CVD ダイヤモンドからの高効率電子エミッション

伊藤利道・渡辺友勝・福本訓子

三谷諭司・寺地徳之

大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻 565 0871 大阪府吹田市山田丘 2 1

(2001 年 11 月 7 日受理)

Highly Efficient Electron Emission from Chemical-Vapor-Deposited Single-Crystalline Diamond

Toshimichi ITO, Tomokatsu WATANABE, Satoko FUKUMOTO,

Satoshi MITANI and Tokuyuki TERAJI

Department of Electrical Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University

2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565 0871

(Received November 7, 2001)

Recent developments of highly efficient electron emissions from chemical-vapor-deposited (CVD) single-crystalline diamond under high fields of $\approx 10^6$ to $\approx 10^7$ V/cm have been described in relation to those of surface structure analysis using a scanning tunneling microscope, photoemission threshold-energy measurements and Monte Carlo (MC) simulations of carrier transports under high electric fields. Photoemission data indicate that the electron affinity of as-grown CVD diamond (100) changes from negative to positive values with increasing oxygen coverages, being well reproduced by the Topping model. From MC calculations, it has been verified that valence electrons of diamond can be excited to the conduction band through impact ionization events under the high fields concerned. Very high (current) efficiencies of $\approx 100\%$ have been observed for a diode-type electron emitter having a buried electrode layer, an insulating diamond layer and a p-type diamond emission surface with a negative electron affinity. A model has been proposed for the high emission efficiency attained, based upon the impact carrier excitation process.

1. は じ め に

固体から真空中へ電子を効率よく取り出せる電界放射型電子エミッター素子 (Field Emitter Device, FED) は、実用化を目指して現在盛んに研究開発されている。微細加工技術や成長・形成方法の改善等による FED 材料への局所的高電界の印加技術の向上、あるいは炭素系新 FED 薄膜材料の開発等により、高密度の点状または線状放射源からのマクロ的にも高電流密度の電子放射が多く報告されている。このような FED 材料表面に (局所的に) 高電界を印加し電子を放射させる場合には、実用真空中における放出電子と残留ガスとの衝突によるイオン生成及びイオンスパッターの抑制、あるいは表面局所

高電界による FED 材料自体の電界蒸発の低減等の解決すべき問題がある。前者は残留ガスの存在、後者は FED 材料原子の表面結合における不安定さにその主たる原因がある。

我々は、これらの問題を回避する一つの方策として、真空中の電子の最低エネルギー位置 (真空準位 E_{vac}) とほぼ同準位に伝導帯最下端 E_c を有するワイドギャップ半導体材料のダイヤモンド²⁻⁴⁾に着目し、「真空」を「ダイヤモンド」に置換することを提案している (Fig. 1)。⁵⁾ その理由は以下の通りである。まず、FED における残留ガスの問題は、固体中では不純物の問題に置き換えられ、FED で特に問題となる陽イオンは、固体中では正孔に対応するが、正孔の質量は陽イオンに比べ格段に小さいためスパッター現象は回避されると考えられる。次に、FED における電界蒸発の主たる原因は、固体表面

E-mail: ito@pwr.eng.osaka-u.ac.jp

Fig. 1 Schematic diagrams for (a) field electron emitter and (b) diode-type diamond electron emitter.

では原子が移動できる十分な空間があること、及び、表面原子の結合数が少ないこと、であるのに対し、物理・化学的に極めて安定であるダイヤモンド電子放出素子の場合には、固体-固体界面を形成するため、原子の移動空間も制限されると共に界面原子の結合数も確保されるので十分な安定性が期待できる。さらに、ダイヤモンドは、その表面電気二重層を制御することにより負性電子親和力 (Negative Electron Affinity, NEA) 状態 ($E_c > E_{vac}$) にすることができるため²⁻⁶⁾、一旦何らかの方法でダイヤモンド伝導帯に電子を励起すれば、NEA 特性のためダイヤモンド表面から均一かつ高効率で電子を放出でき、FED に比べ、より安定で均一な電子放出面を有する電子放出源が作製できると期待される。

以下に示すように、我々はこのような概念に基づいたダイオード型ダイヤモンド素子を試作し、CVD 単結晶ダイヤモンド層に高電界印加することにより、電子を励起し、かつ NEA 表面から高効率で真空中へ放出できることを実証したので⁷⁻¹⁰⁾、関連の研究成果を含め紹介したい。

2. CVD 単結晶ダイヤモンドの特性

2.1 ダイヤモンド (100) の表面構造解析

CVD (Chemical-Vapor-Deposited) ダイヤモンド薄膜表面の微細構造は、NEA や電子放出過程に直接影響するため、その詳細を調べた¹¹⁻¹³⁾。低出力マイクロ波プラズマ (MWP) CVD 法により高圧合成 $\text{Hc}(100)$ ダイヤモンド基板上でホモエピタキシャル成長した、ホウ素ドープ *as-grown* ダイヤモンド (100) の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像には、Fig. 2 に示すように、規則構造と不明瞭構造がある。前者では $\text{C}(100): \text{H } 2 \times 1$ 構造のダイ

マール構造がダイヤモンド側へ電子が注入される場合 (Fig. 2 (a)) に観測され^{12, 13)}、C-H 構造を有するダイマール列は非占有状態の方が明瞭であった¹³⁾。一方、この STM 観測領域で行ったトンネル電流分光より、エネルギーギャップ E_g が 5.5 eV より小さく、ギャップ状態の存在が示唆される¹²⁾。超高真空中で *as-grown* 試料を低温 (≈ 200 K) アニールすると、ダイマール構造が一段と明瞭になり、得られた STM 像をフーリエ解析すると、0.25, 0.35, 0.40 及び 0.50 nm の局所的構造があることが判明した。これらの構造は、最表面炭素原子について C-H 及び C-H₂ が適当な組合せで生じた場合に対応している¹³⁾。この事実は、高速 He イオンを用いた反跳粒子検出法により明らかにされた *as-grown* CVD ダイヤモンド表面の水素量 (約 2 原子層) とも良く符合している¹⁴⁾。さらに、表面伝導層¹⁵⁾が消失するような高温 ($\approx 500 \sim 700$ K) で真空中アニールを行えば、明瞭な $2 \times 1/1 \times 2$ 構造が観測される (Fig. 2 (c))^{12, 13)}。

2.2 光電子放出特性

光電子放出特性を調べることで、NEA 特性を議論できる^{2, 6, 11, 12)}。Fig. 3 は、同様に低出力 MWPCVD 法によりホモエピタキシャル成長した後、様々な程度に酸化処理したホウ素ドープ試料における光電子電流 I_{py} の励起光エネルギー依存性を示している¹¹⁾。同図より表面酸化の進行とともにスペクトルは高エネルギー側にシフトしていることがわかる。また、*as-grown* ダイヤモンドでは、励起光閾値エネルギーがダイヤモンドの E_g (5.5 eV) 以下の 5.0 eV になっている。これは、*as-grown* 試料におけるギャップ状態の存在と NEA 性を示している。

これらのデータより閾値光エネルギーを吸着酸素量の

Fig. 2 STM images taken for an as-grown CVD diamond (100) surface: tunneling electrons of 1.2 nA flow (a) from tip to diamond (at 2.7 V) while (b) vice versa (at - 2.7 V). (c) A STM image taken from (100) surface after 2-hour annealing at ≈ 700 °C in UHV.

関数として求めると、Fig. 4 のようになる¹¹⁾。すなわち、酸素吸着によりダイヤモンド表面の電子親和力が負から正に変化し、その変化は電気双極子間の相互作用を考慮する Topping モデル¹⁶⁾により説明できる。実験値に対し理論式のフィッティングにより得られたパラメータの値、並びに、吸着水素・酸素量の絶対値¹⁴⁾を考慮することにより、酸素原子当り $\approx 0.5 e$ (e は素電荷) の電気 2 重極を構成する吸着酸素のモデル構造が提案できる¹¹⁾。

光励起電子放出過程の量子効率を求めたところ¹²⁾、閾値光エネルギー付近における量子効率は数%程度であり、NEA 特性から期待される値(少なくとも 10% 以上²³⁾)よりかなり低く、(特に表面近傍の)結晶品質の更なる

改善が必要であることが判明した。

2.3 高品質 CVD ダイヤモンドの高速成長

ダイヤモンドの優れた特性を十分に引き出すためには、高品質ダイヤモンドを作製する必要がある^{17, 18)}。最近、原子レベルで平坦な表面を有し、強いバンド端発光を呈する高品質ダイヤモンド薄膜の作製が報告されたが¹⁹⁾、成長速度が著しく小さかった。そこで我々は、成長速度を維持した状態での高品質ダイヤモンド薄膜の成長条件を探索した^{20, 21)}。その結果、成長諸条件を最適化すると、Fig. 5 に示すような、室温カソードルミネッセンス (CL) スペクトルの主構造がエキシトン発光 (235 nm) である高品質薄膜が、約 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ の成長速度で作製

Fig. 3 Excitation photon energy dependence of photoelectron currents I_{py} taken for various oxygen-chemisorbed p-type diamond (100): (a) 0.00, (b) 0.035, (c) 0.11, (d) 0.41 and (e) 0.42 ML (1 ML = 1.57×10^{15} O atoms/cm²).

Fig. 4 Dependence of threshold photon energy in eV for photoemission on amount of chemisorbed oxygen in monolayer, ML (1 ML = 1.57×10^{15} /cm²). Solid line shows fitted curve using the Topping model.

できるようになった。この値は従来値¹⁹⁾に比べ約2桁大きい値であり、高品質ダイヤモンド薄膜の高速CVD成長には、高マイクロ波出力、高メタン濃度、高基板温度、が重要であることがわかった²¹⁾。なお、このような高品質層をバッファ層として用いると、置換位置ホウ素の取込み率を向上できるとともに、(自然に形成されてしまう)ドナーの密度も低減できる等、ホウ素ドーピングエピタキシャルダイヤモンドの光学的・電気的特性が改善されることも判明した²²⁾。

3. 高効率ダイヤモンド電子放出ダイオード

3.1 素子の作製プロセス

NEA 特性を活用するダイオード型電子放出素子を、

Fig. 5 Typical cathodoluminescence spectrum taken from homoepitaxially grown high-quality diamond (100) using high-power MWPCVD apparatus.

シリコンウエハー上に成長した多結晶ダイヤモンドを用いて試作したところ、その電子放出効率は高々数%以下となり、その低エミッション効率の原因が結晶粒界や結晶粒中における電子のエネルギーの散逸であることが判明したため⁴⁾、電子放出効率を向上させるには単結晶ダイヤモンドを用いることが不可欠と結論された⁷⁾。単結晶CVDダイヤモンド薄膜を用いる場合、高温プロセスやプラズマプロセスに使用可能なマスクを開発すること、並びに、固体炭素の安定相が常温ではグラファイトであるためダイヤモンドへのイオン注入の損傷回復が容易でないこと、等への対応が必要となる²³⁾。我々は、イオン注入、追成長、水素化、及び酸化プロセスの適切な組合せにより、単結晶ダイヤモンドを用いた平面電子エミッターを試作した⁷⁻¹⁰⁾。Fig. 6に素子の概念図及び用いた作製プロセスを示す。

3.2 電子放出特性

水素プラズマ処理により、エピタキシャルダイヤモンド膜中の欠陥を補償し電子放出ダイオードの電子放出効率を向上した結果⁸⁻¹⁰⁾、Fig. 7に示すように、電流値にはほとんど無関係に駆動電流 I_d とほぼ同量の放出電子電流 I_e が得られ、ほぼ100%の電流効率 ($= I_e / I_d$) でダイヤモンドから電子を取り出せることが初めて実証された⁸⁾。このときの絶縁性ダイヤモンド層(膜厚0.6 μm)に印加された電圧は最大で1.1 kVであった。このような高効率電子放出は、後述するように、 10^7 V/cm オーダーの高電界が印加された高絶縁性ダイヤモンド領域におけるキャリアの増幅効果によって説明できる。また、結晶品質向上が高効率ダイオード型電子エミッターの安定化の鍵であると考えられる¹⁰⁾。

Fig. 6 Schematic diagrams of (A) device structure for diode-type single-crystalline diamond electron emitter and (B) its fabrication process: (a) CVD growth, (b) N^+ -implantation, (c) CVD regrowth, (d) deep N^+ -implantation, (e) electrode deposition, (f) creation of NEA surface, and (g) isolation of the electrodes.

3.3 モンテカルロ法によるキャリアの衝突励起過程の解析

上述のような高電界下ダイヤモンドにおけるキャリア輸送はこれまで報告例が殆どなかったため、モンテカルロ (MC) 法を用いて解析を行った²⁴⁾。半導体中の高エネルギーキャリアの輸送現象を解析する上で、そのエネルギーバンド構造を正確に取り入れることが不可欠であるため、まず、ダイヤモンドのエネルギーバンド構造をCohenの経験的擬ポテンシャル法により求めた後、誘電応答関数を導出し、インパクトイオン化率のエネルギー依存性を求めた。また、同時に衝突励起過程で生成される2次電子や正孔のエネルギー分布を求めた²⁴⁾。本MCシミュレーションにおけるキャリアの散乱として、音響フォノン散乱、光学フォノン散乱、電子-電子散乱及びインパクトイオン化を考慮し、インパクトイオン化係数 (キャリアが単位距離ドリフトする間に生じるインパクトイオン化の平均回数) を求めた。その結果、Fig. 8に示すように、キャリアが $1\mu\text{m}$ 走行する間に伝導帯への価電子励起が平均として1回生じるには、 $\approx 2 \times 10^6\text{ V/cm}$

Fig. 7 Driving current I_d versus emission current I_e measured for a diamond electron emitter shown in Fig. 6.

Fig. 8 Electric field dependence of impact-ionization coefficients for electrons (closed symbols) and holes (open ones) in diamond.

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正孔の方が電子よりもイオン化係数が大きいこと、それ以上の高電界領域では電子の方がより大きなイオン化係数を有すること等が明らかになった。これらはいずれも、ダイヤモンドのバンド構造に起因している²⁴⁾。

3.4 高効率電子エミッターの電子放出機構

高効率ダイオード型ダイヤモンド薄膜電子放出素子の電子放出特性を左右する要素は、ダイヤモンド薄膜の伝導帯へ電子励起とそのNEA表面への輸送、及びNEA表面からの電子放出、である¹⁰⁾。まず、後者については、

真空中では 500 Å 以下で十分安定な水素終端 NEA 表面が利用できるので、前者の検討が必要である。ダイヤモンドはその表面電荷 2 重層の制御により NEA になるということは、浅いドナー準位を有する n 型 (E_{vac} に近い E_c 近傍の伝導帯を電子が走行する) 試料を容易には形成できないことを意味している。また、FED と同様、障壁が高いためトンネル効果による伝導帯への直接のキャリア注入はその効率が頗る低い。

前節で明らかにしたように、ダイヤモンド薄膜に $\approx 2 \times 10^6$ V/cm 以上の電界が印加された場合、キャリアが 1 μm 程度走行すれば平均として 1 回程度、電界が強くなるにつれ更にその数は増えるので、高絶縁性ダイヤモンド薄膜内に相当数の電子・正孔対が形成される。FN トンネリング機構による埋込み電極層からの電子注入確率が十分小さい「強電界印加型ダイヤモンド電子エミッター」では、このキャリア増幅効果が最も重要な因子である。電子放出素子のエネルギーバンド図 (Fig. 9) に示すように、埋込み導電層から電子が高絶縁性ダイヤモンド層に注入されるよりも、むしろ正孔が表面伝導層より高絶縁性ダイヤモンド層に注入される確率が高いので、正孔が強電界印加下にある高絶縁性ダイヤモンド層に注入され、電界により十分加速された後、衝突励起により価電子帯から電子を伝導帯に励起する。すると、伝導帯に 1 つの電子及び価電子帯に 2 つの正孔が存在し、強電界により各々加速され十分なエネルギーを得ると、アバランシェ機構によりキャリア密度が増加すると考えられる。

表面 p 型伝導層 (正孔供給層) から高絶縁性ダイヤモンド層へ注入された正孔電流を I_{hole} 、同層内で新たに生成された正孔電流を J_{hole} 、電子電流を J_{elec} とすると、十分なキャリア増幅後には、 $I_{hole} \ll J_{hole}$ である。一方、正孔電流及び電子電流の連続性から、 $J_{hole} \approx J_{elec}$ となる。他方、電子放出素子の駆動電流 I_d は埋込み導電層に流れる電流であり、 $I_d = I_{hole} + J_{hole}$ であるから、 $I_d \approx J_{hole}$ となる。この時、伝導帯電子がダイヤモンド表面伝導層まで効率良く輸送されると、同層の NEA 性により、ほぼ全ての電子が同層から真空へ放出され、電子収集 (コレクター) 電極により収集されれば、 $I_e \approx J_{elec}$ となる。したがって、 $I_e \approx I_d$ より、電流放出効率 η は、 $\eta = I_e / I_d \approx 100\%$ となる。

このモデルでは、電子がダイヤモンドの伝導帯を走り、その NEA 表面から放出される間に、他の電子、正孔、フォノン、イオンや欠陥に散乱されたり、ギャップ準位にトラップされたり、あるいは正孔と結合した場合でも、キャリア増幅が十分であれば、上述の議論は有効である。実際、上述したように *as-grown* NEA 表面での量子効率が低い¹²⁾にもかかわらず、高効率電子放出効率が得られていることに注意されたい。なお、このようなキャリア増幅は、電子が埋込み導電層から僅かにダイヤモンド層へ注入される場合でも同様に成立する。また、CVD ダイヤモンド $p-i-p$ 積層構造²⁵⁾ や SiO_2 -ダイヤモンド積層構造²⁶⁾ に対し、高電界を印加することにより、CVD ダイヤモンド層に固有な EL 発光が観測されるので、高電界印加により電子励起が確実に生じることも確認される。

Fig. 9 Band-diagram model proposed for diode-type diamond electron emitter. The left side corresponds to the buried electrode layer while the right side to the p -type emission surface: the current efficiency $\eta = I_e / I_d \approx 100\%$ with driving current I_d and emission current I_e .

4. 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、電極と表面伝導層との間のダイヤモンド層に印加した 10^7 V/cm オーダーの高電界により、ほぼ 100 % の高電流効率で電子を放出できることが実証された。この高効率の主たる原因は、印加された高電界によるダイヤモンド中のキャリア増幅であることが、MC シミュレーションにより示された。更に、適切な積層構造に電界を印加することによりダイヤモンド伝導帯へ電子を励起できるので、実用レベルの電子放出ダイオードへの展開が期待される。このように基礎的技術は開拓されたが、高輝度化や安定化等はこれからの開発課題であり、電子放出ダイオード (electron emitting diode) と呼べる高効率電子放出素子^{8, 10)}の実用化を目指し、高速成膜や高品質化も含め、更なる研究が必要である。

謝 辞

本研究は、日本学術振興会未来開拓学研究推進プロジェクト「ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの開発」(No. 96 R 15401) により行われたものである。研究推進に際して、平木昭夫教授並びに八田章光助教授(高知工科大学)、小林 猛教授(大阪大学)、河野省三教授(東北大学)、龍山智栄教授(富山大学)、村上正紀教授(京都大学)、西野種夫(名誉)教授(神戸大学)をはじめとして、様々な観点からご協力頂きました関係諸氏に感謝します。

文 献

- 1) C.A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E.R. Westberg: J. Appl. Phys. **47**, 5248 (1976).
- 2) F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. van Vechten and D.E. Eastman: Phys. Rev. B **20**, 624 (1979).
- 3) M.W. Geis, N.N. Efremow, J.D. Woodhouse, M.D. McAleese, M. Maerchywka, D.G. Socker and J.F. Hochedez: IEEE Trans. Electron Devices **12**, 456 (1991).
- 4) A. Hatta, K. Ogawa, N. Eimori, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Ito and A. Hiraki: Appl. Surf. Sci. **117/118**, 592 (1997); 平木昭夫, 伊藤利道, 八田章光: 応用物理 **66**, 235 (1997).
- 5) 伊藤利道: 生産技術誌 **51**, 73 (1999).
- 6) N. Eimori, Y. Mori, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 6312 (1994).
- 7) M. Nishimura, A. Hatta and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 1011 (1998).
- 8) T. Ito, M. Nishimura and A. Hatta: Appl. Phys. Lett. **73**, 3739 (1998).
- 9) M. Nishimura, K. Ogawa, A. Hatta and T. Ito: Diamond Relat. Mater. **7**, 754 (1999).
- 10) T. Ito, M. Nishimura, M. Yokoyama, M. Irie and C.L. Wang: Diamond Relat. Mater. **9**, 1561 (2000).
- 11) M. Yokoyama and T. Ito: Appl. Surf. Sci. **162/163**, 457 (2000).
- 12) H. Murakami, M. Yokoyama, S.M. Lee and T. Ito: Appl. Surf. Sci. **175/176**, 306 (2001).
- 13) S. Fukumoto, S. Kubota, H. Murakami and T. Ito: Appl. Surf. Sci., submitted.
- 14) H. Yagi, K. Tanida, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki: Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B **18**, 318 (1996); H. Yagi, A. Hatta and T. Ito: Appl. Surf. Sci. **137**, 50 (1999).
- 15) N. Jiang, A. Hatta and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 1175 (1998); N. Jiang and T. Ito: J. Appl. Phys. **85**, 8267 (1999).
- 16) J. Topping: Proc. Roy. Soc. London A **114**, 67 (1927).
- 17) S. Sonoda, J.H. Won, H. Yagi, A. Hatta, T. Ito and A. Hiraki: Appl. Phys. Lett. **70**, 2574 (1997).
- 18) A. Hatta, S. Sonoda and T. Ito: Diamond Relat. Mater. **8**, 1470 (1999).
- 19) S. Yamanaka, H. Watanabe, S. Masai, D. Takeuchi, H. Okushi and K. Kajimura: Jpn. J. Appl. Phys. **37**, L 1129 (1998).
- 20) C.L. Wang, M. Irie and T. Ito: Diamond Relat. Mater. **9**, 1650 (2000); Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L 212 (2001).
- 21) T. Teraji, S. Mitani, C.L. Wang and T. Ito: J. Cryst. Growth, (2002) in press.
- 22) C.L. Wang, M. Irie, K. Kimura, T. Teraji and T. Ito: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 4145 (2001).
- 23) S. Endo, K. Kimura, M. Irie, C.L. Wang and T. Ito: Diamond Relat. Mater. **10**, 322 (2001).
- 24) T. Watanabe, M. Irie, T. Teraji, T. Ito, Y. Kamakura and K. Taniguchi: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L 715 (2001); Phys. Rev. B, submitted.
- 25) M. Irie, T. Teraji and T. Ito: Diamond Relat. Mater., to be published.
- 26) M. Izawa and T. Ito: in preparation.