

氏名	根尾陽一郎 (ねお よういちろう)		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成11年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科・専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程)		
	電気・通信工学専攻		
学位論文題名	単結晶薄膜によるトンネル陰極の形成に関する研究		
指導教官	東北大学教授 横尾 邦義		
論文審査委員会	主査	東北大学教授 横尾 邦義	東北大学教授 室田 淳一
		東北大学教授 庭野 道夫	

### 論文内容概要

#### 研究背景・目的

1904年イギリスのJ.A.Flemingによって、二極管が発明されて以来、半導体デバイスが登場するまでの約半世紀間のエレクトロニクス分野は、真空管デバイスの独壇場であった。現在でも、マイクロ波管、ブラウン管、宇宙エレクトロニクスなどの限られた分野で真空管は使用され続けている。このことは、真空電子デバイスが半導体素子に対して次のような優位性を有していることを示唆している。第一として、半導体中を走行する電子は速度  $2\sim 3\times 10^7$  [cm/s] で飽和するのに対して、真空電子の走行速度の上限が光速  $2.997\times 10^{10}$  [cm/s] であることが挙げられる。第二として、耐環境性が挙げられる。半導体デバイスは放射線損傷に対する耐性が小さく、使用環境に制限がある。また半導体材料や素子構造固有の温度特性を持つために、使用動作温度に制限があるといった問題である。一方真空電子デバイスは、真空電子の性質上耐環境性の問題が少ないと予想される。さらには、固体中を走行する電子に比べて、動作空間中での散乱がないために、電子の数とエネルギーの損失がない等さまざまな長所を有している。以上のような真空電子の持つ利点から、微小真空管を半導体基板上に実現し、超高速、耐環境性に優れたマイクロサイズのデバイスの開発を試みる真空マイクロエレクトロニクスが注目を集めている。真空マイクロエレクトロニクスの応用分野としては、フラットパネルディスプレイ (FED)、超高速コンピューター、マイクロ波から遠赤外線までの電磁波発生源、高分解能電子顕微鏡、電子露光装置、自動車エレクトロニクス、衛星、航空機、原子炉、火力エレクトロニクス分野など半導体 IC の使用が困難な分野まで多岐にわたる。真空マイクロエレクトロニクスの実現を左右する基幹デバイスが集積化可能な高性能微小冷陰極である。冷陰極に求められる条件として高安定、高寿命、高電流密度、さらに素子応用によっては放射電子のエネルギーが揃っている必要がある。本研究室では、MOS 陰極において特に放射電子のエネルギーに注目して積極的に研究・開発が行われてきた。その結果として MOS 構造から放射される電子の持つエネルギー状態は電子が走行してきた半導体中のエネルギーバンド構造を色濃く反映していることが明らかになってきた。シリコン酸化膜をトンネリングした電子は酸化膜のコンダクションバンド上の三角ポテンシャルにおいてファウラー・ノルドハイム型の共鳴を起こす。この結果として放射電子及びダイオード電流にも共鳴効果が反映されていることが明らかとなった。この実験事実は電子の放射特性に半導体のエネルギーバンド構造を反映させることが出来、放射電子のエネルギーをバンド構造で設計することが可能なことを示唆している。本研究の目標はエネルギー分散の極めて少ない電子ビームの形成である。このような陰極が実現されれば、電子露光装置や、電子顕微鏡等の電子線を用いる各種分析装置の性能を飛躍的に向上させることができる。また、短波長帯放射光、自由電子レーザー用の電子源など新たな応用を含めて低エネルギー分散電子源の用途は多岐にわたる。このようなエネルギー単色化のフィルターとして共鳴トンネル効果を利用することが本研究の目標である。

## 本研究の内容

本研究は、前述の研究目的にもとづき行った III-V 族共鳴トンネル陰極の電子放射特性に関する研究と、シリコン・アルミナ系共鳴トンネル陰極製作に関するヘテロエピタキシーの研究成果をまとめたものである。はじめに、共鳴トンネル構造からの電子放射を実験的に確認検証することを目的として、すでにヘテロエピタキシャル成長技術の確立している III-V 族化合物半導体を用いた共鳴トンネル陰極での実験を行い、III-V 族化合物半導体共鳴トンネル陰極の放射電流—電圧特性について述べ、その動作機構について考察する。つづいて共鳴トンネル陰極構造として選択した半導体・絶縁体多層薄膜構造に対して、障壁層としてのシリコン基板上へ結晶成長する絶縁膜  $\gamma$ -アルミナ、また電極材料としてのアルミニウム結晶成長に関する実験を行い、これらの単結晶薄膜成長に関する多くの知見を得た。また薄膜成長に用いた原料ガスである  $\text{AlH}_3\text{-N}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$  (dimethyl-ethylamine alane:DMEAA) のシリコン表面への吸着反応の観測も合わせて行った。共鳴トンネル陰極構造でエネルギー障壁となるアルミナの単結晶成長に関しての実験結果を示す。またシリコン上に単結晶成長したアルミナ薄膜の電気的特性について合わせて説明を行う。

## 研究結果

半導体・絶縁膜系共鳴トンネル陰極の形成に先がけて行われた III-V 族化合物半導体共鳴トンネル陰極の放射電流特性において、2つの顕著な特性が得られた。第1は、共鳴効果と対応してダイオード電流で観測される負性抵抗付近でのステップ状の放射電流である。第2は共鳴効果によるインパルス状の放射電流特性である。これらの電子放射機構の詳細は明らかでないが、ダイオード電流に負性抵抗が現れる電圧値に一致して放射電流特性が大きく変化していることから共鳴効果を反映した放射機構であることは間違いないと考えられる。この III-V 族化合物半導体共鳴トンネル陰極の放射特性の結果より共鳴トンネル陰極の動作が可能であることがわかった。

つづいて、共鳴トンネル陰極の電極部形成を目的とし有機金属ガス DMEAA を用いた MOMBE 法によるシリコン基板上へのアルミニウム成長について研究を行った。共鳴トンネル陰極の電極として求められる膜の性質としては走行中に電子が受ける散乱を最小限にするためエピタキシャル成長膜であること、同様の理由で成長膜中への不純物の混入がないこと、表面状態が平坦であることが挙げられる。本研究で得られた成果を以下に略述する。堆積速度より算出された活性化エネルギーは  $0.56\text{eV}$  である。成長膜中への分解生成物の混入は X 線光電子分光の検出能力以下であった。また厚さ  $20\text{nm}$  で表面マイクロラフネス  $0.87\text{nm}$  のトンネル陰極の電極として十分な薄膜成長に成功した。Si 基板上に成長する Al の面方位は成長温度に強く依存する事がわかった。その中でも Al(110)面方位は Si(100) (2x1)再配列状態と強く関わっている事が表面再配列による成長膜面方位の変化より明らかになった。また Si 基板上への選択成長が可能である。この実験事実は DMEAA と Si 基板との反応が表面反応であることを示している。Si/Al の界面状態を反映するショットキーダイオードの電流電圧特性を測定した結果、理想係数  $n$  値は  $1.04$  であり界面の状態は良好であると考えられる。

内部多重反射赤外分光解析により、DMEAA の吸着・分解脱離過程、反応初期過程の解析を行った。DMEAA 室温吸着後、加熱を行い分解脱離過程を観測したところ吸収スペクトルには Si-H 伸縮吸収のほか  $2010\text{cm}^{-1}$  と  $1950\text{cm}^{-1}$  に Si と結合した Al 原子が水素と終端した Al-H<sub>2</sub>, A-H の吸収が確認された。この結果アルミニウム成長は水素終端された Si ダングリングボンドと DMEAA 中の  $\text{AlH}_3$  との反応により進行することを明らかにした。

つづいて共鳴トンネル陰極の構造中トンネル障壁となる絶縁膜形成を目的とした研究を行った。形成する絶縁膜が共鳴トンネル陰極に利用できるための条件は、第一に電子が絶縁膜の走行中に受ける散乱を最小限に押さえるため単結晶膜であること。第二に直接トンネリング動作を可能とするため、膜厚  $10\text{nm}$  以下で、絶縁膜の耐圧としては約  $1.0[\text{MV}/\text{cm}]$  以上必要である事が挙げられる。本研究ではシリコン基板上に単結晶成長可能な絶縁膜としてアルミニウム酸化膜を選択し、MOMBE による単結晶アルミナ膜の成長、及び成長膜の電気的特性に関して実験を行った。この結果成長条件

DMEAA:O<sub>2</sub>=1.0x10<sup>-3</sup>Pa:2.0x10<sup>-3</sup>Pa、基板温度 700℃の時に、Si(100),(111)面方位基板上に各々γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(100),(111)面に配向した単結晶成長を確認した。酸素分圧、基板温度など単結晶成長の最適条件を明らかにした。この成長条件は TMA を用いた場合に比べて 100℃程度低い値で、DMEAA の反応性の良さによるものと思われる。次に成長した単結晶アルミニウム酸化膜の電気的特性を評価した。評価方法としては静電容量—電圧特性、電流—電圧特性の測定によりおこなった。これらの結果よりわかったことを以下に略述する。表面準位密度は 3.65x10<sup>11</sup>/cm<sup>2</sup>であった。初期の実験値としてのこの結果は、シリコン酸化膜と比較しても遜色の無い値である。リーク電流密度は 10<sup>-6</sup>A/cm<sup>2</sup>、絶縁破壊電圧は 1.1V程度であった。ここで使用した素子のアルミナ膜について、ウエットエッチングにより膜厚を測定した結果、成長膜厚は 5~10nm程度であった。以上の結果より酸化膜の絶縁耐圧は 1.0MV/cm 以上であり、共鳴トンネル陰極用絶縁膜として使用できるものである。また C-V 測定の結果と膜厚の関係から比誘電率は 5.9 程度と推定されるが、サファイヤに比べてかなり低い値である。この原因は、アルミナ膜の島状成長が主要原因と考えられる。これはアルミナ膜形成時にシリコン基板が酸化されるために起こると考えられる。RHEED パターンにもハローパターンが混在している。アルミナ膜は共鳴トンネル陰極への適用を可能とするものであったが、リーク電流の低減や高耐圧化などさらなる改善点も必要である。

## 結論

本論文は半導体・絶縁体系共鳴トンネル陰極形成を目的に行われた研究の成果をとりまとめたものである。本研究で提案する放射電子のエネルギー設計が可能な共鳴トンネル陰極の最大の特色は以下の通りである。(1)量子井戸構造をエネルギーフィルターとして利用する。(2)単色化に関してエネルギー障壁の高い材料を用いる。以上の二点の条件を満たし、さらに MOS トンネル陰極で最大の課題であった走行中の電子の散乱を低減しうる構造として、単結晶ヘテロエピタキシャル成長可能なシリコン・アルミナ系量子構造の形成を本研究の目的とした。シリコン・アルミナ系共鳴トンネル陰極形成に先立ち、共鳴トンネル陰極の動作を実験的に検証する目的で、III-V 族金属間化合物半導体量子構造を用いて共鳴トンネル陰極の形成、電子放射の実験を行った。この結果、量子効果を反映した放射電流特性と考えられる特性が得られた。エネルギーの単色化についてはエネルギー分析の結果を待たねばならないが、ダイオード電流に負性抵抗が出現する電圧とほぼ一致して放射されることから量子構造帯の共鳴準位を反映したものであると考えられる。

次に、シリコン・アルミナ系共鳴トンネル陰極の電極部となる単結晶アルミニウム薄膜の形成を目的として、DMEAA を Al 原料ガスとする MOMBE 法を用いたシリコン基板上的 Al のエピタキシャル成長実験を行った。この結果、トンネル陰極の電極部に使用する膜厚 20nm、表面マイクロラフネス 0.87nm、不純物混入のないエピタキシャル成長膜を得た。さらに DMEAA の初期成長過程を内部多重反射赤外分光により解析した結果、水素が終端した Si と AlH<sub>3</sub>との反応により Al 膜の堆積が進むことを明らかにした。

トンネル障壁となる、単結晶アルミナ薄膜の形成を DMEAA と純酸素を用いた MOMBE により行った。成長実験の結果 Si(100),(111)基板上への単結晶 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜成長の最適条件を明らかにした。また成長絶縁膜の電気的特性と検証した結果、共鳴トンネル陰極の絶縁膜に要求される耐圧 1.0MV/cm 以上を満たすことを確認した。

以上、本研究では共鳴トンネル陰極開発のための基礎研究を行い、その基盤となるいくつかの研究成果を得た。今後、放射電子のエネルギー単色化に向けて、共鳴トンネル陰極の開発研究が加速されることが望ましい。

## 審査結果の要旨

半導体微細加工技術を真空電子デバイスに応用して新しい高機能電子デバイスの展開を目指す真空マイクロエレクトロニクスへの関心が高まっている。このため、高輝度、低エネルギー分散など高性能な電子放射特性を持つ冷陰極の開発が要求されている。著者は、単結晶薄膜で構成するトンネル陰極についての一連の研究を行い、共鳴トンネル電子放射の実証、Si基板上の単結晶アルミニウム (Al) 及び酸化アルミニウム ( $Al_2O_3$ ) 薄膜の形成など高性能トンネル陰極開発のための基礎技術を開拓した。本論文は、これらの研究の成果をまとめたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、これまでのMOS構造トンネル陰極の開発研究で実証された電子放射特性の詳細な検討を行い、トンネル陰極の高性能化には陰極を構成する多層の薄膜を全て単結晶膜で形成することが重要であることを指摘すると共に単結晶多層膜からなる量子井戸構造の共鳴トンネル陰極を新たに提案している。

第3章では、GaAs・GaAlAsヘテロ接合の多層構造からなる共鳴トンネル陰極の設計、試作を行い、共鳴トンネル効果に基づく電子放射を確認している。これは、量子構造の特定のエネルギー準位からの電子放射を初めて実験的に確認したもので、放射電子の低エネルギー分散化を可能とするばかりでなく、量子構造体の物性解明と応用からも重要な成果である。

第4章では、ジメチル・エチル・アミン・アラン (DMEAA) を用いた有機金属分子線エピタキシー (MOMBE) 法によるAlの単結晶成長を行い、Si基板上に選択成長が可能なこと及び成長膜の面方位がSi表面の再配列構造に強く依存することを明らかにした。

第5章では、DMEAAを用いたMOMBE法によるSi基板への $Al_2O_3$ 膜の成長を行い、単結晶薄膜の成長が可能なこと、また成長薄膜についてはX線光電子分光法による測定限界内では炭素汚染が観測されないこと、及びSiと $Al_2O_3$ 界面の表面準位密度が $10^{11}/cm^2$ 程度であること、絶縁耐圧は $1MV/cm$ 以上であることなどを示している。これらはSi・ $Al_2O_3$ 系の高性能トンネル陰極の開発に向けた有益な知見である。

第6章は結論である。

以上要するに本論文は、共鳴トンネル電子放射を初めて実証すると共にこの陰極実現のための単結晶薄膜の形成法を確立し、トンネル陰極の高性能化に道を拓いたもので、電子工学、電子ビーム工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。