

(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3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024924 A1

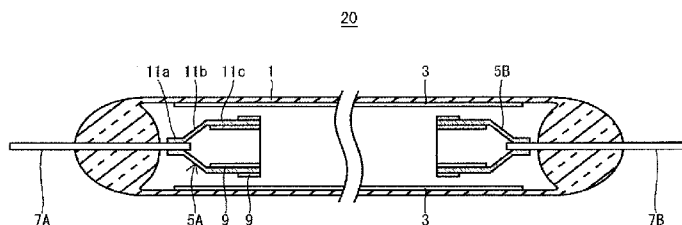
- (51) 国際特許分類:
H01J 61/06 (2006.01) H01J 61/067 (2006.01)
H01J 9/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064533
- (22) 国際出願日: 2010年8月26日(26.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-195394 2009年8月26日(26.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12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): 伊藤 和弘 (ITO Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡邊 暁 (WATANABE Satoru) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 直通 (MIYAKAWA Naomichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 黒岩 裕 (KUROIWA Yutaka) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOR DISCHARGE LAMP, PROCESS FOR PRODUCTION OF ELECTRODE FOR DISCHARGE LAMP, AND DISCHARGE LAMP

(54) 発明の名称: 放電ランプ用電極、放電ランプ用電極の製造方法、及び放電ランプ

[図1]



(57) Abstract: An electrode for a discharge lamp, comprising an electrode capable of releasing a secondary electron and a mayenite compound provided on at least a part of the electrode, wherein the mayenite compound is burned in a vacuum atmosphere having an oxygen partial pressure of 10^{-3} Pa or less, an inert gas atmosphere having an oxygen partial pressure of 10^{-3} Pa or less, or a reductive atmosphere having an oxygen partial pressure of 10^{-3} Pa or less.

(57) 要約: 本発明は、二次電子を放出する電極の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備える放電ランプ用電極であって、前記マイエナイト化合物が、酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の還元雰囲気で焼成されている、放電ランプ用電極に関する。

WO 2011/024924 A1

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

放電ランプ用電極、放電ランプ用電極の製造方法、及び放電ランプ

技術分野

[0001] 本発明は放電ランプ、その中でも冷陰極蛍光ランプに係わり、特に電極の少なくとも一部若しくは冷陰極蛍光ランプ内部の適所に真空、不活性ガス雰囲気、又は還元雰囲気中で表面に熱処理の施されたマイエナイト化合物を備えることで陰極降下電圧の低下及び省電力化を図り、更にスパッタリング耐性を向上させることにより長寿命化を図った放電ランプ用電極、放電ランプ用電極の製造方法、及び放電ランプに関する。

背景技術

[0002] フラットパネルディスプレイやパソコン等に用いられている液晶表示装置（LCD）には、このLCDを照明するための冷陰極蛍光ランプを光源とするバックライトが組み込まれている。この従来の冷陰極蛍光ランプの構成図を図50に示す。

[0003] 図50において、冷陰極蛍光ランプ10のガラス管1は、内面に蛍光体3が塗布され、内部に放電ガスであるアルゴン（Ar）、ネオン（Ne）及び蛍光体励起用の水銀（Hg）が導入された状態で封止されている。このガラス管1の内部に対称に配置された電極5A、5Bはカップ型冷陰極であり、その端部にはリード線7A、7Bの一端がそれぞれ固定され、リード線7A、7Bの他端がガラス管1を貫通している。

[0004] カップ型冷陰極の材質としては、従来は金属ニッケル（Ni）、モリブデン（Mo）、タンゲステン（W）、ニオブ（Nb）等が一般的に使用されている。中でもモリブデンは陰極降下電圧を低くできる電極として有用であるが高価である。そのため近年では、安価なニッケルにセシウム（Cs）のよようなアルカリ金属化合物、又はアルカリ土類金属化合物などを被覆させることで、モリブデンと同等の性能を出している。

- [0005] 冷陰極蛍光ランプ10はグロー放電によって発光するが、グロー放電は、陰極・陽極間を移動する電子による気体分子の電離である α 効果と、アルゴン、ネオン、水銀等の正イオンが負極へ衝突する際に放出される電子、いわゆる二次電子放出である γ 効果とによって生じるものである。このグロー放電では、陰極側の放電部位である陰極降下部で、アルゴン、ネオン、水銀の正イオン密度が高くなり、陰極降下部で電圧が低下する現象、「陰極降下電圧」が生ずる。
- [0006] この陰極降下電圧はランプの発光に寄与しない電圧であるため、結果として作動電圧の高電圧化を招き、輝度効率が低下してしまうことになる。
- また、近年の冷陰極蛍光ランプの長尺化及び大電流駆動による高輝度化に対する市場の要望に対して、陰極降下電圧を低くできる冷陰極用電極の開発が求められている。
- [0007] ここで、陰極降下電圧は、前記二次電子放出に関係するものであり、選択する冷陰極材料の二次電子放出係数に依存する。冷陰極材料である金属の二次電子放出係数は、ニッケルは1.3、モリブデンは1.27、タングステンは1.33である。一般には二次電子放出係数が大きいほど陰極降下電圧を低くできるが、二次電子放出は表面状態の影響が大きいため、ニッケルとモリブデン程度の差では判断できない。
- [0008] 前記したように、モリブデンは陰極降下電圧を低くできる冷陰極の材料である。モリブデンよりも二次電子放出係数の大きい材料としては、金属イリジウム(Ir)や白金(Pt)が例示される。イリジウムの二次電子放出係数は1.5、白金は1.44である。特許文献1ではイリジウムとロジウム(Rh)からなる合金で陰極降下電圧を低くしているが、モリブデンの陰極降下電圧に対してせいぜい15%低くなる程度である。
- [0009] また、冷陰極蛍光ランプにはグロー放電中に生じるアルゴン等のイオンが電極に衝突し、スパッタリングすることによりカップ電極を消耗させる問題がある。カップ電極が消耗していくと十分な量の電子を放出できず、輝度が低下する。従って電極寿命が短くなり、冷陰極蛍光ランプの寿命も短くなる

問題があった。

- [0010] このような問題を解決するため、スパッタリング耐性のある材料でカップ電極表面をコーティングすることが提案されているが、カップ電極からの二次電子放出性能が劣化する問題がある。ゆえにスパッタリング耐性があり、かつ二次電子放出性能が高い材料が要求されてきた。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：日本国特開2008-300043号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 本発明はこのような従来の課題に鑑みてなされたもので、電極の少なくとも一部若しくは冷陰極蛍光ランプ内部の適所に真空、不活性ガス雰囲気、又は還元雰囲気で表面に熱処理の施されたマイエナイト化合物を備えることで陰極降下電圧の低下及び省電力化を図り、更にスパッタリング耐性を向上させることにより長寿命化を図った放電ランプ用電極、放電ランプ用電極の製造方法、及び放電ランプ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

- [0013] このため本発明の放電ランプ用電極は、二次電子を放出する電極の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備える放電ランプ用電極であって、前記マイエナイト化合物が、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成されている。
- [0014] また、本発明の放電ランプ用電極は、前記電極が金属基体を有し、前記金属基体の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備えてもよい。
- [0015] 更に、本発明の放電ランプ用電極は、前記電極の少なくとも一部がマイエナイト化合物の焼結体で形成され、前記マイエナイト化合物のフリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換され、前記電子の密度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$

以上であってもよい。

- [0016] 更に、本発明の放電ランプ用電極は、前記焼成が、還元雰囲気で行われてもよい。
- [0017] 更に、本発明の放電ランプ用電極は、前記焼成がカーボン製の容器内で行われてもよい。
- [0018] 更に、本発明の放電ランプ用電極は、前記マイエナイト化合物が、 $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物、 $12SrO \cdot 7Al_2O_3$ 化合物、又はこれらの混晶化合物、若しくはこれらの同型化合物を含んでもよい。
- [0019] 更に、本発明は、放電ランプ用電極を製造する方法であって、電極の一部若しくは全体をマイエナイト化合物で形成した後、該マイエナイト化合物を酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の真空雰囲気、酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の還元雰囲気で焼成されている。
- [0020] 更に、本発明の放電ランプは、上記した放電ランプ用電極、又は放電ランプ用電極の製造方法により製造された前記電極を搭載している。
- [0021] 更に、本発明の放電ランプは、ガラス管と、前記ガラス管内部に封入された放電ガスと、前記放電ガスと接する前記ガラス管内部のいずれかの部位に配設されたマイエナイト化合物とを備え、前記マイエナイト化合物が、酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の真空雰囲気、酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の還元雰囲気で焼成されている。

発明の効果

- [0022] 以上説明したように本発明によれば、冷陰極の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備え、このマイエナイト化合物の表層面を、酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の真空雰囲気、酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が $10^{-3}Pa$ 以下の還元雰囲気で行うことにより、陰極降下電圧を低く、かつ省電力にできる。具体的には、この表面処理をすることにより、陰極降下電圧がニッケル、モリブデン、タングステン、ニオブや、イリジウムとロジウムの合金よりも低くすることができる。
- [0023] 更にスパッタリング耐性を向上させることにより長寿命化もできる。

図面の簡単な説明

[0024] [図1] 図 1 は、本発明の実施形態の構成図である。

[図2] 図 2 は、オープンセル放電測定装置を説明するための図である。

[図3] 図 3 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図4] 図 4 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図5] 図 5 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図6] 図 6 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図7] 図 7 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図8] 図 8 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図9] 図 9 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図10] 図 10 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図11] 図 11 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図12] 図 12 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図13] 図 13 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図14] 図 14 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図15] 図 15 (a) 及び (b) は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場

合の別例である。

[図16] 図16(a)及び(b)は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図17] 図17(a)及び(b)は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図18] 図18は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図19] 図19は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図20] 図20は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図21] 図21(a)～(c)は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図22] 図22(a)～(c)は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図23] 図23(a)～(c)は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図24] 図24(a)及び(b)は、電極にマイエナイト化合物を被覆する場合の別例である。

[図25] 図25(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図26] 図26(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図27] 図27(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図28] 図28(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図29] 図29(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図30] 図30(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図31]図31(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図32]図32(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図33]図33(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図34]図34(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図35]図35(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図36]図36は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図37]図37は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図38]図38(a)～(c)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図39]図39(a)～(c)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図40]図40(a)～(c)は、マイエナイト化合物の焼結体で構成される電極の形態である。

[図41]図41は、表面処理後のマイエナイト化合物焼結体の表面を示す電子顕微鏡写真である。

[図42]図42(a)～(c)は、導電性マイエナイト化合物焼結体のネック部の形成過程を示す模式図である。

[図43]図43は、マイエナイト化合物焼結体の研磨面を示す電子顕微鏡写真である。

[図44]図44は、表面処理後のマイエナイト化合物焼結体の表面を示す電子顕微鏡写真である。

[図45] 図45は、実施例における試料Aの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図46] 図46は、実施例における試料Bの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図47] 図47は、実施例における試料Cの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図48] 図48は、実施例における試料Dの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図49] 図49は、実施例における試料Eの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図50] 図50は、従来の冷陰極蛍光ランプの構成図である。

[図51] 図51は、実施例における試料Jの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図52] 図52は、実施例における試料Kの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図53] 図53は、実施例における試料Lの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図54] 図54は、実施例における試料Mにおいて、ガス圧Pと電極間距離dの積を変化させたときの、放電開始電圧及び陰極降下電圧結果を示す図である。

[図55] 図55は、実施例における試料Mの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図56] 図56は、実施例における試料Nにおいて、エージングした後の管電流と管電圧の測定結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明の実施形態について説明する。本発明の実施形態の構成図を図1に示す。図1は本発明において、好ましく適用される放電ランプの例である冷陰極蛍光ランプを示すものである。冷陰極蛍光ランプにおいては、放

電ランプ用電極は冷陰極を指す。なお、図50と同一要素のものについては同一符号を付して説明は省略する。

- [0026] 図1において、冷陰極蛍光ランプ20の電極5A、5Bは、リード線7A、7B回りに電極5A、5Bの保持部11aにより保持されている。そして、電極5A、5Bは、この保持部11aより円錐状に拡開された円錐状底部11bと、この円錐状底部11bより放電空間に向けて立設された円筒状部11cを有している。
- [0027] 電極5A、5Bであるカップ型冷陰極の内側及び外側には酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成されたマイエナイト化合物9が被覆されている。本実施形態では、カップ型の冷陰極にマイエナイト化合物を被覆したものを例示するが、前記電極の形状は、例えば、カップの末端部が半球状のものであってもよいし、また、カップ型以外でも短冊状、筒状、棒状、線状、コイル状、中空状のものであってもよい。
- [0028] ここで、前記電極5A、5Bにマイエナイト化合物を被覆する場合の別例を図3(a)～図24(b)に例示する。これらは一例に過ぎず、これらの例の実質的な組み合わせであってもよい。なお、図3(a)～16(b)の(a)は電極の正面断面図を、(b)は側面図を示すものである。
- [0029] まず、前記電極5A、5Bがカップ型の場合について説明する。
- 図3(a)にはカップ型電極の正面断面図を、また、図3(b)には側面図を示す。図3において、円筒状部11cの内周面に円筒状にマイエナイト化合物19が被覆されている。マイエナイト化合物19は図3(a)に示すようにカップから突出してもよい。
- [0030] また、図4(a)及び(b)に示すように、円筒状部11cの外周面に円筒状にマイエナイト化合物21が被覆されるようにしてもよい。この場合、マイエナイト化合物21は図4(a)に示すように、カップから突出されてもよいし、図5(a)に示すように、マイエナイト化合物22はカップ端と位置を合わせ突出されないようにされてもよい。

[0031] 更に、図6(a)及び(b)に示すように、円柱状のマイエナイト化合物23が円筒状部11cに一部が突出された状態で挿入されてもよいし、図7(a)及び(b)に示すように、円柱状のマイエナイト化合物25が円筒状部11cに収納された状態とされてもよい。

更に、図8(a)及び(b)のマイエナイト化合物27に示すように、突出部分は、円筒状部11cに挿入された円筒部分よりも拡大された径を有する円筒部とされてもよい。

[0032] 更に、図9(a)及び(b)のマイエナイト化合物29に示すように、突出部分は、円筒状部11cに挿入された円柱部分よりも拡大された径を有する円柱部とされてもよい。

更に、図10(a)及び(b)に示すように、マイエナイト化合物27とマイエナイト化合物21とを組み合わせるようにされてもよい。

更に、図11(a)及び(b)に示すように、マイエナイト化合物30を円錐状底部11bの内側に収納してもよい。

[0033] 次に、前記電極が棒状若しくは円柱状の場合について説明する。

図12(a)及び(b)は、棒状若しくは円柱状の電極15Dの先端部分を外周及び頭部が露出しないようにマイエナイト化合物31で有底円筒状に被覆した例である。

また、図13(a)及び(b)は、電極15Dの先端外周にのみマイエナイト化合物33を被覆した例である。

[0034] 更に、図14(a)及び(b)は、電極15Dの先端頭部にのみ電極15Dの径に合わせてマイエナイト化合物35を被覆した例である。

更に、図15(a)及び(b)は、電極15Dの先端頭部にのみ電極15Dの径を超えてマイエナイト化合物37を先端頭部よりはみ出すように被覆した例である。

[0035] 次に、前記電極が線状の場合について説明する。

図16(a)及び(b)は、線状電極15Eの先端部分を外周及び頭部が露出しないようにマイエナイト化合物39で被覆した例である。

[0036] また、図 17 (a) 及び (b) は、線状電極 15 E が放電空間側に向けて U 字状に屈曲されている場合である。図 17 (b) は、図 17 (a) 中の A-A 矢視線断面図である。そして、この線状電極 15 E の U 字状先端部分を外周が露出しないようにマイエナイト化合物 4 1 で被覆した例である。

[0037] 次に、前記電極がコイル状に形成されたフィラメントの場合について説明する。

図 18 に示すように、フィラメント 15 F のコイル部全体を覆うようにマイエナイト化合物 4 3 が配設されてもよいし、図 19 に示すようにフィラメント 15 F の線をマイエナイト化合物 4 5 が被覆するようにされてもよい。また、図 20 に示すようにコイルの中にマイエナイト化合物 4 7 を担持させてもよい。

[0038] 次に、前記電極が短冊状の場合について説明する。

図 21 (a) に平面図、図 21 (b) に側面図、図 21 (c) に底面図を示す。図 21 に示すように、短冊状の電極 15 G の先端部分にマイエナイト化合物 5 5 が先端周囲及び先端頭部を露出部分がないように被覆されてもよい。

[0039] 図 22 (a) に平面図、図 22 (b) 及び (c) に側面図を示す。図 22 は、短冊状の電極 15 G の先端部分にマイエナイト化合物 4 9 を被覆した例であるが、図 22 (b) に示すように、マイエナイト化合物を電極の片面の全面にのみ被覆してもよいし、図 22 (c) に示すように、マイエナイト化合物を電極の両面に被覆してもよい。

[0040] また、マイエナイト化合物の被覆形状は自由であり、図 23 (a) ~ (c) のように、マイエナイト化合物 5 1 を電極面に対し部分的に矩形に被覆してもよいし、図 24 (a) 及び (b) のように、マイエナイト化合物 5 3 を楕円形に被覆してもよい。なお、図 23 (a) 及び図 24 (a) は平面図、図 23 (b) 及び (c)、及び図 24 (b) は側面図である。

[0041] なお、前記各構成では、マイエナイト化合物は粉末が散布されていてもよく、厚く膜状に被覆されていてもよいし、カップ内、円筒内を埋めてしまっ

てもよいが、厚み5～300 μm で被覆されていることが好ましい。突出する場合、その突出部の長さは好ましくは30mm以下である。

[0042] 本実施形態では、カップ型冷陰極の内側全周及び外側の一部に酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の還元雰囲気で焼成されたマイエナイト化合物9を被覆している。即ち、本実施形態の冷陰極蛍光ランプ20は、電極5A、5Bの少なくとも一部にマイエナイト化合物を備えたものである。

[0043] しかしながら、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の還元雰囲気で焼成されたマイエナイト化合物は、放電ガスと接しているならば、電極のみならず、冷陰極蛍光ランプ20の内部のどこに存在しても陰極降下電圧の低減が期待できる。そのため、具体的にはガラス管1及びガラス管1内部に存する放電電極、蛍光体3、その他の物（例えば電極近傍に設置した金属など）における前記放電ガスと接した箇所が存在しても構わない。

[0044] このように、本願発明は、放電ランプ用電極の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備え、このマイエナイト化合物を酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の還元雰囲気で焼成することにより、陰極降下電圧を低くできる放電ランプ用電極である。

[0045] 従って、上述のとおり、本発明の放電ランプ用電極は、ニッケル、モリブデン、タングステン、ニオブのような金属基体を有する電極の少なくとも一部に、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の還元雰囲気で焼成されたマイエナイト化合物を備える冷陰極であってもよい。

[0046] 前記金属基体を有する電極の形状はカップ状、短冊状、筒状、棒状、線状、コイル状、中空状などが例示される。金属基体は前記ニッケル、モリブデン、タングステン、ニオブ及びそれらの合金や、コバルが例示されるが、これらの金属種に限定されるものではない。特にニッケル、コバルは安価

で入手しやすいため、特に好ましい。

[0047] 図1及び図3(a)～図24(b)にはマイエナイト化合物を冷陰極に被覆した実施形態の例を示した。しかし、本発明においては、マイエナイト化合物は金属基体を有する電極を被覆する形態に限るものではない。即ち、前記電極がマイエナイト化合物だけで構成された形態、例えばマイエナイト化合物の焼結体などのバルクを放電ランプ用電極としても構わない。この場合は所望の放電ランプ用電極の形状に加工されたバルクを、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成することが必要である。

[0048] ここで、マイエナイト化合物の焼結体だけで構成される電極の形態を図25(a)～図40(c)に例示する。図25(a)～図35(b)において、(a)は正面断面図、(b)は側面図を示す。また、図36及び図37は正面断面図を示す。図38(a)～図40(c)において、(a)は正面断面図、(b)は側面図、(c)は底面図を示す。

図25(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体61でカップ型電極を構成した例である。但し、図26(a)及び(b)に示すようにマイエナイト化合物の焼結体63でカップの内部を埋めてもよい。

[0049] 図27(a)及び(b)は電極をマイエナイト化合物の焼結体65で筒状に成型した例であり、図28(a)及び(b)は、マイエナイト化合物の焼結体67で円柱状に成型した例である。

図29(a)～図34(b)は円板状底面の縁を立設させた固定用金属69を介してマイエナイト化合物の焼結体からなる電極を設置した例である。

図29(a)及び(b)のマイエナイト化合物の焼結体71は円筒状であり、図30(a)及び(b)のマイエナイト化合物の焼結体73は円柱状である。図29(a)及び(b)のマイエナイト化合物の焼結体は、固定用金属側が有底であってもよい。

[0050] また、図31(a)及び(b)のマイエナイト化合物の焼結体75及び図32(a)及び(b)のマイエナイト化合物の焼結体77は固定用金属69

の縁の上端面を覆い、かつこの縁の外周と位置を合わせて配設されている。

更に、図 33 (a) 及び (b) のマイエナイト化合物の焼結体 79 及び図 34 (a) 及び (b) のマイエナイト化合物の焼結体 81 は固定用金属 69 の縁の上端面を覆い、かつこの縁の外周を超えてはみ出すように配設されている。

[0051] 図 35 (a) ~ 図 37 はマイエナイト化合物の焼結体だけで線状の電極を構成した例である。線状電極は、固定用金属 83 を介して取り付けられている。この線状電極は、図 35 のように直線状電極とされてもよいし、また、図 36 のように波状電極、あるいは、図 37 のように、螺旋状電極とされてもよい。

[0052] 次に、板状の固定用金具からなる電極に対しマイエナイト化合物の焼結体を設置した例を示す。

[0053] 図 38 (a) に平面図、図 38 (b) に側面図、図 38 (c) に底面図を示す。図 38 (a) ~ (c) に示すように、板状の固定用金具からなる電極 91 の上面に電極の幅に合わせた形で長形状に成型されたマイエナイト化合物の焼結体 93 が固着されてもよい。

[0054] また、図 39 (a) ~ (c) に示すように、マイエナイト化合物の焼結体 95 は、板状の固定用金具からなる電極 91 の先端部分が嵌合されるように形成されてもよい。

更に、図 40 (a) ~ (c) に示すように、板状の固定用金具からなる電極 91 の上面に電極の幅を超えた形で楕円板状に成型されたマイエナイト化合物の焼結体 97 が固着されてもよい。

[0055] また、前期焼結体からなる電極の寸法はランプの形態によって適正なものに変えればよいが、その長さは 2 ~ 50 mm が好ましい。線状の場合は焼結体製造の難易性を考慮すると、その直径は 0.1 ~ 3 mm が好ましく、板状の場合はその幅が 1 ~ 20 mm、その厚みが 0.1 ~ 3 mm が好ましい。カップ、円筒、及び円柱の場合は、外径は 1 ~ 20 mm が好ましい。カップ及び円筒の場合、その厚みは 0.05 ~ 5 mm が好ましい。

[0056] 前記マイエナイト化合物を焼成するときの雰囲気は、還元雰囲気中で行うことが好ましい。還元雰囲気とは、雰囲気に接する部位に還元剤が存在し、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の雰囲気又は減圧環境を意味する。還元剤としては、例えばカーボンやアルミニウムの粉末をマイエナイト化合物に混ぜてもよく、マイエナイト化合物を作製する際に、マイエナイト化合物の原料（例えば炭酸カルシウムと酸化アルミニウム）に混ぜても構わない。また、雰囲気に接する部位に、カーボン、カルシウム、アルミニウム、チタンなどを設置してもよい。還元剤がカーボンの場合は、前記マイエナイト化合物をカーボン容器に入れて真空下で焼成する方法が例示される。酸素分圧は好ましくは 10^{-5} Pa、より好ましくは 10^{-10} Pa、更に好ましくは 10^{-15} Paである。酸素分圧が 10^{-3} Paより高いと、陰極降下電圧を低くする効果が十分に得られないおそれがある。

[0057] 前記マイエナイト化合物を焼成する温度は $600\sim 1415^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $1000\sim 1370^{\circ}\text{C}$ 、更に好ましくは $1200\sim 1350^{\circ}\text{C}$ である。前記焼成温度が 600°C より低いと、陰極降下電圧を低くする効果や安定な放電が得られないおそれがある。また 1415°C より高いと溶解が進行し電極の形状を保持できなくなり好ましくない。

[0058] 前記温度に保持する時間は、5分～6時間が好ましく、10分～4時間がより好ましく、15分～2時間が更に好ましい。保持時間が5分未満であると陰極降下電圧を低くする効果や安定な放電が得られないおそれがある。また、保持時間を長くしても特性上は特に問題はないが、作製コストを考えると6時間以下が好ましい。

[0059] 次に、マイエナイト化合物について説明する。

本発明においてマイエナイト化合物とは、カルシウム（Ca）、アルミニウム（Al）、及び酸素（O）から構成され、ケージ（籠）構造を有する $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （以下「C12A7」ともいう）、及び、C12A7においてカルシウムをストロンチウム（Sr）に置き換えた、 $12\text{SrO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、これらの混晶化合物、又はこれらと同等の結晶構造を有する

同型化合物である。このようなマイエナイト化合物は、放電ランプに用いられる上述したような混合ガスのイオンに対するスパッタリング耐性に優れているので、放電ランプ用電極の寿命も長くできて好ましい。

[0060] 前記マイエナイト化合物は、そのケージの中に酸素イオンを包接しており、 $C_{12}A_7$ 結晶格子の骨格と骨格により形成されるケージ構造が保持される範囲で、骨格又はケージ中の陽イオン又は陰イオンの少なくとも一部が置換された化合物であってもよい。このケージ中に包接されている酸素イオンを、通例に従い、以下ではフリー酸素イオンともいう。

[0061] 例えば、 $C_{12}A_7$ において、 Ca の一部はマグネシウム (Mg)、ストロンチウム (Sr)、バリウム (Ba)、リチウム (Li)、ナトリウム (Na)、銅 (Cu)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、セリウム (Ce)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) などの原子で置換されていてもよく、 Al の一部はケイ素 (Si)、ゲルマニウム (Ge)、ホウ素 (B)、ガリウム (Ga)、チタン (Ti)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、セリウム (Ce)、プラセオジウム (Pr)、テリビウム (Tb)、スカンジウム (Sc)、ランタン (La)、イットリウム (Y)、ヨーロッパウム (Eu)、イットリビウム (Yb)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni) などで置換されていてもよい。更にケージ骨格の酸素を窒素 (N) などに置換されていてもよい。これらの置換される元素は特に限定されない。

[0062] また、本発明においてマイエナイト化合物は、フリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換されていてもよい。

[0063] 前記マイエナイト化合物として、具体的には下記の(1)～(4)などの化合物が例示されるが、これらに限定されない。

[0064] (1) $C_{12}A_7$ 化合物の骨格の Ca の一部がマグネシウムやストロンチウムに置換された混晶である、カルシウムマグネシウムアルミネート ($Ca_{1-y}Mg_y$) $_{12}Al_{14}O_{33}$ やカルシウムストロンチウムアルミネート ($Ca_{1-z}Sr_z$) $_{12}Al_{14}O_{33}$ 。なお、 y 及び z は0.1以下が好ましい。

(2) シリコン置換型マイエナイトである $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$ 。

[0065] (3) ケージ中のフリー酸素イオンが H^- 、 H_2^- 、 H^{2-} 、 O^- 、 O_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 S^{2-} 又は Au^- などの陰イオンによって置換された、例えば、 $Ca_{12}Al_{14}O_{32} : 2OH^-$ 又は $Ca_{12}Al_{14}O_{32} : 2F^-$ 。

(4) 陽イオンと陰イオンがともに置換された、例えばワダライト $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{32} : 6Cl^-$ 。

[0066] 前記電極の少なくとも一部がマイエナイト化合物の焼結体で形成されている場合、前記マイエナイト化合物のフリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換され、電子の密度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上を有していることが好ましい。前記電子密度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ より小さいと、導電性が低くなるために、前記電極に通電する際に電位分布が生じてしまい、放電ランプ用電極として機能しなくなるため好ましくない。より好ましくは $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。なお、電子密度の理論的上限は $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。本願では、電子密度が $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上であるマイエナイト化合物を導電性マイエナイト、または導電性マイエナイト化合物ともいう。

[0067] なお、本願において、導電性マイエナイトの電子密度とは、電子スピン共鳴装置を用いて測定した、又は、吸収係数の測定により算出したスピン密度の測定値を意味する。一般には、スピン密度の測定値が 10^{19} cm^{-3} より低い場合は、電子スピン共鳴装置（ESR装置）を用いて測定するのがよく、 10^{18} cm^{-3} を超える場合は、以下のようにして、電子密度を算定するのがよい。

[0068] まず分光光度計を用いて、導電性マイエナイトのケージ中の電子による光吸収の強度を測定し、 2.8 eV での吸収係数を求める。次に、この得られた吸収係数が電子密度に比例することを利用して、導電性マイエナイトの電子密度を定量する。また、導電性マイエナイトが粉末等であり、光度計によって透過スペクトルを測定することが難しい場合は、積分球を使用して光拡散反射スペクトルを測定し、クベルカムク法によって得られた値から、導電性マイエナイトの電子密度が算定される。

- [0069] また、金属基体を有する電極の少なくとも一部に、マイエナイト化合物を被覆した電極の場合、前記マイエナイト化合物のフリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換され、電子の密度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以上を有していることが好ましい。前記電子密度が $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より小さいと、二次電子放出特性が不十分なため安定した放電が起こらずに、放電ランプ用電極として機能しなくなるおそれがある。より好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上である。なお、電子密度の理論的上限は $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ である。
- [0070] 前記マイエナイト化合物の結晶構造は単結晶よりも多結晶が好ましい。また、前記マイエナイト化合物の多結晶の粉末を焼結して用いてもよい。前記マイエナイト化合物に単結晶を用いると、適切な結晶面を表面に露出しないと二次電子放出性能が劣化するおそれがある。また、特定の結晶面を露出させる必要があり工程が煩雑となる。多結晶であれば、粒界の存在により仕事関数の低下や二次電子放出能の増加が期待でき、また、粒界で散乱された電子が、更に熱電子、電界放出電子、二次放出電子を発生させるので、電子放出能を高める効果が期待できるので好ましい。
- [0071] 電極に担持させるマイエナイト化合物は、マイエナイト化合物の多結晶の粒子、若しくはバルク体の中に、前記マイエナイト化合物以外の化合物、例えば $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ や $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のようなカルシウムアルミネートや、酸化カルシウム CaO 、酸化アルミニウム Al_2O_3 などを含んだ状態であってもよい。しかしながら、放電ランプ用電極表面から効率的に二次電子を放出させるためには、前記マイエナイト化合物の多結晶の粒子、若しくはバルク体の中に、マイエナイト化合物は50体積%以上存在することが好ましい。
- [0072] 前記条件で、マイエナイト化合物を酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の還元雰囲気で焼成した場合、試料表面の形状は、結晶の再析出により表面形状が変化する。析出する結晶はマイエナイト化合物でもよいし、構成

元素からなる結晶であってもよい。

[0073] 図41には、一例として、マイエナイト化合物の粉末を用いて形成した導電性マイエナイト化合物の焼結体を、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したときの表面形態を示す（3000倍）。

この図から分かるように、導電性マイエナイト化合物の焼結体は、粒子同士が結合して形成されたネック部を多数有するクラスタ構造であり、その表面は、粒子が部分的に突出して構成された3次元凹凸構造を呈している。ここで、「粒子」とは、必ずしも焼結前のマイエナイト化合物の粉末を指すわけではなく、焼結体を観察した際に、形状的に粒子状になっている部分も意味する。

[0074] このような特徴的な表面形態の形成過程について、図42（a）～（c）を用いて模式的に説明する。図42（a）～（c）は、導電性マイエナイト化合物焼結体のネック部の形成過程の一例を模式的に示した概略図である。

[0075] まず、図42（a）のように配置された2つの粒子が焼結処理されると、図42（b）において実線で示すような結合が生じる。また、更に粒子同士の結合が進むと、図42（c）において実線で示すような構造が得られる。この図42（b）及び（c）において、粒子同士が結合している部分がネック部に相当する。なお、図42（b）及び（c）における点線は、焼結処理前（つまり図42（a））の粒子形状を比較のために示したものである。

[0076] このような粒子間結合が各粒子間で進展すると、全体としてクラスタ状の構造が形成される。クラスタ構造の表面（特に放電空間側）では、粒子が部分的に突出した3次元凹凸構造形状が得られる。

[0077] なお、図42（c）のような形態では、ネック部同士の結合も進展するので、見かけ上、比較的平滑な表面を有する密な部分の内部に粒子が分布して、その表面に粒子が部分的に突出しているような形態にもなり得る。

[0078] 前述の図41のような焼結体の構造は、粒子の焼成の過程で形成されるものであり、マイエナイト化合物、若しくは同化合物の構成元素からなる他の結晶が焼結体表面において再析出すること、及びマイエナイト化合物の粉末

の焼結が同時に起こることに起因した、複雑な現象であると推察される。

[0079] また、図41のような表面構造を有する焼結体を電極用の材料として使用した場合、その表面積は、飛躍的に増大し、より多くの二次電子を放出することができるようになるために、より大きな電流を得やすくなる。そのため、従来の単結晶導電性マイエナイト化合物で構成された電極に比べて、極めて良好な二次電子放出特性が得られる。

[0080] 従って、本発明の導電性マイエナイト化合物の焼結体は、蛍光ランプ等の電極に効果的に使用することができる。また、本発明では、電極の製造方法が極めて単純になるという効果が得られる。

[0081] なお、図41に示す表面形態において、例えば○で示された突出部の寸法（以下、「ドメイン径」と称する）は、約 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 程度である。ドメイン径の大きさやその分布は作製方法によって大きく変化する。ドメイン径が $0.1\mu\text{m}$ より小さいと、また、ドメイン径が $10\mu\text{m}$ より大きいと、表面積の増大効果が十分に得られず、十分な二次電子放出特性が得られないおそれがある。

[0082] ここで、一例として、前記焼成により表面形状が変化する様子を示す。例えば、マイエナイト化合物の焼結体を、直径 $8\text{mm}\phi$ 、厚さ 2mm のペレット状に切削・研磨された試料の研磨面を、 6000 倍の倍率でSEMで観察したときの電子顕微鏡写真を図43に示す。研磨跡が残り、表面は一部が剥げ落ちたような状態であることが分かる。このとき3次元凹凸構造は見られない。

[0083] 次に前記試料を、蓋付カーボン製容器内に設置し、 10^{-4}Pa の真空雰囲気下で、 1300°C で6時間保持したときの試料表面を、 6000 倍の倍率でSEMで観察したときの電子顕微鏡写真を図44に示す。表面は一度溶けて緻密化したのち、結晶が再析出した形状であり、3次元凹凸構造が形成されることが観察された。図44ではドメイン径 $0.2\sim 3\mu\text{m}$ の粒子状構造が生成しているのが分かる。

[0084] このように、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3}Pa

a以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成することにより、試料表面の形状が、結晶の再析出により変化し、陰極降下電圧を低くすることができて好ましい。

[0085] 次に、本発明による陰極降下電圧の低い放電ランプ用電極の製造方法について説明する。本発明は、電極の一部若しくは全体をマイエナイト化合物で形成した後、前記マイエナイト化合物を、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成する、製造方法である。以下に、本発明による製造方法を例示するが、本発明はそれらに限定されるものではない。

[0086] 前記放電ランプ用電極が、前記電極が金属基体を有し、前記金属基体の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備える場合には、前記金属基体の電極にマイエナイト化合物を被覆することが必要である。前記マイエナイト化合物を被覆する方法としては、例えば、通常用いられるウェットプロセスによって、粉末状のマイエナイト化合物を溶媒、バインダー等と混合した後、スプレーコート、スピコート、ディップコートやスクリーン印刷を用いて所望の箇所に塗布する方法を用いたり、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、溶射などの物理蒸着法を用いてマイエナイト化合物を前記冷陰極の少なくとも一部に付着する方法が例示される。

[0087] 具体的には、溶媒及びバインダーからなるスラリーを調整し、ディップコートなどにより放電ランプ用電極の表面に塗布した後、 $50\sim 200^{\circ}\text{C}$ で30分～1時間保持する熱処理を行なって溶媒を除去し、さらに $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ で20～30分間保持する熱処理を行ってバインダーを除去する方法が例示される。

[0088] 前記方法で使用されるマイエナイト化合物の粉末の製造方法として、粉砕による方法が例示される。粉砕は粗粉砕の後、微粉砕を行うことが好ましい。粗粉砕はスタンプミル、自動乳鉢等を用いて平均粒径を $20\mu\text{m}$ 程度の大きさまでマイエナイト化合物、若しくはマイエナイト化合物を含む物質を粉砕する。微粉砕はボールミル、ビーズミルなどを用いて、平均粒径を $5\mu\text{m}$

程度まで粉碎する。粉碎は大気中で行ってもよいし、不活性ガス中で行ってもよい。

[0089] また、水分を含まない溶媒中に行ってもよい。好ましい溶媒として、アルコール系又はエーテル系の溶媒で、炭素原子数3以上のものが例示される。これらを用いると粉碎が容易に行なえるのでこれらの溶媒を単独又は混合して用いることができる。また、上記粉碎時に溶媒として、炭素原子数が1若しくは2の水酸基を有する化合物である、例えばアルコール類、エーテルを使用した場合、マイエナイト化合物がこれらと反応し、分解してしまうおそれがあるため好ましくない。溶媒を使用した場合は、50～200℃に加熱して溶媒を揮発させて粉末を得る。

[0090] 上述した方法でマイエナイト化合物を金属基体の電極に被覆した後、電極の金属部分が酸化されないような窒素などの不活性ガスや真空などの雰囲気中で、若しくは還元雰囲気中で600～1415℃で5分間～6時間程度保持する熱処理を施すことにより、前記マイエナイト化合物を金属基体の電極に強く固着させると、より好ましい。

[0091] 還元雰囲気とは、雰囲気に接する部位に還元剤が存在し、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の雰囲気又は減圧環境を意味する。還元剤としては、例えばカーボンやアルミニウムの粉末をマイエナイト化合物に混ぜても良く、マイエナイト化合物を作製する際に、マイエナイト化合物の原料（例えば炭酸カルシウムと酸化アルミニウム）に混ぜても構わない。また、雰囲気に接する部位に、カーボン、カルシウム、アルミニウム、チタンなどを設置してもよい。還元剤がカーボンの場合は、前記マイエナイト化合物を被覆した電極をカーボン容器に入れて真空下で焼成する方法が例示される。還元雰囲気で熱処理した場合は、マイエナイト化合物のフリー酸素が電子で置換されるため、より好ましい。

[0092] 更に、前記熱処理温度が1200～1415℃の場合では、マイエナイト化合物が合成される温度であるため、例えばC12A7をマイエナイト化合物として用いる場合には、カルシウム化合物とアルミニウム化合物を酸化物

換算のモル比で12 : 7に調合したのち、ボールミルなどの設備で混合したものを、溶媒、バインダー等と混合してスラリーやペーストとしたものを塗布しても構わない。本方法では、マイエナイト化合物の製造とマイエナイト化合物の粉末の焼結体の製造を同時に行うことができる。

[0093] 次に、電極が、マイエナイト化合物の焼結体で形成する場合について説明する。電極をマイエナイト化合物の焼結体で形成する場合は、マイエナイト化合物のフリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換され、電子の密度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上を有していることが必要である。

[0094] そのため、焼結体は、焼結後に所望の形状、例えば、電極又はその一部、になるようにマイエナイト化合物の粉末をスラリーやペーストにしたのち、予め成形しておき、前記フリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換される条件で、即ち、酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の還元雰囲気中で焼成することで製造することが好ましい。

[0095] 必要に応じて、前記焼結体を焼成後に加工を施してもよいが、その場合は加工後に再度、酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の還元雰囲気中で焼成する必要がある。但し、加工前の焼結体を製造するときは大気中でもよい。

[0096] マイエナイト化合物の粉末の焼結は、粉末又は粉末から形成されたスラリーやペーストを、プレス成形や射出成形、押し出し成形等により所望の形状に成形後、成形体を、前記酸素分圧が 10^{-3} Pa 以下の還元雰囲気中で焼成することにより行うことが好ましい。

[0097] 粉末はポリビニルアルコールなどのバインダーと混練しペーストやスラリー状にして成形してもよく、粉末のみでプレス機で型に入れて加圧し圧粉体に成形してもよい。但し、成形体の形状は、焼成により収縮するので、その大きさを考慮して成形することが必要である。

[0098] 例えば、平均粒径 $5 \mu\text{m}$ のマイエナイト型化合物の粉末に、バインダーとしてポリビニルアルコールを混合し、所望の金型でプレスすることにより成形体を得ることができる。バインダーを含むペーストやスラリーを用いて成形体を形成する場合は、成形体を焼成する前に、予め $200 \sim 800^\circ\text{C}$ で2

0～30分間保持しバインダーを除去するとより好ましい。

[0099] 成形体を焼成するときの雰囲気は、フリー酸素イオンの少なくとも一部を電子で置換するために、還元雰囲気中で行う必要がある。還元雰囲気とは、雰囲気に接する部位に還元剤が存在し、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の雰囲気又は減圧環境を意味する。還元剤としては、例えばカーボンやアルミニウムの粉末を原料に混ぜてもよく、また、雰囲気に接する部位に、カーボン、カルシウム、アルミニウム、チタンなどを設置してもよい。還元剤がカーボンの場合は、前記成形体をカーボン容器に入れて真空下で焼成する方法が例示される。

[0100] 酸素分圧は好ましくは 10^{-5} Pa、より好ましくは 10^{-10} Pa、更に好ましくは 10^{-15} Paである。酸素分圧が 10^{-3} Paであると、十分な導電性を得ることができず好ましくない。熱処理温度は $1200\sim 1415^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ が更に好ましい。 1200°C より低いと焼結が進まないため焼結体が脆くなり好ましくない。また 1415°C より高いと熔融が進行し成形体の形状を保持できなくなり好ましくない。前記温度に保持する時間は、成形体の焼結が完了するように調整すればよいが、前記温度に保持する時間は5分～6時間が好ましく、30分～4時間が更に好ましく、1～3時間がさらにより好ましい。保持時間が5分以内であると十分な導電性を得ることができず好ましくない。また、保持時間を長くしても特性上は特に問題はないが、作製コストを考えると6時間以内が好ましい。

[0101] また、本発明の焼結体は、カルシウム化合物、アルミニウム化合物、及びカルシウムアルミネートなどが複合した粉末で成形体を作製し、前記条件で焼成することで製造してもよい。 $1200^{\circ}\text{C}\sim 1415^{\circ}\text{C}$ はマイエナイト化合物が合成される温度であるため、導電性を付与したマイエナイト化合物の焼結体を得ることができる。本方法では、マイエナイト化合物の製造とマイエナイト化合物の粉末の焼結体の製造を同時に行うことができる。

[0102] 前記方法により得られた焼結体は、必要に応じて所望の形状になるように加工を行ってもよい。焼結体を所望の電極形状に加工する方法は特に限定さ

れないが、その方法として機械加工や放電加工、レーザ加工等が例示される。所望の放電ランプ用電極の形状、即ちカップ型、短冊型、平板型などに加工を施した後、前記酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気中で焼成することにより、本発明による放電ランプ用電極が得られる。

[0103] なお、マイエナイト化合物を、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気中で焼成した後は、大気雰囲気にさらさないことが好ましい。焼成後のマイエナイト化合物の表層面は大気雰囲気中の酸素や水蒸気などにより表面状態が変化して二次電子放出特性が劣化するおそれがあるためである。従って、マイエナイト化合物を、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気中で焼成した後は大気雰囲気にさらされない状態で製品化することが特に望ましい。

[0104] なお、このように予め酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気中で焼成したマイエナイト化合物9を備える電極を、大気にさらすことなくガラス管1内に取り付けられるようにされてもよいし、マイエナイト化合物9をガラス管1内に予め配置した状態で雰囲気を放電ガスで置換し、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気中で焼成した後に大気にさらすことなく封印してもよい。

[0105] 本発明によれば、前記放電ランプ用電極、又は前記放電ランプ用電極の製造方法により製造された前記放電ランプ用電極を搭載した放電ランプが提供される。本発明による放電ランプは、放電ランプ用電極の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備え、このマイエナイト化合物は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気中で焼成されているため、陰極降下電圧が低く、かつ省電力である。

- [0106] 更に、放電ランプ用電極のスパッタリング耐性が向上しているため長寿命である。具体的には、マイエナイト化合物を少なくとも一部に備えた冷陰極を、マイエナイト化合物を酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成することにより、陰極降下電圧がニッケル、モリブデン、タングステン、ニオブ、イリジウムとロジウムの合金よりも低くなった冷陰極蛍光ランプを提供できる。更に本冷陰極蛍光ランプは、冷陰極のスパッタリング耐性が向上しているため長寿命である。
- [0107] また、本発明によれば、蛍光管と、前記放電ランプ内部に封入された放電ガスと、前記放電ガスと接する前記放電ランプ内部のいずれかの部位に配設されたマイエナイト化合物とを備え、前記マイエナイト化合物が酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成されている放電ランプが提供される。
- [0108] 具体的には、図1に示す冷陰極蛍光ランプを提供できる。本冷陰極蛍光ランプは、ガラス管1の内面に蛍光体3が塗布されたものである蛍光管と、前記冷陰極蛍光ランプ内部に封入された、アルゴン(Ar)、ネオン(Ne)及び蛍光体励起用の水銀(Hg)からなる放電ガスとを備える。
- [0109] 更に、このガラス管1の内部に対で対称に配置されたカップ型冷陰極である電極5A、5Bには、マイエナイト化合物が被覆されている。マイエナイト化合物は、蛍光体3の中に混ぜられていてもよく、その他冷陰極蛍光ランプ内で、放電によるプラズマにさらされる場所に配置されてもよい。
- [0110] このような冷陰極蛍光ランプは、陰極降下電圧がニッケル、モリブデン、タングステン、ニオブ、イリジウムとロジウムの合金よりも低いため省電力であり、更に冷陰極のスパッタリング耐性が向上しているため長寿命である。

実施例

- [0111] <マイエナイト化合物の作製>

炭酸カルシウムと酸化アルミニウムをモル比で12 : 7となるように混合して、大気中で1300°Cで6時間保持し $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物の塊を作製した。この塊を蓋付カーボン容器に入れ、酸素分圧が 10^{-3}Pa 以下の窒素雰囲気中で1300°Cで2時間保持し深緑色の塊を得た。これを自動乳鉢で粉砕した粉末A1を得た。

[0112] 粉末A1をレーザ回折散乱法（SALD-2100、島津製作所社製）で粒度測定をしたところ、平均粒径は $20\mu\text{m}$ であった。粉末A1はX線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであることが分かった。また、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求められた電子密度は $1.0 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ であった。粉末A1は導電性マイエナイト化合物であることが分かった。

[0113] <マイエナイト化合物のペースト作製>

次に粉末A1をイソプロピルアルコールを溶媒とした湿式ボールミルで更に粉砕した。粉砕後、吸引ろ過、80°C空気中で乾燥して粉末A2を得た。前述のレーザ回折散乱法で測定した粉末A2の平均粒径は $5\mu\text{m}$ であった。粉末A2にブチルカルビトールアセテート、テルピネオール、エチルセルロースを重量比で粉末A2 : ブチルカルビトールアセテート : テルピネオール : エチルセルロースが6 : 2.4 : 1.2 : 0.4となるように加えて自動乳鉢で混練し、更に遠心混練機にて精密な混練を施し、ペーストAを得た。

[0114] <マイエナイト化合物の被覆>

次に市販の金属ニッケル基板上にペーストAを、スクリーン印刷により印刷した。金属ニッケル基板は大きさ15mm角、厚さ1mm、純度99.9%のものを用いた。イソプロピルアルコールで超音波洗浄したのち窒素ブローで乾燥させてから使用した。ペーストAをスクリーン印刷で大きさ10mm角で塗布した。塗布膜の厚さは乾燥前で $50\mu\text{m}$ であった。

[0115] 更に80°Cで2時間保持することで有機溶剤を乾燥し乾燥膜Aを得た。乾燥膜Aの厚さは $30\mu\text{m}$ であった。乾燥膜は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また

、乾燥膜のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0116] <マイエナイト化合物の焼成>

次に金属ニッケル基板上の乾燥膜Aに表面処理を施した。アルミナ板上に乾燥膜Aを備えた金属ニッケル基板を置き、蓋付カーボン容器内にアルミナ板ごと設置した。 10^{-4} Pa まで排気し、 500°C まで15分で昇温した。バインダーを除去するため30分保持したのち、更に 1300°C まで24分で昇温した。 1300°C で30分の熱処理を施したのち、室温まで急冷却させて、マイエナイト化合物を備えた金属ニッケル基板である、試料Aを得た。試料Aの被覆部は緑色を呈していた。試料Aの膜厚は $20 \mu\text{m}$ であった。被覆部は、X線回折により $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 $2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径 $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ の3次元凹凸構造を有していた。

[0117] <陰極降下電圧測定>

陰極降下電圧測定は、オープンセル放電測定装置を用いて実施した。オープンセル放電測定装置は例えば図2に示す態様である。オープンセル放電測定装置30では、真空チャンバ31内で2つの試料（試料1、試料2）を対向させ、アルゴンなどの希ガスや希ガスと水素の混合ガスを導入したのち、両試料間に交流又は直流電圧を印加する。そして、試料間に放電を生じさせ、陰極降下電圧を測定することができる。このとき、試料である冷陰極の形状は、カップ型冷陰極、短冊型冷陰極、平板型冷陰極、その他の形状でも構わない。

[0118] （実施例1）

<陰極降下電圧測定（その1）>

図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Aを

設置した。対向電極として金属モリブデンを設置した。試料Aと対向電極までの距離は、1.45mmであった。初めに真空チャンバ31内を 3×10^{-4} Paまで排気したのち、再びアルゴンガスを4400 Paまで封入した。

[0119] 次に、図45に示すように、10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加してグロー放電させた。試料Aの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約4.8 Torr·cmのときに152Vであった。ここで、Pは真空チャンバ内のガス圧、dは陰極と陽極の距離である。これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は212Vであった。従って試料Aは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が28%低くなることが分かった。

[0120] (実施例2)

<陰極降下電圧測定(その2)>

前述の<マイエナイト化合物の焼成>において、熱処理する温度を1340°Cにした以外は同様にして試料Bを得た。試料Bの被覆部は緑色を呈していた。被覆部は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 $5.8 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径0.1~5 μm の3次元凹凸構造を有していた。

[0121] その後、図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Bを設置した。対向電極として金属モリブデンを設置した。試料Bと対向電極までの距離は、1.13mmであった。真空チャンバ内を 3×10^{-4} Paまで排気したのち、再びアルゴンガスを5300 Paまで封入した。

[0122] 次に、図46に示すように、10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加してグロー放電させた。試料Bの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約4.5 Torr·cmのときに136Vであった。これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は204Vであった。従って試料Bは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が33%低くなることが分かった。

[0123] (実施例 3)

<陰極降下電圧測定 (その 3)>

前述の<マイエナイト化合物の焼成>において、1300°Cで保持する時間を2時間にした以外は同様にして試料Cを得た。試料Cの被覆部は緑色を呈していた。被覆部は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 $3.2 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径0.2~6 μm の3次元凹凸構造を有していた。

[0124] その後、図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Cを設置した。対向電極として金属モリブデンを設置した。試料Cと対向電極までの距離は、1.45mmであった。真空チャンバ内を $3 \times 10^{-4} \text{Pa}$ まで排気したのち、再びアルゴンガスを4400Paまで封入した。

[0125] 次に、図47に示すように、10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加してグロー放電させた。試料Cの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約 $4.8 \text{Torr} \cdot \text{cm}$ のときに144Vであった。これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は210Vであった。従って試料Cは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が31%低くなることが分かった。

[0126] (実施例 4)

<陰極降下電圧測定 (その 4)>

前述の<マイエナイト化合物の被覆>において乾燥膜Aの厚さを10 μm にした以外は同様にして試料Dを得た。試料Dの被覆部はほぼ透明であった。被覆部は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、ESR装置による測定より求めたところ、 $7.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径0.2~6 μm の3次元凹凸構造を有していた。

- [0127] その後、図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Dを設置した。対向電極として金属モリブデンを設置した。試料Dと対向電極までの距離は、1.47mmであった。真空チャンバ内を 3×10^{-4} Paまで排気したのち、再びアルゴンガスを900Paまで封入した。
- [0128] 次に、図48に示すように、10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加してグロー放電させた。試料Dの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約1.0 Torr·cmのときに190Vであった。これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は250Vであった。従って試料Dは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が24%低くなることが分かった。
- [0129] (実施例5)

<陰極降下電圧測定(その5)>

炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとをモル比で12:7となるように混合して、大気中において1300°Cで6時間保持し白色の塊を作製した。これを自動乳鉢で粉砕し、さらにイソプロピルアルコールを溶媒とした湿式ボールミルで粉砕した。粉砕後、吸引ろ過し、80°C空気中で乾燥して白色の粉末B1を得た。この粉末B1をレーザ回折散乱法(SALD-2100、島津製作所社製)で粒度測定をしたところ、平均粒径は5 μ mであった。粉末B1はX線回折により12CaO·7Al₂O₃構造だけであることが分かった。また、電子スピン共鳴装置で求めた電子密度は、 1.0×10^{14} cm⁻³以下であった。

前述の<マイエナイト化合物の作製>において、粉末A1ではなく、粉末B1とした以外は同様にして試料Eを得た。試料Eの被覆部は薄緑色を呈していた。被覆部は、X線回折により12CaO·7Al₂O₃構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 6.4×10^{18} cm⁻³であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径0.1~5 μ mの3次元凹凸構造を有していた。

[0130] その後、図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Eを設置した。対向電極として金属モリブデンを設置した。試料Eと対向電極までの距離は、1.47mmであった。真空チャンバ内を 3×10^{-4} Paまで排気したのち、再びアルゴンガスを2260Paまで封入した。

[0131] 次に、図49に示すように、10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加してグロー放電させた。試料Eの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約 $2.5 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ のときに150Vであった。これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は196Vであった。従って試料Eは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が23%低くなることが分かった。

[0132] (実施例6)

<陰極降下電圧測定(その6)>

前述の<マイエナイト化合物のペースト作製>において得られる粉末A2にポリビニルアルコールを1重量%加え混練したのち、1軸プレスにて $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ の成形体を得た。前記成形体を大気雰囲気下で、 1350°C まで4時間30分で昇温した。 1350°C で6時間保持したのち、室温まで4時間30分で冷却させて、緻密なマイエナイト化合物の焼結体を得た。試料は白色を呈していた。

[0133] 次に前記焼結体を蓋付アルミナ容器内に設置し、アルミナ容器内には金属アルミニウム粉末を入れた。電気炉内にアルミナ容器を設置して、炉内を 10^{-1} Paまで排気し、 1350°C まで4時間30分で昇温した。 1350°C で2時間保持した後、室温まで4時間30分で冷却した。

[0134] 得られた焼結体は、X線回折により $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、光拡散反射スペクトルからクベルカムンク法により電子密度を求めたところ、 $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ であった。試料は黒色を呈していた。次に前記焼結体を、水を使わない状態で切削、研磨加工を施し、外径 8.0 mm φ、内径 5.0 mm φ、高さ 16 mm 、深さ 5 mm のマイエナイト化合物焼結体の有底の円筒型電極を得た。

[0135] 更に以下の表面処理を行った。蓋付カーボン容器内に前記マイエナイト化

合物の有底の円筒型電極を設置後、 10^{-4} Paまで排気し、 1300°C まで24分で昇温した。 1300°C で6時間保持した後、室温まで急冷却させて、マイエナイト化合物焼結体の冷陰極である、試料Fを得た。試料Fは黒色を呈していた。

[0136] 得られた焼結体は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、光拡散反射スペクトルからクベルカムンク法により電子密度を求めたところ、 $6.5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径 $0.2 \sim 3 \mu\text{m}$ の3次元凹凸構造を有していた。

[0137] 次に試料Fにリード線を導通させるために、金属ニッケル製の有底の円筒型電極（以後金属ニッケル製カップ）にかしめた。金属ニッケル製の円筒型電極の寸法は外径 8.3mm φ、内径 8.1mm φ、高さ 8.0mm 、深さ 7.7mm であった。ここで「かしめる」とは、金属ニッケル製カップの内側に試料Fを挿入し底側へネジを回すように締めて、試料Fと金属ニッケル製カップの接合部を固くとめることを示す。試料Fが入るように金属ニッケル製カップの内径は 8.1mm φである。このときかしめ易くするように、金属ニッケル製カップにスリットを入れても良い。金属ニッケル製カップの底にはコバール線が予め接合させれおり、試料Fとリード線は容易に導通させることができる。

[0138] 試料Fと同形状の有底の円筒型モリブデン電極を外径 20mm φのガラス管内で、電極間距離を約 10mm で対向させた。試料Fと金属モリブデン電極は溶接されたコバール製のリード線でガラス管の内部から外部まで出ている。ガラス管内部を 10^{-5} Paまで排気したのち、 500°C で3時間保持して、真空加熱排気を行った。更にガラス管内にアルゴンガスを 660Pa まで封入しガラス管、及び排気管を封着させた。

[0139] 次に、試料Fを陰極とし直流電圧を印加して試料Fをグロー放電させた。更に印加電圧を変化させて試料Fの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約 $5 \text{Torr} \cdot \text{cm}$ のときに 110V であった。これに対し金属モリブデ

ンを陰極としたときの陰極降下電圧は170Vであった。従って試料Fは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が35%低くなることが分かった。

[0140] <マイエナイト化合物のスパッタリング耐性>

<陰極降下電圧測定（その6）>において、50kHzの交流電圧をピークトウピークで800V印加して、グロー放電を1000時間続けた。金属モリブデン電極近傍のガラス管の内壁は付着物により黒色化し、金属モリブデンはスパッタリングにより消耗していた。これに対し試料F電極近傍のガラス管の内壁は付着物がなく無色透明であり、外観の変化は生じなかった。試料F、即ちマイエナイト化合物のスパッタリング耐性は、金属モリブデンと比較して、著しく優れていることが分かった。

[0141] （実施例7）

<陰極降下電圧測定（その7）>

<陰極降下電圧測定（その6）>において得られる緻密なマイエナイト化合物の焼結体を有底の円筒型に加工した。このマイエナイト化合物は白色を呈しており、電子密度は $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 未満であった。各寸法は外径2.4mmφ、内径2.1mmφ、高さ14.7mm、深さ9.6mmであった。更に以下の表面処理を行った。蓋付カーボン容器内に前記マイエナイト化合物の有底の円筒型焼結体を設置後、蓋付カーボン容器を雰囲気調整が可能な電気炉内へ設置した。炉内の空気を圧力が2Pa以下になるまで排気したのち、酸素0.6ppm、露点-90°Cの窒素を流入し炉内の圧力を大気圧まで戻した。その後も窒素流量は5L/分で流し続けた。電気炉には大気圧よりも12kPa以上の加圧にならないように調整弁が施されている。1280°Cまで38分で昇温させ、1280°Cで4時間保持したのち、室温まで急冷却させて、マイエナイト化合物焼結体の冷陰極である、試料Jを得た。試料Jは黒色を呈していた。試料Jは同時に複数本作製した。

[0142] 試料Jを自動乳鉢で粉碎した粉末J1を得た。粉末J1をレーザ回折散乱法（SALD-2100、島津製作所社製）で粒度測定をしたところ、平均粒径は20μmであった。粉末J1はX線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$

3構造だけであることが分かった。また、光拡散反射スペクトルからクベルカムンク法により求められた電子密度は $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0143] 次に試料 J にリード線を導通させるために、実施例 6 と同様にして試料 J を金属ニッケル製カップにかしめた。金属ニッケル製の円筒型電極の寸法は外径 2.7 mm ϕ 、内径 2.5 mm ϕ 、高さ 5.0 mm、深さ 4.7 mm であった。金属ニッケル製カップの底にはコバール線が予め接合させれおり、試料 J とリード線は容易に導通させることができる。

[0144] 図 2 に示すオープンセル放電測定装置 30 の真空チャンバ 31 に試料 J を設置した。対向電極として金属ニッケル製カップを設置した。金属ニッケル電極は溶接されたコバール製のリード線でガラス管の内部から外部まで出ている。試料 J と対向電極までの距離は 2.4 mm であった。初めに真空チャンバ 31 内を $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ まで排気したのち、再びアルゴンガスを 1250 Pa まで封入した。次に試料 J の表面をエージングするために、試料 J が陰極となるように直流電圧 400 V 印加して 10 分間放電させた。放電を停止しさらに真空チャンバ 31 内を $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのち、再びアルゴンガスを 2000 Pa まで封入した。

[0145] 図 5 1 に示すように、10 Hz の交流電圧をピークトゥピークで 900 V 印加して試料 J の陰極降下電圧を測定したところ、Pd 積が約 $6.8 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ のときに 108 V であった。ここで、P は真空チャンバ内のガス圧、d は陰極と陽極の距離である。これに対し金属ニッケルの陰極降下電圧は 180 V であった。従って試料 J は金属ニッケルに対して、陰極降下電圧が 40% 低くなることが分かった。

[0146] (実施例 8)

<陰極降下電圧測定 (その 8)>

マイエナイト化合物を備えた金属冷陰極ではなく、電子密度が $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のマイエナイト化合物の焼結体を作製した。最初にマイエナイト化合物の粉末 A 2 にバインダーとして、EVA 樹脂 (エチレン-酢酸ビニル共重合樹脂)、及びアクリル系樹脂、潤滑剤として、変性ワックス、可塑剤

として、ジブチルフタレートを混練させた。配合比は重量で、粉末A 2 : EVA樹脂 : アクリル系樹脂 : 変性ワックス : ジブチルフタレートが 8.0 : 0.8 : 1.2 : 1.6 : 0.4であった。混練させた状態で射出成形法により有底の円筒型の成形体を作製した。

次に空气中520°Cで3時間保持させてバインダー成分を飛ばした。さらに空气中1300°Cで2時間保持しマイエナイト化合物の焼結体としたのち、このマイエナイト化合物焼結体を蓋付カーボン容器内に設置し、さらに窒素中1280°Cで30分の熱処理を施すことにより電子密度が $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ のマイエナイト化合物の焼結体である試料Kを得た。このときカップ形状の寸法は外径1.9 mmφ、高さ9.2 mm、深さ8.95 mm、肉厚0.25 mmであった。

[0147] <陰極降下電圧測定 (その7)>と同様に試料Kを金属ニッケル製カップにかしめた。金属ニッケルカップ形状の寸法は外径2.7 mmφ、内径2.5 mmφ、高さ10.0 mm、深さ9.7 mmであった。図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Kを設置した。対向電極として同寸法の金属ニッケル製カップを設置した。金属ニッケル電極は溶接されたコバール製のリード線でガラス管の内部から外部まで出ている。試料Kと対向電極までの距離は3.0 mmであった。初めに真空チャンバ31内を $9 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのち、再びアルゴンガスを3000 Paまで封入した。次に試料Kの表面をエージングするために直流印加による放電を15分間行った。試料Kが陰極となるように直流電圧を600 V印加して試料Kを放電させた。さらに真空チャンバ31内を $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのち、再びアルゴンガスを2000 Paまで封入した。

[0148] 図52に示すように、10 Hzの交流電圧をピークトゥピークで1200 V印加して試料Kの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約12.5 Torr·cmのときに112 Vであった。ここで、Pは真空チャンバ内のガス圧、dは陰極と陽極の距離である。これに対し金属ニッケルの陰極降下電圧は164 Vであった。従って試料Kは金属ニッケルに対して、陰極降下電

圧が32%低くなることが分かった。

[0149] (実施例9)

<陰極降下電圧測定(その9)>

前述の<マイエナイト化合物の被覆>において円柱形状のロッド電極を作製した。用いた電極は、金属モリブデン製で、直径2.7mmφ、長さ15mmであった。この電極の端部及び側面にペーストEを片方の端部から長さ7mmまで塗布した。このとき電極先端となる側の円柱上面も塗布した。次に前述の<マイエナイト化合物の焼成>において 10^{-4} Paまで排気したのち、酸素0.6ppm、露点 -90°C の窒素を流入し炉内の圧力を大気圧まで戻した。その後も窒素流量は3L/分で流し続けた。電気炉には大気圧よりも12kPa以上の加圧にならないように調整弁が施されている。1300 $^{\circ}\text{C}$ まで41分で昇温させ、1300 $^{\circ}\text{C}$ で30分間保持したのち、室温まで急冷却させて試料Lを得た。

[0150] 試料Lの被覆部は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 $3.7 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ であった。

[0151] その後、図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Lを設置した。対向電極として同じロッド形状の金属モリブデンを設置した。真空チャンバ内を 3×10^{-4} Paまで排気したのち、再びアルゴンガスを5500Paまで封入した。

[0152] 次に、図53に示すように、30kHzの交流電圧を印加した。ピークトゥピークで1240V印加してグロー放電させた。試料Lの陰極降下電圧を測定したところ、Pd積が約 $12.4 \text{Torr} \cdot \text{cm}$ のときに194Vであった。これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は236Vであった。従って試料Lは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が18%低くなることが分かった。

[0153] (実施例10)

<陰極降下電圧、及び放電開始電圧測定>

前述の<マイエナイト化合物の被覆>において平板状電極を用いた以外は同様にして試料Mを得た。この電極は、金属モリブデン製で、幅1.5mm、長さ15mm、厚さ0.1mmであった。ペーストAは長さ方向で12mmまで塗布した。このとき短冊の両面を塗布した。被覆部は、X線回折により $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、光拡散反射スペクトルからクベルカムク法により求めたところ、 $1.7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ であった。

[0154] その後、図2に示すオープンセル放電測定装置30の真空チャンバ31に試料Mを設置した。対向電極として同じ短冊形状の金属モリブデンを設置した。電極間は2.8mmであった。真空チャンバ内を $3 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで排気したのち、再びアルゴンガスを封入した。

[0155] 次にPd積を変化させながら試料Mと金属モリブデン電極の陰極降下電圧、放電開始電圧を測定した。電極間距離は一定にし、ガス圧のみを変化させた。10Hzの交流電圧を印加した。図54に示すように、全てのPd積の範囲で、金属モリブデンに対して、試料Mの陰極降下電圧、及び放電開始電圧は低くなることが分かった。例えば図55に示すように、Pd積が $40.3 \text{ Torr} \cdot \text{cm}$ のときに試料Mの陰極降下電圧は152V、放電開始電圧は556V、これに対し金属モリブデンの陰極降下電圧は204V、放電開始電圧は744Vであった。従って試料Mは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧は25%、放電開始電圧は25%低くなることが分かった。

[0156] (実施例11)

<冷陰極蛍光ランプにおける管電圧測定>

ニッケル製カップ電極の内面にペーストEを隙間のないように塗布し120°Cで1h保持し、乾燥させた。ニッケル製カップは外径2.7mmφ、内径2.5mmφ、高さ5.0mm、深さ4.7mmであった。次に、 Al_2O_3 板を底に敷いた蓋付カーボン容器内にペーストA塗布ニッケル製カップを設

置後、蓋付カーボン容器を雰囲気調整が可能な電気炉内へ設置した。炉内の空気を圧力が 2 Pa 以下になるまで排気したのち、酸素 0.6 ppm 、露点 -90°C の窒素を流入し炉内の圧力を大気圧まで戻した。その後も窒素流量は 5 L/分 で流し続けた。電気炉には大気圧よりも 12 kPa 以上の加圧にならないように調整弁が施されている。 1300°C まで 39 分で昇温させ、 1300°C で 30 分保持したのち、室温まで急冷却させて、内面にマイエナイト化合物が被膜されたニッケル製カップ電極である試料Nを得た。

[0157] 次に、試料Nを電極に用いてCCFL（冷陰極蛍光ランプ）を作製した手順を述べる。真空排気ができるように中央部でT字に分岐させた外径 4 mm 、内径 3 mm のガラスチューブの両端に電極間隔が 250 mm となるように試料Jを設置し、ガラスビーズをバーナーで溶着し固定した。次に、ランプ内部を $1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで真空排気し、 400°C で活性化処理を行った。活性化処理とはランプ内の汚れを排除する工程である。

[0158] その後、水銀を 120 mg 導入し、再び $1.3 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ まで真空排気を行った。最後に、アルゴンガスを 2660 Pa となるように充填し、排気系から切り離れた。同時に、マイエナイト化合物を塗布しないニッケル製カップを電極に用いたCCFLについても同様の方法で作製した。作製したCCFLを交流回路で点灯させ、実効電流 7 mA rms でエージングした。 250 時間以上エージングした後、直流回路で電流を 0.2 mA から 10 mA まで変化させたときの管電圧を測定した。得られた管電流・管電圧特性を図56に示す。このとき、バラスト抵抗は $100\text{ k}\Omega$ とした。バラスト抵抗は、放電を開始したときに過電流が生じるのを防ぎ、回路全体を安定にする役割をしている。ニッケル製カップの内面にマイエナイト化合物を被膜させることで 2 mA から 10 mA の間で約 5% 電圧が低下することがわかった。

[0159] （比較例1）

<陰極降下電圧測定（その10）>

前述の<マイエナイト化合物の焼成>において、排気するときの圧力を 10^{-2} Pa とし、熱処理する温度を 500°C とした以外は同様にして試料Gを得

た。被覆部は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、ESR装置による測定より求めたところ、 $6.5 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径 $0.1 \sim 8 \mu\text{m}$ の3次元凹凸構造を有していた。10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加したが放電が安定せず、陰極降下電圧は測定できなかった。

[0160] (比較例2)

<陰極降下電圧測定(その11)>

前述の<マイエナイト化合物の焼成>において、排気するときの圧力を 10^{-2}Pa とし、蓋付カーボン容器を用いずにアルミナ容器を使用した以外は同様にして試料Hを得た。被覆部は、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。被覆部のマイエナイト化合物の電子密度を、ESR装置による測定より求めたところ、 $1.0 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ 未満であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状は、ドメイン径 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ の3次元凹凸構造を有していた。10Hzの交流電圧をピークトゥピークで600V印加したが放電せず、陰極降下電圧は測定できなかった。

[0161] (比較例3)

<陰極降下電圧測定(その12)>

<陰極降下電圧測定(その6)>において、前述の<マイエナイト化合物の焼成>を行わずに試料Iを得た。試料Iは黒色を呈していた。試料Iは、X線回折により $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 構造だけであり、マイエナイト化合物であることが分かった。また、光拡散反射スペクトルからクベルカムンク法により電子密度を求めたところ、 $1.0 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ であった。また、6000倍の倍率でSEMで観察したときの表面形状では、3次元凹凸構造は見られなかった。<陰極降下電圧測定(その6)>と同様にして、試料Iの陰極降下電圧を測定したところ、148Vであった。これに対し金属モリブデ

ンの陰極降下電圧は170Vであった。従って試料Iは金属モリブデンに対して、陰極降下電圧が13%しか低くないことが分かった。

[0162] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく、様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2009年8月26日出願の日本国特許出願2009-195394に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0163]
- 1 ガラス管
 - 3 蛍光体
 - 5A、5B 電極
 - 7A、7B リード線
 - 9、19、21、22、23、25、27、29、30、31、33、35、37、39、41、43、45、47、49、51、53、55 マイエナイト化合物
 - 61、63、65、67、71、73、75、77、79、81、85、87、89、93、95、97 マイエナイト化合物の焼結体
 - 20 冷陰極蛍光ランプ
 - 30 オープンセル放電測定装置
 - 31 真空チャンバ

請求の範囲

- [請求項1] 二次電子を放出する電極の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備える放電ランプ用電極であって、前記マイエナイト化合物が、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成されている、放電ランプ用電極。
- [請求項2] 前記電極が金属基体を有し、前記金属基体の少なくとも一部にマイエナイト化合物を備える請求項1記載の放電ランプ用電極。
- [請求項3] 前記電極の少なくとも一部がマイエナイト化合物の焼結体で形成され、前記マイエナイト化合物のフリー酸素イオンの少なくとも一部が電子で置換され、前記電子の密度が $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上である請求項1記載の放電ランプ用電極。
- [請求項4] 前記焼成が、還元雰囲気で行われる請求項1～3のいずれか1項に記載の放電ランプ用電極。
- [請求項5] 前記焼成がカーボン製の容器内で行われる請求項1～4のいずれか1項に記載の放電ランプ用電極。
- [請求項6] 前記マイエナイト化合物が、 $12 \text{ CaO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12 \text{ SrO} \cdot 7 \text{ Al}_2\text{O}_3$ 化合物、又はこれらの混晶化合物、若しくはこれらの同型化合物を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載の放電ランプ用電極。
- [請求項7] 放電ランプ用電極を製造する方法であって、
電極の一部若しくは全体をマイエナイト化合物で形成した後、前記マイエナイト化合物が酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成されている、放電ランプ用電極の製造方法。
- [請求項8] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の放電ランプ用電極、又は請求項7に記載の放電ランプ用電極の製造方法により製造された前

記電極を搭載した放電ランプ。

[請求項9]

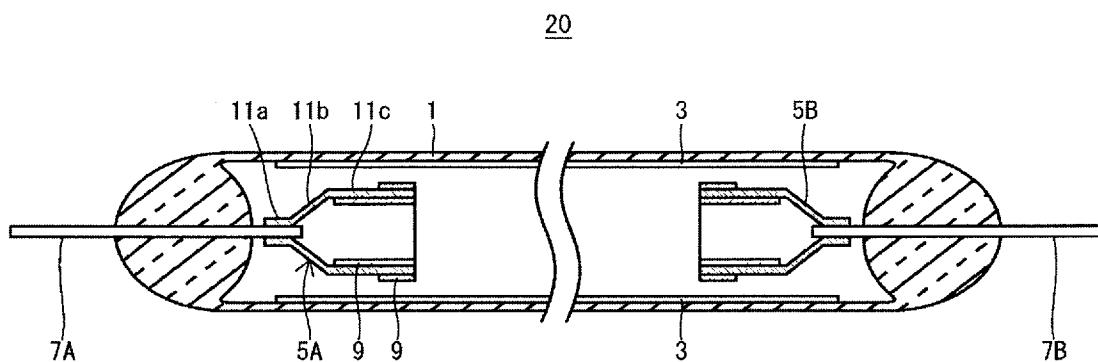
ガラス管と、

前記ガラス管内部に封入された放電ガスと、

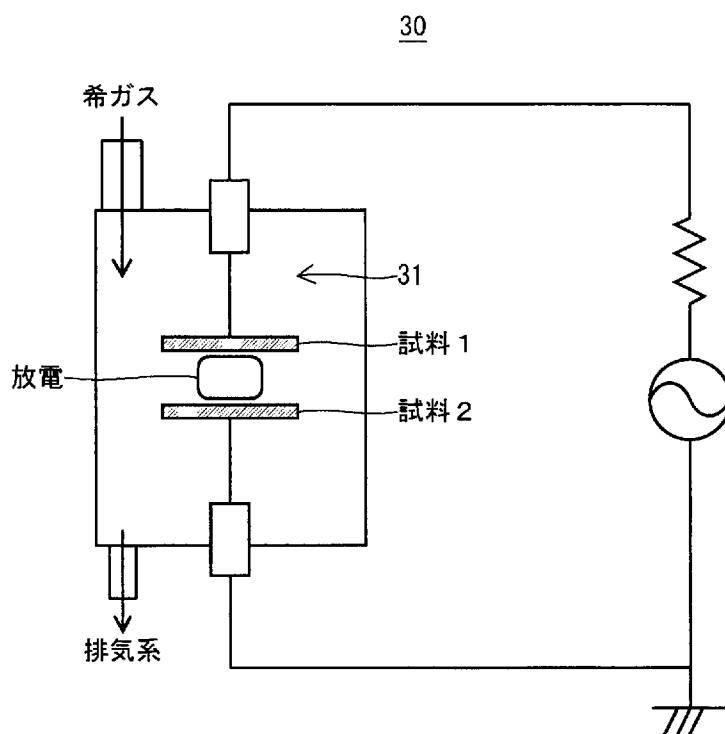
前記放電ガスと接する前記ガラス管内部のいずれかの部位に配設されたマイエナイト化合物とを備え、

前記マイエナイト化合物が、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の真空雰囲気、酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の不活性ガス雰囲気、又は酸素分圧が 10^{-3} Pa以下の還元雰囲気で焼成されている、放電ランプ。

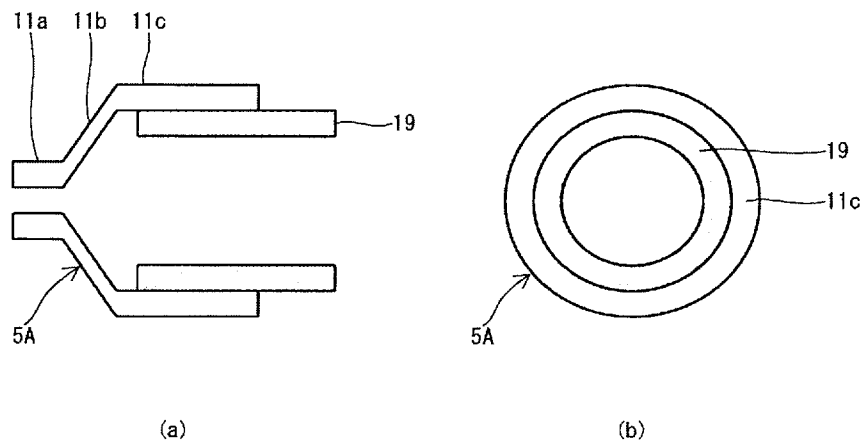
[図1]



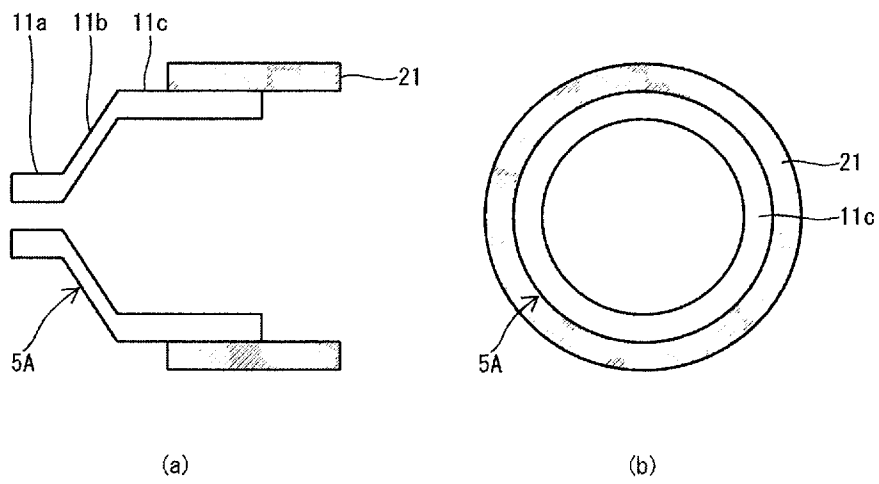
[図2]



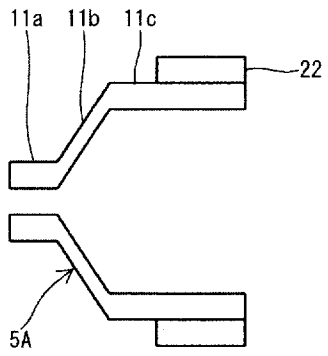
[圖3]



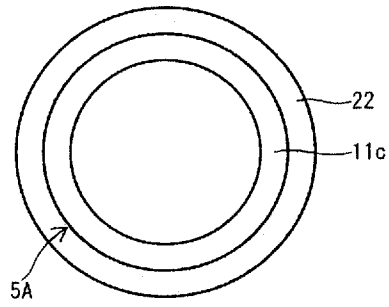
[圖4]



[圖5]

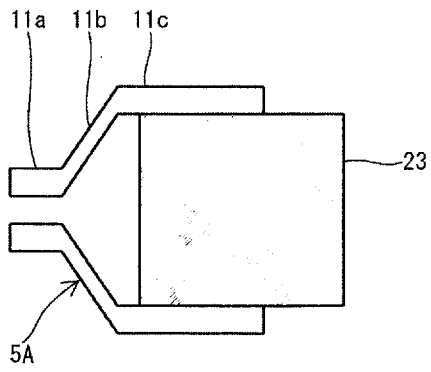


(a)

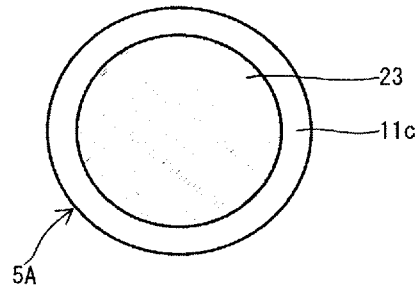


(b)

[圖6]

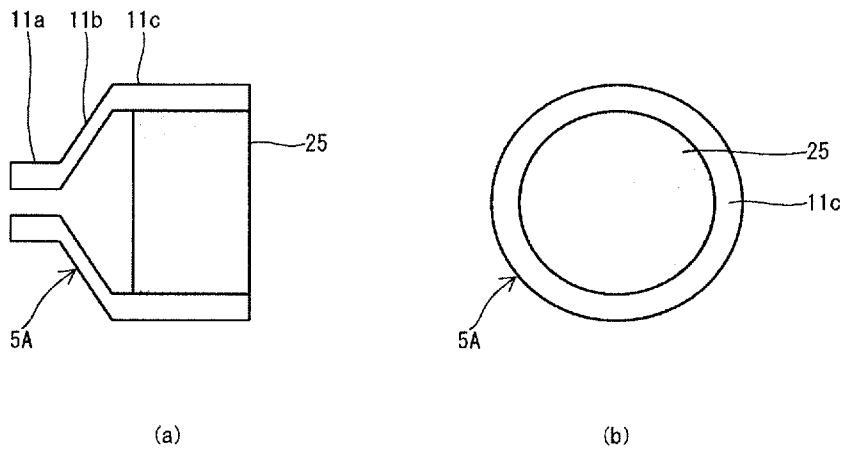


(a)

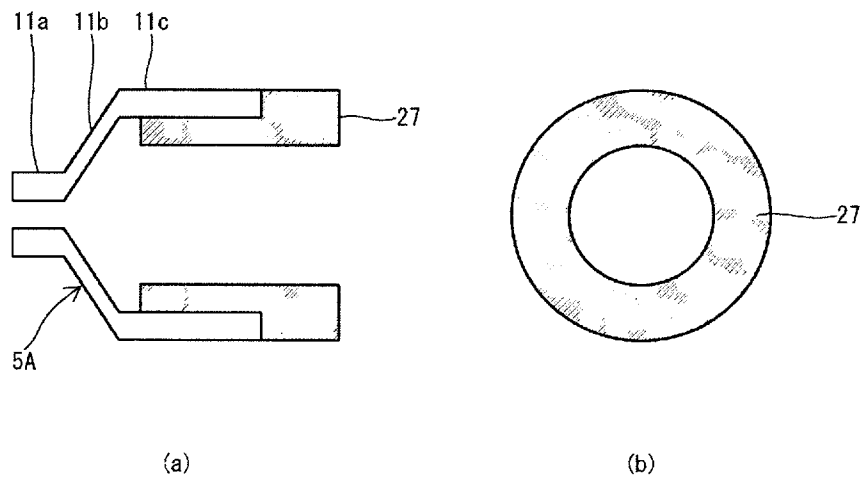


(b)

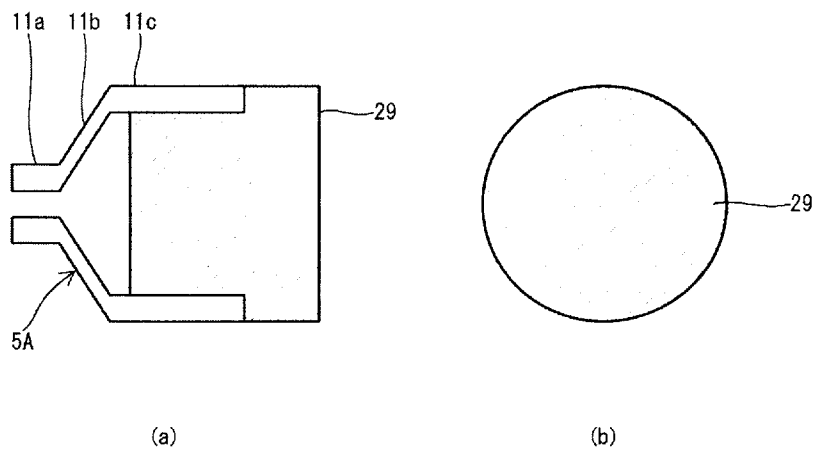
[図7]



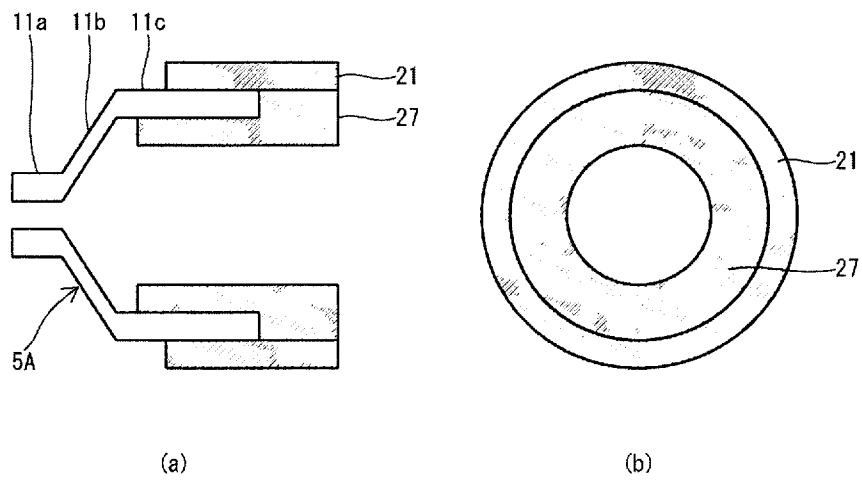
[図8]



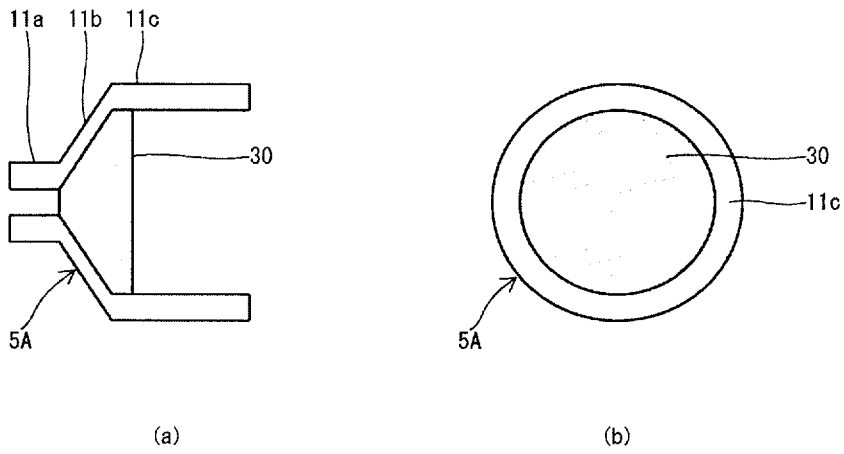
[図9]



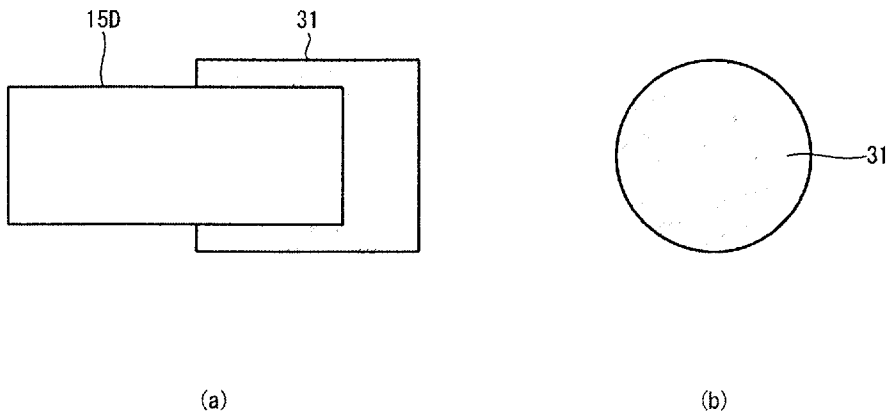
[図10]



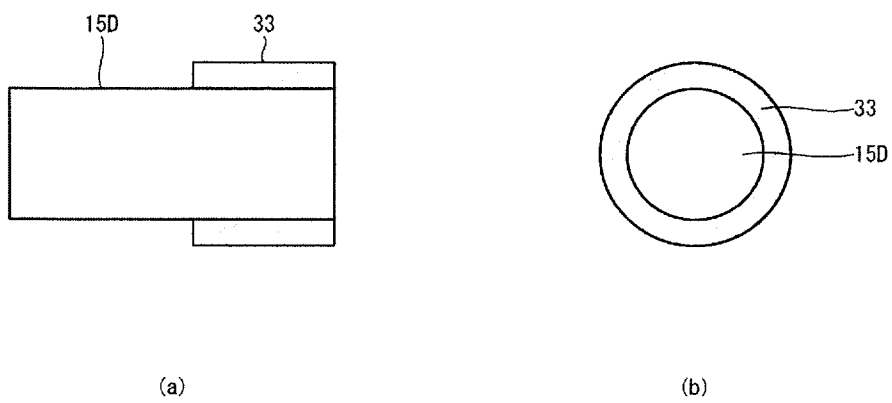
[図11]



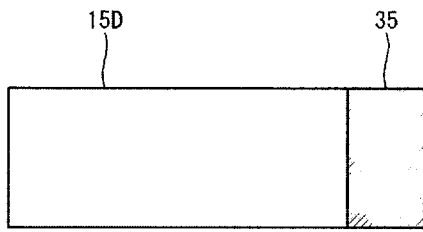
[図12]



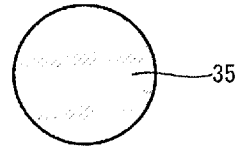
[図13]



[図14]

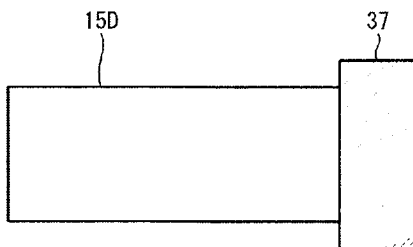


(a)

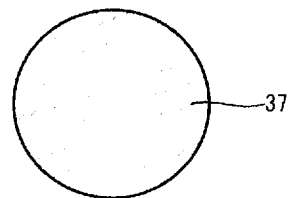


(b)

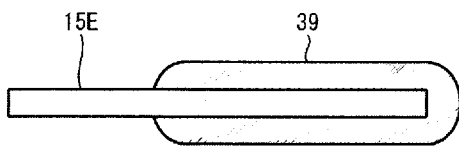
[図15]



(a)



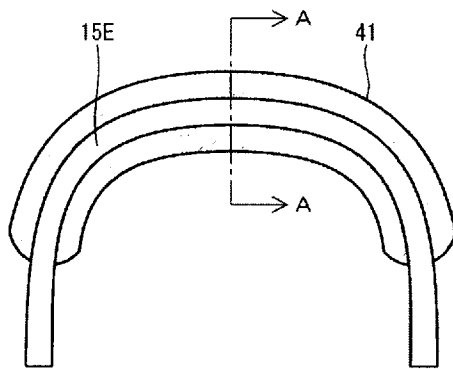
(b)

[16]

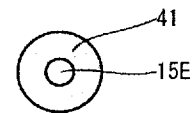
(a)



(b)

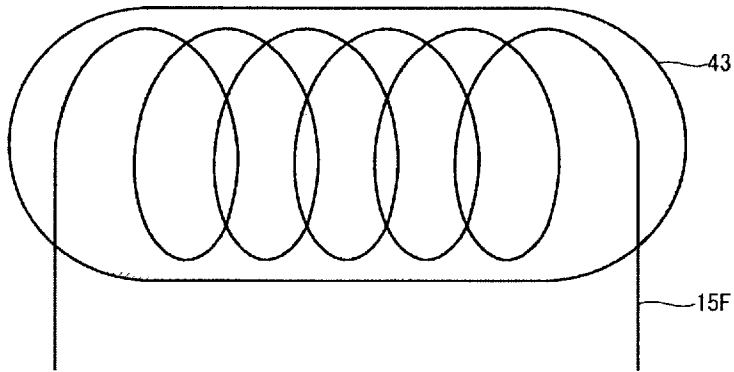
[17]

(a)

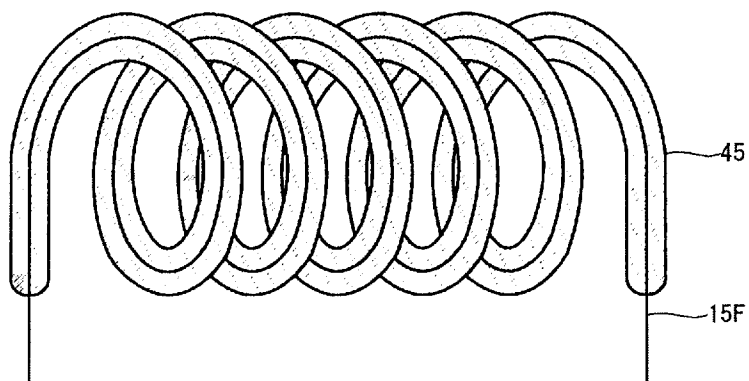


(b)

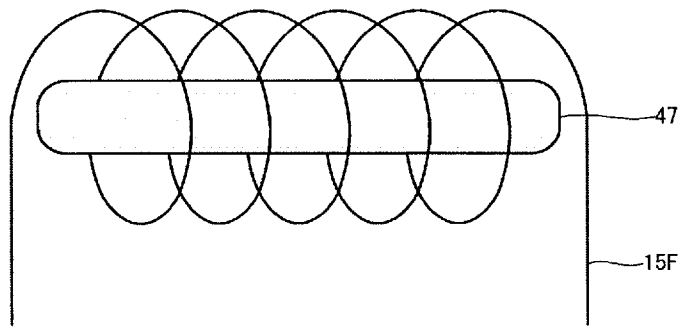
[圖18]



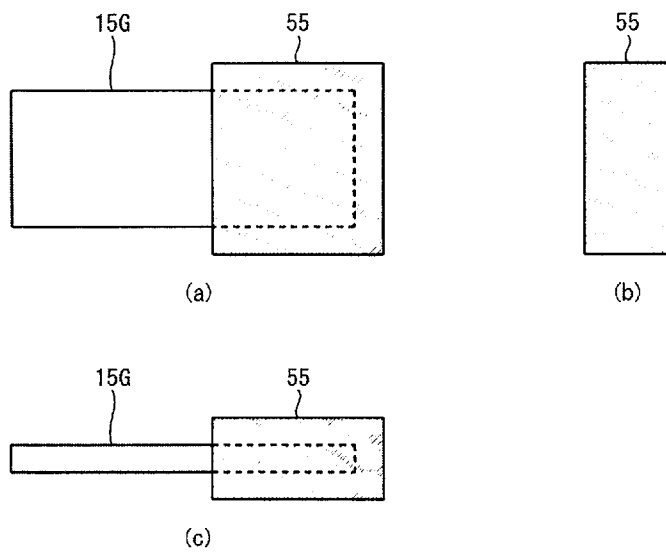
[圖19]



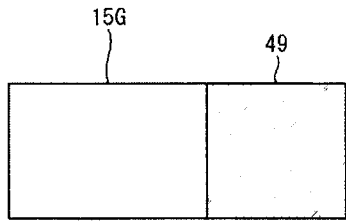
[図20]



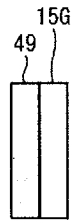
[図21]



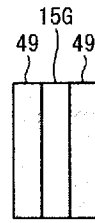
[図22]



(a)

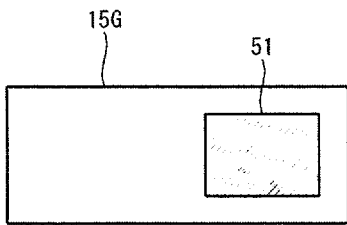


(b)

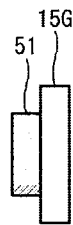


(c)

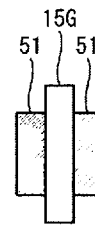
[図23]



(a)

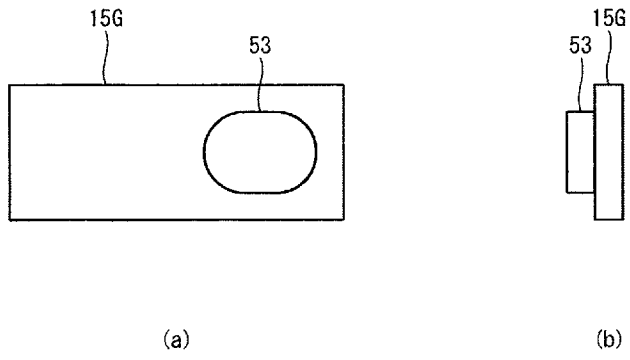


(b)

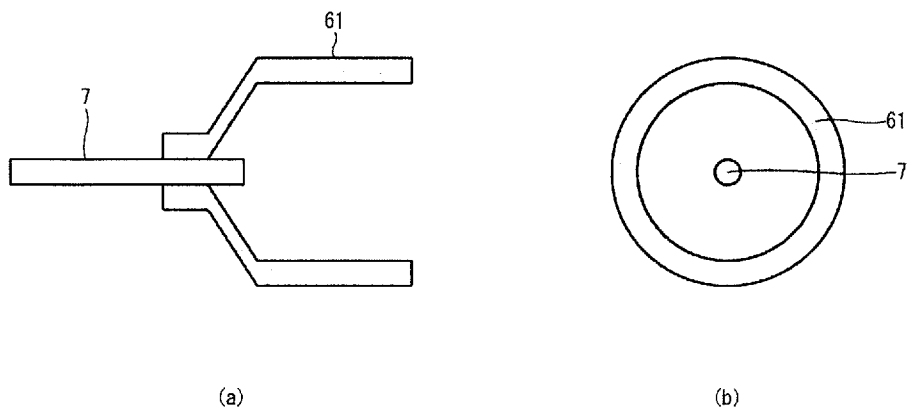


(c)

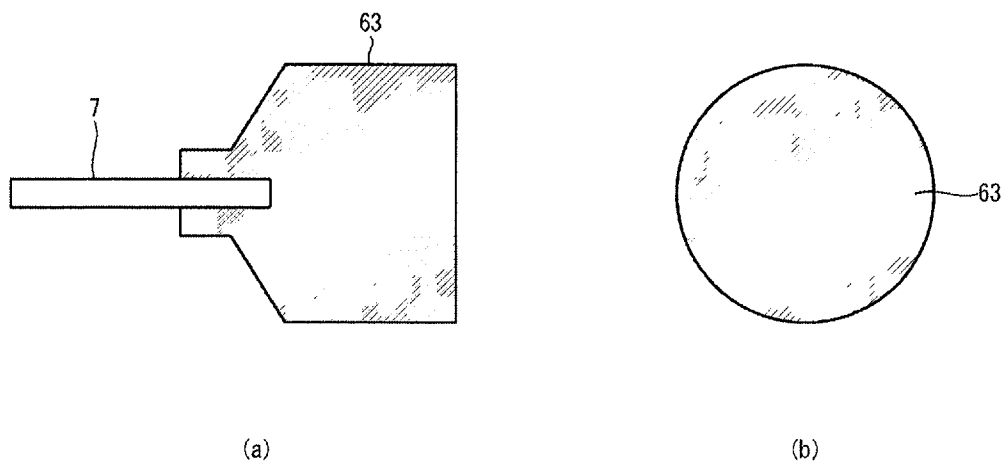
[図24]



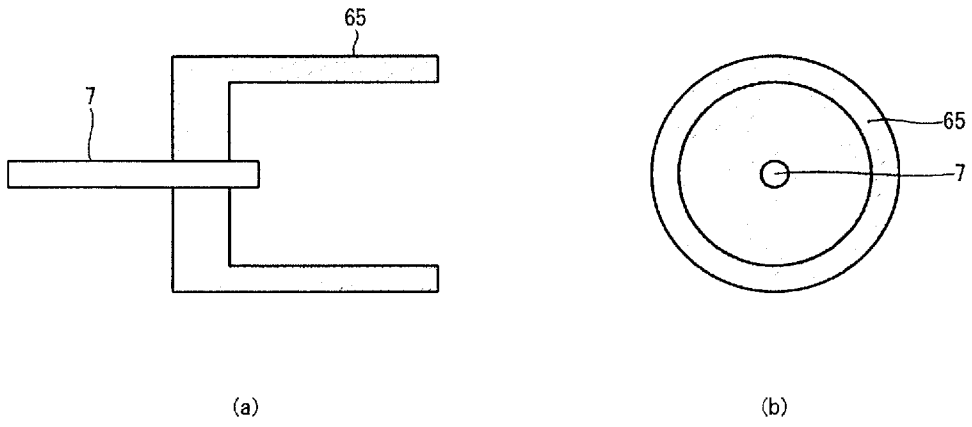
[図25]



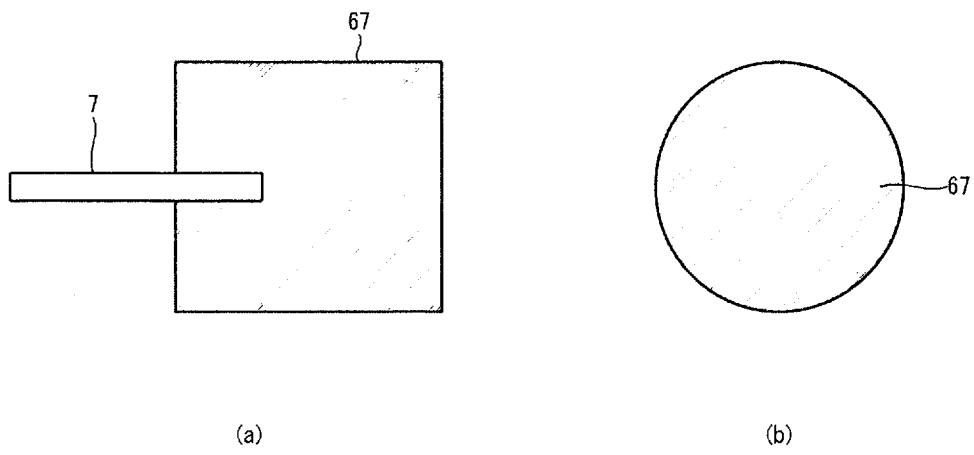
[図26]



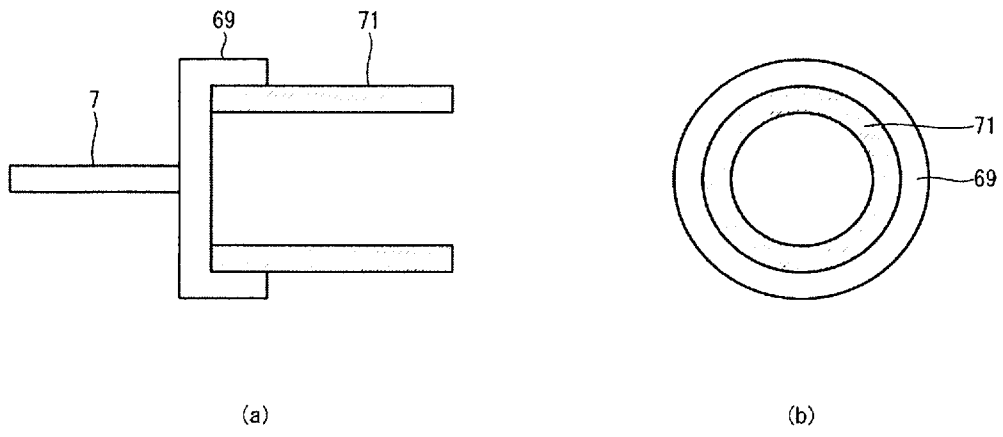
[圖27]



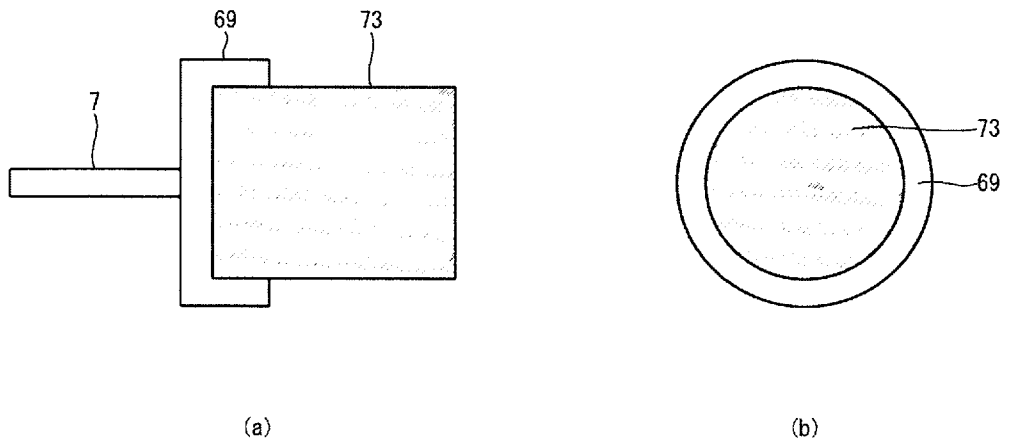
[圖28]



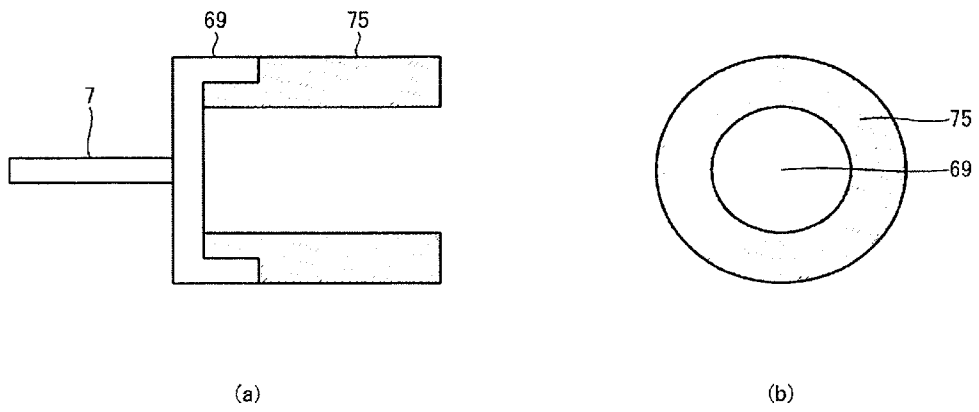
[図29]



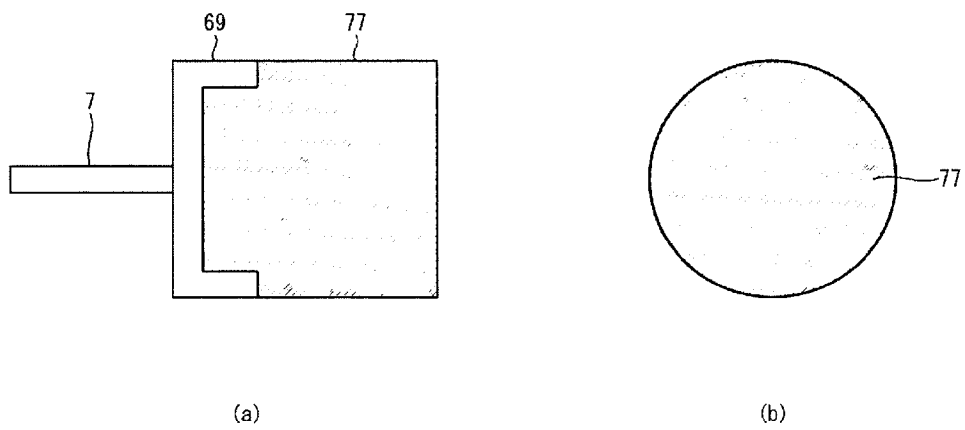
[図30]



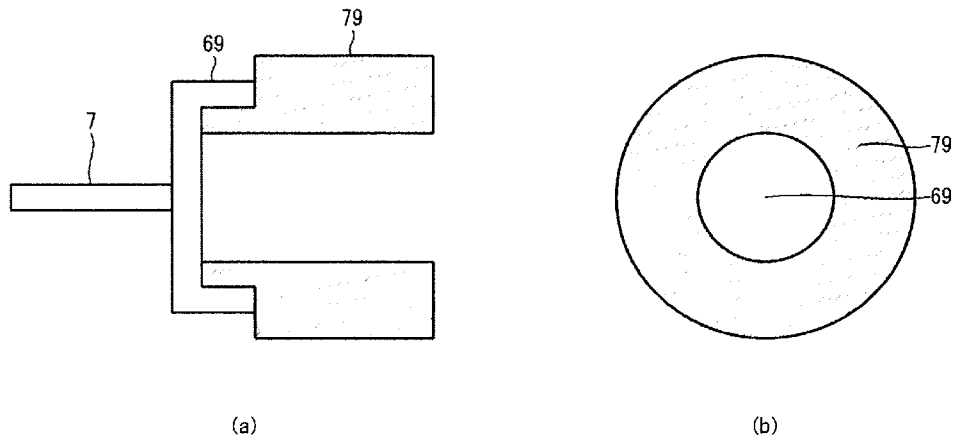
[図31]



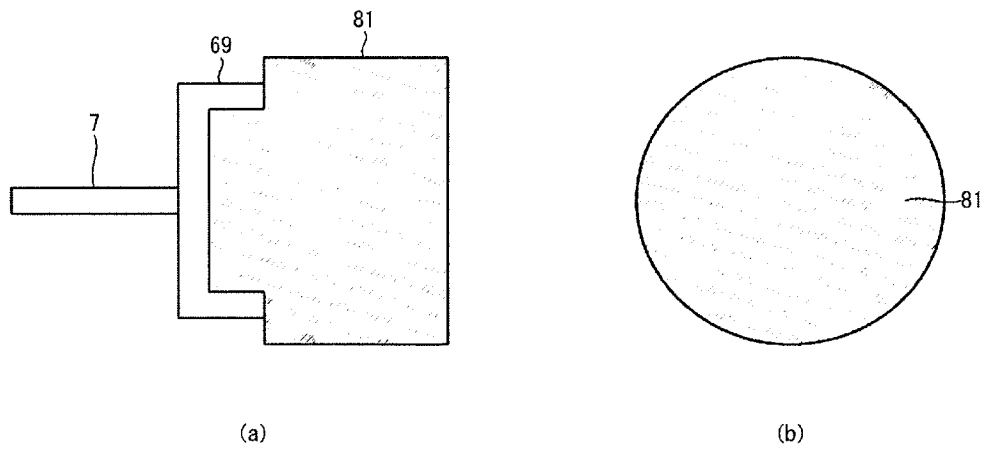
[図32]



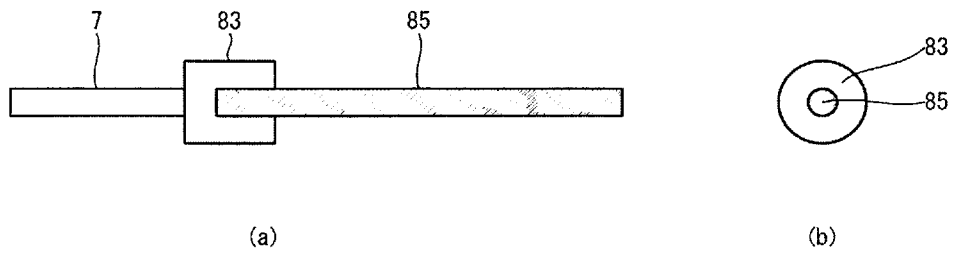
[図33]



[図34]



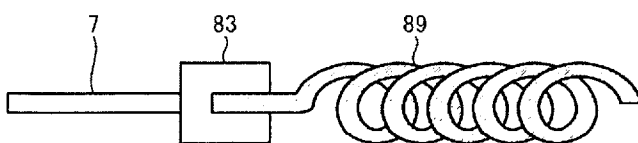
[圖35]



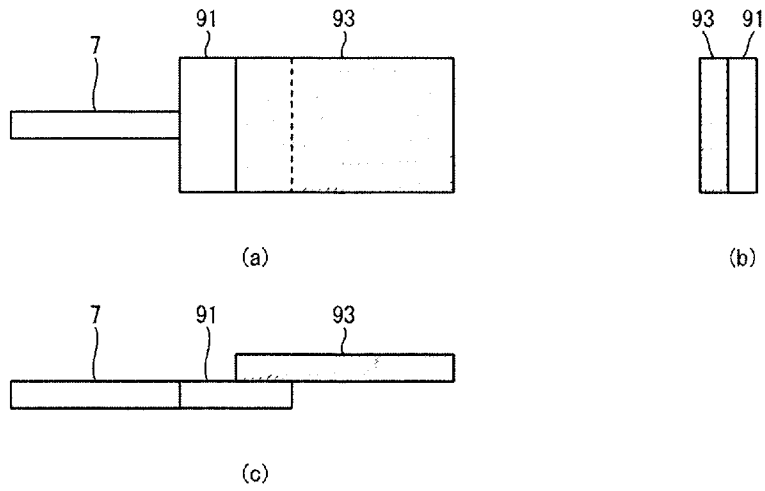
[圖36]



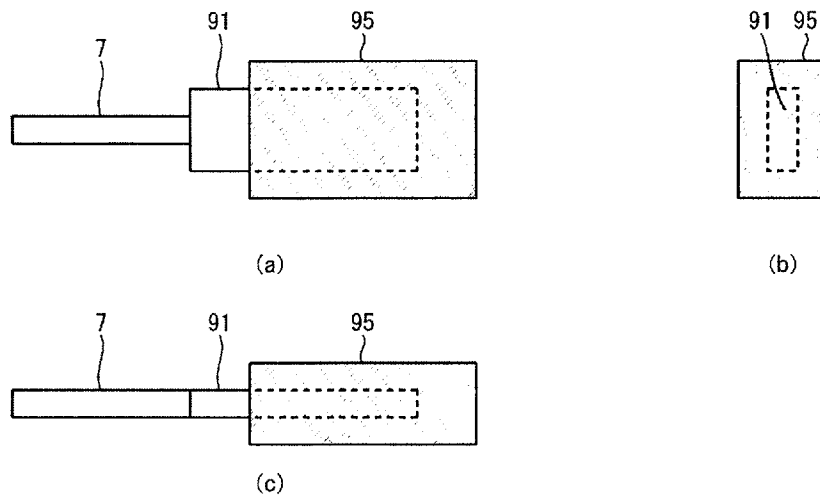
[圖37]



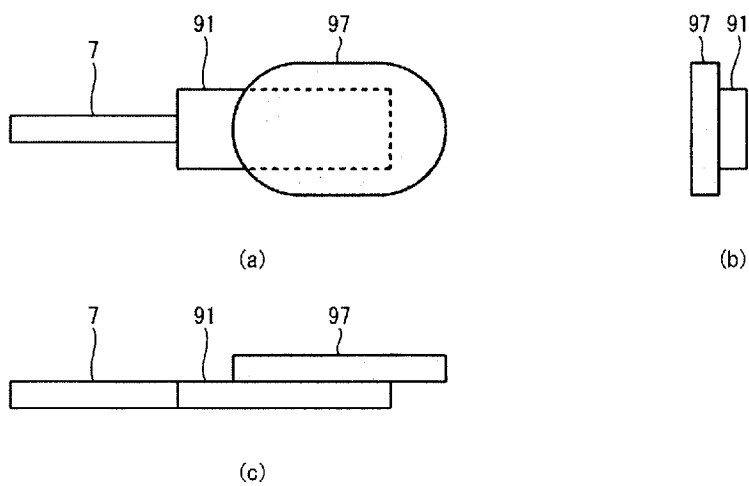
[図38]



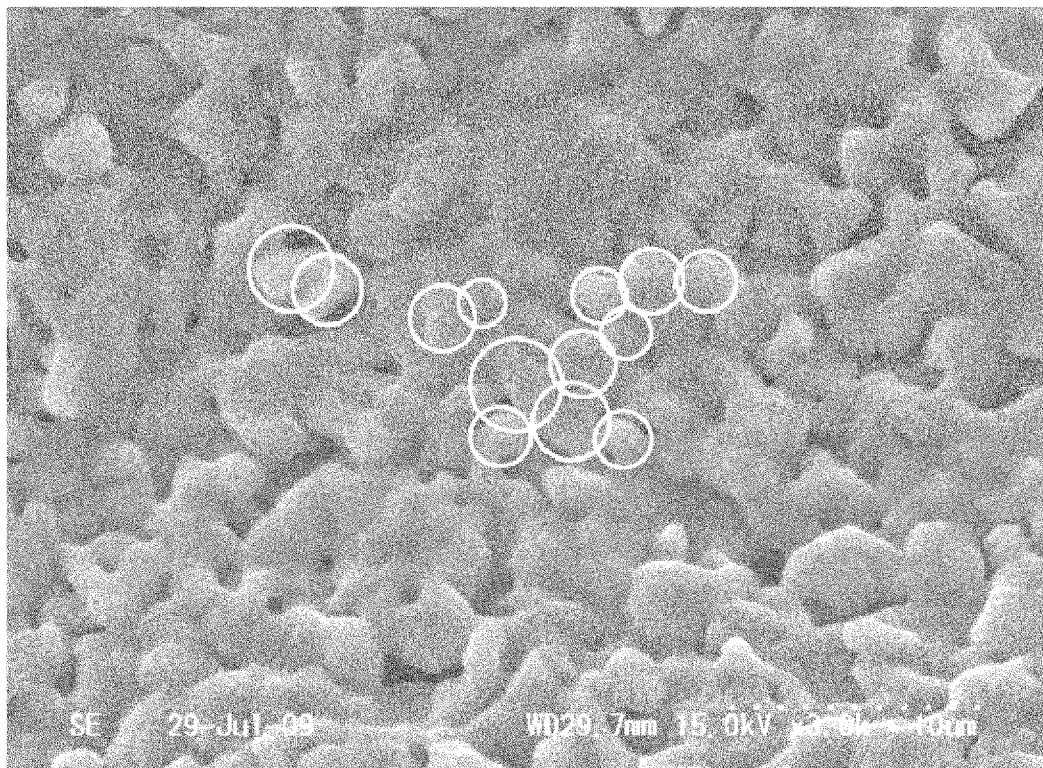
[図39]



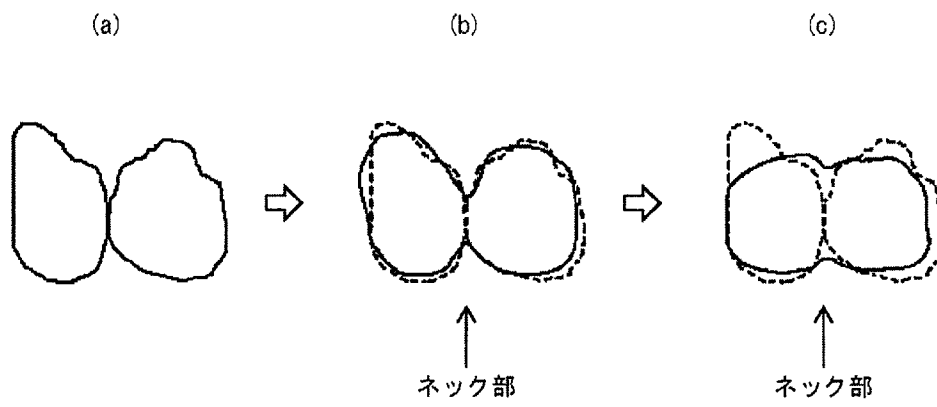
[圖40]



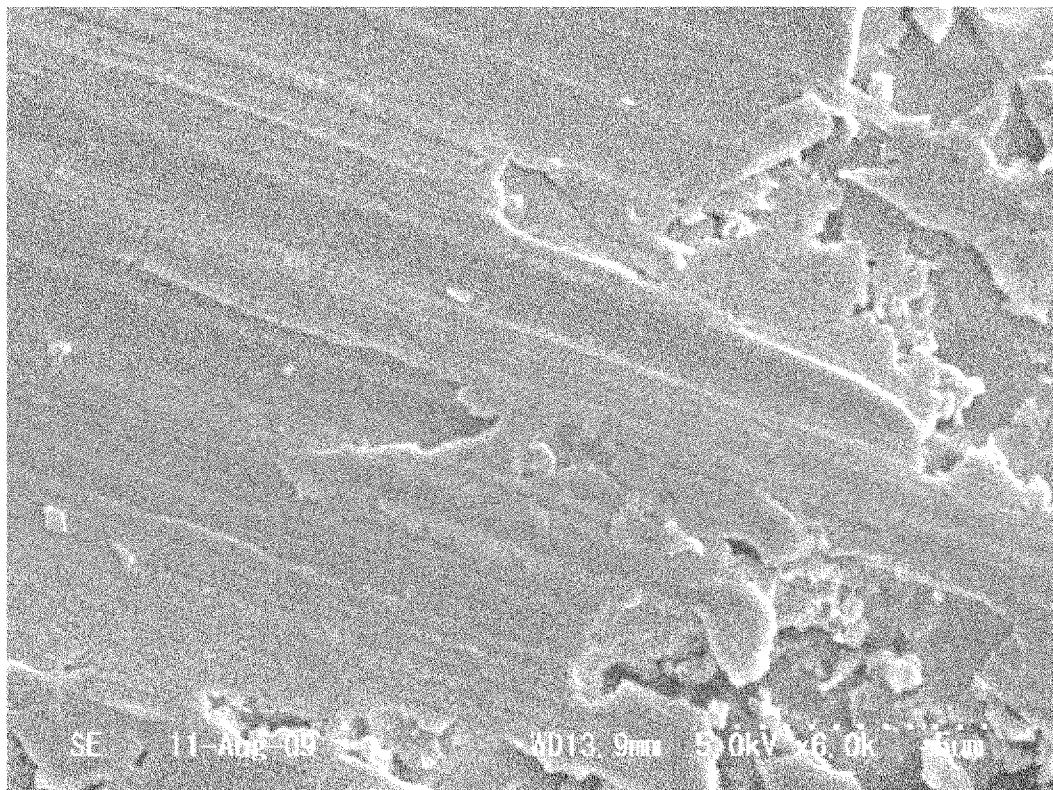
[圖41]



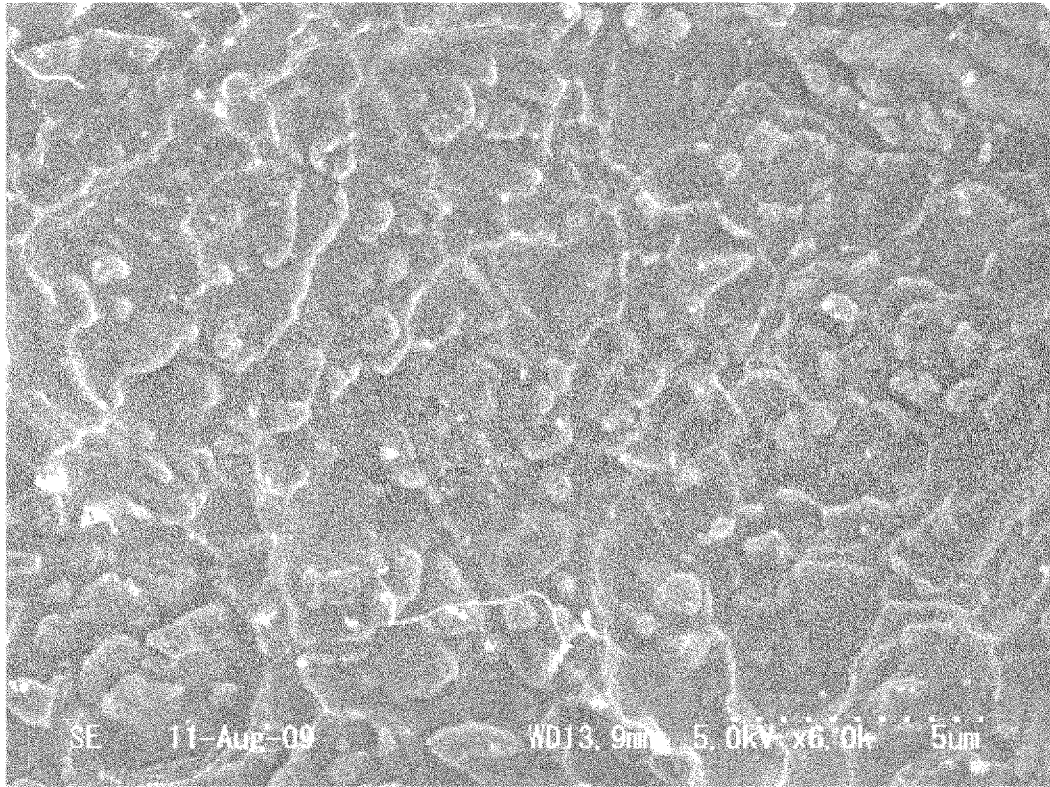
[図42]



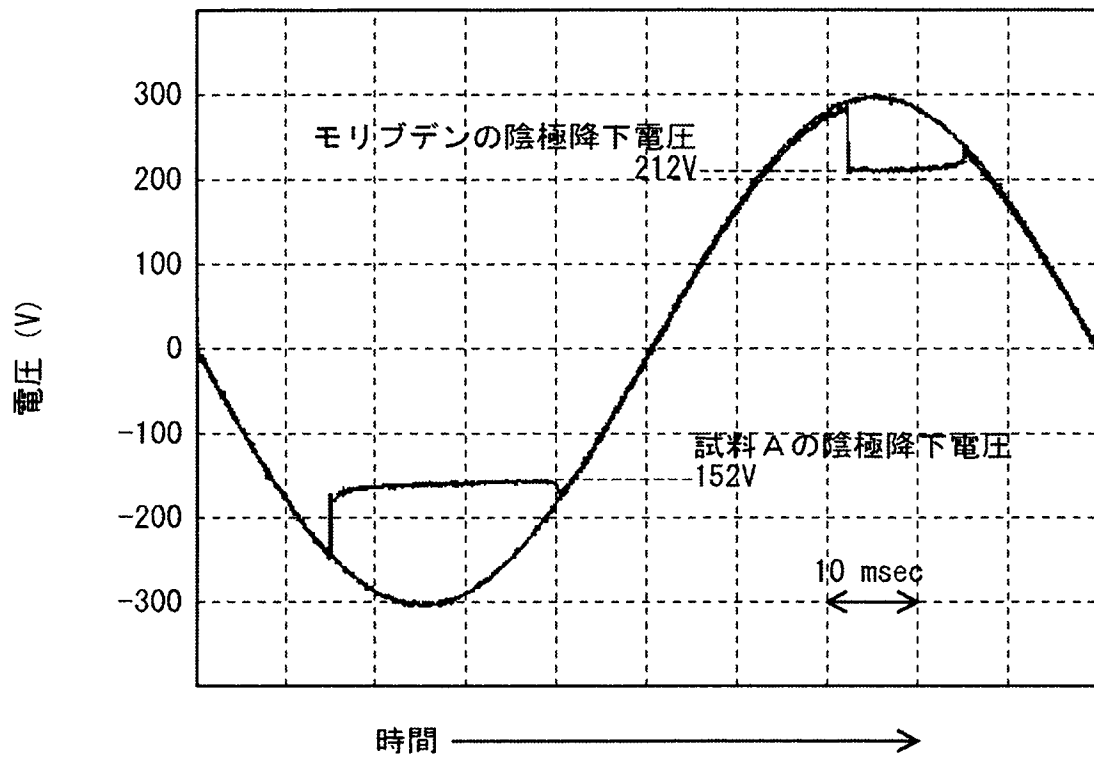
[図43]



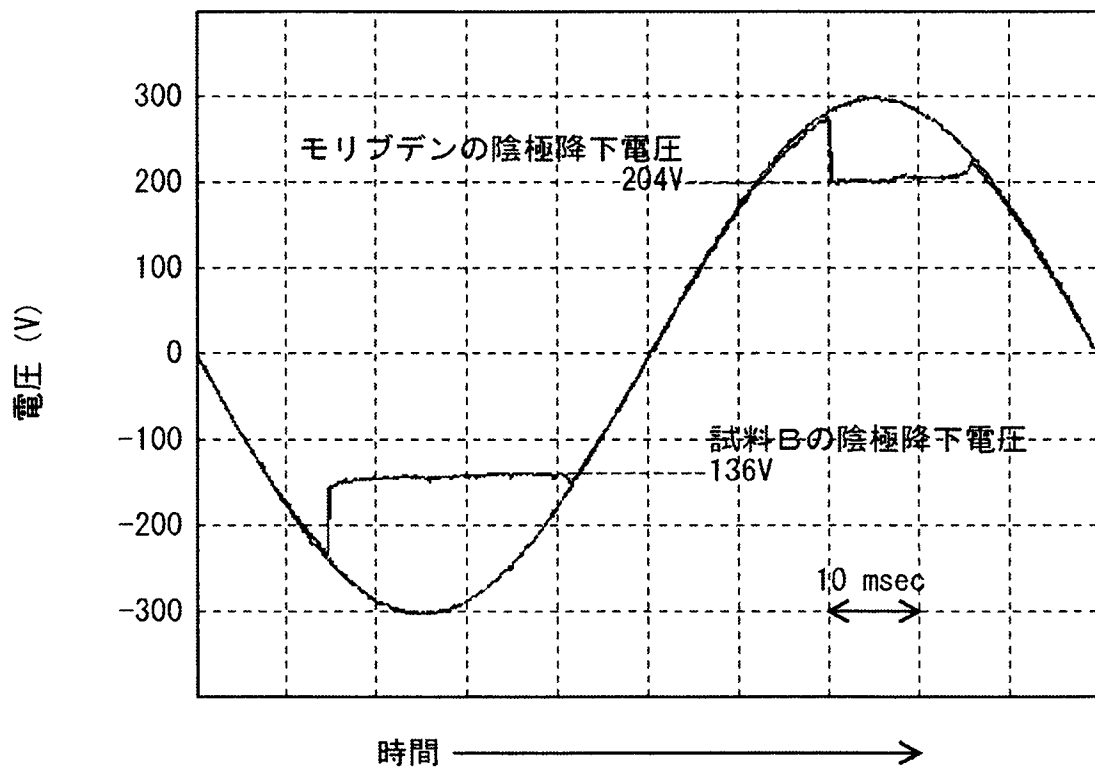
[図44]



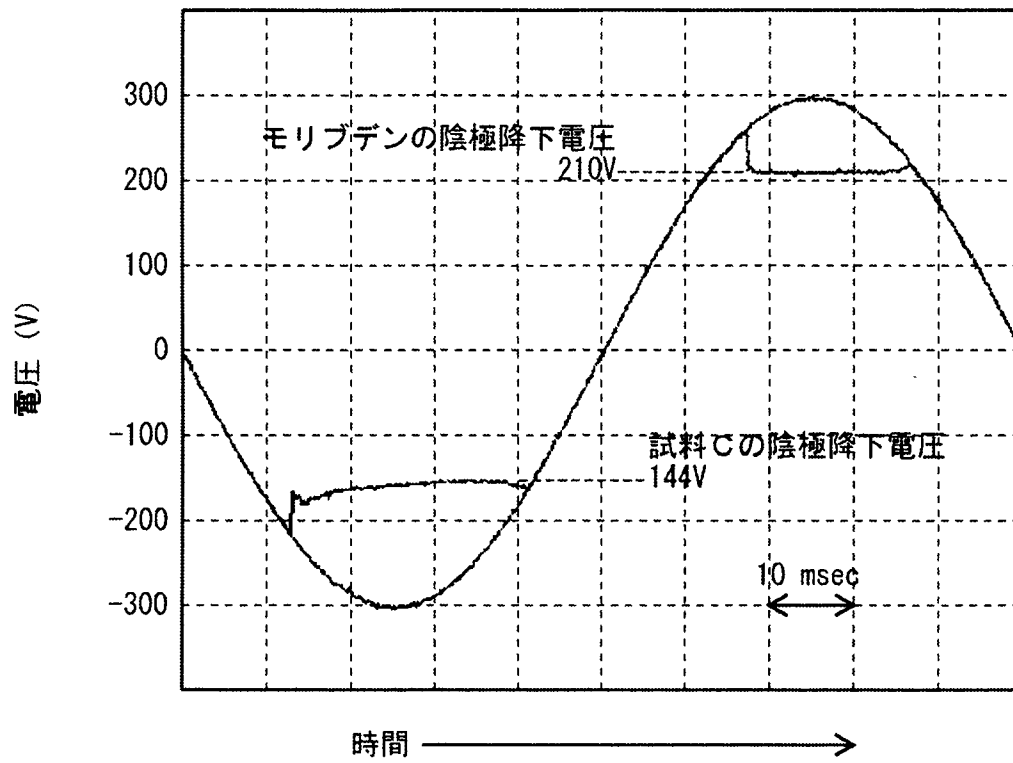
[図45]



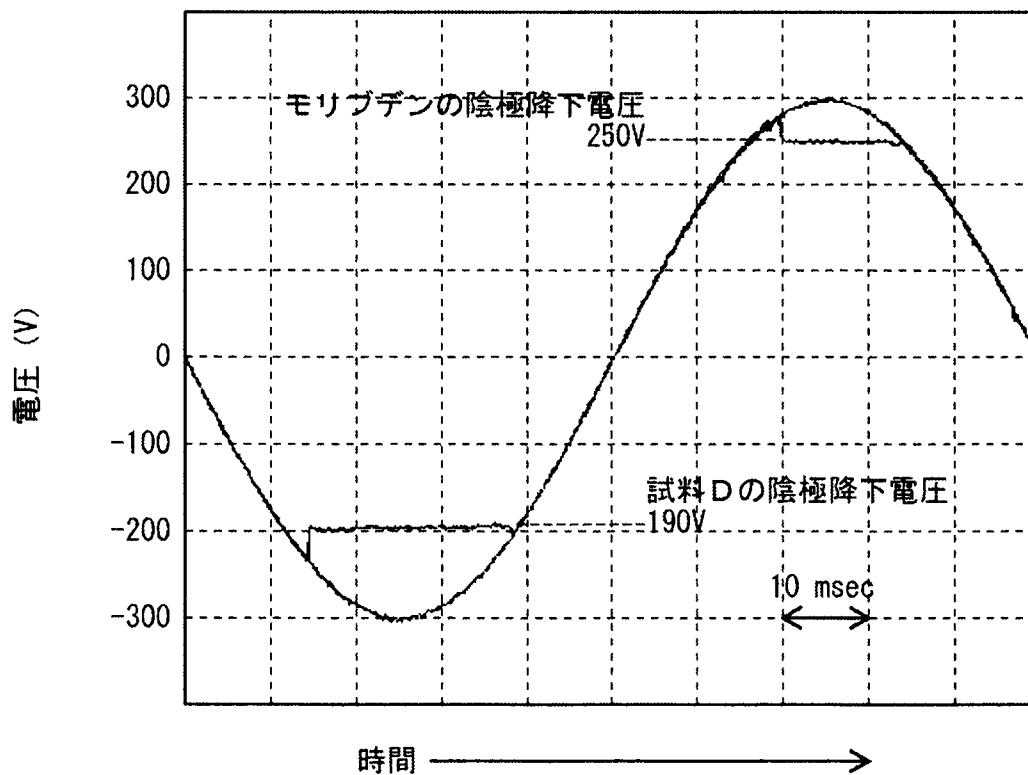
[図46]



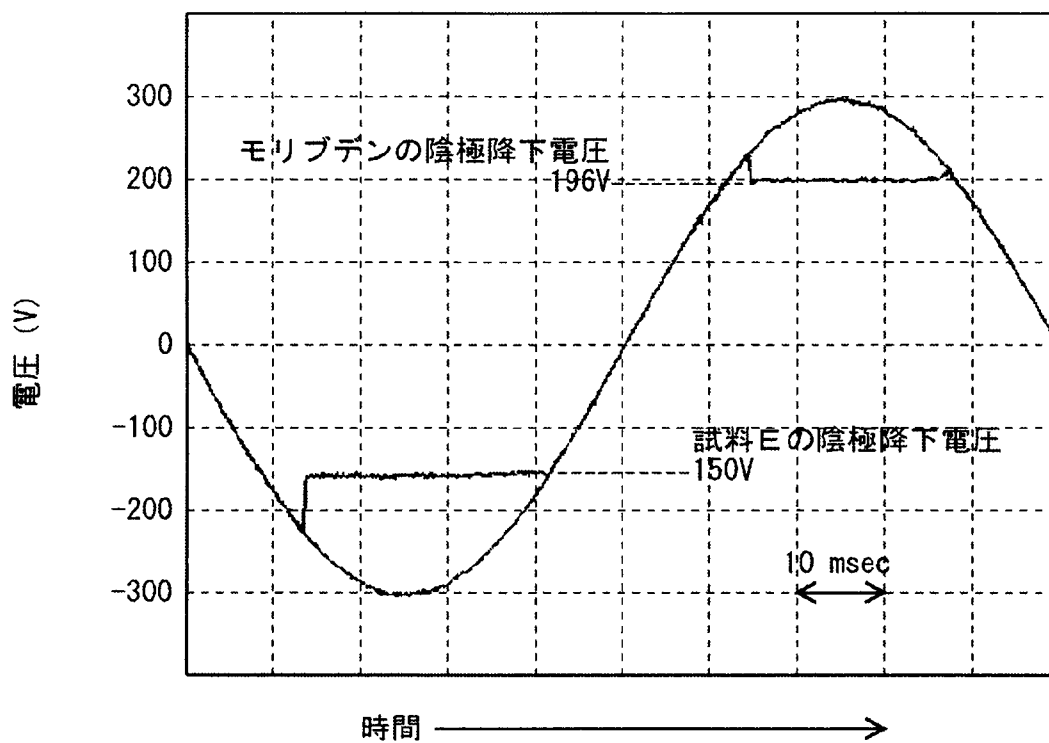
[図47]



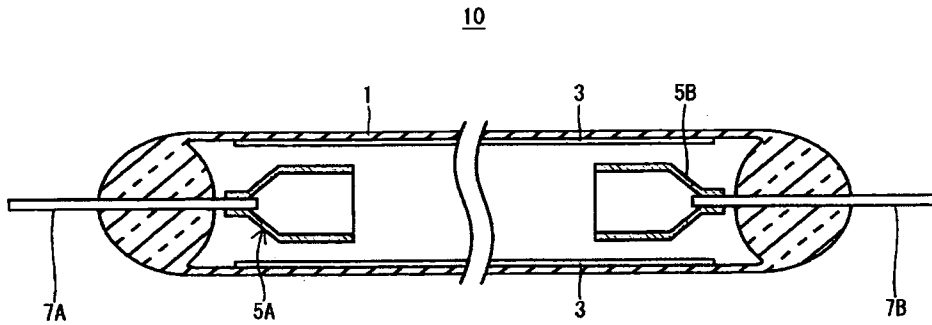
[図48]



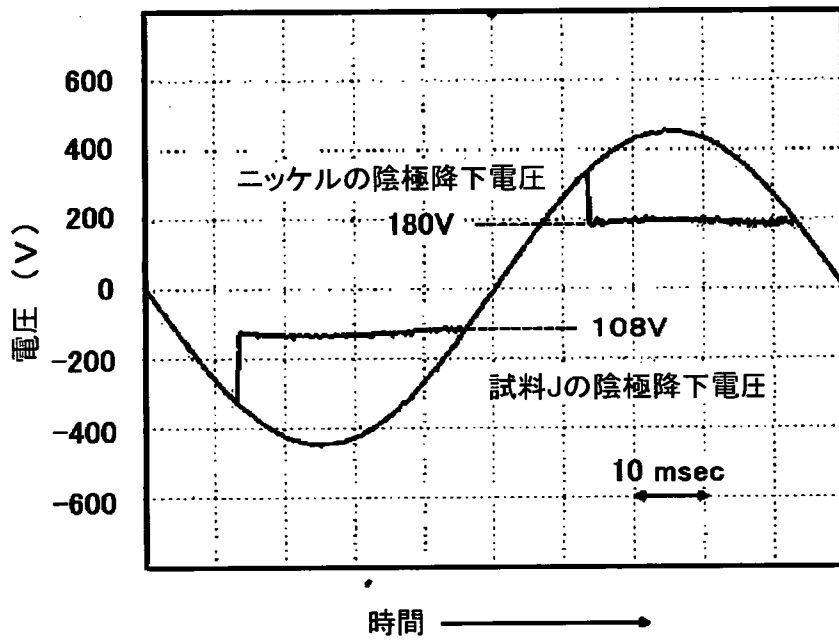
[図49]



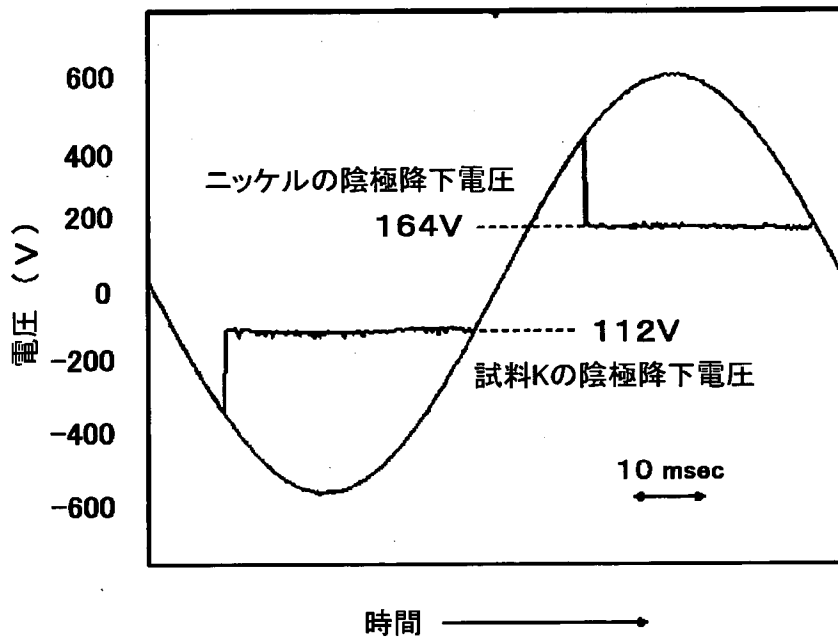
[図50]



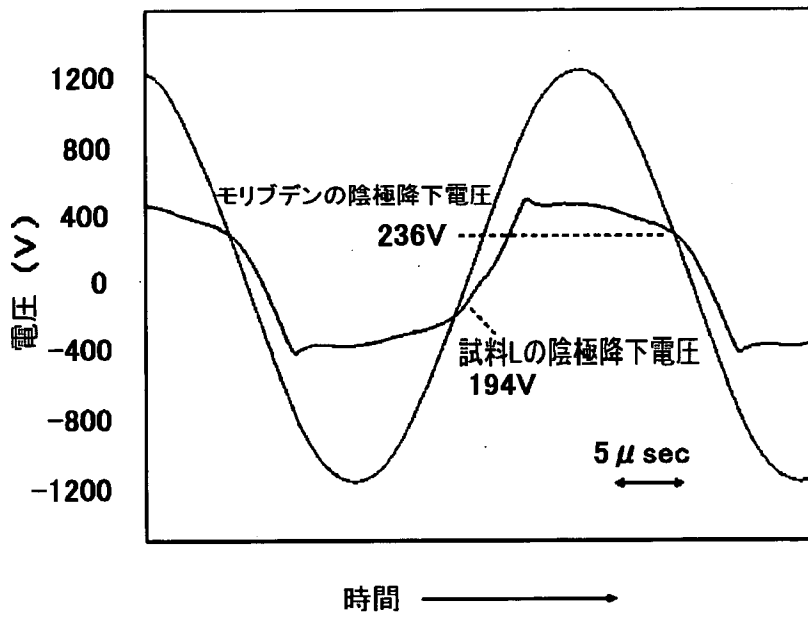
[図51]



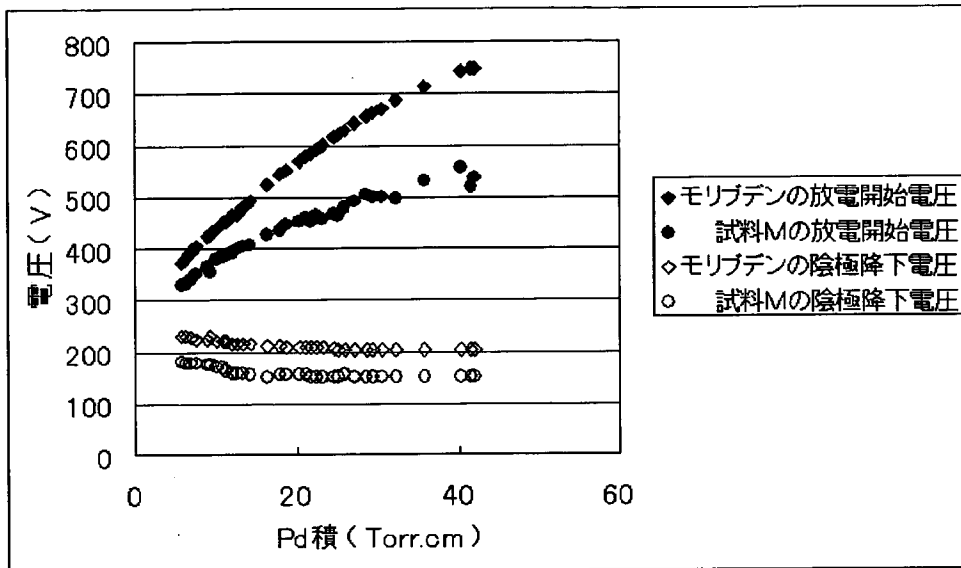
[図52]



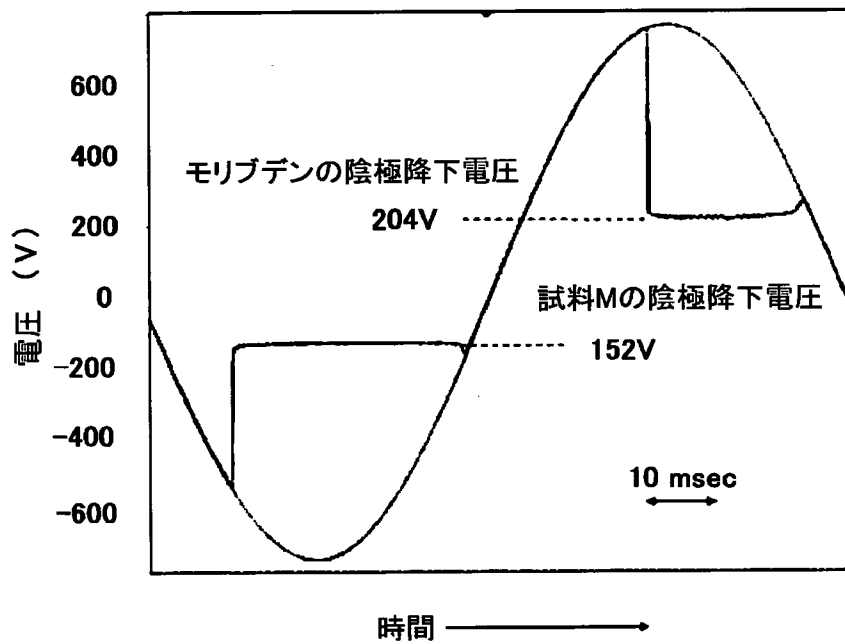
[図53]



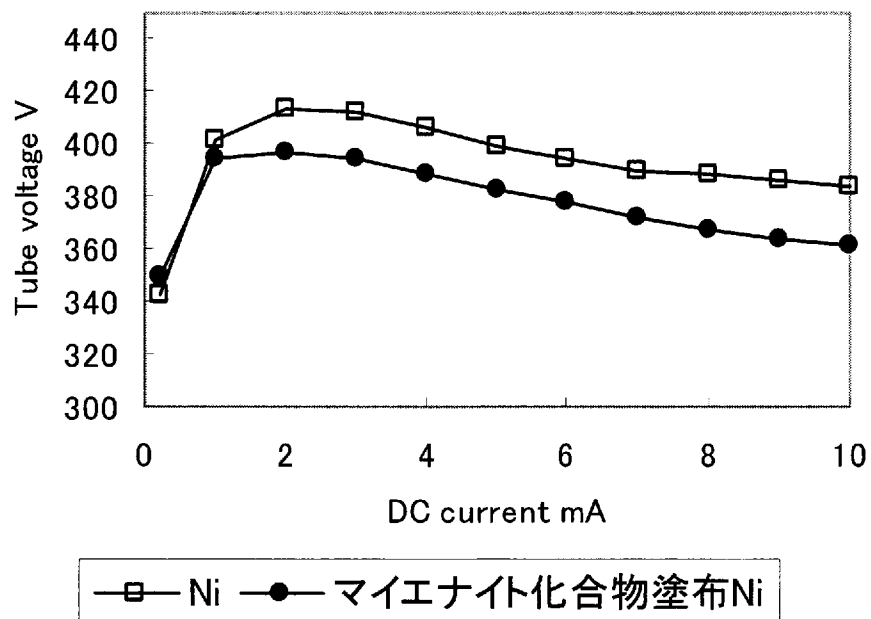
[図54]



[図55]



[図56]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01J61/06(2006.01) i, H01J9/02(2006.01) i, H01J61/067(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) H01J61/06, H01J9/02, H01J61/067, H01J63/06, H01J1/304		
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 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2006/112455 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 October 2006 (26.10.2006), entire text; all drawings & US 2008/0252194 A1 & EP 1876628 A1 & KR 10-2007-0120962 A & CN 101160638 A	1-9
A	WO 2007/060890 A1 (Japan Science and Technology Agency), 31 May 2007 (31.05.2007), entire text; all drawings & US 2009/0224214 A1 & EP 1961702 A1	1-9
A	WO 2005/077859 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 August 2005 (25.08.2005), entire text; all drawings & US 2006/0276326 A1 & EP 1717217 A1 & DE 602005015548 D & TW 283234 B	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 02 November, 2010 (02.11.10)		Date of mailing of the international search report 16 November, 2010 (16.11.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064533

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-266105 A (Asahi Kasei Corp.), 06 November 2008 (06.11.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-9
A	JP 2008-47434 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 February 2008 (28.02.2008), entire text; all drawings (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J61/06(2006.01)i, H01J9/02(2006.01)i, H01J61/067(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. H01J61/06, H01J9/02, H01J61/067, H01J63/06, H01J1/304		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の 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
A	WO 2006/112455 A1(旭硝子株式会社)2006.10.26、全文・全図 & US 2008/0252194 A1 & EP 1876628 A1 & KR 10-2007-0120962 A & CN 101160638 A	1-9
A	WO 2007/060890 A1(独立行政法人科学技術振興機構)2007.05.31、 全文・全図 & US 2009/0224214 A1 & EP 1961702 A1	1-9
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 02.11.2010	国際調査報告の発送日 16.11.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 村井 友和 電話番号 03-3581-1101 内線 3226	2G 3207

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
A	WO 2005/077859 A1(旭硝子株式会社)2005.08.25、全文・全図 & US 2006/0276326 A1 & EP 1717217 A1 & DE 602005015548 D & TW 283234 B	1-9
A	JP 2008-266105 A(旭化成株式会社)2008.11.06、全文・全図 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-47434 A(旭硝子株式会社)2008.02.28、全文・全図 (ファミリーなし)	1-9