

カーボンナノ構造体の応用技術

越智隼人 Hayato Ochi
 錦織祐市 Yuichi Nishikiori
 高橋大造 Daizo Takahashi
 高橋怜那 Rena Takahashi

キーワード カarbonナノ構造体, エックス線管, エミッタ

概要



撮影に成功したエックス線写真（被写体は携帯電話）

CNT（Carbon Nano Tube）をはじめとするカーボンナノ構造体は、高アスペクト比や高熱伝導率・高電気伝導率などの特長を持ち、ディスプレイや電子源など様々な技術分野への応用が期待される材料である。

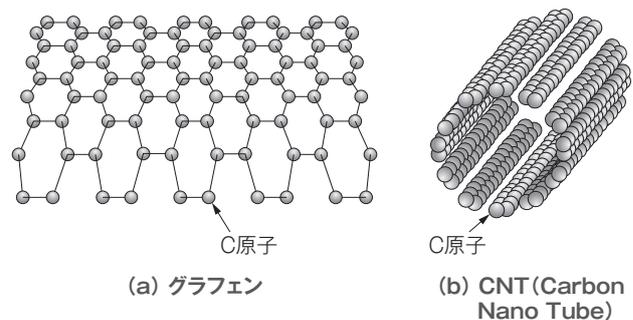
当社では、カーボンナノ構造体を冷陰極エックス線管のエミッタ（電子源）に応用している。当社が開発した冷陰極エックス線管は小形かつ量産が容易で、セキュリティ・医療・インフラ老朽化診断用の可搬式エックス線装置に適している。エミッタは冷陰極エックス線管のコア部品であり、当社独自のエミッタの開発を進めている。

1 まえがき

近年、セキュリティ・医療・インフラ老朽化調査などの分野で小形可搬式エックス線装置の需要が高まっている。当社が開発した冷陰極エックス線管は量産に適した構造で、可搬式エックス線装置への適用が期待されている⁽¹⁾。冷陰極エックス線管のコア部品であるエミッタ（電子源）の材料には、カーボンナノ構造体を使用し、当社独自のエミッタ開発を進めている。本稿では、カーボンナノ構造体の冷陰極エックス線管への応用技術を紹介する。

2 カーボンナノ構造体

第1図にカーボンナノ構造体の例を示す。カーボンナノ構造体は、炭素原子が幾何学的に結合した微細構造である。カーボンナノ構造体は高アスペ



第1図 カーボンナノ構造体例

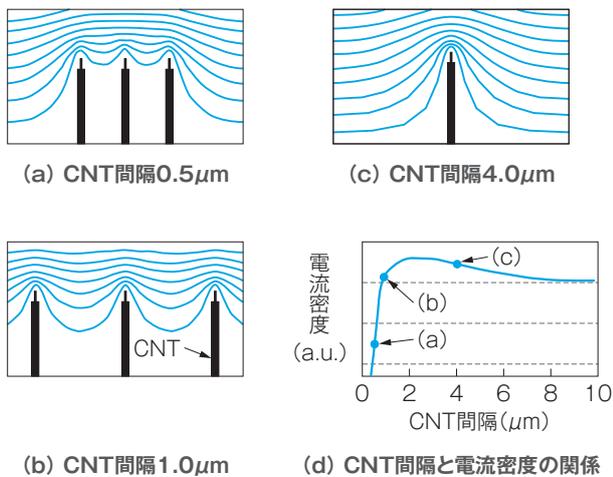
カーボンナノ構造体は、炭素原子が幾何学的に結合した微細構造である。(a) グラフェンは二次元状の、(b) CNTはグラフェンのシート1枚を丸めてチューブ状にした構造を有し、単層と多層が存在する⁽²⁾。

クト比や高熱伝導率、高電気伝導率などの特長を有し、ディスプレイや電子源など様々な技術分野への応用が期待される材料である。

また、真空中で固体金属に電界などのエネルギーを一定量与えると、トンネル効果によって固体金属

中から真空中へ電子が放出される現象が知られている。この現象を利用した部品が電子源である。特に、電界による電子放出を動作原理とする電子源をエミッタと呼ぶ。通常、エミッタは強い電界や残留ガスイオンの衝撃に常にさらされるため、その材料には機械的・物理的な強じん性が求められる。加えて、高電流密度に起因する発熱に耐えるために高融点でなければならない。これらの厳しい条件を満足する材料として、カーボンナノ構造体が有力視されている⁽³⁾。カーボンナノ構造体の中でもCNTは直径数nmから百nm程度、長さは数 μm 以上と高いアスペクト比を持ち、先端に電界が集中しやすく、エミッタに適した構造である。

また、エミッタは表面構造も電子放出の性能を左右する重要な要素である。第2図に平行に並べたCNT間隔と電流密度の関係を示す⁽⁴⁾。(a)～(c)はCNT間隔と電界の等高線の模式図、(d)はCNT間隔による電流密度の変化を示したグラフである。それぞれに同じ電界を与えた場合、CNT間隔が狭いとCNT先端への電界集中が阻害されるため、電流密度が低くなる。逆にCNT間隔が広いとCNT先端への電界集中が強くなり、CNT中の電流密度が高くなる。一方、電流密度が高いとCNTの消耗が激しくなり、寿命が短くなるおそれがある。したがっ



第2図 平行に並べたCNT間隔と電流密度の関係

(a)～(c) それぞれに同じ電界を与えた場合、CNT間隔が狭いとCNT先端への電界集中が阻害されるため、電流密度が低くなる。逆にCNT間隔が広いとCNT先端への電界集中が強くなり、CNT中の電流密度が高くなる。

て、エミッタにはCNT間隔やCNT高さなどの適切な表面構造が要求される。

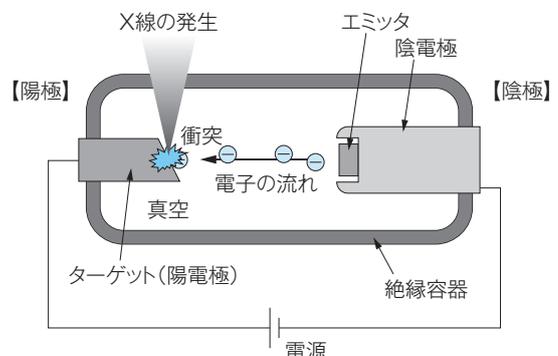
3 冷陰極エックス線管

第3図に冷陰極エックス線管の外観を示す。冷陰極エックス線管は、内部が真空中に保持されている絶縁容器の両端に、ターゲット金属(陽極)とエミッタ(陰極)を配置した構造となっている。第4図に冷陰極エックス線管の概要を示す。陰極-陽極間に高電圧を印加すると、エミッタから発生した電子は高電圧によってターゲット金属に向けて加速・衝突し、X線を発生させる。エミッタは電子の発生に加熱を必要としないため、エミッタを使用したエックス線管は冷陰極エックス線管と呼ばれる。これに対



第3図 冷陰極エックス線管

冷陰極エックス線管の外観を示す。150kV-2mA、全長95mmである。



第4図 冷陰極エックス線管の概要

エミッタから放出させた電子でX線を発生させる。電子の放出に加熱が不要なことから冷陰極エックス線管と呼ばれる。加熱が不要なため、加熱用電源や冷却系が不要である。

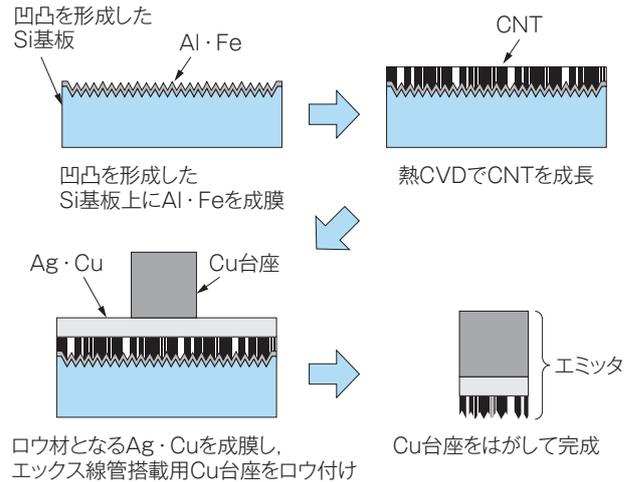
して、電子の発生に加熱が必要な電子源を使用したエックス線管は、熱陰極エックス線管と呼ばれる。熱陰極エックス線管に対して冷陰極エックス線管は、消費電力が少ない・小形化できる・応答速度が速い・電子の密度が高いなどの優位性がある。一般的に、冷陰極エックス線管はろう付けなどによって組み立てられるため、エミッタは高温に耐えなければならない、また複雑な製造工程が必要で量産が難しかった。これに対して、当社は量産に適した冷陰極エックス線管を開発した。

4 エミッタ

現在開発を進めているCNTを使用したエミッタは、以下の特長を備えている。

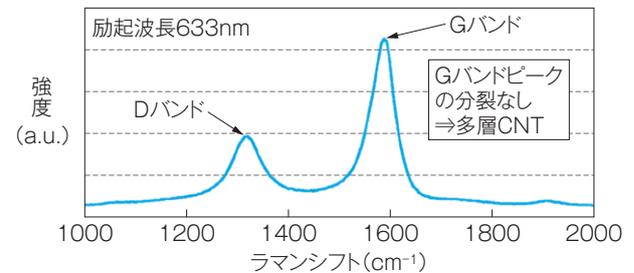
- (1) 電界が集中しやすい適切な表面構造を有している。
- (2) 冷陰極エックス線管に組み込みやすく、製造工程に耐える。
- (3) 当社が開発した冷陰極エックス線管の量産のしやすさを損なわない製造性を有する。

第5図に開発中のエミッタの製造方法を示す。エッチングなどでシリコン (Si) 基板表面に微細な凹凸を形成し、エミッタの表面構造を形成するCNTの鑄型として利用する。この凹凸具合がエミッタの表面構造を決定するため、製造上の重要な要素となる。次に凹凸を形成したSi基板上にアルミニウム (Al)・鉄 (Fe) を順に成膜する。これらの金属はCNTを成長させるための触媒となる。炭化水素ガスを原料に、成膜したFe上へ熱CVD (Chemical Vapor Deposition)^(注1)でCNTを成長させる。続いて成長させたCNT上に銀 (Ag)・銅 (Cu) 膜を成膜する。このAg・Cu膜が冷陰極エックス線管へ組み込む土台となるCu台座とCNTを接合するろう材の役割を果たす。成膜したAg・Cu膜の上にCu台座を置き、ろう付けする。エミッタ製造中に高温で処理しているため、エックス線管に組み込んだときのろう付けにも耐えることができる。ろう付け後、Si基板からCu台座を剥がすことでエミッタが完成する。この製造方法は、各種金属を成膜する時間やCNTを成長させる時間が非常に短い。また、Si



第5図 開発中のエミッタ製造方法

現在、開発を進めているCNTを使用したエミッタの製造方法を示す。本製造方法の特長は製造時間が短く、製造数を容易に増加できることである。



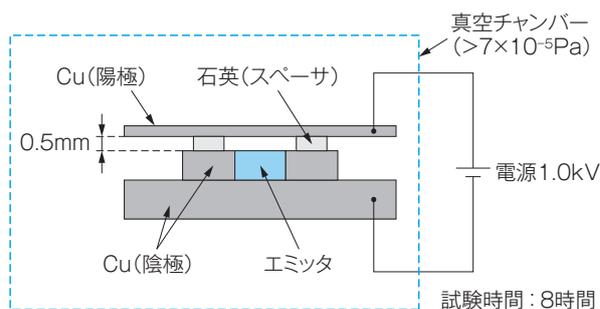
第6図 ラマン分光法分析結果

GバンドはグラフェンやCNTに特有のピークで、Dバンドは主に欠陥由来のピークである。単層CNT特有のGバンドピークの分裂などが見られないことから、エミッタ上には多層のCNTが成長している。

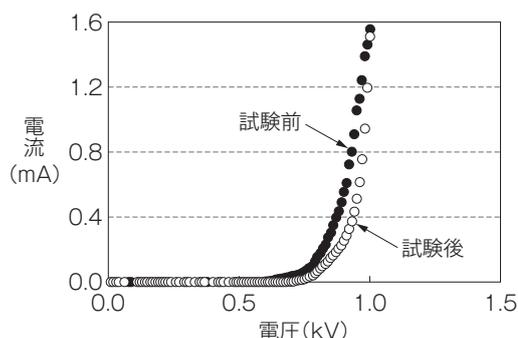
基板を大きくすることでエミッタの製造数を容易に増やすことができる。

上記の方法でエミッタを作製し、CNTの構造とエミッタの特性を確認した。まず、ラマン分光法で分析を行った。**第6図**にラマン分光法の分析結果を示す。GバンドはグラフェンやCNTなどに特有のピークで、Dバンドは主に構造欠陥由来のピークである。単層CNT特有のGバンドピークの分裂などが見られないことから、エミッタ上には多層のCNTが成長していることを確認した。一般に、単層CNTは先鋭なため電界集中効果が高く低電圧での電子放出に適しており、多層CNTは構造安定性が高く多数の層で電流を流すため寿命特性に優れている。

次に、**第7図**に連続電子放出試験の概要を示す。作製したエミッタが電子を放出し続けた場合、電子



(a) 試験系



(b) 試験結果

第7図 連続電子放出試験の概要

陰極－陽極間距離0.5mm，電圧1.0kVdcで8時間印加した。8時間印加しても1.0kVdcでの電流値はほぼ変わらず，特性曲線がより指数関数状になったことで，高電圧領域での電流増加が予測できる。

放出特性にどのような影響があるかを確認するため，(a) 試験系で評価した。試験条件は陰極－陽極間距離0.5mm，電圧1.0kVdcで8時間印加とした。(b) に試験前後の電流－電圧特性を示す。8時間印加しても1.0kVdcでの電流値はほぼ変わらず，特性曲線の傾きがより急峻になったことで高電圧領域での電流増加が予測できる。これは，電界の集中しやすいCNTが消耗などによって取り除かれ，エミッタ表面全体から電子を放出するようになったためと考えられる。試験後の電流－電圧特性の変化にはまだ個体差があり，これを低減することが今後の課題である。

また，作製したエミッタを組み込んだ冷陰極エックス線管で，携帯電話のエックス線写真撮影に成功し，細かい配線まで鮮明な画像を得ることができた。

5 むすび

カーボンナノ構造体の応用技術の一つとして，冷陰極エックス線管用のエミッタを紹介した。今後は，エミッタの更なる量産性向上，性能向上に向けた開発を推進していく。

本研究開発は，早稲田大学との共同研究の一環として実施した。同大学の野田優教授，杉目恒志講師，北川紗映様には貴重なご助言・ご指導いただき，深く感謝の意を表する次第である。

・本論文に記載されている会社名・製品名などは，それぞれの会社の商標又は登録商標である。

(注記)

注1. 熱CVD：成膜技術の一つであるCVD法の中で，化学反応の制御を熱によって行う手法

《参考文献》

- (1) 高橋・深井・錦織・高橋：「冷陰極可動式エックス線管の開発」，明電時報360号，No.3/2018，pp36-38
- (2) 丸山茂夫監修：「カーボンナノチューブ・グラフェンの応用研究最前線 製造・分離・分散・評価から半導体デバイス・複合材料の開発，リスク管理まで」，エヌ・ティー・エス，2016
- (3) 齋藤弥八監修：「フィールドエミッションディスプレイ」，シーエムシー出版，2009
- (4) L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Shaller, L. Schlappach, H. Kind, J.-M. Bonard, K. Kern. : "Scanning field emission from patterned carbon nanotube films," APPLIED PHYSICS LETTERS, Vol.76, No.15, pp.2071-2073, 2000

《執筆者紹介》



越智 隼人
Hayato Ochi

基盤技術研究所
カーボンナノ構造体の研究開発に従事



錦織 祐市
Yuichi Nishikiori

電子機器事業部営業部
真空コンデンサ・エックス線管の営業・販売に従事



高橋 大造
Daizo Takahashi

電子機器工場
真空コンデンサ・エックス線管の設計・開発に従事



高橋 怜那
Rena Takahashi

電子機器工場
エックス線管の開発に従事