

# ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの開発

## Developmental Research on New Type Electron Emitter Using Diamond

(研究プロジェクト番号：JSPS-RFTF 96R15401)

プロジェクトリーダー

伊藤 利道 大阪大学大学院工学研究科・教授

共同研究者

平木 昭夫 高知工科大学連携研究センター長・教授

八田 章光 高知工科大学工学部・助教授

小林 猛 大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

河野 省三 東北大学多元物質科学研究所・教授

村上 正紀 京都大学大学院工学研究科・教授

西野 種夫 神戸大学・名誉教授

龍山 智栄 富山大学工学部・教授



### 1. 研究目的

本研究プロジェクトでは、物理・化学的に極めて安定であり負性電子親和力 (NEA) 性等他材料にはない特異な性質を有するダイヤモンドを用いて、従来にはない高性能電子放出特性を有する新型電子放出素子の実証を目的として、主として以下の研究を推進した。

### 2. 研究成果概要

#### 2.1 高品質ダイヤモンド薄膜の高速合成

ダイヤモンドの優れた特性を十分に引き出せる電子素子作製のためには、高品質ダイヤモンド薄膜の形成が必要である。本研究では高出力 MWPCVD 装置を用いた合成条件を探索し、図 1 に示すような、室温においてもバンド端 (エキシトン) 発光 (235 nm) のみが観測される高品質 CVD ダイヤモンド薄膜を、初めて約 2  $\mu\text{m}/\text{h}$  の成長速度で作製した。この値は、従来の高品質薄膜の成長速度に比べ、約 2 桁大きい。また、成膜プロセスにおける混入窒素の低減により、低出力 MWPCVD 装置を用いた場合でも、*p* 型単結晶薄膜の高品質化に成功した。更に、高品質ダイヤモンド層をバッファー層として利用すれば、*p* 型半導体特性が大幅に改善され

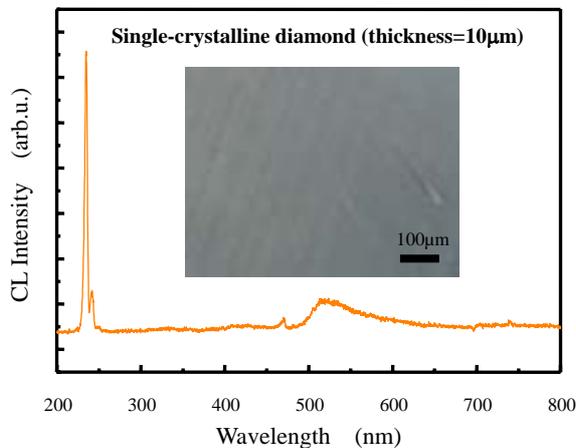


図 1 高出力 MWPCVD 装置で作製した CVD ダイヤモンド薄膜の典型的な室温 CL スペクトル。エキシトン発光 ( $\approx 235\text{nm}$ ) 以外は基板からの発光または 2 次光。挿入図は表面光学顕微鏡像。

ることも明らかにした。

#### 2.2 高効率電子放出素子の試作

単結晶 CVD ダイヤモンド薄膜素子を形成するため、高温プラズマプロセスに耐える作製プロセスを開発した。本研究では、イオン注入、追成長、水素化、及び酸化プロセス等を駆使することにより、平面型単結晶ダイヤモンド電子エミッターを試作し (図 2 (a))、ほぼ 100 % の電流効率 ( $=$  放出電子電流  $I_e$  / 駆動電流  $I_d$ ) で動作することを初めて実証した (図 2 (b))。この高効率特性は、高絶縁性ダイヤモンド領域におけるキャリアの高電界増幅効果によって説明できる。

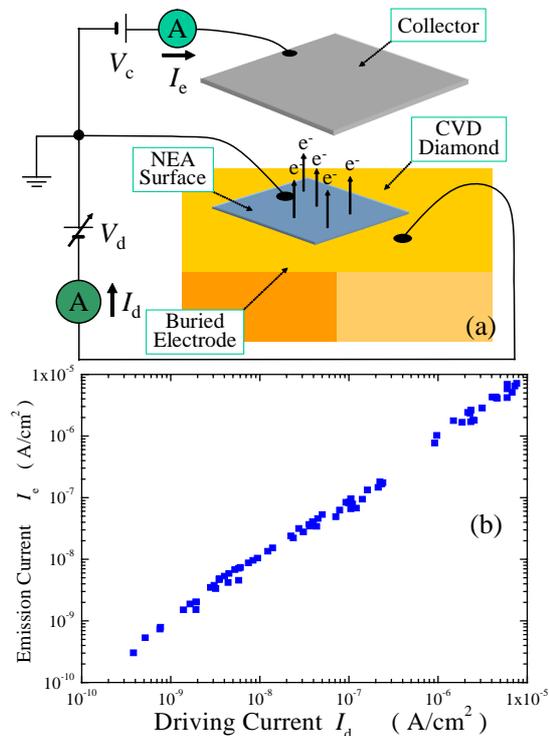


図 2 単結晶ダイヤモンド平面ダイオード型電子エミッターの (a) 構造と (b) その電子放出特性 (放出電子電流  $I_e$  の駆動電流  $I_d$  依存性)。

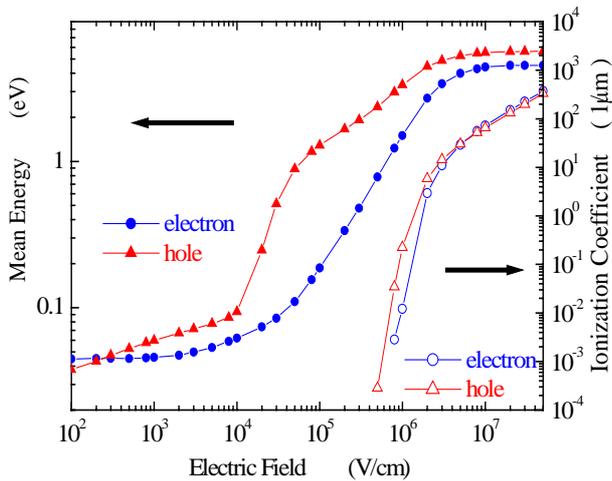


図3 電界印加下のダイヤモンドにおけるキャリアの平均エネルギー（印：左側軸）及びインパクトイオン化係数（印：右側軸）の電界強度依存性。電子（印：青線）及び正孔（印：赤線）。

### 2.3 高電界下のキャリア輸送特性

高電界下におけるダイヤモンド中のキャリア輸送解析が、本研究で初めてモンテカルロ（MC）法を用いて行われた。ダイヤモンド中のキャリアのインパクトイオン化確率や生成2次キャリアの平均エネルギーを導出し、キャリアのインパクトイオン化係数をMC法により求めた（図3）。キャリアが1 $\mu\text{m}$  走行する間に平均として1回のインパクトイオン化が生じるには、 $\approx 2 \times 10^6 \text{ V/cm}$  以上の電界が必要であること、 $3 \times 10^6 \text{ V/cm}$  程度までの電界ではキャリアの平均エネルギー及びイオン化係数が正孔の方が電子よりも大きいこと等が初めて明らかになった。高電界印加下のダイヤモンド中へ注入されたキャリアが高電界により加速されると、高絶縁性ダイヤモンド薄膜内に相当数の電子-正孔対が形成され、キャリア密度が増加することが理論的に示された（図4）。実際、高電界印加下にあるCVDダイヤモンド*p-i-p*積層構造から、CVDダイヤモンドに固有なEL発光が観測され、高電界印加によりダイヤモンド中での電子励起が生じることが実証された。

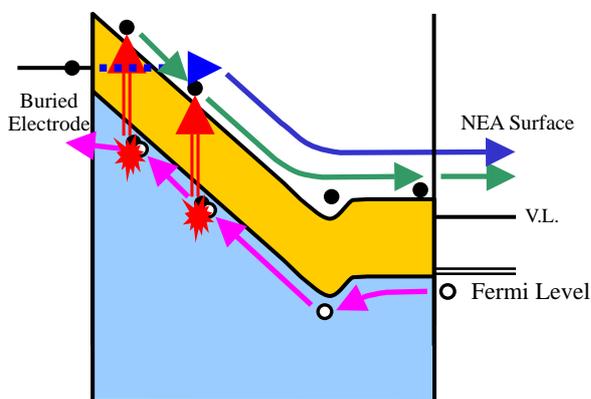


図4 高電界印加下のダイヤモンドのエネルギーバンド図。衝突励起により伝導帯に電子が励起される。

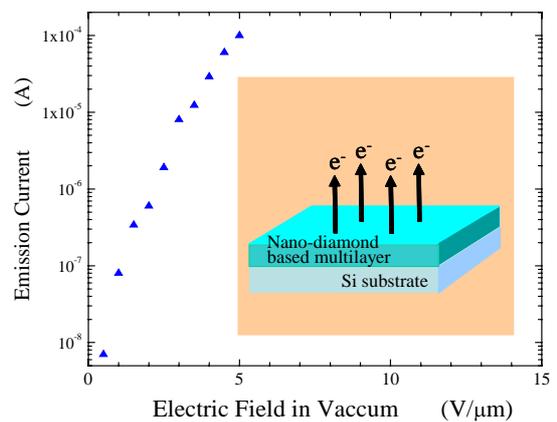


図5 ナノダイヤモンド積層薄膜からの電界放射電子放出特性。挿入図はエミッターの模式図。

### 2.4 低温合成ナノ構造ダイヤモンド薄膜からの低電界駆動電界電子放射

他方、形状効果による局所電界を増大させる従来型とは異なり、真空印加低マクロ電界で動作可能な面放出型電界放射電子放出素子も開発された。これは、ナノダイヤモンドを主体とする多層薄膜構造を有し、ガラス基板上に低温で作製可能なプロセスを適合できる電界放射電子エミッターである。図5はその典型的なデータを示している。その他、DLCや多結晶ダイヤモンド薄膜からの電界電子放射についても調べ、その機構に様々な知見を得た。

## 3. 結論

ダイオード型単結晶CVDダイヤモンド電子エミッターでは、 $\approx 10^7 \text{ V/cm}$  の高電界印加により、ほぼ100%の高電流効率で電子放出できることを実証した。この高効率の主たる原因は、ダイヤモンド中の高電界誘起電流増幅であることがMCにより示した。また、高品質ダイヤモンド薄膜を作製するプロセスを開発した。更に、低真空電界（ $\approx 5 \text{ V}/\mu\text{m}$  以下）で動作するナノダイヤモンド積層薄膜を用いた電界放射電子エミッターの低温で作製できることを示した。

### 主な発表論文

- (1) A. Hatta, S. Sonoda and T. Ito: "Electrical Properties of B-Doped Homoepitaxial Diamond Films Grown from UHP Gas Sources", *Diamond Relat. Mater.*, **8** (1999) 1470-1475.
- (2) T. Ito, M. Nishimura, M. Yokoyama, M. Irie and C.L. Wang: "Highly Efficient Electron Emitting Diode Fabricated with Single-crystalline Diamond", *Diamond Relat. Mater.*, **9** (2000) 1561-1568.
- (3) C.L. Wang, M. Irie and T. Ito: "High-Quality Homoepitaxial Diamond Films Grown at Normal Deposition Rates", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**[3A] (2001) L212-L214.
- (4) A. Hiraki: "Electron-Emitter Fabricated at Low Temperature by Diamond-Nano-Seeding Technique", *Mater. Chem. Phys.*, **72**[2] (2001) 196-200.
- (5) T. Watanabe, M. Irie, T. Teraji, T. Ito, Y. Kamakura and K. Taniguchi: "Impact Excitation of Carriers in Diamond under Extremely High Electric Fields", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40**[7B] (2001) L715-L717.