

# ダイヤモンド薄膜の放電灯陰極応用

Application of Diamond Films to Discharge Cathodes

酒井 忠司 小野 富男 佐久間 尚志

■ SAKAI Tadashi

■ ONO Tomio

■ SAKUMA Naoshi

メタンと水素から合成可能な多結晶ダイヤモンド膜を冷陰極放電灯の陰極材料として提案し、基礎的な放電実験により、その省エネ可能性を初めて実証した。ダイヤモンドは負性電子親和力と高いイオンスパッタ耐性という放電用冷陰極材料に望ましい物性を持っている。ボロン(B)を添加して伝導性を付与した多結晶ダイヤモンド膜は、チャンバ中での放電実験により、既存の金属陰極材料に比べて30%以上低い陰極降下電圧、すなわち陰極損失を示した。更に表面を水素プラズマ処理することにより最大で50%以上の陰極降下電圧低減が観測された。ダイヤモンド膜は需要が拡大している液晶ディスプレイ用冷陰極放電灯(CCFL)の新しい陰極材料として有望である。

Toshiba has proposed polycrystalline diamond film as a new cathode material in cold-cathode discharge lamps. Boron-doped polycrystalline diamond film was grown by chemical vapor deposition (CVD), and the glow-discharge characteristics were tested using an open cell discharge measurement system. The diamond film showed a 30% reduction in cathode fall voltage compared to conventional cathode materials such as molybdenum and nickel. Furthermore, the cathode fall voltage decreased to 50% that of Mo when the diamond surface was treated with hydrogen plasma.

These results indicate that B-doped polycrystalline diamond film is a promising new candidate for use as a discharge cathode material, particularly in cold-cathode fluorescent lamps (CCFLs).

## 1 まえがき

ダイヤモンドは宝石として知られるが、最高の熱伝導性・結晶強度とワイドバンドギャップ特性など、半導体材料としても究極的な物性を備えている。宝石用の大きな天然結晶は高価だが、工業用途には高圧合成のほか、メタンやアルコールなどのありふれた原料から気相合成(CVD: Chemical Vapor Deposition)が可能であり、特別な材料ではない。宝石としての長い歴史から安全性は検証済みであり、使用後も有害廃棄物とならず、必要ならば焼却も可能であるなど、人や地球に優しい安心・安全な半導体材料として有望である。

東芝は、ダイヤモンド半導体の電子放出性とイオンに対するスパッタ耐性に注目し、半導体デバイスに先立って放電陰極(電子源)への応用を目指している。この論文では、ダイヤモンドのCVDの現状と、その放電陰極応用の提案の背景について述べたのち、ボロン(B)ドーピングによりp型伝導性を付与した多結晶ダイヤモンド膜の形成方法と、オープンセルと呼ぶ基礎的な放電測定による陰極損失低減の実証結果、及び表面物性との相関について述べる。

## 2 ダイヤモンド膜の合成と特徴

表1は、CVD法により合成できるダイヤモンド膜の種類と

表1. CVDダイヤモンド膜の分類

Classification of diamond films grown by CVD

種別	下地基板	特徴	現状の製造可能寸法
多結晶	Si, Moなど	大面積	250~1,000 mm角
単結晶 (ホモエピタキシャル)	(高圧合成)単結晶 ダイヤモンド基板	高品質 高移動度	~10 mm角
単結晶 (ヘテロエピタキシャル)	MgO, Pt, Nbなど		~10 mm角
ナノ結晶	上記のほか、 ソーダガラスなど	低温、大面積 物性未詳	~300 mm角

Si: シリコン Pt: プラチナ

その特徴を示したものである。炭素原料にはメタンが一般的だが、アルコール蒸気や二酸化炭素なども用いられている。単結晶膜を得るには下地に単結晶基板を必要とし、これまでのところ、ダイヤモンド基板を用いるホモエピタキシャル成長が一般的である。最近になって、膜を横方向にも成長させることにより、10 mmを超える結晶が発表され始めた。また、酸化マグネシウム(MgO)などの単結晶上に形成したニオブ(Nb)単結晶膜を用いたヘテロエピタキシャル成長でも大面積化の可能性が出てきている。一方、多結晶膜は、既に電気化学電極用などで1 mを超えるサイズのもので製造されており、基板の選択肢も広い。半導体デバイス用途で重要なキャリアの移動度などは単結晶膜に比べ劣るが、放電灯陰極に

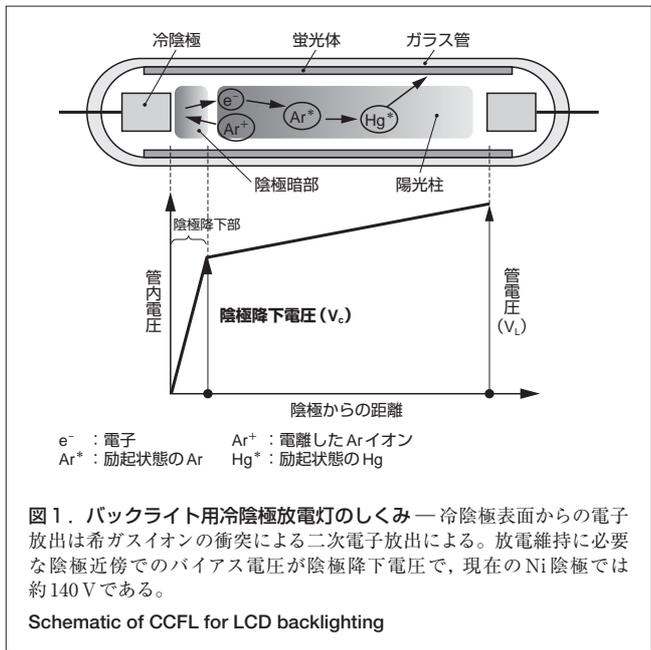
は動作速度は求められないこと、量産性やコストが重要であることから、この研究では多結晶膜を用いて検討を行った。

### 3 バックライト用冷陰極放電灯の特徴と課題

近年の液晶ディスプレイの伸張に伴って、放電灯のなかでもバックライト用冷陰極放電灯 (CCFL: Cold Cathode Fluorescent Lamp) は年率数十%の際だった伸びを示している。

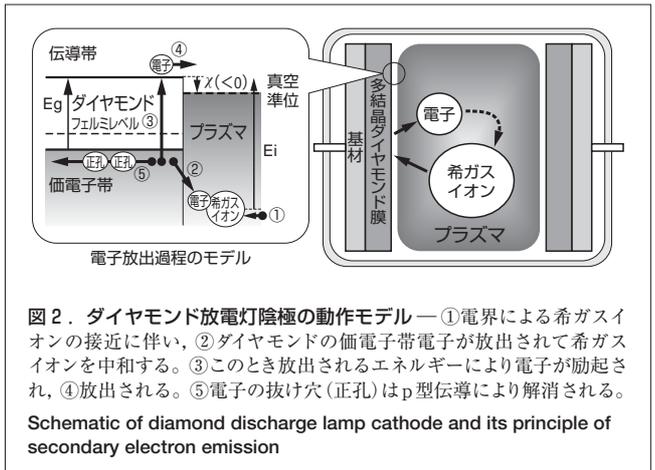
図1に示すように、CCFLはフィラメントなどの加熱手段を持たない陰極、すなわち冷陰極を用いて蛍光灯と同様、希ガスと少量の水銀 (Hg) の中で放電させている。熱陰極型に比べ、シンプルな陰極構造により細径化に向いており、断線がなく長寿命である。このため、現在のバックライトはほぼすべてこの冷陰極型となっているが、熱陰極型に比べ発光効率の劣る点が課題となっている。これは、放電を保持させるために熱陰極型に比べ高い電圧が必要なため、その主因となっているのが、図1に示したように陰極近傍での大きな電位降下すなわち陰極降下電圧 ( $V_c$ ) である。

現在主流のニッケル (Ni) 陰極では  $V_c$  は約 140 V で、一般的なランプで全体の電力消費の約 30% を占めている。このため、 $V_c$  を低減することは CCFL の動作電圧を下げ、課題である損失を低減するうえで有効である。



### 4 ダイヤモンドの放電灯冷陰極への適用可能性

放電が保持されるかどうかは、あるしきい値以上の電子が陰極から放電空間に供給されるかどうかにかかっており、冷陰極ではこの電子をイオンによる陰極表面での二次電子放出により得ている。このイオンによる電子放出を  $\gamma$  効果、



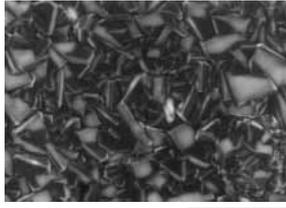
放出効率を  $\gamma$  と呼ぶが、Hagstrum らの理論によれば、絶縁性半導体からの  $\gamma$  効果はオージェ中和過程として次のように説明されている<sup>(1)</sup>。すなわち図2に示したように、①電界により接近したイオンのポテンシャルエネルギー ( $E_i$ ) を感じて②半導体中の価電子帯から電子が放出し、イオンを中和する。③この過程で生成するエネルギーを別の電子が受け取り、励起される。④励起された電子がある確率で表面から放出される。この理論に基づけば、高い  $\gamma$  効果を得るためには、バンドギャップ ( $E_g$ ) が小さく、電子親和力 ( $\chi$ ) も負か小さいことが望ましく、本山らによれば  $G = E_i - 2(E_g + \chi)$  で定義されるパラメータ  $G$  が正か大きいほど放出しやすい<sup>(2)</sup>。

ダイヤモンドは、水素終端表面で安定な負性電子親和力 (NEA: Negative Electron Affinity) を示すことから、高い  $\gamma$  効果が期待される。同時に、希ガスイオンに対して全元素中ほぼ最小のスパッタ率を示すことから、希ガス放電中の耐久性も期待できる。そこで、負あるいは小さな  $\chi$  を保ちながら伝導性を付与すれば低電圧動作放電陰極として可能性があると考え、可能性検証を開始した。

### 5 放電陰極用ダイヤモンド膜の合成

ダイヤモンド膜の合成はマイクロ波プラズマ CVD を用いて行った<sup>(3)</sup>。膜形成用基材にはダイヤモンドの成長実績と陰極基材としての実用化可能性から、現在 Ni に代わって実用化が進みつつあるモリブデン (Mo) を選択した。形状は次章で説明する放電特性測定系に合わせた 4~20 mm 角平板である。基材へは、酸による前処理と CVD チャンバ内でのバイアス印加による成長核形成処理を行い、基材全面に均一な膜形成を実現した。膜への p 型ドーピングは、B 源として硼酸 (ほうさん) をメタノールに溶解すると生成される硼酸トリメチルを膜成長時に添加することで行った。

図3は作成した膜の電子顕微鏡観察例である。条件によって結晶サイズは異なるが、明瞭な結晶自形面で構成され



3μm

図3. Bドープ多結晶ダイヤモンド膜の電子顕微鏡写真—マイクロ波プラズマCVDにより合成したBドープ多結晶膜である。  
SEM image of B-doped polycrystalline diamond film

ており、ダイヤモンドライクカーボン(DLC: Diamond Like Carbon)などの非晶質膜とは異なることがわかる。X線回折の結果からもダイヤモンド結晶であることを確かめた。膜中のB濃度はSIMS(二次イオン質量分析)の結果から、条件により $10^{18} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ の範囲であった。

## 6 オープンセルによる放電特性の測定

放電特性の評価は、図4に示すオープンセル測定系で行った<sup>(4)</sup>。真空チャンバ内に石英ガラス製放電セルを設けガス導入・圧力調整の機構を付加したものである。図中左の写真がチャンバ窓から観察したオープンセルと、Arガス中のダイヤモンド膜形成試料の放電のようすである。この測定手法によれば、ガラス管への実装・封止などのプロセスなしで放電特性評価が可能のため、多様な材料をよく制御された同一条件下で調べることができる。一方で、ガスを導入したオープンセルではあらゆるところで放電が生じる可能性があり、所望の試料表面間だけで放電させるために、絶縁に細心の注意が必要である。このため、図中に示すように、放電させる領域以外は、ガラスカバーや被覆で絶縁した。測定

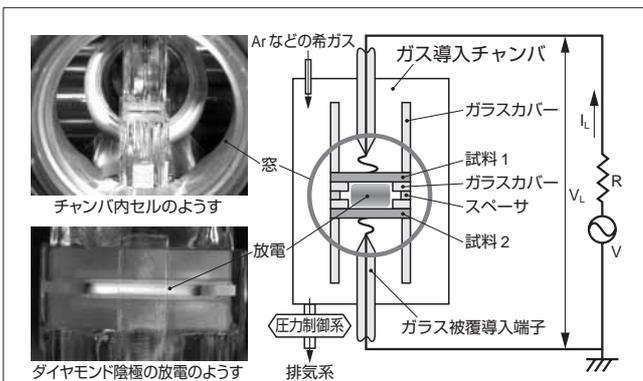


図4. オープンセル放電測定系—放電測定はガス導入・圧力制御可能なチャンバ内で行った。ガラス被覆導入端子・ガラスカバーなどにより試料表面間以外での放電を抑制している。

Open cell discharge measurement system

は試料をセット後、 $6 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ 程度まで真空引きした後、Arガスを導入してガス圧を制御し、正弦波の交流電圧(V)を印加して行った。

図5にダイヤモンド膜とMoの間での放電特性を示す。図中に示したように、Mo基材試料とMo基材にダイヤモンド膜を形成した試料を対向させて放電させると、放電開始電圧( $V_f$ )や陰極降下電圧( $V_c$ )は陰極側の特性で決まることから、交流電圧を印加すれば、正側と負側に各々の試料の特性が現れ、各々の陰極特性を同一の条件で比較評価することができる。ここでダイヤモンド試料は測定前に硫酸と過酸化水素水(2:1)の加熱混合溶液へ5分間浸漬した。この酸処理はダイヤモンド膜のNEA特性を支える水素終端にダメージを与えるが、劣化条件を想定し、また一定の表面状態を得ることを狙って行った。対向させた試料間の距離(d)は2mm, Arガス圧(p)は2,660 Pa(20Torr)で、正弦波交流電圧(V)の周波数は10 Hzである。バラスト抵抗への電圧を除いた試料間の電圧( $V_L$ )と、電流( $I_L$ )の推移をみると、 $V_L$ の増大に伴って、 $I_L$ が垂直に立ち上がっている。このときの $V_L$ が $V_f$ である。 $V_L$ は放電開始後、すぐに低下し一定値に落ち着く。この実験の試料間距離では、陽極柱での電位降下は無視できることから、 $V_L$ を $V_c$ と見なすことができる。

以上の結果、図に示すようにダイヤモンドの $V_c$ は約90Vと、Moの約140Vに比べ30%以上低い値を示すことがわかった。 $V_f$ も240Vから170Vへ低減されており、ダイヤモンドがMoに比べ大幅に低い電圧で放電を開始・保持できることがわかった。

ダイヤモンド陰極の場合に、Ar圧力(p)を変化させたときの $V_f$ と $V_c$ 変化を図6に示す。放電特性はpと電極間距離(d)の積が一定であれば同じ特性を示すこと(パッシュンの法則)が知られており、横軸はpd積で表記しているが、この測定で

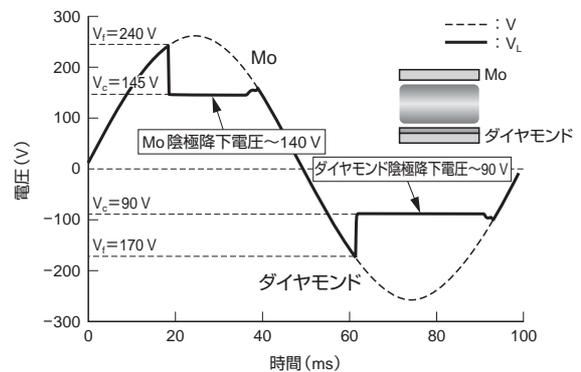


図5. ダイヤモンドとMoの放電特性—陰極試料: Bドープダイヤモンド・Mo, Arガス圧力: 20Torr, 試料間距離: 2mm, 駆動周波数: 10Hz, R: 150kΩ. 陰極降下電圧 $V_c$ がMo: 145Vに対して、ダイヤモンド側で90Vと大幅に低いことを直接示す結果である。

Glow-discharge characteristic of diamond-Mo cathode

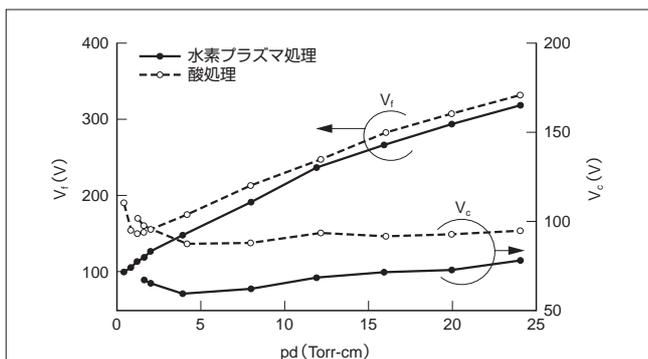


図6. 表面処理・ガス圧によるダイヤモンド陰極の放電特性変化—水素プラズマ処理と酸処理されたダイヤモンドの放電特性をガス圧力を変化させて測定。いずれのガス圧でも水素プラズマ処理で低い $V_c$ を示す。

Dependence of discharge characteristic on surface treatment and gas pressure

は $d$ は2mmで一定とし、 $p$ を変化させた。また、前述の酸処理に加えて、酸処理後に水素プラズマ処理したダイヤモンド試料についても測定した。その結果、図中に示すように酸処理した試料の $V_c$ は広い測定範囲で100V以下の値を示した。更に、水素プラズマ処理したダイヤモンドは酸処理試料よりも一段低いおよそ70Vの $V_c$ を示すことがわかった。これはMo、Niに比べて、約1/2の値であり、陰極での損失を半減できる可能性を示すものである。

## 7 表面物性と放電特性の関係

先に述べたように、冷陰極の放電特性には、二次電子の放出効率 $\gamma$ が関与している。そこで放電特性評価によらず、直接 $\gamma$ 及びそれに関与する物性を評価できれば、陰極材料開発に有効な手段となる。このため、希ガスイオンを所望のエネルギーで加速し、材料表面に照射して、 $\gamma$ を評価する技術の開発も進めている<sup>(5)</sup>。これまでに、キセノン(Xe)イオンを100V~1kVの範囲で加速し、ダイヤモンド、Ni、Mo、グラファイトなどの試料表面に照射し、 $\gamma$ を比較した。その結果、ダイヤモンドは前記の比較材料に比べて、すべての電圧範囲で高い $\gamma$ を示した。特に、低加速電圧になるに従って、他材料の $\gamma$ が急激に小さくなる傾向が見られた一方で、ダイヤモンドは低下が小さく、100Vでは他材料に比べ4~5倍の高い $\gamma$ を示した。放電下のイオンの加速電圧は更に小さい方向であるが、ダイヤモンドが低加速電圧ほど他材料に比べて良好な特性を示すことは、放電陰極用途での優位性を示唆するものである。

## 8 あとがき

ダイヤモンド半導体材料・デバイスの開発の一環として、

その電子放出特性と耐スパッタ特性に注目し、冷陰極放電灯陰極への応用を提案した。Bドーピングによりp型伝導性を付与した多結晶ダイヤモンド膜は、オープンセル型の放電評価で、MoやNiなどの従来陰極材料に比べて30%以上低い陰極降下電圧を示すことが確かめられた。更に表面を水素プラズマ処理することによって約50%の低減が観測された。放電による表面の劣化などの可能性を考慮すると、酸処理により表面にダメージを与えた膜においても電圧低減が得られたことは重要である。更に、イオンによる二次電子放出効率( $\gamma$ )の直接評価のため、加速電圧を制御した希ガスイオンを照射し、二次電子電流を測定した。この結果から、低加速電圧条件でダイヤモンドが既存材料に比べて高い $\gamma$ を示すことが確かめられた。

以上の結果をもとに、今後は、実用的な陰極形状での特性検証や耐久性、更に放電管としての機能検証を進めていく。

なお、この研究は、独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)から研究を依託されたダイヤモンド極限機能(ADD)プロジェクトの研究の一環として行われたものである。

## 文献

- (1) H. D. Hagstrum, Theory of Auger Neutralization of Ions at the Surface of a Diamond-Type Semiconductor. Phys. Rev. 122, 1961, p.83-113.
- (2) Y. Motoyama, et al. A Study of the Secondary Electron Yield  $\gamma$  of Insulator Cathodes for Plasma Display Panels. IEEE Trans. Electron Devices, 48, 2001, p.1568-1574.
- (3) 吉田博昭, ほか. 金属基材上への液体ソースを用いたBドーピング多結晶ダイヤモンドの成膜. ニューダイヤモンドフォーラム, 第18回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 2004, p.154-155.
- (4) 小野富男, ほか. ダイヤモンドの放電電子源・パワー応用. 応用物理学会, 薄膜表面物理分科会, News Letter, 122, 2004, p.33-42.
- (5) 佐久間尚志, ほか. ダイヤモンドからの二次電子利得評価. ニューダイヤモンドフォーラム, 第18回ダイヤモンドシンポジウム講演要旨集, 2004, p.188-189.



酒井 忠司 SAKAI Tadashi

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー主任研究員。半導体材料・センサ・MEMSデバイスの開発に従事。応用物理学会, 照明学会会員。

Advanced Electron Devices Lab.



小野 富男 ONO Tomio

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー主任研究員。MEMS・個別半導体デバイスの開発に従事。応用物理学会, 電気学会会員。

Advanced Electron Devices Lab.



佐久間 尚志 SAKUMA Naoshi

研究開発センター 先端電子デバイスラボラトリー研究主務。薄膜半導体材料・デバイスの開発に従事。応用物理学会, 電子情報通信学会会員。

Advanced Electron Devices Lab.