原子状酸素照射によるカーボンナノチューブ電界放出カソードへの影響と対策評価

○島田温子,井本伸(静大・院),湯淺直樹(静大・学),大川恭志,松本康司(JAXA), 田川雅人(神大),山極芳樹(静大)

Keyword : Field Emission Cathode, Carbon Nanotube, Atomic Oxygen

1. 序論

近年,低軌道上に存在するスペースデブリが問題となっ ている.今後,能動的なデブリ除去を実施しない限り,新 たな衛星打上等が無い場合でもデブリの数は増加すること が予測されている¹⁾.宇宙航空研究開発機構(JAXA)では, スペースデブリ除去技術として導電性テザー(EDT)シス テム(図 1)の適用が研究されている.EDTシステムとは, テザーと呼ばれる導電性の紐が地球磁場を横切ることによ り発生する誘導起電力によって電流が生じ,地球磁場と干 渉させることによりローレンツ力を得て推進する推進シス テムである.EDTシステムの電子放出源としては,作動ガ スが不要である点や,低電力動作が可能である点から電界 放出カソード(FEC)が有望であり,機械的強度に優れる点 や,高アスペクト比を持つ点からカーボンナノチューブ (CNT)型を採用している.



図 1 導電性テザー (EDT) システム

デブリ除去ミッションは高度約 600~1000 km 間で行われ る. EDT システムをスペースデブリ除去システムとして用 いる場合, LEO 環境は高密度原子状酸素 (AO) 環境である ため (図 2)²⁾, AO の衝突によって FEC の電子放出性能が 劣化する懸念がある. これまでの研究で,酸素分子ガス中 における FEC の性能評価は行われており,酸素分子ガス環 境下において FEC の性能が劣化することが示されている³⁾. 他の研究では,単層 CNT からの電界放出において酸素環境 では水素,水蒸気やアルゴンなどのガスより性能が劣るこ とが示されている⁴⁾. しかし, AO 環境での評価は行われて おらず, FEC 性能への AO による影響を明らかにすること が求められている.

また,デブリ除去用に EDT システムを運用する場合には 長期間の運用が想定されている.JAXA で行われている EDT を用いたデブリ除去衛星の高度変化の時間経過シミュレー ション⁵⁾によれば,デブリ除去に要する EDT システムの作 動時間は約 6,000 時間である.このシミュレーションは長さ 10 km の EDT を使用し,1,400 kg のロケットの一部を軌道 傾斜角 83 度の軌道で高度 1,000 km からデブリを除去するこ とを条件としている.このとき,デブリ除去衛星への AO 曝露量は約 1×10²⁰ /cm²となる.

本試験では、実際のミッションを想定した AO 環境に対 する FEC の性能変化を地上試験によって評価することを目 的とした.そこで、軌道運動方向に対するカソード設置方 向の影響およびその時に生じる AO 衝突速度による影響を 評価した.また、AO 曝露後の FEC の耐久性の評価を行っ た.さらに、AO による FEC の性能劣化低減を目的とし、 CNT への耐 AO 材料の蒸着を施した結果について述べる.



2. **電界放出カソード**(FEC)

電界放出カソードは、電界放出を利用したカソードであ る.電界放出とは、試料表面に強電場をかけることで、試 料表面から電子を放出させる現象である.原理図を図3に 示す.試料表面に強い電界が加えられると電子に対するポ テンシャル障壁の厚みが非常に薄くなる.電子は波動の性 質を持っているため、このようなポテンシャル障壁の中で 減衰はするが電子の波は浸透する.つまり、ポテンシャル 障壁の他方に、電子の波の振幅があるということになり、 電子は見かけ上ポテンシャル障壁を通り抜けることができ る.これをトンネル効果という.この現象によって電子放 出が行われる.電界放出には、表面電界として10⁹ V/m ほど の高電界が必要である.電界放出によって得られる電流密 度は次式で表される.

$$J = \frac{e^3 F^2}{8\pi h \phi} \exp\left(-\frac{8\pi \sqrt{2m_e}}{3heF}\phi^{3/2}\right)$$
(2.1)

上式を Fowler-Nordheim の式といい,電界放出の基本式である.ここで、e は素電荷、h はプランク定数、 m_e は電子質量、 ϕ は仕事関数、F は先端の表面電界である.このとき、F は

$$F = \beta E \tag{2.2}$$

と表される.このとき β は電界増倍係数,Eは電極間電界である.また,エミッタ先端が放物面で,陽極が無限平板である場合,先端に生じる電界Fは次式で表される.

$$F = \frac{2V}{r_t \ln(2d/r_t)} \tag{2.3}$$

このとき、 r_i は先端の曲率半径、dは電極間距離、Vは電極間電圧である。上式より、曲率半径が小さいエミッタの方が電界放出に必要な電界を得やすいことがわかる。

FEC は他のカソードに対して,作動ガスが不要,簡易な 構造,低電力での動作が可能というメリットを持つ.一方 で,空間電荷制限を受けてしまい,高圧電源が必要という デメリットを持つが,簡素化が求められる EDT システムの 電子源としてはメリットの方が大きいと考えられる.



図 3 FEC 原理

3. 実験装置及び実験方法

本実験では、AO 照射前後に FEC の電流電圧特性取得試 験及び定電流(1-mA)動作試験を行い AO 照射による FEC の性能変化を評価した. AO 照射は神戸大学のレーザーデト ネーション型 AO 発生装置を用いてレーザーデトネーショ ン法により行った.レーザーデトネーション法とは、 Physical Science Inc. により開発された AO 発生法であり、 この方法によって軌道速度と同じ8 km/s での AO 照射が可 能である.このときの AO の並進エネルギーは5 eV である ⁶. AO 照射量が任意の値に達した各時点で電流電圧特性を 取得した.参考照射量における高度 800 km での AO 照射相 当時間は表 1 に示す値となる.ここで、"照射量"とは AO の流れに対して垂直方向における単位面積当りの AO 原子 数であり、角度方向には依らない.

表 1 照射条件(参考)

照射量[/cm ²]	高度 800km における照射相当時間 [日]
2×10 ²⁰	1100
1×10 ²⁰	550
3×10 ¹⁹	150
1×10 ¹⁹	50
3×10 ¹⁸	15

FEC の外観を図 4に、構造を図 5に示す.本研究で用いた FEC は、CNT エミッタ、マスク電極、ゲート電極およびシールド電極からなり、ゲート電極はスペーサーによりエミッタ、マスク電極およびシールド電極と絶縁されている. 電流電圧特性取得実験及び定電流動作試験における回路図を図 6に示す.ただし、後述する4章および6章で使用したFEC は図 7 で示したFEC であり、シールド電極の無い構造である.エミッタを接地し、ゲートに正電圧を印加することにより電界電子放出を行う.以下、ゲートーエミッタ間に印加される電圧を引出電圧と呼ぶ.定電流動作試験では、エミッション電流を一定電流(1-mA)で50時間の電子放出を行い、そのときの引出電圧の変化により性能評価を行った.



図 4 FEC 外観







図 6 実験回路図



図 7 FEC 外観(4章,6章で使用)

4. 軌道運動方向に対するカソード設置方向の影響

ここでは軌道運動方向に対して,平行方向および垂直に 設置した場合の影響について述べる.3 台の FEC の電子放 出面をそれぞれ AO 流に対して図 8 のように設置した.こ こで,"迎角 10°"は平行方向に設置した場合に,宇宙機の 姿勢保持精度が悪く,わずかに傾いてしまう場合を想定し ている.このように設置した FEC に対して AO 照射を行っ た.AO 照射前後の電流電圧特性を図 9 に示す.凡例の

"Parallel", "10 degree" および "Perpendicular" はそれぞれ,
平行,迎角 10° および垂直方向に設置した場合を示す.また, "before" が AO 照射前, "after" が AO 照射後 (3×10¹⁹/cm² 照射後) を示す.

図 9より、3台のFECの照射前の電子放出性能はあまり 変わらないが、照射後の電子放出性能に大きく違いが生じ ていることがわかる.平行に設置したFECでは、約500 V で1mA放出しており、迎角10°では、約600 V程度で1mA を放出していることがわかる.一方で、垂直方向に設置し たFECの電子放出性能は、900 V近く電圧を印加しても0.1 mA程度しか電子放出していないことがわかる.これらの結 果から、垂直方向に設置した場合に対して、平行や迎角10° に設置した場合の性能劣化は小さいことがわかる.これに より、軌道運動方向に対して平行方向にカソードを設置す ることにより、FECの電子放出性能の劣化が抑えられるこ とが判明した.さらに、電子放出面が軌道運動方向に平行 な面から10°程度傾いたとしても、著しい性能劣化が見ら れないことがわかった.



図 9 軌道運動方向に対するカソード設置角度による AO
照射前後の電流電圧特性の変化(after:3×10¹⁹/cm²照射後)

5. AO 衝突速度(軌道速度)による影響

4章より, AO 照射によるカソード設置方向の影響につい て,その性能劣化の傾向に違いが生じるということが示さ れた.ここでは,垂直および平行方向照射時において,軌 道速度相当で AO が照射されることによる AO の衝突の影 響の有無を確認した.

垂直および平行照射時において、不活性粒子の照射によ る劣化促進の有無を調査することによって、AO照射による 軌道速度の影響を評価する.本試験では、AO単体で照射を 行ったFECと、不活性粒子としてArをAOと混合で照射を 行った場合の劣化傾向の比較を行う.AO単体の照射試験は、 これまでと同じ照射方法で行った.AO+Arの混合照射試験 は、AO単体照射と同じく、レーザーデトネーション型AO 照射装置により行った.供給ガスとしては、O₂+Ar(60%: 40%)の混合ガスを使用した.このとき、生成される混合 ビームにおいて、AOおよびArは軌道速度相当である8km/s 相当のエネルギーを持つ.この混合ガスにより生成された AOとArのフラックス比はおよそ3:2となった.参考まで に,このフラックス比は軌道高度において約 200~250 km 付近の超低軌道環境に近い値を示している.詳細な混合ビ ームのフラックスの算出方法に関しては参考文献 7)を参照 されたい. AO 単体および AO+Ar 混合照射の両者において, 任意の照射量を設定し,各照射量に達した時点で電流電圧 特性を取得した.

図 10 および図 11 に AO 単体と AO+Ar 混合照射の引出 電圧比の変化を比較したグラフを示す. ここで, 引出電圧 比は, AO 照射前の引出電圧に対する各照射量時の引出電圧 の比である.図 10 は垂直方向照射,図 11 は平行方向照射 時の結果である. 凡例の "AO(100%)" は AO 単体照射を示 し, "AO+Ar[AO+Ar]"は AO+Ar 混合照射の結果を示してお り, AO と Ar の合計の照射量を示している. "AO+Ar[AO]" は同じく AO+Ar 混合照射の結果を示しているが, 照射量は AO のみの照射量を示している.まず,図 10 より, AO 単 体照射に対して AO+Ar 混合照射の引出電圧比が大きいこと がわかる. また, AO+Ar 混合照射において, AO のみの照 射量で比較しても, AOとArの合計の照射量で比較しても, AO 単体照射より劣化が大きいことがわかり, Ar の衝突が 性能劣化に大きく影響しているといえる.一方で,図 11か ら, 平行照射では AO 単体照射と AO+Ar 混合照射の性能劣 化の程度は変わらないことがわかる.従って、平行照射時 には Ar の影響は受けていないといえる.

これらの結果から、垂直照射では、衝突による性能劣化 の影響が大きく、これはガス種の活性、不活性を問わない ことがわかった.また,平行照射では,不活性粒子は劣化 に関与していないといえる. さらに, 垂直照射の結果から, 衝突が生じていれば劣化が大きくなることが判明した為, 平行照射時には、Ar も AO も軌道速度相当で衝突すること はないと考えられる.よって, AO 垂直照射時には AO の衝 突の影響と、AOの活性による CNT の性質の変化が劣化に 影響していると考えられ, AO 平行照射時には, AO の衝突 による劣化はなく、AO 雰囲気下に FEC の電子放出面が曝 されることで劣化が生じたものと考えられる.また, AO+Ar 混合の垂直照射においては、Ar が混合されていることによ って劣化が促進されていると考えられる.これは, AOより エネルギーの高い(質量の大きい)Ar が照射されたことに よって基板と CNT との接着が取れたことによるものか, CNT に化学吸着した AO に Ar が衝突することによって AO の脱離反応が促進されている可能性などが示唆される.



図 10 垂直照射における AO 単体と AO+Ar 混合照射の引 出電圧比の変化



図 11 平行照射における AO 単体と AO+Ar 混合照射の引 出電圧比の変化

6. 耐久性の評価

図 12 に 1 mA 定電流動作試験の結果を示す.本試験では 平行方向照射の FEC を用いて AO 照射試験の前後で 1-mA の定電流動作を 50 時間行った.ここで AO 照射後は 2×10²⁰ /cm² 照射後である.引出電圧比の時間変化を見ることによ り FEC の耐久性を確認する.図 12 より,AO 照射前は 50 時間の動作において引出電圧比はほとんど変化していない ことがわかる.一方,AO 照射後の引出電圧比は時間経過と ともに増加していることが示されている.

この異なる電圧変化は、AO 照射による劣化に起因するも のと考えられる. AO 照射後の電圧変化は照射前に対して不 安定であることが図 12からわかる.また、AO 照射後の FEC は絶縁破壊等の異常放電を引き起こしやすくなっている. この動作の不安定性は CNT の結晶性の低下が原因であると 考えられる.結晶性の低い CNT と結晶性の高い CNT では、 異常放電の起こる電界強度に違いが生じることが報告され ており,結晶性の低い CNT の方が低電界で異常放電が発生 することが判明している⁸⁾. つまり, AO 照射によって元々 あった CNT の欠陥が大きくなる,または新たに生じた欠陥 によって, CNT の結晶性が低下したことが, FEC 動作を不 安定にしていると示唆される. CNT の結晶性については, ラマン分光による評価が可能と考えられるため,今後,本 推察の確認のためには, ラマン分光の実施を検討する必要 がある.

一方で,表2よりAO照射前後の定電流動作時の引出電 圧値が大きく違うことがわかる.電圧が高いということは, それだけCNT先端にかかる電界が大きいということであり, 劣化が生じやすい状態である.従って,図12で示されてい るAO照射後の電圧変化の原因が高電圧動作による影響で あるとも推察され,一概にAO照射による劣化のみが影響 しているとはいえず,原因の究明には至っていない.一方 で,AO照射によってFECの性能が劣化し,電子放出に必 要な電圧が増加することは示されているので,AO照射後の FECの耐久性が劣化することは確かである.



図 12 定電流 (1-mA) 動作における引出電圧の時間変化 (after: 2×10²⁰/cm²照射後)

表 2 AO 照射前後の 1-mA 定電流動作前後の電圧変化

	1-mA引出電圧 [V]			
	動作前	動作後(50時間経過後)		
AO 照射前	409	406		
AO照射後	667	721		

7. 性能劣化低減の為の対策

6章より, AO 照射後では性能劣化が進み易いことが判明 した. 高電圧化を防ぐために, さらなる性能劣化低減の対 策が求められる. そこで, AO 対策として耐 AO 材料を CNT に蒸着した場合を評価する. カーボン材料である CNT は, AO 等の活性酸素との反応性が高いと考えられるため, その 表面を耐 AO 材料で覆うことで, その化学的な反応の抑制 が期待される.

7.1 CNT への耐 AO 材料の蒸着

AO 対策として耐 AO 材料の蒸着を行うが、この対策には デメリットが存在する. 電界放出では式 (2.3) より, エミ ッタ材料の先端の曲率半径が小さいほど高電界が生じる. CNT はこの点からも、高アスペクト比を持つ電子放出材料 として有効であるといえるが, 蒸着を行うことによりその CNT の先鋭性が失われてしまい, 蒸着をしていない FEC に 対して初期の電子放出性能が悪くなると考えられる. そこ で、まず蒸着膜厚の選定を行った.本試験では、耐 AO 材 料としても知られる SiO2を用いて, CNT に真空蒸着を行っ た. 蒸着膜厚は3 種類とし、それぞれ11,25,121Åであ る.これら3種類の蒸着膜厚でSiO2蒸着を行ったFECの性 能評価試験を行った.図 13 がその結果である. 凡例はそれ ぞれの蒸着膜厚を示している. 膜厚が厚い順に電子放出性 能が悪いことがこの図からわかる.また、一番膜厚の厚い 121 Åの電流電圧特性が綺麗な曲線となっていないのは、電 圧上昇時に絶縁破壊が生じており、最終的には3mAに達す る前にショートしてしまった為である.この結果から、蒸 着膜厚が厚いものでは電子放出性能も悪く、動作が不安定 となることがわかった.

以上の点から、本試験では蒸着を行っていない FEC の性能とも大差がない、11Åの蒸着膜厚を採用する.

走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて FEC の CNT エミッ タ表面の観察を行った.図 14に SiO₂蒸着 FEC のエミッタ 表面の SEM 画像を示す.また,比較の為,蒸着を行ってい ない FEC の SEM 画像を図 15 に示す.各図において,1 µm 程度の粒子形状の物質が確認できる.これは,基板と CNT とを接着する接着剤である.基板上の白い糸のようなもの が,CNT である.図 14 と図 15 を比較すると,SiO₂が CNT に粒子形状でまばらに蒸着していることがわかる.



図 13 蒸着膜厚の違いによる電流電圧特性の違い



図 14 SiO2蒸着 FEC のエミッタ表面の SEM 画像



図 15 蒸着無しFEC のエミッタ表面の SEM 画像

7.2 蒸着による AO 対策の評価

SiO₂蒸着を行った FEC (以下, SiO₂蒸着 FEC) と蒸着し ていない FEC (以下, 蒸着無し FEC) に AO 照射を行い, 両者の性能変化を比較することによって, 蒸着の効果を評 価する. SiO₂蒸着 FEC および蒸着無し FEC の AO 照射前と 1×10^{20} /cm² 照射後の電流電圧特性を図 16 に示す. ここで, 凡例の before は AO 照射前であり, after は 1×10^{20} /cm² 照射 後を示す. また, w/o.C は蒸着無し FEC, SiO₂は SiO₂蒸着 FEC を示す. 以下のグラフにおいても同様である.

図 16より,蒸着の有無に関わらず,AO照射によってFEC の電子放出性能が劣化することがわかる.しかし,AO照射 後の電流電圧特性から,蒸着無しFEC に対して SiO2蒸着 FEC の方が,性能が良いことがわかる.表3より,個体差 の影響を考慮した電圧増加率を比較しても,SiO2蒸着FEC の電圧増加率が低いことから,蒸着による性能劣化低減の 効果が表れているといえる.



図 16 AO 照射前後の蒸着 FEC の電流電圧特性変化 (after:1×10²⁰/cm²照射後)

表 3 AO 照射 前後の 烝看 FEC の 電圧 増加 率の 多	変化
-----------------------------------	----

	1-mA 🖡	季亡н加率	
	AO 照射前	AO 照射後	电/工增加平
		$(1 \times 10^{20} / \mathrm{cm}^2)$	
蒸着無し	464	872	1.9
SiO ₂ 蒸着	420	608	1.5

7.3 蒸着による AO 対策の考察

実験結果から、CNT エミッタ表面への耐 AO 材料の蒸着 により、FEC の性能劣化を抑えられることが示された.こ こでは、蒸着の効果に関して考察をする.EDT システムを デブリ除去衛星として用いる場合には長期間の運用が必要 となることは1章で述べた.したがって、AO 対策として蒸 着の効果の持続性について検討する必要がある.

図 17に単位 AO 照射量当たりの 1-mA 引出電圧増加率の 変化を示す.この指標は,各照射量時点での 1-mA 引出電圧 を1つ前の照射量時点での 1-mA 引出電圧で除した値であり, 各 AO 照射区間における電圧の増加率が単位 AO 照射量当 たりどの程度であるかを示している.3×10¹⁸/cm²照射時点 に注目すると,ここでは,蒸着無し FEC に対して SiO₂蒸着 FEC の引出電圧の増加率が低いことがわかる.つまり,照 射開始から 3×10¹⁸/cm²照射までの区間では,蒸着による劣 化低減の効果が表れているといえる.この傾向は,1× 10¹⁹/cm²照射時点まで同様であるが,3×10¹⁹/cm²照射以降 は,蒸着無し FEC とほぼ同様か上回る増加率を示している. これは,蒸着により保護されていた CNT がむき出しになっ たことによって,これまで劣化していなかった箇所が劣化 し始めた為と示唆されるが,差が微小である為,さらなる 評価が必要であると考えられる.

さらに,図 14 で示したように,SiO₂が CNT にまばらに 蒸着されていた点も持続性に影響していると考えられ,蒸 着材料の選定や CNT のコーティング方法などの検討を今後 行う必要がある.

以上により、本実験における蒸着の AO 対策としての効 果は、AO 照射初期の段階で大きく、3×10¹⁹/cm²以上の AO が照射されると、蒸着による劣化低減の効果が失われると 考えられる. AO による FEC の性能劣化は、照射初期段階 でその影響が顕著であるため、この「初期段階での AO 対 策効果」は結果的には動作期間に渡って影響することとな り、耐 AO 材料の CNT への蒸着は FEC の長寿命化にとって 有効であるといえる.



図 17 単位照射量当たりの 1-mA 引出電圧増加率

8. 結論

本論文では、実際のミッションを想定した AO 環境に対 する FEC の性能変化を地上試験によって評価することを目 的とし、AO 照射による FEC の電子放出性能の変化を評価 した.

まず, 軌道運動方向に対するカソード設置方向の影響評 価では、FEC の電子放出面を軌道運動方向に対して平行に 設置することによって, 垂直方向照射時に生じるような著 しい劣化が生じないことがわかった.この垂直および平行 方向照射時の異なる性能変化は、AO 衝突速度が大きく影響 していると示唆された. そこで、AO+Ar の混合照射と AO 単体照射を比較することによってその影響を調査した. そ の結果、垂直方向照射では、活性を問わず粒子の高速衝突 による物理的要因が劣化に大きく関与していることが判明 し、平行方向照射では、粒子の高速衝突の影響はなく、AO 雰囲気下に曝されている状態での吸着等による化学的要因 による劣化があることがわかった. さらに, AO 平行照射し た FEC の耐久性を評価したところ, AO 照射後の FEC は照 射前に比べて性能劣化が進み易いことが判明した. そこで, AO による FEC の性能劣化低減を目的とし, CNT への耐 AO 材料の蒸着を行い, AO 照射試験による評価を行った. 蒸着 による劣化低減対策は,照射初期段階において効果が顕著 に表れ、これが動作期間に渡って影響することから有効で あると判明した.

参考文献

1) J. -C. Liou, and N. L. Johnson .: Risks in Space from

Orbiting Debris, Science Vol.311 (2006), pp. 340-341.

- 2) 国立天文台編,"理科年表", p.817, 2002.
- Charles, J. Gasdaska. et al: Testing of Carbon Nanotube Field Emission Cathodes, *AIAA 2004-3427*, 2004.
- Kenneth, A. D. and Babu, R. C.: The environment stability of field emission from single-walled carbon nanotubes, Appl. Phys. Lett., 75 (1999), No. 19, 8.
- Kawamoto, S., Ohakawa, Y., Kitamura, S. and Nishida, S.: Strategy for active debris removal using electrodynamic tether, *Trans. JSASS Space Tech.* vol. 7, No.ists26, pp. Pr_2_7-Pr_2_12, 2009
- Shimamura, H., Baba, S. and Miyazaki, E.: Handbook of the Combined Space Effect Test Facility, JAXA-RM-10-013, 2011.
- 7)田川雅人,渡邊大樹,他,"超低軌道環境を模擬する ための中性アルゴンガスのフラックス測定",第57 回宇宙科学技術連合講演会講演集,JSASS-2013-4118, 2013.
- 8) 小向拓治, "熱 CVD 法によるカーボンナノチューブの合成および電界電子放出素子への応用に関する研究", 2005 年度高知工科大学博士論文.