

スクリーン印刷法によって作製したCNT冷陰極表面研磨による飛躍的な特性改善

Rapid characteristic improvement by Carbon NanoFiber cold cathode surface grinding made by screen print method

日本大学理工学部 電子情報工学科 (山本研究室)

9807、吉江 梨紗

Department of Electronics & Computer Science, (Yamamoto Laboratory)

College of Science & Technology, Nihon University,

B4, Yoshie Lisa

Abstract: 私たちはディスプレイ業界で簡易作製が可能であるBSDを応用し,CNFを用いた電子源をスクリーン印刷法で作製した.BSDの特徴である放出面の平坦性とCNFの断面を露出させるため研磨を行った.光学顕微鏡を用いて観察した結果,研磨前後ではCNFが存在する黒い部分が観察されたが,黒い部分は均一ではなく色の濃淡が見られた.白い部分はCNFペーストが塗布されていない箇所である.研磨後のほうがより色が薄くなっているが,均一に研磨出来ていないのが観察された.印刷法の違いでは,CNFが存在する黒い部分が観察されたが,印刷機の方が手作業より黒い部分は均一で濃淡が薄くなっており,均一に塗布されているのが分かる.SEM像において,研磨前と研磨後どちらからもCNFの存在が確認できた.研磨前の方が多くCNFが確認できたが, $5\mu\text{m}$ 以上の球状の硝子ペーストの塊の上にCNFが乗っていた.また,研磨後はCNFが表面に乗っている様子はなかったが,CNFの切断面は観察することができなかった.

1. 背景

20世紀は、ディスプレイと言えばブラウン管ディスプレイ(Cathode Ray Tube : CRT)の時代であったと言っても過言ではない。21世紀を迎え、ディスプレイ革命が起こり、フラットパネルディスプレイ(Flat Panel Display : FPD)として液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display : LCD)、プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel :PDP)が登場した。¹⁾

LCDは、コンピュータのモニターやテレビに用いられている。省エネルギーと言われているが、バックライト部分の消費電力は無視できない。高輝度を求めると消費電力も増大してしまう。

PDPは駅の行き先表示や案内表示からテレビまで需要が拡大している。消費電力に関しては改善されているが、更なる省エネルギー化が大きな課題となっている。

これらの環境問題を解決できる新世代のFPD技術の一つとしてCRTの長所を持ちさらに軽量薄型、低消費電力型である電界放出ディスプレイ(Field Emission Display : FED)が登場した。FEDはCRTと同様、カソードルミネセンスにより発光するディスプレイである。画質はCRTと同等になると言われ、どのFPDより画期的に低い消費電力を実現できる可能性を持っている。しかし、大面積化の難しさ、高真空封止が必要、大気圧を支えるスペーサ技術が必要等の問題点がある。

FED技術の欠点をほとんど解決する電子源技術として、弾道電子面放出型電子源(Ballistic electron Surface-emitting Device : BSD)が登場した。ナノ結晶シリコンを用いたBSD技術が1995年に東京農工大学の越田氏によって発見された。この電子源のモデルを図1に示す。

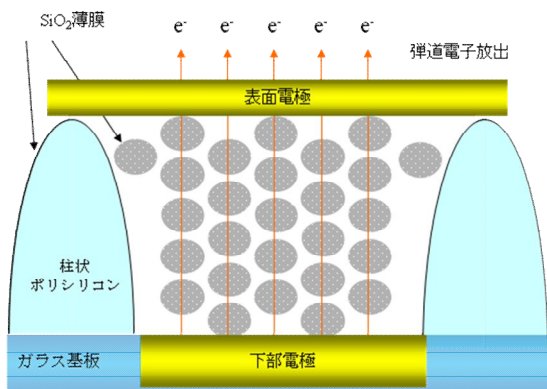


図1 ナノ結晶シリコン BSD の電子源

BSDの電子放出原理はFEDとは全く異なるため、低電圧駆動、低真空での動作、低温プロセス等が実現できるとされている。しかし、従来のBSDでは、既存の装置では実現できないため、装置を作製しなければならない。

そこで、ナノ結晶シリコンの代わりにカーボンナノファイバー(Carbon Nano Fiber : CNF)を用いることで既存の装置での実現、構造の簡略化を可能にすると考えた。CNFを用いたBSDのモデルを図2に示す。²⁾

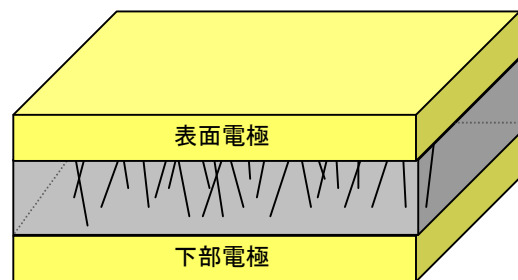


図2 CNFを用いたBSDの電子源

CNFを用いて構造を簡略化することによって、作業工程の短縮にも繋がる。

2. 目的

本研究の目的は低電圧・比較的低真空での駆動を実現させるためにBSDの電子源を作製することである。またCNFを用いることで既存の装置での実現、構造の簡略化を可能にし、有機膜の熱劣化が抑制される利点がある。

今回、印刷法の中でも比較的簡単に行えるスクリーン印刷法を用いて電子源を作製した。作製後に電界放出特性改善のために表面研磨を行う。その後、光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡を用いてCNFの分布の様子を観察し、この結果から研磨の影響によってCNFが一様に分布する条件を探る。またスクリーン印刷の一般的に使用されるペーストの粘度の $5\sim 6[\text{Pa}\cdot\text{s}]$ に近づける為、粘度の測定を行う。

3. 実験方法・条件

3.1 基板

基板には $10\times 20\text{mm}^2$ にダイヤモンドカッターでカットしたITO基板(ジオマティック)を用いた。シート抵抗は $10\Omega/\text{sq}$ である。

電子源を作製する前に超音波洗浄をアセトンで5分、15分、更にエタノールで5分行った。その後、 N_2 ガスを吹き付け、水分を飛ばした。

3.2 ペースト作製

本実験で作製した CNF ペーストの条件を表 1 に示す。

表 1 CNF ペースト条件

	Sample1	Sample2	Sample3
CNF		0.01[wt%]	
ガラスペースト		0.06[wt%]	
α -terpineol	0.763[wt%]	10.0[wt%]	5.0[wt%]

Sample1 は手作業の場合、Sample2,3 はスクリーン印刷機を用いた際の CNF ペースト条件である。この CNF ペーストの作製手順を図 3 に示す。

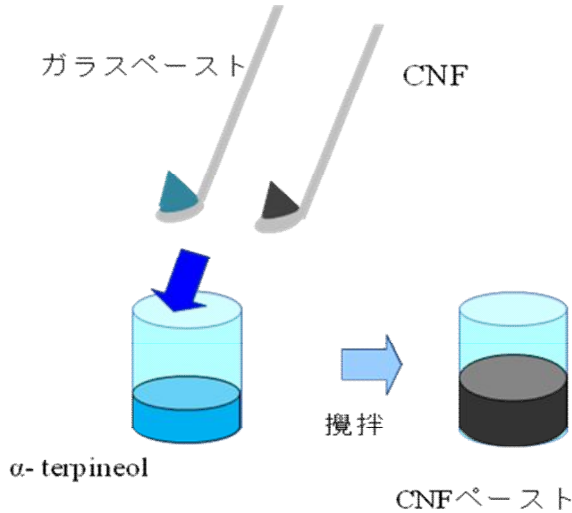


図 3 CNF ペースト作製手順

有機溶媒の α -terpineol ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_8\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) に昭和電工製造の CNF とガラスペーストを加え、スターラーを用いて 30 分間攪拌した。

また、ガラスペーストの規格を表 2 に示す。

表 2 ガラスペーストの規格

品名	AP5346
ガラス組成系	$\text{SiO}_2\text{B}_2\text{O}_3\text{PbO}$
ペースト粘度	170
ペースト比重	2.4
焼成条件[°C-分]	510-5
平均粒径[μm]	1.2

ガラスペーストは旭硝子株式会社のハイブリット IC 用オーバーコートペーストを用いた。特徴は、焼成温度が 510°C と比較的低い温度であることが挙げられる。

3.3 スクリーン印刷

スクリーン印刷法は作製した CNF ペーストを ITO 基板にプリント出来る印刷法の中でも極めてシンプルな方法である。一般的にはスクリーン状の版を使用して塗布する方法が用いられている。³⁾このスクリーン印刷法は、スクリーン状の版は使用せず手作業で作製した。

3.3 手作業のスクリーン印刷法

作製方法を図 4 に示す。

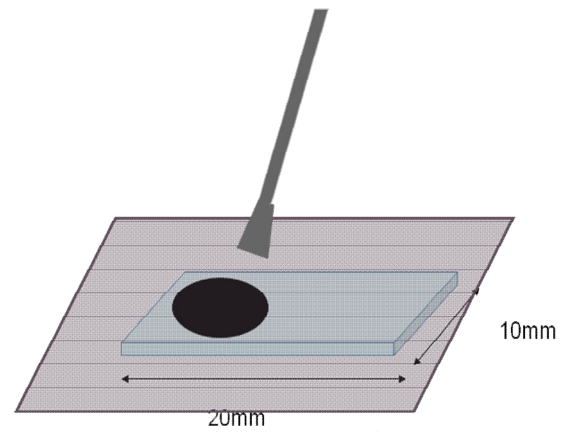


図 4 スクリーン印刷法

方法は基板に塗布し、乾燥・アニールして電子源を作製し、メッシュの上から基板に CNF ペーストをスパチュラで数回にわたって塗布した。またメッシュの規格を表 3 に示す。

表 3 メッシュの規格

品名	2S-1515A
外形サイズ[mm]	150×150
有効寸法[mm]	70×70
線径[μm]	39
オープニングエリア[%]	62±5
紗厚[μm]	34±3
目詰まり[個]	15
目切れ[個]	5

メッシュはメッシュ株式会社製造の α メッシュ (2S-1515A) を用いた。メッシュサイズは #250 を使い、特徴としてメッシュの形状が四角形である。

3.3 スクリーン印刷機を用いた場合の印刷

この印刷法は、を図 5 に示す。

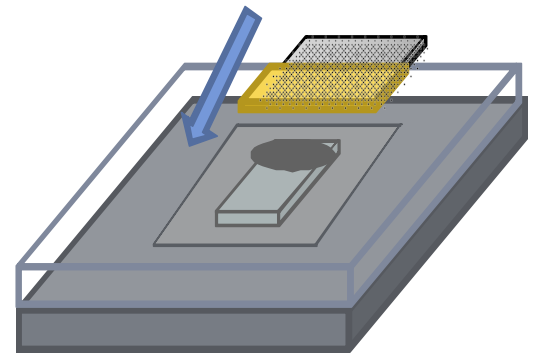


図 5 スクリーン印刷

方法は、基板を真空圧で固定した後にスクリーン状のメッシュ板(#400)を上に乗せ、その上から基板に CNF ペーストをスパチュラで数回塗布した。

3.4 アニール

電気炉の仕様を表 4 に示す。

表 4 電気炉の仕様

型番	Muffle
社名	YAMADADENKI CO.,LTD
形式	23-RN14
製造番号	No. H744
備品番号	01-F5-1259
最大温度[°C]	1100-1200

この電気炉を用いて乾燥・アニールを行った。電気炉のプログラムを図6に示す。

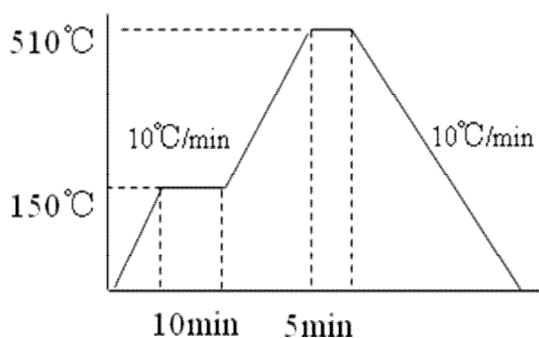


図6 電気炉プログラム

150°Cで10分間乾燥した後、510°Cで5分間アニールした。

3.5 研磨

研磨器具を図7に示す。



図7 研磨器具

ステンレス製の研磨器具(内側がアルミ製の重さ約40g)を用いた。次に研磨方法を図8に示す。

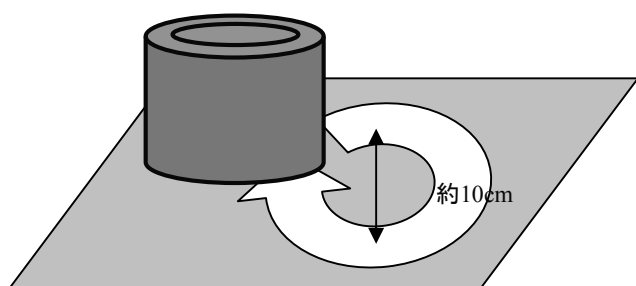


図8 研磨方法

直径約10cmの円を描くように研磨した。やすり(住友スリーエム株式会社)は粒度 $0.3\mu\text{m}$ の#15000を用いた。

今回は、円運動で元の位置に戻ることを1周として、150周の研磨も行った。

4. 評価方法・条件

4.1 光学顕微鏡(Optical Microscope: OM)⁴⁾

操作手順を以下に示す。

- ①デジタルカメラを上部のレンズに接続する。
- ②電源スイッチを入れてランプを点灯する。
- ③観察する基板をセットする。
- ④対物レンズとフォーカスハンドルを回しピントを合わせ、観察する。

本研究では、明視野観察法によってCNFの部分が黒く観察出来るので、電子源にどのようにCNFが分布しているかを観察するために用いた。

4.2 走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)⁵⁾

操作手順を以下に示す。

- ①試料ホルダーにカーボンテープで基板を取り付ける。
- ②導電性がないため10秒スパッタをし、試料ホルダーの高さを調節する。
- ③SEM電源をONにしてから試料ホルダーを試料台に取り付ける。
- ④つまみでピントを合わせて観察する。
本研究では、表面の形状が観察出来るのでペーストがどの程度研磨され、CNFがどの程度の残っているかを観察するために用いた。

4.3 粘度計

操作手順を以下に示す。

- ①カバーを外し、スピンドル4を取り付ける。
- ②測定するペーストを台に置き、スピンドルをペーストの中に下ろす。
- ③電源を入れ、スピンドルとスピードの設定をする。
- ④測定をスタートし、スピンドルが回転する。
- ⑤20秒経過後、その値を記録する。

5. 結果

図9にSample1の研磨前、図10にSample1の150回研磨後を示す。

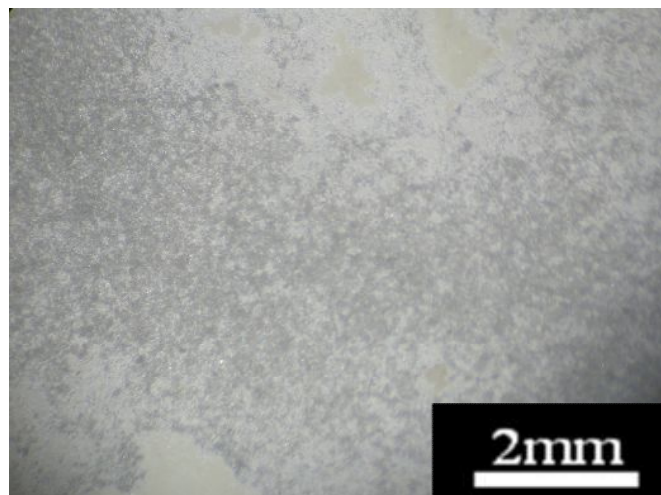


図9 Sample1の研磨前

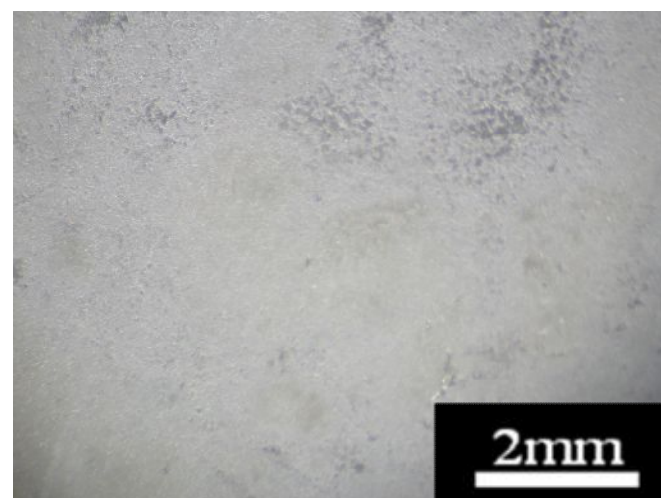


図10 Sample1の研磨後

図9,10のOM像において、CNFが存在する黒い部分が観察されたが、黒い部分は均一ではなく色の濃淡が見られた。白い部分はCNFペーストが塗布されていない箇所である。研磨後のほうがより色が薄くなっているが、均一に研磨出来ていないのが観察された。

次に図 11 に Sample2、図 12 に Sample3 の OM 像を示す。

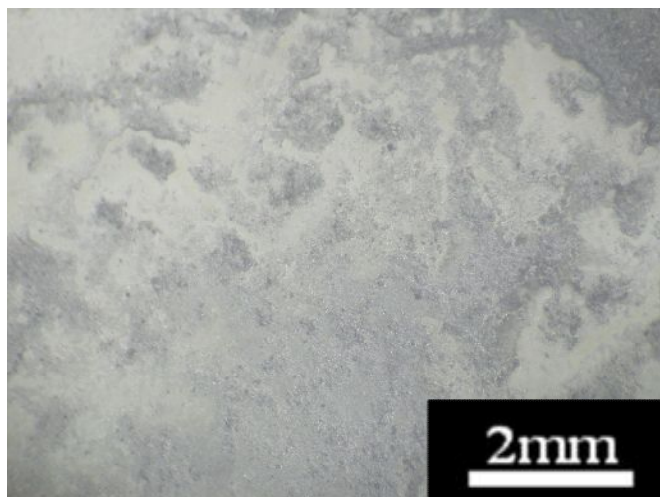


図 11 Sample2

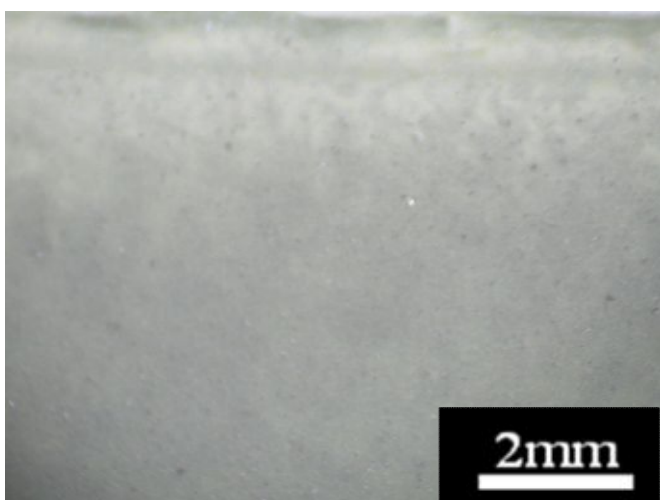


図 12 Sample3

図 11,12 において CNF が存在する黒い部分が観察されたが、黒い部分は均一ではなくむらが見られた図 12 においては濃淡が薄くなり、図 11 より均一に塗布されているのが分かる。

図 13 に Sample1 の研磨前、図 14 に Sample1 の 150 回研磨後の SEM 像を示す。

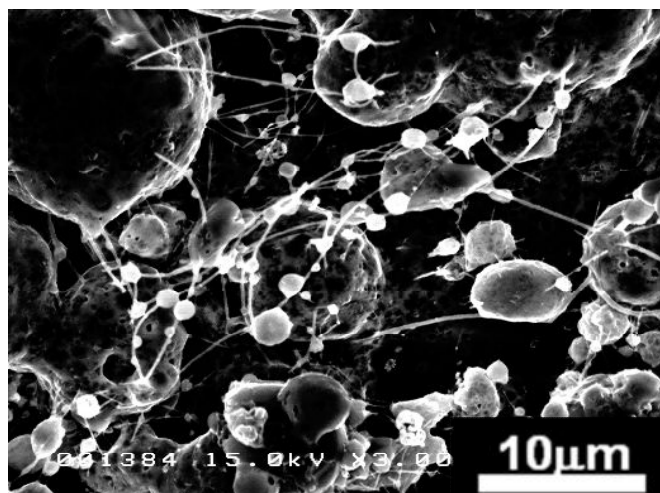


図 13 Sample1 の研磨前

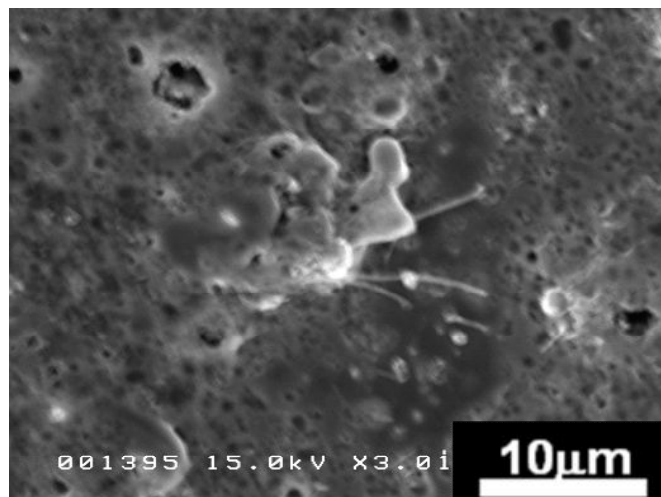


図 14 Sample1 の研磨後

図 13,14 の SEM 像において、研磨前と研磨後どちらも CNF の存在が確認できた。研磨前の方が多く CNF が確認できたが、5µm 以上の球状の硝子ペーストの塊の上に CNF が乗っていた。また、研磨後は CNF が表面に乗っている様子はなかったが、CNF の切断面は観察することができなかった。

次に CNF ペーストの粘度の測定結果を表 5 に示す。

	回転数[rpm]	粘度[Pa·s]
sample2	1	10.18
	10	2.973
	100	1.014
sample3	1	65.30
	10	10.00
	100	3.063

回転数を上げるにつれ粘度が下がり、粘度は 1~65[Pa·s] の範囲内だった。

6. 考察

OM 像において、黒い部分は不均一で、色の濃淡が観察された。よってペーストを塗布した際に CNF ペーストが均一に塗布出来なかったのがわかる。 α -terpineol の量が少ない方がより均一に塗布出来た。よって手作業よりスクリーン印刷機を用いた場合、 α -terpineol の量が少ないほど CNF ペーストを均一に塗布出来たのが分かった。

SEM 像において、表面上にある CNF は研磨により削り取られていた。研磨後より、CNF の切断面は観察することができず、研磨方法を変える必要がある。

また、粘度は sample3 の回転数が 100[Pa·s] の場合が最も理想の値に近づいた。

7. 課題と解決方法

結果・考察より、CNF が均一に塗布出来ていないため、塗布に適したペーストの改良を行う。スクリーン印刷機の塗布に適したペーストの粘性の改良について、 α -terpineol の量を少なくしてガラスペーストの量により粘度を調節する。また均一に CNF を塗布できていないため、塗布の回数や範囲を多くする必要がある。また、表面上にある CNF は研磨により削り取られてしまう為、CNF が硝子ペーストと絡みつくことの出来る分散剤を使用したペーストに変える必要がある。

8. まとめ

本研究の目的は低電圧・比較的低真空での駆動を実現させるためにBSDの電子源を作製することである。またCNFを用いることで既存の装置での実現、構造の簡略化を可能にし、更に有機膜の熱劣化が抑制される利点がある。作製方法は、CNFペーストにスクリーン印刷法を用いて電子源を作製した。その後、光学顕微鏡を用いて黒い部分がCNF存在する箇所である事を利用してCNFの分布の様子を観察した。またスクリーン印刷の一般的に使用されるペーストの粘度の5~6[Pa・s]に近づける為、粘度の測定を行った。

結果、OM像において α -terpineolの量が少ない方がより均一に塗布出来、CNFの黒い部分が多くなった。よって手作業よりスクリーン印刷機を用いた場合、 α -terpineolの量が少ないほどCNFペーストを均一に塗布出来たのが分かった。研磨前と研磨後どちらからも黒い部分は不均一で、色の濃淡が観察された。よってペーストを塗布した際にCNFペーストが一様に塗布出来なかったのがわかる。SEM像において、硝子ペーストの塊の上にCNFが乗っていた。また、研磨することで表面にあったCNFが削り取られ、CNFが表面に乗っている様子は減ったがCNFの切断面は観察できなかった。よって、CNFが硝子ペーストと絡みつくことの出来る分散剤を使用したペーストに変更する。

また、粘度はsample3の回転数が100[Pa・s]の場合が最も理想の値に近づいた。

今後はスクリーン印刷機を用いて塗布を行う。

9. 参考文献

- 1)映像情報メディア学会編:電子情報ディスプレイハンドブック:倍風館(2001)
- 2)西久保端彦著:図解入門よくわかる最新ディスプレイ技術の基本と仕組み:株式会社秀和システム(2004)
- 3)松縄正彦著:図解入門よくわかる最新印刷の基本と仕組み:株式会社秀和システム(2009)
- 4)野島博編集:無敵のバイオテクニカルシリーズ顕微鏡の使い方ノート:羊土社(1998)
- 5)株式会社 日立ハイテクノロジーズ:気軽に読めるSEM読本(2005)