

課題番号 P-17

電子状態・電子放出機構解明による超高性能画像デバイス用 低仕事関数電子放出源の研究

[1] 組織

代表者：佐々木 正洋

(筑波大学大学院)

対応者：中本 正幸

(静岡大学電子工学研究所)

分担者：

佐々木 正洋 (筑波大学大学院)

中本 正幸 (静岡大学電子工学研究所)

後藤 康仁 (京都大学大学院)

吉武道子 (物質・材料研究機構)

[2] 研究経過

電界電子放出源、表面電子状態、仕事関数理論、表示撮像デバイス等の分野に優れた筑波大学佐々木正洋教授、京都大学後藤康仁准教授、(独)物質・材料研究機構吉武道子主席研究員、更に静岡大学電子工学研究所中本正幸教授、文宗鉉助教達を結集し、ナノカーボンを含んだ種々の電子放射物質のナノメータ～マイクロメータ領域における電子状態及び電子放出機構の機構解明により、物質の極短時間過程の可視化を可能にする時間分解能 1μsec 以下の超高速撮像、空間分解能 10nm 以下の超高速解像度撮像、原子・分子を識別した透視画像の可視化を可能にするテラヘルツ、X線透過画像、超高精細・高臨場感画像の実現を目指す基礎的知見を得ること。

真空一貫電界電子放出源作製評価システム等を有する静岡大学電子工学研究所を中心に、局所表面障壁評価装置等を有する筑波大学、各種表面状態評価装置等を有する(独)物質・材料研究機構、各種電界電子放出源作製装置を有する京都大学で、種々の仕事関数の電界電子放出源を作製・評価する。更に、電子放射物質のナノメータ～マイクロメータ領域における電子状態及び電子放出機構の機構解明、仕事関数材料創成、構造制御等の詳細な検討・討議と情報

交換の機会を提供するため、1月28日～29日の2日間にわたり、研究会を開催し、最新の研究成果の発表と質疑応答を行った。

[3] 成果

(3-1) 研究成果

筑波大学の佐々木正洋教授は炭素ナノ構造体からの電子放出について講演を行った。講演では、

極低電界での電子放出、STMを用いた炭素材料の微視的局所計測、高密度グラファイトから低電界で電子放出について述べた。理論的には電界電子放出は仕事関数と幾何形状で決まる。代表的な電子放出源としてカーボンナノチューブの優れた電子放出特性は幾何的構造によるものである。しかし、低コストで物性の制御されたカーボンナノチューブを作ることは容易ではない。炭素ナノ構造体からの可能性のある極低電界電子放出機構は、導電性チャンネル、特異な電子状態(欠陥、グラフェン端、…)、何らかの量子効果、トリプルジャンクション等がある。

STMによる探針試料間のトンネルバリアハイト計測は、表面の微視的仕事関数分布を原子レベルで評価することができる有力な手法として期待されている。原子スケールギャップでは局所的なポテンシャル障壁の減少。グラファイトの欠陥から高い放出電流、アーク炭素膜は多様なナノグレインで構成、トリプルジャンクションの可能性を検討した。

京都大学の後藤康仁准教授はスパッタリングおよびイオンビームアシスト蒸着により作製した遷移金属炭化物・窒化物の仕事関数測定について講演を行った。講演では、遷移金属炭化物・窒化物の性質、電界放出陰極材料に望まれる性質、スパッタリング法による遷移金属炭化物・窒化物薄膜の作製と仕事関数評価、イオンビームアシスト蒸着法による遷移金属炭化物・窒化物の作製と仕事関数評価について述べた。遷移金属炭化物や遷移金属窒化物は遷移金属格子間に炭素あるいは窒素が入った侵入型固溶体である。この物性は化学的に安定、高融点、低抵抗率、高い結合エネルギーです。電界放出陰極材料に望まれる条件は高融点材料、低い電気抵抗率、高い熱伝導率、高い結合エネルギー、低電界電子放出

のために適度に低い仕事関数などである。高周波マグネトロンスパッタリング(RFMS)法やイオンビームアシスト蒸着(IBAD)法いずれの薄膜も微結晶を含む薄膜は、膜質的には RFMS のほうが良質(電気抵抗などから)。

仕事関数は IBAD の薄膜が RFMS の薄膜より低い仕事関数。低仕事関数の薄膜を得るには、「あまり質のよくない化合物薄膜」を作ればよいか。その場合の材料としての安定性は最近では FEA 作製に研究の主眼が移っており、細かい物性評価ができていない耐酸化性の評価などを含めて評価する必要がある。

今後、電子放出特性と仕事関数の関係を含めて調査していく必要がある。従来、IBAD で作製した TMN 薄膜陰極から安定な電子放出を得ている。RFMS 法および IBAD 法を用いた TMC・TMN 薄膜の作製と物性評価について報告した。これまでに得られている結果を、低仕事関数材料開発という観点から整理した。「あまり良質でない薄膜」を形成すると仕事関数の低い薄膜が得られるようである。「あまり良質でない薄膜」の安定性や電子放出特性を調べることで陰極材料として好適かどうかを判断する必要があることを検討した。

(独)物質・材料研究機構の吉武道子主席研究員は、遷移金属炭化物・窒化物の仕事関数に関する考察について講演を行った。講演では、仕事関数のバルク項と表面項、二元系の半経験論、炭化物の第一原理計算、ウィグナーザイツセル半径による解釈、炭化物と窒化物の比較、欠陥と仕事関数、表面欠陥と状態密度について述べた。吸着物が物質の表面に仕事関数が吸着すると、仕事関数が上がる。そして、第一原子層に少し吸着すると、仕事関数が下がる。しかし、吸着物の量が多くなると仕事関数が増加する。遷移金属炭化物・窒化物の仕事関数については、金属に、原子半径が金属よりずっと小さい元素が金属の原子間に入る。二元化合物系の半経験論では、電気陰性度の小さい金属元素の仕事関数に近い値になるポーリングの電気陰性度が、結合長と価電子の数 n で表される。有効価電子数が元素の存在で少し変化する。炭化物・窒化物のウィグナーザイツセル半径により計算の前提となっている NaCl 型構造では、炭化物・窒化物のウィグナーザイツセル半径は、元の金属の値に近い。炭素・窒素欠陥と仕事関数では、バルク組成が変化したことで、電子の軌道エネルギーが変化のためにフェルミ準位が変化・表面は侵入した原子の電子軌道の広がり具合により影響の多少が決まる。遷移金属炭化物・窒化物の仕事関数は構成金属の仕事関数の値と近いことは炭化物・窒化物のウィグナーザイツセル半径が構成金属と同程度であることから説明できる。同じ金属で炭化物と

窒化物を比較すると、窒化物の方が仕事関数が小さいことは窒化物の方がバルク項が小さいという計算結果から説明できる。内部炭素・窒素欠陥は仕事関数に影響を与えるが、多くの炭化物では表面炭素欠陥は仕事関数に影響を与えない。内部欠陥はバルク項に影響を与えるが、フェルミ面近傍の状態密度を構成する軌道が金属由来であれば、表面欠陥は仕事関数にほとんど影響を与えない。遷移金属炭化物・窒化物の仕事関数に関する考察について講演を行った。

静岡大学電子工学研究所の中本正幸教授、文宗鉉助教は耐環境性低仕事関数材料を用いた転写モールドエミッタアレイの苛酷環境下における電界放出電流安定性について講演を行った。

微小電子源を作製し、真空封止工程において、エミッタが、高温大気及び様々なガス雰囲気下でエミッタ性能の劣化が大きな障害となっている。また、宇宙空間などの苛酷な環境でもエミッタ性能の劣化が大きな障害となっている。高信頼性、高い電流安定性がある耐過酷環境性・低仕事関数材料を用いた金型転写モールド法微小電子源を開発し、均一性再現性が大きく一般照明用フィールドエミッションランプや宇宙・原子力・耐環境用真空ナノデバイスの実現を目指す。苛酷な酸素ラジカル雰囲気下で、低仕事関数材料窒化チタン被覆した転写モールドエミッタアレイの電子電流放出安全性について検討した。

合計4名の講演者による研究会を行った。電子放射物質のナノメートル～マイクロメートル領域における電子状態及び電子放出機構の機構解明、仕事関数材料創成、構造制御等に関する最新の研究成果の発表と情報交換を行うことが出来た。

(3-2) 波及効果と発展性など

従来のエミッタ構造や作製技術とは異なり、エミッタ作製や評価の困難さから電子放出機構の重要な要因であるエミッタ材料の仕事関数に関する詳細な研究例は少なかった。しかし、エミッタ材料に関する作製・評価・理論解釈をリードしている研究者を結集することにより、超高性能画像デバイス用低仕事関数電子放出源の実現に大きく寄与することが期待される。

[4] 成果資料

(1) M. Nakamoto and J. H. Moon, "Suitability of low-work-function titanium nitride coated transfer mold field-emitter arrays for harsh environment applications", J. Vac. Sci. Technol. B 29(2), pp02B112-1-5(2011).

出張報告

- (1) 氏 名：佐々木 正洋
所 属：筑波大学大学院
期 間：2011/1/28-29
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ及び研究集会参加
主たる対応者：中本正幸
- (2) 氏 名：後藤 康仁
所 属：京都大学大学院
期 間：2011/1/28-29
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ及び研究集会参加
主たる対応者：中本正幸
- (3) 氏 名：吉武 道子
所 属：物質・材料研究機構
期 間：2011/1/28-29
用務先：静岡大学電子工学研究所
用務内容：研究打ち合わせ及び研究集会参加
主たる対応者：中本正幸