

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) **公開特許公報** (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000 - 1392

(P 2 0 0 0 - 1 3 9 2 A)

(43)公開日 平成12年 1月 7日(2000.1.7)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコード (参考)

C30B 29/04

C30B 29/04

Q 4G077

審査請求 有 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平10 - 164772

(22)出願日 平成10年 6月12日(1998.6.12)

特許法第30条第 1 項適用申請有り 1998年 3月28日 社
団法人応用物理学会発行の「1998年(平成10年)春季第
45回応用物理学関係連合講演会講演予稿集 第 2 分冊」
に発表

(71)出願人 391012327

東京大学長

東京都文京区本郷 7 丁目 3 番 1 号

(72)発明者 藤嶋 昭

神奈川県川崎市中原区中丸子710番地 5

(72)発明者 益田 秀樹

東京都八王子市別所 2 - 13 - 2 - 510

(74)代理人 100059258

弁理士 杉村 暁秀 (外 8 名)

F ターム(参考) 4G077 AA03 AB10 BA03 DB01 FB05

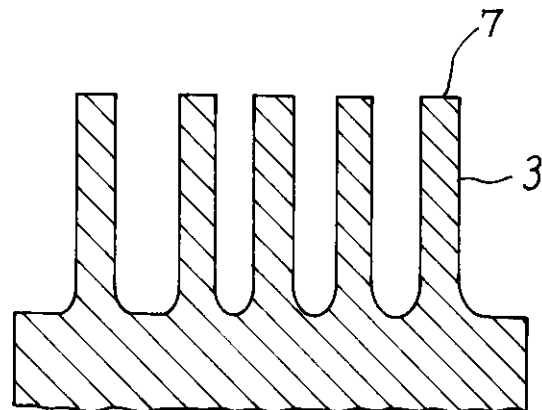
FB06 FG02 FG18 HA05

(54)【発明の名称】針状ダイヤモンド配列構造体の作製方法

(57)【要約】

【課題】 従来公知の煩雑な工程を採用することなく、
微細な針状構造が規則的に配列した針状ダイヤモンドの
規則配列を大面積で、安価に作製する方法を提供する。

【解決手段】 前記課題を達成するため、本発明の針状
ダイヤモンド配列構造体の作製方法は、ダイヤモンド基
板上に貫通孔を有する陽極酸化アルミナをマスクとして
載せ、真空蒸着法によりプラズマエッチングに対する耐
性を有する物質を蒸着し、陽極酸化アルミナを除去した
のち、ダイヤモンド基板に形成された蒸着ドットをマス
クとしてプラズマエッチングを行ない、針状ダイヤモン
ドが規則的に配列した構造体を形成することを特徴とす
る。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ダイヤモンド基板上に貫通孔を有する陽極酸化アルミナをマスクとして載せ、真空蒸着法によりプラズマエッチングに対する耐性を有する物質を蒸着し、陽極酸化ポーラスアルミナを除去したのち、ダイヤモンド基板に形成された蒸着ドットをマスクとしてプラズマエッチングを行ない、針状ダイヤモンドが規則的に配列した構造体を形成することを特徴とする針状ダイヤモンド配列構造体の作製方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の針状ダイヤモンド配列構造体の作製方法において、酸素を含むガス雰囲気中においてプラズマエッチングを行うことを特徴とする針状ダイヤモンド配列構造体の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンド針状構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド針状構造体、特にドーピングを施すことにより導電性を付与したダイヤモンド針状構造体は、ディスプレイ用電子放出源、ガスセンサ、電極材料等に用いられるが、これらの目的には、通常、微細、且つ規則的な構造を形成することが性能を向上する上で重要とされている。この目的のためには、従来、ダイヤモンド基板上に耐エッチング性を有するレジストの塗布およびフォトマスクを用いることでパターンニングをし、その後、ドライエッチング法による選択的にエッチングする方法がとられている。

【0003】このほか、あらかじめ微細、且つ規則的な窪みの配列を有する構造を通常のリソグラフィーにより Si 等の材料により形成し、これを鋳型としてダイヤモンドを気相成長させ、その後、鋳型を選択的に溶解除去することにより微細針状構造の規則配列を得る方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記通常のリソグラフィーと露光を行う方法においては、微細加工のサイズに光の回折限界に由来する限界を有している。更に、より微細なパターン描画が可能な電子ビーム描画においては、描画に長時間を要し、費用の大幅な増大をまねく。更に、これらレジストを用いるパターンニング方法においては、共通に、レジスト塗布、露光、レジスト除去という煩雑な工程が作製に必要であるという問題点を有していた。

【0005】また、通常のリソグラフィーにより鋳型構造を作製し、これに気相成長法によりダイヤモンド薄膜を形成する方法においては、微細化の限界は気相成長ダイヤモンド薄膜の均一性に依存し、気相成長法におけるダイヤモンドの核発生密度が低いことから、微細化には限界を有していた。

【0006】本発明は、上記従来技術のような煩雑な工

程を加えることなく、微細な針状構造が規則的に配列した針状ダイヤモンドの規則配列を大面積で、安価に作製する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記、本発明の目的を達成するために、本発明は特許請求の範囲に記載のような構成とするものである。すなわち、本発明は、請求項 1 に記載のように、ダイヤモンド上に微細で直行した貫通孔を多数有する陽極酸化アルミナをマスクとして載せ、真空蒸着法により金属、金属酸化物等の物質を蒸着し、この後、陽極酸化アルミナを水酸化ナトリウム等により選択溶解し、ダイヤモンド表面上に陽極酸化アルミナの細孔配列に対応した蒸着物質のドット配列を得る。真空蒸着用マスクとして用いる陽極酸化アルミナの細孔径、細孔間隔は、陽極酸化時の条件、および後処理により調整することができる。陽極酸化アルミナを蒸着用マスクとして用いるためには、陽極酸化アルミナを地金アルミニウムを除去した後、皮膜底部をリン酸等の溶液を用いて溶解除去し得ることができ [Japanese Journal of Applied Physics Vol.35, P.L126 (1996)]。陽極酸化アルミナをマスクとして真空蒸着法によりダイヤモンド上に微小ドットを形成する物質としては、Au, Ag, Ni, Cr 等の金属のほか、金属酸化物、金属窒化物等真空蒸着法により蒸着可能で、その後のプラズマエッチングに対する耐性を有するものであれば広範なものを利用することができる。

【0008】ダイヤモンド上に形成された蒸着ドットをマスクとして、プラズマエッチング処理を施し、その後マスクとした物質を選択的に溶解除去することにより、蒸着ドットの配列に対応した規則配列を有する微小針状ダイヤモンド配列構造体を得ることができる。作製される針状構造の直径、および間隔は、陽極酸化アルミナをマスクとして形成される蒸着ドットの直径、および間隔に一致することから、陽極酸化アルミナの幾何学形状を調整することにより得られる針状ダイヤモンドの構造を制御することが可能となる。

【0009】エッチングをおこなうガスとしては、アルゴンをはじめとする不活性ガスのほか、請求項 2 に記載の酸素を含むガスがエッチングに有効に用いることができる。本発明による方法によりダイヤモンド基板に形成される多孔構造は、マスクとして用いる陽極酸化アルミナの形状により決定される。陽極酸化アルミナは、孔径 10 nm ~ 400 nm の範囲で均一な孔径を有する孔を有することが知られており、陽極酸化時の条件、および後処理工程によりその孔径を制御することが可能である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の具体的な方法について図面を用い説明する。図 1 は、本発明において蒸着用マスクとして用いられるポーラスな陽極酸化アルミナ

を示したものである。陽極酸化アルミナ 1 は、図 2 に模式的に示したような規則細孔配列を有しており、細孔 2 の径および細孔 2 の間隔をそれぞれ、5 ~ 500 nm、および、100 ~ 500 nm の範囲のものを用いることができる。蒸着用マスクとして用いるためには、厚さ 0.1 ~ 0.5 ミクロンの範囲で良好な結果が得られる。

【0011】図 3 は、ダイヤモンド基板 3 上に陽極酸化アルミナ 1 をマスクとして設置した様子を示したものである。基板となるダイヤモンドとしては、天然あるいは合成法により作製されたダイヤモンド単結晶、あるいは多結晶を用いることができる。これらダイヤモンドは、必要に応じて表面の研磨加工を施す。

【0012】図 4 に示すように、表面にマスクを載せたダイヤモンド基板 3 に真空蒸着器を用い、金属、金属酸化物、あるいは、金属窒化物を蒸着する。蒸着量は、この後のプラズマエッチング処理において、耐プラズマエッチング用マスクとして機能するのに十分な厚みがあれば十分であり、通常、20 nm ~ 30 nm の厚みの真空蒸着層である蒸着ドットが形成される。真空蒸着後、マスクとした陽極酸化アルミナを溶解除去することにより、図 5 に示すようにダイヤモンド基板 3 の表面上に微小の蒸着ドット 4 の配列を得ることができる。マスクを選択的に除去するためには、水酸化ナトリウムをはじめとするアルカリ性溶液、あるいは酸溶液の中から、陽極酸化アルミナに対し溶解性を有し、一方、蒸着ドットとして用いた物質を溶解しない溶液を用いることができる。

【0013】図 6 に示すように、表面に蒸着ドット 4 の配列を形成したダイヤモンド基板 3 を、プラズマエッチング容器内のプラズマ用電極 5 上に置き、プラズマエッチングを施す。プラズマにより励起された活性種は、ダイヤモンドをエッチングするが、このとき蒸着ドットが存在する部では蒸着ドットがマスクとなりダイヤモンドはエッチングされない。この結果、ダイヤモンドの選択的なエッチングが進行し、図 7 に示すように、蒸着ドット配列に対応したかたちで針状ダイヤモンドの規則配列構造 6 が得られる。このとき、プラズマ励起用気体中に酸素を加えることにより、エッチング速度の著しい向上をはかることが可能となる。

【0014】その後、エッチング用マスクとした微小な蒸着ドット 4 を選択溶解することにより、図 8 に示す微細な針状ダイヤモンド配列構造体 7 を得ることができる。

【0015】

【実施例】実施例 1

次に実施の形態 1 を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。気相成長法により作製したダイヤモンド基板の表面を研磨した。その後、貫通孔を有する陽極酸化多孔質膜をダイヤモンド基板上に載せた。陽極酸化多孔質膜の孔

径、および孔間隔は、それぞれ、70 nm, 100 nm、厚さは、0.2 ミクロンとした。

【0016】真空蒸着装置を用い、金を 20 nm 真空蒸着した。真空度は、 1×10^{-5} Torr、蒸着速度は、毎秒 0.2 nm とした。蒸着後、陽極酸化アルミナを 0.1 M 水酸化ナトリウムにより溶解除去し、ダイヤモンド基板上に金の蒸着ドット配列を得た。

【0017】金の蒸着ドット配列を形成したダイヤモンド基板を、並行板型プラズマエッチング装置の電極上に置き、濃度 100% の酸素を放電ガスとして用い、ガス圧 1 Torr、放電周波数 13.56 MHz、放電入力 150 W で、10 分間エッチング処理を行った。エッチング終了後、金を王水〔硝酸：塩酸 = 1 : 3 混合溶液〕により溶解除去し、母型陽極酸化アルミナの細孔配列と同一の配列を有する針状ダイヤモンド配列を得た。針状ダイヤモンドの高さは、1.5 ミクロンであった。

【0018】実施例 2

実施例 1 と同様の方法で、孔径 20 nm の陽極酸化アルミナマスクをダイヤモンド基板上に載せた。これを実施例 1 と同様の方法により金の真空蒸着用マスクとして用い、その後、実施例 1 と同様の方法でエッチング加工することにより、直径 20 nm の針状構造からなる規則配列を得た。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、従来の方法に比較し、迅速、安価にダイヤモンドの加工が可能であり、この結果、微細な針状ダイヤモンドが規則的に配列した構造の作製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明において蒸着用マスクとして用いる陽極酸化ポーラスアルミナを示す断面図である。

【図 2】陽極酸化アルミナにおける細孔配列を示す平面図である。

【図 3】蒸着用マスクを載せたダイヤモンド基板を示す断面図である。

【図 4】マスクを用い蒸着を行った状態を示す断面図である。

【図 5】ダイヤモンド基板上に形成されたドット配列を示す断面図である。

【図 6】プラズマエッチング装置におけるエッチングの様子を示す模式図である。

【図 7】エッチング後のダイヤモンド基板を示す断面図である。

【図 8】形成された針状ダイヤモンド配列構造体を示す断面図である。

【符号の説明】

1 陽極酸化アルミナ

2 細孔

3 ダイヤモンド基板

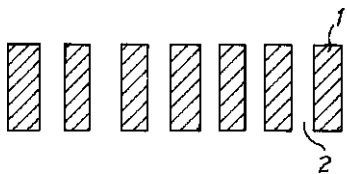
4 蒸着ドット

5 プラズマ用電極

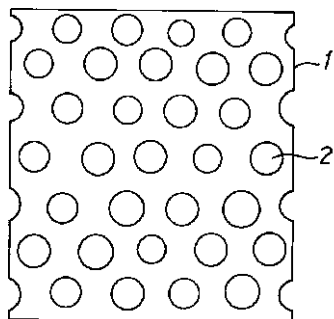
7 針状ダイヤモンド配列構造体

6 針状ダイヤモンドの規則配列構造

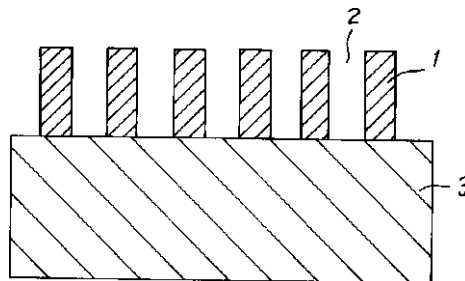
【図1】



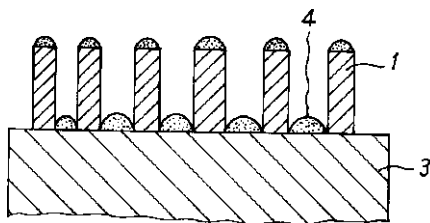
【図2】



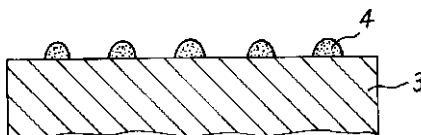
【図3】



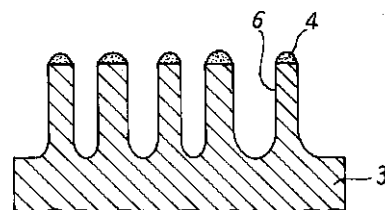
【図4】



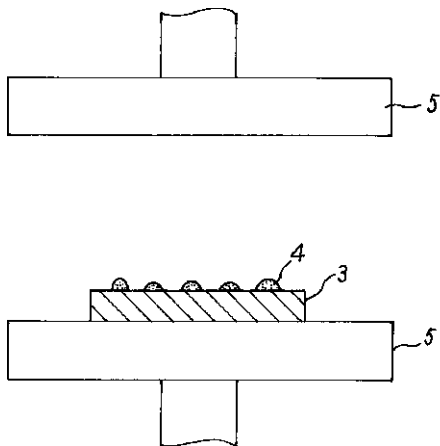
【図5】



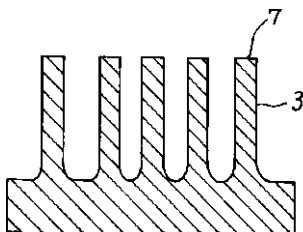
【図7】



【図6】



【図8】



【手続補正書】

【提出日】平成11年4月23日(1999.4.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】針状ダイヤモンド配列構造体の作製

方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】ダイヤモンド基板上に貫通孔を有する陽極酸化ポーラスアルミナをマスクとして載せ、真空蒸着法によりプラズマエッチングに対する耐性を有する物質を蒸着し、陽極酸化ポーラスアルミナを除去したのち、ダイヤモンド基板に形成された蒸着ドットをマスクとしてプラズマエッチングを行ない、針状ダイヤモンドが規則的に配列した構造体を形成することを特徴とする針状

ダイヤモンド配列構造体の作製方法。

【請求項 2】 請求項 1 に記載の針状ダイヤモンド配列構造体の作製方法において、酸素を含むガス雰囲気中においてプラズマエッチングを行うことを特徴とする針状ダイヤモンド配列構造体の作製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ダイヤモンド針状構造体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ダイヤモンド針状構造体、特にドーピングを施すことにより導電性を付与したダイヤモンド針状構造体は、ディスプレイ用電子放出源、ガスセンサ、電極材料等に用いられるが、これらの目的には、通常、微細、且つ規則的な構造を形成することが性能を向上する上で重要とされている。この目的のためには、従来、ダイヤモンド基板上に耐エッチング性を有するレジストの塗布およびフォトマスクを用いることでパターンニングをし、その後、ドライエッチング法による選択的にエッチングする方法がとられている。

【0003】このほか、あらかじめ微細、且つ規則的な窪みの配列を有する構造を通常のリソグラフィーにより Si 等の材料により形成し、これを鋳型としてダイヤモンドを気相成長させ、その後、鋳型を選択的に溶解除去することにより微細針状構造の規則配列を得る方法等が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記通常のリソグラフィーと露光を行う方法においては、微細加工のサイズに光の回折限界に由来する限界を有している。更に、より微細なパターン描画が可能な電子ビーム描画においては、描画に長時間を要し、費用の大幅な増大をまねく。更に、これらレジストを用いるパターンニング方法においては、共通に、レジスト塗布、露光、レジスト除去という煩雑な工程が作製に必要であるという問題点を有していた。

【0005】また、通常のリソグラフィーにより鋳型構造を作製し、これに気相成長法によりダイヤモンド薄膜を形成する方法においては、微細化の限界は気相成長ダイヤモンド薄膜の均一性に依存し、気相成長法におけるダイヤモンドの核発生密度が低いことから、微細化には限界を有していた。

【0006】本発明は、上記従来技術のような煩雑な工程を加えることなく、微細な針状構造が規則的に配列した針状ダイヤモンドの規則配列を大面積で、安価に作製する方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記、本発明の目的を達成するために、本発明は特許請求の範囲に記載のような構成とするものである。すなわち、本発明は、請求項 1 に記載のように、ダイヤモンド上に微細で直行した貫通

孔を多数有する陽極酸化ポーラスアルミナをマスクとして載せ、真空蒸着法により金属、金属酸化物等の物質を蒸着し、この後、陽極酸化ポーラスアルミナを水酸化ナトリウム等により選択溶解し、ダイヤモンド表面上に陽極酸化ポーラスアルミナの細孔配列に対応した蒸着物質のドット配列を得る。真空蒸着用マスクとして用いる陽極酸化ポーラスアルミナの細孔径、細孔間隔は、陽極酸化時の条件、および後処理により調整することができる。陽極酸化ポーラスアルミナを蒸着用マスクとして用いるためには、陽極酸化ポーラスアルミナを地金アルミニウムを除去した後、皮膜底部をリン酸等の溶液を用いて溶解除去し得ることができる〔Japanese Journal of Applied Physics Vol.35, P.L126 (1996)〕。陽極酸化ポーラスアルミナをマスクとして真空蒸着法によりダイヤモンド上に微小ドットを形成する物質としては、Au, Ag, Ni, Cr 等の金属のほか、金属酸化物、金属窒化物等真空蒸着法により蒸着可能で、その後のプラズマエッチングに対する耐性を有するものであれば広範なものを利用することができる。

【0008】ダイヤモンド上に形成された蒸着ドットをマスクとして、プラズマエッチング処理を施し、その後マスクとした物質を選択的に溶解除去することにより、蒸着ドットの配列に対応した規則配列を有する微小針状ダイヤモンド配列構造体を得ることができる。作製される針状構造の直径、および間隔は、陽極酸化ポーラスアルミナをマスクとして形成される蒸着ドットの直径、および間隔に一致することから、陽極酸化ポーラスアルミナの幾何学形状を調整することにより得られる針状ダイヤモンドの構造を制御することが可能となる。

【0009】エッチングをおこなうガスとしては、アルゴンをはじめとする不活性ガスのほか、請求項 2 に記載の酸素を含むガスがエッチングに有効に用いることができる。本発明による方法によりダイヤモンド基板に形成される多孔構造は、マスクとして用いる陽極酸化ポーラスアルミナの形状により決定される。陽極酸化ポーラスアルミナは、孔径 10 nm ~ 400 nm の範囲で均一な孔径を有する孔を有することが知られており、陽極酸化時の条件、および後処理工程によりその孔径を制御することが可能である。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の実施の具体的な方法について図面を用い説明する。図 1 は、本発明において蒸着用マスクとして用いられるポーラスな陽極酸化ポーラスアルミナを示したものである。陽極酸化ポーラスアルミナ 1 は、図 2 に模式的に示したような規則細孔配列を有しており、細孔 2 の径および細孔 2 の間隔をそれぞれ、5 ~ 500 nm、および、100 ~ 500 nm の範囲のものを用いることができる。蒸着用マスクとして用いるためには、厚さ 0.1 ~ 0.5 ミクロンの範囲で良好な結果が得られる。

【0011】図3は、ダイヤモンド基板3上に陽極酸化ポラスアルミナ1をマスクとして設置した様子を示したものである。基板となるダイヤモンドとしては、天然あるいは合成法により作製されたダイヤモンド単結晶、あるいは多結晶を用いることができる。これらダイヤモンドは、必要に応じて表面の研磨加工を施す。

【0012】図4に示すように、表面にマスクを載せたダイヤモンド基板3に真空蒸着器を用い、金属、金属酸化物、あるいは、金属窒化物を蒸着する。蒸着量は、この後のプラズマエッチング処理において、耐プラズマエッチング用マスクとして機能するのに十分な厚みがあれば十分であり、通常、20nm~30nmの厚みの真空蒸着層である蒸着ドットが形成される。真空蒸着後、マスクとした陽極酸化ポラスアルミナを溶解除去することにより、図5に示すようにダイヤモンド基板3の表面上に微小の蒸着ドット4の配列を得ることができる。マスクを選択的に除去するためには、水酸化ナトリウムをはじめとするアルカリ性溶液、あるいは酸溶液の中から、陽極酸化ポラスアルミナに対し溶解性を有し、一方、蒸着ドットとして用いた物質を溶解しない溶液を用いることができる。

【0013】図6に示すように、表面に蒸着ドット4の配列を形成したダイヤモンド基板3を、プラズマエッチング容器内のプラズマ用電極5上に置き、プラズマエッチングを施す。プラズマにより励起された活性種は、ダイヤモンドをエッチングするが、このとき蒸着ドットが存在する部では蒸着ドットがマスクとなりダイヤモンドはエッチングされない。この結果、ダイヤモンドの選択的なエッチングが進行し、図7に示すように、蒸着ドット配列に対応したかたちで針状ダイヤモンドの規則配列構造6が得られる。このとき、プラズマ励起用気体中に酸素を加えることにより、エッチング速度の著しい向上をはかることが可能となる。

【0014】その後、エッチング用マスクとした微小な蒸着ドット4を選択溶解することにより、図8に示す微細な針状ダイヤモンド配列構造体7を得ることができる。

【0015】

【実施例】実施例1

次に実施の形態1を挙げ、本発明を更に具体的に説明する。気相成長法により作製したダイヤモンド基板の表面を研磨した。その後、貫通孔を有する陽極酸化ポラスアルミナをダイヤモンド基板3上に載せた。陽極酸化ポラスアルミナの孔径、および孔間隔は、それぞれ、70nm, 100nm、厚さは、0.2ミクロンとした。

【0016】真空蒸着装置を用い、金を20nm真空蒸着した。真空度は、 1×10^{-5} Torr、蒸着速度は、毎秒0.2nmとした。蒸着後、陽極酸化ポラスアルミナを0.1M水酸化ナトリウムにより溶解除去し、ダ

イヤモンド基板上に金の蒸着ドット配列を得た。

【0017】金の蒸着ドット配列を形成したダイヤモンド基板を、並行板型プラズマエッチング装置の電極上に置き、濃度100%の酸素を放電ガスとして用い、ガス圧1Torr、放電周波数13.56MHz、放電入力150Wで、10分間エッチング処理を行った。エッチング終了後、金を王水〔硝酸：塩酸=1：3混合溶液〕により溶解除去し、母型陽極酸化ポラスアルミナの細孔配列と同一の配列を有する針状ダイヤモンド配列を得た。針状ダイヤモンドの高さは、1.5ミクロンであった。

【0018】実施例2

実施例1と同様の方法で、孔径20nmの陽極酸化ポラスアルミナマスクをダイヤモンド基板上に載せた。これを実施例1と同様の方法により金の真空蒸着用マスクとして用い、その後、実施例1と同様の方法でエッチング加工することにより、直径20nmの針状構造からなる規則配列を得た。

【0019】

【発明の効果】本発明によれば、従来の方法に比較し、迅速、安価にダイヤモンドの加工が可能であり、この結果、微細な針状ダイヤモンドが規則的に配列した構造の作製が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明において蒸着用マスクとして用いる陽極酸化ポラスアルミナを示す断面図である。

【図2】陽極酸化ポラスアルミナにおける細孔配列を示す平面図である。

【図3】蒸着用マスクを載せたダイヤモンド基板を示す断面図である。

【図4】マスクを用い蒸着を行った状態を示す断面図である。

【図5】ダイヤモンド基板上に形成されたドット配列を示す断面図である。

【図6】プラズマエッチング装置におけるエッチングの様子を示す模式図である。

【図7】エッチング後のダイヤモンド基板を示す断面図である。

【図8】形成された針状ダイヤモンド配列構造体を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 陽極酸化ポラスアルミナ
- 2 細孔
- 3 ダイヤモンド基板
- 4 蒸着ドット
- 5 プラズマ用電極
- 6 針状ダイヤモンドの規則配列構造
- 7 針状ダイヤモンド配列構造体