

奈米碳管場發射材料在 平面顯示器之應用發展

賴宏仁* 李秉璋** 許智明*** 龔聖欽***
工研院工業材料研究所
電子金屬材料組 *正研究員 ***副研究員
精細金屬材料實驗室 **研究員

摘要

2000年南韓與美國的學術界已攜手開發出奈米碳管電晶體，次年，IBM也宣佈未來晶圓不見得要用矽製造，因該公司已有能力讓奈米碳管擔任電晶體的角色。而奈米碳管商用的第一個殺手級應用將會是顯示器，尤其是奈米結構的場發射電子源已成為世界研發主流。本文從奈米碳管材料技術談起，並簡介高亮度螢光燈管、冷陰極螢光平面燈源、平面顯示器之技術以及相關的最新研發現況。

關鍵詞

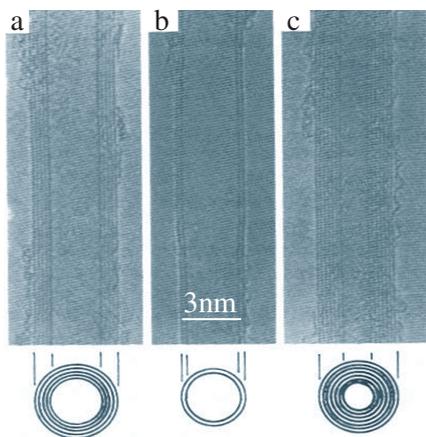
奈米碳管(Carbon Nanotube)；平面顯示器(Flat Panel Display)；冷陰極螢光平面燈面源(Cold Cathode Flat Fluorescent Lamp)。

前言

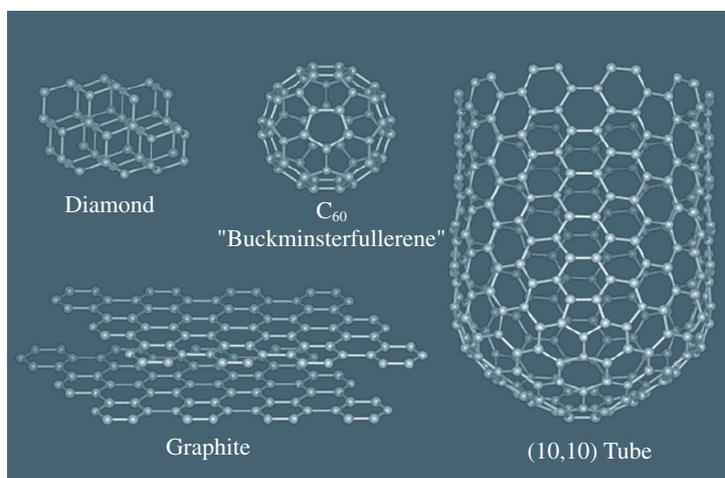
目前大家所熟知的奈米碳管(Carbon Nanotube)是於1991年由日本NEC公司的Iijima教授所發現，他利用電弧放電法合成碳六十時，偶然於陰極端發現之針狀物，經高分辨電子顯微鏡(HRTEM)分析其結構，發現這些針狀物是2~50層的石墨網狀結構同心

軸成管狀形，其直徑約數nm至數十nm。經鑑定分析，所觀察到之奈米碳管結構中，層與層間距為0.34nm，與石墨結構相同，如圖一所示。自奈米碳管被發現以來，與發現碳六十情形相似，引發另一波研究的熱潮，也帶動全球期各方面性能之學術研究發展，並奠定許多應用研究的基礎，例如利用奈米碳管的特性，發展出全世

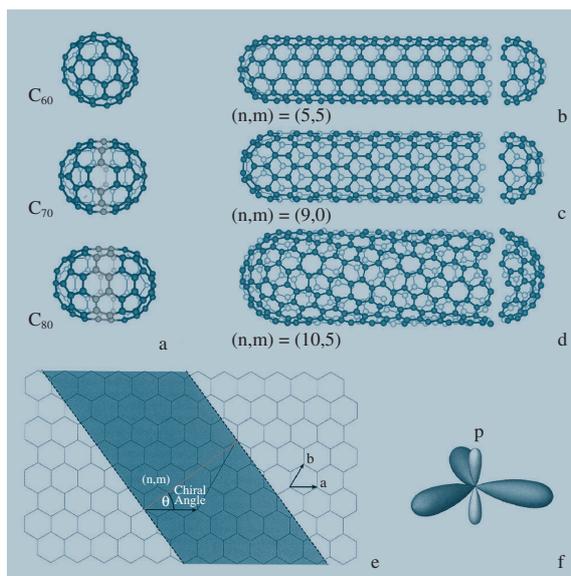
►圖一 日本Iijima教授發現之奈米碳管電子顯微鏡照片



▼圖二 碳家族中鑽石、石墨、碳六十與奈米碳管之碳原子結構圖



►圖三 奈米碳管之晶格結構圖



界最小之秤，以及最小之溫度計等。

在應用研究方面，奈米碳管因具有獨特的結構，極佳的機械、熱傳導、物性化性與其高長寬比之特性，使其應用極為廣泛，例如可應用於平面顯示器之場發射元件、機械結構之複合材料、儲能元件之電極材料、精密儀器用微探針，以及奈米導線等奈米電子元件用途。

奈米碳管材料技術

奈米碳管或稱為碳奈米管、碳納米管，顧名思義，奈米碳管是由碳原子組成之中空管子，可視為六方形蜂巢狀石墨層結構捲繞而成。圖二所示為碳家族中，鑽石、石墨、碳六十與奈米碳管之碳原子結構圖。奈米碳管之晶格結構如圖三所示，由六方形石墨層晶格a、b常數計算，通常分為三種：

(1) $(n,n) \rightarrow$ Armchair Nanotube

(2) $(n,0)$ or $(0,n) \rightarrow$ Zigzag Nanotube

(3) Others \rightarrow Chiral Nanotube

經合成所得之奈米碳管，通常管徑尺寸為1-50 nm，長度為10-100mm範圍內，目前發現最小管徑可為0.4nm，或者長度最長可為20cm。

奈米碳管材料可由許多不同的製程方法來合成，這些製程主要有幾類：電弧放電法、雷射撥層法 (Laser Ablation)、和化學氣相沉積法 (Chemical Vapor Deposition, CVD)，以

及後來發展出來之HIPCO方法、奈米模板法等新方法。因所選用的製程有所不同，許多特殊的性質也將有所差異，而應用在不同的用途上。

奈米碳管因有單壁奈米碳管(SWNT)、雙壁奈米碳管(DWNT)、多壁奈米碳管(MWNT)等形貌，因此奈米碳管的成長方式，也有多種機制與理論，例如化學氣相沉積(CVD)合成時常引用之成長機制，可有Tip-growth或Base-growth兩種，因在基材分散Fe、Co、Ni等催化劑微粒後，在500-1100°C溫度範圍下，碳氫化合物氣體分解並在金屬微粒上成長出奈米碳管沉積物。

奈米碳管材料用途很廣，包含電子源、場發射顯示器、電磁遮蔽材、奈米碳管電極元件、感測元件、奈米碳管電晶體等等。在商業用途上，奈米碳管可用於電視、個人電腦顯示器，目前已進入試作階段。此外，奈米碳管也可作為飛機、太空梭的新複合材料，拿來製造氫汽車燃料電池等，可說是種蘊藏無限可能的夢幻材料。繼矽取代鐵之後，奈米碳管有可能取代矽，成為尖端產業的骨幹材料。

在2000年4月南韓與美國的學術界就已攜手開發出奈米碳管電晶體(Carbon Nanotube Transistor)之原型樣品，2001年4月底IBM也宣佈未來晶圓不見得要用矽製造，因為該公司已有能力讓奈米碳管來擔任電晶體的角

色。不過，業界對於商品化的時間都有初步共識，大約是在2010年。

奈米碳管商用的第一個殺手級應用(Killer Application)，將會是在顯示器市場。《財星》雜誌曾預估，市場大餅約為400億美元。以奈米碳管技術做成的顯示器，將比傳統電視及液晶螢幕顯示器更薄、更省電、更便宜。韓國三星公司在1999年4月公開展示奈米碳管顯示器的原型機，震驚各界；去年底已做出15吋螢幕的原型機。在2002年，日本Noritake Itron公司也展示其研發之40吋CNT-FED雛型產品，顯現此應用技術相當神速。

在奈米碳管之專利方面，從1994至2002年，包括美國、日本、台灣、歐洲、大陸等國有關於奈米碳管之合成技術、純化及應用元件之專利超過300篇，其中以日本NEC、FUTABA及產業技術總合研究所(AIST)最多。奈米碳管合成技術專利以Arc Discharge及CVD法為主。應用則以Field Emitter、FED方面為主。

在目前奈米碳管原材料商業化方面，已有美國、日本及大陸廠商開始少量試產與試銷，例如美國CNI、CarboLex及NanoLab、MER、日本三菱、FIC、日真公司、大陸南風化工、納米港...等等公司。由於奈米碳管材料製備技術之限制，剛發展之前幾年，奈米碳管的價格非常高，並未有實際大量的工業應用開始，阻礙了研究領域的擴展和商業應用的定位。最

近因材料開始商業化生產，成本大幅降低，預料將造成各種奈米碳管應用產品的蓬勃發展。

下面將針對奈米碳管場發射特性在顯示器方面的最新應用發展趨勢加以介紹。

高亮度螢光燈管(High-Luminance Lighting Tube)

奈米碳管是將片狀的碳原子六環網狀石墨構造捲成筒狀的構造。由於具有高長寬比、尖端曲率小、化學穩定性高、機械強度高等多項特性，一直被公認為是優異場發射材料之一。所用的奈米碳管可為單壁、雙壁或多壁構造。外徑為數nm至50nm；因為碳的關係，其耐熱性高，即使放出電子仍不會有碳飛出，而有優良的耐飛濺性，所以相當適合作為發射體。另外，由於奈米碳管先端的曲率半徑極小具與負電子親合力，而使其電子放

出相當容易，是其另一大優點。

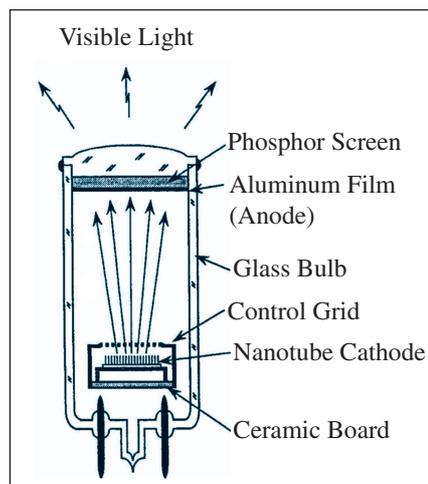
使用奈米碳管作為電子源應用於高亮度燈源，最早的研究群之一為日本三重大學(Prof. Saito)與伊勢電子公司(Dr. Uemura)的合作研究，以電弧放電法合成多壁奈米碳管，製成高密度且垂直整齊方向排列的奈米碳管膜，開發出電子放射用發射體(Emitter)的光源燈，如圖四所示，燈管直徑為20mm，工作電壓為10-12kV，電流為200 μ A，亮度達50,000cd/m²以上，測試壽命長達8000hr。此項展示產品獲得SID協會2000年Silver Award，未來可應用於戶外燈源、燈號、廣告看板等用途。

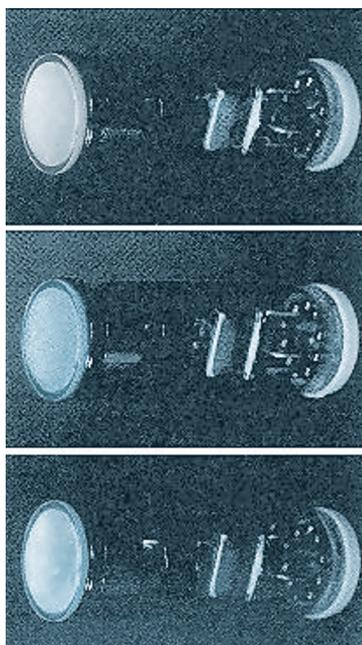
該項產品的主要特色為：

1. 超高亮度(Ultra High Brightness)：其亮度達5萬cd/m²以上，為同類產品的200%，白天也可使用
2. 低耗能(Low Power)：冷陰極不需加熱，具有高發光效率，與LED相近
3. 長壽命(Longer Life Expectancy)：結構穩固，具長使用壽命
4. 色彩多樣化(Color Variety)：可提供紅、綠、藍、白、橘光等多種色光。例如圖五所示為採用之螢光粉材料，分別為綠色ZnS:Cu, Al、紅色Y₂O₃:Eu、藍色ZnS:Ag。

2001年日本伊勢電子公司的研發團隊用奈米碳管為冷陰極，又成功的開發出新一代超高亮度螢光燈源(圖六及圖七)，其亮度高達10萬cd/m²以

► 圖四 日本伊勢電子開發之奈米碳管高亮度光燈源之結構示意圖





◀圖五 採用三種螢光粉材料所製成之CNT螢光燈管（詳見彩色目錄頁）

▶圖六 伊勢電子新開發之奈米碳管超高亮度場發射光燈源



▶圖七 在CNT10國際研討會中展出奈米碳管超高亮度場發射光燈源



上，此展示產品是首次在筑波2001年10月的CNT10國際研討會展出，吸引所有來賓之目光。

依據該公司提供資料顯示，該光源燈的構造是以奈米碳管做高密度配向，並與基板呈垂直方向整齊排列的奈米碳管膜(3×3mm)，在陶瓷板上作為發射體，且從發射體尖端起0.5mm的距離配置隔柵。被電子照射得到的螢光體是一種在硫化鋅當中混合銅與銀的成份，並以550nm左右的波長發出綠光。電流密度為100mA/cm²，電壓為30kV，使用綠色螢光粉可達到1,000,000cd/m²，也就是1,000 lm以上。這次所用的奈米碳管屬於平均捲繞五層的多層構造。外徑細至3-10nm，由於奈米碳管先端的曲率半徑極小，而使其電子放出相當容易，是

其一大優點。由於使用高電壓，目前現有螢光粉材料之用壽命太短，未來希望改進之處為發展長效型螢光粉材料，使得使用壽命能由幾百小時增進至幾千小時，未來有機會使用於投影機燈源之用途。

使用奈米碳管作為冷陰極電子源，也有許多應用例正在開發中。例如美國API公司也曾使用CNT Emitter成功的開發出微波放大器用及X光管用場發射電子源，取得多篇相關專利。又如瑞士IPN研究機構，也曾發表一奈米碳管日光燈管，其管徑為42mm，中心放置一金屬線（Fe-Al-Cr合金），表面以CVD方式成長一層奈米碳管膜，玻璃管壁則以ITO及螢光粉材料塗層處理，燈管在8kV點亮後，亮度約為10,000 cd/m²，雖然耗電問題仍為其主

要需克服之處，但也是一相當不錯之構想。其他如國內東元資訊公司也曾開發一奈米碳管電子槍，以取代傳統高電壓熱燈絲電子槍。

冷陰極螢光平面燈面源

利用奈米碳管場發射材料之優異特性，以及低成本大面積網印技術，進行冷陰極螢光平面燈面源(Cold Cathode Flat Fluorescent Lamp, CCFFL)之開發，如圖八所示。奈米碳管平面燈是一種新的光源，具有平面發光，色彩柔和的特性。利用平面放電，製作出高壽命與高亮度的平面光源。不但未來可以提供大面積液晶顯示器作背光源，也可以作為廣告媒體與特殊指示照明的發光元件。冷陰極螢光平面燈面源主要特色為色彩多、高亮度、均勻度佳、高效率，適合各種環境光（含白天）下使用。其能量轉換效率屬同級光源中之最高，易由電晶體電路操控瞬時啟動。

▼圖八 冷陰極螢光平面燈面源展示樣品



目前已有廠商在進行奈米碳管平面燈源之開發，例如國內翰立光電公司利用奈米碳管電極的相關技術，製作出一系列冷陰極平面螢光燈板。目前產品尺寸為1.8"，消耗功率為1.7W，亮度約為900至8800 cd/m²範圍，具有多種顏色可供選擇。

未來市場潛力被看好之應用方向則為高品質大面積薄膜液晶顯示器的背光板、可變換

資訊之高亮度電子看板、色彩優雅之建築物景觀照明，以及戶外大面積高亮度廣告看板等。

平面顯示器

根據顯示器產業市場資料顯示，2000年全球平面顯示器在整體顯示器市場之佔有率已達47.5%，預估2003年將高達59.6%，超過傳統陰極射線管(Cathode Ray Tube, CRT)的市場。未來在幾種發展中的新型平面顯示技術中，場發射顯示器(Field Emission Display, FED)技術為新世代顯示器研發的重點之一。除了因為場發射顯示技術具有高亮度、低耗能的優點，極適合新發展至戶外使用的平面顯示器應用市場之外，更重要的是，它可有效利用未來具極大發展潛力的新材料—奈米碳管的特有場致電子性質，此新材料可克服目前使用高溫金屬或甚至類鑽石材料所面臨的問題。由場發射特性的比較，可明顯看出冷陰極發射源材料以奈米結構鑽石和奈米碳管為最佳選擇。以奈米碳管為電子供應源的CNT-FED技術，極有可能在平面顯示器市場佔有一席之地。

在2002年NT'02會議、SID會議、2003年IDMC'03會議及2003 MRS多次國際會議中，韓國三星及日本Noritake Itron公司（伊勢電子相關企業）已分別展示其研發之32吋及40吋CNT-FED雛型產品，如圖九所示，顯現此應用技術之發展相當神速。

最近，日本也成立一下世代顯示器場發射顯示器產官合作開發計畫，計有三菱電機、Noritake伊勢電子、日立、旭硝子、大阪大學、三重大學等多家廠商及研究單位參與，期望藉由共同開發、技術共有之模式，早日達到省能源、大尺寸產品之商品化。日本經產省三年內將補助該計畫約20億日圓的研發經費。該計畫乃是以運用奈米技術開發出的奈米碳管，做為電子發射源。奈米碳管電氣特性佳，可大幅提升電流密度。同時規劃以五年後完成30吋左右產品之商品化為目標，據稱商品化後耗電量可較目前銷售持續成長的PDP降低一半。

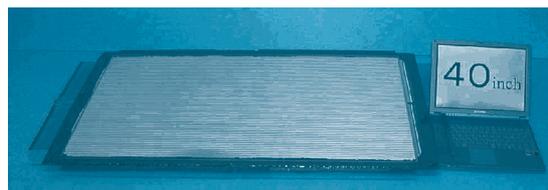
韓國三星SDI、LG、Philips Displays等公司也進行FED的開發，並已獲致相當的成果，在最近，成功開發出畫質與成本競爭力遠優於TFT-LCD的場發射顯示器，正積極促進產品的商用化作業。目前在三星SDI公司方面，已成功開發出採用奈米碳管合成技術，可大幅縮減生產成本，同時從2002年起也展示其32吋雛型產品。LG電子同時也在開發20-24吋FED產品，計畫先行達成20吋左右的FED產品的商用化，然後再逐步推出各種尺寸的FED產品。

南韓產業界專業人員指出，FED兼具LCD與CRT映像管的優點，預期FED的商用化不僅將威脅到既有的映像管，亦將對TFT-LCD有不小的影響。特別是一條FED生產線的投資費

用遠低於需投入龐大經費的TFT-LCD生產線，極具成本競爭力。並表示，最近業界已開發出50吋以上的TFT-LCD，緊追60吋左右的PDP。由於FED具有僅數mm厚，且能朝50吋以上大畫面開發的優點，預期FED將會是未來左右大尺寸顯示器市場版圖的一大變數。

目前，台灣亦已將奈米技術列為推動產業科技轉型的重要方向，在經濟部科專計畫的支持下，工研院積極開發CNT-FED技術，利用奈米碳管的低導通電場、高發射電流密度以及高穩定性，結合FED技術，實現CRT平面化的可能性，不但保留了CRT影像品質，並具有省電及體積薄小之優點，成為兼具低驅動電壓、高發光效率的大尺寸、低成本之平面顯示器。FED技術由多年前的薄膜式FED製程精進至CNT-FED的厚膜網印製程，朝無視角限制、高亮度、低成本以及省電的大尺寸平面顯示器邁進。目前已完成多篇國際論文發表以及國內外專利產出，並已有廠商參與研發。

工研院電子所研發出國內首件4吋CNT-FED，並在2001年光電顯示器展中亮相，如圖十所示。此項結合平面顯示技術與新世代奈米技術之先進場



◀ 圖九 日本Noritake Itron公司所展示其研發之40吋CNT-FED雛型樣品



◀ 圖十 工研院電子所研發之4吋CNT-FED雛型產品

發射顯示器技術，為平面顯示器產業開創嶄新的一頁。近年工研院電子所與化工所、材料所則合作發展，朝10吋厚膜全彩FED技術前進。未來面對二十一世紀技術快速發展之挑戰，工研院還將積極開發更先進之平面顯示器核心技術，與產業界共同建構完整的產業發展體系。

結語

對於國內之奈米科技計畫，各界多寄予厚望，希望能成為接棒半導體業的另一新興產業，轉為台灣高科技發展的新驅動力，並成為帶動經濟發展的強大助力，使得台灣在未來仍能在全世界高科技產業佔有一席之地。

在場發射電子源及顯示器的開發競爭中，奈米結構的場發射源已成為世界研發的主流，期待奈米結構的場發射源可使未來的CNT-FED具有薄型、大面積、重量輕、高亮度、高對比、廣視角、反應速度快、低功率消耗等優點。儘管全世界在奈米碳管顯示器已有相當大之研發投入，對商用應用給予很高之期望，但是許多方面

仍有努力的空間，例如高品質高產率之奈米碳管製程、高性能低電壓螢光粉材料之開發，顯示亮度均勻性的改善、顯示面板使用壽命之延長、系統之整合與最佳化等等，仍有待產學研團隊的合作與努力。

所以如何讓未來的奈米碳管顯示器具有高品質、低成本、長壽命，才是產業技術在市場上最大的決勝點。同時，如何讓奈米結構的場發射源能夠便宜製造、壽命更長，且後續整合製程方便，也將會成為我國顯示器產業再攀世紀新高峰的契機與挑戰。

參考資料

1. S. Iijima, Nature, 354, 56-58 (1991).
2. A.G. Rinzer, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D.T. Colbert, and R.E. Smalley, Science 269, 1550 (1995).
3. T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, Nature 358, 220 (1992).
4. R. Smally, Science 273, 483 (1996).
5. W.Z. Li, S.S. Xie, L.X. Qian, B.H. Chang, B.S. Zou, W.Y. Zhou, R.A. Zhao and G. Wang, Science 274, 1701 (1996).
6. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal and P.N. Provencio, Science 282, 1105 (1998).
7. Sumio Iijima, Toshinari Ichihashi and Yoshinori Ando, Nature, 356, 776-778 (1992).
8. Yahachi Saito, Sashiro Uemura, Carbon 38, 169 (2000).
9. Y. Saito, S. Uemura, Carbon, 38 169 (2000).
10. S. Uemura, et al., SID'00 Digest 320 (2000).
11. W. B. Choi et al., SID'00 Digest 324 (2000).
12. J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, and J. E. Jung, Diamond and Related Materials, 9 1184 (2000).
13. C. C. Lin, H. J. Lai, M. S. Lai, M. H. Yang, and A. K. Li, Mater. Phys. Mech., 4 138 (2001).
14. K.S. Kim, Y. S. Park, et al., Carbon Science, Vol.1, No.2 53 (2000).