

(43) 国際公開日
2006年6月29日 (29.06.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/068287 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 1/304 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023995
- (22) 国際出願日: 2005年12月21日 (21.12.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2004-371693
2004年12月22日 (22.12.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小松 正二郎

(KOMATSU, Shojiro) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 守吉 佑介 (MORIYOSHI, Yusuke) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 岡田 勝行 (OKADA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

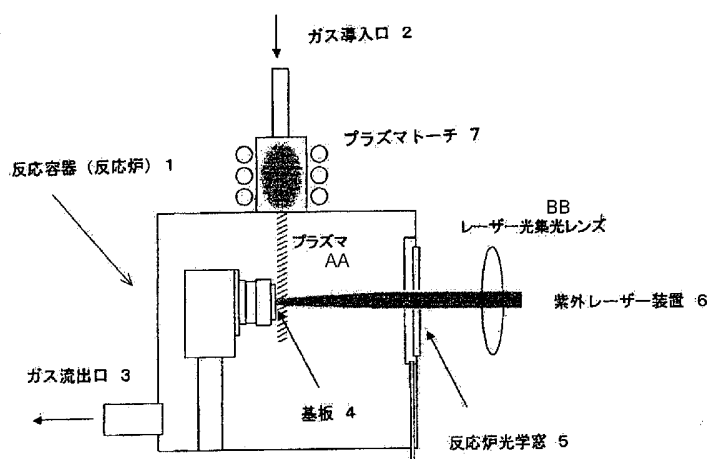
(74) 代理人: 松本 悟, 外 (MATSUMOTO, Satoru et al.); 〒1030027 東京都中央区日本橋 3 丁目 2 番 1 号 北八重洲ビル 3 階 東京知財事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,

/ 続葉有 /

(54) Title: BORON NITRIDE THIN FILM EMITTER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR, AND ELECTRON EMISSION METHOD USING BORON NITRIDE THIN FILM EMITTER

(54) 発明の名称: 窒化ホウ素薄膜エミッターとその製造方法、及び該窒化ホウ素薄膜エミッターを使用する電子放出方法



- 1-REACTION CONTAINER (REACTION FURNACE)
2- GAS INDUCTION INLET
3- GAS FLOW OUTLET
4- SUBSTRATE
5- REACTION FURNACE OPTICAL WINDOW
6- ULTRAVIOLET LASER DEVICE
7- PLASMA TORCH
AA- PLASMA
BB- LASER BEAM CONDENSING LENS

(57) Abstract: In designing a boron nitride thin film being excellent in field electron emission performance and containing boron nitride crystal having a sharp-tip-end shape, and an emitter formed by the thin film, the distribution condition of the crystal is properly controlled to thereby provide an emitter low in field electron emission threshold and excellent in efficiency. In designing a boron nitride thin film emitter comprising crystal shown by a general formula BN , containing sp^3 binding, sp^2 binding boron nitrides or a mixture of them, and having a shape sharpened at the tip end and excellent in field electron emission performance, when an emitter is deposited by a reaction from vapor phase, the angle of a substrate with a reaction gas flow is controlled to thereby control the distribution condition of the crystal on the surface of the thin film.

(57) 要約: 電界電子放出性に優れた、先端の尖った形状の窒化ホウ素結晶を含む窒化ホウ素薄膜と、その薄膜によるエミッター設計において、前記結晶の分布状態を適正にコントロールすることによって、電界電子放出閾値の低い、効率

の良いエミッターを提供する。一般式 BN で示され、 sp^3 結合性、 sp^2 結合性窒化ホウ素、あるいはその混合物を含み、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状をした結晶を含んでなる窒化ホウ素薄膜エミッターの設計において、エミッターを気相からの反応によって析出させる際、反応ガスの流れに対して基板の角度を制御することによって、該薄膜表面における該結晶の分布状態を制御する。



LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU,
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

窒化ホウ素薄膜エミッターとその製造方法、及び該窒化ホウ素薄膜エミッターを使用する電子放出方法

技術分野

本発明は、一般式 BN で示され、 sp^3 結合性、 sp^2 結合性、あるいはその混合物を含み、電界電子放出性に優れた先端の尖った形状を呈している結晶が、電子放出に適った密度で二次元的に自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布してなる、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターとその製造方法に関する。

さらに詳しくは、本発明は、電界放出電子源を用いたランプ型光源デバイス、フィールドエミッション型ディスプレイ等における電子源として利用しうる窒化ホウ素薄膜エミッターとその製造方法に関する。

背景技術

近年、電子放出材料に係る技術分野においては、各種電子放出材料が提案されている。その開発の動向としては、高い耐電圧強度、大きな電流密度を有するものが求められている。その一つに近年注目されている、カーボンナノチューブが挙げられるが、この材料に基づいて電子放出材料を設計するにおいては、さらに電子放出性を高め、電流密度を向上させる工夫が必要である。そのため、ナノチューブをパターン化して薄膜成長させたり、プリント転写技術を利用して、電子放出性に適った形状に形成したりするなどの加工を施したりするなどの試みがなされている。

しかしながら、カーボンナノチューブは、その製造方法自体が、完全に確立されているとは言えず、その加工技術に至っては、研究はまだ緒についたばかりで極めて困難な状況にある。また、このような手間のかかる困難な加工を施しても、その結果得られる性能は、電流密度がせいぜい mA/cm^2 オーダーにとどまっ

ているにすぎないものであった。

そこには使用電界強度には限界があり、これを超えたところでは、材料の劣化、剥落が生じ、高電圧、長時間にわたる使用には耐えられないものであった。一方、この種電界電子放出技術が今後、ますます盛んになることが予想され、高い耐電界強度を有し、長時間使用して電子を大きな電流密度で安定して放出することができ、しかも材料の劣化、損傷のない安定した高い電界電子放出を可能とする材料が求められていた。

本発明者らにおいては、上記要請に応えるべく研究した。すなわち、耐熱、耐摩耗性材料として使用され、また最近では新規創生材料として注目を浴びている窒化ホウ素について着目し、この材料に基づいて電子放出材料を設計すべく鋭意研究した結果、特定の条件下で製作した窒化ホウ素の中には、電界電子放出特性に優れた、先端の尖った形状を呈してなるものが生成し、強い耐電界強度を有することを見いだした。

すなわち、窒化ホウ素を気相からの反応によって基板上に生成堆積する場合、基板に向けてエネルギーの高い紫外光を照射すると窒化ホウ素が膜状に形成され、且つ膜表面上には、先端が尖った状態を呈した形状の sp^3 結合性窒化ホウ素が適宜間隔を置いて光方向に自己組織的に生成、成長すること、そしてその得られてなる膜は、これに電界をかけると容易に電子を放出し、しかもこれまでのこの種材料から考えると、破格といってもいい大電流密度を保ちながら、材料の劣化、損傷、脱落のない極めて安定した状態、性能を維持し得る、極めて優れた電子放出材料であることを確認、知見し、その成果を先に特許出願した（特許文献 1、2 参照）。

特許文献 1：特開 2004-35301 号公報

特許文献 2：特願 2003-209489 号

その後さらに、前記した先行特許出願にかかる発明をステップに、さらに研究を進めた結果、電子放出性に優れ大気中においても電子を放出することができる、冷陰極型エミッターとエミッターを利用した発光・表示デバイスを開発することに成功し、これについてもその成果を最近になって先に特許出願した（特許文献 3、4 参照のこと）。

特許文献 3 : 特願 2004-361146 号

特許文献 4 : 特願 2004-361150 号

前記した先の特許出願に係る発明は、電子放出素子とその素子の利用に係るデバイスの発明に関するものであるが、電子放出性に寄与する先端の尖った形状の sp^3 結合性窒化ホウ素結晶を、再現性を以って提供することに主眼が置かれ、そのための最適な反応条件、最適な領域設定に、専らの関心が注がれてきた。しかしながら、エミッターの設計においては、電子放出性の良否は、単に特定形状のものを提供するだけでは充分ではないこと、前記先端の尖った結晶の平面内分布密度がきわめて重要であることが明らかに成ってきた。すなわち、前記結晶分布密度が、高密度でも、逆に低密度でも電子放出性は良くないことが明らかになってきた。高密度であると、電界が十分に電子放出する結晶の周辺に浸透できず、先端近傍における十分な電界強化が実現できないため、閾値が高くなる。一方、密度が低すぎても、電流値自体が大きく取れなくなることが明らかになってきた。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

本発明は、先の発明による電界電子放出性に優れた、先端の尖った形状の窒化ホウ素結晶を含む窒化ホウ素薄膜と、その薄膜によるエミッター設計において、前記結晶の分布状態を適正にコントロールすることによって、電界電子放出閾値の低い、効率の良いエミッターを提供しようと言うものである。

課題を解決するための手段

そのため本発明者らにおいては、鋭意研究した結果、反応混合ガス流に対する基板の取り付け角度を、互いに平行な状態とする態様から、基板に反応混合ガスが交差衝突する態様へと、基板の取り付け角度を変えることによって、基板上に析出する前記窒化ホウ素結晶の分布状態が大きく変化すること、基板を非平行に設定した場合、先端が尖った形状の窒化ホウ素結晶個数の平面内分布密度に違いが生ずるが、これを、電子放出性で評価すると、かならずしも結びつかず、電子

放出閾値を下げるにおいては限界があった。

これに対して、基板をガス流に対して平行に設定した場合、基板にエネルギーの高い紫外レーザー光を照射することによって窒化ホウ素膜が析出すること、析出した窒化ホウ素膜には、表面に自己相似性のあるフラクタル模様が二次元的に出現すること、このフラクタル模様を有して成る窒化ホウ素膜を、エミッターとして評価したところ、基板をガス流に交差した場合よりも電子放出閾値の低い、優れた性能が発現しうるものであることを知見した。本発明は、以上の知見に基づいてなされたものであり、その構成は、以下、(1) から (10) に記載するとおりである。

(1) 一般式 BN で示され、 sp^3 結合性、 sp^2 結合性窒化ホウ素、あるいはその混合物を含み、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を呈してなる結晶が、二次元自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布してなることを特徴とする、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッター。

(2) 前記二次元自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布している、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、気相からの反応によってエミッター素子基板上に自己造形的に形成されてなるものであることを特徴とする、(1) 項に記載の電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッター。

(3) 前記気相からの反応によって二次元自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布して得られる、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、エミッター素子基板と反応混合ガス流とを互いに平行な関係に調整することによって得られてなるものであることを特徴とする、(2) 項に記載の電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッター。

(4) 前記電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、発光表示装置に使用されるエミッターである、(1) 乃至 (3) の何れか 1 項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッター。

(5) 前記電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、照明装置に使用されるエミッターである、(1) 乃至 (3) の何れか 1 項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッター。

(6) アルゴン、ヘリウム等の希ガス、水素の単独又はこれらの混合ガスからな

る希釈ガスを用いて、 $0.001 \sim 760 \text{ Torr}$ の圧力のもとで、前記希釈ガスに対して、 $0.0001 \sim 100$ 体積%のホウ素源及び窒素源原料ガスを導入した雰囲気を、室温 $\sim 1300^\circ\text{C}$ に保持した基板に流し、プラズマを発生し、あるいは発生せずして、基板に対して紫外光を照射することにより、一般式BNで示され、 sp^3 結合性、 sp^2 結合性窒化ホウ素、あるいはその混合物を含む、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を有する結晶による窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法において、前記基板と反応混合ガスを含む雰囲気ガス流とのなす角度を調整することにより、基板上に生成する膜表面に形成される前記先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を有する結晶の分布模様、分布密度を制御することを特徴とする、窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法。

(7) 前記基板と反応混合ガスを含む雰囲気ガス流との角度を、平行となるよう調整することにより、基板上に生成する膜表面に、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を有する結晶による二次元自己相似性フラクタル模様を形成し、電子放出閾値の低い窒化ホウ素薄膜エミッターを得ることを特徴とする、(6)項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法。

(8) 前記基板温度と反応混合ガスを含む雰囲気ガス流速とを制御して行うことを特徴とする、(6)又は(7)項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法。

(9) 前記(1)乃至(5)の何れか1項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターに電圧を印加して電子を放出させる際、該窒化ホウ素薄膜エミッターを極性ガスを含んだ雰囲気と接触させることにより、該窒化ホウ素薄膜エミッターの電子放出性を向上させることを特徴とする、電子放出方法。

(10) 極性ガスが、水及び／又はアルコールであることを特徴とする、(9)項に記載の電子放出方法。

発明の効果

従来、電子を物質中から引き出すためには、冷陰極型においては真空中において大きな電圧を印加する、あるいは、熱電子型においては真空中において 200

0℃以上の高温加熱を行うことが不可決であり、さらにまた、空間に引き出された電子を利用する機器では、装置・デバイスの真空封入を要する等、何れも電子放出させるには、コストのかかる特別の構成を必要としていたところ、本発明は、電子部品を構成する基板に、紫外光を照射することによって、先端の尖った形状を有し、BNで示され、 sp^3 結合性、又はこれと sp^2 結合性窒化ホウ素との混合物による電界電子放出特性に優れた薄膜エミッターであって、その表面には、二次元自己相似性フラクタル模様が形成されてなるものを自己造形的に生成させることができ、未加工 (as grown) のままでも電子放出閾値の低い、しかも電子放出動作の安定した薄膜エミッターを提供することができたものである。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1のフラクタル的分布を持つBNエミッターの合成で使用した反応装置の概略図と概要を示す図である。

図2は、実施例1で得られたBNエミッターのフラクタル的分布を示す走査型電子顕微鏡像による図である。

図3は、比較例1で得られた均一な分布を持つBNエミッターの合成で使用した反応装置の概略図と概要を示す図である。

図4は、比較例1で得られたBNエミッターの均一な分布を示す走査型電子顕微鏡像による図である。

図5は、実施例2、及び、比較例2に示す測定用サンプルの図である。

図6は、実施例2で作製したフラクタル・エミッター測定用サンプルによる、エチルアルコールを含む大気中での電子放出特性を示す図である。

図7は、比較例2で作製した均一分布・エミッター測定用サンプルによる、エチルアルコールを含む大気中での電子放出特性を示す図である。

図8は、フラクタル・エミッター測定用サンプル、及び、均一分布・エミッター測定用サンプルによる湿度の高い大気中での電子放出特性を示す図である。

(符号の説明)

1. 反応容器（反応炉）
2. ガス導入口
3. ガス流出口
4. 窒化ホウ素析出基板
5. 光学窓
6. エキシマ紫外レーザー装置
7. プラズマトーチ

発明を実施するための最良の形態

本発明において、電界電子放出特性に優れた先端の尖った表面形状が自己造形的に形成されるためには、気相からの反応の際、紫外光の照射が必要である。このことは、本発明者らの発明になる先の特許出願においてすでに明らかにしているところである。そして、その理由としては、前示先の特許出願でも言及しているが、次のように考えることができる。すなわち、自己組織化による表面形態形成はイリヤ・プロゴジン（ノーベル賞受賞者）等による指摘によれば、「チューリング構造」として把握され、前駆体物質の表面拡散と表面化学反応とが競合するある種の条件において出現する。ここでは、紫外光照射がその両者の光化学的促進に関わり、初期核の規則的な分布に影響していると考えられる。紫外光照射により表面での成長反応が促進されるが、これは光強度に反応速度が比例することを意味する。初期核が半球形であると仮定すると、頂点付近では光強度が大きく、成長が促進されるのに対して、周縁部分では光強度が弱まり成長が遅れる。これが先端の尖った表面形成物の形成要因の一つであると考えられる。何れにしても紫外光照射が極めて重要な働きをなしており、これが重要なポイントであることは否定できない。

本発明の窒化ホウ素薄膜エミッターにおいて、電界電子放出閾値を低くするためには、気相からの反応によって生成する窒化ホウ素結晶の形状が、重要であることはこれまでの特許出願でもすでに説明したとおりであるが、実際にエミッターを設計するにおいては、その分布密度が問題であり、密度が高すぎても、また、低くてもエミッターとして安定して動作することが困難であることが明らかになってきた。すなわち、信頼性のあるエミッターを設計するためには、その分布状態を適正にコントロールする必要がある。本発明において、窒化ホウ素膜表面に形成された二次元自己相似性フラクタル模様の意義は、これにより エミッ

ターとしての安定動作に大きく寄与するもので、これによって上記問題が解消される意義を有するものである。

なお、現段階では、このような二次元自己相似性フラクタル模様が形成される理由については定かではないが、現在の非線形科学の水準から考察できることは以下のとおりである。すなわち、前駆体物質（ラジカルなど）の表面拡散と、表面での成長反応が競合する過程において、著しく非平衡な条件を与えると「チューリング構造」としての定常的な形態形成（散逸構造とも言う）が生ずることが知られている。本プロセスにおいても、周期的なレーザーパルス光による著しく早い成長反応が生じた直後、表面のラジカル濃度と空間のラジカル濃度の差が著しく大きい非平衡が実現され、上記条件が満たされ、一種の散逸構造として、フラクタルパターンが形成されるものと考えることができる。

現段階でいえることは、上記したとおりであるが、いずれにしても二次元自己相似性フラクタル模様が形成されることの重要性については、これによってエミッターとしての機能が向上し、且つ安定に動作する点でその意義を評価できるものである。その作製手段については、膜を生成する基板とガス流との関係を調整することによって、具体的には、反応ガスを基板と交差するように流すか、交差することなく平行に流すかを選択することによって、容易に調製しうることを見出した。これについては、後述する実施例 1 及び比較例 1 に示すように、反応ガスの流れに対して基板の設定角度を調製することによって、顕著な違いが生じることからも確認することができる。

以下、本発明を、図面及び実施例に基づいて詳細に説明する。

本発明の電界電子放出特性に優れた sp^3 結合、又はこれと sp^2 結合との混合物を得るためには、図 1 に示す構造の CVD 反応容器を使用することができる。図 1 において、反応容器 1 は、反応ガス及びその希釈ガスを導入するためのガス導入口 2 と、導入された反応ガス等を容器外へ排気するための排気系 3（ガス流出口）とを備え、真空ポンプに接続され、大気圧以下に減圧維持されている。容器内のガスの流路には窒化ホウ素析出基板 4 が設定され、その基板に面した反応容器の壁体の一部には光学窓 5 が取り付けられ、この窓を介して基板に紫外光が照射されるよう、エキシマ紫外光レーザー装置 6 が設定されている。

反応容器に導入された反応ガスは、基板表面に対して平行に流され、基板表面において照射される紫外光によって励起され、反応ガス中の窒素源とホウ素源とが気相且つ又は表面反応し、電子部品を構成する基板上に、一般式；BNで示され、 sp^3 結合、又はこれと sp^2 結合との混合物が生成し、膜状に成長する。その場合の反応容器内の圧力は、0.001～760 Torrの広い範囲において実施可能であり、また、反応空間に設置された基板の温度は、室温～1300℃の広い範囲で実施可能であることが実験の結果明らかとなったが、目的とする反応生成物を高純度で得るためには、圧力は低く、高温度で実施した方が好ましい。

なお、基板表面乃至その近傍空間領域に対して高エネルギーレーザー紫外光を照射して励起する際、プラズマを併せて照射する態様も一つの実施の態様である。図1において、プラズマトーチ7は、この態様を示すものであり、反応ガス及びプラズマが基板に向けて照射されるよう、反応ガス導入口と、プラズマトーチとが基板に向けて一体に設定されている。

この出願の発明は、以上の反応容器を用いて実施されるが、以下さらに図面及び具体的な実施例に基づいて説明する。ただし、以下に開示する実施例は、あくまでも本発明を容易に理解するための一助として開示するものであって、これによって本発明は限定されるものではない。すなわち、本発明のねらいとするところは電界電子放出特性に優れた表面形状が自己造形的に形成されてなる、電界電子放出特性に優れた sp^3 結合性窒化ホウ素を主体とし、あるいは、これに sp^2 結合との混合物を含む電界電子放出素子とその製造方法を提供し、さらに、前記素子を使用した電子放出方法を提供するものであり、その目的が達成しうる限りで、反応条件等は適宜変更、設定することができることはいうまでもない。

以下、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ただしこれらの実施例は、発明を容易に理解しうるために開示するものであって、発明を限定する趣旨ではない。

実施例1；

アルゴン流量3SLMの希釈ガス流中にジボラン流量5sccm及び、アンモ

ニア流量 10 sccm を導入し、同時にポンプにより排気することで圧力 10 Torr に保った雰囲気中にて、加熱により 900℃ に保持した直径 25 mm の円盤状のニッケル基板上に、エキシマレーザー紫外光を照射した（図 1 参照）。この際、同上ガスは、図のように、13.56 MHz の電界により誘導 結合的にプラズマ化されている（プラズマ化されない場合にも同様なモルフォロジーが得られ、優れた電界電子放出特性が得られることがわかっているが、成長速度などに差が出る）。60 分の合成時間により、目的とする物質を得た。X 線回折法により決定したこの試料の結晶系は六方晶であり、 sp^3 結合による 5H 型多形構造で、格子定数は、 $a = 2.50 \text{ \AA}$ 、 $c = 10.40 \text{ \AA}$ であった。

ここで、図 1 のように基板をプラズマ流に対して平行に設置することで、ラジカルなどの反応前駆体物質が基板に到達する際に、流れよりも拡散が支配的・律速的になる。これにより、図 2 に示すように、先端の尖った形状を有する結晶が均一に分布したものとは異なる、フラクタル的（自己相似的、スケール不変的）な分布模様を呈して成る電子放出性 BN エミッター（フラクタル・エミッター）が得られた。

比較例 1；

実施例 1 と同様な合成条件において、図 3 に示すように、基板をプラズマ流及びレーザー光双方に対して 45 度傾けた状態で作製した。拡散よりも流れが支配的になり、図 4 に示すような、先端の尖った形状を有する結晶がほぼ均一に成長し、分布した従来型（既に特許出願したもの）のエミッター（均一分布・エミッター）が得られた。

実施例 2；

実施例 1 において得られたフラクタル・エミッター試料を用いて、図 5 に示すように、薄膜試料の面上に厚さ 50 μm のマイカを電極間ギャップ形成用絶縁層として用い、その上に、ITO ガラスを ITO 面を試料面に相対する形で載せる。ITO 面が陽極、試料側が陰極として作用し、陰極面と陽極の ITO 面間は約 40 μm 程のギャップを形成し、エミッターの電子放出性を測定する試料とし

た。測定方法、測定結果は実施例 3、4 にそれぞれ詳述する。

比較例 2 ;

比較例 1 において得られた均一分布・エミッター試料を用いて、図 5 に示すように、薄膜試料の面上に厚さ $50\ \mu\text{m}$ のマイカを電極間ギャップ形成用絶縁層として用い、その上に、ITO ガラスを ITO 面を試料面に相対する形で載せる。ITO 面が陽極、試料側が陰極として作用し、陰極面と陽極の ITO 面間は約 $40\ \mu\text{m}$ 程のギャップを形成し、エミッターの電子放出性を測定する試料とした。測定方法、測定結果は実施例 3、4 にそれぞれ詳述する。

実施例 3 ;

実施例 2 によって得られたフラクタル・エミッター測定用サンプル(図 5 参照)を密閉測定容器中に設置した。この時、エチルアルコールを含んだスポンジを容器中に置くことで、エチルアルコールを多量に含む大気圧の空気の雰囲気を実現した。この条件下で、電流・電圧特性を測った結果が、図 6 である。この時、試料に過大な電流が流れるのを防ぐ目的で、 $100\ \text{k}\Omega$ の抵抗を直列につないだ。

比較例 3 ;

実施例 3 と同様の実験（エチルアルコール、抵抗等の実験条件は同一）を、比較例 2 で作製した均一分布・エミッター測定用サンプル（図 5 参照）に対して行った結果が、図 7 である。

図 6 と図 7 を比較することにより、フラクタル・エミッターの場合、電流値で 10 倍程度の増大が見られ、フラクタル化の効果が顕著である。

実施例 4 ;

実施例 3 と同様の実験を、エチルアルコールを含ませたスポンジの代わりに、水を含ませたスポンジを用い、湿度の高い大気中での測定を行った。その際、抵抗として、 $1\ \text{M}\Omega$ 、 $100\ \text{k}\Omega$ 、 $10\ \text{k}\Omega$ の 3 種類を用いた測定を、フラクタル

・エミッターに対して行った。

比較例 4 ；

実施例 4 と同様の実験（水、抵抗等の実験条件は同一）を、均一分布・エミッターに対して行った。

実施例 4 及び比較例 4 の測定結果を図 8 に示す。この場合、 $15\text{ V}/\mu\text{m}$ 以上の高い電界強度に置いて、フラクタル・エミッターの方が、2 倍程度の電流値を示している。又、均一分布・エミッターの方は、高電界において、電流値が飽和する傾向があるのに対して、フラクタル・エミッターではそれが無く、さらなる電界強度の増加に対して、電流値の増加が期待できることが読み取れる。このように、この例においても、フラクタル・エミッターの性能が好ましい傾向を持つことが実証された。

産業上の利用可能性

冷陰極型電子源の性能を決める要素として、エミッターの平面的分布のあり方は重要であるが、従来は、規則的なパターン形成が主流であった。本発明は、自己相似的、フラクタル的分布パターンを形成することによって、従来のパターンにないエミッターを開発することに成功したもので、これまでにはない優れた性能を実現できるものと期待される。今後、冷陰極型電子源は、フラットパネルディスプレイ、照明、リソグラフィ、電子顕微鏡、電子写真、平面放電管、その他生活のあらゆる面に応用例が見出されるため、その性能の飛躍的向上があれば、電子部品、電子機器、家電など、性能向上・新製品開発等に影響が大きく、経済的波及効果が見込まれ、本発明は、今後、前記した各種分野を始め、その余の技術分野における電子源としても大いに利用されることが期待される。

請求の範囲

1. 一般式BNで示され、 sp^3 結合性、 sp^2 結合性窒化ホウ素、あるいはその混合物を含み、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を呈してなる結晶が、二次元自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布してなることを特徴とする、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッター。
2. 前記二次元自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布している、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、気相からの反応によってエミッター素子基板上に自己造形的に形成されてなるものであることを特徴とする、請求の範囲第1項に記載の電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッター。
3. 前記気相からの反応によって二次元自己相似性フラクタル模様を呈して集合分布して得られる、電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、エミッター素子基板と反応混合ガス流とを互いに平行な関係に調整することによって得られてなるものであることを特徴とする、請求の範囲第2項に記載の電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッター。
4. 前記電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、発光表示装置に使用されるエミッターである、請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッター。
5. 前記電子放出性に優れた窒化ホウ素薄膜エミッターが、照明装置に使用されるエミッターである、請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッター。
6. アルゴン、ヘリウム等の希ガス、水素の単独又はこれらの混合ガスからなる希釈ガスを用いて、0.001～760 Torrの圧力のもとで、希釈ガスに対して、0.0001～100体積%のホウ素源及び窒素源原料ガスを導入した雰囲気、室温～1300℃に保持した基板に流し、プラズマを発生し、あるいは発生せずして、基板に対して紫外光を照射することにより、一般式BNで示され、 sp^3 結合性、 sp^2 結合性窒化ホウ素、あるいはその混合物を含む、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を有する結晶による窒化ホウ素薄膜エミッター

の製造方法において、前記基板と反応混合ガスを含む雰囲気ガス流とのなす角度を調整することにより、基板上に生成する膜表面に形成される前記先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を有する結晶の分布模様、分布密度を制御することを特徴とする、窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法。

7. 前記基板と反応混合ガスを含む雰囲気ガス流との角度を、平行となるよう調整することにより、基板上に生成する膜表面に、先端の尖った電界電子放出性に優れた形状を有する結晶による二次元自己相似性フラクタル模様を形成し、電子放出閾値の低い窒化ホウ素薄膜エミッターを得ることを特徴とする、請求の範囲第6項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法。

8. 前記基板温度と反応混合ガスを含む雰囲気ガス流速とを制御して行うことを特徴とする、請求の範囲第6項又は第7項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターの製造方法。

9. 請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターに電圧を印加して電子を放出させる際、該窒化ホウ素薄膜エミッターを極性ガスを含んだ雰囲気と接触させることにより、該窒化ホウ素薄膜エミッターの電子放出性を向上させることを特徴とする、電子放出方法。

10. 前記極性ガスが、水及び／又はアルコールであることを特徴とする、請求項9に記載の電子放出方法。

11. 請求の範囲第4項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターに電圧を印加して電子を放出させる際、該窒化ホウ素薄膜エミッターを極性ガスを含んだ雰囲気と接触させることにより、該窒化ホウ素薄膜エミッターの電子放出性を向上させることを特徴とする、電子放出方法。

12. 請求の範囲第5項に記載の窒化ホウ素薄膜エミッターに電圧を印加して電子を放出させる際、該窒化ホウ素薄膜エミッターを極性ガスを含んだ雰囲気と接触させることにより、該窒化ホウ素薄膜エミッターの電子放出性を向上させることを特徴とする、電子放出方法。

FIG. 1

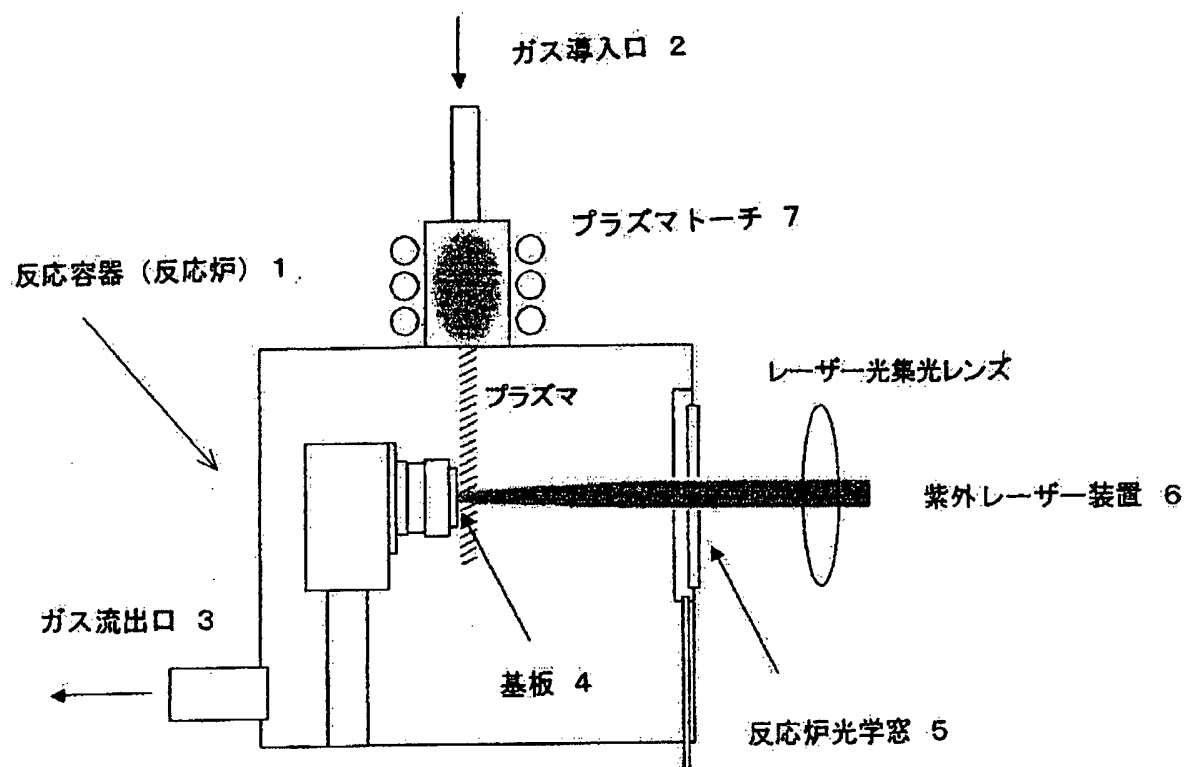


FIG. 2

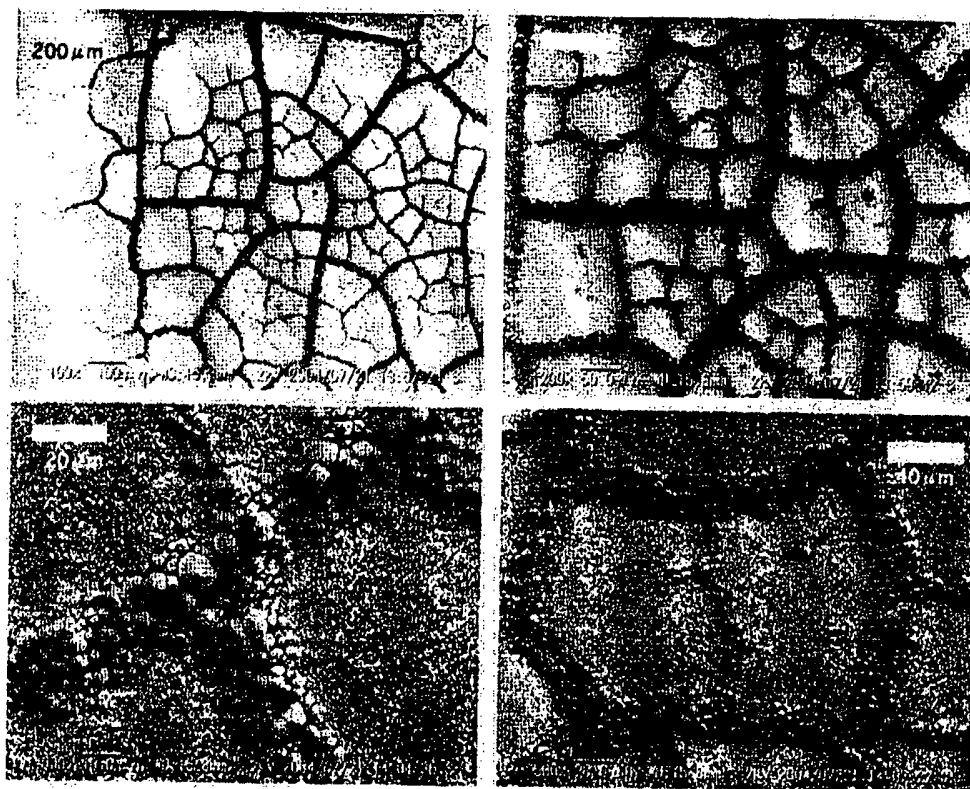


FIG. 3

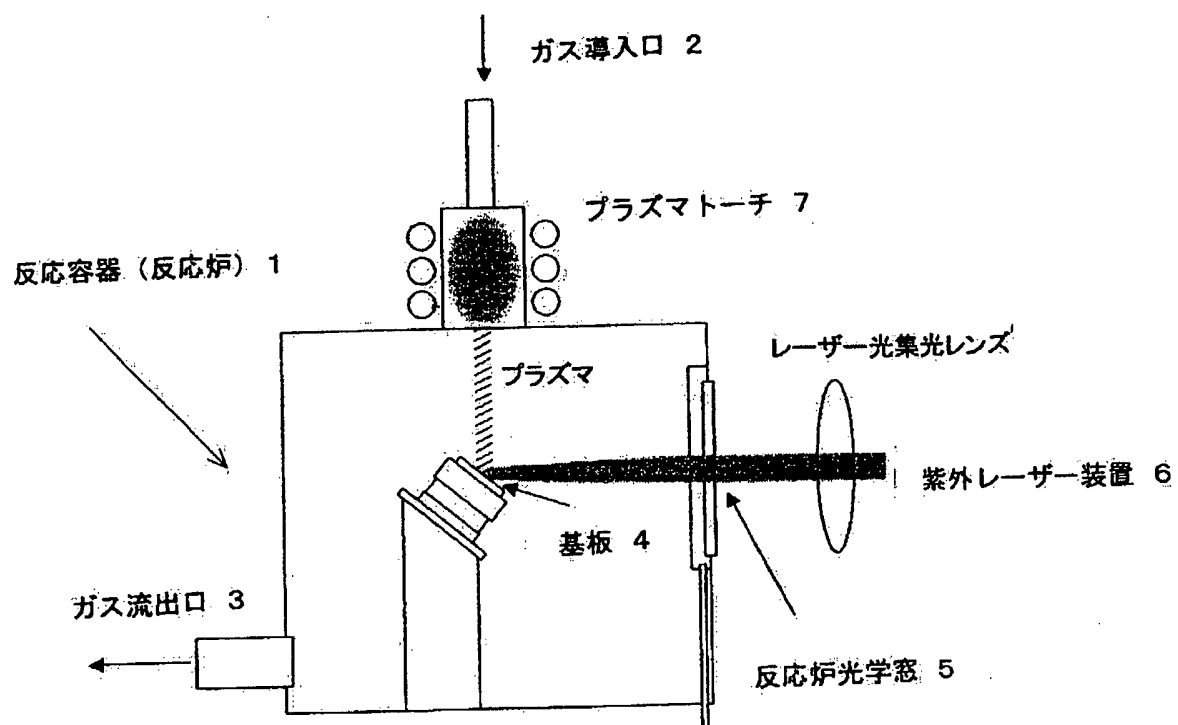


FIG. 4

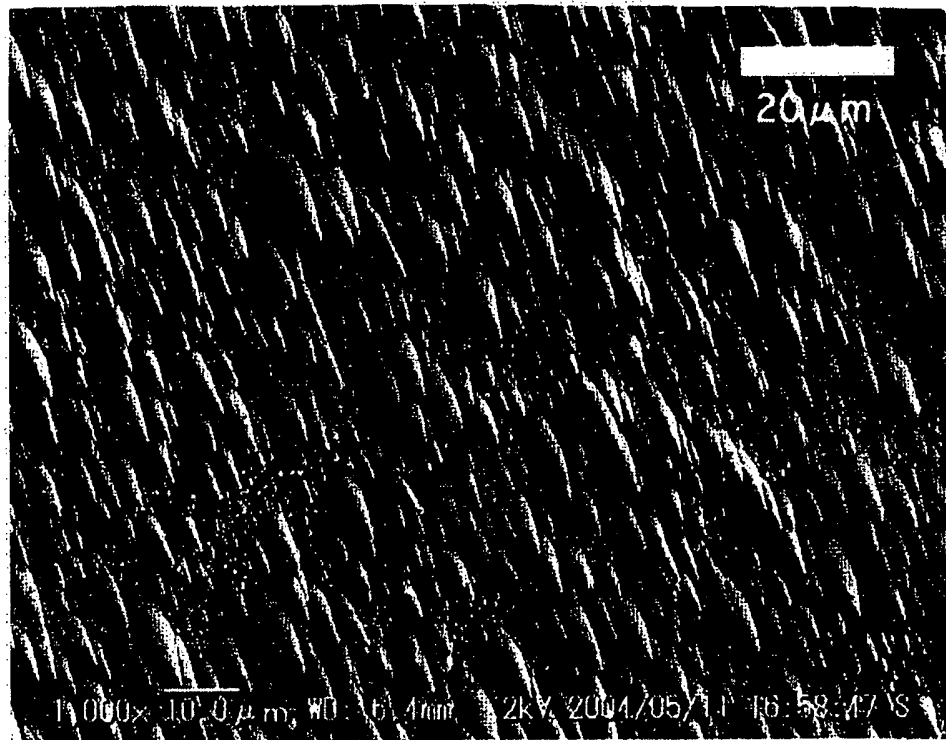


FIG. 5

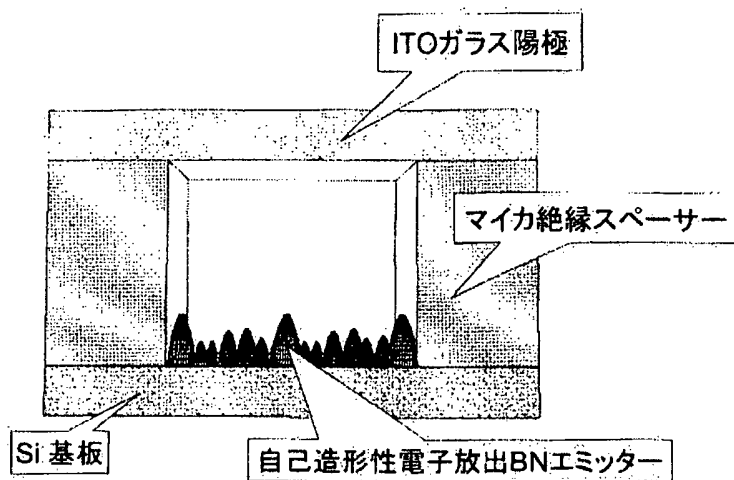


FIG. 6

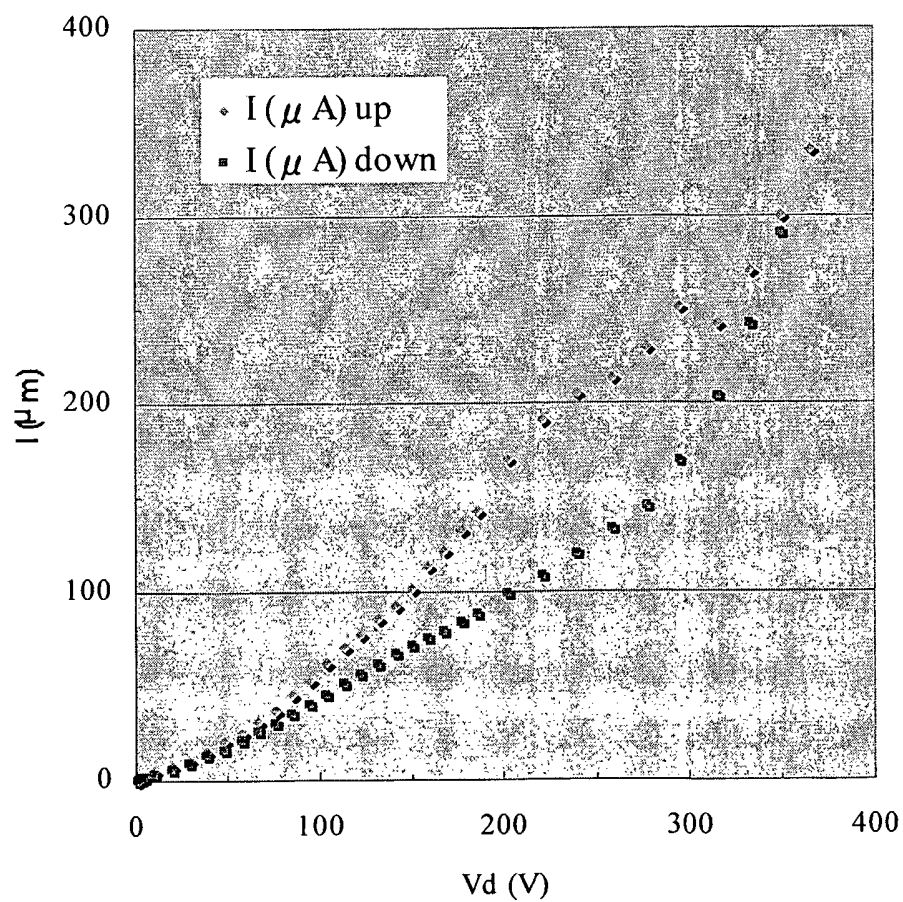


FIG. 7

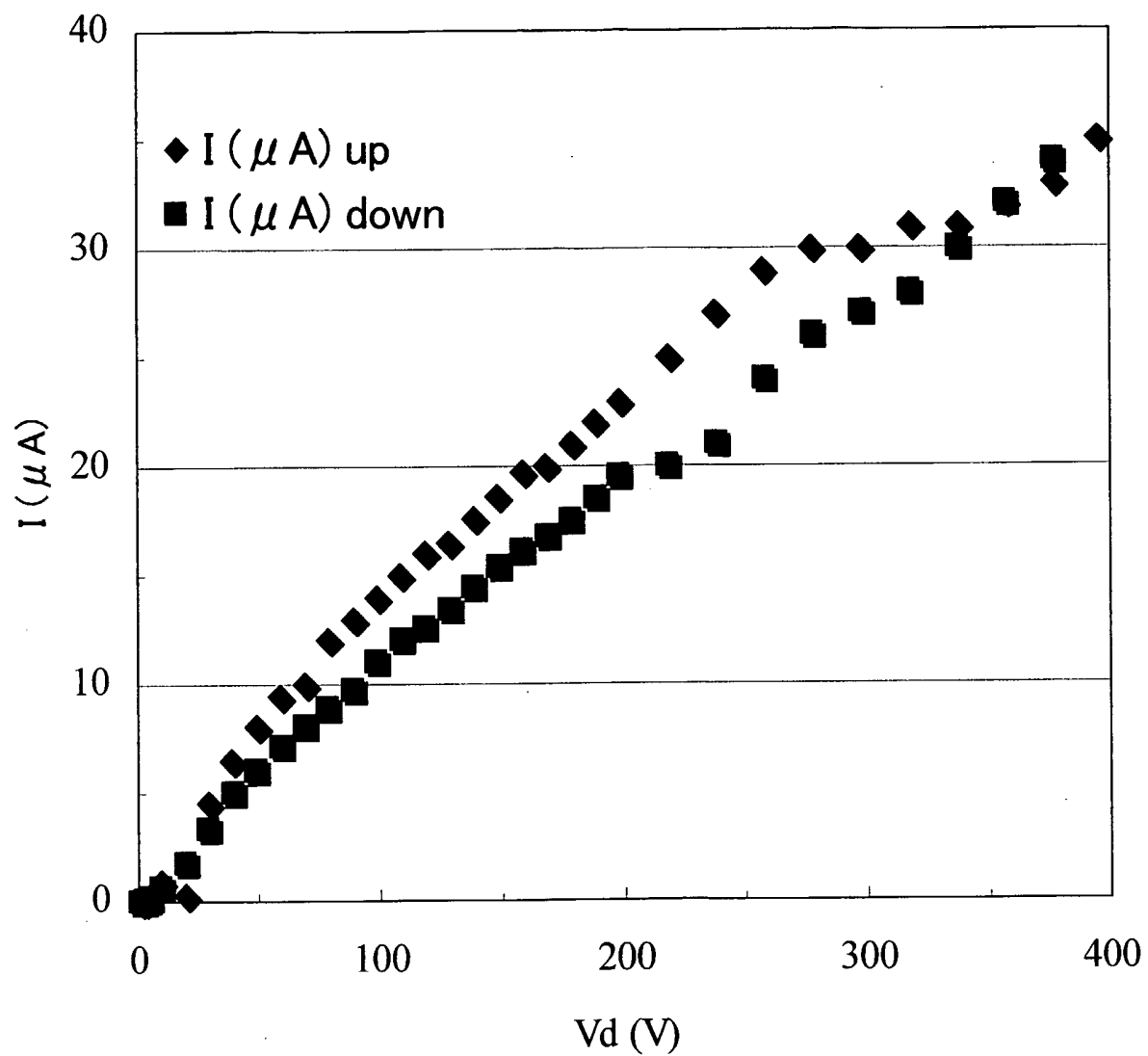
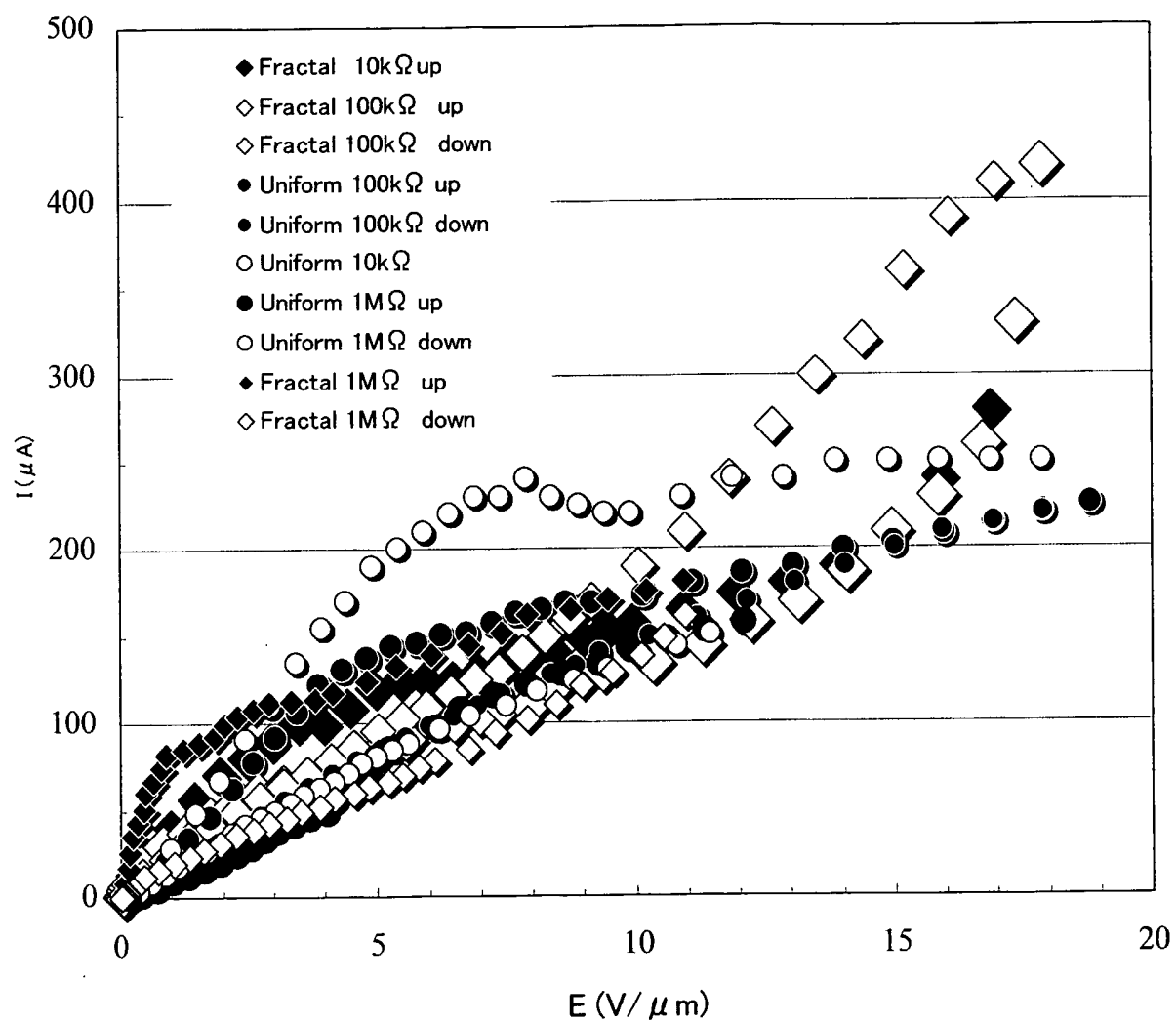


FIG. 8

wet atmosphere, mica = 20 μm 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023995

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J1/304 (2006.01), H01J9/02 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01J1/304, H01J9/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-316402 A (Director General of National Institute for Research in Inorganic Materials of Science and Technology Agency), 15 November, 1994 (15.11.94), Par. Nos. [0012], [0022] to [0024]; Fig. 1 & US 5286533 A	1-12
A	JP 2001-181706 A (New Japan Radio Co., Ltd.), 03 July, 2001 (03.07.01), Par. Nos. [0057] to [0065]; Figs. 1 to 2 (Family: none)	1-12
A	JP 11-273551 A (NEC Corp.), 08 October, 1999 (08.10.99), Full text; all drawings & EP 945884 A1	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 March, 2006 (30.03.06)

Date of mailing of the international search report
11 April, 2006 (11.04.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J1/304 (2006.01), H01J9/02 (2006.01)			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J 1/304, H01J 9/02			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus(JOIS)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
A	JP 6-316402 A (科学技術庁無機材質研究所長) 1994. 11. 15, 段落【0012】、【0022】 - 【0024】、図 1 & US 5286533 A	1-12	
A	JP 2001-181706 A (新日本無線株式会社) 2001. 07. 03, 段落【0057】 - 【0065】、図 1-2 (ファミリーなし)	1-12	
A	JP 11-273551 A (日本電気株式会社) 1999. 10. 08, 全文、全図 & EP 945884 A1	1-12	
☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 30. 03. 2006		国際調査報告の発送日 11. 04. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号		特許庁審査官 (権限のある職員) 古屋野 浩志 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	2G 9419