

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
H01J 1/304
H01J 9/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01808080.4

[43] 公开日 2003年6月11日

[11] 公开号 CN 1423823A

[22] 申请日 2001.2.16 [21] 申请号 01808080.4

[30] 优先权

[32] 2000.2.16 [33] US [31] 60/182,834

[86] 国际申请 PCT/US01/05229 2001.2.16

[87] 国际公布 WO01/61719 英 2001.8.23

[85] 进入国家阶段日期 2002.10.15

[71] 申请人 富勒林国际公司

地址 美国阿利桑那州

[72] 发明人 S·迪米特里杰维克

J·C·维特尔斯 R·O·罗特菲

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 曾祥凌

权利要求书3页 说明书18页 附图8页

[54] 发明名称 用于有效电子场致发射的金钢石/碳
纳米管结构

[57] 摘要

本发明涉及用金刚石碳或类金刚石碳涂覆的纳米管,包括该纳米管的场致发射体阴极以及包括阴极的场致发射体。还涉及通过用金刚石或类金刚石涂覆纳米管阻止碳从包含纳米管组成阴极的场致发射体汽化的方法。在另一方面,本发明涉及阻止碳从包含纳米管组成阴极的电子场致发射体汽化的方法,该方法包括用金刚石或类金刚石涂覆的纳米管。

ISSN 1008-4274

1. 一种具有基本均匀的金金刚石或类金金刚石碳涂层的纳米管，所述纳米管的涂层的厚度范围从约 10 纳米到约 100 纳米。
2. 根据权利要求 1 的纳米管，其中其上涂层的厚度范围从约 20 5 纳米到约 50 纳米。
3. 根据权利要求 1 的纳米管，其中纳米管涂覆有金金刚石。
4. 根据权利要求 3 的纳米管，其中金金刚石的颗粒尺寸从约 20 到大约 60 纳米。
5. 根据权利要求 1 的纳米管，其中纳米管涂覆有类金金刚石碳。
- 10 6. 根据权利要求 1 的纳米管为多壁纳米管。
7. 根据权利要求 1 的纳米管为单壁纳米管。
8. 根据权利要求 1 的纳米管为双壁纳米管。
9. 一种在电子场致发射体中的场致发射阴极，包括基片、涂覆在基片上的纳米管以及纳米管上的基本均匀的金金刚石或类金金刚石碳涂 15 层，当阴极用于电子场致发射时，所述具有负电子亲合力的金金刚石或类金金刚石碳涂层的量可以充分地阻止碳从纳米管汽化。
10. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中还存在粘合剂并与所述纳米管混合。
11. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中涂覆在纳米管上的金 20 金刚石或类金金刚石碳涂层的厚度范围从约 10 纳米到约 100 纳米。
12. 根据权利要求 11 的场致发射阴极，其中涂覆在纳米管上的金金刚石或类金金刚石碳涂层的厚度范围从约 20 纳米到约 50 纳米。
13. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中纳米管涂覆有金金刚石。
14. 根据权利要求 13 的场致发射阴极，其中金金刚石的颗粒尺寸从 25 大约 20 到大约 60 纳米。
15. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中纳米管涂覆有类金金刚石碳。
16. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中纳米管为多壁。
17. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中纳米管为单壁。
- 30 18. 根据权利要求 9 的场致发射阴极，其中纳米管为双壁。
19. 具有权利要求 9-18 中任一个场致发射阴极的阴极射线管。
20. 一种增强电子场致发射体的电子场致发射的方法，电子场致

发射体具有涂覆基片的纳米管组成的阴极，所述方法包括用增强电子场致发射的有效数量的金刚石或类金刚石基本均匀地涂覆碳纳米管。

21. 根据权利要求 20 的方法，其中涂覆在纳米管上的金刚石或类金刚石碳涂层的厚度范围从约 10 纳米到约 100 纳米。

5 22. 根据权利要求 21 的方法，其中涂覆在纳米管上的金刚石或类金刚石碳涂层的厚度范围从约 20 纳米到约 50 纳米。

23. 根据权利要求 20 的方法，其中纳米管涂有金刚石。

24. 根据权利要求 23 的方法，其中金刚石的颗粒尺寸从大约 20 到大约 60 纳米。

10 25. 根据权利要求 24 的方法，其中涂层的厚度范围从约 10 纳米到约 100 纳米。

26. 根据权利要求 25 的方法，其中涂层的厚度范围从约 20 纳米到约 50 纳米。

27. 根据权利要求 20 的方法，其中纳米管为单壁。

15 28. 根据权利要求 20 的方法，其中纳米管为双壁。

29. 根据权利要求 20 的方法，其中纳米管为多壁。

30. 一种阻止碳从电子场致发射体汽化的方法，电子场致发射体包含阴极，其中阴极由碳纳米管组成，该方法包括用抑制碳汽化的有效量的金刚石或类金刚石碳涂覆纳米管。

20 31. 根据权利要求 30 的方法，其中涂覆在纳米管上的金刚石或类金刚石碳涂层的厚度范围从大约 10 纳米到大约 100 纳米。

32. 根据权利要求 31 的方法，其中涂覆在纳米管上的金刚石或类金刚石碳涂层的厚度范围从大约 20 纳米到大约 50 纳米。

33. 根据权利要求 30 的方法，其中纳米管涂覆有金刚石。

25 34. 根据权利要求 33 的方法，其中金刚石的颗粒尺寸从大约 20 到大约 60 纳米。

35. 根据权利要求 34 的方法，其中涂层的厚度范围从大约 10 纳米到大约 100 纳米。

30 36. 根据权利要求 35 的方法，其中涂层的厚度范围从大约 20 纳米到大约 50 纳米。

37. 根据权利要求 30 的方法，其中纳米管为单壁。

38. 根据权利要求 30 的方法，其中纳米管为双壁。

39. 根据权利要求 29 的方法，其中纳米管为多壁。

40. 如权利要求 1 限定的纳米管，其中金刚石或类金刚石碳基本上包括由 fullerene 产生的金刚石。

5 41. 如权利要求 1 限定的纳米管，其中金刚石或类金刚石碳基本上包括由 fullerene 的蒸气淀积产生的金刚石。

42. 如权利要求 9 限定的场致发射阴极，其中金刚石或类金刚石碳基本上包括由 fullerene 产生的金刚石。

43. 如权利要求 9 限定的场致发射阴极，其中金刚石或类金刚石碳由 fullerene 的蒸气淀积产生。

10 44. 权利要求 30 的方法，其中金刚石或类金刚石碳基本上包括由 fullerene 产生的金刚石。

45. 权利要求 30 的方法，其中金刚石或类金刚石碳由 fullerene 的蒸气淀积产生。

15 46. 一种形成场致发射阴极结构的方法，场致发射阴极包括具有纳米管场致发射阴极固定其上的基片，该方法包括用具有负电子亲合力的金刚石或类金刚石碳以有效阻止碳从所述纳米管的涂覆表面汽化的量涂覆所述纳米管的场致发射表面。

20 47. 权利要求 46 的方法，其中当位于电子场致发射体中时，所述金刚石或类金刚石碳涂层的量可以有效地阻止碳从所述纳米管的涂覆表面汽化。

48. 权利要求 47 的方法，其中电子场致发射体为阴极射线管。

25 49. 一种形成场致发射阴极结构的方法，场致发射阴极包括具有纳米管场致发射阴极固定其上的基片，其中在碳汽化工艺中形成纳米管的工艺期间，所述纳米管通过在基片上原位淀积纳米管固定在基片上，其中在纳米管淀积在基片上之前，在纳米管形成气氛中通过冷凝汽化的碳形成纳米管。

用于有效电子场致发射的金刚石/碳纳米管结构

发明领域

- 5 本发明涉及涂覆金刚石的纳米管和纳米管的类金刚石涂覆以及它们在电子场致发射体，例如平板显示器、CRT和多个CRT显示器等中的应用。

发明背景

- 10 场致发射电子源，通常称做场致发射材料或场致发射体，可以在多种电子应用中，例如真空电子器件、平板计算机、电视显示器、发射栅极放大器、调速管、真空微电子产品等。

- 与目前大多数平板电子显示器使用的液晶显示器(LCD)相比，场致发射显示器(FED)的前景非常好。与LCD相比，FED为三倍的亮度，厚度减半，具有几乎两倍的视角，四分之一的功耗以及大于两倍的热工作范围。场致发射体处于开发的初期，由此存在许多相关的问题。

现在一些场致发射体具有腐蚀的硅和硅微端头；然而这些需要昂贵和精细的制造技术。此外，由于正离子撞击磨损了发射表面，这种场致发射阴极具有寿命较短的缺点。

- 具有由金属或半导体制成的小型尖端头的现在的场致发射体具有实际应用需要的相当好的特性，但由于它们的较高逸出功，因此需要高工作电压以及高电极温度。这种工作条件增加了表面损伤和器件工作不稳定的危险。由此，改进场致发射体器件和在减少制造场致发射体复杂性的任何工艺无疑显然有用。为了克服以上提到的问题，重要研究工作是开发适合于能在较弱电场下进行高电流密度发射的冷阴极的材料和涂层。如下文将介绍的，本发明人发现了其解决方案。

- 了解了相关的物理学可以更好地理解本发明。通常的电子发射类似于自由原子的电离。在电离之前，原子中的电子能量低于真空中静止的电子能量。为了电离原子，必须将能量提供到原子中的电子。即，原子不能自发地发射电子，除非有大于或等于真空中静止电子的能量提供到电子。可以通过多种方式提供能量，例如通过加热或光照射。当足够的能量赋予原子时，那么就发生电离，原子释放一个或多个电子。

现已知几种类型的电子发射。一种类型是场致发射。场致发射是指由于电场而发射电子。

在场致发射（或冷发射）中，在强电场的作用之下，电子从物质（通常为金属或半导体）中释放出进入电介质（通常为真空）。电子
5 隧道贯穿电位势垒层。因此场致发射为量子力学现象。在 Christensen 的 U. S. 专利 No. 4, 663, 559 中有场致发射机理的更详细说明。

场致发射体的形状影响它的发射特性。由很尖的针状体或端头更容易得到场致发射，针状物或端头的端部通过加热整平为接近半球形。现有报道端头的半径小到 100 纳米。随着电场的施加，电力线放
10 射状地从端部发散开，并且发射的电子轨迹初始沿着这些电力线。然而，制造这种精细的端头通常需要大量的制造设备以将发射体精细地制作成圆锥形。此外，很难制成大面积的场致发射体，是由于锥体尺寸受光刻设备限制。也很难按平板显示型产品所要求的在大面积的物质上进行精细结构的光刻。由此，需要一种不受这些问题影响的场致
15 发射体的制造方法。

场致发射体的电子发射面或端头的电子亲和力（等于逸出功）也影响发射特性。由此电子亲和力对应于从表面吸取或发射电子需要的电压（或能量）。电子亲和力越低，产生特定量发射需要的电压越低。如果电子亲和力为负，那么表面会自发地发射电子直到由空间电荷终
20 止，尽管通过施加小的电压例如 5 伏可以克服空间电荷。与从钨获得场致发射通常需要 10, 000 到 20, 000 伏相比，对于广泛使用的场致发射体，这种小电压非常有利。有几种材料显示出负的电子亲和力，但几乎所有的这些材料都以碱金属为基础。碱金属对大气条件非常敏感，当暴露到空气或湿气时易于分解。此外，碱金属的熔点低，通常
25 低于 100℃，不适合某些应用。

由此，需要在场致发射体中使用其它材料或涂层。

现已提出的一个这种材料是碳纳米管。

目前可得到两种碳纳米管：多壁纳米管（MWNTS）和单壁纳米管（SWNTS）。MWNTS 由 2 到 30 个同心石墨状层组成，外径为 10 到 50
30 纳米，它们的长度大于 10 μm 。SWNTS 很薄：直径为 1.0 到 1.4 纳米，而它们的长度为 100 μm 。

碳纳米管非常引人注目，是作为阴极纳米管和其它类似器件的电

子发射体阴极的很有前景的材料。

例如，由隔离的多壁纳米管进行的场致发射首先由 Rinzler, AG 等人在 Science, 1995, 269, 1550-3 首先报道。随后，公开了许多与多壁纳米管的场致发射有关的实验结果，例如 Collins 等人 App. Phys. Letter, 1996, 96, 1969-70; Saito 等人 Nature, 1997, 389, 554-5; Bonard 等人 Ultramicroscopy, 1998, 73, 7-15, 以及与单壁纳米管有关的有，例如 Saito 等人 Jpn. J. Appl. Phys., 1997, 36, L1340-2; Bonard 等人 App. Phys. Lett. 1998, 73, 918-20。最近，纳米管已用做显示器器件中的冷电子源，Saito 等人 Jpn. J. Appl. Phys., 1998, 37, L346-8 中有介绍，它们已成功地制造了基于纳米管的阴极射线管 (CRT) 发光元件。

在这两种纳米管碳结构中也观察到了场致发射。L. A. Chemozatonskii 等人 Chem. Phys. Letters, 233 63 (1995) 和 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 359, 99 (1995) 已通过 10^{-5} - 10^6 托中电子汽化碳在各种基片上制造了纳米碳结构膜。这些膜由一个接一个排列的对准管形碳分子组成。形成两种类型的管形分子；A 管形分子，它的结构包括形成直径 10-30 纳米的灯丝束的单层石墨形小管，以及 B 管形分子，包括带劈锥曲面或穹形帽盖的直径 10-30 纳米的大多数多层石墨形细管。作者报道了相当大的场电子发射来自这些结构的表面并归因于纳米尺寸的端部处高浓度的场。B. H. Fishbine 等人 Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 359, 93 (1995) 讨论了与开发栅格 (即，碳纳米管) 冷场致发射体阵列阴极直接相关的实验和理论。

碳纳米管具有以下对场致发射体有利的特性：(1) 有利的电子结构，(2) 良好的平面电导率，(3) 尖端头，(4) 高化学稳定性，以及 (5) 高机械强度。

虽然本发明人已发现由纳米制成的阴极，例如多壁碳纳米管显示出良好的电子场致发射特性，本发明已注意到电子场致发射期间在器件壁上的阴极材料即，纳米管的碳的汽化轨迹，特别是在高真空中发射表面的局部过热时，通常存在于基于该效应如 CRT、平板显示器等的器件内。由此，本发明人寻找一种能防止碳阴极材料汽化并提高由碳纳米管制成的阴极的电子发射特性的方法。

本发明人觉得通过涂覆纳米管可以实现。涂覆的一种任务是降低

电子从阴极逃逸的有效逸出功并由此增加发射强度。为了实现该任务，涂覆材料应具有负或很小的正电子亲和力。由于有效逸出功与涂层的介电常数以及最小导电带和费米能级之间的差异成正比，因此通过修改涂层的表面形态或物理-化学特性可以将这两个参数减到最小。涂层也为尖发射体提供了钝化保护，遮蔽它防止离子轰击和保护它防止过热。由此硬度和良好的导热性为涂层材料的需要特性。此外，涂层材料也显著减少或防止了由纳米管组成的电子场致发射体的工作期间碳从纳米管汽化。

5 金刚石由于它的化学惰性和稳定性以及热和电子特性的良好结合显示为很有前途的材料。

然而，为了更全面地了解金刚石，还需要稍微离题。

实验显示金刚石的(111)面具有-0.7到-0.5电子伏的电子亲和力，表明它具有负的电子亲和力。可以断定金刚石具有良好的电子发射特性包括低电压工作，高电流密度，稳定的工作，低发射噪声以及抵抗发射表面沾污的高化学惰性。参见 Geis 等人 IEEE ELECTRON DEVICE Lett., 12, 465 (1991), Geis 等人 App. Phys. Lett., 67, 1328 (1995)。

有关金刚石的共同概念是制造很昂贵。然而，不总是这样。使用等离子体化学汽相淀积工艺显示为降低高质量金刚石薄膜制造成本的有前途的方式。应该注意，金刚石薄膜成本显著低于在珠宝中使用的高质量金刚石的成
20 本。此外，带金刚石薄膜作为震动锥形振膜的高保真度音频扬声器已能商业上买到。

有报道金刚石冷阴极已有使用。通过使用碳离子轰击到 p 型金刚石基片内制造台面腐蚀的二极管形成金刚石冷阴极。可以断定金刚石
25 可以掺杂 n 或 p 型。实际上有几种方法表明有希望制造 n 型金刚石，例如在生长期间用钠、氟或锂轰击电子发射膜。然而，在目前的实践中，非常难制造 n 型金刚石，n 型掺杂的尝试通常导致 p 型金刚石。此外，p 型掺杂不能充分利用负电子效应，纯或未掺杂的金刚石是绝缘的，通常可阻止发射。

30 最初假定金刚石的发射特性仅由它的负电子亲和力 (NEA) 引起，负电子亲和力允许电子离开金刚石表面同时没有 (或带少量的) 热激活 (真空电子能级低于金刚石的导带，它们之间不存在能量势垒，或

由于隧道贯穿效应可以忽略)。现已使用不同的淀积技术形成涂层,得到的结果表明除了它的负电子亲和力之外,如结构特点,微组分形态以及表面电阻率能显著地影响阴极的发射特性。参见,例如 Zhirnov 等人 J. Vac. Sci. Technol., A15, 1733 (1997) ; Zhou 等人 J. Electrochem. Soc., 144, L224 (1997) ; Pryor, App. Phys. Lett., 68, 1802 (1996) ; Li 等人 J. Phys. D.: App. Phys., 30, 2271 (1997) ; Klages, App. Phys., A 56, 513 (1993) ; Zhu 等人 J. Vac. Sci. Technol., B14, 2011 (1996) ; Meyers 等人 J. Vac. Sci. Technol., B14, 2024 (1996) ; 以及 Givargizov 等人 J. Vac. Sci. Technol., B14, 2030 (1996)。通过这种多样化的研究工作得到的结果使 WBG (宽带隙材料) 涂层的作用显示出来并且有助于建立一套对该领域中将来的研究和
5 发展方向以及最优化制造有效的电子源很有用的通用标准。

然而,目前,金刚石涂覆的阴极的运行不是如所预期的,并具有低发射效率。这可以用淀积的金刚石的结构影响来介绍:涂层通常由
15 具有 (100), (110) 以及 (111) 面作为露出表面的微米尺寸的微米尺寸晶体组成。电子没有从这些平坦的表面发射,而是从有小面的微晶的微端或边缘发射出,参见, Zhu 等人 J. App. Phys., 78, 2707 (1997)。由此,仅 1 到 10% 的金刚石表面用于电子发射并且发射点没有均匀地分布。

20 近来得到的结果显示金刚石涂覆冷阴极的效率问题很复杂,简单的微结构特点不能说明观察到的性能。应考虑各种因素,例如为电子发射建立有效的逸出功以及金刚石涂层的缺陷、杂质和形貌的影响。有迹象表明在金属(或半导体)和金刚石之间的界面发生的过程对发射的影响大于从金刚石表面电子“汽化”的过程。参见,例如 Zhirnov
25 等人 J. Vac. Sci. Technol., A15, 1733 (1997) ; Zhirnov 等人 Jour De Phys. IV. Colloque C5, 6, 107 (1996) 以及 Givargizov 等人 J. Vac. Sci. Technol., B14, 2030 (1996)。相信不同种类缺陷的存在伴随着喇曼光谱 (1332cm^{-1}) 中的典型金刚石峰值从 $\text{FWHM} < 5\text{cm}^{-1}$ 拓宽到 $\text{FWHM} \sim 11\text{cm}^{-1}$, 很接近类金刚石碳 (DLC) 结构的值。涂覆有球形和菜花形金
30 刚石的阴极具有比连续的高质量金刚石小得多的表面电阻,显示出例如较好的发射特性,参见, Li 等人 J. Phys. D.: App. Phys., 30, 2271 (1997)。此外,阴极特性的提高伴随着喇曼光谱中金

金刚石峰值的劣化并且同时出现石墨相(1568 cm^{-1})和非晶碳(1482 cm^{-1})特有的宽峰值。涂层的厚度也影响电子发射效率的事实(参见, Zhirnov 等人 J. Vac. Sci. Technol., A15, 1733 (1999))提示也应考虑穿过涂层的电子传输。

5 此外, 迄今为止没有人使用金刚石或类金刚石涂覆纳米管。用金刚石涂覆基片的技术中使用的典型方法利用了化学汽相淀积、溅射以及离子束淀积, 使用了原材料甲烷和氢, 产生的金刚石膜具有约 500 到 5000 埃范围的厚度, 对于涂覆场致电子发射器中使用的纳米管来说尺寸太大。

10 到目前为止, 还不清楚用尺寸减小十倍的金金刚石涂覆纳米管是否能成功地增强纳米管的电子场致发射特性。此外, 至今不知道金刚石涂层是否能防止电子场致发射期间阴极材料, 例如碳纳米管的汽化。

电子发射中涉及的机理包含电子从金属隧道贯穿进入涂层的导带内。在电场的影响下, 电子穿过导带传输到表面, 在那它们通过隧道
15 贯穿逃逸到真空内。通过一维富勒-诺德海姆方程计算发射电流。参见, 例如, Fowler 等人 Proc. Roy. Soc. London, A19, 173 (1928)。该方程适合并应用于各种发射表面。在大多数的研究情况中, 富勒-诺德海姆图为线形, 表明隧道步骤控制电子发射的整个过程。这种概貌经常用于解释场致电子发射, 但过程中涉及的每个部分的机理仍然不太
20 清楚, 几种模式已用于尝试说明实验数据, 参见, Zhirnov 等人 M. R. S. Bulletin 23 42 (1998)。

从以上可以看出, 显然完全需要一种带电子亲和力热动力学稳定的材料, 用做纳米管组成的阴极上的涂层。本发明人发现用金刚石或类金刚石涂覆场致发射体的纳米管颗粒解决了以上介绍的问题。具体
25 地, 他们发现涂在纳米管上的金刚石或类金刚石不仅增强了它的电子发射特性, 而且阻止和/或防止了具有纳米管组成阴极的电子场致发射体的工作期间碳从碳纳米管汽化。

发明概述

因此, 本发明涉及增强电子场致发射体的电子场致发射的方法,
30 在电子场致发射体中, 阴极包括碳纳米管, 纳米管包括用能增强电子场致发射的有效量的金刚石或类金刚石涂覆纳米管。在另一实施例中, 本发明涉及阻止在电子场致发射期间碳从碳纳米管组成的阴极汽

化的方法，该方法包括用能抑制碳汽化的有效量的金刚石或类金刚石涂覆所述纳米管。本发明还涉及用金刚石或类金刚石涂覆的碳纳米管。此外，本发明涉及包括纳米管的电子场致发射体阴极，纳米管用能抑制碳汽化的有效量的金刚石或类金刚石涂覆。最后，在另一实施例中，本发明涉及包括由碳纳米管组成的阴极的场致发射体，该碳纳米管用能抑制碳汽化的有效量的金刚石或类金刚石涂覆。

附图简介

图 1 示出了例 1 中制备的金刚石涂覆的碳纳米管阴极的电子场致发射；

图 2 示出了例 2 中制备的碳纳米管，淀积了类金刚石涂层于其上之后改进了碳纳米管的电子场致发射；

图 3 示出了未涂覆和 DLC 涂覆的碳纳米管阴极的电子场致发射的富勒-诺德海姆图；

图 4 示出了对于不同的发射启动发射电流，金刚石涂覆的纳米管的电子场致发射；

图 5 示出了对于由多壁 (MWNT) 和单壁 (SWNT) 纳米管制备的膜的发射电流 (μA) 与宏观电场 ($\text{V}/\mu\text{M}$) 的关系；

图 6 示出了对于单壁碳纳米管和多壁碳纳米管膜发射电流 (μA) 与时间的函数关系；

图 7 为根据本发明由电子发射阴极组成的 CRT 发光元件剖面的示意性表示，该阴极由涂覆有金刚石或类金刚石碳的纳米管组成；以及

图 8 为装置的示意性表示，其中复合棒的电子电弧放电汽化用于形成富 DWNT 的产品；

发明的详细说明

如上所述，本发明的一个方面涉及用金刚石或类金刚石涂覆的纳米管。也涉及包括基片的电子场致发射阴极，涂覆基片的纳米管，以及基本上均匀的纳米管涂层，其中涂层包括金刚石或类金刚石。本发明的另一方面涉及阻止或防止电子场器件中的碳汽化，该电子场器件的阴极包括基片和涂覆基片的纳米管，该方法包括用涂覆材料基本上均匀地涂覆纳米管，实施例涂覆材料包括金刚石或类金刚石碳。

这里结合公开的实施例使用的术语“基片”是指为电子发射体提供机械支撑的结构。基片可以为单晶、多晶、玻璃质或非晶材料，它

的表面为淀积或生长纳米管的表面。它可以包括金属膜。金属膜包括至少一种过渡金属或它的化合物或其合金。过渡金属可以选自 Fe、Co、Ni、Cr、Mn、Mo、W、Re、Ru、Os、Rh、Ir、Pd、Pt、Zn 和 Cu 组成的组，优选由 Fe、Co、Ni 及它们的混合物或合金组成的小组。此外，基片可以包括在其上淀积单层膜、多层膜的机械支撑结构，或淀积具有图形或构造的结构。它的部分淀积结构形成生长表面。在本实施例中，基片可以包括选自陶瓷、金属、玻璃、半导体、合金、导电金属、介电质或它的混合物组成的组中的至少一种材料。基片可以是平坦、弯曲或适合于场致发射器件的任何形状。例如，基片可以是棒形，发射体附加在其外表面上。

基片包括形成电子结构的一层或多层。具体地，可以构成结构使发射结构阵列的每个发射结构分开并且可单独地电寻址。基片也含有均匀或不均匀的图形。图形包括形成并通向发射结构的触点。即，基片可以包括基片上的多个电流路径，每个都电耦合到一个或多个相应的电子发射结构。

基片不能由与纳米管反应的材料组成，或者如果纳米管原位地形成，不能由与它们的制备工艺中使用的反应物反应或与工艺期间形成的中间产物反应的任何材料组成。此外，基片不能是会影响形成金刚石或类金刚石涂层的材料。

如果支撑基片也作为阴极互连层，那么支撑基片基本上由导电材料制成，例如 Mo、Ta、W、Cr、Ni、Cu、碳或半导体例如掺杂杂质的 Si。当单独形成阴极互连层时，支撑基片基本上由绝缘材料制成，例如玻璃、石英、或合成树脂、或半导体材料例如 Si。

这里使用的术语纳米管，是指具有约 1-200 纳米的窄尺寸（直径）和长尺寸长度的空心物品，其中长尺寸与窄尺寸的比值，即高宽比至少为 5。通常，高宽比在 10 和 2000 之间。基于碳的纳米管为至少部分为碳原子组成的空心结构。碳纳米管由管状结构的石墨单片组成。它们掺有其它的元素，例如金属、B、N 等。通常，基于碳的纳米管由 95% 到 100% 的碳组成。基于碳的纳米管可以是多壁纳米管（MWNT）或单壁纳米管（SWNT）或者双壁纳米管（DWNT），下文将介绍。MWNT 例如包括几个纳米管，每个具有不同的直径。由此，最小的直径管由大直径管密封，进而由另一大直径的纳米管密封。另一方面，SWNT 包括仅一

个纳米管。DWNT 包括两个纳米管，其中直径最小的管被较大的管密封。MWNT 通常制成单个 MWNT 或 MWNT 束。另一方面，SWNT 通常制成多相 SWNT，其中绳子的每股为 SWNT。单壁纳米管直径为 1-2 纳米，而多壁纳米管直径通常为 2-30 纳米。这里使用的术语“纳米管”也包括多壁

5 纳米管，其中纳米管都在一个方向中对准，即它们与基片表面垂直设置。

在本发明中使用的碳纳米管可以商业上买到或者通过本领域中公知的技术制备。例如，可以使用电弧放电制备，这在 Zettl 的 U.S. 专利 No 6,057,637 或 Nakamoto 等人的 6,097,138，以及 S. Iijima, Nature, 354, 56, (1991)，或 Colbert 等人 Science,

10 266, 1218 (1994) 的文章中进行了介绍，其内容在这里作为参考引入。例如，可以用碳棒或颗粒状碳作为电极的电弧放电法，或优选在含由如氩气或氦气的惰性气体气氛的反应室中对石墨表面照射紫外线激光的激光刻蚀法制成纳米管。碳汽化并形成碳黑。纳米管包含在碳黑中，其中的大多数淀积在阴极上。通过粉碎阴极上的淀积物，然后使

15 用如乙醇等的有机溶剂提炼粉碎的物质，可以得到碳纳米管。

此外，可以通过碳氢化合物的催化高温分解制备纳米管，这介绍在 Endo 等人 J. Phys. Chem. Solids, 54, 1841 (1993)，或 Terroner 等人 Nature, 388, 52 (1997) 或 Kyotani 等人 Chem. Mater., 8, 2190 (1996)，其内容在这里作为参考引入。

20 制备纳米管特别是单壁纳米管的其它方法，介绍在 Bethune 等人的 U.S. 专利 No. 5,424,054 中（其中碳源，例如石墨汽化在惰性气氛中并且用钴与碳蒸气接触）中；Iijima 等人的文章, Nature, 363, 603-605, (1993)，Bethune 等人 Nature, 363, 605-607, (1997)，Journet 等人 App. Phys., A67 (1998)，（公开了同时汽化石墨和金属催化剂的电弧放电工艺）；Journet 等人 Nature, 388, 756-758, (1997)，（其中使用 4.25at% 的 Ni 和 1at% 的 Y 的混合物作为催化剂汽化碳，提供了平均约 10-20% 的产量，小部分碳黑 (the collaret) 含有大量的 SWNT，达到 70%）；Liu 等人 Carbon, 37, 1865-68 (1999)（其中使用硫促进的 Fe/Co/Ni 催化剂，并且使用石墨和金属粉末填充的宽浅沟槽中的含氢气体介质作

25 为阳极，对于阴极，为相对于阳极的工作表面倾斜的铅笔形尖阴极）；P. Nikolaev 等人 Chem. Phys. Letters, 243 49 (1995)（使用过渡金属/石墨组合物片的脉冲激光汽化 (PLV)）；A Thess

30

等人 Science, 273, 483 (1996) 和 M. Yudasaka 等人 Chem. Phys. Letters, 278, 102 (1997) (其中使用双激光脉冲或者其中沿圆柱轴靶被分别分为石墨和金属两半; Rinzler 等人 App. Phys., A67 (29) (1998) (介绍了含碳和金属的片的脉冲激光汽化, 片中存在的金属为 6-10wt%, 通过激光束汽化片, 保持在 1200℃, 使用 500Torr 的 Ar 作为携带气体); K. Hernadi 等人 Carbon 34, 1249-1257 (1996) (介绍了使用用于 SWNT 的含碳气体的催化化学汽相淀积 (CVD) 与 1200℃ 的一氧化碳以及支撑在氧化铝上的钼或 Ni/Co 颗粒歧化合成作为催化剂。所有以上提到的公开物的内容在这里作为参考引入。

如上所述, 纳米管包括纳米管在相同的方向中对准的纳米管, 即完全对准的碳纳米管的大阵列, 垂直于基片表面。可以通过本领域中公知的技术制备它们, 例如介绍在 Ren 等人 Science, 1998 282, 1105 和 Andrews 等人 Chem. Phys. Letters, 1999 303, 467 中, 其内容在这里作为参考引入。它们介绍了两种不同的技术。前一文章中介绍的技术使用了等离子体增强的热灯丝化学汽相淀积由乙炔/氨气混合物淀积到涂覆镍的基片, 并在大至几个平方厘米的表面上产生具有 20-400 纳米可控直径和长度从 0.1 到 50 μ m 的碳纳米管。重要的是, 使用低至 650℃ 的基片温度, 允许使用工业玻璃淀积管。此外, 可以使用支撑的钨金属作为纳米管生长的催化剂, 介绍在 Tsai App. Phys. Lett, 1999, 74, 1462 中, 其内容在这里作为参考引入。

其它的技术介绍在 Chem. Phys. Lett, 1999 303, 467 中, 不需要使用具有预制的金属催化剂层的表面, 由此更通用。它使用石英管反应器中约 675℃ 的热分解挥发性的二茂铁-二甲苯混合物, 在干净的石英表面上产生大阵列排列的结构相当好的 MWNT。

双壁碳纳米管 (DWNT) 也认为包含在纳米管的定义中。这介绍在 USSN 09/680, 291 中, 题目为 "Double-Walled Carbon Nanotubes are Methods for Production and Application", 该申请由本发明的相同受让人拥有, 其内容在这里作为参考引入。

它们通过包括提供碳源和催化剂的方法制备, 催化剂基本上由元素周期表的铁族的过渡金属和具有 DWNT 形成气氛的反应区中的硫组成, 形成气氛基本上由含氢气体组成, 并在电弧放电中在反应区中对

碳和催化剂加热。

更具体地，通过电弧放电技术产生 DWNT，利用了金属-石墨电极的汽化。阳极为石墨棒（通常直径约 8mm），钻出的沟槽（直径 3.2mm，长度 200mm），由催化剂填充。阴极为直径为 10mm 的石墨棒，长度为 15mm。以下面的方式制备催化剂：在研钵中研磨 Fe、Co 和 Ni 粉末金属的混合物和 S 元素并在 750℃ 加热 1 小时。然后在球磨机中将聚集物研磨成微粒尺寸，接着用碳粉精细混合。在石墨阳极中钻出的 3.2mm 的沟槽被该混合物紧密填充。

在含有 Ar 和 H₂ 混合物气氛的反应室（图 8）中进行电弧合成。弧隙上的压降为 23-26V，间隙宽度保持不变，等于 1.5-2mm。电弧汽化工艺的持续时间为约 2 小时。得到两种类型的碳材料：（1）反应壁上的织物形淀积物，以及（2）剩余产物，弹性地淀积在电极和阴极上，淀积为含有最大浓度的 DWNT 的弹性纤维材料。然而，现已发现在本工艺中，很多 DWNT 纤维材料也靠近电弧形成，电弧处的温度最理想，工艺开始并趋于致密地环绕在电弧空间周围，由此消除了该区域中稳定的电弧和制造管需要的正常气体循环。此外，纤维材料经受拉伸和过热以及照明，导致纳米管结块并损坏。为避免这些不希望的现象，从反应区除去纤维材料，例如通过机械方式，例如钨刮刀，由于合成期间阴极旋转，连续地除去就形成在阴极淀积物表面上的纤维材料。（图 8，“小刀” 113）

加热使碳汽化，产生含有蒸气的碳，DWNT 气氛骤灭使蒸气凝结，导致在加热反应区之外形成 DWNT 产物，在此回收。优选 DWNT 气氛除了氢气之外还含有惰性气体，优选氩气。DWNT 形成气氛优选保持在 10Torr 到 3 个大气压范围内的压力。催化剂优选基本由铁、钴和镍粉的混合物组成，优选预加热使硫与混合物的金属颗粒反应。优选在反应室中的电弧放电系统中加热反应区，其中保持 DWNT 气氛。电弧放电系统优选利用碳电极，消耗一个或两个电极以提供一些或全部要汽化的碳。根据电弧放电系统使用直流或交流电流，汽化一个或两个碳电极以提供碳作为 DWNT 产品源。

优选，催化剂混合物放置在位于电极的电弧端的消耗电极（DC 系统）中的中心孔中。碳颗粒有利地与催化剂颗粒混合以进一步提供反应区用于汽化的碳源。

DWNT 气氛的氢优选由碳氢化合物气体例如甲烷、乙烷和乙炔中的氢组成。

如此形成的 DWNT 为分立小管束，在周边清楚可见。束中这些小管的观察到的长度大于 $1\mu\text{m}$ 。HRTEM 显微照片显示大多数的小管由两个同心
5 心的近圆柱形字母层组成，即双壁纳米管 (DWNT)。通常，DWNT 的外径在 3.4nm 到 5.5nm 的范围内，同时内管的外径在 2.7 到 4.7nm 之间改变。

在本发明中，优选纳米管为多壁，并且纳米管是直的，直径在 7 和 12nm 之间。壁由 $5-50$ 层的同心字母 (grapheme) 层制成。优选
10 的 MWNT 长度在 0.5 到 $10\mu\text{m}$ 之间，它们具有帽盖端。

在优选实施例中，通过电弧放电制备纳米管。具体地，阳极由石墨 (碳源) 组成，阴极电极 (收集部件) 放置在真空处理室中。然后真空处理室抽真空，如 He 或 Ar 的惰性气体引入到真空处理室内形成惰性气体气氛。惰性气体存在于形成纳米管并骤灭汽化的碳的有效的
15 压力下。优选惰性气体的压力在约 20Torr 到约 1atmTorr 的范围内，优选接近真空处理室内的气氛压力。随后，有效电压，例如 10V 到 20V 的 DC 电压施加在阳极和阴极电极之间产生电弧放电，由此电流约 100A 。由气体骤冷汽化的碳，并淀积在反应器的壁上，作为阴极。随后，从阴极和室的壁上除去纳米管，然后通过本领域中公知的技术隔
20 离。例如，阴极电极浸泡到乙醇内，施加超声波将碳纳米管与阴极电极分离，并将碳纳米管分散在乙醇内。然后通过陶瓷过滤器或滤纸从乙醇除去碳纳米管并干燥。一旦分离，通过本领域中普通技术人员公知的技术可选地提纯碳纳米管。

此外，代替 DC 电压，AC 电压也可以施加在所述对石墨电极之间。
25 随后，通过本领域中普通技术人员公知的方法将碳纳米管施加到支撑基片，例如通过涂覆、接触粘合或埋置，由此形成碳纳米管层。

此外，如果不与下文将介绍的粘合剂结合，那么纳米管可以原位制备并施加到基片，不必隔离纳米管。例如，石墨阳极放置在真空处理室中。支撑基片直接设置在真空处理室中。然后真空处理室抽真空，
30 如 He 或 Ar 的惰性气体引入到真空处理室内设置 20Torr 到约 1 大气压的惰性气体气氛，几乎接近真空处理室内的气氛压力。

随后，给石墨棒通电并用阻性自加热来加热石墨棒。以此方式，

石墨棒中的碳升华并淀积在支撑基片上形成碳纳米管层。

如果纳米管可商业上产生或制备并隔离，那么可以用本领域中普通技术人员公知的粘合剂结合纳米管，粘合剂为例如环氧树脂，例如导电环氧树脂，（银环氧树脂），或不导电的环氧树脂（例如 Torr Seal®）；聚四氟乙烯；氰丙烯酸酯；Crazy Glue®；聚乙烯；陶瓷；软金属；聚偏二氟乙烯，或能固定纳米管的其它材料。纳米管悬浮在粘合剂中形成粘合剂纳米管矩阵。这里所使用的粘合剂是指合适机械特性的粘接化合物，能保持化合物材料结构中适当构形的碳纳米管。可选地，溶剂，优选挥发性溶剂或疏质子溶剂，例如 N,N-二甲基甲酰胺可以添加到混合物。施加到基片上之后，干燥基片。

接着用金刚石或类金刚石物质涂覆纳米管。如果用金刚石涂覆，因为由此形成的金刚石颗粒对于小纳米管太大了，所以常规的金刚石涂覆技术不能令人满意。本发明人发现从 fullerene 生长的金刚石的尺寸合适，并且纳米管采用现有技术中介绍的技术涂覆金刚石，例如等离子体辅助的化学气相淀积（PACVD），采用各种现有技术中已知的淀积技术，例如微波等离子体辅助的 CVD、射频等离子体辅助的 CVD、感应耦合的等离子体辅助的 CVD 等。fullerene 转变为金刚石的例子在 Gruen 等人的美国专利 No. 5, 620, 512 和 5, 462, 776 中进行了说明，两者的内容在这里引入作为参考。

金刚石的形成包括形成 fullerene 蒸汽，提供不含氢的惰性气体流并使该气体与 fullerene 蒸汽结合，结合的 fullerene 蒸汽与惰性气体载体流进入反应室，在反应室中形成等离子体并使在等离子体中的 fullerene 的碎片形成金刚石膜，然后采用后面说明的技术，例如采用微波等离子体淀积，将碎片状的材料淀积到纳米管上。

更具体地，含有碳黑的 fullerene 或者采用现有技术中已知的技术，例如，通过与甲醇接触以去除碳氢化合物的处理来净化，或者不净化就使用。处理过或没处理过的 fullerene 通过常规的和/或热处理完全脱气，然后放到连接到等离子体淀积室的升华室中，升华的体积与等离子体淀积室的体积相联系。通过将升华室加热到足够使 fullerene 升华的温度，将含有 fullerene 的蒸汽引入到等离子体淀积室。优选的温度范围从大约 350℃ 到大约 800℃。惰性气体载体气体（例如，氩）引入到升华器中以将含有升华的 fullerene 的蒸汽运送

到淀积室中。在饱和条件下，引入到等离子体淀积室的含在氩气中的原子碳为大约 0.14% mol% (基于纯 C_{60} 的蒸汽压力)。纳米管覆盖的基片在淀积室的底部，并在那里积累淀积的碳。在含有惰性气体和 fullerene 的室中，例如，通过采用微波发生器在室中产生微波来制备受激等离子体，使 fullerene 的碎片随后冲击纳米管涂覆的基片。

虽然金刚石可以取多个取向，但金刚石的最佳取向为 (111)。取向 (111) 提供最尖的垂直结构。取向 (111) 也在垂直方向生长最快，并且 (111) 表面具有负电子亲合力。尽管如此，只要金刚石膜保持负电子亲合力，也可采用金刚石的其它取向。

除金刚石之外，纳米管也可以涂覆类金刚石物质。

术语“类金刚石碳” (DLC) 是技术术语，在本申请中这样使用在本领域中的普通技术人员是可以理解的。它的意思是处理过的碳适当的短程有序，即， sp^2 和 sp^3 键合的适当的结合也可以提供具有高电流密度的场致发射材料。短程有序通常的意思是原子的有序排列在任何方向上小于 10 纳米。

类金刚石碳为以非晶形式的具有 sp^2 和 sp^3 杂交键合的含碳结构。DLC 由碳原子的非晶矩阵或碳和氢原子以类似于金刚石中的碳的四面体结构连接的混合物组成。

类金刚石碳是用于说明几乎是亚稳的非晶材料的硬碳膜的术语，但可以包括微晶相。类金刚石碳的例子包括非晶金刚石 (a-D)、非晶碳 (a-C)、四面体非晶碳 (ta-C) 和类金刚石碳氢化合物等。ta-C 是最优选的类金刚石碳。

可以通过多种方法制备 DLC 膜，其中的一些方法在美国专利 Nos. 5, 470, 661 和 6, 165, 676 中进行了说明，两者的内容在这里引入作为参考。通过例如 r. f. 或 d. c. 等离子体辅助的化学气相淀积 (CVD)、溅射、真空电弧和离子束淀积从各种固体或气体源材料制备 DLC 涂层。此外，可以通过 PACVD 或 fullerene 阴极电弧等离子体淀积形成 DLC 涂层。DLC 膜的特征在于超高硬度 (测得的范围在 $2000-5000 \text{ kg/mm}^2$)、通常比较低的摩擦系数和通常非常高的内部应力。采用离子体辅助的 CVD (PACVD) 淀积的膜通常引入多达 60% 的氢，而通过溅射或真空电弧淀积的膜可能只含有少量的氢甚至不含氢。

用于涂覆纳米管的类金刚石碳也必须具有负电子亲合力。

类金刚石碳或金刚石涂层非常薄。对于电子场致发射体，涂层的数量足以防止碳从纳米管汽化。纳米管的涂层的优选厚度为大约10到大约100纳米，更优选的，从大约20到大约50纳米。此外，虽然更重要的是涂覆金刚石或类金刚石涂层的纳米管的尖端，但是优选纳米管涂覆基本均匀的。此外，如果用金刚石涂覆纳米管，金刚石的颗粒尺寸最好在从20-60纳米的范围内。

支撑在基片上的金刚石或金刚石涂覆的纳米管作为场致发射器件的电子发射阴极。可通过本领域中的普通技术人员已知的常规技术制备场致发射器件，其中阴极包括涂覆金刚石或类金刚石碳的纳米管。下文的范例提供了一些例子。

本发明人发现阴极包括涂覆金刚石或类金刚石碳的纳米管相对于含有未涂覆纳米管的阴极已显著增强该电子发射。已进行的电子场致发射测试显示在碳纳米管上具有金刚石或类金刚石碳涂层能使电子发射特性提高40%或更多。相信发射表面上的金刚石或类金刚石碳显著降低了逸出功的值，从而导致更高的发射效率。

本发明人还注意到本发明的另一个优点。在具有包括纳米管的阴极的电子场致发射体工作期间，他们注意到在器件壁上的阴极的碳的痕迹，特别是在根据该效应在器件中经常存在的高真空的发射表面局部过热的情况下，例如，CRT、平板显示器。但是，当场致发射体器件根据本发明涂覆金刚石或类金刚石碳时，在壁上没有发现碳材料汽化的痕迹。由此，发明人发现在电子场致发射期间，金刚石或DLC涂层能防止或显著降低碳从碳纳米管汽化，特别是在根据该效应在器件中经常发生的发射表面局部过热的情况下。

下面的非限定性例子进一步说明了本发明。

例 1

制备金刚石涂层或涂覆碳的纳米管阴极

(a) 阴极的基底是Mo箔，0.02-0.04 mm厚，切割成薄片状（直径6.5mm）。使薄片的一面变粗糙并涂覆有基核碳纳米管的液体悬浮液。除了Mo箔，阴极由相同厚度的Cu箔制成。采用Cu箔代替Mo箔未发现产生任何可见的或可测量的差别。在悬浮液中加入少量常规的、导电的粘合剂可以提供好的附着力和电接触。用喷枪形成光滑的厚度一致的涂层。在室温下干燥之后，在T=150℃的真空条件下对薄片

热处理 15 分钟。该过程重复 2 到 5 次，直到获得希望的涂层厚度。然后，用 50 到 90MPa 的压力对生产出的一半的样品进行冷压。在悬浮液含有 70 - 95% 的 MWNT 和 5 - 30% 的粘合剂、聚偏二氟乙烯并采用二甲基甲酰胺作为溶剂时可得到最佳结果。

- 5 形成基片的另一个方法是在金属薄片上涂覆胶体银薄涂层，并在空气中短时间干燥后在其上喷洒碳纳米管。室温下干燥后，样品在真空下热处理。在这种情况下，因为没使用粘合剂，所以与纳米管悬浮液的液体成分的特性无关。这一组基片不用加压。

两种工艺生产的基片具有好的附着力和好的导电性。

- 10 (b) 如上文所述制备的阴极上涂覆金刚石薄膜。在常规的钟罩型反应器中采用如产生的 fullerene 碳黑作为金刚石前体，通过微波 PACVD 进行金刚石薄膜的淀积。典型的等离子体参数包括在 1 和 10kPa 之间的总压力，等离子体功率在 100 到 800W 之间，基片温度大约 1200K。氦气用作等离子体载体气体。所得到的涂层具有纳米晶体金刚石
- 15 石的结构。

从没有最终金刚石涂层的碳纳米管阴极发射的一般的临界电场的数量级为 $2.5\text{V}/\mu\text{m}$ 。在涂覆金刚石涂层之后，临界电压下降为 $1.8\text{-}1.9\text{V}/\mu\text{m}$ (图 1)。

例 2

- 20 涂覆 DLC 的碳纳米管阴极的电子场致发射

用于例 1 相同的方法制备阴极。通过采用过滤的阴极电弧技术形成 DLC 涂层。在脉冲期间进行淀积，脉冲持续时间为 $5\mu\text{s}$ /脉冲，1 脉冲/秒。基片施加频率为 125kHz 的 -2kV 的脉冲偏置。所得到的 DLC 涂层具有描述为四面键合的非晶碳 (ta-C) 的结构。

- 25 涂层的厚度小于 50 纳米。

对电子场致发射所进行的测量显示涂覆 DLC 的阴极的发射特性的提高。具有 DLC、 ta-C 涂层的样品显示的临界电场为 $1.3\text{V}/\mu\text{m}$ (图 2)。

- 图 1 和 2 的 I-V 图的重要特征为陡峭的倾斜曲线，显示出由于金刚石或 DLC 涂层的出现，不仅临界电场降低，而且加在阴极上的电压的较小的增加会得到更大的发射电流。
- 30

例 3

场致发射机理和富勒-诺德海姆图

富勒-诺德海姆图（图 3）的线性部分的存在表示在从例 1 和 2 中制备的金刚石和 DLC 涂覆的阴极的电子场致发射的控制因素是隧道效应，而不是热激发。电子场致发射的改进由用于通过阴极材料的表面的“电子汽化”的更低的逸出功引发。

例 4

涂覆金刚石的碳纳米管的电子场致发射的稳定性

如例 1 和 2 所述制备用于研究场致发射稳定性的阴极样品。

通过在发射电流在 $10\mu\text{A}$ 数量级的条件下，在 1000 小时数量级的时间段，连续测量来研究发射的稳定性。所得到的结果，显示电子场致发射参数没有改变，并且在这段时间中所记录的发射特性没有明显的劣化。

在图 4 中示出了对于不同的电流值点场致发射稳定性的测量结果。

比较例 1

未涂覆 SWNT 和未涂覆 MWNT 的电子场致发射

如例 1 (a) 所述制备用于研究单壁 (SWNT) 和多壁 (MWNT) 碳纳米管的电子场致发射的样品。在图 5 中示出了发射电流作为所加电场的函数的测量结果。统计结果的分析，显示如果 SWNT 用来制造阴极，可以得到更大的发射电流。

图 6 中示出了发射稳定性。研究膜的长期稳定性，并且 SWNT 膜发射的衰减归结为易发射点的连续汽化。

如图 6 所示，不象涂覆的纳米管，MWNT 的场致发射的强度变化显著。与图 4 的结果比较表明，在场致发射中涂覆的样品显示出更小的波动。

例 6

如下构成在图 7 中示出的根据本发明的包含在 CRT 照明元件中的具有涂覆金刚石或类金刚石碳的纳米管的冷场电子发射。根据例 1 的方法生产的并涂覆金刚石或类金刚石碳的纳米管样品，通过采用导电银膏直接粘合到不锈钢板 (CRT 的阴极 200 和涂覆的碳纳米管 110) 上，并在空气中在 $450\text{ }^\circ\text{C}$ 下烘焙以固化银膏。阴极上覆盖控制栅电极 (202)。阴极 (200) 和控制栅 (202) 用陶瓷隔离物 (201) 分开固

定的距离。涂覆的纳米管的尖端和栅之间的距离为 0.2mm。

5 作为阳极的荧光屏（204）印刷在前玻璃板的内表面并用铝膜（203）支撑，厚度为 100-150 纳米，以增加导电性。所述 CRT 的结构密封在真空管中（未在图 19 中示出），并具有透明玻璃壁，以使光能从荧光屏发射出去。密封真空管之后，灌入吸气材料以在真空管中获得数量级为 5×10^{-08} Torr 的高真空。

包括纳米管阴极、阳极和控制栅的该 CRT 的结构以本领域中公知的常规方式连接在适当的电路中。

10 CRT 的涂覆的纳米管阴极接地（0V），控制栅偏置到正电压（在 0.2-2.0kV 的范围内）以从阴极中拉出电子。

上面给出的优选实施例和例子是为了说明本发明的实质和精神。这些实施例和例子对于本领域的技术人员将变得显而易见。其它的实施例和例子也在本发明的预期中。

因此，本发明仅由后附的权利要求限定。

15

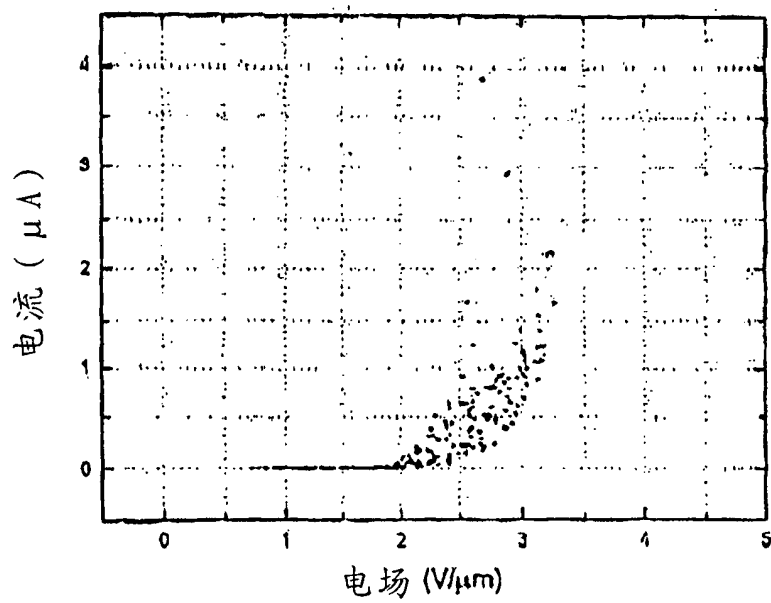


图 1

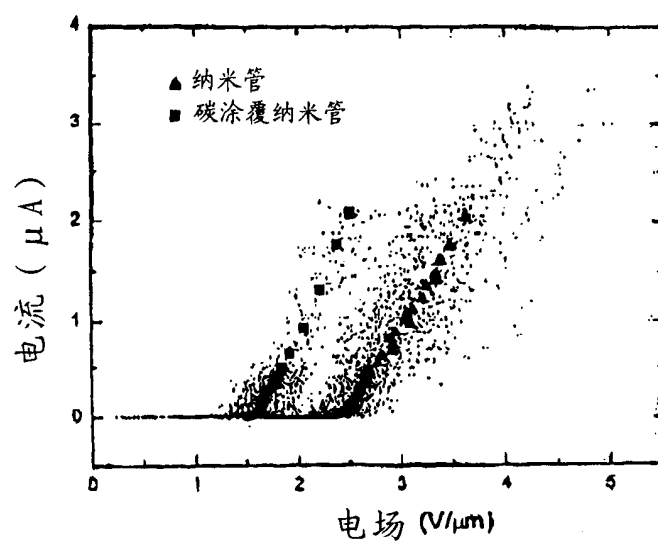


图 2

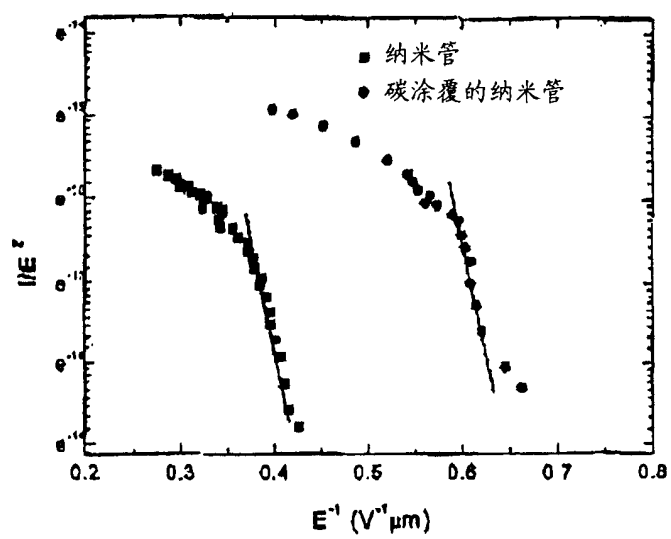


图 3

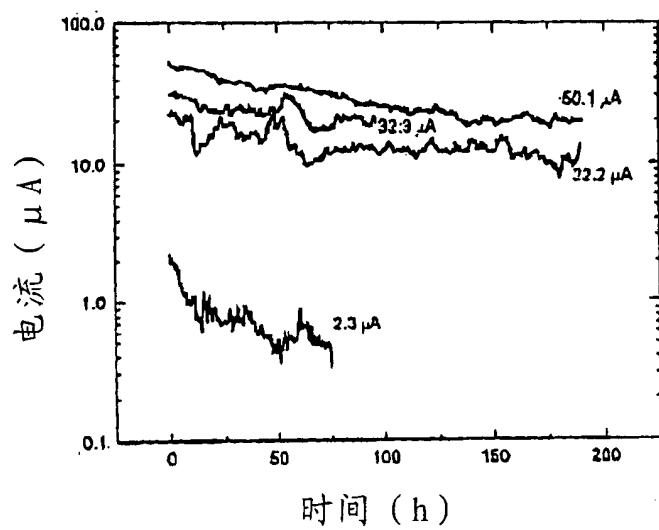


图 4

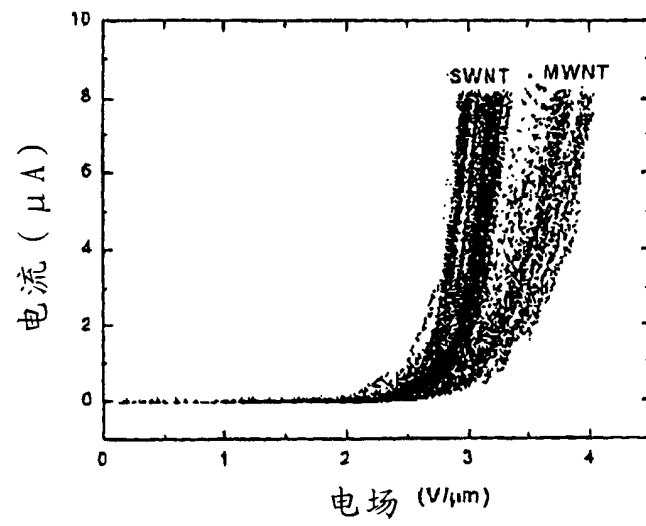


图 5

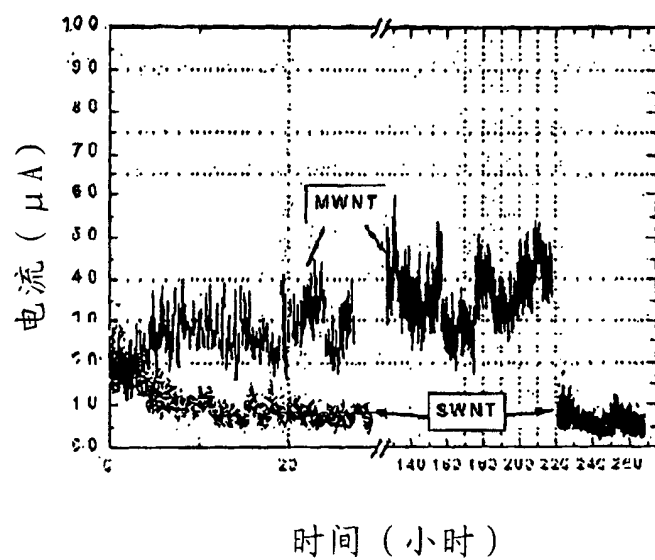


图 6

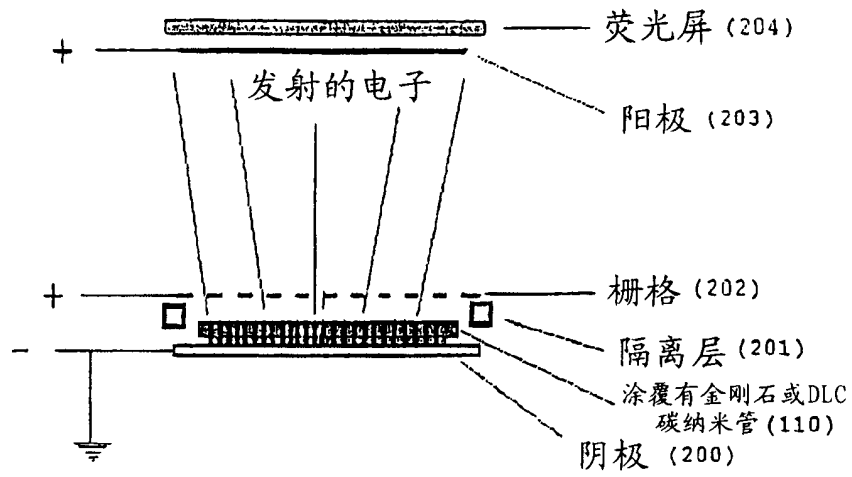


图 7

