

(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
2011 年 9 月 9 日(09.09.2011)



(10) 国際公開番号
WO 2011/108338 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 9/02 (2006.01) H01J 1/304 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/052581
- (22) 国際出願日: 2011 年 2 月 8 日(08.02.2011)
- (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 2010-045036 2010 年 3 月 2 日(02.03.2010) JP
特願 2010-074297 2010 年 3 月 29 日(29.03.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 井上武治郎 (INOUE, Takejiro) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 重田和樹 (SHIGETA, Kazuki) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 定国 広宣 (SADAKUNI, Hironobu) [JP/JP]; 〒

5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 後藤一起 (GOTO, Kazuki) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 朴善圭 (PARK, Sunkyu) [KR/KR]; 139849 ソウル特別市蘆原区月溪洞豊林アイウォン エーピーティー 105 棟 2002 号 Seoul (KR).

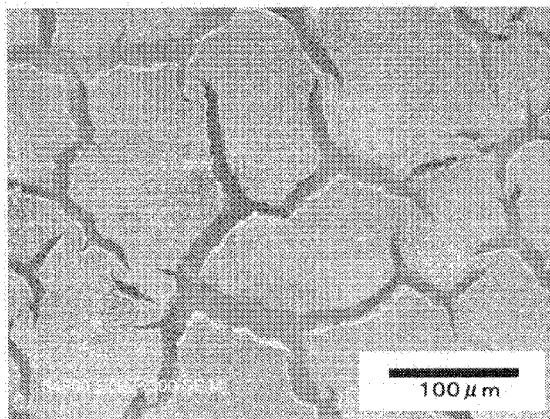
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: PASTE FOR ELECTRON EMITTING SOURCE, ELECTRON EMITTING SOURCE AND ELECTRON EMITTING ELEMENT EACH COMPRISING SAME, AND PROCESS FOR PRODUCTION OF SAME

(54) 発明の名称: 電子放出源用ペースト、これを用いた電子放出源および電子放出素子ならびにこれらの製造方法

【図2】



(57) Abstract: Disclosed is a paste for an electron emitting source, which comprises (A) an electron emitting material, (B) a thermally degradable foaming agent and (C) a component capable of generating a shrinkage stress upon being thermally degraded, or comprises (A) an electron emitting material and (D) a thermal polymerization initiator that can act as a thermally degradable foaming agent and has an ethylenically unsaturated group. The above-mentioned paste composition can cause cracking on the surface of an electron emitting source. Therefore, the use of the paste composition enables the elimination of an activation treatment step for allowing carbon nanotubes to be exposed on the surface of the electron emitting source, and also enables the production of an electron emitting source that can emit electrons at a low voltage and can achieve homogeneous light emission.

(57) 要約:

[続葉有]



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,

NE, SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(A) 電子放出材料、(B) 熱分解型発泡剤、および (C) 熱分解時に収縮応力を発生する成分を含む、又は、(A) 電子放出材料、および (D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤、を含む、電子放出源用ペースト。上述の電子放出源表面に亀裂を発生させることができるようなペースト組成物を用いることにより、電子放出源表面にカーボンナノチューブを露出させる活性化処理工程を省くことができるとともに、低電圧で電子放出可能で、均一な発光が得られる電子放出源を得ることができる。

明 細 書

発明の名称：

電子放出源用ペースト、これを用いた電子放出源および電子放出素子ならびにこれらの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子放出源用ペースト、これを用いた電子放出源および電子放出素子ならびにこれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノウォールなどに代表される炭素系材料は物理的・化学的耐久性に優れているだけでなく、電界放出に適した先鋭な先端形状と大きなアスペクト比を持っている。そのため、炭素系材料を電子放出源とした電界放出型ディスプレイ（FED）、電界放出を用いた液晶用バックライトユニット（LCD-BLU）、照明機器、X線源等の様々な応用研究が盛んに行われている。

[0003] 炭素系材料を用いた電子放出源の作製方法の一つに、炭素系材料（例えばカーボンナノチューブ）をペースト化し、カソード基板に塗布する方法がある。この方法は、一例として、カソード電極上にカーボンナノチューブ含有ペーストを塗膜形成し、熱処理した後、膜表面に、テープ剥離法、レーザー照射法等の活性化処理を行うものである。この方法に用いられるペースト材料としては、カーボンナノチューブ含有ペーストにガラス粉末を含むもの（例えば、特許文献1参照）、炭酸塩を含むもの（例えば、特許文献2参照）、または金属炭酸塩を含むもの（例えば、特許文献3参照）などが知られている。また、バインダー樹脂を用いるペーストにあつては、焼成によりバインダー樹脂が除去される。そのため、残渣が残りにくいよう、比較的低温で加熱消滅性の材料を利用する技術も提案されている（例えば、特許文献4参照）。

[0004] ところで、上記工程のうち活性化処理は、良好な電子放出特性を得るために、電子放出源の表面にカーボンナノチューブを起毛させるなどして露出させるものである。しかし、活性化処理を省くことができれば、さらなるコスト低減に大きく寄与することができる。起毛処理を行わなくても良好な電子放出特性が得られるものとして、多孔性の電子放出源であって、その孔壁から電子放出材料が突出したものが提案されている（例えば、特許文献5参照）。この電子放出源は、カーボンナノチューブ含有ペーストにポリメタクリル酸メチルなどのプラスチック粒子を混入し、熱処理工程でプラスチック粒子を燃焼させ、それが存在していた領域に空隙をつくることで連続孔を形成したものである。孔壁からカーボンナノチューブが突出しているため、活性化処理が不要である。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2007-115675号公報
特許文献2：特開2003-242898号公報
特許文献3：特開2008-243789号公報
特許文献4：特開2006-107835号公報
特許文献5：特開2004-87304号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] しかし、特許文献5に記載の方法では、電子放出に必要な電圧が増加してしまうという課題があった。また、発光均一性が良好でないという課題もあった。
- [0007] 本発明は、上記課題に着目し、電子放出源表面にカーボンナノチューブを露出させる活性化処理工程を省くことができるとともに、低電圧で電子放出可能で、均一な発光が得られる電子放出源用ペーストおよびこれを用いた電子放出源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] すなわち、本発明は（Ａ）電子放出材料、（Ｂ）熱分解型発泡剤、および（Ｃ）熱分解時に収縮応力を発生する成分を含む電子放出源用ペーストである。また、本発明の別の態様は、（Ａ）電子放出材料、および（Ｄ）熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤、を含む電子放出源用ペーストである。

発明の効果

- [0009] 本発明によれば、電子放出源表面にカーボンナノチューブを露出させる活性化処理工程を省くことができるため、電子放出源の製造における活性化処理工程に必要な装置、材料等のコストの削減が可能である。また、本発明によれば、活性化処理が不要であるにもかかわらず、低電圧で電子放出可能で、均一な発光が得られる電子放出源を得ることができる。

図面の簡単な説明

- [0010] [図1]本発明の電子放出源の断面模式図
[図2]亀裂が生じた電子放出源の電子顕微鏡写真
[図3]本発明の電子放出源に生じた亀裂面に突出したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真
[図4]亀裂が生じた電子放出源の光学顕微鏡写真
[図5]本発明の電子放出源に生じた亀裂面に突出したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真
[図6]亀裂が生じた電子放出源の電子顕微鏡写真

発明を実施するための形態

- [0011] 本発明の電子放出源用ペーストは、（Ａ）電子放出材料、（Ｂ）熱分解型発泡剤、および（Ｃ）熱分解時に収縮応力を発生する成分を含むものである。また、本発明の電子放出源用ペーストの別の態様は、（Ａ）電子放出材料、および（Ｄ）熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤、を含むものである。また、本発明は、これを用いて得

られる電子放出源および電子放出素子ならびにそれらの製造方法に関するものである。本発明の電子放出源用ペーストを用いれば、テープ剥離法、レーザー照射法等の活性化処理を行うことなしに、低電圧で電子放出可能で、カソード電極との接着性にも優れ、均一な発光が得られる電子放出源を得ることができる。

[0012] 活性化処理を行うことなしに低電圧で電子放出可能な理由は、次のように推定される。なお、以下の説明では（Ａ）電子放出材料としてカーボンナノチューブを例に挙げるが、後述のように、電子放出材料はこれに限られず、他の材料についても同様にあてはまる。

[0013] 本発明の電子放出源用ペーストを基板上に塗布し、熱処理して得られる電子放出源を観察すると、電子放出源に亀裂が生じ、カーボンナノチューブが亀裂から突出していることが分かった。従って、活性化処理をしなくても、亀裂から突出したカーボンナノチューブから電子放出を得ることができるものと考えられる。しかも、亀裂が生じる過程で、電子放出源内部に亀裂によって生じた断面（亀裂面）に略垂直方向にカーボンナノチューブが引き出される力が働くと考えられる。そのため、カーボンナノチューブの突出長さが長くなり、アスペクト比が大きくなる。その結果、カーボンナノチューブに電界集中が起こりやすく、電子放出に必要な電圧を低く保つことができる。実用レベルでの低電圧で電子放出するためには、亀裂面からのカーボンナノチューブの突出長さが $0.5\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $3.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $4.0\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $5.0\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。本発明の電子放出源用ペーストを用いればこれを達成することができる。突出したカーボンナノチューブの長さが、ゲート電極やアノード電極と接触して短絡することのない長さであれば、カーボンナノチューブの突出長さは長ければ長いほど電子放出に必要な電圧を低く保つことができる。突出したカーボンナノチューブが亀裂間を架橋するように存在するものもあるが、そのようなものが含まれていてもよい。

- [0014] 亀裂の発生には（Ｂ）熱分解型発泡剤が大きく寄与していると考えられる。本明細書において熱分解型発泡剤とは、熱分解して気体を放出し、電子放出源用ペースト塗膜内に気泡を生じる物質のことである。この気泡が亀裂の起点になることで多くの亀裂が生じやすくなっていると考えられる。亀裂の数が増えると露出する電子放出材料が増えるため、発光均一性が向上する。
- [0015] また、前記亀裂の発生には（Ｃ）熱分解時に収縮応力を発生する成分も大きく寄与していると考えられる。（Ｃ）成分の影響により熱分解時に電子放出源に大きな収縮応力がかかると、発生した亀裂が成長するものと考えられる。
- [0016] （Ｃ）熱分解時に収縮応力を発生する成分の一例として、例えば金属塩、有機金属化合物、金属錯体、シランカップリング剤またはチタンカップリング剤といった化合物が挙げられる。これらは、加熱によって分解する。しかし、これらは前記特許文献５に記載のプラスチック粒子のように燃焼や分解によって全て焼失するものではなく、金属酸化物やケイ素化合物として最終的に残留する特徴を持つ。本明細書の以下の説明では、（Ｃ）成分のうちペースト焼成温度に加熱しても完全には消失しない特徴を持つ物質を総称して「残留性化合物」と呼ぶ。この残留性化合物は熱分解時に収縮するため、電子放出源用ペースト塗膜内に収縮応力が生じ、焼成後の電子放出源内に亀裂を作ることができる。この収縮応力が大きいために、亀裂の幅が大きくなると電子放出源内に突出長さの長いカーボンナノチューブを得ることができ、電子放出に必要な電圧が低くなる。
- [0017] また、（Ｃ）熱分解時に収縮応力を発生する成分の別の例として、熱重合開始剤とエチレン性不飽和基を含有する化合物を組み合わせた成分も挙げることができる。熱重合開始剤は、加熱によって分解してラジカルを発生し、エチレン性不飽和基含有化合物の二重結合部分を架橋させるのに用いられる。二重結合部分が架橋されることによって、熱分解時に電子放出源に大きな収縮応力がかかる。その際、電子放出源に欠陥があると、そこを起点として亀裂が発生し、成長するものと考えられる。この結果、前記「残留性化合物

」と同様に電子放出に必要な電圧を低くできる。

[0018] ところで、これらの成分は、電子放出源用ペーストの焼成後には分解・消失しているものと考えられる。このように、(C)成分のうちペースト焼成温度に加熱すると消失する物質を総称して「消失性亀裂発生剤」と呼ぶ。なお、消失性亀裂発生剤の具体例はこれらに限られず、同様の性質を示すものであればよい。

[0019] また、上記の各成分は、1つの物質で気体の放出、架橋の促進、エチレン性不飽和基含有、のうちの複数の性質を備えていてもよい。そうすることによって、混合する物質の種類を減らし、系を単純にすることができる。

[0020] 具体的に、(C)熱分解時に収縮応力を発生する成分の別の態様として、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤が挙げられる。これも消失性亀裂発生剤に含まれる。また、(B)成分と(C)成分を別々に用いる代わりに、(D)熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤を用いる場合が挙げられる。これらの場合も、各ペースト中に前記3つの要素が含まれているため、同様の効果が得られる。なお、(D)熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤とは、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤であって、(B)熱分解型発泡剤としての役割を兼ね備えるものである。

[0021] なお、消失性亀裂発生剤のさらに別の例として、熱分解型発泡剤と熱重合開始剤の性質を兼ねる物質と、エチレン性不飽和基含有化合物とを用いる場合や、エチレン性不飽和基を含有する熱分解型発泡剤と、熱重合開始剤とを用いる場合も挙げられる。これらは熱分解型発泡剤の役割が備わっているため、(B)成分とともに用いてもよいし、(B)成分を省略してもよい。

[0022] その他、(C)熱分解時に収縮応力を発生する成分にはシロキサン材料またはシリコーン材料なども含まれる。

[0023] (C)成分は、電子放出源用ペーストの焼成温度以下で収縮応力を発生するものであることが好ましい。一般的なディスプレイや照明などの発光デバイス用途では、基板として安価なソーダライムガラスを用いるため、(C)

成分は100℃以上500℃以下の温度で収縮応力を発生するものであることが好ましい。なお、下限としては150℃以上がより好ましく、200℃以上がさらに好ましい。また、上限としては450℃以下がより好ましく、400℃以下がさらに好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。(C)成分が収縮応力を発生する温度が前記範囲内にあると、熱分解型発泡剤によって生じた起点との相乗効果によって、良好な亀裂を形成することができる。上述の消失性亀裂発生剤は、電子放出源用ペーストの焼成後には消失しているものであるから、前記範囲内の温度で収縮応力を発生する成分に該当する。残留性化合物についての詳細は後述する。

[0024] なお、本明細書において、ある成分が例えば100℃以上500℃以下の温度で収縮応力を発生するとは、以下の条件を満たすことをいう。まず、その成分についてTGA (Thermogravimetric Analysis) による熱重量分析を、不活性ガス雰囲気中、昇温速度が10℃/minという条件で行う。その結果得られるTGA曲線の傾きが負に変化する点をその成分の熱分解温度とする。そして、熱分解温度以降の、傾きが負である温度領域が100℃以上500℃以下の範囲に含まれていれば、その成分は100℃以上500℃以下の温度で収縮応力を発生するものである。熱分解温度以降のTGA曲線の傾きが負であるとき、つまり重量が減少しているときは、その材料が熱分解し続けていることを表すからである。

[0025] また、(C)成分として「残留性化合物」または「消失性亀裂発生剤」のいずれを用いた場合も、最終的に電子放出源内に有機残渣がほとんど残らず、良好な電子放出特性を得ることができるため好ましい。

[0026] 以上のように、本発明においては、熱分解型発泡剤による気泡発生と、残留性化合物や消失性亀裂発生剤による収縮応力の発生が、熱処理工程において段階的にもしくは同時並行的に起こり、亀裂の発生と成長が促進されているものと推測される。

[0027] 上記の中でも、本発明の電子放出源用ペーストのより好ましい態様は以下

のものである。

[0028] (I) (A) 電子放出材料、(B) 熱分解型発泡剤、および(C) 成分として金属塩、有機金属化合物、金属錯体、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の物質を含む電子放出源用ペースト。

[0029] (II) (A) 電子放出材料、(B) 熱分解型発泡剤、および(C) 成分として熱重合開始剤およびエチレン性不飽和基含有化合物を含む電子放出源用ペースト。

[0030] (III) (A) 電子放出材料、(B) 熱分解型発泡剤、および(C) 成分としてエチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤を含む電子放出源用ペースト。

[0031] (IV) (A) 電子放出材料、および(D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤、を含む電子放出源用ペースト。

[0032] 一方、前記特許文献5に記載のようにプラスチック粒子で形成する連続孔の孔壁からカーボンナノチューブを突出させる場合には、プラスチック粒子の焼失による収縮応力は弱いため、カーボンナノチューブの突出長さが短くなり、アスペクト比が小さくなる。その結果、カーボンナノチューブの先端に電界集中が起こりにくく、電子放出に必要な電圧が増加してしまう。

[0033] 本発明の電子放出源の亀裂とは、図1に示すように電子放出源にできた裂け目のことで、幅が $0.5\mu\text{m}$ 以上のものをいう。また、亀裂の幅とは、図1の符号3で示すように、電子放出源の表面部分における裂け目の幅を測定したものをいう。亀裂の深さはカソード基板に達してもよいし、達してなくてもよい。

[0034] 一例として、残留性化合物として塩基性炭酸マグネシウム、熱分解型発泡剤としてアゾジカルボンアミドを用いた電子放出源表面の亀裂の電子顕微鏡写真を図2に、亀裂面から突出したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を図3に示す。また、消失性亀裂発生剤として t -ブチルパーオキシラウレ

ートとテトラプロピレングリコールジメタクリレート、熱分解型発泡剤としてアゾジカルボンアミドを用いた電子放出源表面の亀裂の光学顕微鏡写真を図4に、亀裂面から突出したカーボンナノチューブの電子顕微鏡写真を図5に示す。

[0035] 以下に、本発明の電子放出源用ペーストについてさらに詳細に説明する。

[0036] 一般に、電界放出型ディスプレイなどに用いられる（A）電子放出材料には、モリブデンに代表される金属材料や、カーボンナノチューブ、カーボンナノファイバー、カーボンナノホーン、カーボンナノコイル、カーボンナノツイストといった針状炭素、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン、グラファイト、カーボンブラック、フラーレン、グラフェンに代表される炭素系材料がある。本発明では、これらのいずれも使用することができるが、低い仕事関数特性によって低電圧駆動が可能であることから針状炭素を用いることが好ましい。針状炭素の中でもカーボンナノチューブは高アスペクト比であるために良好な電気放出特性を持つことからより好ましい。以下、針状炭素の代表としてカーボンナノチューブを用いた電子放出源用ペーストについて一例として述べる。

[0037] カーボンナノチューブには単層のもの、または2層、3層等の多層のものがああり、いずれも好ましく用いられる。層数の異なるカーボンナノチューブの混合物を用いてもよい。未精製カーボンナノチューブ粉末はアモルファスカーボンや触媒金属等の不純物を含むことがあるため、酸処理などの精製を行うことによって純度を高めて使用することもできる。また、カーボンナノチューブの長さを調整するため、超音波、ボールミルやビーズミル等でカーボンナノチューブ粉末を粉砕してもよい。

[0038] 電子放出源用ペースト全体に対する（A）電子放出材料の含有量は0.1～20重量%が好ましい。また0.1～10重量%であることがより好ましく、0.1～5.0重量%であることがさらに好ましい。電子放出材料の含有量が前記範囲内であると、電子放出源用ペーストの良好な分散性、印刷性およびパターン形成性が得られる。

[0039] (B) 熱分解型発泡剤は、50～300℃の範囲で分解して気体を放出するものが好ましく、100～250℃で分解して気体を放出するものがより好ましく、150～250℃で分解して気体を放出するものがさらに好ましい。前記温度範囲で気体を発生するものを用いることで、電子放出源用ペースト塗膜の作製時の乾燥工程では気泡が発生することなく、亀裂形成時の熱処理工程において十分に亀裂を生じさせることができる。なお、本明細書において、例えば50～300℃の範囲で分解するとは、前記のTGA測定により得られる熱分解温度が50～300℃の範囲にあることをいう。

[0040] (B) 熱分解型発泡剤の具体例は、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、N, N'-ジニトロソーN, N'-ジメチルテレフタルアミド等のニトロソ化合物、p-トルエンスルホニルヒドラジド、p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)、ヒドラゾジカルボンアミド等のヒドラジド化合物、p-トルエンスルホニルアジド等のアジド化合物、アセトン-p-スルホニルヒドラゾン等のヒドラゾン化合物、メラミン、尿素、ジシアンアミド等などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの中でもアゾ化合物、ニトロソ化合物、ヒドラジド化合物を用いた場合は、電子放出源用ペースト塗膜の作製時の乾燥工程では気泡が発生することなく、熱分解時の気体放出量も多いことから、亀裂形成時の熱処理工程において十分に亀裂を生じさせる効果が大きいと特に好ましい。

[0041] (B) 熱分解型発泡剤は、電子放出源用ペースト中において粒子として存在すると、亀裂形成を促進することができるため好ましい。そのような熱分解型発泡剤粒子は、平均粒径が、下限としては1.0μm以上であることが好ましく、3.0μm以上であることがより好ましく、6.0μm以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、25μm以下であることが好ましく、20μm以下であることがより好ましく、15μm以下であることがさらに好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。熱分解型発泡剤粒子の平均粒径が前記の下限値

以上であると、亀裂形成をより促進し、電子放出に必要な電圧を低くすることができる。また、前記の上限値以下であると、電子放出源の表面凹凸を少なくして均一に亀裂を形成できるように良好な発光均一性を得ることができる。

[0042] ここで平均粒径とは、累積50%粒径 (D_{50}) のことをさす。これは一つの粉体の集団の全体積を100%として体積累積カーブを求めたとき、その体積累積カーブが50%となる点の粒径を表したものであり、累積平均径として一般的に粒度分布を評価するパラメータの1つとして利用されているものである。なお、熱分解型発泡剤粒子の粒度分布の測定はマイクロトラック法（日機装（株）製マイクロトラックレーザー回折式粒度分布測定装置による方法）で測定することができる。

[0043] 電子放出源用ペースト全体に対する（B）熱分解型発泡剤の含有量は、下限としては1.0重量%以上であることが好ましく、2.0重量%以上であることがより好ましく、3.0重量%以上であることがより好ましく、5.0重量%以上であることがより好ましく、10重量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、30重量%以下であることが好ましく、25重量%以下であることがより好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。また、電子放出源用ペーストから溶剤を除いた固形分全体に対する熱分解型発泡剤の含有量は、下限としては1.0重量%以上であることが好ましく、3.0重量%であることがより好ましく、5.0重量%以上であることがより好ましく、10重量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、50重量%以下であることが好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、35重量%以下であることがさらに好ましい。熱分解型発泡剤の含有量が前記範囲内であると、電子放出源塗膜内に均一な気泡を形成することができる。

[0044] （C）熱分解時に収縮応力を発生する成分の一例である、残留性化合物の具体例について説明する。なお、残留性化合物は種類によって熱分解温度が異なるため、使用する温度に合った化合物を適宜選択することが好ましい。

[0045] 金属塩とは、炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、水酸化物塩、炭酸水素塩、酢酸塩、ハロゲン化物塩等を指す。金属炭酸塩としては、例えば炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸リチウム、炭酸銅(II)、炭酸鉄(II)、炭酸銀(I)、炭酸ニッケル、ハイドロタルサイト等を用いることができる。金属硫酸塩としては、例えば硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸カリウム、硫酸カルシウム、硫酸銀、硫酸水素カリウム、硫酸タリウム、硫酸鉄(II)、硫酸鉄(III)、硫酸銅(I)、硫酸銅(II)、硫酸ナトリウム、硫酸ニッケル、硫酸バリウム、硫酸マグネシウム、カリミョウバン、鉄ミョウバンなどのミョウバン類等を挙げることができる。金属硝酸塩としては、硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硝酸ウラニル、硝酸塩素、硝酸カリウム、硝酸カルシウム、硝酸銀、硝酸グアニジン、硝酸コバルト、硝酸コバルト(II)、硝酸コバルト(III)、硝酸セシウム、硝酸セリウムアンモニウム、硝酸鉄、硝酸鉄(II)、硝酸鉄(III)、硝酸銅(II)、硝酸ナトリウム、硝酸鉛(II)、硝酸バリウム、硝酸ルビジウム等を挙げることができる。金属水酸化物塩としては、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化マンガン、水酸化鉄(II)、水酸化亜鉛、水酸化銅(II)、水酸化ランタン、水酸化アルミニウム、水酸化鉄(III)等を挙げることができる。金属炭酸水素塩としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素カルシウム等を挙げることができる。金属ハロゲン化物塩はアルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属と、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン間で形成される塩を示し、例えば、フッ化ナトリウム、フッ化カリウム、フッ化カルシウム、フッ化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化ナトリウム等を挙げることができる。金属酢酸塩としては、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、酢酸カルシウム、酢酸マグネシウム等が挙げられる。これら金属塩は無水物または水和物のいずれも用いることができる。

[0046] 有機金属化合物としては、金属－炭素結合を有する化合物が挙げられる。

有機金属化合物を構成する金属元素としては錫（S n）、インジウム（I n）、アンチモン（S b）、亜鉛（Z n）、金（A u）、銀（A g）、銅（C u）、パラジウム（P d）、アルミニウム（A l）、チタン（T i）、ニッケル（N i）、白金（P t）、マンガン（M n）、鉄（F e）、コバルト（C o）、クロム（C r）、ジルコニウム（Z n）などが挙げられる。また、金属元素と結合して有機金属化合物を形成する有機鎖に含まれる基としてはアセチル基、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、アミド基、エステル基、エーテル基、エポキシ基、フェニル基、ハロゲン基などがある。前記有機金属化合物の具体例としては、トリメチルインジウム、トリエチルインジウム、トリブトキシインジウム、トリメトキシインジウム、トリエトキシインジウム、テトラメチル錫、テトラエチル錫、テトラブチル錫、テトラメトキシ錫、テトラエトキシ錫、テトラブトキシ錫、テトラフェニル錫、トリフェニルアンチモン、トリフェニルアンチモンジアセテート、トリフェニルアンチモンオキサイド、トリフェニルアンチモンハロゲン化物などが挙げられる。

- [0047] 金属錯体としては、有機金属化合物で挙げた金属元素を中心として周囲に配位子が配位した構造を有するものが挙げられる。金属錯体を形成する配位子としては、アミノ基、ホスフィノ基、カルボキシル基、カルボニル基、チオール基、ヒドロキシル基、エーテル基、エステル基、アミド基、シアノ基、ハロゲン基、チオシアノ基、ピリジル基、フェナントリル基などの孤立電子対を有するものが挙げられる。前記配位子の具体例としては、トリフェニルホスフィン、硝酸イオン、ハロゲン化物イオン、水酸化物イオン、シアニ化物イオン、チオシアニイオン、アンモニア、一酸化炭素、アセチルアセトネート、ピリジン、エチレンジアミン、ビピリジン、フェナントロリン、B I N A P、カテコラート、ターピリジン、エチレンジアミン四酢酸、ポルフィリン、サイクラム、クラウンエーテル類などが挙げられる。金属錯体の具体例としては、インジウムアセチルアセトネート錯体、インジウムエチレンジアミン錯体、インジウムエチレンジアミン四酢酸錯体、錫アセチルアセト

ネート錯体、錫エチレンジアミン錯体、錫エチレンジアミン四酢酸などが挙げられる。

[0048] シランカップリング剤としては、アルコキシ基、ハロゲン、アセトキシ基などの加水分解性のシリル基を持つものが挙げられる。通常アルコキシ基、特にメトキシ基やエトキシ基が好ましく用いられる。また、シランカップリング剤が有する有機官能基としては、アミノ基、メタクリル基、アクリル基、ビニル基、エポキシ基、メルカプト基、アルキル基、アリル基などを挙げることができる。具体的にはN- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、N- β （アミノエチル） γ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-フェニル γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ジブチルアミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -ウレイドプロピルトリエトキシシラン、N- β -（N-ビニルベンジルアミノメチル）- γ -アミノプロピルトリメトキシシラン・塩酸塩、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 β -（3，4-エポキシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 γ -クロロプロピルトリメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-デシルトリメトキシシラン、n-ヘキサデシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシランなどを挙げることができる。本発明ではこれらのカップリング剤から選んだ1種類を単独で使用しても良いし、2種類以上を組み合わせ使用しても良い。また、上記カップリング剤1種

を用いた自己縮合物や、2種以上を組み合わせた異種縮合物を使用してもよい。

[0049] チタンカップリング剤としては、シランカップリング剤のシラン部分をチタンに置き換えたものを挙げることができる。

[0050] これらの中でも金属塩が好ましく用いられる。金属塩を含む電子放出源用ペーストを用いて得られた電子放出源は、電子放出源内に生じる亀裂サイズが大きく、カーボンナノチューブの突出長さも長い。そして、低電圧駆動が可能であり、かつ発光均一性が良好である。これは無機成分である金属塩の熱分解時に生じる収縮応力が、有機成分の熱分解時に生じる収縮応力よりも大きいためであると推定される。中でも、100～500℃の低温領域で熱分解する点で金属炭酸塩、金属硝酸塩または金属硫酸塩が好ましい。この中で、金属炭酸塩は最も亀裂が発生しやすいことからより好ましい。さらに、マグネシウムを含有する金属炭酸塩を用いると、熱分解により生成したMgOが二次電子放出材料として働き、電子放出源の低電圧駆動が可能となるから、特に好ましい。

[0051] 残留性化合物の平均粒径は0.5～10μmであることが好ましい。残留性化合物の平均粒径が0.5μm以上であると、熱分解時に生じる収縮応力によって亀裂を生じさせることができ、10μm以下であることでエミッタ表面凹凸を少なくして良好な発光均一性を得ることができる。ここで平均粒径とは、累積50%粒径(D₅₀)のことをさし、熱分解型発泡剤粒子の場合と同様の方法で測定することができる。

[0052] 電子放出源用ペースト全体に対する残留性化合物の含有量は、下限としては1.0重量%以上であることが好ましく、5.0重量%以上であることがより好ましく、10重量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、30重量%以下であることが好ましく、25重量%以下であることがさらに好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。また、電子放出源用ペーストから溶剤を除いた固形分全体に対する残留性化合物の含有量は、下限としては1.0重量%以上

であることが好ましく、5.0重量%以上であることがより好ましく、10重量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、60重量%以下であることが好ましく、50重量%以下であることがより好ましく、40重量%以下であることがより好ましく、35重量%以下であることがさらに好ましい。残留性化合物の含有量が前記範囲内であると、電子放出源塗膜内に均一な亀裂を形成することができる。

[0053] (C) 熱分解時に収縮応力を発生する成分の一例である、消失性亀裂発生剤の具体例について説明する。

[0054] 熱重合開始剤は、例えば、アゾ系では、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル) アゾ] ホルムアミド(2-(カルバモイラゾ) イソブチロニトリル)、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-[2-(1-ヒドロキシブチル)] プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]、2, 2'-アゾビス(N-ブチル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド)、2, 2'-アゾビス(2, 4, 4-トリメチルペンタン)(アゾジ-t-オクタン)等があげられる。また、過酸化物系では、t-ブチルパーオキシピバレート、t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-2-メチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ヘキシルパーオキシ)シクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2, 2-ビス(4, 4-ジブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ)シクロドデカン、t-ヘキシルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、t-ブチル

パーオキシマレイン酸、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、ジベンゾイルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(m-トルオイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシイソプロピルモノカーボネート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキシルモノカーボネート、*t*-ヘキシルパーオキシベンゾエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルパーオキシアセテート、2, 2-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ブタン、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルパーオキシ)バレレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、 α , α' -ビス(*t*-ブチルパーオキシ)ジイソプロピルベンゼン、ジクミルパーオキサイド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルクミルパーオキサイド等があげられる。

[0055] エチレン性不飽和基を含有する成分としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。特に、アクリロイル基やメタクリロイル基を有することが好ましい。

[0056] アクリロイル基やメタクリロイル基を有する化合物の具体例として、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、テトラプロピレングリコールジメタクリレートなどが挙げられる。

[0057] また、エチレン性不飽和基を有する成分としては、1分子内にエチレン性不飽和基を1つ有する単官能性モノマー、2つ以上有する多官能性モノマーとしては、2官能性モノマー、3官能性モノマー、4官能性モノマー、5官能性モノマー、6官能性モノマーなどが挙げられるが、熱分解性が良好な点

から1官能性または2官能性モノマーを好ましく用いることができる。

[0058] 単官能性モノマーの具体例としては、(メタ)アクリル酸又は(メタ)アクリル酸エステルが用いられる。具体的にはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、酢酸ビニルまたはこれらの酸無水物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*sec*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、2-*n*-ブトキシエチルアクリレート、ブトキシエチレングリコールアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、グリセロールアクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、イソデキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、メトキシエチレングリコールアクリレート、メトキシジエチレングリコールアクリレート、オクタフロロエチルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラアクリレート、グリセロールアクリレート、ネオペンチルグリコールアクリレート、プロピレングリコールアクリレート、アクリルアミド、アミノエチルアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、アリルアクリレート、ベンジルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ジシクロペンタニルアクリレート、ジシクロペンテニルアクリレートまた前記化合物の分子内のアクリレートの一部もしくは全てをメタクリレートに変えた化合物などが挙げられる。

[0059] 2官能性モノマーの具体例としては、ジビニルベンゼンなどの芳香族ジビニルモノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキ

レングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラプロピレングリコールジ（メタ）アクリレートなどのポリアルキレングリコールジ（メタ）アクリレート、ウレタンジ（メタ）アクリレート、又はポリエステルジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0060] 本発明でエチレン性不飽和基を含有する成分は、これらに限定されるものではない。また、これらを1種または2種類以上用いることができる。

[0061] エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を含有する熱重合開始剤などがあげられる。具体的には、例えば、ジアリルパーオキシジカーボネート、ビス（2-メチルー2-プロペニル）パーオキシジカーボネート、ビス（2-エチルー2-プロペニル）パーオキシジカーボネート、ビス（1-メチルー2-プロペニル）パーオキシジカーボネート、ビス（2-メチルー2-ブテニル）パーオキシジカーボネート、ビス（2-メチルー2-プロペニロキシエチルパーオキシ）ジカーボネートなどが挙げられる。

[0062] 熱分解型発泡剤と熱重合開始剤の性質を兼ねる物質は、熱分解型発泡剤が熱によって架橋を促進させる役割を兼ねるものである。そのような成分としては、アゾ系の熱重合開始剤が挙げられる。具体的には、例えば2, 2'-アゾビス（2-メチルプロピオニトリル）、2, 2'-アゾビス（2-メチルブチロニトリル）、1, 1'-アゾビス（シクロヘキサン-1-カルボニトリル）、1-〔（1-シアノー1-メチルエチル）アゾ〕ホルムアミド（2-（カルバモイラゾ）イソブチロニトリル）、2, 2'-アゾビス〔2-メチルーN-〔2-（1-ヒドロキシブチル）〕-プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔2-メチルーN-（2-ヒドロキシエチル）-プロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス〔N-（2-プロペニル）-2-メチルプロピオンアミド〕、2, 2'-アゾビス（N-ブチルー2-メチルプロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス（N-シクロヘキシル-2-メチルプロピオンアミド）、2, 2'-アゾビス（2, 4, 4-トリメチルペンタン）（

アゾジ-*t*-オクタン)等があげられる。

[0063] エチレン性不飽和基を含有する熱分解型発泡剤としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基を含有するアゾ化合物や、ニトロソ化合物、ヒドラジド化合物などが挙げられる。具体的には、例えばフェニルアゾアクリルアニリド、*N*-メチル-*N*-ニトロソアリルアミン、ホモアリルヒドラジドなどがあげられる。

[0064] (D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤は、50~300℃の範囲で分解して気体を放出するものが好ましく、100~250℃で分解して気体を放出するものがより好ましく、150~250℃で分解して気体を放出するものがさらに好ましい。そのような化合物としては、アゾ化合物、ニトロソ化合物、ヒドラジド化合物、アジド化合物、ヒドラゾン化合物であって、エチレン性不飽和基含有する熱重合開始剤が好ましい。具体的には、例えば、アゾ系の熱重合開始剤で、エチレン性不飽和基を含有する2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]などが挙げられる。

[0065] (D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤は、平均粒径が、下限としては1.0 μm以上であることが好ましく、3.0 μm以上であることがより好ましく、6.0 μm以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、25 μm以下であることが好ましく、20 μm以下であることがより好ましく、15 μm以下であることがさらに好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。前記(D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤の平均粒径が、前記の下限値以上であると、亀裂形成をより促進し、電子放出に必要な電圧を低くすることができる。また、前記の上限値以下であると、電子放出源の表面凹凸を少なくして均一に亀裂を形成できるように良好な発光均一性を得ることができる。

[0066] (C) 成分として消失性亀裂発生剤と残留性化合物を併用してもよい。特

に、金属塩、有機金属化合物、金属錯体、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群より選ばれる１種もしくは何種類かを組み合わせたものを併用するとより好ましい。これらの成分をさらに含有することによって、電子放出源用ペーストを熱処理したときに生じる亀裂が増大し、突出長さの長いカーボンナノチューブが増える。そのため、電子放出特性がさらに良好な電子放出源を得られる。

[0067] 電子放出源用ペースト全体に対する消失性亀裂発生剤の含有量は、下限としては１．０重量%以上であることが好ましく、３．０重量%以上であることがより好ましく、５．０重量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、５０重量%以下であることが好ましく、４０重量%以下であることがより好ましく、３０重量%以下であることがさらに好ましい。いずれの好ましい下限値もいずれの好ましい上限値と組み合わせることができる。また、電子放出源用ペーストから溶剤を除いた固形分全体に対する消失性亀裂発生剤の含有量は、下限としては１．０重量%以上であることが好ましく、５．０重量%以上であることがより好ましく、１０重量%以上であることがさらに好ましい。また、上限としては、６０重量%以下であることが好ましく、５０重量%以下であることがより好ましく、４０重量%以下であることがより好ましく、３０重量%以下であることがさらに好ましい。消失性亀裂発生剤の含有量が前記範囲内であると、電子放出源塗膜内に均一な亀裂を形成することができる。

[0068] 本発明の電子放出源用ペーストは無機粉末を含むことができる。無機粉末は接着剤としての役割を果たすものであればいずれも用いることができる。カーボンナノチューブの耐熱性が５００～６００℃であること、基板ガラスとしてソーダライムガラス（軟化点５００℃程度）を用いることなどを考慮すると、無機粉末の焼結温度は５００℃以下が好ましく、４５０℃以下がさらに好ましい。前記焼結温度を有する無機粉末を用いることで、カーボンナノチューブの焼失を抑制し、かつソーダライムガラスなどの安価な基板ガラスを使用することができる。このような無機粉末の具体例としては銀、銅、

ニッケル、合金、はんだなどの金属粉末、ガラス粉末、もしくはそれらを混ぜたものなどが挙げられる。金属粉末は触媒作用によってカーボンナノチューブの焼失を促進する場合があることから、本発明の電子放出源用ペーストにおいてはガラス粉末が好ましく用いられる。

[0069] ガラス粉末の焼結温度を表すガラス軟化点はガラス組成によって異なるため、ガラス組成の選択によって制御することができる。本発明の電子放出源用ペーストに含まれるガラス粉末としては Bi_2O_3 系ガラス、アルカリ系ガラス、 $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス、 $\text{SnO}-\text{B}_2\text{O}_3$ 系ガラスなどが好ましく用いられる。前記ガラス粉末を用いると、ガラス軟化点を $300^\circ\text{C}\sim 450^\circ\text{C}$ の範囲に制御することができるため好ましい。

[0070] 電子放出源用ペーストに含まれる(A)電子放出材料と無機粉末の比は、電子放出材料100重量部に対し、無機粉末が200～8000重量部であることが好ましい。200重量部以上であれば十分な接着性が得られ、8000重量部以下であると電子放出源用ペーストが適度な粘度となる。

[0071] 無機粉末の平均粒径は $2.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以下がさらに好ましい。無機粉末の平均粒径が $2.0\mu\text{m}$ 以下であると、微細な電子放出源パターンの形成性と電子放出源とカソード電極の接着性を得ることができる。ここで平均粒径とは、累積50%粒径(D_{50})のことをさし、熱分解型発泡剤粒子の場合と同様の方法で測定することができる。

[0072] 本発明の電子放出源用ペーストは導電性粒子を含むことが好ましい。電子放出源用ペーストが導電性粒子を含むことで、電子放出源内部の抵抗値が下がり、電子放出源からより低電圧での電子放出が可能となる。前記導電性粒子は、導電性のあるものであれば特に限定されないが、導電性酸化物を含む粒子、あるいは酸化物表面の一部または全部に導電性材料がコーティングされた粒子であることが好ましい。金属は触媒活性が高く、焼成や電子放出により高温になったときに電子放出材料を劣化させることがあるためである。導電性酸化物としては、酸化インジウム・スズ(ITO)、酸化スズ、酸化亜鉛などが好ましい。また、酸化チタン、酸化ケイ素などの酸化物表面の一

部または全部にITO、酸化スズ、酸化亜鉛、金、白金、銀、銅、パラジウム、ニッケル、鉄、コバルトなどがコーティングされたものも好ましい。この場合も、導電性材料のコーティング材料としては、ITO、酸化スズ、酸化亜鉛などの導電性酸化物が好ましい。

[0073] 電子放出源用ペースト中に導電性粒子が含まれる場合、その含有量は、電子放出材料1.0重量部に対して導電性粒子0.1~100重量部であることが好ましく、0.5~50重量部であることがさらに好ましい。導電性粒子の含有量が前記範囲内であると、電子放出材料とカソード電極の電氣的接触がより良好となることから特に好ましい。

[0074] 導電性粒子の平均粒径は0.1~1.0 μm が好ましく、0.1~0.6 μm がさらに好ましい。導電性粒子の平均粒径が前記範囲内であると、電子放出源内部の抵抗値均一性が良好であり、さらには表面平坦性が得られることから、低電圧で表面から均一な電子放出を得ることができる。ここで平均粒径とは、累積50%粒径(D_{50})のことをさし、熱分解型発泡剤粒子の場合と同様の方法で測定することができる。

[0075] 本発明の電子放出源用ペーストは、スクリーン印刷やインクジェット塗布などの一般的な印刷法でのパターン形成性能を付与するために、有機バインダー、溶媒、分散剤を含むことができる。さらにペースト特性を向上させるために、可塑剤、増粘剤、酸化防止剤、有機あるいは無機の沈殿防止剤やレベリング剤等の添加剤を含んでもよい。また、フォトリソグラフィによってパターン形成する場合は、エチレン性不飽和基を有する樹脂、光硬化性モノマー、光重合開始剤、紫外線吸収剤、重合禁止剤、増感剤等を含むことで感光性を付与することができる。

[0076] 有機バインダーとしては、セルロース系樹脂（エチルセルロース、メチルセルロース、ニトロセルロース、アセチルセルロース、セルロースプロピオネート、ヒドロキシプロピルセルロース、ブチルセルロース、ベンジルセルロース、変性セルロースなど）、アクリル系樹脂（アクリル酸、メタクリル酸、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エ

チルメタクリレート、プロピルアクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルアクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、アクリルアミド、メタアクリルアミド、アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなど単量体のうち少なくとも1種からなる重合体)、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコール、プロピレングリコール、ウレタン系樹脂、メラミン系樹脂、フェノール樹脂、アルキド樹脂などが挙げられる。

[0077] 溶媒としては、バインダー樹脂等有機成分を溶解するものが好ましい。例えば、エチレングリコールやグリセリンに代表されるジオールやトリオールなどの多価アルコール、アルコールをエーテル化および/またはエステル化した化合物（エチレングリコールモノアルキルエーテル、エチレングリコールジアルキルエーテル、エチレングリコールアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテルアセテート）などが挙げられる。より具体的には、テルピネオール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジプロピルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチル

セロソルブアセテート、プロピルセロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオールモノイソブチレート、ブチルカルビトールアセテートなどやこれらのうちの1種以上を含有する有機溶媒混合物が用いられる。

[0078] 本発明の電子放出源用ペーストの作製方法としては、電子放出材料、熱分解型発泡剤および熱分解時に収縮応力を発生する成分、さらに必要に応じて無機粉末、有機バインダー、分散剤、溶媒等の各種成分を所定の組成になるよう添加した後、ボールミル、遊星式ボールミル、ビーズミル、ウルトラアペックスミル、ミキサー、三本ローラー、ホモジナイザー等の混練機や超音波を用いて均質に分散する方法が挙げられる。ペースト粘度は、ガラス粉末、増粘剤、溶媒、可塑剤および沈殿防止剤等の添加割合によって調整されるが、印刷手法によってペーストに必要な粘度範囲が異なるため、ペースト粘度は適宜調整される。例えばスリットダイコーターやスクリーン印刷法によってパターン形成する場合、粘度は $2 \sim 200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。また、スピンコート法、スプレー法やインクジェット法でパターン形成する場合、粘度は $0.001 \sim 5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ が好ましい。

[0079] 以下に、本発明の電子放出源用ペーストを用いた電子放出源および電子放出素子の作製方法について説明する。なお、電子放出源および電子放出素子の作製は、その他の公知の方法を用いてもよく、後述する作製方法に限定されない。

[0080] はじめに電子放出源の作製方法について説明する。電子放出源は、以下に説明するように、本発明の電子放出源用ペーストを用いたパターンを基板上に形成後、焼成することにより得られる。まず、本発明の電子放出源用ペーストを用いて基板上に電子放出源のパターンを形成する。基板としては電子放出源を固定するものであればいかなるものでも良く、ガラス基板、セラミック基板、金属基板、フィルム基板などが挙げられる。基板上には導電性を

有する膜が形成されていることが好ましい。基板上に電子放出源のパターンを形成する方法としては、一般的なスクリーン印刷法、インクジェット法などの印刷法が好ましく用いられる。また、感光性を付与した電子放出源用ペーストを用いると、フォトリソグラフィーによって微細な電子放出源のパターンを一括で形成することができるため好ましい。具体的には、スクリーン印刷法またはスリットダイコーター等で基板上に本発明の感光性を付与した電子放出源用ペーストを印刷した後、熱風乾燥機で乾燥して電子放出源用ペーストの塗膜を得る。前記塗膜に対して、上面（電子放出源用ペースト側）からフォトマスクを通じて紫外線を照射した後、アルカリ現像液や有機現像液などで現像して電子放出源パターンを形成することができる。次に電子放出源のパターンを焼成する。焼成雰囲気は大気中または窒素などの不活性ガス雰囲気中にて、焼成温度は400～500℃の温度で焼成する。

[0081] 次に電子放出素子の作製方法について説明する。電子放出素子は、本発明の電子放出源用ペーストからなる電子放出源をカソード電極上に形成して背面板を作製し、アノード電極と蛍光体を有する前面板と対向させることにより得ることができる。以下、ダイオード型電子放出素子の作製方法とトライオード型電子放出素子の作製方法について詳細に説明する。

[0082] ダイオード型電子放出素子の作製方法においては、まず、ガラス基板上にカソード電極を形成する。カソード電極は、ITOやクロム等の導電性膜をスパッタ法などによってガラス基板上に成膜することができる。カソード電極上には、前述の方法によって本発明の電子放出源用ペーストを用いて電子放出源を作製し、ダイオード型電子放出素子用の背面板が得られる。次にガラス基板上にアノード電極を形成する。アノード電極はITO等の透明導電性膜をスパッタ法などによってガラス基板上に成膜することができる。ガラス基板上に形成されたアノード電極上に蛍光体を印刷し、ダイオード型電子放出素子の前面板が得られる。ダイオード型電子放出素子用背面板および前面板は、電子放出源と蛍光体が対向するようにスペーサーを挟んで貼り合わせ、容器に接続した排気管で真空排気して、内部の真空度が $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$

以下の状態で融着することによりダイオード型電子放出素子が得られる。電子放出状態を確認するために、アノード電極に1～5 kVの電圧を供給することで、カーボンナノチューブから電子が放出されて蛍光体にぶつかり、蛍光体の発光を得ることができる。

- [0083] トライオード型電子放出素子の作製方法においては、まず、ガラス基板上にカソード電極を作製する。カソード電極は、ITOやクロム等の導電性膜をスパッタ法などによって成膜することができる。次いで、カソード電極上に絶縁層を作製する。絶縁層は絶縁材料を印刷法または真空蒸着法などにより、膜厚3～20 μm 程度で作製することができる。次いで、絶縁層上にゲート電極層を作製する。ゲート電極層はクロムなどの導電性膜を真空蒸着法などにより形成することで得られる。次いで、絶縁層にエミッタホールを作製する。エミッタホールの作製方法は、まずゲート電極上にレジスト材料をスピンドクター法などで塗布、乾燥し、フォトリソグラフィを通して紫外線を照射してパターンを転写した後、アルカリ現像液などで現像する。現像によって開口した部分からゲート電極および絶縁層をエッチングすることで、絶縁層にエミッタホールを形成することができる。次いで、前述の方法によって本発明の電子放出源用ペーストを用いてエミッタホール内部に電子放出源を作製し、トライオード型電子放出素子用の背面板が得られる。次にガラス基板上にアノード電極を形成する。アノード電極はITO等の透明導電性膜をスパッタ法などによってガラス基板上に成膜することができる。ガラス基板上に形成されたアノード電極上に蛍光体を印刷し、トライオード型電子放出素子の前面板が得られる。トライオード型電子放出素子用背面板および前面板は、電子放出源と蛍光体に対向するようにスペーサーを挟んで貼り合わせ、容器に接続した排気管で真空排気して、内部の真空度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下の状態で融着することによりダイオード型電子放出素子が得られる。電子放出状態を確認するために、アノード電極に1～5 kV、ゲート電極に20～150 Vの電圧を供給することで、カーボンナノチューブから電子が放出されて蛍光体にぶつかり、蛍光体の発光を得ることができる。

- [0084] 本発明の電子放出源用ペーストを用いて作製された電子放出源は、例えば走査型電子顕微鏡（S-4800）に組み合わされたエネルギー分散型X線分析装置（EMAX ENERGY EX-250）等によって、その組成を分析することができる。前記方法を用いた具体的な分析方法としては、まず走査型電子顕微鏡を用いて電子放出源を観察することで、各成分の形状から例えばファイバー状の構造を持つ電子放出材料、粒子状の導電性酸化物およびマトリックスとしてのガラス成分を概ね特定することができる。さらにエネルギー分散型X線分析装置を用いることで各成分の元素分析を行い、組成を特定することができる。ただし、電子放出源の分析は電子放出源の組成を特定できるものであればいずれの方法を用いても良く、これらの方法に限定されるものではない。
- [0085] さらに、本発明の電子放出源用ペーストを用いると、例えば、以下のような電子放出源を作製することができる。亀裂を有し、亀裂の内部に電子放出材料が突出した電子放出源であって、電子放出源の最短長さが1.0mm以下であり、かつ電子放出源に占める亀裂部の割合が10%以上である電子放出源。
- [0086] このように微小でありながらも高密度に形成された亀裂を有する電子放出源は、デバイスとして使用したときに高解像度かつ良好な電子放出特性を両立できる電子放出源である。
- [0087] 電子放出源の平面形状は特に制限はないが、発光均一性が良好になる点から正方形、長方形、平行四辺形、台形、円形、三角形、四角形、楕円、扇形、正n角形（nは5以上の整数）もしくはそれらに準じた形状が好ましく用いられる。
- [0088] 電子放出源の最短長さは以下の方法で求める。まず、基板と略垂直方向から電子放出源を見たときに、基板と略平行な平面図形と考える。このとき、一般的な平面図形の重心の求め方に順じて、電子放出源の重心を決定する。さらに、この重心を通る直線と電子放出源の平面図形とが交わる2点の距離が、最も短くなるような直線を選ぶ。そのときの、その交点間の長さを電子

放出源の最短長さとする。この方法で求められる電子放出源の最短長さは、平面図形が正方形のときは一辺の長さと等しく、長方形のときは短いほうの辺の長さと等しく、円形であるときは直径の長さと等しい。電子放出源の最短長さは1.0 mm以下であることが好ましく、0.5 mm以下であることがより好ましく、0.3 mm以下であることがさらに好ましい。電子放出源の最短長さが前記範囲であると、より高解像度のデバイスを得ることができる。

[0089] 次に、電子放出源に占める亀裂部の割合は以下の方法で求める。前記方法と同様にして電子放出源を平面図形と考えたとき、平面図形全体の面積に占める、亀裂が発生した面積を「電子放出源に占める亀裂部の割合」としてパーセンテージ(%)で表す。前記面積の計算方法の一例としては、電子放出源の平面図形を走査型電子顕微鏡や光学顕微鏡の画像データとして取り込み、一般的な画像処理ソフト、例えばMATLAB (MathWorks社製)を用いて計算することができる。電子放出源に占める亀裂部の割合は10%以上であることが好ましく、15%以上であることがより好ましく、20%以上であることがさらに好ましい。電子放出源に占める亀裂部の割合が前記範囲であると、電子放出に必要な電圧が低く、発光均一性に優れた電子放出源を得ることができる。

実施例

[0090] 以下に、本発明を実施例に具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されるものではない。各実施例および比較例に用いた電子放出材料、無機粉末および有機成分ならびに各実施例および比較例における評価項目の評価方法は次の通りである。

[0091] (A) 成分

＜電子放出材料＞

カーボンナノチューブ1：2層カーボンナノチューブ（シンセンナノテクノロジー社製）

カーボンナノチューブ2：多層カーボンナノチューブ（東レ（株）製）。

[0092] (B) 成分

<熱分解型発泡剤>

熱分解型発泡剤 1 : アゾジカルボンアミド 分解温度 200°C (三協化成(株) ‘セルマイク C 1 2 1’、平均粒径 12 μ m)

熱分解型発泡剤 2 : ジニトロソペンタメチレンテトラミン 分解温度 205°C (三協化成(株) ‘セルマイク A’ を日清エンジニアリング(株) 製 ‘ターボクラシファイア’ で乾式遠心分級したもの、平均粒径 15 μ m)

熱分解型発泡剤 3 : p, p’-オキシビス (ベンゼンスルホニルヒドラジド) 分解温度 160°C (三協化成(株) ‘セルマイク S’、平均粒径 13 μ m)

熱分解型発泡剤 1 の平均粒径 1.0 μ m 品 (三協化成(株) ‘セルマイク C-2’ を日清エンジニアリング(株) 製 ‘ターボクラシファイア’ で乾式遠心分級したもの)

熱分解型発泡剤 1 の平均粒径 6.0 μ m 品 (三協化成(株) ‘セルマイク CE’)

熱分解型発泡剤 1 の平均粒径 18 μ m 品 (三協化成(株) ‘セルマイク C-191’)

熱分解型発泡剤 1 の平均粒径 25 μ m 品 (永和化成工業(株) ‘ビニホル AC # K 3’)。

[0093] (C) 成分

<残留性化合物>

金属炭酸塩 1 : 塩基性炭酸マグネシウム、重質 (和光純薬工業(株)) (熱分解温度 : 250°C、400°C)

金属炭酸塩 2 : 炭酸ナトリウム十水和物 (和光純薬工業(株)) (熱分解温度 : 200°C)

金属炭酸塩 3 : 炭酸水素ナトリウム (和光純薬工業(株)) (熱分解温度 : 300°C)

金属硝酸塩 : 硝酸マグネシウム六水和物 (和光純薬工業(株)) (熱分解

温度：400℃)

金属硫酸塩：硫酸マグネシウム七水和物（和光純薬工業（株））（熱分解温度：200℃)

金属水酸化物塩：水酸化マグネシウム（和光純薬工業（株））（熱分解温度：350℃)

有機金属化合物：ニッカオクチックス錫（日本化学産業（株））（熱分解温度：350℃)

金属錯体1：ナーセム錫（日本化学産業（株））（熱分解温度：200℃)

金属錯体2：ビス（アセチルアセトナト）亜鉛（II）（日本化学産業（株））（熱分解温度：150℃)

シランカップリング剤：“KBE-04”（信越シリコン（株））（熱分解温度：150℃)

チタンカップリング剤：“オルガチックスTA30”（マツモトファインケミカル（株））（熱分解温度：150℃）。

[0094] <熱重合開始剤>

熱重合開始剤1：t-ブチルパーオキシラウレート 10時間半減期温度 98℃

熱重合開始剤2：t-エチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート 10時間半減期温度 72℃

熱重合開始剤3：ジベンゾイルパーオキシド 10時間半減期温度 74℃。

[0095] <エチレン性不飽和基含有化合物>

エチレン性不飽和基含有化合物1：テトラプロピレングリコールジメタクリレート

エチレン性不飽和基含有化合物2：シクロヘキシルアクリレート

エチレン性不飽和基含有化合物3：n-ブチルアクリレート。

[0096] <エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤>

エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤 1 : ビス (2 - メチルー 2 - プロペニル) パーオキシジカーボネート 10 時間半減期温度 39℃

エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤 2 : ジアリルパーオキシジカーボネート 10 時間半減期温度 39℃

エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤 3 : ビス (2 - メチルー 2 - プロペニロキシエチルパーオキシ) ジカーボネート 10 時間半減期温度 44℃

。

[0097] (D) 成分

＜熱分解型発泡剤兼エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤＞

2, 2' - アゾビス [N - (2 - プロペニル) - 2 - メチルプロピオンアミド] 10 時間半減期温度 96℃。

[0098] その他の成分

＜無機成分＞

ガラス粉末 : $\text{SnO}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系ガラス “KF9079” (旭硝子 (株) 製)、軟化点 340℃、平均粒径 0.2 μm

導電性粒子 : 白色導電性粉末 “ET-500W” (球状の酸化チタンを核として、 SnO_2/Sb 導電層を被覆したもの、石原産業 (株) 製)、比表面積 6.9 m^2/g 、密度 4.6 g/cm^3 、平均粒径 0.2 μm 。

[0099] ＜有機成分＞

バインダー : ポリ (メタクリル酸 *iso*-ブチル) fine powder, $[\eta]=0.60$ (和光純薬工業 (株) 社製)

ポリスチレン粒子 : メガビーズ NIST トレサブル粒子径標準粒子、10.0 μm

溶媒 : テルピネオール (和光純薬工業 (株) 社製)。

[0100] 評価方法

＜電子放出源表面亀裂幅の観察＞

光学顕微鏡を用い、電子放出源表面の亀裂の有無を確認した。さらに走査型電子顕微鏡 (株式会社日立製作所製 S4800) により、倍率 1,000

～20,000倍にて電子放出源の観察を行い、亀裂幅を測定した。亀裂幅は観察された亀裂の最も幅が広い部分とした。

[0101] <電子放出源に生じた亀裂面からのカーボンナノチューブの突出長さの観察>

走査型電子顕微鏡（株式会社日立製作所製S4800）により、倍率1,000～20,000倍にて観察し、亀裂面から突出しているカーボンナノチューブの長さをランダムに20点測長し、その平均突出長さを算出した。

[0102] <電界強度の測定>

真空度を 5.0×10^{-4} Paにした真空チャンバー内に、電子放出源が形成された基板と、ITO薄膜を形成したソーダライムガラス基板上に厚み $5 \mu\text{m}$ の蛍光体層（P22、化成オプトニクス（株）社製）を形成した基板を、 $100 \mu\text{m}$ のスペーサーを挟んで対向させ、電圧印可装置（菊水電子工業（株）製耐電圧／絶縁抵抗試験器TOS9201）によって10V／秒で電圧印加した。得られた電流電圧曲線（最大電流値 $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ）から電流密度が所定の電流値に達する電界強度を求めた。所定の電流値とは各実施例および比較例に記載の値である。

[0103] <発光の均一性観察>

真空度を 5.0×10^{-4} Paにした真空チャンバー内に、ITO基板上に $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 角の電子放出素子が形成された背面基板と、ITO基板上に厚み $5 \mu\text{m}$ の蛍光体層（P22）を形成した前面基板を、 $100 \mu\text{m}$ のスペーサーを挟んで対向させ、電圧印可装置（菊水電子工業（株）製耐電圧／絶縁抵抗試験器TOS9201）によって所定の電流値となる電圧を印加して、前面基板を発光させた。所定の電流値とは各実施例および比較例に記載の値である。発光面積はCCDカメラによって発光像を取り込み、 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 角の電子放出素子内での発光部分割合を測定し、数値化した。このとき、発光面積が80%以上のものを最良（A）、50%以上80%未満のものを良（B）、30%以上50%未満のものを可（C）、30%未満のものを不可（D）とした。

[0104] <残留性化合物の粒径調整>

本発明の電子放出源用ペーストに用いた金属塩は以下の方法により粒径の調整を行った。容積500mlのジルコニア製容器に金属塩20g、溶媒80gを秤量後、0.3mmφのジルコニアビーズ（東レ（株）製トレセラム（商品名））をそこに加え、遊星式ボールミル（フリツチュ・ジャパン（株）製遊星型ボールミルP-5）にて粉碎した。ジルコニアビーズを取り除いた粉碎溶液を乾燥し、平均粒径1～3μmの金属塩を得た。

[0105] 実施例1

2層カーボンナノチューブを直径3mmのジルコニアボールを用いたボールミルにより粉碎し、有機バインダー、溶媒、ガラス粉末、導電性粒子、残留性化合物、熱分解型発泡剤を表1に示す組成比で添加して3本ローラーにて混練し、電子放出源用ペーストを作製した。

[0106] 次に、ガラス基板上にITOをスパッタ法により成膜してカソード電極を形成した。そのカソード電極上に電子放出源用ペーストをSUS200メッシュのスクリーン版を用いたスクリーン印刷法によって1cm×1cm角の塗膜を印刷した後、熱風乾燥機中100℃で5分間乾燥した。得られた電子放出源用ペースト塗膜を大気中450℃で焼成して電子放出源を得た。得られた電子放出源の亀裂幅は10.5μm、カーボンナノチューブの突出長さは2.9μmであった。また、1mA/cm²に達する電界強度は3.5V/μm、そのときの発光面積は82%であった。

[0107] 実施例2～16

実施例1と同様に、表1～2に示す組成比の電子放出源用ペーストおよび電子放出源を作製した。亀裂幅、カーボンナノチューブの突出長さ、1mA/cm²に達する電界強度および発光面積の測定結果を表1～2に示す。実施例2～10は残留性化合物の種類を変えたもの、実施例11と12は熱分解型発泡剤の種類を変えたもの、実施例13と14は残留性化合物の含有量を変えたもの、実施例15と16は複数の残留性化合物を用いたものである。いずれの場合も電子放出源表面に亀裂、および亀裂面から突出長さが0.5

μm 以上のカーボンナノチューブが観察され、活性化工程なしで電子放出を観察することができた。なお、(B)熱分解型発泡剤粒子や(C)成分の種類によらず良好な結果が得られたが、(C)成分である残留性化合物として金属塩を用いたときの結果はより良好であり、金属炭酸塩を用いたときの結果は特に良好であった。

[0108] 比較例 1

2層カーボンナノチューブを直径3mmのジルコニアボールを用いたボールミルにより粉碎し、有機バインダー、溶媒、ガラス粉末、導電性粒子、熱分解型発泡剤を表3に示す組成比で添加して3本ローラーにて混練し、電子放出源用ペーストを作製した。

[0109] 次に、ガラス基板上にITOをスパッタ法により成膜してカソード電極を形成した。そのカソード電極上に電子放出源用ペーストをSUS200メッシュのスクリーン版を用いたスクリーン印刷法によって $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 角の塗膜を印刷した後、熱風乾燥機中 100°C で5分間乾燥した。得られた電子放出源用ペースト塗膜を大気中 450°C で焼成して電子放出源を得た。得られた電子放出源の亀裂およびカーボンナノチューブの突出は観察されなかった。また、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ に達する電界強度は $15\text{V}/\mu\text{m}$ を超えており、そのときの発光面積は3%であった。

[0110] 比較例 2～5

比較例1と同様に、表3に示す組成比の電子放出源用ペーストおよび電子放出源を作製した。亀裂幅、カーボンナノチューブの突出長さ、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ に達する電界強度および発光面積の測定結果を表3に示す。比較例2～4は熱分解型発泡剤を加えずに残留性化合物のみを用いたものであり、亀裂の幅が小さくカーボンナノチューブの突出長さも短かった。そして、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ に達する電界強度が高めであり、発光の均一性もあまり良好ではなかった。また、比較例5はポリスチレン粒子を加えたものであり、電子放出源内に孔が連続的につながった空隙が形成された。従って、比較例5の亀裂幅は空隙の幅を測定したものである。見た目の亀裂の幅は大きいカーボンナノ

チューブの突出長さが短かった。そして、 1 mA/cm^2 に達する電界強度が高く、発光の均一性もあまり良好ではなかった。

[0111] 実施例 17

電子放出源用ペーストは以下の要領で作製した。容積 500 ml のジルコニア製容器に多層カーボンナノチューブ 1 g 、ガラス粉末 8 g 、導電性粒子 6 g 、バインダー 20 g 、溶媒 65 g を秤量後し、 $0.3\text{ mm}\phi$ のジルコニアビーズ（東レ（株）製トレセラム（商品名））をそこに加え、遊星式ボールミル（フリッチュ・ジャパン（株）製遊星型ボールミルP-5）にて 1000 rpm で予備分散した。ジルコニアビーズを取り除いた混合物を3本ローラーにて混練した。次に、表4に示す組成比となるように、熱分解型発泡剤1、熱重合開始剤1およびエチレン性不飽和基含有化合物1を加え、さらに3本ローラーにて混練し、電子放出源用ペーストとした。これらは電子放出源用ペースト中に合わせて $6\text{ wt}\%$ となるようにした。次に作製した電子放出源用ペーストを、ITO薄膜を形成したソーダライムガラス基板上に、SU325メッシュのスクリーン版を用いて、 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}$ の角型パターンになるように印刷した。 100°C で10分乾燥後、大気中にて 450°C で焼成して電子放出源を得た。得られた電子放出源表面に亀裂、および亀裂面から突出長さが $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上のカーボンナノチューブが観察され、活性化工程なしで電子放出を観察することができた。また、 0.1 mA/cm^2 に達する電界強度は $8.6\text{ V}/\mu\text{m}$ 、そのときの発光均一性は最良（A）であった。

[0112] 実施例 18～23

実施例17と同様に、表4に示す組成比の電子放出源用ペーストおよび電子放出源の作製と各評価を行った。実施例18～19では（B）熱分解型発泡剤と、（C）成分である熱重合開始剤およびエチレン性不飽和基含有化合物を用いた。実施例20～22では（B）熱分解型発泡剤と、（C）成分であるエチレン性不飽和基含有熱重合開始剤を用いた。実施例23では（D）成分である熱分解型発泡剤兼エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤を用いた。

。これらは電子放出源用ペースト中の含有量が合わせて6 w t %となるようにした。いずれの場合も電子放出源表面に亀裂、および亀裂面から突出長さが0.5 μ m以上のカーボンナノチューブが観察され、活性化工程なしで電子放出を観察することができた。電界強度と発行の均一性の評価結果は表4の通りであった。

[0113] 実施例24～38

実施例17と同様に、表5～7に示す組成比の電子放出源用ペーストおよび電子放出源の作製と各評価を行った。実施例24～28では(B)熱分解型発泡剤と、(C)成分である熱重合開始剤、エチレン性不飽和基含有化合物および残留性化合物を用いた。実施例29～33では(B)熱分解型発泡剤と、(C)成分であるエチレン性不飽和基含有熱重合開始剤および残留性化合物を用いた。実施例34～38では(C)成分である残留性化合物、および(D)成分である熱分解型発泡剤兼エチレン性不飽和基含有熱重合開始剤を用いた。これらのうち残留性化合物以外の成分は電子放出源用ペースト中の含有量が合わせて6 w t %となるようにした。また、残留性化合物はペースト中の含有量が9 w t %となるように加えた。いずれの場合も電子放出源表面に亀裂、および亀裂面から突出長さが0.5 μ m以上のカーボンナノチューブが観察され、活性化工程なしで電子放出を観察することができた。電界強度と発光均一性の評価結果は表5～7の通りであった。

[0114] 比較例6

電子放出源用ペーストは以下の要領で作製した。容積500 mlのジルコニア製容器に多層カーボンナノチューブ1 g、ガラス粉末8 g、導電性粒子6 g、バインダー20 g、溶媒65 gを秤量後し、0.3 mm ϕ のジルコニアビーズ(東レ(株)製トレセラム(商品名))をそこに加え、遊星式ボールミル(フリッチュ・ジャパン(株)製遊星型ボールミルP-5)にて100 rpmで予備分散した。ジルコニアビーズを取り除いた混合物を3本ローラーにて混練した。次に、熱分解型発泡剤1を電子放出源用ペースト中の含有量が6 w t %となるように加え、さらに3本ローラーにて混練し、電子放

出源用ペーストとした。次に作製した電子放出源用ペーストを、ITO薄膜を形成したソーダライムガラス基板上に、SUS325メッシュのスクリーン版を用いて、5mm×5mmの角型パターンになるように印刷した。100°Cで10分乾燥後、大気中にて450°Cで焼成して電子放出源を得た。得られた電子放出源表面は、空隙の壁面から突出するカーボンナノチューブの突出長さが0.1μm未満のカーボンナノチューブしか観察されなかった。また、0.1mA/cm²に達する電界強度は12.5V/μmであった。

[0115] 比較例7～10

比較例6と同様にして、表8に示す組成比の電子放出源用ペーストおよび電子放出源の作製と各評価を行った。比較例7～10では(B)熱分解型発泡剤および(D)熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤のいずれも用いなかった。

[0116] 比較例9および10では、焼成により形成された空隙の壁面から突出するカーボンナノチューブの突出長さが0.1μm未満のカーボンナノチューブしか観察されず、電子放出は得られたものの0.1mA/cm²に達する電界強度が大きかった。比較例7および8では、16V/μmの電界強度を加えても電子放出が得られなかった。

[0117] 実施例39～49

実施例1と同様に、表9～10に示す組成比の電子放出源用ペーストおよび電子放出源を作製した。亀裂幅、カーボンナノチューブの突出長さ、1mA/cm²に達する電界強度および発光面積の測定結果を表9～10に示す。実施例39～43は(B)熱分解型発泡剤および(C)成分である残留性化合物の含有量を変えたもの、実施例44～45は(C)成分の種類を変えたもの、実施例46～49は(B)熱分解型発泡剤粒子の平均粒径を変えたものである。いずれの場合も電子放出源表面に亀裂、および亀裂面から突出長さが0.5μm以上のカーボンナノチューブが観察され、活性化工程なしで電子放出を観察することができた。なお、(B)熱分解型発泡剤粒子の平均粒径によらず良好な結果が得られたが、6.0μm以上20μm以下である

ときの結果はより良好であった。

[0118] 実施例 50

実施例 42 で用いた電子放出源用ペーストを、ITO 薄膜を形成したソーダライムガラス基板上に、SUS325メッシュのスクリーン版を用いて、 $200\mu\text{m} \times 1000\mu\text{m}$ の微細パターンを印刷した。 100°C で10分乾燥後、大気中にて 450°C で焼成して電子放出源を得た。得られた電子放出源を基板と略垂直方向から500倍の倍率でSEM観察した写真を図6に示す。前記写真からMATLABを用いて、 $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$ に相当する電子放出源内の亀裂部の割合を計算したところ、12.6%であった。また、 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ に達する電界強度は $1.7\text{V}/\mu\text{m}$ であり、微細パターンにおいても良好な電子放出特性を得ることができた。

[0119]

[表1]

【表1】		重量部									
(A) 電子放出材料	2層カーボンナノチューブ	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10
有機成分	有機バインダー	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	溶媒	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
	ガラス粉末	850	850	850	850	850	850	850	850	850	850
無機粉末	導電性粒子	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	金属炭酸塩1	500									
	金属炭酸塩2		500								
(C)における 残留性化合物	金属炭酸塩3			500							
	金属硫酸塩				500						
	金属硝酸塩					500					
	金属水酸化物塩						500				
	有機金属化合物							500			
	金属錯体1								500		
	シランカップリング剤									500	
	チタンカップリング剤										500
	熱分解型発泡剤1	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	熱分解型発泡剤2										
(B) 熱分解型発泡剤	熱分解型発泡剤3										
亀裂(μm)		10.5	9.1	9.0	7.9	8.2	8.1	6.8	6.9	6.3	6.2
カーボンナノチューブ突出長さ(μm)		2.9	2.5	2.6	2.1	2.2	2.0	1.4	1.5	1.2	1.1
1mA/cm ² に達する電界強度(V/μm)		3.5	3.9	4.0	5.2	4.9	5.3	6.3	6.1	6.4	6.5
発光均一性(%)		A(82)	B(75)	B(74)	B(70)	B(71)	B(70)	B(63)	B(62)	B(60)	B(59)

[0120] [表2]

【表2】		実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	重量部 実施例16
(A) 電子放出材料	2層カーボンナノチューブ	100	100	100	100	100	100
有機成分	有機バインダー	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	溶媒	3000	3000	3000	3000	3000	3000
無機粉末	ガラス粉末	850	850	850	850	850	850
	導電性粒子	200	200	200	200	200	200
(C)における 残留性化合物	金属炭酸塩1	500	500	1000	2000	500	500
	金属炭酸塩2						
	金属炭酸塩3						
	金属硫酸塩						
	金属硝酸塩					500	
	金属水酸化物塩						
	有機金属化合物						
(B)熱分解型発泡剤	金属錯体1						500
	シランカップリング剤						
	チタンカップリング剤						
	熱分解型発泡剤1			200	200	200	200
	熱分解型発泡剤2	200					
	熱分解型発泡剤3		200				
	亀裂(μm)	10.7	10.2	15.1	19.2	13.1	12.8
カーボンナノチューブ突出長さ(μm)		3.0	2.8	3.9	4.8	3.2	3.3
	1mA/cm ² に達する電界強度(V/μm)	3.4	3.5	2.8	2.6	3.1	3.2
	発光均一性(%)	A(81)	A(82)	A(85)	A(88)	A(82)	A(83)

[0121]

[表3]

【表3】		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		重量部				
(A) 電子放出材料	2層カーボンナノチューブ	100	100	100	100	100
有機成分	有機バインダー	1000	1000	1000	1000	1000
	溶媒	3000	3000	3000	3000	3000
無機粉末	ガラス粉末	850	850	850	850	850
	導電性粒子	200	200	200	200	200
(C)における 残留性化合物	金属炭酸塩1		500			
	金属炭酸塩2					
	金属炭酸塩3			500		
	金属硫酸塩					
	金属硝酸塩					
	金属水酸化物塩					
	有機金属化合物				500	
	金属錯体1					
	シランカップリング剤					
	チタンカップリング剤					
(B)熱分解型発泡剤	熱分解型発泡剤1	200				
	熱分解型発泡剤2					
	熱分解型発泡剤3					
ポリスチレン粒子						1300
亀裂(μm)		なし	5.1	4.3	3.1	12
カーボンナノチューブ突出長さ(μm)		—	0.8	0.6	0.5	0.2
1mA/cm ² に達する電界強度(V/μm)		>15	7.5	8.4	10.3	15
発光均一性(%)		D(3)	C(45)	C(39)	C(33)	C(30)

[0122]

[表4]

【表4】

実施例	種類	物質名／ペースト中濃度	0.1mA/cm ² に達する 電界強度(V/μm)	発光の 均一性
17	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／2wt%	8.6	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／2wt%		
18	(B)熱分解型発泡剤	ジニトロソペンタメチレンテトラミン／2wt%	8.6	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	シクロヘキシルアクリレート／2wt%		
19	(B)熱分解型発泡剤	p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)／2wt%	8.6	A
	(C)における熱重合開始剤	ジベンゾイルパーオキシド／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	n-ブチルアクリレート／2wt%		
20	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニル)パーオキシジカーボネート／3wt%	6.8	A
	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／3wt%		
21	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ジアリルパーオキシジカーボネート／3wt%	6.8	A
	(B)熱分解型発泡剤	ジニトロソペンタメチレンテトラミン／3wt%		
22	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニロキシエチルパーオキシ)ジカーボネート／3wt%	6.8	A
	(B)熱分解型発泡剤	p, p'-オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジド)／3wt%		
23	(D)熱分解型発泡剤兼 エチレン性不飽和基含有 熱重合開始剤	2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]／6wt%	7.0	A

[0123] [表5]

【表5】			0.1mA/cm ² に達する 電界強度(V/μm)	発光の 均一性
実施例	種類	物質名／ペースト中濃度		
24	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／2wt%	5.9	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／2wt%		
	(C)における残留性化合物	ビス(アセチルアセトナト)亜鉛(II)／9wt%		
25	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／2wt%	4.0	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／2wt%		
	(C)における残留性化合物	塩基性炭酸マグネシウム、重質／9wt%		
26	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／2wt%	4.6	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／2wt%		
	(C)における残留性化合物	硝酸マグネシウム六水和物／9wt%		
27	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／2wt%	4.9	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／2wt%		
	(C)における残留性化合物	硫酸マグネシウム七水和物／9wt%		
28	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／2wt%	4.8	A
	(C)における熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／2wt%		
	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／2wt%		
	(C)における残留性化合物	水酸化マグネシウム／9wt%		

[0124]

[表6]

【表6】

【表0】			0.1mA/cm ² に達する 電界強度(V/μm)	発光の 均一性
実施例	種類	物質名／ペースト中濃度		
29	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニル)パーオキシジカーボネート／3wt%	5.5	A
	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／3wt%		
	(C)における残留性化合物	ビス(アセチルアセトナト)亜鉛(II)／9wt%		
30	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニル)パーオキシジカーボネート／3wt%	3.9	A
	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／3wt%		
	(C)における残留性化合物	塩基性炭酸マグネシウム、重質／9wt%		
31	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニル)パーオキシジカーボネート／3wt%	4.1	A
	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／3wt%		
	(C)における残留性化合物	硝酸マグネシウム六水和物／9wt%		
32	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニル)パーオキシジカーボネート／3wt%	4.0	A
	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／3wt%		
	(C)における残留性化合物	硫酸マグネシウム七水和物／9wt%		
33	(C)におけるエチレン性不飽和基 含有熱重合開始剤	ビス(2-メチル-2-プロペニル)パーオキシジカーボネート／3wt%	4.7	A
	(B)熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／3wt%		
	(C)における残留性化合物	水酸化マグネシウム／9wt%		

[0125]

[表7]

【表7】

実施例	種類	物質名／ペースト中濃度		0.1mA/cm ² に達する 電界強度(V/μm)	発光の 均一性
34	(D)熱分解型発泡剤兼 エチレン性不飽和基含有 熱重合開始剤	2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]／6wt%		5.5	A
	(C)における残留性化合物	ビス(アセチルアセトナト)亜鉛(II)／9wt%			
35	(D)熱分解型発泡剤兼 エチレン性不飽和基含有 熱重合開始剤	2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]／6wt%		3.9	A
	(C)における残留性化合物	塩基性炭酸マグネシウム、重質／9wt%			
36	(D)熱分解型発泡剤兼 エチレン性不飽和基含有 熱重合開始剤	2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]／6wt%		3.8	A
	(C)における残留性化合物	硝酸マグネシウム六水和物／9wt%			
37	(D)熱分解型発泡剤兼 エチレン性不飽和基含有 熱重合開始剤	2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]／6wt%		4.5	A
	(C)における残留性化合物	硫酸マグネシウム七水和物／9wt%			
38	(D)熱分解型発泡剤兼 エチレン性不飽和基含有 熱重合開始剤	2, 2'-アゾビス[N-(2-プロペニル)-2-メチルプロピオンアミド]／6wt%		3.6	A
	(C)における残留性化合物	水酸化マグネシウム／9wt%			

[0126] [表8]

【表8】			0.1mA/cm ² に達する 電界強度(V/μm)	発光の 均一性
比較例	種類	物質名／ペースト中濃度		
6	熱分解型発泡剤	アゾジカルボンアミド／6wt%	12.5	D
7	熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／6wt%	>16	D
8	エチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／6wt%	>16	D
9	プラスチック粒子	メガビーズNISTトレーサブル粒子径標準粒子, 10.0μm／6wt%	15.1	C
10	熱重合開始剤	t-ブチルパーオキシラウレート／3wt%	13.6	C
	エチレン性不飽和基 含有化合物	テトラプロピレングリコールジメタクリレート／3wt%		

[0127] [表9]

		実施例39	実施例40	実施例41	実施例42	実施例43	実施例44	重量部 実施例45
(A) 電子放出材料	2層カーボンナノチューブ	100	100	100	100	100	100	100
	有機バインダー	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
	溶媒	3000	3000	3000	3000	3000	3000	3000
無機粉末	ガラス粉末	850	850	850	850	850	850	850
	導電性粒子	200	200	200	200	200	200	200
(B) 熱分解型発泡剤	熱分解型発泡剤1 12 μ m品	500	1000	1500	2000	2000	1000	1000
(C) における 消失性亀裂発生剤	熱重合開始剤1						100	100
	エチレン性不飽和基含有化合物1						900	900
(C) における残留性化合物	金属炭酸塩1	1000	1000	1500	2000	500		1000
亀裂(μ m)		17.8	19.3	20.1	22.5	17.9	18.6	19.9
カーボンナノチューブ突出長さ(μ m)		4.5	5.1	5.4	5.9	4.3	4.9	5.2
1mA/cm ² に達する電界強度(V/ μ m)		2.3	2.0	1.7	1.4	2.2	1.8	1.6
発光均一性(%)		A(91)	A(93)	A(94)	A(96)	A(90)	A(90)	A(93)

[0128] [表10]

【表10】		重量部			
		実施例46	実施例47	実施例48	実施例49
(A) 電子放出材料	2 層カーボンナノチューブ	100	100	100	100
有機成分	有機バインダー	1000	1000	1000	1000
	溶媒	3000	3000	3000	3000
無機粉末	ガラス粉末	850	850	850	850
	導電性粒子	200	200	200	200
(B) 熱分解型発泡剤	熱分解型発泡剤1 1.0 μ m品	200			
	熱分解型発泡剤1 6.0 μ m品		200		
	熱分解型発泡剤1 18 μ m品			200	
	熱分解型発泡剤1 25 μ m品				200
(C) における残留性化合物	金属炭酸塩1	500	500	500	500
亀裂(μ m)		7.5	9.3	21.4	29.1
カーボンナノチューブ突出長さ(μ m)		1.8	2.5	2.7	2.8
1mA/cm ² に達する電界強度(V/ μ m)		7.4	4.0	3.6	3.5
発光均一性(%)		A(80)	A(81)	B(72)	C(47)

符号の説明

- [0129] 1 電子放出源に生じた亀裂
 2 突出したカーボンナノチューブ
 3 亀裂幅
 4 電子放出源
 5 カソード基板

6 亀裂

7 突出したカーボンナノチューブ

請求の範囲

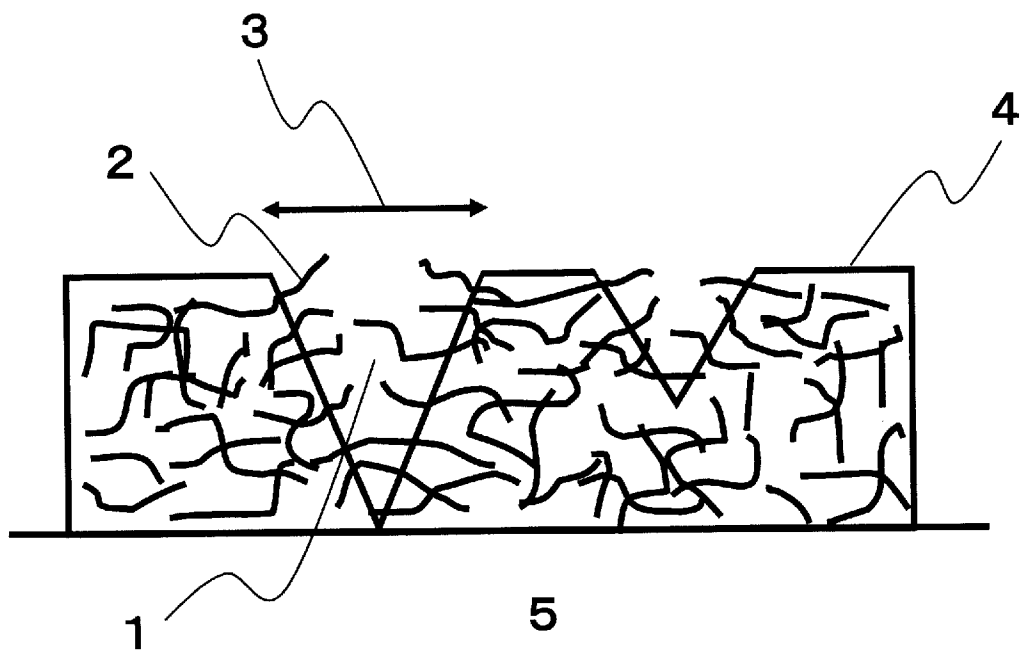
- [請求項1] (A) 電子放出材料、(B) 熱分解型発泡剤、および(C) 熱分解時に収縮応力を発生する成分を含む電子放出源用ペースト。
- [請求項2] 前記(C) 成分が100℃以上500℃以下で熱分解する化合物である請求項1に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項3] 前記(C) 成分が金属塩、有機金属化合物、金属錯体、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも1種以上の物質を含む請求項1または2に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項4] 前記(C) 成分が熱重合開始剤およびエチレン性不飽和基含有化合物を含む請求項1または2に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項5] 前記(C) 成分がエチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤を含む請求項1または2に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項6] (A) 電子放出材料、および(D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤、を含む電子放出源用ペースト。
- [請求項7] 亀裂を有する電子放出源を作製するための請求項1～6のいずれかに記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項8] さらに無機粉末を含む請求項1～7のいずれかに記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項9] 前記(B) 熱分解型発泡剤の熱分解温度が50～300℃である請求項1～5、7または8のいずれかに記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項10] 前記(B) 熱分解型発泡剤の平均粒径が1.0～25 μm である請求項1～5または7～9のいずれかに記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項11] 前記(B) 熱分解型発泡剤がアゾ化合物、ニトロソ化合物、ヒドラジド化合物、アジド化合物、ヒドラゾン化合物、メラミン、尿素およびジシアミンアミドからなる群より選ばれる1または2以上の物質である請求項1～5または7～10のいずれかに記載の電子放出源用ペースト。

スト。

- [請求項12] 前記（D）熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤の熱分解温度が50～300℃である請求項6に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項13] 前記（D）熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤の平均粒径が1.0～25μmである請求項6に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項14] 前記（D）熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤がアゾ化合物、ニトロソ化合物、ヒドラジド化合物、アジド化合物、ヒドラゾン化合物からなる群より選ばれる1または2以上の物質である請求項6に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項15] さらに金属塩、有機金属化合物、金属錯体、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群より選ばれる少なくとも1種以上の物質を含む請求項4～14のいずれかに記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項16] 前記金属塩が金属炭酸塩を含む請求項3または15に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項17] 前記金属塩がマグネシウムを含む請求項3、15または16に記載の電子放出源用ペースト。
- [請求項18] 請求項1～17のいずれかに記載の電子放出源用ペーストを熱処理して製造される電子放出源であって、亀裂を有し、亀裂面から電子放出材料が突出している電子放出源。
- [請求項19] 請求項1～17のいずれかに記載の電子放出源用ペーストを熱処理して製造される電子放出素子であって、亀裂を有し、亀裂面から電子放出材料が突出している電子放出源を含む電子放出素子。
- [請求項20] 請求項1～17のいずれかに記載の電子放出源用ペーストを熱処理して、亀裂を有し、亀裂面から電子放出材料が突出している電子放出源を製造する方法。

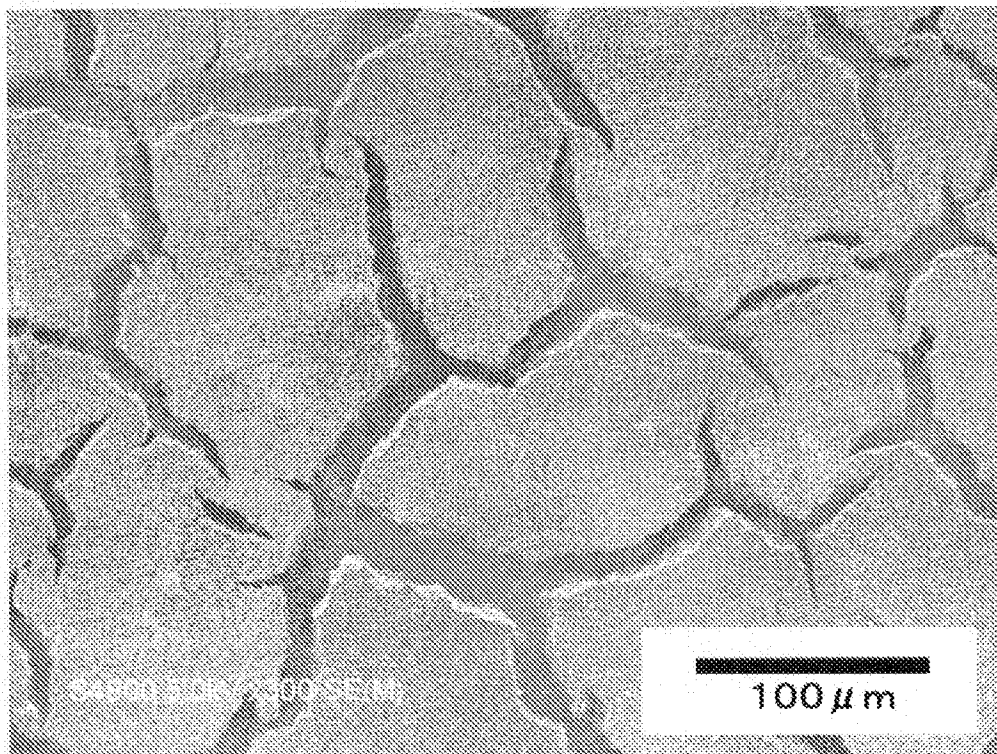
[図1]

【図1】



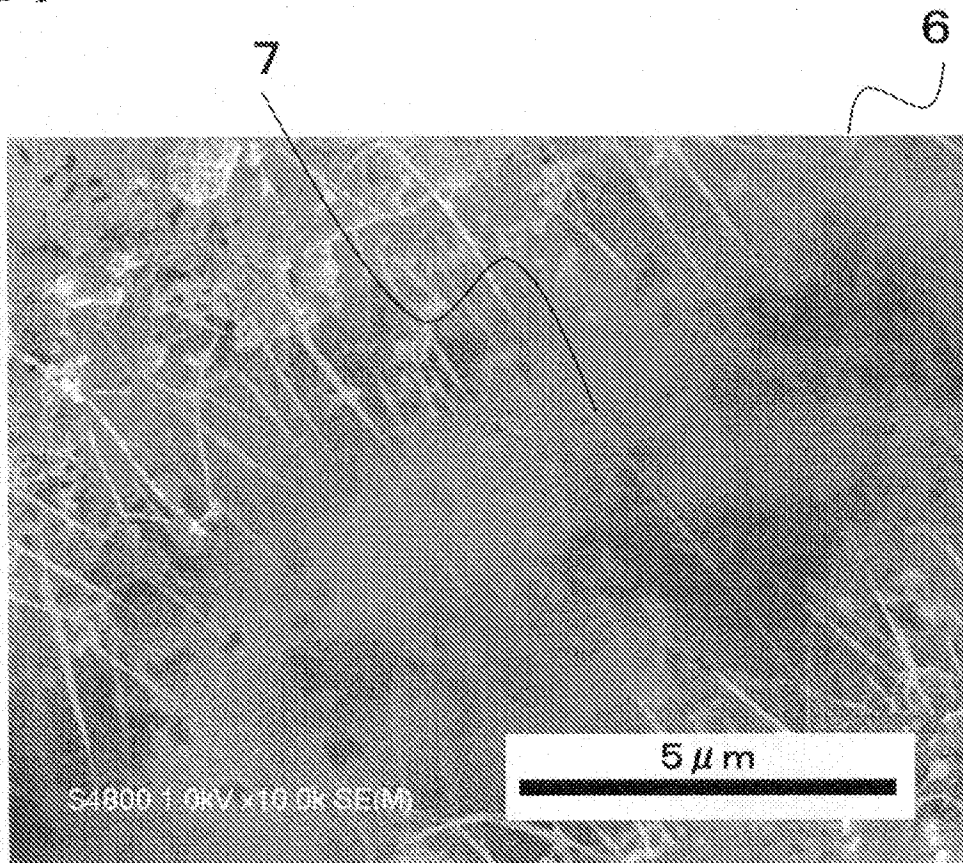
[図2]

【図2】



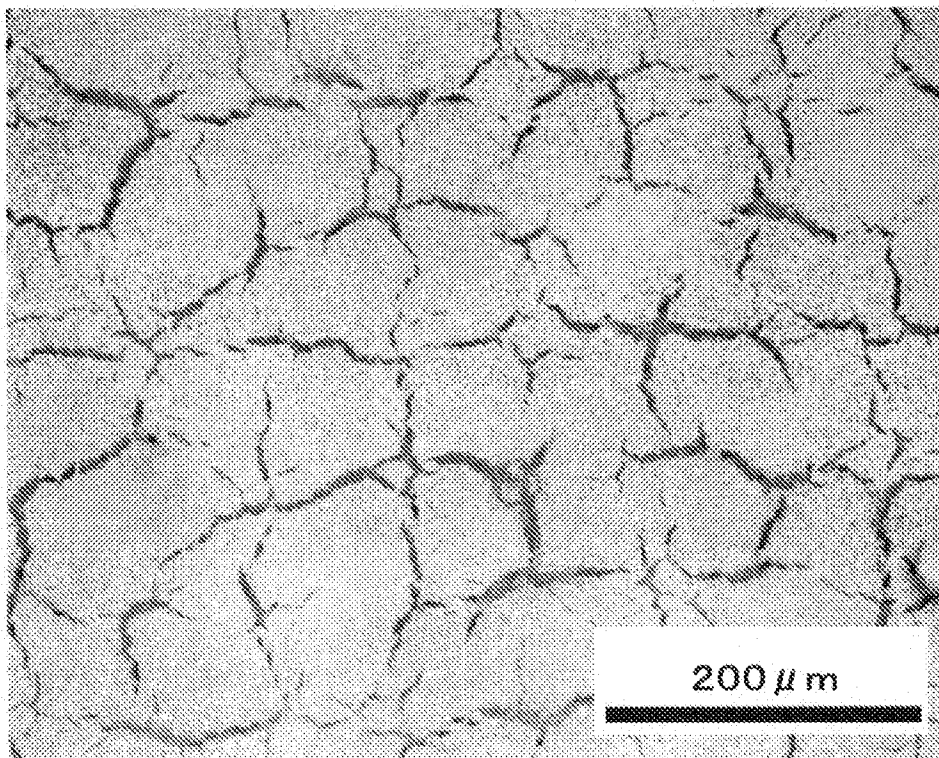
[図3]

【図3】



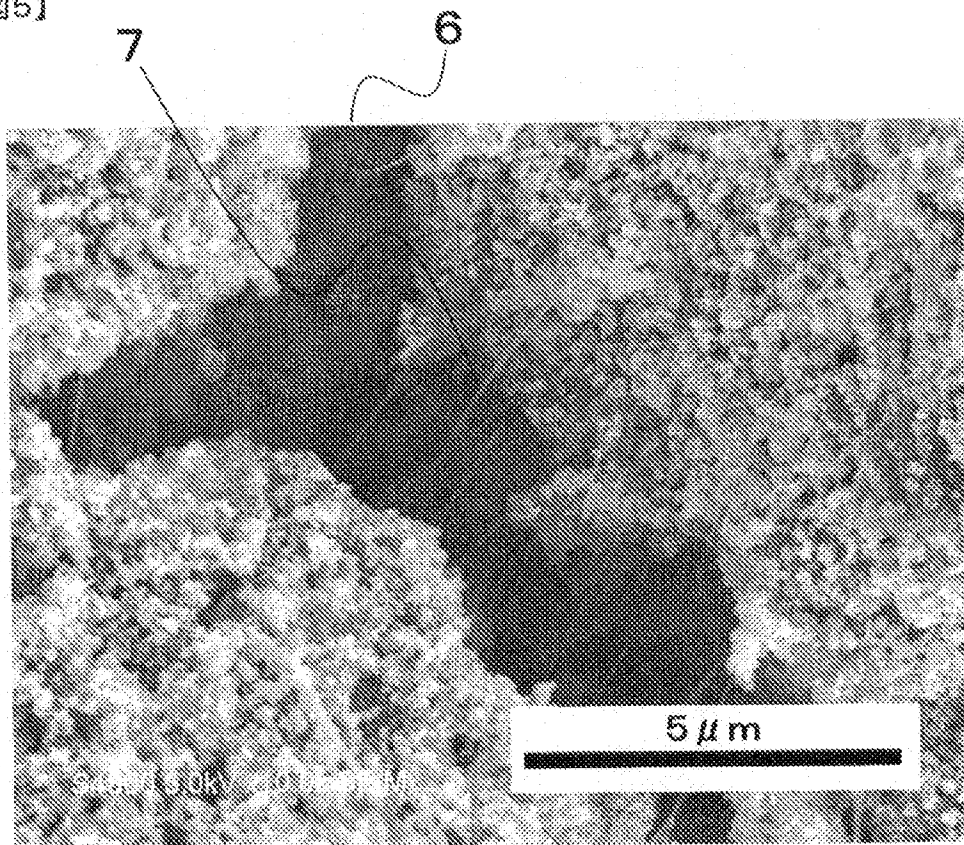
[図4]

【図4】



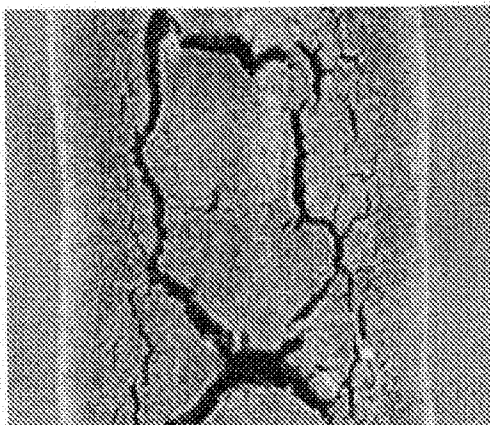
[図5]

【図5】



[図6]

【図6】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052581

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J9/02(2006.01) i, H01J1/304(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)

H01J9/02, H01J1/30-1/316

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

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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

ACS PUBLICATIONS, JSTPlus (JDreamII), JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2000-204304 A (Matsushita Electronics Corp.), 25 July 2000 (25.07.2000), paragraphs [0036] to [0054] & US 2004/0051433 A1 & EP 1020888 A1	1-2 3, 7-11, 15, 18-20
Y	JP 2008-243789 A (Toray Industries, Inc.), 09 October 2008 (09.10.2008), paragraphs [0018], [0030] to [0035] & US 2010/0096972 A & EP 2120250 A1 & WO 2008/105278 A1	3, 7-11, 15, 18-20
Y	JP 2001-43792 A (Futaba Corp.), 16 February 2001 (16.02.2001), paragraphs [0025] to [0027]; fig. 8 (Family: none)	7-11, 15, 18-20

☒ 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

"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
10 March, 2011 (10.03.11)Date of mailing of the international search report
22 March, 2011 (22.03.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052581

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Sung Mi Jung, Joeoong Hahn, Hyun Young Jung, Jung Sang Suh, "Clean Carbon Nanotube Field Emitters Aligned Horizontally", NANO LETTERS, 2006.07.01, Vol.6, No.7, pp.1569-1573	1-20
P,A	JP 2010-86966 A (Samsung Electronics Co., Ltd.), 15 April 2010 (15.04.2010), entire text; all drawings & US 2010/0079051 A1 & KR 10-2010-0036920 A	1-20
E,A	WO 2011/018958 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 February 2011 (17.02.2011), entire text; all drawings (Family: none)	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052581

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/052581

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1: JP 2000-204304 A (Matsushita Electronics Corp.), 25 July 2000 (25.07.2000), (particularly, refer to paragraphs [0036] to [0054]) discloses a thermally decomposing foaming agent with carbon nanotube, azodicarbonamide, dinitrosopentamethylenetetramine, or the like as a main component, and paste for an electron emission source containing a thermally decomposing organic material, such as isobutyl methacrylate, or polymethyl methacrylate; thus the inventions of claims 1, 2 are not considered to be novel in relation to the invention disclosed in document 1, and do not have a special technical feature. Hence, as a result of judging the special technical features of the dependent claims of claim 1 at the point in time of the additional fee payment invitation, four inventions linked in each of the following special technical features are involved.

Note that the inventions of claims 1, 2 having no special technical feature are classified into Invention 1.

(Invention 1) the inventions of claims 1-3, and the inventions of claims 7-11, 15-20 that cite claims 1-3

Claims 1-2 do not have a special technical feature. Paste for an electron emission source "in which (C) a component comprises at least one or more substances selected from a group consisting of metallic salt, an organometallic compound, metal complex, a silane coupling agent, and a titanium coupling agent."

(Invention 2) the invention of claim 4, and the inventions of claims 7-11, 15-20 that cite claim 4

Paste for an electron emission source "in which (C) a component comprises a thermopolymerization initiator and an ethylene unsaturated group-containing compound."

(Invention 3) the invention of claim 5, and the inventions of claims 7-11, 15-20 that cite claim 5

Paste for an electron emission source "in which (C) a component comprises a thermopolymerization initiator containing an ethylene unsaturated group."

(Invention 4) the inventions of claims 6, 12-14, and the inventions of claims 7-11, 15-20 that cite claim 6

Paste for an electron emission source "which comprises (A) an electron emission material, and a thermopolymerization initiator which functions as (D) a thermally decomposing foaming agent and has an ethylene unsaturated group."

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01J9/02(2006.01)i, H01J1/304(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 (I P C))

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

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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)

ACS PUBLICATIONS, JSTPlus(JDreamII), JST7580(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の 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 請求項の番号
X Y	JP 2000-204304 A (松下電子工業株式会社) 2000.07.25 【0036】 - 【0054】 & US 2004/0051433 A1 & EP 1020888 A1	1 - 2 3, 7 - 11, 15, 18 - 20
Y	JP 2008-243789 A (東レ株式会社) 2008.10.09 【0018】、【0030】 - 【0035】 & US 2010/0096972 A & EP 2120250 A1 & WO 2008/105278 A1	3, 7 - 11, 15, 18 - 20

☒ 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

「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

「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)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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

「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

「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

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 0 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

2 2 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

山口 剛

2 G

9 8 0 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の 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 請求項の番号
Y	JP 2001-43792 A (双葉電子工業株式会社) 2001.02.16 【0025】－【0027】、図8 (ファミリーなし)	7-11, 15, 18-20
A	Sung Mi Jung, Joeoong Hahn, Hyun Young Jung, Jung Sang Suh, “Clean Carbon Nanotube Field Emitters Aligned Horizontally”, NANO LETTERS, 2006.07.01, Vol.6, No.7, pp.1569-1573	1-20
P, A	JP 2010-86966 A (三星電子株式会社) 2010.04.15 全文、全図 & US 2010/0079051 A1 & KR 10-2010-0036920 A	1-20
E, A	WO 2011/018958 A1 (東レ株式会社) 2011.02.17 全文、全図 (ファミリーなし)	1-20

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献 1 : JP 2000-204304 A (松下電子工業株式会社) 2000.07.25 (特に【0036】－【0054】を参照) には、カーボンナノチューブ、アゾジカルボンアミドやジニトロソペンタメチレンテトラミン等を主成分にした熱分解型発泡剤、およびイソブチルメタクリレート、ポリメチルメタクリレートなどの熱分解する有機材料を含む電子放出源用ペーストが記載されており、請求項 1, 2 に係る発明は、文献 1 に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。そこで、請求項 1 の従属請求項について手数料の追加納付命令時点での特別な技術的特徴を判断すると、以下に示す各特別な技術的特徴で連関する 4 の発明が含まれるものと認められる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項 1, 2 に係る発明は、発明 1 に区分する。

- (発明 1) 請求項 1－3 に係る発明、請求項 1－3 を引用する請求項 7－11, 15－20 に係る発明。
請求項 1－2 は特別な技術的特徴を有しない。「(C) 成分が金属塩、有機金属化合物、金属錯体、シランカップリング剤およびチタンカップリング剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種以上の物質を含む」電子放出源用ペースト。
- (発明 2) 請求項 4 に係る発明、請求項 4 を引用する請求項 7－11, 15－20 に係る発明。
「(C) 成分が熱重合開始剤およびエチレン性不飽和基含有化合物を含む」電子放出源用ペースト。
- (発明 3) 請求項 5 に係る発明、請求項 5 を引用する請求項 7－11, 15－20 に係る発明。
「(C) 成分がエチレン性不飽和基を含有する熱重合開始剤を含む」電子放出源用ペースト。
- (発明 4) 請求項 6, 12－14 に係る発明、請求項 6 を引用する請求項 7－11, 15－20 に係る発明。
「(A) 電子放出材料、および (D) 熱分解型発泡剤として機能し、かつ、エチレン性不飽和基を有する熱重合開始剤、を含む」電子放出源用ペースト。