

## 3J13 カーボンナノチューブ電界放出カソードにおける 原子状酸素対策の有効性評価

○島田温子, 井本伸 (静岡大学), 大川恭志, 松本康司 (JAXA), 田川雅人 (神戸大学),  
山極芳樹 (静岡大学)

Protection of Carbon Nanotube Field Emission Cathode from Atomic Oxygen  
Atsuko Shimada, Shin Imoto (Shizuoka University), Yasushi Ohkawa, Koji Matsumoto (JAXA),  
Masahito Tagawa (Kobe University) and Yoshiki Yamagiwa (Shizuoka University)

Key Words: Field Emission Cathode, Carbon Nanotube, Atomic Oxygen

### Abstract

An Electrodynamic tether (EDT) is an attractive propulsion device for active debris removal systems. One of the key components of the EDT system is an electron emission device, and we have studied a field emission cathode (FEC) using carbon nanotubes (CNTs) because of its simplicity and potential capabilities. Since EDT systems are operated in low earth orbit (LEO), the CNTs in the FEC may be affected by atomic oxygen (AO), so the effect of AO irradiation on the FEC was studied. Results of the several AO irradiation tests indicated that the electron emission performance declined at a certain level after the irradiation. In order to obtain longer life time, the FEC should be protected and one of the protection measures is the coating of CNT emitter surface by anti-oxidation materials such as  $\text{SiO}_2$  or Au. In this paper, the effectiveness of the protection by  $\text{SiO}_2$  and Au deposition was described.

### 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<sup>1)</sup>。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。

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 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。

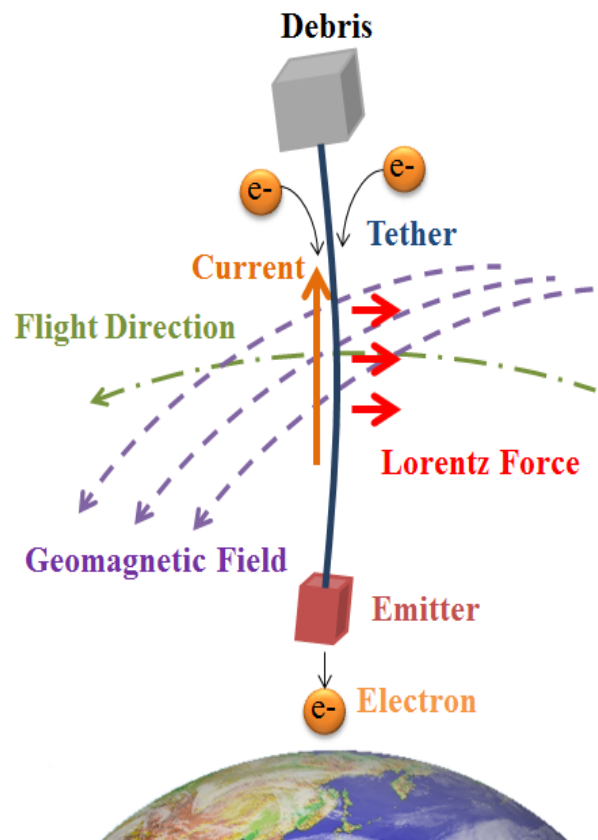


図 1 導電性テザーシステム

そこで我々はこれまでに、LEOでの軌道速度相当の8 km/sでAOをFECに照射し、AOによるFECの電子放出性能変化を調べた<sup>2)</sup>。これにより、以下の結論が得られた。

- 1) FECの電子放出性能は原子状酸素の照射により劣化する。また、CNT表面がAO照射方向と平行に設置されている場合でも性能が劣化する。
- 2) 上記の性能劣化の程度は、想定されるデブリ除去ミッション期間では許容可能なレベルであると予測される。
- 3) ただし、AO照射後のFECは長時間動作により電子放出性能が劣化することが示されたため、さらなる長寿命化の検討が必要である。

上記より、FECのさらなる長寿命化に向けた検討を続ける必要がある。

本研究では、長寿命化の対策としてCNTへの耐AO材料の蒸着を採用した。耐AO材料として知られるSiO<sub>2</sub>およびAuをCNTに蒸着することにより、CNTの酸化を防ぎFECの劣化が緩和されることが考えられる。一方、蒸着することによりCNTの高アスペクト比が失われ、初期性能の劣化が生じることが考えられる。蒸着を行ったFECに対して、先行研究と同様にAO照射を行った。AO照射前後のFECの電子放出性能を、電流電圧特性を取得することにより評価した。また、デブリ除去ミッションにおいて有効な対策であるか、検討を行った。

## 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2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10<sup>9</sup> 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。

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

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、 $\phi$ は仕事関数、 $F$ は先端の表面電界である。このとき、 $F$ は

$$F = \beta E \quad (2.2)$$

と表される。このとき $\beta$ は電界増倍係数、 $E$ は電極間電界である。

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。

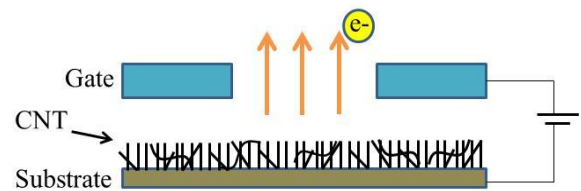


図2 FEC原理

## 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を行い、電子顕微鏡(SEM)で表面観察を行うことでAO照射の影響を評価した。AO照射は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<sup>3)</sup>。

AO照射方向は、実際のミッション想定を踏まえて、CNTエミッタ表面に対して平行方向とした。AO照射量が $3 \times 10^{18}$ ,  $1 \times 10^{19}$ ,  $3 \times 10^{19}$ ,  $1 \times 10^{20}$ ,  $2 \times 10^{20}$  /cm<sup>2</sup>に達した各時点で電流電圧特性を取得した。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。また、これらの照射量を高度800 kmにおけるAO照射相当時間で表すと表1に示す値となる。

FECの外観を図3に、構造を図4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、シールドからなり、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と絶

縁されている。FEC は  $\text{SiO}_2$  蒸着 FEC, Au 蒸着 FEC および蒸着無し FEC の計 3 台を用いる。蒸着を行った FEC の各々の蒸着膜厚は、 $\text{SiO}_2$  蒸着が 11 Å, Au 蒸着が 15 Å である。電流電圧特性取得実験の回路図を図 5 に示す。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、電流電圧特性を取得した。

表 1 照射条件

照射量 [ $\text{cm}^2$ ]	高度 800km における照射相当時間 [日]
$2 \times 10^{20}$	1000
$1 \times 10^{20}$	500
$3 \times 10^{19}$	150
$1 \times 10^{19}$	50
$3 \times 10^{18}$	15

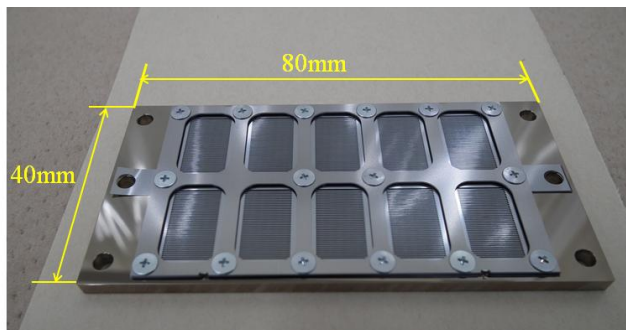


図 3 FEC 外観

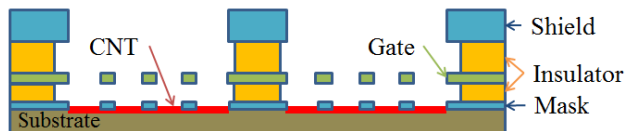


図 4 FEC 構造図

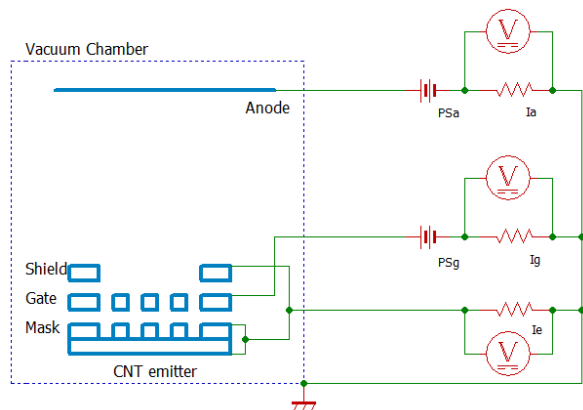


図 5 実験回路図

## 4. 実験結果

### 4. 1. 電流電圧特性比較

AO 照射前後の電流電圧特性を図 6 に示す。このとき、AO 照射後の電流電圧特性は  $2 \times 10^{20} / \text{cm}^2$  照射後に取得したものである。また、図中凡例の w/o.C は蒸着を行っていない FEC, Au は Au 蒸着を行った FEC,  $\text{SiO}_2$  は  $\text{SiO}_2$  蒸着を行った FEC を示し、before, after はそれぞれ AO 照射前, AO 照射後を示す。図 6 より、どの FEC も AO 照射後では、AO 照射前に比して電流電圧特性が高電圧側にシフトしていることがわかる。これにより、蒸着されている FEC であっても AO による劣化が生じることが示された。しかし、初期性能に個体差があるものの、AO 照射後の電流電圧特性を比較すると、蒸着をしていない FEC に比べ、蒸着を行った FEC の性能の方が良いことがわかる。したがって、今回の蒸着によって少なくともある程度の FEC 性能劣化対策の効果があると考えられる。

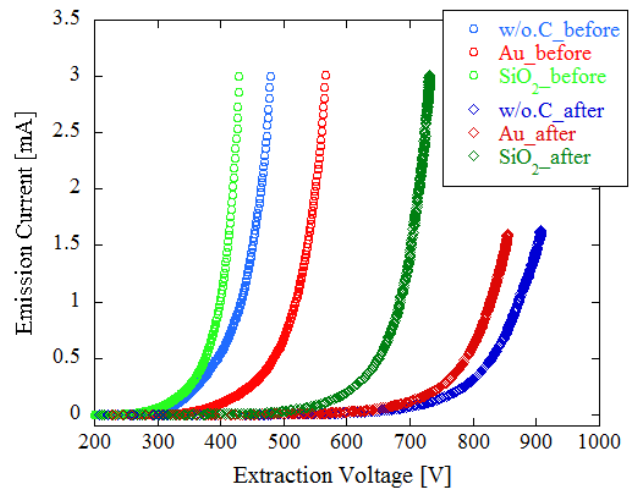


図 6 各 FEC の AO 照射前後の電流電圧特性

### 4. 2. AO 照射量と閾値電圧の変化

図 7, 図 8 に、AO 照射量に対する閾値電圧の変化、AO 照射前閾値電圧に対する閾値電圧比の変化をそれぞれ示す。ここで閾値電圧とは、電界電子放出が始まる最低の電圧を指し、この値が小さいほど電子放出しやすいことを示す。図 8 の縦軸は、AO 照射前の閾値電圧に対する各照射量時の閾値電圧の比であり、FEC の個体差を考慮した指標である。図 7 より、蒸着の有無に関わらず FEC の閾値電圧は AO が照射されるほどに増加していることがわかる。また、Au 蒸着 FEC の閾値電圧が一見高く、蒸着の効果が無いように見られるが、図 8 より、Au 蒸着 FEC の電圧増加は、 $\text{SiO}_2$  蒸着 FEC と同様に抑えられていることがわかる。

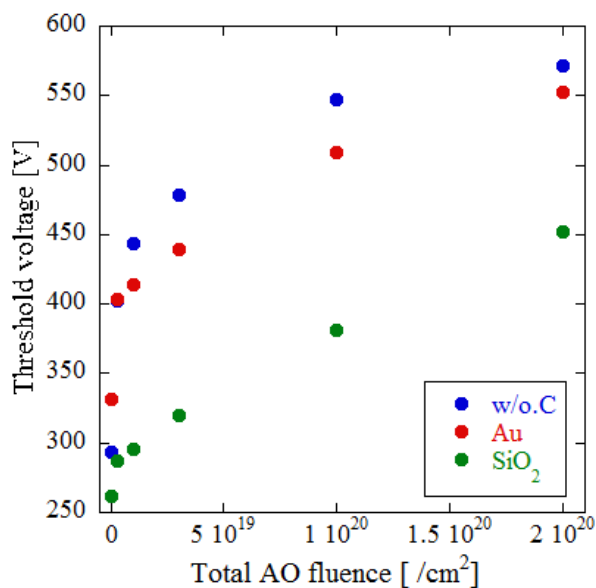


図 7 AO 照射量に対する閾値電圧の変化

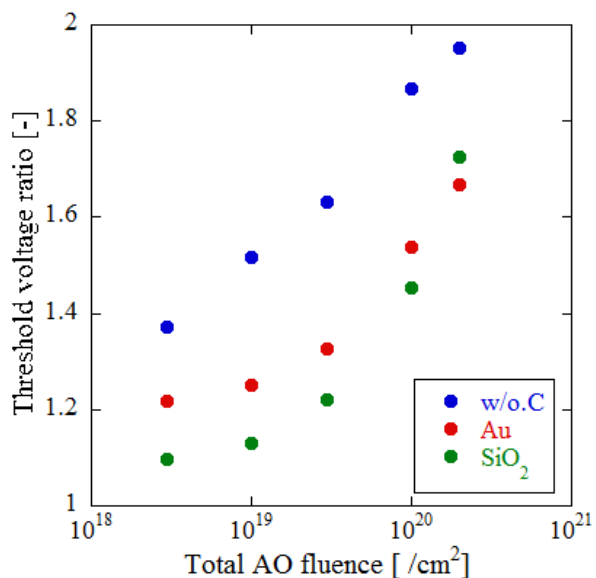


図 8 AO 照射前閾値電圧に対する閾値電圧比の変化

#### 4. 3. CNT エミッタ表面観察

フルエンス  $2 \times 10^{20} / \text{cm}^2$  の AO 照射を行った FEC に対して SEM による表面観察を行った。図 9 に Au 蒸着 FEC の SEM 画像を、図 10 に  $\text{SiO}_2$  蒸着 FEC の SEM 画像を示す。図中の白い糸状のものが CNT であり、比較的大きな粒子系のものは基板と CNT を接着するための接着剤である。AO に曝されていない非照射部と AO に曝された照射部の観察を行ったが、図に示されるように歴然とした差が無いことがわかる。このことから、AO 照射による電子放出性能の劣化は、SEM で識別できるような幾何形状の変化に起因する

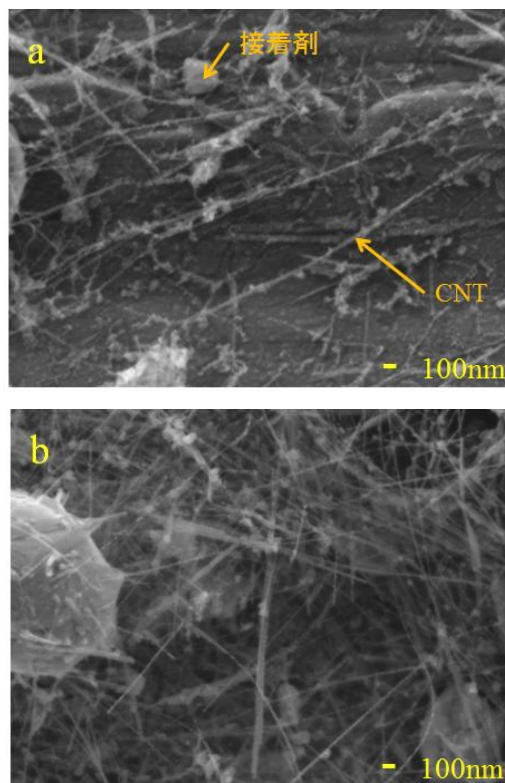


図 9 Au 蒸着 FEC の SEM 画像：(a) 照射部、(b) 非照射部

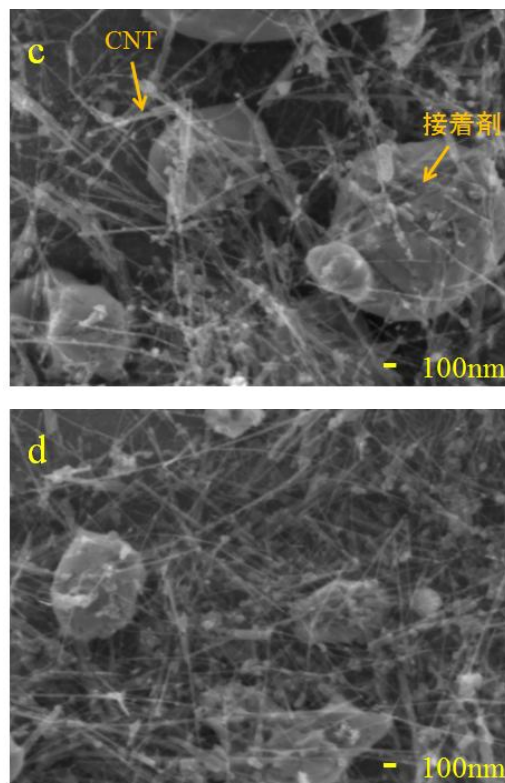


図 10  $\text{SiO}_2$  蒸着 FEC の SEM 画像：(c) 照射部、(d) 非照射部

ものではなく、AOの吸着等が原因であると考えられ、そのメカニズムに関しては現在調査中である。

ここで、蒸着の様子に着目する。比較のために、蒸着を行っていないFECのSEM画像を図11に示す。蒸着を行ったCNTのSEM画像(図9, 図10)と蒸着を行っていないCNTのSEM画像(図11)を比較すると、AuおよびSiO<sub>2</sub>がCNTに粒子形状でまばらに蒸着していることがわかる。これは、AOの照射部、非照射部に関わらず観察された。また、AuをCNTに蒸着させると、Auは粒子形状でまばらにCNTに蒸着することが報告されている<sup>4)</sup>。3項に示したとおり、成膜条件としてはSiO<sub>2</sub>蒸着が11 Å, Au蒸着が15 Åとして蒸着を行ったが、上記の点より、CNTは耐AO材料によって一様に覆われていない状態であることがわかった。

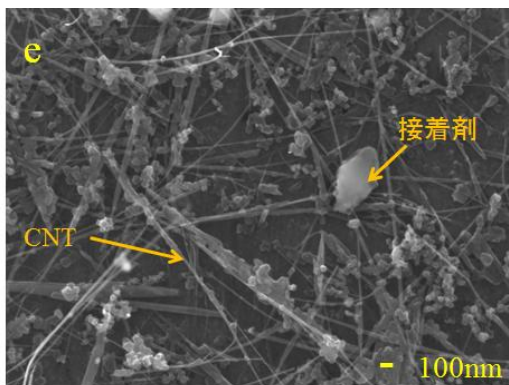


図11 蒸着を行っていないFECのSEM画像

## 5. 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の劣化を抑えられることが示された。ここでは、蒸着の効果の持続性に関して考察する。EDTシステムによる低軌道デブリ除去システムでは、長期間のミッションが想定されている<sup>5)</sup>。したがって、AO保護対策として蒸着の効果に持続性が求められる。

図12に単位AO照射量当たりの閾値電圧増加率の変化を示す。この指標は、各照射量時点での閾値電圧を1つ前の時点での閾値電圧で除した値であり、あるAO照射区間における電圧の増加率が単位照射量当たりどの程度であるかを示している。

図12より、照射量が $3 \times 10^{18} / \text{cm}^2$ の時点では蒸着を行ったFECの単位照射量当たりの電圧増加率は、蒸着を行っていないFECの増加率に対して小さいことがわかる。つまり蒸着の効果が顕著に現れている。

このとき、蒸着無しFECの増加率に対してAu蒸着FECの増加率は約89%である。同様にSiO<sub>2</sub>蒸着FECの増加率は蒸着無しFECの約80%である。一方、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ の時点では、Au, SiO<sub>2</sub>蒸着FECの増加率は蒸着無しFECの約93%であり、 $3 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ の時点では蒸着無しFECと蒸着FECの電圧増加率はほぼ同じになることがわかる。これは、 $1 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ から $3 \times 10^{19} / \text{cm}^2$ 間の照射では、どのFECも同様に劣化していることを示している。したがって、この時点で蒸着によるFEC保護の効果は無くなったと考えられる。また、その後の照射による電圧増加率を見ると、蒸着を行ったFECの電圧増加率が蒸着無しFECの電圧増加率を上回るという結果を示している。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り、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、差が微小であるため、今後の詳細評価が必要である。

さらに、4.3. で示したSEM画像から、AuおよびSiO<sub>2</sub>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行う必要がある。

以上により、蒸着によるAO対策効果の持続性は見込めないとはいえる。しかし、実験結果でも示したように、初期の劣化が抑えられるため引出電圧が高電圧になることを防ぐことが可能であるといえる。

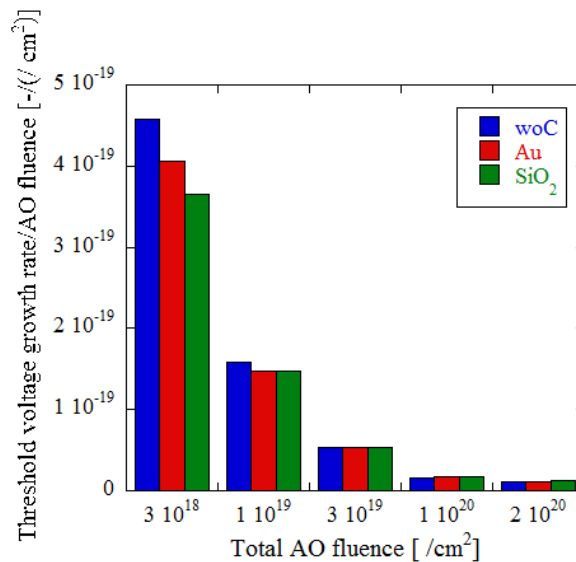


図12 単位AO照射量当たりの閾値電圧増加率

## 6. 結論

LEO軌道上に存在する原子状酸素によるカーボンナノチューブ電界放出カソードの性能劣化を防ぐこ

とを目的とし、CNT 表面に耐 AO 材料の蒸着を行った FEC に対して原子状酸素を照射し性能評価を行った。蒸着を行うことにより、引出電圧の高電圧化を防ぐことができるが、一方で蒸着の効果は初期の段階で失われる可能性があることが示された。今後、蒸着材料の選定や CNT のコーティング方法の検討、蒸着膜厚の変更などにより、評価を継続する予定である。

#### 参考文献

- 1) J. -C. Liou, and N. L. Johnson.: Risks in Space from Orbiting Debris, Science, Vol.311, pp. 340-341, 2006.
- 2) Shimada, A., Tanaka, Y., Ohkawa, Y., Matsumoto, K., Tagawa, M., Matsui, M. and Yamagiwa, Y.: Effect of Atomic Oxygen Irradiation on Field Emission Cathodes in Low Earth Orbit, Trans. JSASS Space Tech, Vol.12, No.ists29, pp.Pb\_59-Pb\_64, 2014.
- 3) Shimamura, H., Baba, S. and Miyazaki, E.: Handbook of the Combined Space Effect Test Facility, JAXA-RM-10-013, 2011.
- 4) Y. Zhang, Nathan W. Franklin, Robert J. Chen, Hongjie Dai.: Metal coating on suspended carbon nanotubes and its implication to metal-tube interaction, Chemical Physics Letters, Vol.331, 1, pp.35-41, 2000.
- 5) 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.