(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-277357
(P2009-277357A)
(43)公開日　平成21年11月26日(2009.11.26)

(51)Int.Cl.		F I			テーマコード（参考）
H01J 1/304	***(2006.01)***	H01J	1/30	F	5C036
H01J 31/12	***(2006.01)***	H01J	31/12	C	5C135

審査請求 有　請求項の数 3　ＯＬ　（全 14 頁）

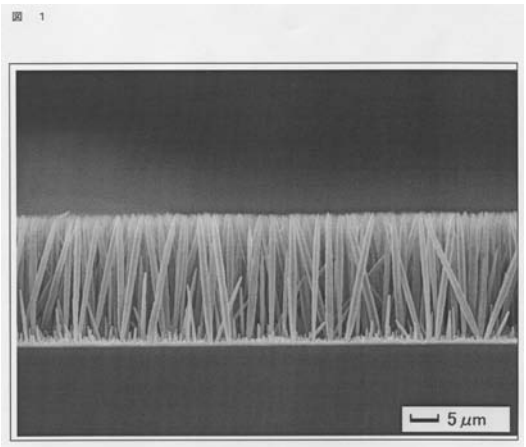
(21)出願番号　特願2008-124571 (P2008-124571)
(22)出願日　平成20年5月12日 (2008.5.12)

(71)出願人　000000033
旭化成株式会社
大阪府大阪市北区中之島三丁目３番２３号
(74)代理人　100103436
弁理士　武井　英夫
(74)代理人　100108693
弁理士　鳴井　義夫
(74)代理人　100151965
弁理士　松井　佳章
(72)発明者　植田　致知
岡山県倉敷市潮通３丁目１３番地　旭化成ケミカルズ株式会社内
(72)発明者　吉田　一男
静岡県富士市鮫島２番地の１　旭化成株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ＺｎＯ系電界放出電子源

(57)【要約】
【課題】従来の電界放出型素子より、低消費電力で繰り返し寿命の長い電界放出型電子放出素子を提供する。
【解決手段】ＺｎＯ突起形状物からなる電界放出電子源において、ＺｎＯ突起形状物中にＧａを、Ｚｎに対するＧａモル%比で０．０２モル%から０．４モル%含むことで、低消費電力で繰り返し寿命の長い電界放出型電子放出素子を得る。
【選択図】図１



【特許請求の範囲】
【請求項１】
ＺｎＯとＧａ酸化物とを含有する突起形状の電界放出電子源であって、該Ｇａ酸化物を構成するＧａが、該ＺｎＯを構成するＺｎに対するＧａモル％比で０．０２モル％から０．４モル％であることを特徴とする突起形状の電界放出電子源。
【請求項２】
該ＺｎＯがＺｎのβ－ジケトン類錯体を原料とし、該Ｇａ酸化物がＧａのβ－ジケトン類錯体を原料とし、ＣＶＤ法で形成されたことを特徴とする請求項１記載の突起形状の電界放出電子源。
【請求項３】
請求項１または２に記載の突起形状の電界放出電子源を用いることを特徴とする発光装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、突起形状を有するＧａを含んだＺｎＯからなる電界放出電子源およびその製造法に関する。本発明の電界放出電子源は、画像・映像表示装置や照明等の光源の電子放出源として有効に利用できる。
【背景技術】
【０００２】
電子放出源としては、従来より、例えばブラウン管のような熱陰極源が用いられてきた。熱陰極源は、熱エネルギーによって電子を放出させるため、熱源により温度を上昇させる必要があり、発光装置などの小型化が難しい。また、熱陰極源のエネルギー効率も低い。そのため、近年は、電子放出に熱エネルギーを必要としない電解放出電子源の期待が大きくなりつつある。
電界放出電子源としてはスピント型といわれるシリコン半導体微細加工技術を用いたものがある。この方法は、微細化が進歩したシリコン加工技術を応用したものであるが、大がかりなシリコンプロセス設備を用いて非常に多くの工程を必要とする複雑な製造となる。
かかる現状に鑑み、本発明者らは特許文献１に開示した方法、すなわち、有機金属分解法（以下「大気圧ＭＯＣＶＤ法」と記述する。）を用いて突起形状を有する金属酸化物構造体を提案した。さらに、この突起物を有する金属酸化物構造体を用いて、特許文献２に示すような電子放出素子を提案した。また、特許文献３に、金属酸化物からなる突起物に金属、窒化炭素、金属酸化物等の化合物を積層させた電子放出材料が提案され、エネルギー効率の向上した電子放出素子が提案されている。
【０００３】
一般的に、電界放出源の特性として、低い電解強度で高い電流密度を得ることが、省エネルギーの観点から望まれる。このような電子放出源の特性を向上する方法として、特許文献３では、Ａｌを小量含有したＺｎＯウイスカーの表面に窒化炭素膜を積層させている。しかしながら、このような方法は、煩雑な工程が必要であり、電界放出源特性も充分とは言えない。また、電解放出効果が認められているＩｎやＳｎ、Ｔｉなどの金属酸化物は、透明電極やその他などの用途が普及し、埋蔵量が限られていることから、価格が上昇しやすく入手の容易さに問題がある。電解放出効果が確認されているＺｎＯは入手が容易で安価な金属酸化物であるので、安価で入手が容易なＺｎＯからなる金属酸化物の突起物を電子放出源として用い、容易な製造方法で、低い電解強度で高い電流密度が得られる高性能な電界放出源を提供することが望まれている。また、この電界放出源を発光装置に用いる場合には、陰極の電子放出源から放出した電子が蛍光体に当たり発光するが、この時蛍光体や雰囲気ガスから陽イオンが発生し、その陽イオンが陰極の電子放出源に衝突して、繰り返し電子放出を行うと、電子放出源の性能を低下させる問題があるので、繰り返し電子放出を行っても、電子放出源の特性が低下しない電界放出源が望まれている。

【０００４】
【特許文献１】国際公開第９９／５７３４５号
【特許文献２】特開２０００－２７６９９９号公報
【特許文献３】特開２００２－２７４８１９号公報
【発明の開示】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
即ち、本発明は、低い電解強度で高い電流密度が得られる高性能な電界放出源の提供、及びそれを用いた発光装置に関する。
【課題を解決するための手段】
【０００６】
本発明の電界放出源は、ＺｎＯ突起形状物中にＧａをＺｎに対するモル％比で０．０２モル％から０．４モル％含むことを特徴とするＺｎＯ突起形状物からなる電界放出電子源である。Ｇａは、１３族元素であるため、ＺｎＯ半導体結晶に対してｎ型ドーパントとして働き、ＺｎＯ突起形状物の電気伝導度を向上させる働きがある。よって、ＺｎＯ突起形状物にＧａを小量含むことによって、ＺｎＯ突起物中を電子が移動しやすくなり、小さい電界強度でも電子放出が起こりやすいと考えられている。
【０００７】
本発明のＧａを含むＺｎＯ突起形状物からなる電子放出電子源は、Ｇａ源としてガリウムのβ－ジケトン錯体であるＧａ（$C_5H_7O_2$）$_3$を用いて作製することができる。Ｇａ（$C_5H_7O_2$）$_3$は、１００℃付近で気体となり空気や窒素などのキャリアガス中に適当な濃度で存在することから、例えばＺｎ（$C_5H_7O_2$）$_2$を気化させ基板上にＺｎＯ突起形状物を形成する時に、キャリアガス中にＧａ（$C_5H_7O_2$）$_3$を混入させて、ＺｎＯ突起形状物にＧａを含む電界放出電子源を作製することができる。
本発明のＧａを小量含むＺｎＯ突起形状物を、水素雰囲気でアニールすることにより、さらに電界放出特性の優れた電界放出電子源を得ることができる。水素雰囲気によるアニールにより、一般的にＺｎＯ結晶の結晶性が向上し、ｎ型半導体として電子移動度が向上して、優れた電界放出特性を有すると推定する。
本発明の電界放出電子源は、放出させた電子を蛍光体に当てることによって、発光装置として用いることができる。
【０００８】
即ち本発明は、以下の通りのものである。
［１］　ＺｎＯとＧａ酸化物とを含有する突起形状の電界放出電子源であって、該Ｇａ酸化物を構成するＧａが、該ＺｎＯを構成するＺｎに対するＧａモル％比で０．０２モル％から０．４モル％であることを特徴とする突起形状の電界放出電子源。
［２］　該ＺｎＯがＺｎのβ－ジケトン類錯体を原料とし、該Ｇａ酸化物がＧａのβ－ジケトン類錯体を原料とし、ＣＶＤ法で形成されたことを特徴とする上記［１］記載の突起形状の電界放出電子源。
［３］　上記［１］または［２］に記載の突起形状の電界放出電子源を用いることを特徴とする発光装置。
【発明の効果】
【０００９】
本発明の電界放出電子源は、製造が容易で、安価で入手が容易である。また、この電界放出電子源は、低い電界強度で必要な電流密度を得ることができ、繰り返し使用してもその電界放出特性が変化しない寿命の長い電界放出電子源である。この電界放出源を発光装置に用いることで、安価な原料で容易に製造ができ、寿命の長い発光装置を提供することができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１０】
以下本発明の実施形態について詳細に説明する。

本発明でいうＺｎＯ突起形状物とは、長さ１０μｍを超えるＺｎＯを主成分とする突起形状のもので、例えば図１の電子顕微鏡写真で示すように、基板の上にほぼ垂直に突起形状を有するものである。このＺｎＯ突起形状物の長さの範囲は特に限定されないが、通常は、１０μｍから１００μｍであり、好ましくは、１０μｍから５０μｍであり、より好ましくは、１５μｍから３０μｍである。このＺｎＯ突起形状物の長さは、長さの異なるＺｎＯ突起形状物を用いて、図２に示す電子放出素子と電気配線を作り、電界法放出電源特性を調べることで、その性能を判断することができる。

【００１１】

電界放出電源特性は、図２に示す電気配線した素子を真空中に置き、真空中での電流密度と電界強度を求める。電界法放出電源特性の良い素子とは、電流密度０．１μＡ／ｃｍ^{2}から１００μＡ／ｃｍ^{2}の範囲の電流密度をより低い電界強度で得ることで判断することができる。ＺｎＯ突起形状物の長さが１００μｍを超えるものや、１０μｍより短いものは、電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}に達しない場合や、達しても電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}での電界強度が２０Ｖ／μｍを超えることがあり、適当ではない。ＺｎＯ突起物による、電界放出電源特性は、先が尖った先端から電子が放出することから、ある程度の長さと、先端の尖がりの極小さが重要であり、長さが１０μｍより短いものは長さが足りず、長さが１００μｍを超えるものは、太いものができ易く先端の尖がりの極小さが問題であると考えられる。

【００１２】

本発明のＺｎＯ突起形状物の本数は、長さ１０μｍを超えるＺｎＯを主成分とする突起形状物が、１ｍｍ^{2}の面積当たり１００本から１０００００本が好ましく、１０００本から５００００本がより好ましく、２０００本から１００００本がさらに好ましい。この本数に関しても、同様に本数の異なるＺｎＯ突起形状物を用いて、図２に示す電子放出素子と電気配線を作り、電界法放出電源特性を調べることで、その性能を判断した。１ｍｍ^{2}の面積当たりのＺｎＯ突起形状物の本数が１００本より少ないと、電子放出する場所が少なすぎて、良い電界法放出電源特性を得ることができない。また、１ｍｍ^{2}の面積当たりのＺｎＯ突起形状物の本数が１０００００本を越えると、電子放出する場所が多すぎて電界が集中せず、特性が良くないと考えられる。

【００１３】

本発明のＺｎＯ突起形状物の基板は、電気伝導性の基板なら特に限定しない。電気伝導性の程度は、特に限定しないが、電流密度１ｍＡ／ｃｍ^{2}以上が得られるものがよく、シリコン、ＧａＡｓ、ＳｉＣ、金属酸化物などの半導体基板や金属基板を用いることができる。

本発明のＺｎＯ突起形状物には、ＺｎＯ突起形状物中にＧａを、Ｚｎに対するＧａモル％比で０．０２モル％から０．４モル％含む。本発明でいうモル％比とは、Ｇａを含むＺｎＯ突起形状物を１規定塩酸溶液１００ｍｌに溶解したものを溶液Ａとし、その溶液Ａ中のＧａ濃度とＺｎ濃度をＩＣＰ発光分析法で測定し求め、モル数に換算したモル％比である。すなわち、Ｚｎに対するＧａモル％比は次式で表される。

Ｚｎに対するＧａモル％比＝（溶液Ａ中のＧａモル数／溶液Ａ中のＺｎモル数）×１００

【００１４】

本発明のＺｎＯ突起形状物は、図３に示す大気圧ＭＯＣＶＤ法装置で作製することができる。大気圧ＣＶＤ法で、ＺｎＯ突起形状物を形成するには、原料として適当な温度をかけることによって、亜鉛成分を気化させることができるものを原料として使用することができる。このＺｎ原料としては、亜鉛とアセチルアセトンなどのβ－ジケトン類錯体のように亜鉛と配位子を配位してなる亜鉛錯体、亜鉛とアルコキシド基、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基などの共役ジエン基などが結合してなる有機亜鉛化合物および亜鉛ハロゲン化合物を用いることができる。Ｚｎ原料として、亜鉛のアセチルアセトン錯体であるビスアセチルアセトナト亜鉛やジエチル亜鉛やジメチル亜鉛などの有機亜鉛化合物を用いるとＺｎＯ突起形状物内に不

純物が混入しない良質のＺｎＯが形成され、より好ましい。Ｚｎのβ－ジケトン化合物であるＺｎ（$C_5H_7O_2$）$_2$すなわちビスアセチルアセトナト亜鉛を原料にする場合には、この原料を８０℃から１５０℃の範囲の適切な温度に設定し、窒素、アルゴンなどのキャリアガスを用いて基板上に導入することで、ＺｎＯ突起形状物を作製することができる。

【００１５】

本発明のＧａを含んだＺｎＯ突起形状物は、Ｚｎ原料を気化させたキャリアガスの前または後にＧａ原料を気化させることで、作製することができる。よって、Ｇａの原料としては、ガリウム含み、ガリウムを気化させることができるものであれば特に限定をしないが、ガリウムとアセチルアセトンなどのβ－ジケトン類錯体のようにガリウムと配位子を配位してなるガリウム錯体、ガリウムとアルコキシド基、アルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、オレフィン基、アリール基、シクロブタジエン基などの共役ジエン基などが結合してなる有機ガリウム化合物およびガリウムハロゲン化合物を用いることができる。

【００１６】

ガリウムの原料として、ガリウムのアセチルアセトン錯体であるトリスアセチルアセトナトガリウムやトリエチルガリウムやトリメチルガリウムなどの有機ガリウム化合物を用いると不純物の少ないＧａを含むＺｎＯ突起形状物が得られ、より好ましい。このＧａモル％比の調整は、ガリウム原料の温度を変えるとキャリアガス中のガリウム原料の濃度が異なるため、原料温度を変えることにより調整できる。本発明のＧａを、Ｚｎに対するＧａモル％比で０．０２モル％から０．４モル％含むＺｎＯ突起形状物を作製するには、Ｇａ原料としてＧａ（$C_5H_7O_2$）$_3$すなわちトリスアセチルアセトナトガリウムを用いる場合には、原料気化温度を８０℃から１２０℃の範囲に調整するのが好ましい。

【００１７】

本発明でＧａを含んだＺｎＯ突起形状物を基板上に作製するには、基板上でＺｎ原料とＧａ原料と酸素を反応させて、ＺｎＯとＧａ酸化物を形成しなければならない。そのため、基板上では酸素成分が必要である。この酸素成分源としては、空気、酸素、水、オゾンなどが挙げられるが、空気を使うのが容易であり好ましい。また、ＺｎＯを形成するために基板温度は、３００℃から１０００℃が必要であり、ＺｎＯ突起形状物を形成するには、基板温度５００℃から８００℃が好ましく、基板温度６００℃から７００℃がより好ましい。

本発明のＧａを含んだＺｎＯ突起形状物は、水素雰囲気でアニールすることが望ましい。基板上のＧａを含んだＺｎＯ突起形状物を水素フロー中に置き、３００℃から５００℃の温度で３０分から４時間アニールすることで、電界法放出電源特性が良くなる。このアニール時の水素濃度は、水素１００％でも良いが、水素に窒素やアルゴンなどの付加活性ガスを混入しても良い。

【００１８】

本発明のＧａを含んだＺｎＯ突起形状物は、低い電界強度で電子を放出し、繰り返して電子放出させても性能が低下しないことから、放出させた電子を蛍光体に当てることによって、発光装置として用いることができる。また、本発明のＧａを含んだＺｎＯ突起形状物から電子を放出させ、その電子を加速して銅やタングステンなどの金属に当てることによって、Ｘ線が発生することから、Ｘ線装置におけるＸ線源としても使用できる。本発明の電子放出源を用いた発光装置やＸ線装置の特徴は、電子放出源が面による電子放出であるため、広い面で発光させたりＸ線を放出させたりできることである。

【実施例】

【００１９】

以下、本発明を実施例などに基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

［実施例１～５］

図３に本発明の突起形状の電界放出電子源を製造するための装置の概略図を示す。この

製造装置は、キャリアガスである窒素の供給源５１と、キャリアガスの流量を調整する流量計５７と、原料であるガリウム化合物を気化する加熱槽５３ａおよび亜鉛化合物を気化する加熱槽５３ｂと、キャリアガスを加熱槽５３ａ及び５３ｂに導入する配管５４と、加熱槽５３ａ及び５３ｂで気化させた金属化合物を吹き出し口５８に導く配管５５、５９と、基板１１を加熱状態で保持する基板ステージ５６、さらに反応媒体である空気の供給源６１と、流量を制御した空気を配管５９に導入するための配管６０とで構成されている。

配管５４には液体窒素による水トラップ５２が設けてある。加熱槽５３ａと５３ｂは、直列に配置されている。流量計５７にはニードルバルブ５７ａが設けられていて、気体の入りと切り及び気体流量の調節ができるようになっている。液体窒素による水トラップ５２は、窒素の供給源５１から供給されたキャリアガス中に含まれる水分を除去するためのものである。

【００２０】

本実施例では、窒素の供給源として圧縮窒素ボンベ（水分圧１．４Ｐａ以下、富士アセチレン（株）製）を用いた。また、空気の供給源６１は、空気をコンプレッサー（図示なし）で７．０７×10^5Ｐａに加圧してエアードライアー（図示なし）で－４０℃に冷却して空気中の水分を除去している。このときの空気中の水分圧は３．４Ｐａであった。

吹き出し口５８に入る前に、キャリアガスと原料気体は配管５９の部分で混合される。配管５９の先端部には吹き出し５８が接続してあり、この吹き出し５８の開口部５８ａは、配管５９からの気体が、基板１１上の金属酸化物１２を形成する面全体に吹き出させるように形成されている。また、配管５４、５５、５９及び吹き出し口５８（図３中、二重線、三重線で記載されている部分）はリボンヒーターで加熱されている。吹き出し口５８は内径８０ｍｍφ、高さ４６ｍｍ、厚さ１０ｍｍの中空の円錐状物を用いた。円錐の頂点部分に配管５９との接合部があり、円錐の底面（円をなす部分）に開口部５８ａが形成されている。吹き出し口５８の開口部５８ａは１ｍｍφの穴が中心間距離２ｍｍで千鳥に配置されている。穴の配置されている部分の範囲は、最も外側の穴の中心相互の距離で２０ｍｍ四方である。

【００２１】

加熱槽５３ａにＧａ（$C_5H_7O_2$）$_3$を仕込み、加熱槽の温度を実施例１では９０℃、実施例２では１００℃、実施例３では１１０℃、実施例４では１１５℃、実施例５では１２０℃にそれぞれ加熱した。加熱槽５３ｂにＺｎ（$C_5H_7O_2$）$_2$を仕込み、１０８℃に加熱した。吹き出し口５８を２００℃に加熱した。

吹き出し口５８の開口部５８ａの穴の開いている部分の中央部が下側の基板１１の中央部となるように配置した。基板１１としてｎ型Ｓｉ（１００）基板（（株）ＳＵＭＣＯ製、比抵抗率≦０．１Ω・ｃｍ、２５ｍｍ角）を使用した。なお、基板１１には１５ｍｍ角の正方形の開口部を持つ厚さ０．５ｍｍの石英板をマスクとして配置した。石英板の位置は、開口部の中心部を吹き出し口５８の開口部５８ａの穴の配置されている部分の中心部に一致させ、さらに石英板の面と開口部５８ａの穴の配置されている面が平行になるように配置した。基板１１は基板ステージ５６を加熱して６５０℃に加熱した。吹き出し口５８の穴の配置されている部分の中心部において、吹き出し口５８の開口部５８ａの末端と基板１１の間隔の中心における温度は２４５℃であった。

【００２２】

加熱槽５３ａに２．５ｄｍ^3／分の流量で乾燥空気を導入した。同時に、吹き出し口５８に接続している配管５９内に２．５ｄｍ^3／分の流量で乾燥空気を導入した。吹きつけ開始から６０分間、Ｓｉ基板１１にほぼ垂直にＧａを含むＺｎＯ突起形状物を成長させ、ＺｎＯを主成分とする突起形状物を得た。このＳｉ基板上成長させたＧａを含むＺｎＯ突起形状物を、基板ごと水素を流しながら、４００℃で１時間アニールを行い、Ｓｉ基板に垂直に付着したＺｎＯを主成分とする突起形状物を得た。

得られたＳｉ基板に垂直に付着したＺｎＯを主成分とする突起形状物を、図２に示すような回路を形成して電界放出特性及びそれを利用した発光特性の評価を行った。

導電性膜Ｄ２上に絶縁性アルミナからなる区画部材６ｂを介して、ステンレス製メッシ

ュからなる引き出し電極４を取り付けた。導電性膜Ｄ２と引き出し電極４の間隔は２５０μｍであり、導電性膜Ｄ２と引き出し電極４は電気的に絶縁されている。引き出し電極４を構成するステンレス製メッシュは０．３ｍｍ角の正方形の穴が０．５ｍｍ間隔で開けられている。この０．３ｍｍ角の正方形の穴が突起形状物の先端部を露出させる穴１４になる。

【００２３】

図２に概略図を示した装置を用いて、以下の手順で透明導電性膜Ｄ１が付与された石英基板Ｇ１の透明導電性膜側に蛍光体Ｈを形成した。

石英基板Ｇ１の上に上記した透明導電膜Ｄ２と同様の方法で形成した透明導電膜Ｄ１を形成した後、透明導電膜Ｄ２が形成された側を吹き出し口５８に向けて置き、６５０℃に加熱した。加熱槽５３ｂにＹ（$C_{11}H_{19}O_2$）$_3$、とＥｕ（$C_{11}H_{19}O_2$）$_3$をそれぞれ２：１の重量比で仕込み、２２０℃に加熱した。加熱槽５３ｂに仕込むＹとＥｕの金属化合物を形成する$C_{11}H_{19}O_2$は、ジピバロイメタナト基である。加熱槽５３ａ、配管５５及び吹き出し口５８はリボンヒーターで２３０℃に加熱した。

吹き出し口５８の開口部５８ａの穴の配置されている部分の中央部に透明導電性膜Ｄ１が被覆された石英基板Ｇ１（２５ｍｍ角）を配置した。なお、透明導電性膜Ｄ１が被覆された石英基板Ｇ１には１５ｍｍ角の正方形の開口部を持つ厚さ０．５ｍｍの石英板をマスクとして配置し、蛍光体Ｈの形成部位を決定した。石英板は開口部の中心部を吹き出し口５８の開口部５８ａの穴の配置されている部分の中心部に一致させ、さらに石英板の面と吹き出し口５８の開口部５８ａの面が平行になるように配置した。透明導電性膜Ｄ１を被覆した石英基板Ｇ１は基板ステージ５６により７００℃になるように加熱した。

【００２４】

この状態で、窒素の供給源５１から配管５４内に１．２ｄｍ^3／分の流量で窒素を導入することにより、窒素ガスをキャリアとするＹとＥｕの金属化合物混合気体を、配管５５を介して吹き出し口５８から石英基板Ｇ１の透明導電性膜Ｄ１面に５０分間吹き付けて蛍光体Ｈを形成した。これにより、蛍光体ＨとしてY_2O_3：Ｅｕが形成される。また、この際、吹き出し口５８に空気を導入しなかった。

こうして作製したものを真空チャンバー内に入れ、電界放出特性及びそれを利用した発光特性の評価を行った。この際、透明導電性膜Ｄ１は真空チャンバーの端子を通じて電圧計を備えた可変直流電源Ｂ１のプラス側に接続した。また、導電性膜Ｄ２には真空チャンバーの端子を通じて電流計Ａを接続した後、電圧計を備えた可変直流電源Ｂ１及びＢ２の一極側及びアースに接続した。電流計Ａで示される電流値が電子放出素子から放出されるカソード電流値となる。図２において点線から左側の部分が真空チャンバー内に、点線から右側の部分が真空チャンバー外に位置する。また、真空チャンバーの上面部分は透明なガラスでできていて、蛍光体Ｈ及び透明導電性膜Ｄ１を被覆した石英基板Ｇ１などが真空チャンバーの上面部から観察できるようになっている。

【００２５】

真空チャンバーを閉めた後、真空チャンバー内部を7×10^{-6}Ｐａから5×10^{-5}Ｐａになるように排気を行った。さらに、直流可変電源Ｂ２を３０００Ｖに設定した。直流可変電源Ｂ１は、５００Ｖから安定したカソード電流値が得られるまで毎分５０Ｖの割合で昇圧した。その後、電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}と０．１μＡ／ｃｍ^{2}の安定したカソード電流において、それぞれの電圧値を読み取り電流密度に対する電界強度を求めた。電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}における電界強度を電解強度１００とし、電流密度０．１μＡ／ｃｍ^{2}における電界強度を電解強度０．１とし、表１に記載した。

電流密度５０μＡ／ｃｍ^{2}のおける発光面積比を調べるために、蛍光体Ｈの垂直方向から、蛍光体Ｈが発光している部分を写真に撮り観察した。この写真を実寸サイズにし、蛍光体Ｈと同寸法の１５ｍｍ×１５ｍｍの正方形の範囲に縦横１ｍｍ刻みで格子が描かれている透明板を介し、発光している部分と発光していない部分を区別して発光面積比を求め、電流密度５０μＡ／ｃｍ^{2}のおける発光面積比を表１に示した。

【００２６】

さらに繰り返し放電における電界強度の再現性を調べるため、電流密度０．１μＡ／ｃｍ^{2}で１０分発光させた後引き続き電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}で１０分発光させてこれを１サイクルとして、サイクル試験を行った。表１に示した１サイクル後の引出電解強度は、１サイクル後に測定した電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}での電解強度であり、１００サイクル後に測定した電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}での電解強度である。

電界放出特性及び発光特性の評価後、真空チェンバーからＺｎＯを主成分とする突起形状物の付いた基板１２を取り出した。取り出したＺｎＯを主成分とする突起形状物の付いた基板１２を、電子顕微鏡観察して、突起形状物の長さ、存在密度を観察した。この電子顕微鏡観察では、表面にごく薄く金蒸着を行い観察した。突起形状物の長さ及び密度は、長さ１０μｍを越えるものを対象に測定した。

電子顕微鏡観察後、ＺｎＯを主成分とする突起形状物のＧａモル％を測定するために、ＺｎＯを主成分とする突起形状物の付いた基板１２ごと、塩酸１規定中に溶かし、ＩＣＰ発光分析法で、ＧａとＺｎの濃度を求め、突起形状物中のＧａモル％を求め、表１に示した。

本実施例では、低い電界強度で電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}が得られ、しかも１００サイクルの繰り返し電界放出においても、その低い電界強度が変わらず、寿命が長い。

【００２７】

【表１】

表　１

		実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
Ｚｎ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	108	108	108	108	108
Ｇａ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	90	100	110	115	120
原料流量	dm^3/分	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
空気流量	dm^3/分	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
突起形状物形成時間	分	60	60	60	60	60
突起形状物平均長さ	μｍ	23	24	23	25	23
突起形状物平均密度	本/mm^2	1.2×10^4	8.7×10^3	3.1×10^3	3.5×10^3	5.4×10^3
Ｇａモル％	モル％	0.03	0.05	0.14	0.25	0.4
発光面積比	%	96	96	97	97	96
１サイクル後の引出電界強度	Ｖ/μＡ	6.2	5.5	4.8	5.4	6.0
１００サイクル目の引出電界強度	Ｖ/μＡ	6.3	5.4	4.7	5.3	5.9

【００２８】

［比較例１］

加熱槽５３ａに原料を仕込まずに、加熱槽５３ａの温度を１００℃に調整した以外は実施例１と同じ方法で、ＺｎＯからなる突起形状物１２を形成し、電界放出特性の評価を行った。結果を表２に示す。

本比較例では、突起形状物はＺｎＯからなりＧａを含まない。この場合、実施例に比べ高い電界強度で電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}が得られ、しかも１００サイクルの繰り返し電界放出後においても、電界強度がさらに高くなり、寿命が短い。

【００２９】

【表２】

表　２

		比較例１
Ｚｎ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	108
原料流量	dm^3/分	2.5
空気流量	dm^3/分	2.5
突起形状物形成時間	分	60
突起形状物平均長さ	μｍ	23
突起形状物平均密度	本/mm^2	1.2×10^4
Ｇａモル％	モル％	0.000
発光面積比	%	96
１サイクル後の引出電界強度	Ｖ/μＡ	7.8
１００サイクル目の引出電界強度	Ｖ/μＡ	12.5

【００３０】

［比較例２］

加熱槽５３ａにＧａ（$C_5H_7O_2$）$_3$を仕込み、加熱槽５３ａの温度を１２５℃に調整し、突起形状物の成長時間を１２０分とした以外は実施例１と同じ方法で、ＺｎＯからなる突起形状物１２を形成し、電界放出特性の評価を行った。結果を表３に示す。

本比較例では、突起形状物の成長時間が遅くかったため、実施例とほぼ同様の長さの突起形状物を得るのに実施例より時間がかかった。

本比較例では、突起形状物中にＧａを１．０３モル％含んでいる。この場合、実施例に比べ高い電界強度で電流密度１００μＡ／cm^2が得られ、しかも１００サイクルの繰り返し電界放出後においても、電界強度がさらに高くなり、寿命が短い。

【００３１】

【表３】

表　３

		比較例２
Ｚｎ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	108
Ｇａ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	125
原料流量	ｄｍ^3/分	2.5
空気流量	ｄｍ^3/分	2.5
突起形状物形成時間	分	120
突起形状物平均長さ	μｍ	23
突起形状物平均密度	本/ｍｍ^2	4.2×10^3
Ｇａモル％	モル％	1.03
発光面積比	%	68
１サイクル後の引出電界強度	Ｖ/μＡ	13.5
１００サイクル目の引出電界強度	Ｖ/μＡ	19.3

【００３２】

［比較例３～７］

加熱槽５３ａにＡｌ（$C_5H_7O_2$）$_3$を仕込み、加熱槽の温度を比較例３では９０℃、比較例４では１００℃、比較例５では１１０℃、比較例６では１１５℃、比較例７では１２０℃にそれぞれ加熱し、突起形状物平均長さが２３μｍから２５μｍになるように突起形状物形成時間を調整した以外は、実施例１と同様の方法でＺｎＯからなる突起形状物１２を形成し、電界放出特性の評価を行った。結果を表４に示す。

本比較例では、突起形状物中にＡｌを０．０７モル％から０．９５モル％含んでいて、Ｇａを含まない。この場合、実施例とほぼ同様の電界強度で電流密度１００μＡ／ｃｍ^{2}が得られるが、１００サイクルの繰り返し電界放出後においても、電界強度がさらに高くなり、寿命が短い。

【００３３】

【表４】

表　４

		比較例３	比較例４	比較例５	比較例６	比較例７
Ｚｎ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	108	108	108	108	108
Ａｌ（$C_5H_7O_2$）気化温度	℃	90	100	110	115	120
原料流量	dm^3/分	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
空気流量	dm^3/分	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
突起形状物形成時間	分	55	60	60	60	100
突起形状物平均長さ	μｍ	25	25	24	25	25
突起形状物平均密度	本/mm^2	1.1×10^4	8.6×10^3	3.5×10^3	3.3×10^3	4.8×10^3
Ａｌモル％	モル％	0.07	0.09	0.21	0.41	0.95
発光面積比	%	94	95	97	96	96
１サイクル後の引出電界強度	Ｖ/μＡ	5.8	5.1	4.8	6.1	6.5
１００サイクル目の引出電界強度	Ｖ/μＡ	6.7	6.2	6.2	6.8	7.1

【産業上の利用可能性】

【００３４】

本発明により、低消費電力でしかも繰り返し寿命の長い電界放出型電子放出素子が得られる。この電界放出型素子は、画像・映像表示装置や照明及び微小真空管等の光源の電界放出素子として有効に利用できる。

【図面の簡単な説明】

【００３５】

【図１】シリコン基板に成長させたＺｎＯ突起形状物の電子顕微鏡写真。

【図２】電界放出特性を測定するための装置の概略構成図。

【図３】大気圧ＭＯＣＶＤ法を実施するための装置の概略構成図。

【符号の説明】

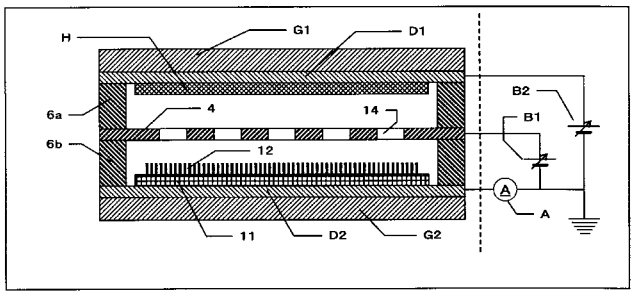
【００３６】

Ａ　　電流計
Ｂ１　直流可変電源
Ｂ２　直流可変電源
Ｄ１　透明導電性膜
Ｄ２　導電性膜
Ｈ　　蛍光体
Ｇ１　石英基板
Ｇ２　ベース板
４　　引出電極
６ａ　区画部材
６ｂ　区画部材
１１　基板
１２　突起形状物を有する金属酸化物
１４　先端部を露出させる穴
５１　窒素供給源
５２　液体窒素による水トラップ

５３ａ　加熱槽
５３ｂ　加熱槽
５４　配管
５５　配管
５６　基板ステージ
５７　流量計
５７ａ　ニードルバルブ
５８　吹き出し口
５８ａ　開口部
５９　配管
６０　配管
６１　空気供給源

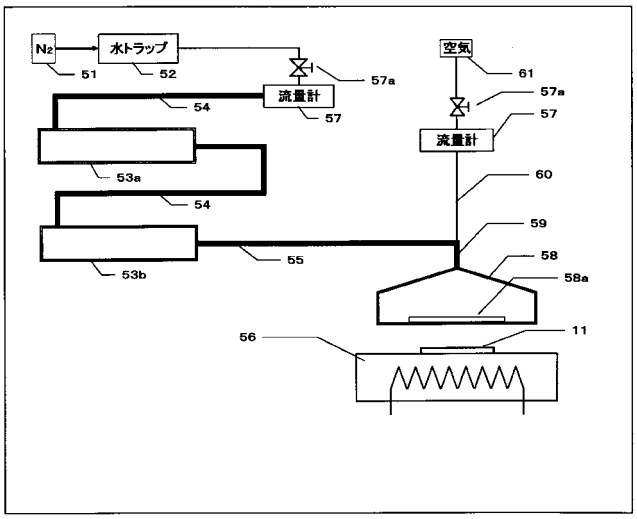
【図２】

図 2



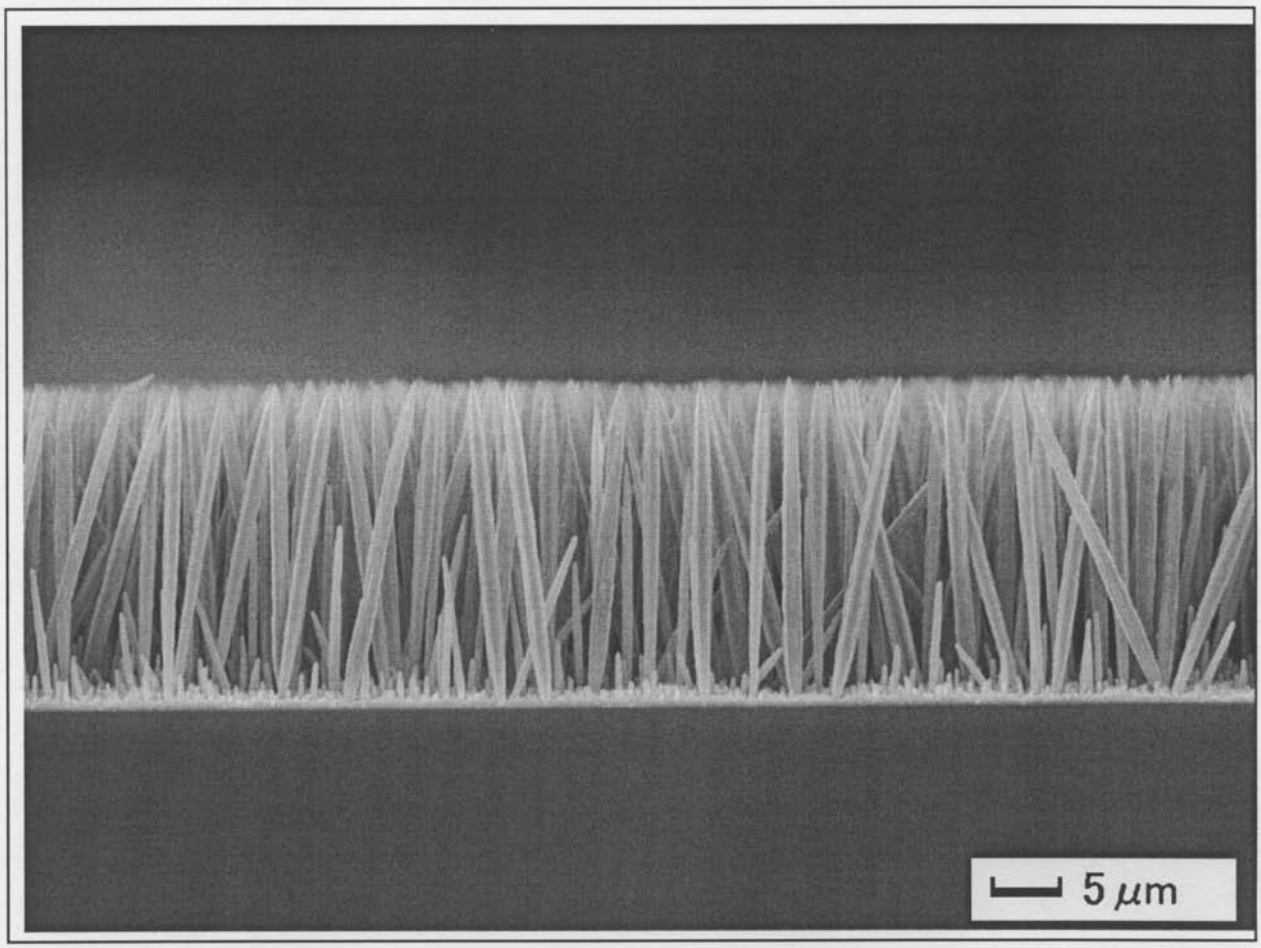
【図３】

図 3



【図１】

図　1



フロントページの続き

Ｆターム(参考) 5C036 EE01 EE19 EF01 EF06 EF09 EG12 EH11
5C135 AA15 AB12 AB18 AC03 GG02 HH02 HH06