, Figure 3.19 である。

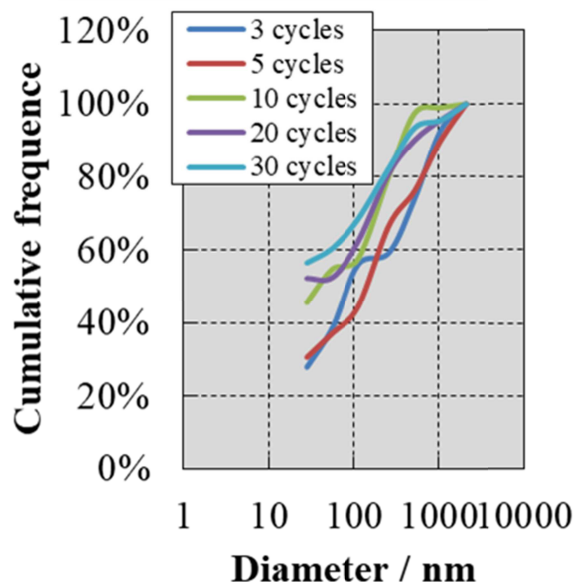


Figure 3.17: Cumulative frequency of a SWCNTs inks dispersed using wet-jet milling for each cycles.

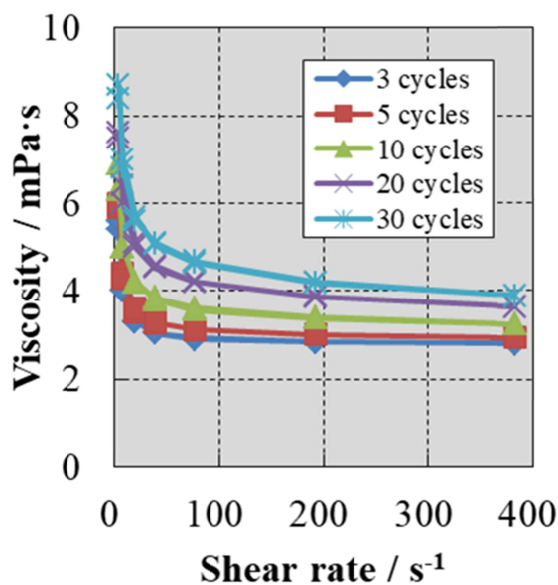


Figure 3.18: Viscosity of a SWCNTs inks dispersed using wet-jet milling for each cycles.

処理回数の増加によって  $\beta$  の低下と  $\alpha$  の増加, 平面電子源の不均一性を示す輝度 CV の低下が起こる

ことを見て取ることができる。これらは分散回数の増加に伴い SWCNTs の分散が進展することに対応している。このとき分散の進展に伴い SWCNTs の粗粒が減少することで高  $\beta$  な SWCNTs の減少し、FE 電流に寄与する SWCNTs の代表的な  $\beta$  が低下する。また微細かつ同程度に分散した SWCNTs の増加による FE に寄与する SWCNTs が増加することで  $\alpha$  増加し、 $\alpha$  の増加によって平面的に均一な電子放出が可能となることが示されている。

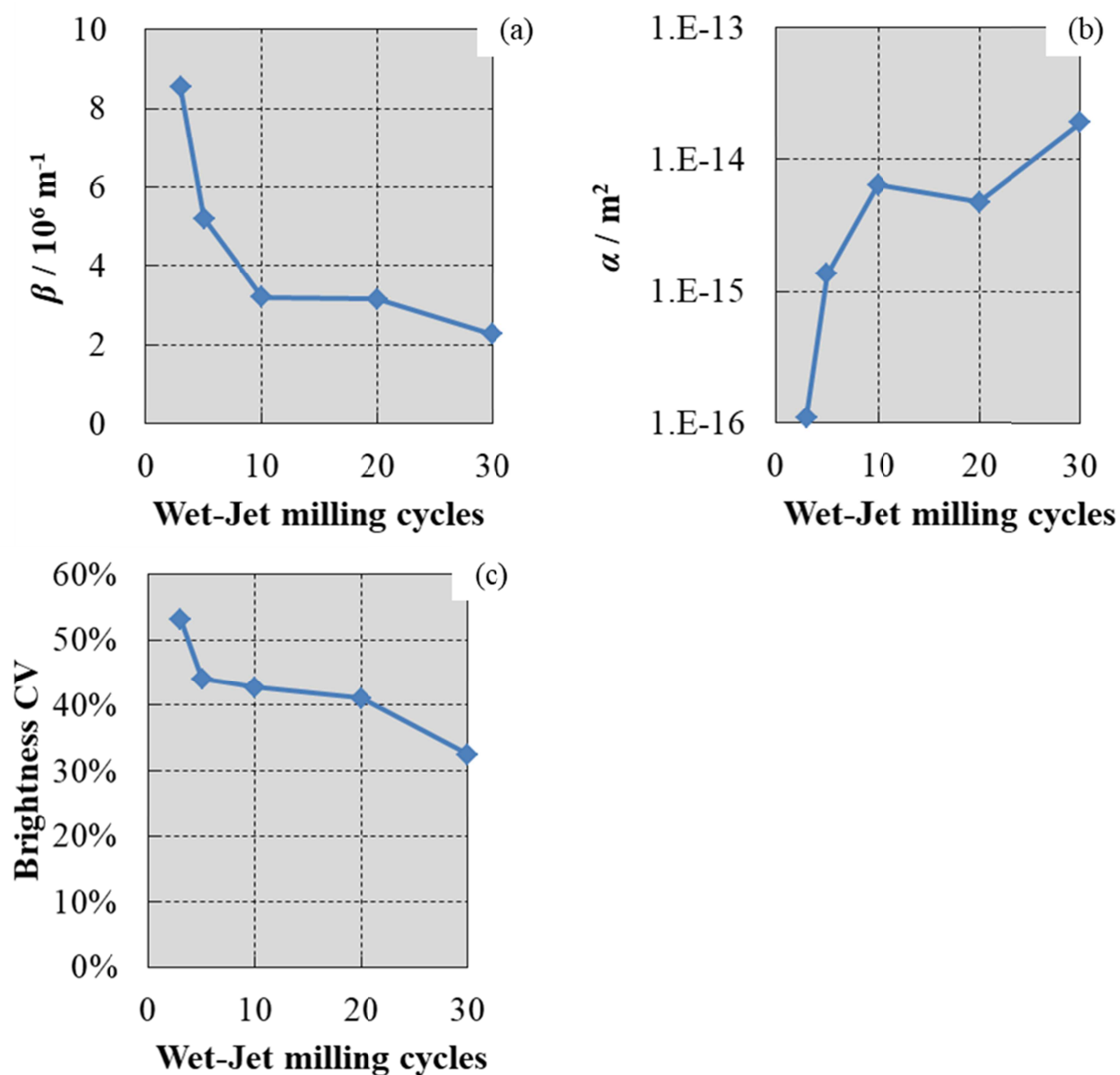


Figure 3.19: FE parameters and brightness CV of emitters prepared SWCNTs inks dispersed using wet-jet milling for each cycles.

このとき  $\beta$  を見ると、分散処理回数を増加させても  $\beta$  が一定値に収束することから、SWCNTs の分散の程度は 10 回程度の湿式ジェットミル分散で十分な単体分散が行われている。このためこの  $\beta \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$  という値は SWCNTs の材料特性値の下限と考えることができ、FE 電流の長期経時的な変動を大きく左右する数値となる。このため目的とする FE 電流を得るためには  $\alpha$  に注目することが最も重要であるといえる。

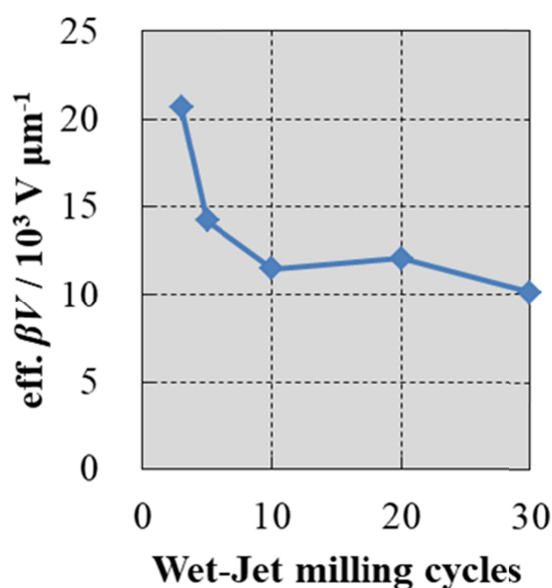


Figure 3.20: effective field intensity  $\beta V$  of emitters prepared SWCNTs inks dispersed using wet-jet milling for each cycles at initial current density of  $1 \text{ mA cm}^{-2}$ .

Figure 3.19 (b)を見ると作製したエミッタの  $\alpha$  は分散処理回数の増加に対して増加傾向にある。その増加は飽和傾向にあるものの、今回の最大の分散条件 60 MPa で 30 回においては飽和状態にはなく、過分散な状態には到達していないと考えられる。このため今回の湿式ジェットミルを用いた分散処理においては 60 MPa で 30 回の分散を行うことで、任意の電流において、最も大きな FE 電流の長期経時的な安定性を発現することができると考えられる。Figure 3.20 は Figure 3.16 (b)と同様に FE 電流出力  $1 \text{ mAcm}^{-2}$  を得るために必要な電界強度を示したものである。エミッタに作用する実効的な電界強度はジェットミル分散回数の増加に伴い低下する傾向にあるものの、SWCNTs の電界蒸発が予想される値と同じオーダーであるため、実際の安定性を実験的に評価することが必要となる。

### 3.5 高純度な hc-SWCNTs を用いて作製した平面電子源の評価

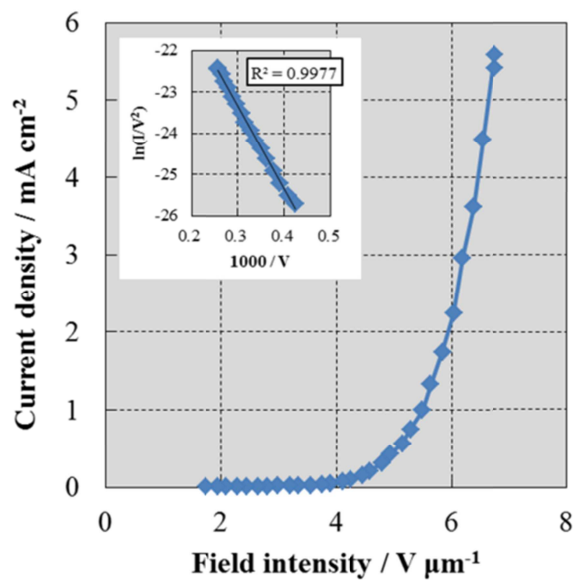


Figure 3.21: Current density vs. Field intensity plot of the hc-SWCNT planar emitter.

Inset shows its Fowler-Nordheim plot.

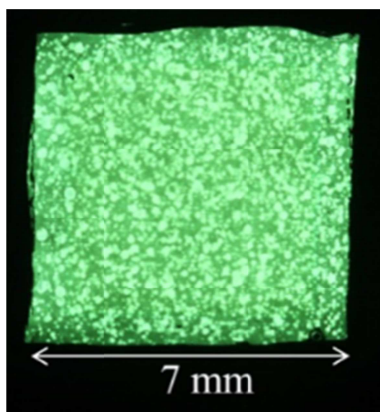


Figure 3.22: Planar emission photograph through ND filter of the hc-SWCNT planar emitter measured at 5 mA  $cm^{-2}$ .

試作 hc-SWCNTs を用いて行った平面電子源の作製条件の探索結果をもとに、高純度な hc-SWCNTs を用いて平面電子源を作製した。実験方法はこれまでの結果を参考に 3 章 2 節と同様とし、湿式ジェット

トミル分散は 60 MPa の圧力で 30 噴射することで行った. また FE 電流の出力安定性は,  $10^{-4}$  Pa の真空雰囲気下における直流安定化電源(HAR-20P15, Matsusada Precision Inc., Japan)を用いた FE 電流  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  での CC 方式によって行った.

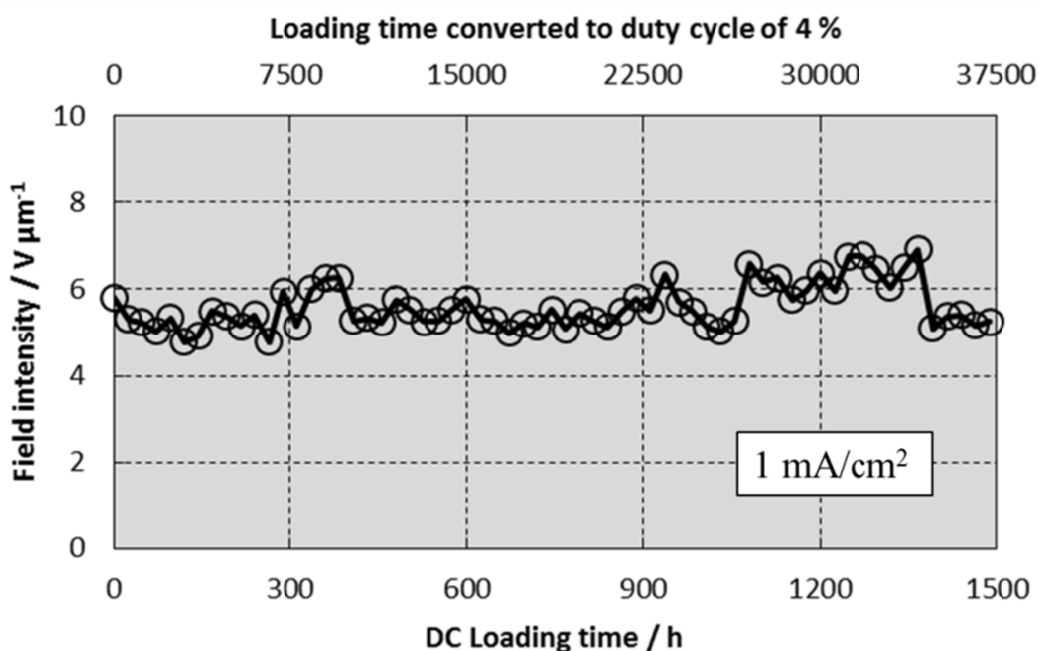


Figure 3.23: Emission stability of the hc-SWCNT planar emitter on CC measurement at  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  with effective field intensity of  $1.1 \times 10^4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ .

Figure 3.21 が上述で作製した平面型電子の IV 特性である. Fowler-Nordheim プロットが直線的であることから電界電子放出によって電流が流れていることがわかる. その FE パラメータは  $\beta = 3.4 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ ,  $\alpha = 1.0 \times 10^{-14} \text{ m}^2$  と計算された. このとき Figure 3.22 に示すように均一な電界電子放出が行われている. この電界電子放出型平面電子源の FE 電流安定性を評価した結果が Figure 3.23 である. 結果として 1500 h 以上の安定的な動作が可能であることを実測した. これを蛍光体のちらつきを目視で判別することのできない duty 4% のパルス波に換算すると 37500 h であり, 少なくとも LED と同程度の寿命が得られる可能性があることを示唆している.

一方で FE 電流のバラつきが観測されている. これはアノードカソード間に放電が起こったためであ

ると考えられる。これはアノードカソード間の局所的な真空度の悪化に起因すると考えられるため、実際にデバイスへ組み込む際にはその抑制が必要となる。ただし一般的な管球においては真空中で封じる際にはデガスを目的とした真空高温アニールを施すため、この課題は抑制されうると考えられる。

### 3.6 本章の結論

湿式ジェットミルを用いて極性の小さな酢酸ブチル中に分散した SWCNTs は、エチルセルロースなどの高分子系分散剤による立体的な凝集阻害によって、半減期で 400 日以上という高い分散安定性を有する一方、静置によって生じるごく一部の凝集体が FE 特性を支配することが判明した。しかしながら遠心分離による凝集体の除去によって分散状態に基づいた FE 特性が再現性良く現れること、また塗布条件が SWCNTs の分散状態に影響を与えないことから、SWCNTs の分散条件と FE 特性を関連付けることが可能となることを示した。

このとき、湿式ジェットミルを用いた分散処理によって、水平配列された高純度な hc-SWCNTs は均一な電界強度増幅因子  $\beta \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$  の下での電界電子放出が可能となり、 $1 \text{ mA cm}^{-2}$  @  $1.1 \times 10^4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  の電流密度で 1500 h 以上の連続した電界電子放出に成功した。



### 3.7 補遺

我々のエミッタ形成プロセスは塗膜中に埋没した SWCNTs を物理的な切削によって露出させる活性化処理をもって完了するため、SWCNTs の露出の仕方が FE 特性を左右する。このため切削に用いる治具の先端形状やその進入角度、押し付け圧が変化すると FE 特性の再現性をすることは困難となる。

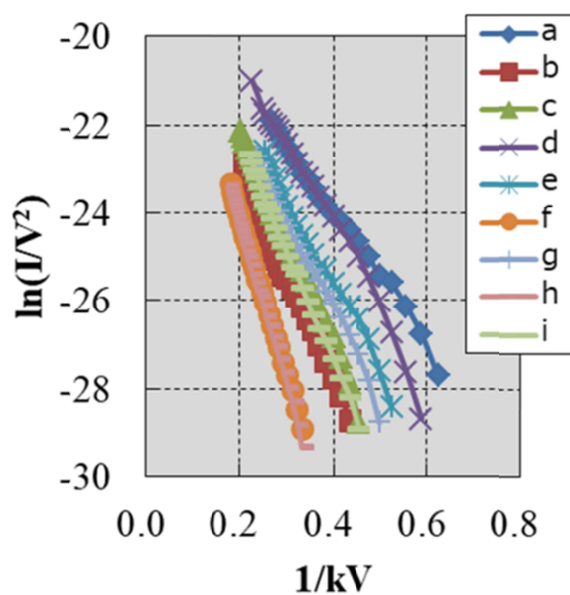


Figure 3.24: F-N plots of emitters activated using probe in difference probe conditions.

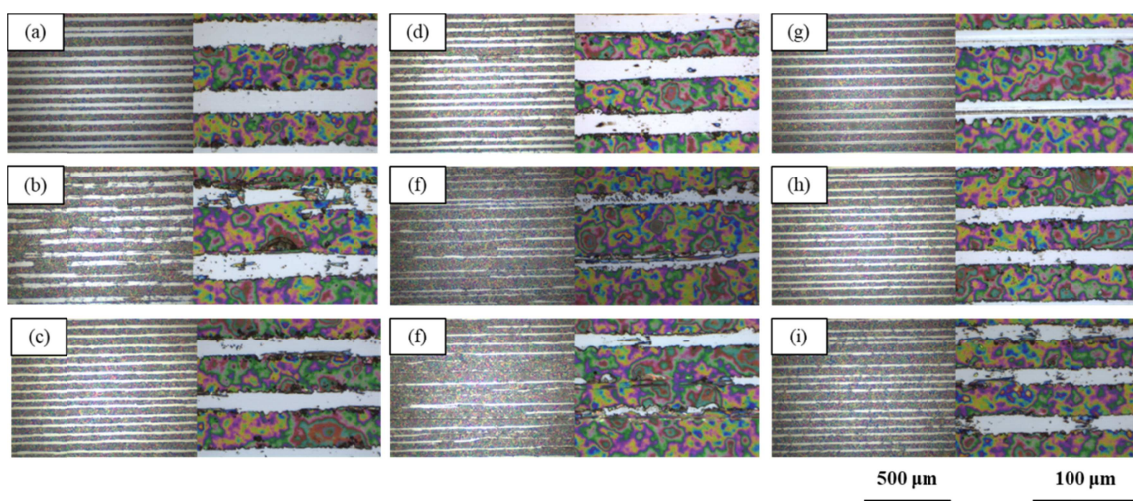


Figure 3.25: Appearance of emitters on Figure 3.24.

実際に無作為に切削を行うと Figure 3.24 のように FE 特性が変化する. このときエミッタの顕微鏡写真 Figure 3.25 を見てわかるように切削の状態は不均一である. 当然治具の状態を均一に保つことができると Figure 3.26 のように均一な FE 特性を得ることができる. しかしながら治具の状態は切削によって摩耗するため徐々に変化することになる. そのため同一の状態のままで数多くのエミッタの分散条件や成膜条件と FE 特性の関係を比較することは困難となる.

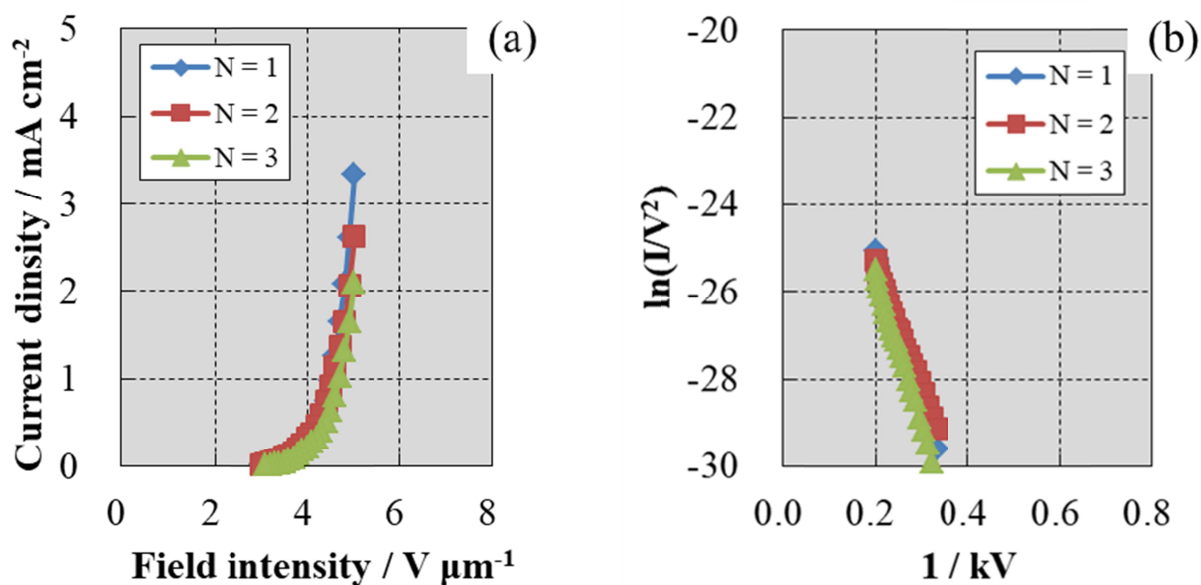


Figure 3.26: (a) Current density vs. Field intensity plots and (b) Fowler-Nordheim plots of emitters activated using probe in same conditions.

そこで 3 章 2 節, 3 節ではエミッタの切削処理には #2000 の紙やすりを用いた塗膜表面の擦過処理を用いた. この方法では切削密度の増加とランダム性の導入による平均化によって再現性の良い切削状態が実現され, Figure 3.27 のように非常に均一な FE 特性の再現性を得ることができる.

ただし塗膜表面を擦過処理では活性化範囲の制御が困難であるため, エミッタの分散条件や成膜条件の決定後はマイクロピーラーを治具として切削し活性化を行った.

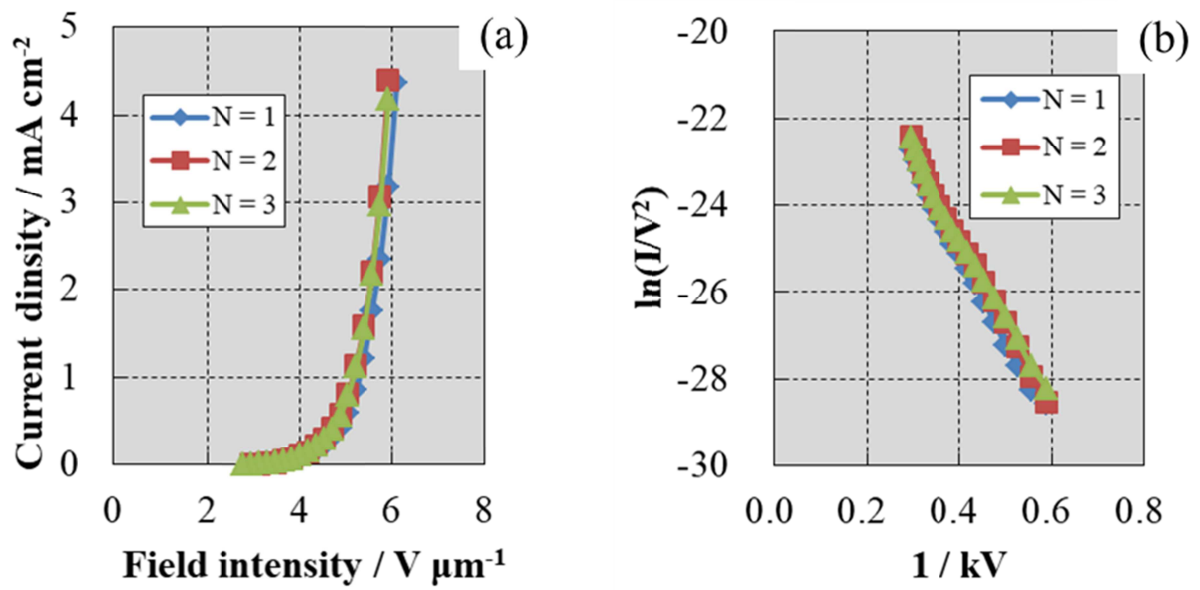


Figure 3.27: (a) Current density vs. Field intensity plots and (b) Fowler-Nordheim plots of emitters activated using sandpaper of #2000.

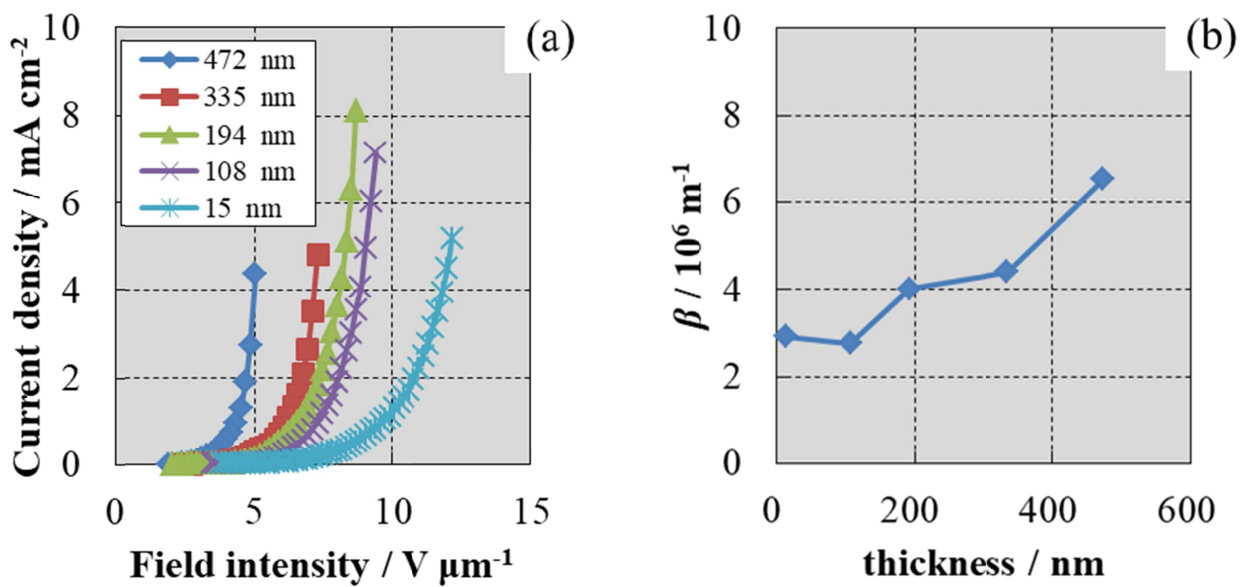


Figure 3.28: (a) Current density vs. Field intensity plots curves and (b) field enhancement factor  $\beta$  of emitters with difference thickness of SWNCT layer.

SWCNTs に作用する電界強度は Figure 3.28 に示すように塗膜の膜厚に強く影響を受ける.このとき

SWCNTs の添加密度は一定となるよう制御している. このためエミッタの作製においては都度膜厚を測定し, 静電塗布肯定での堆積量の均一性を確認している.

## 4 高効率な電子線出力制御機構の導入

### 4.1 電子線出力の制御方法

高効率な FE-CL デバイスを実現するためには、使用する発光体、蛍光体の特性に合わせてそれらに照射される電子線の加速電圧と電流密度とを個別に制御することが重要である。アノード電極とカソード電極のみからなる 2 極構造においては、印加電圧と電極間距離とによって電流密度が一意に決定されるため、デバイスの出力に直結する電流密度を制御するためには印加電圧を変化させることになる。そのため 2 極構造では最大の量子効率を発現する状態で出力を制御することはできず、デバイスの設計自由度が制限される。

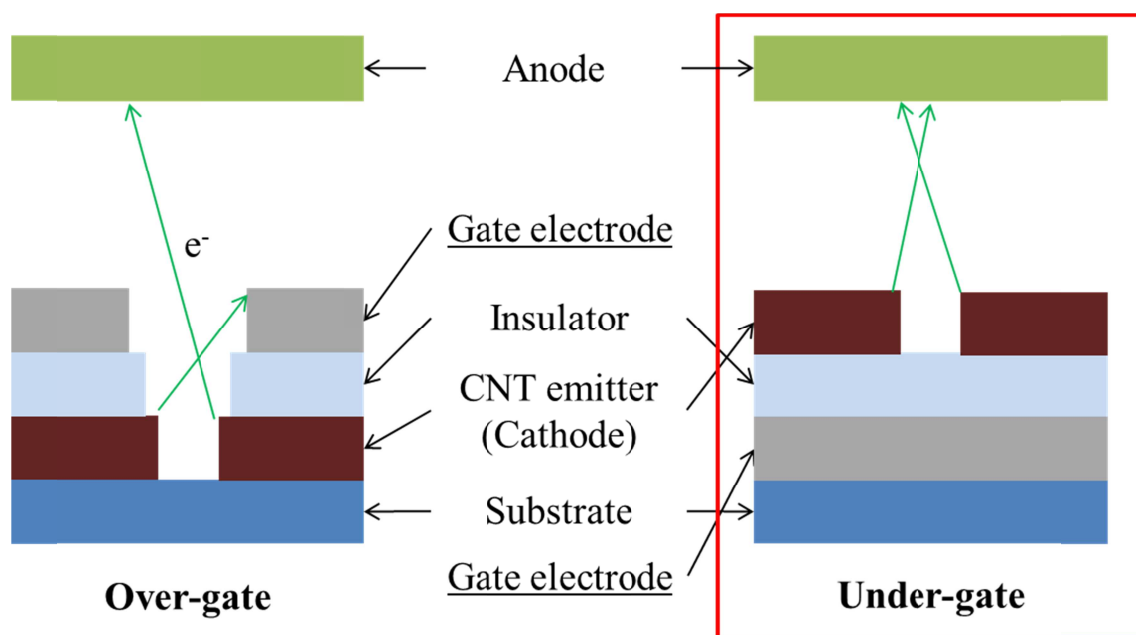


Figure 4.1: Schematics of triode structures.

そこでアノードへの印加電圧に依存せず FE 電流を制御する方式として、Figure 4.1 に示すオーバーゲートによる制御が一般的に行われている。このオーバーゲート方式とは、アノード電極とカソード電極(エミッタ)との間にゲート電極として金属製のメッシュなどを配置するものである。このためゲート電極に印加する電圧によってゲート電極とカソード電極との間の電界強度を制御することで電流密度を

制御し、アノード電極に印加する電圧に依って電子線のエネルギーを制御することができる。このオーバーゲート方式はもっとも簡便に電子線のエネルギーと量を個別に制御できる方式ではあるものの、ゲート電極への電子線の散逸によってエネルギー効率は低く例えば 70 %程度であり [78]、また散逸を低減することを目的にゲート電極を細く薄く加工されるためにジュール熱による変形によってエミッタに作用する電界強度の変動やデバイスの機械的な信頼性の低下という問題がある [79]。加えてこのようなオーバーゲート方式と我々の水平配列したエミッタを組み合わせると、電子線の発生に寄与する面積  $\alpha$  がゲート電極の被覆によって著しく低下する懸念を有する。そのため高効率な FE-CL デバイスを実現するためには、FE 電流のアノードへの到達効率の高い電子線の出力制御機構の導入が求められる。

そこでゲート電極の位置を再考する。ゲート電極の役割はエミッタ周辺の電界強度を制御することであり、アノード電極よりもエミッタ近くに配置されていることが重要である。そのためゲート電極は必ずしもアノード電極とカソード電極の間、カソードの上部に存在する必要はなく、カソードの下部や横並びに配置したとしてもゲート電極として機能する [80, 81, 82, 83]。

以上を踏まえて Figure 4.1 に示すカソード下部にゲート電極を配置したアンダーゲート方式を検討する。この方式ではエミッタが被覆されることはない。またカソード電極とゲート電極の間に絶縁体があることで電子のゲート電極への散逸は起こらない。またこのときエミッタから放出された電子がカソード電極と絶縁膜界面に滞留したとしても、チャージアップによってカソード電極と絶縁膜界面の電位がエミッタと近くなるために、エミッタから放出される電子は結果的にアノードへと引き寄せられると考えられるため、エミッタから放出された電子のアノードへの到達率は高くなり高効率に電子線の量を制御できるものと考えられる。またアンダーゲート方式は、平板状のゲート電極上への絶縁膜の形成、SWCNTs 塗膜の積層とその切削という、非常に簡単な湿式プロセスのみで作製可能である工業的な利点もある。そこでまずこのアンダーゲート方式によって、FE 電流が制御可能であることを検証するため、静電界シミュレーションによってゲート電極の構造と印加電圧がエミッタ近傍の電界強度に与える影響を計算する。

## 4.2 静電界シミュレーションによるアンダーゲート電極の効果

アンダーゲート方式のシミュレーションの一例が Figure 4.2 である。このシミュレーションはポアソン分布を解いて求めたものである。誘電率の影響を考慮するため有限要素法に似た計算を行っている [84]。SWCNTs はナノスケールのエミッタのため、マイクロスケールのデバイスを計算するためには計算する区画の数が肥大するため計算時間が長期化する。ただしカソードから飛び出した SWCNT エミッタ先端の電界強度は、赤丸で示したカソードエッジの電界強度に比例すると考えられるため、今回はカソードエッジの電界強度のみに着目して計算を行っている。

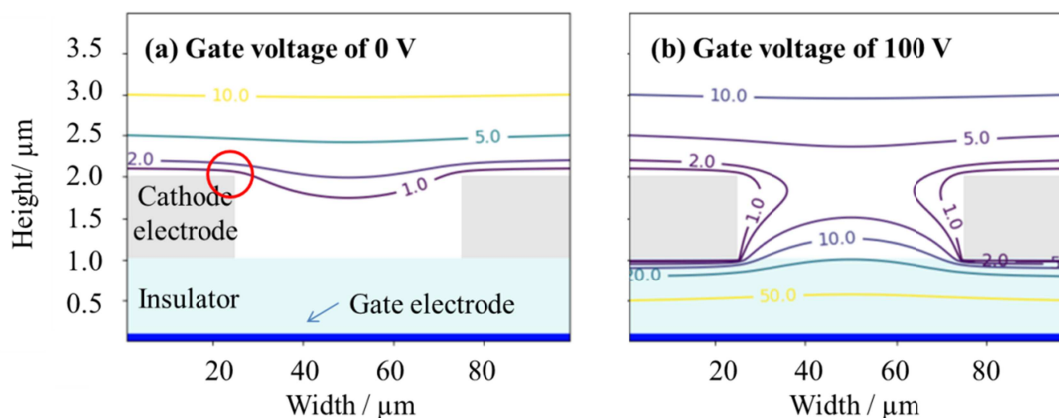


Figure 4.2: Electrostatic field simulation on triode structure with under-gate electrode.

Figure 4.2 の絶縁膜は比誘電率  $\epsilon_r = 1$  で厚さ  $t = 1 \mu\text{m}$  とし、カソード電極の間隔は  $50 \mu\text{m}$  としている。カソード電極をグラウンドとし、アノード電極とカソード電極との間の電界強度は  $10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  としている。図中の曲線は等電位線であり、ゲート電極への電圧の印加によって等電位線粗密が変化するとエミッタに作用する実効的な電界強度が変化する。赤丸で示したカソードエッジに注目すると、ゲート電極への印加電圧  $V_g = 100 \text{ V}$  の印加によって周囲の等電位線が変化し、エミッタに作用する電界強度が変化することが見て取れる。これはアンダーゲート方式によって電子線の出力制御が可能であることを示している。

ゲート電極への印加電圧に対するカソードエッジの電界強度を表したものが **Figure 4.3** である。ゲート電圧  $V_g$  にリニアに正比例してアノード電極とカソード電極との間に作用する電界強度が変化することがわかる。これは  $V_g$  が高いほどカソードエッジ周辺の等電位線が圧迫されるためである。このためアンダーゲート方式による電子線の電流密度を制御することが可能となり、アンダーゲート方式は FE-CL デバイスの設計自由度を上げることはできるものと考えられる。

しかしながら一方で電界強度を変化させるためには  $V_g \sim 100$  V オーダの電圧が必要であることから、絶縁膜の材料特性を踏まえて数百 V の電圧が印加可能な構造を形成することが求められる。

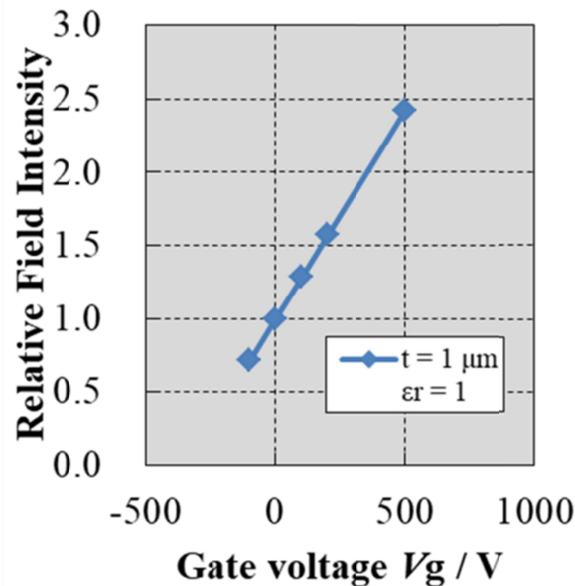


Figure 4.3: Relative field intensity vs. applied gate voltage plot in a triode structure with in-plane under-gate electrode.

### 4.3 アンダーゲート方式の構造設計

そこで次に実際にアンダーゲート電極を備えた3極構造デバイスを作製するための設計指針を得るために、絶縁膜の比誘電率  $\epsilon_r$  や厚み  $t$  を変化させた場合のシミュレーションを行った。計算はアノード電極とカソード電極との間の電界強度は  $10 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  と固定して行った。まず Figure 4.4 に比誘電率  $\epsilon_r$  を変化させた場合の結果を載せる。これは  $V_g = 100 \text{ V}$ ,  $t = 1 \mu\text{m}$  での結果である。



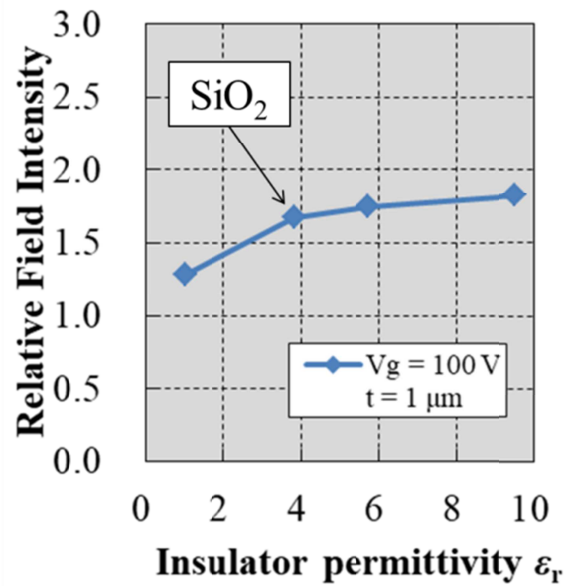


Figure 4.4: Relative field intensity vs. Permittivity of insulator plot in a triode structure with in-plane under-gate electrode.

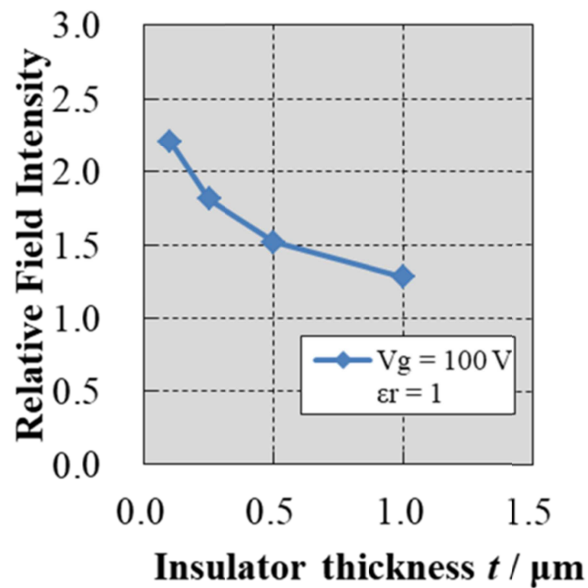


Figure 4.5: Relative field intensity vs. thickness of insulator plot in a triode structure with in-plane under-gate electrode.

$\epsilon_r$  の増加は絶縁膜中での電位差を減少させるため、絶縁膜とカソード電極界面での電位差を増加させる効果が期待される。実際に計算結果においても  $\epsilon_r$  の増加に伴い、 $V_g$  一定の条件においてカソードエッ

ジの電界強度の変動が大きくなることを見て取れる。ただしその変動の大きさは  $\epsilon_r$  の増加に対して飽和傾向であることがわかる。このため絶縁膜の  $\epsilon_r$  がエミッタ近傍の電界強度に与える影響は小さく、材質の選定に与える制限はほとんどないといえる。とくに一般的な絶縁材料である結晶性  $\text{SiO}_2$  では  $\epsilon_r = 3.8$  と十分な数値を有することがわかる。 $\text{SiO}_2$  はその成膜プロセスが乾式湿式問わず種々に検討されていることから、絶縁膜の材料として有望であると考えられる。

次に Figure 4.5 に絶縁膜の厚み  $t$  を変化させた場合の結果を載せる。これは  $V_g = 100 \text{ V}$ ,  $\epsilon_r = 1$  での結果である。絶縁膜は薄くなるほどカソード電極とゲート電極との間の等電位線が密になるため、より高い効果が得られることが期待される。計算結果も同様の傾向を示している。ただしその傾向はカソードエッジの電界強度の桁が変わるほどのものではなく、 $V_g \sim 100 \text{ V}$  オーダの印加が必要であるということは同じである。もちろん  $t \sim \text{nm}$  オーダとすることでより低い  $V_g$  で制御することも考えられる。しかし絶縁膜の絶縁強度を考慮するとその厚みは  $t \sim \mu\text{m}$  オーダであることが望ましい。これは構造欠陥の増加やトンネル効果による短絡が引き起こされるためである。そこで絶縁膜材料に  $\text{SiO}_2$  を選定することから、その絶縁強度と兼ね合いで膜厚を決める。 $t \sim \mu\text{m}$  オーダの  $\text{SiO}_2$  は約  $500 \text{ V}/\mu\text{m}$  の強度を誇り [85]、アンダーゲート構造への組み込みに適した特性を有するが、一方で  $t \sim 0.1 \mu\text{m}$  以下の  $\text{SiO}_2$  膜はピンホールなどの欠陥の導入が起りやすく絶縁強度が大きく低下するとされている。このため、アンダーゲート方式の3極構造を実現するための絶縁膜は、比誘電率  $\epsilon_r = 3.8$  と絶縁強度  $500 \text{ V}/\mu\text{m}$  を有する厚さ  $t = 1 \mu\text{m}$  の  $\text{SiO}_2$  とした。

#### 4.4 アンダーゲート方式の3極構造素子の作製と評価

4章3節で決定した絶縁膜の仕様をもとにアンダーゲートを備えた3極構造を有する平面電子源を作製した。まず SWCNTs の分散塗料の作製方法は3章5節と同様である。まず基板として厚さ  $1 \mu\text{m}$  の熱酸化  $\text{SiO}_2$  膜が形成された Si ウェハ (Kyodo International, Inc., Japan) を選択した。この場合 Si ウェハそのものがゲート電極となる。この基板の上に SWCNT 分散塗料を静電塗布しマイクロピーラーを用いた活性化処理を行った。塗布及び活性化条件も3章5節と同様である。Figure 4.6 が作製フローであり、Figure 4.7 が

実際に作製した素子の外観の一例である。緻密な  $\text{SiO}_2$  絶縁膜上に密着した SWCNT 塗膜が形成されることがわかる。このとき SWCNT 塗膜とゲート電極間の絶縁性を、500 V の印加が可能な高抵抗用テスターを用いて評価し、十分な絶縁性を示すことを確認した。

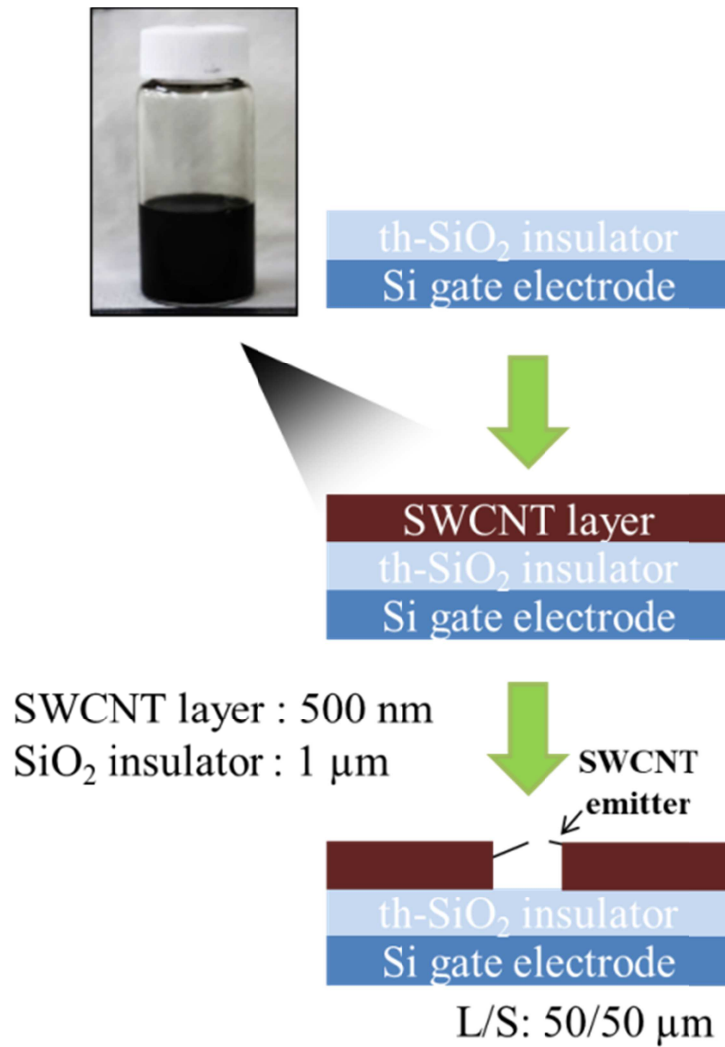


Figure 4.6: Preparation method of planar electron source with under-gate electrode.

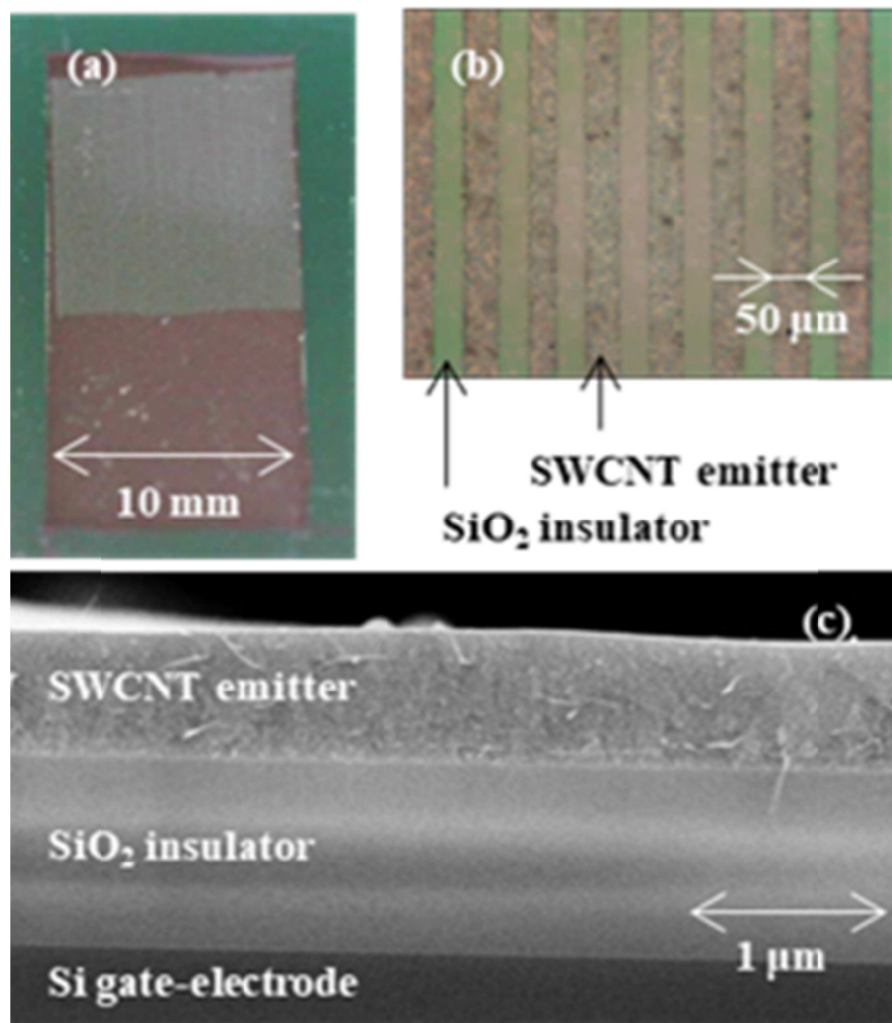


Figure 4.7: Appearance of prepared planar electron source with under-gate electrode: (a) top view of cathode and under-gate electrode; (b) partial enlarged view of gaps; (c) cross-sectional SEM image.

Figure 4.8 は FE 特性の評価方法を示したものである。測定はアノード電極とカソード電極との間には直流電圧を印加し、カソード電極とゲート電極との間には交流電圧を印加することで行った。直流電圧の印加には直流安定化電源(HAR-10P120, Matsusada Precision Inc., Japan)を用いた。交流電圧の印加にはファンクションジェネレータ(DF1906, NF Corp., Japan)を用いて周波数 60 Hz, duty 4%のパルス波を生成し、それを高圧アンプ(10/10B-HS, Trek Inc., USA)用いて昇圧することで行った。アノード電極とカソード電極との間における印加電圧と出力電流の測定はデータロガー(mini Logger GL240, Graphtec Corp., Japan)を用いた。カソード電極とゲート電極との間における印加電圧と出力電流の測定はデジタルオシロスコープ(TBS 1072B, Tektronix Inc., USA)を用いて、それぞれファンクションジェネレータの

出力波形およびグラウンドと直列に接続した 10 kΩ の抵抗にかかる電圧を測定することで行った。

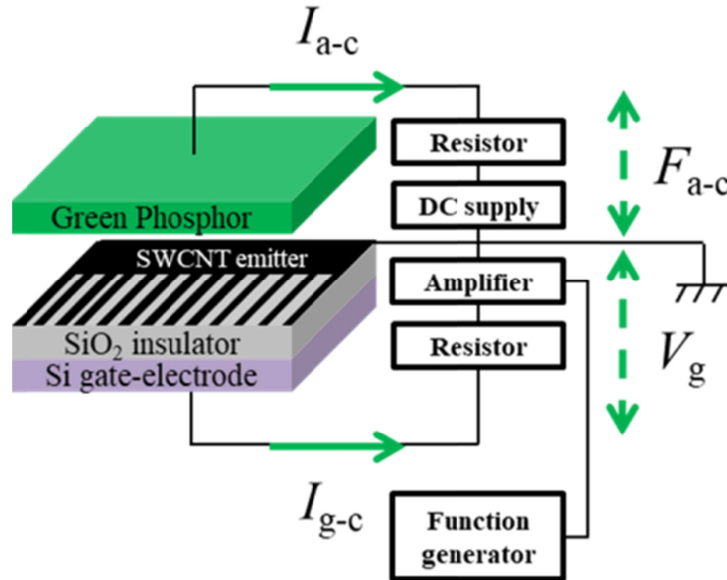


Figure 4.8: Schematic diagram of current–voltage measurement system for triode structure with an under-gate electrode. Distance between the emitter and the phosphor can be controlled from 0.1 to 5 mm.

#### 4.5 アンダーゲート方式の FE 特性

まずゲート電圧  $V_g = 0$  の場合での IV 曲線を Figure 4.9 に示す. Fowler-Nordheim プロットが直線であることから FE 型の電子源として動作しており, また Figure 4.10 から平面的な電子放出となっていることがわかる. これに対してアンダーゲート電極へ電圧を印加した結果が Figure 4.11 である. このときアノード電極とカソード電極間にかかる電界強度  $F_{a-c}$  は  $2.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  と  $3.8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  の二通りで測定した. これはアンダーゲート電極があくまで  $F_{a-c}$  の増幅あるいは減衰をもたらすものであり, アンダーゲート電極への電圧印加による FE 電流の量  $I_{a-c}$  は  $F_{a-c}$  にも依存するためである.

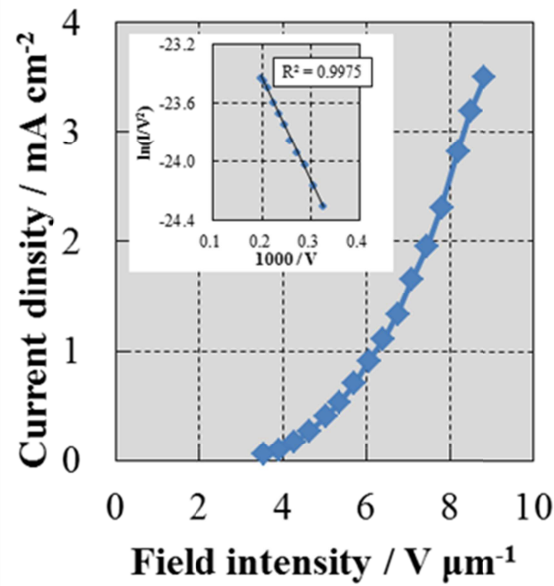


Figure 4.9: Current density vs. field intensity plot in a diode measurement.

Inset shows Fowler-Nordheim plot.

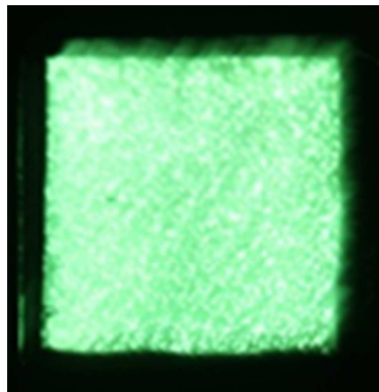


Figure 4.10: Planar emission photograph through ND filter in a diode measurement at field intensity of 8.8 V/μm with applied anode voltage of 5.1 kV. Lighting area is 7 mm × 7 mm.

アンダーゲート電極への電圧の印加によって FE 電流  $I_{a-c}$  が変化することが確認されたため、アンダーゲート方式による電子線の量の制御が可能となることが確かめられた。ただしエミッタに作用する電界強度と電流密度の関係は Figure 4.3 などと Figure 4.9 から求められる関係とは定量的に一致しなかった。これはゲート電極への電流リークによる電位差の緩和、もしくはあくまでカソードエッジの電界強度に着目したシミュレーション結果であったためであると考えられる。

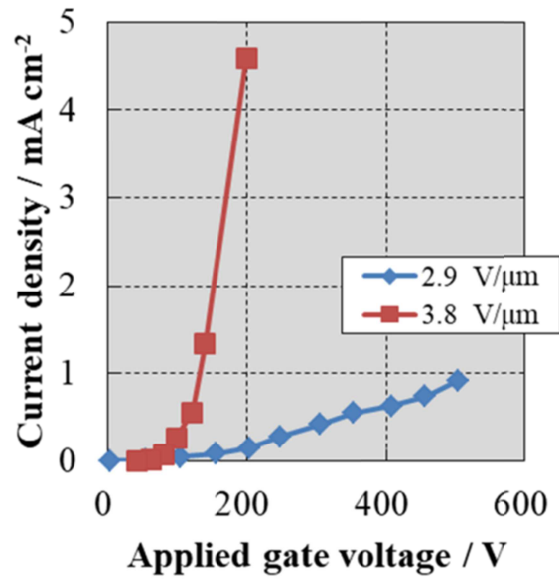


Figure 4.11: Plots of emission current density between the anode and the cathode vs applied gate voltage  $V_g$  between the cathode and the gate electrode; results are shown for  $F_{a-c}$  of 2.9 and 3.8  $V \mu m^{-1}$  between the cathode and anode electrodes.

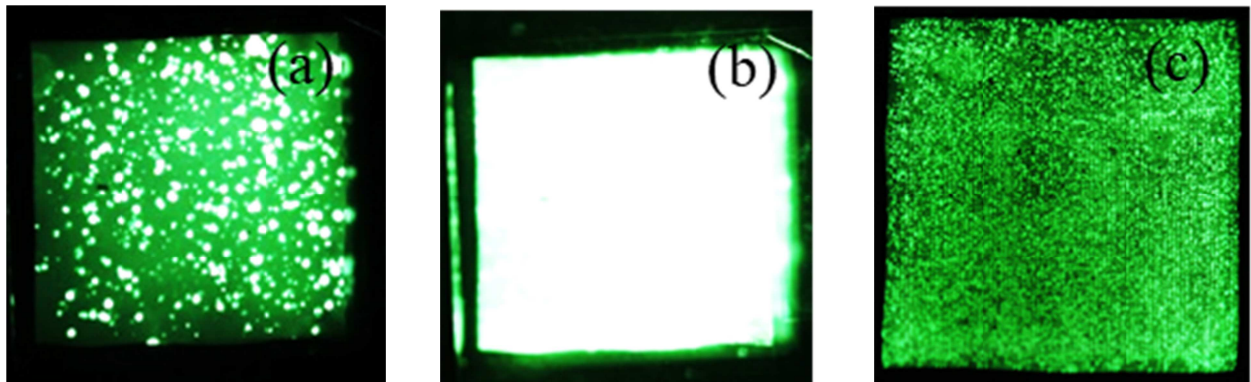


Figure 4.12: Planar emission images of the triode sample when  $V_g$  of (a) 0 and (b) 200 V were applied with  $F_{a-c}$  of 3.8  $V \mu m^{-1}$  on applied anode voltage of 5.1 kV. (c) Planar emission image re-taken through ND filter on condition (b).

Figure 4.12 はアンダーゲート方式における FE 電流の平面均一性を示すものである。アンダーゲート

電極によって FE 電流を制御した場合においても平面的に均一な電子源となることが見て取れる。特に Figure 4.12 (c)をみると明らかなように ND フィルターを介しても高い均一性を有することがわかる。ただしこの Figure 4.12 (c)は再測定によって撮影したものであり使用したアノードが異なるため蛍光体のムラが異なるために厳密には同一の均一性を示すものではないことに注意が必要である。これは直流の高圧電圧を印加する試験においては放電が起りやすく蛍光体の飛散が起りやすいためである。そのため厳密にはエミッタの状態が等しいとはいえないものの比較として掲載する。

$F_{a-c} = 2.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ,  $V_g = 500 \text{ V}$  及び  $F_{a-c} = 3.8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ ,  $V_g = 200 \text{ V}$  場合において FE 電流  $I_{a-c}$  のちらつきを測定した結果が Figure 4.13 である。30 分程度の測定ではあるものの、ちらつきがなく安定した出力が得られることがわかる。これは、放電現象を除き、絶縁体へのチャージアップなどによるエミッタ付近の電界強度の変動が起らないことを示唆しており、アンダーゲート方式による FE 電流制御が実用的な制御方式であることを示している。

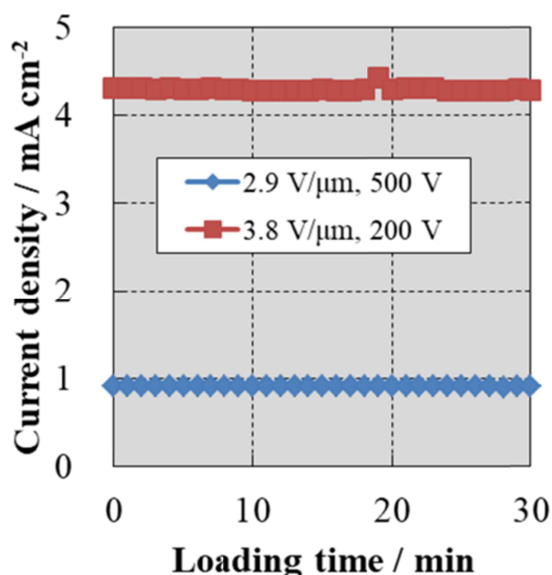


Figure 4.13: Fluctuation of emission current density in the triode electron emitter with a field intensity of  $2.9 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  between the cathode and the anode electrodes and a gate voltage of 500 V, and  $3.8 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$  between the cathode and the anode electrodes and a gate voltage of 200 V.



アンダーゲート方式の電流効率を  $I_{a-c} / (I_{a-c} + I_{g-c})$  と定義して算出した結果を Figure 4.14 に載せる。この電流効率は 1 に近いほど理想的な電流効率を有すると判別できるものである。傾向として  $V_g$  が高く  $F_0$  が大きな程、高い電流効率を示すことが判明した。Fowler-Nordheim の式および Figure 4.3 から、これは FE 電流が  $V_g$  の印加によって線形増加する  $F$  に対して指数関数的に増加することに対して、絶縁体の分極あるいはリークにかかる電流が  $V_g$  に線形に比例することが原因であると考えられる。このためより大きな FE 電流が流れ、FE 電流値に対して低い  $V_g$  の印加であるほどより高い電流効率を実現されることで Figure 4.14 のような結果となったと考えられる。オーバーゲート方式ではアンダーゲート方式とは異なり FE 電流が高いほど電流効率が低下するため、FE 電流が高いほどに電流効率が向上するという性質はアンダーゲート方式の優位性を示すものである。

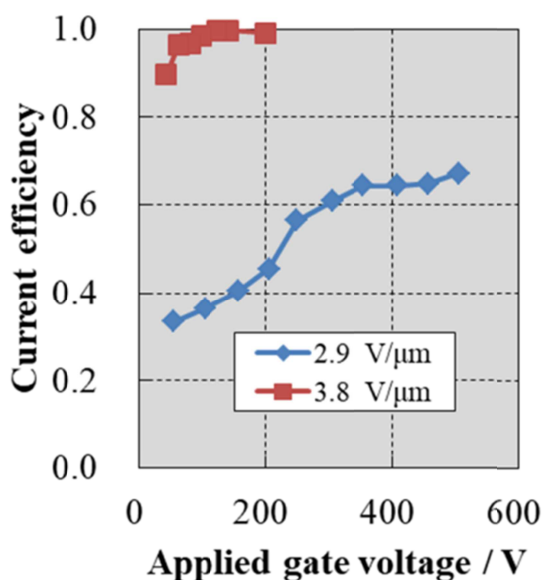


Figure 4.14: Current efficiency on current drive characteristics of the under-gate triode structure; results are shown for field intensities of 2.9 and 3.8 V  $\mu\text{m}^{-1}$  between the cathode and anode electrodes

#### 4.6 本章の結論

電子源を用いたデバイスの設計自由度を上げることを目的に、電子線の加速電圧と電流密度を高い電流効率で制御する方式として 3 極構造の導入を検討した。エミッションサイト面積  $\alpha$  を維持したままの

出力制御機構として、一般的なオーバーゲート方式とは異なる、エミッタ下部にゲート電極を設けたアンダーゲート方式の構造を検討した。アンダーゲート方式によって、 $\alpha$  を低下させることなく、カソード-アノード間の電界強度の増幅が可能であることを実証した。またアンダーゲート方式はオーバーゲート方式と比べてゲート電極への電流の散逸が起こらないため、電流効率が 1 に近い出力制御が可能であることを実証した。

一方でアンダーゲート方式は、アノード電極とカソード電極との間に作用する電界強度  $F_{a-c}$  をゲート電圧  $V_g$  で変調することで FE 電流の量を制御するものであるため、オーバーゲート方式とは異なりデバイスの設計自由度にはアノード電極とカソード電極との間距離という制約が緩和されながらも残存することになる。しかしながらこのアンダーゲート方式、平板状のゲート電極上への絶縁膜の形成、SWCNTs 塗膜の積層とその切削という、非常に簡単な湿式プロセスのみで作製可能である工業的な利点を有することから、高効率な FE-CL デバイスを実現するための有望な構造となると考えられる。

## 4.7 補遺

誘電率分布を考慮した静電界シミュレーションの実装は `python 3` で行った. 計算アルゴリズムは先行例を参考としている [84]. 具体的な計算式は下記のとおりである. 電位の境界条件 `phi_Bound` および誘電率分布 `eps` を読み込み, 電位の変化量 `delta` が収束基準 `convergence_criterion` より小さくなるまで循環計算を行っている. `SOR` は収束を早めるための定数である [86].

```
-----  
  
# Boundary condition  
  
phi_Bound = np.loadtxt(argsvs[1], delimiter = '\t')  
  
eps = np.loadtxt(argsvs[1].replace('.', '_eps.'), delimiter = '\t')  
  
# Potential calculation  
  
while delta > convergence_criterion:  
  
    for i in range(H):  
  
        for j in range(W):  
  
            if i == 0 or i == H-1 or j == 0 or j == W-1 or phi_Bound[i,j] != 10000:  
  
                phi[i,j] = phi_Bound[i,j]  
  
            else:  
  
                phi[i,j] = phi[i,j] + SOR * ((eps[i-1, j-1]*(phi[i-1, j]+phi[i, j-1]) + eps[i-1,  
j+1]*(phi[i-1, j]+phi[i, j+1]) + eps[i+1, j+1]*(phi[i+1, j]+phi[i, j+1]) + eps[i+1, j-1]*(phi[i+1, j]+phi[i,  
j-1]))/(2*(eps[i-1, j-1] + eps[i-1, j+1] + eps[i+1,j-1] + eps[i+1, j+1]))) - phi[i,j])  
  
        delta = np.max(abs(phi - phi_in))  
  
-----
```

## 5 結論：

### 5.1 本研究の総括

本研究は「優れたエネルギー効率を発現する FE-CL デバイスの実現に向けて、省エネルギーで長時間安定的に駆動しかつ出力制御の可能な平面型電界電子放出源を提供すること」を目的に行った。これは優れた量子効率を有する CL を利用することで、LED を超える省エネ型の照明や小型で組み込み可能な紫外線発光素子の実現によって、社会的に新しい価値が生まれうることを動機としている。

以上を踏まえて電子線の発生方式として FE 型の電子源に注目し、研究を行った。特に hc-SWCNTs はその形状特性と高い化学的安定性によって、エネルギー効率と FE 電流の時間的安定性に優れた電子源となることが知られている一方で、それを電子源へと加工するプロセスの開発やデバイス構造設計の最適化は不十分であった。特に hc-SWCNTs は湿式プロセスを用いて平面的に均一な電子源へと加工できることが既に知られているものの、そのプロセスの中の分散プロセス段階における変質による化学的安定性が低下することが課題となっていた。

そこで2章において、化学的安定性の担保された hc-SWCNTs の分散塗料を工業的な分散プロセスによって作製することを試みた。分散プロセスによる化学的安定性の変化を TGA 曲線の形状から定量化することでトレースし、hc-SWCNTs の分散に適したプロセス及び分散に適した hc-SWCNTs の合成を行った。結果としてグラファイトなどの異物を含まない hc-SWCNTs を合成と湿式ジェットミル分散処理を合わせることで、化学的安定性の低下を抑制した分散が可能となることを示した。これは異物によるミリング作用の削減と分散にかかるせん断力及びそのせん断作用の回数の制御を行うことによって実現されたものである。

次に3章において、分散プロセス条件が平面電子源の FE 特性に与える影響を調査し、デバイス設計に向けた FE 特性の最適化を行った。作製した塗料は分散した hc-SWCNTs の個数半減期で400 日以上という高い分散安定性を有する一方、静置によって生じるごく一部の凝集体が FE 特性を支配することが判明した。しかしながら遠心分離による凝集体の除去によって分散状態に基づいた FE 特性が再現性良く

現れること、また塗布条件が SWCNTs の分散状態に影響を与えないことから、hc-SWCNTs の分散条件と FE 特性を関連付けることが可能であることを示した。このとき分散条件を最適化することによって、水平配列された高純度な hc-SWCNTs は均一な電界強度増幅因子  $\beta \sim 10^6 \text{ m}^{-1}$  の下での電界電子放出が可能となり、 $1 \text{ mA cm}^{-2} @ 1.1 \times 10^4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$  という実用的な電流密度において 1500 h 以上の電界電子放出が可能な素子を作製した。これによって hc-SWCNTs を用いた平面電子源の実用性を示すことに成功した。

4 章においては、電子源を用いたデバイスの設計自由度を上げることを目的に、電子線の加速電圧と電流密度とを個別にかつ高電流効率に制御する方式としてアンダーゲート方式の 3 極構造の導入を検討した。このアンダーゲート方式、平板状のゲート電極上への絶縁膜の形成、SWCNTs 塗膜の積層とその切削という、非常に簡単な湿式プロセスのみで作製可能である工業的な利点を有しながら、エミッタから放出された電子のアノードへの到達効率は 1 に近いという性質を有することを示した。これは一般的なオーバーゲート方式とは異なり、ゲート電極への電流の散逸が起こらないためである。ただし一方で、オーバーゲート方式とは異なりデバイスの設計自由度にはアノード電極とカソード電極との間距離という制約が緩和されながらも残存することになるため、デバイス設計の際には注意が必要となることも示された。

以上の成果により化学的安定性に優れた hc-SWCNTs に対して最適な分散処理を施し、かつアンダーゲート方式の 3 極構造を導入することで、エネルギー効率に優れた実用的な平面型の電界電子放出源が製造可能となる。

## 5.2 今後の展望

開発した平面電子源を実際に FE-CL デバイスとして実用化するためには課題も残っている。まずは用途先に本当に必要な駆動電圧や電界強度、必要電流量あるいは電流密度を設定した FE 特性制御を行わなくてはならない。たとえば本研究で開発した平面電子源は mA オーダの FE 電流あるいはそれをカソード電極の実装面積で除した  $\text{mA cm}^{-2}$  オーダの FE 電流密度を得ることができる。これは FE-CL を用

いた屋内照明用途では十分な可能性があるが、高強度な光源を得るには不向きである。FE 特性制御をより任意に行うためにはエミッタ内でFEに寄与するSWCNTsの同定を行うことが求められる。Figure 3.15からわかるようにFE特性はエミッタ中のごく一部のSWCNTsによって支配されている。そのためには活性化されたSWCNTsのバンドル径や母材からの突出長さといった幾何学的な形状に関する情報を統計的に収集しFE特性と比較することが重要となる。そのための方法論の一つはエミッタの形状の測定とそれをもとにしたFEシミュレーションであると考えられる。しかしながらnm ~  $\mu\text{m}$  オーダの広範囲にわたる形状を精密に測定することは困難である。たとえば共焦点レーザー顕微鏡を用いると高さ方向には十分な分解法が得られるが、平面方向の分解能は不十分となるため実験方法の精査が必要となる。

母材となる導電材料として先行研究例を踏襲しITOを使用しているが、これらは高真空高温雰囲気下では不安定であることから、デバイスの製造プロセスや用途が制限されうる。このため母材そのものも炭素系の材料へと変更することが、実用化の上では望ましいと考えられる。そうした電子源の仕様を見極めながらLEDを超える発光効率の実証や電子照射によるCL素子の放熱対策、FEに必要な真空度の密閉環境下での実現など個々の素子ではなくデバイス全体の最適化を考える必要がある。今後はこれらの念頭にデバイス全体の設計を考えて研究開発を行うことが重要となる。

またアーク放電法によって合成されるhc-SWCNTsは既存のCVD法などに比べて合成効率が低く生産性において課題を有するため、生産性や経済性とそれによって生み出される社会的な価値とのバランスをとる必要がある。特に本研究のようなこれまでにない電子源を提供する上では、その価値の意味を与えることが最も重要である。

## 6 参考文献

- [1] "平成 30 年度エネルギーに関する年次報告 (エネルギー白書 2019)," [Online]. Available: <https://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2019/>. [Accessed 28 10 2019].
- [2] エネルギー経済研究所, "2011 年度統計".
- [3] A. S. Bugaev et al., "Cathodoluminescent light sources: status and prospects," *Physics-Uspekhi*, vol. 58, no. 8, pp. 792-818, 2015.
- [4] M. F. Gendre, "Two centuries of electric light source innovations," [Online]. Available: [http://www.einlightred.tue.nl/lightsources/history/light\\_history.pdf](http://www.einlightred.tue.nl/lightsources/history/light_history.pdf). [Accessed 28 10 2019].
- [5] D. I. Ozol, "Cascade luminescence as a way to increase the energy efficiency of cathodoluminophores," in *29th International Vacuum Nanoelectronics Conference*, 2016.
- [6] P. A. Rndnyi, "Cascade photon emission in luminophores," *Optics and Spectroscopy*, vol. 89, no. 4, p. 556-562, 2000.
- [7] Y. Narukawa et al., "White light emitting diodes with super-highluminous efficacy," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, p. 354002, 2010.
- [8] T. Oto et al., "100 mW deep-ultraviolet emission from aluminium-nitride-based quantum wells pumped by an electron beam," *Nature photonics*, vol. 4, pp. 767-771, 2010.
- [9] E. F. Schubert and J. Cho, "Electron-beam excitation," *Nature photonics*, vol. 4, pp. 735-736, 2010.
- [10] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, "Electron emission in intense electric fields," *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, vol. 119, pp. 173-181, 1928.
- [11] R. G. Forbes, "Physics of generalized Fowler-Nordheim-type equations," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 26, pp. 788-793, 2008.

- [12] R. Gomer, "Field emission, field ionization, and field desorption," *Surf. Sci.*, Vols. 299-300, pp. 129-152, 1994.
- [13] 屋代雄三, "最近のエミッタ研究について," *真空*, vol. 20, no. 1, pp. 4-10, 1977.
- [14] N. Shimoï and S. Tanala, "Numerically optimized bundle size and distribution of carbon," *Carbon*, vol. 48, pp. 905-911, 2010.
- [15] S. B. Fairchild et al., "Carbon Nanotube Fiber Field Emission Array Cathodes," *IEEE trans. plasma sci.*, vol. 47, no. 5, pp. 2032-2038, 2019.
- [16] Y. Saito, et al., "Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes," *Appl. Phys. A*, vol. 67, pp. 95-100, 1998.
- [17] Y. Saito, et al., "Field emission from carbon nanotubes and its application to cathode ray tube lighting elements," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 146, pp. 305-311, 1999.
- [18] X. Q. Wang, et al., "Model calculation for the field enhancement factor of carbon nanotube," *J. App. Phys.*, vol. 96, p. 6752, 2004.
- [19] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: properties and application," *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, vol. 43, no. 3, pp. 61-102, 2004.
- [20] S. K. Smart et al., "The biocompatibility of carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 44, no. 6, pp. 1034-1047, 2006.
- [21] A. Merkoci et al., "New materials for electrochemical sensing VI: Carbon nanotubes," *Trac. Trends. Anal. Chem.*, vol. 24, no. 9, pp. 826-838, 2005.
- [22] S. Kundu et al., "Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 43, pp. 16869-16878, 2008.
- [23] H. C. Kuan et al., "Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite," *Comp. Sci. Tech.*, vol. 65, no.



11-12, pp. 1703-1710, 2005.

- [24] K. Hata et al., "Selective formation of C<sub>20</sub> cluster ions by field evaporation from carbon nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 308, pp. 343-346, 1999.
- [25] E. P. Sheshin et al., "Prototype of cathodoluminescent lamp for general lighting using carbon fiber field," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 37, no. 3, p. 031213, 2019.
- [26] E. P. Sheshin, "Field emission of carbon fibers," *Ultramicroscopy*, vol. 79, pp. 101-108, 1999.
- [27] A. S. Baturin et al., "Electron gun with field emission cathode of carbon fiber bundle," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 21, no. 1, pp. 354-357, 2003.
- [28] N. Shimoi et al., "Properties of a field emission lighting plane employing highly crystalline single-walled carbon nanotubes fabricated by simple processes," *Carbon*, vol. 65, pp. 228-235, 2013.
- [29] N. Shimoi et al., "Highly Crystalline Single-Walled Carbon Nanotube Field Emitters Energy-Loss-Free High Current Output and Long Durability with High Power," *ACS Appl. Electron. Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 163-171, 2019.
- [30] S. Iwatani et al., "Novel Method to Evaluate the Carbon Network of Single-Walled Carbon Nanotubes by Hydrogen Physisorption," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 41, pp. 14937-14941, 2007.
- [31] G. S. Szymańska et al., "The effect of the gradual thermal decomposition of surface oxygen species on the chemical and catalytic properties of oxidized activated carbon," *Carbon*, vol. 40, p. 2627-2639, 2002.
- [32] L. Li et al., "Thermal Stability of Oxygen-Containing Functional Groups on Activated Carbon Surfaces in a Thermal Oxidative Environment," *J. chem. eng. Jpn.*, vol. 47, no. 1, pp. 21-27, 2014.
- [33] F. Tuinstra and J. L. Koenig, "Raman Spectrum of Graphite," *J. Chem. Phys.*, vol. 53, pp.

1126-1130, 1970.

- [34] M. A. Pimenta et al., "Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, p. 1276–1291, 2007.
- [35] Y. Miyata et al., "Purity and Defect Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes Using Raman Spectroscopy," *J. Nanomater.*, p. 786763, 2011.
- [36] S. B. Garrido et al., "Planar light source using a phosphor screen with single-walled carbon nanotubes as field emitters," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 85, p. 104704, 2014.
- [37] N. Shimoi et al., "Low-power-consumption flat-panel light-emitting device driven by field-emission electron source using high-crystallinity single-walled carbon nanotubes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 56, p. 065101, 2017.
- [38] A. I. Zhbanov et al., "Van der Waals Interaction between Two Crossed Carbon Nanotubes," *ACS Nano*, vol. 4, no. 10, pp. 5937-5945, 2010.
- [39] Y. Y. Huang and E. M. Terentjev, "Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties," *Polymers*, vol. 4, no. 1, pp. 275-295, 2012.
- [40] T. Q. Nguyen et al., "Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation a comparative study," *Polymer*, vol. 38, no. 15, pp. 3783-3793, 1997.
- [41] S. Yoshino et al., "Dispersion of carbon nanotubes in ethanol by a bead milling process," *Carbon*, vol. 49, pp. 3131-4137, 2011.
- [42] T. Ishii and K. Hashimoto, "Dispersibility Evaluation of Carbon Nanotubes Using Bead Mill," *J. Jpn. Soc. Colour Mater.*, vol. 85, no. 9, pp. 357-364, 2012.
- [43] 祖山均 and 西澤一登, "ノズル出口形状によるキャビテーション噴流まわりの衝撃力の強化," *混相流研究の進展*, vol. 4, pp. 77-85, 2009.
- [44] M. Ushio, "Arc Discharge and Its Application," *Tetsu-to-Hagane*, vol. 73, no. 10, pp. 1309-1315, 1987.

- [45] 辻村吉寛 and 田中学, "ティグ溶接におけるプラズマ温度場と金属蒸気濃度場の挙動解析," *溶接学会論文集*, vol. 30, no. 4, pp. 281-287, 2012.
- [46] M. Tanaka et al., "Investigation of Electrode Erosion Mechanism of Multi-Phase AC Arc by High-Speed Video Camera," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 55, p. 07LC01, 2016.
- [47] O. Łabędź et al., "Influence of carbon structure of the anode on the synthesis of single-walled carbon nanotubes in a carbon arc plasma," *Carbon*, vol. 47, no. 12, pp. 2847-2854, 2009.
- [48] H. Nishizaka et al., "Influence of carbon structure of the anode on the production of graphite in single-walled carbon nanotube soot synthesized by arc discharge using a Fe–Ni–S catalyst," *Carbon*, vol. 49, no. 11, pp. 3607-3614, 2011.
- [49] A. R. Harutyunyan et al., "Reduced carbon solubility in Fe nano-clusters and implications for the growth of single-walled carbon nanotubes," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, p. 195502, 2008.
- [50] M. Diarra et al., "Importance of Carbon Solubility and Wetting Properties of Nickel Nanoparticles for Single Wall Nanotube Growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 109, p. 185501, 2012.
- [51] Y. Magnin et al., "Size dependent phase diagrams of Nickel-Carbon nanoparticles," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 115, p. 205502, 2015.
- [52] Q. Yuan et al., "Efficient Defect Healing in Catalytic Carbon Nanotube Growth," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 108, p. 245505, 2012.
- [53] 門間改三 and 須藤一, "炭素飽和 Fe, Co, Ni の表面張力に及ぼす硫黄の影響," *日本金属学会誌*, vol. 24, no. 9, pp. 611-614, 1960.
- [54] 原茂太 et al., "炭素飽和 Fe・Ni 系液体合金の表面張力およびその黒鉛に対する濡れ性," *日本金属学会誌*, vol. 58, no. 3, pp. 330-336, 1994.

- [55] H. Kataura et al., "Diameter control of single-walled carbon nanotubes," *Carbon*, vol. 38, pp. 1691-1697, 2000.
- [56] F. Ding et al., "Dependence of SWNT Growth Mechanism on Temperature and Catalyst Particle Size Bulk versus Surface Diffusion," *Carbon*, Vols. 43., pp. 2215-2234, 2005.
- [57] A. Gohiera et al., "Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size," *Carbon*, vol. 46, pp. 1331-1338, 2008.
- [58] 萩原正夫, "静電霧化現象について," *色材協会誌*, vol. 37, no. 6, pp. 216-224, 1964.
- [59] I.W. Lenggoro and K. Okuyama, "Generation of Droplets and Ions by Electrospray," *J. Soc. Powder Technol.*, vol. 37, pp. 753-760, 200.
- [60] J. M. Bonard et al., 73, 7-15 (1998)., "Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes," *Ultramicroscopy*, vol. 73, pp. 7-15, 1998.
- [61] Y. Saito et al., "Field Emission Patterns from Single-Walled Carbon Nanotubes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 36, pp. L1340-1342, 1997.
- [62] H. M. Manohara et al., "Carbon Nanotube Bundle Array Cold Cathodes for THz Vacuum Tube Sources," *J. Infrared Millim. Te.*, vol. 30, no. 12, pp. 1338-1350, 2009.
- [63] M. J. O'connell et al., "Band gap fluorescence from individual single-walled carbon nanotubes," *Science*, vol. 297, no. 5581, pp. 593-596, 2002.
- [64] P. Snabr and P. Mills, "I. Rheology of Weakly Flocculated Suspensions of Rigid Particles," *J. Phys. III France*, vol. 6, no. 12, pp. 1811-1834, 1996.
- [65] P. Snabr and P. Mills, "II. Rheology of Weakly Flocculated Suspensions of Rigid Particles," *J. Phys. III France*, vol. 6, no. 12, pp. 1835-1855., 1996.
- [66] 長尾泰司 et al., "電子情報通信学会技術研究報告," *EMCJ 環境電磁工学*, vol. 94, no. 28, pp. 27-34, 1994.
- [67] 服部健一 and 和泉嘉一, "セメントペーストの流動性に関する新しい理論," *材料*, vol. 32, no.

356, pp. 461-470, 1983.

- [68] R. P. Chhabra, "Non-Newtonian Fluids An Introduction," *New York, NY*, pp. 3-34 , 2010.
- [69] S. Mueller et al, "The rheology of suspensions of solid particles," *Proc. R. Soc. A*, vol. 466, pp. 1201-1228, 2010.
- [70] A. Narayanan et al., "Mechanical history dependence in Carbon Black suspensions for flow batteries a rheo-impedance study," *Langmuir*, vol. 33, no. 7, pp. 1629-1638, 2017.
- [71] Z. Li and G. Cao, "Rheological model of fresh concrete in vibrated state," *Cement and Concrete Research*, vol. 120, pp. 217-226, 2019.
- [72] C. Song et al., "Close packing density of polydisperse hard spheres," *Nature* , vol. 453, pp. 629-632, 2008.
- [73] 後藤卓 and 名和豊春, "フラクタル凝集モデルに基づくサスペンションの流動性予測," *セメント・コンクリート論文集*, vol. 65, no. 1, pp. 544-551, 2012.
- [74] D. W. Schaefer et al., "Morphology of dispersed carbon single-walled nanotubes," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 375, pp. 369-375, 2003.
- [75] Q. Chen et al., "Aggregation behavior of single-walled carbon nanotubes in dilute aqueous suspension," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 280, no. 1, p. 91-97, 2004.
- [76] 北原文雄 and 渡辺昌 編修, *界面電気現象 -基礎・測定・応用-*, 共立出版, 1972.
- [77] A. Güneş et al., "Optimizing the color-to-grayscale conversion for image classification," *Signal, Image and Video Processing*, vol. 10, no. 5, pp. 853-860, 2016.
- [78] H. R. Lee et al., "Fabrication of a high-resolution electron beam with a carbon nanotube cold-cathode," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 35, p. 06G804, 2017.
- [79] J. S. Kang et al., "The effect of gate mesh electrode strain on performance of cold cathode electron beam," *Jpn. Appl. Phys*, vol. 58, p. 025001, 2019.
- [80] Y. S. Choi et al., "An under-gate triode structure field emission display with carbon

nanotube emitters," *Diamond Relat. Mater.*, vol. 10, pp. 1705-1708, 2001.

- [81] H. Furuta et al., "Simulation study of the in-plane-type triode carbon nanotube emitter," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 28, no. 4, pp. 878-881, 2010.
- [82] G. Ulisse et al, "A multifinger microtriode with carbon nanotubes field emission cathode operating at GHz frequency," *Nanotechnology*, vol. 26, p. 215204, 2015.
- [83] L. Sabaut et al., "Electrostatic modeling of an in-plane gated field emission cathode," *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 34, p. 02G101, 2016.
- [84] "誘電率が異なる場合の静電場の数値計算," [Online]. Available: [http://www.yamamo10.jp/yamamoto/study/electromagnetics/change\\_electric\\_constant/laplace.pdf](http://www.yamamo10.jp/yamamoto/study/electromagnetics/change_electric_constant/laplace.pdf). [Accessed 28 10 2019].
- [85] H. Bartzsch et al., "Electrical insulation properties of sputter-deposited SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films at room temperature and 400 °C," *Phys. Status Solidi A*, vol. 206, no. 3, pp. 514-519, 2009.
- [86] "[Pythonによる科学・技術計算] ラプラス方程式に対するSOR法・ガウス-ザイデル法・ヤコビ法の収束速度の比較, 偏微分方程式, 境界値問題," [Online]. Available: [https://qiita.com/sci\\_Haru/items/b98791f232b93690a6c3](https://qiita.com/sci_Haru/items/b98791f232b93690a6c3). [Accessed 28 10 2019].

## 業績一覧

### 学術論文(査読付き)

1. Shoichi kumon et al., Preparation of a highly crystalline single-walled carbon nanotube ink for the synthesis of a planar field electron, International Journal of Applied Engineering Research, **13**(3), 1641-1646 (2018).
2. Shoichi kumon et al., Simple planar field-electron emitter using highly crystalline single-walled carbon nanotubes in a triode structure with in-plane under-gate electrode, Journal of Vacuum Science & Technology B **37**, 021201 (2019).

### 学会発表(国外)

1. “Synthesis of 2-dim field emission cathode using solution dispersed highly-crystalline single-walled carbon nanotubes (Poster)”, Shoichi Kumon, Daisuke Abe, Norihiro Shimoi, International conference on Diamond and Carbon Matreials 2016, Montpellier, France, 2016.9.7.
2. “Synthesis of Highly-Crystalline Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersed Ink for Construction of a Planar Field Electron Emitter (Poster)”, Shoichi Kumon, International conference on Diamond and Carbon Matreials 2017, Gothenberg, Sweden, 2017.9.6.
3. “A planar field emission electron source using highly-crystalline single-walled carbon nanotubes in a triode structure with under-gate electrodes (Oral)”, Shoichi Kumon, Norihiro Shimoi, The 24th International Display Workshops, Sendai, 2017.11.7.
4. “A planar field emission electron source in a triode structure with a carbon

nanotube cathode and under-gate electrodes (Poster)”, Shoichi Kumon, Norihiro Shimoi, 2018 31st International Vacuum Nanoelectronics Conference, Kyoto, 2018.7.9.

学会発表(国外)

- 1 “高結晶単層カーボンナノチューブを用いた省エネ型平面発光デバイス（口頭）”, 公文翔一 et al., エコデザイン・プロダクト & サービスシンポジウム 2016, 東京, 2016.12.7.
- 2 “高結晶性単層カーボンナノチューブの分散塗料化について（口頭）”, 公文翔一, 阿部大介, 下位法弘, エレクトロニクス実装学会 第31回春季講演大会, 神奈川, 2017.3.8.

特許

- 1 “電磁遮蔽用塗料及びその製造方法, 並びに, 電磁遮蔽用塗膜及びその製造方法”, 特願 2019-126323.



## 謝辞

本論文は筆者が東北大学大学院環境科学研究科 DOWA ホールディングス寄付講座へと出向となった 2016 年度からの研究成果をまとめたものである。

博士課程での身元引受人となっていた環境科学研究科 田路和幸 教授、高橋英志 教授また研究環境を整えていただいた下位法弘 准教授に感謝申し上げます。特に下位先生には常日頃から貴重なご教示を賜った。また本論文の構成に対して有益なご助言をくださった川田達也 教授、佐藤義倫 准教授に深謝する。

環境科学研究科 上高原理暢 准教授、横山俊 准教授、本宮憲一 氏、また下位研究室の関係者皆さま(川口さん、砂金さん、渡辺さん、要さん、平井さん、小松さん)には実験に関して多大なるご協力をいただいた。おかげさまで論文に掲載できる実験データを集めることができ感謝の念が尽きない。

出向前、筆者は DOWA ホールディングス子会社において製錬技術者として勤務しており、まさか大学で炭素材料扱い学位の取得を目指すことになるとは思ってもいなかった。このような博士課程という貴重な経験のきっかけを与えていただいた DOWA エレクトロニクス 松本和幸 取締役、また社会人ドクターとしての立場に多大なるご理解とご支援をくださった DOWA ホールディングス 加賀谷進 取締役、DOWA メタルマイン 福田健作 取締役、DOWA ホールディングス技術部門 佐藤王高 部長と小澤紀子 氏に感謝申し上げます。

改めて、本研究を行うにあたってご指導とご鞭撻、ご援助をいただいたすべての方々に感謝の意を表す。