

記号表

e	電子電荷 (電荷素量)
m	電子の静止質量
k	ボルツマン定数
T	絶対温度
$D(E)$	透過確率
E	エネルギー
E_F	フェルミエネルギー
V	印加電圧
d	電極 (カソード-アノード) 間距離
E_a	巨視的な電界強度 ($E_a = V/d$)
F	局所的な電界強度 ($F = \beta E_a$)
β	電界集中係数
J	放出電流密度
r	エミッター曲率半径
$t(y), v(y)$	Nordheim関数
ϕ	仕事関数
q	電荷
ϵ_0	真空の誘電率

CNTエミッターの現状

1. はじめに

カーボンナノチューブ (CNT) は1991年、飯島氏により、アーク放電陰極のすすの中から多層カーボンナノチューブ (MWMT) として初めて発見された[1-1]。Fig. 1-1にそのTEM写真を示す。この時のCNTの直径は5~7nm、長さは約1 μ mと報告されている。CNTがもつこの直径の小ささとアスペクト比の巨大さは、後で判明した数々の良好な性質と相まって、従来材料以上の高輝度をもたらさしめる電界電子放出材料としての期待を一気に高めた。よって、アーク放電法による大量合成法が確立された1995年には、電界放出に関する報告がすでになされている[1-2, 1-3]。CNTは、現在までに、フラットパネルディスプレイ、発光管、X線源、加速器用電子源等への応用が提案され、研究が進められてきた。特に、FEFDP (Field Emission Flat Panel Display) においては、高輝度、長寿命、高速応答、低消費電力等の特徴を与えるエミッター材料として、その開発研究に多くの精力が注がれた。しかし、当初の期待とは異なり、10年以上経過した今日でも、代表的な応用例であるFEFDPや電子顕微鏡においてさえ、まだ実用段階に達していない。そこには、CNTへの過剰な期待、それが原因と思われるいくつかの誤解による研究方向の誤りがあるように見える。ここでは、CNTの基本的な性質とその問題点を紹介した上で、CNTの本来の性能を最大限引き出すためのガイドラインと具体策を述べたい。ただし、時間の都合により、大電流密度を必要とする加速器用CNT電子源に内容を限定する。

2. CNTの基本的な性質

1991年のMWMTの発見に続き、1993年、単層カーボンナノチューブ (SWMT) が発見された[2-1]。CNTは、その径がナノメートルサイズで先端も非常に鋭利であり、しかも、大きなアスペクト比を持つだけでなく、後述するように、機械

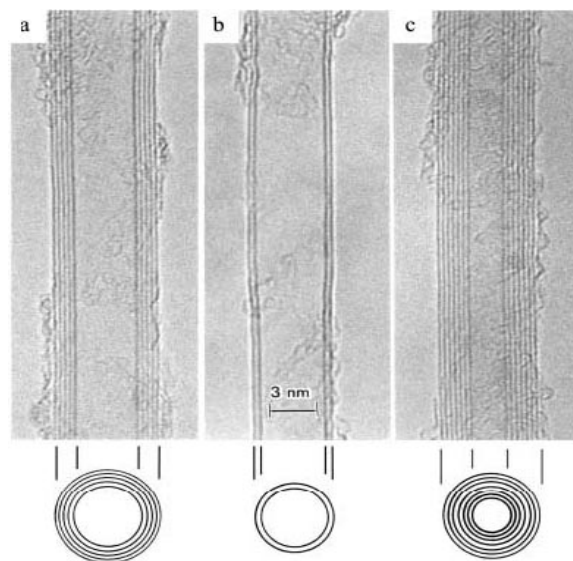


Fig. 1-1 The observation by TEM of multi-wall coaxial nanotubes with various inner and outer diameters, d_i and d_o , and numbers of cylindrical shells N reported by Iijima in 1991: (a) $N=5$, $d_o=67\text{\AA}$; (b) $N=2$, $d_o=55\text{\AA}$; and (c) $N=7$, $d_i=23\text{\AA}$, $d_o=65\text{\AA}$ [1-8].

的にも強靱で、化学的にも安定であるため、高温での特性も安定している。SWMTの最小径0.4 nmからMWNTの約100nmまで千差万別であるが、最近では、MWNTも含め、径制御も可能になってきている。後で述べるように、様々な合成法が提案され、現在では、アスペクト比107に達するCNTも合成されている。また、CNTの物理特性、特に電気的特性はCNTの立体構造により激変し、全く違ったものとして考える必要がある。

2.1. CNTの立体構造

CNTは、グラファイト1層 (炭素の六方格子状のネットワークでこれをグラフェンという) を丸めた構造を持つ。丸めた後どの六方格子と接合させるかによって、任意の螺旋構造を持ったCNTを作ることが可能である。その構造はカイラリティと呼ばれる螺旋度によって定義されている。それはFig. 2-1にも示してあるように、CNTの赤道面o-Aのカイラルベクトル(Ch) を、基本

格子ベクトル a_1 、 a_2 の線形結合にて

$$Ch = n \cdot a_1 + m \cdot a_2 = (n, m)$$

と表現し、図の例では、(5,5) 等と表す。また、図の θ はキラル角と言われ、下記のように計算される。

$$\theta = \arccos\left(\frac{2n+m}{2\sqrt{n^2+nm+m^2}}\right) \quad (0^\circ \leq \theta \leq 30^\circ)$$

なお、ここで θ の範囲は、六方格子の対称性を考慮した結果である。

このカイラルベクトルの違いが、特にSWMTの電気的性質に違いをもたらす。詳細は次項に

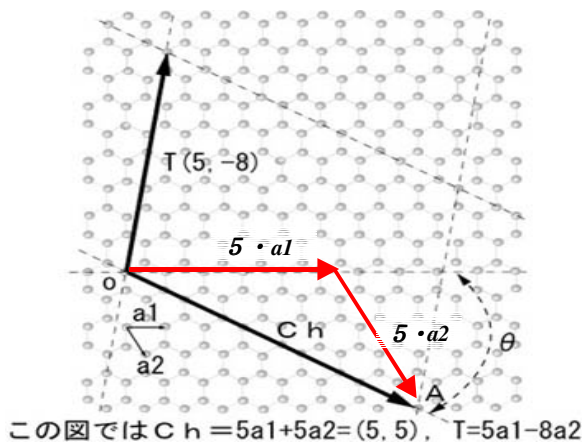


Fig. 2-1 Graphene. [2-1]

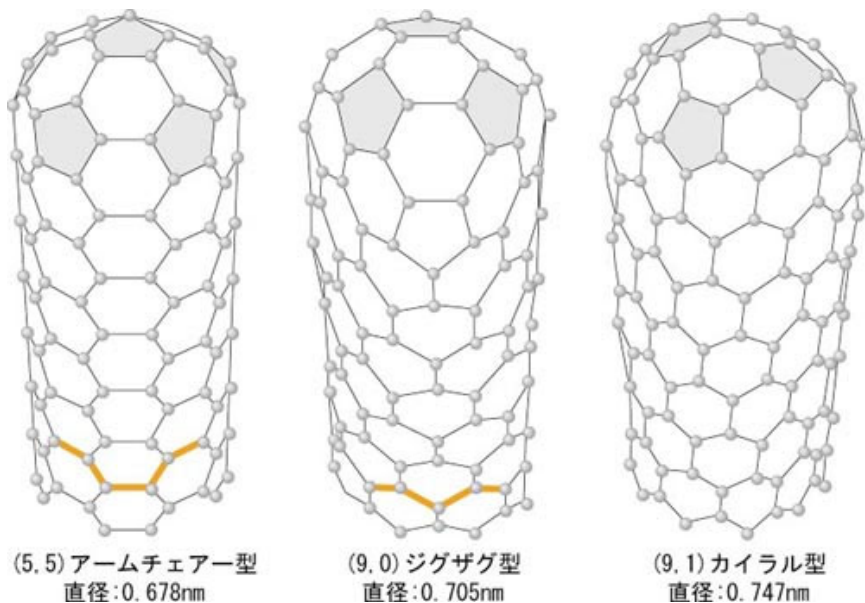


Fig. 2-2 Structures of CNT (SWNT). [2-2]

述べるが、代表的な構造図をFig. 2-2に示す。

2.2. CNTの合成方法

(1) アーク放電法

1985年におけるフラレンの発見から6年後、最初のCNTは、飯島氏がアーク放電法によりフラレンの合成実験をしている時に、グラファイト製陰極上の堆積物の中から発見された。そのCNTはMWNTであった。最初のSWNTも金属触媒を練りこんで焼結させたグラファイト棒を陽極に用いることで作成された。現在では大気圧アーク放電法も開発されている。この方法は、欠陥が少なく品質の良いCNTの合成に向いている。アーク放電法に使用される一般的な装置をFig. 2-3に示す。

(2) レーザー蒸着法

レーザー蒸着法は、Fig. 2-4に示すような構成を用いて、グラファイトターゲットに金属触媒を混ぜることで、品質の良いSWNTを生成させることができる方法であるが、効率は悪く、収量は少ない。

(3) 化学気相成長法 (CVD法)

Fig. 2-5にあるように、ヘリウムなどをキャリアガスとして使い、アルコールやアセチレン等の炭化水素化合物を、 $500^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ の温度で金

属触媒微粒子と接触させることで、CNTが成長する。これを化学気相成長法(chemical vapor deposition)と言う。この方法の中には、製造条件の変更による様々な派生した方法があり、SWNT

もMWNTも製造可能である。しかも、大量生産に向いている方法であり、均一で大面積の基板上に製造できる。

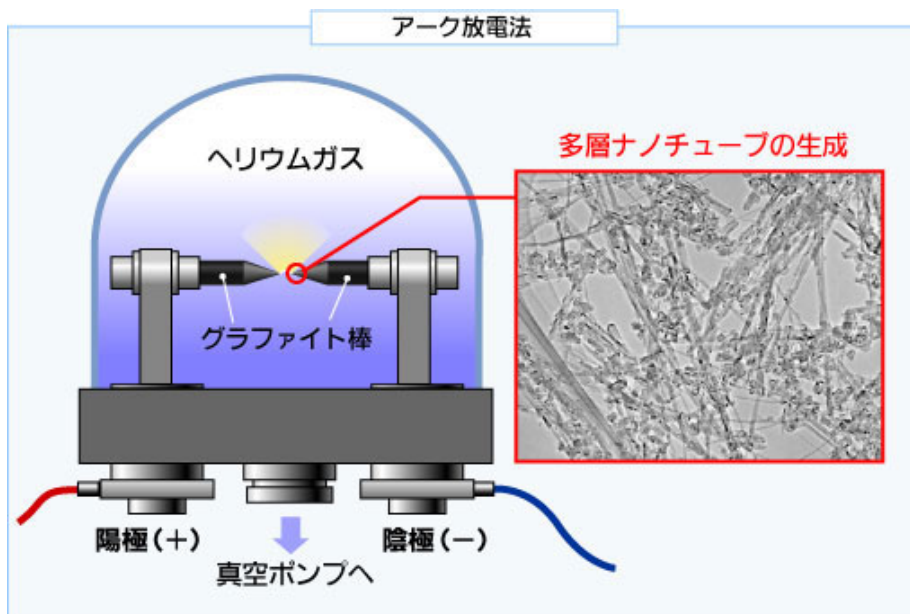


Fig. 2-3 Schematic of arc discharge method. [2-3]

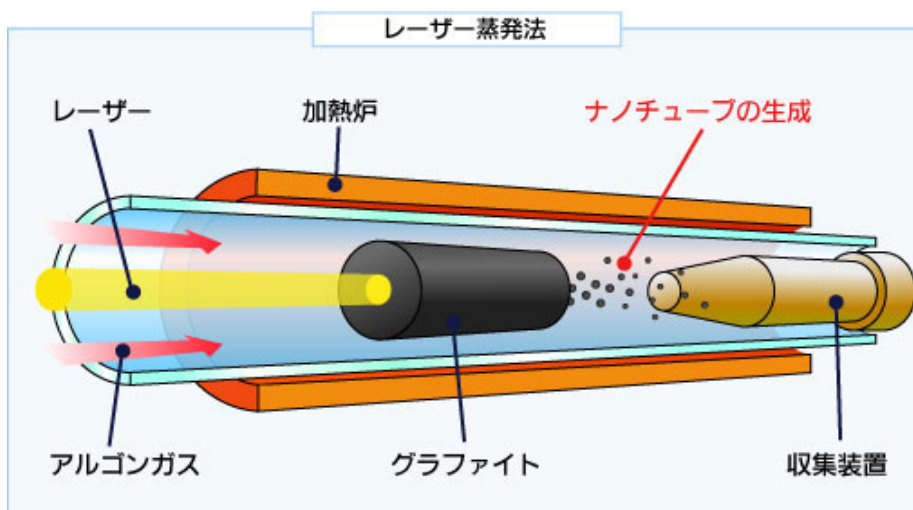


Fig. 2-4 Schematic of laser assisted vapor deposition method. [2-3]

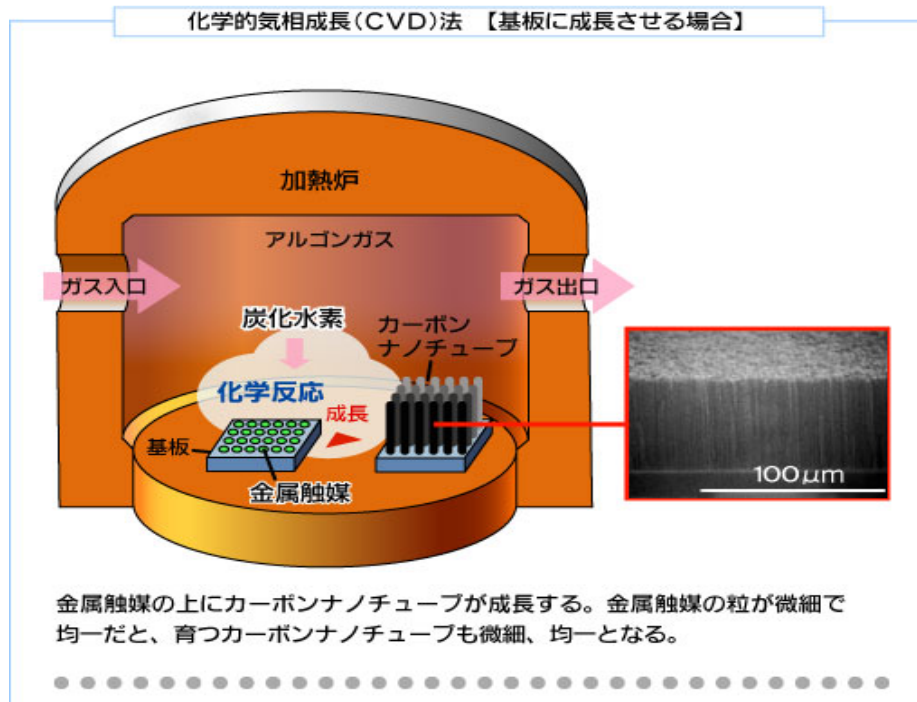


Fig. 2-5 Schematic of chemical vapor deposition method. [2-3]

2.3. SWNT (単層カーボンナノチューブ)

Fig. 2-6、Fig. 2-7にSWNTのTEM写真像を示す。後者は、径0.4nmのSWNTがバンドル(束)になっているものである。

SWNTの物理的基本特性は実験的にも理論的にもよく調べられている。以下に列挙していく。

(1) 直径と長さ

最小直径0.4nmから、理論的には上限はないはずであるが、実験的には0.4nm～1.4nm付近にその直径が集中していると言われている[2-6]。一

方、その長さは、少なくとも100～200nm、通常は1μm程であり、極端な例では、数10mmにまで達する。

(2) 密度

通常、SWNTは1本の単独のチューブとして作成されず、ほとんどが束になって合成される。それをバンドル、または、ロープと称している。そのバンドル状のものの密度として1.3～1.5g/cm³程度の値を示す[2-7]。なお、バンドル内におけるSWNT間の距離は0.33nmと測定されている。

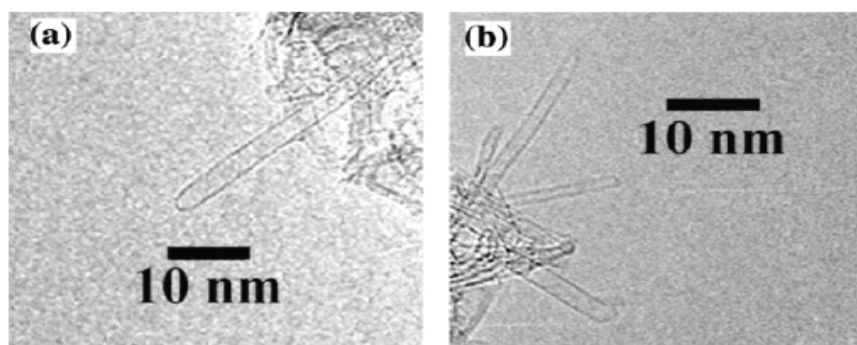


Fig. 2-6 TEM images of SWNTs grown by CVD. [2-4]

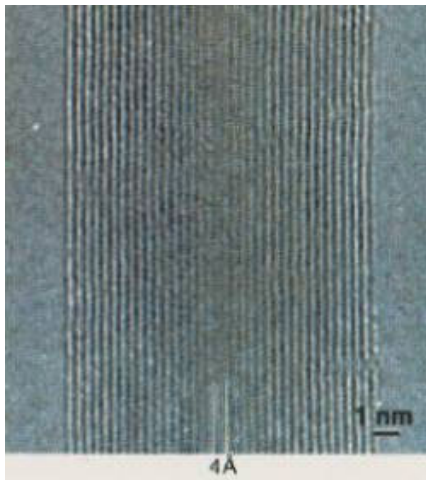


Fig. 2-7 TEM image of SWNT bundle. [2-5].

(3) 機械的強度

理論的に引っ張り強度は100GPa以上、ヤング率は数TPa、実験でも引っ張り強度は数10GPa、ヤング率は1TPaの値が得られている[2-8, 11]。JISにて規定されている高張力鋼は1GPa以上の引っ張り強度、焼き入れしたステンレス系高力鋼には2GPa以上の引っ張り強度を実現しているものもあるが、SWNTの密度が鋼の1/7程度であることを考えると、SWNTの値は驚異的である。この応用として、SWNTを5%程度混入したカーボンファイバーが作成され、その結果、90%も引っ張

り強度が増加し、900MPaの値が報告されている[2-10]。しかし、SWNTの機械的強度は測定方法と試料の欠陥などによるばらつきが大きく、未だ特定の生成条件の元での測定値であり、一般化した値ではない。

(4) 熱的性質

金属では電子がほとんどすべての熱を輸送しているが、SWNTの場合、それはフォノンである[2-11]。Fig. 2-8に、実測された銅とSWNTの熱伝導率の温度依存性を示す。一般に金属の熱伝導率は、ほぼ数10Kの低温にて最大値を示し、それ以降の温度上昇に伴い急激に減少する。Fig. 2-8(a)中の銅では、20K前後で4000W/m・K以上の最大値を示し、常温付近ではほぼ一定値となり、400W/m・K程度である。熱伝導率が減少する理由は、金属中で熱流輸送を担う電子が、温度上昇につれ増加したフォノンにより散乱される確率が増加するからであり、自由電子の平均自由行程の減少を意味する。しかし、常温では、フォノンによる熱流輸送の寄与が加わってほぼ一定の熱伝導率となる。一方、SWNTの熱伝導率は、Fig. 2-8(b)に示したように、温度上昇に伴い低温では単調に増加する。実測された最大熱伝導率は、1800~5900W/m・Kと幅があり、計算機シミ

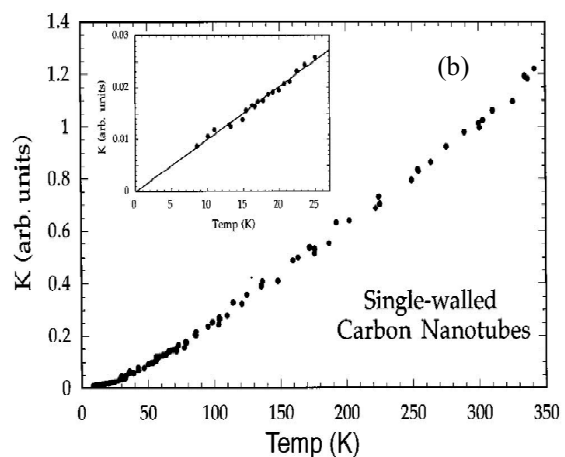
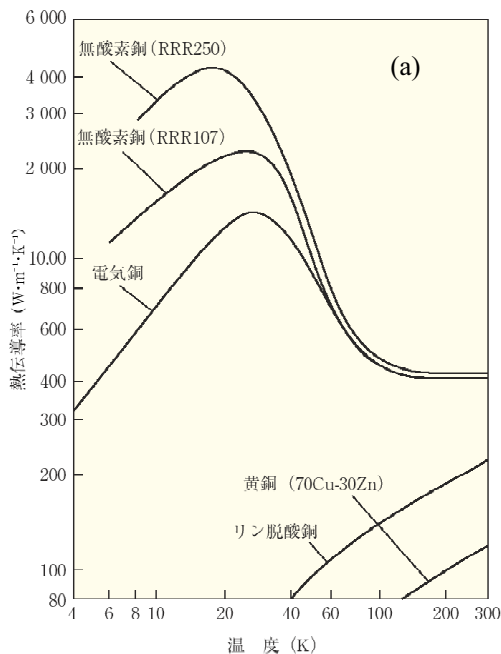


Fig. 2-8 Temperature dependence of thermal conductivity for copper (a) [2-12] and SWNT (b) [2-13].

レーションの一例では、常温付近で $6600\text{W/m}\cdot\text{K}$ [2-11]と、グラファイト面内やダイヤモンド結晶の熱伝導率の数倍の値を示している。

(5) 電氣的性質

SWNTの電氣的性質は、構造により違いがある。アームチェア型 ($Ch=(n,n)$) は金属的であり、ジグザグ型 ($Ch=(n,0)$) は半導体的である。他の一般的な $Ch=(n,m)$ の構造のものは、カイラル型と言われ、 $n-m$ が3の倍数のときは金属的であり、他は半導体的である。半導体的CNTのエネルギーギャップの大きさはCNTの半径に反比例することも判明している。

また、伝導電子が散乱することなく輸送されるバリスティック伝導性が、金属的SWNT及びMWNTの独特な性質として理論的に予測されている。

2.4. MWNT (多層カーボンナノチューブ)

Fig. 2-9にMWNTのTEM写真像を示す。これは先端の閉じているCaped MWNTの典型的な写真である。

MWNTでは層間距離は 0.34nm と実測されていて、この距離ではファンデルワールス力しか働かないため、層間の相互作用は極めて小さいと予想される。従って、最初の第一近似としては最外層のSWNTの構造がその電氣的・熱的性質を決めていると考えてよいが、その小さな相互作用であっても最外層のSWNTのバンド構造にわずかながら影響しているとも言われている[2-15]。しかし、今のところ、MWNTについては、SWNTほど明確な構造による特性の違いを描写できていない。

(1) 直径と長さ

製造されているほとんどのMWNTの直径は $20\text{nm}\sim 100\text{nm}$ の範囲にあるが、その理由についてはまだ不明である。また、MWNTの長さは、通常は $3\sim 5\mu\text{m}$ 、最近では 1mm まで達している例も報告されている[2-16]。アスペクト比は、SWNTと同様に100以上の値を簡単に達成し、 10^5 近い値さえ得られている。

(2) 機械的強度

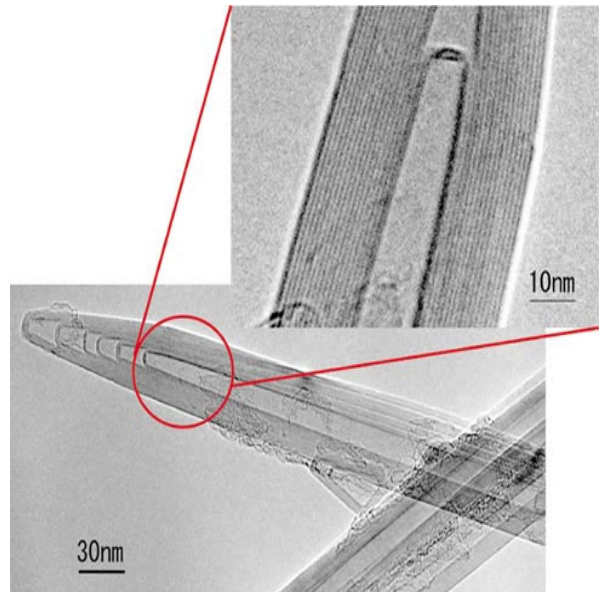


Fig. 2-9 TEM images of MWNT. [2-14]

MWNTの引っ張り強度は、最外層で $11\text{GPa}\sim 63\text{GPa}$ 、ヤング率は $270\text{GPa}\sim 930\text{GPa}$ の値が得られている[2-17]。この値はSWNTとほとんど同じである。

(3) 熱的性質

Fig. 2-10に、MWNTの熱伝導率の実測例を示す[2-18]。MWNTの熱伝導率もSWNTと同様に温度上昇につれ増加する傾向にあるが、高い温度になると様子はまったく異なる。直径 14nm のMWNTでは 320K で最大値 $3000\text{W/m}\cdot\text{K}$ を示し、その後減少する。またMWNTのバンドルの場合、直径 80nm では同温度にて $1500\text{W/m}\cdot\text{K}$ 、直径 200nm では $300\text{W/m}\cdot\text{K}$ と熱伝導率は大きく減少している。それは多層チューブ間相互作用のようなフォノン散乱に因るものと推測されている[2-18]。

(4) 電氣的性質

個々のMWNTの電気抵抗は試料によって大きな差があることが判明している[2-19]。このことから金属的及び半導体的なMWNTが実際に存在することがわかる。しかし、バルクまたはバンドルとしてMWNTを扱う時、その性質はだいたい半金属的になっていると言われている[2-20]が、その電氣的性質が明確になっているとはまだ言えない。

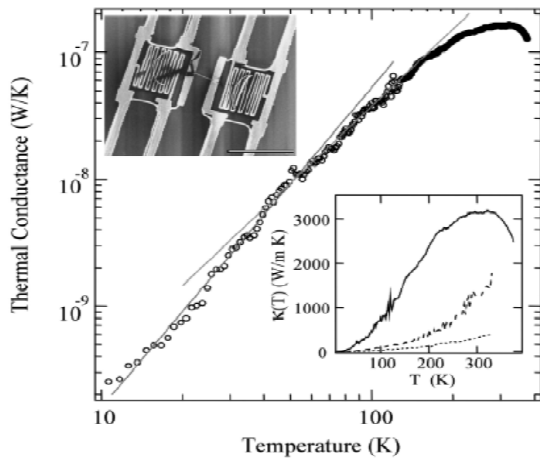


Fig. 2-10 Temperature dependence of thermal conductivity for MWNT.

3. 電界電子放出

3.1. 電界電子放出

金属陰極表面からの電子が放出される場合、そこでの電界強度と表面温度に依存して、電子放出の様子が変わる。Fig. 3-1(a)は、温度が高く、かつ、電界強度が低い場合の電子放出を表し、上から順に熱電子放出、ショットキー放出、拡張ショットキー放出 (Extended Schottky Emission) と呼ばれる。陰極温度が低く、表面電界強度が高くなると、電子を閉じこめている表面ポテンシャル障壁が低く、薄くなるため、電子のトンネル現象が起きて、電子放出は、Fig. 3-1(b)に示すようになり、いわゆる、電界電子放出

となる。Fig. 3-1(c)は、仕事関数を5eVと仮定した時の、陰極温度と電界強度に依存した電子放出領域の違いを示す。

熱電子放出、ショットキー放出、拡張ショットキー放出による電流密度 J_{TE} 、 J_s 、 J_{ES} は、それぞれ次式で表される。[3-2]

$$J_{TE} = \frac{4\pi me}{h^3} (kT)^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right) \quad (3-1)$$

これは所謂、Richardson-Dushmanの式である。

$$J_s = J_{TE} \exp\left(\frac{\sqrt{e^3 F / 4\pi\epsilon_0}}{kT}\right) \quad (3-2)$$

この第2項はショットキー係数と呼ぶ。

$$J_{ES} = J_s \frac{\pi q}{\sin(\pi q)} \quad (3-3)$$

ここで、

$$q = \frac{\hbar}{\pi\sqrt{m}} \frac{(4\pi\epsilon_0 eF^3)^{1/4}}{kT} \quad (3-4)$$

しかし、拡張ショットキー型の電子放出において、温度も十分下がり、また、電界強度も十分上がると、その放出電流密度は次式で表現される。

$$J_{ES} = J_{FN} \frac{\pi\rho}{\sin(\pi\rho)} \quad (3-5)$$

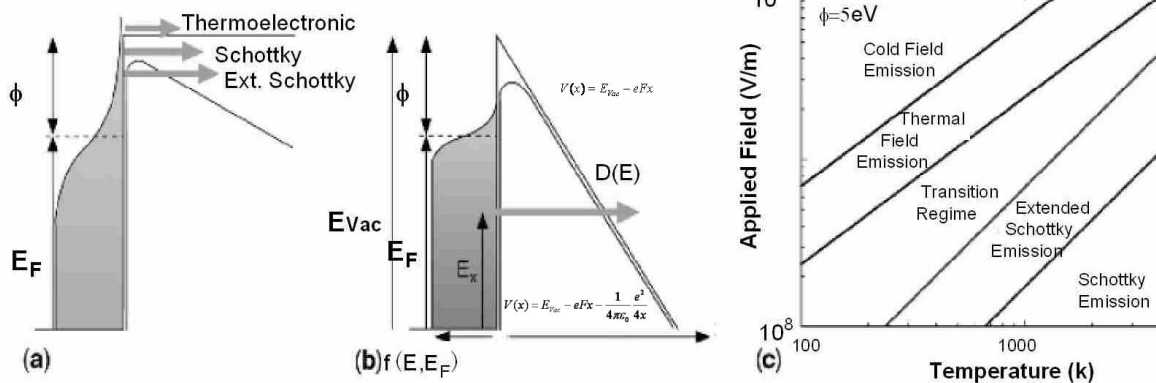


Fig. 3-1 (a) Electron emission at high temperature and low applied field, (b) Electron emission at low temperature and high applied field (field emission), (c) Emission regimes as a function of temperature and field for an emitter with $\phi=5\text{eV}$ [3-1].

ここで、第2項はショットキー係数であり、

$$\rho = \frac{kT^2 A(y_0) \sqrt{2m\phi}}{ehF} \quad (3-6)$$

(3-5)式の J_{FN} が、次に述べるFowler-Nordheim理論による電子の放出電流密度となる。

3.2. Fowler-Nordheim理論

Fig. 3-1(b)に示した様に、陰極表面におけるX方向の電界強度が非常に高くなると表面ポテンシャル障壁内で電子トンネリングが起こるが、これによる放出電流密度は次式で与えられる。

$$j = e \int_0^{\infty} n(E_x) D(E_x, F) dE_x \quad (3-7)$$

ここで、 $n(E_x)$ は、 E_x と E_x+dE_x の間のエネルギーを持った金属内の自由電子が表面ポテンシャル障壁に単位面積、単位時間に衝突する回数であり、また、 $D(E_x, F)$ は、ある電子の運動エネルギー E_x 、ある電界強度 F におけるトンネリング確率（障壁透過率）である。今、 $n(E_x)$ は、Fermi-Dirac統計より次式で与えられる。

$$n(E_x) = \frac{mk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left[\exp \left(1 - \frac{E_x - E_f}{kT} \right) + 1 \right] \quad (3-8)$$

また、 $D(E_x, F)$ は、半古典近似として、WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) 法を用いて、

$$D(E_x, F) = \exp \left(- \frac{8\pi(2m)^{1/2}}{3he} \right) \frac{|E_x|^{3/2}}{F} \nu(y) \quad (3-9)$$

と表すことができる。したがって、高電界強度で生じた電子トンネリングによる放出電流密度は、

$$j = \frac{e^3 F^2}{8\pi \hbar^2 (y) \phi} \exp \left[- \frac{8\pi \sqrt{2m} \phi^{2/3}}{3he} \frac{F}{F} \nu(y) \right] \quad (3-10)$$

ここで、 $\nu(y)$ と $t(y)$ は、 $y = (e^3 F)^{1/2} / \phi$ で表現されるNordheim関数で、電荷の鏡像力を考慮した無次元の補正係数であるが、ほとんどの場合、1である。(3-10)式の変形により、

$$\ln \left(\frac{j}{F^2} \right) \propto \frac{1}{F} \quad (3-11)$$

が得られる。局所的な電界強度 F は、与えられた電界強度 ($E_a = V/d$) と電界集中係数 (field enhancement factor) β を用いて、 $F = \beta E_a$ と表される。(3-11)式の関係をもとにY軸・X軸としてプロットしたものがF-Nプロットと称され、これが直線を示すならば、その電子電流は、電界電子放出に起因したものであると判断して良い。(3-10)式からもわかるように、与えられた電界強度で大きな電流密度を得ようとするならば、仕事関数と電界集中係数の制御が極めて重要な因子となる。

4. 電界電子放出特性測定システム

一例として、Fig. 4-1に我々の電界電子放出特性測定システムを示す。測定部は、陰極、陽極及び蛍光スクリーンから構成され、陽極を接地電位としている。陰極と陽極間の典型的な距離は500 μm で、20 μm 以内の精度で調整できるようになっている。蛍光スクリーン電圧は通常+300Vである。一般的な測定装置には、蛍光スクリーンがないが、ここでは、大電流運転時に陽極に掛かるビーム負荷を軽減する目的と電子放出の陰極面内における均一性を確認する目的で設置されている。陽極は、大電流試験時の耐熱性とガス放出特性を考慮して、直径250 μm の多孔電極を使用し、同時に水冷を行っている。また、蛍光スクリーンも大きなビーム負荷に耐えられるように、蛍光塗料でなく、蛍光セラミックを使用している。試験は最も過酷な完全な直流連続運転で行っている。

後述するように、CNT電子源の高性能化と正しい評価のためには、CNTへの残留ガスの吸着脱離の影響、残留ガスのイオン化によるCNTのスパッタリング損傷、そして、イオンや活性ガスによるCNTへの化学エッチングを最小限に抑える必要がある。試験装置の到達圧は 2×10^{-10} Pa、通常試験のベース圧力は 10^{-9} Pa台低めである(Fig. 4-2にその全体写真を示す)。排気系は、下流から、油回転ポンプロータリーポンプ、公称排気速度

50l/sec と 300l/sec のターボ分子ポンプ、そして、チタンサブレーションポンプの順で構成されている。また、良いベース圧力の下、様々な残留ガスの影響を系統的に調べるために、高純度ガス導入系と残留ガス質量分析計 (RGA) を具備している。さらに、最大8個の試料を同時に装填できるロードロックチャンバーを設けることで、測定室の圧力上昇を避け、試料交換に伴う時間を大幅に短縮できるようにしてある。

5. 大電流と長寿命の達成に重要な作成指針と具体的方法

CNT電子源において、大電流と長寿命の達成に重要な作成指針と具体的方法を、以下、7つに分類して述べる。Table 5.1にそのまとめを示す。これらのどれかが欠けると、極限の電流密度を得られないことになる。例えば、エミッターの仕事関数を下げる処理をしても、ベース圧力や動

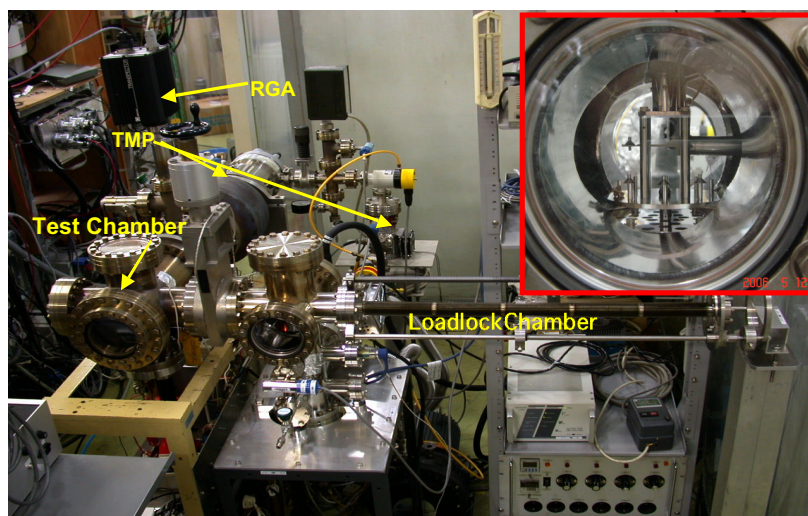


Fig. 4-2 Overview of experimental setup for CNT field emitter.

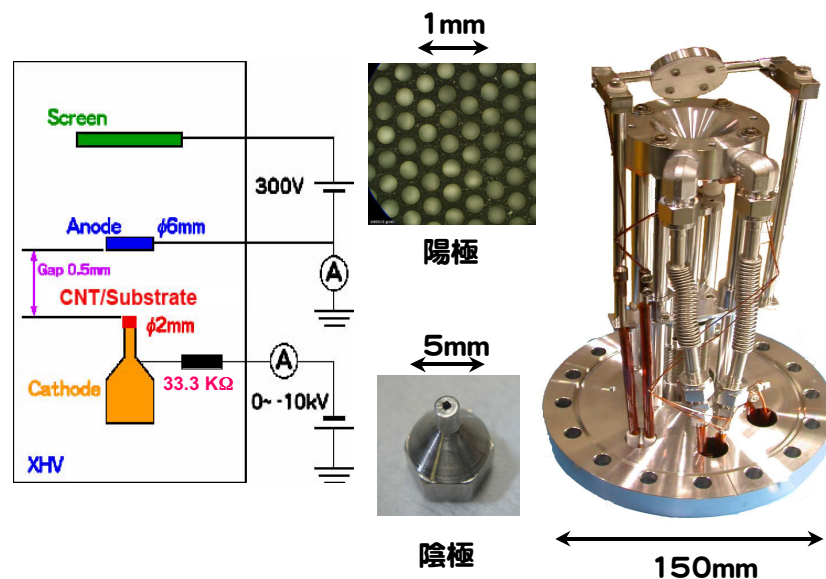


Fig. 4-1 Experimental setup for CNT field emitter.

作中の圧力が高いとせつかくの仕事関数は上がることになり、大きな電流を安定に得ることはできない。また、それぞれの項目は互いにリンクしている。例えば、5番目と6番目を実現するための実際のプロセスは、例えば、ある種の熱処理を行うわけで、特定の材料を使用すると1回の熱処理でその両方の目標を実現できる。

なお、CNT電子源の重要な目標として大電流と長寿命以外に、低エミッタンスがある。低エミッタンスを実現するためには、金属的性質を示すCNTの精製、放出面積の微小化、CNT陰極の低温動作などが主な方法となろう。ただし、1本のCNTからの放出電子のエネルギー分布測定やエミッタンスに関する報告はあるが、加速器用電子源としてバルクのCNT群の本質的なエミッタンス測定はまだ皆無であり、ここではこれ以上言及しない。

Table 5-1 大電流と長寿命の達成に重要な指針と具体的方法

	指針	具体的方法
1	個々のCNTにおける電界集中係数を高める。	純度、アスペクト比、形態 (SW, MW) において、より良いCNTを選択する。
2	個々のCNT表面において微視的な電界集中係数を高める。	CNT表面にさらに微細な構造を作成する。
3	エミッター全体に渡り、適正かつ均一な電界強度分布を得る。	エミッター全体に渡るCNTの数密度制御を行う。 ・プラズマやガスを使い、CNTを化学エッチングする。 ・CNT成長時で、パターン化した触媒を使う。 ・溶液を使用して分散する場合、濃度制御を行う。
4	エミッターの仕事関数を下げる。	仕事関数の低い材料をCNTに付着させる、あるいは、コーティングする。
5	CNTから基板への熱伝導を高め、かつ、CNT-基板結合部のジュール発熱を抑制する。	CNTを基板に接合する際に、高熱伝導率と高電気伝導率を持つ材料を使用する。
6	クーロン力によるCNTの消失を抑制する。	CNT-基板間の機械的結合強度を高める。
7	イオンスパッタリングと反応性エッチングを避ける。	・より低いベース圧力と運転圧力を目指す。 ・反応性ガスを含まないように残留ガスを管理する。 ・CNT表面を低イオンスパッタリング収率材料で保護する。 ・スパッタリング収率の高い加速電圧を避ける。

5.1. 個々のCNTの電界集中係数を増加

1本のCNTから得られる電界放出電流の実測値は、すでにCNTの限界（数100 μ A）に来ている。これは特性の完全な制御は困難でも、素性のいいCNTを微少合成し、そこから欠陥のない、選りすぐりの1本だけ選択して、従来型のシリコンやタングステンのエミッター先端の付け、理想的なエミッターとして、試験ができるからである。しかし、アンペア級の電流が必要な電子源ならば、必ず集団としてのCNTが必要となる。このバルキィなCNTを集団制御しながら、大電流が得られるようにするのは、1本のCNTの場合と違って、容易なことではない。

2節で紹介したように、CNTの合成法に応じて、その種類と特性は千差万別、玉石混合である。製造も工場レベルで大量に行われるようになってきたが、同じ製法でもその合成段階でCNTの層数、直径、長さ、純度、カイラリティが完

全に揃ったCNTは未だ得られていないのが現状である。そのためには、その後の精製作業も必要となるが、大量のCNTでは、例えば、格子欠陥までは精製の対象とはならない。よって、精製作業後であっても、特性のバラツキは無視できない。したがって、玉石混淆の中から、電界集中係数が大きそうなCNTを現実的に選択するには、金属的性質を示すCNTを合成あるいは購入後に、純度（元素純度が高いことより、炭素同素体が少ないことのほうが重要）、アスペクト比、形態（SW、MW等）を、SEM等を使って観察するしかないと思われる。我々は、その選択を容易にするため、SEM試料室内に陽極を設置し、SEM観察しているCNTからの電子放出をその場測定できるようにしつつある。なお、半導体的なCNTの抵抗は、金属的性質を示すCNTに比較し数100倍以上も大きく、後で述べるように、CNT自身のジュール発熱と放出された電子のエネルギー分布が広帯域化するという問題を

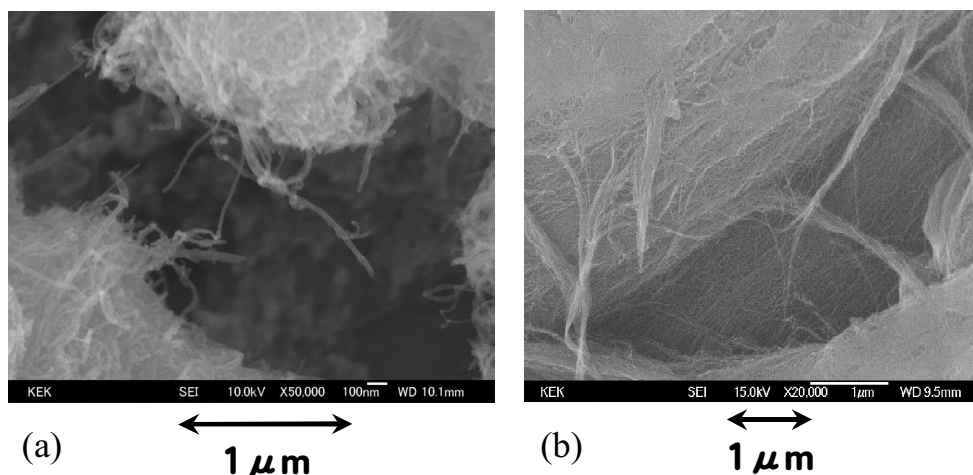


Fig. 5-1 SEM images of MWNTs (a) and SWNTs (b).
SWNTs: Courtesy of Dr. Kenji Hata, Research Center for Advanced Carbon Materials, AIST.

生じるので、避ける必要がある。

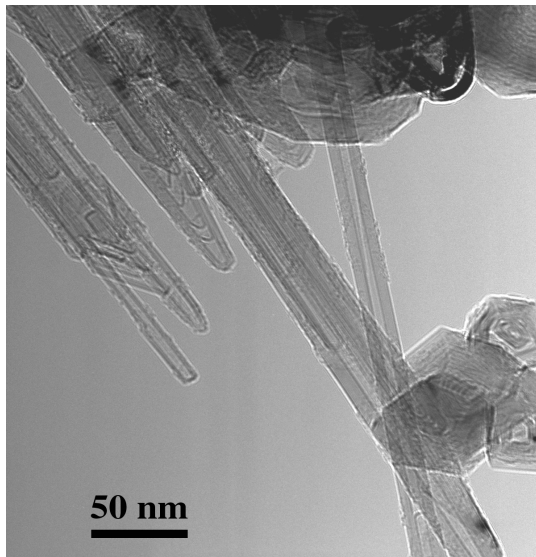
個々のCNTの電界集中係数を増加させることだけに注目すれば、一般的には先端の閉じた、直径の小さく、アスペクト比の大きい、SWNTを使えば良いことになる。しかし、現実はかなりずしもそうではないということを我々の研究例で示す。Fig. 5.1(a)(b)は、各々直径20nm, 数 μm の長さを持つMWNTと直径1nm, 数mmの長さを持つSWNTのSEM像である。後者は純度も高い。しかし、これらのCNTの電子放出特性を測定すると、CNT自身として不利な特性を示すMWNTが圧倒的に良い電子放出特性を示した。実際、右の写真で分かるように、このSWNTは、バンドルの密度があまりに高く、揃いすぎていて、かつ、CNTが長いので、その端の数が少ない。そのため、エミッターを作成した時に、いかにも電子放出点が少ないように見える。折角のSWNTもこのままでは使えないので、バンドルを解き、長いSWNTを短くして、電子放出点を増やす目的で、すり鉢での粉碎を試みた。結果、本来の $10\text{mA}/\text{cm}^2$ で規定される閾値電界は $0.7\text{V}/\mu\text{m}$ とMWNTの値のほぼ半分になり、劇的な変化を示した。

5.2. CNT表面において微視的な電界集中係数を増加

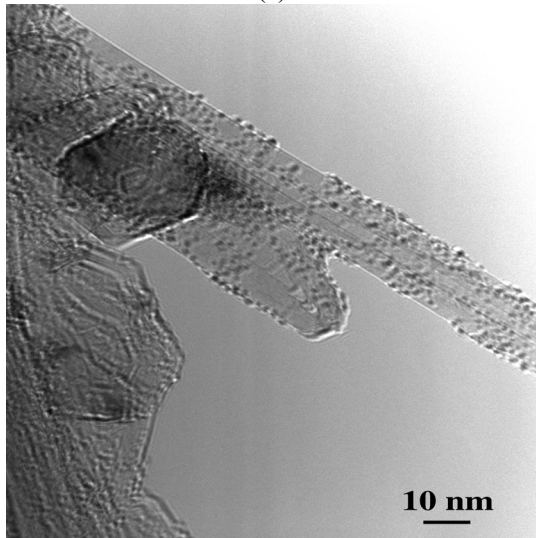
CNTがいくら小さい直径と大きなアスペクト比

を持つといっても、所詮、鋭利な突起はその端だけである。しかし、電界集中係数を増加させ、かつ、その電界集中点が多いほど、電子放出は増加する。したがって、サブナノサイズの微小なクラスターをCNT表面に付着させ、CNT先端と同等かそれ以上の曲率半径を持つ微小突起を数多く、CNT表面に作るという方法は極めて、興味深い。我々は、2003年にこれを二酸化ルテニウム (RuO_2)で実現した。

RuO_2 は、酸化物であるにも関わらず電気抵抗がステンレス並みに低く、超微粒子に成り易い安定した酸化物（融点 1500K ）である。強力な酸化剤である RuO_4 を出発物質として使用することにより、MWNTへの RuO_2 担持は比較的容易である。 RuO_2 の担持には液相法と気相法があるが、今回の実験では、担持効率の良い液相法を主に用い、担持量の制御は紫外線吸光度分析法の監視下で行った。Fig. 5-2(a)(b)に RuO_2 担持前後のMWNTのTEM像をそれぞれ示す。MWNT壁面にサブnmから数nmの超微粒子が沢山付着している、その径はMWNTサイズの $1/10\sim 1/15$ であることが分かる。すべての RuO_2 はMWNT外表面にあると仮定して、TEM像よりその面密度を算出すると4%となり、XPSにより評価した値と一致した。また、Fig. 5-3に示すように、SEMとEDX(エネルギー分散型X線分光、energy-dispersive X-ray spectroscopy)によりこの超微粒子はルテニウム元



(a)



(b)

Fig. 5-2 TEM images of MWNT before impregnated with nano-sized RuO₂ particles (a) and after the impregnation (b).

素から構成されていることが確認され、XPSによりRuO₂としての存在を確認した。したがって、その超微粒子はRuO₂であり、非常に構成原子数の少ないクラスターとして微小突起をMWNT表面に形成していることが判明した。Fig. 5-4に、RuO₂を担持したCNTからのFEM像を示す。CNT先端付近や側面からの強い電子放出が見える。CNT表面上の吸着ガスからの電子放出の場合、FEM像が明滅するのが通常である。しかし、RuO₂

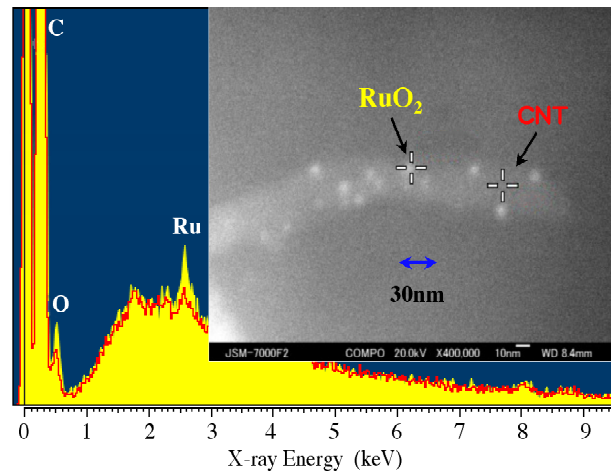
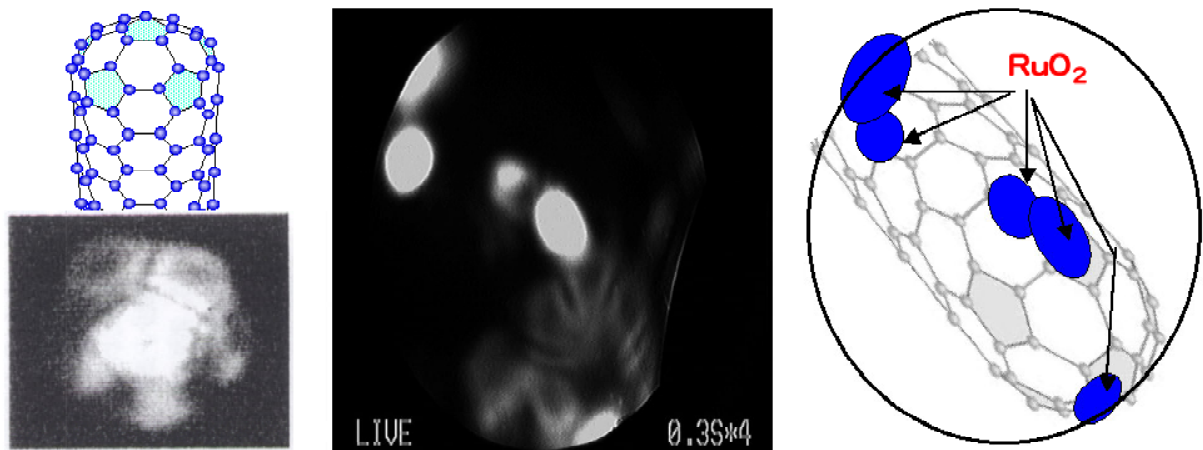


Fig. 5-3 SEM image of one MWNT with RuO₂ clusters and EDX spectra at two spots.

を担持したCNTの場合、これらの点からの安定かつ強い電子放出が続いた。このことから、RuO₂が形成した微小突起は、部分的には、CNTより大きな電界集中係数を持つ可能性が高いことが分かる。特に、CNT表面に微小突起を数多く形成できるのは、このような微小分子クラスターの利点である。

同様の研究が最近、報告された。これは、ZnO薄膜をMWNTに付け、その後、N₂ガス雰囲気、900°Cで加熱し、クラスター形成をして、Fig. 5-5にあるように、その表面に微小突起を形成したものである[5-1]。結果、電界集中係数が倍の約1900になっている。ZnOの融点は2250Kと高いので耐熱性は高いが、比抵抗は、RuO₂に比較して10⁷も高く、大きな通過電流になるとその部分のジュール発熱が問題になると思われる。また、TEM像から分かるように、クラスターサイズがMWNTの直径程度あり、かつ、その表面密度が小さいので、高い電界集中係数を持った突起を沢山分散させたほうが良いという指針に反するところもある。

一方で、CNT表面にイオンスパッタリングで、故意に格子欠陥を作り、その部分を突起として電界集中係数を高める方法もあるが、アンペア級の電流を得るためのエミッターには適切ではない。



FEM Images: Courtesy of Prof. Yahachi Saito, Nagoya University

Fig. 5-4 The center FEM image showing strong electron emission from sub-nano sized RuO₂ clusters at a MWNT surface.

Fig. 5-6に、RuO₂担持処理を施したMWNTと未処理のMWNTのI-V特性を示す。挿入図はF-Nプロットである。担持処理により、閾値電界は半分以下になり、3.5V/μmでの電流密度は200倍となることが分かった。また、電界集中係数は980から3800に上がった。

Fig. 5-7は、その後の研究で最適化された担持条件で閾値電界が0.85V/μmまで下がった時のI-V特性を示す。他の報告例に比較して、MWNTがかなり短いにも閾値電界はほぼ同じで、安定して得られる電流密度も数倍多いことが分かる。

約5A/cm²以上の電流密度領域になると、RuO₂担持処理をしたMWNTは、後述する「根付け処理」により基板からのCNTの消失が良く抑制されているにも関わらず、放出電流が不安定になり、放電も頻繁になるなど、特性の劣化が現れてくることが分かった。Fig. 5-8にその様子を示す。特性劣化の主原因を次のように考えている。則ち、大電流密度動作になると、RuO₂自身かCNTとの結合部の電気抵抗の大きさが問題になる。結果、その部分の発熱やRuO₂の蒸発が始まり、電子ビームがRuO₂イオンもしくはその分解イオンを作る。このイオンが電界の集中しているCNT表面上のRuO₂を自己スパッタするため、RuO₂突起やその屋台骨であるCNTも消失する可能性が

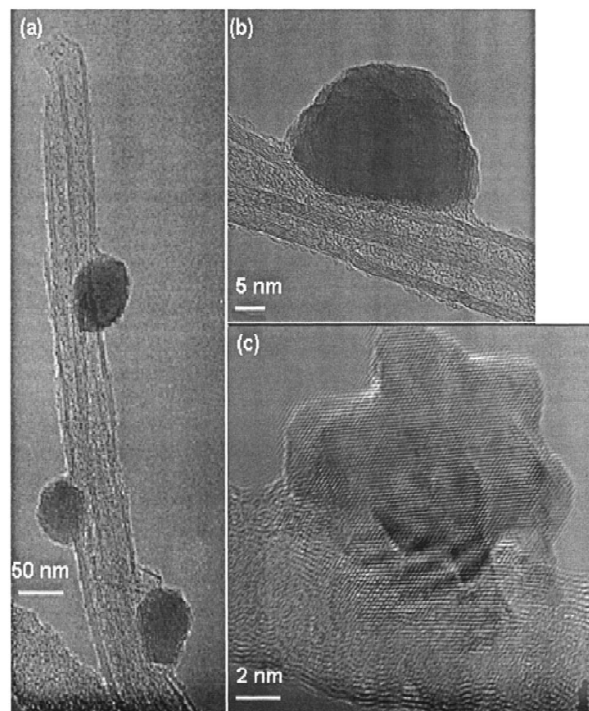


Fig. 5-5 TEM image of (a) a bundle of CNTs with several ZnO particles attached to it after the annealing process, (b) a large ZnO particle annealed to the sidewall of the nanotube causing the deformation of the tube, and (c) a HRTEM image showing the lattice fringes of the ZnO particle of polyhedral shape. [5-1]

ある。消失すると他の電界集中点が代わって電界放出を始め、同様のことを繰り返す。しかし、それでも、数V/μmの電界強度ですでに数A/cm²の電流密度が安定に得られるのは魅力がある。ま

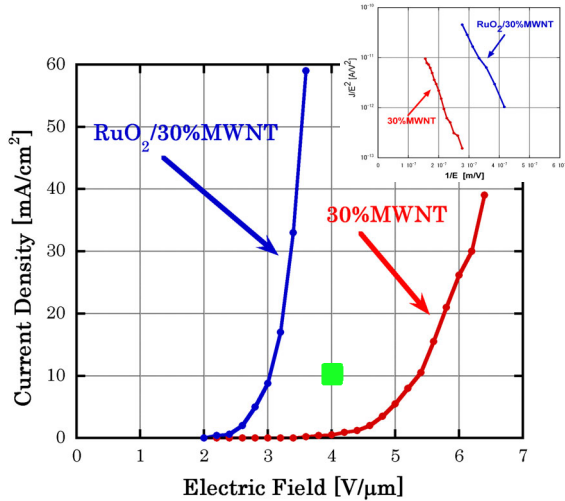
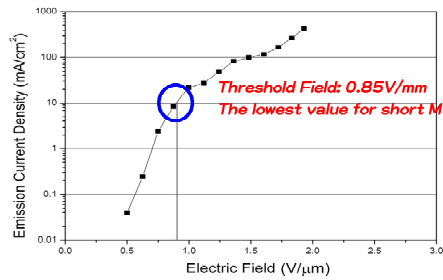


Fig. 5-6 Effect of RuO₂ impregnation on the field emission characteristics.



Comparison	Length	Diameter	Threshold	Highest Density
Our MWNTs	3~5 μm	20~30nm	0.85V/μm	Several A/cm ²
MWNTs [ref.5-2]	170 μm	~30nm	0.80V/μm	0.1A/cm ²

Fig. 5-7 Low threshold field of emitter with RuO₂ impregnation [5-2].

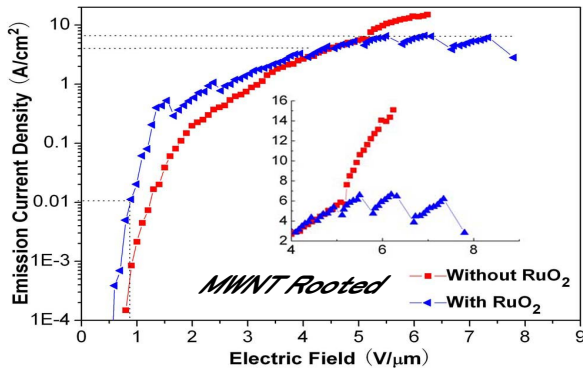


Fig. 5-8 Comparison between two emitters with and without RuO₂ impregnation.

た、この値は、直流連続運転時の値であり、連続パルス運転ならば10倍程度のピーク電流密度には対応できると考えられる。

5.3. エミッター全体に渡る均一、かつ、適正な電界強度分布

バルキィなCNTを集団制御しながら、アンペア級の大電流が得られるようにするには、エミッター全体に渡り、適正かつ均一な電界強度分布が必要である。そのためには、すでにTable 5-1に示したように、エミッター全体に渡るCNTの数密度制御を行う必要がある。

Fig. 5-9(a)(b)はそれぞれ、垂直配向したMWNTとランダム配向した（スパゲティライクとも呼ばれる）MWNTのSEM写真である。どちらも均一ではあり、特に左の(a)が綺麗に成長している。しかし、直感的に分かるように、(a)の電子放出特性は、(b)に比較して良くない。これは余りに垂直配向した個々のMWNTが近接し過ぎていて、大きな電界集中係数が得られないからである。右の(b)の場合は、折れた部分や末端が適当に分散しているように見える。

バルキィなCNTエミッターを作成するには、大きく分けて、2つの方法がある。1つは基板上にCNTを直接合成する方法である。もう1つは、合成済みのCNTをなんらかの方法で基板に固定して作成する方法である。一般的には、前者にはCVD法が用いられ、成長配向性も良いが、高いアスペクト比を得ようとする数密度も上がり過ぎる傾向にあるので、CNTの間引きが必要となる。一方、後者の場合は、前者のように後で間引きも不可能ではないが、基板への固定と同時に数密度制御するほうが効率が良い。

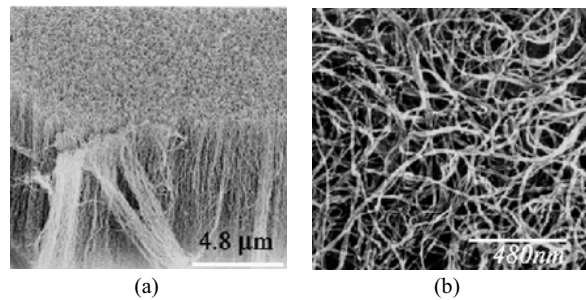


Fig. 5-9 SEM images of oriented MWNT (a) and randomly oriented MWNT(b).

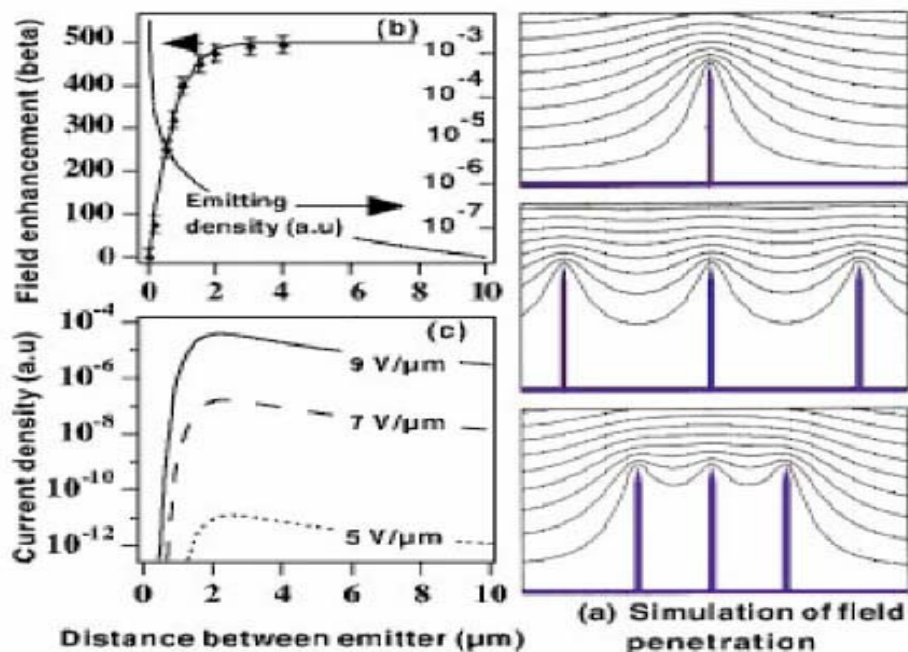


Fig. 5-10 Simulation of the equipotential lines of the electrostatic field for tubes of 1 μm height and 2 nm radius, for distances between tubes of 4, 1, and 0.5 mm; along with the corresponding changes of the field enhancement factor β and emitter density (b), and current density (c) as a function of the distance [5-3].

Fig. 5-10にある簡単なシミュレーションでは、直立している高さ $1\mu\text{m}$ のCNT（直径 4nm ）の場合、 $2\mu\text{m}$ ピッチで基板にあれば、最大の電界集中係数と電流密度を得られるという結果が得られている。このことから、Fig. 5-9(a)のエミッターでは、CNTの間引きをして、CNT数密度を下げる必要があることが分かる。

具体的な数密度制御の方法は、例えば、プラズマやガスによるCNTの化学エッチング、CNT成長時にパターン化した触媒を使用、溶液分散の場合の濃度制御である。酸素プラズマによるCNTの間引きの例をFig. 5-11に示す。 $3 \times 10^{-2}\text{Pa}$ の酸素を導入し、5分間、 600W の高周波プラズマでCNTを灰化している。Fig. 5-11(a)から(b)への顕著な密度変化が見られるが、拡大写真で分かるようにCNTへの損傷と欠陥の生成も見られる。この数密度制御により同じ電界で約100倍の電流増加となり、直流で全電流 $600\mu\text{A}$ 、電流密度 $6\text{A}/\text{cm}^2$ が得られたとしている。Fig. 5-12では、CNT成長時にパターン化した触媒を使用した例を示す。(a)は触媒を全面に載せた場合の成長結果であり、(b)は、直径 $8\mu\text{m}$ の孔がピッチ $12.7\mu\text{m}$ で配置されたシャドーマスクを使用して、触媒薄膜をパターン化した結果である。CNT数密度は、パターン化により 10^7 本/ mm^2 から1桁減少し、電流密度は10

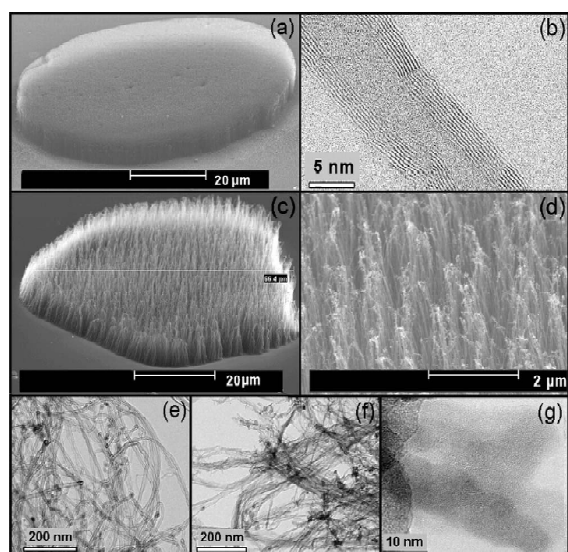


Fig. 5-11 SEM and TEM images of CNTs. (a) SEM image of as-grown CNTs. (b) TEM image of as-grown CNTs. (c) and (d) SEM image of plasma-treated CNTs The diameter of each CNT covered dot is about $70\mu\text{m}$. (e) TEM image of sandwich-grown CNTs. (f) and (g) TEM image of plasma-treated CNTs [5-4].

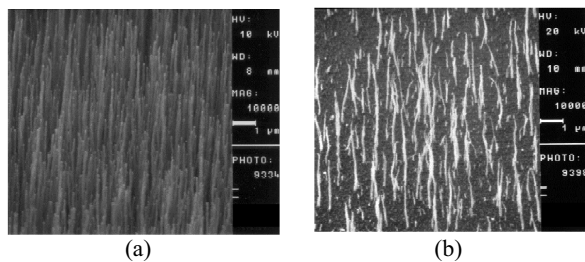


Fig. 5-12 An aligned array of carbon nanotubes grown from a uniform catalyst (a), carbon nanotube array grown from a patterned catalyst (b). [5-5]

倍となり、 $10\text{V}/\mu\text{m}$ で $1\text{A}/\text{cm}^2$ の直流電流密度が得られている。バルキナCNTエミッターの場合、エミッターの大きさに依り、得られる電流密度が異なる。マクロな電界強度 E_a を同じにしても、エミッターの中心部と周辺部において、この端効果とも呼べる形状因子が関わって、マクロな電界集中係数がかなり異なるはずである。この点を問題にしている報告は今のところはないが、我々は個々の小さなCNTエミッターが隣のエミッターの電界の影響を受けないよう凹んだ部分にCNTを固定して、FEA (field emission array) を作成している。これによりエミッターの端効果はなくなり、周辺部のCNTが先に消失してし

まう問題も軽減されると考えている。

5.4. エミッターの仕事関数を低下

CNTの仕事関数は約 4.5eV と決して低いほうではない。よって、CNTエミッターの仕事関数を下げのために、仕事関数の低い材料をCNTに付着・コーティングするという方法は、決して新しい発想ではないが、意外とうまく行ってなかった。これはその多くが融点が低く、蒸気圧の高いアルカリ金属によるものであり、大電流密度となると蒸発していた可能性が高い。しかし、最近、Fig. 5-13にあるように、融点 2900K 、仕事関数 2.6eV の LaB_6 を 2nm の膜厚でCNTに載せた報告があり、興味深い。1本のMWNTからの電界放出実験において、 LaB_6 コート無しに比較し、閾値電界が約半分の $0.9\text{V}/\mu\text{m}$ 、最大電流として数倍の $70\mu\text{A}$ が得られている。ただし、分単位における20%もの電流変動があると報告されている。これはベース圧力が非常に悪く、 10^{-5}Pa であるので、残留ガスによる LaB_6 の分解進行か、吸脱着過程での仕事関数の変化が原因と思われる。

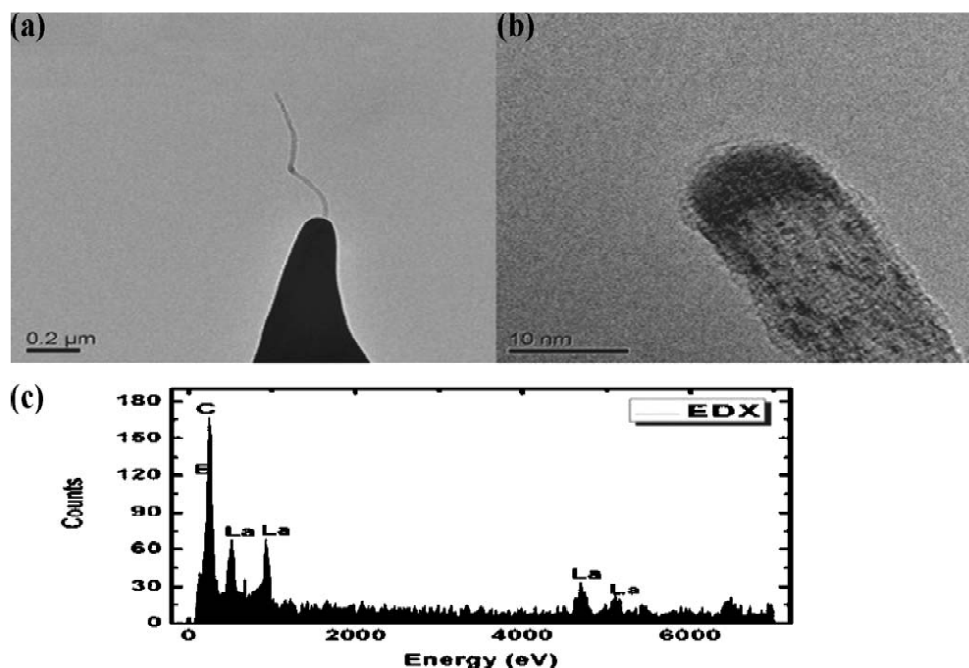


Fig. 5-13 (a) TEM images for LaB_6 tip-modified MWCNT emitter; (b) high magnification image for the emitter's tip showing that most of LaB_6 was deposited on the tip of the MWCNT dark area; (c) EDX spectrum of the emitter's tip. [5-6]

5.5. CNT からの除熱促進、結合部でのジュール発熱の抑制、CNT の消失抑制

バルキエCNTエミッターからアンペア級の電流大電流が得られるようにするには、エミッターの隅々のCNTまで基板にしっかり固定されている必要がある。これには2つの理由がある。1つは、適正な材料でCNTを基板に確実に接合することにより、CNTから基板への熱伝導を高め、かつ、CNT-基板結合部のジュール発熱を抑制することができるからである。これが実現できないとCNTの結合が弱くなり、CNTの消失を招く。もう1つの理由は、CNTを基板に確実に接合することにより、強力な電場に起因するCNTの消失を抑制することが期待されるからである。

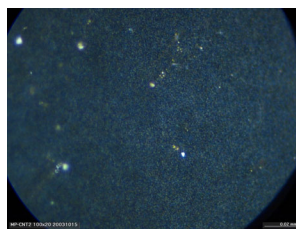
5.3項で述べたように、CNTエミッターの作成法には、合成済みのCNTを基板に固定する方法と基板上にCNTを直接合成する方法である。前者の場合は、非常に広い市場選択肢の下、素材の段階で適正なものを選択できる。後者の場合は、CNTからの除熱促進、結合部でのジュール発熱の抑制、CNTの引き抜き抑制という指針を守ろうとすると、自ずと成長方法、結果、CNTの性能に制約が出ると考えられる。逆に、CNTの性能中心に考えると基板に残った触媒がそのCNTと基板間の結合力を低下させることも考えられるので、2法の選択は性能向上の上で大きな岐路となる。

Fig. 5-14は、Si基板に直接成長させたMWNTを使用し、我々が試験した後のエミッター表面の写真である。それぞれの視野の写真で分かるように、 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 程度の電流密度に達しただけで、激しく破壊され、CNTは飛び、Si基板も局所的に熔融した後が見られる。これは、CNTの消失に誘起された放電が原因と思われ、CNT消失と陽極からのガス放出、そして、電子ビームによる離脱物のイオン化、その後起こるスパッタリングとガス放出、さらなるイオン化、放電持続という悪循環を繰り返した結果であろう。消失の主原因は、明らかにCNTと基板との結合が弱いことである。Fig. 5-15 (b)に、 $2\mu\text{m}$ の陽極-陰極間距離において、(a)のように電子放出していたMWNTが130Vの印可電圧後に、根こそぎ抜けて消失した後の写真を示す。この場合、基板上にFeとNiの触媒があり、その部分の弱さと高抵抗が指摘されている。同様な原因であるが、Fig. 5-16は、同じ長さのCNTでその半径が 3nm の時は、エミッターが $0.3\mu\text{A}$ の電流で熱破壊されてしまい、一方、半径が 20nm になると熱伝導が良いので $150\mu\text{A}$ まで持つが、それ以上の電流ではCNTを付けているSiのマイクロチップのほうが溶けて、CNTがその横に落ちていたということを示している。

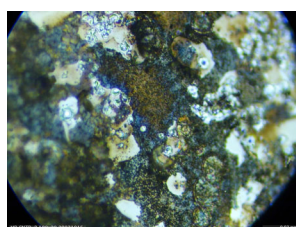
我々も、初期には溶剤を使い個別のCNTを基

CNT/Si基板

使用前

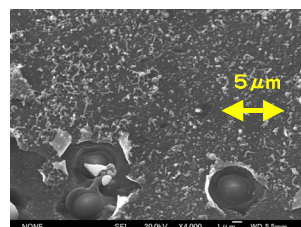
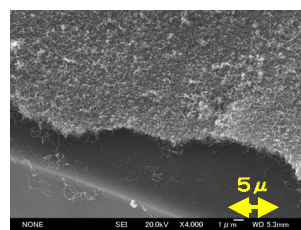


使用後



光学顕微鏡写真

視野：
 $4\text{mm}\phi$



電子顕微鏡写真

Fig. 5-14 Optical microscope images and SEM images of MWNTs on a silicon substrate before and after serious damages during the emission.

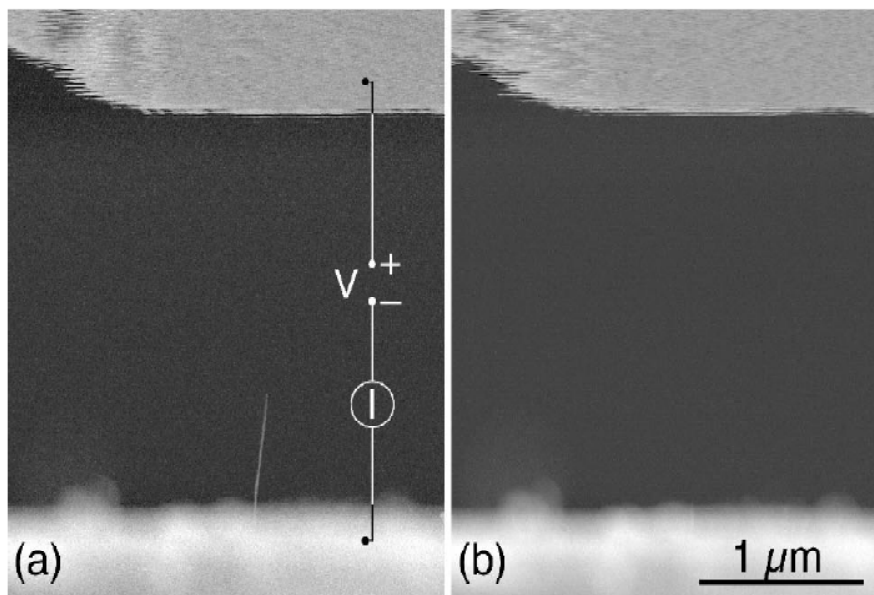


Fig. 5-15 (a) and (b) SEM micrograph of a nanotube of 0.66 μm length and 5-nm radius with the anode positioned at 2 μm distance before (a) and after (b) the destruction of the tube. [5-7]

板に分散させたり、Si基板に直接成長させたCNTを使用していたが、当初から大電流を目的にしていた関係で、早い段階でこの解決法に取り組んだ。バルキエCNTエミッターの場合は、個々のCNTをしっかりと固定するのは当然であるが、1つのエミッター上にある $10^5 \sim 10^8$ 本ものCNT全体にその効果を均一に行き渡らせ、しかも、経済的にエミッターを作成する必要がある。

我々は、CNTとの反応が比較的低温でも進行し、反応後は、耐熱性、熱伝導性、電気伝導性に優れる材料になるTi等の金属に注目し、金属固溶反応でCNTの一部を基板に固定する方法を考えた。我々はこの高強度接合処理を分かり易く「根付け」と呼んでいる。「根付け」処理により、Table 5-1の中の5番目と6番目の両方が1度で実現できる。当初の根付けは、100 μm のTi箔を使用していたが、現在は、膜自身や膜-基板界面における純度維持と根付けの平面均一性を改善するため、マグネトロンスパッタ法でTi薄膜を作成している。他の金属と異なり、Tiを使用した根付けは、1000 $^{\circ}\text{C}$ 程度の比較的低温で行えるため、根付け中の基板温度も均一に制御しやすく、超高真空も維持しやすい。Fig. 5-18は根付けされたCNTとTi膜の界面付近のSEM写真である。中央の

SEM写真からは単独のバンドル状のMWNTが根付けされている様子が分かる。Fig. 5-19に界面付近のEDX分析結果を示す。Ti膜側からCNT側に向かって徐々に元素強度が変化しているのが見出され、TiC層の形成を伺わせる。Fig. 5-19は、アセトン液で分散したMWNTとTi箔で根付けしたMWNTのI-V特性である。根付けされたMWNTは、4V/ μm の電界強度で100mA/cm²が得られ、また、同じ電界強度で比較すると、200倍から1万倍の電流密度の増加が見出されている。その後、根付け処理に様々な改善を重ねた結果、Fig. 5-20にあるように、世界最強のCNT電子源として、4V/ μm の電界強度で20A/cm²、9.6V/ μm で330A/cm²以上の電流密度に達するまでになった。このエミッターの面積は約70 μm^2 角でありながら、直流の全電流は20mA近い。現在、このエミッターを使い、FEA(field emission array)の製作を行っているが、これが実現すれば、パルス運転時にはアンペア級のピーク電流が期待される。

CNTエミッターの寿命は、次項に述べるイオンスパッタリングと反応性エッチングの問題がなければ、上記のように、CNT自身の発熱、結合部でのジュール発熱によるCNTの消失、そして、電界によるCNTの消失で決まる。Fig. 5-21は、

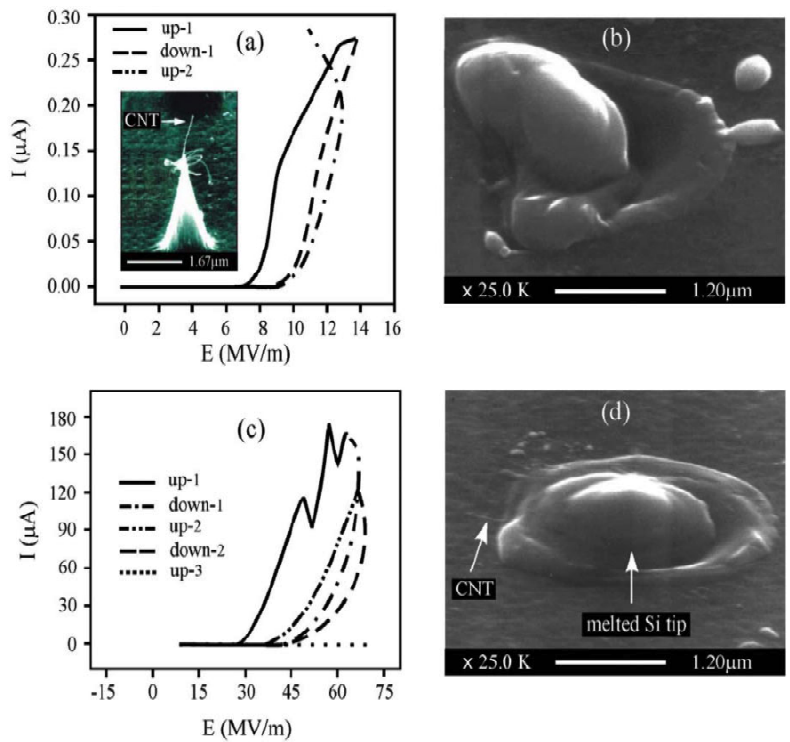


Fig. 5-16 I-E curves [(a) and (c)] of several test cycles just before failure: (a) $L=1\mu\text{m}$, $r=3\text{ nm}$, (c) $L=1\mu\text{m}$, $r=20\text{ nm}$. Inset of (a) is the corresponding SEM image of the CNT emitter. (b) and (d) are the corresponding SEM images of the failure sites. [5-8]

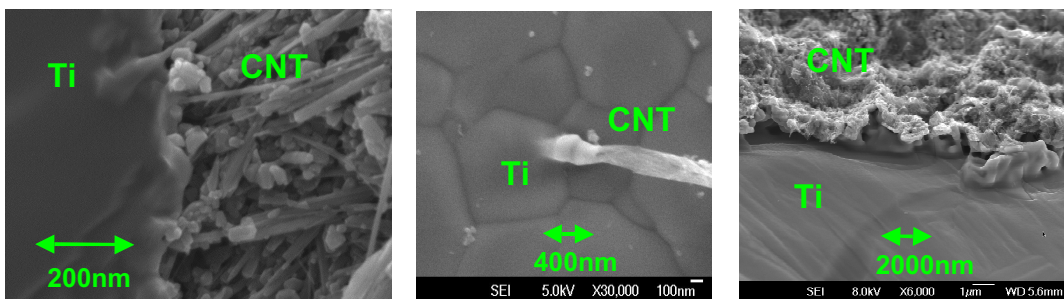


Fig. 5-17 SEM images of the interfaces between Ti film and CNTs after the rooting process.

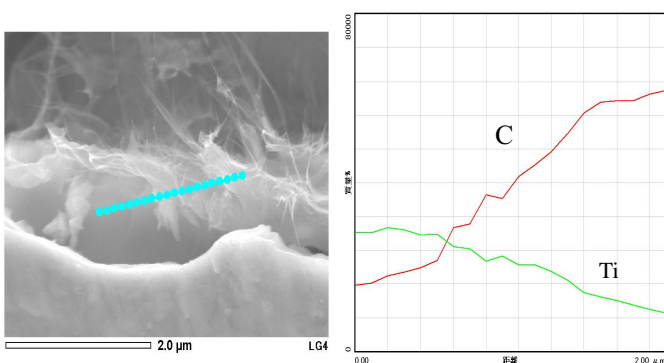


Fig. 5-18 Line elemental analysis of Ti and C at the interface between Ti film and CNTs with EDX.

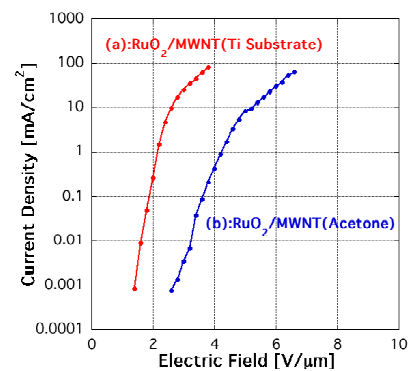


Fig. 5-19 Comparison of MWNT rooted in Ti film with MWNT dispersed by use of acetone.

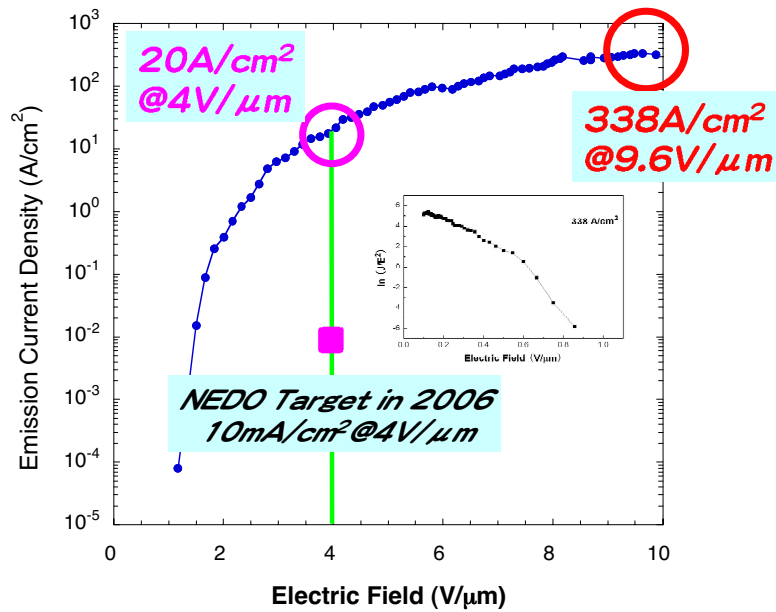


Fig. 5-20 I-V characteristics of rooted MWNTs with Ti film and Ti particles.

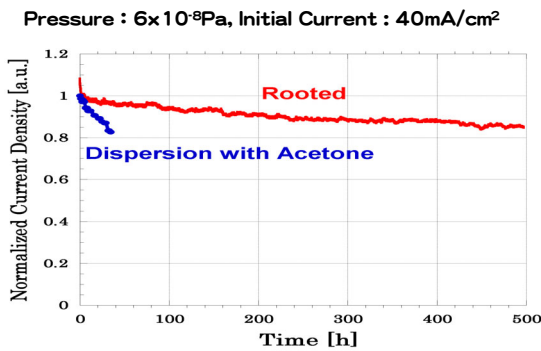


Fig. 5-21 Life time of rooted MWNTs and acetone-dispersed MWNTs.

6×10^{-8} Paの運転圧力におけるアセトン溶剤分散のMWNTと根付けしたMWNTの寿命の違いである。電流密度が小さく、根付けの品質も良くなかった時の比較であるが、根付けしたエミッターは明らかに10倍以上の寿命を持つことが分かる。

さらに根付けの品質が改善されるとFig. 5-22に示したように、 5 A/cm^2 の電流密度を維持しながら800時間（約1ヶ月間）の直流連続運転ができるようになった。エミッター上の一部のCNTが消失して、一定電流を維持する電界強度は僅かに上昇するが、その上昇分は約3%に留まった。

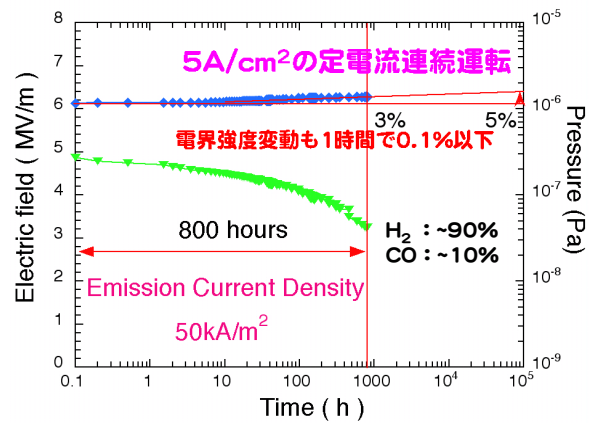


Fig. 5-22 Endurance and stability test of rooted MWNTs for one month.

上昇率がこのまま続くと仮定すると10年間の連続運転でも5%程度の増加に留まることが予測される。

5.6. イオンスパッタリングと反応性エッチングを回避

一般的に、CNTの電子放出特性に対する残留ガスの影響は金属エミッターに比較すると少ないと言われているためか、様々なガスを用いた体系的な研究はSaitoら[5-9]の研究以外報告されていない。しかし、残留ガスの電界電子放出特性

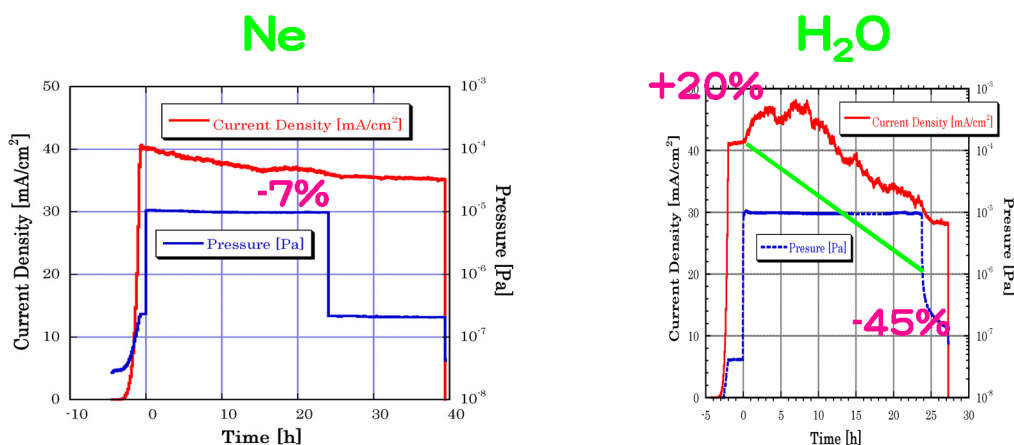


Fig. 5-23 Influence of Ne gas and water vapor on field emission current from MWNTs.

に対する影響には2つ考えられ、応用時の残留ガス圧とその質を考慮すると重要な問題である。その1つは、ガス吸着による仕事関数等の変化であり、もう1つは、残留ガスによる反応性エッチングとイオンスパッタリングによる電子放出点への損傷である。後者の問題の大きさは、主に電子の加速電圧に依存する。これらの問題を避けるためには、1)より低いベース圧力と運転圧力を目指す、2)反応性ガスを含まないように残留ガスを管理する、3)CNT表面を低イオンスパッタリング収率材料で保護する、4)スパッタリング収率の高い加速電圧を避ける、等の対策があろう。Fig.5-22の場合、1)と2)の対策だけとなるが、直流連続運転でも残留ガス圧力は十分低く、影響は観測されていない。パルス運転であれば、反応性エッチングとイオンスパッタリングの影響はさらに少なくなるが、吸着による仕事関数への影響は大きくなることに留意する必要がある。

逆に、残留ガス圧が高いと電界放出電流はどのように変化するであろうか。その一例として、Fig. 5-23に、 1×10^{-5} PaのNeガスと水蒸気を導入した時の電子電流の時間変化を示す。質量数の近い希ガスと反応性ガスを導入することにより、物理スパッタリングと化学スパッタリングの影響も含めて、違いが明確に出るはずである。Ne

ガスの場合、導入するとエミッション電流が単調に減少し、24時間経過したところでの電流減少は7%に留まった。しかし、水蒸気の場合、興味深いことに、導入後、10時間近く掛かって電流が増加してピークを迎え、減少に転じたあとは、早いペースで単調減少し、24時間後には、初期電流の45%まで減少した。Neガスの場合は、単純な物理的イオンスパッタリングによりCNTが損傷を受けて、電子電流が減少すると考えられる。しかし、水蒸気の場合は、CNT表面での仕事関数の減少またはAdsorbate Tunneling Stateの発現による電流の増加とCNTへの化学的イオンスパッタリングと物理的イオンスパッタリングが重畳損傷による電流の減少が時間的に変化するため、そのような結果になったと推察している。どちらの場合もガス導入を停止しても電子電流の回復は無く、水蒸気の場合は、Neに比べ、正味3倍程度の大きな損傷となった。

6. まとめ

長寿命を維持しつつ、CNTから大電流を達成するための指針を中心に、CNTエミッターの現状をまとめた。パラメータを最適化しつつ、そのガイドラインを全部実行して、さらに高性能のエミッターを得ることは容易ではない。特に、CNTエミッターの作成においては数密度制御に

関して、そして、エミッター動作においてはCNTの消失に関する定量的な評価と理論研究が不足している。さらなる電流増加のためにも、これらの課題への取り組みが必要であり、研究の広がりを期待する。

参考文献

- [1-1] S.Iijima, *Nature*, **354**, 56 (1991).
- [1-2] A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lau, S.G.Kim, D.Tomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert, E.Smalley, *Science*, **269**, 1550 (1995).
- [1-3] W.A.de Haar, A.Chatelain, D.Ugarte, *Science*, **270**, 1179 (1995).
- [2-1] S.Iijima, T.Ichihashi, *Nature*, **363**, 603 (1993).
- [2-2] <http://www.elec.mie-u.ac.jp/em/saito/structure.html>
- [2-3] <http://www1.infoc.nedo.go.jp/kaisetsu/nan/na05/index.html>
- [2-4] M.Dresselhaus, G.Dresselhaus, P.Avouris, "Carbon Nanotubes", Springer Verlag (2000).
- [2-5] L-C.Qin, X.Zhao, K.Hirahara, Y.Miyamota, Y.Ando, S.Iijima, *Nature*, **408**, 50 (2000).
- [2-6] S.Bandow, S.Asaka, *Phys. Rev. Lett*, **80**, 3779 (1998).
- [2-7] www.nanoelectronics.jp/kaitai/nanotube/properties2.htm
- [2-8] Y.Xia, M.Zhao, Y.Ma, M.Ying, X.Liu, P.Liu, L.Mei, *Phys. Rev.B*, **65**, 155415 (2002).
- [2-9] S.Ogata, Y.Shibutani, *Phys. Rev.B*, **68**, 165409 (2003).
- [2-10] R.Andrews, D.Jacques, A.M.Rao, T.Rantell, F.Derbyshire, Y.Chen, J.Chen, R.C.Haddon, *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 1329 (1999).
- [2-11] S.Berber, Y.K.Kwon, D.Tomanek, *Phys. Rev. Lett*, **84**, 4613 (2000).
- [2-12] 低温工学協会冷凍部会、安全委員会編、極低温金属材料データ集 (1981).
- [2-13] J.Hone, M.Whitney, C.Piskoti, A.Zettl, *Phys. Rev. B*, **59** R2514 (1998).
- [2-14] <http://www.elec.mie-u.ac.jp/em/saito/mwcnt.html>
- [2-15] K.Tanaka, H.Aoki, H.Ago, T.Yamabe, K.Okahara, *Carbon*, **35**, 121 (1997).
- [2-16] Z.Tu, S.Li, P.Bruke, *AVS 51st, NS-TuM12*, (2004).
- [2-17] M.F.Yu, O.Lourie, M.J.Dyer, K.Moloni, T.F.Kelly, R.S.Ruoff, *Science*, **287**, 637 (2000).
- [2-18] P.Kim, L.Shi, A.Majumdar, P.L.McEuen, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 215502 (2001).
- [2-19] T.W.Ebbesen, H.J.Lezec, H.Hiura, J.W.Bennet, H.F.Ghaemi, T.Thio, *Nature*, **382**, 54(1996).
- [2-20] 田中一義、カーボンナノチューブ、化学同人、19(2001).
- [2-21] 野口恒行、学位論文、総合研究大学院大学 (2004).
- [2-22] Liu Huarong、学位論文、総合研究大学院大学 (2007).
- [3-1] A.Loiseau, P.Launois, P.Petit, S.Roche, J.P.Salvetat, "Understanding Carbon Nanotubes", Springer, Berlin Heidelberg (2006).
- [3-2] A.Modinos, "Emission Spectroscopy", Plenum Press (1984).
- [5-1] Joshua M. Green, Lifeng Dong, Timothy Gutu, Jun Jiao, John F.Conley, Jr., and Yoshi Ono, *J. Appl. Phys.* **99**, 094308 (2006).
- [5-2] M. Sveningsson, R. E. Morjan, O. A. Nerushev and Eleanor E.B. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 4487 (2004).
- [5-3] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J.-M. Bonard, K. Kern, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2071 (2000)
- [5-4] Z. Chen, D. Den Engelsen, P. K. Bachmann, V. Van Elsbergen, I. Koehler, J. Merikhi, D. U. Viechert, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 243104 (2005).
- [5-5] M.E. Read, et al, in *Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference, Chicago, 2001*, p. 1026.
- [5-6] Wei Wei, Kaili Jiang, Yang Wei, Peng Liu, Kai Liu, Lina Zhang, Qunqing Li, Shoushan Fan, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 203112 (2006).
- [5-7] Jean-Marc Bonard, Kenneth A. Dean, Bernard F. Coll, Christian Klinke, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 197602 (2004).
- [5-8] N.Y. Huang, J. C. She, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 075501 (2004).
- [5-9] Y.Saito, T.Nishianca, T.Kato, S.Kondo, T. Tanaka, J. Yotani and S. Uemura, *Mol. Crys. Liq.* **387**, 79(2002).