

新しいタイプの電子エミッター としてのダイヤモンド



平 木 昭 夫*

1. は じ め に

半導体としてシリコン (Si) を越え得る資質をもつ材料として何があるかを考えよう。Si は極めて優れた材料であるためこれを越えることは当然ながら非常に難しい。したがって、勝負は、Si の不得意なところでつけねばならぬ。そこで、登場するのがダイヤモンドである。この物質の持つ、5.5eV という大きなエネルギーギャップ、強い耐放射線性のため Si では実現不能の高温素子、耐放射線素子または、両者を一括して、耐環境素子用の材料として遙かに Si を越え得る資質をダイヤモンドは有する。加えて、この材料の持つ半導体としての性能を左右する物性値である移動度も電子において、Si よりやや高く、正孔においては遙かに高い値を示すため、電子用デバイス材料としての潜在能力もますます大きく膨らむ。しかし、この辺の話は割愛し、本稿では、ダイヤモンドの示す極めて安定な“負性電子親和力”について紹介し、この応用に言及しよう。

2. ダイヤモンドの負性電子親和力による 新しい電子エミッター

ダイヤモンドは後で示すがごとく、物理的・化学的に安定な表面での負性電子親和力 (Negative Electron Affinity) という他の材料にない魅力的な性質を持っている。最近これは高効率電子エミッターの作成用材料としてとらえられ、注目を集めている。

さて、21 世紀は、高密度かつ高速な情報処理技術が発展し、情報と人間の間を結ぶマンマシンインターフェイスがますます重要となる。中でもディスプレイの役割は非常に大きく、機能の充実と性能の向上は必須の課題である。

一般的にいえば、現在最も多く用いられているのはブラウン管すなわち CRT (陰極線管) である。輝度や応答速度の点でこれを凌ぐものはないが、高精細表示を実現するために、電子線偏向部分の寸法が大きくなり、ディスプレイ全体の巨大化を招く。そのためディスプレイの薄型化・軽量化の強い要望に対処するものとして液晶ディスプレイがある。現在までに、白黒および TFT や STN のカラー液晶が実用化され、その性能は年々向上しているが、いずれも応答速度や輝度・視野角等十分な性能は得られていない。従って、現状では最も実用化な方法として広く普及しているものの、この液晶ディスプレイには材料的な本来の限界があるため、これに変わる次世代の薄型ディスプレイが強く望まれている。

次世代ディスプレイとして近年注目されているのは、マイクロバキュームチューブ (真空管) 技術を応用して、各画素毎に微細な電子エミッターによって電子線を照射する方式 (図 1) である。このエミッター実現の暁には輝度や視野角は従来の CRT 方式に匹敵し、精細度をミクロンレベルまで向上できるであろう。そしてこれは、従来の CRT 方式から比べると約 2 桁の高精細化であり、肉眼ではドットを識別できない程である。また薄型化という点でも、液晶の様に別な光源を用いる必要はなく、ナノメートル (nm) レベルが期待できる。従って、このディスプレイ方式を実現するための最大問題は高性能かつ微小な電子エミッターを開発することである。

* Akio HIRAKI

1932年9月19日生

現在、大阪大学工学部、電気工学科、教授 3月31日付けにて定年退官、高知工科大学創設準備室

TEL 06-879-7701

FAX 06-879-7704

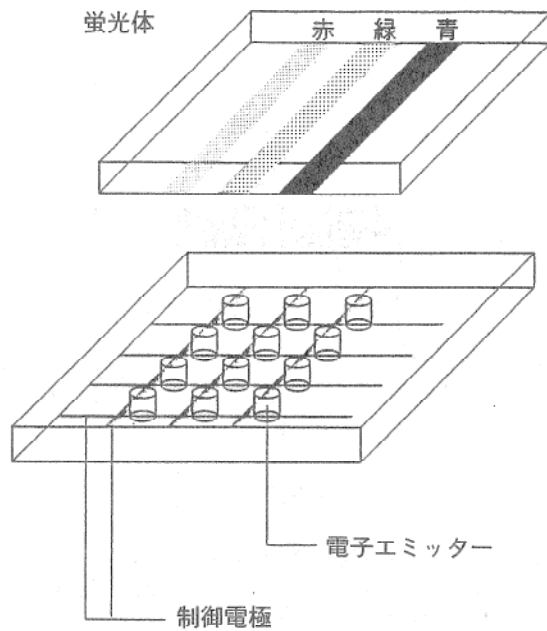


図1 電子エミッターアレイを用いたディスプレイの原理

電子エミッターの高効率化の試みは、まず、金属表面への異種原子付着によってその仕事関数を下げることによって行われた。しかし、仕事関数が低下しても金属の電子親和力は必ず正であり、電子放出効率には限界がある。同様に、Siやガリウムヒ素(GaAs)半導体の表面に原子付着すると、バルク中のエネルギーバンド構造のために、伝導帯の電子エネルギーが真空準位より高くなり、いわゆる負性電子親和力(Negative Electron Affinity: NEA)を生じることがある。ここで、電子エミッター作成に関連して、仕事関数とは、そしてこのNEAとは何かについて、簡単に説明が必要があるだろう。

2.1 異種原子付着による電界放出型・電子エミッター

実際、ある種の金属を用い、その表面に異種原子を付着させて、電子エミッターを作る試みが、すでになされている。ねらうところは次のごとくである。

ご承知のように、金属(固体)中に、身軽で自由に金属中を動き回る自由電子と呼ばれる電子が存在する。金属が非常に電気を通しやすい性質(電気伝導率が高い)は、まさにこの電子のためである。この自由電子を金属外に取り出しやすくして(すなわち、金属内部から真空中に電子を放出させて)電子エミッターを作らん

とするのである。

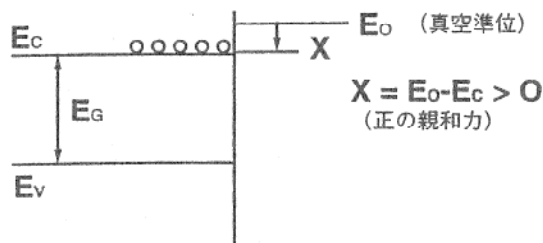
では、どうするのか? いかに、自由電子が身軽でも、何も手を加えないのでは、(金属)内部から電子が飛び出すはずはない。もしそうであれば、金属は自然に崩壊し、存在しないことになる。つまり、金属には仕事関数と呼ばれる塀があり、その(仕事関数)大きさは、エネルギー単位(エレクトロンボルト)で測られ表示される。この値が大きいほど(塀の高さが高く)、電子は真空中に放出されにくい。したがって、この金属を電子エミッターにするには、仕事関数をどうして小さくするかである。その方法は2つある。1つは、金属表面に高い電界を加えてやる、2つ目は異種原子の付着である。

さて、金属表面に、ある種の異種原子をつけてやると、仕事関数が小さくなることがある。これは、あたかも、「これら原子によって、塀の一部が崩れ、小さな穴が開き、内部の電子が外に飛び出しやすくなる」というたとえで理解されよう。しかし、この方法で、仕事関数がゼロになる(つまり塀が完全に破壊される)ということではなく、そのために、電界の助けが必要であるという限界がある。つまり電界放出型(フィールドエミッション)のエミッターである。もっとも、原子付着のない場合には、付着の場合に比べて、極端に高い電圧(電界)を加えるため、金属表面で電界が最も強い部分から金属原子が飛び出していく(イオンの形になり)「電界蒸発」と呼ばれる現象が起こり、さらに都合が悪いことになる。

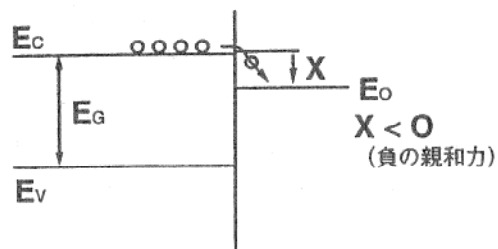
次いで、半導体を用いる場合も試みられた。金属の場合と同様、表面にある種の原子を付着させ、次の2.2で説明する「負性電子親和力半導体」を用いる方法である。では、この負性電子親和力(NEA)とは一体どんなものか?

2.2 NEAによる電子エミッター

一個の電子を想像して頂きたい。この電子が真空中に存在するときと固体(半導体)のなかに存在するのでは、いずれが居心地がよいかを考える。電子を人間に置き換えると、さらに考えやすいかもしれない。去年(平成7年)の夏を思い出してみよう。それは猛暑であった。よって、そのとき、戸外の人間とクーラーの効いた



普通の半導体(電子親和力は正); PEA
電子(O)は半導体内部に収容される。



真性負性電子親和力半導体(電子親和力は負); NEA
電子は内部より真空中に放出される。

図2 普通の半導体と、負性電子親和力半導体のエネルギー準位図

室内となら当然、家の中、すなわち、室内のほうが居心地はよいはずである。これを、熱力学の言葉では、戸外の人間のもつ(自由)エネルギーは家の中のそれより高いと表現する。自然界はこの自由エネルギーの低い状態を好む。人間もこの法則に従うため、室内を居心地よく感じるのである。これを「人間→電子、戸外→真空、家→固体」と置き換えると、理解が容易であろう。そこで、電子の真空でのエネルギーの値を「真空(エネルギー)準位」と呼び、 E_o で表す。電子が固体、すなわち半導体中に入ると、そのエネルギーは E_c (伝導帯の1番底のエネルギー)で表される。(図2参照)。人間の場合と同様、一般に電子は真空中よりも固体中を好む。つまり、 E_o より E_c の方が高い場合がほとんどである。そして、固体は電子を歓迎して内部に収容する。すなわち「電子親和力」をもつものである。

E_o から E_c を引くと差が正となり、この値を(正の)電子親和力と定義する。しかし例外もある。もし、その人間の訪問した家のクーラーが故障していて、不快指数が戸外より上昇しているときには、その人間は早く外に飛び出した

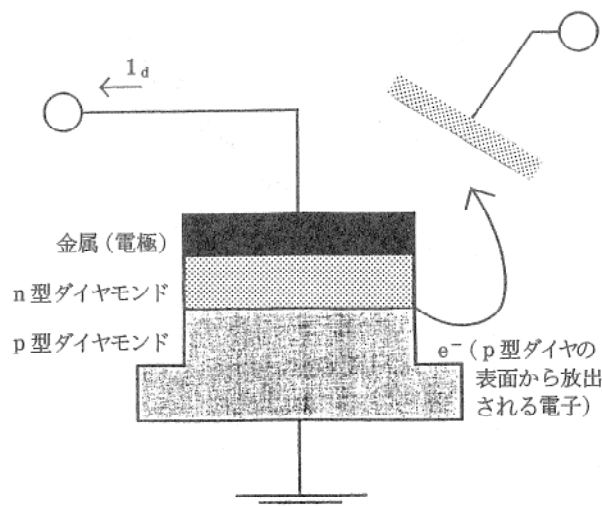


図3 ダイヤモンドNEA冷陰極素子(一例)
(n型ダイヤからp型に注入された電子は直ちに真空中に放出される)

い気分になるであろう。つまり、家でのエネルギーの方が高い場合がこれにあたる。同様に E_c が E_o より高いときがある。するとその差は負となる。このような半導体こそ、正に「負性電子親和力(NEA)」半導体なのである。では、この負性親和力はどうような場合に観測されるのであろうか? 半導体の表面に特殊な不純物が吸着したことが原因となることが多い。半導体の分野でよく使われるいくつかの方法(例えば、図3のごとくpn接合を通しての電子の注入)を使って、電子をこの内部に注入してやると、『この電子はその居心地の悪さ(NEA)ゆえに、その表面からあふれるがごとく、真空中に飛び出す』のである(これを冷陰極素子とも呼ぶ)。この現象を使えば、社会的にその出現が強く求められている高効率電子エミッターが可能となるはずである。

さて、従来までの代表的なNEA半導体は上記のSiやGaAs半導体の表面にセシウム(Cs)や酸素(O)を付着せしめることで実現されている。しかし、これらの付着原子は化学的反応性が高く、使用環境や寿命の点で多くの問題が生じる。GaAs-Cs-Oの場合、NEA表面を維持するためには、 10^{-10} Torrという超高真空を必要とし、しかもその寿命は数時間程度であるため、実用化にはほど遠い。

そこで、このダイヤモンドが期待されつつ登場してきたのである。さて、ダイヤモンド表面

における NEA は今から 10 数年前に報告されて以来、各分野への応用が期待されてきた。これは、特殊な原子の付着を必要とせず、水素 (H) 原子終端等の自然環境中 (しかも 1000 °C 近い温度まで) での安定表面そのものが NEA 特性を示すという点で、他に例のない物性をもつ。それにも関わらず、従来、実用的なダイヤモンド材料は入手が困難または高価すぎるとして、組上に上がることはなかった。しかし、ここ数年の、しかも我が国を中心とした研究と成果としてダイヤモンドの気相合成技術がほぼ実用化レベルに達し、NEA 半導体ダイヤモンドエミッターを用いたディスプレイを開発せんとした機運が世界的に高まってきた。特に、我が阪大は工学部の筆者を始め白藤、志水、佐々木教授、そして基礎工学部の小林、西田教授の研究室で活発なダイヤモンドの研究が行われ、内外の評価は高い。また、既に本紙にて紹介したごとく、工学部電気工学科に筆者と白藤教授を世話人として、文部省より約 2 億円 5 万千円を費やしての“ダイヤモンド半導体”に関する特別設備が平成 5 年に設置され、順調に成果が出ている。是非、この開発のリーダーシップを阪大にて確立したいものである。

3. ダイヤモンド NEA に関する世界での研究状況

さて、米国では官民共同のプロジェクトとしてダイヤモンドエミッターを用いた平面ディスプレイの開発を取り上げ、本格的な研究を開始しつつある。ダイヤモンドを用いた平面ディスプレイを現在の CRT や液晶を短期間に凌駕できるものと位置付け、この開発で、日本をはじめとするエレクトロニクス分野での競合各国に対して差をつけよう。そしてもっとはっきり言えば一人舞台ともいふべき日本の液晶産業に一泡ふかせんと目論んでいるのである。その市場は西暦 2000 年までに約 100 億ドルが期待できるとしている。また、ヨーロッパでも多くの研究がスタートしている。

さて、ダイヤモンドの NEA は 1979 年に米国 IBM の Himpsel によって報告されたが、当時、ダイヤモンドを工業レベルで人工合成する

技術は確立しておらず、実用を目指した本格的な研究には到らなかった。近年、気相からのダイヤモンド薄膜作製および半導体化が可能となり、NEA 材料としての応用が現実用になったこともあって、あらためてその表面物性が注目されることになった。1991 年には米国の Geis によってダイヤモンド冷陰極の試作が報告されたが、現状では、ダイヤモンドの表面状態の把握が不十分であり、十分な成果は得られていない。日本においては、上記 Geis と共同研究を行っている。東海大学の岡野氏のグループと阪大の筆者の平木研究室などがある。さて、平木研究室においては、ダイヤモンドの表面における水素、酸素等の終端構造と NEA との関係に着目し、次に紹介する興味深い結果を得て、これをもとに、電子エミッターの試作に成功している。

すなわち、柴森らは、シンクロトロン放射による紫外線光を用いて、ダイヤモンド単結晶上にホモエピタキシャル成長したダイヤモンドの (111) および (100) 面を測定し NEA の有無を調べた (後記の文献 1), 2), 3) 参照されたし)。これより、水素で終端した場合、両面共に NEA を示すことまた、酸素終端では逆に、正の電子親和力 (Positive EA) を示すことが分かった。さらに、興味あることは酸素終端面を強い紫外光 (または白色光) で照射すると PEA より NEA の変換することが判明し、PEA と NEA のパターンニングが可能であることが示された。そして、これらの知見をもとに、まだ初期的段階であるが恐らく、世界で最初の NEA ダイヤモンドによる電子エミッターの試作に成功したのである。

4. お わ り に

さて、我々のところで成功したエミッター構造は図 2 で示される pn 接合型ではない、そして、その詳細は別の機会に譲るとして MIS と呼ばれる構造を持つもので放出効率 0.1 % とかなり高い値を示すエミッターである。その構造にした理由は、ダイヤモンドの n 型化がまだ成功していないことによる。ホウ素 (B) のドーピングにより極めて容易に p 型化ができるにもかかわらず、この n 型化の困難さを含めダイヤモ

ンドにはまだ未解決の色々な難問が研究のターゲットとして山積している。したがって、理想的なNEAダイヤモンドによる電子エミッターの出現には、まだ多くの努力が必要とされる。

このテーマの解明にタイミングよく平成7年度より、日本学術振興会よりの産学共同研究プロジェクトにとして、半導体界面制御研究委員会(第154委員会)の筆者を研究代表者として表・界面制御の立場からの“ダイヤモンド半導体デバイス”の研究に対して研究費用が交付された。これにより特に、表面状態が強く効果をもつ“ダイヤモンドNEA半導体”に関する外国人も含めた研究グループ(約30名)が前述の我が阪大の研究者を中心とし、また、松下電器、住友電工、神戸製鋼や浜松ホトニクスなどの研究者も加えて結成され、この分野の研究を集中して行う体制が整ったのである。また、平成8年3月には、阪大にできた新築のコンベンションセンターでこのグループに加えて外国からの研究者約10名による研究発表よりなる参加人数約100名のダイヤモンド電子デバイスに関する国際シンポジウムを2日にわたり開催し研究の本格的幕開けとした。本研究の成功のため、是非皆々様の暖かいご声援とご助力をお願いしたい。

参 考 文 献

- 1) “The Electron Affinity of CVD Diamond with Surface Modifications”
N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
Proc. 1st Int. Symp. Control of Semiconductor Interfaces (Elsevier, Amsterdam, 1994) p.149
- 2) “Electron Affinity of Single-Crystalline Chemical - Vapor - Deposited Diamond Studied by Ultraviolet Synchrotron Radiation”
N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
Jpn. J. Appl. Phys. 33 (1994) pp.6312-6315
- 3) “Photoyield measurements of CVD diamond”
N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki
Diamond and Related Materials 4(1994) pp.806-808

