

氏 名	菅 博 文
授 与 学 位	工 学 博 士
学位授与年月日	昭和 57 年 2 月 10 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 43 年 3 月 静岡大学大学院工学研究科 電子工学専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	GaP 系 NEA 冷陰極に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西澤 潤一 東北大学教授 柴田 幸男 東北大学教授 小野 昭一

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

電子が物質表面から真空中へ飛び出すには、電子親和力の値に相当する大きさの障壁を越えなければならない。もしこの電力親和力の値を零または負 (Negative Electron Affinity 以下 NEA と略す) にすることができれば、物質表面にある電子は真空中に飛び出しやすくなる。

最初の NEA 状態の実現は 1965 年に Scheer と Laar が p^+GaAs 単結晶を超高真空中 (10^{10} Torr 以下) で劈開して得た清浄表面に Cs 単原子層を吸着させて可視光にきわめて高い感度をもつ光電面を得たことに始まる。

本研究で取り上げた冷陰極は、この NEA 状態を利用したものである。p 側表面を NEA 状態にした p-n 接合に順バイアスして n 領域より、p 領域へ電子を注入すれば、その電子の一部を NEA 表面より真空中へ放出することが可能である。すなわち加熱することなく電圧を印加するだけで電子を放出できる。

このような p-n 接合を有する冷陰極は 1966 年に Geppert によって提案された。この提案は 1969 年に GaAs を構成材料として Williams と Simon によってはじめて、実証された。それ以来数多くの研究がおこなわれてきた。これまでに構成材料として Si, GaAs, および GaAsP を用いた冷陰極が報告されているが、寿命や安定性に問題があり未だ実用化されていない。

NEA 表面を用いた冷陰極は、放出電子のエネルギー分布が狭いこと、高い放出効率が得られ

ること、放出電子流の変調が容易であること、放出面の形状を I C . 技術により自由に制御できること、消費電力が少ないことなどの特徴をもち画像および情報処理などの電子源として広範囲の応用が期待できる。

これらの点を考慮すると、冷陰極に関するこの壁（不安定性、短寿命）を越えて、実用化することは、各種の電子装置の性能向上、新装置の開発、省エネルギーに大きく貢献できる。

本研究はこの NEA の冷陰極開発の壁を克服し実用化を達成するために一貫して最終目標である高安定化、長寿命をめざしておこなった。

GaP は、(1)NEA の値が大きいため冷陰極としての動作寿命は長くでき、高効率の冷陰極が得られる可能性があること。(2)間接遷移型の結晶のため注入した電子の寿命を長くすることができる。(3)GaAlP とよく格子整合がとれるため注入効率の高い異種接合エミッターを製作できる。(4)熱伝導率が大きいため動作時の温度上昇を抑えるのに有利である。本研究は上記の考えのもとに GaP p-n 接合および p GaP-n GaAlP ヘテロ接合を用いた GaP 系の冷陰極の開発研究に関するものである。

第 2 章 NEA 形成の機構

本章では NEA 形成の機構について概要を説明し、冷電子放出効率を高める要因について述べる。

冷電子放出効率を向上するためには、(1)p 形層への少数キャリア（電子）の注入効率を上げること、(2)p 領域での電子の拡散長を長くするか拡散長に見合うように p 領域の厚みを薄くすること、(3)バイアス電流が電極近くに集中する効果を低減させること、(4)表面からの電子の脱出確率を大きくするために表面を p⁺領域にすること、(5)表面での再結合速度ができるだけ小さいことなどが試料に対して要求される。

(1)、(2)、(3)、(4)に対しては結晶性の良さと、正確な結晶の制御（キャリア濃度、層厚など）が要求される。(5)に対しては試料表面の原子的尺度での清浄化が要求される。ところで薄くて結晶性の良い p⁺GaP 層（約 2 μm）は、p 形不純物の Zn とか Mg が成長温度で蒸気圧が高く、拡散速度がはやいので再現性よく成長することは困難であった。そこで新接合構造（p⁺-p-n⁺ 接合構造）の冷陰極を試作した。この p⁺層は表面からの垂鉛の拡散によって形成した。

第 3 章 GaP 系冷陰極の設計

NEA 冷陰極の電子放出効率におよぼす諸因子について検討を加え新しい NEA 冷陰極の接合構造を提案し、従来発表されている冷陰極（p⁺-n⁺接合）よりも高効率で製作が容易である、NEA 冷陰極（p⁺-p-n⁺）を試作することができる可能性を理論的に示した。

第 4 章 薄いエピタキシャル成長層への選択、エッチング条件の確立

冷電子放出効率を上げるためには p 領域での電子の拡散長に見合う程度に p 領域の厚みを薄くしなければならない。本章では従来 GaP 結晶を評価するために用いられた選択エッチング液が薄い GaP エピタキシャル層（2~3 μm）に対しては不適当であることを示し、薄い GaP 層に対して

適当なエッチング液，エッチング条件を見出した。

第 5 章 徐冷法による GaP の結晶成長

高性能の冷陰極を得るためには欠陥の少ない結晶を用いなければならない。本章では冷陰極の試作に用いた GaP 系結晶の徐冷法による液相エピタキシャル成長条件について検討をおこない次の点を明らかにした。

P 蒸気圧が成長用溶液よりも数桁高くなる In-Ga-P 溶液によって P 蒸気圧を成長用溶液に加え、P 蒸気圧を制御することにより、結晶性の良い GaP エピタキシャル層が成長できるようになった。

結晶性の良い GaP-GaAlP-GaP ヘテロエピタキシャル成長層を得るためには、GaP 層中に微量（約 1.2 モル%）の InP を添加し GaP と $\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{P}$ との格子整合をとらなければならないことを明らかにした。

第 6 章 冷陰極の製作工程

GaP 冷陰極製作工程を説明し、 p^+ 層形成の条件（亜鉛の拡散条件）、メッサエッチング条件についてのべた。特に CVD 法による SiO_2 および Si_3N_4 膜の生成にともなう歪層が GaP 表面層から約 $1\ \mu\text{m}$ 程度あることを明らかにした。このため、本研究に於ては、この歪層を除去するために GaP 結晶を約 $1\ \mu\text{m}$ エッチングした。

第 7 章 試作した GaP 冷陰極の特性

本章では試作した GaP および GaP-GaAlP 冷陰極の特性評価をおこなった。その結果、 p^+ - p - n 接合 GaP 冷陰極で冷電子放出効率 0.7% を得た。この値はこの研究より少し早く発表された GaP 冷陰極の冷電子放出効率より 3 桁以上高い値である。この結果は新しく提案した接合構造と GaP 結晶が高品質になったためである。選択拡散で p^+ 層を形成した p^+ GaP- p GaP- n GaAlP 冷陰極において、冷電子放出効率 0.7%、表面全面に p^+ 層を形成し、 Si_3N_4 膜を除去した改良型 GaP-GaAlP ヘテロ冷陰極で冷電子放出効率 1.1% を得た。

試作した GaP 冷陰極から放出される冷電子のエネルギー分布を逆電界法で測定し、エネルギー分布の半値巾が約 0.31~0.32 eV 程度であり十分狭く、またこの放出電子の電子温度をビームランディング法で測定し約 650 K であることがわかった。さらにこの冷陰極を用いて 1 インチビジコンカメラを試作し、そのビジコン（ターゲットに Sb_2S_3 を使用）を用いて撮像したテストチャートより解像度は約 500 TV 本程度であった。

以上のように試作した GaP 冷陰極は十分実用に耐える特性の素子であることを明らかにした。

第 8 章 冷陰極の長寿命化

試作した GaP 冷陰極を用いて連続動作試験をおこなった。その結果、冷陰極の活性化に従来から用いられている Cs または Cs-O による活性化で試作した冷陰極は不安定であり数分~数時間の連続動作で劣化することがわかった。この主な原因は冷陰極表面に吸着している Cs または Cs

-Oの温度に対する不安定性であり、この冷陰極の急激な劣化はCsまたはCs-Oの減少によるNEA状態の劣化であることを明らかにした。従って再度CsまたはCs-Oにより再活性化すると、もとの効率に回復する。冷陰極を長時間、安定動作させるためにはCsまたはCs-OをNEA表面に固定しなければならない。そのためにCs-Sb-O, Cs-O-Agを用いた新活性化法について検討を加え、新活性化法で得た面は熱的に安定なNEA面であることを示した。従ってより熱的に安定な新活性化法によって活性化したGaP系冷陰極を用いておこなった長時間連続動作試験の結果17000時間以上の長寿命化、安定化に成功した。さらに新活性化法によって冷陰極の効率がCs-Oの場合より高くなることがわかった。

第9章 新活性化法のGaPフォトカソードの応用

新活性化法(Cs-O-Ag)を用いて活性化したGaP NEA光電面を試作し、初期連続動作試験をおこなった。その結果、この新活性化法は、NEA光電面の安定化にも効果のあることがわかった。

第10章 冷陰極の応用 — マルチビーム冷陰極 —

冷陰極の特徴を生かした応用面を見出すためにマルチビーム冷陰極(ビーム数5ヶ, ビーム径約40 μm \varnothing)を試作し、その特性を測定した。その結果、単一冷陰極と同程度の効率(0.5%)をもつマルチビーム冷陰極を得た。また夫々の素子が分離動作するための条件がわかった。

第11章 温度差法GaP液相エピタキシャル成長法による高効率冷陰極の試作

さらに高効率NEA冷陰極を得るために新しい結晶成長法、つまり温度差液相成長法によるGaPエピタキシャル成長条件を検討した。また徐冷法と温度差液相成長によって成長したGaPエピタキシャル成長層を比較すると、後者の方法で成長したGaPエピタキシャル成長層の方が高品質であることがわかった。特に少数キャリアの拡散長は2~3倍長くなった。これらの点を考えると、温度差法で得た結晶を使うことにより、2~3倍以上高い効率の冷陰極が得られるものと思われる。

第12章 総括

結晶性の良いGaP, 格子整合のとれたGaP-GaAlP結晶を用いて、高効率、長寿命で安定な冷陰極の開発を目標として研究をおこなった。その結果、結晶成長法、素子構造の改良、新活性化法の採用により連続動作17000時間以上を越える冷陰極の試作に成功し初期の目標が達成できた。以上の研究成果により、GaP NEA冷陰極の実用化の見通しが明るくなったと考えられる。

審査結果の要旨

加熱することなく多くの電子を空間に放出することは電子工学の夢の1つであった。15年程前にⅢ-V族間化合物を多層結晶とすればこれが可能であることが提晶され、若干実験結果も発表されたが、実用された例は未だない。本論文は、結晶の完全性を向上させ、構造に工夫を加えた結果、冷陰極の実用化の可能性を示唆する高い効率と安定度の実現に成功した成果とその基礎となった考察と実験の結果についてまとめたもので全文12章よりなる。

第1章は本研究の背景と梗概をまとめた序論である。第2章では、どのような多層構造にすれば加熱しなくても電子を放出するもの、つまり冷陰極が構成できるかについて述べている。第3章より本論に入り、前章を敷衍して定量的に構造を比較し、物理量を変化させたときの特性の変化を理論的に検討して表面層を二層構造とし、しかも最表面 p⁺ 層を出来るだけ薄くすることが効率のよい冷陰極となると結論している。

第4章では10種以上のエッチ液によって種々の条件でエッチを行い、弗化水素・過酸化水素・硫酸・蟻酸を適当な割合で水と混合して作ったエッチ液によってほぼ無誘導欠陥のエッチが出来ることを見出した実験結果について述べている。

第5章ではGaやIn-Ga中にとけこませたⅢ-V族間化合物を融液の温度を下げることによって過飽和とし、析出させる方法で結晶を成長させ、更に多層構造としたときの結晶自体や層界面の結晶学的・物理的特性についてのべ、条件に注意すれば充分実用になり得ると思われる多層結晶が得られることを示している。

第6章では、以上の技術を駆使して実際に冷陰極を試作する工程、第7章ではそれによって得られた冷陰極特性の測定法と結果についてのべており、従来得られなかった優れた特性を実現することに成功している。

第8章は、更に効率を高め且つ安定化するための手法の開発に関する結果をまとめたもので、先ず水素ガスを充填して250℃で加熱することにより極めて良好な結果が得られること、次いで表面にCs-Sb-OやCs-O-Agを付着させて熱処理することが非常に有効であることを示している。

第9章は耐久性に関する実験結果、第10章は試作冷陰極を実装した電子管の特性、第11章は更に良好な結晶を得るための温度差法による結晶育成の結果について各々述べたもので、第12章は総括である。

以上要するに、本論文は冷陰極の特性を構造及び材料の両面より追求してその実用化の可能性を示したもので、電子工学に資するところが大きい。

よって、本論文は工学博士の学位論文として合格と認める。