(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103081056 A
(43)申请公布日 2013.05.01

(21)申请号 201180042487.4
(22)申请日 2011.08.30
(30)优先权数据
2010-195878 2010.09.01 JP
(85)PCT申请进入国家阶段日
2013.03.01
(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2011/069521 2011.08.30
(87)PCT申请的公布数据
WO2012/029739 JA 2012.03.08
(71)申请人 国立大学法人东北大学
地址 日本宫城县
(72)发明人 大见忠弘 后藤哲也 石井秀和
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01J 61/06(2006.01)
H01J 9/02(2006.01)

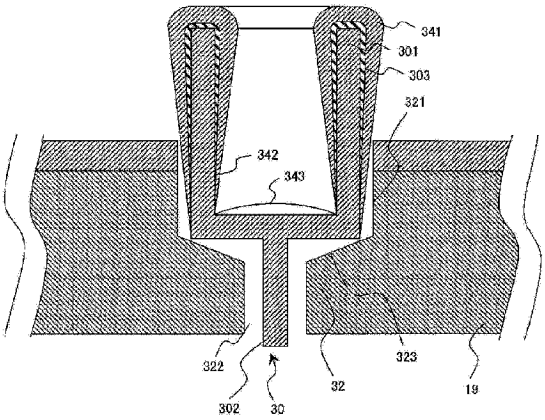
权利要求书1页 说明书9页 附图14页

(54)发明名称

阴极体、荧光管、以及阴极体的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种阴极体，其具有：作为基体的圆筒形杯(30)；设置在圆筒形杯(30)的表面的具有SiC的阻挡层(303)；以及形成在阻挡层(303)的表面的具有稀土元素的硼化物的膜，该阴极体能够防止基体的成分元素与硼化物的相互扩散。



CN 103081056 A

1. 一种阴极体，其特征在于，其具有：

基体；

设置在所述基体的表面的具有 SiC 的阻挡层；

形成在所述阻挡层的表面的具有稀土元素的硼化物的膜。

2. 根据权利要求 1 所述的阴极体，其特征在于，所述基体是钨、钼、硅，或者是含有选自由 La_2O_3、ThO_2 和 Y_2O_3 组成的组中的至少一种的钨或钼。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的阴极体，其特征在于，所述稀土元素的硼化物包含选自由 LaB_4、LaB_6、YbB_6、GaB_6、CeB_6 组成的组中的至少一种硼化物。

4. 根据权利要求 3 所述的阴极体，其特征在于，所选择的至少一种所述稀土元素的硼化物是 LaB_6。

5. 根据权利要求 4 所述的阴极体，其特征在于，所述基体是钨、或者是含有以体积比计为 4~6% 的 La_2O_3 的钨。

6. 一种荧光管，其使用了权利要求 1~5 中任一项所述的阴极体作为阴极。

7. 一种阴极体的制造方法，其特征在于，其具有：

工序(a)，在基体表面形成具有 SiC 的阻挡层；以及

工序(b)，在所述阻挡层上形成具有稀土元素的硼化物的膜。

8. 根据权利要求 7 所述的阴极体的制造方法，其特征在于，所述工序(a)是采用 CVD 或溅射在基体的表面上形成所述阻挡层的工序。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的阴极体的制造方法，其特征在于，所述工序(b)是采用溅射在所述阻挡层上形成 LaB_6 膜的工序。

10. 根据权利要求 7~9 中任一项所述的阴极体的制造方法，其特征在于，所述基体是钨、钼、硅、含有 4~6 重量 % 的氧化镧的钨或钼。

阴极体、荧光管、以及阴极体的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阴极体、使用了阴极体的荧光管、以及阴极体的制造方法，特别是涉及具有含稀土元素的硼化物膜的阴极体、使用了具有含稀土元素的硼化物膜的阴极体的荧光管、以及具有含稀土元素的硼化物膜的阴极体的制造方法。

背景技术

[0002] 通常 LaB_6 等含稀土元素的硼化物膜被用在含阴极体的冷阴极荧光管等中。含阴极体的冷阴极荧光管被用作显示器、液晶电视等中的液晶显示装置的背光灯用光源等。另外，冷阴极荧光管具备：由玻璃管形成的且内壁涂布有荧光体的荧光管体；以及发射电子的一对冷电极体，荧光管体中封入有 Hg-Ar 等混合气体。

[0003] 专利文献 1 提出了具备拥有圆筒杯形状的冷阴极体的冷阴极荧光管。具体地说明时，电子发射用圆筒杯形状的冷阴极体具有：由镍形成的圆筒形杯；以及在该圆筒形杯的内壁面和外壁面的、以稀土元素的硼化物为主体的发射极层。此外，作为稀土元素的硼化物，专利文献 1 例示了 YB_6、GdB_6、LaB_6、CeB_6，这些稀土元素的硼化物通过下述方式来形成：调整为微粉末浆料状，浇涂在圆筒形杯的内壁面和外壁面，进行干燥、烧结。

[0004] 如上所述，专利文献 1 通过在 Ni（镍）制圆筒形杯上涂布以稀土元素为主体的浆料并进行干燥、烧结来形成发射极层。具体而言，专利文献 1 所示的发射极层在圆筒形杯的开口端侧薄而在外部引出的电极侧厚。

[0005] 通常，由于圆筒形杯具有 0.6~1.0mm 左右的内径、2~3mm 左右的长度，因而采用涂布浆料并进行干燥和烧结的方法来形成发射极层时，难以涂布成期望的厚度。此外，通过涂布、干燥、烧结而得到的发射极层在与 Ni 的密合性方面不理想，并且难以完全去除粘结剂中含的有机物质、水分、氧。其结果，采用专利文献 1 难以得到高亮度且长寿命的冷阴极体。

[0006] 另一方面，专利文献 2 公开了通过将选自 La_2O_3、ThO_2、Y_2O_3 的材料与导热率高的材料(例如钨)混合来形成圆筒杯形状的冷阴极体。专利文献 2 所示的圆筒杯形状的冷阴极体例如通过将含 La_2O_3 的钨合金粉末注射成型(即 MIM（Metal Injection Molding))来形成。此情况下，专利文献 2 公开了通过将含 La_2O_3 的钨合金粉末与苯乙烯等树脂混合得到的颗粒在模具中注射成型来形成圆筒杯形状的冷阴极体。

[0007] 如专利文献 2 所示，通过使用钨这样的导热率高的材料，虽然能够改善冷阴极体中的导热从而可实现冷阴极体的长寿命化，但在电子发射特性方面并不理想。因此采用专利文献 2 难以得到高亮度且高效率的冷阴极体。

[0008] 此外，专利文献 3 公开了等离子体显示面板所使用的放电阴极装置。该放电阴极装置具有：形成在玻璃基板上的作为基底电极的铝层；以及形成在铝层上的 LaB_6 层。另外，铝层是在保持为规定温度的玻璃基板上采用溅射法、真空蒸镀法或离子镀法而形成的，而 LaB_6 层是在铝层上采用溅射法等而形成的。

[0009] 如此，专利文献 3 公开了采用溅射法在玻璃基板上形成包含 LaB_6 层和铝的放电阴极图案。

[0010] 然而，该方法以采用溅射在平坦的玻璃基板上形成铝层和 LaB_6 层作为前提，没有公开任何有关对有凹凸的圆筒杯形状的冷阴极体进行溅射的方法。另外，专利文献 3 没有公开不介由铝在玻璃基板以外的材料上密合性良好地形成 LaB_6 层的方案。此外，专利文献 3 也未指出有关使圆筒杯形状的冷阴极体的电子发射效率提升的事情。

[0011] 另一方面，专利文献 4 公开了对圆筒杯形状的冷阴极体进行溅射的方法。具体而言，专利文献 4 提出了使用旋转磁体式磁控溅射装置通过溅射来形成稀土元素的硼化物的膜。

[0012] 专利文献 4 中使用的旋转磁体式磁控溅射装置通过使靶上的环状等离子体区域随着时间而移动，能够防止靶局部的磨损并且使等离子体密度上升、使成膜速度提高。该旋转磁体式磁控溅射装置具备下述结构：面对被处理基板地配置靶，并且在靶的与被处理基板的相反侧设置磁体构件。

[0013] 上述旋转磁体式磁控溅射装置的磁体构件具有：在转轴表面螺旋状粘贴多个板磁体而成的旋转磁体组，位于旋转磁体组的周边的、与靶面平行且相对于靶垂直地被磁化的固定外周板磁体。采用该结构，通过使旋转磁体组旋转，从而使在靶上由旋转磁体组和固定外周板磁体形成的磁场图案(magnetic field pattern)沿转轴方向连续移动，由此可以使靶上的等离子体区域随时间一同沿转轴方向连续移动。

[0014] 现有技术文献

[0015] 专利文献

[0016] 专利文献 1：日本特开平 10-144255 公报

[0017] 专利文献 2：国际公开第 2004/075242 号

[0018] 专利文献 3：日本特开平 5-250994 号公报

[0019] 专利文献 4：国际公开第 2009/035074 号

发明内容

[0020] 发明要解决的问题

[0021] 专利文献 4 所记载的旋转磁体式磁控溅射装置在下述方面是非常优秀的技术：可以持续长期间地、均一地使用靶，能够提高成膜速度；能够制造电子发射特性优异、长寿命的冷阴极体，并且阴极体是圆筒杯形状且可容易成膜。

[0022] 使用专利文献 4 那样的旋转磁体式磁控溅射装置形成的阴极体(即被 LaB_6 层覆盖的 W 或以 W 为主体的阴极体)依用途发现仍有不理想的方面。例如，阴极体的使用中超过规定温度时，在 LaB_6 层与 W 基体之间出现成分元素的相互扩散，无法维持 LaB_6 层的组成，其结果存在无法发挥作为 LaB_6 层的功能、特性的情况，如果能够改善该问题，则可以得到更理想的阴极体。

[0023] 因此，本发明的技术课题在于提供能够防止与基体的成分元素的相互扩散、具有稀土元素的硼化物的膜的阴极体。

[0024] 用于解决问题的方案

[0025] 即根据本发明的一种方式可得到阴极体，其特征在于具有：基体；设置在前述基体的表面的具有 SiC 的阻挡层；形成在前述阻挡层的表面的具有稀土元素的硼化物的膜。

[0026] 前述基体可以是钨，钼，硅，含有选自由 La_2O_3、ThO_2 和 Y_2O_3 组成的组中的至少一种

的钨或钼。尤其可以是含有以体积比计为 4~6% 的 La_2O_3 的钨或钼。

[0027] 另外，前述稀土元素的硼化物可以是选自由 LaB_4、LaB_6、YbB_6、GaB_6、CeB_6 组成的组中的至少一种硼化物。

[0028] 另外，根据本发明可得到阴极体的制造方法，其特征在于具有：工序(a)，在基体表面形成具有 SiC 的阻挡层；以及工序(b)，在前述阻挡层上形成具有稀土元素的硼化物的膜。前述基体可以是钨、钼、硅、含 4~6 重量 % 的氧化镧的钨或钼。

[0029] 发明的效果

[0030] 采用本发明可以提供能够防止与基体的成分元素的相互扩散、具有稀土元素的硼化物的膜的阴极体。

附图说明

[0031] 图 1 是显示制造本发明的阴极体时使用的磁控溅射装置的一个例子的简要图。

[0032] 图 2 是放大显示本发明的阴极体的一部分的截面图。

[0033] 图 3 是显示实施例 1~3 的试样的深度方向的组成的图。

[0034] 图 4 是实施例 1~3 的试样的截面的电子显微镜照片。

[0035] 图 5 是显示实施例 4~6 的试样的深度方向的组成的图。

[0036] 图 6 是实施例 4~6 的试样的截面的电子显微镜照片。

[0037] 图 7 是显示实施例 7~9 的试样的深度方向的组成的图。

[0038] 图 8 是显示实施例 10~12 的试样的深度方向的组成的图。

[0039] 图 9 是显示实施例 13~15 的试样的深度方向的组成的图。

[0040] 图 10 是显示实施例 16~18 的试样的深度方向的组成的图。

[0041] 图 11 是显示比较例 1~2 的试样的深度方向的组成的图。

[0042] 图 12 是显示比较例 3~4 的试样的深度方向的组成的图。

[0043] 图 13 是比较例 1~2 的试样的截面的电子显微镜照片。

[0044] 图 14 是比较例 3~4 的试样的截面的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0045] 以下参照附图对本发明中优选的实施方式进行详细地说明。

[0046] 图 1 是显示本发明所使用的旋转磁体式磁控溅射装置的一个例子的图，图 2 是用来说明本发明的阴极体以及在其制造中使用的阴极体制造用夹具 19 的图。

[0047] 图 1 所示的旋转磁体式磁控溅射装置具备：靶 1；多边形形状(例如正 16 边形形状)的柱状转轴 2；包含螺旋状粘贴在柱状转轴 2 的表面的多个螺旋状板磁体组的旋转磁体组 3；环绕旋转磁体组 3 地配置在该旋转磁体组 3 的外周的固定外周板磁体 4；在固定外周板磁体 4 的与靶 1 相反侧设置的外周顺磁性体 5。即，图示的旋转磁体式磁控溅射装置具备环绕 1 个旋转磁体组 3 地设置有单独的固定外周板磁体 4 的结构。

[0048] 另外，靶 1 粘接垫板 6，柱状转轴 2 和螺旋状板磁体组的靶 1 侧以外的部分被顺磁性体 15 罩住，此外，顺磁性体 15 被壳体 7 罩住。

[0049] 从靶 1 方向观察时，固定外周板磁体 4 呈现环状围绕由螺旋状板磁体组构成的旋转磁体组 3 的结构，其中，靶 1 一侧被磁化而成为 S 极。固定外周板磁体 4 和螺旋状板磁体

组的各板磁体是由 Nd-Fe-B 系烧结磁体形成的。

[0050] 此外，图示的处理室内的空间 11 中安设了等离子体遮挡构件 16、设置了阴极体制造用夹具 19 且通过减压导入了等离子体气体。

[0051] 图示的等离子体遮挡构件 16 沿柱状转轴 2 的轴向延伸，并且规定了使靶 1 面向阴极体制造用夹具 19 开口的切口（slit）18。未被等离子体遮挡构件 16 遮挡的区域（即经切口 18 面向靶 1 开口的区域）是磁场强度强、产生高密度且低电子温度的等离子体而且不对阴极体制造用夹具 19 中安设的阴极构件造成充电损伤、离子照射损伤的区域，并且同时是成膜速度快的区域。由于等离子体遮挡构件 16 遮挡该区域以外的区域，因而能够不实质性降低成膜速度地且不造成损伤地成膜。

[0052] 另外，垫板 6 中形成有流通制冷剂的制冷剂通路 8，壳体 7 与形成处理室的外壁 14 之间安设有绝缘材 9。与壳体 7 连接的馈电线 12 经由罩 13 引出至外部。馈电线 12 连接着 DC 电源、RF 电源、以及匹配器（未图示）。

[0053] 采用该结构由 DC 电源和 RF 电源经匹配器、馈电线 12 和壳体 7 向垫板 6 和靶 1 供给等离子体激发电力，在靶 1 表面激发等离子体。仅采用 DC 电力或者仅采用 RF 电力虽然也可激发等离子体，但从膜质控制性、成膜速度控制性考虑，希望施加两者。另外，RF 电力的频率通常选自数 100kHz～数 100MHz 之间，从等离子体的高密度低电子温度化这方面考虑，希望为高频率，本实施方式中使用 13.56MHz 的频率。

[0054] 如图 1 所示，设置在处理室内的空间 11 内的阴极体制造用夹具 19 中装有多个用于形成阴极体的圆筒形杯 30。

[0055] 参照图 2 时，阴极体制造用夹具 19 具有支撑圆筒形杯 30 的多个支撑部 32。其中，如图 2 所示，圆筒形杯 30 具有：圆筒形电极部 301；以及从该圆筒形电极部 301 的底部中央沿着与圆筒形电极部 301 相反的方向引出的引线部 302，该例子的情况下，圆筒形电极部 301 和引线部 302 是采用例如 MIM（Metal Injection Molding）等而一体成形的。

[0056] 阴极体制造用夹具 19 的支撑部 32 具有：容纳部 321，其用来规定大小为容纳圆筒形杯 30 的圆筒形电极部 301 的开口部；轴环部 322，其用来规定比容纳部 321 直径小的孔；以及倾斜部 323，其用来连接容纳部 321 与轴环部 322 之间。如图所示地将圆筒形电极部 301 以插入方式安放在阴极体制造用夹具 19 的支撑部 32 中。即，圆筒形电极部 301 的引线部 302 穿过阴极体制造用夹具 19 的轴环部 322，圆筒形电极部 301 的外侧端部与阴极体制造用夹具 19 的倾斜部 323 接触。

[0057] 其中，图示的圆筒形杯 30 由含以体积比计为 4%～6% 的氧化镧（La_2O_3）的钨（W）形成，具有内径 1.4mm、外径 1.7mm、长度 4.2mm 的圆筒形电极部 301。另一方面，圆筒形杯 30 的引线部 302 的长度也可以短至例如 1.0mm 左右。该例子中，通过在导热性良好的耐火性金属钨中混合功函数小达 2.8～4.2eV 的 La_2O_3 来形成圆筒形杯 30。通过使用钨，能够效率良好地排出圆筒形杯 30 中产生的热，另外，通过混合功函数小的氧化镧，还能够使该圆筒形杯 30 自身发射电子。另外，作为形成圆筒形杯 30 的导热性高的金属，也可以使用钼（Mo）来替代钨。

[0058] 在此，对圆筒形杯 30 的制造方法进行具体地说明。首先，将含有以体积比计为 3% 的 La_2O_3 的钨合金粉末与树脂粉末混合。作为树脂粉末使用了苯乙烯，钨合金粉末与苯乙烯的混合比按体积比计为 0.5：1。接着，作为烧结助剂微量添加 Ni，进而得到颗粒。使用如此

得到的颗粒通过在圆筒形杯形状的模具中、150℃的温度下进行注射成型(MIM),从而制作了杯形状的成形品。通过在氢气气氛中加热所制作的成形品进行脱脂,从而得到圆筒形杯30。

[0059] 接着,在图1和图2所示的阴极体制造用夹具19上安放圆筒形杯30,并送进设置有烧结体SiC(后述的低电阻品)作为靶1的旋转磁体式磁控溅射装置的处理室内的空间11内。在处理室内的空间11内以流量2SLM流通氩气,在压力15mTorr下将阴极体制造用夹具19的温度加热至300℃,进行溅射,从而成膜为SiC303。

[0060] 其中,SLM是标准升每分钟(Standard Liter per Minutes)的简略,是用升表示0℃、1atm(1.01325×10^5Pa)下每1分钟的流量的单位。

[0061] 接着,在图1和图2所示的阴极体制造用夹具19上安放圆筒形杯30,并送进设置有LaB_6烧结体作为靶1的旋转磁体式磁控溅射装置的处理室内的空间11内。

[0062] 在处理室内的空间11内导入氩气设为20mTorr(2.7Pa)左右的压力,将阴极体制造用夹具19的温度加热至300℃,进行溅射,从而在SiC膜303之上形成LaB_6膜341。

[0063] 回到图2,示意性地显示了溅射后的圆筒形杯30的状态。如图所示,在圆筒形电极部301的深度与内径的比(即高宽比)为1的区域形成了厚LaB_6膜341,在比阴极体制造用夹具19下侧的位置的部分形成了薄LaB_6膜342。此外,圆筒形电极部301的内部底面形成了非常薄的LaB_6膜(底面LaB_6膜343)。

[0064] 此外,各LaB_6膜与圆筒形电极部301之间形成了具有SiC的阻挡层303。即,圆筒形电极部301的表面形成了阻挡层303,阻挡层303的表面形成了各LaB_6膜。

[0065] 阻挡层303是用于防止构成圆筒形电极部301的材料(此处为W)与各LaB_6膜之间的相互扩散的层,通过设置阻挡层303可维持LaB_6层的组成。

[0066] 希望构成阻挡层303的材料是含SiC的材料。如之后所述,其是在LaB_6膜和W两者之间不易产生扩散且扩散量不易随温度变化的材料。

[0067] 图示的例子中,厚LaB_6膜341、薄LaB_6膜342以及底面LaB_6膜343分别为300nm、60nm和10nm,阻挡层303的膜厚为50nm。形成SiC膜的阻挡层303具有一定程度厚度对于防止扩散有利,但为了不提高电极的电阻,优选设为10~100nm左右厚。

[0068] 通过本发明人等的实验确认了上述具有LaB_6膜的阴极体可持续长时间地维持高效率和高亮度。

[0069] 实施例

[0070] 以下根据实施例具体地说明本发明。

[0071] 按照以下顺序测定W与SiC间、以及LaB_6与SiC间的元素扩散的程度,从而评价作为SiC的阻挡层303的扩散防止作用的有无。

[0072] <试样的制作>

[0073] [实施例1]

[0074] 作为SiC,准备了CVD形成的碳化硅(CVD-SiC)基板(8mm×20mm、厚0.725mm),在其上使用LaB_6烧结体作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶,在压力50mTorr、氩气流量2SLM的条件下成膜200nm的LaB_6膜。之后,作为烘焙处理,使用红外加热炉在大气压下、氩气流量2SLM下于300℃进行30分钟热处理,制作了试样。

[0075] [实施例2]

[0076] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 1 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1000℃加热 60 分钟。

[0077] [实施例 3]

[0078] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 1 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1100℃加热 60 分钟。

[0079] [实施例 4]

[0080] 作为 SiC，准备了 CVD 形成的碳化硅（CVD-SiC）基板（8mm×20mm、厚 0.725mm），在其上使用 W 作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶，在压力 10mTorr、氩气流量 322sccm 的条件下成膜 200nm 的 W。之后，作为烘焙处理，使用红外加热炉在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 300℃进行 30 分钟热处理，制作了试样。

[0081] [实施例 5]

[0082] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 4 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1000℃加热 60 分钟。

[0083] [实施例 6]

[0084] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 4 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1100℃加热 60 分钟。

[0085] [实施例 7]

[0086] 作为 SiC，准备了 SUMITOMO O SAKA CEMENT Co.，Ltd 制陶瓷碳化硅（烧结体 SiC）S452（高电阻品、电阻率 66~130Ω·cm）的基板（8mm×20mm、厚 3mm），在其上使用旋转磁体式磁控溅射装置，作为靶使用 LaB_6，在压力 50mTorr、氩气流量 2SLM 的条件下成膜 200nm 的 LaB_6。之后，作为烘焙处理，使用红外加热炉在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 300℃进行 30 分钟热处理，制作了试样。

[0087] [实施例 8]

[0088] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 7 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1000℃加热 60 分钟。

[0089] [实施例 9]

[0090] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 7 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1100℃加热 60 分钟。

[0091] [实施例 10]

[0092] 作为 SiC，准备了 SUMITOMO OSAKA CEMENT Co.，Ltd 制陶瓷碳化硅（烧结体 SiC）S312（低电阻品、电阻率 0.024~0.03Ω·cm）的基板（8mm×20mm、厚 3mm），在其上使用 LaB_6 作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶，在压力 50mTorr、氩气流量 2SLM 的条件下成膜 200nm 的 LaB_6 膜。之后，作为烘焙处理，使用红外加热炉在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 300℃进行 30 分钟热处理，制作了试样。

[0093] [实施例 11]

[0094] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 10 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1000℃加热 60 分钟。

[0095] [实施例 12]

[0096] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 10 的试样在大气压

下、氩气流量 2SLM 下于 1100℃加热 60 分钟。

[0097] [实施例 13]

[0098] 作为 SiC，准备了 SUMITOMO OSAKA CEMENT Co.，Ltd 制陶瓷碳化硅(烧结体 SiC) S452 的基板(8mm×20mm、厚 3mm)，在其上使用 W 作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶，在压力 10mTorr、氩气流量 322sccm 的条件下成膜 200nm 的 W 膜。之后，作为烘焙处理，使用红外加热炉在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 300℃进行 30 分钟热处理，制作了试样。

[0099] [实施例 14]

[0100] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 13 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1000℃加热 60 分钟。

[0101] [实施例 15]

[0102] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 13 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1100℃加热 60 分钟。

[0103] [实施例 16]

[0104] 作为 SiC，准备了 SUMITOMO OSAKA CEMENT Co.，Ltd 制陶瓷碳化硅(烧结体 SiC) S312 的基板(8mm×20mm、厚 3mm)，在其上使用 W 作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶，在压力 10mTorr、氩气流量 322sccm 的条件下成膜 200nm 的 W 膜。之后，作为烘焙处理，使用红外加热炉在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 300℃进行 30 分钟热处理，制作了试样。

[0105] [实施例 17]

[0106] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 16 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1000℃加热 60 分钟。

[0107] [实施例 18]

[0108] 准备了下述试样：作为退火处理，使用红外加热炉将实施例 16 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 下于 1100℃加热 60 分钟。

[0109] [比较例 1]

[0110] 在形成有 SiO_2 氧化膜的 Si 基板上，使用 W 作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶，在压力 10mTorr、氩气流量 322sccm 的条件下成膜 90nm 的 W 膜。进而使用 LaB_6 作为旋转磁体式磁控溅射装置的靶，在压力 50mTorr、氩气流量 2SLM 的条件下成膜 90nm 的 LaB_6 膜。即，在 W 与 LaB_6 之间不设置阻挡层 303。接着，在氩气流量 2SLM 的条件下于 300℃加热 30 分钟进行烘焙。

[0111] [比较例 2]

[0112] 使用红外加热炉将比较例 1 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 的条件下以 1000℃加热 60 分钟进行退火。

[0113] [比较例 3]

[0114] 使用红外加热炉将比较例 1 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 的条件下以 1050℃加热 60 分钟进行退火。

[0115] [比较例 4]

[0116] 使用红外加热炉将比较例 1 的试样在大气压下、氩气流量 2SLM 的条件下以 1100℃加热 60 分钟进行退火。

[0117] ＜扩散评价试验＞

[0118] 接着，测定实施例 1~18 以及比较例 1~4 的试样的相互扩散的程度。

[0119] 作为组成分析，使用日本电子株式会社（JEOL）制 JPS-9010MX 采用 ESCA（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis，光电子能谱法）进行试样的深度方向的组成分析。

[0120] 另外，对实施例 1~6 以及比较例 1~4 进行了截面观察。具体而言，将试样切断后，使用日本电子株式会社（JEOL）制 JSM-6700F 以倍率 50000 倍进行观察。

[0121] 实施例 1~18 以及比较例 1~4 的试样的组成分析结果示于图 3、图 5 以及图 7~ 图 12。另外，实施例 1~6 以及比较例 1~4 的截面的观察结果示于图 4、图 6、图 13 和图 14。此外，比较例 1~4 的 LaB_6-W 扩散层的厚度示于表 1。

[0122] [表 1]

[0123]

膜结构	试样序号	热处理条件	LaB_6层厚度	LaB_6-W层厚度	总厚度
LaB_6/W/SiO_2/Si	比较例 1	As DEPO	120 nm	5 nm	125 nm
	比较例 2	氩气，2SLM、1000℃，1 小时	80 nm	26 nm	106 nm
	比较例 3	氩气，2SLM、1050℃，1 小时	72 nm	30 nm	102 nm
	比较例 4	氩气，2SLM、1100℃，1 小时	44 nm	48 nm	92 nm

[0124] 由图 3~ 图 10 可明确，LaB_6 与 SiC 间的元素扩散、以及 W 与 SiC 间的元素扩散基本不发生，即便发生，其扩散深度也不取决于退火温度而是恒定的。

[0125] 另一方面，如图 11~14 和表 1 所示，不设置 SiC 的情况下，LaB_6 与 W 之间的元素扩散随着退火温度上升而发展，1100℃时扩散层的厚度超过 LaB_6 独立层的厚度。

[0126] 具体而言，不进行退火处理的试样（记作“As DEPO”的试样）中扩散层的厚度为 5nm、LaB_6 独立层的厚度为 120nm，随着退火处理温度上升至 1000℃、1050℃、1100℃，扩散层的厚度分别增加为 26nm、30nm、48nm，相反地 LaB_6 独立层的厚度减少为 80nm、72nm、44nm。

[0127] 由以上结果可知，SiC 可适合用作 LaB_6 与 W 之间的扩散防止层（阻挡层 303）。

[0128] 另外，在形成有 SiO_2 氧化膜的 Si 基板上，使用旋转磁体式磁控溅射装置，作为靶安放烧结体 SiC（低电阻品），在处理室内的空间内以流量 2SLM 流通氩气，在压力 15mTorr、基板台温度 300℃下通过溅射而成膜 200nm 的 SiC，使用其作为 SiC 基板，分别与实施例 10~12 同样地在其上成膜 LaB_6 层、或者与实施例 16~18 同样地在该 SiC 基板上成膜 W 层，进行了与上述同样的测定，分别得到与图 8 和图 10 同样的结果。

[0129] 产业上的可利用性

[0130] 上述的实施例中，虽然对以下方面进行了说明：作为基体使用以钨为主要成分的圆筒形杯 30，在其表面形成具有 SiC 的阻挡层，之后通过溅射形成 LaB_6 膜；以及由此得到的阴极体，但本发明对于基体的形状不限于圆筒形，可以应用具有各种形状的基体。

[0131] 另外，本发明的基体不限于钨，也可以是钼、硅、或者含 4~6 重量％的氧化镧的钨或钼，还可以是含以体积比计为 4~6% 的 La_2O_3 的钨或钼。此外，基体还可以是树脂、玻璃、氧化硅。

[0132] 另外，基体可以是钨、钼、硅，或者还可以是含有选自由 La_2O_3、ThO_2 和 Y_2O_3 组成的组中的至少一种的钨或钼。

[0133] 另一方面，本发明的阴极体不仅限于包含 LaB_6 膜，还可以包含其它稀土元素的硼化物，例如，选自由 LaB_4、YbB_6、GaB_6 和 CeB_6 组成的组中的至少一种硼化物。

[0134] 本发明还可适用于含这些阴极体的荧光管。

[0135] 附图标记说明

[0136] 1 靶

[0137] 2 柱状转轴

[0138] 3 旋转磁体组

[0139] 4 固定外周磁体

[0140] 5 外周顺磁性体

[0141] 6 垫板

[0142] 7 壳体

[0143] 8 制冷剂通路

[0144] 9 绝缘材

[0145] 11 处理室内的空间

[0146] 12 馈电线

[0147] 13 罩

[0148] 14 外壁

[0149] 15 顺磁性体

[0150] 16 等离子体遮挡构件

[0151] 18 切口

[0152] 19 阴极体制造用夹具

[0153] 30 圆筒形杯

[0154] 301 圆筒形电极部

[0155] 302 引线部

[0156] 303 阻挡层

[0157] 321 容纳部

[0158] 322 轴环部

[0159] 323 倾斜部

[0160] 341 厚 LaB_6 膜

[0161] 342 薄 LaB_6 膜

[0162] 343 底面 LaB_6 膜

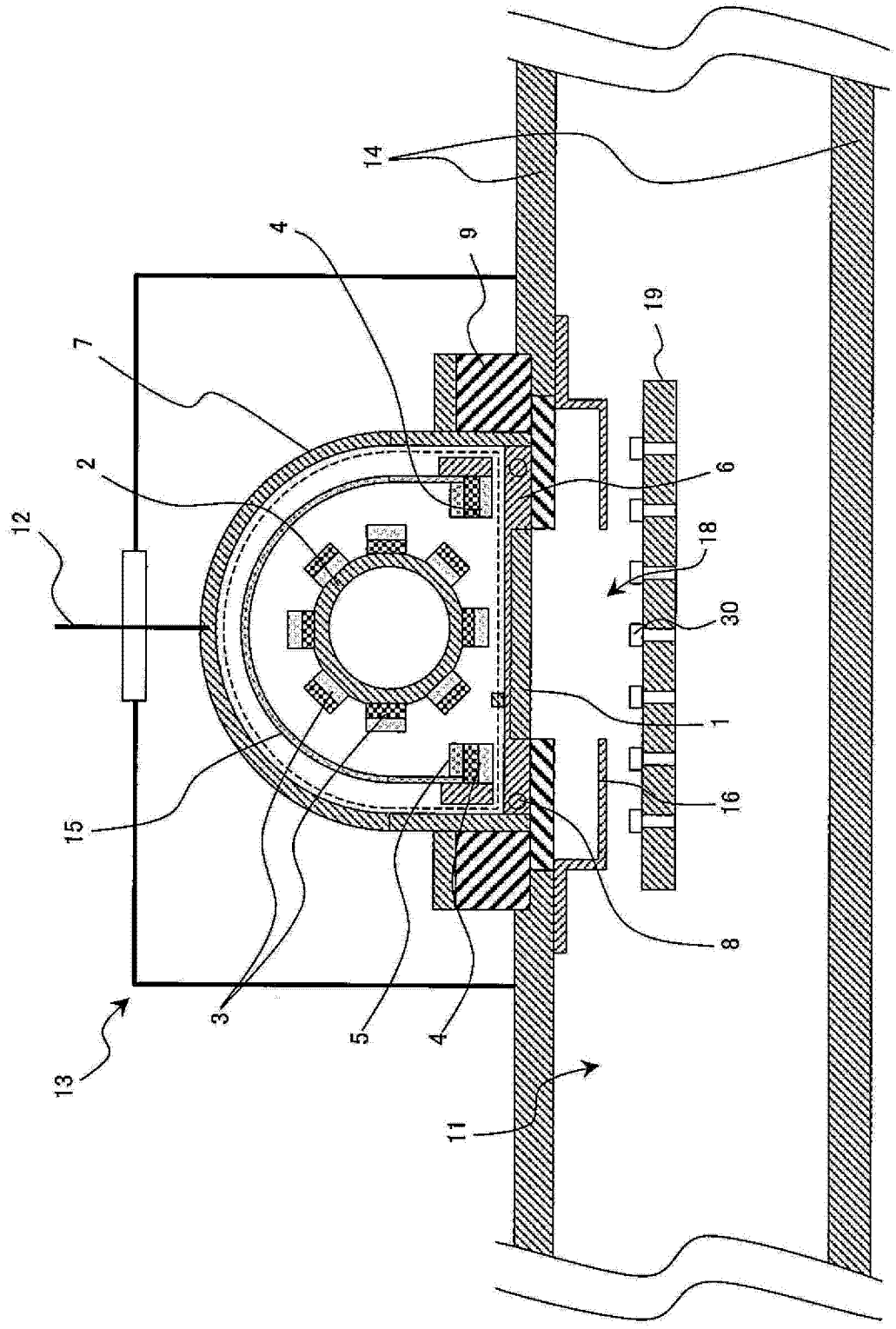


图 1

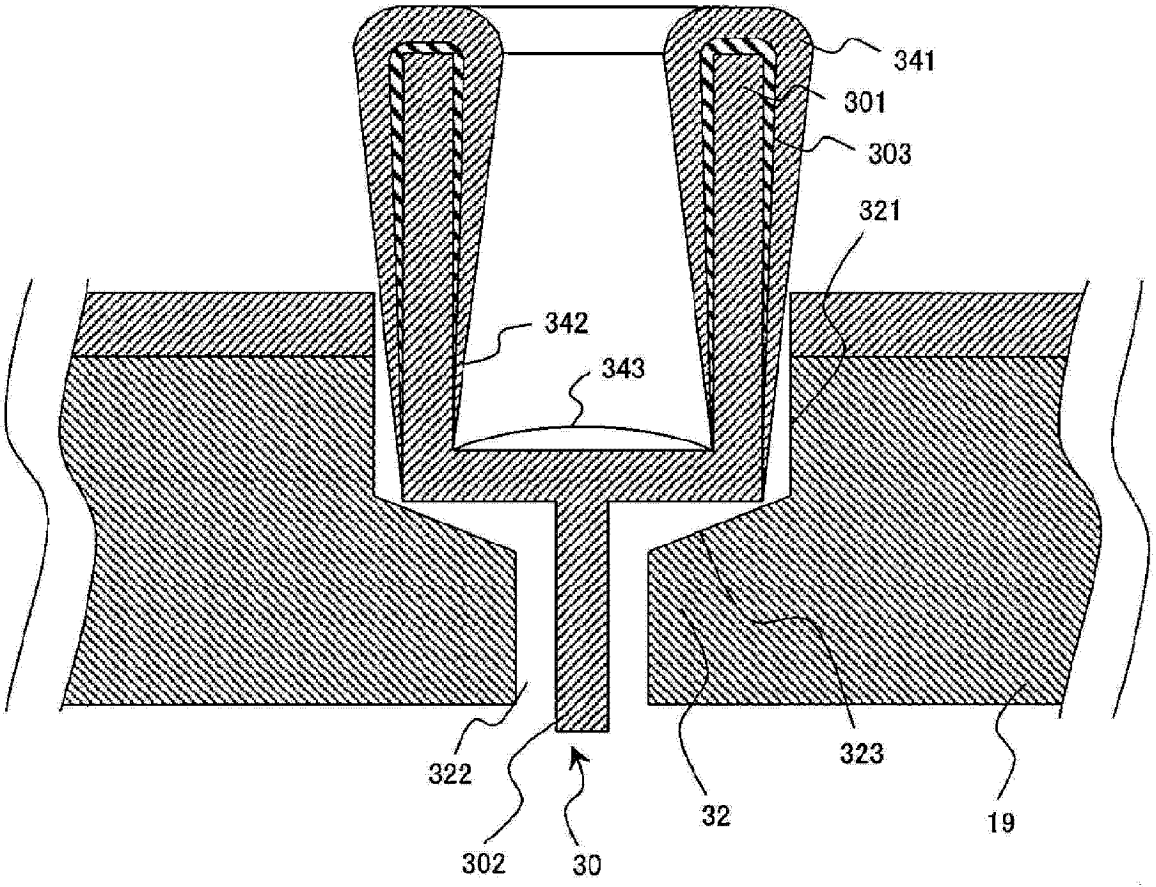


图 2

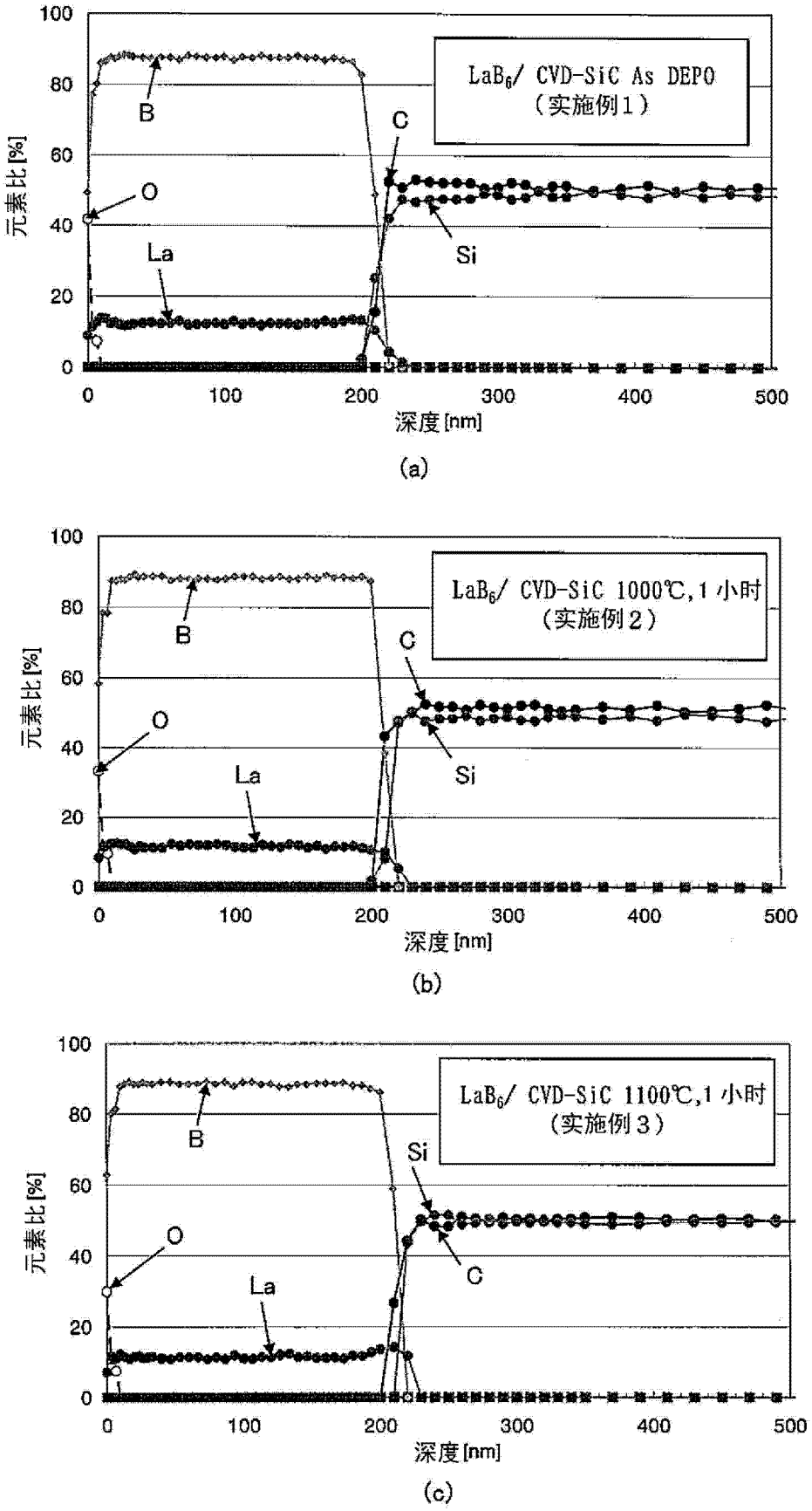

LaB6/ CVD-SiC As DEPO
（实施例1）
元素比[%]
深度[nm]
B
C
O
La
Si
(a)
LaB6/ CVD-SiC 1000℃,1小时
（实施例2）
(b)
LaB6/ CVD-SiC 1100℃,1小时
（实施例3）
(c)

图 3

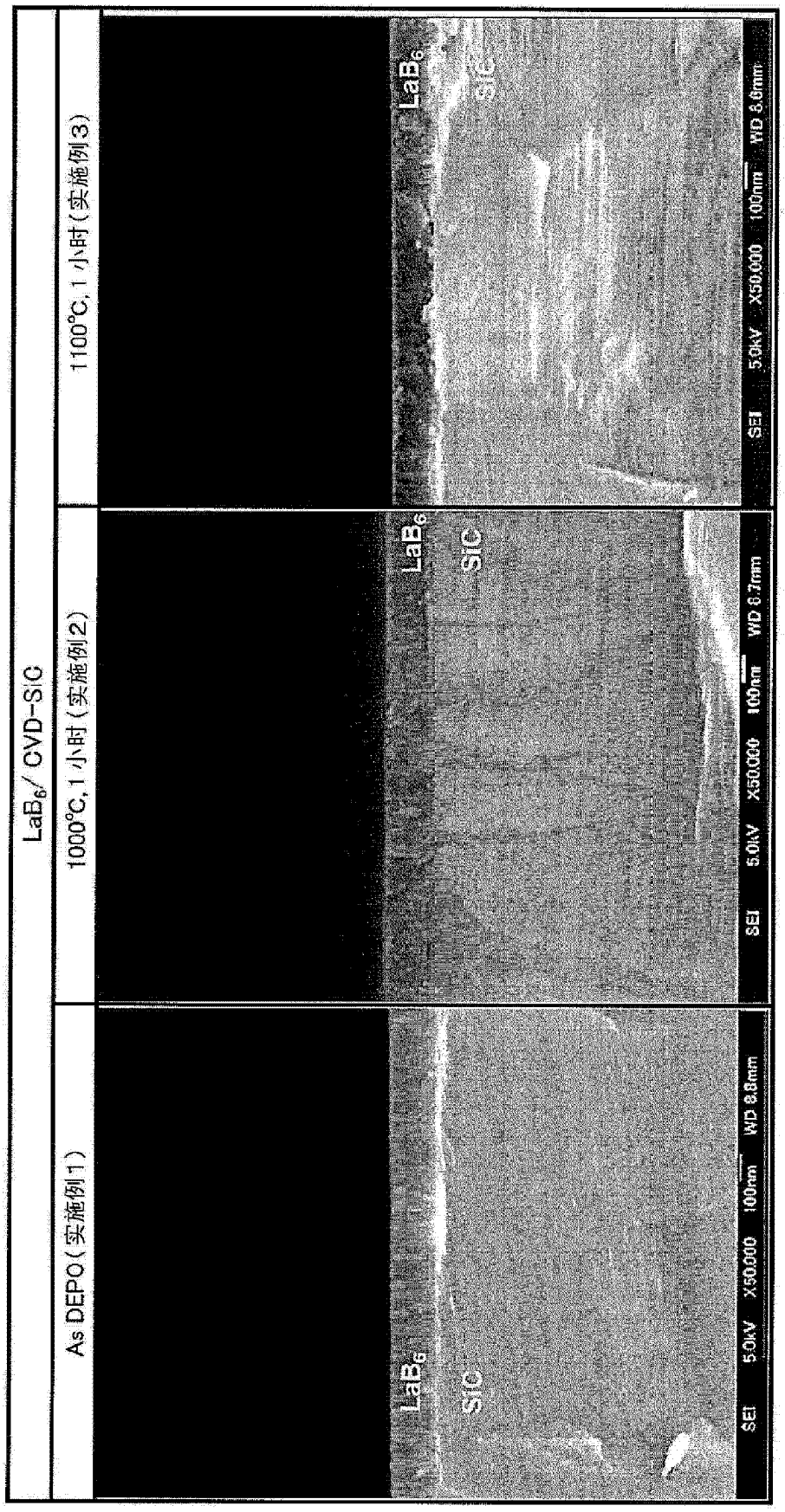
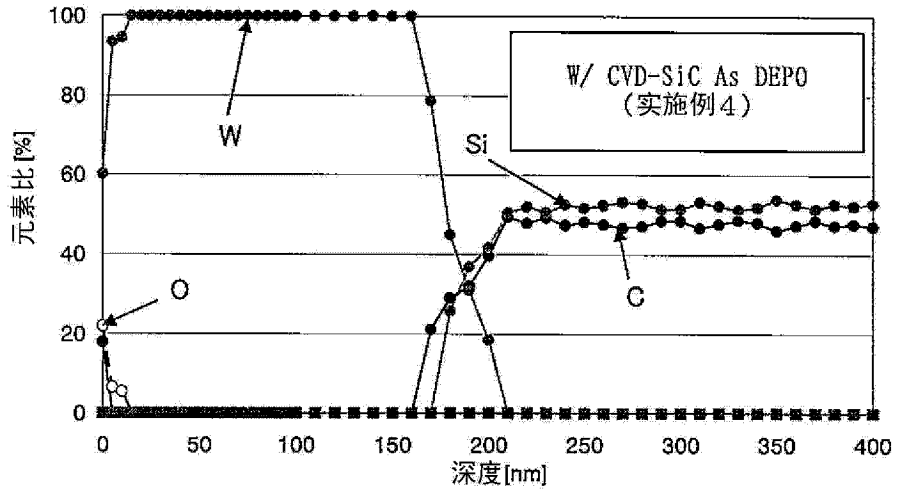
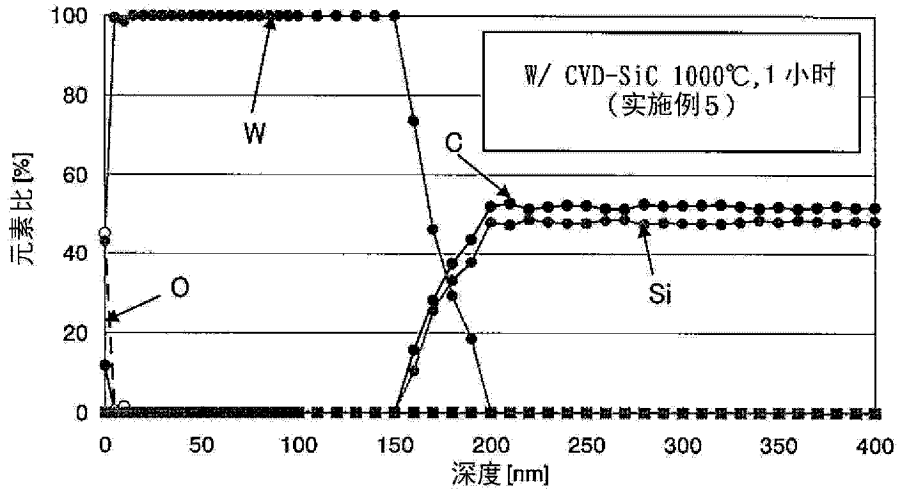

LaB6/ CVD-SiC
As DEPO(实施例1)
1000℃,1小时(实施例2)
1100℃,1小时(实施例3)
LaB6
SiC
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.8mm
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.7mm
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.6mm

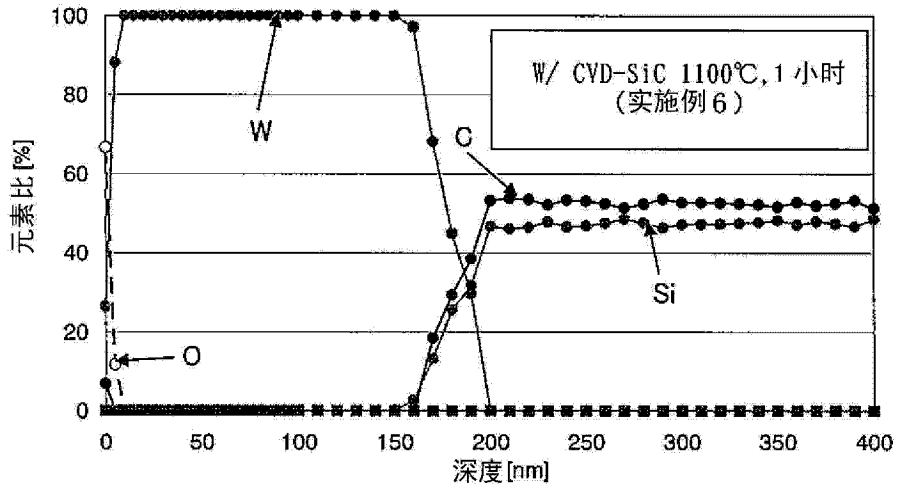
图 4


W/ CVD-SiC As DEPO
（实施例4）
W
Si
O
C
元素比[%]
深度[nm]
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(a)


W/ CVD-SiC 1000℃,1小时
（实施例5）
W
C
O
Si
元素比[%]
深度[nm]
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(b)


W/ CVD-SiC 1100℃,1小时
（实施例6）
W
C
O
Si
元素比[%]
深度[nm]
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(c)

图 5

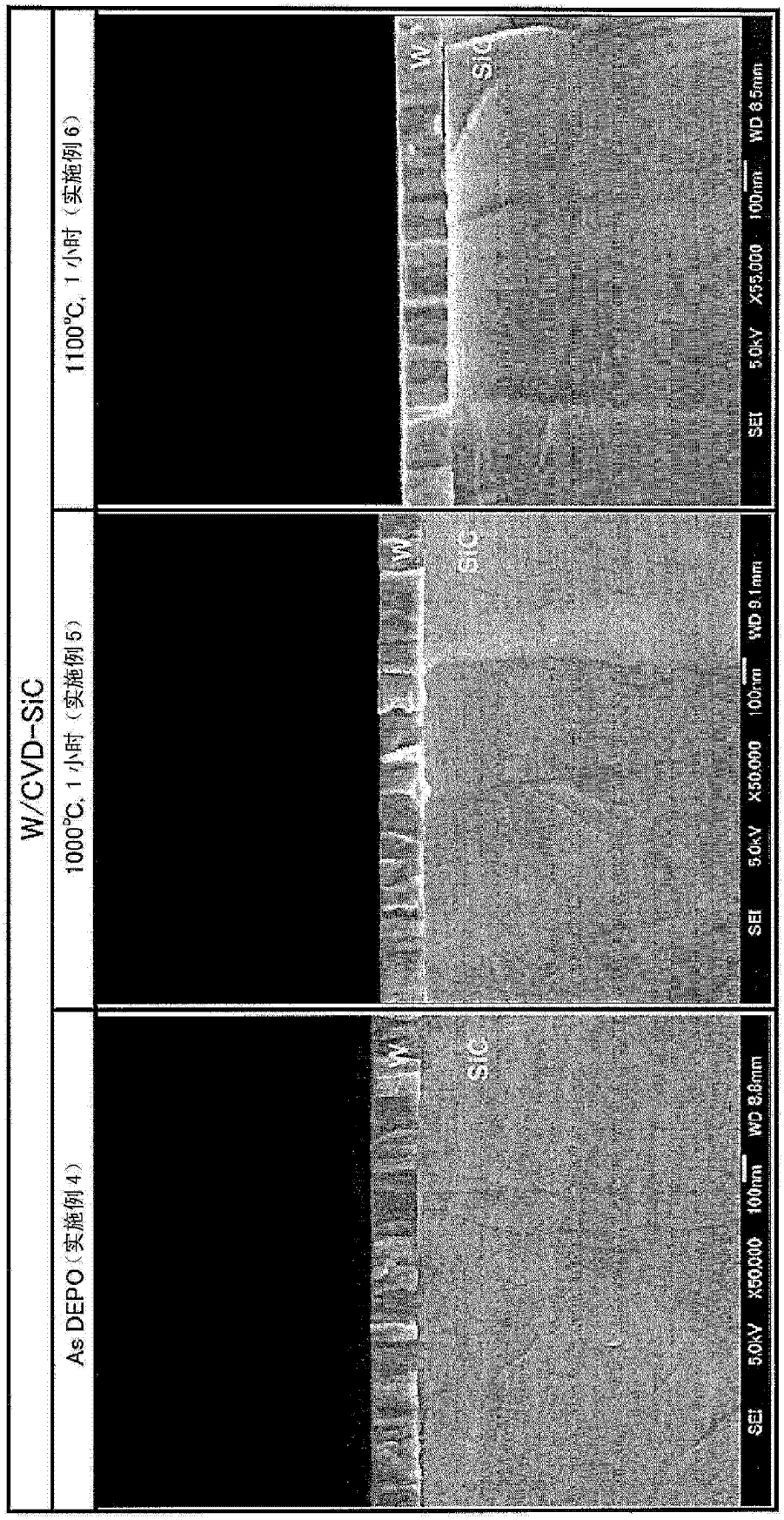
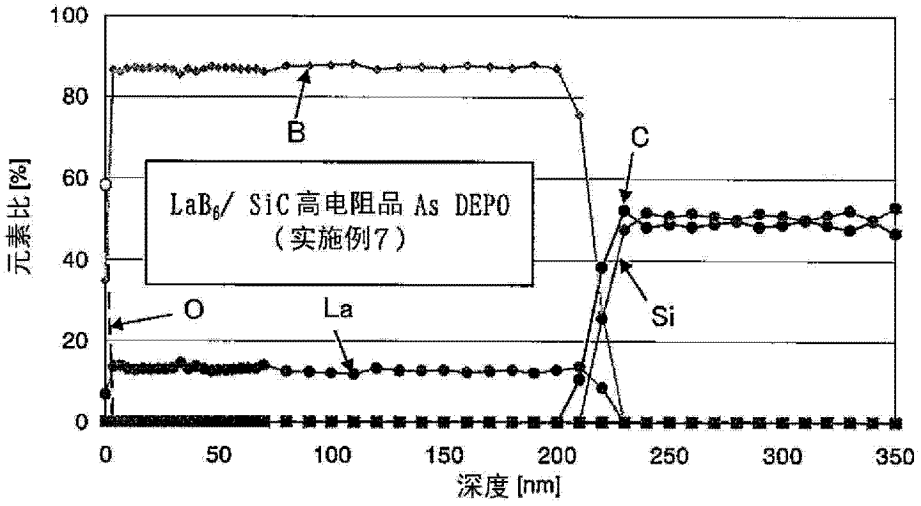
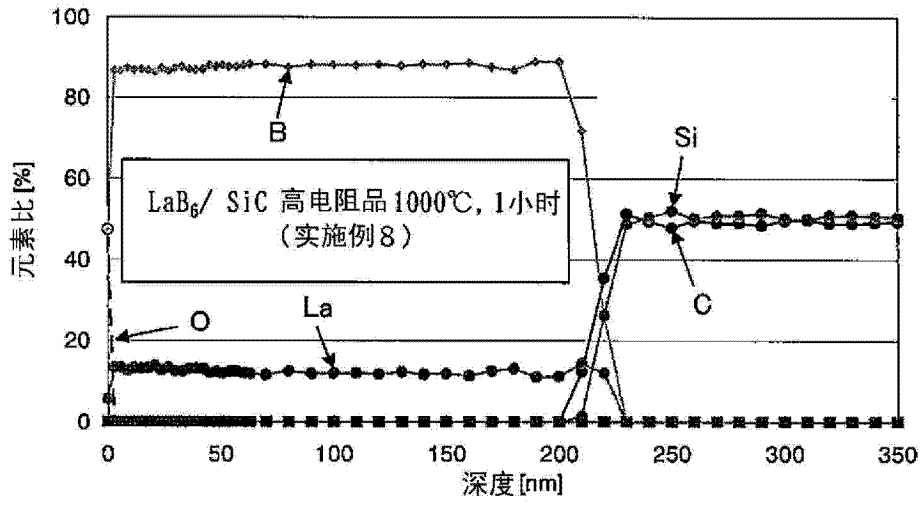

W/CVD-SiC
As DEPO（实施例4）
1000℃, 1小时（实施例5）
1100℃, 1小时（实施例6）
W
SiC
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.8mm
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 9.1mm
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.5mm

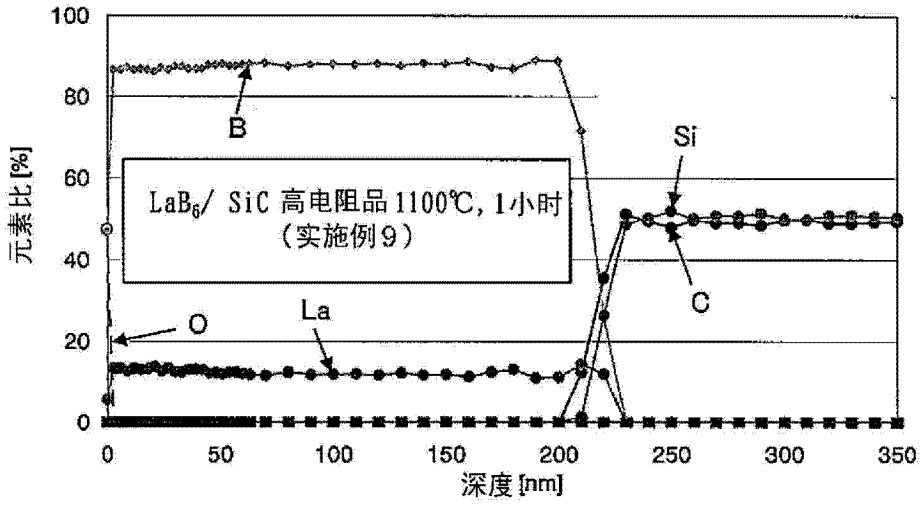
图 6


100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
C
LaB6/ SiC高电阻品 As DEPO
（实施例7）
O
La
Si
0
50
100
150
200
250
300
350
深度 [nm]

(a)

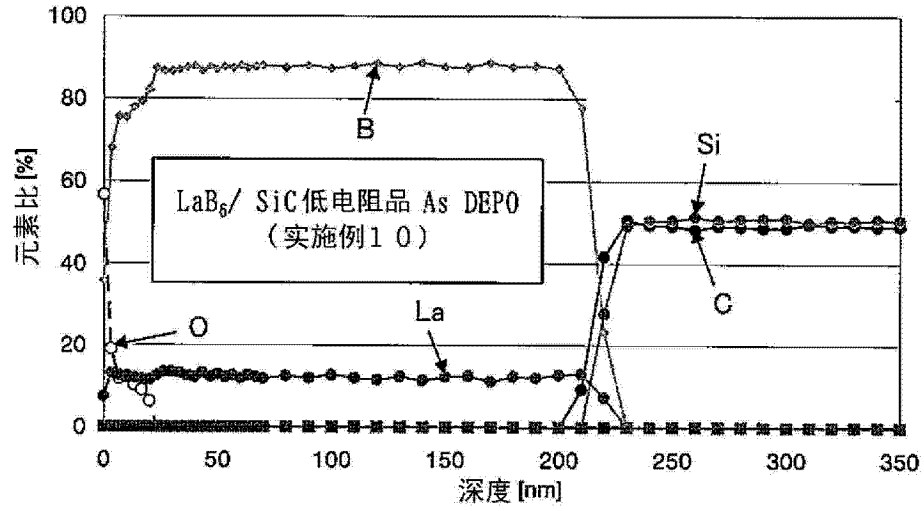

100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
Si
LaB6/ SiC 高电阻品1000℃, 1小时
（实施例8）
C
O
La
0
50
100
150
200
250
300
350
深度 [nm]

(b)

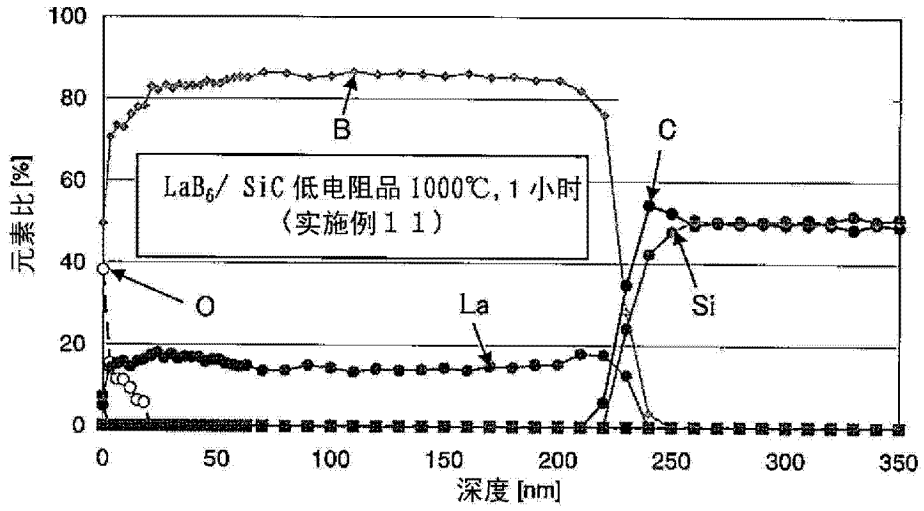

100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
Si
LaB6/ SiC 高电阻品1100℃, 1小时
（实施例9）
C
O
La
0
50
100
150
200
250
300
350
深度 [nm]

(c)

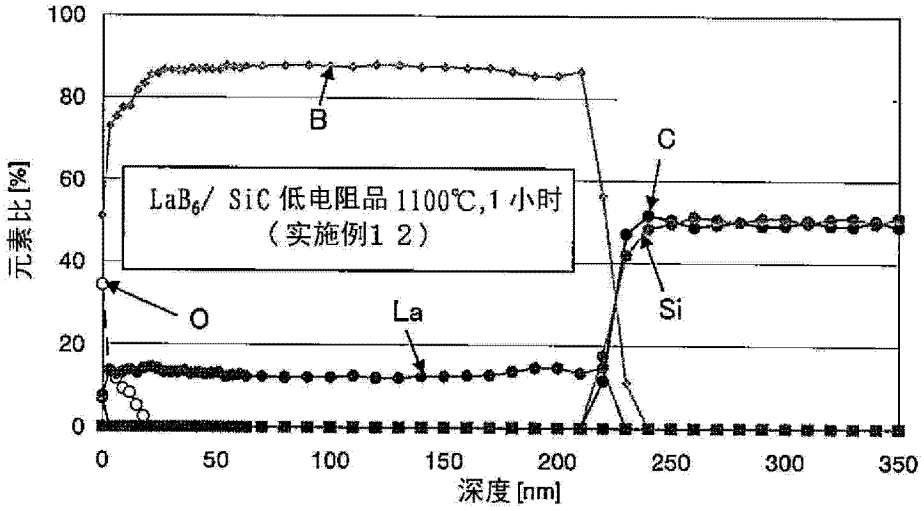
图 7


100
80
60
40
20
0
元素比[%]
B
Si
C
O
La
LaB6/ SiC低电阻品 As DEPO
（实施例1 0）
0
50
100
150
200
250
300
350
深度[nm]

(a)

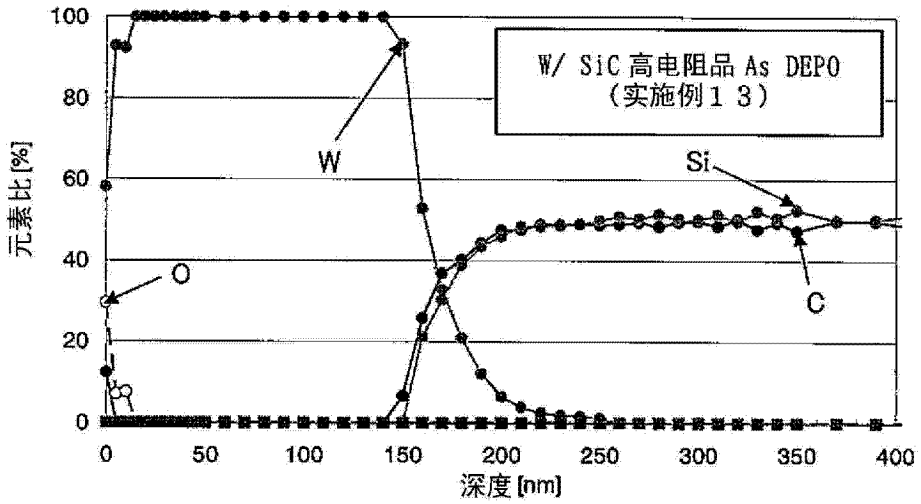

100
80
60
40
20
0
元素比[%]
B
C
Si
O
La
LaB6/ SiC 低电阻品 1000℃, 1 小时
（实施例1 1）
0
50
100
150
200
250
300
350
深度[nm]

(b)

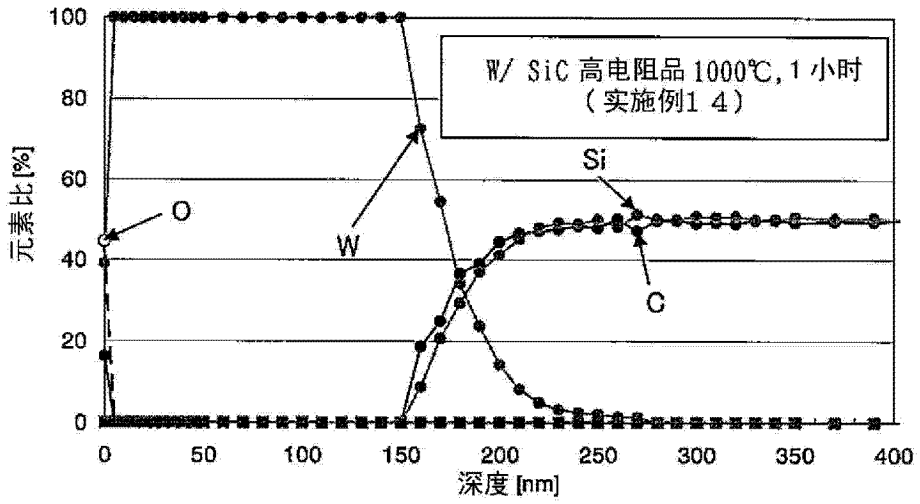

100
80
60
40
20
0
元素比[%]
B
C
Si
O
La
LaB6/ SiC 低电阻品 1100℃,1 小时
（实施例1 2）
0
50
100
150
200
250
300
350
深度[nm]

(c)

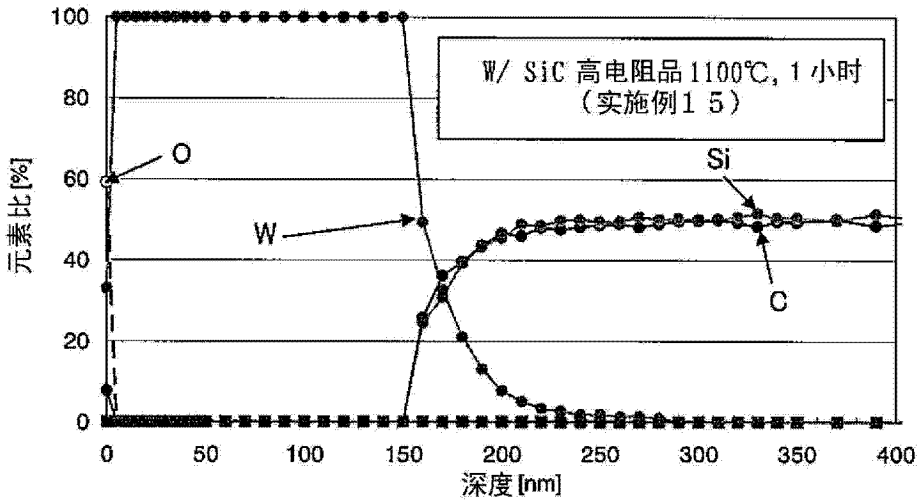
图 8


W/ SiC 高电阻品 As DEPO
（实施例1 3）
W
Si
O
C
元素比[%]
深度[nm]
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(a)

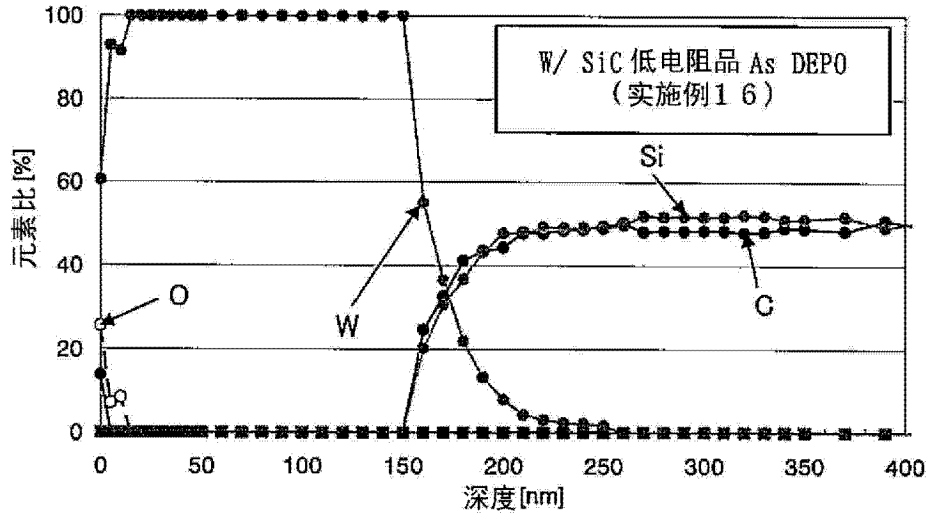

W/ SiC 高电阻品 1000℃, 1 小时
（实施例1 4）
Si
O
W
C
元素比[%]
深度[nm]
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(b)

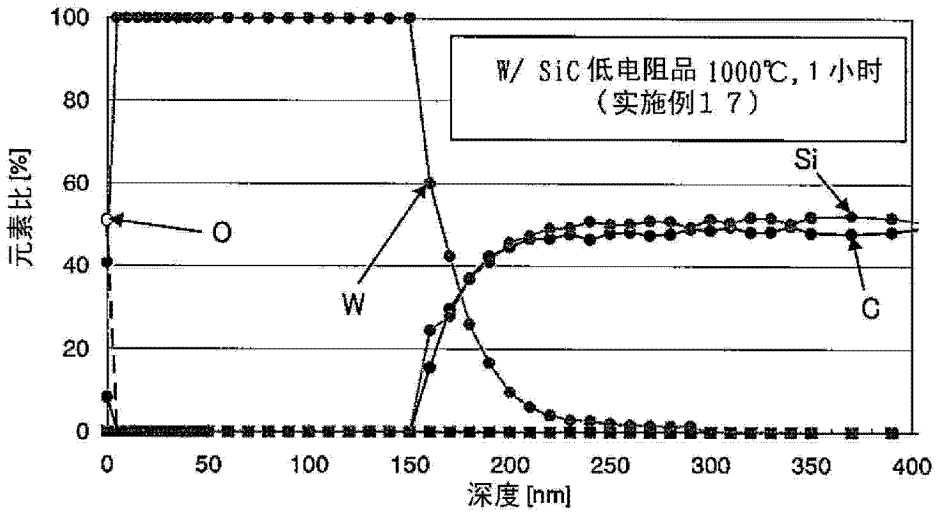

W/ SiC 高电阻品 1100℃, 1 小时
（实施例1 5）
O
Si
W
C
元素比[%]
深度[nm]
0
20
40
60
80
100
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(c)

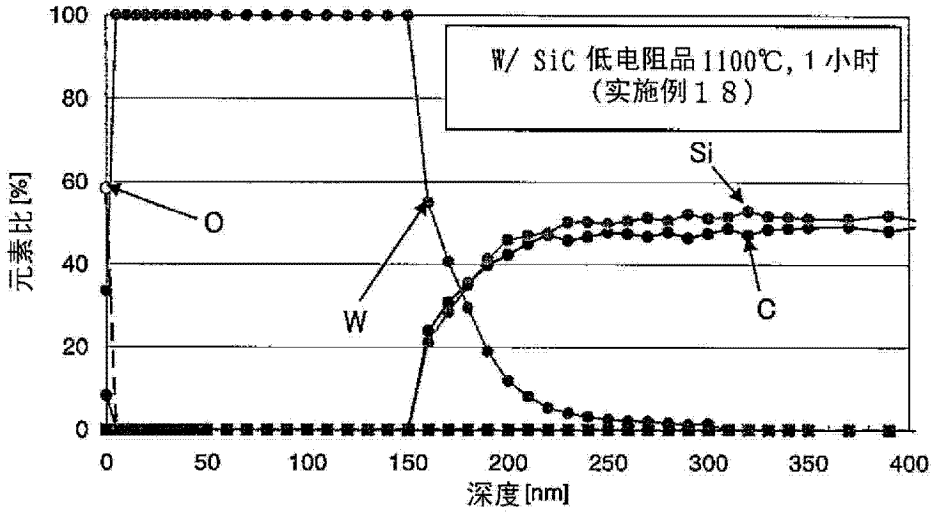
图 9


W/ SiC 低电阻品 As DEPO
（实施例１６）
元素比[%]
深度[nm]
O
W
Si
C
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(a)

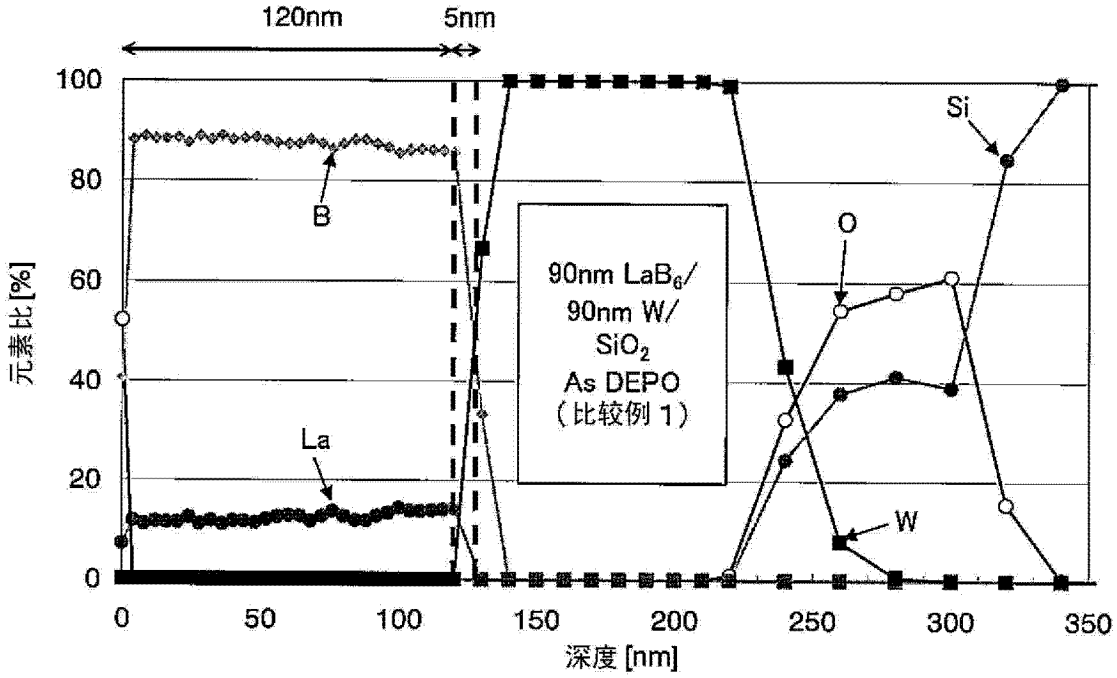

W/ SiC 低电阻品 1000℃, 1 小时
（实施例１７）
元素比[%]
深度[nm]
O
W
Si
C
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(b)

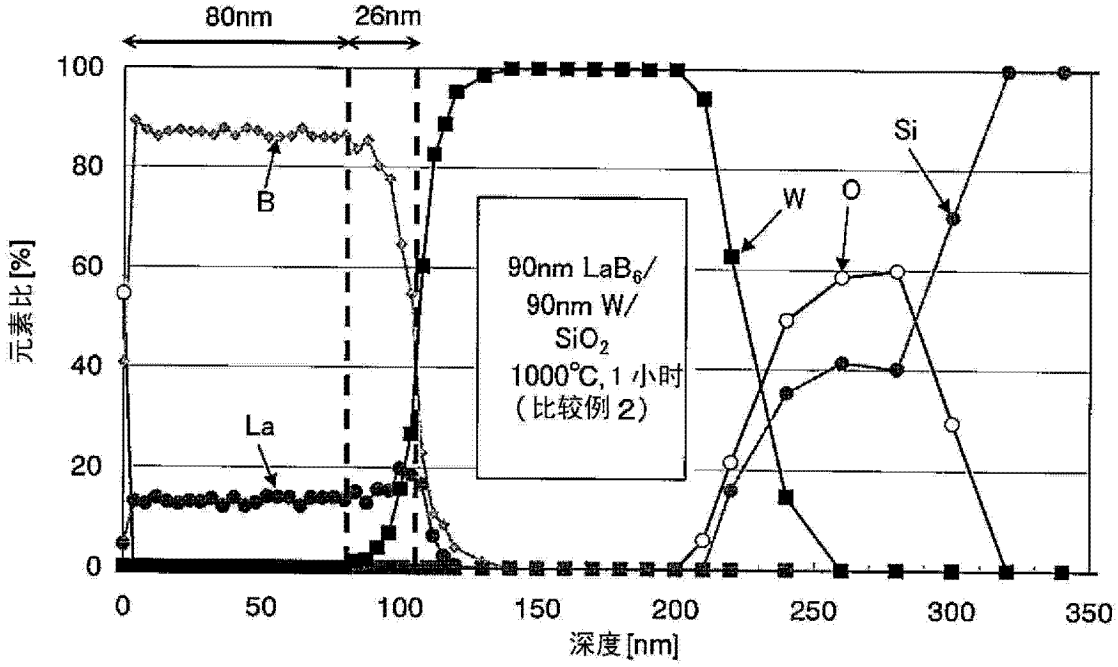

W/ SiC 低电阻品 1100℃, 1 小时
（实施例１８）
元素比[%]
深度[nm]
O
W
Si
C
100
80
60
40
20
0
0
50
100
150
200
250
300
350
400

(c)

图 10

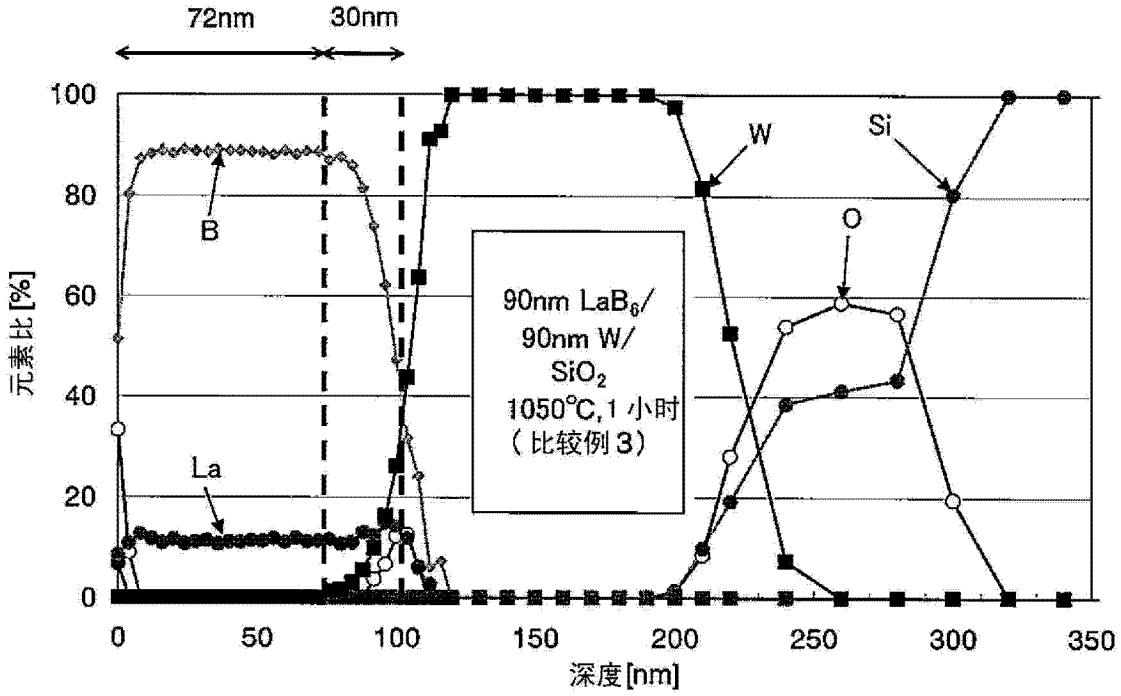

120nm
5nm
100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
La
O
Si
W
90nm LaB6/
90nm W/
SiO2
As DEPO
（比较例 1）
0
50
100
150
200
250
300
350
深度 [nm]

(a)

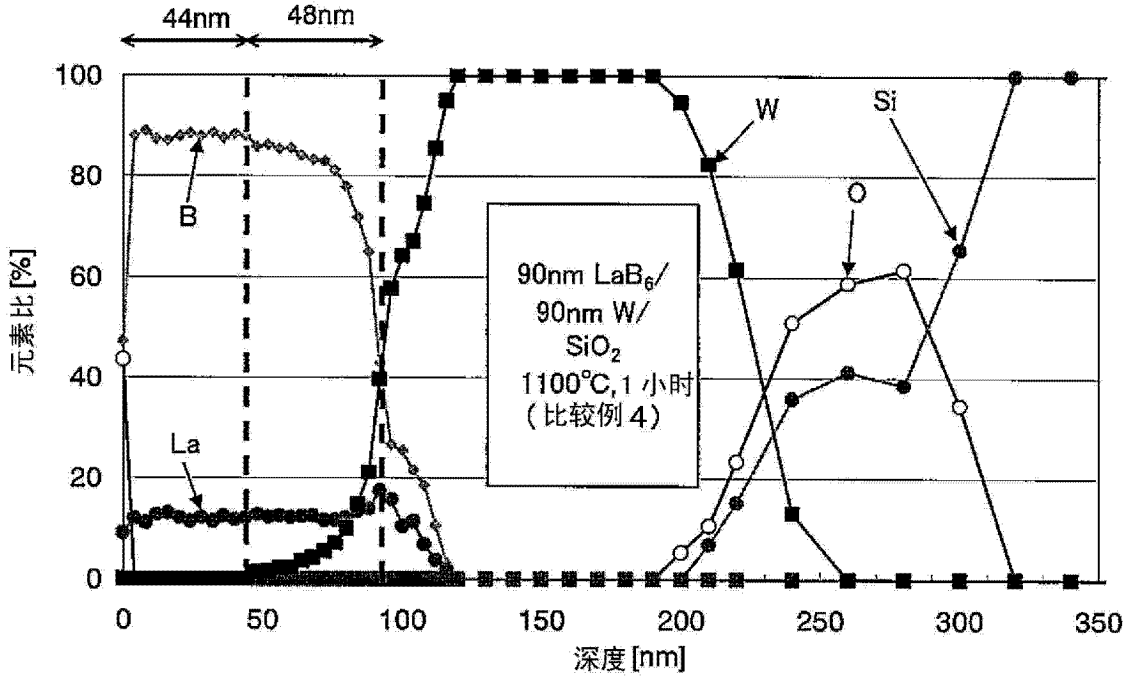

80nm
26nm
100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
La
W
O
Si
90nm LaB6/
90nm W/
SiO2
1000℃, 1 小时
（比较例 2）
0
50
100
150
200
250
300
350
深度 [nm]

(b)

图 11


72nm
30nm
100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
La
W
Si
O
90nm LaB6/
90nm W/
SiO2
1050°C,1 小时
(比较例 3)
0
50
100
150
200
250
300
350
深度[nm]

(a)


44nm
48nm
100
80
60
40
20
0
元素比 [%]
B
La
W
Si
O
90nm LaB6/
90nm W/
SiO2
1100°C,1 小时
(比较例 4)
0
50
100
150
200
250
300
350
深度 [nm]

(b)

图 12

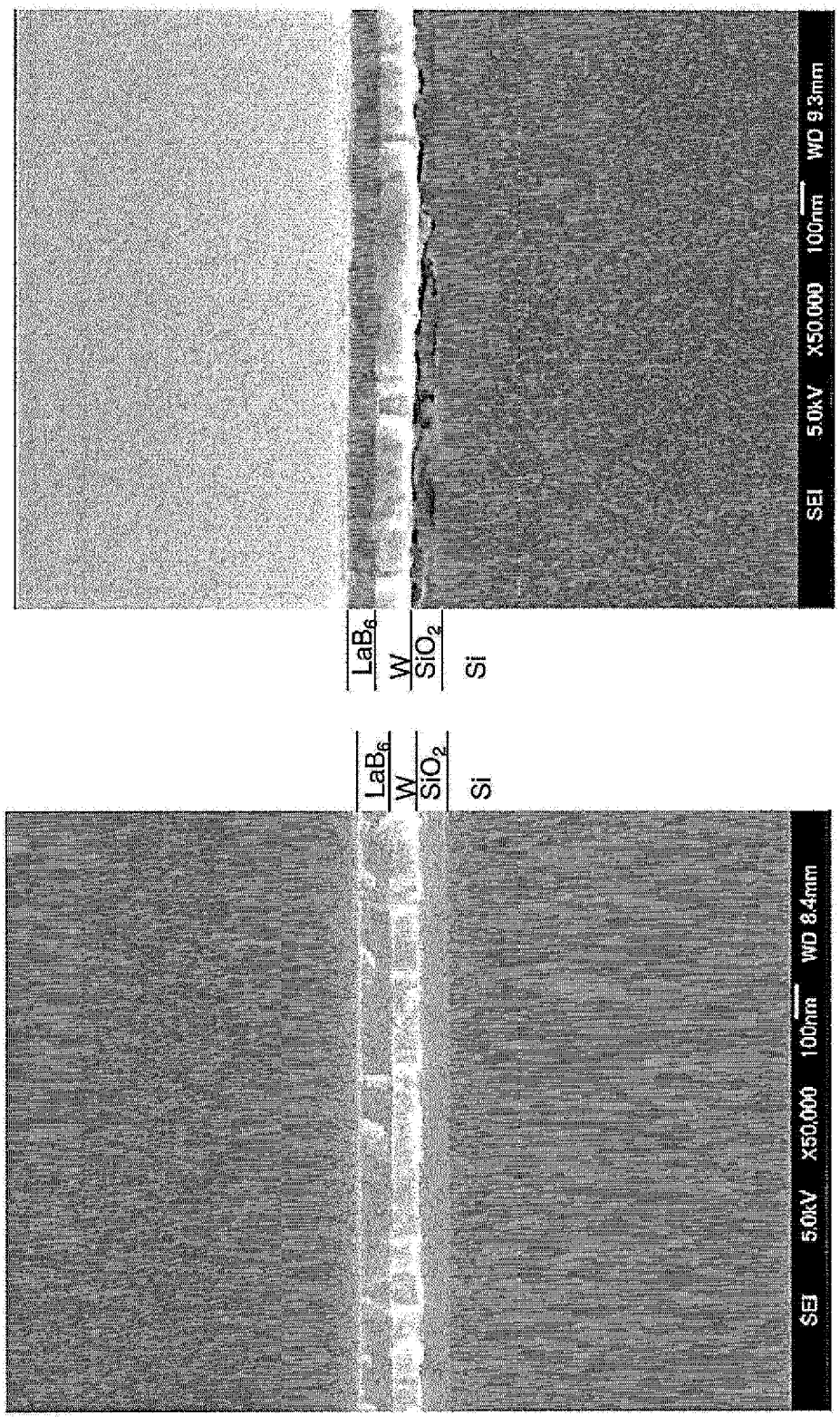

LaB6
W
SiO2
Si
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.4mm
90nm LaB6/90nm W/SiO2
As DEPO
（比较例1）
(a)
LaB6
W
SiO2
Si
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 9.3mm
90nm LaB6/90nm W/SiO2
1000℃, 1小时
（比较例2）
(b)

图 13

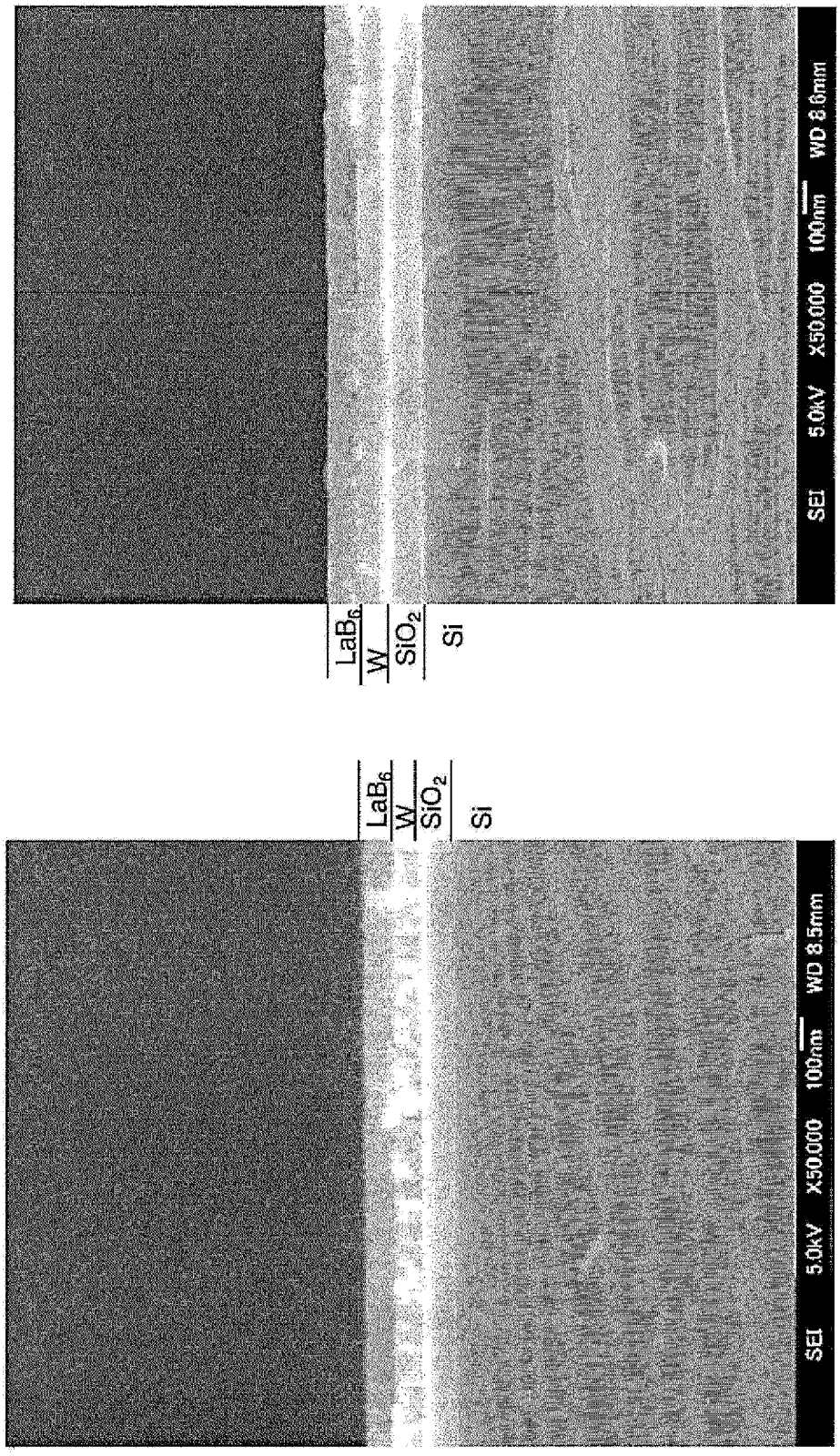

LaB6
W
SiO2
Si
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.6mm
90nm LaB6/90nm W/SiO2
1100℃, 1 小时
(比较例 4)
(b)
LaB6
W
SiO2
Si
SEI 5.0kV X50,000 100nm WD 8.5mm
90nm LaB6/90nm W/SiO2
1050℃, 1 小时
(比较例 3)
(a)

图 14