

カーボンナノチューブピラーアレイの 電界放出特性制御



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

春木 一夫

目次

第1章 序論	3
1-1 背景	3
1-1-1 カーボンナノチューブ(CNT)	3
1-1-2 CNT の生成方法	4
1-2 CNT の応用	6
1-2-1 トンネル効果による電界放出	6
1-2-2 CNT からのトンネル効果による電界放出	6
1-2-3 CNT のフラットパネルディスプレイ応用	7
1-2-4 CNT ピラーアレイ構造を用いた電界放出型電子源	9
1-3 研究目的	11
第2章 理論	12
2-1 化学気相成長(CVD)法	12
2-2 CVD 法による CNT の成長メカニズム	14
2-3 電界放出	17
2-4 電界遮蔽効果	20
第3章 実験方法	22
3-1 実験概要	22
3-2 サンプル作製	22
3-2-1 基板準備	22
3-2-2 マスク	23
3-2-3 触媒薄膜形成法	24
3-2-3-1 真空蒸着法	24
3-2-3-2 触媒薄膜形成条件	25
3-2-4 熱 CVD による CNT 成長	26

3-3 走査型電子顕微鏡(SEM)による評価	29
3-4 電子放出プロファイル装置による電界電子放出特性の調査	29
3-4-1 電流-電圧特性(I-V 特性)の測定	31
3-4-2 電流密度の面内分布の測定	31
第4章 実験結果および考察	32
4-1 パターン形成した CNT ピラーの SEM 観察による評価	32
4-2 電界電子放出特性の評価	36
4-2-1 CNT 連続膜の電界放出特性	36
4-2-2 パターンサイズ依存性	40
4-2-2-1 電界放出特性 (I-V 特性)	40
4-2-2-2 電界放出特性 (電界放出面内分布)	46
4-2-3 ピラー間隔依存性	51
4-2-3-1 電界放出特性 (I-V 特性)	52
4-2-3-2 電界放出特性 (電界放出面内分布)	54
4-3 考察	55
4-3-1 I-V 特性	55
4-3-2 電界放出面内分布	58
4-3-3 ピラー上における CNT 成長モルフォロジーの影響	65
第5章 まとめ	67
参考文献	68
謝辞	70

第1章 序論

1-1 背景

1-1-1 カーボンナノチューブ(CNT)

ダイヤモンド，グラファイトに次ぐ第三の同素体と呼ばれるサッカーボール形分子 C_{60} が 1985 年に発見され，現在に至るまでに炭素材料や有機化学ばかりでなく，物理と化学全般に新しい地平を切り開いた．カーボンナノチューブ(carbon nanotubes : CNTs)はこのフラーレン研究の過程で，1991 年に飯島澄男氏により日本で発見された新物質である^[1]．CNT の基本骨格は，炭素のみからなるグラファイトの一枚面(グラフェンあるいはグラフェンシートと呼ぶ)を巻いて筒状にした形状であり，その直径は約数 nm から数十 nm，長さは数 μm のまで及ぶ．また CNT には多層と単層の 2 種類存在し，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，これが上記の 1991 年に飯島氏により，すすの回収後に残されていた陰極堆積物を詳細に電子顕微鏡で調べることで発見されたものである^[2]．この発見後，1993 年に金属微粒子を混合した炭素電極を用いたアーク放電すす中に一重に巻いた構造である単層 CNT(single-walled CNT : SWCNT)が発見された^[3]．CNT は直径が細いため，電界を印加すると従来の材料(Si や Mo のマイクロティップ)に比べて電気力線が集中し，優れた電界電子放出特性を示す．この CNT からの電界放出特性に関する最初の報告は 1995 年になされ，1998 年に齋藤弥八氏らにより CNT 冷陰極を持つ発光ディスプレイがはじめて試作され，その実用の可能性が示された^[4]．電子放出材料としての CNT は，高い電流密度が得られること，頑健であること等，優れた特性を有していることからディスプレイ分野において，次世代ディスプレイの一つとして電界放出ディスプレイ(field emission display :

FED)の研究開発が注目されている[3].

1-1-2 CNT の生成方法

CNT を成長させる方法として、アーク放電法、レーザー蒸発法、化学気相成長 (Chemical Vapor Deposition : CVD) 法の 3 つの方法が代表的であり、多くの研究者によって研究が行われている。その中でも、化学気相成長(CVD)法は他の手法と比べ、任意の場所への CNT の選択成長が可能などといったメリットがあるため、CNT の FED 応用において注目されている。下にアーク放電法、レーザー蒸発法についての特徴を述べた後、CVD 法の FED 応用への有用性について述べる。

アーク放電法

アーク放電法は Kratschmer 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である[4]。生成法は、低圧のアルゴンガスや水素ガスの雰囲気下において、対向する正負のグラファイト(黒鉛)電極に直流電圧をかけ、放電によって陽極側のグラファイトのみを蒸発分解させることにより、CNT を生成する。昇華したグラファイトの約半分が陰極先端に凝縮して堆積物を形成する。この堆積物の中心部に MWCNT が生成している。また陽極に金属を混合させた炭素棒を用いてアーク放電を行うと、容器の壁面など付着したすす中に SWCNT が含まれることがある。この方法は、高結晶性の CNT が得られるが、生成物に不純物が多く、また CNT の生成効率が低いという特徴が挙げられる[4]

レーザー 蒸発法(Laser vaporization)

レーザー蒸着法は Smalley らにより SWCNT を効率よく合成する方法として考案された[4]。生成法は、電気炉の中に置かれた石英管内にアルゴンガスを導入し、金属触媒を混合したグラファイト試料を 1200℃で加熱した後、可視パルスレーザー光(Nd : YAG レーザーの 3 倍波 532 nm)により昇華させ、金属触媒を含んだ

グラファイトよりも下流に置いた冷却トラップ中に煤と共に CNT を生成する。この方法は、高品質の SWCNT を得ることが出来るが、SWCNT のみが合成され、2 層や MWCNT は合成されず、また生成量が少ないことから量産には向かないという特徴が挙げられる¹²⁾。

化学気相成長(CVD)法

化学気相成長(CVD)法は、さまざまな物質の薄膜を形成する蒸着法の 1 つであり、チャンバー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中での化学反応により膜を形成する方法である。この CVD 法を CNT 成長のために用いる場合は、炭化水素ガス（メタン、エチレン、アセチレンなど）や一酸化炭素などを炭素の原料ガスとして用いる。これらのガスを反応槽内に導入し、所定の成長温度で触媒として働く金属微粒子と反応させて、CNT 成長を行う。この CNT 成長反応は、400～1000℃程度の温度で起こる。CVD 法では基板への CNT の直接的な成長が可能であり、さらにリソグラフィ技術を用いた触媒金属のパターニングを行うことで任意の場所への CNT の選択成長が可能であるといったメリットがあるため、電子デバイス応用のための CNT 成長方法として注目されている。そのため CNT 成長に用いる触媒、原料ガス、成長条件などのさまざまなパラメータについて非常に多くの研究が行われている。CVD 法にはガス分解を熱により行う“熱 CVD 法”やプラズマでガス分解を支援する“プラズマ CVD 法”などいくつかの方法が挙げられる¹³⁾。

CNT の成長方法は研究の目的によって使い分ける必要がある。アーク放電法、レーザーアブレーション法は装置的なスケールアップが困難で CNT の多量合成には不向きであるのに対し、CVD 法は基板への直接成長が可能で、任意の場所への CNT 選択成長が可能のため FED 応用に向けた研究に適した実験方法である。本研究では、CVD 法により CNT を成長させており、その詳細については 2-1 節で後述する。

1-2 CNT の応用

1-2-1 トンネル効果による電界放出

固体表面に強い電界がかかると、電子を固体内に閉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(tunneling effect)により、真空中に放出される。これを電界放出(field emission)という。電界放出を観測するには、 10^7 V/cm(1 V/nm)オーダーの電界を表面にかけなければならない。これを実現するために、通常は先端をサブミクロン ($\sim 0.1 \mu\text{m}$) の曲率半径に鋭く尖らせた材料が用いられる。そのような針に負の電圧をかけると、その先端に電気力線が集中し、必要とされる強い電界が実現される。

1-2-2 CNT からのトンネル効果による電界放出

CNT はアスペクト比(縦横比)が非常に大きく先端が尖鋭であり、化学的に安定、機械的に強靱であることから、電界放出のエミッタ材料として有利な物理化学的性質を持つ。ナノチューブ先端からの電子放出を最初に実験的に示したのは Smalley らの研究グループである^[4]。Smalley らは 1 本の MWCNT からの電界放出を 1994 年に報告している。他方、de Heer らは一本の MWCNT から放出できる電流には限界($\sim 1 \mu\text{A}$)があるが、多数の MWCNT を用いれば、大きな電流を得られることを、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により報告している。

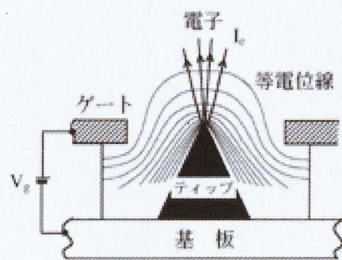
MWCNT フィルムは、同じ炭素からできたダイヤモンド様炭素(diamond-like carbon; DLC)よりも優れた電子放出特性(低い駆動電圧, 高い電流密度, 安定性)を有している^[6]。CVD 法で基板に成長させたナノファイバー膜からの電界放出等も研究されている^[3]。

1-2-3 CNT のフラットパネルディスプレイ応用

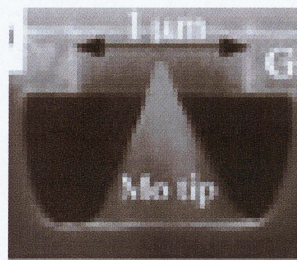
電界放出電子エミッタを平面基板に配列してアレイ構造を形成し、これから放出された電子による発光を画素として画像を形成するディスプレイを電界放出型ディスプレイ (FED) と呼ぶ。これはいわば平らなブラウン管であり、液晶ディスプレイの薄さとブラウン管の高画質を兼ね備えた理想のディスプレイとしてその開発が行われてきた。

FED 用電子源として、シリコンやモリブデンで作られたスピント型エミッタ (直径 1 μm ほどのゲート開口部を利用したエミッタ : 図 1-2-1)^[7]、ダイヤモンド(あるいはダイヤモンド状炭素)薄膜などの炭素系材料エミッタなどが検討されている。しかし、これら従来の FED は、製造コストがかかりすぎるといった問題があり、FED 開発の研究がとどまっているのが実情であった。一方、CNT は従来の電子放出素材に比べ、電流密度、駆動電圧、頑健さ、寿命などの特性において総合的に優れていると考えられており^[8]、FED 用電子源として現在最も有望と目されている。CNT を電子源とする FED パネルの構造及び、FED の応用例を図 1-2-2, 1-2-3 に示す。CNT FED の実現までには、駆動電圧の低減と電子放出面内の均一化などいくつかの解決すべき課題があるが、スクリーン印刷により CNT 陰極を形成した FED パネルが試作されている。

電子放出電子源は、冷陰極とは異なり陰極を加熱する必要がないので、消費電力が低く、また高い電子電流密度を得ることが出来る。さらに、電子源に使用される炭素は資源として無尽蔵であり、環境にも悪影響はない。このように CNT 電界放出電子源は省資源、省エネルギー、環境適合性など、今日の社会的要請に応えるものであると考えられる^[8]。



(a) FE の基本構造^[7]



(b) スピント型エミッタの電子顕微鏡写真^[7]

図 1-2-1 スピント型エミッタ

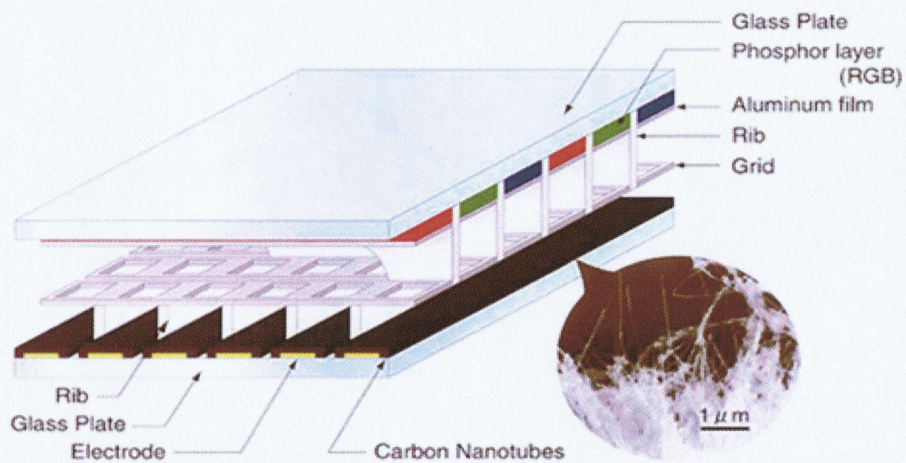
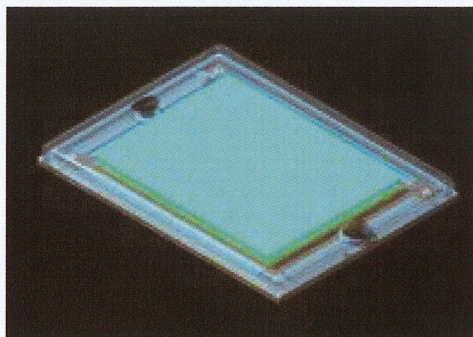


図 1-2-2 三極型実験用フラットパネルの構造模式図



(a) フィールドエミッションバックライト^[8]



(b) 情報ディスプレイ^[9]

図 1-2-3 FED 応用例

1-2-4 CNT ピラーアレイ構造を用いた電界放出型電子源

前述のとおり，CNT はそれ自身電界放出エミッタとして適した特性を有している．しかし，FED 用電子源として CNT を用いる場合，これを薄膜状にして基板上に形成した CNT 膜が必要とされる．この CNT 膜が良好な電界電子放出特性を有するかは，個々の CNT のアスペクト比と先端の鋭さだけでは決まらない．実際に電界電子放出特性に寄与する重要な因子は電界遮蔽による効果である^[10]．電界遮蔽効果とは，エミッタに集中する電界を遮る働きをする効果であり，詳細については後の 2-4 節で後述する．

図 1-2-4(a)のように CNT が連続的に密集成長した場合，単位面積当たりの電子サイトは増加するが，電界遮蔽効果の影響を大きく受けてしまうため，一本の CNT に集中する電界が弱まり，電界放出特性の劣化が起こる．そこで，図 1-2-4(b)のように CNT 薄膜を格子状にパターン形成したピラー（柱）アレイ構造とすることで，電界遮蔽効果の影響を小さくし，かつ電子放出サイトの減少を避けることで電界放出特性を向上させることが可能であると考えられる．また，CNT ピラーアレイ構造を用いることのもう一つの効果として，アレイの形状，間隔などの制御可能な点から，電界放出特性を制御することができることが挙げられる．

電界遮蔽効果を抑制するための CNT ピラーアレイの最適構造に関する検討については，これまでにいくつかの報告例があるが^{[11][12][13][14]}，未だ電界放出に最適な CNT ピラーアレイ構造パターンは明らかになっていない．また，実用的な観点から，CNT ピラーアレイからの電界放出面内均一性における最適構造を詳細に検討することが重要であるが，面内分布の均一性に関する報告例は少なく，これを詳細に検討することが CNT エミッタ設計において重要である．

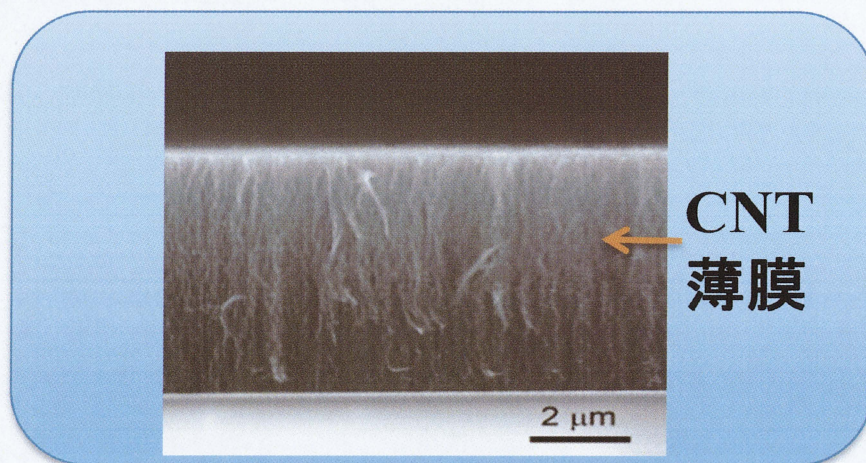


図 1-2-4(a) 連続的に密集成長した CNT 薄

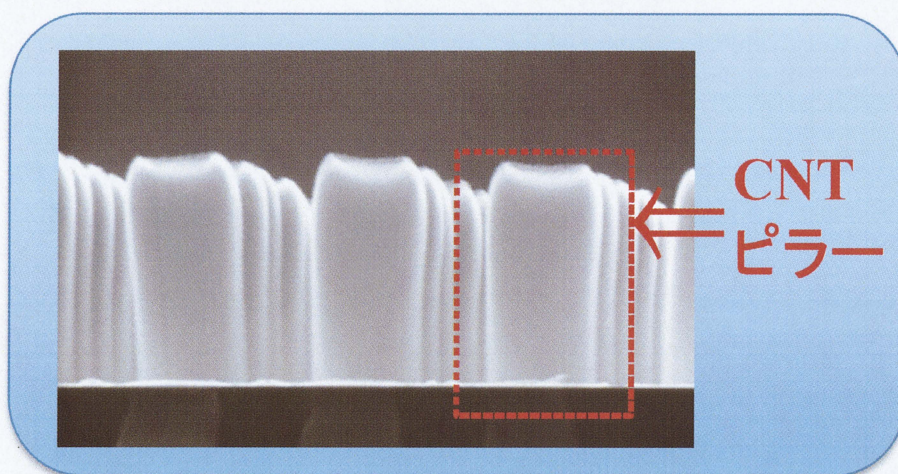


図 1-2-4(b) パターン形成した CNT 薄

1-3 研究目的

前述のように，CNT は，良好な電界電子放出特性を有し，FED 用の電子源として有望であると考えられている．このような FED 応用に適した CNT アレイ構造には，低印加電圧で大きい電界放出電流密度かつ，面内で電界放出の高い均一性を得ることが求められる．垂直配向 CNT を格子状にパターン形成した CNT ピラーアレイは，CVD 法で平面基板に容易に形成可能であり，上述の応用のためのフィールドエミッタアレイに適していると考えられるが，その電子放出特性は十分に調べられておらず，特に電子放出の面内均一性の評価は殆ど行われていない．その一因には，CNT という材料の持つ特異性が挙げられる．1 本の孤立した CNT については，多くの研究例があり，また理論的な解析もなされている．しかしこれが無数に集まった集合体では，集合体をマクロに見たときの形状の影響と，個々の CNT の形状の両方の影響が顕在化するため，その扱いは容易ではない．そこで，本研究では FED 応用に適した低印加電圧で高い電界放出電流密度を面内で均一に得ることが可能な CNT ピラーアレイパターンを実験的に得ることを目的として，CNT ピラーアレイのパターンサイズが電界放出面内分布に与える影響を調べた．

本研究の項目として，格子状にパターン形成した CNT 薄膜基板サンプルを作製し，そのサンプルからの電界放出特性(I-V 特性，電子放出面内分布)の評価を行った．具体的には，CNT ピラーのパターンサイズ(個々の CNT ピラー幅・ピラー間隔)が異なる CNT 薄膜基板サンプルを作製し，その CNT ピラーのパターンサイズ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により調べた．これらの各研究項目についての調査結果と共にそれぞれの考察を示した．

第2章 理論

2-1 化学気相成長(CVD)法

CVD 法は原料ガス供給とその化学反応を制御して，所望の薄膜や微粒子を形成する方法である．CVD 法では原料ガスの組み合わせと，基板表面で生じる化学反応の制御により，金属，半導体，絶縁体を問わず堆積できる．最近では強誘電体や，有機高分子などの機能性薄膜の合成にも適用されている．また，微細加工パターン上に均一で均質な膜の堆積が可能であるだけでなく，気相の化学種と基板表面との化学反応性を活用することで，特定の基板材料上にのみ選択的な膜堆積や結晶成長を実現できる．こうした特長を生かし，CVD 技術は集積回路製造プロセスの基幹技術として広く用いられている．

CVD 法は一般に，化学反応を制御するために供給するエネルギーの形態の違いによって分類される．一般的に熱エネルギーを用いる場合が多く，熱エネルギーを利用した CVD は熱 CVD と呼ばれる．プラズマや光エネルギーを用いた場合は，プラズマ CVD，光 CVD に大別され，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 における成膜過程は以下に示す五つの過程の一連として捉えることができる．(図 2-1-1)

- (i) 反応ガス（あるいは反応前駆体）の基板への輸送（気相拡散）
- (ii) 基板表面への吸着，表面拡散
- (iii) 表面反応，核形成
- (iv) 反応生成物の脱離
- (v) 脱離反応生成物の外方拡散

上記の反応過程のうちで，もっとも遅い過程が CVD プロセスを律速する．表

面反応速度が十分に高く、(i)の過程が律速過程である場合には、供給律速という。反対に、原料の供給がすみやかかつ十分に行われている場合には(iii)が律速過程となり反応律速と呼ぶ[15][16]。実際のCVD条件では、「供給律速」とは、膜の生成が成長温度に依存せず、原料ガスの供給、つまり原料ガスの流量や流速によって支配される状態を示す。一方、「反応律速」とは膜の生成が原料ガスの流量や流速に依存せず、原料ガスの分解反応など基板表面での化学反応過程によって支配される状態を示す。

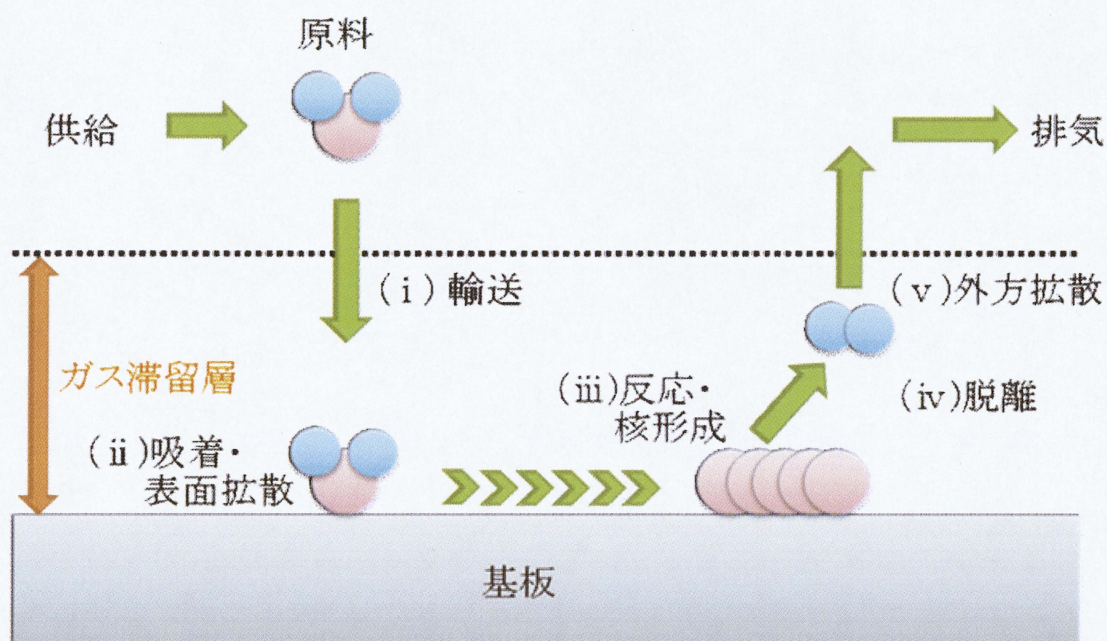


図 2-1-1 CVD プロセスにおける膜形成過程模式

2-2 CVD 法による CNT の成長メカニズム

CVD 法による CNT の成長メカニズムについては多くのモデルが提案され議論されている。現在までに存在している成長モデルの多くは Baker らにより提案されたモデルを基にしている。触媒金属表面で炭化水素分子が分解されることによりできた炭素原子が触媒金属の固溶体に溶解し過飽和になったとき、触媒金属微粒子の表面から結晶質なグラファイト層などの安定な形状として炭素が析出する。

以前までの研究

CVD法におけるCNTの生成に関して、Smalleyらが提案したヤムルカモデルがある^[17]。これは、まず金属微粒子の表面での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体を作る。もし金属微粒子が大きければヤムルカ構造の下に小さなヤムルカが形成されるが、ヤムルカが小さくなりその湾曲ひずみのエネルギーが大きくなるとヤムルカの縁に炭素が拡散してナノチューブとして成長するというものである。したがって、最初の微粒子が小さければ単層CNTとなる。このメカニズムの概略図を図2-2-1に示す。

最近の研究

CNT成長を直接観察することは、そのメカニズムを解明する上で有効な手法であり、最近ではCNT成長のその場観察による研究が行われている^[18]。

CNT生成における触媒の本質的作用は、CNTの先端にある半球型のキャップ構造の鋳型となる曲面を提供することだと考えられ、エタノールを用いた合成では、エタノールの熱分解で供給される炭素がCNTを構成する炭素原子の6員環ネットワーク構造を自己形成すると考えられる。平坦な表面では六員環だけのシート(グラファイト)しかできないのに対し、五員環を含む半球型のキャップ構造の形成にはナノ触媒の曲率のある表面が必要であると考えられる。一度キャップが形成されると、それがCNTの結晶核となってキャップのエッジに次々と炭素原子が取り込まれ、CNT が生成する(図2-2-2-)。図2-2-3は多層カーボン

ナノチューブがコバルト触媒から成長するプロセスの、その場観察結果である。図より、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捉えられている(e),(f). また、図2-2-4はナノ触媒から多層CNTが伸長する様子を示しており、0.35 s の間に矢印の屈曲部分が前進していることがわかる。これらの結果から、今後原子スケールでのCNT 生成メカニズムについてさらなる解明が期待されている。

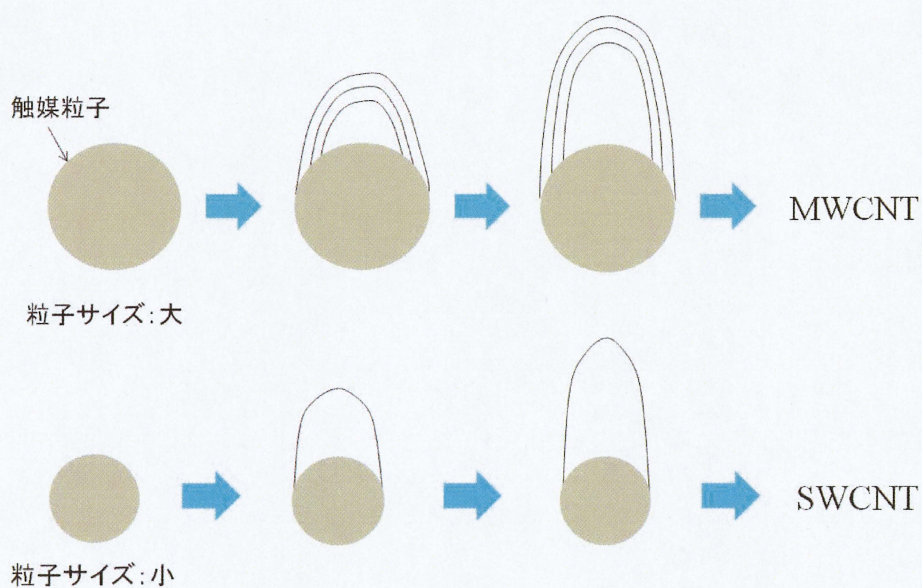


図 2-2-1 Smalley らが提案したヤムルカ成長モデル

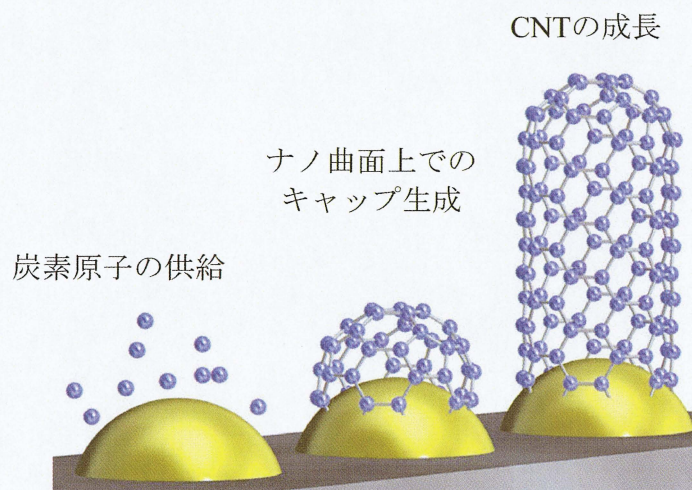


図 2-2-2 ナノ曲面における CNT の生成^{*18}

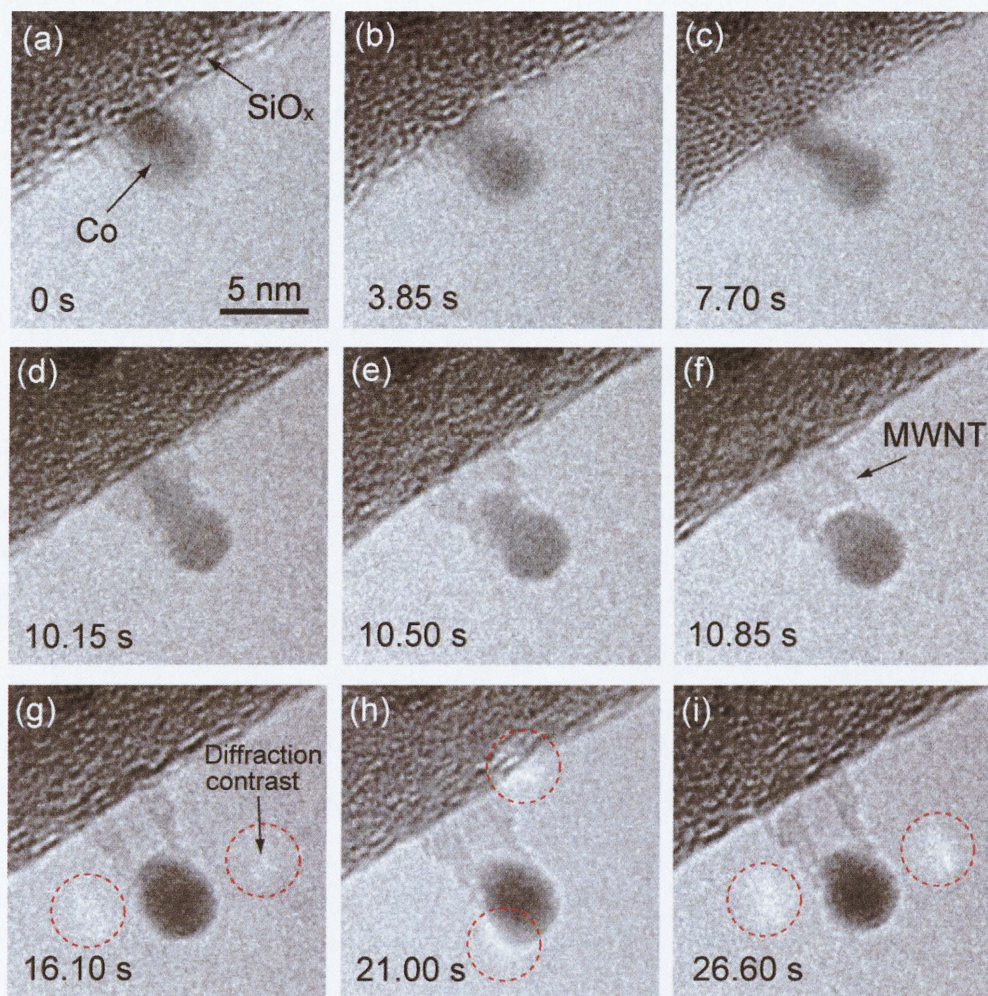


図 2-2-3 多層 CNT の成長プロセスのその場環境観察^{*18}

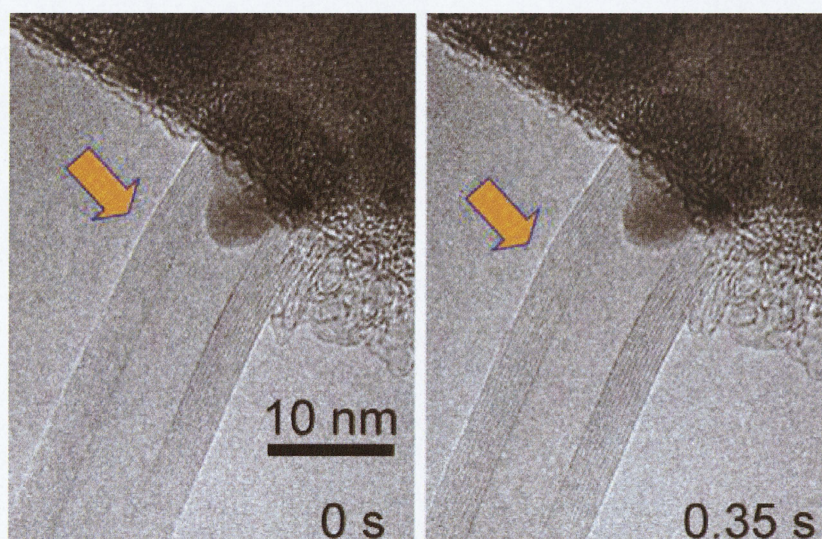


図 2-2-4 CNT 成長過程の高分解能観察^{*18}

2-3 電界放出

(電界放出現象とは)

電界放出とは、固体表面に印加された電界により表面ポテンシャル障壁が減少し、トンネル効果により真空中に電子が放出される現象である。これは、図 2-3 のようなエネルギーポテンシャル図を用いて説明される。

真性半導体や絶縁体では、価電子帯に電子が充満しているが、伝導体は空になっている。これに強い電界をかけると、価電子帯の上端と伝導帯の下端とがエネルギー的に等しくなる。古典的には価電子帯から電子が脱出することはできないが、量子学的にはトンネル効果により、価電子帯の電子がエネルギーギャップを飛び越えて伝導体に遷移するようになる。このように絶縁体であってもトンネル効果により電流が流れるといった現象が起こる。同様に金属や半導体表面に強い電界を印加すると、フェルミ準位近くの電子に対するポテンシャル障壁の厚さは薄くなり、電子が量子力学的なトンネル効果によりポテンシャル障壁を透過して外に出る。この現象を電界放出(Field Emission)という。電界放出を利用すると電極は室温でも良く、しばしば冷陰極と呼ばれる^[19]。

(Fowler-Nordheim方程式)

電界放出による電流密度は一般的に、金属-真空ポテンシャル障壁を通り抜ける電子のトンネル現象を記述するFowler-Nordheim(F·N)理論により解析される^[19]。

Fowler-Nordheim 式として一般的に用いられる式(1)を以下に示す。

$$J_0 = e \int_{-w}^{\infty} D(E) N(E) dE = \frac{e^2 F^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp \left[\frac{-4(2m\phi^3)^{1/2}}{3\hbar e F} v(y) \right] \quad (1)$$

ここで $N(E)$ は表面ポテンシャル障壁に単位時間に入射する電子密度、 E は電界強度、 e は素電荷、 ϕ は仕事関数、 m は電子の質量、 h はプランク定数を表している。 F は陰極表面における局所的な電界強度であり、陰極表面に存在する

CNT の先端に発生する電界を表し、陰極－陽極間に発生するマクロな電界を E とすると、局所的な電界 F [V/cm] とマクロな電界 E [V/cm]の間には $F = \beta E$ の関係がある。 β は電界増強因子と呼ばれ、陰極表面の形状により決まる定数である。 また y , $v(y)$ は $y=(e^3/F)^{1/2}/\phi$ の鏡像力による補正項である。 以上より(1)式に E には $V \cdot \text{cm}^{-1}$, ϕ には eV の単位を用い必要な数値を入れると,

$$J_0 = \frac{1.54 \times 10^{-6}(\beta E)^2}{\phi} \exp \left[\frac{-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2} v(y)}{\beta E} \right] \quad (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (2)$$

とあらわすことが出来る。

電界による放出電流 I [A]は、電流密度 J_0 [A/cm²]と陰極の電子放出面積 A [cm²]の積で与えられるので次式として表わすことができる。

$$I = J_0 A = \frac{1.54 \times 10^{-6} A (\beta E)^2}{\phi} \exp \left[\frac{-6.83 \times 10^7 \phi^{3/2} v(y)}{\beta E} \right] \quad (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (3)$$

ここで, $a = 1.54 \times 10^{-6} A \beta^2 / \phi$, $b = -6.83 \times 10^7 / \beta$ とし, さらに(3)式の両辺を E^2 で割り, 自然対数をとると,

$$\ln \left(\frac{I}{E^2} \right) = \frac{b \phi^{3/2}}{E} + \ln(a) \quad (4)$$

となる。従って $F \cdot N$ プロットが直線を示せば、電子放出がトンネル効果により生じていることになる。 $F \cdot N$ プロットの直線の勾配 ξ は,

$$\xi = - \frac{6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{\beta} \quad (5)$$

と表わされる。以上より, $F \cdot N$ プロットでの直線の傾きから, 電界増強因子 β が既知であれば固体表面の仕事関数 ϕ を求められ, 逆に ϕ が既知であれば β を求めることができる[20]。

本研究では CNT が連続的に密集したピラーアレイを想定しているため, 電界遮蔽効果の影響を大きく受けると考えられる。そこで電界遮蔽効果の影響を考慮に入れるため, 電流密度は総放出電流を CNT 成長のない箇所を含む全ての陰極面積で割ることによって計算される。

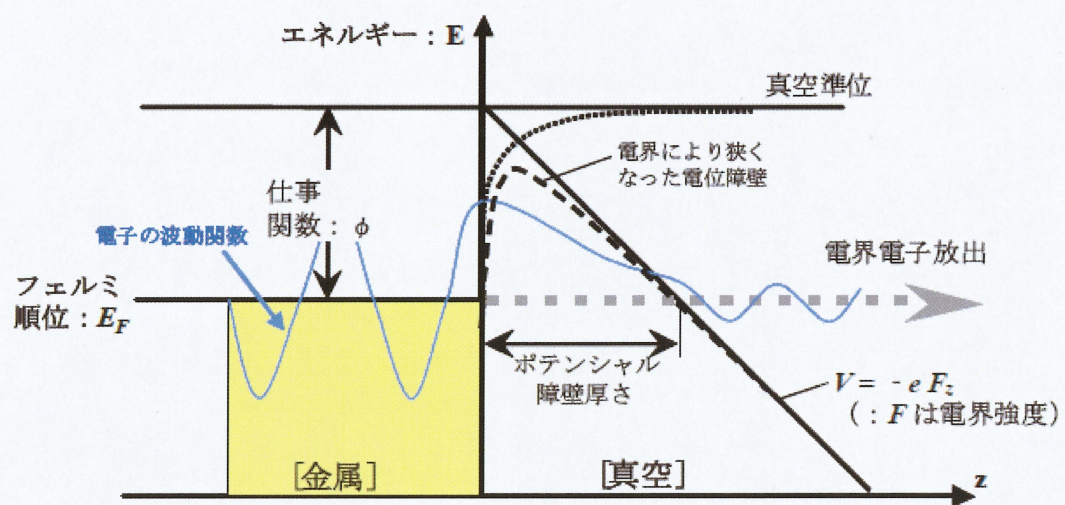


図 2-3 外部電界が作用する金属表面におけるエネルギーポテンシャル図

2-4 電界遮蔽効果

CNT は直径が小さくアスペクト比が大きいため、CNT が孤立した状態で電圧を印加すれば、その先端にはきわめて大きな電界が発生する(図 2-4-1(a)). しかしこれが多数密集して存在すると、全体としては連続した導体表面と同じ状態になり、個々の CNT の形状の効果は弱まる(図 2-4-1(b)). このような効果は電界遮蔽効果と呼ばれる。CNT を電子エミッタとして基板上に配列させたアレイ構造を作製する場合、電界遮蔽効果が顕著になると個々の CNT への電界集中が弱まり、結果として電界放出特性が劣化する。特に CVD で成長させた CNT を電子エミッタアレイに用いる場合は、CNT が密集して成長するためこの効果が問題になる。この電界遮蔽効果を抑制するための CNT アレイ構造について、これまでにいくつかの報告がなされている。

Nilsson らは、CNT をエミッタアレイとした場合の電界放出特性の調査について 2000 年に報告している^[21]。Nilsson らによると、アレイを構成するナノチューブの密度が電界放出特性に大きく影響を与えていることを実験的に示している。高密度の CNT 薄膜の場合、電界遮蔽効果の影響を大きく受け、電界集中しにくいのに対し、低密度の場合、電界遮蔽効果が抑制され、電界集中しやすくなる。特に 1 本の CNT をアレイとする場合(図 2-4-2)、アレイ間隔が CNT 高さの 2 倍の距離に等しいとき電界遮蔽効果を最小に抑えることができると報告している。しかしながら、これは孤立した CNT のアレイ構造を想定しており、本研究で想定しているような、CNT の集合体である CNT ピラーのアレイ構造にそのまま適用することは出来ないと考えられる。一方、Katayama らのグループは CNT ピラーをパターン配列させた場合(図 2-4-3)について報告している^[22]。これらによると、CNT ピラー内部間距離 R とピラー高さの割合(R/H)が、 $R=100\text{ }\mu\text{m}$ の時、 $R/H=6$ で電界集中が最も強まる。この結果は Nilsson らの報告結果とは異なり、1 本の CNT と密集した CNT ピラーでは電界遮蔽効果の影響が異なること示唆している。しかしながら、ここで報告されている CNT ピラ

ーアレイはピラー間隔が $100\ \mu\text{m}$ の場合に限定されており，CNT ピラーアレイ構造一般について適用出来るかについては今のところ解っていない．また R/H 比が電界放出特性に及ぼす影響について，そのメカニズムについては解っていない．結果として，CNT ピラーアレイを用いた電子エミッタアレイの設計指針となる報告はほとんどないのが現状である．

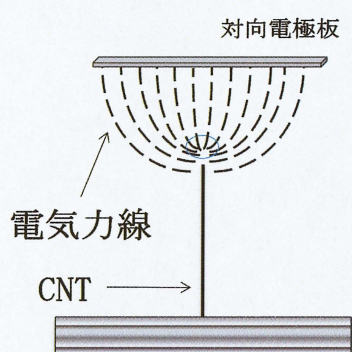


図 2-4-1(a) 電界遮蔽効果

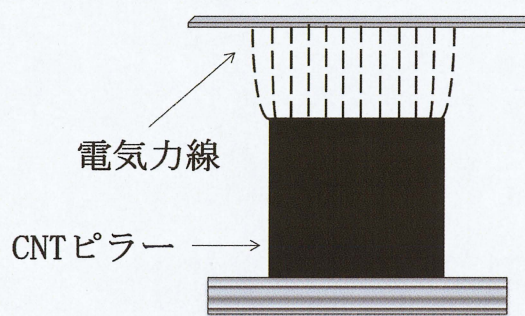


図 2-4-1(b) 電界遮蔽効果

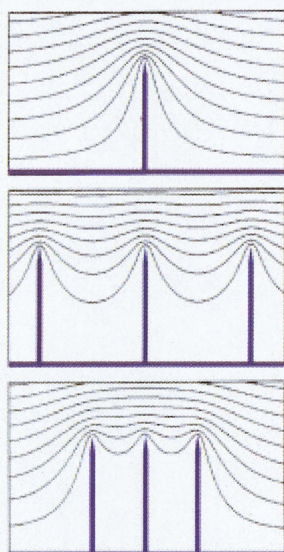


図 2-4-2 1 本の CNT からの電界集中*21

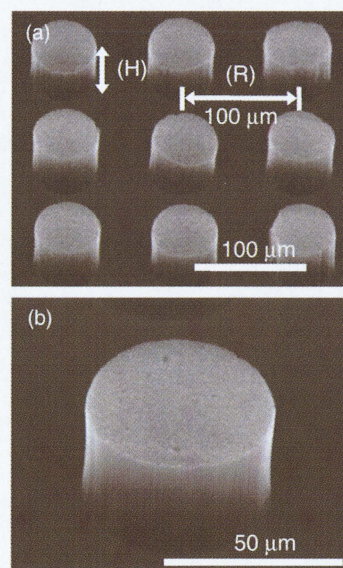


図 2-4-3 1 本の CNT からの電界集中*22

第3章 実験方法

3-1 実験概要

本研究では、マスクとして TEM 用メッシュを使用することで、基板上に触媒層をパターン形成した。次に、触媒層をパターン形成した基板上に、熱 CVD 装置による CNT 成長を行うことで、CNT ピラーアレイ基板サンプルを作製した。基板上に形成された CNT ピラーは走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて評価した。この CNT ピラーのパターンサイズを変化させ、それぞれのサンプルからの電界放出特性を電子放出プロファイル装置により調査した。以下にその詳細を述べる。

3-2 サンプル作製

サンプルの作製は以下の手順で行った。

- ① 基板準備
- ② マスク(TEM 用メッシュ)固定
- ③ 触媒薄膜の形成
- ④ 熱 CVD による CNT ブロックアレイの生成

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 CNT 成長用基板に(100)の面方位を持つ n 型シリコン(Si)単結晶基板を用いた。基板は 10 mm × 10 mm × 0.5 mm のサイズに切断したものを使用した。この Si 基板をアセトン中で 5 分間の超音波洗浄を 2 度行った後、メタノール中で 5 分間超音波洗浄を行った。

3-2-2 マスク

CNT ブロックアレイのサンプルを作製するにあたり，格子パターン形成用マスクとして，パターンサイズの異なる 4 種類(a, b, c, d)と，パターン間隔の異なる 3 種類(No.7, No.8, No.9)の TEM 用メッシュを用いた．それぞれのメッシュサイズを表 3-2-1 に示す．また，メッシュは応研商事株式会社製の DN メッシュ(Cu 製)を使用した．これらのメッシュを図 3-2-1 のように絶縁性・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．

表 3-2-1 メッシュサイズ

パターン	ピッチ R	ホール W
a	333 μm	283 μm
b	250 μm	200 μm
c	125 μm	85 μm
d	63 μm	30 μm
e	80 μm	30 μm
f	180 μm	30 μm

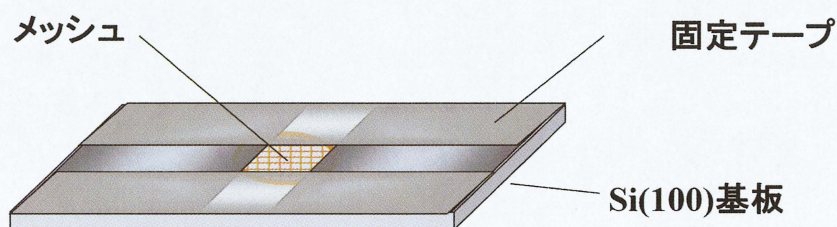
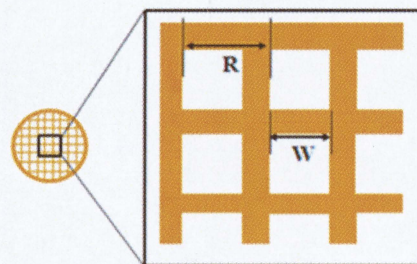


図 3-2-1 メッシュの基板上への固定方法

3-2-3 触媒薄膜形成法

熱 CVD 法で CNT を成長させるためには、触媒となる金属微粒子の形成が必要不可欠である。具体的には Fe, Ni, Co などの遷移金属が用いられる。ここでは、本研究で用いた触媒薄膜形成法である、真空蒸着法の方法について述べる。

3-2-3-1 真空蒸着法

真空蒸着法は真空中で物質を加熱蒸発させて基板に付着させ、薄膜を形成する方法である。真空蒸着装置は、蒸発させる物質を加熱するヒーター、成膜を行う基板を置く基板台から構成されており、これらは真空容器内に設置されている。図 3-2-2 に真空蒸着装置概略図を示す。通常基板とヒーターの間にシャッターを設置し、これにより蒸着量の制御を行う。蒸発物を加熱するヒーターには、タングステンなどの高融点金属のフィラメントが用いられ、フィラメントに取りつけられた蒸発物質はフィラメントに通電することにより発生するジュール熱により蒸発される（抵抗加熱蒸着法）。抵抗加熱蒸着法では、比較的簡便な装置構成で薄膜を形成することができ、融点が概ね 2000℃以下の材料であればほぼ蒸着を行うことが可能である。真空蒸着法には、上述の方法のほか、高融点材料のるつぼの中に入れられた蒸発材料を電子ビームで加熱し蒸発させる方法（電子ビーム法）もある。

本研究では抵抗加熱蒸着法を用いて触媒金属の蒸着を行った。蒸着の際、水晶発振式膜厚計を用いて、基板上に堆積した膜厚を測定した。

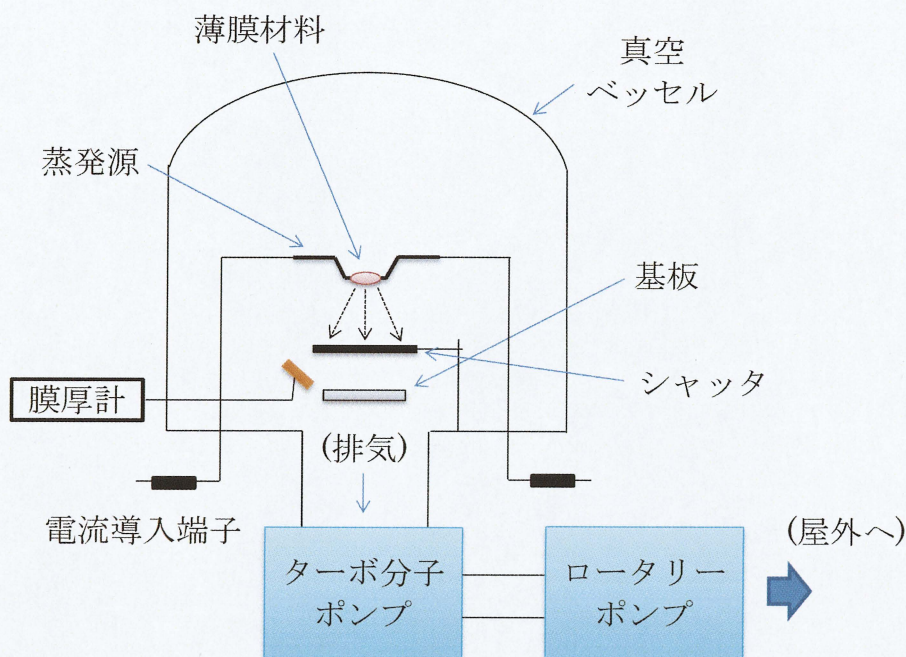


図 3-2-2 真空蒸着装置概略図

3-2-3-2 触媒薄膜形成条件

本研究は触媒薄膜として鉄(Fe)薄膜を用いた．図 3-2-1 のように準備した Si 基板上にマスク(TEM メッシュ)をカプトンテープで固定し，真空蒸着法を用いて Fe 粒子を堆積させ，その後メッシュおよびテープを取り除くことで，基板上にメッシュの形状を反映した触媒の格子状パターンを形成した(図 3-2-3)．

真空蒸着法による成膜には抵抗加熱型の真空蒸着装置 EB-6(ULVAC 製)を使用した．蒸発源にはタングステンフィラメントに蒸発材料である Fe ワイヤ(φ 10^{-4} m)を巻きつけたものを用い，触媒膜厚は，水晶発振式膜厚計で測定した．成膜時の圧力は $10^{-3} \sim 10^{-4}$ Pa である．

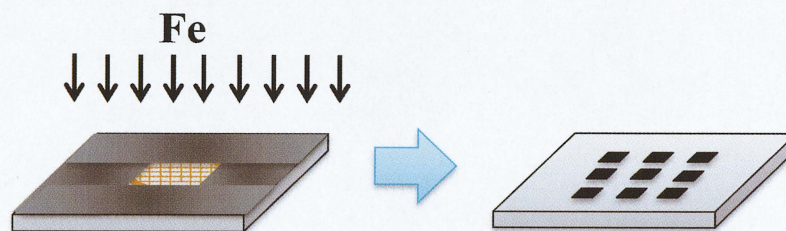


図 3-2-3 触媒の格子状パターンの形成方法

3-2-4 熱 CVD 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 3-2-4 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 3-2-2 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 10 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 雰囲気に変換する。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°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。図 3-2-5 に CNT 成長のための CVD プロセスを示す。

3-2-3 節で述べた、触媒を格子状にパターン形成した基板を、以上の熱 CVD プロセスにより CNT 成長することで、図 3-2-6 に示すような CNT ピラーアレイ基板を作製することができる。CNT ピラー高さ H は CVD 時間を調整することにより制御できる。

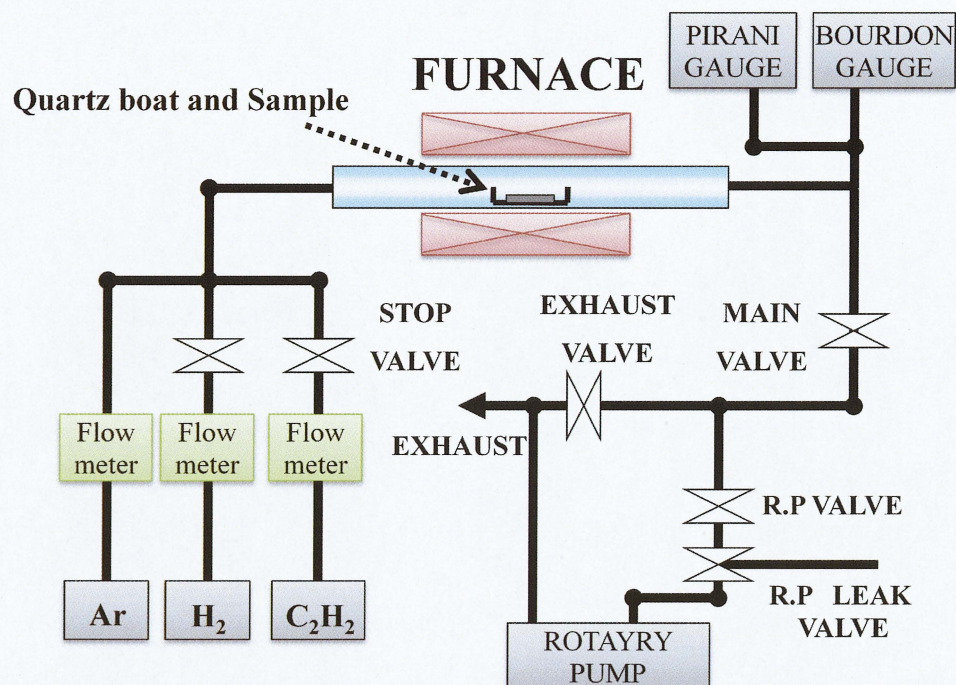


図 3-2-4 熱 CVD 装置概略図

表 3-2-2 熱 CVD 装置の主な仕様

石英管	φ40×L700
管状電気炉	室温～1150℃, φ50 mm, KPO-13K, ISUZU 製
温度調節器	SR91, SHIMADEN 製
熱電対	アルメル×クロメル
ロータリーポンプ	最高到達真空度 3 Pa, 日立製作所製
ピラニ真空計	0.4～2.7 kPa, GP-1S, ULVAC 製
ブルドン真空計	-0.1～0.25 MPa, KOFLOC 製
フローメーター	KOFLOC 社製
導入ガス純度	Ar (99.9995%) , C ₂ H ₂ (99.9995%) , H ₂ (99.9995%)
石英ボート	W20×L70×H11

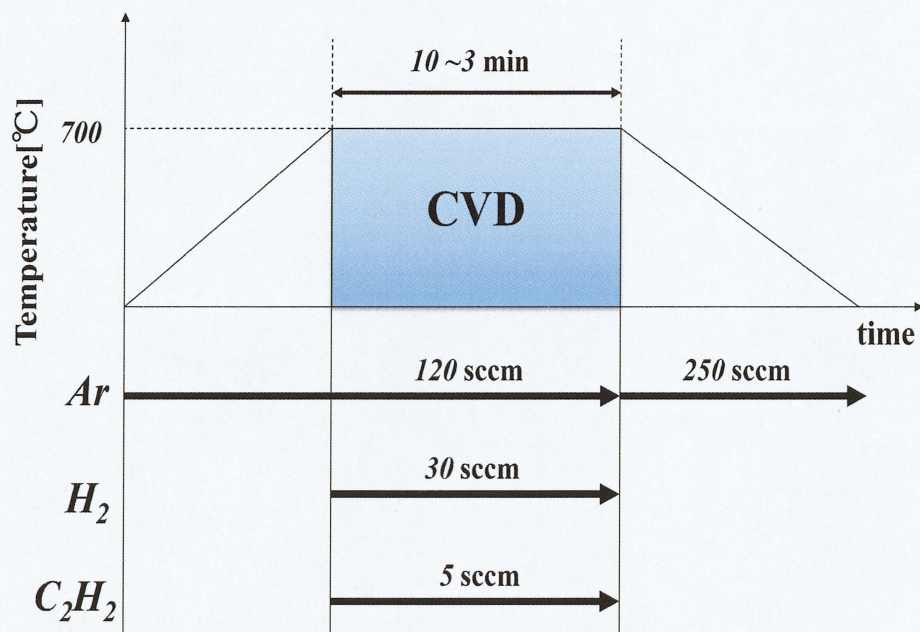


図 3-2-5 CVD による CNT 成長プロセス

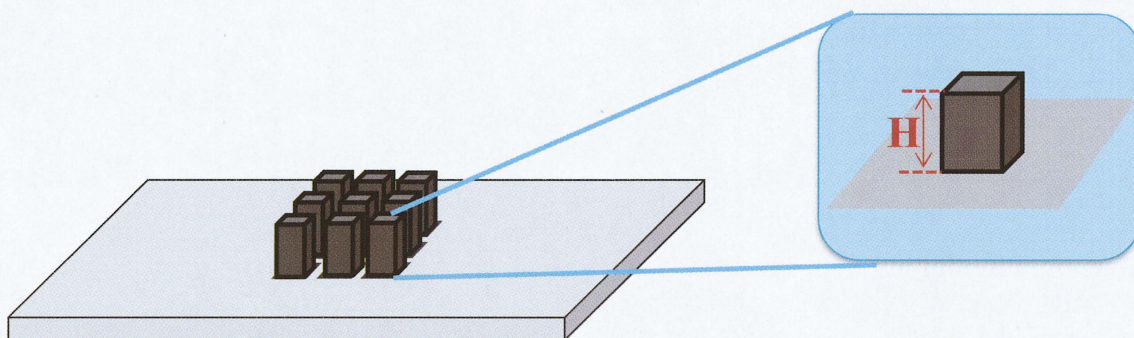


図 3-2-6 CVD ピラーアレイ基板の模式図

3-3 走査型電子顕微鏡(SEM)による評価

熱 CVD 法で作製した CNT, および CNT ピラーアレイの基板上での成長形態の評価は, 走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope: SEM) により行った。

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, 試料表面に対して真上からの方向(上面像観察), および斜め 45°の角度からの方向 (鳥瞰像観察) で行った。

3-4 電子放出プロファイル装置による電界電子放出特性の調査

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 3-4-1 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 以下の超高真空中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^[23]。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。

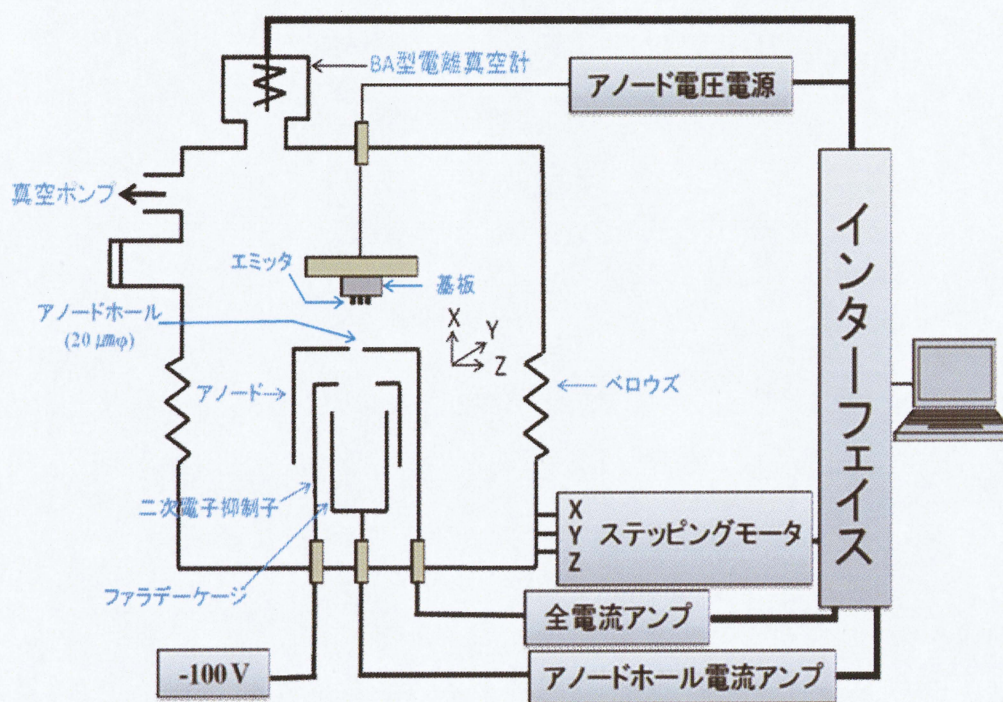


図 3-4-1 電子プロファイル装置概略図

3-4-1 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 $150 \text{ }\mu\text{sec}$ ，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．

3-4-2 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． $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の測定範囲において，1 点が $0.05 \times 0.05 \text{ mm}^2$ の測定点を計 1 万点計測（図 3-4-2）することで，面内の各地点での電流量を測定した．また X, Y の走査を $50 \text{ }\mu\text{m step}$ ，パルス幅 $150 \text{ }\mu\text{sec}$ ，周波数 100 Hz とし，印加電圧は，全電流が約 $200 \text{ }\mu\text{A}$ となるように設定して計測を行った．

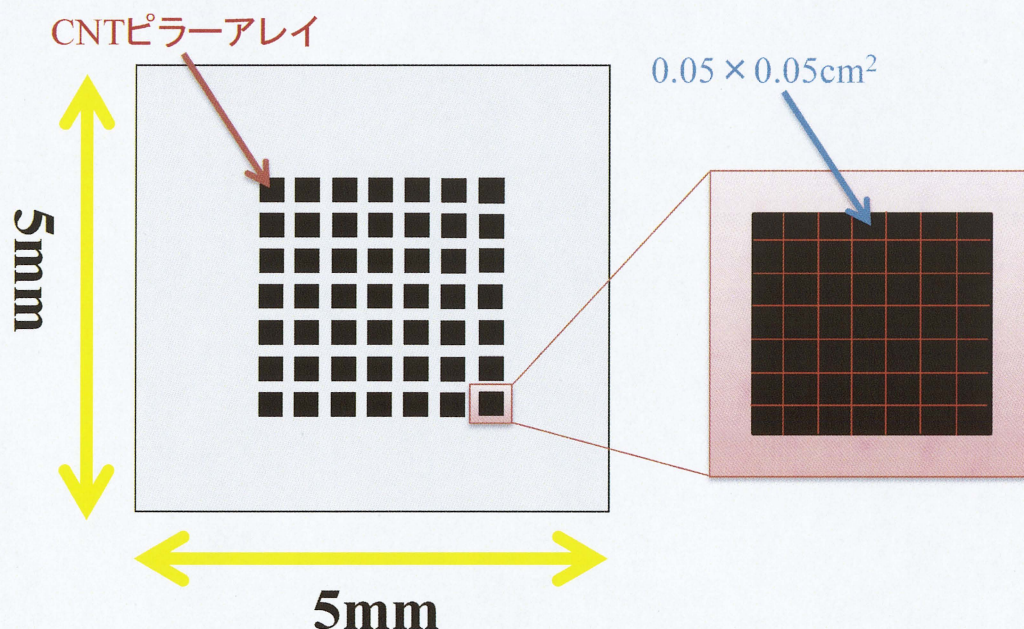


図 3-4-2 面内分布測定範囲と測定点

第4章 実験結果および考察

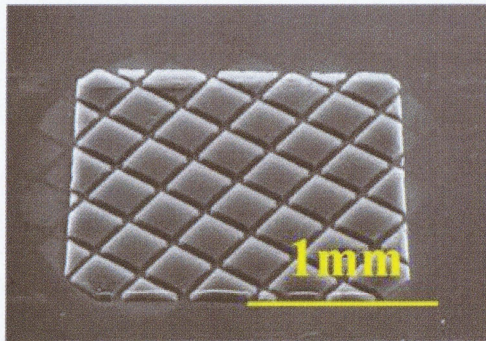
本章では，以下の2項目についての実験結果および考察を順に述べる．

1. 格子状にパターン形成した CNT 薄膜試料の SEM 観察による評価
2. 作製した試料における電界放出特性の評価
 - ① CNT 連続膜からの電界放出特性
 - ② 電界放出特性のパターンサイズ依存性(I-V 特性，電界放出面内分布)
 - ③ 電界放出特性のピラー間隔依存性(I-V 特性，電界放出面内分布)

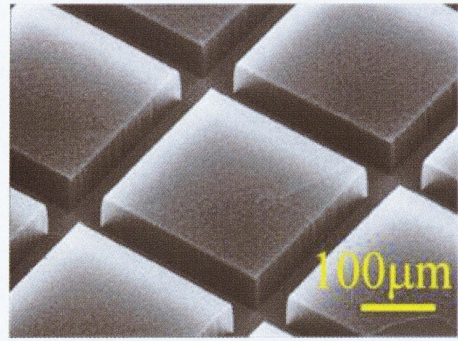
なお，以降ではパターンサイズによる違いを検討するため，適宜，過去に森下⁵⁾が報告したデータを引用している．

4-1 パターン形成した CNT ピラーの SEM 観察による評価

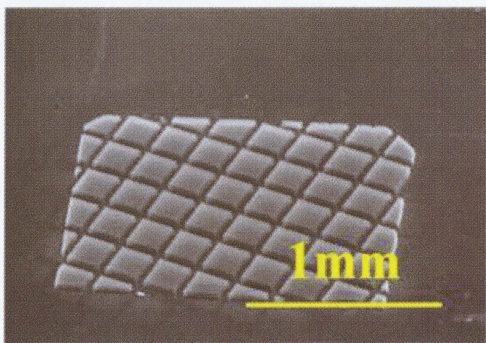
真空蒸着法を用いて格子状にパターン形成した CNT 薄膜試料の SEM 観察像をそれぞれ図 4-1-1 に示す．各試料において整った形状の CNT ピラーが生成されていることが確認できる．表 4-1-1 は，本研究で用いたメッシュパターンと図 4-1-1 に示す各試料のピラーパターンの対応を示しており，いずれのパターンの試料においてもメッシュパターンを反映した CNT ピラーが形成されていることがわかる．また，図 4-1-2 は図 4-1-1 での各試料における CNT ピラーを構成する一本一本の CNT が見られる拡大した観察像である．各試料において CNT の直径に多少のばらつきはあるものの CNT 成長形態には大きな違いがないことが確認できる．以上より，各試料のピラーを構成する CNT はほぼ同等のものとして扱い，作製した試料のパターンサイズにおける電界放出特性について議論する．



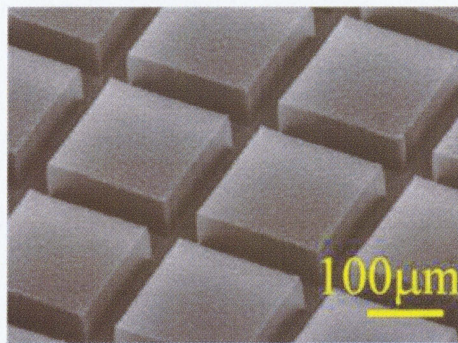
(a) パターン a 全体像



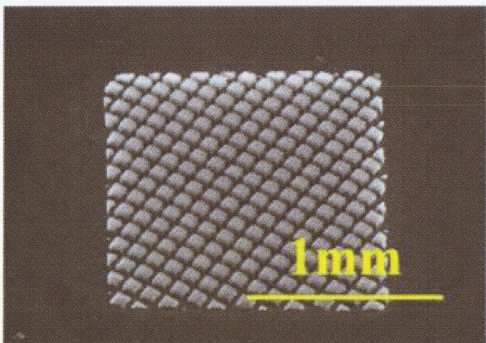
(b) パターン a 高倍像



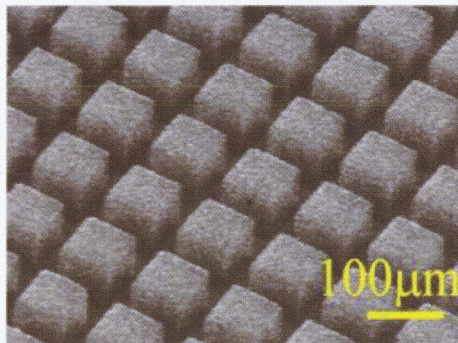
(c) パターン b 全体像*5



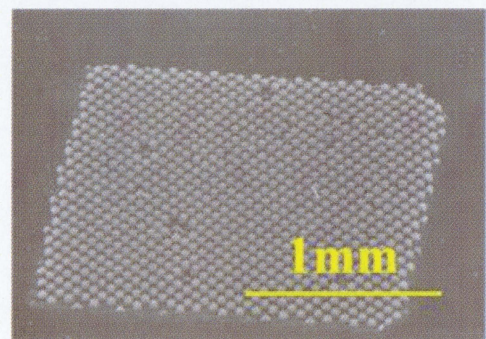
(d) パターン b 高倍像*5



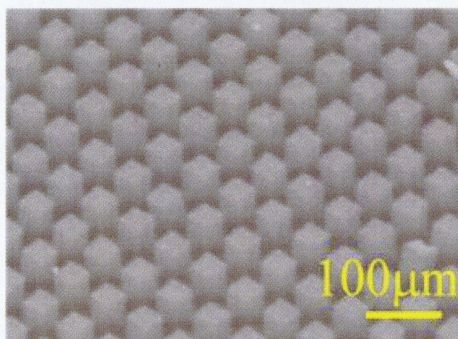
(e) パターン c 全体像*5



(f) パターン c 高倍像*5



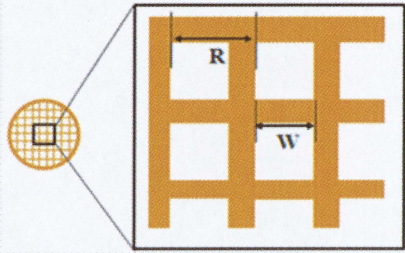
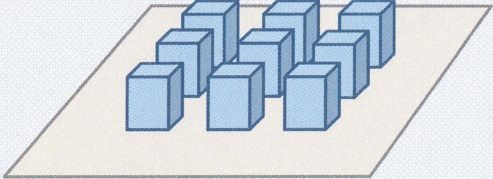
(g) パターン d 全体像*5

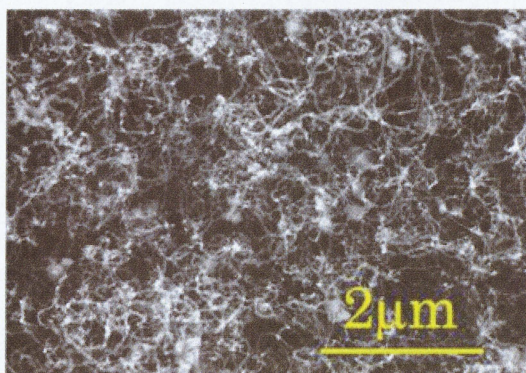


(h) パターン d 高倍像*5

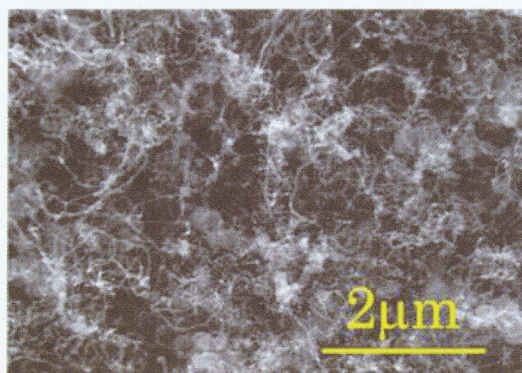
図 4-1-1 各パターンサイズにおける試料の SEM 観察像(一部文献[5]より引用)

表 4-1-1 メッシュパターンと CNT ピラーパターンの対応表

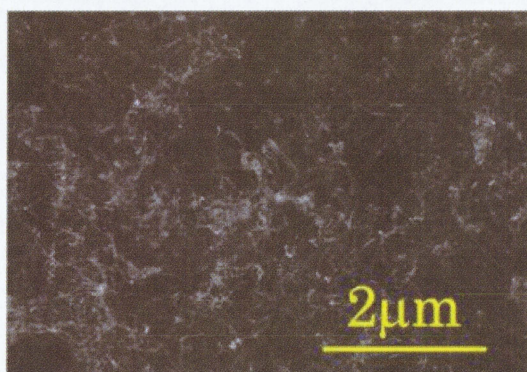
メッシュパターン			CNT ピラーパターン	
				
メッシュ パターン	ピッチ R[μm]	ホール H[μm]	ピッチ[μm]	ピラーの幅[μm]
a	333	283	324	271
b	250	200	246	197
c	125	85	121	85
d	63	30	61	32



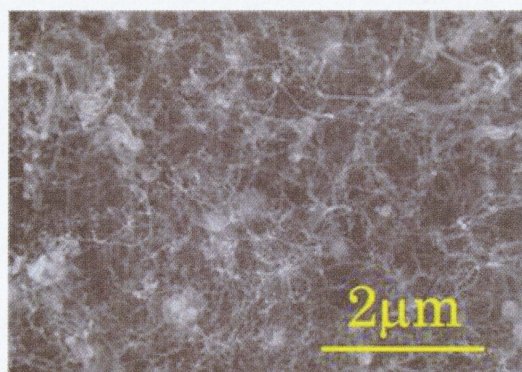
(a) パターン a 拡大像



(b) パターン b 拡大像^{*5}



(c) パターン c 拡大像^{*5}



(d) パターン d 拡大像^{*5}

図 4-1-2 各ピラーサイズにおける試料の SEM 観察像拡大図(一部文献[5]より引用)

4-2 電界電子放出特性の評価

本節では、前節で示したような形状が整った CNT ピラー試料からの電界放出特性を調査した結果を示す。具体的には、パターンサイズの異なる 4 つの試料(a, b, c, d)によるパターンサイズ依存性とピラー間隔の異なる 3 つの試料(d, e, f)によるピラー間隔依存性の調査結果について示し、それぞれの結果について考察する。

4-2-1 CNT 連続膜の電界放出特性

図 4-2-1 に示すようなパターン形成していない CNT 連続膜からの電界放出特性を示す。CNT 膜厚が 25, 50, 72 μm と異なる 3 つの試料を用いた。これらの試料からの I-V 特性、および電子放出面内分布を図 4-2-2, 4-2-3 に示す。図 4-2-2 は、横軸が印加電圧、縦軸が放出電流密度を示しており、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 膜成長領域の面積で除することにより算出した。また、電界放出測定時の電極間距離は 0.10 mm とし、印加電圧をこの電極間距離で除することにより、陰極に対するマクロな印加電界が算出される。本研究において、1 mA/cm^2 の電流密度を得るための電圧を Turn-on 電圧と定義した場合、各 CNT 連続膜からの Turn-on 電圧を表 4-2-1 に示す。図 4-2-3 において、2 次元表示は試料を真上から見たときの電子放出サイトの分布を表し、色の違いによりサイトごとの電流密度の高さを示す。3 次元表示は各ピークの位置が電子放出サイトを示し、ピークの高さが放出電流密度を最大値で規格化した値を示す。図 4-2-3 より、電子放出サイトの分布は不均一であり、高い電流密度の高いピークも少ないことがわかる。以上の結果より、パターン形成していないいずれの CNT 連続膜も Turn-On 電圧が高く、面内分布も不均一かつサイト数が少ないことから、連続膜では良好な電界放出特性がみられなかった。

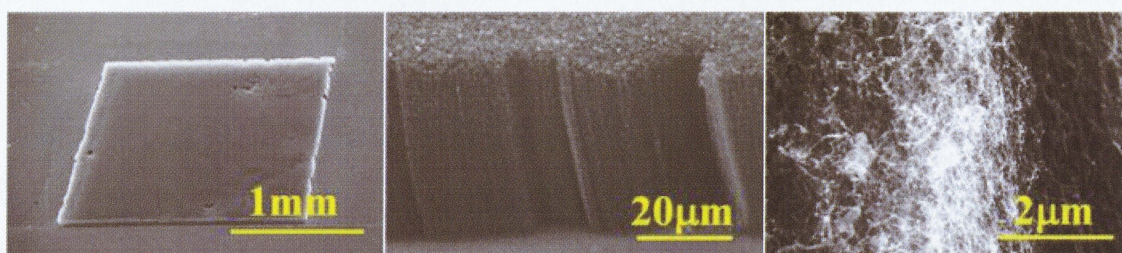


(a) 全体像

(b) 高倍像(鳥瞰図)

(c) 拡大像

CNT 膜厚 $25\mu\text{m}^{*5}$

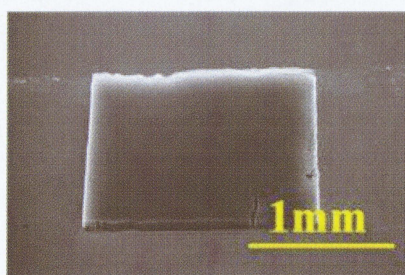


(a) 全体像(鳥瞰図)

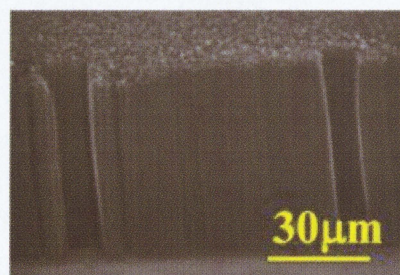
(b) 高倍像(鳥瞰図)

(c) 拡大像

CNT 膜厚 $50\mu\text{m}$



(a) 全体像(鳥瞰図)



(b) 高倍像(鳥瞰図)

CNT 膜厚 $72\mu\text{m}$

図 4-2-1 CNT 連続膜の SEM 像

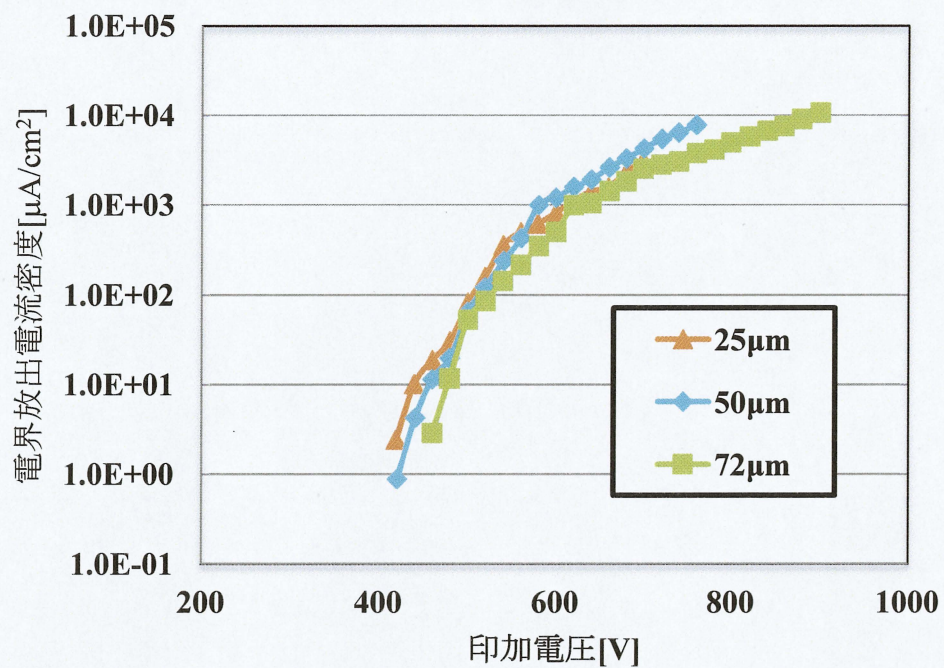
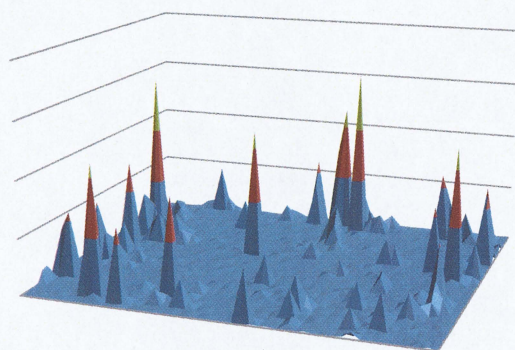


図 4-2-2 CNT 連続膜における各試料の Turn-On 電圧(一部文献[5]より引用)

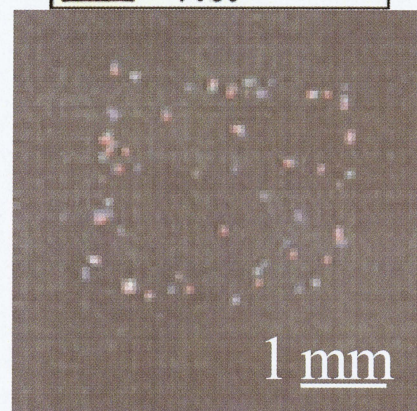
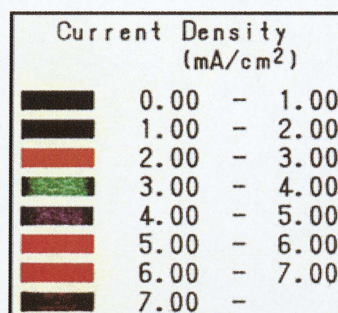
表 4-2-1 CNT 連続膜における各試料の Turn-On 電圧

CNT 膜厚	25 mm	50 μm	72 μm
Turn-On 電圧	610 V	580 V	625 V

規格化電流密度

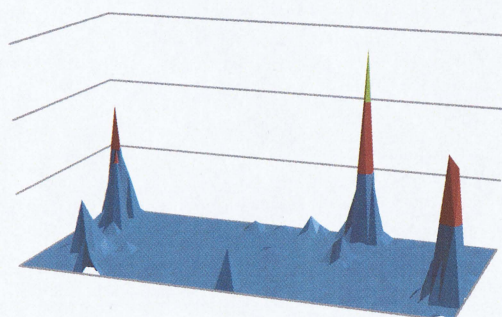


(a-1) 25 μm 3 次元

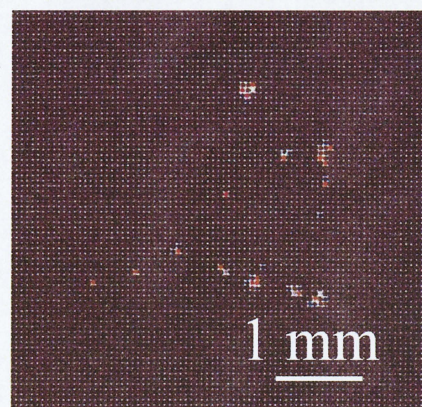


(a-2) 25 μm 2 次元*5

規格化電流密度

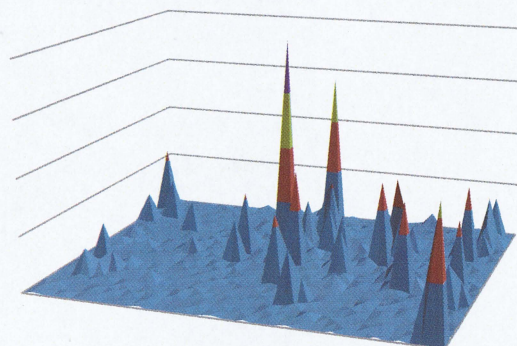


(b-1) 50 μm 3 次元

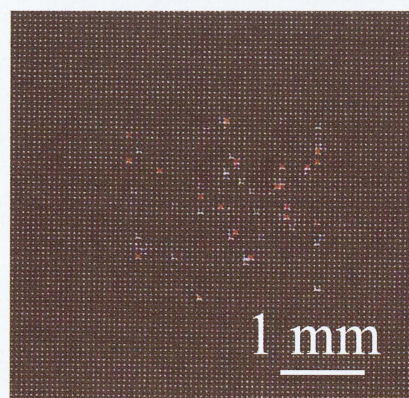


(b-2) 50 μm 2 次元

規格化電流密度



(c-1) 72 μm 3 次元



(c-2) 72 μm 2 次元

図 4-2-3 CNT 連続膜における各試料の電界放出面内分布

4-2-2 パターンサイズ依存性

前項の結果より，CNT 連続膜の場合では良好な電界放出特性がみられないことが示された．この結果を踏まえ，本項では CNT 膜に対してパターンニングを施したもの，すなわち CNT ピラーアレイを形成し，電界放出特性の向上を試みる．エミッタアレイのパターンサイズ（個々のピラーの幅，ピラー間）の変化は，エミッタアレイからの電界電子放出特性に大きな影響を与えと考えられる．そこで，4-1 節で述べたように，表 4-1-1 に示したパターンサイズの異なる 4 つのメッシュ(a, b, c, d)を使用し，基板上に形成する CNT ピラーアレイのパターンサイズを変化させ，CNT ピラー高さを均一として，各パターンサイズについての電界放出特性の違いについて調査した．

4-2-2-1 電界放出特性 (I-V 特性)

各試料(表 4-1-1 に示したパターンサイズの異なる 4 つのメッシュ a, b, c, d をマスクに用いて作製した CNT ピラーアレイのサンプル：以下それぞれパターン a, b, c, d サンプルと呼ぶ)からの電界放出特性(I-V 特性，FN プロット)のグラフを図 4-2-4 に示す．電子放出測定時の電極間距離は 0.10 mm とした．図 4-2-4-①，4-2-4-②，4-2-4-③に，それぞれ CNT ピラー高さが 80~94 μm ，約 60 μm ，30~45 μm の各パターンサンプルからの I-V 特性のパターンサイズ依存性を示す．また，連続膜の際と同様，1 mA/cm² の電流密度における印加電圧を Turn-On 電圧と定義し，図 4-2-4 におけるそれぞれの Turn-On 電圧を表 4-2-2 に示す．

図 4-2-4 の I-V 特性のグラフにおいて，パターン b サンプルからの Turn-On 電圧はそれぞれの高さで，380 V，306 V，442 V となり，ピラー高さによらず I-V 特性が良好となる傾向がみられた．また，パターン a サンプルからの Turn-On 電圧は各高さにおいて，605 V，396 V，410 V となり，ピラー高さの

高い 86 μm を除くと I-V 特性が良好な傾向がみられた。一方、パターン c サンプルからの Turn-On 電圧はそれぞれの高さで、448 V, 522 V, 525 V となり、いずれのピラー高さにおいても Turn-On 電圧が高くなった。また、パターン d サンプルからの Turn-On 電圧は各ピラー高さにおいて、455 V, 432 V, 360 V となり、ピラー高さ 35 μm の場合を除くと Turn-On 電圧が高くなっていることから、パターンサイズの小さいパターン c, d では I-V 特性の向上がみられない傾向となった。以上の結果から、ピラー幅が広く、かつ間隔の広いパターンサイズで、I-V 特性が良好となる傾向がみられた。

図 4-2-4 の FN プロットのグラフでは、どのサンプルにおいても低電圧側と高電圧側でグラフの傾きが変化していることが分かる。このグラフについて 2 節で述べた(5)式

$$\xi = -\frac{6.83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{\beta} \quad (5)$$

を用いて電界増大因子 β を求めた。このときの仕事関数 ϕ は CNT の仕事関数とされる 4.8 eV を用いた^[24]。各ピラー高さにおける各パターンサイズで算出した電界増大因子 β を表 4-2-3 に示す。表より、高電圧側での β 値はパターンサイズの大きい a, b サンプルにおいて大きな値を示した。この結果より、ピラー幅と間隔の広い大きなパターンサイズにおいて、電界放出特性に影響を与える電界増大因子 β が増加する傾向がみられた。

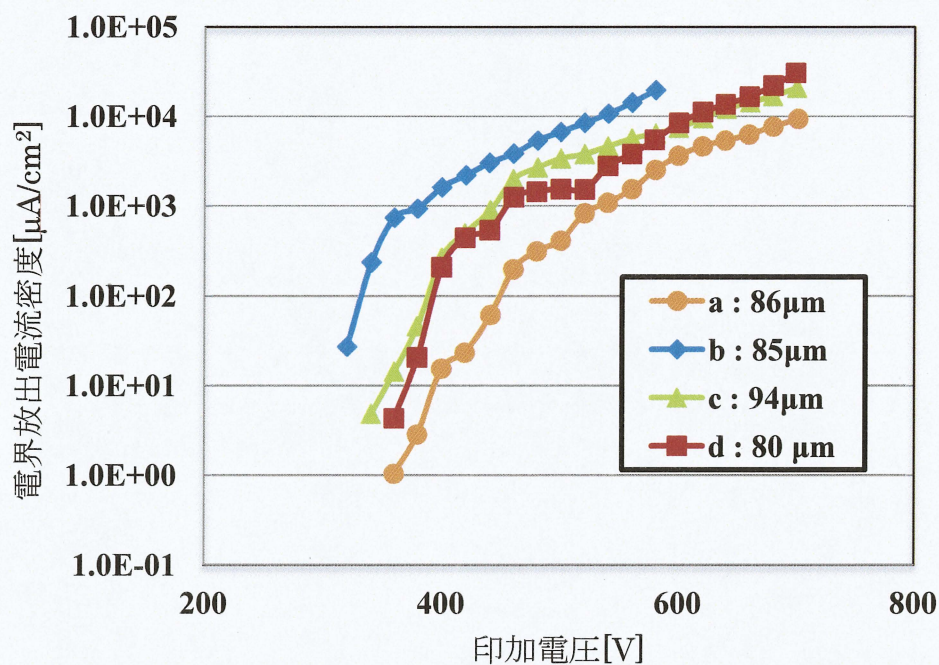


図 4-2-4-①-1 各パターンサイズの I-V 特性(CNT ピラー高さ 80~94 μm)
(一部文献[5]より引用)

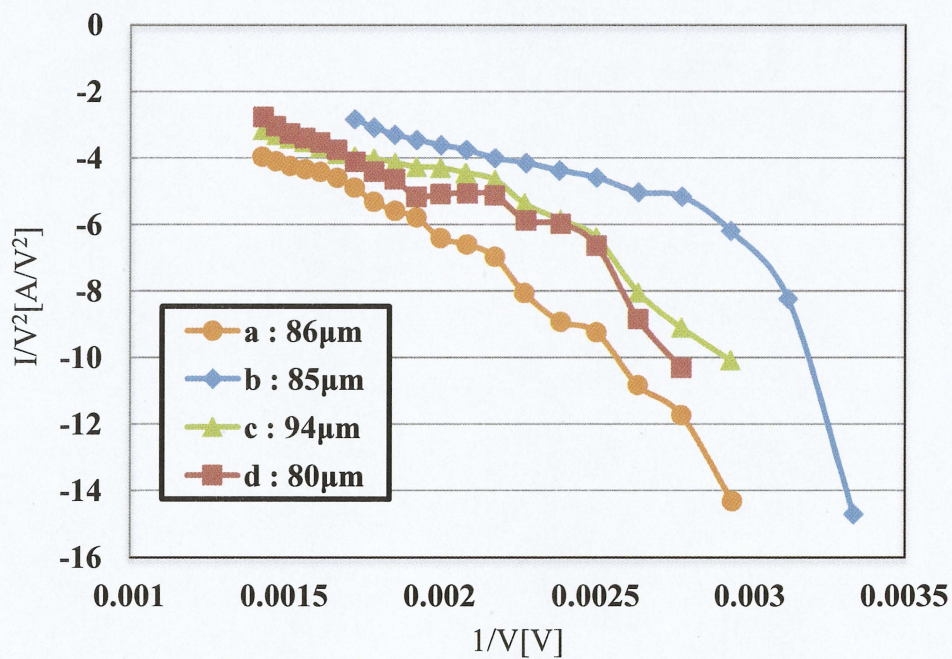


図 4-2-4-①-2 パターンサイズ依存性 FN プロット(CNT ピラー高さ 80~94 μm)
(一部文献[5]より引用)

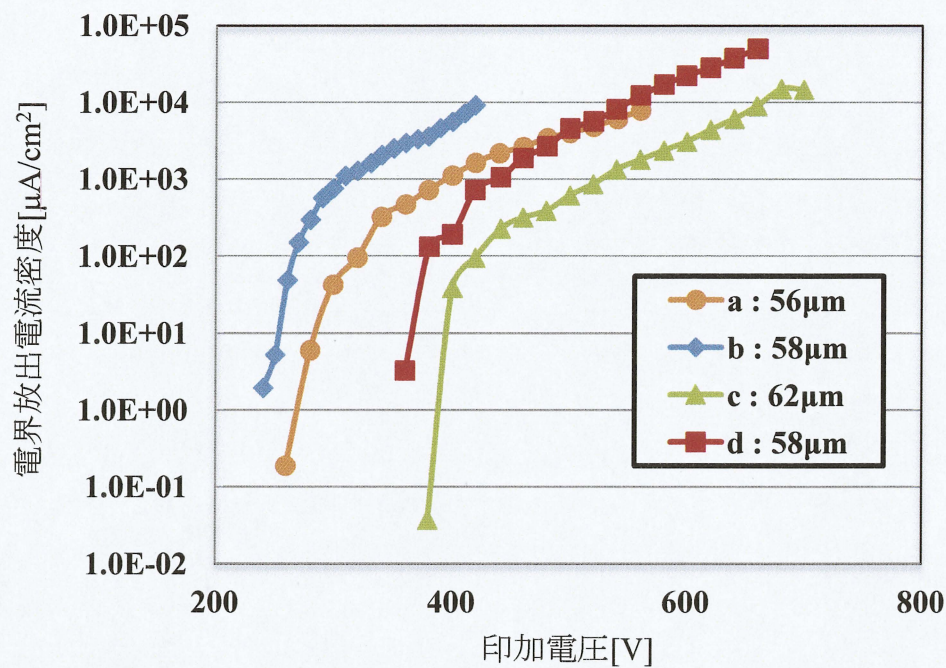


図 4-2-4-②-1 各パターンサイズの I-V 特性 (CNT ピラー高さ約 60 μm)
(一部文献[5]より引用)

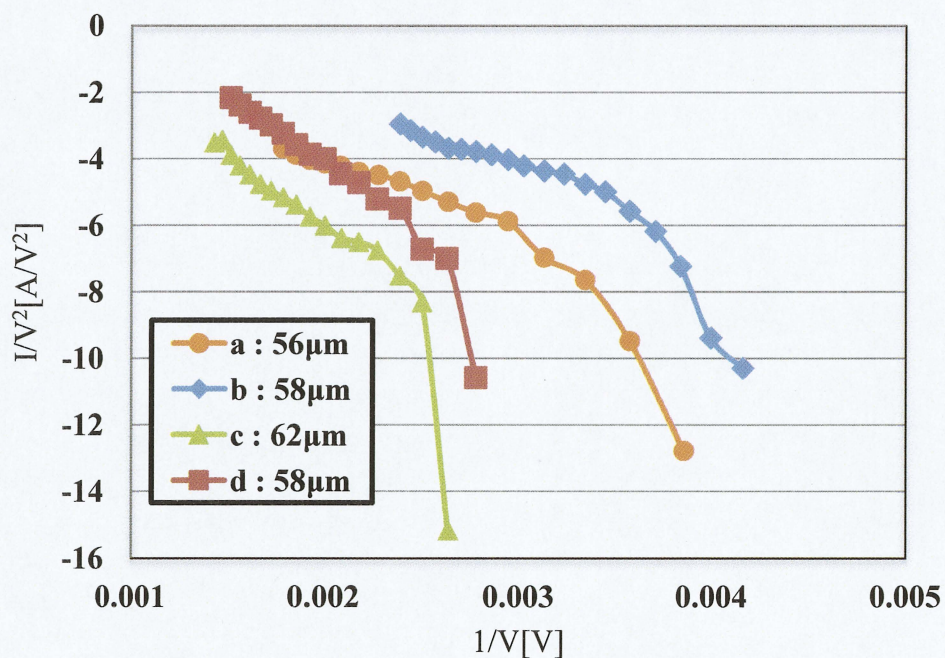


図 4-2-4-②-2 パターンサイズ依存性 FN プロット (CNT ピラー高さ約 60 μm)
(一部文献[5]より引用)

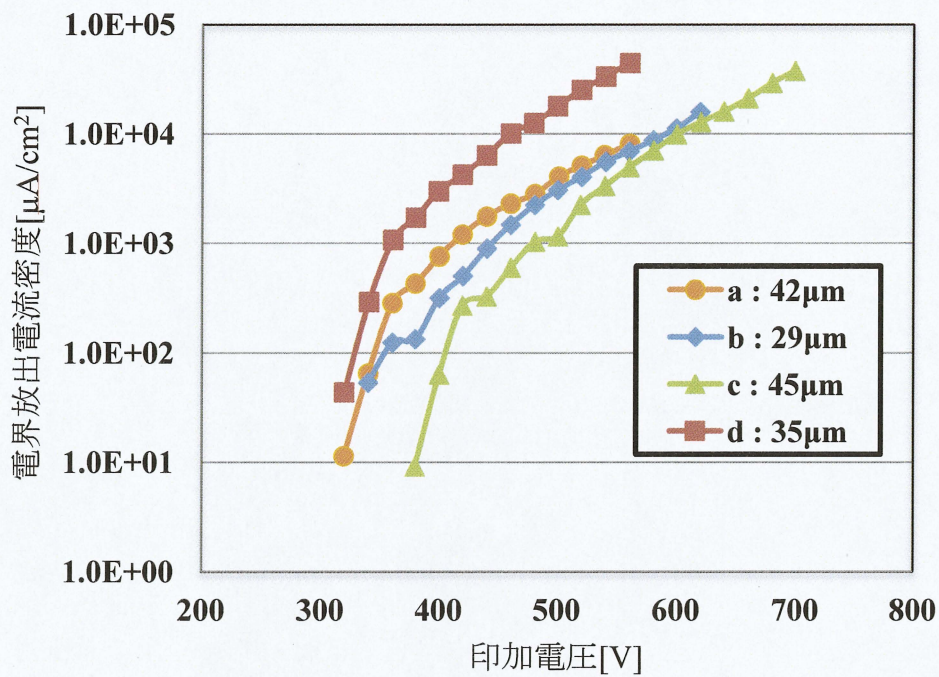


図 4-2-4-③-1 各パターンサイズの I-V 特性(CNT ピラー高さ 30~45 μm)
(一部文献[5]より引用)

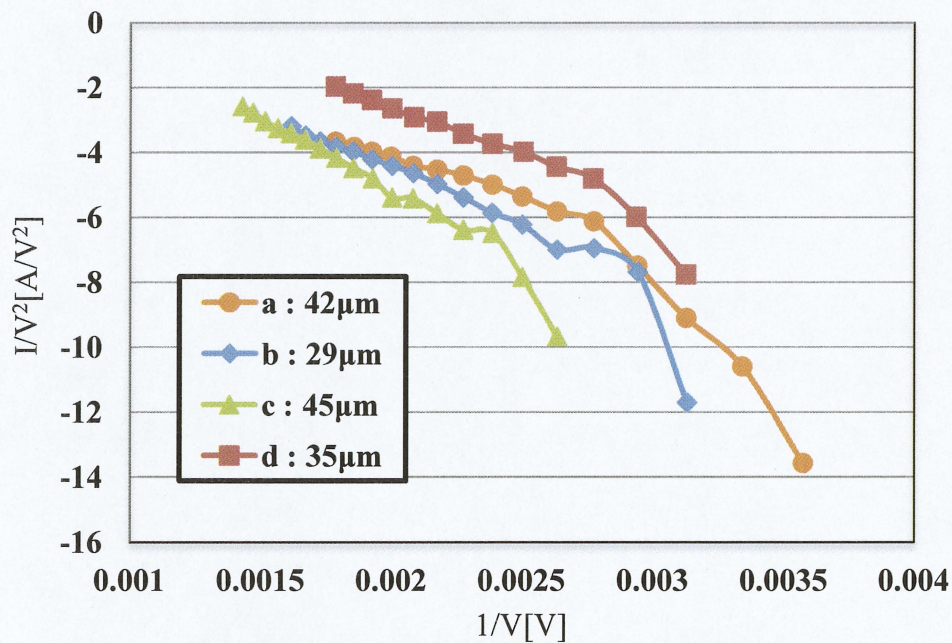


図 4-2-4-③-2 パターンサイズ依存性 FN プロット(CNT ピラー高さ 30~45 μm)
(一部文献[5]より引用)

表 4-2-2 I-V 特性の各ピラー高さにおけるパターンサイズ依存性(Turn-On 電圧)

パターンサイズ	a	b	c	d
高さ : 80~94 μm	605 V	380 V	448 V	455 V
高さ : 約 60 μm	396 V	306 V	522 V	432 V
高さ : 30~45 μm	410 V	442 V	525 V	360 V

表 4-2-3 電界増大因子 β の各高さにおけるパターンサイズ依存性

a			b			c			d		
高さ [μm]	β 低電 圧側	β 高電 圧側	高さ [μm]	β 低電 圧)	β 高電 圧)	高さ [μm]	β 低電 圧側	β 高電 圧側	高さ [μm]	β 低電 圧側	β 高電 圧側
86	719	1647	85	427	3239	94	1059	2717	80	615	2071
56	858	3755	58	755	3848	62	230	1772	58	503	1853
42	768	2872	29	773	2162	45	560	1604	35	858	2513

4-2-2-2 電界放出特性（電界放出面内分布）

本項では，パターンサイズの変化に伴う電界放出面内分布の均一性について調べた結果を報告する．図 4-2-5-①~③にそれぞれ 80~94 μm ，約 60 μm ，30~45 μm の3つの高さ範囲の異なる各パターンサイズのサンプルからの電子放出面内分布を示す．この図から，各サンプルからの電子放出がなされている箇所と，その電流密度がわかる．つまり，どこの箇所でどの量の電子を放出しているのかが判ることから，面内における電界放出分布の均一性を評価することができる．

図 4-2-5 より，どのピラー高さにおいてもパターン b サンプルが高い電流密度の電子放出サイトの割合が多く，面内において電子放出サイトの分布が比較的均一に分散していることが分かる．パターン c サンプルでは，どのピラーにおいても電子放出サイト数が少なく，面内で不均一であり CNT ピラー成長領域の外周部に偏っている様子が確認できる．また，パターン d サンプルでは，CNT ピラーの高さが高いとき(85 μm)には電子放出サイトが外周部に偏っているが，ピラー高さが減少するにつれ，電子放出サイトの分布が面内で均一になる傾向がみられ，ピラー高さが 35 μm ではほぼ CNT ピラー成長領域全面に均一に分布している様子が見られ，高い電流密度の電子放出サイト割合が多いことがわかる．パターンサイズの最も大きいパターン a サンプルでは，比較的 CNT 成長領域全面において均一に分布していることが確認出来る．しかし，ピラー高さが 56 μm のときの 3 次元表示の図において，高い電流密度の電子放出サイトは外周部に集中し，成長領域の内側に数多くの低い電流密度の電子放出サイトが存在していることがわかる．

以上の結果から，ピラーの幅と間隔の広い大きなパターンサイズにおいて，電子放出サイトが面内で均一に分布する傾向が見られた．しかし今回の場合，パターンサイズの変化に伴い，個々のピラーの幅のみでなく，CNT ピラーの間

隔も大きく変化していることから、ピラーの幅と個々のピラー間隔のどちらが電界放出特性に大きく影響を与えているのか詳細には分からない。

そこで次に CNT ピラー幅を一定に保ち、ピラー間隔のみを変化させた場合において、電界放出特性にどのような影響があるかを調べた。

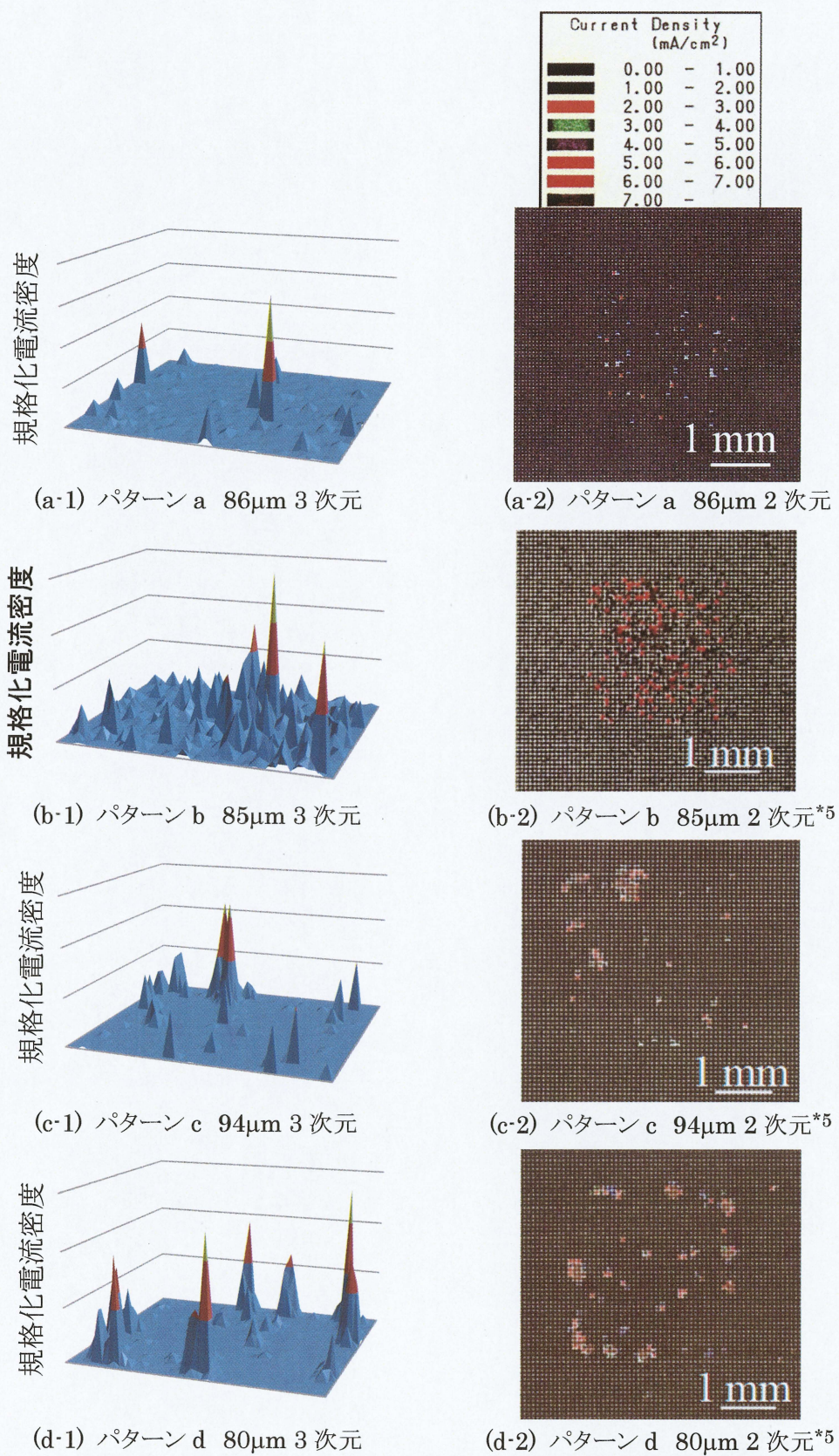


図 4-2-5-① 電子放出面内分布のパターンサイズ依存性(ピラー高さ 80~94 μm)
(一部文献[5]より引用)

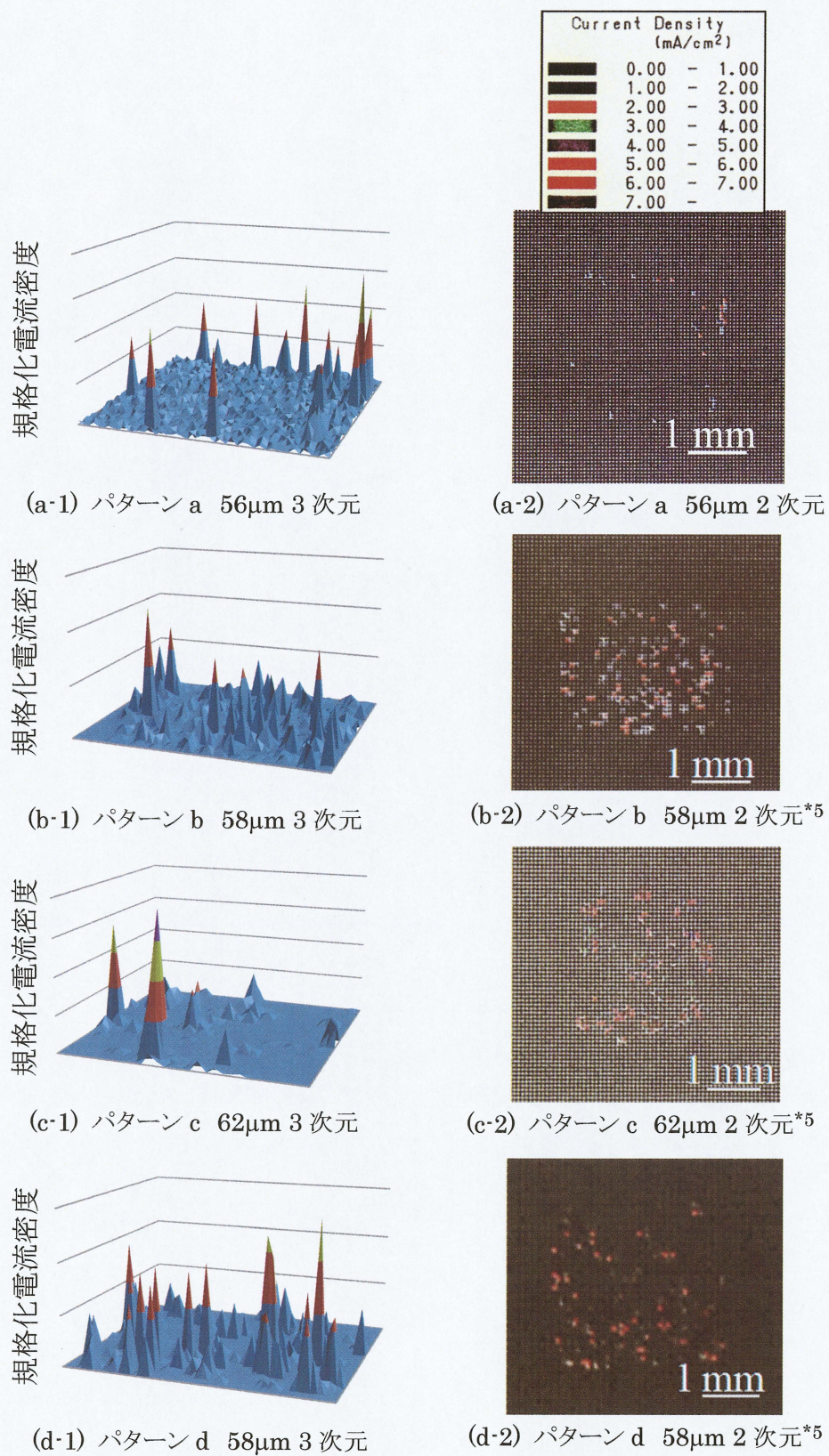


図 4-2-5-② 電子放出面内分布のパターンサイズ依存性(ピラー高さ約 60 μm)
(一部文献[5]より引用)

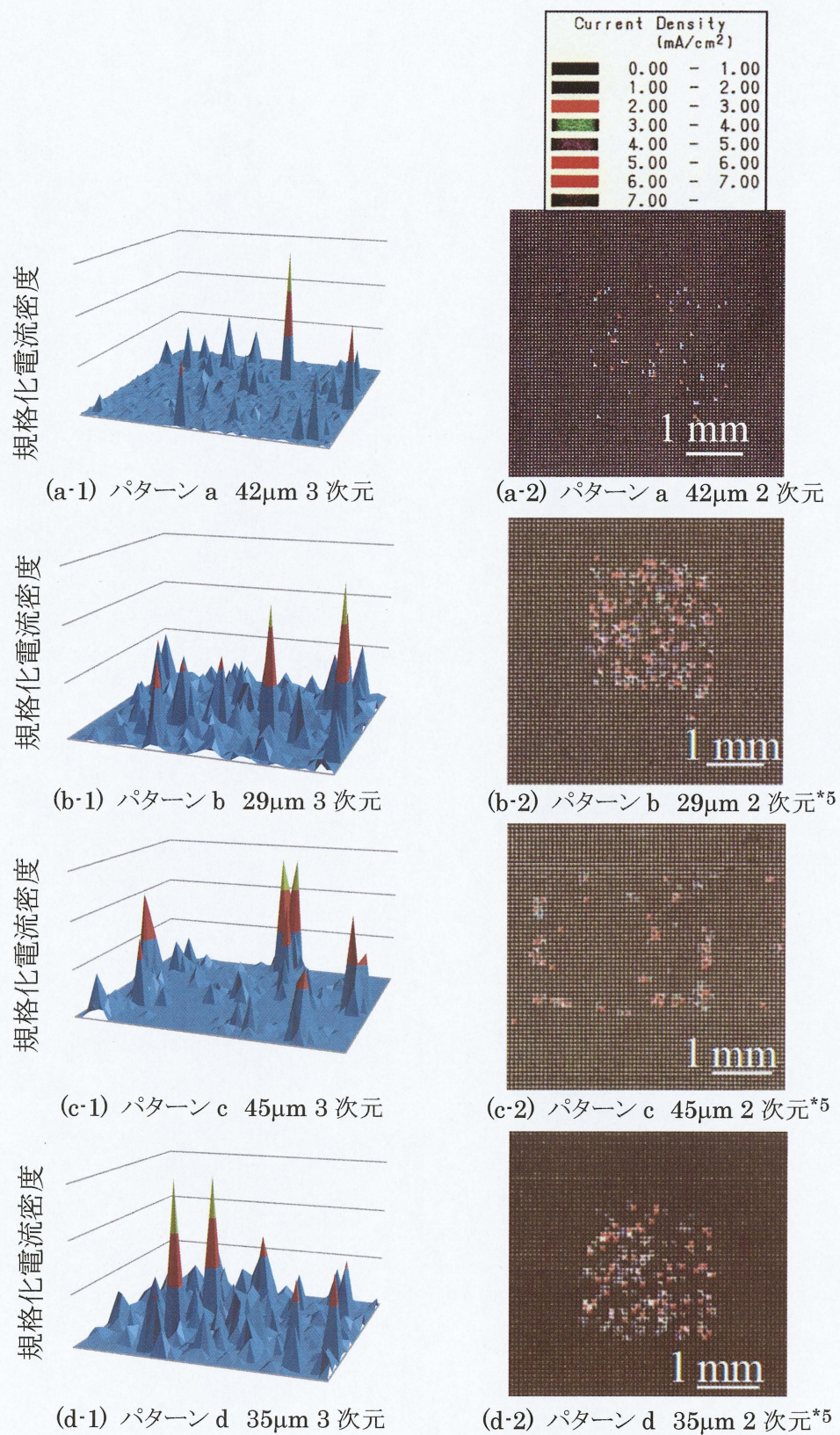
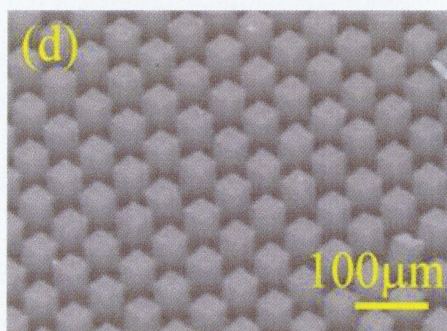


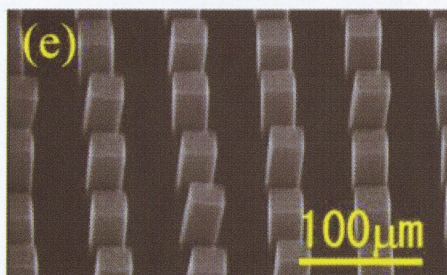
図 4-2-5-③ 電子放出面内分布のパターンサイズ依存性(ピラー高さ 30~45 μm)
(一部文献[5]より引用)

4-2-3 ピラー間隔依存性

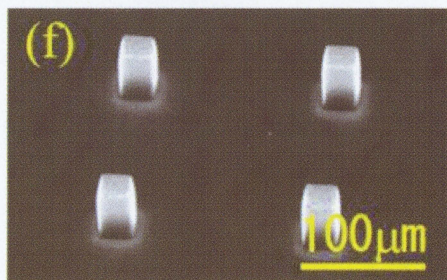
前項で述べたように、ピラーの幅とピラー間隔のどちらが電界放出特性に影響を与えるかを明確にするために、ピラーの幅をパターン d 相当の $30\text{ }\mu\text{m}$ で統一し、ピラー間隔を変化させ、同様に I-V 特性を測定することでピラー間隔における電界放出特性の影響について調べた。使用したメッシュは先に示した（表 3-2-1）パターン d（ピラー間隔が $33\text{ }\mu\text{m}$ ）、パターン e（同 $50\text{ }\mu\text{m}$ ）、パターン f（同 $150\text{ }\mu\text{m}$ ）の 3 種類である。これら 3 種類のパターンで形成したピラーアレイの SEM 像を図 4-2-6(①~③)に示す。ピラーの高さはパターン d, e, f それぞれ、 $58\text{ }\mu\text{m}$ 、 $58\text{ }\mu\text{m}$ 、 $48\text{ }\mu\text{m}$ とほぼ同一のサンプルを用いた。



① パターン d（ピラー間隔 $33\text{ }\mu\text{m}$ ）*5



② パターン e（ピラー間隔 $50\text{ }\mu\text{m}$ ）



③ パターン f（ピラー間隔 $150\text{ }\mu\text{m}$ ）

図 4-2-6 ピラー間隔の異なる 3 つの試料の SEM 像

4-2-3-1 電界放出特性 (I-V 特性)

図 4-2-6 に示す間隔の異なる各試料(間隔: 33 μm , 50 μm , 150 μm の CNT ピラーアレイサンプル: 以下それぞれパターン d, e, f サンプルと呼ぶ)からの電界放出特性(I-V 特性, FN プロット)のグラフを図 4-2-7 に示す. パターン d サンプルは先に示したもの(4-2-2 節)と同じである. 電子放出測定時の電極間距離はパターンサイズ依存の時同様, 0.10 mm とした. ピラー間隔の異なる各サンプルにおけるそれぞれの Turn-On 電圧を表 4-2-4 に示す.

各間隔における Turn-On 電圧は 432 V, 480 V, 420 V となり, 大きな変化は見られなかった. このことから, CNT ピラー間隔が 33 μm より広ければ, ピラー間隔が電界放出特性(I-V 特性)に与える影響は少ないと考えられる.

また, パターンサイズ依存性同様に各ピラー間隔の FN-plot の曲線の傾きから算出した電界増大因子 β を表 4-2-5 に示す. 低電界側, 高電界側共に間隔が広がることで β 値が増加しているが, パターンサイズ依存性でみられるような顕著な変化はみられなかった.

表 4-2-4 I-V 特性の各ピラー間隔における Turn-On 電圧

サンプル(間隔)	d (33 μm)	e (50 μm)	f (150 μm)
Turn-On 電圧	432 V	480 V	420V

表 4-2-5 電界増大因子 β のピラー間隔依存性

サンプル(間隔)	d (33 μm)	e (50 μm)	f (150 μm)
β (低電界側)	522	605	988
β (高電界側)	1797	1395	1898

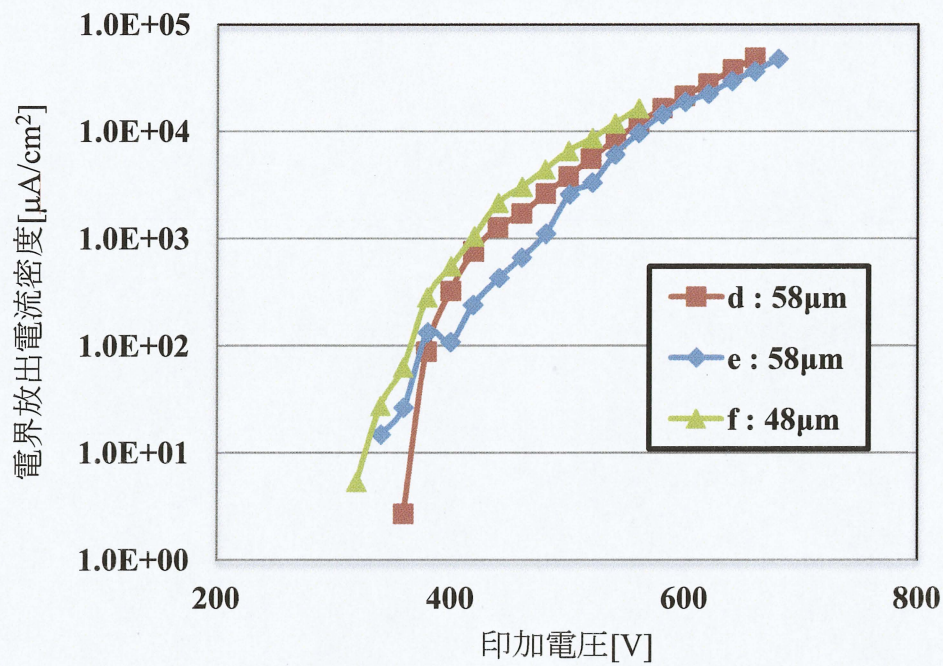


図 4-2-7-① I-V 特性のピラー間隔依存性

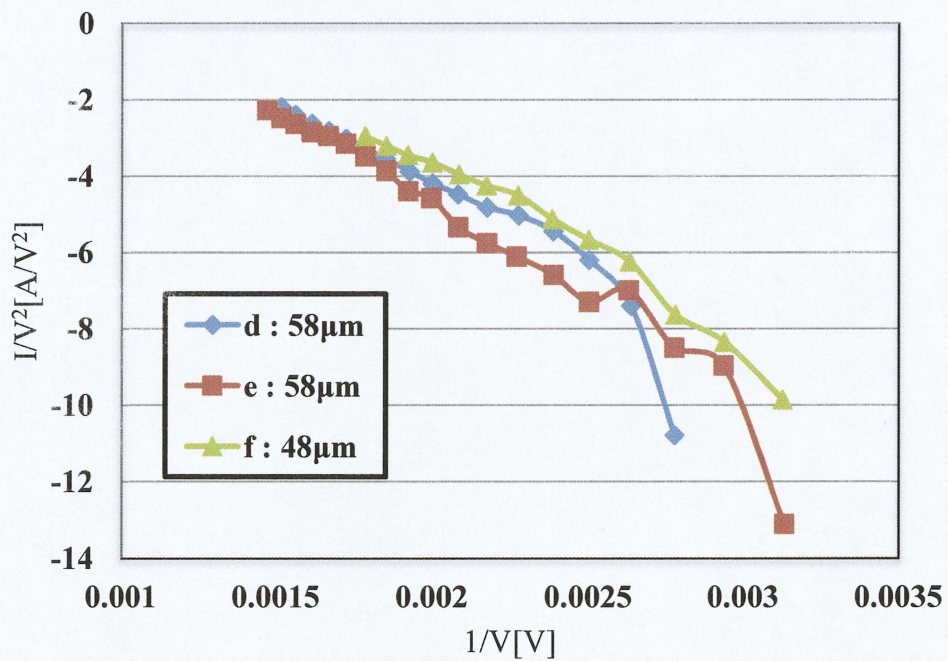


図 4-2-7-② ピラー間隔依存性の FN プロット

4-2-3-2 電界放出特性（電界放出面内分布）

次にピラー間隔の変化に伴う電界放出面内分布の均一性について示す。ここで示す結果は、前項で示したピラー間隔 $33\ \mu\text{m}$ のパターン d サンプルと、ピラー間隔 $50\ \mu\text{m}$ のパターン e サンプルを用いて測定したものである。なお、ピラー間隔の最も広いパターン f サンプルは、面内分布の測定時に放電を起こしてしまったためデータを収集することが出来なかった。

図 4-2-8 に間隔の異なる各試料からの電子放出面分布を示す。図より、ピラー間隔の広いパターン e サンプルでは、CNT 成長領域において電子放出サイトの分布がエッジ部に偏り不均一であることが分かる。またパターン d サンプルと比較しても電子放出サイトが少なく分布していることが確認できる。

以上の結果より、ピラー間隔を広げることによる電界放出特性の向上は見られず、ピラー間隔が電界放出特性に与える影響は少ないといった傾向がみられた。

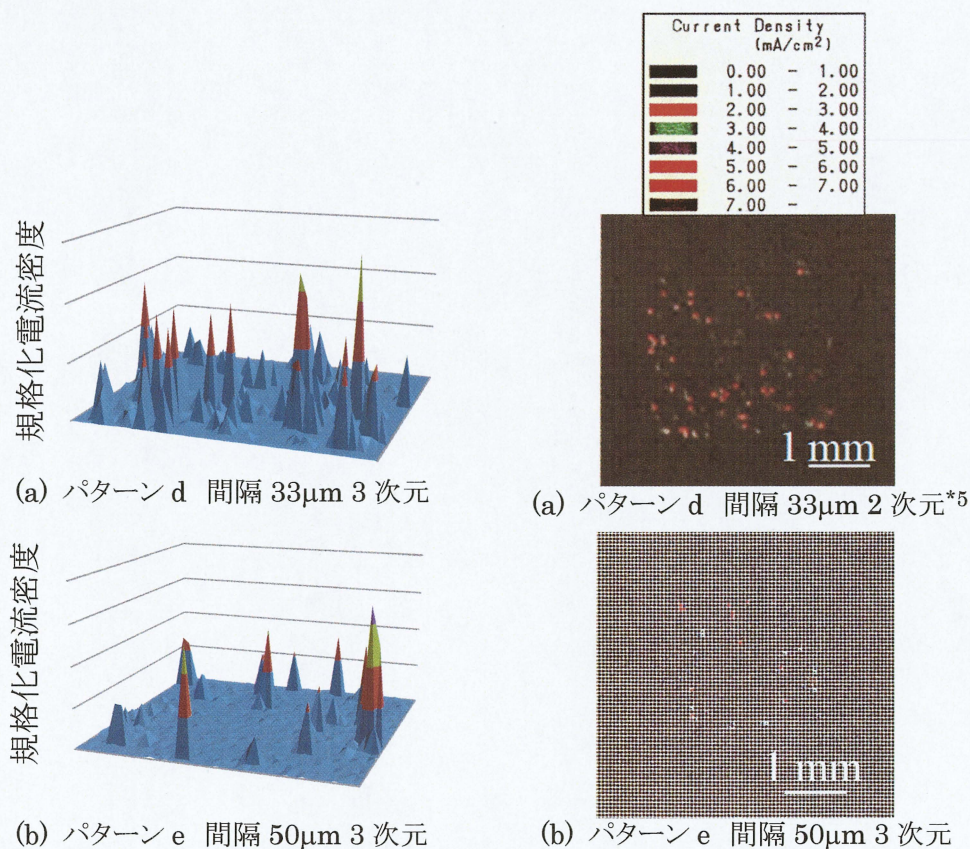


図 4-2-8 電子放出面内分布のピラー間隔依存性

4-3 考察

本項では今回の実験結果について、以下の 2 項目の考察を順に述べた後、全体を通じたまとめを述べる。

- ① I-V 特性(パターンサイズ, ピラー間隔依存性)
- ② 電界放出面内分布(パターンサイズ, ピラー間隔依存性)

4-3-1 I-V 特性

実験結果より、パターンサイズの比較的小さいパターン c, d サンプルに比べ、パターンサイズの大きいパターン a, b サンプルの I-V 特性(Turn-On 電圧, 電界増大因子)の方が良好な結果となった。また、ピラー間隔については I-V 特性に顕著な変化はみられなかった。この結果について 2 つの観点から考察する。

- パターンサイズの変化に伴う I-V 特性について

先に示した 2-5 節より、以前までの研究結果では、ピラーアレイからの電界放出は個々のピラー同士による電界遮蔽効果をうけるため、ピラー間隔を広げることによって電界遮蔽効果を抑制し、電界放出特性の向上を図ってきた。つまり、ピラー間隔が広いほど、個々のピラー間の電界遮蔽効果を抑制でき、電界集中するため電子放出がしやすくなり、そのため I-V 特性が向上すると考えられていた。各パターンサイズはピラーの間隔と幅の 2 つのパラメータが変化しており、パターンサイズの大きい(間隔の広い)パターン a, b において I-V 特性が良好になった結果は、これによるものと推測することができる。しかし、2-3 節に述べたピラー間隔依存性による I-V 特性には顕著な変化は見られなかった。この結果より、以前までの一般論と照らし合わせると、今回の実験結果とは合致しないことから、ピラー間隔の狭小化による電界遮蔽効果の影響とは異なる要因、つまりもう一つのパラメータであるピラーの幅が電界遮蔽効果を支配していることを示唆している。

- FN プロットについて

図 4-2-4 の FN-plot のグラフにおいて、どのパターンのサンプルにおいても低電圧側と高電圧側でグラフの傾きが大きく変化する傾向がみられた。このような結果をもたらす原因として、2つの可能性が上げられる。

一つは電界放出時における CNT の形状変化が起こっている可能性である。これは CNT ピラーに低電圧を印加している場合と、高電圧を印加している場合とで、CNT ピラーアレイ内での活性な電子放出サイトの状態が変化したことが原因と考えられる。CNT ピラーアレイを構成する個々の CNT 先端は、通常湾曲した形態をしている。しかし印加電圧が高くなるにつれ、電界張力により湾曲した形状が直線的に変化する(図 4-2-9)。CNT 先端の形状が直線的になることで、電界がより集中し、高い局所電界を発生させたと考えられる。つまり、印加電圧を高くすることで CNT 先端形状が直線的に変化し、それにより電界の集中が高まったことから電界増大因子 β が増加したものと考えられる。表 4-2-3 より、大きいパターンサイズにおいて低電圧側と高電圧側で電界増大因子 β が大きく変化している。

もう一つは、仕事関数 ϕ が低印加電圧から高印加電圧へシフトする間に変化している可能性である。仕事関数は物質の表面における原子構造や、他の原子が表面に吸着していることなどに強く依存すると考えられ、Hata らにより表面にガス分子が吸着することで、電子放出量が大きく変わることが報告されている^[25]。このことはすなわち、低印加電圧から高印加電圧へのシフトの間に、物質表面の原子が電圧を印加されたことにより表面脱離し、それに伴い仕事関数が増変したため、FN プロットの傾きが増変したと考えられる。

以上のことにより、低印加電圧側と高印加電圧側とで FN プロットの傾きが増変したと考えられ、特に大きなパターンサイズにおいて傾きの増変が著しいことから、大きなパターンサイズほどピラー表面の状態(形状、吸着原子)が増変したと考えられる。この要因が I-V 特性に影響を与えたと考えられる

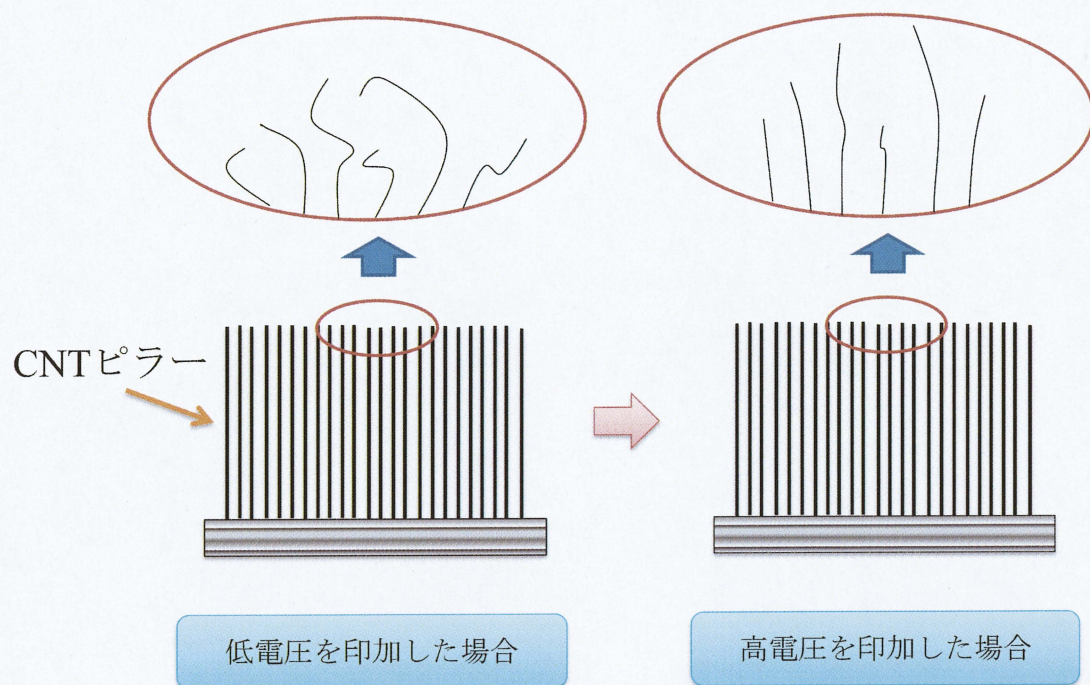


図 4-2-9 印加電圧の変化に伴う CNT ピラー先端形状の変化

4-3-2 電界放出面内分布

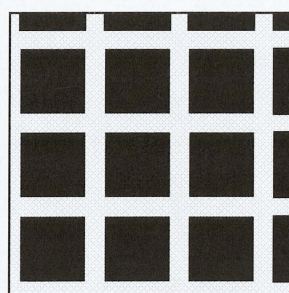
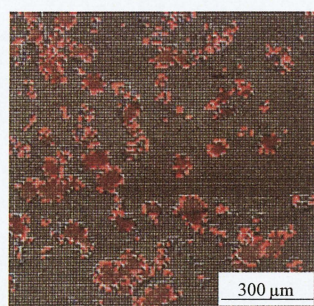
実験結果より、パターンサイズの変化に伴い、電子放出面内分布の均一性にも変化がみられた。これについて以下に考察する。

パターンサイズが大きくなるに従い、電子放出面内で均一に分布し、高い電流密度の電子放出サイトの割合が高くなる傾向が見られた。この議論をするために、作製した CNT ピラーアレイと電子放出サイトの関係について示す。過去に森下が、図 4-2-10(①~③)に示すような結果を報告している⁵⁴。それぞれ、ピラー高さ 85 μm のパターン b サンプル、ピラー高さ 94 μm のパターン c サンプル、ピラー高さ 22 μm のパターン d サンプルの CNT ピラーアレイ中心部(1 \times 1 mm の範囲)からの電界放出面内分布と CNT ピラーアレイの配列を同縮尺で対応させたものである。いずれの結果においてもエミッションサイトの分布は、それぞれの CNT ピラーアレイパターンの形状を反映しておらず、エミッションサイトはランダムに分布している様子が分かる。本実験では各ピラーの形状は揃っているため、ピラーエッジ部でのマクロな電界集中も各ピラー間ではほぼ同じであると推測されるが、エミッションサイトとして作用する CNT の分布は必ずしも均一ではなく、各ピラー内において最も電界集中しやすい条件の揃った CNT から集中的に電子放出が起こっていると考えられる。また、各パターンサイズでの単位面積あたりのピラーエッジ部の長さを図 4-2-11 に示す。これより、エッジ部からのみ電子が放出されるのであれば、エッジ総和の長いパターン c, d で多く電子を放出するはずであるが、今回の結果と照らし合わせると相反する結果となっている。これらの結果から、従来考えられていた CNT ピラーのエッジから電界放出がなされるという考えとは異なる結果であることを示唆している。つまり、電子放出サイトはピラーエッジ部のみでなく、ピラー中央部にも数多く分布していることがわかる。

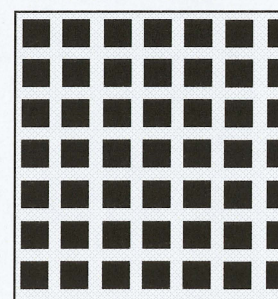
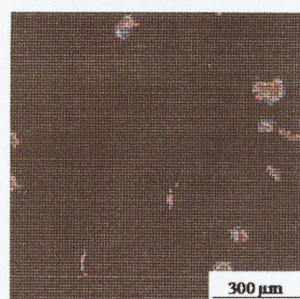
しかし、図 4-2-5 からは電子放出面内分布の均一性において視覚的な議論しか

出来ず、どのファクターが電界放出特性に影響を及ぼしているのか断定することが出来ない。そこで、それぞれのピラー高さ範囲において、各パターンサイズの電子放出面内分布を規格化し、電子放出サイトを電流密度の高い順に百分率表記で表したグラフ(図 4-2-12)を用いて、電界放出面内分布を定量的に解析した。最大電流密度に対して、電流密度が 10~100 %、1~10 %、0~1 %を示す電子放出サイトの範囲を A、B、C クラスと分類し、どの範囲の電子放出サイトが電界放出を支配しているのかを調べた。図 4-2-12 より、各パターンサイズにおいて、分類した 3 つのクラス(A、B、C)についての電子放出サイトの割合(図 4-2-13)と、総電流量に対する各クラス範囲内のトータル電流量の割合(図 4-2-14)を算出したものを示す。図 4-2-13 より、高い電子放出を示すクラス A でのエミッションサイトの割合は、どのパターンサイズにおいても 10 %以下の範囲を示し、エミッションサイトの割合が少ないことがわかる。最大電流密度の 1~10 %の電流密度を示すクラス B でのエミッションサイトの割合は、ピラー高さ約 60 μm において、パターン a : 48 %、パターン b : 28 %、パターン c : 10 %、パターン d : 9 %となりパターンサイズが大きくなるに従いエミッションサイトの割合が増加する傾向がみられ、異なるピラー高さにおいてもほぼ同等の傾向がみられた。低い電子放出を示すクラス C では、どのパターンサイズにおいても 50 %以上の高いエミッションサイトの割合を示し、支配的であることがわかる。図 4-2-14 は 3 つに分類した各クラスのエミッションサイトごとのトータル電流量を示しており、これによりどのクラスの電子放出サイトが放出電流量を支配しているのかがわかる。この図から、エミッションサイトの割合を支配していたクラス C では、どのパターンサイズにおいても電流量が少なく、面内からの電界放出に与える影響が小さいことがわかる。エミッションサイトの割合が比較的少ないクラス A では、いずれのサンプルにおいても総電流量に対する割合が大きい。クラス B では、クラス A の電流量には劣るものの、エミッションサイトの割合同様にパターンサイズが大きくなるに従い電流量が増加する傾向がみ

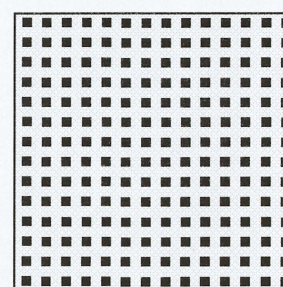
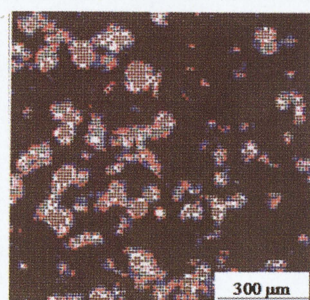
られた。これらの結果より，低い電流密度を示すクラス C のエミッションサイトは数が多いものの，そこからの放出電流量は電界放出特性にほとんど寄与せず，逆に高い電流密度を示すクラス A のエミッションサイトは数は少ないものの，そこからの放出電流量はトータル電流量に対する割合が大きいことが解る。そのなかでクラス B のエミッションサイトからの放出電流量は，クラス A に劣るもののトータル電流量に占める割合は無視できないほど大きく，また全エミッションサイト数に対する割合も A と比べるとはるかに多く，どちらもパターンサイズが大きくなるに従い増加する傾向がみられることから，クラス B のエミッションサイトからの電子放出が，パターンサイズの変化に伴う面内分布の変動に大きな影響を与えていることを示唆している。



① パターン b ブロック高さ



② パターン c ブロック高さ



③ パターン d ブロック高さ

図 4-2-10 電子放出面内分布・拡大図*5

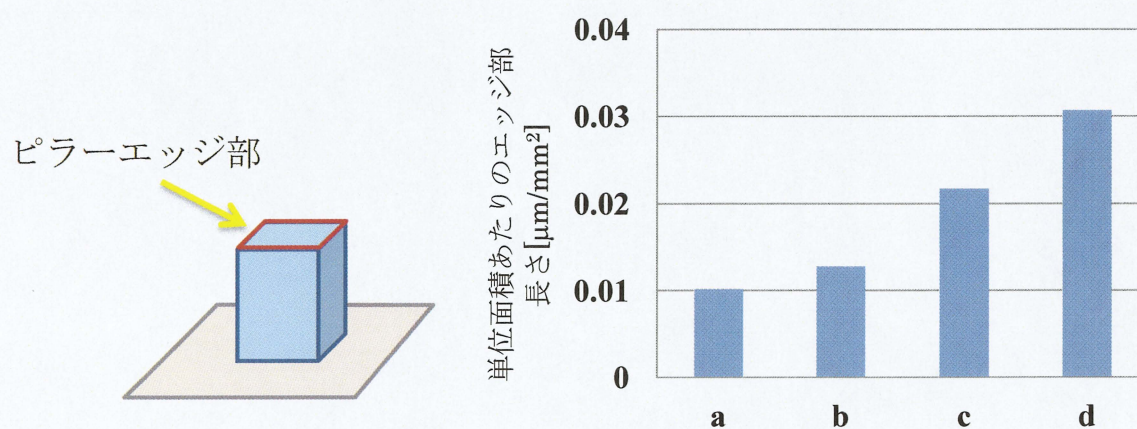


図 4-2-11 各パターンサイズの単位面積当たりのエッジ部長さ

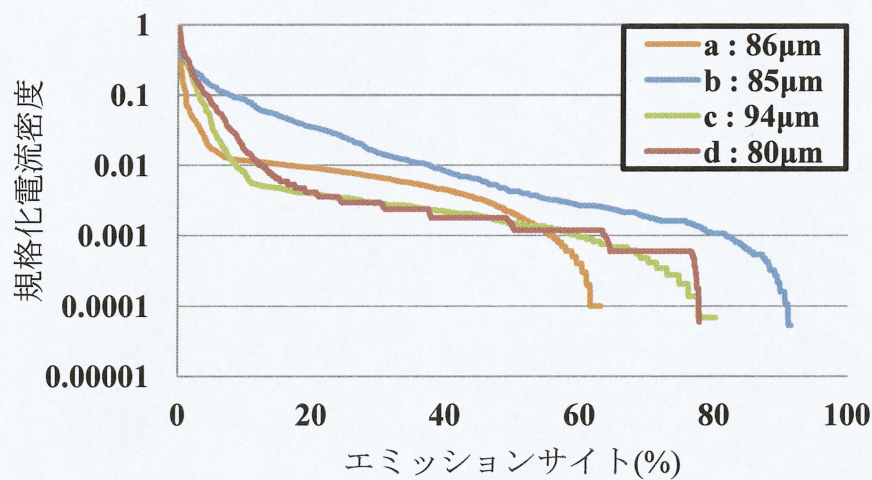


図 4-2-12-① 電子放出面内分布のパターンサイズ依存性(ピラー高さ 80~94 μm)

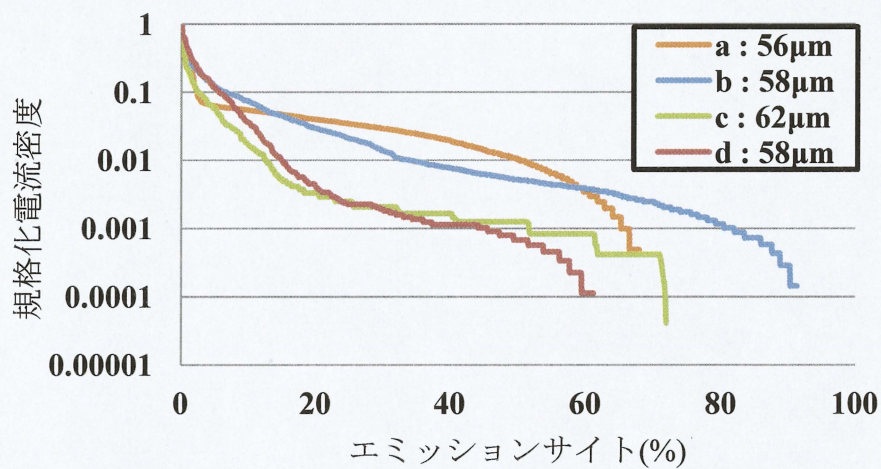


図 4-2-12-② 電子放出面内分布のパターンサイズ依存性(ピラー高さ約 60 μm)

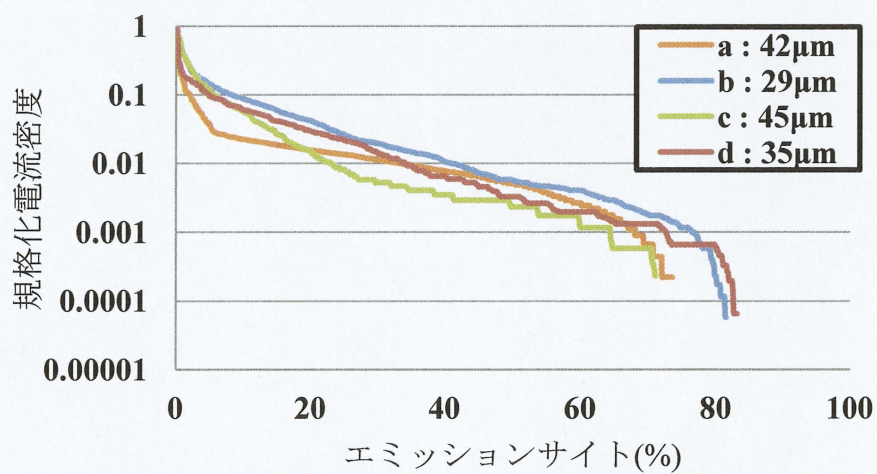


図 4-2-12-③ 電子放出面内分布のパターンサイズ依存性(ピラー高さ 30~45 μm)

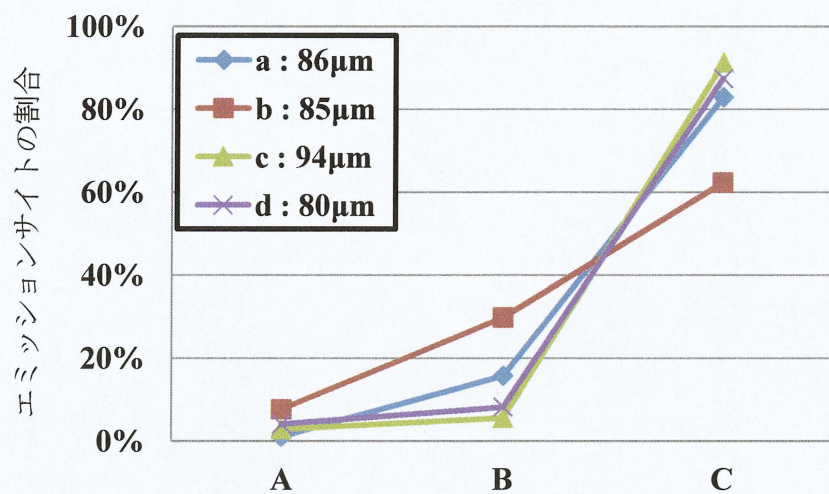


図 4-2-13-① 各クラスの電子放出サイトの割合(ピラー高さ 80~94 μm)

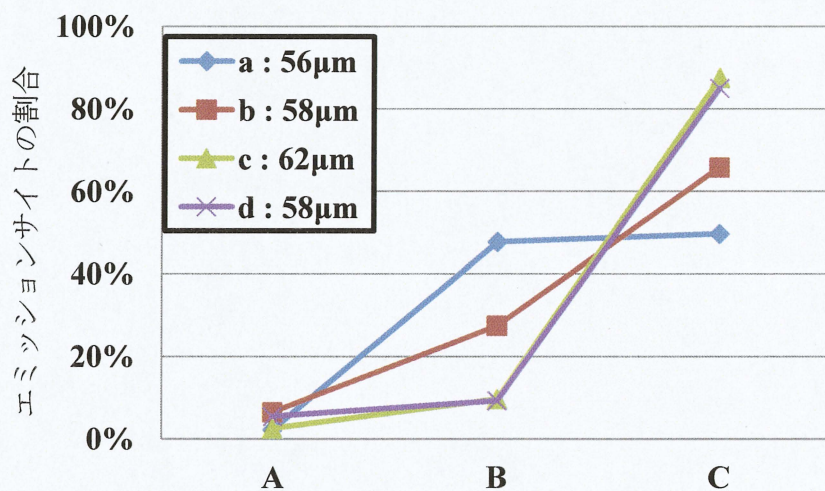


図 4-2-13-② 各クラスの電子放出サイトの割合(ピラー高さ約 60 μm)

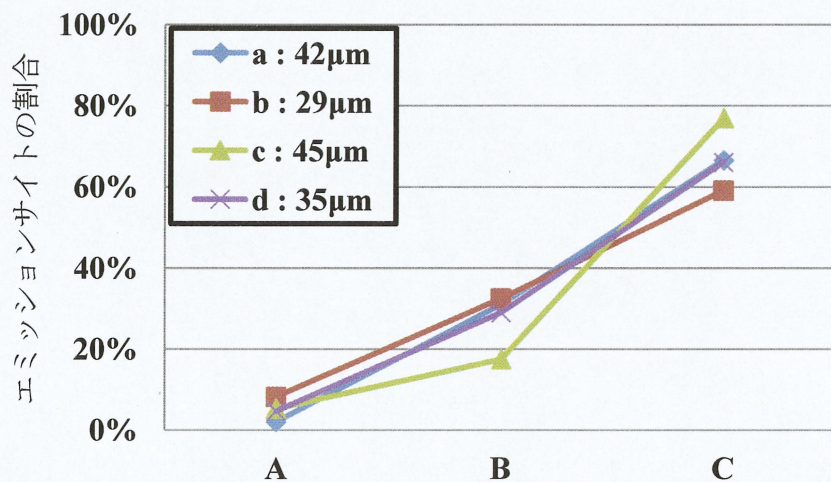


図 4-2-13-③ 各クラスの電子放出サイトの割合(ピラー高さ 30~45 μm)

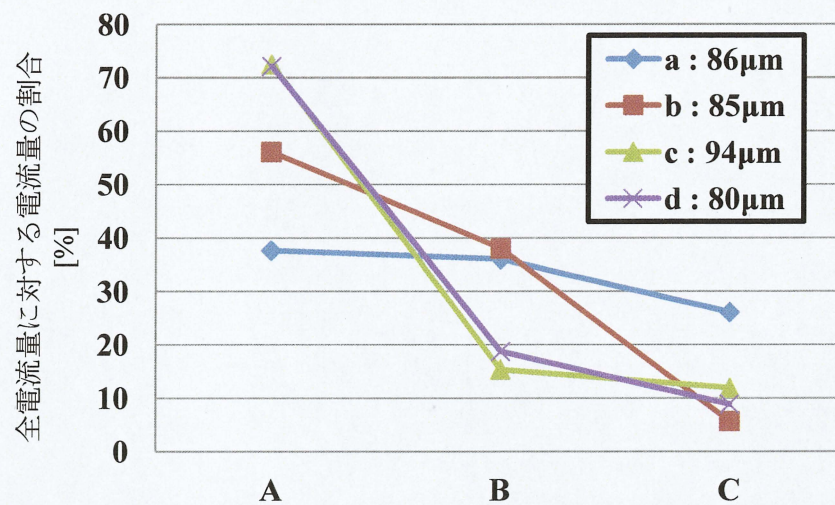


図 4-2-14-① 各クラスのトータル電流量の割合(ピラー高さ 80~94 μm)

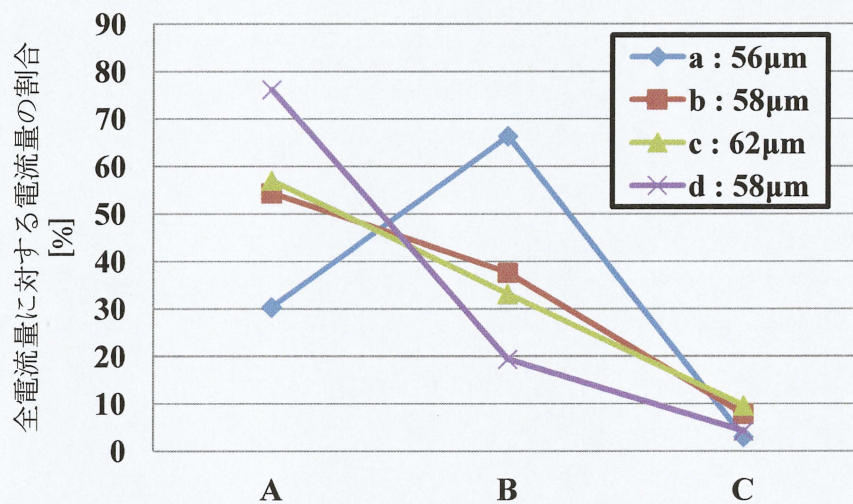


図 4-2-14-② 各クラスのトータル電流量の割合(ピラー高さ約 60 μm)

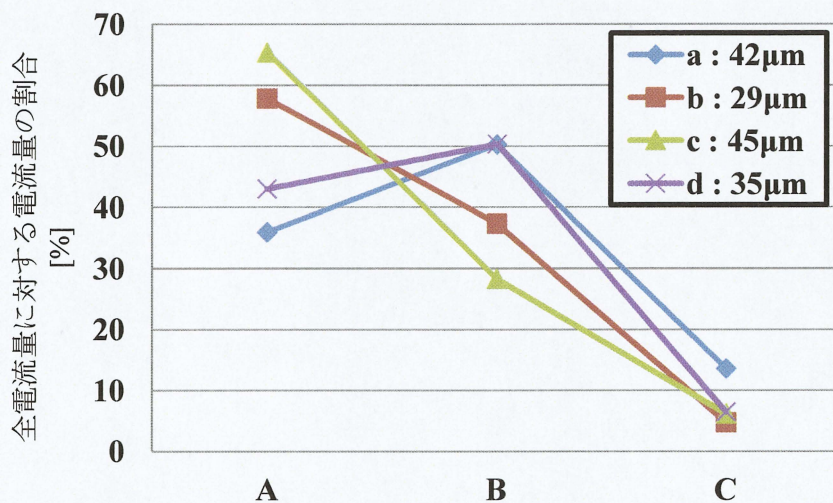


図 4-2-14-③ 各クラスのトータル電流量の割合(ピラー高さ 30~45 μm)

4-3-3 ピラー上における CNT 成長モルフォロジーの影響

以上の定量的な解析結果より、パターンサイズが大きくなることで I-V 特性、電界放出面内分布の均一性が向上する結果となった。先に示した 2-5-1 節より、ピラー間隔が電界放出特性に与える影響は少ないことから、ピラー自体の大きさが電界放出特性に影響を与えていると考えられる。パターンサイズの変化に伴いピラー自体の大きさも変化しており、ピラーエッジ部の長さや測定範囲内の CNT 成長領域も大きく変化する。ここで、各パターンサイズの CNT 成長領域を図 4-2-15 に示す。図より、パターンサイズが大きくなるに従い CNT 成長領域も大きく増加していることがわかる。先に示したように、電子放出はピラーのエッジ部のみではなく、ピラー中央部からもなされていることを考慮すると、CNT 成長領域が電界放出特性の変化に影響を及ぼしていると考えられる。CNT ピラーはマクロ的には形状が整っているが、ミクロ的には先端が分散した形状をしている(図 4-2-16)。これより、CNT 成長領域が増加したことにより CNT ピラーの先端形状がより分散状態となり、その結果、電子放出エミッタとして機能する CNT の数が増加したと考えられる。

以上の結果から、パターンサイズが大きい、つまり CNT 成長領域が大きいことで、ピラー先端形状がより分散し、電界放出しやすい CNT の数が増加したため電界放出特性(I-V 特性、電界放出面内分布)が向上したと考えられる。すなわち、電界放出特性を向上させるためには、CNT 成長領域を大きくすることが有効であると考えられる。

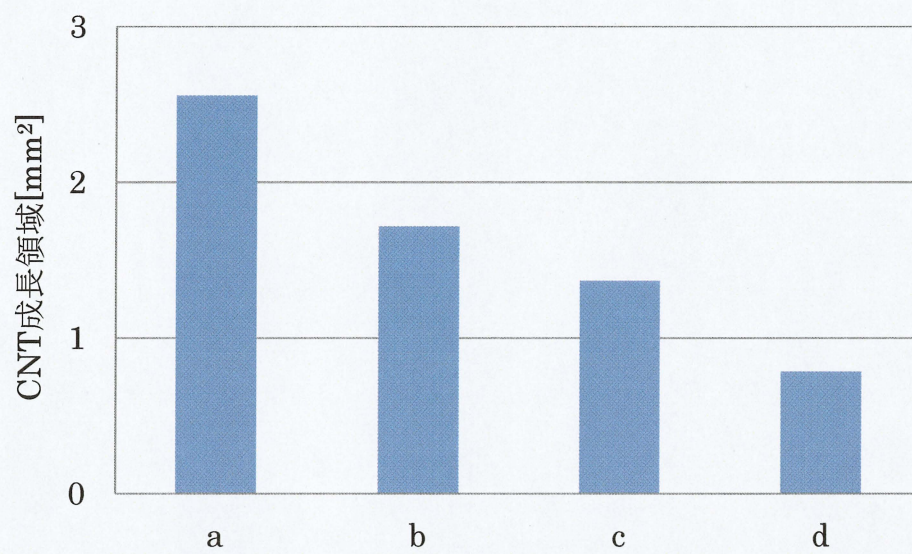


図 4-2-15 各パターンサイズの CNT 成長領域

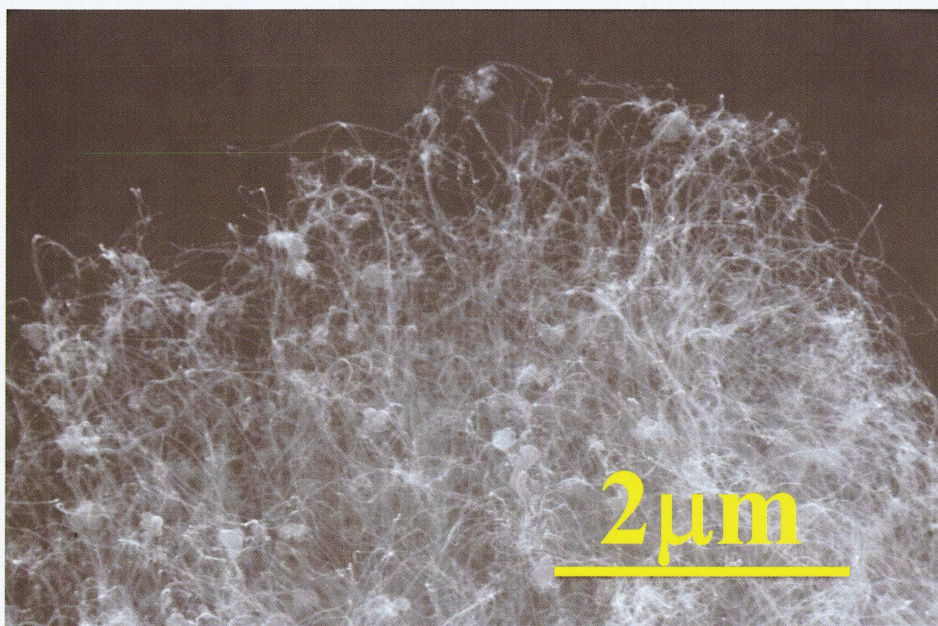


図 4-2-16 各ピラーサイズのアスペクト比とピラー高さの対応表

第5章 まとめ

本研究では、FED 応用に適した CNT ピラーアレイパターン探索を目的として、格子状にパターン形成した CNT ピラーアレイ基板のサンプルを作製し、そのサンプルからの電界放出特性を調べた。本研究のまとめを以下に述べる。

CNT ピラーアレイからの電界電子放出特性の測定結果

本研究では、CNT ピラーアレイサンプルの電界放出特性のパターンサイズ(個々の CNT ピラーの幅、間隔)が電界放出特性に及ぼす影響への依存性を調べた。その結果、CNT 薄膜のパターン形成により電界放出特性が向上することを確認できた。この効果は、パターンサイズに大きく依存した。

電界放出特性のパターンサイズ依存性は各パターンサイズのサンプル(a ~d)でそれぞれ異なる結果となった。パターン a サンプルでの Turn-On 電圧、電子放出面内分布は、ピラー高さの高い 86 μm を除くと良好な傾向がみられた。パターン b サンプルでの Turn-On 電圧、電子放出面内分布は、ピラー高さによらず良好となる傾向がみられた。パターン c サンプルでの Turn-On 電圧、電子放出面内分布は、いずれのピラー高さにおいても向上がみられなかった。パターン d サンプルでの Turn-On 電圧、電子放出面内分布は、ピラー高さ 35 μm の場合を除くと向上がみられなかった。一方、電界放出特性のピラー間隔依存性は間隔の異なる各サンプル(d ~f)で大きな変化はみられなかった。

以上の調査結果より、電界放出特性を向上させるためには、CNT パターンサイズ(ピラー幅)を少なくともパターン b サイズ相当の 200 μm にすることが望ましいことを示す結果が得られた。特にピラー間隔よりも CNT 成長面積に大きく影響を受けるため、CNT 成長面積を広げることが電界放出特性を向上させるうえで有効であることが分かった。これより、FED 応用への実現に向けた、最適な CNT ピラーアレイ構造の知見を得ることが出来た。

参考文献

1. 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).
2. 齋藤理一郎/篠原久典,カーボンナノチューブの基礎と応用: 培風館, (2004).
3. 田中一義,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).
4. 篠原久典/斉藤弥八,フラーレンの化学と物理, 名古屋大学出版会(1997)
5. 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).
6. 斉藤弥八,カーボンナノチューブ電界放出エミッタ, 化学同人(2001)
7. 伊藤順二,静電気学会誌,21,119, (1997)
8. 齋藤弥八,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)
9. Chin-CheKuoChen, Cheng-ChiehKao, Jin-ShouFang, KevinCheng, DavidYeh, Chun-Yen Hsiao, Te-Fong Chan Yao-Zong. Study of Optimal Design Simulation for Diode Type CNT-FED: TECO Group Research Institute, (2007).
10. M. Meyyappan, CARBON NANOTUBES. SCIENCE. AND. APPLICATIONS, CRC PRESS, (2004).
11. Hee Jin Jeong et al : Carbon, 42, 3003, (2004).
12. Jeremy L. Silan et al : Solid-State Electronics, 54, 1543, (2010).
13. Y. M. Wong et al : Diamond & Related Materials, 14, 2078, (2005).
14. R. C. Smith et al : Appl. Phys. Lett., 94, 133104, (2009).
15. 竹川仁士: 三重大学工学研究科電気電子工学専攻修士論文, (2004).
16. 金原粲(監) 白木靖寛/吉田貞史(編), 薄膜工学: 丸善株式会社, (2003).
17. H. Dai, A. G. Rinzler, N. Pasha, T. Andreas, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.*, **260** (1996) 471.
18. D. Takagi, Y. Homma, Suzuki, Y. Kobayashi, "In-situ SEM Observation of SWNT Growth", 29th Fullerene-Nanotubes General Symposium, (2005)
19. 栗原進, トンネル効果: 丸善株式会社, (1994).

- 20.R.Gomer, *FIELD EMISSION AND FIELD IONIZATION* , Harvard University Press (1961).
21. L.Nilsson et al : Appl.Phys.Lett, 76, 2071,(2000).
- 22.ShunjiroFujii,Shin-ichiHonda,HideyasuKawai,KazuhiroIshida,KenjiroOura,Mitsuhiro Katayama: Diamond and Related Materials, 17, 556,(2007).
23. CEPS-MFEL-MAN-01-0001 : 東京カソード研究所, (2000).
- 24.Jin-YanPanChen,Yun-LongGao,Chang-ChunZhuChao-yang:Displays, 30,114,(2009).
- 25.Koichi Hata et al :ultramicroscopy, 95, 139, (2003)

謝辞

本研究の遂行にあたり，終始熱心なご指導と貴重な御助言を賜った佐藤英樹准教授に深く感謝致します．また，本研究の遂行にあたりご協力頂いた電子設計システム研究室の畑浩一教授，真空蒸着装置を使用させて戴いた境界領域物性路研究室の飯田和生教授，エミッションプロファイラ装置を使用させて戴いた名古屋大学大学院の齋藤弥八教授に深く感謝致します．また，機械工学専攻の高橋裕先生，分子素材工学専攻の小塩明先生には本論文を査読して頂いたことを深く感謝致します．

また，共に一年間の研究生活を過ごした修士 2 年の渡辺将章君，澤口大樹君に深く感謝致します．並びに，当研究室の本研究の遂行にあたり御協力頂いた当研究室の研究生，当研究室の卒業生の方々に深く感謝致します．