

超硬基板に合成した炭素膜の電子放出特性

筒本隆博、山本 晃

Field Emission Properties of Carbon Films Deposited on WC-Co Substrate

TSUTSUMOTO Takahiro and YAMAMOTO Akira

Carbon films were deposited on WC-Co(K-10) substrates by the hot filament method, and field emission properties of the films were investigated with various morphology of carbon films by varying CH₄ concentration of H₂-CH₄ mixture from 3 to 10%. Emission properties were improved with increasing CH₄ concentration and H₂-10%CH₄ samples showed the lowest threshold, 2V/μm, and the highest current density, 100μA/cm² at 3V/μm. However, the repetition of field emission test degraded the emission properties. It was suggested that Co nano-particles on the substrate were electron emission sites.

キーワード：炭素膜、電子放出、超硬合金、フラットパネルディスプレイ

1 緒 言

ダイヤモンド¹⁾、カーボンナノチューブ²⁾等の炭素膜は室温で電子を放出する材料として注目されている。これらの最大の応用分野はフラットパネルディスプレイである。一方、超硬合金は優れた工具材料で、CVDダイヤモンドの耐摩耗コーティングについては、多数研究がおこなわれてきた^{3,4)}。しかし、超硬合金を基板とした、電界放出用の炭素膜の研究はこれまでほとんど行われていない。

超硬合金にはCoがバインダとして含まれている。超硬基板へのダイヤモンドコーティングでは、Coが基板の表面に現われ、黒鉛成分を析出させ、膜との密着性を低下させるとして、問題視されてきた。しかし、Coはカーボンナノチューブ生成のための触媒としても知られており⁹⁾、生成相であるダイヤモンドや黒鉛等の炭素膜の形態をうまく制御することにより、電子放出に優れた膜を合成できる可能性もある。

われわれはダイヤモンドコーティングでよく使用されている比較的Co量の低い材種であるK-10種の超硬合金基板を用い、各種の基板処理を施した後、CH₄濃度を広く変化させてダイヤモンドから非ダイヤモンドの膜質を析出させ、電子放出特性を評価した。

2 実験方法

炭素膜の合成には図1に示すようなTaCフィラメントを使用した熱フィラメントCVD法³⁾を用いた。基板材料とその前処理は、表1に示す通りである。この処理は超硬基板にダイヤモンドコーティングを行う場合の密着性改

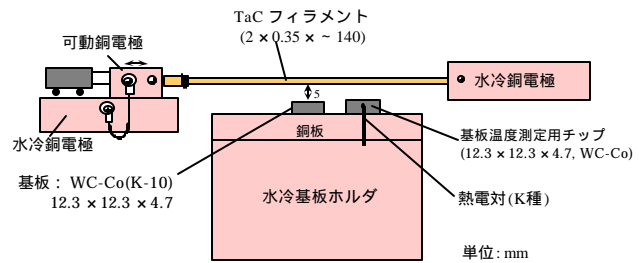


図1 炭素膜合成装置の模式図

表1 基板材料とその前処理

材 質	超硬合金 (K-10)
寸 法	12.7×12.7×4.7 (単位: mm)
処理 1	村上試薬による腐食、30分: WCの腐食
処理 2	35% H ₂ O ₂ 溶液 / 5 % H ₂ SO ₄ による腐食、10秒: Coの腐食と硫化
処理 3	約3 μmのダイヤモンド粉末のエチルアルコール懸濁液中で超音波をかける、30分

表2 炭素膜の合成条件

フィラメント温度	約2500
フィラメント-基板距離	5 mm
基板温度	900
反応ガス、圧力	H ₂ -CH ₄ 混合ガス、30 Torr
CH ₄ 濃度	0.5% 3%, 5%, 10%
合成時間	30分 30分
ガス流量	300sccm 300sccm

善のために処理の一つである⁵⁾。炭素膜の合成は表2に示す条件で行った。ここで最初30分は低CH₄濃度中で基板を加熱し⁴⁾、その後CH₄濃度を高めて30分間、

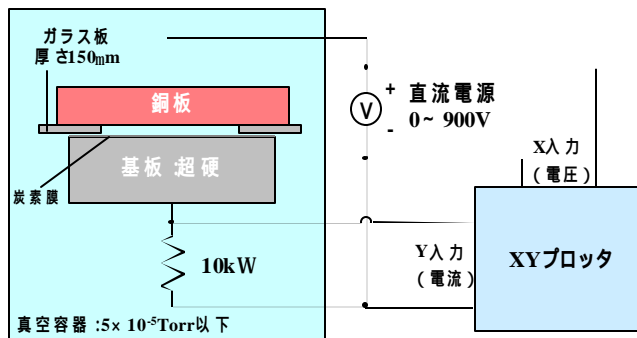


図2 電子放出測定系

膜の合成を行った。この合成時の CH_4 濃度は3、5、10%の3種類である。

膜の電子放出特性の測定系を図2に示した。測定は 5×10^{-5} Torr以下の真空中で行った。試料に対して $150 \mu\text{m}$ の隙間を開けた銅製の対向電極に正電位を印加して、流れた電流を、直列に接続した抵抗に発生する電圧として測定した。また、対向電極の代わりに同様に蛍光体を透明導電膜上に塗布した電極を設置して、蛍光板の発光により電子放出点の観察を行った。

走査電子顕微鏡 (SEM) により膜の表面観察とEDXによる微小部分の元素分析を行うとともに、ラマン分光分析およびX線回折により膜質を評価した。

表面観察と微小分析の結果、Coが電子放出に重要であると考えられたため、Coの効果を確認するために、Mo板にCoを蒸着した基板に H_2 -10% CH_4 、30Torrの雰囲気中で、30分間炭素膜を合成し、電子放出特性を測定した。さらに、Co蒸着をパターン状にすることにより、そのパターンに発光させる実験も行った。

3 実験結果と考察

3.1 膜質の評価

図3に得られた炭素膜のSEM写真を、図4に、それぞれ炭素膜のラマンスペクトル (a) とX線回折スペクトル (b) を示す。 CH_4 濃度が3、5%ではダイヤモンドの自形が見られ、ラマン、X線回折の両者の分析でもはっきりとしたダイヤモンドのピークが現われている。しかし、 CH_4 濃度が増加するにしたがって、膜表面のダイヤモンドの膜質が低下し、 CH_4 濃度が10%ではダイヤモンドの自形が全く見られなくなる。

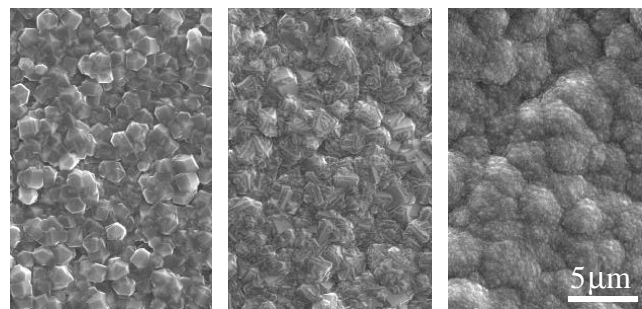


図3 合成した炭素膜表面のSEM像

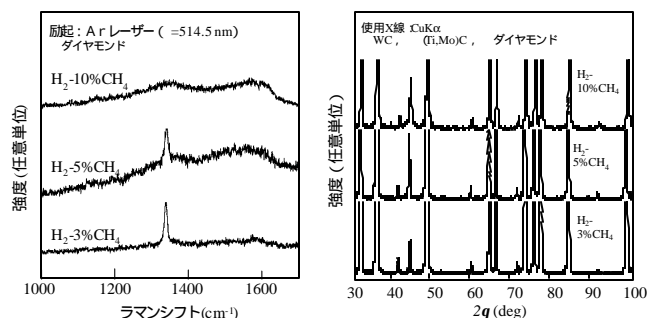


図4 合成した試料の(a)ラマンスペクトルと(b)X線回折スペクトル

この時 1333cm^{-1} のダイヤモンドのラマンピークも消える。しかし、X線回折では CH_4 濃度が10%でもダイヤモンドのピークは明確に認められる。このように高C/H比の雰囲気中で合成したダイヤモンドの自形を示さない平坦な膜は、ナノクリスタルダイヤモンドと呼ばれている6,7)。

3.2 電子放出の測定

これらの炭素膜の合成後第1回目の電子放出測定

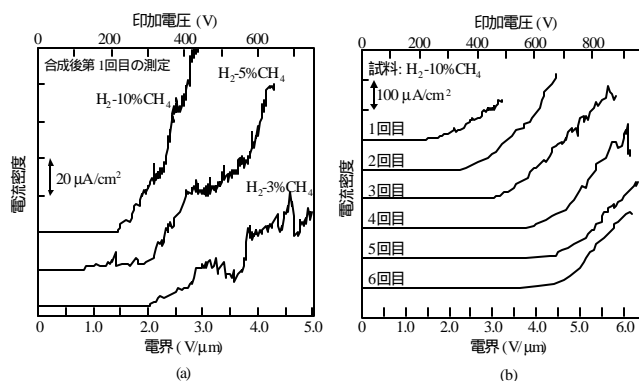


図5 (a)電子放出特性に及ぼす CH_4 濃度の影響と(b)繰り返し測定の影響



図6 放出電子により蛍光板を光らせている様子
試料: H_2 -10% CH_4 、 $5.3V/\mu m$ ($800V$) にて

結果を図5 (a)に、その中で最も電子放出特性の良かった H_2 -10% CH_4 の試料の繰り返し測定した結果を図5 (b)に示した。これより CH_4 濃度を10%まで高め、ダイヤモンドの自形が現われない膜が、電子放出の開始する電界が低く、 $10\mu A/cm^2$ を基準とすると $2V/\mu m$ 以下であった。電流密度も高く3度目の測定においても、 $2.5V/\mu m$ の電界で $100\mu A/cm^2$ という高い電流密度を示している。しかしながら、繰り返し電子放出させると特性が低下する。これは後述するが、電流集中による過熱のため、電子放出点が消滅するためであると考えられる。それでも $6V/\mu m$ で $0.3mA/cm^2$ という値は、これまでの窒素ドープしたダイヤモンド薄膜の最高値に匹敵する値である。

図6に、最も性能の良くなる条件で合成した試料(H_2 -10% CH_4)を用い、放出電子により蛍光板を光らせている様子を示した。発光実験に先立ち、すでに数~10回程度の電子放出試験を行っている試料である。光っている点はまばらで、電子放出点は少なく $10^1 \sim 10^2$ 個/ cm^2 程度である。表示素子として実用的には

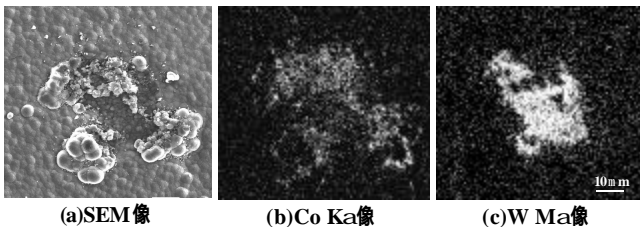


図7 電子放出点と思われる異常成長粒子の(a)SEM像、(b)CoKα像(中央)、(c)WKα像。

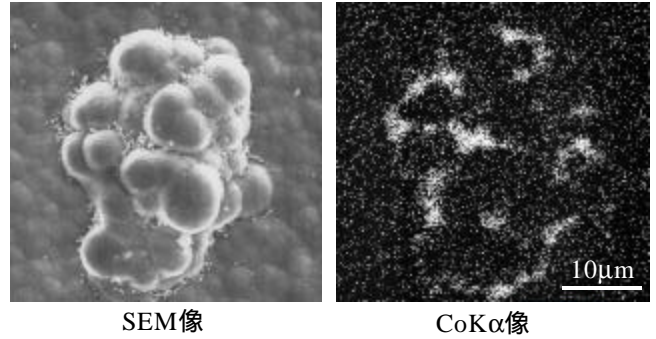


図8 異常成長粒子の(a)SEM像、(b)CoKα像。

10^6 個/ cm^2 程度の電子放出点密度が必要である⁸⁾ことから、電子放出点は 10^4 倍程度に高める必要がある。

図7に電子放出点付近にあった電子放出点と思われる異常成長粒子のSEM像およびCoKα像、WKα像を示す。異常成長粒子の中心は焼け焦げた様子で、その周辺にはCoが存在している。また中心部にはWが存在し、炭素膜が完全になくなり基板の地肌が現われている。繰り返し電子を放出すると、電子放出開始電圧が徐々に上昇して、電流密度も低下していくが、その原因はこのように電子放出点が焼け焦げて、焼失していくことが原因であると考えられる。

図8に電子放出点近傍のある異常成長粒子のSEM像とCoKα像を示した。これよりCoは異常成長粒子の周辺に微細粒子の形で多数存在している。

本研究では電子放出点がCo微粒子か、または丸い炭素の異常成長部分からかははっきりとわからなかったが、放出点にはCoが関与している可能性が高い。

3.3 Co蒸着基板への炭素膜合成とパターン発光

Co蒸着したMo基板へ合成した炭素膜のSEM像とその電子放出特性を図9に示す。基板表面は膜と言うより

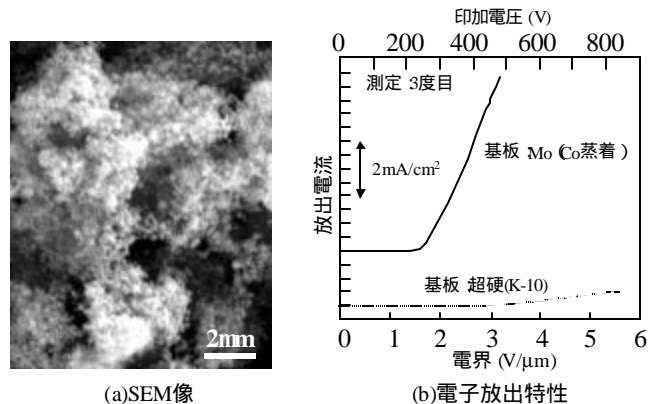


図9 Co蒸着Mo基板に合成した炭素膜の(a)SEM像、(b)電子放出特性(合成条件: CH_4 10% 900 30min)

はスス状の黒い生成物で覆われており、SEM像より直径がナノメートルオーダーの微粒子でできていることがわかる。Coはカーボンナノチューブ生成の触媒であるが、本研究ではカーボンナノチューブラシキ生成物は全く観察されなかった。

この電子放出特性は超硬基板のものよりさらに向上し、3度目の測定においてもわずか $2\text{V}/\mu\text{m}$ 以下で電子が出始め、その電流密度も $3\text{V}/\mu\text{m}$ の電界で $6\text{mA}/\text{cm}^2$ と飛躍的に高く、カーボンナノチューブに匹敵する特性を持っている。また、前述した超硬基板での最高値($6\text{V}/\mu\text{m}$ で $0.3\text{mA}/\text{cm}^2$)に対して20倍以上もの電流密度が得られている。

生成物はすべてこのような微粒子であることから、電子放出は微粒子の集合体から出た可能性が高い。超硬基板においても、EDX分析により異常成長粒子の周りにCoを含む微粒子が多数存在することを確認したが、この場合も電子放出点はCo微粒子であると考えられる。ただし、これらの膜をESCAにより分析するとCoのピークはほとんど現われないことから、微粒子の最表面は炭素で覆われているものと考えられる。

図10にマスキング操作をおこないCoをうまくパターン状に蒸着したMo基板に、同様に高 CH_4 濃度で合成した炭素膜を用いて、そのパターン状に蛍光板を発光させている様子を示す。うまくパターンに発光していることがわかる。発光はかなり明るい、放出点密度は $500\sim 1000$ 個/ cm^2 程度で、まだ発光が荒く感じる。実用的にはさらに3桁程度電子放出点密度を高める必要がある。

4 結 言

超合金基板を用い、 CH_4 濃度を広く変化させてダイヤモンドから非ダイヤモンドの膜質を析出させ、電子放出特性を評価した結果、以下のことがわかった。

(1) 膜合成時の CH_4 濃度が高いほど、低い印加電圧で電子放出が始まり、放出電流も大きく、 $\text{H}_2\text{-}10\%\text{CH}_4$ の試料では $2\text{V}/\mu\text{m}$ 以下の電界で電子放出が始まり、電流密度も $3\text{V}/\mu\text{m}$ のところまで $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ という高い値が得られた。

(2) 繰り返し電子放出させると電子放出開始点は上昇し、放出電流値も低下した。

(3) 電子放出点近傍には中心部にCoの微粒子を含む異常成長粒子が観察され、Coの微粒子が電子放出点で

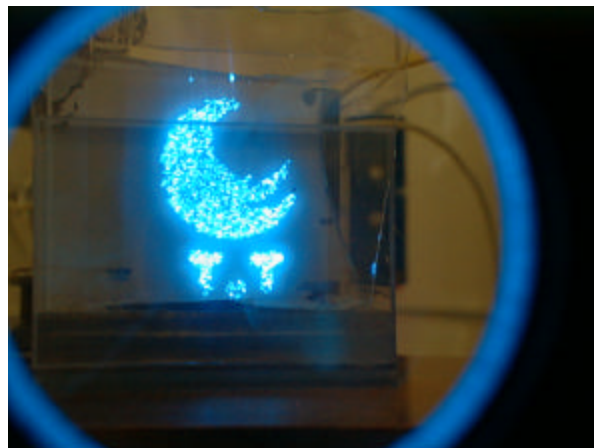


図10 真空容器内でCo蒸着によりパターン発光させている様子。(基板サイズ: $2\text{cm} \times 2\text{cm}$)

あることが示唆された。

(4) また、Coを蒸着したMo基板を用い $\text{H}_2\text{-}10\%\text{CH}_4$ の雰囲気中で合成した炭素膜は、さらに低い $2\text{V}/\mu\text{m}$ 以下の電界で電子放出が開始し、電流密度も $6\text{mA}/\text{cm}^2$ と飛躍的に高い。

(5) このCo蒸着の手法を用いてパターンに発光させることに成功した。

文 献

- 1) 伊藤利道ら: 表面技術, 50(1999) P.499.2) 上村佐四郎ら: J. Vac. Soc., 42(1999), P.722-726.
- 3) 筒本隆博: 第13回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集(1999), P.62
- 4) T. Tsutsumoto et.al.: Proc. of 4th Int. Conf. of New Diamond Sci. and Technol, 1994, P.763-766.
- 5) R. Haubner et.al.: Journal De Physique IV, 5(1995), C5-753-760
- 6) 古賀義紀ら: NEW DIAMOND No.59, 16(2000), P.29-33.
- 7) D. Zhou et.al.: J. Electrochem. Soc., 144(1997), P.L224.
- 8) W.I. Milne et.al.: Appl. Surf. Sci., 159-160(2000), P.561-566
- 9) 齋藤弥八ら: カーボンナノチューブの基礎 コロナ社(1998)、P.24

* 第14回ダイヤモンドシンポジウム(2000年11月30日~12月1日、つくば)にて一部発表