

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區)	申請專利, 申請日期:	案號:	, <input type="checkbox"/> 有 <input type="checkbox"/> 無主張優先權
日本	2000年 2月 4日	2000-28001	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2000年 2月 4日	2000-28003	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權
日本	2001年 1月 12日	2001-4550	<input checked="" type="checkbox"/> 有主張優先權

有關微生物已寄存於：, 寄存日期：, 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1 ）

發明背景：

本發明是關於石墨奈米纖維，電子射出源以及其製造方法，裝配有該電子射出源之顯示元件，和鋰離子次要電池。更特別地，本發明是有關石墨奈米纖維，其也許被應用至使用於顯示裝置的領域之電子射出源；設有這樣的石墨奈米纖維之電子射出源；根據熱化學氣相澱積（熱CVD）技術製造這樣的電子射出源；裝配有這樣的電子射出源之顯示元件；由石墨奈米纖維構成之電池的負極之含碳材料；與使負極之含碳材料的使用當作負極之主動材料之鋰離子次要電池。電子射出源可以確保高量的射出的電子且可以不僅被使用在如 FED 之平面板，而且當作習知的 CRT 之電子源。

圖 1 顯示典型的冷陰極射線源的構造。術語“冷陰極射線源”意指作為電子射出源之陰極（或負極），其可以射出電子不需任何熱的應用。在此案例中，圓錐形的陰極晶片（如那些包含 W，Mo，Si 或其類似）可以在，例如，電極基底上由首先應用金屬電極基底 2（例如，包含 W，Mo，Si）至基底 1 上而形成，然後形成作為電絕緣體 3 之電介質膜與作為閘電極 4 之金屬閘膜（例如，包含 W，Mo，與 / 或 Si），在電極基底 2 上，形成其上之阻抗膜，根據，例如，照相印刷（photolithograph）技術形成電洞型樣，且然後透過蝕刻立即地移除在電洞下之金屬閘膜與電介質膜以使電極基底 2 曝光。然後一物質被傾斜地配置在基底上同時繞一線旋轉電極基底，作為中央線，垂直於

五、發明說明 (2)

基底以因此產生圓錐形的負極晶片 5。例如，如果當作射極材料之 Mo 被配置在電極基底上，Mo 配置的方向受控於 Mo 原子也許被配置在電洞內這樣的方式，而之後 Mo 原子逐漸地填滿電洞，除了電洞一釋放膜與配置在基底上之過度膜一起被移除以因此產生一射極。如果根據此方法製造之射極被使用在顯示的領域，然而，目前它可以僅在 $100V/\mu m$ 的次序上之電場上而運作。

如上已討論，例如，當作陰極（或負極）之材料之 Si 與 / 或 Mo 習知地已有研究，但最近有研究碳毫微管當作這樣的陰極材料的使用。碳毫微管是具自主要地由碳 6 構件（6-membered）環組成之螺旋狀結構形成之圓柱形狀且具多個相當好的圓柱形被集中地建構且其其中一端被打開之多重結構之石墨光纖。具這樣結構之毫微管在各特殊的特性中是優越的，如電子射出特殊的特性，熱阻抗與化學穩定性，當比較於那些談論作為其它金屬材料時。這樣的毫微管根據各種方法，如圓弧放電技術，雷射蒸發技術與電漿 CVD 技術，通常已被產生。在這些之中，製造碳毫微管之方法，其使微波 CVD 技術的使用，允許在特定的基底上碳毫微管的成長垂直於基底。冷陰極射線源（電子射出源）僅有在 $1mA/cm^2$ 的次序上以 $3V/\mu m$ 的附加電壓射出之低量的電子。

此外，最近已有具高能源密度與電子裝置的小型化成正比之電池的發展之需求。為此原故，高品質鋰離子次要電池已經發展。例如，已提出鋰離子次要電池在生命週期

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

且有高放電（服務）容量之優越性，其可以透過如前述各具單層牆表面之碳毫微管之負極之含碳材料的使用而產生。此方法使鋰的夾入碳化合物可以輕易地電化學地形成之事實有最佳使用。更特別地，如果在非水電解液中充電一設有碳負極之鋰離子次要電池，在含鋰正極之鋰被電化學地摻雜在負極的碳層之間，摻雜鋰的碳層因此作為鋰電極，當電池的放電進行時，鋰自碳層減少摻雜，結果，它回歸至正極。以此觀點，每單位重含碳材料的充電率（mAh/g）由經摻雜的鋰的量而決定，所以，儘可能增高負極的鋰摻雜的程度以確保電池的高充電率是必需的。

在包含包括由成長根據前述方法垂直於基底上之碳毫微管所獲得之習知的碳毫微管之電子射出源的案例中，電子透過其頂端或缺陷的部分自碳毫微管射出。為此原故，任何習知的碳毫微管目前不能被使用在如需要高電流密度之 CRT 之電子源之應用。

而且，在鋰離子次要電池的案例中，其使前提的碳毫微管的使用當作負極材料，碳毫微管應有一開路端或缺陷部分以確保鋰離子的插入進入毫微管。然而，習知的碳毫微管以此觀點是不夠的。換句話說，該習知的碳毫微管不能允許鋰離子的插入以期望足夠的量或經摻雜的鋰量不能被增加至期望的程度，所以，形成的電子射出源沒有任何令人滿意地長的生命周期與快速充電能力。

發明節要：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(4)

因此，本發明的目的是解決習知的技術有關之前述的問題且更特別地在低電場中提供一確保高電子射出密度與射出電子的能力之負極材料，其從未或少由碳毫微管獲得；一包含負極材料之碳基電子射出源與其製造的方法；一裝配這樣的電子射出源之顯示元件；一具高量的經摻雜的鋰之電池之負極含碳材料與鋰離子次要電池，其使含碳材料的使用當作其負極之主動材料且其因此有一足夠長的生命周期，快速的充電能力與高服務容量。

本發明的發明者已導出各種研究以發展在低電場中確保高電子射出密度與射出電子的可靠度之負極材料，且有用的含碳材料當作鋰離子次要電池的負極之主動材料，鋰離子次要電池使含碳材料的使用當作其負極之主動材料且其因此有足夠長的生命周期，快速的充電能力與高服務容量。發明者已發現從未被提報之石墨奈米纖維的結構可以在晶化開始的成長期間自含碳氣體與使用熱 CVD 技術之氫氣體而獲得且石墨奈米纖維擁有優越的電子射出特徵與優越的品質當作使用在鋰離子次要電池之負極之主動材料而因此在前述的發現的基礎上已完成本發明。

根據本發明的觀點，提供了具各具頂端被切掉的冰淇淋似圓柱狀之石墨薄片 (graphene sheet) 之石墨奈米纖維透過催化劑金屬塊或粒子被放在層中之圓柱結構；或具催化劑金屬塊或粒子的表面形狀適合之形狀之小塊的石墨薄片透過催化劑金屬粒子被堆疊在層中彼此的頂端之結構。在這些當中，具圓柱結構之石墨奈米纖維最好有一透過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

孔，其為空的或填滿非結晶碳，且最好有範圍自 10nm 至 600nm 之直徑。具少於 10nm 的直徑之石墨奈米纖維尚未被製造。另一方面，具超過 600nm 的直徑之石墨奈米纖維在電子射出特徵方面是不適用的。前述的催化劑金屬最好是包含 Fe, Co 或包括至少這些金屬其中之一之合金。前述的石墨奈米纖維當作具，如在低電場中高電子射出密度與射出電子的能力之優越的電子射出特徵之負極材料是有效的。

根據本發明的第二觀點，提供了電子射出源，其包含在電極基底上或在經型樣電極基底的經型樣表面部分上形成之碳層，其中碳層包含具前述結構之石墨奈米纖維。在此觀點中，在形成前述碳層上之電極基底最好是包含 Fe, Co 或包括至少這些金屬其中之一之合金。這些金屬有形成石墨奈米纖維之催化劑效果。石墨奈米纖維設置之電子射出源將顯示優越的電子射出特徵，如在低電場中高電子射出密度與射出電子的能力。

根據本發明的第三觀點，提供了製造電子射出源之方法，其包含在電極基底的表面上或在在經型樣電極基底的經型樣表面部分上，以不超過包含 Fe, Co 或包括至少這些金屬其中之一之合金之電極基底的熱阻抗溫度之層形成溫度，由使用含碳氣體與根據熱 CVD 技術之氫氣體以因此產生具前述結構之石墨奈米纖維的成長層而成成長碳層的步驟。具這樣石墨奈米纖維的成長層者也許作用為電子射出源且也許構成冷負極電子源。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(6)

根據本發明之電子射出源也許同樣地由收集具前述結構之石墨奈米纖維粉或粒子而製造，以溶劑分散它們以形成糊狀物且接著用獲得的糊狀物至電極基底上；或使電極基底沈浸於由以溶劑分散前述的粉或粒子獲得之分散且接著透過電子配置技術配置或黏貼該粉或粒子至基底上以產生期望的電子射出源。

根據本發明的第四觀點，提供了顯示元件，其包含多個具期望型樣之透通導體膜，由用包含具前述結構之石墨奈米纖維之碳層在經型樣電極基底的經型樣表面部分而形成之電子射出源與相對於碳層之照明體。如上述，此顯示元件是如此設計以致於碳層與照明體以彼此相對之方式而建構。為此原故，如果任意地選擇碳層與透通導體膜且電子電壓被應用至那裡，電子自碳層射出且僅照明體的特定部分因此發光。

根據本發明的第五觀點，提供了電池之負極含碳材料，其由具前述結構之石墨奈米纖維組成且以高比率摻雜鋰。具直徑超過 600nm 之石墨奈米纖維從未顯示如高容量之期望的品質。這樣的石墨奈米纖維有良好的結構幾乎與習知的碳毫微管的結構一致，且因此，不僅有如具高特定表面區域之主動碳觀察者之特殊的特性，而且有多個允許鋰離子的從那裡自由通行之開路表面。所以，石墨奈米纖維也許作為具超過石墨的理論的容量的高充電與放電容量 (372 mAh/g) 之優越的主動材料。

根據本發明的第六觀點，提供了鋰離子次要電池，其

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

包含包括當作正極之主動材料之鋰傳輸金屬氧化物之正極；包括當作負極之主動材料之含碳材料之負極；與有機溶劑為基礎之電解液，其中含碳材料基本上由具前述結構之石墨奈米纖維組成。這樣的含碳材料的使用將允許具長生命週期，快速充電能力與高服務或放電容量之鋰離子次要電池的生產。

附圖的簡要描述

本發明將於下更詳細地描述關於附圖，其中

圖 1 是概要地顯示習知技術典型的冷陰極射線源的結構之橫截面圖；

圖 2 是概要地顯示根據本發明之石墨奈米纖維的結構的其中之一之橫截面圖；

圖 3 是概要地顯示根據本發明之石墨奈米纖維的另一結構之橫截面圖；

圖 4 是概要地顯示根據本發明之石墨奈米纖維的另一結構之橫截面圖；

圖 5 是解釋透過根據本發明之石墨奈米纖維之電子射出之概圖；

圖 6 是根據本發明當作負極主動材料之石墨奈米纖維設置之鋰離子次要電池的側橫截面圖；

圖 7 是根據本發明之石墨奈米纖維的傳輸電子顯微照相 (TEM)；以及

圖 8 (A) 是具在基底上形成之閘電極之基底的計劃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

圖與圖 8 (B) 是圖 8 (A) 所示，由線 a-a' 切斷，之基底的橫截面圖。

主要元件對照表

1	基底
2	金屬電極基底
3	電絕緣體
4	閘電極
5	圓錐形的負極晶片
11	金屬電極基底
12	石墨薄片
13	透通孔
14	粒子
21	石墨薄片
22	催化劑金屬
31	似磁碟負極
32	分離器
33	似磁碟正極
34	負極集極
35	正極集極
36	墊圈
41	玻璃基底
42	Fe 線
43	玻璃肋狀物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (9)

44 閘電極

較佳實施例的描述

本發明的石墨奈米纖維有各具頂端被切掉的冰淇淋類圓柱狀或具經切除的圓錐狀之石墨薄片被放在層中或透過催化劑金屬塊或粒子堆疊在層中彼此的頂端上且其各有空的透通孔或填滿非結晶碳之孔之圓柱結構；或具催化劑金屬塊或粒子的表面形狀適合之形狀之小塊的石墨薄片透過催化劑金屬粒子被堆疊在層中彼此的頂端上或放在層中之結構。例如，如果催化劑金屬有平面表面形狀，本發明的石墨奈米纖維有具催化劑金屬的表面形狀適合之形狀之小塊的石墨薄片被放在彼此的頂端上之結構。另外，如果催化劑金屬有形成一角度之表面形狀，石墨奈米纖維有具形成一角度之似盤 (plate-like) 狀且適合催化劑金屬的表面形狀之小塊的石墨薄片被放在彼此的頂端上之結構。

這樣的石墨奈米纖維可以由熱 CVD 技術製造。例如，包含 Fe, Co 或包括至少這些金屬的其中之一之合金之金屬基底被放在裝配有電子熔爐之熱 CVD 裝置中，接著抽真空該裝置，導入，如一氧化碳或二氧化碳之含碳氣體和氫氣，進入該裝置，且在基底上以通常 1 大氣壓與不超過金屬基底的熱阻抗溫度且通常不超過 1500°C 的溫度，最好是 400 至 1000°C 之層形成溫成長石墨薄片以因此形成期望的石墨奈米纖維。由配置石墨奈米纖維在金屬基底上因此獲得之該組合也許作為電子射出源。該金屬基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (10)

底有基底組成的金屬可以促使石墨奈米纖維的形成這樣的催化效果。如果層形成溫小於 400°C ，石墨奈米纖維的成長率被極端地減少，而如果層形成溫大於 1500°C ，該生產處理自需要熱能源之高成本或高生產成本的觀點是工業上不受歡迎的。例如，如果石墨奈米纖維被使用作製作顯示裝置，以一不超過玻璃基底的熱阻抗溫度之溫度成長石墨奈米纖維是需要的。

將概要地在圖 2 中顯示，因此在金屬電極基底上成長之各石墨奈米纖維在金屬電極基底 11 的表面上以期望的方向有成長具經切斷的圓錐狀之石墨薄片 12 這樣的疊片圓柱結構。玻璃基底，例如，以經切斷的圓錐體的頂端（前頭）的邊緣被黏貼於金屬電極基底的表面或經切斷的圓錐體的底端的邊緣被黏貼於金屬電極基底的表面這樣的方式而成長。並且，各石墨奈米纖維的結構也許包含任何前述黏貼條件的組合。因此疊層在金屬電極基底的表面上之石墨奈米纖維在其中心有透通孔 13 且該透通孔是空白的或填滿非結晶碳。並且，石墨薄片成長且與另一個疊層而部分地內嵌於產生步驟期間形成之金屬基底的粒子 14 之石墨薄片間。

各石墨奈米纖維也許有不同於圖 2 所示之結構，如在圖 3 與 4 上概要地描繪之那些。更特別地，如果源自金屬基底之催化劑金屬 22 有如圖 3 所示之平面狀，多個小塊的具適合於催化劑金屬的表面形狀之平面形狀（planar shape）之石墨薄片 21 被放在各催化劑金屬粒子的表面上

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（ 11）

之彼此的頂端。並且，如果源自金屬電極基底之催化劑金屬 22 有如圖 4 所示形成一角度之表面的形狀（facial shape），多個小塊的具似盤狀，形成一角度，適合於催化劑金屬的表面形狀之石墨薄片被放在各催化劑金屬粒子 22 的表面上之彼此的頂端。

根據本發明之石墨奈米纖維包含具如圖 2，3 與 4 之結構之那些的混合。

如果前述石墨奈米纖維的層被形成在金屬電極基底上，裝配這樣的石墨奈米纖維導出的碳基電子射出源也許在場電子射出特徵中實質地被改進。尤其，電子也許根據與使用在習知的碳毫微管一致之電壓的應用以較高的電流密度射出且因此，碳基電子射出源可以某種程度上被使用當作 CRT 的電子源。當採取具圖 2 所示之結構之石墨奈米纖維當作典型範例時，電子射出模式或機制現在將於下描述。自圖 5 將清楚，其透過這樣的石墨奈米纖維概要地顯示電子射出，場電子射出將被假設在各石墨奈米纖維的邊緣或在各石墨薄片的末端發生。圖 5 出現之參考號與圖 2 所示之那些一致。在圖 3 與 4 所示之石墨奈米纖維的案例中，電子根據如上述之相同的機制射出。

作為在本發明中製作電子射出源使用之碳層被形成在電極基底的表面上，但也許同樣地被形成在經型樣的電極基底的經型樣的表面上。在稍後的案例中，一期望的型樣可以被形成在電極基底的表面上，例如，由已知的照相平板印刷技術，其包含應用感光的溶劑至電極基底的表面上

五、發明說明 (12)

的步驟，或由任何已知的印刷處理以因此產生在其上設有這樣期望的型樣，由特定經型樣部分上之石墨奈米纖維的成長跟隨之電極基底以獲得具期望的型樣之碳層，其也許被使用作電子射出源。

另外，石墨奈米纖維粉或粒子以由移除在電極基底上形成之石墨奈米纖維的成長層且恢復相同的成長層而獲得。根據本發明，由應用該糊狀物至電極基底上且接著該乾燥該經應用的糊狀物層以黏貼石墨奈米纖維至電極基底上之期望的位置跟隨之粉被分散在如銀糊狀物之導體糊狀物以製造糊狀物。另外，由使電極基底浸在分散中以因此根據電鍍配置技術黏貼石墨奈米纖維至電極基底上之期望的位置跟隨之粉也許被分散在已知的電子導體溶劑以產生分散。電子射出源或冷陰極射線源可以因此根據本發明而獲得。如上已討論，如果本發明的石墨奈米纖維被轉換粉或粒子，根據各特殊目的任意選擇之具期望型樣之電子射出源（冷陰極射線源）可以根據本發明輕易地被製造，如，由如上述之印刷技術或電鍍配置技術。

本發明也關於顯示元件，其設有前述包含具期望型樣之碳層之電子射出源。所以，如果照明體被形成在具期望型樣之透通導體膜上，該顯示元件可以被以僅照明體的特定部分可以射光這樣的方式而設計。

接著我們將更詳細地於下解釋根據本發明之電池與鋰離子次要電池之含碳負極材料。

根據本發明之電池與鋰離子次要電池之含碳負極材料

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

已經被發展於發現鋰離子可以自由地通過具上述結構之石墨奈米纖維的基礎上。

含碳材料或石墨奈米纖維可以由上述方法製造。在此當作電池之負極主動材料之可用的石墨奈米纖維由移除根據前述方法製造之石墨奈米纖維的成長層且接著復原它們而獲得。負極（碳極）可以被製造藉由使用由揉捏石墨奈米纖維之此主動材料與（如聚乙炔氟 polyvinylidene fluoride 之樹脂，其一般使用在電極的製造）在如乙氨烷（dimethyl formamide）之溶劑之聯結器以產生負極混合物。接著混合物被形成與鎳網一起變成糊狀物而因此形成負極。

在此可用的正極材料不限於任何特定的材料因為材料包含足夠量的鋰，但當鋰轉變氧化金屬被使用作這樣的材料時，一特優的結果可以被達成。在此最好使用之轉變金屬的範例至少是一選自鈷與鎳之構件。

前述以有機溶劑為基礎的電解液同樣地不限於任何特定的溶劑因為它一般被使用作鋰離子次要電池之電解液。

根據本發明之鋰離子次要電池的實施例是似硬幣的，其由使用本發明的含碳材料當作負極主動材料而製造且它的橫截面如圖 6 所示。其結構與已知的似硬幣電池的一致且可以因此根據習知的方法而產生。更特別地，此次要電池可以由形成由使用由順著期望的添加物揉捏前述的石墨奈米纖維似磁碟負極 31 製造之負極混合物，透過分離器 32 置似磁碟正極 33 於負極 31 的頂端上且接著密封由夾

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明（ 14）

在負極集極 34 與正極集極 35 間組合之電極，各集極由鎳或其類似組成，而以墊圈 36 電子絕緣這些集極而產生。

本發明將以下列範例更加詳細地描述，但本發明一點也不限於這些特定的範例。

奈米纖維之製備程序

[必要條件]

增生石墨之催化劑：鐵、鈷或是包含此些金屬至少之一的合金

溫度：350 至 650 度

時間：1 至 60 分鐘

處理氣體：含碳氣體（像是乙炔以及一氧化碳），以及氫氣

含碳氣體率：10 至 80%

範例 1

離子基底被放在已知的熱 CVD 裝置中且該裝置在 1 Pa 次序上被蒸發至真空。所以，氫氣體與一氧化碳氣體的混合氣體以 1 atm 導入裝置中以使氣體混物流過該裝置，而基底的溫度由使用電子熔爐而提升至 650°C 以因此在此溫度持續 30 分鐘反應該氣體混合物。結果，石墨薄片在離子基底上成長。在此方面，一氧化碳氣體的濃度在反應期間容積被調至 30% 的程度。在碳層設之基底被自熱 CVD 裝置移除，接著結果取樣用拉曼分散光譜檢查且結

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

果，因為石墨特有的光譜的出現，包含石墨之結果層被確認。此外，取樣以掃描電子顯微鏡 (SEM) 觀察且發現多個石墨奈米纖維在捲曲的條件中在離子基底上成長。並且，石墨奈米纖維也以傳輸電子顯微鏡觀察 (TEM) 且發現各石墨奈米纖維有具頂端被切掉 (或具切斷的圓錐形狀) 的冰淇似圓柱狀之石墨薄片透過金屬催化劑粒子被放在彼此的頂端之圓柱結構，如圖 2 所示；如圖 3 所示之結構，多個小塊的具適合於源自金屬電極基底之催化劑金屬 22 的表面形狀之平面形狀之石墨薄片 21 於各金屬催化劑粒子的表面上被放在彼此的頂端；或如圖 4 所示之結構，如果源自金屬電極基底之催化劑金屬 22 有形成一角度之表面形狀，多個小塊的具以一角度且適合於催化劑金屬 22 的表面形狀之似盤狀之石墨薄片於各金屬催化劑粒子 22 的表面上被放在彼此的頂端。並且，包含這些結構的組合之結果取樣也被發現。並且，具如圖 2 所示之結構之石墨奈米纖維在其中心也被確認有一透通孔，該透通孔是空白或填滿非結晶碳且石墨奈米纖維有源自電極基底之金屬基底的粒子被部分地嵌或設置在石墨薄片之間以因此形成圓柱結構之結構。形成的石墨奈米纖維的直徑被發現以落在 10nm 至 600nm 的範圍內。

接著基本上因此製造之石墨奈米纖維層組成之電子射出源以該特有的特性被檢查。結果，在當應用的電壓達到 0.8 V/ μ m 時之狀況，開始電子射出，接著當作應用的電壓增加之射出之電子量被增加且以 5V/ μ m 的應用的電壓

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

達到 $100\text{mA}/\text{cm}^2$ 。在根據習知的技術製造之碳毫微管的使
用製成之似針狀電子射出源中，射出的電子量以 $5\text{V}/\mu\text{m}$
的應用的電壓被發現變成 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 。因此，根據本發明之
電子射出源允許該電子射出以較高比率甚至較習知的電子
射出源達成之電壓之非常低的應用電壓。

範例 2

一 inconel (鎳鉻鐵合金) 基底被放在同於範例 1 使
用之熱 CVD 裝置且該裝置在 1Pa 次序上被蒸發至真空。
所以，氫氣體與一氧化碳氣體的混合氣體以 1atm 導入裝
置中以使氣體混合物流過該裝置，而基底的溫度由使用電
子熔爐而提升至 650°C 以因此在此溫度持續 30 分鐘反應
該氣體混合物。結果，石墨薄片在離子基底上成長。在此
方面，一氧化碳氣體的濃度在反應期間容積被調至 30% 的
程度。在碳層設之基底被自熱 CVD 裝置移除，接著結果
取樣用各種特有的特性被檢查。結果，發現石墨奈米纖維
在像範例 1 獲得之奈米纖維之捲曲的條件中於基底上成長
且同樣地包含具之不同的結構之那些的混合物之導出的石
墨奈米纖維與範例 1 觀察之那些一致。

基本上因此製造之石墨奈米纖維層組成之電子射出源
以各種特有的特性被檢查且可發現該源可以接近地達到與
範例 1 產生之源所觀察的一致之射出的電子量。

範例 3

五、發明說明 (17)

SUS 304 基底被放在同於範例 1 使用之熱 CVD 裝置且該裝置在 1 Pa 次序上被蒸發至真空。所以，氫氣體與一氧化碳氣體的混合氣體以 1 atm 導入裝置中以使氣體混合物流過該裝置，而基底的溫度由使用電子熔爐而提升至 650°C 以因此在此溫度持續 60 分鐘反應該氣體混合物。結果，石墨薄片在離子基底上成長。在此方面，一氧化碳氣體的濃度在反應期間容積被調至 30% 的程度。在碳層設之基底被自熱 CVD 裝置移除，接著結果取樣用各種特有的特性被檢查。結果，發現石墨奈米纖維在像範例 1 獲得之奈米纖維之捲曲的條件中於基底上成長且同樣地包含具之不同的結構之那些的混合物之導出的石墨奈米纖維與範例 1 觀察之那些一致。

接著由以商業上可用的銀糊狀物混合粉狀的奈米纖維作為接線（自 NICORA 公司可得）以因此產生奈米纖維的糊狀物之後導出的石墨奈米纖維被收集，糊狀物的應用至根據印刷技術且接著乾燥同物之玻璃基底以產生電子射出源。

基本上因此製造之石墨奈米纖維的塗層膜組成的電子射出源以各種特有的特性被檢查且可發現該源可以接近地達到與範例 1 產生之源所觀察的一致之射出的電子量。

範例 4

在範例 1 中製造之石墨奈米纖維被收集且混合且在溶劑（乙氨烷（dimethyl formamide））中揉以聚乙烯氟（

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明 (18)

polyvinylidene fluoride) (聯結劑) 以產生負極混合物。
接著負極混合物與鎳網一起被形成丸狀以形成碳極 (負極) 。此負極是適於測試用之有用的電池且該形成的電池以充電容量與服務 (放電) 容量被檢查。該測試電池的結構 (似硬幣電池) 如下：

計數極：鋰金屬；

分離器：多孔聚丙烯膜；

電解液：由消溶高氯酸鋰以 1 莫耳/L 的濃度之乙烯碳與乙烷碳的 1:1 (v/v) 混合溶劑製造之電解液；

電池的直徑：20mm (直徑) × 2.5mm (厚度) 。

前述的測試電池以 $500 \mu A$ (電流密度： $0.26 mA/cm^2$) 的常數電流對重覆的充放電循環而提出。充放電的末端如電池電壓而言所表示分別地被定義成 0V 至 1.5V。形成的石墨奈米纖維負極的容量被發現充電容量為 980mAh/g 且放電容量為 930mAh/g。因此獲得之結果明白地指示石墨奈米纖維電極確保放電容量實質地在 371mAh/g 的次序上較石墨電極之理論的容量高且石墨奈米纖維電極也顯示優越的充電與放電效能 ((放電容量 / 充電容量) × 100) 。

範例 5

圖 2 出現之石墨奈米纖維被收集且負極由重覆在範例

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (19)

4 使用之同樣的程序而製造以評估其充電容量與放電容量。結果，可發現放電容量顯示之形成的負極與充電與放電效能幾乎與範例 4 製造之石墨奈米纖維電極所觀察之那些一致。

範例 6

範例 3 製造之石墨奈米纖維被收集且負極由重覆在範例 4 使用之同樣的程序而製造以評估其充電容量與放電容量。結果，可發現放電容量顯示之形成的負極與充電與放電效能幾乎與範例 4 製造之石墨奈米纖維電極所觀察之那些一致。

範例 7

如圖 8 (A) 與 (B) 所示，隨著由形成使用照相印刷技術之 Fe 膜的線 42 與形成閘電極 44，其垂直於基底形成，透過玻璃肋狀物 43 在 Fe 線上，之後，Fe 膜在根據噴濺技術之玻璃基底 41 上被形成。因此形成而設有閘電極之該基底被放在如範例 1 使用之相同的熱 CVD 裝置且該裝置在 1 Pa 次序上被蒸發至真空。所以，氫氣體與一氧化碳氣體的混合氣體以 1 atm 導入裝置中以使氣體混合物流過該裝置，而基底的溫度由使用電子熔爐而提升至 650°C 以因此在此溫度持續 60 分鐘反應該氣體混合物。結果，石墨奈米纖維在基底的表面上形成之 Fe 線 42 上成長。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

因此成長之石墨奈米纖維設置之陰極基底被保持平行於發光體的線設置之陽極基底且該兩基底彼此吸引或黏附而排除基底間之空間至 10^{-7} 陶爾的次序上之真空。

$100V/\mu m$ 的電場被應用至閘電極而應用數 kV 的電壓至陽極。結果，可確認自任何點射出電子。

如上已詳細地描述，在此本發明提供具特定結構之石墨奈米纖維。石墨奈米纖維允許具未曾或極少由碳毫微管獲得之高電子射出密度與以低電場之射出電子的能力之以碳為基礎的電子射出源（冷陰極射線源）的產生。本發明的石墨奈米纖維也允許可以在其照明體上之期望位置射光之裝配以碳為基礎之電子射出源之顯示元件的產生。

本發明也允許具摻雜鋰的高量與確保當使前述的石墨奈米纖維的使用之高充電與放電效能之電池之負極含碳材料的產生。並且，提供使含碳材料當作其負極之主動材料且因此有足夠長的生命周期，快速充電能力與高充放電容量之鋰離子次要電池也是可能的。

範例 8

由不膨脹鋼（invar，係為一種合金，包含：36%之鎳，0.35%之錳，極少量之碳，以及含有其他成分之鐵）催化劑 42 所構成之基底，被設置於一熱 CVD 裝置中，而在該裝置中之壓力係被減少至 1Pa。接著，具有一氧化碳對氫氣之比例為 1：1 的處理氣體，被導入至該裝置，直到該壓力成為 1 大氣壓力。該處理氣體被加熱至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (21)

550℃，而該反應執行 15 分鐘，同時維持該壓力，以得到奈米纖維。所得之奈米纖維係為石墨奈米纖維，具有約 50nm 之直徑，以及 1 μ m 之長度。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：

石墨奈米纖維，電子射出源以及其製造方法，裝配有該電子射出源之顯示元件，以及鋰離子二次電池

一種具各具頂端被切掉之冰淇淋似圓錐體狀之石墨薄片透過催化劑金屬粒子被置於層中之圓柱結構；或小塊的具適於催化劑金屬粒子的表面形狀之形狀之石墨薄片透過該催化劑金屬粒子被置於層中之彼此的頂端上之基底之石墨奈米纖維。該催化劑金屬包含 Fe, Co 或包括至少其中之一這些金屬之合金。該金屬可以被使用作為產生電子射出源，以僅照明體的期望的部分發光這樣的方式而設計之顯示元件，電池之負極含碳材料與鋰離子次要電池。該電子射出源（冷陰極射線源）有高電子射出密度與以低電場射出電子的能力，其未曾或極少由碳毫微管獲得。該電池之負極含碳材料有高量的摻雜鋰且確保高充電與放電效能。並且，鋰離子次要電池有足夠長的生命周期，快速的充電能力及高充電與放電容量。

英文發明摘要(發明之名稱：

Graphite nanofibers, electron-emitting source and method for preparing the same, display element equipped with the electron-emitting source as well as lithium ion secondary battery

A graphite nanofiber material herein provided has a cylindrical structure in which graphene sheets each having an ice-cream cone-like shape whose tip is cut off are put in layers through catalytic metal particles; or a structure in which small pieces of graphene sheets having a shape adapted for the facial shape of a catalytic metal particle are put on top of each other through the catalytic metal particles. The catalytic metal comprises Fe, Co or an alloy including at least one of these metals. The material can be used for producing an electron-emitting source, a display element, which is designed in such a manner that only a desired portion of a luminous body emits light, a negative electrode carbonaceous material for batteries and a lithium ion secondary battery. The electron-emitting source (a cold cathode ray source) has a high electron emission density and an ability of emitting electrons at a low electric field, which have never or less been attained by the carbon nanotube. The negative electrode carbonaceous material for batteries has a high quantity of doped lithium and ensures high charging and discharging efficiencies. Moreover, the lithium ion secondary battery has a sufficiently long cycle life, a fast charging ability and high charging and discharging capacities.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

六、申請專利範圍 1

1. 一種石墨奈米纖維，具各具頂端被切掉之冰淇淋似圓錐體狀之石墨薄片透過催化劑金屬粒子被置於層中之圓柱結構；或小塊的具適於催化劑金屬粒子的表面形狀之形狀之石墨薄片透過該催化劑金屬粒子被置於層中之彼此的頂端上之結構之石墨奈米纖維，其特徵在於，該石墨奈米纖維之製備條件係使用增生石墨之催化劑，該催化劑由鐵、鈷或是包含此些金屬至少之一的合金構成，而溫度係在 350°C 至 650°C，處理時間係為 1 至 60 分鐘，處理氣體為含碳氣體以及氫氣，含碳氣體率為 10 至 80%，經由包含觸媒金屬之製程條件而處理。

2. 如申請專利範圍第 1 項之石墨奈米纖維，其中具圓柱結構之該石墨奈米纖維有透通孔，其為空的或填滿非結晶碳且其直徑範圍自 10nm 至 600nm。

3. 如申請專利範圍第 1 項之石墨奈米纖維，其中該催化劑金屬粒子的構成金屬包含 Fe, Co 或包括至少其中之一這些金屬之合金。

4. 如申請專利範圍第 2 項之石墨奈米纖維，其中該催化劑金屬粒子的構成金屬包含 Fe, Co 或包括至少其中之一這些金屬之合金。

5. 一種電子射出源，其包含配置在電極基底的表面上或在電極基底的型樣的表面部分上之碳層，其中該碳層包含任何申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之石墨奈米纖維。

6. 如申請專利範圍第 5 項之電子射出源，其中形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 2

該碳層之該電極基底包含 Fe, Co 或包括至少其中之一這些金屬之合金。

7. 一種製造電子射出源之方法，包含步驟為：

在電極基底的表面上或在型樣的電極基底的型樣表面部分上成長一石墨薄片，電極基底包含 Fe, Co 或包括至少其中之一這些金屬之合金，由使用根據熱 CVD 技術之含碳氣體與氫氣體以因此產生如任何申請專利範圍第 1 至 4 項之石墨奈米纖維的成長層。

8. 一種製造電子射出源之方法，包含步驟為：

由分散如任何申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之石墨奈米纖維粉於溶劑中製造糊狀物；以及

接著應用該糊狀物於電極基底的表面上；或

由分散該粉於溶劑中製造一分散；

使一電極基底沈浸於該分散中；以及

由電子配置而配置該石墨奈米纖維於該電極基底上。

9. 一種顯示元件，包含多個具期望的型樣之透通導體膜，由應用包含如任何申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之石墨奈米纖維在型樣電極基底的型樣表面部分形成之碳層與相對於該碳層之照明體，其中該元件被如此設計以使如果選擇該碳層與該透通導體膜且應用電子電壓到那裡時，電子自該碳層射出以致於僅該照明體上之特定的部分發光。

10. 一種由如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之石墨奈米纖維組成之電池之負極含碳材料。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍 3

1 1 . 一種鋰離子次要電池，包含：

一正極，其包括一當作正極之主動材料之鋰傳輸氧化金屬；

一負極，其包括一當作負極主動材料之含碳材料；以及

一有機溶劑為基礎的電解液，且

其中該含碳材料基本上由如申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之石墨奈米纖維組成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

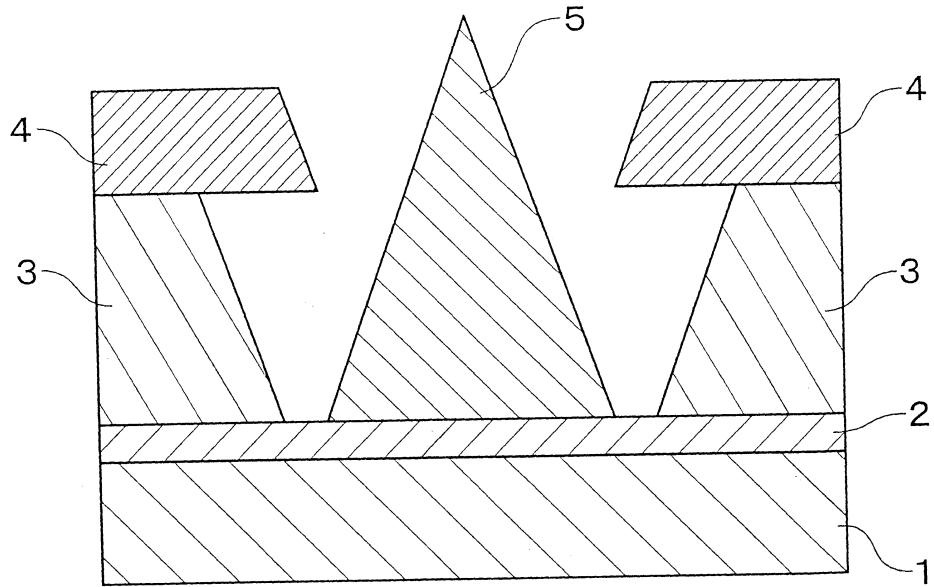
裝

訂

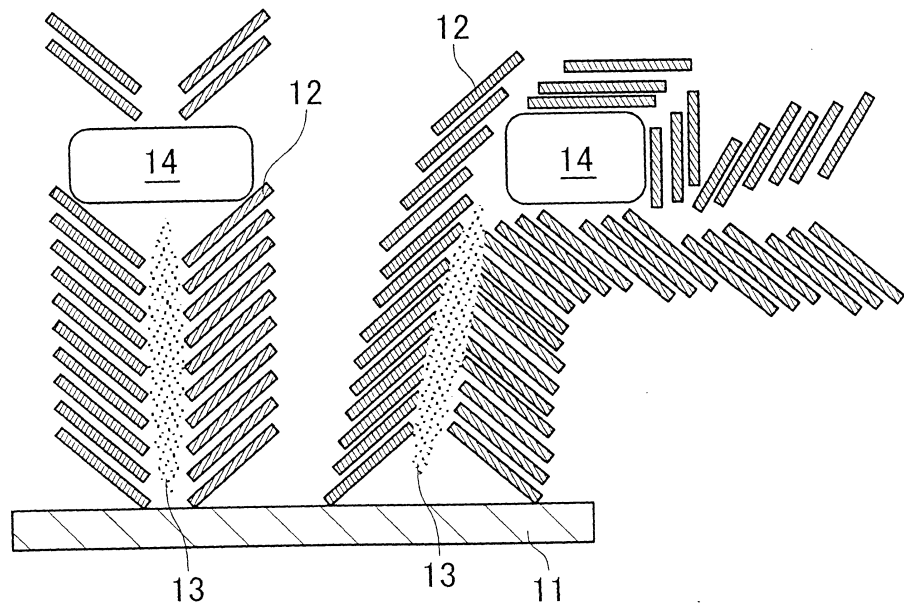
線



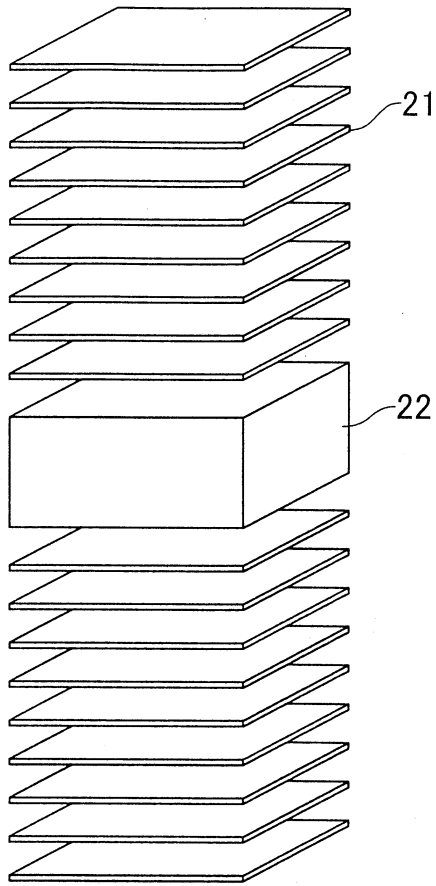
第 1 圖



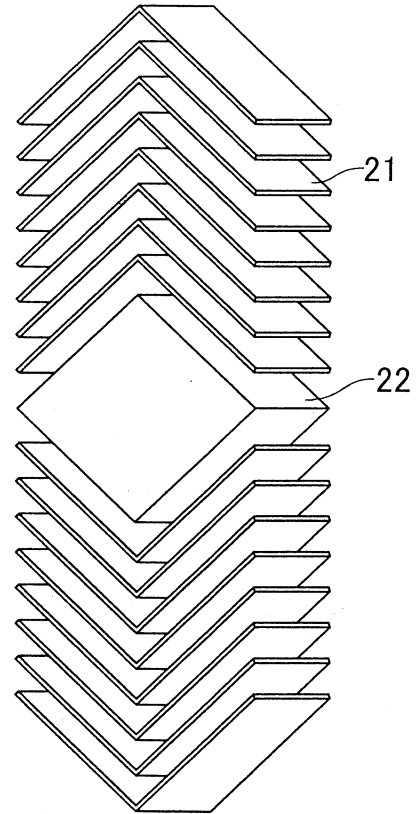
第 2 圖



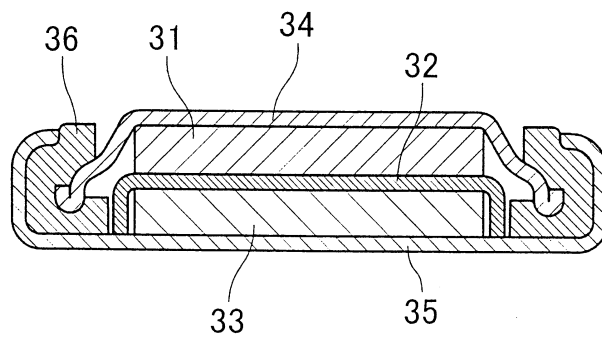
第 3 圖



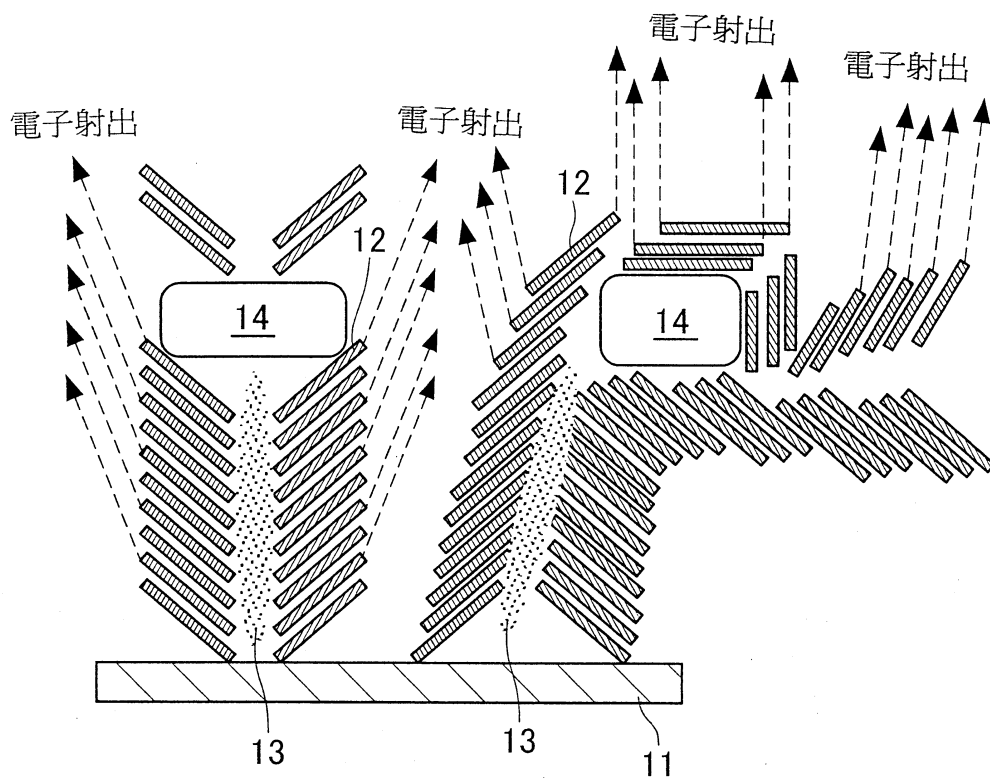
第 4 圖



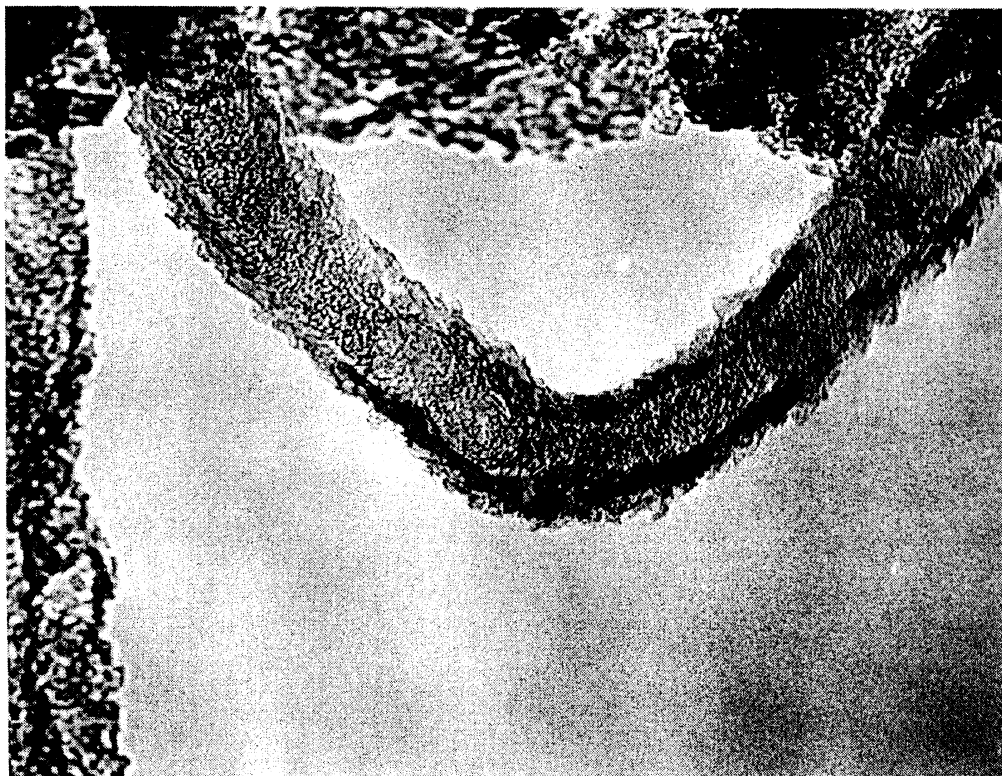
第 6 圖



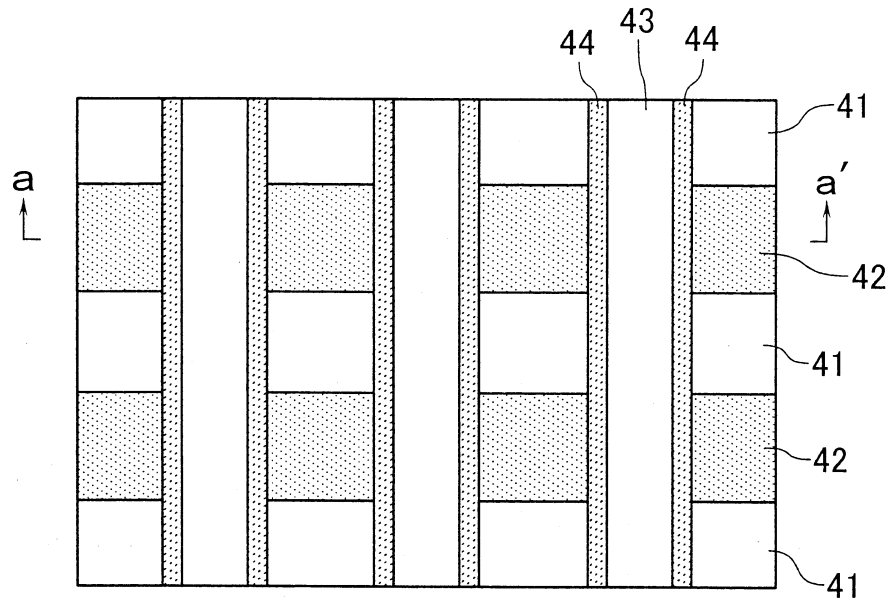
第 5 圖



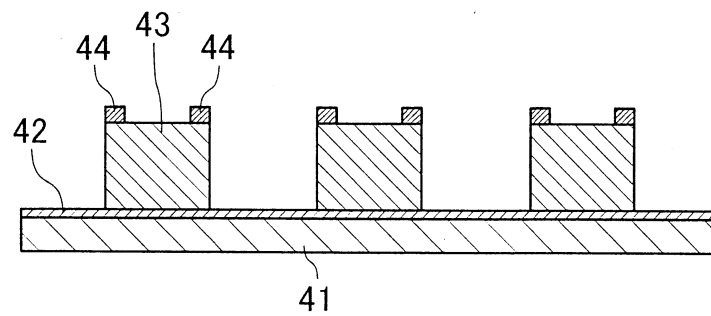
第 7 圖



第 8A 圖



第 8B 圖





申請日期	90 年 2 月 2 日
案 號	90102258
類 別	CoIB 31/04 HOIT 31/12

A4
C4
92. 2. 11
修正
補充

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書		574138
一、發明 新型名稱	中 文	石墨奈米纖維，電子射出源以及其製造方法，裝配有該電子射出源之顯示元件，以及鋰離子二次電池
	英 文	Graphite nanofibers, electron-emitting source and method for preparing the same, display element equipped with the electron-emitting source as well as lithium ion secondary
二、發明人 創作	姓 名	battery (1) 村上裕彦 (2) 平川正明 (3) 田中千晶
	國 籍	(1) 日本國茨城縣筑波市東光台五一九一七日本真空技術股份有限公司 筑波超材料研究所內
	住、居所	(2) 日本國茨城縣筑波市東光台五一九一七日本真空技術股份有限公司 筑波超材料研究所內 (3) 日本國茨城縣筑波市東光台五一九一七日本真空技術股份有限公司 筑波超材料研究所內
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日本真空技術股份有限公司 日本真空技術株式會社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國神奈川縣茅崎市菰園二五〇〇番地
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 中村久三

裝 訂 線