

## 超高輝度・高精細画像デバイス用 高性能低仕事関数電界電子放出アレイの研究

### [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

薄膜表面電子状態、表面局所障壁の理論と評価、仕事関数理論、電界電子放出源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、カーボンナノチューブ、グラフェン等のナノカーボンを含めた種々の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異元素を導入したエミッタ材料の格子状態、格子変形、拡散状態、電子状態ならびに電子放出機構のメカニズム解明により、超高精細・高臨場感画像デバイス、物質の極短時間変化過程の可視化を可能にする時間分解能  $1\mu\text{sec}$  以下の超高速撮像デバイス、空間分解能  $10\text{nm}$  以下の超高解像度撮像デバイス、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線透過画像デバイスを目指す基礎的知見を得ること。

約8億円の3万V高電圧印・ $256\times 256$ 画素電界電子放出源・真空一貫電界電子放出源作製評価システム等の真空ナノエレクトロニクス研究設備を有する静岡大学電子工学研究所中本研を中心に、局所表面障壁評価装置等を有する筑波大学佐々木研、

各種表面状態評価装置を有する(独)物質・材料研究機構吉武研、各種電界電子放出源作製装置を有する京都大学後藤研間で、種々の異元素導入した仕事関数材料の電界電子放出アレイを作製・評価する。更に、カーボンナノチューブ、グラフェン等のナノカーボンを含めた種々の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異元素を導入したエミッタ材料の格子状態、格子変形、拡散状態、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、構造制御技術等に関する詳細な検討・討議と情報交換の機会を提供するため、1月25日～26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構造体のシャープペンシル芯からの電子放出について講演を行った。講演では、電子放出における低実効仕事関数、シャープペンシル芯からの電子放出、グラファイト短冊からの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。

シャープペンシル芯の場合、低電界で安定した大電流の電子放出の結果を得た。実効的な仕事関数は約  $0.16\text{eV}$  である。 $\mu\text{m}$  構造を磨り潰しても特性低下ない。FIMを用い積層した短いストリークと線状パターンを得た。電子放出中、酸素、水素曝露で電子放出電流が減少、しかし、水素曝露でノイズ低減の結果を得た。グラファイト短冊(HOPG)の場合、低電界で安定した大電流の電子放出の結果を得た。FIMを用い積層した短いストリークと線状パターンを得た。電子放出中、酸素、水素曝露で電流減少、

水素曝露でノイズ低減の結果を得た。電子放出特性の起源の解明することで、低電界で安定した大電流の電子放出の可能性を検討した。

(独)物質・材料研究機構の吉武道子首席研究員は、PHASEによる仕事関数の第一原理計算の実際について講演を行った。講演では、仕事関数と電子、表面組成制御と仕事関数、ウィグナーザイツセル半径による解釈、炭化物和窒化物の比較、欠陥と仕事関数、表面欠陥と状態密度について述べた。フェルミレベルの位置は、構成原子の最外殻電子のエネルギーに依存。ポーリングの電気陰性度と仕事関数の間に良い相関がある。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。

表面項による仕事関数調整のメリットはバルクの性質を変えることが無い。バルク組成による仕事関数制御はある程度予測ができるが、表面項については予測が立たない。モデル系で実験と計算の両方を行い、表面項による仕事関数設計を計算によりアシストする可能性を探る。Cu<sub>9</sub>at%Al(111)単結晶表面をI-V LEED 解析した。第一原理計算ソフトウェア、PHASEは、第一原理擬ポテンシャルバンド計算ソフトとして、交換相関エネルギーの選択、波動関数の最適化、次元探索法のModified SD法、電荷密度の混合法、幾何学的構造の最適化法等の特徴がある。最適電子分布を見つけるために変化するパラメータを用いて収束条件として入力した。PHASEを用いて第一原理計算により仕事関数を計算する際の、原子座標の入れ方、入力ファイルのパラメータの記述、実際の例、二元系の計算の注意点とその実例を紹介した。

京都大学の後藤康仁准教授は遷移金属窒化物薄膜において吸着物質が仕事関数に与える影響の検討について講演を行った。講演では、遷移金属窒化物薄膜の仕事関数、遷移金属窒化物薄膜表面の吸着物質、吸着物質同定の試みについて述べた。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。冷陰極材料としての遷移金属窒化物は、高融点、低電気抵抗率の特徴があつて高電流密度によるエミッタ先端の温度上昇の抑制と、それに耐える能力がある。化学的に安定性のため酸化しない、残留気体分子が吸着しに

く。振動容量法を用い遷移金属窒化物薄膜の大気中の仕事関数について、TiN, VN は高仕事関数、HfN, TaN は低仕事関数結果の報告がある。

真空中において加熱した場合、真空中への導入で仕事関数が若干低下。加熱によりさらに仕事関数が低下、仕事関数差の最大0.6 eV。いったん温度を下げてから再び上げても変化しない。遷移金属窒化物薄膜の温度により仕事関数不可逆変化する原因は、遷移金属窒化物薄膜表面層の変質、薄膜表面の酸化、薄膜表面からの窒素の脱離はこれまでの耐酸化性評価から、考えにくい。吸着分子・水分子等の吸着は考えられる。真空中への導入、加熱による仕事関数の低下で、遷移金属窒化物薄膜表面の吸着物質として水分子(H<sub>2</sub>O)あるいは水酸基(OH)を考えられる。吸着物質が双極子モーメントを持たなくても、表面原子との間で電子のやり取りをすれば、仕事関数は変化する。真空中加熱により仕事関数が低下する理由として吸着分子の脱離を取り上げ、これについて検討した。吸着分子として水分子を取り上げ、吸着することで仕事関数がどの程度変化するかを理論式を基に検討した。文献等に見られる金属上の水分子による表面電位の変化について調べ、遷移金属窒化物の場合と比較した。

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にて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。種々の異元素導入した仕事関数材料の電界電子放出アレイを作製・評価する。更に、カーボンナノチューブ、グラフェン等のナノカーボンを含めた種々の電子放射物質のナノメーター～マイクロメーター領域における異元素を導入したエミッタ材料の格子状態、格子変形、拡散状態、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、構造制御技術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、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異元素を導入した場合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・理論解析をリードしている研究者を結集することにより、超高輝度・高精細画像デバイス用低仕事関数電界電子放

出アレイの実現に大きく寄与することが出来る。

### [4] 成果資料

(1) M. Nakamoto, (Invited Talk) “The Recent Technical Trend of Vacuum Nanotechnology for Displays”, Proc. of XXI International Display Research Conference (IDRC’11, Eurodisplay, 9.1 (2011).

## 出張報告

- (1) 氏名：佐々木 正洋  
所属：筑波大学大学院  
期間：2012/1/25-26  
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：2012/1/25-26  
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：2012/1/25-26  
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