

# ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの開発



伊藤利道\*

## Development Research on Bright Electron Emitter Devices of Diamond

**Key Words:** ダイヤモンド, 電子エミッター, 負性電子親和力, 薄膜

### 1.はじめに

平成8年度から5年間にわたる日本学術振興会未来開拓事業の一つに、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幸運にも選定された。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」により、平木教授指導の下で蓄積した研究成果や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10月末、日本学術振興会から本学への委託契約が締結され、漸くプロジェクトが始動したところである。この度、その展望について述べる機会を与えて頂いた。

従来、電子デバイスは、主に固体内部電子を取り扱ってきたが、次世代技術として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も重要である。例えば、微細な高輝度・高効率電子エミッターの開発により、薄型高輝度ディスプレイやTHz領域の超高速電子

素子を実現することが可能となる。

### 2.電子エミッターとしてのダイヤモンド

ダイヤモンドはその比類なき硬さや美しい輝き以外に、電子立国を支える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弹性波デバイスに応用可能な高い音速を有している他、5.5eVの広いエネルギーギャップ( $\epsilon_g$ )を持つドープ可能な間接遷移型半導体でもある。

固体中の電子は相互作用によりその構造を安定化しているため、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電流を真空中に取り出すには、安定表面を有しつつ仕事関数の低い金属材料から熱電子放出させるか、高電界印加により電界電子放出させるかのいずれかの方法が使用してきた。しかし、低い仕事関数の電子材料は、電子は取り出し易いものの、化学的不安定性等の問題があるので、安定な電子放出源としての実用性は乏しいのが現状である。このように、上述の電子放出機構では次世代電子エミッターに要求される微細化及び高効率・高輝度化を両方実現するのは容易ではない。

そこで、新たな概念に基づいた次世代対応電子放出源の開発が望まれており、 $\epsilon_g$ が大きく化学的に安定な軽元素半導体材料が有力視されている。これは、そのような半導体では伝導帯下端が真空レベルとほぼ同準位に位置するため、伝導帯に励起された電子が真空中に飛び出す際に、

\*Toshimichi ITO  
1952年7月20日生  
1985年(昭和60年)大阪大学大学院  
工学研究科電気工学専攻博士課程  
修了  
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、  
電気物性、電気電子材料  
TEL 06-879-7702  
FAX 06-879-7704  
E-Mail [ito@pwr.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:ito@pwr.eng.osaka-u.ac.jp)



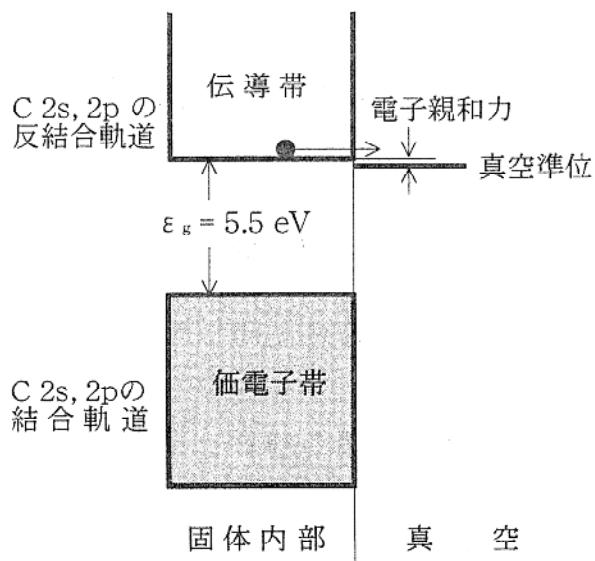
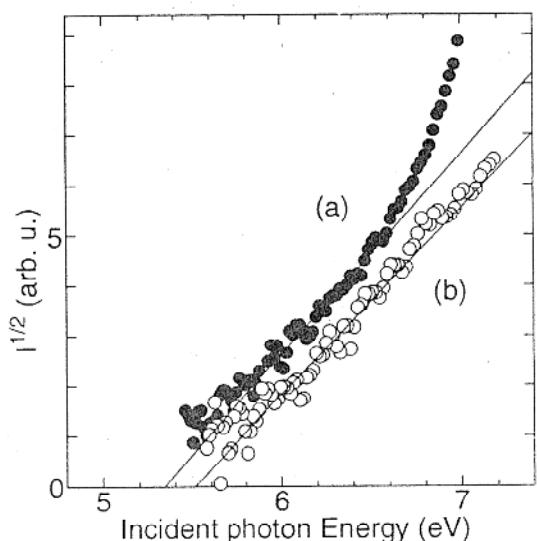


図1 ダイヤモンドのエネルギー帯図と負性電子親和力

エネルギー障壁がほとんどないからである。伝導帯下端から測った真空準位とのエネルギー差(電子親和力)が、殆どの半導体材料では正(通常は数eV)であるのに対し、代表的軽元素材料のダイヤモンド(111)面では負になっていること(負性電子親和力:negative electron affinity, NEA)が報告された<sup>1)</sup>(図1)。ダイヤモンドの伝導帯(の低エネルギー領域)が、炭素原子の4つのs, p価電子混成軌道の反結合

図2 光電子電流の励起光エネルギー依存性。  
(a) (100) 及び (b) (111) エピタキシャル  
ダイヤモンド

状態であることに注意すると、ワイドギャップ材料におけるNEAの発現は少しも奇異ではない。

我々は、UVSOR光励起による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)および(111)両面共NEAを示すことを明らかにした<sup>2)</sup>。図2は、高圧合成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、表面ダメージ層を除去した単結晶(100)及び(111)面から放出された光電子電流の励起光エネルギー依存性を示したものである。同図より、光電子電流の立ち上がりが、ダイヤモンドの $\epsilon_g$ にほぼ一致しており、電子親和力が非正であることが分かる。したがって、気相合成ダイヤモンドの伝導帯に励起された電子は‘溢れるが如く’容易に固体外に出ることが可能である。単結晶試料の場合には、低エネルギー領域( $h\nu < 7.5$  eV)でも光励起電子放出量子効率は10%程度であるのに対し<sup>1)</sup>、実用上重要な多結晶薄膜試料の典型的な量子効率は、 $h\nu > 7.5$  eVでは10%以上になるが、 $h\nu$ の減少と共に低下し、しきい値近傍では1%以下である<sup>3)</sup>。これは、間接遷移型半導体ダイヤモンドの吸収係数が低いため、主として試料深部で励起された光電子が、伝導帯を通じて表面へ拡散するまでにバンドギャップ内の電子状態へ落下してしまうことを意味している。したがって電子放出効率を増大させるには高品質薄膜ダイヤモンド試料の形成技術を構築する必要がある。他方、高品質ダイヤモンドは、この光学的間接遷移型半導体性により、一担伝導帯へ励起された電子はp型領域内でも表面に拡散するのに十分の寿命を持つため、電気的励起による電子エミッター材料として適しているのである。

### 3. 電子エミッター素子の試作

単結晶ダイヤモンドでNEA特性が観測された当時は、ダイヤモンドの適切な加工技術や大面积の薄膜ダイヤモンド形成技術がなかったため、電子エミッターとしてのダイヤモンドの有用性は殆ど注目されなかった。その後、気相合成法によりダイヤモンド薄膜が作成されるよう

になると、NEA特性が再び研究されるようになった。特に、p型ダイヤモンドからの電子放出実験の報告(1991年)依頼<sup>4)</sup>、薄膜ダイヤモンドの電界放出型電子エミッターの研究が世界中で盛んに行われ、特に日米ではNEA特性も詳細に研究されるようになってきている。NEA材料による電子放出源と電界放出源との最も大きな差は、前者がほぼ任意の形状の電子放出源が形成できるのに対し、後者は電界集中に適した構造が必要なため、その素子構造や放出電子電流値が自ずと制限されてしまうことがある。したがって前者は、後者に比べ実用上優位であり、本プロジェクトの対象となっている所以である。

ダイヤモンドが真性NEAになりうると言うことは、安定で低抵抗のn型試料は容易に作製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放出素子が形成できる。このためには、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

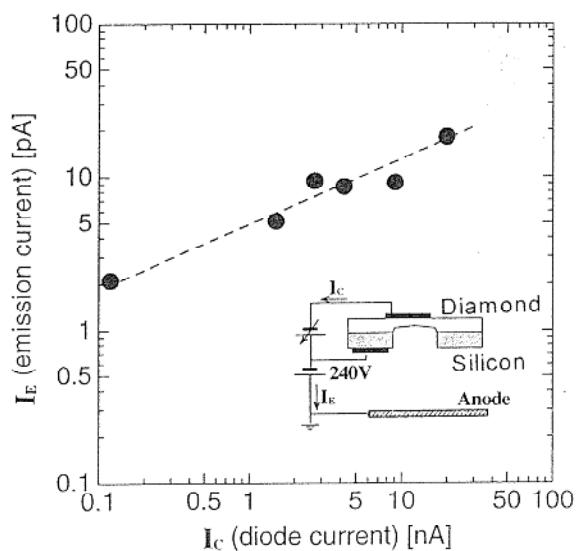


図3 多結晶ダイヤモンド薄膜を用いた電子エミッターの放出電子電流( $I_E$ )の駆動電流( $I_C$ )依存性。挿入図は電子エミッターの模式図。

一例として、図3の挿入図に示すような電子放出素子を既に試作した<sup>5)</sup>。得られた放出電子電流のダイオード電流依存性(図3)から、放出電子電流値は未だかなり小さいが、その放出効率(放出電流/ダイオード電流)は、0.1 nA～20 nAのダイオード電流に対して2～0.2%程度あることが分かった。効率の低さや変動は多結晶ダイヤモンドの品質や素子構造に依ると考えられる。現在、種々の改良を加え、放出電流は増大しつつある。

#### 4. おわりに

今後、ダイヤモンド薄膜の大面積化、平坦化や高品質化等の基礎技術を更に進展させると共に、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、実用レベルの電子放出特性を有するエミッター素子が作製できるものと期待している。また、プロジェクトの後半では、特に関西圏の企業の助けもお借りし、実用表示デバイスの試作を行なう予定であり、ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの実用化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。

日本の公的債務残高が約440兆円にも達している現在、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には、技術立国を支える不断の努力が特に大学や国立研究機関に求められている。このため、日本学術振興会未来開拓事業も117プロジェクト、110億円/年の予算規模で本年度より新設されたものであり、本プロジェクトに係る責務の重さを痛感している。本プロジェクトの推進に当たり、平木名誉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の絶大なるご支援をお願い申し上げます。

#### 参考文献

- 1) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten and D. E. Eastman : Phys. Rev. B20 (1979) 624.
- 2) N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Jpn. J. Appl. Phys.,

- 33 (1994) 6312.
- 3) M. Niigaki, T. Hirohata, H. Kan, T. Hiruma, N. Eimori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki : Diamond Films and Technol., to be published.
- 4) M. W. Geis, N. N. Efremow, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marchywka, D. G. Socher and J. F. Hochedez : IEEE Electron Device Lett. 12 (1991) 456.
- 5) A. Hatta, K. Ogawa, N. Eimori, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Ito and A. Hiraki : Appl. Surf. Sci., to be published.

