

学位論文題名

カーボンナノチューブ電子源の
電界放出特性に関する研究

学位論文内容の要旨

走査型電子顕微鏡 (SEM:Scanning Electron Microscope) や走査透過型電子顕微鏡 (STEM:Scanning Transmission Electron Microscope) に代表される probe forming system において、高分解能、高コントラストかつ低ノイズな電子顕微鏡像を得るためには、電子プローブ径が小さく、プローブ中に含まれる電子流(プローブ電流)が充分大きく、かつ高安定な電子プローブを試料上に形成することが要求される。このために必要な電子源特性は、①電子源サイズが小さいこと、②輝度が高いこと、③放射角電流密度が高いこと、④放出電子のエネルギー分布幅(エネルギー分布の程度はその半値幅で表され、以下 ΔE と記す)が狭いこと、⑤放出電流(エミッション電流)の経時変化が小さいことである。高分解能電子顕微鏡用として用いられている電界放出型(CFE:Cold Field Emission)電子源の特長は、高輝度かつ狭 ΔE であるが、電流安定性に課題がある。現用のCFE電子源は、結晶軸が $\langle 310 \rangle$ の単結晶タングステン(W $\langle 310 \rangle$)電子源であるが、主に残留ガス分子の吸着に起因して電流変動が生じる。

一方、CNT(Carbon Nanotube)は、ガス分子の吸着確率がタングステン等の金属に比べ、格段に低いグラフェンシートから構成されるため、CFEでも高安定な放出電流が得られることが期待される。我々はこの点から上記特性を満足する新規電子源として、CNTに注目した。1995年に初めてCNTからの電界放出に関する報告がなされ、1998年にFED(Field Emission Display)用CNT電界放出型電子源の実用可能性が示されて以来、FED用CNT電子源の電界放出特性に関する多くの報告がなされている。しかし、この電子源は多数本のCNTを面電極に配列させたFEA(Field Emitter Array)電子源であり、本研究で対象としている一本のCNTからなる単一CNT電子源の電界放出特性とは必ずしも一致しないことが予想される。一方、単一CNT電子源の電界放出特性(輝度、電流安定性、 ΔE)に関する報告例もいくつかあり、既存の電子源に比べ、CNT電子源の高いポテンシャルを示唆するデータが示されている。しかし、これらの報告では、CNTと基材との接合法、CNT先端形状や結晶性、測定時の電流レベル、真空度、動作温度等が異なっており、それぞれのデータを系統的に比較することができない。また、これらの因子が電界放出特性に及ぼす影響も不明な点が多い。

そこで、本研究ではCNTの材料因子(形状、結晶性等)や環境因子(放出電流レベル、真空度、動作温度等)の電界放出特性に及ぼす影響把握とメカニズムの解明とともに、probe forming system用のCFE電子源としてのポテンシャルを明らかにすることを目的とし、CNT電子源作製法からその電界放出特性を系統的に検討し、以下の結果を得た。

(1) コンタミレス、高強度、低抵抗かつ高耐熱なCNT電子源を実現するCNT接合法を検討した結

果、加熱下接合および接合部の金属被覆により、CNT 先端部のコンタミレス化、従来のアモルファスカーボン被覆の約 2.5 倍の接合強度、約 3.7k Ω の CNT と基材間の接触抵抗および約 1200K の耐熱温度を実現した。

(2) エミッションパターンと CNT 先端の結晶性および形状の関係について検討した結果、CNT 先端最表面のグラファイト層の不連続部 (欠陥部) が存在する場合、5 員環パターンが出現せず、5 員環パターン配列は CNT 先端形状に依存することが明らかとなった。

(3) 5 員環からの電子ビーム開き角や電流-電圧特性を評価した結果、5 員環からのビーム開き角 (全角) は約 26°、F-N プロットの傾きから求めた β 因子は $1.4 \times 10^5 \sim 4.2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ の範囲にあり、CNT 突出長さ/先端曲率半径の累乗で増加する傾向を示すことが明らかとなった。

(4) 高分解能透過型電子顕微鏡内で、エミッション中の CNT 先端構造変化をその場観察する手法を開発した。エミッションサイトを可視化し、CNT の先端構造変化と電流変動との関係を検討した結果、大電流 ($\geq 20 \mu\text{A}$) 時における電流変動の主要因は、CNT 先端部における層剥離・離脱といった構造変化であることが明らかとなった。また、CNT 先端部に内包する触媒金属粒子の電界放出中の挙動をその場観察した結果、電流が 30 μA 以上の大電流時には、触媒粒子の液状化や CNT 先端からの噴出が生じ、触媒粒子が電流変動の主要因となることが判明した。

(5) 電流安定性に及ぼす CNT 先端の結晶性や電流レベル、真空度および動作温度等の影響を調べた結果、雰囲気ガス分子あるいは電界放出電子により電離された陽イオンのエミッションサイトへの物理吸着とイオン衝撃による脱離のために生じる局所的な電界強度変化に起因すると推察されるステップ・スパイク状のノイズが発生することがわかった。また、約 973K 以上に加熱することにより、ノイズ発生頻度が大幅に低下し、電流変動率は 2% 程度であったが、 ΔE は室温に比べ、約 0.21eV 増加すると推定された。

(6) 電界放出電子エネルギー分布に及ぼす CNT 先端表面状態の影響、広範囲な電流レンジ (10~2000nA) おける ΔE の放出電流および先端曲率半径依存性を調べた結果、清浄な 5 員環からの放出電子のエネルギー分布においてのみ、メインピークより低エネルギー側にサブピークが出現し、メインピークに対するサブピーク強度比は、先端曲率半径の増加に伴って減少する傾向が認められた。また、 ΔE は電流増加および先端曲率半径の減少と共に、累乗関数的に増大し、電流が 2000nA で、先端曲率半径が 1.8~45.0nm の場合、 ΔE は 0.38~0.60eV であった。

以上より、probe forming system への適用を考えた場合、二つの大きな課題が明らかになった。一つは、放出電流におけるステップ・スパイク状ノイズの発生である。現状、このノイズ発生を抑制するためには、エミッション電流を抑制するか、あるいは極超高真空下で使用するしかない。前者の対応策として、少ない放出電流でも十分なプローブ電流が得られる磁界浸型のような電子銃構造を適用することが考えられる。もう一方の課題は、電界放出電子エネルギー分布におけるサブピークの存在による実質上のエネルギー分布の広がりである。これは、5 員環近傍の LDOS(local density of states) を反映したものであると考えられることから、物理的に回避困難な問題である。このサブピーク強度を低減するためには、CNT の先端曲率半径を大きくすることが必要であるが、CNT の太径化 (多層化) に伴う 5 員環部への欠陥導入により、安定な電流が得られなくなってしまう。この対策としては、CNT の中空径を大きくして層数を減少させた構造を有する太径 CNT の適用が考えられる。今後、本研究で得られた知見が CNT の弱点を克服できる新電子源や CNT のようなナノレベルの電子源に適した電子銃構造の開発に寄与できることを期待したい。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 徳 本 洋 志

副 査 教 授 三 澤 弘 明

副 査 教 授 末 岡 和 久

副 査 教 授 渡 辺 精 一 (エネルギー変換

マテリアル研究センター)

学 位 論 文 題 名

カーボンナノチューブ電子源の 電界放出特性に関する研究

SEM や TEM では、高分解能、高コントラストかつ低ノイズな電子顕微鏡像を得るためには、電子プローブ径が小さく、プローブ中に含まれる電子流(プローブ電流)が充分大きく、かつ高安定な電子プローブを試料上に形成することが電子源に対して要求される。このためには、電子源サイズが小さいこと、輝度が高いこと、放射角電流密度が高いこと、放出電子のエネルギー分布幅(エネルギー分布の程度はその半値幅で表され、以下 ΔE と記す)が狭いこと、放出電流(エミッション電流)の経時変化が小さいこと要求される。高分解能電子顕微鏡用として用いられている電界放出型(CFE)電子源の特長は、高輝度かつ狭 ΔE であるが、電流安定性に課題がある。現用のCFE電子源は、単結晶タングステン電子源であるが、主に残留ガス分子の吸着に起因して電流変動が生じる。

一方、CNT(Carbon Nanotube)は、ガス分子の吸着確率がタングステン等の金属に比べ格段に低いため、CFEでも高安定な放出電流が得られることが期待される。我々はこの点から上記特性を満足する新規電子源として、CNTに注目した。1995年以降CNTからの電界放出に関する報告があるが、多数本のCNTを面電極に配列させたものであった。本研究では、一本のCNTからなる単一CNT電子源の電界放出特性に注目した。さらに、単一CNT電子源の電界放出特性(輝度、電流安定性、 ΔE)に関する報告例もいくつかあり、既存の電子源に比べ、CNT電子源の高いポテンシャルを示唆するデータが示されている。これらの結果を踏まえ本研究では、これまでの研究で系統的に研究がなされていないCNTの材料因子(形状、結晶性等)や環境因子(放出電流レベル、真空度、動作温度等)の電界放出特性に及ぼす影響把握とメカニズムの解明とともに、probe forming system用のCFE電子源としてのポテンシャルを明らかにすることを目的とし、CNT電子源作製法からその電界放出特性を系統的に研究し、以下の結果を得ている。

(1) 加熱下接合および接合部の金属被覆により、CNT先端部のコンタミレス化、従来のアモルファスカーボン被覆の約2.5倍の接合強度、約3.7k Ω のCNTと基材間の接触抵抗および約1200Kの耐熱温度を実現した。

(2) CNT 先端最表面のグラファイト層の不連続部(欠陥部)が存在する場合、5員環パターンが出現せず、5員環パターン配列は CNT 先端形状に依存した。

(3) 5員環からのビーム開き角は約 26° 、F-N プロットの傾きから求めた β 因子は $1.4 \times 10^5 \sim 4.2 \times 10^5 \text{cm}^{-1}$ の範囲にあり、CNT 突出長さ/先端曲率半径の累乗で増加する傾向を示した。

(4) 高分解能透過型電子顕微鏡内で、エミッション中の CNT 先端構造変化をその場観察する手法を開発した。大電流 ($\geq 20 \mu\text{A}$) 時における電流変動の主要因は、CNT 先端部における層剥離・離脱といった構造変化であること、電流が $30 \mu\text{A}$ 以上の大電流時には触媒粒子の液化や CNT 先端からの噴出が生じ、触媒粒子が電流変動の主要因であることを見出した。

(5) ステップ・スパイク状のノイズの発生は、雰囲気ガス分子あるいは電界放出電子により電離された陽イオンのエミッションサイトへの物理吸着とイオン衝撃による脱離のため局所的な電界強度変化が生じた結果である。また、約 973K 以上に加熱することによりノイズ発生頻度が大幅に低下し電流変動率は 2% 程度であったが、 ΔE は室温に比べ、約 0.21eV 増加すると推定された。

(6) 清浄な 5員環からの放出電子のエネルギー分布においてのみ、メインピークより低エネルギー側にサブピークが出現し、メインピークに対するサブピーク強度比は、先端曲率半径の増加に伴って減少した。また、 ΔE は電流増加および先端曲率半径の減少と共に累乗関数的に増大し、電流が 2000nA で、先端曲率半径が $1.8 \sim 45.0\text{nm}$ の場合、 ΔE は $0.38 \sim 0.60\text{eV}$ であった。

以上の研究により、二つの大きな課題が明らかになった。一つは、放出電流におけるステップ・スパイク状ノイズの発生を抑制するためには、エミッション電流を抑制するか、あるいは極超高真空下で使用するしかない。前者の対応策として、少ない放出電流でも十分なプローブ電流が得られる磁界浸型のような電子銃構造を適用することが考えられる。もう一方の課題は、5員環近傍の局所状態密度を反映した電界放出電子エネルギー分布におけるサブピークの存在による実質上のエネルギー分布の広がりがある。このサブピーク強度を低減するためには、CNT の先端曲率半径を大きくすることが必要であるが、CNT の太径化(多層化)に伴う 5員環部への欠陥導入により、安定な電流が得られなくなってしまう。この対策としては、CNT の中空径を大きくして層数を減少させた構造を有する太径 CNT の適用が考えられる。この二つの課題の克服により、CNT の probe forming system への適用が可能になることを明確にした。

これは要するに、著者は、CNT を用いた probe forming system において CFE 電子源のポテンシャルを明らかにしたものであり、今後、本研究で得られた知見は CNT の弱点を克服できる新電子源や CNT のようなナノレベルの電子源に適した電子銃構造の開発に寄与できることが期待できる。よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。