

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-276601

(P2005-276601A)

(43) 公開日 平成17年10月6日(2005.10.6)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
HO 1 J 1/304	HO 1 J 1/30	5 C 1 2 7
HO 1 J 9/02	HO 1 J 9/02	5 C 1 3 5

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 15 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2004-87543 (P2004-87543)</p> <p>(22) 出願日 平成16年3月24日 (2004. 3. 24)</p> <p>(出願人による申告) 平成15年度、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、「革新的温暖化対策技術プログラム カーボンナノチューブFEDプロジェクト」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受ける特許出願</p>	<p>(71) 出願人 000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号</p> <p>(74) 代理人 100057874 弁理士 曾我 道照</p> <p>(74) 代理人 100110423 弁理士 曾我 道治</p> <p>(74) 代理人 100084010 弁理士 古川 秀利</p> <p>(74) 代理人 100094695 弁理士 鈴木 憲七</p> <p>(74) 代理人 100111648 弁理士 梶並 順</p>
--	---

最終頁に続く

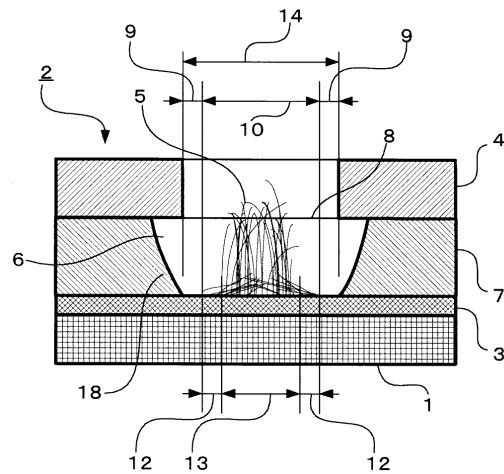
(54) 【発明の名称】 電界型電子放出素子およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】カソード電極とゲート電極との間の絶縁耐圧が十分に確保され、電子放出の効率が高く、高密度に集積された電界型電子放出素子を提供することである。また、その電界型電子放出素子を製造する方法を提供する。

【解決手段】電界型電子放出素子は、基板上に形成されたカソード電極、開口がカソード電極上に位置する孔を有し、基板上に形成された絶縁膜、孔の開口が囲繞されるように絶縁膜上に形成されたゲート電極およびカソード電極から林立するように孔内に成長された複数のカーボンナノチューブを有する電界型電子放出素子において、複数のカーボンナノチューブは、孔の内側壁から所望の距離以上離れて林立している。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基板上に形成されたカソード電極、開口が上記カソード電極上に位置する孔を有し、上記基板上に形成された絶縁膜、上記孔の開口が囲繞されるように上記絶縁膜上に形成されたゲート電極および上記カソード電極から林立するように上記孔内に成長された複数のカーボンナノチューブを有する電界型電子放出素子において、

上記複数のカーボンナノチューブは、上記孔の内側壁から所望の距離以上離れて林立していることを特徴とする電界型電子放出素子。

【請求項 2】

上記複数のカーボンナノチューブの集合形態は、上記カソード電極から垂直に林立しているカーボンナノチューブから構成される中央部と、内側に向かって倒れ込んでいるカーボンナノチューブから構成されるリング状の周縁部とにより構成されることを特徴とする請求項 1 に記載する電界型電子放出素子。

10

【請求項 3】

基板上に形成されたカソード電極、開口が上記カソード電極上に位置する孔を有し、上記基板上に形成された絶縁膜、上記孔の開口が囲繞されるように上記絶縁膜上に形成されたゲート電極および上記カソード電極から林立するように上記孔内に成長された複数のカーボンナノチューブを有する電界型電子放出素子において、

上記複数のカーボンナノチューブの集合形態は、上記カソード電極から垂直に林立しているカーボンナノチューブから構成される中央部と、内側に向かって倒れ込んでいるカーボンナノチューブから構成されるリング状の周縁部とにより構成されることを特徴とする電界型電子放出素子。

20

【請求項 4】

上記複数のカーボンナノチューブの長さの平均は、 $0.3\ \mu\text{m} \sim 5\ \mu\text{m}$ であり、

上記リング状の周縁部の幅は、上記カーボンナノチューブの長さの平均以上であることを特徴とする請求項 2 または 3 に記載する電界型電子放出素子。

【請求項 5】

基板上に所望の形状にパターン化されたカソード電極を形成する工程と、

開口が上記カソード電極上に位置する孔が設けられた絶縁膜を上記基板上に形成する工程と、

30

上記絶縁膜上に上記孔を囲繞する所望の形状にパターン化されたゲート電極を形成する工程と、

上記孔内に上記カソード電極から林立するように複数のカーボンナノチューブを成長させる工程と、

を有する電界型電子放出素子の製造方法において、

上記成長された複数のカーボンナノチューブのうち、上記孔の内側壁に近い部分に成長されたカーボンナノチューブを剥離する工程を有することを特徴とする電界型電子放出素子の製造方法。

【請求項 6】

上記成長された複数のカーボンナノチューブのうち、周縁部に成長されたカーボンナノチューブを上記孔の中心に向かって倒す工程を有すること特徴とする請求項 5 に記載する電界型電子放出素子の製造方法。

40

【請求項 7】

基板上に所望の形状にパターン化されたカソード電極を形成する工程と、

開口が上記カソード電極上に位置する孔が設けられた絶縁膜を上記基板上に形成する工程と、

上記絶縁膜上に上記孔を囲繞する所望の形状にパターン化されたゲート電極を形成する工程と、

上記孔内に上記カソード電極から林立するように複数のカーボンナノチューブを成長させる工程と、

50

を有する電界型電子放出素子の製造方法において、

上記成長された複数のカーボンナノチューブのうち、周縁部に成長されたカーボンナノチューブを上記孔の中心に向かって倒す工程を有することを特徴とする電界型電子放出素子の製造方法。

【請求項 8】

上記剥離する工程は、上記カーボンナノチューブが成長された基板に液体中で超音波を照射する、高速水流を噴射する、沸騰水流を噴射するまたはミスト含有蒸気を噴射する工程のいずれか 1 つを有することを特徴とする請求項 5 に記載する電界型電子放出素子の製造方法。

【請求項 9】

上記カーボンナノチューブを倒す工程は、上記カーボンナノチューブが成長された基板を液体中に浸漬した後に乾燥するまたは上記カーボンナノチューブが成長された基板に液体を噴射した後に乾燥する工程を有することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載する電界型電子放出素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、カーボンナノチューブを電子放出源とする電界型電子放出素子およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

電界型電子放出素子の電子放出源として用いられるカーボンナノチューブは、直径 10 μm 程度の孔の内部に林立するように、化学的気相成長（以下、CVDと略す。）法により成長されている。このカーボンナノチューブは、長さが数 μm で直径が 10 nm 程度と非常に細い形状を有しているため、電場のある空間に置かれると、その先端に電界集中が発生し、低い電圧でも電子放出が可能となる。

この電界型電子放出素子は、基板上に設けられた層構造のカソード電極、絶縁膜、ゲート電極から構成されており、ゲート電極と絶縁膜とに例えば円形の孔（キャビティ）が開けられ、その孔の内部にカーボンナノチューブが林立するように成長されている。そして、ゲート電極とカソード電極との間に電圧を印加することにより、カソード電極に接続されているカーボンナノチューブの先端に電界集中が発生し、その先端から電子が放出される。

【0003】

カーボンナノチューブは、CVD法で所望の長さに調整しながら成長可能であるが、直径が 10 nm 前後と非常に細いため、必ずしも真っ直ぐには成長しない。例えば、孔の中に成長させた場合、カーボンナノチューブの先端の位置はある程度、外側に広がってしまう。そして、カーボンナノチューブの長さが絶縁膜の厚さを越える時点から、ゲート電極に接触するものが発生する。

【0004】

この問題を解決するために、絶縁膜を厚くしてカーボンナノチューブの先端が孔の開口より内側にあるようにする。また、ゲート電極の内周が孔の開口の縁から離れるようにその内周の径を大きくする。また、カーボンナノチューブの長さを短くする。例えば、水素ガスプラズマを利用してカーボンナノチューブを蝕刻して大幅に短く整形する（例えば、非特許文献 1 参照。）。

【0005】

【非特許文献 1】S. Kang、他 12 名、Low Temperature Carbon Nanotubes for Triode-Type Field-Emitter Array、Society for Information Display 03 Digest、2003 年、p. 802 - 805

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】**【0006】**

しかし、絶縁膜として一般に用いられるシリコン酸化膜を厚くすると、膜の応力が増大するため、クラックが発生し膜剥がれなどが発生するという問題があるので、絶縁膜を厚くすることは難しい。

また、ゲート電極の内周の径を孔の径より大きくするために、別途フォトマスクを作製してフォトリソグラフィ法による新たに成形工程を追加する必要があり、製造コストが増大するという問題がある。さらに、孔の開口の縁とゲート電極の内周との間の加工しるが必要となり、この加工しるの分、微細な孔を多数集積するときの妨げになるという問題がある。

10

また、電子放出特性とカーボンナノチューブの長さとの間に相関があるため、カーボンナノチューブの長さを短くすると、カーボンナノチューブの先端における電界集中が弱くなるため、電子放出の効率が低下するという問題がある。また、カーボンナノチューブ全体が、プラズマによるダメージを受けるため、構造としての安定性も悪くなるという問題がある。

【0007】

この発明の目的は、カソード電極とゲート電極との間の絶縁耐圧が十分に確保され、電子放出の効率が高く、高密度に集積された電界型電子放出素子を提供することである。また、その電界型電子放出素子を製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

20

【0008】

この発明に係わる電界型電子放出素子は、基板上に形成されたカソード電極、開口がカソード電極上に位置する孔を有し、基板上に形成された絶縁膜、孔の開口が囲繞されるように絶縁膜上に形成されたゲート電極およびカソード電極から林立するように孔内に成長された複数のカーボンナノチューブを有する電界型電子放出素子において、複数のカーボンナノチューブは、孔の内側壁から所望の距離以上離れて林立している。

【発明の効果】**【0009】**

この発明の電界型電子放出素子に係わる効果は、カーボンナノチューブが、孔の内側の壁から所望の距離以上離れた場所のカソード電極上から林立しているため、孔の開口を囲繞するゲート電極とカーボンナノチューブとが離間されており、両者が接触することによる短絡を防止できる。

30

【発明を実施するための最良の形態】**【0010】**

実施の形態1.

この実施の形態1に係わる電界型電子放出素子が複数設けられた電界型電子放出装置は、基板1上に複数の電界型電子放出素子2が碁盤目状に並べられ、電界型電子放出素子2のカソード電極3は列毎に図示しないカソード配線により接続され、電界型電子放出素子2のゲート電極4は行毎に図示しないゲート配線により接続されている。このようにカソード配線とゲート配線は直交して配置され、カソード配線とゲート配線との間に電圧を印

40

加することにより、カーボンナノチューブ5とゲート電極4との間に電位差が生じ、カーボンナノチューブ5の先端に電界が集中する。

次に、電界型電子放出装置を構成している電界型電子放出素子2について図1を参照して説明する。図1は、この発明の実施の形態1に係わるカーボンナノチューブを電子放出源に用いた電界型電子放出素子2の断面図である。電界型電子放出素子2はすべて同様であるので1個だけについて説明する。

この電界型電子放出素子2は、基板1、基板1の上に形成され、カーボンナノチューブ5が成長されているカソード電極3、カソード電極3が底部になっている孔6が貫通され、基板1を覆う絶縁膜7、孔6の開口8を囲繞し、絶縁膜7上に形成されたゲート電極4を有している。

50

さらに、カソード電極 3 上の周縁部 9 を除いた中央に位置する残存部 10 には、触媒層 11 (図 2 参照) を介して複数のカーボンナノチューブ 5 が林立している。このカーボンナノチューブ 5 の長さの平均は約 $2 \mu\text{m}$ である。残存部 10 の傾倒部 12 には、カーボンナノチューブ 5 の先端が中心に集まるように、カーボンナノチューブ 5 が内側に倒れ込んでいる。倒れ込みの度合いは 70 度から 80 度である。この傾倒部 12 はリング状であり、その幅はカーボンナノチューブ 5 の長さの平均以上である。一方、残存部 10 の起立部 13 には、垂直にカーボンナノチューブ 5 が林立している。

【0011】

基板 1 は、 20 インチ角型、厚さ 2mm の白板ガラス基板からなり、その他に高歪点ガラス、石英、シリコン、アルミナ、セラミクスなども基板 1 として用いることができる。

10

カソード電極 3 は、スパッタリング法で形成されるアルミニウムの膜からなり、その他に、大抵の金属およびそれらの合金も利用することができる。例えば、クロム、チタン、モリブデン、タングステン、チタンシリサイド、チタンナイトライド、金、銀、アルミ基合金などを挙げることができる。アルミニウム膜の厚さは、 $10 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の間の適当な厚みとすることができ、より好ましくは、 $20 \sim 400 \text{nm}$ の間である。また、この膜の形成方法として、CVD 法、メッキ法または印刷法などの他の方法でもよい。

【0012】

絶縁膜 7 は、プラズマ CVD 法で形成されたシリコン酸化膜であり、その他に、シリコン窒化膜、耐熱性絶縁樹脂なども用いることができる。シリコン酸化膜の厚さは、 $50 \text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ の適当な厚みとすることができ、耐熱性、構造安定性、絶縁耐性などの観点

20

から $300 \text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ の間にすることが好ましい。

孔 6 は、円柱または角柱形状であり、その横断面は $1 \sim 50 \mu\text{m}$ 径の円形や多角形である。

【0013】

ゲート電極 4 は、スパッタリング法で形成されるアルミニウム膜からなり、この他に、大抵の金属およびそれらの合金も利用することができる。例えば、クロム、チタン、モリブデン、タングステン、チタンシリサイド、チタンナイトライド、金、銀、アルミ基合金などを上げることができる。この膜の厚さは、 $10 \text{nm} \sim 1 \mu\text{m}$ の間の適当な厚みとすることができ、より好ましくは、 $100 \sim 500 \text{nm}$ の間である。また、蒸着法、CVD 法、メッキ法または印刷法などの方法を用いても形成可能である。

30

【0014】

触媒層 11 は、蒸着法で形成された Fe - Ni 合金であり、その他に少なくとも Fe、Ni、Co などを含む合金であればよい。触媒層 11 の厚みは数 nm である。

カーボンナノチューブ 5 は、CVD 法で成長させたものである。また、カーボンナノチューブ 5 は、後で詳細に説明する局部剥離処理によりカソード電極 3 の周縁部 9 から剥離されておりそこには存在していない。さらに、後で詳細に説明する傾倒処理により残存部 10 の傾倒部 12 に成長されたカーボンナノチューブ 5 は、先端が中心に集まるように内側に倒れ込んでいる。

電子放出源として形成されたカーボンナノチューブ 5 は、長さの平均が $2 \mu\text{m}$ になるように調整されている。なお、カーボンナノチューブ 5 の長さの平均は、 $0.3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ であればよい。 $0.3 \mu\text{m}$ 未満のとき、電子放出特性が不十分である。また、 $5 \mu\text{m}$ を越えるとき、成長に時間が掛かり過ぎるために不適切である。さらに、カーボンナノチューブ 5 は CVD 法で成長されているときは全体として垂直方向に起立配向する形に成長されている。

40

【0015】

次に、この電界型電子放出素子 2 の製造方法について図 2 から図 5 を参照して説明する。図 2 から図 4 は、製造途中の各段階における電界型電子放出素子の断面図である。図 5 は、局部剥離処理および傾倒処理に用いる超音波照射装置の断面図である。

まず、基板 1 としての 20 インチ角型、厚さ 2mm の白板ガラス基板を洗浄し、スパッタリング装置内に挿入する。

50

次に、アルミニウムのターゲットを用いて基板 1 上にアルミニウム膜を被覆する。次に、この基板 1 上に全面に亘ってレジストを被覆する。次に、レジストを所定のパターンを残して剥離する。次に、アルミニウム膜を酸などによりエッチングしてパターン化し、数 100 μm 幅のカソード配線でそれぞれが接続されたカソード電極 3 を形成する。

次に、プラズマ CVD 装置内でカソード電極 3 の上にシリコン酸化膜からなる絶縁膜 7 を形成する。この絶縁膜 7 上に全面に亘ってレジストを被覆する。次に、絶縁膜 7 の孔 6 を形成する箇所を除いた箇所にレジストが残るようにエッチングし、その後酸などにより絶縁膜 7 をエッチングする。このようにして、カソード電極 3 の上面から絶縁膜 7 を剥離して孔 6 を形成する。

次に、絶縁膜 7 が形成された基板 1 上にスパッタリング法によりアルミニウム膜を被覆する。そして、孔 6 を囲繞する部分およびゲート配線部分にアルミニウム膜が露出するようにエッチングレジストを残し、露出するアルミニウム膜をエッチングする。このようにしてゲート電極 4 が形成される。同時に、数 100 μm 幅のゲート配線がパターン化され、そのゲート配線によりゲート電極 4 は行毎に接続されている。

10

【0016】

次に、孔 6 の底部に露出しているカソード電極 3 の上にカーボンナノチューブ成長用の触媒層 11 を形成する。触媒層 11 は、カーボンナノチューブ 5 を成長させる成長領域 14 だけを除いてレジストを被覆し、その後蒸着法で厚さ数 nm の Fe-Ni 合金を全面に被着させてから、レジストを除去するリフトオフ処理により、孔 6 の底部にのみ触媒層 11 を残して形成される。この段階の電界型電子放出素子を図 2 に示し、この段階の素子を CNT 成長前素子 15 と称す。

20

【0017】

次に、このように形成した CNT 成長前素子 15 に CVD 法によってカーボンナノチューブ 5 を成長させる。CVD 用の原料としては、アセチレン、エチレン、メタンなどの炭化水素ガスや、エタノール、メタノール、テトラヒドロフラン ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}:\text{THF}$) などの有機化合物などを用いることができる。カーボンナノチューブ 5 の CVD 法による成長の条件として、基板温度 350 ~ 700、圧力 10 ~ 100000 Pa の条件を用いることができる。さらに、基板温度 400 から 600、圧力 100 Pa ~ 10000 Pa の条件がカーボンナノチューブ 5 の CVD 条件としてより好ましい。この段階の電界型電子放出素子を図 3 に示し、この段階の素子を CNT 成長済素子 16 と称す。

30

【0018】

次に、カーボンナノチューブ 5 の局部剥離処理について、代表的な超音波照射処理を例に挙げて以下に説明する。この局部剥離処理に用いる超音波照射装置の断面図を図 5 に示す。

まず、図 5 を参照して、超音波照射装置の構造について説明する。超音波照射装置は、液体 27 を蓄えることのできる水槽 21、水槽 21 内の液体を攪拌する攪拌翼 22、水槽 21 に液体 27 を注入する液体供給口 23、水槽 21 から液体 27 を排出する液体排出口 24、水槽 21 内に面するように固定された超音波振動子 25、超音波振動子 25 を駆動する電源 26 を有している。

【0019】

このような超音波照射装置の水槽 21 内にカーボンナノチューブ 5 が成長された CNT 成長済素子 16 を挿入する。このとき、カーボンナノチューブ 5 の林立方向に対して液体 27 中を伝搬する超音波の波面が垂直になるように超音波振動子 25 の振動面を配置する。次に、エチルアルコールと水との混合物からなる液体 27 を注入し、CNT 成長済素子 16 全体を液体 27 に浸漬する。なお、液体 27 としては、この他にイソプロピルアルコール、アセトンなど化学的に安定で揮発させることができる液体や溶液も用いることができる。

40

【0020】

このように CNT 成長済素子 16 をセットし、超音波振動子 25 を振動させると、その振動に伴い、液体 27 中を伝搬する超音波が励起される。超音波の出力レベルは、CNT

50

成長済素子 16 上の異物除去に効果があるとともに電子放出素子の電極なる部分には損傷を与えない程度の強度である。

超音波照射による効果を見るため、その照射時間を変えて、カーボンナノチューブ 5 の形を評価した。まず、照射時間 30 秒の段階から、カーボンナノチューブ 5 の部分的剥離が発生した。さらに、照射時間 2 分まではカーボンナノチューブ 5 の成長領域 14 の周縁部 9 だけが選択的に剥離されることが分かった。

【0021】

超音波が CNT 成長済素子 16 に照射されると、その超音波が孔 6 内に侵入し、カソード電極 3 表面でキャビテーションが起こり、キャビテーションによりカーボンナノチューブ 5 を剥離する方向に力が作用する。超音波が孔 6 内に侵入するとき、カーボンナノチューブ 5 が林立しているカソード電極 3 の成長領域 14 の残存部 10 には、そのままの波高値で超音波が侵入するが、成長領域 14 の周縁部 9 には、孔 6 の内側壁 18 の干渉の影響を受けて超音波の波高値が大きくなって侵入する。そのため周縁部 9 からカーボンナノチューブ 5 が剥離される。適当な間超音波を照射することにより、所望な距離だけ孔 6 の内側壁 18 から離れた残存部 10 だけにカーボンナノチューブ 5 を残すことができる。

10

【0022】

なお、カーボンナノチューブ 5 を選択的に除去する幅については、超音波の強度や処理の時間である程度調整することが可能である。この段階の電界型電子放出素子を図 4 に示し、この段階の素子を局部剥離素子 17 と称す。

この局部剥離処理により、成長領域 14 の周縁部 9 にあるカーボンナノチューブ 5 が選択的に剥離されることにより、ゲート電極 4 に接触するようなカーボンナノチューブ 5 が除去され、ゲート電極 4 とカソード電極 3 間の短絡の問題が解決できる。この超音波の照射ではカーボンナノチューブ 5 そのものは短くなるわけではなく、電子放出特性は劣化することはない。また、カーボンナノチューブ 5 の構造に影響を与えないので、電子放出特性も維持される。

20

【0023】

次に、カーボンナノチューブの傾倒処理について説明する。この傾倒処理も局部剥離処理と同様に超音波照射装置を用いる。

上述のように成長領域 14 の残存部 10 だけにカーボンナノチューブ 5 を残した後、局部剥離素子 17 を引き上げて、乾燥装置などで乾燥させ、付着している液体を揮発させて処理を完了させる。このように液体から引き上げることにより、カーボンナノチューブ 5 の先端が残存部 10 の中心にあつまり、残存部 10 の外縁にあるカーボンナノチューブ 5 ほどきつく傾く。この処理を傾倒処理と称す。この傾倒した部分は、リング状であり、そのリングの幅はカーボンナノチューブ 5 の長さの平均以上になるようにしている。さらに、残存部 10 のカーボンナノチューブ 5 を保持するような集合形態になるために、機械的強度も増加させることができる。傾倒メカニズムは、液体の乾燥に伴う液滴形成と、その際に発生する毛細管現象や表面張力効果などと考えられる。

30

【0024】

次に、カーボンナノチューブ 5 の集合形態について説明する。図 6 は CVD 法により成長された直後のカーボンナノチューブの集合形態を示す。図 7 は、電界型電子放出素子のカーボンナノチューブの集合形態を示す。CVD 法により成長された直後のカーボンナノチューブ 5 は、図 6 に示すように、垂直に林立して成長されている。その後の局部剥離処理および傾倒処理により図 7 に示すような電界型電子放出素子を得られる。この電界型電子放出素子のカーボンナノチューブ 5 の集合形態は、その集合の中央部にあり垂直に林立するカーボンナノチューブ 5 A と、周縁部にあり内側に倒れ込んで水平方向に放射状に整列されたカーボンナノチューブ 5 B とから形作られている。

40

カーボンナノチューブ 5 B の傾倒原理は、液体 27 がカーボンナノチューブ 5 に付着しているとき、および、乾燥時に液体が揮発するときに発生する毛細管現象、表面張力効果などが影響していると考えられる。

【0025】

50

これらの処理によって整形されたカーボンナノチューブ5は、ゲート電極4からカーボンナノチューブ5の長さ(約2 μ m)に相当する分だけ、遠ざかるように整形されているため、短絡などの問題は解消されることが分かった。さらに、成長領域14の残存部10の起立部13に林立したカーボンナノチューブ5Aは傾倒部12の傾倒したカーボンナノチューブ5Bに支えられる形態になっているために、構造上の安定性が確保されていると考えられる。

【0026】

なお、残存部10の起立部13のカーボンナノチューブ5Aも、超音波の強度を強くすることにより、蜂の巣状に間引くことも可能である。これは、孤立した先端を持つカーボンナノチューブ5の割合を増やす効果があるため、電界集中を引き起こすために有利に働き、ひいては、電子放出特性を良好にする効果も発生する。

10

【0027】

また、超音波照射装置は、一般に用いられている超音波洗浄装置などを利用することができるため、本発明の特長であるカーボンナノチューブの整形方法は、安価でかつ短時間で済む処理として、有益なものである。

また、垂直方向あるいは縦方向に配向したカーボンナノチューブと横方向に整列したカーボンナノチューブの一体構造自体を形成することができる。

【0028】

また、縦方向に成長したカーボンナノチューブを所望の方向に横倒しに整形することができる点が重要な点といえる。望みの方向に、カーボンナノチューブを横配置する手法は、現在のところ、有力な方法がなく、トランジスタなどの横方向配置が有利な電子デバイスを作製する場合に応用できる技術としても、有用であることが考えられる。

20

【0029】

なお、超音波照射装置において、図5に示したように、水槽21には液体供給口23が取り付けられており、液体27を補充しながら、液体排出口24から余分の液体を排出し、さらに攪拌翼22によって液体27を攪拌している。これにより、剥離されて液体27中に浮遊するカーボンナノチューブ5は、効率良く確実に排除され、再付着などを起こさないようにすることができる。

【0030】

また、液体27中に電極を設置し、電界をかける方法で、剥離されて液体27中に浮遊するカーボンナノチューブ5を効率良く確実に排除する方法を併用しても良い。

30

【0031】

なお、超音波照射時間が短い場合や、超音波の強度が弱い場合は、カーボンナノチューブ5の剥離はほとんど生じないが、乾燥処理において周辺部分のカーボンナノチューブ5を選択的に傾倒させることは可能である。

【0032】

このような局部剥離処理および傾倒処理をCNTが成長された基板に施すことにより、カーボンナノチューブとゲート電極の接触に起因するところのゲート電極とカソード電極との短絡を除外することができる。これらの処理が施されることによるカーボンナノチューブの電子放出特性が劣化されることがないので、良好な電界放出型の電子放出素子を提供することができる。また、これらの処理は安価な超音波照射装置を用いることにより施すことができる。

40

【0033】

また、カーボンナノチューブの集まりのうち、周縁部に位置するカーボンナノチューブが内側に向かって倒れているので、ゲート電極とカーボンナノチューブとをより離間することができる。さらに、中央部に位置するカーボンナノチューブが周縁部に位置するカーボンナノチューブにより支えられる形態になっているので、中央部に位置するカーボンナノチューブが倒れたりすることを防止できる。

【0034】

また、カーボンナノチューブの長さの平均と周縁部の幅が同じであるので、中央部のカ

50

ーボンナノチューブが外側に倒れてもゲート電極と接触することがない。さらに、周縁部の幅をカーボンナノチューブの長さの平均より大きくすることにより、より確実にカーボンナノチューブとゲート電極との接触を防ぐことができる。

なお、周縁部の幅を必要以上に大きくすると、林立しているカーボンナノチューブの数が少なくなり、電子の放出量が少なくなるので、幅の適切な上限値は電子放出素子の希望の特性から決められる。

【0035】

実施の形態2.

この発明の実施の形態2の電界型電子放出素子は、異なった局部剥離処理および傾倒処理が施された点が異なるが、電界型電子放出素子のカーボンナノチューブ5の集合形態は同様であり、集合形態に関する説明は省略する。また、CNT成長済素子16までは、実施の形態1の製造方法と同様であるので、同様な部分の説明は省略する。

最初に局部剥離処理および傾倒処理を高速水流を噴射することにより行う例について説明する。図8は、局部剥離処理および傾倒処理に用いる高速水流噴射装置の断面図である。

高速水流噴射装置は、噴射された液体を回収する水槽31、液滴が混入された高圧気体の噴出流をCNT成長済素子16に噴射する噴射ノズル32、噴射ノズル32に接続され、噴射ノズル32に高圧気体を供給する高圧気体配管33、噴射ノズル32に接続され、噴射ノズル32に液体を供給する液体供給配管34、噴射ノズル32を直線上に移動する直線可動機構35、回収された液体を外部に排出する液体排出口36を有する。

【0036】

まず、CNT成長済素子16は直線可動機構35の移動方向と基板1とが平行になるように水槽31内に配置する。また、噴射ノズル32から噴射される高速水流の噴射方向はカーボンナノチューブ5の林立している方向と略平行に合わされている。

次に、高圧気体配管33から高圧の窒素からなる高圧気体を供給し、液体供給配管34から水を供給する。なお、液体としてエチルアルコール、イソプロピルアルコール、アセトンなど化学的に安定で揮発する液体も使用することができる。このように供給された液体は、高圧気体の噴出流に混ぜられて噴射ノズル32からCNT成長済素子16に噴射される。

【0037】

そして、CNT成長済素子16全面にわたって高速水流噴射を行うと、図1と同様な電界型電子放出素子2を得ることができる。この高速水流噴射処理によりカーボンナノチューブ5の局部剥離処理および傾倒処理を行なうことができ、実施の形態1と同様の効果が得られる。高速水流を噴射することにより、噴射された液体の液滴がカーボンナノチューブ5に勢いよく衝突するために、力を受けやすいカーボンナノチューブ5の成長領域14の周縁部9から順に、カーボンナノチューブ5が剥離されたためであると考えられる。

【0038】

さらに、図8の高速水流噴射装置の液体供給配管34に加熱機構37を具備した図9に示す沸騰水流噴射処理装置を用いて、高速水流噴射と同様に沸騰水をCNT成長済素子16に噴射することにより図1と同様な電界型電子放出素子2を得ることができる。

【0039】

また、図8の高速水流噴射装置への液体および高圧気体の代わりにミストが含まれた蒸気を供給してもよい。ミスト含有蒸気を噴射するミスト含有蒸気噴射機構38を具備する図10に示すミスト含有蒸気噴射装置を用いて、高速水流噴射と同様にミスト含有蒸気をCNT成長済素子16に噴射することにより図1と同様な電界型電子放出素子2を得ることができる。

【0040】

実施の形態3.

図11は、この発明の実施の形態3に係わる電界型電子放出素子の断面図である。

この実施の形態3の電界型電子放出素子40は、実施の形態1の電界型電子放出素子2

10

20

30

40

50

とカーボンナノチューブの集合形態が異なる。実施の形態1のその集合形態は、中央部に垂直に林立するカーボンナノチューブ5Aと、それを取り巻く周縁部にその集合の中心に向かって倒れ込んだカーボンナノチューブ5Bとから形造られている。その倒れ込みの度合いは約70度から80度である。これに対して、実施の形態3のその集合形態は、中央部は実施の形態1と同様に垂直に林立するカーボンナノチューブ5Aと、それを取り巻く周縁部にその集合の中心に向かって斜めに倒れ込んでいるカーボンナノチューブ5Cとから形造られている。カーボンナノチューブ5Cの倒れ込みの傾き度合いは平均で45度位である。

【0041】

次に、この電界型電子放出素子40の製造方法について説明する。CNT成長済素子16までの製造工程は実施の形態1と同様である。また、超音波照射装置も実施の形態1と同様である。同様な部分の説明は省略する。 10

この超音波照射装置の水槽21内にCNT成長済素子16を挿入する。次に、エチルアルコールからなる液体27を水槽2内に注入し、CNT成長済素子16全体を液体27に浸漬する。次に、超音波振動子25を振動させて、30秒間超音波をCNT成長済素子16に照射する。

次に、照射が完了したCNT成長済素子16を引き上げて、自然乾燥して付着している液体27を揮発させて完了する。

この45度位傾いて倒れ込んだカーボンナノチューブ5Cが形成されるのは、30秒という短い間の超音波照射ではカーボンナノチューブ5の剥離される割合が少ないためと考えられる。そして、残ったカーボンナノチューブ5の本数が多いため、真横に倒れ込むまでには至らなかったためと考えられる。 20

【0042】

このように、超音波照射の時間を短くして整形された電界型電子放出素子40は、ゲート電極3とカーボンナノチューブ5の接触に起因するゲート電極4とカソード電極3との間の短絡の問題が解決される。

【0043】

なお、実施の形態2と同様に、高速水流噴射処理、沸騰水流噴射処理またはミスト含有蒸気噴射処理の適切な条件を選択することにより、実施の形態3の電界型電子放出素子40を得ることができる。 30

【0044】

実施の形態4 .

図12は、この発明の実施の形態4に係わる電界型電子放出素子の断面図である。

この実施の形態4の電界型電子放出素子50は、実施の形態1の電界型電子放出素子2とカーボンナノチューブの集合形態が異なる。実施の形態1のその集合形態は、中央部に垂直に林立するカーボンナノチューブ5Aと、それを取り巻く周縁部にその集合の中心に向かって倒れ込んだカーボンナノチューブ5Bとから形造られている。これに対して、実施の形態4のその集合形態は、全体に亘って垂直に林立するカーボンナノチューブ5から形造られている。

【0045】

次に、この電界型電子放出素子50の製造方法について説明する。CNT成長済素子16までの製造工程は実施の形態1と同様である。また、高速水流噴射装置は実施の形態2と同様である。同様な部分の説明は省略する。 40

まず、CNT成長済素子16を直線可動機構35の移動方向と基板1とが平行になるように水槽31内に配置する。また、噴射ノズル32から噴射される高速水流の噴射方向はカーボンナノチューブ5の林立している方向と平行に合わされている。

次に、高圧気体配管33から高圧の脱水処理した窒素からなる高圧気体を供給し、液体供給配管34からアセトンを提供する。このように供給されたアセトンは、高圧気体の噴出流に混ぜられて噴射ノズル32からCNT成長済素子16に噴射される。液体がアセトンであるので瞬時に蒸発するので、カーボンナノチューブ5に液滴が溜まることのない。 50

アセトンの高圧気体噴射の後、すぐに窒素だけを噴射する。

このようにカーボンナノチューブ5が垂直に林立するものだけで構成されているのは、液体の乾燥が瞬時に起こり、カーボンナノチューブを傾ける力が加わらないためと考えられる。また、窒素の噴射乾燥により周縁部に残ったカーボンナノチューブが除去されたためと考えられる。

【0046】

このような電界型電子放出素子50は、カーボンナノチューブ5の先端が離散しているので、電界集中が顕著になり、低い電圧により所望の量の電子を放出することができる。

【0047】

なお、実施の形態2と同様に、沸騰水流噴射処理またはミスト含有蒸気噴射処理の適切な条件を選択することにより、実施の形態4の電界型電子放出素子50を得ることができる。 10

また、液体にアセトンを用いて実施の形態1と同様に超音波照射を行い、その後引き上げると同時に窒素を吹き付けて乾燥することにより、実施の形態4の電界型電子放出素子50を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0048】

【図1】この発明の実施の形態1に係わる電界型電子放出素子の断面図である。

【図2】実施の形態1の製造途中のCNT成長前素子の断面図である。

【図3】実施の形態1の製造途中のCNT成長済素子の断面図である。 20

【図4】実施の形態1の製造途中の局部剥離素子の断面図である。

【図5】実施の形態1に係わる製造工程において局部剥離処理および傾倒処理に用いる超音波照射装置の断面図である。

【図6】CNT成長済素子の斜視図である。

【図7】実施の形態1の電界型電子放出素子の斜視図である。

【図8】実施の形態2に係わる製造工程において局部剥離処理および傾倒処理に用いる高速水流噴射装置の断面図である。

【図9】実施の形態2に係わる製造工程において他の局部剥離処理および傾倒処理に用いる沸騰水流噴射装置の断面図である。

【図10】実施の形態2に係わる製造工程において他の局部剥離処理および傾倒処理に用 30

いるミスト含有蒸気噴射装置の断面図である。

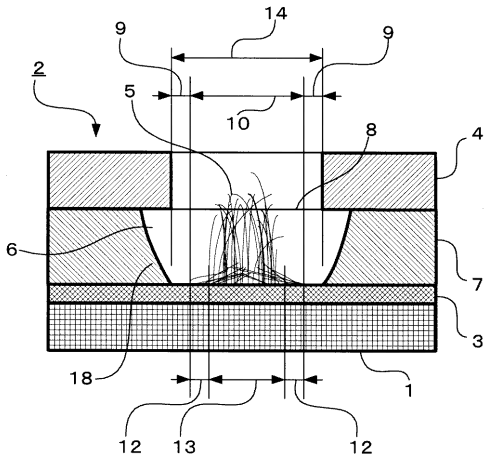
【図11】この発明の実施の形態3に係わる電界型電子放出素子の断面図である。

【図12】この発明の実施の形態4に係わる電界型電子放出素子の断面図である。

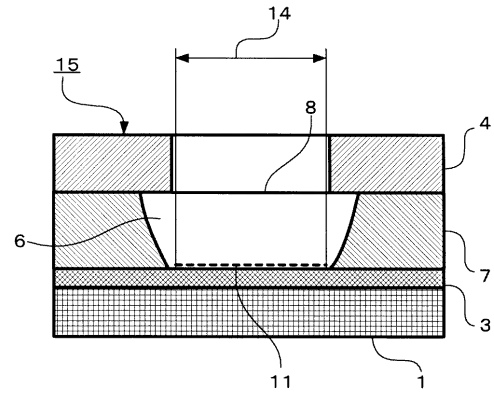
【符号の説明】

【0049】
 1 基板、2、40、50 電界型電子放出素子、3 カソード電極、4 ゲート電極、5 カーボンナノチューブ、6 孔、7 絶縁膜、8 (孔の)開口、9 (成長領域の)周縁部、10 (成長領域の)残存部、11 触媒層、12 (残存部の)傾倒部、13 (残存部の)起立部、14 成長領域、15 CNT成長前素子、16 CNT成長済素子、17 局部剥離素子、18 (孔の)内側壁、21、31 水槽、22 攪拌翼、23 液体供給口、24、36 液体排出口、25 超音波発振子、26 電源、27 液体、32 噴射ノズル、33 高圧気体配管、34 液体供給配管、35 直線可動機構、37 加熱機構、38 ミスト含有蒸気噴射機構。 40

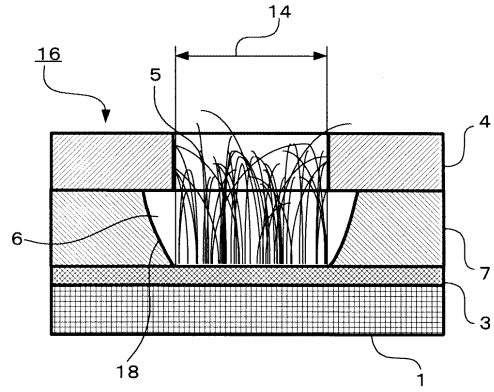
【 図 1 】



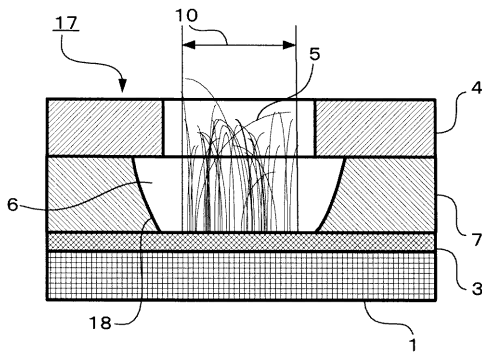
【 図 2 】



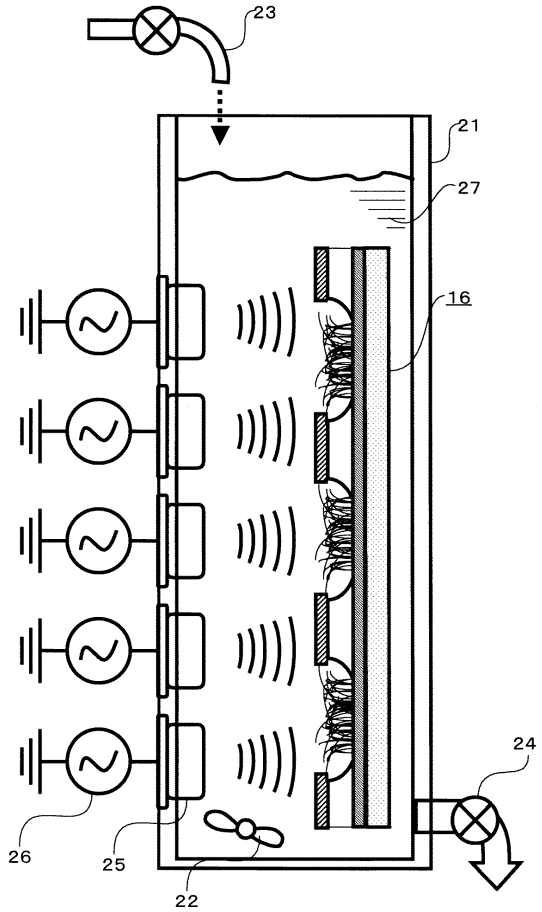
【 図 3 】



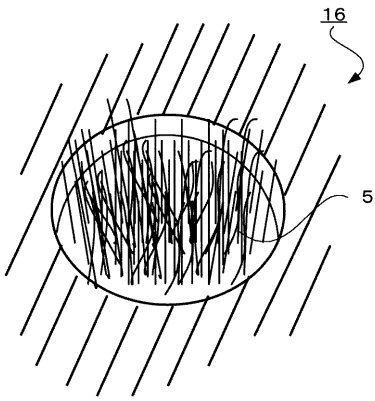
【 図 4 】



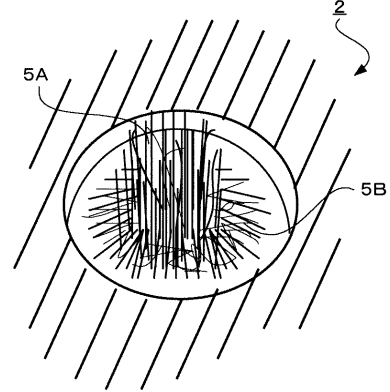
【 図 5 】



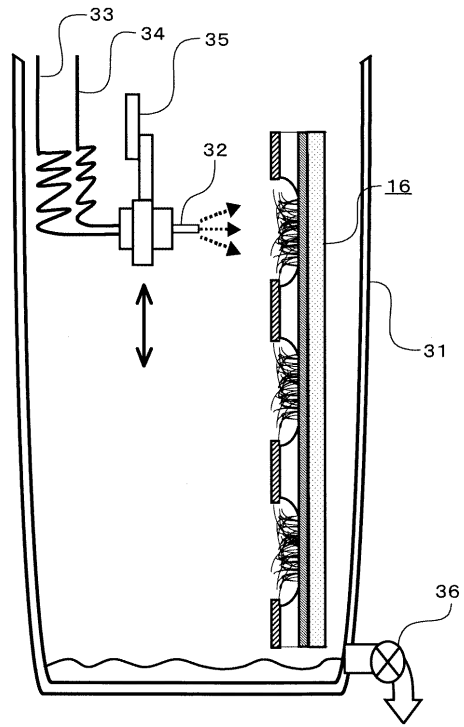
【 図 6 】



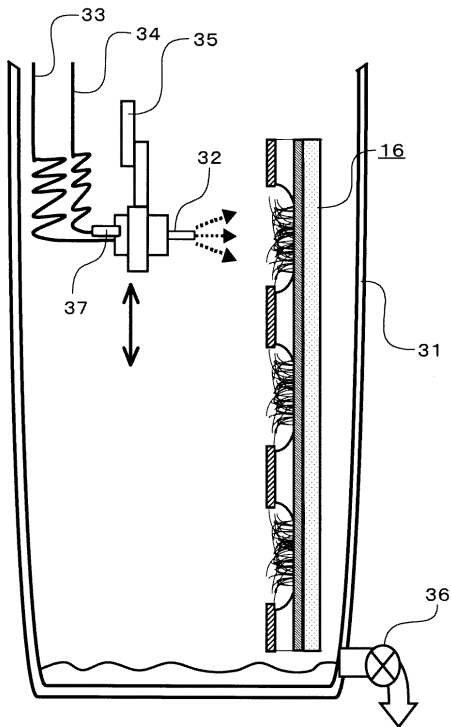
【 図 7 】



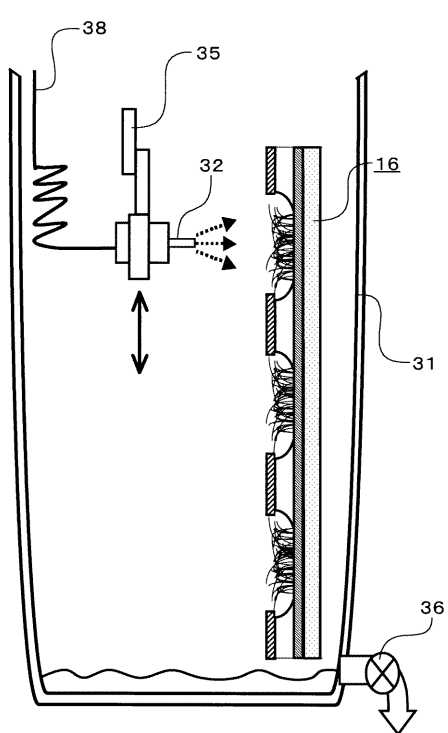
【 図 8 】



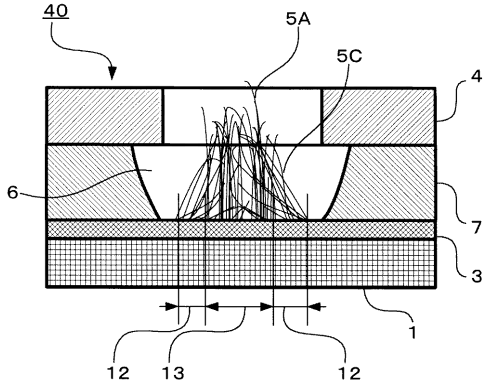
【 図 9 】



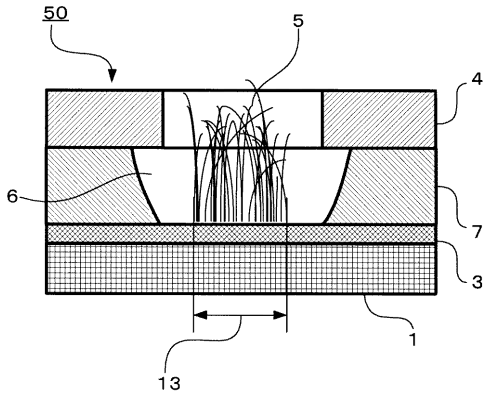
【 図 10 】



【 図 1 1 】



【 図 1 2 】



フロントページの続き

- (72)発明者 多留谷 政良
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 山向 幹雄
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 友久 伸吾
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内
- (72)発明者 小林 浩
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三菱電機株式会社内

Fターム(参考) 5C127 AA01 BA13 BA15 BB07 CC03 DD08 DD63 DD69 DD99 EE02
EE12
5C135 AA13 AA15 AB07 AC01 AC03 HH02 HH12