

氏名(本籍)	^{ゆえん} 元 ^{しん} 金 ^し 石 (中国)
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博甲第6300号
学位授与年月日	平成24年7月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審査研究科	数理物質科学研究科
学位論文題目	Synthesis, Characterization and Field Emission Properties of Metal Carbide and Boride Nanowires with Low Work Function (低仕事関数を持つ炭化物及び硼化物ナノワイヤの合成とキャラクターゼーション、電界放出特性に関する研究)
主査	筑波大学教授 理学博士 宇治進也
副査	筑波大学教授 博士(工学) 藤田淳一
副査	滋賀県立大学教授 工学博士 柳澤淳一
副査	筑波大学准教授 博士(理学) 唐捷

論文の内容の要旨

ハフニウム炭化物 (HfC) は高温硬度が極めて高く、高温での化学的安定性がよい。特に、仕事関数が低く、電子放出特性が優れているため、ナノワイヤに加工できれば、従来水準を大きく上回る高性能の電界放射型電子源となる。しかしながら、ハフニウム炭化物は極めて硬いため、微小なナノワイヤとすることができなかった。この研究では、トップダウンの微細加工による方法ではなく、原子・分子を積み上げるボトムアップ法の化学気相成長法 (CVD法) を応用することにより、ハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤを世界に先駆けて創製した。基板上に触媒となる Ni をメッキで形成し、HfCl₄ (hafnium tetrachloride) と CH₄ (methane) を用いた CVD 法により、直径数 nm ~ 数十 nm、最長 100 μ m のナノワイヤの作製に成功した。CVD 法によるハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤは、従来の単結晶塊から切り出す方法に比べて、直接ナノワイヤが得られることに加え、損傷のない結晶と表面が得られ、品質が極めて良いなどの特徴をもつ。この極めて優れた特性を潜在させていたハフニウム炭化物を CVD 法により、欠陥のない単結晶ナノワイヤとすることにより、電子源などへの応用の道を初めて拓いたといえる。

このハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤを用いた電子源を、独自に開発したナノアSEMBL装置と技術を用いて作製した。ファンデルワース力を用いた独創的な方法によりナノワイヤを基板からピックアップして電子源支持針上に配置し、カーボン蒸着により固定して特性評価用電子源とした。作製した電子源の先端表面を、高電圧付加による電界蒸発によりクリーニングした。この電子源からの電子放出は、 $\{111\}$ 面の仕事関数が 3.4eV と低いため最も安定しており、トップダウンの加工により作製したハフニウム炭化物の電子源に比べても極めて安定している。また、電子顕微鏡の明るさや分解能に直接関係する電子ビームの輝度や広がりがはるかに優れていた。新素材のハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤの応用のトリガーになると期待される。

ナノワイヤ電源を電界放射型電子源として計測・評価する方法は確立されていないため、従来の装置および技術を改良した。既存の集束アトムプローブの真空度を向上させ、超高真空化 (10⁻¹⁰torr) し、また、電

子スポットの鮮明な像がえられるようにして電子源特性の計測を可能にした。さらには、電子源表面のクリーニング化システムを開発した。

また、同じCVD手法でホウ化物ナノワイヤ及びナノベルトの合成に成功し、特にナノベルトの成長機構としてはVLS (Vapor-Liquid-Solid) モデルで説明できることを示した。これらはいずれも単結晶であることが透過電子顕微鏡観察により確認された。

審査の結果の要旨

(1) ハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤの創製

Yuan氏は、トップダウンの微細加工による方法ではなく、原子・分子を積み上げるボトムアップ法の化学気相成長法 (CVD法) を応用することにより、ハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤを世界に先駆けて創製した。CVD法によるハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤは、従来の単結晶塊から切り出す方法に比べ、直接ナノワイヤが得られることに加えて、損傷のない結晶と表面が得られ、品質が極めて良いなどの特徴をもつ。Yuan氏は極めて優れた特性を潜在させていたハフニウム炭化物をCVD法により、欠陥のない単結晶ナノワイヤとすることで電子源などへの応用の道を初めて拓くことに成功したと認められる。

(2) ハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤ電子源の作製と電子源特性の評価

作製に成功したハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤを実際に電子源として用いることを示すため、独自に開発したナノアSEMBル装置と技術を用いて電子源を作製した。この電子源からの電子放出は {111} 面が最も安定していたが、これはこの面からの電子放射の仕事関数は3.4eVと低いため、トップダウンの加工により作製したハフニウム炭化物の電子源に比べると極めて安定している。電子顕微鏡の明るさや分解能に直接関係する電子ビームの輝度や広がりやはるかに優れていたことから、本研究の成果は新素材のハフニウム炭化物単結晶ナノワイヤの応用のトリガーになることが大きく期待される。

(3) 電子源特性の計測装置および評価方法の開発

ナノワイヤ電子源を電界放射型電子源として計測・評価する方法は確立されていないため、従来の装置および技術を改良した。既存の集束アトムプローブの真空度を向上させて超高真空化 (10^{-10} torr) し、さらに電子スポットの鮮明な像が得られるようにすることで電子源特性の計測を可能にした。さらには、電子源表面のクリーニング化システムを開発することにより、上記の測定結果を得ることに成功した。

(4) ホウ化物ナノワイヤ及びナノベルトの作製

同じCVD法によりホウ化物のナノワイヤやナノベルトの作製に成功し、成長メカニズムまで説明できた。さらにこれらが単結晶であることが透過電子顕微鏡観察から示され、ホウ化物の新たな素材としての応用が期待できる成果が得られた。

Yuan氏の研究成果は、Appl. Phys. Lett. や J. Am. Ceram. Soc. に既に掲載されている。同氏は研究立案と実施能力だけでなく、上記のように、信頼できるデータの取得に必要な研究基盤の構築にも多大の貢献があったことを付記する。

平成24年6月11日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員全員の出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士 (工学) の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。