

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-299040

(P2005-299040A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.⁷

D06M 10/00
B82B 3/00
C01B 31/04
H01J 1/304
H01J 31/12

F I

D06M 10/00 L
B82B 3/00
C01B 31/04 I O I Z
H01J 31/12 C
H01J 1/30 F

テーマコード (参考)

4G146
4L031
5C036
5C135

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2004-119623 (P2004-119623)

(22) 出願日 平成16年4月14日 (2004.4.14)

(71) 出願人 000182247

サカイオーベックス株式会社
福井県福井市花堂中2丁目15番1号

(71) 出願人 503104900

財団法人福井県産業支援センター
福井県坂井郡丸岡町熊堂3-7-1-16

(74) 代理人 100075557

弁理士 西教 圭一郎

(74) 代理人 100072235

弁理士 杉山 毅至

(74) 代理人 100101638

弁理士 廣瀬 峰太郎

(72) 発明者 豊田 昌宏

大分県大分市数戸西町11-1-403

最終頁に続く

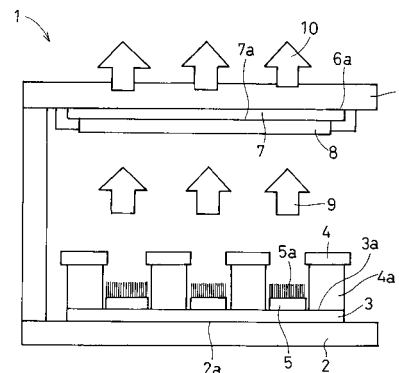
(54) 【発明の名称】 膨張化炭素繊維、その製造法およびそれを含む電界放出素子ならびに電界放出ディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 膨張化炭素繊維の配向性および機械的強度をさらに向上させ、たとえば、電界放出ディスプレイにおいて、電界放出素子として好適に使用できる膨張化炭素繊維を得る。

【解決手段】 陰極用基板2と、陰極用基板2の表面2aに形成される陰極3と、陰極3の上に支持層4aを介して積層されたゲート電極4と、陰極3の表面3aに形成される電界放出層5と、陰極用基板2に平行に配置される陽極用基板6と、陽極用基板6の陰極用基板2に対向する面6aに形成される陽極7と、陽極7の陰極2に対向する面7aに形成される蛍光体8とを含む電界放出ディスプレイ1において、電界放出層5中に含まれる電界放出素子として、炭素繊維に電気化学的処理を施して炭素繊維層間化合物を製造するに際し、炭素繊維に付与する電荷量を調整し、さらに加熱処理して得られる膨張化炭素繊維を用いる。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

炭素繊維を電気化学処理して炭素繊維層間化合物を合成し、該炭素繊維層間化合物を加熱処理する膨張化炭素繊維の製造法において、電気化学処理時に、電荷量を調整することにより膨張化の割合を制御することを特徴とする膨張化炭素繊維の製造法。

【請求項 2】

炭素繊維層間化合物を加熱処理するに際し、炭素繊維層間化合物の一部に物理的拘束を施すことを特徴とする請求項 1 記載の膨張化炭素繊維の製造法。

【請求項 3】

物理的拘束が、炭素繊維層間化合物の一部を、その加熱処理温度で安定な化合物で被覆することにより行われることを特徴とする請求項 2 記載の膨張化炭素繊維の製造法。 10

【請求項 4】

物理的拘束が、炭素繊維層間化合物の一部を加圧することにより行われることを特徴とする請求項 2 記載の膨張化炭素繊維の製造法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 つの製造法により製造されてなることを特徴とする膨張化炭素繊維。

【請求項 6】

請求項 5 の膨張化炭素繊維を含むことを特徴とする電界放出素子。

【請求項 7】

電界放出素子を含む電界放出層に電圧を印加して電子を発生させ、該電子を蛍光体に衝突させ、この衝突による発光をスクリーンに表示する電界放出ディスプレイにおいて、電界放出素子が、請求項 6 の電界放出素子であることを特徴とする電界放出ディスプレイ。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、膨張化炭素繊維、その製造法およびそれを含む電界放出素子ならびに電界放出ディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

現在、ディスプレイとしては、たとえば、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、有機 EL ディスプレイ、電界放出ディスプレイ、陰極線管ディスプレイなどが知られている。これらの中でも、電界放出ディスプレイは、薄型化、平面化および大型化が可能であり、視野角が広く、発色性および応答性に優れることから、家庭用、産業用の各種電子・電気機器用の次世代ディスプレイとして注目を集めている。特に、モバイル・ウェアラブル機器のプラットフォーム、平面ディスプレイ、屋外設置用の大型ディスプレイなどとして期待されている。

【0003】

図 1 は、従来の電界放出ディスプレイの構造を簡略化して示す模式図である。電界ディスプレイ 20 は、陰極用基板 2 と、陰極用基板 2 の表面 2 a に形成された陰極 3 と、陰極 3 の表面 3 a に形成されたゲート電極 4 と、陰極 3 の表面 3 a に円錐形状のマイクロチップとして形成されて図示しない電界放出素子を含む電界放出層 15 と、陰極用基板 2 に平行に配置された陽極用基板 6 と、陽極用基板 6 の陰極用基板 2 に対向する面 6 a に形成された陽極 7 と、陽極 7 の陰極 3 に対向する表面 7 a に形成された蛍光体 8 とを含んで構成される。電界ディスプレイ 20 においては、陰極 3 およびゲート電極 4 に図示しない電源から電圧が印加されると、陰極 3 とゲート電極 4 との間の電圧差によって、電界放出層 15 から図示しない電子が放出される。この電子は、陽極 7 の方向、すなわち矢符 9 の方向に進み、陽極 7 の表面 7 a に形成された蛍光体 8 に衝突し、可視光 10 を発生させる。可視光 10 は陽極 7 および陽極用基板 6 を透過し、図示しないスクリーン表面に視認可 40 50

能な画像が表示される。電界ディスプレイ20の内部は、電界放出層15に水素などが付着すると電子放出特性が変化し、一定のディスプレイ性能が得られないので、真空状態に保たれる。

【0004】

従来の電界放出ディスプレイにおいて、電界放出層に含まれる電界放出素子としては、Moチップ、Siチップ、各種金属繊維、ダイヤモンドなどが挙げられる。このうち、Moチップ、Siチップ、金属繊維などはたとえば円錐形状のマイクロチップに成形され、またダイヤモンドは薄膜状に形成されてそれぞれ使用される。

【0005】

しかしながら、前述のような電界放出素子を含む電界放出層を用いて、スクリーンに視認可能な画像を表示するには、非常に高い作動電圧が必要になるが、非常に高い作動電圧の印加は種々の欠点を生み出す原因になる。たとえば、電界放出ディスプレイの消費電力が大きくなり、その実用性が損なわれる。また、大きな動作電圧をかけるので、電界放出素子が破損し易くなるとともに、高い動作電圧に耐えることができる構造が必要になり、構造上の制約を受ける。さらに、高い動作電圧を印加しても、スクリーンにおける輝度が不充分になり、表示画像が、視認性の低い、不鮮明なものになることがある。加えて、陰極用基板上にダイヤモンド薄膜を形成する場合には、高温下での化学処理が必要になるので、陰極用基板が破損するという問題がある。

【0006】

従来の電界放出素子の欠点に鑑み、電界放出素子としてカーボンナノチューブを用いることが提案されている（たとえば、特許文献1、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6参照）。特に、特許文献5および特許文献6の従来技術には、カーボンナノチューブを、その繊維の伸長方向が蛍光体の陰極を臨む面に対して垂直になるように、陰極表面に成長させた電界放出素子が記載されている。

【0007】

高純度のカーボンナノチューブは優れた電子放出性を有するので、作動電圧を低くすることができ、また安定な物質であるので、電界放出ディスプレイ内部の真空度を保つことができるといった好ましい特性を有する。しかしながら、高純度のカーボンナノチューブは実験室レベルでは製造可能であるが、工業的規模で一定の高純度品を製造することは現状では非常に困難である。ましてや、特許文献5および特許文献6の従来技術のように、陰極表面に一定の特性を有するカーボンナノチューブを成長させることは、工業的には不可能である。このように、高純度カーボンナノチューブの工業的な安定供給が不可能な現状において、電界放出素子としてカーボンナノチューブを用いた電界放出ディスプレイは、実用化されるには至っていない。

【0008】

さらに、カーボンナノチューブを電界放出素子として用いた電界放出ディスプレイの試作品では、スクリーンの輝度は、従来の電界放出素子を用いたディスプレイに比べて向上しているが、更なる高性能化への要求がある。

【0009】

一方、膨張化炭素繊維は、公知の物質である（たとえば、特許文献7参照）。しかしながら、特許文献7の従来技術では、膨張化炭素繊維が油分などの吸着剤として使用できることが記載されているのみであり、これを電界放出素子として用いることについては一切開示がない。

【0010】

また、膨張化炭素繊維を電気二重層キャパシタ用炭素電極として用いることが提案されている（たとえば、特許文献8参照）。電気二重層キャパシタとは、固体と液体との界面に生じる電気二重層を利用したコンデンサであり、電界放出素子とは異なる用途である。

【0011】

【特許文献1】特開平9-221309号公報

【特許文献2】特開平10-12124号公報

【特許文献3】特開平10-149760号公報
【特許文献4】特開2001-48509号公報
【特許文献5】特開2001-167721号公報
【特許文献6】特開2001-176431号公報
【特許文献7】特開2001-207376号公報
【特許文献8】特開2004-87988号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明者は、従来技術の課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、カーボンナノチューブに比べて製造が容易であり、工業的規模の安定供給が可能な膨張化炭素繊維が、カーボンナノチューブと同等またはそれ以上の電界放出性を有し、電界放出素子として好適に使用できることを見出し、先に特許出願を行った（特願2003-341422号）。 10

【0013】

引き続き研究を行う中で、本発明者は、膨張化炭素繊維を電界放出素子として用いる場合には、その機械的強度および配向性の一層の向上が望まれることを見出した。

【0014】

本発明の目的は、電界放出素子としての使用に適した、機械的強度および配向性の高く配置が容易な膨張化炭素繊維およびその製造法、該膨張化炭素繊維を含む電界放出素子ならびに電界放出ディスプレイを提供することである。 20

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、炭素繊維を電気化学処理して炭素繊維層間化合物を合成し、該炭素繊維層間化合物を加熱処理する膨張化炭素繊維の製造法において、電気化学処理時に、電荷量を調整することにより膨張化の割合を制御することを特徴とする膨張化炭素繊維の製造法である。

【0016】

また本発明の膨張化炭素繊維の製造法は、炭素繊維層間化合物を加熱処理するに際し、炭素繊維層間化合物の一部に物理的拘束を施すことを特徴とする。

【0017】

さらに本発明の膨張化炭素繊維の製造法は、前述の物理的拘束が、炭素繊維層間化合物の一部を、その加熱処理温度で安定な化合物で被覆することにより行われることを特徴とする。 30

【0018】

さらに本発明の膨張化炭素繊維の製造法は、前述の物理的拘束が、炭素繊維層間化合物の一部を加圧することにより行われることを特徴とする。

【0019】

また本発明は、前述のいずれか1つの膨張化炭素繊維の製造法により製造されてなることを特徴とする膨張化炭素繊維である。

【0020】

また本発明は、前述の膨張化炭素繊維を含むことを特徴とする電界放出素子である。 40

【0021】

また本発明は、電界放出素子を含む電界放出層に電圧を印加して電子を発生させ、該電子を蛍光体に衝突させ、この衝突による発光をスクリーンに表示する電界放出ディスプレイにおいて、

電界放出素子が、前述の電界放出素子であることを特徴とする電界放出ディスプレイである。

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、炭素繊維を電気化学処理して炭素繊維層間化合物を合成し、該炭素繊維 50

維層間化合物を加熱処理して膨張化炭素繊維を製造するにあたり、電気化学処理において、炭素繊維にかかる電荷量を調整することによって、膨張化の割合を調整し原料である炭素繊維の配向性をほぼ完全に保持し、しかも繊維径を基準とした膨張率を従来の膨張化炭素繊維と同等～1/10程度までの範囲で任意に抑えることができるので、機械的強度が高く、原料である炭素繊維の高配向性を維持した膨張化炭素繊維を得ることができる。

【0023】

また本発明によれば、炭素繊維層間化合物を加熱処理する際に、炭素繊維層間化合物の一部に物理的拘束を施すことにより、部分的な膨張抑制が起こり、得られる膨張化炭素繊維の機械的強度をさらに向上させることができる。

【0024】

また本発明によれば、物理的拘束とは、たとえば、炭素繊維層間化合物の一部を、その加熱処理温度で安定な化合物により被覆することである。

【0025】

また本発明によれば、物理的拘束とは、たとえば、炭素繊維層間化合物の一部を、加圧することである。

【0026】

また本発明によれば、本発明の製造法によって得られる機械的強度および配向性の高い膨張化炭素繊維を含む電界放出素子が得られる。該電界放出素子は、従来の膨張化炭素繊維を含む電界放出素子よりもさらに耐用寿命が長く、カーボンナノチューブと同等またはそれ以上の優れた電界放出性を有し、従来の電界放出素子よりも低い作動電圧で、スクリーンに高画質画像を形成するのに十分な量の電子を放出することができる。

【0027】

また本発明によれば、本発明の電界放出素子を含む電界放出ディスプレイが得られる。該電界放出ディスプレイは、高輝度で鮮明な高画質画像を非常に長期間にわたって表示することができる。また、該電界放出ディスプレイは作動電圧が低いという利点を有する。それによって、消費電力の低減化および構造の簡略化を図ることができ、低コストでの工業的規模の生産が可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0028】

本発明の膨張化炭素繊維は、炭素繊維を電気化学処理して炭素繊維層間化合物を製造し、この炭素繊維層間化合物を加熱処理することにより製造できる。

【0029】

なお、電気化学処理時の電荷調整および加熱処理時の物理的拘束以外の、膨張化炭素繊維の基本的な製造法は、たとえば、特開2001-207376号公報などの公知文献に記載されている。

【0030】

炭素繊維としては、たとえば、メゾフェーズピッチ系炭素繊維、PAN系炭素繊維、気相成長系炭素繊維などが挙げられる。これらの中でも、メゾフェーズ系炭素繊維が好ましい。これらの炭素繊維は市販されているので、容易に入手できる。ここで、炭素繊維の繊維径および繊維長は、得ようとする膨張化炭素繊維の繊維径および繊維長に応じて適宜選択できる。たとえば、メゾフェーズピッチ系炭素繊維は、繊維径2～20μm程度、好ましくは5～10μm程度のものが望ましい。PAN系炭素繊維は、繊維径2～20μm程度、好ましくは4～14μm程度のものが望ましい。また、炭素繊維の繊維長は、0.05mm～10cm程度のものを使用するのが望ましい。

【0031】

電気化学処理は、たとえば、電解液中に炭素繊維を存在させた状態で、電解液に通電することにより行われる。

【0032】

電解液としては特に制限されないが、たとえば、有機酸または無機酸の水溶液を使用できる。有機酸としては公知のものを使用でき、たとえば、蟻酸、酢酸、クエン酸などが挙

10

20

30

40

50

げられる。無機酸としては、たとえば、硝酸、硫酸、リン酸などが挙げられる。電解液中の酸濃度は特に制限されず、酸自体の種類、炭素繊維の種類および量、得ようとする炭素繊維層間化合物のステージ（後述）などに応じて広い範囲から適宜選択できるが、好ましくは0.01～30モル/リットル、さらに好ましくは0.1～20モル/リットルである。さらに具体的には、たとえば、硝酸は、好ましくは0.1～13モル/リットル、さらに好ましくは10～13モル/リットルの濃度で用いるのがよい。また、硫酸は、好ましくは0.1～18モル/リットル、さらに好ましくは0.5～9モル/リットルの濃度で用いるのがよい。

【0033】

通電は、好ましくは0.1～5A程度の定電流を電解液中に流しながら、30分～2時間程度行われる。具体的には、たとえば、電極として白金電極を用い、陽極の白金電極にたとえばテフロン（登録商標）テープなどで炭素繊維を固定し、炭素繊維のみを電解液に浸漬して通電が行われる。

【0034】

通電の際、炭素繊維に付与される電荷量を、200～15000クーロンの範囲になるように調整することが望ましい。電荷量が200クーロン未満では、最終的に得られる膨張化炭素繊維の電界放出性が不十分になる可能性がある。

【0035】

通電により得られる炭素繊維層間化合物には、炭素繊維中の黒鉛層毎に層間化合物が形成されたもの（ステージ1）、炭素繊維中の黒鉛層一層おきに層間化合物が形成されたもの（ステージ2）、炭素繊維中の黒鉛層二層おきに層間化合物が形成されたもの（ステージ3）などがある。これらの膨張化炭素繊維は、後述する加熱処理に好ましく使用でき、その中でも、ステージ1およびステージ2のものがさらに好ましい。

【0036】

次いで、通電により得られる炭素繊維層間化合物を加熱することによって、本発明の膨張化炭素繊維が製造される。

【0037】

加熱は、空気などの酸化性雰囲気中又は不活性ガス中で、200以上、好ましくは200～1200程度の温度下に行われ、5秒～2分程度で終了する。加熱装置としては、たとえば、管状炉などの一般的な加熱装置が使用できる。

【0038】

加熱の際、炭素繊維層間化合物の一部を物理的拘束の状態におくのが好ましい。それによって、得られる膨張化炭素繊維中に部分的に膨張が抑制される箇所が生じ、膨張化炭素繊維の機械的強度をさらに向上させることができる。

【0039】

物理的拘束は、たとえば、炭素繊維層間化合物の一部を、その加熱処理温度で安定な化合物によって被覆することにより行われる。具体的には、たとえば、炭素繊維層間化合物の一端を、銀ペーストによってシリコン基板上に固定化する方法が挙げられる。この方法によれば、銀ペーストが被覆された炭素繊維層間化合物の一方の末端部は、加熱により膨張することが抑制される。

【0040】

また、物理的拘束は、炭素繊維層間化合物の一部を、加圧することにより行われる。具体的には、たとえば、炭素繊維層間化合物の一部に熱に安定な材料からなる錘を載せるか、または炭素繊維層間化合物の一部を加圧具で挟持し、その状態で加熱を行えばよい。

【0041】

このようにして得られる膨張化炭素繊維は、その繊維径が原料である炭素繊維の繊維径の2～20倍である。また、その繊維径は、加熱の際に炭素繊維に物理的拘束を行わない場合に得られる膨張化炭素繊維の繊維径の1/20～1/1である。

【0042】

なお、上記の膨張化炭素繊維の製造法において、原料の炭素繊維としてメゾフェーズピ

10

20

30

40

50

ッチ系炭素繊維を用いると、主に、繊維径が好ましくは $10 \sim 150 \text{ nm}$ 程度、さらに好ましくは $30 \sim 100 \text{ nm}$ 程度の小炭素繊維の集合体である膨張化炭素繊維が得られる。

【0043】

また、原料の炭素繊維として、PAN系炭素繊維を用いると、主に、前記と同様の繊維径を有する小炭素繊維の集合体であり、かつその表面に鱗片状小片が欠落して形成される凹所（窪み）を有する膨張化炭素繊維および鱗片状小片が得られる。鱗片状小片の粒径は、数十 nm ～数 μm 程度である。PAN系炭素繊維を用いる場合、加熱温度などによっては、鱗片状小片の欠落が起こらないこともある。

【0044】

本発明の膨張化炭素繊維の繊維長は、原料である炭素繊維の繊維長さとほぼ同じである。

【0045】

本発明の膨張化炭素繊維は、水銀圧入法により求められる細孔容積が、好ましくは $3 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上、さらに好ましくは $5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 以上である。水銀圧入法による細孔容積の測定は、水銀ポロシメータ（商品名：PASCAL 240、（株）アムコ製）を用いて行われる。

【0046】

また、本発明の膨張化炭素繊維は、窒素ガス吸着法による比表面積が、好ましくは $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上である。比表面積は、定容積ガス吸着装置（商品名：BELSORP 28SA、日本ベル（株）製）を用いて 77 K における窒素吸着等温線を測定し、BET法により算出できる。

【0047】

本発明の膨張化炭素繊維は、電界放出ディスプレイ用の電界放出素子として好適に使用できる。

【0048】

本発明の電界放出ディスプレイは、電界放出層が本発明の電界放出素子を含む以外は、従来の電界放出ディスプレイと同様の構成を有する。

【0049】

図2は本発明の実施の第一形態である電界放出ディスプレイ1の構成を概略的に示す模式図である。電界放出ディスプレイ1は、電界放出層5が本発明の電界放出素子5aを含んで形成される以外は、図1に示す従来の電界放出ディスプレイ20と同様の構成を有する。

【0050】

電界放出ディスプレイ1は、陰極用基板2と、陰極用基板2の表面2aに形成される陰極3と、陰極3の上に支持層4aを介して積層されたゲート電極4と、陰極3の表面3aに形成される電界放出層5と、陰極用基板2に平行に配置される陽極用基板6と、陽極用基板6の陰極用基板2に対向する面6aに形成される陽極7と、陽極7の陰極2に対向する面7aに形成される蛍光体8とを含んで構成される。

【0051】

陰極用基板2としては公知のものを使用でき、たとえば、ガラス、石英、シリコン、アルミナなどからなる基板が挙げられる。

【0052】

陰極用基板2の表面2aに形成される陰極3としては、たとえば、クロム膜、チタニウム膜、タンゲステン膜、アルミニウム膜などが挙げられる。

【0053】

ゲート電極4としては、たとえば、クロム膜、チタニウム膜、パラジウム膜などが挙げられる。

【0054】

陰極3の表面3aには、本発明の電界放出素子5aを含む電界放出層5が形成される。電界放出層5は、たとえば、陰極3の表面3aに本発明の電界放出素子5aを物理的また

10

20

30

40

50

は化学的にボンディングすることによって形成することができる。たとえば、陰極 3 の表面 3 a に導電性材料を塗布し、この導電性材料により電界放出素子 5 a を固定化することによって、電界放出層を形成することができる。このとき、電界放出素子 5 a を、繊維の伸長方向が蛍光体 8 の陰極 3 を臨む面に垂直になるように配向して配置することにより、高い電界放出特性を有する電界放出層 5 が形成される。ここで導電性材料としては、電界放出素子 5 a を固定化できるものであれば特に制限はないけれども、銀ペーストなどが挙げられる。

【 0 0 5 5 】

また、本発明の電界放出素子 5 a は繊維状の形状を有するので、これを適当な導電性材料とともに熱可塑性樹脂に配合して成形すると、本発明の電界放出素子 5 a が一定方向に配向した樹脂成形体を得られる。この樹脂成形体を電界放出層 5 として用いることもできる。この樹脂成形体を陰極 3 の表面 3 a に配置する場合には、電界放出素子 5 a の繊維伸長方向（配向方向）が、蛍光体 8 の電界放出層 5 を臨む面に対して垂直になるように配置するのが好ましい。ここで導電性材料としては公知のものを使用でき、たとえば、導電性金属粒子などが挙げられる。

【 0 0 5 6 】

さらに、電界放出層 5 は、本発明の電界放出素子 5 a を、好ましくは適当な導電性材料とともに、水、アルコールその他の有機溶媒などの適当な溶媒に分散懸濁させ、得られる懸濁液をスプレーコート、スピンコート、電気泳動などの方法で陰極表面に塗布し、乾燥させることにより形成できる。本発明の電界放出素子 5 a、導電性材料およびバインダ樹脂を適当な溶媒に分散させてスラリーまたはペーストを調製し、このスラリーまたはペーストを前述の方法と同様にして基板表面に塗布するかまたはスクリーン印刷することによって電界放出層 5 を形成することもできる。さらに、陰極 3 の表面 3 a に、本発明の電界放出素子 5 a を主に含む円柱状、円錐状などの任意形状のマイクロチップである電界放出層 5 を複数個形成することもできる。

【 0 0 5 7 】

陽極用基板 6 としては、陰極用基板と同様のものを使用できる。

陽極用基板 6 の表面 6 a に形成される陽極 7 としては公知のものを使用でき、たとえば、インジウム酸化物、インジウム - 錫酸化物などからなる透明導電性膜などが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

陽極 7 の上に形成される蛍光体 8 には、この分野で常用されるものをいずれも使用できる。通常は、赤色、緑色、青色の発光を起こす 3 種類の蛍光物質が使用される。

【 0 0 5 9 】

本発明の電界放出ディスプレイにおいては、たとえば、陰極 3 およびゲート電極 4 に電圧を印加し、電界放出層 5 に数十 V ~ 2 . 0 k V 程度の電圧差を与えることによって、十分な量の電子（電流密度に換算すると $1000 \sim 10000 \mu A / dm^2$ ）が陽極 7 に向かって放出され、陽極 7 の上に形成された蛍光体 8 に衝突して発光し、図示しないスクリーン上に極めて輝度の高い鮮明な画像が形成される。

【 0 0 6 0 】

本発明の電界放出ディスプレイにおいては、本発明の電界放出素子の好ましい特性を損なわない範囲で、本発明の電界放出素子とともに、従来から電界放出素子として用いられる Mo、Si、各種金属繊維、ダイヤモンド粒子、カーボンナノチューブなどを併用することができる。

【 0 0 6 1 】

本発明の電界放出素子は、電界放出ディスプレイに使用できるだけでなく、たとえば、マイクロ波パワー増幅用クライストロン、進行波管、イオンガン、電子ビームリソグラフィ、エネルギー加速器、自由電子レーザ、電子顕微鏡、電子マイクロプローブなどにも適用できる。

【 実施例 】

【 0 0 6 2 】

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明を具体的に説明する。

(実施例 1) [膨張化炭素繊維の製造]

メゾフェーズピッチ系炭素繊維 (繊維径 $6\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $5\ \text{mm}$ 、商品名 : Y S H - 5 0 A、日本グラファイトファイバー (株) 製) $90\ \text{mg}$ を、テフロン (登録商標) テープで白金電極 (陽極、 $20\ \text{mm} \times 10\ \text{mm}$ の白金板) の下端に固定し、炭素繊維のみを、電解液である $13\ \text{mol/l}$ 硝酸水溶液に浸漬した。陽極の電圧変化を調べるために、陽極の横に塩化銀参照電極を取り付け、陰極には前記と同じ白金板を用いた。

【 0 0 6 3 】

通電は、 $0.5\ \text{A}$ の定電流を流すことにより行い、炭素繊維への付与電荷量が $300\ \text{クーロン}$ になった時点で、通電を終了した。得られた炭素繊維層間化合物を陽極から取り外し、ドラフト内で3日間風乾した。このものが、黒鉛層の間に層間化合物が形成された炭素繊維層間化合物であることを、X線回折スペクトルにより確認した。

【 0 0 6 4 】

この炭素繊維層間化合物の一端を、径 $10\ \text{mm}$ のシリコン基板の表面に、銀ペースト (商品名 : スリーボンド 3350C) にて固定化した。これを、 1000°C に保持された電气管状炉内に入れ、5秒間加熱し、膨張化を行った後、電气管状炉から取り出し、自然冷却し、本発明の膨張化炭素繊維を製造した。

【 0 0 6 5 】

該膨張化炭素繊維は、繊維径 $18\ \mu\text{m}$ 、繊維長 $5\ \text{mm}$ であり、原料であるメゾフェーズピッチ系炭素繊維の繊維径に対する膨張率が3倍であった。

【 0 0 6 6 】

図3は、シリコン基板に銀ペーストで固定化された状態の加熱前の層間化合物を含んだ炭素繊維の顕微鏡写真 ($40\times$) である。

【 0 0 6 7 】

図4は、シリコン基板上で加熱後に膨張化した膨張化炭素繊維の電子顕微鏡写真 ($50\times$) である。この写真から、シリコン基板上に配置した後でも加熱処理をすれば、炭素繊維を膨張させ得ることが確認出来た。又、銀ペーストによる拘束を受けた部分およびその近傍では、膨張の度合いが低く、一方銀ペーストによる拘束を受けた部分から遠ざかるにつれて、膨張の度合いが大きい部分が生成していることが明らかである。

【 0 0 6 8 】

図5は、図4の一部を拡大 ($3000\times$) した電子顕微鏡写真であり、物理的拘束 (シリコン基板上への銀ペーストによる配置) を受けても、加熱処理により、物理的拘束を受けない部分は膨張化がすることが確認される。

【 0 0 6 9 】

図4および図5から、本発明の膨張化炭素繊維は、 nm オーダーの繊維径を有し黒鉛結晶性の高い小炭素繊維がほぼ同一方向に配向した小繊維集合体であり、原料の炭素繊維と同等の高い配向性を有することが明らかである。さらに、高い配向性を有することから、電界放出特性が一層向上していることが明らかである。

【 0 0 7 0 】

(比較例 1) [比較用膨張化炭素繊維の製造]

炭素繊維への付与電荷量が $1200\ \text{クーロン}$ になった時点で通電を終了し、かつ銀ペーストによるシリコン基板への固定化を行わない以外は、実施例1と同様にして、比較例の膨張化炭素繊維を製造した。

【 0 0 7 1 】

得られた膨張化炭素繊維は、繊維径が $60\ \mu\text{m}$ であり、原料であるメゾフェーズピッチ系炭素繊維の繊維径に対する膨張率が 10 倍であった。なお、繊維長は、原料の繊維長を維持していた。

【 0 0 7 2 】

このことは、実施例1の膨張化炭素繊維は、比較例1の膨張化炭素繊維よりも膨張の度

10

20

30

40

50

合いが小さいことを示す。

【図面の簡単な説明】

【0073】

【図1】従来技術における電界放出ディスプレイの一形態の構造を簡略化して示す模式図である。

【図2】本発明の実施の第1形態である電界放出ディスプレイの構成を簡略化して示す模式図である。

【図3】膨張化前のシリコン基板に銀ペーストで固定化された炭素繊維の顕微鏡写真（40倍）である。

【図4】本発明のシリコン基板上で加熱する事で膨張化した膨張化炭素繊維の電子顕微鏡写真（50倍）である。 10

【図5】図4の一部を拡大した電子顕微鏡写真（3000倍）である。

【符号の説明】

【0074】

1 電界放出ディスプレイ

2 陰極用基板

2 a 陰極用基板の表面

3 陰極

3 a 陰極表面

4 ゲート電極 20

4 a 支持層

5 電界放出層

5 a 電界放出素子

6 陽極用基板

6 a 陽極用基板の表面

7 陽極

7 a 陽極表面

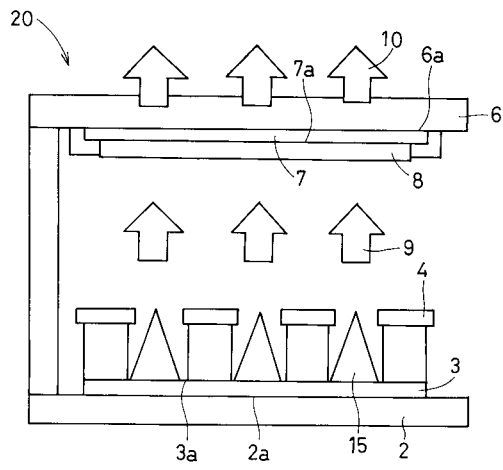
8 蛍光体

9 矢符

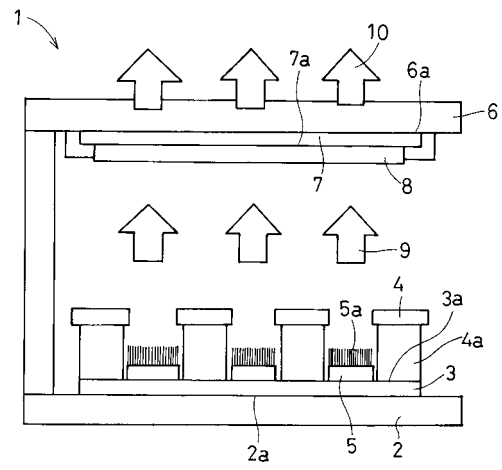
10 可視光 30

15 電界放出層

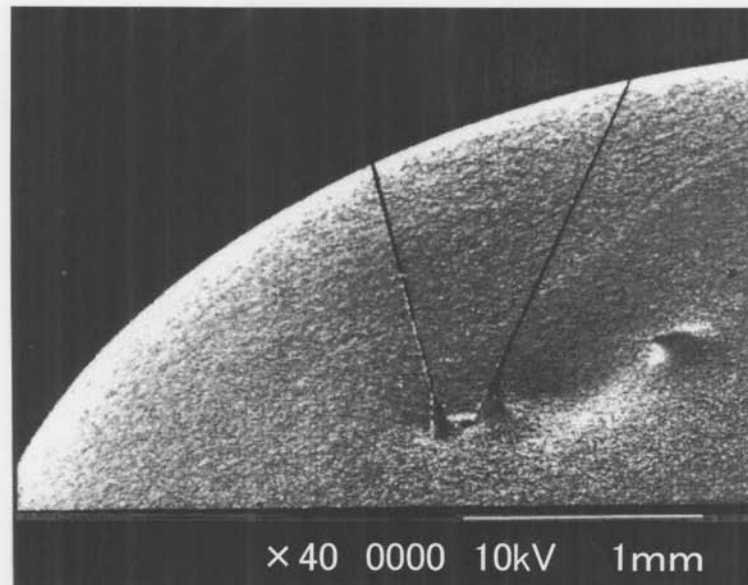
【図 1】



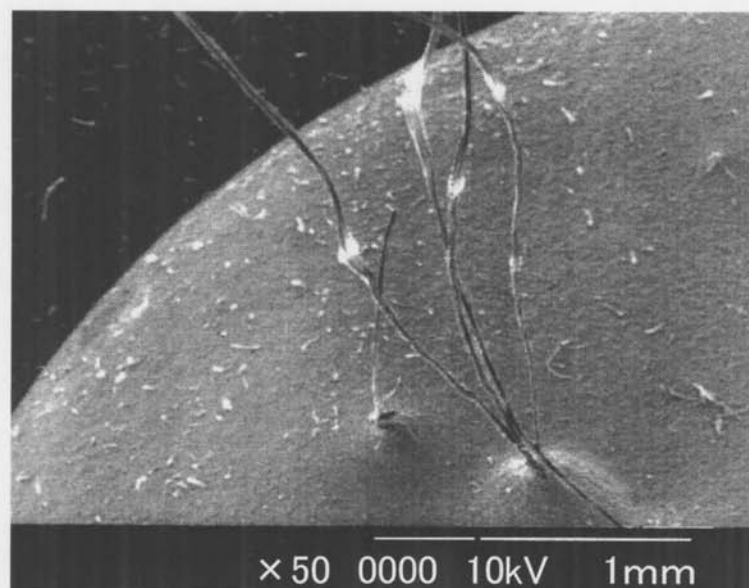
【図 2】



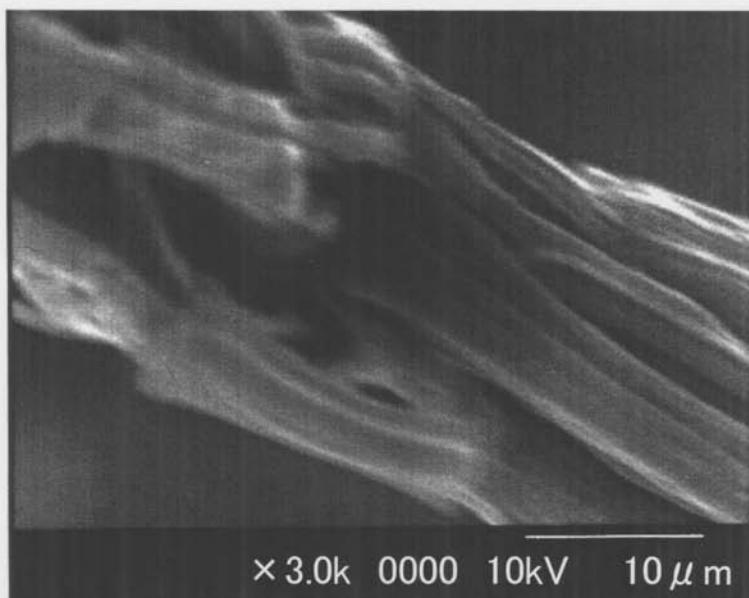
【図 3】



【 図 4 】



【 図 5 】



フロントページの続き

- (72)発明者 福島 信次
福井県福井市花堂中2丁目15番1号 サカイオーベックス株式会社内
- (72)発明者 高林 武生
福井県福井市花堂中2丁目15番1号 サカイオーベックス株式会社内
- (72)発明者 竹林 久一
福井県福井市花堂中2丁目15番1号 サカイオーベックス株式会社内
- (72)発明者 杉本 憲彦
福井県福井市花堂中2丁目15番1号 サカイオーベックス株式会社内

F ターム(参考) 4G146 AA01 AA28 AB06 AC02B AC17B AD29 BA23 BA42 BC33B BC34B
CB21 CB37 DA12
4L031 AA27 CB10 DA00 DA11
5C036 EE01 EE14 EF01 EF06 EG12 EH11 EH26
5C135 AA13 AA15 AB05 AC01 HH15 HH16