

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：32702

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560306

研究課題名（和文） ZnO と蛍光体との複合ナノロッドを用いたラテラル方向電界放出型発光デバイスの開発

研究課題名（英文） Development of Lateral Field Emission Type Light Emission Devices using Phosphor/ZnO Complex Nanorods Array

研究代表者

佐藤 知正 (SATO TOMOMASA)

神奈川大学・工学部・助手

研究者番号：90343631

研究成果の概要（和文）：電子の電界放出現象に基づいた新たな発光デバイスを研究した。このデバイスは蛍光体が ZnO ナノロッドの表面にコーティングされた複合ナノロッドアレイを用いており、このアレイに横方向に電界を印加するものである。負電極から放出された電子はロッドアレイの中を進行中にカソードルミネセンスを起こす。発光を得るには数 kV の印加電圧が必要であったが、動作電流は 1mA 以下であった。この発光デバイスは低消費電力のデバイスとして有望であることが示された。

研究成果の概要（英文）： The potential of a novel light emission device based on field emission phenomenon was studied. This device uses the array composed of the complex nanorods which prepared by coating phosphor on ZnO nanorods. An electric field is laterally applied to the array. The electrons emitted from a cathode electrode caused cathode luminescence while the electrons move through ZnO NRs array. Although the applied voltage to obtain luminescence was several kV, operation current was below 1mA. This light emission device have shown promise for low power consumption.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,800,000	840,000	3,640,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	300,000	90,000	390,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：酸化亜鉛・ナノロッド・電界放出・発光・カソードルミネセンス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 平面発光デバイスはディスプレイ素子として液晶、プラズマ、有機EL方式などが実用化されている。このうち液晶方式がもっとも普及しているが、液晶自体は自発光ではないためにバックライトが必要である。そのバックライトは陰極管などが使われてきた。さらに近年では LED 方式のバックライトの

製品も登場している。冷陰極管、LED とともに面発光デバイスではなく、導光板、拡散板などの部材により擬似的な面発光デバイスである。したがって明るさにはムラがある。この欠点に加え、さらに近年では環境に配慮したグリーンデバイスが求められている。すなわち、低消費電力性や有害物質を含まないことなどが要求されている。とりわけ低消費電

力性から次世代のバックライトには有機 EL も有望視されているが、寿命の問題が解決されているとは言い難い。また、液晶のバックライト用途以外に次世代の平面発光デバイスとして期待されているものにカーボンナノチューブなどを用いた電界放出ディスプレイがある。電界放出ディスプレイも低消費電力性のグリーンデバイスではあるが、構造的に低コストを実現することは困難と思われる。

(2) 低消費電力性・グリーンデバイス・低コスト性の平面発光デバイスとして本研究での対象は、我々が新たに提案した「ラテラル方向電界放出型発光デバイス」である。これは、従来の低消費電力性の電界放出ディスプレイと原理的には似ているが、構造的にはまったく異なる。このデバイスは、基板上にセパレート性が良好な ZnO ナノロッド (NRs) アレイが作製されており、この NRs アレイ対して平行方向に電圧を印加させて発光を得ようとするものである。期待する動作メカニズムは ZnO NRs の真空準位への電子の電界放出 (FE: Field Emission) 現象とその放出電子が隣接する ZnO NRs へ入射することによるカソードルミネセンス (CL: Cathode Luminescence) での発光である。ZnO NRs の側面や先端での局部的電界増大効果によって実用的な低電圧での電子の電界放出が期待できる。また、電子放出源と発光源である ZnO NRs が単結晶ライクであり、FE および CL 現象に対して低エネルギー損失であることより発光デバイスの高効率化が望め、LED や有機 EL と競合し得ると期待できる。

## 2. 研究の目的

- (1) ラテラル方向電界放出型発光デバイスの発光デバイスの動作、および高発光効率性を実証する。
- (2) 多色発光化のためのいくつかのアプローチについて、それぞれの有効性を検討する。
- (3) 性能向上のために必要な電子伝導・発光メカニズムを検討する。

## 3. 研究の方法

- (1) 横方向電界放出に適した ZnO NRs アレイの成長技術

ベースとなる ZnO NRs アレイ中の NRs はお互いに接触がないセパレート性を有することが必須である。そのためには NRs 成長における数密度制御ができなければならない。ZnO NRs アレイの成長は、Zn 蒸気と O<sub>2</sub> ガスをソースとした減圧熱 CVD 法を用いた。ZnO NRs の成長前には、成長核として Au をレーザアブレーションして供給した。NRs の数密度制御は主にはレーザアブレーション条件を変えることによる。

- (2) ZnO NRs 表面への ZnS、ZnOS、ZnOSe

## 成長方法の検討

電界放出特性の向上には電子親和力が小さい材料が有利であること、または NRs 結晶中でのバンド間遷移による発光波長をチューニングできるように、ZnS および混晶 ZnOS、ZnOSe をベースの ZnO NRs 上に成長させた。それらの結晶が良好な結晶性、界面状態を有するように成長させるための CVD 成長条件の検討を行なう。

- (3) 蛍光体/ZnO NRs による多色化の検討

ZnO NR 表面側上に一般的な蛍光体をコーティングした場合の発光デバイス特性を検討した。蛍光体としては、ZnS:Mn(Mn:0.6wt%) を採用し、それを ZnO NRs アレイ上に電子ビーム蒸着によりコーティングした。蒸着の場合、高品質な結晶性と蛍光体/ZnO NRs 界面ができないが、多色化のためのこのような簡便なアプローチの有効性を検討した。

## 4. 研究成果

- (1) セパレート性を有する ZnO NRs アレイの成長

図 1 に基板上にロッドどうしの接触がないセパレート性が良好な ZnO NRs アレイの成長結果例を示す。このような低い数密度の ZnO NRs を成長できたキーの技術は 2 つある。一つは、基板には安価なガラス基板を用いたが、この基板上に SiO<sub>2</sub> 膜を蒸着したものを ZnO NRs 成長下地に用いたことである。もう一つは、ZnO NRs の成長方法において成長核をレーザアブレーション法によって供給したことである。これは以前から我々が開発した方法である。SiO<sub>2</sub> 膜上に成長させた場合には ZnO NRs の成長方向の垂直配向性がやや劣ったものしかできなかったが、このような ZnO NRs を用いてもデバイスは発光動作した。

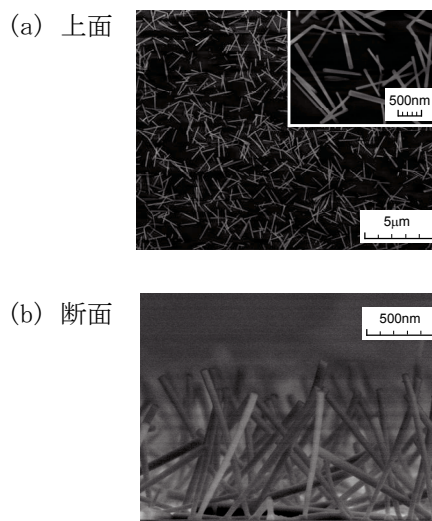


図 1 接触がほとんどない ZnO NRs アレイ

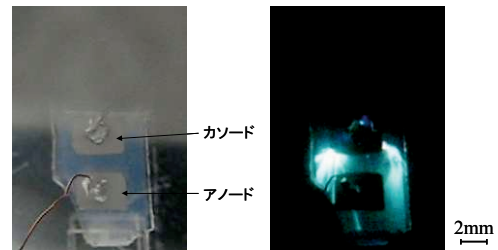
(2) ZnS/ZnO NRs および ZnSe/ZnO NRs の成長  
 ZnO ナノロッドだけでも横方向の電界放出により紫外線のカソードルミネセンスが期待できるものであるが、さらなる電界放出特性の向上のために電子親和力が大きい ZnS を、および可視光のカソードルミネセンスを得るために混晶 ZnOS や ZnOSe をコーティングした ZnS/ZnO、ZnOS/ZnO、ZnOSe/ZnO 複合ナノロッドの作製を目指した。その前段階として、ZnO ナノロッド上への ZnS、ZnOS、および ZnOSe の成長を試みた。ZnS は減圧熱 CVD 法により、また ZnOS、および ZnOSe は、減圧熱 CVD 法と ZnS または ZnSe ターゲットを用いたレーザーアブレーション法とを併用させて成長させた。ZnS 成長の場合、CVD 成長温度が 450°C 以上であるとコアである ZnO NRs の硫化が顕著であり、400°C 以下で硫化はほぼ起きないことを明らかにした。ZnOS 成長の場合も、コアである ZnO NRs が硫化してしまう問題があり、硫化を防げる 400°C 以下の成長温度では S の組成比が大きい混晶 ZnOS を得ることが困難であることがわかった。ZnOSe の場合は CVD 成長温度が 550°C までコアの ZnO の変質は起きず、Se の組成比が大きい混晶 ZnOSe が得られた。

### (3) カソード電極の形成方法・材料・形状の検討

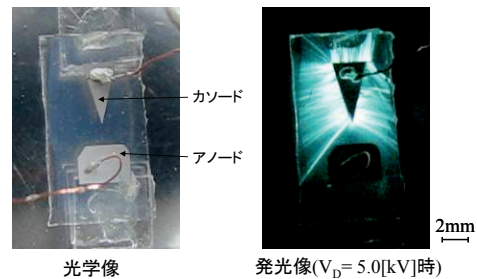
本発光デバイスの動作のボトルネックになるのは、カソード電極での電界放出性能である。ZnO NRs アレイはセパレート性を有しているが、これに電極を設けるためにはアレイの一部に電極となる膜を成膜しなければならない。カソードとなる領域に電極膜をつけても電界放出するのは ZnO NRs からである。電極膜を ZnO NRs アレイの成長前に成膜するか、もしくは成長後に成膜するかで電極領域での ZnO NRs の数密度が異なる。ZnO NRs アレイ成長後に電極膜を成長する場合は、ZnO NRs 表面に電極材料が付着するので電極材料の選定も重要となる。また、カソード電極端に存在する ZnO ナノロッドに働くマイクロな電界集中効果の他にマクロな電界集中効果を相乗させるために、カソード電極面の形状も重要と考えられた。

図 2 に、カソード電極形状が四角の場合と三角の場合と発光デバイスの発光の様子を示した。四角カソードの場合、アノードと対向するカソード上のコーナーから発光ラインが発生している。それ以外の場所からは発光ラインはほとんど発生しなかった。一方、三角カソードの場合、発光ラインはアノードに対向するカソードのコーナーからだけではなく、コーナー間の稜辺からも観測された。アノードと対向するコーナーから距離的に遠い他のコーナー付近の稜辺でも多数の発光ラインが発生し、しかもその発光強度はア

ノードに対向するコーナー付近からのものと同様という一見不思議な結果となった。これより、電界放出特性に大きく効果しているのはマクロな電界集中効果ではなく別にあると示唆された。その別の効果とは何かは現時点では明らかになっていないが、カソード電極形状にかなり依存していると言える。



(a) 四角カソード



(a) 三角カソード

図 2 カソード電極形状の違いによる本発光デバイスの発光エリアの違い

図 3 に、電極膜の成膜が ZnO NRs アレイの成長後の場合を形成方法 A、成長後の場合を形成方法 B と異なる場合の、また用いた電極材料が In と Carbon と異なる場合の発光の様子の違いを示す。この比較には三角のカソード電極形状を用いた。電極材に In を用いた場合にはカソードの稜辺上の全域から発光ラインが現れた。しかし Carbon を用いた場合には、形成方法 A、B にかかわらず、発光ラインはアノードに対向するカソードコーナー付近からが主であった。また、形成方法 A と B の違いを Carbon の場合で比較すると、形成方法 B の方がカソード先端付近からの発光ライン数を多く得られた。形成方法 B は ZnO NRs 成長に先立って電極膜を成膜した場合であるが、Carbon 膜上の ZnO NRs の数密度は 12 倍多いものであった。本報告書ではこれまで触れなかったが、本デバイスの発光にはカソードのコーナーとアノードとの間で自然放電が発生した後に、そこから発光ラインが発生し、そこから周囲に発光ラインの発生が広がった。この現象は、放電したところのカ



ソード端の ZnO NRs の表面吸着物が除去され、電界放出が始まり、電界放出電流による電力消費により周囲の温度上昇をもたらす周囲の ZnO NRs の表面吸着物も除去され電界放出するようになったと考えている。この考えによると、電極膜材の違いによる発光領域の違いは、電極材の熱伝導性が関係しているものと示唆された。電極膜として In のような熱伝導性の良好な金属材料を用い、また Carbon 膜上のような ZnO NRs の数密度を高くすることが望ましい。これを実現するのは以下に述べる理由により容易なことではない。採用している ZnO NRs 成長方法の場合、金属膜を成膜した後に ZnO NRs 成長させると金属膜領域外の ZnO NRs の成長形態と性状が変化してしまうことがわかっているためである。



(a) 形成方法 A (In) (b) 形成方法 A (Carbon) (c) 形成方法 B (Carbon)

図 3 カソード電極形成方法と電極膜材料の違いによる発光エリアの違い

(4) 発光ラインと電子伝導経路との関係、および発光ライン中の電子のエネルギー

本デバイスからのライン状の発光が観測されるが、その発光ラインは直線的であり、しかもアノードに向かわず、基板外へ向かったものであった。図 4 に示すように、試料に垂直に磁場を印加してデバイスを動作させたところ発光ラインが直線的からほぼ円弧状へと変化が観測された。これより、発光ラインが電子伝導経路であることが確認された。

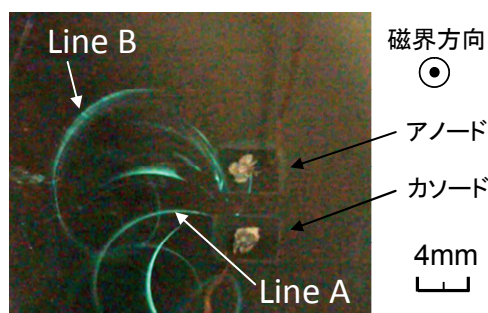


図 4 磁場 ( $B \approx 32$  mT) 印加中の発光画像 (印加電圧=5.8kV)

(5) 発光ライン中の電子のエネルギー評価と電子伝導経路の検討

先に示した図 4 から、発光ラインの曲率から発光ライン中を進行している電子のエネルギーが求められた。カソード端近傍の曲率半径がもっとも大きい様子が Line A からわかる。また、カソード端からの進行距離が長くなるにつれて曲率半径は徐々に小さくなっていく様子が Line B からわかる。これらより、カソード端近傍では電子は 2-3keV という印加電圧の半分相当の高い運動エネルギーを持っていることが明らかになった。また、カソード端からの進行距離の増加にともなって電子のエネルギーは低下していくが、カソード端でとる最大エネルギーの半分に低下する進行距離は約 40mm とかなり長いことがわかった。このようなカソード端で keV オーダーの高エネルギー電子の発生、および高エネルギー電子がナノロッドアレイ中を進行する過程でロッドと衝突しても大きなエネルギーを失うことなく高エネルギー電子によるカソードルミネセンスが発生するというメカニズムはまったく予想外のことであった。電子が高エネルギー化する詳細なメカニズムはわかってはいないが、ロッドのプラスチャージによるものであると考えている。ロッドのプラスチャージは高エネルギー電子の入射に対して 2 次電子放出量が多いことに起因し、ナノロッドの場合の 2 次電子放出能がバルクのそれよりも大きくなっている可能性があるためと考えている。

次に電子進行経路 (電流経路) について述べる。先に図 2 の説明で述べたように、磁場を印加していない場合、発光ラインは直線的であった。この図からさらにわかることは、直線状の発光ラインが試料外に向かっている。言い換えると、電子が試料外に向かっており、カソードから放出された電子は試料上のアノードに到達していないことが予想された。図 5 にカソード電流とアノード電流-電圧特

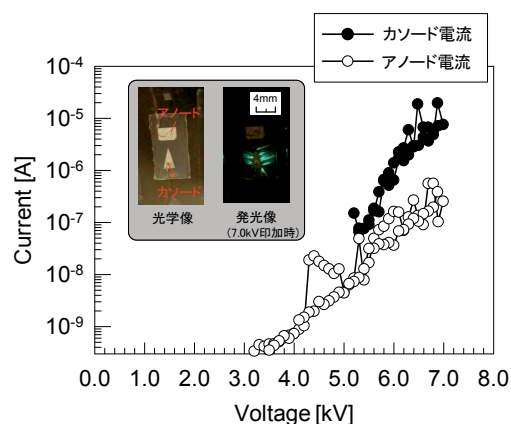


図 5 カソード電流、およびアノード電流-電圧特性例 (挿入図: 測定時の発光画像)

性結果の一例を示す。印加電圧が 7kV の場合、アノード電流のカソード電流に対する割合は約 4%しかなく、カソードから出た電子のほとんどはアノードに達せず、基板外に出ていき周囲の真空容器壁経由で電源に帰還していることがわかった。このようなカソード-アノード間の電界分布とは異なる電流経路を取ること、および直線状の発光ラインとなることは、電子が高エネルギーであることで説明できるものである。

(6) ZnO NRs 表面に蛍光体をコーティングした蛍光体/ZnO コア・シェル構造 NRs による多色化と高輝度化

当初の計画において、多色化のアプローチとして本命視していたのは、蛍光体として混晶 ZnOS や ZnSe の ZnO とのコア・シェル構造のナノロッドを用いるものであり、良好な電界放出特性を持たせつつ、混晶組成制御によるバンドギャップチューニングによる発光波長を変化させるアプローチであった。それら成長に関しては研究成果(2)で述べた。このアプローチの成功には、良好な結晶性 ZnOS や ZnSe を得ること、および良好な ZnO との界面品質を得ることが必要であり、難易度が高いものであった。

しかし研究成果(5)で述べたように、放出電子はカソード端近傍において高エネルギー化し、その先の進行経路にあるナノロッドからの電子伝導は電界放出機構に依らず、高エネルギー電子の透過であることが研究の半ばで明らかになった。それならば、カソード端以外のコア・シェル構造ナノロッドには電界放出性能が要求されない。そこで多色化の別のアプローチとして挙げていた、シェル部には一般の蛍光体を用い、さらにその蛍光体は蒸着という簡便な形成方法によって形成するというアプローチの有望性が増してきた。その実証として、蛍光体として ZnS:Mn(Mn:0.6wt%)を ZnO NRs 上に蒸着によりコーティングした ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs アレイ試料を ZnO NRs アレイから成る発光デバイスの横に配置させた。この場合に用いた ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs の ZnS:Mn 蒸着前のベース ZnO NRs を図 6(a)に、また ZnS:Mn 蒸着して得られた ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs を図 6(b)に示す。試料配置模式図を図 7(a)に示す。測定中には磁場を印加して発光ラインを曲げている。発光の様子を図 7(b)に示す。発光デバイスから基板外に放出された高エネルギー電子が ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs アレイ試料基板に入射し、ZnS:Mn 特有の黄橙色の発光が得られている。この発光強度は ZnO NRs アレイからの緑色発光の場合も高いものであった。また ZnO NRs アレイの場合と同様にこの ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs アレイの場合も、発光ライン

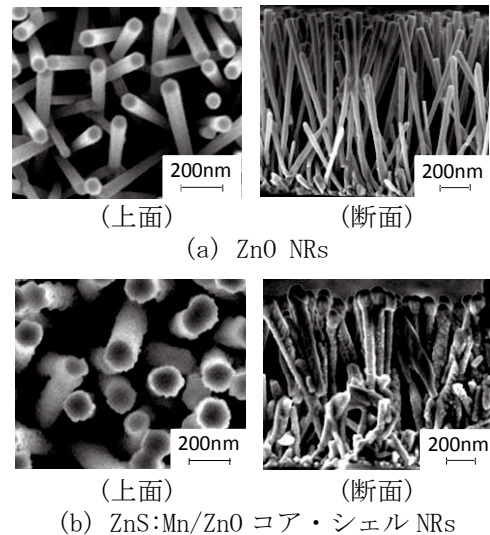
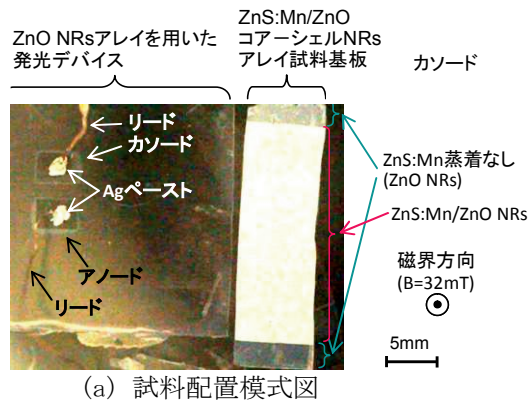
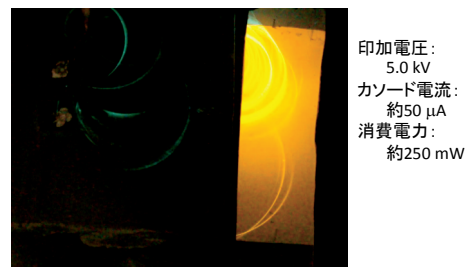


図 6 ベースの ZnO NRs と ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs



(a) 試料配置模式図



(b) 発光像

図 7 ZnS:Mn(Mn:0.6wt%)蛍光体を ZnO NRs 上に蒸着により被覆させて作製した ZnS:Mn/ZnO NRs コア・シェル NRs アレイ試料からの発光

の長さが 10mm オーダーでは、発光ラインの曲率半径と発光強度には大きな変化は見られず、進行している電子のエネルギー損失は大きくはないことがわかる。ZnO NRs の太さよりも ZnS:Mn 分だけ太く、またロッド密度が高いことを考慮すると、電子がこれほど長

い距離を進行していることは驚異的である。このように多色化と高輝度化の手法として、一般的な蛍光体を蒸着などによる簡便な方法により ZnO ナノロッド上に被覆させることが有効であることを明らかにした。

#### (7) 発光効率

本発光デバイスの発光効率の定量評価はできていない。しかし、以下の理由から高い発光効率が期待された。これまでに示したように、本発光デバイスから視認できる発光強度を得るには、現時点では kV オーダーの電圧を必要とするがカソード電流は 1mA 以下であり、消費電力は 1W 以下である。とりわけ、ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs アレイ試料を用いた場合には発光強度が高いものであった。図 6(b) に示した場合は消費電力が約 250mW であるが、発光デバイスから放出された電子の一部しか ZnS:Mn/ZnO コア・シェル NRs アレイ試料に入射していないこと、および入射してきて、アレイ中を進行しても電子のエネルギー消費は大きくはないことを考えれば、この場合はかなり高いものと示唆される。

#### (8) まとめと今後の主要課題

横方向 FE 型発光デバイスの発光には kV オーダーの高電圧が必要であったが、カソード電流が低く、1W 以下で視認できる発光強度であった。とりわけ、ZnO NRs 上に蛍光体を蒸着するという簡便な方法で作製した蛍光体 (ZnS:Mn)/ZnO コア・シェル NRs の場合は高発光効率性を実証できた。しかし、当初考えていたメカニズムとは異なり、カソード端近傍で印加電圧の約半分に対応する高エネルギー電子が発生していた。発光領域が電界分布とは異なるのは、高エネルギー電子が発光に寄与しているためである。また高効率性をもたらしたのは高エネルギー電子がバルクではなく NRs アレイを進行することによる効果と考えているがその詳細は不明である。現在の発光領域は複数の発光ラインであり、面発光化ができていない。カソードからの電子エミッションポイントを格段に増加させることにより擬似的に面発光化ができれば、このデバイスの有望性はさらに高まるだろう。また、蛍光体/ZnO コア・シェル NRs における蛍光体として、ZnS:Mn の他にさらに効率の良い蛍光体を模索する必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① Takashi Hirate, Keita Yamazaki and Tomomasa Satoh, Visible Light Emission from ZnO Nanorods Array under Lateral

Electric Field Application, MRS Proceedings, 査読有, Volume 1512, 2013, pp. 274-279,  
<http://dx.doi.org/10.1557/opl.2013.274>

[学会発表] (計 4 件)

- ① 三浦悠、山崎敬太、佐藤知正、平手孝士、SnO<sub>2</sub> 膜上へのナノ構造 ZnO 成長と横方向電界放出型発光デバイスへの電極応用、電子情報通信学会 2013 年総合大会、C-6-10、2013 年 3 月 19 日～2013 年 3 月 22 日、岐阜大学
- ② Takashi Hirate, Keita Yamazaki and Tomomasa Satoh, Visible Light Emission from ZnO Nanorods Array under Lateral Electric Field Application, 2012 MRS Fall Meeting (Material Research Society), 2012 年 9 月 11 日～2012 年 9 月 14 日、the Hynes Convention Center in Boston (米国 MA)
- ③ 三浦悠、山崎敬太、佐藤知正、平手孝士、ZnO ナノロッドアレイを用いた横方向電界放出型発光デバイスの発光領域と電流ルートに関する一検討、電子情報通信学会 2012 年ソサイエティ大会、C-6-4、2012 年 9 月 11 日～2012 年 9 月 14 日、富山大学
- ④ 山崎敬太、佐藤知正、平手孝士、ZnO ナノロッドアレイを用いた横方向電界放出型発光デバイスの発光特性、電子情報通信学会 2012 年総合大会、2012 年 3 月 20 日、岡山大学

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

佐藤 知正 (TOMOMASA SATOH)  
神奈川大学・工学部・助手  
研究者番号：9 0 3 4 3 6 3 1

##### (2) 研究分担者

平手 孝士 (TAKASHI HIRATE)  
神奈川大学・工学部・教授  
研究者番号：6 0 0 7 8 3 0 0

##### (3) 連携研究者

なし