(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3819566号
(P3819566)
(45)発行日　平成18年9月13日(2006.9.13)　(24)登録日　平成18年6月23日(2006.6.23)

(51)Int.Cl.		F I		
C30B 29/04	(2006.01)	C30B	29/04	A
C23C 14/06	(2006.01)	C23C	14/06	F
C23C 16/27	(2006.01)	C23C	16/27	

請求項の数 2　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平9-295377
(22)出願日　平成9年10月28日(1997.10.28)
(65)公開番号　特開平11-130589
(43)公開日　平成11年5月18日(1999.5.18)
審査請求日　平成15年3月11日(2003.3.11)

特許権者において、実施許諾の用意がある。

(73)特許権者　000004352
日本放送協会
東京都渋谷区神南２丁目２番１号
(74)代理人　100072051
弁理士　杉村　興作
(74)代理人　100101096
弁理士　徳永　博
(74)代理人　100100125
弁理士　高見　和明
(74)代理人　100073313
弁理士　梅本　政夫
(74)代理人　100097504
弁理士　青木　純雄
(74)代理人　100107227
弁理士　藤谷　史朗

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
レーザアブレーション法またはＣＶＤ法によって基板上にダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜を成膜するにあたり、前記基板上へのダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の堆積中または堆積後に、それら膜の堆積面に炭素または不純物の多価イオンビームを照射するようにしたダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法において、
前記炭素または不純物の多価イオンビームを集束するとともに、該集束された多価イオンビームを前記堆積面に局所的に照射するようにしたことを特徴とするダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法。
【請求項２】
請求項１記載の成膜方法において、前記局所的に照射するにあたっては、前記集束された多価イオンビームの照射点の一次元または二次元的走査によって行うようにしたことを特徴とするダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法に係り、特に、冷陰極作製に用いて良好な電子放出特性が得られるそれら膜の成膜方法に関する。
【０００２】

【従来の技術】
冷陰極は、蛍光体と組み合わせて画像や文字のディスプレイ装置に、また、光導電膜と組み合わせて撮像素子に応用されるほか、超高周波素子や磁気センサーなどさまざまな方面での応用が考えられている。
【０００３】
尖鋭な先端のコーン形状を有する陰極とそれを取り囲むゲート電極の間に電圧を印加して電界で電子を放出させる冷陰極の電子放出効率は、陰極表面に生成される電界集中と陰極材料の仕事関数φとで大きく左右される。電界集中は、陰極形状の尖鋭度、陰極－ゲート電極間距離で決まるので、それの大幅な改善はリソグラフィーを中心とする冷陰極の加工精度の進展を待たねばならない。
【０００４】
一方、冷陰極材料には主としてモリブデン（Ｍｏ）やニッケル（Ｎｉ）などの高融点金属や、シリコンが用いられてきたが、これらの材料ではφ＝４－５ｅＶであるので、さらに低仕事関数の材料が求められてきた。この観点から、ダイヤモンドは化学的に安定であり、高硬度であるばかりでなく、負性電子親和力（ＮＥＡ：Negative Electron Affinity）特性をもつので冷陰極材料として有望であると考えられている。
【０００５】
通常、ダイヤモンド結晶は、CH_4，C_2H_2などの水素炭化物やＣＯなどを原料として、化学的気相堆積法（ＣＶＤ：Chemical Vapor Deposition ）などの方法で基板上に成長が行われている。この方法では、基板をおよそ８００℃以上の高温にし、上記原料を分解して基板上にダイヤモンド膜を堆積する。これらの材料は上記性質のために、そのままでは冷陰極の形状に加工することは困難であるので、冷陰極を作製する場合には、あらかじめモリブデン（Ｍｏ）やシリコン（Ｓｉ）などで尖鋭な先端のコーン形状を有する陰極と、絶縁物を介してその陰極を取り囲むゲート電極とから成る冷陰極を作製しておき、その陰極の上方から、ＣＶＤ法で多結晶ダイヤモンドを陰極先端に堆積しその表面をコーティングする方法が採られている。
【０００６】
また、シリコンなどの基板に、あらかじめピラミッド型の凹みを作製しておいて、これにＣＶＤ法で多結晶ダイヤモンドを堆積し、その後基板を除去する方法も試みられている。こうした、コーティングでも、上述のように基板冷陰極を８００℃以上の高温にする必要があり、しかも、ダイヤモンドの表面層は多量の欠陥を含んだ状態か、非晶質層になっているとの報告がある。冷陰極の特性は表面層の状態に大きく左右されるので、このような表面層の構造は好ましくない。
【０００７】
さらに、尖鋭な先端のコーン形状をもたない薄膜型の冷陰極作製には低温でできる作製法として、グラファイトターゲットに強力なレーザ光を照射して炭素原子や分子、イオン、クラスタなどを蒸発させ基板に堆積させるレーザアブレーション法も試みられている。照射するレーザ光にはＡｒＦ（波長：１９３ｎｍ），ＫｒＦ（波長：２５６ｎｍ）などのエキシマレーザのパルス光が用いられる。ただし、この方法で作製できるダイヤモンド結晶のサイズは非常に小さく、ダイヤモンド状炭素膜になっているとの報告もある。このような膜が冷陰極としてまだ十分な性能を発揮していないのは、ダイヤモンド膜全体に対する結晶成分の割合が小さいことによると考えられる。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
上述したように、通常、ＣＶＤ法でダイヤモンド膜を成膜する場合、基板温度を８００℃以上の高温にする必要がある。それでも堆積速度は０．１μｍ／ｈｒのオーダと小さく、しかも十分な品質のものは得られない。その理由の一つは、炭素の拡散係数が非常に小さく、結晶成長のための原子移動が十分でないことによると考えられる。
【０００９】
また、レーザアブレーション法でサイズの大きい良質な結晶が育成できない理由について

は、１）常圧では、ダイヤモンド相よりグラファイト相の方が安定相であるので、パルスレーザアブレーション法では成膜中にグラファイト相が出現し、これがダイヤモンド結晶の表面を覆うことになりダイヤモンド相成長を阻害する、２）ダイヤモンド結晶の成長には高エネルギーのイオンが必要であるが、レーザアブレーションでは、低エネルギーのイオンや中性分子など、結晶の育成に不要な粒子も多量に基板に付着するのでダイヤモンド相のみの成長が妨げられることなどによると考えられる。

【００１０】

他の方法として、堆積膜表面に高エネルギーの炭素イオンを付着させるために、ＣＶＤ法で基板にバイアス電圧を印加する方法も採られている。しかし、この方法はイオンの運動エネルギーの増加を図ることを目的とするもので、これまでの実験結果をみても、効果はまだ不十分と言える。

【００１１】

本発明の目的は、成膜されたダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜中の結晶成分が膜全体に占める割合を大きくして、良好な電子放射をすることが可能な冷陰極を作製することのできるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法を提供することにある。

【００１３】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明によるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法は、レーザアブレーション法またはＣＶＤ法によって基板上にダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜を成膜するにあたり、前記基板上へのダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の堆積中または堆積後に、それら膜の堆積面に炭素または不純物の多価イオンビームを照射するようにしたダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法において、前記炭素または不純物の多価イオンビームを集束するとともに、該集束された多価イオンビームを前記堆積面に局所的に照射するようにしたことを特徴とするものである。

【００１５】

また、本発明によるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法は、前記局所的に照射するにあたっては、前記集束された多価イオンビームの照射点の一次元または二次元的走査によって行うようにしたことを特徴とするものである。

【００２０】

【発明の実施の形態】

以下に添付図面を参照し、発明の実施の形態に基づいて本発明を詳細に説明する。

まず、本発明では、ダイヤモンドの結晶化を促進させるため、レーザアブレーション中、あるいはＣＶＤ中にC^{+4}，C^{+5}などの炭素の多価イオンをダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の堆積面に照射する。この原理を、レーザアブレーション法の場合を例にとり、図１に基づいて説明する。

【００２１】

通常、レーザアブレーション法やＣＶＤ法では堆積膜は、図１（ａ）に示すように、非晶質状態のダイヤモンド状炭素膜となっている。この状態において、膜表面にC^{+4}，C^{+5}などの炭素の多価イオン（図１（ｂ）に、多重丸で示す）が付着すると、多価イオンの内殻空孔を電子で埋めるように多価イオンと周辺の原子との間で電荷の移動が起り、○の中に斜線を入れて示す（図１（ｂ）参照）ように、周辺の複数原子がイオン化される。このイオン化原子群はクーロン反発のために高エネルギー状態となる。例えば、SiH_4 分子の内殻電子を励起すると、オージェ緩和過程を経てSi^{+4}，Si^{+5}，Si^{+6}などの多価イオンが形成され、いわゆる「クーロン爆発」によってSiH_4 分子がばらばらになることが知られている。

【００２２】

図１（ｂ）に示す過程はこの「クーロン爆発」の前段階に類似している。イオン化原子群からなる領域は静電的に高エネルギー状態となるが、そのエネルギーレベルは、通常の電

気炉などによる加熱では達し得ないポテンシャルエネルギーを有する。その結果、図１（ｃ）に示すように、イオンが中性化する過程で膜の結晶化が促進される。

【００２３】

上述例においては、レーザアブレーション中やＣＶＤの堆積膜に多価イオンの照射を行ったが、これはまた、ダイヤモンド膜やダイヤモンド状炭素膜の成膜後に、その膜に対し、基板を補助的に加熱するなどしてC^{+4}，C^{+5}などの炭素の多価イオンビームを照射しても固相での結晶化を促進することができる。

【００２４】

次に、本発明によるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法ないし装置について、その実施形態に基づいて詳細に説明する。

図２は、尖鋭な先端のコーン形状を有する陰極と絶縁膜をはさんでそれを取り囲むゲート電極とからなる通常のSpindt型冷陰極の作製時に本発明を適用して陰極先端をレーザアブレーション法によりダイヤモンド状炭素膜でコーティングする場合の実施形態を示している。

図２において、１はSpindt型冷陰極であり、これはコーン形状を有しその底部において繋がっているシリコン（Ｓｉ）などからなる陰極２と、この陰極２との間で電界を付与するための陰極とは絶縁層３によって絶縁されたゲート電極４とからなっている。

【００２５】

陰極２のコーン状部分から電子放射がし易いように同部分にダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜５を堆積するために、レーザーアブレーション法では、ＡｒＦエキシマレーザ（波長：１９３ｎｍ）をグラファイトターゲット６に照射し、そこからアブレーション粒子を発生させ、冷陰極１（粒子が堆積される基板）の表面に堆積させるようにする（破線で示す）。ここまでは、従来のレーザアブレーション法によるダイヤモンド膜の成膜に変わりがない。

【００２６】

本発明においては、このレーザアブレーションによるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の堆積中または堆積後に、図２に示すように、C^{+4}やC^{+5}などの炭素多価イオンビームを冷陰極１に照射し（実線で示す）、陰極先端とくにコーン形状部分に堆積されたダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の結晶化が促進されるようにする。また、この炭素多価イオンビームの照射に際して、バイアス電源７から陰極１に負バイアスを印加することにより、陰極先端部のみの結晶化を促進することができる。

【００２７】

図３は、同じSpindt型冷陰極の陰極先端を、本発明を適用して電子サイクロトロン共鳴プラズマＣＶＤ法によりダイヤモンド膜でコーティングする場合の実施形態を示している。本実施形態においては、例えばメタン（CH_4）などの炭化水素系原料ガスを、プラズマ生成室８（９は、プラズマ発生用の磁場コイルを示す）で生成させたプラズマで分解し、それを原料分子として冷陰極１上に堆積する（破線で示す）。また、本実施形態では、上記分解した原料と同時にC^{+4}，C^{+5}などの炭素多価イオンを冷陰極１に照射し（実線で示す）、ダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の結晶化が促進されるようにする。なお、冷陰極１の構造、および冷陰極をバイアス電源７によって負バイアスにすることは、図２で説明したレーザアブレーション法の場合と変らないので、同じ符号を付して示しその説明を省略する。

【００２８】

最後に、上述した尖鋭な先端のコーン形状を有するSpindt冷陰極とは異なる種類の、本発明によるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の成膜方法ないし装置を用いて作製された本発明による冷陰極について説明する。

【００２９】

図４（ａ）～（ｄ）は、その冷陰極が作製される過程を示す図で、それぞれ冷陰極アレーの平面図（上段）と横断面図（下段）とで示している（ただし、図４（ｂ）には平面図がない）。

まず、シリコン基板に選択的にイオン注入とアニールを施して陰極ラインとして使用する低抵抗のストライプパタンを形成する（図４（ａ））。次に、レーザアブレーション法により、高抵抗ダイヤモンド状炭素膜を堆積する（図４（ｂ））。この後、ｎ型不純物の多価イオンビームのビームスポットを絞るなどして、陰極ラインが形成されている部分をダイヤモンド状炭素膜の上から局所的に照射し、図中、○で示すｎ型の低抵抗領域、さらには負性電子親和力特性（ＮＥＡ）を有して電子放出がよく行われる微小領域を形成する（図４（ｃ））。なお、この低抵抗領域の形成に際しては、補助的にここまでの作製過程で得られた基板を加熱する必要がある。最後に、陰極ラインと平面的に直交する方向にゲート電極ライン（金属）を堆積する（図４（ｄ））。ゲート電極の開口の直径は、図４（ｃ）に示す過程で作製した低抵抗（ＮＥＡ）領域の直径より大きくとり、高抵抗ダイヤモンド状炭素膜が陰極（陰極ライン）と、ゲート電極（ゲート電極ライン）とで挟まれる構造とし、両者の間に電界が作用し得るようにする。なお、上記において、図４（ｂ）に示す過程は、レーザアブレーション法に代えてＣＶＤ法を使用してもよいこと勿論である。

【００３０】

一般に、ダイヤモンドにｎ型の不純物を多量に添加（低抵抗化）するのは困難といわれている。その理由として、これら不純物が格子位置に固溶されないのは、ダイヤモンド中における原子拡散が非常に遅く不純物周辺での歪緩和が十分でないためであると考えられている。

【００３１】

しかし、図４に示される作製過程、とくに図４（ｃ）のｎ型不純物の多価イオンを高抵抗ダイヤモンド状炭素膜に照射して、局所的（図４（ｃ），（ｄ）に直径の小さい○で示す部分）に低抵抗（ＮＥＡ）の領域を作製できるのは、添加する不純物自体が多価イオンになっているため、その周辺の原子群を含めて高エネルギー状態となるので歪緩和も十分進行し、電気的に活性化されやすいからであろうと考えられる。

【００３２】

【発明の効果】

本発明によれば、炭素または不純物の多価イオンビームを照射することによって、レーザアブレーション法やＣＶＤ法によって成膜されまたは成膜されつつあるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の結晶成分の全体に占める割合を大きくすることができる。

【００３３】

また、この結晶成分の大きいダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜をその作製過程に取り込んで冷陰極をつくることにより、良好な電子放射をさせることの可能な冷陰極を得ることができる。

【００３４】

さらに、本発明による方法は、多価イオンビームのビームスポットを絞るなどして局所的な照射が可能であるので、従来のように多結晶ダイヤモンド膜をリソグラフィーなどで加工することなしに冷陰極アレイを作製することができる。

【００３５】

なお、本発明による方法は、冷陰極だけでなく、コーティング材料としてのダイヤモンド膜や、その他の電子デバイス用ダイヤモンド結晶などの作製にも適用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図１】レーザアブレーション中、あるいはＣＶＤ中に、炭素の多価イオンを成膜中のダイヤモンド膜またはダイヤモンド状炭素膜の堆積面に照射することによって、ダイヤモンド状炭素膜の結晶化が促進されることを説明する図である。

【図２】　Spindt型冷陰極の作製時に、本発明を適用して陰極先端をレーザアブレーション法によりダイヤモンド状炭素膜でコーティングする場合の実施形態を示す図である。

【図３】同じくSpindt型冷陰極先端を、本発明を適用して電子サイクロトロン共鳴プラズマＣＶＤ法によりダイヤモンド膜でコーティングする場合の実施形態を示す図である。

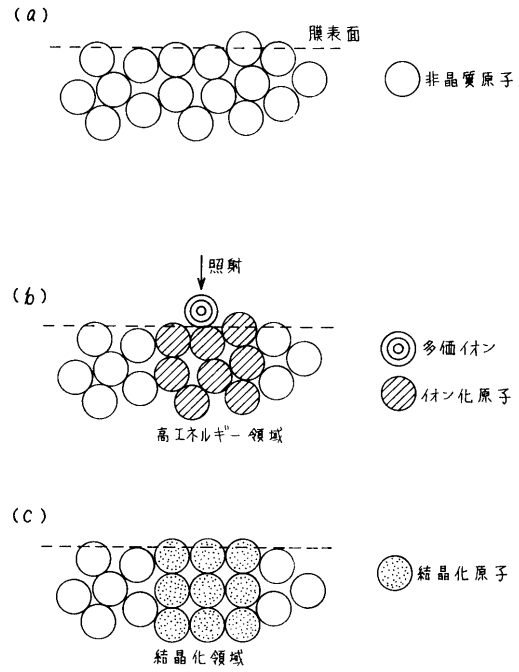
【図４】　Spindt型でない冷陰極が、本発明によるダイヤモンド膜またはダイヤモンド状

炭素膜の成膜方法または装置を用いて作製される過程を示す図である。

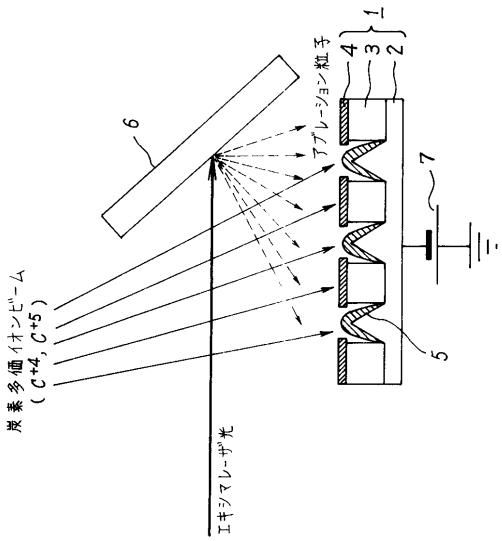
【符号の説明】

1　冷陰極
2　陰極
3　絶縁層
4　ゲート電極
5　ダイヤモンド状炭素膜
6　グラファイトターゲット
7　バイアス電源
8　プラズマ生成室
9　磁場コイル

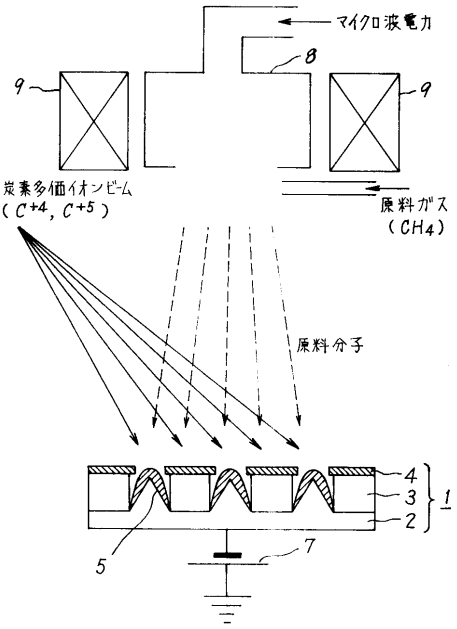
【図１】



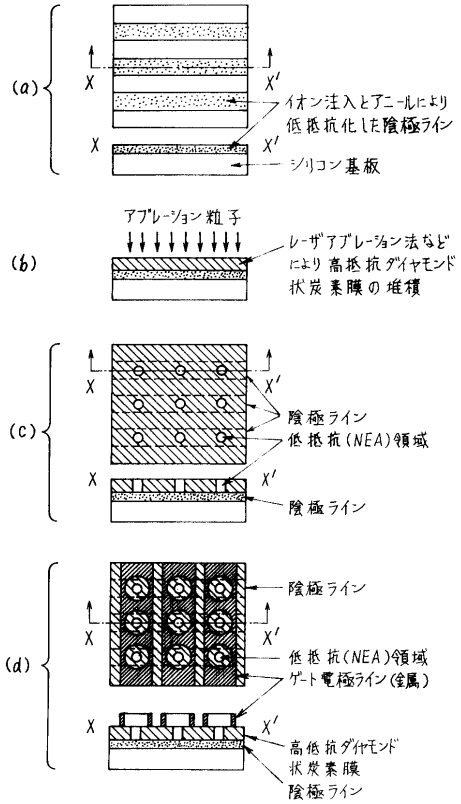
【図２】



【図３】


マイクロ波電力
8
9
9
炭素多価イオンビーム
(C+4, C+5)
原料ガス
(CH4)
原料分子
4
3
2
1
5
7

【図４】


(a)
X
X'
イオン注入とアニールにより
低抵抗化した陰極ライン
シリコン基板
(b)
アブレーション粒子
レーザアブレーション法など
により高抵抗ダイヤモンド
状炭素膜の堆積
(c)
陰極ライン
低抵抗(NEA)領域
陰極ライン
(d)
陰極ライン
低抵抗(NEA)領域
ゲート電極ライン(金属)
高低抗ダイヤモンド
状炭素膜
陰極ライン

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 史郎
東京都世田谷区砧１丁目１０番１１号 日本放送協会 放送技術研究所内
(72)発明者 斎藤 信雄
東京都世田谷区砧１丁目１０番１１号 日本放送協会 放送技術研究所内
(72)発明者 平野 喜之
東京都世田谷区砧１丁目１０番１１号 日本放送協会 放送技術研究所内
(72)発明者 大西 弘幸
東京都世田谷区砧１丁目１０番１１号 日本放送協会 放送技術研究所内
(72)発明者 谷岡 健吉
東京都世田谷区砧１丁目１０番１１号 日本放送協会 放送技術研究所内

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開平０１－１００９３（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２４７６５１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１９９００１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５６－０２２６１６（ＪＰ，Ａ）
Xiaoming He et al, Investigation of diamondlike carbon thin films synthesized by dual ion beam assisted deposition, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B, １９９３年, vol.82, p.528-532

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C30B 1/00-35/00
C23C 14/00-14/58
C23C 16/00-16/56
JSTPlus(JOIS)