レーザ照射処理を施したカーボンナノチューブの 電子放出特性の切片傾きチャートによる解析*

河村 嘉徳^{*1}・石津 勝之^{*1}・後藤 康仁^{*1}・辻 博司^{*1}
石川 順三^{*1}・中田 修平^{*2}・奥田 莊一郎^{*2}

Seppen-Katamuki Analysis of Field Emission from Carbon Nanotubes after KrF-excimer Laser Irradiation

Yoshinori KAWAMURA, Katsuyuki ISHIZU, Yasuhito GOTOH, Hiroshi TSUJI,
Junzo ISHIKAWA, Shuuhei NAKATA and Souichiro OKUDA

Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University,
Kyotodaigaku-Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan
Mitsubishi Electric Corporation, 8-1-1 Tsukaguchi-honmachi, Amagasaki 661-8661, Japan

(Received October 28, 2004, Accepted January 8, 2005)

We measured the field electron emission properties of carbon nanotubes (CNTs) with and without laser irradiation. As a result, the threshold voltage was found to decrease by laser irradiation. However, the improvement for current stability was not observed so much. Analyzing the emission characteristics with using Seppen-Katamuki (S-K) plot, it was found that the structural change of CNTs caused the decrease of the turn-on voltage. And we roughly estimated the shape of the CNTs emitter with S-K plot.

1. はじめに

カーボンナノチューブ (Carbon nanotube: CNT) はフィールドエミッションディスプレイ (Field emission display: FED) 用の電子源として期待されているものである。しかし、FEDとして利用するには、画素の均一発光性向上や駆動電圧の低減などの問題点が残されている。この解決策として、CNTを配向させる方法が盛んに研究されている。その一方で、無配向のCNTにレーザ照射することで表面形状が変化し、電子放出特性が改善する現象を利用することが考えられている¹⁾。この方法は、FEDデバイスとして用いる際の大面積化が可能であり、またコスト面でも有利である。

レーザ照射による電子放出特性の改善は、主に表面形状が変化することで生じていると考えられる²⁾。今回、レーザ照射によるCNTの形状変化がどの程度なのかを電子放出特性から見積もることを試みた。フィールドエミッタの形状について知る方法の1つとして、電界分布を測定する方法が考えられる。これは、エミッタ・コレクタ間隔を変化させて電子放出特性を測定することで得ることができる。この方法によりCNTエミッタ形状についての情報を得ることができる。しかし、FEDデバイス进行评估することを考えた場合、エミッタ・コレクタ間隔を変化させることは困難である。そこで、我々は他の方法でのエミッタ形状評価の可能性を検討した。

電子放出特性の評価には、一般にFowler-Nordheimプロット (F-Nプロット) が広く用いられている。これまで、

Fig. 1 S-K chart.

我々はF-Nプロットの切片と傾きをそれぞれ横軸、縦軸にとった切片傾きチャート (S-Kチャート) を用いた評価を行ってきた。このS-Kチャートでエミッタの仕事関数や先端曲率半径はFig. 1に示すような傾向があることを実験的に示してきた^{3,4)}。S-Kチャートによる解析はマクロな形状の既知なものにおいて、その先端曲率半径や仕事関数を相対的に比較することが可能であった。最近、形状の異なるものにおいても、ある程度の仮定を置くことで評価することができるようになってきた⁵⁾。本論文では、S-Kチャートを用いて特定の電極間隔の点でCNTエミッタの形状に関する情報を得ることを試みた。

2. 実験方法

2.1 測定試料

試料であるCNTは化学気相成長法 (CVD) により作製した多層ナノチューブ (MWCNT) である。このCNTを、表

* 平成16年10月28日 第45回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 京都大学大学院工学研究科電子工学専攻 (〒615-8510 京都市西京区京都大学桂)

^{*2} 三菱電機株式会社先端技術総合研究所 (〒661-8661 尼崎市塚口本町 8-1-1)

Table 1 CNT sample list

sample name	laser energy density
#1	—
#2	86.4 mJ/cm ²
#3	704 mJ/cm ²

面に透明導電膜を施したガラス基板上に印刷法により 2 mm 角にパターニング形成したものをを用いた。一部の試料へは空气中で波長 248 nm, パルス幅 16 ns の KrF エキシマレーザを 1 ショット照射した。試料を Table 1 に一覧する。

2.2 測定方法

測定はエミッタ・コレクタから成る二極管構造を用いて行った。コレクタには、0.1 mmφ のタングステン線を直流電解研磨により先鋭化した先端曲率半径 500 nm の針状コレクタを用いた。エミッタ・コレクタ間隔は直線導入機とピエゾ素子を用いて 1.5 μm から 30 μm の間で変化させ電子放出特性を測定した。測定前には、数百 nA を 3 から 4 時間の間流し続けることでエージングを行った。また、放出電流の 180 秒間の時間変動も合わせて測定した。測定は、残留ガス圧力 1.0×10^{-7} Pa 程度の超高真空中で行った。

Fig. 2 Emission characteristics of CNTs: (a) Current-voltage characteristics and (b) Fowler-Nordheim plot.

3. 測定結果

3.1 電流電圧特性

Fig. 2(a), (b) に電流電圧特性, F-N プロットをそれぞれ示す。これらは、コレクタ・エミッタ間距離が 1.5 μm での結果である。この図から明らかなように未照射の試料に比べ、照射後の試料ほど低電圧から電子放出が起きている。また、照射エネルギーの高いものほど電子放出特性の大きな改善が見られた。

3.2 放出電流の時間変動

Fig. 3 にレーザ照射前後の電流変動を示す。レーザ照射によって、閾値電圧は低下したものの、電流変動においては大きな改善は見られなかった。

3.3 S-K プロット

Fig. 4 に電極間隔 1.5 μm で得られた電流電圧特性を S-K プロットしたものを示す。チャート上の複数の点は、同じ試料を数回測定した結果をプロットしたものである。すべての試料で、同一試料のプロット点が直線上に分布することが読み取れる。この現象は以前から報告されているものである。我々はこの S-K チャート上での直線の傾き $-A$ に着目した。

この S-K チャート上での直線分布は他の電極間距離においても確認された。その S-K チャート上での傾きと電極間距離の関係を Fig. 5 に示す。この傾き $-A$ はコレクタ・エミッタ間距離に対してほぼ線形であった。傾きの絶対値 A はレーザ未照射のものに比べ、照射後ほど小さいものであった。

Fig. 3 Typical examples of the current fluctuation.

Fig. 4 Seppen-Katamuki plot of F-N characteristics.

Fig. 5 Relationship between emitter-collector distance and slope of S-K chart.

4. 考 察

これまでのS-Kチャートについての実験的及び理論的理解では、S-Kチャート上での傾き $-A$ は

$$-A = b\phi^{3/2}kr_n \quad (1)$$

と表すことができる⁵⁾。 $b = 8\pi\sqrt{2m}/3he$ であり、 ϕ はエミッタの仕事関数、 r_n は定数である。 k は

$$\beta = 1/kr \quad (2)$$

で表されるものである。 β は電界変換係数と呼ばれるものであり、エミッタ形状を示すものである。ここでの r は先端曲率半径を意味し、 k はマクロな因子と呼んでいるものである。

一般にFig. 6に示すような平行平板上に微小な突起がある場合の電界は

$$F = \left(m + \frac{h}{r}\right) \frac{1}{d_{EC} + h} V \approx \frac{h}{d_{EC}} \frac{V}{r} \quad (3)$$

で表される。 m は突起の形状により多少変化する定数であるが、 h/r に比して十分小さいと推測されるので無視する。 h は基板表面からの突起の長さである。 $F = \beta V$ であるので、

$$k = \frac{d_{EC}}{h} \quad (4)$$

Fig. 6 Model for analysis of emission characteristics.

Table 2 Estimated length of CNTs

sample name	$-A$ (V)	k	h (μm)
#1	900	17.3	1.8
#2	650	12.5	2.4
#3	450	8.6	3.5

と表すことができる。つまり、基板上に垂直に孤立したCNTが1本存在するとした極めて単純化したモデルが成り立つと、CNTの長さは

$$h = \frac{d_{EC}}{k} \quad (5)$$

と表される。ただし、(1)式での r_n はPtエミッタについて実験的に得られた値であるためCNTに適応できるかははっきりしないが今回 $r_n = 1 \text{ nm}$ 程度であると仮定し、また仕事関数 ϕ を4 eVであると仮定すると、CNTの長さ h を見積もることができる。例として、 $d_{EC} = 30 \mu\text{m}$ のところ長さ h を見積もった結果をTable 2に示す。表のようにCNTの長さはレーザ照射によりおよそ2倍の長さになっていると考えることができる。

これまでの議論は仕事関数がレーザ照射により変化しないとの仮定の下で行ってきた。(1)式で k を計算したが仕事関数 ϕ が変化すれば、 k の値も変化する。仮に、レーザ照射による電子放出特性の変化が ϕ によるもののみと考えると、高密度レーザ照射した試料ではその ϕ の値は2.5 eVとなり、このような値は考えがたい。仮に、レーザ照射による ϕ の変化が高密度レーザ照射のもので10%であったとすると、CNTの長さは $3 \mu\text{m}$ と見積もることができる。いずれにしても構造変化が大きいと言うことができる。

5. ま と め

レーザ照射によるCNTの電子放出特性の変化を調べた。その結果、高密度エネルギーでレーザ照射したものの電子放出特性の改善が確認された。この改善要因として、表面形状の変化が支配的であると考えられる。このことから、S-Kチャートでの関係式から、CNTの形状変化がどの程度であるかを極めて単純化したモデルにおいて解析を試みた。CNTの長さがレーザ照射により2倍程度になっていることが推測された。単純化したモデルの下ではあるが特定の電極間隔の点でCNTエミッタの形状を評価することができた。

今後は、より現実に近いモデルでの評価について検討する予定である。

謝辞

本研究はカーボンナノチューブ FED プロジェクトの研究として新エネルギー・産業技術総合開発機構の補助を受けて行われました。ここに感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) W. J. Zhao, N. Kawakami, A. Sawada and M. Takai: J. Vac. Sci. Technol., B **21** (2003) 1734.
- 2) 細野彰彦, 白石哲也, 瀧 智英, 中田修平: 第65回応用物理学会学術講演会, 講演予稿集, 4a-V-8 (2004) p. 846.
- 3) J. Ishikawa, H. Tsuji, K. Inoue, M. Nagao, T. Sasaki, T. Kaneko and Y. Gotoh: Jpn. J. Appl. Phys., **32** (1993) L342.
- 4) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, M. Nagao and K. Inoue: J. Vac. Sci. & Technol., B **11** (1993) 403.
- 5) Y. Gotoh, N. Nagao, D. Nozaki, and K. Utsmi, K. Inoue, T. Nakatani, T. Sakashita, K. Betsui, H. Tsuji and J. Ishikawa: J. Appl. Phys, **95** (2004) 1537.