

■資料■特集 ナノテクに託す未来の光源（電極材料）

電極材料ダイヤモンド薄膜

Diamond Films for Electrodes



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)。

正会員 八 田 章 光
Akimitsu Hatta

◀キーワード：ダイヤモンド，電極材料，ナノテクノロジー，微小電子源，
負性電子親和力，熱伝導率

1. はじめに

カーボンナノチューブを代表として新しい炭素系素材の研究が非常に活発である¹⁾。炭素(C)という元素の興味深いところは、図1のように sp^3 混成軌道と呼ばれる電子状態によって立体構造の化学結合を形成したり、 sp^2 混成軌道では平面構造、 sp 混成軌道では直線構造となったり、化学的な結合の様態がバラエティーに富んでいるという点である。その結果、極めて絶縁性に優れたダイヤモンドから、良導体のグラファイト、これらと類似したアモルファス材料など、物理的、電気的、化学的にも変化に富んだ材料が形成される。さらに有機物の骨格でもあり、地球上に無機、有機材料として豊富に存在する元素である。炭素はナノメートルサイズのさまざまな物質を形成することがわかってきて、ナノテクノロジーを支える材料の主役となっている。

炭素の安定な形態としてダイヤモンドが良く知られている。現在研磨などの工業用途に用いられるダイヤモンドは、ほとんどが高压合成ダイヤモンドやその焼結体であるが、1980年代に日本の無機材質研究所（当時）はガス原料からダイヤモンドを成長させる、いわゆるダイヤモンドの気相成長に成功した²⁾。放電プラズマや熱フィラメントによって化学反応を誘起し、メタンなど炭素を含んだ原料ガスを分解して、薄膜状のダイヤモンドをコーティングすることができる。高温高压合成法に比べて簡易な装置で合成できることや、ガス純度を上げることで高純度ダイヤモンドが合成できることなど、メリットは多いものの、成長速度が遅いために製造コストが高く、切削工具へのコーティングなどの工業的応用は必ずしも進んでいない。半導体や放熱材などの電子材料や光

学材料など、より付加価値の高い応用分野の開拓と合成コストの低下が望まれる。

本稿ではダイヤモンドの電極材料への応用を取り上げる。ダイヤモンドは主に二つの理由で電子を放出しやすいと考えられている。一つはダイヤモンド表面における負性電子親和力（NEA: Negative Electron Affinity）という特異な表面物性によるものであり、もう一つは、ダイヤモンドに限らず、炭素がそれ自体で絶縁性から導電性までの役割を演じ得るという特徴によるものである。ダイヤモンドと同じ sp^3 結合の中に局所的にグラファイトと同じ sp^2 結合の領域があれば、その部分だけが導電性になる。金属と金属酸化物のように、酸素など他の元素と結合することで導電性と絶縁性に振る舞う材料は非常に多いが、炭素はそれ自体で絶縁性から導電性、また半導体にもなるという面白い材料である。このため、原子レベル、ナノスケールの小さな構造であっても、しっかりと導体と絶縁体の役割を演じ分けることができる。炭素だけで、絶縁物の中に原子や分子のサイズ、すなわちナノメートルサイズの導電性や絶縁性、半導体の構造を形成できるのである。

炭素系材料の電子放出性能を活かした微小電子源の研究開発が盛んに行われ、冷陰極として電界放射型ディスプレイや平面光源への応用が期待されている。本稿ではダイヤモンドを中心に放電光源への炭素材料の応用について解説する。

2. ダイヤモンドからの電子放出

ダイヤモンドが真空中に電子を放出しやすいという要因は、NEAによるものと、炭素の微細な導電性構造によるものがある。図2のように、NEAによる電子放出は、グ

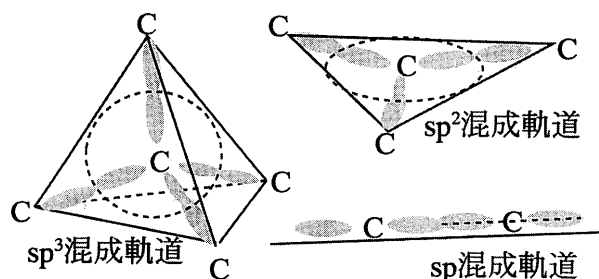


図1 炭素原子の化学結合の構造

sp^3 と呼ばれる立体構造はダイヤモンドなど、 sp^2 と呼ばれる平面構造はグラファイトを構成する。

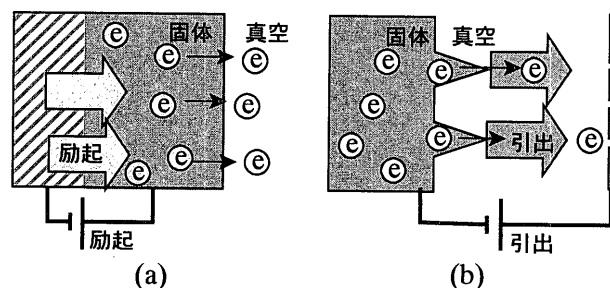


図2 固体から真空中への電子放出

通常は(b)のように強い電界で引き出すが、NEAの電子放出素子は(a)のように、励起して押し出すというイメージである。

ダイヤモンドの内部で電子を無理やり伝導帯へ押し上げて、表面では自然に放出されるという、いわば押し出す過程、一方、微細構造による電子放出は、ダイヤモンドの表面に強い電界を印加し、強電界によって電子を引き出すという、いわゆる電界電子放出の過程である。

2.1 負性電子親和力による電子放出

ダイヤモンドは一般に絶縁物と考えられているが、ワイドバンドギャップの半導体としても振る舞う。バンドギャップ（禁止帯幅）が5.5eVもあるので、通常は絶縁性であり、純粋なダイヤモンドは2000℃を越える程度に加熱しないと抵抗は下がらない。しかし、ホウ素(B)を含んだダイヤモンドはp形不純物半導体として、室温でもテスターで測定できるほどの低抵抗になる。さらに図3に示すように、ダイヤモンド表面に水素原子が付着すると（水素化、あるいは水素終端と呼ばれる状態）、表面近傍で低抵抗のp形伝導を示す³⁾。この原因は明らかではないが、水素によるp形表面伝導層だけで半導体デバイスを作製する試みも進んでいる。

さて、ダイヤモンドのNEAについては以前にも紹介したが⁴⁾、ここでは半導体としての振る舞いと合わせて簡単に説明する。半導体のバンドギャップは価電子帯と伝導帯の電子のエネルギー準位の差である。価電子帯とは、ダイヤモンドの構造を維持している共有結合の電子が二つの炭素原子間で共有されている状態である。一方、伝導帯は、共有結合の電子が励起されて結晶内を広く運動するようになった状態である。ダイヤモンドの炭素原子間の結合は非常に安定でなかなか切れない、すなわち結合電子が伝導する電子に励起されるには大きなエネルギーが必要で、それがバンドギャップが大きいということに相当する。

図4に金属や半導体のバンド構造を示す。フェルミ準位と真空準位の差を仕事関数、伝導帯の底と真空準位との差を電子親和力と呼ぶ。図4(a)のように金属ではフェルミ準位まで電子があるので、フェルミ準位から真空への

仕事関数を議論すれば良い。しかし図4(b)のように半導体では、フェルミ準位は伝導帯と価電子帯の間、すなわち禁止帯中に想定される場合が多く、フェルミ準位には実際は電子がない。そこで、実際に電子がいる場所、すなわちn形半導体なら伝導帯の底から真空へ放出する過程を考える方が意味がある。

通常の半導体では、図4(b)に示すように、仕事関数も電子親和力もそれほど違いはなく、伝導帯の底からでも価電子帯からでも、真空準位まで励起するには大きなエネルギーが必要である。しかし、図4(c)に示すように、p形の半導体ダイヤモンドでフェルミ準位が価電子帯に非常に近い場合には、価電子帯の電子を伝導帯に励起するのに必要なエネルギー、すなわちバンドギャップの5.5eVと比べて、フェルミ準位の電子を真空中に放出する仕事関数の方がむしろ小さいという状況が起きる。これがNEAである。NEAが実現すれば、伝導帯の電子は自動的に真空中に放出されることになるので、電子を放出しやすいといえる。ただし、伝導帯に励起すればとは言っても、逆に考えれば伝導帯に励起するのは真空中へ放出するよりも難しいということになる。しかし外部から何らかのエネルギーを与えることができれば、例えば紫外光で励起する光電子放出や電子線による二次電子放出などでは高い放出効率が得られる。また良いn形ダイヤモンドができればpn接合により効率よく電子をp形へ注入できる可能性がある。

ダイヤモンド表面のNEAは1979年に天然ダイヤモンドを用いた実験で確かめられた⁵⁾。NEAはダイヤモンド表面が水素で覆われた場合に得られ、水素が取れた状態や酸素が付着した場合には正の電子親和力となる。気相合成ダイヤモンドは水素で希釈した原料ガスを用いているため、成長後の表面は結果的に水素で覆われ、p形の伝導性と同時にNEAを示す。気相合成ダイヤモンドを走査型電子顕微鏡（SEM）で観察すると、NEAによる

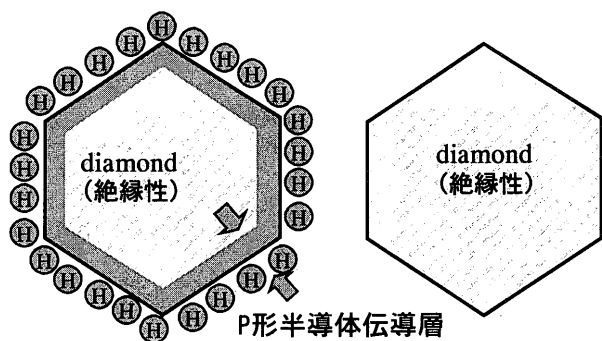


図3 中身のダイヤモンドの導電性や絶縁性とは関係なく、水素化（水素終端）されたダイヤモンド表面近傍には、低抵抗のp形電気伝導層が形成される。このとき表面の水素は原子1層程度である。

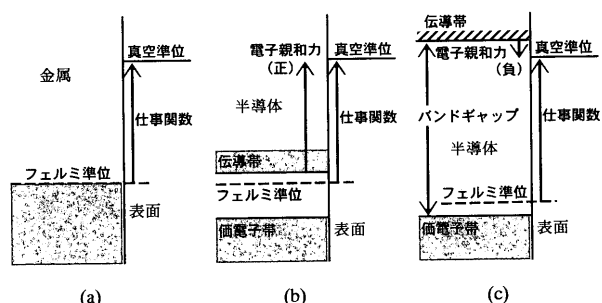


図4 金属と半導体のエネルギーバンド構造

(a)金属ではフェルミ準位まで電子が存在するので、電子放出ではフェルミ準位から真空への仕事関数を考える。(b)半導体ではフェルミ準位に電子が存在しないので、電子のいる伝導帯（底）から真空準位への励起を考える必要があり、電子親和力を定義する。(c)ワイドバンドギャップになってしかもp形でフェルミ準位が下がると、真空準位と伝導帯の上下関係が逆転することがある。このとき電子親和力は負になる。



図5 タングステン基材上に形成したダイヤモンド粒子の走査型電子顕微鏡写真
背景のタングステンに比べて非常に明るく輝いて見える。

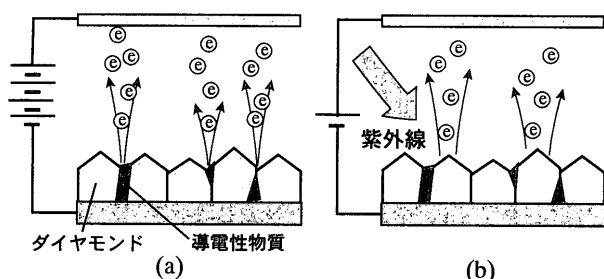


図6 電界電子放出と光電子放出の放出電流分布の違い
(a) 電界電子放出の模式図
(b) 光電子放出の放出電流分布の模式図

高い γ 係数のために他の材料に比べると際だって明るく光り輝いて映る(図5)。ダイヤモンドは電子顕微鏡の中でも輝くのである。

2.2 多結晶ダイヤモンド膜からの電界電子放出

NEAに関する研究とは別に、人工合成で得られる多結晶ダイヤモンド薄膜から再現性よく、安定に、しかも低い電界で電子放出が起きることがWangらによって見いだされた⁶⁾。通常、良質のダイヤモンドを得るには、水素に対するメタンの濃度を1%程度に下げることが必要があるが、メタン濃度をあえて3~4%の高い条件で作製した、質の悪いダイヤモンド膜の場合に低電圧での電子放出が可能であった。この結果から、膜に含まれるグラファイトなどの非ダイヤモンド成分が電子放出にかかわっているのではないかと推察される。Wangらの報告で、紫外線励起による光電子放出の分布と、強電界を印加した場合の電界電子放出の分布を比較し、両者がまったく異なることが指摘されている。図6の模式図のように、光電子放出では結晶性の優れたダイヤモンド表面でNEAが効いているが、電界電子放出が観測される領域とは異なる。

ダイヤモンドや炭素系薄膜材料からの電界電子放出では、電子は膜から均一に放出されるのではなく、図6(a)

のようにランダムに局在する放出点、いわゆる“エミッションサイト”から放出される。Xuら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放出面に電子が供給されるというモデルを提案した⁷⁾。この導電性チャネルは、ダイヤモンド中に散在する導電性のグラファイト領域などが連なって形成されると考えている。また、Shovlnらはダイヤモンド表面に薄く金蒸着した場合の電子放出特性が蒸着しない場合とほぼ同じであるという実験結果から、ダイヤモンドが絶縁破壊して導電性チャネルが形成されるというモデルを提案した⁸⁾。さらにBandisらは電界放出と光電子放出を同時に行なって、これらの電界電子放出に関しては、伝導帯の電子がNEA表面から放出されるという過程ではないということを示した⁹⁾。このように多結晶ダイヤモンド薄膜からの電界電子放出は、図6(a)のように、絶縁性のダイヤモンド中に局在する微細な導電性の構造に電界が集中するために起きると考えるべきである。

2.3 多結晶ダイヤモンド膜からの電子放出の実験

個々のエミッションサイトに限定して放出電流と駆動電圧を調べた。すなわち、図7のように先端の尖鋭なプローブを試料に近づけ、各点での局所的な電界電子放出特性を測定した¹⁰⁾。その結果、エミッションサイトには3種類あることがわかった。一つは図8の例のように大電流を放出するサイトで、後にSEM観察すると図9のようにダイヤモンド膜に穴が開いているところである。放出電流によって周辺のダイヤモンド膜が過熱し、一部で蒸発してしまっている。穴の周囲に微細な炭素らしき材料が付着し、膜が破壊した後はこれらの微細構造から電子放出しているものと推察される。もう一つの種類は、膜の破壊をとまわず、最大で1 μ A程度の電流を再現性良く放出するエミッションサイトである。膜の破壊に到らない理由は、印加した電圧範囲(~1kV/10 μ m)で

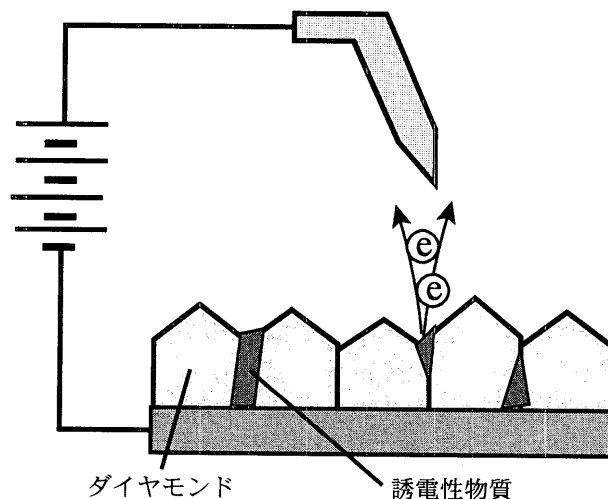


図7 尖鋭なプローブによる電界電子放出の測定
(ギャップは10 μ m)

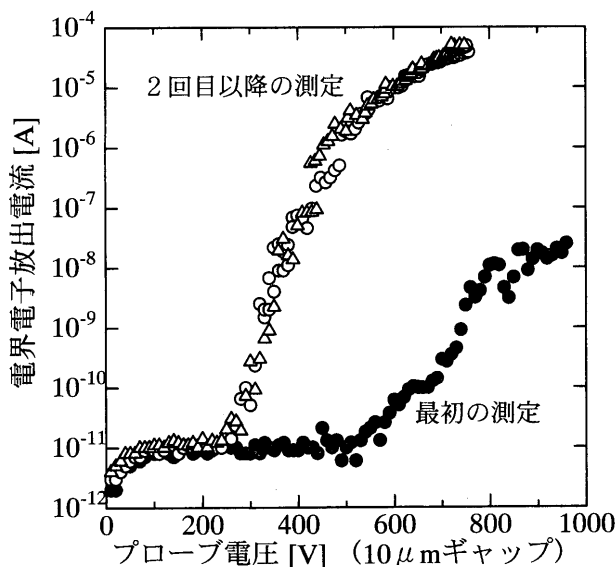


図8 多結晶ダイヤモンドからの電界電子放出の測定結果の例

一つのエミッションサイトから大きな放出電流が得られる場合、最初と2回目以降で特性が異なる。最初の測定時に膜が過熱破壊したと推測される。



図9 図8のように大きな放出電流(1μA以上)が観測された場合に見つかるダイヤモンド薄膜の穴

は破壊に到るような大電流が放出されないためと考えられる。膜が破壊するかしないかは、本質的な違いではなく、印加した電圧範囲での放出電流が、膜の過熱破壊に到るほど大きいかどうかという結果と考えられる。

三番目の種類のエミッションサイトは、はじめ電子を放出しない場所、すなわちエミッションサイトではない場所である。電界を印加してもエミッション電流が観測されない場合(検出限界1pA以下)に、プローブを膜表面に接触させて強い電圧を加え、ダイヤモンド薄膜を絶縁破壊する。この後、同じ場所でプローブを表面から離して電界を印加すると、最大で1 μA程度の電子放出が必ず観測されるようになる。すなわち、電気的な絶縁破壊によって導電性微細構造を形成すれば、必ずエミッ

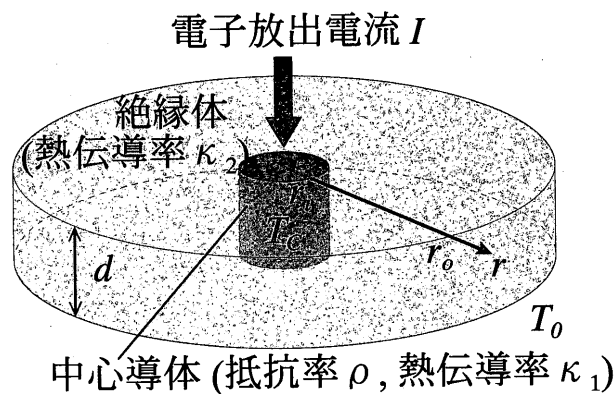


図10 絶縁物中に埋め込まれた導体の電流加熱を見積るモデル

中心導体に電流 I を流し、発生するジュール熱が外側の絶縁体を通して放散される。

ションサイトとなる。

いずれにせよ、単一のエミッションサイトから供給される電流が1 μA程度であれば、膜の破壊は観測されず、これを越えるようなエミッションが観測される場合には膜が破壊してしまう。放出電流によって微細構造が破壊されれば安定な電子放出は望めないことから、放出電流による過熱を抑制することが重要と考えられる。エミッションサイトの過熱破壊を防ぐには放出電流を制限するか、あるいは効率よく冷却するかである。

2.4 電界電子放出のモデルによる計算

多結晶ダイヤモンド膜からの電界電子放出では、一つのエミッションサイトから安定に得られる放出電流の値が約1 μA程度以下である。ここで、図10に示す軸対称1次元のモデルで電流加熱による中心導体の温度上昇を考える。半径 r_1 の導体を絶縁体中に埋め込む。中心導体に電流 I を流し、導体の抵抗加熱と導体から絶縁体への r 方向の熱伝導により温度分布を求める。導体中では断面にわたって均一な電流による発熱と径方向への熱拡散、絶縁体中では径方向への熱拡散だけを考える。軸方向への熱拡散、及び輻射については考慮しない。膜厚 d を1 μmとし、半径が膜厚の1 μmに近いところでは、実際には軸方向(基板方向)の熱拡散が効いてくると考え、境界 $r_0 = 1 \mu\text{m}$ での温度 T_0 は室温(=300K)に保たれているとする。熱伝導率、電気伝導率の温度依存性は無視して、常温における代表的な物性値を用いて計算する。

中心導体はグラファイトの代表的な電気伝導率として $250 \mu\Omega\text{m}$ 、熱伝導率としてはダイヤモンドと同じ 2000 W/Km^2 を用いる。絶縁物の熱伝導率はダイヤモンドが 2000 W/Km^2 、絶縁物として一般的な石英ガラスは3桁程度小さい。放出電流は実験結果から1 μAとし、絶縁物の熱伝導率が2, 20, 200, 2000 W/Km^2 の場合について、中心導体の半径と導体中心温度の関係を計算した結果を

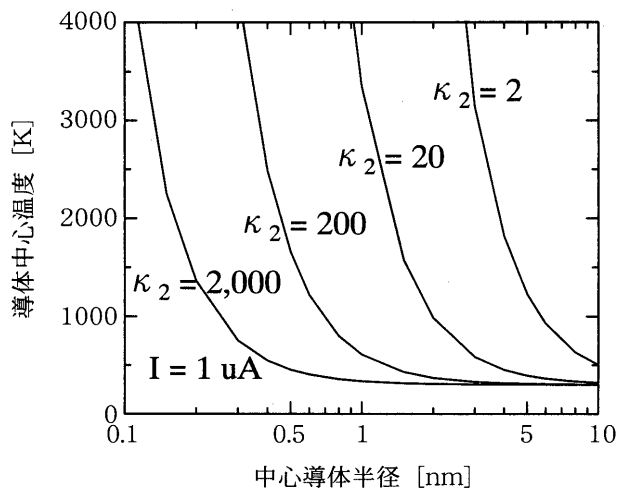


図11 図10のモデルで計算した中心導体の温度
絶縁体の熱伝導率 (κ_2) がダイヤモンドの場合は2000W/Km², 石英ガラスでは2 W/Km²程度である。

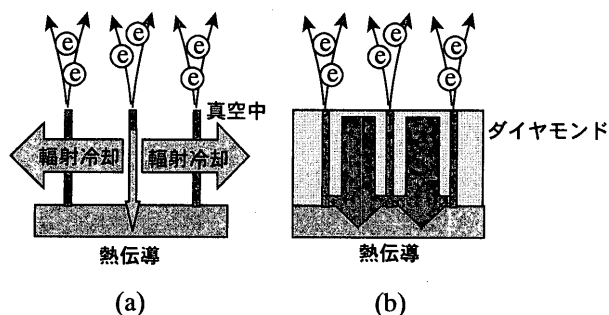


図12 電子放出時のジュール熱放散のモデル
(a)ナノチューブのように真空中ではほとんど輻射によらなければならず過熱しやすいが、(b)ダイヤモンドのような熱伝導の良い絶縁物中では効率よく冷却される。

図11に示す。中心導体の径を小さくすると抵抗が大きくなり発熱量が増加するため、導体の中心温度は急激に上昇する。絶縁材料の熱伝導率が小さい石英などの場合には、導体部の直径が約5nmであっても中心温度は2000Kを越えてしまう。2000Kを越える温度では電界放出よりも熱電子放出が支配的になると考えられ、熱電子放出が起きると放出電流が急増し、導電性構造の周辺はますます過熱して蒸発や溶融など材料の損傷を引き起こすと考えられる。一方、ダイヤモンドのように優れた熱伝導材料に囲まれている場合は、直径0.5nmまで小さくしても、中心温度を1000K以下に維持することができるため、安定な電界電子放出を維持できる。

電界電子放出は形状因子に左右される。すなわちより細い導体ほど電界集中が強く、低電圧で電子放出できる。したがってnmサイズの安定な構造を持つカーボンナノチューブは、低電圧駆動の電子源として期待できる。しかし図12(a)のように、真空中に細い導体が存在する場合には、電流による発熱はほとんど輻射によってのみ冷却されるため、導体温度は上昇してしまう。

放出電流によるジュール熱を効果的に放散するには、

図12(b)のように絶縁性が極めて高く、しかも熱伝導率が最高であるダイヤモンドによって覆われていることが理想的である。ダイヤモンドのバルク中にナノチューブのような導電性の微細構造が高密度にかつ互いに隔絶されて形成されれば、それぞれの導電性構造に強い電界集中が生じ、低電圧でも駆動可能なエミッションサイトとなる。同じ炭素原子により低抵抗の導電性微細構造と高い絶縁性、かつ優れた熱伝導性を形成し得ることが、電子放出材料としての炭素の極めて魅力的な特徴であると言える。

3. 電子放出素子としての応用

ダイヤモンドは放電電極と言うよりも、電子銃の電子源というイメージであるが、熱陰極と同様に外部からエネルギーを供給することにより、効率よく電子を供給できる電極、すなわち熱陰極とは異なったアクティブな電極という考え方もできる。電子を放射する方法としてNEAを利用する方法と、多結晶ダイヤモンド膜中の微細構造からの電界電子放出を利用する方法が考えられる。ここではこれらの性質を利用して実際に試作された電子放出素子を紹介する。

3.1 NEA を利用した電子放出素子

ダイヤモンドのNEAを利用すると、素子の内部で電子を伝導帯に励起して、表面では自動的に真空中に放出するという、まったく新しい電子放出素子を実現できる。特に放電電極としての応用を考えると、外部に引出電極を必要としない点が有利である。

NEAの電子放出素子のアイデアはGeisらによって提唱され¹¹⁾、その後同様の素子がBrandesらによって検討された¹²⁾が、期待されるような性能は発揮できなかった。筆者らはNEAによる電子放出を安定に行なうためには、NEA表面の状態を安定に維持すること、伝導帯まで電子を励起すること、さらに励起した電子を表面まで輸送することの3点が重要であることから、図13(a)および(b)のようなダイオード構造の電子放出素子を考案した¹³⁾¹⁴⁾。

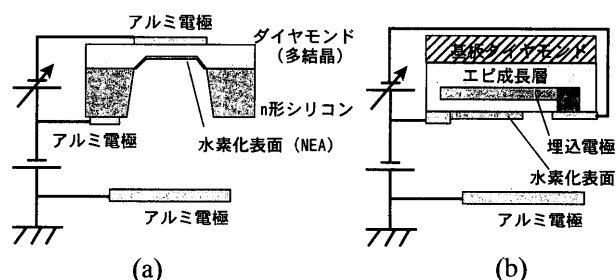


図13 ダイヤモンドのNEAを利用した電子放出素子の構造

- (a) 多結晶ダイヤモンドを用いたプロトタイプ
- (b) 単結晶ダイヤモンドを用いて放出効率100%を達成した素子

励起した電子が効率良く表面まで輸送されるには、ダイヤモンドの結晶性が非常に良いものでなければならない。筆者らは当初図13(a)のように多結晶ダイヤモンド膜を加工して用いたが、放出効率（ダイオード駆動電流に対する電子放出電流の割合）が約2%と低かった。そこで結晶粒界の問題がある多結晶ダイヤモンドでは難しいと考え、図13(b)のように単結晶のダイヤモンドを用いることにした。単結晶ダイヤモンドは、高温高压合成で得られたダイヤモンドを基板として、高純度ガスを用いてホモエピタキシャル成長させた薄膜部分を用いている。電子を伝導帯へ励起するために、イオン注入によって欠陥層を形成し、欠陥層に強電界を印加することによって励起し、表面まで輸送している。NEA 表面を形成するには一部に水素を付着させている。

内部電極と水素化した表面伝導層（NEA 放出面）の間の、絶縁性ダイヤモンドの高い抵抗のため、高い駆動電圧が必要である。ダイオード電流は駆動電圧300~400V程度から流れ始め、最大1100Vで0.2 μ A程度流れる。ダイオード電流は表面電極へは流れ込まず、ほとんどが真空中に流れ出る、すなわち放出効率がほぼ100%であることが確認され¹⁵⁾、駆動電圧1kVにおける放出電流密度は約35 μ A/cm²であった。

放電電極として電子を供給することを考えると、例えば通常のグロー放電を得るための陰極としては数~数10mA/cm²の電流密度が要求されるため、今のままでは電流密度が2桁程度足りない。電流密度を上げるには絶縁性ダイヤモンド層をより薄くして、低電圧で強電界を印加できるようにする必要がある。このような薄膜ダイオード構造の電子放出素子では、絶縁層の強電界で電子が加速され、加速電圧に近い高エネルギーの電子が放出されることがわかっている。したがって、プラズマに効率よく高エネルギー電子を注入する電極として大いに期待される。

3.2 多結晶ダイヤモンド膜による電子放出素子

電界電子放出による電子放出素子として従来スピント（Spindt）型¹⁶⁾と呼ばれる図14(a)のような素子が研究されてきた。尖鋭な先端に強い電界を印加して電界放出さ

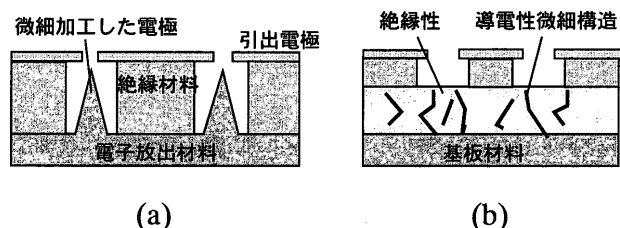


図14 材料を尖鋭に加工するスピント型の電子放出素子と材料自体の導電性微細構造を用いる電子放出素子
(a) 材料を尖鋭に加工するスピント型の電子放出素子
(b) 材料自体の導電性微細構造を用いる電子放出素子

せる方法である。尖鋭な加工プロセスが面倒なことや形状が鈍化して電子放出性能が低下することなどが課題で実用化していない。これに対してダイヤモンド薄膜を用いる利点は、図14(b)のように、膜中に自然に形成される微細な導電性構造を利用するため、尖鋭化加工が必要ないこと、また、放出電流による発熱を効果的に拡散し、微細な導電性構造を安定に維持できることなどがあげられる。

多結晶ダイヤモンドを用いて、図15に示すような引出電界印加のためのゲート電極を持つ電子放出素子を考案した¹⁷⁾。多結晶ダイヤモンドはn型シリコン基板の上にプラズマCVD法で成膜し、アルミニウムのゲート電極との間をDLC（ダイヤモンドライクカーボン）薄膜で絶縁した。ゲート電極のエッジと多結晶ダイヤモンド薄膜表面との間に電圧が印加されると、ダイヤモンド薄膜のゲートエッジに近い領域の適当なエミッションサイトから電子が放出されると期待される。

この電子放出素子の特徴は、電子放出材料も絶縁材料も同じ炭素の同素体材料であるという点である。そもそも多結晶ダイヤモンド膜からの電子放出は、同じ炭素でありながらも導電性と絶縁性、あるいは半導体性を発現し得るという、炭素の極めて特異な物性に起因するものであり、この炭素の特徴を活かしたデバイス構造といえる。

試作した電子放出素子の陰極とゲート間のI-V特性を図16に示す。I-V測定は大気中と真空中(10⁻⁸Pa)で行った。これはDLCの絶縁性が十分でなく、絶縁層のリーク電流と考えられる電流が観測されるためである。大気中で測定したI-V特性は、正負の電圧でほぼ対称的であり、印加電圧30V程度から電流が流れ始める。この電流は絶縁層のリーク電流と考えられる。一方、真空中ではゲートに正電圧を印加した場合にのみ、印加電圧30V付近から大きな電流が流れ始める。この電流は真空への電子放出と考えられる。

この素子でアノードへの引出は確認できていない。原因はDLCの絶縁性が悪いためにゲート電圧をこれ以上印加できないことや作製プロセス条件にかかわる問題であり、いずれ解決可能な課題である。ただし、このタイ

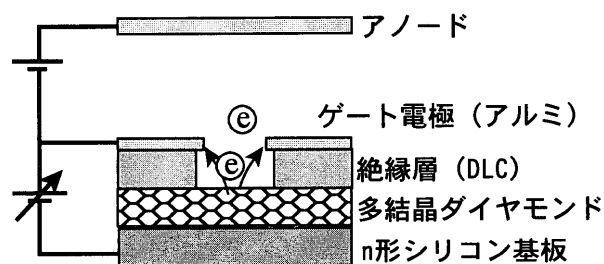


図15 ダイヤモンドの電界電子放出を利用した電子放出素子の構造

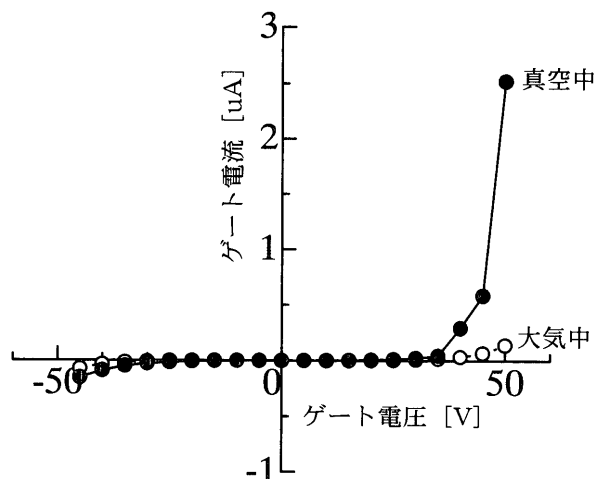


図16 図14の素子のゲート電圧—電流特性

大気中では絶縁層のリークと考えられる電流が観測されるが、真空中では電子放出と考えられる大きな電流が観測された。

プの電子放出素子は引出電極が真空中に必要であるため、ガス中での放電電極としては動作に支障がある。

4. マイクロ放電電極としてのダイヤモンド

最後に、ダイヤモンド自体を通常の冷陰極として応用する可能性を考える。電子顕微鏡観察における輝きをみれば、是非とも放電電極に応用したいところである。放電電極として用いる場合には導電性が必要だが、水素化した表面を用いる場合は表面の導電性により問題はないはずである。図17のようにシリコン上に形成したダイヤモンド薄膜を電極とするガラス放電管にアルゴン (Ar) を封入し、ネオントランスによる交流放電を行なった。結果は、特に高い γ 係数と考えられる効果、すなわち陰極降下電圧の低下などは認められなかった。放電後に SEM 観察したところ、放電前のダイヤモンドに比べて非常に暗く見えることがわかった。すなわち放電で NEA 特性や高い γ 係数は失われたのである。イオン衝撃により表面の水素が失われ、NEA 特性を示さなくなったと考えられる。

次に、イオン衝撃によって表面水素が失われても、常に再水素化されるように、ガスを水素に変更して放電を行なったが、結果は同様であった。交流放電をわずか数周期分で止めた場合でも、SEM 観察では暗くなっていた。この結果から、ダイヤモンドの NEA に着目した電極応用は困難と考えられる。おそらくイオン衝撃によりダイヤモンドの結晶構造自体が崩れ、NEA 特性が失われるものと考えられる。実際、直流放電プラズマ CVD 法でダイヤモンドを合成する場合には、基板を陽極側に設置しないとダイヤモンドは得られない。逆に高周波プラズマで駆動電極側に基板を設置すると、イオン衝撃で、結晶性の乏しいアモルファス材料が合成される。ダイヤモンド表面がイオン衝撃に弱いことが推察できる。

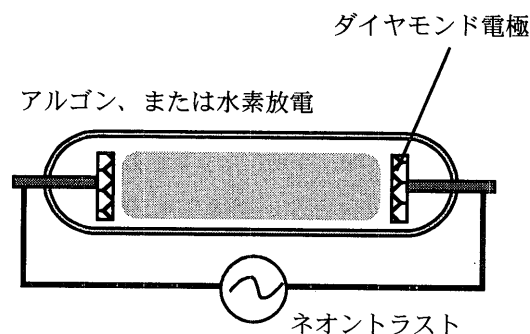


図17 ダイヤモンドの電極を用いたアルゴン、水素の放電

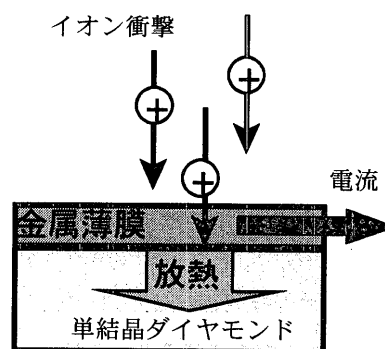


図18 原子レベルで平坦な単結晶ダイヤモンドエピタキシャル成長面に金属薄膜を蒸着した、マイクロ放電電極の構造

しかし、ダイヤモンドには NEA 以外にも魅力的な物性がたくさんある。電界電子放出においても注目した高い熱伝導率である。一般にグロー放電においては電流密度が高くなると電極の加熱が激しくなり、アーク放電に移行するが、陰極が高融点金属である場合や、熱拡散が非常に良い場合にはグローからアークへの移行が抑制される。

最近、プラズマディスプレイなどをはじめとして小さな放電(マイクロ放電¹⁸⁾)プラズマの研究が盛んに行なわれている。マイクロ放電プラズマは大気圧やそれ以上の高い圧力で、非常に小さな空間に閉じ込めた放電プラズマで、光源やプロセスに応用することが試みられている。プラズマ密度が高くなるとデバイス長、シース厚が短くなり、電極表面の起伏、凹凸など加工精度に起因する電界集中が起きやすくなる。マイクロレベルで均一な電界を得るためには、電極表面の平坦性の要求が非常に厳しくなり、通常の金属の研磨ではこの要求に応えるような平坦性は得られない。これに対してダイヤモンド表面、特に単結晶ダイヤモンドをエピタキシャル成長させた表面は原子レベル、ナノスケールで平坦な表面が実現される。

物質中で最高の熱伝導率とナノスケールの平坦性、これらの物性はマイクロ放電電極として極めて魅力的である。問題は導電性であるが、例えば図18のようにホモエピタキシャル成長処理して得られたナノスケールで平坦

な表面に、導電性を得るための薄い金属薄膜電極を成膜すれば良い。イオン衝撃は蒸着した金属薄膜内に留め、放電電流の供給も表面の薄膜金属層を利用し、電流集中による熱の拡散だけを下地のダイヤモンドに依ることにより、理想的な陰極となり得る。マイクロ放電プラズマは今後ますます研究・開発が期待される分野であり、その中でダイヤモンド電極の活躍の場が得られれば非常に面白い。

5. まとめ

ダイヤモンド薄膜の電極応用の可能性について紹介した。ダイヤモンド表面のNEAや多結晶ダイヤモンド中に形成されるナノスケールの導電性構造を応用して、高効率かつ安定、長寿命な電子放出素子が期待される。デバイスの構造やプロセスを改善し、電流密度を高くすることで、外部エネルギーにより電子を注入するというアクティブ陰極となる。一方、熱伝導率が最高で、しかも原子レベルで平坦な単結晶ダイヤモンドの成長面は、金属薄膜層をコーティングすることにより、高効率の冷陰極となる。今後、研究開発が期待されるマイクロ放電分野では特に高エネルギー密度で電子を供給する必要がある、炭素系材料の優れた物性が電極材料として活かされることを期待したい。

本稿で紹介したデータは筆者の現所属である高知工科大学、および前所属である大阪大学工学部電気工学科において得られたものである。共同研究者である平木昭夫教授(高知工科大学)、伊藤利道教授(大阪大学)、および両大学で実験に協力していただいた学生諸氏に感謝の意を表す。

参考文献

- (1) 遠藤守信, 林卓也: 始まった「炭素の世紀」, 日経サイエンス, 2002年8月号(2002).
- (2) 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).
- (3) T. Maki, S. Shikama, M. Komori, Y. Sakaguchi, K. Sakuta and T. Kobayashi: "Hydrogen Effect of Single-Crystal Diamond Surface", *Jpn. J. Appl. Phys.* 31, pp.L1446-L1449 (1992).
- (4) 八田章光: 電極材料としてのダイヤモンド薄膜, 照学誌, 83-7, pp.464-466 (1999).
- (5) F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. Van Vechten and D.E. Eastman: "Quantum Photoyield of Diamond (111)-A Stable Negative-Affinity Emitter", *Phys. Rev.*, B20, p.624 (1979).
- (6) C. Wang, A. Garcia, D.C. Ingram, M. Lake, M.E. Kordesch: "Cold Field Emission from CVD Diamond Films Observed in Emission Electron Microscopy", *Electronics Lett.*, 27p.1459 (1991).
- (7) N.S. Xu, Y. Tzeng, R.V. Ratham: "Similarities in the 'Cold' Electron Emission Characteristics of Diamond Coated Molybdenum Electrodes and Polished Bulk Graphite Surfaces", *J. Phys. D:Appl. Phys.*, 26, p.1776 (1993).
- (8) J.D. Shovlin and M.E. Kordesch: "Electron Emission from Chemical Vapor Deposited Diamond and Dielectric Breakdown", *Appl. Phys. Lett.*, 65, p.863 (1994).
- (9) C. Bandis and B.B. Pate: "Simultaneous Field Emission and Photoemission from Diamond" *Appl. Phys. Lett.*, 69, pp.366-368 (1996).
- (10) H. Inomoto, A. Hatta, K. Kawabata, T. Katoda, A. Hiraki: "Electron Field Emission from Diamond-Like Carbon Films after Dielectric Breakdown and from Diamond Films after the Activation Process", *Diamond and Related Materials*, 9, pp. 1209-1212 (2000).
- (11) M.W. Geis, N.N. Efremov, J.D. Woodhouse, M.D. McAleese, M. Marchywka, D.G. Socker, and J.F. Hochedez: "Diamond Cold Cathode", *IEEE Electron Device Lett.*, 12, p.456 (1991).
- (12) G.R. Brandes, C.P. Beetz, C.A. Feger, R.L. Wright: "Diamond Junction Cold Cathode", *Diamond and Related Materials*, 4, p. 586 (1995).
- (13) 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, 117-3, pp.233-238 (1997).
- (14) M. Nishimura, A. Hatta, and T. Ito: "Highly Efficient Electron Emission Diode of Single-Crystalline Chemical-Vapor-Deposition Diamond", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37-9A/B, pp. L1011-L1013 (1998).
- (15) T. Ito, M. Nishimura, and A. Hatta: "Highly Efficient Electron Emission from Diode-Type Plane Emitters Using Chemical-Vapor-Deposited Single-Crystalline Diamond", *Appl. Phys. Lett.*, 73-25, pp.3739-3741 (1998).
- (16) C.A. Spindt, I. Brodie, L. Humphrey and E.R. Westerberg: "Physical Properties of Thin-Film Field Emission Cathodes with Molybdenum Cones", *J. Appl. Phys.*, 47, p.5248 (1976).
- (17) A. Hatta, T. Sumitomo, H. Inomoto and A. Hiraki: "Fabrication of Electron Emitter Device Using Polycrystalline Diamond Film", *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, 11-5, pp.307-312 (2001).
- (18) S. Hashiguchi, K. Tachibana: "Gaseous Ultraviolet-Radiation Source with Electron Emitter", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40-3A, pp. L222-L224 (2001).