熱電子放出型電子源の最近の技術動向*

齋藤 正人*¹・寺本 浩行*¹・大平 卓也*¹

(受理1997年11月4日, 掲載決定1998年1月10日)

Recent Technical Trend of Thermionic Cathodes

Masato SAITO, Hiroyuki TERAMOTO and Takuya OHIRA

(Advanced Technology R & D Center, Mitsubishi Electric Corporation,
8-1-1 tukaguchihoncho, Amagasaki, Hyogo 661, JAPAN)

(Received November 4, 1997, Accepted January 10, 1998)

1. はじめに

フィールドエミッタの高効率化, 新材料適用の研究並びにフィールドエミッタアレイを適用した電子管, ディスプレイの開発が活発化している. 一方, 熱電子放出型電子源においても, CRT 用途を中心に, 仕事関数の低減, 高電流密度化の研究開発が進んでいる. ここでは, 熱電子放出型電子源, 特に CRT に適用されている含浸型カソード及び酸化物カソードの最近の技術動向について述べる.

2. 含浸型カソード

図1には CRT に適用されている含浸型カソードの構造を示す. 含浸型カソードは多孔質タングステン中に $\text{BaO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ からなるエミッタを含浸させる. 動作中タングステンとエミッタとの反応で生成する free Ba がポーラスタングステンの空孔中を拡散し, タングステン (仕事関数4.5 eV) 表面で Ba-O 単分子層を形成し, タングステンの仕事関数を約 2 eV まで低下させる.

飽和電流密度は Richardson の式

$$J_s = AT^2 \exp\{-e\phi/kT\} \quad (1)$$

で表され, A は定数, ϕ は仕事関数である. 酸化物カソードに比べ, 電流密度上限が高い事が特長であるが, 仕事関数が高いため動作温度が高いのが欠点である.

基本型の含浸型カソードにおいて, 電流密度 10 A/cm² で動作温度は約 1100°C である. これに対し, タング

図1 含浸型カソード概観図

ステン基体を Os や Ir で被覆する被覆型含浸型カソード (M タイプ) が開発され¹⁾, 単分子層による双極子効果が増大し, 動作温度は約 100°C 低下する (10 A/cm² で約 1000°C). このタイプの含浸型カソードの局所電子構造の解析²⁾, 表面の Ba 原子回りの O 原子の幾何学的配置の解析³⁾等が報告され, カソードの動作モデル化が伸展している.

CRT の大型化, 高精細化が進む中, 電子管での実績があった含浸型カソードの CRT 適用検討が始まり^{4,5)}, 1986 年頃, 被覆型含浸型カソードの CRT 適用が開始された^{6,7)}. 更なる動作温度の低減に向け, Sc 系含浸型カソードの検討がされた^{8,9)}. 例えば Sc_2O_3 -W 薄膜で W 基体表面を被覆する事により, 表面に形成された Ba-Sc-O 単分子層の双極子効果が大きいとされている. 仕事関数は 1.2 eV で, 動作温度は 850°C まで低下する. しかし, イオン衝撃による電子放出劣化, 電子放出の不均一等の課題が残っていた.

* 平成 9 年 9 月研究例会で講演

*¹ 三菱電機先端技術総合研究所

表 1 最近の含浸型カソードの技術発表
—IVESC'96 (Proceedings of the International Vacuum Electron Sources Conference 1996) より

	種 類	著 者	技 術 概 要
1	Sc 系	G. Gärtner et al.	Laser ablation deposit による nanocrystal の $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{W}/\text{Re}$ を最上層形成. 従来の 3 倍の電流密度. $\phi=1.16\text{ eV}$
2	Sc 系	S. Sasaki et al.	CRT 中での ion bombardment 耐性改善のため, Mo, Sc 層をコート. 活性化・回復温度を $100\text{--}150^\circ\text{C}$ 改善.
3	Sc 系	U. V. Slooten et al.	$\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--W}/\text{Re}$ の ion bombardment に対するダメージを SAM とエミッション特性で評価. Re 表面粗さ関与.
4	Sc 系	W. Müller	電子構造, 双極子性能, 仕事関数を cluster model で計算. 最低仕事関数は $\text{W}(100)/\text{Sc-O monolayer}$ で 1.15 eV .
5	Sc 系	P. M. Zagwijn et al.	$\text{W}(001)$ 上に Sc, Ba, O を deposit し, In-situ で仕事関数, depth profile, 幾何学的構造を測定. 最小 ϕ は 1.18 eV .
6	Ir 被覆型	S. Kimura et al.	ion bombardment 耐性改善のため, Ir 被覆 W 上に微細粒 W 層 (径 1ϕ) を形成. Ba, O の回復は 2.5 倍改善.

表 1 は IIVESC '96 (International Vacuum Electron Sources Conference 1996) での, 含浸型カソードに関する主要な講演の概要をまとめたものである. Gärtner は最上層被覆型 Scandate cathode において, 被覆膜形成プロセスを改良してタングステン基体表面にナノオーダーの微結晶層からなる $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--W}/\text{Re}$ 薄膜を形成し, 従来の 3 倍の電流密度を実現し, 仕事関数も 1.16 eV まで低下することを報告している¹⁰⁾. また, Zagwijn は $\text{W}(001)$ 上に Sc, Ba, O を deposit し, In-situ で仕事関数, 幾何学的構造の測定などを行い, 最小仕事関数 1.18 eV が得られたと報告している. Müller は Sc 系含浸型カソードにクラスターモデルを適用し, 双極子性能, 仕事関数の計算を行い, $\text{W}(100)/\text{Sc-O monolayer}$ で最小仕事関数 1.54 eV が得られたと報告している. このように, カソード表面の原子レベルでの制御とそのモデル化の研究が着実に進展していて, 今後の一層の高性能化が期待される.

2. 酸化物カソード

酸化物カソードは Mg, Si 等の還元剤を少量含む Ni 基体上に (Ba, Sr, Ca) CO_3 を塗布し, 真空中で加熱して形成された (Ba, Sr, Ca)O をエミッタとして用いている. 図 2 にはタングステン (W) 蒸着カソードを例に酸化物カソードの構造を示した. 特徴は仕事関数が $1.0\text{--}1.2\text{ eV}$ と低く, 動作温度が約 800°C と低いことである. このカソードの動作は半導体理論で説明され, 還元剤と BaO との反応で生成された free Ba が BaO 中で不純物準位を形成するとされている.

図 2 W 蒸着カソード概観図

飽和電流密度 J_s は

$$J_s = B(1-r)N_d^{1/2}T^{5/4} \exp\{-[(E_d/2) + \chi]/kT\} \quad (2)$$

で表される. B, r, k は定数で, N_d はドナー密度, E_d は伝導帯底からのドナー準位, χ は電子親和力, T は絶対温度である. 但し, 酸化物カソードにおいても, Ba-BaO, Ba-SrO, Ba-CaO 系の Ba 表面吸着子が電子放出主体であるとの説もある. 詳細な動作機構解明は未だ不十分であるが, いずれの説においても free Ba が電子放出の主体である. free Ba は例えば基体中に微量含まれる還元剤が Mg, Si の場合, 以下のような反応が基体と電子放射物質層の界面で起こることにより生成される.

Shih らは¹¹⁾還元剤を含む活性な Ni 基体と不活性な Ir 基体の二種類の基体上に酸化物層コーティングを設け, これらカソードを熱活性化した後, Ba 高エネルギー AES 強度に対する Ba 低エネルギー AES 強度の深さ方向分布を比較した. その結果, 不活性基体を用いたカソードは上記 AES 強度比が深さ方向で一定であるの対

し、活性基体を用いたカソードは最表面から約60Åの深さまで Ba 高濃度領域を有する事が確認された。即ち、上記(3)、(4)式で表される反応で形成された free Ba は酸化物層中を拡散し、酸化物粒子最表面の free Ba 高濃度領域を形成している。一方上記(3)、(4)式で表される反応での副生成物である MgO、Ba₂SiO₄ 等は中間層と呼ばれる。それ自身高抵抗であることと、基体と電子放射物質層の界面でこの中間層が層状に形成され、上式で表される free Ba 生成が阻害されることが酸化物カソードの動作上の大きな欠点であった。さらに、エミッタ層中を電流が流れるため、エミッタ層の主成分である酸化物層が絶縁物であり、電気抵抗が大きいため高電流密度動作に適さないとされ、平均電流密度0.5 A/cm²を越えると寿命が著しく低下する課題があった。

我々は希土類金属酸化物に着目し、エミッタ層に Sc₂O₃ を添加した酸化スカンジウム分散型カソードを実用化した^{12,13)}。従来の酸化物カソードの4倍=2 A/cm²の平均電流密度での動作で従来の酸化物カソードと同等以上の寿命特性を有する。Sc₂O₃ が Ba₂SiO₄ 等の中間層を分解して free Ba 生成が増加すると共に、エミッタ層で free Ba をトラップし高濃度を維持すると考えている¹⁴⁾。

図3には、酸化スカンジウム分散型カソードの動作解析例を示す¹⁴⁾。Auger 分析装置内の超高真空中で、カソード表面の Ba/O Auger 強度比の加熱時間経過による変化を調べたもので、●印は従来の酸化物カソードの、○印は酸化スカンジウム分散型カソードの Ba/O Auger 強度比を表す。この強度比は最表面に拡散してきた free Ba を含めた Ba 強度を、パルクの酸化物層中の O 強度で規格化した値と考えている。太い実線は後者の測定結

図3 酸化スカンジウム分散型カソードの AES 分析装置での表面解析例

果を Sc₂O₃ 3%+(Ba, Sr, Ca)O からの Auger 強度と仮定して、この Auger 強度から Sc₂O₃ 上の Ba を含めた Ba, Sc, O の Auger 強度を差し引いて求めた (Ba, Sr, Ca)O 上の Ba/O Auger 強度を示す。従来の酸化物カソードと比較し、酸化スカンジウム分散型カソードにおいては ((Ba, Sr, Ca)O 上においても Ba の高濃度が維持されていることが判る。このエミッタ最表面の高濃度 free Ba が寿命中を含めた高飽和電流密度を実現すると共に、エミッタ層の高電導率を実現しジュール熱損耗も低減して、高電流密度動作を可能にしていると考えられる。

酸化スカンジウム分散型カソードの実用化後、酸化物カソードの改良開発が活発化し、In₂O₃ 添加¹⁵⁾、Eu₂O₃ 添加¹⁶⁾、カーボネイトの新結晶状態と希土類系添加の組み合わせ¹⁷⁾、Mg 系化合物添加による高電流密度カソー

表2 最近の酸化物カソードの技術発表

年	会社名	著者	技術概要
1986年	三菱(酸化スカンジウム分散型)	M. Saito et al.	(Ba, Sr, Ca)O 中に Sc ₂ O ₃ を分散。平均電流密度が0.5→2 A/cm ² に向上。
1988年	ソニー	M. Nakamura et al.	(Ba, Sr, Ca)CO ₃ 中と硝酸 In を共沈。1.5倍の電流密度で2倍の寿命。
1992年	Philips	P. J. A. M. Derks et al.	(Ba, Sr)CO ₃ 中に Eu ₂ O ₃ をドーブ。
1995年	松下	T. Ozawa et al.	(Ba, Sr)CO ₃ 中に希土類をドーブ。寿命中の飽和電流が1.5倍。
1996年	三星	J. S. Choi et al.	(Ba, Sr, Ca)CO ₃ 中に Mg compound を添加。ピーク電流密度が3.4 A/cm ² に向上。
1997年	三菱(タングステン蒸着カソード)	M. Saito et al.	Sc ₂ O ₃ 分散型カソードの base metal 上に W 蒸着膜形成。平均電流密度3.6 A/cm ² に向上。

図4 W蒸着カソード/酸化スカンジウム分散型カソードのエミッション特性

図5 W蒸着カソード/酸化スカンジウム分散型カソードの限界動作電流密度

ド¹⁸⁾が開発された。表2には、これら開発品の技術概要をまとめて示す。一例として、Mg系化合物添加のカソードでは、エミッタ層の導電率が約5倍向上し、平均電流密度が約1.4 A/cm²の高電流密度動作能力を有する。

我々は酸化スカンジウム分散型カソードの動作解析に基づき、特にfree Baの生成能力増大を狙いとして、Ni基体表面にタングステン蒸着膜を形成したタングステン蒸着カソードを今回実用化した^{19,20)}。図4には超高真空中で測定した、このカソードのRichardson plotを酸化スカンジウム分散型カソードと比較して示す。

タングステン蒸着カソードは酸化スカンジウム分散型カソードと仕事関数は同等の1.17 eVであるが、ドナー密度が2.6倍であることが判明した¹⁹⁾。図5はCRT寿命試験でのエミッション劣化から推定した、このカソードの限界動作電流密度を示す。タングステン蒸着カソードは酸化スカンジウム分散型カソードの1.8倍=3.6 A/cm²の高電流密度動作能力を有すると推定している¹⁹⁾。

タングステンによるfree Ba生成増加とSc₂O₃のfree Baトラップ効果がドナー密度の増加・維持に寄与すると考えている。

3. まとめ

熱電子放出型電子源の最近の技術動向を特にCRT用途向けの技術を中心に報告した。熱電子放出型電子源において、電子源表面の原子レベルでの制御技術とその解析技術が着実に進展していて、電子源の飛躍的性能向上を実現しつつある。今後の発展を期待するものである。

〔文 献〕

- 1) P. Zalm et al.: Philips Tech. Rev., **27** (1966) 69.
- 2) W. Müller: IEEE Transactions of Electron Devices Vol. 36, No. 1 (1989) 180.
- 3) D. Norman: Physical Review Letters Vol. 58, No. 5 (1987) 519.
- 4) 宮崎他: 信学技報 ED88-116 P. 15.
- 5) 佐々木他: テレビジョン学会技術報告, Vol. 12, No. 43, P. 19.
- 6) 遠藤他: テレビジョン学会技術報告, IDY90-28 P. 7.
- 7) 松本他: テレビジョン学会技術報告, IDY90-123 P. 1.
- 8) S. Yamamoto et al.: Appl. Surf. Sci., **17** (1984) 504.
- 9) J. Hasker et al.: Appl. Surf. Sci., **24** (1985) 330.
- 10) G. Gärtner et al.: IVESC-96 E1.
- 11) A. Shih et al.: Appl. Surf. Sci., **8** (1981) 125.
- 12) M. Saito et al.: NTG Fachberichte, **95** (1986) 165.
- 13) 斎藤他: テレビジョン学会技術報告, Vol. 11 No. 27. pp. 7 (1987).
- 14) M. Saito et al.: IEEE Trans. on Electron Devices, **37** No. 12 (1990) 2609.
- 15) M. Nakamura et al.: SID 88 Digest P. 386.
- 16) P. J. A. M. Derks: USP 5,146,134.
- 17) T. Ozawa et al.: Proceedings of Asia Display '95, P. 763.
- 18) J. S. Choi et al.: IDW '96, 2, P. 225.
- 19) M. Saito et al.: 1997 SID DIGEST of Tech. Papers Vol. 28 P. 351.
- 20) 新庄他: 三菱電機技報, Vol. 71 No. 6 1997 P. 34.