

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4482010号
(P4482010)

(45) 発行日 平成22年6月16日 (2010. 6. 16)

(24) 登録日 平成22年3月26日 (2010. 3. 26)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 J 1/304 (2006. 01)	HO 1 J 1/30 F
HO 1 J 9/02 (2006. 01)	HO 1 J 9/02 B
HO 1 J 37/073 (2006. 01)	HO 1 J 37/073

請求項の数 2 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2007-68924 (P2007-68924)	(73) 特許権者	503023069
(22) 出願日	平成19年3月16日 (2007. 3. 16)		鴻富錦精密工業 (深▲セン▼) 有限公司
(65) 公開番号	特開2007-258172 (P2007-258172A)		中華人民共和国広東省深▲セン▼市寶安区
(43) 公開日	平成19年10月4日 (2007. 10. 4)		龍華鎮油松第十工業区東環二路2号
審査請求日	平成19年3月16日 (2007. 3. 16)	(73) 特許権者	598098331
(31) 優先権主張番号	200610060018.6		ツインファ ユニバーシティ
(32) 優先日	平成18年3月22日 (2006. 3. 22)		中華人民共和国 ベイジン 100084
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		, ハイダン ディストリクト
		(74) 代理人	100064908
			弁理士 志賀 正武
		(74) 代理人	100089037
			弁理士 渡邊 隆
		(74) 代理人	100108453
			弁理士 村山 靖彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブを利用する電子放出素子及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

それぞれ先端を有する二つの導電基材を準備して、該二つの導電基材の前記先端を所定の距離で相対して設置し、カーボンナノチューブを含む溶液に浸漬させる段階と、

前記二つの導電基材の間に交流電圧を印加して、少なくとも一本のカーボンナノチューブを前記二つの導電基材に接続させる段階と、

前記交流電圧の供給を止め、前記カーボンナノチューブを含む溶液を除去する段階と、

前記二つの導電基材を分離させ、前記カーボンナノチューブを少なくとも前記二つの導電基材の前記一方の先端に接続させる段階と、

前記カーボンナノチューブの表面の一部、及び前記カーボンナノチューブが接続された前記先端の表面に金属膜を形成する段階と、

を含むことを特徴とする電子放出素子の製造方法。

【請求項 2】

前記電子放出素子から電子を放出させ、前記カーボンナノチューブの先端を露出させることを特徴とする、請求項 1 に記載の電子放出素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電子放出素子及びその製造方法に関し、特にカーボンナノチューブを利用する電子放出素子及びその製造方法に関する。

10

20

【背景技術】

【0002】

カーボンナノチューブは1990年代に発見された新しい一次元ナノ材料として知られているものである。カーボンナノチューブは理想的な一次元構造を有し、優れた力学特性、電気特性、熱学特性などの特徴を有するので、材料科学、化学、物理などの科学領域に広く応用されている。カーボンナノチューブは超小の直径（100nm以下）、長い縦横比（1000以上）を有し、先端の表面積が理論的限界に接近するという特性があり、良好な電気伝導性及び優れた電流安定性を有するので、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope）及び透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope）などの電子装置に電子放出素子として使用されている。

10

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

一般、カーボンナノチューブを利用する電子放出装置は、導電基材と、カーボンナノチューブとを備える。このカーボンナノチューブはエミッタとして前記導電基材に設置される。現在、カーボンナノチューブを基材に設置する方法は、機械的設置方法及びインサイチュー（その場）成長方法を含む。機械的設置方法により、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope, AFM）を利用して、導電性テープ又はペーストでカーボンナノチューブを導電基材に粘着させる。機械的設置方法は簡単であるが、操作が不便し、効率が低い。また、機械的設置方法により、導電性テープ又はペーストを利用してカーボンナノチューブを基材に粘着させるので、カーボンナノチューブは基材に密接することができない。

20

【0004】

インサイチュー成長方法により、導電基材に金属触媒を形成して、CVD法で導電基材にカーボンナノチューブを成長させる。インサイチュー成長方法は簡単で、導電基材とカーボンナノチューブとが良く電氣的に接続されるが、カーボンナノチューブと導電基材との接合力が弱く、カーボンナノチューブが容易に脱離するという欠点がある。このようなカーボンナノチューブを利用する電子放出素子は、使用時間が短く、安定性が低下する。また、インサイチュー成長方法によれば、カーボンナノチューブの成長方向は制御することができなく、製造の効率が低下する。さらに、インサイチュー成長方法はコストが高いという欠点もある。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

従って、前記課題を解決するために、カーボンナノチューブが導電基材に密接され、良好な導電性及び電子放出特性があるカーボンナノチューブを利用する電子放出素子及びその製造方法を提供することは必要となる。

【0006】

本発明に係る電子放出素子は先端を有する導電基材と、第一端部及び第二端部を有するカーボンナノチューブと、金属膜と、を含む。前記カーボンナノチューブの第一端部は前記導電基材の前記先端に接続され、前記カーボンナノチューブの第二端部は前記導電基材の前記先端から延伸する。前記金属膜はカーボンナノチューブの表面、及び前記カーボンナノチューブに隣接する前記導電基材の前記先端の一部に形成される。

40

【0007】

前記カーボンナノチューブの第二端部は前記金属膜で被覆されず、露出する。

【0008】

前記導電基材の先端は円錐形又は円柱形に設けられることが好ましい。

【0009】

前記金属膜の厚さは1～100nmに設定されることが好ましい。

【0010】

50

本発明に係る電子放出素子の製造方法は、それぞれ先端を有する二つの導電基材を準備して、該二つの導電基材の前記先端を所定の距離で相対して設置し、カーボンナノチューブを含む溶液に浸入させる段階と、前記二つの導電基材の間に交流電圧を印加して、少なくとも一本のカーボンナノチューブを前記二つの導電基材に接続させる段階と、前記交流電圧の供給を止め、前記カーボンナノチューブを含む溶液を移す段階と、前記二つの導電基材を分離させ、前記カーボンナノチューブを少なくとも前記二つの導電基材の前記一方の先端に接続させる段階と、前記カーボンナノチューブの表面の一部、及び前記カーボンナノチューブが接続された前記前記先端の表面に金属膜を形成する段階と、を含む。

【0011】

前記電子放出素子から電子を放出させ、前記カーボンナノチューブの先端を露出させることが好ましい。

10

【発明の効果】

【0012】

本発明において、金属膜を利用することにより、電子放出素子のエミッタでカーボンナノチューブと導電基材との機械接続の安定性を高め、接続の抵抗力を低減することができる。カーボンナノチューブの先端を露出させるので、電子放出性能を高めることができる。また、本発明に係る電子放出素子の製造工程において、自動的に監視をすることができるので、精確性、効率、制御可能性を高めることができる。さらに、本発明に係る電子放出素子を利用する装置の製造は簡単で、コストが低く、大規模の生産が実現できる。

【発明を実施するための最良の形態】

20

【0013】

以下、図面を参照して、本発明に係るカーボンナノチューブを利用する電子放出素子及びその製造方法について説明する。

（実施例1）

【0014】

図1及び図2を参照すると、本発明に係る電子放出素子10は、導電基材12と、第一端部142及び第二端部144を有するカーボンナノチューブ14と、金属膜16と、を備える。前記導電基材12はテーパ状の先端122を有する。前記カーボンナノチューブ14の第一端部142は分子間力で前記導電基材12の前記先端122に付着されるが、前記カーボンナノチューブ14の第二端部144は前記導電基材12の先端122から延伸する。前記金属膜16は前記カーボンナノチューブの表面の大部分及び前記導電基材12の先端122を被覆するように設置される。前記金属膜16は、前記カーボンナノチューブ14と前記導電基材12との電気接続機能高め、前記カーボンナノチューブ14および前記導電基材12の間の電気抵抗を低減させるように機能することができる。前記カーボンナノチューブ14の前記第二端部144を前記金属膜16から離れるように延伸し、前記第二端部144を前記金属膜16で被覆しないように設置する。前記第二端部144の前記金属膜16で被覆しない部分は、電子放出性能を十分に機能するために設置される。

30

【0015】

前記導電基材12は、高融点、耐酸化、導電金属であるが、タングステン、金、モリブデン、白金のいずれか一種であることが好ましい。前記導電基材12はタングステンであることがより好ましい。前記導電基材12の直径は10～1000mmに設定される。前記カーボンナノチューブ14は単層カーボンナノチューブ（SWNT）又は多層カーボンナノチューブ（MWNT）である。前記カーボンナノチューブ14は直径が1～50nm、長さが10～100mmに設定されるが、直径が14～20nm、長さが50mmに設定されることが好ましい。前記金属膜16は金からなり、貴金属（例えば、Pt、Pd、Ta）又はそれらの合金であってもよい。前記金属膜16の厚さは1～100nmであるが、16～20nmに設定されることが好ましい。

40

【0016】

前記導電基材12の先端122は円錐形又は円柱形に設けられてもよい。前記金属膜1

50

6は前記導電基材122の先端122の以外に、前記導電基材の本体に被覆されてもよい。前記電子放出素子10の機械的及び電気的性能を確保するために、少なくとも前記カーボンナノチューブ14の前記先端12に接続する部分（前記第一端部142）を前記金属膜16で被覆させる。

【0017】

図3を参照すると、電子放出素子配列20は陰極層22と、複数の電子放出素子10と、を備える。前記複数の電子放出素子10は前記陰極層22に設置される。前記複数の電子放出10のエミッタであるカーボンナノチューブ14は相互に平行して、それぞれ前記陰極層22に垂直するように設置される。

【0018】

10

（実施例2）

図4及び図5を参照すると、前記電子放出素子10の製造方法は次に説明する。

【0019】

第一段階で、先端322、422がそれぞれテーパ形状に形成される導電基材32、42を準備する。前記先端322、422を所定の距離で相対して設置させる。カーボンナノチューブ14を含む溶液50を利用して、前記先端322、422を浸入する。

【0020】

第二段階で、前記導電基材32、42の間に交流電圧60を印加して、少なくとも一本のカーボンナノチューブ14を前記先端322、422に接続させる。

【0021】

20

第三段階で、前記交流電圧60の供給を止めて、前記導電基材32、42の前記先端322、422に置いた前記溶液50を移す。

【0022】

第四段階で、前記導電基材32、42を分離させ、前記カーボンナノチューブ14は少なくとも前記先端322、422の一方に接続される。

【0023】

第五段階で、前記カーボンナノチューブ14の表面の一部及び、前記カーボンナノチューブが接続された前記前記先端322又は前記先端422の表面に金属膜16を形成して、電子放出素子10を作製する。

【0024】

30

本実施例において、前記導電基材32、42は、高融点、耐酸化、導電金属であるが、タングステン、金、モリブデン、白金のいずれか一種であることが好ましい。前記導電基材32、42はタングステンであることがより好ましい。前記導電基材32、42の先端322、422の底部の直径は10～1000mmに設定される。また、前記先端322、422の形状は実施の条件により、例えば、台形又は柱状に形成されることもできる。また、前記先端322、422の間の距離は、組み立てようとするカーボンナノチューブの長さによって、100μm以下に設定され、10μm以下であることが好ましい。

【0025】

本実施例において、前記溶液50は、主溶剤であるイソプロピル・アルコール（Isopropyl Alcohol, IPA）と、安定剤であるエチル・セルロースと、からなる。前記溶液50には、超音波振動で複数のカーボンナノチューブを平均的に分散させる。勿論、前記溶液50に対しては、例えば、他の溶剤又は安定剤を添加し、分離濾過の処理を行うことにより、均一的に分布された、安定なカーボンナノチューブの溶剤が得られる。

40

【0026】

また、前記溶液50の濃度は、組み立てられるカーボンナノチューブの数量に関係する。一般に、前記溶液50にカーボンナノチューブの含有量が高ければ、組み立てられるカーボンナノチューブの数量が増加できる。従って、実際の条件により前記溶液50にカーボンナノチューブの含有量を調整する。例えば、一本だけのカーボンナノチューブを組み立てる場合、前記溶液50の濃度を低く設定する。なお、前記溶液50の濃度を調整する

50

ことにより、カーボンナノチューブの数量を制御することができる。

【0027】

例えば、ピペット、注射器などのような装置を利用して、前記の溶剤50を少し取って、前記の先端322、422の間に滴らして、前記の先端322、422を完全に浸入させるようにする。その他、前記先端322、422を、前記溶液50が入っている容器（例えば、ビーカー）に直接浸漬することもできる。

【0028】

第二段階で加える交流電圧60は最大で10V以下にされ、周波数は1000Hz～10MHzにされることが好ましい。前記交流電圧60の提供は予め数秒乃至数十秒の時間と設定される。前記カーボンナノチューブ14が前記先端322、422の一方だけ接続される場合、前記カーボンナノチューブ14は前記先端322、422のもう一方に対向して直線延伸することは、前記先端322、422はそれぞれ異極性を有する原因である。この特性により、カーボンナノチューブ14を前記導電基材32又は42に垂直に形成させることが確保することができる。

10

【0029】

さらに、双方向等速電気泳動法によりカーボンナノチューブを組み立てることができる。前記導電基材32、42の間に交流電圧60を印加すると、前記導電基材32、42の前記先端322、422の間に電界が生じうる。従って、前記溶液50のカーボンナノチューブは交流電界強度が強い場所へ移動し、最後に交流電界強度が最大になる前記先端322、422の間に到達して、前記先端322、422に付けられる。これにより、前記カーボンナノチューブは分子間力で前記先端322、422の表面に強く固定される。この組み立て方法によれば、数秒乃至数十秒しかかからなく、効率が高まる。

20

【0030】

前記第四段階で、外部の力で前記導電基材32、42をそれぞれ反対の方向まで移動して分離させる。これにより、前記カーボンナノチューブ14を少なくとも前記導電基材32、42の一方から脱離させる。一般、前記カーボンナノチューブ14は任意に前記導電基材32、42に付け、前記カーボンナノチューブ14の両方の先端がそれぞれ異なる長さで前記導電基材32、42の前記先端322、422に接続されるので、前記導電基材32、42を移動させると、前記先端322又は422に接続される前記カーボンナノチューブ14の一方の先端は初めて前記先端322又は422から脱離されはらずである。従って、前記カーボンナノチューブ14の一方の先端は、前記先端322、422の一方に接続することが確保することができる。前記カーボンナノチューブ14は前記導電基材32又は42に接続されるまで、前記第一段階乃至第四段階を繰り返して操作する。

30

【0031】

前記第五段階で、マグネトロンスパッタリング又は電子線蒸着方法により、前記導電基材32又は42に隣接する前記カーボンナノチューブ14の一部及び、前記前記カーボンナノチューブ14に接続する前記導電基材32、42の前記先端322又は422に金属膜16を形成する。前記金属膜16の厚さは1～100nmに形成される。前記カーボンナノチューブ14の先端をエミッタとして利用するために、前記カーボンナノチューブ14の先端に前記金属膜16を形成しない。前記金属膜16はマグネトロンスパッタリングにより形成され、その厚さは20nmにされることが好ましい。

40

【0032】

前記第五段階で、前記カーボンナノチューブ14の表面に全部前記金属膜16を形成することができる。この場合、次の加工段階を行って前記カーボンナノチューブ14の先端144を露出させることが必要となる。即ち、前記電子放出素子10に増加しつつある交流電圧60を導入して、エミッタである前記カーボンナノチューブ14から電子を放出させる。これにより、電子を放出する前記カーボンナノチューブ14の先端144を前記金属膜16から脱離し、露出させることができる。この加工段階により、本実施例に係る電子放出素子10の製造方法が簡単になり、製造の効率が高くなる。

【0033】

50

本実施例に係る電子放出素子 10 の品質を高めるために、モニターシステムを利用して、前記カーボンナノチューブ 14 の組み立て工程をモニターして、リアルタイムに調整することができる。例えば、前記先端 322、422 の間に、前記カーボンナノチューブ 14 が固定された状態を ON とし、前記カーボンナノチューブ 14 が固定されない状態を OFF とする場合、ON/OFF の状態によって前記カーボンナノチューブ 14 の組み立ての状態を判定する。本実施例において、前記導電基材 32、42 に抵抗素子（図示せず）を直列接続して、オシログラフを該抵抗素子に平行して接続して、前記電気抵抗に加えた交流電圧 60 の波形変化をモニターする。前記交流電圧 60 の波形変化が生じる場合、前記カーボンナノチューブ 14 が前記先端 322、422 の間に固定されたと判定するので、供給の電気を切って前記溶液 50 を取り去る。勿論、本実施例に限らず、他のモニター方法及び装置を利用することができる。

10

【0034】

図 3 に示す電子放出配列 20 の製造方法は次のように示される。第一段階で、複数の第一導電基材 32 が設置される陰極基板 22 を、複数のカーボンナノチューブ 14 を有する溶剤 50 に浸入する。第二導電基材 42 を提供する。第二段階で、前記第一導電基材 32 と前記第二導電基材 42 との間に交流電圧 60 を流して、カーボンナノチューブ 14 の両方の先端をそれぞれ前記第一導電基材 32 の先端 322 及び前記第二導電基材 42 の先端 422 に接続させる。第三段階で、少なくとも一枚の前記カーボンナノチューブ 14 を前記第一導電基材 32 と前記第二導電基材 42 との間に接続させるまで、前記第二段階を繰り返して操作する。前記第二導電基材 42 を前記第一導電基材 32 から遠く離して移す。前記第三段階を繰り返して、複数の前記カーボンナノチューブ 14 をそれぞれ前記第一導電基材 32 に接続させる。最後に、前記カーボンナノチューブ 14 の表面及び前記複数の第一導電基材 32 の前記カーボンナノチューブ 14 が隣接する部分に金属膜 16 を形成して、電子放出配列 20 を作製することができる。

20

【0035】

図 6 に示すように、光学顕微鏡で、前記カーボンナノチューブ 14 は前記先端 322、422 の間に固定されて一直線になることが見られる。前記カーボンナノチューブ 14 が前記先端 322、422 の一方だけ接続される場合、前記カーボンナノチューブ 14 は前記先端 322、422 のもう一方に対向して直線延伸することは、前記先端 322、422 はそれぞれ異極性を有する原因である。この特性により、カーボンナノチューブ 14 を確実に前記導電基材 32 又は 42 に垂直に形成させることが確保することができる。

30

【0036】

本発明において、金属膜を利用することにより、電子放出素子のエミッタでカーボンナノチューブと導電基材との機械接続の安定性を高め、接続の抵抗力を低減することができる。カーボンナノチューブの先端を露出させるので、電子放出性能を高めることができる。また、本発明に係る電子放出素子の製造方法は監視して自動的に行うことができるので、精確性、効率、制御可能性を高めることができる。さらに、本発明に係る電子放出素子を利用する装置の製造は簡単で、コストが低く、大規模の生産が実現できる。

【図面の簡単な説明】

【0037】

40

【図 1】本発明に係る電子放出素子の斜視図である。

【図 2】本発明に係る電子放出素子の正面図である。

【図 3】本発明に係る電子放出配列の斜視図である。

【図 4】本発明に係る電子放出素子の製造方法のフローチャートである。

【図 5】本発明に係る電子放出素子の製造を示す図である。

【図 6】本発明に係る電子放出素子の SEM 写真である。

【符号の説明】

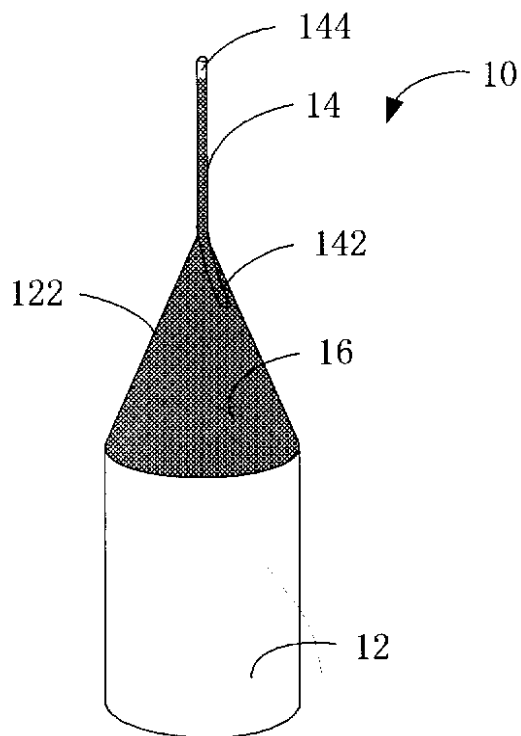
【0038】

- 10 電子放出素子
- 12 導電基材

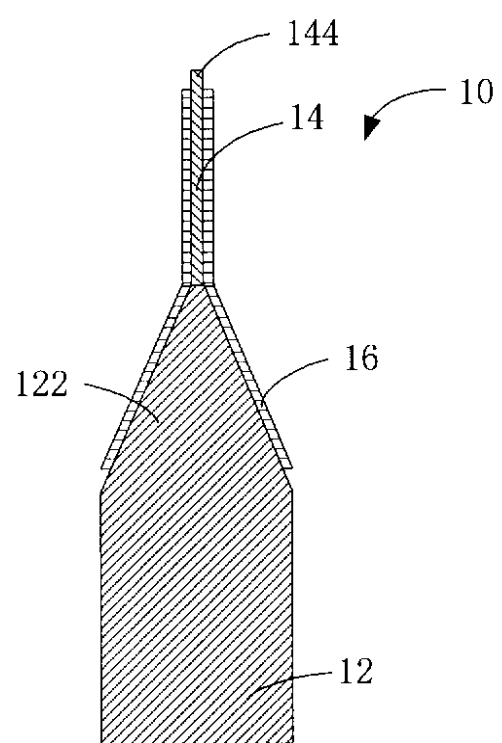
50

1 2 2	先端
1 4	カーボンナノチューブ
1 4 2	第一端部
1 4 4	第二端部
1 6	金属膜
2 0	電子放出配列
3 2、4 2	導電基材
3 2 2、4 2 2	先端
5 0	溶剤
6 0	交流電圧

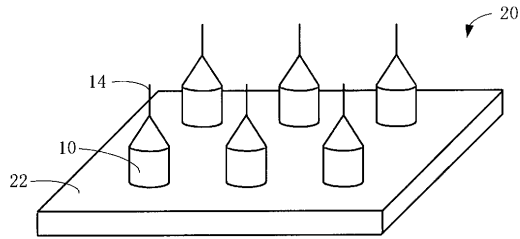
【図 1】



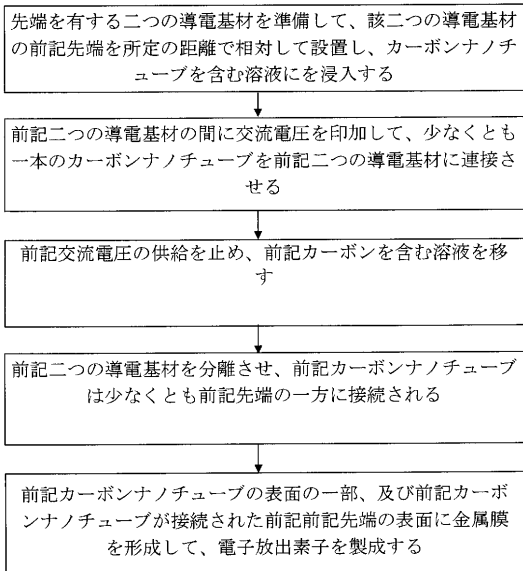
【図 2】



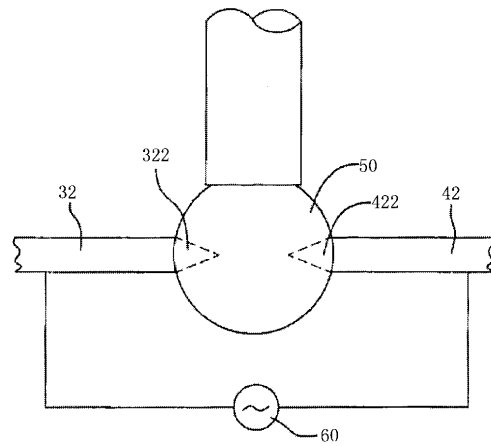
【図 3】



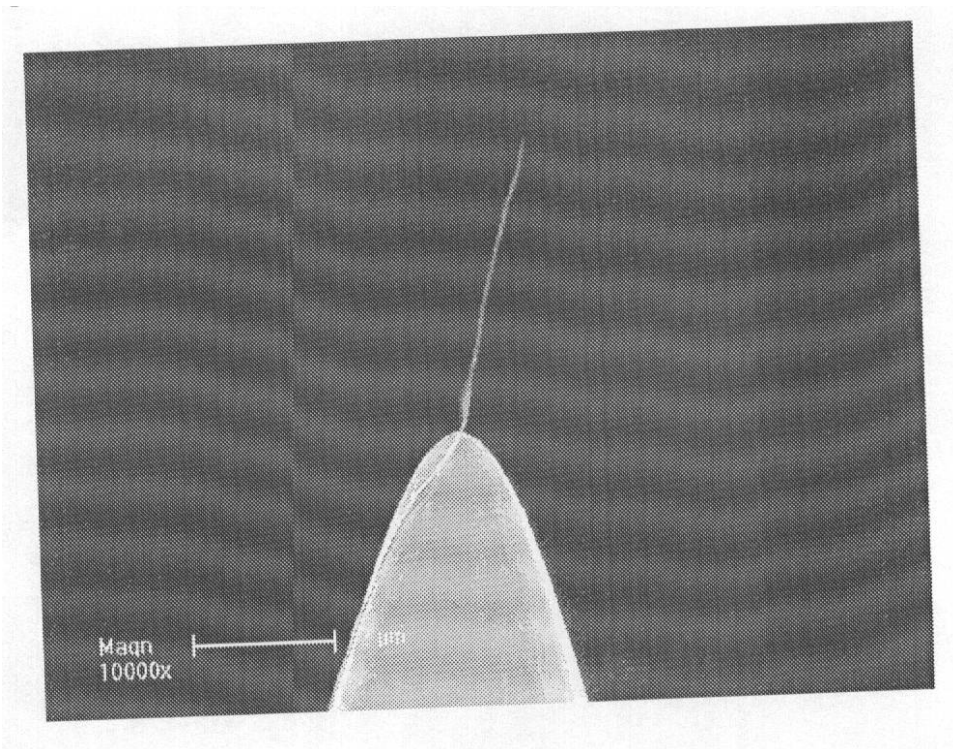
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (74)代理人 100110364
弁理士 実広 信哉
- (72)発明者 魏 洋
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 劉 亮
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 魏 巍
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 姜 開利
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
- (72)発明者 ▲ハン▼ 守善
中華人民共和国北京市海淀区清華園一号

審査官 佐藤 高之

- (56)参考文献 特開2005-063802 (JP, A)
特開2006-247832 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01J 1/30-9/02