

気相合成ダイヤモンドの電子デバイスへの応用

八田章光*・伊藤利道**・平木昭夫***

*大阪大学工学部電気工学科 ㊚565 吹田市山田丘2-1

**大阪大学先端科学技術共同研究センター ㊚565 吹田市山田丘2-1

***大阪大学名誉教授, 高知工科大学電子・光システム工学科 ㊚782 高知県土佐山田町

(1997年1月17日受理)

Application of Chemical Vapor Deposited Diamond to Electronic Devices

Akimitsu HATTA,* Toshimichi ITO**, and Akio HIRAKI***

*Department of Electrical Engineering, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita 565

**Corporate Research Center for Advanced Science and Technology, Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita 565

***Department of Electronic and Photonic Systems Engineering, Kochi University of Technology
Tosayamada-cho, Kochi 782

(Received January 17, 1997)

Chemical vapor deposited diamond films attract a great deal of interest for application to the future electronics. Recent progress in heteroepitaxial growth of diamond films on Si, SiC, or Pt substrates will realize single crystalline diamond substrates of large wafer size. One of most enthusiastic application area of diamond films is the electron emitter for the flat display panel or microvacuum electronics because of its unique property of negative electron affinity surface. An electron emitter of diamond thin film was designed using metal-insulator-semiconductor diode structure. The fabricated emitter performed electron emission only by the forward biasing to the diode.

1. は じ め に

1980年代に入ってダイヤモンドの気相合成が本格的に行われるようになり、この究極の材料は多くの分野で応用が期待されてきた。高温高压で合成されたダイヤモンドはすでに切削や研磨の材料として広く用いられているが、気相合成で得られる薄膜ダイヤモンドでは大面積基板の作製や高精度な不純物制御などの可能性により、ダイヤモンド本来の卓越した物性を発揮できるような様々な応用分野が期待される。本稿では気相合成ダイヤモンドの電子材料としての応用、特に負性電子親和力半導体としての電子エミッターへの応用の可能性について、最近の結果を交えて紹介する。

2. ダイヤモンドの気相合成

1968年、Angusらはダイヤモンド種結晶上にメタンの熱分解によってダイヤモンドが成長することを報告¹⁾し、気相からダイヤモンドが合成できることを示した。1981年Spitsynらはダイヤモンド以外の基板上にダイヤモンドを析出させることに成功²⁾、続いて1982年に無機材質研究所の松本らが現在の熱フィラメントCVD法により³⁾、1983年には加茂らがマイクロ波プラズマCVD法によりダイヤモンド合成に成功した⁴⁾。現在、合成装置の開発目標としては4インチ以上の大面積ダイヤモンド自立基板を低コストで高速成長させることが要求され、大電力の100 kW超級のマイクロ波プラズマや直流アークジェット、あるいは大口径の燃焼炎などが有望と考えられている。

ダイヤモンドの成長には800℃以上の加熱に耐えられるSiやMoの基板が多用されているが、天然や高温高压で合成されたダイヤモンド基板へのホモエピタキシャル成長⁵⁾や立方晶窒化硼素(c-BN)⁶⁾、Si^{7), 8)}、シリコンカーバイド(β -SiC⁹⁾、 α -SiC¹⁰⁾、ニッケル(Ni)¹¹⁾、白金(Pt)¹²⁾、イリジウム(Ir)¹³⁾等への高配向成長、あるいはヘテロエピタキシャル成長が報告されている。成長初期に基板に負バイアスを印加するバイアス法¹⁴⁾によれば、SiやSiC上に高配向あるいはヘテロエピタキシャルなダイヤモンド膜を形成することが可能である。PtやIrは単結晶基板が入手可能であり、SiCもSi上にヘテロエピタキシャル成長した基板^{15, 16)}が利用できる。これらのエピタキシャル成長によって実用サイズの単結晶ダイヤモンド基板を生産できる可能性が示された。

3. 気相合成ダイヤモンドの応用分野

気相合成ダイヤモンドの応用分野としては切削工具や耐摩耗コーティングの材料、サーモマネジメント材料、光学材料と電子材料などが考えられる。切削工具へのコーティングは大きな市場が期待される分野の一つであるが、タングステンカーバイドなどの基材に対する密着性が悪く実用化は進んでいない。耐摩耗コーティングとしてはむしろ非晶質のダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜が広く用いられるようになっている。光学材料としては主に赤外域の広い透過特性と硬度が注目されるが、板材として用いるには今のところコストが高い。このほか、X線リソグラフィのマスク材料としてダイヤモンドメンブレンを用いる試みがある¹⁷⁾。電子デバイスへの応用という意味で実用化に近いのはレーザーや集積回路のヒートシンクなどサーモマネジメント材料と考えられる。絶縁耐圧が 10^7 V/cmときわめて高く、また、熱伝導率20.0 W/cmKは物質中最高である。

一方、ダイヤモンドは半導体としてもきわめて魅力的である。ダイヤモンドは間接遷移で5.45 eVというきわめて広いバンドギャップを持ち、常温では絶縁体であるが、ホウ素(B)を含んだダイヤモンドは天然にも存在し、良好なp型伝導を示す不純物半導体となる。バンドギャップの大きさから高温動作のデバイスや青色さらには紫外域の発光素子として有望であり、また、電子・正孔ともに室温で約2000 cm²/Vsという高い移動度が予想されることから高速デバイス、さらには材料自身の高い熱伝導率や絶縁耐圧を活かせばハイパワーや高集積の電子デバイスの実現が可能である。

気相合成中にジボランなどの不純物ガスを用いてBをドーピングすることでp型半導体ダイヤモンドを得ることができる。Fig. 1は高温高压合成の単結晶ダイヤモンド

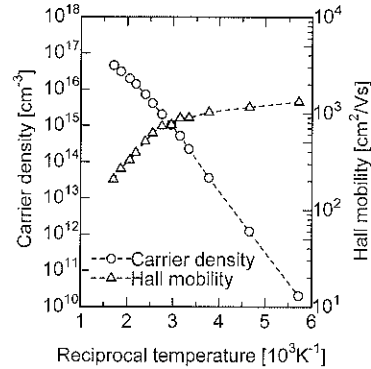


Fig. 1 Carrier concentration and Hall mobility of B-doped homoepitaxial diamond film on a high-pressure-synthetic diamond substrate polished for (100). The diamond film was grown for 2 μm from CH_4 (1%)/ H_2 gas mixture with B_2H_6 (B/C = 100 ppm). The Hall effect measurement was carried out by van der PAUW configuration. The ohmic electrodes consisting of Au/Ti/Diamond were deposited subsequently to annealing in oxygen for removal of the conductive layer on the as-grown diamond surface.

ドを基板とし、気相でエピタキシャル成長させて得られたBドーピングのp型ダイヤモンドについてのホール測定の結果を示す。室温で約1000 cm²/Vsという高いホール移動度が得られている。しかしながら、拡散やイオン注入など既存の半導体技術で不純物を制御することが今のところ困難である。また、n型については、窒素は入りやすいが準位が深すぎ、また、燐(P)はきわめて入りにくい。最近になってようやくPドーピングのダイヤモンドでn型を示すホール測定の結果が報告され¹⁸⁾、今後の研究が待たれる。

p型ダイヤモンドを用いてショットキーダイオード¹⁹⁾や電界効果トランジスタ(FET)²⁰⁾の試作が多く報告されているが、実用化には至っていない。特殊環境下での電子デバイスとして各種センサーとしての実用化に期待が寄せられている。p型ダイヤモンドの温度特性を利用したサーミスタ²¹⁾やp型多結晶ダイヤモンドのピエゾ抵抗効果を用いた歪みゲージ(Fig. 2)などが試作されている²²⁾。また、ダイヤモンドの音速がきわめて大きい(約 1.8×10^4 m/s)ことに注目してマイクロ波領域の表面弾性波(SAW)フィルターに應用する試みがある(Fig. 3)²³⁾。音速が大きいことにより比較的容易に作成可能な μm サイズの楕形電極(IDT electrodes)によってマイクロ波領域のSAWフィルターが実現できる。

最近とくに注目される応用分野は、次に述べる表面の負性電子親和力を利用した冷陰極、電子エミッターデバイスである。中でも従来の陰極線管(CRT)の電子線走

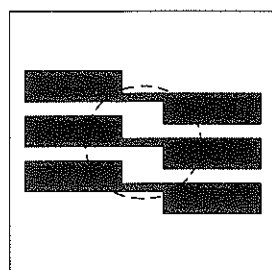
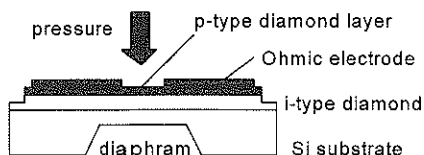


Fig. 2 Device structure of the pressure gauge sensor of p-type polycrystalline diamond film fabricated by Deguchi et al.²²⁾

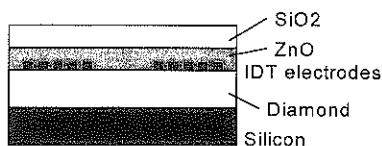


Fig. 3 Device structure of the SAW filter of diamond film fabricated by Nakahata et al.²³⁾

査を二次元に並んだマイクロエミッターアレーで置き換えることにより、CRTの特性を失うことなく薄型化が可能になると期待されるいわゆるフィールドエミッターディスプレイ (FED) は、液晶やプラズマに対抗できる高輝度・高精細の表示装置として大きな期待が寄せられている。このディスプレイを実現する鍵は安定で高効率なマイクロ電子エミッターの開発である。

4. ダイヤモンドの表面物性と電子エミッターへの応用

4.1 ダイヤモンドの負性電子親和力と表面伝導層

1979年に Himpsel らにより天然 IIb 型ダイヤモンドの (111) 面が負性電子親和力 (NEA, Negative Electron Affinity) を示すことが報告された²⁴⁾。ここで半導体における電子親和力は伝導帯の底から真空準位までのエネルギーを意味し、これに対しいわゆる仕事関数 (Work Function) はフェルミ準位から見た真空準位を意味する。Fig. 4 に示すように、バンドギャップの小さな半導体では伝導帯の底もフェルミ準位もいずれも真空準位より低く、電子親和力は正である。ダイヤモンドはバンドギャ

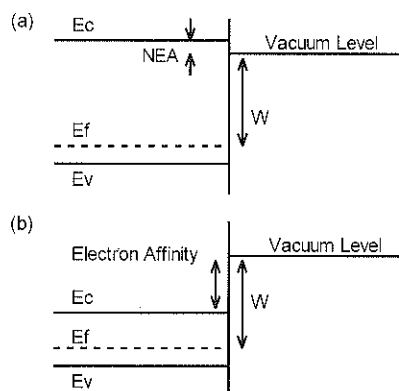


Fig. 4 Band structure model at the surfaces of (a) negative electron affinity semiconductor and (b) positive electron affinity semiconductor, where E_c , E_v , E_f , and W denote the conduction band minimum, the valence band maximum, the Fermi level, and the work function, respectively.

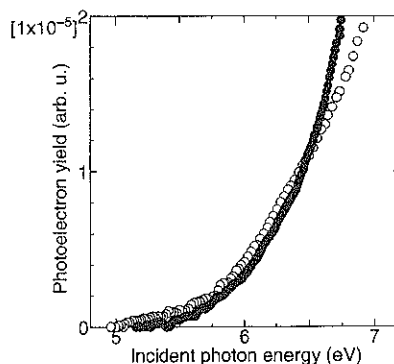


Fig. 5 Dependence on photon energy of photoelectron yield from homoepitaxially grown diamond surfaces irradiated to hydrogen plasma. The filled circles are from (100) facet and open circles are from (111) facet.

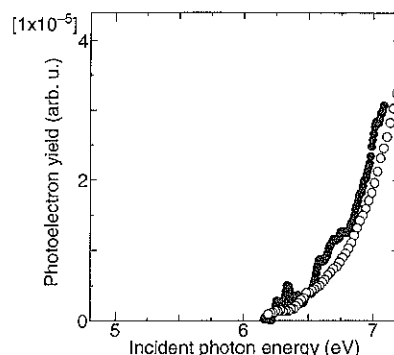


Fig. 6 Dependence on photon energy of photoelectron yield from homoepitaxially grown diamond surfaces after annealing in oxygen. The filled circles are from (100) facet and open circles are from (111) facet.

ップが仕事関数と同程度に大きく、しかもp型の半導体になってフェルミ準位が価電子帯に近くなると、伝導帯の底と真空準位の差は小さくなり、伝導帯の底が真空準位よりも高くなる場合がある。この状態を電子親和力と負の状態、負性電子親和力と呼ぶ。負性電子親和力の表面では伝導帯の電子は自由に真空中に放出されることから高効率の電子エミッターを実現できる可能性がある。

Fig. 5はダイヤモンド表面を水素終端した場合の光電子放出の光子エネルギー依存性を示す²⁸⁾。水素終端表面ではバンドギャップ (5.45 eV) 辺りから電子放出が見られ、電子親和力が正でないことがわかる。バンドギャップよりもやや小さな光子エネルギーでも放出が認められるのは水素終端表面に何らかの表面準位が存在することを示唆している。この水素終端したダイヤモンド表面の負性電子親和力は大気中で500℃程度までアニールして酸化した場合には失われ、正の電子親和力になる。Fig. 6はダイヤモンド表面を熱酸化した場合の光電子放出特性を示す。酸化表面での光電子放出には6 eV以上の光子エネルギーを必要とすることから電子親和力は正である。ダイヤモンドからの光電子放出については、表面でのバンドベンディングを考慮したエキシトンからの放出モデルも提唱されており²⁹⁾、さらに詳細な検討が必要である。

ところでアンドープのダイヤモンドは本来高抵抗であるが、気相合成のダイヤモンド表面には電気伝導層の存在が知られている²⁹⁾。これは水素終端したダイヤモンド表面に特有で、C-H結合が誘起する表面準位が関与していると考えられている²⁸⁾。この表面伝導はクロム酸(CrO_3)処理²⁹⁾や酸素中でのアニール(500℃程度)によって失われる³⁰⁾。また、この表面伝導層をホール測定するとp型伝導を示すことが確認され³¹⁾、さらにFETとして動作することが報告されている³²⁾。最近ではこの表面伝導層を積極的に用いてMESFETの論理回路の試作も報告されている³³⁾。ダイヤモンドのバルクの電気特性を利用するデバイスではこの表面伝導層を取り除く必要があるが、酸化することによって同時に負性電子親和力も失われる。電子エミッターのデバイス構造を考える上では、水素終端表面が負性電子親和力であり、かつ電気伝導性を持つことが重要な鍵となるが、一方、水素以外にもCs³⁴⁾やNi³⁵⁾を付着した表面でも負性電子親和力を示すことが報告されている。

4.2 ダイヤモンドを用いた電子エミッター

ダイヤモンドの電子エミッターを実現する上で2つのアプローチがある。先に述べた負性電子親和力を積極的に用いて、伝導帯電子を効率よく放出するようなデバイスとしての電子エミッターの実現と、先鋭化したチップ

の先に強電界を印加して電界放出を行ういわゆるフィールドエミッターの材料としてのダイヤモンドの利用である。

負性電子親和力を用いて冷陰極を実現するにはp型半導体の伝導帯に電子を励起すればよい。とはいえ、5.45 eVという大きなエネルギーギャップを励起するのは必ずしも容易でない。前述のようにn型ダイヤモンドはいくつかの報告があるものの低抵抗は得られず³⁶⁾、pn接合によって電子の注入を期待するのは難しい。M. Geisらは敢えてこれに挑戦し、p型ダイヤモンドにカーボンイオンを過剰に注入してダメージを与えることでn型ライクな層を形成、このpn接合を用いて電子放出を確認したと報告している³⁷⁾。その後Brandesらが燐ドーピングのn型ダイヤモンドを用いて同様の実験を行ったが、n型(Pドーピング)層の高い抵抗のため電子の放出はほとんど得られなかった³⁸⁾。

一方、フィールドエミッターの材料として利用する試みは数多く報告されている。ダイヤモンドを先鋭に加工するのは容易でないため、SiやMoなどで作製したエミッターの表面に気相合成でダイヤモンドをコーティングする方法³⁹⁾、およびエッチピットを形成したSiにモールドする形でダイヤモンドを成長させ、基板のSiを除去してダイヤモンドのピラミッドアレイを形成する方法が試みられている⁴⁰⁾。ダイヤモンドを用いるメリットはチップの先端での電流集中による熱を効率よく逃がすこと、表面が物理的・化学的に安定であることが考えられる。ところが実際にフィールドエミッターを試作・評価した結果の中には、窒素をドーピングしたダイヤモンドではSiやMoに比べ驚くべき低電圧動作が認められたという報告がある⁴¹⁾。この低電圧での電子放出は、いわゆる電界放出における表面障壁のトンネルではなく、裏側電極からダイヤモンドの伝導層への電子の注入による、すなわち電極から伝導帯に注入された電子が負性電子親和力の表面から真空中に放出されているとの解釈がなされている。これは結果的には前述の負性電子親和力によるエミッターを実現していることになり興味深い。

4.3 薄膜ダイヤモンド電子エミッターの試作と評価

Fig. 7は薄膜ダイヤモンドを用いて作製したMIS型ダイオード構造の電子放出素子である⁴²⁾。アンドープのダイヤモンド薄膜をシリコン基板上に成長させ、基板の一部をエッチングしてダイヤモンドの自立膜とし、さらに酸素のECRプラズマエッチングによって裏側から約1 μmまで薄膜化した。ダイヤモンドの上側にはアルミニウム(Al)のショットキー電極を蒸着し、下側は水素プラズマを照射してp型半導体の表面伝導層を形成した。ここでダイヤモンド全体に表面伝導層が存在すると上側

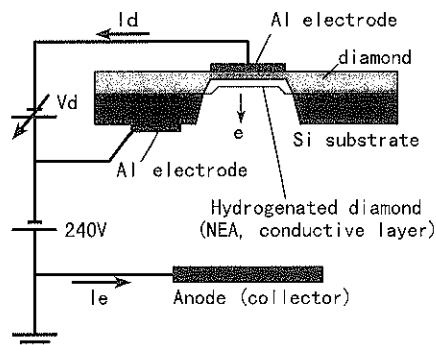


Fig. 7 Electron emitter device of MIS structure diode using a thin diamond film. The diamond film was grown on Si substrate for 10 μm followed by thinning from the backside to about 1 μm for the area of 2 mm ϕ .

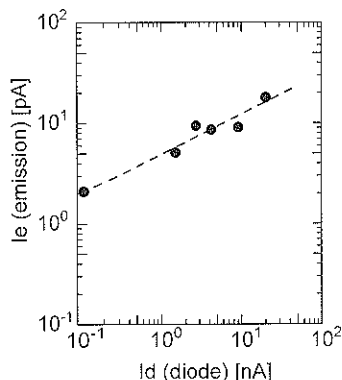


Fig. 8 Emission current vs. diode current of the fabricated electron emitter.

電極とSi基板が短絡されてしまい、ダイヤモンドの薄膜部分に電界をかけることができない。そこで、酸素中アニールによって全体を酸化した後、下側の電子放出面だけを水素プラズマ照射した。

アルミ電極と表面伝導層にはさまれたダイヤモンド薄膜に電界をかけると、アルミから注入された電子が加速されて表面伝導層に到達し、あるいは電界が強い場合には加速された電子によってダイヤモンド中で電子が励起される可能性がある。水素プラズマ処理した表面に到達した電子は負性電子親和力によって真空中に放出されると考えられる。放出電子の捕集電極は十分に(約1 cm程度)離れており、240 Vのバイアスによる電界放出は無視できる。

Fig. 8はダイオード電流と放出電流の関係を示す。ダイオード電流は順方向(上側電極が負)には約40 Vで流れ始め、電圧に対して指数関数的に増加する安定した電流が観測された。逆方向バイアスでも同じく40 V程

度で電流が流れ始めたが、絶縁破壊的な電流となり安定しなかった。ダイオードに順方向バイアス40 V以上をかけたときのみ電子放出が観測された。放出電流はダイオード電圧が100 Vのとき20 pAに達し、ダイオード電流に対する放出電流の比は約0.2%であった。今のところ放出電流は小さいが効率は比較的高く、研磨などにより平坦でしかも均一な薄膜ダイヤモンドを作製できれば放出電流の増加や動作電圧の低下が期待される。

5. ま と め

ダイヤモンドからの光電子放出特性を測定することで表面の負性電子親和力について評価した。また、薄膜ダイヤモンドを用いた電子エミッターを試作し、電子放出を確認した。今後作製プロセスを改善することで放出電流の向上と動作電圧の低下が期待される。

本格的なダイヤモンド気相合成の成功から15年あまりが経過し、最近になって、きわめて困難と思われてきたヘテロエピタキシャル成長に道が開かれ、また電子エミッターという魅力的な応用分野が広がり、気相合成ダイヤモンドは今後の実用化が大いに期待される材料の一つとなった。優れた半導体特性や負性電子親和力の応用を実現するには、さらに基礎研究の積み重ねが必要であると同時に、現在までに得られている材料の応用分野を積極的に開拓することで研究によりいっそうの拍車がかかることを期待したい。

謝 辞

本研究は日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業に基づくプロジェクト「ダイヤモンドによる次世代電子エミッター開発(JSPS-RFTF96R15401)」として行われている。ホモエピタキシャル成長に用いた基板は住友電気工業(株)より、高純度メタンは東京ガス(株)より提供していただいた。最後に実験遂行にあたった学生諸氏に感謝する。

文 献

- 1) J.C. Angus, H.A. Will and W.S. Stanko: J. Appl. Phys. **39**, 2915 (1968).
- 2) B.V. Spitsyn, L.L. Bouilov and B.V. Derjaguin: J. Crystal Growth **52**, 219 (1981).
- 3) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka: J. Mater. Sci. **17**, 3106 (1982).
- 4) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka: J. Crystal Growth **62**, 642 (1983).
- 5) N. Fujimori, T. Imai and A. Doi: Vacuum **36**, 99 (1986).
- 6) M. Yoshikawa, H. Ishida, A. Ishitani, S. Koizumi and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. **58**, 1387 (1991).

- 7) D.G. Jeng, H.S. Tuan, R.F. Salat and G.J. Fricano: Appl. Phys. Lett. **56**, 1968 (1990).
- 8) X. Jiang and C.-P. Klages: Diamond and Relat. Mater. **2**, 1112 (1992).
- 9) B.R. Stoner and J.T. Glass: Appl. Phys. Lett. **60**, 698 (1992).
- 10) T. Suzuki, M. Yagi and K. Shibuki: Appl. Phys. Lett. **64**, 557 (1994).
- 11) Y. Sato, I. Yashima, H. Fujita, T. Ando and M. Kamo: Proc. 2nd Int. Conf. on New Diamond Sci. and Technol. (1991) p. 371.
- 12) T. Tachibana, Y. Yokota, K. Nishimura, K. Miyata, K. Kobashi and Y. Shintani: Diamond and Relat. Mater. **5**, 197 (1996).
- 13) K. Ohtsuka, K. Suzuki, A. Sawabe and T. Inuzuka: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1072 (1996).
- 14) S. Yugo, T. Kanai, T. Kimura and T. Muto: Appl. Phys. Lett. **58**, 1038 (1991).
- 15) H. Matsunami, S. Nishino and H. Ono: IEEE Trans. Electron Devices **ED-28**, 1235 (1981).
- 16) S. Nishino, J.A. Powell and H.A. Will: Appl. Phys. Lett. **42**, 460 (1983).
- 17) H. Windischmann and G.F. Epps: J. Appl. Phys. **68**, 5665 (1990).
- 18) 小泉 聡, 尾崎裕之, 加茂陸和, 佐藤洋一郎, 犬塚直夫: 第10回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集 (ニューダイヤモンドフォーラム, 1996) p. 170.
- 19) M.W. Geis, D.D. Rathman, D.J. Ehrlich, E.A. Murphy and W.T. Lindley: IEEE Electron Device Lett. **8**, 341 (1987).
- 20) H. Shiomi, Y. Nishibayashi and N. Fujimori: Jpn. J. Appl. Phys. **28**, L2153 (1989).
- 21) 藤森直治, 中幡英章: ニューダイヤモンド **5**, 32 (1989).
- 22) 出口正洋, 北畠 真: ニューダイヤモンド **12**, 14 (1996).
- 23) H. Nakahata, K. Higaki, S. Fujii, H. Kitabayashi, K. Tanabe, Y. Seki and S. Shikata: Sumitomo Electric Tech. Rev. **41**, 61 (1996).
- 24) F.J. Himpel, J.A. Knapp, J.A. Van Vechten and D.E. Fastman: Phys. Rev. B **20**, 624 (1979).
- 25) N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6312 (1994).
- 26) C. Bandis and B.B. Pate: Phys. Rev. Lett. **74**, 777 (1995).
- 27) K. Srikanth, S. Ashok, A. Badzian, T. Badzian and R. Messier: Thin Solid Films **164**, 187 (1988).
- 28) H. Kawarada, H. Sasaki and A. Sato: Phys. Rev. B **52**, 11351 (1995).
- 29) S.A. Grot, G.Sh. Gildenblat, C.W. Hatfield, C.R. Wronski, A.R. Badzian, T. Badzian and R. Messier: IEEE Electron Device Lett. **EDL-11**, 100 (1990).
- 30) M.I. Landstrass and K.V. Ravi: Appl. Phys. Lett. **55**, 975 (1989).
- 31) T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobayashi: Jpn. J. Appl. Phys. **31**, L1446 (1992).
- 32) H. Kawarada, M. Aoki and M. Ito: Appl. Phys. Lett. **65**, 1564 (1994).
- 33) H. Kawarada, M. Ito and A. Hokazono: Jpn. J. Appl. Phys. **35**, L1165 (1996).
- 34) M.W. Geis, J.C. Twichell, J. Macaulay and K. Okano: Appl. Phys. Lett. **67**, 1328 (1995).
- 35) J. van der Weide and R.J. Nemanich: Phys. Rev. B **49**, 13629 (1994).
- 36) K. Okano, H. Kiyota, T. Iwasaki, Y. Nakamura, Y. Akiba, T. Kurosu, M. Iida and T. Nakamura: Appl. Phys. A **51**, 3677 (1990).
- 37) M.W. Geis, N.N. Efremow, J.D. Woodhouse, M.D. McAleese, M. Marchywka, D.G. Socker and J.F. Hochedez: IEEE Electron Device Lett. **12**, 456 (1991).
- 38) G.R. Brandes, C.P. Beetz, C.A. Feger, R.L. Wright: Diamond and Relat. Mater. **4**, 586 (1995).
- 39) J. Liu, V.V. Zhirnov, G.J. Wojak, A.F. Myers, W.B. Choi, J.J. Hren, S.D. Wolter, M.T. McClure, B.R. Stoner and J.T. Glass: Appl. Phys. Lett. **65**, 2842 (1994).
- 40) K. Okano, K. Hoshina, M. Iida, S. Koizumi and T. Inuzuka: Appl. Phys. Lett. **64**, 2742 (1994).
- 41) K. Okano, S. Koizumi, S.R.P. Silva and G.A.J. Amarantunga: Nature **381**, 140 (1996).
- 42) A. Hatta, K. Ogawa, N. Eimori, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Ito and A. Hiraki: J. Appl. Surf. Sci. (to be published).