

気相成長ダイヤモンドからの電子放出

岡野 健・山田 貴寿

東海大学工学部 259-12 平塚市北金目 1117

(1996年7月15日受理)

Electron Emission from CVD-grown Diamond

Ken OKANO and Takatoshi YAMADA

Department of Electronics, Tokai University
1117 Kitakaname, Hiratsuka, Kanagawa 259-12

(Received July 15, 1996)

ダイヤモンド冷陰極はその負の電子親和力に起因して著しく優れた特性が得られる可能性が示唆されているが、今までのところ有効に負の電子親和力を利用した電子放出特性を確認するまでには至っていないように思われる。本稿では、現在までに報告されているダイヤモンド表面の電子親和力の評価やダイヤモンドからの電子放出特性、さらにディスプレイの試作や電子放出メカニズムの解析などに関する研究を紹介する。

1. ダイヤモンドエレクトロニクスに関する研究の現状

気相成長ダイヤモンドの研究には、現在までのところヘテロエピタキシーとn型不純物制御という大きな二つの問題点が残されている。気相成長法でダイヤモンドやcBNを下地基板として用いる場合以外にエピタキシャル成長を行うことは難しく、多くの場合得られる膜は多結晶質になる。またn型不純物制御に関しては、不純物原子のダイヤモンド中への取り込まれ方や取り込まれた場合に形成されるエネルギーレベルなどに関する理論計算の結果についての報告もなされ、いろいろな化合物を使った不純物添加の実験的試みと合わせ、最近になり活発に研究が行われている。しかし、現状では取り込まれた不純物原子が置換位置に存在し、いわゆる半導体のドナータイプの伝導をしているのかなどに関して、明らかにしていない点も多い。

気相合成によるダイヤモンド成長が可能になってからおよそ15年が経ち、シリコンやガリウム・ヒ素などの既存の半導体では実現困難なことをダイヤモンドエレクトロニクスの最終目的として考える必要が生じてきている現状では、冷陰極の開発は実用への可能性が高い応用の一つであることは言うまでもない。最近、真空マイク

ロエレクトロニクスの研究が活発になっていることと合わせ、ダイヤモンドが持つといわれている負の電子親和力を利用した冷陰極の開発は、その目的の一つとなり得るように思う。今回はこれに関連した現在までに報告されているダイヤモンド表面における電子親和力の評価、ダイヤモンドからの電子放出、およびダイヤモンドを用いて作製したディスプレイなどに関する研究を紹介する。

2. 電子親和力の評価

1979年Himpselらが初めて、photoemissionの実験からダイヤモンドの電子親和力の評価を行った¹⁾。この報告では図1に示すように、LEEDでunreconstructed 1×1 のパターンを示す天然Type IIbダイヤモンド(111) 1×1 表面におけるquantum yieldから、ダイヤモンド表面では電子親和力が負になることを示している。電子親和力が負になるということは、バンド構造の上では真空準位が伝導帯の下端よりも下に存在することを示し、これは他の半導体材料では見られない特異な現象であり、この状況下では何等かの要因で伝導帯に励起された電子は容易に真空中に放出されることを意味する。すなわち、このような特長を持つ物質は電子放出源として用いた場合、非常に低い駆動電圧で動作することが期待される。

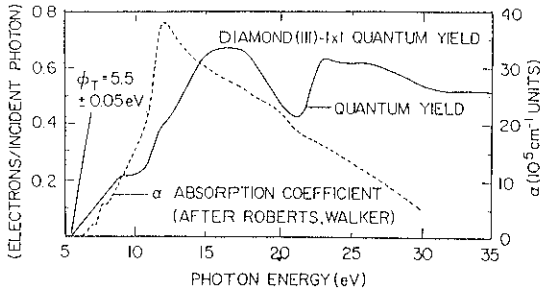
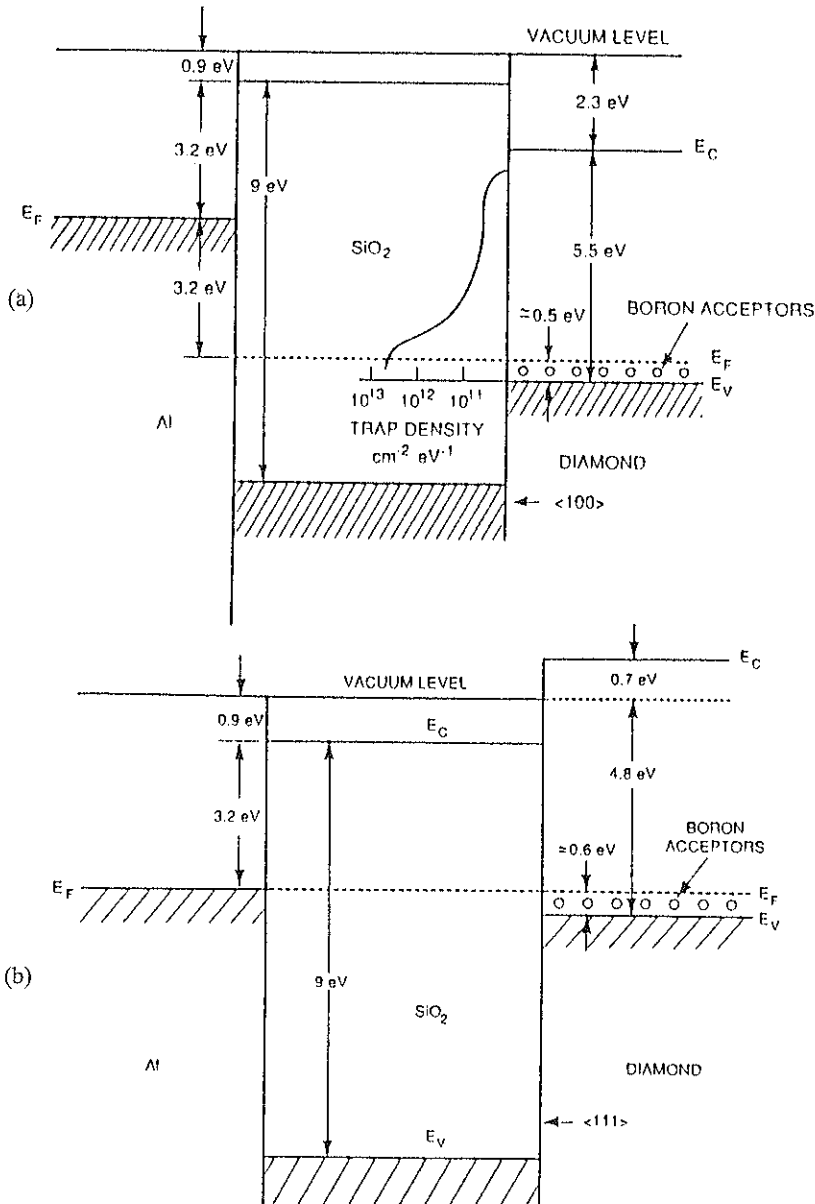


図1 天然IIbダイヤモンド(111)1×1表面のquantum yield

1986年、Pateらは同じく photoemission の結果から水素終端されたダイヤモンド(111)の電子親和力が負であることを確認²⁾している一方で、水素終端されていない(111)2×1表面では正の電子親和力を示すことを報告している³⁾。1992年には、van der Weideらが水素終端されていないダイヤモンド(111)表面に薄いTi層を堆積させることで電子親和力が負になること⁴⁾や、水素終端された表面をアルゴンプラズマにさらすと電子親和力が負から正に変化することを報告している⁵⁾。さらに平木


図2 (a) Al/SiO₂/(100)ダイヤモンドのバンド構造 (b) Al/SiO₂/(111)ダイヤモンドのバンド構造

らも天然および気相成長ダイヤモンドのEELS測定から電子親和力の評価を行い、(111)だけでなく(100)においても負の値を示すことを報告している⁹⁾。

また、電気的にはAl/SiO₂/IIbダイヤモンドMOSキャパシタのFlat Band測定よりダイヤモンド(100)表面では電子親和力が+2.3 eV、(111)表面では-0.7 eVであることが、Geisらにより示されており、その結果として得られるバンド構造についても図2に示すような結果が報告されている⁷⁾。一方、気相成長多結晶ダイヤモンドにいろいろな種類の金属を接触させ、障壁高さの電気陰性度依存性から電子親和力を評価したところ、ほぼ零になるという報告も1993年川原田らによりなされている⁸⁾。これらの報告をまとめてみると、ダイヤモンド表面では、もちろん結晶面方位や表面終端構造の違いによるが、おおよそ負あるいは非常に小さな正の電子親和力を持つことは間違いないものと思われる。

3. 電子放出素子

3.1 Field Emission Type

基本的にこのタイプは、ダイヤモンド表面に高電界を印加すれば、電界電子放出により電流が得られるため、ダイヤモンドからの電子放出に関する研究の中では最も報告例が多い。1991年、KordeschらはMoやシリコン基板上に多結晶ダイヤモンドを堆積し、この試料をField Emission Microscope (FEM) 内に設置し電子放出を測定している⁹⁾。結果として、非常にマクロな意味でのFEM像が得られており、300 Kにおいて 3×10^6 V/mの電界で電子が放出され、そのときの放出電流密度が10 mA/cm²程度であることが報告されている。1993年には、Xuらは同じような多結晶ダイヤモンドからの電子放出を報告しているが、この結果では約 10^5 V/m程度の電界で電子放出が起こることが示されている¹⁰⁾。さらに図3に示すような気相成長ダイヤモンドに微量含まれるとされるグラファイト成分により、conduction channelができ、emission

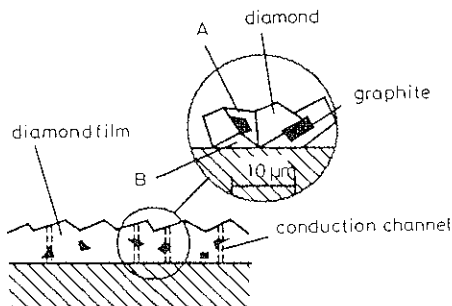


図3 気相成長ダイヤモンド中のグラファイトとそれによるconduction channelのモデル図

siteができるというモデルを提唱している。またリングドープやボロンドープした多結晶ダイヤモンドからの電子放出に関する報告も行われている¹¹⁻¹³⁾が、現状の気相成長法を用いたas-depoの多結晶薄膜からの電子放出では、電界電子放出の重要な要因の一つである形状因子の制御は不可能であり、得られた特性から詳細な物理的解析を行うことは難しいと考えられる。

1994年にはOkanoらはこの問題点を解決すべく、モールド法によるピラミッド状ダイヤモンドの作製を報告している¹⁴⁾。図4に試料作製工程を示したように、従来のフォトリソグラフィ技術とシリコンの異方性エッチング技術を用いることで得られる逆ピラミッド状シリコン基板に、熱フィラメント法によりダイヤモンドを堆積させ、混酸（フッ酸：硝酸＝1：1）によりシリコン基板を除去する。このような工程で得られたピラミッド状ダイヤモンドは、図5に示すように多結晶ながら一面に同じ寸法で同じ高さを持ち、完全に形状制御されている。さらに得られたピラミッド状ダイヤモンドは、オージェ電子分光法、ラマン分光法、電子回折法により非ダイヤモンド成分をほとんど含まない多結晶ダイヤモンドであ

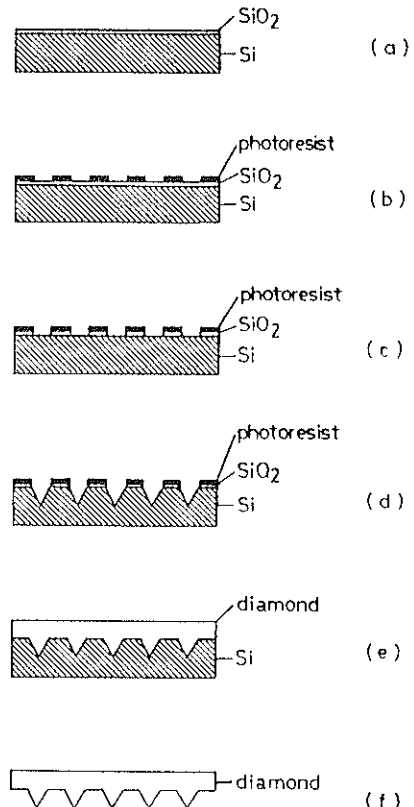


図4 ピラミッド状ダイヤモンドの作製工程

ることが確認されている。また個々のエミッタの微小化¹⁵⁾や先端形状の尖鋭化¹⁶⁾に関しても報告されており、ディスプレイなど大面積化が必要な応用に関しては一つの大きな可能性を示しているものと思われる。

また、先鋭化された W, Mo やシリコンのチップ、およびシリコンのフィールドエミッタアレーをダイヤモンドによりコーティングすることで、電子放出特性が改善

されたとの報告もなされている^{17~21)}。あらかじめ作製しておいた所望のエミッターにダイヤモンドをコーティングする技術は大量生産などにも適した方法であることは言うまでもないが、通常ダイヤモンドの気相成長において水素雰囲気中で 800℃ 以上の基板温度が必要であり、これらの過酷な条件下でダイヤモンド成長後に微細加工したフィールドエミッタアレーが原形を留めるかどうかについては疑問が残されている。この辺の問題点が解決されれば、今後コーティング法が主流になっていく可能性もあるだろう。

さらに、ダイヤモンドの表面に水素が吸着することで電子放出特性に変化が見られると報告されているが^{22, 23)}、現状ではメカニズムの解明には至っていないように思われる。

3.2 Negative Electron Affinity Type

ダイヤモンドが負の電子親和力を持つことから考えれば、まず第一に考えられる電子放出素子はこのタイプであろう。しかし、実際にはこのタイプに関する報告は非常に少なく、初めての試みは 1991 年の Geis らのものだと思われる²⁴⁾。彼らの報告では、図 6 に示すように高压合成 IIb ダイヤモンドへのカーボンイオン打ち込みにより作製した pn 接合ダイオードを順方向バイアスすることにより、n 型領域中の電子が p 形領域中に注入され p 型領域の負の電子親和力を利用して、接合面付近に正にバイアスされたアノード電極を置いておくと、この電極を通じて電流が流れるというものである。この報告ではダイオード電流に対する放出電流の比が 10^{-4} であった。この効率を低いとみるか高いと見るかは意見の別れるところであるが、気相成長にしるイオン打ち込みにしる再現

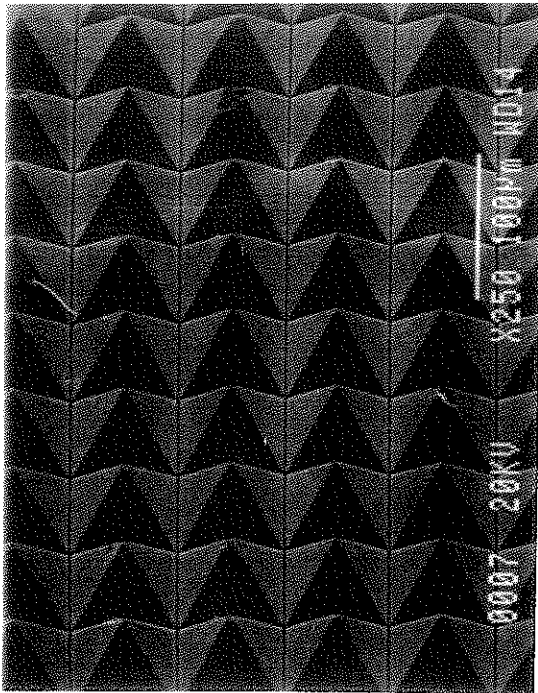


図5 ピラミッド状ダイヤモンドのSEM像

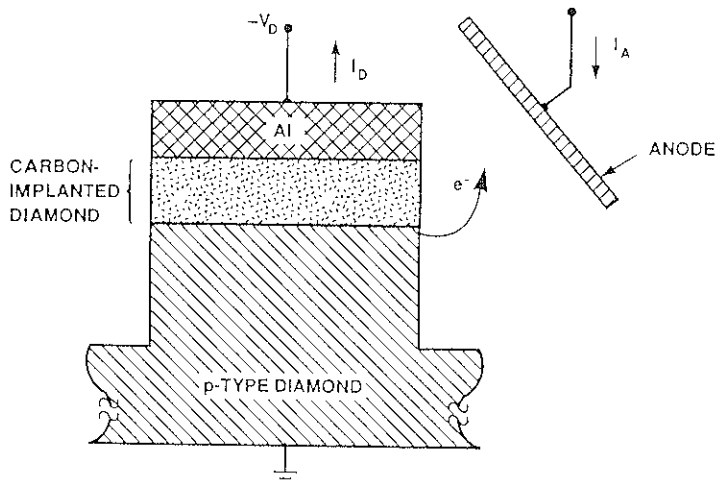


図6 pn 接合ダイオードを用いた冷陰極のモデル図

性良く、いわゆるドナータイプの低抵抗n型半導体ダイヤモンドを作製することが難しい現状では、このままの素子を実用化することは困難であろう。

1994年には、気相成長法のみによりpn接合ダイオードを作製し、高真空中でこのダイオードからの放出電流を測定したところダイオード電流に対して 10^{-8} 程度の大きさであったことが、Brandesらにより報告されている²⁹⁾。また杉野らもリンドーブしたダイヤモンド薄膜中へ金属電極から電子を注入し、ダイヤモンドの持つ負の電子親和力を利用して、この電子を真空中へ放出する素子の提案や試作が報告しており³⁰⁾、今後が期待される一つの方角だと思われる。

さらに1995年にはGeisらが高圧合成窒素ドーブダイヤモンドの表面をセシウム化し、非常に低い駆動電圧でダイヤモンドから電子が放出されることを確認している³¹⁾。この報告では、セシウム化したボロドーブ、リンドーブ、窒素ドーブダイヤモンド表面を水素や酸素で処理した場合の電子放出特性を測定している。その中で表面をイオンビームエッチング法により荒らした窒素ドーブダイヤモンドの表面をセシウム化した場合、図7に示すように $0.2 \text{ V}/\mu\text{m}$ 程度の非常に低い電界で電子放出が起こることが確認されている。一般に表面をセシウム化することで、見かけ上の放出障壁が低くなることが知られていたものの、その安定性が悪く、超高真空中でのみ効果があるとされていた。これに対して、ダイヤモンド上のセシウムは大気中でも比較的安定であるとされており、実用化の可能性も示唆されている。また、比較として用い

られていた炭素高分子膜からの電子放出特性もかなり良好であり、これも大変おもしろい結果であったことを付け加えておく。

1996年になり、Okanoらがダイヤモンド表面をセシウム化することなく、 $0.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ 以下という非常に低い電界でダイヤモンド表面から電子が放出される現象を報告している³²⁾。それ以前にも、高濃度の窒素をダイヤモンド中に添加することで、より低い電界で電子放出が起こる可能性が示唆されていた²⁹⁾が、実際には天然はもちろん高圧合成法や気相成長法でも、窒素(N_2)ガスやアンモニア(NH_3)を原料にした場合には、高濃度窒素をダイヤモンド内へ導入することが難しいとされていた。この報告では窒素添加材料として尿素($(\text{NH}_2)_2\text{CO}$)を用い、これをメタノールに溶解した飽和溶液を、ダイヤモンド成長のための主原料であるアセトン($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$)で希釈したものを気化し、水素とともに反応容器内へ導入し、熱フィラメント法により窒素ドーブダイヤモンドの成長を行っている。得られた薄膜は、電子回折法、オージェ電子分光法、ラマン分光法により非ダイヤモンド成分をほとんど含まないダイヤモンドであることが確認されており、窒素濃度の定量にはラザフォード後方散乱(RBS)法を用い、ダイヤモンド薄膜中の炭素原子に対する窒素原子の割合が $0.2 \pm 0.06\%$ であり、 $3.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 程度の窒素原子がダイヤモンド薄膜中に存在することが確認されている。さらに得られたダイヤモンドからの電子放出特性として、図8に示したような非常に低い立ち上がりを示す結果が報告されている。一般に量子力学的なトン

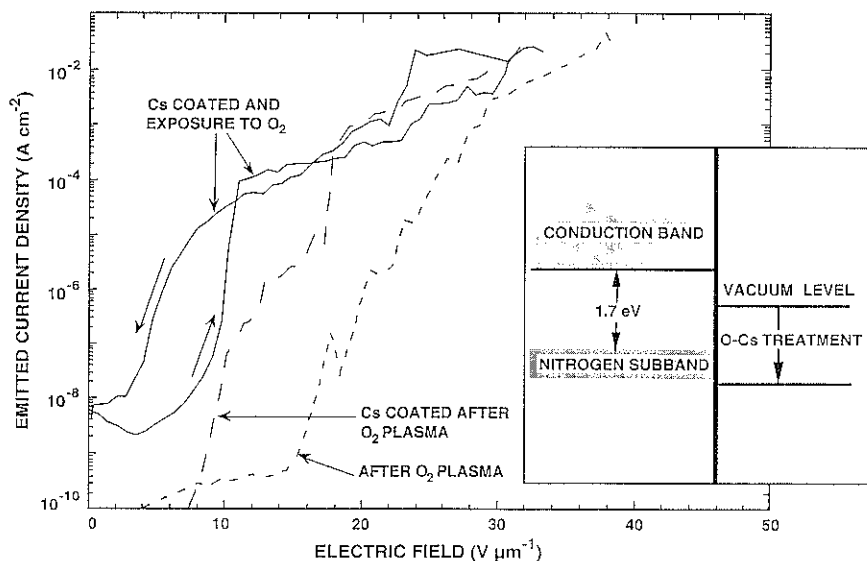


図7 セシウム化された窒素ドーブダイヤモンドの電子放出密度-電界特性とバンド構造

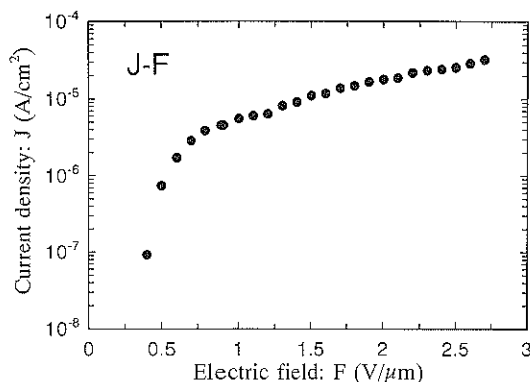


図8 窒素添加ダイヤモンド薄膜の電流密度-電界特性

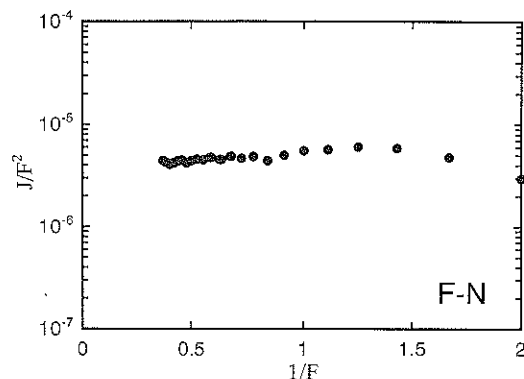


図9 窒素添加ダイヤモンド薄膜のF-N特性

ネリングにより電子が真空中に放出される場合、図9に示したFowler-Nordheim (F-N) 特性が比例関係になることが知られているが、この結果では比例関係を示しておらず、たとえばダイヤモンドの持つ負の電子親和力など、何か本質的に異なったメカニズムにより電子放出が起こっていることが示唆されている。一方Geisらの最近の報告にもあるように、ダイヤモンドからの電子放出は大気圧に近い悪い圧力下でも起こることが確認されており³⁰⁾、上述の成果と合わせ、電池駆動可能で高真空を必要としない真空微小電子源の開発や、そのフラットパネル・ディスプレイ等への応用に関する研究が盛んになってくると思われる。

3.3 ディスプレーの試作

KumarはグラファイトターゲットにNd-YAG laserを照射し、laser ablationにより作製したAmorphous diamondからの電界放出を利用したディスプレイを開発し、1994年に報告している³¹⁾。このAmorphous diamondは、20 V/μm

以下の電界で電子放出し、100 mA/mm程度の電流密度が得られると報告されている。さらに高真空内に設置されたこの薄膜直上に置かれたゲートを正にバイアスし、これにより比較的平坦な薄膜一面から電子が放出され、蛍光剤の塗布してあるアノードに到達することでディスプレイが動作すると報告されている。しかし、このAmorphous diamondの詳細な作製方法や、物理的、化学的諸特性については明らかにされておらず、プロトタイプディスプレイの試作という大変におもしろい成果であるにもかかわらず、これを正當に評価できないのは非常に残念である。

4. 理論的考察

Cutlerらは、負の電子親和力、band bending、表面準位を考慮して、ダイヤモンドからの放出電流密度の式を求め、実験結果と一致させている³²⁾。ダイヤモンドはband gapの大きな半導体であるにもかかわらず、高電流密度の電子放出が低電界で生じているために、ダイヤモンドからの電子放出のメカニズムを従来の電子放出の理論で説明することは困難である。彼らの報告によるとダイヤモンドのバルク中に欠陥準位が存在し、その準位を介して電流輸送が行われ電子放出されると提唱している。現状では欠陥準位がどのように電子放出に関わるかは明らかではないようである。最近、Geisらは、ダイヤモンド中のエネルギーバンドの曲がりを計算し、金属/ダイヤモンド界面に障壁が生じ、ここでの電子注入効率がダイヤモンドからの電子放出を制限しているというモデルを提唱している^{30, 33)}。一方Pateらは、減速電界法によりダイヤモンドから放出される電子のエネルギーを測定することで、電子放出メカニズムの解明を目指している³⁴⁾。彼らの報告では、今のところ放出される電子はダイヤモンドの価電子帯からのものであり、伝導帯に励起されたものではないことが確認されている。いずれの報告も、今後のダイヤモンドからの電子放出やその応用を考えると、非常に重要な意味を持つ成果であるように思われる。

5. ま と め

以上をまとめると、ダイヤモンド表面が負の電子親和力を示すことについてはかなりの報告があり、物理的には希な現象であるものの、おおかた認知されているように思われる。一方実際の電子放出に関しては、いくつかの著しく低いしきい値を示す特性を除き、現状ではまだダイヤモンドが持つ負の電子親和力を有効に利用した電子放出現象は確認されていないように思われる。しかし最近のこの分野の研究の急激な進展を考えると、近い将

来この負の電子親和力を有効に利用した電子放出素子の開発や、そのフラットパネル・ディスプレイ等への応用が盛んになってゆく可能性はかなり高いように思われる。その日を夢見て、我々も鋭意努力する次第である。

文 献

- 1) F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. VanVechten and D.E. Eastman: *Phys. Rev. B* **20**, 624 (1979).
- 2) B.B. Pate: *Surf. Sci.* **165**, 83 (1986).
- 3) B.B. Pate, P.M. Stefan, C. Binns, P.J. Jupiter, M.L. Shek, I. Lindau and W.E. Spicer: *J. Vac. Sci. Technol.* **19**, 394 (1981).
- 4) J. van der Weide and R.J. Nemanich: *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 1940 (1992).
- 5) J. van der Weide and R.J. Nemanich: *Appl. Phys. Lett.* **62**, 1878 (1993).
- 6) N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Itoh and A. Hiraki: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 632 (1994).
- 7) M.W. Geis, A. Gregory and B.B. Pate: *IEEE Trans. Electron Devices* **38**, 619 (1991).
- 8) M. Aoki and H. Kawarada: *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L708 (1994).
- 9) C. Wang, A. Garcia, D.C. Ingram, M. Lake and M.E. Kordes: *Electron. Lett.* **27**, 1459 (1991).
- 10) N.S. Xu, R.V. Latham and Y. Tzeng: *Electron. Lett.* **29**, 1596 (1993).
- 11) J.C. Twichell, M.W. Geis, C.O. Bozler, D.D. Rathman, N.N. Efremow, K.E. Krohn, M.A. Hollis, R. Uttaro, T.M. Lyszcza, M.E. Kordes and K. Okano: presented at Diamond Films '93 (Algarve, Portugal, 1993).
- 12) K. Okano and K.K. Gleason: *Electron. Lett.* **31**, 74 (1995).
- 13) W. Zhu, G.P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, M. McCormack and A.E. White: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1157 (1995).
- 14) K. Okano, K. Hoshina, M. Iida, S. Koizumi and T. Inuzuka: *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2742 (1994).
- 15) K. Okano, K. Hoshina, S. Koizumi and J. Itoh: *IEEE Electron Device Lett.* **16**, 239 (1995).
- 16) 岡野 健, 保科公彦, 小泉 聡, 伊藤順司: 第43回応用物理学会関係連合講演会講演予稿集 (1996) p. 637.
- 17) J. Liu, V.V. Zhirnov, A.F. Myers, G.J. Wojak, W.B. Choi, J.J. Hren, S.D. Wolter, M.T. McCitire, B.R. Stoner and J.T. Glass: *J. Vac. Sci. Technol. B* **13** (2), 422 (1995).
- 18) K. Okano, K.S. Chang, S. Koizumi and J. Itoh: presented at Diamond Films '95 (Barcelona, Spain, 1995).
- 19) H.C. Cheng, T.K. Ku, B.B. Hsieh, S.H. Chen, S.Y. Leu, C.C. Wang, C.F. Chen, I.J. Hsieh and C.M. Haung: *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**, 6926 (1995).
- 20) W.B. Choi, J.J. Cuomo, V.V. Zhirnov, A.F. Myers and J.J. Hren: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 720 (1996).
- 21) T.K. Ku, S.H. Chen, C.D. Yang, N.J. She, C.C. Wang, C.F. Chen, I.J. Hsieh and H.C. Cheng: *IEEE Electron Device Lett.* **17**, 208 (1996).
- 22) 丸太哲也, 浅野種正, 石倉威文, 山下 敏: 第42回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1995) p. 637.
- 23) 山田貴寿, 浅井光治, 石原弘嗣, 大山 真, 岡野健, 小泉 聡, 伊藤順司: 第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1996) p. 603.
- 24) M.W. Geis, N.N. Efremow, J.D. Woodhouse, M.D. McAleese, M. Marchyuka, D.G. Socker and J.F. Hochedez: *IEEE Electron Device Lett.* **12**, 456 (1991).
- 25) G.R. Brandes: presented at Diamond Films '94 (Il Ciocco, Italy, 1994).
- 26) 岩崎行緒, 川崎齊司, 服部励治, 杉野 隆, 白藤純嗣: 第43回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 (1996) p. 448.
- 27) M.W. Geis, J.C. Twichell, J. Macaulay and K. Okano: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1328 (1995).
- 28) K. Okano, S. Koizumi, S.R.P. Ravi and G.A.J. Amaratunga: *Nature* **381**, 140 (1996).
- 29) M.W. Geis: private communication.
- 30) M.W. Geis, J.C. Twichell and T.M. Lyszcza: *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2060 (1996).
- 31) N. Kumar: presented at Diamond Films '94 (Il Ciocco, Italy, 1994).
- 32) Z.H. Hung, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky and T.E. Sullivan: *Appl. Phys. Lett.* **65**, 2562 (1995).
- 33) M.W. Geis, J.C. Twichell, N.N. Efremow, K. Krohn and T.M. Lyszcza: *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2294 (1996).
- 34) C. Bandis and B.B. Pate: *Appl. Phys. Lett.* **69**, 366 (1996).