

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560024

研究課題名(和文) 電界成長を用いた自己組織化による高輝度ナノカーボン電子源の作製と評価

研究課題名(英文) Study on Self-Organized High-Brightness Nanocarbon Electron Source Fabricated by Field Emission Induced Growth

研究代表者

中原 仁(Nakahara, Hitoshi)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：20293649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、電界放出誘起成長(FEIG)法を用いて、電子顕微鏡用の電子源として使用可能な高輝度ナノカーボン電子源の作製を行うことに成功した。作製したナノカーボン電子源は直径1nm程度のカーボンナノカプセルで構成されており、一般的な単結晶タングステンより1桁以上高い輝度を達成した。FEIG法の自己整合性により、作製したナノカーボン電子源は電子線の軸調整が容易である。また、作製したナノカーボン電子源は、単結晶タングステンと同程度の引き出し電圧で駆動でき、既存の電界放出電子銃への適応性が極めて高いことが実証された。

研究成果の概要(英文)：In this study, high-brightness nanocarbon field emission electron emitter was successfully fabricated by using a field emission induced growth (FEIG) method, which can be used for an electron microscopy. The nanocarbon emitter is made of a cluster of carbon nanocapsules having a diameter of about 1 nm, and it achieves more than 1 order of higher brightness than a conventional single crystalline tungsten emitter. Because of self alignment nature of the FEIG method, the grown nanocarbon emitter is easy to beam alignment in a conventional electron gun. Furthermore, it works under the same order of extraction voltage as a single crystalline tungsten emitter, so that it has been demonstrated that it has high adaptability to existing field emission electron guns.

研究分野：表面物理、ナノ材料応用

キーワード：電界放出電子源 電子顕微鏡 ナノカーボン

1. 研究開始当初の背景

高分解能の走査電子顕微鏡 (SEM) や透過電子顕微 (TEM) に現在用いられている電界放出 (FE) 型の電子源は、単結晶タングステンを電解研磨して先端曲率半径を 100~200 nm に先鋭化し、先端に強い電界を印加して電子を取り出すもので、その輝度は $\sim 10^8$ A/cm²·sr、換算輝度になると $10^3\sim 10^4$ A/cm²·sr·V であることが知られている。これまでは、電子源から出た電子を収束させるための電子光学系の収差が性能律速になっていたため、単結晶タングステンは必要且つ十分な輝度性能を有していた。しかし、近年は高次の収差補正光学系を搭載した電子顕微鏡の導入も進んできており、光学系の性能向上に伴って電子源の輝度の向上も求められるようになってきている。このため、次世代の高輝度 FE 電子源の研究が各所で行われており、その代表的なものに単原子電子源 (換算輝度: 5×10^6 A/cm²·sr·V) とカーボンナノチューブ (CNT) 電子源 (換算輝度: $2\sim 6\times 10^5$ A/cm²·sr·V) が挙げられる。これら新規な高輝度電子源は、いずれもタングステン単結晶より高い換算輝度を有するものの、実用化に際しては次のような問題を有している。まず、単原子電子源は、狭い放出立体角ゆえに電子源から出た電子を電子光学系の軸に沿って取り出すことが極めて困難であり、電子源全体を傾斜させる機構を持つ特殊な電子銃を準備する必要がある。また、単原子の状態を保つために極高真空 ($< 10^{-9}$ Pa 以下) が必要となり、この点でも特殊な電子銃が必要となる。一方 CNT 電子源は、通常はバンドルで合成される CNT を 1 本だけ取り出して電子源とするため、そのハンドリングを電子顕微鏡下で行う必要があり、製作の手間とコストが非常に大きい。また、電子の放出方向が CNT 先端のキャップ構造 (五員環配置) に強く依存しており、キャップ構造の制御は事実上不可能であるため、単原子電子源同様に電子線の軸調整が困難である。更に、CNT 電子源は細長いため、その機械振動が像振動に直結してしまうという問題もある。

2. 研究の目的

そこで本研究では、作製や軸調整が容易で既存の FE 電子銃に手を加えずに搭載可能な高輝度電子源の開発を目的とした。このためには、(1) ナノスケールの微小電子源を電子光学軸上に自己組織的に作製すること、(2) 微小電子源

の材料は残留ガスに対して比較的不活性で安定であること、(3) 微小電子源はできるだけ短い突起状であること、が必要である。そこで、本研究課題では自己組織化のために電界放出誘起成長 (Field Emission Induced Growth: FEIG) 法を用い、比較的安定 (且つ安全で安価) な材料として炭素を選択したカーボンナノ電子源の作製技術の開発を行うこととした。換算輝度の目標値は CNT 電子源と同程度以上である。

3. 研究の方法

研究目的で述べたように、本研究では FEIG 法を用いてナノ電子源 (FEIG 電子源) を作製する。FEIG 法は、電界放出顕微鏡 (Field Emission Microscope: FEM) を利用してナノ構造を成長させる手法で、成長に用いるガスを導入した FEM 装置中で、電子源のベースとなるタングステン針 (先端は電解研磨で先端曲率半径を数十~数百 nm にしたもの) と蛍光スクリーンとの間に高電圧を印加する方法である。このとき、電界放出が生じると、ガス分子が電界放出電子でイオン化され、イオン化した分子が電界に沿ってタングステン針先端に衝突し、分解・堆積することでナノ構造が成長する。FEIG 法を用いると、ベース部の電界が集中している箇所になノ構造が成長するため、自動的に電子光学軸上にナノ電子源が成長すると期待できる。また、成長中に FEM パターンを観察できるため、成長をリアルタイムでモニタし、適宜成長の制御を行うこともできる。本研究では成長に用いるガスとして、真空排気後の残留ガスあるいはメタンガスを、ベース部には電解研磨した多結晶タングステン針を用いた。

作製した FEIG 電子源は、市販の FE-SEM に搭載して、実機での動作検証も行った。用いた装置は日立製 S-800 で、電子銃部の構造や電子銃の制御部は市販 (タングステン単結晶電子源用) のまま用いている。

FEIG 電子源の輝度評価は、計算機による電界強度計算と電子軌道計算を併用して行った。これらの計算に用いたプログラムは ELF 社の ELFIN と BEAM である。

4. 研究成果

FEIG 成長中の FEM パターン変化を図 1 に示す。成長条件は、ガス圧 $\sim 10^{-5}$ Pa の残留ガス、印加電圧 ~ 4 kV である。成長前の FEM パターン

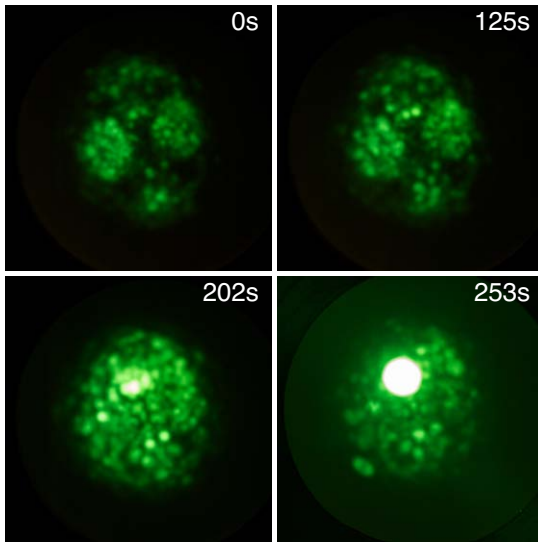


図 1: FEIG 成長中の FEM パターンの時間変化。

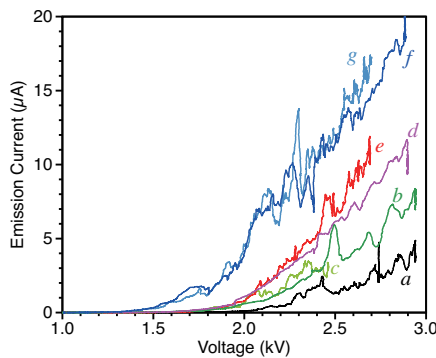


図 2: FEIG 成長中の I-V 特性の変化。a~g の各プロットは、成長の各段階に対応。

は多数の輝点からなっており、時間とともに輝点が泡のように出現したり消えたりしている(図 1(a), (b))。ある程度の時間が経過すると、起点の中に明るい部分ができ始め(図 1(c))、その後は明るい部分が優先的に成長して強い輝点を示すようになる(図 1(d))。輝点は成長を開始すると急激に電流値を増して明るくなり、そのまま放置すると自己崩壊してしまう。しかし、自己崩壊後も印加電圧を加えて電子放出させると再び図 1(c)のように成長を開始し、成長と崩壊のサイクルを少なくとも数回は繰り返すことが可能である。

導入ガスをメタンにした場合にも FEM パターンの変化は残留ガス時と基本的には同じであったが、同一のガス圧を用いた際に、成長に要する時間が概ね半分になることがわかった。また、異なるベース部の曲率半径(20~300 nm)で実験した結果、いずれも同様な成長が生じ、蛍光板のほぼ中央に強い輝点を得られた。

図 2 は FEIG 成長中の I-V 特性の変化を示す。

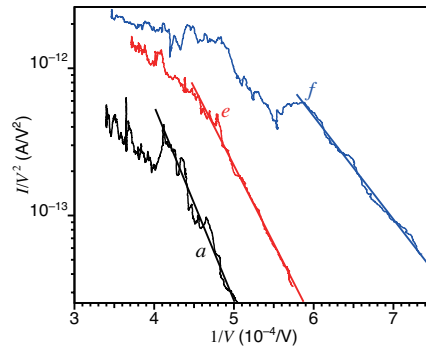


図 3: FEIG 成長中の I-V 特性から得た FN プロット。a、e、f の各プロットは、図 2 中の同記号に対応。

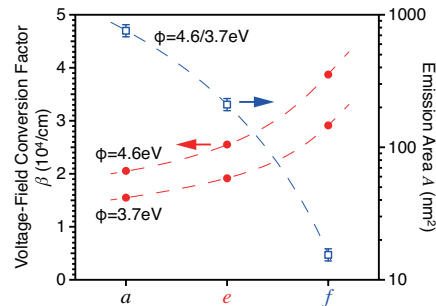


図 4: FEIG 成長に伴う電圧-電界変換因子(β)と電子放出面積(A)の変化。横軸は成長の段階(図 2 中の同記号)に対応している。

a~g は成長の各段階を表しており、成長とともに I-V 曲線が低電圧側にシフトしていることがわかる。この I-V 特性を定量的に解析するために、Fowler-Nordheim(FN)理論による解析を行った。FN 理論を用いると、電子源の仕事関数がわかっているならば、 $\log(I/V^2)$ 対 $1/V$ のグラフ(FN プロットと呼ぶ)の傾きと切片から電圧-電界変換因子 β と電子放出面積 A を求められる。図 3 は図 2 の I-V 特性から得た FN プロットを抜粋したものであるが、図からわかるように低電圧側ではほぼ直線の依存性を示す。高電圧側の直線からのずれは、電圧上昇に伴って FEIG 成長が生じ、電子源の形状が時間とともに変化してしまっていることに起因する。

図 3 から β と A を求めたものが、図 4 である。この計算を行う際に用いた仕事関数は実験的には得られていないが、ベース部の材料がタングステン、原料ガスがメタンであることを考慮して、炭化タングステン(3.7 eV)あるいは CNT(4.6 eV)を想定して計算している。 β は異なる仕事関数の値に対応して 2 つのプロットを示しているが、A は仕事関数による差が小さいために一つのプロットで示した。図から、 β は成長に伴って倍

表 1: FEIG 電子源、CNT 電子源およびタングステン単結晶 (W) 電子源の電圧-電界変換因子 (β) および電子放出面積 (A) の比較。括弧内は CNT を基準とした相対値。CNT および W 単結晶は本実験と同装置で得たものである。

電子源	FEIG	CNT	W 単結晶
β (cm^{-1})	$3\sim 4 \times 10^4$ (~ 0.09)	4.1×10^5 (1)	2.4×10^4 (0.06)
A (nm^2)	15~16 (~ 3)	4.7 (1)	4.4×10^3 (940)

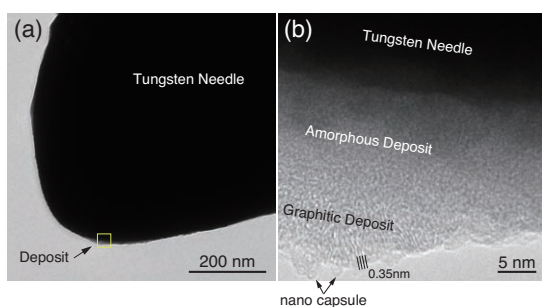


図 5: FEIG 電子源先端の TEM 像。(b) は (a) 中の Deposit で示した四角部分の拡大図。

程度まで増加、 A は成長に伴って 1/50 程度に減少していることがわかる。 β の増加は、ナノ構造の成長に伴う電界集中に対応しており、 A の減少は電子放出領域が曲率半径の大きなタングステンから曲率半径の小さなナノ構造に移行したことに対応している。

FEIG 電子源の β と A の値を、CNT 電子源、タングステン単結晶電子源の値と比較すると、表 1 のようになる。CNT を基準とした相対値 (括弧内の数値) で比較するとわかるように、FEIG 電子源の β はタングステン単結晶電子源の値に近く、 A は CNT 電子源に近い。すなわち、FEIG 電子源は、電界集中は少ないものの、電子放出面積は小さいということになる。電界集中が小さいということは、電子源周辺の電界が平行に近いということを意味しており、放出された電子が拡がらずに狭い角度で取り出せることに対応している。輝度を上げるためには狭い電子放出角度と小さな電子放出面積を両立させることが重要であり、FEIG 電子源の持つ形状は高輝度電子源として理想的であることがわかる。

次に、成長した電子源の TEM による観察を試みた (図 5)。拡大図 5(b) を見ると、タングステン針の上にアモルファス状の堆積物の層があり、その上にグラファイトの層間隔 0.35 nm に

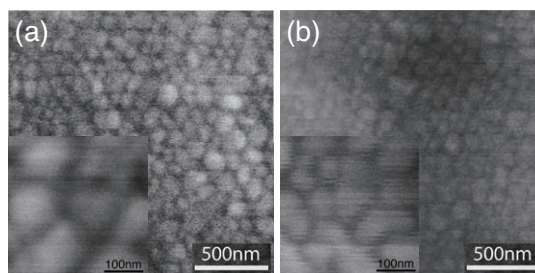


図 6: (a) FEIG 電子源、および (b) CNT 電子源で得た SEM 像の比較。それぞれの挿入図は、一部を拡大したものである。観察対象は SEM の標準試料 (グラファイト上に金蒸着) である。

対応する乱れた層構造を持つグラファイト状の層ができている。さらにグラファイト状の層の上に “nano capsule” の矢印で示した直径 1nm 程度の球殻状物質ができていることが確認できる。アモルファスカーボンの通電実験ではカーボンナノカプセル (グラファイト層で形成された中空の球殻) が生成することが知られており、本実験で得られた球殻状物質もカーボンナノカプセルであると考えられる。TEM 像を見ると、ナノカプセルは数個集まって突起を形成しており、FN 解析で得た電子放出面積の値 (半径換算で 2~3 nm) との対応から、この突起がナノ電子源として機能していると考えられる。

図 6 は、FEIG 電子源を市販 SEM に搭載して SEM 像を取得したものである。比較のために同一装置で CNT 電子源を用いた結果を並べた。像分解能の観点からは両者の差は顕著ではないが、FEIG 電子源を用いた像は全体にコントラストが高くなっている。また、拡大図からわかるように、CNT 電子源では振動の影響によるノイズが顕著に乗っている (金粒子のエッジがジグザグになっている) のに対し、FEIG 電子源では同条件下で振動の影響がほとんどないことがわかる。両方の電子源ともに放出電流の設定値は $5 \mu\text{A}$ で等しく設定されているが、ビーム電流 (対物絞りで計測した電流) は FEIG 電子源の 4.6 nA に対して CNT 電子源は 0.9 nA と 1/5 程度しか試料に届いていないことがわかる。このビーム電流値の差が S/N 比すなわち、コントラストの違いに大きく影響している。FEIG 電子源の方が多くのビーム電流を得られる理由は、電子源から放出された電子が狭い角度範囲に引き出されていることに対応している。また、ナノ電子源は CNT のように細長い構造ではないため、機械振動に強いことが実験的に証明された。

8 個の FEIG 電子源を市販 SEM に搭載して実

験を行ったところ、全てで軸調整を行うことができ、SEM 像観察が可能であった。一方 CNT 電子源は 12 個中 2 個しか軸調整できず、放出した電子を試料まで通すことができなかった。このことから、FEIG 法は自己組織的に光学中心に電子源を作ることができる手法であり、他の手法に対する大きなアドバンテージを持つことが示された。

図 6 からわかるように、FEIG 電子源は SEM 像観察に対して十分実用的な電流安定性を示している (電流安定度は 3% 程度)。しかし、数時間にわたる電流測定を行うと、非常に大きく不安定な変動 (数十%以上) を示し、また、平均電流値は時間とともに減衰した。図 5 で見たように、FEIG 電子源はカーボンナノカプセルの集合体で構成されており、ナノカプセルは表面である程度自由に移動できると考えられるため、FEIG 電子源は長い時間スケールでの安定度が低いと考えられる。現時点では更に長時間の寿命試験はできていないが、既存の電子源と比較すると安定度と寿命の点では課題が残る結果であった。

最後に FEIG 電子源の輝度評価を行った結果を述べる。電子源の換算輝度は、放出電流を放出立体角と光源の面積、印加電圧で割ることで求められる。これらのうち、放出電流と印加電圧、放出立体角は実験的に求められる。電子放出面積は I-V 特性の FN 解析で求めることができるが、輝度計算に用いる光源の面積は仮想光源サイズと呼ばれているもので、広がりを持って出てきた電子線の軌跡を電子源内部に戻したときに得られる包絡線が作る最小面積である。これを求めるには電子線の軌跡を得る必要があり、実験的に測定するのは極めて困難である。そこで、電子軌道計算を用いることで、FEIG 電子源の輝度を評価した。

計算に用いたモデルの全体図を図 7(a) に示す。モデルの構造は全て軸に対して回転対称である。アノード板の直径は 30 mm、電子源先端とアノ-

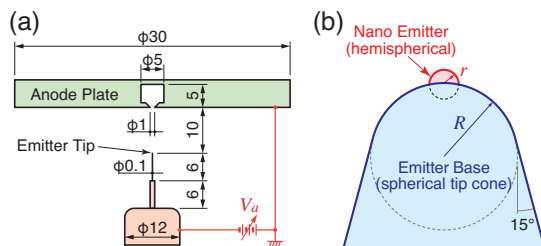


図 7: 輝度評価の計算に用いた電子源のモデル図。(a) 全体、(b) 電子源先端部。

ド板との間の距離は 10 mm で、アノード板には直径 1 mm の穴が開けてある (モデルの形状は、上記の実機 SEM 試験に用いた装置 (S-800: 日立) の形状を参考にしている)。針状の電子源の先端部は図 7(b) の構造をしており、先端曲率半径 R で 15° の開き角を持った円錐状のベース部 (タングステン針を想定) の先端に、半径 r の半球状のナノ電子源 (FEIG 電子源を想定) が固定されている。

シミュレーションの詳細は省略するが、モデル構造に対して電界強度分布を計算し、得られた電界強度から FN 理論を用いて電子源表面の電流密度を計算、電流密度を積分して放出電流を求め、I-V 特性を得る。その後、電子源表面に配置した電子に、表面垂直及び水平方向に初期速度 (150 K 相当) を与えて、電子軌道計算を行った。軌道計算した電子のうち、アノードの穴を通過して 5 mm 先の位置 (この位置では電界はほぼ 0 なので等速直線運動をしている) まで到達した電子のみを選択、これらの電子軌跡を直線として逆向きにトレースし、トレースのエンベロープから仮想光源半径を求めた。実機 SEM を用いた実験条件に揃えるため、電子源からの放出電流が $5 \mu\text{A}$ となる電圧を電子源に印加した状態で電子軌道計算を行っている。また、計算では電子源の仕事関数を 4.5 eV とした。なお、ここで求める輝度は軸上輝度ではなく、広がりを持った電子線の平均輝度である。なお、FEIG 電子源だけではなく、通常のタングステン電子源及び CNT 電子源の形状を与えたシミュレーションも同様に行っており、シミュレーションから得られる換算輝度が既報告の値と矛盾しないことを確認している。

実験で得た I-V 特性 (図 2) をシミュレーションでフィッティングしてベース部の半径 R とナ

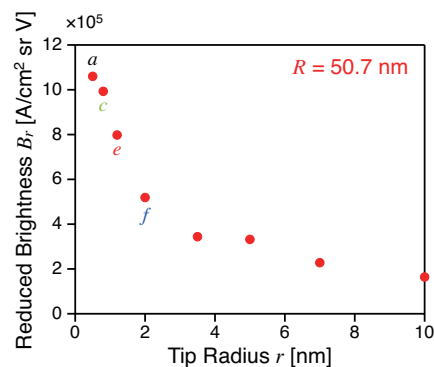


図 8: 実験による I-V 特性から求めた、成長に伴う換算輝度の変化。a、c、e、f で示した各点は、図 2 中の同記号の時点に対応する。

ノ電子源の半径 r を求めたところ、 $R=50.7$ nm、 r は実験の a 、 c 、 e 、 f に対して、それぞれ 0.4、0.7、0.9、2.0 nm となった。図 8 はこの R と r の値を用いて換算輝度の計算を行った結果である。 a から f の成長に伴って換算輝度は 10^6 程度から 5×10^5 程度に半減しているが、成長の最終段階である f の時点でも CNT 電子源の換算輝度と同程度である。

以上をまとめると、FEIG 法を用いて、電子顕微鏡用の電子源として使用可能な高輝度ナノカーボン電子源の作製を行うことに成功した。作製したナノカーボン電子源は直径 1nm 程度のカーボンナノカプセルで構成されており、一般的な単結晶タングステンより 1 桁以上高く、CNT 電子源と同等以上の高い換算輝度を達成した。FEIG 法の自己整合性により、作製したナノカーボン電子源は電子線の軸調整が容易で、且つ、単結晶タングステンと同程度の引き出し電圧で駆動でき、既存の電界放出電子銃への適応性が極めて高いことが実証された。

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 1 件)

- 1) Hitoshi Nakahara, Shinichi Ito, Shunsuke Ichikawa and Yahachi Saito, “Fabrication of Self-Aligned Nano-Structured Electron Emitters for Field Emission Scanning Electron Microscopy”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **12** (2014) 192–196.

[学会発表] (計 9 件)

- 1) 中原 仁, 伊藤 真一, 齋藤 弥八, “電界放出誘起成長ナノ電子源の計算機シミュレーションによる輝度評価”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015, 東海大学).
- 2) 松田 薫洋, 中原 仁, 安坂 幸師, 齋藤 弥八, “ TiO_2 を蒸着したカーボンナノチューブからの電界電子放出の TEM その場観察”, 第 62 回応用物理学会春季学術講演会 (2015, 東海大学).
- 3) 伊藤 真一, 中原 仁, 齋藤 弥八, “電界成長を用いた自己組織化による高輝度ナノ電子源の作製と評価 IV”, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会 (2014, 北海道大学).

- 4) Hitoshi Nakahara, Shinichi Ito, Shunsuke Ichikawa and Yahachi Saito, “Self-Aligned Nano-Structured Point Electron Source for Scanning Electron Microscopy Fabricated by Field Emission Induced Growth”, Symposium on Surface and Nano Science 2014 (2014, Furano).

- 5) Hitoshi Nakahara, Shinichi Ito, Shunsuke Ichikawa and Yahachi Saito, “Application of Self-Organized Nano-Structured Emitter on Field Emission Scanning Electron Microscope”, 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 2013 (2013, Hawaii).

- 6) 中原 仁, 伊藤 真一, 市川 俊介, 齋藤 弥八, “電界成長を用いた自己組織化による高輝度ナノ電子源の作製と評価 III”, 第 74 回応用物理学会学術講演会 (2013, 同志社大学).

- 7) 中原 仁, 市川 俊介, 齋藤 弥八, “電界成長を用いた自己組織化による高輝度ナノカーボン電子源の作製と評価 II”, 第 60 回応用物理学関係連合講演会 (2013, 神奈川工科大).

- 8) 中原 仁, 市川 俊介, 齋藤 弥八, “電界成長を用いた自己組織化による高輝度ナノカーボン電子源の作製と評価 I”, 第 73 回応用物理学会学術講演会 (2012, 愛媛大学・松山大学).

- 9) Hitoshi Nakahara, Huarong Liu, Tomohiro Matsukawa, Yuta Yamamoto, Kazuki Kato, Koji Iwata, Koji Asaka and Yahachi Saito, “Metal Deposition Effects on Field Emission from Carbon Nanotubes”, Carbon Nanotube Nanoelectronics 2012 (2012, Nagoya).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 連携研究者

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