

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 22 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360174

研究課題名（和文） ダイヤモンド p n 接合を利用した負性電子親和力デバイスの研究開発

研究課題名（英文） Experimental research on negative electron affinity device utilizing diamond pn junctions

研究代表者

小泉 聡 (KOIZUMI SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電子材料ユニット・主幹研究員

研究者番号：90215153

研究成果の概要（和文）：負性電子親和力を利用した高効率な冷陰極の開発をダイヤモンドの pn 接合を用いて行った。水素終端の p 型ダイヤモンド表面を電子放出面として形成された pn 接合冷陰極からは最大で 7.5 %以上の電子放出効率が高い時間安定性を持って得られた。放出電子のエネルギーは p 型ダイヤモンドのフェルミ準位を基準に 4.1 eV 程度であり、pn 接合から注入された電子が伝導帯をドリフトして負性電子親和力を持つ p 型ダイヤモンド表面から放出されていることが分かった。

研究成果の概要（英文）：In this research program, a development of highly efficient cold cathode has been performed utilizing pn junction of diamond focusing on the negative electron affinity nature. The electron emission efficiency of 7.5 % was achieved from diamond pn junction cold cathode with excellent stability over time. The energy of emitted electron was about 4.1 eV above the Fermi level of p-type diamond and it convinces that the electron transported through pn junction interface into p-type diamond drifts through conduction band and emitted into vacuum easily with the help of negative electron affinity nature.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2010 年度	4,200,000	1,260,000	5,460,000
2011 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子デバイス・電子機器

キーワード：電子デバイス・集積回路・ダイヤモンド pn 接合・負性電子親和力

1. 研究開始当初の背景

(1) 接合型冷陰極

近年非常に大きなマーケットに成長したフラットパネルディスプレイ、大電力スイッチング、高周波増幅素子など省エネ社会を支えるデバイス要素技術として冷陰極開発は重要である。接合型冷陰極は、金属の先端形状

先鋭化による電界放射冷陰極と比較して安定した電子放出が得られ広い応用が期待される。一方、接合型電子源の短所は、素子に流れる電流の一部しか真空中に放出されない点で、この効率をいかに高めるかが重要である。

(2) ダイヤモンドの負性電子親和力

p 型および真性ダイヤモンドの水素終端表面が負の電子親和力を持つ (NEA:伝導帯底が真空準位よりも高いエネルギー状態にある) ことは 30 年ほど前にすでに報告されており、現在、様々な研究から確証を得るに至っている。しかし、NEA 状態を有効に活用して冷陰極に用いるにはこれらのダイヤモンドに電子を注入することが必要である。

(3) 他材料との比較

ダイヤモンド pn 接合のダイオード動作と電流注入による発光は提案者らが世界で初めて成功している[S. Koizumi *et al*, Science, **292**, 1899, (2001)]. 予備実験としてこの pn 接合構造からの電子放出を測定したところ 10^{-3} 程度と比較的高い電子放出効率が得られた。これまでに報告されている主な接合型冷陰極には、セシウム処理した GaAs、シリコンなどの pn 接合を用いた擬似的 NEA エミッター、ポーラスシリコンを用いた MIS 構造型エミッターが挙げられる。これらに比較して、予備実験から得られたデータは表面の安定性、電子放出効率共に初期値としてきわめて優れており、ダイヤモンド pn 接合エミッターの高いポテンシャルが示されている。

2. 研究の目的

本研究では pn 接合により p 型ダイヤモンドに電子を注入して真空中に放出させることで高効率な接合型電子源を作製する。安定な水素終端表面を持つダイヤモンドによる高効率で耐久性に優れた接合型冷陰極の形成を目指す。数値的目標値は以下の通りである。電子放出効率: 3%以上、デバイス動作電圧: 20V 以下、放出電流 (密度): ワンチップで $1 \mu\text{A}$ 、放出電流密度 1 mA/cm^2 。さらに NEA エミッター動作基本原理、表面処理の影響に関して実験的検証を行う。

3. 研究の方法

(1) pn 接合冷陰極の形成

マイクロプラズマ CVD により pn 積層薄膜の成長を行う。エミッター動作のために電子放出表面である p 型ダイヤモンド層を最表面とする pn 接合を形成する。このとき、下層となる n 型層の高濃度リンドーピング、厚膜化を試み素子抵抗の低減を図る。また、注入される電子の寿命を考慮して p 型層のサブミクロンオーダーの成長膜厚制御をおこなう。デバイス構造形成には反応性イオンエッチング (RIE) を用い、メサ加工により冷陰極構造を作製する。

(2) 電子放出特性の評価

超高真空プローブシステムおよび Agilent 5270B 測定器を用いて、ダイオード電流に対する電子放出電流 (真空中に設置したコレクタ電流) を測定する。このとき試料温度を室

温から数 100°C の範囲で測定を行う。測定は以下の点に着目して行う。

- ①電子放出効率の評価: $\eta = I_c/I_d$
- ②コレクタ電圧依存性: 電子放出機構の評価
- ③温度依存性: 室温~ 300°C 程度
- ④安定性: スパイクノイズ、長期安定性試験 (1000 時間オーダー)

(3) 電子放出効率の向上

主に電子放出表面の水素終端状態制御、電子の寿命に大きく影響するダイヤモンド薄膜の結晶性に着目し、電子放出効率に対する影響を調べる。

(4) 電子放出特性の環境依存性

水素終端ダイヤモンドは大気環境中において特異な表面電気伝導を示す。これは何らかの吸着物がダイヤモンド表面近傍のバンド構造に下方のベンディングを生じさせることが原因と考えられており、電子放出を阻害する因子となる。本研究では吸着物の影響とその脱離過程での挙動を電子放出特性変化から定量的に調べる。

4. 研究成果

(1) pn 接合冷陰極の形成と電子放出特性

マイクロプラズマ CVD 法により、高压合成 Ib 型 {111} 単結晶ダイヤモンド ($2 \times 2 \times 0.5 \text{ mm}^3$) 表面にリンドーピング n 型ダイヤモンド膜 ($5 \mu\text{m}$, $N_D: 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度)、ホウ素ドーピング p 型ダイヤモンド薄膜 ($0.5 \mu\text{m}$, $N_A: 1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 程度) の順に成膜を行った。直径 $250 \mu\text{m}$ のメサ加工後、n 型層 (底面)、p 型層 (メサ上) にそれぞれ Au/Ti 電極を蒸着し pn エミッターを形成した。引き続き CVD と同様の条件で水素プラズマ処理を行った。

図 1 に作製されたダイヤモンド pn 接合試料の全体像と電子放出測定回路の概略を示す。

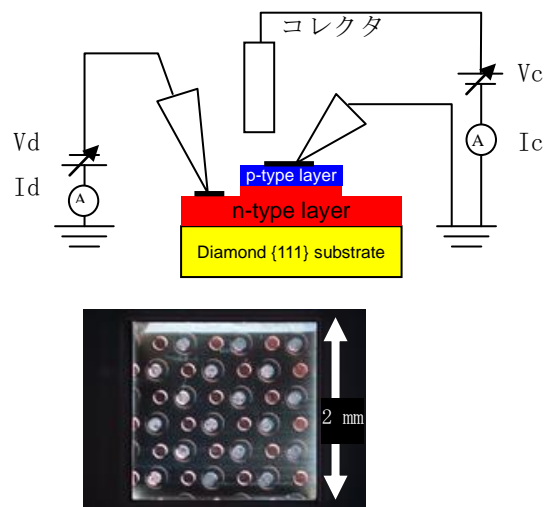


図 1. ダイヤモンド pn 接合試料と電子放出特性測定系の概略

写真中の同心円がメサ部分で中央に p 型電極が見える。電子放出はメサ上の真空中にコレクタを配置し、ダイオードを駆動することにより測定される。図 2 に pn 接合冷陰極のエミッション電流とダイオード電圧電流特性の関係を示す。試料温度は 200°C、 5×10^{-10} Torr の超高真空中で測定した。コレクタ電圧は +100 V であり、設置位置はエミッター上 0.2 mm 程度である。pn 接合の電極間距離は数 100 μm と広いためダイオード駆動に大きな電圧を要する。ダイオード電流 0.2 mA において 2.5 μA 程度のエミッション電流が測定されており、電子放出効率 (η) は 1.25 % という高い値が得られた。また、ダイオードの順方向電流が立ち上がる $V_d = -10$ V 付近からエミッション電流が観測され始める一方、ダイオード逆方向ではリーク電流が多く見られるものの電子放出は見られず、pn 接合界面からの電子注入が電子放出のトリガーになっている事が強く示唆された。なお、ダイオード逆方向の若干の電子放出電流は測定時の容量成分の影響である。プラズマ処理を行わなかった場合、効率は 0.1~0.2 % 程度であり、メサ加工、電極形成などエミッター作製時に生じた表面汚染等を除去することが重要であると考えられる。さらに大電流でダイオードを駆動した場合、最大で 180 μA の電子放出電流が得られ、電流密度は 0.5 A/cm^2 以上と目標値を大きく上回った。

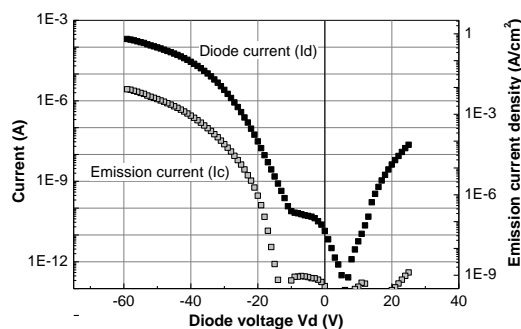


図 2. エミッション電流のダイオード電圧依存性

さらに電子放出効率の向上を目指して高品質の pn 接合を作製した。n 型ダイヤモンドの結晶完全性はリンドーピング濃度、膜厚に依存する。ここでは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 程度のドーピング濃度で膜厚 2 μm の n 型層で pn 接合を作製し、その特性を評価した。その結果、電子放出電流の絶対値は低下したものの、電子放出効率は 7.5 % 以上の値が得られ目標値の 3 % を上回った。

(2) 電子放出場所の特定と放出電子のエネルギー評価
放出電子顕微分光装置 (PEEM) を用いて電子放出像の測定を行った。その結果、想定したとおり pn 接合メサ表面の p 型ダイヤモンド

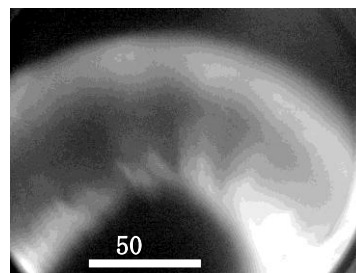


図 3. ダイヤモンド pn 接合型冷陰極からの放出電子像

表面から電子が放出されていることが分かった。図 3 は放出電子像である。p 型ダイヤモンド表面中央に電極が存在するためその部分からの電子放出はなく、放出面はドーナツ状であり、その半分ほどが結像されている。エネルギー分析の結果、放出電子のエネルギーは電子放出表面である p 型ダイヤモンドのフェルミ準位から 4 eV 程度にピークを持ち 1 eV ほどの広がりを示した。このエネルギー閾値は p 型ダイヤモンドからの光励起 2 次電子のエネルギー閾値と一致し、本 pn 接合エミッターで期待されていた通り、p 極の伝導帯に電子が注入されて放出されたことを示している。

(3) 表面吸着物の影響

ダイヤモンド pn 接合冷陰極試料を大気中に放置し水分等の吸着の影響を調べた。その結果、主に水の吸着により電子放出効率は 10^{-4} 程度に低下し、真空中での 250°C 程度の加熱により 10^{-2} 程度まで回復することが分かった。水あるいは汚染層が吸着状態において、放出電子のエネルギー分布は高エネルギー側にシフトし、脱離とともに初期状態に回復した。

(4) 電子放出の安定性試験

200°C において 1000 時間以上電子放出を継続し、放出電流の経時変化を測定した。その結果、電子放出効率 (η) は時間に対して $\eta = \eta_0 \exp(-t/\tau)$ の関数で減少し、その時定数 τ は 600 時間程度であった。これはプリミティブな試験結果としては非常に優れており、構造、動作条件最適化によりさらなる長寿命動作が期待できる。また、0.7 秒間隔程度で放出電流を測定した短時間安定性は ± 0.2 % と極めて優れていた。接合型冷陰極の本質的な高安定性特性が極めて明確に検証できた。

(5) 研究成果の発信とインパクト

ダイヤモンド pn 接合からの電子放出に関しては研究期間中に 16 件の研究発表を行った。そのうち、2009 年度および 2010 年度に合計 4 回の招待講演 (うち 2 回は基調講演) を行っており、研究成果は大きく注目された。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

- ①. Y. Garino, T. Teraji, A. Lazea and S. Koizumi, Forward tunneling current in {111}-oriented homoepitaxial diamond p-n junction、Diamond & Related Materials、査読有、21、2012、pp. 33-36
- ②. 小泉 聡、工業用ダイヤモンドの pn 接合と光電子デバイスへの応用、月刊マテリアルステージ (技術情報協会)、査読無、10 (7)、2010、pp. 66-67
- ③. Shozo Kono, Satoshi Koizumi, Images and Energy Distributions of Electrons Emitted from a Diamond pn-Junction Diode、e-Journal of Surface Science and Nanotechnology、査読有、7、2009、pp. 660-664

[学会発表] (計 16 件)

- ①. 小泉 聡、Emission current stability of diamond pn-junction cathode、NDNC 2011、2011/5/19、くにびきメッセ、島根県松江市
- ②. 小泉 聡、ダイヤモンドPN接合電子放出ダイオード、第 71 回応用物理学会学術講演会 応用電子物性分科会/薄膜・表面物理分科会シンポジウム、2010 年 9 月 14 日、長崎大学文教キャンパス (長崎県) (招待講演)
- ③. Satoshi Koizumi、An application of diamond pn junction - Electron emission from diamond pn junction -, 4th International Conference on New Diamond and Nano Carbons (NDNC2010)、2010 年 5 月 16 日、Garden Hotel Suzhou, Suzhou City (中国) (基調講演)
- ④. Satoshi Koizumi、Efficient NEA cathode operation of diamond pn junction、16th International Display workshops (IDW'09)、2009 年 12 月 10 日、宮崎県フェニックスシーガイアリゾート (宮崎県) (招待講演)
- ⑤. Satoshi Koizumi、n-Type Doping and Related Results for Opto-electronic Applications of Diamond、2009 New Diamond and Nano Carbons Conference、2009 年 6 月 8 日、Grand Traverse Resort & Spa, Traverse City, Michigan, USA (基調講演)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小泉 聡 (KOIZUMI SATOSHI)

独立行政法人物質・材料研究機構・光・電

子材料ユニット・主幹研究員

研究者番号 : 90215153

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし