ゲート電極付き窒化ニオブフィールドエミッタの作製*

後藤 康仁*¹・柏木 祐*¹・長尾 昌善*¹
辻 博司*¹・石川 順三*¹

(受理1999年12月3日, 掲載決定2000年1月8日)

Fabrication of Gated Niobium Nitride Field Emitter Array

Yasuhito GOTOH, Yu KASHIWAGI, Masayoshi NAGAO,
Hiroshi TSUJI and Junzo ISHIKAWA

(Department of Electronic Science and Engineering, Kyoto University, Yoshida-honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501)

(Received December 3, 1999, Accepted January 8, 2000)

A gated niobium nitride field emitter array was fabricated by transfer mold method and etch back method, in order to show the feasibility of niobium nitride thin film as a cathode material of vacuum microelectronics devices. Silicon substrate was etched to have pyramidal mold and its surface was oxidized. Niobium nitride thin film was deposited onto the oxidized mold by ion beam assisted deposition. After the deposition, sample was bonded to glass plate and the silicon mold was removed by mechanical and chemical etching. After etching, molybdenum gate was deposited and the gate aperture was fabricated by etch back process. The electron emission property was measured in high vacuum and field emission was confirmed.

1. はじめに

次世代フラットパネルディスプレイとして期待されているフィールドエミッションディスプレイにおいては、電子を発生させる極微電子源の電流変動が大きな障害となっており、安定な電子源の形成が急務となっている。遷移金属窒化物の持つ化学的安定性、高融点、高い電気伝導性等¹⁾は極微電子源の陰極材料として好適であると考えられ、バルクでの評価はなされてきた²⁾が、薄膜状態の窒化物からの電子放出特性の詳細は知られていない。我々は薄膜の遷移金属窒化物からの電子放出特性を評価するべく、これらの材料の薄膜形成³⁻⁵⁾と電子放出特性⁶⁻⁸⁾について検討してきた。その結果、化学量論的組成の窒化ニオブが電子放出特性^{7,8)}をはじめ、イオン衝撃耐性等の点でも良好な特性を有していることが明らかとなってきた⁹⁾。しかしながら、以上の結果はSiコー

ンの上に蒸着したNbN エミッタに対して対向電極を設けて測定した結果である。実際にゲートを有する素子が形成できなければ、陰極材料とはなり得ない。そこで今回、実際にゲートを有する素子の作製を試み、窒化ニオブの有用性を確認したので報告する。

2. 素子形成

Fig. 1 にエミッタ作製工程の流れを示す。素子形成プロセスは大きく分けて転写モールド法⁹⁾によるエミッタ形成(a)~(e)とエッチバック法によるゲート電極の開孔形成(f), (g)に分けられる。以下でそれぞれの工程について詳述する。

2.1 エミッタ形成工程

まず、1 μm 程度の熱酸化 SiO_2 を有する Si(100) 基板にレジスト (東京応化 OFPR800, 粘度 20 cp) を塗布し、直径 3 μm の円形パターンを 20 μm 間隔で転写する。この時の円形パターンの配置は $5 \times 5 = 25$ 個の正方形であり、位置確認用に一つを加えているので計 26 個となる。転写後、26 個の穴のあいたパターンが形成され

* 平成11年11月11日 第40回真空に関する連合講演会において発表

*¹ 京都大学大学院工学研究科電子物性工学専攻 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)

Fig. 1 Fabrication process of gated niobium nitride field emitter array: (a) Patterning of SiO₂ layer on the Si substrate, (b) formation of pyramidal mold by anisotropic etching, (c) oxidation of the mold for sharpening of the apex, (d) deposition of NbN layer and Nb layer, (e) removal of Si mold and adhesion to glass substrate, (f) deposition of Mo thin film as a gate layer, and (g) opening of gate aperture by etching of Mo and SiO₂ layer.

る。このレジストをマスクとして、SiO₂を緩衝弗酸で除去して円形の窓を開ける(a)。次にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH, 東京応化 NMD-3) により Si を異方性エッチングしてピラミッド状の鋳型を作る(b)。マスクとなった SiO₂層を一旦緩衝弗酸にて除去した後、再度熱酸化して Si 基板全面が酸化層で覆われるようにする(c)。これは熱酸化により鋳型先端が先鋭化するため、エミッタ形成の上で好都合であるためである。酸化は乾式で 3 時間、その後湿式に切り替えて 7 時間行ない、600 nm 程度の SiO₂を形成した。この酸化層が素子の絶縁層となる。続いてイオンビームアシスト蒸着法で NbN 薄膜を 300 nm 形成し、さらに続いて Nb 膜を補強材として成膜する (約 1 μm 程度まで) (d)。イオンビームアシスト蒸着法の成膜パラメータは Table 1 に示す。この条件下ではほぼ化学量論的組成の NbN 薄膜が得られることがこれまでの研究から明らかになっている⁹⁾。窒素組成の確認はラザフォード後方散乱法 (RBS) により行なった。続いて、真空中接着剤を用いて上述の素子をガラス基板に接着した後、機械研磨と湿

Table 1 Condition of NbN_x film deposition

Term	Condition
Substrate	p-Si(100)
Ion energy	600 eV
Gas pressure during deposition	3×10^{-3} Pa
Substrate temperature (T_s)	500°C
N/Nb arrival rate ratio (ARR)	2.0
Nominal thickness	300 nm

Table 2 Condition of spin coating of photoresist for etch back method

Term	Condition
Photoresist	OFPR 800, 50 cp
Revolution	3000 rpm
Coating time	40 s

式エッチング (開始時 KOH, 途中で TMAH に切り替え) で Si の鋳型を完全に除去する(e)。湿式エッチングでエッチング開始時に KOH を、途中から TMAH を使用した理由は TMAH だけではエッチングが開始されないため、また KOH は SiO₂を侵すが TMAH は侵さないためである。この状態で絶縁層に覆われた NbN エミッタが形成されている。

2.2 ゲート及び開口形成工程

絶縁層の上から電子ビーム蒸着法で Mo を約 300 nm 蒸着し、これをゲート電極とする(f)。その後、フォトリソ (東京応化 OFPR800, 粘度 50 cp) をスピコートし、エッチバック法で Mo、及び SiO₂層を除去してゲート開口を形成する。スピコートの条件を Table 2 に示す。Mo のエッチングにはリン硝酸を、SiO₂のエッチングには緩衝弗酸を使用している。エッチングに先立って Nb の窒化物は窒素が十分な量含まれていれば弗酸に侵されないことを確認した。エッチングにおいてはいずれも溶液の温度を 30°C とした。

2.3 作製した素子の電子顕微鏡観察

以上の方法で作製した素子はエミッター一つの底辺がおよそ 6~7 μm となる。Fig. 2(a), 2(b)に作製したエミッタの走査電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。一部のエミッタにゲート電極の剥離などが見られるが、いくつかのエミッタは良好な形のゲートを有し、ゲート付き NbN エミッタアレイが形成されていることがわかる。

(a)

(b)

Fig. 2 Scanning electron micrograph of the fabricated array.

3. 電子放出特性

3.1 電子放出特性測定法

上記の工程により作製したエミッタアレイの電子放出特性を測定した。Fig. 3 に電子放出特性測定装置の概念図を示す。測定した素子は作製工程のところで述べたとおり、26個のエミッタからなる。

エミッタの上方約 5 mm 程度のところに蛍光板を設けてコレクタとし、コレクタに流入する電流を測定した。同時にエミッションパターンの観測も行なった。さらにゲートに流入する電流についても監視した。電子放出特性の測定はターボ分子ポンプにより排気した 10^{-5} Pa 程度の残留ガス圧力の元で行った。

3.2 電流電圧特性

Fig. 4(a), 4(b)に測定結果の一例を電流電圧特性(a),

Fig. 3 Schematic diagram of the measurement system for electron emission.

(a)

(b)

Fig. 4 Emission characteristics of the fabricated field emitter array: (a) Current-voltage characteristics and (b) Fowler-Nordheim plot.

および Fowler-Nordheim プロット(b)の形で示す。Fig. 4(a)から30 V程度で100 nA程度の電子放出が可能であることがわかる。また、Fig. 4(b)において特性が直線的であることから電子放出が電界放出によるものであることがわかる。電子放出面積を単純にアレイ配列の $6.4 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$ とすると電流密度は 1.6 mAcm^{-2} と計算できる。放出電流量が100 nA程度と少ない理由は、以下のようなものが考えられる。すなわち、この時、ゲートには100 μA 近い電流が流れていたこと、またエミッションパターンが広がっていたことから、広い角度に電子放出がなされた結果、蛍光板に到達した電流量が若干少なかったものと考えられる。

なお、今回試作したアレイの測定は従来我々が行っている評価と比較して残留圧力の高い領域で測定していたこと、また電流変動の詳細を定量的に評価することのできる実験に至らなかったため、このエミッタアレイの安定性については今後調査する必要がある。

4. ま と め

転写モールド法とエッチバック法によりNbNを用いたゲート電極付き極微フィールドエミッタを作製した。作製したエミッタからの電子放出を確認し、窒化ニオブが微小電子源の陰極材料として期待できることが明らかとなった。今後、ゲート開口部の電極構造の最適化を行ない、より高い電流を引き出すことのできる素子とする必要がある。

謝辞

本研究の一部は文部省科学研究費補助金奨励研究(A) 09750016, 基盤研究(B) 11555006の援助を受けて行われました。走査電子顕微鏡観察は京都大学ベンチャービジネスラボラトリーにおいて行いました。NbNの窒素組成の確認は京都大学工学研究科附属量子理工学実験研究センターのイオンビーム分析実験装置にて行いました。ここに感謝します。

〔文 献〕

- 1) L. E. Toth: *Transition Metal Carbides and Nitrides*, (Academic Press, New York, 1971) p. 102.
- 2) M. Endo, H. Nakane and H. Adachi: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B14** (1996) 2114.
- 3) 後藤康仁, 藤森敬和, 椎木 崇, 辻 博司, 石川順三: *真空*, **40** (1997) 279.
- 4) 後藤康仁, 浦 利之, 長尾昌善, 辻 博司, 石川順三: *真空*, **42** (1999) 305.
- 5) Y. Gotoh, M. Nagao, T. Ura, H. Tsuji and J. Ishikawa: *Nucl. Instrum. Meth.*, **B148** (1999) 925.
- 6) M. Nagao, Y. Fujimori, Y. Gotoh, H. Tsuji and J. Ishikawa: *J. Vac. Sci. & Technol.*, **B16** (1998) 829.
- 7) 後藤康仁, 長尾昌善, 浦 利之, 辻 博司, 石川順三: *真空*, **42** (1999) 309.
- 8) M. Nagao, Y. Gotoh, T. Ura, H. Tsuji and J. Ishikawa: *J. Vac. Sci. Technol.*, **B17** (1999) 623.
- 9) 中本正幸, 小野富男, 中村裕之: 第40回応用物理学関係連合講演会, 講演予稿集, 29a-SZE-7 (1993) p. 523.