

①

極微小フィールドエミッタの  
仕事関数制御による  
安定性向上に関する研究

1998年11月

長尾 昌善

## 要約

本論文は極微小フィールドエミッタの安定性向上に関する研究成果をまとめたものであり、7章からなっている。

第1章は序論であり、極微小フィールドエミッタの様々な応用と極微小フィールドエミッタの抱える不安定性の問題点について述べる。そして、安定性を向上する手段として現在どのようなことが取り組まれているかということについて述べ、その中で本研究の位置づけについて説明する。本研究の目的である極微小フィールドエミッタの表面物性を制御することによる安定性向上について述べ本論文の導入とする。

第2章では、極微小フィールドエミッタの安定性向上に先立って、その動作原理である電界放出について述べ、電子放出の不安定性の原因はエミッタ表面と真空中の残留ガスとの相互作用によって生じることを述べる。また、第3章以降での電子放出特性の評価の基本となる切片-傾き(S-K)チャートを用いた評価方法について説明する。

また、極微小フィールドエミッタは通常、多結晶もしくはアモルファス状の薄膜で作製されるため、その安定性向上のためにはこれまでの長い研究の歴史をもつ単結晶を用いたフィールドエミッタの研究結果だけでは不十分である。したがって、極微小フィールドエミッタの安定性の向上のためには薄膜で作製されたエミッタの安定性を評価していく必要がある。第3章、第4章ではこのことを考慮し、実際の極微小フィールドエミッタに近い状況で電子放出特性を評価し、安定性向上のための指針を得ることを目的とする。

第3章では、Ni蒸着エミッタの超高真空中、およびガス雰囲気中における電子放出特性を測定し、残留ガスがエミッタ表面におよぼす影響を詳細に調べた。また、フィールドエミッタの電流電圧特性と安定性とを関連づけて解析することで、電子放出の安定性には仕事関数が大きく寄与していることを実験により見いだした。さらにそれをFowler-Nordheimの理論にGomerの示した吸着粒子の効果を導入することで理論的に裏付けた。

第4章では、実際に真空マイクロエレクトロニクスデバイスへの応用として最も広く使われているスピント型エミッタを4種類の金属材料を用いて作製した。そして、電子放

出の安定性の材料依存性および、スピント型とニードル型エミッタの安定性を比較することで、安定性を決定する要因をより詳細に調べた。その結果、ニードル型エミッタにおいてはみられなかったようなエミッタ材料の融点の重要性が明らかとなった。すなわち、融点の低い材料は最大放出電流量の面だけでなく安定性の面でも不利であることを明らかにした。さらに、スピント型エミッタにおいても実効的な仕事関数が安定性に寄与していることを再確認し、安定性におけるエミッタ表面の仕事関数の重要性を明確にした。第3章と第4章の結果から、「仕事関数制御による安定性の向上」を提案した。

第5章では、エミッタ材料として、化学的に不活性で高融点であるダイヤモンド薄膜を取り上げ、その表面を酸やプラズマで処理することで最表面の終端原子を変化させ、電子放出の際の実効的な仕事関数を制御した。その結果、酸素で終端した場合より水素で終端した場合の方が実効的な仕事関数が小さくなり、電子放出の安定性も向上することを明らかにした。また、ここではダイヤモンド薄膜からの電子放出機構についても、その電子放出特性から詳細に検討した。その結果、ダイヤモンド特有の負の電子親和力の効果は見いだせず、不純物に起因するサブバンドもしくは価電子帯からの電子放出と考えられることも述べる。

第6章では、高融点で化学的に安定な遷移金属の窒化物(窒化ニオブ、窒化ジルコニウム)をエミッタ材料として用い、その窒素組成を制御することで仕事関数を制御し、電子放出の安定化を目指した。窒素組成の制御にはイオンビームアシスト蒸着法を用いた。この方法を用いることで作製した薄膜の窒素組成を制御でき、その結果表面の仕事関数を制御できることを確認した。また、エミッタ材料に窒化ニオブ、窒化ジルコニウムのいずれを用いた場合でも仕事関数を低下させることで電子放出の安定性が向上することを確認した。これらの結果から仕事関数制御による安定性の向上が有効であることを示した。

第7章は本研究で得られた成果をまとめ、その展望について述べる。本研究で提案した仕事関数制御による安定性向上のための方法はフリッカ雑音を低減する方法としては非常に効果があり、極微小フィールドエミッタの発展への貢献が少なくないことを述べる。今後は本研究で示した方法と他の安定性向上の方法とを融合していくことで極微小フィールドエミッタ実用化への道が拓けるものと考えられる。

# 目次

要約	i
<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 はじめに	1
1.2 極微小フィールドエミッタとその応用	2
1.3 極微小フィールドエミッタの持つ問題点	4
1.4 電界放出電流の安定化のための方法	5
1.5 本研究の目的	9
1.6 本論文の構成	10
参考文献	14
<b>第 2 章 電界放出と電子放出特性の評価方法</b>	<b>17</b>
2.1 はじめに	17
2.2 電界放出に関する理論	17
2.2.1 電子放出特性を決定する要因	18
2.2.2 電界電子放出の不安定性の要因	20
2.3 電子放出特性の評価方法	22
2.3.1 切片-傾き (S-K) チャートによる評価	22
2.3.2 安定性の評価	24
2.3.3 電流電圧特性と安定性との関係の評価方法	24
2.4 まとめ	26
参考文献	28
<b>第 3 章 極微小フィールドエミッタの安定性を決定する要因</b>	<b>29</b>
3.1 はじめに	29
3.1.1 本研究の位置づけ	30
3.2 Ni 蒸着ニードル型エミッタの作製と電子放出特性の測定方法	31
3.2.1 Ni 蒸着ニードル型エミッタの作製	31
3.2.2 電子放出特性の測定方法	32
3.3 Ni 蒸着ニードル型エミッタの超高真空中における電子放出特性	33
3.3.1 超高真空中における電流電圧特性	33
3.3.2 超高真空中における電子放出の安定性	37

3.3.3	電流電圧特性と安定性の関係	38
3.4	ガス雰囲気中における電子放出特性	38
3.4.1	ガス雰囲気中における電子放出特性の変化	38
3.4.2	残留ガスが電子放出特性におよぼす影響	44
3.4.3	切片-傾き (S-K) チャートによる評価の妥当性	46
3.5	エミッタの仕事関数と電子放出の安定性の関係	46
3.6	まとめ	48
	参考文献	50
<b>第 4 章</b>	<b>スピント型エミッタの電子放出特性の金属材料依存性</b>	<b>51</b>
4.1	はじめに	51
4.2	スピント型エミッタの作製と電子放出特性の測定方法	51
4.2.1	各種金属材料によるスピント型エミッタの作製	52
4.2.2	電子放出特性の測定方法	55
4.3	スピント型エミッタの電子放出特性	57
4.3.1	動作電圧の材料依存性	57
4.3.2	電子放出の安定性の材料依存性	59
4.4	考察	60
4.4.1	動作電圧のエミッタ材料依存性に関する考察	60
4.4.2	電流電圧特性と安定性との関係	63
4.4.3	スピント型エミッタとニードル型エミッタの安定性の比較	64
4.5	極微小フィールドエミッタと清浄表面エミッタの違い	66
4.6	まとめ	68
	参考文献	70
<b>第 5 章</b>	<b>ダイヤモンド薄膜の表面処理による安定性の向上</b>	<b>73</b>
5.1	はじめに	73
5.1.1	ダイヤモンド薄膜からの電子放出に関する研究の現状	74
5.1.2	本研究の位置づけ	75
5.2	ダイヤモンド薄膜の形成と膜物性	77
5.2.1	ダイヤモンド薄膜の形成	77
5.2.2	ダイヤモンド薄膜の物性	78
5.3	ダイヤモンド薄膜の電子放出特性	80
5.3.1	電子放出の測定方法	80
5.3.2	電流電圧特性	81
5.3.3	電子放出の安定性	83
5.4	考察	85
5.4.1	電子放出開始電圧の成膜条件依存性	86
5.4.2	電子放出機構に関する考察	89
5.4.3	安定性の表面処理依存性	90
5.5	まとめ	91

参考文献	93
<b>第6章 遷移金属窒化物の窒素組成制御による安定性の向上</b>	<b>95</b>
6.1 はじめに	95
6.1.1 遷移金属窒化物からの電子放出の研究の現状	96
6.1.2 本研究の位置づけ	97
6.2 遷移金属窒化物薄膜の形成と物性評価	98
6.2.1 窒化ジルコニウムおよび窒化ニオブのバルクの物性	98
6.2.2 イオンビームアシスト蒸着法による窒化物薄膜の形成	101
6.2.3 窒化物薄膜の膜物性の評価方法	103
6.2.4 窒化物薄膜の膜物性	104
6.3 窒化物薄膜エミッタの作製と電子放出特性の測定方法	108
6.3.1 窒化物薄膜エミッタの作製	110
6.3.2 電子放出の測定方法	113
6.4 窒化物エミッタの電子放出特性	113
6.4.1 窒化ニオブエミッタの電子放出特性の窒素組成依存性	114
6.4.2 窒化ジルコニウムエミッタの電子放出特性の窒素組成依存性	116
6.5 考察	118
6.5.1 電流電圧特性からみる仕事関数制御の効果	118
6.5.2 仕事関数制御による安定性向上	123
6.6 まとめ	123
参考文献	126
<b>第7章 結論</b>	<b>129</b>
7.1 本研究で得られた成果	129
7.1.1 安定性を決定する要因の究明	130
7.1.2 仕事関数制御による安定性向上の提案	130
7.1.3 仕事関数制御の実践	131
7.2 今後の展望	132
参考文献	134
<b>付録 A フィールドエミッタアレイにおいて先端形状に分布がある場合の電子放出特性</b>	<b>135</b>
参考文献	138
<b>謝辞</b>	<b>139</b>
<b>研究業績</b>	<b>141</b>



# 第 1 章

## 序論

### 1.1 はじめに

高度情報化社会とよばれる現代においては、目覚ましい技術革新の進展に伴い、文字情報だけでなく、音声映像情報についても複合的に扱う動きが活発化しており、取り扱う情報量は増加の一途をたどっている。そのような中で情報処理装置の高速化、および情報伝達量の大容量化が重要視され、より高速な電子デバイスの開発が急がれている。

現在のところ、マイクロ波管等の超高周波大電力増幅装置を除けば電子デバイスはすべて半導体を用いた固体デバイスである。これら固体デバイスも高速化の流れに対応するため微細化の一途をたどってきた。しかしながら、デバイスの大きさが $0.1\mu\text{m}$ に到達しようとしている現在、これ以上の微細化は極めて困難である。固体デバイスが微細化に頼らざるを得ないのは電子の走行速度に限界があるからである。これは、格子振動の散乱により固体中での電子の走行速度は光速の約 $1/1000$ 程度で飽和してしまう<sup>1)</sup>ことによる。これに対し、真空電子デバイスはこのような固体デバイス特有の制約を受けない。この真空電子デバイスがここ数年注目を集めている。これは、近年急速に発展した微細加工技術を応用して極微細な真空管を作製、集積することで固体デバイスを越えるデバイスを作製しようというものである。このような極微細な真空管の作製・応用に関する研究は真空マイクロエレクトロニクス (Vacuum Microelectronics)<sup>2)13)</sup>とよばれる。このような極微細真空管は超高速デバイスだけでなく、超薄型ディスプレイ、各種センサーなど様々な分野に応用できる可能性を持つため、真空マイクロエレクトロニクスの分野は近年急速に発展してきた。

この真空マイクロエレクトロニクスデバイスを実用化するためには、安定な微小電子源の開発が鍵となる。このような真空マイクロエレクトロニクスデバイスに用いられる

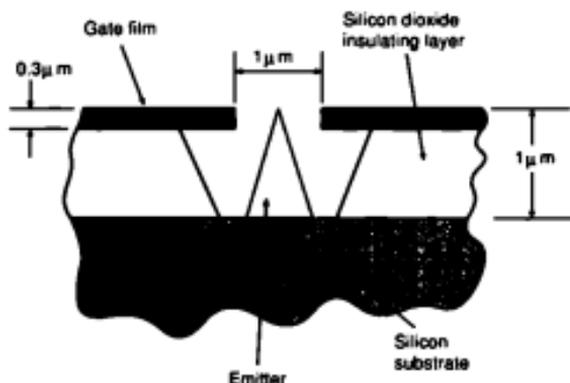


図 1.1: スピント型エミッタの構造<sup>14)</sup>

電子源としては、電界放出を利用した極微小フィールドエミッタ、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 型<sup>13)</sup> や MIM (Metal-Insulator-Metal) 型<sup>14)</sup> 冷陰極等があるが、電子放出効率がよく、輝度も高いことから極微小フィールドエミッタが最も有望である。本研究はこの極微小フィールドエミッタの安定性の向上に関する研究である。本章では、この極微小フィールドエミッタの特長や応用について述べ、極微小フィールドエミッタの持つ問題点について触れる。そして、それを克服するために現在取り組まれている研究について概観し、その中で本研究の位置づけ、および目的について述べる。

## 1.2 極微小フィールドエミッタとその応用

真空マイクロエレクトロニクスに用いられる極微小フィールドエミッタの構造を図 1.1 に示す。これは、スピント型とよばれるもので、Spindt らによって提案された<sup>15, 16)</sup>。エミッタとゲートの間に電圧を印加し、真空中へ電子を放出するものである。このような  $\mu\text{m}$  程度の集積可能な真空デバイスの発想は 1961 年にすでに Shoulders によって提唱されていた<sup>17)</sup> が、近年の微細加工技術の目覚ましい進歩によって現実性が高まってきた。

極微小フィールドエミッタは高輝度であることや、極微細であることから新しいデバイスとして数多くの応用が検討されている。ここでは、その代表例として薄型ディスプレイや超高速デバイス、センサー等としての応用について概観する。

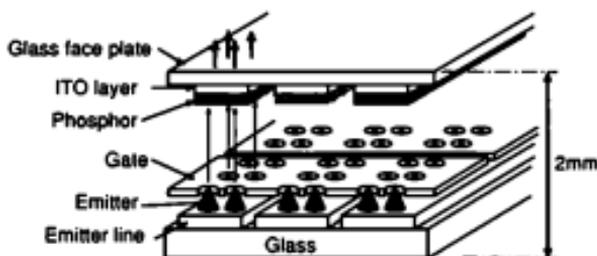


図 1.2: 極微小フィールドエミッタを利用した薄型ディスプレイ (FED) の概念図

極微小フィールドエミッタの応用として、今最も注目を集めているのが薄型ディスプレイである。これは、図 1.1 に示した極微小フィールドエミッタを平面上に多数集積し、放出させた電子を対向電極の蛍光体に照射し発光させるものである。この時、極微小フィールドエミッタをマトリクス駆動すれば各画素を個別に発光させることができる。極微小フィールドエミッタを利用した薄型ディスプレイは Field Emission Display (以下、FED) とよばれている。この FED の構造を図 1.2 に示す。薄型ディスプレイとしては液晶、プラズマ、EL と違ったものがあるが、輝度、フルカラー、視野角などの点で現在主流のブラウン管 (Cathode Ray Tube 以下 CRT) に勝るものは実現できていない。これに対し、FED は発光原理は CRT と同等であるため CRT のもつ長所をもち、しかも超薄型のディスプレイが実現できるとして注目され、現在盛んに研究されている<sup>18-21)</sup>。

冒頭でも述べたように極微小フィールドエミッタは超高速デバイスとしての応用も期待されている。これは、真空中では電子を容易に加速することができることに注目したものである。たとえば  $1\mu\text{m}$  の電極間隔に 50V の電圧を印加したときの電極間の走行時間は 0.5ps となる。したがって、原理的には  $1\mu\text{m}$  程度のデバイス構造で THz 程度の超高速デバイスを実現できる可能性がある。ただし、現在のデバイス構造では電極間容量が大きいなどの問題もあり、実現には形状を工夫し電極間容量を減らすことが必要となる。Spindt らは、デバイス形状を工夫し電力増幅における高域遮断周波数が 5GHz 程度のデバイスを実現できるとしている<sup>22)</sup>。また、進行波管等のマイクロ波帯の増幅デバイスは真空デバイスの独壇場であるが、ここでも極微小フィールドエミッタが注目されている。これまで熱陰極が用いられていたが、これに対し、高輝度の極微小フィールドエミッタを用いることで装置の大幅な小型化、高効率化を図ることができる<sup>23,24)</sup>。

真空中を走行する電子は磁界によってその軌道を容易に曲げることができるという点に注目し、磁気センサに応用することも考えられている。伊藤と金丸は極微小フィールドエミッタを用いることで現在用いられている GaAs 系の半導体センサに比べて 20 倍以上の高感度の磁気センサが実現できるとしている<sup>25)</sup>。また、彼らは電子ビームの形状とアノード電極の形状を工夫することで1つのセンサで3次元方向の磁気を検出できるデバイスを提案している<sup>26)</sup>。

その他、電子ビームリソグラフィのための電子源として極微小フィールドエミッタアレイを利用してマルチビーム播撒を実現しようとするもの<sup>27)</sup>や、電離真空計の電子源として、ガス放出の多い熱電子源に代わって室温で動作する極微小フィールドエミッタを用いることで、極高真空の測定に利用しようとするもの<sup>28,29)</sup>などがある。

このように、非常に応用範囲が広く様々な分野で研究が進められているが、いずれも実用化には至っていないのが現実である。次節では極微小フィールドエミッタのもつ問題点、克服すべき課題について述べる。

### 1.3 極微小フィールドエミッタの持つ問題点

前節でも述べたように、極微小フィールドエミッタは非常に優れた特長を持ち様々な分野に応用できる可能性を秘めているが、克服すべき問題を抱えている。たとえば、超高速デバイスであれば電極間の静電容量の問題、FED であれば面内の均一性や、対向電極である蛍光体からのガス放出の問題など、個々の応用について幾つかの問題がある。しかし、これら以外にすべての応用に関して共通しており、かつ最も重大な問題がある。それは電子放出の不安定性である。フィールドエミッタからの放出電流が不安定であるため、現状ではいずれの応用に関しても実用化にいたっていない。図 1.3 にフィールドエミッタにみられる典型的な電流変動を示す。これは、図 1.1 に示したスピント型エミッタの電流変動の例である。図に示したようにフィールドエミッタから放出される電流には、電流の平均レベルが急激に変動するステップ状雑音、スパイク状の鋭い電流変動を示すスパイク状雑音、そして小さなちらつきのようなフリッカ雑音などがみられる。このような雑音は、主にエミッタ表面と真空中の残留ガスとの相互作用によって生じると考えられている<sup>30-32)</sup>。そのため、フィールドエミッタを安定に動作させるためには、できるだけ良好な真空度を維持する必要がある。ところが、極微小フィールドエミッタを実際のデバイスとして応用する際にはデバイスを真空封止して使用することになるため、デバイス自身からの脱ガスにより真空度が悪化し、フィールドエミッタの安定性に大きく影響をおよぼす。したがっ

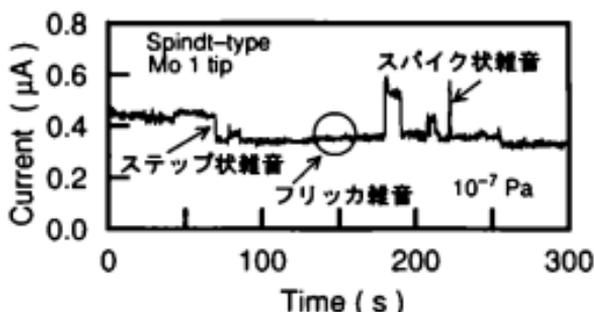


図 1.3: フィールドエミッタからの放出電流の変動

て、デバイスとして真空封止したときに、いかに良好な真空度を維持するかという真空封止技術を向上させる必要があると同時に、残留ガスの影響を受けにくいエミッタを開発することが重要となってくる。

次節では、このフィールドエミッタの電流変動を抑え安定性の向上を図るために、現在取り組まれている方法について述べる。

## 1.4 電界放出電流の安定化のための方法

前節で述べたように、極微小フィールドエミッタの実用化のためには電界放出電流の安定化が必要不可欠である。ここでは、この安定化のための方法としてこれまで行われてきた研究を概観する。極微小フィールドエミッタの安定化のための方法としては大きく次の3つが考えられている。

1. エミッタ表面制御 (清浄化、不活性化)
2. アレイ化
3. 安定化回路 (抵抗値、定電流源) の接続

以下にこれらの方法について概観する。

## エミッタ表面制御

2.2節で詳しく述べるが、フィールドエミッタから放出される電流はエミッタ表面の仕事関数に大きく影響される。フィールドエミッタの電流の不安定性、特にフリッカ雑音の原因は真空中の残留ガス粒子が吸着・脱離したり、表面で拡散することでエミッタ表面の仕事関数が時間的に変化することで生ずると考えられている<sup>30-33)</sup>。したがって、電子放出の安定化のためには電子放出面付近への吸着粒子を低減するか、粒子が吸着してもそれが固定して移動しないような表面を実現するのが最も根本的な解決方法と、言える。

これを実現する最も単純な方法は表面を清浄化し、極高真空中でエミッタを動作させることである。超高真空中で2000°C以上にエミッタを加熱することで表面を清浄にすることができる。フィールドエミッタを用いた走査電子顕微鏡などはこの方法を用いて実用化されている。しかしながら、その清浄な状態を長時間維持することは困難である。また、極微小フィールドエミッタをFED等へ応用する場合は、極高真空の維持や高温での加熱などは非常に困難で、実用的ではない。

これに対し、粒子の吸着確率の小さい材料をエミッタとして用いたり<sup>34,35)</sup>、表面の不活性化処理を行うことで吸着粒子を減らす方法もある。石沢ら<sup>36)</sup>はTiCをエミッタとし、これを酸素処理(極微量の酸素雰囲気( $\sim 10^{-4}$  Pa)で1100°Cに加熱)やエチレン処理(エチレン雰囲気1100°Cに加熱)することで極高真空( $< 10^{-8}$  Pa)中ではほとんど雑音のないエミッタを形成できるとしている。

これらの方法は、電子放出を安定化させる最も根本的な方法であり、古くから研究されているが、そのほとんどが高温での処理を必要としており、極微小フィールドエミッタに応用するには処理温度を低下させるなどの工夫が必要となる。

## アレイ化

これは、極微小フィールドエミッタを平面上に多数集積(アレイ化)することで、安定性を向上させようという方法である。エミッタをアレイ化し多数のエミッタから同時に電子放出させることで、個々のエミッタが多少不安定であっても、アレイ全体の電流としては個々の特性が平均化され安定になるというものである。図1.4(a)-(c)にNiを材料とするスピント型エミッタの電流変動の例を示す。この図では、(a)1個、(b)100個、(c)1600個のエミッタアレイからの放出電流を示している。(a)では電流の平均が40nA、(b)では4 $\mu$ A、(c)では40 $\mu$ Aであり、いずれも1チップ当りの電流量は20~40nA程度である。1チップ当りの電流量は同程度であるが、チップ数が増えるにしたがって放出電流が安定に

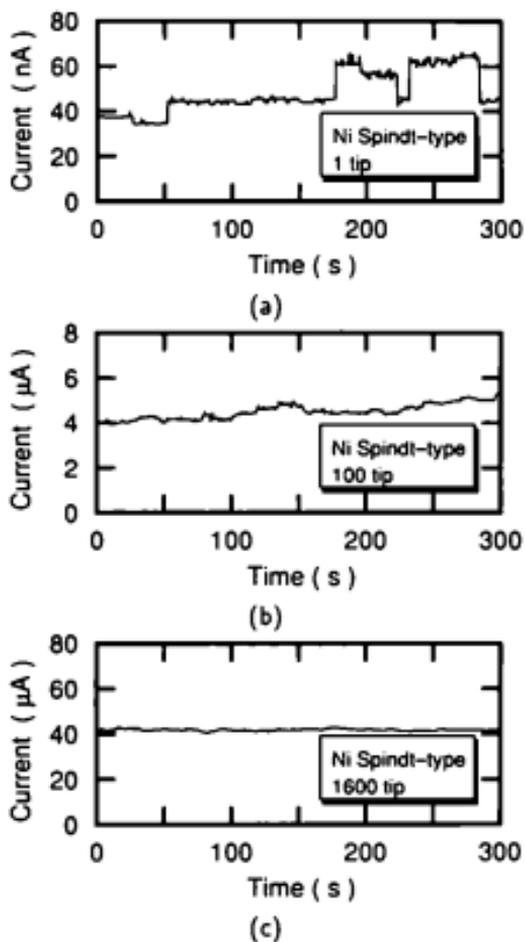


図 1.4: 極微小フィールドエミッタのアレイ化による安定化の効果

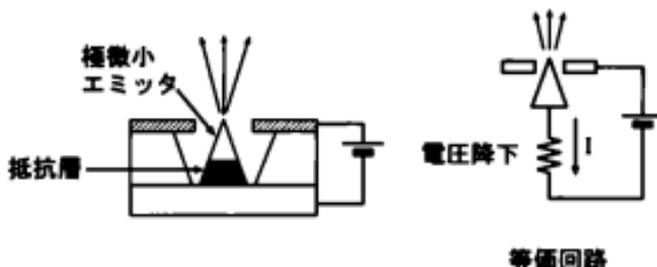


図 1.5: 抵抗層の挿入による放出電流の安定化

なっているのがわかる。

このように、アレイ化による安定化は全体としての電流を安定化するには有効な方法であるが、さらに安定性を向上させようとしたときには莫大な数のエミッタを集積する必要がある。ところが、作製プロセス上、膨大な数のエミッタを均一に作製するのは困難で、面内でのばらつきが生じてしまう。また、個々のエミッタの安定性が向上するわけではないので、アレイの面内では電流密度が不均一になっていることもある。したがって、面内の均一性などが問題となるような応用には十分な解決策とは言えない。

#### 安定化回路の機構

この方法は電界放出そのものを安定化するのではなく、負帰還回路や定電流源を接続することで回路的に放出電流を制御する方法である。図 1.5 に抵抗層を挿入することで安定化を図る方法とその等価回路を示す。これは Mayer らによって提案された<sup>18)</sup>。この方法では等価回路に示すように、エミッタから放出される電流が何らかの理由で増加した場合、抵抗層での電圧降下が大きくなり、結果としてエミッタとゲート電極の間に印加される電圧が減少し、放出電流の増加を抑える。このようにエミッタから放出される電流に対し負帰還をかけることで安定化を図る方法である。この方法では、個々のエミッタの電流変動を抑える効果があると同時に、アレイの場合の面内の不均一を抑える効果もある。この方法の場合、挿入する抵抗が大きいほど安定化の効果が増すが、同時に抵抗で消費される電力が大きくなったり、応答速度が遅くなるなどの欠点もある。

さらに、図 1.6 に示すように、エミッタに直列に FET 等の定電流源を接続することで放出電流を安定化させる方法も提案されている<sup>37-41)</sup>。この方法では、定電流源によって

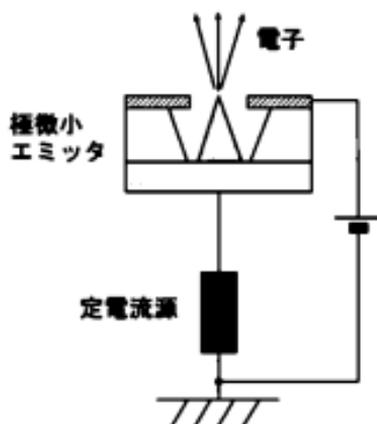


図 1.6: 定電流源挿入による放出電流の安定化

エミッタに供給する電流を制限し、エミッタゲート間には電流制限がなければその電流量以上が放出されるような電圧を印加しておく、この場合エミッタの特性が少々変化しても、放出される電流は定電流源で制限されているので、極めて安定な電子放出が可能となる。この方法の利点は、これまで述べてきた他の方法に比べて極めて安定性が高いことや、比較的ガス圧力が高くても安定化の効果が期待できる<sup>43)</sup>ことがあげられる。しかしながら、同一基板上に極微小フィールドエミッタとFETを作製する必要があることから、作製プロセスが複雑になるという欠点がある。また、エミッタの動作速度は接続する定電流源(固体デバイス)の応答速度で決定されるので、超高速デバイス等への応用には使えない。

## 1.5 本研究の目的

以上述べてきたように、真空マイクロエレクトロニクスデバイスの実用化のためには克服すべき障害が幾つかあるが、その中でもフィールドエミッタの安定性向上は極めて重要である。そこで、本研究では極微小フィールドエミッタの安定性の向上を図る。

フィールドエミッタの安定化のための方法は1.4節で述べたように種々検討されているが、本研究ではその中でもフィールドエミッタの表面制御による方法をとる。これは、最

も根本的な解決手段であり、フィールドエミッタの持つ長所(超高速動作)を失わない方法であるからである。しかしながら、電子放出の不安定性、特にフリッカ雑音は真空中の残留ガス粒子の吸着が原因であるから、これを完全に除くことは不可能である。したがって、残留ガス粒子の吸着しにくい表面を形成するのはもちろんのこと、残留ガス粒子が吸着してもその影響を受けにくいような表面を形成することが重要になってくる。本研究ではこの点に主眼をおきフィールドエミッタの表面を制御することでフィールドエミッタの動作原理に根づくフリッカ雑音を低減することで安定性の向上を図ることを目的とする。

そのためには、まず、エミッタ材料の持つ表面物性のうち電子放出の安定性を決定する要因が何であるのかを見極める必要がある。本研究では数種の金属材料でエミッタを作製し、その電子放出特性を比較することでエミッタ表面の仕事関数が電子放出の安定性を大きく左右することを明らかにした。そしてその結果から仕事関数を制御することで電子放出の安定性を向上する方法を提案する。さらに、この仕事関数による安定性向上を二つの方法で実践する。一つはダイヤモンド薄膜の表面を酸やプラズマで処理することで表面の仕事関数を制御し、安定性を向上させる方法である。もう一つは、遷移金属の窒化物の元素組成を制御することで仕事関数を制御し、安定性を向上させるという方法である。これら二つの方法により仕事関数制御による安定性向上が有効な手段であるかどうかを明らかにしていく。

## 1.6 本論文の構成

本論文の構成を図1.7に示す。本論文は表面制御により極微小フィールドエミッタの安定性向上を目指したものであり、大きく二つに分られる。前半(第2章、第3章、第4章)はエミッタ材料の持つ物性のうち電子放出の安定性に大きく寄与するものは何かを見極めるためのものである。ここでは、エミッタ表面の仕事関数が安定性に寄与することを見いだした。そして、この結果から「仕事関数制御による安定性向上」を提案する。後半(第5章、第6章)では、この「仕事関数制御による安定性向上」を二つの方法で実践し、この方法が実際に効果的であるかどうかを調べた。以下に、各章の内容について説明する。

第2章では、フィールドエミッタの不安定性の原因を理解するため、フィールドエミッタの動作原理について述べ、その動作原理から理解できる安定性を左右する要因について触れる。また、極微小フィールドエミッタの安定性向上のためには、極微小フィールドエミッタのもつ特徴を考慮した上で実際のデバイスで安定性を左右する要因を見極めていく必要がある。そのためには極微小フィールドエミッタのもつ物性と電子放出特性の関係を

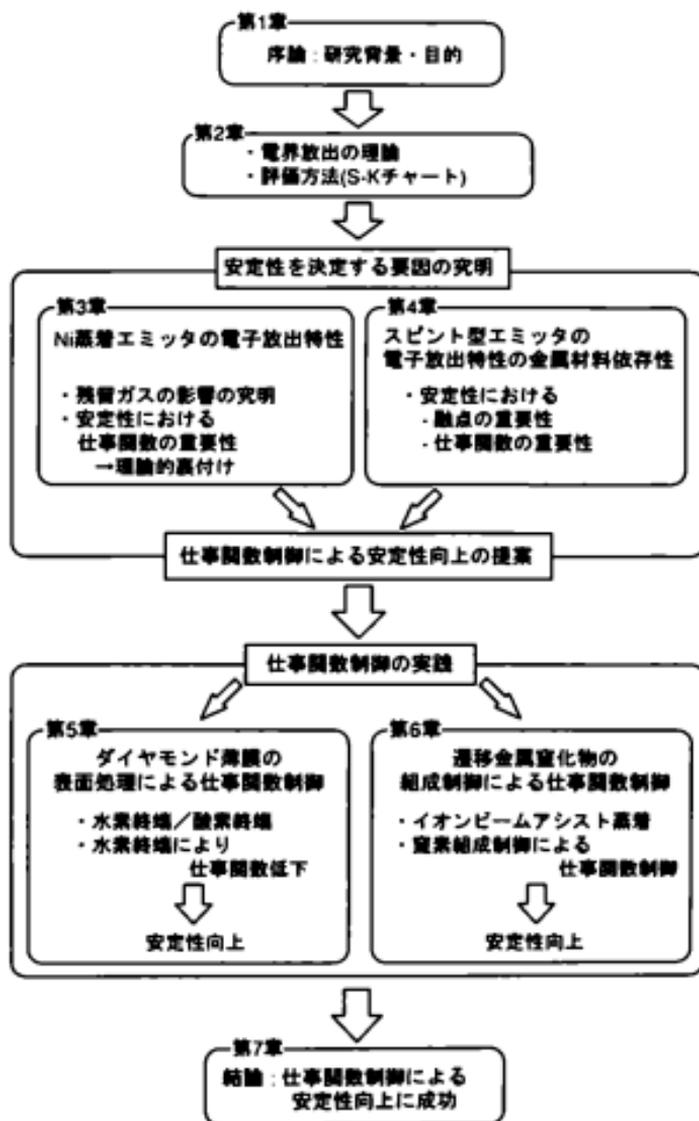


図 1.7: 本論文の構成

評価するための評価方法が重要になってくる。そういった観点から、電子放出特性の評価方法として筆者らが提案した切片-傾き(S-K)チャートなどについて述べる。

第3章では、極微小フィールドエミッタに近い状態での電子放出特性を議論するため、WニードルにNiを蒸着したエミッタを作製し、電極間隔を $\mu\text{m}$ 程度に制御することで極微小フィールドエミッタを模した系を形成した。そして、このNi蒸着エミッタの超高真空、およびガス雰囲気中における電子放出特性を測定し、残留ガスがエミッタ表面におよぼす影響を詳細に調べた。また、フィールドエミッタの電流電圧特性と安定性とを関連づけて解析することで、電子放出の安定性には仕事関数が大きく寄与していることを実験により見いだした。さらにそれをFowler-Nordheimの理論にGomerの示した吸着粒子の効果を導入することで理論的に裏付けた。

第4章では、実際に真空マイクロエレクトロニクスデバイスとして最も広く使われているスピント型エミッタを4種類の金属材料を用いて作製した。そして、電子放出の安定性の材料依存性を調べ、また、スピント型とニードル型エミッタの安定性を比較することで、安定性を決定する要因をより詳細に調べた。その結果、ニードル型エミッタにおいてはみられなかったようなエミッタ材料の融点の重要性が明らかとなった。すなわち、融点の低い材料は最大放出電流量の面だけでなく安定性の面でも不利であることを明らかにした。さらに、スピント型エミッタにおいても実効的な仕事関数が安定性に寄与していることを再確認し、安定性におけるエミッタ表面の仕事関数の重要性を明確にした。第3章と第4章の結果から、「仕事関数制御による安定性の向上」を提案する。

第5章では、エミッタ材料として、化学的に不活性で高融点であるダイヤモンド薄膜を取り上げ、その表面を酸やプラズマで処理することで最表面の終端原子を変化させ電子放出の際の実効的な仕事関数を制御した。その結果、酸で終端した場合より水素で終端した場合の方が実効的な仕事関数が小さくなり、電子放出の安定性も向上することを明らかにした。

第6章では、高融点で化学的に安定な遷移金属の窒化物をエミッタ材料として用い、その窒素組成を制御することで仕事関数を制御し、電子放出の安定化を目指した。本研究では窒化物として窒化ニオブ( $\text{NbN}_x$ )と窒化ジルコニウム( $\text{ZrN}_x$ )を取り上げた。窒素組成の制御にはイオンビームアシスト蒸着法を用いた。この方法を用いることで表面の仕事関数を制御できることを確認した。また、 $\text{NbN}_x$ 、 $\text{ZrN}_x$ のいずれを用いた場合でも仕事関数を低下させることで電子放出の安定性が向上することを確認した。これらの結果から仕事関数制御による安定性の向上が有効であることを示した。

第7章は本研究で得られた成果をまとめ、本研究から得られた知見によりどのような展望が拓けるかについて議論し、本論文の結論とした。

## 参考文献

- (1) 横尾邦義: 電学誌 112 卷(1992) 257.
- (2) H. F. Gray and C. A. Spindt ed., "Special Issue on Vacuum Microelectronics Devices", IEEE Trans. on Electron Devices ED36 (1989) 2635.
- (3) R. E. Turner ed., "Vacuum Microelectronics 1989", *Inst. Phys. Conf. Ser. No.99 (IOP, Bristol, 1989)*.
- (4) E. A. Adler, C. A. Spindt and H. F. Gray ed., "Special issue on Vacuum Microelectronics Conference", IEEE Trans. on Electron Devices ED38 (1991) 2276.
- (5) S. Namba, Y. Nannichi and T. Utsumi eds., *Technical Digest of the 4th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, Japan, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991).
- (6) H. F. Gray ed., J. Vac. Sci. & Technol. B11 (1993) 351.
- (7) M. A. Hollis ed., J. Vac. Sci. & Technol. B12 (1994) 623.
- (8) R. Baptist and R. Meyer ed., J. Vac. Sci. & Technol. B13 (1995) 402.
- (9) W. A. Mackie and A. E. Bell ed., J. Vac. Sci. & Technol. B14 (1996) 1875.
- (10) G. N. Fursey, D. Glazanov, and L. A. Fletcher eds., J. Vac. Sci. & Technol. B15 (1997) 375.
- (11) J. D. Lee ed., *Technical Digest of the 10th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Kyongju, 1997* (Electronic Display Industrial Research Association of Korea, Seoul, 1997).
- (12) J. J. Hren ed., *Technical Digest of the 11th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Asheville, U.S.A., 1998* (1998).
- (13) K. Yokoo, G. Koshita, S. Hanzawa, Y. Abe and Y. Neo: J. Vac. Sci. & Technol. B14 (1996) 2096.
- (14) H. Adachi: J. Vac. Sci. & Technol. B14 (1996) 2093.
- (15) C. A. Spindt: J. Appl. Phys. 30 (1968) 3504.

- (16) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 5248.
- (17) K. R. Shoulders: *Ad. in Computers*, ed. F. L. Alt, (Academic Press, New York, 1961) p. 135.
- (18) R. Meyer, *Technical Digest of the 4th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, Japan, 1991*, eds. S.Namba, Y.Nannichi and T.Utsumi (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p.6.
- (19) T. Nakatani, T. Sakashita, O. Toyoda, K. Inoue, T. Kosaka, N. Kondo, S. Fukuta and K. Betsui: *Proc. of the 3rd Int'l Display Workshops, Kobe, 1996* (The Institute of Television Engineers of Japan, 1996) p. 127.
- (20) M. Tanaka, A. Azeta, K. Yano and T. Kishino: *Proc. of the 3rd Int'l Display Workshops, Kobe, 1996* (The Institute of Television Engineers of Japan, 1996) p. 151.
- (21) J. M. Kim, J. E. Jung, N. S. Park, Y. S. Ryu, Y. J. Park and N. S. Cha: *Technical Digest of the 11th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Asheville, U.S.A., 1998* (U.S.A., 1998) p. 81.
- (22) C. A. Spindt, C. E. Holland, A. Rosengreen and I. Brodie: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B11** (1993) 468.
- (23) H. Makishima, H. Imura, M. Takahashi, H. Fukui and A. Okamoto: *Technical Digest of the 10th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Kyongju, 1997* (EDIRAK, Seoul, 1997) p. 194.
- (24) C. A. Spindt, C. E. Holland, P. R. Schwoebel and I. Brodie: *Technical Digest of the 10th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Kyongju, 1997* (EDIRAK, Seoul, 1997) p. 200.
- (25) 金丸正剛, 伊藤順司: 真空協会研究例会 予稿集 (1997) 23.
- (26) J. Itoh, K. Uemura and S. Kanemaru: *Technical Digest of the 10th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Kyongju, 1997* (EDIRAK, Seoul, 1997) p. 655.
- (27) Y. Toma, S. Kanemaru and J. Itoh: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 1902.
- (28) N. Ogiwara and Y. Ueda: *J. Vac. Soc. Jpn.* **36** (1993) 325 [in Japanese].

- (29) R. Baptist, C. Bieth and C. Py: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2119.
- (30) G. W. Timm and A. van der Ziel: *Physica* **32** (1966) 1333.
- (31) Ch. Kleint: *Surf. Sci.* **25** (1971) 394.
- (32) R. Gomer: *Surf. Sci.* **38** (1973) 373.
- (33) L. W. Swanson: *Surf. Sci.* **70** (1978) 165.
- (34) S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Fukuhara and M. Futamoto: *Surf. Sci.* **86** (1979) 734.
- (35) M. Endo, H. Nakane and H. Adachi: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2114.
- (36) Y. Ishizawa, S. Aoki, C. Oshima and S. Otani: *J. Vac. Soc. Jpn.* **29** (1986) 578 [in Japanese].
- (37) A. Ting, C. M. Tang, T. Swyden, D. McCarthy and M. Peckerar: *Technical Digest of the 4th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p. 200.
- (38) K. Yokoo, M. Arai, M. Mori, J. Bae and S. Ono: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B13** (1995) 491.
- (39) G. Hashiguchi, H. Mimura and H. Fujita: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L84.
- (40) D. Kim, S. J. Kwon and J. D. Lee: *Technical Digest of the 9th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Petersburg, Russia, 1996* (Russia, 1996) p. 534.
- (41) T. Hirano, S. Kanemaru and J. Itoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **35** (1996) L861.
- (42) S. Kanemaru, T. Hirano and J. Itoh: *Extended Abstracts of the 2nd Int'l Vacuum Electron Sources Conf., Tsukuba, Japan, 1998* (Tsukuba Information Lab, Tsukuba, Japan, 1998) p. 183.

## 第 2 章

# 電界放出と電子放出特性の評価方法

### 2.1 はじめに

極微小フィールドエミッタの安定性向上のためには、その動作原理を理解し、安定性を決定する要因としてどのようなものがあるのかをあらかじめ理解しておく必要がある。本章ではまず、フィールドエミッタの動作原理について述べ、その動作原理から理解できる安定性を左右する要因について触れる。

極微小フィールドエミッタはその微細な構造のため多結晶やアモルファスの薄膜が使われることが多く<sup>1,2)</sup>、また絶縁層やゲート電極が一体となった構造のためエミッタのみを高温に加熱して清浄表面を得るような処理を行いにくい。このため、これまで長い間研究されてきたいわゆる単結晶材料の清浄表面を用いたフィールドエミッタの研究成果がそのまま適用できない<sup>3)</sup>。したがって、極微小フィールドエミッタの安定性向上のためには、極微小フィールドエミッタの持つ特徴を考慮し、実際の実験により安定性を左右する要因を見極めていく必要がある。そのためには、極微小フィールドエミッタの持つ物性と電子放出特性の関係を評価するための評価方法が重要になってくる。本章では、安定性向上の指針を得るための実験に先立って、極微小フィールドエミッタの電子放出特性の評価方法について述べる。

### 2.2 電界放出に関する理論

金属表面から真空中への電界電子放出は、金属表面に印加された強電界によって、表面の電位障壁が低く押し下げられ、障壁が薄くなり、量子力学的なトンネル効果によって電子が障壁を突き抜けて真空中へ放出されるといえるものである。本節では、まず、この電界放

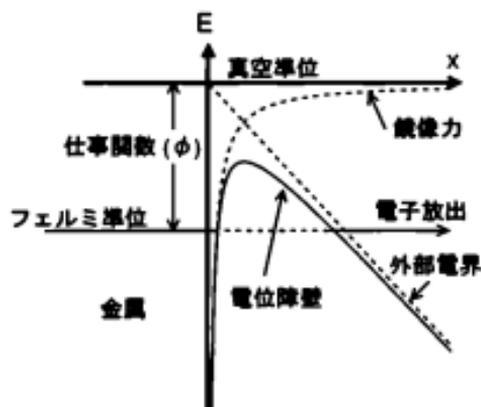


図 2.1: 金属表面の電位障壁の様子と電界放出の原理

出の理論を中心に述べた後、真空中へ放出される電子電流を支配する因子を述べ不安定性に関してその原因などを述べる。

### 2.2.1 電子放出特性を決定する要因

Fowler と Nordheim<sup>4)</sup> は、金属に自由電子モデルを用い、さらに電子放出が起きている金属面を平面と仮定した1次元モデルを用いて、金属表面から放出される電子の電流密度を導いた。この時の金属表面の電位障壁の様子を図 2.1 に示す。金属表面から放出される電流の密度は、障壁に入射してくる電子の密度に障壁を透過する確率をかけ、全エネルギーにわたって積分することで次のように導かれる<sup>5)</sup>。

$$j = \frac{e^3}{8\pi h \cdot l^2(y)} \frac{E^2}{\phi} \exp \left\{ \frac{-8\pi\sqrt{2m}}{3hc} \cdot \frac{\phi^{\frac{1}{2}}}{E} v(y) \right\} \quad [\text{A}\cdot\text{m}^{-2}]. \quad (2.1)$$

ここに、 $e$  は素電荷 [C]、 $h$  はプランク定数 [J·s]、 $m$  は電子の質量 [kg]、 $j$  は真空中に放出される電子の電流密度 [ $\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ ]、 $E$  は金属表面に印加された外部電界 [ $\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ ]、 $\phi$  は金属表面の仕事関数でありここでは [J] で表す、 $y$  は鏡像力を考慮した場合の電子に対する電位障壁の高さの減少分と仕事関数の比で、

$$y = \sqrt{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}} \cdot \frac{\sqrt{E}}{\phi}, \quad (2.2)$$

である。ここに  $\epsilon_0$  は真空の誘電率 [ $F \cdot m^{-1}$ ] であり、 $y$  は比であるので無次元の値である。また、 $v(y)$  と  $t(y)$  は鏡像力を考慮した場合の補正項であり、無次元の値である。これらの値は Burgess 等によって計算されている<sup>6)</sup>。これらの値は、実際にフィールドエミッタが動作する領域を考慮して次のように近似できる<sup>7)</sup>。

$$\begin{cases} t^2(y) = 1.1, \\ v(y) = 0.95 - y^2. \end{cases} \quad (2.3)$$

また、通常観測できるのは電流密度ではなく電流であり、金属表面の電界ではなく電極間の電圧である。そこで、電子電流を  $I$  [A]、電極間電圧を  $V$  [V] とし、

$$\begin{cases} j = I/\alpha & [A \cdot m^{-2}], \\ E = \beta V & [V \cdot m^{-1}], \end{cases} \quad (2.4)$$

なる関係が成り立つとする。ここで、 $\alpha$  [ $m^2$ ] は面積の次元を持つので実効放出面積、 $\beta$  [ $m^{-1}$ ] は電極構造によって決定される因子であるので構造因子とよぶことにする。しかし、 $\alpha$  は物理的に電子放出が起こっている部分の面積を表わすものではない。これらを考慮すると式(2.1)は次のように書ける。

$$\begin{aligned} I &= \frac{e^3}{1.1 \times 8\pi h} \cdot \frac{\alpha \beta^2 V^2}{\phi} \exp \left\{ -0.95 \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3hc} \cdot \frac{\phi^{\frac{1}{2}}}{\beta V} \right\} \exp \left\{ \frac{2\sqrt{2}mc^2}{3hc_0} \cdot \frac{1}{\sqrt{\phi}} \right\} \\ &= 1.4 \times 10^{-8} \frac{\alpha \beta^2 V^2}{\phi} \exp \left( -6.49 \times 10^6 \frac{\phi^{\frac{1}{2}}}{\beta V} \right) \exp \left( \frac{9.8}{\sqrt{\phi}} \right) \quad [A]. \end{aligned} \quad (2.5)$$

ここで、式(2.5)の数値化の際には  $e, h, m, c_0$  等の物理定数を代入し、仕事関数 ( $\phi$ ) は通常用いられる [eV] 単位に変換した。この式からわかるようにエミッタから放出される電流は  $\beta$  と  $\phi$  の指数関数で決定される。すなわち、フィールドエミッタの電流放出機構はエミッタの形状と表面の仕事関数に強く依存するものである。仕事関数が低いほどより低電圧で電子放出することになる。

式(2.3)と式(2.4)を式(2.5)に代入し、両辺を  $V^2$  で割って常用対数を取ると

$$\log \left( \frac{I}{V^2} \right) = S + \frac{K}{V}, \quad (2.6)$$

ただし

$$\begin{cases} S = -5.85 + \log \left( \frac{\alpha \beta^2}{\phi} \right) + \frac{4.26}{\sqrt{\phi}}, \\ K = -2.81 \times 10^6 \frac{\phi^{\frac{1}{2}}}{\beta}, \end{cases} \quad (2.7)$$

となり、 $1/V$  に対して  $\log(I/V^2)$  を描けば直線を示す。これは一般に F-N プロットとよばれている。ここで、 $S$  はこの F-N プロットの切片であり、その第 1 項は  $[\log(\frac{C \cdot A}{V})]$  なる

次元を持ち、第二項は  $|\log(\frac{I}{I_0})|$ 、第三項は無次元である。また、 $K$  は F-N プロットの傾きであり  $[V]$  の次元を持つ。式 (2.7) からわかるように F-N プロットの切片  $S$  と傾き  $K$  はエミッタの形状に関する構造因子  $\beta$ 、仕事関数  $\phi$  および実効放出面積  $\alpha$  で決定される。

Spindt 等は F-N プロットの切片と傾きから実効放出面積を、原理的に 10% 程度の誤差で見積もることができるとしている<sup>7)</sup>。Spindt 等が示した式は次のようなものである。

$$\alpha = \frac{10^5 K^2}{2.5 \times 10^{13}} \quad [\text{cm}^2]. \quad (2.8)$$

しかし、実際の実験結果の F-N プロットは、エミッタの不安定性のためばらつきがある。式 (2.8) には、 $10^5$  なる項があるので、 $S$  が少し変化しただけで  $\alpha$  は大幅に変化することになる。したがって式 (2.8) の誤差は、F-N プロットのばらつきのために、10% より大きくなることもある。しかし、電子放出面積のおおよその値を知ることはできる。本研究では、電子放出面積の算出には式 (2.8) を用いる。

## 2.2.2 電界電子放出の不安定性の要因

前項で述べたように、フィールドエミッタから放出される電子電流は仕事関数に大きく依存する。このことは逆に、フィールドエミッタの抱える問題点を示している。たとえば、真空中の残留ガス粒子がエミッタ表面に吸着し、表面の仕事関数がわずかに変化しただけでも、大きな電流変動となって現れる。このフィールドエミッタにみられる電流変動には何種類か存在する。本項ではそれらの電流変動(雑音)の種類とその原因について述べる。

フィールドエミッタから放出される電流の雑音には大きく分けて2種類ある<sup>8)</sup>。図 1.3 にも示したように、一つはフリッカ雑音とよばれるもの。もう一つはステップ・スパイク状雑音である。これらの雑音の原因についてはある程度定性的な理解は進んでいる。ここではこの2種類の雑音の原因などについて述べる。

**フリッカ雑音** フリッカ雑音とはフィールドエミッタからの放出電流の微小な振動(ちらつき)をさす。このフリッカ雑音は古くから盛んに研究されている<sup>9-14)</sup>。この雑音の原因は、ガス粒子の吸着脱離や、吸着粒子のエミッタ表面での拡散によるものと言われている。吸着粒子の影響によってエミッタ表面の仕事関数が微視的に変化し、それによって放出される電流に変化が生じるといえるものである<sup>11)</sup>。また、フリッカ雑音は放出される電流量、エミッタ表面の温度、吸着の割合に依存することも確認されている<sup>9-10)</sup>。

ステップ・スパイク状雑音 ステップ状やスパイク状の雑音もフィールドエミッタからの電子電流の雑音として観察される。これは、主にエミッタから放出された電子によって、雰囲気中のガス、あるいは、アノードに吸着しているガスがイオン化され、そのイオンがエミッタに衝突するために起こると考えられている。また、エミッタ表面の吸着粒子とイオン化粒子との相互作用によって生ずるといふ報告もある<sup>15)</sup>。

このように、フィールドエミッタの電流変動の原因は真空中の残留ガスとエミッタ表面の相互作用により生じる。特にフリッカ雑音はフィールドエミッタからの電流が仕事関数に強く依存するという動作原理に基づくものである。したがって、これを完全に取り除くことは非常に困難である。しかしながら、フリッカ雑音を克服しなければ極微小フィールドエミッタの実用化は難しい。残留ガス粒子の吸着を完全に取り除くことはできないが、粒子が吸着してもその影響(仕事関数の変動)を受けにくいような表面を形成できれば、安定性は向上し極微小フィールドエミッタの実用化へ一歩近づける。

上記の知見は W 等の高融点金属の単結晶線材の先端を研磨し、超高真空中で高温に加熱し清浄表面のエミッタを用いて得られたものである。一方極微小フィールドエミッタは、微細な構造から通常は真空蒸着膜や、スパッタ膜等が用いられるため、表面の状態は清浄表面とは異なり、より残留ガスの影響を受けやすいと考えられる。したがって極微小フィールドエミッタの安定性を向上させるためには、まず、極微小フィールドエミッタのもつ特徴を考慮した上で、残留ガスがエミッタにおよぼす影響を詳細に調べる必要がある<sup>3)</sup>。そのうえで、エミッタ表面の物性のうちどのような特性が安定性を大きく左右するのかを見極め安定性向上のための指針を得る必要がある。通常のフィールドエミッタと極微小フィールドエミッタは次の点が大きく異なる。

1. エミッタの材質は、Si 基板をエッチングすることでエミッタを形成する場合以外は、通常、単結晶でなく真空蒸着膜やスパッタ膜などの薄膜(多結晶、アモルファス)である<sup>1,2)</sup>。
2. ゲート電極や絶縁層などがあるため、高温に加熱して清浄表面を得ることができない。実際、Nb をゲート電極として用いた Si 極微小フィールドエミッタを 900°C 以上に加熱すると、ゲート電極の剥離やゲート電極と絶縁層(SiO<sub>2</sub>)との界面で何らかの反応が起こるなど様々な問題が生ずることが報告されている<sup>16)</sup>。

この2点に特に留意し、エミッタ材料の持つ特性や真空中の残留ガスが極微小フィールドエミッタの電子放出特性にどのような影響をおよぼすのかを調べる必要がある。本研究で

は、第3章および第4章でこの点を詳しく調べていく。

## 2.3 電子放出特性の評価方法

前節で述べたように極微小フィールドエミッタの持つ特徴に留意し、エミッタ表面の持つ物性のうちのような特性が電子放出の安定性を大きく左右するかを見極めていくためには、それらの物性と電子放出特性の関係を評価するための評価方法が重要になってくる。ここでは、極微小フィールドエミッタの電流電圧特性からエミッタ表面の仕事関数や先端形状を評価する方法、電子放出の安定性を評価する方法について述べる。

### 2.3.1 切片-傾き (S-K) チャートによる評価

2.2.1項で述べたようにエミッタから放出される電子電流の電流電圧特性はF-Nプロットという形で特徴づけられる。F-Nプロットがよく直線を示す場合はその切片と傾きからエミッタ表面の仕事関数( $\phi$ )や、エミッタ形状(構造因子 $\beta$ )に関する情報を引き出せる可能性がある。フィールドエミッタの特性を決定するパラメータは2.2.1項でも述べたように、仕事関数( $\phi$ )、エミッタ形状( $\beta$ )、電子放出面積( $\alpha$ )と3つある。ところが電子放出特性から得られる情報はF-Nプロットの切片傾きの2つしかなく、これら3つのパラメータを確定するのは困難である。しかしながら、実験によりF-Nプロットの切片と傾きの関係に特定の傾向があることを見いだし<sup>17)</sup>、その傾向からエミッタの仕事関数や構造因子を把握しようとする切片-傾きチャート(以下、S-Kチャート)を筆者は提案した<sup>18)</sup>。ここでは、簡単にS-Kチャートについて説明する。S-KチャートとはF-Nプロットの切片を横軸に、傾きを縦軸に取りグラフ上にプロットするものである。図2.2にS-Kチャートの例を示す。この図はWニードルにAu, Mo, Ni, Crをそれぞれ蒸着したエミッタの電子放出特性をS-Kチャート上にプロットしたものである。図中の●、○、■、□の各プロットがエミッタの特性をあらわしており、S-Kチャート上では一つのエミッタの特性が一つの点としてあらわされる。また、実線は等仕事関数曲線を、破線は等曲率半径曲線をあらわす。これからエミッタの仕事関数や先端曲率半径が見積もれるというものである。しかしながら、これらの曲線群は理論的に裏付けされたものではなく、半経験的な仮定を導入し、実験データの傾向と一致するように求められたものである。したがって、仕事関数や先端曲率半径の絶対値をこの図から求めることはあまり意味をなさない。しかしながら、複数のエミッタの特性をS-Kチャート上にプロットし、相対的な比較をす

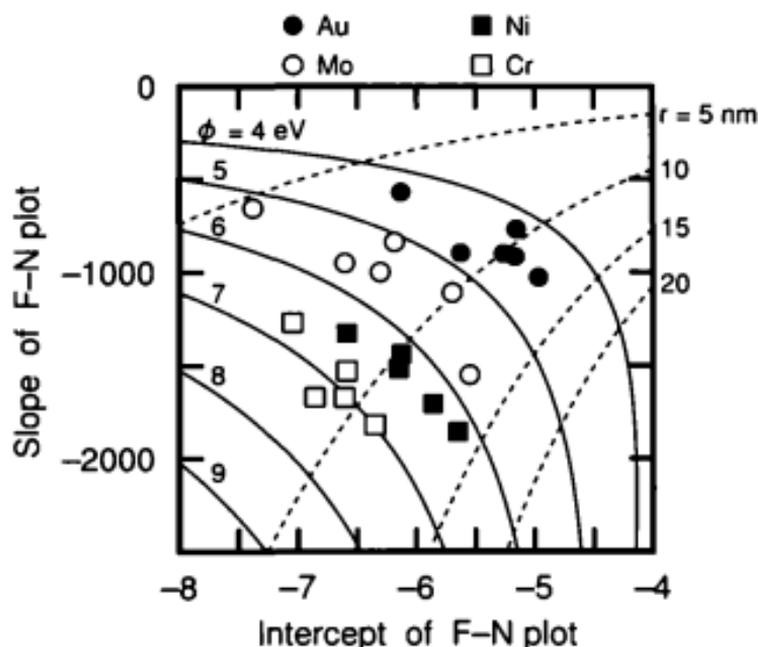


図 2.2: 切片-傾き (S-K) チャートの例<sup>17)</sup>

ることは可能である。おおよその傾向としてこの S-K チャート上で右上にあるほど仕事関数が低く、左下にあるほど仕事関数が高いことを意味する。また、左上にあるほど先端曲率半径が小さく、右下にあるほど先端曲率が大きいことを意味する<sup>17,18)</sup>。本研究では S-K チャートをおおむねこのように理解し、あるエミッタの特性がどのように変化したのか、あるいは複数のエミッタの特性を比較したとき、それが仕事関数の違いによるのか形状の違いによるのかをこの S-K チャートを用いて解析する。

また、S-K チャートによる評価が妥当であるかどうかについては、エミッタの電子放出測定中に活性なガスと不活性なガスを導入し、エミッタの特性が S-K チャート上でどのような特性変化になるのかを調べることで検討できると考えられる。これについては 3.4.2 項で議論する。

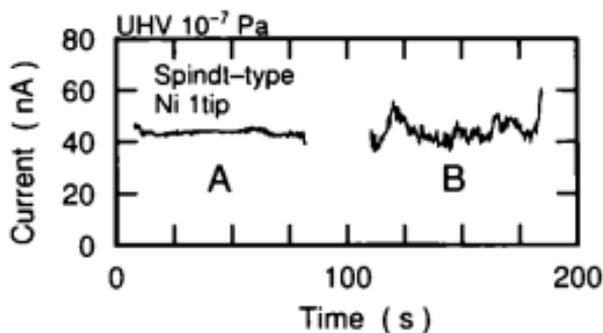
### 2.3.2 安定性の評価

次に電子放出の安定性の評価方法について述べる。電子放出の安定性はエミッタに一定電圧を印加したときに放出される電流の時間変動という形で測定できる。この電流の変動の大小で安定性が評価できる。本研究では、より定量的に議論するために電流変動から雑音電力を求める方法を用いた。電流変動はデジタル電流計を用いて測定し、そのデータをコンピュータに取り込む。まず、測定した電流変動のデータを電流の平均値で割り、全体から1を引く。このようにして電流値で規格化を施した。これは、電流の平均値が異なる場合でも比較できるようにするためである。次に、離散フーリエ変換を施す。この離散フーリエ変換の二乗平均をとり電力スペクトル密度が計算できる。そしてこの電力スペクトル密度を全周波数において積分すれば信号の電力を求めることができる。この時、デジタル電流計のサンプリング周波数は4Hzであり、実際の雑音電力の計算には0.25~2Hzの範囲で積分を実行した。

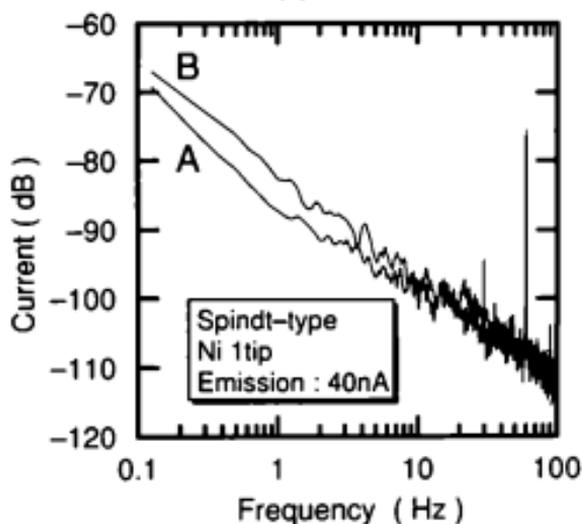
積分範囲が0.25~2Hzと狭いが、電流変動の大小を比較するにはこの積分範囲でも十分であることを以下に示しておく。図2.3に極微小フィールドエミッタの一つであるスピント型フィールドエミッタの電流変動とその周波数特性を示す。周波数特性はスペクトラムアナライザを用いて測定した結果である。図には比較的安定なもの(A)と不安定なもの(B)の二種類を示した。通常電界放出電流にみられる主な雑音はフリッカ雑音であり、その周波数特性は図2.3(b)に示すように、 $1/f$  (ただし $1 < \gamma < 2$ ) であらわされる。すなわち高周波成分になるほどその電力は小さくなる。したがって、電流変動の程度を比較するだけであれば低周波成分のみをみればよいと考えられる。図2.3(a)の電流変動から上記の方法で雑音電力を求めると図2.4のようになる。横軸にはデジタル電流計で記録した電流変動から上記の方法で計算した雑音電力をとり、縦軸には図2.3(b)に示した周波数特性を積分した値をとっている。そのときの積分区間を●:0.25~2Hz、○:0.25~10Hz、□:0.25~100Hzと変化させた。図からわかるように積分範囲を大きくとっても雑音電力の値はあまり変化せず、また、A,Bの両者の大小関係(図2.4の傾き)もほとんど変わらない。したがって、電流変動の程度を評価するための積分範囲としてはデジタル電流計で測定できる範囲でも十分である。

### 2.3.3 電流電圧特性と安定性との関係の評価方法

本研究の目的の一つに、極微小フィールドエミッタの特性のうち電子放出の安定性を大きく左右するものは何であるのかを見極めるということがある。エミッタ表面の仕事関数



(a)



(b)

図 2.3: 極微小フィールドエミッタの電流変動 (a) とその周波数特性 (b)

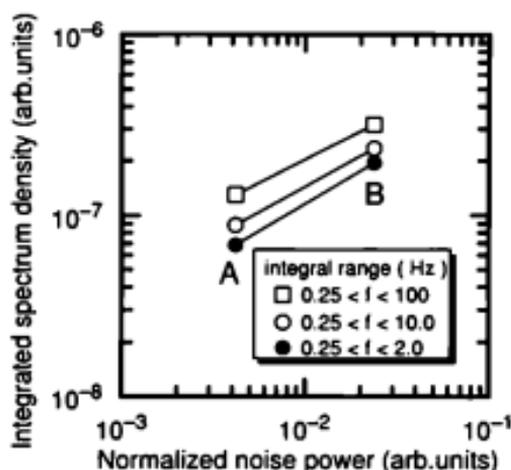


図 2.4: 積分範囲を変えたときの雑音電力

やエミッタ先端の形状が電子放出の安定性を左右するのかどうかということは、上で述べた S-K チャートと雑音電力による評価を組み合わせることで調べることができる。S-K チャート上にエミッタの電流電圧特性 (F-N プロット) をプロットすると同時に、そのエミッタの安定性 (雑音電力) をそのプロットの記号の大きさで示せば、仕事関数や先端曲率半径と電子放出の安定性との関係が明確になる。例として図 2.2 に示した 4 種類の金属の場合を図 2.5 に示す。この図ではプロットの記号が小さい方が雑音電力が小さく、安定であることを示している。この図をみると Mo のデータを除けば仕事関数が小さいほどプロットの記号が小さく、安定であることがよみとれる。このように、S-K チャートと雑音電力を組み合わせれば仕事関数や先端曲率半径と安定性との関係を把握することができる。

## 2.4 まとめ

本章では、電界放出の理論について触れ、電界放出電流がエミッタ表面の仕事関数やエミッタ形状に大きく依存することを説明した。その結果から、電界放出にみられるフリッカ雑音やステップ・スパイク状雑音などの電流変動の原因などについて、現在一般に考え

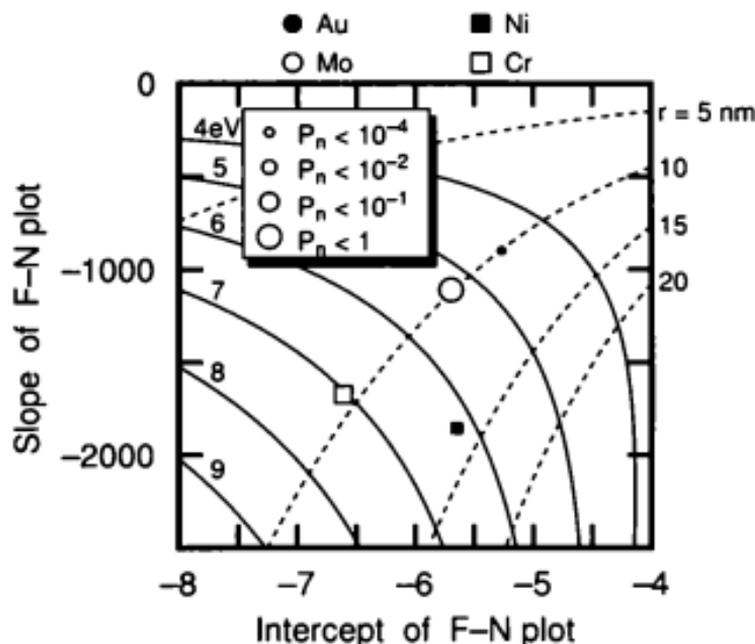


図 2.5: S-K チャート上に各エミッタの安定性をプロットの大きさで表示した例。プロットが小さいほど雑音電力が小さく安定であることを示している

られているところを述べた。また、安定性向上のための指針を得るに先立ってエミッタの評価方法が重要であるという観点から、電子放出特性の評価方法について述べた。電流電圧特性の評価には筆者が提案した S-K チャートを用いる。これにより F-N プロットの切片傾きからエミッタの仕事関数や曲率半径の相対的な比較ができる。また、安定性は雑音電力を計算することで定量的に評価する。さらに、S-K チャートと雑音電力による評価を組み合わせることで、エミッタ先端の仕事関数や先端曲率半径と安定性の関係を明確にする方法を提案した。

第 3 章、第 4 章では、これらの評価方法を用いて実際に極微小フィールドエミッタの電子放出特性を評価することで、安定性向上のための指針を得る。

## 参考文献

- (1) 伊藤順司: 応用物理 59 (1990) 164.
- (2) 後藤康仁, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三: 粒子線技術開発定例研究会資料集, 石川順三 (編), 京都, 1997 (アイオニクス, 東京, 1998) p. 25.
- (3) K. Yokoo: J. Vac. Soc. jpn. 32 (1989) 63 [in Japanese].
- (4) R. H. Fowler and L. W. Nordheim: Proc. Roy. Soc. of London A119 (1928) 173.
- (5) R. H. Good jr and E. W. Müller: *Handbuch der Physik*, ed. S. Flügge, (Springer-Verlag, Berlin, 1956) p. 176.
- (6) R. E. Burgess, H. Kromer and J.M.Houston: Phys. Rev. 90 (1953) 515.
- (7) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg: J. Appl. Phys. 47 (1976) 5248.
- (8) Ch. Kleint: Surf. Sci. 200 (1988) 472.
- (9) Ch. Kleint: Surf. Sci. 25 (1971) 394.
- (10) Ch. Kleint, R. Meclowski and R. Blaszczyzyn: Surf. Sci. 70 (1978) 151.
- (11) R. Gomer: Surf. Sci. 38 (1973) 373.
- (12) Ch. Kleint and H. J. Gasse: Z.Naturforsch. 15a (1960) 87.
- (13) R. DiFoggio and R. Gomer: Phys. Rev. B25 (1982) 3490.
- (14) J.R.Chen and R.Gomer: Surf. Sci. 79 (1979) 413.
- (15) S. Yamamoto, S. Hosoki, S. Fukuhara and M. Futamoto: Surf. Sci. 86 (1979) 734.
- (16) 平野貴之: 極微小シリコンフィールドエミッタの電界放出電流の安定化と制御に関する研究, 博士論文, (筑波大学, 1997).
- (17) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, M. Nagao and K. Inoue: J. Vac. Sci. & Technol. B 11 (1993) 403.
- (18) J. Ishikawa, H. Tsuji, K. Inoue, M. Nagao, T. Sasaki, T. Kaneko and Y. Gotoh: Jpn. J. Appl. Phys. 32 (1993) L342.

## 第 3 章

# 極微小フィールドエミッタの安定性を決定する要因

### 3.1 はじめに

前章で述べたように、これまでの清浄表面を用いたフィールドエミッタの研究<sup>1-4)</sup>から、フィールドエミッタの電流変動はエミッタ表面と残留ガス粒子の相互作用によって生ずることがわかってきた。ところが、極微小フィールドエミッタはその微細さゆえに通常、薄膜プロセスで作製される場合が多い。また、絶縁層やゲート電極が一体となった構造のため、清浄化のためにエミッタを高温に加熱することが困難になる。このため、これまでの単結晶材料の清浄表面を使ったようなフィールドエミッタの研究から得られた知見がそのまま活かせるかどうかは疑問である。したがって、電子放出の安定性を向上させるためには、実際の極微小フィールドエミッタを用いて残留ガスがどのような影響をおよぼすのかを調べ、理解する必要がある。それを理解した上で、残留ガスの影響を受けにくいエミッタを作製するための指針を得る必要がある。

本章では、実際の極微小フィールドエミッタの動作特性から安定性を向上させるための指針を得る目的で、Ni を蒸着したフィールドエミッタを作製し電極間隔を  $\mu\text{m}$  程度に設定することで極微小フィールドエミッタを模し、超高真空中およびガス雰囲気中の電子放出特性を測定する。両者の特性を比較することで残留ガスがエミッタ表面におよぼす影響を詳細に調べることができる。その結果からエミッタ表面の持つ物性のうち安定性を大きく左右する要因は何であるのかを見極めていく。

### 3.1.1 本研究の位置づけ

井上<sup>7)</sup>は本研究と同様の方法で Au, Ag, Cu, Al, Mo, Cr, Pt, Ni の 8 種類の金属蒸着エミッタを作製し、その超高真空中での電子放出の安定性を比較することで次のような結果を得ている。

1. 蒸着膜のエミッタの場合も、電子放出の不安定性の主な原因は残留ガス粒子の吸着による仕事関数の変動である。
2. Au が 8 種類の金属材料の中では最も安定であり、残留ガス粒子に対するエミッタ材料の吸着のしにくさが安定性に寄与している。

この結果は、清浄化処理を行わない場合は、表面が不活性な材料が電子放出の安定性の面で優れているということを示しており、安定性向上のための指針の一つとして参考にすべき点も多い。しかしながら、井上の結果は超高真空中の電子放出特性の議論のみであり、残留ガスの影響を詳細に調べているとは言いがたい。また、電子放出面の物性と安定性の関係については表面の活性度以外については言及していない。これは、エミッタ材料を変えてしまうと、仕事関数、融点、表面の活性度など様々な物性が変化してしまうため、これらの物性と電子放出の安定性との関係を把握するのが困難になるためである。そこで、本研究では金属材料としては井上が Au の次に安定であることを示した Ni だけに限定し、その電流電圧特性と電子放出の安定性を詳細に調べることで、電子放出の安定性を左右する要因は何であるのかを見極めていくことを目指す。さらに、測定真空槽にガスを導入し、その導入したガスの種類と電子放出特性の変化を調べることで、残留ガスの影響をより詳細に調べることができる。その結果からも電子放出の安定性を左右する要因についての知見を得ることができるものとする。このように、ガスを導入した雰囲気での電子放出特性を調べる必要があるため、イオン衝撃の多いガス雰囲気中ではスパッタリング率の高い Au を用いると、すぐにエミッタが破壊され特性の測定ができないなどの問題があると考えられる。したがって本研究では、スパッタリング率が比較的低く、Au の次に安定であるとされる Ni をエミッタ材料として選んだ。

## 3.2 Ni 蒸着ニードル型エミッタの作製と電子放出特性の測定方法

本節では、極微小フィールドエミッタと同様の状況での電子放出特性を評価するための Ni 蒸着ニードル型エミッタの作製方法について述べ、電子放出特性の測定方法、特性評価のための方法について述べる。

### 3.2.1 Ni 蒸着ニードル型エミッタの作製

実際の極微小フィールドエミッタの作製には、構造が極微細であることから主に真空蒸着やスパッタリングなどの成膜法が用いられることが多い<sup>8,10)</sup>、したがって極微小フィールドエミッタの評価のためには、薄膜からの電子放出特性を評価する必要がある。また、電子放出特性は基本的には材料の表面の性質のみで決定されると思われる。したがって、本研究では W 線を電解研磨により先鋭化し、その基体に金属を蒸着することでエミッタを作製した。蒸着する金属には Ni を用いた。Ni は金属蒸着ニードル型エミッタの中では比較的安定な特性を示すものの一つである<sup>7,11)</sup>。

W 基体は 0.1mmφ の細線を直流電解研磨<sup>12)</sup>により先端を先鋭化した後、直流研磨により形成される酸化膜<sup>13)</sup>を除去するために先端を 30ms の時間だけ交流電解研磨をすることで作製した。電解研磨の条件を表 3.1 にまとめる。次に、W 基体に吸着した H<sub>2</sub>O や Na を除去するために真空中で 900°C 程度に加熱し、その後エミッタ材料 (Ni) を蒸着した。900°C における Na の蒸気圧は 10<sup>5</sup>Pa 以上であり<sup>14)</sup>、この程度の加熱で Na は除去できる。Ni の蒸着中も水分子などの不純物の再付着を軽減する目的で 300°C 程度に保持した。蒸着金属の厚さは約 40nm である。作製したエミッタ先端は走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope : SEM) により確認し、先端曲率半径は Ni 蒸着前で 30nm 程度、蒸着後で 45~60nm であることを確認した。蒸着時のガス圧力は 10<sup>-4</sup> Pa である。

表 3.1: W 基体作製のための電解研磨条件

	研磨液	印加電圧	エッチング時間
直流電解研磨	2.5N NaOH	DC 10V	先端切断後 1ms で遮断
交流電解研磨	2.5N NaOH	AC 1kHz 10V	30ms

### 3.2.2 電子放出特性の測定方法

作製したNi蒸着エミッタは一旦大気中に取り出した後、測定真空槽に装填し超高真空中および、ガス雰囲気中における電子放出特性を測定した。電子放出の測定には図3.1に示すように、エミッタとコレクタからなる二極管構造を用い、エミッタコレクタ間隔はマイクロメーターとピエゾ素子で $1.5\mu\text{m}$ に制御した。コレクタにはNiを蒸着したSi基板を用いた。通常、フィールドエミッタは電子放出開始直後は非常に不安定であるが、超高真空中で長時間電流を放出させることで次第に安定になってくる<sup>15,16)</sup>。このように長時間電子放出させることをエージングという<sup>17)</sup>。本研究でのエミッタの電子放出特性の測定は、

1. 超高真空中でのエージング
2. 超高真空中での電子放出特性の測定
3. ガス雰囲気中での電子放出特性の測定

の順に行った。超高真空の維持にはスパッタイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプおよび液体窒素トラップを用いた。この時の到達圧力は $10^{-7}$  Paである。また、この時の残留ガスは四重極質量分析器で監視しており、主な残留ガスは $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ である。本研究においてはこの超高真空中で8時間以上のエージングを行った。エージングの後、超高真空中での電流電圧特性と放出電流の安定性を測定する。超高真空中での電子放出特性を測定した後、測定真空槽内に超高純度ガスを導入しガス雰囲気での電子放出特性を測定する。導入したガスはAr、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ の3種類である。また、ガスの純度はArが99.5%、 $\text{O}_2$ は99.999%、 $\text{N}_2$ は99.9999%である。ガス雰囲気での電子放出特性の測定は、次のようにして行った。超高真空中から一旦ガスを $10^{-6}$  Paまで導入し電流電圧特性と安定性を測定する。そしてその後さらにガスを導入して $10^{-5}$  Paにおける電子放出特性を測定する。このように徐々にガスを導入していき各ガス圧力における電子放出特性を測定する。電子放出特性を測定したガス圧力は $10^{-6}$ 、 $10^{-5}$ 、 $10^{-4}$  Paである。ガス圧力の測定にはロードイオンゲージを用い、各ガス雰囲気に応じて感度係数による補正を行った。

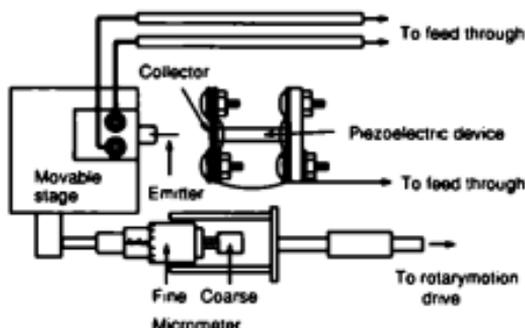


図 3.1: ニードル型エミッタの測定系

### 3.3 Ni 蒸着ニードル型エミッタの超高真空中における電子放出特性

3.2.2節で述べた方法で Ni 蒸着ニードル型エミッタの超高真空中およびガス雰囲気中の電子放出特性を測定した。本節では超高真空中での特性について述べ電子放出の安定性を左右する要因について考察する。

#### 3.3.1 超高真空中における電流電圧特性

超高真空中での Ni 蒸着ニードル型エミッタの電子放出の測定は9つのサンプルについて行った。しかしながら、これらのエミッタの特性は同じ材料を用い同じ方法で作製しているにも拘らずある程度ばらつきがある。その中で動作電圧が比較的低いもの (Emitter A)、中間的なもの (Emitter B) および高いもの (Emitter C) の特性を図 3.2 に示す。図では (a) が線形プロット、(b) がそれを F-N プロットにしたものである。このように同じ材料で作製したエミッタであっても動作電圧が倍程度異なっている。動作電圧にはばらつきがあるものの、図 3.2(b) に示すように F-N プロットはいずれのエミッタもよい直線性を示した。この程度直線性を示せば 2.3項で述べた S-K チャートによる評価が可能である。S-K チャート上に特性をプロットすることで動作電圧のばらつきが仕事関数のばらつきによるものか、先端曲率のばらつきによるものであるのかを判断できる。Ni 蒸着エミッタの F-N プロットから切片傾きをもとめ S-K チャート上にプロットしたものを図 3.3 に示す。

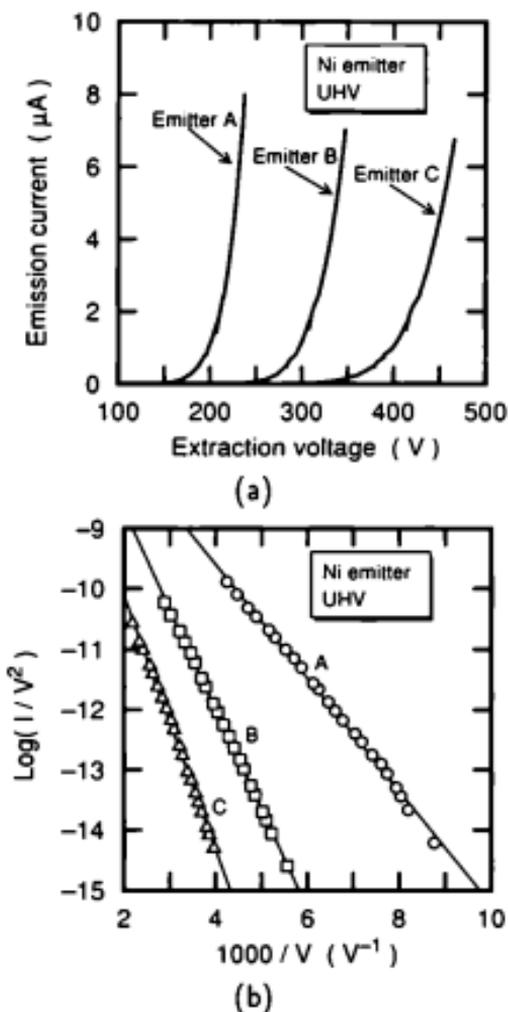


図 3.2: Ni 蒸着ニードル型エミッタの電流電圧特性の例

- (a) 線形プロット  
 (b) F-N プロット

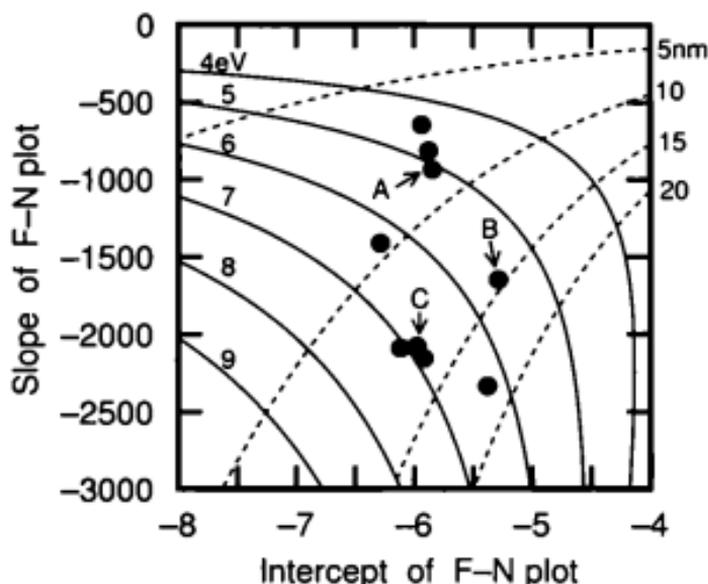


図 3.3: Ni 蒸着ニードル型エミッタの電子放出特性 (S-K チャート)

この図は9つのサンプルの特性を示しており、その中で図 3.2 で示した Emitter A, B, C の特性にはそれぞれ A, B, C と記した。2.3.1項でも述べたように、S-K チャート上の曲線から仕事関数の絶対値を求めることは意味をなさないが、電子放出特性の違いが仕事関数の違いであるのか、エミッタ形状の違いであるかを判断することができる。図 3.3 から、エミッタの動作電圧の違いは主に仕事関数の違いであることがわかる。また、今回測定した Ni 蒸着ニードル型エミッタの特性は実効仕事関数の値が 5, 6, 7eV の曲線に沿う 3つのグループに分類することができる。このように仕事関数が異なるのは、エミッタ材料である Ni を蒸着した後に一旦大気中に取り出すことが影響していると考えられる。すなわち、大気中に取り出した際に表面が酸化されるが、その酸化の程度に差があるために仕事関数が変動するものと考えられる。

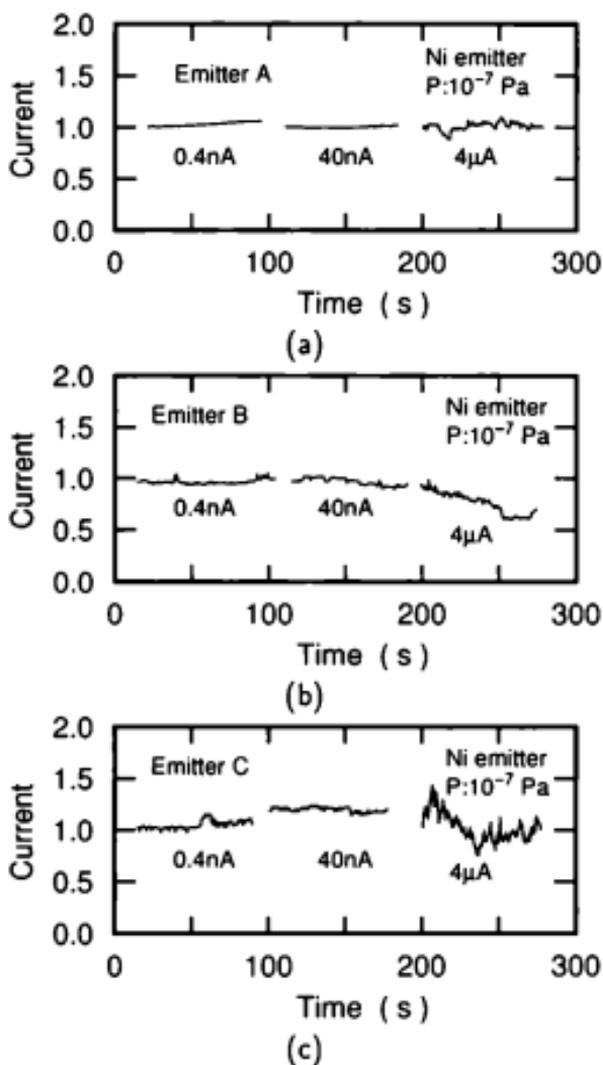


図 3.4: Ni 蒸着ニードル型エミッタの電流変動

- (a) Emitter A 動作電圧が低いもの
- (b) Emitter B 動作電圧が中間的なもの
- (c) Emitter C 動作電圧が高いもの

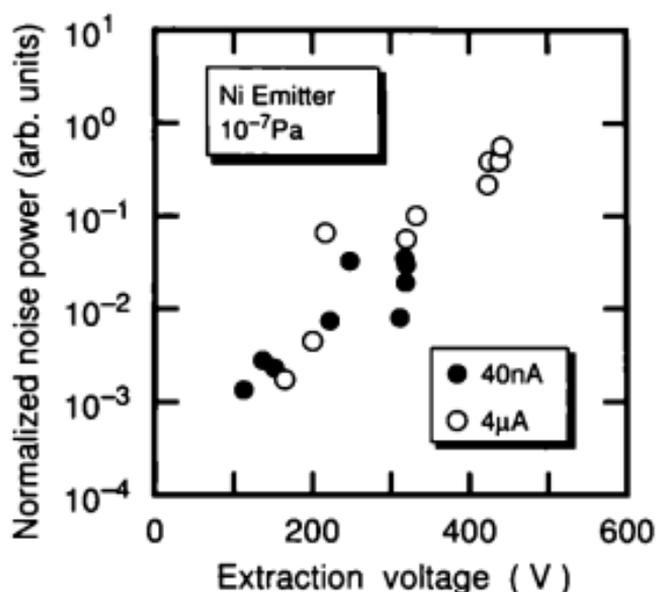


図 3.5: 動作電圧と放出電流の安定性の関係

### 3.3.2 超高真空中における電子放出の安定性

次に、Ni 蒸着ニードル型エミッタの電子放出の安定性について述べる。図 3.2 に示した Emitter A, B, C の電流変動を図 3.4(a), (b), (c) にそれぞれ示す。図にはそれぞれ平均電流が 0.4 nA, 40 nA, 4 μA の時の電流変動を示した。これらの図からわかるようにフリッカ雑音は電流の増加とともに大きくなる傾向を示す。また、同じ平均電流でも Emitter A, B, C のようにエミッタによって安定性は異なる。電子放出の安定性を定量的に議論するために、このような電流変動から雑音電力を計算した。平均電流が 40 nA および 4 μA のときの雑音電力を図 3.5 に示す。横軸にはそのときの印加電圧を示している。印加電圧がエミッタによって異なっているのは 3.3.1 項ですでに述べたが、図 3.5 から放出電流の安定性もエミッタによって大きく異なっていることが明確にわかる。また、安定性は動作電圧に強く依存しており、動作電圧が低いものほど安定に電子放出できることがわかる。次項ではこれらの電流電圧特性と安定性との関係について議論する。

### 3.3.3 電流電圧特性と安定性の関係

ここでは、図 3.5 で示した電子放出の安定性の動作電圧に対する依存性が何に起因するのかについて考察する。エミッタの動作電圧を決定するのは仕事関数と形状である。そこで、エミッタの仕事関数や形状が電子放出の安定性に影響をおよぼすのかをみるため S-K チャート上でのプロットの位置と雑音電力の関係をみる。図 3.6(a)-(c) は各エミッタの電子放出特性の S-K チャート上での位置と 0.4nA、40nA、4 $\mu$ A 放出時の雑音電力の関係をそれぞれ示している。この図では、プロットの記号が小さいほど雑音電力が小さく安定であることを示している。各プロットの記号の示す雑音電力の範囲は図中の表に示した。この図から、いずれの電流領域でも仕事関数が高いエミッタほど雑音電力が高い傾向にあることがわかる。一方、雑音電力の曲率半径に対する依存性は明確ではない。このように、電子放出の安定性は仕事関数に依存していると考えられる。安定性の仕事関数依存性については 3.5 節でさらに詳しく考察する。

## 3.4 ガス雰囲気中における電子放出特性

前節では、超高真空中における電子放出特性を測定し、その電子放出特性から安定性を左右する大きな要因として仕事関数が増えらることを示した。本節では、残留ガスが電子放出特性におよぼす影響をより詳細に調べるために超高真空での電子放出特性の測定に続き、測定真空槽内に高純度ガスを導入しそのガス雰囲気での電子放出特性を測定した。導入したガスは Ar、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> である。ここでは、各ガス雰囲気でのガス圧力の増加とともに電子放出特性がどのように変化したかを述べる。また、その結果から S-K チャートを用いた電子放出特性の評価が妥当であるかどうかについても述べる。

### 3.4.1 ガス雰囲気中における電子放出特性の変化

図 3.7 に各ガス雰囲気においてガス圧力とともにエミッタの動作電圧がどのように変化したかを示す。ただし、この図では動作電圧を 40nA を放出させるのに必要な印加電圧と定義している。また、エミッタによって動作電圧にはばらつきがあるので、超高真空での動作電圧で規格化した。いずれのガスを導入した場合も  $10^{-6}$  Pa までは動作電圧はほとんど変化しない。導入するガスによって、動作電圧が変化するガス圧力が異なっている。O<sub>2</sub> ガスを導入した場合は  $10^{-5}$  Pa から徐々に動作電圧が上昇し、Ar ガスを導入した場合は  $10^{-3}$  Pa まではほとんど変化がみられず、 $10^{-4}$  Pa で急激に動作電圧が上昇する。N<sub>2</sub>

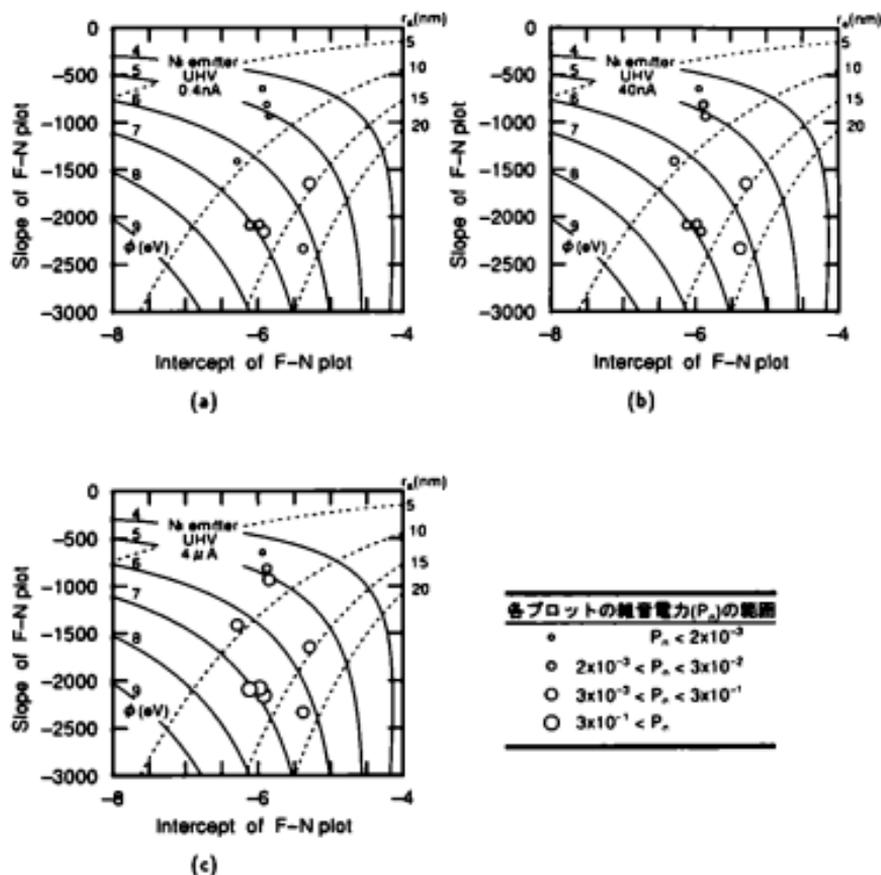


図 3.6: S-K チャート上での位置と各放出電流量における雑音電力の関係

- (a) 0.4nA 放出時  
 (b) 40nA 放出時  
 (c) 4μA 放出時

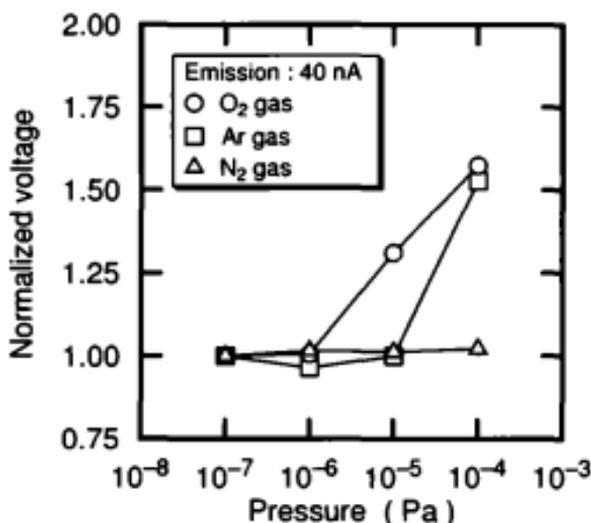


図 3.7: ガス圧力と動作電圧の関係 (40nA 放出時)

雰囲気では動作電圧の変化はほとんどみられなかった。

次にガス雰囲気における電流変動について述べる。3.3節でも示したように超高真空中においてもある程度安定性にばらつきがあるため、ガス雰囲気での電流変動の評価の際には超高真空中での安定性が図 3.4(a) で示した程度の比較的安定なエミッタを選んで行った。図 3.8(a)–(c) にそれぞれ O<sub>2</sub>、Ar、N<sub>2</sub> ガス雰囲気 10<sup>-5</sup> Pa での Ni 蒸着エミッタの電流変動の典型的な例を示す。図からわかるように、O<sub>2</sub> ガス雰囲気ではフリッカ雑音が支配的であるが、N<sub>2</sub>、Ar 雰囲気においてはステップ・スパイク状雑音が支配的である。このように雰囲気ガスの種類によって支配的な雑音の種類が異なるが本研究においてはフリッカ雑音に注目して議論する。

2.3節で述べたようにフリッカ雑音は雑音電力を計算することで評価した。フリッカ雑音は低電流領域においては雰囲気ガスの種類および圧力に依存した。放出電流量が 0.4nA 時の雑音電力と雰囲気ガス圧力の関係を図 3.9 に示す。雑音電力は超高真空中での値で規格化し、ガス圧力の上昇に伴う変化分として表示している。いずれのガス雰囲気の場合もガス圧力の上昇にともない雑音電力は増加するが、ガス種の違いによる増加傾向の違いが

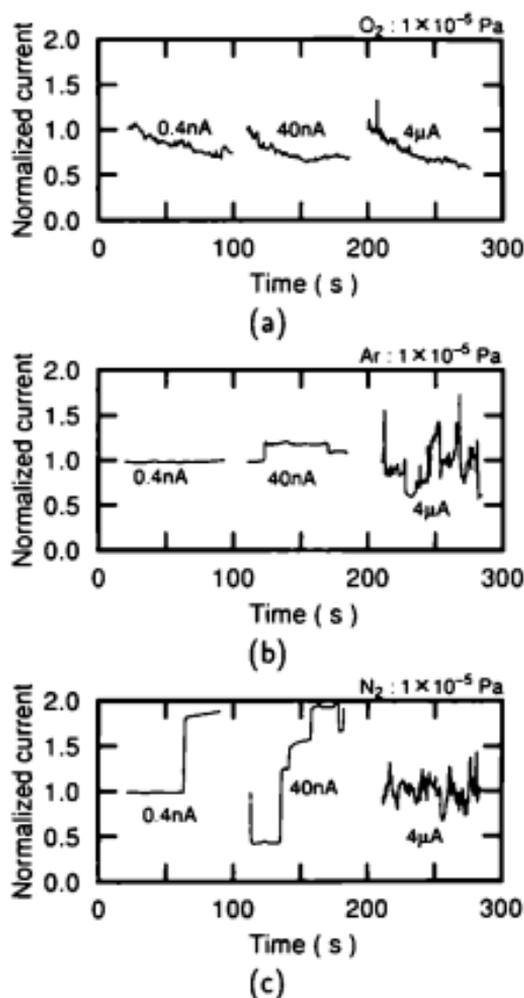


図 3.8: ガス雰囲気における Ni 蒸着ニードル型エミッタの電流変動の例

- (a)  $O_2$  雰囲気  $10^{-5}$  Pa
- (b) Ar 雰囲気  $10^{-5}$  Pa
- (c)  $N_2$  雰囲気  $10^{-5}$  Pa

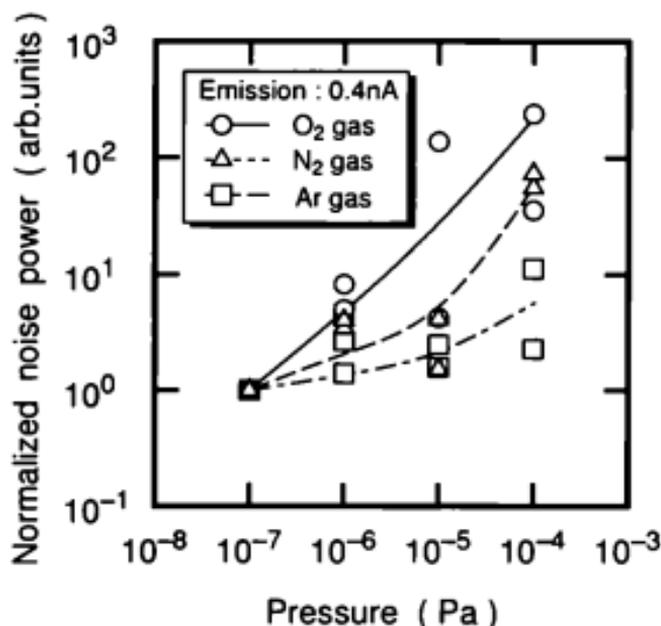


図 3.9: 雑音電力と雰囲気ガス圧力の関係 (平均電流 0.4nA 時)

みられる。 $\text{O}_2$  雰囲気においては雑音電力、すなわちフリッカ雑音はガス圧力の増加と共に比例関係に近い割合で増加している。それに対し Ar 雰囲気においてはガス圧力の増加に対するフリッカ雑音の増加はかなり小さい。このように低電流領域において、導入したガスによってフリッカ雑音の程度が異なるということはこれらの雰囲気ガスがフリッカ雑音の増加に寄与していることを示している。

雑音電力は放出電流量にも依存した。ガス圧力が  $10^{-5}$  Pa におけるエミッタから放出される電流量と雑音電力の関係を図 3.10 に示す。いずれのガス雰囲気においても電流の増加とともに雑音電力も増加する。また、nA 程度の低電流領域ではガスの種類によって雑音電力の違いが明確にみられるが、 $\mu\text{A}$  程度の大電流領域になるとガスの種類に関わらず雑音電力はほぼ同程度になる。この結果は  $\mu\text{A}$  程度の大電流領域と nA 程度の低電流領域ではフリッカ雑音の原因が異なることを示唆していると考えられる。nA 程度の低電流領

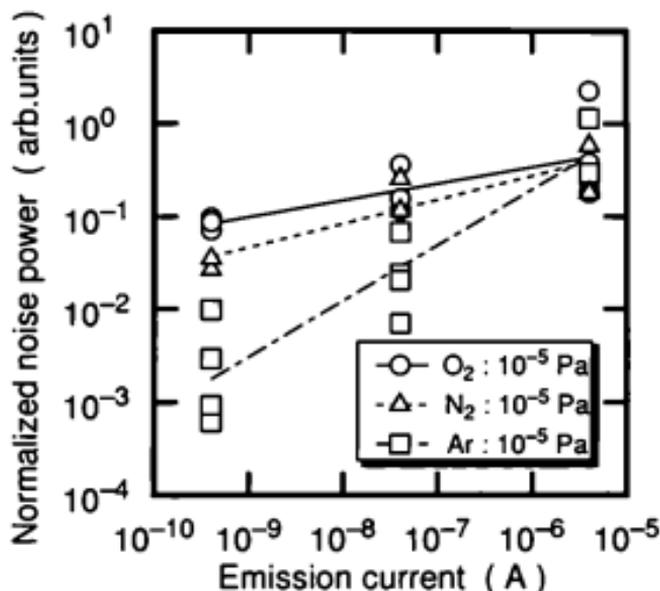


図 3.10: ガス雰囲気  $10^{-5}$  Pa における放出電流量と雑音電力の関係

域ではフリッカ雑音が雰囲気ガス種に依存するという事は、フリッカ雑音の原因がそれらのガス粒子の吸着・脱離に起因していると考えられる。しかも、最も活性な  $O_2$  雰囲気で雑音電力が大きく、不活性な Ar 雰囲気で雑音電力が小さいことから、これら雰囲気ガスの吸着確率が雑音電力の程度に寄与していると考えられる。ところが、 $\mu A$  程度の大電流領域では雑音電力が雰囲気ガス種に依存しないことから雰囲気ガスの寄与は小さいと考えられる。

次に、この原因について考える。F-N プロットの切片傾きから式(2.8)を用いて電子放出面積を求めると表3.2のようになる。個体によって多少ばらつきがあるが、およそ  $10^{-12} \sim 10^{-11} \text{cm}^2$  のオーダーである。この面積から  $4 \mu A$  の電流が放出されているとすると電流密度は  $10^6 \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  程度になる。この程度の電流密度になるとエミッタ先端の温度はかなり上昇していると考えられる。この温度上昇と電子放出のための強電界によってエミッタ先端の原子がマイグレーションを起こすようになると考えられる。大電流領域で

表 3.2: 電子放出面積

エミッタ	放出面積 (cm <sup>2</sup> )
D (O <sub>2</sub> )	$1.1 \times 10^{-11}$
E (Ar)	$1.8 \times 10^{-12}$
F (N <sub>2</sub> )	$6.4 \times 10^{-12}$

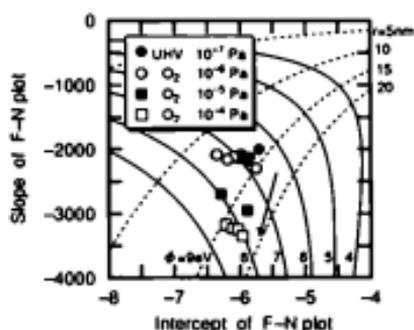
は、この先端原子のマイグレーションがフリッカ雑音の原因になっていると考えられる。

### 3.4.2 残留ガスが電子放出特性におよぼす影響

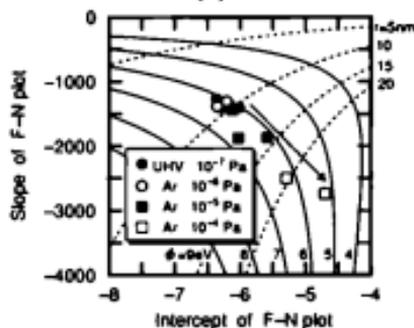
3.4.1項で述べたようにガス圧力の増加とともにエミッタの動作電圧が上昇した。この動作電圧の変化はエミッタ先端の形状の変化か、エミッタ表面の仕事関数の変化による。しかしながら、動作電圧だけではいずれが主要な原因であるかを特定することは困難である。そこで、ガス圧力の上昇とともに電子放出特性がどのように変化するかをS-Kチャートで確認した。各ガス雰囲気における、ガス圧力の上昇に伴う電子放出特性の変化をS-Kチャート上にプロットしたものを図3.11に示す。(a)はO<sub>2</sub>雰囲気、(b)はAr雰囲気、(c)はN<sub>2</sub>雰囲気における特性の変化を示す。図中の●が超高真空( $10^{-7}$  Pa)での電子放出特性をあらわし、以下、○が $10^{-6}$  Pa、■が $10^{-5}$  Pa、□が $10^{-4}$  Paでの電子放出特性をあらわす。図の矢印で示したように、導入するガスの種類によって、S-Kチャート上でのプロットの位置の変化する向きが異なることがわかる。O<sub>2</sub>雰囲気においてはガス圧力の上昇とともに、やや左下に特性が変化することになる。Ar雰囲気においては右下に変化する。N<sub>2</sub>雰囲気では若干左下に変化している。

S-Kチャート上でのプロットの動きから、O<sub>2</sub>雰囲気においてはガス圧力の上昇とともにエミッタ表面の仕事関数が増加していると考えられる。したがって、O<sub>2</sub>雰囲気での動作電圧の上昇は仕事関数の増加が主な原因であると考えられる。O<sub>2</sub>雰囲気においてフリッカ雑音の増大が著しいという結果を考慮するとエミッタ先端付近の酸素の吸着が激しく、また、高電流密度によるエミッタ先端の加熱もあってエミッタ表面が酸化されたのではないかと考えられる。

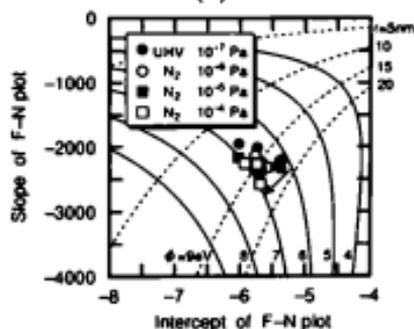
Ar雰囲気においては仕事関数の変化はほとんどなくエミッタ先端の曲率半径の増大傾向が見られる。図3.7にみられる急激な動作電圧の上昇はエミッタ先端の曲率半径が大きくなったためであると考えられる。この先端形状の劣化はエミッタから放出された電子によってイオン化したArがエミッタに衝突し先端形状が変化したためであると考えられる。



(a)



(b)



(c)

図 3.11: ガス雰囲気におけるガス圧力の上昇に伴う電子放出特性の変化の様子 (S-K チャート)。 (a)  $O_2$  雰囲気。 (b)  $Ar$  雰囲気。 (c)  $N_2$  雰囲気

図 3.8(b) の  $4\mu\text{A}$  時の電流変動に大きなスパイク状雑音が見られることから、イオン衝撃の頻度が高いことがわかる。

$\text{N}_2$  雰囲気においてはわずかな仕事関数の増加が見られるのみである。図 3.9 に示したように、 $\text{N}_2$  雰囲気においては  $10^{-5} \text{ Pa}$  から  $10^{-4} \text{ Pa}$  にかけてフリッカ雑音の増加が激しく、吸着粒子の増加が著しいと考えられる。したがって、S-K チャート上でみられる仕事関数のわずかな増加は、エミッタ表面への  $\text{N}_2$  粒子の吸着によるものと考えられる。

### 3.4.3 切片-傾き (S-K) チャートによる評価の妥当性

以上見てきたように、S-K チャートを用い、雑音の定量的な評価を組み合わせることでエミッタ先端での残留ガスの影響などの現象をよく説明することができる。このことは、逆に S-K チャートを用いて仕事関数等の評価を行うことが妥当であると示している。3.3節で S-K チャートを用いて仕事関数を評価し、仕事関数と電子放出の安定性が関係していると思われることを述べたが、その際の仕事関数の評価は妥当であると示される。

## 3.5 エミッタの仕事関数と電子放出の安定性の関係

3.3.3項での S-K チャートによる解析の結果、電子放出の安定性はエミッタの仕事関数に依存するという傾向が見られた。ここでは、電子放出の安定性が仕事関数に依存すると考えることが妥当であるかどうかを Fowler-Nordheim (F-N) の理論に基づいて考察する。

電子放出の不安定性 (雑音)、特に雑音電力で評価しているフリッカ雑音は、エミッタ先端に残留ガス粒子が吸着・脱離することでエミッタ先端の仕事関数変動することによって生じる<sup>3)</sup>。このことは F-N の理論式である式 (2.1) を  $\phi$  で微分することで次のようにあらわすことができる。

$$\frac{dj}{j} = -\frac{d\phi}{\phi} \left( 1 + 0.95 \frac{4\pi\sqrt{2m}}{he} \frac{\phi^{3/2}}{E} + \frac{\sqrt{2}mc^2}{3he_0} \phi^{-1} \right). \quad (3.1)$$

この式の左辺は電流変動を意味し、右辺第一項は仕事関数の変動をあらわしている。すなわち、この式が仕事関数の変動によって電流変動が生じるということを示す式である。ここで、本研究では同じ電流量での雑音電力を比較していることに注目し、異なる仕事関数のエミッタに対し同じ電流量を得るための条件として非常に粗い近似を用いると、

$$E \propto \phi^{3/2}, \quad (3.2)$$

という条件が考えられる。この式はF-Nの式(2.1)において  $\exp$  の前の項の  $E$  に対する依存性が小さいものとして無視することによって得られるものである。

次に残留ガス粒子がエミッタ先端に吸着することで仕事関数が変動する効果について考える。残留ガス粒子の吸着による仕事関数の変動は吸着することそのものによる変動と、吸着粒子に強電界が印加されることによって分極を生じ、その分極による仕事関数の変動がある。電界放出の場合エミッタ先端には強電界が印加されているため後者による仕事関数の変動の影響が大きいと考えられる。後者の仕事関数の変動は次のように書ける<sup>18)</sup>。

$$\Delta\phi = \frac{eN\alpha_p E}{\epsilon_0} \quad (3.3)$$

ここに、 $N$  は単位面積当りの分極を生じている吸着粒子の数 ( $\text{m}^{-2}$ )、 $\alpha_p$  はその分極率 ( $\text{F}\cdot\text{m}^2$ )、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率 ( $\text{F}\cdot\text{m}^{-1}$ ) である。

ここで、本研究において使用したエミッタは同じ材料ですべて同様の作製方法で作製しており、全く異なる材料のエミッタ同士を比較する場合と比べてエミッタ表面の粒子の吸着確率等のばらつきは少ないと考えられる。また、吸着する粒子の種類も同様であると考えられる。すなわち、式(3.3)における  $N$  や  $\alpha_p$  は各エミッタでさほど違いがないと考えられる。そこで、式(3.3)の  $\Delta\phi$  を式(3.1)の  $d\phi$  として代入し、 $N$  や  $\alpha_p$  を定数と見なし、式(3.2)を考慮することで電流の変動は次のようになる。

$$\left| \frac{dj}{j} \right| \propto \sqrt{\phi} \quad (3.4)$$

雑音電力  $P_n$  は電流変動の2乗に比例するので

$$P_n \propto \phi \quad (3.5)$$

なる関係がある。すなわち、雑音電力はエミッタの仕事関数に比例して増加することになる。

この式の導出過程を定性的に説明すると次のようになる。異なる仕事関数を持つエミッタを比較する場合、仕事関数の高いエミッタは同じ電流量を放出させるためにそれだけ高い電界が必要となる。エミッタ先端に印加される電界が高いほどエミッタに吸着している粒子の分極が大きくなり、式(3.3)によりそれだけ仕事関数の変動も大きくなる。したがって、仕事関数の高いエミッタは電流変動も大きくなる。ただし、これが成り立つのはエミッタ先端への粒子の吸着確率や、吸着粒子の種類が同様である場合である。エミッタの曲率半径の違い、動作電圧の違いになるのでイオン衝撃が問題となる場合には影響が

ある。しかし、同じ電流を放出させるためのエミッタ表面に印加される電界強度は変わらないので、フリッカ雑音の程度には影響がない。

図 3.5 に示すように、実際には雑音電力は二桁程度変化している。式 (3.5) であらわされる関係は実験結果にみられるほど仕事関数に対する強い依存性を示すものではないが、上記のような非常に粗い見積もりでも実験結果を定性的に示すことができる。すなわち、電子放出の安定性がエミッタの仕事関数に依存していると考えられることは、妥当であることがこの考察から示された。

ここで得られた結果は仕事関数が低いほど電子放出も安定であるというものである。しかしながら、一般には仕事関数の低い材料(アルカリ金属等)は化学的に活性であり、そのような材料を用いて仕事関数を下げても、エミッタ表面への粒子の吸着確率が増大してしまうため安定性向上にはつながらない。しかし、エミッタ表面の活性度などの物性を大きく変えることなく仕事関数を制御し減少させることができれば安定性を向上させることが可能であると言える。

### 3.6 まとめ

本章では、極微小フィールドエミッタの電子放出の安定性向上のための指針を得る目的で、ニードル型エミッタに金属を蒸着し電極間隔を  $\mu\text{m}$  オーダーで制御することで極微小フィールドエミッタを模し、その超高真空中での電子放出特性、およびガス雰囲気中での電子放出特性を測定した。電子放出特性の評価には S-K チャートを用いることで、仕事関数と先端形状の影響をわけて評価することができた。安定性の評価には雑音電力による定量的な評価を用いた。

ガス雰囲気中での電子放出特性の変化を調べることで、S-K チャートを用いた仕事関数の評価が妥当であることを示した。また、超高真空中での電子放出特性を S-K チャートを用いて解析し、電子放出の安定性と関連づけることで、電子放出の安定性にはエミッタ表面の仕事関数が大きく寄与していることを見いだした。また、Fowler-Nordheim の理論式に、Gomer の示した吸着粒子の影響の効果を導入することで安定性の仕事関数依存性を数式的に示すことに成功した。すなわち、電子放出の安定性が仕事関数に依存することを実験的にも理論的にも示すことができた。

本章で得られた結果は極微小フィールドエミッタを模した単純な系での評価結果である。これは単純な系であるために評価しやすく、エミッタ表面で起っている現象を予測しやすい。しかしながら、実際の極微小フィールドエミッタでも同様に仕事関数が安定性を

大きく左右するかどうか、また、その他に安定性を大きく左右する要素がないのかどうかということについてはさらに見極めていく必要がある。次章では、実際に FED 等の応用に使われるスピント型エミッタを様々なエミッタ材料で作製しその電子放出特性を比較することで、極微小フィールドエミッタの安定性向上のための指針を明確にしていく。

## 参考文献

- (1) Ch. Kleint: Surf. Sci. **25** (1971) 394.
- (2) Ch. Kleint, R. Meclowski and R. Blaszczyzyn: Surf. Sci. **70** (1978) 151.
- (3) R. Gomer: Surf. Sci. **38** (1973) 373.
- (4) Ch. Kleint and H. J. Gasse: Z.Naturforsch. **15a** (1960) 87.
- (5) R. DiFoggio and R. Gomer: Phys. Rev. **B25** (1982) 3490.
- (6) J.R.Chen and R.Gomer: Surf. Sci. **70** (1979) 413.
- (7) 井上和則: 真空マイクロエレクトロニクスのためのコーン型極微 MIS 構造電子源に関する研究, 博士論文, (京都大学, 1996).
- (8) 後藤康仁, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三: 粒子線技術開発定例研究会資料集, 石川順三(編), 京都, 1997 (アイオニクス, 東京, 1998) p. 25.
- (9) 伊藤順司: 応用物理 **59** (1990) 164.
- (10) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg: J. Appl. Phys. **47** (1976) 5248.
- (11) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, M. Nagao and K. Inoue: J. Vac. Sci. & Technol. **B 11** (1993) 403.
- (12) H.Heibner: Optik **63** (1983) 179.
- (13) E. J. Caule and M. Nohen: Can. J. Chem. **31** (1953) 237.
- (14) R. G. Wilson and G. R. Brewer: *Ion Beams with application to ion implantation* (Robert E. Kreiger publishing company, Malabar, 1973) p. 397.
- (15) K.Betsui: *Technical Digest of the 4th Int. Vacuum Microelectronics Conf., Nagahama, 1991* (Business Center for Academic Societies Japan, Osaka, 1991) p. 26.
- (16) D. Liu and R. B. Marcus: J. Vac. Sci. & Technol. **B12** (1994) 672.
- (17) J. Itoh and S. Kanemaru: *Proc. 3rd Symp. Beam Engineering of Advanced Material Syntheses, Tokyo, 1992* (Ionics, Tokyo, 1992) p. 135 [in Japanese].
- (18) R. Gomer: *Field Emission and Field Ionization* (Harvard University Press, Cambridge, 1961) Chap. 2, p. 50.

## 第 4 章

# スピント型エミッタの電子放出特性の金属材料依存性

### 4.1 はじめに

第3章では、Ni 蒸着ニードル型エミッタの電子放出特性の詳細な解析から、エミッタ表面と真空中の残留ガスの相互作用が電子放出の安定性に大きな影響をおよぼしていることを明らかにした。また、エミッタ表面の物性の中でも仕事関数が電子放出の安定性に寄与していることを実験により見だし、理論的にもそれを裏付けた。しかしながら、第3章の実験で用いたニードル型エミッタは真空マイクロエレクトロニクスデバイスを模しているとは言うものの、実際に用いられるデバイスとは異なった構造をしているので、第3章で得られた知見だけでは実際のデバイスの安定化を図れない可能性が出てくる。そこで本章では、実際に真空マイクロエレクトロニクスデバイス<sup>9)</sup>として最も広く用いられているスピント型エミッタ<sup>8)10)</sup>に注目する。種々の金属材料でスピント型エミッタを作製しそれらの安定性を比較評価することで材料の持つ物性、特に仕事関数と安定性の関係を極微小フィールドエミッタにおいても明確にしていく。また、第3章で作製したニードル型エミッタとスピント型エミッタの電子放出特性を比較することで、ニードル型の評価だけでは不十分な点を明らかにしていき、より詳細に安定性を左右する要因を調べる。その結果から安定性向上のための指針を打ち出す。

### 4.2 スピント型エミッタの作製と電子放出特性の測定方法

本研究では真空マイクロエレクトロニクスデバイスとして現在最も広く用いられているスピント型エミッタを取り上げる。スピント型エミッタとは厳密には米国 SRI(Stanford

Research Institute) の Spindt が考案した作製方法<sup>6,7)</sup>で作製したエミッタのことである。図 4.1 で示したように、スピント型エミッタは、電子放出するエミッタ部分と電子を引き出す電圧を印加するためのゲート電極が自己整合的に形成できる。以下にスピント型エミッタの作製方法を説明する。

Spindt が提案したのは Mo をエミッタ材料とした場合のエミッタの作製方法であるが、本研究では電子放出特性を比較するため何種類かの材料でエミッタを作製する必要がある。このため Spindt の提案した方法に若干の工夫を加え、各種材料のエミッタを作製できるようにした。本研究で用いた材料は Mo のほかに、ニードル型では比較的安定な特性を示す<sup>11)</sup>、Au, Ni, Pt の合計 4 種類の材料を用いた。本節では、この 4 種類の材料でスピント型エミッタを作製する方法について述べる。

#### 4.2.1 各種金属材料によるスピント型エミッタの作製

Spindt が提案したスピント型エミッタの作製方法を図 4.1 に示す。この作製方法の詳細は文献<sup>7)</sup>に記載されているので、ここでは簡単にまとめる。

- (a) エミッタ室形成 基板上に絶縁層 ( $\text{SiO}_2$ ) とゲート電極膜 (Mo) を形成し、フォトリソグラフィとエッチングによりゲート電極膜および絶縁層に  $1\mu\text{m}$  程度の穴をあけ、エミッタ室を形成する。
- (b) 犠牲層蒸着 基板を回転させながら斜め  $20^\circ$  から犠牲層 (Al) を蒸着する。
- (c) エミッタ膜蒸着 基板に対し垂直にエミッタとなる金属 (Mo) を蒸着する。この時、堆積する膜厚が増大するとともに、開口径が窄がっていくことを利用してエミッタを形成する。この方法でエミッタ室内にエミッタコーンが自己整合的に形成される。
- (d) 犠牲層除去 ウェットエッチング (HF) により犠牲層から上の部分を除去し、エミッタとして完成する。

ただし、上記の ( ) 内に記した材料は Spindt が論文中に示した材料である。エミッタコーンは上記の工程 (c) で形成されるが、この時に形成されるコーンの形状、特にアスペクト比は材料によって異なる<sup>3,12)</sup>。ここでは、アスペクト比はエミッタコーンが完全に円錐形状であると仮定した場合の底面の直径 ( $D$ ) と高さ ( $h$ ) の比 ( $h/D$ ) で定義する。これは、蒸着粒子が基板に到達したときの粒子のマイグレーションの度合い等で決定されると考えられる<sup>13)</sup>。本研究でエミッタ材料として用いた 4 種類の金属でコーンを形成した場合のア

<sup>1)</sup> 実際にはエミッタ先端は若干丸くなるので実際にはエミッタコーンの高さはこのよりも小さい。

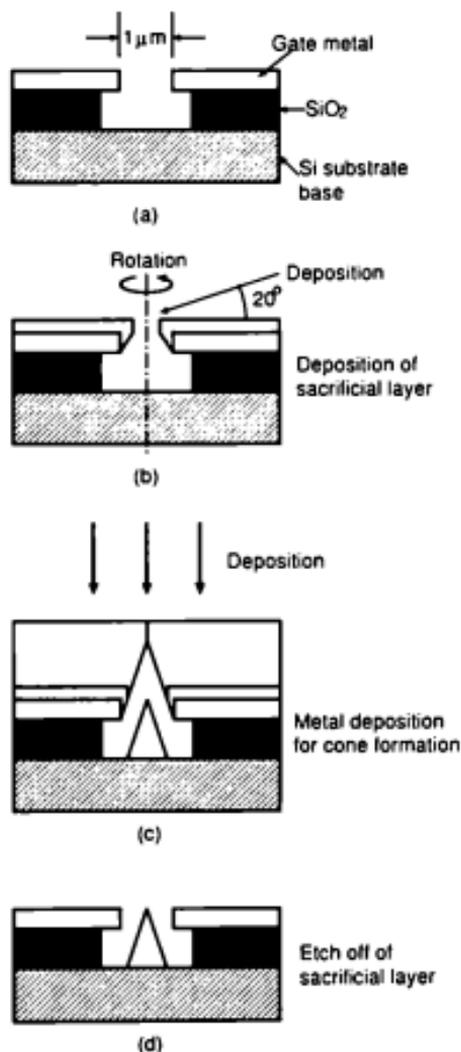


図 4.1: Spindt が提案したスピント型エミッタの作製方法<sup>7)</sup>

表 4.1: エミッタ材料とコーンのアスペクト比

エミッタ材料	アスペクト比
Au	2.4
Ni	2.3
Pt	1.9
Mo	1.3

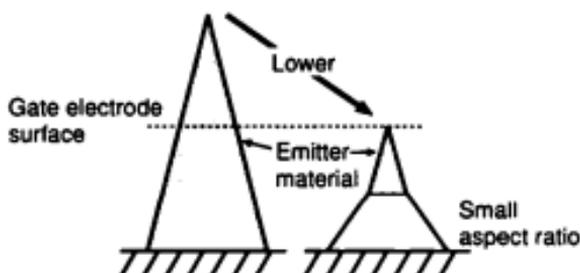


図 4.2: エミッタの高さを調節する方法. アスペクト比の異なる複数の材料を連続的に蒸着することで高さをゲート電極表面の位置に合わせる

アスペクト比は予備実験により表 4.1 のようになることがわかった。このように材料によってアスペクト比が異なると、同じゲート開口径でエミッタを作製した場合、材料によってエミッタの高さがまちまちになり電子放出特性の比較評価に適さない。さらに、ゲート電極からエミッタコーンがあまり突出しているとエミッタ先端に電界集中が起きにくくなり、電子放出が望めない可能性もある。そこで、本研究では、図 4.2 に示すようにアスペクト比の異なる材料を連続して蒸着することでエミッタコーンの高さを調整した。エミッタコーンの高さは、ゲート電極表面とエミッタ先端の高さが一致する高さとした。

つぎに、本研究において実際に作製したスピント型エミッタの各部の材料および条件を述べる。絶縁層には化学的気相成長法で成膜した  $\text{SiO}_2$  を用いた。  $\text{SiO}_2$  膜の厚さは 600nm である。ゲート電極には  $\text{SiO}_2$  との密着性を考慮して  $\text{MoSi}_2$  を用いた。ゲート電極の厚さは 300nm である。また、エミッタ開口径は約  $1\mu\text{m}$  とし、絶縁層の  $\text{SiO}_2$  はゲート開口径よりさらに横方向に 300nm エッチングした。このあと、犠牲層を蒸着するのでエミッタコーン蒸着時のゲート開口径は約 650nm となる。エミッタ蒸着に際しては上述したようにアスペクト比の異なる材料を用いて高さを調節した。Mo に関してはアスペクト比が低

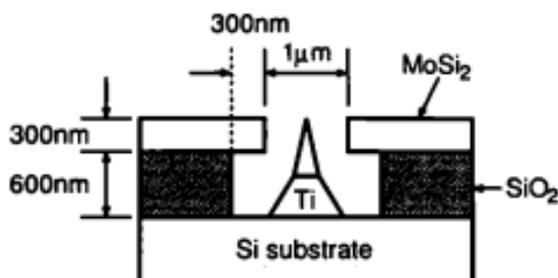


図 4.3: 本研究で作製したスピント型エミッタ各部の寸法

表 4.2: エミッタ蒸着条件

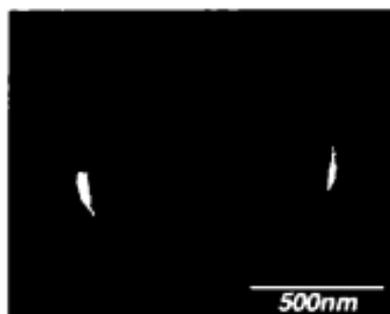
エミッタ材料	蒸着層	各層の厚さ		
		第一層	第二層	第三層
Au	Au / Ti	Ti:0.36 $\mu$ m	Au:1.2 $\mu$ m	—
Ni	Ni / Ti	Ti:0.40 $\mu$ m	Ni:1.1 $\mu$ m	—
Pt	Pt / Ni / Ti	Ti:0.41 $\mu$ m	Ni:0.29 $\mu$ m	Pt:0.60 $\mu$ m
Mo	Mo / Ni	Ni:0.25 $\mu$ m	Mo:1.1 $\mu$ m	—

いので、アスペクト比の高いNiを用いた。アスペクト比の高いAu, Ni, Ptに対しては、よりアスペクト比の低いTi(アスペクト比:0.8)を用いた。本研究で作製したスピント型エミッタ各部の寸法を図4.3に、エミッタ蒸着条件を表4.2にまとめておく。本研究ではエミッタはアレイではなく、1チップのものを作製した。

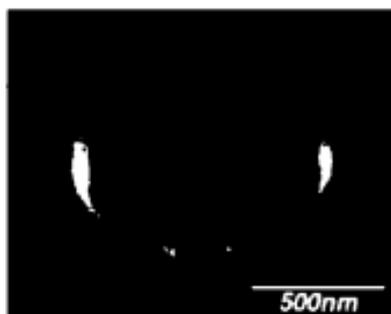
このようにして作製したエミッタのSEM像を図4.4に示す。エミッタ材料によってコーンの形状が大きく異なることがわかる。

## 4.2.2 電子放出特性の測定方法

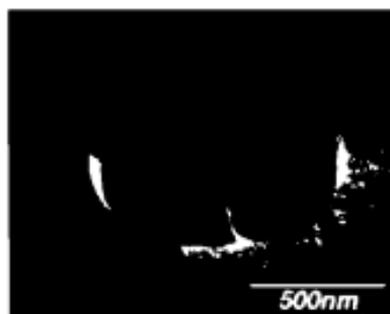
4.2.1項で作製したエミッタは表面保護のためにレジストを塗布し保存した。電子放出測定の際にはエミッタを形成した基板を3mm角に切断した後、アセトン洗浄によりレジストを除去する。その後、TO-5にマウントし電子放出特性測定真空槽に装填する。スピント型エミッタの電子放出特性は超高真空中( $10^{-7}$  Pa)で測定した。超高真空の維持にはスパッタイオンポンプとチタンサブリメーションポンプを用いた。また、測定真空槽内の



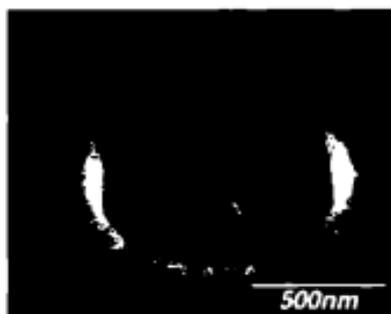
(a) Au emitter



(b) Ni emitter



(c) Pt emitter



(d) Mo emitter

図 4.4: 作製したスピント型エミッタの SEM 像. (a) Au. (b) Ni. (c) Pt. (d) Mo

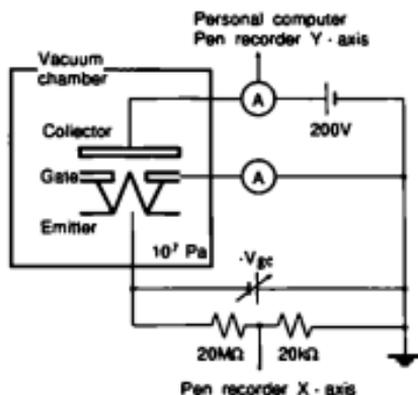


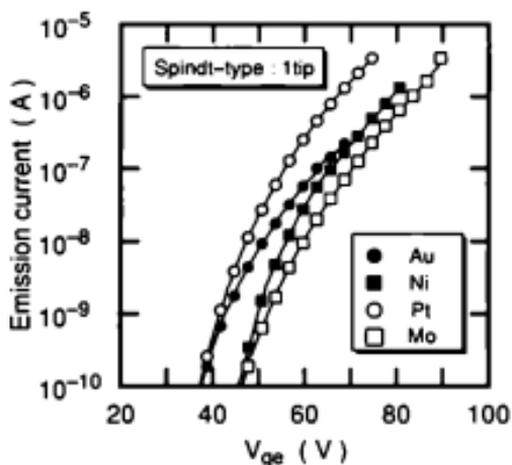
図 4.5: スピント型エミッタの電子放出特性の測定回路

残留ガスは四重極質量分析器で監視しており、主な残留ガスは  $H_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  であった。測定に先立ってエミッタに吸着している水分子などを除去する目的で超高真空中において  $150^\circ C$  程度で 1 時間加熱した。その後、5 時間程度エミッタをエージングした。エージングの後電流電圧特性と電子放出の安定性を測定した。測定には図 4.5 に示すようにゲートを接地し、エミッタに負バイアスを印加して電子放出させる。コレクタには 200V を印加した。コレクタは Pt を蒸着した Si 基板を用いた。

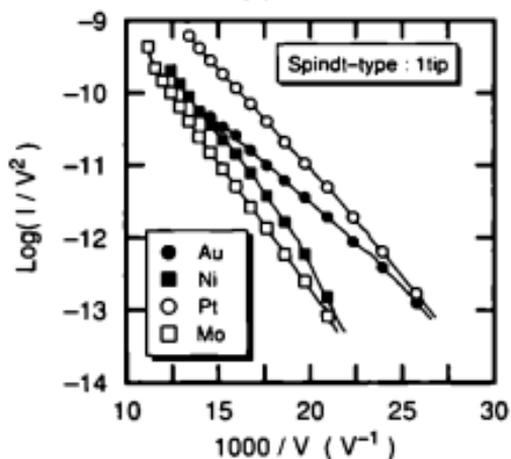
## 4.3 スピント型エミッタの電子放出特性

### 4.3.1 動作電圧の材料依存性

いずれの金属エミッタもおよそゲート電圧 ( $V_{gc}$ ) が 40 - 50 V 程度から電子放出しはじめた。図 4.6(a), (b) に各スピント型エミッタの電流電圧特性の I-V プロットおよび F-N プロットを示す。4 種類の材料の中では Pt エミッタが最も動作電圧が低く、Mo エミッタが最も動作電圧が高い。また、エミッタから放出可能な最大放出電流量もエミッタ材料に依存した。ここで、最大放出電流量とはそれ以上電流を放出すると過電流のためにエミッタが破壊されてしまうような電流量を言う。Mo や Pt エミッタからは数  $\mu A$  の電流が放出可能であったが、Au エミッタに関しては  $1\mu A$  以下しか放出できない。各エミッタからの最大放出電流量を図 4.7 に示す。この図では横軸としてエミッタ材料の融点をとって



(a)



(b)

図 4.6: 各材料のスピント型エミッタ (1チップ) の電流電圧特性

(a) I-V プロット

(b) F-N プロット

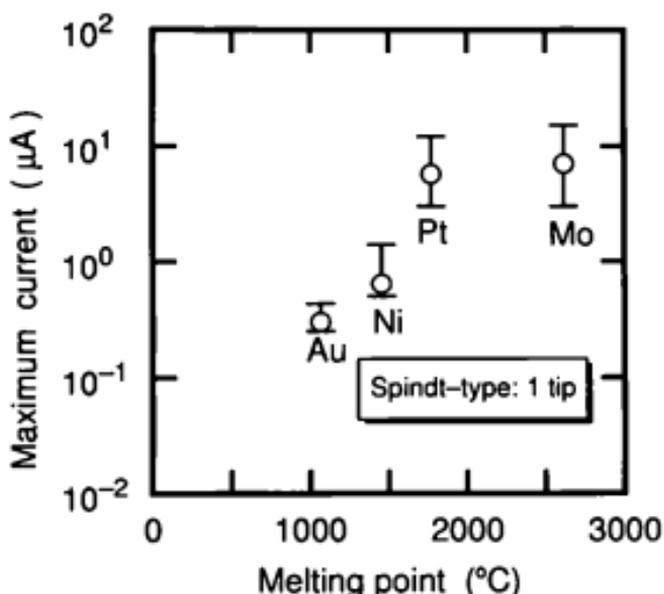


図 4.7: 各スピント型エミッタから放出できる最大電流量

る。融点の低い材料は最大電流量も低いことがわかる。融点の低い材料は過電流によるジュール熱で容易にエミッタが溶け破壊されてしまう。その意味で、エミッタ材料の融点は重要なパラメータと扱うことができる。

#### 4.3.2 電子放出の安定性の材料依存性

電子放出開始当初はどのエミッタも非常に不安定であるが、ニードル型エミッタの場合と同様にエージングを行うことで安定性が向上する。本研究では、エージングを5-6時間程度行い、電子放出が安定した段階での安定性を比較した。図4.8(a), (b)にMoエミッタとPtエミッタの電流変動の典型的な例を示す。この時の放出電流量は平均して40nA程度である。Moエミッタはフリッカ雑音が多い不安定な特性であるが、Ptエミッタは非常に安定である。AuおよびNiエミッタについては、Moエミッタと同程度であった。安定性の違いは雑音電力でみるとより明確になる。図4.9にスピント型エミッタのエミッタ

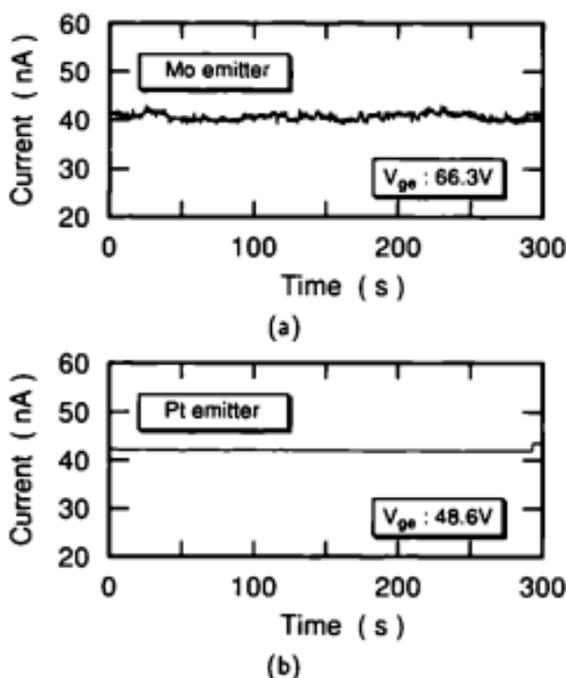


図 4.8: スピント型エミッタの電流変動の典型例

(a) Mo エミッタ

(b) Pt エミッタ

材料の違いによる雑音電力の違いを示す。本研究で作製した4種類の金属エミッタの中ではPtエミッタが最も安定な特性を示した。

## 4.4 考察

### 4.4.1 動作電圧のエミッタ材料依存性に関する考察

本研究で作製した4種類のうちPtエミッタが最も動作電圧が低く、Moは最も動作電圧が高かった。これらの動作電圧の材料に対する依存性が、材料の持つ仕事関数によるもの

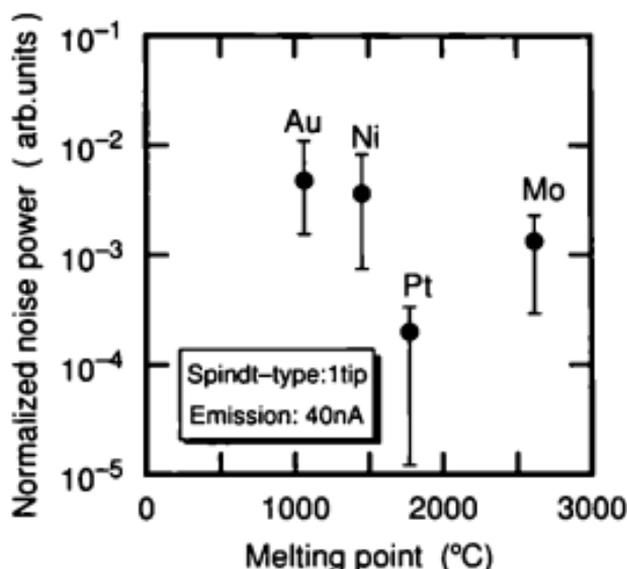


図 4.9: スピント型エミッタのエミッタ材料の違いによる安定性の比較

であるのか、エミッタの形状によるものであるのかをおおよそ把握するためにS-Kチャートで解析する。ただし、図2.2に示したS-Kチャートの等仕事関数曲線や等曲率半径曲線はニードル型エミッタをモデルにしており、エミッタ形状を回転双曲面、コレクタを無限平面と仮定して導き出されたものである。本研究で用いたスピント型エミッタの場合、エミッタやゲートの形状が複雑でそのような単純な系でのS-Kチャートを使って詳細な議論はできない。しかしながらおおよその傾向は把握できるものと考え、図4.10にスピント型エミッタの特性をS-Kチャート上にプロットしたものを示す。図中の実線はニードル型の場合の等仕事関数曲線を示したものである。●はAu、■はNi、○はPt、□はMoエミッタの特性をそれぞれ示している。同じ材料のエミッタ間でもばらつきが大きい。大まかな傾向がみられる。AuやNiは左上に集中して分布しており、構造因子( $\beta$ )が大きい傾向が見られる。それに対しMoは右下に分布しており構造因子が小さい傾向が見られる。Ptはその中間的な位置に分布している。この傾向は表4.1に示したコーンのアスペクト比の傾向と一致しており、アスペクト比によっておおよその構造因子が決定さ

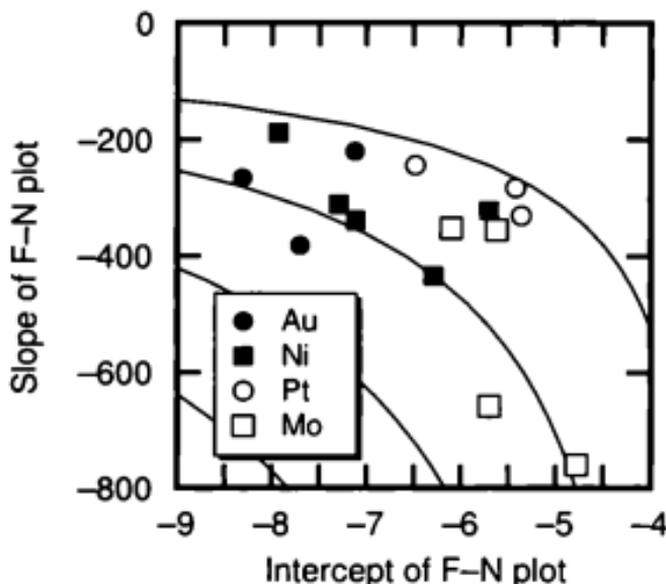


図 4.10: スピント型エミッタの電子放出特性 (S-K チャート)

れるものと考えられる。仕事関数については、Pt が最も右上に分布しており仕事関数が低い傾向を示している。そのほかのエミッタに関しては、ばらつきが大きく仕事関数に関する明確な傾向は見られない。本研究でエミッタ材料として使用した Au, Ni, Pt, Mo の蒸着膜の仕事関数は Eastman によって測定されている<sup>13)</sup>。Eastman は超高真空中で電子ビーム蒸着により成膜した多結晶膜の仕事関数を光電子放出により測定している。薄膜の作製条件としては本研究での条件と類似している。Eastman の測定結果を表 4.3 に示す。Eastman の結果では Pt が最も仕事関数が高く、Ni, Au が同じ程度、Mo が最も低くなっている。これは、S-K チャートによる解析とは傾向が異なる。この原因としては大きくはエミッタ作製プロセスにあると考えられる。エミッタ作製時にはエミッタ以外の部分の蒸着膜を除去するためにエッチャントに浸す。そのときに、エミッタは同時にエッチャントに曝されることになる。また、エミッタ保護の目的でエミッタ作製後にレジストを塗布するため、エミッタ先端は当然レジストに曝される。アセトン等でエミッタを洗浄し、真空

表 4.3: エミッタに用いた各材料の真空蒸着膜の仕事関数<sup>13)</sup>

Material	$\phi$ (eV)
Au	5.1 $\pm$ 0.1
Ni	5.15 $\pm$ 0.1
Pt	5.65 $\pm$ 0.1
Mo	4.6 $\pm$ 0.15

\* 超高真空中で電子ビーム蒸着により成膜された多結晶薄膜の仕事関数を光電子放出により測定。

中で150°Cに加熱してから電子放出を測定するものの、その程度のクリーニングではエミッタ先端近傍はエッチャントやレジスト等の汚染が除去できていないと考えられる。これらの汚染物質のためS-Kチャートによる解析では材料毎に仕事関数に明確な違いがみられなかったと考えられる。また、S-KチャートではPtが最も低い仕事関数を示したが、これは、Ptのもつ化学的に安定な表面が影響しているのではないかと考えられる。Ptのように化学的に安定な表面であれば、エージング中に表面がクリーニングされて、ある程度仕事関数が低くなるのではないかと考えられる。このように化学的に安定な材料がS-Kチャート上で仕事関数が低くなる傾向はニードル型エミッタに金属を蒸着した場合においてもみられている<sup>11,14)</sup>。Auエミッタも同様に化学的に安定な表面を有しているが、S-Kチャート上で仕事関数が低い位置にあるのはわずかである。この理由に関してはエージングの際に破壊されるのを防ぐためあまり電流量がとれず、十分なクリーニング効果が出ていないものと考えられる。この点に関しては4.4.3項でさらに詳しく議論する。

#### 4.4.2 電流電圧特性と安定性との関係

次に、電流電圧特性と安定性の関係について考察する。図4.11にスピント型エミッタの電流電圧特性(S-Kチャート)と電子放出の安定性の関係を示す。安定性は雑音電力で評価し、プロットの記号の大きさを示している。プロットの記号が小さいほど雑音電力が小さく安定であることを示している。また、材料の違いはプロットの記号の色と形で示した。●がAu、■がNi、◇がPt、□がMoを表している。この図から、仕事関数の低いPtがより安定であることがわかる。仕事関数が低いものほど安定であるという傾向は、Ni蒸着ニードル型エミッタと同様である。Spindt型エミッタの場合も仕事関数が低いほど安定に電子放出可能であることが確認できた。また、Pt表面は化学的に安定であることから、電子放出が安定であることが予想されるが、それに加えて実効的に仕事関数が他

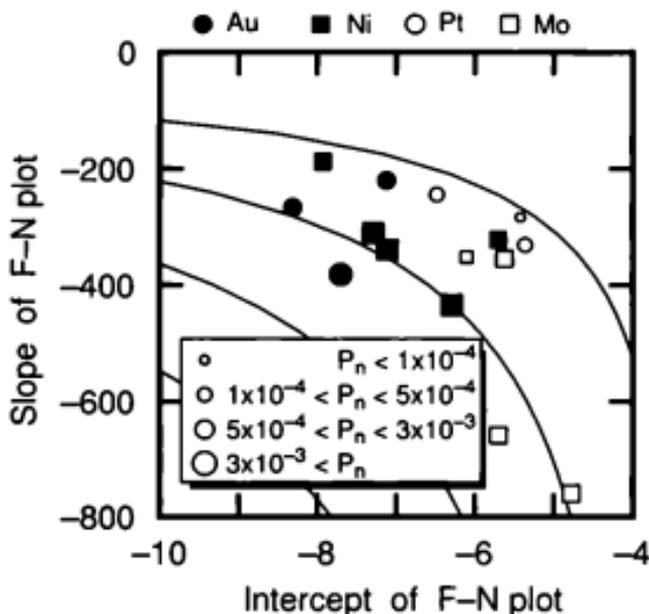


図 4.11: スピント型エミッタの電流電圧特性 (S-K チャート) と安定性との関係

のエミッタより低いことから本研究で比較した 4 種類の中でも最も安定な電子放出特性を示したものと考えられる。ところが Au も同様に化学的に安定な表面を持っているにも拘らず、実効的な仕事関数はさほど小さな値を示さず、電子放出の安定性も図 4.9 に示したようにどのエミッタよりも悪い。次項でこの原因について考察する。

#### 4.4.3 スピント型エミッタとニードル型エミッタの安定性の比較

化学的に安定な表面を有する Pt は、S-K チャートによる解析から表面の実効的な仕事関数も小さくなり、その効果もあって電子放出も安定になることがわかった。ところが、同じように化学的に安定な表面を持つ Au エミッタは、本研究では実効的な仕事関数も Ni や Mo エミッタと同様であり、電子放出も最も不安定である。この両者の違いをより詳しく議論するため、スピント型エミッタの安定性と、3.2 節で述べた方法と同様の方法

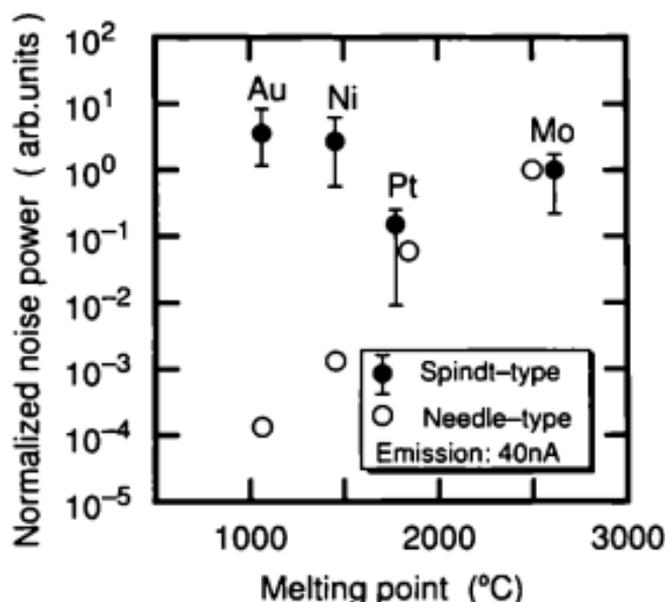


図 4.12: 各材料のスピント型エミッタおよびニードル型エミッタの安定性の比較

で Au, Ni, Pt, Mo の 4 種類の金属を蒸着して作製したニードル型エミッタの安定性を比較した。図 4.12 はスピント型エミッタの電流変動から雑音電力を計算したものと、金属蒸着ニードル型エミッタの電流変動から雑音電力を計算したものである。雑音電力の絶対値は測定環境などが若干異なるので比較できない。そこで、ここでは、スピント型およびニードル型のいずれの場合も Mo エミッタの雑音電力を基準として規格化した。図の横軸にはエミッタ材料の融点をとった。●がスピント型エミッタの規格化雑音電力、○がニードル型エミッタの規格化雑音電力である。また、Pt と Mo エミッタに関しては見やすくするために横軸を若干ずらしてプロットしている。スピント型とニードル型を比較したとき、Mo を基準としているので Mo の雑音電力が一致するのは当然であるが、Mo 同融点の高い Pt エミッタの雑音電力もほぼ同じような値となっている。これに対し、融点の低い Au, Ni エミッタはスピント型とニードル型で 3 桁から 4 桁程度雑音電力が異なっていることがわかる。エミッタ表面は同じ材料であるにも関わらず Au, Ni では大きな差が

ある。スピント型とニードル型エミッタの最も大きな違いは、ニードル型の場合はエミッタの芯材としてW基体が存在するという点である。ニードル型の場合、W基体上に薄くエミッタ材料を蒸着するのでエミッタの形状は材料による違いはほとんどない。スピント型エミッタの場合は図4.4で示したようにPt、Moエミッタは比較的にエミッタが太いがAuやNiは共にエミッタが非常に細いという特徴がある。図4.7に示したように、スピント型のAuやNiの最大放出電流量が小さいのは、このようにエミッタが細いために $\mu\text{A}$ 程度の電流量でもエミッタがジュール熱で高温になり、融点が低く溶けてしまうためである。一方ニードル型エミッタはAu、Niエミッタでも最大 $80\mu\text{A}$ の放出電流が確認されており<sup>11)</sup>、ジュール熱のためエミッタ先端がエミッタ材料の融点付近の温度になったとしても、W基体(融点 $3000^\circ\text{C}$ )は十分耐え得るのですぐにエミッタ破壊につながることはない。このような最大放出電流量の違い、すなわち耐え得る温度の違いはエミッタ測定の際の前処理のエージングにおいて大きな影響をおよぼす。エージングでは、長時間電流を放出させることでエミッタ表面をクリーニングする効果があるが、そのときの電流が大きい方が効果がある。これはエミッタ先端の温度が上昇することで吸着粒子が徐々に除去されていくためであると考えられる。AuやNiのスピント型エミッタは $1000^\circ\text{C}$ 以上(融点付近の温度)になるほどには電流を流せないでクリーニング効果が少ないといえる。Ptは融点が高く $1000^\circ\text{C}$ 程度であれば破壊につながることはない。これがスピント型エミッタにおいてPtの実効的な仕事関数が低くなるのに対し、Auの仕事関数が低くない理由であると考えられる。エージング時に表面のクリーニングが十分に行われず吸着粒子が多い状態で、しかも仕事関数が低くなっていないため、スピント型Auエミッタは不安定であったと考えられる。さらに、Auエミッタの場合、非常に細い形状であるため、少ない電流でもエミッタ先端の温度がある程度上昇していると考えられ、エミッタ原子そのものの熱誘起マイグレーションも安定性に影響していると考えられる。

#### 4.5 極微小フィールドエミッタと清浄表面エミッタの違い

2.2.2項で述べたように、極微小フィールドエミッタは通常薄膜作製プロセスで作製される。また、加熱による清浄化処理を行うことが困難なためエミッタ表面の状態には様々な吸着粒子があり、清浄表面とは掛け離れた状態にある。したがって、これまで研究されてきた清浄表面からの電子放出から得られた知見がそのまま極微小フィールドエミッタには適応できない。そのため、本研究では第3章および第4章で極微小フィールドエミッタに近い状態、あるいは実際の極微小フィールドエミッタでの電子放出特性を測定するこ

とで、安定性を左右する要因は何かを調べてきた。ここでは、これまで長年にわたって研究されてきた清浄表面のフィールドエミッタの場合と極微小フィールドエミッタの場合とで、電子放出の安定性あるいは安定性を左右する要因について異なる点をまとめておく。

不安定性の原因となる基本的な原理はいずれの場合も、残留ガス粒子の吸着・脱離による仕事関数の変化であり、これ自体は清浄表面であっても、薄膜であっても違いはない。しかしながら、安定性を左右する要因については次の2点が大きく異なる。

1. 安定性は融点に依存する。
2. エージング時の電流量によってその後の安定性が左右される。

これらの2点について補足しておく。

清浄表面を得るためにはエミッタを高温に加熱する必要があるため、これまではエミッタ材料としてはWなどの高融点金属が用いられてきた。しかし、極微小フィールドエミッタの場合は清浄化処理を行えないため高融点金属よりはむしろAuやPt等の表面の不活性な材料が有利であると考えられた<sup>15)</sup>。ところが、実際には低融点材料は大電流を放出させることができず、また、電流を放出することでエミッタの温度が上昇すると先端原子がマイグレーションするなど、安定性が損なわれることがわかった。すなわち、安定性は融点にも依存することが明らかとなった。これに対し、高温で処理を行い清浄表面を得たTiCエミッタからの電流変動においては、表面原子の熱励起マイグレーションの影響は無視できる<sup>16)</sup>という報告があり、この点が清浄表面のフィールドエミッタと極微小フィールドエミッタの異なる点である。

また、極微小フィールドエミッタの場合は加熱による清浄化処理を行っていないうえ、作製工程中にエミッタ表面に粒子が吸着するような工程が数多くある。したがってエージングによって表面のある程度の清浄化を行う必要がある。ところが、エージング時に放出させる電流量が少ない場合には清浄化が十分に行われず、安定性が向上しない。特に低融点材料を用いた場合は大電流を放出させることができず、十分な清浄化が行えないため不利である。

したがって、極微小フィールドエミッタの安定化を図るためにはこれら2点の事柄について留意する必要がある。特に融点に関しては極微小フィールドエミッタのエミッタ材料を選択する場合の重要な指針である。

## 4.6 まとめ

第3章では、電子放出の安定性を決定する要因としてエミッタ表面の化学的な安定性が重要であることはもちろん、仕事関数も重要なパラメータであることを実験的に見だし、理論的にもそれを裏付けた。

本章では実際に真空マイクロエレクトロニクスデバイスへの応用として最も広く使われているスピント型エミッタを4種類の金属材料(Au, Ni, Pt, Mo)を用いて作製し、電子放出の安定性の材料依存性および、スピント型とニードル型エミッタの安定性を比較することで、安定性を決定する要因をより詳細に調べた。その結果、ニードル型エミッタにおいてはみられなかったようなエミッタ材料の融点の重要性が明らかとなった。すなわち、融点の低い材料は最大放出電流量の面だけでなく安定性の面でも不利であることを明らかにした。さらに、スピント型エミッタにおいても実効的な仕事関数が安定性に寄与していることを再確認し、安定性におけるエミッタ表面の仕事関数の重要性を明確にした。

以上の結果から安定性向上のための指針としては、表面が不活性で、高融点で、かつ仕事関数が低いということがあげられる。金属材料の中では、表面が不活性な材料としてはAuやPtに限られる。ところがこれらの材料は融点が比較的低く仕事関数も高い。本研究において調べた4種類の金属材料の中ではPtエミッタはたしかに有望ではあるが、これ以上の安定化は望めない。すなわち、より安定性を向上させるためには安定性を大きく左右する表面の活性度、融点、仕事関数を積極的に制御して行く必要がある。これらのうち、融点はある程度以上高ければそれ以上いくら制御しても意味がないと考えられる。表面の活性度については、真空中に残留ガスが存在する以上、表面の活性度をいくら下げてもある程度の吸着粒子は避けられない。しかし、3.5節で示したように、吸着粒子があっても、仕事関数を低くし表面に印加する電界が低くなればそれだけ仕事関数の変動も小さくなる。また、仕事関数を低下させることができれば動作電圧も下がりに伴いイオン衝撃なども低減でき、ステップスパイク状雑音も低減できると考えられる。したがって本研究では、仕事関数も最も重要なパラメータであると位置づけ、化学的に安定で高融点である材料をエミッタ材料として用い、仕事関数を制御し低下させることで電子放出の安定性を向上させる方法を提案する。すなわち、仕事関数制御による安定性向上を提案する。

仕事関数を低下させる方法としては、材料の表面にCs等の仕事関数の低いアルカリ金属を吸着させる方法がよく知られている<sup>17)</sup>。しかし、アルカリ金属のような活性な材料をエミッタ表面に吸着させると表面の活性度が上がり、残留ガス粒子の吸着確率が大きく

なってしまう。このため、電子放出の安定性の向上が望めない。したがって、電子放出の安定化のためには、表面の活性度など、化学的な性質を変えることなく仕事関数を制御する必要がある。次章以降では、このことを考慮して仕事関数制御による安定性向上を実践する。第5章では、化学的に安定で高融点である材料としてダイヤモンド薄膜を取り上げ、その表面を酸やプラズマで処理することで仕事関数を制御し、電子放出の安定化を図る。第6章では、遷移金属の窒化物 ( $ZrN$ ,  $NbN$ ) を取り上げその窒素組成を制御することで表面の仕事関数を制御し電子放出の安定化を図る。

## 参考文献

- (1) H. Makishima, H. Imura, M. Takahashi, H. Fukui and A. Okamoto: *Technical Digest of the 10th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Kyongju, 1997* (EDIRAK, Seoul, 1997) p. 194.
- (2) T. Nakatani, T. Sakashita, O. Toyoda, K. Inoue, T. Kosaka, N. Kondo, S. Fukuta and K. Betsui: *Proc. of the 3rd Int'l Display Workshops, Kobe, 1996* (The Institute of Television Engineers of Japan, 1996) p. 127.
- (3) J. M. Kim: *Proc. of the 3rd Int'l Display Workshops, Kobe, 1996* (1996) p. 123.
- (4) M. Tanaka, A. Azeta, K. Yano and T. Kishino: *Proc. of the 3rd Int'l Display Workshops, Kobe, 1996* (The Institute of Television Engineers of Japan, 1996) p. 151.
- (5) S. Itoh, T. Niiyama, M. Taniguchi and T. Watanabe: *Technical Digest of the 8th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Oregon, U.S.A., 1995* (1995) p. 99.
- (6) C. A. Spindt: *J. Appl. Phys.* **30** (1968) 3504.
- (7) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westerberg: *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 5248.
- (8) C. A. Spindt, C. E. Holland and R. D. Stowell: *Appl. Surf. Sci.* **10** (1983) 268.
- (9) C. A. Spindt, C. E. Holland, A. Rosengreen and I. Brodie: *IEEE Tran. Electron Devices* **ED38** (1991) 2355.
- (10) C. A. Spindt, C. E. Holland, A. Rosengreen and I. Brodie: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B11** (1993) 468.
- (11) J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, M. Nagao and K. Inoue: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B 11** (1993) 403.
- (12) S. Itoh, T. Watanabe, K. Ohtsu, M. Taniguchi, S. Uzawa and N. Nishimura: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B13** (1995) 487.
- (13) D. E. Eastman: *Phys. Rev. B* **2** (1970) 1.
- (14) J. Ishikawa, H. Tsuji, K. Inoue, M. Nagao, T. Sasaki, T. Kaneko and Y. Gotoh: *Jpn. J. Appl. Phys.* **32** (1993) L342.

- 
- (15) 井上和則: 真空マイクロエレクトロニクスのためのコーン型極微 MIS 構造電子源に関する研究, 博士論文, (京都大学, 1996).
- (16) Y. Ishizawa, S. Aeki, C. Oshima and S. Otani: *J. Vac. Soc. Jpn.* **29** (1986) 578 [in Japanese].
- (17) G. D. Alton: *Surf. Sci.* **175** (1986) 226.



## 第 5 章

# ダイヤモンド薄膜の表面処理による安定性の向上

### 5.1 はじめに

前章では、電子放出を安定化するためには不活性な表面を持つ材料を選ぶことはもちろんのこと、材料の融点や仕事関数も重要なパラメータとなり得ることを明らかにした。また、金属材料では表面の不活性な材料は Au や Pt に限られてしまい、それらの材料は比較的融点が低いなどの電子放出材料としては不利な特徴があるため、表面を薄く被覆する場合は良いが、その材料単独でエミッタを形成する場合は必ずしも優れた特性を示さないことが明らかになった。本章および次章では、金属材料にとらわれず高融点で表面の不活性な材料を選び、更にその表面仕事関数を制御することで更なる安定化を目指す。本章では、電子放出材料としてダイヤモンド薄膜を取り上げる。

ダイヤモンドは表面が化学的に安定で、高硬度、高熱伝導率などの特長を有しており安定な電子放出が期待できる。化学的気相成長法 (Chemical Vapor Deposition, 以下 CVD) で作製したダイヤモンド薄膜は酸処理により薄膜表面が酸素で終端され、また水素プラズマに曝すことにより薄膜表面が水素で終端されることが知られている<sup>1,2)</sup>。表面の終端原子が変わることで表面の仕事関数を制御できると考えられる。また、ダイヤモンド薄膜からの電子放出は、その動作機構が解明されていないため、電子放出機構に関する研究は盛んに行われている<sup>3,4)</sup>が、電子放出の安定性について議論された例はほとんどないのが実情である。そこで本研究では、化学的に安定な表面を持つダイヤモンドをエミッタ材料として用い、さらにこの表面処理を変化させることで仕事関数を制御し、電子放出の安定化を図ることを目的とする。

## 5.1.1 ダイヤモンド薄膜からの電子放出に関する研究の現状

ダイヤモンド薄膜は水素終端した(100)面が負の電子親和力(Negative Electron Affinity, 以下NEA)を持つことが発見<sup>4)</sup>されて以来、低電圧での電子放出が期待され盛んに研究されるようになった。その中で金属エミッタに比べ比較的low電圧で電子放出するという報告も多い<sup>3,9-12)</sup>。しかしながらダイヤモンドは5.5eVと、非常に広いバンドギャップを持っており、どのような機構でそのような低電圧で電子放出しているかはまだ解明されていない。現在のダイヤモンドからの電子放出に関する研究はこの電子放出機構を解明するためのものがほとんどである。ここでは、これらの研究をもとに現在提唱されているダイヤモンドからの電子放出機構のうち主なものを述べる。

1. MIM構造モデル: Xuら<sup>3)</sup>は、絶縁体であるダイヤモンド内に導体であるグラファイト粒子が存在することに注目し、ダイヤモンド内でMetal-Insulator-Metal(MIM)構造が形成されると提唱している。図5.1に示すようにダイヤモンド中にグラファイトが存在することでダイヤモンド内に染み込んだ電界が局部的に強くなり、MIM電子源と同様の機構で電子をダイヤモンド表面まで供給する導電チャネルが形成されるとしている。

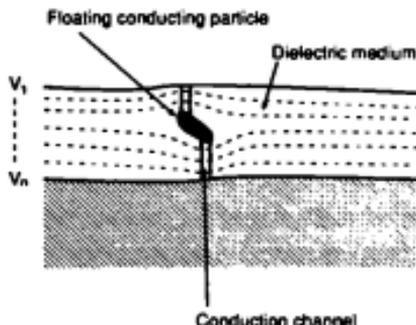


図 5.1: Xuら<sup>3)</sup>が提唱しているダイヤモンドからの電子放出機構

2. サブバンドモデル: Huangら<sup>4,13)</sup>は、伝導帯の下のバンドギャップ中に存在する欠陥状態がサブバンドを作り出すと仮定し、そのサブバンドから電子が放出されると提唱している。

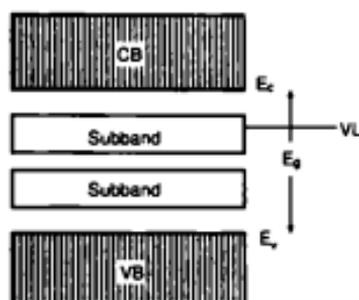


図 5.2: Huang ら<sup>4,13)</sup> が提唱しているダイヤモンド薄膜からの電子放出機構。ダイヤモンド中に存在する欠陥準位によりバンドギャップ中にサブバンドが形成されるとしている

3. バックコンタクトモデル: Choi ら<sup>14)</sup> はダイヤモンド薄膜とダイヤモンド薄膜に接続する電極との接合面(バックコンタクト)に注目し、次のような電子放出機構を提唱している。図 5.3 に示すように外部から印加された強電界がダイヤモンド内部に侵入し、バックコンタクトとダイヤモンド薄膜との接合面に生じるショットキー障壁を電子がトンネリングし、ダイヤモンドの伝導帯へ電子が注入される。ダイヤモンドの伝導帯へ注入された電子は NEA のため真空中へ電子放出されるとしている。
4. 価電子帯モデル: ダイヤモンドの表面モルフォロジーにより電界集中が起こり、価電子帯から電子放出しているというモデル。

これらはまだ確実なものではないが、現状ではバックコンタクトモデルで説明しようとする研究者が多い<sup>14,16)</sup>。今後の研究により解明されることを期待する。また、電子放出の安定性に言及しているものはわずか<sup>17)</sup>であり定量的な議論は全くなされていないのが現状である。

## 5.1.2 本研究の位置づけ

5.1.1項で述べたようにダイヤモンド薄膜からの電子放出の安定性に関しては、ほとんど研究されていない。そこで、本研究はダイヤモンド薄膜に表面処理を施すことで表面の仕事関数を制御し安定性を向とさせることを目指す。しかしながら、ダイヤモンド薄膜か

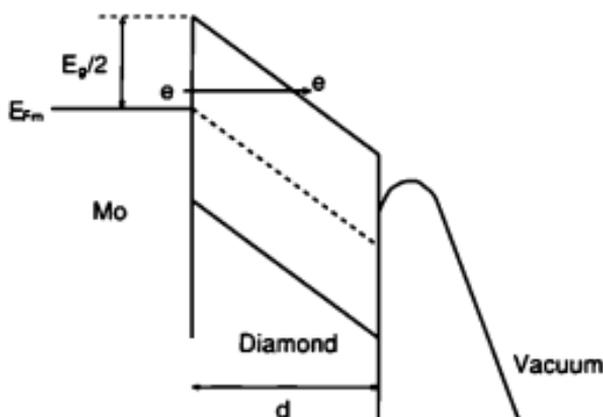


図 5.3: Choiら<sup>14)</sup>が提唱しているバックコンタクトからの電子注入による電子放出機構。ダイヤモンドと基板(この場合 Mo)との界面に形成されるショットキー障壁を電子はトンネリングしダイヤモンドの伝導帯へ注入される。伝導帯へ注入された電子は NEA のため容易に真空中に放出される

らの電子放出機構が解明されていない以上、それを全く無視して安定性だけを言及することはできない。それは、5.1.1項で述べた現在提明されている電子放出機構の、MIM 構造モデルやバックコンタクトモデルのように、表面の仕事関数にあまり依存しないような電子放出機構であれば、表面を制御しても意味がないからである。5.1.1項のバックコンタクトモデルのように基板との界面にできる障壁が問題であれば、ダイヤモンドに不純物をドーピングし、フェルミ準位を変化させることで、電子放出特性が変化すると考えられる。また、MIM モデルにおいても不純物をドーピングし、導電率をあげることでダイヤモンド内に浸透する電界強度が変化し、電子放出特性が変化すると考えられる。したがって、ダイヤモンド薄膜からの電子放出機構を議論するにはドーピング濃度を変化させ、電子放出特性がどのように変化するかを調べるのが重要になると考えられる。さらに、表面の負の電子親和力に依存するような電子放出機構かどうかは表面終端処理を変化させ、電子放出特性の変化を見ることで確認できる。以上述べてきたように、本研究ではダイヤモンド薄膜中のドーピング濃度および表面終端処理を変化させその電子放出特性を評価することでダイヤモンド薄膜からの電子放出機構をある程度理解したうえで、終端処理により実効仕事関数が制御できるかどうかを確認する。そして、仕事関数制御による電子放出の安定化

の効果調べるのが目的である。

## 5.2 ダイヤモンド薄膜の形成と膜物性

### 5.2.1 ダイヤモンド薄膜の形成

ダイヤモンド薄膜はマイクロ波プラズマCVDを用いて形成した。基板にはp型Si(001)基板を用い、基板温度は800°Cとした。原料ガスには水素(99.5%)希釈のメタン(0.5%)を用い、不純物をドーピングするためのガスとして $B_2H_6$ を使用した。このときの $B_2H_6$ 濃度を0.2, 1, 3, 10 ppmと変化させることでドーピング量を制御した。また、アンドープのものも作製した。ダイヤモンド薄膜を成膜した後、薄膜を2つに割りそれぞれ異なる表面処理を施す。一方は加熱クロム酸洗浄( $CrO_3 + H_2SO_4$ , 200°C, 20分)と加熱王水洗浄(100°C, 10分)を施す。この処理により非ダイヤモンド成分が除去され、ダイヤモンド表面は酸素で終端される<sup>1,2)</sup>。したがって、以下この処理を酸素終端処理とよぶ。もう一方は上に記した酸素終端処理を行った後、薄膜を水素プラズマ(800°C, 2分)に曝す。この処理により、ダイヤモンド薄膜の表面の酸素が水素に置換され、薄膜表面は水素で終端される。以下、この処理を水素終端処理とよぶ。この水素終端処理ではダイヤモンド薄膜表面の形状は変化せず、最表面の原子のみが置換される。

このようにして、B濃度および表面処理の異なるサンプルを合計10種類作製し、これらの物性が電子放出特性、特に安定性に及ぼす影響を調べた。成膜条件を表5.1にまとめておく。

表 5.1: マイクロ波プラズマCVDによるダイヤモンド薄膜の成膜条件

基板	p型Si(001)
基板温度	800°C
原料ガス	水素(99.5%), メタン(0.5%)
ドーピングガス	$B_2H_6$
ドーピングガス濃度	0ppm(アンドープ), 0.2, 1, 3, 10 ppm
終端処理	酸素終端 加熱クロム酸洗浄 <sup>1)</sup> + 加熱王水洗浄 <sup>2)</sup>
	水素終端 酸素終端処理 + 水素プラズマ処理 <sup>3)</sup>
<sup>1)</sup> 加熱クロム酸洗浄	$CrO_3 + H_2SO_4$ , 200°C 20分
<sup>2)</sup> 王水洗浄	100°C 10分
<sup>3)</sup> 水素プラズマ処理	水素ガス 100%雰囲気マイクロ波プラズマ処理 800°C, 2分

表 5.2: 水素終端および酸素終端ダイヤモンド薄膜表面の XPS 測定結果

	Present study		Pehrsson's study	
	C1s FWHM (eV)	O/C (%)	C1s FWHM (eV)	O/C (%)
H-terminated	1.1 ± 0.05	1.6 ± 0.2	1.2 ± 0.1	1.4 ± 0.2
O-terminated	1.6 ± 0.2	9.6 ± 0.9	2.0 ± 0.2	10.3 ± 1.3

### 5.2.2 ダイヤモンド薄膜の物性

このようにして作製したダイヤモンド薄膜の表面形態を SEM で観察した。図 5.4(a) にアンドープダイヤモンド薄膜の SEM 観察像を示す。アンドープダイヤモンド薄膜は配向性が高く基板に垂直に (100) 面が向いたピラミッド構造が形成される。図 5.4(b)-(d) に B ドープダイヤモンド薄膜の SEM 観察像を示す。(b) は成膜中の  $B_2H_6$  濃度が 0.2ppm、(c) は 1ppm、(d) は 10ppm のものである。B をドープしたものは配向性が崩れ完全なピラミッド構造にはならない。また、図からわかるように B 濃度が高くなるにつれて結晶粒径が小さくなっている。成膜時の  $B_2H_6$  濃度と結晶粒径の関係を図 5.5 に示す。このように B 濃度の増加によって結晶粒径が小さくなるのは、成膜中の  $B_2H_6$  濃度が高くなるとダイヤモンドの核発生密度が増加し、その分一つ一つの粒径が小さくなるためである<sup>19)</sup>。また、成膜したダイヤモンド膜に含まれる B 濃度は二次イオン質量分析 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, 以下 SIMS) により確認しており、 $B_2H_6$  濃度が 0.2–10ppm の範囲では、膜中の B 濃度は  $2 \times 10^{18} - 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度になる<sup>1)</sup>。

ダイヤモンド薄膜表面は X 線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectrometry, 以下 XPS) により分析した。XPS 測定から得られたダイヤモンド薄膜表面の酸素原子と炭素原子の原子組成比 (以下 O/C 比) および C1s ピークの半値全幅 (FWHM) を表 5.2 に示す。また、表には参考のため Pehrsson による測定結果も示す<sup>2)</sup>。Pehrsson は本研究と同様に CVD により作製した上に (111) 面が支配的に露出している B ドープダイヤモンド薄膜を XPS により詳細に調べている。Pehrsson は酸洗浄により酸素終端したダイヤモンド表面はほぼ C=O 結合で終端され、この結合により表面には電気二重層が形成されていると報告している。本研究の場合も表 5.2 に示すように Pehrsson の XPS 測定結果とほぼ同様の結果が得られており、酸素終端したダイヤモンド薄膜は C=O で終端されていると考えられる。

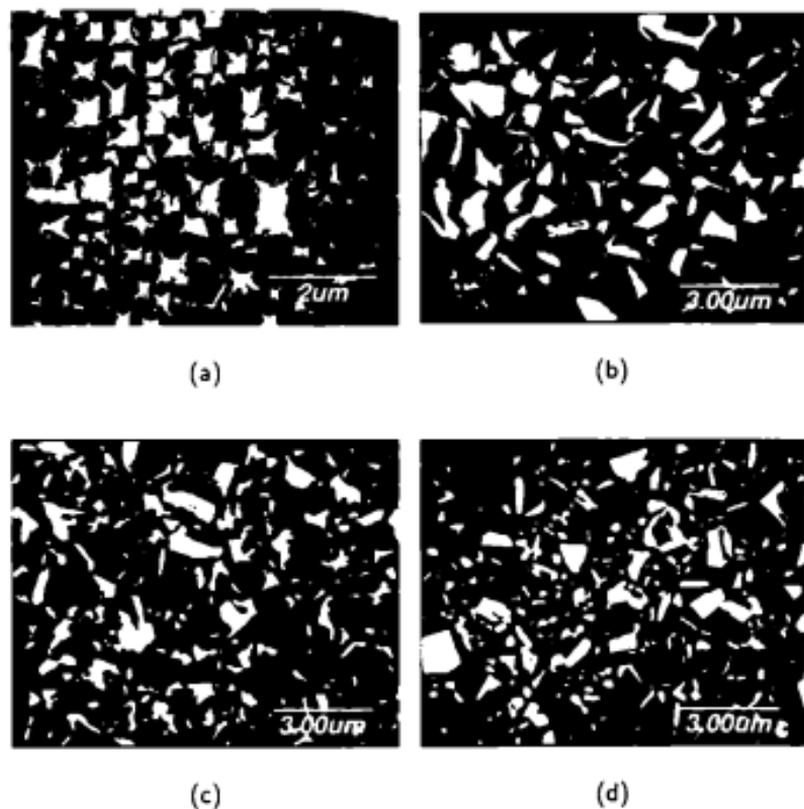


図 5.4 作製したダイヤモンド薄膜の表面形態

- (a) アンドープ
- (b)  $B_2H_6$  濃度 0.2ppm
- (c)  $B_2H_6$  濃度 1ppm
- (d)  $B_2H_6$  濃度 10ppm

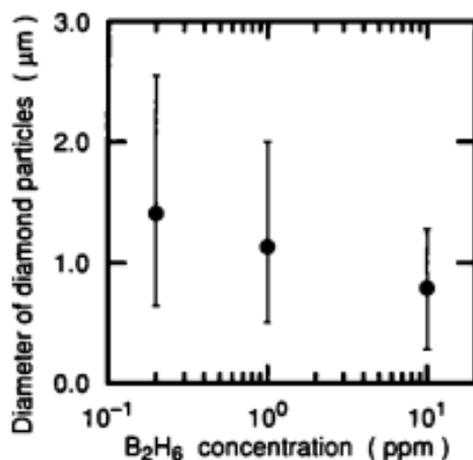


図 5.5: ボロンドープダイヤモンド薄膜の成膜時の  $B_2H_6$  濃度と結晶粒径の関係

## 5.3 ダイヤモンド薄膜の電子放出特性

### 5.3.1 電子放出の測定方法

ダイヤモンド薄膜の電子放出の測定には図 5.6 に示すような、エミッタとコレクタからなる二極管構造を用いた。エミッタには作製したダイヤモンド薄膜を用い、コレクタには表面が不活性な金を球状に加工したものをを用いた。球状の金の直径は約 2mm である。エミッタとコレクタの間隔はマイクロメーターとピエゾ素子で  $\mu m$  オーダーに制御することが可能である。本研究では、真空マイクロエレクトロニクスデバイスを模すため電流電圧特性や電子放出の安定性を測定する際にはエミッタコレクタ間隔は  $1.5 \mu m$  に制御して測定を行った。電子放出の測定にはエミッタを電流計を介して接地し、コレクタに正のバイアスを印加しエミッタから電子を引き出す。測定に用いた真空槽はスパッタイオンポンプ、チタンサブリーションポンプおよび液体窒素トラップにより  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa 程度まで排気する。排気系には四重極質量分析器を設け、排気後の残留ガスを監視している。 $10^{-7}$  Pa 程度まで排気した後の残留ガスは主に  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  である。真空排気の後エミッタを 8 時間以上エージングし、電子放出が安定になった後の電流変動および電流電圧特性を測定する。

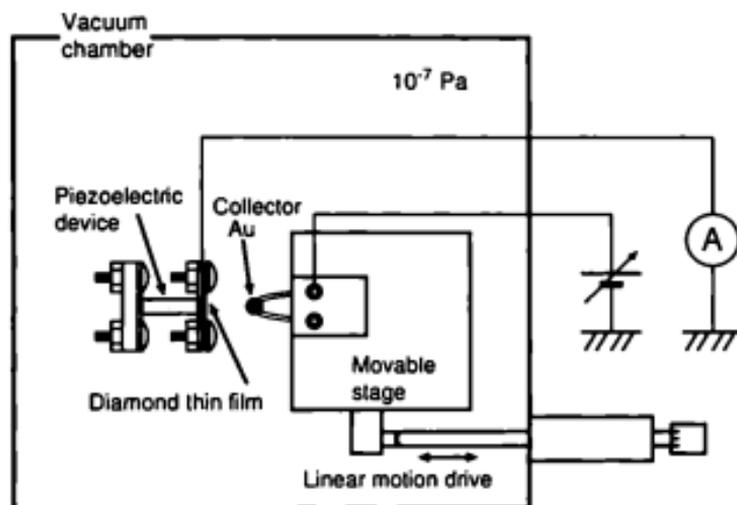
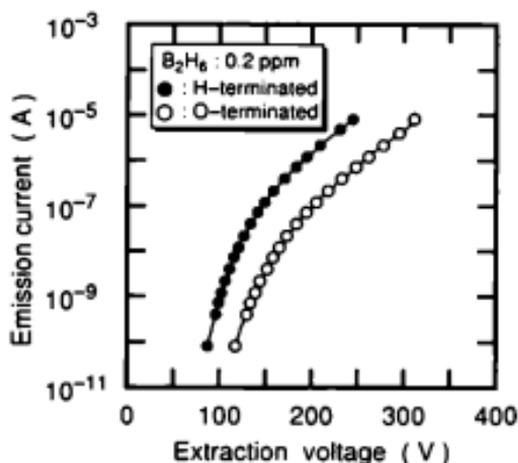


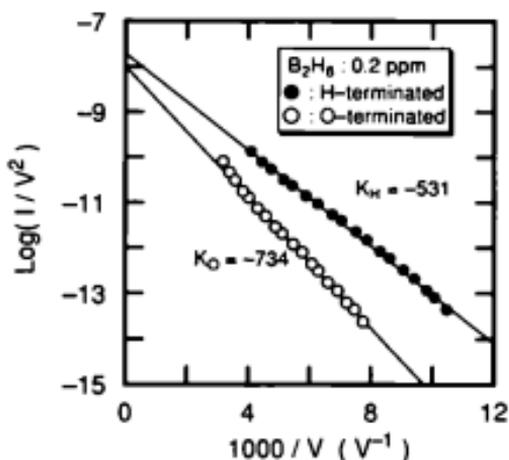
図 5.6: ダイヤモンド薄膜エミッタの電子放出測定系

### 5.3.2 電流電圧特性

上記のようにして電子放出特性を測定したが、アンドープのダイヤモンド薄膜においては最大 500V の電圧を印加し、エミッタコレクタ間隔を  $1.5\mu\text{m}$  以下にしても、電子放出は確認できなかった。その他の B をドープしたものからはいずれも、エミッタコレクタ間隔  $1.5\mu\text{m}$  で 200V 以下の電圧で電子放出が確認できた。図 5.7(a) にダイヤモンド薄膜エミッタの電子放出特性の一例を示す。この図は  $\text{B}_2\text{H}_6$  濃度 0.2ppm で作製したダイヤモンド薄膜の特性である。水素終端の場合 80~100V 程度から電子放出しはじめ、250~300V で  $10\mu\text{A}$  程度の電流が観測される。一方酸素終端の場合水素終端よりやや高い電圧で電子放出しはじめた。この特性を F-N プロットにしたものが図 5.7(b) である。F-N プロットはほぼ直線状になり、この電流が F-N 則に従う電界放出電流であることがわかる。また、F-N プロットの傾きは図中の  $K_H, K_O$  で示したが、水素終端の方が酸素終端に比べ傾きの絶対値が小さい。水素終端の方が酸素終端よりも低電圧で電子放出するという傾向は他の B 濃度についても同様であった。このようなダイヤモンド薄膜の成膜条件の違いによる電子放出特性の違いを明確にするため、それぞれのダイヤモンド薄膜に対する電子放出開



(a)



(b)

図 5.7: B ドープダイヤモンド薄膜エミッタ (成膜時の  $B_2H_6$  濃度:0.2ppm) の電子放出特性

(a) I-V プロット

(b) F-N プロット

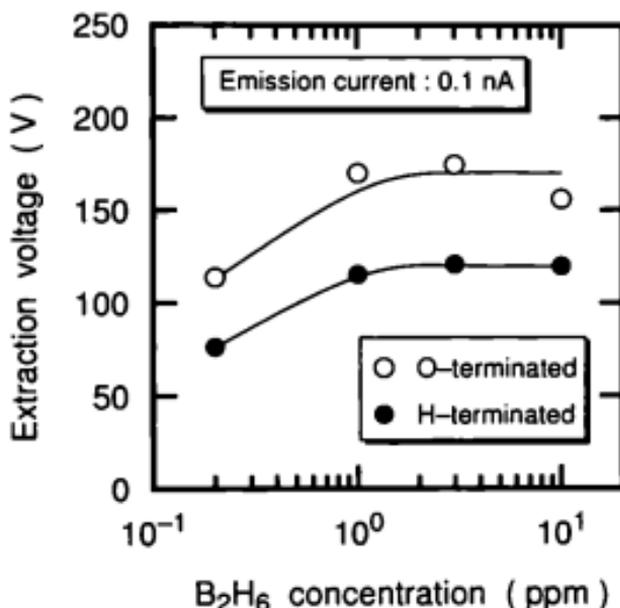


図 5.8: ダイヤモンド薄膜エミッタの電子放出開始電圧の成膜条件依存性

始電圧をプロットすると図 5.8 のようになる。ここでは、0.1nA 程度の電子放出が確認できる電圧を電子放出開始電圧と定義した。図では、横軸に成膜時の  $B_2H_6$  濃度をとり、水系終端したものを●で、酸素終端したものを○で記している。図からわかるように、電子放出開始電圧は成膜時の  $B_2H_6$  濃度および表面処理に依存している。いずれの B 濃度においても水系終端したものは酸素終端したものより低電圧で電子放出しはじめる。また、同じ終端処理でみると B 濃度が低いほどより低電圧で電子放出しはじめる傾向がある。

### 5.3.3 電子放出の安定性

図 5.9 に、 $B_2H_6$  濃度 0.2ppm で作製したダイヤモンド薄膜エミッタからの電界放出電流の電流変動の例を示す。図 5.9(a) は酸素終端したもの、図 5.9(b) は水系終端したダイヤモンド薄膜の放出電流の電流変動を示している。放出電流量は 40nA 程度である。これ

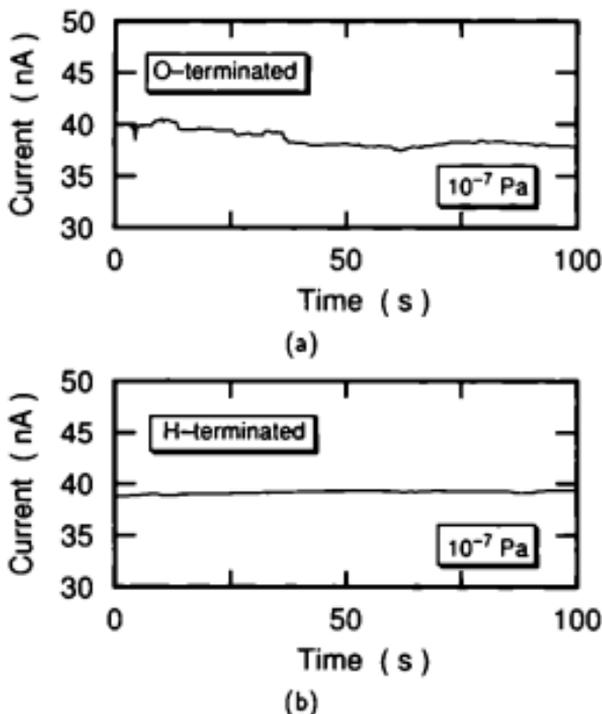


図 5.9: B ドープダイヤモンド薄膜 (成膜時の  $B_2H_6$  濃度:0.2ppm) からの電界放出電流の電流変動の典型例

- (a) 酸素終端  
(b) 水素終端

は、8 時間以上エージングを行い安定になった後の電流変動である。この図からわかるように水素終端したものの方が酸素終端したものよりもちらつき(フリッカ雑音)が少なく、より安定である。さまざまな B 濃度のエミッタに対し放出電流の安定性の違いを明確にするため雑音電力を計算した。雑音電力の計算にはステップ・スパイク状雑音を含まない 75 秒間の電流変動データを用いた。また、平均電流は 40nA である。雑音電力の B 濃度および表面処理依存性を図 5.10 に示す。この図は横軸に成膜時の  $B_2H_6$  濃度、縦軸に電流変動から計算した雑音電力を酸素終端(○)および水素終端(●)についてそれぞれ示し

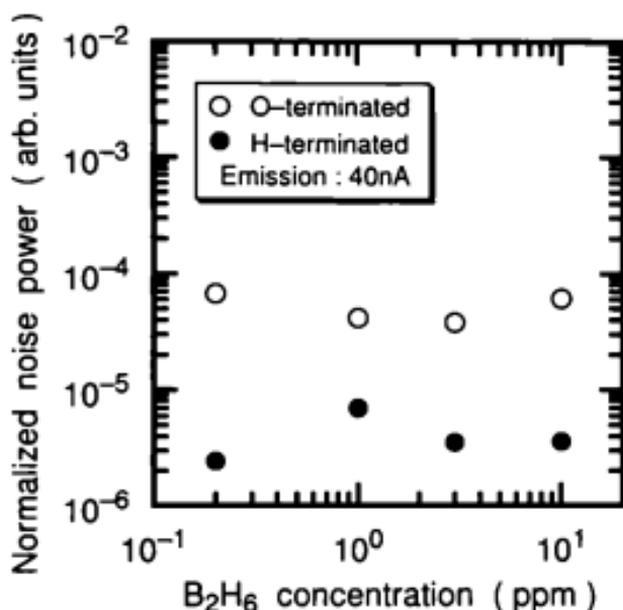


図 5.10: B ドープダイヤモンド薄膜エミッタの安定性の表面処理および B 濃度依存性

ている。雑音電力は B 濃度に対しては明確な依存性を示さない。しかしながら、表面処理に対しては明らかな依存性を示す。酸素終端したものより水素終端したものの方が雑音電力が一桁程度小さく、安定な電子放出が可能であることを示している。

## 5.4 考察

前節 5.3.1 で述べたようにダイヤモンド薄膜からの電子放出開始電圧は B 濃度や表面処理に依存し、電子放出の安定性は特に表面処理に大きく依存することがわかった。ここでは、これらの依存性について考察する。

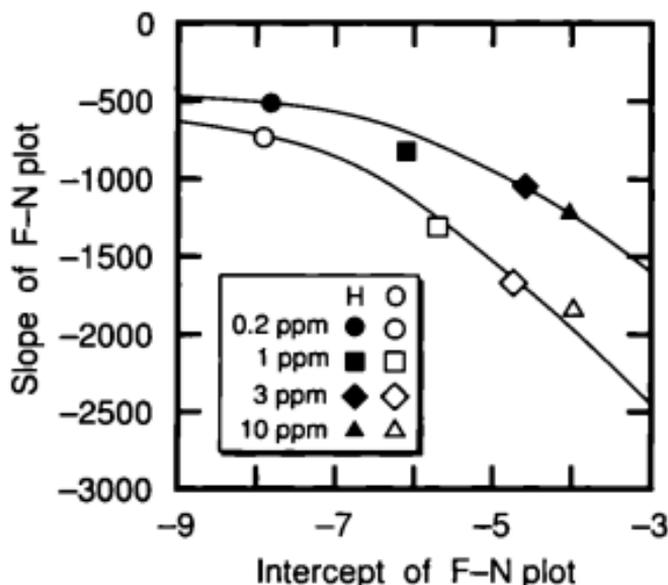


図 5.11: 水素終端および酸素終端したダイヤモンド薄膜の F-N プロットの切片と傾きの関係

#### 5.4.1 電子放出開始電圧の成膜条件依存性

電子放出開始電圧は電子がトンネリングする障壁の高さ ( $\phi$ ) や、薄膜表面の形状で決定される構造因子 ( $\beta$ ) によって変化する。ここでは、B 濃度や表面処理といった成膜条件がこれらの障壁高さや、表面形状にどのような影響を及ぼしているかを電子放出特性を解析することで理解し、電子放出開始電圧の成膜条件依存性について考察する。電子放出特性を解析する手段としては F-N プロットの切片と傾きに注目する。

ダイヤモンド薄膜から得られた F-N プロットの切片と傾きの関係を図 5.11 に示す。同じ  $B_2H_6$  濃度で作製した薄膜の場合、水素終端したものと酸素終端したものの F-N プロットの切片がほぼ等しい。また、水素終端したもののプロットが上に位置しており F-N プロットの傾きの絶対値が小さいことがわかる。また、同じ B 濃度の水素終端および酸素終端のダイヤモンド薄膜の F-N プロットの傾きに注目すると表 5.3 のようになる。表から

わかるように、F-N プロットの傾きの比 ( $R_K$ ) をとると B 濃度にかかわらずほぼ 1.5 で一定の値をとる。同じ B 濃度の酸素終端と酸素終端のダイヤモンド薄膜は成膜時は同時に同一の基板上に形成しており、表面処理が異なるのみである。したがって電子放出の際の電子に対する障壁の高さは表面処理を行わない場合の障壁高さ ( $\phi_0$ ) と、表面処理による変化分 (酸素終端:  $\Delta\phi_O$ 、水素終端:  $\Delta\phi_H$ ) との和で以下のように表されると考えられる。

$$\begin{cases} \phi_O = \phi_0 + \Delta\phi_O, \\ \phi_H = \phi_0 + \Delta\phi_H, \end{cases} \quad (5.1)$$

ここで、 $\Delta\phi_H$  および  $\Delta\phi_O$  はダイヤモンド薄膜成膜後の表面処理によって変化する分であるので成膜時の  $B_2H_6$  濃度すなわち膜中の B 濃度に依存しない。 $\phi_0$  は表面処理を行わない場合の障壁高さであるので、終端処理には依存しないが、B 濃度には依存する可能性がある値である。

F-N プロットの傾きは 2.2 節で述べたように

$$K = -2.81 \times 10^9 \cdot \frac{\phi^2}{\beta}, \quad (5.2)$$

で表される。ただし、 $\phi$  は障壁高さ [eV]、 $\beta$  は構造因子 [ $m^{-1}$ ] である。本研究では、ダイヤモンド薄膜に水素終端処理と酸素終端処理を施しているが、その際は一つの基板上に成膜した薄膜を二つに分割してそれぞれ処理を行っている。5.2.1 項でも述べたように、これらの終端処理では表面形状は変化しないので、同じ B 濃度であれば水素終端したダイヤモンド薄膜と酸素終端したダイヤモンド薄膜は同様の表面形状であると考えられる。したがって、水素終端と酸素終端で  $\beta$  は等しいと考えられる。さらに、水素終端と酸素終端

表 5.3: ダイヤモンド薄膜の F-N プロットの切片傾き

$B_2H_6$ 濃度 (ppm)	表面処理 O/H*	切片	傾き	傾きの比 ( $R_K = K_O/K_H$ )
0.2	O	-7.91	-734	1.38
	H	-7.72	-531	
1	O	-5.70	-1309	1.59
	H	-6.10	-822	
3	O	-4.74	-1669	1.59
	H	-4.59	-1047	
10	O	-3.98	-1845	1.50
	H	-4.03	-1220	

\* O: 酸素終端、H: 水素終端

表 5.4: 各元素の電気陰性度

元素	電気陰性度 (Pauling)
H	2.1
C	2.5
O	3.5

したダイヤモンド薄膜エミッタの F-N プロットの傾きの比  $R_K$  が B 濃度にかかわらず約 1.5 程度であったことを考えると式 (5.2) から

$$\left[ \frac{\phi_0}{\phi_H} \right]^{\frac{1}{2}} \sim 1.5, \quad (5.3)$$

なる関係が B 濃度にかかわらず成り立つことになる。したがって、式 (5.3) を式 (5.1) に代入し、この関係が B 濃度にかかわらず成り立つことを考慮すると、 $\phi_0$  は B 濃度によって変化しないことがわかる。同様に  $\Delta\phi_H$ 、 $\Delta\phi_0$  も変化しないことになる。したがって  $\phi_H$ 、 $\phi_0$  は B 濃度にかかわらず一定であると言える。この結果は図 5.11 における水素終端および酸素終端したダイヤモンド薄膜エミッタの測定点を結ぶ曲線が  $\phi$  一定の曲線をなしていることを意味する。また、式 (5.3) の結果を考慮すると  $\phi_H$  の方が  $\phi_0$  よりも小さく、その比は約 1.3 程度になる。

このように、水素終端した表面の方が電位障壁 ( $\phi_H$ ) が低く、酸素終端した表面の方が電位障壁 ( $\phi_0$ ) が高くなるのは、終端原子の電気陰性度の違いによって誘起される表面の電気双極子によって説明できる。水素、酸素、炭素の電気陰性度を表 5.4 に示す。この表に示すように炭素に対して水素は電気陰性度が小さいが、酸素は電気陰性度が大きい。ダイヤモンド (炭素原子) の最表面が水素で終端された場合、電子は炭素原子側へ引き寄せられるので、終端原子である水素は若干正に帯電する。逆に酸素で終端された場合は、電子は酸素原子側へ引き寄せられるので、終端原子の酸素は負に帯電する。したがって、ダイヤモンド薄膜中の電子からみた電位障壁は酸素終端の方がより大きくなる。このように、終端処理によって、電子がトンネリングする際の電位障壁が変化すると考えられる。

次に B 濃度の違いによる F-N プロットの違いについて考察する。B 濃度によって  $\phi$  が変化しないと言うことは、B 濃度の違いによる電子放出特性の違いは構造因子  $\beta$  の違いによることになる。このことはダイヤモンド薄膜の表面形態を考えると理解できる。図 5.4 で示したように、ダイヤモンドの粒径は B 濃度が高くなるに連れ小さくなる。結晶粒径

が小さいと隣り合う結晶粒どうしの間隔が小さくなり、結晶粒が大きいものに比べて結晶粒の突起先端部に電界がかかりにくくなる。すなわち B 濃度が高いと構造因子  $\beta$  が小さくなる。B 濃度が高いほど電子放出開始電圧が高いのは構造因子  $\beta$  が小さいためである。

これらの結果から、図 5.11 上の傾向をまとめると、次のようになる。図 5.11 で示した実線が等仕事関数曲線であり、その曲線に対して垂直に右上に行くほど仕事関数が小さいことを示している。また、等仕事関数曲線に沿って左上に行くほど構造因子が大きくなり、右下に行くほど構造因子が小さい。この傾向はニードル型のエミッターでみられた S-K チャートの傾向とよく一致しており、ダイヤモンド薄膜のような形態であっても S-K チャートが利用できることを示している。

#### 5.4.2 電子放出機構に関する考察

上記の結果をまとめると、表面処理は主にトンネリングの際の電位障壁の高さに影響を及ぼし、水素終端の方が酸素終端より障壁は低くなる。また、B 濃度は障壁にはほとんど影響を及ぼさずに結晶粒径に影響を及ぼす。B 濃度が高いほど粒径が小さくなり構造因子  $\beta$  が小さくなる。このことからダイヤモンドからの電子放出機構に関してある程度理解することができる。5.1.1項で述べたように、ダイヤモンドからの電子放出機構は現在、MIM 構造モデル、サブバンドモデル、バックコンタクトモデル、価電子帯モデルなどが考えられているが、現状ではまだ解明には至っていない。ここでは、本研究で得られた結果から上記のモデルのうちどの電子放出機構が最も妥当であるかを考察する。

まず MIM 構造モデルは、ダイヤモンドを絶縁体として取り扱っているため、本研究のように不純物を  $2 \times 10^{18} - 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  程度までドーピングして導電性があるようなダイヤモンド薄膜には適用できない。

次にバックコンタクトモデルについて考える。バックコンタクトモデルの場合、アンドープのダイヤモンド薄膜からも電子放出すると考えられ、ドーピング濃度を変化させるとフェルミレベルが変化し、電子放出の障壁の高さが変化すると考えられる。界面準位によりフェルミレベルがピン止めされドーピング濃度が変わってもフェルミレベルが変化しないという報告もあるが、その場合でも、キャリア密度が変わることで接合面の障壁の形状は変化する。接合面の障壁の形状が変化するするとそれによりトンネリング確率は変化する。電子放出特性をみた場合、仕事関数の変化としてあらわれると考えられる。p 型不純物の場合アンドープのものが最も障壁が小さくなり、ドーピング量が増すにつれて障壁が大きくなり、電子放出しにくくなる。ところが本研究では、アンドープのものからは水素終

進したものでも電子放出が確認できなかった。Bドーブのものはドーブ濃度と電子放出開始電圧の関係の傾向は一致するが、F-Nプロットの詳細な解析から、それはむしろダイヤモンド薄膜の表面形態の違いの方が主要な原因であることがわかった。したがって、バックコンタクトモデルでも説明できない。

消去法的には、サブバンドモデルと、価電子帯モデルが残る。本研究の結果からはサブバンドモデルと、価電子帯モデルを否定するような結果は得られていない。また、いずれかを決定づけるような結果も得られていない。しかしながら、ニードル型のエミッタに比べ構造因子が小さいと思われる形状であるにも拘らず、図3.2と図5.7を比較するとダイヤモンド薄膜の方が低電圧で電子放出している。このことを考慮すると、真空準位から5 eV下の価電子帯から電子放出しているとは考えにくい。また、Bドーブしたホモエピタキシャルダイヤモンドにはダイヤモンドのバンドギャップ中に不純物ドーブに起因するバンドが形成されるという報告<sup>19)</sup>もあり、現状で本研究の結果からはサブバンドモデルが有力であると考えられる。ただ、いずれの場合であってもダイヤモンド特有のNEAの効果が見れているとは言えず、ダイヤモンド表面の電位障壁(実効仕事関数)が電子放出に大きく影響をおよぼす機構である。すなわち、表面処理による仕事関数制御の効果が見れるような電子放出機構であるということは言える。

### 5.4.3 安定性の表面処理依存性

ダイヤモンド薄膜からの電子放出の安定性は、表面処理に強く依存し、B濃度に対する依存性は認められなかった。これらの安定性の表面処理依存性に関しては、二つの理由が考えられる。一つは、表面処理の違いによる粒子の吸着確率の違い、もう一つは仕事関数が異なることによる安定性の違いである。

まず、吸着確率の面から考える。本研究で使用した酸素終端したダイヤモンド薄膜は5.2.2項で述べたように酸素で終端された部分は電気双極子が形成されていると考えられる。一方水素終端の場合はC-H結合は若干の極性があるものの大きなものではない。したがって、 $H_2O$ 等の有極性分子に対する吸着確率は酸素終端面の方が高くなると考えられる。したがって、その吸着確率の違いにより安定性が異なるという可能性がある。

次に、仕事関数の影響について述べる。5.4.1項で述べたように、本研究において使用したダイヤモンド薄膜からの電子放出は表面処理によって電子がトンネリングする際の電位障壁の高さ、すなわち実効的な仕事関数が変化していることがわかった。また、B濃度の変化はダイヤモンド薄膜表面の形状には影響するが、実効的な仕事関数には影響を及ぼさ

ないことがわかった。これらのことを考慮すると、水素終端面の方が実効仕事関数が低い  
ため、より安定な電子放出を示すと理解できる。また、B 濃度によって動作電圧が変化する  
ものの、安定性が B 濃度に依存しなかったのは、B 濃度は形状に影響するだけで実効  
仕事関数には影響しないからであると考えられる。

このように、吸着確率の違いと仕事関数の違いの二つの効果が考えられるが、仕事関数  
は水素終端と酸素終端で 1.3 倍の差があり非常に大きく、水素終端することで仕事関数を  
下げることの効果が大きいと考えられる。

以上述べてきたように、ダイヤモンド薄膜を水素プラズマで処理し最表面を水素で終端  
することで仕事関数を減少させ、安定性も図 5.10 に示したように一層向上させることに  
成功した。

## 5.5 まとめ

本研究ではエミッタ材料として、化学的に不活性で高融点であるダイヤモンド薄膜を取り  
上げ、その表面を処理することで電子放出の際の実効的な仕事関数を制御し、安定性の  
向上を目指した。また、安定性向上に先立ち、電子放出機構をある程度理解する必要があ  
るという観点から、ダイヤモンド薄膜中の不純物濃度を変化させ、不純物濃度と電子放出  
特性の関係を調べた。

その結果、アンドープのダイヤモンド薄膜からは電子放出が確認されなかった。B ドー  
プダイヤモンド薄膜からは電子放出が確認でき、その電流電圧特性は不純物濃度および  
表面処理のいずれにも依存した。B 濃度が小さいほどより低電圧で電子放出し、また、水  
素終端と酸素終端を比較すると水素終端の方がより低電圧で電子放出が確認できた。こ  
れらの特性の F-N プロットの傾きを詳細に調べた結果、B 濃度による電子放出特性の違い  
は実効的な仕事関数に依存するのではなく、B 濃度の違いによる表面形態の違いによっ  
て生ずるものであることが示唆された。また、終端処理の違いによる特性の違いは実効的  
な仕事関数の違いであることがわかった。これらの結果を総合するとマイクロ波プラズマ  
CVD で作製した B ドープダイヤモンド薄膜からの電子放出機構としてはバックコンタ  
クトなどの負の電子親和力に起因するものではなく、ダイヤモンドのバンドギャップ中に形  
成されたサブバンドや価電子帯からの電子放出と言ったような通常の金属からの電子放出  
に近いような機構であることが示唆される。逆にこのことはダイヤモンド薄膜からの電子  
放出は表面の仕事関数に強く依存するものであることを示している。

さらに、ダイヤモンドの成膜条件と安定性の関係を調べた結果、安定性は B 濃度には

ほとんど依存せず、表面の終端処理のみに依存し、水素終端の方が酸素終端より安定であった。酸素終端面より水素終端面の方が電子放出の安定性が高いのは、表面を酸素終端から水素終端へ変化させることで電子放出に関する実効的な仕事関数が減少したことによると考えられる。このように、ダイヤモンド薄膜の実効的な仕事関数を制御することで安定性の向上に成功したと言える。

## 参考文献

- (1) K. Miyata and D. L. Dreifus: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33** (1994) 4526.
- (2) P. E. Pehrsson: *Proc. of 3rd Int'l Symposium on Diamond Materials, Honolulu, 1993* (The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1993) p. 668.
- (3) N. S. Xu, Y. Tzeng and R. V. Latham: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **26** (1993) 1776.
- (4) Z. H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miscovsky and T. E. Sullivan: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B13** (1995) 526.
- (5) M. S. Mousa: *Surf. Sci.* **266** (1992) 110.
- (6) E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, A. V. Kuznetsov and P. S. Plekhanov: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2030.
- (7) W. A. Mackie, J. E. Plumlee and A. E. Bell: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2041.
- (8) F. J. Himpsel, I. A. Knapp, J. A. V. Vechten and D. E. Eastman: *Phys. Rev. B* **20** (1979) 624.
- (9) C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake and M. E. Kordesch: *Electron. Lett.* **27** (1991) 1459.
- (10) W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin and L. Seibles: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2011.
- (11) A. A. Talin, L. S. Pan, K. F. McCarty, T. E. Felter, H. J. Doerr and R. F. Bunshah: *Appl. Phys. Lett.* **69** (1996) 3842.
- (12) K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara, S. Koizumi and J. Itoh: *Appl. Phys. Lett.* **70** (1997) 2201.
- (13) Z. H. Huang and P. H. Cutler and N. M. Miskovsky and E. Sullivan: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B13** (1995) 522.
- (14) W. B. Choi, J. Liu, M. T. McClure, A. F. Myers, V. V. Zhirnov, J. J. Cuomo and J. J. Hren: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2050.
- (15) T. Sugino, Y. Iwasaki, S. Kawasaki, R. Hattori and J. Shirafuji: *Diamond and Related Materials* **6** (1997) 889.

- (16) G. Yuan, H. Ji, T. M. Zhou, H. F. Zhao, Y. Z. Wang, W. B. Wang, C. C. Jin and Y. X. Jin: *Technical Digest of the 11th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Asheville, U.S.A., 1998* (U.S.A., 1998) p. 255.
- (17) V. V. Zhirnov, A. B. Voronin, E. I. Givargizov and A. L. Meshcheryakova: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2034.
- (18) K. Miyata, K. Kumagai, K. Nishimura and K. Kobayashi: *J. Mater. Res.* **8** (1993) 2845.
- (19) T. Inushima, T. Nakama, T. Shiraishi, M. Mitsuhashi and T. Watanabe: *Diamond and Related Materials* **6** (1997) 852.

## 第 6 章

# 遷移金属窒化物の窒素組成制御による安定性の向上

### 6.1 はじめに

前章では、エミッタ材料としてダイヤモンドを選び、ダイヤモンド薄膜を成膜後その表面を酸処理や水素プラズマ処理を施すことで表面の仕事関数を制御し電子放出の安定性の向上を試みた。その結果、ダイヤモンド表面を水素終端すると電子放出の際の電位障壁が小さくなり電子放出も安定になることがわかった。本章では、エミッタとなる薄膜の形成後に処理を施すのではなく、成膜方法を工夫することで仕事関数を制御し、電子放出の安定性の向上を目指す。

仕事関数は原子の結合距離や、電気陰性度、イオン化ポテンシャル、原子半径、表面張力、価電子帯の電子の数など、様々な物性に関連していると考えられている。単体の材料の仕事関数はその電気陰性度と強い相関<sup>1)</sup>があることが知られているが、山本ら<sup>2)</sup>は窒化物などの化合物材料についても電気陰性度で仕事関数を整理し、強い相関を見いだしている。Lang と Kohn はジェリウム模型 (Jellium model: 金属を、自由電子とその電荷を中和する一様な正電荷の系とするモデル) を用いて自由電子密度と仕事関数の関係を調べている<sup>3,4)</sup>。彼らは、自由電子密度が高くなるほど仕事関数が高くなることを示している。このように仕事関数は様々なパラメータが複雑に関係しあっているが、エミッタ材料として化合物材料を用い、その組成を制御することができれば、これらのパラメータが変化し仕事関数も変化すると考えられる。たとえば、 $\text{NbC}_{1-x}\text{N}_x$  や  $\text{Zr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{C}$  などの 3 元系ではその組成  $x$  が変化することで自由電子密度が変化することが確認されており<sup>5)</sup>、ジェリウム模型に従うと組成によって仕事関数も変化すると考えられる。本章では化合物材料の組

成を制御することで仕事関数を制御し、電子放出の安定性の向上を目指す。しかしながら化合物の組成を変化させて仕事関数を制御したという報告例はほとんどなく、仕事関数を制御できるかどうかを確認することも本研究の目的のひとつといえる。

化合物材料としてはさまざまなものが考えられるが、金属的な電気伝導をもち、高融点でしかも表面が不活性な材料として、ここでは遷移金属の窒化物<sup>8,7)</sup>をとりあげる。通常、遷移金属の窒化物は基体となるバルク材料をN<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>雰囲気中で1000°C以上の高温に加熱し窒化する<sup>8)</sup>。しかしながら、そのような高温を用いる方法ではゲート電極等に悪影響を及ぼすため真空マイクロエレクトロニクスデバイスへの応用は困難になる。そこで本研究では薄膜作製プロセスで窒素イオンを用い比較的低温で窒化物を形成する方法をとる。本研究では比較的低温で窒化物を形成できる手段の一つであるイオンビームアシスト蒸着法<sup>8,9)</sup>を用いる。また、イオンビームアシスト蒸着法は蒸着パラメータを独立に制御できる<sup>10)</sup>という特徴を持つので本研究のように膜物性を自在に制御し電子放出の安定性を向上させるためには都合が良い。実際、イオンビームアシスト蒸着法を用いてAlN<sub>x</sub>の組成が制御できる<sup>11)</sup>という報告もある。

### 6.1.1 遷移金属窒化物からの電子放出の研究の現状

上で述べたように、遷移金属の窒化物の形成のためには通常1000°C程度の高温が必要となる。ところが、そのような高温による窒化はエミッタ金属以外のゲート電極や絶縁層の部分にも悪影響をおよぼすため、真空マイクロエレクトロニクスの分野への応用には向いていない。そのため窒化物をエミッタ材料として取り上げている研究はごくわずかである。

通商らはTi, Zr, Nbの線材を化学エッチングしニードルを作製した後、このニードルをNH<sub>3</sub>中で高温に加熱し窒化することで、ニードルの窒化物を形成し、電子放出特性を測定している<sup>8,7)</sup>。彼らは作製した窒化物エミッタを1000°C以上の高温でフラッシングした後、電子放出を測定している。その結果、電子放出の安定性の面ではNbNが最も安定な特性を示したとしている。

真空マイクロエレクトロニクスの分野では、TiN等の限られた材料がエミッタ材料として研究されている。Kangら<sup>12,13)</sup>はSiフィールドエミッタアレイにTi薄膜を蒸着し、その後アンモニアガス中で400°C~700°Cに加熱することでTiN薄膜エミッタを作製している。彼らの結果では、TiNでコートしたエミッタの方がSiエミッタよりもより低電圧で電子放出しており、これはTiNの仕事関数が低いためであるとしている。しかしな

表 6.1: ZrN, NbN の仕事関数 (バルク)

材料	仕事関数 (eV)	文献
Zr	4.1	(14)
ZrN	4.6	(15)
Nb	4.3	(14)
NbN	3.9	(16)

から、電子放出の安定性に関してはSi エミッタよりは劣っており、表面がSi に比べ荒れているためであると結論づけている。

ここで述べたように窒化物からの電子放出に関してはわずかに研究されているが、その窒素組成や仕事関数と電子放出の安定性の関係を調べているものは全くない。

### 6.1.2 本研究の位置づけ

遷移金属の窒化物は金属的な電気伝導をもち高融点で、化学的に安定なため、エミッタ材料に適していると考えられる。本研究ではこれらの窒化物の組成を制御することで仕事関数を制御し電子放出の安定性を向上させることが目的である。遷移金属の窒化物のなかで本研究ではNbN と ZrN を選んだ。これは、以下のような理由による。Zr と Nb の仕事関数<sup>14)</sup> およびそれらの窒化物の仕事関数<sup>15, 16)</sup> を表 6.1 にまとめる。この表からわかるように Zr の場合窒化することで仕事関数が増えるが、Nb の場合窒化すると仕事関数が減少する。したがって、窒素組成を 0 から 1 の範囲で制御できれば、Zr の場合は窒素組成に応じて仕事関数が増え、Nb の場合は窒素組成に応じて仕事関数が減少すると期待できる。窒素組成を変化させることで仕事関数を制御する場合、組成が変化することで、仕事関数以外の表面物性、特に活性度などが大きく変化してしまえば、仕事関数と安定性の関係を議論するのが困難になる。本研究では、上記のように窒素組成に応じて仕事関数の変化の傾向が異なると思われる二種類の材料を用い、両者の特性を調べることで、仕事関数制御による安定性向上の効果をより明確にできるものとする。

本研究は、薄膜作製法で窒化物を形成し、仕事関数を制御することができるかどうかを確認し、仕事関数制御が電子放出を安定化するための方法として有効であることを示すことが目的である。

## 6.2 遷移金属窒化物薄膜の形成と物性評価

窒化物エミッタの表面物性を制御し、電子放出の安定化を図るためには窒化物薄膜の膜物性を把握し、それを制御して再現性良く薄膜を作製することが重要となる。本節ではイオンビームアシスト蒸着法を用いて窒化物薄膜を作製・評価し、膜物性、特に仕事関数の制御を行う。以下では、まず、本研究で用いる窒化物 (ZrN, NbN) のバルクの物性について概説する。次にイオンビームアシスト蒸着法について説明した後、実際の窒化物薄膜の作製方法および膜物性の評価結果について述べる。

### 6.2.1 窒化ジルコニウムおよび窒化ニオブのバルクの物性

ここでは、窒化物薄膜の作製に先立ち、本研究で採用した ZrN と NbN のバルクの物性について知られているところを概説する。

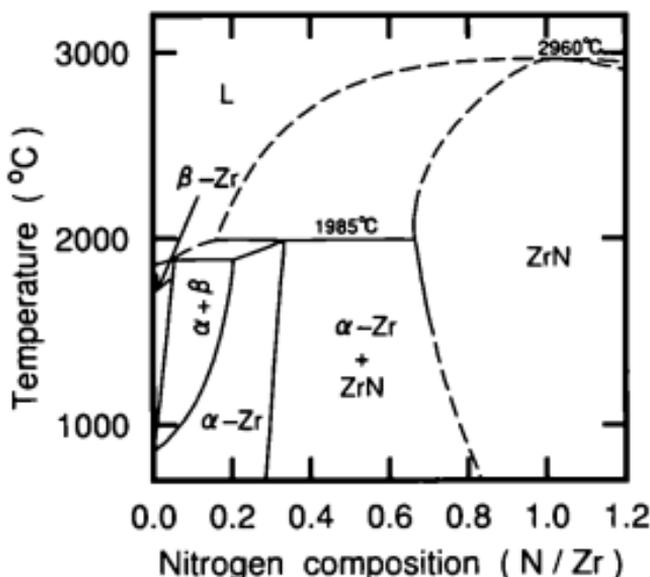


図 6.1: Zr-N 系の状態図<sup>17)</sup>

## 窒化ジルコニウムの物性

図 6.1 に Zr-N 系の状態図<sup>17)</sup>を示す。ZrN は NaCl 型の結晶構造をとり格子定数は  $a = 0.4577\text{nm}$  である。格子の大きさはほぼ Zr によって決まり、N 原子は Zr 原子の隙間に入る形で存在する。特徴的なのは窒素組成が 0.7 から 1.5 程度の幅広い範囲にわたって ZrN は安定に上記の NaCl 構造をとることができることである。また、抵抗率は  $20\mu\Omega\text{-cm}$  以下<sup>18)</sup>と遷移金属窒化物の中では最も低い。融点は  $2982^\circ\text{C}$  である<sup>5)</sup>。

## 窒化ニオブの物性

$\text{NbN}_x$  は表 6.2 に示すように、6 つの相に分られる<sup>5)</sup>。 $\text{NbN}_x$  の結晶構造は窒素組成  $x$  が増加するにしたがい、立方晶の  $\alpha\text{-Nb}$  から六方晶の  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ 、正方晶の  $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ 、六方晶の  $\epsilon\text{-NbN}$  (高温では NaCl 構造の  $\delta\text{-NbN}$ ) へと変化していく。図 6.2 に Nb-N 系の状態図<sup>5)</sup>を示す。 $\text{NbN}_x$  はこのように組成によって様々な形態を示す。 $\text{NbN}_x$  の抵抗率は表 6.3 に示すように、文献によってばらつきがあるがおおよそ数十  $\mu\Omega\text{-cm}$  程度と ZrN に比べて若干高い。融点は  $2204^\circ\text{C}$  である<sup>5)</sup>。

表 6.2: 窒化ニオブの相、組成、結晶構造<sup>5)</sup>

相	組成	結晶構造	格子定数 (Å)
$\alpha$ -phase	Nb	bcc	$a = 3.3066$
$\beta$ -phase	$\text{Nb}_2\text{N}$	Hex	$a = 3.055, c = 4.994$
$\gamma$ -phase	$\text{Nb}_4\text{N}_3$	tetra	$a = 4.382, c = 4.316$
$\delta$ -phase	$\text{NbN}$	Cubic:NaCl	$a = 4.3940$
$\delta'$ -phase	$\text{NbN}$	Hex:Anti-NiAs	$a = 2.964, c = 5.548$
$\epsilon$ -phase	$\text{NbN}$	Hex:TiP	$a = 2.960, c = 11.270$

表 6.3: 窒化ニオブの抵抗率 (室温)

窒素組成	抵抗率 ( $\mu\Omega\text{-cm}$ )	文献
$\text{NbN}_{0.90}$	77.6	(19)
$\text{NbN}_{0.87}$	60.5	(19)
$\text{NbN}_{0.80}$	48.15	(19)
$\text{NbN}_{0.97}$	85.0	(20)
$\text{NbN}_{0.75}$	90.0	(20)

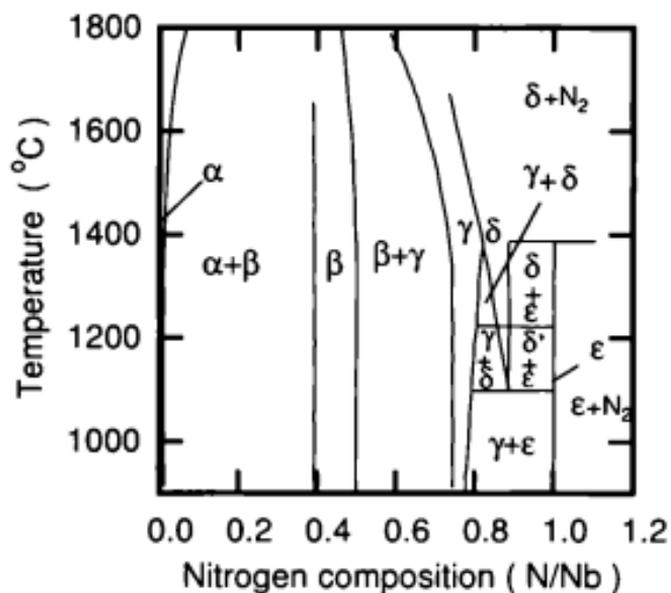


図 6.2: Nb-N 系の状態図<sup>5)</sup>

## 6.2.2 イオンビームアシスト蒸着法による窒化物薄膜の形成

## イオンビームアシスト蒸着装置

イオンビームアシスト蒸着法による窒化物の形成では、材料となる遷移金属を蒸発させ、同時に基板に窒素イオンビームを照射することで、基板上で窒化物を形成する。本研究で用いたイオンビームアシスト蒸着装置の概略を図 6.3 に示す。遷移金属の蒸発源としては電子ビーム加熱蒸発源 (以下 e-gun) を用いた。蒸着材料の純度は Zr の場合 99.9%、Nb の場合 99.95% である。金属材料の蒸発速度は水晶振動子型の膜厚制御器により監視した。窒素イオンを供給するイオン源には小型マイクロ波イオン源を用いた<sup>21)</sup>。基板ホルダは成膜中に基板加熱ができるように Ta 線のヒータを備えている。基板温度はクロメルアルメル熱電対で監視する。また、窒化物を形成する基板の温度をより正確に測定するため、熱電対は基板の薄膜形成面に直接接触させた。基板ホルダの基板面は鉛直下向からイオン源方向に 22.5° 傾けて設置しており、金属粒子と窒素イオンビームがそれぞれ 22.5° の角度で基板に入射する。これらの装置は油拡散ポンプを主排気装置とする真空槽に設置

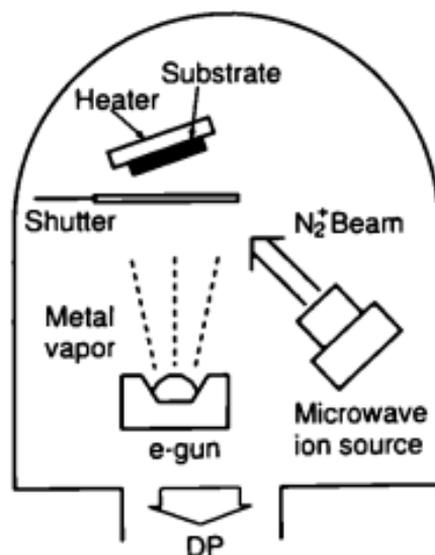


図 6.3: イオンビームアシスト蒸着装置の概略図

されており、 $3.0 \times 10^{-4}$  Pa 以下の圧力になるまで排気した後成膜を開始する。成膜時にはイオンビームを形成するための窒素ガスを導入するので、真空槽内の圧力は  $3 \times 10^{-3}$  Pa 程度になる。

#### 成膜パラメータ

イオンビームアシスト蒸着法は独立に制御できるパラメータが多い。イオンビームアシスト蒸着法で制御できる成膜パラメータは主に以下の4つがある。

- イオンエネルギー
- 基板温度
- イオン電流密度 (基板に供給する窒素原子の数)
- 金属粒子の蒸着速度 (基板に供給する金属粒子の数)

このうち、イオンエネルギーは 600 eV で固定した。基板温度をあげると基板上での金属と窒素の反応を促進し結晶性を高めると考えられる。しかしながら、6.1節で述べたように 1000°C に近いような基板温度では真空マイクロエレクトロニクスデバイスに応用できない。そこで本研究は予備的実験により多結晶膜が形成できることが確認できた 500°C に基板温度を設定した。また、基板に供給する窒素イオンの数と金属粒子の数の比、(イオンとして到達する N 原子数)/(金属原子の到達数)は到達比 (Arrival Rate Ratio, 以下 ARR) とよばれる。この ARR を制御することで形成する窒化物の組成を制御できると考えられる。本研究では成膜パラメータのうち ARR を制御することで膜物性、特に仕事関数の制御を試みる。成膜条件を表 6.4 にまとめる。

表 6.4: イオンビームアシスト蒸着法による窒化物薄膜の成膜条件

残留ガス圧力	: $3.0 \times 10^{-4}$ Pa 以下
成膜中 N <sub>2</sub> 圧力	: $3 \sim 4 \times 10^{-3}$ Pa
イオンエネルギー	: 600 eV
基板温度	: 500 °C
金属粒子蒸着速度	: 1.8 nm·min <sup>-1</sup>
到達比 (ARR)	: 0.4 ~ 1.7

### 6.2.3 窒化物薄膜の膜物性の評価方法

ここでは、イオンビームアシスト蒸着法で作製した窒化物薄膜 ( $ZrN_x$ ,  $NbN_x$ ) の膜物性のうち電子放出特性に影響をおよぼす窒素組成、結晶構造、仕事関数の評価方法を述べる。

#### 窒素組成

窒素組成の評価にはラザフォード後方散乱法 (Rutherford Backscattering Spectrometry, 以下 RBS) を用いた。RBS の入射粒子は  $2\text{MeV}$  の  $\text{He}^{2+}$  を用いた。後方散乱粒子のエネルギー分析には半導体検出器を用い、散乱角は  $170^\circ$  である。図 6.4 に  $\text{NbN}$  薄膜から得られた RBS スペクトルの一例を示す。このように、窒素のスペクトルは基板である  $\text{Si}$  のスペクトルの上に重なる形で現れる。測定した RBS スペクトルから金属原子 ( $\text{Zr}$ ,  $\text{Nb}$ ) からのカウント数および  $\text{N}$  原子からのカウント数を求める。そのカウント数にチャンネル幅をかけた値  $C_M$ ,  $C_N$  を算出する。これらの値は図 6.4 のそれぞれのスペクトル部分の面積に相当する。これら  $C_M$ ,  $C_N$  と、窒素と金属の散乱断面積の比  $\sigma_M/\sigma_N$  がわかれば、窒

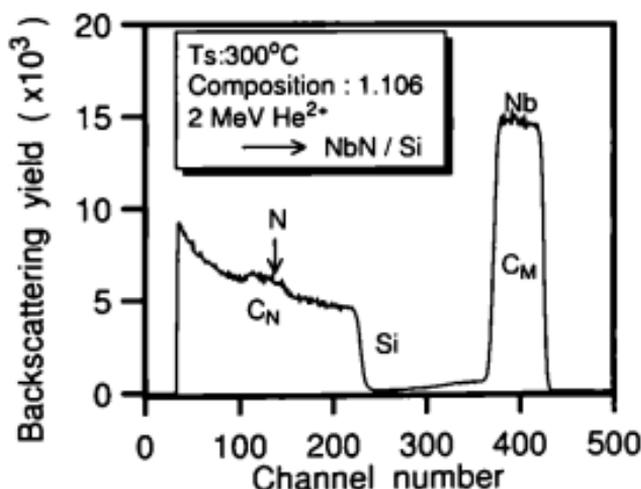


図 6.4:  $\text{NbN}$  薄膜の RBS スペクトルの一例

窒素組成  $x$  は次式

$$x = \frac{C_N}{C_M} \cdot \frac{\sigma_M}{\sigma_N} \quad (6.1)$$

から求めることができる。散乱断面積の比としては表 6.5 に示す値を用いた。

表 6.5: 窒素組成算出に用いた散乱断面積の比<sup>22)</sup>

ZrN <sub>x</sub>	$\sigma_{Zr}/\sigma_N$	38.48
NbN <sub>x</sub>	$\sigma_{Nb}/\sigma_N$	40.42

### 結晶性

窒素組成の評価だけでは作製した膜中に窒素が混入している割合しかわからない。作製した膜が窒化物になっているかどうか、すなわち金属と窒素が結合しているかどうかを X 線回折により結晶が形成されているかどうかで判断した。使用した X 線は Cu の K $\alpha$  線 ( $\lambda = 0.1542\text{nm}$ ) である。

### 仕事関数

電子放出特性に最も影響をおよぼす仕事関数はケルビン法<sup>23,24)</sup>により測定した。ケルビン法で測定できるのは二電極間の接触電位差(仕事関数の差)であり、仕事関数を求めるには基準電極の仕事関数が必要である。本研究では Au の蒸着膜を基準電極とした。この Au の蒸着膜の仕事関数はケルビン法で測定する仕事関数の絶対値に影響をおよぼすが、本研究では絶対値そのものよりも窒素組成を変化させることで仕事関数が制御できているかという相対的な値が重要であるので、以下ではケルビン法で測定した仕事関数は基準電極からの相対値としてあらわすことにする。仕事関数の測定は室温、大気圧下で行った。

#### 6.2.4 窒化物薄膜の膜物性

本研究では窒化物薄膜として NbN<sub>x</sub> と ZrN<sub>x</sub> を作製した。本研究の場合、窒化物薄膜の成膜条件によって仕事関数が制御できるかどうかを確認することは特に重要となる。ここでは、NbN<sub>x</sub> の膜物性を中心に述べるが、特に重要な仕事関数については ZrN<sub>x</sub> の特性も示す。

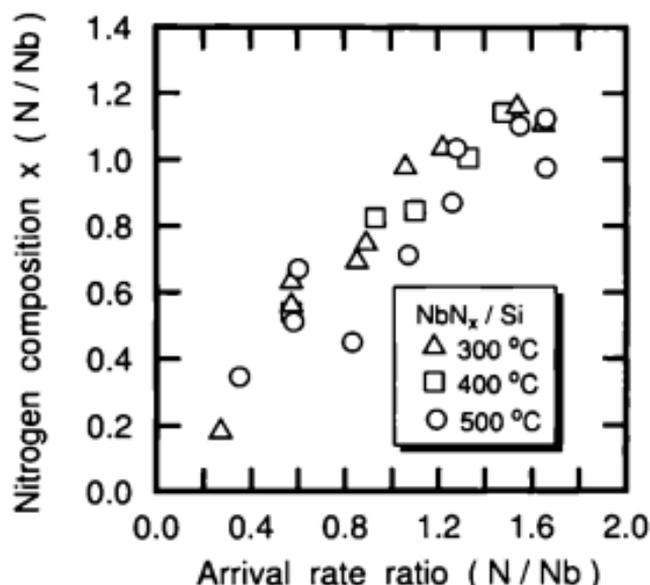


図 6.5: 到達比と  $\text{NbN}_x$  薄膜の窒素組成の関係

### 窒素組成

図 6.5 に  $\text{NbN}_x$  薄膜の成膜時の到達比 (ARR) と窒素組成の関係を示す。図中△は基板温度 300°C、□は 400°C、○は 500°C で作製したものである。窒素組成は ARR にほぼ比例して変化することがわかる。ARR が 1.4 から 1.5 程度で組成が 1.0 となる薄膜が形成できる。また、基板温度が低い方が若干組成が高い傾向が見られる。しかしながら、窒素組成はほぼ ARR で制御可能である。

### 結晶性

図 6.6 に基板温度 500°C で作製した各窒素組成の  $\text{NbN}_x$  薄膜の X 線回折パターンを示す。図 6.6(a) は窒素組成 0.5、(b) は窒素組成 0.7、(c) は窒素組成 1.0 のものである。窒素組成 0.5 の薄膜からは六方晶の  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$  のピークが主にみられる。窒素組成 0.7 の薄膜からは正方晶の  $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$  と六方晶の  $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$  がみられる。窒素組成が 1.0 になると六方

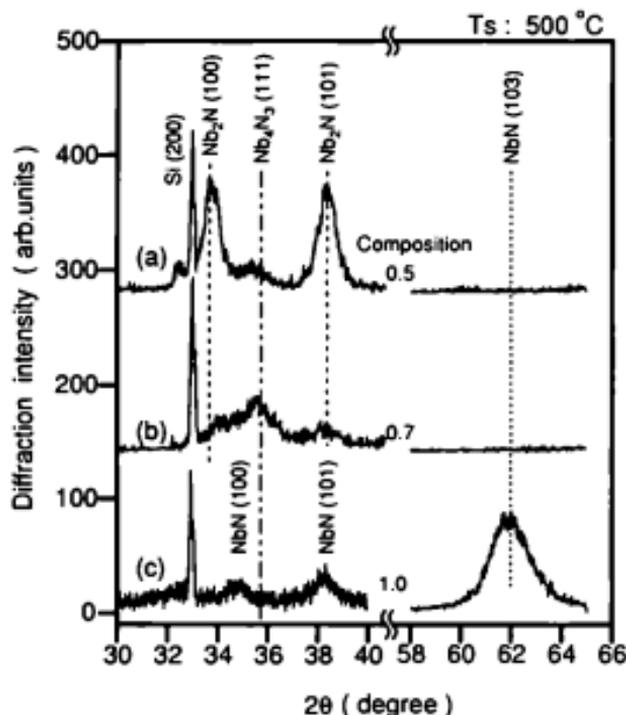
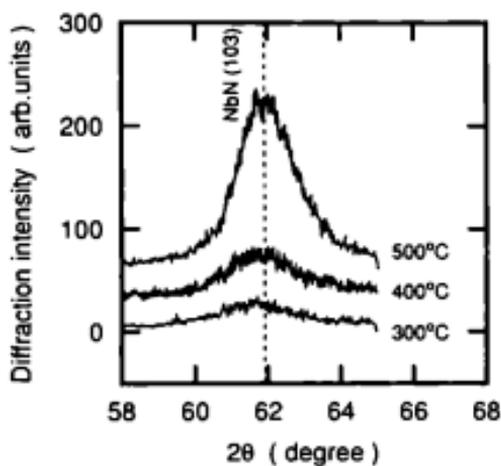


図 6.6: NbN<sub>x</sub> 薄膜の X 線回折パターン (窒素組成依存性)

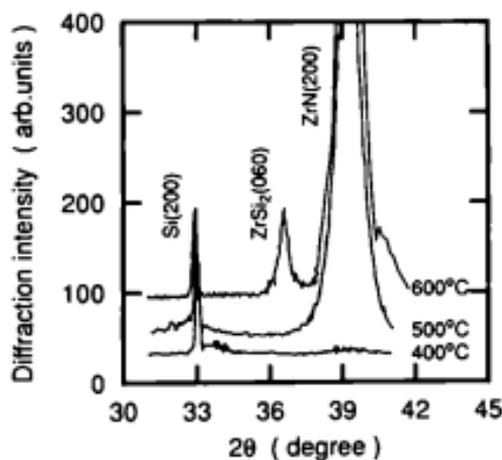
品の  $\delta$ -NbN が形成される。以上の結果から作製した膜中には窒化ニオブの結晶粒が形成されていることが確認できた。また、ARR を制御することで窒素組成を制御すると共に、組成に応じて結晶構造も変化していることが確認できた。

次に、基板温度が 300、400、500°C で窒素組成がほぼ 1.0 になる条件で作製した NbN<sub>x</sub> 薄膜の X 線回折パターンを図 6.7(a) に示す。400°C 以下ではほとんど結晶の形成は確認できないが、500°C になると結晶の形成が確認できる。

また、ZrN<sub>x</sub> の場合、図 6.1 に示したように幅広い窒素組成に対し同一の結晶構造をとるので、組成が変化しても X 線回折パターンのピーク位置には変化がない。ただ、NbN<sub>x</sub> の場合と同様に基板温度が変化すると結晶性が変化する。図 6.7(b) に ZrN 薄膜の X 線回



(a)



(b)

図 6.7: NbN, 薄膜および ZrN, 薄膜の X 線回折パターン (基板温度依存性)

- (a) NbN, 薄膜
- (b) ZrN, 薄膜

折パターンの基板温度依存性を示す。NbN<sub>5</sub>の場合と同様に400°C以下では結晶の形成は確認できないが、500°Cになると結晶の形成が確認できる。また、基板温度が600°C程度に高くなるとシリサイドが形成された。

以上のことから、ZrN<sub>5</sub>の場合もNbN<sub>5</sub>の場合も電子放出特性の測定には、結晶の形成が確認できシリサイドの形成されない基板温度500°Cの条件で薄膜を作製する。

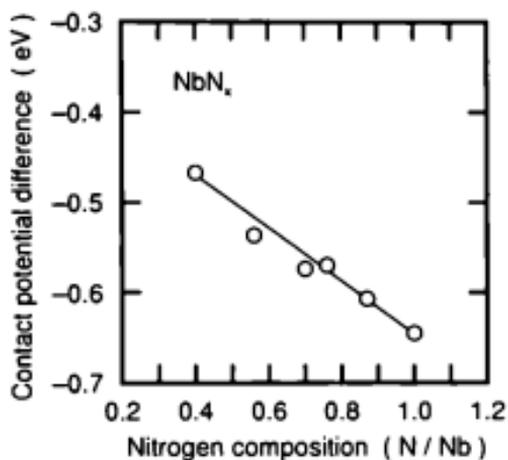
#### 仕事関数

作製した窒化物薄膜の仕事関数の窒素組成に対する依存性を図6.8(a), (b)に示す。薄膜作製時の基板温度は500°Cである。仕事関数はケルビン法で測定したが、上でも述べたように本研究では仕事関数の絶対値よりも窒素組成によって仕事関数が変化しているかどうかが重要であるので、図では基準電極の仕事関数との差(接触電位差:Contact potential difference)と表している。図6.8(a)はNbN<sub>5</sub>、(b)はZrN<sub>5</sub>の仕事関数をそれぞれ示している。NbN<sub>5</sub>の場合も、ZrN<sub>5</sub>の場合も仕事関数は窒素組成に依存していることがわかる。しかし、組成に対する変化の傾向が異なる。NbN<sub>5</sub>の場合は窒素組成が増加するにつれ仕事関数は減少するが、ZrN<sub>5</sub>の場合は窒素組成が増加するにつれ仕事関数は増加する。

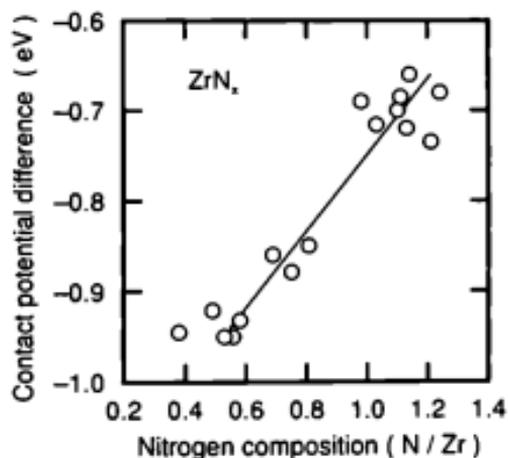
以上のように、窒素組成を制御することで薄膜の仕事関数を制御できることが確認できた。しかしながら、ケルビン法で測定する仕事関数は薄膜表面の平均的な値である。実際にフィールドエミッタを作製したときの電子放出面の仕事関数も同様に制御できているかについては、電子放出特性から判断する必要がある。これについては、6.5節において詳細に調べる。

### 6.3 窒化物薄膜エミッタの作製と電子放出特性の測定方法

6.2節の結果から、イオンビームアシスト蒸着法を用いると、500°C程度の比較的低温で窒化物が形成できることが確認できた。また、蒸着条件のうち金属と窒素イオンの到達比(ARR)により、作製する薄膜の窒素組成を制御することができ、窒素組成を制御することで薄膜の仕事関数を変化させることが可能であることがわかった。ここでは、窒化物薄膜を用いてフィールドエミッタアレイを作製する方法を述べ、その電子放出特性の測定方法を述べる。



(a)



(b)

図 6.8: 窒化物薄膜の窒素組成と仕事関数の関係

- (a) NbN<sub>x</sub> 薄膜  
 (b) ZrN<sub>x</sub> 薄膜

### 6.3.1 窒化物薄膜エミッタの作製

本研究の目的は窒化物薄膜の仕事関数制御による安定性向上の効果を確認することであるので、薄膜の作製条件が変わってもエミッタの形状が変化してはならない。そこで、本研究ではSiでコーン形状を作製し、その上から窒化物薄膜を蒸着するという方法をとった。窒化物薄膜エミッタの作製工程を図6.9に示す。

以下、図6.9にしたがって作製工程の概略を説明する。

1. マスクパターンニング: まずSiO<sub>2</sub>を形成したSi基板にフォトリソグラフィを用いてSiO<sub>2</sub>で円形のマスクパターンを形成する。マスクパターンの大きさは直径25μmである。円形パターンの数は32×32(=1024)個とした。
2. Siコーン形成: Siコーンは硝酸、酢酸、フッ酸の混合溶液(混酸)でSi基板をエッチングすることで作製した。混酸は硝酸(70%):酢酸(99%):フッ酸(50%)を体積比25:15:3の割合で混合したものを使用した。
3. 熱酸化による先鋭化: 作製したSiコーンを熱酸化し、その酸化膜を緩衝フッ酸(Buffered Hydro Fluoric acid; 以下BHF)で除去することでコーン先端の先鋭化<sup>29)</sup>を行った。熱酸化は1000°Cで約10時間行った。これは、平面上では200nm程度の酸化膜が形成される条件である。
4. 窒化物薄膜蒸着: 先鋭化されたSiコーン上に6.2節で述べたイオンビームアシスト蒸着法で窒化物薄膜を形成した。この時の成膜条件はイオンエネルギーを600eV、基板温度を500°Cに固定し、イオンと金属粒子の到達比(ARR)を0.4~1.7の範囲で変化させ、異なる仕事関数のエミッタを作製した。膜厚は50nmである。また、蒸着金属粒子、窒素イオン共にエミッタに対し22.5°の角度から入射するようにした。

上記の作製条件を表6.6にまとめる。このようにして作製したNbN<sub>x</sub>蒸着エミッタのSEM像を図6.10(a), (b)に示す。(b)の拡大図からは、エミッタ先端が鋭く尖っており熱酸化による先鋭化の効果が確認できる。SEM像から見積もった先端曲率半径はおおよそ33nmであり、窒化物蒸着による著しい先端の劣化はSEMで観測する限り確認できなかった。フィールドエミッタアレイの作製ではアレイ内でのエミッタ形状のばらつきが問題となるが、付録Aに示すように、ばらつきがある程度の範囲内であれば問題にはならない。本研究においては、熱酸化による先鋭化プロセスを行っているのでばらつきは小さいと考えられる<sup>30)</sup>。

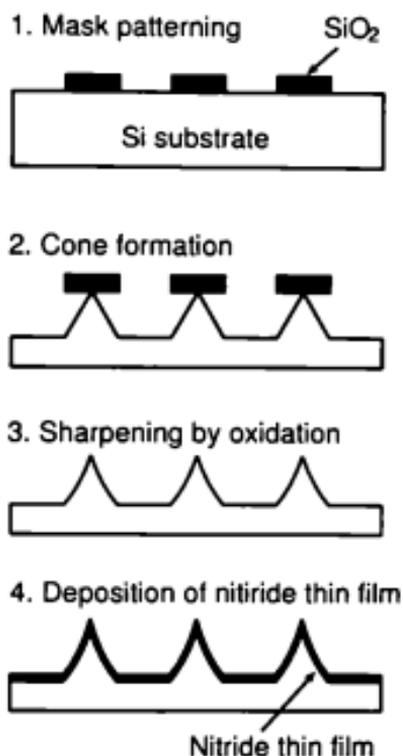


図 6.9: 窒化物薄膜エミッタの作製工程

表 6.6: 窒化物エミッタ作製条件

コーン形成	マスクパターン	円形 25 $\mu$ m
	チップ数	1024 個 (32 $\times$ 32)
	湿酸エッチング	硝酸 (70%) : 酢酸 (99%) : フッ酸 (50%) =25:15:3
	先鋭化	熱酸化 1000 $^{\circ}$ C, 10 h
窒化物蒸着	残留ガス圧力	$2 \times 10^{-4}$ Pa
	蒸着時 N <sub>2</sub> 圧力	$3 \times 10^{-3}$ Pa
	イオンエネルギー	600eV
	基板温度	500 $^{\circ}$ C
	到達比 (N/Metal)	0.4~1.7
	蒸着膜厚	50nm



(a)



(b)

図 6 10. NbN 薄膜フィールドエミッタアレイ。(a) 全景。(b) 拡大図

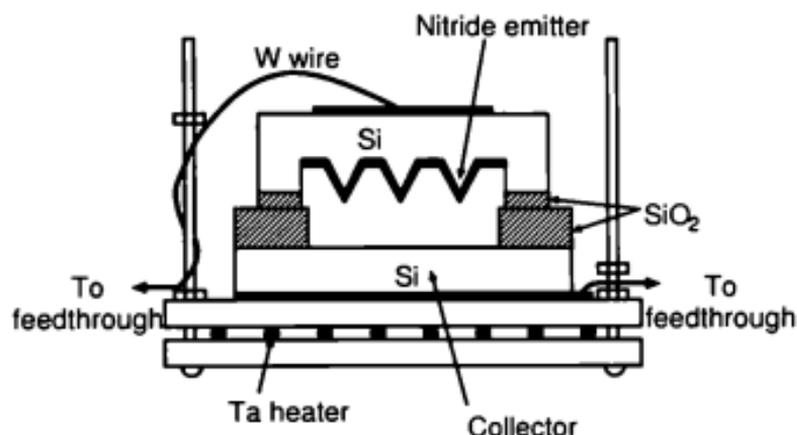


図 6.11: 窒化物エミッタの測定系

### 6.3.2 電子放出の測定方法

作製した窒化物エミッタの電子放出特性を超高真空 ( $<10^{-7}$  Pa) で測定した。超高真空の維持にはターボ分子ポンプ、スパッタイオンポンプとチタンサブレーションポンプを用いた。到達圧力は  $1 \times 10^{-7}$  Pa である。電子放出の測定には図 6.11 に示すように、絶縁層として  $\text{SiO}_2$  を介してシリコン基板を張り合わせた系を用いた。絶縁層の  $\text{SiO}_2$  の厚さは  $4\mu\text{m}$  であり、これはエミッタコレクタ間隔と一致する。

電子放出開始直後は電流は非常に不安定であるが、8~10 時間程度電子放出させることで安定になってくる (エージング効果)。本研究では超高真空中で 8 時間以上エージングを行った後電子放出特性を測定した。測定した特性は電流電圧特性と電流の安定性である。

## 6.4 窒化物エミッタの電子放出特性

6.2 節で述べたように元素組成を制御することで窒化物薄膜の仕事関数を制御できることがわかった。ここでは、まず  $\text{ZrN}_x$  と  $\text{NbN}_x$  の電子放出特性の元素組成依存性について述べる。次に電流電圧特性から、薄膜の仕事関数制御の効果が電子放出特性に反映されているかどうかを確認する。

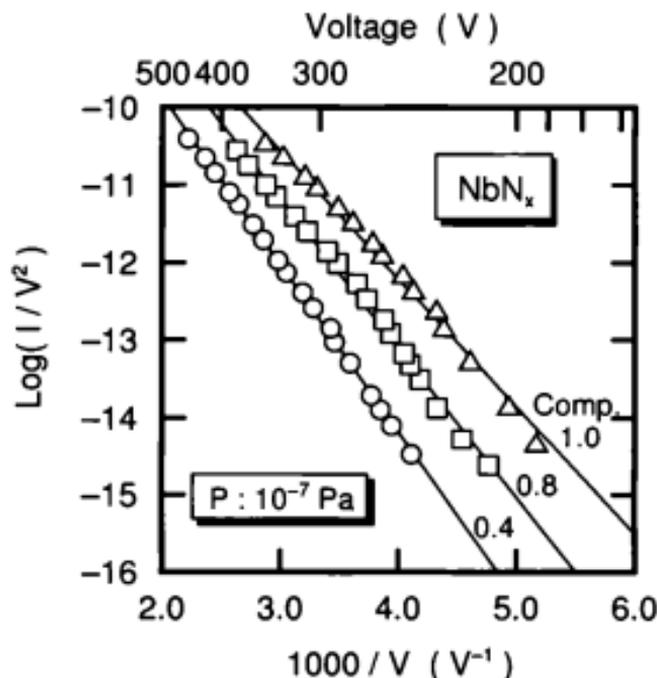


図 6.12:  $\text{NbN}_x$  フィールドエミッタの電子放出特性の F-N プロットの窒素組成依存性

#### 6.4.1 窒化ニオブエミッタの電子放出特性の窒素組成依存性

まず、電流電圧特性の窒素組成依存性について述べる。異なる窒素組成を持つ  $\text{NbN}_x$  フィールドエミッタの電流電圧特性を F-N プロットにしたものを図 6.12 に示す。いずれの窒素組成のエミッタの場合も、F-N プロットは直線を示しており、電界放出による電流であることが確認できる。また、電流電圧特性は窒素組成に依存している。より窒素組成が高い方が F-N プロットが上側に位置しており、より低電圧で電子放出することがわかる。 $\text{NbN}_x$  の場合図 6.8(a) に示したように、窒素組成が高いほど仕事関数が低くなるので、図 6.12 の傾向はこれに一致するといえる。

次に電子放出の安定性について述べる。図 6.13 は  $\text{NbN}_x$  エミッタの電流変動の典型例

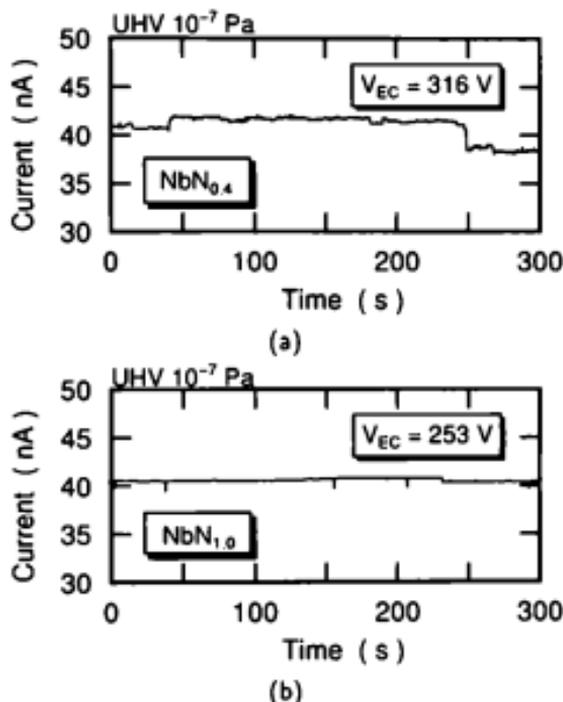


図 6.13: NbN<sub>x</sub> エミッタの電流変動の典型例

- (a) 窒素組成 : 0.4  
 (b) 窒素組成 : 1.0

を示したものである。図 6.13(a) は窒素組成 0.4 のもの、(b) は窒素組成 1.0 のものである。窒素組成が低いもの (a) はフリッカ雑音が多く不安定な特性であるのに対し、窒素組成が高いもの (b) は安定であることがわかる。この傾向は雑音電力でみるとより明確になる。これらの電流変動から雑音電力を計算した結果を窒素組成に対する関数としてプロットしたものを図 6.14 に示す。雑音電力は窒素組成に依存し、組成が高いほど雑音電力が小さく、電子放出が安定であることがわかる。

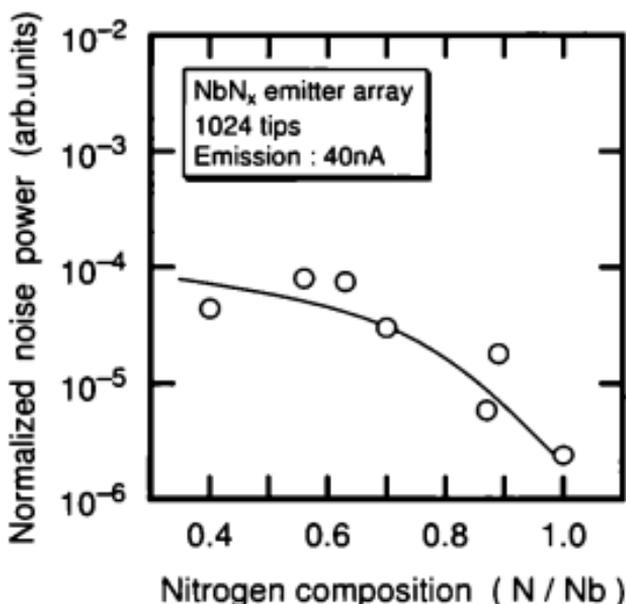


図 6.14: NbN<sub>x</sub> エミッタの窒素組成と雑音電力の関係

#### 6.4.2 窒化ジルコニウムエミッタの電子放出特性の窒素組成依存性

ZrN<sub>x</sub> フィールドエミッタの電流電圧特性を F-N プロットにしたものを図 6.15 に示す。NbN<sub>x</sub> の場合と同様に F-N プロットは直線を示しており、電界放出による電流であることが確認できる。また、動作電圧は窒素組成に依存している。NbN<sub>x</sub> の場合とは逆に窒素組成が低いものの方が F-N プロットが上側に位置しており、窒素組成の高いものと比べてより低電圧で動作していることがわかる。ZrN<sub>x</sub> の場合図 6.8(b) に示したように、窒素組成が低いほど仕事関数が低くなるので、電流電圧特性の傾向はケルビン法で測定した仕事関数の傾向と一致する。また、電子放出の安定性も窒素組成に依存した。図 6.16 に ZrN<sub>x</sub> エミッタの窒素組成と、電流変動から計算した雑音電力の関係を示す。この図から、ZrN<sub>x</sub> の電子放出の雑音電力は窒素組成に依存していることがわかる。窒素組成が低いほど雑音電力が小さく、電子放出が安定である。

また、ZrN<sub>x</sub> のなかで最も安定なもの (ZrN<sub>0.5</sub>) と NbN<sub>x</sub> のなかで最も安定なもの (NbN<sub>1.0</sub>)

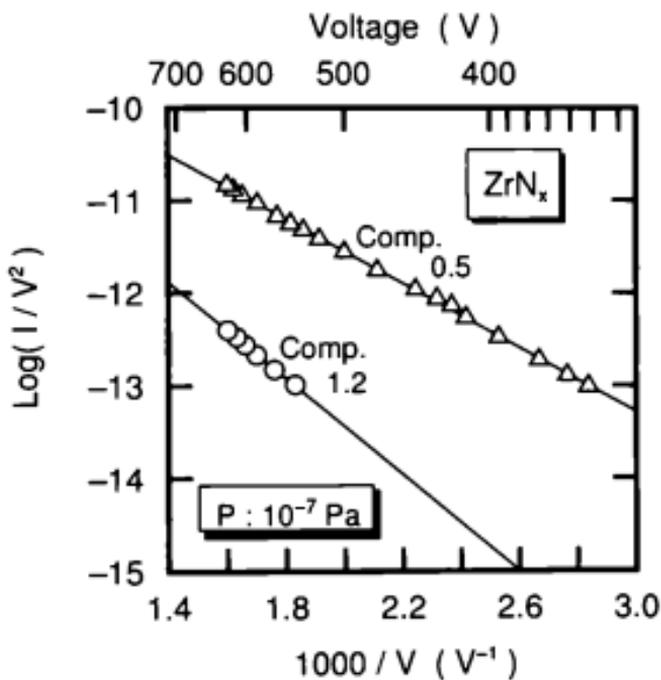


図 6.15:  $ZrN_x$  エミッタの電流電圧特性 (F-N プロット)

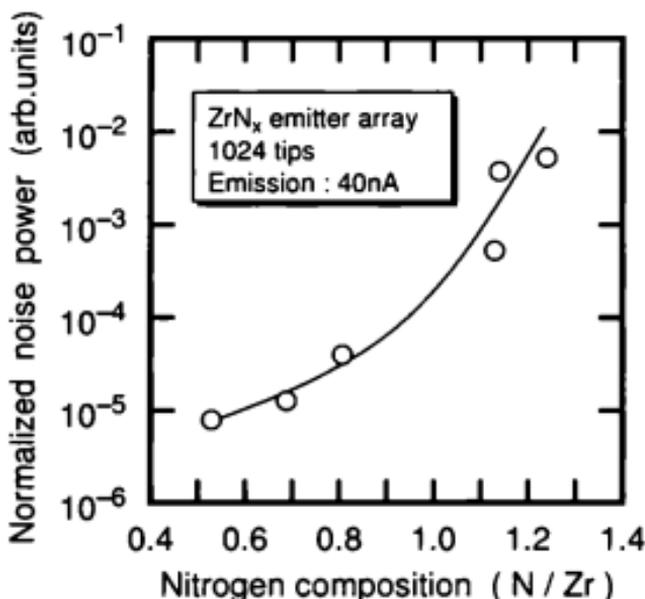


図 6.16:  $ZrN_x$  エミッタの雑音電力と窒素組成の関係

を比較すると、 $NbN_{1.0}$ の方が雑音電力が、相近く小さくより安定である。この傾向はバルクの  $ZrN$  と  $NbN$  エミッタの電子放出特性を比較した遠藤らの示した傾向<sup>9)</sup>と一致する。

## 6.5 考察

### 6.5.1 電流電圧特性からみる仕事関数制御の効果

図 6.12 および図 6.15 から、 $NbN_x$  の場合は窒素組成を高くすると動作電圧が下がり、 $ZrN_x$  の場合は窒素組成を高くすると動作電圧が上がるこがわかった。これらの傾向は窒素組成の変化により仕事関数が変化したと考えると窒素組成とケルビン法で測定した仕事関数の関係 (図 6.8(a), (b)) と一致するものである。ここでは、まず、S-K チャートを用いて窒素組成による電子放出特性の違いが仕事関数によるものかどうかを調べる。次に、窒素組成に対する仕事関数の変化がどの程度であるのかを電流電圧特性から見積も

9. アルゴリズム法での測定結果と比較する。

まず、S-K 法を用いて要素組成による動作電位の違いが仕事関数によるか、 $ZN^2$  エネルギーレベルの曲率半径のほらつきによるのかを調べる。図 6.17 に  $NbN^2$  および  $Zn^2$  エネルギーから得られた S-K 法を用いた S-K 法を示す。ただし、S-K 法を用いた仕事関数曲線は図 2.2 で示したものをエネルギー間隔が 4 eV の場合に計算し直した。さらに、エネルギー (S-K 法) の曲率を  $3(\sim \log 1024)$  だけ平行移動して表した。また、図中の各プロットが、そのエネルギーの特性を示しており、数字はそのエネルギーの要素組成を記している。S-K 法を用いた仕事関数曲線に対し垂直に引くことを行くほど仕事関数のほらつきを示している。図 6.17(a) の  $NbN^2$  の場合は、要素組成が低いほど仕事関数の傾向を示している。すなわち、要素組成が低いほど仕事関数が低いと理解できる。また、図 6.17(b) の  $Zn^2$  の場合は要素組成が低いほど仕事関数が低い傾向にある。これらの傾向はいずれも、アルゴリズム法で測定した仕事関数の要素組成に対する変化の傾向 (図 6.8) と一致する。この S-K 法を用いた仕事関数曲線はエネルギー形状を同様に決定して求めた。実際のエネルギー形状 (円錐に近い形状) とは異なっている。また、エネルギーの 1024 個のエネルギーがすべて動作しているとは決定して仕事関数曲線を出している。しかし、7 eV 中のすべてのエネルギーが動作しているとは限らない。これら不確定な要素があるため、S-K 法を用いて定性的な議論はできるが、仕事関数の値については S-K 法で求めることは困難である。各エネルギーの形状のほらつきが小さい場合はエネルギーの形状をあらわす構造関数  $f(\beta)$  が等しいと見なして F-N 法を用いて式 (2.7) を使うことで仕事関数の相対的な値を計算することができる。また、F-N 法を用いた場合には  $\beta$  が等しいとみなせる場合には F-N 法の傾きのみを用いた方が、動作しているエネルギーの傾度にかかわらず議論できる。図 6.17 に示したように、 $Zn^2$  の場合は仕事関数曲線と平行な方向にプロットが分布しておりエネルギー形状のほらつきが大きいと考えられるが、 $NbN^2$  の場合は仕事関数曲線と平行な方向の分布が小さく、エネルギー形状のほらつきが小さいと考えられる。以下では、 $NbN^2$  の場合の F-N 法の傾きを用いて要素組成に対する仕事関数の変化についてより定量的に議論する。図 6.18 に今回測定した  $NbN^2$  エネルギーの要素組成と F-N 法の傾きの関係を示す。図 6.18 に今回測定した  $NbN^2$  エネルギーの要素組成と F-N 法の傾きの関係を示す。F-N 法の傾きは要素組成に依存しており組成が低くなるほど F-N 法の傾きの絶対値が大きくなる。要素組成の違いによる F-N 法の傾きの違いを仕事関数の変化と考えることができる。要素組成が 1.0 程度のもの (F-N 法の傾き:  $K_{10}$ 、仕事関数:  $\phi_0$ )

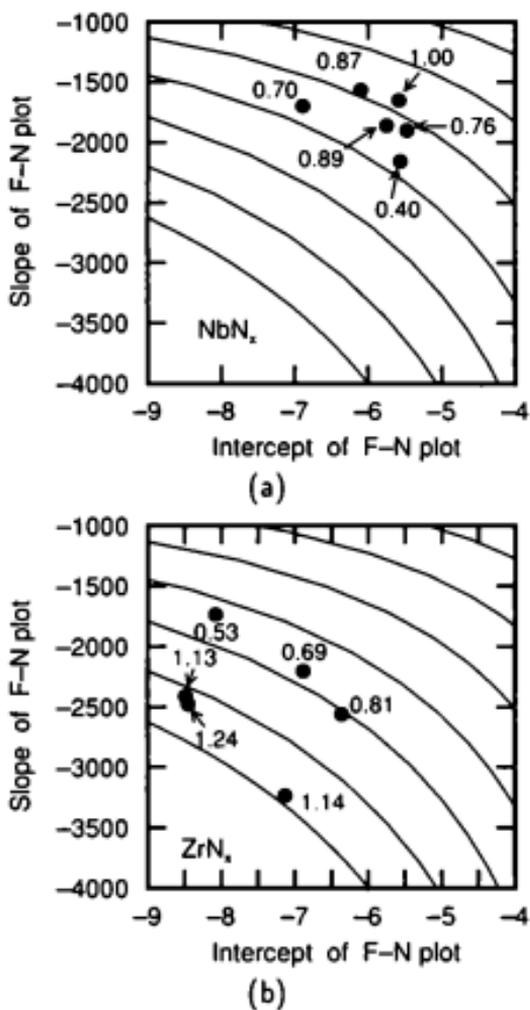


図 6.17:  $\text{NbN}_x$  (a) および  $\text{ZrN}_x$  (b) エミッタの S-K チャート

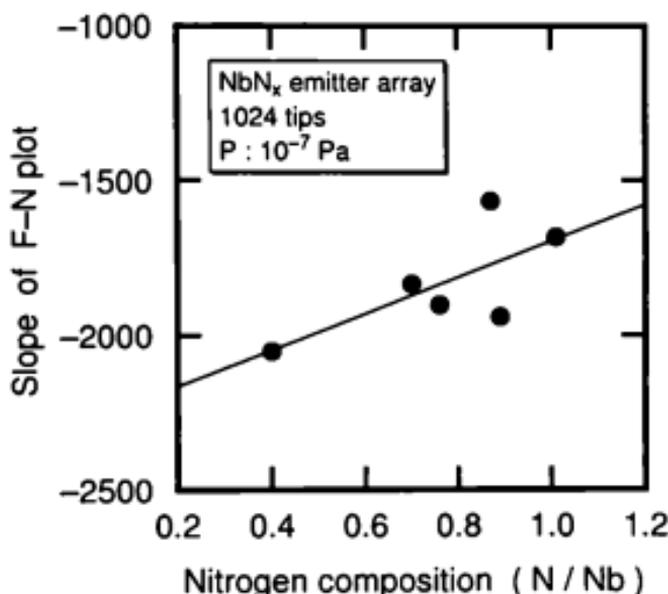


図 6.18: NbN<sub>x</sub> エミッタの窒素組成と F-N プロットの傾きの関係

と窒素組成が 0.4 程度のもの (傾き:  $K_{0.4}$ , 仕事関数:  $\phi_{0.4}$ ) では仕事関数の違いは F-N プロットの傾きを用いて

$$\frac{\phi_{0.4}}{\phi_{1.0}} = \left( \frac{K_{0.4}}{K_{1.0}} \right)^{2/3} \approx 1.16, \quad (6.2)$$

となる。ここで、 $\phi_{1.0}$  が表 6.1 に示した NbN の仕事関数 (3.9 eV) に一致すると仮定すると  $\phi_{0.4} = 4.5$  eV となり、その差は 0.6 eV である。ケルビン法で測定した仕事関数の変化は図 6.8(a) より、約 0.2 eV であるから、F-N プロットで求めた仕事関数の変化と若干異なっている。これは、ケルビンプローブでの測定を大気中で行っていることが一つの原因であると考えられる。大気中で仕事関数を測定しているために、吸着粒子の影響により実際の仕事関数の変化よりも小さく見積もっている可能性がある。Broeder ら<sup>27)</sup> は吸着粒子による仕事関数の変化分 ( $\Delta\phi$ ) を次のように導いている<sup>28)</sup>。

$$\Delta\phi = -(10^{-20} \sigma_1 \theta / 9.45 e_0) \left[ \phi - \frac{1}{2} (I_A + E_A) \right] \quad [\text{eV}], \quad (6.3)$$

表 6.7: 単分子層をつくる分子数<sup>29)</sup>

吸着 粒子	分子数 [ $\times 10^{18}$ 個 $\cdot \text{m}^{-2}$ ]
水蒸気	4.6
窒素	7.0
酸素	7.5
炭酸ガス	4.6

ここに  $\theta$  は吸着粒子による表面の被覆率、 $\sigma_1$  は被覆率が  $\theta = 1$  の場合の単位面積当りの吸着粒子による電気双極子の数 [ $\text{m}^{-2}$ ]、 $\epsilon_0$  は真空の誘電率、 $\phi$  は粒子の吸着がない場合の仕事関数 [eV]、 $I_A$  は吸着粒子のイオン化エネルギー [eV]、 $E_A$  は吸着粒子の電子親和力である。したがって、表面の吸着粒子による被覆率が  $\theta$  であるときに観測される仕事関数  $\phi(\theta)$  は

$$\begin{aligned}\phi(\theta) &= \phi + \Delta\phi \\ &= (1 - 1.20 \times 10^{-19} \sigma_1 \theta) \phi + 5.98 \times 10^{-19} \sigma_1 \theta (I_A + E_A) \quad [\text{eV}], \quad (6.4)\end{aligned}$$

となる。ただし、式(6.4)は吸着粒子の被覆率  $\theta$  が小さいときにしか成り立たない。 $\sigma_1$  は下地の結晶構造によって異なってくるが、おおそ概算すると表6.7のようになる<sup>29)</sup>。たとえば、酸素が被覆率  $\theta = 0.3$  で吸着したとすると式(6.4)の右辺第1項の係数は0.73となる。このことは、異なる仕事関数の2つの薄膜をケルビン法で測定する場合、吸着粒子の数や種類が同様であると仮定すると、両者の仕事関数の差は吸着粒子のために0.73倍になって観測されることを意味する。実際には大気中で測定しているため表面の被覆率が0.3よりは大きいと考えられる。被覆率が大きくなると式(6.4)のような  $\theta$  に関する単純な一次式は当てはまらなくなり、 $\theta$  の二次、三次の項の影響が出てくる。しかし、右辺第1項の係数は、被覆率  $\theta$  に関して一次関数的に減少しないもの、被覆率と共に小さくなると考えられる。アルカリ金属が吸着したような場合はこの係数が0.24程度にまでなるとい報告もある<sup>29)</sup>。したがって、ケルビン法で測定した仕事関数の変化は実際の仕事関数の変化に比べて1/2あるいは1/3程度にまで減少している可能性は十分にある。これが、ケルビン法で測定した窒素組成に対する仕事関数の変化(0.2eV)とF-Nプロットから求めた仕事関数の変化(0.6eV)に差が生じてしまった原因であると考えられる。F-Nプロットから求めた仕事関数の変化の方が、実際の電子放出特性を反映していることから実際の仕事関数の変化をより忠実に表していると考えられる。したがって式(6.4)の

右辺第一項の係数は大気圧下の場合 1/3 程度であると考えられる。

以上述べてきたように、ケルビン法による測定結果とは値には若干ずれがあるものの、S-K チャートによる評価結果も、F-N プロットの傾きを用いた評価結果も組成に応じて仕事関数が変化していることを示している。したがって、窒素組成を制御することでエミッタ表面の仕事関数が制御でき、それが電子放出特性にも反映できていると言える。

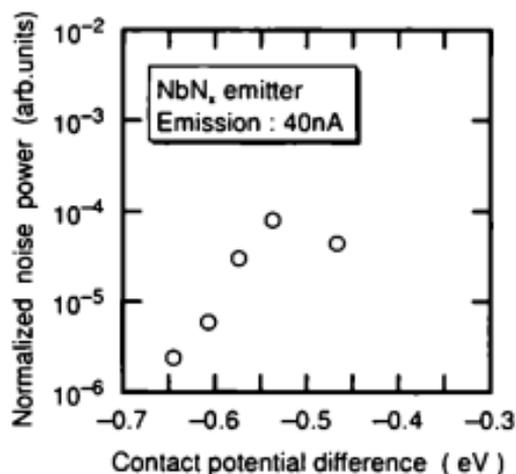
### 6.5.2 仕事関数制御による安定性向上

窒化物エミッタの電子放出の安定性は窒素組成に大きく依存し、図 6.14 に示したように NbN<sub>3</sub> の場合窒素組成が高くなるほど電子放出が安定になり、ZrN<sub>3</sub> の場合は逆に図 6.16 のように窒素組成が低くなるほど電子放出は安定になることがわかった。また、電流電圧特性も窒素組成に大きく依存していることを明らかにし、窒素組成制御による仕事関数制御の効果が現れていることを F-N プロットの解析から確認した。このことから、雑音電力の窒素組成依存性は、仕事関数依存性が主な原因であると考えられる。図 6.14 および図 6.16 に示した雑音電力をエミッタ表面の仕事関数の関数として表すと図 6.19(a), (b) のようになる。ここでは、エミッタ表面の仕事関数としてケルビン法で測定した値を基準電極との差(接触電位差)であらわしている。図に示したように NbN<sub>3</sub> の場合も、ZrN<sub>3</sub> の場合も仕事関数が低いほど雑音電力も小さく安定になることが確認できる。すなわち、仕事関数を制御することで安定性を向上できたと、と言える。NbN<sub>3</sub> の場合、仕事関数を約 0.2 eV 下げることによって雑音電力を 3 桁下げることができている。また、ZrN<sub>3</sub> の場合、仕事関数を 0.3 eV 下げることによって雑音電力を 3 桁下げること成功した。このように、仕事関数の変化に対する雑音電力の減少は NbN<sub>3</sub> の場合も、ZrN<sub>3</sub> の場合も同様である。ただし、仕事関数の値に関しては 6.5.1 項でも述べたように、実際の仕事関数はケルビン法で測定した値の 3 倍程度は変化していると思われる。

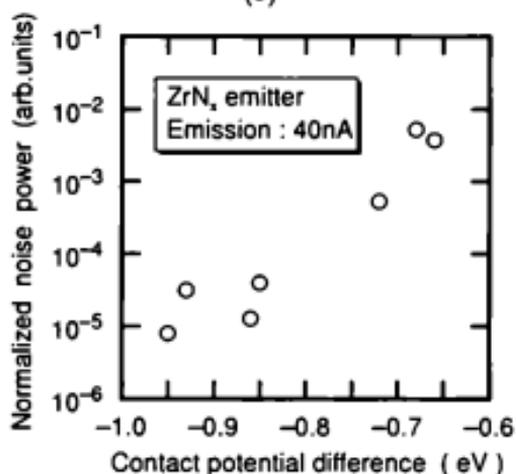
最終的に最も低い雑音電力の値を比較すると NbN<sub>3</sub> が安定であると言えるが、これは NbN<sub>3</sub> と ZrN<sub>3</sub> という材料のもつ表面の活性度(残留ガス粒子の吸着確率)などの特性の違いが現れているものと考えられる<sup>9)</sup>。

## 6.6 まとめ

本研究では表面が化学的に安定でしかも高融点である窒化ニオブや窒化ジルコニウムといった遷移金属の窒化物をエミッタ材料として取り上げ、その窒素組成を制御することで



(a)



(b)

図 6.19: 窒化物エミッタの仕事関数と雑音電力の関係。仕事関数が低いほど安定である

(a) NbN<sub>x</sub> エミッタ(b) ZrN<sub>x</sub> エミッタ

エミッタ表面の仕事関数を制御し、電子放出の安定性の向上を目指した。イオンビームアシスト蒸着法を用いることで、500°C程度の比較的低温で窒化物薄膜を形成できることを確認した。また、その蒸着パラメータである金属原子と窒素イオンの到達比 (ARR) や基板温度と、作製した薄膜の窒素組成の関係を調べ、ARR で窒素組成が制御できることを明らかにした。また、作製した膜の仕事関数をケルビン法で測定し、窒素組成を制御することで薄膜の仕事関数が制御できることを確認した。NbN<sub>x</sub> の場合は窒素組成が上がるにつれ仕事関数が減少し、ZrN<sub>x</sub> の場合は窒素組成が下がるにつれ仕事関数は減少する。さらに、これらの窒素組成を制御した窒化物薄膜でフィールドエミッタアレイを作製し、窒素組成と電子放出特性の関係を調べた。その結果、窒素組成に応じて動作電圧が変化することを確認した。電流電圧特性の S-K チャートによる解析、および F-N プロットの傾きに注目した定量的な解析の結果、NbN<sub>x</sub> の場合は窒素組成が上がるにつれ仕事関数が減少し、ZrN<sub>x</sub> の場合は窒素組成が下がるにつれ仕事関数が減少することがわかった。この結果は、値にはずれがあるものの、傾向としてはケルビン法で測定した傾向と同様であった。これらの結果から、仕事関数制御の効果が電子放出特性にも反映されていることを確認した。

また、電子放出の安定性は NbN<sub>x</sub>、ZrN<sub>x</sub> のいずれの場合も仕事関数を低く制御したものが安定であった。いずれの場合も、ケルビン法で測定した仕事関数が 0.1 eV 下がるとに輝度電力が一桁減少していることを確認し、仕事関数制御による安定性向上が非常に効果的であることを示した。

本研究で示したように、イオンビームアシスト蒸着法による遷移金属窒化物の組成を制御する方法は非常に制御性がよく、仕事関数制御が容易にできる。また、本研究のようにエミッタ形状を Si 等で形成しておいて表面だけを薄く窒化物で被覆することで、安定性向上の効果が現れるので、応用できる範囲も広いと考えられる。また、最近の研究では NbN などの遷移金属の窒化物は通常の金属の蒸着膜に比べイオン衝撃に対するスパッタリング率も低いことがわかってきた<sup>20)</sup>。このことは、イオン衝撃が激しくなるような低真空での安定性や寿命も優れていることを示唆しており、極微小フィールドエミッタの材料として非常に有望である。

## 参考文献

- (1) W. Gordy and W. Thomas: *J. Chem. Phys.* **24** (1956) 439.
- (2) S. Yamamoto, K. Susa and U. Kawabe: *J. Chem. Phys.* **60**, No. 10 (1974) 4076.
- (3) N. D. Lang and W. Kohn: *Phys. Rev. B* **1** (1970) 4555.
- (4) N. D. Lang and W. Kohn: *Phys. Rev. B* **3** (1971) 1215.
- (5) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides* (Academic Press, New York, 1971)
- (6) M. Endo, H. Nakane and H. Adachi: *J. Vac. Sci. & Technol.* **B14** (1996) 2114.
- (7) M. Endo, H. Nakane and H. Adachi: *Appl. Surf. Sci.* **100/101** (1996) 378.
- (8) A. Cavalleri, F. Giacomozzi, L. Guzman, F. Marchetti and P. M. Ossi: *Thin Solid Films* **201** (1991) 147.
- (9) Y. Gotoh, Y. Fujimori, T. Shiigi, H. Tsuji and J. Ishikawa: *J. Vac. Soc. Jpn.* **40** (1997) 160 [in Japanese].
- (10) J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and H. T. G. Hentzell: *J. Appl. Phys.* **58** (1985) 550.
- (11) J. M. E. Harper, J. J. Cuomo and H. T. G. Hentzell: *Appl. Phys. Lett.* **43** (1983) 547.
- (12) S. Y. Kang, J. H. Lee, Y. H. Song and Y. T. Kim: *Technical Digest of the 10th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Kyongju, 1997* (EDIRAK, Seoul, 1997) p. 376.
- (13) S. Y. Kang, M. S. Choi, J. H. Lee, Y. H. Song, Y. T. Kim, K. I. Cho and H. J. Yoo: *Proc. of the 4th Int'l Display Workshops, Nagoya, Japan, 1997* (The Institute of Television Engineers of Japan, 1997) p. 65.
- (14) D. E. Eastman: *Phys. Rev. B* **2** (1970) 1.
- (15) L. Krusin-Elbaum, S. Brodsky and L. Ahn: *Materials Issues in Silicon Integrated Circuit Processing Symposium*, eds. M. Wittmer, J. Stimmell and M. Strathman, California, U.S.A., 1986 (Mater. Res. Soc., Pittsburgh, 1986) p. 351.
- (16) ヴェ・エス・フォメンコ: 電子放出特性便覧(日ソ通信社翻訳部訳, 1973)

- (17) T. B. Masslaki: *Binary Alloy Phase Diagrams* (American Society for Metals, Ohio, U.S.A., 1990) p. 2716.
- (18) S. Horita, T. Tujikawa, H. Akahori, M. Kobayashi and T. Hata: *J. Vac. Sci. & Technol. A* **11** (1993) 2452.
- (19) N. Pessall, J. K. Hulm, and M. S. Walker, Westinghouse, Research Laboratories, Final Rep. AF 33, (1967) 2729.
- (20) G. V. Samsonov: *High-Temperature Materials, Properties Index* (Plenum Press, New York, 1964).
- (21) J. Ishikawa, Y. Takeiri and T. Takagi: *Rev. Sci. Instrum.* **55** (1984) 449.
- (22) W. K. Chu, J. W. Mayer and M. A. Nicolet: *Backscattering Spectrometry* (Academic Press, London, 1978) p. 370.
- (23) N. A. Surplice and R. J. D'Arcy: *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **3** (1970) 477.
- (24) K. Besocke and S. Berger: *Rev. Sci. Instrum.* **47** (1976) 840.
- (25) R. B. Marcus, T. S. Ravi, T. Gmitter, K. Chin, D. Liu, W. J. Orvis, D. R. Ciarlo, C. E. Hunt and J. Trujillo: *Appl. Phys. Lett.* **56** (1990) 236.
- (26) W. N. Carr, H. J. Wang, K. K. Chin and R. B. Marcus: *J. Vac. Sci. & Technol. A* **8** (1990) 3581.
- (27) J. J. Broeder, L. L. van Reijan, W. M. H. Satchler and G. C. A. Schuit: *Z. Elektrochem.* **60** (1956) 838.
- (28) G. D. Alton: *Surf. Sci.* **175** (1986) 226.
- (29) 麻寿立男: *薄膜作成の基礎* (日刊工業新聞社, 東京, 1977)
- (30) 後藤康仁, 浦利之, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三: 第59回応用物理学学術講演会予稿集, 16p-W-16 (1998) p. 518.



## 第 7 章

### 結論

極微小フィールドエミッタは、液晶やプラズマディスプレイ等よりも高輝度高精細のフラットパネルディスプレイが実現できるものとして、また、半導体デバイスを越えるような超高速デバイス、各種センサーなど非常に応用範囲の広いデバイスとして期待されている。本研究はそのような極微小フィールドエミッタの最大の課題の一つである電子放出の安定性の向上に、仕事関数制御という新しい方法で取り組んだものである。本章では本研究で得られた成果をまとめ、今後の展望について述べ、本研究の結論とする。

#### 7.1 本研究で得られた成果

これまでの研究から、極微小フィールドエミッタの不安定性の原因はエミッタ表面と真空中の残留ガス粒子の相互作用によって生ずることがわかっている。特にフリッカ雑音は残留ガス粒子がエミッタ表面に吸着・拡散し、エミッタ表面の仕事関数変動することによって生ずる。エミッタから放出される電流は仕事関数に大きく依存するため仕事関数がわずかに変化しただけでも電流変動は非常に大きくなる。このように、フィールドエミッタの電流変動はその動作原理に根付くものである。したがって安定性を向上させるためには、残留ガス粒子の吸着を減らせばよいが、極微小フィールドエミッタのように極高真空で清浄表面を得るのが困難な場合は、それも限界がある。そこで、本研究では残留ガス粒子が吸着したとしてもその影響を受けにくいような表面を形成することで安定性を向上させるという方針で取り組んだ。

### 7.1.1 安定性を決定する要因の究明

本研究では、まず、安定性向上のための指針を得るため、極微小フィールドエミッタのどのような特性が安定性を大きく左右するかを探索した。これは、極微小フィールドエミッタとこれまで長年にわたって研究されてきたフィールドエミッタの動作条件や表面状態が非常に異なることから、実際に極微小フィールドエミッタと同等の条件で調べる必要があるためである。そのため、本研究では電解研磨により先鋭化したWニードル上にNiを蒸着し、電極間隔を $\mu\text{m}$ オーダーに制御することで極微小フィールドエミッタを模し、エミッタ表面の持つ物性と安定性の関係、また残留ガスがおよぼす影響を調べた。その結果、エミッタ表面の仕事関数が安定性に大きく影響していることが筆者らの提案したS-Kチャートと雑音電力による定量的評価によってはじめて明らかになった。これは、エミッタ表面の化学的な活性度が同程度であれば仕事関数が低いほど電子放出が安定であるというものである。さらに、このことをFowler-Nordheimの理論に、Gomerの示した吸着粒子の影響による仕事関数の変動の効果を導入することで理論的にも裏付けた。また、S-Kチャートによって残留ガスのおよぼす影響がより明確にわかるようになった。

次に、実際に真空マイクロエレクトロニクスデバイスへの応用として最も一般的に用いられているスピント型エミッタを4種類の金属で作製し、電子放出の安定性の材料依存性を調べ、また、スピント型と上記のニードル型とを比較することで、極微小フィールドエミッタにおいて安定性を決定する要因をより詳細に調べた。その結果、ニードル型エミッタにおいてはみられなかったようなエミッタ材料の融点の重要性が明らかとなった。すなわち、融点の低い材料は最大放出電流量の面だけでなく安定性の面でも不利であることを明らかにした。さらに、スピント型エミッタにおいても実効的な仕事関数が安定性に寄与していることをS-Kチャートと雑音電力による評価によって再確認し、安定性におけるエミッタ表面の仕事関数の重要性を明確にした。

### 7.1.2 仕事関数制御による安定性向上の提案

上記の結果から、より安定性を向上させるためには安定性を大きく左右する表面の活性度、融点、仕事関数を積極的に制御していく必要があると言える。これらのうち、融点はある程度以上高ければそれ以上いくら制御しても意味がないと考えられる。表面の活性度については、真空中に残留ガスが存在する以上表面の活性度をいくら下げてもある程度の吸着粒子は避けられない。しかし、吸着粒子があっても、仕事関数を低くし、表面に印加する電界が低くなればそれだけ仕事関数の変動も小さくなる。また、仕事関数を低下させ

ることができれば動作電圧も下がりに伴いイオン衝撃なども低減でき、ステップバイク状雑音も低減できると考えられる。そこで、本研究では、仕事関数が安定性を左右する最も重要なパラメータであると位置づけ、エミッタ表面の化学的な安定性などを変えることなしに仕事関数を制御することで安定性を向上させる、仕事関数制御による安定性向上という概念を提案した。

### 7.1.3 仕事関数制御の実践

仕事関数制御の方法としては、材料の表面に Cs 等の仕事関数の低いアルカリ金属等を吸着させるという方法がよく知られている。しかしながら、アルカリ金属は活性であるため、エミッタ表面に吸着させるとエミッタ表面の活性度が上がり、残留ガス粒子の吸着確率が増加してしまうため、電子放出の安定化は望めなくなる。したがって、表面の化学的な活性度などを変化させずに仕事関数を制御する必要がある。本研究では、この仕事関数制御による安定性向上を2つの方法で実践した。一つは表面が化学的に安定でしかも高融点であるダイヤモンド薄膜を用いて、その表面を酸やプラズマで処理することで表面の終端原子を変化させ、実効的な仕事関数を制御する方法である。もう一つはやはり表面が不活性で高融点である遷移金属酸化物を用いその元素組成を制御することで仕事関数を制御する方法である。

ダイヤモンドからの電子放出に関しては現在その電子放出機構の解明がなされていないため、まずダイヤモンド薄膜中の不純物濃度を変化させて電子放出機構について考察した。その結果、電子放出特性 (F-N プロット) の詳細な解析から、不純物濃度の違いによる電子放出特性の違いは表面形態の違いに起因するものであり、不純物濃度が変化することでフェルミ準位が変化するために生ずるものではないことが示唆された。このことからダイヤモンドからの電子放出機構としては、バックコンタクトモデルのような負の電子親和力による電子放出というよりはむしろサブバンドモデルや価電子帯モデルのようなもので説明できることを示した。また、表面の終端原子を酸素から水素にすることで、電子放出の実効的な仕事関数を低下させることができることを示し、電子放出も安定になることを示した。この結果は仕事関数を制御したことにより安定性が向上したことを示しており、本研究で提案した仕事関数制御による安定性向上が有効な手段であることを示したものである。

窒化ニオブや窒化ジルコニウムといった遷移金属の酸化物はイオンビームアシスト蒸着法を用いて作製した。このイオンビームアシスト蒸着法は成膜パラメータを独立に制御し

やすいという特徴を持っている。本研究ではイオンビームアシスト蒸着法の蒸着パラメータである窒素イオンと金属粒子の到達比 (ARR) を制御することで窒化物薄膜の窒素組成や結晶構造を制御できることを明らかにした。また、ケルビン法により薄膜の仕事関数を測定した。窒化ニオブの場合は窒素組成が高いほど仕事関数が低く、窒化ジルコニウムの場合は窒素組成が低いほど仕事関数が低くなることがわかった。すなわち、窒素組成を制御することで仕事関数を制御できることを確認した。そして、これらの窒素組成を制御した薄膜で極微小フィールドエミッタを作製し、窒素組成と電子放出特性の関係を調べた。F-N プロットの解析から、仕事関数制御の効果が電子放出特性に反映されていることを確認した。さらに窒化ニオブ、窒化ジルコニウムのいずれの場合も仕事関数が低いほど電子放出も安定であることを確認した。いずれの場合もケルビン法で測定した仕事関数が 0.1eV 低下する毎に電子放出の雑音電力が 1 桁減少することを確認し、仕事関数制御による安定性向上が非常に効果的であることを示した。

本研究は、エミッタ表面の化学的な安定性などを変化させることなく、仕事関数を制御することで、極微小フィールドエミッタの克服すべき課題であった安定性の向上を実現できることを示した。これは、アレイ化や安定化回路の接続と違った方法とは異なり、極微小フィールドエミッタのもつ問題を根本的に解決しようとする方法である。また、最大で雑音電力を二桁から三桁程度低減できるなど非常に効果があることがわかった。本研究の成果は今後の極微小フィールドエミッタの安定化、さらには実用化へ大きな貢献をするものと確信している。

## 7.2 今後の展望

本研究では、仕事関数制御による安定性向上の効果を確認するのが第一の目的であるため、スピント型以外の電子放出には二極管構造という単純な構造を用いた。しかし、ダイヤモンド薄膜や窒化物薄膜はモールド法<sup>1,2)</sup>などを使えば三極管デバイスとすることが可能である。したがって今後は、本研究で提案した仕事関数制御を取り入れ、上記モールド法などを使って実用的なデバイスへと展開できるものと期待できる。また、本研究で用いた NbN<sub>5</sub> は、現在スピント型エミッタとして最も広く陰極材料として用いられている Mo と比べて、イオン衝撃に対するスパッタリング率が約 1/3 程度<sup>3)</sup>であるなど、イオン衝撃に対する耐性も優れており、長寿命化も期待できる材料である。NbN<sub>5</sub> などの材料をエミッタとして用いることで、長寿命で安定な極微小フィールドエミッタが実現できると期待できる。また、本研究で作製した窒化物薄膜はアモルファス状の薄膜であるが、仕事関

数は結晶面によっても変化する。したがって、エミッタ先端の極微小な領域の結晶面を制御することができれば、仕事関数の低い結晶面を優先的に配向させることで、より仕事関数を下げ、安定性の向上を期待できる。更なる安定化のためには、このように、極微小領域の結晶面等を含めた表面モルフォロジーを制御していくことも重要になってくる。

本研究で示したように、仕事関数制御による方法はフリッカ雑音の低減にはかなり効果がある。しかしながら、イオン衝撃などによる突発的な電流変動を完全に除去することはできない。上述したような結晶面等の表面モルフォロジーを制御することで更なる仕事関数の低下を図り、低電圧動作させることでイオン衝撃を低減することはできると考えられるが、このような極微小領域のモルフォロジーの制御には、依然として課題もある。極微小フィールドエミッタの早期実用化のためには、アレイ化や、安定化回路の接続などによる方法を応用分野に合わせて組み合わせることも必要になってくるものと考えられる。

## 参考文献

- (1) M. Nakamoto, T. Ono and T. Sakai: U. S. Patent 5,499,938 (March 19, 1996).
- (2) M. Nakamoto, K. Ichimura, T. Ono and Y. Nakamura: *Technical Digest of the 8th Int'l Vacuum Microelectronics Conf., Oregon, U.S.A., 1995* (1995) p. 186.
- (3) 後藤康仁, 浦利之, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三: 第59回応用物理学学術講演会予稿集, 16p-W-16 (1998) p. 518.

## 付録 A

# フィールドエミッタアレイにおいて先端形状に分布がある場合の電子放出特性

フィールドエミッタアレイを評価する際、問題となるのは個々のエミッタの形状のばらつきである。個々のエミッタの形状がばらついていた場合、特にアレイの中で非常に先端の尖ったエミッタが極少数だけ存在するような場合、アレイ全体の電子電流はその非常に尖ったエミッタからの電流がほとんどで他のエミッタからの電流がほとんど寄与しなくなっている可能性がある。そうなると、アレイの特性を評価しているのではなく、極少数のエミッタの特性のみを評価していることになる。ここでは、形状のばらつきがアレイ全体の電子放出特性、特に電圧-電流特性にどのような影響を及ぼすかを計算により見積もる。

エミッタ形状のうち電子放出特性に影響を及ぼすものとしては、先端曲率半径  $r$  とエミッタ-コレクタ間隔  $d$  がある。エミッタを回転双曲面、コレクタを平面と仮定すると、エミッタ-コレクタ間に印加した電圧  $V$  に対して、エミッタ先端の電界強度は

$$E \approx \frac{2}{r \ln\left(\frac{2d}{r}\right)} \cdot V \quad (\text{A.1})$$

で与えられる<sup>1)</sup>。したがって、式(A.1)からわかるように  $d$  のわずかな変化は、エミッタ先端の電界強度にほとんど影響を及ぼさない、大きく影響を及ぼすのは  $r$  である。

そこで、 $r$  が図 A.1(a) および、図 A.2(a) のようにアレイ中に分布していると仮定した場合のアレイからの全電流を見積もった。計算方法は以下の通りである。エミッタを回転双曲面、コレクタを平面と仮定し、エミッタ-コレクタ間に印加した電圧に対し、エミッタ先端の電界強度を計算する。エミッタ上の各点に対して F-N の式を適用して各点の電流密度を計算し、それを積分することでエミッタから放出される電流を求める。このよう

にして、各形状のエミッタに対し電流を求め、それをたしあわせることでアレイから放出される全電流とする。アレイ中のエミッタの総数は実際に電子放出を測定しているものと同じ1024個とした。このようにして求めたF-Nプロットを図A.1(b)および、図A.2(b)に示す。F-Nプロットの傾きに注目すると、図A.1に示したように、曲率半径のばらつきの範囲が大きい場合は最も先端の尖ったエミッタの特性でほぼ決定されてしまう。図A.2に示したように、曲率半径のばらつきの範囲がある程度狭い場合は、電流値の小さな領域ではアレイ全体の特性は曲率半径の小さなエミッタに支配されるが、大電流領域では分布の中心をなすエミッタの特性に近くなってくる。したがって、F-Nプロットは下に凸の曲がりを生じてしまうが、大電流領域で直線近似を行えば、その傾きはエミッタアレイの分布の中心をなすエミッタの特性を反映していることになる。

結論としては、ある程度ばらつきの範囲を小さく抑えることができれば、F-Nプロットは曲がるもの大電流領域での特性を評価すればアレイの中の大部分のエミッタの平均的な特性を評価していることになる。

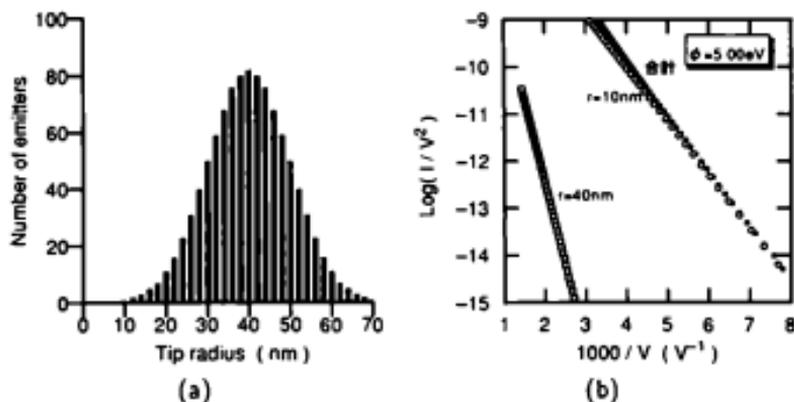


図 A.1: フィールドエミッタアレイにおいて先端曲率半径にばらつきがあるときの F-N プロット (ばらつきの分布が広い場合)

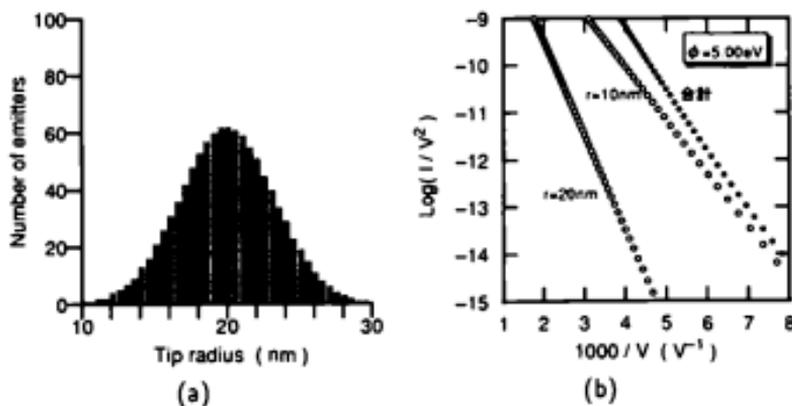


図 A.2: フィールドエミッタアレイにおいて先端曲率半径にばらつきがあるときの F-N プロット (ばらつきの分布が狭い場合)

## 参考文献

- (1) H. Prinz: *Hochspannungsfelder (High Electric Field)* (R. Oldenbourg, München, 1969) [in German].

## 謝 辞

本研究は、京都大学大学院工学研究科電子物性工学教室 石川順三教授の御指導を賜ることにより、ここに博士論文としてまとめることができたものであります。終始懇切な御指導と御鞭撻を賜った同教授に深甚なる謝意を表します。

京都大学大学院工学研究科 電子物性工学教室 松重和美 教授ならびに同研究科材料工学教室 酒井 明 教授には本論文執筆に当り、有益な御指導と御助言を賜りました。ここに謹んで感謝の意を表します。

後藤康仁助手には常に有益なご指導とご鞭撻を賜りました。先生の実験結果に対する解釈、助言は常に的を得たものであり、研究を展開していく上で有用なものでした。また、論文執筆に当たっても懇切な添削指導をして頂きました。先生の熱心なご指導、公私にわたる暖かいご支援に心から感謝の意を表します。辻 博司助手には本研究遂行にあたり御指導と御鞭撻を賜わり、終始激励を頂きました。先生には様々な視点から物理現象をみるということを教わりました。ここに心から感謝の意を表します。

スピント型フィールドエミッタの作製に関しては、筆者が株式会社富士通研究所のクリーンルームの設備をお借りし、実習として行ったものであります。実習を快く承諾して頂いた同社 ペリフェラルシステム研究所 ディスプレイ研究部 井上博史部長に心から感謝いたします。また、同社 別井 圭一 主任研究員には、エミッタの作製のみならず研究に関してもさまざまな有益な御討論、御指導を賜りました。ここに心から感謝いたします。スピント型エミッタの作製に関して終始懇切な御指導を頂き、また本研究遂行に当たっても有益な御助言を頂きました同社 中谷忠司研究員に感謝の意を表します。エミッタ作製に関して終始懇切な御指導を頂いた同社 坂下 武技術員に感謝の意を表します。同社 井上 和則博士にはスピント型エミッタ作製の実習を行うきっかけを与えて頂きました。また、同氏が京都大学在籍中には先輩としてさまざまな御助言、御討論を頂きました。ここに感謝の意を表します。同社 ディスプレイ研究部の皆様には実習の折に暖かく迎えて頂き、また、クリーンルーム内での作業を丁寧に教えて頂きました。ここに感謝の意を表します。

本研究において使用したダイヤモンド薄膜は株式会社神戸製鋼所に提供して頂いたものであります。ダイヤモンド薄膜の提供を快く承諾して頂きました株式会社神戸製鋼所技術開発本部電子情報研究所 小橋宏司専門部長に心から感謝の意を表します。実際にダイヤモンド薄膜を作製して頂き、また、ダイヤモンド薄膜からの電子放出に関して有益な御助

宮御討論を頂いた同社 宮田浩一博士に感謝の意を表します。同社 橋 武史博士、林 和志博士にはダイヤモンド薄膜の物性について教えて頂いただけでなく、電子放出機構に関しても有益な御助言御討論を頂きました。ここに感謝の意を表します。

RBS 測定は京都大学イオンビーム分析実験システムを利用しました。同システムの利用にあたり多大なる協力を頂いた京都大学大学院工学研究科原子核工学教室放射実験室の吉田絃二助手に心から感謝します。

XRD 測定にはイオン工学実験施設を利用しました。同施設の利用を快く承諾して頂いた山田研究室のみなさまに感謝します。

窒化物エミッタ作製のための微細加工には光量子研のマスクアライナを使用致しました。マスクアライナの使用を快く承諾して頂いた野田進助教授に感謝致します。また、光量子研究室博士後期課程の今田昌宏氏にはワイヤーボンディングの使用方法を丁寧に教えて頂きました。古川雄三氏には XRD の使用方を丁寧に教えて頂きました。ここに両人に深く感謝の意を表すと共に、両人の研究の成功をお祈り申し上げます。

SEM 観察および XPS 測定には京都大学ベンチャービジネスラボラトリーを利用しました。須田 伸助手には SEM 観察に当たって多大なるご協力を頂いただけでなく、本論文作成に当たっても有益なご助言を頂きました。ここに心から深く感謝の意を表します。

研究進行に当たって様々な協力を頂いた、光量子研究室、松波研究室、松重研究室のみなさまに感謝致します。

平成4年度京都大学修士課程修了の笹木高広氏には先輩として指導をして頂き、また、研究に取り組む姿勢というものを教えて頂きました。ここに心から感謝いたします。平成4年度京都大学卒業の金子毅氏には先輩として指導して頂き、また、実験の楽しさを教えて頂きました。ここに心から感謝します。また、笹木、金子両氏は S-K チャートの原みの観とも言うべき存在であります。両氏の業績を称えるとともに、今後のますますの発展をお祈り申し上げます。

藤森敏和氏とは共に研究を進めることはありませんでしたが、氏の研究成果が本研究を進める上で多に参考になりました。ここに感謝の意を表します。本研究は松原元樹氏、内海一成氏、近藤利行氏、浦利之氏らの協力なしには進行できませんでしたが、みなさんの協力に心から深く感謝の意を表します。また、久保洋士氏、野崎大喜氏、柏木祐氏をはじめとする石川研究室のみなさま方には並々ならぬ協力と支援を頂きました。全員の名前をあげることはできませんが、ここにみなさまへの感謝の意を表します。

本研究の一部は京都大学ベンチャービジネスラボラトリープロジェクトの一貫として行われました。

研究生活において、常に励ましの言葉をかけ、心の支えとなってくれた杉本浩子氏に心から深く感謝します。最後に、博士課程進学に対して理解を示し精神的、経済的その他全てにわたり惜しみない援助を与えてくれた両親に心から深く感謝し、謝辞の結びといたします。

# 研究業績

## I. 本研究に関する発表論文

1. 長尾昌善, 井上和朗, 笹木高広, 金子 毅, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三,  
“金属蒸着フィールドエミッタの作製と電子放出特性”,  
真空 第 36 巻 第 3 号 (1993) pp.328-330.
2. M. Nagao, M. Matsubara, K. Inoue, Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
“Influences of Ambient Gases on the Emission Characteristics of Nickel-Deposited  
Field Emitters for Vacuum Microelectronics”,  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35 (1996) pp.5479-5484.
3. Y. Gotoh, M. Nagao, M. Matsubara, K. Inoue, H. Tsuji and J. Ishikawa,  
“Relationship between Effective Work Functions and Noise Powers of Emission Cur-  
rents in Nickel-Deposited Field Emitters”,  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.35 (1996) pp.L1297-L1300.
4. 長尾昌善, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三,  
“雑音電力を用いた極微フィールドエミッタの安定性の定量的評価”,  
真空 第 40 巻 第 3 号 (1997) pp.159-162.
5. M. Nagao, T. Kondo, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, K. Miyata, and K. Kobashi,  
“Stability of Field Emission Current from Boron-Doped Diamond Thin Films Ter-  
minated with Hydrogen and Oxygen”,  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.36 (1997) pp.L1250-L1253.
6. M. Nagao, T. Kondo, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, K. Miyata, and K. Kobashi,  
“Influence of surface treatment and dopant concentration on field emission charac-  
teristics of boron-doped diamond thin films”,  
Applied Physics Letters, Vol.71 (1997) pp.2806-2808.
7. M. Nagao, Y. Fujimori, Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
“Emission characteristics of ZrN thin film field emitter array fabricated by ion beam

- assisted deposition technique",  
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.B16 (1998) pp.829-832.
8. M. Nagao, T. Ura, Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
"Influence of the composition of NbN<sub>x</sub> thin-film field emitter array on the emission characteristics",  
submitted to Journal of Vacuum Science and Technology.
9. M. Nagao, K. Utsumi, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, T. Nakatani, T. Sakashita, and K. Betsui,  
"Dependence of the emission characteristics of Spindt-type field emitters on cathode materials",  
to be published in Applied Surface Science.

## II. その他の発表論文

1. J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, M. Nagao and K. Inoue,  
"Influence of cathode material on emission characteristics of field emitters for microelectronics devices",  
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.B11 (1993) pp.403-406.
2. J. Ishikawa, H. Tsuji, K. Inoue, M. Nagao, T. Sasaki, T. Kaneko and Y. Gotoh,  
"Estimation of metal-deposited field emitters for the micro vacuum tube",  
Japanese Journal of Applied Physics Vol.32, (1993) pp.L342-L345.
3. J. Ishikawa, Y. Gotoh, S. Sadakane, K. Inoue, M. Nagao, and H. Tsuji,  
"Emission Stability Analysis of Cone-Shaped Metal-Insulator-Semiconductor Cathode by Monte Carlo Simulation"  
Journal of Vacuum Science and Technology, Vol.B16 (1998) pp.895-899.
4. K. Inoue, Y. Gotoh, Y. Fujimori, M. Nagao, H. Tsuji and J. Ishikawa,  
"Monte Carlo simulation of emission efficiency in cone-shaped metal-insulator-semiconductor cathode",  
Japanese Journal of Applied Physics, Vol.37 (1998).
5. Y. Gotoh, K. Utsumi, M. Nagao, H. Tsuji, J. Ishikawa, T. Nakatani, T. Sakashita and K. Betsui,  
"Emission characteristics of Spindt-type field emitter arrays in oxygen ambient",  
submitted to Journal of Vacuum Science and Technology.

6. Y. Gotoh, M. Nagao, T. Ura, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
"Ion beam assisted deposition of niobium nitride thin films for vacuum microelectronics devices",  
submitted to Nucl. Instrum. & Methods.

### III. 国際会議

1. J. Ishikawa, H. Tsuji, Y. Gotoh, T. Sasaki, T. Kaneko, and M. Nagao  
"Dependence of Cathode Material on Emission Characteristics of Field Emitters for Microelectronics Devices",  
*Technical Digest of 5th International Vacuum Microelectronics Conference, Wien* (1992) 2-4.
2. M. Nagao, Y. Gotoh, H. Tsuji and J. Ishikawa,  
"Estimation of Micro-field emitter with S-K chart",  
*Proc. 3rd International Display Workshops, Kobe* (Institute of Television Engineerings of Japan, 1996) 135.
3. M. Nagao, Y. Fujimori, Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
"Emission characteristics of ZrN thin film field emitter array fabricated with ion beam assisted deposition technique",  
*Technical Digest of 10th International Vacuum Microelectronics Conference, Kyongju* (EDIRAK, Seoul, 1997) 608.
4. J. Ishikawa, Y. Gotoh, S. Sadakane, K. Inoue, M. Nagao, and H. Tsuji,  
"Emission Stability Analysis of Cone-Shaped Metal-Insulator-Semiconductor Cathode by Monte Carlo Simulation",  
*Technical Digest of 10th International Vacuum Microelectronics Conference, Kyongju*, (EDIRAK, Seoul, 1997) 19.
5. Y. Gotoh, M. Nagao, T. Kondo, H. Tsuji, J. Ishikawa, K. Miyata, and K. Kobashi,  
"Electron Emission Characteristics from Boron Doped Diamond Thin Films",  
*Proc. 4th International Display Workshops, Nagoya*, (1997).
6. M. Nagao, K. Utsumi, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Ishikawa, T. Nakatani, T. Sakashita, and K. Betsui,  
"Dependence of the emission characteristics of Spindt-type feild emitters on cathode materials",  
*Ext. Abst of 2nd International Vacuum Electron Sources Conference, Tsukuba* (Tsukuba Information Lab., Tsukuba, 1998) 105.

7. Y. Gotoh, K. Utsumi, M. Nagao, H. Tsuji, J. Ishikawa, T. Nakatani, T. Sakashita and K. Betsui,  
"Emission characteristics of Spindt-type field emitter arrays in oxygen ambient",  
*Technical Digest of 11th International Vacuum Microelectronics Conference, Asheville* (1998) 101.
8. M. Nagao, T. Ura, Y. Gotoh, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
"Influence of the composition of NbN<sub>x</sub> thin film field emitter array on the emission characteristics",  
*Technical Digest of 11th International Vacuum Microelectronics Conference, Asheville* (1998) 306.
9. Y. Gotoh, T. Shiigi, M. Nagao, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
"Influence of ambient nitrogen pressure on the property of zirconium nitride thin films in ion beam assisted deposition",  
*Proc. XII International Conference on Ion Implantation Technology, IIT/98, Kyoto* (1998).
10. Y. Gotoh, M. Nagao, T. Ura, H. Tsuji, and J. Ishikawa,  
"Ion beam assisted deposition of niobium nitride thin films for vacuum microelectronics devices",  
*Proc. 11th International Conference of Ion Beam Modification of Materials, Amsterdam* (1998).
11. Y. Gotoh, K. Utsumi, M. Nagao, H. Tsuji, J. Ishikawa, T. Nakatani, T. Sakashita, and K. Betsui,  
"Emission Characteristics of Spindt-type Field Emitters with Different Cathode Materials",  
*Proc. 5th International Display Workshops, Kobe*, (1998).

#### IV. 国内学会・研究会など

1. 石川順三, 辻博司, 後藤康仁, 笹木高広, 金子毅, 長尾昌善,  
"金属蒸着フィールドエミッタからの電子放出特性の測定",  
第39回応用物理学学会関係連合講演会, 習志野, 講演番号31a-NC-6/II (1992) P.579.
2. 井上和則, 長尾昌善, 笹木高広, 金子毅, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三,  
"金属蒸着フィールドエミッタからの電子放出特性の評価",  
第3回粒子線の先進的応用技術に関するシンポジウム 論文集, 東京, 1992.11.24-26.  
(アイオニクス, 東京, 1992)pp.143-146.

3. 長尾昌善, 笹木高広, 金子 毅, 井上和則, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“金属蒸着フィールドエミッタの電子放出特性の材料依存性の評価”,  
第 53 回応用物理学学会学術講演会, 講演番号 19a-ZM-3 (1992) p.552.
4. 長尾昌善, 井上和則, 笹木高広, 金子 毅, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“金属蒸着フィールドエミッタの作製と電子放出特性”,  
第 33 回真空に関する連合講演会 30Ap-11, 真空 第 36 巻 第 3 号 (1993) pp.190-192.
5. 長尾昌善, 松原元樹, 井上和則, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“ $N_2$  ガス雰囲気中での金属蒸着フィールドエミッタの電子放出特性”,  
第 40 回応用物理学会関係連合講演会, 東京, 講演番号 29a-SZE-4/II (1993) p.522.
6. 井上和則, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“真空中での酸化蒸着による MIS 型電子源の試作”,  
第 54 回応用物理学学会学術講演会, 札幌, 講演番号 27a-Y-10/II (1993) p.540.
7. 松原元樹, 長尾昌善, 井上和則, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“Ar 雰囲気における Ni 蒸着フィールドエミッタエミッタの電子放出特性”,  
第 54 回応用物理学学会学術講演会, 札幌, 講演番号 27a-Y-9/II (1993) p.540.
8. 松原元樹, 長尾昌善, 井上和則, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“ガス雰囲気における金属蒸着フィールドエミッタの電子放出特性”,  
第 4 回粒子線の先端的应用技術に関するシンポジウム 論文集, 東京, 1993.11.24-26.(ア  
イオニクス, 東京, 1993)pp.91-94.
9. 長尾昌善, 松原元樹, 井上和則, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“ガス雰囲気でのシリコンフィールドエミッタアレイの安定性”,  
第 41 回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29a-ZN-9 (1994) p544.
10. 井上和則, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“コーン型 MIS 電子源の試作”,  
第 41 回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29p-ZN-6 (1994) p546.
11. 松原元樹, 長尾昌善, 井上和則, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“フィールドエミッタにおける電流変動の動作電圧依存性”,  
第 55 回応用物理学学会学術講演会 講演番号 21p-ZQ-3 (1994) .
12. 長尾昌善, 藤森敬和, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“S-K チャートの妥当性の検討”,  
第 57 回応用物理学学術講演会 講演番号 8a-SKL-1 (1996) p527.
13. 長尾昌善, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三.  
“極微フィールドエミッタの雑音の定量的評価”,  
第 57 回応用物理学学術講演会 講演番号 8a-SKL-8 (1996) p531.

14. 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三.  
“輝射電力を用いた極微フィールドエミッタの安定性の定量的評価”,  
第 37 回真空に関する連合講演会 講演番号 31Aa-5 (1996) p57.
15. 内海一成, 定金伸治, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三.  
“Mo ゲートを有する Si フィールドエミッタの作製”,  
第 7 回粒子線の先進的応用に関するシンポジウム 論文集, 東京, 1996.11.18-19.(アイオニクス, 東京, 1996) 103.
16. 長尾昌善, 藤森敬和, 椎木崇, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三.  
“ZrN 蒸着フィールドエミッタの安定性の仕事関数依存性”,  
第 44 回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29p-Y-5 (1997) p596.
17. 近藤利行, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三, 宮田浩一, 小橋宏司.  
“B ドープダイヤモンド薄膜からの電界電子放出の安定性の評価”,  
第 44 回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29p-Y- (1997) p596.
18. 内海一成, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三, 中谷忠司, 坂下武, 別井圭一.  
“CO 雰囲気でのニッケルフィールドエミッタアレイの電子放出特性”,  
第 58 回応用物理学学会学術講演会 講演番号 2p-E-11 (1997) p615.
19. 後藤康仁, 椎木崇, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三.  
“IBAD 法を用いた ZrN 薄膜形成時の雰囲気窒素ガス圧力が膜質に及ぼす影響”,  
第 58 回応用物理学学会学術講演会 講演番号 2a-YC-6 (1997) p495.
20. 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三.  
“フィールドエミッタ材料のための NbN<sub>x</sub> 薄膜の低温形成”,  
第 58 回応用物理学学会学術講演会 講演番号 2a-E-7 (1997) p611.
21. 長尾昌善, 近藤利行, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三, 宮田浩一, 小橋宏司.  
“B ドープダイヤモンド薄膜の電界電子放出特性の B 濃度および表面処理依存性”,  
第 58 回応用物理学学会学術講演会 講演番号 2p-E-1 (1997) p611.
22. 後藤康仁, 椎木 崇, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三,  
“イオンビームアシスト蒸着法による ZrN 薄膜形成における雰囲気窒素の効果”,  
電気化学会第 64 回大会シンポジウム S16, 粒子線を用いた次世代材料プロセス技術  
(1997) p156.
23. 後藤康仁, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三,  
“真空マイクロエレクトロニクスにおける陰極材料開発”,  
電気化学会 粒子線技術開発研究会 (1997) p25.

24. 後藤康仁, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三.  
“極微電子源の陰極材料としての遷移金属窒化物薄膜の低温形成”,  
電子情報通信学会技術研究報告 ED97-180, Vol.97 No.438 (1997) 35.
25. 近藤利行, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三, 宮田浩一, 小橋宏司.  
“ボロンドープダイヤモンド薄膜からの電界電子放出特性”,  
第8回粒子線の先端的应用に関するシンポジウム 論文集, 京都, 1997.11.25-26 (アイ  
オニクス, 東京, 1997) p59.
26. 内海一成, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三, 中谷忠司, 坂下武, 別井圭一.  
“スピント型フィールドエミッタの電子放出特性のエミッタ材料依存性”,  
第45回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29p-YK-4 (1998) p710.
27. 後藤康仁, 椎木崇, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三.  
“IBAD法を用いたZrN薄膜形成時のイオン・原子到達比が膜質に及ぼす影響”,  
第45回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29a-PA-8 (1998) p582.
28. 近藤利行, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三, 宮田浩一, 小橋宏司.  
“Bドープダイヤモンド薄膜のエミッター-コレクタ間電界分布”,  
第45回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29a-YK-9 (1998) p708.
29. 長尾昌善, 浦利之, 後藤康仁, 辻博司, 石川順三.  
“NbN<sub>2</sub>薄膜エミッタからの電子放出の元素組成依存性”,  
第45回応用物理学関係連合講演会 講演番号 29p-YK-3 (1998) p710.
30. 後藤康仁, 浦利之, 長尾昌善, 辻博司, 石川順三.  
“IBAD法を用いて作製した酸化ニオブのスパッタ率の測定”,  
第59回応用物理学学会学術講演会 講演番号 16p-W-16 (1998) p518.