小特集 I. 気相合成ダイヤモンド薄膜の最近の動向

ダイヤモンド表面からの電子放出
ーディスプレイへの応用を目指してー

伊藤 利道*, 八田 章光**, 平木 昭夫**

Electron Emission from Diamond Surfaces

Toshimichi ITO*, Akimitsu HATTA** and Akio HIRAKI**

Key Words Diamond, Electron Emission, Field Emission, Thin Films

高輝度ディスプレイに応用可能な電子源として開発が期待されているダイヤモンドを中心とした電子放出材料の電界放射型電子放出特性に関する研究の現状を述べ、低マクロ電界で駆動できる電子放出機構について議論するとともに、真空中に強電界を必要としない内部励起型電子放出ダイオードについても言及する。

1. はじめに

フィールドエミッションディスプレイ(Field Emission Display, FED)は、現在用いられている液晶平面表示素子が有する、輝度、視野角、色彩、応答速度や動作温度等についての様々な限界を打破できる新型平面表示素子としてその実用化が期待されている¹⁾。現在研究されているFEDは、MoやSiのいわゆるSpindt型ティップ²⁾をマトリクス化した2次元アレイから電界放射される電子を加速しスクリーン上の蛍光ピクセルに照射することにより所望の色および輝度を出す、約1 μ mスケールの集積回路システムである(図1上図)¹⁾。これらの材料の仕事関数に対応した電位障壁を、表面に印加した強電界下のトンネル効果によりそれらの固体から電子を引き出す必要がある(図2左図)が、動作電圧を低下させるためには、局所電界 E_m がマクロ(平均)電界 E に比べ大きく増大するように先鋭なティップ形状が使用されている。図3に形状効果による局所電界が増大する様子を含め(挿入図)、局所電界増大因子 $\beta(=E_m/E)$ の

形状依存性の一例を示している³⁾。因に上述のティップの曲率半径は、20 nm程度のものが用いられているが、図3に示すごとく β は局所構造に強く依存しているので各ティップを精度良く作製する必要がある、FEDの開発課題の一つとなっている。そこで、次世代のFEDでは、例えば図1下図に示すような、もっと簡素な構造で、安価なシステムが要求されている⁴⁾。このような状況下で、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン(diamond-like carbon, DLC)やカーボンナノチューブなどのような炭素系材料から比較的低いマクロ電界強度において電子放出が観測された⁴⁾。このため、これらの材料は化学的にも物理的にも安定であることもあって、現在盛んに研究が行われている。本稿ではダイヤモンドを中心として、その電子放出特性の概要を述べる。

2. ダイヤモンドからの電界放射特性

ダイヤモンド冷陰極の研究は、水素化ダイヤモンド表面が負性電子親和力(Negative Electron Affinity, NEA)⁵⁾、すなわちダイヤモンドの伝導帯最下端のエネルギー位置が真空の最低準位である真空準位より高い状態を示す(図2右図)ことが見出されて以来盛んに行われている⁶⁾。このNEA特性は、広いエネルギーギャップ(ダイヤモンドでは5.5 eV)を有する軽元素材料でしばしば観測されているが、伝導帯の最下端近傍の電子状態は反結合軌道で構成されているので、材料のNEAと安定性とは直接的には関係しない。なお、典型的な表示素

*大阪大学大学院工学研究科 (〒565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1)

Graduate School of Eng, Osaka Univ (2-1, Yamadaoka, Suita-shi Osaka 565-0871)

**高知工科大学 工学部 (〒782-8502 高知県香美郡土佐山田町 宮ノ口 185)

Kochi Univ of Technology (185, Miyanakuchi, Tosayamada-cho, Kami-gun, Kochi 782-8502)

図1 スピント型ティップ(上)およびダイヤモンド薄膜(下)を用いたフィールドエミッションディスプレイ(FED)の概念図

図2 各種電子エミッターにおける電子エネルギー状態図：真空中に強電界を印加する電界放射型(左), および NEA 特性を活用する内部励起型(右)

図3 楕円微小突起による局所電界増大因子 $\beta(=E_m/E)$ の形状依存性
横軸は楕円体の長軸長(a)/短軸長(b)
挿入図はマクロ(平均)電界 E 微小突起先端で E_m に増大される様子を示す模式図

子では、例えば蛍光スクリーンへの加速電圧が2 kVとすると、 0.1 mA/cm^2 程度のエミッション電流密度が必要であるので¹⁾、この電流密度が表示素子用電子源としての実用的な判断基準の一つの目安であるが、これを上回る炭素系電子放射データが得られ始めている⁷⁾。また、封入した表示素子の2万時間程度の耐久試験も行われている⁸⁾。

2. 1 多結晶ダイヤモンド薄膜

図4に典型的な報告例として示しているように、多結晶ダイヤモンドからの電子放出は、粒塊のサイズに反比例した放射電子電流が観測されたため、粒界の伝導性に強く依存すると考えられている⁴⁾。また、多結晶ダイヤモンド薄膜から再現性良く、安定に、しかも低い電圧(マクロ電界)で電子放出が生じるが、より高いメタン濃度で作製した膜が、より低電界において電子放出が可能であったため、ダイヤモンド膜に含まれるグラファイ

図4 電界放射型ダイヤモンド薄膜電子エミッタにおける放射電流密度の macroscale 電界依存性の典型例⁴⁾

トが電子放出に関わっている可能性が高いことが報告されている⁹⁾。最も低い閾値 macroscale 電界はナノメートルサイズの微結晶ダイヤモンドにおいて観測されている。更に、ホウ素ドーブしたダイヤモンドの閾値 macroscale 電界は高く、リンドーブした試料では少し下がり、窒素ドーブした試料の場合には 0.5 MV/m の macroscale 電界で電子放射が開始されるとの報告もある¹⁰⁾。

他方、紫外光励起により放出された光電子電流の 2 次元分布と電界放射電子電流の 2 次元分布が全く異なることが指摘されている⁹⁾。このことより、ダイヤモンド系薄膜材料の電界放射による電子放出は、膜から均一に生じるのではなく、ランダムに存在する局所的電子放出点 (エミッションサイト) から起きていることが明らかにされた。なお、表示素子として利用可能な電子源となるには、 10^8 sites/cm² 以上のエミッションサイト密度が必要であると言われている⁴⁾。

これに対し、Xu 等は、誘電体であるダイヤモンド中に形成された導電性チャネルを伝って基板から電子放出面に電子が供給されるというモデルを提案し、この導電性チャネルは、ダイヤモンド膜中に散在するグラファイト領域が連結することにより形成されると推察している¹¹⁾。また、Shovlin 等は、ダイヤモンド膜表面に薄く金を蒸着した場合の電子放出特性が、金薄膜を蒸着しない場合とほぼ同一であるという実験事実から、電子放出が表面にはあまり強く依存しない絶縁破壊による導電性チャネル形成モデルを提案している¹²⁾。さらに、Huang 等は、バンドギャップ中の欠陥準位からの電子放出の可能性を示唆している¹³⁾。

2.2 ダイヤモンドエミッタアレイ

ダイヤモンドの形状加工は容易でないが、浅野等はダイヤモンド粒子を選択的に成長させた後、イオンミリングによって先鋭なダイヤモンド錐のアレイを¹⁴⁾、岡野等はモールド法によりピラミッド型のダイヤモンドアレイ

図5 電界放射型電子エミッタにおけるダイヤモンド膜表面近傍の電位の距離依存性 (模式図)

エミッタ表面に近づくにつれ電位が急速に下がり、電界は増大する

を¹⁵⁾、それぞれ作製している。しかし、残念ながらアレイ化の基本ティップ構造がダイヤモンド膜の微細構造よりも桁違いに大きいこともあり、アレイ化のメリットは必ずしも明瞭にはならなかった。また、シリコンやモリブデンのエミッタアレイに多結晶ダイヤモンドを被覆したり¹⁶⁾、ティップの先端に単結晶ダイヤモンド粒子を成長させたりする試みも行われており¹⁷⁾、動作電圧の低下が報告されている¹⁶⁾。これらの試みは、いずれの場合も作製プロセスが複雑であるので、形状加工を必要としない、より単純な電子放出素子の作製プロセスを目指す次世代 FED (図 1 下図) の目標からは多少ずれている。

2.3 電界放射のための予備処理

ダイヤモンド薄膜や DLC 薄膜からの電界電子放射において、安定した電子放射が安定に生じるようにするため、「活性化」(“activation”), あるいは「初期化」(“initiation”) などと呼ばれる予備処理が重要であると思われ言われている。このことは、エミッションサイトが、作製したままの薄膜中に始めから存在しているとは限らず、上記の予備処理過程で形成される可能性を示している。例えば、電界印加初期には、短時間 (200 ns 程度) の真空アーク放電が発生し、微細なクレータやティップ構造が形成されるとの報告もある¹⁸⁾。

低 macroscale 電界での電子放出が膜中の導電性チャネルや欠陥によるものであるとすると、予備処理過程では表面形状変化のみに限らず膜中の構造変化も誘起されている可能性もある。sp³ が支配的なアモルファスカーボン (ta-C) 膜は、本来極めて高抵抗であるが低 macroscale 電界での電子放射が見出される場合には sp² 結合を相当量含む低抵抗膜となっている。

ダイヤモンドからの低 macroscale 電界での電子放出がダイヤモンド薄膜の微細構造等に起因する局所電界集中によるものであるとすれば、電位の空間分布は模式的に図 5 に示すように、表面近傍で急激に変化すると考えられるが、最近実測された電位分布によると、試料表面近傍に

における電界増大効果が実験的に確かめられている¹⁹⁾。

2. 4 単結晶ダイヤモンド

水素終端ホウ素ドープp型単結晶(111)ダイヤモンドの場合には、Bandis等が行った電界放出電子と光電子のエネルギー分布の同時測定により、ダイヤモンドの価電子帯の電子が強電界により直接真空ヘトンネル効果により遷移することにより電子放出されるのであって、伝導帯の電子は電子放出には関与していないことが明らかにされた²⁰⁾。誘電体材料の電界放射の場合には、通常電子放出面とは反対側の誘電体裏面に陰極電極が設けられ、真空に置かれた陽極に対して電圧が印加されるので、誘電体材料にもその誘電率に応じた電圧降下が生じる¹⁶⁾。このため、電子放出表面の電位が明瞭でなくなる問題があるので、放出電子のエネルギー分布を計測しても必ずしも機構解明には結びつかない。そこで、電界放出電子と光電子のエネルギー分布とを同時に測定すれば、後者により電子放出表面の電位が決定されるので、この問題が明瞭に解決できる。このように、Bandis等の研究方法は電子放出の機構解明に非常に有用である。

2. 5 電子放出機構

電界放射に基づく電子放出の場合には、放射電子電流密度 J は次の Fowler-Nordheim 方程式により記述される²¹⁾。

$$J = aE^2 \exp(-b\phi^{3/2}/\beta E), \quad (1)$$

ここで、 E は電界 (V/m)、 ϕ は電位障壁高さ (eV) で、 a および b は定数である。この式から、 ϕ や β を見積もると、 $\beta = 1$ とすれば、通常 ϕ が 0.4 eV 以下となり、 ϕ を数 eV 程度とすると、大きな β が必要となることが知られている。従って、非常に小さな障壁高さまたは極端な高電界が存在していることが示唆される。障壁高さが非常に小さいことはエネルギー的観点から考察すると現実的でないので、膜表面(近傍)には高電界領域が局所的に存在している可能性が強く示唆される。

局所電界増大因子の観点からは、先鋭な形状を有するカーボンナノチューブは適切な電子放射材料と考えられ、これまでに 0.8 MV/m の閾値マクロ電界が報告されている²³⁾。しかし、一見平坦に思える単結晶ダイヤモンドの場合にも、マクロ電界 50 MV/m に対し、2 GV/m 程度の局所電界の存在が示唆されているが、その原因は不明である²⁰⁾。他方、多結晶ダイヤモンド膜に比べ、遙かに平坦な表面形状を有する DLC 膜の場合でも同様な結果が報告されている¹⁸⁾。Robertson は、表面形状効果に依らない局所的強電界形成機構として、水素終端の局所的不完全性により不均一電界が生じると言うモデルを提唱している⁹⁾。

また、図 5 に示すような空間電位の距離依存性が観測されているので、表面近傍から少し離れた位置における直線の変化を試料表面まで外挿することにより得られる

電位を試料表面電位(この電圧は電界放射印加電圧の一部が絶縁性試料に分配されると考える)とし、この試料へのバイアスにより電極から注入された電子がダイヤモンドの伝導帯や不純物帯へホットエレクトロンとして励起され、表面まで効率良く輸送され表面から NEA 性や低障壁のため効率良く電子放出されるとするモデルは問題が多いことが分かる。

3. ダイヤモンド内部の電子励起に基づく電子放出

NEA 表面を利用すれば、上述のような電界放射とは異なった電子放出素子を実現できる可能性がある⁹⁾。すなわち、ダイヤモンドの伝導帯に励起された電子は表面まで輸送され、ダイヤモンド膜が電荷を帯びない程度に電荷供給が十分に行われれば、電子は自然にエネルギーの低い真空側へ放出されるので、表面近傍に強電界を印加すること無しに電子が放出され、真空の質にあまり依存しない電子放出素子を実現できると期待される。このため、幾つかの試みが行われた。

3. 1 pn 接合構造

Geis 等は、n 型ダイヤモンドから p 型ダイヤモンドへ電子注入し、p 型ダイヤモンドの NEA 表面から放出させようとした²³⁾。このため、形成が容易な p 型ダイヤモンド層に炭素のイオン注入を行うことにより、形成された注入欠陥に基づく n 型伝導層を活用した pn 接合を作製した。観測されたダイオード電流に対するエミッション電流の比(エミッション電流効率)は、0.02% 以下であったが、酸素リークの低真空下でも動作することが示された。他方、注入欠陥による n 型層の形成でなく、n 型が期待されるリンドープのホモエピタキシャルダイヤモンド層を用いて、pn 接合を作製されたが、リンドープ層が高抵抗のため、観測された放出電子電流は fA オーダーであり、エミッション効率も桁違いに悪かった²⁴⁾。このため、ダイヤモンドの pn 接合構造を用いた電子放出素子については、その後あまり研究が行われていないが、現在 n 型ダイヤモンドの研究が進展しつつあるので、高品質 n 型ダイヤモンドができれば新たな展開が期待される。

3. 2 MIS 積層構造

現状では保証できる n 型ダイヤモンド層の形成が容易でないため、筆者等は、MIS (Metal-Insulator-Semiconductor) 型構造により、ダイヤモンドの伝導帯へ電子注入できる電子放出素子の開発を行っている^{25)~29)}。ここで、M は低抵抗電極層、I はアンドープダイヤモンド、S は水素化 p 型ダイヤモンドである。I 層に必要な高電界は、M 層と S 層との間に電圧を印加することにより得ており、S 層はまた NEA 表面を有しているため、電子放出面も兼ねている。まず最初に、こ

図6 MIS ダイオード型単結晶ダイヤモンド電子エミッタの駆動電流 I_d (○), エミッション電流 I_e (●), およびエミッション効率 I_e/I_d (+) の駆動電圧 V_d 依存性
挿入図は素子の概念図

のような素子構造の作製が容易なシリコン基板上へ形成した多結晶ダイヤモンド膜を用いて特性を調べた²⁵⁾。その結果、エミッション効率は最大でも2%程度であり、放出電流もnAオーダー程度であった。類似構造の素子から、ダイヤモンドに特徴的な欠陥によるバンドAと呼ばれる発光が電圧印加により観測されたため、電子励起は行われているが、励起された電子が表面に到達するまでに伝導帯より低エネルギーのギャップ中準位へ落下していることが、低エミッション効率の原因と考えられた²⁶⁾。そこで、結晶品質が現在最も良いと考えられているホモエピタキシャル単結晶ダイヤモンドを用いて図6の挿入図のようなMIS構造素子を作製した²⁷⁾。ここで、M層はイオン注入と追成長技術を連結させて、埋もれた低抵抗層を形成した。得られたエミッション効率は、最も良い場合には100%に達するものが得られている(図6)²⁸⁾。まだ、放出電流は $0.2\mu\text{A}$ 、電流密度は $20\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 程度と少ないので、今後更に安定性共々向上させる必要があるが、 $10^9\text{V}/\text{m}$ オーダーの強電界に耐え得るダイヤモンドならではの電子放出ダイオード(Electron Emitting Diode, EED)への展開も期待できる²⁹⁾。

4. まとめ

ダイヤモンド薄膜を中心とした炭素系材料からの電子放出について現状を述べた。電界放射型の場合に観測される低マクロ電界における電子放出の原因はあらゆる場合について解明された訳ではないが、少なくとも局所的

に存在している強電界による電子放射が、その主たる原因である可能性が高いことが示されている。固体表面から電子がトンネル効果により真空へ脱出する確率は、試料表面から真空側へのnmスケールの電位分布に依存している。このため、今後、走査型プローブ顕微鏡などの局所解析手法によりエミッション表面のnmスケールの3次元電位分布を明らかにするとともに、放射電子のエネルギー分布の局所的解析が行なわれれば、これらの問題は解決されるであろう。一方では、実用レベルの放出電子電流密度や耐久性を視野に入れた研究も行われるようになってきており⁷⁾、ダイヤモンド薄膜を始めとする炭素系材料からの電子放出に関する今後の研究展開が期待される。さらに、ダイヤモンドを用いた真空の質に依存しない電子放出素子の開発も興味ある課題であろう。

謝 辞

本稿に記載されたデータの一部は、日本学術振興会未来開拓学術研究推進事業に基づく「ダイヤモンドによる次世代電子エミッターの開発」プロジェクト(JSPS-RFTF 96 R 15401)により得られたものである。

(1999-5-17 受理)

文 献

- 1) J. E. Jaskie; *MRS Bulletin*, 21, (3), 59 (1996)
- 2) C. A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E. R. Westberg; *J. Appl. Phys.*, 47, 5248 (1976)

- 3) F. Rohrbach ; CERN Report, 71-5/TC-L, (1971) ; High Voltage Vacuum Insulation, ed. R. Latham (Academic Press, London, 1995)
- 4) J. Robertson ; *Diamond Films and Technol.*, **8**, 225 (1999)
- 5) F. J. Himpsel, J. A. Knapp, J. A. van Vechten and D. E. Eastman ; *Phys. Rev.*, **B 20**, 624 (1979)
- 6) 平木昭夫, 伊藤利道, 八田章光 ; 応用物理, **66**, 235 (1997) ; 八田章光, 伊藤利道, 平木昭夫 ; 応用物理, **67**, 1410 (1998)
- 7) 例えば Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 558, to be published.
- 8) R. L. Fink, L. H. Thuesen, Z. L. Tolt and Z. Yaniv ; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 558, to be published.
- 9) C. Wang, A. Garcia, D. C. Ingram, M. Lake and M. E. Kordesch ; *Electron. Lett.*, **27**, 1459 (1991)
- 10) K. Okano and K. K. Gleason ; *Electron. Lett.*, **31**, 74 (1995)
- 11) N. S. Xu, R. V. Latham and Y. Tzeng ; *Electron. Lett.*, **29**, 1596 (1993)
- 12) J. D. Shovlin and M. E. Kordesch ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 863 (1994)
- 13) Z. -H. Huang, P. H. Cutler, N. M. Miskovsky and T. E. Sullivan ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 526 (1995)
- 14) T. Asano, Y. Oobuchi and S. Katsumata ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 431 (1995)
- 15) K. Okano, K. Hoshina, M. Iida, S. Koizumi and T. Inuzuka ; *Appl. Phys. Lett.*, **64**, 2742 (1994)
- 16) J. Liu, V. V. Zhirnov, G. J. Wojak, A. F. Myers, W. B. Choi, J. Hren, S. D. Wolter, M. T. McClure, B. R. Stoner and J. T. Glass ; *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 2842 (1994)
- 17) E. I. Givargizov, V. V. Zhirnov, A. V. Kuznetsov and P. S. Plekhanov ; *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 2030 (1996)
- 18) O. Groning, O. Kuttel, P. Groning and L. Schlapbach ; *Appl. Phys. Lett.*, **71**, 2253 (1997)
- 19) 近藤利行, 長尾昌善, 後藤康仁, 辻 博司, 石川順三, 林和志, 小橋宏司 ; 第 46 回応用物理学関係連合講演会講演予行集, p. 797 (応用物理学会, 1999)
- 20) C. Bandis and B. B. Pate ; *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 366 (1996) ; *Phys. Rev. B*, **52**, 12056 (1995)
- 21) N. S. Xu ; High Voltage Vacuum Insulation, ed. R. Latham, p. 115 (Academic Press, London, 1995)
- 22) O. H. Wang, T. D. Corrigan, Y. J. Dai, R. P. H. Chang and A. R. Krauss ; *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 3308 (1997)
- 23) M. W. Geis, N. N. Efremov, J. D. Woodhouse, M. D. McAleese, M. Marywka, D. G. Socker and J. F. Hochedez ; *IEEE Trans. Electron Devices*, **12**, 456 (1991)
- 24) G. R. Brandes, C. P. Beetz, C. A. Feger and R. L. Write ; *Diamond and Related Mater.*, **4**, 586 (1995)
- 25) A. Hatta, K. Ogawa, N. Eimori, M. Deguchi, M. Kitabatake, T. Ito and A. Hiraki ; *Appl. Surf. Sci.*, **117/118**, 592 (1997)
- 26) T. Ito, K. Ogawa, N. Eimori, M. Deguchi, M. Kitabatake and A. Hatta ; *Diamond and Related Mater.*, to be published.
- 27) M. Nishimura, A. Hatta and T. Ito ; *Jpn. J. Appl. Phys.*, **37**, L 1011 (1998)
- 28) T. Ito, M. Nishimura and A. Hatta ; *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 3739 (1998)
- 29) T. Ito and M. Nishimura ; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **558**, to be published.