[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
H01J 9/02
H01J 1/30 C01B 31/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03159844.7

[43] 公开日 2004 年 5 月 19 日

[11] 公开号 CN 1497639A

[22] 申请日 2003.9.26 [21] 申请号 03159844.7

[30] 优先权

[32] 2002. 9.26 [33] JP [31] 280420/2002

[32] 2003. 8.29 [33] JP [31] 306158/2003

[71] 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 河手信一 塚本健夫

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

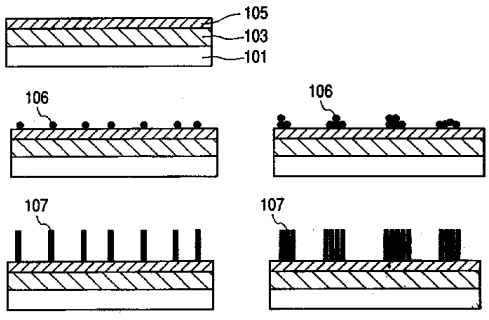
代理人 王永刚

权利要求书 4 页 说明书 23 页 附图 7 页

[54] 发明名称 使用了碳纤维的电子发射元件、电子源和图像形成装置的制造方法、碳纤维制造用的墨

[57] 摘要

在使用了采用碳纤维的电子发射元件的制造方法中，不需要使碳纤维生长用的高温工序或在基板上的高温合金化工序，可在低温下使碳纤维良好地生长，同时能以可更有效地施加在电子发射方面必要的电场的密度使碳纤维生长。 以由 Pd 和从 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中选择的至少一种添加元素构成的合金粒子作为催化剂，在碳纤维的生成对象面上涂敷该合金粒子的分散液以设置该合金粒子，从而使碳纤维生长。



ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种具有碳纤维的电子发射元件的制造方法，其特征在于，具有:

（A）在基板上涂敷包含多个分散粒子的液体的工序;

（B）在对上述基板上配置的上述粒子进行氧化之后再进行还原的工序; 以及

（C）通过使含碳气体与上述已被还原的粒子接触来形成碳纤维的工序，其中，上述粒子分别至少包含2种元素。

2. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述粒子是上述至少2种以上的元素的合金。

3. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述至少 2 种以上的元素由 Pd 和从 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中选择的至少一种元素构成。

4. 如权利要求 3 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述粒子含有相对于 Pd 为 5atm% 以上至 80atm%（原子百分率）的从 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中选择的至少一种元素。

5. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述液体还包含高分子。

6. 如权利要求 5 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述高分子是水溶性的高分子。

7. 如权利要求 5 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在

于:

上述高分子是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸类的某一种。

8. 如权利要求 7 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述聚丙烯酸类是聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸以及它们的同族体中的某一种。

9. 如权利要求 5 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

相对于上述液体，包含 0.1wt% 以上至 30wt% 以下的上述高分子。

10. 如权利要求 5 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

相对于上述液体，包含 0.2wt% 以上至 10wt% 以下的上述高分子。

11. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述粒子的平均粒径为 1nm 以上至 100nm 以下。

12. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述粒子的平均粒径为 1nm 以上至 50nm 以下。

13. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述粒子的平均粒径为 1nm 以上至 20nm 以下。

14. 如权利要求 5 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述高分子在平均膜厚为 2.5nm 以上至 25nm 以下的范围内覆盖上述粒子。

15. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在

于:

相对于上述液体，以 1g/L 以下的比例包含上述粒子。

16. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

相对于上述液体，以 0.1g/L 以下的比例包含上述粒子。

17. 如权利要求 15 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

相对于上述液体，以 0.01g/L 以上的比例包含上述粒子。

18. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述液体还包含感光性材料，工序（A）还包含照射涂膜区域的工序和除去涂膜的照射区域或非照射区域的工序。

19. 一种具有碳纤维的电子发射元件的制造方法，其特征在于，具有:

（A）在基板上涂敷包含具有催化剂功能的分散粒子的液体的工序;

（B）氧化在上述基板上配置的上述粒子的工序; 以及

（C）还原上述粒子并使上述还原粒子与含碳气体接触的工序。

20. 一种使用了碳纤维的电子发射元件的制造方法，其特征在于，具有:

（A）在基板上涂敷分散有多个包含高分子且包含催化剂金属的粒子的液体的工序;

（B）氧化在上述基板上配置的包含上述催化剂金属的多个粒子的工序; 以及

（C）通过还原上述已被氧化的催化剂粒子并使其与含碳气体接触来形成碳纤维的工序。

21. 如权利要求 1 中所述的电子发射元件的制造方法，其特征在于:

上述碳纤维是碳纳米管、石墨纳米纤维、无定形碳纤维、金刚

石纤维的某一种。

22. 一种具有多个电子发射元件的电子源的制造方法，其特征在于:

利用权利要求 1～21 中所述的电子发射元件的制造方法来制造该电子发射元件。

23. 一种图像形成装置的制造方法，该图像形成装置具有电子源和与该电子源相对地配置的图像形成构件，其特征在于:

利用权利要求 22 中所述的电子源的制造方法来制造上述电子源。

24. 一种制造碳纤维用的墨，其特征在于，具有:

包含至少 2 种以上的元素的粒子;

高分子; 以及

分散上述粒子的分散媒介。

25. 如权利要求 24 中所述的制造碳纤维用的墨，其特征在于:

上述至少 2 种以上的元素由 Pd 和从 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中选择的至少一种元素构成。

26. 如权利要求 24 中所述的制造碳纤维用的墨，其特征在于:

上述高分子是聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯酸类的某一种。

27. 如权利要求 24～26 的任一项中所述的制造碳纤维用的墨，其特征在于:

相对于上述墨，包含 0.1wt% 以上至 30wt% 以下的上述高分子。

28. 如权利要求 24～26 的任一项中所述的制造碳纤维用的墨，其特征在于:

上述粒子的平均粒径为 1nm 以上至 100nm 以下。

使用了碳纤维的电子发射元件、电子源和图像形成装置的制造方法、碳纤维制造用的墨

技术领域

本发明涉及使用了碳纤维的电子发射元件、电子源和图像形成装置的制造方法以及碳纤维制造用的墨。

背景技术

近年来，碳纳米管等的纳米尺寸的碳纤维越来越引人注目。作为碳纤维的制造方法，已知有各种各样的方法（例如，专利文献 1~3）。

而且，进行了许多将碳纳米管等的纳米尺寸的碳纤维用于电场发射型的电子发射元件的试验（例如，参照专利文献 4~6）。

【专利文献 1】

特开平 5－287616 号公报

【专利文献 2】

特开平 3－260119 号公报

【专利文献 3】

美国专利第 4900483 号说明书

【专利文献 4】

美国专利第 5872422 号说明书

【专利文献 5】

美国专利申请公开第 2002/9637 号说明书

作为使碳纤维在基板上生长的方法，有在基板上配置催化剂层并在碳化氢气体中进行热 CVD（化学气相淀积）的方法。在这样的现有方法中，以非常高的密度在基板上生长多条碳纤维，使得在各条

碳纤维的顶端施加的电场强度变低。其结果，大多不能充分地发挥具有高的电子发射能力的碳纤维的特性。

发明内容

本发明的目的在于提供使用了能在比较低的温度下进行生长的碳纤维的电子发射元件、电子源和图像形成装置的制造方法。此外，本发明的目的也在于以所希望的密度、以良好的控制性且容易地在基板上分散地配置多个催化剂粒子，以便能以可有效地施加电场的密度使碳纤维生长。

本发明是为了实现上述目的而进行的。

一种具有碳纤维的电子发射元件的制造方法，其特征在于，具有：（A）在基板上涂敷包含多个分散粒子的液体的工序；（B）在对上述基板上配置的上述粒子进行氧化之后再进行还原的工序；以及（C）通过使含碳气体与上述已被还原的粒子接触来形成碳纤维的工序，其中，上述粒子分别至少包含2种元素。

一种具有碳纤维的电子发射元件的制造方法，其特征在于，具有：（A）在基板上涂敷包含具有催化剂功能的分散粒子的液体的工序；（B）氧化在上述基板上配置的上述粒子的工序；以及（C）还原上述粒子并使上述还原粒子与含碳气体接触的工序。

一种使用了碳纤维的电子发射元件的制造方法，其特征在于，具有：（A）在基板上涂敷分散有多个包含高分子且包含催化剂金属的粒子的液体的工序；（B）氧化在上述基板上配置的包含上述催化剂金属的多个粒子的工序；以及（C）通过还原上述已被氧化的催化剂粒子并使其与含碳气体接触来形成碳纤维的工序。

一种具有多个电子发射元件的电子源的制造方法，其特征在于：利用本发明所述的电子发射元件的制造方法来制造该电子发射元件。

一种图像形成装置的制造方法，该图像形成装置具有电子源和与该电子源相对地配置的图像形成构件，其特征在于：利用本发明所

述的电子源的制造方法来制造上述电子源。

一种制造碳纤维用的墨，其特征在于，具有：包含至少 2 种以上的元素的粒子；高分子；以及分散上述粒子的分散媒介。

附图说明

图 1A、1B－1、1B－2、1C－1 和 1C－2 是示出本发明的碳纤维的制造方法的一例的图。

图 2A、2B－1、2C－1、2C－2、2D－1、2D－2、2E－1 和 2E－2 是示出使用了本发明的碳纤维的制造方法的电子发射元件的制造工序的一例的图。

图 3A、3B 是示出利用本发明的碳纤维的制造方法得到的电子发射元件的一例的示意性的平面图和 a-a 剖面图。

图 4 是示出在使本发明的电子发射元件工作时的结构例的图。

图 5 是示出本发明的基本电子发射元件的工作特性例的图。

图 6 是示出使用了本发明的多个电子源的简单矩阵电路的结构例的图。

图 7 是示出使用了本发明的电子源的图像形成面板的结构例的图。

图 8 是示出碳纳米管的结构的概要图。

图 9 是示出石墨纳米纤维的结构的概要图。

具体实施方式

以下说明本发明的具有碳纤维的电子发射元件、电子源和图像形成装置的制造方法各自的例子。但是，以下记载的构成部件的尺寸、材料、形状、其相对位置等，其主旨不是只将本发明的范围限定于这些参数。同样，以下记述的制造工序也不是唯一的。

首先，说明在本发明中为了使碳纤维生长而使用的催化剂。

在本发明中为了使碳纤维生长而使用的催化剂是包含多种金属的粒子。而且，特别是合金粒子是较为理想的。作为包含该多种金属

的粒子，最好是含有 Pd 和从 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中选择的至少一种元素。此外，在与 Pd 组合的上述被添加的元素中，最好至少包含 Fe、Co、Ni 的某一种。而且，Pd 与 Co 的组合是较为理想的。

在此，所谓本发明中的「碳纤维」或「以碳为主要成分的纤维」，包含碳纳米管、石墨纳米纤维、无定形碳纤维、金刚石纤维等。而且，特别是平均直径为 5nm 以上至 100nm 以下的碳纤维是较为理想的。此外，平均直径为 10nm 以上至 50nm 以下的碳纤维则更为理想。此外，本发明中的「碳纤维」或「以碳为主要成分的纤维」指的是直径与长度的比大（在典型的情况下，纵横比（长度/直径）为 10 以上、较为理想的是 100 以上、更为理想的是 1000 以上）的构件。

在本发明中，作为催化剂使用的粒子为由 Pd 和从 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中选择的至少一种元素构成是较为理想的原因如下所述。

在粒子状态下，如果将 Pd 以外的催化剂暴露于大气，则与大气中的水或氧产生化学反应而成为氧化物，但 Pd 与其它的催化剂材料不同，可更稳定地保持金属键状态。特别是如果 Fe 类的金属粒子暴露于大气，则急剧地引起化学反应，存在粉尘爆发的危险性，但在金属 Pd 中不存在这样的危险性。再者，由于即使作为包含 Pd 和 Co、Ni、Fe 等的金属催化剂，其氧化反应也进行得较慢，故可安全地处理催化剂。

另一方面，与对于氢的高吸收特性相关，Pd 存在特异的行为。如果将 Pd 暴露于含有氢的气氛等的还原气氛中，则包含氢的粒子相互间在比较低的温度下（约 450℃以上）连结在一起，成为比初始状态大的形状的粒子。根据该现象，如果 Pd 粒子变化为大形状的粒子，则不仅碳纤维的生长温度提高了，而且存在将其作为电子发射材料使用时电子发射阈值提高等不良情况。

作为避免这样的不良情况的方法，也有在达到生长所必要的温

度之前尽可能使催化剂不暴露于氢和/或碳化氢中的方法。但是，作为更有效的方法，本发明者发现了，通过用 Pd 与 Fe、Co、Ni、Y、Rh、Pt、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Lu 中的至少一种元素构成粒子，可防止粒子相互间连结在一起而成为具有比初始状态大的形状的粒子的形状变化。

此外，在与 Pd 组合的上述被添加的元素中，至少包含 Fe、Co、Ni 的某一种是较为理想的。而且，特别是，Pd 与 Co 的组合是较为理想的。在使用包含从 Fe、Co、Ni 中选择的元素和 Pd 的粒子作成碳纤维并将该所得到的碳纤维应用于电子发射元件时，特别是在施加电压－电子发射电流特性中可得到尖锐的上升特性。此外，可在长时间内得到稳定的电子发射特性。此外，与 Pd 组合的上述被添加的元素（Fe、Co、Ni）在与 Pd 的合金状态下构成粒子，但在均匀性高且稳定地制造多条碳纤维方面是较为理想的。

关于 Pd 与组合在 Pd 中的元素的原子比，在组合在 Pd 中的添加元素相对于 Pd 为 5atm％（原子百分率）以上时，呈现显著的效果。进而，组合在 Pd 中的添加元素相对于 Pd 为 20atm％（原子百分率）以上是较为理想的。此外，如果超过 80atm％（原子百分率），则碳纤维的生长变慢，或存在必须添加氢以进行有源还原工艺的趋势。此外，如果对于 Pd 添加的元素相对于 Pd 的比率（原子比）超过 80atm％（原子百分率），则成为与只由添加到 Pd 中的元素构成的催化剂实质上相同的特性。其结果，使用只由添加到 Pd 中的元素构成的催化剂形成的碳纤维的结晶性下降了。因此，对上述 Pd 的添加元素的添加量为 80atm％（原子百分率）以下是较为理想的。特别是，如果含有 Pd 和 Co 的催化剂粒子中的 Co 的比例分别不到 20atm％，则在具有多条碳纤维的电子发射元件中可在长时间内得到稳定的电子发射特性。此外，如果含有 Pd 和 Co 的催化剂粒子中 Co 的比例分别超过 80atm％，则使用一般的玻璃基板来形成碳纤维的最低生长温度实质上是困难的。此外，如果 Co 的比例超过 80atm％，则稳定性良好，但电子发射特性下降。因此，含有 Pd 和 Co 的

催化剂粒子中 Co 的比例分别为 20atm%以上至 80atm%以下是较为理想的。

上述粒子的制造方法不作特别限定，只要能形成满足上述主要要求的粒子，则可使用任一种制造方法。即使该粒子制造时高温工序是必要的，对在基体上涂敷粒子的工序以后的工序也没有任何影响。

此外，虽然详细的内容在后面叙述，但在将碳纤维应用于电子发射元件时，将多条碳纤维的集合体（也有称为「包含多条碳纤维的膜」的情况）应用于 1 个电子发射元件。在均匀性高且稳定地制造这样的包含多条碳纤维的膜时，在本发明的催化剂粒子中包含的上述的 Pd 和被添加的元素是合金状态是重要的。因此，较为理想的是，在使碳纤维生长的时刻粒子显示出合金状态即可。到目前为止，不一定需要在使碳纤维生长之前（例如后述的分散在分散液中的状态）粒子中包含的上述的 Pd 和添加元素实现合金化。

为了将碳纤维的生长温度维持得较低以降低将其作为电子发射材料使用时的电子发射的阈值，在碳纤维的生长中使用的上述粒子的平均粒径为 1nm 以上至 100nm 以下，较为理想的是 1nm 以上至 50nm 以下，更为理想的是 1nm 以上至 20nm 以下。

在本发明中，为了使碳纤维在基体上生长而在基体上配置上述粒子。上述粒子在基体上的设置是通过在基体上附加包含多个上述分散粒子的液体（涂敷使用了碳纤维的电子发射元件作成用的墨）来进行的。通常，包含该分散粒子（分散相）的液体的涂敷可通过涂敷使粒子分散在分散媒介中的分散液来进行的。以下说明该分散液。

作为分散媒介，可使用水或有机溶剂。作为有机溶剂，可使用例如乙醇、异丙醇、苯等。如果考虑对环境的负载，最好使用水作为分散媒介。

由于在分散液中以隔开所希望的间隔的方式在基体上离散地配置上述粒子，故作为抗凝集剂，最好添加具有保护胶体的作用的高分子。作为上述高分子，最好使用例如 PVP（聚乙烯吡咯烷酮）、PVA（聚乙烯醇）、聚丙烯酸类（聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸及其同族

体（酯、胺、腈等））。作为聚甲基丙烯酸类，例如可使用聚甲基丙烯酸甲酯或聚丙烯腈。此外，如果考虑使用水作为分散媒介，则最好使用水溶性高分子作为本发明的墨中使用的高分子。水溶性高分子化合物的聚合度最好是在400～2000的范围内。

从分散液中的粒子的稳定性的观点来看，相对于分散液包含0.1wt%以上至30wt%以下的上述抗凝集剂是较为理想的。进而，相对于分散液包含0.2wt%以上至10wt%以下的抗凝集剂则更为理想。

在分散液中，上述高分子覆盖（包裹）上述的各个粒子。而且，在0.1wt%以上至30wt%以下的范围内在分散液中添加了上述高分子的情况下，高分子以使上述的粒子的平均粒径为5nm以上至50nm以下的范围增加的程度覆盖各个粒子的表面。即，平均地说，就用2.5nm以上至25nm以下的膜厚的高分子来覆盖粒子。

而且，相对于分散液，最好以1g/L以下的比例包含上述粒子。进而，以0.1g/L以下的比例包含上述粒子这一点在提高了对已生长的碳纤维有效地施加的电场强度的方面是更为理想的。此外，相对于分散液以0.01g/L以上的比例包含上述粒子在从一个电子发射元件得到充分的发射电流密度方面是较为理想的。在本发明中，“g/L”意味着每升的克数。

此外，如后述那样，根据分散液中抗凝集剂的浓度，不仅有在基体上分散地配置1个1个上述粒子的情况，而且也有在基体上分散地配置凝集了多个粒子而构成的每个凝集体的情况。因此，可根据所希望的碳纤维的分散状态来选择上述抗凝集剂的添加或不添加和添加时的添加量。但是，从碳纤维的密度的控制性的观点来看，较为理想的是在分散媒介中添加并以高的均匀性在基体上分散地配置上述的抗凝集剂。

其次，说明本发明中的碳纤维的制造方法的概要。

首先，在碳纤维生成对象面（例如形成后述的电子发射元件或电子源时作为基座的基体（基板或电极））上附着包含多个上述粒子（分散相）的分散液。此外，在将碳纤维应用于电子发射元件的情况

下，由于必须对碳纤维供给电子，故上述分散液被附着于电极等的导电性构件上。此外，上述分散液也可再包含感光性成分。在上述分散液中添加感光性成分（例如感光性高分子等），对通过在生成对象面上涂敷上述分散液得到的涂膜的所希望的区域上照射光，进而通过除去照射了上述光的区域或照射了上述光的区域以外的区域的上述涂膜，可只在所希望的区域上配置催化剂粒子。

而且，在上述基体上或电极上形成了包含上述粒子（和高分子）的涂膜后，通过加热该涂膜以除去分散媒介（在高分子进入了的情况下，除去高分子和分散媒介），在作为碳纤维的生成对象面的基体上设置上述粒子。一般的分散媒介的除去，可使用约 120℃的干燥工序。但是，只用这样的干燥工序，上述粒子对于基板的牢固固定是困难的。此外，在对催化剂粒子的配置区域进行构图的情况（特别是在利用湿法工艺进行构图的情况）下，有时与构图时的剥离剂或溶剂等一起丧失构成催化剂粒子的材料。因此，较为理想的是，通过在氧化气氛中进行上述涂膜的加热工序，在暂时使催化剂粒子成为氧化物的状态下进行上述构图，其后对催化剂粒子进行还原处理（例如在还原气体气氛中进行加热处理）。这样，通过暂时氧化在基体上配置的催化剂粒子、其后进行还原，除了可抑制与构图时的剥离剂或溶剂等一起丧失构成催化剂粒子的材料的效果外，可稳定地进行后述的纤维的生长。

而且，通过供给在基体上配置的上述粒子呈现催化剂作用所必要的能量（作为最简便的方法，与粒子一起加热基体），使呈现了催化剂作用的粒子与含碳气体（相当于 CVD 法的源气体）接触，可在上述基体上使碳纤维生长（CVD 生长）。

可用上述的工序在打算使碳纤维生长的基体上形成碳纤维。此外，在本发明中，石墨纳米纤维时的粒子的组成与在分散液中分散了的粒子的组成基本上不变，但有时结晶度发生变化。在用不同种类材料的混合体构成了分散液中的粒子的状态下，作为在使碳纤维生长时的粒子合金化了的状态的情况等相当于上述的结晶度的变化。此外，

在分散液中的粒子的不同元素的簇相互间聚集在一起形成了粒子、在使碳纤维生长时的粒子的不同种类元素合金化而形成了一个粒子的情况等也相当于上述的结晶度的变化。此外，在粒子由 Pd 和 Co 构成的情况下，在分散液中和使碳纤维生长时这两种情况下，粒子为合金状态这一点从稳定性的观点来看，是较为理想的。

作为上述分散液在基体上的涂敷方法，可适当地使用旋转涂敷法、喷射法、喷墨法、浸渍法、偏移印刷等的印刷法等。在分散液的涂敷时，不仅通过上述的粒子的分散液的浓度调整、而且通过旋转涂敷法中的旋转数的调整或由喷墨法进行的液滴的附加次数等，也可控制基体上的粒子的密度。

通过以低密度在基体上配置粒子而不使其以高密度来密集，也能以低密度配置之后生成的碳纤维。其结果，可抑制实际上对在基体上配置的多条碳纤维的端部施加的有效电场强度的下降（提高了实际上对碳纤维的端部施加的有效电场强度）。

在本发明中，对于附加了上述粒子的分散液的基体，即使不使用等离子体而是单单使用热 CVD 法，也可使碳纤维生长。此外，为了使碳纤维生长，作为使其与上述催化剂粒子接触的含碳气体，除了例如乙炔、乙烯、甲烷、丙烷、丙烯等的碳化氢气体外，例如也可使用例如乙醇或丙酮等的有机溶剂的蒸汽。为了得到高质量的碳纤维，最好使用碳化氢气体。进而，在使碳纤维生长的环境内（例如反应室内）与上述含碳气体一起导入氢这一点，在高效率地使碳纤维生长方面是较为理想的。

在图 8 和图 9 中示出包含利用上述粒子的催化剂作用分解上述含碳气体（较为理想的是碳化氢气体）得到的具有多条碳纤维的膜的一例的示意图。在各图中，最左侧示意性地示出了用光学显微镜水平（～1000 倍）可看到的碳纤维的形态，中间示意性地示出了用扫描电子显微镜（SEM）水平（～10 万倍）可看到的碳纤维的形态，最右侧示意性地示出了用透射电子显微镜（TEM）水平（～100 万倍）可看到的碳纤维的形态。

图 8 中示出的包括圆筒状石墨层 16 的碳纤维称为碳纳米管。成为多重结构的圆筒形的石墨层 16 称为多壁纳米管。在将其用作电子发射元件的电子发射构件的情况下，特别是在管的顶端为开放结构的情况下，为了进行电子发射所必要的阈值电场可达到最低。

在图 9 中示意性地示出石墨纳米纤维。该形态的碳纤维的多个石墨层 16 在纤维的轴方向上被层叠。而且，各自的石墨层 16 相对于纤维的轴方向非垂直地排列。更具体地说，如图 9 的最右侧的示意图所示，石墨纳米纤维指的是在其长度方向（纤维的轴方向）上层叠了石墨层 16 的纤维状的物质。或者，如图 9 的最右侧的示意图所示，石墨纳米纤维指的是相对于纤维的轴非平行地配置了石墨层 16 的纤维状的物质。石墨层相对于纤维的轴方向实质上垂直地配置的情况也包含在本发明中的石墨纳米纤维中。

此外，将一层石墨称为「石墨层」或「石墨片」。石墨包含层叠或层化碳平面。碳平面分别包含在各顶点上具有碳原子、沿各侧部具有共价键的重复六角形体。利用碳原子的 sp^2 混合轨道形成共价键。邻接的碳平面间的距离理想地为 3.354 埃。

任何碳纤维的电子发射中所必要的阈值电场强度都约为 1V～10V/μm，具有作为电子发射材料较为理想的特性。在使用碳纤维形成电子发射元件的情况下，1 个电子发射元件包含多条碳纤维。而且，作为电子发射材料，使用石墨纳米纤维作为碳纤维更为理想。其原因是，在将多条石墨纳米纤维用作电子发射材料（将由多条石墨纳米纤维构成的膜作为电子发射膜）的电子发射元件中，与使用碳纳米管的情况相比，可确保大的电子发射电流密度。石墨纳米纤维与碳纳米管等不同，如图 9 等中所示那样，在表面上具有微细的凸起。因此，可认为电场容易在石墨纳米纤维的表面引起集中，电子容易从纤维发射。而且，此外，由于是纤维中包含的石墨层从纤维的中心轴朝向纤维的外周（表面）延伸的形态，故可认为容易进行电子发射。此外，碳纳米管的纤维的侧面基本上在化学方面呈非激活。再者，碳纳米管与石墨纳米纤维不同，具有实质上平坦的侧面。（在碳纳米管的

侧面上未产生凸起。）因而，可认为为了来自碳纳米管的侧部的电子发射所要求的阈值电压比石墨纳米纤维的阈值电压高。这就是石墨纳米纤维对于电子发射元件（发射极）的应用比对于碳纳米管对于电子发射元件（发射极）的应用更为理想的原因。

在本发明中，将由多条碳纤维构成的膜导电性地连接到阴极电极上以构成发射极。通过配置从该发射极引出电子用的电极（面对发射极的栅电极或阳极电极）或控制从碳纤维发射的电子用的电极，可作成电子发射装置（所谓二极管结构的电子发射装置）。再者，如果在阳极（或从纤维引出电子用的电极）上配置利用从碳纤维发射的电子的照射而发光的荧光体等的发光体，则可形成灯等的发光装置。通过以与排列了多个具有多条碳纤维的电子发射元件的基体对置的方式配置具有荧光体等的发光体和阳极的透明的基板，也可构成显示器等的图像显示装置。

在使用了本发明的碳纤维的电子发射装置、使用电子发射元件的发光装置或使用电子发射元件的图像显示装置中，由于即使不象现有的电子发射元件那样将内部保持为超高真空，也能进行稳定的电子发射，此外，在低电场下进行电子发射，故可非常简单地制造可靠性高的装置。

此外，在本发明中，「由多条碳纤维构成的膜」和「包含多条碳纤维的膜」包含在基体上以离散的方式配置多条碳纤维的状态。因此，按照本发明，不限定于多条碳纤维互相接触的状态。

以下，使用图 1A 至 1C－2 详细地说明使用了碳纤维的电子发射元件的制造工序的一例。图 1A 至 1C－2 是剖面示意图，成为没有引出电极的简单的结构。与引出（阳极）电极对置地使用这样的电子发射元件，可构成所谓二极管结构的电子发射装置。

在图 1A 至 1C－2 中，101 是绝缘性的基板，103 是阴极电极，105 是导电性材料膜，106 是催化剂粒子，107 是碳纤维，图 1A 至 1C－2 示出了利用在导电性材料层 105 上配置的粒子 106 的催化剂作用在导电性材料层 105 上使成为发射极材料的多条碳纤维 107 生长的

工序。阴极电极 103 的材料例如从金属、金属的氮化物、金属的碳化物、金属的硼化物、半导体、半导体的金属化合物等中适当地选择。较为理想的是，阴极电极 103 的材料为金属、金属的氮化物、金属的碳化物的耐热性材料。由导电性材料构成阴极电极 103 和导电性材料层 105。

此外，虽然由所使用的粒子的材料和阴极电极的材料的组合来确定导电性材料层 105，但不一定需要配置导电性材料层 105。但是，为了提高阴极电极与粒子的组合的设计自由度，最好使用导电性材料层 105。在使用导电性材料层 105 的情况下，作为导电性材料层 105，最好使用从 Ti、Zr、Nb、Al 中选择的材料的氧化物或氮化物。特别是最好使用 TiN。该导电性材料层 105 是用来抑制因使电极 103 与粒子 106 之间的碳纤维生长时的加热产生的反应。

作为绝缘性的基板 101，可使用玻璃板等的电绝缘性的板，充分地清洗了其表面来使用。

作为发射极材料的碳纤维 107 是使用上述的粒子 106 进行了 CVD 生长的碳纳米管、石墨纳米纤维等。

以下，说明每个工序。

（工序 1）

在充分地清洗了基板后，形成阴极电极 103 和导电性材料层 105（图 1A）。

（工序 2）

在上述阴极电极 103 上（在阴极电极 103 上形成了导电性材料层 105 的情况下，在导电性材料层 105 上）涂敷包含上述的粒子 106 的分散液。然后，通过至少从涂膜除去分散媒介（具体地说是进行加热），在导电性材料层 105 上配置许多包含多种金属的粒子 106。然后，特别是，除去上述分散媒介和抗凝集剂时（特别是加热时）的气氛最好是氧化气氛。通过在氧化气氛中进行加热，氧化粒子 106 的至少其表面，可增加与基体（例如阴极电极 103）的密接性。其结果，即使在该工序 2 与后述的工序 3 之间进行例如光刻等的构图工序，也

可抑制起因于构图工序中使用的溶液（剥离液等）的清洗工序的构成粒子 106 的元素的一部分溶出或与溶液一起粒子 106 被除去（流出）的情况。此外，可稳定地进行纤维的生长。通过分散液中的粒子的浓度调整或旋转涂敷中的旋转数的调整，可控制在基板 101 上配置的粒子的密度。

此时，在使用了添加抗凝集剂的分散了粒子 106 的分散液作为上述分散液的情况下，对于粒子 106 来说，在基板 101 上在分散液中分散了的一个一个粒子在实质上不凝集的情况下按原样一个一个粒子互相分离地设置在基体上（导电性材料层 105 上）（图 1B－1）。此外，在使用了没有添加抗凝集剂（或低于上述的较为理想的范围的抗凝集剂的含有量）的分散液的情况下，对于粒子 106 来说，互相分离地分散设置多个粒子在基板 101 上凝集而形成的每个凝集体（图 1B－2）。

在本发明中应注意的是可将感光材料（剂）附加到对涂膜进行构图用的上述分散液中这一点。可将负型或正型感光材料（剂）附加到上述分散液中。因而，在使用感光材料的情况下，上述工序 2 还包含用光照射涂膜区域（干燥涂膜）的工序和除去涂膜的不使用的区域的工序。在使用了负型感光材料的情况下，照射区域是涂膜的要求区域。在使用了正型感光材料的情况下，照射区域是涂膜的不使用区域。

（工序 3）

接着，如果在含碳气体中利用粒子 106 的催化剂作用进行加热分解含碳气体（热 CVD）处理，则碳纤维生长。此时，在使用了添加抗凝集剂的分散液的情况下，虽说根据粒子尺寸，但一般来说对于一个粒子生长一条碳纤维 107（图 1C－1）。此外，在使用了没有添加抗凝集剂（或低于上述的较为理想的范围的抗凝集剂的含有量）的分散液的情况下，对于一个由多个粒子构成的凝集体 106，生长一束碳纤维 107（图 1C－2）。

此外，在上述的工序 2 中，在增加了粒子 106 的氧化工序的情

况下，在进行上述工序 3 之前（结束了构图工序后），最好增加还原粒子 106 的工序（例如在氢等的还原性气体中加热的工序）。此外，也可与上述工序 3 一起进行上述还原工序。即，可在上述含碳气体中混入还原性气体（例如氢气）来进行上述碳纤维 107 的生长工序。或者，如果使用含碳气体本身具有还原性功能的气体，则也没有必要另外增加还原性气体。

为了从以这种方式形成的碳纤维 107 进行电子发射，如果在阴极电极 103 与在基板 101 上方配置的未图示的阳极（阳极板）之间在真空中施加电压，则通常从碳纤维 107 的顶端朝向阳极发射电子。

如上所述，通过使用本发明的含有粒子的分散液在基体上以低密度分散地配置粒子 106，能以隔开适当距离的方式配置多条碳纤维 107。其结果，更有效地对各条碳纤维 107 施加电场。由此，可使电子发射的阈值电压下降，可减少得到相同的值的电子发射电流用的必要电场。

以下，根据图 2A 至 2E－2，说明在图 3A 和 3B 中示出的电子发射元件的制造工序的一例。图 2A 至 2E－2 以及图 3A 和 3B 中示出的例子包括第 1 电极（阴极电极）203 和在同一基板 201 的表面上分离地配置的第 2 电极（为了控制来自纤维 207 的发射电子而从纤维 207 或控制电极引出电子用的引出电极（栅电极））。通过配置阳极电极 411 而使其与配置了栅电极 202 和阴极电极 203 的基板 201 对置，可形成所谓三极管结构（3 端子结构）的电子发射装置（参照图 4）。再者，在图 3A、3B 中示出的元件结构中，在为了控制从纤维发射的端子而使用第 2 电极 202 作为控制电极的情况下，阳极电极也作为从纤维引出电子用的电极。

图 3A 和 3B 是示出由本发明得到的电子发射元件的结构的一例的示意图，图 3A 是平面图，图 3B 是图 3A 的 a-a 剖面图。

在图 3A 和 3B 中，201 示出了绝缘性的基板，202 示出了第 2 电极（控制电极或引出电极），203 示出了第 1 电极（阴极电极），205 示出了导电性材料层，207 示出了作为发射极材料的碳纤维。

作为绝缘性的基板 201，如图 1A 至图 1C－2 中已说明的那样，可使用石英玻璃等的电绝缘性的板材，充分地清洗了其表面来使用。

能作为阴极电极 203、导电性材料层 205 使用的材料，与在图 1A 至图 1C－2 中已说明的阴极电极 103、导电性材料层 105 的材料是同样的。此外，在该例中，依赖于所使用的粒子的材料，导电性材料层 205 不一定需要配置，但最好使用导电性材料层 205。再者，作为电极 202 的材料，可使用与阴极电极 203 同样的材料。

作为发射极材料的碳纤维 207，如在图 1A 至图 1C－2 中已说明的那样，是使用粒子 206（参照图 2A 至 2E－2）生长的碳纤维。

以下，按每个工序来说明。

（工序 1）

在充分地清洗了基板 201 后，为了形成电极 202 和阴极电极 203，首先在基板 201 的整个表面上覆盖形成未图示的电极层。

其次，在光刻工序中，使用未图示的正型光致抗蚀剂形成抗蚀剂图形，将已构图的上述光致抗蚀剂作为掩摸进行干法刻蚀，将电极间隙（电极间的间隙的宽度）定为几个微米（例如 5 微米），对电极 202 和阴极电极 203 进行构图（图 2A）。

以下，将光刻工序、成膜、剥离、刻蚀等的薄膜或抗蚀剂的构图简单称为构图。

（工序 2）

对剥离以后的上部层用的剥离用金属（例如 Cr）204 进行构图（图 2B）。

其次，形成导电性材料层 205。然后，在其上涂敷粒子 206 的分散液以配置涂膜。然后，通过加热该涂膜，至少除去（蒸发）分散媒介（和抗凝集剂），在导电性材料层 205 上分散地设置多个粒子 206。此时，在使用了添加抗凝集剂的分散液作为上述分散液的情况下，如图 2C－1 中所示，对于粒子 206 来说，在基板 201 上大致在分散液中分散了的一个一个粒子在实质上不凝集的情况下互相隔开一定间隔地被设置。此外，在使用了没有添加抗凝集剂或低于上述的较

为理想的范围的抗凝集剂的含有量的分散液的情况下，对于粒子 206 来说，互相隔开一定的间隔地设置多个粒子在基板 201 上凝集而形成的每个凝集体（图 2C－2）。

然后，特别是，除去上述分散媒介和抗凝集剂时（特别是加热时）的气氛最好是氧化气氛。通过在氧化气氛中进行加热，可氧化粒子 206 的至少其表面，其结果，可增加基体（例如阴极电极 203）与粒子 206 的密接性。其结果，可抑制起因于后述的工序 3 中的构图工序中使用的剥离液的清洗工序等的构成粒子 206 的元素的一部分溶出或粒子 206 与剥离液一起流出的情况等。此外，可稳定地进行纤维的生长。

（工序 3）

使用在工序 2 中的剥离用的金属层 204 的剥离液（刻蚀液），在每个金属层 204 中剥离金属层 204 上的导电性材料层 205 和粒子 206，在所希望的区域中形成导电性材料层 205 和粒子 206 的图形（图 2D－1，2D－2）。

（工序 4）

接着，在含碳气体中利用粒子 206 的催化剂作用进行加热分解含碳气体（热 CVD）处理。如果在该处理后用扫描电子显微镜观察，则可知形成了碳纤维 207（图 2E－1，2E－2）。此外，在上述的工序 2 中，在增加了粒子 206 的氧化工序的情况下，在进行上述工序 4 之前（结束了工序 3 后），最好增加还原粒子 206 的工序（例如在氢等的还原性气体中加热的工序）。此外，也可与上述工序 4（使碳纤维生长）一起进行上述还原工序。即，可在上述含碳气体中混入还原性气体（例如氢气）来进行上述碳纤维 207 的生长工序。或者，如果使用还原性的含碳气体，则也没有必要另外增加还原性气体。此外，上述还原工序是为了再次呈现因氧化工序而丧失的催化剂作用或提高催化剂作用而进行的工序。

此外，上述氧化工序的效果不限于包含 2 种以上具有催化剂作用的粒子（催化剂粒子）的元素的情况。即，即使在使用了由单一元

素（Pd、Fe、Co、Ni 等的金属元素单质）构成的具有催化剂作用的粒子的情况下，如果在进行了上述氧化工序之后进行使用了溶液（也包含剥离液等）的构图，也可再现性良好地、稳定地配置粒子。此外，如果在进行了上述氧化工序之后进行碳纤维的生长工序，则可稳定地形成与基板的粘接力高的碳纤维，其结果，可得到稳定的电子发射特性。此外，这样的由单一元素构成的具有催化剂作用的粒子最好分散在除粒子的组成以外与分散了由多种元素构成的具有催化剂作用的粒子同样的分散液中以涂敷在基板上。

利用以上的工序，可形成具有多条碳纤维的电子发射元件。

此外，在此示出了在同一基板的表面上配置了第 1 电极 203（阴极电极）和第 2 电极 202（引出电极或控制电极）的例子，但本发明的电子发射元件不限于这样的形态。例如，也可以是如 Spindt 型那样在第 1 电极（阴极电极）上配置具有开口的第 2 电极（引出电极或控制电极）、在开口内露出的第 1 电极上配置多条碳纤维的形态。更具体地说，也可以是在第 1 电极（阴极电极）上配置具有第 1 开口的绝缘层、进而在绝缘层上层叠具有与第 1 开口连通的第 2 开口的第 2 电极（引出电极或控制电极）、利用本发明的方法使多条碳纤维生长以便导电性地连接到位于该第 1 和第 2 开口中形成的开口内的第 1 电极的一部分上来配置的形态。

再者，利用图 4、图 5 说明利用上述工序 1～工序 4 形成的具有多条碳纤维 207 的电子发射元件的电子发射特性。由该例要注意的一点是，第 2 电极作为从纤维 207 引出电子用的引出电极来使用。

为了测定电子发射特性，首先，在图 4 中示出的真空装置 408 中设置以几个微米～几十微米的间隙隔开了第 2 电极 202（引出电极或控制电极）与第 1 电极 203（阴极电极）的图 3A 和图 3B 中示出的电子发射元件，利用真空排气装置 409 充分地排气，直到使内部的真空达到约 10^{-4}Pa。然后，使用高电压电源，在离基板 201 几 mm 的高度 H 的位置上设置阳极 410，施加由几千伏构成的高电压 Va。再有，在阳极 410 上设置覆盖了导电性膜的荧光体 411。

然后，通过在电子发射元件的第 1 电极 203 与第 2 电极 202 间施加由约几十 V 构成的脉冲电压作为驱动电压 Vf，可检测在电极 203 与电极 202 间流动的元件电流 If 和电子发射电流 Ie。

在图 4 中用点线 412 示出此时的等电位线。可设想电场最集中的点 413 在作为电子发射材料的碳纤维 207 的最靠近阳极 410 的附近，而且处于电极 203 与电极 202 的间隙的附近，可认为从该处强烈地发射电子。

作为利用上述那样的配置检测的电子发射特性，可得到图 5 中示出的特性。即，如果使 Vf（在电极 203 与电极 202 之间被施加的电压）增加，则 Ie（发射电流）急剧地上升，未图示的 If（在电极 203 与电极 202 之间流动的电流）类似于 Ie 的特性，但其值与 Ie 比较成为足够小的值。此外，即使在图 1A 至 1C－2 中示出的基板 101 的上方配置阳极电极而不使用栅电极 202 的形态中，该电子发射特性也是同样的。

以下，使用图 6、图 7 说明根据该原理配置具备多个图 3A 和 3B 中示出的电子发射元件的电子源得到的图像形成装置。在该例中应注意的一点是，第 2 电极 202 作为从纤维 207 引出电子用的引出电极来使用。

在图 6 中，601 是电子源基体，602 是 X 方向布线，603 是 Y 方向布线。604 是由本发明得到的电子发射元件。

在图 6 中，由 Dx1、Dx2、…、Dxm 构成 m 条 X 方向布线 602。适当地设计布线的材料、膜厚、宽度。由 n 条 Dy1、Dy2、…、Dyn 的布线构成 Y 方向布线 603，与 X 方向布线 602 同样地形成。在该 m 条 X 方向布线 602 与 n 条 Y 方向布线 603 之间设置了未图示的层间绝缘层，对两者进行了导电性的隔离（m、n 都是正的整数）。

如图 7 中所示，通过 X 方向布线 602 和 Y 方向布线 603 分别连接到外部端子 Dox1～Doxm、Doy1～Doyn 上而被引出到外部。此外，在此，区别了 Dx1～Dxm（Dy1～Dyn）与 Dox1～Doxm

（Doy1～Doyn），但也可以分别是一条连续的布线。

构成各自的电子发射元件 604 的一对电极（图 3A 和 3B 中的第 1 电极 203 和第电极 202）分别导电性地连接到 m 条 X 方向布线 602 的某一条和 n 条 Y 方向布线 603 的某一条上。

在 X 方向布线 602 上连接施加选择例如在 X 方向上排列的电子发射元件 604 的行用的扫描信号的未图示的扫描信号施加装置。另一方面，通过在 Y 方向布线 603 上连接根据输入信号对在 Y 方向上排列的电子发射元件 604 的各列进行调制用的未图示的调制信号发生装置，选择个别的电子发射元件 604，可独立地进行驱动。

使用图 7 说明使用这样的简单矩阵配置的电子源构成的图像形成装置。

图 7 是示出作为由本发明得到的图像形成装置的一例的图像显示装置（平板显示器）的图。

在图 7 中，701 是配置了多个本发明的电子发射元件 706 的电子源基体，703 是固定了电子源基体 701 的后板，710 是在玻璃基体 709 的内表面上由荧光膜 708 和金属基座（由 Al 等构成的金属膜）707 等构成的前板。704 是支撑框，与后板 703、前板 710 连接。711 是外围器，通过相互密封粘接上述的前板 710、支撑框 704、后板 703 来构成。此外，该外围器的内部被保持为真空。

702、705 是使用图 6 已说明的与电子发射元件 706 连接的 X 方向布线和 Y 方向布线。

外围器 711，如上所述，用前板 710、支撑框 704、后板 703 来构成。另一方面，通过在前板 710 与后板 703 粘接设置被称为衬垫的未图示的支撑体，也可构成对大气压具有充分的强度的外围器 711。

在此叙述的图像形成装置的结构是利用本发明得到的图像形成装置的一例，根据本发明的技术思想可进行各种变形。关于输入信号，除了 NTSC 方式、PAL、SECAM 方式等外，也可采用与上述方式相比由多条扫描线构成的 TV 信号（例如，以 MUSE 方式为代表的高品位 TV）方式。此外，利用本发明得到的图像形成装置除了可

用作电视广播的显示装置、电视会议系统或计算机等的显示装置外，也可用作利用感光性鼓等构成的光打印机等。

【实施例】

以下，更详细地说明本发明。

〈实施例 1〉

准备组成为 Pd（60atm％）、Co（40atm％）、平均粒径为 5nm 的合金粒子，形成了以 0.1g/L 分散了该合金粒子的分散液。在上述分散液中，作为分散媒介，使用乙醇，添加了 5wt％的 PVP（聚乙烯吡咯烷酮）作为抗凝集剂，以便以单体来分散上述合金粒子。

以下，使用上述分散液，详细地说明图 2A 至 2E－2 中示出的本实施例的电子发射元件的制造工序。

（工序 1）

使用石英基板作为基板 201，在进行了充分的清洗后，为了形成引出电极 202 和阴极（发射极）电极 203，首先在基板 201 的整个面上利用溅射法依次连续地蒸镀了未图示的厚度为 5nm 的 Ti 的基底和厚度为 100nm 的 Pt。

其次，利用光刻工序，使用未图示的正型光致抗蚀剂形成了抗蚀剂图形。以进行了构图的上述光致抗蚀剂为掩摸，对上述 Pt 层和 Ti 层进行干法刻蚀，对电极间隙为 5 微米构成的引出电极 202 和阴极电极 203 进行了构图（图 2A）。

（工序 2）

对剥离以后的上部层用的剥离用金属 Cr204 进行构图（图 2B）。

其次，形成了 TiN 层作为导电性材料层 205。

在其上使用自旋器以 2000rpm 的条件旋转涂敷了上述合金粒子 206 的分散液。在涂敷后，在清洁炉中利用大气中 350℃10 分的氧化工序，进行了分散媒介和抗凝集剂的除去和粒子的氧化。其后进行了剥离。

（工序 3）

使用在工序 2 中已构图的抗蚀剂的剥离液，在每个 Cr 层 204 中剥离抗蚀剂图形 204 上的导电性材料层 205 和合金粒子 206，在所希望的区域中形成了导电性材料层 205 和合金粒子 206 的图形（图 2D－1）。

（工序 4）

接着，在含有氢气的气氛中进行了粒子的还原。

接着，在乙烯和氢的混合气氛中在 550 度下进行了加热处理。在处理后用扫描电子显微镜进行了观察时，确认了稀疏地大致逐条形成了碳纤维 207（图 2E－1）。

将以上那样制作的电子发射元件设置在图 4 中示出的真空装置 408 内，利用真空排气装置 409 充分地排气，直到达到约 2 $\times 10^{-5}$Pa，对离基板 201 为 H = 2mm 的阳极 411 施加了 Va = 10KV 作为阳极电压。此时，对电子发射元件施加由驱动电压 Vf = 20V 构成的脉冲电压，检测了所流动的元件电流 If 和电子发射电流 Ie。

元件的 If、Ie 特性是图 5 中示出的特性。即，如果超过阈值电压，则 Ie 急剧地增加，在 Vf 为 15V 时，测定了约 1μA 的电子发射电流 Ie。另一方面，If 的特性类似于 Ie 的特性，但其值与 Ie 比较是小了一个数量级以上的值。

此外，与使碳纤维 207 密集的情况相比，可有效地施加电场，可减少阈值（电子发射）电压。

〈实施例 2〉

使用了以 0.1g/L 分散了组成为 Pd（60atm％）、Co（40atm％）、平均粒径为 8nm 的合金粒子的分散液。使用纯水作为分散媒介，不使用在实施例 1 中使用的抗凝集剂，作成了合金微粒子为几个至几十个的凝集体的分散液。

在本实施例中，如以下那样进行了实施例 1 中的工序 2 以外，与实施例 1 同样地进行了电子发射元件的制作。

（工序 2）

对剥离以后的上部层用的剥离用金属 Cr204 进行构图（图

2B）。

其次，形成了 TiN 层作为经合金粒子 206 使碳纤维 207 生长的导电性材料层 205。

在其上使用自旋器以 3000rpm 的条件旋转涂敷了上述合金微粒子 206 的分散液。在涂敷后，利用大气中 350℃10 分的氧化工序，进行了分散媒介和抗凝集剂的除去和粒子的氧化工序。其后进行了剥离。

在进行了含有氢气的气氛中的粒子的还原处理后和在乙烯和氢的混合气氛中进行了加热处理后，在用扫描电子显微镜进行了观察时，确认了碳纤维 207 以几条至几十条的束为 1 个单位稀疏地进行了生长形成的情况（图 2E－2）。但是，另一方面，也存在合金粒子的大的凝集体，作为整体，碳纤维的密度的均匀性降低了。

与实施例 1 同样，所得到的电子发射元件的 If、Ie 特性是图 5 中示出的特性。即，如果超过阈值电压，则 Ie 急剧地增加，在 Vf 为 15V 时，测定了约 1μA 的电子发射电流 Ie。另一方面，If 的特性类似于 Ie 的特性，但其值与 Ie 比较是小了一个数量级以上的值。

此外，与以往的粒子的密度高的状态下形成了碳纤维的情况相比，可有效地施加电场，可减少阈值（电子发射）电压，但与在实施例 1 中作成的电子发射元件相比，特性的再现性降低了。

〈实施例 3〉

准备了以 0.1g/L 分散了组成为 Pd（70atm％）、Co（30atm％）、平均粒径为 10nm 的合金粒子的分散液。使用异丙醇作为分散媒介。此外，在本实施例中，在分散液中添加了 10wt％的 PVA（聚乙烯醇）作为抗凝集剂，以便以单体来分散上述合金粒子。

在本实施例中，如以下那样进行了实施例 1 中的工序 2 以外，与实施例 1 同样地进行了电子发射元件的制作。

（工序 2）

对剥离以后的上部层用的剥离用金属 Cr204 进行构图（图 2B）。

其次，形成了 TiN 层作为导电性材料层 205。

在其上使用自旋器从基板 201 的上方起涂敷了上述合金粒子 206 的分散液。在涂敷后，在清洁炉中利用大气中 350℃10 分的氧化工序，进行了分散媒介和抗凝集剂的除去和粒子的氧化。其后进行了剥离。

在乙炔和氢的混合气氛中进行了 550 度的加热处理后，如果用扫描电子显微镜进行观察，确认了稀疏地大致逐条生长形成了碳纤维 207（图 2E－1）。

与实施例 1 同样，所得到的电子发射元件的 If、Ie 特性是图 5 中示出的特性。即，如果超过阈值电压，则 Ie 急剧地增加，在 Vf 为 15V 时，测定了约 1μA 的电子发射电流 Ie。

与密集了的碳纤维 207 的情况相比，可有效地施加电场，可减少阈值（电子发射）电压。

如以上已说明的那样，在使用了采用本发明的包含 2 种以上的不同的元素的粒子的碳纤维的电子发射元件的制造方法中，不需要基板上的高温合金化工序，可在低温下稳定地且良好地使碳纤维生长，可容易地得到使用了碳纤维的电子发射元件。另外，由于可在低温下进行制作，故可防止因加热引起的对其它的构件的不良影响或制造成本上升。

再者，通过在分散了上述粒子的分散液中添加抗凝集剂（高分子），可容易地调整粒子的浓度或粒子的设置密度，可更有效地对碳纤维施加在电子发射中所必要的电场。由此，可使电子发射的阈值电压下降，可减少得到相同的值的电子发射电流用的必要电场。

再者，如果将由 Pd 和特定的添加元素构成的合金微粒子用作催化剂，则可消除粉尘爆发的危险性，不仅不需要制造装置的防爆设备，而且可防止成为具有比初始状态大的形状的粒子的形状变化，可防止碳纤维的生长温度的上升或电子发射的阈值的上升。

图1A

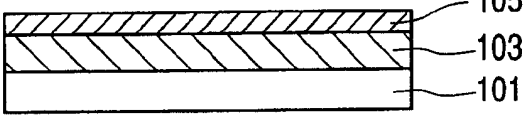


图1B-1

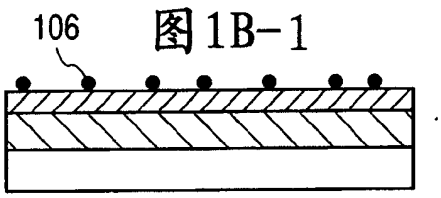


图1B-2

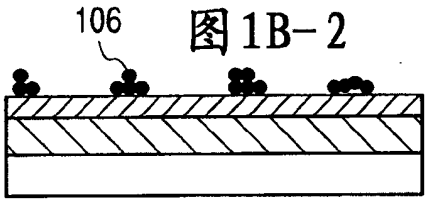


图1C-1

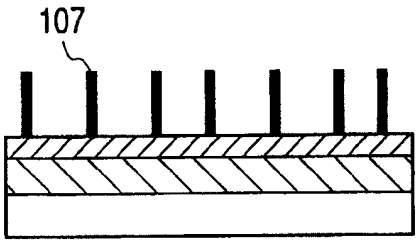


图1C-2

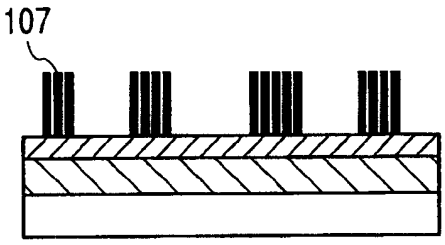


图2A

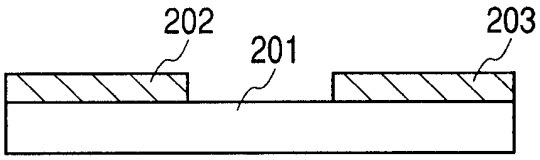


图2B

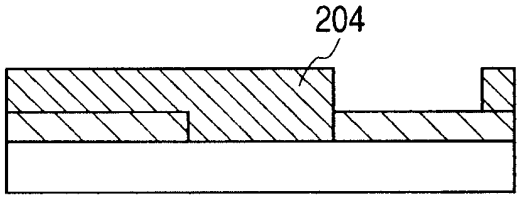


图2C-1

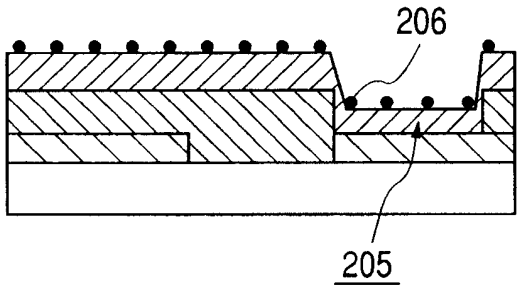


图2C-2

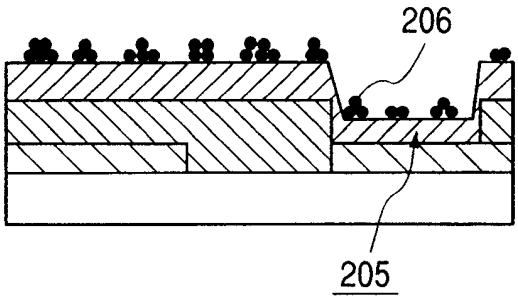


图2D-1

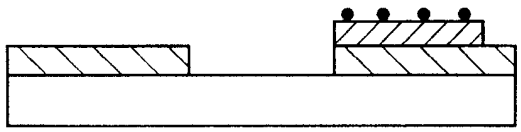


图2D-2

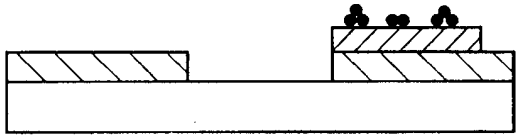


图2E-1

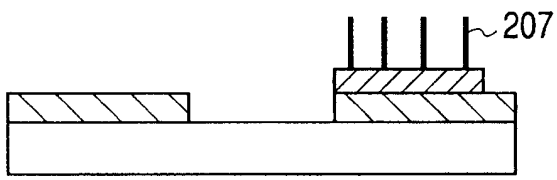


图2E-2

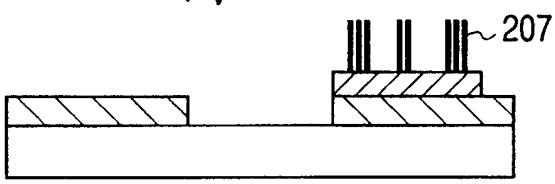


图 3A

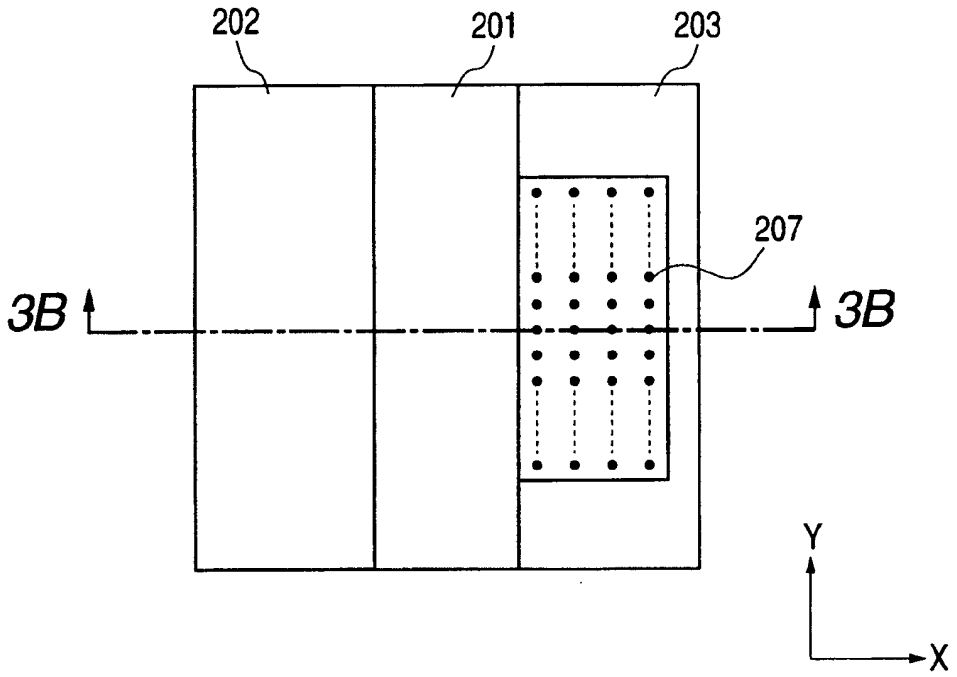


图 3B

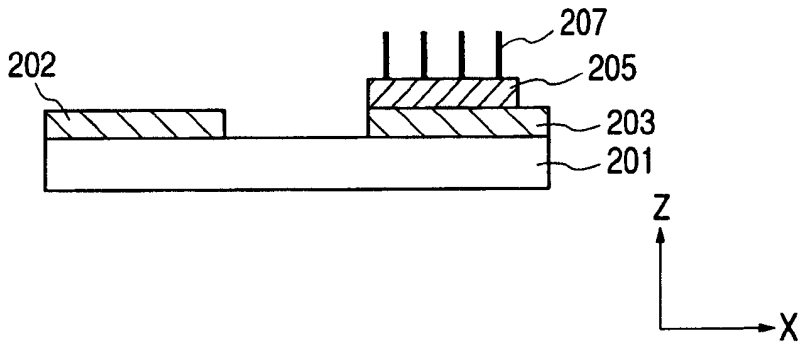


图4

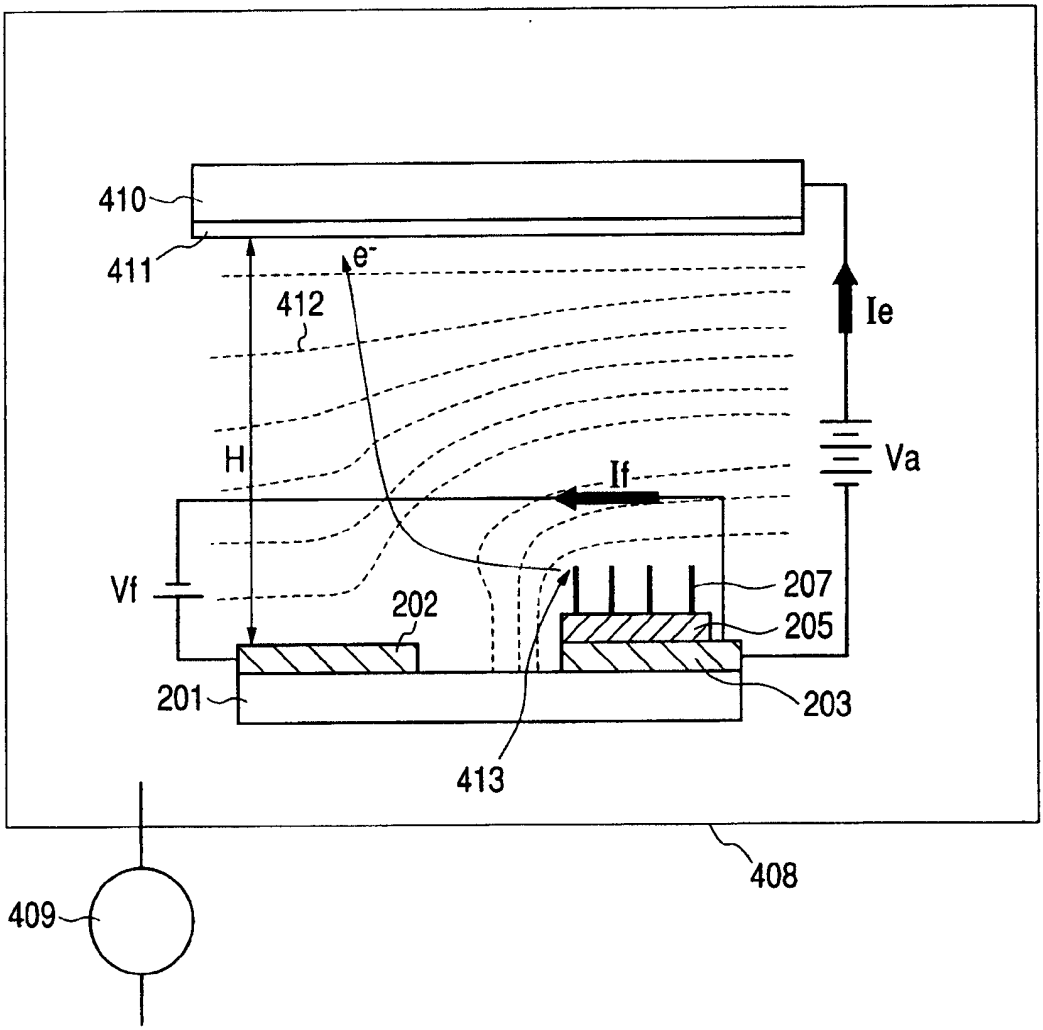


图5

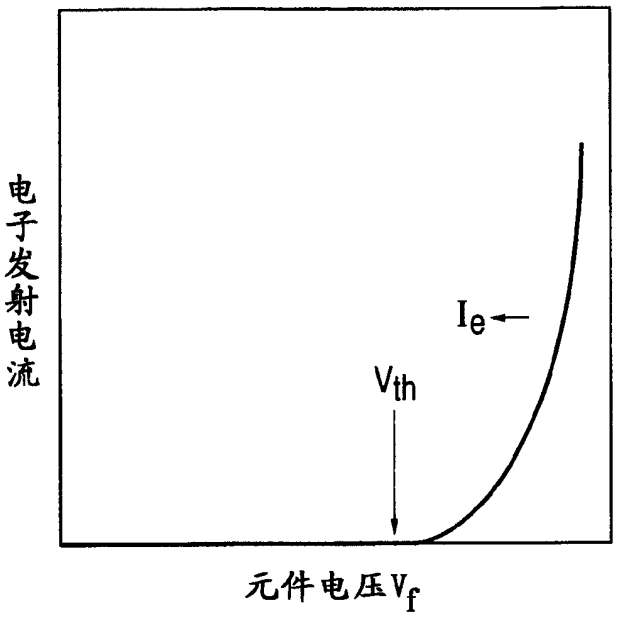
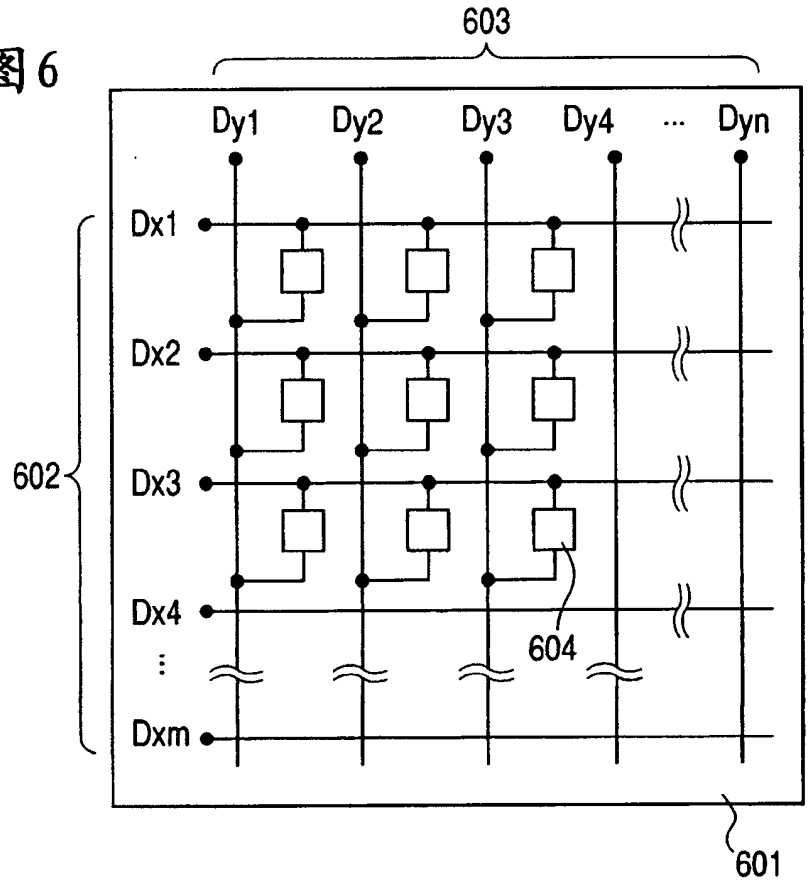

电子发射电流
Ie
Vth
元件电压Vf

图6


603
Dy1
Dy2
Dy3
Dy4
Dyn
Dx1
Dx2
Dx3
Dx4
Dxm
602
604
601

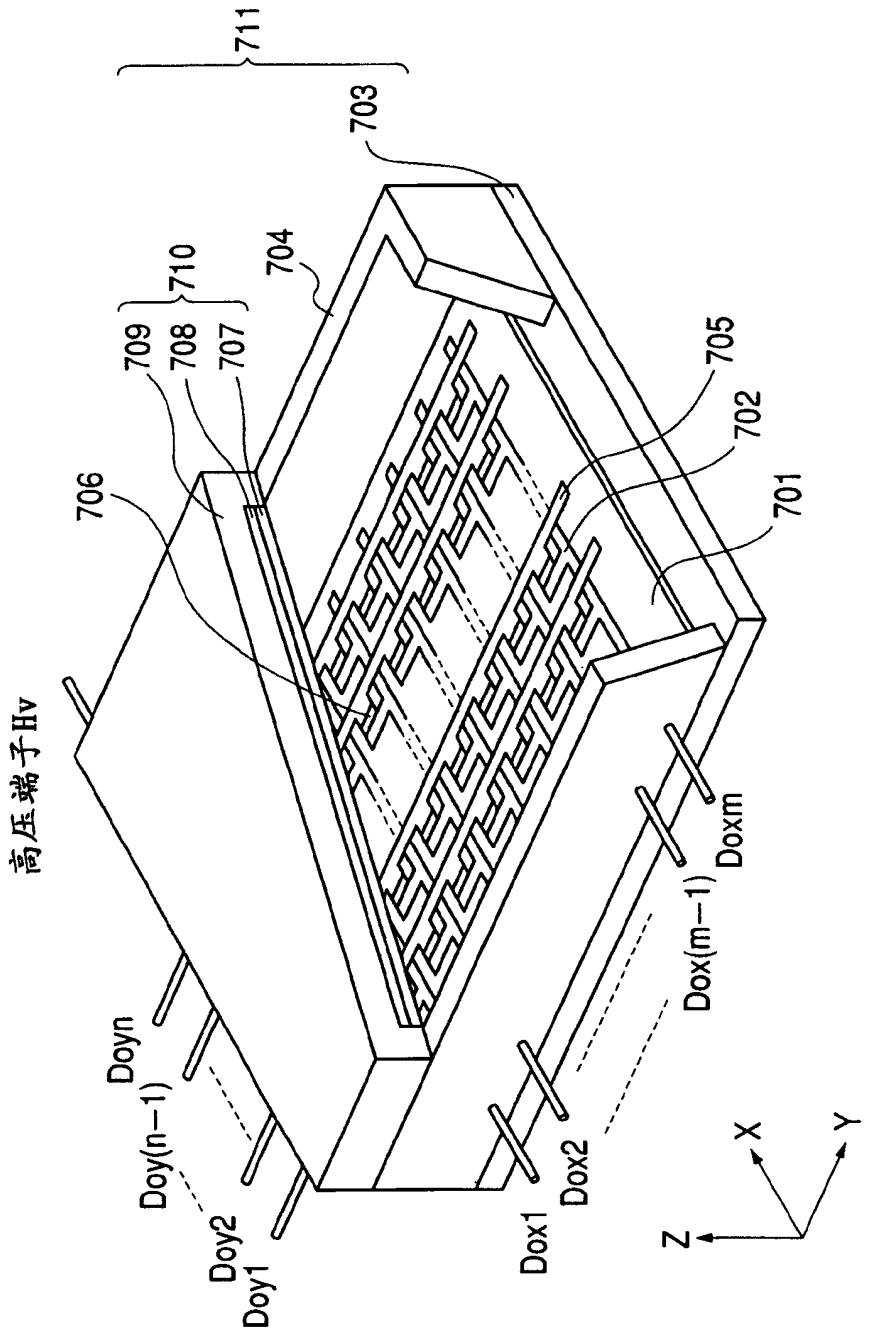

711
703
704
710
709
708
707
705
702
701
706
高压端子Hv
Doyn
Doy(n-1)
Doy2
Doy1
Dox1
Dox2
Dox(m-1)
Doxm
X
Y
Z

图 7

图8

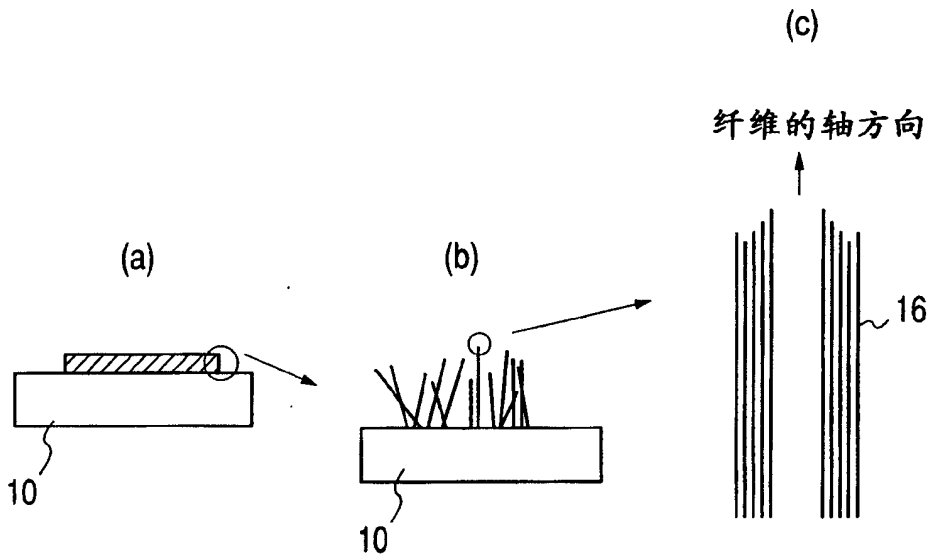


图9

