

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4817848号
(P4817848)

(45) 発行日 平成23年11月16日 (2011.11.16)

(24) 登録日 平成23年9月9日 (2011.9.9)

(51) Int. Cl.	F I
C O 1 B 31/02 (2006.01)	C O 1 B 31/02 1 O 1 Z
H O 1 J 1/304 (2006.01)	H O 1 J 1/30 F
	C O 1 B 31/02 1 O 1 F

請求項の数 6 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2006-4636 (P2006-4636)	(73) 特許権者	506036781
(22) 出願日	平成18年1月12日 (2006.1.12)		株式会社ライフ技術研究所
(65) 公開番号	特開2007-186369 (P2007-186369A)		東京都港区西新橋1-4-12
(43) 公開日	平成19年7月26日 (2007.7.26)	(74) 代理人	100085257
審査請求日	平成21年1月7日 (2009.1.7)		弁理士 小山 有
		(74) 代理人	100086737
			弁理士 岡田 和秀
		(72) 発明者	王 宏興
			大阪府豊中市岡町2-5 ダイヤライトジ
			ャパン株式会社内
		(72) 発明者	羽場 方紀
			大阪府豊中市岡町2-5 ダイヤライトジ
			ャパン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 複合炭素膜および電子エミッタ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ダイヤモンド微粒子を被覆する、導電性を有する第1炭素膜と、第1炭素膜上に生成された、電子放出特性を有する第2炭素膜と、を備えることを特徴とする複合炭素膜。

【請求項2】

第1炭素膜は、ダイヤモンド微粒子の表面に形成された、炭素からなる核の周囲から微細突起状に生成された炭素膜である、ことを特徴とする請求項1に記載の複合炭素膜。

【請求項3】

第1炭素膜は、カーボンナノウォールまたはカーボンナノファイバである、ことを特徴とする請求項2に記載の複合炭素膜。

【請求項4】

第2炭素膜は、ウォール状ないしは針状に生成された炭素膜である、ことを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の複合炭素膜。

【請求項5】

第2炭素膜は、網目状に繋がるナノウォール状膜と、この網目状のナノウォール状膜に囲まれた領域内に先端が電子放出点となるニードル状膜とを含む、ことを特徴とする請求項4に記載の複合炭素膜。

【請求項6】

プレートと、このプレート上に分散配置された多数のダイヤモンド微粒子と、これらダイヤモンド微粒子の表面に成膜された請求項1ないし5のいずれかに記載の複合炭素膜と

を含み、複合炭素膜の第1炭素膜はプレートとオーミックコンタクトをとり、第2炭素膜は、電子放出点となっている、ことを特徴とする電子エミッタ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、複合炭素膜およびこの複合炭素膜を用いた電子エミッタに関する。

【背景技術】

【0002】

平面ディスプレイ等には電子を平面的に発生する電子エミッタを用いることが行われる。電子エミッタ材料としてはカーボンナノチューブがこれまで大きく注目されている。しかしながら、カーボンナノチューブでは高さや配列が揃いにくくそれぞれのカーボンナノチューブから均一な電子放出電流を得ることが困難であり、高精細の平面ディスプレイ等にはそのことが課題であった。

10

【0003】

また、電子エミッタ材料としてダイヤモンドが利用することが行われるようになっていく。ダイヤモンドは通常の金属と比べると、電子を真空中に比較的容易に引き出せるうえに、電子放出の閾値電圧が低く、電界放射電流が大きいことがその理由である。しかしながら、ダイヤモンドにおいても電界集中を得るうえで先端の先鋭化が必要であり、例えば、ダイヤモンドに微細加工を施して微細先端を持つダイヤモンド形状にしたりして電子エミッタを得る技術の開発等が行われてきている。しかしながら、これらは、ダイヤモンド自体に加工を施して微細化しても優れた電子放出特性を有することは難しい。なお、電子エミッタには以下の特許文献を挙げることができる。

20

【特許文献1】特開2005-044721

【特許文献2】特開2004-139762

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、ダイヤモンドを電子放出に用いるのではなく、ダイヤモンドそれ自体の化学的安定性、耐熱性、等の優れた特性を利用し、電子放出特性に優れた複合炭素膜、それを用いた電子エミッタを提供することである。

30

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明による複合炭素膜は、ダイヤモンド微粒子を被覆する、導電性を有する第1炭素膜と、第1炭素膜上に生成された、電子放出特性を有する第2炭素膜とを備えることを特徴とするものである。なお、ダイヤモンド微粒子はその粒径に限定されない。例えば、その粒径は0.数 μm から数十 μm を含む。

【0006】

本発明の複合炭素膜は、ダイヤモンド微粒子上に成膜されるので、成膜の過程で不純物が混入するおそれがなく、電子放出特性に優れた炭素膜を提供することができる。

【0007】

40

第1炭素膜は、ダイヤモンド微粒子の表面に形成された炭素核の周囲から微細突起状に生成された炭素膜であることが好ましい。第1炭素膜は、まず、ダイヤモンド微粒子の表面に炭素からなる核が生成され、その核を炭素膜の成長の核とし、その核の周囲に微細な突起を持つ炭素からなる膜が生成されたものである。この第1炭素膜は、カーボンナノウォールまたはカーボンナノファイバであることがより好ましい。

【0008】

一方、第2炭素膜は、ウォール状ないしは針状に生成された炭素膜であることが良好な電子放出特性を持つ上で好ましい。さらに、この第2炭素膜は、網目状に繋がるナノウォール状膜と、この網目状のナノウォール状膜に囲まれた領域内に先端が電子放出点となるニードル状膜とを含むことがより好ましい。ナノウォール状膜はニードル状膜の姿勢の安

50

定化に貢献することができる。これによりニードル状膜の先端の向きが揃い易くなるので電子放出特性が安定する。また、第1炭素膜とのオーミックコンタクトはナノウォール状膜により確保することができるので、ニードル状膜はその径が細くてもその先端に電子放出に必要な電流を流し込むことが可能である。

【0009】

本発明の電子エミッタは、プレートと、このプレート上に分散配置された多数のダイヤモンド微粒子と、これらダイヤモンド微粒子の表面に成膜された上記複合炭素膜とを含み、複合炭素膜の第1炭素膜はプレートとオーミックコンタクトをとり、第2炭素膜は、電子放出点となっていることを特徴とするものである。プレートは好ましくはニッケル材から構成されるが、金属材の種類に特に限定されない。また、金属材ではなくシリコン材から構成されてもよい。

10

【0010】

この電子エミッタは、プレート上にダイヤモンド微粒子を分散配置し、そのダイヤモンド微粒子上に複合炭素膜を生成したものであるから、フラットパネルディスプレイの平面型電子エミッタに用いて好ましい。

【発明の効果】

【0011】

本発明の複合炭素膜を用いれば、高効率の電子エミッタを得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、添付した図面を参照して本発明の実施の形態に係る複合炭素膜、これを備えた電子エミッタを詳細に説明する。

20

【0013】

実施の形態の複合炭素膜は、ダイヤモンド微粒子の表面に形成された多数の炭素核それぞれから微細突起状に生成された第1炭素膜と、第1炭素膜からさらに多数のウォール状ないしは針状に生成された第2炭素膜とを備えたものである。

【0014】

図1は倍率 $\times 2500$ 倍の複合炭素膜の平面からの撮影に係るSEM写真である。図2は倍率 $\times 2500$ 倍の複合炭素膜の平面からの撮影に係るSEM写真である。図3は倍率 $\times 8000$ 倍の複合炭素膜の側面からの撮影に係るSEM写真であり、図4は倍率 $\times 8000$ 倍での複合炭素膜の他の側面からの撮影に係るSEM写真である。

30

【0015】

これらのSEM写真において図1、図2の二枚のSEM写真には、SEM写真中に書き入れた内側外形線Aの内側はダイヤモンド微粒子領域である。内側外形線Aと外側外形線Bとの間の領域は第1炭素膜の領域である。この第1炭素膜は、中心に炭素核があり、この炭素核の周囲に微細で短いウォール状やファイバ状の突起がブロック状に集合して構成されている。この第1炭素膜領域からは長くウォール状ないしはニードル状に伸びた多数の突起からなる第2炭素膜を確認することができる。

【0016】

図3と図4の二枚のSEM写真には、第2炭素膜が示されている。第2炭素膜は、網目状に繋がるナノウォール状膜と、この網目状のナノウォール状膜に囲まれた領域内に先端が電子放出点となるニードル状膜とが成膜されている。ニードル状膜の途中部位には花弁状膜が成膜されている。

40

【0017】

第2炭素膜は、ニードル状膜の成膜方向が揃い、均一に電子放出することができ、発光輝度が均一で輝度むらが少ない平面ディスプレイの電子源を提供することができる。

【0018】

図5に図1ないし図4のSEM写真で示す複合炭素膜を備えた陰極とこれに対向する陽極との間に電圧を印加したときの電子放出特性を示す。図5で横軸は陽陰極間の電圧V (kV/mm)を示し、縦軸はエミッション電流I (mA/cm²)を示す。エミッション

50

電流 I は、陰極からの電子放出量を示す電流である。図 5 に示すように電圧 V が 2.2 kV/mm で、エミッション電流 I が 30 mA/cm^2 であったことから理解することができるように、実施の形態の複合炭素膜は、電子エミッタに用いて、極めて良好な電子放出特性を提供することができるものである。実施の形態では基板として Ni 基板であるが、他の金属基板でも良好な電子放出特性を提供することができることを確認している。

【0019】

実施の形態の複合炭素膜の成膜方法を図 6 ないし図 8 を参照して説明する。図 6 は実施の形態の複合炭素膜の成膜に用いる直流プラズマ CVD 装置を示す。直流プラズマ CVD 装置は、真空チャンバ 2 と、この真空チャンバ 2 の内部に平行に対向配置した一对の第 1、第 2 平板電極 4、6 とを備える。真空チャンバ 2 はガス導入口 2a とガス排気口 2b とを備える。直流電源 8 の負極側を上側の第 1 平板電極 4 に接続し、直流電源 8 の正極側を接地する。下側の第 2 平板電極 6 を接地する。

10

【0020】

以下、図 6 ないし図 8 を参照して基板 10 上への複合炭素膜の成膜方法を説明する。

【0021】

前工程を説明する。基板 10 はニッケル基板である。まず、この基板 10 上にダイヤモンド微粒子 12 を分散配置する。この基板 10 上へのダイヤモンド微粒子 12 の分散配置は、メタノールの溶液中にダイヤモンド微粒子 12 と基板 10 とを入れ、超音波振動することにより行うことができる。この基板 10 の基板面 10a の一部を図 8 (a) に模式的に示す。図 8 (a) では基板面 10a とその基板面 10a 上に分散配置されたダイヤモンド微粒子 12 とが示されている。次いで、この基板 10 を真空チャンバ 2 内の第 2 平板電極 6 上に配置する。以上までが、前工程である。

20

【0022】

次以降が本工程である。

【0023】

本工程を説明する。本工程は、図 7 で示すように第 1 ないし第 5 工程がある。第 1 工程は、真空チャンバ 2 内に水素ガスを導入し、かつ、両平板電極 4、6 間に電圧を印加して、両平板電極 4、6 間にプラズマを発生させる。この場合の水素ガス流量は 500 ccm である。圧力は 30 torr である。電流は 2.5 A である。第 1 工程の工程時間は 20 分間である。ダイヤモンド微粒子 12 表面はこの第 1 工程で水素プラズマ処理される。

30

【0024】

次いで、第 2 工程では真空チャンバ 2 内に水素ガスとメタンガスとを導入する。水素ガス流量は 500 ccm である。メタンガス流量は 50 ccm である。圧力は 30 torr である。電流は 4.0 A である。第 2 工程の工程時間は 5 分間である。以上の第 1、第 2 工程により、図 8 (b) で示すように、ダイヤモンド微粒子 12 の表面に第 1 炭素膜 14 が成膜される。この第 1 炭素膜 14 は、まず、ダイヤモンド微粒子 12 表面に形成された多数の炭素核 14a と、その炭素核 14a から成長した多数の微細突起 14b とから構成されている。この微細突起 14b は全体がボール形状になっている。第 1 炭素膜 14 の成膜に際してはダイヤモンド微粒子 12 表面であるので、不純物等が第 1 炭素膜 14 に入り込むおそれがなく、また、ダイヤモンド微粒子 12 は、高絶縁性で、化学的に安定であり、また、耐熱性に優れているので、第 1 炭素膜 14 の成膜には好適する。

40

【0025】

ついで、第 3 工程では、水素ガス流量、メタンガス流量、圧力を第 2 工程と同じに維持し、圧力を、 30 torr から 75 torr に増加するとともに、電流を 4.0 A から 6.0 A に増加する。第 3 工程の工程時間は 10 分間である。さらに、第 4 工程では、水素ガス流量を第 3 工程と同じに維持しつつ、メタンガス流量を 50 ccm から 40 ccm に減らす。また、圧力と電流を第 3 工程と同じに維持する。この第 3 工程の工程時間は 65 分間である。最後の第 5 工程では、水素ガス流量を第 4 工程と同じに維持しつつ、メタンガス流量を 40 ccm から 30 ccm に減らす。また、圧力と電流を第 4 工程と同じに維持する。第 5 工程の工程時間は 15 分間である。以上の第 3 ないし第 5 工程により、図 8

50

(c)で示すように第1炭素膜14の表面に多数のウォール状ないしは針状の突起からなる第2炭素膜16が成膜される。第2炭素膜16は、電子放出用突起として、ナノウォール状膜16aと、この網目状のナノウォール状膜16aに囲まれた領域内に先端が電子放出点となるニードル状膜16bとが成膜されている。ニードル状膜16bの途中部位には花卉状膜16cが成膜されている。第5工程後に圧力を徐々に抜き、ガスの導入を停止し、電流の印加を停止し、自然冷却する。

【0026】

以上の工程を実施することにより基板10の基板面10a上に実施の形態の炭素膜を成膜して電子エミッタを得ることができる。なお、メタンガスに代えて他の炭素を含むガス、例えば、アセチレン、エチレン、プロパン、プロピレン等の炭化水素ガスを用いること

10

【0027】

本発明は、上述の実施の形態に限定されず、種々な変形が考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0028】

【図1】図1は本発明の炭素膜のSEM写真である。

【図2】図2は本発明の炭素膜のSEM写真である。

【図3】図3は本発明の炭素膜のSEM写真である。

【図4】図4は本発明の炭素膜のSEM写真である。

20

【図5】図5は本発明の炭素膜の電子放出特性を示す図である。

【図6】図6は本発明の炭素膜を成膜するために用いる直流プラズマCVD装置の概略構成図である。

【図7】図7は本発明の炭素膜の成膜方法の工程図である。

【図8】図8は本発明の炭素膜の成膜過程を示す図である。

【符号の説明】

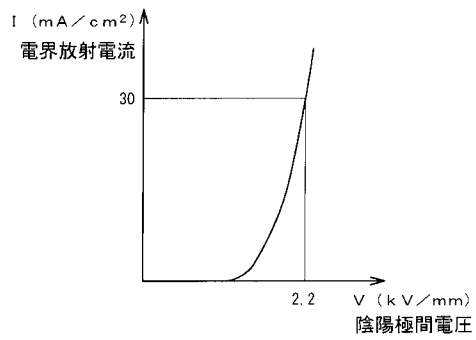
【0029】

- 2 真空チャンバ
- 4 第1平板電極
- 6 第2平板電極
- 8 直流電源
- 10 基板
- 12 ダイヤモンド微粒子
- 14 第1炭素膜
 - 14a 炭素核
 - 14b 微細突起
- 16 第2炭素膜
 - 16a ナノウォール状膜
 - 16b ニードル状膜
 - 16c 花卉状膜

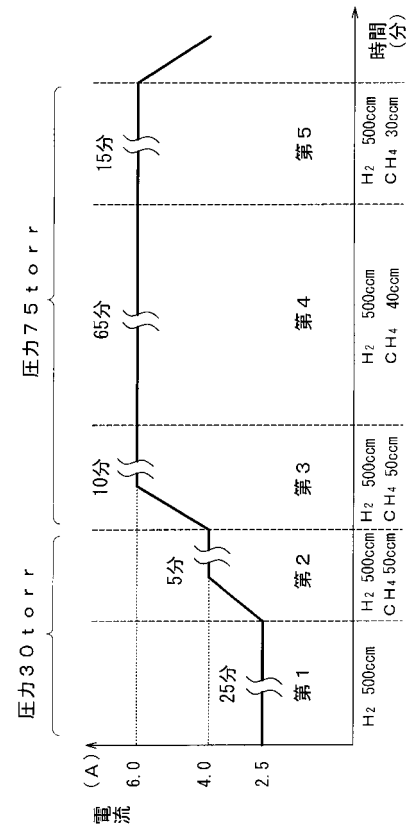
30

40

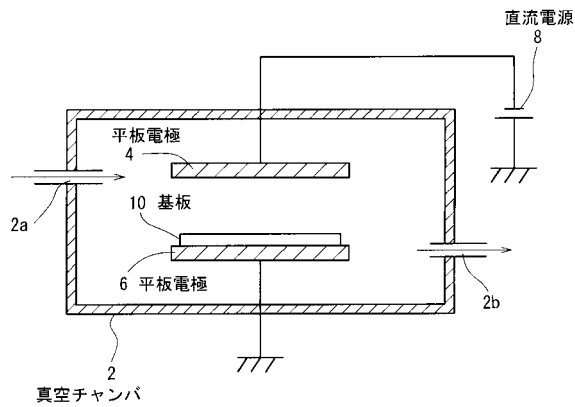
【図 5】



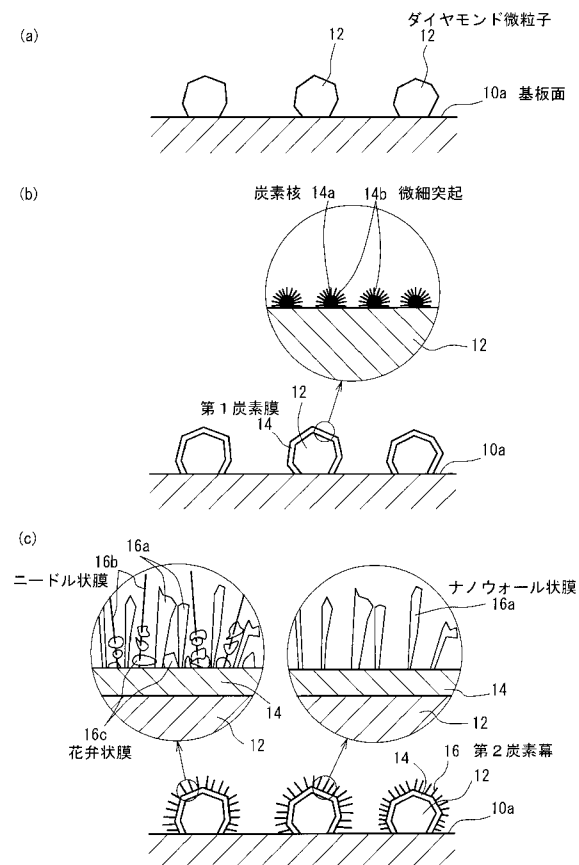
【図 7】



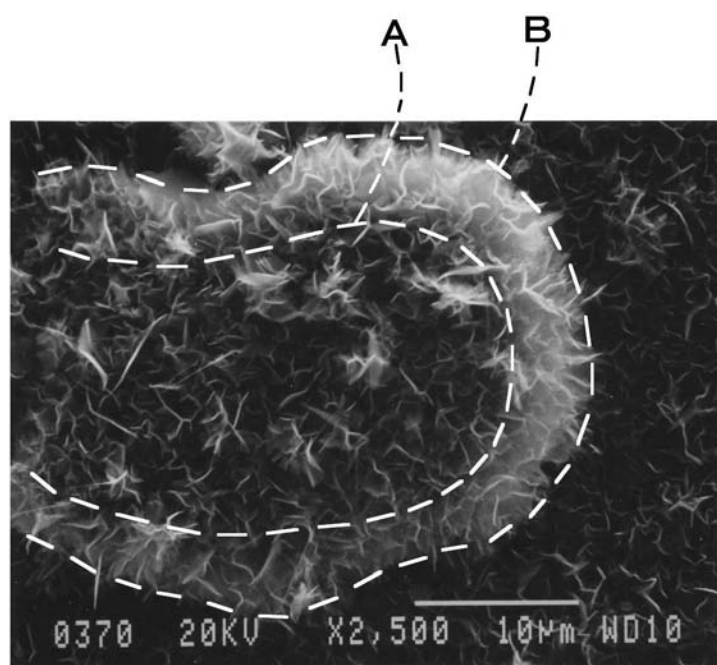
【図 6】



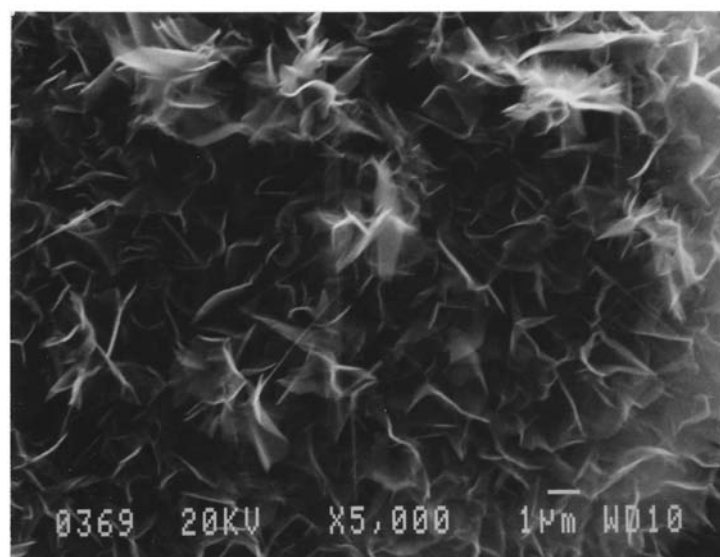
【図 8】



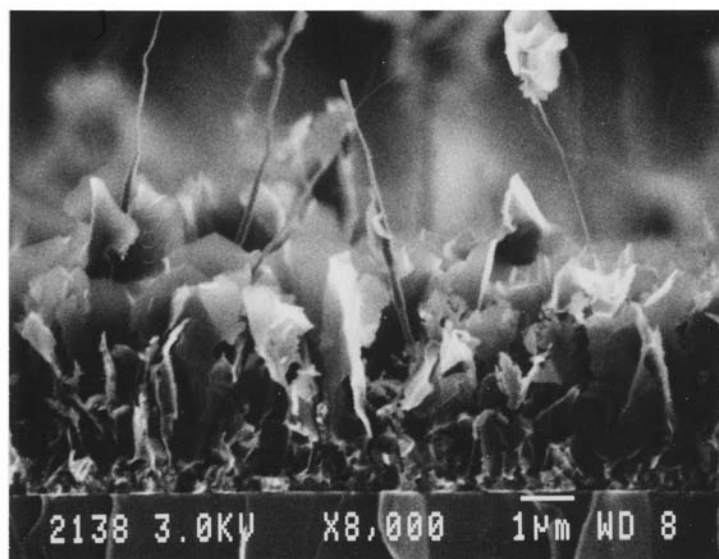
【図 1】



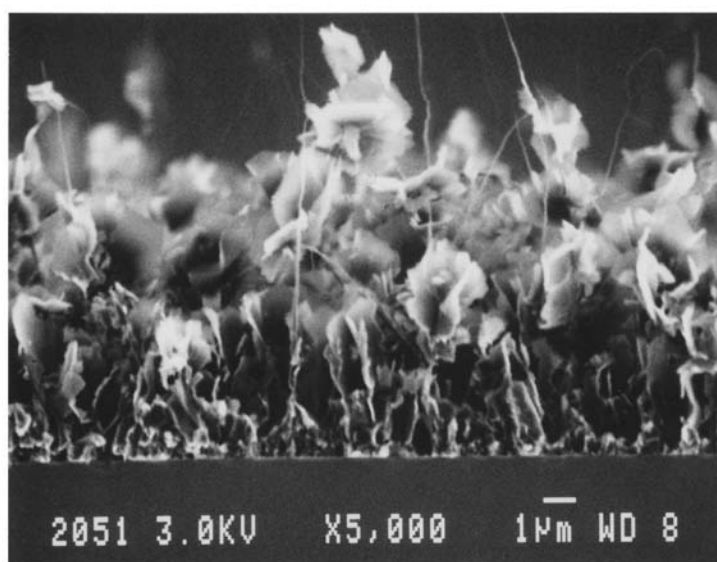
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 江 南
大阪府豊中市岡町2-5 ダイヤライトジャパン株式会社内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開2000-215788 (JP, A)
特開2005-190721 (JP, A)
特開2004-043265 (JP, A)
特開平08-337498 (JP, A)
特開平09-270227 (JP, A)
特開平07-065700 (JP, A)
特開2004-139762 (JP, A)
特開2005-335968 (JP, A)
特開2002-146533 (JP, A)
特開2006-045008 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C01B 31/00-31/36