選択エッチング法によるナノサイズ炭素エミッタ形成

青木 勝詔^{*1}・鈴木 恵友^{*1}・高梨久美子^{*1}・石井 一久^{*1}・B. S. SATYANARAYANA^{*1}
尾浦憲治郎^{*2}・古田 寛^{*3}・古田 守^{*3}・平尾 孝^{*3}

Fabrication of Nano-sized Carbon Emitters by Selective Dry Etching Method

Katsunori AOKI^{*1}, Keisuke SUZUKI^{*1}, Kumiko TAKANASHI^{*1}, Kazuhisa ISHII^{*1},
B. S. SATYANARAYANA^{*1}, Kenjiro OURA^{*2}, Hiroshi FURUTA^{*3},
Mamoru FURUTA^{*3} and Takashi HIRAO^{*3}

^{*1}SONAC Incorporated, 6-5-6 Sakyo, Nara-shi, Nara 631-0801, Japan

^{*2}Department of Electric Engineering, Graduate School of Engineering, Osaka University,
2-1 Yamadaoka, Suita-shi, Osaka 565-0871, Japan

^{*3}Kochi University of Technology, 185 Miyanakuchi, Tosayamada, Kami-gun, Kochi 782-0003 Japan

(Received October 25, 2005, Accepted May 13, 2006)

A novel method to make the sharp emitter tips having low threshold voltage of field emission was achieved using nanodiamond particles on conductive amorphous carbon films. A conductive tetrahedral amorphous (ta) carbon film and nano-sized diamond particles with the size of 50 to 200 nm were sequentially deposited by cathodic arc method using a glass substrate at room temperature. Tip structure with the height of 10 to 40 nm was formed by H₂ plasma etching of the diamond particles/ta-C double layer film. The threshold voltage of the field emission from the tip structures formed by the H₂ plasma etching was 3 V/ μ m that was significantly lower than 10.4 V/ μ m for the as-deposited diamond particles/ta-C double layer carbon film. This selective dry etching method using the nano-diamond particles could fabricate sharp and high density nano-sized diamond emitters on conductive ta-C films without any photo-masks of lithography processes.

1. はじめに

ダイヤモンドは負の電子親和力を持つため電界電子放出素子(エミッタ)材料として注目され、さらにその構造安定性、熱伝導性、高い硬度から、ダイヤモンドエミッタの研究がこれまで多くの研究機関で行われ、ダイヤモンド薄膜の形成法やドライエッチングによる突起形状のエミッタ形成が試みられてきた^{1,2)}。突起形状は微細化、高アスペクトにすることにより、先端への電界集中と電流密度の向上が期待でき、微細なダイヤモンドエミッタを作成するには、ダイヤモンドの薄膜形成技術と同時に微細加工技術の確立が必要となっている。ダイヤモンドエミッタ材料の電界電子放出特性に要求される性質としては、低いしきい電界強度での電子放出と面内均一性、長時間の安定性が重要となる。ダイヤモンド薄膜形成はこれまでマイクロ波CVD³⁾、ホットフィラメントCVD法⁴⁾が主流であったが、低温成膜が困難なことや水素などの不純物を含むため物性制御という観点で課題がある。近年、従来のCVD法に替わる方法として、カソードアーク法が開発され、この方法では成膜圧力を変化させることにより、低温(150℃)で、6員環構造とダイヤモンド構造の比を制御可能である⁵⁻⁷⁾。これまでの研究では、ダイヤモンドライクカーボンの形成は確認されているがダイヤモンドの形成にいたっていないが、我々はグラファイトロッドをカソードに用いたカソードアーク法により、N₂ガスとHeガスの混合ガスを雰囲気ガスとして用い、全圧1

$\times 10^{-2}$ Pa, Heガス分圧50%以上の条件において、ガス分圧の精密制御により、基板無加熱の下でナノサイズのダイヤモンド微粒子の合成を確認している⁸⁾。この方法では従来のCVD法のような高温プロセスとは異なり、低融点の基板上でもダイヤモンド微粒子の形成が可能である。カソードアーク法を用いたダイヤモンドエミッタ形成法として、連続プロセスにより導電性テトラヘドラルアモルファスカーボン(ta-C: tetrahedral amorphous carbon)とダイヤモンド微粒子の2層構造を形成し、ta-Cとダイヤモンド微粒子のH₂プラズマ選択エッチングにより突起形状形成を試み、この突起形成により電子放出特性の大幅な改善が確認されたのでこれを報告する。本論文で用いたカソードアーク装置は論文⁸⁾を参照されたい。カーボン薄膜の表面形状観察にはSEM(JEOL JSM-6700)およびAFM(セイコーインスツルメンツSPA465)を用い、結合評価にはラマン分光装置(RENISHAW Ramanscope)を用いた。電界電子放出特性評価は、自家製の電界電子放出測定装置により真空度 7×10^{-4} Paにおいて測定し、電子放出分布の観察は、蛍光体塗布したITO基板と160 μ mの間隙のダイオード構造を作成し、電圧印加によりおこなった。

2. 実 験

導電性アモルファスカーボン(ta-C)上の尖鋭化ダイヤモンドエミッタ形成の概念図をFig. 1に示す。導電性ta-C膜上に連続プロセスによりダイヤモンド微粒子を形成させた後、ダイヤモンド微粒子とアモルファスカーボン膜のエッチングレートの違いを利用して突起形状を形成する。この方法のメリットは、従来の尖鋭化ダイヤモンドエミッタ等^{1,2)}の形成法とは異なり、リソグラフィーの解像度に制限されるこ

^{*1} ソナック株式会社(〒631-0801 奈良県奈良市左京6-5-6)

^{*2} 大阪大学大学院(〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1)

^{*3} 高知工科大学総合研究所(〒782-0003 高知県香美郡土佐山田町宮の口185)

Fig. 1 Fabrication process flow of sharp nano-sized diamond emitters. (a) A conductive tetrahedral amorphous (ta-) carbon film and nano-sized diamond particles are sequentially deposited by cathodic arc method at room temperature. (b) Amorphous carbon film is selectively etched by H₂ plasma using diamond particles as etching-masks. (c) sharp nano-sized diamond emitters with conductive ta-C back contact layer are formed.

Fig. 2 (a) SEM image and (b) Raman spectra of tetrahedral amorphous (ta-) carbon. (c) Raman spectra of nano-sized diamond particles deposited on the ta-C film.

とがなく、ダイヤモンド微粒子が高密度に導電膜上に保持されるためバックコンタクトがよいため、電界電子放出特性の向上が期待できる。

カソーディックアーク法では、N₂とHeの混合ガスの全圧と分圧制御により、ta-Cとダイヤモンド微粒子の合成制御が可能であり、全圧 1×10^{-1} Pa (He分圧0~100%)においてta-Cが、全圧 1×10^{-2} Pa (He分圧50%以上)においてダイヤモンド微粒子が形成される⁸⁾。ガラス基板上に、基板温度室温N₂ガス全圧 1×10^{-1} Paの成膜条件によりta-C薄膜を形成した表面SEM像を**Fig. 2(a)**に示し、これと同条件で形成したta-C膜上に、基板温度室温Heガス全圧 1×10^{-2} Paの成膜条件によりダイヤモンド微粒子を形成した積層膜のSEM像を**Fig. 3(a)**に示す。Fig. 2(a)ではカーボン表面に直径20~100 nmの球状に近い粒子が確認された。一方、Fig. 3(a)積層膜上では、粒子密度が増加していた。この粒子の直径は50 nm~200 nmであり、文献⁸⁾で形成されたダイヤモンド微粒子と同等のサイズである。これらの膜のラマンスペクトルをFig. 2(b, c)に示す。Fig. 2(b)ではta-Cの特徴を示す1600 cm⁻¹付近のブロードなピークが観測された。一方積層膜の場合このピークのほかに1330 cm⁻¹付近にダイヤモンドに起因するシャープなピークが確認された (Fig. 2(c))。このことから積層膜表面でのダイヤモンド微粒子の形成が確認できた。

Fig. 3(a) (c)にプラズマ処理前後のSEM像を比較する。

Fig. 3 SEM images of nano-sized diamond particles/ta-C double layer film (a) before and (c) after H₂ plasma treatment. Surface morphology of the double layer film after H₂ plasma treatment observed by AFM.

Fig. 4 Field emission characteristics and photographs of the light emissions of phosphor for the diode structure using the cathode of nano-sized diamond particles/ta-C double layer films (a) before and (b) after H₂ plasma etching. Threshold field for emission was decreased and emission points were increased by the H₂ plasma etching.

プラズマ処理は、ダイヤモンド微粒子/ta-C積層膜を成膜後、同一チャンパー内にHe希釈水素ガス(全圧2.3 Pa H₂/He=30/70)を導入し、基板ホルダにRF電力を印加し行った。プラズマ処理前では50~200 nmの粒子が確認されたが、120秒のプラズマ処理後には粒子サイズは10~60 nmと微細化した。Fig. 3(b)にプラズマ処理120秒後での炭素膜表面のAFM像を示す。炭素膜の表面は、エッチングで侵食されたホールほかに高さ10~40 nmの突起が確認できる。AFMで確認される突起の密度は 5×10^5 /cm²である。この形状をSEMの結果と比較し、突起のアスペクト比は1程度と見積もられた。これらの結果からta-C上にダイヤモンド微粒子を成膜した後、エッチング処理を行うことで炭素膜上に突起形状物を形成可能であることが示された。同様にta-Cに対してプラズマ処理を行った場合、このような突起形状はほとんど確認されなかったことから、突起構造先端はダイヤモンド微粒子により構成されることが考えられるが、ta-C/ダイヤモンド微粒子積層試料のプラズマ処理後の表面をラマン分光法により測定をおこなうとダイヤモンドのピークは検出されなかった。この理由としてはプラズマ処理によりダイヤモンド

の結晶性が低下したか、もしくは先端寸法が小さくなり密度が低い場合、ラマン分光では十分に検出されなかったことと推測される。

次にプラズマ処理による突起形成前後の電界電子放出特性の変化について調べた。Fig. 4 にプラズマ処理前後の電界電子放出測定の結果を示し、Fig. 4 内(a)(b)はプラズマ処理前後の試料についての蛍光体発光を用いた電子放出分布写真である。電子放出点はプラズマ処理前に10点程度しか観測されなかった (Fig. 4(a)) が、プラズマ処理後 (Fig. 4(b)) 大幅に増加した。プラズマ処理前における電界電子放出しきい電界強度は $10.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ であったが、プラズマ処理により $3 \text{ V}/\mu\text{m}$ の低電界での電界電子放出が観測された。図には示していないが ta-C 単層膜に対してプラズマ処理をおこなった場合には、電子放出は得られなかった。このことから突起形成によって電界電子放出のしきい電界強度を低減させることが確認された。

3. ま と め

カソーディックアーク法により、導電性テトラヘドラルアモルファスカーボン薄膜上にナノサイズ (50~200 nm) のダイヤモンド微粒子を連続形成した後、水素プラズマ処理をおこない、ta-C とダイヤモンド微粒子のエッチレートの違いを反映し、カーボン表面に高さ (10~40 nm) 程度の突起形状を形成した。このプラズマエッチングによる突起形状の形成により電界電子放出特性に改善が見られた。このことか

ら、導電性 ta-C 上へのダイヤモンド微粒子の連続成膜積層膜を基板として用い、選択ドライエッチングによる尖鋭化エミッタ構造の作成する今回の手法は、フォトリソグラフィープロセスを必要とせず優れた電界電子放出特性を得るためのエミッタ形成方法として有効であることが示された。今後、ダイヤモンド微粒子サイズ、密度を制御することにより、更なる電子放出特性の改善が期待される。

〔文 献〕

- 1) Y. Nishibayashi, Y. Ando, H. Furuta, K. Kobashi, K. Meguro, T. Imai, T. Hirao and K. Oura: New Diamond and Frontier Carbon Technology, **13**(1) (2003) 19.
- 2) Y. Ando, Y. Nishibayashi, H. Furuta, K. Kobashi, T. Hirao and K. Oura: "Fabrication of Diamond Emitter Tips by Reactive Ion Etching" New Diamond and Frontier Carbon Technology, **12**(3), (2002) 137.
- 3) V. Ralchenko, I. Syrov, I. Vlasov, A. Vlasov, V. Konov, A. Khomich and S. Voronina: Dia. and Rel. Mat., **8** (1999) 189.
- 4) I. I. Arkhipov, B. V. Spitsyn, A. E. Gorodetsky, A. P. Zakharov, G. Popvici, T. Sung, M. A. Prelas and S. Khasawinah: Dia. and Rel. Mat., **5** (1996) 121.
- 5) T. Yara, M. Yuasa, M. Shimizu, H. Makita, A. Hatta, J. Suzuki, T. Ito and A. Hiraki: Jpn. J. Appl. Phys., **33** (1994) 4404.
- 6) M. Ihara, H. Maeno, K. Miyamoto and H. Komiyama: Appl. Phys. Lett., **59** (1991) 1473.
- 7) Y. Muranaka, H. Yamashita and H. Miyashita: J. Appl. Phys., **69** (1991) 8145.
- 8) K. Aoki, K. Suzuki, K. Ishii, K. Takanashi, T. Komukai, K. Oura and T. Hirao: Jpn. J. Appl. Phys., **44** (2005) No. 23, L746.