

卒業研究報告

題目

人工ダイヤモンドを用いた電子放出素子の作成

指導教員

八田章光助教授

報告者

川上悦一

平成 13 年 2 月 9 日

高知工科大学 電子・光システム工学科

目次

第1章 序論

1.1	はじめに.....	1
1.2	次世代のディスプレイ.....	1
1.3	ダイヤモンド薄膜の特性.....	4
1.4	本研究の目的.....	5

第2章 電子放出素子の作製

2.1	はじめに.....	8
2.2	基板の種類.....	9
2.3	基板の前処理.....	10
2.4	化学気相成長法（CVD法） による多結晶ダイヤモンド薄膜の成長.....	12
2.4.1	マイクロ波プラズマCVD法.....	12
2.4.2	マイクロ波プラズマCVD装置.....	13
2.4.3	成長条件.....	14
2.4.4	成長手順.....	15
2.5	パターニング行程.....	16
2.6	ダイヤモンド表面の水素プラズマ処理.....	23
2.7	作製した電子放出素子.....	24

第3章 電子放出素子の評価

3.1	はじめに.....	25
3.2	電子放出測定装置.....	25
3.3	引き出し電極への電子放出測定.....	27
3.4	測定結果.....	29

第4章 考察	31
---------------------	----

第5章 結論	32
---------------------	----

謝辭

参考文献

第 1 章 序論

1.1 はじめに

高知工科大学、電子・光システム工学科では新エネルギー・産業技術総合開発機構の主催による、地域コンソーシアム研究開発事業として平成 9 年から 11 年まで「高性能フラットパネルディスプレイ技術の総合開発研究」の基礎研究を行うと共に、学科のプロジェクト研究としても平成 9 年度に「次世代フラットパネルディスプレイの開発」、平成 11・12 年度には「炭素系電子材料微細加工プロセスの開発」を行い、人工ダイヤモンドをエレクトロニクス分野へ応用する研究を盛んに行ってきた。

本研究はプロジェクト研究の一部として「人工ダイヤモンドを用いた電子放出素子の作製と評価」というテーマで博士課程の住友卓氏と協力して行った卒業研究である。本章では本研究の意義を示す為に本研究の背景を述べると共に、本研究の目的を明らかにする。

1.2 次世代のディスプレイ

今日、家庭やオフィスさらに街のいたる所でディスプレイを目にする。現在ではブラウン管 (CRT)、液晶ディスプレイ (LCD)、発光ダイオード (LED)、プラズマディスプレイ (PDP) など様々な種類のディスプレイが存在する。その中で現在の主流となっているディスプレイが CRT で家庭用のテレビは全てが CRT であると言っても過言ではない。近年では小型ディスプレイがメインの市場だった LCD が 14~20 インチ程度の家庭用サイズを実現し、欠点だった視野角の狭さも解消し「薄型・軽量」を武器にパソコン用モニターなどの市場でシェアを伸ばしている。また近年登場した PDP は薄型で 40 インチ以上の大画面を実現しており、大画面市場という新たな市場を切り開こうとしている。しかしディスプレイ市場全体を見ると未だ CRT が大きなシェアを占めている。

その理由はCRTの歴史の長さなどが考えられるが、決定的な理由は他のディスプレイと比べて格段に画質が良いという点である。しかし欠点も多く、ブラウン管内を高真空状態に保つ為に厚いガラスを必要とするので重い、またブラウン管を必要とする構造上広い奥行きを確保しなければならないという欠点を持っている。

CRTの構造を図1.1に示す。発光の原理はルミネセンス（励起発光）と呼ばれる特定のエネルギー準位間の電子遷移に基づく発光が用いられている。ルミネセンスを起こすためには何らかのエネルギーを与えて電子を基底状態から励起状態に遷移させる必要がある。特にCRTの場合は励起源がカソード（陰極）から放射される電子ビームなのでカソードルミネセンスと呼ばれる。そのために実際のCRTではカソードから熱放射された電子を電子銃により加速された単一のビームとして蛍光面に放射し、その電子ビームを偏向コイルで磁氣的に走査し蛍光面にぶつかることで励起発光させて面状の画像を作っている。そのためどうしても奥行きが必要になり大きなスペースを確保しなくてはならない。

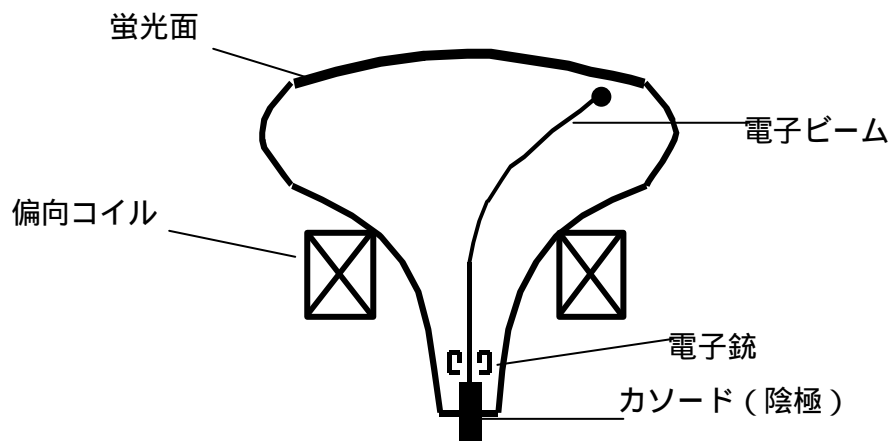


図1.1 CRTの基本構造

そこで現在ではC R Tに匹敵する画質で奥行きを必要としない次世代フラットディスプレイの開発が盛んに行われている。その中の一つに電界放射型ディスプレイ（F E D）がある。

F E Dの基本構造を図1 . 2に示す。F E Dは電子源から放出された電子がアノード電極に引き寄せられて蛍光体に当たり励起発光するというディスプレイで、電子がぶつかる事により励起発光をさせるという点でC R Tと同じ発光原理のディスプレイであると言える、しかしF E Dは電子源と蛍光面に挟まれた真空管のような構造で蛍光体一つ一つと対になるように電子源が存在しているため単一の電子ビームを走査する必要がなく、薄型を実現できるディスプレイである。

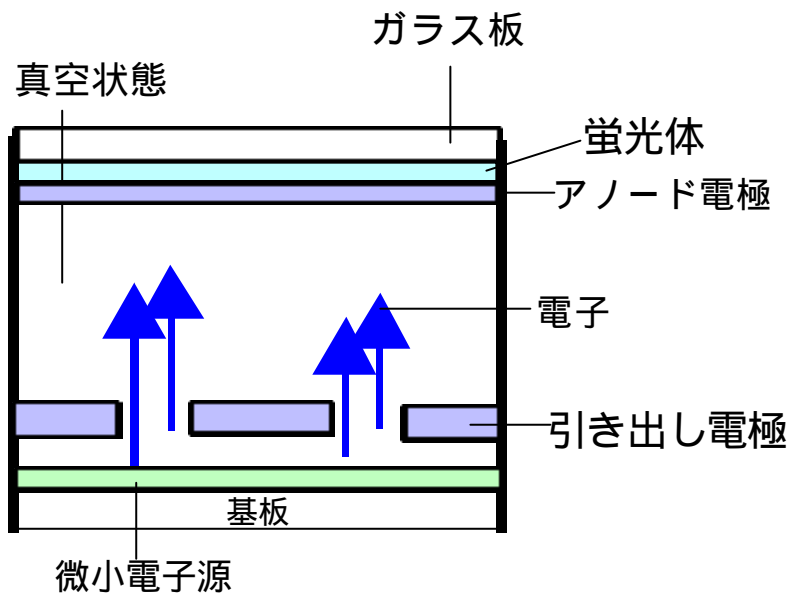


図1 . 2 F E Dの基本構造

このディスプレイ実現のためには、安定で高効率な微小電子源（電子放出素子）の開発が不可欠となる。今までシリコン（S i）を用いた電子源の開発では微細加工には成功しているが、電子放出の安定性の問題が解決されていない。そこで、電子放出特性に優れ、物

質的にも安定している人工ダイヤモンドの微小電子源への応用が期待されている。

1.3 ダイヤモンド薄膜の特性

ここで人工ダイヤモンド薄膜から真空中への電子放出の原理を説明する、ダイヤモンドの電子放出には NEA(負性電子親和力: Negative Electron Affinity)による電子放出と電界電子放出という2つの原理がある。

NEA とは真空準位が物質の禁止帯中に位置する事を意味しており、伝導帯の電子は物質表面から容易に真空中に放出される性質である。ダイヤモンドでは水素化(水素終端)されたダイヤモンド表面がこの性質を示す事が文献で報告されている。表面を水素化したダイヤモンド内で電子を価電子帯から伝導帯に励起するとダイヤモンドの伝導帯は真空準位よりも上に位置する為、電子は容易に真空に放出される。

一方、電界電子放出の原理は図 1.3 の様に、多結晶ダイヤモンドの結晶の界面等に非ダイヤモンドの導電性物質、例えばグラファイトなどが成長している場所があり、その導電性構造の先端部分に集中して強い電界がかかると電子を固体中に閉じ込める表面ポテンシャル障壁が低くなりトンネル効果により電子の電界放出が起こると考えられている。そのため電界電子放出ではダイヤモンド薄膜全体から均一に電子が放出されている訳ではなく、局所的に電子を放出する場所がランダムに存在している。この電子放出が起こる部分をエミッションサイトと呼んでいる。

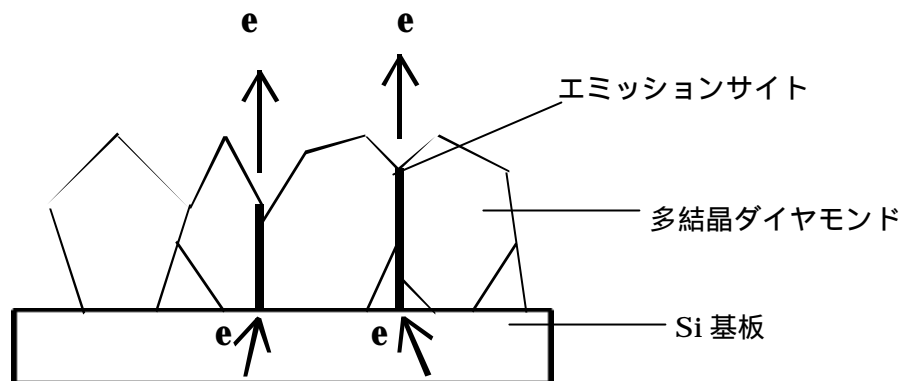


図 1 . 3 多結晶ダイヤモンドからの電子放出のモデル

人工的にガス原料から合成した薄膜の多結晶ダイヤモンドは、この原理によって安定に電子を放出する事から FED 用の微小電子源への応用が期待されている。しかし、これまでのところ人工ダイヤモンドなどの炭素系素材はハードコーティングなどの応用が中心で、ディスプレイへの応用を考えた場合必要不可欠となる微細加工技術等が確立されていない。

1 . 4 本研究の目的

ダイヤモンドを用いた電子放出素子をディスプレイに応用する場合、従来と同様の走査による画像表示を行うとすると、画素数を増やした高画質表示にすればするほど各画素を発光させる時間は短くなる。そのため極めて短時間で電子を放出し蛍光体を発光させなければならない。素子に電圧を加えて瞬時にダイヤモンドから電子放出を起こすためには二極管タイプではなく、引き出し(制御)電極を用いた三極管タイプの電子放出素子の開発が必要となる。三極管タイプの構造を図 1 . 4 に示す。この方式では通常、基板・アノード電極間に電圧を印加した状態にある、しかしこの時にはまだ電子放出

は起こっていない。蛍光体を発光させたい時は、基板・引き出し電極間に駆動電圧を印加しダイヤモンドから引き出し電極へ電子を放出させる。しかし電子はより強い電界がかかっているアノード電極に引き寄せられる。この方式にする事で電圧を加えてから電子放出までの立ち上がり時間を短縮する事が出来る。しかし、引き出し電極に流れる電流は損失となるため、できるだけ多くの電子がアノード電極側へ供給される様に素子構造を最適化する必要がある。

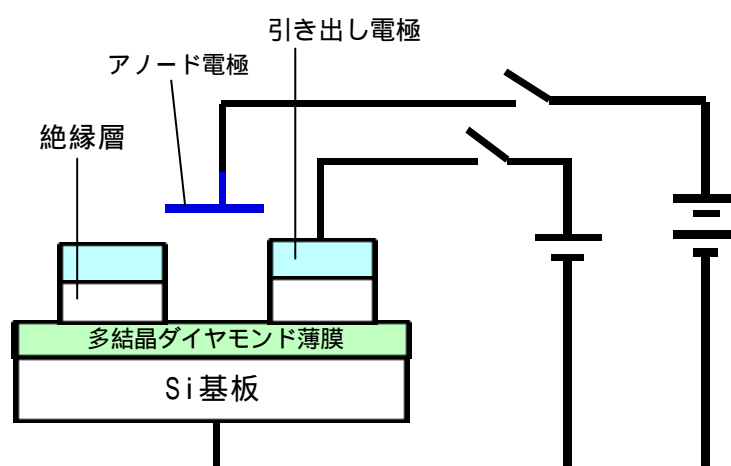


図1.4 三極管タイプ電子放出素子の基本構造

本研究では、電子源から引き出し電極の間にDLC（ダイヤモンドライクカーボン）の絶縁層を用いた。DLCを用いた理由は、DLCがダイヤモンドと同じ炭素系素材のためダイヤモンド上に成膜した場合、界面が安定になり、また加工が容易であるという利点からであり、絶縁層としてシリコン酸化膜などを用いると、界面での相互の拡散やコンタミネーションなど、多くの問題が予想されるからである。

そこで本研究の目的はFED用の微小電子源としての応用を前提

として、図1.5の様に人工ダイヤモンドを電子放出層、DLC薄膜を絶縁層、アルミニウム薄膜を引き出し電極として用いた、0.01mm~0.3mm程度の微細加工を施した、三極管タイプの電子放出素子の作製と評価を行い、FED実現への可能性を示す。

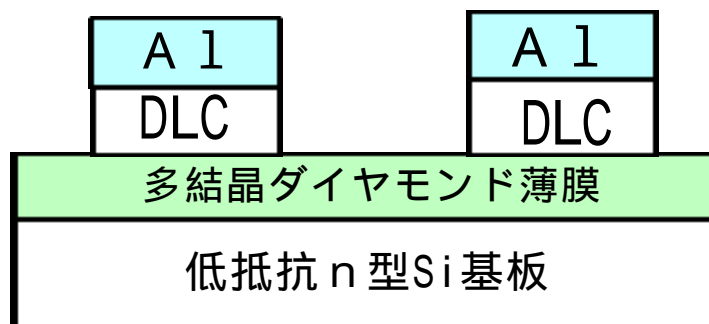


図1.5 電子放出素子の構造

本論文では第2章で電子放出素子作製のプロセスとその方法や原理について、第3章では作製した電子放出素子の電子放出測定の方法や測定結果について述べる。そして第4章で本研究の考察をし、最後に第5章で結論を述べる。

第 2 章 電子放出素子の作製

2 . 1 はじめに

本研究は人工ダイヤモンドを用いた電子放出素子の実現を目的としている。本章では電子放出素子の作製プロセスについて述べる。

最初に電子放出素子作製の全体のプロセスを図 2 . 1 に示す。主なプロセスは(a) Si 基板の上にダイヤモンドを成長させるための基板の前処理(b)マイクロ波プラズマ CVD 法による Si 基板への多結晶ダイヤモンド薄膜の成膜(c)ECR プラズマ CVD 法による多結晶ダイヤモンド薄膜上の DLC 薄膜の成膜(d)電子ビーム真空蒸着法による DLC 薄膜上のアルミニウム薄膜の成膜(e)アルミニウム薄膜のパターニング(f)ECR 酸素プラズマを用いた DLC 薄膜のエッチング(g)水素プラズマを用いたダイヤモンド表面の水素プラズマ処理(水素終端)である。

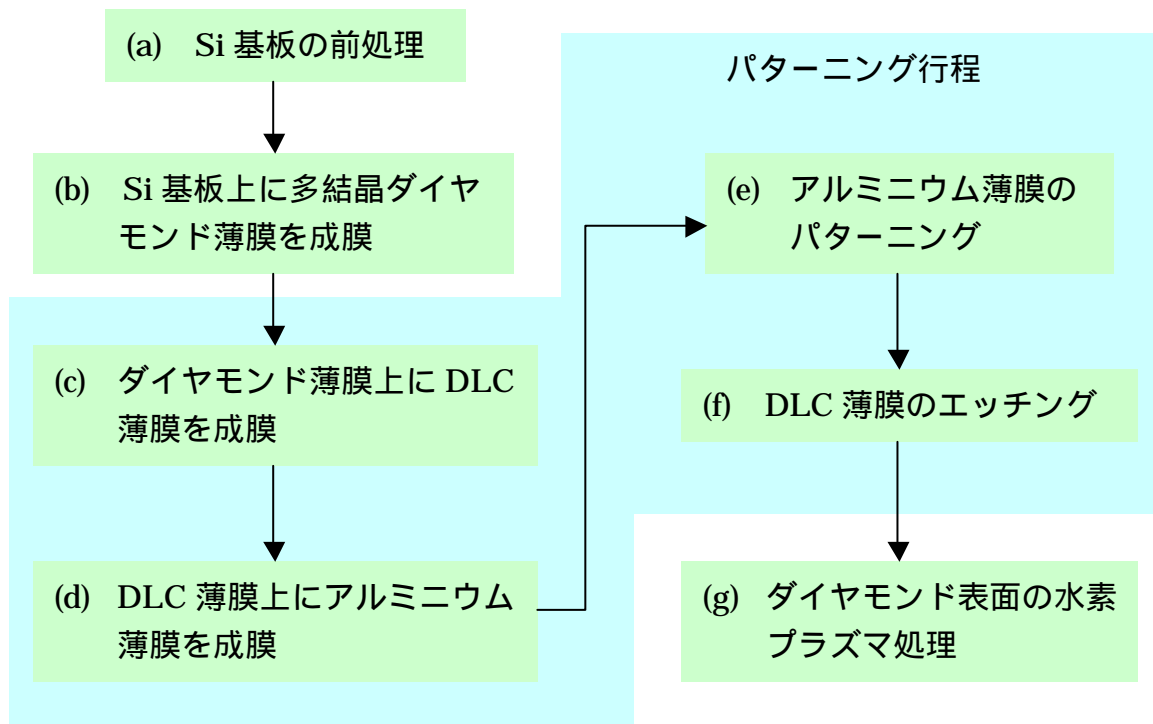


図 2 . 1 電子放出素子作製の全プロセスの概要

2.2 基板の種類

本研究では(100)低抵抗n型Si基板を使用した。低抵抗n型の基板を使用した理由は本研究で作製する電子放出素子を駆動させる場合、Si基板からダイヤモンドの電子放出層へ電子を供給する必要があると考えたからである。(100)を使用する理由はシリコンのデバイスで一般的に(100)が広く用いられており、入手も容易で、ウェハーを正方形に割りやすいからである。

2.3 基板の前処理

本研究ではマイクロ波プラズマCVD法によりSi基板上にダイヤモンド薄膜を成長させる。通常、清浄で凹凸のないSi基板にはダイヤモンド薄膜は成長しない。そこで一般にダイヤモンド薄膜の合成にはSi基板表面に小さなキズを付けそのキズにダイヤモンド薄膜の元となるダイヤモンドの微粒子を付着させるなどの傷付けや種付け処理を行う。この方法を用いて薄膜成長を行う際は基板表面をダイヤモンドの超微粒子以外は何もない清浄な状態に保つ事が重要となる。実際に行った超微粒子ダイヤモンドの種付け処理と基板洗浄の手順を図2.4に示し、次に説明する。

(a.1)前洗浄

Si基板をパイレックスガラスのビーカーに入れアセトンに浸し5分間の超音波洗浄、メタノールに浸して5分間の超音波洗浄を行い、次にテフロンビーカーに入れた約10%の濃度のフッ酸に30秒程度浸す。

(a.2)種付け処理

ダイヤモンドの超微粒子液をメタノールで10倍に薄めた液に少量のフッ酸を混ぜpH1.5~2.0のシーディング液を作る。フッ酸の量はシーディング液から基板を取り出した時、シーディング液が基板

上で玉の様に転がるくらいに接触角が大きくなる状態が目安である。シーディング液に基板を浸して 30 分間超音波処理を行う。この処理を行う事で超音波によって振動するダイヤモンドの超微粒子が基板表面に小さなキズを付け、そのキズにダイヤモンドの微粒子が付着すると考えられる。

ダイヤモンドの超微粒子溶液による処理などフッ酸を扱う作業ではフッ酸は強酸で危険な薬品なので慎重に扱い、気化しやすく吸い込むと体に有害な為、顔を近づけず作業は常にドラフター内で行う事とする。またガラス製のビーカーでは溶けてしまうので、テフロン製ビーカー、テフロン製ピンセットを使用した。

(a.3)後洗浄

種付け処理の終了した基板をまずアセトンで 5 分間の超音波洗浄を行い次にメタノールで 5 分間の超音波洗浄、続いて新しいメタノールに変えてまた 5 分間の超音波洗浄を行う。このメタノールでの超音波洗浄を 5 回程度繰り返すという手順で基板の洗浄を行った。この洗浄の際に基板を入れるビーカーを図 2 . 2 の様に傾け基板から取除かれたゴミが再付着するのを防いだ。さらに一つ一つの作業が終了する度に基板をビーカーから出した直後、図 2 . 3 の様に基板の中央部分に真上から窒素ガスをブローしてゴミを基板外へ吹き飛ばした。

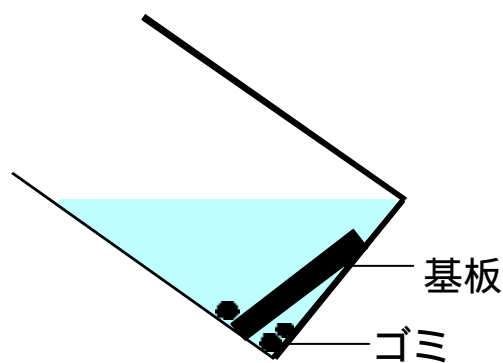


図 2 . 2 洗浄時の工夫

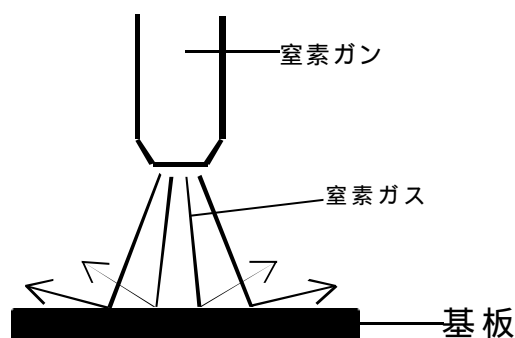


図 2 . 3 基板のブロー方法

以上に述べた前洗浄、種付け処理、後洗浄の一連の処理手順を図2.4に示す。

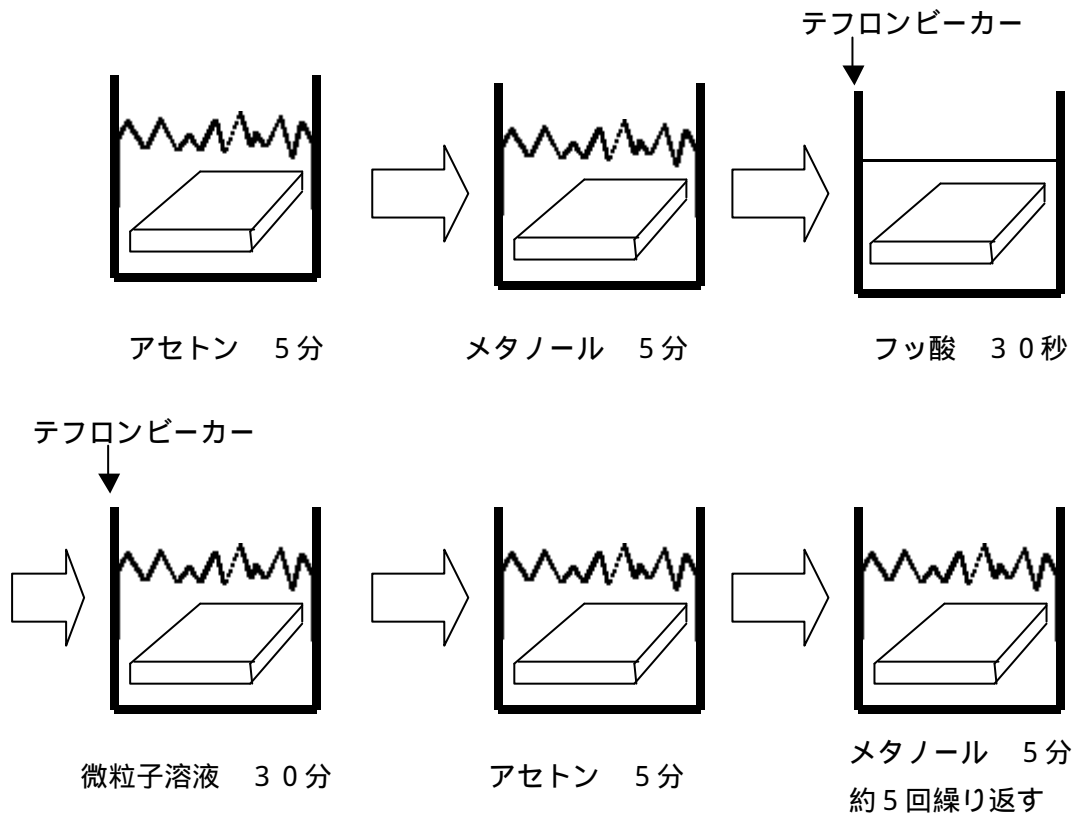


図2.4 前処理の手順

この様に前処理を施したSi基板上にマイクロ波プラズマCVD法により多結晶ダイヤモンド薄膜を成長させる。

2.4 化学気相堆積法（CVD法）による多結晶 ダイヤモンド薄膜の成長

2.4.1 マイクロ波プラズマCVD法

化学気相堆積法（chemical vapor deposition、CVD）法とは成長しようとする薄膜物質を構成する元素を含む化合物やガスを加熱した基板の上に供給し、気相中または基板表面での化学反応により薄膜を成長させる方法である。本研究で用いるマイクロ波プラズマCVD法とはCVD法で使用する原料ガスに周波数1～10 [GHz]程度のマイクロ波領域の交流電圧を加えて放電現象によりプラズマを発生し、このプラズマ状態でCVD法を行うという方法である。この方法の特徴は反応管の中に電極がなく、不純物の混入する可能性が低い、そのため高純度の材料を必要とする半導体デバイスの研究に用いるには最適の方法である。

プラズマ状態とは物質を構成する原子が負の荷電粒子（電子）と正の荷電粒子（正イオン）に別れて（電離）いるが、ほぼ同じ割合で混在しており電氣的に中性を保っている状態の事を言う。この状態は化学変化が起こりやすい状態であるため化学変化を利用するCVD法には通常の気体状態よりもプラズマ状態が適している。

また MHz 程度の高周波の交流電圧でもプラズマは発生するが、マイクロ波領域の交流電圧を加えた場合の方が電離度が高く、プラズマ密度が高いのでマイクロ波領域で発生するプラズマの方が高周波領域で発生するプラズマよりガス分解や化学反応が活性化し、特にダイヤモンドのCVD法には適している。

2.4.2 マイクロ波プラズマCVD装置

本研究で用いたマイクロ波プラズマCVD装置の基本構造を図2.5に示し、構成する各装置を次に説明する。

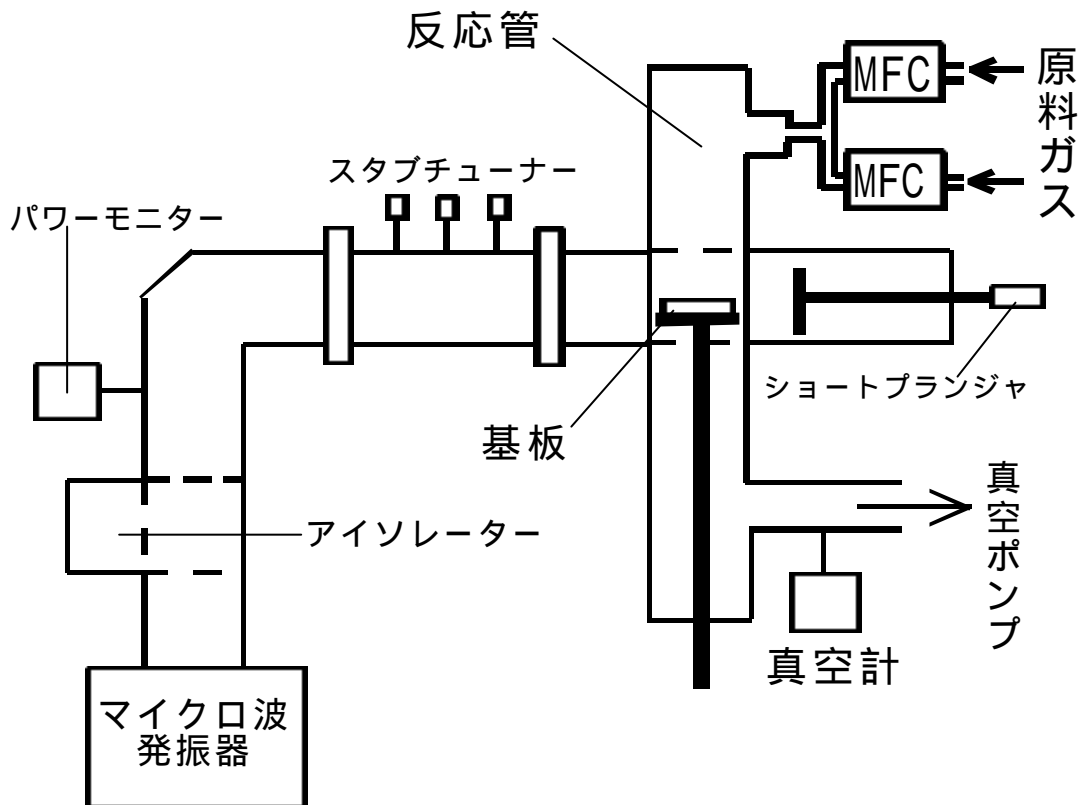


図2.5 マイクロ波プラズマCVD装置の基本構造

本研究で使用したマイクロ波プラズマCVD装置は図2.5に示す構造になっている。マイクロ波発振器から2.45[GHz]、0~1.3[kW]のマイクロ波が発振され、パワーモニターでマイクロ波の入射波電力と反射波の電力を測定する。この反射波が発振器に戻るのを放置すると発振器の故障につながるためアイソレーターで反射波を分岐した導波路に導き、発振器を保護している。スタブチューナーはマ

マイクロ波の反射を無くし全てのマイクロ波電力をプラズマで消費するように導波管回路と負荷のインピーダンス整合を行う。ショートプランジヤはプラズマを反応管内の基板付近で発生させる為に定在波の位置をを調節する役目を持つ。マスフローコントローラーは反応管に注入する原料ガスの流量を調節する。真空ポンプは反応管内を排気する為に用いられ、反応管内の圧力は真空計で知る事が出来る。そして反応管はプラズマを発生させ、実際に CVD による薄膜成長を行う部分である。

2.4.3 成膜条件

ダイヤモンドを成膜するための原料ガスには一般的にメタンガス(CH₄)/水素(H₂)系が広く用いられているが、本研究ではより成長速度の速い一酸化炭素(CO)/水素(H₂)系を用いた。表 2.1 に本研究での成膜の条件を示す。

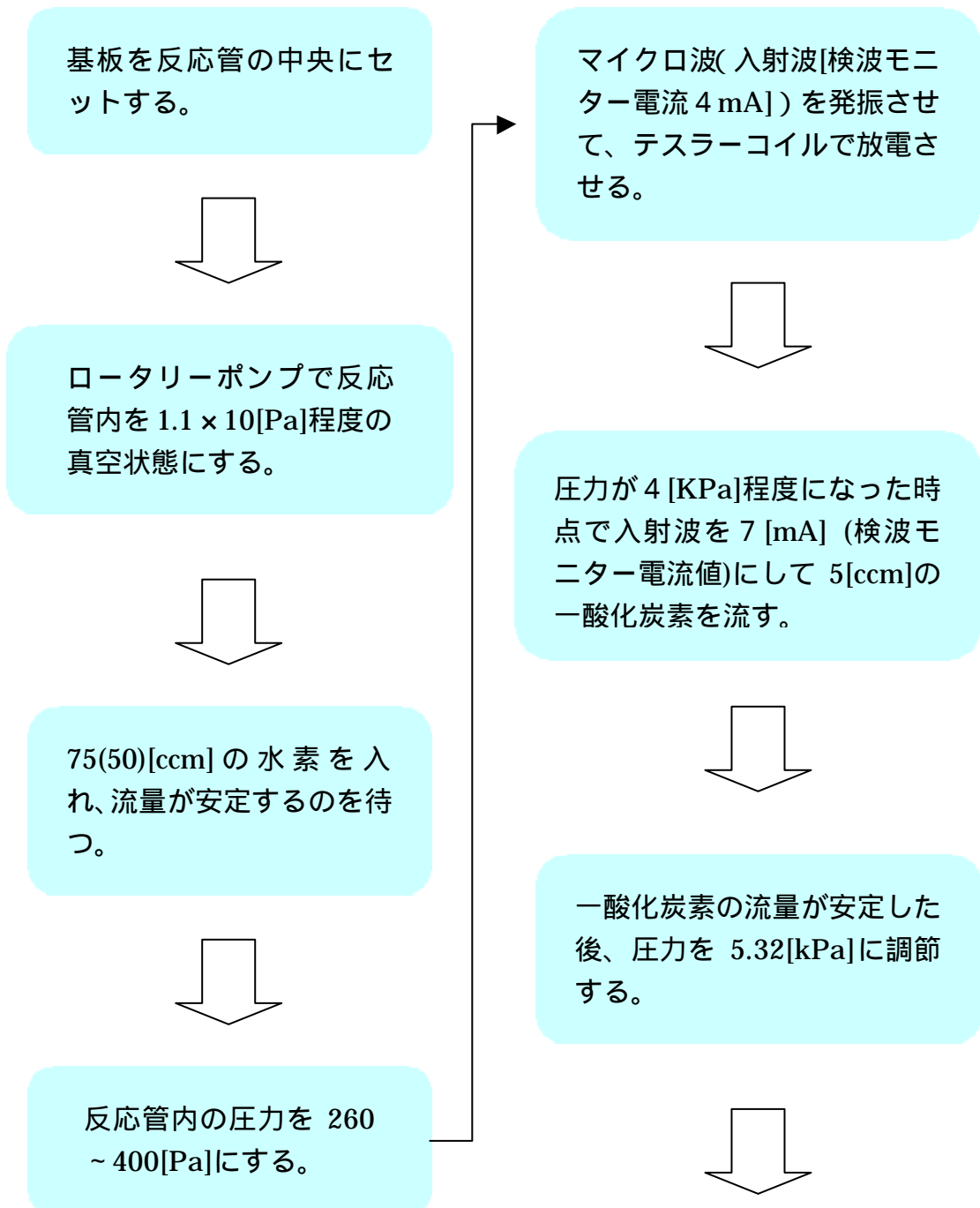
表 2.1 ダイヤモンド成膜条件

水素流量	75[ccm],50[ccm]
一酸化炭素流量	5[ccm]
ガス圧力	5.32[kPa] (40[Torr])
マイクロ波電力	500[W]
基板温度	900
成長時間	1 時間, 2 時間

上記の条件でダイヤモンド薄膜の成長を行い、水素流量 50[ccm] の場合には、成長時間 1 時間で 0.8[μ m]、2 時間で 1.7[μ m]の膜厚に成長させる事ができた。

2.4.4 成膜手順

先に説明したマイクロ波プラズマCVD装置を使用した多結晶ダイヤモンド薄膜の成長手順を図2.6に示す。



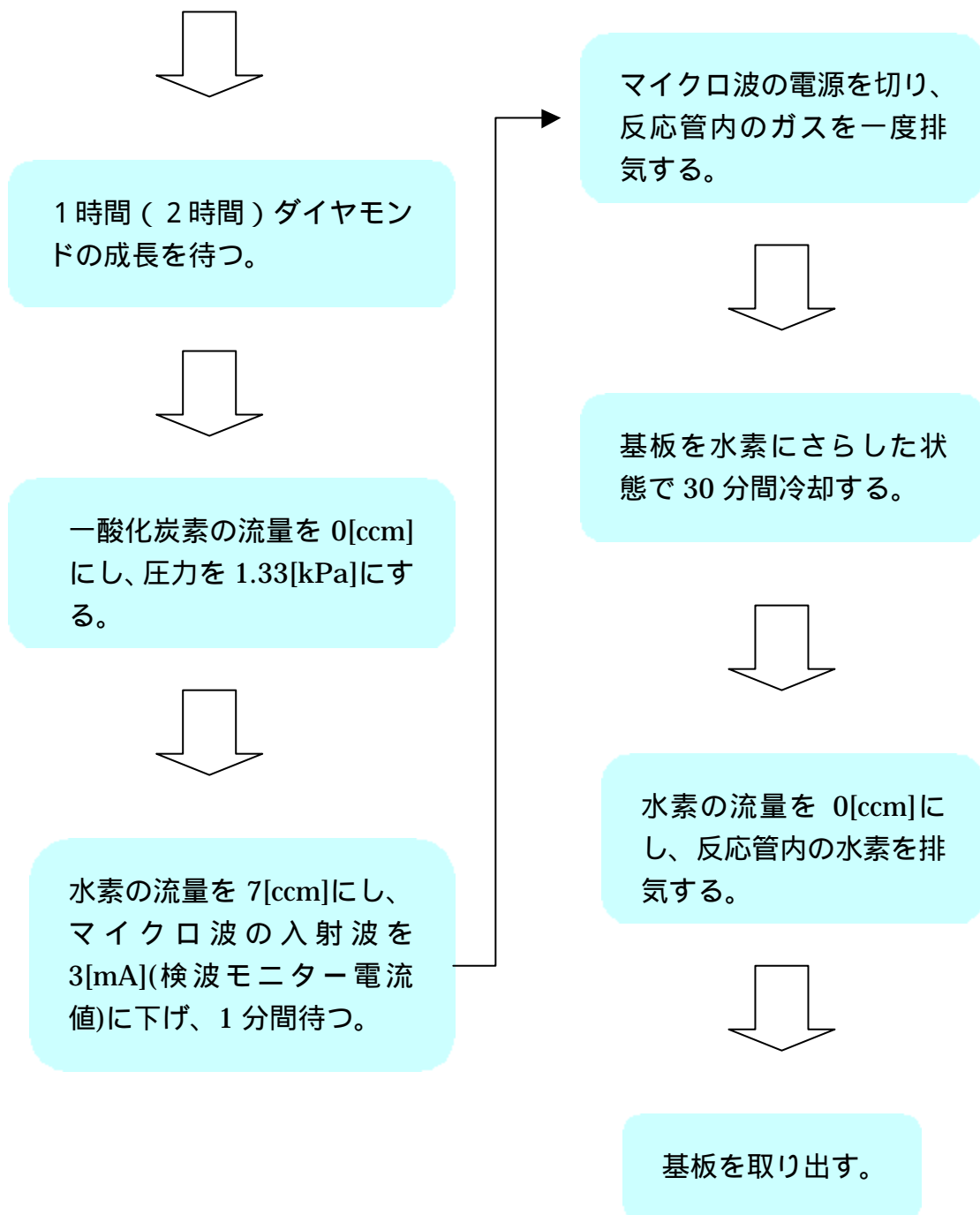
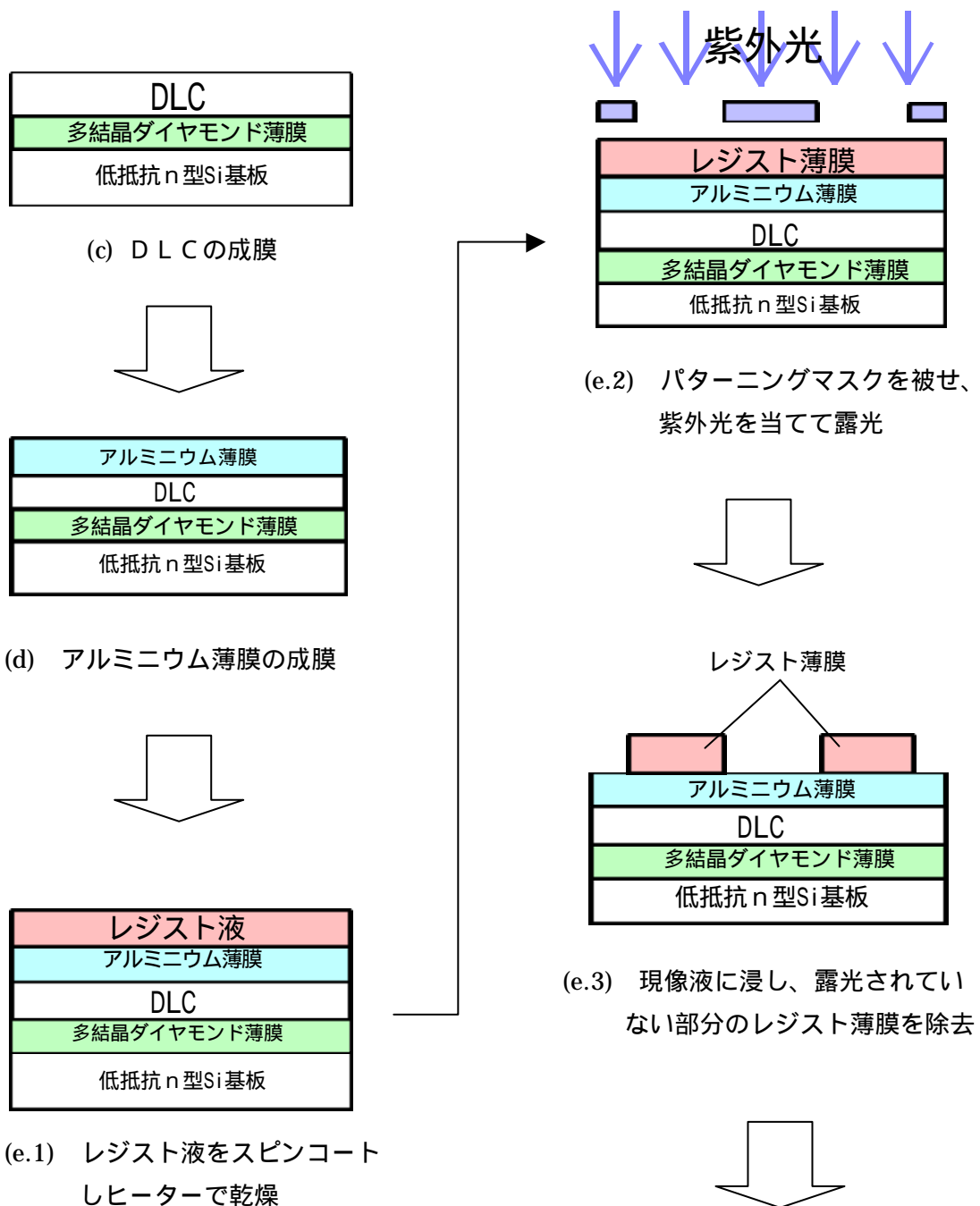


図 2 . 6 ダイヤモンド薄膜の成長手順

2.5 パターニング行程

パターニング行程とは図2.1の(c)~(f)までのプロセスである。図2.7にパターニング行程の流れを示し、次に各行程の詳細と条件を述べる。



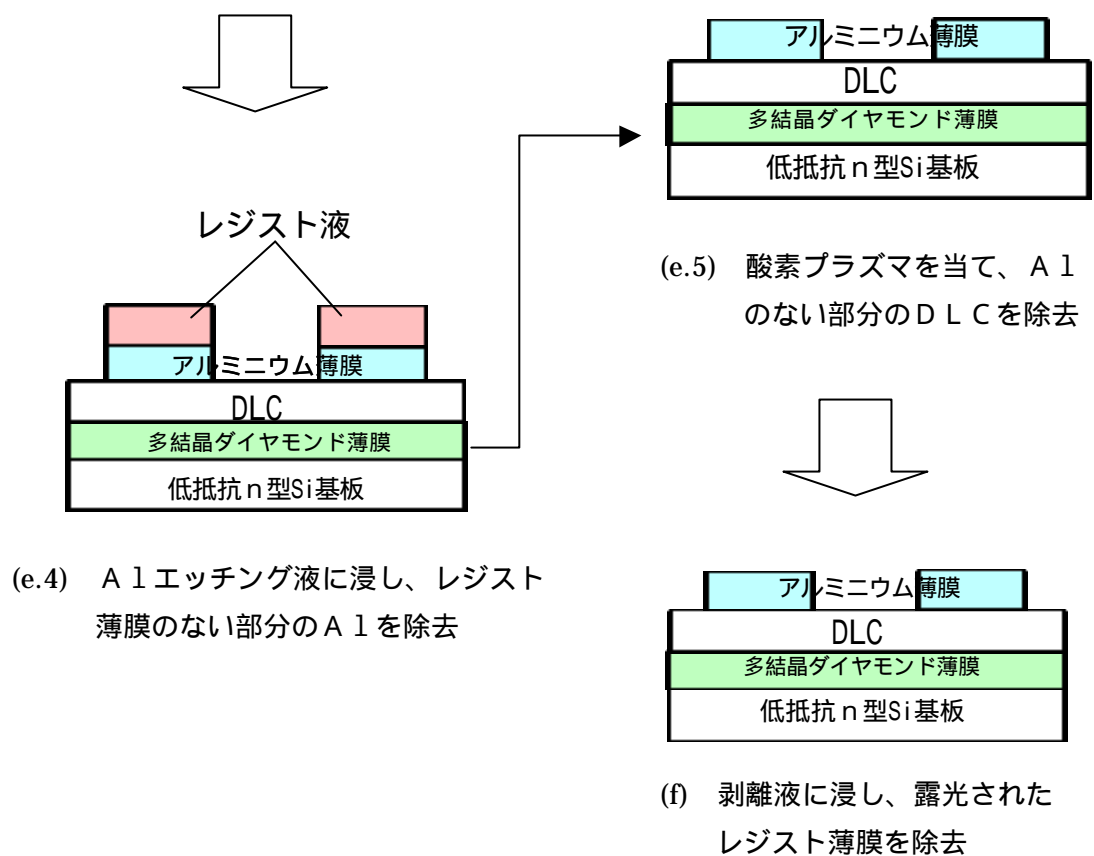


図 2 . 7 パターニング行程

(c) D L C の成膜

DLC の成膜は島津製作所に依頼し ECR プラズマ CVD 装置(島津製作所 DLC - MR3) を用いて多結晶ダイヤモンド薄膜を成長させた基板の上に膜厚 0.4[μm] の D L C 薄膜の成膜を行った。ECR プラズマ CVD 法とは電子サイクロトロン共鳴(ECR)を利用して低圧(0.1 ~ 10[Pa])で高密度のプラズマを発生させ、薄膜を成長させる方法である。ECR プラズマ CVD 装置の基本構造を図 2 . 8 に示す。

ECR とは磁場の中で運動する電子の円運動(サイクロトロン運動)の周波数とマイクロ波の周波数を一致させる電子サイクロトロン共鳴(ECR)加熱を利用したプラズマである。2.45[GHz]のマイクロ波電力における ECR の条件は

0.0875[T]の磁場によって満たされる。

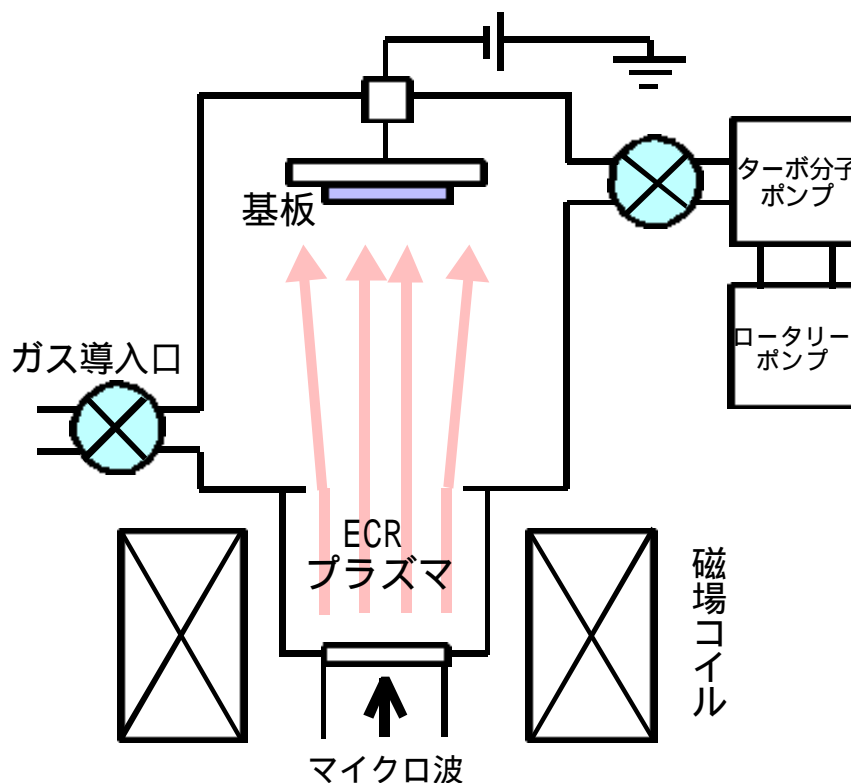


図 2 . 8 ECR プラズマ CVD 装置の基本構造

(d) アルミニウム薄膜の成膜

引き出し電極となるアルミニウムの成膜は電子ビーム蒸着装置(ANELVA 製 L-043E-DN)を用いて行った。この装置は目的とする蒸発材料に電子線を照射し、加熱蒸発させ基板上に薄膜を成長させる装置である。この装置で膜厚 400[nm] のアルミニウム薄膜を蒸着させた。

(e.1) レジスト薄膜の成膜

レジスト薄膜の成膜は基板に数滴のレジスト液(東京応化工業製 OFPR-800)を垂らし、スピンドーター(ミカサ製 1H-DX2)により基板を 300rpm × 3 秒、3000rpm × 23 秒、5000rpm × 1 秒の順に回転させ遠心力で基板全体に均一に薄

く塗り、それを 110 に設定したヒーター(ヤマト科学製 DN400)で7分間乾燥させて成膜した。

(e.2) 紫外光露光

基板に写真のネガを用いて作製したパターニングマスクをレジスト薄膜上に被せ、露光機(ミカサ製大型マスクアライメント装置 M-2L)を用いて紫外光を照射してレジスト薄膜の露光を行った。パターンはインクジェットプリンタで印刷し、カメラでモノクロフィルムに撮影した。マスクのパターンを図2.9に示す。今回の実験ではパターニングマスクにネガを使用している為紫外光を完全に遮断することはできない。そのためマスクをした部分にも少量の紫外光が照射されている事になる。

(e.3) 現像液に浸す

基板を現像液(東京応化工業製NMD-3)に浸しパターニングマスクの影になり露光されなかった部分のレジスト薄膜を除去した。

パターニング行程では(e.2)と(e.3)の行程が重要となる。露光時間が短か過ぎると、現像後に残すべき部分のレジスト薄膜も除去されてしまい残したい部分のアルミニウムが除去される事になる。また、露光時間が長すぎるとパターニングマスクで覆って紫外光を減衰していた部分のレジストも露光されてしまう。そうなると次の行程で除去したい部分のアルミニウムも残る事になる。

パターニングマスクのパターンどおりにアルミニウム電極を十分残しそれ以外のアルミニウムを完全に除去する為には、その前の行程である(e.2)と(e.3)の条件を最適化し露光された部分のレジスト薄膜を十分に残して、露光させていない部分のレジスト薄膜を完全に除去する必要がある。そこで露光時間と現像液に浸す時間をいくつかの条件で行い、最適化を行った。

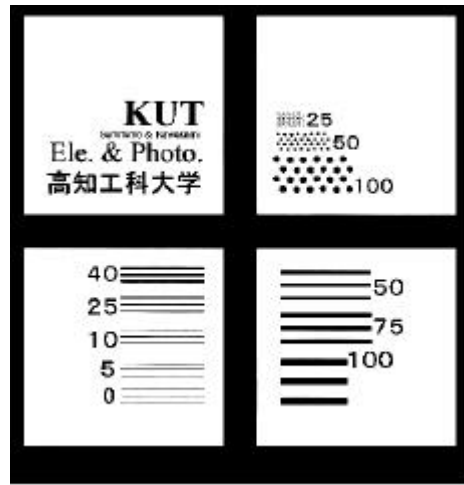


図 2 . 9 マスクパターン原図

最適化はカバーガラスを使用し、次の様な条件で行いそれぞれを顕微鏡で見比べて、除去されるべき部分は完全に除去され、残すべき部分が十分に残っている最も理想に合う条件を選んだ。実際に試した条件を表 2 . 2 に示す。

表 2 . 2 露光・現像時間の条件出し

露光時間 (秒)	現像時間 (秒)
1	10
1	20
1	30
3	10
3	20
3	30
5	10
5	20
5	30
7	10
7	20
7	30

表 2 . 2 の条件で露光と現像を行った結果、露光時間 1 , 3 秒では時間が短すぎ、残したい部分のレジスト薄膜も除去されていた。逆に 7 秒では時間が長すぎ、除去したい部分のレジスト薄膜が残っていた。この事から最も適した露光時間は 5 秒間だった。次に露光時間 5 秒で現像時間 1 0、2 0、3 0 秒の 3 つの条件を顕微鏡で見比べた結果、現像時間 2 0 秒の時に最もレジスト薄膜の除去された部分と、残っている部分の差がはっきりしていた。今回の条件出しの結果、露光時間 5 秒、現像時間 2 0 秒が最適値である事が分かった。しかし現像液は温度などの影響で現像時間が変動する場合があるので、(e.3)の行程を行う際は毎回始める前にテストを行い現像時間の最適値を確認する必要がある。

(e.4) A 1 エッチング液に浸す

基板を A 1 エッチング液に浸してレジスト薄膜の除去された部分のアルミニウムを除去した。A 1 エッチング液に浸した時間は、作業を手作業で行っている為か毎回ばらつきがある。そこで目で見てアルミニウムが溶け、下の D L C 層が見えるまで液に浸した。今回の実験で A 1 エッチング液に浸した時間は 2 分 3 0 秒 ~ 4 分だった。

(e.5) 剥離液に浸す

基板を剥離液（東京広化工業製 剥離液 1 0 4 ）に 3 0 秒間浸し、露光されたレジスト薄膜を除去した。

(f) 酸素プラズマエッチング

D L C のエッチングは大阪大学工学部電気工学科伊藤研究室の ECR プラズマ CVD 装置を使用し、酸素 E C R プラズマを用いて行った。装置の基本構造は D L C の成膜行程で図 2 . 8 に示した装置と同じである。酸素プラズマを用いる理由は、炭素が低温でも酸素と良く反応し、CO や CO₂ などのガスになってエッチングされ易いからである。また、D L C 薄膜がすべてエッチングされると下の多結晶ダイヤモンド薄膜も酸素プラズマでエッチングされる事になるが、しかし、多結晶ダイヤモンドのエッチング速度は D L C に比べ遥かに遅いので、

ある程度の時間内ではDLC薄膜のみをエッチングするという選択エッチングが可能だからである。表2.3に酸素プラズマによるDLC薄膜のエッチング条件を示す。

表2.3 DLCエッチング条件

酸素混入前圧力	4×10^{-1} [Pa]
マイクロ波電力	800[W]
磁場コイル電流	200[A]
酸素流量	100[sccm]
水素流量	100[sccm]
ガス圧力	1.33[Pa]
エッチング時間	10分

2.6 ダイヤモンド表面の水素プラズマ処理

本研究では、電子放出素子作製の最後のプロセスとして水素プラズマを用いたダイヤモンド表面の水素化処理を行った。この処理を行う理由は、第1章でも述べたように、表面を水素化されたダイヤモンドが負性電子親和力という電子を放出しやすいという性質を示すためである。そこで素子の電子放出の特性を向上させる為にこの処理を行う。

水素プラズマ処理はダイヤモンド薄膜の成膜を行ったマイクロ波プラズマCVD装置を用いて酸素プラズマエッチング行程を終えた基板に表2.4に示す条件で処理を行った。

表2.4 水素化処理条件

マイクロ波電力	150[W]
ガス流量	50[sccm]
ガス圧力	450[Pa]
処理時間	10分

2.7 作製した電子放出素子

これまでに述べたプロセスを用いて電子放出素子の作製を行い、サイズが18[mm]×18[mm]、0.01～0.3[mm]の微細加工を施した、本研究で目的とする構造の電子放出素子を作製する事に成功した。作製した電子放出素子を図2.10に示す。

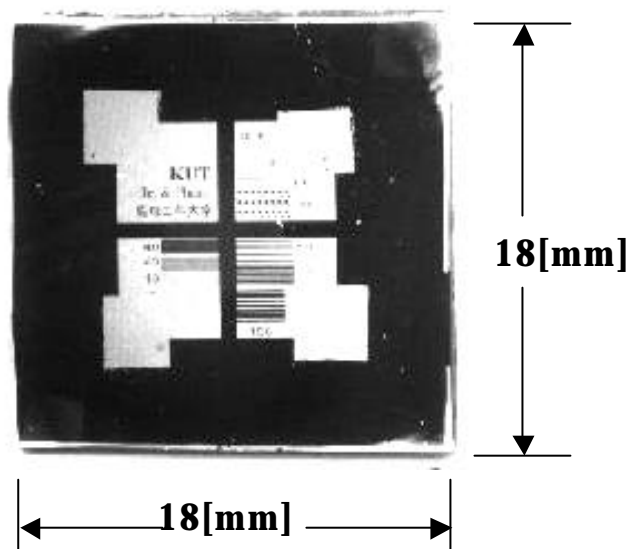


図2.10 作製した電子放出素子

第3章 電子放出素子の評価

3.1 はじめに

作製した電子放出素子の I - V 特性を測定して、電子放出が起きているのかを評価した。また本研究で作製した電子放出素子は三極管タイプの素子なのでダイヤモンドから引き出し電極への電子放出とダイヤモンドからアノード電極への電子放出という 2 種類の測定を行う必要がある。しかし本研究の期間内にはアノード電極への電子放出の測定を行う事が出来なかったため、本章では測定装置の説明及び引き出し電極へ電子放出の測定方法と測定結果を示す。

3.2 電子放出測定装置

電子放出測定装置全体の構成図を図 3.1 に示す。まず試料となる電子放出素子をチャンバー内のステンレス製試料台に導電性銀ペースト(藤倉化成ドータイト FA-303)を用いて固定し、チャンバー内を真空状態にする。チャンバー内の排気はまずロータリーポンプ、ターボ分子ポンプ(varian 製 Turbo-V70LP)で 10^{-6} [Pa] 程度まで排気し、その後イオンポンプ (PHYSICAL ELECTRONICS 製 2096160)で 10^{-8} [Pa]程度まで排気した。

試料台とプローブには 3D マニピュレーター(Hunting Laboratories Inc.製 PM-600)が接続されており、3次元方向に動かす事が出来るのでチャンバー内を真空状態にした後でも試料台とプローブを動かし、測定場所を変更する事が出来る。

チャンバー内の試料台とプローブは外部の絶縁抵抗計(KEITHLEY 6517A)に接続されており、試料台-プローブ間に 1[kV]までの直流電圧を印加する事ができ、また回路を流れる電流(ダイヤモンドからの放出電子)も絶縁抵抗計で測定する事が来る。この電圧印加と電流測定はパソコンで制御でき、I - V 特性のグラフも瞬時に知る事が出来る。

引き出し電極への電子放出の測定を行うには試料のアルミニウム電極にプローブを接触させる必要がある。プローブはステンレス製のパイプであるが、接

触させた時にアルミニウム電極を傷つけない為に先端に直径 0.1[mm]の金線を取り付け、金線の先端を溶かして球形にし、これをアルミニウム電極に接触させるという方法を取った。試料とプローブの接触は、プローブに 10[V]程度の電圧を印加し 3 D マニピュレーターを動かして試料台をプローブに少しずつ近づけて行き、回路に電流が流れた時点で接触したと判断した。

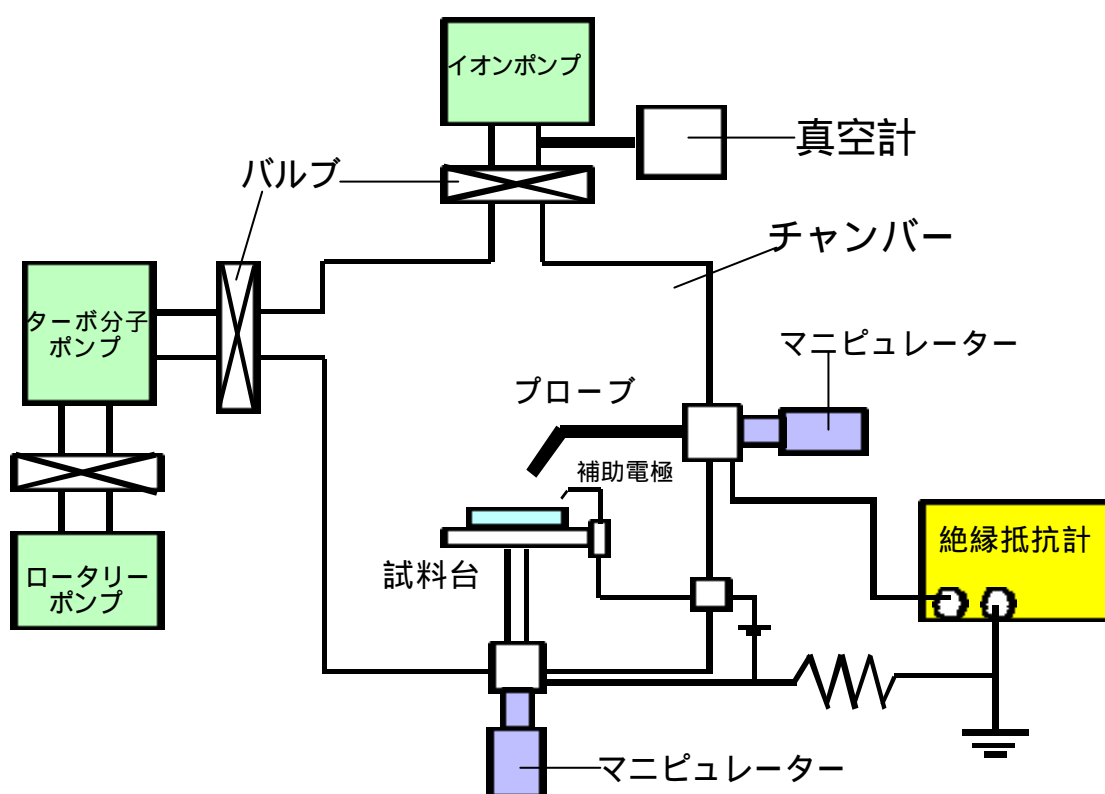


図 3 . 1 電子放出測定装置の全体図

3.3 引き出し電極への電子放出測定

引き出し電極への電子放出の測定は、図3.1の装置のチャンバー内に入れた電子放出素子を図3.2の様に接続し、試料台-引き出し電極間に-10[V]~10[V]、-20[V]~20[V]というように徐々に電圧を上げて行き最終的には-90[V]~90[V]程度の電圧を印加し、その時のI-V特性から電子の放出が起きているかを判断するという方法を取った。負の電圧を印加する理由は図3.1を見ると分かりやすいが、ダイヤモンドから電子が放出され素子が正常に動作しているのであれば、正の電圧を印加した場合にのみ電流が流れ、負の電圧を印加した場合に電流は流れないはずである。もし負の電圧を印加した場合にも電流が流れるのであれば、ダイヤモンドからの電子放出以外の理由で電流が流れている事が予想される。この点を明らかにする為に正~負の電圧を印加している。

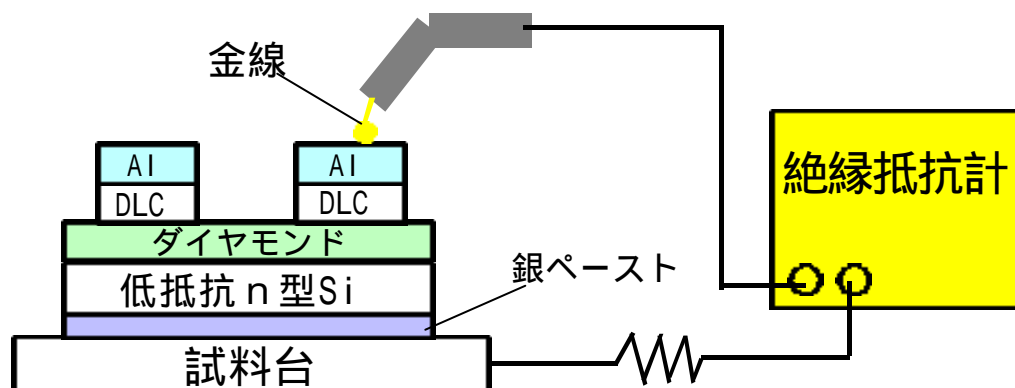


図3.2 試料台部分拡大図

この方法でいくつかの素子の測定を行うと図3.3のような正負で対称的に電流が流れるという結果が得られた。そこでDLC薄膜の酸素プラズマエッチングをする前の基板を用いて、DLC部分に電極を接触させてI-V特性の測定を行った結果この場合も図3.3の様な正負対称のI-V特性だった。この

結果から絶縁層であるDLCの絶縁が必ずしも十分ではなく、DLC薄膜内を流れるリーク電流が存在する事が分かった。

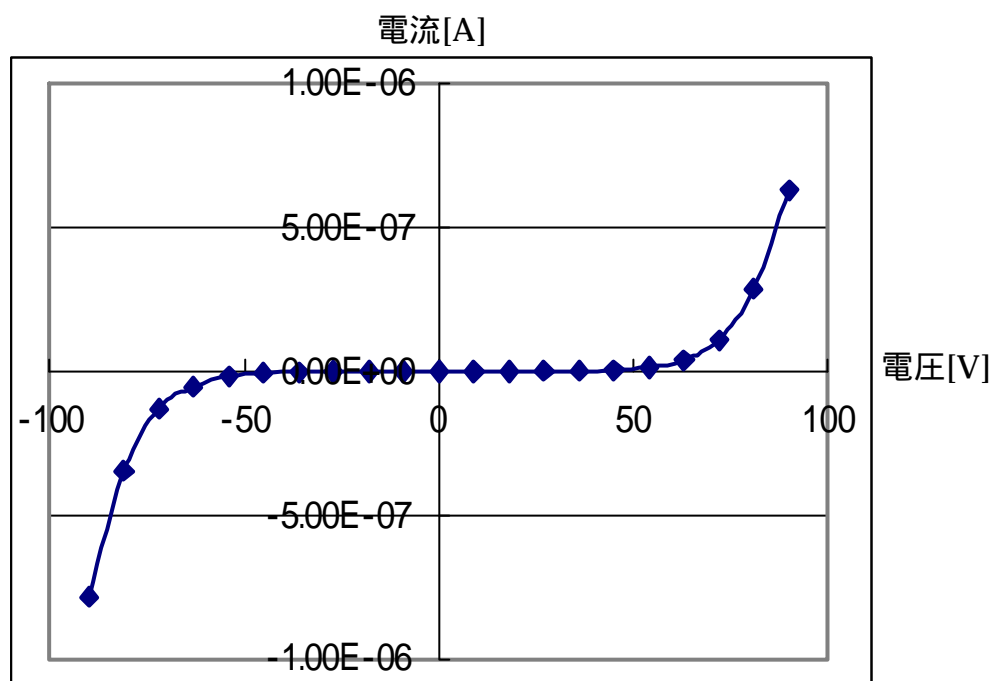


図 3 . 3 DLC のリーク電流

これではダイヤモンドから電子が放出されていたとしても正確な放出電流を知る事が出来ない。そこで放出電子の電流が測定できる真空中と放出電子の電流が測定できない大気中の2回測定を行いこの2つの電流の差から正確な電子の放出量を求めるという方法を取った。

$$\text{真空中} \quad \text{大気中} \\ \text{[放出電流 + DLC のリーク電流]} \quad \text{—} \quad \text{[DLC のリーク電流]} = \text{放出電流}$$

3.4 測定結果

真空中と大気中の2回の測定を行った結果を図3.4に、そして2つの電流値の差から求めた放出電流を図3.5に示す。

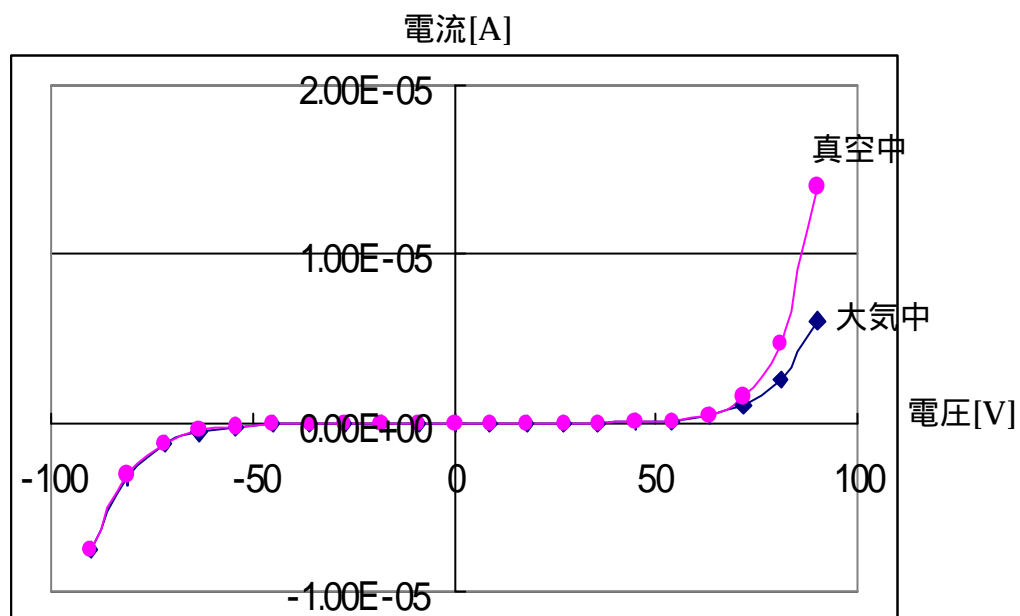


図3.4 真空中・大気中の I-V 特性

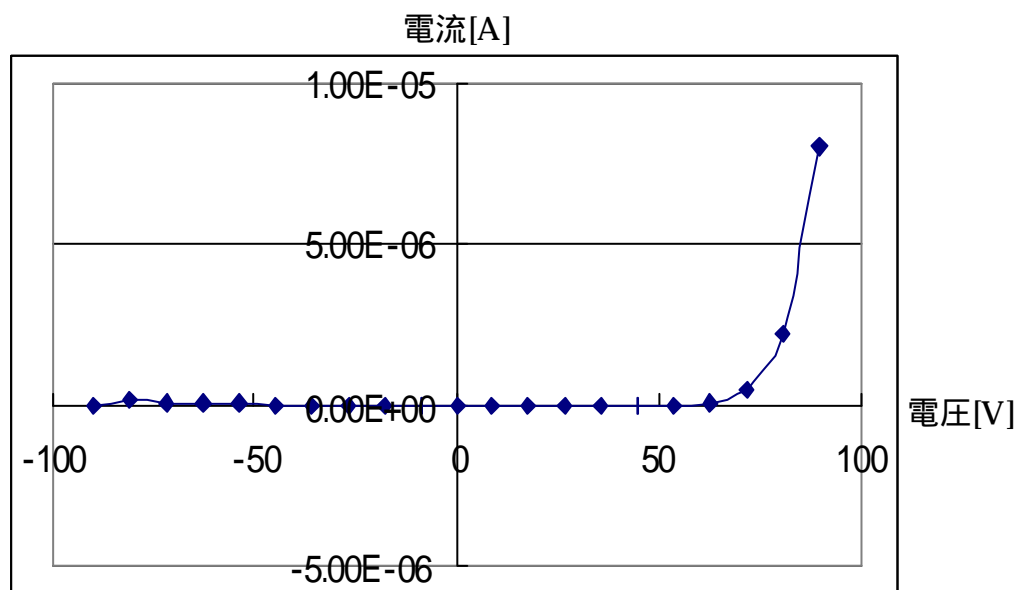


図3.5 真空中 大気中の I-V 特性

真空中と大気中の 2 回の測定を行った結果、図 3 . 4 の様に負の電圧を印加した場合には真空中と大気中の測定で電流値に差はなく、-63[V]の電圧を印加した時点から電流が流れ出し、-90[V]印加時に -7.6×10^{-6} [A]の電流が流れていた。しかし、正の電圧を印加した場合は 63[V]の電圧を印加した時点から電流が流れ出し、真空中の測定では 90[V]印加時に 1.4×10^{-5} [A]、大気中の測定では 90[V]印加時に 6.0×10^{-6} [A]の電流が流れており、真空中で測定した電流が大気中で測定した電流を上回るというデータが得られた。

そして、真空中と大気中で測定した電流の差から求めた図 3 . 5 の放出電流グラフから負の電圧を印加しても電流は流れず、正の電圧 63[V]を印加した時点から電流が流れ出し、90[V]印加時に 8.0×10^{-6} [A]の電流が流れている事が分かった。

第4章 考察

作製した電子放出素子の I - V 特性を測定した結果図 3 . 4 のデータが得られ、そのデータを基に素子の放出電流を求めた(図 3 . 5)。その結果は負の電圧を印加しても電流は流れず、正の電圧を印加した場合にのみ電流が流れ出すという期待していた通りの電子放出の特性を確認する事が出来た。しかし、この特性は測定した全ての素子から得られた訳ではない。今回 1 つの基板あたり 10 個所程度の素子を測定し、電子放出の特性が得られたのは 1 ~ 2 個所で、それ以外の点では図 3 . 3 の様な正負が対称になる DLC 薄膜のリーク電流のみの特性しか確認する事は出来なかった。

基板から放出電流が確認された素子が少なかった原因として、酸素プラズマエッチングによって除去されるべき部分の DLC が完全に除去されず、ダイヤモンド薄膜上に残って電界を妨げている事や、ダイヤモンド表面の水素プラズマ処理が十分ではなくダイヤモンド表面が酸素化しており、電子を放出しにくい状態になっている事も考えられる。また、ダイヤモンド薄膜に存在するエミッションサイトの数が少ないため、エミッションサイトが存在しない所に素子を作製していた可能性も考えられる。

今後これらの問題を解決する為に、酸素プラズマエッチングと水素プラズマ処理を色々な条件で行い、最適な条件を見つけ出す必要がある。また、ダイヤモンド薄膜のエミッションサイトの数を増やす方法として、現在、一酸化炭素の流量を 5[ccm]でダイヤモンド薄膜の成長を行っているが、この一酸化炭素の流量を増やし、多結晶ダイヤモンド薄膜内に導電性物質を現在よりも多く成長させる事ができれば、エミッションサイトの数を増やす事ができると考える。しかし、ダイヤモンド薄膜内に導電性物質が成長し過ぎると、電界集中が起こらなくなり、逆に電子の放出特性が悪くなる。そこで電子の放出特性に優れた多結晶ダイヤモンド薄膜を成膜できる成膜条件の最適化を行う必要があると考える。

第5章 結論

本研究で得られた作製プロセスにおける重要な工夫やキーポイント、実験の結果及び知見を以下に示す。

- ・種付け処理を行い、表面にゴミが付着している基板をアセトンやメタノールを用いた超音波洗浄する際、ビーカーを傾け、取除かれたゴミを下に溜める事で基板への再付着を防ぐ工夫や、ビーカーから出した直後の基板の中央部分に真上から窒素ガスをブローしてゴミを基板外へ吹き飛ばすという工夫を基板洗浄に取り入れてた結果、種付け処理を行った基板上の余計なゴミを除去する事ができ、欠落や穴のない均一なダイヤモンド薄膜を合成する事に成功した。
- ・露光時間と現像時間の最適化を行い、露光時間5秒、現像時間20秒が最適である事が分かった。そして、写真のネガを用いて作製したパターンングマスクを使用し、アルミニウム電極に0.01 [mm]~0.3[mm]程度の微細加工を施す事に成功した。
- ・素子の電子放出を測定した結果、I - V特性が正負対称になるデータが得られた事、DLCのエッチングを行う前の基板のDLC部分に電極を接触させてI - V特性を測定した結果でも同様の電流が得られた事から、絶縁層であるDLC薄膜を流れるリーク電流が存在する事が分かった。
- ・正確な放出電流を知る為に、電子放出の測定できる真空中と電子放出の測定できない大気中の2回測定を行い、その電流値の差から期待していた電界電子放出動作を確認する事ができ、90[V]印加時に 8×10^{-6} [A]程度の放出電流を確認した。

謝辞

今回の論文を結ぶにあたり、親切なご指導、ご助力頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科 八田 章光助教授に深い感謝の意を表します。

共同研究者として常日頃から直接的なご指導並びに数々のご助力、ご助言を頂いた高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻電子・光エレクトロニクスコースの住友 卓氏に感謝の意を表します。

高知工科大学工学部電子・光システム工学科在学中にご指導頂いた原 央学科長をはじめとする教員の方々に心から感謝いたします。

また本研究を進めるにあたりご協力頂いた高知工科大学工学部電子・光システム工学科、富士 敬司氏、横谷 公仁氏、山中 計吾氏に感謝いたします。

参考文献

小林駿介　電子ディスプレイ　電子情報通信学会　（１９９２年）

後藤尚久、新井宏之　電波工学　昭晃堂　（１９９２年）

飯島徹穂、近藤信一、青山隆司　初めてのプラズマ技術　工業調査会
（１９９９年）

菅井秀郎、大江一行　プラズマエレクトロニクス　オーム社
（２０００年）

吉川昌範、大竹尚登　[図解] 気相合成ダイヤモンド　オーム社
（１９９５年）

日本表面科学会　[図解] 薄膜技術　培風館　（１９９９年）