

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 5日現在

機関番号：13901

研究種目：特定領域研究

研究期間：2007～2011

課題番号：19054007

研究課題名（和文）

カーボンナノチューブフィールドエミッションデバイスの研究と開発

研究課題名（英文）

Research and development of carbon nanotube field emission devices

研究代表者

齋藤 弥八 (SAITO YAHACHI)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：90144203

研究成果の概要（和文）：カーボンナノチューブ（CNT）電子エミッタの作製，特性評価およびデバイス応用を目的として，単一の CNT からなるポイントエミッタの作製および電極表面への CNT サーフェスエミッタの作製を行い，これらの電子放出特性，安定性，劣化機構を電界放出顕微鏡法，その場観察透過電子顕微鏡法等により解明した。さらに，文字表示装置，電離真空計および電子顕微鏡用電子源に応用し，実用レベルの性能を得た。

研究成果の概要（英文）：Aiming at fabrication, characterization and application of carbon nanotube (CNT) electron emitters, we prepared both pointed emitters consisting of a single CNT and surface emitters on electrode surfaces, and clarified field emission characteristics, stability and failure mechanism by field emission microscopy, in-situ transmission electron microscopy and so on. The CNT electron sources were applied to character displays, ionization vacuum gauges and electron microscope, and high performances of practical use were obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費       | 間接経費 | 合計         |
|--------|------------|------|------------|
| 2007年度 | 30,000,000 | 0    | 30,000,000 |
| 2008年度 | 12,600,000 | 0    | 12,600,000 |
| 2009年度 | 14,200,000 | 0    | 14,200,000 |
| 2010年度 | 16,500,000 | 0    | 16,500,000 |
| 2011年度 | 10,800,000 | 0    | 10,800,000 |
| 総計     | 84,100,000 | 0    | 84,100,000 |

研究分野：結晶物理，応用物性，ナノスケール材料工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎、薄膜・表面界面物性

キーワード：カーボンナノチューブ、電界放出、電子源、電子顕微鏡、分子吸着、金属被覆、ディスプレイ、電離真空計

## 1. 研究開始当初の背景

## (1) 申請時における研究背景

我々は，電界放出顕微鏡法(FEM)によるカーボンナノチューブ（CNT）からの電子の電界放出に関する基礎的研究を1996年に開始し，CNT先端の五員環からの電子放出と電子波のコヒーレンシーなど世界の最先端の成果を得るとともに，民間企業との共同研究によりCNTを電子源とするディスプレイ素子

の試作に世界で初めて成功し，その後の世界的なフィールドエミッションディスプレイ（FED）開発の端緒となっていた。

## (2) 本研究の動機と研究開始当初の状況

CNT電子源をX線管に利用する研究は，国内では奥山ら（元名古屋工業大学）および（株）AETジャパンが先鞭をきり，国外ではO. Zhou(米国 ノースカロライナ大学)が現在もX線CTへの利用を目指す研究開発を行な

っているが、いずれも CNT の膜あるいは束をエミッタに用いているため、マイクロフォーカスの電子ビームを得ることが困難であり、また電子放出の安定性と寿命に課題があった。我々は、FED 用およびマイクロ X 線源に適した CNT 電子源の構造と特性を明らかにする必要があるとの認識から、CNT の電子放出特性、耐久性、崩壊メカニズム、電子放出特性改善方法を明らかにするとともに、ナノ電子源ならではの新規な CNT 電子源利用法の探索を開始した。

## 2. 研究の目的

CNT の有する高電気伝導性、大電流耐性、機械的強靱性としなやかさを生かして、革新的で省電力のナノスケール電子エミッタの開発を目指し、以下の目標を立てた。

(1) CNT エミッタの有する高機能（高い放出電流密度、放出電子の高いコヒーレンス）をさらに追求し、CNT の直径、先端および表面構造と電子放出特性（安定性、寿命、コヒーレンス）の関係を解明することである。

(2) ディスプレイデバイス、電子顕微鏡用電子源、ナノフォーカス X 線源を実現するポイントエミッタおよび面電子源用サーフェスエミッタを作製し、その性能評価により、CNT の実用化と新しい真空ナノエレクトロニクスを開拓する。

## 3. 研究の方法

(1) CNT の作製および表面被覆による電子放出特性の改善

アーク放電法および化学気相成長 (CVD) 法により、層数および直径を制御した CNT を作製し、その CNT の表面に低仕事関数でガス吸着能の高い金属 (Al, Ti など) の薄膜で被覆することにより、電子放出の閾値電圧の低減、電流安定性および寿命の増大を図る。

(2) CNT ポイントエミッタの作製と電子源基礎特性の解明

走査電子顕微鏡 (SEM) 内で CNT を観察しながら、マニピュレーションを行い、 $W(CO)_6$  の電子線誘起堆積 (EBID) により、単一の CNT を機械的電気的に高い信頼性で金属針先に固定する。得られた CNT ポイントエミッタ CNT ポイントエミッタからの電界放出特性を電界放出顕微鏡法 (FEM) および電子顕微鏡その場観察法 (in-situ TEM) などにより測定し、閾値電圧、放出電流密度、安定性などの基礎特性を明らかにする。

(3) CNT サーフェスエミッタの作製

陰極面に CNT が一様に分布したサーフェスエミッタの作製を CVD 法、スプレー堆積法などにより行い、その電子放出の均一性をエミッションプロファイルにより評価するとともに、電離真空計、電子衝撃加熱装置の電子源としての実用可能性を試験する。

(4) その場観察透過電子顕微鏡法 (in situ TEM) による CNT エミッタの動的観察と劣化機構の解明

CNT ポイントエミッタの電界放出現象および電子輸送現象を in-situ TEM により動的に観察することにより、長寿命で安定なエミッタの構造および表面修飾法を開発する。

(5) CNT 表面への炭化水素ガス吸着が電子放出に及ぼす効果

メタン、エタン、ベンゼンなどの炭化水素ガス分子の吸着により、電子放出の閾値電圧の低減、電流安定性および寿命の増大を図る。

(6) CNT ポイントエミッタの電子顕微鏡用電子源としての性能評価

既存電子顕微鏡の電子源を模擬した試験装置を用いて、CNT ポイントエミッタの電子光学的特性（エミッション電流とビーム電流の引出電圧依存性、SEM 像によるビーム径、電流安定性、寿命等）を評価する。次に、CNT 電子源の特徴である高輝度性によって得られる極微 (1nm オーダー) 収束電子ビームを使った小型ナノフォーカス X 線源の開発可能性を試験する。

(7) CNT サーフェスエミッタの電子放出特性評価

熱 CVD 法により電極表面上に成長した CNT 膜からの電界放出特性をエミッションプロファイル装置により評価する。ディスプレイ等に応用する面状エミッタにおいては、低電圧駆動と電子放出の均一性が重要な特性である。これらの改善のため、CNT の表面密度の最適化、CNT 成長領域のパターニング、および CNT 表面の異種物質によるコーティングの効果を検証する。

(8) CNT サーフェスエミッタの真空電子デバイスへの応用

CVD 法で基板上に成長した CNT の表面密度の最適化、成長領域のパターニング、あるいは表面コーティングを施した CNT 面状エミッタを電子放出試験機により、駆動電圧、電子放出均一性等の評価を行い、ディスプレイ装置、電離真空計への実用化に向けた特性改善を図る。

## 4. 研究成果

(1) 金属被覆による電子放出特性の改善

① CNT 表面に Al および Au を堆積したところ、電界放出の閾値電圧の低下は見られなかったものの、Al では膜厚に拘らず電子放出の安定性が向上すること、Au においても膜厚 2.5nm 以下では電子放出の安定性向上が認められた。また、Al 堆積 CNT の FEM 観察において、Al 原子クラスターが原子分解能で観察されるという興味深い結果が得られた (図 1)。この成果は、原子分解能 FEM の可能性を示すものであり、原子レベルでの表面ダイナミクスの直接観察への FEM 応用の道を開くもので

ある。

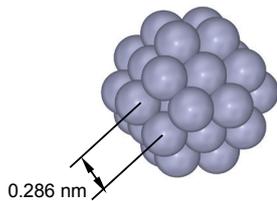
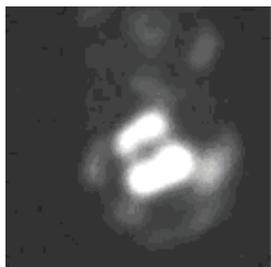


図1 Al クラスターの FEM 像  
と構造モデル

② Ti の堆積においては、Ti 平均膜厚が 0.9nm 以下では放出電流が増加し、電界放出の閾値電圧を下げる事が分かった。Fowler-Nordheim 理論に基づく解析から、膜厚が 0.9nm までの放出電流の増加は主に電子放出面積の増大によるものであり、0.9nm を越える膜厚での放出電流の減少は、電界増強因子の減少による事が明らかになった。

(2) CNT 表面への炭化水素ガス分子吸着の電子放出特性への効果

CNT 表面にメタンあるいはエタンを吸着させることにより電子放出の増大が観察され、ラジカル分子やフラグメントが吸着しやすいことが示唆された。放出電流の増大率はどちらの分子も同程度であったが、その維持時間は、エタンの方がより長いことが分かった。これは、グラファイト上への吸着エネルギーがエタンの方が大きいために、CNT 上により安定して長く吸着することによると考えられる。これらの結果は、質量数の大きい、化学的に適当な不安定さを持つガス分子を吸着させることにより、高い放出電流や長い寿命のエミッタが得られることを示唆しており、さらに高い電界放出特性を持つエミッタを作製する指針となる成果である。

(3) In-situ TEM による CNT エミッタのナノ溶接と電子放出特性の測定

TEM 内で、電極金属にナノ溶接した単一 CNT に対して、電界放出の実験を行い、電界増強因子を電極間距離、先端の曲率半径、CNT の長さの関数として得ることに成功した(図2)。ナノ溶接により CNT と電極基板との電氣的機械的コンタクトを向上させることが出来た。

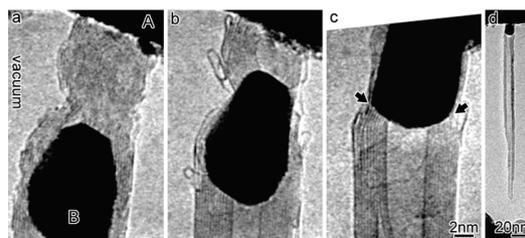


図2 電極金属にナノ溶接した CNT の TEM 写真

(4) CNT ポイントエミッタの電子源基礎特性の解明

電極金属針先端に接着した単一 CNT 束あるいは孤立 CNT からなる電子エミッタは、従来の単結晶タングステン冷陰極に比べて、これらの CNT ポイント電子源は高い輝度を有することが明らかとなった。

(5) 走査電子顕微鏡に搭載した CNT ポイントエミッタの性能評価

CNT ポイントエミッタを電界放出型走査電子顕微鏡(FE-SEM)に搭載し、SEM 像の取得に成功した。市販品のW単結晶コールドエミッタと比較した結果、CNT 電子源の電流変動率は1%以下であり、W電界エミッタの約3%に比べて、放出電流安定性において優れていることが分かった。分解能では、どちらのエミッタも40nm程度であったが、SEM 像のS/N比においては、CNT 電子源の方が劣っていた。これはビーム電流が1から数 nA と少ないためである。今後、短いMWCNTの固定し、また高電流に耐える固定法の確立によりビーム電流を増加させられれば、CNT 電子源は高価なW単結晶エミッタに代わる電子源と成り得る。

(6) CNT と金属電極とのコンタクトの構造と電気抵抗の in-situ TEM 測定

CNT の先端を Au 電極表面に接触させた状態で、通電により接触部を局所的に融解し、CNT 先端部を電極金属中に埋め込むことにより、接触抵抗が大幅に低減することが分かった。この結果は、CNT のナノ電子デバイスへの応用において重要な課題である金属とのコンタクト改善の有用な方策を提示している。

(7) 面状 CNT エミッタの作製と電子放出特性アセチレン熱分解法により CNT のピラーアレイをシリコン基板上にパターン形成し、電流-電圧特性を測定した。ピッチ 63 μm から 80 μm、ピラー高さ 22 μm から 80 μm の範囲では、電子放出特性に大きな変化はなかった。電子放出サイトの面内分布についても、ピラーアレイ寸法に対する依存性は小さく、いずれも不均一な分布であった。これらの結果は、CNT ピラーアレイのサイズ制御による電界遮蔽の軽減効果は小さく、電界放出特性の改善のためには個々のピラー単位で CNT の形態制御が必要であることを示している。

(8) CNT サーフェスエミッタを用いた電界放

出ディスプレイおよび電離真空計の試作  
共同研究先の民間企業により、低消費電力で  
高輝度の32×256ピクセル(1.8mmピッチ)  
の文字表示用ディスプレイの試作に成功した(図3)。また、真空圧力 $10^{-7}$ から $10^{-2}$ Paの  
間で実用レベルの感度と線形性をもつ電離  
真空計の試作に成功した(図4)。

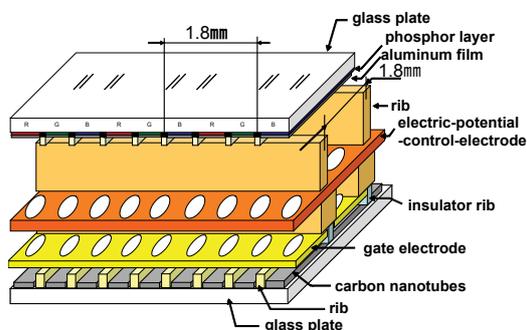


図3 CNTを電子源とする文字表示  
デバイスの構造模式図

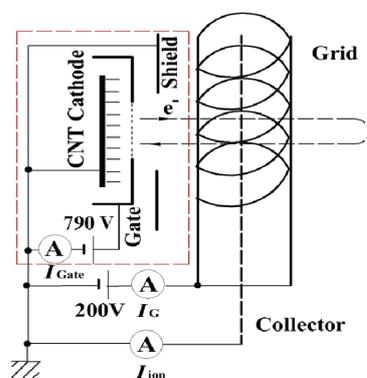


図4 CNTを電子源とする  
電離真空計の模式図

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 30 件)

- ① H. Nakahara, S. Ichikawa, T. Ochiai, Y. Kusano, Y. Saito, “Carbon Nanotube Electron Source for Field Emission Scanning Electron Microscopy”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **9**, 400-403 (2011) 査読有, DOI: 10.1380/ejssnt.2011.400.
- ② K. Asaka, M. Karita, Y. Saito, “Modification of interface structure and contact resistance between a carbon nanotube and gold electrode by local melting”, Appl. Surf. Sci. **257**, 2850–2853 (2011) 査読有, DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.10.079.
- ③ H. Liu, H. Nakahara, S. Uemura, Y. Saito, “Ionization Vacuum Gauge with a Carbon Nanotube Field Electron Emitter Combined

with a Shield Electrode”, Vacuum **84**, 713-717 (2010) 査読有, DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.06.016.

- ④ Y. Saito, T. Matsukawa, K. Asaka, H. Nakahara, “Field Emission Microscopy of Al-Deposited Carbon Nanotubes: Emission Stability Improvement and Image of an Al Atom-Cluster”, J. Vacuum Sci. Tech. B **28** (2), C2A5-C2A8 (2010) 査読有, DOI: 10.1116/1.3271173.
- ⑤ H. Nakahara, T. Yamashita, Y. Saito, “Field Emission Studies on Methane- and Ethane-Adsorbed Carbon Nanotubes”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **8**, 77-80 (2010) 査読有, DOI:10.1380/ejssnt.2010.77.
- ⑥ J. Yotani, S. Uemura, T. Nagasako, H. Kurachi, T. Nakao, M. Ito, A. Sakurai, H. Shimoda, T. Ezaki, K. Fukuda, Y. Saito, “High-luminance 1.8-mm-pixel-pitch CNT-FED for ubiquitous color character displays”, J. Soc. Information Display **17** (4), 361-367 (2009) 査読有, DOI: 10.1889/JSID17.4.361.
- ⑦ Y. Saito, “Atomic Detail Observation of Adsorbed Molecules and Metal Clusters on Carbon Nanotube Electron Emitter”, Coord. Chem. Rev. **253**, 2912–2919 (2009) 査読有, DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.027.
- ⑧ K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, “Nanowelding of a multiwalled carbon nanotube to metal surface and its electron field emission properties”, Appl. Phys. Lett. **92**, 023114-1-3 (2008) 査読有, DOI: 10.1063/1.2835906.

[学会発表] (計 115 件)

- ① K. Nakakubo, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, “In-situ TEM and FEM study on field emission from exfoliated multilayered graphene”, Inter. Symp. on Role of Electron Microscopy in Industry, 平成 24 年 1 月 19 日, Nagoya University
- ② M. Karita, K. Asaka, H. Nakahara, Y. Saito, “In-situ TEM Study on Changes in Structure and Electrical Conductance of Carbon Nanotube–Metal Contact Induced by Local Joule Heating”, Inter. Symp. on Role of Electron Microscopy in Industry, 平成 24 年 1 月 19 日, Nagoya University
- ③ Y. Saito, “Carbon Nanotube Field Emitter: Emission Properties and Applications to Vacuum Electronic Devices”, Workshop on Carbon Nanotube in Commemoration of the 20th Anniversary of its Discovery, 平成 23 年 12 月 12 日, The International House of Japan, Tokyo
- ④ Y. Saito, “Field Emission Property of

Carbon Nanotubes and Their Application to Display Devices”, 7th Microoptics Conference, 平成 23 年 10 月 31 日, Sendai International Center, Sendai

- ⑤ Y. Saito, “Field Emission Microscopy of Metal-Deposited Nanotubes: Effect on Field Emission Characteristics and Atomic Image of Metal Clusters”, A3 Symposium on Emerging Materials: Nanocarbons and Nanowires for Energy, 平成 22 年 11 月 9 日, Jeonju, Korea
- ⑥ S. Uemura, H. Kurachi, J. Yotani, T. Nagasaka, T. Nakao, M. Ito, A. Sakurai, M. Kajiwara, K. Sato, K. Fukuda, Y. Saito, “Carbon nanotube FED for high luminance character display”, 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, 平成 21 年 7 月 23 日, Hamamatsu, Shizuoka
- ⑦ Y. Saito, T. Matsukawa, K. Asaka, H. Nakahara, “Field emission microscopy of Al-deposited carbon nanotubes: Emission stability improvement and atomically-resolved image of an Al cluster”, 22nd International Vacuum Nanoelectronics Conference, 平成 21 年 7 月 21 日, Hamamatsu, Shizuoka
- ⑧ H. Kurachi, S. Uemura, J. Yotani, T. Nagasaka, T. Nakano, M. Ito, A. Sakurai, K. Sato, K. Fukuda, Y. Saito, “Characteristics of CNT-FED for Color Character Displays”, IDW’08, The 15th International Display Workshops, 平成 20 年 12 月 5 日, Toki Messe Niigata Convention Center, Niigata

[図書] (計 9 件)

- ① 齋藤弥八, “電界放出電子源”, 「カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック」(コロナ社, 2011 年 8 月) pp. 221-229
- ② Y. Saito 編著, “Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications”, (Wiley-VCH, Weinheim, 2010, 7 月) 全 479p

[その他]

ホームページ等

<http://www.surf.nuqe.nagoya-u.ac.jp/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

齋藤 弥八 (SAITO YAHACHI)  
名古屋大学・工学研究科・教授  
研究者番号：90144203

### (2) 研究分担者

中原 仁 (NAKAHARA HITOSHI)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：20293649

安坂 幸師 (ASAKA KOJI)  
名古屋大学・工学研究科・助教  
研究者番号：5036316  
佐藤 英樹 (SATO HIDEKI)  
三重大学・工学研究科・准教授  
研究者番号：40324545

(3) 連携研究者なし