

11 電子放出炭素膜の実用化に関する研究

筒本隆博, 山本 晃

Application of field emission from carbon based film

Takahiro Tsutsumoto and Akira Yamamoto

In order to use carbon film for field emission display, carbon films were deposited on silicon substrate by the hot-filament method using methane-hydrogen gas, and technological problems were examined. Cobalt patterning on the silicon substrate for obtaining high field emission property resulted for low film adhesion. Gas deposition method drew thin cobalt pattern, which resulted for thin carbon film. Using large-scale deposition unit with the substrate movement mechanism, uniform carbon film could be deposited on a 4in-silicon wafer. Light emission at each cross point was observed using a pair of carbon line pattern and fluorescent line patterned screen.

キーワード：電界放出，コバルト，シリコン基板，ナノ粒子，大面積合成

1 緒 言

次世代テレビジョンとしてフラットパネルディスプレイの開発が進められている。その一候補として、電界放出型のディスプレイがあり、その表示素子を製造するための材料として室温で電子を放出する、カーボンナノチューブ(CNT)¹⁾、ダイヤモンド薄膜²⁾などの炭素材料が注目を集めている。我々も、モリブデン基板にCoを蒸着し、その上に熱フィラメント法により成膜した微細粒子状の炭素膜がCNTに匹敵する優れた電子放出特性を示すことを発見し、それをを用いたパターン発光素子の試作を行ってきた³⁾。

そこで、本研究ではこれらの成果をもとに、微細加工の可能なシリコンウエハ上への電子放出素子試作を目指し、基板材料をシリコンウエハとして、その上への炭素膜の合成の効果を調べた。

2 実 験 方 法

2.1 シリコンウエハ基板への炭素膜合成

図1にシリコンウエハ上への炭素膜の合成手順を示す。炭素膜の微細パターンを形成させることを考え、当初ガスデポジション法によるCoの下地成膜を考えていた。しかしながらその上に合成した炭素膜が薄い、炭素膜が剥離するなどの問題によりコバルトの塗布法も検討した。なお、コバルトの塗布には、粒径約30 μ mのコバルト粉末を奥野製薬製の溶剤(G3-2596)に約10mass%で混合し、それをハケ塗りした。

この2方法によりシリコンウエハ上へコバルトのラインパターンを形成させ、さらにその上に熱フィラメント法により炭素膜を形成させた。そのときの合成条件を表1に示す。

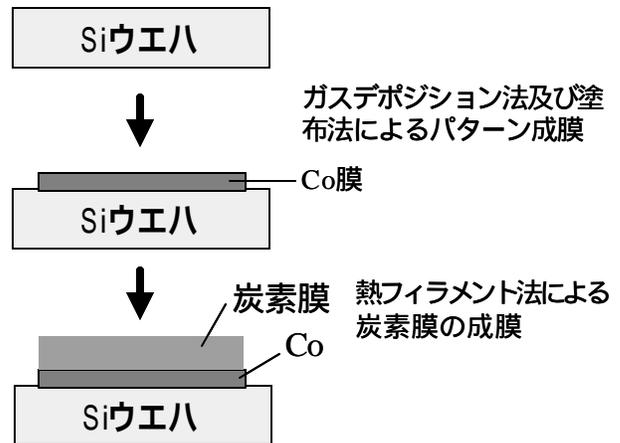


図1 炭素膜のラインパターン成膜の方法

表1 炭素膜の合成条件

基 板	シリコンウエハ(20 × 20 × 0.5mm)
反応ガス	H ₂ -10%CH ₄ ,30 Torr
フィラメント温度	約2600
基板温度	900
合成時間	5~10分
下地Co成膜	ガスデポジション法 塗布法

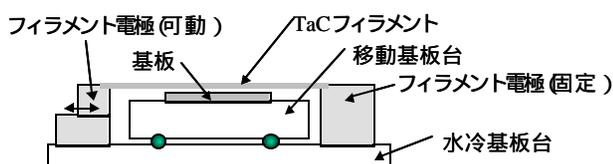
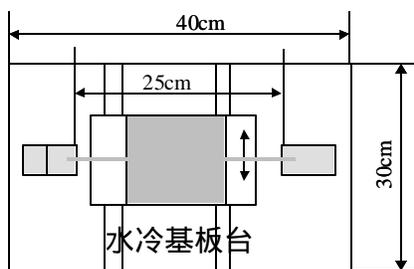


図2 大面積合成のための基板台，フィラメントユニットの構造

表2 大面積基板への合成条件

基板	4インチシリコンウエハ
気化溶液	$H_3BO_3/CH_3OH/CH_3COCH_3$ = 0.1 30 90
キャリアガス	H_2
ガス流量 (バルブ付 : それ以外)	68:300 SCCM
フィラメント温度	2350
基板温度	710~870
合成時間	18時間40分

2.2 大面積基板への合成

当初20cm×20cmの面積の基板への炭素膜合成を考えたが、シリコンウエハに炭素膜を合成することを考え実用上の第一ステップとして4インチシリコンウエハへの合成を目指すこととした。そのため、まずフィラメント長さをそれまでの15cmから25cmへと伸ばすための電極機構と、基板を横移動させる機構⁴⁾を併せ持った図2のようなユニットを設計製作した。

このユニットを真空チャンパー内に設置して、直径4インチのシリコンウエハへの炭素膜の合成を行った。

なお、ここで、炭素膜としては合成の均一性評価を目視でできるダイヤモンド薄膜の合成条件を用いた。合成条件を表2に示す。

2.3 マトリクス発光実験

シリコンウエハ上の炭素膜とITO透明導電膜上の蛍光膜をライン状にパターン化し、それを直交に対向させ

配置し、両端に電圧を印加することにより、お互いのラインの交差点での発光の様子を観察した。炭素膜の下地であるコバルト膜は前述した塗布法によりライン状に形成し、蛍光粉末はスピンドクターによりコーティングし、それを450℃で焼成した後不要な部分を擦り取ってラインの形成を行った。

このようにして形成した炭素膜、発光板を直交配置して、0.7mmのスペーサーをいれて対向させ、電圧を印加して、その発光の様子を観察した。

3 実験結果と考察

3.1 シリコンウエハ基板への炭素膜合成

図3にシリコンウエハ上に合成した炭素膜の様子を示す。これより、図3(a)の下地のコバルト層をガスデポジション法により描画したものは、膜が薄く、一部剥離していることがわかる。基板に振動を与えると簡単に剥離した。一方、図3(b)の塗布法によりコバルト層を描画したものは、炭素膜も厚く密着性も(a)ほど悪くなかった。(b)の炭素膜は銀ペーストにより配線することにより、電子放出による発光実験に用いることができた。

(a)の炭素膜が薄かったのは、ガスデポによる下地コバルト層が薄いのが原因であると考えられ、塗布法による方法が簡易に厚いコバルト層を形成できることがわかった。

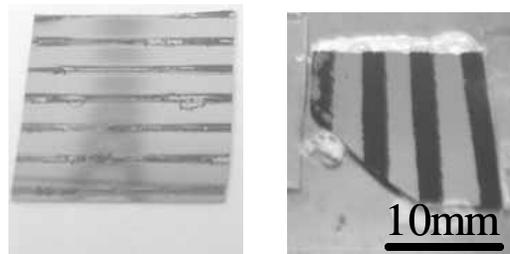


図3 シリコンウエハ上に合成した炭素膜，下地はコバルトで(a) ガスデポジション法，(b) 塗布法によりライン描画

3.2 大面積基板への合成

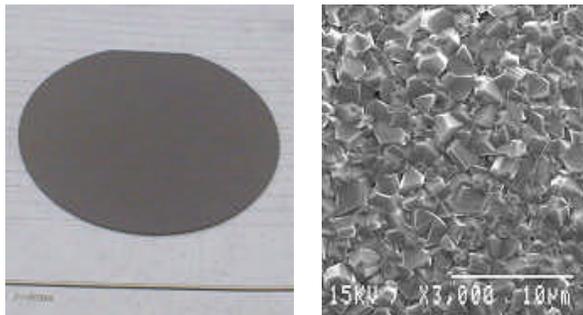
図4に試作した大面積基板への合成ユニットを示す。

電極、基板台の下の基台は銅製で、下部には水冷の銅パイプがはんだ付けされ、基板を冷却している。その台を通して、電極、基板台を冷却する構造になっている。また、基台の下には基板台を移動させるためのモ

ーターがあり、プーリーを介してワイヤーで基板台と結び付けられている。



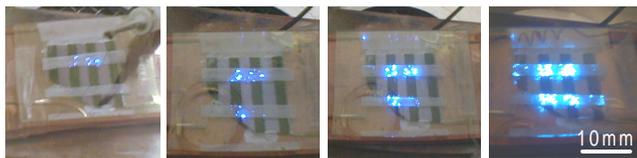
図4 試作した大面積基板合成用ユニット。4インチのシリコンウエハがのっている。



(a) (b)

図5 炭素膜を合成した4インチシリコンウエハ (a) とその表面のSEM写真(b)

図5に炭素膜合成後の4インチシリコンウエハの概観(a)とその表面のSEM写真(b)を示す。目視では全面に均一に成膜されている。また、図5(b)より、膜表面にはきれいなダイヤモンドのファセット面が現れ、相晶も少なく、比較的高品質なダイヤモンドの多結晶体であることがわかる。



~300V ~400V ~500V ~600V
印加電圧

図6 ラインパターン状の炭素膜，蛍光板を交差させ対向配置し，電圧印加したときの交差点での発光の様子

3.3 マトリクス発光

図6にラインパターン状の炭素膜，蛍光板を直交させ対向配置し，電圧印加したときの交差点での発光の様子を示す。印加電圧が500V以上になると，交差点がかなり明るくなった。ITO透明導電膜自体をラインパターン状にして，炭素膜，蛍光板の各ラインに電極を配置することで，各マトリクスの独立発光も可能であると考えられる。

4 結 言

実用上の観点からシリコンウエハへの炭素膜の合成を検討し，以下の知見を得た。

- (1) コバルトを下地膜としてシリコンウエハ上へ炭素膜を合成すると，密着性が低い。
- (2) コバルト下地膜の処理は，塗布法の方がガスデポジション法より容易に厚い炭素膜が形成できる。
- (3) 25cmのフィラメント長さの大面積合成ユニットを試作し，4インチのシリコンウエハに均一にダイヤモンド薄膜を合成することができた。
- (4) ラインパターン状の炭素膜と蛍光板を直交させ対向配置し，その両端に電圧を印加させ，ラインの交差点での発光を確認した。

文 献

- 1) 上村, 余谷, 長廻: J. Vac. Soc. Jpn. 42(1999) 8, 722
- 2) K. Okano et al: Nature, 381(1996) 9, 140
- 3) 筒本, 山本: 広島県西部工技研究報告, 45(2002), 64
- 4) P. Koidl et al.: 2nd Int. Conf. on Application of Diamond films and Related Materials, edited by Yoshikawa et al. 1993, 87