

令和 6 年 6 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01860

研究課題名（和文）耐熱・耐放射線真空電子デバイスの動作電圧低減による安定性確保と長寿命化

研究課題名（英文）Improvement of stability and life of radiation and high temperature tolerant vacuum electron devices by lowering of operating voltage

研究代表者

後藤 康仁（Gotoh, YasuhYasuhiro）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：00225666

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：放射線環境や高温で利用できる電子デバイスの実現を目指して、真空デバイスであるフィールドエミッタアレイの陰極材料を検討した。窒化ハフニウム薄膜の窒素組成と仕事関数、結晶構造・結晶性、電気抵抗率、硬度等の諸物性を評価し、窒素組成と物性の関係を明らかにした。また、この薄膜を用いたフィールドエミッタアレイの作製方法を検討した。作製に先立ち三層構造からなる絶縁体の絶縁性を評価し、フィールドエミッタアレイを実際に作製してその電子放出特性を評価した。また耐放射線電子デバイスとしての応用を確かめるために増幅回路や発振回路の試作やガンマ線照射下における動作特性測定の検討などを行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

福島第一原子力発電所の廃炉作業などの放射線環境下で動作する可能性のある電子デバイスとして期待される電界放出型の電子源、すなわちフィールドエミッタアレイの性能向上に取り組んだ。陰極材料の窒化ハフニウムの窒素組成と膜物性の関係を明らかにしたことは学術的に価値が大きい。また、実施に窒化ハフニウムを陰極とするフィールドエミッタアレイを作製することができたこと、フィールドエミッタアレイを用いた増幅回路等の動作を確認したことは、今後本研究の耐放射線電子デバイス・回路実現への大きな一歩となる。

研究成果の概要（英文）：Properties of the cathode material for field emitter arrays, which can be an electron device in radiation field or high temperature, was investigated. The nitrogen composition, crystallinity, electric resistivity, and hardness were evaluated for hafnium nitride thin films. The relationships between the nitrogen composition and the film properties were obtained. Fabrication process of the field emitter array with hafnium nitride was examined. Prior to the practical fabrication, insulating property of a three layer insulator was investigated. Field emitter arrays were practically fabricated, and the electron emission properties were investigated. Amplifiers and oscillators with field emitter arrays were investigated and examination of emission property measurements under radiation field were performed in order to show the field emitter arrays as a practical radiation tolerant electron device.

研究分野：真空ナノエレクトロニクス

キーワード：フィールドエミッタアレイ 耐熱・耐放射線 電子デバイス 窒素組成 仕事関数

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

東日本大震災により被災した福島第一原子力発電所の廃炉作業では、厳しい放射線環境の中で長時間動作することのできる電子デバイスや撮像素子が求められている。既存の半導体を利用した電子デバイスでは、耐放射線性が十分ではないため、本研究代表者らが取り組んでいる真空を利用した微小真空デバイスに注目が集まっている。微小真空デバイスの電子源として最も有力なものはフィールドエミッタアレイ (FEA) と呼ばれる電界放出電子源である。しかしながら、FEA は動作電圧が高いこと、放出電流が安定でないこと、寿命が短いことなど、実際にデバイスとして利用する上での課題を抱えていた。真空デバイスの動作を決めるのは主として陰極であり、陰極材料の仕事関数や表面の安定性を制御して最適化することでこの問題を克服することができると考えられる。ただし、低い仕事関数と安定な表面は背反する特性であり、陰極材料として最適な材料は見出されていない。

### 2. 研究の目的

本研究では、これまで安定な電子放出が期待できる材料として取り組んできた窒化ハフニウム (HfN) について、窒素組成と仕事関数および表面の安定性を評価し、陰極材料として最も適切と考えられる組成を明らかにすることを目的とした。また、その薄膜を陰極に用い、絶縁層を多層化して漏れ電流を抑制した FEA 作製技術を確立することも目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 窒化ハフニウム薄膜の窒素組成制御と薄膜物性の評価、陰極材料としての最適化

既存の高周波マグネトロンスパッタ装置にアルゴン (Ar) 用および窒素 ( $N_2$ ) 用の 2 つのマスコントローラを設置するとともに、真空計をピラニ真空計から隔膜真空計に交換し、微量の気体の制御と分圧計測が可能な装置へと改良した。この装置を用いて反応性スパッタリング法により異なる窒素組成を持つ窒化ハフニウム (HfN) 薄膜を形成した。窒素組成の分析は、京都大学大学院量子理工学教育研究センターのペレット型タンデム加速器を用いた非ラザフォード弾性散乱分析法により行った (学内共同利用)。分析に際して最適なプロトンのエネルギーを改めて吟味し、より精度の高い組成分析を試みた。また、窒素組成のほか、結晶性と硬度を評価した。結晶性は有償で利用が可能な学内外の X 線回折装置を用いて評価した。また、硬度についても有償で利用が可能な学外のナノインデントを利用して評価した。このほか、当研究グループで所有する分析機器により、以下の分析を行った。四探針法により電気抵抗率を、可視・UV 分光光度計により可視光反射率を評価した。仕事関数はケルビンプローブを用いて評価した。仕事関数は大気中で行ったうえで、真空中に導入して加熱を施した状態で評価を行った。真空中では残留気体分子の影響を排除するために測定装置の残留ガス圧力を極力下げることが試みた。また表面の安定性の評価の一指標として、大気中ないしは真空中で加熱した HfN 薄膜表面のごく微量の酸素量を、ヘリウムイオンビームを用いた共鳴弾性散乱法を用いて評価した。この場合も京都大学大学院量子理工学研究センターのペレット型タンデム加速器を利用した。

#### (2) 多層絶縁膜と窒化ハフニウム陰極を持つフィールドエミッタアレイの作製と評価

FEA の試作に先立って、シリコン (Si) 基板上に単層の絶縁膜 ( $SiO_2$ ) と 3 層の絶縁膜 ( $SiN/SiO_2/SiN$ ) を作製し、室温と 200 とでリーク特性を評価した。 $SiO_2$  は、FEA の作製の際に用いる絶縁膜と同様に、テトラエトキシシランガスを用いたプラズマ CVD により成膜した  $SiO_2$  を用いた。膜厚は約 330 nm である。3 層の絶縁膜を構成する SiN は、純 Si をターゲットとし、Ar と  $N_2$  ガスを用いた反応性スパッタリングを用いて成膜した。膜厚は 1 層目も、3 層目もいずれも 30 nm とした。リーク電流の測定の際には、絶縁膜の上に FEA のゲート電極を模擬した金属膜を成膜し、Si 基板と金属電極の間に電圧を印加した。さらに、ゲート電極および、絶縁膜に 1  $\mu m$  程度の微細な穴を 100 個形成して FEA の電極構造を模擬したサンプルも作製した。

HfN を陰極に持つ FEA (HfN-FEA) を、フォトリソグラフィを利用した微細加工技術を使って作製した。FEA は産業技術総合研究所において作製した。 $SiO_2/Si$  基板にフォトリソグラフィで円形のパターンを転写し、それをマスクとして反応性イオンエッチングすることにより Si のコーンを作製した。その試料を一旦熱酸化することで Si コーンの先鋭化を行った。その上から HfN 薄膜を成膜、絶縁膜形成後、Nb のゲート電極を成膜した。その後ゲート電極にエッチングで開口部を設け、開口部下の絶縁層を除去することで HfN 陰極を露出させた。

電子放出特性は京都大学の既存の超高真空装置において測定した。その際、長時間にわたり直流電源、微量電流計を制御するシステムを構築した。また、実際に過酷環境での利用の可能性を評価するために FEA を用いた真空トランジスタの増幅回路の特性を評価するとともにウィーンブリッジ発振回路を設計・製作し、低周波における発振の可能性を探った。

#### (3) デバイスの耐放射線性評価方法の確立

NEG ポンプを搭載した可搬型小型真空容器における真空維持の方法について詳しく検討した。測定系を搭載した真空容器を最終的に NEG ポンプのみで再現よく排気、真空維持をするために

必要なベーキングの温度と時間の条件や漏れの有無の確認方法について知見を収集した。また、この容器に FEA を搭載し、京都大学複合原子力科学研究所のコバルト 60 ガンマ線照射装置を利用して、ガンマ線環境下における電子放出特性の測定を行った。

#### 4. 研究成果

##### (1) 窒化ハフニウム薄膜の窒素組成制御と薄膜物性の評価、陰極材料としての最適化

Ar と N<sub>2</sub> の全流量を 10 sccm としたとき N<sub>2</sub> 流量を 1.5% から 30% まで変化させて薄膜を形成することができた。作製した薄膜の膜厚は 50 nm ~ 700 nm 程度である。これらの薄膜の窒素組成を精度よく分析するために、プロトンを用いた非ラザフォード後方散乱分析法において望ましいと考えられるプロトンのエネルギーをまず吟味し、従来利用してきたエネルギーの 1.6 MeV より若干高い 1.62 ~ 1.64 MeV を利用することが好ましいことを明らかにした[1]。また通常難しいプロトンビームのエネルギーの確認方法を見いだした。図 1 に 1.63 MeV プロトンを用いた非ラザフォード後方散乱分析結果の例を示す。横軸はプロトンのエネルギー、縦軸はカウント数である。ただし、340 ch 以上ではカウント数を 1/10 にしている。窒素組成  $x$  を Hf 1 に対する比で表すと、赤点は  $x=0.95$ 、青点は  $x=0.32$  となる。作製した HfN 薄膜の窒素組成を評価した結果、Hf に対する N の値  $x$  は、0 ~ 1.3 程度まで変化させることができた。結晶構造は  $x > 0.9$  では、fcc 構造 (NaCl 構造) であることが明らかとなった。電気抵抗率は  $x$  の上昇に伴い、いったん低下し、その後上昇した。 $x < 1$  では、大気中において評価した仕事関数は  $x$  が上昇するとともに上昇した[2]。HfN 薄膜表面の安定性評価では、いずれの試料も表面の酸素量は若干増加したが、 $x > 1$  のものについては酸素の量は少なかった。仕事関数が低く、安定な表面の形成は難しいことが明らかとなった[3]。

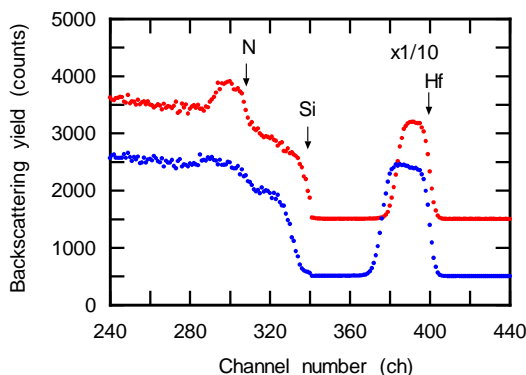


図 1. 異なる窒素組成の HfN 薄膜の 1.63 MeV プロトン後方散乱スペクトル

##### (2) 多層絶縁膜と窒化ハフニウム陰極を持つフィールドエミッタアレイの作製と評価

単層構造および 3 層構造の絶縁体の室温および 200 °C におけるリーク電流の特性を図 2 に示す。横軸は印加電圧、縦軸は電流を示す。実線は微細孔を 100 個形成したものの、破線は微細孔が存在しないものの特性である。黒と赤が単層の絶縁膜、青と緑が 3 層の絶縁膜。さらに、黒と緑が室温で測定した結果、赤と青が 200 °C で測定した結果である。室温と 200 °C を比べると、200 °C のものが 3 桁程度、リーク電流が多い。また、微細孔のあるもの (実線) とないもの (破線) を比べると微細孔のあるものの方がリーク電流は大きくなった。一方、絶縁膜を 3 層にしてもリーク電流は減らなかった。これは、スパッタで成膜した SiN のリーク電流が大きく SiO<sub>2</sub> のリーク特性で決まっているものと思われる。

次に FEA の作製を行った。まず従来方法[4]で作製したところ、作製途中の段階で陰極材料の HfN 層が溶出することが確認された。これは、成膜した HfN が緩衝フッ酸に溶けることが原因と考えられる。HfN の溶出を防いで FEA を作製する手法を複数検討し、最終的には HfN を残した FEA を作製できることを確認した。図 3 に完成した FEA の走査電子顕微鏡像を示す。電子放出点の数が 5,000 の FEA において、コレクタ電流 50  $\mu$ A 程度を得られるものを作製することができた。異なる窒素組成の HfN を持つ FEA の電子放出特性の詳細な比較は今後の課題である。

真空トランジスタを利用した二段の増幅回路は、それぞれの真空トランジスタの特性から理論的に得られる合成の特性を得ることができるとともに、二段増幅器構成時における検討事項を洗い出した。また、ウィーンブリッジ発振回路を試作し、低周波における発振を確認した[5]。

##### (3) デバイスの耐放射線性評価方法の確立

小型真空容器は NEG ポンプ起動前には、ターボ分子ポンプを用いた補助真空排気装置により 10<sup>-6</sup> Pa 程度以下まで排気する。ベーキング後 10<sup>-7</sup> Pa 程度にすることができても、真空排気装置切り離し後、圧力の上昇がみられることがあったが、わずかな漏れがある場合、NEG ポンプで排気できない Ar が流入するため、圧力を維持できていないことが明らかとなった。FEA を用いた三極ないしは四極のデバイスのガンマ線照射下における電流電圧測定を測定し、放射線環境下における動作特性を得る基本的な手順を確立した。

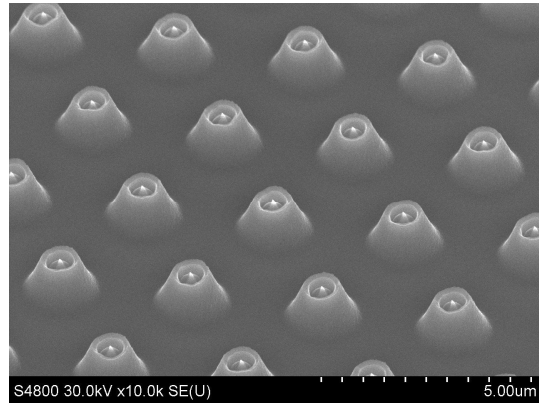
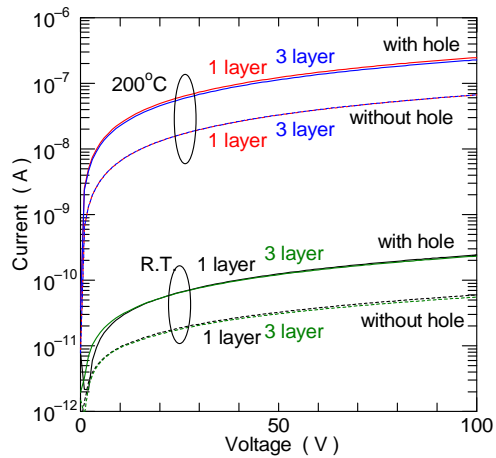


図 2. 単層および 3 層の絶縁膜の室温及び 200 °C におけるリーク電流の特性

図 3. HfN-FeA の走査電子顕微鏡像

#### 参考文献

- [1] Y. Gotoh and T. Osumi, The 26<sup>th</sup> International Conference on Ion Beam Analysis/The 18<sup>th</sup> International Conference on Particle Induced X-ray Emission, Toyama, October, 2024.
- [2] 大住、長尾、後藤、電子情報通信学会 技術研究報告 Vol.122, No.298 (2022) pp.15-17.
- [3] 大住、長尾、後藤、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2024、25a-12M-3.
- [4] K. Ikeda, W. Ohue, K. Endo, Y. Gotoh, H. Tsuji, J. Vac. Sci. Technol. B 29 (2011) 02B116.
- [5] 堀、大住、長尾、村田、後藤、第 71 回応用物理学会春季学術講演会、東京、2024、25a-12M-7.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 大住知暉、長尾昌善、後藤康仁	4. 巻 122(298)
2. 論文標題 直流および高周波マグネトロンスパッタ法により成膜した窒化ハフニウム薄膜の仕事関数の測定	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電子情報通信学会 技術研究報告	6. 最初と最後の頁 pp.15-17
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tomoaki Osumi, Ryosuke Hori, Masayoshi Nagao, Hiromasa Murata, Yasuhito Gotoh	4. 巻 -
2. 論文標題 Electron Emission Characteristics of Field Emitter Arrays Coated with Over-Stoichiometric Hafnium Nitride	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 2023 IEEE 36th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1109/IVNC57695.2023.10189004	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 堀良輔、大住知暉、長尾昌善、村田博雅、後藤康仁	4. 巻 123(297)
2. 論文標題 真空トランジスタを用いた二段増幅回路の可能性の検討	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 電子情報通信学会 技術研究報告	6. 最初と最後の頁 pp.19-22
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Tomoaki Osumi and Yasuhito Gotoh
2. 発表標題 Crystal orientations of hafnium nitride thin films prepared at different positions by rf magnetron sputtering
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大住知暉、長尾昌善、後藤康仁
2. 発表標題 反応性スパッタ法により成膜した窒化ハフニウム薄膜の仕事関数の窒素組成依存性
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大住知暉、長尾昌善、後藤康仁
2. 発表標題 直流および高周波マグネトロンスパッタ法により成膜した窒化ハフニウム薄膜の仕事関数の測定
3. 学会等名 電子情報通信学会 電子デバイス研究会 電子・イオンビーム応用
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 大住知暉、長尾昌善、後藤康仁
2. 発表標題 反応性スパッタ法により成膜した窒化ハフニウム薄膜の加熱による仕事関数低下量の評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大住知暉、後藤康仁
2. 発表標題 高周波マグネトロンスパッタにより成膜した窒化ハフニウム薄膜の結晶配向性の成膜時の基板位置依存性
3. 学会等名 2021 日本表面真空学会 学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tomoaki Osumi, Ryosuke Hori, Masayoshi Nagao, Hiromasa Murata, Yasuhito Gotoh
2. 発表標題 Electron Emission Characteristics of Field Emitter Arrays Coated with Over-Stoichiometric Hafnium Nitride
3. 学会等名 The 36th International Vacuum Nanoelectronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yasuhito Gotoh and Tomoaki Osumi
2. 発表標題 Appropriate proton energy in non-Rutherford backscattering spectrometry for analysis of nitrogen composition of transition metal nitride thin films on silicon substrate
3. 学会等名 26th International Conference on Ion Beam Analysis and 18th International Conference on Particle Induced X-ray Emission (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀良輔、大住知暉、長尾昌善、村田博雅、後藤康仁
2. 発表標題 真空トランジスタの集積化へ向けた二段増幅回路の動作実証
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀良輔、大住知暉、長尾昌善、村田博雅、後藤康仁
2. 発表標題 真空トランジスタを用いた二段増幅回路の可能性の検討
3. 学会等名 電子情報通信学会電子デバイス研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 大住知暉、長尾昌善、後藤康仁
2. 発表標題 反応性スパッタ法により成膜した窒化ハフニウム薄膜の耐酸化性の窒素組成依存性
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 堀良輔、大住知暉、長尾昌善、村田博雅、後藤康仁
2. 発表標題 真空トランジスタを用いたウィーンブリッジ発振回路の試作
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 後藤康仁、根尾陽一郎、佐藤信浩、長尾昌善、岡本保
2. 発表標題 微小電子源を用いた光検出素子のガンマ線照射下における特性評価
3. 学会等名 第58回複合原子力科学研究所学術講演会
4. 発表年 2024年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	長尾 昌善  (Nagao Masayoshi)  (80357607)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・ 製造領域・研究グループ長    (82626)	



6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	高木 郁二  (Takagi Ikujii)	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・教授  (14301)	
研究協力者	佐藤 信浩  (Sato Nobuhiro)	国立大学法人京都大学・複合原子力科学研究所・特定教授  (14301)	
研究協力者	村田 博雅  (Murata Hiromasa)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・研究員  (82626)	
研究協力者	大住 知暉  (Osumi Tomoaki)	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・博士後期課程学生  (14301)	
研究協力者	堀 良輔  (Hori Ryosuke)	国立大学法人京都大学・大学院工学研究科・修士課程学生  (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関