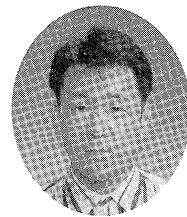


## 電極材料としてのダイヤモンド薄膜

Diamond Thin Films for Electrode Material



1963年生。1992年京大博士課程単位取得退学。電子工学専攻。現在、高知工科大学電子・光システム工学科助教授、1996年博士（工学）。

八田章光  
Akimitsu Hatta

◀キーワード：ダイヤモンド，薄膜，気相合成法，電極材料，冷陰極，電子親和力

## 1. はじめに

ダイヤモンドは電気・電子材料としてきわめて魅力的な物性を多く持っている。とくに、気相合成で得られる薄膜ダイヤモンドは電界放射型ディスプレイ（FED）などの冷陰極材料として期待されている。本稿では、薄膜ダイヤモンドの人工合成技術の現状とダイヤモンドの持つ特異な表面電子物性、さらに電子放出材料としての応用の可能性について紹介する。

## 2. ダイヤモンドの人工合成

ダイヤモンドの人工合成は1950年代に高温高压法によって成功し、現在では工業用に用いられているダイヤモンドのほとんどが高圧合成法による粉末あるいはその焼結体である。その後、1980年代に入ると気相合成法、すなわちガス原料からダイヤモンドを合成する方法が開発された。メタンを1%程度まで水素希釈した混合ガスを原料とし、マイクロ波の放電プラズマやタングステンなどの熱フィラメントによって分解・反応させる気相化学堆積法（CVD）である<sup>1)2)</sup>。気相合成法では比較的簡便な装置により高純度ダイヤモンドを合成できること、広い面積に薄膜を合成できることなどから、ダイヤモンドの工学的応用の可能性が大幅に拡大した。

気相合成法の成功以来、研究者らは手製の合成装置によって合成したダイヤモンド薄膜の物性研究を精力的に行う一方、装置メーカーが工業用のダイヤモンド薄膜合成装置の開発に取り組み、筆者らのグループでも昨年、最新の合成装置を導入した。合成方法はマイクロ波プラズマCVD法で、最大5kWの電力を用いて大面積成膜と高速成長を実現している。基板サイズは2インチ、典型的な合成条件では3 $\mu\text{m}$ /時でダイヤモンドが成長する。作製したダイヤモンド薄膜の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図1に示す。シリコンウエハー上に多結晶のダイヤモンドが成長しているのがわかる。

このような気相合成法によるダイヤモンド薄膜を工業的に実用化するうえでの問題点として、成長に必要な温度が高いために基板材料が限定されること、および成長速度が遅いために製造コストが高いことがなどあげられる。同様の装置はすでに多くの納入実績があるものの、成長速度やランニングコストの点で工業の実用化は難しく、主に研究試料の作製用に用いられているのが現状で

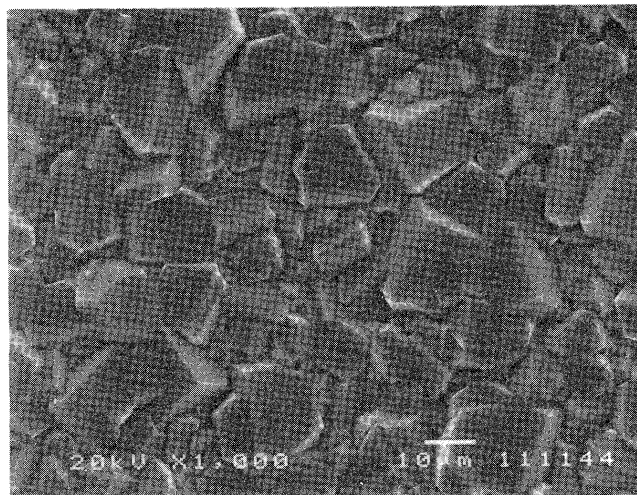


図1 気相合成ダイヤモンド薄膜のSEM写真

ある。今後さらに低コストで高速成膜の技術開発が望まれる。

## 3. 負性電子親和力

ダイヤモンドは一般に絶縁体と考えられているが、シリコンと同じ結晶構造を持った共有結合性の半導体である。バンドギャップは間接遷移で5.5eVときわめて大きいためキャリアを熱的に励起することは難しいが、不純物を導入すれば室温でも導電性を示す。天然に産出する青色ダイヤモンドはホウ素を含み、p型の半導体特性を示すことが知られており、気相合成法においても原料ガスにホウ素源のガスを混入することでp型伝導の半導体ダイヤモンドを合成することは比較的容易である。

本格的なダイヤモンドの気相合成に成功する直前の1979年、天然のダイヤモンドにおいて負性電子親和力というきわめて特異な表面物性が確認された<sup>3)</sup>。図2(a)に示すように、半導体における電子親和力とはバンド構造

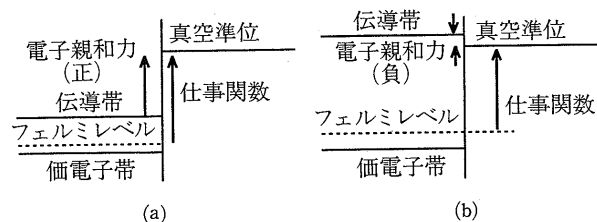


図2 半導体のバンド図

(a)通常正の電子親和力を持つ材料の場合  
(b)負性電子親和力の場合

における伝導帯の底と真空準位との差を意味している。一方、仕事関数はフェルミ準位と真空準位との差である。金属ではフェルミ準位の電子が仕事関数を乗り越えたときに真空中に放出されることから、電子の放出は仕事関数に支配される。ところが半導体ではフェルミ準位には必ずしも電子が存在するとは限らず、むしろ伝導帯の底にいる電子が放出される場合が多いことから、電子親和力が重要な意味を持つようになる。

図2(a)のように、普通の半導体材料では価電子帯の頂も伝導帯の底も真空準位からみるとはるか下方に位置し、仕事関数と電子親和力はそれほど大きくは変わらず、いずれも正の値となる。しかしダイヤモンドではバンドギャップがきわめて大きいため、図2(b)のように p 型半導体になってフェルミ準位が価電子帯に近くなった場合、伝導帯の底は真空準位に近くなりこれを越えてしまう場合がある。この状態を負性電子親和力と呼ぶ。負性電子親和力が実現されると、伝導帯に励起された電子は自分から真空中に飛び出すことになり、電子を放出しやすい状態であると考えられる。

伝導帯に励起さえすれば電子が効率よく放出されるというものの、実際には伝導帯は真空準位よりさらに上にあるので、価電子帯から伝導帯への電子の励起はきわめて難しく、また適当な n 型半導体ができていないために pn 接合で電子を注入することも容易ではない。しかし、外部から何らかのエネルギーを与えれば励起は可能であり、励起さえすれば高効率で放出されることが期待される。すなわち、紫外光で励起する光電子放出や電子線で励起する二次電子放出ではほかの材料に比べて非常に高い放出効率が得られ、放電電極として用いた場合には高い  $\gamma$  係数が期待できる。

負性電子親和力はダイヤモンドの表面が水素で覆われた場合に得られ、酸素が付着すると正の電子親和力になることがわかっている<sup>4)</sup>。図3は自立のダイヤモンド薄膜（基板を取り除いた多結晶ダイヤモンドの板）で、上面は水素で覆われた状態、側面と下面は酸素が付着した状態である。水素で覆われて負性電子親和力になった表面ではきわめて高い効率で二次電子が放出されることにより、SEM 像が明るく輝いて見える。

#### 4. ダイヤモンド薄膜の応用分野

ダイヤモンド薄膜の応用が期待される分野のうち、切削工具へのコーティングはかなり実用化が進んでいる分野の1つであるが、ダイヤモンドは鉄系材料と相性が悪く、用途はアルミ系材料やセラミックスの加工に限定される。高い熱伝導率を利用したヒートシンクや赤外から紫外の広い範囲の光学的透過性を利用した窓材も魅力的であるが、これらの応用にはバルクないしは厚板が必要であり、現在の製造コストでは実用化は難しい。

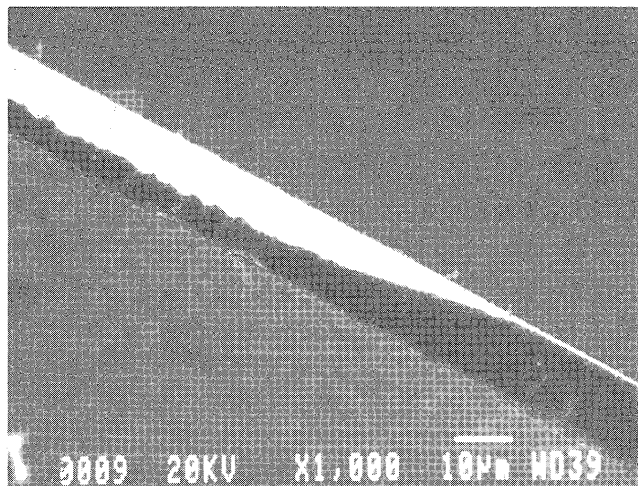


図3 ダイヤモンド自立薄膜の断面 SEM 写真  
SEM 像の明るさは、走査している入射電子線によって励起される二次電子放出の強度を反映している。表面処理によって上面は負性電子親和力、下面と側面は正の電子親和力となり、 $\gamma$  係数の違いから二次電子像の明るさが大きく異なっている。

電子材料としては半導体として電力用デバイスや将来の超高速デバイス材料と期待されているが、高品質な単結晶成長技術の開発が必要である。現時点で実用化に近い応用分野は、表面弾性波を利用したマイクロ波フィルター素子（SAW フィルター）の材料や高温高压などの特殊環境下で使用できる各種センサーデバイスの材料である。

以上、述べた応用分野は主にダイヤモンドのバルクの物性を用いているため、製造コストが重要な課題となる。これに対し、ダイヤモンドの表面物性に注目した応用研究が最近とくに目立つようになってきた。1つはダイヤモンド表面の化学的不活性とドーピングによる低抵抗の導電性に着目して、電解液用の電極として利用しようとする試みである。もう1つは先に述べた負性電子親和力を利用して高性能の電子放出素子や冷陰極を実現しようとするものである。液晶に代わる薄型ディスプレイとして PDP, LED, EL などと並んで FED が注目され、その鍵を握る冷陰極の開発が課題となっているなかで、ダイヤモンドやその他の炭素系新材料は高効率で安定な電子放出材料として期待されている<sup>5)</sup>。

さて、水素で処理して負性電子親和力となったダイヤモンド表面は非常に大きな  $\gamma$  係数を持つことから、放電電極や放電容器の材料としても魅力的である。ダイヤモンドを導体（半導体）として用いれば放電電極として、一方、絶縁体としては現在 PDP の放電セルに用いられている MgO に代わるコーティング材料となる可能性がある。

これらの応用では表面物性がとくに重要であり、必ず

しも厚い膜を要としないため、現在の成膜技術でも十分に実用化できる分野を見いだせる可能性がある。

### 5. おわりに

以上述べたように、ダイヤモンドは放電電極の材料として大変興味深いですが、実際に電極材料として用いた場合の放電の特性や $\gamma$ 係数の評価はこれまでほとんど報告されていない。ダイヤモンド表面に関する最近の研究成果をいかしてこれらの実用分野の開拓が望まれる。

なお、図3のSEM写真は筆者が大阪大学在職中に得られた成果である。関係各位に感謝の意を表す。

### 参考文献

- (1) S. Matsumoto, Y. Sato, M. Tsutsumi and N. Setaka : "Growth of diamond particles from methane-hydrogen gas", J. Materials Sci., 17, pp.3106-3112 (1982)
- (2) M. Kamo, Y. Sato, S. Matsumoto and N. Setaka : "Diamond Synthesis from Gas Phase in Microwave Plasma", J. Crystal Growth, 62, pp.642-644 (1983)
- (3) F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. van Vechten, D.E. Eastman : "Quantum photoyield of diamond (111)-A stable negative-affinity emitter", Phys. Rev., B20, pp.624-627 (1979)
- (4) 八田章光, 伊藤利道, 平木昭夫 : 「半導体ダイヤモンド薄膜を用いた電子エミッタ」, 電学論A, 117, pp.233-238 (1997)
- (5) 八田章光, 伊藤利道, 平木昭夫 : 「ダイヤモンド薄膜を用いた電子エミッタ」, 応用物理, 67, pp.1410-1413 (1998)

## 書籍注文書

◆この注文書にご記入のうえ、FAX または郵便でお送り下さい。

書 籍 名	本体価格	注文数	ご購入金額
		冊	円
		冊	円
		冊	円
		冊	円
		冊	円
		冊	円
		冊	円

※お支払いは送本時同封の振替用紙をお願いします。

# FAX 03-5294-0102

(社)照明学会 事務局 〒101-0048 東京都千代田区神田司町2-8-4 電話 03(5294)0101

◆フリガナ お名前	会員No.
◆送付先 (自宅・勤務先) いずれかに○印をつけてください。	
_____	
TEL _____	
FAX _____	