

名古屋大学図書



20113302

カーボンナノチューブ電界放出電子銃を  
透過電子顕微鏡へ搭載するための研究

課題番号 13555006

平成 13 年度～平成 15 年度科学研究費補助金(基盤研究 B(2))研究成果報告書

平成 16 年 4 月

研究代表者 丹司 敬義  
(名古屋大学工学研究科助教授)

## I. はしがき

本報告書は学術振興機構科学研究費補助金（基盤研究 B(2)）を受けて表記の研究課題について3年間の研究成果をまとめたものである。

現在、電子顕微鏡の電子源としては、熱電子放出型電子銃や電界放出型電子銃が用いられているが、特に電界放出型電子銃は  $10^8 \sim 10^9 \text{ A/m}^2 \text{str}$  という輝度の高さから、平行性の高い電子線が得られ、電子線ホログラフィやローレンツ顕微鏡法を使った微小電磁界の計測・観察に活用されてきた。

しかし例えば電子線ホログラフィではまだその干渉性は十分ではなく、そのため、ホログラムに記録できる領域が、数ミクロン以下であったり、再生像の分解能を制限する干渉縞の間隔を 0.01 ナノメートル以下にするのが困難であるといった問題が依然として残っており、電子線ホログラフィが微小電磁界観察に極めて有効だと一般に認識されているにもかかわらず実際の物性研究に広く普及していない原因になっている。丹司は以前から電子線ホログラフィの高精度化、高分解能化に関する研究を続けてきたが<sup>1-3)</sup>、電子線の干渉性の不足から種々の試料への応用の困難さを痛感し、より高輝度電子源の開発を切望していた。

電子顕微鏡用電界放出型電子源としては、今まで、W(310)冷陰極型-、W(100)熱-、ZrO/W および TaO/W ショットキー型-電界放出電子源などが開発されてきたが、現在市販の装置では、走査電子顕微鏡には A.Crew 等<sup>4)</sup>が、透過電子顕微鏡には外村等<sup>5)</sup>が搭載に成功した W(310)冷陰極型と L.W.Swanson 等<sup>6)</sup>が開発した ZrO/W ショットキー型の2種類にほぼ集約されている。これらはいずれも開発されてから20年以上も経過しており、電子顕微鏡用電子源として技術的にほぼ確立されている。そこで、現在では、これらに変わる新しい電子源、電子材料開発の試みは、大島等<sup>7)</sup>の超伝導体や、ナノチップ<sup>8)</sup>からの電子放出など一部あるが、あまり積極的に行われているとは言えない。

一方、1991年飯島<sup>9)</sup>によりカーボンナノチューブの存在が発見されて以来、その結晶学的、物理的数々の研究が進められている中、応用のための研究もいくつか報告され始めてきた。特に工業的応用としては、直径が数10ナノメートル以下の円筒形であるというその形状を生かした電界放出電子源としての実用化が進みつつある<sup>10,11)</sup>。しかし、その多くはフラットパネル、表示灯等ディスプレイへの応用が中心で、電子顕微鏡用電子銃として用いる研究はまだ進んでいない。

名古屋大学図書



20113302

そこで、本研究では、楠が開発した、単結晶から切り出した SiC チップ上に、配向したカーボンナノチューブを成長させる方法<sup>12,13)</sup>を用いる。そして、これを線源とする電子顕微鏡用電界放出型電子銃を実現し、さらにこの電子銃を透過電子顕微鏡に搭載して、その高輝度高干渉性電子源としての性能を評価する事を目的とした。

## Ⅱ. 研究組織

研究代表者： 丹司 敬義（名古屋大学工学研究科助教授）

研究分担者： 市橋 幹夫（名古屋大学理工科学総合研究センター教授）  
（平成 14,15 年度）

研究分担者： 田中 成泰（名古屋大学理工科学総合研究センター講師）

研究分担者： 室岡 義栄（名古屋大学工学研究科助手）  
（平成 13,14 年度）

研究分担者： 楠 美智子（（財）ファインセラミックスセンター主任研究員）

研究分担者： 岡本 篤人（（株）豊田中央研究所研究員）  
（平成 14,15 年度）

（研究協力者：宮下 幸士）（平成 13,14 年度）

（研究協力者：巽 侯二）（平成 14,15 年度）

## Ⅲ. 交付決定額(配分額)

|          | 直接経費   | 間接経費 | 合計     |
|----------|--------|------|--------|
| 平成 13 年度 | 8,500  | 0    | 8,500  |
| 平成 14 年度 | 2,800  | 0    | 2,800  |
| 平成 15 年度 | 2,000  | 0    | 2,000  |
| 総 計      | 13,300 | 0    | 13,300 |

#### IV. 研究発表

##### (1) 学会誌等

山本和生・丹司敬義・日比野倫夫・平山司：高精度位相シフト電子線ホログラフィ

電子顕微鏡 36 (2001) 71-74. (No.1)

丹司敬義：電子顕微鏡による微細磁気構造の観察

電子顕微鏡 36(3), 149-155 (2001)

S. Tanaka, Y. Honda, N. Kameshiro, R. Iwasaki, N. Sawaki and T. Tanji: Transmission Electron Microscopy Study of the Microstructure in Selective-Area-Grown GaN and an AlGa<sub>N</sub>/Ga<sub>N</sub> Heterostructure on a 7-Degree Off-Oriented (001) Si Substrate  
Jpn. J. Appl. Phys. 41(Part2, 7B), L846-L848 (2002)

丹司敬義：磁性グラニュー膜のローレンツ顕微鏡観察

まてりあ 41(12), 890-891 (2002)

M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama and N. Shibata, "Aligned carbon nanotube films on SiC(0001) wafers."

Physica B, 323(1-4), 296-298 (2002)

M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, T. Hirayama and N. Shibata, "Selective synthesis of zigzag-type aligned carbon nanotubes on SiC (000-1) wafers."

Chem. Phys. Lett., 366(5-6), 458-462 (2002).

M. Kusunoki, T. Suzuki, C. Honjo, C. Fisher, T. Hirayama, M. Nihei, Y. Awano, "Patterned Carbon Nanotube Films Formed by Surface Decomposition of SiC Wafers."

Jpn. J. Appl. Phys. 42(12A), L1486 - 88 (2003).

K. Yamamoto, T. Hirayama, T. Tanji and M. Hibino: Evaluation of high-precision phase-shifting electron holography by using hologram simulation.

Surface and Interface Analysis, **35**(2), 60-65 (2003)

- T. Tanji, S. Hasebe, Y. Nakagami, K. Yamamoto and M. Ichihashi: Observation of Magnetic Multilayers by Electron Holography. Microscopy and Microanalysis, **10**(1), 146-152 (2004)
- K. Miyashita, K. Yamamoto, T. Hirayama and T. Tanji: Direct observation of electrostatic micro-fields by four-electron-wave interference using two electron biprisms. J. Electronmicrosc. (submitted)
- S. Tanaka, Y. Honda, N. Kameshiro, R. Iwasaki, N. Sawaki, T. Tanji and M. Ichihashi: Transmission Electron Microscopy Study of an AlN Nucleation layer for the Growth of GaN on a 7-Degree Off-Oriented (001) Si Substrate by Metalorganic Vapor Phase Epitaxy. J. Crystal Growth, **260**(3-4), 360-365. (2004)

## (2) 工業所有権等

「CNT（カーボンナノチューブ）チップ及びその製造法、並びに電子銃及び走査型プローブ顕微鏡用探針」

丹司敬義，（財）ファインセラミックスセンター，（株）豊田中央研究所  
特願 2003-037376

2003.2.17

「カーボンナノチューブの製造方法」

楠美智子、鈴木敏之、本庄千鶴、青木正司

（財）ファインセラミックスセンター

特開 2003-238127（特願平 14-37433） 2002.2.14 出願、2003.8.27 公開

「カーボンナノチューブ、カーボンナノチューブ付ウィスカーカーボンナノチューブ膜、カーボンナノチューブ膜付 SiC 基板、およびカーボンナノチューブ膜体」

楠美智子、鈴木敏之、平山司

（財）ファインセラミックスセンター

特開 2003-171107（特願 2002-47114）

2002.2.22 公開日 2003/06/17 審査請求期限 2005/02/22

「カーボンナノチューブの製造方法」  
楠美智子、鈴木敏之、本庄千鶴、平山司  
(財) ファインセラミックスセンター  
特願 2002-47115  
2002.2.22

(3) 口頭発表 (国際会議等)

- K. Yamamoto, T. Tanji, M. Hibino and T. Hirayama: Possibility of Observing the Electric Field Due to 5 Electrons by High Precision Phase-Shifting Electron Holography.  
Proc. 3rd Int. Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '01, Nara, 129-132 (2001)
- T. Tanji, S. Hasebe and T. Suzuki: Holographic Observation of Magnetic Fine-Structures in New Magnetic Materials.  
Microscopy and Microanalysis 2002, Quebec City, Canada, Aug.4-8 (2002) pp.30-31.
- K. Yamamoto, T. Hirayama, T. Tanji and M. Hibino: Effects of Fresnel Corrections for Phase-Shifting Electron Holography.  
Microscopy and Microanalysis 2002, Quebec City, Canada, Aug.4-8 (2002) pp.24-25.
- K. Yamamoto, T. Tanji, M. Hibino and T. Hirayama: Quantitative Evaluation of Fresnel Corrections for High Precision Phase-Shifting Electron Holography.  
Proc. 15th Int. Cong. on Electron Microscopy, Durban, South Africa, Sept.1-6 (2002) Vol.3, pp.303-304.
- M. Hibino, D. Nishikawa, E. Nagami, R. Iiyoshi, T. Kitamura, T. Tanji and T. Hanai: Phase Contrast Transfer Function of Spherical Aberration Corrected Objective Lens.  
Proc. 15th Int. Cong. on Electron Microscopy, Durban, South Africa, Sept.1-6 (2002) Vol.3, pp.39-40.

- S. Tanaka, Y. Honda, R. Iwasaki, N. Sawaki and T. Tanji: TEM Characterization of (11 $\bar{1}$ 01) GaN Grown Selectively on a 7-Degree Off-oriented (001)Si Substrate.  
Proc. 15th Int. Cong. on electron Microscopy, Durban, South Africa, Sept.1-6 (2002) Vo.1 pp.117-118.
- T. Tanji: Observation of Magnetic Fine-Structures in New Materials.  
The Electron Holography Workshop  
Saitama, Japan, Sept. 30 (2002)
- T. Tanji: Observation of Magnetic Fine-Structures by Lorentz Microscopy and Electron Holography.  
Symposium on Recent Developments and Applications of Atomic Resolution Electron Microscopy and Spectroscopy, Tempe, Arizona, U.S.A., Jan. 7-10 (2003)
- K. Miyashita, K. Tatsumi, T. Tanji, M. Ichihashi, M. Kusunoki and a. Okamoto:  
Development of a new electron source for an electron microscope using self-aligned carbon nanotubes (I)  
Fullerene-Nanotubes 25th Symposium, Awaji, Japan, July 23-25 (2003)
- K. Tatsumi, K. Miyashita, T. Tanji, M. Ichihashi, M. Kusunoki and a. Okamoto:  
Development of a Noble Field Emitter using Carbon Nanotubes.  
8th Asia-Pacific Conference of Electron Microscopy, Kanazawa, Japan, June 7-11 (2004)

## V. 研究成果

### 1. 電子顕微鏡用電子銃の現状

電子の波動性、干渉性を利用するとナノメートルオーダーの電磁界を直接観察できる。しかし、現在使用されている電子顕微鏡用電子銃は電界放出電子銃の登場とともに輝度、干渉性が格段に向上したが、まだ十分とは言えず、より広範囲の応用を目指すとき、更なる高輝度、高干渉性電子銃が望まれている。

本章では、現状の電子顕微鏡用電子銃の種類と特徴を述べる。

#### 1-1. 現在の電子顕微鏡用電子銃

電子顕微鏡用電子銃には、大きく分けて熱電子放出型と電界放出型がある。熱電子放出電子銃は、電子銃を加熱することによる熱電子放出現象を利用したタイプで最も広く用いられる電子銃である。陰極材料としては、WやLaB<sub>6</sub>が使われている。

電界放出電子銃（図1-1）は、電界放出現象を利用した電子銃である。電界放出現象とは、金属表面に強電界が印加されると、金属内の自由電子がトンネル効果によって真空中に放出される現象である。電界電子放出させるためには、 $10^9$  V/m程度の高電界が必要で、電界を集中させるために、非常に先鋭な金属針（チップ）が必要となる。

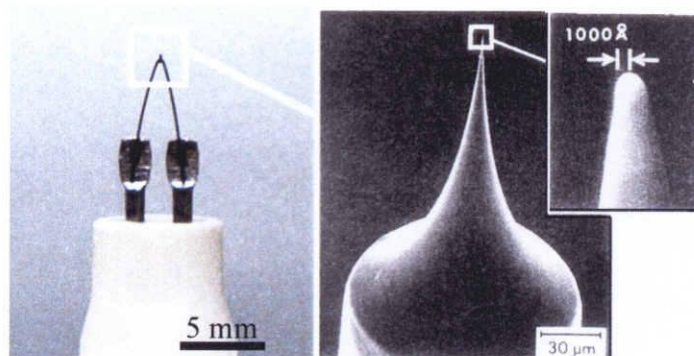


図1-1. W電界放出電子銃

電界放出電子銃は、熱電子放出電子銃と比べ、陰極上の電子流密度、単位立体角あたりの電子流密度である輝度が約2桁大きく、放出電子のエネルギー幅も半値幅で 0.1~0.2eV 程度と非常に狭い。また、放出面積の小ささから、電子線スポットの大きさも2桁小さいなど優れた特長がある。

このような特長から、電界放出電子銃は、電子顕微鏡での高分解能観察や、



干渉性のよい電子ビームが必要とされる電子線ホログラフィ、試料微小領域分析などに有効な電子銃である。

しかし、この電界放出電子銃の使用には、超高真空が必要である。電子銃チップ先端表面への残留ガス分子の吸着、脱離、残留ガスイオンの衝撃、吸着ガスの表面拡散などにより、放出電子流の変動をもたらすからである。

また、電界放出電子銃先端表面から放出される電子流密度  $j$  と、表面の電界  $V$  との関係は、Fowler-Nordheimにより以下のように与えられている<sup>14)</sup>。

$$j = aV^2 \exp(-b\phi_w^{3/2}/V) \quad (1)$$

ここで、 $\phi_w$ は仕事関数、 $a, b$ は陰極材料、チップ先端の鋭利度及び形状により決まる。

(1)式から

$$\ln(j/aV^2) = -b\phi_w^{3/2}/V \quad (2)$$

横軸に  $1/V$ 、縦軸に  $\ln(j/V^2)$  としたとき、傾きは  $\phi_w$  に比例し、傾き一定の直線となることが電界電子放出の特徴である。また、電子放出箇所の先端形状が分かれば仕事関数  $\phi_w$  を決定することが可能となる。このプロットをFowler-Nordheim (FN) プロットという。

現在使用されている電界放出電子銃には、W単結晶が使われており、通常は<310>方向がチップ先端に向けられ、冷陰極電界放出電子銃と呼ぶこともある。

この電界放出電子銃とは別に、熱電界放出電子銃がある。これは、強電界を印加すると共に、チップを加熱することで、電界放出電子銃に比べ、電子の運動エネルギーのばらつきが大きい、多少悪い真空下 ( $10^{-6}$  Pa) でも放出電流を多くとることができる利点がある<sup>15,16)</sup>。

その他には、ZrO/W(100)等のショットキー型電界放出電子銃がある。

表1-1に現在使用されている電子顕微鏡用電子銃の特徴をまとめた。

W冷陰極型、W熱電界放出型、ZrO/Wショットキー型などの電界放出電子銃は、その特徴から高輝度、高干渉性の電子銃であるが、より幅広い分野での応用にはその性能の更なる向上が望まれている。そこで本研究では、カーボンナノチューブ(CNTを用いた、より高輝度、高干渉性電子顕微鏡用電界放出電子銃の開発を試みた。

以上、本章では、現在使われている電子顕微鏡用電子銃の性能、特徴について述べた。また、Fowler-Nordheimの式から電界電子放出時の放出電子流、電界の関係と、Fowler-Nordheim (FN) プロットについて述べた。

表1-1. 現在使用されている電子銃の特性

|                            | 熱電子放出型<br>LaB <sub>6</sub> | Schottky電界放出型<br>ZrO/W(100) | 冷陰極電界放出型<br>W(310)               |
|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
| 輝度 (A/cm <sup>2</sup> str) | 10 <sup>6</sup>            | 10 <sup>8</sup>             | 10 <sup>8</sup> ~10 <sup>9</sup> |
| 仕事関数 (eV)                  | 2.6                        | 2.8                         | 4.5                              |
| 加熱温度 (K)                   | 1700~1900                  | 1600~1800                   | RT                               |
| 寿命 (hr)                    | 500                        | 5000                        | 20000                            |
| 線源の大きさ (nm)                | 10000                      | 20                          | 5                                |
| 真空度 (Pa)                   | 10 <sup>-5</sup>           | 10 <sup>-7</sup>            | 10 <sup>-9</sup>                 |
| エネルギー幅 (eV)                | 3                          | 0.5                         | 0.3                              |

## 2. カーボンナノチューブ

新たな電子顕微鏡用電子銃の材料として期待されるカーボンナノチューブ (CNT) の特徴と、一般的に行なわれているCNT生成方法、電子顕微鏡用電子銃とするための、高配向性のCNT生成方法であるSiC表面分解法について述べる。

### 2-1. カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (CNT) は、その特性から様々な分野への応用が期待されている材料である<sup>17)</sup>。

CNTは、縦横比 (アスペクト比) が非常に大きく、先端曲率半径は数nm~10nmと非常に小さく先鋭である。さらに、機械的に強く、化学的に安定なことなどから電界電子放出源に適した性質をもっていると早くから注目されていた。

多層CNTから電界放出実験が報告され<sup>18)</sup>、以降、CNTの電子源への応用研究が進み、フラットパネルディスプレイ等への応用が進んでいる。その他にも、先鋭化された金属のフィラメントにCNTをつける等により、CNT先端の明瞭な電界放出顕微鏡 (FEM) 像が観察されている<sup>19)</sup>。

CNTの生成方法にはアーク放電法や、レーザー蒸発法、化学気相成長 (CVD) 法などがある。本研究で行なうCNT生成法の表面分解法は2-5節で詳しく述べることとし、その他の生成方法を以下のようにまとめた。

### <アーク放電法>

2本のグラファイトの棒を数mm離し、アーク放電を起こす。その際に、炭素を蒸発させCNTを生成する。使用する触媒、反応条件を変化させることで、フラーレン、単層CNT、多層CNTなどが異なった混在比で生成される。

### <レーザー蒸発法>

グラファイトを加熱炉（1,200℃）に入れ、レーザーを照射しグラファイトを蒸発させると炉内にフラーレン、CNTが生成される。

### <化学気相成長（CVD）法>

触媒金属微粒子と炭化水素ガスを電気炉（600～1000℃）に流すことでCNTを生成する。他の方法に比べ、生成されたCNTには欠陥が多いが、生産性は高い。

## 2-2 カーボンナノチューブの電子顕微鏡用電子銃への応用

CNTの先端が小さいという特徴から、電子顕微鏡用の電子銃に応用できないかと期待できる。例えば、CNT1本からの電子放出であれば、非常に小さい箇所からの放出となり、現在使用されている電界放出電子銃での放出面積の約1/100程度となることが期待でき、非常に干渉性のよい電子線が得られると考えられる。さらにCNT先端キャップを除去することができれば、さらに小さい箇所からの電子放出が可能と考えられる。また、たとえそれが束になったCNTからの電子放出であっても束を構成するCNT本数が少なく、放出面積が十分小さければ、電子顕微鏡用の電子銃になりうると思われる。

現在の電界放出電子銃は先端形状がダメージを受けてしまうと、形状変化により、使用不可能になる。そのために超高真空が必要とであるとされるが、CNTは筒形状であることから、たとえ先端がダメージを受け、蒸発したとしても、変化後の形状もほぼ同じであると考えられ、超高真空でなくても使用することが期待できる。このように、CNTを電界放出電子銃に用いることで現在の電子銃にくらべ、もっと使い易い高輝度、高干渉性の電子銃となると期待できる。

紫外光電子分光法(UPS: ultraviolet photoelectron spectroscopy)により測定された報告によると、CNTの仕事関数が4.5eVとの報告<sup>20)</sup>があり、仕事関数としては、現在使用されているW単結晶（4.3eV）に比べて、少し高いことが予想される。

電子顕微鏡用電子銃とする時の大きな問題点は、CNTをある決まった方向に固定する方法が困難なことである。Si上に配向性のあるCNT生成の報告<sup>21)</sup>があ

るが、電顕用電子銃は、チップクリーニングのための加熱、フラッシングを行っており、そのためCNT以外に加熱温度に耐えられない材料をCNT電子銃チップに使用できない。そのため、Si上のCNTの利用は容易ではないと考えられる。

現在までに電顕用電子銃研究で報告されている方法は、Wの先鋭なチップ先端にCNTを接着固定したもののみである。この方法では、CNTを直接操作するため、非常に作業性が悪いと考えられる。また、報告では、CNT電子銃の寿命は非常に短いとされている。

## 2-3 SiC表面分解法

本研究では、SiC表面分解法により配向性のあるCNTを生成する。使用するSiC試料の性質、その生成法を述べた後に、SiC表面分解法について述べる。

### 2-3-1 SiC（炭化ケイ素）

使用する試料は、昇華法（改良Lely法<sup>22)</sup>）により生成した6H-SiC(0001)単結晶であり、試料のサイズは、直径約18 mm, 高さ約2.5~3.0 mmで、窒素濃度 $10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 比抵抗  $< 1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$  のものを使用した。

SiC表面分解法では(000 $\bar{1}$ )面にはCNTが生成されるが、(0001)面にはCNTは生成されず、グラファイト層のみが生成されることがわかっており<sup>23)</sup>、本研究でも(000 $\bar{1}$ )面を使用することとした。

SiCの特徴は、非常に硬く、ダイヤモンド、炭化ホウ素に次ぐ硬度である。そのため、機械加工が、難しい材料であると言える。また化学的にも非常に安定で、HFやNaOHにも侵されず、一般的には、熔融水酸化カリウム(KOH)などでのみ侵すことが可能である。電氣的には半導体に属するが、高純度SiCは、非常に高抵抗で、絶縁体に近い性質を示す。使用する試料は窒素ドーピングにより、抵抗値は下げられているが、電子銃に用いるためには、さらに抵抗を下げるための処置が必要となる。

最後に、昇華法（改良Lely法）と呼ばれる種結晶を用いたSiCバルク単結晶成長法について述べる。昇華法とは、準密閉系において、SiC原料を高温部に、SiC種結晶を低温部に設置し、高温部で熱分解により生じた蒸気種が過飽和状態の低温部に輸送され、種結晶上に堆積することでSiC単結晶を作製する方法である<sup>24,25)</sup>。

## 2-3-2 SiC表面分解法

楠は1997年に $\alpha$ -SiC(000 $\bar{1}$ )単結晶ウエハー上に、大面積、高配向CNTを生成する方法を開発した（表面分解法）<sup>12,13)</sup>。

この方法は、真空中でSiCを加熱することによりCNTを生成するものである。表面分解法によるCNTの特徴は、純度が高く、均一な長さで、配向性がよく、2~5層の多層CNTである。隣り合うCNTが非常に接近した状態で、およそ300億本/mmと非常に密に生成される。

真空加熱を行う炉の加熱温度、加熱時間を変えることにより、生成するCNT長さを、また加熱時の真空度を変えることにより、CNT生成密度（本数）をコントロールすることができる。

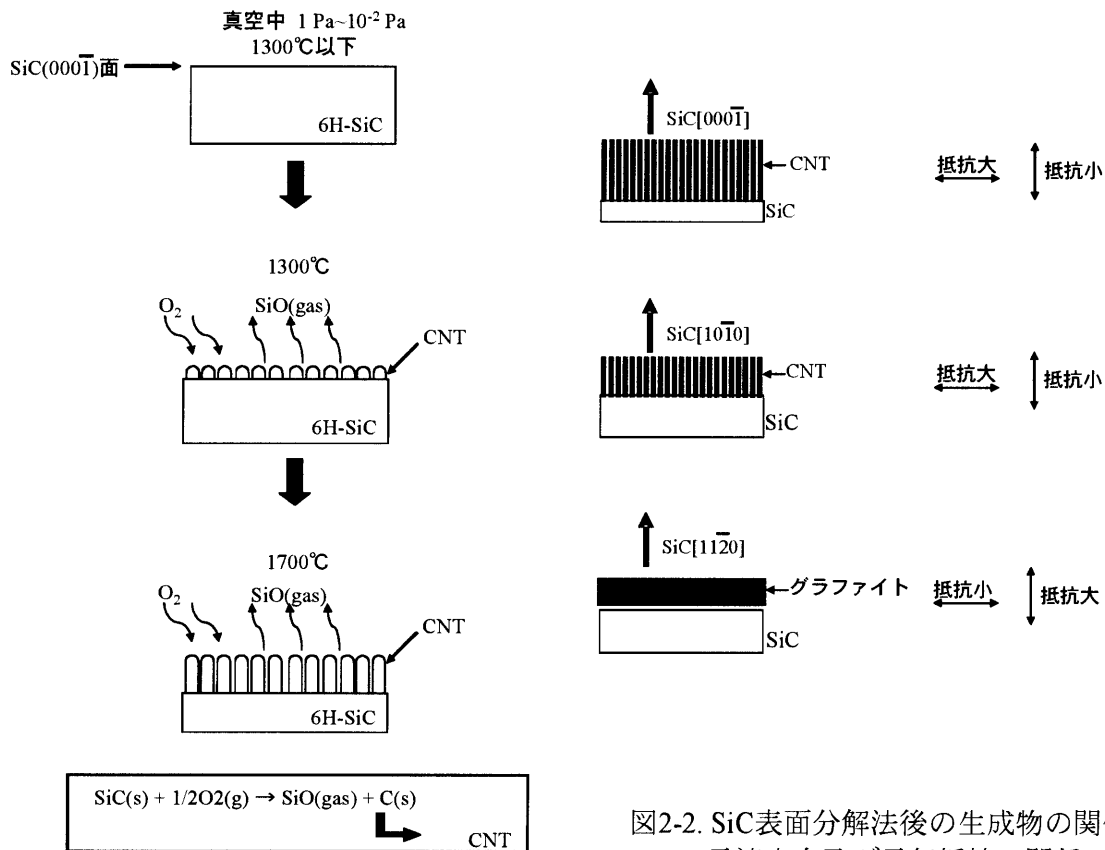


図2-2. SiC表面分解法後の生成物の関係と電流方向及び電気抵抗の関係

図 2-1. SiC 表面分解法の CNT 生成メカニズム

さらに、CNTはSiC単結晶(000 $\bar{1}$ )面に生成されるが、(0001)面には生成されないことも分かっている。表面分解法によるCNT生成メカニズムは、現在、図2-1のように考えられている。炉内温度が1,300℃以上になると、炉内の残留酸素により、Siが酸化され、SiO（気体）となり、残るCが再結晶化するとされている。

表面分解法によりSiC表面には、CNTまたは、グラファイトが生成される。CNT

が生成される面は(000 $\bar{1}$ )面や(10 $\bar{1}$ 0)面で、特に(000 $\bar{1}$ )面には長く高配向のCNTが生成されることが分かっている<sup>23)</sup>。また、(11 $\bar{1}$ 0)面にはグラファイトが優先的に生成され、CNTが生成されないことも分かっている。図2-2にSiC表面分解後の生成物と電気抵抗の関係を示す。

以上、本研究で電子銃の材料として用いようと試みるCNTについて、その特徴、生成方法についてまとめた。また電子顕微鏡用電子銃としてCNTが相応しいと考えられる理由、現在行なわれている電子顕微鏡用CNT電子銃研究の現状、現在使用されている電子銃との比較を行ない、最後に本研究での高配向CNT生成方法であるSiC表面分解法について述べた。

SiC表面分解法ではSiC(000 $\bar{1}$ )面に高配向CNTが生成されることが分かっており、電子顕微鏡用電子銃とするためにSiC(000 $\bar{1}$ )面の微小表面を形成することで、配向性のあるCNTの束を先端にもつ電子銃チップの作製が可能であると考ええる。

### 3. チップ評価方法

本研究では、第2章で述べた高配向CNTの生成方法であるSiC表面分解法によりCNTチップを作製し、その評価を行うが、本章では作製したチップ形状の観察方法と、その電界電子放出特性の測定装置、測定方法について述べる。

#### 3-1. チップ形状の観察

CNTチップ作製時には、SiC試料の加工等、様々な処理を行うが、その際の形状確認のために、加速電圧30kVの走査電子顕微鏡（SEM），JSM-5510T（日本電子製）及び、加速電圧5~30kVの電界放出電子銃を搭載したSEM，JSM-6301F（日本電子製）を使用した。

生成したCNT確認のための観察には、加速電圧 200kVの透過電子顕微鏡（TEM），H-8000（日立製作所製） 及び、加速電圧 200kVの電界放出電子銃を搭載したTEM，HF-2000（日立製作所製） を使用した。

#### 3-2 電界電子放出特性の測定方法

CNT チップ作製後の電界電子放出特性の測定装置、及び測定方法について述べる。測定は、まずチップに引き出し電圧（0~3.5kV）を印加し、チップ先端

に電界を集中させることで、電子を放出させ、その時のエミッションパターンを観察し、エミッション電流を測定する。

#### ＜真空系と測定系＞

電界電子放出特性の測定実験は、超高真空中で行わなければならない。チャンバーの真空排気は、ターボ分子ポンプとイオンポンプにより行なう。到達真空度は  $4 \times 10^{-7}$  Pa である。

チャンバー内の配置は以下の通りである。チップ先端から電子を放出させるため、チップ近傍にアノードを配置する。アノードには熱電子放出電子銃に使用されるウェーネルトを使用し、電極穴の径は  $\phi = 1.2\text{mm}$  のものと  $\phi = 5.0\text{mm}$  の 2 種類を使用した。チップとアノードの位置関係は、チップ先端をアノードの穴中央位置に固定し、アノードとチップ間距離は 1mm とし固定した。

蛍光体として(ZnCd)S:Ag を使用して作製した透過形蛍光スクリーン (H85mm  $\times$  W120mm) をアノードから 68mm 離れた位置に固定した。(チップと蛍光スクリーン間距離は 69mm)

電源には、電子ビーム用高精度高圧電源 (HEB-163-NU) を使用し、高電圧印加する、さらに通電加熱用直流電源により、加熱電流 (0.5 ~ 3.0A) を流してチップのクリーニングが可能である。図 3-1 に電界電子放出特性測定装置を、図 3-2 にチップ、アノード配置を、図 3-3 に測定装置の外観を示す。

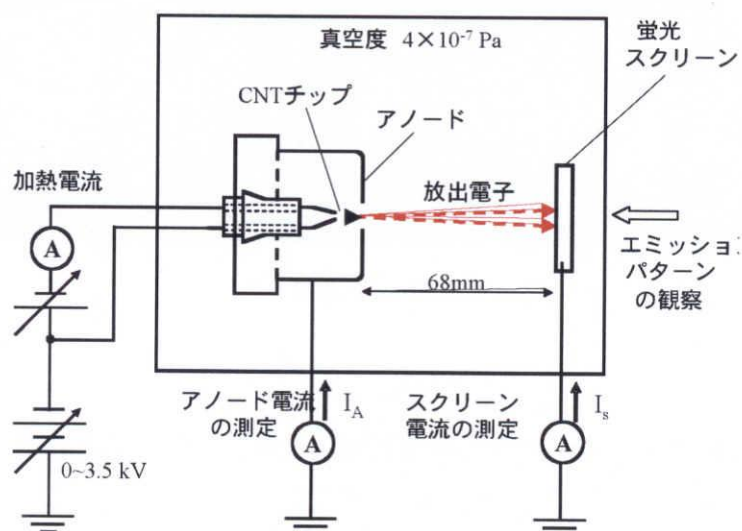


図 3-1. 電界電子放出特性測定装置



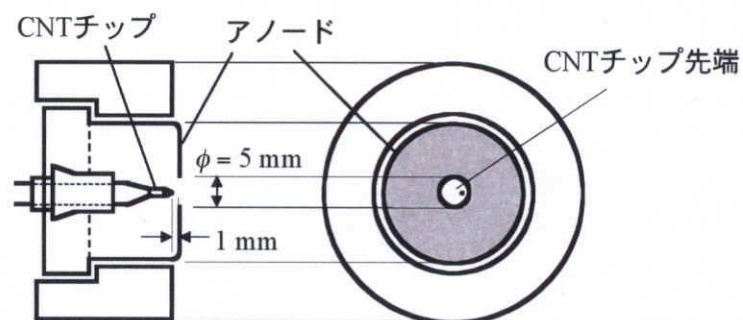


図 3-2. チップ, アノード配置図

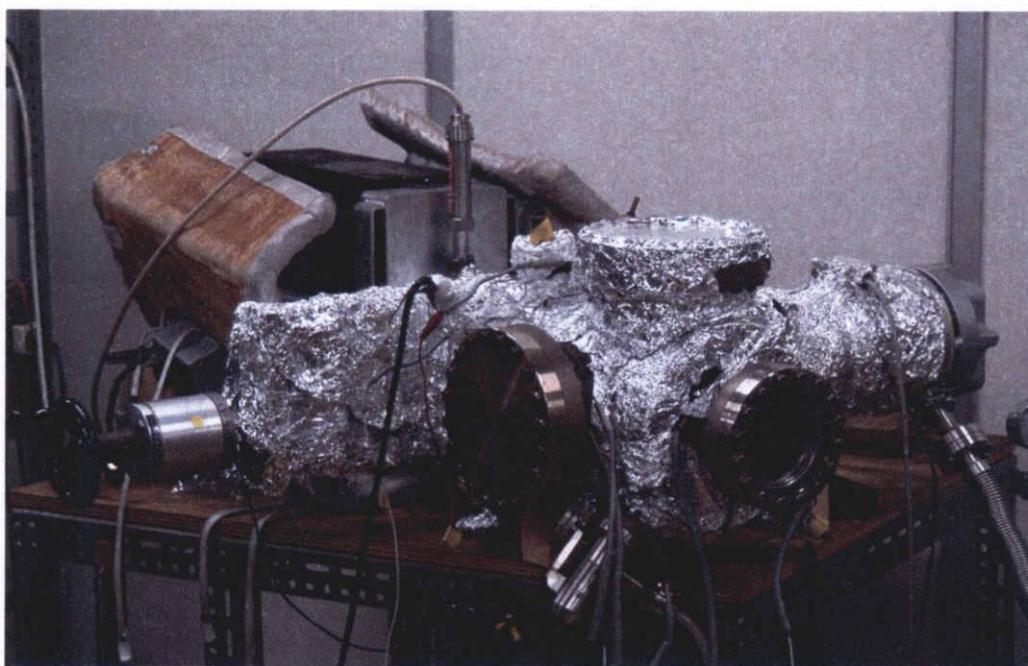


図 3-3. 超高真空装置

#### <チップのクリーニング>

真空排気後, 加熱電流 2.0A を 20 分間程度ながし, チップのクリーニング加熱を行なう。この時のチップ温度が測定できないため, クリーニング時の電流量は, チップの様子が観察可能な別のガラスベルジャーを用いた真空装置 ( $1 \times 10^{-3}$  Pa 程度) 内で, 事前に通電加熱を行い, そのときの電流量を光高温計により校正した。



### ＜測定方法＞

クリーニング終了後，加熱電流を 1.5 A とし，引き出し電圧を 0~3.5 kV の範囲内で，0.1 kV ずつ印加し，チップ先端から電子を放出させる。

エミッション電流は，蛍光スクリーンとチップ間に流れた電流（スクリーン電流）と電子を引き出すためのアノード電極とチップ間に流れた電流（アノード電流）を計測し，記録した。また，蛍光スクリーン上に映し出される電子のエミッションパターンは，高感度デジタルカメラ（Nikon D100）により撮影した。

以上，チップを作製するとき重要となるのが，作製時のチップ形状とチップ先端部の CNT の確認である。その観察方法について述べ，チップを作製した後の電界電子放出特性測定について述べた。装置の真空系と測定系，チップのクリーニング方法，測定方法の項目に分け述べたが，測定方法の詳細は各章において述べることとする。

## 4. ダイヤモンドカッター研削加工による CNT チップの作製と評価

チップ先端の CNT 本数が多ければ多いほど，同じように電界が集中する CNT が多く存在し，複数箇所の CNT から電子放出が起きると考えられる。そこで CNT 本数を減らすことで，電子放出する CNT 本数を制限し，一箇所からの電子放出とすることを目指した。そのためにはチップ先端部分の CNT 生成領域である SiC(000 $\bar{1}$ )面の面積を小さくすることが必要である。

本章では，SiC(000 $\bar{1}$ )面の面積を小さくするための精密ダイヤモンドカッター研削加工とエッチングによりカッター加工時に生じる加工ダメージ層除去を行った後，SiC表面分解法を用いCNTチップを作製する方法とその評価結果について述べる。

### 4-1 ダイヤモンドカッター研削加工

SiCをチップ形状に加工するためには，SiCの硬さが問題となる。SiCは研磨材として用いられるように非常に硬い材料であり，先端を先鋭化するチップ形状加工は，通常のダイヤモンドカッターによる加工では，試料にかかる負荷によるマイクロクラック，チッピングなどの発生から困難である。

そこで，本研究では，SiCの先鋭な形状加工を，精密ダイヤモンドカッターを使用することにより実現した。

#### 4-1-1 精密ダイヤモンドカッター

SiC の加工には、精密ダイヤモンドカッターFC-7025（エノモト エー・ブイ製）を使用する。この装置は、ダイヤモンドブレードをエアースピンドルモーターで 20000 rpm 以上の高速回転させることにより試料を切削加工する。高速でブレードを回転することで加工歪みを極めて小さくする事が可能である。また、精密な加工を行なうために、 $1\mu\text{m}$  単位の微小移動が可能であり、コンピューター制御により目的の形状加工も可能である。試料の固定方法は、試料をワックスで固定したスライドガラスをステージに固定することで行う。装置の概略図を図 4-1(a)に、装置全体写真を図 4-1(b)に示す。

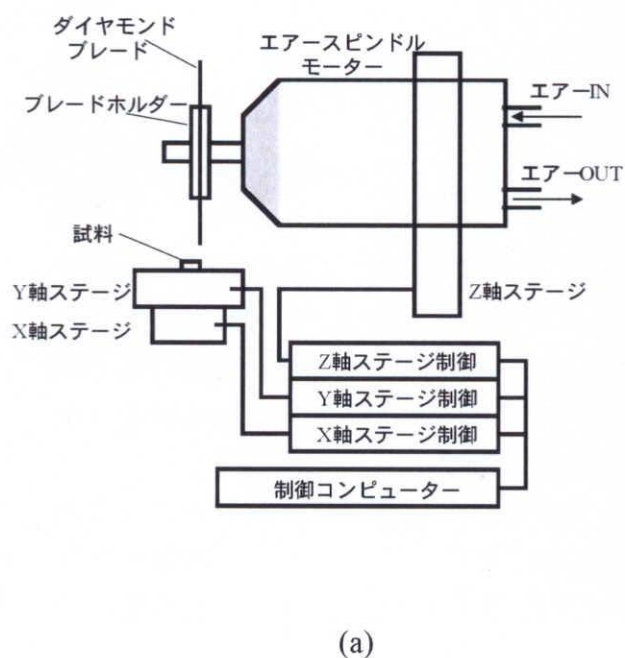


図 4-1. 精密ダイヤモンドカッター  
概略(a)と概観(b)

#### 4-1-2 チップ形状加工

目的のチップ形状は、(1) カッターによる加工が可能である、(2) チップ先端のみに電界が集中する形状である、(3) 先端に生成する CNT の本数を減らすために先端面積を小さくする、の 3 点を考慮しピラミッド形とした。さら

に、チップ全体の形状としては、先端部分を損傷することなくハンドリング可能な大きさと形状が必要である。この形状加工は、特注した、図 4-2 の様な形状のダイヤモンドブレードを使用することにより可能となった。

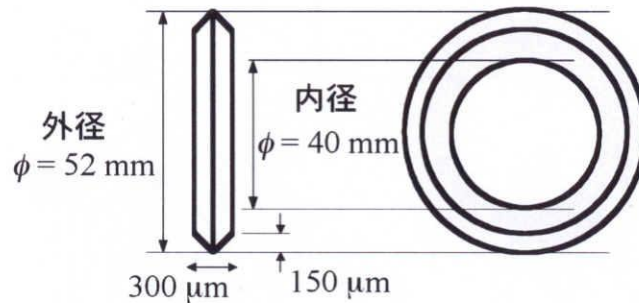


図 4-2. ダイヤモンドブレード形状

研削加工手順は、まず 6H-SiC(0001)試料を前加工として、大きさ、1mm×1mm×2.5~3.0mm の直方体に切り出す（図 4-3）。

次に、試料をスライドガラスに熱ワックス（アドフィックス A）で接着固定し、精密ダイヤモンドカッターの加工ステージに固定する。この試料をチップ形状に加工する。加工手順は図 4-4 に示した。この時、図 4-2 の形状のダイヤモンドブレード（ダイヤモンド粒子#6000）を使用し、ブレード回転速度は 22800 rpm とした。

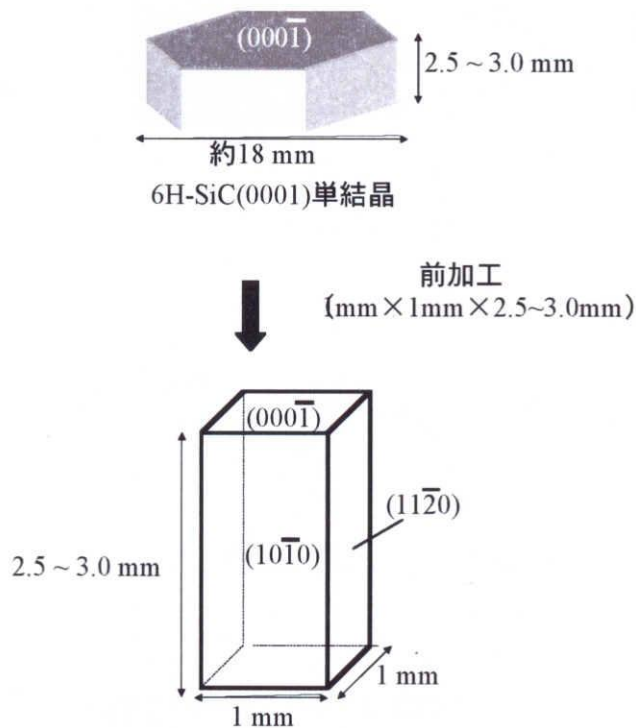


図 4-3. 前加工手順

加工後は、試料をエタノールに浸けスライドガラスから試料を取り外し、アセトン、および、エタノールで洗浄した。

先鋭化を目指し加工を行った結果、図 4-4 中の写真や、図 4-5 のように数  $\mu\text{m}$  × 1~0.5  $\mu\text{m}$  の SiC(0001)面を先端に持つ形状にすることができた。

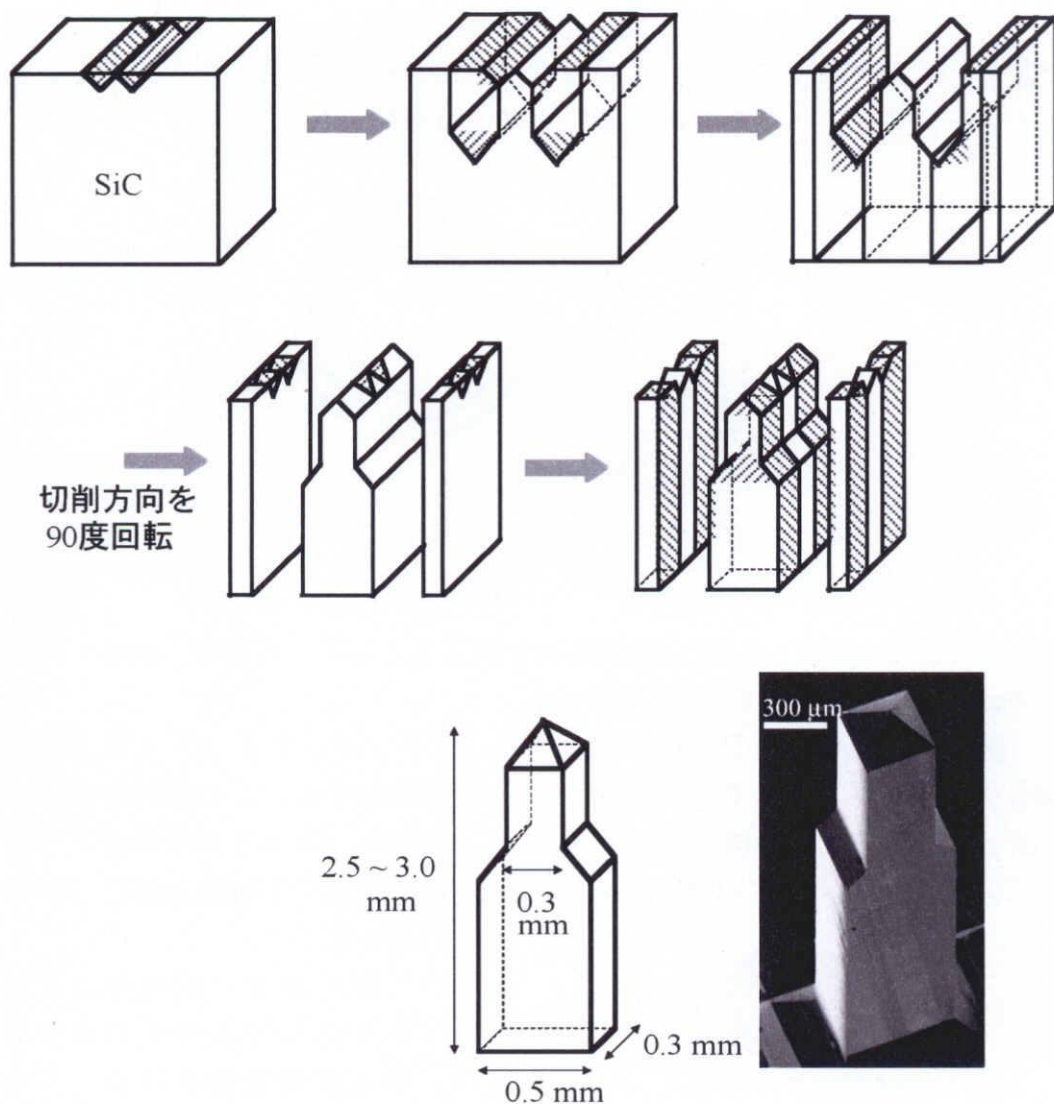


図 4-4. 精密ダイヤモンドカッター研削加工手順

#### 4-2 SiC 表面分解法による CNT 生成

表面分解法により，チップ形状加工後のSiC先端に，CNTの生成のための真空加熱を行う。真空加熱には，カーボンを発熱体とした抵抗加熱方式の前駆体高温反

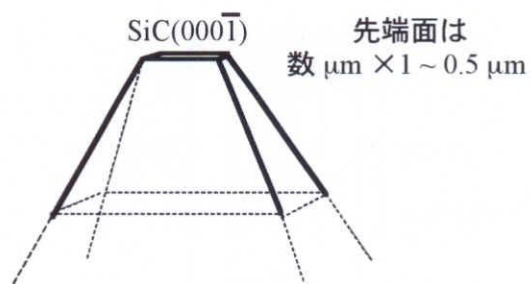


図 4-5. ダイヤモンド研削加工後のチップ先端形状



応焼結炉装置を使用する。加熱条件は、1 Pa, 1700℃, 6時間とした。

精密ダイヤモンドカッター研削加工の後、2-3節で述べたCNT生成のための真空加熱処理（SiC表面分解法）をして、TEMでCNTの生成を確認したが、チップ先端SiC(000 $\bar{1}$ )面にCNTは観察されなかった。

### 4-3 エッチング

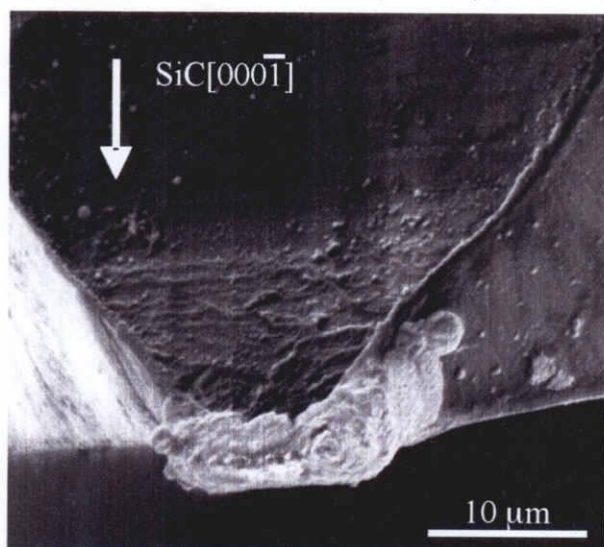
TEMでCNTが観察されなかったのは、ダイヤモンドカッター研削加工時に生じた加工ダメージ層の影響により、CNTが生成されなかったためであると考えられる。

そこで、この加工ダメージ層除去のために化学エッチングを行なった。まず初めにSiCに対する最も一般的な方法である熔融水酸化カリウム（KOH）エッチングについて、次にKOH水溶液を用いたエッチングについて述べる。

#### 4-3-1 熔融水酸化カリウム（KOH）エッチング

SiCは機械的にも化学的にも安定な材料である。SiCのエッチングには、一般的に熔融KOH（水酸化カリウム）エッチングが用いられている。これは、KOH（85%）の固体を400℃～500℃程度（融点360.4℃）に加熱溶解し、その溶液によりエッチングする方法である。

ニッケル製のつぼ内のKOHを電気マuffle炉で加熱し、その中にダイヤモンド研削加工後のSiCの入ったニッケル製バスケットを浸しエッチングを行った。



条件は以下のとおりである。

熔融KOHエッチング,  
温度400℃, (3分)

エッチング後はKOH  
を取り除くため60分間  
水洗した。

図 4-6. 精密ダイヤモンドカッター研削加工直後の SEM 像

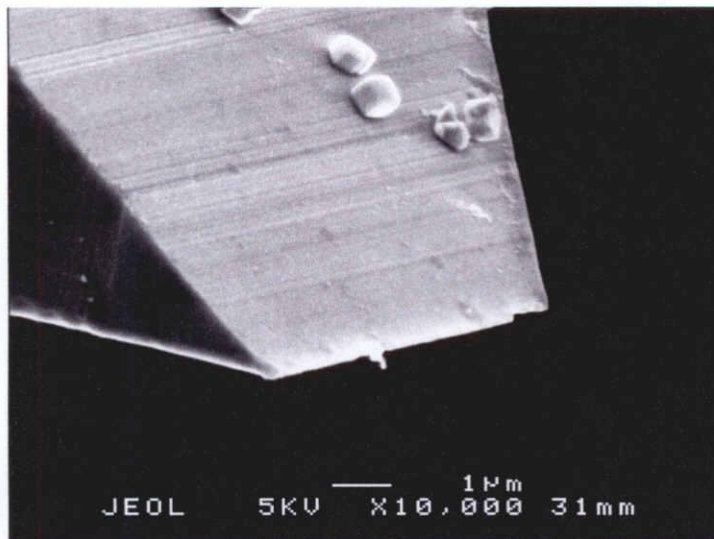


図4-7. 溶融KOHエッチング後のSEM像

エッチング前（図4-6）とエッチング後（図4-7）のSEM像の結果から、チップ表面がきれいになっていることが分かり、表面がエッチングされたものと考えられる。

#### 4-3-2 水酸化カリウム（KOH）水溶液エッチング

溶融KOHエッチングは、高温400℃～500℃の炉が必要で、少々危険を伴う実験である。そこで、溶融KOHエッチングに代わる、より容易で、研究室の簡易ドラフト内でも加工ダメージ層除去可能なエッチング方法を開発する必要があった。一般的には行なわれていないが、KOH水溶液でのエッチングを試み、ダイヤモンドカッター研削加工後のSiCチップを

KOH水溶液（10規定濃度）、温度90℃、60分

の条件で処理することにより、ダメージ層の除去が可能なことを見いだした。浸漬後はKOHを取り除くため60分の水洗を行なった。

エッチング前（図4-8）とエッチング後（図4-9）のSEM像の結果からチップ先端付近の汚れ等は除去されていることを確認したが、表面層がエッチングされているかどうかは、SEM観察からは明らかにはならなかった。しかしこのチップを真空加熱した結果、TEM観察により配向性のあるCNTを確認することができた。

KOH水溶液エッチングにより、ダイヤモンドカッターによる加工ダメージ層



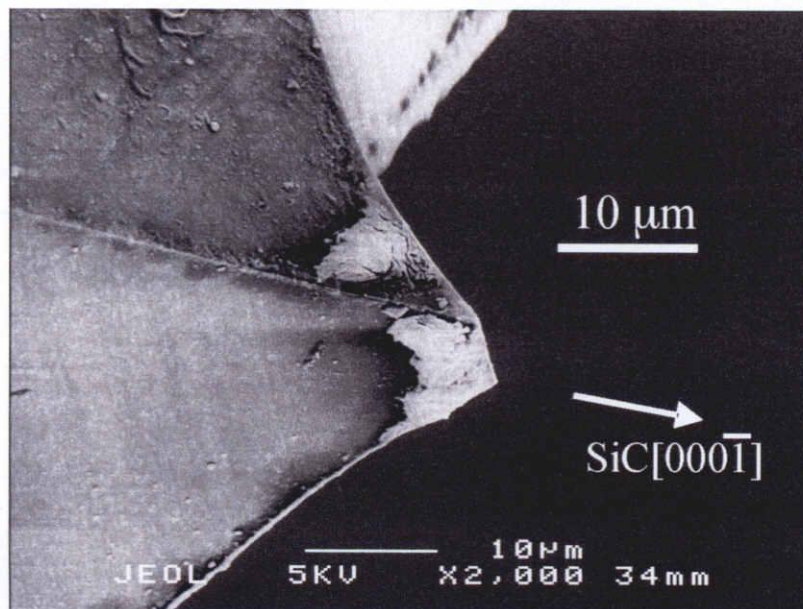


図4-8. 精密ダイヤモンドカッター研削加工後のSEM像

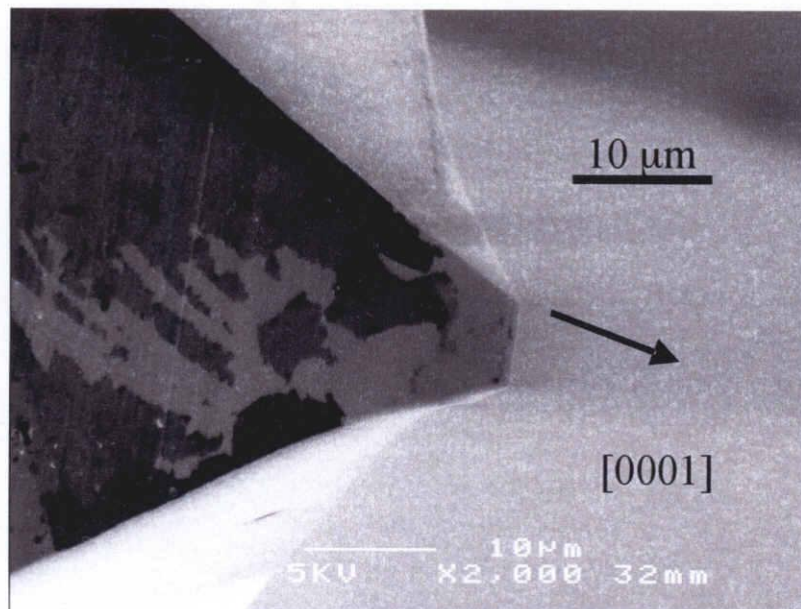


図4-9. KOH水溶液エッチング後のSEM像

$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 4 : 1$  室温 10分

$\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1 : 4$  90℃ 10分

この2段階の化学洗浄をKOH水溶液エッチング後に加え、表面分解法（真空加熱）を行った。図4-10にSiCチップ先端表面(000 $\bar{1}$ )面に生成したCNTのTEM像を示す。

の除去、もしくは、チップ先端の汚れを除去することで、チップ先端(000 $\bar{1}$ )面に配向性のあるCNTの生成が可能であることが分かった。

実験的に、熔融KOHエッチングより容易なKOH水溶液エッチング（10規定濃度）、温度90℃、60分の条件でCNT生成が可能という結果であったので、以下ではエッチング液としてKOH水溶液を用いることとする。さらに表面の有機物等を除去する効果が得られることで知られる一般的な化学洗浄を以下のとおり行った。

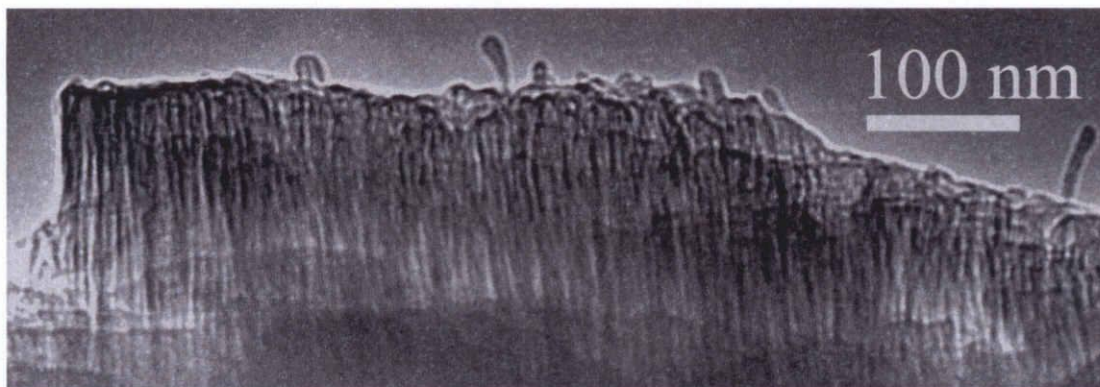


図4-10. KOH水溶液エッチング（90℃，60分）と  
化学洗浄後の真空加熱後のTEM像

#### 4-4 CNT生成後の導電層生成

CNTの下部，つまりチップの大部分はSiC単結晶（比抵抗 $<1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ）である。電子銃として使用するには，先端のCNTの導電性だけでなく，チップ全体に導電性がなければ，得られるエミッション電流量に限界がある。そこで導電層をチップ表面に生成する。

表面分解法によりSiC表面へCNTを生成後，さらに加熱を続け，導電層としてグラファイトを生成させることで，エミッション電流量が増加したとの報告がある。CNTの長さが最長で約 $1 \mu\text{m}$ 程度までしか生成されず，その後も加熱を続けるとグラファイトが生成されることが知られており，そのグラファイト層で電気抵抗を下げるのが可能である。

そこで，本研究においても，CNT生成後に導電層（グラファイト層）を生成するための加熱を以下の条件で行った。

$1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ ， $1,700^\circ\text{C}$ ，10時間

#### 4-5 CNTチップの固定方法

SiCチップ先端(000 $\bar{1}$ )面にCNTを生成した後，電界電子放出特性測定装置でそのCNTチップの評価を行なうために，チップをW（タングステン）フィラメントに固定する。フィラメントに固定後は，フィラメントに電流を流すことで，チップを通電加熱することが可能となる。

CNTチップの固定は，点溶接が不可能であったため，高温用導電性グラファイトボンドを使用した。手順は以下のとおりである。



Wワイヤー $\phi=0.10\text{mm}$ を電子銃用ステム（支持台）にスポットウェルドで固定した後、作製したCNTチップをグラファイトボンドによりWフィラメントに固定する。固定したCNTチップをオープン加熱 $180^{\circ}\text{C}$ 、2時間行なった後、真空装置( $1\times 10^{-3}\text{Pa}$ 以下)内で、通電加熱を行なうことでチップとWフィラメントを完全に固定する。加熱電流はチップにより異なるが概ね、2 A前後であった。

フィラメント固定後のチップと、フィラメントに固定後のSEM像を図4-11に示す。

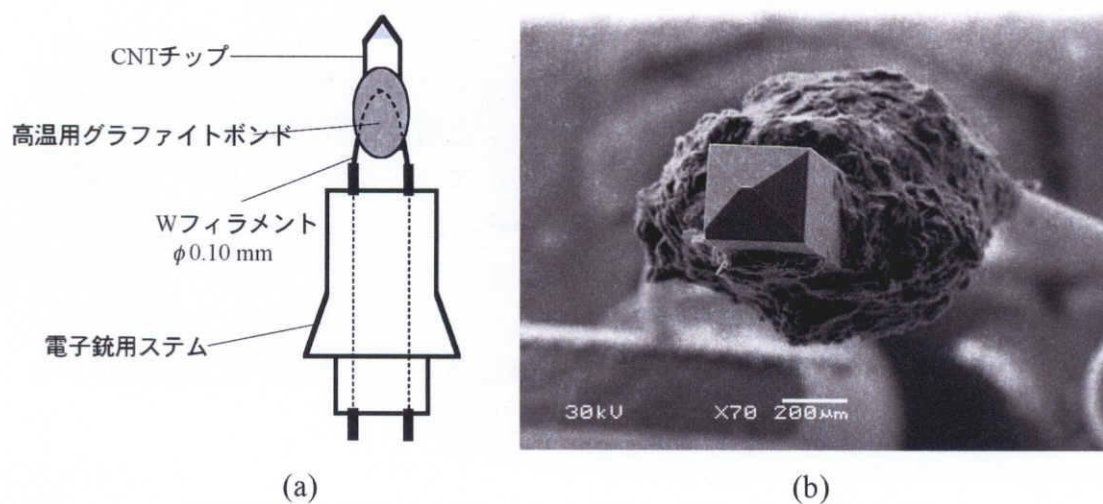


図 4-11. 高温用グラファイトボンドによる固定(a)と SEM 像(b)

#### 4-6 電界電子放出特性の測定

CNTをSiC先端面(000 $\bar{1}$ )面に生成し、フィラメントに固定したCNTチップに対して、電界電子放出特性の測定実験を行なう。測定に使用したチップをチップ1とし、その先端のCNT生成前のSEM像を図4-12に示す。装置については、3-2節で述べたとおりであるが、使用したアノードは  $\phi=1.2\text{mm}$  のものである。測定したエミッション電流は、アノード電流とスクリーン電流であるが、IV特性のグラフには、スクリーン電流とトータル電流（アノード電流+スクリーン電流）で表示した。電界をかける際に、フィラメントの加熱電流として0.5Aを流し、引き出し電圧を0.1kVずつ印加した。

測定された電流電圧特性（図4-13）とエミッションパターン（図4-14）を示す。蛍光スクリーン上のエミッションパターンと電流電圧特性から、チップ先端のCNTから電界放出していることがわかる。エミッションパターンは最初に暗いスポットが1つ観察された（1.5kV）。その後、徐々に電圧を上げていくと、スポットは明るくなるが、他のスポットも現れ始めた（1.8kV、1.9kVあたり）。スポットの明るさにむらがあり、明るいスポット中に暗いラインが入って見えるが、これらは、蛍光版の蛍光塗料のむらと、蛍光板付近の配線によるものである。

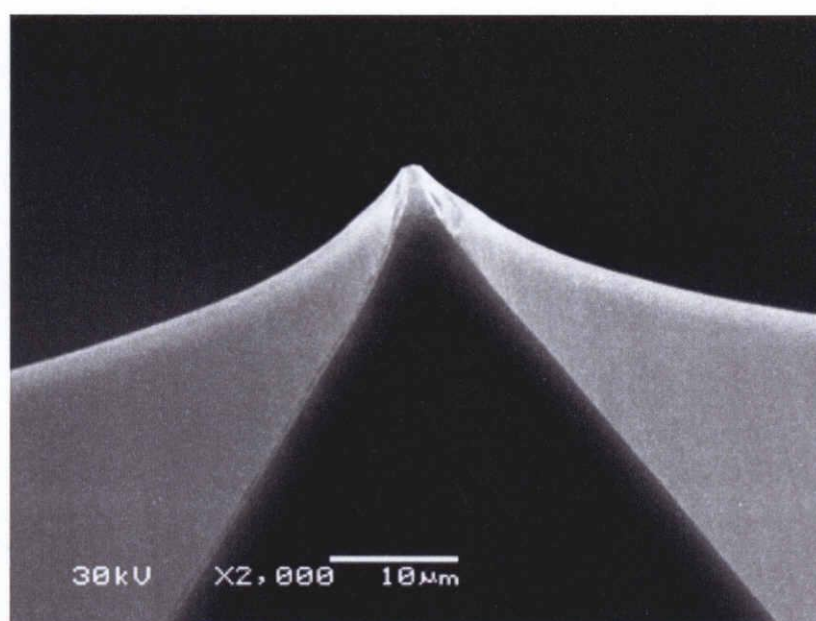


図 4-12. CNT 生成前の SEM 像（チップ 1）

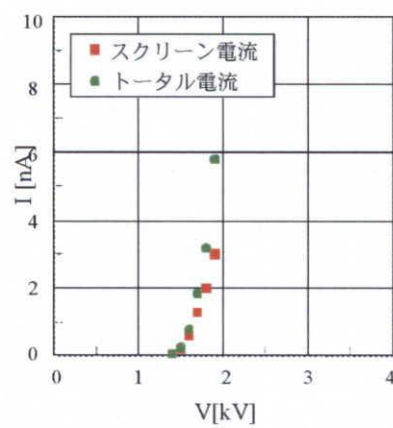


図 4-13. IV 特性 (チップ 1)

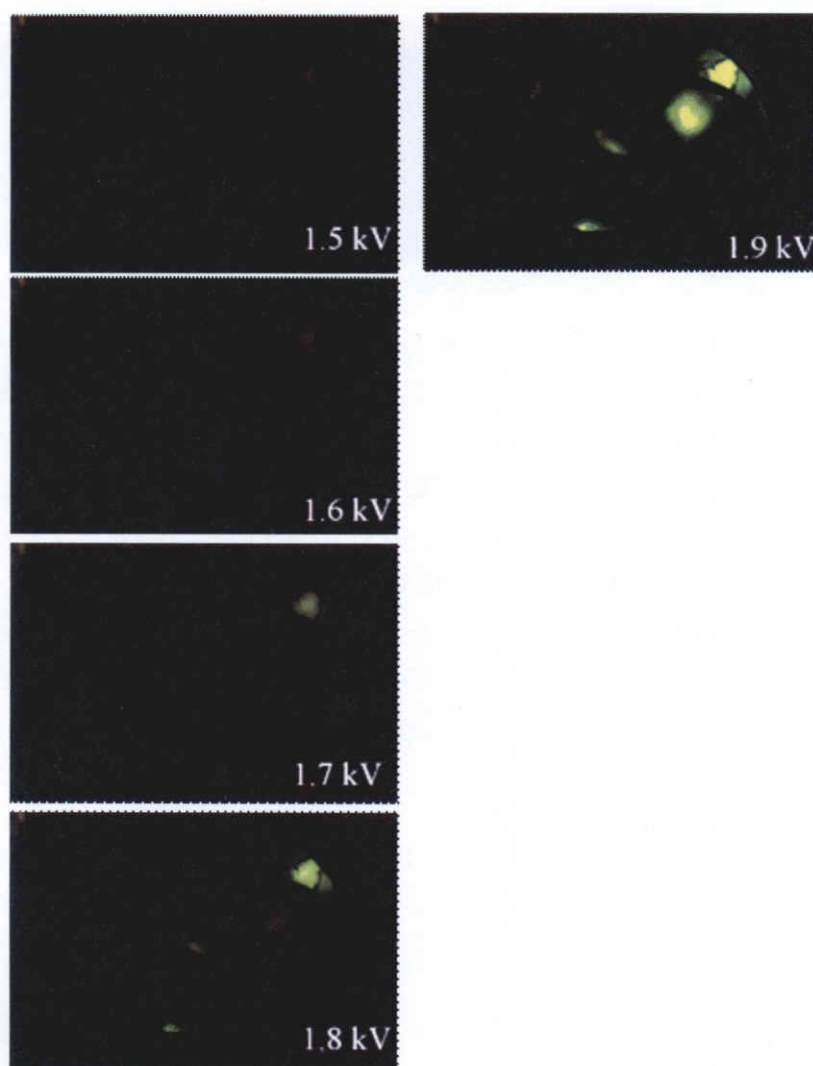


図 4-14. エミッションパターン (チップ 1)

測定されたスクリーン電流は引き出し電圧1.9kVの時3nAであった。さらに電圧を2.0kV以上に上げていくと、電流値は増加するが、安定したスクリーン電流は得られなかった。また、スクリーン電流と同程度のアノード電流が流れていることが分かる。

精密ダイヤモンドカッターで研削加工したままの状態ではSiCチップを加熱しても先端にCNTの生成は確認できなかった。そのため、CNTを生成するために加工ダメージ層の除去が必要と考え、KOH水溶液エッチングによりCNTの生成が可能となることが分かった。水溶液エッチング後、化学洗浄を2通り行いCNTを生成可能となった。ダイヤモンド研削加工でのCNT生成領域つまりSiC(000 $\bar{1}$ )面は、数 $\mu\text{m} \times 1 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度であり、現在の精密ダイヤモンドカッターで、ここまでの先鋭化が可能と考えられる。

この方法によるCNTチップ（チップ1）からの電界電子放出特性の測定実験結果は、実験に用いたアノードの穴径が小さく（ $\phi=1.2\text{mm}$ ）、蛍光スクリーンと同程度の電子がアノード側へ流入した結果であり、大部分の電子を蛍光スクリーンで観察する条件ではなかった。蛍光スクリーン上のパターンから数箇所のスポットが観察されたため、複数箇所の優先的に放出されるCNT、またはCNTの束から放出した電子が、パターンとして観察されていると考えられる。スクリーン電流量は、引き出し電圧1.9kVで約3nA程度であり、さらに電圧を上げると安定したスクリーン電流値が得られなかった。現状では放出箇所が特定できず、輝度の測定には至っていない。

エミッション電流は、引き出し電圧1.9kV程度までしか安定しておらず、それ以降は、安定度が低下し測定できなかった。原因としては、CNTチップ先端への吸着分子等の影響から電流が安定しないことが考えられる。

チップ先端部分の先鋭化はダイヤモンドカッターによる機械加工のみであったためこれ以上の先鋭化は難しい。そこで、放出に寄与するCNTを減らすために、ダイヤモンド研削加工後に追加工で先端(000 $\bar{1}$ )面の面積をさらに小さくすることを試みる。

## 5. FIB加工によるCNTチップの作製と評価

本章では、さらにCNT本数を制限すれば、電子放出する箇所を制限することができるであろうと考え、SiC表面の微小表面面積をさらに小さくすることを試みる。そのため、前章で行った、ダイヤモンド研削加工を前加工として、その後の先鋭化の手段としてFIB（収束イオンビーム）加工を行う。その加工手

順、結果について述べ、最後に考察する。

## 5-1 FIB加工

前章で行なったダイヤモンドカッター研削加工を前加工として、FIB（収束イオンビーム）加工によりチップ先端に $(000\bar{1})$ 面の微小表面を形成する。

FIBは、細く絞ったGaイオンビームを試料に照射し、特定箇所を加工する手法である。試料の走査イオン顕微鏡（SIM）像を観察しながら特定箇所を加工できるのが特長だが、試料に与えるダメージが大きいことが問題で、試料にもよるが、加工表面のおよそ数 $10\mu\text{m}$ 程度の厚さが加工ダメージを受け、アモルファス化していると言われている。

FIB装置は SMI9200（セイコーインスツルメンツ製）を使用し、以下の条件で加工した。

加速電圧30kV、プローブ電流 0.5~3nA、ビーム径 50~100nm

イオンビーム Ga

加工方向 2方向（チップ横方向、チップ真上方向）

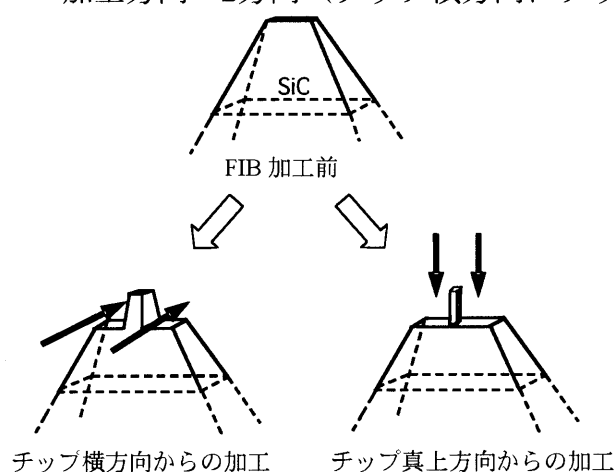


図 5-1. FIB 加工ビーム照射方向

図5-1に示すように、加工は2通りのビーム照射方向で行った。1つ目はチップ先端に与えるダメージを減らすことができると考えられるチップ横方向からの照射、2つ目は横方向からの加工に比べ、チップ先端へのダメージは大きい、より先鋭化できると思われるチップ先端（真上）方向からの照射である。

## 5-2 FIB加工によるダメージ

FIB加工によりチップ先端の先鋭化が可能となるが、前に述べたようにFIBによるビーム照射ダメージがチップ先端面に入るという問題がある。ダイヤモンドカッター加工時にも述べたように、チップ先端面 $\text{SiC}(000\bar{1})$ 面がきれいな結晶面でなければ、表面分解法によるCNT生成は不可能である。そこで、加工前にダメージからチップを保護するなどの対処が必要である。

### 5-3 保護膜とCNT生成

FIB照射ダメージを防ぐために、FIB加工前に保護膜を付け、チップ先端を保護しながら、加工を行った。ただし、FIB加工後にCNTを生成するため、その保護膜は完全に除去する必要がある。

#### 5-3-1 側方からの加工とSiO<sub>2</sub> 保護膜

チップ先端へのビーム照射ダメージを小さくすることを主眼としたのが、チップ横方向からのFIB加工である。この方法では、FIBに対して丈夫な保護膜W（タングステン）が必要ではないと思われる。そこで、チップ横方向からのFIB加工用の保護膜として、SiC表面を酸化し、SiO<sub>2</sub>を生成した<sup>26)</sup>。SiCの酸化は湿式酸化炉内で以下の条件で行なった。

湿式酸化： 酸素流量150 ml /分、 温度1100℃、 6時間。

報告されているバルクの6H-SiC単結晶の酸化膜厚<sup>27)</sup>から、(000 $\bar{1}$ )面は約0.9mmのSiO<sub>2</sub>が生成されるものと考えられる。

ダイヤモンド研削加工時に生じたダメージ層はFIB加工前に除去済みであり、CNT生成が可能な状況である。しかし、このSiO<sub>2</sub>生成、除去のプロセスは、SiCウエハーの機械研磨後のダメージ層除去目的で行われている方法でもあり<sup>24,28)</sup>、この方法でもダイヤモンドカッター加工時に生じたダメージ層を除去できるものと思われる。このSiO<sub>2</sub>を保護膜とし、チップ横方向からのFIB加工によるチップをチップ2とする。チップ2のFIB加工手順を図5-2に、FIB加工後のSEM像を図5-3に、CNT生成のための真空加熱した後のTEM像を図5-4に示す。図5-4から、チップ2の先端に配向性のあるCNTが生成していることが確認できる。

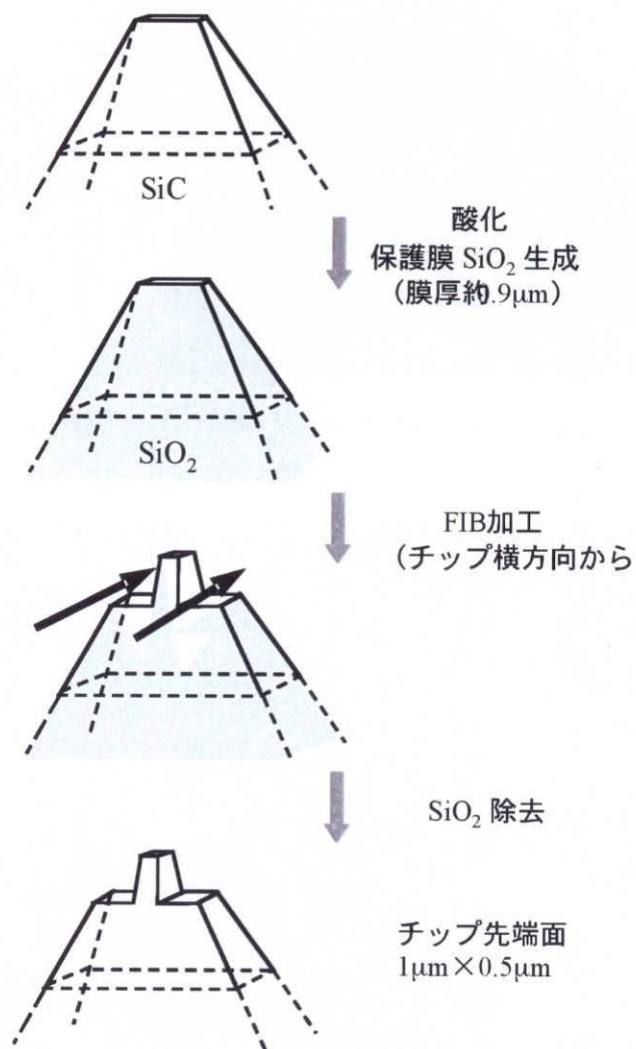


図 5-2. FIB 加工手順 (チップ 2)



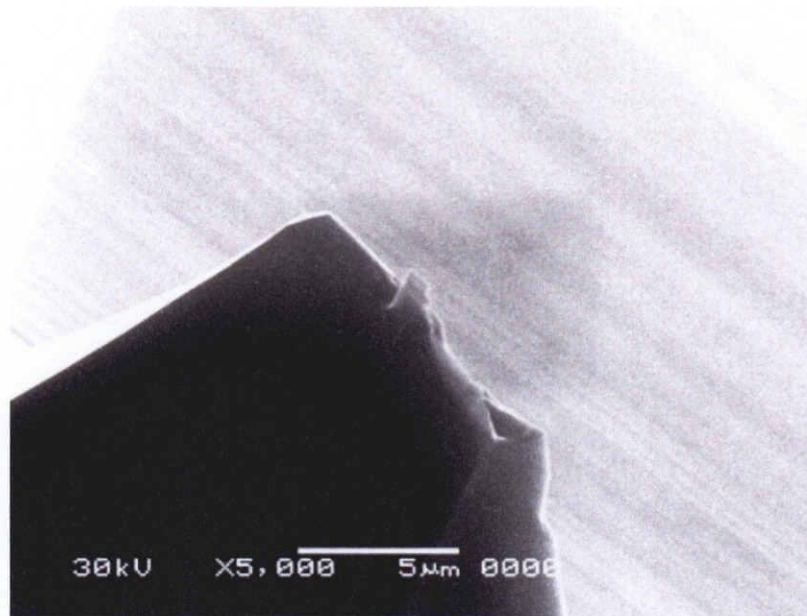


図5-3. FIB加工後のSEM像（チップ2）

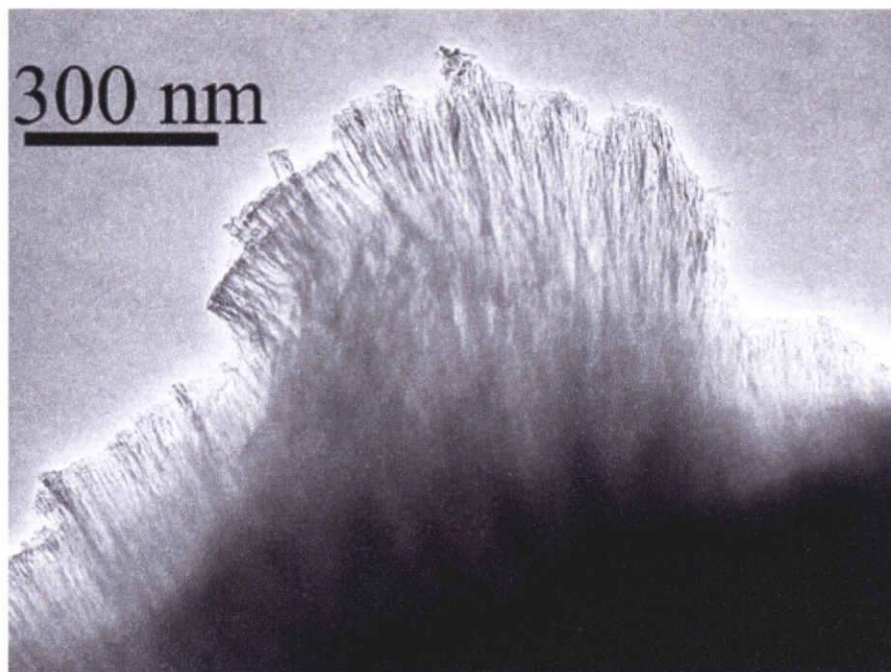


図 5-4. 真空加熱後の TEM 像（チップ 2）



### 5-3-2 上方からの加工とW 保護膜

チップ真上方向からのFIB加工は、チップ横方向からに比べ、CNT生成に重要なチップ先端面へのダメージは大きくなるが、先鋭化には向いていると思われる。そのために、FIBに対し丈夫な保護膜であるタングステンを蒸着し、チップ真上方向からFIB加工を行う。

ところが、Wの蒸着は、FIB装置内にて行うため、試料位置、蒸着箇所確認時にチップ先端へダメージを与えられ、完全にチップをダメージから保護するには、W蒸着前にさらに別の保護膜が必要と考えた。そこで、Al（アルミニウム）を真空蒸着で蒸着後、W蒸着を行うこととした。

Wの下層にAlを蒸着するもうひとつの理由は、Wを除去するのは容易ではないので、NaOH水溶液で容易に除去可能な下層のAlを除去することで上層に蒸着されているWも同時に除去するためである。

研削加工し洗浄した後、試料全体にAlを真空蒸着する。Al膜厚は $1\mu\text{m}$ とし、蒸着時の真空度は $8 \times 10^{-4} \text{Pa}$ である。

SIM像を確認しながら、FIB加工時に残すべき必要なSiC(000 $\bar{1}$ )面の先端領域周辺にWを蒸着する。蒸着前後のSIM写真を図5-5に示す。

下層のAl蒸着膜を取り除くために水酸化ナトリウム水溶液（1N）に、約10時間浸けた。このとき、Alの上に蒸着されたWも共に除去できると考えられる。念のために、Al除去後、W除去のために、バッファードHF：硝酸 = 4：1 の溶液で10分間浸した。洗浄後は、水洗の後、SEM観察とEDS（エネルギー分散型分光法）による分析を行ない、AlやWなどの不純物が加工後のチップに含まれない事を確認した。

このWを保護膜とし、チップ真上方向からのFIB加工によるチップをチップ3とし、チップ3のFIB加工手順を図5-6に示す。

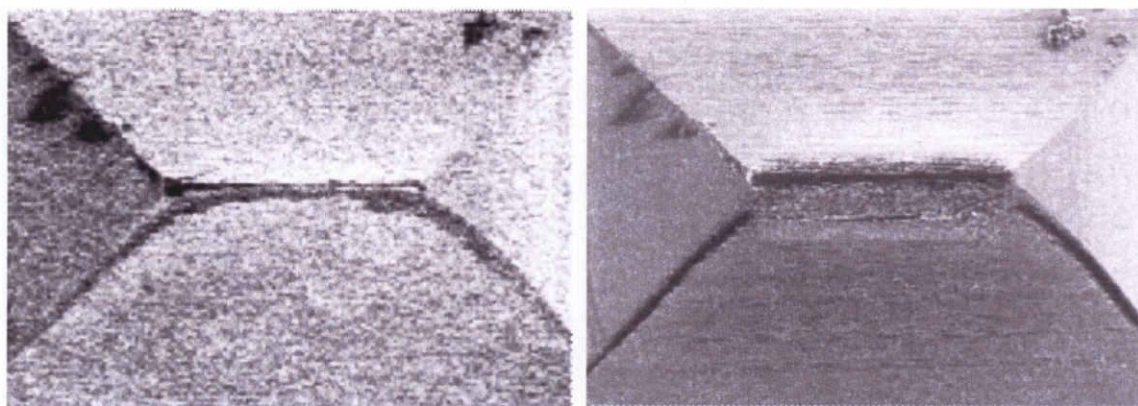


図5-5. W蒸着前後のSIM像  
蒸着前のチップ先端部分（真上から撮影）(a)、蒸着後(b)

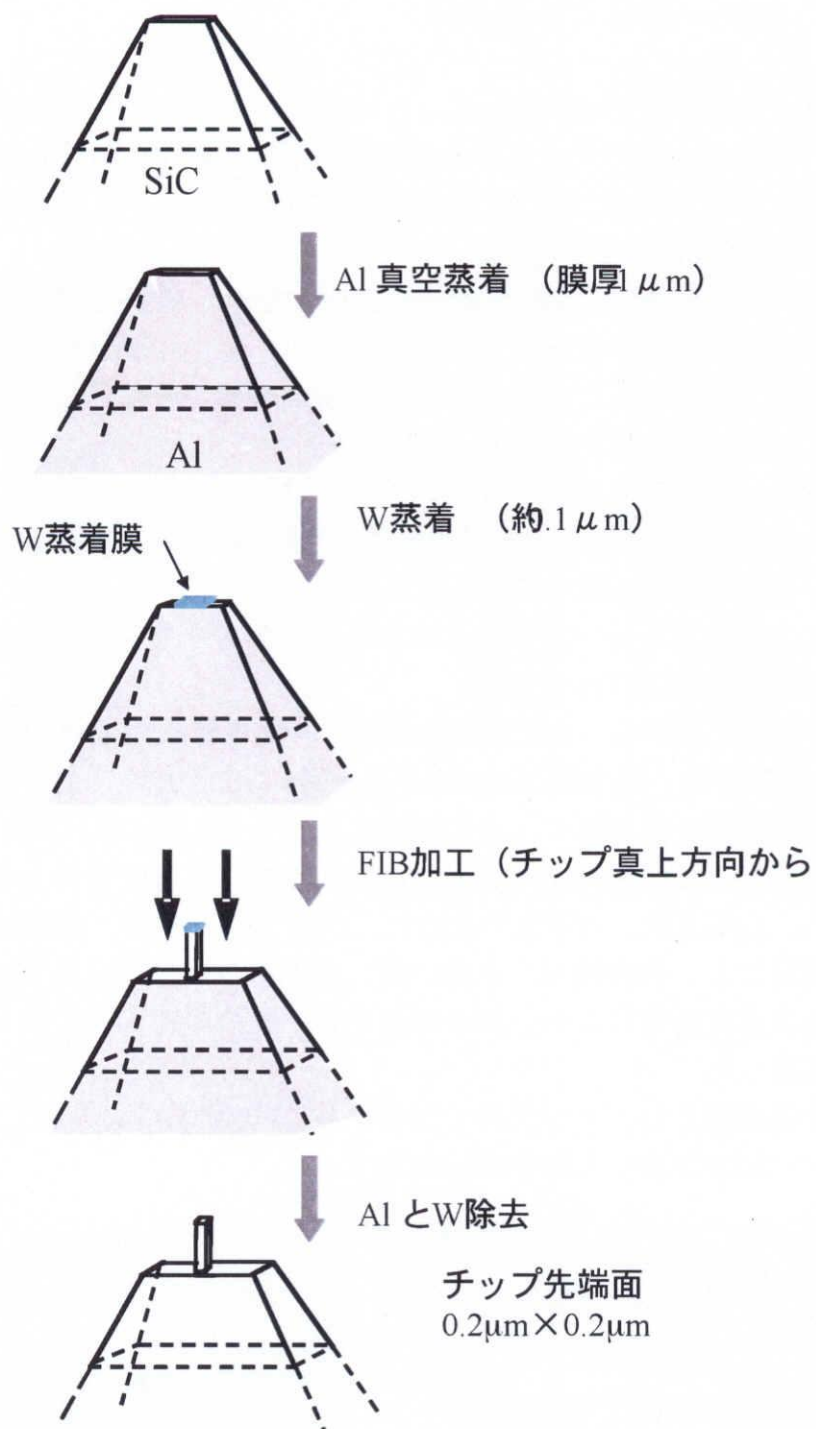


図 5-6. FIB 加工手順 (チップ 3)

FIB加工後のSEM像を図5-7に、CNT生成のため真空加熱した後のTEM像を図5-8に示すが、図5-8では、チップ3の先端にCNTが生成されていることが明瞭には確認できない。

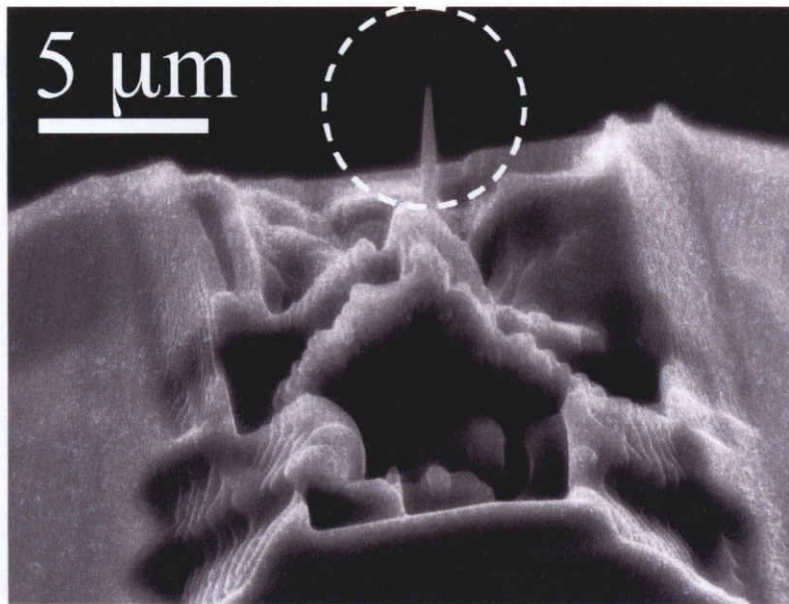


図 5-7. FIB 加工後の SEM 像 (チップ 3)

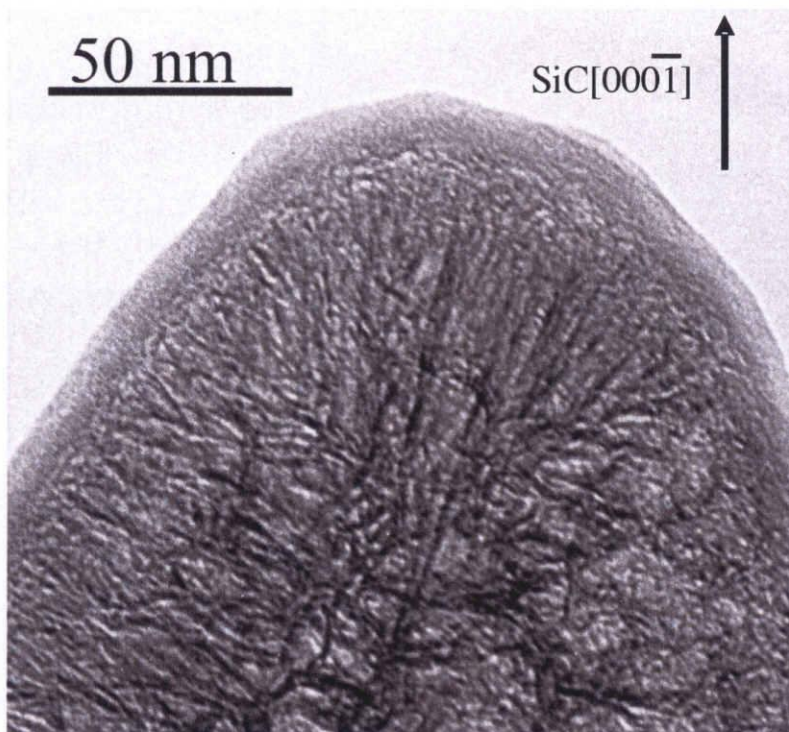


図 5-8. 真空加熱後の TEM 像 (チップ 3)



### 5-3-3. 側方からの加工とAl保護膜

上で述べた、チップ上方からのFIB加工では、先端はかなり細くすることができたが、保護のためにWを蒸着する際に、蒸着箇所の確認等のためAl蒸着膜の上からではあるが、先端のSiC(0001)面をイオンビームにさらさなければな

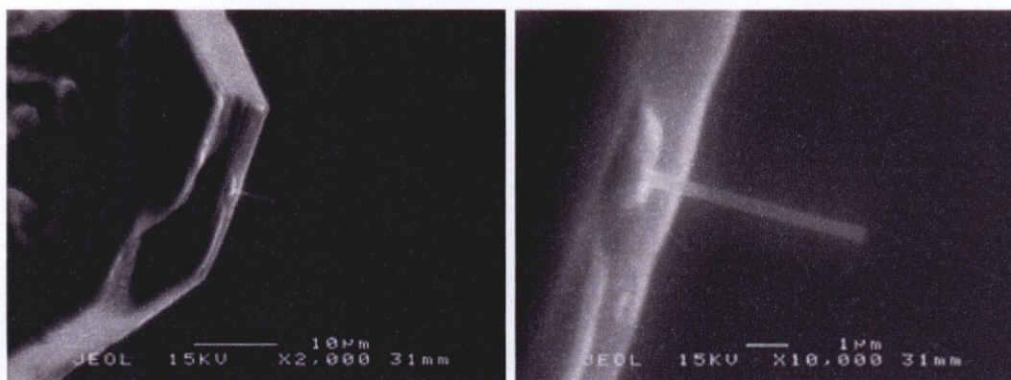


図5-9. FIB加工後のSEM像 (チップ4)

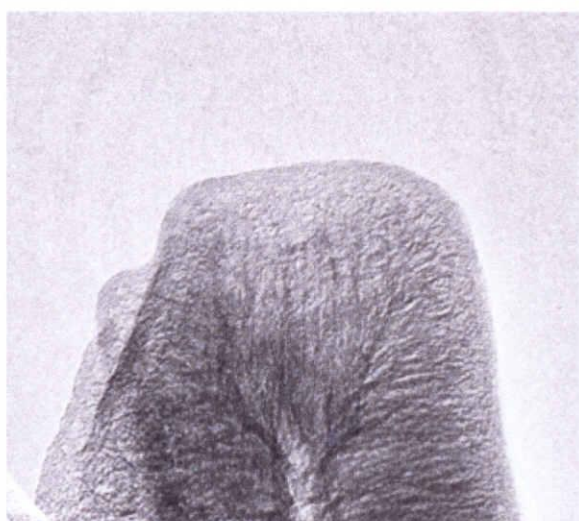


図5-10. 真空加熱後のTEM像 (チップ4)

らない。そこで、側方2方向から加工を試みた。先端の保護には、Al蒸着膜を用いた。本手法でも、前節の上方からの加工と同程度の先端面積を持ち、しかも均一な太さに加工できたことが図5-9から分かる。このチップを熱処理し生成したCNTが図5-10である。

### 5-4 電界電子放出特性の測定と結果

5-3節で述べたように保護膜を生成し、チップ先鋭化のためのFIB加工後、CNT生成のために真空加熱した結果が図5-4 (チップ2)、と図5-8 (チップ3) である。これら2つのチップをWフィラメントに固定後、第4章で述べた電界電子放出特性を測定する。

使用したアノードの穴径は $\phi=5.0\text{mm}$ のもので、測定したエミッション電流は、チップーアノード間のアノード電流と、チップー蛍光スクリーン間のスクリーン電流である。

### ＜クリーニングと測定＞

チップのクリーニングのため、Wフィラメントに2.0Aの電流を約20分流して加熱した。クリーニング終了後、加熱電流を1.5A流しながら、引き出し電圧を

0.1kV づつ3.5kVまで印加した。これを1サイクルとし、同じチップに対して、複数回同様の測定を行なった。  
再び電圧を印加する際は、同様の加熱クリーニングを行なった。

#### ＜チップ2の結果＞

図5-4に示したCNT生成確認済みのチップ2の結果を以下に示す。引き出し電圧を2.1kV~3.4kV印加したエミッションパターンを図5-11（測定1回目）に、引き出し電圧を2.2kV~3.5kV印加したエミッションパターンを図5-12（測定2回目）に示す。さらに、チップを一旦大気中に出し、再び真空排気を行い、同様のクリーニングの後、同様の条件で引き出し電圧を2.3kV~3.3kV印加した時のエミッションパターンを図5-13（測定4回目）に示す。また、この測定4回目のIV特性、2-2節で述べたFowler-Nordheim（FN）プロットを図5-14に示す。

#### ＜チップ3の結果＞

図5-8に示したCNT生成が確認できないチップ3の結果を以下に示す。引き出し電圧2.5kV~3.5kV印加したエミッションパターンを図5-13に示す。またIV特性、Fowler-Nordheim プロットは、アノード電流とスクリーン電流ともに図5-14に示す。

チップ4は、図5-10で見られた付着粒子の除去ができず、電子放出特性の測定はできなかった。

チップ2のエミッションパターンの結果と、電流電圧特性の結果から、パターンの中の1つのスポットが、1本のCNTからの、または複数本のCNTから成る1つの束からの電界電子放出を表し、明るいスポット以外にもいくつかのスポットが観察されていると分かる。

測定1回目の結果では、最も明るいスポット位置が3.3kV印加するまでは安定していたが、3.4kV印加時には変化し別の箇所が最も明るいスポットとなった。測定2回目は、測定1回目の3.4kV時に明るく光り始めた箇所が最も明るく光り、さらに電圧印加し3.4kV,3.5kV印加時にも最も明るい点の位置はほぼ安定していた。これ以降、同様の測定を行った結果も測定2回目とほぼ同じ傾向が見られた。また、一旦大気中に出し、再び真空引き後、同様のクリーニングを行った後の結果測定（測定4回目）のパターンからもほぼ同じパターンが観察された。

測定4回目の電流電圧特性の結果に示したとおりの引き出し電圧までしか、エミッション電流は安定せず、引き出し電圧2.5kVで、エミッション電流は、150nAまで安定していた（±0.3%）が、引き出し電圧を2.6kVに上げると、エミッション電流の安定度は極端に低下し（±10%）、それ以降は、エミッション電流は安定することはなかった。

いずれの測定でもエミッション電流が不安定になったときは、エミッション

パターンに大きな動き、点滅は見られないが、さらに引き出し電圧を上げた場合に点滅が起こり、さらに上げるとスポットの形状が変動し、点滅が激しくなっていた。

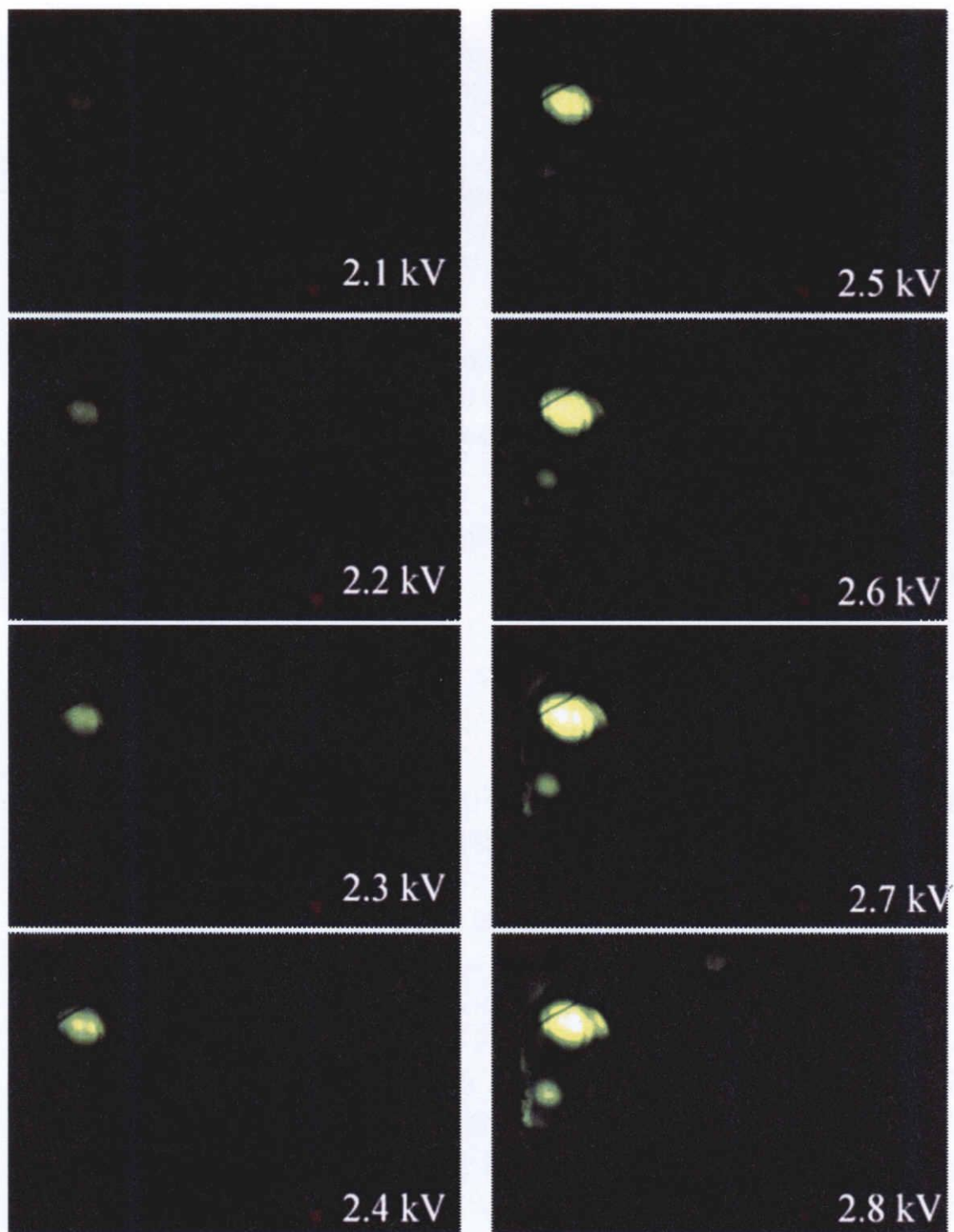


図 5-11-1. チップ 2 のエミッションパターン (測定 1 回目)

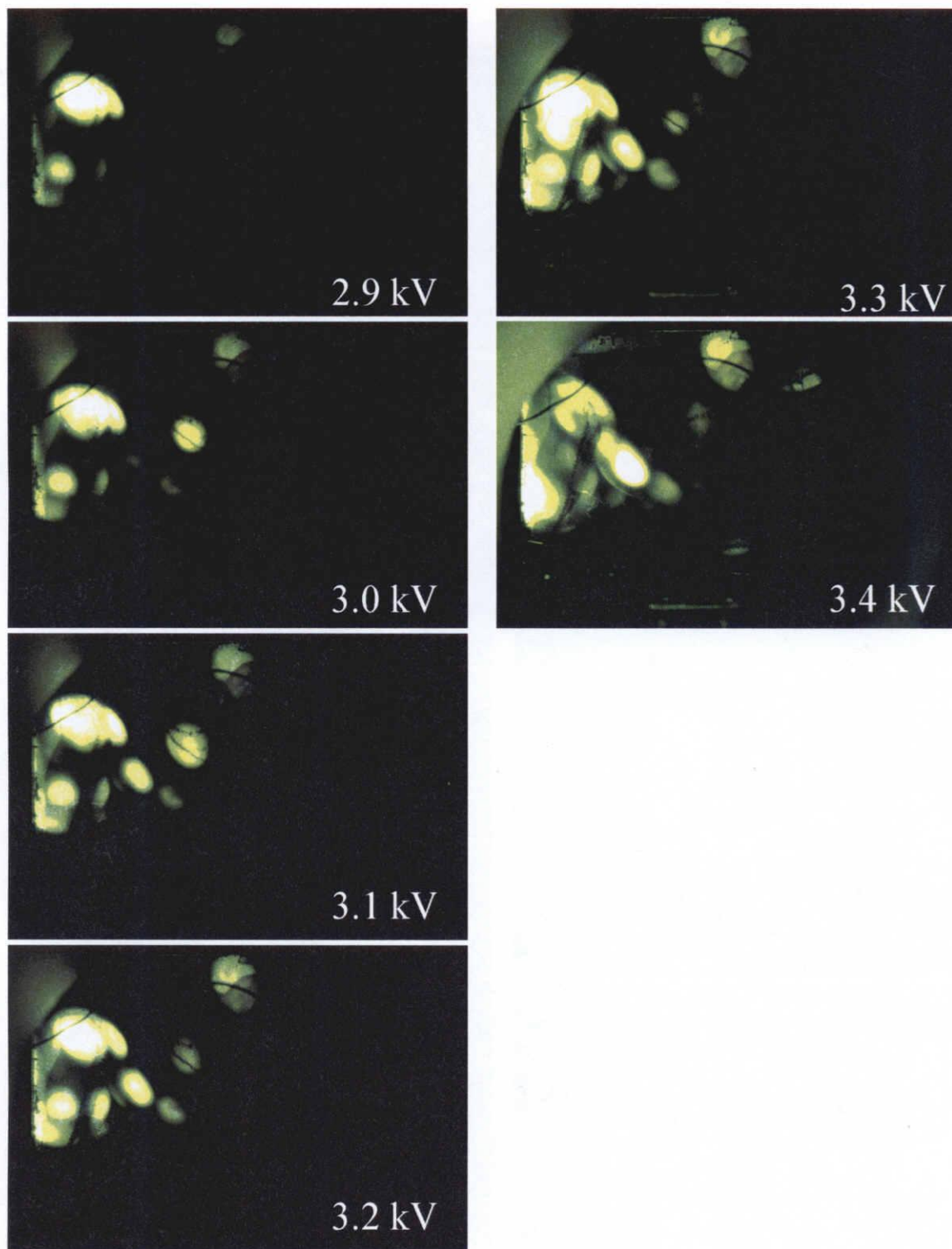


図 5-11-2. チップ 2 のエミッションパターン (測定 1 回目)



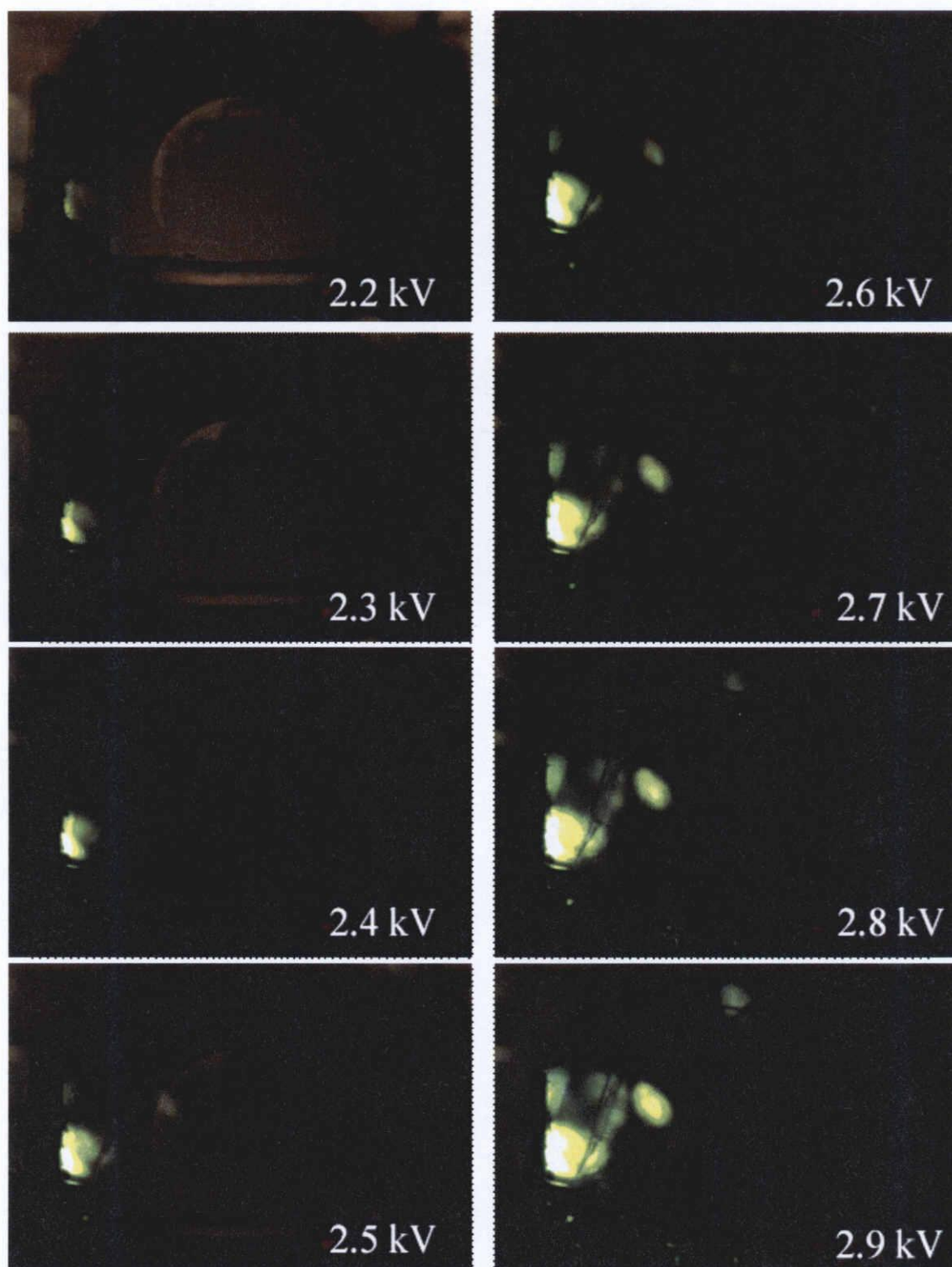


図 5-12-1. チップ2 のエミッションパターン (測定2回目)



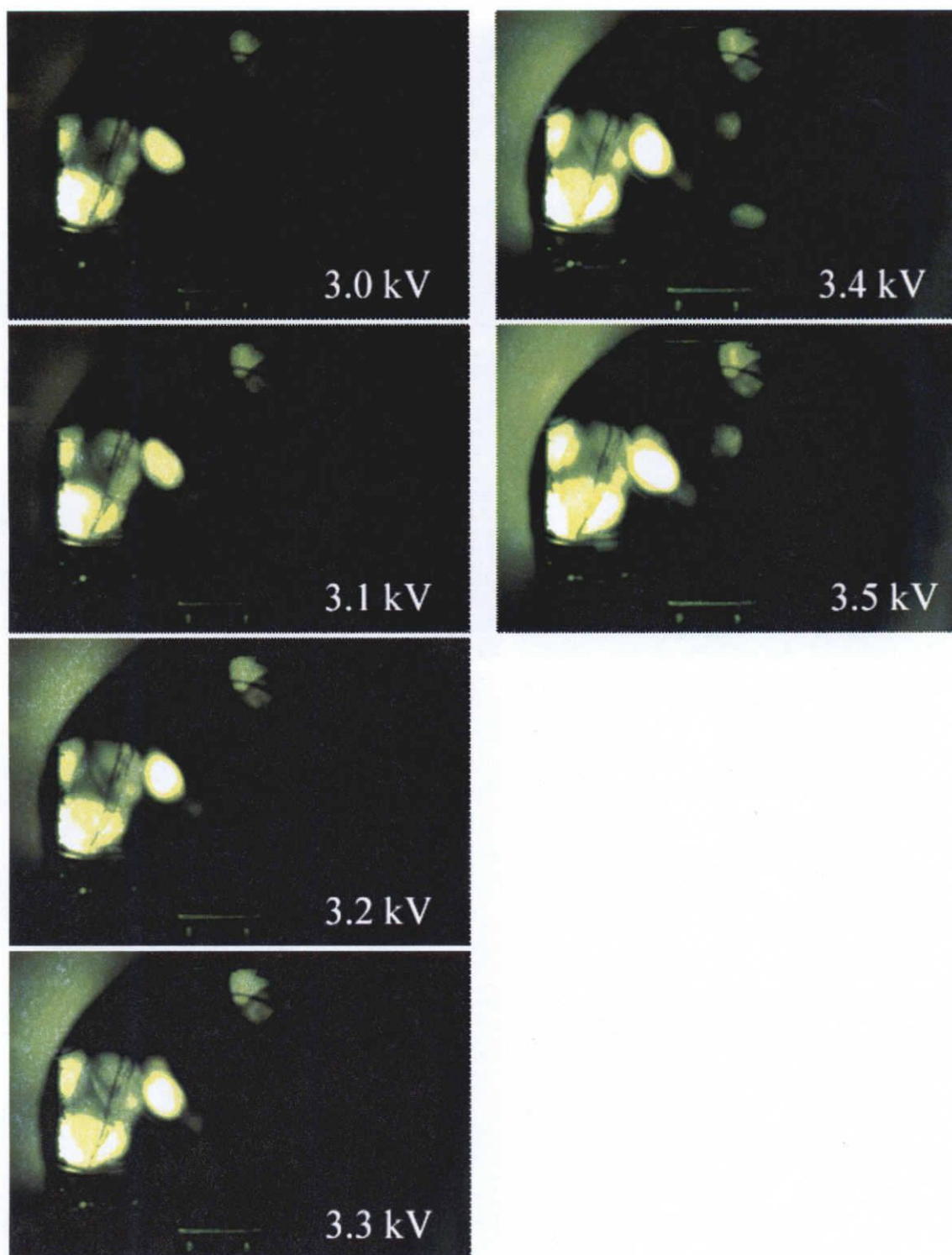


図 5-12-2. チップ 2 のエミッションパターン (測定 2 回目)

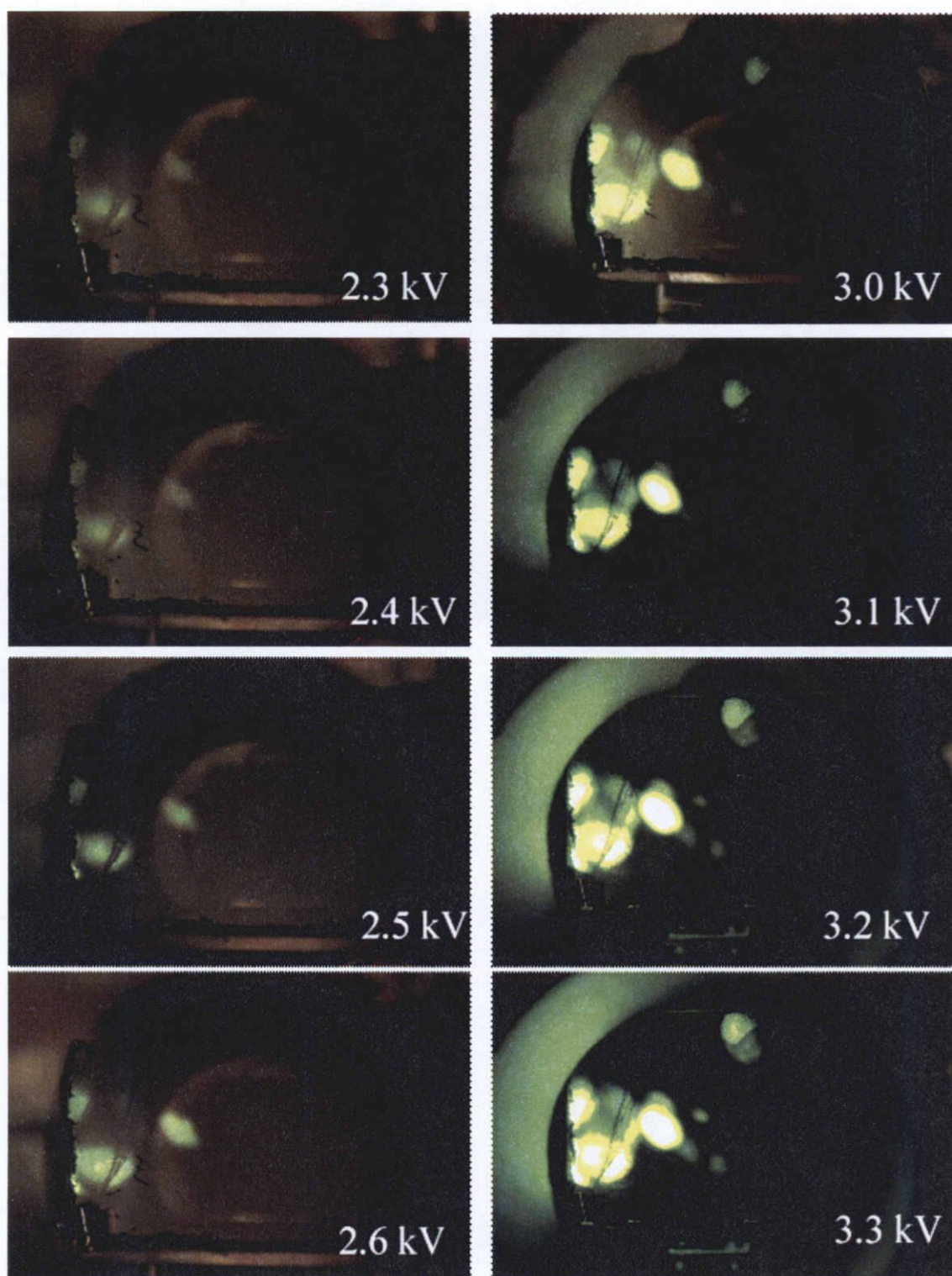
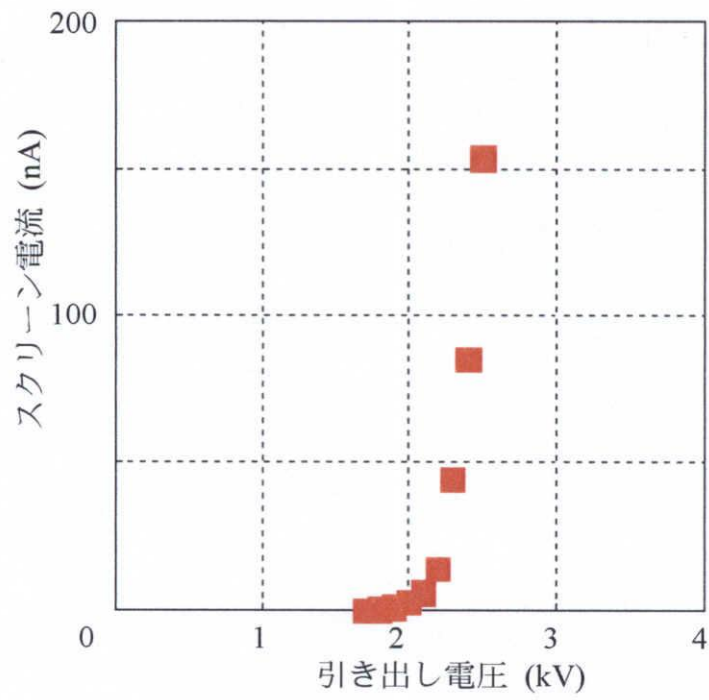
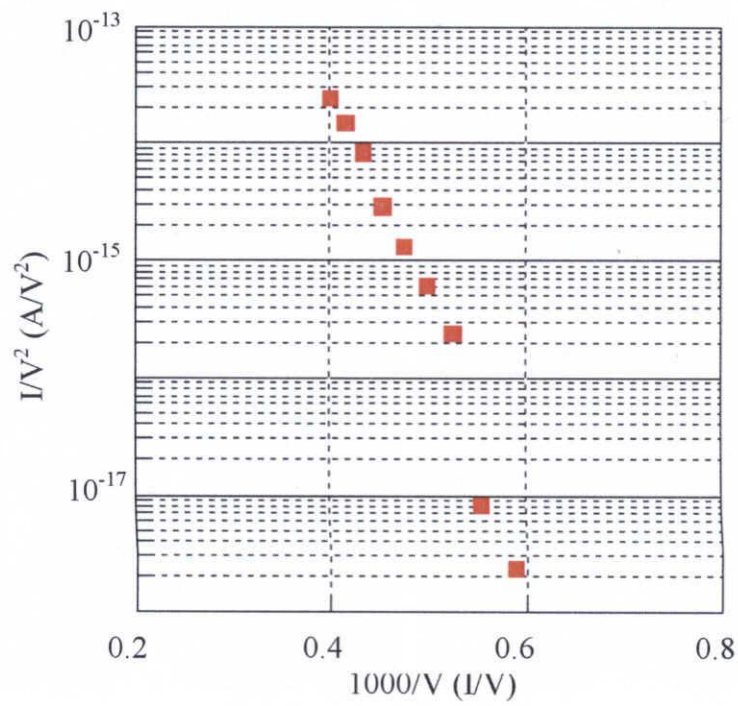


図 5-13. チップ 2 のエミッションパターン (測定 4 回目)



(a)



(b)

図 5-14. チップ 2 の電子放出特性  
(a): I-V 特性, (b): FN プロット



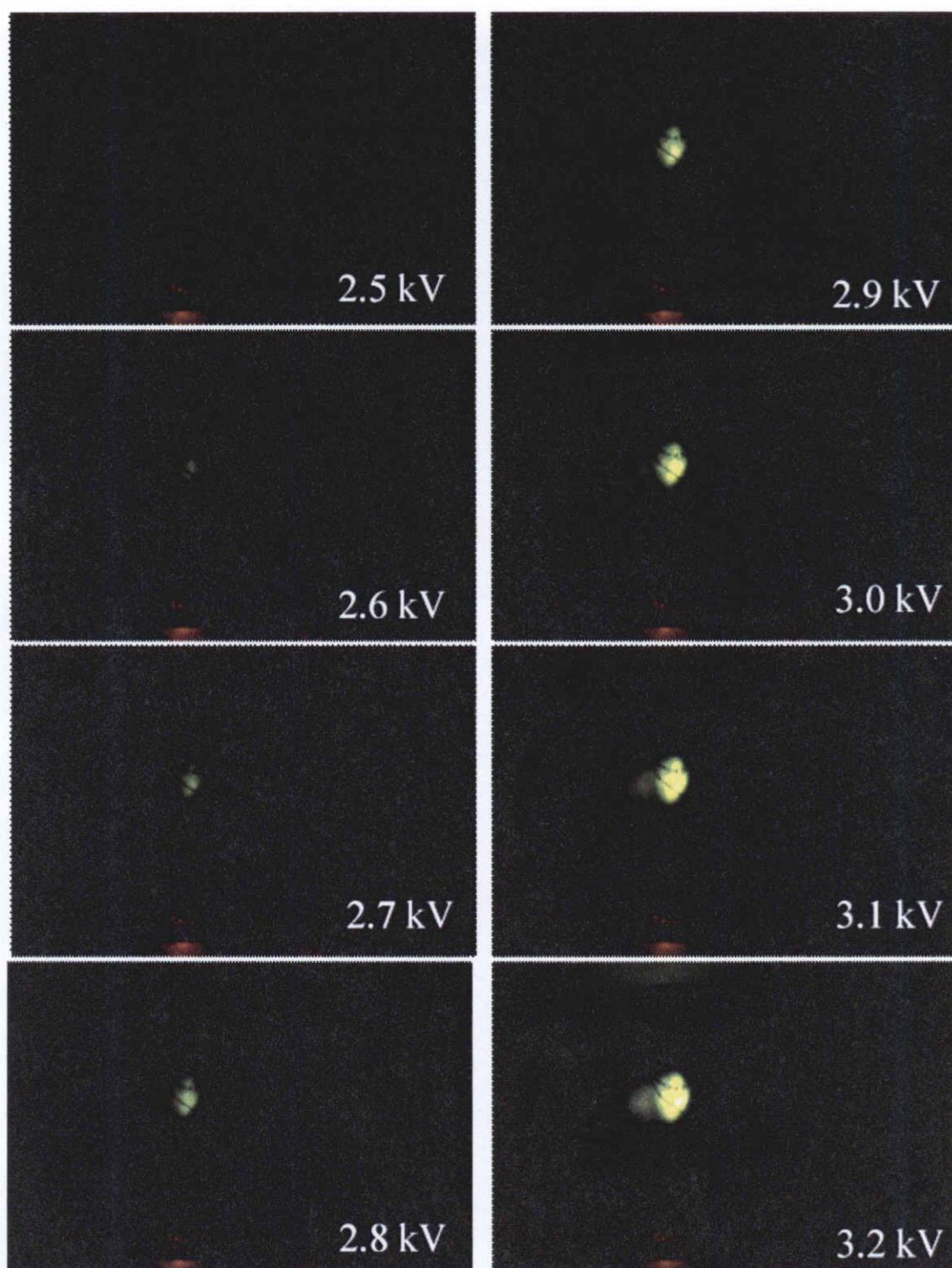


図 5-15-1. チップ 3 のエミッションパターン

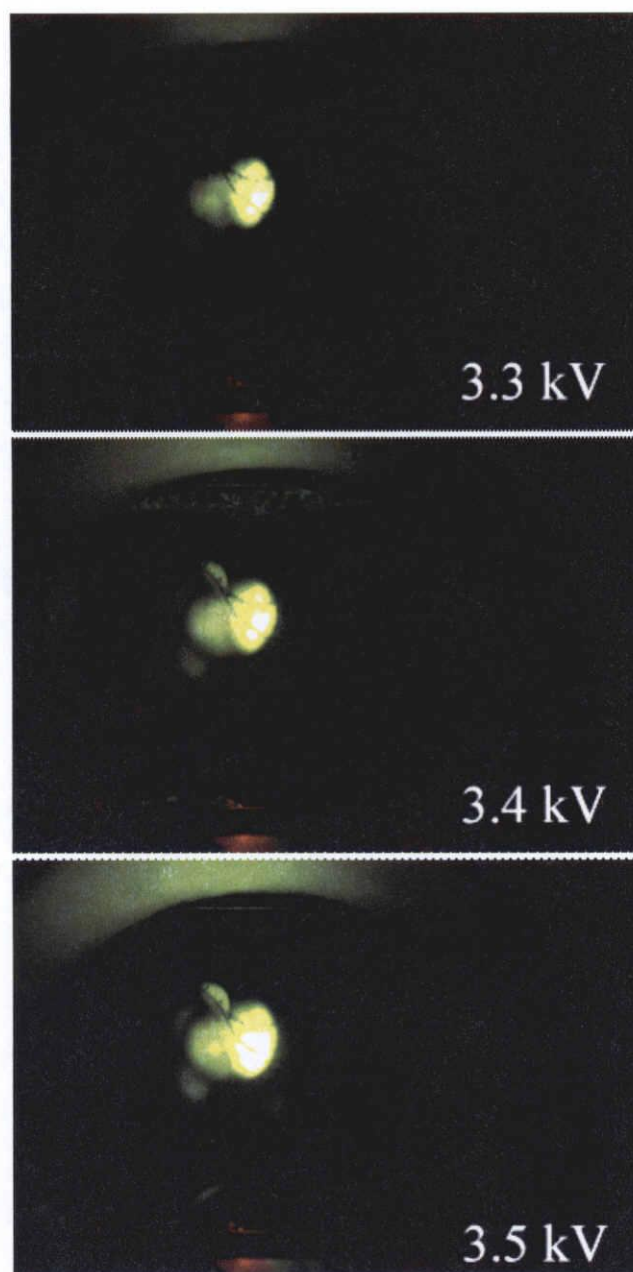


図 5-15-2. チップ 3 のエミッションパターン

以上の結果をまとめ整理する。

まず、チップ2 (SiO<sub>2</sub>保護膜とチップ横方向からのFIB加工によるチップ) については、横方向からの加工でチップ2の先端面へのダメージは少ないと考え、保護膜もFIB加工に対して特に丈夫という訳ではないSiO<sub>2</sub>を使用した。配向性のあるCNTが生成していることが分かる。この結果から、チップ横方向からの加工で、チップ先端面へのダメージは少なく、CNTチップ作製には有効な手順だと思われる。ただし、行なったチップ横方向からの加工は、ある1方向からの加工のみに留めており、先鋭化には限界があった(チップ2の先端面1μm×0.2μm)。そこで、チップ横方向でも、2方向からのFIB加工を行えば、さらに先鋭化は可能ではあることをしめした。この方法では、一旦加工して、別方向から加工するため保護膜が機能しない可能性もあったが、図5-10に見るように、CNTの生成が確認され、Al蒸着膜による保護膜が機能していることが分かった。一方、チップ3 (Wを保護膜とし、チップ真上(先端)方向からのFIB加工によるチップ) については、CNTの生成が確認できない。その理由としては、チップ真上方向からのビーム照射で0.2μm×0.2μm程度の小さい領域まで加工したことで、先端へダメージが大きくなったものと考えている。

ビーム方向の違いによるダメージの大きさと、チップ先端として残す先端領域の面積により受けるダメージの大きさの関係はさらなる実験により確認の必要があると考えられる。

チップ2、チップ3の電界電子放出実験について述べる。

チップ2のエミッションパターン、IV特性、FNプロットの結果から、現状の引き出し電圧範囲(0~3.5kV)で、測定2回目以降でのスポット位置はほぼ安定し、測定1回目のスポット位置変化が吸着分子等の影響ではなく、CNTチップ先端の形状変化によるものと考えられる。

測定4回目の電流電圧特性の結果に示したとおりの引き出し電圧までしか、エミッション電流は安定しておらず、いずれの測定でもエミッション電流が不安定になったときは、エミッションパターンに大きな動き、点滅は見られないが、さらに引き出し電圧を上げた場合に点滅が起こり、さらに上げるとスポットの形状が変動し、点滅が激しくなっていく。電流不安定となるのは、吸着分子等の影響と考えられ、より高真空での電子放出実験であれば、安定した電流量が得られるものと考えている。

スポットとチップ先端の関係については未確認であるが、チップ先端のTEM像(図5-4)に見られる先端のCNTの束から電子放出している可能性があり、実験後のチップ先端形状の確認、また、さらに電圧印加した場合のスポットの確認とその形状確認でひとつのスポットがCNTのどの箇所から放出されたものかの見当がつくと考えられる。

チップ3のエミッションパターン、I-V特性、FNプロットの結果からエミッションパターンからスポットは中心の1点とその周辺で小さなものが観察された。電流電圧特性の結果から、3.4kV、20nAの安定したスクリーン電流を確認し、このとき、170nAの安定したアノード電流を確認した。このように、スクリーン電流より多くのアノード電流が測定された。これは、エミッションパターンに観察されるスポット以外にも電子放出していると思われる。

いままでと同様のアノード径 $\phi=5\text{mm}$ のものを使用し、チップ位置、アノード位置も変えていないため、このような結果となった原因は分かっていない。

本章では、FIB加工により追加工したチップに配向性のあるCNTを先端にもつチップ2を作製し、その電界電子放出特性を測定し、チップの評価を行なった。また、先端面を $0.2\text{mm}\times 0.2\text{mm}$ と先鋭化した CNTの生成が確認できていないチップ3についても同様の測定実験を行なった。

チップ2は、引き出し電圧2.5kVで、エミッション電流は、150nAまで安定し（ $\pm 0.3\%$ ）、それ以降のエミッション電流は不安定（ $\pm 10\%$ 以上）となった。エミッションパターンはさらに引き出し電圧を印加することで不安定となったが、3.5kVまでの引き出し電圧では、スポットのわずかな変動、点滅、消滅はあるものの、測定2回目以降は、ほぼ同じ位置でエミッションパターンが観察され、チップ先端形状変化はないのではと考えられる。

チップ3は、アノード電流（170nA）が、スクリーン電流(20nA)より多く流れたことから、エミッションパターンに観察されたスポット以外に電子放出していると考えられるが、その原因はつかめていない。

微小領域へのCNT生成のために、最も先鋭化できると考えられるチップ真上方向からのFIB加工で、先端面（ $0.2\text{mm}\times 0.2\text{mm}$ 程度）に配向性のあるCNTを生成するために、チップ真上方向からのFIB加工でのCNTチップ作製を再度試みる必要があると考えられる。

## 6. 結論

本研究では、電子顕微鏡用カーボンナノチューブ電界放出電子銃の開発の基礎研究として、SiC表面分解法によるカーボンナノチューブチップの作製と評価について述べてきた。

先鋭化したSiC(000 $\bar{1}$ )面に配向性のあるCNTを生成することでCNTチップを作製し、作製したチップの電界電子放出特性を測定し、評価を行った。チップ作

製については、ダイヤモンド研削加工によるチップ先鋭化とそのダメージ層を除去する方法を確立し、CNTチップを作製可能とした。

ダイヤモンド研削加工とチップ横方向からのFIB加工により、 $1\mu\text{m}\times 0.5\mu\text{m}$ の先端面に先鋭化し、配向性のあるCNT生成に成功し、CNTチップを作製した。

チップ評価については、引き出し電圧 2.5 kV で、150 nAの安定したエミッション電流を確認し、この範囲内でスポット位置はほぼ安定したことが分かった。本研究で電顕用のCNTチップ作製の一応の可能性が見出せたと思われるが、残された問題は多い。

今後の展開としては、引き続き、より小さい微小表面でのCNTチップの作製、特性評価を行なう。特に、最も微小な表面形成に有効であると思われるチップ側方2方向からのFIB加工でのCNT生成が重要であると考ええる。

また、真空度の改善、放出面積、輝度等の測定が必要である。そして、最終的には、実際の電子顕微鏡に搭載し、その有用性を確認しなければならない。これは、本助成を受けた期間内に実現できなかったが、現在、W電界方室電子銃を持つプロトタイプ100kV透過顕微鏡を稼働させ、本研究で得られたCNTチップ搭載のための準備中である。



## 参考文献

- 1) T. Tanji, S. Manabe, K. Yamamoto and T. Hirayama: Electron Differential Microscopy Using an Electron Trapezoidal Prism., *Ultramicroscopy*, **75**, 197 (1999).
- 2) T. Tanji, K. Urata, K. Ishizuka, Q. Ru and A. Tonomura: Observation of Atomic Surface Potentials by Electron Holography., *Ultramicroscopy*, **49**, 259 (1993).
- 3) 山本和生・丹司敬義・日比野倫夫・平山司：高精度位相シフト電子線ホログラフィ，*電子顕微鏡*, **36**, 71 (2001).
- 4) A. V. Crew, D. N. Eggenberger, J. Wall and L. M. Welter: *Rev. Sci. Instr.*, **39**, 576 (1968).
- 5) A. Tonomura, J. Endo, T. Matsuda, *Optik*, **53**, 143 (1979).
- 6) L. W. Swanson: *J. Vacuum Sci. Technol.*, **12**, 1228 (1975).
- 7) C. Oshima: *Ultramicroscopy*, **78**, 27 (1999).
- 8) H. W. Fink, H. Schmid, H. J. Kreuzer and A. Wierzbicki: *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1543 (1991),
- 9) S. Iijima: *Nature*, **354**, 56 (1991).
- 10) N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schoots and T. H. Oosterkamp: *Nature*, **420**, 393 (2001)
- 11) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L346 (1998).
- 12) M. Kusunoki, M. Rokkaku and T. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2620 (1997).
- 13) M. Kusunoki, T. Suzuki, K. Kaneko and M. Ito: *Philos. Mag. Lett.*, **79**, 153 (1999).
- 14) R. H. Fowler and L. Nordheim: *Proc. R. Soc. London Ser. A.*, **110**, 683 (1928).
- 15) 堀内繁雄: 高分解能電子顕微鏡, 共立出版, (1988).
- 16) 日本表面科学会編: 透過型電子顕微鏡, 丸善株式会社, (2001).
- 17) 齋藤弥八, 坂東俊治: カーボンナノチューブの基礎, コロナ社, (1998).
- 18) A. G. Rinzier et al.: *Science*, **269**, 1550 (1995).
- 19) Y. Saito, K. Hata, and T. Murata: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39**, L271 (2000).
- 20) S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe and O. Zhou: *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 4007 (2000).

- 21) K. Matsumoto, S. Kinoshita, Y. Gotoh, T. Uchiyama, S. Manalis, and C. Quate: Appl. Phys. Lett., **78**, 539 (2001).
- 22) Y. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: J. Cryst. Growth., **43**, 208 (1978).
- 23) M. Kusunoki, T. Suzuki, T. Hirayama, and N. Shibata: Appl. Phys. Lett., **77**, 531 (2000).
- 24) H. Fuma, T. Murata, A. Miura, N. Sugiyama, A. Okamoto, T. Tani and H. Kano: 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.30 No.2 (1995.6)
- 25) A. Okamoto, N. Sugiyama, T. Tani, and N. Kamiya: 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.33 No.2 (1998.6)
- 26) C.D. Fung, and J.J. Kopanski: Appl. Phys. Lett., **45**, 757 (1984).
- 27) N.Tokura, K.Hara, Y.Takeuchi, T.Miyajima, and K.Hara: Inst. Phys. Conf. Ser. **142**, Chapter3, 63 (1996).
- 28) 村田年生, 夫馬弘雄, 三浦篤志, 加納浩之, 多賀康訓, 橋本雅文: SiC及び関連ワイドギャップ半導体研究会第2回講演会予稿集, 33 (1993).

## Development of a new electron source for an electron microscope using self-aligned carbon nanotubes (I)

°K. Tatsumi, K. Miyashita, T. Tanji, M. Ichihashi\*, M. Kusunoki\*\* and A. Okamoto\*\*\*

*School of Engineering, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan*

\* *CIRSE, Nagoya University, Nagoya 464-8603, Japan*

\*\* *Japan Fine Ceramics Center, Nagoya 456-8587, Japan*

\*\*\* *Toyota Central R&D Labs, Inc., Nagakute, Aichi 480-1192, Japan*

A new field emission electron gun (FEG) using carbon nanotubes is under development for use in electron microscopes. A base tip formed of an SiC single crystal is heated in a vacuum, so that self-aligned carbon nanotubes are formed on a small top surface. Mounted on a hairpin filament and set into an electron gun, the tips are investigated their emission characteristics.

Highly bright and highly coherent electron sources using carbon nanotubes have been investigated for use in electron microscopes. In the FEG experiments reported thus far, nanotubes synthesized and collected in other systems have been pasted on filaments [1]. In the present experiment, SiC tips with well-aligned carbon nanotubes [2] on their top surfaces were utilized as the electron emitter of an electron microscope, resulting in easy handling and easy operation.

A scanning electron microscope image (fig. 1a) shows a base tip quarried by a precision crystal cutter from an SiC single crystal with a (000-1) surface. After etching in a KOH aqueous solution and washing chemically, the tip is made thinner by additional processing using a focusing ion beam (FIB) so that the area of the top surface of the tip shown in fig. 1b is  $0.5\ \mu\text{m} \times 1.0\ \mu\text{m}$ . Heat treatment at  $1700^\circ\text{C}$  in a vacuum of 1.0 Pa grew aligned nanotubes on the top surface of the tip, as shown in the TEM image (fig. 1c).

Field emission characteristics were measured in a vacuum  $4 \times 10^{-7}$  Pa for a tip heated at  $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ . The emission current (I) and supplied voltage (V) characteristic shown in fig. 2 ensure the field emission of electrons. The emission current and emission patterns were stable ( $\pm 0.3\%$ ) below the supplied voltages of 2.5 kV and 3.5 kV, respectively.

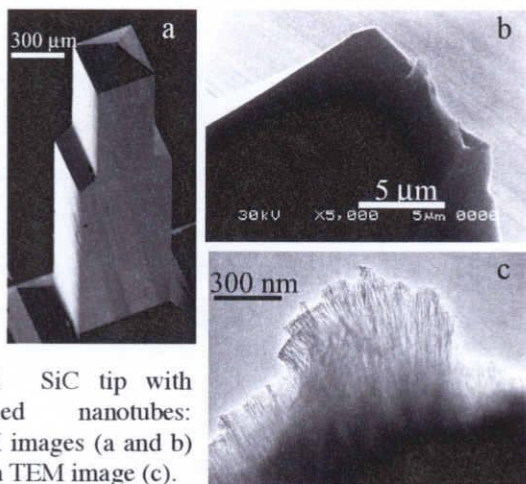


Fig.1 SiC tip with aligned nanotubes: SEM images (a and b) and a TEM image (c).

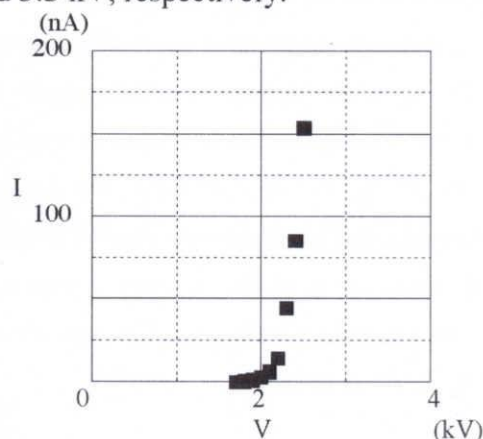


Fig.2 Emission current (I) and supplied voltage (V) characteristic of a carbon nanotube tip.

[1] Y. Saito, K. Hata and T. Murata, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L271 (2000).

[2] M. Kusunoki et al., Appl. Phys. Lett., **77**, 531 (2000).

Corresponding author: Takayoshi Tanji

Tel/Fax +81-52-789-4436/+81-52-789-3155, E-mail: tanji@nuee.nagoya-u.ac.jp

## Development of a Noble Field Emitter using Carbon Nanotubes

Koji Tatsumi<sup>1</sup>, Takayoshi Tanji<sup>1</sup>, Mikio Ichihashi<sup>2</sup>, Michiko Kusunoki<sup>3</sup>, Atsuto Okamoto<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Department of Electronics, Graduate School of Engineering, Nagoya University

<sup>2</sup>Center for Integrated Research in Science and Engineering, Nagoya University

<sup>3</sup>Japan Fine Ceramics Center

<sup>4</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc.

---

### Abstract

The procedure of producing a field emitter using carbon nanotubes is described. We produced carbon nanotubes by the surface decomposition of silicon carbide. A SiC single crystal is polished well to produce a smooth (000-1) surface. Then, a SiC single crystal is cut into a tip. The tip is then etched by FIB in order to reduce dimensions of the top. Finally, the tip area of the CNT has been formed to a 0.3  $\mu\text{m}$  x 0.3  $\mu\text{m}$  square. The field emission properties and an emission pattern of the tip are also shown.

---

Recently, carbon nanotubes have attracted great interest because of their unique structural, electrical and mechanical properties, which include high aspect ratio, high mechanical strength, and chemical stability. In addition, applications such as field electron emitters, hydrogen storage media, and battery electrodes, which take advantage of these properties, are strongly expected. The present study examines the application of carbon nanotubes as field electron emitters, in particular, for an electron microscope. Various promising results for this application have been reported previously. Most of the carbon nanotubes examined were prepared by arc discharge, thermal chemical vapor deposition (CVD) or laser ablation. We herein report the field emission properties of carbon nanotubes produced by the surface decomposition of silicon carbide (SiC) [1].

A field emitter tip in which the upper portion is coated with aligned carbon nanotubes is referred to as a carbon nanotube (CNT) tip. The procedure by which to produce a CNT tip from a SiC single crystal is described below.

First, a SiC single crystal is polished well to produce a smooth (000-1) surface because carbon nanotubes cannot grow on a rough surface. Then, a SiC tip (Fig.1) is mechanically cut out from a SiC single crystal. At this stage, its top surface is a rectangle of 1  $\mu\text{m}$  x a few  $\mu\text{m}$ . The tip is then

etched by FIB in order to reduce dimensions of the top to  $0.3\text{ }\mu\text{m} \times 0.3\text{ }\mu\text{m}$ .

After this process, the tip is heated at 1700 K, for 6 hrs in a vacuum of  $1 \times 10^{-2}$  Pa using an electric resistance carbon heater. By surface decomposition of silicon carbide, aligned carbon nanotubes are selectively produced on the top perpendicular to the SiC(000-1) surface, and the SiC tip is changed into a CNT tip.

Finally, the CNT tip is heated again at 1700 K, for 10 hrs in a vacuum of  $1 \times 10^{-4}$  Pa. This procedure grows graphite layers and enhances the conductance of the CNT tip. The CNT tip is mounted on a tungsten filament, and its characteristic as a field emitter are examined.

Figure 2 is a TEM image of the top of the CNT tip. Since the top of the CNT tip is about  $0.3\text{ }\mu\text{m}$  in thickness, individual nanotubes are not easy to resolve clearly by TEM. However, we can see that aligned carbon nanotubes having a length of approximately 200 nm have grown on the top of the tip.

A schematic diagram of the experimental set-up is shown in Fig. 3. The probe current of 150 nA is stably extracted from the CNT tip at 2.5 kV, but over 2.5 kV, the stability decreases abruptly. Figure 4 shows an emission pattern from the tip.

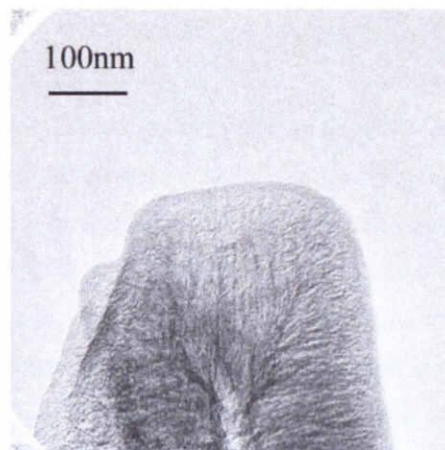
In conclusion, the tip area of the CNT has been formed to a  $0.3\text{ }\mu\text{m} \times 0.3\text{ }\mu\text{m}$  square while maintaining the smoothness of the SiC(000-1) surface. Aligned carbon nanotubes have been produced on the top of the tip. Their field emission properties will be presented herein.

#### Reference

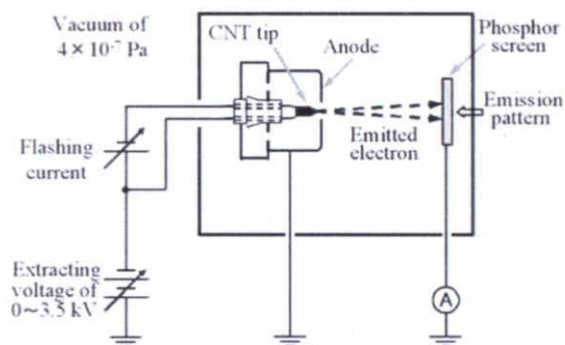
- [1] M.Kusunoki et al., *Philos.Magn.Lett.***79**(1999)153



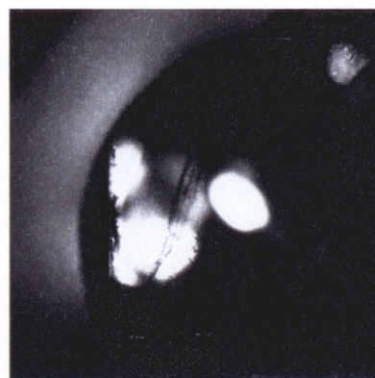
**Fig.1** SEM image of SiC tip that was cut out from a SiC single crystal.



**Fig.2** TEM image of the top of the CNT tip. Alined carbon nanotubes are seen perpendicular to the SiC(000-1) surface.



**Fig.3** Schematic diagram of the experimental set-up.



**Fig.4** Emission pattern from the CNT tip