

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3595233号
(P3595233)

(45) 発行日 平成16年12月2日(2004.12.2)

(24) 登録日 平成16年9月10日(2004.9.10)

(51) Int. Cl.⁷

F I

HO 1 J	1/304	HO 1 J	1/30	F
CO 1 B	31/02	CO 1 B	31/02	1 O 1 F
HO 1 J	9/02	HO 1 J	9/02	B
HO 1 J	29/04	HO 1 J	29/04	
HO 1 J	31/12	HO 1 J	31/12	C

請求項の数 4 (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2000-37672 (P2000-37672)
 (22) 出願日 平成12年2月16日(2000.2.16)
 (65) 公開番号 特開2001-229806 (P2001-229806A)
 (43) 公開日 平成13年8月24日(2001.8.24)
 審査請求日 平成15年8月29日(2003.8.29)

(73) 特許権者 000004293
 株式会社ノリタケカンパニーリミテド
 愛知県名古屋市中区則武新町3丁目1番3
 6号

(73) 特許権者 000231464
 株式会社アルバック
 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500番地

(74) 代理人 100064621
 弁理士 山川 政樹

(72) 発明者 上村 佐四郎
 三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊
 勢電子工業株式会社内

(72) 発明者 長廻 武志
 三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊
 勢電子工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出源及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とする材料で構成され、多数の貫通孔を有する基板と、
 前記基板の表面及び貫通孔壁に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜とを備え、
前記基板は鉄又は鉄を含む合金で構成されており、前記ナノチューブ状繊維は炭素で構成され、カールした状態で前記基板の表面及び貫通孔壁を覆っている
ことを特徴とする電子放出源。

【請求項2】

前記基板は、格子状に形成されている
 ことを特徴とする請求項1記載の電子放出源。

【請求項3】

鉄又は鉄を含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる材料ガス雰囲気中で加熱して所定の温度に保持させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を前記基板の表面及び貫通孔壁からカールした状態に成長させて前記基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成する
ことを特徴とする電子放出源の製造方法。

【請求項4】

鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定

の濃度で含まれる所定圧力の材料ガス雰囲気中に配置し、

平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて前記材料ガスをプラズマ化させ、

炭素からなるナノチューブ状繊維を前記基板の表面及び貫通孔壁の局所平面から垂直に成長させて前記基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成し、

前記基板を所定圧力の水素又は希ガス雰囲気中に配置し、平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて前記水素又は希ガスをプラズマ化して前記基板の表面をイオン衝撃し、前記基板の表面を清浄化及び活性化させた後、前記被膜を形成する

ことを特徴とする電子放出源の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、電子放出源に関し、特に電子放出の均一性を向上させた電界放出型電子放出源とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

FED (Field Emission Display) や蛍光表示管などの蛍光表示装置の電子放出源として、カーボンナノチューブを用いた電界放出型電子放出源が注目されている。カーボンナノチューブは、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された構造をしており、その代表的な直径は10～50nmと微小のため、100V程度の電界を印加することにより、その先端から電子を電界放出させることができる。なお、カーボンナノチューブには、前述した単層構造のもの、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造となっているものがあるが、どちらを用いても電子放出源とすることができる。

20

【0003】

従来の代表的なカーボンナノチューブを用いた電界放出型電子放出源は、多数のカーボンナノチューブが配置された平坦な基板電極で構成されており、この基板電極と対向して設けられたメッシュ状の電子引き出し電極との間に高電圧を印加することにより、カーボンナノチューブの先端に電界を集中させ、この先端から電子を放出させるものである。このため、基板電極上のカーボンナノチューブは、先端が基板面から垂直方向に形成されていることが望ましく、また、電子放出の均一性が悪いと輝度むらが生じるので、基板電極上に均一に配置されていることが望ましい。このような電子放出源として、CVD法を用いて平坦な基板上にカーボンナノチューブを直接形成する方法が提案されており、基板面から垂直方向に伸び、かつ基板上に均一に形成されたカーボンナノチューブからなる電子放出源が製造できるようになってきている。

30

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の基板表面にカーボンナノチューブを直接形成した電子放出源では、平行電界を作用させて電界電子放出を得ようとする、突起部や陥没部などの不連続部分が存在した場合に、これらの不連続部分に電界が集中して局所的な電子放出が発生するという問題があり、蛍光表示装置の輝度むらの原因となっていた。また、輝度を向上させるために電界強度を高めていくと、局部からの電子放出密度が許容限界を超えて、この部分の破壊に至るとともに、破壊された箇所の周辺に新たな電界集中部が形成されるため、このような破壊現象が連鎖的に発生するという問題があり、電界電子放出を実際の蛍光表示装置に応用するのに際し、最大の課題となっていた。

40

この発明の目的は、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、かつ前述した破壊現象の連鎖が発生しない電子放出源とその製造方法を提供することである。

【0005】

50

【課題を解決するための手段】

上述した課題を解決するために、この発明の電子放出源は、ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とし、多数の貫通孔を有する基板と、基板の表面及び貫通孔壁に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜とを備えたことによって特徴づけられる。

この場合、電子放出源の一構成例は、基板が鉄又は鉄を含む合金で構成されており、炭素で構成されたナノチューブ状繊維が、カールした状態で基板の表面及び貫通孔壁を覆っている。

また、電子放出源の別の構成例は、基板が鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成されており、ナノチューブ状繊維が炭素で構成され、基板の表面や貫通孔壁から垂直に突出した状態で基板の表面及び貫通孔壁を覆っている。

10

また、電子放出源の他の構成例は、基板が格子状に形成されている。

【0006】

この電子放出源の製造方法の一構成例は、鉄又は鉄を含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる材料ガス雰囲気中で加熱して所定の温度に保持させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を前記基板の表面及び貫通孔壁からカールした状態に成長させて基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成することによって特徴づけられる。

【0007】

また、電子放出源の製造方法の別の構成例は、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金で構成され、多数の貫通孔を有する基板を、炭素化合物からなるガスが所定の濃度で含まれる所定圧力の材料ガス雰囲気中に配置し、平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて材料ガスをプラズマ化させ、炭素からなるナノチューブ状繊維を基板の表面及び貫通孔壁の局所平面から垂直に成長させて基板の表面及び貫通孔壁を被覆する被膜を形成することによって特徴づけられる。また、電子放出源の製造方法の他の構成例は、基板を所定圧力の水素又は希ガス雰囲気中に配置し、平行電界が印加された状態でマイクロ波によるグロー放電を発生させて水素又は希ガスをプラズマ化して基板の表面をイオン衝撃し、基板の表面を清浄化及び活性化させた後、基板の表面及び貫通孔壁を被覆する炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜を形成する。

20

30

【0008】**【発明の実施の形態】**

以下に図を用いてこの発明の実施の形態を説明する。

図1は、この発明の電子放出源の実施の形態を示し、同図において(a)は平面図であり、(b)は(a)のI-I線断面を示す断面図である。図1に示すように、この電子放出源10は、ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とし、多数の貫通孔13を有する基板11と、基板11の表面及び貫通孔壁14に配置されたナノチューブ状繊維とを備えている。

【0009】

ここで、ナノチューブ状繊維は、太さが10nm以上1 μ m未満程度で、長さが1 μ m以上100 μ m未満程度の炭素で構成された物質であり、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された単層構造のカーボンナノチューブや、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造のカーボンナノチューブであってもよいし、構造が乱れて欠陥をもつ中空のグラファイトチューブやチューブ内に炭素が詰まったグラファイトチューブでもよい。また、これらが混在したものであってもよい。

40

【0010】

最初に、この発明の電子放出源の第1の実施の形態について説明する。この実施の形態の電子放出源は、鉄又は鉄を含む合金からなる格子状の基板11と格子を構成する金属部分を覆うナノチューブ状繊維からなる被膜12で構成されている。この場合、基板11は厚

50

さ0.05~0.20mmで、幅0.05~0.2mmの方形の貫通孔13がマトリクス状に設けられて格子状となっているが、これに限られるものではなく、基板11上で被膜12の分布が均一となるものであればどのような形状でもよい。また、貫通孔13の開口部の形状は、図1(a)に示される方形に限られるものではなく、貫通孔13の開口部の大きさが同一である必要もない。

【0011】

例えば、開口部の形状が三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたもの、又は円形やだ円形など何でもよい。また、金属部分の断面形状は、図1(b)に示すような方形に限られるものではなく、例えば、円形やだ円形などの曲線で構成されたものや、三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたものなど何でもよい。また、基板11の厚さを0.05~0.20mmとし、貫通孔13の開口部を0.05~0.2mm程度の幅となるようにしたが、これに限られるものではない。

10

【0012】

被膜12を構成するナノチューブ状繊維は、太さが10nm以上1 μ m未満程度で、長さが1 μ m以上100 μ m未満程度の炭素で構成された物質であり、グラファイトの単層が円筒状に閉じ、かつ円筒の先端部に五員環が形成された単層構造のカーボンナノチューブや、複数のグラファイトの層が入れ子構造的に積層し、それぞれのグラファイト層が円筒状に閉じた同軸多層構造のカーボンナノチューブであってもよいし、構造が乱れて欠陥をもつ中空のグラファイトチューブやチューブ内に炭素が詰まったグラファイトチューブでもよい。また、これらが混在したものであってもよい。

20

【0013】

これらのナノチューブ状繊維は、一端が基板11の表面や貫通孔壁14に結合するとともに、図2と図3に示すように、カールしたり互いに絡み合ったりして格子を構成する金属部分を覆い、綿状の被膜12を形成している。なお、図2は、格子状の基板11を覆う被膜12を600倍に拡大した電子顕微鏡写真であり、図3は、格子状の基板11を覆う被膜12を1万倍に拡大した電子顕微鏡写真である。この場合、被膜12は、厚さ0.05~0.20mmの基板11を10~30 μ mの厚さで覆い、滑らかな曲面を形成している。

【0014】

次に、この電子放出源の電子放出の均一性について測定した結果を図4に示す。図4は、この電子放出源の電子放出密度の分布を示すため、図5に示した蛍光表示管のカソード構体106における電子放出の均一性をX方向、Y方向とも40 μ m間隔で設けた測定点ごとの電流密度で示したグラフである。なお、このグラフに示す電流密度の範囲は、0~15mA/cm²である。図5のグラフが示す電子放出密度の均一性は、従来のフィラメントに酸化物を塗布した熱陰極に匹敵するものであり、この電子放出源の有効性を示すものである。

30

【0015】

この測定に用いたカソード構体106は、セラミック基板106aとセラミック基板106a上の中央部に配置された基板電極106bと基板電極106b上に配置された電子放出源10とこれらを覆うようにセラミック基板106a上に搭載されたグリッドハウジング106cとから構成されており、真空中に置かれたカソード構体106の基板電極106bとグリッドハウジング106cとの間に高電圧を印加することにより、電子放出源10から引き出された電子がグリッドハウジング106cの電子放出源10と対向する位置に設けられたドーム状のメッシュ状グリッド106dを通して放出されるものである。

40

【0016】

この場合、電子放出源10は、陰極となる基板電極106bにスポット溶接されており、電子放出源10とグリッドハウジング106cのメッシュ状グリッド106dとの間は0.4mm離間するように構成されている。また、メッシュ状グリッド106dは、直径20 μ mの貫通孔多数で構成されている。なお、この測定はカソード構体106を1.1x10⁻⁶Paの真空中に置き、基板電極106bを0Vとし、グリッドハウジング106

50

cに2950Vの正電圧を150μsecのパルス幅と100Hzの周波数で印加して行ったものである。

【0017】

次に、この電子放出源の電子放出の均一性測定に用いた蛍光表示管について説明する。この蛍光表示管は、図5に示すように、円筒形のガラスバルブ101にフェースガラス102が低融点フリットガラス103で接着固定されて真空容器（外囲器）を構成しており、この中に蛍光面104と陽極電極構体105と電子放出部を構成するカソード構体106とが配置されている。

【0018】

この場合、フェースガラス102は、前面側に凸型レンズ状の球面部102aが形成され、周縁部につば状の段差部102bが形成されている。このフェースガラス102の内面には、図示していないが、その周辺部分の一部にくぼみ状の凹部が形成されている。また、この内面の主要面には、白色発光する Y_2O_2S ： Tb + Y_2O_3 ： Eu 混合蛍光体が塗布されて蛍光面104が形成され、この蛍光面104表面には厚さ150nm程度のAlメタルバック膜107が形成されている。なお、上述した凹部内には蛍光面104は形成されず、Alメタルバック膜107のみが形成される構成となっている。

【0019】

この凹部内には、弾性力を有するステンレス材の接触片107aの一端側が挿入されており、カーボンあるいは銀と、フリットガラスとの混合体からなる導電性接着材で接着固定されている。また、この接触片107aの他端側は、ガラスバルブ101の内壁面方向に向けて延在されている。このフェースガラス102は、直径約20mm、長さ約50mmで両端が切断されたガラスバルブ101の一方の開口端に、つば状の段差部102bがはめ込まれて低融点フリットガラス103で接着固定されている。

【0020】

また、ガラスバルブ101底部はステムガラス108で構成されており、このステムガラス108には、リードピン109a～109cが挿通され、加えて排気管108aが一体的に形成されている。このステムガラス108上のリードピン109aの先端部に陽極リード110が溶接により固定され、この陽極リード110の先端部に円筒状の陽極電極構体（電子加速電極）105が溶接により固定配置されている。この陽極電極構体105は、線径が約0.5mmのステンレス材の金属線をリング状に丸めて成形されたリング状陽極105aと、板厚0.01～0.02mmの矩形のステンレス板をこのリング状陽極105aの外周面に巻き付けて重なり合った部分を2点で溶接して円筒形状に形成された円筒状陽極105bとから構成されており、この円筒状陽極105bの外側が接触片107aの他端側と接触してAlメタルバック膜107と導通している。ここで、リング状陽極105aは陽極リード110の先端部と所定の箇所とで溶接されており、円筒状陽極105bは内側が陽極リード110の最先端部分と溶接されている。また、リング状陽極105aの一部にはBaゲッター105cが溶接により取り付けられている。

【0021】

また、リードピン109b、109cの先端部には、カソードリード111b、111cが溶接により取り付けられており、このカソードリード111b、111cの先端部には、溶接によりカソード構体106が取り付けられている。

カソード構体106は、セラミック基板106aとセラミック基板106a上の中央部に配置された基板電極106bと基板電極106b上に配置された電子放出源10とこれらを覆うようにセラミック基板106a上に搭載されたグリッドハウジング106cとから構成されている。基板電極106bは、外形が直方体状のステンレス製キャップで、この基板電極106bからセラミック基板106aに設けられた図示されない貫通穴を通してセラミック基板106aの下側に一部が突き出しており、この突き出した部分が捻られてセラミック基板106aに取り付けられるとともに、カソードリード111cに溶接されている。

【0022】

10

20

30

40

50

グリッドハウジング106cは、外形が直方体状のステンレス製キャップであり、電子放出源10に対向する部分に長径6mm、短径4mmのドーム状のメッシュ状グリッド106dが設けられている。このグリッドハウジング106cは、カソードリード111bに溶接されている。なお、図5において、陽極電極構体105、陽極リード110、カソードリード111b、111c、リードピン109a~109c及び排気管108aは、断面を示していない。

【0023】

このように構成される蛍光表示管は、まず、外部回路からリードピン109b、109cに電圧を供給することで、カソードリード111b、111cを介して基板電極106bとグリッドハウジング106cとの間に高電圧を印加する。これにより、基板電極106b上に配置された電子放出源10の被膜12を構成するナノチューブ状繊維に電界が均一に印加されて、ナノチューブ状繊維から電子が引き出され、グリッドハウジング106cのメッシュ状グリッド106dから放出される。

10

【0024】

また、外部回路からリードピン109aに高電圧を供給し、陽極リード110 陽極電極構体105（円筒状陽極105b） 接触片107aの経路をそれぞれ導通してAlメタルバック膜107にその高電圧が印加された状態とすることで、放出された電子を円筒状陽極105bにより加速し、Alメタルバック膜107を貫通させて蛍光面104に衝突させる。この結果、蛍光面104は電子衝撃で励起し、蛍光面104を構成する蛍光体に応じた発光色で発光する。この発光がフェースガラス102を透過して前面側の球面部102aから出射され発光表示されることになる。

20

【0025】

この実施の形態では、図5に示した円筒型の蛍光表示管を例に説明したが、これに限られるものではなく、この発明の電子放出源は、平型蛍光表示管やFEDの電子源としても使用することが可能である。その場合、基板サイズを大きくしてもよいし、基板サイズを変えずに複数搭載するようにしてもよい。また、固定パターンを表示する場合には、基板形状を所望のパターンに合わせて変形させてもよい。基板サイズを大きくした場合は、少数の電子放出源で表示面の大面積化が図れるので生産コストを低減する効果が見込まれる。また、基板を複数搭載したり、パターンに合わせて変形させた場合は、必要な電極のみに電圧を印加するようにして不必要な電子の放出をなくすることができるので、消費電力を低減する効果が見込まれる。

30

【0026】

この電子放出源は、カールしたり、絡み合ったりした炭素からなるナノチューブ状繊維で覆われており、かつ表面が滑らかなため、電界が均一に印加されるので、蛍光表示装置の電子源に用いた場合、ナノチューブ状繊維からの電界電子放出が場所によらず、同程度に放出される。この結果、電子照射により引き起こされる蛍光面の発光密度分布も極めて均一となり、表示品質が向上する。また、従来と同じ輝度を得るための蛍光面の電子照射密度が均一に低く抑えられることから、不均一な電子照射の場合に問題となる、照射電流が過大な部分の発光効率の早期劣化もなく、長寿命で高効率かつ高品質な面発光が得られる。

40

【0027】

次に、この実施の形態の電子放出源の製造方法について説明する。

まず、格子状の基板11について説明する。基板11に用いる材料は、導電性があり、かつナノチューブ状繊維を生成する触媒となる物質を多く含んでいることが望ましい。この条件を満たすものとしては、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金があるが、後で述べる熱CVD法を用いた場合、炭素で構成されたナノチューブ状繊維の被膜12が形成されるのは、鉄又は鉄を含む合金に限られているので、これらの金属を用いる。なお、鉄を用いる場合は工業用純鉄（99.96Fe）を使用するが、その純度は特に規定の純度が必要なわけではなく、例えば、純度97%や99.9%などでもよい。また、鉄を含む合金としては、例えば、SUS

50

304などのステンレス鋼や42合金、42-6合金などが使用できるが、これに限られるものではない。この実施の形態では生産コストや入手の容易さを考慮して、厚さ0.05~0.20mmの42-6合金の薄板を用いた。

【0028】

次に、基板11を格子状に加工する方法について説明する。格子状の基板11は、一般的なフォトリソグラフィを用いて製作する。まず、前述した鉄又は鉄を含む合金の薄板に感光性レジスト膜を形成した後、所望のパターンを有するマスクを置き、光又は紫外線で露光し、現像して所望のパターンを有するレジスト膜を形成する。次に、この薄板をエッチング液に浸けて不要部分を除去した後、レジスト膜の除去と洗浄を行う。この場合、薄板の一方の面のレジスト膜にパターンを形成し、他方の面のレジスト膜をベタのままにすると、格子を構成する金属部分の断面形状が台形又は三角形となり、両面のレジスト膜にパターンを形成すると六角形又は菱形となるなど、製造方法や製造条件により断面形状は変化するが、どのような断面形状でもよい。また、エッチング後に電解研磨を行って、曲線状の断面としてもよい。

10

【0029】

次に、被膜12の形成方法について説明する。この方法は、熱CVD法を用いて格子状の基板11に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12を形成するものである。最初に、被膜12を形成する熱CVD装置について説明する。この熱CVD装置は、赤外線ランプ加熱方式の常圧CVD装置であり、図6に示すように、反応容器201と排気手段202と赤外線ランプ203とガス供給手段204とを備えている。

20

【0030】

反応容器201は真空排気可能な圧力容器であり、ガス導入管207を介してガス供給手段204と接続され、また排気管206を介して排気手段202と接続されている。反応容器201の内部には格子状の基板11を載置する基板ホルダー205が配置されている。また、基板ホルダー205と対向する反応容器201の壁面には、石英板を用いた石英窓211が設けられており、石英窓211の外側には赤外線ランプ203が配置されている。また、反応容器201には、この容器内の圧力を測定する圧力センサ215が取り付けられている。

【0031】

排気手段202は、真空ポンプとこの真空ポンプをバイパスするバイパス配管を備えており、処理前と処理後に真空ポンプで反応容器201内を真空排気して不要なガスを取り除き、処理中はバイパス配管を通して材料ガスを排出させる。なお、排気手段202の排出口側から外気が入り込まないようにするとともに、排出された材料ガスを無害化する処置を行うことは言うまでもない。赤外線ランプ203は、反射鏡217とともに反応容器201の外壁に取り付けられており、石英窓211を通して赤外線を格子状の基板11に照射し、加熱できるように構成されている。また、図示されていないが、基板ホルダー205には格子状の基板11の温度を測定するための温度センサが取り付けられており、格子状の基板11の温度制御に使用される。ガス供給手段204は、複数のガスを独立に所定の流量で供給できるとともに、これらのガスを混合して反応容器201に導入するように構成されている。

30

40

【0032】

次に、このように構成された熱CVD装置を用いて被膜12を形成する方法について説明する。なお、この場合では、炭素導入用ガスとしてメタンを、成長促進用ガスとして水素を使用するので、あらかじめ熱CVD装置のガス供給手段204がメタンと水素を供給できるようにしておく。次に、この熱CVD装置の基板ホルダー205上に、前述した格子状の基板11を載置した後、排気手段202で反応容器201内を1Pa程度の圧力まで真空排気する。

【0033】

次に、赤外線ランプ203を点灯して格子状の基板11を加熱し、昇温させて所定の温度に安定化させる。次に、ガス供給手段204から反応容器201内に水素ガスとメタンガ

50

スを所定の比率で混合した混合ガスを導入し、この混合ガスを流した状態で反応容器 201 内を 1 気圧に保って所定時間保持し、基板 11 の表面や格子を構成する金属部分の壁面（貫通孔壁 14）に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜を成長させる。この場合、格子状の基板 11 を 850 に加熱し、メタンガスと水素ガスをメタンガス濃度 30% となるように供給して反応容器 201 内を 1 気圧に保ち、60 分間保持した。

【0034】

所定時間経過後、水素ガスとメタンガスの供給をやめるとともに、赤外線ランプ 203 を消灯して反応容器 201 内を 1 Pa 程度の圧力まで真空排気する。次に、反応容器 201 内を大気圧に戻して炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜 12 が形成された格子状の基板 11 を取り出す。このような処理を行うことにより、基板 11 の表面や格子を構成する金属部分の壁面（貫通孔壁 14）から炭素からなるナノチューブ状繊維がロープのようにカールした状態で成長し、このナノチューブ状繊維で構成された滑らかな表面を有する被膜 12 が形成される。よって、この方法によれば、突起部や陥没部などのような電界が集中して局部的な電子放出が発生する不連続部分のない、電界放出型電子放出源を形成することができるので、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、かつ局部的な電界集中による破壊現象が発生しにくい電子放出源を製造することが可能となる。

10

【0035】

ここでは炭素導入用ガスとしてメタンガスを使用したが、これに限られるものではなく、炭素を含む他のガスを用いてもよい。例えば、炭素導入用ガスとして一酸化炭素を用いてもよく、この場合、格子状の基板 11 を 650 に加熱し、一酸化炭素と水素ガスを一酸化炭素濃度 30% となるように供給し、反応容器 201 内を 1 気圧に保って 30 分間保持すればよい。また、炭素導入用ガスとして二酸化炭素を用いてもよく、この場合、格子状の基板 11 を 650 に加熱し、二酸化炭素と水素ガスを二酸化炭素濃度 30% となるように供給し、反応容器 201 内を 1 気圧に保って 30 分間保持すればよい。

20

【0036】

次に、この発明の電子放出源の第 2 の実施の形態について説明する。この実施の形態の電子放出源は、図 1 で示した第 1 の実施の形態の電子放出源と同じ形状の格子状の基板 11 と、格子を構成する金属部分を覆う炭素からなるナノチューブ状繊維からなる被膜 12 とから構成されており、第 1 の実施の形態の電子放出源と異なるのは、格子状の基板 11 が鉄とニッケルとコバルトの中から選択した 1 つの元素、又は、これらの元素を少なくとも 1 つ含む合金で構成されていることと、被膜 12 を構成するナノチューブ状繊維がカールしておらず、図 7 と図 8 に示すように、基板 11 の表面や格子を構成する金属部分の壁面から垂直に伸びていることである。なお、垂直に伸びるとは、例えば、格子を構成する金属部分で説明すると、金属部分の上面では上方に、下面では下方に、側面では横方向に伸びていることである。

30

【0037】

ここで、図 7 は、この電子放出源の表面の被膜を上から撮影した電子顕微鏡写真であり、倍率は 200 倍である。ナノチューブ状繊維は、表面から垂直に形成されているため、図 7 では白く点状に見えている。図 8 は、この電子放出源表面の被膜を斜めから撮影した電子顕微鏡写真であり、倍率は 1 万倍である。図 8 から、この実施の形態の電子放出源が格子状の基板 11 表面から垂直に形成されたナノチューブ状繊維の被膜 12 で覆われていることが分かる。

40

【0038】

この実施の形態の電子放出源は、炭素からなるナノチューブ状繊維が格子状の基板 11 の表面から垂直に形成されているので、格子状の基板 11 に対向して設けた電極との間に高電圧を印加するとナノチューブ状繊維の先端に電界が集中して、この先端から電子が電界放出される。この場合、ナノチューブ状繊維は、格子を構成している金属部分の周囲に均等に成長するので、電子放出源の表面が滑らかに形成される。これにより、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、局部的な電界集中による破壊現象が発生しにくい。さらに、電子放出部が格子状に形成されているので、局部的な電界集中による破壊現象が発生し

50

ても破壊現象の連鎖が発生しにくい。

【0039】

この実施の形態の電子放出源においても、基板11の形状は格子状に限られるものではなく、基板11上で被膜12の分布が均一となるものであればどのようなものでもよい。また、貫通孔13の開口部の形状は、図1(a)に示される方形に限られるものではなく、貫通孔13の開口部の大きさが同一である必要もない。例えば、開口部の形状が三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたもの、又は円形やだ円形など何でもよい。

【0040】

また、金属部分の断面形状も、図1(b)に示すような方形に限られるものではなく、例えば、円形やだ円形などの曲線で構成されたものや、三角形、四角形、六角形などの多角形やこれら多角形の角を丸めたものなど何でもよい。また、被膜12は、太さが10nm以上1μm未満程度の炭素からなるナノチューブ状繊維で構成された厚さ10~30μm程度の膜であればよい。また、この電子放出源は、第1の実施の形態の電子放出源と同様、図5に示した円筒型の蛍光表示管や平型蛍光表示管、FEDといった蛍光表示装置の電子源として使用することが可能である。

【0041】

次に、この実施の形態の電子放出源の製造方法について説明する。この電子放出源は、マイクロ波プラズマCVD法を用いて格子状の基板11に炭素で構成されたナノチューブ状繊維の被膜12を形成することにより製造するものである。マイクロ波プラズマCVD法を用いた場合、炭素で構成されたナノチューブ状繊維の被膜12を形成できるのは、鉄又は鉄を含む合金に限られず、鉄とニッケルとコバルトの中から選択した1つの元素、又は、これらの元素を少なくとも1つ含む合金であれば、いずれを用いてもよい。この実施の形態では生産コストや入手の容易さを考慮して、第1の実施の形態と同じく厚さ0.05~0.20mmの42-6合金の薄板を用いた。なお、これらの金属を用いた格子状の基板11を製作する方法は、第1の実施の形態で説明したものと同じであるので、説明を省略する。

【0042】

次に、被膜12の形成方法について説明する。この方法は、マイクロ波プラズマCVD法を用いて格子状の基板11に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12を形成するものである。最初に、被膜12を形成するマイクロ波プラズマCVD装置について説明する。このマイクロ波プラズマCVD装置は、図9に示すように、反応容器301と真空排気手段302とマイクロ波電源303とバイアス電源304とガス供給手段305とを備えている。

【0043】

反応容器301は金属製で、内部には1対の平行電極が上下に配置されており、下部電極308はバイアス電源304の負側に、上部電極309は正側に、それぞれ接続されて電圧が印加できるように構成されている。また、反応容器301の壁面には、下部電極308と上部電極309に挟まれた領域の延長上となる位置に石英板を用いた1対の石英窓311, 312が対向して設けられており、一方の石英窓311の外側にはマイクロ波電源303に接続された導波管313が取り付けられ、他方の石英窓312の外側には一端が閉じた導波管314が取り付けられている。

【0044】

また、反応容器301は、真空排気手段302に接続された排気管306を備えており、真空排気手段302により容器内を真空排気できるように構成されている。また、反応容器301は、ガス供給手段305と接続されたガス導入管307が取り付けられており、真空排気されている反応容器301内にガスが導入できるように構成されている。また、反応容器301には、この容器内の圧力を測定する圧力センサ315が取り付けられている。

【0045】

10

20

30

40

50

真空排気手段302は、ガス供給手段305から供給される所定流量のガスを排気して反応容器301内が所定圧力となるように構成されている。マイクロ波電源303は、周波数2.45GHzのマイクロ波を設定された電力で出力し、導波管313を介して反応容器301内にマイクロ波電力を供給する。バイアス電源304は、設定された直流電圧を平行電極に出力し、下部電極308が負側となる平行電界を発生させる。ガス供給手段305は、複数のガスを独立に所定の流量で供給できるとともに、これらのガスを混合して反応容器301に導入するように構成されている。

【0046】

次に、このように構成されたマイクロ波プラズマCVD装置を用いて被膜12を形成する方法について説明する。この場合では、炭素導入用ガスとしてメタンを、成長促進用ガスとして水素を使用するので、あらかじめプラズマCVD装置のガス供給手段305がメタンと水素を供給できるようにしておく。次に、このプラズマCVD装置の下部電極308上に、前述した格子状の基板11を載置した後、反応容器301内を真空排気手段302で所定の圧力まで真空排気する。

10

【0047】

次に、ガス供給手段305から反応容器301内に水素ガスを導入した後、マイクロ波電源303から反応容器301内にマイクロ波電力を供給してプラズマ316を発生させるとともに、バイアス電源304から直流電圧を出力して上部電極309と下部電極308にバイアス電圧を印加して下部電極308側を負側とする平行電界を発生させ、イオン衝撃により格子状の基板11表面の清浄化と活性化を行う。この場合、マイクロ波の投入電力500W、バイアス印加電圧150V、圧力1000Paで15分間処理を行う。この基板11表面の清浄化と活性化は必須ではないが、生成するナノチューブ状繊維の電子放出特性が向上するので、行うことが望ましい。

20

【0048】

次に、ガス供給手段305から反応容器301内にメタンガスと水素ガスを所定の割合で導入した後、マイクロ波電源303から反応容器301内にマイクロ波電力を供給してプラズマ316を発生させるとともに、バイアス電源304から直流電圧を出力して上部電極309と下部電極308にバイアス電圧を印加して下部電極308側を負側とする平行電界を発生させて、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面(貫通孔壁14)に炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜を成長させる。この場合、マイクロ波の投入電力500W、バイアス印加電圧250V、圧力200~2000Pa、メタンガスの濃度20%で30分間処理を行う。このとき、格子状の基板11はマイクロ波により加熱されて500~650の温度となる。なお、バイアス電圧を印加しないとナノチューブ状繊維が形成されず、グラファイトの被膜が形成されてしまうため、バイアス電圧の印加は必須である。

30

【0049】

処理終了後、反応容器301内を所定の圧力まで真空排気して材料ガスを排出した後、反応容器301内を大気圧に戻して炭素からなるナノチューブ状繊維の被膜12が形成された格子状の基板11を取り出す。このような処理を行うことにより、基板11の表面や格子を構成する金属部分の壁面から垂直に炭素からなるナノチューブ状繊維が成長し、このナノチューブ状繊維で構成された滑らかな表面を有する被膜12が形成される。よって、この製造方法によれば、局所的な電子放出が発生しにくい、電界放出型電子放出源を形成することができる。

40

【0050】

ここでは炭素導入用ガスとしてメタンガスを使用したが、これに限られるものではなく、炭素を含む他のガスを用いてもよい。例えば、炭素導入用ガスとしてアセチレンガスを用いてもよく、この場合、アセチレンガスと水素ガスの割合をアセチレンガスの濃度を30%となるようにする以外は、前述のメタンガスを用いた場合と同条件でよい。また、基板11表面の清浄化と活性化に用いるガスは、水素ガスに限られるものではなく、ヘリウムやアルゴンなどの希ガスを用いてもよい。

50

【 0 0 5 1 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、この発明の電子放出源は、ナノチューブ状繊維の生成核となる金属を主成分とし多数の貫通孔を有する基板と、基板の表面及び貫通孔壁に配置されたナノチューブ状繊維からなる被膜とを備えており、このナノチューブ状繊維が基板の表面及び貫通孔壁を覆って滑らかな表面を形成しているため、電界が表面に均一に印加されるので、電界放出電子が場所によらず、同程度に放出される。このため、高電流密度で均一な電界電子放出が得られるという効果を有する。また、局部的な電界集中が発生しにくいという効果を有する。また、破壊現象が発生しても、電子放出部が格子状であるため、破壊現象の連鎖が生じにくいという効果がある。

10

【 0 0 5 2 】

また、この発明の電子放出源の製造方法によれば、炭素からなるナノチューブ状繊維で構成された表面が滑らかな被膜を形成することができるので、高電流密度で均一な電界電子放出が得られ、かつ局部的な電界集中による破壊現象の連鎖が発生しにくい電子放出源が得られるという効果がある。また、被膜を基板に直接形成することができるので、組み立て工程を省略して製造することができ、低コスト化が図れるという効果が得られる。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 この発明の電子放出源の構成を示す構成図である。

【 図 2 】 第 1 の実施の形態の電子放出源の表面を示す電子顕微鏡写真である。

20

【 図 3 】 第 1 の実施の形態のナノチューブ状繊維の形状を示す電子顕微鏡写真である。

【 図 4 】 第 1 の実施の形態の電子放出源の電子放出密度分布を示すグラフである。

【 図 5 】 この発明の電子放出源の電子放出密度の測定に用いる蛍光表示管の構成を示す構成図である。

【 図 6 】 第 1 の実施の形態の電子放出源の被膜形成に用いる製造装置の構成を示す模式図である。

【 図 7 】 第 2 の実施の形態の電子放出源の表面を示す電子顕微鏡写真である。

【 図 8 】 第 2 の実施の形態のナノチューブ状繊維の形状を示す電子顕微鏡写真である。

【 図 9 】 第 2 の実施の形態の電子放出源の被膜形成に用いる製造装置の構成を示す模式図である。

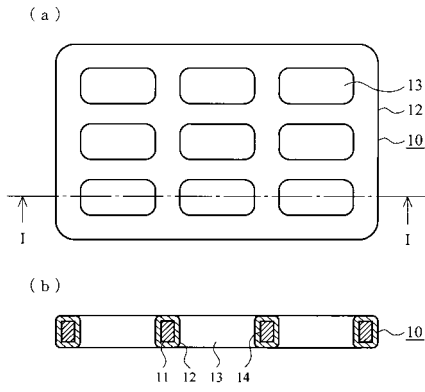
30

【 符号の説明 】

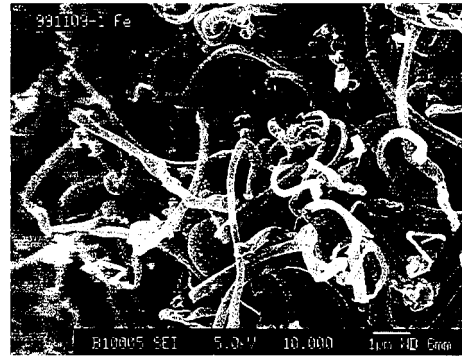
1 0 ... 電子放出源、 1 1 ... 基板、 1 2 ... 被膜、 1 3 ... 貫通孔、 1 4 ... 貫通孔壁、 1 0 1 ... ガラスバルブ、 1 0 2 ... フェースガラス、 1 0 3 ... 低融点フリットガラス、 1 0 4 ... 蛍光面、 1 0 5 ... 陽極電極構体、 1 0 5 a ... リング状陽極、 1 0 5 b ... 円筒状陽極、 1 0 5 c ... B a ゲッター、 1 0 6 ... カソード構体、 1 0 6 a ... セラミック基板、 1 0 6 b ... 基板電極、 1 0 6 c ... グリッドハウジング、 1 0 6 d ... メッシュ状グリッド、 1 0 7 ... A l メタルバック膜、 1 0 7 a ... 接触片、 1 0 8 ... ステムガラス、 1 0 8 a ... 排気管、 1 0 9 a , 1 0 9 b , 1 0 9 c ... リードピン、 1 1 0 ... 陽極リード、 1 1 1 b , 1 1 1 c ... カソードリード、 2 0 1 , 3 0 1 ... 反応容器、 2 0 2 ... 排気手段、 2 0 3 ... 赤外線ランプ、 2 0 4 , 3 0 5 ... ガス供給手段、 2 0 5 ... 基板ホルダー、 2 0 6 , 3 0 6 ... 排気配管、 2 0 7 , 3 0 7 ... ガス導入管、 2 1 1 , 3 1 1 , 3 1 2 ... 石英窓、 2 1 5 , 3 1 5 ... 圧力センサ、 2 1 7 ... 反射鏡、 3 0 2 ... 真空排気手段、 3 0 3 ... マイクロ波電源、 3 0 4 ... バイアス電源、 3 0 8 ... 下部電極、 3 0 9 ... 上部電極、 3 1 3 , 3 1 4 ... 導波管、 3 1 6 ... プラズマ

40

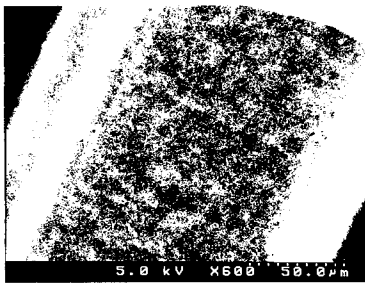
【 図 1 】



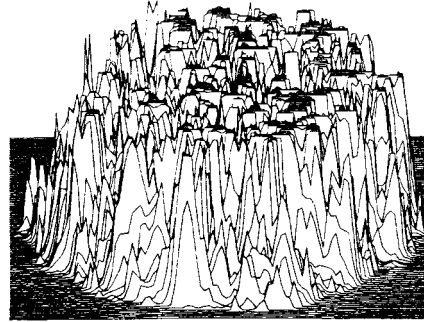
【 図 3 】



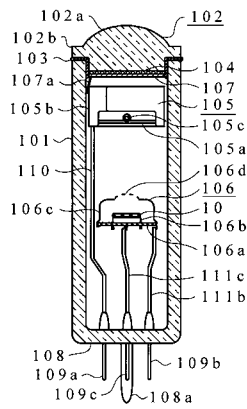
【 図 2 】



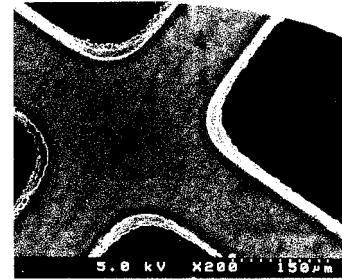
【 図 4 】



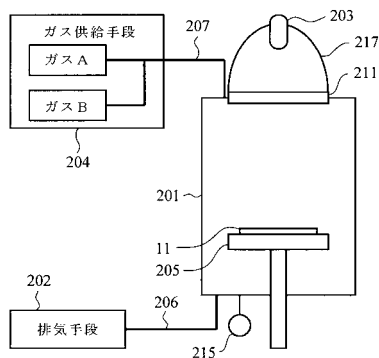
【 図 5 】



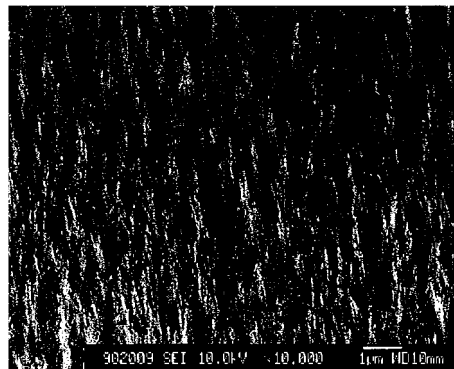
【 図 7 】



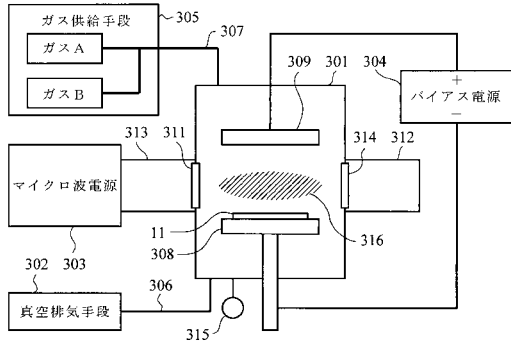
【 図 6 】



【 図 8 】



【 図 9 】



フロントページの続き

(72)発明者 余谷 純子

三重県伊勢市上野町字和田700番地 伊勢電子工業株式会社内

(72)発明者 村上 裕彦

茨城県つくば市東光台5丁目9番7号 日本真空技術株式会社筑波超材料研究所内

審査官 波多江 進

(56)参考文献 特開2000-57934(JP, A)

国際公開第99/65821(WO, A1)

村上裕彦他, カーボンナノチューブを用いた電子源の開発, 1999年(平成11年)春季第46回応用

物理学関係連合講演会講演予稿集, 1999年 3月28日, 第2分冊, 第796頁、29a-

YC-6

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

H01J 1/304

H01J 9/02

H01J 29/04

H01J 31/12

JSTPlusファイル(JOIS)