

[研究論文]

CVD ダイヤモンド電極の放電特性

山口聡¹・村上雅彦²・高島信也³・三栖貴行³・後藤みき²・荒井俊彦²

1 博士前期課程電気電子工学専攻 (現・ソフトウェア情報開発株式会社)

2 電気電子情報工学科

3 ホームエレクトロニクス開発学科

Discharge properties of CVD diamond film electrodes

Satoshi YAMAGUCHI¹, Masahiko MURAKAMI², Nobuya TAKABATAKE³, Takayuki MISU³,
Miki GOTO² and Toshihiko ARAI²

Abstract

Hot-filament chemical vapor deposition (CVD) of diamond was used to obtain polycrystalline diamond thin film electrodes on silicon substrates. Deposition was carried out using by a mixture of CH₄/H₂ gases through a heated reactor in which a hot tungsten filament was held near the substrates. The films were evaluated by using scanning electron microscope (SEM) and Raman spectroscopy. The breakdown voltages for electrodes of CVD diamond thin films were measured under various Ne pressure by V-Q Lissajous method. The breakdown voltages for diamond electrode decreased with increase of Raman spectra intensity at 1333cm⁻¹.

Keywords: hot-filament CVD, diamond thin film, breakdown voltage, secondary electron, Ne plasma

1. はじめに

プラズマディスプレイパネル (PDP) の放電時の低電圧動作や電極の保護膜に二次電子放出率の高い MgO が用いられている。

¹⁾ 一方、細管 (内径 2.5mm) 冷陰極蛍光ランプ (CCFL) は液晶 (LCD) のバックライト光源として広く用いられている。液晶ディスプレイ画面の大型化により、バックライト光源の低消費電力化が望まれている。したがって、低電圧駆動の電極材料が一つの重要なキーファクターである。

ダイヤモンド膜は優れた熱伝導性、ワイドバンドギャップ特性の半導体材料として様々な応用が期待されている。さらにダイヤモンド膜は負性電子親和力を示すことから、高い電子放出効率が生じることが知られている。²⁾ そこでダイヤモンドの電子放出性に注目し、液晶ディスプレイ用ランプの低消費電力化を実現するために、ダイヤモンドの電極応用を目指している。

本研究では熱フィラメント化学気相成長 (CVD) 法によるダイヤモンド薄膜電極を作製し、ダイヤモンド膜のラマンスペクトルと放電開始電圧との関係を検討したので報告する。

2. 実験装置及び測定方法

2.1 多結晶ダイヤモンド薄膜の作製

図1に熱フィラメント CVD 装置を示す。原料ガスは CH₄ /H₂ 混合ガスを使用した。CH₄ 濃度を 1%~3% に変化させ、全流量を 300sccm とし、チャンバー内の全圧を約 11kPa とした。CH₄ 濃度は CH₄ 流量/(CH₄ 流量+H₂ 流量) とした。フィラメントは φ0.2 の W 線をコイル状に 40 回巻いたものを用いた。コイルの直径は 1.4cm で長さは 2cm である。電極サンプルの基板は Si 基板 (10mm 角、厚さ 0.5mm) を使用した。フィラメントと基板との距離は約 3mm

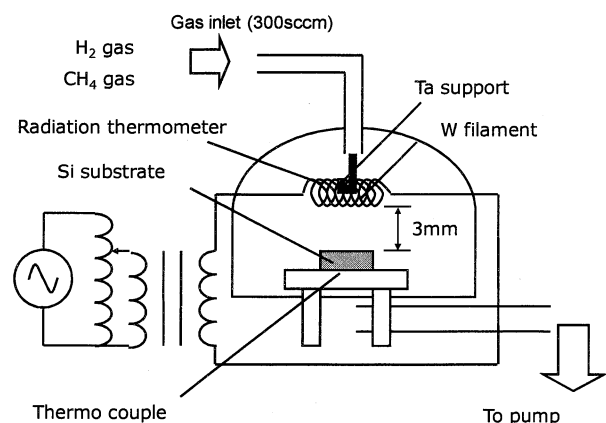


Fig. 1 Schematic diagram of hot-filament CVD system.

とした。コイル状のフィラメントを使用する場合、加熱中に自重で変形する。⁴⁾ これを防ぐためにフィラメントを上向きに湾曲させたりする方法が検討されている。⁵⁾ 我々はフィラメントの中央にタンタルサポートを取付け、変形を低下させる工夫をした。成膜の手順としてはダイヤモンドの核成長を促すためにシリコン基板上をダイヤモンドパウダー (粒径 8~20 μm) で1時間の傷つけ処理を施した。その基板を設置後、チャンバー内を CH_4/H_2 混合ガスでガス置換を3時間行った。 CH_4/H_2 混合ガス圧力を設定し、フィラメント温度を 2000 $^\circ\text{C}$ 、基板温度を 650 $^\circ\text{C}$ 以上とした。フィラメント温度は放射温度計で、基板温度は熱電対温度計で測定した。成膜は1時間で行った。

成膜した多結晶ダイヤモンド膜の表面形状は走査型電子顕微鏡 (SEM) で観測した。ダイヤモンド膜の評価にはラマン分光分析を用いた。

2.2 放電開始電圧の測定

電極サンプルは Si 基板上にタンタルサポート付で CH_4 濃度 1% と 3% で形成した CVD ダイヤモンド膜 (厚さ 5 μm) を用いた。Ne ガス中でのダイヤモンド電極の放電開始電圧は電極間隔を 2mm 一定とし、V-Q リサージュ法により測定した。^{6,7)}

二次電子放出係数 γ 値は Ne ガス中で測定した放電開始電圧と E/p で決まる電離係数 ap を用い、⁸⁾ タウンゼントの火花条件式を用いて決定した。

3. 実験結果と考察

3.1 多結晶ダイヤモンド薄膜の評価

W フィラメントの形状変化を抑えるために、タンタルサポートを使用したものと使用しないものでダイヤモンドの成膜を行った。図2にタンタルサポート無しの場合基板温度 650 $^\circ\text{C}$ 、圧力 11kPa、 CH_4 濃度 1% で作製したダイヤモンド膜の表面形状とラマンスペクトルを示す。図中の① (-3mm)、② (0mm)、③ (3mm) は観測を行った基板位置を示す。図3に図2と同じ作製条件でフィラメントにタンタルサポートを付けた場合を示す。両方の図とも、基板には 1333 cm^{-1} にピークをもつダイヤモンドの生成がみられた。サポートなしの場合では図2のラマンスペクトルに示すように堆積が中心から端に行くほど、無定形炭素である 1500 cm^{-1} 付近を中心とした山状のピークが出た。これは熱の分布による堆積物の変化によるものと考えられる。サポート付きでは図3に示すようにほぼ一定のスペクトル強度が得られた。放電特性の測定にはサポート付きで作製したダイヤモンド薄膜を電極として用いた。

図4に CH_4 濃度 1~3% 変化させて作製したダイヤモンド薄膜の表面形状とラマンスペクトルを示す。観測は基板の中央で行った。 CH_4 濃度が 1% では、明瞭なダイヤモンド結晶が認められる。ラマンスペクトルの観測で CH_4 濃度 1% のとき 1333 cm^{-1} ダイヤモンド線のピーク強度が鋭くなった。 CH_4 濃度 2% 以上ではダイヤモンドを示す 1333 cm^{-1} のバックグラウンドが上昇し、無定形炭素を示す 1540 cm^{-1} 付近でブロードなスペク

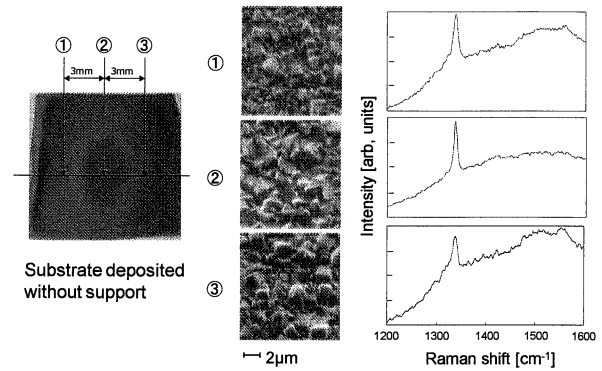


Fig. 2 SEM micrographs of the surface morphology and Raman spectra of the diamond film taken at three different positions of the film deposited without Tantalum support as shown in the left figure.

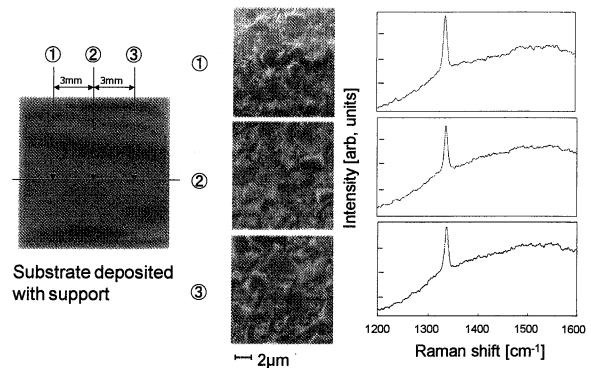


Fig. 3 SEM micrographs of the surface morphology and Raman spectra of the diamond film taken at three different positions of the film deposited with Tantalum support as shown in the left figure.

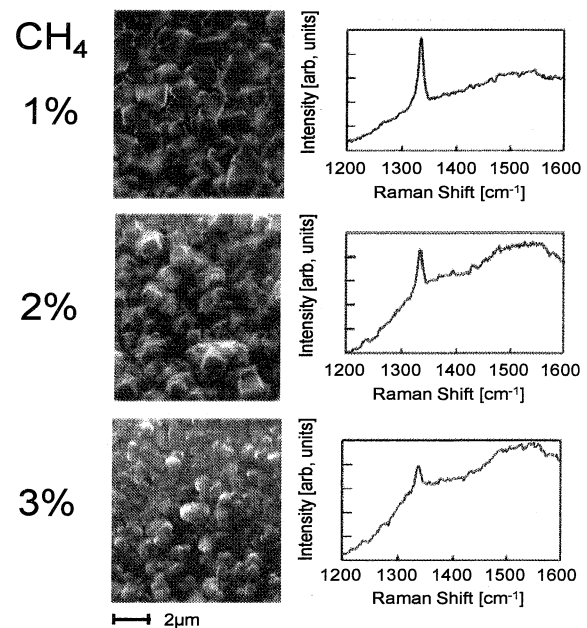


Fig. 4 SEM images and Raman spectra of the CVD diamond surface in various of CH_4 concentrations.

トル線強度が増大した。これは無定形炭素の生成を含む膜が得られていることを示している。

3.2 放電開始電圧の測定

作製したダイヤモンド薄膜のラマンスペクトル強度の変化が放電開始電圧に影響するかを調べた。図5にCH₄濃度1%と3%で作製したダイヤモンド薄膜電極での放電開始電圧と pd の関係を示す。CH₄濃度1%で作製したダイヤモンド薄膜の放電開始電圧はCH₄濃度3%のものより約20V低下した。これによりラマンスペクトルでの1333cm⁻¹ダイヤモンド線の高いピーク値を示すダイヤモンド薄膜の放電開始電圧は低いピーク値を示すものより低下する。

図6に $pd=4$ [Torr・cm]のとき放電開始電圧、 γ 値と放電時間との関係を示す。放電開始電圧は放電時間とともに高くなり約40分で飽和し、それ以上の増加は見られなかった。一方、 γ 値は放電初期に0.27の値を示した。この値はMgO薄膜のもの($\gamma=0.3$)とほぼ同じであった。その後、 γ 値は放電時間とともに低下し、その後一定となった。これはCVD法により作製された多結晶ダイヤモンド膜は水素終端されており、放電により水素が脱離したために表面での二次電子放出係数が減少したためと考えられる。

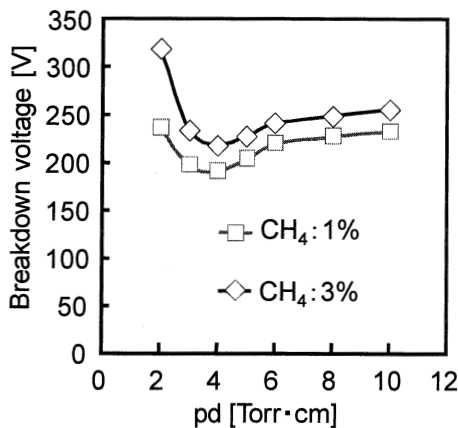


Fig. 5 Breakdown voltage of the CVD diamond thin films as a function of pd .

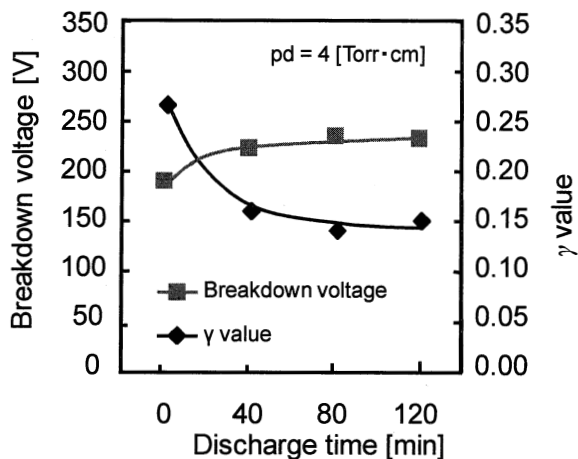


Fig. 6 Breakdown voltage and γ value of the CVD diamond thin films as a function of discharge time.

4. まとめ

熱フィラメント CVD 法によりダイヤモンド薄膜を作製し、膜表面および放電特性を検討し、以下の結果を得た。

- (1) フィラメントにサポートを付けることで均一なダイヤモンド膜を作製することができた。
- (2) ラマンスペクトルの高いピーク値を示すダイヤモンド膜の放電開始電圧は低いピーク値を示すものより低下する。
- (3) 放電開始電圧は放電時間の増加とともに増加し、 γ 値は減少した。

参考文献

- [1] E. -H. Choi, J. -Y. Lim, Y. -G. Kim, J. -J. Ko, D. -I. Kim, C. -W. Lee and G. -S. Cho : J. Appl. Phys. **86** (1999) 6525.
- [2] H. D. Hagstrum : Phys. Rev. **122** (1961) 83.
- [3] P. K. Bachmann, V. V. Elsbergen, D. U. Wiechert, G. Zhong and J. Robertson : Diamond Relat. Mater. **10** (2001) 809.
- [4] 山口, 村上, 三栖, 後藤, 荒井: 平成18年度(第39回)照明学会講演論文集 p. 215.
- [5] G. Zhao, E. Charlson, B. Y. Liaw, A. Kham, R. Roychoudhury, E. J. Charlson, T. Stacy and J. Meese: Diamond Films and Technol. **5** (1995) 67.
- [6] T. Tamida, A. Iwata and M. Tanaka : Tech. Meeting on EL Discharge (IEEJ), ED **96-274** (1996) 113.
- [7] T. Misu, M. Sugimoto, M. Goto and T. Arai: IEEJ Trans, FM, **127** (2007) 549.
- [8] Yu. Raizer : *Gas Discharge Physics*, Springer, Berlin, 1997.