

ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの開発

特集 プロジェクト研究

伊藤 利道*

Development Research on New Type Electron Emitter Using Diamond

Key Words : Diamond, electron emitter, negative electron affinity, electron emitting diode, single-crystalline film

1. はじめに

平成8年度から開始された日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業プロジェクトの一つに、同会半導体界面制御技術第154委員会(委員長:平木昭夫本学名誉教授)を通じ、我々の提案した標題のプロジェクトが選定された。本プロジェクトは、特別設備「半導体ダイヤモンド気相合成・評価装置」等により、平木教授指導の下で構築した研究基盤が評価され、本学を拠点研究機関として発足したもので、平成8年11月に日本学術振興会と5年間の委託契約が締結され、現在3年目に入っている¹⁾。この度、本誌のプロジェクト研究特集号に研究の概要を述べる機会を与えて頂いた。

さて、電子デバイスは、従来主に固体内電子を取り扱ってきたが、固体内におけるキャリアの様々な散乱要因のため、固体デバイス性能は材料固有の限界性能に近づきつつある。そこで次世代技術として、電子-電子相互作用以外には散乱要因のない真空中で電子を取り扱う「真空マイクロエレクトロニクス」と呼ばれる微細サイズ真空素子の開発が希求されている。このためには、微細な高輝度ディスプレイやTHz領域の超高速電子デバイスへの応用が可能となると期待されている。

そこで注目される材料が、軽元素結晶のダイヤモンドである。ダイヤモンドは基幹電子材料のシリコンにはない特徴、例えば高い熱伝導率や表面弾性波デバイスに应用可能な高い音速を有し、5.5eVの広いエネルギーギャップを持つドーパ可能な間接遷移型半導体である。更に特徴的なことは、ダイヤモンドはその伝導帯最下端のエネルギー準位が真空準位より高い負性電子親和力(negative electron affinity, NEA)を有する上²⁾、物理・化学的に極めて安定である。これらの特徴のため、以下に述べるように、ダイヤモンドは新方式に基づく高輝度・高効率電子放出材料として活用できると期待されるからである³⁾。

2. 電子エミッターとしてのダイヤモンド

固体中の電子はその構造の安定化に寄与しているため、固体から真空中へ電子を取り出す場合、エネルギーしきい値(仕事関数:通常2~5eV程度)がある。そこで実用レベルの電子を固体から真空中に取り出すには、安定表面を有しかつ仕事関数の低い材料から熱電子放出させるか、高電界印加により電



*Toshimichi ITO
1952年7月20日生
昭和50年大阪大学工学部電気工学科卒業
現在、大阪大学・大学院・工学研究科・電気工学専攻、助教授、工学博士、表面界面物性、電気電子材料
TEL 06-6879-7702
FAX 06-6879-7704
E-Mail ito@pwr.eng.osaka-u.ac.jp

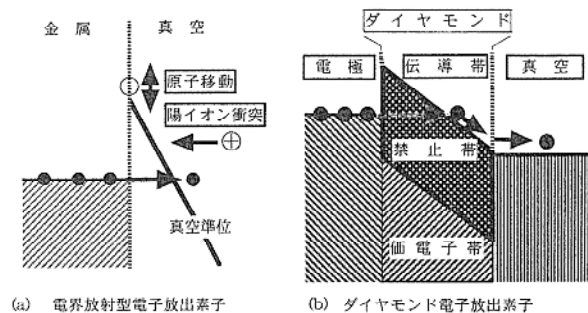


図1 電子エミッターの電子エネルギー状態図
(a) 電界放射型電子放出素子 (b) 真性NEA型

界電子放射させるか(図1(a))のいずれかの方法が使用されてきた。地球への優しさが要求される次世代技術としては高効率素子が前提となると予想されるため、エネルギー効率が非常に低い熱電子放出方式以外の電子放出機構に基づく電子エミッターの開発が強く望まれている。このため、電界放射型の高輝度電子エミッターの開発が行われている。しかし、この方式の場合には、実用的な真空中では電子衝突により正イオンが生成され、印加電界により更に加速された後、エミッター表面に衝突することが避けられないため、安定な電子放射の持続が問題となる。従って、実用的見地に立てば、イオン生成及びイオン衝突によるエミッターの表面損傷が生じない程度の低い電圧、例えば5V以下程度に動作電圧が制限される。すると、電子放射に必要なとされる電界(通常、 10^6 V/cm以上)を得るには、 $1\mu\text{m}$ 程度のギャップ及びその約1/100のサイズ($\sim 10\text{nm}$)の先端先鋭形状を精度良く作製し、アレイ化しなければならない。また、電界放射型電子エミッターでは、高電界による表面原子移動(蒸発)が無視できない恐れもあり、これも不安定性の要因となる。このように、電子の電界放射機構では次世代電子エミッターに要求される微細化、高効率・高輝度化及び安定性を全て実現するのは容易ではないと考えられる。

そこで、新たな概念に基づいた次世代対応の電子放出源の開発が望まれており、高効率・高輝度化を可能とする面放出型電子エミッター材料として注目されているのが、間接遷移型NEA半導体のダイヤモンドである³⁾。すなわち、NEA特性のため、一旦電子をダイヤモンドの伝導帯に励起すれば、低いエネルギー許容状態の価電子帯へ殆ど遷移することなく高効率で「ダイヤモンド表面から電子を溢れ出させる」ことができる(図1(b))と考えられる。本プロジェクトでは、以下に述べるように、NEAダイヤモンドを用いた電子エミッターの素子構造を提案し、その高効率電子放出特性を実証するとともに、その基礎技術の構築を目指している¹⁾。

このため、まず、ダイヤモンドにおけるNEA発現の機構解明が必要である。我々は、放出電子電流の励起光エネルギー依存性から、ダイヤモンド水素終端表面では(100)及び(111)両面共NEAを示すことを明らかにした⁴⁾。図2は、高压合成(100)ダイヤモンド上にマイクロ波プラズマCVD法によりホモエピタキシャル成長したBドーピング試料に対する励

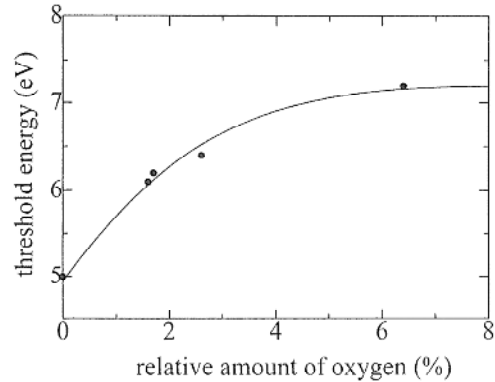


図2 光励起電子電流しきい値エネルギーの吸着酸素量依存性
試料はBドーピング単結晶ダイヤモンド。
実線はToppingモデルによる計算値

起光しきいエネルギーの表面酸素量依存性を示している⁵⁾。同図に示すように、十分に水素吸着させた成長直後のダイヤモンドでは電子親和力が負であるが、酸化による吸着酸素量の増加とともに電子親和力が正に変化した後、その増加量が飽和する現象が観測される。この変化は、密度に依存する電気双極子間相互作用(Toppingモデル)によって説明されるので、ダイヤモンドの電子親和力の相対的变化は表面電気2重層による静電ポテンシャルの変化で記述できると結論される⁵⁾。なお、NEA発現に直接寄与するダイヤモンド表面の吸着水素は、高速イオンを用いた反跳粒子検出法によって定量解析でき、その成長直後の吸着水素量は、最表面炭素原子数の約2倍に相当することが判明した⁶⁾。

3. 多結晶CVDダイヤモンド電子エミッターの試作

ダイヤモンドがNEAに成りうるということは、安定で低抵抗のn型試料は容易に作製できず、pn接合ダイヤモンドによる電子注入はあまり期待できないことを意味している。しかし、何らかの方法で電子をダイヤモンド中へ注入すればNEA特性を活用したダイヤモンド電子エミッターが形成できる。例えば、ショットキー接合によるダイヤモンドへの電極からの直接的電子注入や半導体ヘテロ接合を介してのダイヤモンドへの電子注入を効率良く行なう必要があり、それらを可能とする「半導体界面制御技術」の確立が求められている。我々はその一環として、図3の挿入図に示すような電子エミッターを試作した。得られた放出電子電流のダイオード電流

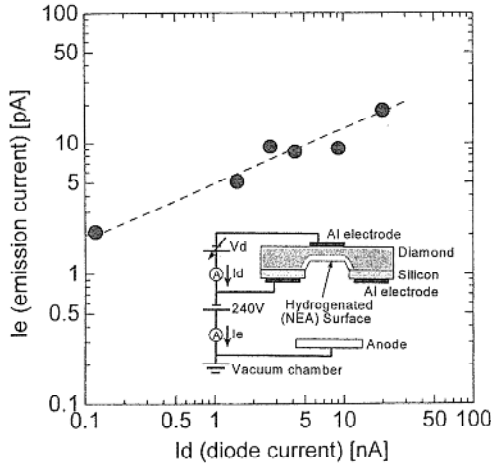


図3 多結晶電子エミッターのダイオード駆動電流 (I_d) - 放出電子電流 (I_e) 特性挿入図は、素子構造の模式図

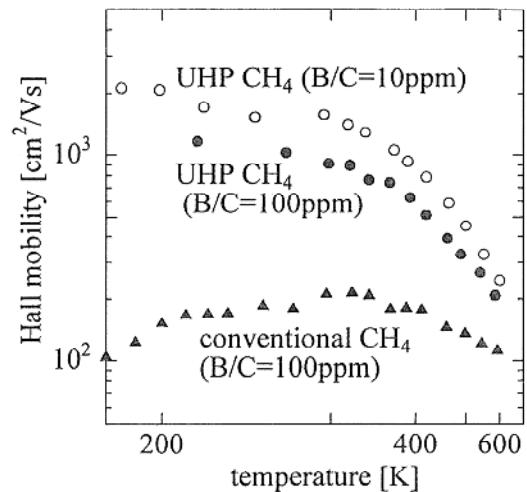


図4 Bドープ高品質単結晶試料の正孔移動度の温度依存性
上2つが超高純度の、下は高純度の原料ガスを用いて作製した試料

依存性(図3)から、放出電子電流値がかなり小さい上、その放出効率(放出電流/ダイオード電流)が、 $0.1\text{nA} \sim 20\text{nA}$ のダイオード電流に対して $2 \sim 0.2\%$ 程度に抑えられてしまうことが分かった³⁾。この低効率の主たる原因は、粒界等に存在が予想されるギャップ状態を通じたキャリア輸送と考えられる。そこで、試料の光励起放出電子電流の引出し(駆動)電圧依存性を調べたところ、光励起された電子を放出素子表面へ引出す方向の電圧印加及びその逆方向の電圧印加に対して、同様に光放出全電子電流が減少していることが判明した。特に、真空への電子の引出しを助長する電圧極性にも拘わらず、どの波長の光励起に対しても放出電子電流が減少していることは、電圧印加時には電子を収集するマイクロな電流経路が水素終端表面近傍に分布して存在していることを示唆する。この光放出電子電流のバイアス電圧特性は、試料の品質に強く依存しており、電子エミッターの特性とも強い相関がある。このようにして、エネルギーギャップ中に粒界等による電流経路の存在が試作多結晶素子の低放出効率の主たる原因であると結論付けられた。

4. CVDダイヤモンドの高品質化

そこで、CVDダイヤモンドの高品質化に取り組んだ。基本的には、不純物、特に混入しやすい窒素を極力低減させることである。このためには、ダイヤモンド中の微量窒素を検出する技術の開発が必要であった。我々は、混入窒素がダイヤモンド中の空格子と結び付き発光(N-V)センターを形成する性

質を積極的に利用し、高速イオンビーム照射による格子欠陥・空格子形成と熱処理法によるN-Vセンターの形成及びカソードルミネッセンス法によるその評価に基づいたダイヤモンド中微量窒素の半定量的検出方法を開発した⁷⁾。この方法に基づき混入窒素の低減を図った結果、天然結晶並みの正孔移動度を有するp型単結晶薄膜を高圧合成ダイヤモンド上へホモエピタキシャル成長できるようになった(図4)。

5. 単結晶CVDダイヤモンドによる高効率電子エミッターの試作

単結晶CVDダイヤモンド薄膜を用いる電子エミッターは、電極の作成方法に工夫が必要である。その理由は、(1)高温プロセスやプラズマプロセスに耐え、ダイヤモンド膜中への不純物混入の恐れのないマスクを開発する必要がある、あるいは、(2)ダイヤモンドへのイオン注入は、固体炭素の安定相が常温ではグラファイトであるため、その損傷回復が容易でない、からである。我々は、図5に示すような、イオン注入、追成長、水素化、及び酸化プロセスの組合せの工夫により、単結晶ダイヤモンドを用いた平面型電子エミッターを試作した⁸⁾。図6は単結晶素子の典型的な駆動電流 I - 駆動電圧 V の特性例を示したものである。この試料の場合には、電子放出が殆ど観測されない700V以下の駆動電圧では、 $I \propto V^2$ が成立し、電流が局在空間電荷によって制

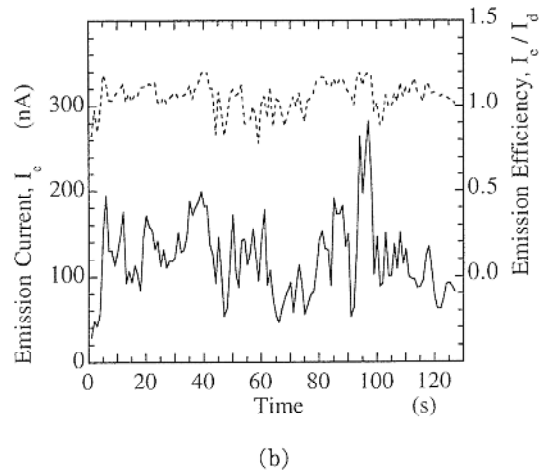
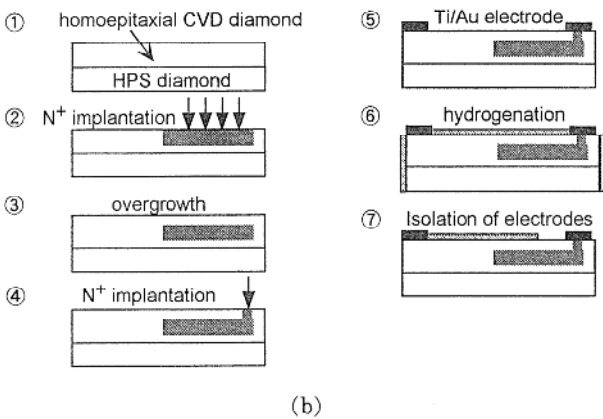
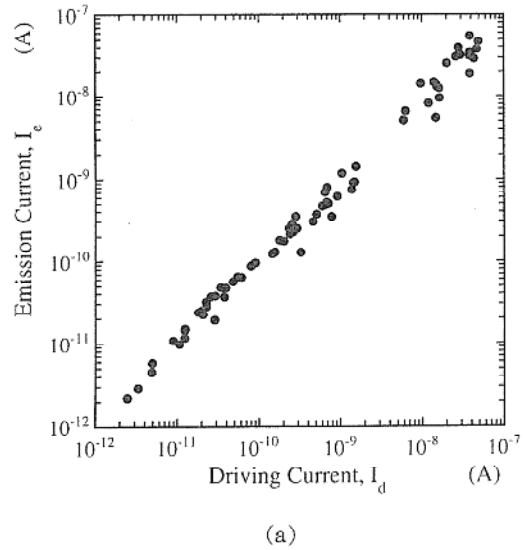
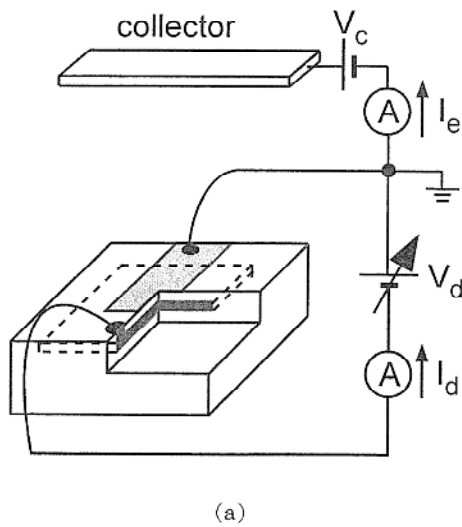


図5 単結晶ダイヤモンド面放出型NEA電子エミッター (a) 素子構造の概念図, 及び (b) その作製プロセスの概要

図7 高効率単結晶電子エミッターの (a) 駆動電流-放出電流特性, 及び (b) 放出電子電流 (実線) 並びに放出効率 (点線) の時間依存性

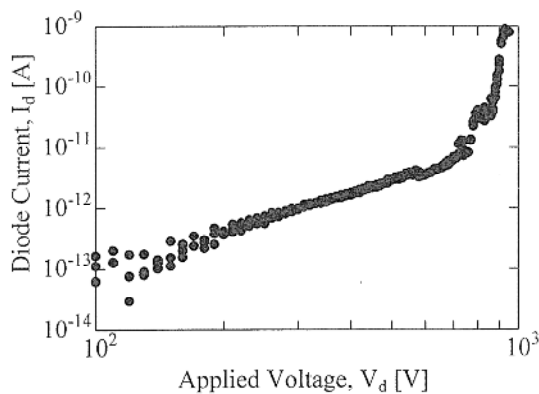


図6 単結晶電子エミッターの駆動電圧-駆動電流特性

限されているので、キャリアの深い準位へのトラップが輸送過程を支配していることが分かる。駆動電圧を更に上昇すると、急激に電子放出が観測される

ようになるが、低電圧領域で上述の特性を示す単結晶素子の場合には、得られた電子放出効率は10%~30%を超える程度であった⁹⁾。(勿論、これでも多結晶素子に比べれば大幅な改善が達成されている。)

そこで、電界印加中の局在空間電荷、即ちギャップ状態密度を低減するため、単結晶素子に対して水素プラズマ再処理を行った結果、著しい電子放出効率の向上が実現された¹⁰⁾。その電子放出特性を図7に示す。同図(a)に示すように、駆動電流とほぼ同一の放出電子電流が観測されていることを示しているので、ほぼ100%の効率で、ダイヤモンドから電子を取り出せることが実証できた。しかし、同図(b)の放出電子電流の時間依存性のデータが示すように、今のところ取り出せる放出電子電流の大きさは、 10^{-7} A(平均 10^{-5} A/cm²)オーダーであり、放出

電子電流の一層の増大化が必要である。このためには、新たな電子注入方法も開発も必要であろう。また、放出電子電流の時間変動が大きいため、その安定性の向上も重要な開発課題である。

以上のように、電子デバイスとして当然のことながら、電子の励起、輸送及び放出に直接関わる領域のダイヤモンド結晶の品質を向上させることが、ダイオード型電子エミッターの高効率化の鍵であると結論される。また、この品質の向上により、ダイヤモンドの絶縁耐性が向上していることも、図5に示す高電界電子励起型素子においては重要な点である。さらに、電流不安定性の原因として種々の欠陥の介在が予想されるので、ダイヤモンド膜の高品質化は、特性の安定化にも寄与すると考えられる¹⁰⁾。

6. おわりに

ホモエピタキシャルCVDダイヤモンド薄膜を用いたダイオード型電子エミッターでは、埋込み型ショットキー電極を用いた高電界電子励起により、ほぼ100%の高効率で、 10^{-7} A(平均 10^{-5} A/cm²)程度の電流量の電子を放出できた。駆動電圧の低減、特性の安定化等はこれからの開発課題であるが、「電子放出ダイオード(electron emitting diode)」とでも呼ぶべき高効率電子エミッター¹⁰⁾の可能性を本プロジェクトで初めて実証できた。今後は、デバイス物理に立脚した素子パラメータや素子構造の最適化を推進することにより、実用レベルの特性を有する電子エミッターの基礎技術が構築できるものと期待される。

人的資源以外には有力な資源のない我が国が将来にわたって活力を失わないためには、技術立国を支えるふだんの努力が特に大学や国立研究機関に求められており、「ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの開発」の基礎を構築することにより、技術立国を担う新技術の一つの芽を関西から発信させたい。

最後にこの場を借りて、本プロジェクトの推進に当たり、平木名誉教授や小林猛本学基礎工学研究科教授をはじめとして様々な観点からご協力頂いております諸先生方並びに関係諸氏に対しまして厚く御礼申し上げますとともに、改めて更なるご支援をお願い申し上げます。

参 考 文 献

- 1) 伊藤利道：生産技術誌，49 (1997) 63.
- 2) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten and D. E. Eastman：Phys. Rev. B, 20 (1979) 624.
- 3) 平木昭夫，伊藤利道，八田章光：応用物理，66 (1997) 235；A. Hatta, K. Ogawa, N. Eimori, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Ito and A. Hiraki：Appl. Surf. Sci., 117/118 (1997) 592.
- 4) N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki：Jpn. J. Appl. Phys., 33 (1994) 6312.
- 5) T. Ito, M. Yokoyama and J. Nan：Appl. Phys. Lett. to be published.
- 6) H. Yage, A. Hatta and T. Ito：Appl. Surf. Sci., 137 (1999) 50.
- 7) S. Sonoda, J. H. Won, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki：Appl. Phys. Lett., 70 (1997) 2574；A. Hatta, S. Sonoda, H. Yagi, T. Ito and A. Hiraki：Super Carbon (Myu, Tokyo, 1998), pp. 151.
- 8) M. Nishimura, A. Hatta and T. Ito：Jpn. J. Appl. Phys., 37 (1998) L1011.
- 9) M. Nishimura, A. Hatta and T. Ito：Diamond Relat. Mater., in press.
- 10) T. Ito, M. Nishimura and A. Hatta：Appl. Phys. Lett., 73 (1998) 3739.