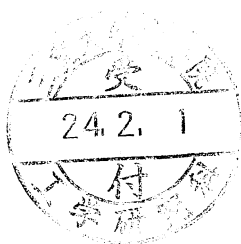


不均一触媒形成による
カーボンナノチューブ薄膜の
モルフォロジ制御



平成 23 年度

三重大学大学院 工学研究科

博士前期課程 電気電子工学専攻

電子設計システム研究室

渡辺 将章

目次

第1章 序論.....	3
1-1 カーボンナノチューブ(CNT).....	3
1-2 CNT の生成方法.....	3
1-2-1 アーク放電法	3
1-2-2 レーザー蒸発法	4
1-2-3 化学気相成長法	4
1-3 CNT の応用.....	5
1-3-1 量子デバイスへの応用	5
1-3-2 CNT の SPM 探針への応用	5
1-3-3 CNT の電界放出陰極への応用	6
1-4 本研究の目的	8
第2章 理論.....	12
2-1 スパッタリング法による成膜.....	12
2-2 化学気相成長(CVD)法.....	17
2-3 CNT の成長メカニズム.....	18
2-4 電界放出現象	21
第3章 実験方法	24
3-1 実験概要	24
3-2 CNT 成長用基板の作成.....	24
3-2-1 基板準備	24
3-2-2 マスク	24
3-2-3 触媒薄膜形成	25
3-3 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による評価	27
3-4 熱 CVD 法による CNT 成長.....	28

3-5 触媒堆積基板の大気中強制酸化処理.....	30
3-6 走査型電子顕微鏡(SEM)による CNT 評価	30
3-7 電子放出プロファイル装置による電界電子放出特性の測定.....	32
3-7-1 電流-電圧特性(I-V 特性)の測定.....	33
3-7-2 電流密度の面内分布の測定	33
第 4 章 結果と考察	34
4-1 CNT 成長量の触媒膜厚依存性.....	34
4-1-1 CNT 薄膜の触媒膜厚依存性.....	34
4-1-2 CNT ピラーアレイの触媒膜厚依存性.....	39
4-2 CNT 成長量への触媒強制酸化の影響	43
4-2-1 CNT 薄膜の強制酸化触媒膜厚依存性.....	43
4-2-2 CNT ピラーアレイの強制酸化触媒膜厚依存性.....	46
4-3 CNT ピラーアレイのスパッタ圧力依存性	50
4-4 電界放出特性の評価	54
第 5 章 まとめ	66
参考文献.....	68
謝辞	70

第1章 序論

1-1 カーボンナノチューブ(CNT)

カーボンナノチューブ(carbon nanotube : CNT)は1991年に飯島澄男氏によりアーク放電法でフラーレンを作製した後の炭素電極の中に発見された[1]。CNTの基本骨格は、グラファイトの一枚面(グラフェンシート)を直径数 nm から数十 nm、長さは数 μm から数十 μm 程度の筒状構造になるように巻いたものである。CNTには多層と単層の二種類があり、多層 CNT(multi-walled CNT : MWCNT)は直径の異なる CNT が同心円筒状になっており、これが上記 1991 年に発見されたものである。さらに 1993 年に金属混合炭素電極を用いたアーク放電すす中に単層 CNT(single-walled CNT : SWCNT)が発見された。

CNT は長さ と 直径 の比(アスペクト比)が 1000 以上あり、柔軟で引っ張り強度(50 GPa)は同じ重さ当たりで比較すると、鉄のワイヤーの 10 倍以上になる[2]。さらに化学的に安定であり、結晶構造の幾何学的な違いにより金属にも半導体にもなるという興味深い性質を持っている[3]。以上の特徴から、後述するように CNT は走査型プローブ顕微鏡(SPM)の探針や電界放出型電子源のエミッタ、電界効果トランジスタなどの電子デバイスへ応用できると期待されている[2,3]。

1-2 CNT の生成方法

CNT の 3 つの代表的な生成方法として、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長(CVD)法があげられ、多くの研究者によって研究がおこなわれている。この 3 つの生成方法の特徴について述べる。

1-2-1 アーク放電法

アーク放電(arc discharge)法は、Krätschmer と Huffman らによって 1990 年に発表されたフラーレンの最初の多量合成法として知られている[4]。1991 年に飯島澄男氏による多層カーボンナノチューブの発見以来、フラーレン合成と同様にアーク放電法はカーボンナノチューブの合成方法として確立された。この方法では条件を適切に選ぶことにより単層、多層どちらの CNT も生成することができる。MWCNT を生成する場合、純粋な炭素を放電の電極に使用して、この電極間に直流アーク放電を発生させる。するとアーク放電により高温になった陽極から蒸発した炭素が陰極表面に凝縮し、陰極堆積物を形成する。MWCNT はこの陰極堆積物中に形成される。アーク放電を行う際の雰囲気ガスはヘリウム、

水素ガスなどであるが、空気中のアーク放電でも MWCNT を得ることができる。単層 CNT を合成する場合、成長を促す金属触媒を炭素と一緒に気相に供給する必要がある。金属を炭素と同時に蒸発するために、陽極炭素棒に金属を混合したコンポジットを用いる。SWCNT 生成に使用されている金属触媒は鉄族、白金族に属する。単一の金属を用いるよりも、2~3 種類の金属を適切に混合して用いると SWCNT の収量が飛躍的に上昇する[5]。

1-2-2 レーザー蒸発法

レーザー蒸発法では、1200℃に加熱したアルゴンガスの流れの中で、金属触媒を混合したグラファイトを可視パルス・レーザー光により昇華する。電気炉の中に置かれた石英管の中央部にグラファイト試料を設置し、アルゴンガスの流れの上流側からレーザーを照射し蒸発すると、電気炉の出口付近に置かれた冷却トラップの表面に単層カーボンナノチューブの束が付着する。アーク放電法と比較するとレーザー蒸発法は単層カーボンナノチューブの生成効率が高いが、装置的なスケールアップが困難であるために、グラム量以上の単層カーボンナノチューブを合成するのが難しい[4]。よって、多量合成を目指すよりも少量の高品質の単層カーボンナノチューブを得る目的のために、あるいはカーボンナノチューブの生成機構を探るために適した実験法である。

1-2-3 化学気相成長法

化学気相成長法(Chemical Vapor Deposition : CVD)はさまざまな物質の薄膜を形成する蒸着法のひとつで、反応管炉内で加熱した基板上に、目的とする薄膜の成分を含む原料ガスを供給し、基板表面あるいは気相での化学反応により膜を堆積する方法である。この方法で CNT を成長させる場合、基板としてシリコン、石英ガラスなどが用いられ、その上に Fe、Co、Ni などの金属を触媒として固定する。反応温度の 600~900℃まで昇温することによって基板上に金属ナノ微粒子が形成され、そこに気相中からアセチレン、メタンなどの炭化水素ガスを導入すると金属微粒子と接触して触媒反応が起こる。金属中に炭素原子が溶け込み、炭素が飽和状態になると炭素が結晶化して析出する。このとき、析出した炭素がグラファイト化してチューブ状の構造をとる。CVD 法は触媒、炭素源の種類、反応温度、時間、管内圧力など、成長する CNT の長さや結晶性を制御できる多くのパラメータをもっているのが特徴である。CVD 法では装置が単純な構造をしており、反応管や電気炉を大きくすれば容易にスケールアップが可能であるために、アーク放電法、レーザー蒸発法では不向きとされている大量合成に適していると言われている。また、基板への直接成長が可能であるという最大の利点がある。

1-3 CNT の応用

1-3-1 量子デバイスへの応用

シリコンなど従来の半導体では、電気伝導を生じさせるために、不純物ドーピングを行う。不純物を導入した場合には、不純物がエネルギー準位を作るのに必要な不純物周りの空間が一般に **10 nm** 程度必要となり、ナノメートルオーダーの量子細線デバイスは不純物半導体素材では困難となる。CNT の特徴は、ドーピングなしに幾何学的構造の変化のみで、金属チューブ、狭い半導体ギャップのチューブ、広い半導体ギャップのチューブ(絶縁体的チューブ)というように電子物性を変化させるのが可能なことである。CNT に平行に磁場をかけると、その物性を半導体から金属、あるいはその逆と変化させることができる。すなわち、磁場を変化させることにより電気抵抗の振動が観測される。したがって、不純物ドーピングを必要としないために、チューブそれ自体の大きさを極限とする量子デバイスが可能となる[1]。その例として、FET のソース - ドレイン電極間に成長した半導体 CNT に、化学処理により欠陥を導入する。そして、実効的に数ナノメートルの微細ドットを形成することにより、室温で動作する単一電子トランジスタを形成することができる。図 1-3-1-1 に、そのトランジスタと AFM 陽極酸化法を用いた欠陥導入の模式図を示す[6]。

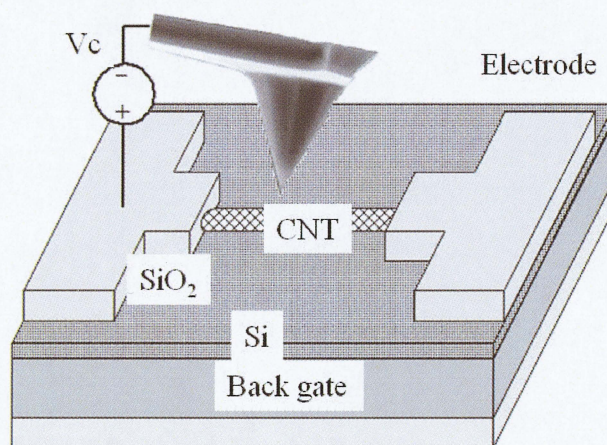


図 1-3-1-1 AFM 陽極酸化法による欠陥導入とトランジスタ模式図[6]

1-3-2 CNT の SPM 探針への応用

走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope : SPM)は、先端を尖鋭にした金属探針によって、物質の表面を走査して表面凹凸像を観察する顕微鏡である。探針を試料に近づけ、その時に働く原子間力を検出する原子間力顕微鏡(Atomic

Force Microscope : AFM)や、金属探針を試料表面に近づけ、そこに流れるトンネル電流をマッピングする走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscope : STM)などがある。この探針として、一般的にシリコンやタングステンなどを尖鋭化して用いる。これらの曲率半径は数 nm~数 10 nm 程度である。先端の曲率半径が分解能を決定し、この値が小さいほど高い分解能が得られるが、先端部分の開き角は $35\sim 70^\circ$ 程度であり、深い凹凸を忠実に再現することができない。また、先端を尖鋭にすることにより、強度的に非常に弱く、摩耗も激しくなり寿命が著しく低下するという問題がある。

CNT の曲率半径は数 nm 程度であり、SPM 探針として応用することで非常に高い分解能を得ることができる。また、CNT はアスペクト比が極めて大きく、開き角が 0° であるために、これまでの大きな開き角をもつ探針では不可能であった深い急峻な凹凸を忠実に再現することができる。従来のように、シリコンやタングステンの探針では、試料表面との衝突で容易に欠ける、試料を傷つける可能性があるが、CNT は高い弾性力があり破損することが無く長寿命であり、試料を傷つける可能性の減少が期待できる。図 1-3-2-1 に CNT 探針の例を示す[7]。

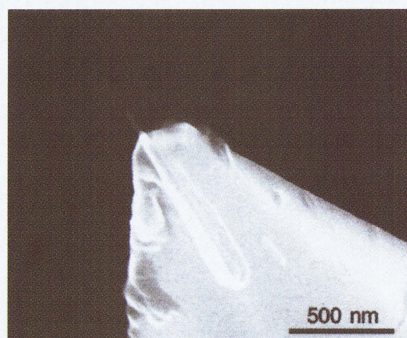


図 1-3-2-1 CNT 探針の SEM 像[7]

1-3-3 CNT の電界放出陰極への応用

固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内にとじ込めている表面のポテンシャル障壁が低くかつ薄くなり、電子がトンネル効果により、真空中に放出される。この現象を電界放出(field emission)という。電界放出を観測するには、 10^7 [V/cm]オーダーの強い電界を表面にかけなければならない。このような強電界を実現するために、通常は先端曲率半径が数 nm~数 10 nm 程度の金属針が用いられる。金属針に電圧をかけると、尖った先端に電界が集中し、必要とされる強電界が得られる。この現象を利用し、シリコン基板上に半導体プロセスにより円錐形状の突起をアレイ状に配列させたフィールドエミッタアレイ(FEA)を形成し、ディスプレイ用の電子源として応用する研究が行われてきた。しか

し、FEA が均一に形成された場合でも、電界放出中に強電界により発生した残留気体分子のイオンによる突起への衝撃による FEA の破損が引き起こされ、FEA から面内の均一性が良好な電界放出を長時間にわたり得ることは困難とされてきた。CNT は鋭い先端、化学的に安定、機械的に強靱などの性質をもち、前述の問題を解決する新たな電界電子放出源として期待され、応用に向けた研究が盛んに行われてきた。伊勢電子工業 (現：ノリタケ伊勢電子株式会社) と三重大学 (現：名古屋大学) の齋藤弥八らが 1998 年に発表した、MWCNT を電子放出源として利用した蛍光表示管を図 1-3-3-1 に示す[8]。

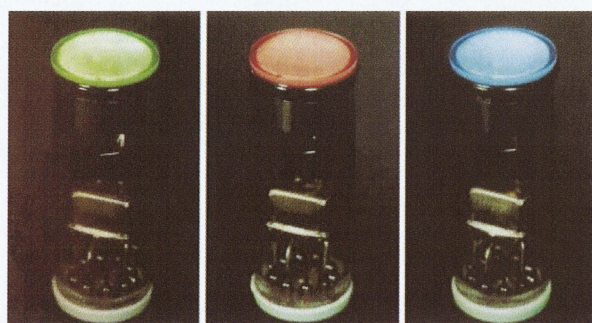


図 1-3-3-1 電子源として CNT を利用した蛍光表示管[8]

一方、CNT からの電界放出の基礎特性を明らかにするための試みも報告されている。カーボンファイバーの先につけた一本の多層 CNT(MWCNT)からの電界放出が Rinzler らにより調べられ、80 V 以下の電圧で (エミッタ - 陽極間の距離は 1mm)、0.1~1.0 μA の放出電流が得られることが示された[9]。孤立 CNT からの電界放出は Fransen らによっても行われ、放出電子のエネルギー幅が測定された[10]。その結果、0.11~0.25 eV のエネルギー幅が観察されるとともに、エネルギー分布のピークが印加電圧とともに変化する(-5.0 meV/V)ことも示された。高分解能 SEM の電界放出エミッタとしてタングステン単結晶が用いられているが、この場合のエネルギー幅は 0.3 eV 程度であり、CNT はエミッタとして優れた性能を持っている。

de Heer らは、面積が約 1 mm^2 で MWCNT の平均密度が $\sim 10^9 \text{ cm}^{-2}$ の MWCNT フィルムからの電界放出の実験を報告した[11]。陰極 - 陽極間距離を $30 \mu\text{m}$ とし、195 V の電圧(平均電界 $6.5 \text{ V}/\mu\text{m}$)をかけることにより、 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を得た。MWCNT フィルムは、同じ炭素からできたダイヤモンド様炭素 (diamond-like carbon; DLC)膜[12]よりも優れた電子放出特性(低い駆動電圧、高い電流密度、安定性)を有している。

CNT のフィールドエミッションディスプレイへの応用

フィールドエミッションディスプレイ(Field Emission Display : FED)は、その名前から分かるように電子の電界放出を利用したディスプレイである。電子線から発生した電子を蛍光体に照射して電子線励起発光を行う CRT と同じ発光原理を用いているが、1 個の電子源から発生する電子線を画面上に順次走査して画像を描く CRT とは異なり、画面の画素ごとに対応した複数の平面上電子源を用いることが特徴である。FED では電子線の走査が不要となるので薄型ディスプレイとなり、以下の特長を有する。画面ひずみが無く、CRT と同程度の発光品質をもつ、蛍光体での発光効率が高いために低消費電力である、使用温度範囲が広い、画像表示が μ オーダーと高速である、上下左右約 160 度以上の高視野角である。CNT は FED の電界放出電子源として有望であり、電子放出源として用いれば、低電圧で動作する FED の実現が期待できる。この応用の為にスクリーン印刷による CNT 陰極の形成や CVD 法を用いた薄膜パターンの電界電子放出が報告されている[13]。実際に CNT を電界電子放出源として利用した FED を図 1-3-3-2 に示す[14]。FED の電子源として、CNT の応用の幅を広げていくための現在の課題は放出電流の均一性の改善と駆動電圧の低減である[15]。

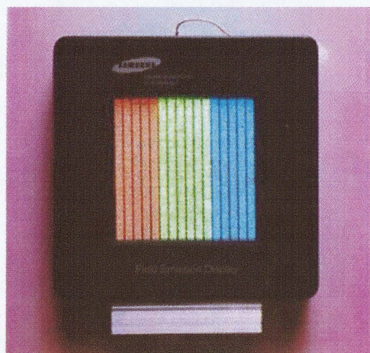


図 1-3-3-2 CNT を電子源として応用した FED[14]

1-4 本研究の目的

前述のように FED 用電子源として応用するために、CVD 法による CNT 成長が行われている。CVD で平面基板上に CNT を成長させると、CNT が密集して膜状に形成される。いわゆる CNT 薄膜となる。この CNT 薄膜が良好な電界電子放出特性を持つかどうかは、個々の CNT のアスペクト比と先端の鋭さだけでは決まらず、電界遮蔽による影響を受ける[12,16,17]。電界遮蔽とは、互いのエミッタが近くに存在することで、電気力線の集中が妨げられる現象である。電界遮蔽の影響についての詳細は 2-4 節で記述する。この効果により、一般的に

CNT 薄膜の電界放出特性は良好ではなく、CNT 膜をパターン形成することで、電界遮蔽の影響を小さくし、電界放出特性を向上させる試みがなされてきた。

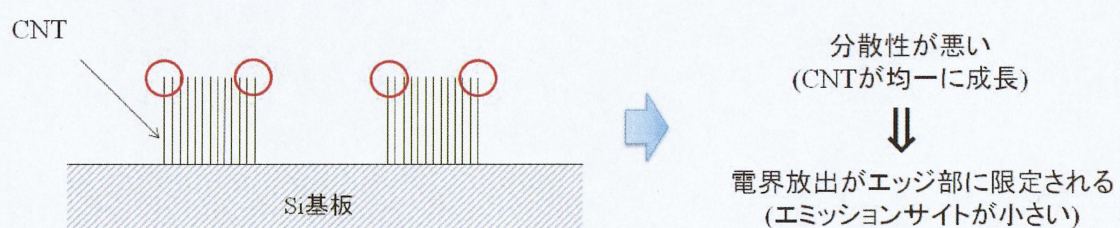
CVD 法では触媒金属薄膜のパターニングと組み合わせることで容易に CNT をパターン形成することができる。これにより、孤立した 1 本の CNT を等間隔に並べアレイを形成した、孤立 CNT によるアレイ構造が試作され、その電界放出特性も調べられている[18]。このような構造は、リソグラフィ技術を駆使することにより可能である。しかしながら、このような構造では、電界放出をしている際に発生する強電界下でのイオン衝突によるスパッタリングで、エミッタの破壊が起こり、エミッションサイトが欠損するためデバイスとしての動作に支障をきたす。このような問題を解決する方法として、CNT 集合体である CNT ピラーをアレイ上に形成し、これを電子放出エミッタとすることが有効であると考えられる。

CNT 膜のパターン形成において、図 1-4-1(a)に示すような均一に成長した四角柱のピラーパターンは、リソグラフィなどを用いて触媒金属薄膜を均一に形成することで作製することができる。しかし、低印加電圧で高い電界放出電流密度、面内で均一な電子放出を得るためには、電界遮蔽効果の影響をさらに減少させる必要がある。エミッタとしての個々の CNT の間隔が、CNT の高さの 2 倍であるときに遮蔽効果が減少すると Nilsson らが報告している[19]。これは、孤立した 1 本の CNT を等間隔に並べアレイを形成した場合について考察したものであり、これをそのまま CNT ピラーの場合に適用することはできない。一方、大阪大学の藤井らにより、ピラーアレイのサイズと電界放出特性についての報告があるが[20]、これは限定された形状下における電界放出についての報告であり、一般的に適用可能なものではない。現状では電界放出特性の良好な CNT ピラーアレイの設計指針となる報告例がきわめて少ないのが現状である。一方、CNT ピラーを必ずしも整った形状 (たとえば円柱や四角柱)にする必要はなく、意図的に CNT が分散しやすいような形状にするというアプローチも考えられる。その例として、図 1-4-2 に示すように、CNT ピラーの中でも突出した CNT の密度を適度に制御したとき、良好な電界放出特性を示すと野田らによって報告されている[17]。筆者もこのような発想の下、CNT ピラーを意図的に山形形状にして電界放出特性を向上させる試みを行ってきた。これは、個々の CNT ピラーのモルフォロジを制御し、CNT を分散して成長させることが電界遮蔽効果を減少させ、電界放出特性を向上させようとするものである。CNT の成長は触媒膜厚に依存するため、ピラーのモルフォロジを制御するには、触媒膜厚の分布を制御する必要がある。触媒薄膜のパターン形成は、リソグラフィなどのパターンを形成する技術と真空蒸着などの薄膜形成技術を組み合わせることで容易に行うことができるが、膜厚の分布を μm オーダーのサイズの領域内で制御すること

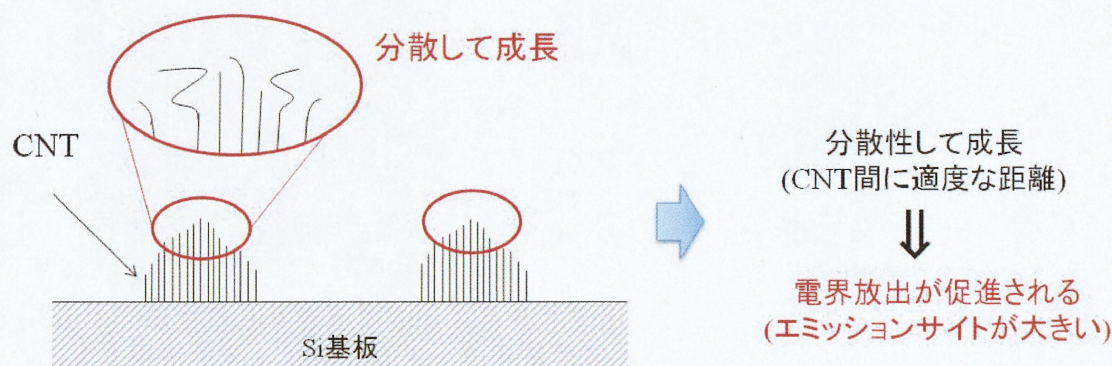
は従来技術を以ってしても難しく、個々の CNT ピラー単位でのモルフォロジの制御は困難であった。そこで本研究では、触媒薄膜の成膜法としてスパッタ法を用い、 μm オーダーの領域内で不均一な膜厚分布をもつ触媒薄膜を意図的に形成することで、図 1-4-1(b)に示すような先端部分が分散するモルフォロジを示す CNT ピラーアレイの形成を試みる。

従来の四角柱ピラーでは電界放出が、電界遮蔽の影響が少ないピラーのエッジ部に限定され、ピラー内部に存在する多くの CNT は電界放出には寄与しない。結果として、電子放出サイトはきわめて限定されると考えられる。このような問題を解決するため、本提案では、ピラー上部の CNT 成長モルフォロジを制御し、先端部分での CNT の分散性を向上させることで、電界遮蔽効果を軽減し、良好な電界放出特性を示す CNT ピラーアレイを形成することを目的とした。

具体的な研究項目は以下のとおりである。まず、スパッタ法により不均一な分布をもつ触媒薄膜を形成し、その膜厚分布を電子線マイクロアナライザによって評価を行った。次に、さまざまなモルフォロジをもつ CNT ピラーアレイを作製し、走査型電子顕微鏡による評価を行った。そして、ピラーのモルフォロジが電界放出特性に及ぼす影響を電子放出プロファイル装置による測定から調べた。これらの各研究項目についての調査結果とともにそれぞれの考察を示した。



(a) 均一に成長した CNT ピラー



(b) CNT が分散して成長した CNT ピラー

図 1-4-1 CNT ピラーモデル図

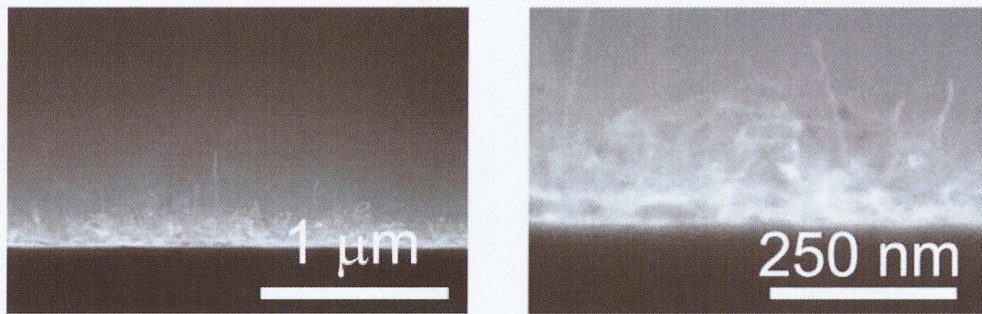


図 1-4-2 密度を制御して生成された CNT の SEM 像[21]

第2章 理論

2-1 スパッタリング法による成膜

スパッタリング法とは、固体表面にイオンを衝突させ、原子を跳ね飛ばし、これを目的の基板上に入射させ、薄膜を形成する技術である。固体表面に加速されたイオンが衝突すると、運動量をそのまま保存し固体に突入する。固体内部（表面近傍）では構成する原子や分子と衝突しながら徐々にエネルギーを失い停止する。固体はこの粒子の突入により結晶が損傷を受けるとともに、結晶格子を構成する原子が相互に衝突を繰り返し、表面の原子やそのクラスターが外部に放出される。

一個のイオンの入射によりスパッタされる原子の数をスパッタ率 [atoms/ion] という。スパッタ率は、イオンのエネルギー E により変化し、あるエネルギーで最大値をもつ。これより E を低くしていくとスパッタ率は急速に低下し、スパッタが起こらなくなるが、この値をスパッタのしきいエネルギーといい、金属ではおよそ $10\sim 30$ eV であり、逆に E が大きくなり、その値が数十 keV になると、スパッタ率は低下し始め、固体の中に侵入してしまうイオンの方が多くなる。

スパッタされた原子のエネルギーは、ターゲット材料及びそれに衝撃するイオンの種類とエネルギーによって変化するが、熱エネルギーを得て蒸発する蒸着の場合と異なり、かなり激しい衝突を経て叩きだされるので、スパッタされた原子のエネルギーは大きく、蒸着の場合の約 100 倍大きい。スパッタ原子のエネルギーは、イオンのエネルギーの増加に伴い、大きなエネルギーをもった原子が数多く放出されるようになる。しかし、スパッタ原子の平均エネルギーは、イオンのエネルギーが 1 keV 程度以上になるとほぼ一定となる。スパッタ原子の平均速度は $4\sim 8 \times 10^5$ cm \cdot s $^{-1}$ で、原子番号が異なってもほぼ一定値を示す。従って、原子番号の大きい原子は大きな平均エネルギーをもつ。

スパッタリング法による成膜では、スパッタ原子は、スパッタ原子同士やイオンと衝突を繰り返しながら基板に到達するため、形成される薄膜は真空圧力に影響を受ける。また、形成される薄膜は基板温度にも影響を受けるが、形成される金属薄膜が真空圧力と基板温度から受ける影響について Thornton によってモデル化され報告されている[21]。このモデルを図 2-1-1 に示す。これは Movchan と Demchishin によって示された蒸着金属薄膜の基板温度による構造変化のモデル[22]をスパッタリング成膜に拡張したものであり、高融点金属薄膜の構造が融点で規格化された基板温度とガス圧力によってどのように変化するかを図示したものである。

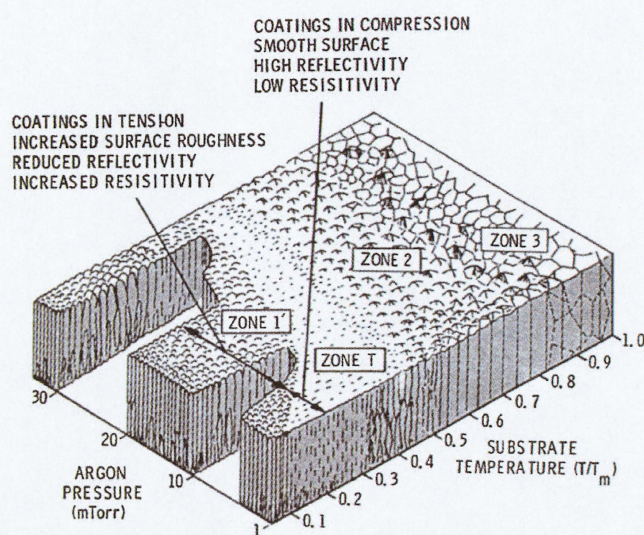


図 2-1-1 ガス圧力と基板温度による金属薄膜の構造変化を示した Thornton のゾーンモデル[21]

このモデルから、基板温度一定では、圧力が低い方が、また圧力一定では、基板温度は高い方が緻密で空孔のない薄膜が得られる。ターゲット表面からスパッタされた粒子は、周囲の粒子と衝突しながら基板へ到達する。その衝突の頻度はガス圧力によって決まる平均自由行程に依存する。真空圧力が低い場合、粒子の平均自由行程が長くなるので、スパッタ粒子は雰囲気ガス粒子との衝突による散乱の影響をほとんど受けることなく基板に到達するため、その入射方向は基板面に対してほぼ垂直に入射する。一方、真空圧力が高い場合、平均自由行程が短くなるので、スパッタ粒子は基板到達までにガス粒子と衝突を繰り返す。この衝突による散乱のためスパッタ粒子の運動方向は大きく変化し、基板面に対して角度分布をもって入射する粒子が増加する。そのため、ビアホールなどのアスペクト比（ホール深さ/ホール幅）の高いホール底部に薄膜を均一に形成する場合は、ターゲット - 基板間の距離を十分にとり、コリメータを用いて基板に垂直方向に入射してきたスパッタ粒子のみを堆積させるなど工夫が必要となる。このような処理を行わない場合、図 2-1-2 に示すような過程で薄膜が形成される。スパッタ粒子とガス粒子の衝突が頻発し、ホールへの入射粒子がランダムな方向から入射してくるため、ホールの開口部へのスパッタ粒子の吸着が起こる。この粒子の数が増加すると、オーバーハング状に膜が堆積し、ホール内での膜厚分布の不均一性が増し、ホール底部で形成される膜厚が薄くなる。

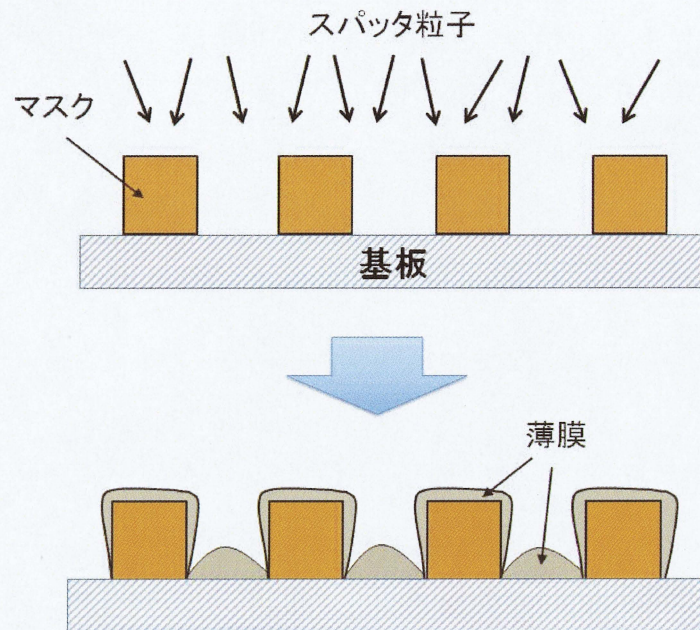


図 2-1-2 ホール底部への成膜モデル図

ホール底部での膜厚分布の不均一性

スパッタにより、ある有限のアスペクト比をもつホール底部へ薄膜を形成する場合に生じるホール底部での不均一性は、以下のように見積もることができる。本研究ではスパッタ時の真空圧力を 0.8 Pa、1.6 Pa として行っており、その場合の平均自由行程はそれぞれ 1.25 cm、6.25 mm となっている。本研究で用いたスパッタリング装置の詳細は 3-2-3 節で説明するが、ターゲット、基板間の距離は 15.5 cm であるため、スパッタ粒子の平均自由行程に対して十分長い距離となっている。従って、基板に入射してくるスパッタ粒子は十分に散乱されているため、あらゆる方向から等確率で入射すると仮定する。 [23]。

まず、マスクが無い平坦な基板について、図 2-1-2 のようなモデルを考える。

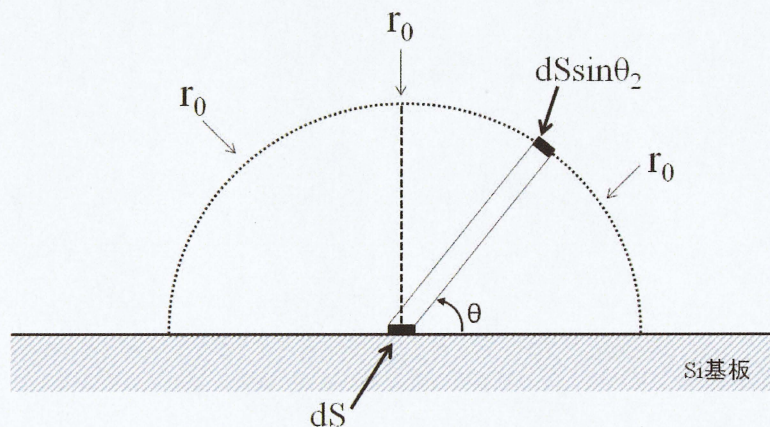


図 2-1-2 平坦な基板での膜厚算出モデル

このとき、半円に対して入射するレートを r_0 とおき(あらゆる方向から r_0 のレートでスパッタ粒子が入射してくる)、基板上での成膜レートを R_0 とおく。このとき、 dS の部分に堆積する膜厚は式(2.1)で表わされる。

$$R_0 dS = \int_0^\pi r_0 \sin\theta d\theta dS = 2r_0 dS \quad (2.1)$$

これより、 R_0 は式(2.2)で表わされる。

$$R_0 = 2r_0 \quad (2.2)$$

続いて、図 2-1-3 に示す、高さが H のマスクを用いた場合について考える。平坦な基板の場合と同様に、スパッタ粒子はマスク穴に対し、あらゆる方向から等確率で入射すると仮定する。 dS を中心とする仮想的な半円を考え、これに対して入射するレートを r_0 とする。 dS に堆積する膜厚 R_M を考えると式(2.3)で表わされる。

$$R_M dS = \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} r_0 \sin\theta d\theta dS = r_0 (\cos\theta_{\min} - \cos\theta_{\max}) dS \quad (2.3)$$

式(2.3)より R_M は式(2.4)で表わされる。

$$R_M = r_0 (\cos\theta_{\min} - \cos\theta_{\max}) \quad (2.4)$$

式(2.2)と式(2.4)より、マスクの有無による成膜量の違いの比 S は式(2.5)で表わされる。

$$S = \frac{R_M}{R_0} = \frac{\cos\theta_{\min} - \cos\theta_{\max}}{2} \quad (2.5)$$

よって、 dS の位置での膜厚 t は式(2.6)で表わされる。

$$t = R_M = sR_0 = \frac{\cos\theta_{\min} - \cos\theta_{\max}}{2} \times R_0 \quad (2.6)$$

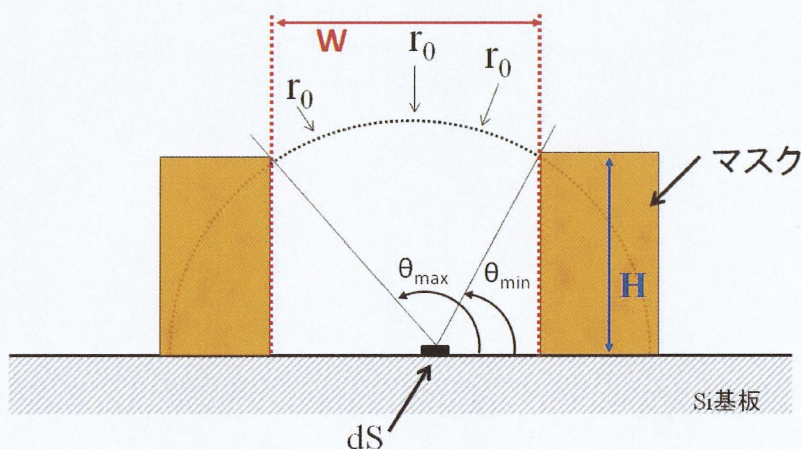


図 2-1-3 マスクホール底部での膜厚算出モデル

また、座標を図 2-1-4 のようにとると θ_{\min} 、 θ_{\max} は次のように表わされる。

$$\theta_{\min} = \tan^{-1} \left(\frac{H}{x + \frac{W}{2}} \right) \quad (2.7)$$

$$\theta_{\max} = \tan^{-1} \left(\frac{H}{\frac{W}{2} - x} \right) \quad (2.8)$$

この θ_{\min} 、 θ_{\max} を式(2.6)に代入することで t を x の関数 $t(x)$ として表すことができる。この式に使用したマスクのホールサイズ(W)、マスク厚さ(H)を代入することで、公称膜厚に対する基板上での膜厚を求めることができる。

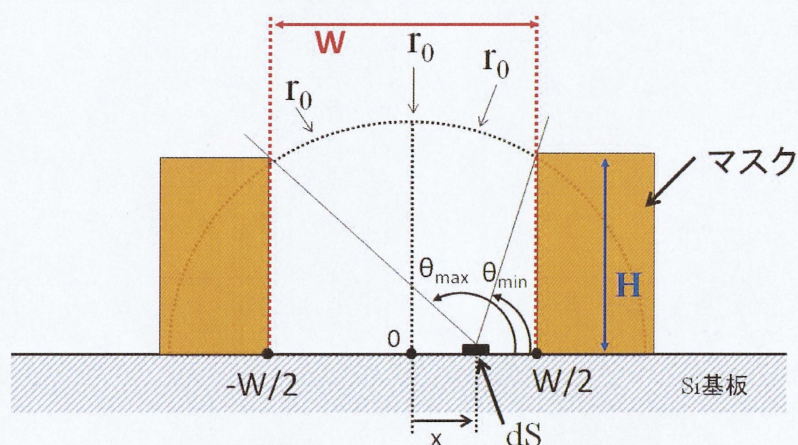


図 2-1-4 マスクホール底部での膜厚算出モデル

2-2 化学気相成長(CVD)法

CVD 法とは、形成したい薄膜物質を含む原料を気相状態で供給し、基板上や気相中でこれを化学反応により分解することで、基板上に薄膜を堆積させる方法である。この方法では原料ガスの組み合わせと、基板表面またはその近傍で生じる化学反応の制御によって、絶縁体、半導体、金属など幅広い物質を堆積させることができる。CVD 法は、化学反応を制御するために供給されるエネルギーの違いによって分類される。熱エネルギーを利用した CVD は熱 CVD と呼ばれる。プラズマエネルギーを利用した場合はプラズマ CVD、光エネルギーを利用した場合は光 CVD と呼ばれ、それぞれプラズマ中や光照射下で解離生成された化学的活性種が膜堆積に寄与する。CVD 法で使用されるガスには、生成させる薄膜生成物を含む原料ガス、その原料ガスを運搬するためのキャリアガスがある。また、必要に応じて酸化、還元反応の制御を行うためのガスが用いられる。これらのガスは、適切な流量制御を行った後に混合ガスとして CVD リアクターへ導入される。CVD 法で用いられる反応系では次にあげる三つの条件を満足しなければならない。

- ①反応物質は、常温、あるいは少なくとも反応温度で気相であること
- ②生成物質の一つは薄膜を形成する物質と同一組成を持ち、かつ反応温度で固相であること、
- ③残りの反応物質は反応温度から室温で気相であること

CVD 法における一連の成膜過程を以下に示す[24]。

- (i) 反応物質の基板への輸送
- (ii) 反応物質の基板表面への吸着
- (iii) 基板表面上での反応、核形成
- (iv) 副生成物質の基板表面からの脱離
- (v) 脱離した副生成物質の気相中への輸送

上記の一連の反応の模式図を図 2-1-1 に示す。CVD 条件では、大気圧から低くても 10 Pa 程度と圧力が高く、原料となる化学種は、基板表面に拡散供給されている場合が多い。この場合、基板表面付近には、一連の過程が進行することによって、表面より十分離れた気相とは組成の異なったガス滞留層が形成される。気相拡散の状態を反映してガス滞留層が形成されるので、一般に、ガス圧およびガス流速が高い場合には、ガス滞留層の厚さは小さくなる。原料ガスの流れが基板表面に平行で、層流条件を満足する場合には、ガス滞留層の厚さはガス粘性係数の平方根に比例し、ガス密度と流速の積の平方根に逆比例する。

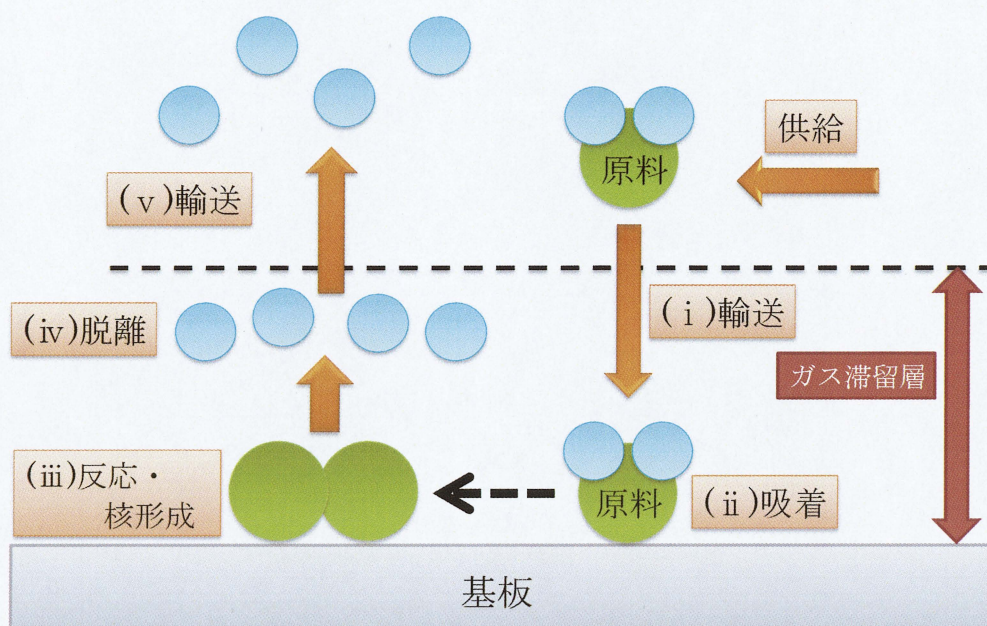


図 2-1-1 CVD 法における反応過程

2-3 CNT の成長メカニズム

CVD 法での CNT の生成では、反応ガスや金属触媒の種類、反応温度を独自に最適化して、さまざまな効率や品質のカーボンナノチューブの合成法が報告されている。その典型的な実験条件は反応ガスとして、ベンゼン、アセチレンやアルコール、金属触媒として Fe、Co、Ni、Mo の単体かこれらの 2 元系触媒、反応温度は 600～900℃となっている。以下に CVD 法による CNT の成長メカニズムについて述べる。

CVD 法における SWCNT の生成に関しては Smalley ら[25]が提案したヤムルカ (ユダヤ人がかぶる縁なしの小さな帽子)モデルが有名である。これは、まず金属微粒子の表面において触媒反応で生成した炭素原子が微粒子の表面を覆うようにグラファイト構造を作ると考える。この金属微粒子が大きい場合、最初に析出するヤムルカの下に新たな小さいヤムルカが析出してくる。小さいヤムルカは湾曲エネルギーが大きいため、その下にさらに小さいヤムルカは作られず、微粒子の表面を拡散した炭素がヤムルカの縁に供給されナノチューブが成長し、MWCNT を形成する。対して、金属微粒子のサイズが小さい時、最初に形成されるヤムルカはすでに湾曲エネルギーが大きいため、その下に新たなヤムルカを作らない。このときに SWCNT が形成される。このメカニズムの概略図を図 2-2-1 に示す。

1-2-3 節で述べたように、CVD 法によって CNT を成長させる場合、反応温度

まで昇温することにより触媒金属が金属微粒子を形成する。この微粒子が CNT の成長に影響を及ぼす。

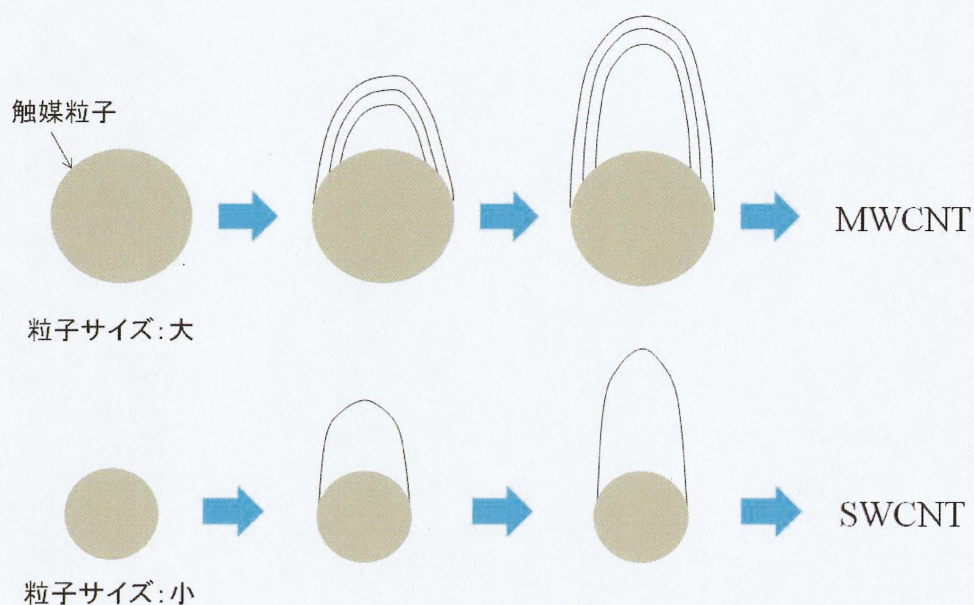


図 2-2-1 Smalley らが提案したヤムルカ成長モデル

CNT の成長メカニズムを詳細に調べるために、CNT 成長過程のその場観察が本間らによって報告されている[26]。この観察は、1 Torr までの圧力下での環境 SEM 観察、アルコールを用いた 600~800°C での CVD 成長を可能とする環境制御型 SEM 装置によるものである。CNT の生成には鉄族金属である Fe、Co、Ni などが必須であるとされてきたが、これは鉄族金属が炭化水素やアルコールの分解作用を持つこと、および炭素を溶解できることと関係がある。しかし、エタノールを原料とした CNT の生成過程では、鉄族金属の性質は CNT 生成の本質ではないことが明らかにされた。これらの性質を全く持たないことから CNT 生成に最も不向きだと考えられていた金、銀、銅を触媒に用いた場合にも CNT が生成できることが明らかになった (図 2-2-2[26])。さらには、金属ではない SiC、Si、Ge のナノ粒子を用いても CNT が生成されることが示された。これらの触媒を用いての CNT 合成が実現されたのは、触媒粒子を 3 nm 以下のサイズとすることに加え、触媒粒子の活性化法として大気中高温熱処理を CNT 生成の直前に行ったことに起因し、大気中高温熱処理の役割は、微粒子表面の汚染除去により本来の触媒作用を引き出すものとされている。

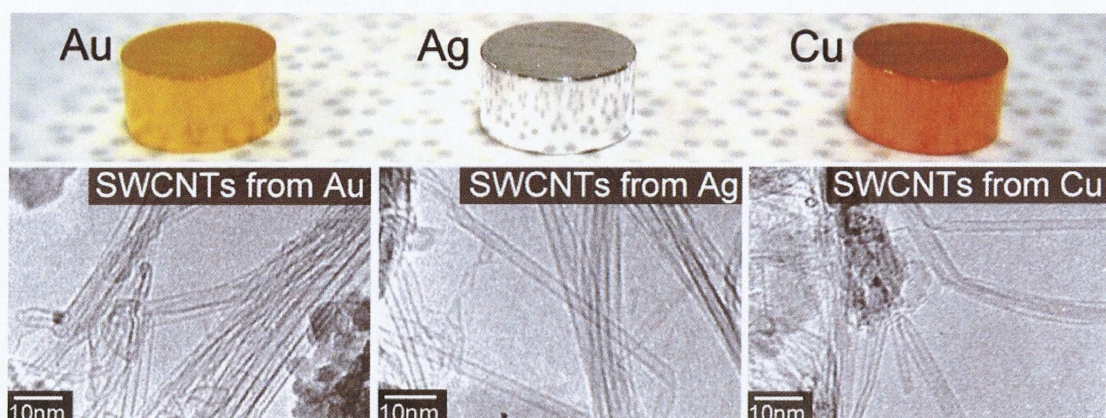


図 2-2-2 Au、Ag、Cu を触媒として合成した CNT の透過電子顕微鏡像[26]

本間らは透過電子顕微鏡によるその場観察も行った。図 2-2-3 に示すのは Co を触媒とし、多層カーボンナノチューブが成長するプロセスのその場観察結果であり、基板温度は 650°C 、原料ガスのエタノールの分圧は 10 Pa である。図 2-2-3 の各 TEM 像左下に観察時間が示されており、コバルト触媒の形状が変化した後 ((b),(c),(d)) に基板から浮き上がり ((e))、その瞬間に多層カーボンナノチューブが成長した様子が確認される ((e),(f))。その後、成長が停止すると同時に、コバルト触媒の周囲には、特徴的な白いコントラスト (点線内) が観察された。これは、コバルト触媒が固化して結晶となっていることを示している。この方法により、CNT の成長が原子スケールで観察可能となり、従来、理論的に考察されることが多かった CNT の成長について、直接観察から信頼できる知識が得られ、CNT 成長中の触媒粒子の原子的構造および CNT 成長メカニズムの解明が期待される。

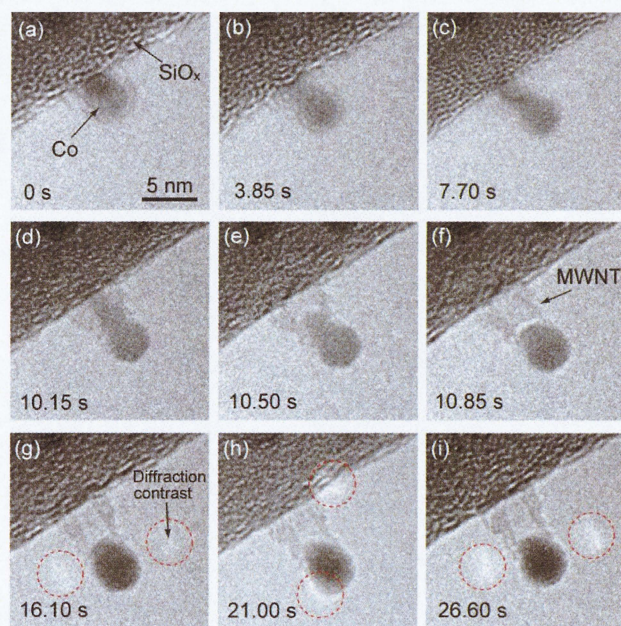


図 2-2-3 多層カーボンナノチューブの成長プロセスのその場観察 TEM 像[26]

2-4 電界放出現象

固体表面に強電界を加えることにより、電子を固体内に閉じ込めている表面のこの現象を電界放出(Field Emission)という。図 2-4-1 にこの現象のエネルギーポテンシャル図を示す。金属表面には、真空準位と金属内のフェルミ準位との差である仕事関数 ϕ に起因するエネルギー障壁が存在している。そこに、外部電界 F を印加することにより電位障壁は薄くなる。また、鏡像ポテンシャルの影響も受け、図 2-4-1 中の太い実線で示すような電位障壁をもつ。その結果、電子はエネルギー障壁を越えずに、薄くなった障壁をトンネルすることにより真空中へ放出される。

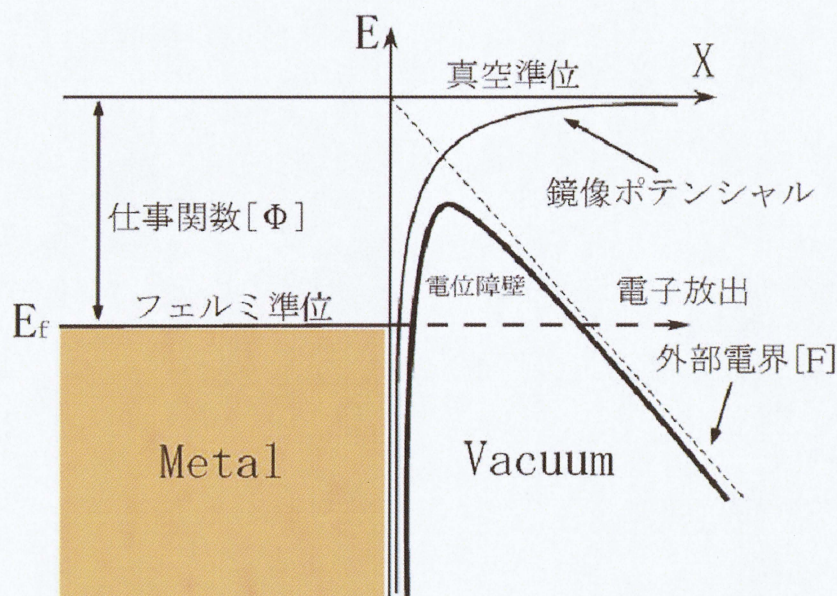


図 2-4-1 強電界による電子放出[27]

Fowler-Nordheim 方程式

固体から真空中にトンネルする電子の電流密度を始めて解析的に求めたのが Fowler と Nordheim である[28]。彼らは計算を簡単にするために無限金属平面からの電子放出現象を解析した。電流密度 j は式(2.1)で求められる。

$$j = e \int_0^{\infty} N(W) D(W) dW \quad (2.1)$$

ここで W は固体内の電子エネルギー、 $N(W)$ は固体内の電子密度分布、 $D(W)$ は表面ポテンシャル障壁を電子が透過する確立である。金属内の電子分布(フェ

ルミ分布)と透過確立を計算して求められる電流 - 電界の関係は式(2.2)で与えられる。現在 Fowler-Nordheim 方程式として一般的に使用される式(2.2)は Murphy と Goodha によって報告されたものである[29]。

$$j = \frac{e^3 E^3}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp\left(\frac{-8\pi\sqrt{2m} \phi^{3/2}}{3he} \frac{v(y)}{E}\right) \quad (2.2)$$

ここで E: 電界強度、 ϕ : 仕事関数、e: 素電荷、h: プランク定数である。 $t^2(y)$ と $v(y)$ は鏡像力による補正項であり下式で近似できる。

$$y = \sqrt{\frac{e^3 E^{1/2}}{4\pi\epsilon_0 \phi}} \quad (2.3)$$

$$t^2(y) = 1.1 \quad (2.4)$$

$$v(y) = 0.95 - y^2 \quad (2.5)$$

式(2)より放出電流は仕事関数と電界計数に大きく依存し、放出電流値が印加電界に対して指数関数的に大きく変わることが分かる。また、表面での実効的な仕事関数はガス吸着などにより変化するため、実際の電子放出は仕事関数の微小な時間変動でも大きく変動する。実際の測定電圧 V と電流 I で式(2.2)を表現しなおすためにエミッション面積 $A[\text{m}^2]$ と電界増強因子 $\beta[\text{m}^{-1}]$ を仮定すると $I = A j$ 、 $E = \beta V$ であることから式(2.6)が得られる(ϕ の単位は $\phi[\text{eV}]$ である)。

$$I = a V^2 \exp(-b/V) \quad (2.6)$$

$$a = \frac{1.4 \times 10^{-6} A \beta^2}{\phi} \exp(9.8/\phi^{1/2}) \quad (2.7)$$

$$b = \frac{-6.5 \times 10^9 \phi^{3/2}}{\beta} \quad (2.8)$$

さらに式(2.6)を変形すると式(2.9)となる。

$$\ln(I/V^2) = -\frac{b}{V} + \ln a \quad (2.9)$$

これより、測定データを $\ln(I/V^2) - 1/V$ でプロットすると直線になることが分かる。このプロットは FN プロットと呼ばれており、電界電子放出特性を示す時によく用いられる。エミッション面積 A 、仕事関数 ϕ 、電界増強因子 β はエミッタの特性を決定づけるパラメータであるが、FN プロットから求められる傾き($-b$)と切片($\ln(a)$)の値からだけでは式(2.7)、(2.8)を解いてこれらパラメータを独立に決定することはできない。他の評価方法を用いて 3 つのパラメータのうちどれか一つを独立に測定することができれば FN プロットから残りのパラメータを求めることができる。

フィールドエミッタアレイは多個数のエミッタが同時に動作して電子を放出

する。同一基板上に作製されたエミッタではあっても、作製に用いたフォトマスクや加工条件の面内ばらつきによりエミッタの形状にばらつきが生じる。その結果、同じ電圧が印加されているにもかかわらず、エミッタ先端の電界強度は異なってくる。また、エミッタ表面状態も個々に異なるため同一エミッタ材量でも仕事関数が異なる。したがって、それぞれのエミッタが式(2.6)の FN 則に従うとしても、パラメータ a 、 b は個々のエミッタで異なってくるため、エミッタアレイからの全放出電流 I_{FEA} は式(2.10)で表される。

$$I_{FEA} = \sum_i I_i = \sum_i a_i V^2 \exp\left(-\frac{b_i}{V}\right) \quad (2.10)$$

CNT ピラーアレイを電界放出源として用いる場合、個々の CNT のアスペクト比だけではなく、互いの CNT による影響を考慮しなければならない。これは、CNT ピラー中の CNT の密度と関連しており、密度が高い場合、隣接した CNT により電界遮蔽効果が生じ、一本の CNT に集中する電界が弱くなるため、良好な電界放出特性が得られない。この CNT ピラーの電界遮蔽効果は前述のように Nilsson らによって以下のように報告されており、電界遮蔽効果の影響が最小になるのは CNT 間の距離が CNT 高さの 2 倍と等しいときであると報告されている[27]。ただしこれは孤立した 1 本の CNT アレイ構造を仮定しているもので、またこれについては修正が必要であるとの報告もある。いずれにしてもこれらの結果はそのまま CNT ピラーの場合に適用することはできない。一方、片山らは CNT ピラーの場合について報告している。これによるとピラー間隔を適切に選択することで、良好な電界放出特性が得られると報告されている[30]。しかしながら、彼らが報告しているのはピラーのピッチが 100 μm の場合のみであり、アスペクト比に応じてなぜ電界放出特性が変わるのかについてのメカニズムは解っていない。

第3章 実験方法

3-1 実験概要

本研究では、TEM 用メッシュをマスクとして使用することで、基板上に触媒層をパターン形成し、熱 CVD 装置による CNT 成長を行った。基板上に形成された CNT は走査型電子顕微鏡を用いて評価した。次に、形成された CNT と触媒分布の相関を調査するために、触媒層の状態を電子線マイクロアナライザによる測定で評価した。基板上に形成された CNT アレイの電界放出特性は電子放出プロファイル装置を用いて調査した。以下にその詳細を述べる。

3-2 CNT 成長用基板の作成

CNT を成長させるための基板作製は以下に示す手順で行った。

- ① Si 基板準備
- ② マスク (TEM 用メッシュ) 固定
- ③ 触媒薄膜の形成

続いて、これらの詳細について以下に述べる。

3-2-1 基板準備

本研究では基板として n-Si(100) wafer を $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.7\text{ mm}^t$ に切断したものを使用した。この Si 基板をアセトン(純度 99.7 %)中に浸し、5 分間の超音波洗浄を2度行った後、メタノール(純度 99.8 %)中で5分間の超音波洗浄を行った。

3-2-2 マスク

CNT をパターン形成する際、格子パターン形成用マスクとして、TEM 用メッシュを用いた。それぞれのメッシュサイズを表 3-1 に示す。また、メッシュには応研商事株式会社製の DN メッシュ(Cu 製)を使用した。このメッシュを絶縁性・耐熱性に優れたカプトン粘着テープ(寺岡製作所製)により Si 基板上に固定した。その概略図を図 3-2-1 に示す。テープで固定した際、メッシュと基板間に隙間が生じていないか目視で確認した。

表 3-1 メッシュサイズ

メッシュ規格	ピッチ P[μm]	ホール サイズ W[μm]	メッシュ幅 S[μm]	メッシュ 厚さ H[μm]
#400	63	30	33	15

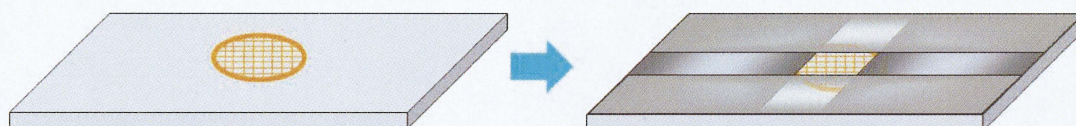
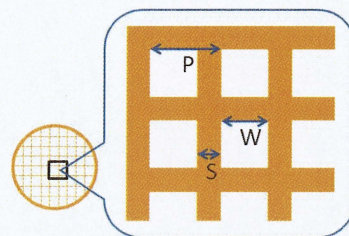


図 3-2-1 メッシュの固定方法

3-2-3 触媒薄膜形成

CVD 法により CNT を成長させるためには、触媒となる金属薄膜の形成が必要不可欠であり、Fe、Ni、Co などの遷移金属が触媒として用いられる。本研究では、Si 基板上にマスクとして TEM 用メッシュをカプトンテープで固定した (図 3-2-1) 後、Fe 薄膜を形成することで、格子状パターンの Fe 薄膜となる。この薄膜形成には、RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。以下にマグネトロンスパッタリングの原理と成膜方法を示す。

原理

スパッタリングは、数十 eV 以上の運動エネルギーをもったイオンビームを固体表面に照射したとき、固体表面近傍の原子が入射イオンのもつエネルギーの一部を得て真空中に放出される現象である(図 3-2-2)。この現象を用いたスパッタリング法は、 Ar^+ などの高エネルギーのイオンを固体表面に照射し、スパッタリングされた原子・分子を基板表面に付着させる方法である。この方法の特徴は、ターゲット材料とほぼ同じ組成の薄膜が得られること、種々の原子の組み合わせによる任意の組成の膜形成が比較的容易であること、基板に到着する粒子のもつ運動エネルギーが大きいことである。また、マグネトロンスパッタリング法と呼ばれる方法では、ターゲット裏面に磁石を装着してターゲット表面中心から周辺に至る平行な漏洩磁界を発生させ、その磁界の影響で電子の寿命が長くなり、低い圧力でも大電流密度放電が可能となり、スパッタリングの速度を著しく大きくすることができる。さらに電子衝撃による基板の温度上昇が低く抑えられるため、低温・高速スパッタリング法とも呼ばれている。

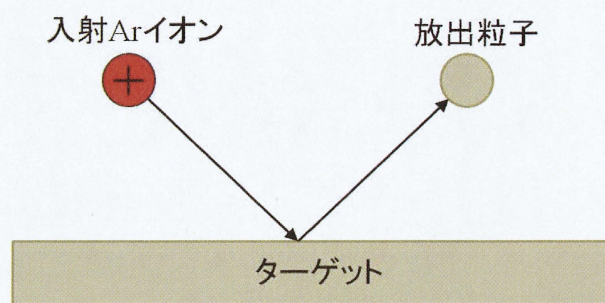


図 3-2-2 スパッタリングの原理

成膜方法

Fe 触媒薄膜の成膜には三重大学大学院工学研究科物理工学専攻ナノエレクトロニクス研究室の 4 元 DC/RF マグネトロンスパッタリング装置を借用した。この装置ではターゲット、基板を最大で 4 種類ずつ設置することができ、スパッタ用電源は RF13.56MHz の高周波電源を 1 つ、DC 電源を 1 つ有している。成膜手順は以下のとおりである。装置に基板を挿入し、ベース圧力が 2.0×10^{-4} Pa 以下になるまで真空排気を行った後 Ar を流量 14 sccm で流入、圧力は 0.8 Pa、1.6 Pa の二つの条件下で行った。膜厚は、事前に行った長時間のスパッタリングにより基板に堆積させた薄膜の膜厚を触針式段差計で測定することでスパッタリングレートを出し、成膜時間を変化させることで膜厚の制御をした。この装置の概略図を図 3-2-3 に示す[31]。

本研究では図 3-2-1-に示すように Si 基板上にマスク(TEM 用メッシュ)をカプトンテープで固定し、スパッタリング法によって触媒薄膜を形成した。その後、テープおよびメッシュを取り除いた。これにより、基板上にメッシュ形状を反映した触媒のパターンを形成することができる。その概略を図 3-2-4 に示す。

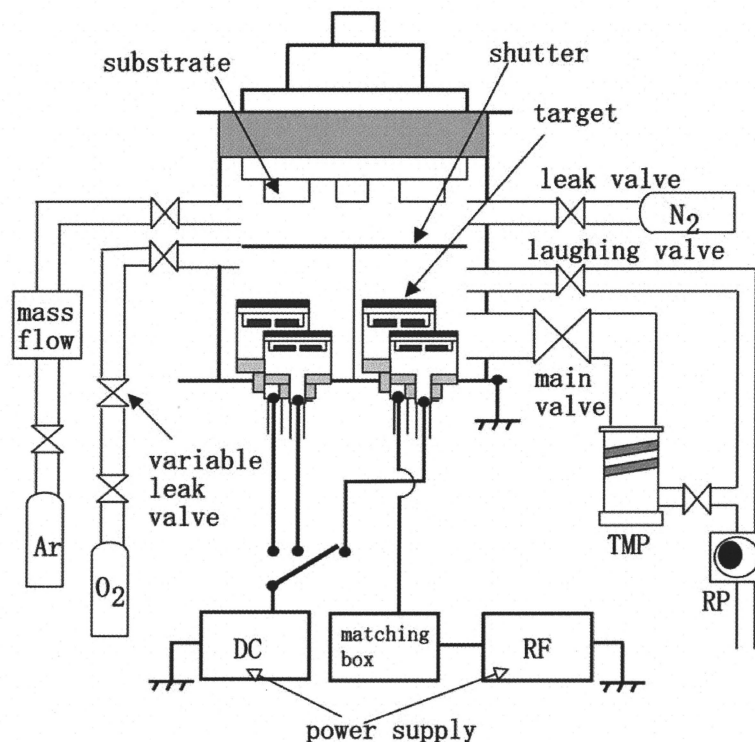


図 3-2-3 DC/RF スパッタリング装置の概略図[31]

3-3 電子線マイクロアナライザ(EPMA)による評価

格子状にパターン形成した触媒薄膜の成膜状態の評価は、電子プローブマイクロアナライザ (Electron Probe MicroAnalyzer : EPMA) により行った。

試料に電子線を照射すると、入射電子のエネルギーが軌道電子の結合エネルギー以上の時は、衝突により軌道電子をはじき出すことができる。内殻の電子が衝突によってはじき出された場合、外殻の電子がその内殻の軌道に落ち込む。すると、この軌道間のエネルギー準位の差に相当するエネルギーの X 線が発生する。これが特性 X 線である。軌道電子のエネルギーが元素によって固有であり、軌道間のエネルギー差、すなわちこの特性 X 線エネルギーも元素に固有である。EPMA ではこれを利用し、入射電子照射点の元素の定性分析が可能になる。また、その強度を測定することによって定量分析を行うことができる。

EPMA は JEOL 製 JXA8900R WD/ED コンバインマイクロアナライザを用いた。この装置は電子銃、電子線を細く絞る電子レンズ、電子線で試料上の走査をする走査コイル、試料を X、Y (水平方向)、Z (上下方向)、R (回転)、T (傾斜) に動かす試料微動装置、電子や X 線の検出器、そして真空ポンプによって構成される。装置の概略図を図 3-3-1 に示す。

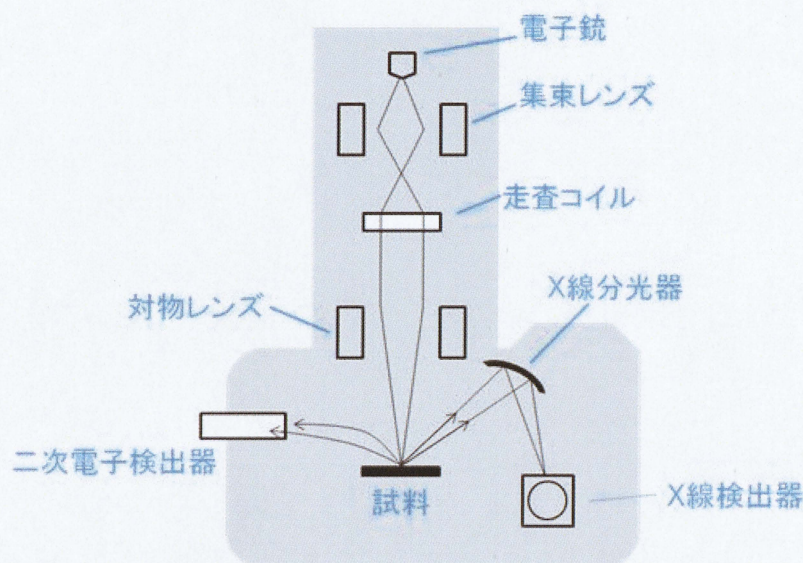


図 3-3-1 EPMA 装置概略図

3-4 熱 CVD 法による CNT 成長

本研究の CNT 生成で使用した熱 CVD 装置の概略図を図 3-4-1 に示す。この装置はホットウォール型 CVD 装置であり、 C_2H_2 、Ar、 H_2 の 3 種類が導入可能なガス導入系、石英管リアクター（ $\Phi 40 \times L700$ ）、電気炉、そしてロータリーポンプによる排気系で構成されている。この熱 CVD 装置の主な仕様を表 3-4 に示す。

続いて、この装置を用いた CNT の生成方法を以下に示す。まず作製したサンプルを石英管リアクター内へ石英ガラスボートに乗せ、試料交換ゲートより導入する。次に、ロータリーポンプを用いて石英管内を 8 Pa 以下の圧力まで排気し、その後、Ar を大気圧まで導入する。この工程を 3 回繰り返した後、管内を Ar 雰囲気置換する。置換後、EXHAUST バルブを開け、石英管内での Ar をフローの状態にする。続いて電気炉を用いて石英管内を昇温し、管内が所望の CVD 温度に到達した時点で炭素源となる C_2H_2 、および還元作用を目的として H_2 を導入し、CVD を行う。所望の時間が経過した後、 C_2H_2 と H_2 の導入を止める。その後、Ar を 250 sccm の流量で導入し管内の冷却を行い、管内の温度が $100^\circ C$ 以下になってから石英ボートを回収し、作製した基板を取り出した。CNT 成長のための CVD タイムチャートを図 3-4-2 に示す。

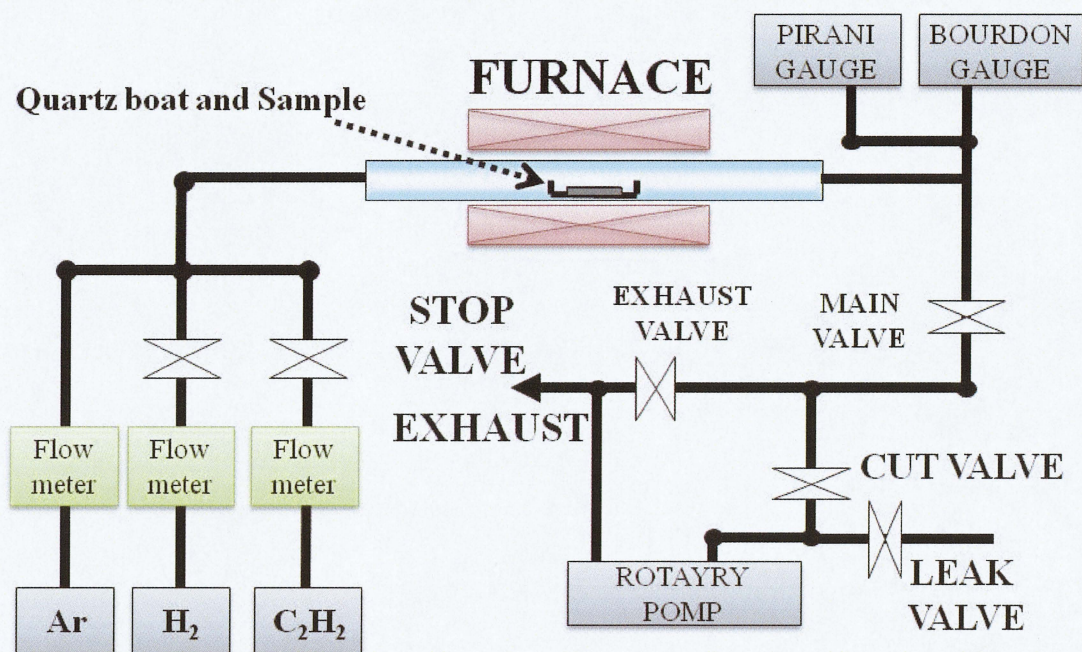


図 3-4-1 熱 CVD 装置概略図

表 3-4 熱 CVD 装置部品

部品名	仕様	形式	製造会社
石英管	40φ×L700		
管状電気炉	加熱可能領域 室温～1,150℃	KPO-13K	ISUZU
温調調節器		SR91	SHIMADEN
熱電対	クロメル×アルメル		
Boudon gauge	測定可能領域 -0.1～0.25 MPa		KOFLOC
Pirani gauge	測定可能領域 0.4～2.7 kPa	GP-1S	ULVAC
Rotaly punm			日立製作所
Flow mater			KOFLOC
石英ボート	W20×L70×H11		
石英板	W13×L25×H2		
SUS304 製ブロック	W12×L25×H10		

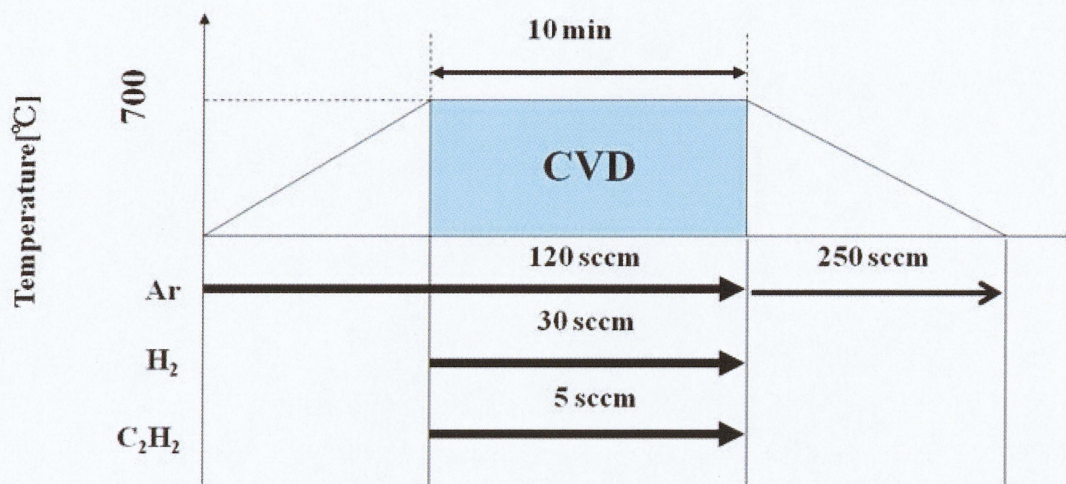


図 3-4-2 CVD タイムチャート

3-5 触媒堆積基板の大気中強制酸化処理

触媒堆積基板の大気中強制酸化処理は管状電気炉、石英管を用いた熱処理炉にて施した。シリコン基板上に Fe 触媒膜を形成した触媒堆積基板を用意した後、石英ボートにのせて石英管内に挿入する。そして、電気炉にて 400℃まで昇温し、1 時間熱処理を行う。その後、自然冷却にて 50℃程度になった時点でボートを取り出す。

3-6 走査型電子顕微鏡(SEM)による CNT 評価

電子を物質表面に照射すると、電子からエネルギーを受けた物質表面は励起状態となる。すると固体表面から反射電子、二次電子、オージェ電子、X 線や蛍光などが放射される。走査型電子顕微鏡法(Scanning Electron Microscopy : SEM)とは、これらのうち、二次電子を用いて観察したい試料表面の形状を観察する方法である。

SEM の原理図を図 3-5-1 に示す。真空中に照射された電子は軸対称で設置してある電子レンズによって軌道が変わり、電子線が一点に集束する。この電子線を X,Y 軸方向に走査しながら試料に照射する。その後発生した二次電子は、検出器に印加された正電位に引き寄せられ、検出器表面に塗布された蛍光体に当たり光の信号に変換される。この後、光信号は増幅器を通り、出力ディスプレイ

レイに表示される。

試料から放射した二次電子のエネルギーは、数 10 eV 程度と低い。また検出器に印加された電界は試料表面全域に及んでいるので、検出器に対して死角となる部分から放射した二次電子も補足することがでる。検出した像は、二次電子の傾斜角効果とエッジ効果によって形状に依存し放射量が変わるので、コントラストが付き、立体的な映像が得ることができる。

観察試料は、二次電子によるチャージアップを防ぐため導電性を持つ必要がある。試料が絶縁物の場合は、試料表面に金属コーティングを施すことで表面形状の観察が可能である。

本研究において、SEM 観察には日立製作所製 S-4000 電界放出型電子顕微鏡を用いた。観察時の加速電圧は 25 kV である。試料台にはアルミ製の試料台を用い、固定にはカーボンテープを用いた。SEM 観察は、斜め 45° の角度からの方向（鳥瞰像観察）で行った。

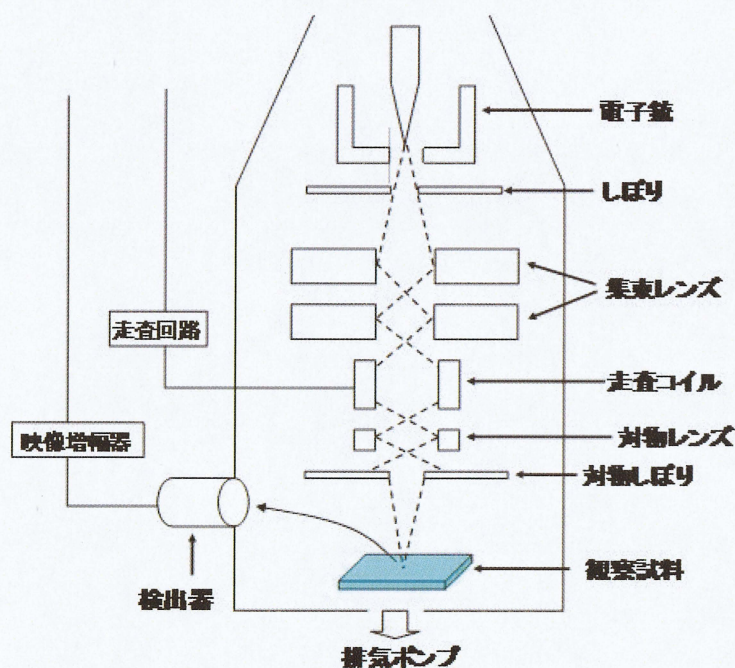


図 3-5-1 SEM の原理図

3-7 電子放出プロファイル装置による電界電子放出特性の測定

3-2 節で述べた手順で作製した CNT ブロックアレイのサンプルからの電界電子放出特性は、電子放出プロファイル装置により調べた。この電子放出プロファイル装置(CEPS-MFEL 東京カソード製)の概略図を図 3-6-1 に示す。この装置は、冷陰極表面の電界電子放出特性や電子放出密度分布の解析が可能であり、 4×10^{-8} Pa以下の超高真空下で測定を行うことが可能である。

この装置ではアノード電極と試料台との間に小さな孔（アノードホール $\phi 20 \mu\text{m}$ ）を持つアノードを冷陰極面に平行な面上で任意な XY 方向に移動させ、アノードホールを通過した電子をファラデーケージで捕獲して計測し、その電流値を XY 座標値とともに計算機に取り込む。これと同時に冷陰極表面全体からの電界放出電流も測定できる。これらの測定データは計算機で処理され、放出電流 - 印加電圧特性 (I-V 特性) や電界放出電流密度の陰極面内での 2 次元 MAP と 3 次元プロファイルが表示できる。これらの測定では DC EMISSION 測定と PULSE EMISSION 測定が選択可能だが、本研究ではエミッタの破壊を抑制するために、PULSE EMISSION 測定を選択した。

サンプルの取り付け手順は、以下の通りである。まず専用の平板試料台上に導電性の銀ペースト (D-550 藤倉化成株式会社) を用いてサンプル基板を水平に固定する。導電性ペーストが十分乾燥した後、この試料台を電子放出プロファイル装置内にセットし、測定を行った。本研究では電極間距離を 0.10 mm と設定し、測定を行った。電極間距離が 0.10 mm、アノードホールは直径 $20 \mu\text{m}$ であるため、開口角は 5.7° となっている。

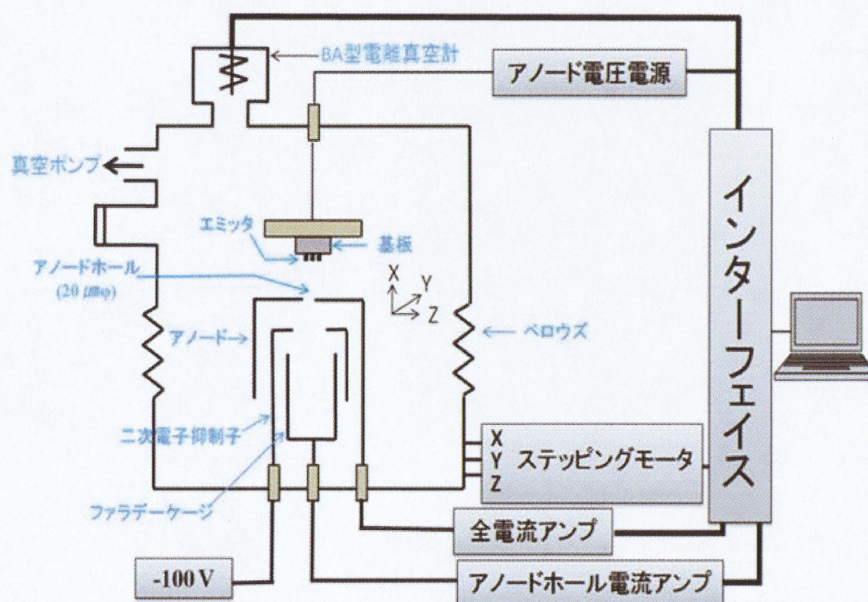


図 3-7-1 電子プロファイル装置概略図

3-7-1 電流-電圧特性(I-V 特性)の測定

作製したサンプルからの電界放出特性を調査するため、放出電流-印加電圧特性(I-V 特性)を調査した。測定範囲は $8 \times 8 \text{ mm}^2$ とし、パルス幅 150 μsec 、周波数 100 Hz のパルス電圧を印加することで測定を実施した。印加電圧は最大印加電圧が 500 V 以下のときは 10 V step で 1000 V 以下のときには 20 V step で計測を行った。また、I-V 特性の測定はサンプルごとに 3 回ずつ行い、特性が安定する 3 回目の測定結果を用いた。

3-7-2 電流密度の面内分布の測定

作製したサンプルからの電界放出特性を調査するため、電子放出の面内分布を調査した。 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の測定範囲では X、Y の走査を 50 μm step、 $1 \times 1 \text{ mm}^2$ の測定範囲では X、Y の走査を 10 μm step、パルス幅 150 μsec 、周波数 100 Hz とし、印加電圧は、全電流が約 200 μA となるように設定して計測を行った。電界放出の面内分布を測定する際、 $5.0 \times 5.0 \text{ mm}^2$ の測定範囲を $0.05 \times 0.05 \text{ mm}^2$ の測定点を計 1 万点測定することで、面内の各地点での電流量を測定した。

第4章 結果と考察

本章では、序論で述べた、各ピラー単位での CNT 成長モルフォロジ制御の実現のため、CNT ピラー成長量 (ピラー高さ) の触媒膜厚依存性を調べた結果を示す。そしてさらなる形状制御性向上を目指し、触媒の強制酸化処理の CNT ピラー成長量への影響を調べた結果を示す。さらに、スパッタ粒子の基板への入射角度が成膜圧力に依存することを利用して、触媒薄膜の膜厚不均一性を高め、これにより CNT 成長モルフォロジの制御をおこなう事を考え、スパッタ時の真空圧力の CNT ピラー成長量への影響を調べた結果を示す。そして、これらの方法により作製した CNT ピラーアレイの電界放出特性を調べた結果について示す。

4-1 CNT 成長量の触媒膜厚依存性

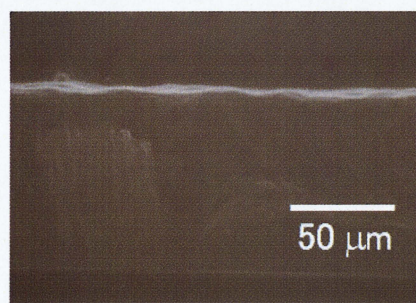
触媒膜厚分布による CNT ピラー形状の制御を試みるにあたり、まずは CNT 成長量と触媒膜厚の相関を明らかにする必要がある。そこで、4-1-1 節ではマスクによるパターンニングは行わず、シリコン基板上に Fe 触媒膜を堆積させた後、CVD を行うことで CNT 薄膜を成長させ、触媒膜厚と CNT 成長量の相関関係を調べた結果を示す。そして、4-1-2 節ではマスクを用いた触媒パターンニングを行う場合において、触媒膜厚が CNT 成長状態 (成長量及び成長モルフォロジ) に与える影響を調べた結果について示す。

4-1-1 CNT 薄膜の触媒膜厚依存性

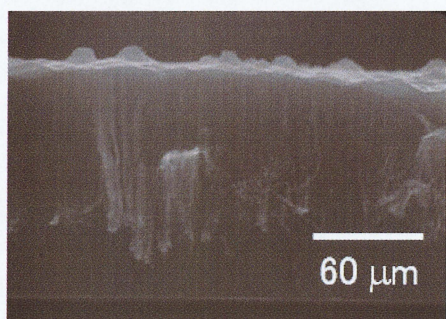
触媒膜厚を 1~10 nm まで変化させ、CNT の成長量を確認した。基板表面に形成された触媒薄膜は、CVD を行うまで大気中で保管されるために自然酸化する。この影響を極力低減するために、本実験で用いる CNT 成長用基板については、触媒を堆積した 3 日後に CVD を行うようにした。図 4-1-1-1(a)~(j) に各膜厚の代表例の SEM 像を示す。図 4-1-1-2 に各触媒膜厚に対する CNT 成長量のグラフを示す。このグラフのプロット点は複数回 CNT を成長させた平均値となっており、エラーバーによって CNT 成長量のばらつきを示している。



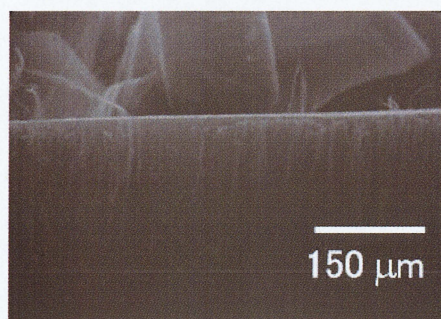
(a) 1 nm



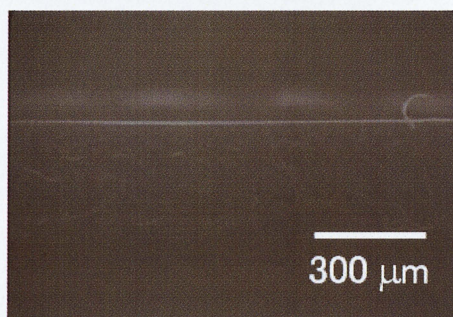
(b) 2 nm



(c) 3 nm



(d) 4 nm



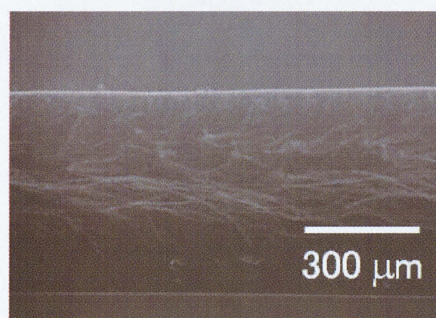
(e) 5 nm



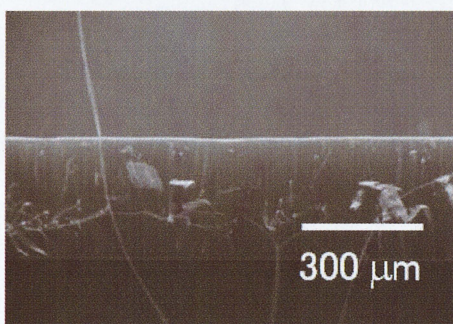
(f) 6 nm



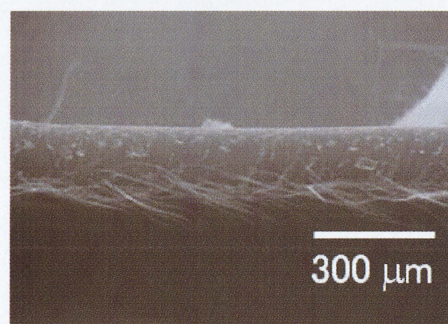
(g) 7 nm



(h) 8 nm



(i) 9 nm



(j) 10 nm

図 4-1-1-1 各触媒 Fe 膜厚で成長した CNT 断面 SEM 像

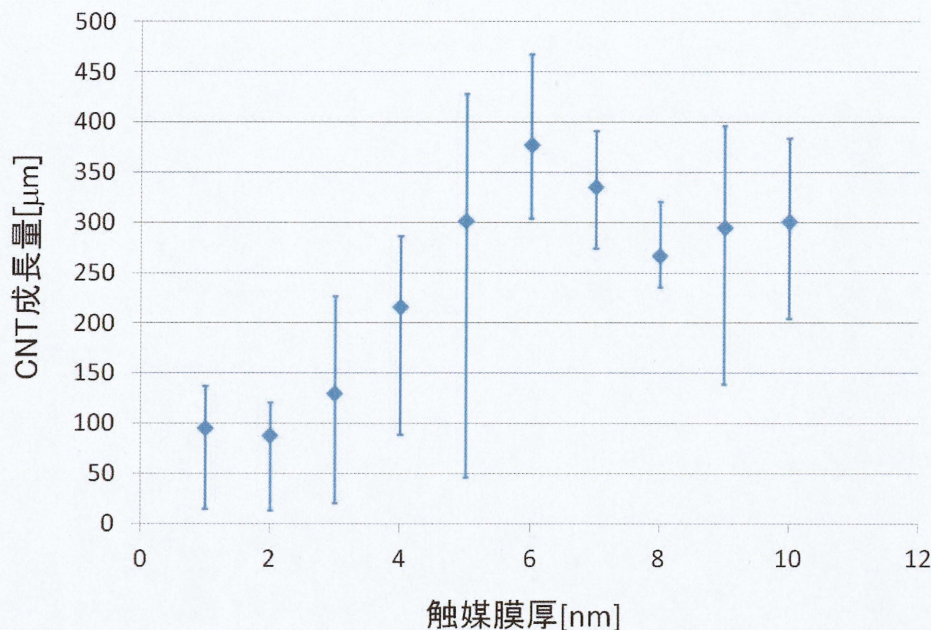


図 4-1-1-2 CNT 成長量の触媒 Fe 膜厚依存性

Fe 触媒膜厚が 6 nm のとき CNT の成長量が最大となり、1 nm から 6 nm まで Fe 触媒膜厚の増加に伴い、CNT の成長量も増加した。触媒膜厚を 6 nm よりも増加させたとき、8 nm まで CNT の成長量が減少したが 9 nm、10 nm では平均成長量にほとんど変化が観られなかった。また、各触媒膜厚で 4 回ずつ CNT 成長量を調べたが、図 4-1-1-2 のエラーバーで示すような成長量のばらつきが観られた。

考察

Fe 膜厚が成長する CNT に与える影響は、CNT 成長時に形成される Fe 触媒微粒子サイズによるものと考えられる。CNT の直径が触媒微粒子のサイズに依存することが報告されている[32,33]。CVD 法によって CNT を生成するとき、炭素原料ガスを導入し CVD を行うまでの間、CVD 温度まで反応炉内の昇温を行う。その過程で、基板上に堆積させた薄膜触媒を用いる場合、熱エネルギーにより薄膜は凝集作用で微粒子に近い状態となる。各膜厚の Fe 触媒を堆積させた後、CVD 温度の 700℃まで昇温し、微粒子化した触媒粒子の SEM 像を図 4-1-1-3 に示す。

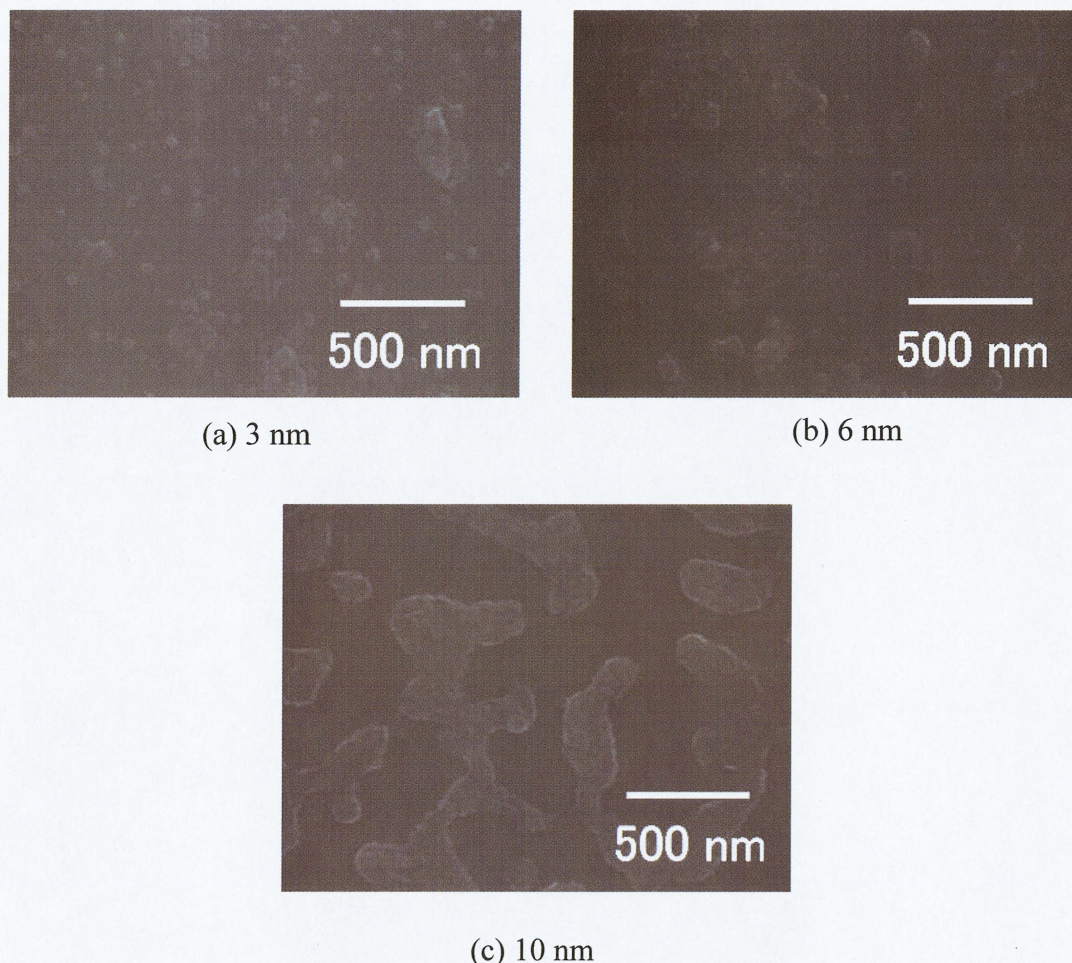


図 4-1-1-3 各触媒膜厚における昇温後の触媒微粒子の SEM 像

図 4-1-1-3(a)に示すように、Fe 触媒膜厚が 3 nm のとき、加熱によって 50 nm 以下の粒子径をもつ触媒微粒子が多数形成され、100 nm を超える粒径の粒子はほとんど確認されなかった。微粒子のサイズは凝集する前の薄膜の厚さに依存し、膜厚が薄いほど微粒子のサイズは小さくなり、また、基板である Si と反応し Fe シリサイドを形成する。この Fe シリサイドの形成によって触媒の活性が維持されないために、CNT の成長が少なくなると考えられる。

Fe 触媒膜厚 6 nm の場合 (図 4-1-1-3(b))、Fe 膜厚 3 nm のときと比較して粒子径が大きくなり、100 nm 程度のものが多く形成されている。膜厚が厚い場合でも、Fe 触媒と Si 基板の界面で Fe シリサイドが形成されるが、膜厚が厚いため気相に曝される側はシリサイド化せず、触媒活性が維持され、結果として CNT の成長量が多くなると考えられる。しかしながら、触媒が 6 nm より厚い場合、触媒膜厚が過剰になり、反応炉内の昇温に伴う触媒薄膜の凝集作用が働いた際

に、微粒子の直径が大きくなる。Fe 触媒膜厚が 6～8 nm の範囲では、触媒微粒子の直径が CNT の成長に適した直径より大きくなり、触媒として作用しないため Fe 触媒膜厚の増加とともに CNT の成長量が減少したと考えられる。触媒膜厚を 9 nm より増加させた場合は、図 4-1-1-3(c)に示すように微粒子せずアイランド構造を形成するため、触媒の粒径に左右されないため、それ以上膜厚を増加させても CNT 成長量はほとんど変化しないと考えられる。Fe 触媒膜をスパッタ法によって形成した後、CVD によって CNT を成長させるまでの間、触媒膜を大気に曝す時間が生じ、この間に Fe 触媒膜が自然酸化することが考えられる。この触媒膜の自然酸化が触媒の活性に影響を与えるため、CNT の成長量が触媒膜の自然酸化状態に依存し、図 4-1-1-2 のグラフに示すように同じ触媒膜厚の場合でも CNT の成長量にばらつきが生じると考えられる。この触媒膜の自然酸化はどの基板においても生じるが、大気に曝す時間によりその影響が変わるために、Fe 膜を形成してから、CVD を行うまでの時間を一定にすることで CNT 成長量のばらつきは低減すると考えられる。

4-1-2 CNT ピラーアレイの触媒膜厚依存性

4-1-1 節の実験結果より、Fe 触媒膜厚の変化に伴い、CNT 成長量が変わる事が分かった。スパッタによるアスペクト比をもつホール底部への成膜では、ホール中央部の膜厚が最大となるため、山型形状のピラーアレイを形成するためには、4-1-1 節の結果から Fe 膜厚 6 nm 以下の条件であることが望ましいと考えられるために、触媒膜厚を 3~6 nm まで変化させ、CNT の成長量とモルフォロジを調べた。なお、ここで述べる触媒膜厚とは公称膜厚(マスクを用いず、平坦な基板上に成膜したと仮定した場合の膜厚)であり、マスクを用いた時、基板上に形成される膜厚は公称膜厚よりも薄い薄膜が形成される。図 4-1-2-1 に各膜厚で生成した CNT の SEM 像を示す。

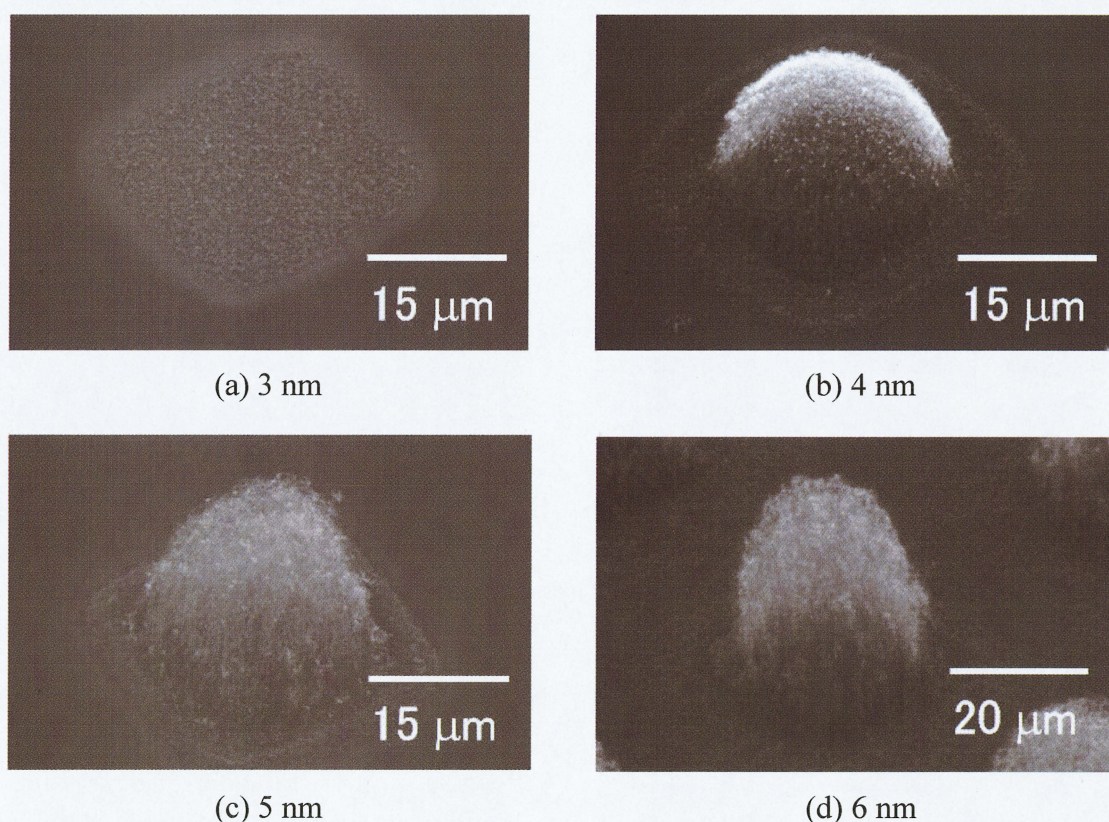


図 4-1-2-1 各触媒 Fe 膜厚で成長した CNT ピラーの SEM 像

最も触媒膜厚の薄い Fe 3 nm の条件では CNT の成長はほとんど観られなかったが、触媒膜厚を 4 nm~6 nm まで増加させていくと、徐々に CNT ピラーの成長量が増加していることが分かる。また、そのモルフォロジはピラーの中央部分の成長量が多く、山型形状になっていることが分かる。SEM 像をもとに各触媒膜厚で得られた CNT ピラーの成長量を図 4-1-2-2 に示す。

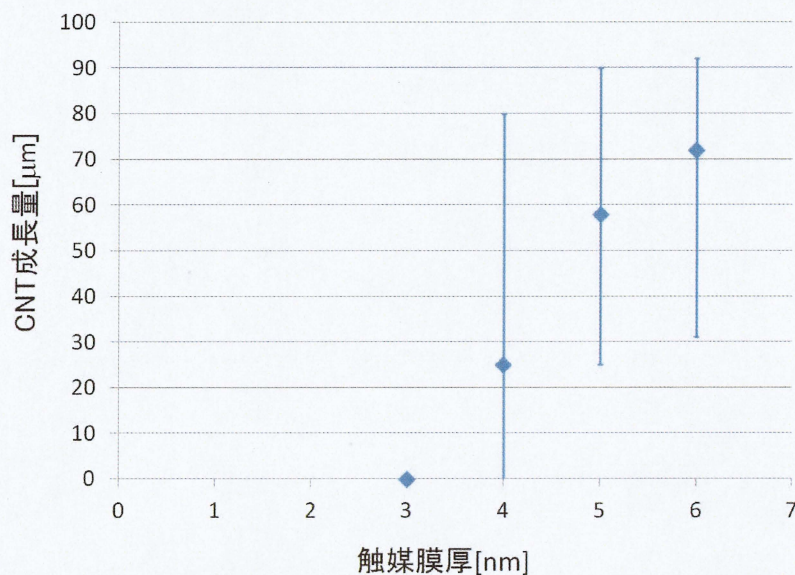


図 4-1-2-2 CNT ピラー成長量 (ピラー高さ)の触媒膜厚依存性

このグラフから触媒膜厚を増加させていくと、CNT ピラー成長量の平均値も増加していくことが分かる。4-1-1 節の結果と同様に、各触媒膜厚において CNT 成長量のばらつきが大きいことが分かる。

考察

前述の結果より、触媒膜厚が 4 nm~6 nm のとき、山型形状の CNT ピラーが形成された。これは触媒膜厚の不均一な分布を反映したものであると考えられる。ここでは、スパッタ法によって触媒膜を堆積させる際の圧力は 0.8 Pa であり、平均自由行程が短いためにスパッタ粒子同士や、雰囲気ガスとの衝突によってスパッタ粒子の散乱が起こる。それによりマスクホールへの入射角度分布がランダムになり、基板上で不均一な膜が形成される。図 4-1-2-3 に Fe 触媒膜厚分布の EPMA マッピングを示す。この EPMA マッピングから、ホール内での触媒膜の分布が不均一であることが分かり、ホール中央部分から端部にかけて膜厚が薄くなっていることが分かる。2-1 節で算出した膜厚プロファイルの値から、CNT ピラーの先端形状と触媒膜厚分布の相関を明らかにする。そのためにまず、図 4-1-2-1(d)のサンプルの断面 SEM 像と触媒膜との相関を図 4-1-2-4 に示す。

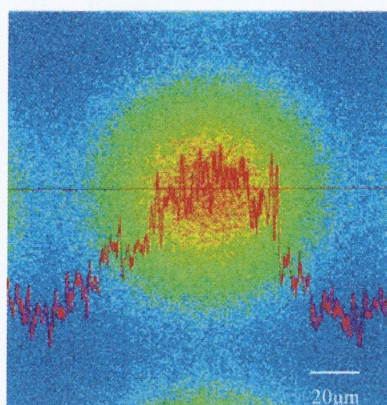


図 4-1-2-3 #400 メッシュホール底部の触媒膜厚の EPMA マッピング

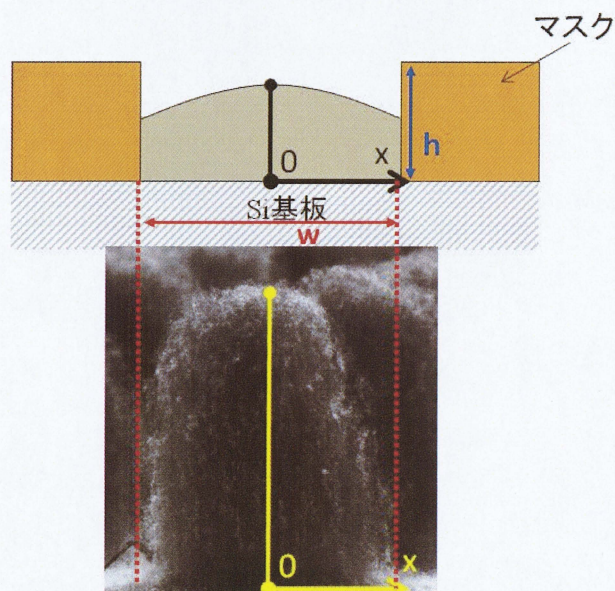


図 4-1-2-4 CNT ピラー断面とホール内触媒膜厚分布の相関

この図からホール中央での CNT の成長量によってホール内の各箇所における CNT の成長量を規格化した。この値と、TEM 用メッシュ(#400)の $W(=30[\mu\text{m}])$ 、 $H(=15[\mu\text{m}])$ の値を代入して算出したホール内での膜厚プロファイルの値を示したグラフを図 4-1-2-5 に示す。このグラフから、実際に基板上に形成された触媒膜厚の EPMA マッピング(図 4-1-2-3)と同様の傾向であることが確認された。

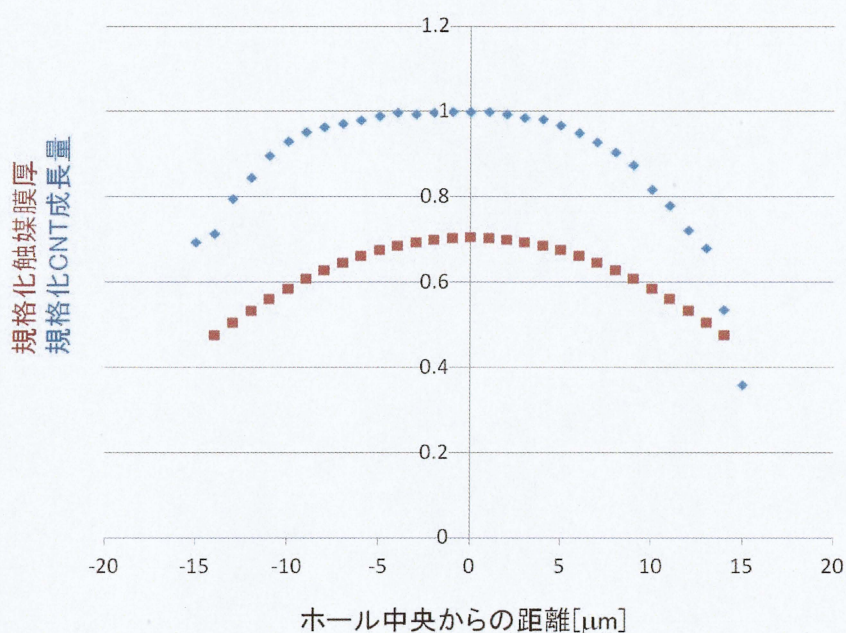


図 4-1-2-5 CNT ピラー形状の触媒膜厚分布依存性

このグラフより、CNT の成長形態が触媒膜厚分布に依存していることが分かる。今回使用したマスクでは、ホール中央部においてもその膜厚は公称膜厚に対して 70 パーセント程度である。中央部から外にかけてその膜厚は徐々に減少してゆき、端部においては公称膜厚の 50 パーセント程度になっていると考えられる。Fe の公称膜厚が 3 nm であるとき、ホール中央部では 2.1 nm で、ホール端部では 1.5 nm 程度の膜厚の Fe が堆積していると考えられる。図 4-1-1-2 に示すグラフから、平坦な基板上に Fe が 1.5 nm 堆積されている場合、100 μm 程度の CNT が成長すると考えられるが、マスクを用いて触媒薄膜のパターニングを行ったとき、図 4-1-2-1 (a) に示すようにほとんど成長が観られなかった。また、Fe の公称膜厚を 6 nm としたとき、ホール中央部では 4.2 nm 程度の Fe 膜厚になっていると考えられるが、その成長量は最大で 80 μm 程度であり、パターニングを行わずに Fe を 4 nm 堆積させた場合の CNT 成長量と比較して大幅に減少している。このことから、触媒薄膜をパターニングした場合においては、平坦な基板上における場合とは Fe 触媒膜厚と CNT 成長量の関係が異なっていると考えられる。Fe の公称膜厚を 3 nm から 6 nm まで増加させたとき、CNT ピラーの成長量も増加傾向があり、触媒膜厚が最大と考えられるホール中央部の CNT 成長量が最大となり、山型形状ピラーが形成されている。よって、触媒薄膜をパターニングした場合でも、触媒の公称膜厚と CNT ピラーの成長量の間に相関が

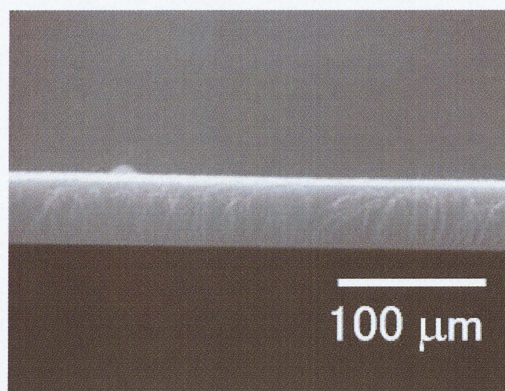
あると考えられ、公称膜厚の値を適切に変化させることで任意の高さの山型形状ピラーを形成することができると考えられる。また、4-1-1 節で述べたように、触媒膜の自然酸化の影響により CNT 成長量にばらつきが生じていると考えられるが、ピラーを形成する場合、触媒膜厚が一定ではなく、一つのブロックごとに触媒膜厚分布が生じている。自然酸化の影響は、膜厚により異なると考えられるため、ばらつきが大きくなると考えられる。また、CNT が垂直配向する際、隣り合う CNT 同士が支えあいながら基板に垂直に成長していく。マスクによるパターニングを行わない場合、触媒膜厚が均一であるため、成長する CNT も均一に成長するため、常に支えあいながら垂直配向していく。しかし、マスクによるパターニングを行った場合、触媒膜厚が一定ではないため、CNT の成長量も異なる。成長量が異なる場合、CNT が支えあいながら成長することができないために、CNT 連続膜の場合と比較して、CNT の成長量が減少すると考えられ、3 nm より薄い膜厚では CNT ピラーの成長が観られなかったと考えられる。

4-2 CNT 成長量への触媒強制酸化の影響

4-1 節の結果では、マスクの有無に関わらず CNT の成長量のばらつきが大きい結果となった。これは、基板上に形成された触媒薄膜を大気にさらすことにより起こる自然酸化に起因するものだと考えられる。酸化は大気への曝露時間の経過とともに進行する。酸化の進行度合いが異なる触媒薄膜で CNT 成長を行うと、CNT 成長量が異なってくる可能性がある。触媒をあらかじめ、強制的に酸化させれば、触媒の自然酸化による影響を最小限にし、CNT 成長量のばらつきを減少させることができると考えられる。また、CNT ピラーアレイを電界放出源として応用する場合、CNT 表面でアモルファスカーボンなどの不純物の付着が少ないことが望ましいが、触媒の強制酸化処理によって高品質な CNT が成長することが本研究室の堀によって報告されており[34]、電界放出特性が良好な CNT ピラーアレイの作製が期待できる。そこでここでは、触媒を強制酸化させた場合における CNT 成長評価を行った。

4-2-1 CNT 薄膜の強制酸化触媒膜厚依存性

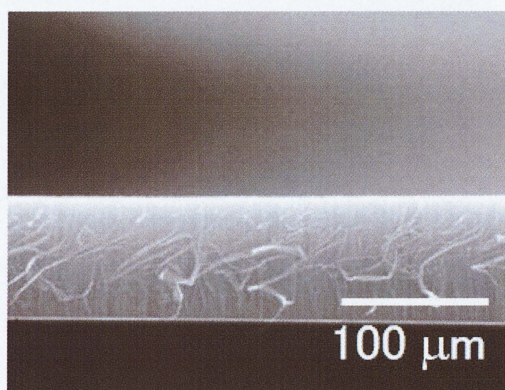
Fe 触媒膜をシリコン基板上に堆積させた後、3-5 節で述べた方法によって触媒膜に強制酸化処理を施した。なお、強制酸化処理の条件は 3-5 節に示したとおりである。ここでは、Fe 触媒膜を 0.5 nm~4 nm まで変え、CNT 成長量の強制酸化触媒膜厚依存性を調べた。図 4-2-1-1(a)~(e)に各膜厚で成長した CNT の SEM 像を示す。



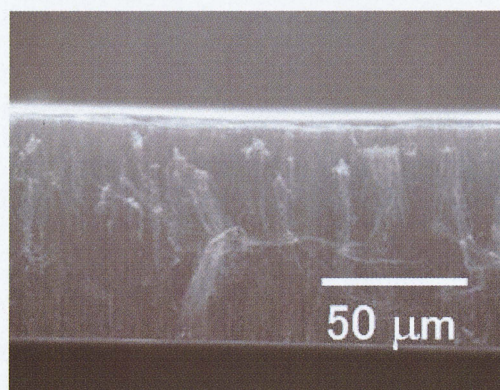
(a) 0.5 nm



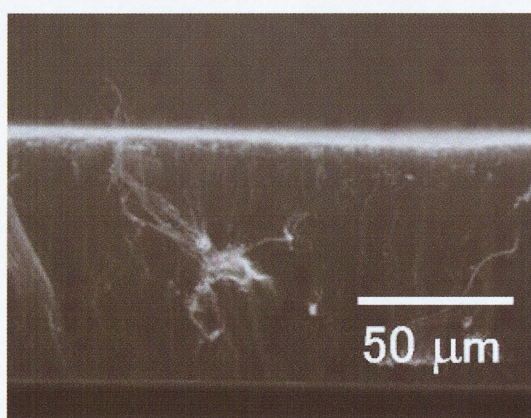
(b) 1 nm



(c) 2 nm



(d) 3 nm



(e) Fe 4 nm

図 4-2-1-1 各触媒 Fe 膜厚で成長した CNT 断面 SEM 像

また、図 4-2-1-2 に SEM 像をもとに各膜厚で得られた CNT 成長量のグラフを示す。

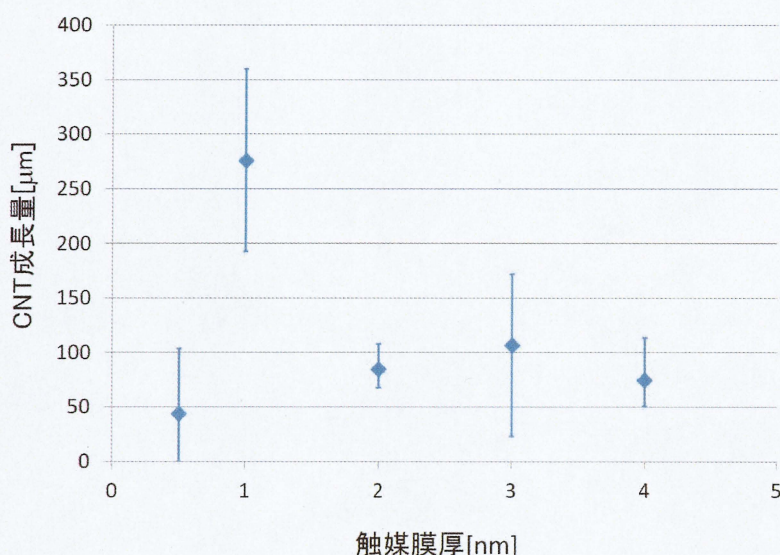


図 4-2-1-2 CNT 成長量の強制酸化触媒膜厚依存性

このグラフから、強制酸化処理を施さない触媒膜厚への依存性を示す図 4-1-1-2 のグラフと同様に、CNT の成長量が最大となる膜厚が存在し、それより薄いとき、厚い場合も CNT の成長量が減少しているが、強制酸化処理を行うことで CNT の成長量が触媒膜厚の変化に伴い急峻に変化していることが分かる。CNT の成長量が最大となる膜厚は 1 nm のときであり、強制酸化処理を行わない場合の膜厚 6 nm と大きく異なることが分かる。また、強制酸化処理を行わない場合と同様に、CNT 成長量が最大となる触媒膜厚より膜厚を増加させていくと、CNT の成長量が減少するが、それ以上触媒膜厚を増加させても CNT の成長量がほとんど変化しないことが分かる。

考察

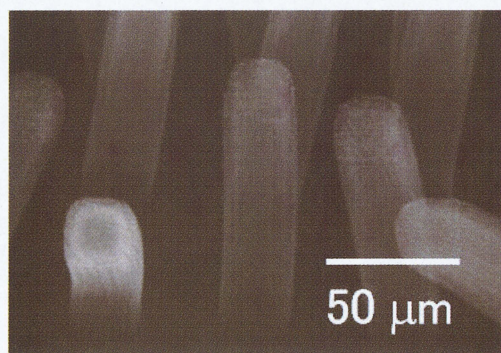
触媒に強制酸化処理を施さない場合には 100 μm に満たない成長量であった Fe 膜厚 1 nm という条件でも、強制酸化処理を施すことによって最大 350 μm に及ぶ長尺な CNT が生成された。強制酸化処理による触媒の微粒子化と酸化の 2 点が重要な点であるがこれについて本研究室の堀によって報告されている[34]。まず、微粒子化することの影響は、強制酸化処理による熱エネルギーのため、Fe に凝集作用が働き、Fe 触媒が微粒子化し、Fe の表面積が大きくなる。それにより触媒に接する炭化水素量が増加するため、CNT 生成に用いられる炭素の供給量が増加し、効率的に CNT が生成し、生成速度が速くなったものと考えられる。次に強制酸化処理による触媒の酸化については、処理を施さない場合、表

面には自然酸化により生成された FeO と酸化されていない Fe の両方が混在していることが推測される。一方、処理を施すことで、Fe が酸化し、 Fe_2O_3 が生成される。Fe 微粒子には凝集効果が大きく働くが、この生成された Fe_2O_3 微粒子同士では凝集効果が小さいという事が報告されている[35]。凝集効果が小さいことによって、CVD の昇温過程で大きな凝集が無く、微粒子状態を維持したために CNT の成長量が増加したものと考えられる。また、 Fe_2O_3 が形成されることで、触媒膜厚が薄い場合には大きかった、基板、触媒界面で形成される Fe シリサイドの影響が減少したために、より薄い触媒薄膜で長尺な CNT が成長したと考えられる。

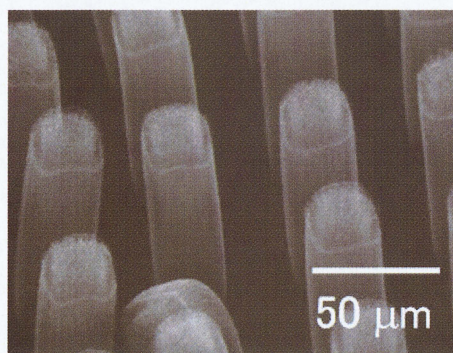
一方、強制酸化を施した触媒の場合、膜厚が厚いと CNT 成長量は大幅に減少する傾向が観られる。強制酸化処理により、触媒の凝集が促進され、粒径が大きくなる。しかし、膜厚はそれほど薄くないために、基板上で触媒粒子の分布が不均一になり、CNT の垂直配向が困難となり、成長量が少なくなったと考えられる。

4-2-2 CNT ピラーアレイの強制酸化触媒膜厚依存性

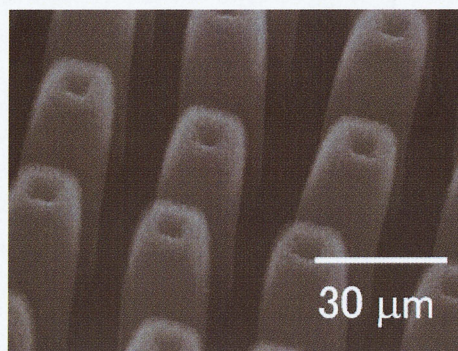
4-2-1 節の実験結果より、触媒膜を強制酸化した場合、触媒膜厚 1 nm のときに CNT 成長量が最大となることが明らかになった。ここでは、4-2-1 節と同様に触媒膜をパターンニングし、大気中強制酸化処理を行った後、CVD によって CNT を成長させた。触媒膜をパターンニングした場合においては平坦な基板上における場合とは、Fe 触媒膜厚と CNT 成長量の関係が異なることが 4-2-1 節で明らかになり、触媒膜のパターンニングによって成長量は減少する傾向があることが分かった。触媒に強制酸化処理を施した場合にも同様の傾向があると考えられることと、ピラーの先端形状を制御するため、触媒膜厚の分布を、CNT の成長量の変化が大きくなる値で分布させる必要があるため、Fe 触媒膜厚は 3~5 nm の範囲で変化させた。図 4-2-1-2 から CNT 図 4-2-2-1(a)~(c)に触媒膜厚を 3~5 nm まで変化させて成長させた CNT の SEM 像を示す。



(a) 3 nm



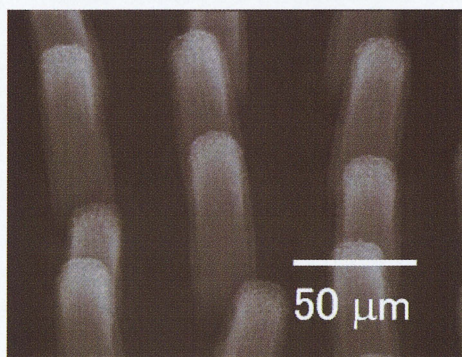
(b) 4 nm



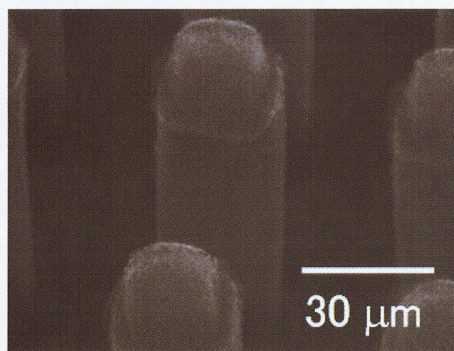
(c) 5 nm

図 4-2-2-1 各触媒 Fe 膜厚で成長した CNT ピラーの SEM 像

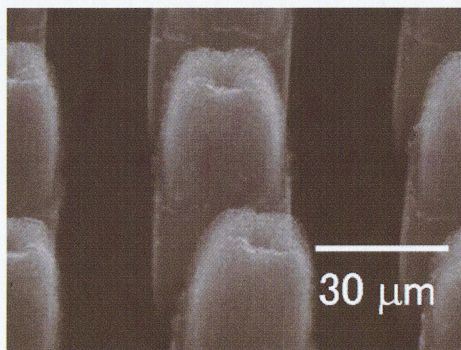
この SEM 像を見ると、基板に対して直立していない、湾曲した CNT ピラーが観られる。CNT ピラーを電界放出電子源として応用する場合、ピラーアレイが均一に成長している必要があるために、これらのピラーアレイはその応用には適さない。ピラーの湾曲はピラー高さが高すぎるときに起こると報告されており[36]、ピラー高さを低くするために CVD 時間を 5 分、3 分と条件を変えて CNT 成長を行った。CVD 時間を 5 分として成長させた CNT の SEM 像を図 4-2-2-2(a)~(c)に、3 分とした場合の SEM 像を図 4-2-2-3(a)~(c)に示す。



(a) Fe 3 nm

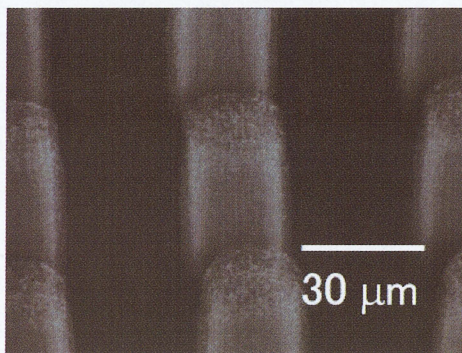


(b) Fe 4 nm

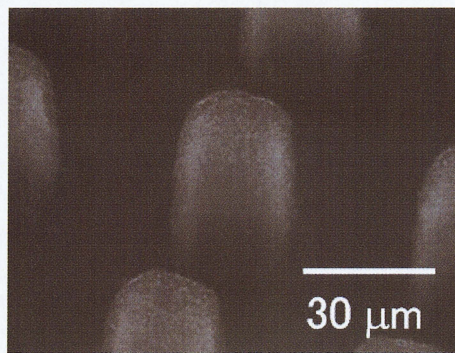


(c) Fe 5 nm

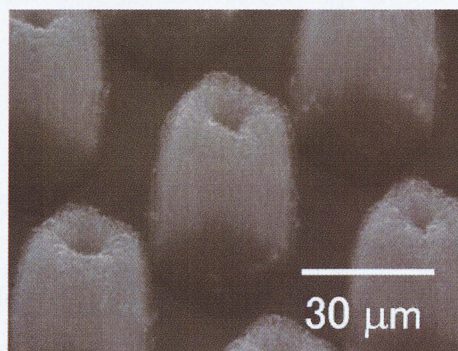
図 4-2-2-2 CVD 時間 5 分で成長した CNT ピラーの SEM 像



(a) Fe 3 nm



(b) Fe 4 nm



(c) Fe 5 nm

図 4-2-2-3 CVD 時間 3 分で成長した CNT ピラーの SEM 像

どの CVD 時間においても、Fe 触媒膜厚が 3 nm、4 nm のとき、ピラー先端の形状は山型形状となっていることが分かる。対して、触媒膜厚が 5 nm の時、CVD 時間に関わらず中央がくぼんだ形状となっていることが分かる。次に CNT ピラー成長量の強制酸化触媒膜厚依存性のグラフを図 4-2-2-4 に示す。このグラフより、触媒膜厚が 3 nm の時の成長量が最大で、触媒膜厚が厚くなるにつれ、成長量が減少していく傾向があることが分かる。

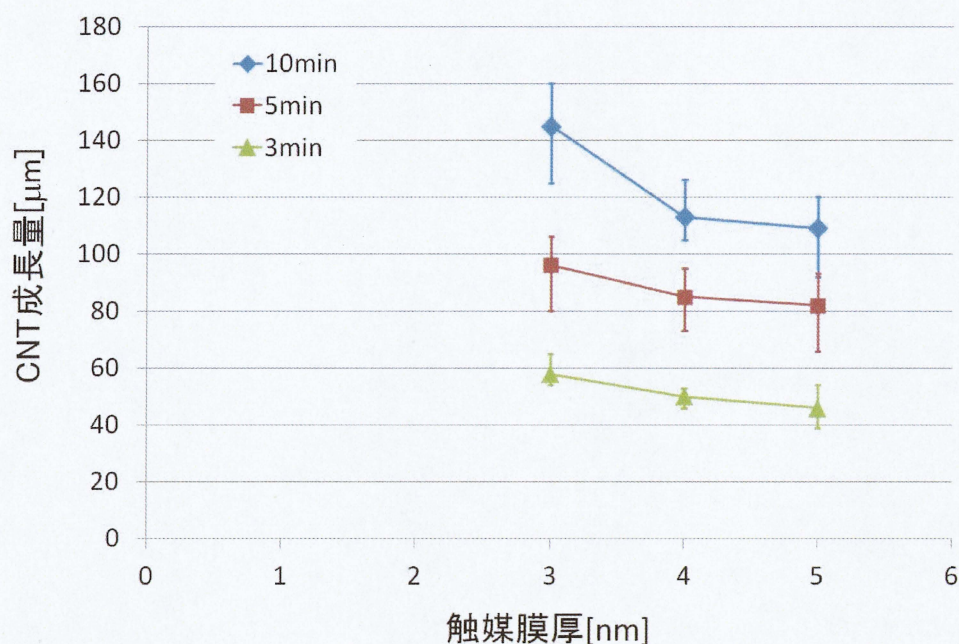


図 4-2-2-4 CNT ピラー成長量 (ピラー高さ)の触媒 Fe 膜厚依存性

考察

CVD 時間と膜厚によって CNT の成長量と先端モルフォロジに変化が観られたが、これは触媒膜厚により加熱後の触媒微粒子の粒径が変化すること、CVD 成長量の上限が触媒膜厚に依存することに起因すると考えられる。図 4-2-2-5 にその CNT ピラー成長メカニズムの概略を示す。(a)は Fe の公称膜厚が 3 nm、4 nm の場合の成長メカニズムであり、加熱により Fe 触媒が微粒子化したとき、ホール中央部の直径が CNT 成長に適した粒子径になるため、成長量が最大となり山型形状を形成する。対して、(b)に示すように Fe 膜厚 5 nm の場合、ホール中央部では Fe 微粒子の直径が CNT 成長に適したサイズより大きすぎるために成長が抑制される。また、ホール端部の膜厚が薄い部分で Fe 微粒子の直径が CNT 成長に適したサイズになるため成長が促進され、中央がくぼんだ形状のピラーが形成されることが考えられる。また、3 nm、4 nm および 5 nm の各触媒膜厚で 10 分間 CVD を行った場合の CNT の成長量はそれぞれ平均 145 μm 、113 μm 、109 μm であるのに対し、CVD 時間を 5 分間とすると平均の成長量はそれぞれ、96 μm 、85 μm 、82 μm となり、3 分にすると 58 μm 、50 μm 、46 μm となった。これらの結果は、触媒膜厚が厚い (5 nm) 場合は、CNT 成長量は成長時間が経過するにつれ飽和する傾向が見られるのに対し、膜厚がこれより薄くなるとこの飽和傾向が緩和されることを示している。つまり、各ホール内で膜厚分布があった場合、その膜厚に依存して CNT 成長量の上限値が異なることを示唆している。

以上のから、Fe 触媒膜厚と CVD 時間を適切に選択することで、先端形状とピラー高さを制御することが可能であると考えられる。

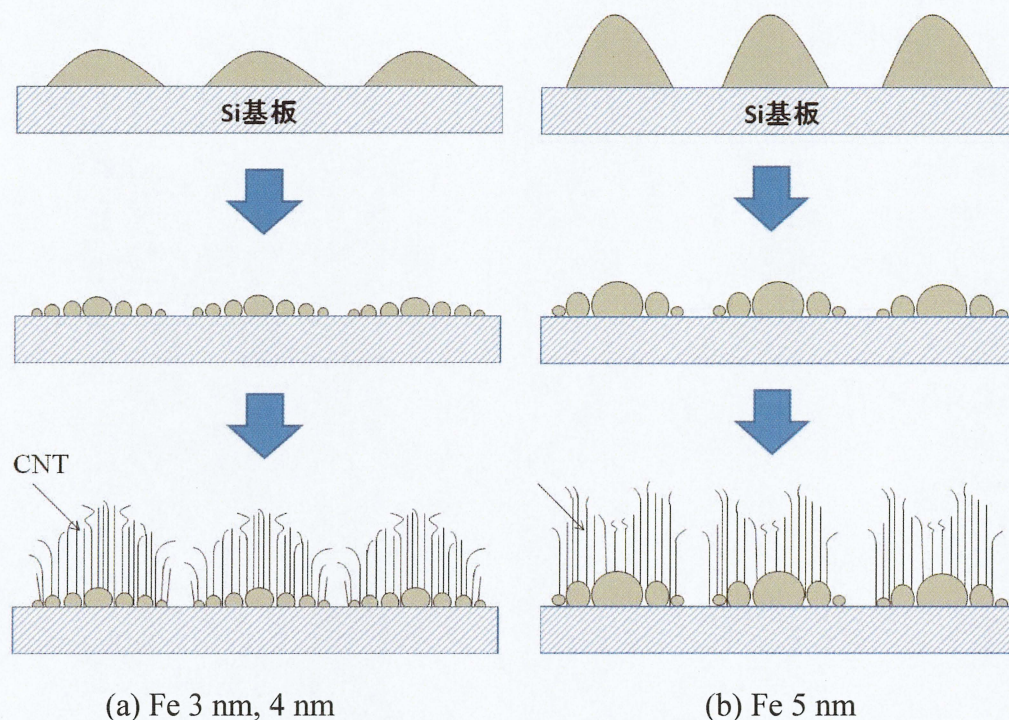


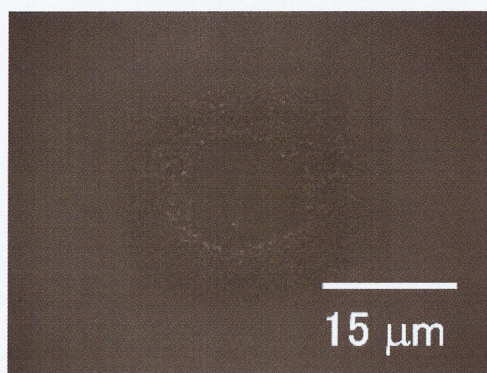
図 4-2-2-5 各 Fe 触媒膜厚における CNT ピラー成長メカニズム

4-3 CNT ピラーアレイのスパッタ圧力依存性

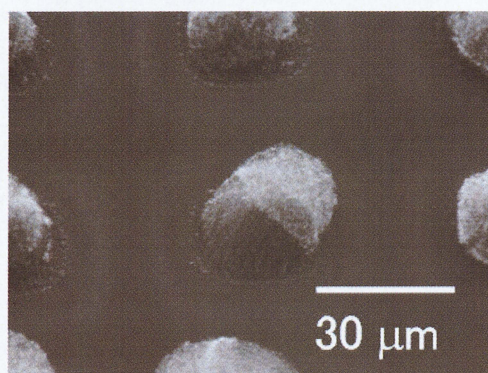
4-1、4-2 節で述べたように、触媒膜の分布を反映した形状の CNT ピラーが形成された。CNT 成長モルフォロジの制御性を高めるために、触媒薄膜の膜厚分布の不均一性を高める必要がある。スパッタにより、ある有限のアスペクト比をもつホール底部へ薄膜を形成する場合に生じるホール底部での不均一性については、2-1 節で算出することによって見積もった。この算出過程では、スパッタ粒子の散乱は全方向から均等に入射してくると仮定したが、実際に形成される薄膜は、真空圧力が変われば、スパッタ粒子の散乱度合いも変化するため、膜厚分布に影響を与えられと考えられる。そこで、これまで 0.8 Pa としていたスパッタ時の真空圧力を、1.6 Pa に変えて触媒薄膜を形成することで触媒膜厚の分布を変え、CNT ピラーの成長評価を行った。

ここでは、スパッタ時の真空圧力を 1.6 Pa として成膜し、強制酸化処理を施した後、CVD を行うことで CNT ピラー成長形態のスパッタ圧力依存性を調べた。触媒膜厚は 4-2 節と同様に 3~5 nm とし、CVD 時間は CNT ピラーが垂直に成長した 3 分、5 分とした。図 4-3-1(a)~(c)に CVD 時間を 3 分として成長させた CNT

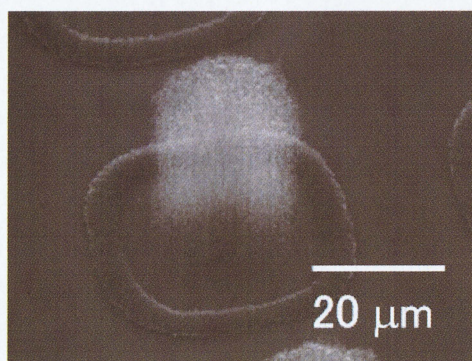
ピラーアレイの SEM 像を示す。Fe 3 nm の時、CNT の成長がほとんど観られなかったが、Fe 4 nm とすると、CNT ピラーが形成されていることが分かるが、湾曲して形成されている。Fe 5 nm とすると高さ 37 μm 程度の垂直配向した CNT ピラーが形成された。



(a) Fe 3 nm



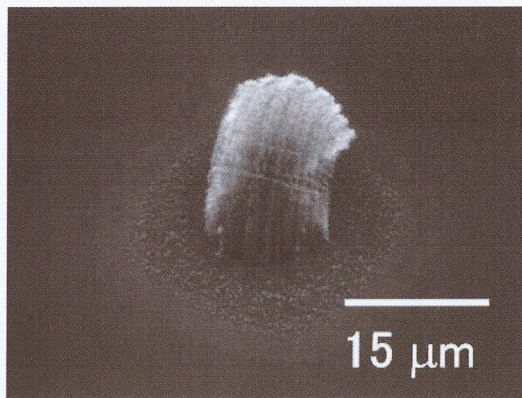
(b) Fe 4 nm



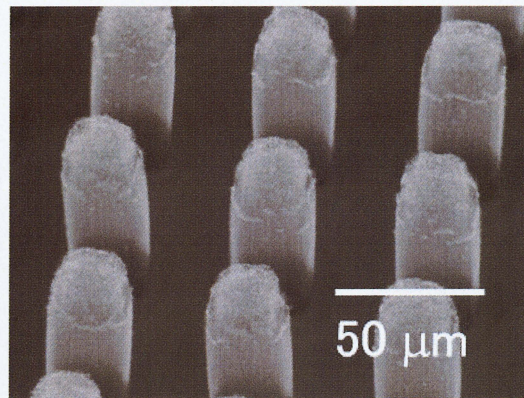
(c) Fe 5 nm

図 4-3-1 各 Fe 膜厚で 3 分間の CVD により成長した CNT の SEM 像
(スパッタ時の真空圧力 1.6 Pa)

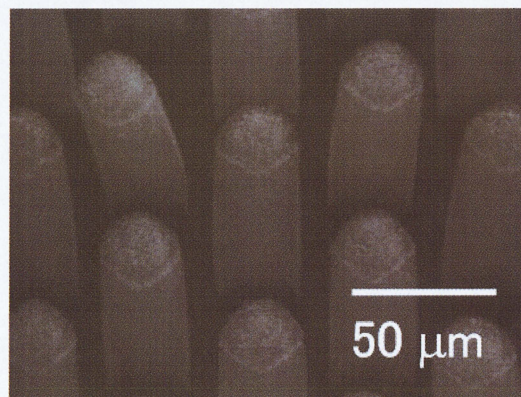
図 4-3-2(a)~(c)に CVD 時間を 5 分とした場合の SEM 像を示す。Fe 3 nm でも成長が観られるがピラーが湾曲して成長している。Fe 4 nm、5 nm では山型形状ピラーが垂直配向して成長している。



(a) Fe 3 nm



(b) Fe 4 nm



(c) Fe 5 nm

図 4-3-2 各膜厚で 5 分間の CVD により成長した CNT の SEM 像
(スパッタ時の真空圧力 1.6 Pa)

スパッタ時の真空圧力を 1.6 Pa とした場合の CNT ピラー成長量の触媒膜厚依存性を図 4-3-3 に示す。4-2-2 節で示したスパッタ時の真空圧力が 0.8 Pa の場合は、触媒膜厚を 3~5 nm に増加させるとともに、CNT 成長量が減少していったのに対し、1.6 Pa の場合、触媒膜厚の増加とともに CNT の成長量は増加する傾向が観られる。さらに Fe 触媒膜厚を 5 nm としたとき、真空圧力が 0.8 Pa の場合は CNT ピラーがくぼんだ形状となっているのに対し、1.6 Pa の場合では山型形状ピラーが形成されており、触媒膜厚を 3~5 nm まで変えてもピラー先端の形状に変化は観られなかった。

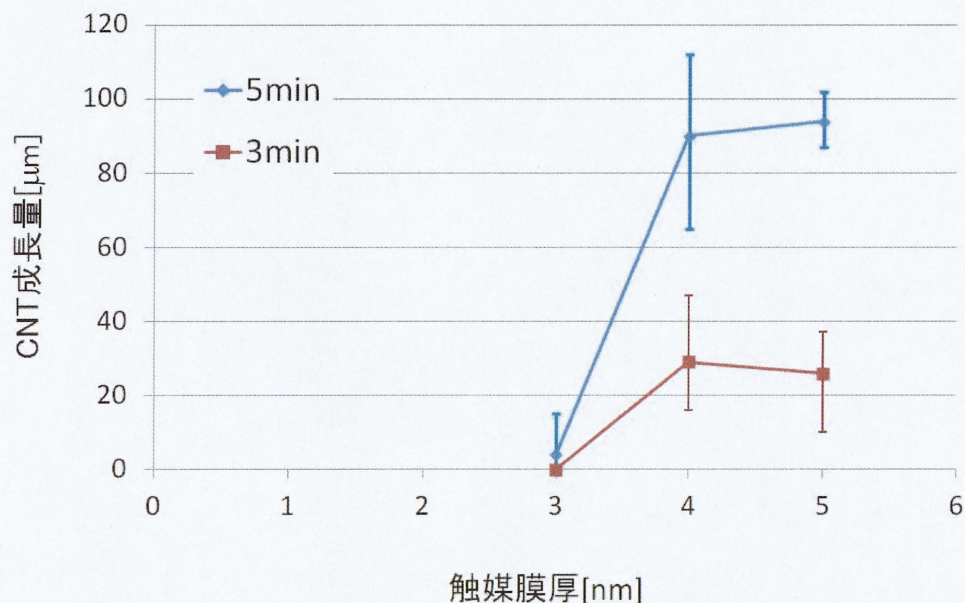


図 4-3-3 CNT ピラーの強制酸化触媒膜厚依存性
(スパッタ時の真空圧力 1.6 Pa)

ここでは CVD 時間による違いを比較している

考察

スパッタ時の真空圧力が 0.8 Pa と 1.6 Pa で異なる場合、CNT ピラーの成長量と触媒の公称膜厚の相関に変化が現れた。4-2-2 節では Fe の公称膜厚を 3 nm から 5 nm に増加させるにつれ、CNT ピラー高さが減少し、5 nm のときには中央がくぼんだ形状になっていたことから、触媒膜厚が過剰になり、CNT の成長が抑制されていたと考えられる。一方、図 4-3-3 から分かるように、スパッタ時の真空圧力を 1.6 Pa とし、触媒膜を形成した場合は、膜厚を増加させると、CNT ピラーの高さも増加する傾向があり、公称膜厚 5 nm という条件でも山型形状のピラーが形成された。これは、スパッタ時の真空圧力を 0.8 Pa から高くし、1.6 Pa としたことにより、平均自由行程が小さくなりスパッタ粒子の散乱度合いが増加したため、基板に到達する前にマスクに付着するスパッタ粒子が増加するために、基板上で形成される触媒膜厚が薄くなったことに起因すると考えられる。Fe 公称膜厚を 5 nm 堆積させるときのスパッタの真空圧力が 0.8 Pa の場合は、膜厚が過剰となっていたのに対し、1.6 Pa の場合は最も CNT の成長が促進される膜厚であったことから、真空圧力の変化によりスパッタ粒子の入射角度分布が変わり、ホール底部で形成される膜厚が減少したと考えられる。スパッタ時の真空圧力が、CNT 成長前の触媒粒子の状態に与える影響を調べるため、0.8 Pa と 1.6 Pa の真空圧力下において、Fe の公称膜厚 5 nm を堆積させ、強制酸化処理

を施した後、CVD 温度まで昇温し、観察した SEM 像を図 4-3-4 に示す。

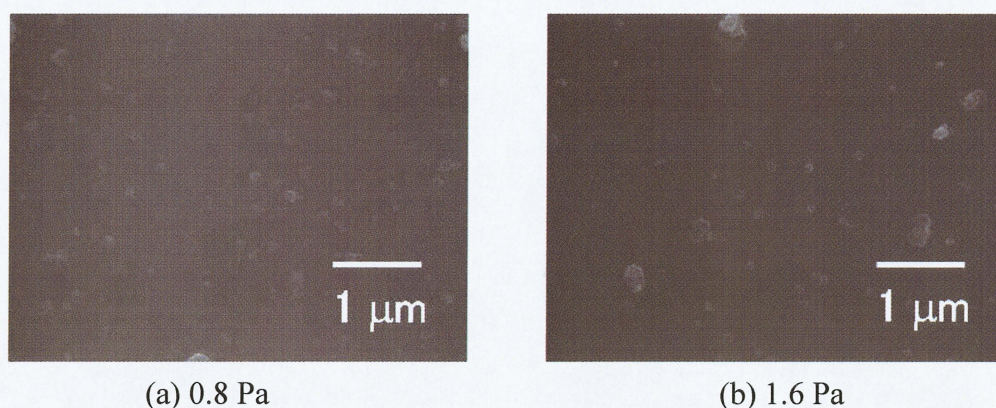


図 4-3-4 各真空圧力下で形成した Fe 触媒薄膜の加熱後 SEM 像

Fe の公称膜厚が 5 nm の場合、2-1 節で述べた膜厚プロファイルの算出から、実際に基板上に堆積される膜厚は最大で 3.5 nm 程度であるが、図 4-1-1-3(a)の Fe 膜厚 3 nm を加熱したことにより形成された触媒微粒子と比較すると、図 4-3-4 に示す SEM 像の方が、密度が低く、マスクのアスペクト比の影響により、公称膜厚に対して、実際に堆積される触媒膜厚が薄くなっていることが考えられる。また、図 4-3-4(a)と(b)を比較すると、(a)の方が微粒子の粒径が均一であるのに対し、(b)では微粒子の粒径が不均一に形成されている。強制酸化処理によって、 Fe_2O_3 が形成されるが[34]、 Fe_2O_3 微粒子同士では凝集効果が小さいという事が報告されており[35]、凝集効果の影響により粒径の大きい微粒子が多数観察された 1.6 Pa の場合は、0.8 Pa の場合と比較して Fe_2O_3 の量が少なかったと考えられる。これは、1.6 Pa で成膜した場合には、スパッタ粒子の散乱度合いが増加したことにより、基板上の膜厚が薄くなることで、Si 基板、Fe 触媒界面で形成される Fe シリサイドの影響が大きくなったためであると考えられる。(b)のように粒径が不均一である場合、そこから成長する CNT の成長量も不均一になるため、CNT ピラーのモルフォロジに影響を与えると考えられるが、本研究で観察した CNT の SEM 像からは、圧力の違いによる成長形態に変化は観られなかった。スパッタ時の真空圧力がホール底部で形成される膜厚分布に与える影響と、それによる CNT 成長量の変化についてさらに詳細に調べる必要がある。

4-4 電界放出特性の評価

4-3 節までに示したように、触媒膜厚、触媒の強制酸化処理の有無、スパッタ時の真空圧力などの条件を変え、ピラー高さや表面形状の異なる CNT ピラーア

レイを形成した。ここでは、本研究で作製した山型形状ピラーアレイ、くぼみ形状ピラーアレイ、さらに、比較のために、真空蒸着によって触媒薄膜を形成し、成長させた四角柱ピラーアレイについてエミSSIONプロファイラによって電界放出特性を調べた[34]。そのピラーアレイをそれぞれサンプル A~E とし、ピラーの SEM 像を図 4-4-1(a)~(e)に示す。

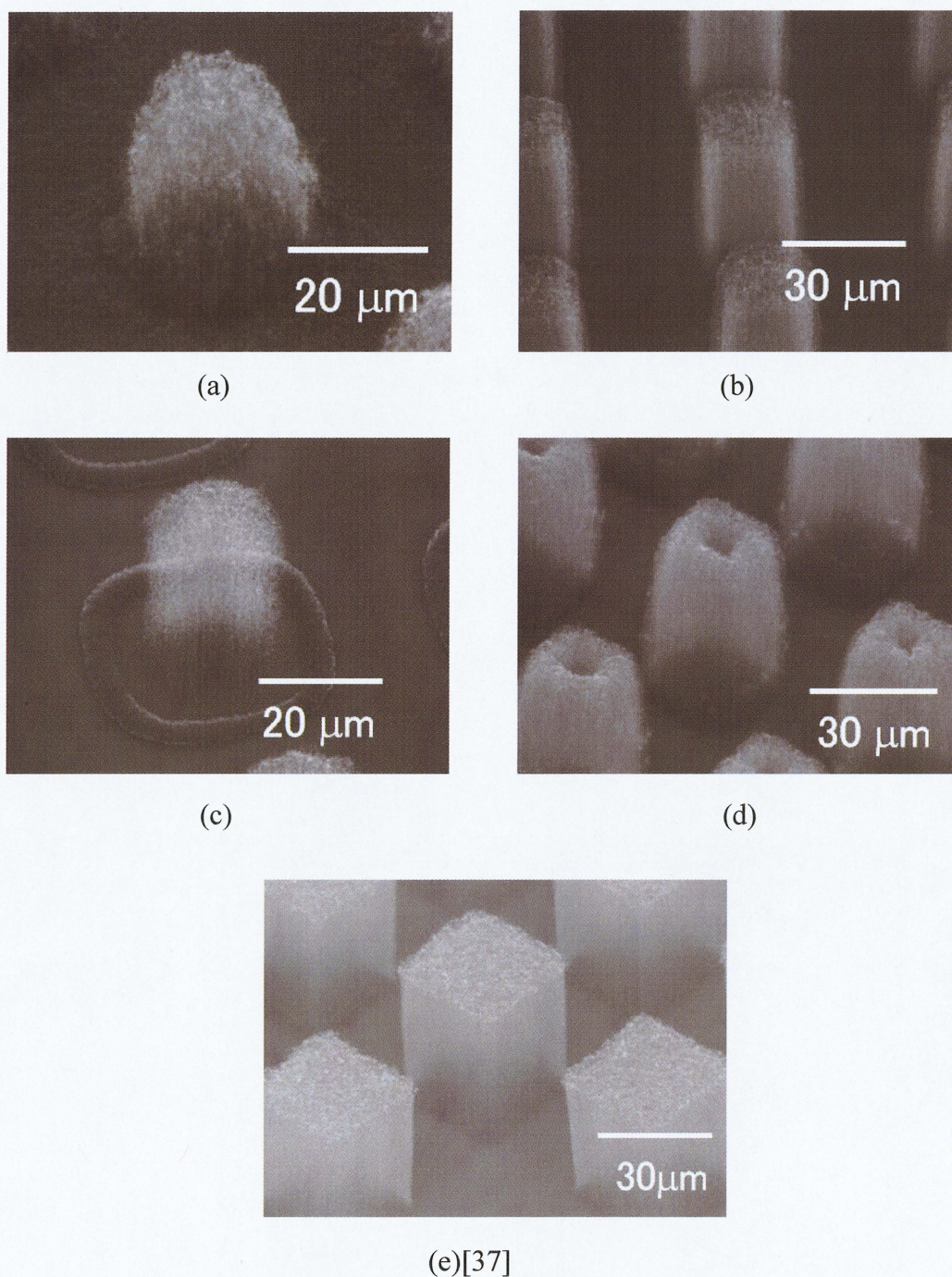


図 4-4-1 電界放出特性測定サンプル SEM 像

電極間距離は 0.10 mm として電界放出特性を測定した。その結果を図 4-4-2、4-4-3 に示す。図 4-4-2 は I-V 特性のグラフであり、横軸は印加電圧、縦軸は陰極からの放出電流密度であり、この放出電流密度は、電子放出測定で得られた放出電流値を、SEM 像から算出した CNT 膜が形成されている領域の面積で割った値となっている。

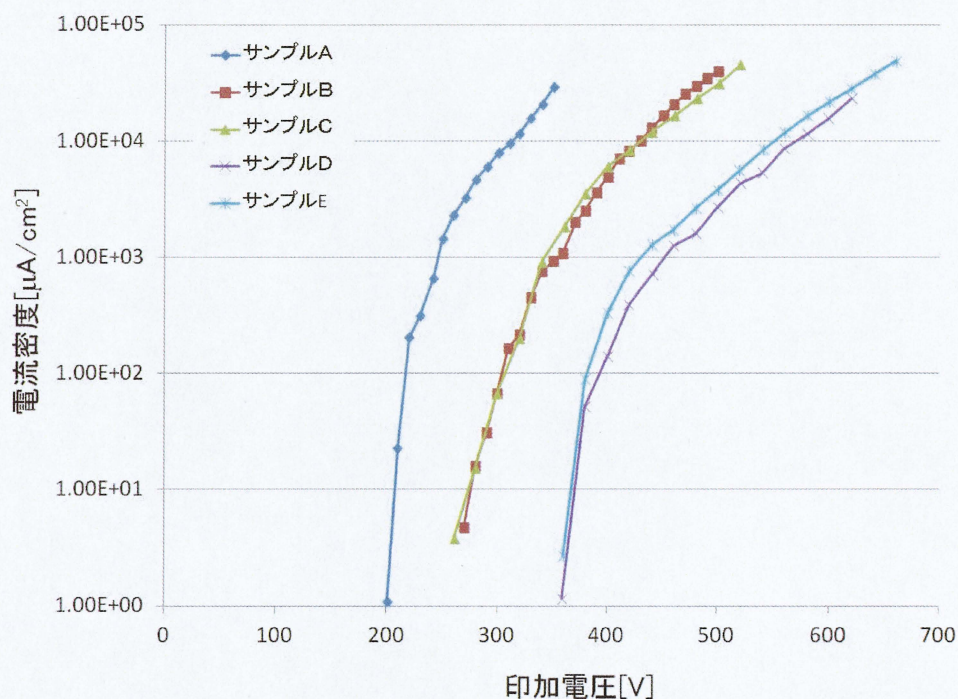


図 4-4-2 I-V 特性

図 4-4-2 において 1 mA/cm^2 の電流密度が得られたときの印加電圧の値を Turn-on 電圧と定義し、各サンプルの Turn-on 電圧値を調べた。その値を表 4-4-1 に示す。

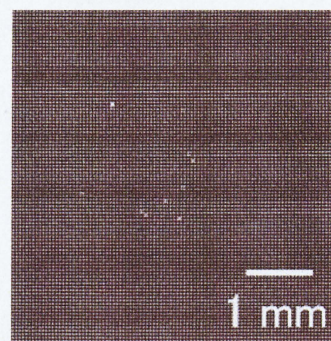
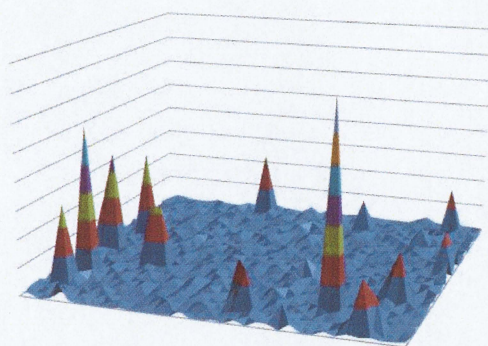
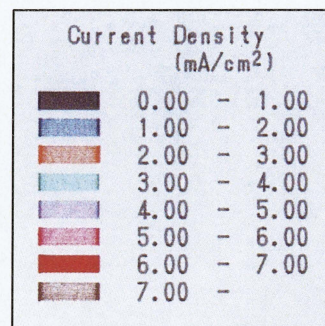
表 4-4-1 各サンプルの Turn-on 電圧

サンプル	A	B	C	D	E
Turn-on 電圧[V]	247	355	340	471	432

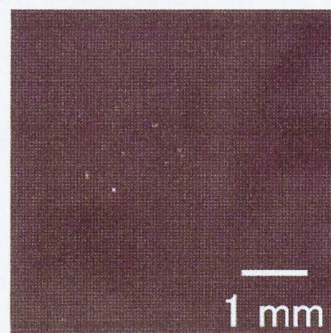
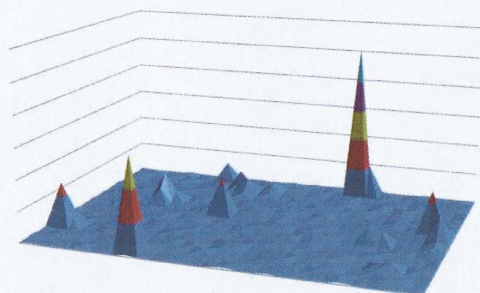
サンプル A の Turn-on 電圧が 247 V で最小になり、サンプル B、C の値はそれぞれ 355 V、340 V となり、サンプル D、E の値は 471 V、432 V となり、サンプ

ル D の値が最大となった。中央がくぼんだ形状、四角柱のサンプルに対して、山型形状のサンプルの I-V 特性が良好な値となった。

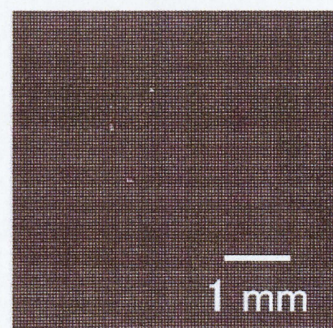
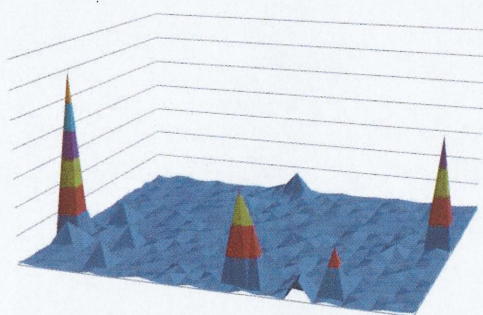
図 4-4-3 は電子放出の面内分布を 3 次元で示したものであり、ピークの高さが電流密度、ピーク位置がエミッションサイトを示している。図 4-4-3 に同時に示す 2 次元の電子放出の面内分布図では、各点がエミッションサイトを示している。面内分布図を見ると、サンプル A~D において、数点のエミッションサイトに集中していた。図 4-4-3 の電界放出の面内分布より、各サンプルでは数点の大きい電流密度が得られるエミッションサイトが存在しており、これらのエミッションサイトからは数 mA/cm² の電流量が放出されている。Turn-on 電圧は電流密度が 1 mA/cm² となったときの印加電圧の値であり、この数点のエミッションサイトからの電流密度の値によって Turn-on 電圧の値が異なると考えられる。



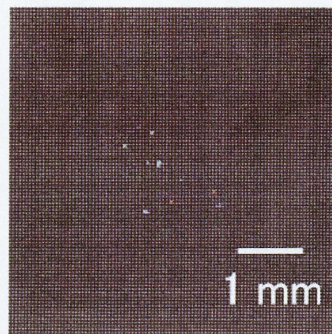
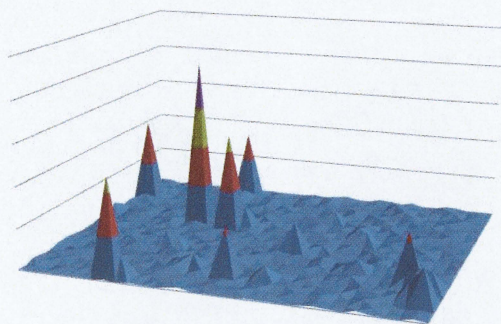
(a) サンプル A



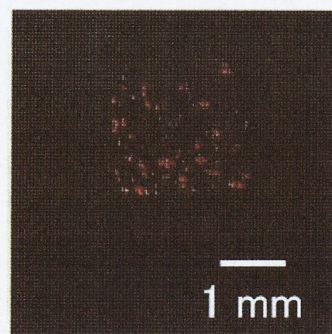
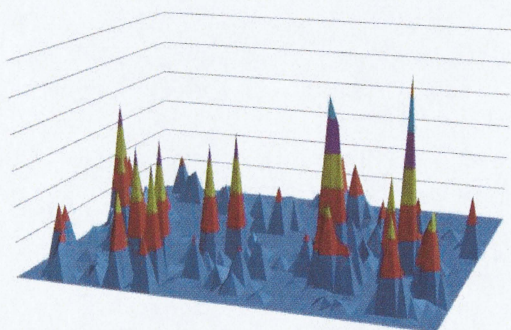
(b) サンプル B



(c) サンプル C



(d) サンプル D



(e) サンプル E

図 4-4-3 電界放出面内分布

図 4-4-3 では電界放出の面内分布を二次元及び三次元で表示した。しかし、エミッションサイトについてどのような分布になっているか、定量的な数値で議論する必要がある。そこで、各サンプルについて、得られた電流密度をそのサンプルの最大電流密度で規格化した規格化電流密度を縦軸とし、全エミッションサイトを百分率で表したものを横軸にとる。規格化電流密度が高いものを左端からプロットすることで得られたグラフを図 4-4-4 に示す。CNT ピラーの電界放出特性は、面内で均一に電流密度が得られることが理想的である。そのため、グラフにおいて、より高い規格化電流密度の値で、横軸と水平方向にプロットされる方が、面内の均一性が良好であると言える。CNT ピラーアレイをフィールドエミッションディスプレイなどの電子放出源として応用するためには、アレイ内の各エミッションサイトにおける放出電流量のばらつきが、放出電流量の平均値に対してプラスマイナス数パーセント以内である必要があり、現段階では、放出電流量のばらつきが大きく、さらなる均一性の改善が必要である。

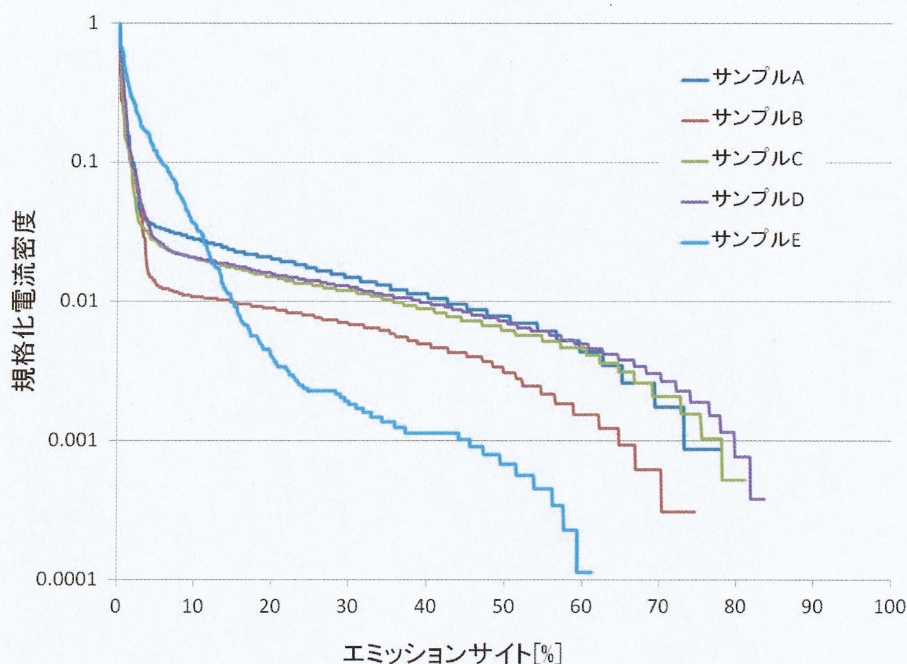


図 4-4-4 電流密度分布

図 4-4-4 から四角柱ピラーレイと山型形状、くぼみ形状ピラーレイでは電流密度の分布が異なることが分かる。ピラーレイ内での最大電流から 10 %までの分布は四角柱ピラーレイの方が多く、そのまま 1 %以下まで直線的に減少していく。対して、山型形状ピラーレイでは 10 %までの分布は少ないが、5 %付近から大きく増加していることが分かる。エミッションサイトの電流密度の分布は、最大電流密度に対して 10～100 %の領域と 1～10 %の領域に分けて図 4-4-5 と図 4-4-6 に示す。図 4-4-5 に示すグラフからも、先端形状が山型、くぼみ形状であるときには最大電流密度に対して 10～100 %の電流密度が得られるエミッションサイトは 2 %以下となっていることが分かる。対して、図 4-4-5 のグラフから、サンプル B は 1～10 %の電流密度が得られるエミッションサイトは 13 %程度で、四角柱ピラーと同様の値となった。図 4-4-6 から、サンプル A、C の山型形状ピラーレイ、サンプル D のくぼみ形状ピラーレイでは最大電流密度の 1～10 %の電流密度が得られるエミッションサイトの割合はそれぞれ、41 %、34 %、37 %となっており、その他の二つのサンプルと比較してこの割合が大きくなった。サンプル A、C、D では最大電流密度の 1%までの範囲で均一な電流密度が得られた。

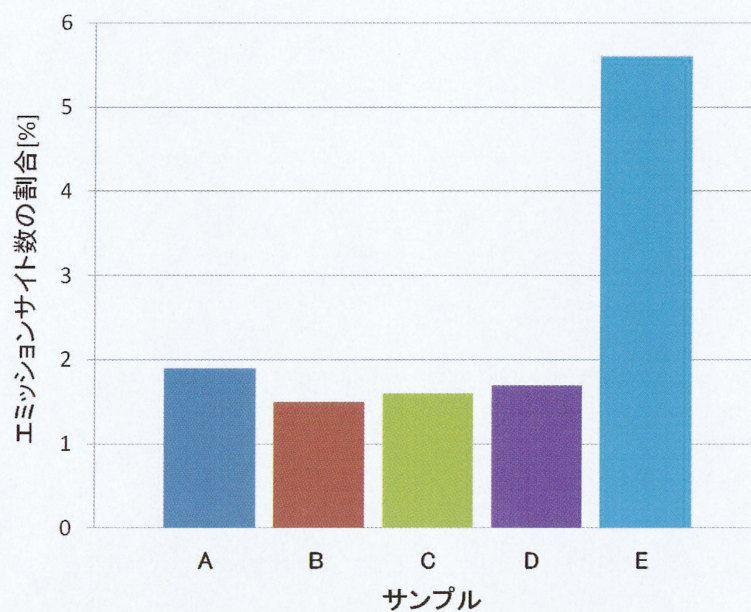


図 4-4-5 最大電流密度の 10～100 %の電流密度が得られる
エミッションサイトの割合

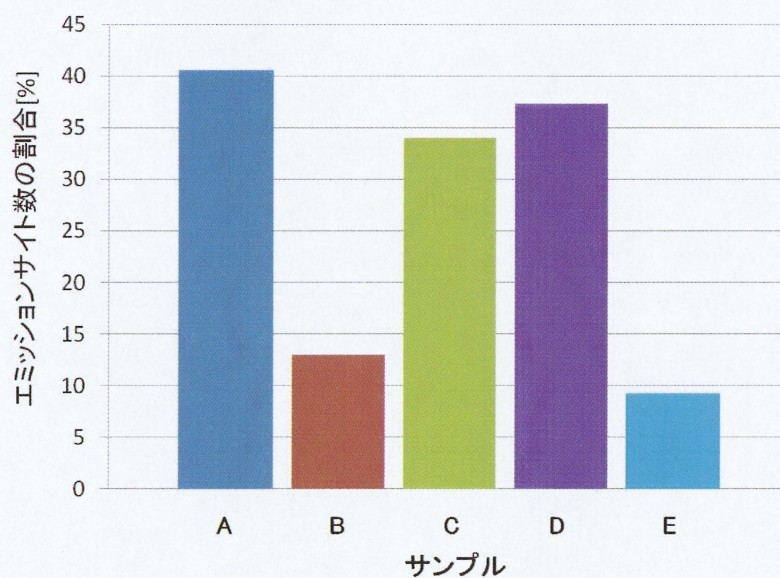
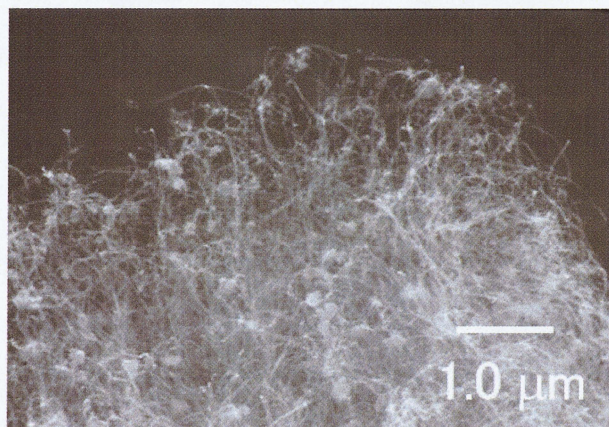


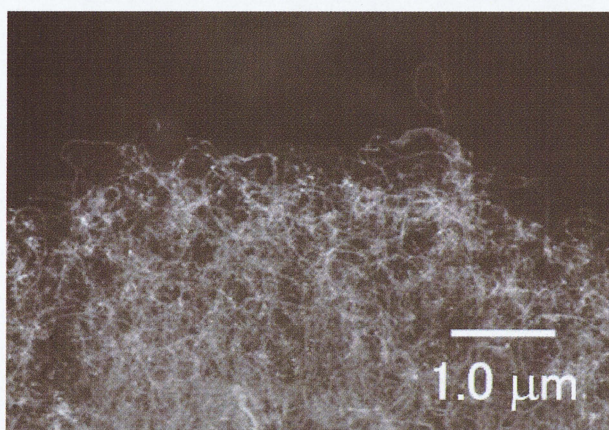
図 4-4-6 最大電流密度の 1～10 %の電流密度が得られる
エミッションサイトの割合

考察

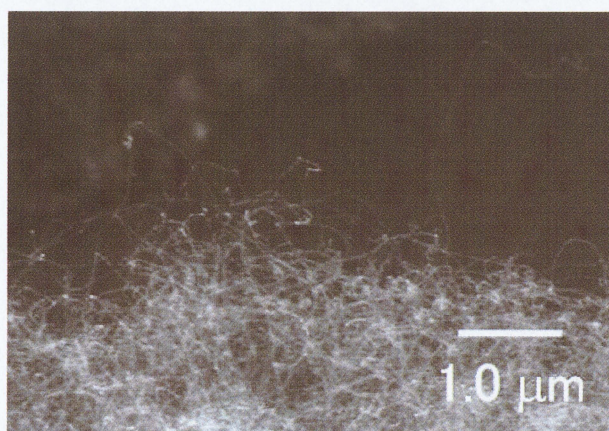
ピラー形状によって電界放出特性が異なったが、これはピラー先端での CNT の分散状態に起因するものと考えられる。各ピラー形状が CNT の分散性を調べるため、図 4-4-7(a)~(c)に CNT ピラー先端部を拡大した SEM 像を示す。



(a) 四角柱ピラーエッジ部



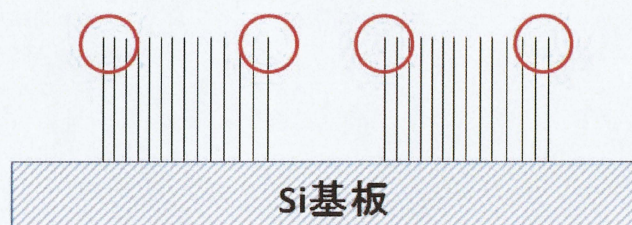
(b) くぼみ形状ピラーエッジ部



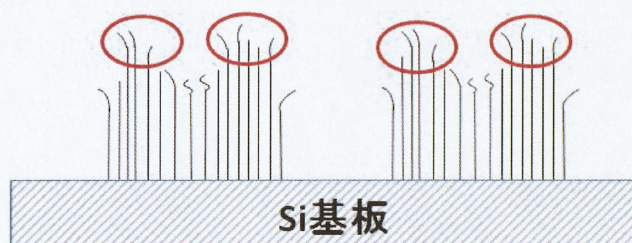
(c) 山型形状ピラー先端部

図 4-4-7 ピラー先端部の拡大 SEM 像

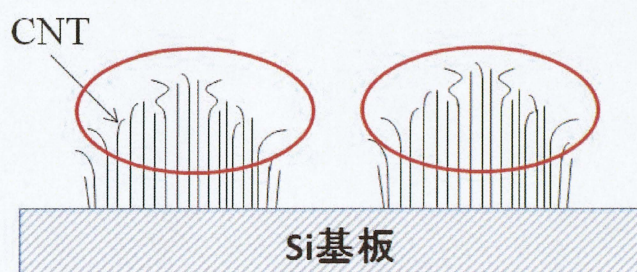
図 4-4-7(a)に示した四角柱ピラーエッジ部では、突出した CNT が観られなかった。(b)のくぼみ形状ピラーも同様に、突出した CNT は観察されず、密度も先端部分で変化が観られなかった。山型形状ピラーアレイの電界放出特性は、Turn-on 電圧の値が最小となり、低印加電圧で一定の電流密度が得られた。これは、図 4-4-7(c)に示した SEM 像を観ると、突出した CNT が観察され先端付近では CNT の密度が小さくなっているのが分かり、分散して成長した CNT が多数存在したためであると考えられる。CNT が垂直配向するのは、隣り合う CNT 同士が支えあいながら成長するためであり、触媒膜厚が均一に形成されると成長する CNT の成長量も均一となる。対して、触媒膜厚が異なれば、CNT の成長量も異なるために、ピラー先端では分散性が向上すると考えられる。以上から、各ピラー形状における電子放出のモデル図を図 4-4-9 に示す。



(a) 四角柱ピラー



(b) くぼみ形状ピラー



(c) 山型形状ピラー

図 4-4-7 各ピラー形状における CNT 分散状態のモデル図

四角柱ピラーアレイでは、真空蒸着によって触媒薄膜が均一に形成されているため、CNT の成長量も均一である。ピラー中央部の CNT は、CNT 間の距離が近いため、電界遮蔽効果の影響が大きくなり、電子放出が起こりづらい。ピラーエッジ部のみで分散して成長しているため、電界放出がエッジ部に集中する。エミッションサイトがエッジ部に集中するため、局所的に電流密度は得られるが、ピラーが全面的にエミッションサイトとはなっていないので得られる電流密度が限定され、図 4-4-6 に示すように、最大電流密度の 1~10 %の電流密度が得られるエミッションサイトの割合が小さいと考えられる。

くぼみ形状ピラーの先端部分は、図 4-4-7(b)に示すように、四角柱ピラーと比較しても、CNT の分散性の違いは観られず、Turn-on 電圧も同様の値となったが、図 4-4-5、4-4-6 から電流密度の分布が異なっている。これは先端形状の違いにより、電界遮蔽効果が低減し、エミッションサイトが増加したことに起因すると考えられる。図 4-4-8 にくぼみ形状の先端モルフォロジの SEM 像を示す。

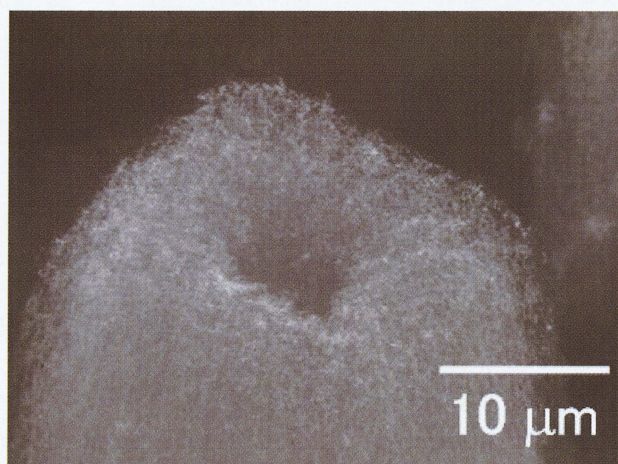


図 4-4-8 くぼみ形状ピラーの先端モルフォロジを示す SEM 像

四角柱ピラーアレイではピラーエッジ部に限定されたが、くぼみ形状ピラーの場合、内周と外周部のエッジが存在するため、エミッションサイトが増加する。しかしながら、内周部では、外周部より電界遮蔽の影響が大きくなり、最大電流密度の 10~100 %の電流密度が得られるエミッションサイトの割合に含まれるような高い電流密度は得られない。そのため、くぼみ形状ピラーアレイは最大電流密度の 1~10 %の電流密度が得られるエミッションサイトの割合が増加したと考えられる。四角柱ピラーアレイ、くぼみ形状ピラーアレイどちらの場合もエミッションサイトがピラー先端の局所的な部分に限定されるため、Turn-on 電圧の値が高くなった。一方、山型形状ピラーアレイでは、エミッションサイトの分布はくぼみ形状ピラーと同様であったが、ピラー先端の CNT 密度

が減少し、エミッションサイトが増加したことから、Turn-on 電圧が低くなった。

以上のことから、低印加電圧で面内均一性を向上させるためには山型形状ピラーアレイを形成することが有効であると考えられる可能性があることが示唆される結果が得られた。しかしながら本研究の結果では、山型形状ピラーでも最大電流密度の 10～100 %の電流密度が得られるエミッションサイトの割合は数%であり、均一性は必ずしも十分ではない。低 Turn-on 電圧で更なる面内均一性の向上の実現、加えて電流密度が実現されるような改善が求められる。そのためには、ピラー形状の制御性の向上により、CNT を適度な間隔で分散成長させる必要がある。

第5章 まとめ

本研究では、CNT ピラーの形状を制御する方法を確立し、電界放出特性の向上に有効なピラー形状を明らかにすることを目的とし、スパッタ法によって不均一な分布をもつ触媒薄膜を形成することによる CNT ピラーの成長形態制御を行った。作製した CNT ピラーアレイの電界放出特性を調べた。本研究の総括を以下に述べる。

1. 不均一な触媒膜形成による CNT ピラー成長形態制御

CNT の成長量は触媒膜の厚さに依存し、成長量が最大となる触媒膜厚が存在し、それより膜厚が薄い場合、厚い場合どちらにおいても成長量が減少することが分かった。アスペクト比をもつマスクとスパッタ法による薄膜形成技術を組み合わせることで、不均一な分布をもつ触媒薄膜を形成することができた。成長する CNT ピラーはこの触媒膜の分布を反映し、山型形状となった。

触媒に強制酸化処理を施した場合、強制酸化処理を施さない場合と同様に、CNT の成長量が最大となる膜厚が存在するが、その膜厚は薄くなることが分かった。強制酸化処理を施した場合、触媒膜厚を CNT の成長量が最大となる膜厚に対して過剰に堆積させることで CNT 成長が抑制され、ピラー中央部がくぼんだ形状の CNT ピラーが形成できた。このとき、CVD 時間を変えることでピラー高さを制御でき、触媒膜厚と CVD 時間によってピラー形状と高さを同時に制御することが可能であることが分かった。

スパッタ時の真空圧力を 1.6 Pa にして触媒膜を形成した場合、触媒膜厚と CNT 成長量の関係が、0.8 Pa の場合とは異なることが分かった。

2. 電界放出特性のピラー形状依存性

作製した山型形状ピラーアレイ、くぼみ形状ピラーアレイの電界放出特性を測定した。山型形状ピラーアレイの Turn-on 電圧は、従来の四角柱ピラーアレイ、くぼみ形状ピラーアレイの Turn-on 電圧よりも低い値となり、低電圧での電界放出に有効であることが分かった。

電界放出の面内分布を調べたところ、山型形状ピラーアレイ、くぼみ形状ピラーアレイ、どちらの場合も最大電流密度の 1~10 % の電流密度が得られるエミッションサイトの割合は、四角柱ピラーアレイと比較して大きくなった。

以上のことから、低印加電圧で面内均一性を向上させるためには山型形状ピラーアレイを形成することが有効である可能性が示唆された。しかしながら、本研究の結果では、山型形状ピラーでも最大電流密度の 10~100 % の電流密度が

得られるエミッションサイトの割合は数%であり、均一性は必ずしも十分ではなかった。低 Turn-on 電圧で更なる面内均一性と電流密度の向上を実現されるためには、ピラー形状の制御性の向上により、CNT を適度な間隔で分散成長させる必要がある。

参考文献

- [1]田中一義(編), カーボンナノチューブナノデバイスへの挑戦, 化学同人(2001)
- [2]島健太郎, カーボンナノチューブ - 期待される材料開発 -, シーエムシー(2001)
- [3]斎藤弥八, 坂東俊治, カーボンナノチューブの基礎, コロナ社(1998)
- [4]斎藤理一郎, 篠原久典, カーボンナノチューブの基礎と応用, 培風館(2004)
- [5]斎藤弥八, カーボンナノチューブの材料科学入門, コロナ社(2005)
- [6]松本和彦, カーボンナノチューブ単一電子・スピン計測システムの確立(2008)
- [7]H. Nishijima, S. Kamo, S Akita, Y. Nakayama, Ken I. Hohmura, Shige H. Yoshimura, K. Takeyasu, Appl. Phys., 74, 4061(1999)
- [8]Y. Saito, S. Uemura, K. Hamaguchi, Jpn J Appl. Phys, 37, L346(1998)
- [9]A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Science, 269, 1550(1995)
- [10]M. J. Fransen, Th. L. van Rooy, P. Kruit, Appl. Phys., 37, L346(1998)
- [11]W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, Science, 270, 1179(1995)
- [12]W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, Science, 282, 1471(1998)
- [13]H. Murakami, M. Hirakawa, C. Tanaka, H. Yamakawa, Appl. Phys. Lett., 76, 1776(2000)
- [14]W. B. Choi, D. S. Chung, J. H. Kang, H. Y. Kim, Y. W. Jin, I. T. Han, Y. H. Lee, J. E. Jung, N. S. Lee, G. S. Park, J. M. Kim, Appl. Phys. Lett., 75, 20(1999)
- [15]島健太郎, フィールドエミッションディスプレイ技術, シーエムシー(2004)
- [16]Hee Jin Jeong, Seong Chu Lim, Keun Soo Kim, Young Hee Lee, Carbon, 42(2004)
- [17]Y. Shiratori, H. Sugime, S. Noda, J. Phys. Chem., 112(2008)
- [18]K. B. K. Teo, G. Pirio, S. B. Lee, M. Chhowalla, P. Legagneux, Y. Nedellec, D. G. Hasko, D. Pribat, H. Ashmed, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, Materials Research Society Symposium Proceedings 706(2002)
- [19]L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Luetteli, E. Schaller, L. Schlapbach, H. King, J. M. Bonard, K. Kern, Appl. Phys. Lett., 76, 2071(2000)
- [20]S. Fujii, S. Honda, H. Machida, H. Kawai, K. Ishida, M. Katayama, H. Furuta, T. Hirao, K. Oura, Appl. Phys. Lett., 90, 153108(2007)
- [21]J. A. Thornton, Ann. Rev. Mater. Sci., 7, 239(1977)
- [22]B. A. Movchan and A. V. Demchishin, Fiz. Metal. Metalloved., 28, 653(1969)
- [23]S. Noda, Y. Kajikawa, H. Komiyama, Appl. Surface Science, 225, 372(2004)
- [24]金原粲(監)白木靖寛/吉田貞史(編), 薄膜工学, 丸善株式会社(2003)
- [25]H. Dai, A. G. Rinzler, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Chem. Phys.

- Lett., 260, 471(1996)
- [26]本間芳和, カーボンナノチューブ形成過程その場観察と物性制御への展開(2008)
- [27]佐藤貴伸, 筑波大学大学院博士課程数理物質科学研究科博士論文(2006)
- [28]R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London, A119, 173-181(1928)
- [29] E. L. Murphy, R. H. Good, Phys. Rev., 102, 1464-1473(1956)
- [30]S. Fujii, S. Honda, H. Kawai, K. Ishida, K. Oura, M. Katayama, Diamond and Related Materials, 17, 556(2008)
- [31]久田大二郎, 三重大学大学院工学研究科物理工学専攻修士論文(2010)
- [32]S. N. Zaretskiy, Y. K. Hong, J. Kor, Chem. Phys. Lett., 372, 300(2003)
- [33]H. Oshima, T. Shimazu, Milan Siry, Ko Mibu, J. Phys. Chem. C, 113, 18523(2009)
- [34]堀康典, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2005)
- [35]Y. Homma, P. M. Ajyaya, J. Phys. Chem. B, 107, 12161(2003)
- [36]Michael F.L. De Volder, Daniel O. Vidaud, Eric R. Meshot, Sameh Tawfick, A. John Hart, Microelectronic Engineering, 87, 1233(2010)
- [37]森下逸平, 三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻修士論文(2010)

謝辞

本研究の遂行にあたり、熱心な御指導と大変貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授には深く感謝致します。本研究室の遂行にあたり、電子設計システム研究室畑浩一教授にご協力をいただきました。深く感謝致します。また、本研究を遂行するにあたり Fe 積層膜の成膜をして頂いた物理工学専攻藤原裕司准教授および金子哲也さんに深く感謝致します。真空蒸着法による Fe 積層膜の成膜の際には、境界領域物性研究室飯田和生教授にご協力をいただきました。深く感謝致します。電界電子放出特性の測定の際には、名古屋大学大学院齋藤弥八教授にご協力をいただきました。深く感謝致します。また、機械工学専攻小竹茂夫先生、分子素材工学専攻小塩明先生には本論文を査読していただいたことを深く感謝致します。

平成 22 年度修了生の松井悠祐さん、金山久倫さんには研究に関する知識や取り組み方など様々なことを教えて頂き、また公私にわたり非常にお世話になりました。敬意を表わすと共に深く御礼申し上げます。同じ研究グループの春木一夫君、澤口大樹君、長田篤君、嶋中康太君、また横内教人君ならびに B4 の方々には研究に関する多くの意見を頂き、また有意義な研究生活を送る上で、多大なサポートをしていただきました。心より感謝致します。