

(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
2021年9月30日(30.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/193237 A1

(51) 国際特許分類:
H01J 1/312 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010617

(22) 国際出願日: 2021年3月16日(16.03.2021)

(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 2020-051288 2020年3月23日(23.03.2020) JP

(71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 村上 勝久(MURAKAMI Katsuhisa); 〒3058560 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 長尾 昌善(NAGAO Masayoshi); 〒3058560 茨城県つくば市梅園

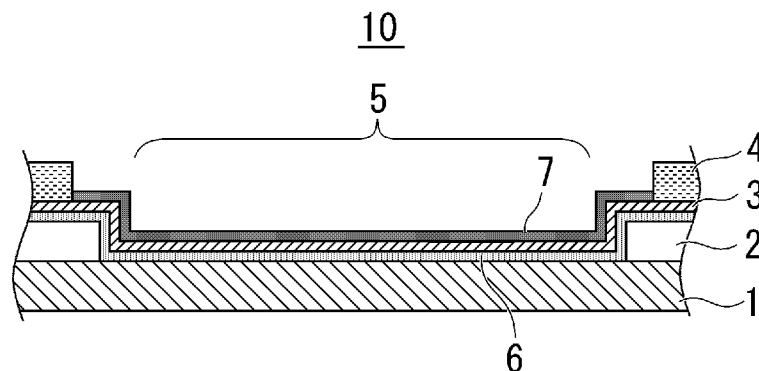
1-1-1 中央第1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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,

(54) Title: ELECTRON EMITTING ELEMENT AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 発明の名称: 電子放出素子およびその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides an electron emitting element 10 that is characterized by having a laminate structure formed by sequentially laminating a first electrode 1, an electron acceleration layer 6 comprising an insulating film, a second electrode 3, and a coating film 7, and that is characterized in that the second electrode is an electrode that transmits electrons and emits electrons from the surface, and the coating film transmits electrons, is a protective film made of a material different from that of the second electrode, and forms an electron emitting surface 5.

(57) 要約: 本開示では、第1の電極1と、絶縁膜からなる電子加速層6と、第2の電極3と、被覆膜7とが、順に積層されてなる積層構造を備え、上記第2の電極は、電子を透過し、表面から電子を放出する電極であり、上記被覆膜は、電子を透過する膜であり、かつ上記第2電極とは異なる材質の保護膜であり、電子放出面5を構成することを特徴とする、電子放出素子10を提供する。

LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：電子放出素子およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、電子を放出するための電子放出素子およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子を原子から外部に放出させる電子放出素子（「電子源」とも呼ぶ。）として、冷陰極型電子源と熱陰極型電子源が知られている。冷陰極型電子源は、陰極と陽極間に高電圧を印加することにより、電子に陰極から飛び出すエネルギーを与えるものである。冷陰極型電子源に関する技術は、例えば、平面型ディスプレイ装置、照明、水素発生装置、電子顕微鏡等の分野で開発が進められている。

[0003] 平面型ディスプレイ装置等に用いる、薄膜の積層構造で構成される薄膜電子源が知られている。薄膜電子源は、上部電極、電子加速層、下部電極を積層した構造を有し、電子加速層中で加速した電子を真空中に放出させる。薄膜電子源には、例えば、MIM（Metal-Insulator-Metal、金属-絶縁体-金属）型電子源、MOS（Metal-Oxide-Semiconductor）型電子源、弾道型面電子源等が含まれる。上部電極は、表面電極又は電子透過電極とも呼ばれ、電子放出面を構成する。薄膜電子源は、針やフィラメント構造ではないので、平面型の電子放出素子とも呼ばれる。平面型の電子放出素子には、必ずしも平板に限らず、針やフィラメント形状ではない曲面を有する薄膜積層構造のものも含む。平面型の電子放出素子は、放出電子の安定性が高いこと、放出電子の直進性が高いこと、10V以下の低電圧で動作可能であること、低真空でも安定動作可能であること、電子を面放出できること、既存の半導体プロセスで作製可能であること等の特徴を有している。

[0004] 図1は、従来の電子放出素子300の構成を模式的に示す断面図である（

特許文献 1 等参照。)。電子放出素子 300 は、下部電極基板 301、絶縁体層 302、および電子透過電極層 303 より構成される。電子透過電極層 303 の材料は、酸化などの影響により仕事関数が増加するのを防ぐために、金や白金、イリジウムなどの貴金属が用いられる。絶縁体層 302 は、その一部分の厚さが 5 nm ~ 20 nm であり、電子加速層として機能し、電子透過電極層 303 がその上に積層されて電子放出面を構成する。電子放出面以外の部分の絶縁体層 302 は、電子放出面よりも厚く数十から数百 nm 程度の厚さである。電子透過電極層 303 のうち、電子放出面 305 と重ならない部分の上には、電圧を印加するためのコンタクト電極層 304 が設けられる。

[0005] 本発明者らは、固体外部に電子を放出させる素子として、電子透過電極としてグラフェン等を用いた、グラフェン／絶縁膜／シリコンの積層構造を有する電子放出素子を提案した（特許文献 1 参照）。

[0006] 本発明者らは、上部電極と電子加速層と下部電極とを積層した構造の電子源であって、電子放出面を構成する上部電極にグラフェン膜又はグラファイト膜を用い、上部電極と下部電極の一部又は全部が曲面を有する、電子放出面が曲面である電子源を提案した（特許文献 2 参照）。

[0007] また、電子放出素子は、ガス雰囲気や液体中において電子放出させ、ガスや液体に電子を衝突させることで分子を分解することが可能である。電子放出素子を用いた水素製造装置が提案されている（特許文献 3 参照）。例えば、本発明者らは、電子放出素子において、コンタクト電極層の表面にグラフェン層又はグラファイト層からなる保護層を設けることを提案した（特許文献 3 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特開 2017-45639 号公報

特許文献 2：特開 2019-71260 号公報

特許文献 3：特開 2019-216095 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 従来の、例えば、特許文献1記載のグラフェン／絶縁膜／シリコン積層構造の電子源は、高真空はもとより、低真空から大気圧程度の圧力中であっても電子を放出することが可能である。例えば、ガスに10 eV程度に加速した電子を直接注入し、ガスを分解することが可能となる。また、液体中にガスを注入し同様に液体の分子を分解することが可能となる。
- [0010] また、本発明者らは、半導体又は磁性体からなる下部電極と、絶縁膜からなる電子加速層と、上部電極とが順に積層されてなる積層構造を備え、上部電極は、電子を透過し、表面から電子を放出する電極であり、放出される電子のエネルギー幅が100 meV以上で600 meV以下である、電子放出素子を提案している（特願2019-88138参照）。この提案は、絶縁膜中及び電子透過電極膜中の電子の散乱を極限まで抑え、電子の狭エネルギー幅を実現するためであった。この提案では、上部電極として1層以上20層以下のグラフェンを用いている。また、電子加速層の絶縁膜として六方晶系の窒化ホウ素を用いている。
- [0011] しかしながら、電子透過電極として、グラフェンなどの、酸素と反応する材料を用いた場合、電子放出効率が低下するという問題が生じる。電子放出素子が、低真空から大気圧程度の圧力中で使用されるものであるとき、特に、ガス中や低真空中の残留ガスとして酸素がある場合、電子放出素子から放出された電子によって、酸素が励起されて酸素ラジカルが発生する。その酸素ラジカルにより電子透過電極表面がアタックされて、例えば電子透過電極がグラフェンの場合は、グラフェンが酸素と反応しCO₂として消失してしまうという問題がある。そのため、ガス中や低真空中で動作可能な電子放出素子といっても、酸素分圧が極めて小である環境でなければ使用できなかった。
- [0012] また、酸素雰囲気中だけでなく、CO₂等の酸素分子を含むガス中においても、放出された電子によってガスが分解され酸素ラジカルが生成されてしま

うという問題がある。そのため、酸素分子を含むガスの分圧が極めて小である環境でなければ使用できなかった。

[0013] また、特許文献1～3のような電子放出素子は、宇宙空間での用途が考えられる。人工衛星の推進機として、宇宙空間にイオンを放出して人工衛星の姿勢を制御するイオンスラスタと呼ばれる推進機がある。通常放出されるイオンはプラスの電荷のみを持っていることが多いので、イオンスラスタからイオンを放出し続けると、衛星自体がマイナスにチャージアップして、放出したイオンが衛星に戻ってきてしまい、推進力を得られなくなる問題がある。そこで、チャージバランスを保つために、電子も放出する必要がある。このような用途に使われる電子放出素子としては、低電圧で効率よく電子放出することが望まれる。電子を放出しても推進力には寄与しないので、宇宙空間での限られた電力供給で動作する必要があるため、効率が最も重要な要素である。このように、本発明者らが提案した電子放出素子は、10数ボルトの低電圧で電子放出が可能で、効率が20～50%と非常に高く、上述の用途に使う電子源としても期待されている。

[0014] しかし、宇宙空間において使用する、電気推進機の中和銃の場合には、原子状酸素によってグラフェンが消失してしまうという問題がある。これは、宇宙空間には、地表からの高度によるが、例えば地表400kmの高度においては 8×10^{13} [atoms/m³] 程度の濃度の原子状酸素が存在するからである。

[0015] 本発明は、これらの問題を解決しようとするものであり、本発明は、電子透過電極が、気体や液体中のガスなどに晒されて損傷を受けたり化学変化を受けたりすることを防止し、酸素耐性等を持たせて、酸素雰囲気や、酸素原子を含むガスや、その他反応性のガスにおいて安定に動作でき、電子放出効率がより高い電子放出素子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

[0016] 本発明は、上記目的を達成するために、以下の特徴を有するものである。

[0017] (1) 第1の電極と、絶縁膜からなる電子加速層と、第2の電極と、被覆

膜とが、順に積層されてなる積層構造を備え、上記第2の電極は、電子を透過し、表面から電子を放出する電極であり、上記被覆膜は、電子を透過する膜であり、かつ上記第2電極とは異なる材質の保護膜であり、電子放出面を構成することを特徴とする、電子放出素子。

(2) 上記被覆膜は、上記第2の電極より、酸素不活性な膜又は耐腐食性の高い膜であることを特徴とする、上記(1)記載の電子放出素子。

(3) 上記被覆膜の膜厚は、上記被覆膜がない場合と比較して、上記被覆膜による電子放出効率の減少率が90%以内である膜厚であることを特徴とする上記(1)または(2)記載の電子放出素子。

(4) 上記被覆膜は六方晶系の窒化ホウ素であることを特徴とする、上記(1)～(3)のいずれか1項記載の電子放出素子。

(5) 上記被覆膜は1層以上39層以下の六方晶系の窒化ホウ素であることを特徴とする、上記(4)記載の電子放出素子。

(6) 上記第2の電極は、グラフェン膜またはグラファイト膜であることを特徴とする、上記(4)または(5)記載の電子放出素子。

(7) 上記グラフェン膜が炭素1層の多結晶グラフェン膜であり、上記グラファイト膜が炭素20層以下の多結晶グラファイト膜であることを特徴とする、上記(6)記載の電子放出素子。

(8) 上記グラフェン膜および上記グラファイト膜が窒素をドーピングしてなることを特徴とする、上記(6)または(7)記載の電子放出素子。

(9) 上記電子加速層は、六方晶系の窒化ホウ素であることを特徴とする、上記(4)～(8)のうちいずれか1項記載の電子放出素子。

(10) 上記第2の電極は、金属電極であることを特徴とする、上記(4)または(5)記載の電子放出素子。

(11) 上記被覆膜は、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 GaS および GaSe から選択される1層又は2層以上の膜であることを特徴とする、上記(1)～(3)のいずれか1項記載の電子放出素子。

(12) 上記被覆膜は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO 、 HfO_2 および Ti

O₂から選択される1層又は2層以上の膜であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の電子放出素子。

(13) 上記第2の電極は、グラフェン膜またはグラファイト膜であることを特徴とする、上記(11)または(12)記載の電子放出素子。

(14) 上記グラフェン膜が炭素1層の多結晶グラフェン膜であり、上記グラファイト膜が炭素20層以下の多結晶グラファイト膜であることを特徴とする、上記(13)記載の電子放出素子。

(15) 上記グラフェン膜および上記グラファイト膜が窒素をドーピングすることを特徴とする、上記(13)または(14)記載の電子放出素子。

(16) 上記第2の電極は、金属電極であることを特徴とする、上記(11)または(12)記載の電子放出素子。

(17) 電子放出素子の製造方法であって、第1の電極を形成するステップと、上記第1の電極の表面の一部に、電子放出面の領域を規制する第1の絶縁膜を形成するステップと、上記第1の電極および上記第1の絶縁膜を覆う、絶縁膜からなる電子加速層を形成するステップと、上記電子加速層の上記電子放出面の領域に、電子を透過する被覆膜を形成するステップと、を含む、上記製造方法。

(18) 上記被覆膜は、六方晶系の窒化ホウ素膜であり、上記被覆膜を形成するステップにおいて、基板上に形成した六方晶系の窒化ホウ素膜を上記電子加速層の上記電子放出面の領域に転写して上記電子加速層を覆う上記窒化ホウ素膜を形成する、請求項17記載の製造方法。

(19) 上記被覆膜は、六方晶系の窒化ホウ素膜であり、上記被覆膜を形成するステップにおいて、ジボランおよびアンモニア、三塩化ホウ素およびアンモニア、アンモニアボランまたはボラジンを原料として化学気相成長法により上記電子加速層を覆う上記窒化ホウ素膜を形成する、上記(17)記載の製造方法。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、電子透過電極の上に、電子を透過する被覆膜をさらに設

けるので、電子透過電極が、気体や液体中の、酸素などのガスや、酸・アルカリ溶液などに晒されて、損傷を受けたり化学変化を受けたりすることが防止される。被覆膜は、電子透過電極を保護する役割を果たす。その結果、高性能な電子放出素子の特性を維持できる。例えば、本発明では、ガス雰囲気中や液体中において電子を放出して、その媒質内の分子が分解され、酸素ラジカルが発生したとしても、電子透過電極表面は酸素等の腐食性のガスや液体に対して不活性な保護膜で被覆されているので、電極が酸素等と反応して電極としての機能を果たさなくなる現象が抑制され、酸素と反応して消失したりすることともなくなる。その結果、安定に電子放出素子を動作させることが可能となる。

[0019] 例えば、被覆膜が、六方晶系の窒化ホウ素（以下、ヘキサゴナル構造のボロンナイトライド、 $h\text{-BN}$ とも呼ぶ。）、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 GaS 、 GaSe 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO 、 HfO_2 、 TiO_2 から選択される1層又は2層以上の膜である場合、その保護の役割が顕著である。

[0020] 被覆膜による電子放出効率の減少率が所定の割合以内であるように、膜厚を選択形成可能であるので、使用する環境や用途に応じて、電子放出効率が安定して優れた素子を実現できる。

[0021] 保護膜が六方晶窒化ホウ素の場合には、透過する電子の散乱が、他の物質と比べて非常に小さいので、電子放出効率を大きく低下させることもなく、電子のエネルギー幅を広くする事も無く、電子放出可能となる。

[0022] 本発明において、電子透過電極に、グラフェンやグラファイト等の炭素膜を用いた場合は、炭素膜に被覆膜をさらに設けることにより、炭素膜表面は酸素等に対して不活性な保護膜で被覆されるので、炭素表面が酸素と反応して電極としての機能を果たさなくなったり、酸素と反応して消失したりすることがなく、安定に電子放出素子を動作させることが可能となる。

図面の簡単な説明

[0023] [図1]従来技術における電子放出素子の構造を示す模式図である。

[図2]第1の実施形態における電子放出素子の構造を示す模式図である。

[図3]第1の実施形態における電子放出素子の製造工程を説明する図である。

[図4]第1の実施形態と比較例の電子放出素子の電子放出特性の比較を示す図である。

[図5]第1の実施形態と比較例の電子放出素子の電子放出効率の比較を示す図である。

[図6]比較例の電子放出素子の耐酸素プラズマ特性を示す図である。

[図7]第1の実施形態の電子放出素子の耐酸素プラズマ特性を示す図である。

[図8]第1の実施形態の電子放出素子の耐酸素プラズマ特性を示す図である。

[図9]第1の実施形態の電子放出素子の耐酸素プラズマ特性を示す図である。

[図10]第1の実施形態の電子放出素子の耐酸素プラズマ特性を示す図である。

[図11]第1の実施形態の電子放出素子において、 $h-BN$ の層数と電子放出効率の減少率の関係を示す図である。

発明を実施するための形態

[0024] 本発明の実施の形態について以下説明する。

[0025] 本発明者は、電子放出素子において、薄膜積層構造の電子放出面の材料に着目して研究開発を進め、電子放出効率が向上した電子放出素子を得るに到ったものである。

[0026] 本発明の実施の形態の電子放出素子は、第1の電極（「下部電極」とも呼ぶ。）と、絶縁膜からなる電子加速層と、第2の電極（「上部電極、表面電極、電子透過電極」とも呼ぶ。）と、被覆膜とが、順に積層された構造を備える。第2の電極は、電子を透過する電極である。第2の電極の表面に、電子を透過する被覆膜が設けられ、第2の電極表面上の被覆膜の表面は、電子放出面を構成する。本発明の電子放出素子における電子放出面は、必ずしも平板に限らず、針やフィラメント形状ではない曲面を有する薄膜積層構造のものも含む。

[0027] 電子放出素子の動作原理について、以下説明する。上部電極に正のバイア

スを印加（または下部電極に負のバイアスを印加）すると、上部電極と下部電極の間の絶縁膜に電界が発生し、絶縁膜の電位障壁の形状が三角形になる。印加するバイアスを高くし、絶縁膜にかかる電界が高電界（ 10^9 V/m ）になると、電位障壁の幅が小さくなり、下部電極の電子が量子力学的トンネル効果によって絶縁膜のコンダクションバンドにトンネルする。コンダクションバンドにトンネルした電子は、高電界により絶縁膜中を走行し、上部電極を貫通して放出される。よって、上部電極は電子透過電極と呼ぶ。上述の先行技術文献などの研究により、電子透過電極にグラフェン又はグラファイトを用いることにより、電子透過電極での電子散乱を抑制することが可能となることが知られている。電子放出効率が最大70%程度まで上げることができると予測される。

[0028] 電子加速層として機能する絶縁膜として、材料は、従来の平面型の電子放出素子に用いられていた材料を用いることができ、特に制限されない。例えば、 SiO_2 、 SiN 、 Al_2O_3 、 h-BN 、 MgO が挙げられる。シリコン酸化膜や窒化ホウ素膜がより好ましい。

[0029] 電子加速層として機能する絶縁膜の膜厚は、電子加速層として最適な厚さを適宜選択することが望ましい。4 nm以上20 nm以下程度の膜厚が、電子放出効率が高くなるので、望ましい。4 nmより薄くなってしまうと、電子透過電極の仕事関数以下のバイアスで、絶縁膜を電子がダイレクトトンネルしてしまう。ダイレクトトンネルした電子は電子透過電極の仕事関数を乗り越えるだけのエネルギーを持たないため、電子透過電極で回収されるので、電子放出効率が著しく低下する。また、電子透過電極の仕事関数以上のバイアスを印加した場合、絶縁膜にかかる電界が非常に高くなるため、絶縁破壊が生じやすく素子寿命が短くなるため好ましくない。20 nmよりも厚い場合には、絶縁膜での電子散乱の寄与が大きく、大部分のトンネル電子のエネルギーが電子透過電極の仕事関数以下にまで低下し、電子透過電極で回収されてしまうため、電子放出効率が著しく低下する。

[0030] エネルギーの単色性を向上させたい用途の場合には、六方晶系の窒化ホウ

素（ヘキサゴナル構造のボロンナイトライド、 $h-BN$ ）薄膜がより好ましい。 $h-BN$ は、グラフェンと同様に2次元構造を有しているので、層数を制御することで、膜厚の制御が可能である。また、原子番号が小さいので電子の散乱が小さくなるため、 $h-BN$ は、従来のシリコン酸化膜と比べると、電子放出効率の大幅な向上が期待できる。 $h-BN$ を用いることにより、エネルギー幅の狭い電子を放出することができる。放出電子のエネルギー幅を狭くすることは、電子顕微鏡などの用途では特に重要である。

[0031] 絶縁膜を最適化して、絶縁膜での電子散乱を抑制することにより、放出電子のエネルギー幅を 0.2 eV 以下にすることも可能である。絶縁膜に SiO_2 を用いた場合は $1\sim 1.7\text{ eV}$ 程度を達成できる。絶縁膜に $h-BN$ を用いた場合は、最小 0.18 eV を達成できる。

[0032] 電子透過電極として、金属電極、グラフェン膜又はグラファイト膜等を用いることが好ましい。グラフェン膜又はグラファイト膜等の場合は、炭素1層の多結晶グラフェン膜か、炭素20層程度までの多結晶グラファイト膜であることが好ましい。また、グラフェン膜又はグラファイト膜として、窒素をドーピングしたものであってもよい。金属電極の場合、 Al 、 Si 、 Ti 、 Cr 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Nb 、 Mo 、 Pt 、 Au から選択される1種又は2種以上からなる金属膜が好ましい。単層でも複数層であってもよい。

[0033] 下部電極は、電極として用いることが可能な導電材料又は半導体材料で、かつ本発明の積層構造を実現可能な材料であれば、特に制限されない。例えば、シリコン電極が挙げられる。シリコンは導電性が高いものが望ましく、伝導帯中に電子が存在するN型がより好ましい。シリコンは、単結晶、多結晶、アモルファス状のいずれでもよい。また、下部電極として、例えば、磁性体金属電極が挙げられる。

[0034] 被覆膜は、電子透過電極の電子放出表面側を酸素ラジカル等から保護する目的で設置する。被覆膜は、酸素不活性な材料を用いる。さらに、電子の放出効率を下げないためには、透過する電子との相互作用を最小に抑える必要があるため、可能な限り電子との衝突断面積が小さな物質が望ましい。より

具体的には、被覆膜の材料は、軽元素からなることが望ましい。また、酸素不活性であるためには、ダングリングボンド（未結合手）がない構造の物質が望ましい。いわゆる二次元層状物質が望ましい。二次元層状物質とは、原子間の結合が層内で閉じていて、層間は弱いファンデルワールス力のみで結合した結晶構造を持つ一連の物質を指す。二次元層状物質として、六方晶系の窒化ホウ素の他、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 GaS 、 GaSe 等が挙げられる。六方晶系の窒化ホウ素は、ホウ素と窒素からのみ形成される二次元層状物質であるので、より望ましい材料である。

[0035] 被覆膜は、電子放出面を構成するので、電子透過性を有する必要がある。被覆膜の膜厚が増加すると電子透過性が減少するので、二次元層状物質以外でも、原子レベルで膜厚制御をして成膜可能な絶縁材料が望ましい。例えば、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO 、 HfO_2 、 TiO_2 等が挙げられる。被覆膜は、電子透過性を考慮すると、 h-BN が最も好ましい。被覆膜の膜厚は、その被覆膜による電子放出効率の減少率が90%以内である膜厚であることが好ましい。

[0036] （第1の実施の形態）

本実施の形態について図2を参照して以下説明する。電子放出素子10は、導電性基板からなる下部電極1（第1の電極）と、電子放出面5を規定する厚い絶縁膜2と、電子放出面5の電子加速層として機能する薄い絶縁膜6と、電子透過電極3（表面電極、上部電極、第2の電極）と、コンタクト電極4（第3の電極とも呼ぶ。）と、被覆膜7とを備える。電子透過電極の表面の少なくとも電子放出面領域が被覆膜7により覆われ、被覆膜7の露出面が電子放出面を構成する。

[0037] 本実施の形態における、電子放出面を構成する領域の積層構造、及び電子放出面を構成しない領域の積層構造は、被覆膜の存在を除いて、従来の図1とほぼ同じである。電子透過電極3のうち、電子放出面5と重ならない部分の上には、電圧を印加するためのコンタクト電極4が設けられる。コンタクト電極の材料は特に制限されない。下部電極1とコンタクト電極4との間に

、5 Vから20 V程度の電圧を印加すると、絶縁膜6に形成されるポテンシャル障壁が薄くなり、下部電極1中の電子が量子力学的トンネル効果により、絶縁膜6のコンダクションバンドにトンネリングする。絶縁膜6のコンダクションバンドに出た電子は、格子振動の散乱によってエネルギーの一部を失うが、電子透過電極3の仕事関数より高いエネルギーを有する電子は、電子透過電極3を通り抜け、さらに被覆膜7を通り抜けて真空中、大気中等の気体中または液体中に放出される。

[0038] 電子放出面5を規定する厚い絶縁膜2と、電子放出面5の電子加速層として機能する薄い絶縁膜6とは、同一の材質でも、異なる材質でもよい。下部電極1として、シリコンを用いる場合には、絶縁膜は、シリコン酸化膜が簡便である。電子放出効率を向上したい場合や、電子のエネルギー幅を極力抑えたい様な用途には、絶縁膜6として六方晶窒化ホウ素膜を用いる。

[0039] 本実施の形態では、下部電極1として、シリコン半導体基板を用いる。

[0040] 電子透過電極3は、炭素1層のグラフェン膜か、20層程度までのグラファイト膜である。電子透過電極での電子の散乱を極力抑えるためには、単層のグラフェン膜がより好ましい。しかしながら、20層程度までのグラファイト膜であれば、電子放出効率の大幅な劣化は見られないことを確認した。グラファイト膜7 nmは、約20層に対応する。よって、2 nm以上7 nm以下の膜厚であることがより好ましい。グラフェン膜もしくはグラファイト膜は、単結晶でも、多結晶でもよい。例えば、グラフェン膜として、一つの結晶粒の大きさが50 nm以上300 nm以下程度の多結晶膜を用いて作製して、良好な電子放出が得られた。1層のグラフェンの場合は、全面から電子放出させるために連続膜である必要がある。

[0041] 例えば、絶縁膜からなる加速層に六方晶系の窒化ホウ素薄膜を用い、電子透過電極にグラフェン又はグラファイトを用いる場合、電子放出素子内部での電子散乱による電子のエネルギー分布変化を抑制することができる。電子透過電極の上に被覆膜を有するので、グラフェン又はグラファイトを用いる利点を有したまま、グラフェンやグラファイトが損傷されることがないので

、電子放出効率が高く、耐久性が上がる。

[0042] 本実施形態の電子放出素子の作製方法について、図3を参照して説明する。

[0043] (工程1) 下部電極1を用意する。例として、300nmの熱酸化膜付きの単結晶シリコン基板を用意する((a)参照)。

[0044] (工程2) フトリソグラフィーとエッチングを用いて電子放出面5を規定する((b)参照)。例として、熱酸化膜2が除去された領域が電子放出面の部分となる。

[0045] (工程3) 不純物を除去するために、工程2の基板を洗浄する。半導体の分野で用いられる洗浄方法を用いることができる。

[0046] (工程4) 電子加速層として機能する薄い絶縁膜6を成膜する。例として、シリコン酸化膜を電子加速層として用いる場合には、熱酸化などの欠陥が少ない方法がよい((c)参照)。

[0047] (工程5) 電子加速層の表面に、電子透過電極3を成膜する((d)参照)。電子透過電極3の例は、グラフェンもしくはグラファイトである。グラフェンもしくはグラファイトの成膜方法は、特に限定されない。電子透過電極の成膜に好適な方法として、金属蒸気触媒を用いた熱CVD(thermal chemical vapor deposition)等がある。

[0048] 金属蒸気触媒を用いて、グラファイト膜を成膜する方法を、以下に詳しく説明する。横型電気炉に石英管を挿入した加熱装置を用意する。電気炉の温度は1050℃程度に設定し、石英管の一方からメタンガスとアルゴンガスの混合ガスを導入する。石英管の内部において、金属ガリウムを石英のポート上に設置する。金属ガリウムの風下には、成膜したい表面に絶縁膜を成膜した下部電極を設置する。下部電極上の絶縁膜(窒化ホウ素膜等)の表面に、均一に必要な膜厚のグラフェンを成膜する。例えば1インチの石英管の中で、アルゴンガスの流量100sccm、メタンガスの流量を1sccmとして、30分間成膜した場合、絶縁膜(窒化ホウ素膜等)上に均一に、膜厚7nmの多結晶グラファイト膜が形成された。成膜時間を短くすることで、

単層の多結晶グラフェン膜も成膜可能である。なお、電気炉の設定温度や成膜時間、ガスの流量比などは、ここで開示した値に限定されるものではなく、必要な膜厚や結晶性に応じて適宜選択できる。また、導入するガスは、アルゴンとメタンに限らない。キャリアーとなる不活性ガスと、炭素の供給源となるガスとの組み合わせは、任意に選ぶことができる。金属蒸気触媒の材料として、ガリウムを例としてあげたが、ガリウムに限定されない。ガリウムの他に、インジウム等の金属が利用可能である。

[0049] (工程 6) 電子透過電極 3 のうち、電子放出面と重ならない部分の上に、電圧を印加するためのコンタクト電極 4 を形成する ((e) 参照)。コンタクト電極の例は、Ti/Ni 等である。

[0050] (工程 7) 電子透過電極 3 上に被覆膜 7 を成膜する ((f) 参照)。被覆膜 7 は電子放出面を構成する。被覆膜の例は、ヘキサゴナル構造の窒化ホウ素である。h-BN の成膜方法には、Cu や Ni-Fe 合金などの他の基板上に成膜されたヘキサゴナル窒化ホウ素膜を転写する方法や、アンモニアボラン (H_6NB)、ボラジン ($B_3N_3H_6$)、三塩化ホウ素とアンモニア、又はジボラン (B_2H_6) とアンモニア (NH_3) を原料とした CVD 法などがある。成膜方法は特に限定されない。

[0051] h-BN を成膜する CVD 法の例を以下説明する。横型電気炉に石英管を挿入した加熱装置を用意する。真空ポンプにより石英管内の圧力を 5×10^{-4} Pa 程度まで下げてから、電気炉の温度を 1050°C 程度に設定する。石英管の一方からボラジン ($B_3N_3H_6$) 蒸気を導入し、石英管内の圧力が 30 Pa 程度になるように調整する。30 分間ボラジン蒸気を導入することにより、h-BN を成膜する。

[0052] [電子放出素子の特性の測定]

図 4 に、h-BN 被覆膜の有無による電子放出素子の電子放出特性の比較を図示する。図 5 に、h-BN 被覆膜の有無による電子放出素子の電子放出効率の比較を図示する。シリコン半導体基板 (n-Si) の下部電極と、 SiO_2 の絶縁膜 (例 10 nm) と、グラフェンの電子透過電極 (例 1 nm) と

、 h -BNの被覆膜を備える、本実施形態の電子放出素子を準備した。 h -BNの被覆膜が、単層 h -BNである電子放出素子（以下、「単層BN」とも称する。）と、多層 h -BN（約39層、膜厚13nm）である電子放出素子（以下、「多層BN」とも称する。）を準備した。比較例1として、被覆膜を備えない電子放出素子を準備した。図4および図5では、単層BNの場合を実線で示し、多層BNの場合を長い点線で示した。図4および図5では、比較例1の、被覆膜を備えない電子放出素子（以下、「保護膜無し」とも称する。）の場合を点線で示した。

[0053] 特性測定は、得られる電子ビームの電子放出特性評価を超高真空チャンバ一中で行った。まず、下部電極（cathode）を接地、電子透過電極（gate）に0Vから+20V程度まで0.1Vステップで電圧を印加し、電子放出素子と対抗させたSUSプレート（anode）に+1000Vを印加して、下部電極、電子透過電極、SUSプレートに流れる電流を計測した。

[0054] 図4に示すように、単層BN及び保護膜無しの場合は、およそ印加電圧7.5Vから電子放出を開始し、印加電圧の増加とともに放出電流が増加することを確認した。単層BNの場合は、印加電圧9Vで放出電流密度 10^{-9} Aに到達し、十分な放出電流が得られることを確認した。多層BNの場合は、およそ印加電圧9Vから電子放出を開始し、印加電圧11Vで放出電流密度 10^{-11} A以上に到達し、放出電流が得られることを確認した。比較例1の保護膜無しの場合は、印加電圧8Vで放出電流密度 10^{-10} Aに到達し、放出電流が得られることを確認した。次に、図5に示すように、電子放出効率は、単層BNの場合は、印加電圧7V～9Vで約10%台である。多層BNの場合は、印加電圧10～11Vで電子放出効率は 10^{-4} %前後であり低い。比較例1の保護膜無しの場合は、印加電圧7V～8Vで電子放出効率は10%前後である。電子放出特性において、多層BNでは電子放出の開始電圧が高くなる傾向にある。一方で、単層BNでは、保護膜無しとほぼ変わらない電圧から電子放出を確認できる。これは、BNの層数が多くなると、BN内で

の電子散乱による電子放出効率の低下が顕著になるためである。これは、図 5 の電子放出効率の電圧依存性からも明らかである。単層 BN 保護膜では、電子放出効率の減少は保護膜無しから 10 % 程度であるが、多層 BN では 98 % 程度である。しかしながら、多層 BN での保護は、デバイス表面が厚い BN 保護層で覆われているため、デバイスの保護能力が高い。消費電力が高くなっても問題ない用途、例えば、成膜装置に使用するガス改質器、分析装置での帯電除去等の用途において、有効である。

[0055] 図 6 ～図 10 に、電子放出素子の耐酸素プラズマ特性の比較を図示する。図 6 は、比較例 1 の保護膜無しの電子放出素子に対して酸素プラズマを照射した場合の、照射前後の、印加電圧と放出電流の関係である。図 7 は、本実施形態の単層 BN の保護膜を備える電子放出素子の場合の、照射前後の、印加電圧と放出電流の関係である。図 8 は、図 7 と同様の電子放出素子で、照射前後の、印加電圧と電子放出効率との関係である。図 9 は、多層 BN の保護膜を備える電子放出素子の場合の、照射前後の、印加電圧と放出電流の関係である。図 10 は、図 9 と同様の電子放出素子で、照射前後の、印加電圧と電子放出効率との関係である。表 1 に、本実施形態の単層 h-BN の電子放出素子、多層 h-BN の電子放出素子及び比較例 1 の保護膜無しの電子放出素子における、酸素プラズマ照射前後での最大電子放出効率の比較表を示す。

[0056] [表1]

表 1

	酸素プラズマ照射前	酸素プラズマ照射後
保護膜無し	18.1 %	0 %
単層h-BN	3.17 %	16.4 %
多層h-BN	0.00026%	0.00126 %

[0057] 表 1 から、比較例 1 の保護膜無しの場合は、酸素プラズマ照射後により最大電子放出効率が 0 となっている。これは、酸素プラズマ照射により、電子

放出面の電子透過電極表面が損傷を受けて変化等したためである。一方、単層と多層の保護膜を有するものは、酸素プラズマの照射後に、最大電子放出効率が上昇していることが分かる。このことから、多層のh-BNを備える場合も、保護膜無しの場合と比較して、単層の場合と同様に、酸素耐性を有し、酸素の存在する環境での使用に耐えうる効果を有する。酸素プラズマ照射後に電子放出効率が増加している理由は、製造工程で保護膜であるh-BN表面に付着していた有機残渣が酸素プラズマ照射により焼失し、デバイス表面が清浄化されたためである。

[0058] 被覆膜の膜厚は、電子を透過する機能を有し、かつ電子透過電極表面を保護する役割を果たすことができる範囲で、適宜設定することができる。h-BNの例で以下説明する。

[0059] 被覆膜としてh-BNを用いる場合は、13nm（約39層）で電子放出が可能であることを確認している。よって、h-BNを用いる場合は、1層以上39層以下であることが好ましい。

[0060] 図11は、h-BNの層数と電子放出効率の減少率の関係を示す図である。表1の「保護膜なし」と「単層h-BN」保護膜有りのプラズマ照射後の電子放出効率から、単層h-BNの電子透過率を計算すると約90%となる。ここから、h-BNの層数と電子放出効率の減少率の関係を導くことができる。よって、保護膜無しの状態からの、電子放出効率の減少率を90%以内にするには層数は21層以下、電子放出効率の減少率を70%以内にするには層数は11層以下、電子放出効率の減少率を50%以内にするには層数は6層以下、電子放出効率の減少率を30%以内にするには層数は3層以下、電子放出効率の減少率を20%以内にするには層数は2層以下、が望ましい。

[0061] なお、上記実施の形態等で示した例は、発明を理解しやすくするために記載したものであり、この形態に限定されるものではない。

産業上の利用可能性

[0062] 本発明の電子放出素子は、その電子放出面が酸素等に耐性を有しているの

で、ガス雰囲気や液体中での用途や、宇宙空間のような過酷な環境での用途に採用できるので、産業上有用である。

符号の説明

- [0063]
- 1 下部電極
 - 2 厚い絶縁膜
 - 3 電子透過電極
 - 4 コンタクト電極
 - 5、305 電子放出面
 - 6 絶縁膜
 - 7 被覆膜
 - 10、300 電子放出素子
 - 301 下部電極基板
 - 302 絶縁体層
 - 303 電子透過電極層
 - 304 コンタクト電極層

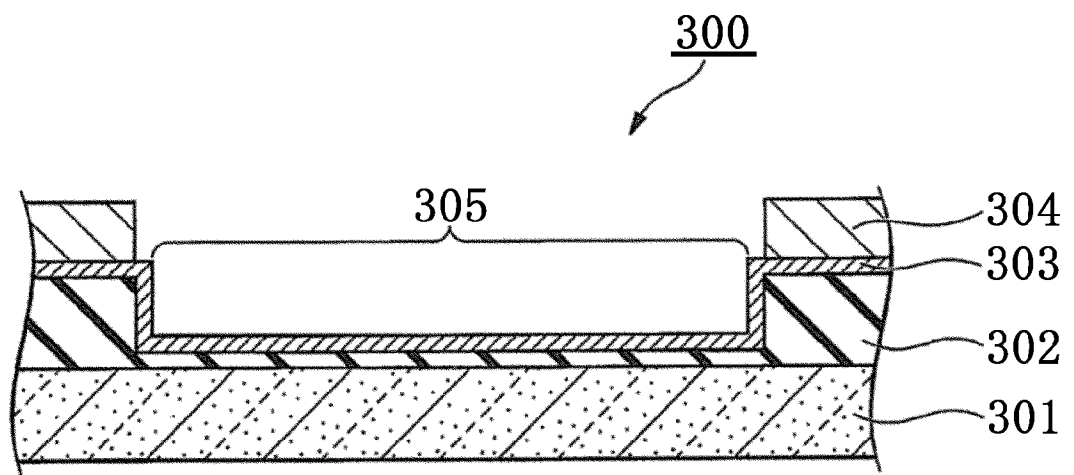
請求の範囲

- [請求項1] 第1の電極と、絶縁膜からなる電子加速層と、第2の電極と、被覆膜とが、順に積層されてなる積層構造を備え、
- 前記第2の電極は、電子を透過し、表面から電子を放出する電極であり、
- 前記被覆膜は、電子を透過する膜であり、かつ前記第2電極とは異なる材質の保護膜であり、電子放出面を構成することを特徴とする、電子放出素子。
- [請求項2] 前記被覆膜は、前記第2の電極より、酸素不活性な膜又は耐腐食性の高い膜であることを特徴とする、請求項1記載の電子放出素子。
- [請求項3] 前記被覆膜の膜厚は、前記被覆膜がない場合と比較して、前記被覆膜による電子放出効率の減少率が90%以内である膜厚であることを特徴とする、請求項1または2記載の電子放出素子。
- [請求項4] 前記被覆膜は、六方晶系の窒化ホウ素であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の電子放出素子。
- [請求項5] 前記被覆膜は、1層以上39層以下の六方晶系の窒化ホウ素であることを特徴とする、請求項4記載の電子放出素子。
- [請求項6] 前記第2の電極は、グラフェン膜またはグラファイト膜であることを特徴とする、請求項4または5項記載の電子放出素子。
- [請求項7] 前記グラフェン膜が炭素1層の多結晶グラフェン膜であり、前記グラファイト膜が炭素20層以下の多結晶グラファイト膜であることを特徴とする、請求項6項記載の電子放出素子。
- [請求項8] 前記グラフェン膜および前記グラファイト膜が窒素をドーピングしてなることを特徴とする、請求項6または7記載の電子放出素子。
- [請求項9] 前記電子加速層は、六方晶系の窒化ホウ素であることを特徴とする、請求項4～8のうちいずれか1項記載の電子放出素子。
- [請求項10] 前記第2の電極は、金属電極であることを特徴とする、請求項4または5記載の電子放出素子。

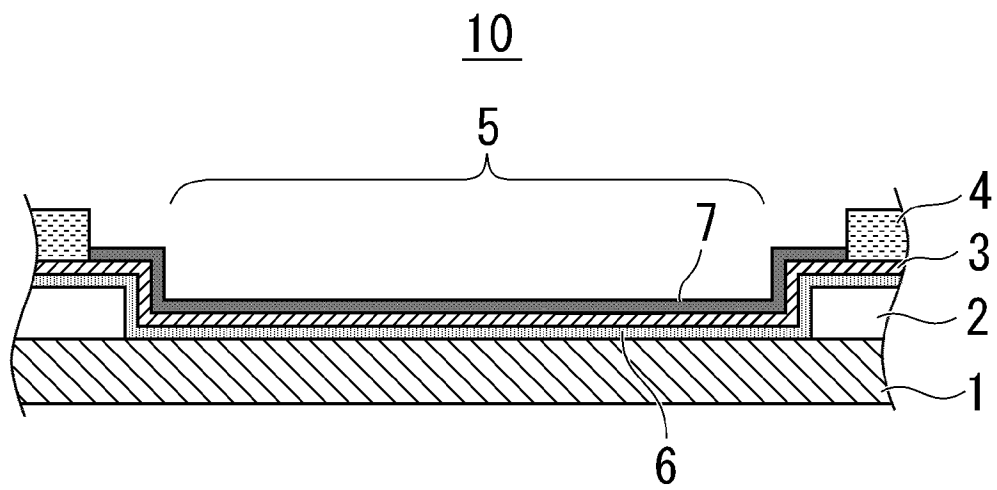
- [請求項11] 前記被覆膜は、 MoS_2 、 MoSe_2 、 WS_2 、 WSe_2 、 GaS および GaSe から選択される1層又は2層以上の膜であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の電子放出素子。
- [請求項12] 前記被覆膜は、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO 、 HfO_2 および TiO_2 から選択される1層又は2層以上の膜であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項記載の電子放出素子。
- [請求項13] 前記第2の電極は、グラフェン膜またはグラファイト膜であることを特徴とする、請求項11または12記載の電子放出素子。
- [請求項14] 前記グラフェン膜が炭素1層の多結晶グラフェン膜であり、前記グラファイト膜が炭素20層以下の多結晶グラファイト膜であることを特徴とする、請求項13項記載の電子放出素子。
- [請求項15] 前記グラフェン膜および前記グラファイト膜が窒素をドーピングしてなることを特徴とする、請求項13または14記載の電子放出素子。
- [請求項16] 前記第2の電極は、金属電極であることを特徴とする、請求項11または12記載の電子放出素子。
- [請求項17] 電子放出素子の製造方法であって、
第1の電極を形成するステップと、
前記第1の電極の表面の一部に、電子放出面の領域を規制する第1の絶縁膜を形成するステップと、
前記第1の電極および前記第1の絶縁膜を覆う、絶縁膜からなる電子加速層を形成するステップと、
前記電子加速層の前記電子放出面の領域に、電子を透過する被覆膜を形成するステップと、を含む、前記製造方法。
- [請求項18] 前記被覆膜は、六方晶系の窒化ホウ素膜であり、
前記被覆膜を形成するステップにおいて、基板上に形成した六方晶系の窒化ホウ素膜を前記電子加速層の前記電子放出面の領域に転写して前記電子加速層を覆う前記窒化ホウ素膜を形成する、請求項17記載の製造方法。

- [請求項19] 前記被覆膜は、六方晶系の窒化ホウ素膜であり、
- 前記被覆膜を形成するステップにおいて、ジボランおよびアンモニア、三塩化ホウ素およびアンモニア、アンモニアボランまたはボラジンを原料として化学気相成長法により前記電子加速層を覆う前記窒化ホウ素膜を形成する、請求項17記載の製造方法。

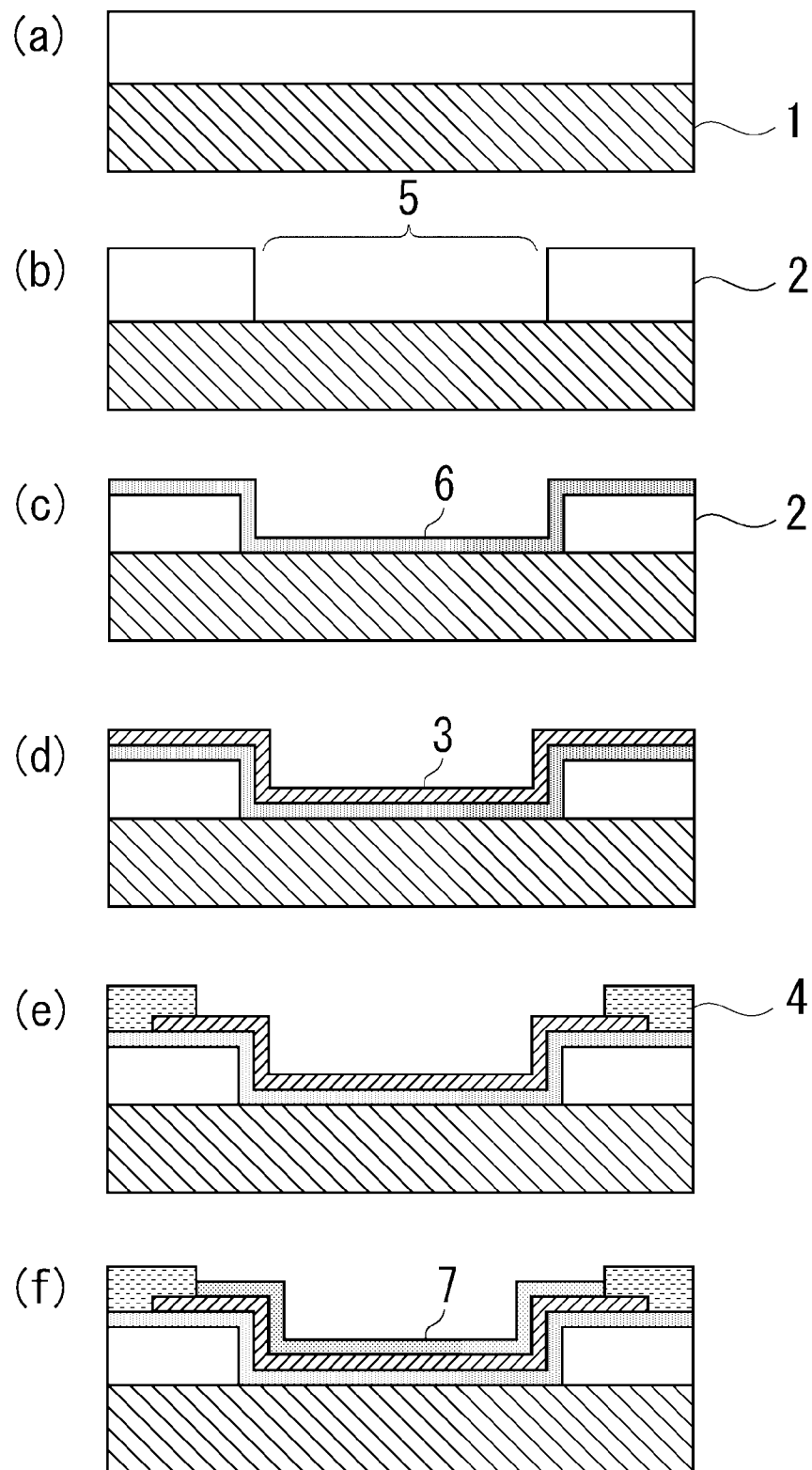
[図1]



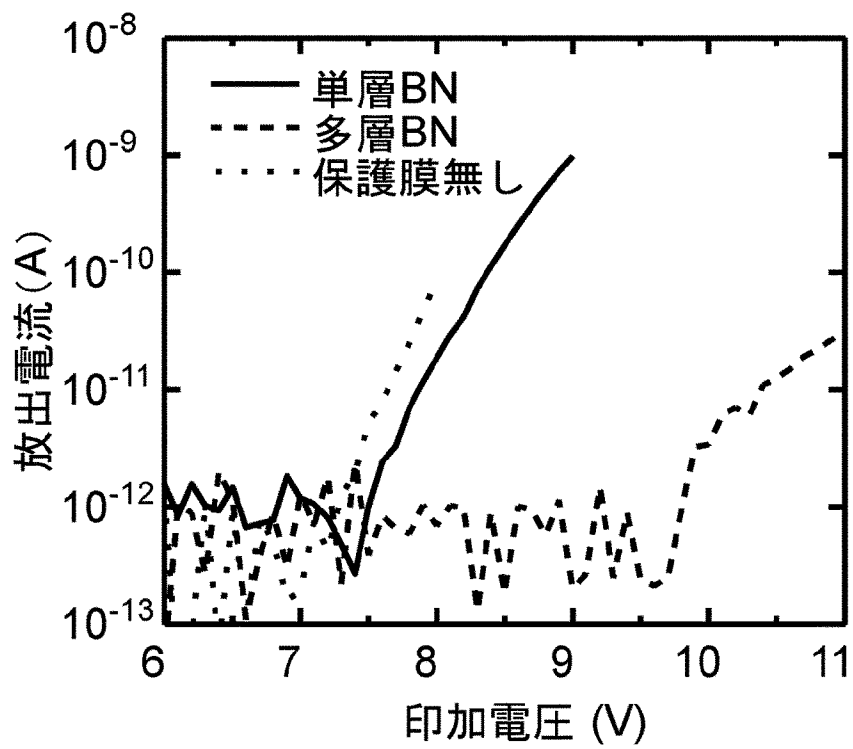
[図2]



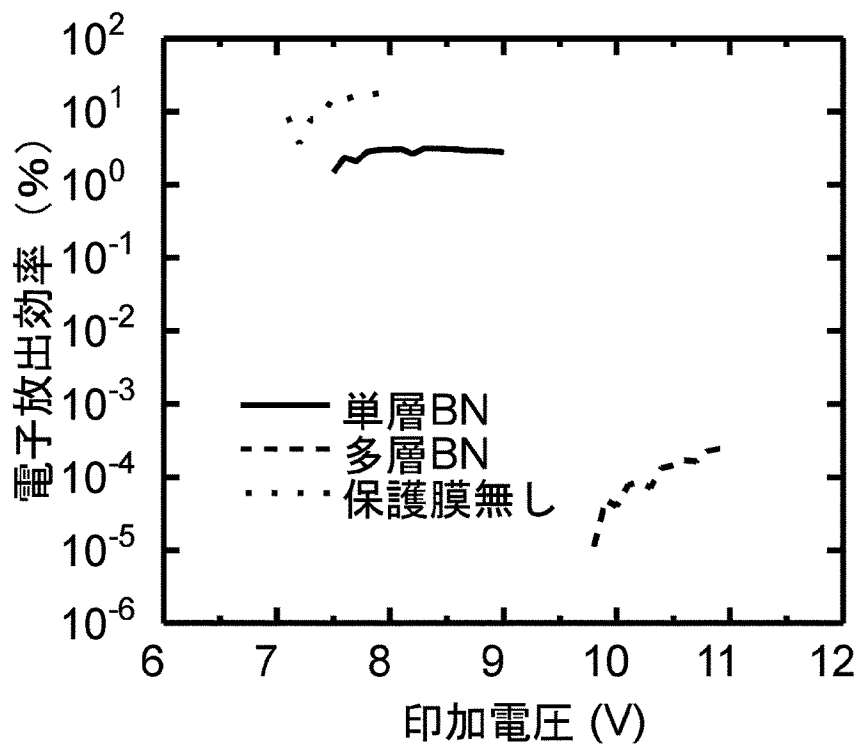
[図3]



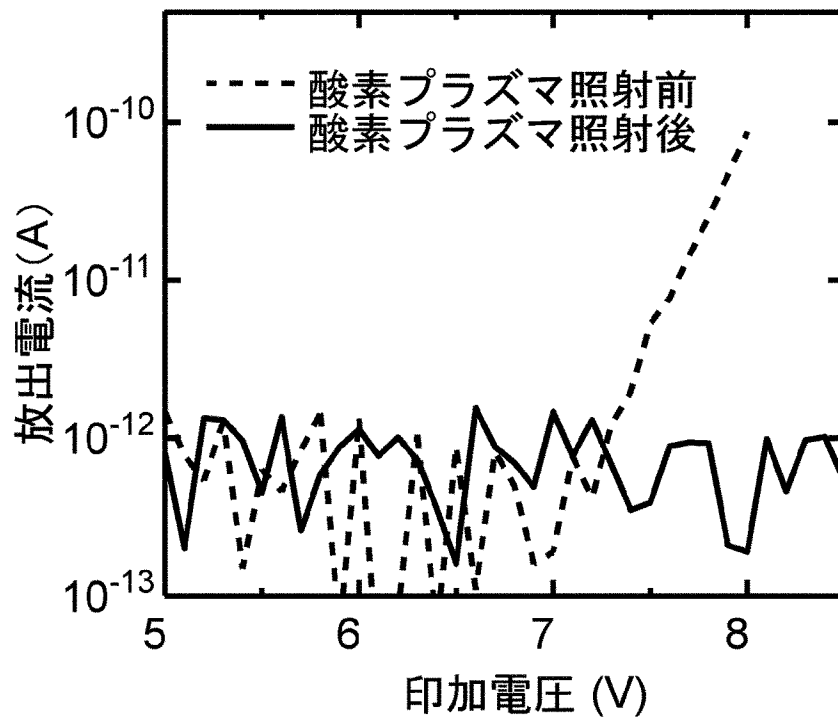
[図4]



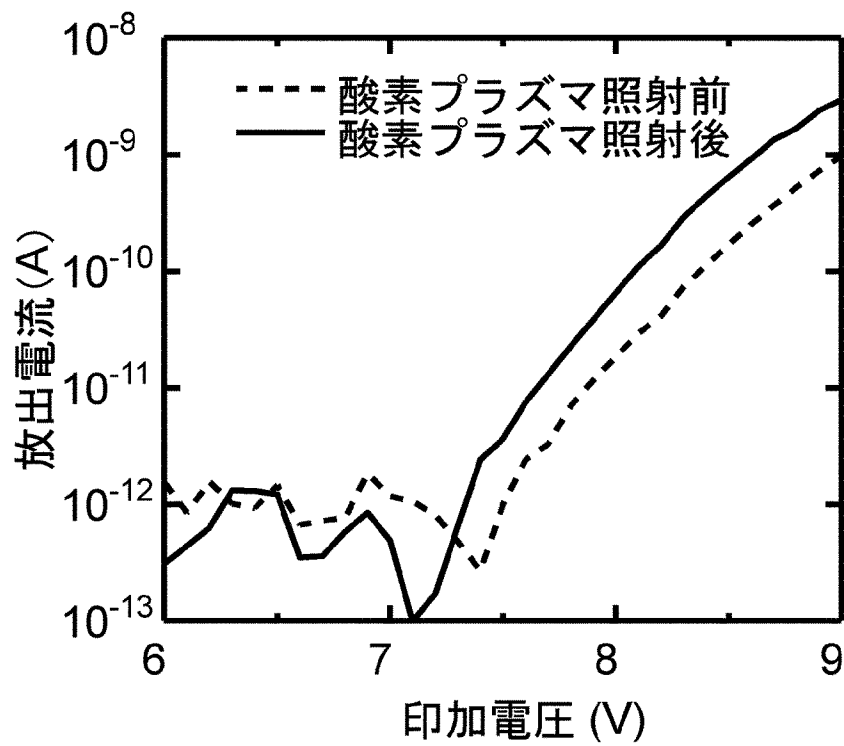
[図5]



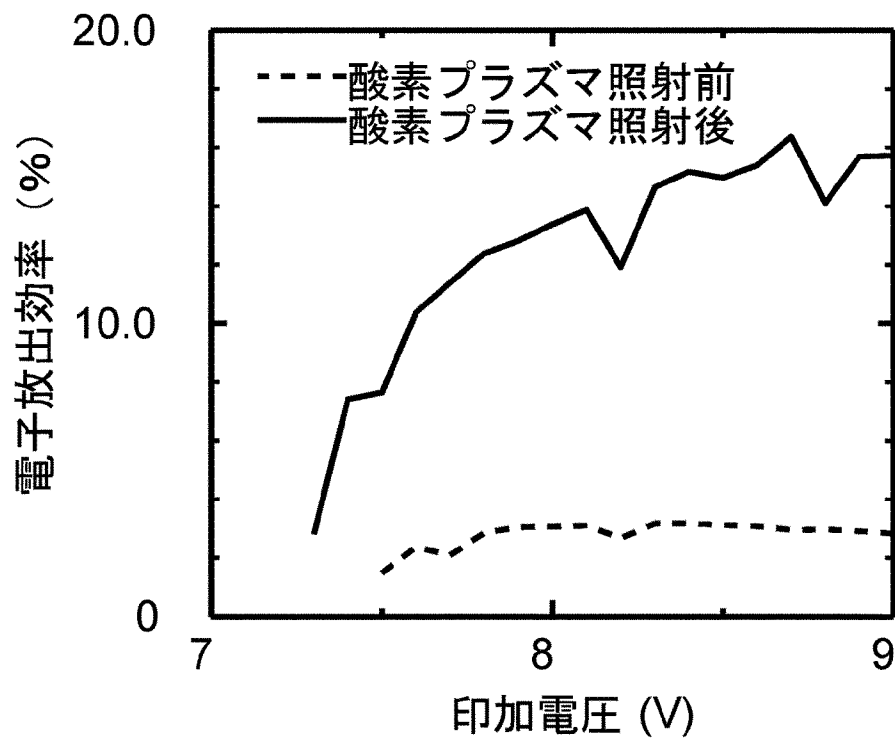
[図6]



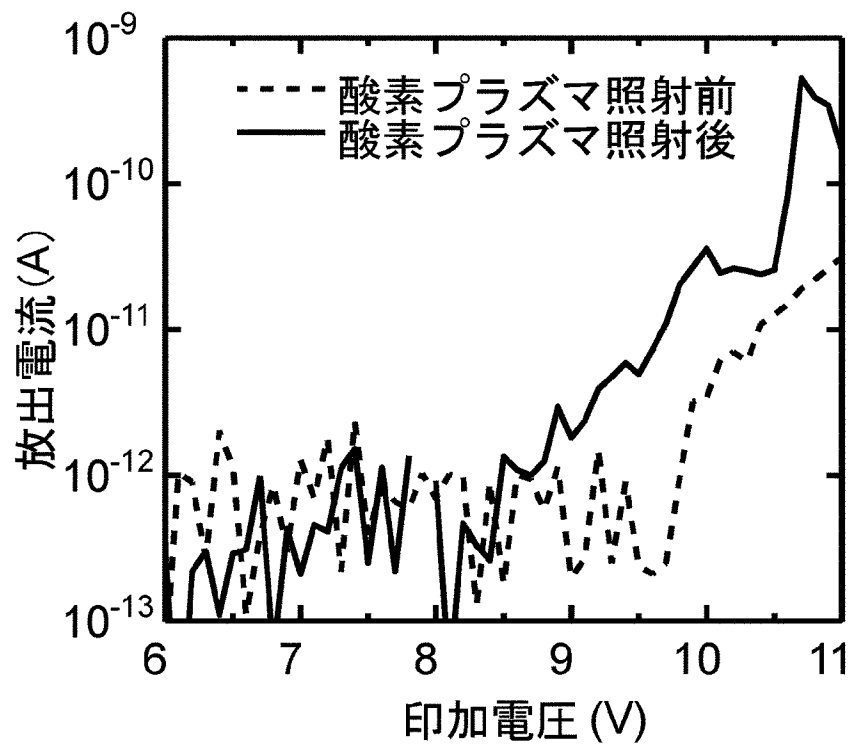
[図7]



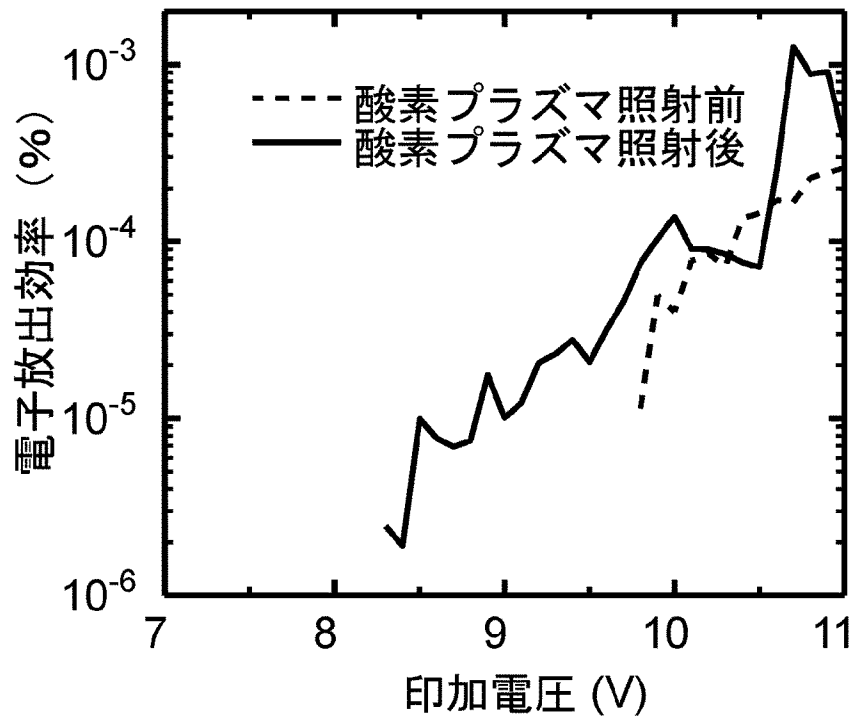
[図8]



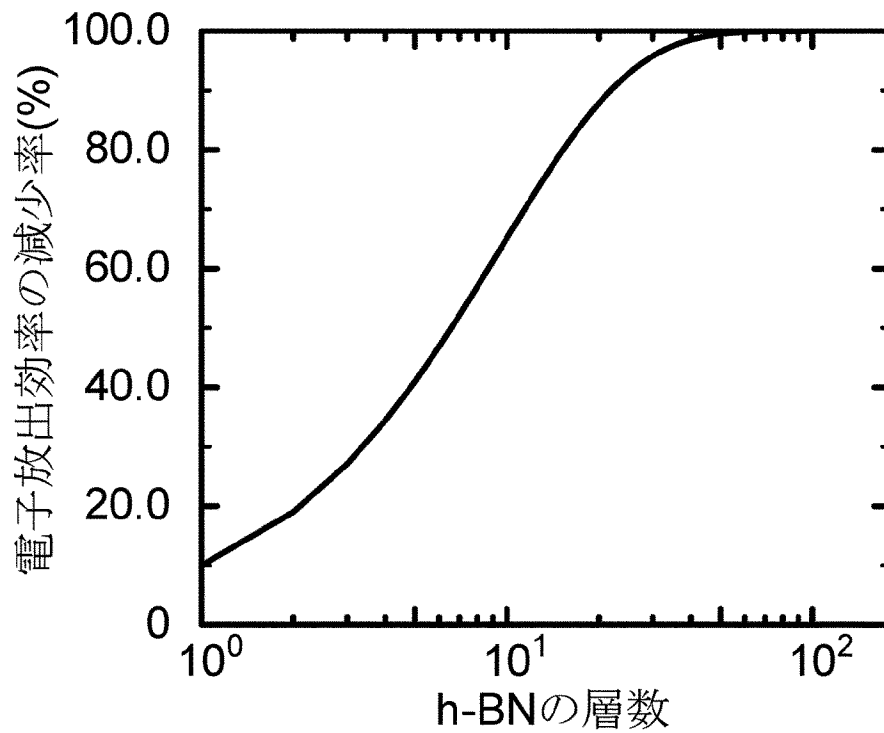
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J 1/312 (2006.01) i

FI: H01J1/312

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)

H01J1/312

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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.
X A	JP 2011-119071 A (SHARP CORP.) 16 June 2011 (2011-06-16) fig. 1, paragraphs [0049]-[0052]	1-3, 17 4-16, 18-19
X	JP 2016-136485 A (SHARP CORP.) 28 July 2016 (2016-07-28) fig. 1, paragraph [0041]	1-3, 17
X	WO 00/074098 A1 (HITACHI, LTD.) 07 December 2000 (2000-12-07) fig. 8, specification, pp. 12-13, "third example"	1-3, 17
X	JP 2013-037784 A (SHARP CORP.) 21 February 2013 (2013-02-21) fig. 2, paragraphs [0065], [0067]-[0068]	1-3, 17
X	JP 2003-187688 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 04 July 2003 (2003-07-04) abstract, fig. 1	1-3, 17
A	JP 2007-264429 A (RICOH CO., LTD.) 11 October 2007 (2007-10-11) paragraph [0039]	4-16, 18-19



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" 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

14 May 2021 (14.05.2021)

Date of mailing of the international search report

25 May 2021 (25.05.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010617

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 2008-519423 A (BIOMED SOLUTIONS LLC) 05 June 2008 (2008-06-05) paragraph [0013]	4-16, 18-19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2021/010617

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2011-119071 A	16 Jun. 2011	US 2011/129256 A1 fig. 1, paragraphs [0045]-[0048] CN 102136404 A (Family: none)	
JP 2016-136485 A WO 00/074098 A1	28 Jul. 2016 07 Dec. 2000	US 6818941 B1 fig. 8, column 8, Third Embodiment (Family: none)	
JP 2013-037784 A JP 2003-187688 A	21 Feb. 2013 04 Jul. 2003	US 2003/076023 A1 fig. 9, paragraphs [0121]-[0123]	
JP 2007-264429 A	11 Oct. 2007	US 2007/231010 A1 paragraphs [0100]- [0101]	
JP 2008-519423 A	05 Jun. 2008	US 2004/0079892 A1 paragraph [0010]	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） H01J 1/312(2006.01)i FI: H01J1/312		
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）） H01J1/312		
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 - 2021年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2021年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2021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
X	JP 2011-119071 A（シャープ株式会社）16.06.2011（2011 - 06 - 16） 図1；段落0049-0052	1-3, 17
A		4-16, 18-19
X	JP 2016-136485 A（シャープ株式会社）28.07.2016（2016 - 07 - 28） 図1；段落0041	1-3, 17
X	WO 00/074098 A1（株式会社日立製作所）07.12.2000（2000 - 12 - 07） 図8；明細書12-13頁の「第3の実施例」	1-3, 17
X	JP 2013-037784 A（シャープ株式会社）21.02.2013（2013 - 02 - 21） 図2；段落0065, 0067-0068	1-3, 17
X	JP 2003-187688 A（松下電工株式会社）04.07.2003（2003 - 07 - 04） 要約；図1	1-3, 17
A	JP 2007-264429 A（株式会社リコー）11.10.2007（2007 - 10 - 11） 段落0039	4-16, 18-19
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、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 14.05.2021		国際調査報告の発送日 25.05.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 右▲高▼ 孝幸 2G 9808 電話番号 03-3581-1101 内線 3226

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	JP 2008-519423 A (バイオメド・ソリューションズ・エルエルシー) 05.06.2008 (2008 - 06 - 05) 段落0013	4-16, 18-19

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010617

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2011-119071	A	16.06.2011	US 2011/129256 A1 図1; 段落0045-0048 CN 102136404 A	
JP	2016-136485	A	28.07.2016	(ファミリーなし)	
WO	00/074098	A1	07.12.2000	US 6818941 B1 図8; 8欄 Third Embodiment	
JP	2013-037784	A	21.02.2013	(ファミリーなし)	
JP	2003-187688	A	04.07.2003	US 2003/076023 A1 図9; 段落0121-0123	
JP	2007-264429	A	11.10.2007	US 2007/231010 A1 段落0100-0101	
JP	2008-519423	A	05.06.2008	US 2004/0079892 A1 段落0010	