

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年6月6日(06.06.2019)



(10) 国際公開番号

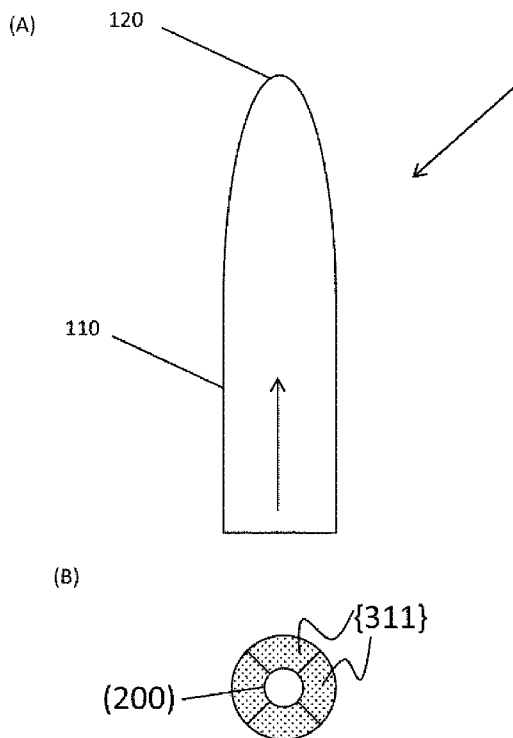
WO 2019/107113 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 1/304 (2006.01) *H01J 9/02* (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01) *H01J 37/073* (2006.01)
B82Y 99/00 (2011.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/041601
- (22) 国際出願日: 2018年11月9日(09.11.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
 特願 2017-228505 2017年11月29日(29.11.2017) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 Ibaraki (JP).

- (72) 発明者: 唐捷 (TANG Jie); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 元金石 (YUAN Jinshi); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 秦禄昌 (QIN Luchang); 〒3050047 茨城県つくば市千現一丁目2番地1 国立研究開発法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所 (ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: EMITTER, ELECTRON GUN IN WHICH SAME IS USED, ELECTRONIC DEVICE IN WHICH SAME IS USED, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: エミッタ、それを用いた電子銃、それを用いた電子機器、および、その製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide an emitter that is made of hafnium carbide (HfC) and that releases electrons in a stable and highly efficient manner, a method for manufacturing the emitter, and an electron gun and electronic device in which the emitter is used. In this nanowire-equipped emitter, the nanowires are made of hafnium carbide (HfC) single crystal, the longitudinal direction of the nanowires match the <100> crystal direction of the hafnium carbide single crystal, and the end part of the nanowires through which electrons are to be released comprise the (200) face and the {310} face of the hafnium carbide single crystal, with the (200) face being the center and the {311} face surrounding the (200) face.

(57) 要約: 本発明は、電子を高効率に安定して放出する炭化ハフニウム (HfC) 単結晶からなるエミッタ、その製造方法およびそれを用いた電子銃および電子機器を提供することを目的とする。本発明のナノワイヤを備えたエミッタは、ナノワイヤが、炭化ハフニウム (HfC) 単結晶からなり、ナノワイヤの長手方向は、炭化ハフニウム単結晶の<100>の結晶方向に一致し、ナノワイヤの電子を放出すべき端部は、炭化ハフニウム単結晶の(200)面と{311}面とからなり、(200)面を中心とし、{311}面が(200)面を包囲している。



WO 2019/107113 A1

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

エミッタ、それを用いた電子銃、それを用いた電子機器、および、その製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エミッタ、それを用いた電子銃、それを用いた電子機器、および、その製造方法に関する。

背景技術

[0002] 高分解能かつ高輝度な観察画像を得るために、電子顕微鏡における電子銃は、種々の改良がされてきた。このような電子銃を用いた電子源として、電界放出型、ショットキー型等がある。これらは、電子銃に用いるエミッタの先端を先鋭にすることにより、先端に電界集中効果を発生させ、先端からより多くの電子を放出させることを特徴としている。

[0003] 近年、酸化ハフニウムで被覆された炭化ハフニウム単結晶ナノワイヤからなるエミッタが開発された（例えば、特許文献1を参照。）。しかしながら、特許文献1における炭化ハフニウムナノワイヤエミッタからの電子放出特性のさらなる安定性が求められている。具体的には、特許文献1における、酸化ハフニウムで被覆する前の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタからの電子放出（「電界電子放出」又は「電界放出」とも呼ばれる）特性のさらなる安定性が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2016/140177号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明の課題は、電子を高効率に安定して放出する炭化ハフニウム（Hf

C) 単結晶からなるエミッタ、その製造方法およびそれを用いた電子銃および電子機器を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 本願発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ナノワイヤを備えたエミッタであって、前記ナノワイヤが、炭化ハフニウム (HfC) 単結晶からなり、前記ナノワイヤの長手方向が、炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、前記ナノワイヤの電子を放出すべき端部が、前記炭化ハフニウム単結晶の(200)面と{311}面とからなり、前記(200)面を中心とし、{311}面が前記(200)面を包囲している、前記エミッタを初めて見出すとともに、このエミッタは、従来の炭化ハフニウム単結晶からなるエミッタ(具体的には、特許文献1における、酸化ハフニウムで被覆する前の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタ)よりも電界放出する領域がエミッタ端部の中心(先端)部分に集中し、そのため、従来の炭化ハフニウム単結晶からなるエミッタに比べ、より安定な電子放出が可能になることも見出し、本発明を完成するに至った。

本発明によるナノワイヤを備えたエミッタは、前記ナノワイヤが、炭化ハフニウム (HfC) 単結晶からなり、前記ナノワイヤの長手方向が、炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、前記ナノワイヤの電子を放出すべき端部が、前記炭化ハフニウム単結晶の(200)面と{311}面とからなり、前記(200)面を中心とし、{311}面が前記(200)面を包囲しており、これにより上記課題を解決する。

前記ナノワイヤの短手方向の長さは、1 nm以上100 nm以下であり、前記ナノワイヤの長手方向の長さは、500 nm以上30 μ m以下であってもよい。

前記電子を放出すべき端部は、先細りの形状を有してもよい。

前記電子を放出すべき端部は、前記炭化ハフニウム単結晶のハフニウム (Hf) で終端されていてもよい。

前記ハフニウムは、酸素および/または窒素と結合していてもよい。

前記電子を放出すべき端部は、前記ハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物で被覆されていてもよい。

前記ハフニウムの酸化物、窒化物、または酸窒化物の厚さは、1 nm以上5 nm以下であってもよい。

本発明による少なくともエミッタを備えた電子銃は、前記エミッタが、上述のエミッタであり、これにより上記課題を解決する。

前記エミッタは、ニードルおよびフィラメントをさらに備え、前記ナノワイヤは、タングステン (W)、タンタル (Ta)、プラチナ (Pt)、レニウム (Re) およびカーボン (C) からなる群から選択された元素からなるニードルを介して前記フィラメントに取り付けられていてもよい。

前記電子銃は、冷陰極電界放出電子銃またはショットキー電子銃であってもよい。

本発明による電子銃を備えた電子機器は、前記電子銃が上述の電子銃であり、前記電子機器は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型透過電子顕微鏡、オージェ電子分光器、電子エネルギー損失分光器、および、エネルギー分散型電子分光器からなる群から選択され、これにより上記課題を解決する。

本発明による上述のエミッタの製造方法は、炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤを真空中で加熱するステップであって、前記ナノワイヤの長手方向は、炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、前記ナノワイヤの端部を、 1×10^{-10} Pa以上 1×10^{-6} Pa以下の真空下で、300°C以上1000°C以下の温度範囲で、5秒以上30分以下の時間加熱する、ステップを包含し、これにより上記課題を解決する。

前記加熱するステップは、前記ナノワイヤの端部を、600°Cより大きく1000°C以下の温度範囲で、1分以上5分以下の時間加熱してもよい。

前記加熱するステップは、前記ナノワイヤの端部を、650°C以上750°C以下の温度範囲で、1分以上5分以下の時間加熱してもよい。

前記加熱するステップは、前記ナノワイヤをフィラメントに取り付け、前

記フィラメントに通電し、加熱してもよい。

前記加熱するステップに続いて、酸素および／または窒素を導入するステップをさらに包含してもよい。

前記酸素および／または窒素を導入するステップは、 1×10^{-6} Pa より大きく 1×10^{-4} Pa 以下となるまで酸素および／または窒素を導入してもよい。

前記酸素および／または窒素を導入するステップは、前記ナノワイヤの端部を 650°C 以上 850°C 以下の温度範囲で、3分以上10分以下の時間加熱してもよい。

発明の効果

[0007] 本発明の炭化ハフニウム (HfC) 単結晶からなるナノワイヤを備えたエミッタは、ナノワイヤの長手方向が炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、ナノワイヤの電子を放出すべき端部が、(200)面と $\{311\}$ 面とからなり、(200)面を中心とし、 $\{311\}$ 面が(200)面を包囲するように構成されている。そのため、従来の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタ (具体的には、特許文献1における、酸化ハフニウムで被覆する前の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタ) よりも電界放出する領域を、エミッタ端部の中心 (先端) 部分に集中させることができる。これにより、電子を高効率に安定して放出できる。このようなエミッタを用いれば、長期的に安定な電子銃およびそれを用いた電子機器を提供できる。

また、本発明の炭化ハフニウム (HfC) 単結晶からなるナノワイヤを備えたエミッタにおいては、上述のとおり、上記端部が上記面方位となるように表面改質することにより、電子を高効率に安定して放出できるうえ、Hfで終端されている端部を、更に酸素および／または窒素と結合させてハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物で被覆することにより、電子をより一層高効率に安定して放出することができる。この場合、被覆される端部が上記面方位となるように表面改質されているため、従来の炭化ハフニウム単結

晶からなるナノワイヤエミッタの端部をハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物で被膜したものよりも電子を高効率に安定して放出することが可能である。

[0008] 本発明のHfC単結晶からなるナノワイヤの製造方法は、HfC単結晶からなるナノワイヤを真空中で所定の条件下で加熱するステップであって、ナノワイヤの長手方向がHfC単結晶の<100>の結晶方向に一致し、ナノワイヤの端部を、 1×10^{-10} Pa以上 1×10^{-6} Pa以下の真空下で、300°C以上1000°C以下の温度範囲で、5秒以上30分以下の時間加熱するステップを包含する。上述の条件下で加熱すれば、通常の熱フラッシングによるナノワイヤの清浄化に加えて、ナノワイヤの端部が(200)面と{311}面とからなり、(200)面を中心とし{311}面が(200)面を包囲するように表面改質できる。なお、ナノワイヤの清浄化のために行う上述の「通常の熱フラッシング」は、本発明のHfC単結晶からなるナノワイヤの製造方法では、その有無にかかわらず、上記面方位となるように上記端部を表面改質することが可能なので、任意的処理である。但し、この処理は、上記面方位となるように表面改質された上記ナノワイヤ端部を効率的に得るといって、好ましい。

このように、本発明では、HfC単結晶からなるナノワイヤ端部を、電解蒸発処理を行うことなく、真空中で所定の条件下で加熱することによって上記面方位となるように上記端部が表面改質されたエミッタを得ることができる。そのため、本発明では、電解蒸発処理により表面改質を行う場合に比べ、簡便に表面改質が行える。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]実施の形態1のエミッタの模式図

[図2]実施の形態1のエミッタの製造方法を示すフローチャート

[図3]実施の形態1のエミッタの製造方法を実施する様子を示す模式図

[図4]実施の形態2の電子銃を示す模式図

[図5]表面改質前のナノワイヤの低倍率TEM像を示す図

[図6]実施例／比較例1～3のナノワイヤの端部を示すSEM像

[図7]実施例1のナノワイヤを用いたエミッタの電界放出電流の時間依存性を示す図

[図8]実施例2のナノワイヤを用いたエミッタの電界放出電流の時間依存性を示す図

[図9]比較例3のナノワイヤを用いたエミッタの電界放出電流の時間依存性を示す図

[図10]実施例／比較例1～3のナノワイヤの電界放出パターンを示す図

[図11]実施例1のナノワイヤを用いたエミッタの加熱前後の電界放出電流の時間依存性を示す図

[図12]実施例2のナノワイヤを用いたエミッタの加熱前後の電界放出電流の時間依存性を示す図

発明を実施するための形態

[0010] 以下、図面を参照しながら本発明の実施の形態を説明する。なお、同様の要素には同様の符号を付し、その説明を省略する。

[0011] (実施の形態1)

実施の形態1は、本発明のエミッタおよびその製造方法を説明する。

[0012] 図1は、実施の形態1のエミッタの模式図である。

[0013] 本発明のエミッタは、ナノワイヤ100を備えており、ナノワイヤ100は、炭化ハフニウム（以下、HfCと称する）単結晶110からなる。さらに、ナノワイヤ100の長手方向は、HfC単結晶の<100>の結晶方向に一致する。ナノワイヤ100の電子を放出すべき端部120は、図1（B）に示すように、HfC単結晶100の（200）面と{311}面とからなり、（200）面を中心とし、{311}面が（200）面を包囲するように構成されている。

[0014] 本発明では、ナノワイヤ100がHfC単結晶110からなるため、原子レベルで電子を放出すべき端部120が制御されている。そのため、安定的に電子を放出できる。さらに、電子を放出すべき端部120が、上述の面方

位となるよう表面改質されているため、高効率に安定して電子を放出できる。

[0015] なお、(200)面を包囲する面として、{311}面に加えて{201}面等を有してもよいが、この場合も、{311}面の面積が{201}面のそれよりも大きくなるように表面改質されていることが望ましい。

[0016] 好ましくは、ナノワイヤ100の短手方向の長さ（すなわち、直径）は、1nm以上100nm以下の範囲であり、長手方向の長さは、500nm以上30 μ m以下の範囲である。このようなサイズにより、電子を放出すべき端部120への電界集中を効果的に発生させ、端部からより多くの電子を放出させることができる。

[0017] より好ましくは、ナノワイヤ100の短手方向の長さは、10nm以上60nm以下の範囲であり、長手方向の長さは、5 μ m以上30 μ m以下の範囲である。例えば、後述する化学的気相蒸着法（CVD）を用いてナノワイヤ100を製造する場合には、上述の範囲を有し、クラックやキンク等のない良質なHfC単結晶からなるナノワイヤ100が容易に提供され得る。

[0018] 好ましくは、電子を放出すべき端部120は、先細りの形状を有する。これにより、上述の、(200)面を中心とし、{311}面が(200)面を包囲するように構成することができる。このような加工・処理は、後述する熱処理によって行われ得る。

なお、本発明の炭化ハフニウム（HfC）単結晶からなるナノワイヤを備えたエミッタにおいては、上述のとおり、そのエミッタの端部120が上記面方位となるように表面改質されているので、従来の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタ（具体的には、特許文献1における、酸化ハフニウムで被覆する前の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタ）よりも先細りの形状が得られる。そのため、電子がより効率的に放出される。

[0019] 好ましくは、電子を放出すべき端部120は、HfC単結晶のHf（ハフニウム）で終端されている。これにより、仕事関数が低下するため、電子を

より効率的に放出できる。Hfで終端されていることは、簡易的には、仕事関数を算出することによって、確認できる。

[0020] さらに好ましくは、電子を放出すべき端部120がHfで終端されている場合、Hfを酸素および／または窒素と結合させてもよい。これにより、ダングリングボンドが低下し、Hfが安定化するので、電子を高効率で放出できる。さらに好ましくは、Hfが酸素および／または窒素と結合することにより、電子を放出すべき端部120が、ハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物で被覆され得る。酸化物、窒化物または酸窒化物となることにより材料そのものが安定化するので、電子を高効率で放出できる。このとき、ハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物の厚さは、好ましくは、1nm以上5nm以下の範囲である。厚さが1nm未満である場合、Hfの十分な安定化が図れない可能性がある。厚さが5nmを超えると、HfC単結晶110からの電子の放出が抑制されるおそれがある。なお、このようなハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物の形成は、実験条件、あるいは、電界放出測定によって推定される。

[0021] 図1では、ナノワイヤ100がエミッタそのものとして示されるが、これに限らない。例えば、エミッタは、ナノワイヤ100そのものであってもよいし、ナノワイヤ100がニードルに取り付けられ、一体化されていてもよいし、さらにフィラメントに取り付けられていてもよい。

[0022] 次に、実施の形態1のエミッタの製造方法について説明する。

図2は、実施の形態1のエミッタの製造方法を示すフローチャートである。

図3は、実施の形態1のエミッタの製造方法を実施する様子を示す模式図である。

[0023] ステップ210：炭化ハフニウム（HfC）単結晶110からなるナノワイヤ100を真空中で加熱する。ナノワイヤ100の長手方向は、HfC単結晶110の<100>の結晶方向に一致する。ここで、ナノワイヤ100の端部の加熱の条件は、 1×10^{-10} Pa以上 1×10^{-6} Pa以下の真空下で

、300℃以上1000℃以下の温度範囲で、5秒以上30分以下の時間加熱する。上述の条件下で加熱すれば、通常の熱フラッシングによるナノワイヤの清浄化に加えて、ナノワイヤの端部が(200)面と{311}面とからなり、(200)面を中心とし{311}面が(200)面を包囲するように表面改質できる。ここで、ナノワイヤの清浄化のために行う「通常の熱フラッシング」は、上述のとおり、任意的処理であり、この処理が無くても、上記面方位となるように上記端部を表面改質することは可能である。

[0024] 真空度が 1×10^{-6} Paを超えると、HfC単結晶110の端部の表面改質が十分に進まない可能性がある。また、真空度の下限は特に決まりはないが、装置の限界から 1×10^{-10} Paとすることが妥当である。加熱温度が300℃を下回ると、ナノワイヤ100の端部の表面改質が十分に進まない可能性がある。また、加熱温度が1000℃を超えると、原子レベルでの表面加工の制御が難しくなる。加熱時間が5秒未満の場合、表面改質が十分に進まない可能性がある。加熱時間が30分を超えても、表面改質の程度に変化が見られないため、非効率である。

[0025] ステップS210において、好ましくは、600℃より大きく1000℃以下の温度範囲で、1分以上5分以下の時間加熱する。これにより、ナノワイヤ100の電子を放出すべき端部120は先細りの形状となり、HfC単結晶110をHfで終端される。さらに好ましくは、650℃以上750℃以下の温度範囲で、1分以上5分以下の時間加熱する。これにより、HfC単結晶110をHfで確実に終端させることができる。本願発明者らは、加熱温度が650℃を下回ると、Hfで終端されず、仕事関数を十分に低下できないこともあり得ることを実験的に確認しており、そのため、より安定してHfで終端させるという観点からは、650℃以上とするのがさらに好ましい。

[0026] 好ましくは、ステップS210に続いて、酸素および／または窒素を導入するステップを行ってもよい。これにより、電子を放出すべき端部120がHfで終端した場合、Hfの酸化物、窒化物または酸窒化物とすることがで

きる。さらに好ましくは、酸素および／または窒素は、真空度が 1×10^{-6} Paより大きく 1×10^{-4} Pa以下となるまで導入する。これにより、1 nm以上5 nm以下の範囲の厚さを有する、ハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物が得られる。さらに好ましくは、真空度が 1×10^{-5} Pa以上 1×10^{-4} Pa以下となるまで酸素および／または窒素を導入することが望ましい。

[0027] 酸素および／または窒素を導入するステップにおいて、好ましくは、ナノワイヤの端部を、 650°C 以上 850°C 以下の温度範囲で、3分以上10分以下の時間加熱すればよい。これにより、ハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物の成長が促進する。

[0028] 例えば、本発明の方法は、図3に示す装置を用いて実施できる。図3に示すように、ナノワイヤ100をフィラメント320に取り付け、通電し、加熱すればよい。詳細には、ナノワイヤ100は、タングステン (W)、タンタル (Ta)、プラチナ (Pt)、レニウム (Re) およびカーボン (C) からなる群から選択された元素からなるニードル330を介して、フィラメント320に取り付けられる。なお、ナノワイヤ100は、カーボンパッドなどの導電性を有する接着シート等によってニードル330に取り付けられていてもよい。フィラメント320に電源340を介して通電することにより、フィラメントが加熱され、ナノワイヤ100の表面改質を行うことができる。なお、図3に示す装置は、真空チャンバなどに実装され、所望の真空度を維持できることに留意されたい。フィラメント320による加熱温度は、例えば、放射温度計や熱画像カメラによって測定できる。

[0029] (実施の形態2)

実施の形態2は、本発明のエミッタを備えた電子銃を説明する。

[0030] 図4は、実施の形態2の電子銃を示す模式図である。

[0031] 本発明の電子銃400は、少なくとも、実施の形態1で説明したナノワイヤ100を備えたエミッタ410を備える。図4では、エミッタ410は、ナノワイヤ100に加えて、フィラメント320とニードル330とをさら

に備える。

- [0032] ナノワイヤ100は、タングステン (W)、タンタル (Ta)、プラチナ (Pt)、レニウム (Re) およびカーボン (C) からなる群から選択された元素からなるニードル330を介して、フィラメント320に取り付けられている。これにより、ナノワイヤ100の取り扱いが簡便となるため好ましい。なお、図4では、フィラメント320は、ヘアピン型の形状を有している (U字状である) が、これに限らず、フィラメント320の形状はV字型など任意である。
- [0033] 電子銃400では、引出電源450が電極440と引出電極460との間に接続されており、引出電源450は、エミッタ410と引出電極460との間に電圧を印加する。さらに、電子銃400では、加速電源470が電極440と加速電極480との間に接続されており、加速電源470は、エミッタ410と加速電極480との間に電圧を印加する。
- [0034] 電極440は、さらに、電子銃400が冷陰極電界放出電子銃の場合にはフラッシュ電源に接続されてもよく、電子銃400がショットキー電子銃の場合には加熱電源に接続されてもよい。
- [0035] なお、電子銃400は、 $10^{-8} \text{ Pa} \sim 10^{-7} \text{ Pa}$ (10^{-8} Pa 以上 10^{-7} Pa 以下) の真空下に配置されてもよく、この場合、エミッタ410の電子が放出されるべき端部を、清浄に保つことができる。
- [0036] 本発明の電子銃400が冷陰極電界放出電子銃である場合の動作を簡単に説明する。
- [0037] 引出電源450がエミッタ410と引出電極460との間に電圧を印加する。これにより、エミッタ410のナノワイヤ100の電子を放出すべき端部に電界集中を発生させ、電子を引き出す。さらに、加速電源470がエミッタ410と加速電極480との間に電圧を印加する。これにより、エミッタ410のナノワイヤ100の電子を放出すべき端部において引き出された電子は、加速され、試料に向けて出射される。なお、電極440に接続されたフラッシュ電源により、適宜、フラッシングを行い、ナノワイヤ100の

表面を清浄化してもよい。これらの動作は上述の真空下で行われる。

[0038] 本発明の電子銃400がショットキー電子銃である場合の動作を簡単に説明する。

[0039] 電極440に接続された加熱電源がエミッタ410を加熱し、引出電源450がエミッタ410と引出電極460との間に電圧を印加する。これにより、エミッタ410のナノワイヤ100の電子を放出すべき端部にショットキー放出を生じさせ、電子を引き出す。さらに、加速電源470がエミッタ410と加速電極480との間に電圧を印加する。これにより、エミッタ410のナノワイヤ100の電子を放出すべき端部において引き出された電子は、加速され、試料に向けて出射される。これらの動作は上述の真空下で行われる。なお、加熱電源によりエミッタ410のナノワイヤ100から熱電子が放出され得るので、電子銃400は、熱電子を遮蔽するためのサプレッサ（図示せず）をさらに備えてもよい。

[0040] 本発明の電子銃400は、実施の形態1で詳述したナノワイヤ100を備えたエミッタ410を備えるので、電子が容易に放出され、長時間にわたって安定的に電子を放出できる。このような電子銃400は、電子集束能力を持つ任意の電子機器に採用される。例えば、このような電子機器は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型透過電子顕微鏡、オージェ電子分光器、電子エネルギー損失分光器、および、エネルギー分散型電子分光器からなる群から選択される。

[0041] 次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことに留意されたい。

実施例

[0042] [実施例1]

実施例1では、HfC単結晶からなるナノワイヤを、加熱温度650℃～750℃（650℃以上750℃以下）の温度範囲で表面改質し、エミッタを製造した。

[0043] 表面改質に先立って、HfC単結晶からなるナノワイヤをCVD法により

製造した。特許文献1の参考例1と同様の手順および条件にてグラファイト基板上にHfC単結晶からなるナノワイヤを生成した。そのうちの1つのナノワイヤを取り出し、エネルギー分散型X線分析装置(EDS)を備えた走査型電子顕微鏡(SEM、JSM-6500F、JEOL製)および透過型電子顕微鏡(TEM、JEOL-2100F、JEOL製)により観察した。結果を図5に示す。

- [0044] 図5は、表面改質前のナノワイヤの低倍率TEM像を示す図である。
- [0045] EDS測定を行った結果、HfおよびCのみが検出され、その原子比は1:1であった。このことから、合成されたナノワイヤは、炭化ハフニウム(HfC)であることを確認した。図5によれば、ナノワイヤが1つの結晶からなり、短手方向の長さ60nm、および、長手方向の長さ3 μ mを有することが分かった。また、高分解透過型電子顕微鏡像(HRTEM像)を観察したところ、ナノワイヤの長手方向は、HfC単結晶の<100>の結晶方向に一致することを確認した。さらに、図示しないが、制限視野電子回折図形(SAED)によれば、ナノワイヤは単結晶であった。
- [0046] 次に、図3に示す装置を用い、このナノワイヤの表面改質を行い、エミッタを製造した。エミッタの製造手順は次のとおりであった。タンタル製のワイヤをエッチングし、一端が先細りになったTaニードル(図3の330)に加工した。次いで、Taニードルを溶接によりヘアピン型のタングステンフィラメント(図3の320)に接続した。ナノワイヤ(図3の100)を、先細りのTaニードルにカーボンパッドを用いて固定した。真空チャンバ内の真空度は 1×10^{-7} Paであった。
- [0047] 次に、真空中でナノワイヤを加熱した(図2のステップS210)。詳細には、タングステンフィラメントに電源(図3の340)を介して、2.3Aの電流を印加し、その状態で3分間保持した。放射温度計によりタングステンフィラメントの温度を測定したところ、650 $^{\circ}$ C~750 $^{\circ}$ C(650 $^{\circ}$ C以上750 $^{\circ}$ C以下)であった。
- [0048] このようにして得られたナノワイヤをSEMにより観察した。結果を図6

に示す。次に、電界イオン顕微鏡装置（FIM）を用いて、室温、引出電圧720Vにおけるエミッタの電界放出電流の時間依存性を測定した。結果を図7に示す。次に、エミッタの引出電圧極性を反転させ、電界放出を発生させ、電界放出パターンを観察した。結果を図10に示す。

[0049] さらに、加熱をしながら上述の電界放出電流の時間依存性を測定した。このとき加熱は1.6A（300℃以上500℃以下の範囲）であった。結果を図11に示す。

[0050] [実施例2]

実施例2では、実施例1と同様にCVD法で製造したHfC単結晶からなるナノワイヤを、加熱温度500℃～600℃（500℃以上600℃以下）の温度範囲で表面改質し、エミッタを製造した。ナノワイヤの加熱の条件を、2.1A（放射温度計によると500℃～600℃（500℃以上600℃以下））の電流を印加し、その状態で1分間保持した以外は、実施例1と同様であった。

[0051] このようにして得られたナノワイヤをSEMにより観察した。結果を図6に示す。実施例1と同様に、FIMを用いて、室温、引出電圧990Vにおけるエミッタの電界放出電流の時間依存性を測定した。結果を図8に示す。実施例1と同様に、電界放出パターンを観察した。結果を図10に示す。

[0052] また、実施例1と同様に、加熱をしながら上述の電界放出電流の時間依存性を測定した。このとき加熱は1.5A（300℃以上500℃以下の範囲）であった。結果を図12に示す。

[0053] [比較例3]

比較例3では、実施例1と同様にCVD法で製造したHfC単結晶からなるナノワイヤを、加熱による表面改質をすることなく、エミッタに用いた。実施例1と同様に、FIMを用いて、室温、引出電圧1330Vにおけるエミッタの電界放出電流の時間依存性を測定した。結果を図9に示す。実施例1と同様に、電界放出パターンを観察した。結果を図10に示す。

[0054] 以上の実験条件を簡単のために表1にまとめる。

[0055] [表1]

実施例／比較例	HfCの大きさ	熱処理条件			
		真空度 (Pa)	温度 (°C)	電流値 (A)	時間 (分)
実施例 1	3 μm長、60nmφ	1×10^{-7}	650~750	2.3	3
実施例 2	3 μm長、60nmφ	1×10^{-7}	500~600	2.1	1
比較例 3	3 μm長、60nmφ	—	—	—	—

表 1 : 実施例／比較例 1 ~ 3 のエミッタの実験条件の一覧

[0056] 図 6 は、実施例／比較例 1 ~ 3 のナノワイヤの端部を示す SEM 像である。その大きさは、表 1 の「HfC の大きさ」に記載のとおりである。

[0057] 図 6 (A) ~ (C) は、それぞれ、実施例 1、実施例 2 および比較例 3 のナノワイヤの端部を示す SEM 像である。なお、図 6 (C) に示す比較例 3 のナノワイヤは、熱処理されていないため、図 5 のそれと同様である。

[0058] 図 6 (A) によれば、実施例 1 のナノワイヤの端部は、先細りの形状を有しており、表面改質されていることが分かった。図 6 (B) に示す実施例 2 のナノワイヤの端部は、図 6 (A) の実施例 1 のナノワイヤの端部ほどではないが、わずかながら先細りの形状を示し、表面改質されていた。このことから、ナノワイヤを真空中で加熱することが、表面改質に有利であることが示された。

[0059] 図 7 は、実施例 1 のナノワイヤを用いたエミッタの電界放出電流の時間依存性を示す図である。

図 8 は、実施例 2 のナノワイヤを用いたエミッタの電界放出電流の時間依存性を示す図である。

図 9 は、比較例 3 のナノワイヤを用いたエミッタの電界放出電流の時間依存性を示す図である。

[0060] 図 9 に示すように、比較例 3 のナノワイヤの電界放出電流特性は、安定しなかった。一方、図 7 によれば、実施例 1 のナノワイヤは、10 分程度にわたって比較的安定した電界放出電流特性を示し、その電流値も約 0.15 μA と高い値であった。図 8 によれば、実施例 2 のナノワイヤは、実施例 1 の

ナノワイヤに比べて、さらに安定した電界放出電流特性を示したが、その電流値は小さかった。

[0061] これらから、真空中の加熱により、表面改質されたナノワイヤは、電界放出特性が向上することが示された。さらに、実施例1のナノワイヤにおける電流値が、実施例2のそれよりも大きいことから、実施例1のナノワイヤの端部は、Hfで終端したことにより、仕事関数が低下し、電子の放出が促進されたことが示された。

[0062] 図10は、実施例／比較例1～3のナノワイヤの電界放出パターンを示す図である。

[0063] 図10(A)～(C)は、それぞれ、実施例1のナノワイヤ、実施例2のナノワイヤおよび比較例3のナノワイヤの電界放出パターンである。図10中、グレースケールにおいて明るく示される領域が、電界放出する領域である。

[0064] 図10によれば、実施例1および2のナノワイヤにおける電界放出する領域は、比較例3のそれよりも広く、なおかつ、中心に集中していることが分かった。このことから、真空中の加熱により、表面改質されたナノワイヤは、電界放出特性が向上することが示された。さらに、図10(A)および図10(B)を比較すると、実施例1のナノワイヤにおける電界放出する領域は、実施例2のそれよりも、さらに中心に集中していることが分かった。さらに、電界放出すパターンのHfC単結晶の面指数を特定したところ、図10(A)に示すように、(200)面を中心に、{311}面が(200)面を包囲していることが示された。

[0065] これらから、 $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致するHfC単結晶からなるナノワイヤを、真空中、650℃以上750℃以下の温度範囲で、1分以上5分以下の時間加熱するだけで、電子を放出する端部が、(200)面を中心に、{311}面が(200)面を包囲するよう表面改質され、効率的かつ安定して電子を放出できることが示された。

また、図10の実施例1と2のナノワイヤエミッタの電界放出パターン(

即ち、図10の(A)と(B)を、従来の炭化ハフニウム単結晶からなるエミッタ(具体的には、特許文献1における、酸化ハフニウムで被覆する前の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタ)の電界放出パターン(特許文献1の図12の(A)と(B)を参照)と比較すると、グレースケールにおいて明るく示される領域(即ち、電界放出する領域)がエミッタ端部の中心(先端)部分に集中しているのは、明らかに図10(本発明のナノワイヤエミッタ)の方である。従って、本発明のエミッタ(具体的には、炭化ハフニウム(HfC)単結晶からなるナノワイヤを備えたエミッタであって、ナノワイヤの長手方向が炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、ナノワイヤの電子を放出すべき端部が、(200)面と $\{311\}$ 面とからなり、(200)面を中心とし、 $\{311\}$ 面が(200)面を包囲するように構成されているエミッタ)によれば、従来の炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤエミッタよりも電子を高効率に安定して放出できることも確認された。

[0066] 図11は、実施例1のナノワイヤを用いたエミッタの加熱前後の電界放出電流の時間依存性を示す図である。

図12は、実施例2のナノワイヤを用いたエミッタの加熱前後の電界放出電流の時間依存性を示す図である。

[0067] 図11および図12によれば、いずれも、加熱によって、電界放出電流特性がさらに安定化した。実施例1のナノワイヤにおいては、さらに電流値の向上が見られた。このことから、本発明のナノワイヤは、補助加熱電流により特性がさらに改善し、とりわけ電子銃の中でもショットキー電子銃に有利であることが示された。

[0068] [実施例4]

実施例4では、実施例1と同様に、表面改質したHfC単結晶からなるナノワイヤを、さらに酸素で処理し、エミッタを製造した。酸素処理の条件は、実施例1と同様の条件で表面改質した後、酸素を導入し、酸素導入後の真空度を 5×10^{-5} Paに維持し、2.5 A(放射温度系によると800°C)

の電流を印加し、その状態で5分間保持した。

[0069] 酸素導入の条件からHfC単結晶の端部にHfの酸化物(HfO_x: 0 < x ≤ 2)が形成され、酸化物の厚さは、3nmであると推定された。

[0070] 実施例1と同様に、このようにして得られたナノワイヤをSEMにより観察した。FIMを用いて、室温、引出電圧720Vにおけるエミッタの電界放出電流の時間依存性を測定し、電界放出パターンを観察した。図示しないが、実施例4のナノワイヤの電界放出電流特性は、実施例1のそれと同様の安定性に加えて、電流値の向上が見られた。このことから、終端のHfを酸素や窒素等と結合させることにより、本発明のナノワイヤは、電子を放出すべき端部がHfの酸化物、窒化物等で安定化されるので、さらに効率的かつ安定に電子を放出できることが示された。

産業上の利用可能性

[0071] 本発明のエミッタを用いれば、効率的かつ安定して電子を放出できるので、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型透過電子顕微鏡、オージェ電子分光器、電子エネルギー損失分光器、エネルギー分散型電子分光器等の電子集束能力をもつ任意の機器に採用される。

符号の説明

- [0072] 100 ナノワイヤ
110 炭化ハフニウム(HfC)単結晶
120 電子を放出すべき端部
320 フィラメント
330 ニードル
340 電源
400 電子銃
410 エミッタ
440 電極
450 引出電源
460 引出電極

4 7 0 加速電源

4 8 0 加速電極

請求の範囲

- [請求項1] ナノワイヤを備えたエミッタであって、
前記ナノワイヤは、炭化ハフニウム（HfC）単結晶からなり、
前記ナノワイヤの長手方向は、炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、
前記ナノワイヤの電子を放出すべき端部は、前記炭化ハフニウム単結晶の（200）面と $\{311\}$ 面とからなり、前記（200）面を中心とし、 $\{311\}$ 面が前記（200）面を包囲している、エミッタ。
- [請求項2] 前記ナノワイヤの短手方向の長さは、1 nm以上100 nm以下であり、前記ナノワイヤの長手方向の長さは、500 nm以上30 μ m以下である、請求項1に記載のエミッタ。
- [請求項3] 前記電子を放出すべき端部は、先細りの形状を有する、請求項1または2のいずれかに記載のエミッタ。
- [請求項4] 前記電子を放出すべき端部は、前記炭化ハフニウム単結晶のハフニウム（Hf）で終端されている、請求項1～3のいずれかに記載のエミッタ。
- [請求項5] 前記ハフニウムは、酸素および／または窒素と結合している、請求項4に記載のエミッタ。
- [請求項6] 前記電子を放出すべき端部は、前記ハフニウムの酸化物、窒化物または酸窒化物で被覆されている、請求項5に記載のエミッタ。
- [請求項7] 前記ハフニウムの酸化物、窒化物、または酸窒化物の厚さは、1 nm以上5 nm以下である、請求項6に記載のエミッタ。
- [請求項8] 少なくともエミッタを備えた電子銃であって、
前記エミッタは、請求項1～7のいずれかに記載のエミッタである、電子銃。
- [請求項9] 前記エミッタは、ニードルおよびフィラメントをさらに備え、
前記ナノワイヤは、タングステン（W）、タンタル（Ta）、プラ

チナ (Pt)、レニウム (Re) およびカーボン (C) からなる群から選択された元素からなるニードルを介して前記フィラメントに取り付けられている、請求項 8 に記載の電子銃。

[請求項10] 前記電子銃は、冷陰極電界放出電子銃またはショットキー電子銃である、請求項 8 または 9 に記載の電子銃。

[請求項11] 電子銃を備えた電子機器であって、
前記電子銃は、請求項 8 ~ 10 のいずれかに記載の電子銃であり、
前記電子機器は、走査型電子顕微鏡、透過型電子顕微鏡、走査型透過電子顕微鏡、オージェ電子分光器、電子エネルギー損失分光器、および、エネルギー分散型電子分光器からなる群から選択される、電子機器。

[請求項12] 請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載のエミッタの製造方法であって、
炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤを真空中で加熱するステップであって、前記ナノワイヤの長手方向は、炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、前記ナノワイヤの端部を、 1×10^{-10} Pa 以上 1×10^{-6} Pa 以下の真空下で、 300°C 以上 1000°C 以下の温度範囲で、5 秒以上 30 分以下の時間加熱する、ステップを包含する、方法。

[請求項13] 前記加熱するステップは、前記ナノワイヤの端部を、 600°C より大きく 1000°C 以下の温度範囲で、1 分以上 5 分以下の時間加熱する、請求項 12 に記載の方法。

[請求項14] 前記加熱するステップは、前記ナノワイヤの端部を、 650°C 以上 750°C 以下の温度範囲で、1 分以上 5 分以下の時間加熱する、請求項 13 に記載の方法。

[請求項15] 前記加熱するステップは、前記ナノワイヤをフィラメントに取り付け、前記フィラメントに通電し、加熱する、請求項 12 ~ 14 のいずれかに記載の方法。

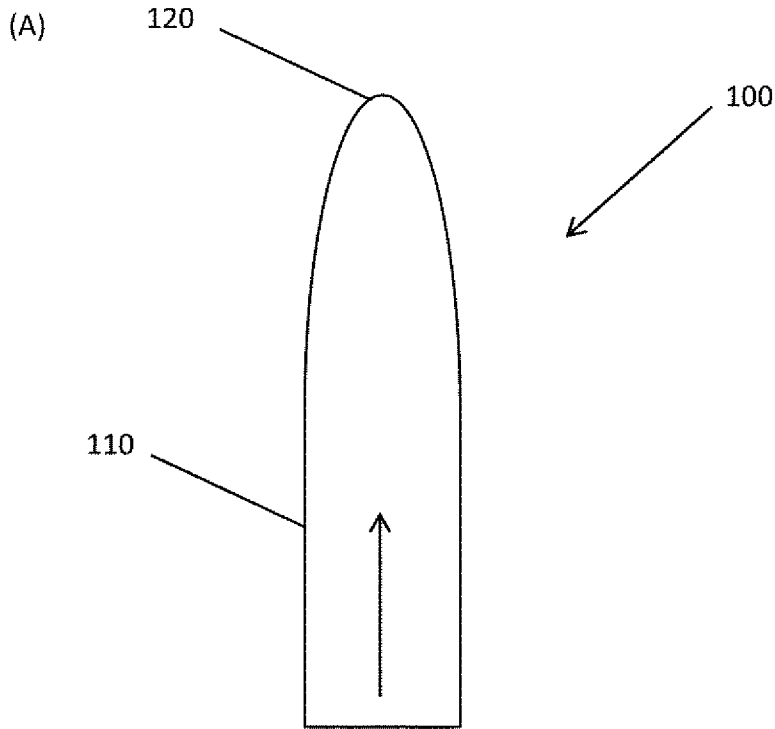
[請求項16] 前記加熱するステップに続いて、酸素および／または窒素を導入す

るステップをさらに包含する、請求項12～15のいずれかに記載の方法。

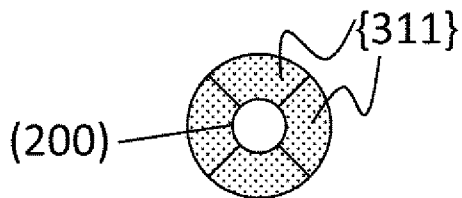
[請求項17] 前記酸素および／または窒素を導入するステップは、 1×10^{-6} Paより大きく 1×10^{-4} Pa以下となるまで酸素および／または窒素を導入する、請求項16に記載の方法。

[請求項18] 前記酸素および／または窒素を導入するステップは、前記ナノワイヤの端部を 650°C 以上 850°C 以下の温度範囲で、3分以上10分以下の時間加熱する、請求項16または17のいずれかに記載の方法。

[図1]



(B)



[図2]

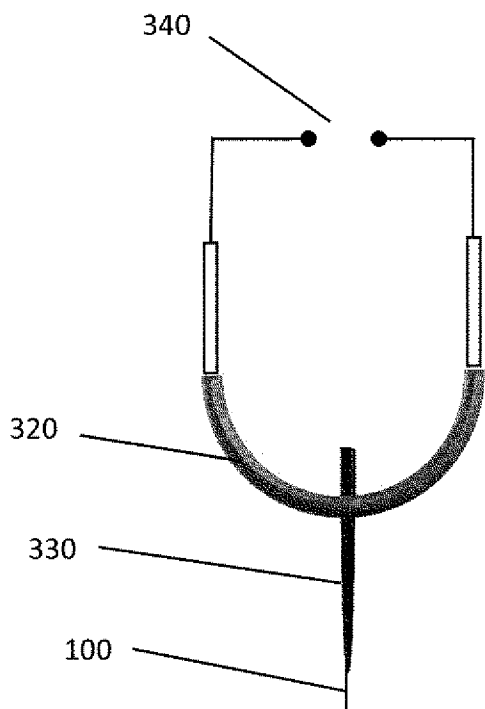
スタート



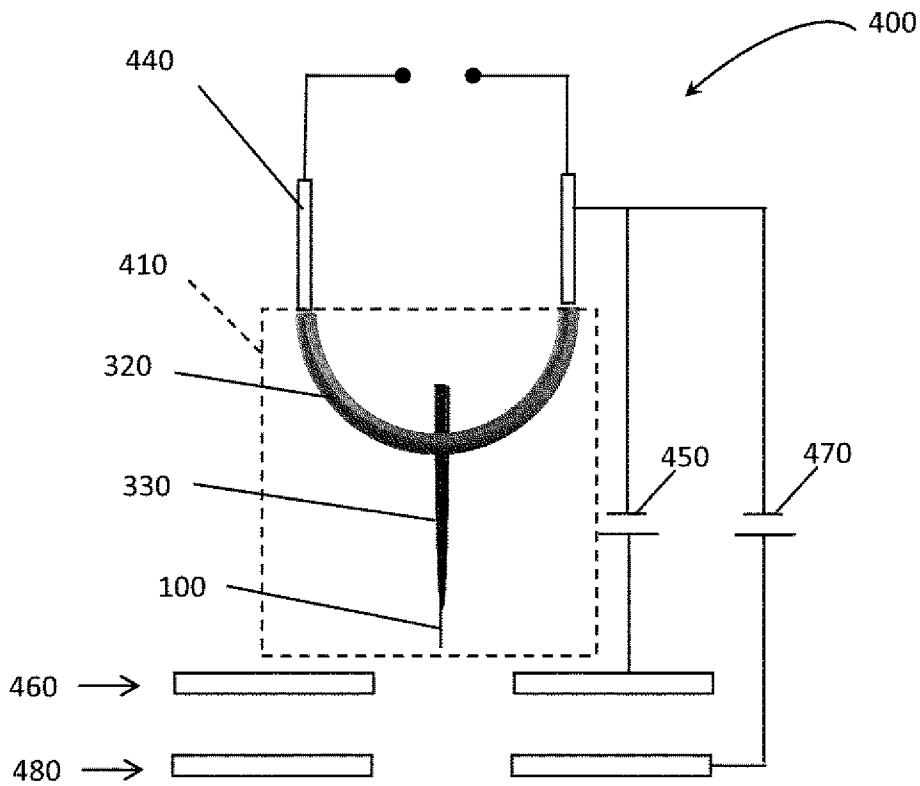
S210

炭化ハフニウム単結晶からなるナノワイヤを真空中で加熱する。ナノワイヤの長手方向は、炭化ハフニウム単結晶の $\langle 100 \rangle$ の結晶方向に一致し、 1×10^{-10} Pa以上 1×10^{-6} Pa以下の真空下で、 300°C 以上 1000°C 以下の温度範囲で、5秒以上30分以下の時間加熱する。

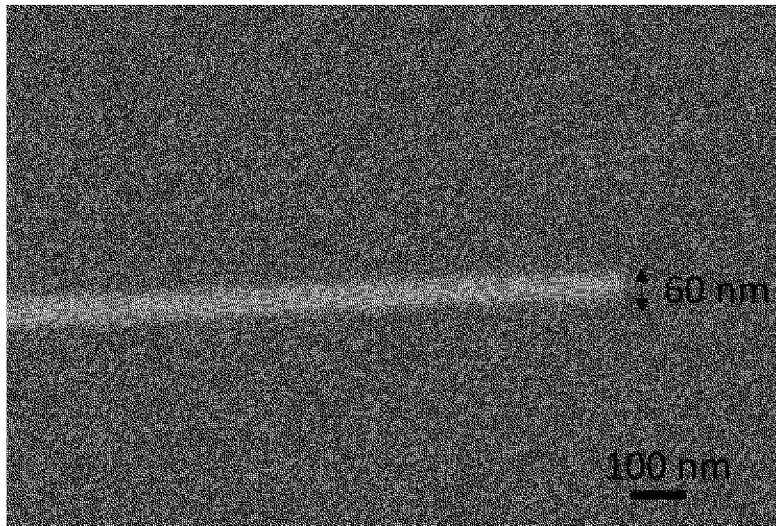
[図3]



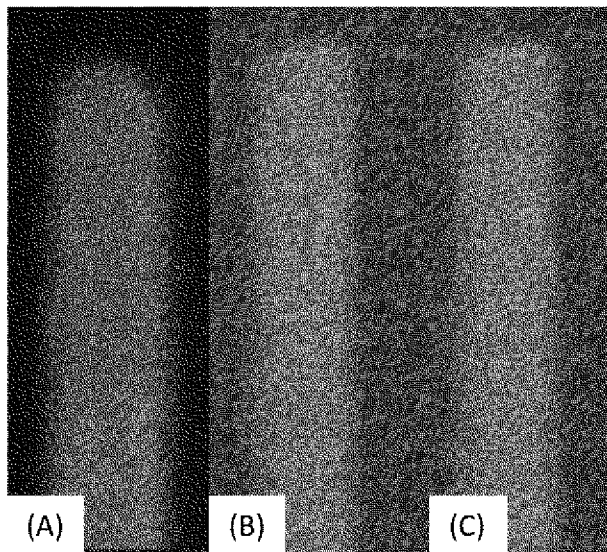
[図4]



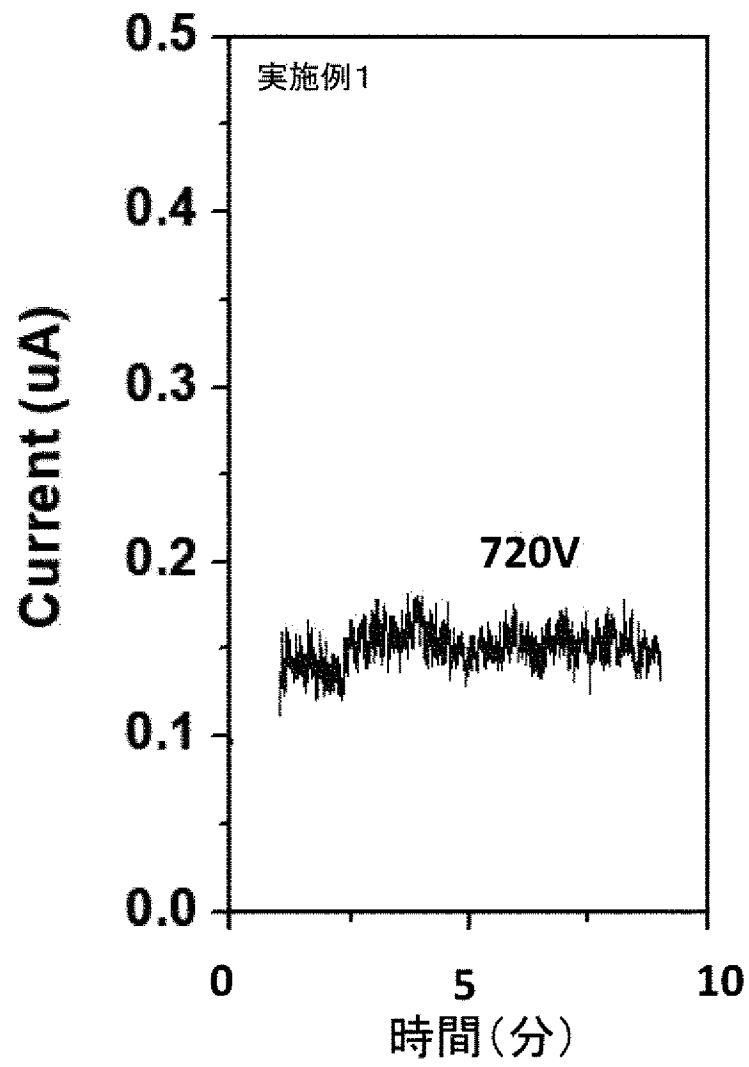
[圖5]



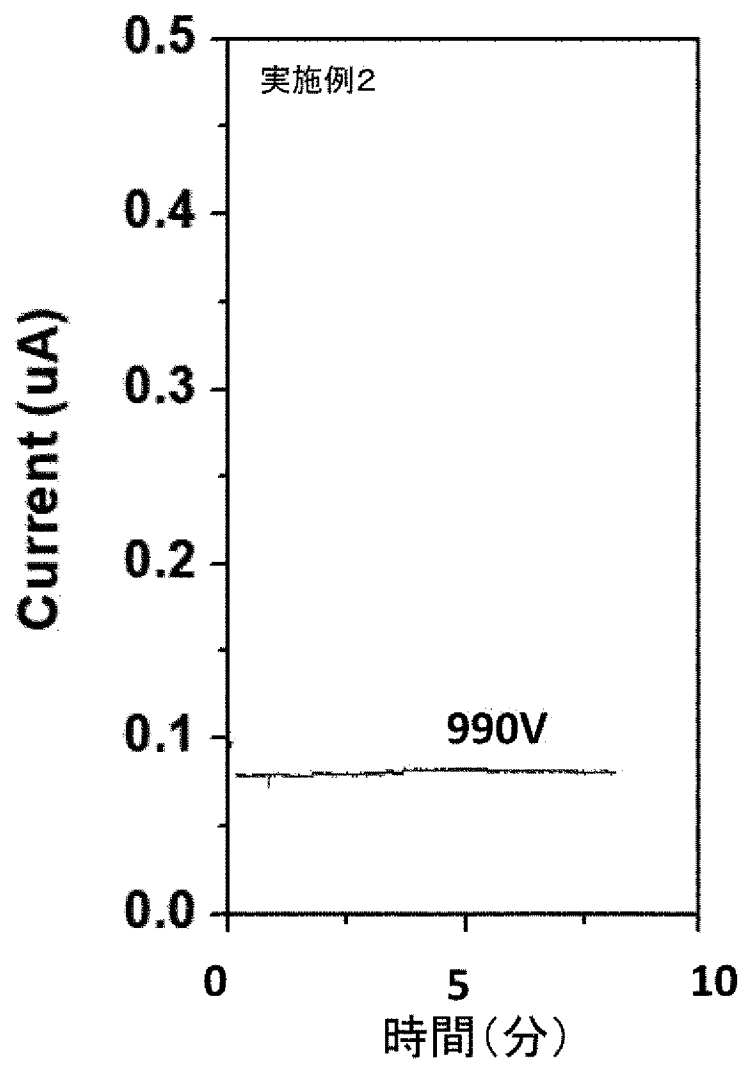
[圖6]



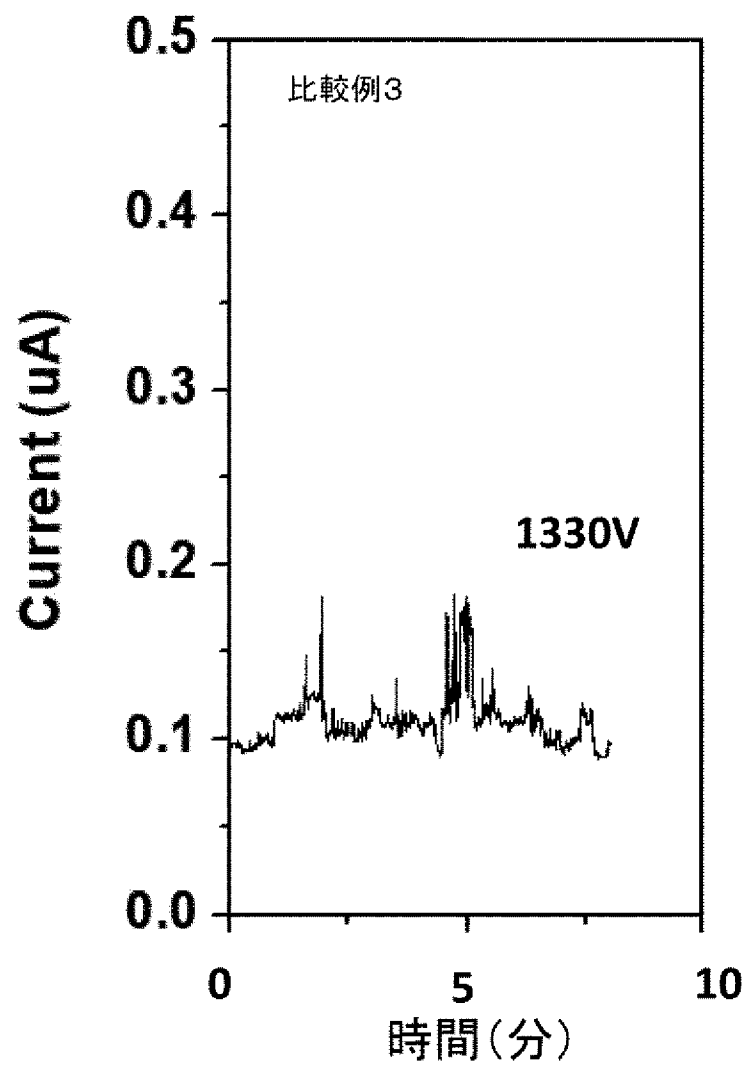
[図7]



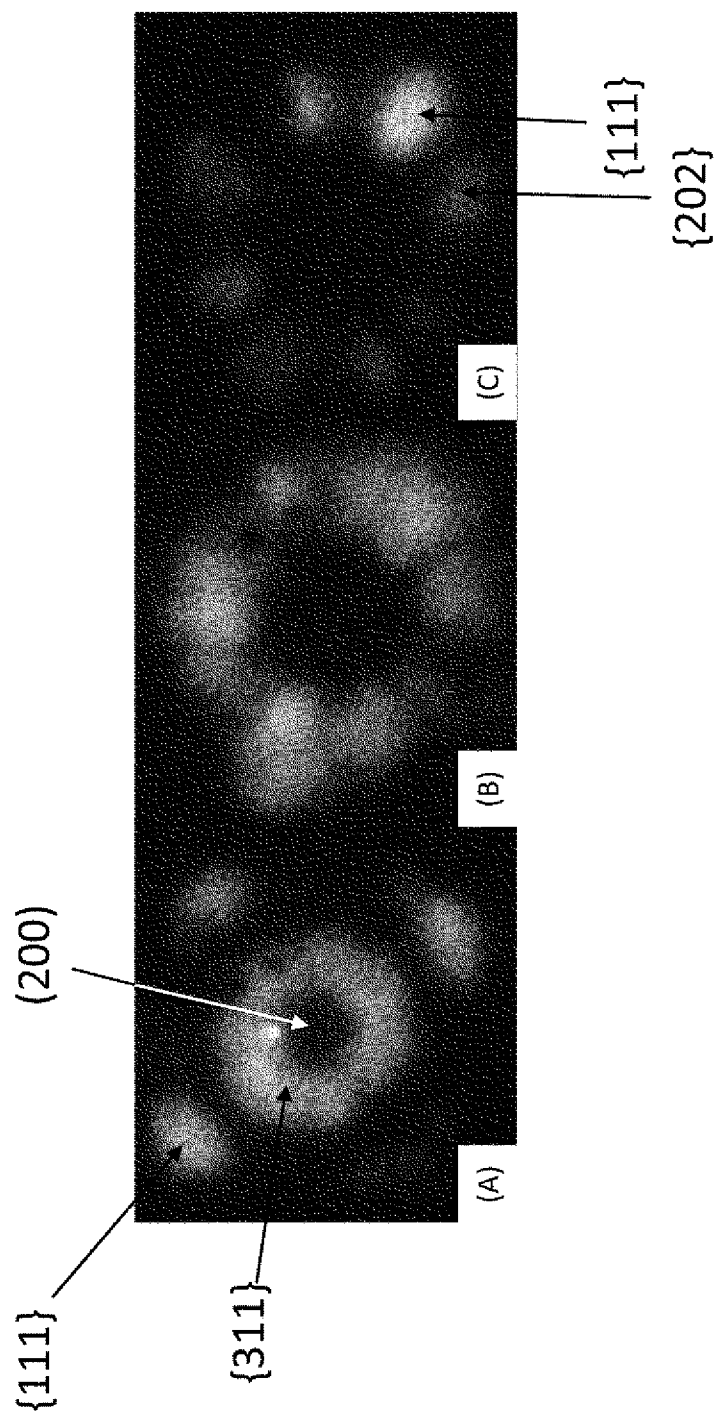
[図8]



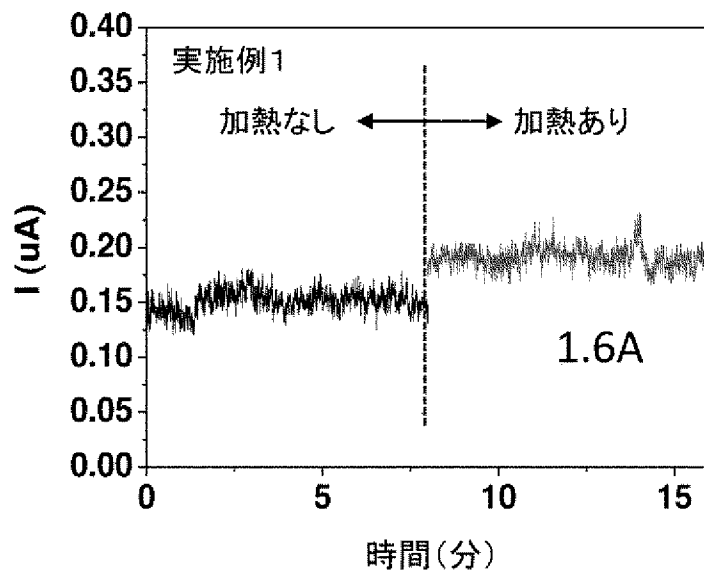
[図9]



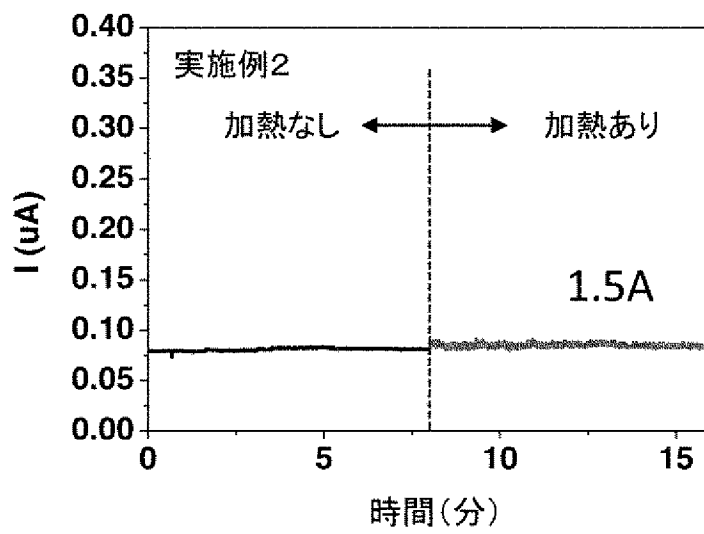
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041601

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01J1/304(2006.01) i, B82Y40/00(2011.01) i, B82Y99/00(2011.01) i,
H01J9/02(2006.01) i, H01J37/073(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl. H01J1/304, B82Y40/00, B82Y99/00, H01J9/02, H01J37/073

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-518245 A (YAN, Jianxin) 25 June 2015, entire text, all drawings & US 2015/0054398 A1, entire text, all drawings & WO 2013/152613 A1 & EP 2787522 A1 & CN 102629538 A	1-18
A	WO 2016/140177 A1 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) 09 September 2016, entire text, all drawings & US 2018/0019091 A1, entire text, all drawings	1-18

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“I” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 23 January 2019 (23.01.2019)	Date of mailing of the international search report 05 February 2019 (05.02.2019)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/041601

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 7828622 B1 (KLA-TENCOR TECHNOLOGIES CORPORATION) 09 November 2010, entire text, all drawings (Family: none)	1-18
A	US 9490098 B1 (APPLIED PHYSICS TECHNOLOGIES, INC.) 08 November 2016, entire text, all drawings & US 9240301 B1, entire text, all drawings	1-18
A	YUAN, J. et al., "Field emission from single- crystalline HfC nanowires", APPLIED PHYSICS LETTERS [online], 2012, vol. 100, 113111, pp. 1-3, [retrieved on 23 January 2019] <URL: https://doi.org/10.1063/10.63/1.3694047 >	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01J1/304(2006.01)i, B82Y40/00(2011.01)i, B82Y99/00(2011.01)i, H01J9/02(2006.01)i, H01J37/073(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H01J1/304, B82Y40/00, B82Y99/00, H01J9/02, H01J37/073

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-518245 A (イエン ジェンシン) 2015.06.25, 全文, 全図 & US 2015/0054398 A1, 全文, 全図 & WO 2013/152613 A1 & EP 2787522 A1 & CN 102629538 A	1-18
A	WO 2016/140177 A1 (国立研究開発法人物質・材料研究機構) 2016.09.09, 全文, 全図 & US 2018/0019091 A1, 全文, 全図	1-18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23.01.2019

国際調査報告の発送日

05.02.2019

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

藤原 伸二

2G

9013

電話番号 03-3581-1101 内線 3224

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	US 7828622 B1 (KLA-TENCOR TECHNOLOGIES CORPORATION) 2010.11.09, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-18
A	US 9490098 B1 (APPLIED PHYSICS TECHNOLOGIES, INC.) 2016.11.08, 全文, 全図 & US 9240301 B1, 全文, 全図	1-18
A	J. YUAN et al., Field emission from single-crystalline HfC nanowires, APPLIED PHYSICS LETTERS [online], 2012, Vol.100, 113111, p.1-3, [retrieved on 2019.01.23] <URL : https://doi.org/10.1063/1.3694047 >	1-18