

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成19年4月12日(2007.4.12)

【公開番号】特開2002-367508(P2002-367508A)

【公開日】平成14年12月20日(2002.12.20)

【出願番号】特願2002-127137(P2002-127137)

【国際特許分類】

H 01 J 9/02 (2006.01)

【F I】

H 01 J 9/02 E

【手続補正書】

【提出日】平成19年2月23日(2007.2.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】変更

【補正の内容】

【発明の名称】電子源の製造方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に、互いに間隔をあいて配置された一対の導電体を複数対形成する工程と、炭素化合物ガスの雰囲気中にて、前記一対の導電体の少なくとも一方に炭素あるいは炭素化合物を堆積させる活性化工程とを有し、

前記活性化工程は、第1工程及び第2工程を含む2段階以上の複数の工程を有し、

前記第1工程は、最終の活性化工程である前記第2工程よりも前記炭素化合物ガスの分圧が大きい雰囲気中にてなされ、

前記第1工程は、当該第1工程での素子電流が前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されることを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項2】

前記第1工程における炭素化合物ガスの分圧は、 $5 \times 10^{-4}$  Pa以上であることを特徴とする請求項1に記載の電子源の製造方法。

【請求項3】

前記第2工程における炭素化合物ガスの分圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Pa以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子源の製造方法。

【請求項4】

前記第1工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、前記第2工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量よりも大きいことを特徴とする請求項1に記載の電子源の製造方法。

【請求項5】

前記第1工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、前記第2工程後の炭素あるいは炭素化合物の堆積量の70%以上であることを特徴とする請求項1に記載の電子源の製造方法。

【請求項6】

前記第1工程では、電圧V<sub>f</sub>と該電圧V<sub>f</sub>より低い電圧V<sub>f'</sub>とが前記導電体に印加され、

前記第1工程は、前記電圧V<sub>f'</sub>が印加されたときの素子電流が前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されることを特徴とする請求項1に記載の電子源の製造方法。

【請求項7】

$V_{f'} = V_f / 2$ であることを特徴とする請求項6に記載の電子源の製造方法。

【請求項8】

電極間に配置された電子放出部を含む導電性膜を複数形成する工程と、炭素化合物ガスの雰囲気中にて、前記導電性膜に炭素あるいは炭素化合物を堆積させる活性化工程とを有し、

前記活性化工程は、第1工程及び第2工程を含む2段階以上の複数の工程を有し、

前記第1工程は、最終の活性化工程である前記第2工程よりも前記炭素化合物ガスの分圧が大きい雰囲気中にてなされ、

前記第1工程は、当該第1工程での素子電流が、前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されることを特徴とする電子源の製造方法。

【請求項9】

前記第1工程における炭素化合物ガスの分圧は、 $5 \times 10^{-4}$ Pa以上であることを特徴とする請求項8に記載の電子源の製造方法。

【請求項10】

前記第2工程における炭素化合物ガスの分圧は、 $5 \times 10^{-3}$ Pa以下であることを特徴とする請求項8に記載の電子源の製造方法。

【請求項11】

前記第1工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、前記第2工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量よりも大きいことを特徴とする請求項8に記載の電子源の製造方法。

【請求項12】

前記第1工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、前記第2工程後の炭素あるいは炭素化合物の堆積量の70%以上であることを特徴とする請求項8に記載の電子源の製造方法。

【請求項13】

前記第1工程では、電圧V<sub>f</sub>と該電圧V<sub>f</sub>より低い電圧V<sub>f'</sub>とが前記電極間に印加され、

前記第1工程は、前記電圧V<sub>f'</sub>が印加されたときの素子電流が前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されることを特徴とする請求項8に記載の電子源の製造方法。

【請求項14】

$V_{f'} = V_f / 2$ であることを特徴とする請求項13に記載の電子源の製造方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子源の製造方法の技術に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

よって、本発明の目的は、より短い時間で活性化工程を行なうことのできる電子源の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、より短い時間での活性化工程で結晶性の良い炭素あるいは炭素化合物の膜を形成できる電子源の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、複数の電子放出素子を備える電子源の製造方法においても、より短い時間で活性化工程を行なうことのできる電子源の製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、複数の電子放出素子を備える電子源の製造方法においても、より短い時間での活性化工程で均一性の良い電子放出素子を備える電子源を作成し得る電子源の製造方法を提供することにある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上に、互いに間隔をおいて配置された一対の導電体を複数対形成する工程と、炭素化合物ガスの雰囲気中にて、前記一対の導電体の少なくとも一方に炭素あるいは炭素化合物を堆積させる活性化工程とを有し、前記活性化工程は、第1工程及び第2工程を含む2段階以上の複数の工程を有し、前記第1工程は、最終の活性化工程である前記第2工程よりも前記炭素化合物ガスの分圧が大きい雰囲気中にてなされ、前記第1工程は、当該第1工程での素子電流が前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されることを特徴とする電子源の製造方法である。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

また、本発明は、電極間に配置された電子放出部を含む導電性膜を複数形成する工程と、炭素化合物ガスの雰囲気中にて、前記導電性膜に炭素あるいは炭素化合物を堆積させる活性化工程とを有し、前記活性化工程は、第1工程及び第2工程を含む2段階以上の複数の工程を有し、前記第1工程は、最終の活性化工程である前記第2工程よりも前記炭素化合物ガスの分圧が大きい雰囲気中にてなされ、前記第1工程は、当該第1工程での素子電流が前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されることを特徴とする電子源

の製造方法である。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

また、以上の電子源の製造方法は、前記第1工程における炭素化合物ガスの分圧は、 $5 \times 10^{-4}$  Pa以上であること、あるいは、前記第2工程における炭素化合物ガスの分圧は、 $5 \times 10^{-3}$  Pa以下であること、あるいは、前記第1工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、前記第2工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量よりも大きいこと、あるいは、前記第1工程における炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、前記第2工程後の炭素あるいは炭素化合物の堆積量の70%以上であること、あるいは、前記第1工程では、電圧Vfと該電圧Vfより低い電圧Vf'が前記導電体もしくは前記電極間に印加され、前記第1工程は、前記電圧Vf'が印加されたときの素子電流が前記第2工程終了時の素子電流以上の値のときに終了されること、あるいは、前記Vf' = Vf/2であること、をも含むものである。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】削除

【補正の内容】

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

このような電子源の製造方法によれば、より短い時間で結晶性の良い炭素あるいは炭素化合物の膜が形成でき、特性の安定化が図れる。このような電子源の製造方法によれば、複数の素子に対して同時に活性化工程を施した場合でも、炭素化合物ガスの供給量が不足することはなくなり、該炭素化合物ガスの供給量不足による電子放出特性の均一性低下を抑制することができる。さらに、該炭素化合物ガスの分圧を低くした該炭素あるいは炭素化合物を堆積させる最終的な工程を行うことによって、電子放出特性が最適化されるため、均一性が向上する。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

基板1としては、石英ガラス、Na等の不純物含有量を減少したガラス、青板ガラス、青板ガラスにスパッタ法等により形成したSiO<sub>2</sub>、積層したガラス基板及びアルミナ等のセラミックス及びSi基板等を用いることができる。対向する素子電極2、3の材料としては、一般的な導体材料を用いることができる。素子電極間隔L、素子電極長さW、導電性膜4の形状等は、応用される形態等を考慮して、設計される。尚、図1に示した構成だけでなく、基板1上に、導電性膜4、対向する素子電極2、3の順に積層した構成とする

こともできる。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

導電性膜4には、良好な電子放出特性を得るために、微粒子で構成された微粒子膜を用いるのが好ましい。その膜厚は、素子電極2,3へのステップカバレージ、素子電極2,3間の抵抗値及び後述するフォーミング条件等を考慮して適宜設定されるが、通常は、0.1nmの数倍から数百nmの範囲とするのが好ましく、より好ましくは1nmより50nmの範囲とするのが良い。その抵抗値は、Rsが $10^2$ から $10^7$ /の値である。なおRsは、厚さがt、幅がwで長さがlの薄膜の抵抗Rを、 $R = R_s (l / w)$ とおいたときに現れる量である。

【手続補正14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

導電性膜4を構成する材料は、Pd, Pt, Ru, Ag, Au, Ti, In, Cu, Cr, Fe, Zn, Sn, Ta, W, Pd等の金属、PdO, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, SB<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物の中から適宜選択される。ここで述べる微粒子膜とは、複数の微粒子が集合した膜であり、その微細構造は、微粒子が個々に分散配置した状態あるいは微粒子が互いに隣接、あるいは重なり合った状態（いくつかの微粒子が集合し、全体として島状構造を形成している場合も含む）をとっている。微粒子の粒径は、0.1nmの数倍から数百nmの範囲、好ましくは、1nmから20nmの範囲である。

【手続補正15】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0032

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

本発明で用いることができる、適当な有機物質としては、アルカン、アルケン、アルキンの脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、アルコール類、アルデヒド類、ケトン類、アミン類、フェノール、カルボン、スルホン酸等の有機酸類等を挙げることが出来、具体的には、メタン、エタン、プロパンなど $C_n H_{2n+2}$ で表される飽和炭化水素、エチレン、プロピレン、アセチレンなど $C_n H_{2n}$ 、 $C_n H_{2n-2}$ や $C_n H_{2n-4}$ 等の組成式で表される不飽和炭化水素、ベンゼン、メタノール、エタノール、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアミン、エチルアミン、フェノール、蟻酸、酢酸、プロピオン酸等が使用できる。

【手続補正16】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0039】

5) このような工程を経て得られた電子放出素子は、安定化工程を行うことが好ましい。この工程は、真空容器内の有機物質排気する工程である。真空容器を排気する真空排気装置は、装置から発生するオイルが素子の特性に影響を与えないように、オイルを使用しないものを用いるのが好ましい。具体的には、ソープションポンプ、イオンポンプ等の真空排気装置を挙げることが出来る。真空容器内の有機成分の分圧は、上記の炭素及び炭素化合物がほぼ新たに堆積しない分圧で  $1.3 \times 10^{-6}$  Pa 以下が好ましく、さらには  $1.3 \times 10^{-8}$  Pa 以下が特に好ましい。

## 【手続補正17】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0040

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0040】

さらに真空容器内を排気するときには、真空容器全体を加熱して、真空容器内壁や、電子放出素子に吸着した有機物質分子を排気しやすくするのが好ましい。このときの加熱条件は、80 ~ 250、好ましくは150 以上で、できるだけ長時間処理するのが望ましいが、特にこの条件に限るものではなく、真空容器の大きさや形状、電子放出素子の構成、などの諸条件により適宜選ばれる条件により行う。真空容器内の圧力は極力低くすることが必要で、 $1 \times 10^{-5}$  Pa 以下が好ましく、さらに  $1.3 \times 10^{-6}$  Pa 以下が特に好ましい。

## 【手続補正18】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0041

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0041】

安定化工程を行った後の、駆動時の雰囲気は、上記安定化処理終了時の雰囲気を維持するのが好ましいが、これに限るものではなく、有機物質が十分除去されなければ、圧力自体が多少上昇しても十分安定な特性を維持することができる。このような真空雰囲気を採用することにより、新たな炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制でき、また真空容器や基板などに吸着したH<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>なども除去でき、結果として素子電流I<sub>f</sub>放出電流I<sub>e</sub>が安定する。

## 【手続補正19】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0046】

不図示の層間絶縁層は、真空蒸着法、印刷法、スパッタ法等を用いて形成されたSiO<sub>2</sub>等で構成される。例えば、列方向配線72を形成した基板71の全面或は一部に所望の形状で形成され、特に、列方向配線72と行方向配線73の交差部の電位差に耐え得るように、膜厚、材料、製法が、適宜設定される。列方向配線72と行方向配線73は、それぞれ外部端子として引き出されている。電子放出素子74を構成する一対の電極(不図示)はそれぞれ、m本の行方向配線73、およびn本の列方向配線72と電気的に接続されている。

**【手続補正20】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0049**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0049】**

また、フェースプレート86、リアプレート(電子源基板)71間に、スペーサ160が配置されており大気圧に対して十分な強度をもつ外囲器164が構成されている。

**【手続補正21】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0050**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0050】**

図7は、蛍光膜を示す模式図である。蛍光膜93は、モノクロームの場合は蛍光体のみから構成することができる。カラーの蛍光膜の場合は、蛍光体の配列によりブラックストライプあるいはブラックマトリクスなどと呼ばれる黒色導電材91と蛍光体92とから構成することができる。ブラックストライプ、ブラックマトリクスを設ける目的は、カラー表示の場合、必要となる三原色蛍光体の各蛍光体92間の塗り分け部を黒くすることで混色等を目立たなくすることと、蛍光膜93における外光反射によるコントラストの低下を抑制することにある。ブラックストライプの材料としては、通常用いられている黒鉛を主成分とする材料の他、導電性があり、光の透過及び反射が少ない材料を用いることができる。

**【手続補正22】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0051**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0051】**

ガラス基板83に蛍光体を塗布する方法は、モノクローム、カラーによらず、沈澱法、印刷法等が採用できる。蛍光膜93の内面側には、通常メタルバック85が設けられる。メタルバックを設ける目的は、蛍光体の発光のうち内面側への光をフェースプレート86側へ鏡面反射させることにより輝度を向上させること、電子ビーム加速電圧を印加するための電極として作用させること、外囲器内で発生した負イオンの衝突によるダメージから蛍光体を保護すること等である。メタルバックは、蛍光膜作製後、蛍光膜の内面側表面の平滑化処理(通常、「フィルミング」と呼ばれる。)を行い、その後A1を真空蒸着等を用いて堆積させることで作製できる。

**【手続補正23】****【補正対象書類名】**明細書**【補正対象項目名】**0052**【補正方法】**変更**【補正の内容】****【0052】**

フェースプレート86には、更に蛍光膜93の導電性を高めるため、蛍光膜93の外側に透明電極(不図示)を設けてもよい。前述の封着を行う際には、カラーの場合は各色蛍光体と電子放出素子とを対応させる必要があり、十分な位置合わせが不可欠となる。

## 【手続補正24】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0062

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0062】

第1段の工程での該有機物質の分圧としては、安定な電子放出特性を有するために必要な1素子当りの炭素あるいは炭素化合物の堆積量と、同時に活性化する素子数、さらに活性化時間と、有機物質が堆積する炭素あるいは炭素化合物に変換（反応）される変換効率（反応効率）によって、最低限必要な分圧を求めることができるが、 $5 \times 10^{-4}$  Pa以上の雰囲気が好ましい。また、第2段の工程での有機物質の分圧としては、本発明者らが鋭意検討した結果、 $5 \times 10^{-3}$  Pa以下の雰囲気が好ましいことがわかった。

## 【手続補正25】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0075

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0075】

真空容器内部を排気する際は、電子源基板の表裏の圧力差による基板の変形や破損を防ぐために、基板ステージ215に静電チャック216を具備するものである。静電チャック216による基板の固定は、該静電チャックの中に置かれた電極（不図示）と電子源基板210との間に電圧を印加して静電力により電子源基板210を基板ステージ215に吸引するものである。電子源基板210に所定の電位を所定の値に保持するため、基板の裏面にはITO膜などの導電性膜を形成する。なお、静電チャック方式による基板の吸着のためには、静電チャックの中に置かれた電極（不図示）と基板の距離が短くなっている必要があり、いったん別の方法で電子源基板210を静電チャック216に押し付けることが望ましい。

## 【手続補正26】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0091

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0091】

このような構成をとり得る本発明の画像表示装置においては、各電子放出素子に、容器外端子D<sub>0</sub>×1乃至D<sub>0</sub>×m、D<sub>0</sub>y1乃至D<sub>0</sub>ynを介して電圧を印加することにより、電子放出が生ずる。高圧端子Hvを介してメタルバック85、あるいは透明電極（不図示）に高圧を印加し、電子ビームを加速する。加速された電子は、蛍光膜93に衝突し、発光が生じて画像が形成される。

## 【手続補正27】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0094

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0094】

図13は、はしご型配置の電子源を備えた画像形成装置におけるパネル構造の一例を示す模式図である。120はグリッド電極121は電子が通過するため空孔、122はD<sub>0</sub>×1、D<sub>0</sub>×2、...、D<sub>0</sub>×mよりなる容器外端子である。123は、グリッド電極1

20と接続されたG1, G2, ..., Gnからなる容器外端子、110は各素子行間の共通配線を同一配線とした電子源基板である。

#### 【手続補正28】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0096

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0096】

図13においては、基板110とフェ-スプレ-ト86の間には、グリッド電極120が設けられている。グリッド電極120は、電子放出素子から放出された電子ビ-ムを変調するためのものであり、はしご型配置の素子行と直交して設けられたストライプ状の電極に電子ビ-ムを通過させるため、各素子に対応して1個ずつ円形の開口121が設けられている。グリッドの形状や設置位置は図12に示したものに限定されるものではない。例えば、開口としてメッシュ状に多数の通過口を設けることもできるし、グリッドを放出素子の周囲や近傍に設けることもできる。

#### 【手続補正29】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0097

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0097】

容器外端子122, 123は、不図示の制御回路と電気的に接続されている。本例の画像形成装置では、素子行を1列ずつ順次駆動（走査）していくのと同期してグリッド電極列に画像1ライン分の変調信号を同時に印加する。これにより、各電子ビ-ムの蛍光体への照射を制御し、画像を1ラインずつ表示することができる。本発明の画像形成装置は、テレビジョン放送の表示装置、テレビ会議システムやコンピューター等の表示装置の他、感光性ドラム等を用いて構成された光プリンターとしての画像形成装置等としても用いることができる。

#### 【手続補正30】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0102

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0102】

工程-3

ポリビニルアルコールを重量濃度0.05%、2-プロパノールを重量濃度15%、エチレングリコールを重量濃度1%を溶解した水溶液に、テトラモノエタノールアミン-パラジウム酢酸(Pd(NH2CH2CH2OH)4(CH3COO)2)をパラジウム重量濃度が約0.15%となるように溶解して黄色の溶液を得た。

#### 【手続補正31】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0105

【補正方法】変更

【補正の内容】

#### 【0105】

次に、工程-4を終えた、図15の基体91を図16の真空処理装置に設置した。真空

ポンプにて  $10^{-5}$  Pa の真空度まで排気した。図 16 の真空処理装置について説明する。図 16 は真空処理装置の一例を示す模式図であり、この真空処理装置はフォーミング工程、活性化工程、安定化工程を行えるだけではなく、測定評価装置としての機能をも兼ね備えている。尚、図 16 においては、図示の便宜上、行方向配線 98、列方向配線 99、層間絶縁層 97、素子電極 2, 3、導電性膜 4 は省略している。

【手続補正 3 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0108

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0108】

工程 - 5

続いて、図 16 の真空処理装置内でフォーミング工程を施した。真空容器 75 内を  $10^{-5}$  Pa まで排気後、基体 91 上の行方向配線 98 及び列方向配線 99 を介して複数の導電性膜 4 の各々に電圧を印加してフォーミングを行なった。尚、上記電圧の印加は、各ライン（行方向配線）毎に行なった。上記電圧の印加により、各導電性膜 4 の部位に亀裂が形成された。ここで、通電フォーミングの電圧波形はパルス波形で、パルス波高値を 0 V から 0.1 V ステップで増加させる電圧パルスを印加した。電圧波形のパルス幅とパルス間隔はそれぞれ 1 msec, 10 msec とした矩形波とした。通電フォーミング処理の終了は、導電性膜の抵抗値が 1 M 以上とした。

【手続補正 3 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0109

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0109】

図 17 に本実施例で用いたフォーミング波形を示す。なお、素子電極 2, 3 において、一方の電極を低電位として他方を高電位側として電圧は印加される。

工程 - 6

$10^{-5}$  Pa まで排気後、1段階目の活性化工程として、トルニトリルを分圧にして  $1 \times 10^{-2}$  Pa まで導入し、基体 91 上の行方向配線 98 及び列方向配線 99 を介して上記複数の導電性膜 4 の各々に電圧を印加した。この電圧印加は、各ライン（行方向配線）毎に線順次走査で行われ、パルス波高値を 15 V で固定、パルス幅を 1 msec、パルス間隔を 10 msec とした矩形波のパルスの印加が行われた。尚、各ライン（行方向配線）に対して 1 分間の電圧印加を行なった。以上により 1段階目の活性化工程を終了した。

【手続補正 3 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0110

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0110】

次に 2段階目の活性化工程として、トルニトリルを分圧にして  $1 \times 10^{-4}$  Pa まで排気装置によって低下させ、1段階目の活性化工程と同様に各ライン（行方向配線）に対して 10 分間程度の電圧印加を行い、各ラインとも素子電流が平均で 15 mA になったとき、2段階目の活性化工程を終了した。

【手続補正 3 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 2】

1段目の活性化工程終了時と2段階目の活性化工程終了時に、各導電性膜4上に堆積した炭素あるいは炭素化合物をラマン分光分析（レーザー波長：514.5 nm、スポット径：約1 μm）により解析した結果、計測された1580 cm<sup>-1</sup>付近と1335 cm<sup>-1</sup>付近のピークの積分強度の変化から、1段階目の活性化工程で堆積した炭素あるいは炭素化合物の堆積量は、2段階目の活性化工程終了時の最終的な炭素あるいは炭素化合物の堆積量の85%であった。以上の工程により、各導電性膜4には図1(a)、(b)で示したように、炭素膜4aが形成された。

【手続補正3 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 3】

工程 - 7

つづいて安定化工程を行った。安定化工程は、真空容器内の雰囲気などに存在する有機ガスを排気し、各導電性膜4上への更なる、炭素あるいは炭素化合物の堆積を抑制し、電子電流I<sub>f</sub>、放出電流I<sub>e</sub>を安定させる工程である。真空容器全体を250に加熱して、真空容器内壁や基体91上に吸着した有機物質分子を排気した。このとき、真空中度は1×10<sup>-6</sup> Paであった。以上の工程により、図14で示した、本実施例の電子源を作成した。

【手続補正3 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 1 5

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 1 5】

(比較例)

実施例1の工程5までを終えた基体91に対して、実施例1の工程6における活性化工程を、トルニトリルの分圧を1×10<sup>-4</sup> Paとして、基体91上の行方向配線98及び列方向配線99を介して複数の導電性膜4の各々に電圧を印加することで行なった。この電圧印加は、各ライン（行方向配線）毎に線順次走査で行われ、パルス波高値を15Vで固定、パルス幅を1 msec、パルス間隔を10 msecとした矩形波のパルスを印加することで行われ、各ライン（行方向配線）に60分間印加された。以降、2段階目の活性化工程を行わなかった以外は、実施例1と同様に電子源を作成した。特性の均一性評価のため、実施例1と同様に、各電子放出素子の特性の平均値で分散値を割った値を算出した結果、電子電流I<sub>f</sub>値が25%，放出電流I<sub>e</sub>値が30%であった。

【手続補正3 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 1 2 0

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 1 2 0】

## 工程 - c

工程 - b で堆積したシリコン酸化膜にコンタクトホール 152 を形成するためのホトレジストパターンを作り、これをマスクとして層間絶縁層 151 をエッティングしてコンタクトホール 152 を形成する（図 22 (C)）。エッティングは C F<sub>4</sub> と H<sub>2</sub> ガスを用いた RIE (Reactive Ion Etching) 法によった。

## 【手続補正 39】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0123

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0123】

## 工程 - f

膜厚 100 nm の Cr 膜を真空蒸着により堆積・パターニングし、そのうえに有機 Pd (ccp4230 奥野製薬(株)社製) をスピナーにより回転塗布、300 °C で 10 分間の加熱焼成処理をした。また、こうして形成された PdO 微粒子からなる導電性膜 4 の膜厚は 10 nm、シート抵抗値は  $5 \times 10^4$  / であった。その後、Cr 膜 153 および焼成後の導電性膜 4 を酸エッチャントによりエッティングして所望のパターンを形成した（図 23 (F)）。

## 【手続補正 40】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0132

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0132】

外囲器内部を  $10^{-2}$  Pa まで排気した後、外部に設置された、電源から、パルス幅 1 ms の矩形波をスクロール周波数 4.2 Hz で順次、上配線に印加した。電圧値は、12 V とした。また、下配線は、グランドに接地した。図 9 に示された真空装置のチャンバー 133 内部に水素と窒素の混合ガス（2% 水素、98% 窒素）を導入し、圧力は 1000 Pa に保った。ガス導入は、マスフローコントローラ 139 によって制御し、一方、チャンバー 133 からの排気流量は、排気装置 135 と流量制御用のコンダクタンスバルブによって制御した。

## 【手続補正 41】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0134

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0134】

次に、活性化工程を以下の第 1 と第 2 の 2 段階の工程で行った。

< 第 1 の活性化工程 >

上記真空装置の真空チャンバー 133 を経由して、外囲器 164 内にベンゾニトリルを  $6.6 \times 10^{-2}$  Pa で導入した。図 25 は、外囲器の容器外端子と活性化工程で電圧印加するための電源との接続を示した図である。容器外端子 Doy 1 ~ Doy n (n = 600) を共通にして接地した。

## 【手続補正 42】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0139

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0139】

<第2の活性化工程>

その後、外囲器164内のベンゾニトリルの圧力を $6.6 \times 10^{-4}$ Paまで下げた。第1の活性化工程と同様に、10ラインに時分割で電圧を印加し、対応する導電性膜4に接続されたの電極2、3間に電圧を印加し、第2の活性化工程を行った。活性化工程での印加電圧波形は、第1の活性化工程と同様に行い、活性化時間を一律30分間行った。終了時の上配線に流れる素子電流は、800mAから1Aの範囲であった。尚、各導電性膜4上には図1(a)、(b)に示したように炭素膜4aが形成されていた。

【手続補正43】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0140

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0140】

最後に安定化工程として、約 $1.33 \times 10^{-4}$ Paの圧力で、150~10時間のベーキングを行った後、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器164の封止を行った。

【手続補正44】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0156

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0156】

(実施例9)

図28に示した構成の電子源基板を以下のように作成した。まず、SiO<sub>2</sub>層を形成したガラス基板(サイズ350×300mm、厚さ2.8mm)上にフセット印刷法によりPtペーストを印刷し、加熱焼成して、厚み50nmの素子電極202、203を形成した。

【手続補正45】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0157

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0157】

次に、スクリーン印刷法によりAgペーストを印刷し、加熱焼成する事により、列方向配線(下配線)207(720本)及び行方向配線(上配線)208(240本)を形成し、列方向配線207と行方向配線208交差部にはスクリーン印刷法により絶縁性ペーストを印刷し、加熱焼成して絶縁層209を形成した。また、列方向配線207と行方向配線208と外部の電源と電気的な接続を行うために、電子源基板210の端部に配線の取り出しパターン211をスクリーン印刷法で形成した。また、後述する静電チャックによる基板保持のために、ガラス基板の裏面にITO膜214(100nm厚)をスパッタ法で成膜した。

【手続補正46】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 6 2

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 6 2】

次に、活性化工程を以下の第1と第2の2段階の工程で行った。

<第1の活性化工程>

真空容器内に  $p$  - トルニトリルを  $1.3 \times 10^{-3}$  Pa を導入した。図30は、本実施例で用いた外囲器の容器外端子と活性化工程で電圧印加するための電源との接続を示した図である。まず、下配線207に接触しているコンタクトピン  $C oy 1 \sim C oy n$  ( $n = 720$ ) を共通にして接地した。一方、上配線208に接触しているコンタクトピン  $C o x 1 \sim C o x 240$  を、30ピン単位で8分割し、それぞれをスイッチングボックスA～Hを介して、電源A～Hに接続した。なお、それぞれのスイッチングボックスとコンタクトピンの間には、配線を流れる電流を測定するための電流計から構成される電流評価系A～Hを接続した。

【手続補正47】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 6 4

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 6 4】

<第2の活性化工程>

その後、真空容器内の  $p$  - トルニトリルの圧力を  $1.3 \times 10^{-4}$  Pa まで下げた。第1の活性化工程と同様に、10ラインに時分割で電圧を印加し、対応する導電性膜204の電極2、3間に電圧を印加し、第2の活性化工程を行った。活性化工程での印加電圧波形は、第1の活性化工程と同様に行い、活性化時間を一律30分間行った。終了時の上配線に流れる素子電流は、1.0Aから1.2Aの範囲であった。以上の工程を終了した電子源基板210は、ガラス枠及び蛍光体を配置したフェースプレートと位置合わせを行い、低融点ガラスを用いて封着し、真空外囲器を作製した。更に、実施例2と同様に、前記外囲器内を真空排気した状態で、ベーキング、封止工程等の工程を施し、図6に示す画像形成装置を作製した。得られた画像形成装置における各電子放出素子の電子放出特性 ( $I_f$ 、 $I_e$ ) のばらつきを測定したところ、 $I_f$  で 9%、 $I_e$  で 10% であった。

【手続補正48】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 1 6 5

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【0 1 6 5】

(実施例10)

以下に述べる本実施例は、電子源として、spin-dt型の電子放出素子を用いた例である。図31には、電子放出素子の作成方法を、図32には、この電子放出素子MTXを配置した電子源の構成図を示す。まず、ガラス基板上に、 $SiO_2$ の絶縁層302を介して、ストライプパターンでアルミニウム電極をマトリクス配置で成膜、パターンニングし、カソード電極301、ゲート電極303を作成した。ゲート電極303及び絶縁膜302に円形の小穴304を通常のフォトリソプロセスによって形成する。アルミナ等よりなる犠牲層305を導電性基板301に対して浅い角度で蒸着した。この工程によりゲート口径は縮小すると共にゲート303は犠牲層305に覆われる。エミッタ電極となるモリブデン306を導電性基板301に対して垂直方向から蒸着した。このようにすると、ゲート口は蒸着の進展に伴って小さくなるので、小穴304の内部に円錐形状の陰極307

が形成された。犠牲層 305 をウェットエッティングによりリフトオフして不要のモリブデン 306 を除去する。得られた電界放射型電子源を実施例 2 と同様に、外囲器を作成した。実施例 2 と同様に、外囲器内部を真空排気装置によって排気後、ベンゾニトリルを用いて活性化工程を行った。

【手続補正 4 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0166

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0166】

<第 1 の活性化工程>

外囲器内部に、ベンゾニトリルを  $1 \times 10^{-2}$  Pa 導入した後に、上方に配置されたアノード電極に 5 kV の電圧を印加した状態で、カソード電極 301 とゲート電極 303 間に 100 V のパルス状の電圧の印加を 2 分間行なった。このときのアノード電流を測定すると、ベンゾニトリルを導入していない真空雰囲気でのアノード電流の 10 倍に上昇した。

【手続補正 5 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0167

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0167】

<第 2 の活性化工程>

次に、外囲器内部のベンゾニトリルを  $1 \times 10^{-4}$  Pa に減少させた後に、アノード電極に 5 kV 電圧を印加した状態で、カソード電極 301 とゲート電極 303 間に 100 V のパルス状の電圧を印加を 20 分間行なった。この 20 分間に、アノード電流は 2 倍に上昇した。活性化終了後、実施例 2 と同様に安定化工程として、約  $1.33 \times 10^{-4}$  Pa の圧力で、150 10 時間のベーキングを行った後、不図示の排気管をガスバーナーで熱することで溶着し外囲器の封止を行った。得られた画像形成装置における各電子放出素子の電子放出特性 14 % であった。

【手続補正 5 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0170

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0170】

【発明の効果】

以上のように本発明は、より短い時間で活性化工程を行なうことのできる電子源の製造方法を提供することができる。また、本発明は、より短い時間での活性化工程で結晶性の良い炭素あるいは炭素化合物の膜を形成できる電子源の製造方法を提供することができる。また、本発明は、複数の電子放出素子を備える電子源の製造方法においても、より短い時間で活性化工程を行なうことのできる電子源の製造方法を提供することができる。また、本発明は、複数の電子放出素子を備える電子源の製造方法においても、より短い時間での活性化工程で均一性の良い電子放出素子を備える電子源を作成し得る電子源の製造方法を提供することができる。

【手続補正 5 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】符号の説明

【補正方法】変更

【補正の内容】

【符号の説明】

1 基板

2, 3 素子電極

4 導電性膜

4 a カーボン膜

5 第1の間隔(電子放出部)

5 a 第2の間隔

7 1 電子源基板

7 2 列方向配線

7 3 行方向配線

7 4 電子放出素子

8 2 支持枠

8 3 ガラス基板

9 3 蛍光膜

8 5 メタルバック

8 6 フェースプレート

16 4 外囲器

I f 素子電流

I e 放出電流