

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 924 737 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

23.06.1999 Patentblatt 1999/25(51) Int Cl.⁶: **H01J 1/30**(21) Anmeldenummer: **98204254.1**(22) Anmeldetag: **15.12.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI(30) Priorität: **20.12.1997 DE 19757141**

(71) Anmelder:

- **Philips Patentverwaltung GmbH**
22335 Hamburg (DE)

Benannte Vertragsstaaten:

DE

- **Koninklijke Philips Electronics N.V.**
5621 BA Eindhoven (NL)

Benannte Vertragsstaaten:

FR GB

(72) Erfinder:

- **Bachmann, Peter Klaus, Dr.**
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)
- **Lade, Hartmut**
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)
- **Wiechert, Detlef Uwe**
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)
- **Wilson, Howard**
Röntgenstrasse 24, 22335 Hamburg (DE)

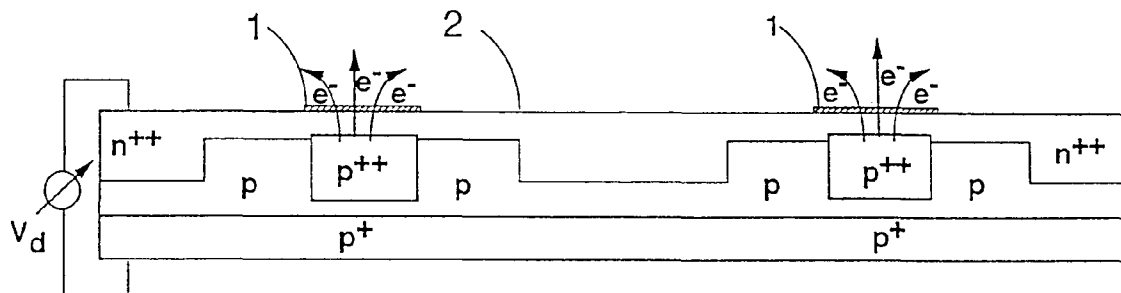
(74) Vertreter: **Schmalz, Günther, Dipl.-Ing. et al**
Philips Patentverwaltung GmbH,
Röntgenstrasse 24
22335 Hamburg (DE)

(54) Array aus diamant/wasserstoffhaltigen Elektroden

(57) Ein elektronenemittierendes Bauteil mit einer Anordnung (Array) von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, die ein Substrat und eine Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material aufweisen und die Beschichtung eine wasserstoffgesättigte Deckschicht hat, emittiert Elektronen bei niedrigeren Spannungen als Bauteile mit Beschichtungen aus unbehandeltem Diamant. Bereits bei einer Spannung von weniger als 10V/μm erhält man Emissionsströme von 1 nA/0.25 cm² bzw. 4 nA/cm². Das erfindungsgemäße

Bauteil ist deshalb besonders für Flachbildschirme geeignet, die eine Stromdichte von 0.1/mm² bei einer Spannung unterhalb von 25 V erfordern.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, bei dem ein Substrat mit einer Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material versehen wird und deren Oberfläche mit einem Wasserstoff- oder Kohlenstoff/Wasserstoff - Plasma bis zur Sättigung mit Wasserstoff zur Bildung einer wasserstoffgesättigten Deckschicht behandelt wird.

**Fig. 1****EP 0 924 737 A1**

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein elektronenemittierendes Bauteil mit einer Anordnung (Array) von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, die ein Substrat und eine Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material aufweisen. Ein derartiges Bauteil ist für eine Anwendung in Bildschirmen, zur Lichterzeugung, in Elektronenmikroskopen und für andere Anwendungsgebiete, in denen elektronenemittierende Elektroden eingesetzt werden, geeignet.

[0002] Beispielsweise in Flachbildschirmen wird gegenüber herkömmlichen Fernschröhren Bautiefe dadurch eingespart, daß nicht eine einzige Elektrode für die Erzeugung vieler bzw. aller Bildpunkte verantwortlich ist, sondern eine Vielzahl von Elektroden (Emittieren) nur jeweils wenige Bildpunkte erzeugt. In einem Abstand von den elektronenemittierenden Elektroden sind ein oder mehrere Gegenelektroden angeordnet; zwischen beiden wird beispielsweise ein elektrisches Feld angelegt, um die Elektronen mittels Feldemission aus den Elektroden zu emittieren. Der Elektronenstrom kann durch eine Steuervorrichtung angesteuert werden. Um eine Feldemission ohne zusätzliche Heizung der elektronenemittierenden Elektroden zu erreichen, ist es notwendig, entweder sehr hohe Feldspannungen zwischen Elektroden und Gegenelektroden anzulegen oder die Oberfläche der elektronenemittierenden Elektroden so zu gestalten, daß die Elektronen eine niedrige Austrittsarbeit haben.

[0003] Schichten aus diamanthaltigem Material sind als elektronenemittierende Deckschichten von Elektroden sehr gut geeignet, weil Diamant eine negative Elektronenaffinität hat und deshalb bereits bei niedrigen Feldstärken Elektronen emittiert. Außerdem ist Diamant chemisch inert, hart und verändert sich unter den Herstellungsbedingungen für Bildschirme nicht. Trotz dieser Vorteile des Diamant als elektronenemittierendes Elektrodenmaterial gibt es verschiedene Probleme. Diamant ist als solcher elektrisch nichtleitend. Um ihn als Material für Bildpunktelektroden verwenden zu können, kann man seine Leitfähigkeit durch Dotierung erhöhen oder man kann ihn in einer Materialkombination mit einem anderen elektrisch leitenden Material verwenden.

[0004] Aus der WO 94/28571 ist eine Feldemissionskathode bekannt, die eine Schicht aus einem leitfähigen Material enthält und eine Schicht aus einem amorphen Diamantfilm, die über dem leitfähigen Material abgeschieden ist, um Emissionsgebiete zu bilden, und in der der amorphe Diamant als ein Material mit niedriger effektiver Austrittsarbeit funktioniert. Jedes Emissionsgebiet enthält wenigstens zwei Unterregionen mit unterschiedlicher Elektronenaffinität. Dadurch sind jedoch die elektrischen Eigenschaften der Kathode gemäß WO 94/28571 diskontinuierlich.

[0005] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein elektronenemittierendes Bauteil mit einer Anordnung

(Array) von einer oder mehreren feldemittierenden Elektroden, die ein Substrat und eine Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material aufweisen, zur Verfügung zu stellen, dessen Elektronenemission gleichmäßig über die gesamte Elektrodenfläche verteilt ist und bei dem die Austrittsarbeit der Elektronen niedrig und konstant ist.

[0006] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe gelöst durch ein elektronenemittierendes Bauteil mit einer Anordnung (Array) von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, die ein Substrat und eine Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material aufweisen, wobei die Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material eine wasserstoffgesättigte Deckschicht hat.

[0007] Ein derartiges Bauteil emittiert Elektronen bei niedrigeren Spannungen als Bauteile mit Beschichtungen aus nicht mit Wasserstoff abgesättigtem Diamant. Bereits bei einer Spannung von weniger als 10V/µm erhält man Emissionsströme von 1 nA/0.25 cm² bzw. 4 nA/cm². Das erfindungsgemäße Bauteil ist deshalb beispielsweise für Flachbildschirme geeignet, die eine Stromdichte von 0.1 A/mm² bei einer Spannung unterhalb von 25 V erfordern.

[0008] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, daß die Beschichtung auf das Substrat aufgedruckt ist. Die Beschichtung kann durch Standard-Druckverfahren, z.B. Tintenstrahldrucken, Klischeedrucken etc. hergestellt werden und zeichnet sich durch eine sehr gute Haftung aus.

[0009] Es ist weiterhin bevorzugt, daß das diamanthaltige Material Diamantpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 100 nm enthält. Diese Schichten sind dünn und eben. Sie sind resistent gegen Verschleiß durch Ionenbombardment durch Restgasionen, weil die Beschichtung keine Emitterspitzen o.ä. aufweist, die durch das Ionenbombardment abgetragen werden könnten.

[0010] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, bei dem ein Substrat mit einer Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material versehen wird und deren Oberfläche mit einem Wasserstoff- oder Kohlenstoff/Wasserstoff-Plasma bis zur Sättigung mit Wasserstoff zur Bildung einer wasserstoffgesättigten Deckschicht behandelt wird. Vorzugsweise wird die Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material auf ein Substrat aufgedruckt. Durch dieses Verfahren werden kostengünstig großflächige Elektrodenarrays mit einer Vielzahl von Elektroden erhalten, die ein homogenes Verhalten zeigen, d.h. bei denen die Eigenschaften von einer Elektrode zur anderen keine Abweichungen zeigt. Das Verfahren eignet sich auch besonders zur Beschichtung von temperaturempfindlichen Substraten.

[0011] Nachfolgend wird die Erfindung anhand einer Zeichnung weiter erläutert.

[0012] Fig. 1: Elektronenemittierendes Bauteil mit einem Elektrodenarray.

[0013] Ein elektronenemittierendes Bauteil nach der Erfindung enthält eine einzelne oder ein Array von Elektroden, d.h. eine Vielzahl von gleichartigen Elektroden, die voneinander abgeteilt oder getrennt, in einer Linie oder einer Ebene angeordnet sind und dadurch eine lineare beziehungsweise flächige Elektronenquelle bilden. Ein derartiges Array kann beispielsweise < 1 000 oder auch mehrere hunderttausend einzelne Elektroden umfassen.

[0014] Fig. 1 zeigt ein erfindungsgemäßes Bauteil mit einem Substrat 2, das vorzugsweise aus dotierten Siliziumschichten besteht. Das Substrat kann alternativ auch aus anderen Materialien wie III-V-Halbleiter, Molybdän oder Glas bestehen. Auf dem Substrat ist die Beschichtung 1 aus einem diamanthaltigen Material mit einer wasserstoffgesättigten Deckschicht angeordnet. Das Bauteil umfaßt weiterhin Mittel zur elektrischen Kontaktierung oder zum Anlegen eines Extraktionsfeldes.

[0015] Die Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material und einer wasserstoffgesättigten Deckschicht hat üblicherweise eine nominale, mittels Ellipsometrie gemessene Schichtdicke von 5 nm bis 700 nm. Die durch differentielle Lichtstreuung oder mechanisches Abtasten der Schichten gemessene mittlere Rauigkeit (rms) beträgt 5 nm bis 500 nm.

[0016] Das diamanthaltige Material hat eine negative Elektronenaffinität, die mittels UV-Photoelektronenspektroskopie gemessen werden kann. Es kann zur Erniedrigung des elektrischen Widerstandes mit einem oder mehreren der Elemente Bor, Stickstoff, Phosphor, Lithium, Natrium oder Arsen dotiert sein. Bor ist als Dotiermittel bevorzugt.

[0017] In der wasserstoffgesättigten Deckschicht enthält das diamanthaltige Material neben sp^3 -gebundenem Kohlenstoff auch sp^2 -gebundenen Kohlenstoff, der ebenfalls zur Widerstandsreduktion beiträgt.

[0018] Zur Herstellung der Beschichtung geht man von einem feinkristallinen diamanthaltigen Ausgangsmaterial aus, das nach den bekannten Verfahren hergestellt wird. Das diamanthaltige Ausgangsmaterial kann z.B. mittels Mikrowellen-Plasma-CVD aus einem Gasgemisch aus einem kohlenstoffhaltigen Gas, das Wasserstoff, Sauerstoff, Halogene und/oder ein Inertgas enthält, hergestellt werden. Zur Abscheidung von dotierten nanokristallinen Diamantschichten wird der Gasphase für die Bordotierung Borchlorid oder Diboran, für die Stickstoffdotierung Stickstoff oder Ammoniak, für die Phosphordotierung Phosphorchlorid oder eine phosphororganische Verbindung, für die Dotierung mit Lithium und Natrium die entsprechenden Metaldämpfe oder lithium- bzw. natriumorganische Verbindungen und für die Arsendotierung Arsenchlorid oder eine arsenorganische Verbindung zugefügt. Auch ein diamanthaltiges Material, das durch Laser-Ablation von Graphit oder durch Explosionssynthese erhalten wird, ist geeignet. Es können diamanthaltige Partikel mit einer Partikelgröße von 5 bis 100 nm verwendet werden. Bevorzugt ist

die Verwendung von Partikeln mit einer Größe von < 60 nm.

[0019] Aus dem feinkristallinen diamanthaltigen Ausgangsmaterial wird eine Druckpaste hergestellt. Dazu wird das diamanthaltige Ausgangspulver in einem wässrigen oder organischen Lösungsmittel suspendiert und mit Bindemittel, Dispergiermittel, Suspensionsstabilisatoren, Verflüssiger, Druckölen u.ä. zu einer Druckpaste verarbeitet. Die Druckpaste wird mit einer konventionellen Drucktechnik, z.B. Siebdruckverfahren, flexographischem Verfahren oder einem Tintenstrahldruckverfahren in einem strukturierten Elektrodenmuster auf das Substrat aufgedruckt. Ein derartiges strukturiertes Elektrodenmuster kann beispielsweise aus einzelnen Streifen, einem Gittermuster oder aus einzelnen runden, rechteckigen oder quadratischen Punkten auf einer Unterelektrode bestehen. Die gedruckte Schicht wird getrocknet und gegebenenfalls eingebrannt.

[0020] Anschließend wird die so vorbereitete Beschichtung einer Wasserstoff-Behandlung unterzogen, bis die Oberfläche der Schicht wasserstoffgesättigt ist.

[0021] Diese Behandlung kann beispielsweise ein plasmaaktiviertes CVD-Verfahren sein und in einer PECVD-Apparatur durchgeführt werden. Eine andere Möglichkeit ist es, die Wasserstoffbehandlung in einem thermischen CVD-Prozeß durchzuführen, z.B. in einem Heißdraht-CVD-Reaktor.

Ausführungsbeispiel

[0022] In einem ersten Verfahrensschritt wurden feine diamanthaltige Partikel in einem organischen Lösungsmittel mit einem hochvakuumfesten Harz als Bindemittel zu einer Suspension verrührt. In einem zweiten Schritt wird die Suspension auf eine Metalloberfläche gedruckt und anschließend bei 80°C getrocknet. Anschließend erfolgt eine Wasserstoff-Plasmaabehandlung in einem Mikrowellenreaktor bei 4 kW Leistung, 200 mbar Druck und einer Temperatur von 600°C.

[0023] In einer Diodenanordnung, in der das so hergestellte Elektrodenarray als Kathode geschaltet wird, kann die Strom-Spannungskurve gemessen und die Emission mit Hilfe einer Lumineszenzschicht flächig beobachtet werden.

Die Strom-Spannungskurve dieser Anordnung wurde gemessen. Bei einer Spannung von 6V/µm wurde ein Emissionsstrom von 4 nA/cm² erreicht.

Patentansprüche

1. Elektronenemittierendes Bauteil mit einer Anordnung (Array) von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, die ein Substrat und eine Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material aufweisen,
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung mit einem diamanthaltigen

Material eine wasserstoffgesättigte Deckschicht hat.

2. Elektronenemittierendes Bauteil gemäß Anspruch 1, 5
dadurch gekennzeichnet,
daß die Beschichtung auf das Substrat aufgedruckt ist.
3. Elektronenemittierendes Bauteil gemäß Anspruch 1, 10
dadurch gekennzeichnet,
daß das diamanthaltige Material Diamantpartikel mit einem Durchmesser von 5 bis 100 nm enthält. 15
4. Verfahren zur Herstellung einer Anordnung von einer oder mehreren elektronenemittierenden Elektroden, bei dem ein Substrat mit einer Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material versehen wird und deren Oberfläche mit einem Wasserstoff- oder Kohlenstoff/Wasserstoff-Plasma bis zur Sättigung mit Wasserstoff zur Bildung einer wasserstoffgesättigten Deckschicht behandelt wird. 20
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, 25
dadurch gekennzeichnet,
daß ein Substrat mit einer Beschichtung mit einem diamanthaltigen Material bedruckt wird.

30

35

40

45

50

55

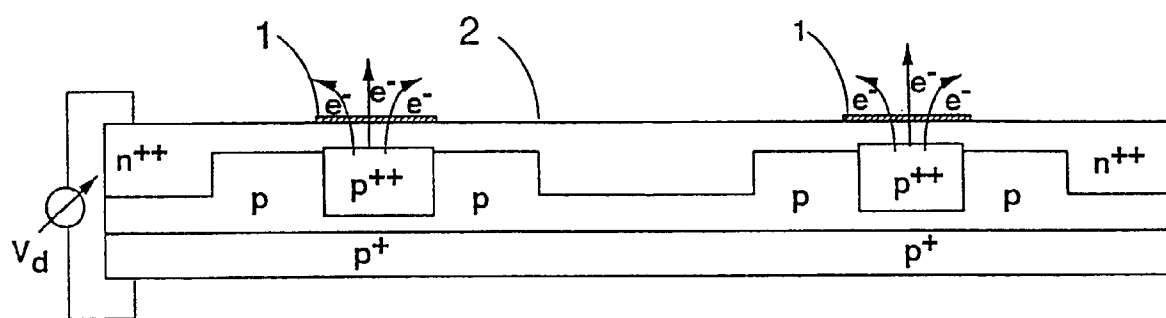


Fig. 1



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 20 4254

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
P,X	EP 0 836 217 A (HAMAMATSU PHOTONICS KK) 15. April 1998 * Anspruch 1 *	1	H01J1/30
X	EP 0 609 532 A (MOTOROLA INC) 10. August 1994 * Ansprüche 1,2,5 *	1	
A	US 5 619 093 A (GLESENER JOHN W ET AL) 8. April 1997 * Ansprüche 1-5 *	1,3	
A	HUANG Z -H ET AL: "MONTE CARLO SIMULATION OF HOT ELECTRON CHARGE TRANSPORT IN DIAMOND UNDER AN INTERNAL ELECTRIC FIELD" 28. August 1995, APPLIED PHYSICS LETTERS, VOL. 67, NR. 9, PAGE(S) 1235 - 1237 XP002036963 * Seite 1235 *	1	
P,A	WO 98 44526 A (ADVANCED TECH MATERIALS ;CANDESCENT TECH CORP (US)) 8. Oktober 1998 * Ansprüche 1,16,19,24 *	1	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	WO 96 33507 A (UNIV CALIFORNIA) 24. Oktober 1996 * Anspruch 6 *	4	H01J
A	GEIS M W ET AL: "DIAMOND EMITTERS FABRICATION AND THEORY" Mai 1996, JOURNAL OF VACUUM SCIENCE AND TECHNOLOGY: PART B, VOL. 14, NR. 3, PAGE(S) 2060 - 2067 XP000621834 * Seite 2060 *	1-5	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. März 1999	Prüfer Van den Bulcke, E
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 98 20 4254

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	OKANO K ET AL: "FABRICATION OF A MINIATURE-SIZE PYRAMIDAL-SHAPE DIAMOND FIELD EMITTER ARRAY" 1. Juni 1995, IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, VOL. 16, NR. 6, PAGE(S) 239 - 241 XP000514716 * Seite 239 *	1	
A	EP 0 709 870 A (AT & T CORP) 1. Mai 1996		
A	EP 0 725 415 A (AT & T CORP) 7. August 1996 * Anspruch 1 *	4	
P,A	US 5 744 195 A (KOCHANOSKI GREGORY PETER ET AL) 28. April 1998 * Anspruch 4 *	4	
A	EP 0 718 864 A (AT & T CORP) 26. Juni 1996 * Anspruch 1 *	4	
P,A	WO 98 27568 A (SMITHS INDUSTRIES PLC ; WANG WANG NANG (GB); FOX NEIL ANTHONY (GB)) 25. Juni 1998 * Ansprüche 1-14 *	4	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. März 1999	Prüfer Van den Bulcke, E
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03 82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 98 20 4254

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

15-03-1999

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0836217 A	15-04-1998	JP 10116555 A	06-05-1998
		CN 1181607 A	13-05-1998
EP 0609532 A	10-08-1994	US 5619092 A	08-04-1997
		CN 1092904 A	28-09-1994
		DE 69320617 D	01-10-1998
		DE 69320617 T	11-03-1999
		JP 6318428 A	15-11-1994
		US 5753997 A	19-05-1998
		US 5757114 A	26-05-1998
US 5619093 A	08-04-1997	KEINE	
WO 9844526 A	08-10-1998	KEINE	
WO 9633507 A	24-10-1996	US 5698328 A	16-12-1997
EP 0709870 A	01-05-1996	US 5623180 A	22-04-1997
		JP 8212911 A	20-08-1996
EP 0725415 A	07-08-1996	US 5616368 A	01-04-1997
		CA 2166507 A	01-08-1996
		JP 8241665 A	17-09-1996
		US 5796211 A	18-08-1998
US 5744195 A	28-04-1998	US 5637950 A	10-06-1997
		EP 0709869 A	01-05-1996
		JP 8225393 A	03-09-1996
		US 5811916 A	22-09-1998
EP 0718864 A	26-06-1996	US 5709577 A	20-01-1998
		JP 8236010 A	13-09-1996
		US 5796211 A	18-08-1998
WO 9827568 A	25-06-1998	AU 7740098 A	15-07-1998

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82