

## 審査の結果の要旨

氏名 李 善雨

本論文は、Synthesis and surface treatment of carbon nanotube films for field emission applications (電界放出の応用を目指したカーボンナノチューブの製造と表面処理)と題し、熱分解 CVD 法によって高品質のカーボンナノチューブ(Carbon Nanotube: CNT)を作成する技術を完成させ、更に、その応用として電界放出電子源材料としての特性を各種表面処理効果を比較しながら実験的に検討した結果をまとめたものであって、全体で 6 章から構成されている。

第1章は序論であって、本研究の目的材料であるカーボンナノチューブ研究の歴史、主な特性などが紹介されている。

第2章は、Preparation of carbon nanotubes(カーボンナノチューブの作製)と題し、既に知られている様々なカーボンナノチューブ作成方法を比較検討した結果、アセチレンガス熱分解による気相蒸着法に着目し、Si 上に Ni をスパッタ蒸着し、アンモニアガスによるエッチング効果を用いることで安定してカーボンナノチューブを成長させる技術を開発している。結果として、走査形電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)あるいは透過形電子顕微鏡(Transmission Electron Microscope: TEM)による観測では、アモルファス炭素をほとんど含まない CNT の作製に成功している。更に、水素ガスの比率を制御することで、より高品位の CNT を作製する技術を開発した。また、CNT の評価は、ラマン分光の他、X 線電子分光(X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS)なども利用している。

第3章は、Effect of chemical treatment(CNT の化学処理効果)と題し、第2章の手法で作製した CNT を硝酸や弗酸で表面処理し、その後の表面での電子状態の変化を検討した。XPS 観測により、処理の効果で酸素(O1s:530eV)や窒素(N1s: 499eV)が導入されていく状態を明らかにしている。また、化学結合による電子のエネルギー準位(XPS では結合エネルギーと呼んでいる)が変化する(これを通常ケミカルシフトと呼ぶ)ことを利用して炭素(基本は C1s:284.5eV)が他の原子と結合する様子の変化を詳細に検討した結果について述べてある。硝酸処理では、窒素が検出されると共に、基板のシリコン(Si2s:149eV, Si2p:100eV)が観測されること、酸化は進むが窒素は比較的少ないことなどを明らかにしている。また、弗酸処理では、弗素信号(F1s:686eV)は極めて少ないが、いくつかのピークが重なって存在していると仮定して各ピークを分離する解析手法の導入によって C-F 結合によると考えられるケミカルシフトを分離検出することに成功しており、CF 結合の割合は4~5%であることを明らかにした。一方、炭素については、sp<sup>2</sup> と sp<sup>3</sup> 電子の割合は、弗酸処理以外ではほとんどが sp<sup>2</sup> が 80%であるのに対し、弗酸処理試料のみがほぼ70%と少なく、不安定な状態であることが認め

られている。

第4章は、Effect of plasma processes(CNT 表面へのプラズマ処理効果)と題し、圧力 20Torr の窒素、水素、アルゴン中、交流(50Hz)放電プラズマにて表面処理したCNTを XPS 解析した結果について記述されている。特に、水素プラズマ処理は、表面状態を大きく変えることが各種測定結果より示されている。

第5章は、Field emission properties(CNT の電界電子放出特性)と題し、CNT 先端からの電子放出を実験的に調べた結果を記述している。電界放出モデルとして有名な Fowler-Nordheim モデルで説明できること、各種表面処理効果は、仕事関数の変化と電極形状による効果(電界強化係数 $\beta$ )で説明できることを証明している。酸素処理では、CNT 先端部が鋭くなり $\beta$ が増加したものとして説明できることを示している。第4章で特に処理による影響が大きいとされた水素処理では、電界放出特性にも大きな変化が見られることも実験的にも実証している。

第6章は、conclusions(結論)であって、これまでの研究結果をまとめたものである。

以上これを要するに、本研究は、アンモニア添加気相蒸着法のパラメータを詳細に検討し、従来にない高品質カーボンナノチューブ薄膜作成技術を確立し、更に、その薄膜に各種ガス処理、低圧プラズマ処理を施し、各種計測法によって電子放出特性に関する CNT 形状変化の影響などを明らかにし、CNT 応用上、重要な知見を得たもので電気工学上貢献するところが少なくない。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格とみとめられる。