

氏名	野口 恒行
学位（専攻分野）	博士（工学）
学位記番号	総研大甲第 844 号
学位授与の日付	平成 17 年 3 月 24 日
学位授与の要件	高エネルギー加速器科学研究科 加速器科学専攻 学位規則第 6 条第 1 項該当
学位論文題目	大電流を目的とした多層カーボンナノチューブの電界電子放出特性改善に関する研究
論文審査員	主査 教授 大澤 哲 教授 細山 謙二 教授 小林 仁 教授 古屋 貴章 助教授 加藤 茂樹 名誉教授 小林 正典（高エネルギー 加速器研究機構）

電子ビームを放出する機能を持った機器において、最も研究開発が遅れているのは、電子発生 の根元となる電子エミッター部である。その理由は、エミッター素材、特にエミッター表面に高度な特性とその維持を要求しているからである。そのエミッター部での課題は、エネルギーと方向の揃った大強度の電子ビームをいかに微小空間から発生させ、しかも、いかに長寿命を維持できるかである。しかし、最も汎用的に用いられている熱電子放出型では、これらの課題解決が困難であるため、電界電子放出型エミッターの素材開発に重点を絞った研究が長く続けられてきた。そして、1991年にカーボンナノチューブ (CNT) が発見されてから、電子エミッター開発の様相は一変する。その理由は、他の金属性のエミッターに比べ仕事関数は大きいものの、始めからナノメートルサイズの金属的または半導体的特性を持った高強度の材料が得られたからである。しかし、未だCNTとしての優れた特性を引き出せずにいる。そのため、レーザーアブレーション等の方法により電界電子放出特性を改善する試みが数多くなされているが、これらは電子エミッター基板上的CNTの面密度やアスペクト比を制御することを試みた方法であり、CNTそのものの特性改善を狙ったものではない。本研究では、CNTの素材として広く応用が期待されている多層カーボンナノチューブ (MWNT) を選択した。そして、MWNTの電界電子エミッターとしての特性を十分に引き出すために、MWNTそのものを改質するといった従来と全く異なる方法を新規に考案し、大電流電子源を実現することを目指した。

その第1は、電界集中係数の増加と仕事関数の減少のどちらにも寄与し得る超微粒子 (RuO_2 及び OsO_2) のMWNTへの担持である。その理由は、 RuO_2 及び OsO_2 は電気抵抗がステンレス並みに低く、超微粒子に成り易い酸化物であり、強力な酸化剤である RuO_4 及び OsO_4 を出発物質として使えば、高温でも安定な酸化物としてMWNTに担持が可能であるからである。この四酸化物を出発物質として使う RuO_2 の担持方法には液相法と気相法があるが、液相法の方がより簡易であり、担持量制御や担持効率の点でより優れていることが判明した。また、担持量測定方法も紫外線吸光度分析法 (UV) によって確立することができた。処理したMWNT試料を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察した結果、MWNTに直径1~2 nmの超微粒子が担持されていることが判明し、それらが全てMWNT表面にあると仮定して担持面密度を算出した結果、10~20%の値を得た。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型分光計 (EDS) にて、担持された超微粒子にはルテニウムが含まれていることが確認された。さらに、X線光電子分光法 (XPS) では化学量論比として RuO_2 の形態による存在が確認でき、カーボンに対する RuO_2 の原子数密度は約15%となり、TEM画像から算出した結果と良い一致を示した。

第2は、MWNTと基板を接合させること、いわゆる「根付け処理」である。この処理は高電界大電流の条件でも安定した電子放出を継続させるため、クーロン力と熱負荷によるMWNTの消失を防止することを目的として行った。

次に、このように作成した試料の電界電子放出特性を測定するための装置は、予想された残留ガス吸着の問題やイオン化された残留ガスによるスパッタリングの問題等を

避けるために、残留ガス圧の極めて低く、その質も優れた極高真空システムを設計・製作した。特に、測定部において多量の脱ガスが予想されるアノードにはガス放出が少なく高融点材料であるグラファイトを採用した。また、迅速な測定のために複数の試料を同時に装填可能なロードロックを用意した。

これらの方法と試験装置の採用の結果、電界電子放出特性が大幅に改善され、 $4\text{ V}/\mu\text{m}$ という低い直流電界にて $50\text{ mA}/\text{cm}^2$ の大電流密度を得ながら、安定して10000時間以上の寿命を、実現することができた。さらに、大電流を得る試みでは、 $500\text{ mA}/\text{cm}^2$ もの大電流密度を2時間維持することに成功し、加えて、数十秒という短時間ではあるが、世界最高値である $780\text{ mA}/\text{cm}^2$ の電流密度を直流連続電界条件にて実証した。このように電界電子放出特性が大幅に改善された理由は、 RuO_2 及び OsO_2 の担持によりエミッションサイトが顕著に増加したからであり、また、根付けのための高温処理により欠陥の多いMWNTに混入していた不純物である炭素化合物を除去し、エミッションに寄与するMWNTを露出させたからであると推測した。そして、大電流にもかかわらず長寿命を達成し得た理由は、主に根付けによりMWNTと基板との接合部の機械強度、熱伝導、及び電気伝導が改善されたため、電界によるMWNTの消失を防止できたことにあると結論付けた。その上、 RuO_2 及び OsO_2 の担持により低い電界にて大電流が得られたことで、電界によるMWNTの消失が減少した効果も長寿命達成に寄与しているものと推定した。

さらに、実用に供することを考慮して、代表的な残留ガス種の電界電子放出特性への影響を詳細に調べた。その結果、本研究にて改善したMWNTは、他の電界電子放出型エミッターに比べ抜群の耐久性があることが確認できた。そして、各種残留ガス存在下における電界電子放出特性の様々な挙動は、ガス分子吸着による仕事関数の増減とスパッタリングによるMWNTの損耗の2つに原因を求めることで説明が可能であることを示した。

以上より、本研究は、CNTの電界電子放出特性に関する研究の現状に照らしても、非常に優れた成果を生み出したと思われる。今後に残された課題としては、担持と根付け処理の最適化を行い、直流で $1\text{ A}/\text{cm}^2$ 以上の電流密度を安定して放出させること、そして、各種残留ガスの影響をより詳細にかつ定量的に評価し、エミッターとしてのCNTの最適な動作条件を明確にすることである。

論文の審査結果の要旨

野口恒行氏の論文は、電界電子エミッターである多層カーボンナノチューブ (MWNT) の電子放出特性改善に関するものである。MWNT 単体では電子放出密度が驚異的な値になるが、バルクで使った場合は、平均の電子放出密度が熱電子陰極に及ばない状況が続いていた。野口氏はこれを打破するために 2 種類の改善方法を考案し、MWNT バルクの電界電子放出密度と寿命が大幅に増大することを実証した。

野口氏の第 1 の改善点は、MWNT の表面状態に関するもので、電子放出密度の増大につながった。野口氏は、強力な酸化剤 (RuO_4 及び OsO_4) を用いて、MWNT の表面に酸化物 (RuO_2 又は OsO_2) を担持した。そして透過型電子顕微鏡 (TEM) 等を用いて、この酸化物 (RuO_2) が MWNT の表面に超微粒子 (直径 $1 \sim 2 \text{ nm}$) の状態で担持されており、その超微粒子の表面から MWNT 本体よりも高い密度で電子が放出されていること示した。同時に、電界電子放出特性が大幅に改善された理由は、 RuO_2 及び OsO_2 の担持によりエミッションサイトが増加したためであることを明らかにした。

次に行った第 2 の改善は、MWNT とベース金属との接合に関するもので、いわゆる「根付処理」である。これは MWNT バルクを Ti 箔上で高温処理して両者の接合を強固にする技術である。この処理により MWNT の消失が防止され、MWNT バルクの電子エミッターとしての寿命が改善された。根付処理の有無を比較して、野口氏はこのことを明らかにした。また高温処理は、欠陥の多い MWNT に混入していた不純物である炭素化合物を除去するという、別の効果があり、その結果エミッションに寄与する MWNT が露出し、電子放出密度を増大する可能性を示唆した。

その後、野口氏は、根付処理と RuO_2 担持という 2 種類の改善を施した MWNT で、700 時間の耐久試験を行い、直流電流 (40 mA/cm^2) を固定したときに印加電圧がどのように増加するかを測定した。その結果から、野口氏は、25%まで印加電圧が上昇するのに要する時間を MWNT の寿命と仮定すると、その寿命が 10000 時間になるという見通しを示した。 500 mA/cm^2 ではこの寿命が 2 時間まで激減するが、電界電子放出密度の大幅な改善は大きな進歩である。

さらに野口氏は、実用に供することを考慮して、代表的な残留ガス種の電界電子放出特性への影響を詳細に調べた。その結果、 RuO_2 を担持した MWNT は、担持しない MWNT よりも耐久性があることを確認した。また、各種残留ガス存在下における電界電子放出特性の様々な挙動は、ガス分子吸着による仕事関数の増減とスパッタリングによる MWNT の損耗の 2 つの原因によって説明できる可能性を示した。

2005 年 1 月 19 日の午後 14:00 から 18:00 にわたり、野口氏の論文審査および試験を行った。研究内容についての発表に続き、随時、審査員による質問と野口氏による回答が長時間にわたって行われた。

野口氏は、研究内容について明確な理解を示しており、また、審査員の質問に対して的確な回答を行うことができた。このことは、野口氏がカーボンナノチューブの電界電子放出の特性改善に関して博士として十分な学識を有することを証するものである。

なお、野口氏の博士論文は日本語で書かれているが、その内容は一部が英語論文として学術雑誌に既に投稿されており、十分な英語力を有すると判断された。