

## 微小電子源をつくる

### —サファイア基板上に作製したMIMトンネルエミッタの特性—

宇佐美 興 一

## Fabrication Of Miniature Electron Emitter —Electrical Properties of MIM Tunnel Emitters— on Sapphire Substrate

Kouiti USAMI

### Abstract

A tunnel emitter generates an electron emission into the vacuum using a tunnel phenomenon. It is expected as a miniature cold cathode in a micron size vacuum tube integrated circuit. The fabrication process and the operation characteristic of tunnel emitter with MIM (Metal-Insulator-Metal) or MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) structure have been studied by many investigators. In these, the MIM type is favorable to develop a large size electron emission array, which is applicable to optical image display panel because of its simple structure and inexpensive fabrication cost. In this article, the process of low current density and long time anodic oxidation of Al film deposited on a sapphire substrate in a low temperature dilute ammonium tartrate solution to form an excellent quality thin Al tunnel oxide layer was shown briefly. On the oxide layer, a MIM type tunnel emitter having a 1 mm<sup>2</sup> emission area was fabricated and the emission characteristics were measured in vacuum as a function of oxide thickness.

### 1. まえがき

現在、ブラウン管やマグネトロン等の電子管の電子放出源には、熱陰極が使用されている。これは、熱エネルギーにより電子を真空中に放出させるものであり、原理的に単純で構造も簡単な電流加熱したタングステンフィラメントや酸化物陰極から高輝度の電子放出を行う事が出来る。しかし900℃から2000℃の高温動作であること、フィラメントに寿命があることを考えると、電子管集積回路やフラットパネルディスプレイなど多数の電子源が必要な応用では、微小化の観点から問題がある。

近年、この熱陰極に代わり、室温でも真空中へ電子を放出することができ、また微小集積化が可能である冷陰極電子放出源の開発と、これを用いた高性能電子デバイスの実現を目指す真空マイクロエレクトロニクス (Vacuum Micro Electronics) の分野が注目されている。真空を媒体としたデバイスは、電子の走行速度の高

速性、高絶縁耐圧及び高電圧動作、耐放射線特性、偏向、収束が容易等の特徴を持っており、冷陰極電子放出源を用いた高輝度・高精細で省電力の平面ディスプレイや磁界、真空等の各種センサー、ミクロンサイズの微細電子ビーム応用またマイクロ波電子管集積回路の実現が期待されている。

この冷陰極電子源についての研究は、古くは1960年代から始められており、その後、半導体プロセスで培われた微細加工技術を用い、1980年代中頃から再び盛んに行われるようになった。その研究の多くは電界放出形と呼ばれるフィールドエミッタであり、微小針状の導体電極の先端に電界を集中させ、電子を真空中に放出させる原理を用いたものである。この微細加工プロセスによるミクロンオーダーの針状電極の近傍に、電子の引き出し電極を置いたSpindt形のフィールドエミッタの研究例が多い [1] [2]。

これに対して冷陰極電子源のもう一つの範疇に、薄い

Received on September 18, 2008.

Former Professor at Department of Electronic Engineering, The University of Electro-Communications  
元電気通信大学電子工学科教授

絶縁膜を通してのトンネル効果を用いたトンネルエミッタがある。フィールドエミッタが、点からの電子放出であるのに対して、トンネルエミッタは面からの電子放出である。これは、トンネル電流が流れるほどの薄い絶縁体を上、下導体電極で挟んだサンドイッチ構造であるため、フィールドエミッタに比べて簡単なプロセスで微小化・集積化が容易である。さらに、平面構造という点から放射角が小さく、すなわち電子ビームの広がりが少ない。そして原理的にフィールドエミッタほど電子放出部への電界集中が大きくないため、イオン化した残留ガスの衝突によるダメージが少なく、動作雰囲気に高真空を必要としない利点を持っている。

トンネルエミッタの研究は、これまでにSiの熱酸化膜をトンネル絶縁膜とした金属-絶縁体-半導体(MIS)構造の素子がYokooらにより[3][4]、Alの陽極酸化膜による金属-絶縁体-金属(MIM)構造の素子が、古くはMeadやFeistらにより[5][6]、最近では、Kusunokiや、Adachiらにより[7][8]報告されている。このうち、絶縁物基板上に蒸着したAl膜上に形成した陽極酸化膜をトンネル絶縁膜として用いたトンネルエミッタは、アレイ化して大面積にすることが容易で、フラットパネルディスプレイ等への応用に対して利点が多い。しかし、これまでよく用いられてきたガラス基板では、動作時の電力損失により作製した素子の寿命が短く、パルス電源を用いて駆動するなどの対策が必要である[8]。ここでは、このような電力損による素子の劣化を改善するために、ガラス基板より熱伝導率の良いサファイア基板(ガラスの約140倍)を用いて、Alの蒸着膜を下部電極、その陽極酸化膜をトンネル絶縁膜、薄いAuを上部電極としたMIMトンネルエミッタについて検討した結果について説明する。さらに、Alの陽極酸化の方法として緻密で活性化(フォーミング)が不要な絶縁膜が得られる低電流陽極酸化法[7]を用いた。このような低電流では酸化時間が長く、その際はAl膜の基板からの剥離、電解液への溶解が生じやすく、これを防ぐための作製プロセスについても簡単に述べる。

## 2. MIMトンネルエミッタの動作原理

MIMトンネルエミッタは前述のように金属-絶縁体-金属のサンドイッチ構造を持つ素子で、そのエネルギーバンド図をFig.1に示す。下部電極Alに対して上部電極Auに正のダイオード電圧を印加すると、Alの陽極酸化膜である絶縁体バリアの形状が楔形に変化し、下部電極の電子が薄くなったバリアを通してトンネル効果で透過し、絶縁体の伝導帯に注入される。そしてこの電子が伝導帯と上部電極を通過し真空との界面に達したとき、そのエネルギーが上部電極Auの仕事関数( $\phi_m$ :4.3

~4.7eV)より大きければエミッション電子として真空中へ放出される。実際には、絶縁体の伝導帯、上部電極を電子が通過する際にフォノン散乱によりエネルギーは分散減衰する。そして $\phi_m$ を越えることが出来なくなった電子は上部電極の電流となり、その結果エミッション電流は減少する。通常、エミッション電流に対する素子に流れるダイオード電流の比を放射効率または透過率と呼びトンネルエミッタの良さの評価に用いる。

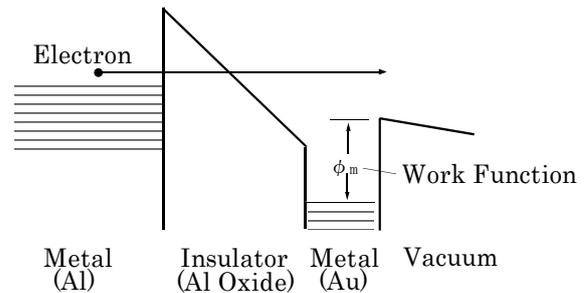


Fig. 1 Energy band diagram of MIM tunnel emitter using an Al oxide film as a tunnel barrier insulator.

## 3. MIMトンネルエミッタの作製プロセスとエミッション特性の測定

研究室で試作したMIM素子の作製手順と特性測定について次に示す。

### 蒸着前基板処理とAl下部電極の形成

寸法10mm×10mm×0.1mmのR面サファイア基板を超音波洗浄し、蒸着前処理として $10^{-4}$ Pa台の真空中で基板ヒーターにより30分間350°Cで加熱し、その後室温まで冷却した。この基板中央部分にタングステンフィラメントの抵抗加熱真空蒸着法により、下部電極となるAl(純度5N)を幅1mm、長さ10mm、厚さ200nmのストリップをメタルマスクを用いて堆積した。この蒸着前の基板加熱処理により、吸着していた水分子等が離脱するため、基板とAl膜との密着性が向上し、また室温に戻して蒸着したためグレインサイズが小さく凹凸の少ないAl表面が得られた。蒸着後のAlの表面をAFMで観察した結果をFig.2(a)、(b)に示す。Fig.2(a)は基板ヒーター加熱後そのまま基板温度350°CでAlを蒸着したもので、(b)は室温に戻した後に蒸着したものである。前者はグレインが大きく成長しており、目視では表面がミルキーになることが多い。このような試料は酸化中の電極間の電圧が不安定で、Al膜が電解液で溶解することが多い。それに対して、室温まで基板温度を下げたのちに成膜したものはグレインが小さく表面が鏡面で、安定に酸化できる。

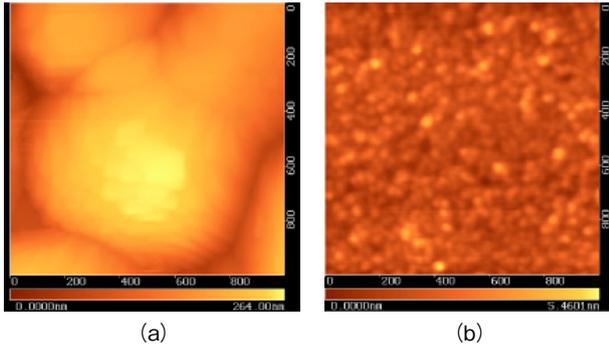


Fig. 2 AFM morphologies of Al film surfaces (a) deposited at 350°C of sapphire substrate temperature and (b) deposited at room temperature after substrate heat treating at 350°C for 30 minutes.

### 酸化膜の形成

陽極酸化は基板のAl膜を正、白金線を負電圧とし、設定した化成電圧以下では定電流、化成電圧に達したら定電圧となるように電流源をプログラムし、化成電流が  $1 \times 10^{-3} \mu\text{A}/\text{mm}^2$  以下に収束したら酸化を終了する。電解液はpH5.5に調整した3%酒石酸アンモニウムで、緻密な酸化物絶縁膜を形成するために酸化電流密度を  $1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  以下に設定した。酸化膜の膜厚dは化成電圧Vaにより制御でき、膜厚dとVaの関係として電解液中で生じるケミカルポテンシャルを考慮した  $d = 1.36 \times (Va + 1.8) [\text{nm}]$  の式を用いて絶縁膜の厚さを決定した [7]。また陽極酸化中は電解液を0~3°Cに冷却した。前述の基板蒸着前処理と低温度での陽極酸化により、基板からのAl膜の剥離や電解液への溶解を防ぐことができ、長時間の酸化が可能になった。

### 素子の作製

サファイア基板上に形成したAl下部電極の表面を前述の方法で酸化電流密度を  $0.25 \mu\text{A}/\text{mm}^2$  で陽極酸化し、その上にメタルマスクを用いて厚さ10nm、幅1mmのAu上部電極を蒸着し、放射面積  $1 \text{mm}^2$  のクロス形のトンネルエミッタ素子を作製した。Fig. 3にこの素子の構造を示す。

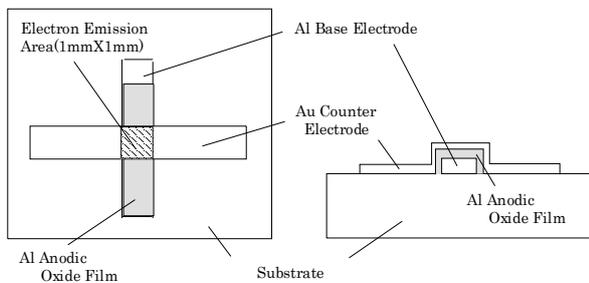


Fig. 3 Schematic diagram of MIM tunnel emitter.

### エミッション特性の測定

素子の電流-電圧特性とエミッション電流は、 $10^{-4}$

Pa台の真空チャンバ内で測定した。放射電子はエミッタ素子直上にあるコレクタ電極に集められエレクトロメータ（アドバンテスト製）にて直読した。両者の間隔は3mmで、コレクタ電圧は雑音の影響がないようにバッテリーにより70V供給した。素子電圧（ダイオード電圧Vd）に対する素子電流（ダイオード電流Id）およびエミッション電流Ieは、熱損失によるドリフトを避けるために、GPIB制御の直流電源とエレクトロメータにより速やかに自動測定し、コンピュータにデータを取り込んだ。

### 4. 結果とその検討

Fig. 4は、Alの下部電極上に化成電圧5Vで形成した厚さ7nmのAl陽極酸化膜を用い、Auを上部電極としたガラス基板との接合面積  $1 \text{mm} \times 1 \text{mm}$  の素子とサファイア基板との同一寸法をもつ素子の電流-電圧特性である。いずれの基板の素子も（酸化膜の厚さが若干異なるため、6V~7Vと電流が流れ始める電圧に差異がある。）図に示す以上のダイオード電流を流すと電力損により酸化膜および上部電極の熱破壊が生じ短絡または開放状態となった。このときの最大ダイオード電流密度はガラス基板の素子が  $2 \text{mA}/\text{mm}^2$  であるのに対して、サファイア基板の素子は  $40 \text{mA}/\text{mm}^2$  であった。最大電流時の両者のダイオード電圧は1V程度の違いであることを考慮しても、ガラス基板の素子と比較してサファイア基板の素子は概略20倍の耐電力損を持つことがわかる。このことから、今回のサファイア基板の素子はパルス電源駆動ではなく、直流電源駆動で連続動作させて測定を行った。

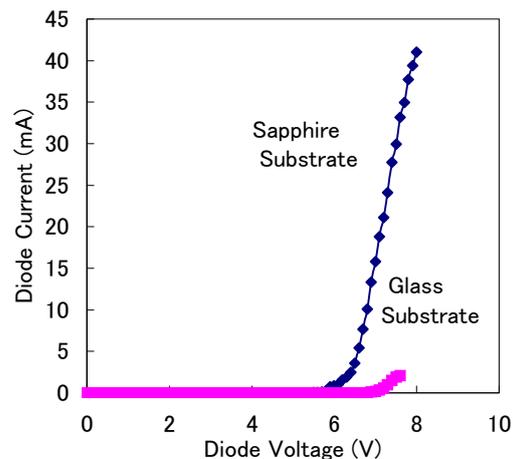


Fig. 4 I-V characteristics of MIM diodes on a glass substrate and a sapphire substrate.

Fig.5は、6V~12Vまで2Vおきに化成電圧をパラメータとして変化させた場合の素子の電流-電圧特性を

示したものである。図のように、ほぼ等間隔の電流-電圧特性となることから、化成電圧により酸化膜の厚さが精度良く制御されていることが分かる。

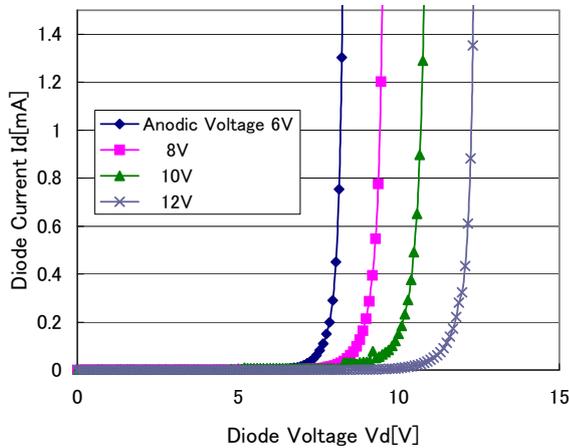


Fig. 5 I-V characteristics of MIM tunnel emitters for various Al oxide thicknesses.

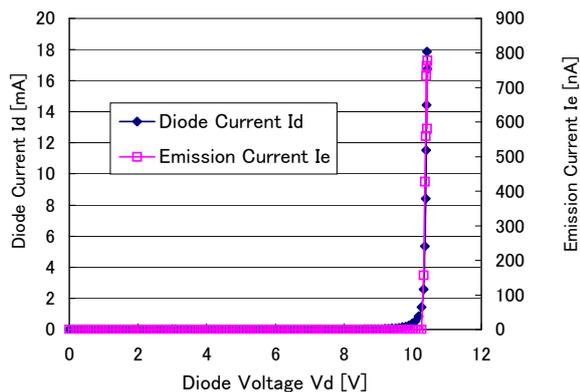


Fig. 6 Typical emission characteristics of MIM tunnel emitter with a 13nm thick Al oxide film.

Fig. 6は、今回作製した化成電圧7.8V、酸化膜の厚さ13nmの代表的なトンネルエミッタ素子のエミッション特性を示したもので、ダイオード電流 $I_d$ がダイオード電圧10.5Vから流れ始め、電流の増加にしたがってエミッション電流 $I_e$ が観測された。次に、素子の酸化膜の厚さを8nm~25nmと比較的広い範囲にわたって変化した場合の膜厚と電子放射効率（前出のエミッション電流 $I_e$ とダイオード電流 $I_d$ との比）の最大値との関係をFig. 7に示す。ここで、トンネルエミッタ素子の上部電極Auの厚さが一定であるとすれば、放射効率は主に電子を加速するダイオード電圧と酸化膜中での電子のフォノン散乱によって決まる。酸化膜が薄いときは、酸化膜伝導帯に注入されたFowler-Nordheim (F-N) トンネリング後の電子は、酸化膜中での走行距離が短くフォノン散乱によるエネルギーの分散は小さい。しかし、薄い酸化膜では低いダイオード電圧でF-N電流が流れ始

めるため、電子の加速エネルギーが低く真空準位を越えることができる電子の数が少ないため放射効率は低い。一方、酸化膜が厚くなるとF-N電流が流れ始めるダイオード電圧が高く、したがって加速エネルギーは高くなる。しかし、酸化膜が厚いので電子の伝導帯中での走行距離が長くなり、電子のエネルギーの分散が大きく放射電流は減少する。したがって放射効率に対して最適な酸化膜の厚さが存在する。Fig. 7からは、酸化膜の厚さが12nm付近で放射効率のピークが確認され、この値はKusunokiらの結果[7]とほぼ一致する。しかし、厚さをさらに増加させると放射効率は一旦低下するが、その後再び放射効率は増加し、25nmの酸化膜厚に対してエミッション電流 $8.1 \mu\text{A}/\text{mm}^2$ 、放射効率0.78%が得られている。なお、このときのダイオード電圧は18Vであった。このような厚い酸化膜での放射効率の増加は、ダイオード電圧が高いため絶縁物中でのアバランシ効果による電子倍増や絶縁膜中に形成されたホットフィラメントからの熱電子放射が関係しているのではないと思われる。さらに詳細な検討が必要である。

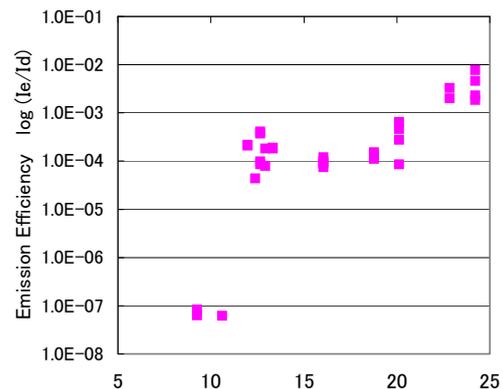


Fig. 7 Emission efficiency of MIM tunnel emitter as a function of Al oxide thickness.

## 5. まとめ

Alの陽極酸化膜形成プロセスの検討と、熱伝導率の高いサファイア基板を用いることによって、MIMトンネルエミッタの耐電力損が向上し、10V以上の高いダイオード電圧で再現性の良い電流-電圧特性、エミッション特性が連続電源駆動で測定できた。しかしながら、サファイア基板はガラス基板に比較して高価であり、大面積のものが得られない欠点がある。したがって真空管集積回路など小さな電子放射面積でも付加価値の大きなデバイスへの応用が期待される。

本稿は「微小電子源をつくる」ことを目指して、最初に手がけたAlの陽極酸化膜をトンネル絶縁膜としたMIMトンネルエミッタについての経緯を述べたものである。その後、MIS形トンネルエミッタ、ダイヤモンド

薄膜からの電子放出の研究を進めて来たが、いずれも多くの研究室学生による素子の構造やトンネル絶縁膜の改良、ダイヤモンド堆積条件の最適化により電子放出が $\text{pA}/\text{cm}^2$ から $\text{mA}/\text{cm}^2$ オーダーまで得られるようになった。また、この電子源を用いて蛍光発光も観測でき“微小ブラウン管”を実現することができたのは大きな喜びである。

最後にこの微小電子源の研究を進めるにあたり、本学後藤俊成名誉教授、小林忠行教授、木村忠正教授、野崎眞次教授、湯郷成美教授、水柿義直准教授、一色秀夫准教授、守屋雅隆助教始めお世話になった多くの方々より感謝する。また、電子源研究の機会を与えて頂いた東北大学小野昭一名誉教授、横尾邦義名誉教授に心よりお礼申し上げる。

#### 参考文献

- [1] C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey, and E. R. Westeberg, J. Appl. Phys. Vol.47, p.5248 (1976)
- [2] S. Itoh, T. Niiyama, and M. Yokoyama, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.11, p.647 (1993)
- [3] K. Yokoo, H. Tanaka, S. Sato, J. Murata, and S. Ono, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.11, No.2, pp.429-432 (1993)
- [4] K. Yokoo, S. Sato, G. Koshita, I. Amano, J. Murata, and S. Ono, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. B12, No.2, pp.1-5 (1994)
- [5] C. A. Mead, Proc. IRE, Vol.48, No.3, pp.359-361 (1960)
- [6] W. Feist, IEEE Spectrum, Vol.1, No.12, pp.57-66 (1964)
- [7] T. Kusunoki, M. Suzuki, S. Sakai, T. Yaguchi, and T. Aida, IEEE Transactions on Electron Devices, Vol.32, No.6, pp.1059-1065 (2002)
- [8] H. Adachi, J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.14, No.3, pp.2093-2095 (1996)