



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101463472 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200810185644. 7

US 2006/0021705 A1, 2006. 02. 02, 说明书第

(22) 申请日 2008. 12. 17

0011 段至 0061 段及附图 1、6.

(30) 优先权数据

审查员 郑书发

325303/2007 2007. 12. 17 JP

(73) 专利权人 日本财团法人高知县产业振兴中心

地址 日本高知县

专利权人 卡西欧计算机株式会社

(72) 发明人 西村一仁 笹冈秀纪

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

代理人 苗征 于辉

(51) Int. Cl.

C23C 16/27(2006. 01)

C23C 16/513(2006. 01)

H01J 9/00(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6631692 B1, 2003. 10. 14, 说明书第 2 栏
第 5 段至第 6 栏第 9 段及附图 4.

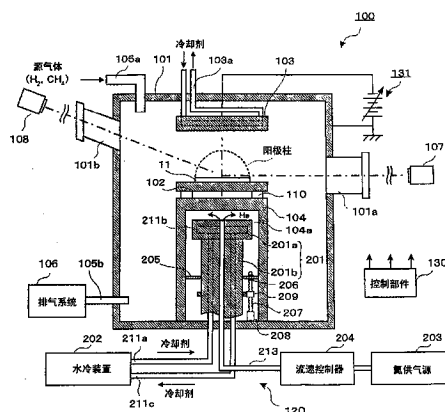
权利要求书 2 页 说明书 15 页 附图 27 页

(54) 发明名称

沉积设备和沉积方法

(57) 摘要

本发明公开了沉积设备,其包括:用于放置处理对象的第一电极;用于和第一电极产生等离子体的第二电极,第二电极和第一电极相对;和热流控制传热部件,用于从处理对象吸收热量以产生从处理对象的中心区域到边界区域的热流。



1. 沉积设备,其包含:

用于放置处理对象的第一电极;

用于和所述第一电极产生等离子体的第二电极,第二电极和第一电极相对;和

热流控制传热部件,该热流控制传热部件安装在用于放置第一电极的放置台和第一电极之间,或该热流控制传热部件是用于放置第一电极的放置台的一部分,并且与处理对象的边界区域的至少一部分相对,从而使得所述处理对象的中心区域和放置台之间的热阻不同于处理对象的边界区域和放置台之间的热阻,以从所述处理对象导走热量,其中在所述中心区域中有助于通过等离子体进行沉积的活性物质的密度高,在所述边界区域中活性物质的密度低于中心区域,以产生从处理对象的中心区域到边界区域的热流,从而形成从处理对象的中心区域到处理对象的边界区域的温度梯度。

2. 权利要求1的沉积设备,其中所述热流控制传热部件呈空心环状。

3. 权利要求1的沉积设备,其中所述热流控制传热部件包括钼。

4. 权利要求1的沉积设备,其中所述热流控制传热部件包含:

由具有第一热导率的材料形成的第一区域;和

由具有第二热导率的材料形成的第二区域,第二热导率高于第一热导率,

所述第一区域形成于热流控制传热部件的中心区域中,且

所述第二区域形成于热流控制传热部件的边界区域中。

5. 权利要求4的沉积设备,其中所述热流控制传热部件呈盘状。

6. 权利要求1的沉积设备,其进一步包含冷却系统,该冷却系统用于通过与用于放置第一电极的放置台接近或邻接而冷却放置台。

7. 权利要求6的沉积设备,其进一步包含用于将冷却系统传输到放置台的底面/自放置台的底面传输出去的冷却系统传输机构,所述放置台的底面和用于放置第一电极的放置台的顶面相对。

8. 权利要求1的沉积设备,其中在所述处理对象上形成纳米晶金刚石膜。

9. 权利要求8的沉积设备,其中在所述纳米晶金刚石膜下形成具有石墨烯片的碳纳米壁。

10. 权利要求9的沉积设备,其中进一步形成由石墨形成的突起,以在纳米晶金刚石膜上突起。

11. 权利要求1的沉积设备,其进一步包含用于测量处理对象的温度的温度测量部件。

12. 通过在放置处理对象的第一电极和第二电极之间产生等离子体来沉积膜的沉积方法,其包括:

在第一电极上放置处理对象;和

在第一电极和第二电极之间产生等离子体,形成从处理对象的中心区域到处理对象的边界区域的温度梯度,以在处理对象的表面上沉积膜,同时使用热流控制传热部件,通过使所述处理对象的中心区域和放置台之间的热阻不同于边界区域和放置台之间的热阻,从中心区域到边界区域产生热流,所述热流控制传热部件安装在用于放置第一电极的放置台和第一电极之间,或所述热流控制传热部件是用于放置第一电极的放置台的一部分,并且与处理对象的边界区域的至少一部分相对,其中在所述边界区域中有助于膜沉积的活性物质的密度低于中心区域。

13. 权利要求 12 的沉积方法,其中所述热流控制传热部件呈空心环状。
14. 权利要求 12 的沉积方法,其中所述热流控制传热部件包含:
由具有第一热导率的材料形成的第一区域;和
由具有第二热导率的材料形成的第二区域,第二热导率高于第一热导率,
所述第一区域形成于热流控制传热部件的中心区域中,且
所述第二区域形成于热流控制传热部件的边界区域中。
15. 权利要求 14 的沉积方法,其中所述热流控制传热部件呈盘状。
16. 权利要求 12 的沉积方法,其中所述热流控制传热部件通过第一电极冷却处理对象,所述第一电极通过用于冷却用于放置第一电极的放置台的冷却系统而冷却,所述冷却系统传输到放置台的底面/自放置台的底面传输出去,所述放置台的底面和用于放置第一电极的放置台的顶面相对。
17. 权利要求 12 的沉积方法,其中在所述沉积步骤中,在所述处理对象上形成纳米晶金刚石膜。
18. 权利要求 17 的沉积方法,其中在所述纳米晶金刚石膜下形成具有石墨烯片的碳纳米壁。
19. 权利要求 18 的沉积方法,其中进一步形成由石墨制成的突起,以在纳米晶金刚石膜上突起。
20. 权利要求 12 的沉积方法,其进一步包括用于测量处理对象的温度的温度测量步骤。
21. 权利要求 12 的沉积方法,其中所述热流控制传热部件包括钼。

沉积设备和沉积方法

技术领域

[0001] 本发明涉及沉积设备和沉积方法。

背景技术

[0002] 通常使用等离子体 CVD (化学气相沉积) 方法进行金刚石沉积。在这种金刚石沉积中, 使用氢气和甲烷的气体混合物作为源气体, 以沉积结晶尺寸为微米量级的多晶金刚石膜 (下称 MD 膜)。

[0003] 近年来, 在使用氢气和甲烷的气体混合物的金刚石沉积中, 通过将甲烷的比例设置为 5% 或更多来迅速降低结晶尺寸的趋势已被用于形成结晶尺寸为纳米量级的金刚石膜 (下称 ND 膜)。这种结晶尺寸为纳米量级的 ND 膜比 MD 膜更为平整, 因此具有光学应用前景。

[0004] 另外, 在半导体制造中的等离子体 CVD 设备中, 为了改善沉积均匀性, 改变电极形状, 从而控制活性物质密度分布和等离子体中的气体和电子温度, 举例来说, 如未审日本专利公开 No. 2007-53359 所披露的。

[0005] 然而, 在等离子体 CVD 中, 如果电极形成复杂的形状以实现沉积的均匀性, 则电场强度增大的电极附近可能发生电场集中, 从而出现一些问题, 例如, 干扰沉积所需的稳定的辉光放电, 并且可能发生电晕放电或电弧放电。

[0006] 同时, 本发明人致力于促进通过在石墨烯 (Graphene) 片结构的聚集体上沉积纳米金刚石膜而具有优异的电子发射特征的装置材料的发展。

[0007] 在沉积这种 ND 膜时, 如果在沉积设备内部的气氛中甲烷的比值增大, 则阳极柱 (positive column) (包括大量活性物质的区域, 且一般放置基底以使基底暴露给阳极柱) 趋于缩小。因此, 即使使用相同功率进行沉积, 局部沉积速率增大, 但沉积的均匀性往往受到影响。

[0008] 已知在沉积 MD 膜时, 已知作为 MD 生长的直接原料的 CH_3 基可在等离子体中扩散, 因为它们在等离子体中的寿命相对较长, 因此与其他活性物质的密度分布、电子温度分布、和气体温度分布相比, 其分布较为均匀。

[0009] 然而, 在电子或气体温度低的区域, 作为 ND 膜生长的原料自由基 (material radical) 的高化学势的活性物质 (C 、 C_2 、 CH 、或 C_xH_y) 的密度迅速下降。由此认为在 ND 膜中, 与 MD 膜相比, 电子发射特征相对于等离子体膨胀较为均匀且沉积均匀进行的区域往往较狭窄。

[0010] 另外, 在使用 ND 膜的电子发射装置中, 沉积表面的电特性对于沉积过程中基底温度和活性物质密度的变化非常敏感, 因此, 电特性可能如上所述受活性物质密度分布变化的影响。因此, 在 ND 电子发射装置的沉积中, 相对于施加的电压, 电子可以均匀发射的沉积区域比电极区域小, 因此, 面内均匀性变差。因此, 产生难以获得能够从沉积在基底上的整个表面发射电子的电子发射膜的问题。

[0011] 本发明考虑了上述现实情况, 优势在于提供能够形成面内电特性均匀性良好的膜

的沉积设备和沉积方法。

发明内容

[0012] 为了实现上述目的,根据本发明的第一方面的沉积设备包含:

[0013] 用于放置处理对象的第一电极;

[0014] 用于和所述第一电极产生等离子体的第二电极,第二电极和第一电极相对;和

[0015] 用于从所述处理对象吸收热量以产生从处理对象的中心区域到边界区域的热流的热流控制传热部件。

[0016] 所述热流控制传热部件可安装在用于放置第一电极的放置台和第一电极之间,或所述热流控制传热部件是用于放置第一电极的放置台的一部分。

[0017] 所述热流控制传热部件可间隔第一电极与处理对象的边界区域的至少一部分相对。

[0018] 所述热流控制传热部件可以呈空心环状。

[0019] 所述热流控制传热部件可包括钼。

[0020] 所述热流控制传热部件可包含:

[0021] 由具有第一热导率的材料形成的第一区域;和

[0022] 由具有第二热导率的材料形成的第二区域,第二热导率高于第一热导率,

[0023] 所述第一区域形成于热流控制传热部件的中心区域中,和

[0024] 所述第二区域形成于热流控制传热部件的边界区域中。

[0025] 所述热流控制传热部件可以呈盘状。

[0026] 所述沉积设备可进一步包含冷却系统,该冷却系统用于通过与用于放置第一电极的放置台接近或邻接而冷却放置台。

[0027] 所述沉积设备可进一步包含用于将冷却系统传输到放置台的表面/自放置台的表面传输的冷却系统传输机构,放置台的表面和用于放置第一电极的放置台的表面相对。

[0028] 在所述处理对象上可形成纳米晶金刚石膜。

[0029] 纳米晶金刚石膜下可形成具有石墨烯片的碳纳米壁(carbon nanowall)。

[0030] 可进一步形成由石墨制成的突起,从而在纳米晶金刚石膜上突起。

[0031] 所述沉积设备可进一步包含用于测量处理对象的温度的温度测量部件。

[0032] 为了实现上述目的,根据本发明的第二方面的沉积设备包含:

[0033] 用于放置处理对象的第一电极;

[0034] 用于放置第一电极的放置台;

[0035] 用于和第一电极产生等离子体的第二电极,第二电极和第一电极相对;和

[0036] 热流控制传热部件,其用于在所述处理对象的第一区域(其中有助于通过等离子体进行沉积的活性物质的密度高)和放置台之间的热阻,与处理对象的第二区域(其中有助于沉积的活性物质的密度低于第一区域)和放置台之间的热阻间产生差异,以控制基底表面内的温度分布。

[0037] 为了实现上述目的,根据本发明的第三方面的沉积设备包含:

[0038] 用于放置处理对象的第一电极;

- [0039] 用于放置第一电极的放置台；
- [0040] 用于和第一电极产生等离子体的第二电极，第二电极和第一电极相对；和
- [0041] 热流控制传热部件，其用于与从第一区域到放置台的热阻相比，降低从处理对象的第二区域到放置台的热阻，以在处理对象的第一区域和第二区域之间获得均匀的膜性质，所述第一区域中有助于通过等离子体进行沉积的活性物质的密度高，所述第二区域中有助于沉积的活性物质的密度低于所述第一区域。
- [0042] 为了实现上述目的，根据本发明的第四方面的沉积方法包括：
- [0043] 在第一电极上放置处理对象的步骤；和
- [0044] 沉积步骤，其中在第一电极和第二电极之间产生等离子体，以在处理对象的表面上沉积膜，同时使用热流控制传热部件从处理对象的中心区域到边界区域产生热流。
- [0045] 所述热流控制传热部件可安装在用于放置第一电极的放置台和第一电极，或所述热流控制传热部件是用于放置第一电极的放置台的一部分。
- [0046] 所述热流控制传热部件可间隔第一电极与处理对象的边界区域的至少一部分相对。
- [0047] 所述热流控制传热部件可以呈空心环状。
- [0048] 所述热流控制传热部件可包含：
- [0049] 由具有第一热导率的材料形成的第一区域；和
- [0050] 由具有第二热导率的材料形成的第二区域，第二热导率高于第一热导率，
- [0051] 所述第一区域形成于热流控制传热部件的中心区域中，和
- [0052] 所述第二区域形成于热流控制传热部件的边界区域中。
- [0053] 所述热流控制传热部件可以呈盘状。
- [0054] 所述热流控制传热部件可通过第一电极冷却处理对象，通过用于冷却用于放置第一电极的放置台的冷却系统而冷却，该冷却系统介于第一电极和放置台之间。
- [0055] 在沉积步骤中，处理对象上可形成纳米晶金刚石膜。
- [0056] 纳米晶金刚石膜下可形成具有石墨烯片的碳纳米壁。
- [0057] 可进一步形成由石墨制成的突起，以在纳米晶金刚石膜上突起。
- [0058] 所述沉积方法可进一步包含测量处理对象的温度的温度测量步骤。
- [0059] 所述热流控制传热部件可包括钼。
- [0060] 本发明提供了沉积设备和沉积方法，其能够通过热流控制传热部件形成具有良好的面内均匀性的膜，所述热流控制传热部件提供适合于基底内的沉积的温度梯度。

附图说明

- [0061] 下面将通过附图详细说明本发明的这些目的和其他目的及优势，这些附图只用于说明，而不适用于限制本发明的范围，其中：
- [0062] 图 1 显示了本发明实施方案的沉积设备的示例性构造的简图。
- [0063] 图 2A 显示了本发明实施方案中的沉积设备的热流控制传热部件的示例性构造的平面图。
- [0064] 图 2B 显示了热流控制传热部件的示例性构造的截面图。
- [0065] 图 3A 显示了本发明实施方案中的冷却系统的示例性构造的平面图。

- [0066] 图 3B 显示了冷却系统的示例性构造的截面图。
- [0067] 图 4 显示了本发明的实施方案中冷却台的冷却部件与台子 (stage) 邻接的状态的示意图。
- [0068] 图 5 显示了通过本发明的实施方案的沉积方法和沉积设备进行沉积的场发射型电极的截面简图。
- [0069] 图 6 显示了构造中靠近基底的热流的示意图,其中省略了本发明的实施方案的热流控制传热部件。
- [0070] 图 7 显示了说明本发明的实施方案中靠近基底的热流的示意图。
- [0071] 图 8 显示了在电子发射膜的沉积时温度的变化。
- [0072] 图 9 显示了本发明的实施例中阳极、基底、和热流控制传热部件、及测量点的设置。
- [0073] 图 10 是在本发明的实施例中通过光谱亮度计显示阳极柱和扫描方向的照片,图中“SCAN DIRECTION”表示扫描方向。
- [0074] 图 11 显示了在本发明的实施例中通过光谱亮度计的阳极柱和扫描方向的图形。
- [0075] 图 12 显示了等离子体的光谱。
- [0076] 图 13 显示了与基底中心轴的距离和辐射亮度 (radiance) 之间的关系。
- [0077] 图 14 显示了从基底中心的距离和谱线发射系数之间的关系。
- [0078] 图 15 显示了在本发明的实施例中,用扫描电子显微镜扫描碳纳米壁的表面的图像。
- [0079] 图 16 显示了在本发明的实施例中碳纳米壁的 X 射线衍射图案。
- [0080] 图 17 显示了在本发明的实施例中碳纳米壁的拉曼光谱。
- [0081] 图 18 显示了在本发明的实施例中,用扫描电子显微镜扫描纳米金刚石膜 (碳膜) 的表面的图像。
- [0082] 图 19 显示了在本发明的实施例中,用扫描电子显微镜扫描纳米金刚石膜 (碳膜) 的截面的图像。
- [0083] 图 20 显示了在本发明的实施例中纳米金刚石膜的 X 射线衍射图案。
- [0084] 图 21 显示了在本发明的实施例中纳米金刚石膜的拉曼光谱。
- [0085] 图 22A 显示了省略热流控制传热部件的情况,在 ND 膜的沉积完成后,在测量点 A 和 B 的温度的表格。
- [0086] 图 22B 显示了当省略热流控制传热部件时,场发射型电极的电子发射的照片,图中“MEASUREMENT POINT A”和“MEASUREMENT B”分别表示测量点 A 和测量点 B。
- [0087] 图 23A 显示了在测量点 A 的场发射型电极的截面的照片,其在省略热流控制传热部件时沉积,图中“ND LAYER”表示 ND 层。
- [0088] 图 23B 显示了在测量点 B 的场发射型电极的截面的照片,其在省略热流控制传热部件时沉积,图中“ND LAYER”表示 ND 层。
- [0089] 图 24A 显示了在本发明的实施例中,在完成 ND 膜的沉积后,在测量点 A 和 B 的温度的表格。
- [0090] 图 24B 显示了在本发明的实施方案中,场发射型电极的电子发射的照片,图中“MEASUREMENT POINT A”和“MEASUREMENT B”分别表示测量点 A 和测量点 B。

[0091] 图 25A 显示了在本发明的实施方案中,在测量点 A 的场发射型电极的截面的照片,图中“ND LAYER”表示 ND 层。

[0092] 图 25B 显示了在本发明的实施方案中,在测量点 B 的场发射型电极的截面的照片,图中“ND LAYER”表示 ND 层。

[0093] 图 26 显示了本发明的变化。

[0094] 图 27 显示了本发明的变化。

[0095] 具体实施方案

[0096] 下面通过附图说明根据本发明实施方案的沉积设备和沉积方法。

[0097] 图 1 到 4 中显示了根据本发明的实施方案的沉积设备 100 的示例性构造。如图 1 所示,沉积设备 100 包含腔室 101、阳极 102、阴极 103、台子(放置台)104、排气系统 106、光谱亮度计 107 和 108、热流控制传热部件 110、冷却系统 120、控制部件 130、及可变电电源 131。此外,冷却系统 120 包含冷却部件 201、水冷装置 202、氦供给源 203、及流速控制器 204。

[0098] 此外,在根据本发明的实施方案的沉积设备 100 中,沉积了图 5 中显示的场发射型电极 10 的电子发射膜 13。场发射型电极 10 包含基底 11 和图 5 中所示的电子发射膜 13。电子发射膜 13 包含碳纳米壁(CNW)31、纳米金刚石(ND)膜 32 和针状碳棒 33。碳纳米壁 31 是其中聚集了大量石墨烯片的物质。另外,纳米金刚石膜 32 合并了多个晶体直径为纳米量级的纳米晶金刚石颗粒,所述纳米晶金刚石颗粒连续地沉积在 CNW 31 上。针状碳棒 33 由石墨组成,针状碳 33 中的一些源于碳纳米壁 31 且呈针状。

[0099] 腔室 101 将基底 11 和外部空气隔离。在腔室 101 内部设有钢制的台子 104,在台子 104 上方,间隔热流控制传热部件 110 装有具有圆形平面形状的阳极 102。此外,腔室 101 设有窗口 101a 和 101b,通过它们可观察腔室 101 的内部。在窗口 101a 和 101b 中,装配了耐热玻璃片,从而维持腔室 101 内部的不透气性。窗口 101a 的外部装有光谱亮度计 107。此外,在窗口 101b 的外部,设有光谱亮度计 108,测量由基底 11 通过窗口 101b 的光谱以分析并评价基底温度和辐射率。另外,源气体(比如 CH_4 和 H_2) 通过供气管道 105a 引入腔室 101 内,并通过排气系统 106 经排气管线 105b 从腔室 101 排除,从而调节腔室 101 内部的气压。管道 105a 和 105b 均通过腔室 101 设置的孔。该孔和各个管道 105a 和 105b 的外圆周之间的间隙通过密封材料密封,从而确保腔室 101 内部的气密性。

[0100] 控制部件 130 通过信号线路(未显示)连接至光谱亮度计 108、可变电电源 131、和流速控制器 204。启动后,控制部件 130 由光谱亮度计 108 测得的光谱计算基底 11 的温度,并调节阳极 102 和阴极 103 之间的电压或电流值,或供给冷却部件 201 并作为冷却剂的氦气的流速,使得基底 11 的温度等于设定值。可选地,控制部件 130 可操作后面描述的传输机构以调节冷却部件 201 的高度,从而调节从冷却部件 201 释放的氦气怎样施加到台子 104,以通过台子 104、阳极 102、和热流控制传热部件 110 控制基底 11 的温度。如上所述,控制部件 130 组合控制阳极 102 和阴极 103 之间的电压或电流值、氦气流速、和传输机构的位置中的一种或多种,来控制基底 11 的表面温度。

[0101] 阳极 102 间隔热流控制传热部件 110 安装于台子 104 上方。另外,基底 11 置于阳极 102 上。阳极 102 由具有高热导率和高熔点的金属形成,比如钼(热导率为 $138\text{W/m}\cdot\text{K}$,熔点为 2620°C)。因为钼是具有下述特征的高熔点金属:无定形碳不太可能在用于沉积碳基材料的 CVD 设备中沉积在钼表面上,与铁族金属不同,在沉积过程中它不改变热流控制

传热部件和其他元件之间的接触区域,因此适合作为阳极 102 的材料。

[0102] 阴极 103 的安装使其和阳极 102 相对。阴极 103 具有管线 103a,其中流动有由水、氯化钙等组成的冷却剂,以将阴极 103 冷却至不会在阴极上产生火花放电的温度(500℃或更低)。此外,当电压施加于阳极 102 和阴极 103 之间,如图 1 中的虚线所示,在阳极 102 上方产生含有源气体的活性物质(自由基)的阳极柱。

[0103] 如图中所示,热流控制传热部件 110 安装在阳极 102 和台子 104 之间。热流控制传热部件 110 是适合于阳极 102 的形状的平板,并具有环形平面形状,其内和外圆周形成同心圆。热流控制传热部件 110 的内圆周的直径长于基底 11 的侧边的长度,并短于基底 11 的对角线的长度。此外,热流控制传热部件 110 由具有优异热阻和相对较高热导率的材料(例如钼)形成。如后面将要详述的,由沉积设备 100 中的等离子体 CVD 处理产生并有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度在阳极柱的中心区域较高,在周围区域较低。基底 11 放置为使得阳极柱的中心区域位于基底 11 的中心(重心)。此时,基底 11 放置为使得热流控制传热部件 110 间隔阳极 102 与基底 11 相对,且和基底 11 的周围区域的至少一部分重叠,更具体地说,例如,如图 2A 所示,基底 11 的各个角区域和热流控制传热部件 110 相对,且和热流控制传热部件 110 重叠。沉积设备 100 设置为使得在阳极柱不仅覆盖基底 11 的中心区域还覆盖和热流控制传热部件 110 重叠的角区域 11a 时进行沉积。在离基底 11 的中心最远的角区域 11a,有助于形成 ND 膜的活性物质的密度低于基底 11 的中心,形成的膜的性质不能和在相同的温度下在基底 11 的中心形成的膜的性质相同。然而,沉积设备 100 安装有热流控制传热部件 110,以提供从置于阳极 102 上的基底 11 的周围区域(和热流控制传热部件 110 重叠的角区域 11a)释放更多热量的构造,以使在有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度低的区域与在有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度高的区域的膜的性质一致。另外,沉积设备 100 在基底 11 上有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度高和低的区域之间产生温度梯度。通过按这种方式增大基底的中心区域的温度并降低基底的周围区域的温度,从而提供和基底上的活性物质密度的梯度相应的基底温度的梯度,沉积可在基底表面内的膜性质均匀的情况下进行。此外,热流控制传热部件 110 可安装为和基底 11 的整个外缘相对。

[0104] 台子 104 安装于腔室 101 内部,并在其上方间隔热流控制传热部件 110 安装阳极 102。此外,台子 104 设有封闭空间 104a(冷却剂,包括氦气,由管 213 提供并在下文中出现,通过适当方法排出),其中设有冷却系统 120。冷却系统 120 的冷却部件 201 包含平板部件 201a 和管状部件 201b,并设置为可通过传输机构竖直移动。所述传输机构例如构造如下并提起或降低冷却部件 201。具有两个孔的支持板 205 固定在台子 104 的内壁上。向其中一个孔中插入管状部件 201b,并且冷却部件 201 与支持板 205 接触并受到支持,从而可竖直滑动。向支持板 205 的另一个孔提供轴承 206。梯形铅螺丝 207 与发动机 208 相连,并可以通过由发动机 208 驱动而自由转动。梯形铅螺丝 207 适合固定到管状部件 201b 的梯形螺母 209。在这种设置中,梯形铅螺丝 207 的转动将冷却部件 201 与梯形螺母 209 一起提起和降低。通过使冷却部件 201 的平板部件 201a 接近于或与台子 104 的底面邻接,台子 104 被冷却,热流控制传热部件 110、阳极 102、和基底 11 也被冷却。注意,为了图示的方便,在图 1 中台子 104 的顶面平坦;然而,更合适地,它可以为如图 2 所示朝向阳极 102 侧的凸形(由于腔室 101 内外的温差造成的热应力,和间隔台子 104 的腔室 101 的内部与台子 104a 内的

空间 104a 之间的压差,而设置为朝向阳极 102 侧的凸形),与之相对应,台子 104 的底面也可设置为朝向阳极 102 侧的凸形。

[0105] 冷却系统 120 设置于台子 104 的空间 104a 内,用于通过台子 104、热流控制传热部件 110、和阳极 102 冷却基底 11。如图 1 所示,冷却系统 120 包含冷却部件 201、水冷装置 202、氦供给源 203、流速控制器 204、和管线 211a、211b、211c、和 213。在移动冷却部件 201 时,管线 211a、211c 和 213 可移动。

[0106] 冷却部件 201 包含平板部件 201a 和管状部件 201b。冷却部件 201 由具有高热导率的金属(比如铜)形成。如图 4 所示,冷却部件 201 可通过上述传输机构竖直移动,除通过吹入冷却剂氦气进行冷却之外,通过使冷却部件 201 和台子 104 邻接或接近于台子 104,两者之间的热传导可得到改善。基于此,和冷却部件 201 邻接或和其接近的台子 104 通过位于冷却部件 201 上方的热流控制传热部件 110 冷却阳极 102,且阳极 102 进一步冷却基底 11。

[0107] 此外,冷却部件 201 的平板部件 201a 和管状部件 201b 分别设有管线 211b,和 211a 和 211c,管线 211a、211b、和 211c 彼此相连。冷却剂(比如冷却水或冷却氯化钙溶液)循环流入管线 211a 到管线 211b,并从 211c 排出,从而冷却整个冷却部件 201。如图 3A 和 3B 所示,平板部件 201a 设有管线 211b。管线 211b 和台子 104 的顶面的形状相应,基本上呈圆形(弧形),以便将台子 104 冷却至均匀的温度,多个管线 211b 同心设置于氦气管线 213 周围。此外,管线 211a 和 211c 设置为通过管状部件 201b,分别连接到水冷装置 202。从管线 211c 排出的冷却剂通过水冷装置 202 再次冷却,然后再次循环进入管线 211a。

[0108] 此外,管线 213 设置于冷却部件 201 的平板部件 201a 和管状部件 201b 的中心,氦气从氦供给源 203 排出,由流速控制器 204 控制,并通过管线 213。流速控制器 204 具有用于调节从氦供给源 203 排出的氦气的流速的泵,并可将室温下的氦气的流速控制在例如 0 到 1(1/分钟)的范围内。氦气(热导率为 $150 \times 10^{-3}(\text{W/m} \cdot \text{K})$)比例如氮气(热导率为 $260 \times 10^{-4}(\text{W/m} \cdot \text{K})$)的热导率更优异,因此可以快速冷却台子 104。注意,冷却气体可不必在室温下,可低于在碳纳米壁 31 的沉积时对基底 11 的加热温度。另外,冷却气体可在冷却部件 201 的平板部件 201a 和台子 104 邻接前即刻排出,或在冷却部件 201 的平板部件 201a 和台子 104 邻接时排出,或在冷却部件 201 的平板部件 201a 和台子 104 邻接后即刻排出。此外,氦气可以和氮气混合。

[0109] 光谱亮度计 107 用来根据等离子体辐射的发射光谱评价活性物质的相对密度分布。光谱亮度计 107 设置的角度尽可能不受来自基底 11 的辐射的影响,即,设置为和基底 11 的顶面的平面方向平行的角度。此外,待评价的 CH 的相对密度沿着垂直于基底 11 的顶面的方向具有梯度被认为是合理的,因此测量来自于尽可能靠近基底 11 的顶面的等离子体的光,更优选为来自于基底 11 的顶面上方 1mm 处的等离子体的光。

[0110] 光谱亮度计 108 用于测量基底 11 的热辐射,并通过设置于腔室的窗口 101b,以与基底 11 的顶面的平面方向预定的角度(例如, 15°),通过聚焦基底的顶面而测量基底 11 的温度。在本实施方案中,基底温度和辐射率同时评价,通过将温度和辐射率具有自由度的 Planck 辐射等式,和线性组合了由光谱亮度计 108 在 Planck 辐射量为测量误差值或更小的值的温度下测得的光谱的表达式,相对于在沉积过程中来自基底的辐射光基于非线性最小二乘法来进行评价。根据该温度测量方法,可按顺序测量沉积过程中的基底温度,从而可反

馈有关基底温度的信息以控制基底上的沉积。特别地,评价基底的温度和辐射率包括下列四个步骤:(1)通过光谱亮度计 108 测量等离子体辐射的光谱,以预先测量作为基底温度的干扰信号(noise)的等离子体辐射的步骤;(2)选择拟合公式所需的波长范围的步骤;(3)确定等离子体辐射光谱的步骤;和(4)根据非线性最小二乘法,基于 Planck 辐射定律和线性组合了等离子体辐射光谱和测量光谱的表达式,套用理论公式的步骤。

[0111] 下面描述沉积过程。

[0112] 首先,剪裁例如镍片作为基底 11,然后用乙醇或丙酮充分除去油污并用超声波清洗。

[0113] 将基底 11 置于具有图 1 的示例性构造的沉积设备 100 的阳极 102 上。放置基底 11 后,使用排气系统 106 使腔室 101 降压,然后由供气管道 105a 引入氢气和组成中含碳的化合物气体(含碳化合物),比如甲烷。

[0114] 源气体组成中含碳的化合物气体优选在总量的 3 到 30 体积%的范围内。例如,甲烷流速设为 50sccm,氢气流速为 500sccm,总压为 0.05 到 1.5atm,优选为 0.07 到 0.1atm。此外,在阳极 102 和阴极 103 之间施加直流电源以产生等离子体,并控制等离子体的状态和基底 11 的温度。

[0115] 在碳纳米壁 31 沉积时,在基底上沉积碳纳米壁 31 的位置的温度设为 900 到 1100℃的条件下进行预定时间段的沉积。温度根据上述过程由通过光谱亮度计 108 测得的光谱评价得到。此时,冷却系统 120 的冷却部件 201 和阳极 102 充分分离以避免对阳极 102 的温度产生影响。

[0116] 底层的碳纳米壁 31 充分沉积后,阳极 102 通过下述方法冷却:升起冷却系统 120 的冷却部件 201(其温度远低于等离子体加热的阳极 102 的温度)例如 100mm,以使之接近于台子 104 或与台子 104 邻接而不改变气氛。此时,由于其上放置了基底 11 的阳极 102 间隔热流控制传热部件 110 安装在台子 104 上,基底 11 和阳极 102 的热量通过热流控制传热部件 110 传输到台子 104。

[0117] 这冷却了阳极 102 上的基底 11,因此,基底 11 的表面迅速冷却至适合多个金刚石纳米颗粒沉积的温度,该温度比在碳纳米壁沉积时的温度低 10℃或更多。注意,优选地,为了稳定地维持等离子体,在阳极和阴极之间施加的电压和电流值在冷却系统的冷却部件和台子 104 接近或和台子 104 邻接时不作过多改变。

[0118] 在碳纳米壁 31 的生长由于被基底 11 的迅速冷却抑制后,粒径为约 5 到 10nm 的多个金刚石纳米颗粒 32a 开始在碳纳米壁 31 上生长,然后金刚石纳米颗粒 32a 的生长代替碳纳米壁 31 的生长居于主导。随后,形成具有包括金刚石纳米颗粒 32a 的聚集体的层状结构的纳米晶金刚石膜 32,且在未形成金刚石纳米颗粒 32a 的聚集体的区域,即,如图 5 所示在金刚石纳米颗粒 32a 的聚集体之间的间隙中,生长并形成由碳纳米壁 31 表面转化而成的针状碳棒 33,其端部从纳米晶金刚石膜 32 的表面突起。针状碳棒 33 的起点主要在碳纳米壁 31 的表面上,但针状碳棒 33 也可始于其他点。然而,如后文所述,由碳纳米壁 31 生长的针状碳棒 33 具有较大的机械强度,因为其内部充满石墨层核心,且具有可能集中电场的棒状结构,因此电子可由从碳纳米壁 31 生长的针状碳棒 33 的端部稳定地发射。

[0119] 此时,和不安装热流控制传热部件 110 的构造相比,具有用于冷却基底 11 的周围区域的热流控制传热部件 110 的构造可通过改变从基底 11 内的中心区域到与冷却部件 201

或放置台连接的腔室的区域的热阻而控制基底上的温度分布。阳极 102 与基底 11 的中心区域相对的相对表面区域的背表面（即，和有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度高的区域相对）不设有热流控制传热部件 110，且在所述背表面区域和放置台 104 之间仅存在气体。气体的热导率差，因此基底 11 的中心区域的热量主要转移到和基底 11 的中心区域距离最远的角区域 11a，然后通过热流控制传热部件 110 转移到放置台。另一方面，在和角区域 11a 相对的阳极 102 的相对的区域背表面区域（这是和基底 11 的中心区域距离最远的区域），即，有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度低于基底 11 的中心区域的密度的区域，存在固体，即，热导率比气体更高的热流控制传热部件 110。因此，在基底 11 的任意角区域 11a 和放置台 104 之间的热阻小于基底 11 的中心区域和放置台 104 之间的热阻。

[0120] 注意，用于沉积的温度测量过程在基底温度测量的同时也评价辐射率。辐射率还受玻璃的透射率等的影响，因此取相对值。然而，在本实施方案中，底层膜为碳纳米壁，充分生长的碳纳米壁的辐射率为 1，因此通过在辐射率由于碳纳米壁生长而达到平顶（plateau）时将相对辐射率的值设为 1，可在金刚石纳米颗粒在碳纳米壁上形成的过程中评价精确的辐射率。

[0121] 在沉积的最终阶段，停止在阳极 102 和阴极 103 之间施加电压；然后停止源气体的供应；氮气作为吹扫气体供入腔室 101 以恢复到正常压力；然后在温度恢复到正常温度时取出基底 31。

[0122] 在本发明中，热流控制传热部件 110 设置为具有不和基底的中心区域（即，和有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度高的区域接触的区域）重叠的空心结构，且设置为具有和周围区域（和有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度低的区域接触的区域）重叠的环状结构，从而基底表面内的温度梯度可得以控制。例如，如图 6 所示，在不设有冷却环的构造中，在由等离子体提供的能量最大的基底 11（电极）的中心周围，热量最容易被转移，因此使基底表面获得完全相对均匀的温度。此时，从阳极 102 到台子 104 的热流主要从阳极 102 的中心流向台子 104 的中心周围（图 6 中向下），且沿着平行于基底表面的方向（图 6 中的水平方向）产生的热流较小。另一方面，在包含热流控制传热部件 110 的本实施方案的构造中，更多的热量可能从电极 102 的周围区域转移到台子 104，而不是如图 7 所示的从电极 102 的中心区域转移。基于此，和不使用热流控制传热部件 110 的情形相比，从基底 11 和电极 102 的中心到周围区域的温度梯度变大。如上所述，通过改变热流控制传热部件 110 的形状或尺寸，可根据活性物质的密度，调整在基底中心区域（在阳极柱内有助于纳米金刚石膜的形成的活性物质的密度高）的基底温度，和调整在基底的周围区域（活性物质的密度比在中心区域低）的基底温度，因此可沉积得到在基底的中心和周围区域具有均匀的膜性质的膜。

[0123] 此外，一般用于在通过 CVD 方法的沉积中改善膜的均匀性的方法包括：在膜生长过程中旋转基底，改变电极的形状，并使基底温度均匀等。在旋转基底的方法中，存在难以在相对于旋转轴的径向使沉积不均匀变得均匀的问题。此外，还存在另一个问题，由于基底旋转，如果沉积区域扩大，设备尺寸也增大。其次，在改变电极形状的方法中，存在因为电极形状不再简单，电场可能在电场强度增大的电极附近集中，从而可能发生干扰沉积的电晕放电或电弧放电的问题。另外，在使基底温度均匀的方法中，就典型的 MD 膜而言按此方法可以预期沉积区域较大；然而，就沉积受到等离子体中的活性物质密度分布的影响较大的

情形而言,比如 ND 沉积,使基底温度均匀减小了均匀沉积区域。

[0124] 另一方面,在本发明的沉积设备中,通过提供热流控制传热部件,从基底的周围区域到与冷却部件或放置台连接的腔室的热阻比从基底的中心区域到与冷却部件或放置台连接的腔室的热阻得以降低,以在基底内产生从中心到周围区域的热流,从而可根据活性物质密度分布容易地产生基底温度梯度。因此,可使膜性质在基底的中心区域(有助于 ND 沉积的活性物质的密度高)和基底的周围区域(有助于沉积的活性物质的密度比在基底的中心区域低)之间变得均匀,因此,可在基底的表面内形成具有良好均匀性的膜。如上所述,根据本发明的构造,设备并不复杂,因为不旋转基底,且因为电极形状未改变,等离子体容易产生。

[0125] 如本发明所述,根据本实施方案的沉积设备和沉积方法,可形成具有良好面内均匀性的膜。

[0126] (实施例)

[0127] 下面提供通过上述沉积设备沉积用作电子发射膜的两种膜(即 CNW 和 ND 膜)的实施例。

[0128] 在本实施例中,使用由钼制成的直径为 140mm 且厚度为 8mm 的阳极和阴极,电极之间的距离设为 60mm。对于热流控制传热部件,使用由钼制成的环。热流控制传热部件的外径、内径和厚度分别为 102mm、67mm、和 2mm。钼的热导率是 $138\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。对于基底,使用边长为 30mm 且厚度为 0.7mm 的四方形硅片(电阻率为 0.1Wcm 或更小)。注意,从阳极 102 的中心(基底的中心)到基底的角区域 11a 的端部的距离是 42mm。在本实施例中,设置各个基底,使得基底的边缘间隔阳极与热流控制传热部件相对。对于源气体,将 500sccm 的 H_2 、55sccm 的 CH_4 、和 50sccm 的 Ar 引入腔室。此外,腔室内的压力设置为 60Torr,电流设置为 DC 12A。此外,作为冷却系统中的冷却剂,使用温度为 19°C 的水,流速为 20L/分钟。更进一步,作为吹入的冷却气体,引入 50sccm 的氦气。另外,从基底的中心到光谱亮度计 108 的距离设为 60cm。

[0129] 首先,作为预处理,如上所述对基底进行除油污和超声波清洗。然后将基底置于具有上述实施方案的构造的沉积设备中的阳极上,从真空状态以 500sccm 的流速引入氢气以产生等离子体。此时,冷却系统的冷却部件保持在与台子的背表面的距离为 30mm 或更远的位置。然后,随着压力的增大,电流增大,且当基底温度达到 800°C ,另外以 50sccm 的流速引入 CH_4 (CH_4 浓度为 11%)。输入功率连续增大,且当总压力和电流分别达到 60Torr 和 12A 时,固定条件。固定该条件的时间定义为沉积的开始时间。

[0130] 图 8 显示了由光谱亮度计 108 测得的光谱计算得到的基底表面的温度。如图 8 所示,通过保持上述沉淀条件 2 小时来沉积 CNW。然后,使冷却板(冷却部件 201 的平板部件 201a)和电极台子彼此靠近,使它们之间的间隔为 1mm,通过连续在该间隔内引入 He 气体,基底附近的环境转换为纳米金刚石生长区域,沉积了 ND 膜。反馈控制 He 气体的流速,使得和电极的中心对应的区域的基底温度调至 980°C 。通过保持该状态 2 小时,ND 层沉积在 CNW 上。

[0131] 此外,基底温度根据如上所述使用光谱温度计(spectral luminancemeter)108 的基底温度分析在如图 9 所示的测量点 A 和 B 进行测量。此外,在 ND 膜沉积时的基底温度根据在测量点 A 的温度而反馈。如图 9 所示,测量点 A 位于阳极 102 的中心(基底的中心),

且 B 设置为在 x 和 y 方向与基底的角度区域 11a 的端部距离在 6mm 内侧的点。

[0132] 此外,有助于 ND 膜的形成的 CH 基的情况按照下列方式由等离子体的发射光谱评价。

[0133] 首先,关于等离子体测量,使用与电极的中心距离为 60cm 的光谱亮度计 107,并从基底的中心沿着 x 方向扫描以进行测量。即,如图 10 所示,随着阳极柱产生,通过设置于腔室的窗口的石英玻璃,从平行于电极表面的方向测量基底上方约 1mm 处的等离子体辐射的光。此外,如图 11 所示,在位于从电极的中心轴沿着 X 轴方向上并在基底的顶面上 1mm 的位置 x_i 处的空间中,在聚焦电极的中心的条件下,通过光谱亮度计 107 测量来自等离子体的发射光谱。沿着 x 轴以 6mm 的间隔平行移动光谱亮度计 107 的同时进行测量,并评价在各个位置的线光谱的辐射亮度数据组 $L(x_i)$ 。

[0134] 然后,从测得的光谱中减去连续光谱的影响,然后对获得的光谱积分(对于 CH 基,对在图 12 所示的光谱的阴影面积积分)以获得线光谱的辐射亮度。然后,通过绘制如图 13 所示的辐射亮度数据组 $L(x_i)$,并拟合下列表达式 1,获得常数 A 到 E,以获得函数 $L_f(x)$ 的公式。注意,可获得满足 $L_f(R) = 0$ 的正最小值 R,且对于满足 $x > R$ 的区域 $L_f(x)$ 假定为零。

[0135] $L_{f(x)} = A+Bx+Cx^2+Dx^3+Ex^4$ 表达式 1

[0136] 注意,对于 $x < R$,建立表达式 1。另一方面,对于 $x > R$, $L_f(x) = 0$ 。

[0137] 此外,表达式 1 中的 A 到 E 为如下值:

[0138] A :0.19063

[0139] B :0.00028

[0140] C :-0.00011

[0141] D : 24929×10^{-6}

[0142] E : -2.4465×10^{-8}

[0143] 然后,基于等离子体同心延伸的假设,使用上述 $L_f(x)$,基于 Abel 变换,由下列表达式 2,计算距中心 r 的距离的等离子体的发射系数 $\epsilon(r)$ 。计算结果如图 14 所示。

[0144] $\epsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^\infty \frac{L_f(x) - L_f(r)}{(x^2 - r^2)^{3/2}} x dx$ 表达式 2

[0145] 此外,如下列表达式 3 所示,发射物质的绝对数量密度和光谱线发射系数 $\epsilon(r)$ 成正比。在下面的表达式 3 中, N_2 表示高能级 (upper-level) 分子的数密度, ϵ 表示光谱线发射系数, h_ν 表示光子能量, A_{2n} 表示自然辐射系数。

[0146] $N_2(r) = 4\pi / (h_\nu A_{2n}) \times \epsilon(r)$ 表达式 (3)

[0147] 对于一些明亮的线光谱,自然辐射系数和光子能量不变,因此,通过获得在 0mm(基底的中心)和 42mm(基底的边缘)的基底位置的分子的数量密度,发射系数的比值由下列表达式 4 获得。由此,在基底的边缘(上方)的 CH 基密度是在基底的中心的 72%。

[0148] $N_2(42)/N_2(0) = \epsilon(42)/\epsilon(0) = 0.72$ 表达式 4

[0149] 下面评价在本实施例的条件下沉积的膜。首先,电子发射膜 13 具有:如图 5 简述的,碳纳米壁 (CNW) 31,其中多个具有石墨结构的弯曲的花瓣状(风扇状)碳薄片沿随机方向彼此连接,带有突起;纳米晶金刚石膜(碳膜) 32,其为含有多个纳米晶金刚石颗粒并连续沉积在 CNW 31 上的层;和从纳米晶金刚石膜 32 的表面突起的针状碳棒 33。图 15 显示了

在纳米晶金刚石膜 32 的沉积以前,通过扫描电子显微镜扫描的 CNW 31 的表面(和图 5 所示的 CNW 31 和纳米晶金刚石膜之间的界面相对应的表面)的图像。此外,图 16 和 17 分别显示了 CNW 的 X 射线衍射图案和基于激光束(波长 = 532nm)的拉曼光谱。如图 15 所示, CNW 由多个沿着随机方向彼此连接的弯曲的花瓣状(风扇状)碳薄片(带有突起)组成。CNW 的厚度为 1nm 到 500nm。此外,由图 16 所示的 X 射线衍射图案,可看到石墨平面。进一步,图 17 显示了拉曼光谱,发现 CNW 具有 sp^2 键。更进一步,关于 CNW 的碳薄片,除了在约 1580cm^{-1} 发现的 G 带峰(由于碳原子基于石墨的碳碳键在六方晶格中的振动引起,半宽度小于 50cm^{-1}),和在约 1350cm^{-1} 发现的 D 带峰(在具有晶格缺陷的石墨中观察到)外,几乎看不到峰,因此,可知该碳薄片由具有 sp^2 键的致密的高纯度石墨形成。由此可知,各个 CNW 的碳薄片含有几层至几十层的晶格间距为 0.34nm 的石墨烯片。该石墨烯片具有 sp^2 键,并显示导电性。因此, CNW 显示导电性。

[0150] 此外,如图 5 简述,针状碳棒 33 由 CNW 31 生长。此外,在针状碳棒 33 周围,排列了纳米晶金刚石膜 32 的金刚石纳米颗粒 32a。因为针状碳棒 33 由所述的 CNW 31 生长,针状碳棒 33 和 CNW 31 连续,因此,电子可有效地从导电的 CNW 31 供给针状碳棒 33,并很好地由针状碳棒 33 发射。

[0151] 然后,图 18 显示了通过扫描电子显微镜由上方扫描的纳米晶金刚石膜(碳膜)的表面的图像。图 19 显示了通过扫描电子显微镜扫描的纳米晶金刚石膜(碳膜)的截面的图像。此外,图 20 和 21 分别显示了 CNW 上形成的纳米晶金刚石膜的 X 射线衍射图案和基于激光束(波长 = 532nm)的拉曼光谱。注意,在纳米晶金刚石膜中,除纯石墨和金刚石颗粒之外,看到了兼具 sp^2 和 sp^3 键的中间相,而纳米晶金刚石膜具有它们的复合物,因此准确地说,纳米晶金刚石膜应称作碳膜;然而,在本实施方案中,为了方便描述,将其称作纳米晶金刚石膜。

[0152] 纳米晶金刚石膜具有层状结构,其含有多个粒径为 5 到 10nm 的 sp^3 键键合的金刚石纳米颗粒,如图 18 所示,几十到几百的金刚石纳米颗粒聚集在其表面上形成类似竹叶的纹理。此外,在这种纳米晶金刚石膜中,如图 18 和 19 所示,多个竹叶聚集在表面上形成多个具有大致为圆形表面的密堆积的聚集体,它们覆盖 CNW。优选地,纳米晶金刚石膜中聚集体的直径约为 1 到 $5\mu\text{m}$,且聚集体长大至覆盖 CNW 的程度。纳米晶金刚石膜的表面比底层的 CNW 的不均匀度更小,相对平整。此外,在纳米晶金刚石膜中的各个聚集体之间的界面(晶界),如图所示形成间隙。在纳米晶金刚石膜生长的过程中,纳米晶金刚石膜 32 作为对试图在膜 32 下生长的 CNW 施加应力的空间阻碍,因此,部分 CNW 以针状生长形成通过间隙突起的针状碳棒。因此,纳米晶金刚石膜,和纳米晶金刚石膜中的聚集体之间的间隙具有使 CNW 生长变形以形成大量的针状碳棒的效果。

[0153] 关于纳米晶金刚石膜的 X 射线衍射图案,如图 20 所示,纳米晶金刚石膜具有明显的结晶金刚石的峰。这种尖锐的峰在非晶相(比如金刚石状碳)中观察不到,因此,可以认为制得了结晶金刚石。此外,在上述 X 射线衍射图案中,除金刚石峰外还稍微观察到了石墨峰。由此可知,在纳米晶金刚石膜的主要表面上,不仅存在金刚石,还存在针状碳棒和后面描述的具有结晶度的石墨,比如包括 sp^2 键的相为主导,而纳米晶金刚石膜的表面不是完全的绝缘体,而显示电导率至针状碳棒可以导电的程度,因此电子发射特征优异。

[0154] 图 21 显示了基于激光束(波长 = 532nm)的拉曼光谱的结果。实线表示的光谱

是：将在 750 到 2000cm^{-1} 范围内的部分从纳米晶金刚石膜中的多个金刚石纳米颗粒的聚集体和 sp^2 键占主导的相的拉曼光谱中提取出来，并从提取出来的光谱中除去以连接提取出来的光谱的边缘之间的线作为基线的数值。

[0155] 然后，使用并套用以 1140 、 1330 、 1333 、 1520 、和 1580cm^{-1} 作为位置初始值的 pseudo-Voigt 型函数，使得基于各个峰位置、高度、和线宽度均具有自由度的非线性最小二乘法，将重叠各个峰的峰形拟合至实际测得的光谱。从而，如图 21 所示，获得几乎和实际测得的光谱一致的峰形。

[0156] 在图中，观察到约 1140cm^{-1} 的信号，其在 CNW 信号中未观察到。这是在通过 CVD 等合成的金刚石中观察到的峰，被认为是源于结构接近于 sp^3 （在 C-C 键角和键长方面），并具有纳米量级的尺寸的晶体（或簇）的相的峰。此外，图 21 表明在 1333cm^{-1} 存在峰，其被具有较大线宽度的石墨 D 带峰（ 1355cm^{-1} ）掩藏。这被认为是源于金刚石的峰，所述金刚石在基于可见光的 Raman 分光测量中和石墨相比仅具有 $1/20$ 或更小的灵敏度。由此，认为在图 21 中的拉曼光谱源于主要由金刚石成分占主导的结晶金刚石纳米颗粒组成的 ND 层。

[0157] 下面，图 22A 显示了作为比较实施例，当 CNW 和 ND 膜在上述条件下在不使用热流控制传热部件的情况下沉积时，在 ND 膜的沉积完成后，显示在测量点 A 和 B 的温度的表格。此外，图 22B 提供了在上述省略热流控制传热部件的比较实施例的条件下，在沉积了 ND 膜的场发射型电极和荧光板之间施加电压以发射电子，从荧光板观察到的由电子辐射引起的光发射的图像。此外，图 23A 和 23B 分别提供了在图 22B 的测量点 A 和 B 的截面的 SEM（扫描电子显微镜）照片。注意，在图 22B 中，施加在电子发射膜和荧光板之间的电压是脉冲电压，施加电压的条件为：电极间距设为 4.4mm ，峰值电压到 5kV ，重复频率到 500Hz ，且负荷比到 0.5% 。

[0158] 如图 22A 所示，当不使用热流控制传热部件进行沉积时，沉积完成后测量点 A 和 B 的温度分别为 980°C 和 963°C 。也就是说，基底中心和基底的角区域的端部之间的温差为 17°C 。此外，基底上测量点 A 和 B 之间的温度梯度为 $7^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。如图 22B 所示，在中心区域不发射电子，因此电子发射不均匀。此外，如图 23A 和 23B 所示，可知表面均匀性在测量点 A 比在测量点 B 更低。进一步，通过使用探针型表面粗糙度测量计的测量，在测量点 A 的表面粗糙度为 43nmRa 。更进一步，在膜表面的测量点上蒸镀直径为 5mm 的圆形的金（Au）作为电极，然后基于两端法进行电阻率测量，在测量点 A 的电阻率为 $7\text{k}\Omega\text{m}$ 。注意，电阻率由 ND 膜的厚度和电极的面积计算得到，假设基底和 CNW 的电阻相对于 ND 膜的电阻可忽略。此外，根据相似的测量，在测量点 B 的表面粗糙度和电阻率分别为 91nmRa 和 $4\text{k}\Omega\text{m}$ 。如上所述，表面粗糙度的差约为 50nmRa ，电阻率的差约为 $3\text{k}\Omega\text{m}$ 。同样明显地，从荧光观察到的电子发射在电极的中心区域几乎观察不到，而电子在电极的周围区域较好地发射。如上所述，可知，在不使用热流控制传热部件的构造中，在测量点 A 和 B 之间的电特性存在较大差别。

[0159] 另一方面，图 24A 显示了当 CNW 和 ND 膜在上述条件下使用根据本发明的实施方案的热流控制传热部件沉积时，ND 膜的沉积完成后在测量点 A 和 B 的温度。此外，图 24B 显示了在上述条件下沉积了 CNW 和 ND 膜的场发射型电极的电子发射。图 25A 和 25B 分别为图 24B 中的测量点 A 和 B 的截面的 SEM 照片。图 24B 中的测量点 A 的位置相当于图 22B 中的测量点 A 的位置，且是和图 2 中的基底 11 的中心（即，在沉积期间阳极柱的中心区域）重叠，而不和热流控制传热部件 110 重叠的位置。图 24B 中的测量点 B 的位置相当于图 22B 中

的测量点 B 的位置,且是相当于图 2 中的基底 11 的角区域 11a 的位置,并和沉积期间阳极柱的边缘区域和热流控制传热部件 110 重叠。由图 25A 和 25B 清晰可见,当使用本实施方案的热流控制传热部件时,沉积完成后测量点 A 和 B 的温度分别为 980°C 和 952°C。也就是说,在基底的中心和边缘之间的温差为 28°C,在测量点 A 和 B 之间的温度梯度为 12°C/cm。如上所述,在省略热流控制传热部件的构造中,在 A 和 B 点之间的温差为 17°C;然而,通过提供热流控制传热部件,可产生另外的 10°C 的温差。

[0160] 此外,如图 24B 所示,可见,在设有热流控制传热部件的构造中,即使在中心区域电子也几乎均匀发射,且即使就整个电极而言,电子也几乎均匀发射。此外,如图 25A 和 25B 所示,可见,在测量点 A 的表面不均匀性和在测量点 B 相比更小;然而,它们之间的差别和在省略热流控制传热部件的构造中相比较小。更进一步,按照与在省略热流控制传热部件的构造中相同的方法测量表面粗糙度和电阻率,在测量点 A 的表面粗糙度为 81nmRa,电阻率为 4kΩm。此外,在测量点 B 的表面粗糙度和电阻率分别为 111nmRa 和 4kΩm。可见,通过如本实施方案提供热流控制传热部件,电子可在测量点 A 和 B 几乎均匀地发射,且可使它们的电阻率几乎相同。如上所述,通过在本实施方案的构造中使用热流控制传热部件,可在基底表面内沉积得到具有相对均匀的电特性的膜。

[0161] 此外,考虑到如图 14 所示的 CH 分布状态,可以看出,在本实施例条件下的活性物质 (CH) 的分布中,在距离基底中心 5mm 的范围内活性物质密度没有显著的差异,而该密度在超过 5mm 的范围内降低。可以认为,在本实施例中,在相当于基底的角区域的端部的 43mm 处的活性物质的密度约为中心区域的 73%,因此通过在基底内提供温度梯度,可进行更均匀的沉积。

[0162] 本发明不限于上述实施例,而可作各种改变。

[0163] 上述说明以热流控制传热部件安装在阳极和放置台之间为例给出;但不限于此,热流控制传热部件可安装在基底和阳极之间。

[0164] 在上述实施方案中,以热流控制传热部件 110 呈空心环状为例,但热流控制传热部件 110 不限于此。例如,如图 26 所示,热流控制传热部件 210 可呈盘状,其中有助于沉积的活性物质的密度高的中心区域 210b 由具有低热导率的材料 (比如 Al_2O_3) 形成,而有助于沉积的活性物质的密度低的周围区域 210a 由热导率高于中心区域 210b 的材料 (比如 Cu) 形成。 Al_2O_3 的热导率为 20W/(m·K),而 Cu 的热导率为 350W/(m·K),从而更多的热量从 Cu 形成的周围区域转移到放置台。和上述实施方案相似,这可以产生从基底的中心到周围区域的方向的热流,在基底内产生温度梯度。注意,除了这两种材料,可以组合三种或更多种材料,以由基底的中心到周围区域产生热流,在基底内引起温度梯度。在这种情况下,周围区域 210a 和中心区域 210b 可彼此分离。

[0165] 同时,如图 27 所示,台子 104 可具有:中心部分凹陷的凹部 104x;突起以围绕凹部 104x 的热流控制传热部件 104y。热流控制传热部件 104y 为环状,并与角区域 11a 重叠。相当于基底 11 的中心区域 (有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度高) 的阳极 102 的背侧和凹部 104x 相对,并和凹部 104x 存在间隔,从而在基底 11 的中心区域和凹部 104x 之间的热阻较高。另一方面,相当于基底的角区域 11a (有助于 ND 膜的形成的活性物质的密度低) 的阳极 102 的背侧和台子 104 的热流控制传热部件 104y 接触,从而在基底 11 的角区域 11a 和热流控制传热部件 104y 之间的热阻较低。如上所述,即使使台子 104 的一部分作为热流

控制传热部件 104y,也可获得相似的效果。

[0166] 另外,基底 11 除镍之外可包括稀土、铜、银、金、铂、和铝中的至少任意一种。

[0167] 进一步,源气体(即,氢气和含碳化合物)的混合比可适当地有选择地改变。

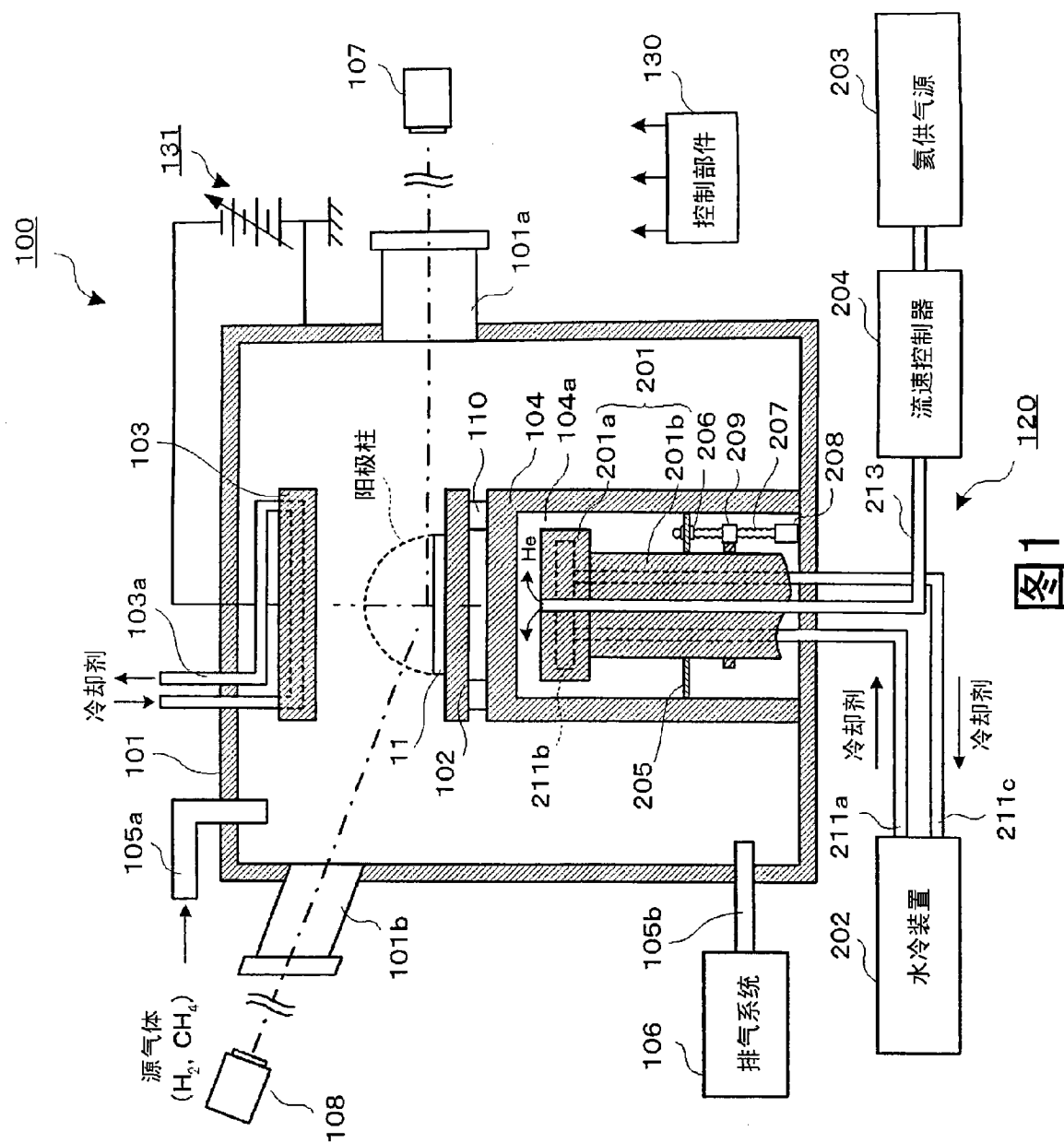
[0168] 更进一步,在上述实施方案中,形成了电子发射型电极;然而,本发明也可用于另一个电子元件由连续的等离子体 CVD 形成的情形,且对连续形成具有不同的膜性质的复合膜的情形,或另一种情形,有效。

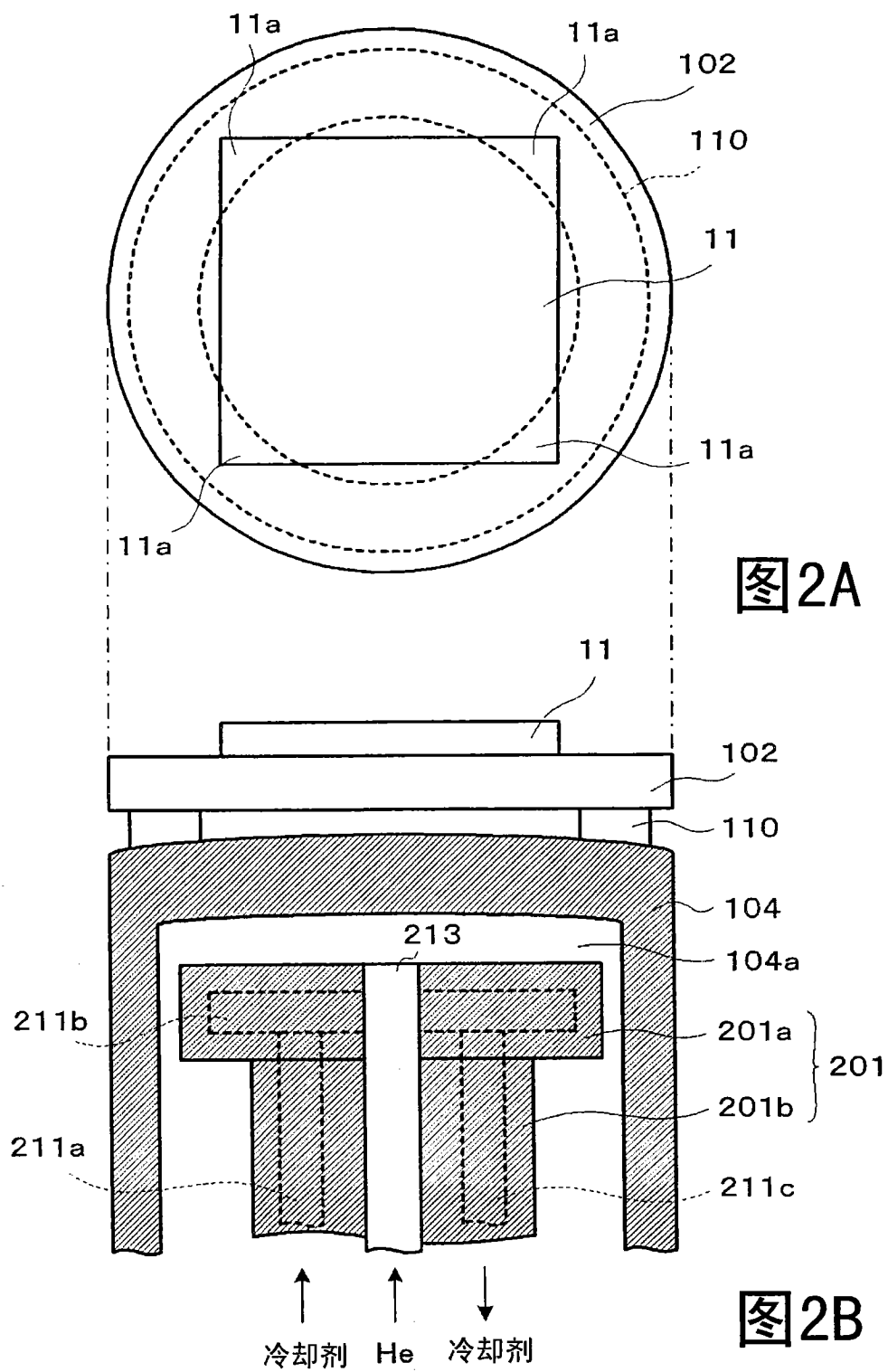
[0169] 此外,如果可充分确保冷却气体的冷却能力,优选地,阳极 102 通过使冷却部件 201 的平板部件 201a 的一部分和台子 104 邻接使得平板部件 201a 的其余部分和其接近但分开,或使整个平板部件 201a 和其接近至整个平板部件 201a 不和其邻接的程度而冷却,而不是完全使冷却部件 201 的整个平板部件 201a 和台子 104 邻接。

[0170] 另外,在上述实施方案中,热流控制传热部件呈圆环形,因为和阳极柱接触的基底表面为圆形;然而,如果阳极柱是圆形以外的形状,则热流控制传热部件可适合阳极柱的形状。在这种情况下,热流控制传热部件可以呈空心环状,其内外部分可分别由热导率较低和较高的材料形成。

[0171] 在不脱离本发明的广义的实质和范围的前提下,可以有多种实施方案和变化。上述实施方案用于说明本发明,而不是限制本发明的范围。本发明的范围通过所附的权利要求限定而不由实施方案限定。在与本发明的权利要求等同的含义范围内和在权利要求范围内所作的多种修改应认为是在本发明的范围内。

[0172] 本申请基于 2008 年 12 月 17 日提出的日本专利申请 No. 2007-325303,并包括说明书、权利要求、附图和摘要。在此以引用的方式将上述日本专利申请的公开内容整体并入。





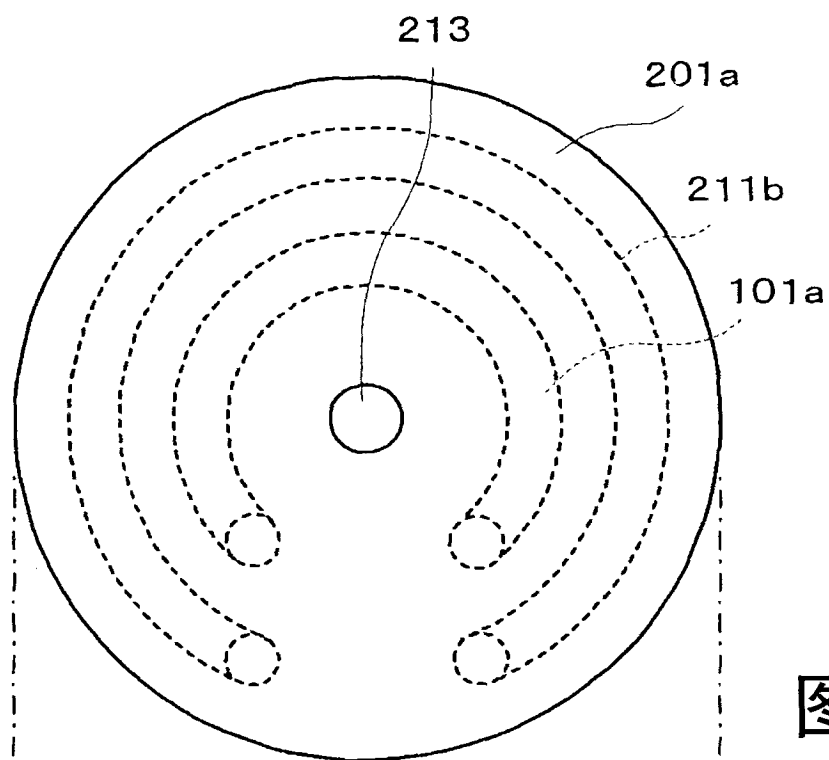


图3A

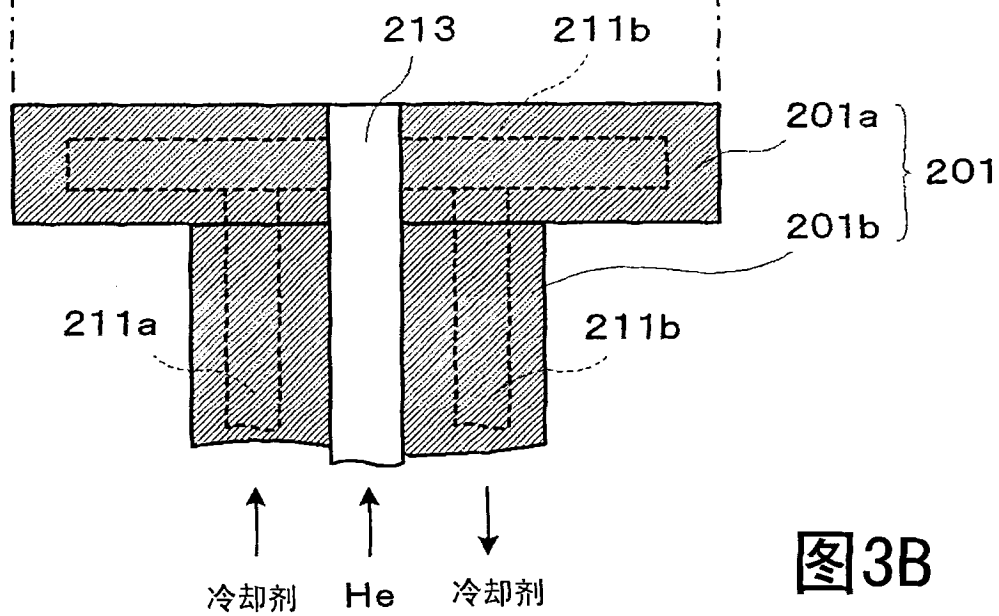


图3B

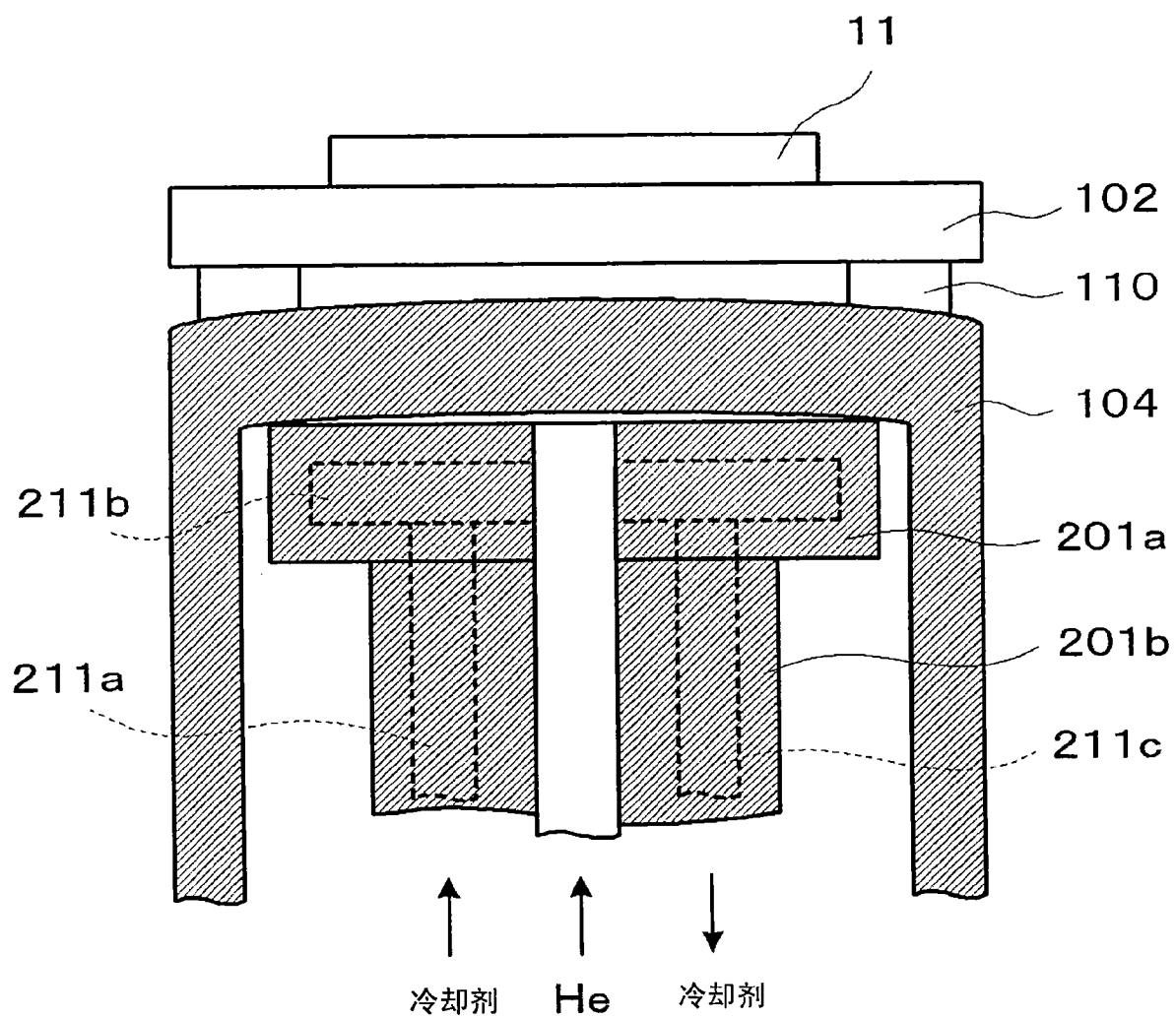


图 4

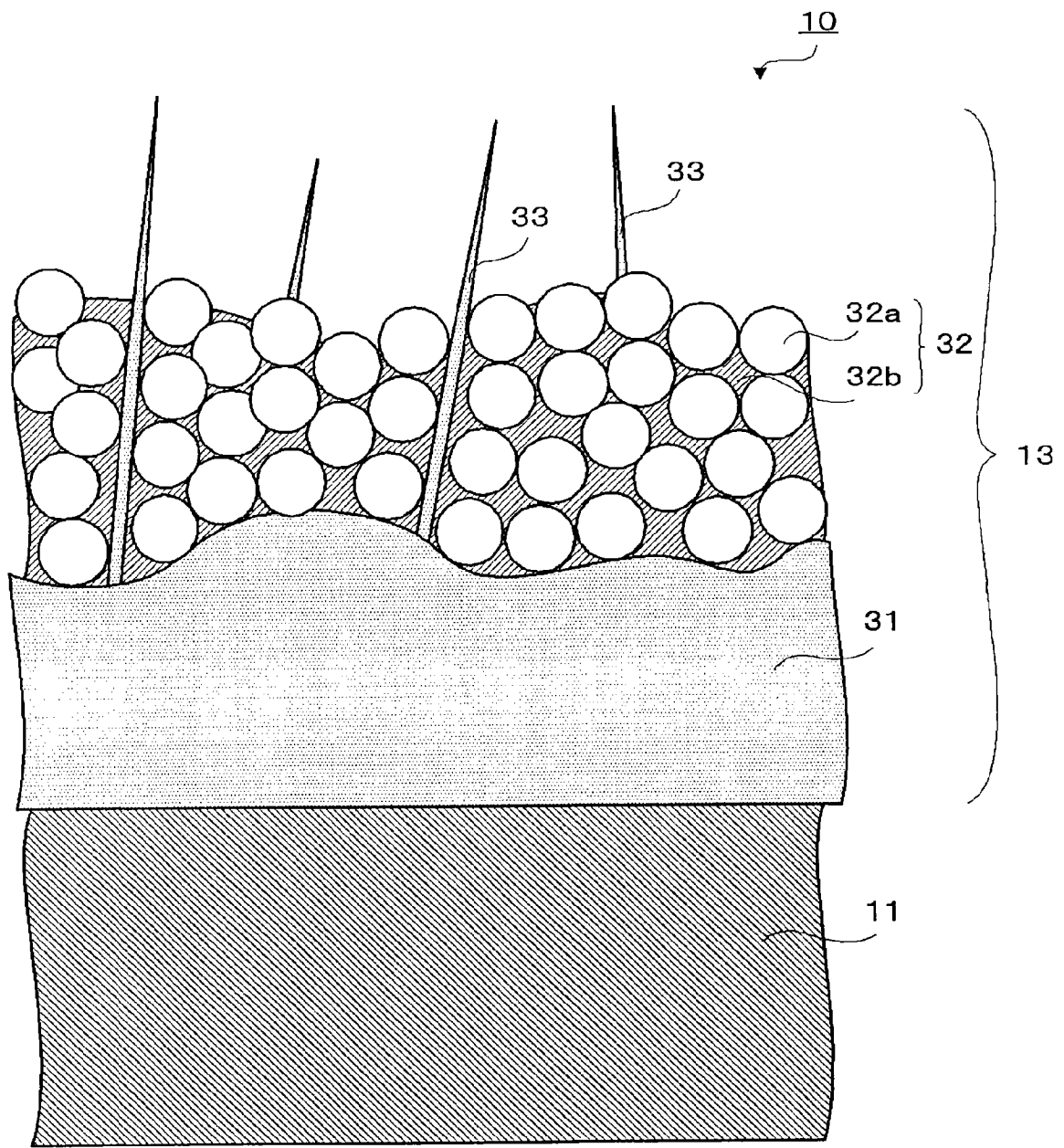


图 5

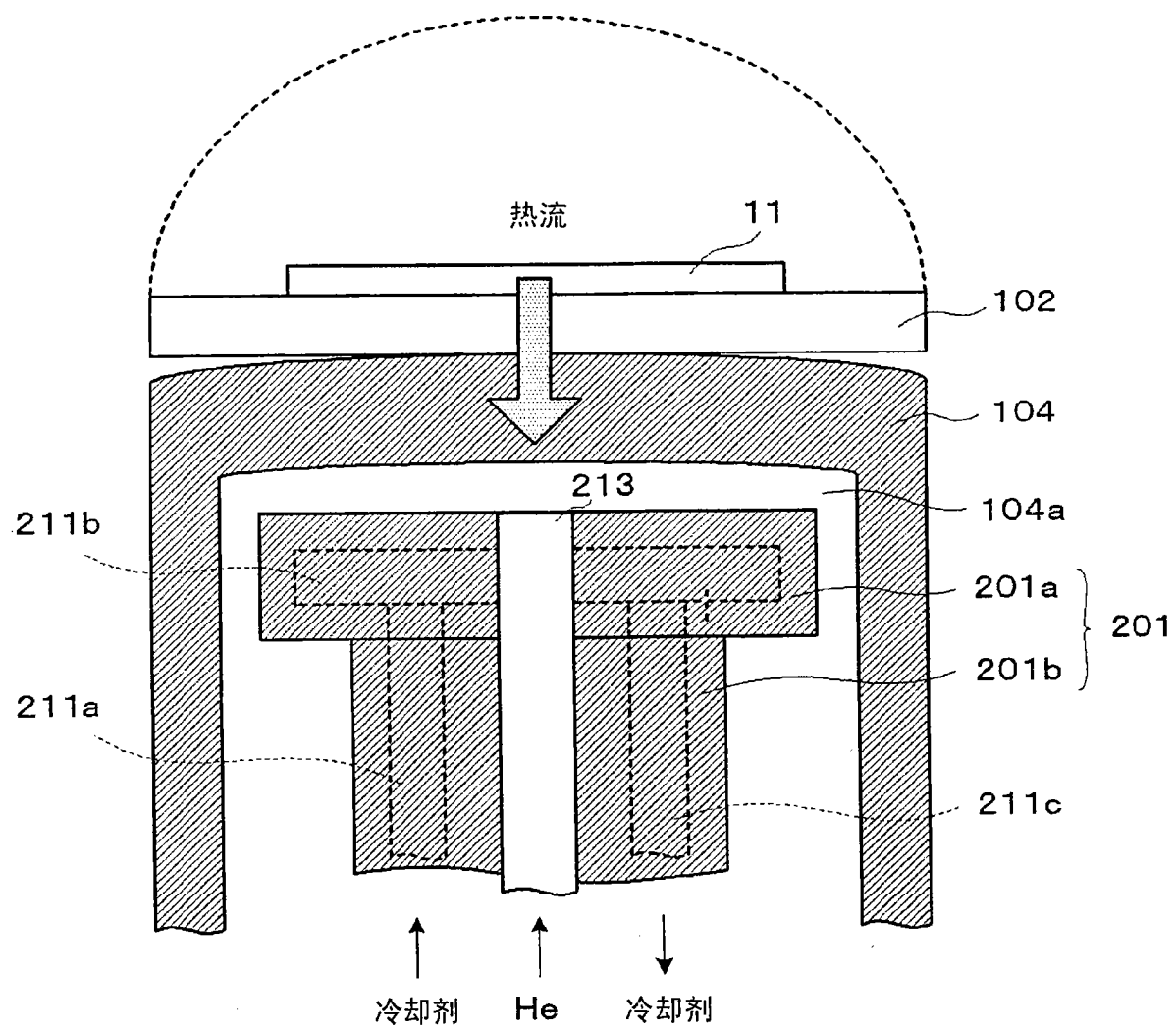


图 6

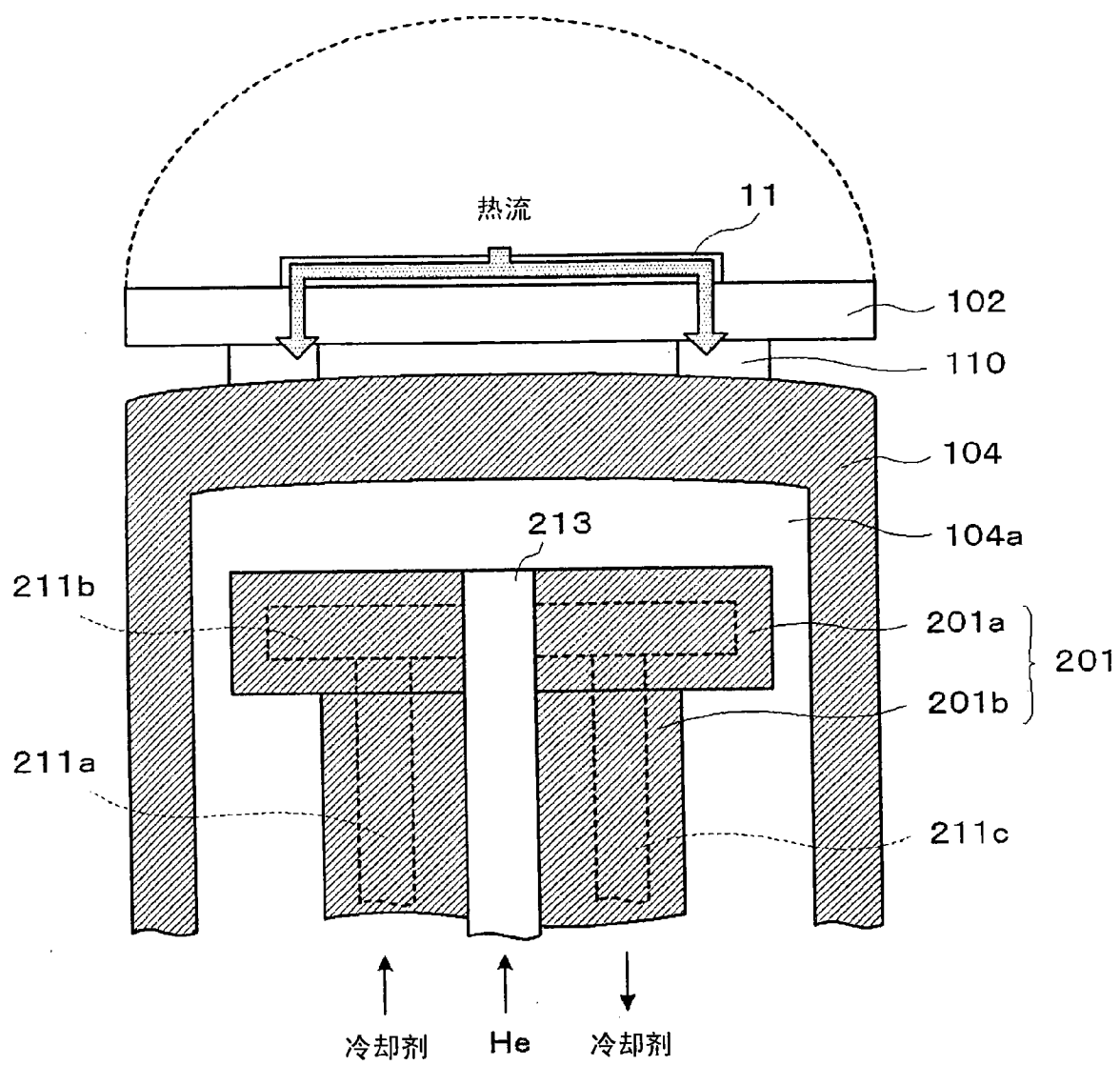


图 7

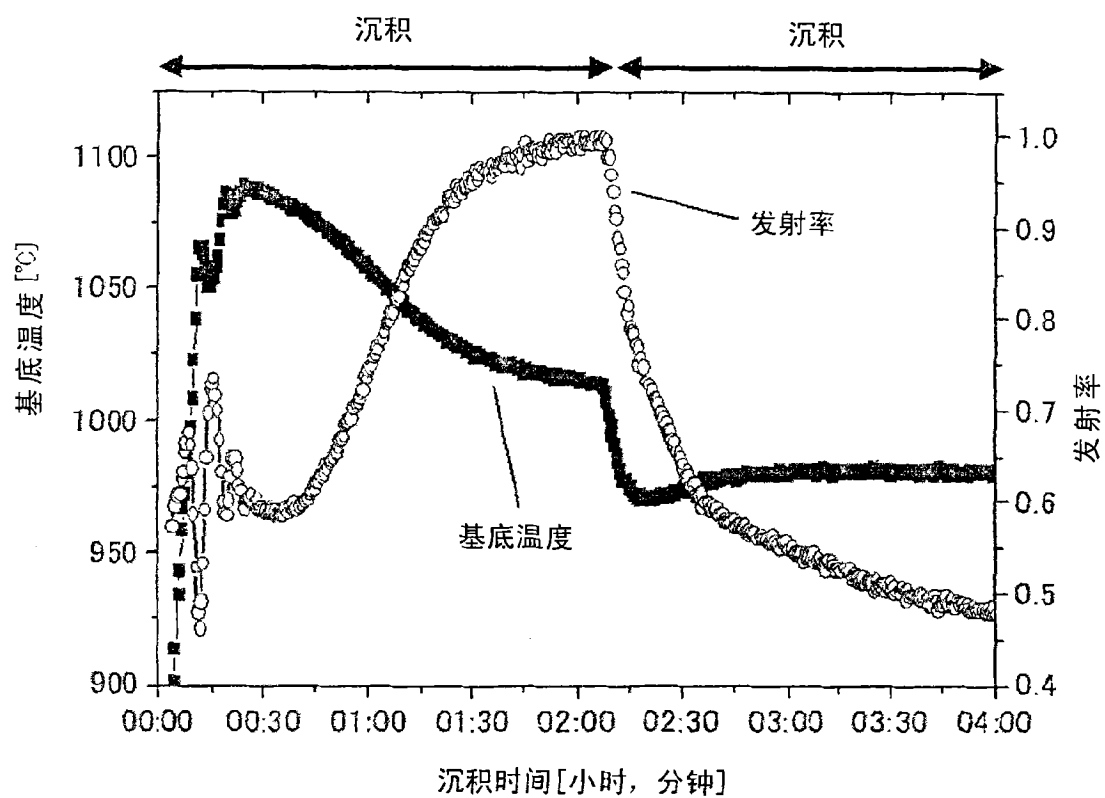


图 8

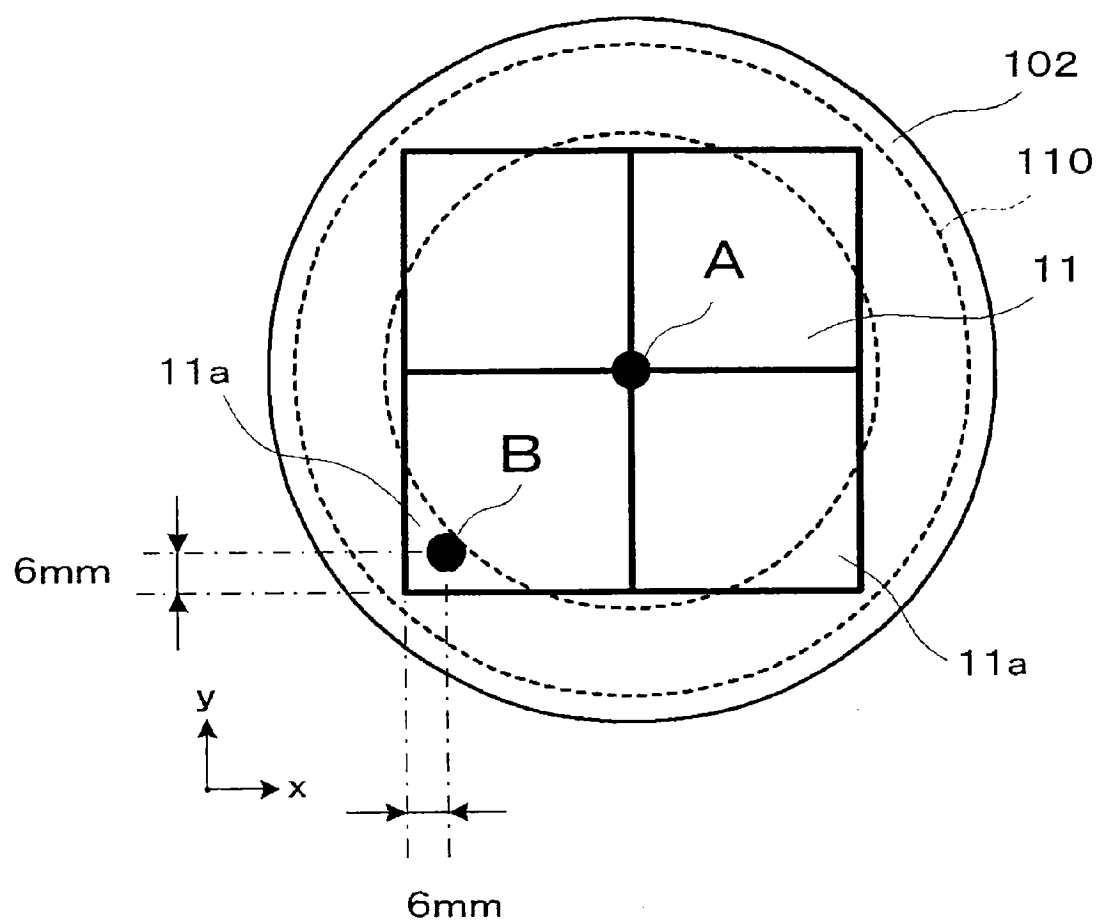


图 9

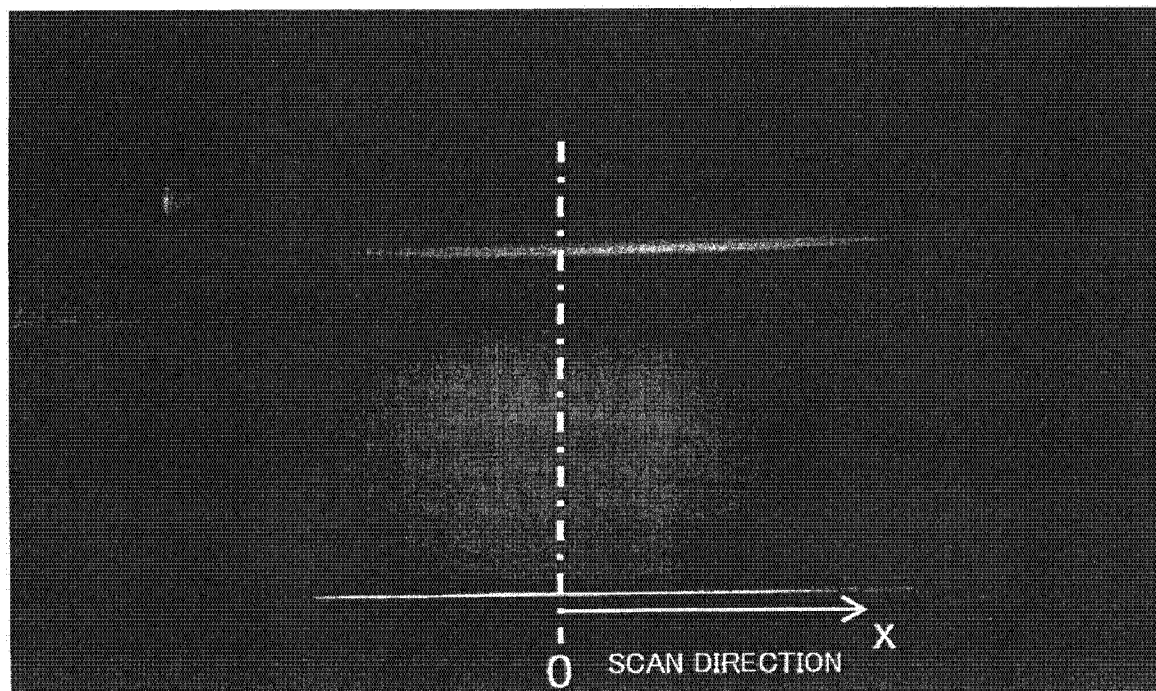


图 10

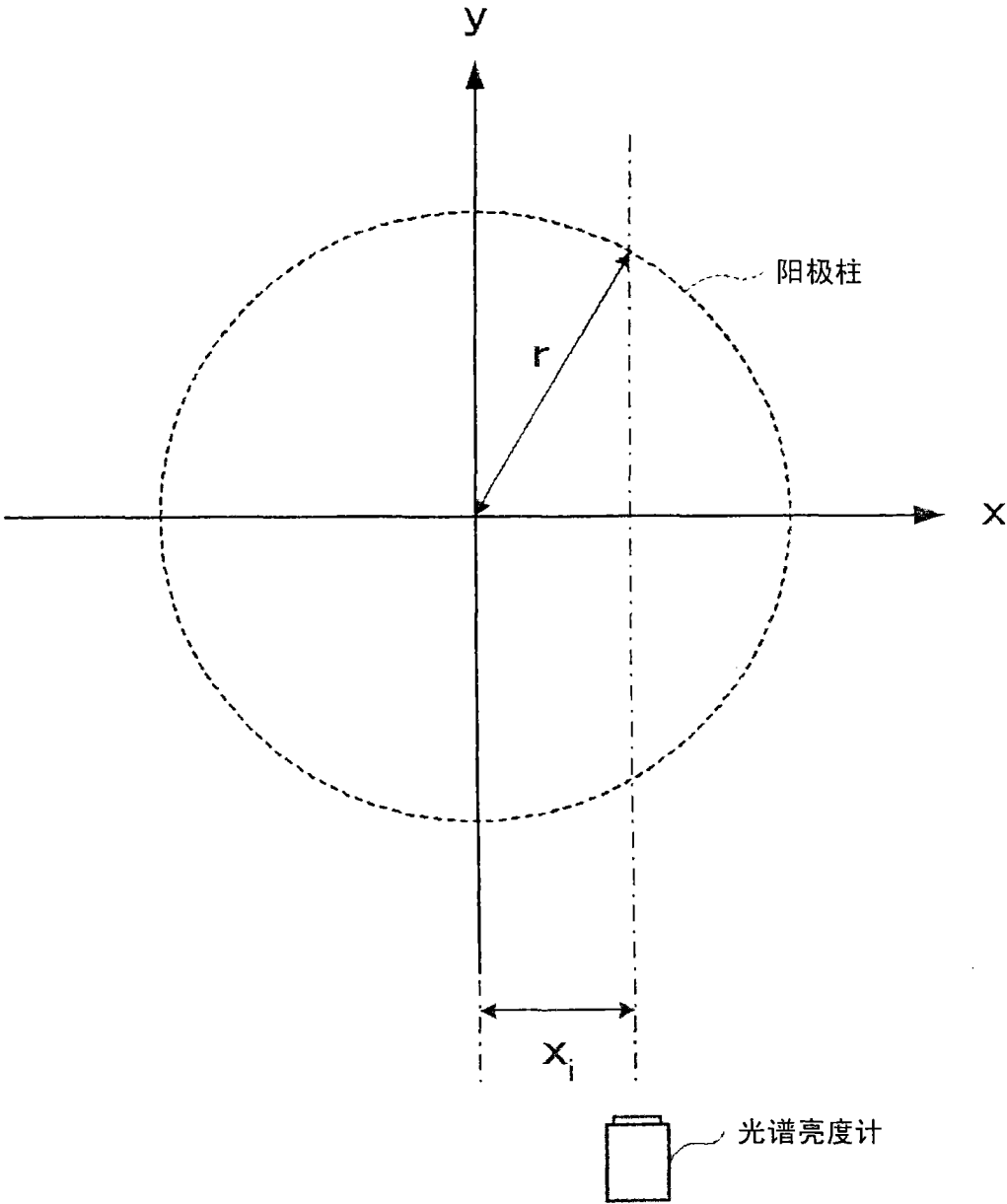


图 11

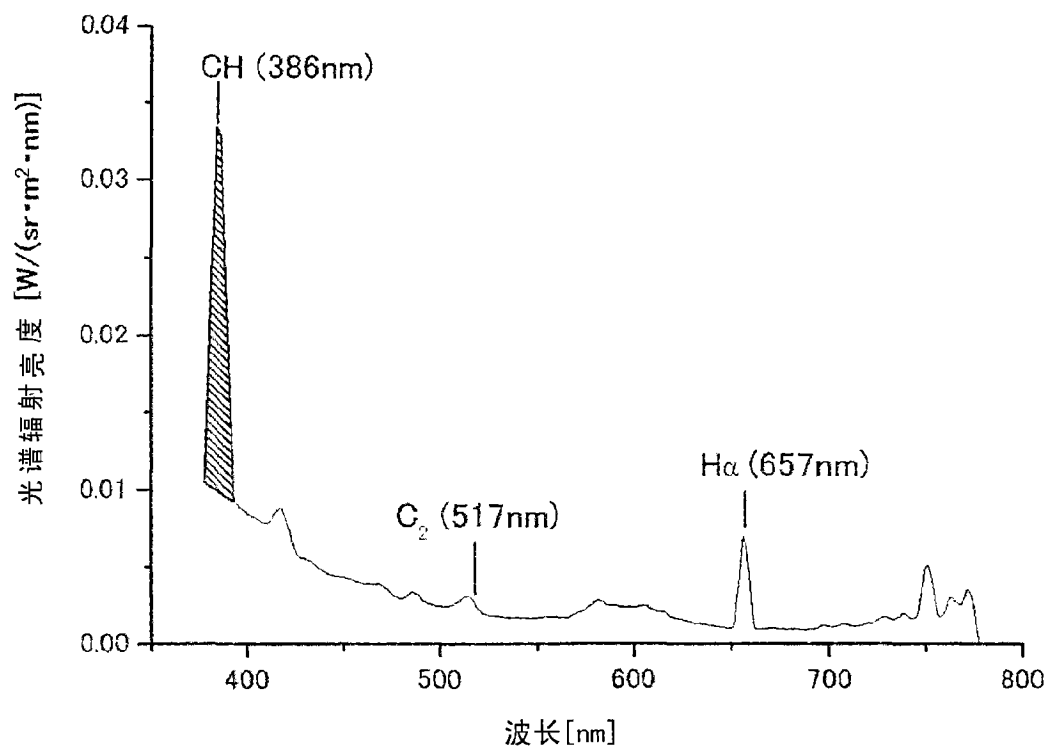


图 12

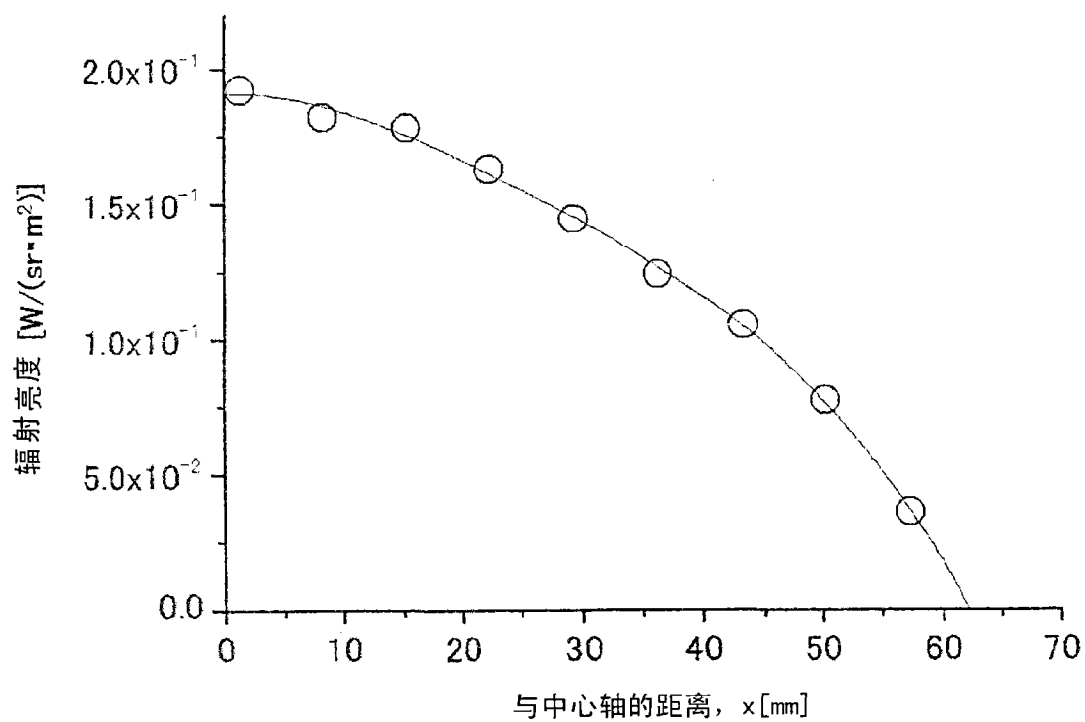


图 13

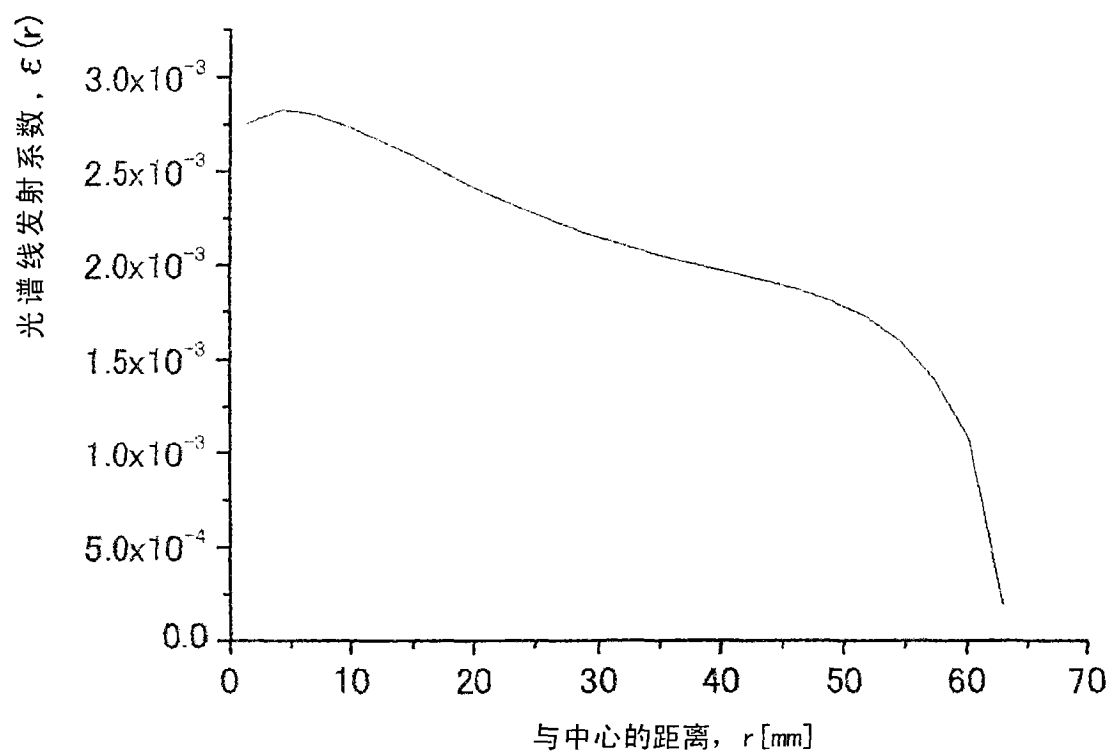


图 14

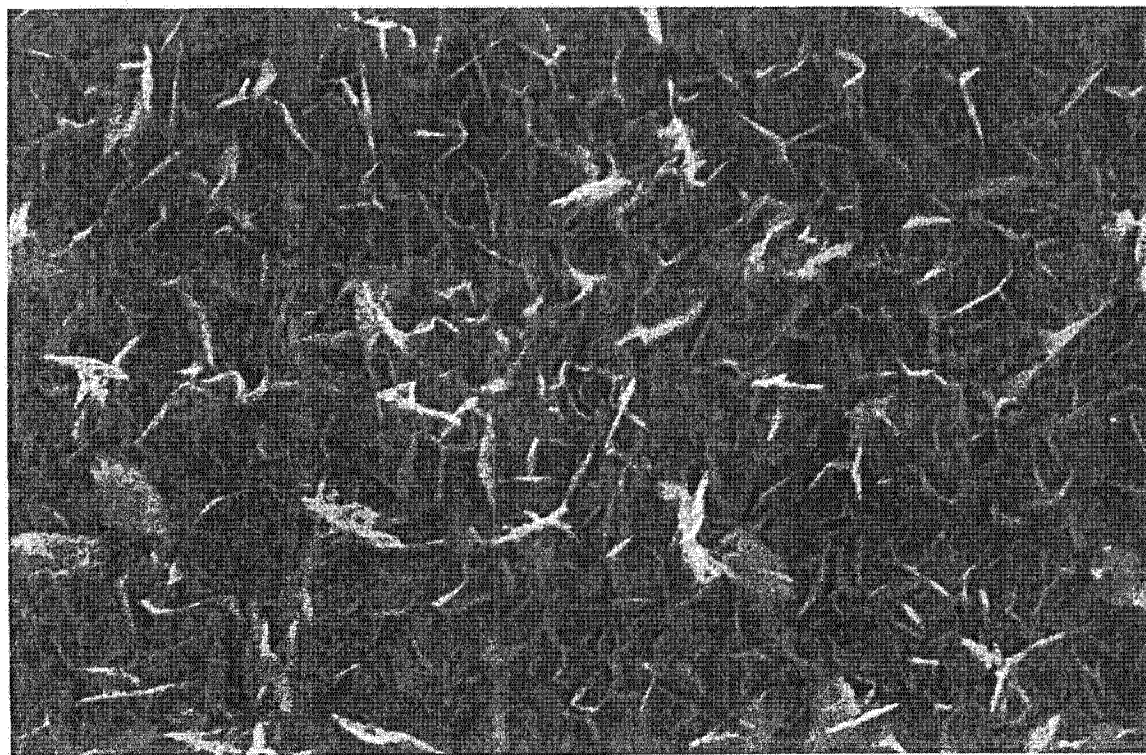


图 15

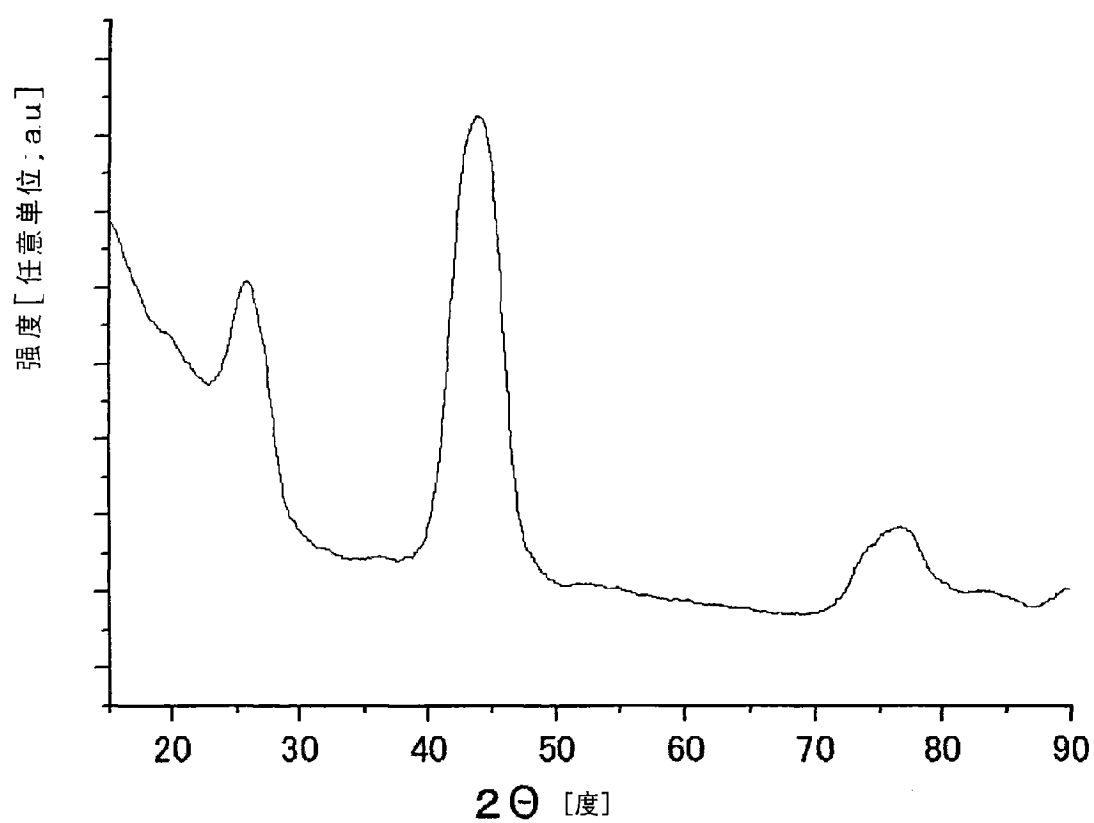


图 16

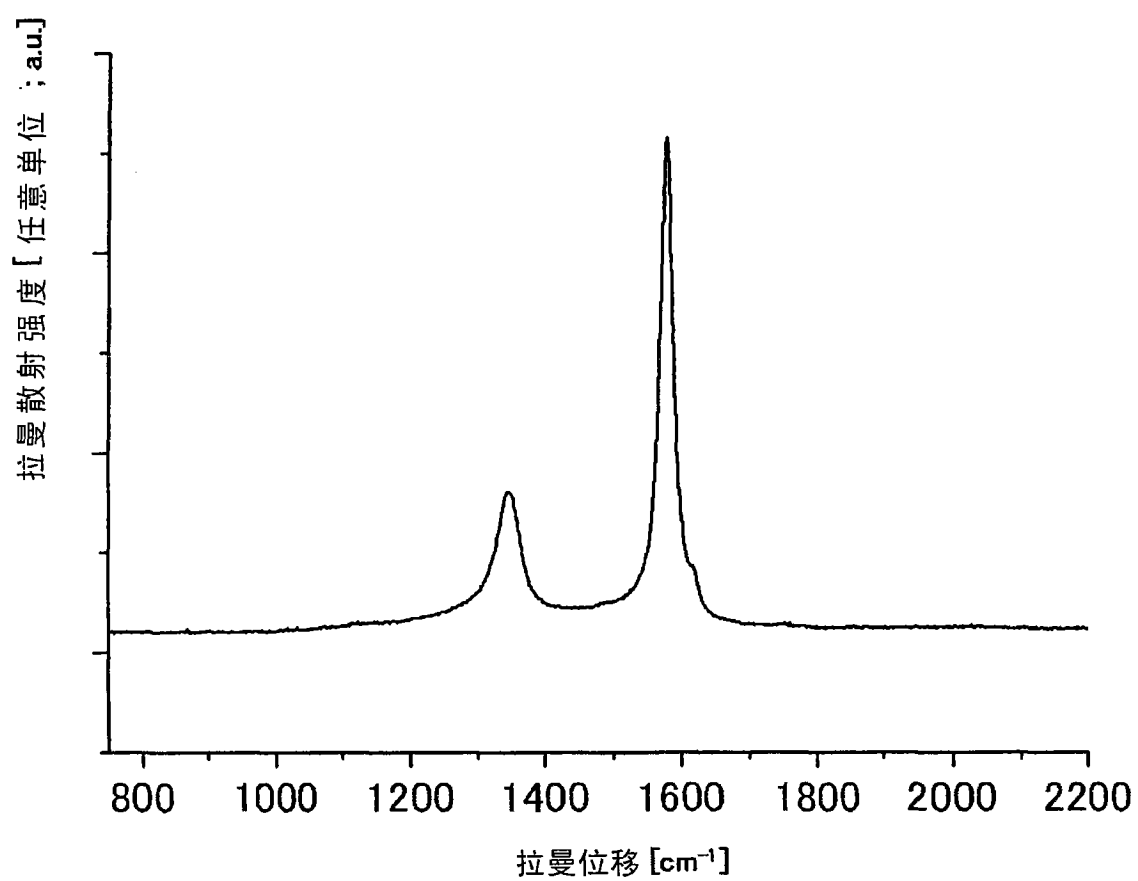


图 17

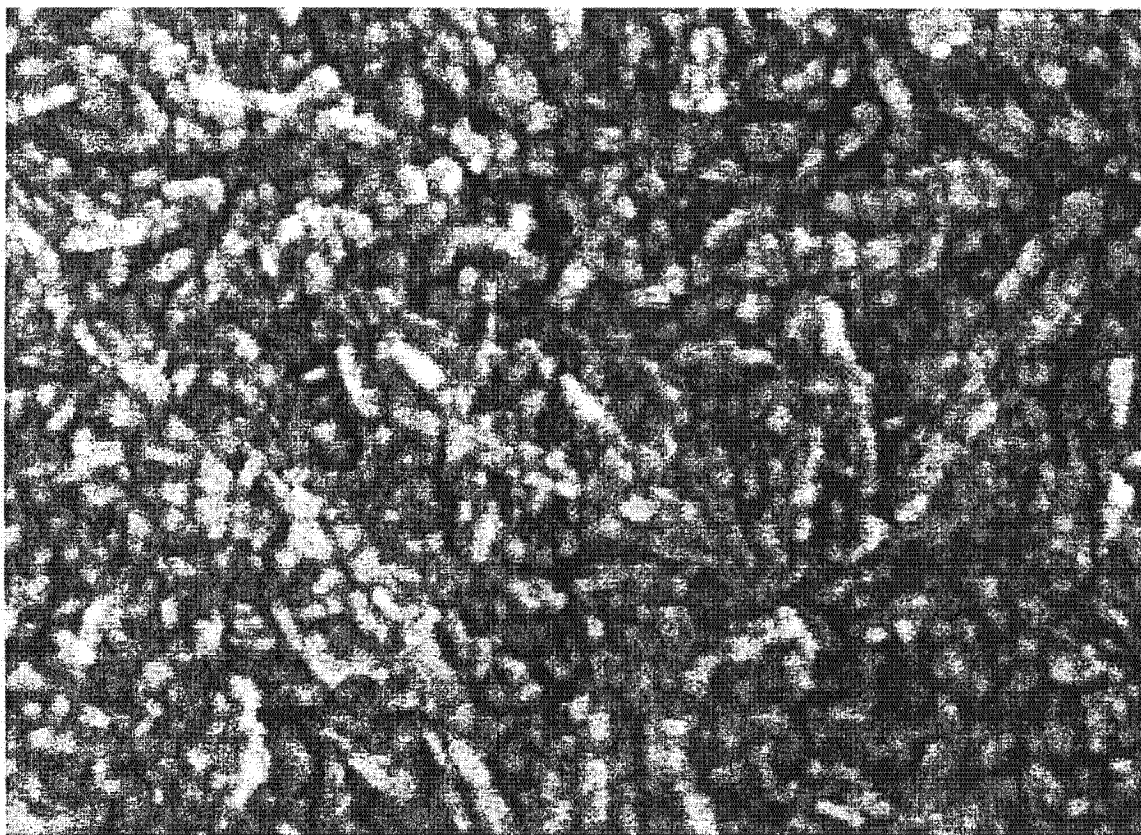


图 18

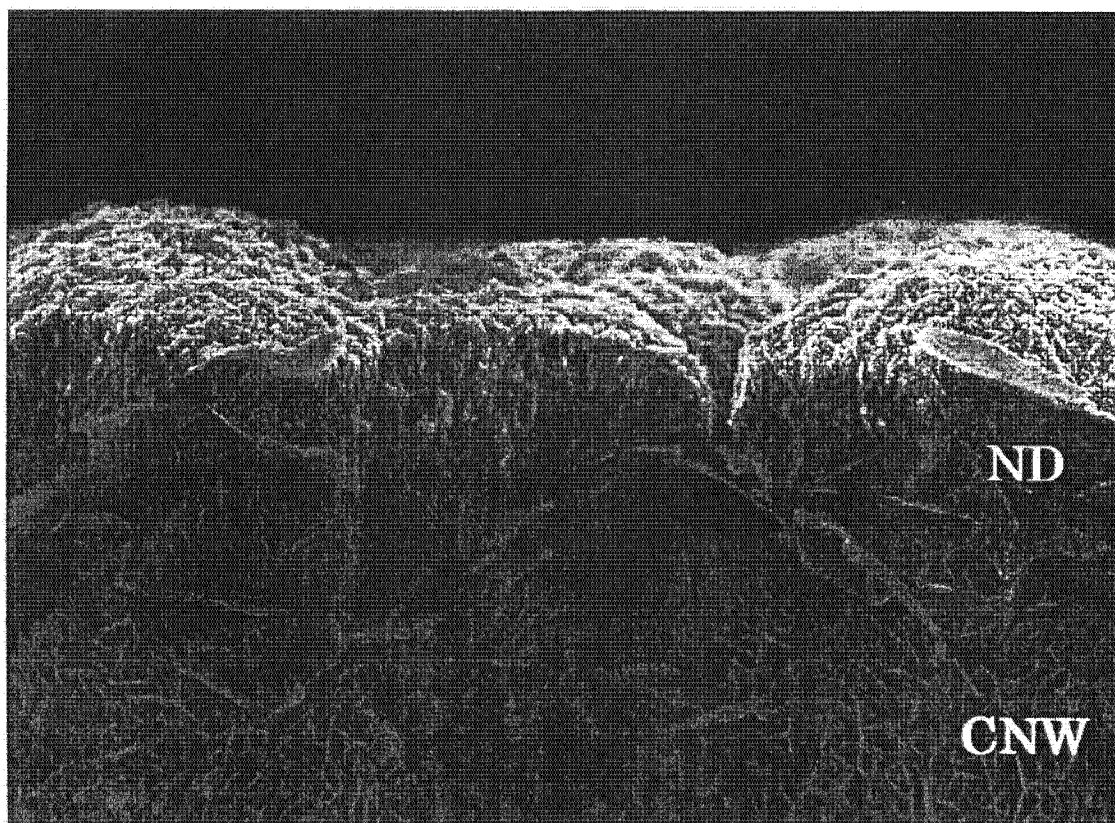


图 19

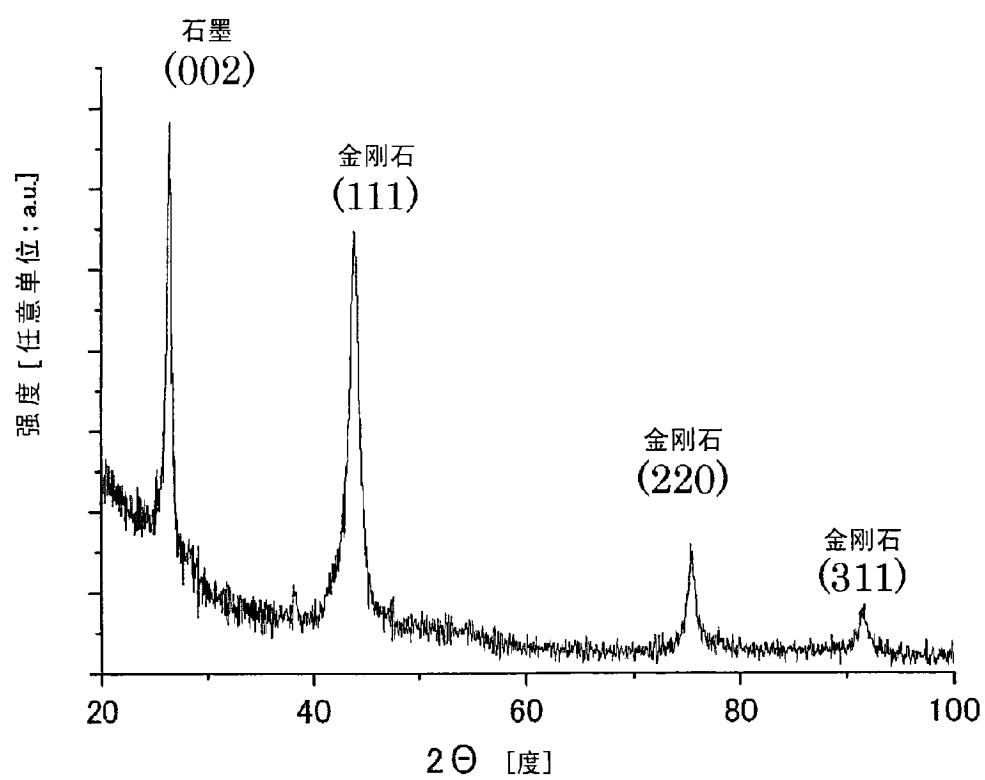


图 20

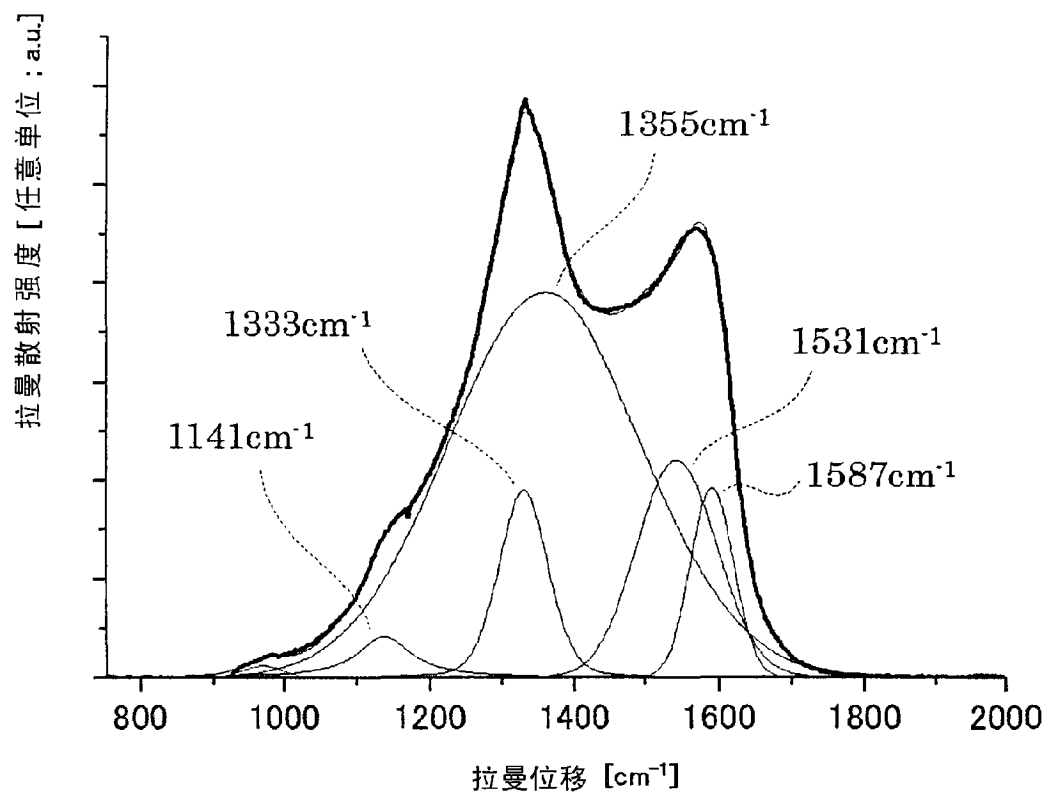


图 21

沉积时间	测量点A	测量点B
4小时后 (ND/CNW膜沉积完成后)	980 $^{\circ}\text{C}$	963 $^{\circ}\text{C}$

图 22A

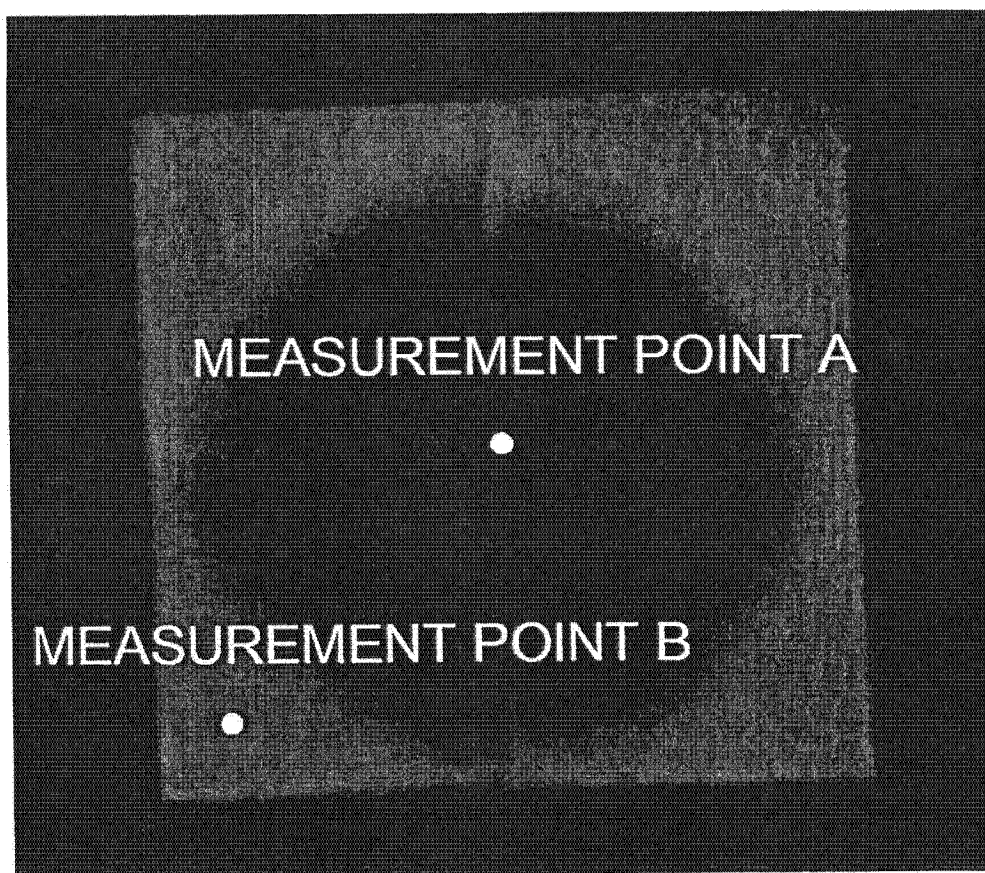


图 22B

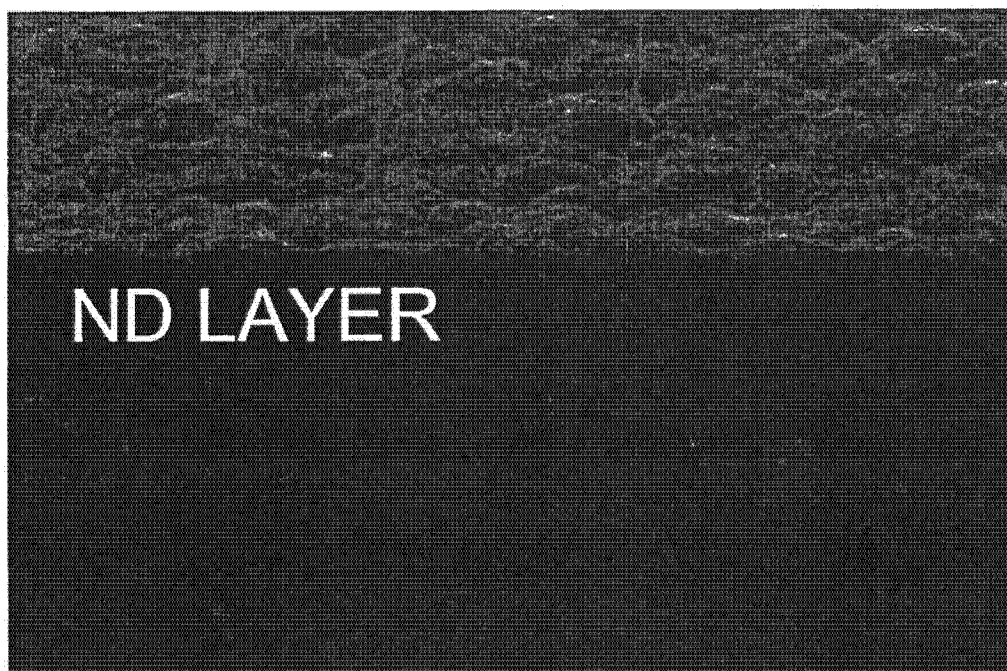


图 23A

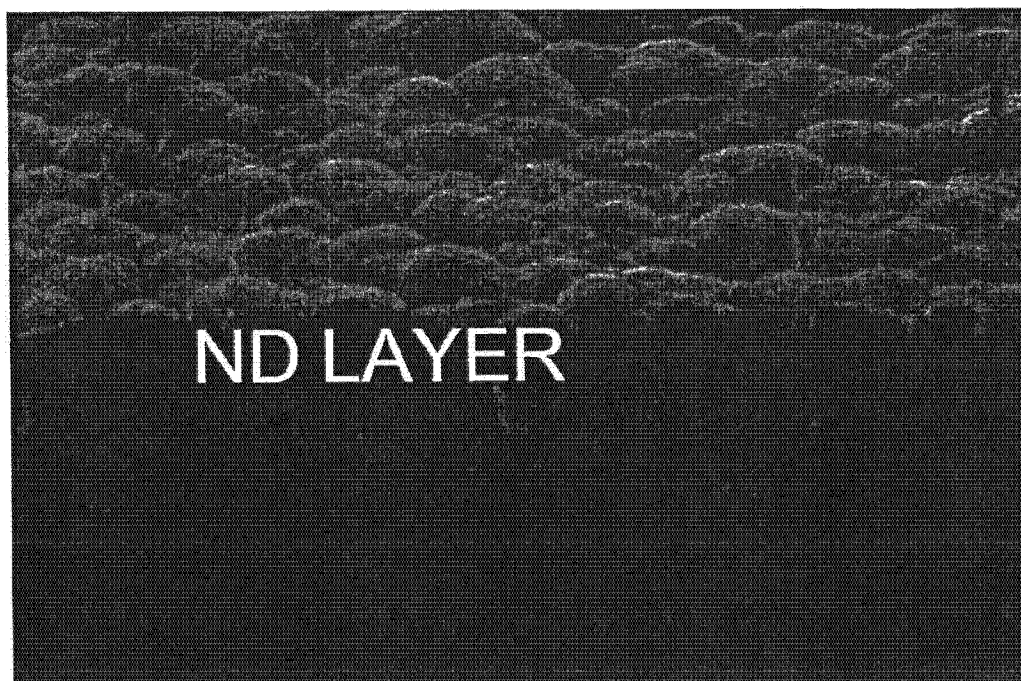


图 23B

沉积时间	测量点A	测量点B
4小时后 (ND/CNW膜沉积完成后)	980℃	952℃

图 24A

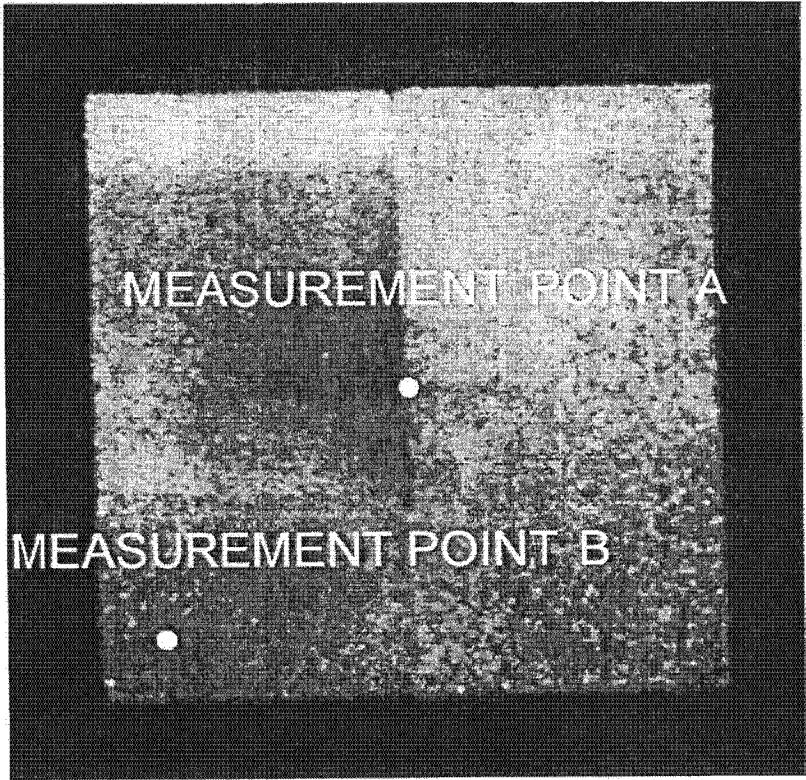


图 24B

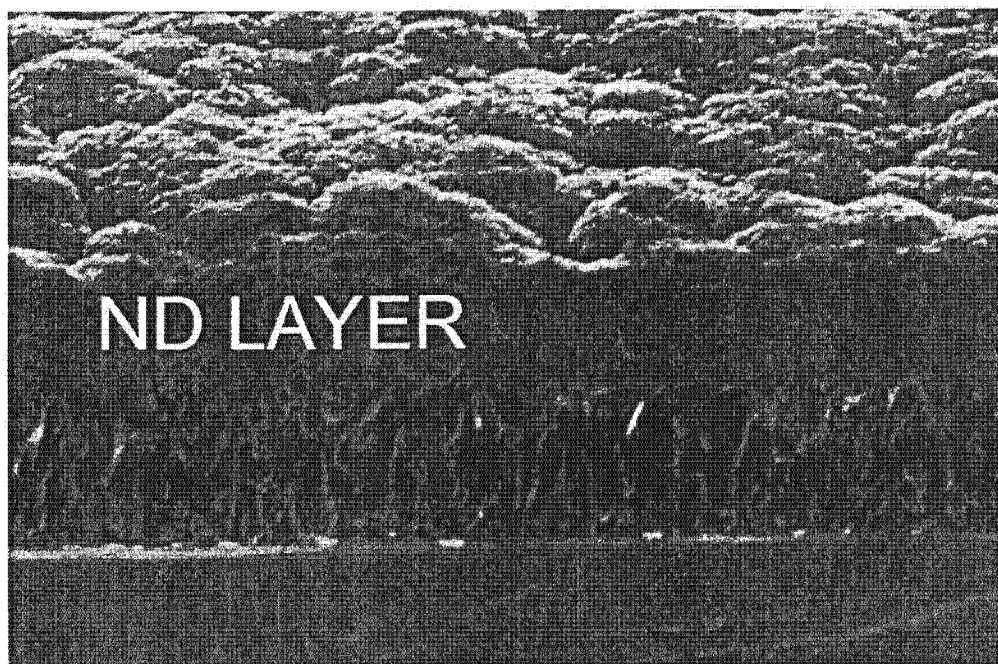


图 25A

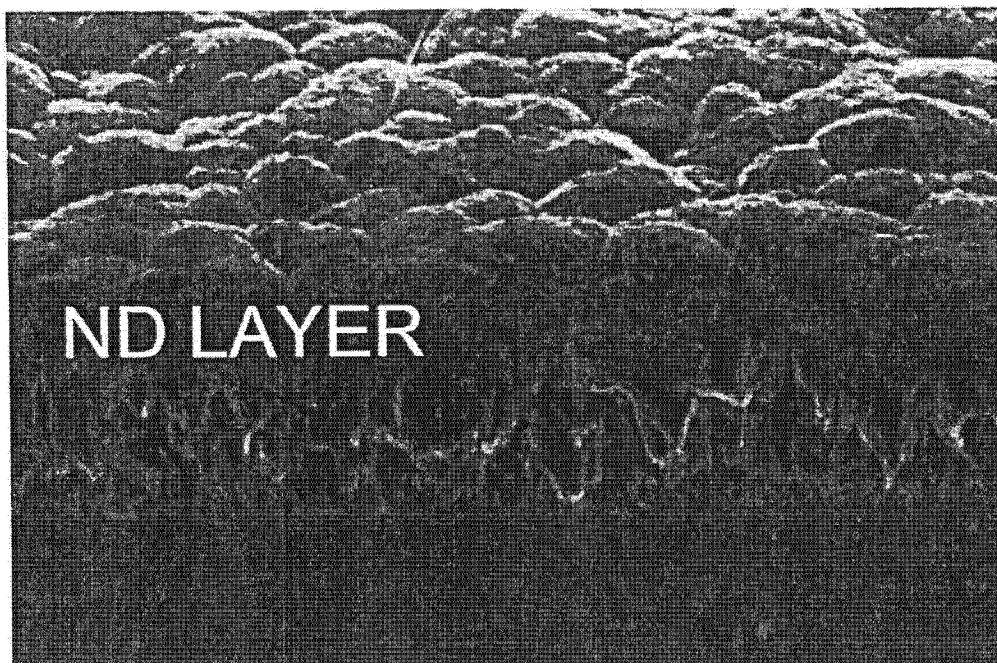


图 25B

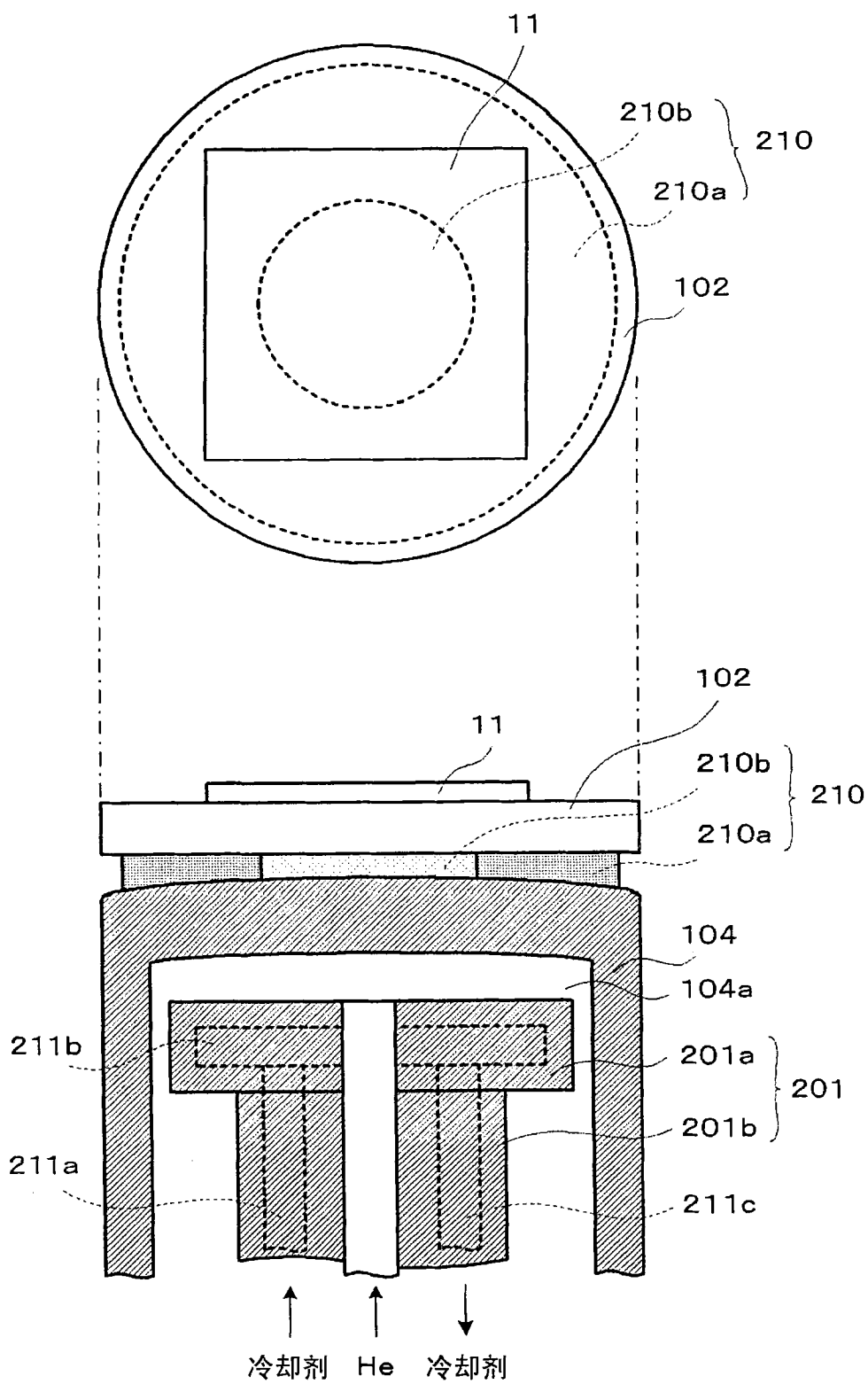


图 26

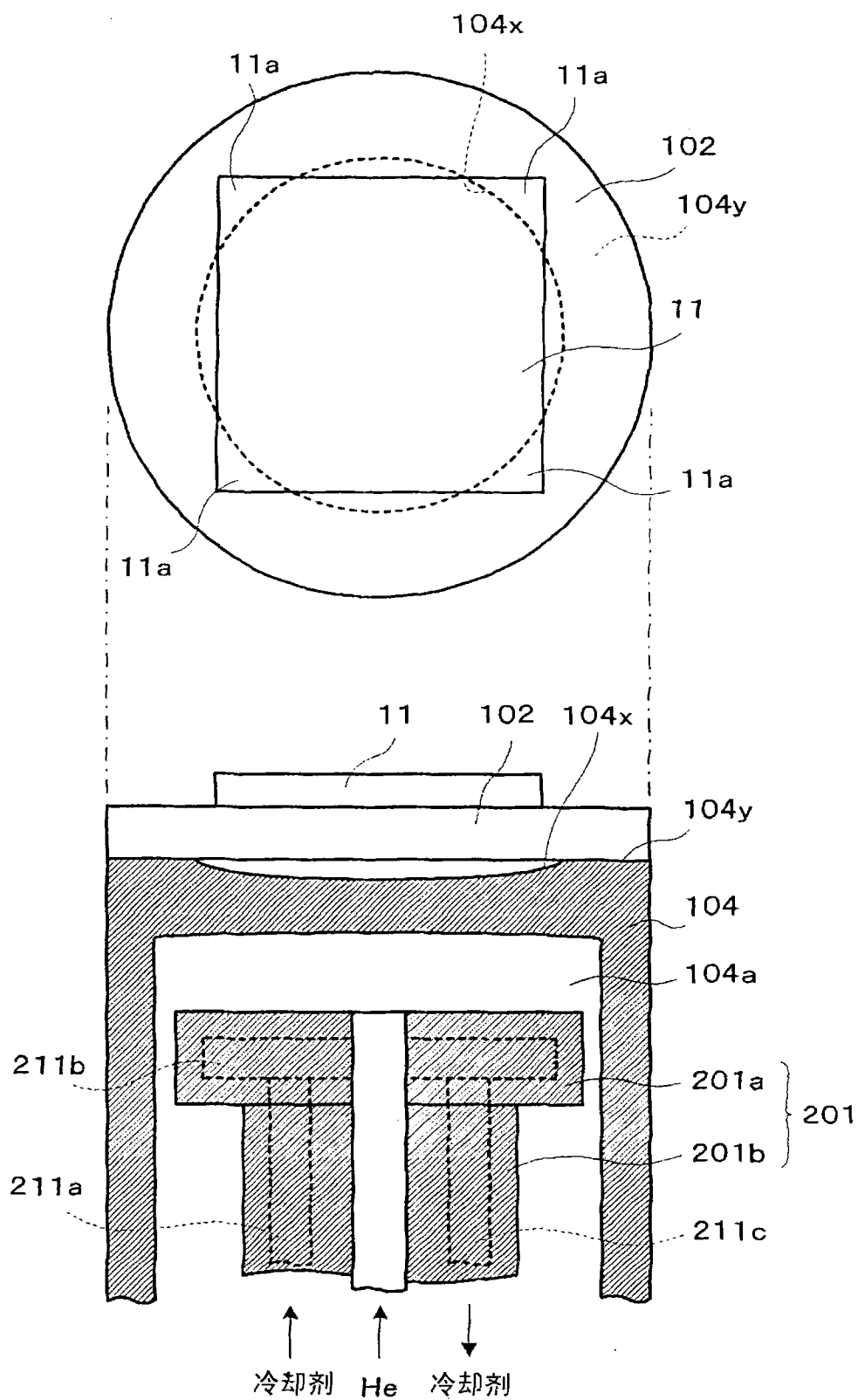


图 27