

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01J 1/304 (2006.01)

H01J 9/02 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00131773.3

[45] 授权公告日 2006 年 6 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1260767C

[22] 申请日 2000.10.18 [21] 申请号 00131773.3

[30] 优先权

[32] 1999.10.18 [33] JP [31] 295955/99

[71] 专利权人 松下电工株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 栢原勉 菰田卓哉 相泽浩一

本多由明 渡部祥文 幡井崇

审查员 孙效文

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 洪 玲

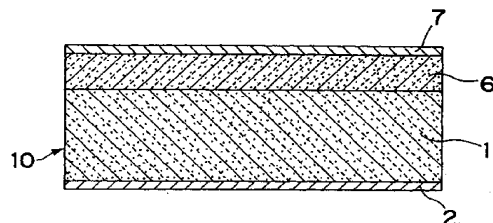
权利要求书 4 页 说明书 16 页 附图 8 页

[54] 发明名称

场致发射型电子源及其制造方法

[57] 摘要

电子源设有作为导电衬底的 n 型硅衬底、由氧化的多孔多晶硅构成的偏移层及作为导电薄膜的表面电极。表面电极的形成工艺包括在偏移层上形成 Cr 构成的第一层，在第一层上形成 Au 构成的第二层，并使这两层形成合金。表面电极具有对偏移层的较高粘附性和长期稳定性，与简单物质 Cr 相比，在接近发射电子能量的能量区中的能态密度更低，且电子很少散射，电子发射效率更高。



1. 一种场致发射型电子源，包括：

导电衬底；

在所述导电衬底的一个表面上形成的强电场偏移层；及

在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中

通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中

所述导电薄膜包括第一材料和第二材料，其中，所述第一材料具有对所述强电场偏移层的高粘附性和高升华焓中的至少一个，所述第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于所述第一材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度，所述导电薄膜在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于所述第一材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度。

2. 如权利要求 1 所述的场致发射型电子源，其特征在于，所述强电场偏移层由多孔材料构成，且至少包括

多晶硅柱，

插在多晶硅柱中间的纳米级结晶硅微粒，及

在结晶硅微粒表面上形成的绝缘膜，每块绝缘膜的厚度小于硅微粒的结晶粒径。

3. 如权利要求 1 所述的场致发射型电子源，其特征在于，所述导电薄膜由包括至少两种导电材料的导电层构成，其中处于所述导电材料的 d 轨道中的电子产生一混合轨道，以降低导电层在接近发射电子能量的能量区中的能态密度。

4. 如权利要求 1 所述的场致发射型电子源，其特征在于，所述导电薄膜包括一种导电材料，其中将第一与第二材料以原子级混合在一起而形成合金，或以化学方式组合在一起，其中第一材料具有对所述强电场偏移层的高粘附性和/或高升华焓，第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低。

5. 如权利要求 4 所述的场致发射型电子源，其特征在于，所述导电薄膜至少包括 Au。

6. 如权利要求 4 所述的场致发射型电子源，其特征在于，所述导电薄膜

至少包括 Cr。

7. 如权利要求 1-6 中任一权利要求所述的场致发射型电子源,其特征在于,所述第一材料是第一金属,而所述第二材料是第二金属。

8. 一种制造场致发射型电子源的方法,所述电子源具有:

导电衬底;

在所述导电衬底表面上形成的强电场偏移层; 及

在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜, 其中

通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压,使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极,从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移,而将通过所述导电薄膜向外发射,其中

所述导电薄膜包括这样一种导电层,所述导电层具有对所述强电场偏移层具有高粘附性和/或高升华焓的第一材料以及在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低的第二材料,所述方法包括以下步骤:

至少将所述第一与第二材料附着于所述强电场偏移层; 及

作稳定化处理,以使所述第一与第二材料合金化或化学组合在一起而形成所述导电层。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述稳定化处理是将紫外线加到位于最外侧位置的所述材料的一表面来进行的。

10. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述稳定化处理是在将臭氧加到位于最外侧位置的所述材料的一表面的同时进行的。

11. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述稳定化处理是通过在加热所述导电层的同时,将紫外线施加到位于最外侧位置的所述材料的一表面来进行的。

12. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述稳定化处理是通过加热所述导电层的同时,将紫外线和臭氧加到位于最外侧位置的所述材料的一表面来进行的。

13. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,通过将所述第一与第二材料层迭在所述强电场偏移层上来把所述第一与第二材料附着于所述强电场偏移层。

14. 如权利要求 13 所述的方法,其特征在于,在所述层迭步骤期间,在所述强电场偏移层上形成层迭的第一材料,而在最靠近所述表面电极的物质处

形成层迭的第二材料。

15. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述第一与第二材料是使用交替溅射工艺层迭的。

16. 如权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述第一与第二材料是使用汽相淀积工艺层迭的。

17. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，所述第一与第二材料以混合在一起的状态附着于所述强电场偏移层。

18. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，通过把所述第一与第二材料同时溅射到所述强电场偏移层上来把所述第一与第二材料附着于所述强电场偏移层。

19. 如权利要求 17 所述的方法，其特征在于，通过把所述第一与第二材料同时淀积到所述强电场偏移层上来把所述第一与第二材料附着于所述强电场偏移层。

20. 一种制造场致发射型电子源的方法，所述电子源具有：

导电衬底；

在所述导电衬底表面上形成的强电场偏移层；及

在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中

通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中

所述导电薄膜包括至少具有第一材料和第二材料的导电层，所述第一材料对所述强电场偏移层具有高粘附性和/或高升华焓，所述第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低，所述方法包括以下步骤：

将其中所述第一与第二材料已形成合金或化学组合的源或靶制成的蒸气或微粒附着于所述强电场偏移层，由此形成所述导电层。

21. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于，通过把所述靶溅射到所述强电场偏移层上而把所述靶的所述微粒附着于所述强电场偏移层。

22. 如权利要求 20 所述的方法，其特征在于，通过把所述靶淀积到所述强电场偏移层上而把所述靶的所述蒸气附着于所述强电场偏移层。

23. 一种制造场致发射型电子源的方法，所述电子源具有：

导电衬底；

在所述导电衬底表面上形成的强电场偏移层；及

在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中

通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中

所述导电薄膜包括至少具有第一材料和第二材料的导电层，其中所述第一材料对所述强电场偏移层具有高粘附性和/或高升华焓，所述第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低，所述方法包括以下步骤：

至少将所述第一与第二材料附着于所述强电场偏移层而形成所述导电层，所述第一和第二材料以使得所述第一与第二材料能自然地形成合金或化学组合在一起的小尺寸形成。

24. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，所述第一与第二材料以所述第一材料的薄层与所述第二材料的薄层交替层迭的状态附着于所述强电场偏移层。

25. 如权利要求 23 所述的方法，其特征在于，所述第一与第二材料以所述第一材料的微粒与所述第二材料的微粒混合在一起的状态附着于所述强电场偏移层。

场致发射型电子源及其制造方法

技术领域

本发明涉及利用电场发射原理发射电子束的场致发射型电子源及其制造方法。

背景技术

本发明的发明者已经提出过一种场致发射型电子源，它具有导电衬底、薄的金属膜(表面电极)和插在导电衬底与薄金属膜之间的强电场偏移(drift)层。强电场偏移层(通过其能偏移导电衬底向它注入的电子)是利用快速热氧化(RTO)工艺对多孔多晶半导体(例如，制成多孔的多晶硅层，即多孔多晶硅层)作快速热氧化而形成的。

例如，如图9所示，场致发射型电子源10'(下称“电子源10'”)配有作为导电衬底的n型硅衬底1。在n型硅衬底1的主表面上，形成由氧化的多孔多晶硅层(多孔多晶硅层)构成的强电场偏移层6(下称“偏移层6”)。在强电场偏移层6上，形成由薄的金属膜构成的表面电极7'。此外，在n型硅层1的背面上形成一欧姆(ohmic)电极2。

当使用图9的电子源10'时，将表面电极7'置于真空环境下，同时如此设置集电极21，使之面对表面电极7'，如图10所示。然后在表面电极7'与n型硅衬底1(欧姆电极2)之间施加直流电源 V_{ps} ，使表面电极7'相对于n型硅衬底1具有正电位。另一方面，在集电极21与表面电极7'之间加一直流电压 V_c ，使集电极21相对于表面电极7'具有正电位。这样，从n型硅衬底1注入偏移层6的电子通过偏移层6发生偏移，然后从表面电极7'向外发射(图10中链线表示表面电极7'发射的电子 e^- 流)。因此，表面电极7'最好用逸出功较小的材料构成。

在电子源10'中，把在表面电极7'与欧姆电极2之间流动的电流称为“二极管电流 I_{ps} ”。另一方面，把在集电极21与表面电极7'之间流动的电流称为“发射电子电流 I_e ”。发射电子电流 I_e 与二极管电流 I_{ps} 之比(I_e/I_{ps})越大，则电子发射效率越高。在电子源10'中，即使加在表面电极7'与欧姆电极2之

间的直流电压低达 10 到 20 伏，也能发射出电子。根据电子源 10'，电子发射特性很少依赖于真空度。此外，发射电子时不产生间歇(popping)现象。因此，能以更高的电子发射效率稳定地发射电子。

如图 11 所示，可以认为，强电场偏移层 6 至少包括多晶硅柱 51、薄的氧化硅膜 52、纳米级结晶硅微粒 63 和作为绝缘层的氧化硅膜 64。薄的氧化硅膜 52 形成于多晶硅柱 51 的表面。结晶硅微粒 63 插在多晶硅柱 51 中间。厚度小于硅微粒 63 的结晶粒径的氧化硅膜 64 形成于结晶硅微粒 63 的表面。

即，在偏移层 6 中，可以认为，每一颗粒的表面部分做成多孔，但其内部(核心)保持结晶态。因此，可把加到偏移层 6 的电场的大部分加到氧化硅膜 64。结果，注入的电子在多晶硅柱 51 中被加到氧化硅膜 64 的强电场加速，然后沿图 11 中箭头 A 的方向(图 11 中向上)偏向偏移层 6 的表面。从而可提高电子发射效率。于是，可以认为，已到达偏移层 6 表面的电子是热电子，因而它们容易穿过表面电极 7'而射入真空环境。表面电极 7'的厚度可以设为约 10 到 15nm。

同时，为了提高上述电子源 10'的电子发射效率，必须防止电子在表面电极 7'中散射，因而要求表面电极 7'具有下述特性。即，表面电极 7'必须抑制电子在其薄金属膜中的散射。此外，它与下层(在上述情况下为偏移层 6)必须具有较高的粘附性，从而在光刻工艺、退火工艺等工艺中不会剥落。为此可提出这样一种电子源，其中表面电极 7'包括在偏移层 6 上形成的第一金属层和在该第一金属层上形成的第二金属层，并将两层层迭(堆迭)在一起。于是，第一金属层由粘附性较高的金属材料构成，而第二金属层由电子较少散射的金属材料构成。然而，在上述电子源中，可能有这样一个缺点，即表面电极 7'中的电子高度散射，这与表面电极 7'仅由一种电子高度散射的金属材料构成的情况一样，因而会降低电子发射效率，因为电子在粘附性较高的金属材料中高度散射(散射几率较大)。此外，还会有这样一个缺点，即如果表面电极 7'在其制造过程中从偏移层 6 上剥离，则成品率降低而增大了成本，而且随着时间的推移，其稳定性与可靠性降低。在其它一些场致发射型电子源中，例如在 MIM(金属-绝缘体-金属)型或 MOS(金属氧化物半导体)型电子源中，也有上述缺点。

发明内容

本发明已解决了上述诸问题，其一个目的是提供一种随时间的推移稳定性良好的便宜的场致发射型电子源，其中较少因电子散射而劣化电子发射效率，

还提供一种这种场致发射型电子源的制造方法。

根据实现上述目的的本发明的场致发射型电子源(以下简称为“电子源”),包括导电衬底(以下简称为“导电衬底”)、在导电衬底表面上形成的强电场偏移层(以下简称为“偏移层”)及在偏移层上形成的导电薄膜(以下简称为“导电薄膜”)。在该电子源中,通过在导电薄膜与导电衬底之间加一电压,使导电薄膜相对于导电衬底起到正电极作用,从导电衬底注入偏移层的电子在偏移层中偏移而通过导电薄膜向外发射。于是,导电薄膜在接近发射电子能量的能量区中具有低能态密度,且对偏移层具有高粘附性。

在该电子源中,可以提高电子发射效率,因为在偏移层中偏移的电子较少散射。此外,可防止导电薄膜从偏移层剥离。结果,可提高电子源随时间推移的稳定性和成品率。因此,可降低其成本。

在上述电子源中,导电薄膜最好由包括至少两种金属材料的金属层构成,其中金属材料的d轨道中的电子产生一条混合轨道,从而降低接近发射电子能量的能量区中金属层的能态密度。在此情况下,导电薄膜在接近发射电子能量的能量区中具有较低的能态密度,从而能更有效地抑制电子散射。

金属层最好包括第一和第二金属材料,其中第一金属材料具有对偏移层的高粘附性和高升华焓中的至少一个,而在接近发射电子能量的能量区中第二金属材料的能态密度低于第一材料的能态密度。因此,在接近发射电子能量的能量区中金属层的能态密度也可以低于第一材料的能态密度。

在该电子源中,偏移层可用多孔材料构成。多孔材料最好至少包括多晶硅柱、插在多晶硅柱中间的纳米级结晶硅微粒,以及在结晶硅微粒表面上形成的绝缘膜,每块绝缘膜的厚度小于硅微粒的结晶粒径。在此情况下,电子发射特性很少依赖于环境中的真空度,而且发射电子时不会出现间歇现象,因此能高效稳定地发射电子。

在该电子源中,金属层最好包括具有对偏移层的高粘附性和高升华焓的金属材料。在此情况下,可提高导电薄膜本身随时间推移的稳定性。

在该电子源中,金属层最好包括这样的金属材料,其中把具有对偏移层的高粘附性或高升华焓的第一金属与在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低的第二金属以原子级混合在一起形成合金,或以化学方法把它们组合在一起而形成化合物。

在最佳的电子源中,可大大提高电子发射效率,因为在偏移层中已偏移的

电子很难散射。此外，可有效地防止导电薄膜从偏移层剥离。所以能大大改进电子源随时间推移的稳定性和成品率。

在此电子源中，金属层可至少包括 Au 或至少包括 Cr。若包括 Au，电子源可以更耐氧化，且随时间推移的稳定性更高。另一方面，若导电薄膜包括 Cr，则对偏移层具有更高的粘附性。

根据本发明的另一方面，提供的电子源包括：(i) 欧姆电极；(ii) 由导电薄膜构成的表面电极；(iii) 置于欧姆电极与表面电极之间的偏移层，在欧姆电极与表面电极之间加一电压使表面电极比欧姆电极具有更高的电位时所产生的电场作用下，电子通过该偏移层从欧姆电极传到表面电极。因此，导电薄膜包括第一与第二材料，其中第一材料具有对偏移层的高粘附性和高升华焓中的至少一个，第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于第一材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度，因而该薄膜在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于第一材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度。

制造上述最佳电子源的方法包括以下步骤：至少把第一与第二金属附着于偏移层，作稳定化处理以将第一与第二金属合金化或与以化学方法组合在一起而形成金属层。

用该法制造的电子源的导电薄膜具有更高的粘附性，它在制造过程中(例如在光刻工艺期间)不会剥离。此外，导电薄膜具有更高的电子发射效率。因此，该电子源具有随时间推移的优良稳定性，且可降低其成本。另外，在膜形成过程中可以使用由简单物质构成的材料。因而在膜形成过程中可不必考虑材料成分。结果，可进一步降低电子源的成本，同时可以简化制造过程。

在上述方法中，对置于最外侧位置的金属表面施加紫外线来进行稳定化处理。在此情况下，第一与第二金属可以形成合金或以化学方法组合起来，而不会引起器件的击穿。

可在对置于最外侧位置的金属表面施加臭氧的同时进行稳定化处理。在此情况下，第一与第二金属也可形成合金或以化学方法组合起来，而不会引起器件的击穿。此外，可防止电子发射效率因有机物质沾污而降低，所以电子源具有高得多的电子发射效率。

再者，可通过在对第一与第二金属加热的同时，对置于最外侧位置的金属表面施加紫外线来进行稳定化处理。在此情况下，可缩短使第一与第二金属形

成合金或化学组合起来所需的时间。这样可以提高产量。

还有,通过在加热第一与第二金属的同时,对置于最外侧位置的金属表面施加紫外线与臭氧来进行稳定化处理。在此情况下,可防止金属层被有机物质沾污。因而可防止电子发射效率因有机物质沾污而降低。所以更大地提高了电子源的电子发射效率。

在上述方法中,通过将第一与第二金属层迭到偏移层上,可把第一与第二金属附着于偏移层。例如,可用另一种溅射工艺或汽相淀积工艺来层迭第一与第二金属。在此情况下,作为膜成形工艺,可以应用在制造半导体过程中已使用的普通工艺。

因此,在层迭步骤中,可在偏移层上形成层迭的第一金属,而可在最靠近表面电极的某一位置形成层迭的第二金属。

同时,在上述方法中,第一与第二金属可以这两种金属混合在一起的状态附着于偏移层。例如,通过将第一与第二金属同时溅射或淀积到偏移层上,可将这两种金属附着于偏移层。在此情况下,电子源的导电薄膜可以具有更高的粘附性,从而它在制造过程中(例如在光刻工艺中)不会剥离。此外,导电薄膜可以具有更高的电子发射效率。因此,随时间推移它具有优良的稳定性,同时电子源的成本可以降低。若使用溅射或淀积工艺,可缩短膜形成工艺所需的时间。从而可提高其产量,从而降低其制造成本。

制造上述最佳电子源的另一种方法包括把从一源或靶(target)(其中第一与第二金属已形成合金或化学组合在一起)构成的蒸气或微粒附着于偏移层从而形成金属层的步骤。例如,通过将靶溅射或淀积到偏移层上,可将靶的微粒或蒸气附着于偏移层。在此情况下,电子源的导电薄膜可具有更高的粘附性,从而它在制造过程(例如光刻工艺)中不会剥离。此外,导电薄膜具有更高的电子发射效率。因此,电子源具有随时间推移的优良稳定性,同时可以降低电子源的成本。另外,若使用溅射或淀积工艺,可缩短膜形成工艺所需的时间,因而可提高产量,降低制造成本。

制造上述最佳电子源的另一种方法,包括至少将第一与第二金属(形成小尺寸,从而第一与第二金属能自然地形成合金或化学组合在一起)附着于偏移层以形成金属层的步骤。例如,第一与第二金属能以这样的状态附着于偏移层,在此状态中,第一金属的薄层与第二金属的薄层交替层迭,或第一金属的微粒与第二金属的微粒混合在一起。在此情况下,电子源的导电薄膜具有更高的粘

附性，在制造过程(例如在光刻工艺)中不会剥离。此外，导电薄膜具有更高的电子发射效率。因此，电子源具有随时间推移的优良稳定性并降低了成本。另外，可缩短膜形成工艺所需的时间，结果提高了产量，降低了成本。

依据本发明的一个方面，提供了一种场致发射型电子源，包括：导电衬底；在所述导电衬底的一个表面上形成的强电场偏移层；及在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中所述导电薄膜在接近发射电子能量的能量区中具有低能态密度，对所述强电场偏移层具有高粘附性。

依据本发明的另一个方面，提供了一种场致发射型电子源，包括：欧姆电极；由导电薄膜构成的表面电极；及置于所述欧姆电极与所述表面电极之间的强电场偏移层，在所述欧姆电极与所述表面电极之间加一电压而使所述表面电极具有比所述欧姆电极更高的电位时所产生的电场作用下，电子从所述欧姆电极通过所述强电场偏移层而传到所述表面电极，其中，所述导电薄膜包括第一和第二材料，所述第一材料具有对所述强电场偏移层的高粘附性和高升华焓中的至少一个，所述第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于所述第一材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度，所述薄膜在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于所述第一材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度。

依据本发明的再一个方面，提供了一种制造场致发射型电子源的方法，所述电子源具有：导电衬底；在所述导电衬底表面上形成的强电场偏移层；及在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中所述导电薄膜包括这样一种金属层，所述金属层具有对所述强电场偏移层具有高粘附性和/或高升华焓的第一金属以及在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低的第二金属，所述方法包括以下步骤：至少将所述第一与第二金属附着于所述强电场偏移层；及作稳定化处理，以使所述第一与第二金属合金化或化学组合在一起而形成所述金属层。

依据本发明的又一个方面，提供了一种制造场致发射型电子源的方法，所

述电子源具有：导电衬底；在所述导电衬底表面上形成的强电场偏移层；及在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中所述导电薄膜包括至少具有第一金属和第二金属的金属层，所述第一金属对所述强电场偏移层具有高粘附性和/或高升华焓，所述第二金属在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低，所述方法包括以下步骤：将其中所述第一与第二金属已形成合金或化学组合的源或靶制成的蒸气或微粒附着于所述强电场偏移层，由此形成所述金属层。

依据本发明的还有一个方面，提供了一种制造场致发射型电子源的方法，所述电子源具有：导电衬底；在所述导电衬底表面上形成的强电场偏移层；及在所述强电场偏移层上形成的导电薄膜，其中通过在所述导电薄膜与所述导电衬底之间加一电压，使所述导电薄膜相对于所述导电衬底为正电极，从而从所述导电衬底注入所述强电场偏移层的电子在所述强电场偏移层中偏移，而将通过所述导电薄膜向外发射，其中所述导电薄膜包括至少具有第一金属和第二金属的金属层，其中所述第一金属对所述强电场偏移层具有高粘附性和/或高升华焓，所述第二金属在接近发射电子能量的能量区中的能态密度很低，所述方法包括以下步骤：至少将所述第一与第二金属附着于所述强电场偏移层而形成所述金属层，所述第一和第二金属以小尺寸形成，从而所述第一与第二金属能自然地形成合金或化学组合在一起。

附图说明

从下面的详述和附图能更全面地理解本发明内容。

图 1 是本发明的场致发射型电子源(下称“电子源”)的立剖面图。

图 2A 是示出发射电子的能量分布的曲线图。

图 2B、2C、2D 分别是示出 Cr、Au 的能态密度的曲线图和图 1 中电子源的表面电极的图。

图 3A 到 3E 是立剖面图，示出制造图 1 所示电子源的主要工艺步骤中的中间产品或最终制品。

图 4A 到 4C 是曲线图，分别示出图 1 所示电子源的表面电极在最外侧、中间和最内侧位置处的元素组分，元素组分是利用使用 XMA 的元素分析得到的。

图 5A 到 5C 是曲线图，分别示出为比较而制备的表面电极在最上侧、中间和最内侧位置处的元素组分，元素组分是利用使用 XMA 的元素分析得到的。

图 6 是示出表面电极中沿深度方向的 Cr 含量与 Au 含量分布的曲线图。

图 7 是示出对应于由 Au 与 Cr 构成的表面电极的电子源所施加的发射电源 I_e 与直流电压 V_{ps} 间关系的曲线图。

图 8 是示出对应于由铂构成的表面电极的电子源所施加的发射电源 I_e 与直流电压 V_{ps} 间关系的曲线图。

图 9 是常规场致发射型电子源的立剖面图，该电子源是本发明电子源的基础。

图 10 是说明图 9 所示电子源中电子发射机理的示意图。

图 11 是说明图 9 所示电子源的偏移层内电子发射机理的示意图。

具体实施方式

下面具体描述本发明的诸较佳实施例。

为了提高电子源(场致发射型电子源)的电子发射效率，必须减少电子在上述由导电薄膜构成的表面电极中的散射。另一方面，众所周知，电子在金属内的散射称为电子-电子散射。此外，据报道，按照费米能级，在接近发射电子能量的能量区中能态密度较低的金属材料中，很少有电子-电子散射。对应于上述金属材料的简单物质 Au、银或 Cu 是公知的。然而，在每种此类金属材料中，都存在粘附性或耐热性差同时对制造过程的耐久性低的缺点。

因此，本发明的电子源的特征在于，作为导电薄膜的表面电极包括第一与第二材料，其中第一材料具有对偏移层的高粘附性和高升华焓中的至少一，而第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于第一材料的能态密度。因此，与第一材料相比，表面电极在接近发射电子能量的能量区中的能态密度较低。

(第一实施例)

如图 1 所示，本实施例的电子源 10(场致发射型电子源)的结构与图 9 中所示上述常规电子源 10' 的结构基本上相同。即，电子源 10 设有作为导电衬底的 n 型硅衬底 1。在 n 型硅衬底 1 的主表面(表面之一)上形成由氧化的多孔多晶硅层(多孔多晶硅层)构成的偏移层 6(强电场偏移层)。在偏移层 6 上形成薄金属膜构成的表面电极 7。此外，在 n 型硅层 1 的背面形成欧姆电极 2。

于是，在表面电极 7 中，把 Cr 用作第一材料，它具有对偏移层 6 的高粘附性和比 Au 更高的升华焓。此外，把 Au 用作第二材料，它在接近发射电子能量的能量区中的能态密度比第一材料(Cr)更低。因此，与第一材料(Cr)相比，表面电极 7 在接近发射电子能量的能量区中的能态密度较低。

图 2A 示出通过表面电极 7 发射的电子的能量分布。图 2B、2C、2D 分别示出作为第一材料的 Cr 形成的简单物质、作为第二材料的 Au 形成的简单物质和本实施例表面电极 7 的能态密度。在图 2A 到 2D 中，符号“ E_F ”代表费米能级。由图 2A 到 2D 可见，在接近发射电子能量的能量区中，Cr 的能态密度较高，故其中的电子散射较大。因此，若为了提高表面电极 7 的粘附性而将 Cr 构成的第一层与 Au 构成的第二层简单地层迭(堆迭)在偏移层 6 上，则电子发射效率可能降低。

另一方面，由图 2A 到 2D 可见，本实施例中，图 2D 所示表面电极 7 在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于图 2B 所示简单物质 Cr 的能态密度。而且，表面电极 7 能态密度的分布不同于图 2C 所示简单物质 Au 的能态密度分布。即，在表面电极 7 中，构成表面电极 7 的 Cr 和 Au 中每一个的 d 轨道中的电子形成一混合轨道。因而，在表面电极 7 中，形成与 Cr 和 Au 中每一个的 d 轨道不同的另一个 d 轨道，从而降低了在 Cr 和 Au 中每一个的 d 轨道中的电子的能态密度，如图 2D 所示。简言之，表面电极 7 包括导电金属材料，其中至少将第一材料(本例中为 Cr)与第二材料(本例中为 Au)以原子级混合起来以形成合金(或化学组合在一起形成化合物)，该第一材料具有对偏移层 6 的高粘附性和高升华焓，第二材料在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于第一材料的能态密度。

这样，在本实施例的电子源 10 中，由于表面电极 7 在接近发射电子能量的能量区中的能态密度低于作为第一材料的 Cr 的能态密度，所以在偏移层 6 中偏移的电子在表面电极 7 中的散射较少。因而提高了电子源 10 的电子发射效率。此外，可防止表面电极 7 从偏移层 6 剥离。结果，既改进了其随时间推移的稳定性，也提高了电子源 10 的成品率。因此，可降低电子源 10 的成本。在本实施例的电子源 10 中，作为导电衬底的 n 型硅衬底 1 起到一电极的作用，同时作为导电薄膜的表面电极 7 起到另一电极的作用。

下面参照图 3A 到 3E 描述制造电子源 10 的工艺。

根据该工艺，首先在 n 型硅衬底 1 背面形成欧姆电极 2 后，在 n 型硅衬底

1 的表面上形成作为半导体层的具有预定厚度(例如, 1.5 μm)的非掺杂多晶硅层 3, 得到图 3A 所示的结构。多晶硅层 3 的成膜工艺可用例如 LPCVD 工艺或溅射工艺实现。或者, 通过对无定形硅膜进行退火而结晶来进行成膜工艺, 所述无定形硅膜已通过等离子体 CVD 工艺形成。

形成非掺杂多晶硅层 3 后, 用含电解液的阳极氧化处理槽对多晶硅层 3 作阳极氧化处理而形成多孔多晶硅层 4, 电解液由按将近 1:1 的比例将 55wt% 的氟化氢水溶液与乙醇混合在一起的混合物构成。在将铂电极(未示出)作为负极、n 型硅衬底 1(欧姆电极 2)作为正极的情况下, 把光加到层 3, 同时以恒定电流进行阳极氧化处理, 由此得到图 3B 所示的结构。

在阳极氧化处理之后, 通过热处理释放组合到多孔多晶硅层 4 最外表面的氢原子。然后用退火处理氧化多孔多晶硅层 4 而形成偏移层 6。由此得到图 3C 所示的结构。简言之, 根据本实施例, 当用阳极氧化处理形成多孔多晶硅层 4 时通过上述热处理释放了端接多孔多晶硅层 4 中的硅原子的氢原子后, 用退火处理氧化多孔多晶硅层 4。

如参照图 11 描述的那样, 偏移层 6 至少包括多晶硅柱 51(颗粒)、薄的氧化硅膜 52、纳米级多晶硅微粒 63 和起到绝缘层作用的氧化硅膜 64。薄的氧化硅膜 52 在多晶硅柱 51 表面上形成。多晶硅微粒 63 插在多晶硅柱 51 中间。在结晶硅微粒 63 表面上形成厚度小于硅微粒 63 的晶粒直径的氧化硅膜 64。

此后, 为了在偏移层 6 上形成表面电极 7, 用溅射工艺在偏移层 6 上交替形成由作为第一材料的 Cr 构成的第一层和由作为第二材料的 Au 构成的第二层。这样就形成了由第一与第二层构成的中间膜 7''(待处理膜), 从而得到图 3D 所示的结构。于是, 在偏移层 6 上形成中间膜 7''的第一层, 而第二层堆迭在第一层上。本实施例中, 第一与第二层虽然是用溅射工艺形成的, 但是也可用真空淀积工艺形成。与 Au 相比, 用作第一层材料的 Cr 具有对偏移层 6 的更高粘附性和更高的升华焓, 而用作第二层材料的 Au 具有优良的耐氧化性和随时间推移的稳定性。

如果在常规电子源 10'(见图 9)中用中间膜 7''代替表面电极 7', 则电子在该膜中的散射会像上述只使用金属材料(电子散射较大)的情况那么大。结果, 使电子发射效率变低。

因而, 在本实施例中, 准备了这样一种稳定化处理, 即, 将处于层迭(堆迭)状态的由作为第一材料的 Cr 构成的第一层和由作为第二材料的 Au 构成的

第二层熔化在一起,从而使它们以原子级相互混合,从而这两种金属变成合金。使为了使这两种金属形成合金,必须给中间膜 7"提供高能量。在本实施例中,通过向膜施加紫外线来提供能量。即,在将紫外线提供给层迭状态的中间膜"时,膜的温度升高到变成熔化状态,从而使 Au 与 Cr 相互扩散而形成合金。在此情况下,由于所加的紫外线的能量在膜表面附近被吸收,因此不会因热量而引起器件击穿。

通过如上所述使金属形成合金来进行稳定化处理,得到图 3E 所示的电子源 10,其表面电极 7 由导电的合金材料构成。

在合金化表面电极 7 中,部分保留了 Au 与 Cr 的每种特性。因而表面电极 7 对多孔材料表面(诸如多孔多晶硅层构成的偏移层 6)具有较高的粘附性,它在制造工艺(例如光刻工艺)中不会从偏移层 6 剥离。此外,表面电极 7 具有随时间推移的高稳定性,电子散射变得很少。因此,它能防止其电子发射效率降低。因此,通过组装本实施例的电子源 10 而构成矩阵,就能制成例如屏幕更大的 FED 显示器。

如上所述,由于中间膜 7"具有双层层迭结构,因此在用溅射工艺或真空淀积工艺进行膜形成工艺时,可以使用单种元素构成的材料。在此情况下,由于不必考虑材料组分比例偏差等因素,所以可简化制造过程。此外,还希望改善表面电极 7 的横向均匀度(即同平面均匀度)。

即使在中间膜 7"处于双层层迭的情况下,与 Au 相比,由于第一层金属材料(本实施例中的 Cr)对偏移层 6 具有高的粘附性,因此制造过程的耐久性变高了。因此,在中间膜 7"合金化之前能作图案化等处理。此外,由于中间膜在形成合金后对偏移层 6 保持着高粘附性,所以在中间膜 7"形成合金后能作表面电极 7 图案化处理等处理。一般而言,与费米能级相比,粘附性较高的的材料在发射电子附近能量区中具有较高的能态密度。因此,在除直接在偏移层 6 上形成的第一层以外的层中,希望使用一种其能态密度在发射电子附近的能量区中较低的材料,以便在中间膜 7"成合金后,降低其在发射电子附近的能量区中的能态密度。

在上述制造工艺中,在形成表面电极 7 时,可在形成中间膜 7"后通过稳定化处理使两种金属形成合金或化学组合起来。然而,表面电极 7 还可以通过至少交替层迭(推送)由第一材料构成的第一单元层(例如,层的厚度相当于几个原子的层)和由第二材料构成的第二单元层(例如,层的厚度相当于几个原子的

层)而形成,每一层的厚度极小,从而使这些单元层可自然地形成合金或化学组合在一起。或者,通过至少混合第一与第二材料,使这些材料能自然地形成合金或化学组合在一起,可形成表面电极7。在上述每一种情况下,电子源10的表面电极7都具有如此高的粘附性,从而其在制造工艺(例如在光刻工艺)中不会剥离。此外,表面电极7可具有更高的电子发射效率。因而电子源10具有随时间推移的优良稳定性,且电子源10的成本得以降低。此外,可缩短膜形成处理所需的时间。结果,产量得以提高,制造成本得以降低。

虽然在本实施例的电子源10中将n型硅衬底用作导电衬底,但是也可使用这样一种导电衬底,其中在玻璃(诸如无碱玻璃或低碱玻璃)制成的板上形成导电层。

(第二实施例)

在上述第一实施例的情况下,在稳定化处理中将紫外线加到中间膜7"的表面,以便熔化第一层的第一材料(例如,Cr)和第二层的第二材料(例如,Au),这些层构成了中间膜7"。同时,在第二实施例的情况下,在稳定化处理中,在向n型硅衬底1的表面施加紫外线的同时利用加热器(未示出)来加热该衬底,从而促进了使金属形成合金的过程。在此情况下,加热温度越高,金属形成合金的时间就越短,故可提高产量。然而,设定加热温度时要考虑到包括导电衬底在内的整个器件的热阻。如果在所使用的导电衬底中在玻璃(诸如无碱玻璃或低碱玻璃)制成的板上形成导电层,则最好将加热温度设定为低于或等于400℃。若使用上述的导电衬底,则与例如使用硅衬底的情况相比,电子发射区可做得更大。

(第三实施例)

如果表面电极7最外侧的表面被有机物质沾污,则即便使用第一或第二实施例的合金化表面电极7,电子发射效率也会降低。

在如第二实施例那样加热衬底的情况下,会特别担心进一步促进有机物质的沾污。所以在第三实施例中,当如第二实施例那样用加热器加热n型硅衬底1的同时,通过对表面电极7施加紫外线而进行使金属形成合金的稳定化处理时,要同时对中间膜7"的最外侧表面加臭氧,以防止中间膜7"或表面电极7被有机物质沾污。

在通过被施加臭氧的同时使中间膜7"形成合金而形成表面电极7的电子源10中,与不加紫外线的情况相比,发现电子发射效率约提高了两位的数量级(二

位数)。另外,在施加臭氧与紫外线并加热 n 型硅衬底 1 的同时,通过使中间膜 7'' 形成合金而形成的表面电极 7 中,根据 FE-TEM 和 X 射线微量分析仪(XMA)的分析,确认 Au 与 Cr 共存于同一区域中。

图 4A 到图 4C 示出利用 XMA 作出的元素分析结果,这是对使中间膜 7'' 合金化而形成的表面电极 7 所作的分析。另一方面,图 5A 到图 5C 示出对非合金化中间膜 7'' 所作的元素分析结果。据此,把表面电极 7 与中间膜 7'' 的厚度都设定为 100Å。中间膜 7'' 中由 Cr 构成的第一层(下称“Cr 层”)的厚度设定为 20Å,而把由 Au 构成的第二层(下称“金属”)的厚度设定为 80Å。

按下述方法在中间膜 7'' 的三个位置上用 XMA 对中间膜 7'' 作元素分析。它们是中间膜 7'' 的表面位置、几乎对应于 Cr 层与 Au 层间界面的位置(Au 层一侧)及 Cr 层的底部位置。图 5A 示出在中间膜 7'' 表面位置测得的结果,图 5B 示出在几乎对应于界面的位置测得的结果,图 5C 示出在 Cr 层底部位置测得的结果。另一方面,沿深度方向,在对应于中间膜 7'' 中的上述三个位置的三个位置用 XMA 对表面电极 7 作元素分析。即,图 4A 示出在表面电极 7 的表面测得的结果。图 4B 示出在几乎对应于中间膜 7'' 界面的位置测得的结果。图 4C 示出在对应于中间膜 7'' 的 Cr 层的位置测得的结果。

在图 4A 到 4C 和图 5A 到 5C 中,水平轴代表从一样品(表面电极 7 或中间膜 7'')发射的 X 射线的能级,垂直轴代表每个元素的 X 射线产生的计数值。参照图 4A 和图 5A,它们都示出在表面位置测得的结果,由此可理解以下诸事项。即,对于作过稳定化处理的表面电极 7,在较高能级区域略微检测到 Cr 的 X 射线产生。另一方面,对于未作过稳定化处理的中间膜 7'',在上述能级区中未测出 Cr 的 X 射线产生。

就是说,在作过稳定化处理的表面电极 7 中,可以理解,在还未作过稳定化处理的 Cr 层中的 Cr 略微扩展入 Au 层而将与 Au 形成合金。另一方面,在未作过稳定化处理的中间膜 7'' 中,Au 层中当然不存在 Cr 元素。

参照图 4B 和图 5B,它们都示出在界面附近位置测得的结果,由此可理解以下事项。于是,对表面电极 7 和中间膜 7'' 的上表面作溅射蚀刻处理,直至它们被蚀刻(去除)到对应于 Au 层与 Cr 层间界面的位置,由此制成样品。对于表面电极 7 与中间膜 7'',在较高能级区中都略微测出 Cr 引起的 X 射产生。对于中间膜 7'',略微测出 Cr 引起的 X 射线产生的理由如下。即,淀积的 Cr 与 Au 层的厚度都有些偏差。另外,未统一地进行利用溅射蚀刻法淀积金属层或去除

金属的处理。

参照图 4C 和图 5C, 它们都示出在 Cr 层中的位置测得的结果, 由此可理解以下事项。于是, 对表面电极 7 和中间膜 7" 的上表面作溅射蚀刻处理, 直至它们被蚀刻(去除)到对应于 Cr 层的该位置, 由此制得样品。对于表面电极 7, 在较高能级区中略微测出 Cr 引起的 X 射线产生, 而在较低能级区中大量测出 Au 引起的 X 射线产生。另一方面, 与表面电极 7 的情况相比较, 对于中间膜 7", 在较高能级区中大量测出 Cr 引起的 X 射线产生, 而在较低能级区中较少检测到 Au 引起的 X 射线产生。由此可理解, 在表面电极 7 中, Au 扩散入中间膜 7" 的 Cr 层中而将与 Cr 形成合金。

图 6 示出表面电极 7 中沿深度方向的 Cr 含量和 Au 含量分布, 这种分布根据上述测量值而获得。图 6 中, 线 L_1 与 L_2 分别表示表面电极 7 中的 Au 含量和 Cr 含量。可以理解, 起初只存在于任一层中的金属元素在表面电极 7 中混合在一起。虽然表面电极 7 中靠近偏移层 6 的要求高粘附性的部分具有上述高 Cr 含量, 但是它还包括期望大大提高电子发射效率的少量 Au。因此, 与具有简单双层结构并对偏移层 6 保持较高粘附性的表面电极相比, 合金化表面电极 7 具有更高的电子发射效率。

图 7 示出为测试而制造的两个电子源的发射电流 I_e 与直流电压 V_{ps} 之间的关系。两电子源之一(下称“样品 1”)的表面电极是在对其施加紫外线与臭氧的同时使具有 Cr 层与 Au 层的中间膜合金化而形成的(对应于曲线 G_1)。另一电子源(下称“样品 2”)的表面电极由上述中间膜本身构成, 对其不施加紫外线或臭氧(对应于曲线 G_2)。由图 7 可理解, 与样品 2 相比, 本发明的样品 1 具有更高(约高两位数量级)的电子发射效率。原因可能在于, 对样品 1 而言, 表面电极中的电子散射较少, 同时表面电极与偏移层间的粘附性较大。因此, 为了提高电子源的电子发射效率, 在对中间膜施加臭氧的同时使其形成合金而形成表面电极是极其有效的。

图 8 示出另外两个电子源(也是为测试而制造)的发射电流 I_e 与直流电压 V_{ps} 间的关系。两电子源之一(下称“样品 3”)的表面电极由 Pt 构成, 对其施加了臭氧(对应于曲线 G_3)。另一电子源(下称“样品 4”)的表面电极由 Pt 构成, 对其不加臭氧(对应于曲线 G_4)。由图 8 可知, 与样品 4 相比, 样品 3 的电子发射效率高些。由此可理解, 与表面电极合金化的情况相比, 在提高电子射效率方面, 加臭氧的效果并不那么大。

在上述每个实施例中，由于中间膜 7'' 最外层由 Au 构成，其抗氧化作用增强，所以提高了其随时间推移的稳定性。然而，替代 Au，可使用 Pt、Cu 或 Ag。另外，在上述诸实施例中，最外层由 Au 构成、最内层(与偏移层 6 接触的层)由 Cr 构成的中间膜 7'' 在稳定化处理期间合金化，从而可实现较高的电子发射效率和粘附性。然而，替代上述金属材料，可使用 Pt、W、Ru、Ir、Al、Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Te、Rh、Pd、Ag、Cd、Ln、Sn、Ta、Re、Os、Tl、Pb、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 等以及这些金属的氧化物和这些金属的某些组合。

同时，在稳定化处理中，可使由三个金属层构成的中间膜合金化。如果中间膜由三个金属层构成，则最内部金属层(离偏移层 6 最近)最好由粘附性与升华焓较高的金属构成，而最外部金属层(离偏移层 6 最远)最好由能态密度在接近发射电子能量的能量区中较低的金属构成。

形成偏移层 6(其上形成表面电极 7)的工艺与材料不一定限于上述诸实施例的情况。因此，偏移层 6 可用其它工艺和材料形成。例如，在形成上述诸实施例的表面电极 7 的步骤中，在稳定化处理中先形成中间膜 7''，然后使其合金化。然而，在稳定化处理中，可把中间膜 7'' 中的材料以化学方法组合而形成化合物。

在上述各实施例中，使用溅射或真空淀积工艺将各层(每层由单种元素构成)层迭(堆迭)起来形成中间膜 7''。然而，不用上述方法，通过把材料同时溅射或淀积到偏移层 6 上，可使至少两种材料(包括上述第一与第二材料)附着于偏移层 6。或者，可通过将靶溅射到偏移层 6 上来形成表面电极 7，在靶中使包括上述第一与第二材料的至少两种材料形成合金或化学组合在一起。同时，可通过在偏移层 6 上淀积某种物质而形成表面电极 7，在该物质中使包括上述第一与第二材料的至少两种材料形成合金或化学组合在一起。

本发明的技术思路还适用于许多其它 MIM 型或 MOS 型电子源。在结构为(金属膜)-(绝缘膜)-(金属膜)的 MIM 型电子源的情况下，一金属膜构成(作为)基极，另一金属膜构成表面电极。同时，绝缘膜构成偏移层，在基极与表面电极之间加上电压(从而表面电极具有较高电位)而产生的电场作用下，电子从基极通过该偏移层传输到表面电极。

另一方面，在结构为(金属膜)-(氧化物膜)-(半导体层)的 MOS 型电子源的情况下，半导体层构成基极，而金属膜构成表面电极。同时，氧化物膜构成偏

移层，在基极与表面电极之间加上电压（从而表面电极具有较高电位）而产生的电场作用下，电子从基极通过偏移层传输到表面电极。

虽然根据具体实施例描述了本发明内容，但是对于本领域的技术人员而言，许多其它的变化与更改是显而易见的。因此，本发明不限于具体揭示的内容，它仅由所附的权项限定。

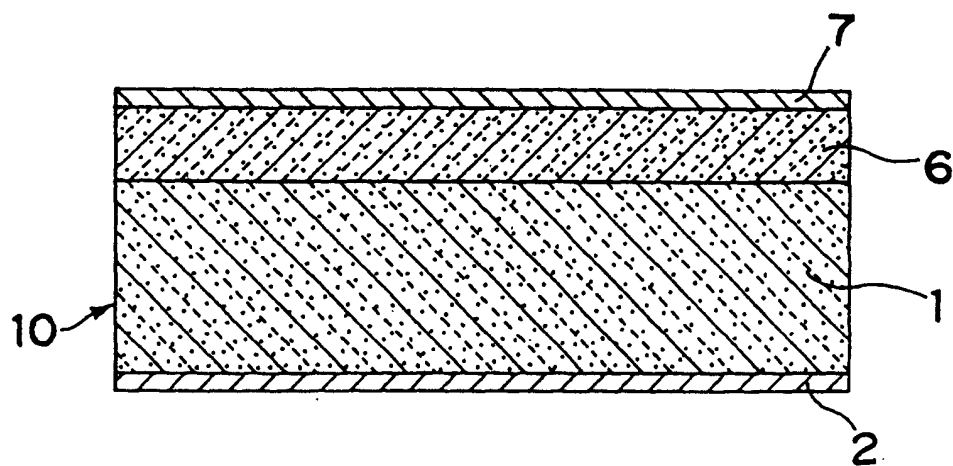


图 1

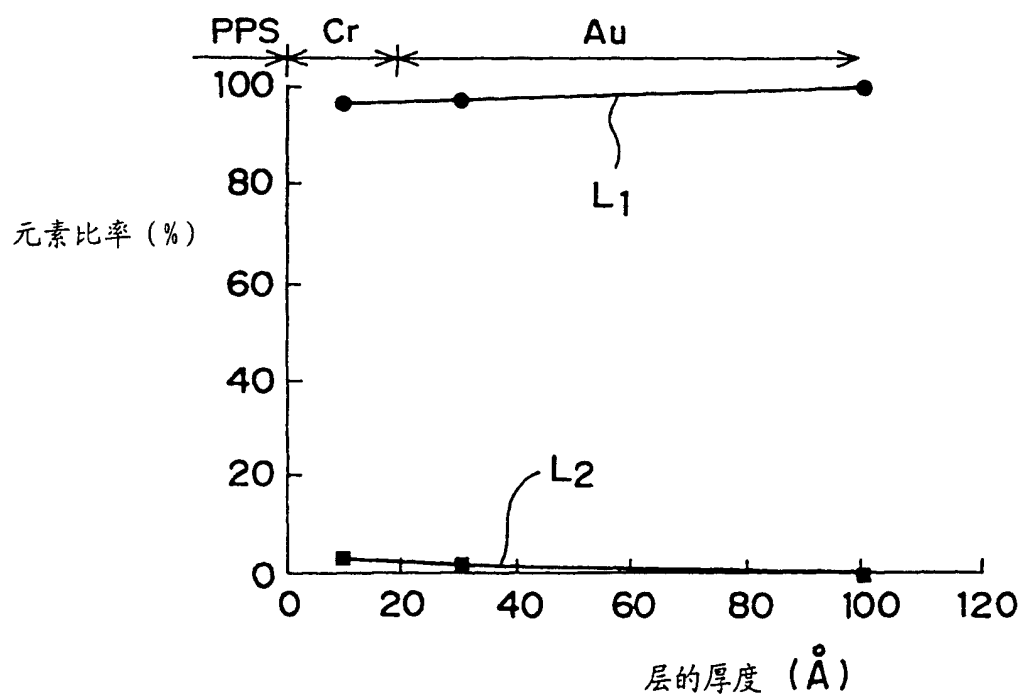
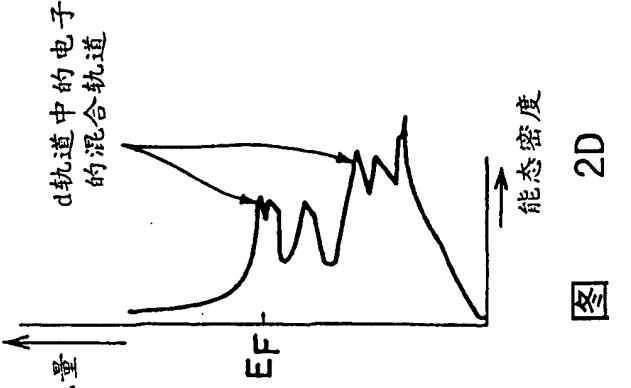
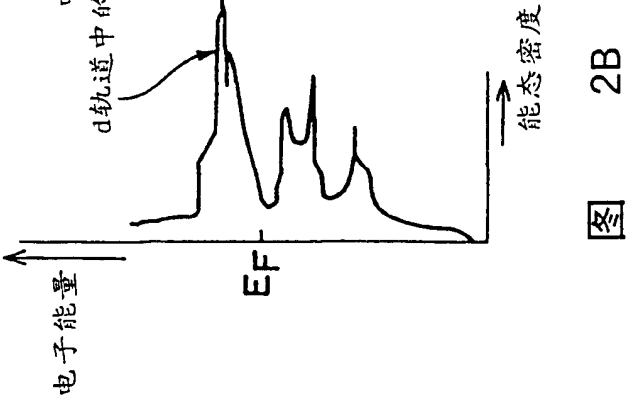
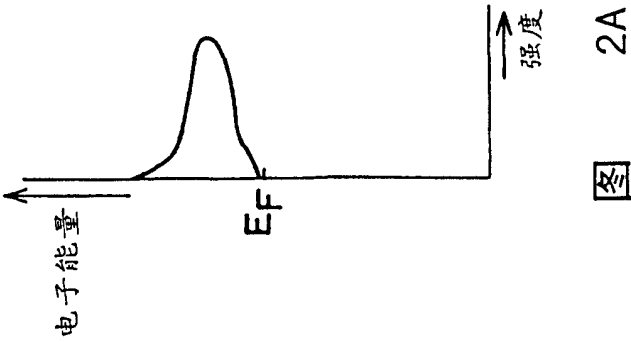
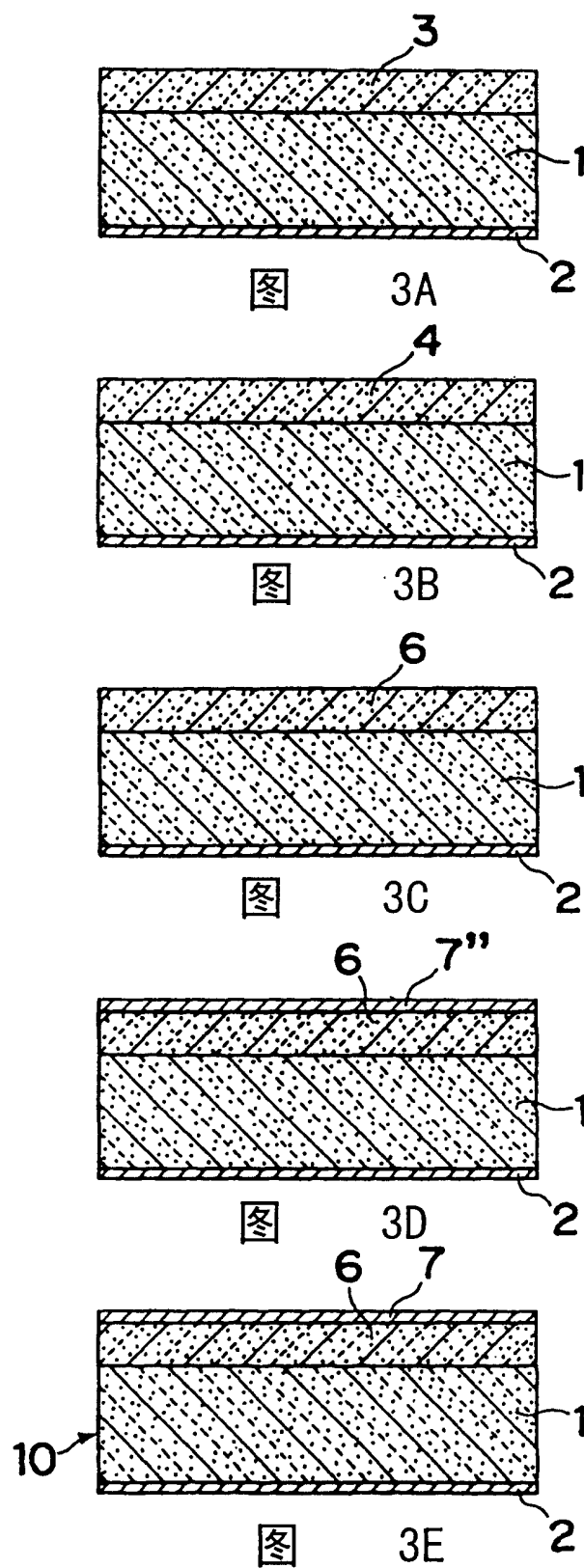


图 6





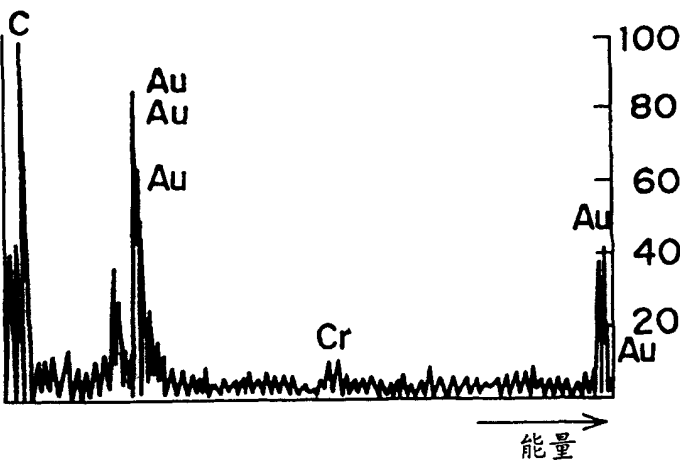


图 4A

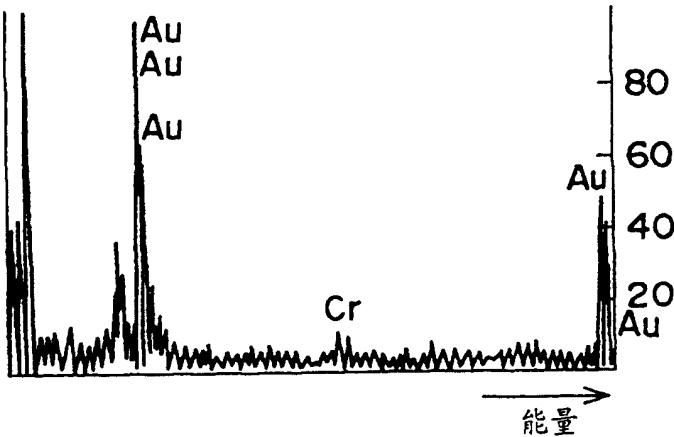


图 4B

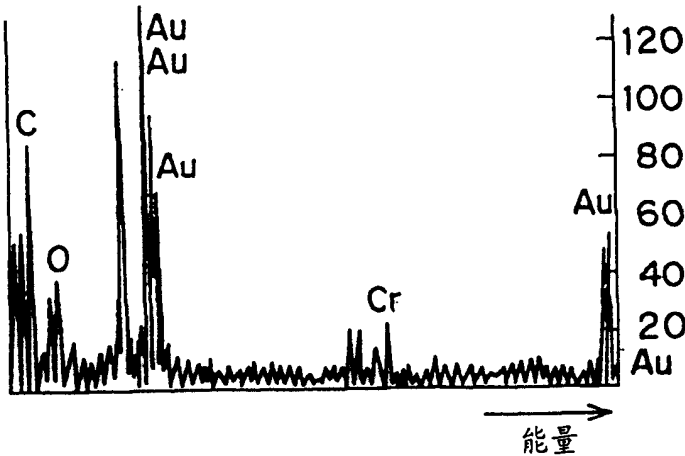


图 4C

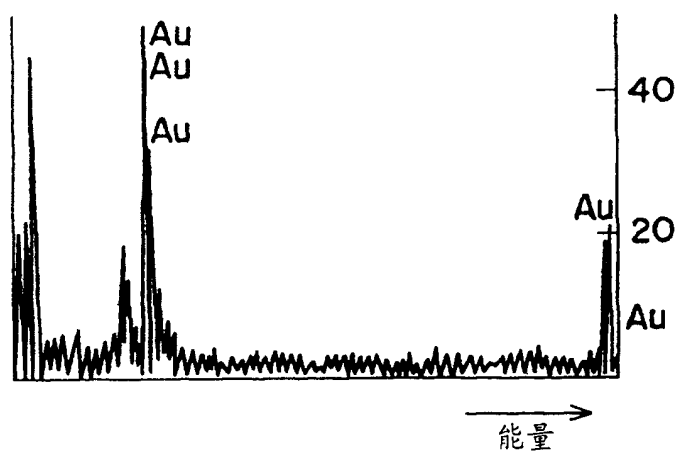


图 5A

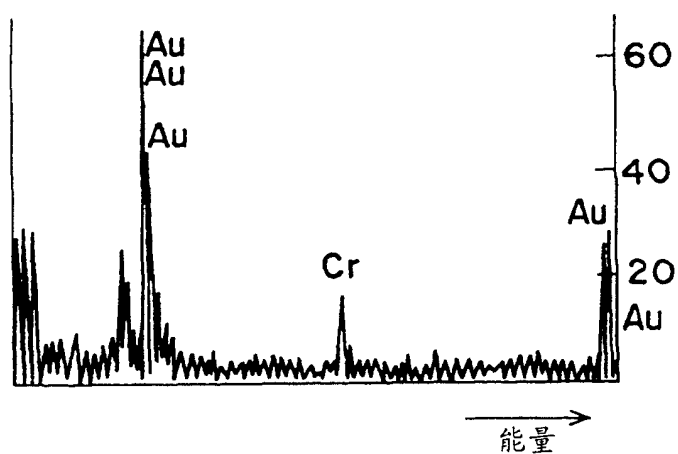


图 5B

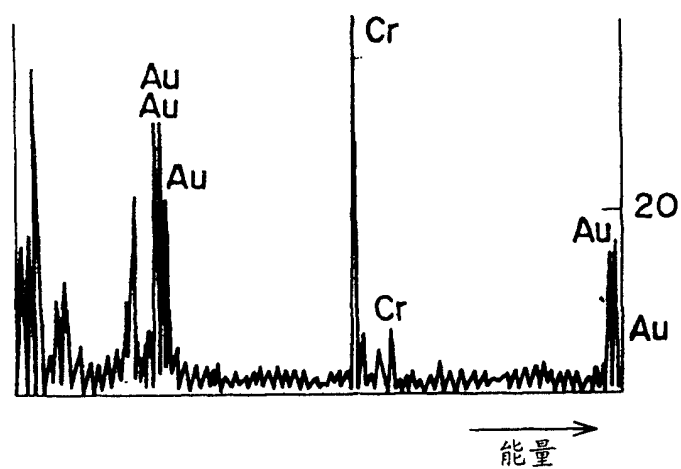


图 5C

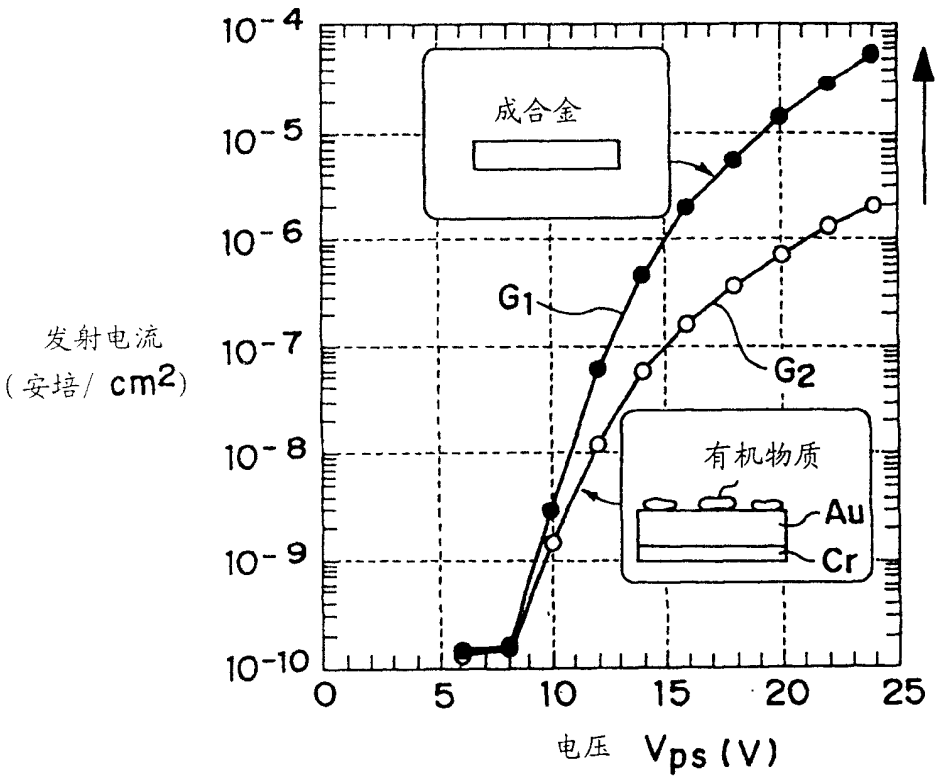


图 7

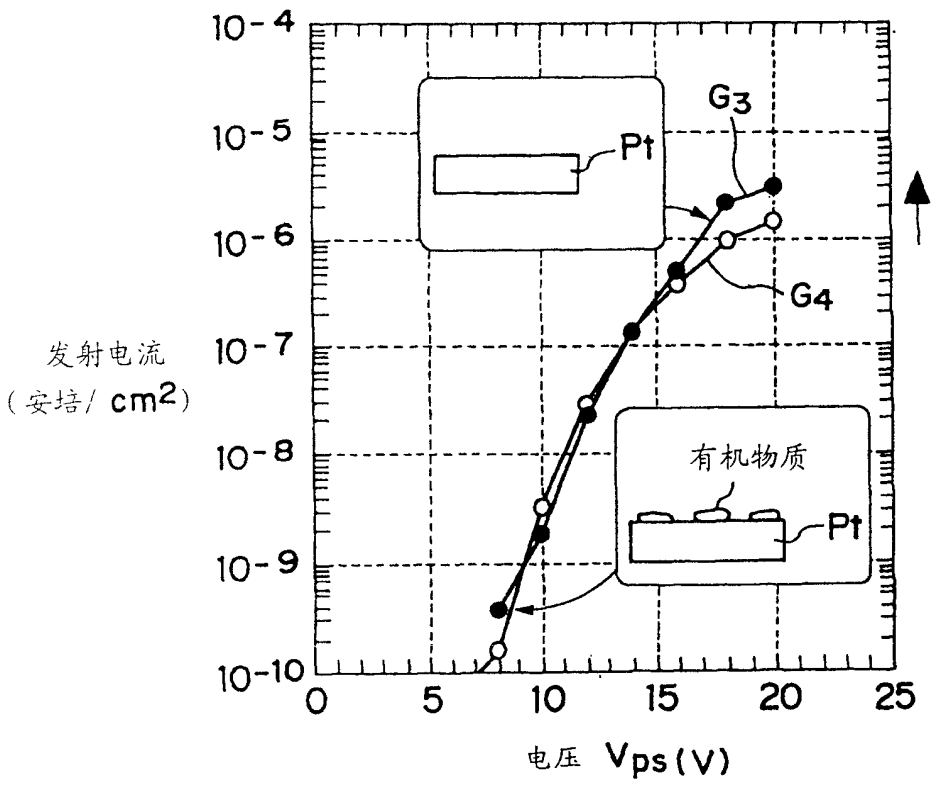


图 8

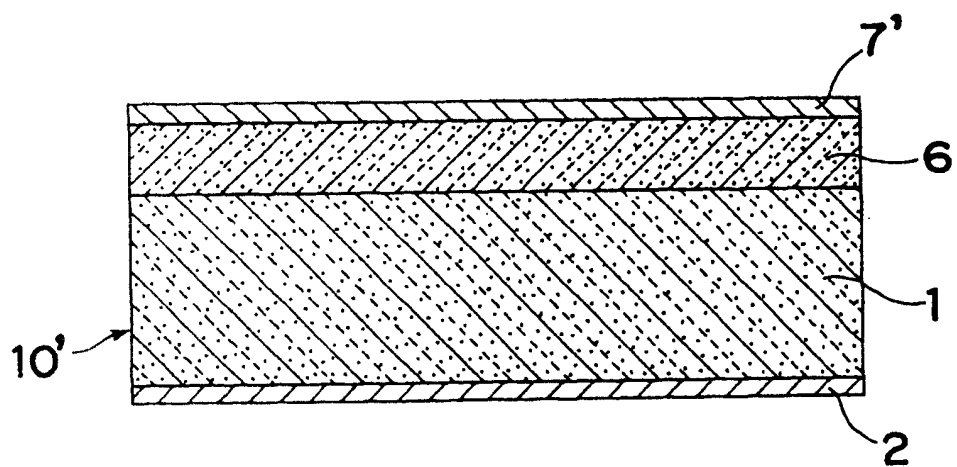


图 9

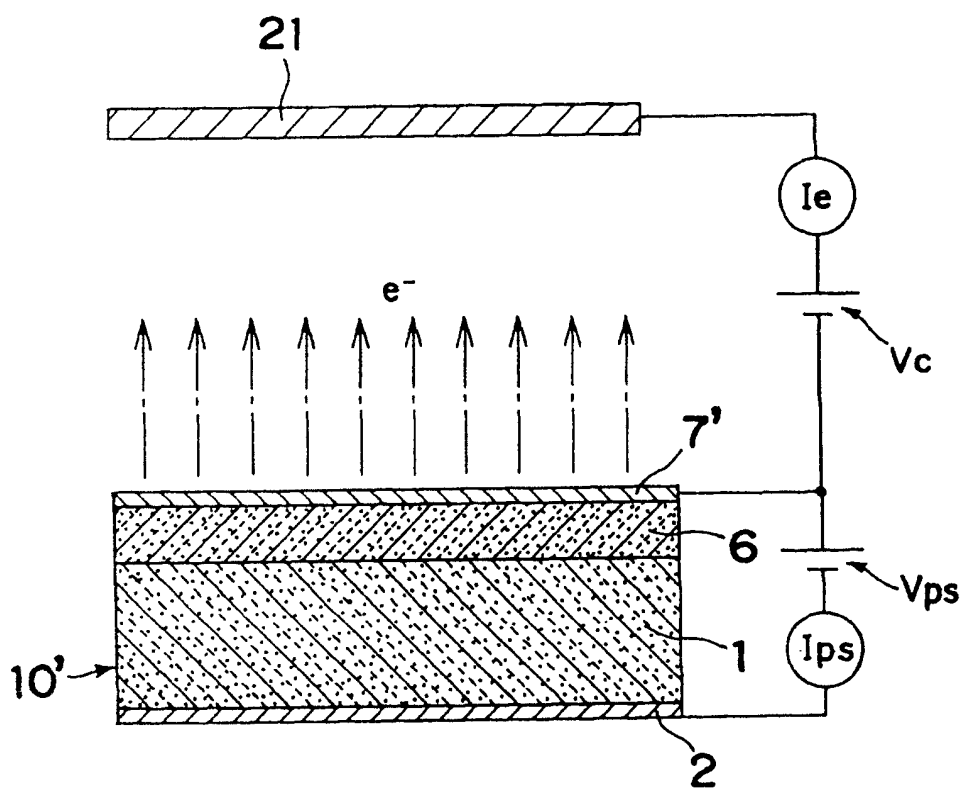


图 10

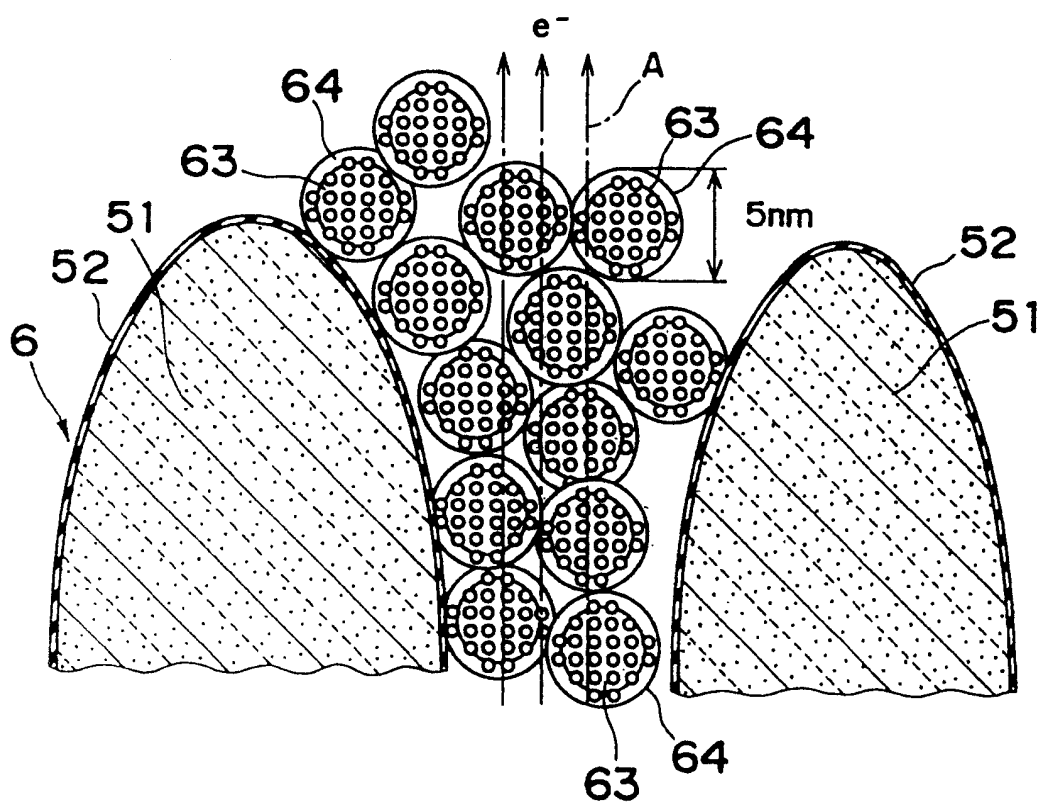


图 11