

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2010-519703

(P2010-519703A)

(43) 公表日 平成22年6月3日(2010.6.3)

(51) Int.Cl.

HO1J 31/12 (2006.01)
HO1J 63/06 (2006.01)

F1

HO1J 31/12
HO1J 63/06

C

テーマコード(参考)

5C036

5C039

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2009-550922 (P2009-550922)
 (86) (22) 出願日 平成20年2月22日 (2008.2.22)
 (85) 翻訳文提出日 平成21年10月9日 (2009.10.9)
 (86) 國際出願番号 PCT/US2008/002343
 (87) 國際公開番号 WO2008/103438
 (87) 國際公開日 平成20年8月28日 (2008.8.28)
 (31) 優先権主張番号 60/903,259
 (32) 優先日 平成19年2月24日 (2007.2.24)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(71) 出願人 390023674
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 E. I. DU PONT DE NEMO
 URS AND COMPANY
 アメリカ合衆国、デラウエア州、ウイルミ
 ントン、マーケット・ストリート 100
 7
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 100140132
 (74) 代理人 弁理士 竹林 則幸
 (72) 発明者 アダム・フェニモー
 アメリカ合衆国デラウエア州 19808.
 ウィルミントン、アビーロード 704
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】陽極被膜を有する電界放出デバイス

(57) 【要約】

陽極に関連して保護材料が採用される電界放出デバイスであって、保護材料が、無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、コポリマーおよび有機被膜化合物からなる群の構成要素の1つ以上から選択されるデバイスを提供する。

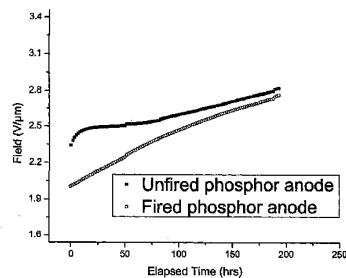


Figure 1: Applied field required to maintain constant current for field emission devices with fired and unfired phosphors

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

(a) 萤リン光体材料の層、ならびに (b) 萤リン光体層上に配置された、無定形の炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラー・レン、カーボンナノチューブ、コポリマーおよび有機コーティング化合物からなる保護材料の群の構成要素の 1 つまたはそれ以上から調製された層を含む陽極を含む電界放出デバイス。

【請求項 2】

保護材料から形成された層が陽極の表面を形成する、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 3】

カーボンナノチューブを含む陰極を含む、請求項 1 に記載のデバイス。 10

【請求項 4】

保護材料が炭素を含む、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 5】

保護材料がコポリマーを含む、請求項 1 に記載のデバイス。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の電界放出デバイスを含むディスプレイデバイス。

【請求項 7】

(a) 萤リン光体材料、ならびに (b) 無定形の炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラー・レン、カーボンナノチューブ、コポリマーおよび有機コーティング化合物からなる保護材料の群の構成要素の 1 つまたはそれ以上の混合物から調製される層を含む陽極を含む電界放出デバイス。 20

【請求項 8】

混合物から形成される層が陽極の表面を形成する、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 9】

カーボンナノチューブを含む陰極を含む、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 10】

保護材料が炭素を含む、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 11】

保護材料がコポリマーを含む、請求項 7 に記載のデバイス。

【請求項 12】

請求項 7 に記載の電界放出デバイスを含むディスプレイデバイス。 30

【請求項 13】

(a) 中に陽極として基板を備える工程、ならびに (b) 基板上に、(i) 萤リン光体材料、および (ii) 無定形の炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラー・レン、カーボンナノチューブ、コポリマーおよび有機コーティング化合物からなる保護材料の群の構成要素の 1 つまたはそれ以上の混合物から形成される層を被覆する工程を含む電界放出デバイスを製造する方法。

【請求項 14】

保護材料が炭素を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

保護材料がコポリマーを含む、請求項 13 に記載の方法。 40

【請求項 16】

(a) 中に陽極として基板を備える工程、(b) 基板上に萤リン光体材料から形成された層を被覆する工程、ならびに (c) 萤リン光体層上に、無定形の炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラー・レン、カーボンナノチューブ、コポリマーおよび有機コーティング化合物からなる保護材料の群の構成要素の 1 つ以上から形成された層を被覆する工程を含む電界放出デバイスを製造する方法。

【請求項 17】

保護材料が炭素を含む、請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

10

20

30

40

50

保護材料がコポリマーを含む、請求項 1 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2007年2月24日出願の米国仮特許出願第60/903,259号明細書の利益を主張し、これは、この参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される。

【0 0 0 2】

本発明は、陽極と関連して用いられるための、保護材料が設けられた電界放出デバイスに関する。

10

【背景技術】

【0 0 0 3】

電界放出デバイスは、ディスプレイあるいは照明用途用の可視光、または分析機器用のX線を生成し得る。典型的な電界放出デバイスは陽極および陰極を含み、陰極は、典型的には、大きな電界増強効果を有する材料を含む。この材料は、例えば、陰極に電圧が印加されたときに必要な電界増強効果を達成するために円錐状または針状であり得る。

【0 0 0 4】

電界放出デバイスの陰極において通例採用される針状の材料は、単層または多層チューブであり得るカーボンナノチューブ（「CNT」）である。このCNTは、厚膜ペーストに組み込まれて、電界放出デバイスを形成する目的のために陰極構造上に堆積され得る。電界放出デバイスは、典型的には、放出材料により遊離化された電子の陰極から陽極への移動を可能とする約 1×10^{-6} Torrの部分真空で動作する。

20

【0 0 0 5】

この部分真空では、電子放射材料の電界放出を低下させるに十分な酸素または水蒸気が存在し得る。低下は、所与の電圧でより低い放出電流をもたらすか、または同一の放出電流を維持するために経時的に印加電圧を増加する必要性が生じ得る。この低下は、陽極面の表面の電子衝撃により形成されるイオンおよびラジカルの存在、ならびに、他の遊離反応性ガスの存在からもたらされると考えられる。これらのイオン、ラジカルおよび他の反応性ガスは、電子放射材料と反応することにより陰極からの電界放出の低下を生じさせると見られる。同様の問題が、いわゆる「スピントップ」などの、陰極において針状の放出材料として金属が用いられる場合に存在すると考えられている。

30

【0 0 0 6】

炭素材料およびポリマーが、電界放出デバイスの製造における種々の目的のために過去に用いられてきた。例えば、特許文献1は、ダイアモンド様被膜における凹凸により電子放出を補助する、電界放出デバイスの陽極上のダイアモンド様炭素の被膜を記載している。特許文献2は、電界放出デバイスの陽極上の蛍光体を囲む炭素含有ブラックマトリックスを記載している。

40

【0 0 0 7】

電界放出デバイスの陽極の構成に過去にポリマーが用いられている場合、これらは、典型的には、蛍光体層の厚膜印刷、パターン化陽極用のフォトレジスト、またはアルミニウム薄膜を蛍光体上に積層するためのフォトレジストに用いられてきた。しかしながら、このような場合、通常は、電界放出デバイスのシーリング工程の前に、焼成および清浄化工程を通して、これらのポリマーのすべての残渣を陽極から除去するよう注意が必要である。

【0 0 0 8】

従って、電界放出デバイスにおける、陰極の分解を低減する目的で陽極に関して用いられ得る保護材料の選択および利用の必要性が未だある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 9】

50

【特許文献 1】米国特許出願第 06 / 284,539 号明細書

【特許文献 2】米国特許出願第 06 / 197,428 号明細書

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0010】

一実施形態においては、本発明は、無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、(コ)ポリマーおよび有機被膜化合物からなる保護材料の群の構成要素の1つ以上を含む陽極を含む電界放出デバイスを提供する。

【0011】

他の実施形態において、本発明は、(a)蛍光体材料の層、ならびに、(b)蛍光体層上に配置された、無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、(コ)ポリマーおよび有機被膜化合物からなる保護材料の群の構成要素の1つ以上から調製される層を含む陽極を含む電界放出デバイスを提供する。

【0012】

さらなる実施形態において、本発明は、(a)蛍光体材料、ならびに、(b)無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、(コ)ポリマーおよび有機被膜化合物からなる保護材料の群の構成要素の1つ以上の混合物から調製される層を含む陽極を含む電界放出デバイスを提供する。

【0013】

他の実施形態において、本発明は、上述の電界放出デバイスを含むディスプレイデバイスを提供する。

【0014】

他の実施形態において、本発明は、(a)陽極として基板を提供する工程、ならびに、(b)基板上に、(i)蛍光体材料、および、(ii)無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、(コ)ポリマーおよび有機被膜化合物からなる保護材料の群の構成要素の1つ以上の混合物から形成される層を被覆する工程による、電界放出デバイスを形成する方法を提供する。

【0015】

他の実施形態において、本発明は、(a)陽極として基板を提供する工程、(b)基板上に、蛍光体材料から形成される層を被覆する工程、ならびに、(c)蛍光体層上に、無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、(コ)ポリマーおよび有機被膜化合物からなる保護材料の群の構成要素の1つ以上から形成される層を被覆する工程による、電界放出デバイスを形成する方法を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】実施例1においてテストしたデバイスについて、一定の放出電流を維持するために必要な印加電圧を比較するグラフを示す。

【図2】実施例2においてテストしたデバイスについて、一定の放出電流を維持するために必要な印加電圧を比較するグラフを示す。

【図3】実施例2および3においてテストしたデバイスについて、一定の放出電流を維持するために必要な印加電圧を比較するグラフを示す。

【図4】実施例4においてテストしたデバイスについて、一定の放出電流を維持するために必要な印加電圧を比較するグラフを示す。

【発明を実施するための形態】

【0017】

電界放出デバイスの陽極は、放出電子を回収し、これらに衝撃される電気導体を含む。このデバイスがビデオディスプレイである場合、陽極もまた放出電子が衝突した際に発光する蛍光体材料の層を含む。本発明においては、電界放出デバイスの陽極は、本明細書において開示される保護材料の1種以上から調製される保護層を陽極の一部として提供することにより、または、これらの保護材料の1種以上を、蛍光体と混合することにより、お

10

20

30

40

50

および蛍光体層に組み込むことにより向上される。

【0018】

本発明は如何なる特定の動作的理論によつても限定されないが、保護材料の存在は、その表面上の分子が電子により衝撃を受けたときに陽極で生成されるフリーラジカルおよびイオンと反応することにより、電子放射材料、ひいては、最終的には電界放出デバイス自体の耐用年数を延ばすと考えられている。これらのイオンおよびラジカルの主な供給源としては、表面吸収水が挙げられると考えられている。陽極または陽極表面で保護材料と反応した後、これらのイオンおよびラジカルは、もはや、陰極上の放出材料と反応性ではなく、これらの電界放出を低下させない。陽極の局所的な加熱は、保護材料と、デバイス中の水および酸素に由来するイオンおよびラジカルとの反応を促進し得、それ故、電子放射材料と反応してこれを分解させる可能性があるガスを消費する。1つの好ましい実施形態は、それ故、保護材料との反応のために容易に利用可能な反応性種を提供することを含み、この目的は、例えば、陽極の外側層（すなわち、陰極に最も近い）が、電子衝撃点に直接的に位置されていると共に表面積が最大化されている保護材料の層（「保護層」）である場合に達成され得る。

10

【0019】

本発明の一実施形態において、保護層は、被膜陽極の表面を保護材料で被覆することにより形成され得る。保護層が形成される保護材料は、無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレン、カーボンナノチューブ、（コ）ポリマーおよび有機被膜化合物からなる群の構成要素の1種以上を含んで調製され得る。陽極上への保護層の形成は、多様な被覆技術のいずれによって達成されてもよい。被覆されるべき保護材料は、例えば、溶剤中に懸濁され、次いで、スパッタコーティング、電子ビームまたは熱蒸発、昇華、または化学蒸着（CVD）などの被覆技術を用いて、スピニキャストされ、噴霧され、印刷され、電気堆積され、または堆積され得る。被覆された保護層は、その保護機能を提供するために、必ずしも均質である必要はなく、または、その下位層を必ずしも完全に覆う必要はない。

20

【0020】

例えば電界放出デバイスがディスプレイであると共に、それ故、陽極が蛍光体層を含む本発明の他の実施形態において、上述の保護材料は、蛍光体粉末と混合されて、および蛍光体層の一部として陽極に適用されてもよい。あるいは、蛍光体層は、従来どおり適用されてもよく、保護材料をこの蛍光体層の上に被覆することにより、保護層がこの蛍光体層の上に配置されてもよい。

30

【0021】

上述のとおり、この保護材料は、無定形炭素、グラファイト、ダイアモンド様炭素、フラーレンまたはカーボンナノチューブなどの炭素または炭素含有材料の種々の形態を含み得る。無定形炭素は、如何なる結晶性構造も有さず、いくらかの短距離秩序を観察することが可能であるが、原子位置の長距離パターンは一般にない炭素である。無定形炭素は、しかしながら、頻繁に、グラファイトまたはダイアモンドの結晶子を、これらを一緒に保持する様々な量の無定形炭素と共に含有し、技術的に例えば結晶性またはナノ結晶性材料とする。本明細書において用いられるところ、無定形炭素はまた、すすおよびカーボンブラックも含む。最も一般的な炭素の同素体の1つであるグラファイトは、典型的に、吸着した空気および水を層間に有する炭素原子の六方晶系の層により特徴付けられる。炭素原子の平面の上および下の結合電子の非局在化により、この構造におけるシート間には緩い層間結合が存在する。グラファイトにおいては、炭素原子の各々は、平面中にある3つの他の炭素原子に対する共有結合におけるその4つの外側エネルギー・レベル電子の3つだけを用い、炭素原子の各々は、化学結合の一部でもある電子の非局在化系に1つの電子を寄与する。

40

【0022】

ダイアモンド様炭素（「DLC」）は、天然のダイアモンドの固有の特性のいくつかを示す無定形炭素の形態である。DLCは、顕著な量のs p³混成炭素原子を含有し、2種

50

の結晶性ポリタイプで見られる。通常のものは、その炭素原子は立方格子に配置されており、一方で、きわめて稀なものが（ロンスダレイト）六方格子を有する。これらのポリタイプを種々の方法で構造のナノスケールレベルで混合することにより、DLC被膜を形成することが可能であり、これは、同時に、無定形、可撓性でありながらも純粋にsp³結合された「ダイアモンド」である。DLCは、典型的には、高エネルギー前駆炭素（例えば、プラズマ、スパッタ蒸着およびイオンビーム蒸着において）が、比較的冷たい表面上で急速に冷却されるか、またはクエンチされるプロセスにより生成される。これらの場合、立方および六方格子は、原子が材料中の場所で「凍結」する前に結晶性ジオメトリーの1種が他を犠牲にして成長する時間はないため、原子層ごとに無作為に混合されることが可能である。sp³結合は、結晶（すなわち、長距離秩序を有する固形分中）だけではなく、原子が無作為に配置されている無定形固形分においても生じることが可能である。この場合、多数の原子にわたって延在する長距離秩序ではなく、少ない個別の原子間のみに結合が存在することとなる。sp²タイプが優勢である場合には、この被膜はより軟質となり、sp³タイプが優勢である場合には、被膜はより硬質となる。

10

【0023】

フラー・レンは、分子が、完全に炭素から構成されると共に、中空球、橢円体またはチューブの形態をとる炭素の同素体である。フラー・レンは、連結された六角環シートから構成されるグラファイトと構造的に類似しているが、これらは、シートを湾曲させる五角（または、時々七角）環を含有する。カーボンナノチューブは、グラフェンシートを巻き上げることにより形成される円柱を想起させ得、および典型的には、少なくとも一端がフラー・レンタイプ構造の半球で封止された円柱状の炭素分子である。ナノチューブの直径はおよそ数ナノメートルであるが、一方で、これらは長さが数センチメートル以下であることが可能である。単層ナノチューブ（SWNT）および多層ナノチューブ（MWNT）の主に2つのタイプのナノチューブがある。カーボンナノチューブはまた、チューブの外側サイドウォールに共有結合したフラー・レン様「乳房」を有し得る。フラー・レンおよびカーボンナノチューブはまた、参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される米国特許出願第11/205,452号明細書に記載されている。

20

【0024】

本明細書において保護材料として用いられ得る（コ）ポリマー（すなわちポリマーまたはコポリマー）としては、例えば、ポリビニルアルコール、エチルセルロース、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリビニルピロリドン、ポリプロピレン、ポリエチレンを含むポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレートを含むポリエステル、ポリメチルメタクリレートを含むアクリル／アクリレートポリマー、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリスチレン、パリレン、ポリサッカライド1種以上が挙げられ得る。好適な（コ）ポリマーとしてはまた、室温で固体であり、主に炭素主鎖を有し、および電界放出デバイスにおいて見出される、水から生成されたものなどの分解性種類と反応性である他のポリマーが挙げられる。（コ）ポリマーが陽極に保護材料として適用される場合、これは、スピニコーティング、スプレーコーティング、種々の印刷技術およびスロットダイコーティングにより適用され得る。種々の（コ）ポリマーは、代替的には、昇華および化学蒸着（CVD）を含む薄膜技術を用いて堆積され得る。

30

【0025】

本明細書において用いられるところ、保護材料としての有機被膜材料としては、例えば、室温で固体であり、および電界放出デバイス中に存在する真空中で完全に蒸発しないであろう十分に低い蒸気圧を有する物質が挙げられ得る。好適な有機被膜材料は、例えば、25で、約10⁻⁶ Torr未満の蒸気圧を有し得る。本明細書における保護材料としての使用に好適な有機被膜材料の例としては、多環式芳香族化合物（例えばペリレンまたはピレン）、多環式芳香族複素環、ポリフィリン、フタロシアニンおよび炭水化物が挙げられる。これらなどの材料は、溶剤中に懸濁され、次いで、陽極上にスピニキャストまたは噴霧され得る。これらの材料のいくつかは、代替的には、昇華および化学蒸着（CVD）を含む薄膜技術を用いて堆積されることが可能である。

40

50

【0026】

本発明における使用に好適な保護材料および蛍光体粉末は、当該技術分野において公知であるプロセスにより形成されてもよく、または、Alfa Aesar (Ward Hill, Massachusetts)、City Chemical (West Haven, Connecticut)、Fisher Scientific (Fairlawn, New Jersey)、Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri) またはStanford Materials (Aliso Viejo, California)などの供給者から市販されている。

【0027】

本発明において、保護材料は、陽極の表面上（陽極に既に適用されたいずれかの他の層の上を含む）に配置される保護層を形成することにより、または、保護材料を蛍光体粉末と混合して、陽極の表面上にこのような成分の混合物として適用される被膜配合物を調製することにより利用され得る。被膜混合物はまた、蛍光体粉末に追加してまたはこれ以外の、陽極に適用されるべき保護材料および材料から形成され得る。保護材料が蛍光体および/または他の成分との混和物で調製され、混合物が被膜配合物として陽極の表面に適用される場合、この保護材料は、全混合物の重量に対して、混合物の約5～約50重量%、または約10～約40重量%、または約15～約20重量%を占め得る。

10

【0028】

保護層、または、保護材料が成分として混合される層は、好ましくは、陽極の表面および陰極から放出される電子の経路に直接的に位置されることとなり、このような層の表面は、平滑であり、粗度または凹凸がないことが好ましい。保護材料は、分解性の種と優先的に反応し、それ故、電子放射材料の分解を阻害することにより、陰極、ひいては、デバイスの耐用年数を延ばすと考えられている。

20

【0029】

普通、電界放出デバイスにおけるエミッタの分解速度を低減させる保護材料の効果は、例えば、より多量の保護材料を、混合蛍光体層を形成するための蛍光体粉末との混和物中に提供すること、デバイスをより低レベルの真空中で作動させること、デバイスをより低レベルで放出するよう作動させること、およびデバイスの真空チャンバの構成において陰極と陽極との間により大きな間隙を用いることにより、増強されることとなる。

30

【0030】

電界放出デバイスにおいて、電子放射材料は陰極上に配置されて、励起されると、陽極に電子衝撃させる。電子放射材料は、炭素、半導体、金属またはこれらの混合物などの針状の物質であり得る。本明細書において用いられるところ、「針状の」は、10以上のアスペクト比を有する粒子を意味する。典型的には、ガラスフリット、金属粉末あるいは金属塗料またはこれらの混合物が、電子放射材料を陰極アセンブリにおける基板に取り付けるために用いられる。

【0031】

電子放射材料として用いられる針状の炭素は種々のタイプであり得るが、カーボンナノチューブが好ましい針状の炭素であると共に、単層カーボンナノチューブが特に好ましい。微小な金属粒子上の炭素含有ガスの触媒分解から成長する炭素繊維がまた針状の炭素として有用であり、針状の炭素の他の例は、ポリアクリロニトリル-ベース (PAN-ベース) 炭素繊維およびピッチ-ベース炭素繊維である。

40

【0032】

種々のプロセスを、電子放射材料を基板に結合させるために用いることが可能である。この結合させる手段は、電界放出陰極が配置される装置の製造条件、ならびに、例えば、典型的には真空条件および約450以下の温度といったその使用時の周囲条件に耐えると共に、これらの条件下でその一体性を維持しなければならない。電子放射材料およびガラスフリット、金属粉末または金属塗料またはこれらの混合物から構成されるペーストを、基板上に所望のパターンでスクリーン印刷し、次いで、乾燥させ、パターン化したペーストを焼結させる方法が好ましい。例えばより高い解像度が要求されるものといったより

50

幅広い多様な用途のために、好ましいプロセスは、光開始剤および光硬化性モノマーをさらに含むペーストをスクリーン印刷する工程、乾燥させたペーストをフォトパターニングする工程およびパターン化したペーストを焼成する工程を含む。

【0033】

基板は、ペースト組成物が接着するであろう材料のいずれかであることが可能である。ペーストが非導電性であると共に非導電性基板が用いられる場合、陰極として機能すると共に、電圧を電子放射材料に印加する手段を提供する電気導体の膜が必要とされることとなる。ケイ素、ガラス、金属、または、アルミナなどの耐火性材料をこの基板とすることが可能である。ディスプレイ用途については、好ましい基板はガラスであり、ソーダ石灰ガラスが特に好ましい。ガラス上での最適な導電率のために、500～550で、空気または窒素であって、好ましくは空気中に、銀ペーストをガラス上に予め焼成することが可能である。次いで、このようにして形成された電導層に、放出ペーストを重ね印刷することが可能である。

10

【0034】

スクリーン印刷に用いられるペーストは、典型的には、電子放射材料、有機媒体、溶剤、界面活性剤、ならびに、低融点ガラスフリット、金属粉末あるいは金属塗料のいずれかまたはこれらの混合物を含有する。媒体および溶剤の役割は、スクリーン印刷などの典型的なパターン化プロセスのために適切なレオロジーを有するペースト中に、粒状の構成成分、すなわち固形分を懸濁させると共に分散させることである。このような目的のための使用については多くの有機媒体が知られており、エチルセルロースなどのセルロース系樹脂および種々の分子量のアルキド樹脂が挙げられる。ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、ジブチルカルビトール、ジブチルフタレートおよびテルピネオールが有用な溶剤の例である。これらのおよび他の溶剤は、所望の粘度および揮発度要件を得るために配合される。

20

【0035】

焼成温度で十分に軟化して基板および電子放射材料に粘着するガラスフリットもまた用いられる。鉛またはビスマスガラスフリットを、ホウケイ酸カルシウムまたはホウケイ酸亜鉛などの低溶融点を有する他のガラスと同様に用いることが可能である。高い導電性を有するスクリーン印刷可能な組成物が所望される場合、このペーストはまた、例えば、銀または金色といった金属を含有し得る。このペーストは、典型的には、ペーストの総重量を基準にして約40重量%～約80重量%の固形分を含有する。これらの固形分は、電子放射材料、ならびに、ガラスフリットおよび/または金属成分を含む。組成における変動を用いて、粘度および印刷される材料の最終的な厚さを調節することが可能である。

30

【0036】

この放出ペーストは、典型的には、電子放射材料、有機媒体、界面活性剤、溶剤、ならびに、低融点ガラスフリット、金属粉末あるいは金属塗料のいずれかまたはこれらの混合物の混合物を3本ロールミルにかけることにより調製される。このペースト混合物は、例えば、165～400-メッシュステンレス鋼スクリーンを用いてスクリーン印刷することが可能である。ペーストは、連続的な膜または所望のパターンの形態で堆積されることが可能である。基板がガラスである場合、ペーストは、約350～約550、好ましくは約450～約525の温度で、約10分間、窒素中に焼成される。より高い焼成温度を、これに耐えることが可能である基板と共に用いることが可能であるが、ただし、雰囲気が酸素を含んでいないことを条件とする。しかしながら、ペースト中の有機構成成分は、実際には350～450で揮発して、電子放射材料およびガラスおよび/または金属導体の複合体の層から離れる。電子放射材料は、窒素中での焼成の中には、酸化、または、他の化学的あるいは物理的变化を大きく受けないと見られる。

40

【0037】

スクリーン印刷したペーストがフォトパターニングされる場合、このペーストはまた、光開始剤、現像可能なバインダ、ならびに、例えば、少なくとも1個の重合性エチレン基を有する少なくとも1種の付加重合性エチレン性不飽和化合物から構成される光硬化性モ

50

ノマーをも含有し得る。典型的には、カーボンナノチューブなどの電子放射材料、銀およびガラスフリットから調製されたペーストは、ペーストの総重量を基準にして、約0.01~6.0重量%ナノチューブ、微細な銀粒子の形態での約40~75重量%銀および約3~15重量%ガラスフリットを含有することとなる。

【0038】

このデバイスの陽極は、導電性層でコートされた電極である。陰極が上述の厚膜ペースト堆積物の画素のアレイを含有している、ディスプレイデバイスに電界放出デバイスが用いられている場合、ディスプレイデバイス中の陽極は、入射する電子を光に変換する蛍光体を含み得る。陽極の基板はまた、もたらされる光線が透過可能であるよう、透明であるよう選択されることとなる。陰極アセンブリおよび陽極がスペーサにより分離されて、真空の隙間が陽極と陰極との間に存在する、シールされたユニットが陰極アセンブリおよび陽極から構成される。この真空の隙間は、陰極から放出される電子がガス分子とほとんど衝突せずに陽極に移動し得るよう、部分真空下にある必要がある。多くの場合、この真空の隙間は、 10^{-5} Torr未満の圧力に真空引きされる。

10

【0039】

このような電界放出デバイスは、例えば真空電子素子、フラットパネルコンピュータおよびテレビディスプレイ、LCDディスプレイ用バックライト、エミッショングート增幅器およびクライストロンといった多様な電子的用途、ならびに、照明デバイスにおいて有用である。例えば、電界放出電子源、すなわち、電界放出材料またはフィールドエミッタを用いる陰極、およびフィールドエミッタにより放出された電子の照射で発光することができる蛍光体を有するフラットパネルディスプレイが提案されている。このようなディスプレイは、従来の陰極線管の利点、ならびに、他のフラットパネルディスプレイの深度、重量および電力消費利点を視覚的ディスプレイにもたらす可能性を有している。フラットパネルディスプレイは平面であることも曲面であることも可能である。米国特許第4,857,799号明細書および米国特許第5,015,912号明細書は、タングステン、モリブデンまたはケイ素から構成されるマイクロチップ陰極を用いるマトリックスアドレス指定フラットパネルディスプレイを開示する。国際公開第94-15352号パンフレット、国際公開第94-15350号パンフレットおよび国際公開第94-28571号パンフレットは、陰極が比較的平坦な放出面を有するフラットパネルディスプレイを開示する。これらのデバイスは、米国特許出願公開第2002/0074932号明細書にも記載されており、これは、この参照によりすべての目的についてその全体が本明細書の一部として援用される。

20

【0040】

本発明の有利な特性および効果が、以下に記載のとおり、一連の実施例において見られ得る（実施例1~4）。これらの実施例が基づく実施形態は単に代表的であり、本発明を例示するためのこれらの実施形態の選択は、これらの実施例において記載されていない材料、配置、成分、処方成分または構成が本発明の実施に好適ではないことを示すものではなく、またはこれらの実施例において説明されていない主題が、添付の特許請求の範囲およびその均等物の範囲から除外されていることを示すものではない。

30

【実施例】

【0041】

フィールドエミッタのサンプルを、圧力が約 1×10^{-6} ~約 1×10^{-8} Torrの範囲である真空チャンバ中でテストした。このなかの陰極は、カーボンナノチューブを含有する厚膜ペーストを用いて形成した。この厚膜ペーストは、対象とする典型的なパターンで陰極上でパターン化した。このパターン化した陰極を、次いで、約420度で、約30分間、窒素雰囲気中に焼成した。一旦焼成したら、パネルに接着テープを重ね貼りし、このテープを剥離することによりパターン化した電子放出膜を破損させて、電子放射材料を露出させた。次いで、厚さ $d = 640 \mu\text{m}$ のスペーサを陰極表面上に置き、および対象の陽極をスペーサ上においてダイオード電界放出デバイスを形成した。

40

【0042】

50

次いで、各サンプル電界放出デバイスを真空系に置き、ここで、各デバイスの陽極および陰極に対する電気的接触を形成した。高電圧パルス矩形波 (V_c) をサンプルの陰極に印加して放出電流を確立させた。固定電流を維持するために、DCバイアスが陽極 (V_A) にかけられる。放出電流の低下は、合計印加電界 [$(V_A \sim V_c) / d$] が増加する速度に直接的に対応する。エミッタが分解されるに伴って、この分解を相殺するためにより大きな電界が必要とされ、それ故、合計印加電界の増加速度は、分解速度に直接的に対応する。印加される電界における低い速度の増加は、より遅い分解速度を示し、それ故、電界放出デバイスの寿命または耐用年数に利点をもたらす。

【0043】

実施例 1

10

図1は、同一の真空チャンバにおける、電界放出デバイスの2つの異なるサンプルの同時の試験からの、一定の放出電流を維持するために必要とされた印加された電界を示す。黒四角の曲線は未焼成の蛍光体層を有するサンプルに対応し、一方で、白丸の曲線は焼成された蛍光体層を有するサンプルに対応する。焼成蛍光体層と未焼成蛍光体層との主な差は、デバイスが、バインダが揮発する典型的な焼成工程に供されていないために、未焼成蛍光体層が、バインダ材料（典型的には、ポリマー、この場合エチルセルロース）と混合されたままの蛍光体粉末を含有することである。焼成蛍光体層を有するサンプルにおいては、蛍光体層は、上述の揮発効果のために残存バインダを含有しない。

【0044】

初期において、未焼成蛍光体層を有するサンプルの分解速度（すなわち、現在の放出電流を維持するために必要な印加電圧の増加速度）は、焼成蛍光体層を有するサンプルのものより低い。この分解速度の差は、未焼成蛍光体層に含有される残存バインダの存在によるものである。しかしながら、使用の最中には、バインダが揮発し、分解速度は増加し始めて、焼成蛍光体層が実施の最初からバインダを含んでいなかったデバイスの速度に一致する。この実施例においては、蛍光体層を焼成する工程を省略することにより残存バインダ材料を蛍光体層中に残す技術によって、蛍光体層中の蛍光体粉末との混和物に対する保護材料の追加が提供されている。

20

【0045】

実施例 2

30

保護材料としての炭素を、ITO（インジウム錫酸化物、透明導電性材料）から構成した陽極上にスパッタ堆積した。炭素被膜は22nm厚でありおよび無定形特性であった。この炭素被覆陽極を電界放出デバイスに設置し、このデバイスにおけるエミッタの分解速度を、陽極を如何なる被膜も有さないITOから構成したデバイスと比較した。図2に示されるとおり、被覆陽極を有するデバイスにおいて、分解速度は未被覆陽極を有するデバイスに対するものよりもかなり低かった。しかしながら、約75時間後、分解速度は増加し始めたが、この増加は炭素層の消費によるものであり、これは、陽極を光学顕微鏡で検鏡した場合に物理的に観察可能であった。ITOのみの陽極の、50~70時間での下方の曲線におけるわずかな低下は、陽極へのDCバイアスの電圧制限によるものであった。

【0046】

実施例 3

40

陽極上の保護炭素は、無定形である必要も、またはスパッタ堆積される必要もない。この実施例においては、グラファイトおよび無定形炭素のイソプロピルアルコール中の混合物を含有する、市販されているグラファイト塗料（Neolube No.2、Huron Industries Inc. (Port Huron, MI 48061)）を用いてスピンドルコーティングによりITO陽極を被覆した。図3は電界放出デバイスにおけるエミッタ分解速度を示しここで、この設置した陽極は、実施例2における炭素被覆陽極を有するデバイスに対するものと類似したものであった。同時に試験した未被覆ITO陽極を有するデバイスは、実施例2における未被覆陽極を有するデバイスの性能に匹敵するかなり高い分解速度を示した。

【0047】

50

実施例 4

電界放出ディスプレイデバイスにおいて、陽極は、度々、蛍光体で、次いでアルミニウム層で被覆されたITOガラス基板である。アルミニウム層は、陽極の前面から投じられる光量を最大化させると共に、陽極の導電性を高めるよう作用する。この構造を有する従来のデバイスは最低の分解速度のいくつかを示すことが見出された。

【0048】

図4は同時に試験した2つのデバイスのサンプルに対する結果を示し、黒四角での曲線は、蛍光体で被覆し、次いで焼成し、および100nmのアルミニウムを電子ビーム堆積で堆積したITO陽極を有するサンプルに対応する。白丸での曲線により表されるデバイスにおける陽極は、100nmの炭素の層をアルミニウム層の上にスパッタコートしたこと以外は同等であった。この最終炭素層は、炭素被覆陽極を有するデバイスにおけるエミッタの分解速度を劇的に低減することが見られ得る。炭素被覆陽極を有さないデバイスは電圧制限に達するまで急速に低下した一方、炭素被覆陽極を有するデバイスはより低い速度で低下した。

10

【0049】

本発明の一定の方法の特徴が、種々のこのような特徴と一緒に組み合わせる1つ以上の特定の実施形態の文脈に、本明細書において記載されている。しかしながら、本発明の範囲は、いずれかの特定の実施形態中の一定の特徴のみの記載によっては限定されず、本発明はまた、(1)記載の実施形態のいずれかの特徴のすべてより小数のサブコンビネーションであって、サブコンビネーションの形成のために省略された特徴の欠如を特徴とし得るサブコンビネーション；(2)いずれかの記載の実施形態の組み合わせ中に個別に包含される特徴の各々；ならびに(3)2つ以上の記載の実施形態の選択された特徴のみをグループ化することにより形成される特徴と、任意により、本明細書において他の箇所に開示されている他の特徴との他の組み合わせを含む。

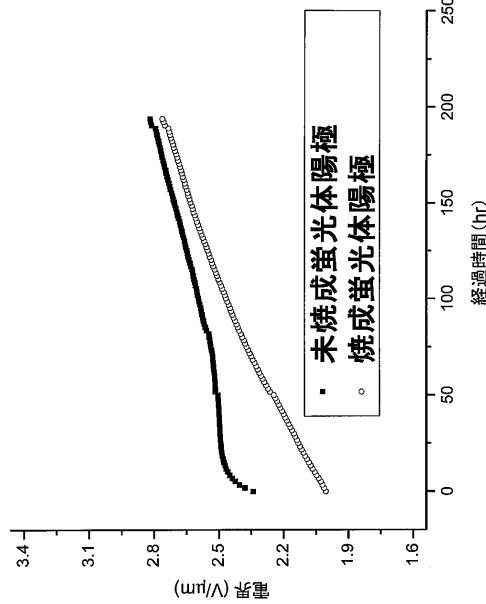
20

【0050】

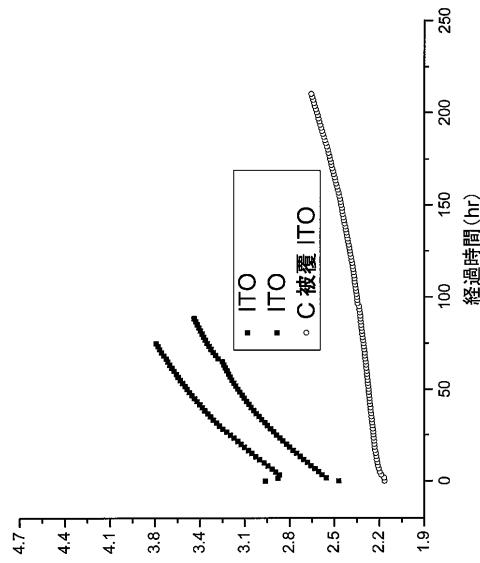
本明細書においては、本明細書の主題の実施形態が、一定の特徴または要素を包含し、含有し、有し、これらを含んでなり、またはこれらから構成されるとして記述または説明されている用法の文脈によって、明確にそうでないと記載されていない、または反対に示されていない限りにおいて、明らかに記述または説明されているものに追加する特徴または要素の1つ以上が実施形態において存在していてもよい。本明細書の主題の代替的実施形態は、しかしながら、基本的に、一定の特徴または要素から構成されるとして記述または説明され得、この実施形態においては、作動の原理、または実施形態の特色的な特徴を実質的に変更するであろう特徴または要素はそこには存在しない。本明細書の主題のさらなる代替的実施形態は、一定の特徴または要素から構成されるとして記述または説明され得、この実施形態またはそのわずかな変形においては、特定的に記述または説明された特徴または要素のみが存在する。

30

【図1】

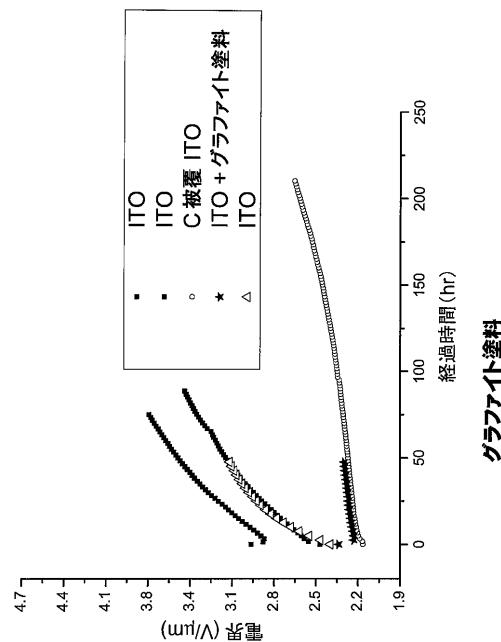


【図2】

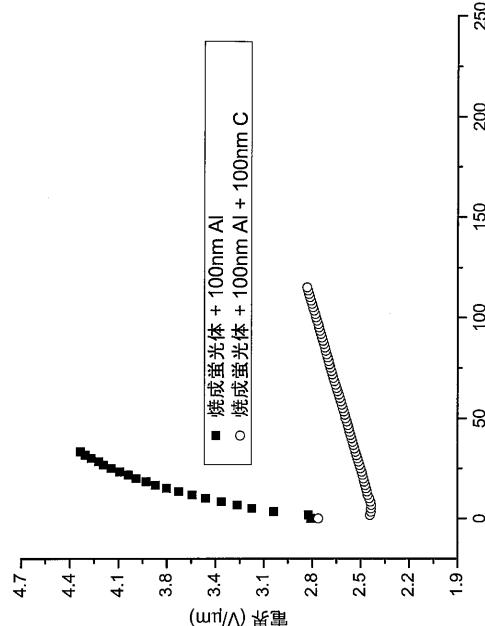


印加された電界は、焼成および未焼成蛍光体を備える電界放出デバイスのために一定の電流を維持する必要がある。

【図3】



【図4】



スパッタ炭素の被膜を有する、および、これを有さないITO陽極

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/US2008/002343

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. H01J31/12 H01J29/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
H01J C09K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 353 286 B1 (TALIN ALBERT ALEC [US] ET AL) 5 March 2002 (2002-03-05) the whole document	1-6, 16-18
X	WO 02/11169 A (CANDESCENT TECH CORP [US]) 7 February 2002 (2002-02-07) abstract; figures page 28, line 11 - page 31, line 17	1-6, 16-18
X	WO 2006/062663 A (NANO PROPRIETARY INC [US]; MAO DONGSHENG [US]; FINK RICHARD L [US]; YA) 15 June 2006 (2006-06-15) the whole document	7-15
A	US 2003/141798 A1 (JIN YONG-WAN [KR] ET AL) 31 July 2003 (2003-07-31) the whole document	3,9 -/-

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search 1 July 2008	Date of mailing of the International search report 10/07/2008
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Opitz-Coutureau, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No PCT/US2008/002343

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 468 581 B1 (PEZZULO ANTIMO [IT] ET AL) 22 October 2002 (2002-10-22) the whole document	5,11,15, 18
A	US 3 787 238 A (JULIANO P) 22 January 1974 (1974-01-22) abstract; figures column 1, lines 56-64 column 2, lines 18-33	5,11,15, 18
A	WO 03/043046 A (US AIR FORCE [US]; SHIFFLER DONALD A JR [US]; HAWORTH MICHAEL D [US]) 22 May 2003 (2003-05-22) the whole document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/US2008/002343

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 6353286	B1	05-03-2002	NONE			
WO 0211169	A	07-02-2002	AU EP JP TW	8087201 A 1316099 A1 2004505427 T 270911 B		13-02-2002 04-06-2003 19-02-2004 11-01-2007
WO 2006062663	A	15-06-2006	US	2006255715 A1		16-11-2006
US 2003141798	A1	31-07-2003	DE EP JP	60221951 T2 1315191 A2 2003203557 A		15-05-2008 28-05-2003 18-07-2003
US 6468581	B1	22-10-2002	IT JP JP KR MX TW	MI991155 A1 3436354 B2 2001006542 A 20010020895 A PA00005149 A 563164 B		27-11-2000 11-08-2003 12-01-2001 15-03-2001 23-05-2002 21-11-2003
US 3787238	A	22-01-1974	BE DE FR GB JP NL	792490 A1 2238397 A1 2164274 A5 1366404 A 48081495 A 7216758 A		30-03-1973 20-06-1973 27-07-1973 11-09-1974 31-10-1973 13-06-1973
WO 03043046	A	22-05-2003	US US	7169437 B1 2003091825 A1		30-01-2007 15-05-2003

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,SK,T
R),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,
BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,D0,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,K
G,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT
,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 デイヴィド・ハーバート・ローチ

アメリカ合衆国デラウェア州 19707. ホッケシン . ストーンブリッジドライヴ 40

(72)発明者 ラブ - タク・アンドルー・チェン

アメリカ合衆国デラウェア州 19711. ニューアーク . アデレーンアベニュー 11

F ターム(参考) 5C036 EE19 EF01 EG24 EH04 EH11 EH17

5C039 MM01