

鉄基板上の炭素膜からの電子放出

山本 晃，筒本隆博

Field Emission from Carbon Films Deposited on Steel Substrate

YAMAMOTO Akira and TSUTSUMOTO Takahiro

SUS304, SS41 and SK5 were used as a low-cost substrate for the deposition of carbon film, and the soot-like films showed good field emission properties. Depositions were carried out by heating the substrates to 1000 in a hot-filament reactor under H₂-10%CH₄ at 30 Torr for 30 min. Threshold fields defined at the emission current density of 10 μA/cm² were about 2 V/μm in each substrate. Maximum emission current density, 2mA/cm², 6mA/cm², 9mA/cm², were obtained for SUS304, SS41 and SK5 at 6 V/μm, respectively. By SEM observation ball-like structures and fibers were seen.

キーワード：鉄，炭素膜，電子放出，ディスプレイ

1 緒 言

ダイヤモンドやカーボンナノチューブなどの炭素膜は、負の電子親和力（NEA）、形状効果により優れた電子放出特性が期待されることから、次世代の電子放出素子として研究が進められている^{1,2)}。ダイヤモンドの場合、基板として主としてシリコンが用いられ、マイクロ波プラズマCVD法により成膜されている。カーボンナノチューブについてはアーク放電法で製造されたカーボンナノチューブを用いてディスプレイの試作等が行われている³⁾。いずれも基板材料、原料が高価で大面積化が困難であるという問題を有している。そこで本研究では、安価で大面積化が容易な鉄鋼材料に着目し、基板材料の炭素量の違いによる炭素膜質の変化を調べるため、ステンレス鋼（SUS304）、工具鋼（SK5）、一般構造用圧延鋼材（SS41）を基板として炭素膜を合成した。

2 実験方法

使用した基板材料及びその前処理を表1に示す。通常、ダイヤモンド膜の合成の際には、核発生の起点となる傷つけ処理が必要であるが、本実験ではダイヤモンド膜の組成を崩すことにより電子放出特性の向上を図るため、傷つけ処理を行わない基板も用意して実験を行った。炭素膜の合成はTaCフィラメントを使用した熱フィラメントCVD法により行った。装置の概略を図1に合成条

件を表2に示す。これらは通常ダイヤモンド膜の合成の際に用いている装置、条件と同一であるがメタン濃度を10%と高濃度に設定して、ダイヤモンドの自形を崩し、グラファイト成分を増加させることによる電子放出特性の向上を目指した⁴⁾。電子放出特性の測定は1.0×10⁻⁵Torr以下の圧力において、銅電極上に試料を配置し、ガラススペーサ（150μm）をはさんで銅電極を対向させて行った。装置の構成を図2に示す。

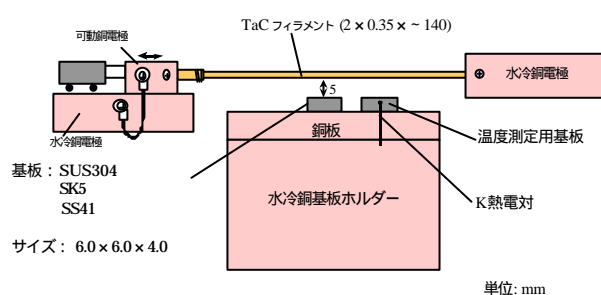


図1 熱フィラメントCVD装置

表1 基板材料

基板材料	SUS304, SK5, SS41
寸法	6 x 6 x 4t (mm)
前処理	ダイヤモンドパウダー傷つけ (メタノール中30分) (有・無)

*第14回ダイヤモンドシンポジウム（2000年11月，つくば），平成13年電気学会全国大会（2001年3月，名古屋）において一部発表

表 2 炭素膜の合成条件

基板温度	1 0 0 0
フィラメント温度	約 2 5 0 0
フィラメント - 基板距離	5 m m
反応ガス	H ₂ - CH ₄ 混合ガス
C H ₄ %	10%
ガス流量	300 S C C M
ガス圧力	30 T o r r
合成時間	3 0 分

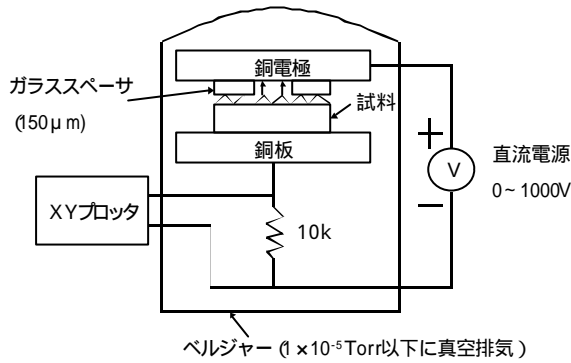


図 2 電子放出測定系

3 実験結果と考察

3.1 電子放出特性

各試料について電子放出特性を測定した結果を図 3 に示す。1 回目の測定においては、異常な大きさの放出電流が観測されるが、およそ 3 回目の測定以降は、安定した放出電流が観測された。これは炭素膜表面の不安定な構造が放電により破壊し、安定な構造のみが残るためであると考えられる。図のデータは全て 3 回目の電子放出特性をプロットしたものである。

印加電界 6 V/μm における放出電流密度は、基板が SUS 材で約 2 mA/cm²、SS 材で約 6 mA/cm²、SK 材で約 9 mA/cm² であった。この結果から、基板の炭素量が多いほど電流密度が高いとも考えられるが、実際には試料によるばらつきが大きく、必ずしもその関係は明確でなかった。放出開始電界は 10 V/μm を基準とするといずれの試料も約 2 V/μm であった。これはダイヤモンド薄膜の電子放出特性を大きく上回り、カーボンナノチューブに近い特性である。電子放出特性の比較を図 4 に示す。また傷つけ処理の有無による電子放出特性の違いは見られなかった。

図 5 に示した表面の SEM 写真によれば、いずれの試料においても微細なファイバー状の生成物が見られた。炭素膜の合成条件は、カーボンナノチューブが生成する条件と重なっていることから、ファイバー状の生成物がカーボンナノチューブである可能性もある。各試料につ

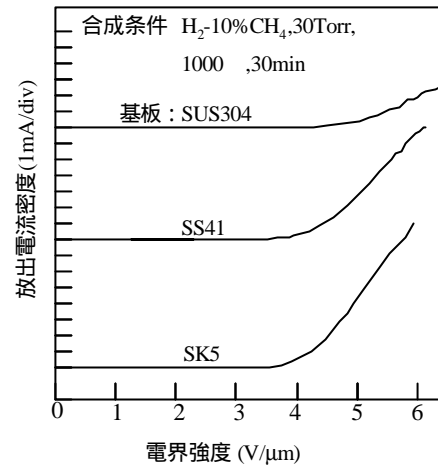


図 3 各種基板上的炭素膜の電子放出特性

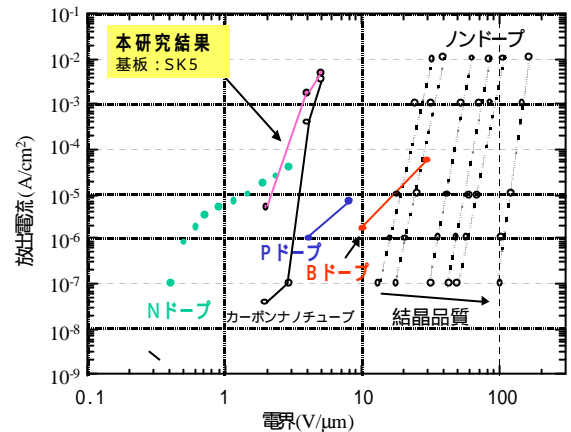


図 4 ダイヤモンド薄膜¹⁾及びカーボンナノチューブ⁵⁾と本研究における炭素膜の電子放出特性の比較

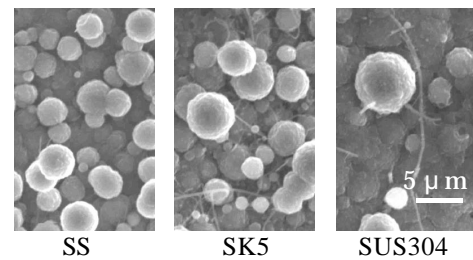


図 5 炭素膜のSEM像

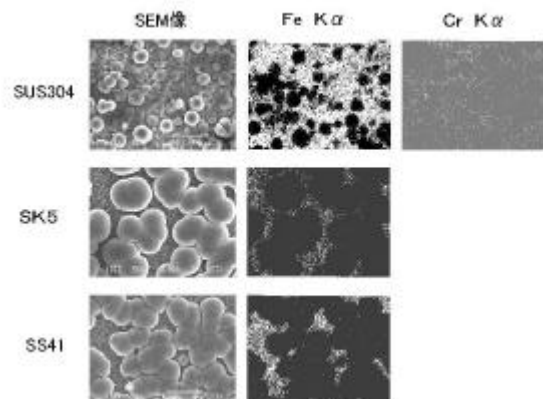


図 6 炭素膜のマッピング像

いてEDXにより鉄，クロムの元素マッピングを行った結果を図6に示した。球状の生成物表面はいずれの基板においても鉄を含まず，SUSについてはクロムも含まないことがわかる。またX線回折により分析したところダイヤモンドに起因するピークは観測されず，グラファイト及び基板のピークのみが観測されたことから，球状生成物は鉄を触媒として成長したグラファイト成分であると考えられる。この球状生成物とファイバー状生成物のいずれから電子が放出されているか確認することはできなかった。

3.2 電子放出点の観察

蛍光板を使い電子放出点の観察を行った。陽極側の電極としてITO（透明導電膜）付きのガラス板に蛍光体を塗布，乾燥，焼成した蛍光板を使用した。観察結果を図7に示す。観察は電子放出測定系のベルジャー内に炭素膜基板及び蛍光板を設置して行った。印加電圧の上昇とともに電子放出点が増大し図7右のようにほぼ炭素膜全面からの電子放出による発光が観測された。しかし電子放出点は時間とともに大きく変動し，従来の放出点が生滅すると新しい放出点が発生し，それとともに全放出電流も変化した。全放出電流の経時変化を測定したところ1時間でほぼ1/2，3時間で1/3に低下した。これは電子放出点が安定なものではなく，電子を放出することにより損耗するものであることを示している。仮にファイバー状の生成物が電子放出を担っていると仮定すると，こうした細いファイバー先端に大きな電界・電流が集中することによりファイバー自体が焼損することが考えられる。またほぼ前面に見られるボール状のグラファイトからの電子放出も考えられるが，今回の3種類の基板についてボール状グラファイトの大きさ，表面性状と電子放出特性の間には相関が見られないため，その関連は明確でない。

4 結 言

鉄鋼材料基板に炭素膜を合成し，その電子放出特性の測定並びに電子放出点の分布を観察し，次の結果を得た。

- (1) 印加電界 $6 \text{ V}/\mu\text{m}$ における炭素膜の放出電流密度は基板がSUS材で約 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ ，SS材で約 $6\text{mA}/\text{cm}^2$ ，SK材で約 $9\text{mA}/\text{cm}^2$ であった。また $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を基準とする放出開始電界は，いずれの試料も約 $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ であった
- (2) 電子放出点は炭素膜のほぼ全面に分布するが，時間とともに放出点，全放出電流が変動し，電圧印加後3時間でほぼ1/3となった。
- (3) 鉄鋼材料は電子放出特性の良い炭素膜を得るための基板として有望である。

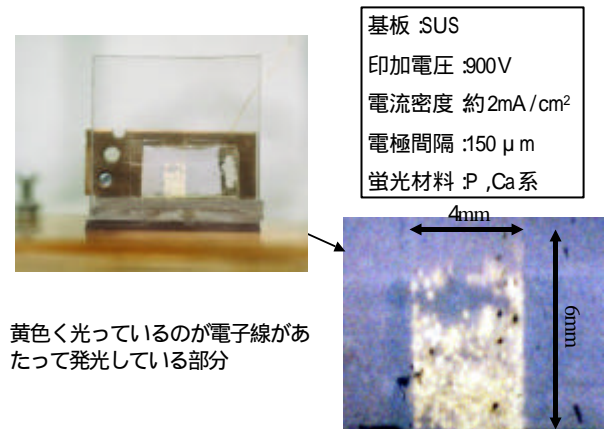


図7 電子放出点の観測結果

文 献

- 1) 伊藤利道, 八田章光, 平木昭夫:表面技術 Vol.50, No6 (1999) 494.
- 2) 齋藤弥八:NEW DIAMOND Vol.16 No.4 (2000) 25.
- 3) Y.Saito, S.Uemura and K.Hamaguchi :Jpn.J.Appl.Phys (1998) 37.
- 4) C.Wang, A.Garcia, D.C.Ingram, M.Lake and M.E.Kardech:Electron.Lett.,27 (1991) 1459.
- 5) Won Bong Choi:Jpn.J.Appl.Phys.,39 (2000) 2562.