カーボンナノチューブの電界放射測定と
電界イオン顕微鏡による評価*吉村 敏彦^{*1}・稲見 和則^{*1}・山下 洋司^{*1}

(受理2003年11月6日, 掲載決定2004年1月10日)

Field Emission Measurement and Evaluation
by Field Ion Microscope of Carbon NanotubeToshihiko YOSHIMURA^{*1}, Kazunori INAMI^{*1} and Youji YAMASHITA^{*1}^{*1}Department of Mechanical Engineering, Kure National College of Technology
2-2-11 Agaminami Kure, 727-8506 Hiroshima

(Received November 6, 2003, Accepted January 10, 2004)

Using the simple sample which equipped a needlelike sample of tungsten with the carbon nanotube, V-I measurement of Multi-wall carbon nanotube (MWNT) was able to be performed and an FEM image and FIM image were able to be observed. In the measurement of the V-I characteristic, MWNT with low threshold value of voltage was found out. Further, in FEM observation, a five member ring which constitutes NT tip were recognized. Six member rings which constitute NT were also found in FIM observation.

1. 緒 言

カーボンナノチューブ¹⁾は, 形状と導電性を利用した用途開発が行われ, フィールドエミッションディスプレイ (FED) 用の電子銃や燃料電池の電極材料, 構造強化材, 導電性添加材, 走査型プローブ顕微鏡の探針²⁾等幅広い応用が期待されている³⁾. また, カーボンナノチューブからの電界放出については, 1995年に初めて報告され^{4,5)}, 1998年にナノチューブ電界放出電子源を有する発光ディスプレイが試作された⁶⁾.

針状プローブを用いたナノレベルの分析技術は, 電界電子放射顕微鏡 (Field Emission Microscopy, FEM), 電界イオン顕微鏡 (Field Ion Microscopy, FIM)⁷⁾, アトムプローブ (Atom Probe, AP), 走査プローブ顕微鏡 (SPM), 走査型アトムプローブ (SAP)⁸⁾へと様々な機能を有する分析技術へと進歩を遂げてきた.

本研究では, 1991年に発見されて以来¹⁾, 様々な分野で実用化が始まったカーボンナノチューブの V-I 特性を調べるとともに, 針状プローブの基本技術である FEM および FIM で観察し検討を行った.

2. 実験方法

実験に使用したカーボンナノチューブは, 触媒分解法で製作した多層ナノチューブ (MWNT, 東京プログレスシステムズ製) である. Fig. 1 に示すように, 呉高専の FIM-FEM 装置では, 試料の向きを 180° 変えることにより V-I 測定や FEM 像観察と, FIM 観察を切り替えることができる. FEM 像観察および FIM 観察では, シェブロン型 MCP を備えたスクリーンを用いた. V-I 測定では, MCP の前に直径 30 mm の平板電極を切換え式で挿入し, 室温でエミッション電流を測定した. また, 試料と電極間の距離は 30 mm とした. また FIM 像観察では, 試料を液体窒素温度まで冷却し, Ne ガスを映像ガスとして用いた.

Fig. 2 に示すように, タングステン下地針状試料の先

* 平成15年11月13日 第44回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 呉工業高等専門学校機械工学科 (〒737-8506 広島県呉市阿賀南2丁目2番11号)

Fig. 1 FEM-FIM instrument.

Fig. 2 MWNT specimen for FEM-FIM measurement.

端に、Cペースの電導性接着剤でナノチューブを装着した。平板試料にナノチューブを装着する場合と異なり、針状下地金属にすることにより装着領域を限定することが可能になり、1本のNTが装着した試料を作成することができるようになる。通常タングステン(FEM・FIM観察では、先端の曲率半径が100 nm以下の鋭い針状試料を作成するが、NTを装着する本研究では、下地金属のみでは観察されない曲率半径の大きい試料を用いた。なおナノチューブの装着は、2500倍まで拡大できる光学顕微鏡で観察しながら行った。

3. 実験結果

Fig. 3にフェロセン-キシレンの混合ガス(0.4 kPa)中の触媒反応で生成したMWNTのV-I特性を示す。電流が流れ始める電圧閾値は、470 Vと高い値になっている。ここで、電圧の昇圧と減圧のカーブが異なるのは、カーボンナノチューブの表面に存在した酸化膜の影響があるものと考えられる。フェロセン-キシレンの混合ガス(2 kPa)中の触媒反応で生成したMWNTのV-I特性をFig. 4に示す。閾値電圧は60 Vとなり、0.4 kPaの場合に比べて非常に低い値になっている。混合ガ

Fig. 3 V-I characteristic of MWNT. (Catalyst decomposition: 0.4 kPa ferrocenexylene mixture gas)

Fig. 4 V-I characteristic of MWNT. (Catalyst decomposition: 2 kPa ferrocenexylene mixture gas)

ス圧によって生成されるMWNTの相違が、如何なるメカニズムでFE特性に差をもたらすかは今のところ不明であるが、TEM写真等から判断すると、Fig. 4のMWNTの方が直径や層数、開口、閉口等が影響しているのではないかと推定される。従来行われたシリコンエミッタ先端に成長させたSWNTの閾値電圧⁹⁾の値よりも高いが、このような簡便な試料を用いて、大量生産が可能な触媒反応により作成した多層ナノチューブのV-I特性を測定できることが分かった。また、NTを装着する下地を針状にすることにより、分析NTを特定することが可能である。

Fig. 5は、MWNTのFEM像である(印加電圧-600 V, 真空度 10^{-7} Pa)。スクリーンの端で観察されているため、全体像は現れていないが、閉口NTを構成する五角形リング(五員環)の一部が認められる。本結果は、従来の研究¹⁰⁾と一致する。しかしながら従来の研究では、五員環の中心が暗く、隣接したリングが観察されている。本研究でこのような多数のリングが認められな

Fig. 5 FEM image of MWNT. (Back ground pressure: 2×10^{-6} Pa, Applied voltage: -600 V)

Fig. 6 FIM image of MWNT. (Imaging gas: Ne, gas pressure: 2×10^{-3} Pa, Applied voltage: $+8000$ V)

ったのは、NTを加熱処理（フラッシング）しなかったためと考えられる。本研究では、カーボンベースの電導性接着材で装着しているため、試料の加熱が制限される。

Fig. 6にMWNTのFIM像を示す。映像ガスとしてHeガスを用いると、明確なMWNTのFIM像を観察することができなかった。これは、MWNTを構成する炭素原子の蒸発電界が、Heガスのイオン化電界よりも低かったためであると考えられる。なお印加電圧は、 $+8$ kVで、Neガス圧は 2×10^{-3} Paであった。通常金属や合金のFIM観察では、結晶構造の指数面に対応したリングパターンが観察される。ここで、針状試料先端は電界蒸発により半球形状になり、その半球面は(110)面や(100)面等の低指数面、および高次の指数面から構成される。また、各指数面は個々の原子が円形に配列され、同心円状に並んだパターンとなる。しかしながら本研究のNTの場合では、そのような同心円状のリングパターンは見られない。これは、NTの原子配列が半球形状ではなく、円筒形状をしているためであると考えられる。Fig. 6において、像の中心部や周辺部にナノチューブを構成する六方格子（六員環）が観察される。NTは、

炭素原子が六角形状に並んだ六員環が組み合わさって構成される円筒物質である。個々の輝点はMWNTの側面を構成する原子に相当し、細長い像になっているのはNTの円筒側面が映像化されているためと考えられる。FIM像を構成する各輝点が縦長になっているのは、先端の電界分布が歪んでいることに起因する。しかしながら、この電界分布の歪みがカーボンナノチューブ自身の断面方向の歪によるものかについては、今後の検討課題である。以上のように、FIMを用いるとナノチューブの原子配列の直接観察が可能であることが明らかになった。

今後は、針先の原子分布を立体的に観察することができる3次元アトムプローブでMWNTの水素のトラップ状況¹¹⁾を評価する。さらに、ヘリウムと大気の混合ガス中のアーク放電で生成される球状物質についても検討を進めて行きたい。

4. ま と め

W下地針状試料にカーボンナノチューブを装着した簡易な試料を用い、MWNTのV-I測定を行い、FEM像やFIM像観察を観察することができた。

- (1) V-I特性の測定では、閾値電圧の低いMWNTが見出された。
- (2) FEM観察では、NT先端を構成する五員環を観察することができた。
- (3) FIM観察では、NTを構成する六員環が認められた。

なお本研究は、勸ひろしま産業振興機構の研究助成を受けて行ったものである。

【文 献】

- 1) S. Iijima: Nature, **354** (1991) 56.
- 2) 大澤秀一: Daiwa Institute of Research (2002-3).
- 3) H. Dai, J. H. Hafner, A. G. Rinzler, D. T. Colbert and R. E. Smalley: Nature, **384** (1996) 147.
- 4) A. G. Rinzler et al.: Science, **269** (1995) 1550.
- 5) W. A. de Heer, A. Chatelain and D. Ugarte: Science, **270** (1995) 1179.
- 6) Y. Saito, S. Uemura and K. Hamaguchi: Japanese Journal of Applied Physics, **37** (1998) 346.
- 7) E. W. Meoller: Z. Physik, **136** (1951) 131.
- 8) O. Nishikawa and M. Kimoto: Applied Surface Science, **76/77** (1994) 424.
- 9) 松本和彦（産総研）: 日本経済新聞, 平成14年4月5日.
- 10) Y. Saito, K. Hata and T. Murata: Jpn. J. Appl. Phys., **39** (2000) L271.
- 11) T. Yoshimura and Y. Ishikawa: Journal of Vacuum Science & Technology A, **20** 4 (2002) 1450.