

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 19 日現在

機関番号：34324

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26670302

研究課題名(和文)超小型X線管用電子源に関する基礎研究

研究課題名(英文)Basic study on nanotip electron emitter for micro X-ray tube

研究代表者

林 茂樹(Hayashi, Shigeki)

京都医療科学大学・医療科学部・教授

研究者番号：90395228

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では多結晶タングステン針に絶縁性窒化物薄膜を成膜し高電圧を印加すると、タングステン先端が非常に先鋭化したナノチップ電子源が作成されることを見つけた。ナノチップ電子源の透過型電子顕微鏡(TEM)観察により先端が単結晶化し、また電子線回折により体心立方晶系<110>面であることが分かった。この作成プロセスは高電圧印加されたタングステンが電子移動により絶縁膜を貫通して電界放射を起こし抵抗過熱された結果、タングステンが単結晶成長したものと考えられる。この現象を利用すると高輝度電子源や小型X線管へと適用できる。医療分野ではファイバースコープの様な超小型X線管への応用が考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, a steep nanotip electron emitter was fabricated by using a field emission induced growth of multi-crystalline tungsten tip covered with insulator nitride thin film by supplying high-voltage. The nanotip was also ascertained to make single-crystalline structure, by using a transmission electron microscope (TEM) and to have electron diffraction pattern of <110> direction. This growth procedure must be related to the covered insulating thin film, in which tungsten tip would be electrically migrated and penetrated, and finally grown and single-crystallized. This growth technique of the nanotip electron emitter must be widely utilized to manufacture a high-brightness electron source. Furthermore, this must be applied to manufacture a micro X-ray tube with diameter of a few millimeter, especially for medical use like a fiber scope.

研究分野：電子線源、医療用マイクロX線管

キーワード：電界放射電子源 窒化物薄膜 タングステン 電子顕微鏡 電界計算シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

電界放射電子源において大電流化するには2つの方法がある。1つは先鋭化により陰極尖端にかかる電界強度を強くしてトンネル電流を多くする方法、もう1つは電子源の陰極尖端の仕事関数を下げて電子放出を起しやすくする方法である。前者では、タングステン等の陰極部材の先端部を限りなく尖鋭化する。従来は化学的処理方法を伴う機械加工、レーザ加工、エッチング処理、電解研磨等の尖鋭化処理を施していた。このうち、電解研磨処理は非常に効果的であるが、再現性よく尖鋭化するのに限界があり、尖端半径を10nm以下にすることは難しく、100nm程度が一般的である。更なる先鋭化にはタングステン等で形成された陰極部材の先端にカーボンナノチューブ等のナノ物質を固着あるいは成長させ、これを尖鋭化した陰極尖端とすることで電界が陰極尖端に集中するような電子源開発が試みられているが、大電流化による発熱によって破壊しやすいという欠点がある。後者の陰極先端の仕事関数を下げる方法として、表面を酸化ジルコンで覆われたタングステンの結晶面で比較的仕事関数の低い面である $\langle 310 \rangle$ を用いたショットキー型熱電界電子源が実用化されている。この場合は確かに大電流となるが仮想光源径が大きく輝度が小さくなるという短所がある。

一方、ナノ材料開発や医用・ライフサイエンス分野は現代の科学技術分野の中で非常に重要な位置を占める。これら分野では試料を高い空間分解能で観察し、その元素分布を高感度で分析することが非常に重要な評価方法となる。その為の大電流電界放射電子源の開発が望まれている。

本研究では、絶縁膜を貫通して作られた先端曲率半径10nm以下のタングステンナノチップの尖鋭化方法あるいは尖端領域の表面に形成される尖鋭化機構の解明を行い、ナノチップの製作汎用化をはかり、尖鋭化手法を確立する。また、これを用いた超小型X線管への基礎データをとり実用化を目指す研究としたい。

2. 研究の目的

タングステン針等を尖鋭化した陰極を用いる電界放射電子源は、その電子放出部分の面積が非常に小さく、輝度が高いという特徴がある。そのため、高輝度電子源をX線管に適用すれば、医療用として加熱機構が不要なことから非常に小型化したX線管を作ることができる。カーボンナノチューブを電界放射電子源とする外径5mmのX線管が研究用に試作されている。しかし、大電流を得る電界放射チップとして用いるには非常に多数のナノ材料が必要であり電界放射特性の安定性や汎用性に対して疑問が残る。これまで汎用的に用いられているタングステンを用いて、上記先鋭化により容易に高輝度電子源を作ることができれば、電界放射用電子源として新たな展開が可能となる。これを利用してカテーテル内に挿入できるような超小型X線管が開発されれば、診断用・治療用X線の適用範囲が画期的に広がると考えられる。X線を使用する医療機器はフィラメントの加熱を利用したX線管球が未だに使われているのが現状である。熱電子を利用したX線管球は比較的大型な装置になるが、電界放射を用いることで小型化することが可能になる。

3. 研究の方法

実験に用いた装置の概略図をFig.1に示す。低電圧で電子放出を起こさせるため超高真空($10^{-6} \sim 10^{-8}$ Pa)下で実験を行った。この真空チャンパーでは、油回転ポンプとターボ分子ポンプを用いて超高真空を達成した。真空計で真空度を観察しながら実験を行い、試料交換を行った後はベーキング処理を行うことにより超高真空を保った。また、真空チャンパーの正面にビューイングポートがあり、試料から放出された電界電子放射顕微鏡(FEM)像を大気中から直接目視で観測することができる。

Fig.1の上図のように試料の多結晶タングステン針は電解研磨により先端を先鋭化してあり、蛍光体からの距離 d [mm]はチャンパー外から変え

ることができる。陽極となる蛍光体に高電圧を印加すると陰極先端のタングステン針から電界放射により電子が放出される。陰極から放出された電子は高速電流計「iDC12」(泰榮電器(株): <http://www.taiei-denki.co.jp/>) を用いてピコアンペア(pA)迄の電流を測定することができる。

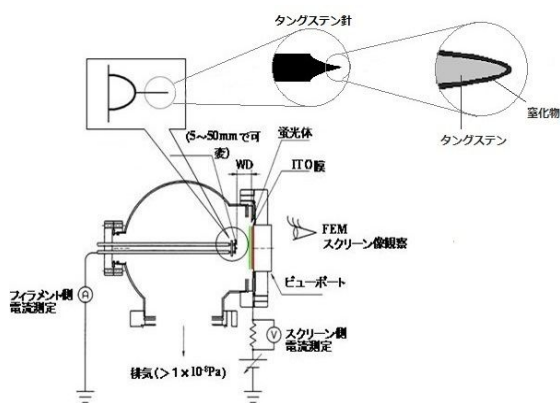


Fig.1 真空チャンバー装置の概略図

電界放射特性の向上を目指して、窒化物絶縁薄膜をイオンプレATING法でタングステン針の先端に成膜した試料を用いて上記電界放射実験を行った。(Fig.1 上図参照)

4. 研究成果

絶縁性薄膜として様々な窒化物(窒化ホウ素(BN)、窒化アルミニウム(AIN)、窒化ホウ素化アルミニウム(AIBN)、窒化シリコン(Si₃N₄))を多結晶タングステン針の先端に成膜して高電圧を印加するとタングステン針が先鋭化することを発見した。特に、BN薄膜およびSi₃N₄薄膜を成膜したタングステン針では、絶縁膜を貫通して更なる先鋭化が起こるだけでなく先端が単結晶化していた。これは、透過型電子顕微鏡(TEM)および電子線回折(EBD)を用いてタングステン針の先端形状の原子構造解析を行うことにより確認することができた。このBNとSi₃N₄は共にファン・デル・ワールス力による弱い結合をもった六方晶系の原子構造を持ち単結晶化していることが分かる。一方、窒化アルミニウム(AIN)、窒化ホウ素化アルミニウム(AIBN)は立方晶系あるいは六方晶系に近い立方晶系の原子構造をもっており、単結晶化は確認できなかった。また、単結晶化

したのはBNとSi₃N₄のどちらの場合も膜厚が500~700nmであり、ある程度の膜厚が必要であることで薄膜タングステン針の先端をより先鋭化できることが分かった。これは高電界によりタングステンが絶縁性薄膜中で拡散するエレクトロ・マイグレーションが起こり、電界放射電流による抵抗過熱を経て絶縁破壊が突然起こることによって単結晶が成長するのであろうと考えられている。

その測定例として、膜厚700nmのBN成膜タングステン針を用いた実験の電圧-電流特性をFig.2に、そのF-NプロットをFig.3に示す。F-Nプロットから、針と蛍光体との距離d[mm]を変化させたときの電界増強因子[cm⁻¹]、電子放出面積A[cm²]の変化をTab.1に示す。

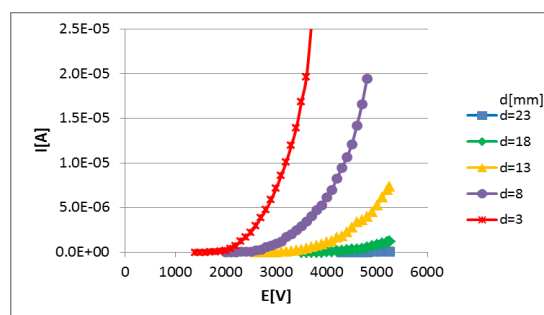


Fig.2 BN成膜タングステン針からの電圧電流特性

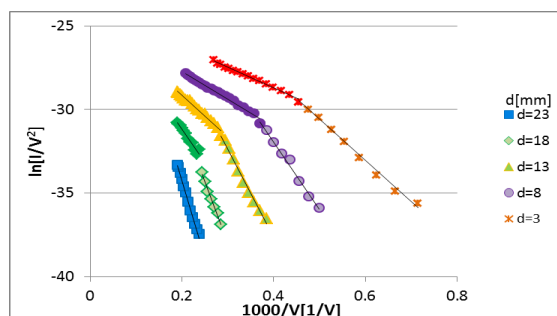


Fig.3 BN成膜タングステン針のF-Nプロット

Tab.1 BN成膜タングステン針の距離の変化によるβ, A

d [mm]	β ₁ [cm ⁻¹]	A ₁ [cm ²]	β ₂ [cm ⁻¹]	A ₂ [cm ²]
3	2.64E+04	4.89E-11	5.25E+04	5.25E-14
8	1.62E+04	1.52E-09	3.96E+04	4.57E-14
13	1.22E+04	1.64E-09	2.62E+04	1.35E-13
18	9.04E+03	2.98E-09	1.62E+04	1.02E-12
23	7.06E+03	8.57E-09		

F-N プロットが直線になることから電界放射が起こっていることがわかる。また、この F-N プロットが2つの傾きをもっているため、電圧が低いときを A_1 、高いときを A_2 として Tab.1 に示している。距離 d が近づくにつれて、電界増強因子は大きく、電子放出面積 A は小さくなっていることがわかる。このことから、BN 成膜タングステン針の表面が二段階で先鋭化されていると考えられる。

膜厚 300 ~ 700nm の BN 薄膜を成膜したタングステン針の先端の FEM 像の観察を行った。その結果、膜厚 700nm の BN 成膜したタングステン針からのみ先端原子からと思われる FEM 像が得られた。その FEM 像を Fig.4 に示す。また、この試料を用いるとタングステン針先端部の先鋭化によって電界放射特性が非常に向上することを確認することができた。

この BN 成膜タングステン針の先端形状を直接観察するために、京都大学・化学研究所の球面収差補正透過電子顕微鏡を使用した。試料の大きさは 0.35mm × 5mm であり、専用のホルダーに装着して、導電ペーストで貼りつけることにより、タングステン試料を加工することなく、直接 TEM 観察することができた。

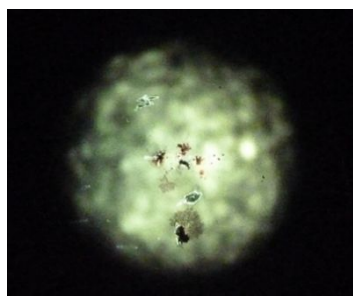


Fig. 4 BN 成膜タングステン針の FEM 像

FEM 像より BN 成膜タングステン針が単結晶化していると予想されていたが、撮られた TEM 像および先端の拡大図を Fig.5 に示す。濃い部分はタングステンであり、淡い部分は BN 薄膜だと思われる。BN 薄膜を貫通し先鋭化したタングステン針が生成されており、膜厚 700nm の BN 薄膜に比べて先鋭化部分の BN 薄膜はさらに薄くなっていることがわかる。また、タングステンの

外側に残っている非常に薄い BN 薄膜はアモルファス化していることが分かった。更に先端を 60 万倍に拡大した TEM 像を Fig.6 に示す。図に示すように白いタングステン原子が明瞭に観察され、六回対称のタングステンの原子構造を確認することができた。

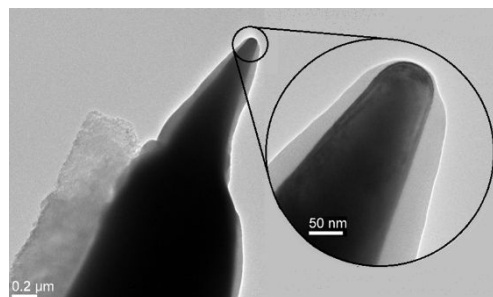


Fig.5 BN 成膜タングステン針の TEM 像

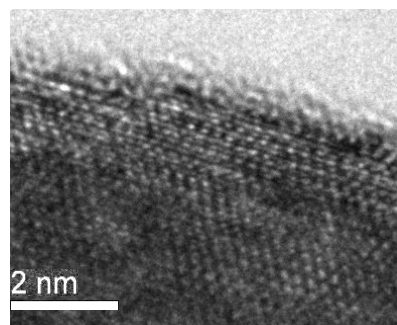


Fig.6 BN 成膜タングステン針の TEM 像(原子像)



Fig.7 BN 成膜タングステン針の電子線回折像

この原子の結晶構造を調べるために、この TEM を用いて電子線回折像を観察した。上記試料の電子線回折像を Fig.7 に示す。Fig.7 を解析した結果、原子間距離が 2.2 であることがわかった。タングステンの原子構造図(体心立方晶系)を Fig.8 に示す。Fig.8 よりタングステンの格子定数は $3.16 \times 1/\sqrt{2}$ 倍すると原子間距離が 2.2 となり、体心立方晶系の面方位 $\langle 110 \rangle$ であることが分かった。

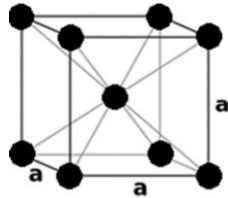


Fig.8 タングステンの原子構造図
(体心立方晶系 $a=3.16$)

以上の結果から、BN 成膜したタングステン針は、高電圧を印加することによって、タングステンが絶縁膜を貫通して先鋭化が起こるだけでなく単結晶化していることが分かった。

同様の結果が 500nm 厚の Si_3N_4 成膜したタングステン針でも生じた。 Si_3N_4 は低温相三方晶系の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と、高温相六方晶系の $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ と呼ばれる二種類の結晶構造をもつ。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は、1,300 以上で $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ に転移する。電界放射電流による抵抗過熱によって先端が高温相六方晶系となり、 Si_3N_4 薄膜が剥がれやすくなったと考えられる。

最後に、タングステン先端電界の大きさと電界放射特性を比較する為に、先端の電界計算を行った。電界計算シミュレーションには、電磁界解析ソフトウェア ELFIN ((株)エルフ: <http://elf.co.jp/>)を使用した。ELFIN では積分要素法を用いて高精度な電界計算をすることができる。特に先端半径がナノメートルであり、6桁という極端にスケールの違う試料先端の電界計算には威力を発する。

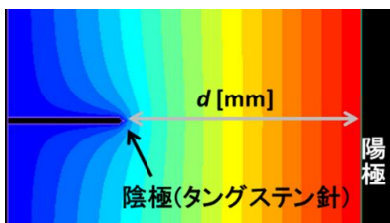


Fig.9 タングステン針と平面陽極間の電界分布

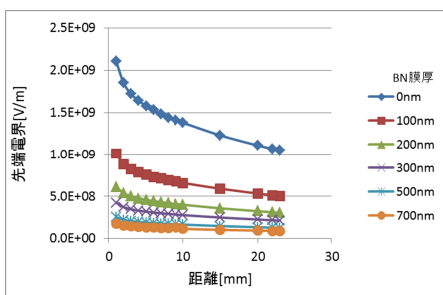


Fig.10 BN成膜タングステン針の先端電界

タングステン針と平面陽極を Fig.9 の様に配置し、陰極を接地し陽極に 1,000[V] を印加したとき、その間に発生する電界分布を上記 ELFIN を用いて計算した結果を示す。鋭い針先端に電界が集中していることが分かる。また、タングステン針と平面陽極の距離 d [mm] の変化による先端電界 F [V/m] 変化の計算結果を Fig.10 に示す。

BN 成膜していないタングステン針先端電界 F は 10^9 [V/m] に達しており、距離 d の値が 3[mm] 付近から急激に電界 F が増加することが分かった。また、BN 薄膜の膜厚を厚くすると電界が小さくなることが確認できる。また、電極間距離が小さくなると電界は増加し、電極間距離を小さくすることにより電界増強因子の増加が見られ電界強度の距離依存性を確認することができた。

タングステン針が単結晶化した原因を探るため、BN 成膜タングステン針 (膜厚 300 ~ 700nm) の電界増強因子 β と先鋭化したタングステン針が電界放射を開始する電界値 F (Fig.10 参照) との関係を図.11 に示す。 β と F の値が共に小さいときのみ BN 成膜タングステン針が単結晶化することが分かった。(下図の)

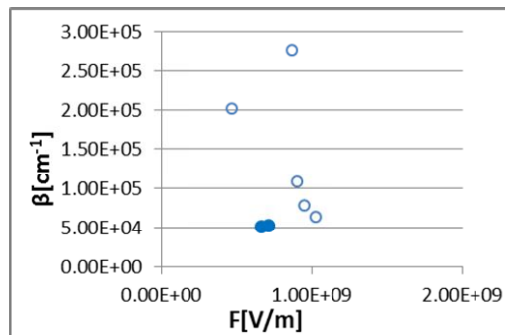


Fig.11 BN 成膜タングステン針の β と先端電界 F の関係

これまで、電解研磨されたタングステン針先端に 4 種類の窒化物 (BN, AlN, AlBN, Si_3N_4) 薄膜を成膜して電界放射実験を行った。AlN および AlBN を成膜したタングステンでは上記単結晶化が現れなかった。この違いは絶縁膜の原子構造による違いであろうと考えられる。

結論

- (1) 4 種類の窒化物 (BN, AlN, AlBN, Si_3N_4) 薄膜を成膜したタングステン針を超高真空下で

高電圧を印加すると窒化物薄膜をタングステン針が貫通し、針の先端から電子が放出され電界放射が起こることを発見した。

- (2) 特に、BN および Si_3N_4 成膜したタングステン針からは先鋭化したタングステン原子からと思われる FEM 像が得られた。
- (3) 更に、TEM 観察することにより、六回対称のタングステン原子像を確認した。また、電子線回折像からタングステン針の先端単結晶化および、その結晶方位が体心立方晶系 $\langle 110 \rangle$ 面であることが分かった。
- (4) 先端電界計算との比較により、電界増強因子と先端電界 F の値が共に小さいときにのみタングステン針が単結晶化されることが分かった。

今後は、窒化物以外の絶縁性薄膜でも同様の現象が起こるのか、六方晶系以外の原子構造をもった絶縁性薄膜でも起こるのかを調べ、タングステン単結晶化の成長機構を解明することによって単結晶電子源作成方法の確立を目指す。また、タングステン単結晶化の形成機構について理論的考察を行い、目標とするナノチップ作成の理論的基盤を整備する。本研究の最終目標はナノチップ電子源を使った超小型 X 線管の開発であり、体内からの X 線照射することによる放射線診断や放射線治療への発展を目指している。百年間変わらなかった X 線管の画期的な第一段階として今後の発展を期待したい。

なお、国際学会での発表および論文発表を行った結果、非常に好評で招待講演の依頼が目白押しであった。

謝 辞

本研究の一部は文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム課題として物質・材料研究機構微細構造解析プラットフォーム(京都大学・化学研究所の TEM)の支援を受けて実施されました。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3 件)

- 1) 林 茂樹: タングステンを用いたナノ電子源の開発、文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業・微細構造解析プラットフォーム利用報告書、平成 27 年度課題番号: A-15-KT-0021
- 2) S. Hayashi, M. Ono, S. Tomonaga, and H. Nakanishi: A novel method for formation of single crystalline tungsten nanotip, *Micro and Nano Systems Letters* 4(1) 1-6 (2016).
- 3) S. Hayashi, I. Kobayashi, R. Onoyama, Y. Kano, and Y. Yoshida: A novel method on single crystallization of h-BN coated tungsten tip using to a point electron source, *Proceedings of 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16)*, *Materials Today* (to be published)

[学会発表](計 2 件)

- 1) S. Hayashi, M. Ono, S. Tomonaga, and H. Nakanishi: A novel method for formation of single crystalline tungsten nanotip and its application to high brightness electron source, 1st International Conference on Applied Surface Science (ICASS), 27-30 July 2015, Shanghai, China.
- 2) S. Hayashi, I. Kobayashi, R. Onoyama, Y. Kano, and Y. Yoshida: A novel method on single crystallization of h-BN coated tungsten tip using to a point electron source, 13th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN16), 5-8 July 2016, Thessaloniki, Greece.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 茂樹 (HAYASHI SHIGEKI)

京都医療科学大学・医療科学部・

放射線技術学科・教授

研究者番号: 90395228