

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2018年11月22日(22.11.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/212166 A1

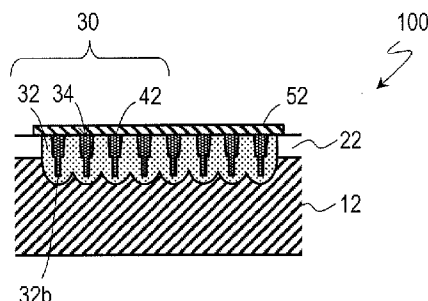
- (51) 国際特許分類:  
H01J 1/312 (2006.01) H01J 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2018/018713
- (22) 国際出願日: 2018年5月15日(15.05.2018)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2017-098997 2017年5月18日(18.05.2017) JP  
特願 2017-119726 2017年6月19日(19.06.2017) JP
- (71) 出願人: シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒5908522 大阪府堺市堺区匠町1番地 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 林 秀和 (HAYASHI Hidekazu). 田口 登喜生 (TAGUCHI Tokio). 中松 健一郎 (NAKAMATSU Kenichiro). 岩松 正 (IWAMATSU Tadashi). 新川 幸治 (SHINKAWA Kohji). 高崎 まい (TAKASAKI Mai). 金子 俊博 (KANEKO Toshihiro). 新納 厚志 (NIINOH Atsushi).
- (74) 代理人: 奥田 誠司 (OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目8番16号 大阪証券取引所ビル10階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ELECTRON EMISSION ELEMENT AND METHOD FOR SAME

(54) 発明の名称: 電子放出素子およびその製造方法



(57) Abstract: An electron emission element (100) has: a first electrode (12); a second electrode (52); and a semiconductor conductive layer (30) that is provided between the first electrode (12) and the second electrode (52). The semiconductor conductive layer (30) has a porous alumina layer (32) that has a plurality of pores (34), and has silver (42) carried in the pores (34) of the porous alumina layer (32).

(57) 要約: 電子放出素子 (100) は、第1電極 (12) と、第2電極 (52) と、第1電極 (12) と第2電極 (52) との間に設けられた半導電層 (30) とを有している。半導電層 (30) は、複数の細孔 (34) を有するポーラスアルミナ層 (32) と、ポーラスアルミナ層 (32) の複数の細孔 (34) 内に担持された銀 (42) とを有している。



WO 2018/212166 A1

## 明 細 書

発明の名称：電子放出素子およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、電子放出素子およびその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 本出願人は、大気中で動作可能な、新規な構造を有する電子放出素子を開発した（例えば特許文献1および2参照）。

[0003] 特許文献2に記載の電子放出素子は、一对の電極（基板電極および表面電極）の間に配置された、導電性ナノ粒子が絶縁材料中に分散された半導電層を有する。半導電層に数十ボルト程度の電圧を印加することによって、表面電極から電子を放出することができる（電界電子放出）。したがって、この電子放出素子は、強電界下の放電現象を利用する従来の電子放出素子（例えばコロナ放電器）のようにオゾンが発生することがないという利点を有している。

[0004] この電子放出素子は、例えば、画像形成装置（例えばコピー機）における感光性ドラムを帯電させるための帯電装置として好適に用いられ得る。非特許文献1によると、特許文献2の記載の積層構造を有する表面電極を備えた電子放出素子は、約300時間（中速のコピー機で30万枚程度）以上の寿命を有し得る。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：特開2009-146891号公報（特許第4303308号公報）

特許文献2：特開2016-136485号公報

#### 非特許文献

[0006] 非特許文献1：岩松正・他、日本画像学会誌、第56巻、第1号、第16-23頁、（2017）

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、上記の電子放出素子の特性の向上および／または長寿命化が望まれている。そこで、本発明は、上記の電子放出素子の特性の向上および／または長寿命化が可能な、新規な構造を有する電子放出素子およびその製造方法を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明のある実施形態による電子放出素子は、第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられた半導電層とを有し、前記半導電層は、複数の細孔を有するポーラスアルミナ層と、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の細孔内に担持された銀とを有する。

[0009] ある実施形態において、前記第1電極は、アルミニウム基板またはアルミニウム層から形成されており、前記ポーラスアルミナ層は前記アルミニウム基板の表面または前記アルミニウム層の表面に形成された陽極酸化層である。

[0010] ある実施形態において、前記第1電極は、アルミニウムの含有量が99.00質量%以上99.99質量%未満のアルミニウム基板から形成されており、前記ポーラスアルミナ層は前記アルミニウム基板の表面に形成された陽極酸化層である。

[0011] ある実施形態において、前記アルミニウム基板のアルミニウムの含有量は、99.98質量%以下である。

[0012] ある実施形態において、前記ポーラスアルミナ層の厚さは10nm以上5μm以下である。

[0013] ある実施形態において、前記複数の細孔は、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが50nm以上3μm以下の開口を有する。

[0014] ある実施形態において、前記ポーラスアルミナ層が有する前記複数の細孔の深さは10nm以上5μm以下である。前記ポーラスアルミナ層が有する前記複数の細孔の深さは、50nm以上500nm以下であってもよい。

- [0015] ある実施形態において、前記ポーラスアルミナ層が有するバリア層の厚さは1 nm以上1  $\mu$ m以下である。前記ポーラスアルミナ層が有するバリア層の厚さは、100 nm以下であってもよい。
- [0016] ある実施形態において、前記ポーラスアルミナ層が有する前記複数の細孔は、階段状の側面を有する。前記複数の細孔は、深さ方向において細孔径が異なる2以上の細孔部分を有し、より深い位置にある細孔部分ほど細孔径が小さい。
- [0017] ある実施形態において、前記銀は、平均粒径が1 nm以上50 nm以下の銀ナノ粒子を含む。前記銀は、平均粒径が3 nm以上10 nm以下の銀ナノ粒子を含んでもよい。
- [0018] ある実施形態において、前記第2電極は、金層を含む。前記第2電極は、特許文献2に記載の積層構造を有する。
- [0019] 本発明のある実施形態による電子放出素子の製造方法は、上記のいずれかの電子放出素子の製造方法であって、アルミニウム基板または基板に支持されたアルミニウム層を用意する工程と、前記アルミニウム基板または前記アルミニウム層の表面を陽極酸化することによってポーラスアルミナ層を形成する工程と、前記ポーラスアルミナ層が有する複数の細孔内に、銀ナノ粒子を付与する工程とを包含する。
- [0020] ある実施形態において、前記ポーラスアルミナ層を形成する工程は、陽極酸化工程と、前記陽極酸化工程の後に行われるエッチング工程とを包含する。
- [0021] ある実施形態において、前記ポーラスアルミナ層を形成する工程は、前記エッチング工程の後に、さらなる陽極酸化工程を包含する。

## 発明の効果

- [0022] 本発明の実施形態によると、上記従来技術の特性の向上および／または長寿命化が可能な、新規な構造を有する電子放出素子およびその製造方法が提供される。

## 図面の簡単な説明

[0023] [図1]本発明の実施形態による電子放出素子100の模式的な断面図である。

[図2] (a) ~ (c) は、本発明の実施形態による、電子放出素子100の製造方法を説明するための模式的な断面図である。

[図3] (a) ~ (c) は、電子放出素子100の半導電層に用いられるポーラスアルミナ層の例を示す模式的な断面図である。

[図4] (a) ~ (c) は、本発明の実施形態による電子放出素子における半導電層30A内の銀ナノ粒子の状態の違いを示す模式的な断面図である。

[図5] (a) および (b) は、銀ナノ粒子を含む半導電層の断面STEM像を示す図である。

[図6] (a) ~ (c) は、半導電層の断面 (図5 (b) 中の白丸6a、6bおよび6c内) におけるEDX分析結果を示す図である。

[図7]電子放出素子100の電子放出特性の測定系を模式的に示す図である。

[図8]実施例の電子放出素子の通電試験結果を示す図である。

[図9]比較例の電子放出素子200の模式的な断面図である。

[図10]比較例の電子放出素子の通電試験結果を示す図である。

[図11]比較例の電子放出素子の銀ナノ粒子を含む半導電層の断面STEM像を示す図である。

[図12]比較例の電子放出素子の半導電層の断面 (図11中の白丸2aで示す領域) におけるEDX分析結果を示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0024] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態による電子放出素子およびその製造方法を説明する。本発明の実施形態は、例示する実施形態に限定されるものではない。なお、以下の説明において、同様の機能を有する構成要素には共通の参照符号を付し、説明の重複を避ける。

[0025] 図1に本発明の実施形態による電子放出素子100の模式的な断面図を示す。

[0026] 電子放出素子100は、第1電極12と、第2電極52と、第1電極12と第2電極52との間に設けられた半導電層30とを有している。第1電極

12は、例えば、アルミニウム基板（例えば、厚さ0.5mm）12から形成されており、第2電極52は、例えば、金（Au）層（例えば、厚さ40nm）で形成されている。絶縁層22は、アルミニウム基板上に複数の電子放出素子100を作製する場合に、素子分離層として機能し得る。1つの電子放出素子100の大きさ（絶縁層22で包囲された領域の大きさ）は、例えば、約5mm×約5mm（5mm□）であり、絶縁層22の幅は約5mmである。単一の電子放出素子100を形成する場合、絶縁層22を省略してもよい。ただし、絶縁層22を有することによって、電界が集中すること、および第1電極12と第2電極52との間にリーク電流が発生することを抑制できるという利点が得られ得る。

[0027] 半導電層30は、複数の細孔34を有するポーラスアルミナ層32と、ポーラスアルミナ層32の複数の細孔34内に担持された銀（Ag）42とを有している。

[0028] 複数の細孔34は、例えば、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさ（Dp）が約50nm以上約3μm以下の開口を有している。複数の細孔34は、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさ（Dp）が約500nm未満の開口を有していてもよい。なお、本明細書において、開口は、細孔34の最上部を指す。細孔34が深さ方向において細孔径が異なる2以上の細孔部分を有するとき、細孔径の内、最上部の細孔径を開口径と呼ぶ。「2次元的な大きさ」とは、表面の法線方向から見たときの開口（細孔34）の面積円相当径を指す。以下の説明において、2次元的な大きさ、開口径または細孔径は、面積円相当径をいう。ポーラスアルミナ層32の詳細は図3を参照して後述する。

[0029] 細孔34内に担持されている銀は、例えば、銀ナノ粒子（以下、「Agナノ粒子」と表記する。）である。Agナノ粒子は、例えば、平均粒径が1nm以上50nm以下であることが好ましい。Agナノ粒子は、例えば、平均粒径が3nm以上10nm以下であることがさらに好ましい。Agナノ粒子は、有機化合物（例えばアルコール誘導体および／または界面活性剤）で被

覆されていてもよい。

[0030] 第1電極12は、例えば、アルミニウム基板（例えば厚さ0.5mm）から形成されており、ポーラスアルミナ層32は、アルミニウム基板の表面に形成された陽極酸化層である。なお、アルミニウム基板に代えて、基板（例えばガラス基板）上に形成されたアルミニウム層を用いてもよい。すなわち、ポーラスアルミナ層32は、基板に支持されたアルミニウム層の表面に形成された陽極酸化層であってもよい。このとき、基板がガラス基板のような絶縁基板であるとき、アルミニウム層と基板との間に、導電層を形成し、アルミニウム層と導電層とを電極として用いてもよい。電極として機能するアルミニウム層（陽極酸化後に残存する部分）の厚さは、例えば、10μm以上であることが好ましい。

[0031] 第2電極52は、例えば、金（Au）層で形成される。Au層の厚さは、10nm以上100nm以下であることが好ましく、例えば40nmである。この他、白金（Pt）を用いてもよい。さらに、特許文献2に記載のように、Au層とPt層との積層構造としてもよい。このとき、Au層を下層、Pt層を上層の積層構造（Pt層/Au層）とすることが好ましい。積層構造におけるPt層の厚さは、10nm以上100nm以下であることが好ましく、例えば20nmであり、Au層の厚さは、10nm以上100nm以下であることが好ましく、例えば20nmである。第2電極52をAu層だけで形成する場合に比べて、Pt層/Au層の積層構造とすることによって、寿命を約5倍に延ばすことができる。

[0032] 次に、図2を参照して、電子放出素子100の製造方法を説明する。図2（a）～（c）に、本発明の実施形態による、電子放出素子100の製造方法を説明するための模式的な断面図を示す。

[0033] まず、図2（a）に示す様に、部分的に絶縁層22が形成されたアルミニウム基板12を用意する。アルミニウム基板12は、例えば、JIS A1050（厚さ：0.5mm）を用いることができる。絶縁層22は、例えば、アルミニウム基板12の表面の素子形成領域をマスクした状態で、陽極酸

化（アルマイト処理）および封孔処理を行うことによって形成される。絶縁層22は、例えば、硫酸（15wt%、20℃±1℃）、電流密度1A/dm<sup>2</sup>で、250秒～300秒間、陽極酸化することによって、厚さ2μm～4μmのポーラスアルミナ層を形成した後、蒸留水（pH：5.5～7.5、90℃）で、約30分間、ポーラスアルミナ層の封孔処理を行うことによって形成される。

[0034] 必要に応じて、アルミニウム基板12の表面に前処理を施してもよい。例えば、マイクロブラスト処理を施してもよい。あるいは、一旦陽極酸化してポーラスアルミナ層を形成した後、エッチングによってポーラスアルミナ層を除去してもよい。最初に形成されるポーラスアルミナ層の細孔は不規則（ランダム）に分布しやすいので、規則正しく配列した細孔を有するポーラスアルミナ層を形成する場合には、最初に形成されたポーラスアルミナ層を除去することが好ましい。

[0035] 次に、図2（b）に示す様に、アルミニウム基板12の表面を陽極酸化することによってポーラスアルミナ層32を形成する。図3を参照して後述するように、必要に応じて、陽極酸化後にエッチングを行ってもよい。陽極酸化とエッチングとを交互に複数回繰り返してもよい。陽極酸化およびエッチングの条件を調整することによって、種々の断面形状およびサイズを有する細孔34を形成することができる。

[0036] 次に、図2（c）に示す様に、ポーラスアルミナ層32の細孔34内に銀（Ag）42を担持させる。AgとしてAgナノ粒子を用いる場合、Agナノ粒子を有機溶媒（例えばトルエン）に分散させた分散液をポーラスアルミナ層32上に付与する。分散液中のAgナノ粒子は、有機化合物（例えばアルコール誘導体および／または界面活性剤）で被覆されていてもよい。分散液におけるAgナノ粒子の含有率は、例えば0.1質量%以上10質量%以下が好ましく、例えば2質量%である。分散液を付与する方法は、特に限定されない。例えば、スピンコート法、スプレーコート法などを用いることができる。

[0037] 次に、図3を参照して、電子放出素子100のポーラスアルミナ層32の構造を説明する。ポーラスアルミナ層32は、例えば、図3(a)、(b)および(c)に示すポーラスアルミナ層32A、32Bおよび32Cのいずれであってもよい。また、ポーラスアルミナ層32は、ポーラスアルミナ層32A、32Bおよび32Cに限られず、以下に説明するように、種々改変され得る。

[0038] ポーラスアルミナ層は、例えば、酸性の電解液中でアルミニウム基板（陽極酸化されなかった部分が第1電極12となる。）の表面を陽極酸化することによって形成される。ポーラスアルミナ層を形成する工程で用いられる電解液は、例えば、砒酸、酒石酸、燐酸、クロム酸、クエン酸、リンゴ酸からなる群から選択される酸を含む水溶液である。陽極酸化条件（例えば、電解液の種類、印加電圧）を調整することにより、開口径 $D_p$ 、隣接間距離 $D_{int}$ 、細孔の深さ $D_d$ 、ポーラスアルミナ層の厚さ $t_p$ 、バリア層の厚さ $t_b$ を制御できる。陽極酸化によって得られるポーラスアルミナ層は、例えば、図3(b)に示すポーラスアルミナ層32Bのように、円柱状の細孔34Bを有する。

[0039] 陽極酸化の後で、ポーラスアルミナ層をアルミナのエッチャントに接触させることによって所定の量だけエッチングすることにより細孔の径を拡大することができる。ここで、ウェットエッチングを採用することによって、細孔壁およびバリア層をほぼ等方的にエッチングすることができる。エッチング液の種類・濃度、およびエッチング時間を調整することによって、エッチング量（すなわち、開口径 $D_p$ 、隣接間距離 $D_{int}$ 、細孔の深さ $D_d$ 、バリア層の厚さ $t_b$ 、等）を制御することができる。エッチング液としては、例えば燐酸の水溶液や、蟻酸、酢酸、クエン酸などの有機酸の水溶液やクロム燐酸混合水溶液を用いることができる。陽極酸化後にエッチングを1回のみ行うことによって得られるポーラスアルミナ層は、図3(b)のポーラスアルミナ層32Bのように、円柱状の細孔34Bを有する。ただし、細孔34Bの開口径 $D_p$ およびバリア層32bの厚さ $t_b$ は、エッチングによって

変化している。

[0040] 例えば、蔞酸（0.05 M、5℃）、化成電圧80 Vで、約25分間、陽極酸化した後、蔞酸（0.1 M、25℃）で20分間、エッチングすることによって、深さ $D_d$ が約2000 nm、開口径 $D_p$ が100 nm、隣接間距離 $D_{int}$ が200 nm、バリア層の厚さ $t_b$ が約30 nmのポーラスアルミナ層32 Bを得ることができる。

[0041] また、別の例として、例えば、蔞酸（0.05 M、5℃）、化成電圧80 Vで、約10分間、陽極酸化した後、蔞酸（0.1 M、25℃）で20分間、エッチングすることによって、深さ $D_d$ が約700 nm、開口径 $D_p$ が100 nm、隣接間距離 $D_{int}$ が200 nm、バリア層の厚さ $t_b$ が50 nmのポーラスアルミナ層32 Bを得ることができる。

[0042] エッチング工程の後で、さらに陽極酸化することによって、細孔を深さ方向に成長させるとともに、ポーラスアルミナ層を厚くすることができる。細孔の成長は、既に形成されている細孔の底部から始まるので、細孔の側面は階段状になる。その結果、図3（a）に示す細孔34 Aの様に、階段状の側面を有する細孔34 Aが得られる。細孔34 Aは、深さ方向において細孔径が異なる2つの細孔部分を有し、より深い位置にある細孔部分ほど細孔径が小さい。例えば、図3（a）に示すように、より深い位置にある細孔部分（深さ $D_{d1}$ 、細孔径 $D_{p1}$ ）は、開口径 $D_p$ よりも小さい細孔径 $D_{p1}$ を有する。階段状の側面を有する細孔34 Aは、階段の段差部分にAgナノ粒子を捉えることができるので、細孔34 A内に多くのAgナノ粒子を担持できるという利点を有し得る。例えば、複数の細孔34の内、開口径が約100 nm以上約3  $\mu$ m以下の細孔は、より深い位置に50 nm以上500 nm以下の細孔径を有する細孔部分を含むことが好ましい。

[0043] ポーラスアルミナ層32 Aは、例えば、以下の様にして形成され得る。蔞酸（0.05 M、5℃）、化成電圧80 Vで、約10分間、陽極酸化した後、蔞酸（0.1 M、25℃）で20分間、エッチングし、その後、蔞酸（0.05 M、5℃）、化成電圧80 Vで、約20分間、再び陽極酸化すること

によって、深さ  $D_d$  が約  $1500\text{ nm}$ 、開口径  $D_p$  が  $100\text{ nm}$ 、隣接間距離  $D_{int}$  が  $200\text{ nm}$ 、バリア層の厚さ  $t_b$  が  $50\text{ nm}$  のポーラスアルミナ層 32 A を得ることができる。ここで、細孔 34 A は、深さ方向において細孔径が異なる 2 つの細孔部分を有し、より深い位置に、深さ  $D_{d1}$  が  $500\text{ nm}$ 、細孔径  $D_{p1}$  が約  $20\text{ nm}$  の細孔部分を有する。

[0044] さらにこの後、必要に応じて、ポーラスアルミナ層をアルミナのエッチャントに接触させることによってさらにエッチングすることにより細孔径をさらに拡大してもよい。エッチング液としては、ここでも上述したエッチング液を用いることが好ましい。

[0045] 陽極酸化工程およびエッチング工程を繰り返すことによって、例えば、深さ方向において細孔径が異なる 2 以上の細孔部分を有し、より深い位置にある細孔部分ほど細孔径が小さくなる細孔を形成することができる。さらに、図 3 (c) に示すポーラスアルミナ層 32 C のように、傾斜した側面（階段の段差が十分に小さいと傾斜面に見える）を有する細孔 34 C を形成することができる。細孔 34 C の全体の形状は、ほぼ円錐（ただし上下逆）である。本出願人は、円錐状の細孔を有するポーラスアルミナ層を型として用いて、モスアイ構造を有する反射防止膜を量産する技術を確立した。

[0046] 上述したように、ポーラスアルミナ層 32 は、図 3 (a)、(b) および (c) に示したポーラスアルミナ層 32 A、32 B および 32 C のいずれであってもよいし、これらに限られず、種々改変され得る。ポーラスアルミナ層 32 の形状を問わず、ポーラスアルミナ層 32 の厚さ  $t_p$  は、例えば、約  $10\text{ nm}$  以上約  $5\text{ }\mu\text{ m}$  以下である。 $10\text{ nm}$  よりも薄いと、十分な銀（たとえば Ag ナノ粒子）を担持することができず、所望の電子放出効率を得られないことがある。ポーラスアルミナ層 32 の厚さ  $t_p$  に特に上限はないものの、厚くしても電子放出効率が飽和する傾向があるので、製造効率の観点から、 $5\text{ }\mu\text{ m}$  よりも厚くする必要がない。

[0047] ポーラスアルミナ層 32 が有する複数の細孔 34 の深さ  $D_d$  は、例えば  $10\text{ nm}$  以上  $5\text{ }\mu\text{ m}$  以下である。複数の細孔 34 の深さ  $D_d$  は、例えば  $50\text{ nm}$

m以上500nm以下であってもよい。複数の細孔34の深さDdは、ポーラスアルミナ層32の厚さに応じて適宜設定され得る。

[0048] ポーラスアルミナ層32が有するバリア層32bの厚さtbは1nm以上1μm以下であることが好ましい。バリア層32bの厚さtbは100nm以下であることがさらに好ましい。バリア層32bは、ポーラスアルミナ層32の底部を構成する層である。バリア層32bが1nmよりも薄いと電圧印加時に短絡が起こることがあり、逆に、1μmよりも厚いと半導電層30に十分な電圧を印加できないことがある。ポーラスアルミナ層32が有するバリア層32bの厚さtbは、一般に、細孔34の隣接間距離Dintおよび開口径（二次元的な大きさ）Dpとともに、陽極酸化条件に依存する。

[0049] 以下、実験例を示しながら、本発明の実施形態による電子放出素子100をさらに詳細に説明する。

[0050] 図4(a)～(c)は、本発明の実施形態による電子放出素子における半導電層30A内の銀ナノ粒子の状態の違いを示す模式的な断面図である。図4(a)は、半導電層30Aが形成された直後の状態を示し、図4(b)はフォーミング後、駆動前の状態を示し、図4(c)は安定動作中の構造を示す。いずれも試作素子の断面を走査型透過電子顕微鏡（以下、「STEM」という。）で観察した結果に基づいて、模式化したものである。

[0051] 半導電層30Aは、例えば、上述のようにして形成されたポーラスアルミナ層32Aに、Agナノ粒子42nを担持させることによって半導電層30Aが得られる。

[0052] Agナノ粒子としては、例えば、アルコール誘導体で被覆されたAgナノ粒子を有機溶媒に分散させたAgナノ粒子分散液（アルコール誘導体で被覆されたAgナノ粒子の平均粒径：6nm、分散溶媒：トルエン、Ag濃度：1.3質量%）を用いることができる。例えば、約5mm×約5mmの領域に形成されたポーラスアルミナ層32A上に、上記Agナノ粒子分散液を200μL（マイクロリットル）滴下し、例えば、500rpmで5秒間、その後1500rpmで10秒間の条件でスピコートする。その後、例えば

、150℃で1時間、焼成する。Agナノ粒子は、分散性を向上させるために、例えばアルコキシドおよび／またはカルボン酸、ならびにこれらの誘導体を末端に有する有機物で被覆されている。焼成工程は、上記有機物を除去または減少させることができる。

[0053] 形成された直後の半導電層30Aでは、図4(a)に示す様に、Agナノ粒子42nは細孔34A内の下部に多く存在している。

[0054] フォーミングを行うと、図4(b)に示す様に、いくつかの細孔34A内で、Agナノ粒子42nが細孔34Aの深さ方向に配列し、細孔34Aの開口付近にまで分布するようになる。開口付近にまでAgナノ粒子42nが分布している細孔34A(図4(b)中の左から3番目の細孔34A)から電子が放出される。なお、フォーミングは、電子放出を安定化させるための通電処理のことをいう。フォーミングは、半導電層30Aの構造に依存するが、電子放出素子100に印加する電圧(例えば図7に示す駆動電圧Vd)を、例えば、周波数2kHz、デューティ比0.5の矩形波とし、この電圧を0.1V/secの速度で約20Vまで昇圧することによって行う。本明細書において、電子放出素子100に印加する電圧は、第1電極12の電位を基準にした第2電極52の電位で表す。電子放出素子100に印加する電圧が20Vである場合、例えば、第1電極12および第2電極52の電位は、例えば、それぞれ、-20Vおよび0Vである。ただし、この例に限られず、第1電極12の電位をグラウンド電位とし、第2電極52の電位を正の値としてもよい。

[0055] 安定に電子を放出している間は、図4(c)に示す様に、Agナノ粒子42nが開口付近まで分布する細孔34Aが順次形成されていると考えられる。

[0056] その後、ポーラスアルミナ層32が局所的に破壊される現象が起こる。これは、電子放出に伴う発熱に起因していると考えられる。

[0057] 図5(a)および(b)に試作素子の半導電層(未通電)の断面STEM像の例を示す。図5(b)は、図5(a)中の破線5bで包囲した領域の拡大

像を示している。また、図5 (b) 中の白丸6 a、6 bおよび6 cで示した領域内 (A g ナノ粒子と思われる黒い点の近傍) をエネルギー分散型X線分析 (以下、「EDX」という。) で分析した結果を図6 (a)、(b) および(c) に示す。STEMには、日本F E I 製D B - S t r a t a 2 3 7 を用い、EDXには、E D A X 社製G e n e s i s 2 0 0 0 を用いた。以下においても、特に断らない限り同様である。

[0058] 図5 (a) から分かるように、細孔は表面に対して法線方向に伸びている。また、図6 (a)、(b) および(c) において、A g の存在が確認されていることから、図5 (b) 中の黒い点は、A g ナノ粒子と思われる。そうすると、A g ナノ粒子は、細孔内にまばらに分散して担持されている。図5 (a) および(b) に示す半導電層は、ポーラスアルミナ層3 2 Aを有する。すなわち、ポーラスアルミナ層3 2 Aが有する細孔3 4 Aは、階段状の側面を有し、深さ方向において細孔径が異なる2つの細孔部分を有している。図5 (a) および(b) では、より深い位置にある細孔部分について、より暗い像が得られていると考えられる。

[0059] 図7 および図8を参照して、実施例の電子放出素子の寿命を評価した結果について説明する。図7に、電子放出素子1 0 0の電子放出特性の測定系を模式的に示し、図8に、図5 (a) および(b) に示した半導電層を有する電子放出素子1 0 0の通電試験結果 (電子放出特性) を示す。

[0060] 図7に示すように、電子放出素子1 0 0の第2電極5 2側に、第2電極5 2と対向するように対向電極1 1 0を配置し、電子放出素子1 0 0から放出される電子に起因して対向電極1 1 0に生じる電流を測定した。電子放出素子1 0 0に印加する駆動電圧を $V_d$ 、素子内電流を $I_d$ 、対向電極1 1 0に印加する電圧 (「回収電圧」ということがある。) を $V_e$ 、対向電極1 1 0に生じる放出電流を $I_e$ とする。対向電極1 1 0と第2電極5 2との間の距離は0. 5 mm、対向電極1 1 0に印加する電圧 $V_e$ は6 0 0 Vとした。ここでは、図7に示すように、第2電極5 2の電位をグランド電位とし、第1電極1 2に負の電圧を印加した。ただし、この例に限られず、第2電極5 2

から電子を放出させるためには、第2電極52の電位が第1電極12の電位よりも高ければよい。

[0061] 図8には、素子内電流 $I_d$ 、放出電流 $I_e$ 、および放出効率 $\eta$ を、通電時間に対してプロットしている。放出効率 $\eta$ は、 $\eta = I_e / I_d$ で与えられる。放出効率 $\eta$ は0.01%以上が必要で、0.05%以上有することが好ましい。

[0062] 作製した電子放出素子100の構成を以下に示す。

第1電極12：JIS A1050（厚さ0.5mm）の内、陽極酸化された部分を除く部分

ポーラスアルミナ層（32A）：開口径 $D_p$  約100nm、深さ $D_d$  約2200nm、隣接間距離 $D_{int}$  200nm、ポーラスアルミナ層の厚さ $t_p$  2200nm、バリア層の厚さ $t_b$  約50nm

深い方の細孔部分：細孔径 $D_{p1}$  約20nm、深さ $D_{d1}$  約1500nm

浅い方の細孔部分：細孔径（開口径 $D_p$ ） 約100nm、深さ 約700nm

Agナノ粒子42n：上記Agナノ粒子分散液に含まれているアルコール誘導体で被覆されたAgナノ粒子の平均粒径 6nm

第2電極52：Au層（厚さ40nm）

素子サイズ（第2電極52のサイズ）：5mm×5mm

[0063] 図5（a）および（b）に示すポーラスアルミナ層32Aは、稀酸（0.05M、5℃）、化成電圧80Vで、約27分間、陽極酸化した後、リン酸（0.1M、25℃）で20分間、エッチングし、その後、稀酸（0.05M、5℃）、化成電圧80Vで、約27分間、再び陽極酸化することによって形成した。

[0064] 電子放出素子100の通電試験は、上記のフォーミングを行った後、ON時間16秒、OFF時間4秒の間欠駆動によって行った。駆動条件を以下に示す。第1電極12と第2電極52との間に印加する駆動電圧 $V_d$ （パルス

電圧)を周波数2kHz、デューティ比0.5の矩形波とし、駆動電圧 $V_d$ を、 $0.1\text{ V/sec}$ の速度で、放出電流 $I_e$ が規定値(ここでは $4.8\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ )以上に到達するまで昇圧した。その後は、対向電極110でモニターされる放出電流 $I_e$ が一定になるように駆動電圧 $V_d$ を調整するフィードバック制御を行った。駆動環境は、 $25^\circ\text{C}$ 、相対湿度RHが30%~40%であった。

[0065] 図8から分かるように、実施例の電子放出素子100の寿命は約50時間であった。ここで、電子放出素子の寿命は、放出電流 $I_e$ が一定の値を維持できた時間とする。ここでは、中速のコピー機の帯電装置として用いられることを想定し、放出電流 $I_e$ が $4.8\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ を維持できる時間の長さを電子放出素子の寿命として調べた。この値( $4.8\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ )は、中速のコピー機の感光性ドラムの回転速度を $285\text{ mm/sec}$ とし、この感光性ドラムを帯電させるために必要な放出電流として見積もられた値である。図8から分かるように、電子放出素子100の放出電流 $I_e$ は、 $4.8\text{ }\mu\text{ A/cm}^2$ (図8中の点線で示している値)を約50時間維持した。

[0066] なお、これまでの検討から、図9を参照して後述する比較例の電子放出素子200の第2電極74(Au層厚さ40nm単層)をPt層/Au層(20nm/20nm)の積層構造体とすることによって、寿命を約5倍(約160時間)にできることがわかっている(例えば特許文献2参照)。したがって、作製した電子放出素子100の第2電極52を上記の積層構造体に置換すれば、寿命は約250時間まで延び得る。

[0067] 比較のために、図9に示す参照用の電子放出素子200を作製し、同様の評価を行った。図10に、比較例の電子放出素子200の通電試験結果(電子放出特性)を示す。図10には、素子内電流 $I_d$ 、放出電流 $I_e$ 、および放出効率 $\eta$ を、通電時間に対してプロットしている。

[0068] 作製した電子放出素子の構成を以下に示す。

第1電極71: JIS A1050(厚さ: 0.5mm)

絶縁層72: 陽極酸化アルミナ層(封孔処理されたポーラスアルミナ層)

）、厚さ  $4\ \mu\text{m}$

半導電層 73 : 厚さ  $1\ \mu\text{m} \sim 2\ \mu\text{m}$

絶縁体 73m : シリコン樹脂

Ag ナノ粒子 73n : 上記 Ag ナノ粒子分散液に含まれているアルコール誘導体で被覆された Ag ナノ粒子の平均粒径  $6\ \text{nm}$ 、シリコン樹脂に対して 1.5 質量%

第2電極 74 : Au 層 (厚さ  $40\ \text{nm}$ )

素子サイズ (第2電極 74 のサイズ) :  $5\ \text{mm} \times 5\ \text{mm}$

[0069] 絶縁層 72 は、図 2 (a) を参照して説明した電子放出素子 100 の絶縁層 22 と同様の方法で形成した。

[0070] 図 10 から分かるように、比較例として作製した上記の電子放出素子 200 の寿命は約 50 時間であった。比較例の電子放出素子 200 の寿命は、実施例の電子放出素子 100 と同様に評価した。

[0071] 図 11 に、比較例の電子放出素子 200 (未通電) の断面 STEM 像の例を示し、図 12 に、図 11 の断面 (図 11 中の白丸 2a で示す領域) を EDX で分析した結果を示す。

[0072] 図 11 から分かるように、Ag ナノ粒子は、例えば、図 11 中の丸で示した領域内に存在している。シリコン樹脂中に、Ag ナノ粒子が凝集した箇所 (例えば図 11 中の白丸 2a 内) が複数形成されている。Ag ナノ粒子が凝集した箇所は、シリコン樹脂中に不均一に分布している。

[0073] Ag ナノ粒子の分布状態 (電界印加時のマイグレーションを含む) と、電子放出特性および／または素子寿命が関係していると考えられるが、具体的な相関関係を見出すには至っていない。しかしながら、本発明の実施形態による電子放出素子は、ポーラスアルミナ層の細孔に Ag ナノ粒子を担持するので、細孔の開口径、細孔の深さ、細孔の隣接間距離等を制御することによって、Ag ナノ粒子の分布状態を制御することができる。従って、電子放出素子の特性の向上および／または長寿命化を達成し得る。

[0074] 次に、下記の表 1 に示す 3 種類の電子放出素子の試料サンプル No. 1 ~

N o. 3 の評価を行った。

[0075] ここで例示するように、アルミニウムの純度が 99.00 質量%以上 99.99 質量%未満である比較的剛性の高いアルミニウム基板（厚さ 0.2 mm 以上）を用いて第 1 電極を形成すると、アルミニウム基板は支持基板として利用できるので、電子放出素子を効率よく製造することができる。

[0076] 試料サンプル N o. 1 ~ N o. 3 は、第 1 電極 12 を形成するために用いたアルミニウム基板 12 の組成（例えばアルミニウムの含有量）において、互いに異なる。試料サンプル N o. 1（厚さ：0.5 mm）の構成および製造方法は、図 7 および図 8 を参照して説明した電子放出素子 100 と基本的に同じである。ただし、ここでは、ポーラスアルミナ層 32A（約 5 mm × 約 5 mm の領域）上に、上記 Ag ナノ粒子分散液を 200  $\mu$ L（マイクロリットル）滴下する工程と、その後、500 rpm で 5 秒間、続いて 1500 rpm で 10 秒間の条件でスピコートする工程とを交互に 3 回ずつ繰り返した。その後、150℃で 1 時間、加熱した。試料サンプル N o. 2（厚さ：0.5 mm）および N o. 3（厚さ：0.2 mm）は、アルミニウム基板 12 の組成を除いて試料サンプル N o. 1 と同じである。

[0077] 表 1 には、試料サンプル N o. 1 ~ N o. 3 の第 1 電極 12 を形成するアルミニウム基板の組成の主な成分を示している。

[0078] 試料サンプル N o. 1 は、アルミニウム基板 12 として J I S A 1 0 5 0 を用いて作製した。J I S A 1 0 5 0 は、下記の組成（質量%）を有している。

S i : 0.25%以下、F e : 0.40%以下、C u : 0.05%以下、  
M n : 0.05%以下、M g : 0.05%以下、Z n : 0.05%以下、V  
: 0.05%以下、T i : 0.03%以下、その他：個々は 0.03%以下  
、A l : 99.50%以上

[0079] 試料サンプル N o. 2 は、アルミニウム基板 12 として J I S A 1 1 0 0 を用いて作製した。J I S A 1 1 0 0 は、下記の組成（質量%）を有している。

Si + Fe : 0.95%以下、Cu : 0.05%~0.20%、Mn : 0.05%以下、Zn : 0.10%以下、その他 : 個々は0.05%以下で、全体は0.15%以下、Al : 99.00%以上

[0080] 試料サンプルNo. 3は、アルミニウム基板12としてアルミニウムを99.98質量%以上含むアルミニウム基材を用いて作製した。試料サンプルNo. 3のアルミニウム基板12は、下記の組成(質量%)を有している。

Si : 0.05%以下、Fe : 0.03%以下、Cu : 0.05%以下、Al : 99.98%以上

[0081] [表1]

| 試料<br>サン<br>プル | 組成(質量%)      |       |           |       |       |       |       |        |
|----------------|--------------|-------|-----------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                | Si           | Fe    | Cu        | Mn    | Mg    | Zn    | Ti    | Al     |
| No.1           | ≤0.25        | ≤0.40 | ≤0.05     | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.05 | ≤0.03 | ≥99.50 |
| No.2           | Si+Fe: ≤0.95 |       | 0.05~0.20 | ≤0.05 | -     | ≤0.10 | -     | ≥99.00 |
| No.3           | ≤0.05        | ≤0.03 | ≤0.05     | -     | -     | -     | -     | ≥99.98 |

[0082] 試料サンプルNo. 1~No. 3の通電試験は、図8を参照して説明した通電試験と基本的に同様に行った。ただし、ここでは、簡単のために、駆動電圧Vdのフィードバック制御を行わなかった。具体的には、上記のフォーミングを行った後、駆動電圧Vd(周波数2kHz、デューティ比0.5の矩形波)を、1サイクルにつき0.05Vの速度で26Vまで昇圧し、その後は26Vを維持した。ここで、間欠駆動のON時間16秒およびOFF時間4秒を1サイクルとする。駆動環境は20~25℃、相対湿度RHが30%~40%であった。

[0083] 試料サンプルNo. 1~No. 3のいずれにおいても、駆動電圧Vdがおよそ10V以上になると放出電流Ieが徐々に増加した。駆動電圧Vdの増大とともに放出電流Ieが増大することを確認することによって、電子放出素子として駆動していると判断した。このように、試料サンプルNo. 1~No. 3のいずれも電子放出素子として駆動することが確かめられた。

[0084] 表2に、各試料サンプルについて、放出電流  $I_e$  の平均値を求めた結果を示す。表2中、「 $\Delta$ 」は、放出電流  $I_e$  の平均値が  $0.001 \mu A/cm^2$  以上  $0.01 \mu A/cm^2$  未満であったことを示し、「 $\bigcirc$ 」は、放出電流  $I_e$  の平均値が  $0.01 \mu A/cm^2$  以上  $0.1 \mu A/cm^2$  未満であったことを示し、「 $\odot$ 」は、放出電流  $I_e$  の平均値が  $0.1 \mu A/cm^2$  以上  $4.8 \mu A/cm^2$  未満であったことを示している。

[0085] [表2]

| 試料サンプル          | No.1       | No.2    | No.3     |
|-----------------|------------|---------|----------|
| 放出電流 $I_e$ の平均値 | $\bigcirc$ | $\odot$ | $\Delta$ |

[0086] アルミニウム基板の純度（アルミニウム含有率）が試料サンプルNo. 1よりも低い試料サンプルNo. 2において、放出電流  $I_e$  の平均値は、試料サンプルNo. 1よりも大きかった。一方で、アルミニウム基板の純度（アルミニウム含有率）が試料サンプルNo. 1よりも高い試料サンプルNo. 3において、放出電流  $I_e$  の平均値は、試料サンプルNo. 1よりも小さかった。このように、アルミニウム基板の純度（アルミニウム含有率）が低いほど放出電流  $I_e$  の平均値が大きかった。

[0087] ただし、上記の通電試験は駆動条件の一例であり、電子放出素子の駆動条件によって、放出電流  $I_e$  の値は変化し得る。また、放出電流  $I_e$  の平均値（すなわち単位時間当たりの電子放出量）が大きい状態で駆動すると、電子放出素子として駆動できる時間が短くなり得る。なお、ここでの「電子放出素子として駆動できる時間」は、電子放出素子として駆動することが確認できた時から、同じ駆動電圧  $V_d$  に対して放出電流  $I_e$  の値が低下する時までをいい、例えば図8を参照して説明した「寿命」（放出電流  $I_e$  が一定の値を維持できた時間）とは異なる定義で用いられている。

[0088] 電子放出素子に求められる放出電流の値および駆動できる時間の長さは、用途（すなわち駆動条件）によって変化し得るものの、例えば、大きい放出電流値が求められる用途では、アルミニウムの純度が比較的低い（99.0

0質量%以上99.50質量%以下)アルミニウム基材を用いることが好ましい。また、例えば、長時間駆動できることが重視される用途では、アルミニウムの純度が比較的高い(99.50質量%以上99.98質量%以下)アルミニウム基材を用いることが好ましい。

[0089] このアルミニウムの純度がどのようなメカニズムで電子放出素子の特性に影響を与えているのかは現時点では明らかではないが、表1から分かるように、ここで用いたアルミニウム基板に不純物として含まれている元素は、Mgを除いて、アルミニウムよりも標準電極電位が高い(いわゆる「貴」な)元素である。したがって、アルミニウムよりも貴な不純物元素(例えば鉄)が電子放出素子の特性に影響を与えている可能性がある。

### 産業上の利用可能性

[0090] 本発明の実施形態は、例えば、画像形成装置の帯電装置に用いられる電子放出素子およびその製造方法として好適に用いられる。

### 符号の説明

[0091]     1 2       : 第1電極(アルミニウム基板)  
          2 2       : 絶縁層  
          3 0、3 0 A       : 半導電層  
          3 2、3 2 A、3 2 B、3 2 C       : ポーラスアルミナ層  
          3 2 b       : バリア層  
          3 4、3 4 A、3 4 B、3 4 C       : 細孔  
          4 2       : 細孔3 4内に担持された銀(Ag)  
          4 2 n       : Agナノ粒子  
          5 2       : 第2電極  
          7 1       : 第1電極  
          7 2       : 絶縁層  
          7 3       : 半導電層  
          7 3 m       : 絶縁体  
          7 3 n       : Agナノ粒子

7 4 : 第 2 電極

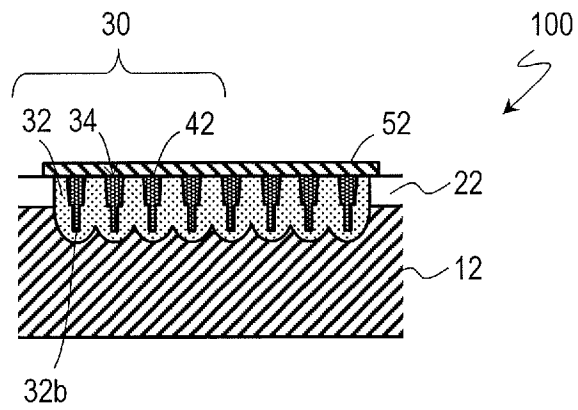
1 0 0、2 0 0 : 電子放出素子

## 請求の範囲

- [請求項1] 第1電極と、第2電極と、前記第1電極と前記第2電極との間に設けられた半導電層とを有し、
- 前記半導電層は、複数の細孔を有するポーラスアルミナ層と、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の細孔内に担持された銀とを有する、電子放出素子。
- [請求項2] 前記第1電極は、アルミニウム基板またはアルミニウム層から形成されており、前記ポーラスアルミナ層は前記アルミニウム基板の表面または前記アルミニウム層の表面に形成された陽極酸化層である、請求項1に記載の電子放出素子。
- [請求項3] 前記第1電極は、アルミニウムの含有量が99.00質量%以上99.99質量%未満のアルミニウム基板から形成されており、前記ポーラスアルミナ層は前記アルミニウム基板の表面に形成された陽極酸化層である、請求項1に記載の電子放出素子。
- [請求項4] 前記アルミニウム基板のアルミニウムの含有量は、99.98質量%以下である、請求項3に記載の電子放出素子。
- [請求項5] 前記ポーラスアルミナ層の厚さは10nm以上5 $\mu$ m以下である、請求項1から4のいずれかに記載の電子放出素子。
- [請求項6] 前記複数の細孔は、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが50nm以上3 $\mu$ m以下の開口を有する、請求項1から5のいずれかに記載の電子放出素子。
- [請求項7] 前記ポーラスアルミナ層が有する前記複数の細孔の深さは10nm以上5 $\mu$ m以下である、請求項1から6のいずれかに記載の電子放出素子。
- [請求項8] 前記ポーラスアルミナ層が有するバリア層の厚さは1nm以上1 $\mu$ m以下である、請求項1から7のいずれかに記載の電子放出素子。
- [請求項9] 前記ポーラスアルミナ層が有する前記複数の細孔は、階段状の側面を有する、請求項1から8のいずれかに記載の電子放出素子。

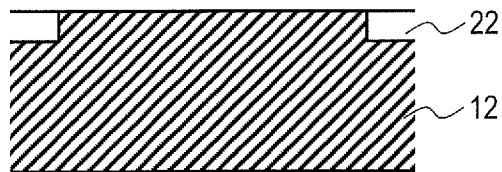
- [請求項10] 前記銀は、平均粒径が1 nm以上50 nm以下の銀ナノ粒子を含む、請求項1から9のいずれかに記載の電子放出素子。
- [請求項11] 前記第2電極は、金層を含む、請求項1から10のいずれかに記載の電子放出素子。
- [請求項12] 請求項1から11のいずれかに記載の電子放出素子の製造方法であって、  
アルミニウム基板または基板に支持されたアルミニウム層を用意する工程と、  
前記アルミニウム基板または前記アルミニウム層の表面を陽極酸化することによってポーラスアルミナ層を形成する工程と、  
前記ポーラスアルミナ層が有する複数の細孔内に、銀ナノ粒子を付与する工程と  
を包含する、製造方法。
- [請求項13] 前記ポーラスアルミナ層を形成する工程は、陽極酸化工程と、前記陽極酸化工程の後に行われるエッチング工程とを包含する、請求項12に記載の製造方法。
- [請求項14] 前記ポーラスアルミナ層を形成する工程は、前記エッチング工程の後に、さらなる陽極酸化工程を包含する、請求項13に記載の製造方法。

[図1]

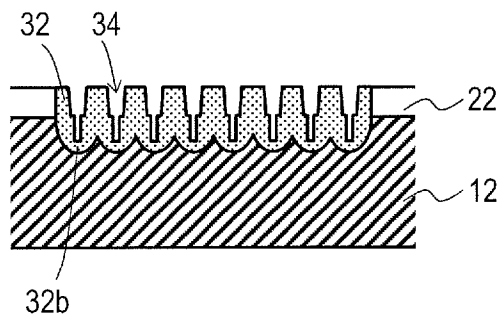


[図2]

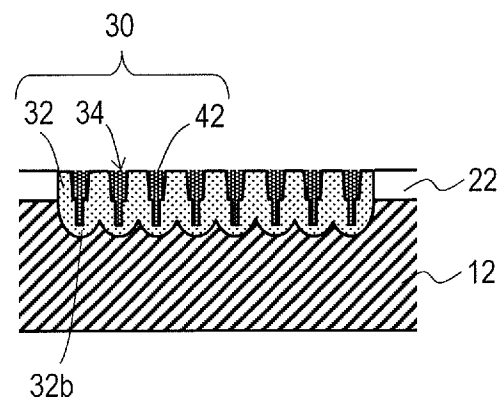
(a)



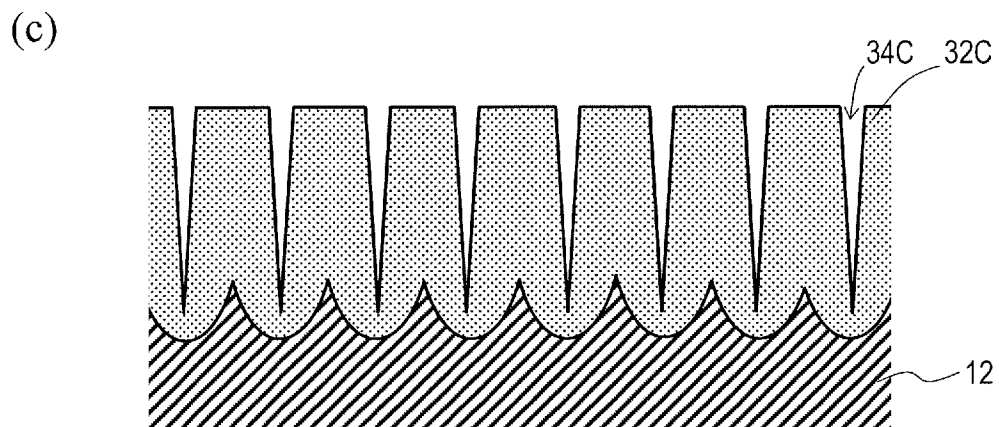
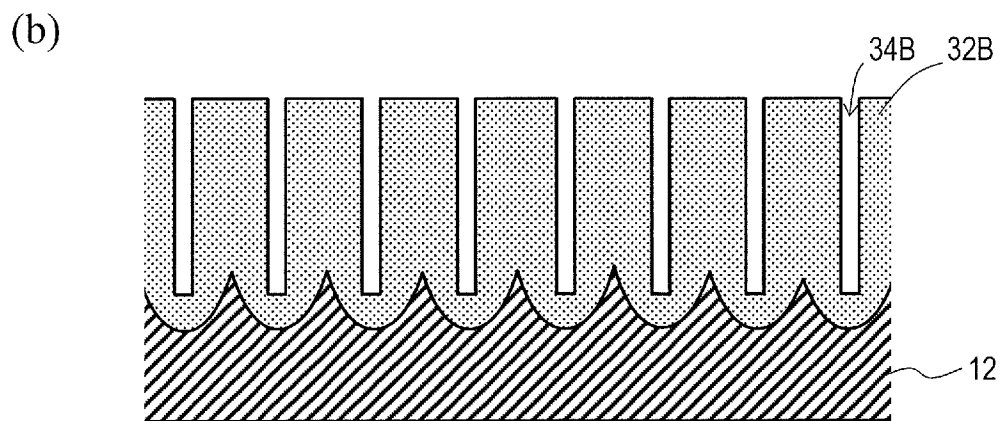
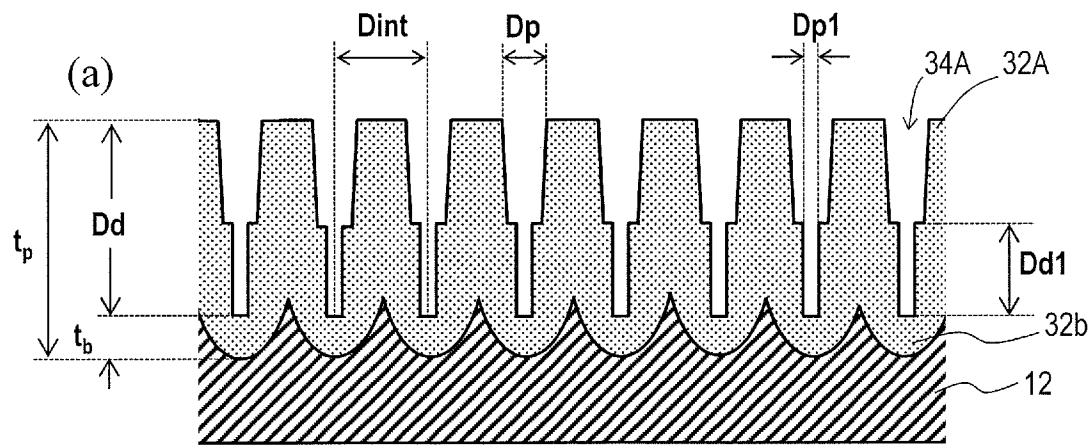
(b)



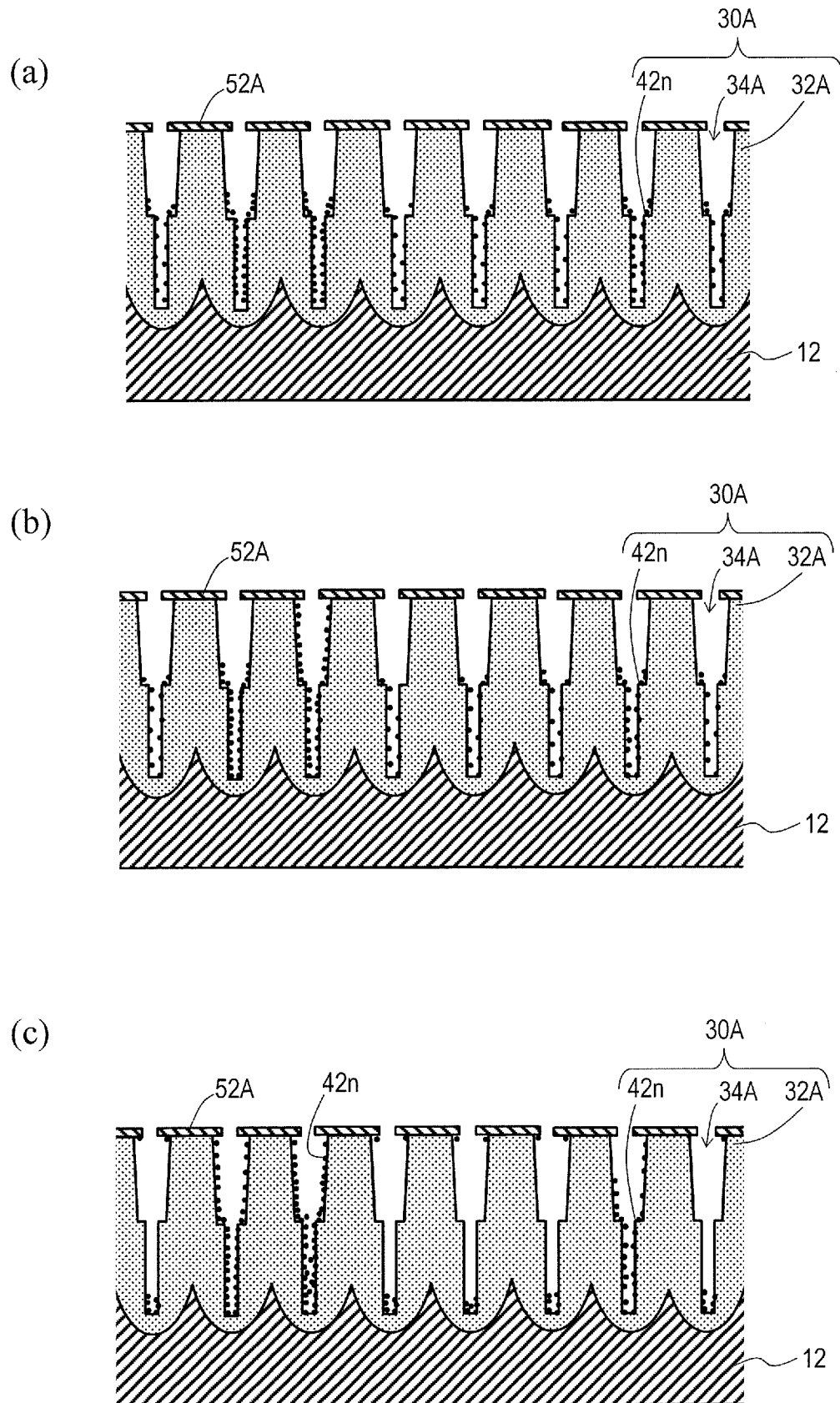
(c)



[図3]

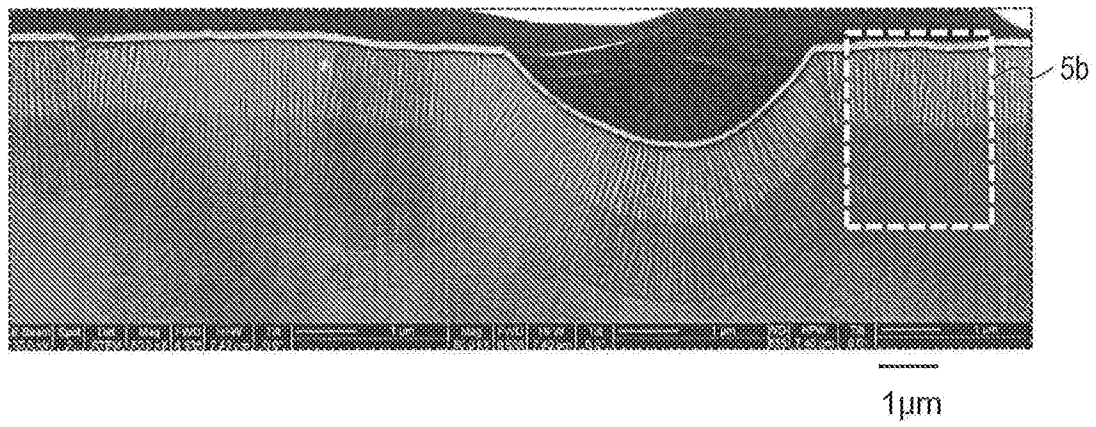


[図4]

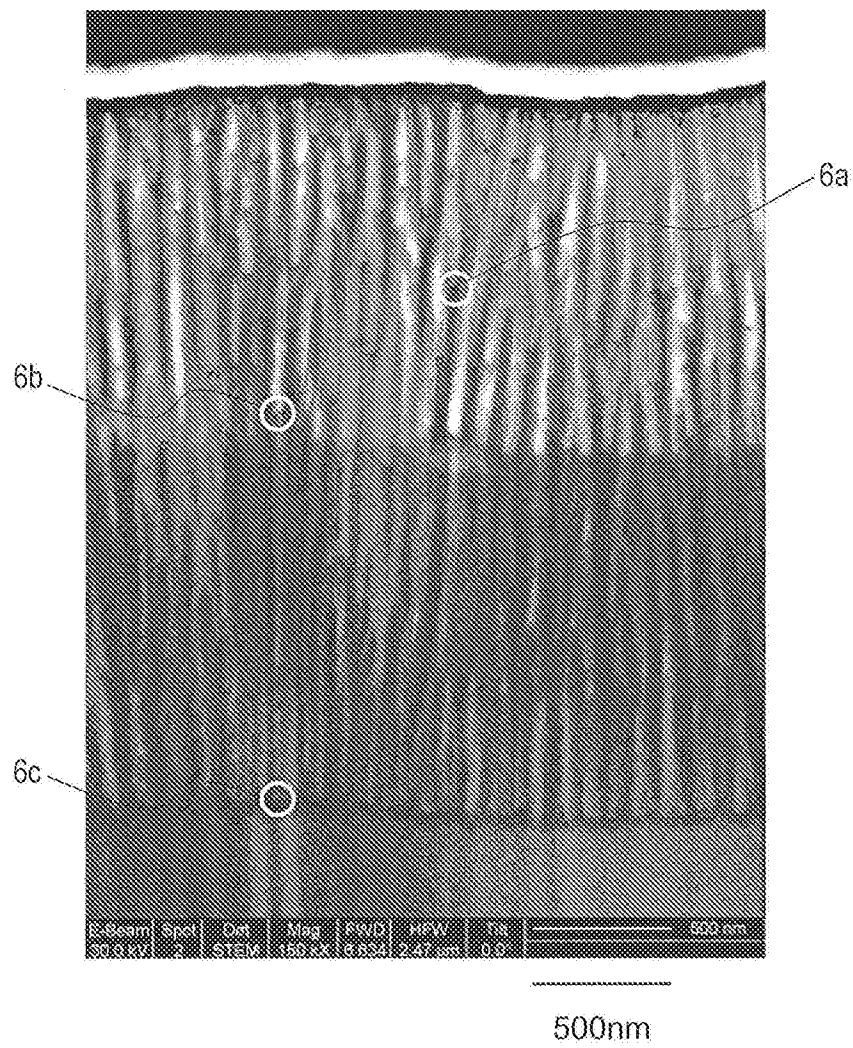


[図5]

(a)

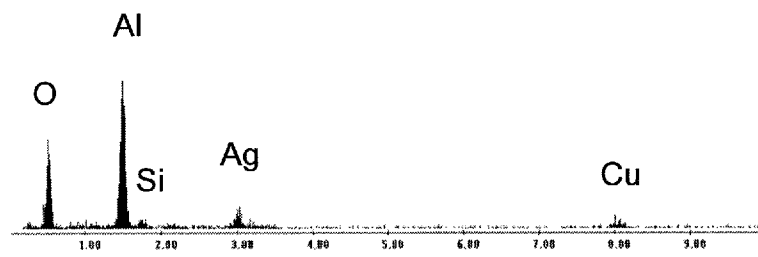


(b)

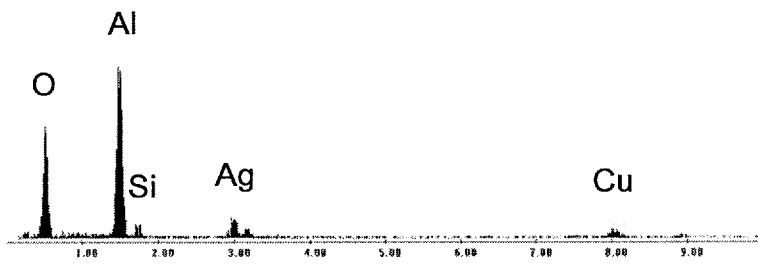


[図6]

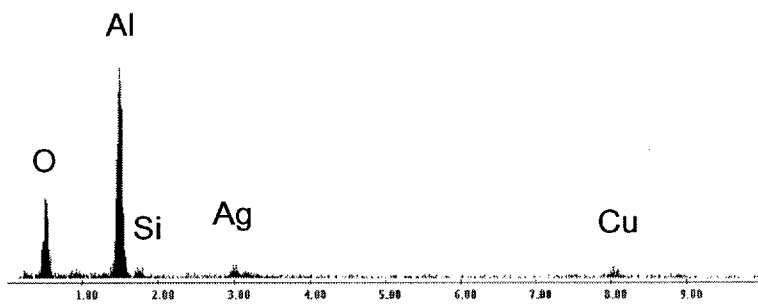
(a)



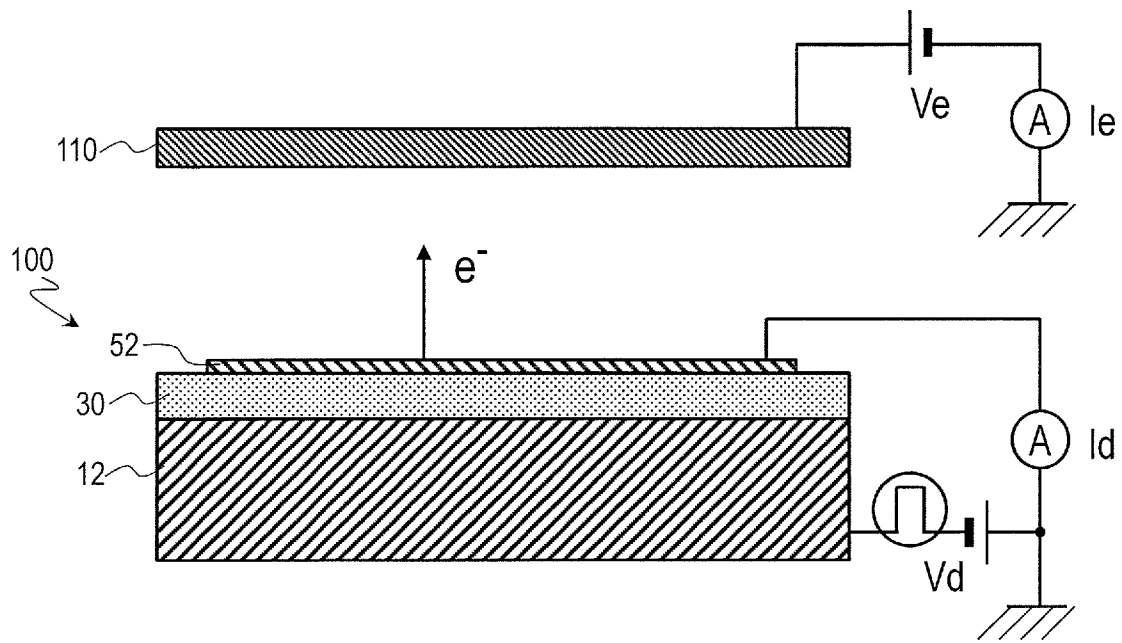
(b)



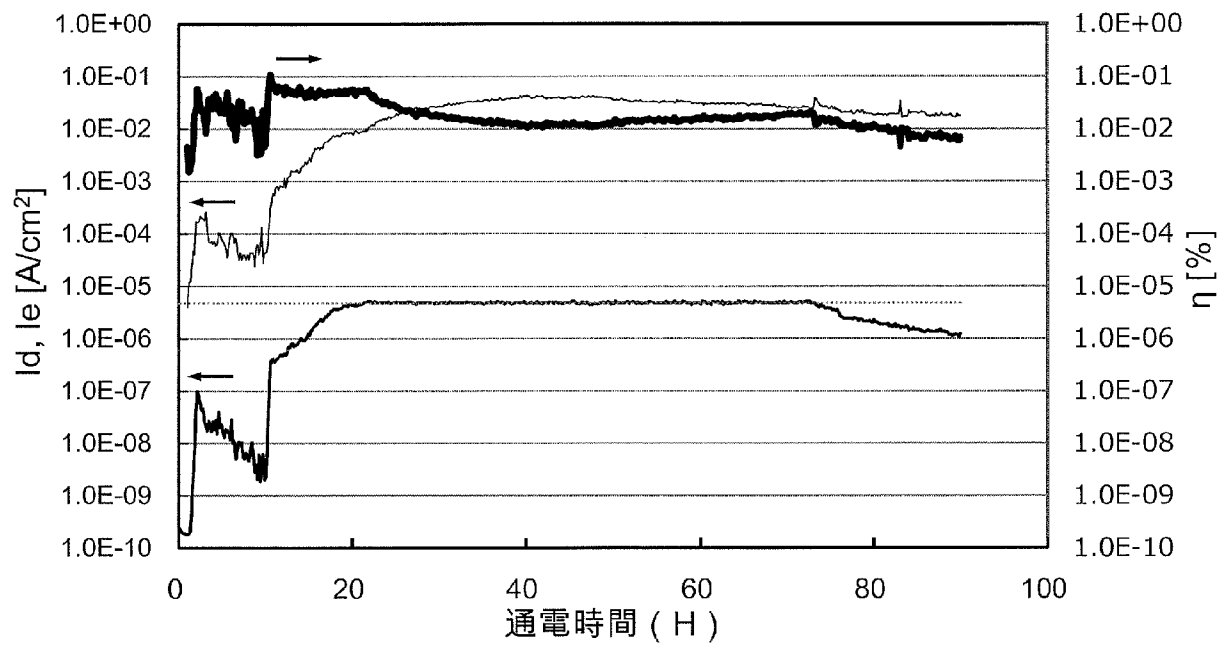
(c)



[図7]

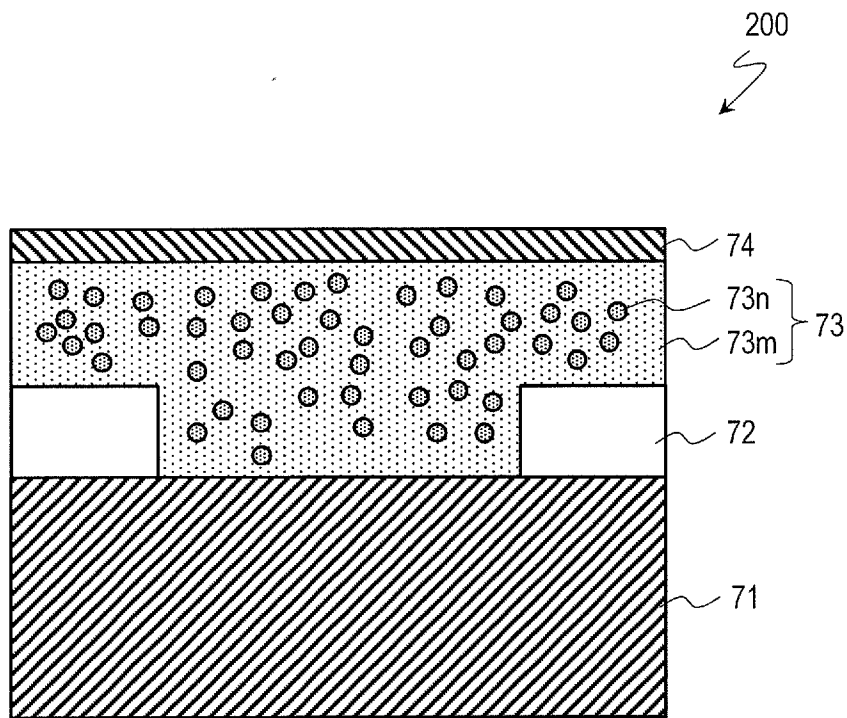


[図8]

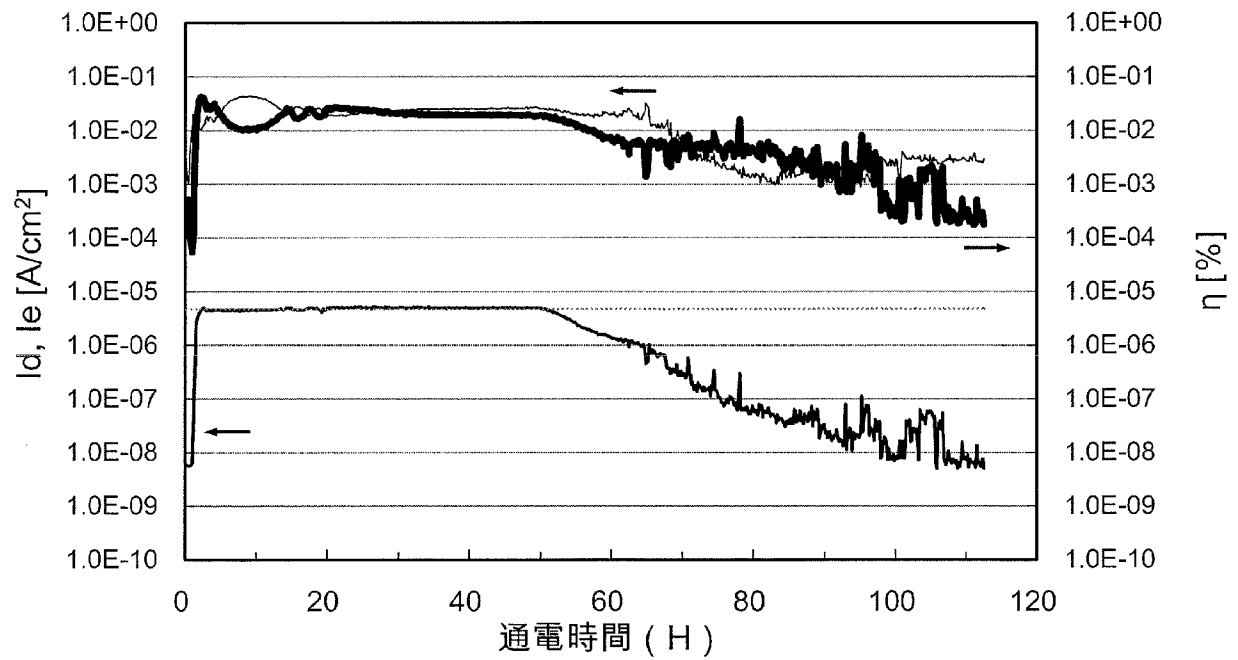


— 素子内電流  $I_d$  [ $A/cm^2$ ]  
 — 放出電流  $I_e$  [ $A/cm^2$ ]  
 — 放出効率  $\eta$  [%]

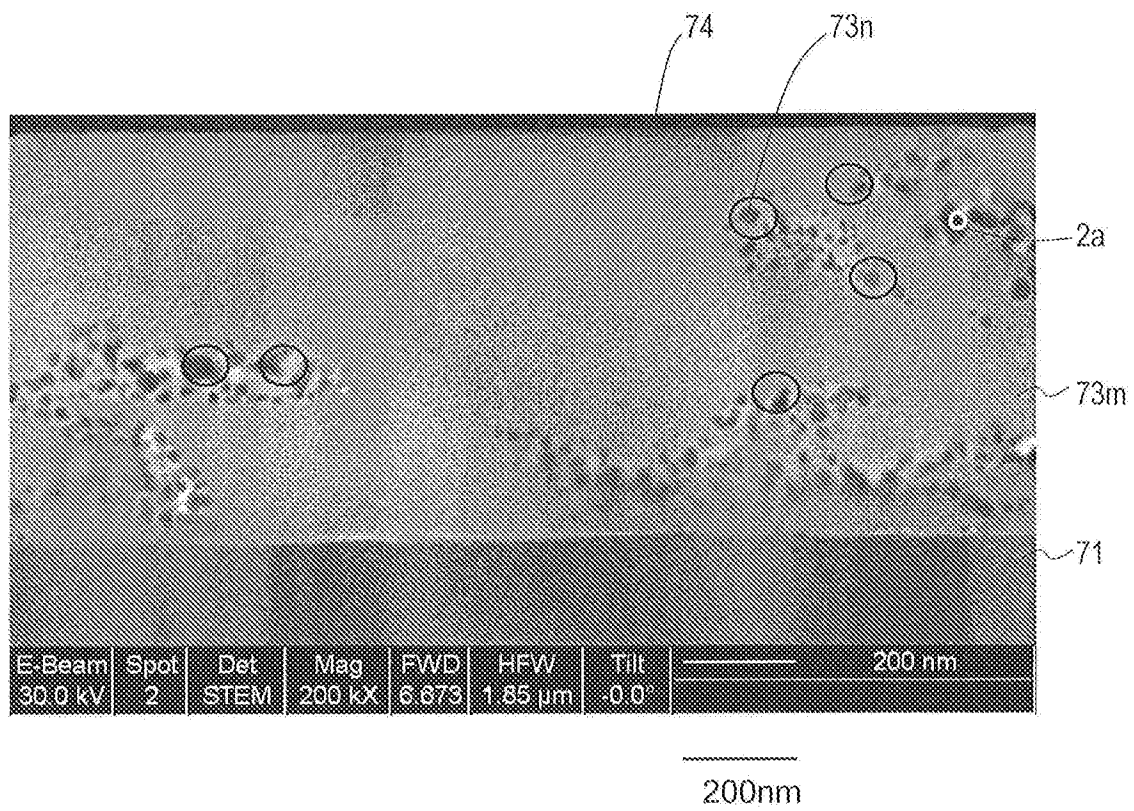
[図9]



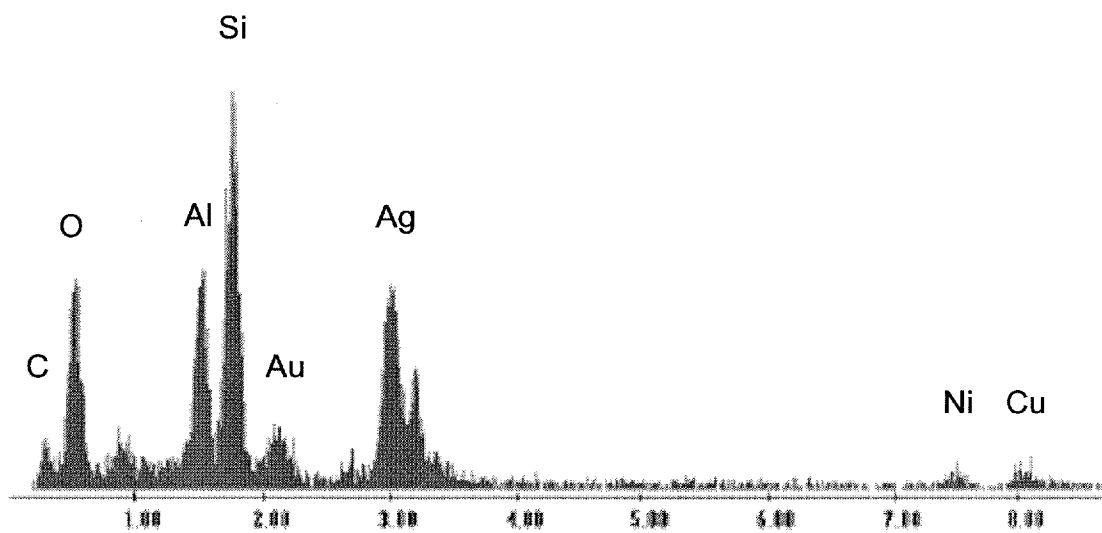
[図10]



[図11]



[図12]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018713

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. H01J1/312 (2006.01) i, H01J9/02 (2006.01) i

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)

Int.Cl. H01J1/30-1/316, H01J9/02, B82Y40/00

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

|                                                          |           |
|----------------------------------------------------------|-----------|
| Published examined utility model applications of Japan   | 1922-1996 |
| Published unexamined utility model applications of Japan | 1971-2018 |
| Registered utility model specifications of Japan         | 1996-2018 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2018 |

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                              | Relevant to claim No.            |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| X<br>A    | JP 2004-14406 A (TOSHIBA CORP.) 15 January 2004, paragraphs [0007], [0017]-[0045], fig. 1 (Family: none)                                                                                                                                        | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |
| X<br>A    | JP 2004-178863 A (TOSHIBA CORP.) 24 June 2004, paragraphs [0008], [0018]-[0019], [0026]-[0040], fig. 4 & US 2006/0138664 A1, paragraphs [0007], [0028]-[0046], fig. 4 & WO 2004/049372 A1 & EP 1566823 A1 & KR 10-2006-0017740 A & CN 1714420 A | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |
| X<br>A    | JP 2003-229045 A (TOSHIBA CORP.) 15 August 2003, paragraphs [0004], [0011]-[0019], [0022], [0037]-[0046], fig. 1-6 (Family: none)                                                                                                               | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |



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 application or patent 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

"I" 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  
02 August 2018 (02.08.2018)

Date of mailing of the international search report  
14 August 2018 (14.08.2018)

Name and mailing address of the ISA/  
Japan Patent Office  
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,  
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/018713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No.                |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------|
| X<br>A    | JP 2001-143600 A (SHARP CORP.) 25 May 2001,<br>paragraphs [0017]-[0019], [0022]-[0024], [0030]-<br>[0034], fig. 2-7 (Family: none) | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-<br>14 |
| A         | JP 2010-238470 A (SHARP CORP.) 21 October 2010,<br>entire text, all drawings (Family: none)                                        | 1-14                                 |
| A         | JP 2003-45353 A (YAMAHA CORP.) 14 February 2003,<br>entire text, all drawings (Family: none)                                       | 1-14                                 |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01J1/312(2006.01)i, H01J9/02(2006.01)i

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. H01J1/30-1/316, H01J9/02, B82Y40/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2018年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2018年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2018年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                            | 関連する<br>請求項の番号                   |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| X<br>A          | JP 2004-14406 A（株式会社東芝）2004.01.15,<br>段落[0007], 段落[0017]-[0045], 図1（ファミリーなし）                                                                                                                                                 | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |
| X<br>A          | JP 2004-178863 A（株式会社東芝）2004.06.24,<br>段落[0008], 段落[0018]-[0019], 段落[0026]-[0040], 図4<br>& US 2006/0138664 A1, 段落[0007], 段落[0028]-[0046], 図4<br>& WO 2004/049372 A1 & EP 1566823 A1 & KR 10-2006-0017740 A<br>& CN 1714420 A | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

|                                                               |                                                                     |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの                                | 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの     |
| 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                        | 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                     |
| 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） | 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                                     | 「&」 同一パテントファミリー文献                                                   |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願                                  |                                                                     |

国際調査を完了した日

02.08.2018

国際調査報告の発送日

14.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤原 伸二

2G

9013

電話番号 03-3581-1101 内線 3224

## C (続き) . 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                   | 関連する<br>請求項の番号                   |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| X<br>A          | JP 2003-229045 A (株式会社東芝) 2003. 08. 15,<br>段落[0004], 段落[0011]-[0019], 段落[0022], 段落[0037]-[0046],<br>図 1-6 (ファミリーなし) | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |
| X<br>A          | JP 2001-143600 A (シャープ株式会社) 2001. 05. 25,<br>段落[0017]-[0019], 段落[0022]-[0024], 段落[0030]-[0034], 図 2-7<br>(ファミリーなし)  | 1-2, 5-8, 11<br>3-4, 9-10, 12-14 |
| A               | JP 2010-238470 A (シャープ株式会社) 2010. 10. 21,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                       | 1-14                             |
| A               | JP 2003-45353 A (ヤマハ株式会社) 2003. 02. 14,<br>全文, 全図 (ファミリーなし)                                                         | 1-14                             |