

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4469770号
(P4469770)

(45) 発行日 平成22年5月26日(2010.5.26)

(24) 登録日 平成22年3月5日(2010.3.5)

(51) Int.Cl.

F I

HO 1 J 1/304 (2006.01)
 HO 1 J 9/02 (2006.01)
 HO 1 J 31/12 (2006.01)
 HO 1 J 31/15 (2006.01)

HO 1 J 1/30 F
 HO 1 J 9/02 B
 HO 1 J 31/12 C
 HO 1 J 31/15 C

請求項の数 15 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願2005-252928 (P2005-252928)
 (22) 出願日 平成17年8月31日(2005.8.31)
 (65) 公開番号 特開2006-179457 (P2006-179457A)
 (43) 公開日 平成18年7月6日(2006.7.6)
 審査請求日 平成18年4月3日(2006.4.3)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-343203 (P2004-343203)
 (32) 優先日 平成16年11月26日(2004.11.26)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 397070439
 財団法人高知県産業振興センター
 高知県高知市布師田3992-2
 (73) 特許権者 000001443
 カシオ計算機株式会社
 東京都渋谷区本町1丁目6番2号
 (74) 代理人 100095407
 弁理士 木村 満
 (72) 発明者 西村 一仁
 高知県高知市布師田3992番地2 財団
 法人 高知県産業振興センター内
 (72) 発明者 笹岡 秀紀
 高知県高知市布師田3992番地2 財団
 法人 高知県産業振興センター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電子放出用電極及びその製造方法並びに電子機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

粒径が5 nmから10 nmである複数のダイヤモンド粒子を備え、表面には複数の笹葉が平面的に敷き詰められた形状を持ち、鏡面反射する程度に平坦な表面の電子放出膜を有することを特徴とする電子放出用電極。

【請求項 2】

前記電子放出膜の電気抵抗率は1 kΩ・cm～18 kΩ・cmであることを特徴とする請求項 1 に記載の電子放出用電極。

【請求項 3】

前記電子放出膜は、半導体又は導電性の基板上に形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子放出用電極。

【請求項 4】

前記電子放出膜は、基板上に設けられたカーボンナノウォールの層の上に形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の電子放出用電極。

【請求項 5】

前記カーボンナノウォールの層の厚みは、10 μm以下であることを特徴とする請求項 4 に記載の電子放出用電極。

【請求項 6】

前記複数のダイヤモンド粒子間にsp²結合の炭素が介在していることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の電子放出用電極。

10

20

【請求項 7】

前記ダイヤモンド粒子は、トンネル効果によって電界放出することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の電子放出用電極。

【請求項 8】

組成に炭素を含有する化合物と水素を含む原料ガスを処理容器に供給して前記処理容器内にプラズマを生じ、前記処理容器内の基板の上方に、粒径が 5 nm から 10 nm である複数のダイヤモンド粒子を有し、表面には複数の笹葉が平面的に敷き詰められた形状を持ち、鏡面反射する程度に平坦な表面の電子放出膜を形成することを特徴とする電子放出用電極の製造方法。

【請求項 9】

前記電子放出膜の電気抵抗率は $1 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm} \sim 18 \text{ k} \Omega \cdot \text{cm}$ であることを特徴とする請求項 8 に記載の電子放出用電極の製造方法。

【請求項 10】

前記電子放出膜は、半導体又は導電性の基板上に形成されていることを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電子放出用電極の製造方法。

【請求項 11】

前記処理容器内にプラズマを生じ、前記処理容器内の基板上に、カーボンナノウォールの層を形成し、引き続き前記基板の温度を、前記カーボンナノウォールの層を形成しているときの前記基板の温度より低い温度にして、前記カーボンナノウォールの層上に、前記電子放出膜を形成することを特徴とする請求項 8 または 9 に記載の電子放出用電極の製造方法。

【請求項 12】

前記カーボンナノウォールの層の厚みは、 $10 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の電子放出用電極の製造方法。

【請求項 13】

前記複数のダイヤモンド粒子間に sp^2 結合の炭素が介在していることを特徴とする請求項 8 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電子放出用電極の製造方法。

【請求項 14】

前記ダイヤモンド粒子は、トンネル効果によって電界放出することを特徴とする請求項 8 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の電子放出用電極の製造方法。

【請求項 15】

粒径が 5 nm から 10 nm である複数のダイヤモンド粒子を有し、表面には複数の笹葉が平面的に敷き詰められた形状を持ち、鏡面反射する程度に平坦な表面の電子放出膜を備える電子放出用電極と、

前記電子放出用電極に対向する対向電極と、

前記電子放出用電極からの電界放出された電子により発光する蛍光体膜と、

を備えることを特徴とする電子機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電界放出により電子を放出する電子放出用電極及びその製造方法並びに電子機器に関する。

【背景技術】

【0002】

電界放出型冷陰極は、エミッタに電界を印加することで真空中に電子を放出することができ、熱カソードに替わる電子放出素子として注目されており、より低い閾値電界強度 (1 mA/cm^2 のエミッション電流をもたらす電界強度)、エミッション電流の安定性、均一性をもとめてさまざまな研究がなされている。

【0003】

電界放出型冷陰極に係る文献例としては、特許文献 1、2 に記載されるものがあつた。

10

20

30

40

50

【特許文献 1】特開 2 0 0 3 - 5 9 3 9 1 号公報

【特許文献 2】特開平 9 - 1 6 1 6 5 5 号公報

【 0 0 0 4 】

電界放出型冷陰極の電子放出特性を向上させるための技術は、大きく分けて二つの方向性を持っている。

一つは、電子放出材料の構造を追求し、電界集中を強化する構造にするものである。電子が放出される先端部分を鋭利にすることにより、その先端部付近に電子を引っ張り出す強い電界が形成されるため、低い印加電圧で電子放出が可能となる。このため、高いアスペクト比をもつナノメートルサイズの微細構造を有した先端が鋭利な炭素物質であるカーボンナノチューブ(以下、CNTという)やカーボンナノファイバー等を電界放出型電子放出素子に応用する報告が多くなされてきた。

10

【 0 0 0 5 】

上記特許文献 1 は、CNTを用いた電界放出型冷陰極の製造方法を開示している。この製造方法では、電子放出性電極となる基板をエッチングして凹凸をつけ、凸部表面に Al 等の導電体を被覆し、その上に CNT を付着させる。基板とは別にアーク放電により生成した CNT を、電気泳動により基板の凸部に粒付着させてから、導電体を溶解させて CNT の隙間に進入させている。

【 0 0 0 6 】

電界放出型冷陰極の電子放出特性を向上させるためのもう一つの方向は、電子放出サイトとなる表面近傍のポテンシャルバリアを低減化するものである。

20

そのためには電子放出部の材料に電気親和力の小さい材料を用いることが有効であるが、特にダイヤモンドは負性電子親和力 (Negative Electron Affinity) をもつだけでなく、硬度が高く化学的にも安定であり電子放出素子の材料として適している。

【 0 0 0 7 】

ただ、ダイヤモンドを用いた電子放出素子の場合には、ダイヤモンドの結晶性が高いほど基本的な電気伝導度が低く、電極ともなる基板との間に良好な電氣的接触を得られにくいという問題点が生じる。

このため、特許文献 2 には、電子放出特性の向上のためにダイヤモンドに窒素等の不純物を含ませることが示されている。

【発明の開示】

30

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 8 】

しかしながら、電界集中を強化する構造は、電子放出サイトとなる先端部の形状が先鋭化するほど電界集中が高まるが、その分耐久性に問題が生じる。また、特許文献 1 の技術では、CNT が生成されてからの工程が複雑であると共に、電気泳動により物理的に分散液中を移動させているので、収率に対して付着する CNT の割合が低くなってしまうという問題もあった。

【 0 0 0 9 】

一方、ダイヤモンドを材料とする電子放出素子では、結晶構造が強固なため耐久性にのみ、素子の劣化が起こりにくい。

40

【 0 0 1 0 】

また、仕事関数が低いいため低い電界集中で電子放出が可能である。しかし、ダイヤモンド自体の電気抵抗率の高さなどが問題となり、エミッタ膜の表面構造の工夫による電界集中を強化、不純物をドーピングによるダイヤモンドの低抵抗化、ダイヤモンドと導電性基板との電氣的接触の改善などの工夫をもってしても、電子放出素子を実用化するにあたっての指標の一つである電流密度が $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときの電界強度が $1 \text{ V} / \mu\text{m}$ 以下という条件をクリアできないのが現状である。

【 0 0 1 1 】

したがって、本発明は、製造が容易であるとともに、小さい電界強度で高い電流密度の電子放出用電極及びその製造方法並びに電子機器を提供することを目的とする。

50

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記目的を達成するために、本発明の第1の観点に係る電子放出用電極は、
粒径が5 nmから10 nmである複数のダイヤモンド粒子を備え、表面には複数の笹葉が平面的に敷き詰められた形状を持ち、鏡面反射する程度に平坦な表面の電子放出膜を有することを特徴としている。

【0014】

請求項2にかかる発明では、請求項1に記載の電子放出用電極において、
前記電子放出膜の電気抵抗率は $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}\sim 18\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ であることを特徴とする。

10

【0015】

請求項3にかかる発明では、請求項1または2に記載の電子放出用電極において、
前記電子放出膜は、半導体又は導電性の基板上に形成されていることを特徴とする。

【0016】

請求項4にかかる発明では、請求項1または2に記載の電子放出用電極において、
前記電子放出膜は、基板上に設けられたカーボンナノウォールの層の上に形成されていることを特徴とする。

【0017】

請求項5にかかる発明では、請求項4に記載の電子放出用電極において、
前記カーボンナノウォールの層の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

20

【0018】

請求項6にかかる発明では、請求項1乃至5のいずれか1項に記載の電子放出用電極において、

前記複数のダイヤモンド粒子間に sp^2 結合の炭素が介在していることを特徴とする。

【0019】

請求項7にかかる発明では、請求項1乃至6のいずれか1項に記載の電子放出用電極において、

前記ダイヤモンド粒子は、トンネル効果によって電界放出することを特徴とする。

【0036】

上記目的を達成するために、本発明の第2の観点に係る電子放出用電極の製造方法は、
請求項8に記載の製造方法であり、

30

請求項8にかかる発明では、電子放出用電極の製造方法において、

組成に炭素を含有する化合物と水素を含む原料ガスを処理容器に供給して前記処理容器内にプラズマを生じ、前記処理容器内の基板の上方に、粒径が5 nmから10 nmである複数のダイヤモンド粒子を有し、表面には複数の笹葉が平面的に敷き詰められた形状を持ち、鏡面反射する程度に平坦な表面の電子放出膜を形成することを特徴とする。

請求項9にかかる発明では、請求項8に記載の電子放出用電極の製造方法において、
前記電子放出膜の電気抵抗率は $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}\sim 18\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ であることを特徴とする。

。

請求項10にかかる発明では、請求項8または9に記載の電子放出用電極の製造方法において、

40

前記電子放出膜は、半導体又は導電性の基板上に形成されていることを特徴とする。

請求項11にかかる発明では、請求項8または9に記載の電子放出用電極の製造方法において、

前記処理容器内にプラズマを生じ、前記処理容器内の基板上に、カーボンナノウォールの層を形成し、引き続き前記基板の温度を、前記カーボンナノウォールの層を形成しているときの前記基板の温度より低い温度にして、前記カーボンナノウォールの層上に、前記電子放出膜を形成することを特徴とする。

請求項12にかかる発明では、請求項11に記載の電子放出用電極の製造方法において、

、

50

前記カーボンナノウォールの層の厚みは、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする。

請求項 13 にかかる発明では、請求項 8 乃至 12 のいずれか 1 項に記載の電子放出用電極の製造方法において、

前記複数のダイヤモンド粒子間に sp^2 結合の炭素が介在していることを特徴とする。

請求項 14 にかかる発明では、請求項 8 乃至 13 のいずれか 1 項に記載の電子放出用電極の製造方法において、

前記ダイヤモンド粒子は、トンネル効果によって電界放出することを特徴とする。

【0042】

上記目的を達成するために、本発明の第 3 の観点に係る電子機器は、請求項 15 にかかる電子機器において、

粒径が 5 nm から 10 nm である複数のダイヤモンド粒子を有し、表面には複数の笹葉が平面的に敷き詰められた形状を持ち、鏡面反射する程度に平坦な表面の電子放出膜を備える電子放出用電極と、

前記電子放出用電極に対向する対向電極と、

前記電子放出用電極からの電界放出された電子により発光する蛍光体膜と、
を備えることを特徴とする。

【発明の効果】

【0046】

本発明に係る電子放出用電極または電子機器は、低電界強度で高い電流密度の冷電子放出（電界放出）を実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0047】

以下、図面に基づき、本発明の実施形態について詳細に説明する。

〔実施形態 1〕

図 1 は、本発明の実施形態 1 の電子放出用電極の電子放出部位であるダイヤモンド薄膜の表面を走査型顕微鏡で走査した画像である。

図 2 は、電子放出膜の鏡面反射を示す画像である。

図 3 は、電子放出膜及び基板の断面を示す二次電子像である。

図 4 は、電子放出膜の X 線回折のパターンを示す図である。

図 5 は、電子放出膜のラマン分光スペクトルを示す図である。

【0048】

この電子放出膜 1 は、粒径が 5 nm ~ 10 nm のダイヤモンド結晶粒子から構成されるダイヤモンド薄膜であり、このダイヤモンド薄膜が、導電体又は半導体の基板 2 上に形成されている。この基板 2 及び電子放出膜 1 により、電界放出型冷陰極が構成されている。

【0049】

電子放出膜 1 の表面を走査型顕微鏡で微視的に観察すると、図 1 のように、粒径が 5 nm ~ 10 nm の複数のダイヤモンド微粒子が数十から数百個程度集まり、全長が概ね $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の笹葉のような組織が形成されている。電子放出膜 1 の全体を肉眼で観察すると、凹凸がなく平坦になっているので、図 2 に示すように、鏡面反射をする。

【0050】

電子放出膜 1 は、単一組織で基板 2 面から膜表面までの厚さが均一である（図 3 参照）。電子放出膜 1 における X 線回折パターンは、図 4 に示すようにダイヤモンド結晶の顕著なピークを有する。

また、波長 = 532 nm のレーザ光によるラマン分光測定を行うと、図 5 のように、 1350 cm^{-1} 近傍を頂点とするダイヤモンドのピークと 1580 cm^{-1} 近傍を頂点とするダイヤモンドのピークとが観察され、ガラス状炭素や黒鉛構造を基本とした無定形炭素の混在が認められる。 1350 cm^{-1} 近傍を頂点とするピークの半幅値は、 50 cm^{-1} 以上である。

【0051】

つまり、電子放出膜 1 は、X 線回折パターンより組成中にダイヤモンド構造の存在が確

10

20

30

40

50

認められ、ラマン分光分析スペクトルより半値幅が 50 cm^{-1} 以上のブロードなピークを有する sp^2 結合の無定形炭素の存在が確認され、これらの複合体を有していることがわかる。

【0052】

次に、基板2に電子放出膜1を作成する薄膜作成方法を説明する。

まず、例えば結晶面が(100)のシリコン単結晶ウエハを一辺が30mmの四辺形に切り出し、その表面を電子放出膜1を生長させるための核として用いられる粒径1~5 μm のダイヤモンド粒子で、平均粗さが3 μm 以下の凹部(溝)を形成するためのスクラッチ加工を行う。スクラッチ加工されたウエハが基板2となる。スクラッチ加工により凹凸が形成された基板2に対して、エタノール又はアセトンにより脱脂、超音波洗浄を同時に10

【0053】

この基板2を図6に例示する構成のDCプラズマCVD装置200内のサセプタ202上に設置する。

このDCプラズマCVD装置200は、汎用的な処理装置であり、処理容器(チャンバ)201と、サセプタ202と、上部電極203と、処理ガスシャワーヘッド204と、ガス供給管205、206と、パージガス供給管207と、排気管208と、直流電源209とを備える。

【0054】

サセプタ202は下部電極を兼ね、被処理体を載置する。上部電極203には、下部電極202よりも低い電圧を印加する。20

ガス供給管205は、MFC(マスフローコントローラ)やバルブを備え、水素ガスをシャワーヘッド204に導く。ガス供給管206は、MFC(マスフローコントローラ)やバルブを備え、メタン、エタン、アセチレンなどの炭化水素化合物、又はメタノール、エタノールなどの酸素含有炭化水素化合物、又はベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素、又は一酸化炭素、二酸化炭素の中から少なくとも一種を含む組成中に炭素を含有する化合物で構成されたガスをシャワーヘッド204に導く。

【0055】

パージガス供給管207は、電子放出膜1の成膜後に、パージガスとしての窒素ガスを処理容器201内に導く。排気管208は、排気システム210に接続され、処理容器201内を排気する。直流電源209は、サセプタ202と上部電極203との間に直流電圧を印加する。30

【0056】

基板2をサセプタ202上への載置が完了すると、次に、処理容器201内を減圧し、続いて、ガス供給源よりガス供給管205、206を介してシャワーヘッド204に水素ガスとメタン等の組成中に炭素を含有する化合物のガスとを導き、原料ガスを処理容器201に供給して、電子放出膜1を基板2の表面に形成する。

【0057】

原料ガス中の組成中に炭素を含有する化合物のガスは、全体の3vol%~30vol%の範囲内にあることが望ましい。例えば、メタンの流量を50SCCM、水素の流量を500SCCMとし、全体の圧力を0.05~0.15atm、好ましくは0.07~0.1atmにする。また、基板2は10rpmで回転させ、基板2上の温度ばらつきが5以内になるようにサセプタ(下部電極)202と上部電極203間に、直流電源209から出力される電圧を調整して、プラズマ状態及び基板2の温度を制御する。40

【0058】

電子放出膜1の成膜時段階において基板2の電子放出膜1の成膜箇所の温度を840~890で120分間保持して成膜を行う。特に基板2の電子放出膜1の成膜箇所の温度が860~870だと安定した特性の電子放出膜1を得ることができた。なお、上記測定温度は分光学的手法により測定されている。原料ガス中の組成中に炭素を含有する化合物のガスが全体の3vol%未満であっても、ダイヤモンド微粒子を有する電子放出50

膜 1 は生成できるが、電子放出特性が極めて悪いことが確認された。

【 0 0 5 9 】

成膜の終了段階では、サセプタ 2 0 2 と上部電極 2 0 3 間への電圧の印加を停止し、続いて、処理ガスの供給を停止し、パージガス供給管 2 0 7 を介して処理容器 2 0 1 内に窒素ガスを供給して常圧に復帰した後、基板 2 を取り出す。

【 0 0 6 0 】

以上の工程により、電子放出膜 1 が形成される。

図 7 は、電子放出膜 1 と基板 2 とで構成される電子放出用電極の電子放出特性を示す図である。

図 8 は、このようなダイヤモンド構造の電子放出膜 1 を有する電子放出用電極を備えた電界放出蛍光管 1 1 からなる電子機器の略断面図である。

図 9 は、上記工程で形成された電子放出膜 1 の電流 - 電圧特性を示す図である。

図 1 0 は、電子放出膜 1 からの電子放出による発光状態を示す図である。

【 0 0 6 1 】

電子放出膜 1 は X R D 測定によりでダイヤモンド構造を持つことが明らかであるにもかかわらず、図 9 のように、概ね $6 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}$ とダイヤモンド本来の抵抗率 ($> 1 0^{15} \Omega \cdot \text{cm}$) に比べて非常に小さい値を示す。

良好な電子放出膜 1 は、 $1 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 8 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}$ であった。電子放出膜 1 は、ダイヤモンド粒子同士の間隙に、上述した無定形炭素 (sp^2 結合の炭素) が介在し、この無定形炭素が導電性を示すことから電子放出膜 1 全体の抵抗率を低くすることに寄与している。

【 0 0 6 2 】

上記工程で形成された電子放出用電極 (冷陰極) を評価すると、電子放出膜 1 から放出される冷電子の電流密度が $1 \text{ mA} / \text{cm}^2$ のときの電界強度は、図 7 に示すように、 $0.95 \text{ V} / \mu\text{m}$ である。電子放出膜 1 は、 $1 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm} \sim 1 8 \text{ k } \Omega \cdot \text{cm}$ の導電性を示すことができるので優れた電子放出特性を得ることができる。

【 0 0 6 3 】

電子放出膜 1 を有する電子放出用電極を備えた電界放出蛍光管 1 1 は、図 8 に示すように、基板 2 上に形成された電子放出膜 1 を有する電子放出用電極であるカソード電極と、電子放出膜 1 との対向面に蛍光体膜 4 が成膜された対向電極としてのアノード電極 3 と、これらカソード電極及びアノード電極 3 を真空雰囲気中で封入するガラス管 5 と、を備えており、電子放出膜 1 または基板 2 にはニッケルからなる配線 7 が接続され、アノード電極 3 にはニッケルからなる配線 6 が接続されている。

【 0 0 6 4 】

また、電子放出による蛍光板の発光状態も、図 1 0 のように低電圧で輝度の高い発光状態が観察できる。このように、低電圧駆動が可能のため、電子放出膜 1 の電子放出寿命を長くすることができる。なお上記電界放出蛍光管 1 1 は、アノード電極 3 とカソード電極との間に所定の電圧を印加することにより蛍光体膜 4 に冷電子を衝突させて発光させる V F D (Vacuum Fluorescent Display) と呼ばれる蛍光管であるが、このような発光領域を画素として複数備えたフラットなパネル構造の F E D (フィールドエミッションディスプレイ) として利用することもできる。

【 0 0 6 5 】

このような電子放出膜 1 は、ナノダイヤモンド集合体がエミッタ表面に形成されるので、低電界強度で高い電流密度を実現でき、電子放出特性にヒステリシスがないために耐久性が高い。

【 0 0 6 6 】

[実施形態 2]

図 1 1 は、本発明の実施形態 2 に係る電子放出膜 3 0 の概要を示す図である。

図 1 2 は、図 1 1 のダイヤモンド粒子を有する電子放出膜 3 0 の表面を走査型顕微鏡で走査した画像である。

10

20

30

40

50

図 1 3 は、図 1 1 の電子放出膜 3 0 を拡大した画像である。

図 1 4 は、図 1 1 の電子放出膜 3 0 及びカーボンナノウォール 3 2 の断面を示す二次電子像である。

【 0 0 6 7 】

本実施形態 2 の電子放出膜 3 0 は、実施形態 1 の電子放出膜 1 と同様に組成中にダイヤモンド構造を含むが、実施形態 1 のように基板の上に直接成膜されるのではなく、基板 3 1 に成膜されたカーボンナノウォール 3 2 上に成膜されている。

【 0 0 6 8 】

カーボンナノウォール 3 2 は、曲面をなす花弁状（扇状）の複数の炭素薄片が起立しながら互いにランダムな方向に繋がりあって構成され、 $0.1\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ の厚さである。各炭素薄片は、格子間隔が 0.34 nm の数層～数十層のグラフェンシートから構成されている。

10

【 0 0 6 9 】

この電子放出膜 3 0 は、粒径が $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ の複数のダイヤモンド粒子から構成され、その表面には、実施形態 1 と同様に、ダイヤモンド微粒子が数十から数百個程度集まり、図 1 3 に示すように、笹葉のような組織を形成が形成されている。そして、このような電子放出膜 3 0 は、表面が笹葉が複数集まって、図 1 1 に示すように、表面が略円形状の密集した複数のコロニーとなってカーボンナノウォール 3 2 を覆っている。電子放出膜 3 0 のコロニーの径は $1\text{ }\mu\text{m} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、カーボンナノウォール 3 2 を隙間なく覆い尽くす程度に成長していることが望ましい。

20

【 0 0 7 0 】

このような電子放出膜 3 0 の作成方法を説明する。

まず、例えばニッケル板を基板 3 1 として切り出し、エタノール又はアセトンにより脱脂・超音波洗浄を十分に行う。

【 0 0 7 1 】

この基板 3 1 を図 6 に例示する構成の DC プラズマ CVD 装置 2 0 0 内のサセプタ 2 0 2 上に設置する。

基板 3 1 をサセプタ 2 0 2 上への載置が完了すると、次に、処理容器 2 0 1 内を減圧し、続いて、ガス供給源よりガス供給管 2 0 5 , 2 0 6 を介してシャワーヘッド 2 0 4 に水素ガスとメタン等の組成中に炭素を含有する化合物のガス（炭素含有化合物）とを導き、この原料ガスを処理容器 2 0 1 に供給する。

30

【 0 0 7 2 】

原料ガス中の組成中に炭素を含有する化合物のガスは、全体の $3\text{ vol}\% \sim 30\text{ vol}\%$ の範囲内にあることが望ましい。例えば、メタンの流量を 50 SCCM 、水素の流量を 500 SCCM とし、全体の圧力を $0.05 \sim 1.5\text{ atm}$ 、好ましくは $0.07 \sim 0.1\text{ atm}$ にする。また、基板 3 1 は 10 rpm で回転させ、基板 3 1 上の温度ばらつきが 5°C 以内になるようにサセプタ（下部電極）2 0 2 と上部電極 2 0 3 間に、直流電源 2 0 9 から出力される電圧を調整して、プラズマ状態及び基板 3 1 の温度を制御する。

【 0 0 7 3 】

カーボンナノウォール 3 2 の成膜時において基板 3 1 のカーボンナノウォール 3 2 が成膜される箇所の温度を $900 \sim 1100^\circ\text{C}$ で成膜を行う。上記測定温度は分光学的手法により測定されている。引き続きガス雰囲気を変えことなく連続して、複数のダイヤモンド粒子が成膜される箇所の温度を、カーボンナノウォール 3 2 の成膜時において基板 3 1 より 10°C 以上下げ、且つ $890 \sim 950^\circ\text{C}$ 、より望ましくは $920 \sim 940^\circ\text{C}$ にすることでカーボンナノウォール 3 2 を核として成長した複数のダイヤモンド粒子が密集してなる電子放出膜 3 0 が成膜される。電子放出膜 3 0 の温度保持時間は、 $30\text{ 分} \sim 120\text{ 分}$ 程度が好ましい。電子放出膜 3 0 は実施形態 1 よりも高い温度帯で成膜できることが確認された。これは、下地膜が電子放出膜 3 0 の成膜温度に影響されることを示しており、またプラズマ放射条件が変わることによって最適温度範囲が変わることが確認された。しかし、カーボンナノウォール 3 2 の成膜時において基板 3 1 より温度を下げると、比較

40

50

的速やかに電子放出膜 30 が成膜され、特に 10 以上急冷すると、成膜される膜が速やかに電子放出膜 30 に移行した。電子放出膜 30 はカーボンナノウォール 32 上全面を被膜し最上面が、図 14 に示すように、カーボンナノウォール 32 の表面に比べて平坦な構造となっている。原料ガス中の組成中に炭素を含有する化合物のガスが全体の 3 vol % 未満であってもダイヤモンド微粒子を有する電子放出膜 30 は生成できるが、電子放出特性が極めて悪いことが確認された。

【0074】

このような成膜に用いられる温度測定装置は、放射温度計 (Radio-spectrometer) を用いており、このような電子放出膜 30 が基板上に直接成膜されると、電子放出膜 30 からの放射が不安定な状況になり、正確な温度を測定に悪影響を及ぼすが、カーボンナノウォール 32 は放射率が 1 であるので、カーボンナノウォール 32 を下地膜として用いると、その上の放射率を主成分であるダイヤモンドに合わせて放射率を 0.7 とすることによって安定した温度測定を行うことができる。

【0075】

成膜の終了段階では、サセプタ 202 と上部電極 203 間への電圧の印加を停止し、続いて、処理ガスの供給を停止し、パージガス管 207 を介して処理容器 201 内に窒素ガスを供給して常圧に復帰した後、基板 31 を取り出す。

【0076】

以上の工程により、図 11 に示す電子放出膜 30 が形成される。

なお、原料ガスの混合比、ガス圧、基板 31 のバイアス電圧などの条件を適切に選択することにより、カーボンナノウォール 32 が成膜される箇所を、ダイヤモンド微粒子からなる電子放出膜 30 の成膜温度よりも高く、且つ 900 ~ 1100 で 30 分間保持することによって、基板 31 上にカーボンナノウォール 32 の層が形成される。そして引き続き、ダイヤモンド微粒子からなる電子放出膜 30 の成膜される箇所を、カーボンナノウォール 32 の成膜時における温度より 10 以上下げることによってカーボンナノウォール 32 上に電子放出膜 30 が形成される。カーボンナノウォール 32 は、優れた電子放出特性をもつが数ミクロンの凹凸があり均一なエミッションサイトを形成することが困難である。微粒ダイヤモンドで構成された電子放出膜 30 をカーボンナノウォール 32 上に成膜することで均一な表面形状を得ることができる。

【0077】

ここで、上記工程で作成された電子放出膜 30 を評価する。

図 15 は、電子放出膜 30 の X 線回折のパターンを示す図である。

電子放出膜 30 における X 線回折パターンを調べると、図 15 に示すように、ダイヤモンド結晶の顕著なピークを有すると共に、グラファイト (カーボンナノウォール) のピークも観察された。このことから、電子放出膜 30 の主表面は、ダイヤモンドではなく、ダイヤモンド粒子を極薄く被覆したガラス状炭素又は黒鉛構造の無定形炭素であり、電子放出膜 30 の表面は導電性を示すために電子放出特性に優れていることが判る。

【0078】

カーボンナノウォール 32 のラマン分光法によるスペクトルを図 16 に示す。カーボンナノウォール 32 の炭素薄片は、 1580 cm^{-1} 付近のグラファイトの炭素 - 炭素結合の六角格子内での炭素原子の振動に起因する半値幅が 50 cm^{-1} 未満の G バンドのピークと 1350 cm^{-1} 付近の半値幅が 50 cm^{-1} 未満の D バンドのピークの強度比が鋭敏であり、また他のピークがほとんど見られないことから、緻密で純度の高いグラファイトからなるカーボンナノウォール 32 が生成されていることが明らかである。

【0079】

電子放出膜 30 を、波長 = 532 nm のレーザ光によるラマン分光測定を行うと、実施形態 1 の電子放出膜 1 と同様、 1350 cm^{-1} 近傍を頂点とするダイヤモンドのピークと 1580 cm^{-1} 近傍を頂点とするダイヤモンドのピークとが観察され、ガラス状炭素や黒鉛構造を基本とした無定形炭素の混在が認められる。 1350 cm^{-1} 近傍を頂点とするピークの半幅値は、 50 cm^{-1} 以上である。つまり、電子放出膜 30 は、X 線回折

パターンより組成中にダイヤモンド及び無定形炭素の存在が確認され、ラマン分光分析スペクトルより半値幅が 50 cm^{-1} 以上のブロードなピークを有する無定形炭素の存在が確認され、これらの複合体を有していることがわかる。

【0080】

電子放出膜30は、実施形態1と同様に、XRD測定によりダイヤモンド構造を持つことが明らかであるにもかかわらず、 $20\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ 以下とダイヤモンド本来の抵抗率($>10^{16}\Omega\cdot\text{cm}$)に比べて非常に小さい値を示す。

良好な電子放出膜30は、 $1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}\sim 18\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}$ であった。電子放出膜30は、ダイヤモンド粒子同士の隙間に、上述した無定形炭素(sp^2 結合の炭素)が介在し、この無定形炭素が導電性を示すことから電子放出膜1全体の抵抗率を低くすることに寄与している。

10

【0081】

図17は、電子放出膜30と基板31とカーボンナノウォール32で構成される電界放出型冷陰極の電子放出特性を示す図である。

電子放出膜30と基板31とカーボンナノウォール32で構成される電界放出型冷陰極から放出される冷電子の電流密度が $1\text{ mA}/\text{cm}^2$ のときの電界強度は、図17に示すように、 $0.84\text{ V}/\mu\text{m}$ であり、この電子放出特性は、実施形態1の電子放出特性よりも優れている。

【0082】

また、可塑性に富むカーボンナノウォール32が基板31と電子放出膜30との間に存在することにより、ダイヤモンド微粒子及び無定形炭素で構成された電子放出膜30を容易に成長させることができるので、基板31の選択基準として表面にダイヤモンド微粒子が成膜できるような材料でなければならないといった条件や、熱膨張係数の相違による応力、つまり加熱成膜後の冷却過程において発生するサーマルショックによって基板31とダイヤモンド微粒子との間で隙間が生じてしまい電子放出膜が剥離したり、複数のダイヤモンド微粒子の群集間に亀裂が生じてしまうといったことを抑制できる。

20

【0083】

図18は、電子放出膜30を有する電子放出用電極を備えた電界放出蛍光管21からなる電子機器の略断面図である。

電子放出膜30を有する電子放出用電極を備えた電界放出蛍光管21は、図18に示すように、基板31上に形成されたカーボンナノウォール32を被覆した電子放出膜30を有する電子放出用電極であるカソード電極と、電子放出膜30との対向面に蛍光体膜4が成膜された対向電極としてのアノード電極3と、これらカソード電極及びアノード電極3を真空雰囲気中で封入するガラス管5と、を備えており、電子放出膜30または基板31にはニッケルからなる配線7が接続され、アノード電極3にはニッケルからなる配線6が接続されている。

30

【0084】

なお、上記電界放出蛍光管21は、アノード電極3とカソード電極との間に所定の電圧を印加することにより蛍光体膜4に冷電子を衝突させて発光させるVFD(Vacuum Fluorescent Display)と呼ばれる蛍光管であるが、このような発光領域を画素として複数備えたフラットなパネル構造のFED(フィールドエミッションディスプレイ)として利用することもできる。

40

このような電子放出膜30は、ナノダイヤモンド集合体がエミッタ表面に形成されるので、低電界強度で高い電流密度を実現でき、電子放出特性にヒステリシスがないために耐久性が高い。

【0085】

なお、本発明は、上記実施形態1, 2に係わらず種々の変形が可能である。

例えば、基板は、シリコン単結晶ウエハやニッケル以外でも希土類、銅、銀、金、白金、アルミニウムのうち少なくともいずれか一種を含んでもよい。

また、原料ガスである水素ガスと炭素含有化合物の混合比も、適宜選択的に変更可能で

50

ある。

図 19 において、実線は、実施形態 1 の電子放出膜 1 となる複数のダイヤモンド微粒子の集合体を含む炭素膜や実施形態 2 の電子放出膜 30 となる複数のダイヤモンド微粒子の集合体を含む炭素膜からのラマンスペクトルである。実施形態 2 では、電子放出膜 30 の下部にカーボンナノウォール 32 が設けられているが、電子放出膜 30 がカーボンナノウォール 32 の表面全体を十分覆う程度に成膜されていれば、実施形態 1 でのラマンスペクトルと同じ挙動を示す。

【 0 0 8 6 】

ここで、このラマンスペクトルの $750\text{ cm}^{-1} \sim 2000\text{ cm}^{-1}$ の部分を抜き出し、抜き出した端部近傍を結ぶ線をベースラインとしてスペクトルからベースライン分の数値を取り除く。次いでポジションの初期値 1333 cm^{-1} と 1580 cm^{-1} として下記式 (1) に示す擬Voigt型関数を置き、非線形最小二乗法でスペクトルにフィッティングを行う。

【 数 1 】

$$F(x) = a * [g * \exp(-(\sqrt{2} * (x-p) / w)^2) + (1-g) * 1 / (1 + (x-p) / w^2)] \quad \dots(1)$$

【 0 0 8 7 】

ここで、 a = 振幅、 g = ガウス / ローレンツ比、 p = ポジション、 w = 線幅である。なお、非線形最小二乗法では、ピーク強度だけでなく、ピーク位置、線幅に自由度を持たせて、擬Voigt関数でフィッティングをかけているため、最初に設定する初期値さえ妥当なものであれば、実測スペクトルと設定関数の誤差 (χ^2) が最小となるような最適なパラメータを得ることができる。よってピーク波長を微細且つ厳密に設定する必要はなく、以下のような初期条件で最小二乗法によるスペクトルフィッティングができれば、最適な面積比をもたらすようなパラメータが得られることになる。

【 0 0 8 8 】

適用した初期値条件は、電子放出膜のうち、 sp^3 結合がなされている部分において、 a : 1250 cm^{-1} から 1400 cm^{-1} の間にある実測ピークの極大値、 g : 0.6、 p : 1333 cm^{-1} 、 w : 200 cm^{-1} とし、電子放出膜のうち、 sp^2 結合がなされている部分において、 a : 1530 cm^{-1} から 1630 cm^{-1} の間にある実測ピークの極大値、 g : 1、 p : 1580 cm^{-1} 、 w : 100 cm^{-1} としている。また非線形最小二乗法はアルゴリズムは依存しないが、マルクァート(Marquardt)法が望ましい。

【 0 0 8 9 】

このようにして、 1333 cm^{-1} 近傍をピークとした D バンドと、 1580 cm^{-1} 近傍とした G バンドの面積比、つまり、比 (D バンド強度) / (G バンド強度) とした。ここで一点鎖線は、D バンド強度と G バンド強度とが合成された成分であり、そのうち、破線が、抽出された D バンド強度成分であり、二点鎖線が、抽出された G バンドの強度成分である。比 (D バンド強度) / (G バンド強度) は、換言すれば、比 (膜中の sp^3 結合の数) / (膜中の sp^2 結合の数)、すなわち、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) となる。

【 0 0 9 0 】

したがって、実施形態 1 の電子放出膜 1 及び実施形態 2 の電子放出膜 30 は、全体として見かけ上、一層の膜形状であるが、これを微視的にみると、D バンドとして示される sp^3 結合の炭素であり、粒径が概ね $5\text{ nm} \sim 10\text{ nm}$ のダイヤモンド微粒子の集合体と、ダイヤモンド微粒子の隙間に介在し、G バンドとして示される sp^2 結合の炭素と、の複合膜の構造となっている。例えば、図 3 に示す電子放出膜 1 をわかりやすくすると、図 20 に示すように、ダイヤモンド微粒子 1a、1a... の集合体の隙間に、G バンドとして示される sp^2 結合の炭素 1b が介在していることになる。同様に、図 11 に示す電子放出膜 30 をわかりやすくすると、図 21 に示すように、ダイヤモンド微粒子 30a、30

10

20

30

40

50

a ... の集合体の隙間に、Gバンドとして示される sp^2 結合の炭素 30 b が介在していることになる。ここで電子放出膜の厚さを $3\mu m$ とすると、厚さ方向にダイヤモンド微粒子が数百個連続して積層されることになる。これらダイヤモンド微粒子は、それぞれ絶縁体であるが、隙間に介在する sp^2 結合の炭素が導電性を示すために、全体として電気伝導性を帯びている。これら電子放出膜 1 或いは電子放出膜 30 を有する電界放出型電極は、図 22 に示すように、比較例として、基板上にカーボンナノウォール 32 と同じ構造のカーボンナノウォールのみが形成された電界放出型電極よりも、より低い電圧で電界放出し、より優れた電子放出特性を備えていることが確認された。

【0091】

このような電子放出膜では、個々のダイヤモンド微粒子は、負性電子親和力を有し、その粒径が $10nm$ 以下と極めて微小なためにトンネル効果により電子を放出することができる。また、 sp^2 結合の炭素がダイヤモンド微粒子同士の隙間に所定の存在比で介在することによって、膜全体として導電性を付与して電界放出しやすくするばかりでなく、ダイヤモンド微粒子が、トンネル効果が得られないほど連続して重ならないようにしている。つまり $10nm$ のダイヤモンド微粒子が所定方向に 100 個程度ほとんど隙間なく堆積してしまうと、見かけ上ダイヤモンドの厚さは、 $1000nm$ になってしまい、強電界をかけてもほとんどトンネル効果をもたらさなくなってしまうが、導電性の sp^2 結合の炭素が介在することによって、ダイヤモンド微粒子は個々に分離されるので、それぞれのダイヤモンド微粒子がトンネル効果を発現することが可能となる。このため、電圧を印加することによって基板から放出された電子は、最も近いダイヤモンド微粒子に一旦注入され、このダイヤモンド微粒子によって電界放出されて、電界方向に隣接するダイヤモンド微粒子に再び注入され、このような電子放出が電子放出膜の電界方向に繰り返され、最終的には、電子放出膜の最表面から放出されることになる。

【0092】

ここで、図 23 (a) は、生成された電子放出膜の画像であり、図 23 (b) は、図 23 (a) の電子放出膜の上方に蛍光体及び透明導電体を配置させ、電子放出膜の電界放出によりこの蛍光体から励起光を発したときの画像である。

そして、図 24 (a) は、図 23 (a) の領域 R1 の拡大画像である。

図 24 (b) は、図 24 (a) の矢印で示す位置であり、電子放出膜において、後述する図 24 (c)、図 24 (d)、図 24 (e) よりも内側に位置する箇所 of the SEM 像であり、基板上にダイヤモンド微粒子が緻密に集合してなる膜であり、最も電界放出性が良好な箇所である。この箇所では、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2.5 であり、ダイヤモンド微粒子の粒径は $5nm \sim 10nm$ であった。

【0093】

図 24 (c) は、図 24 (a) の矢印で示す位置であり、電子放出膜において、図 24 (a) や後述する図 24 (c)、図 24 (d)、図 24 (e) よりも外側に位置する箇所 of the SEM 像であり、基板上にほとんどカーボンナノウォールのみが成膜されている。この箇所は、最も電界放出性が劣っていた箇所であり、図 22 の比較例とほぼ同等であった。この箇所では、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 0.1 であった。

【0094】

図 24 (d) は、図 24 (a) の矢印で示す位置であり、図 24 (b) で示される箇所より外側で、図 24 (c) で示される箇所より内側に位置している箇所の SEM 像であり、基板上に形成されたカーボンナノウォールの花弁状のグラフェンシートに多数のダイヤモンド微粒子が堆積してそれらが球状に群集している。つまり 1 つの球状体は、多数のダイヤモンド微粒子で構成されている。これは、成長した花弁状のグラフェンシートの先端部分にダイヤモンド微粒子が生長したものであり、電子放出特性は、図 24 (c) のカーボンナノウォールより優れているが、図 24 (b) のダイヤモンド微粒子が緻密に集合してなる膜より劣っていた。この箇所では、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 0.5 であった。ここでもダイヤモンド微粒子の粒径は $5nm \sim 10nm$ であった。

【0095】

図 2 4 (e) は、図 2 4 (a) の矢印で示す位置であり、図 2 4 (b) で示される箇所より外側で、図 2 4 (d) で示される箇所より内側に位置している箇所の S E M 像であり、図 2 4 (d) の箇所よりもさらにダイヤモンド微粒子の結晶生長が進み、球状体が連結して膜の表面が比較的平滑になってきているが、球状体間にところどころ隙間がある。ここでの電子放出特性は、図 2 4 (d) のカーボンナノウォールより優れており、図 2 4 (b) のダイヤモンド微粒子が緻密に集合してなる膜よりやや劣っているが、電子放出膜として十分であった。この箇所では、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 5 0 であった。ダイヤモンド微粒子の粒径は 5 nm ~ 1 0 nm であった。

【 0 0 9 6 】

図 2 5 は、電子放出膜の各位置における比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) を求めたものであり、図 2 4 (a) に示す位置 P (0) を相対位置の " 0 " とし、位置 P (0) に対して図 2 4 (b) に示す位置側にそれぞれ 1 mm、2 mm 移動した位置が位置 P (1)、P (2) とし、位置 P (0) に対して図 2 4 (d) に示す位置側にそれぞれ 1 mm、2 mm、3 mm 移動した位置が位置 P (- 1)、P (- 2)、P (- 3) とした。

比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 5 前後では低い電圧でも十分発光したが、0 . 5 では、発光するのに比較的高い電圧を要した。電子放出特性が特に優れている箇所は、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 5 0 以上であった。

【 0 0 9 7 】

図 2 6 は、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) をより高い方向にシフトするように成膜した場合の抵抗率を求めたグラフである。

比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 6 の電子放出膜は、抵抗率が $0 . 6 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot cm$) であり、その電子放出特性は、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 5 0 ~ 2 . 5 5 の電子放出膜よりも優れていた。

比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 7 の電子放出膜は、抵抗率が $1 . 8 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot cm$) であり、その電子放出特性は、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 6 の電子放出膜より劣っていたが、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 5 5 と同等であり、電界放出型電極の電子放出膜としては十分であった。

比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 3 . 0 の電子放出膜は、抵抗率が $5 . 6 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot cm$) であり、その電子放出特性は、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) が 2 . 5 0 の電子放出膜より劣っていた。これは、 sp^2 結合の炭素の存在比が少なくなることによって電導性が低くなることに加え、ダイヤモンド微粒子同士の隙間に sp^2 結合の炭素が介在しなくなることで見かけ上、ダイヤモンドの膜厚が厚くなってしまい効率的にトンネル電子を放出する箇所の割合が減ってしまったためである。

【 0 0 9 8 】

図 2 7 は、本発明における電子放出膜を有するカソード電極に対して距離を 4 . 5 mm 離れた位置にアノード電極を設け、アノード電極、カソード電極間に 6 k V パルス電圧 (1 k H z , duty 比 1 %) を印加して、アノード電極側に設けられた蛍光体を発光した状態を示す画像である。

図 2 7 (a) は電子放出膜の抵抗率が $1 k \Omega \cdot cm$ のものであり、図 2 7 (b) は電子放出膜の抵抗率が $6 k \Omega \cdot cm$ のものであり、図 2 7 (c) は電子放出膜の抵抗率が $18 k \Omega \cdot cm$ のものであり、図 2 7 (d) は電子放出膜の抵抗率が $56 k \Omega \cdot cm$ のものである。図 2 7 (d) の電子放出膜は、より強電界をかけることにより発光することが確認されている。なお、図 2 7 (a) の電子放出膜の比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) は、2 . 5 であった。

このような電子放出膜を繰り返し製造した結果、良好な電子放出特性を得られた電子放出膜は、比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) を 2 . 5 ~ 2 . 7 であり、特にしきい値電界強度が $1 . 5 V / \mu m$ 以下となるような、より優れた電子放出特性を得られ

た電子放出膜は、比 $(sp^3 \text{結合の炭素}) / (sp^2 \text{結合の炭素})$ が、 $2.55 \sim 2.65$ であり、さらに、最も安定して且つ電子放出性が良好な電子放出膜は、比 $(sp^3 \text{結合の炭素}) / (sp^2 \text{結合の炭素})$ が、 $2.60 \sim 2.62$ であった。

また抵抗率の観点から、電子放出膜の $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm} \sim 18 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}$ が電子放出特性が良好であった。

【0099】

図28は、上述したダイヤモンド微粒子を有する電子放出膜を備えた蛍光管を示す図であり、電子放出膜43は、半導体又は導電体を有する基板42に設けられている。電子放出膜43と基板42との間には、実施形態2に示すように、カーボンナノウォールが介在していてもよい。基板42及び電子放出膜43を備えたカソード電極44は、所定の距離だけ離間したアノード電極47と対向している。アノード電極47は、対向導電体45と、電子放出膜43との対向面に配置され、対向導電体45に接するように設けられた蛍光体膜45と、を備えている。対向導電体45は、例えばITO等のように、蛍光体膜45は発する光に対して高い透過性を示すものが好ましい。

カソード電極44及びアノード電極47は、内部が真空雰囲気ガラス管50に封止されている。基板42に接続された配線48及び対向導電体45に接続された配線49が、ガラス管50から外部に導出されている。このような蛍光管41は、低いしきい値電圧で発光することが可能となる。

本発明における電子放出膜を備えた光源は、FED（フィールドエミッションディスプレイ）に適用可能であり、また、液晶パネルのバックライトやその他家庭用光源にも適用でき、さらには、パソコン、デジタルカメラ、携帯電話等の光源、車載用光源にも適用することが可能である、

【図面の簡単な説明】

【0100】

【図1】本発明の実施形態1の電子放出膜の表面を走査型顕微鏡で走査した画像である。

【図2】電子放出膜の鏡面反射を示す画像である。

【図3】電子放出膜及び基板の断面を示す二次電子像である。

【図4】電子放出膜のX線回折のパターンを示す図である。

【図5】電子放出膜のラマン分光スペクトルを示す図である。

【図6】DCプラズマCVD装置を示す図である。

【図7】電子放出膜と基板とで構成される電界放出型冷陰極の電子放出特性を示す図である。

【図8】電子放出膜を有する電子放出用電極を備えた電界放出蛍光管からなる電子機器の略断面図である。

【図9】実施形態1の電子放出膜の電流 - 電圧特性を示す図である。

【図10】電子放出膜からの電子放出による蛍光板の発光状態を示す図である。

【図11】本発明の実施形態2に係る電子放出膜の概要を示す図である。

【図12】図11の電子放出膜の表面を走査型顕微鏡で走査した画像である。

【図13】図11の電子放出膜を拡大した画像である。

【図14】図11の電子放出膜及びカーボンナノウォールの断面を示す二次電子像である。

【図15】電子放出膜のX線回折のパターンを示す図である。

【図16】カーボンナノウォールのラマン分光スペクトルを示す図である。

【図17】電子放出膜とカーボンナノウォールを有する電界放出型冷陰極の電子放出特性を示す図である。

【図18】電子放出膜を有する電子放出用電極を備えた電界放出蛍光管からなる電子機器の略断面図である。

【図19】実施形態1及び実施形態2の電子放出膜となる複数のダイヤモンド微粒子の集合体を含む炭素膜でのラマンスペクトルを示す図である。

【図20】図3に示す電子放出膜の構造モデルを示す略断面図である。

【図 2 1】図 1 1 に示す電子放出膜の構造モデルを示す略断面図である。

【図 2 2】本発明の電子放出膜及び比較例のカーボンナノウォールの電界放出特性を示す図である。

【図 2 3】電子放出膜に係る画像を示す図である。

【図 2 4】領域の拡大画像である。

【図 2 5】図 2 4 (a) における電子放出膜の各位置における比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) を示す図である。

【図 2 6】比 (sp^3 結合の炭素) / (sp^2 結合の炭素) と抵抗率との相関関係を示したグラフである。

【図 2 7】抵抗率の異なる各電子放出膜の発光状態をしめす画像である。

10

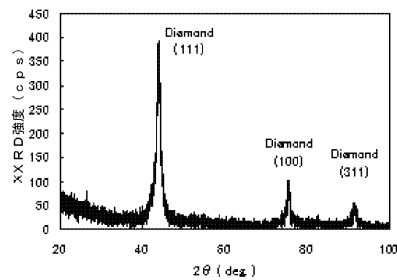
【図 2 8】本発明の電子放出膜を有する電界放出型電極を用いた蛍光管の略断面図である。

【符号の説明】

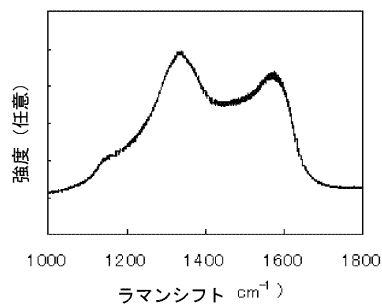
【 0 1 0 1 】

1 , 3 0 . . . 電子放出膜 , 2 , 3 1 . . . 基板 , 3 2 . . . カーボンナノウォール

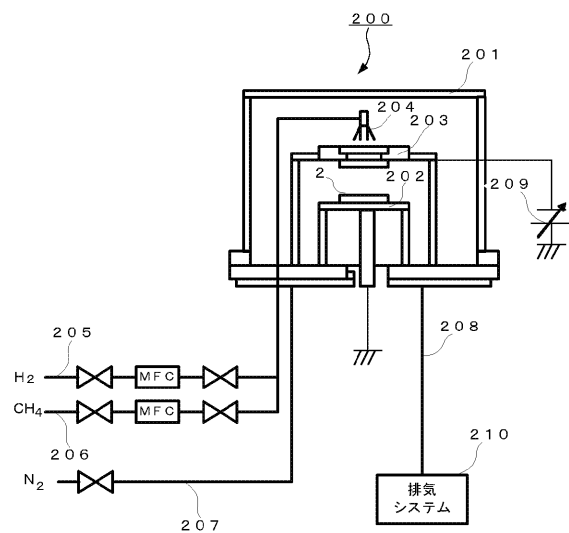
【図 4】



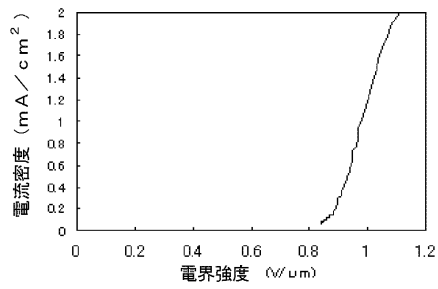
【図 5】



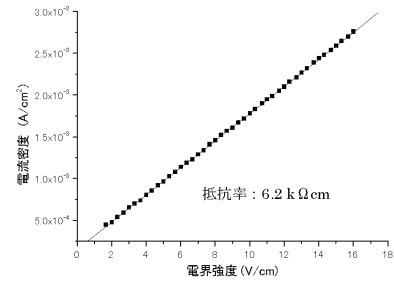
【図 6】



【図 7】

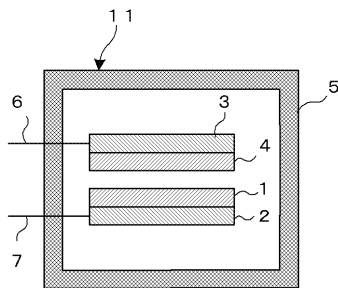


【図 9】

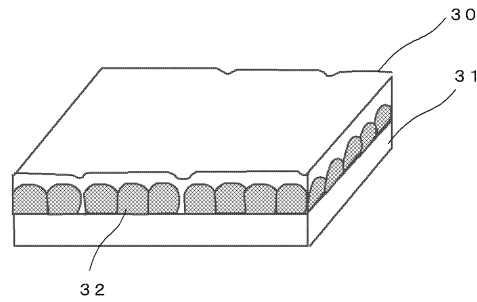


電子放出膜の電流電圧特性

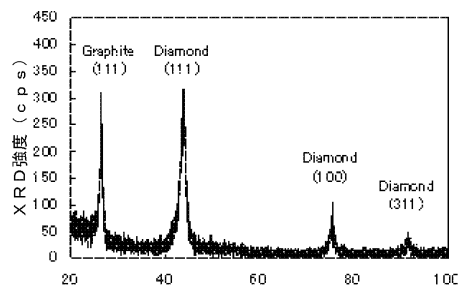
【図 8】



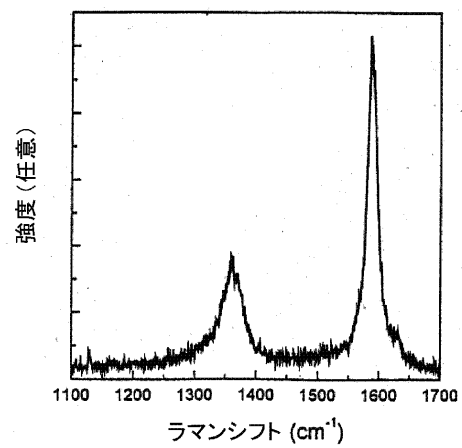
【図 11】



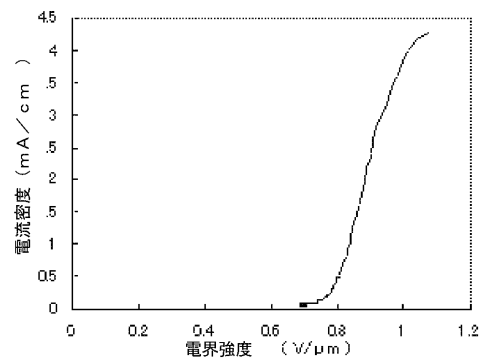
【図 15】



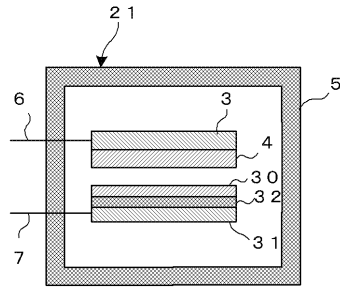
【図 16】



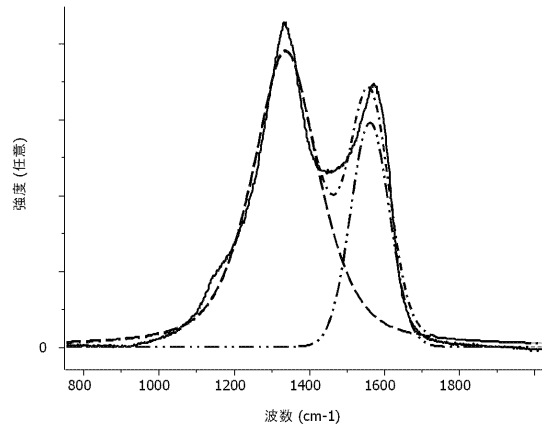
【図 17】



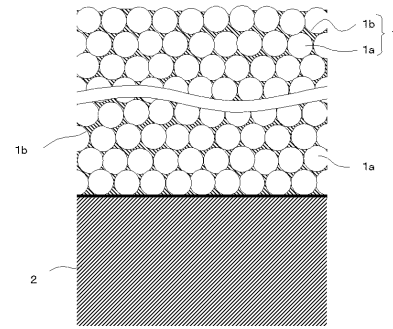
【図 18】



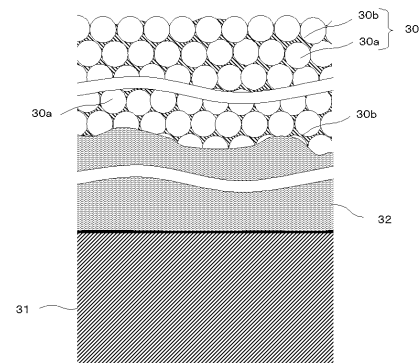
【図 19】



【図 20】

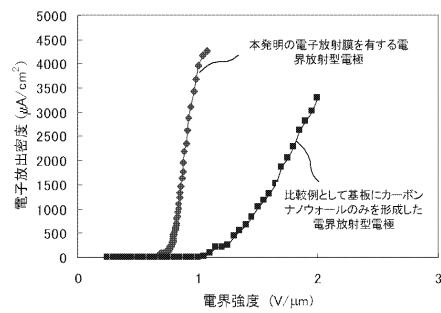


【図 21】

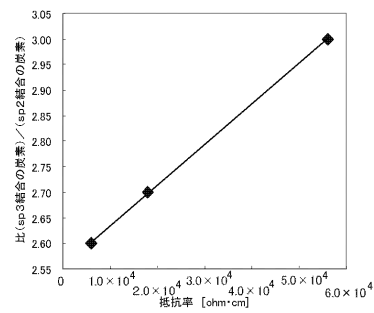


【図 22】

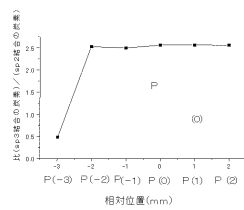
カーボン膜の報告例との比較



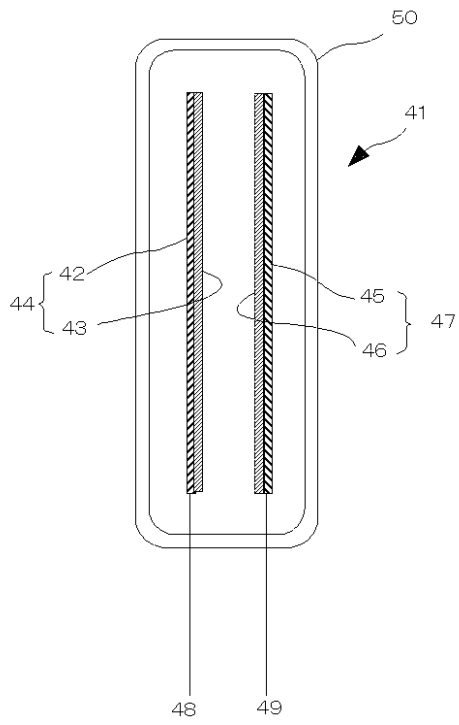
【図 26】



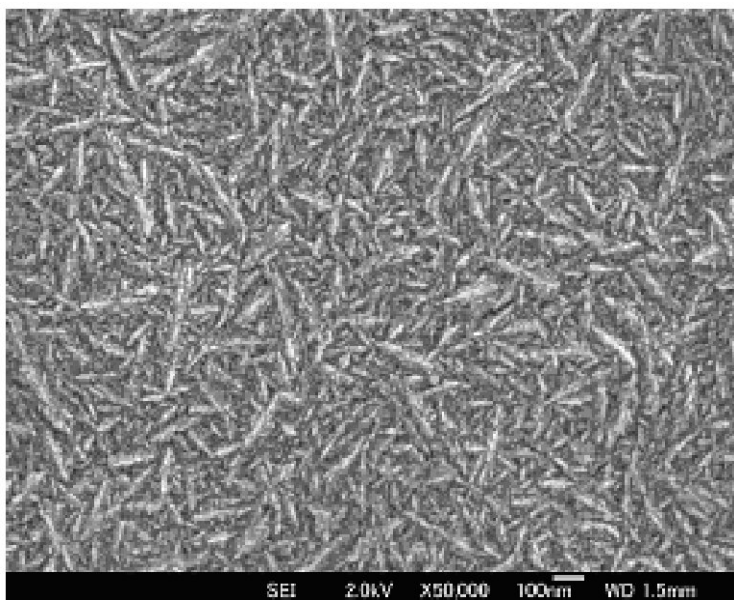
【図 25】



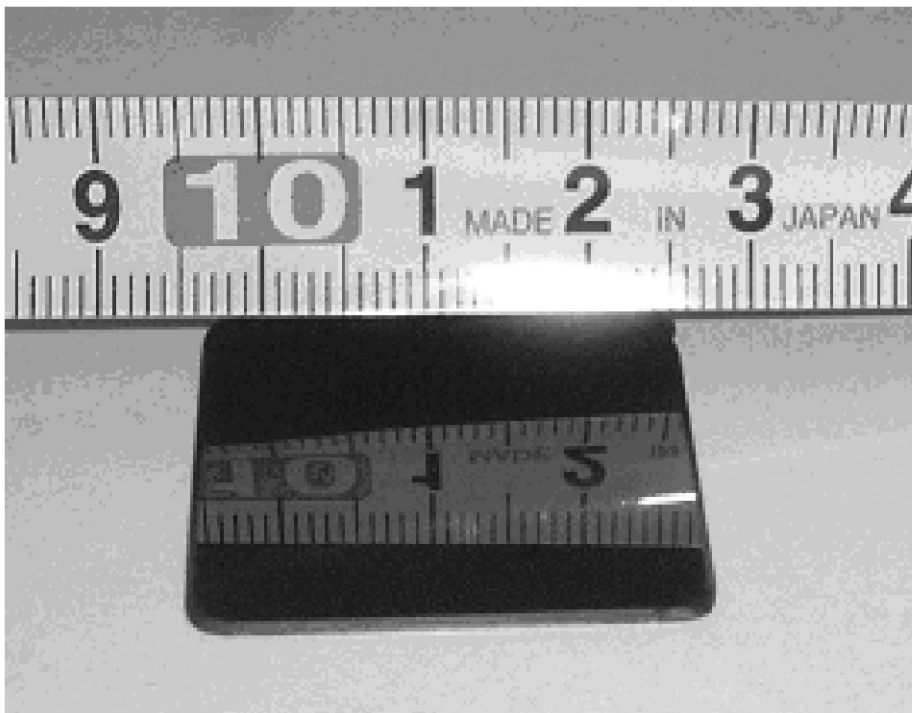
【図 28】



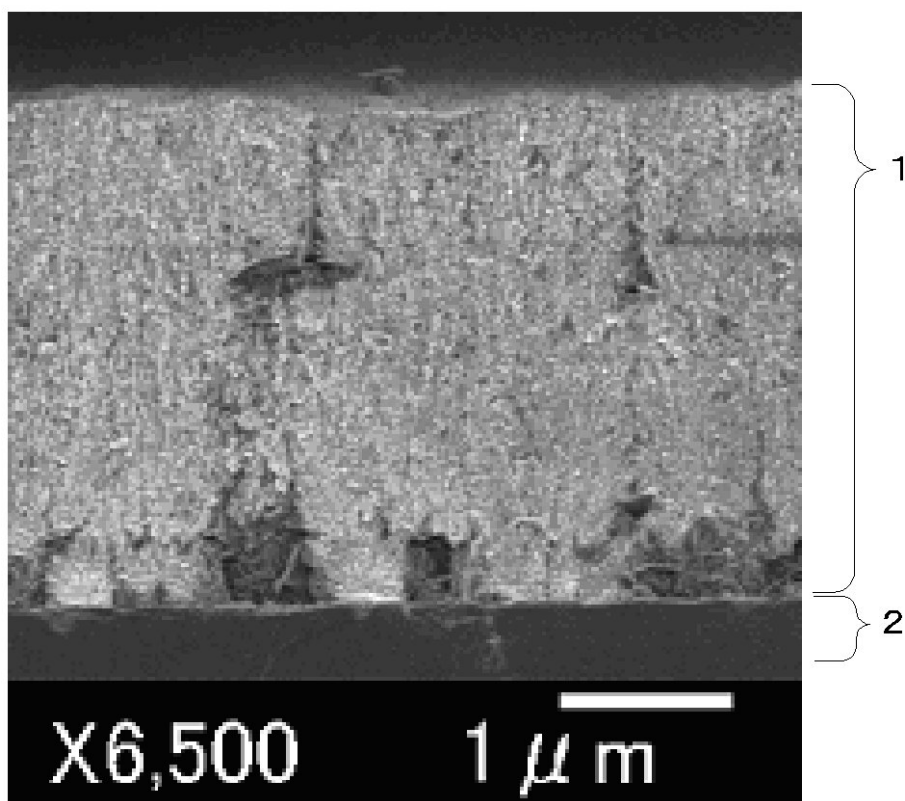
【図 1】



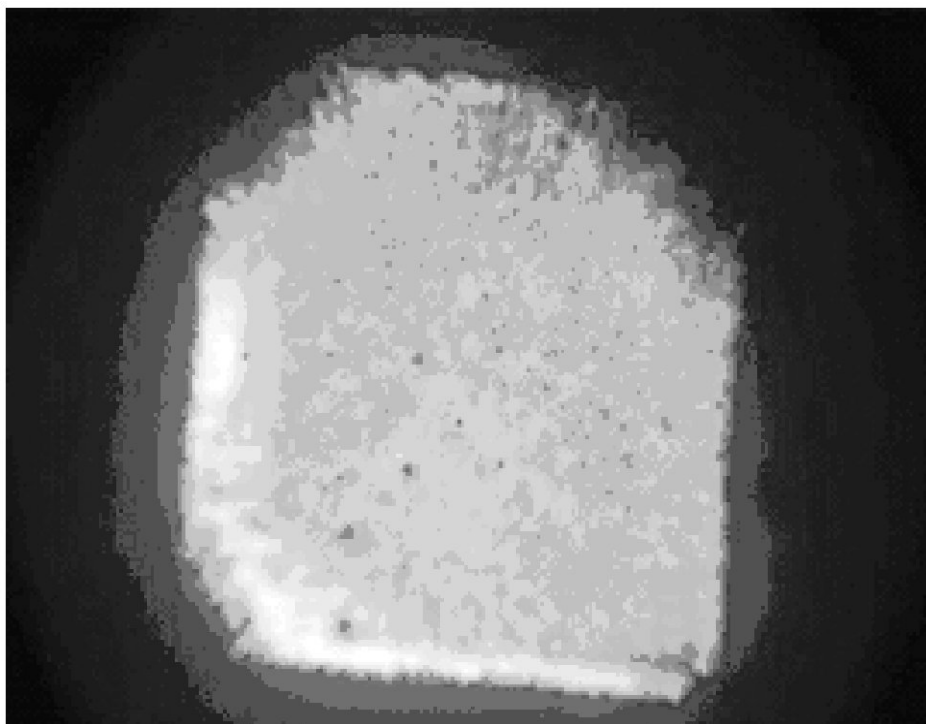
【図 2】



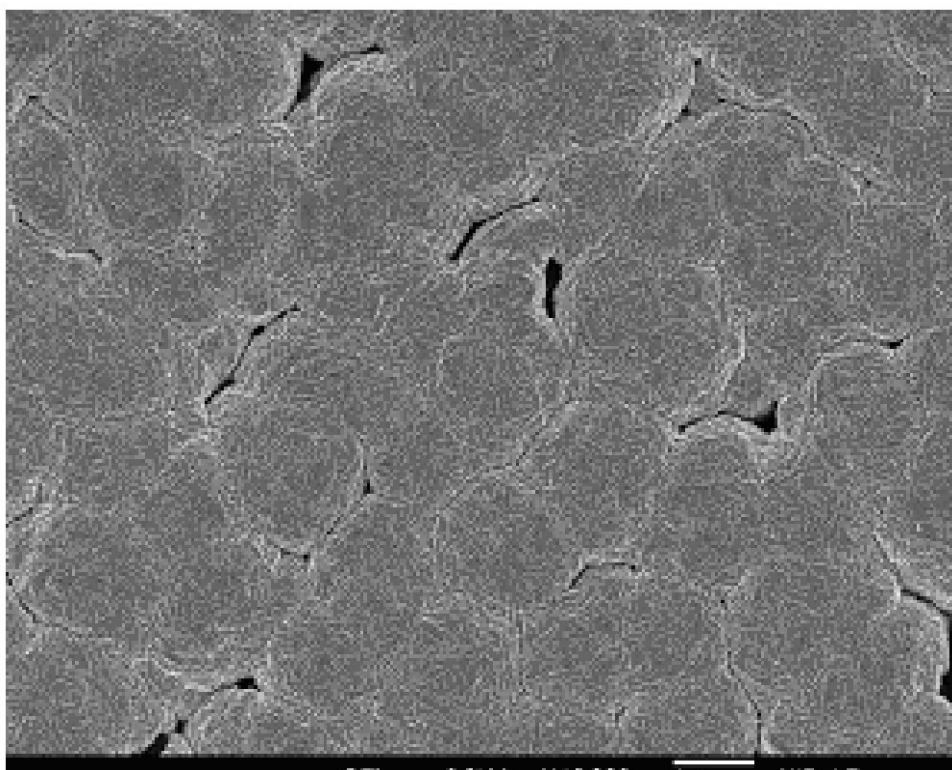
【図 3】



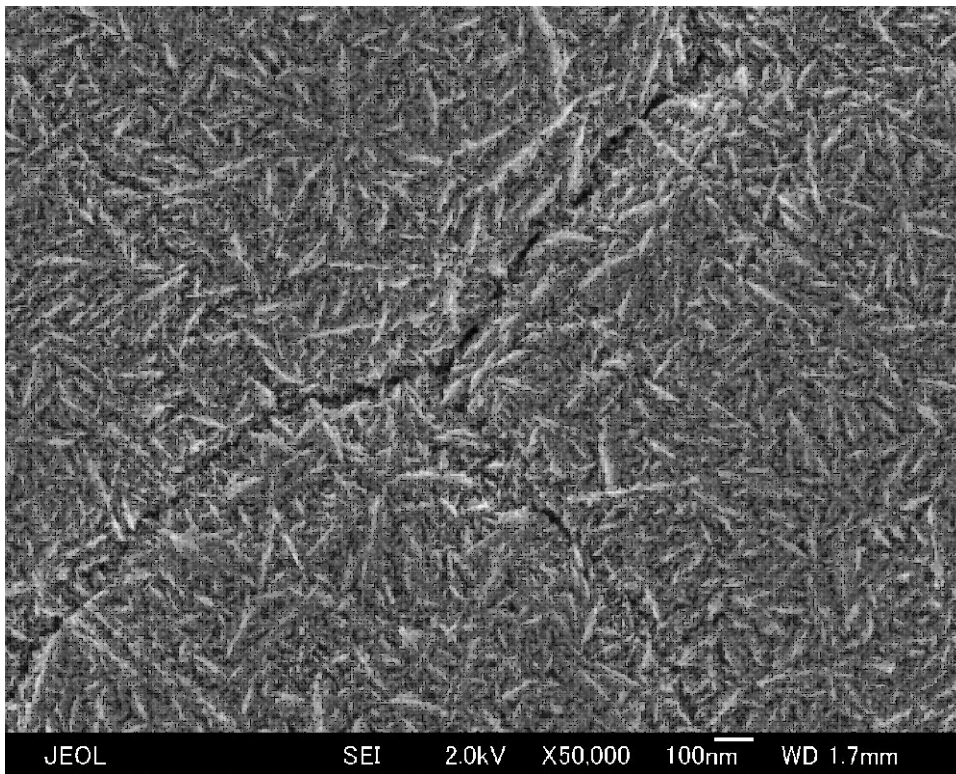
【図 10】



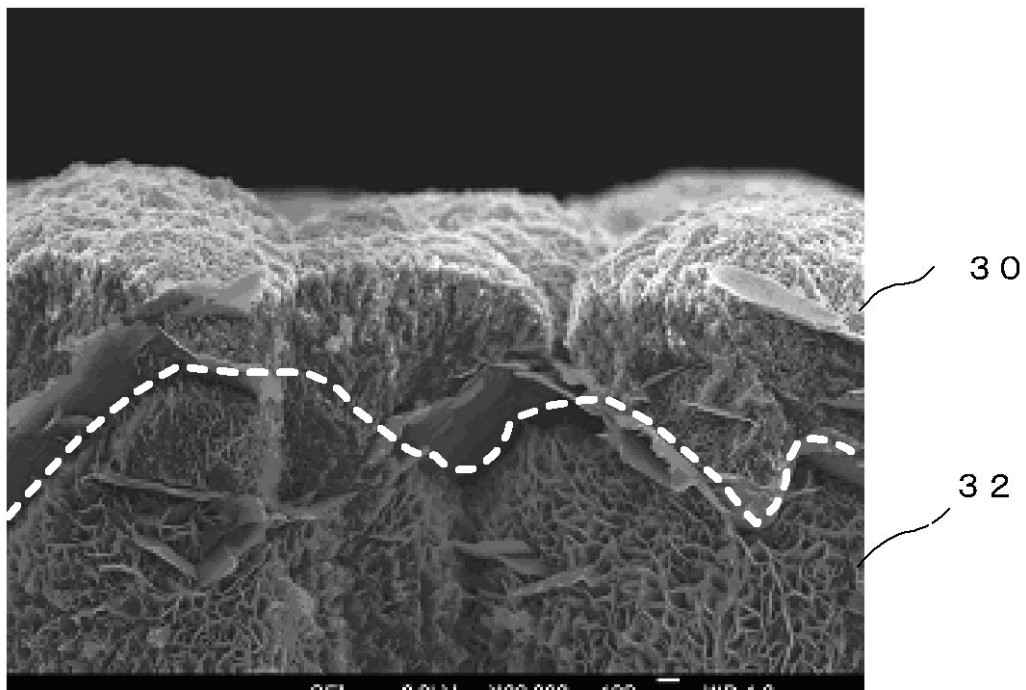
【図 12】



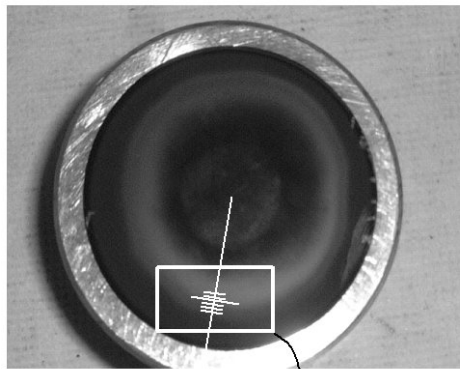
【図 13】



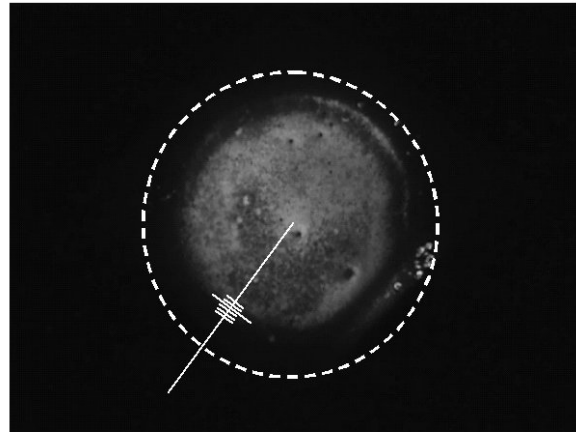
【図 14】



【図 2 3】

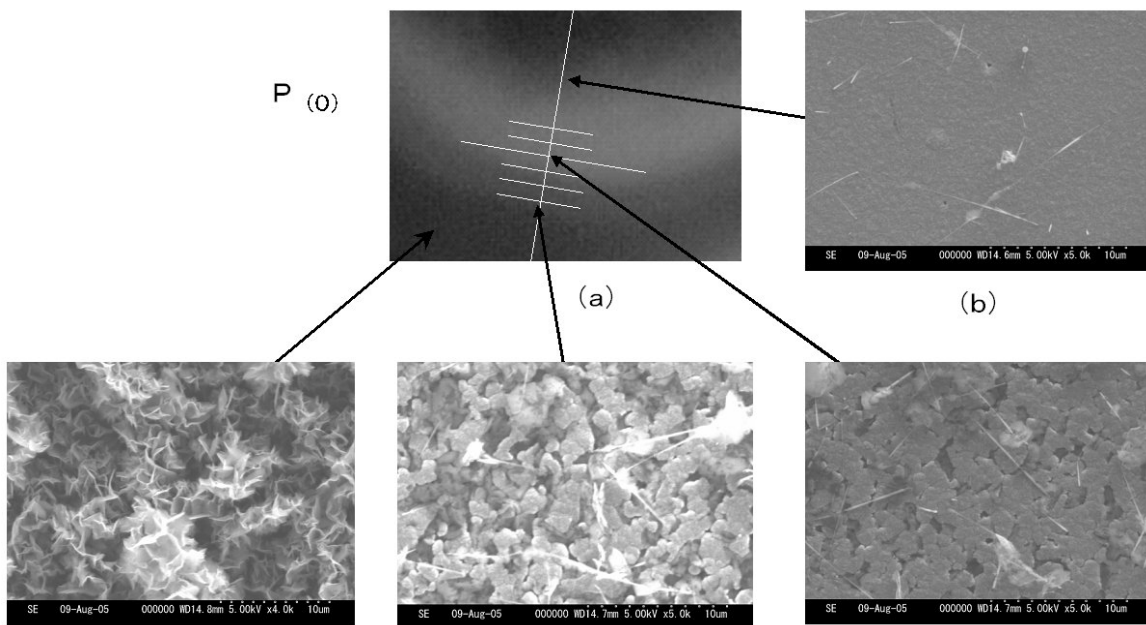


(a)



(b)

【図 2 4】

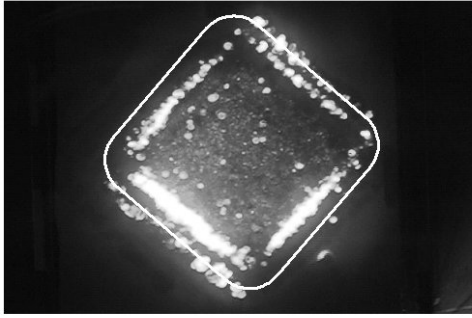


(c)

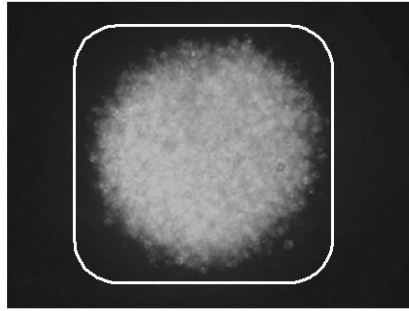
(d)

(e)

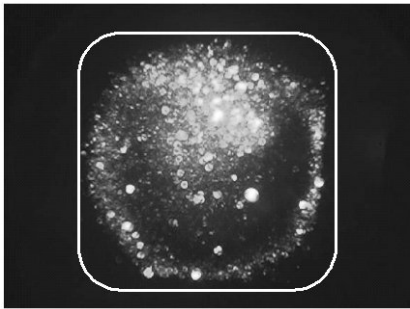
【図 27】



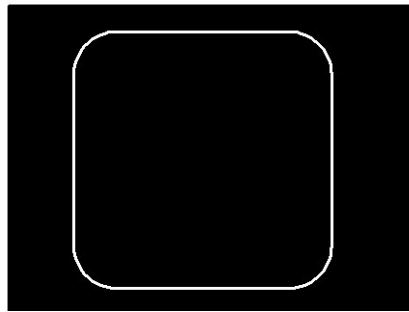
(a)



(b)



(c)



(d)

フロントページの続き

審査官 石田 佳久

- (56)参考文献 特開平09-326231(JP,A)
特開2002-093305(JP,A)
特開平09-045215(JP,A)
特開平08-236010(JP,A)
特開2000-090812(JP,A)
特開平11-265654(JP,A)
特開2000-268701(JP,A)
米国特許第05900301(US,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01J 1/30 - 1/316
H01J 9/02
H01J 31/12
H01J 31/15