

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4614908号
(P4614908)

(45) 発行日 平成23年1月19日 (2011. 1. 19)

(24) 登録日 平成22年10月29日 (2010. 10. 29)

(51) Int. Cl.	F I
HO 1 J 61/067 (2006. 01)	HO 1 J 61/067 L
HO 1 J 9/02 (2006. 01)	HO 1 J 9/02 L

請求項の数 5 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2006-120461 (P2006-120461)	(73) 特許権者	000233572
(22) 出願日	平成18年4月25日 (2006. 4. 25)		日立粉末冶金株式会社
(65) 公開番号	特開2006-344581 (P2006-344581A)		千葉県松戸市稔台五丁目2番地1
(43) 公開日	平成18年12月21日 (2006. 12. 21)	(74) 代理人	100096884
審査請求日	平成19年9月20日 (2007. 9. 20)		弁理士 末成 幹生
(31) 優先権主張番号	特願2005-138523 (P2005-138523)	(72) 発明者	石島 善三
(32) 優先日	平成17年5月11日 (2005. 5. 11)		千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	岡原 正宏
			千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内
		(72) 発明者	村杉 成俊
			千葉県松戸市稔台520番地 日立粉末冶金株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 冷陰極蛍光ランプ用電極

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

一端が開口した有底円筒状の冷陰極蛍光ランプ用電極において、全体組成が、C : 0. 01 ~ 0. 5 質量%、および残部が不可避不純物とMoまたはWであり、密度比が80 ~ 96 %である焼結体からなることを特徴とする冷陰極蛍光ランプ用電極。

【請求項 2】

一端が開口した有底円筒状の冷陰極蛍光ランプ用電極において、全体組成が、Ni : 0 を超え2 質量%以下、C : 0. 01 ~ 0. 15 質量%、および残部が不可避不純物とMoまたはWであり、密度比が80 ~ 96 %である焼結体からなることを特徴とする冷陰極蛍光ランプ用電極。

【請求項 3】

円筒部の厚さが0. 1 ~ 0. 2 mmであり、かつ底部の厚さが0. 1 ~ 0. 4 mmであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の冷陰極蛍光ランプ用電極。

【請求項 4】

前記円筒部の厚さと前記底部の厚さが等しいことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の冷陰極蛍光ランプ用電極。

【請求項 5】

前記底部の厚さが前記円筒部の厚さの2 ~ 4 倍であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の冷陰極蛍光ランプ用電極。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、照明用光源や、パソコンのモニタ、液晶テレビ、カーナビゲーションシステム用の液晶ディスプレイ等のバックライト等に用いられる冷陰極蛍光ランプに係り、特にこれに好適な冷陰極蛍光ランプ用電極に関する。

【背景技術】

【0002】

冷陰極蛍光ランプは、図1に示すように、ガラス管1内に、端子2で外部に接続された電極3が両端に配置された構造をしており、このガラス管1の内面に蛍光体4を塗布するとともに、希ガスと微量の水銀からなる封入ガス5を封入して構成されている。この両端の電極3に高電界を加えて低圧の水銀蒸気中でグロー放電を発生させ、この放電により励起された水銀が紫外線を発生するとともに、この紫外線によりガラス管1内面の蛍光体4を励起して発光させるものである。ここで用いられる電極は、近年ではホローカソード効果が得られる有底円筒状に形成したものが用いられている。この場合、端子2は有底円筒状電極3の底部にろう付け等で接着されるが、端子2と電極3とが一体形状となっているものもある。

【0003】

このような仕組みの冷陰極ランプは、近年、液晶ディスプレイのバックライト用光源として用いられており、また最近では、液晶テレビやカーナビゲーションシステムの液晶ディスプレイ等にも適用され、ますますその需要が拡大している。さらに、1製品に使用される冷陰極蛍光ランプの本数も15インチ以下では概ね1本であるが、大型モニタやテレビ用では必要な輝度が得られないことから複数本の冷陰極蛍光ランプが使用される。このため需要の拡大は急激に行われている。

【0004】

上記のように需要が拡大している冷陰極蛍光ランプではあるが、液晶ディスプレイ等の性能向上の要求において、冷陰極蛍光ランプおよびこれに用いられる電極について、下記の事項が要求されている。

(1) 製品の薄型化および軽量化の要求から、冷陰極蛍光ランプについても、小径化が要求されているとともに、それにともない、電極についてもより一層の小型化の要求がなされており、造形性が優れていることが求められる。

(2) 液晶ディスプレイ等においてはコントラスト比の向上が求められ、冷陰極蛍光ランプの高輝度化の向上が求められている。ランプの輝度はランプ内径にほぼ比例して増加することから小型化が進められていることに加え、電極については、より放電特性の高い材料、すなわち陰極降下電圧の低い材料の適用が求められている。

(3) 製品の低消費電力化の要求の下、冷陰極蛍光ランプの低消費電力化が求められており、電極については、より少ない消費電力の下で従来以上の発光を達成するため、より陰極降下電圧の低い材料の適用が求められている。

(4) 製品寿命のうち、冷陰極蛍光ランプの寿命が主要因となるため、より一層の長寿命が要求されている。このため電極としては放電量が上昇してもスパッタされ難い材料の適用が望まれている。

(5) 液晶ディスプレイ等においては、製造各社の競争が激しく、上記(1)～(4)の特性を満足しても、高コストであっては製品として成り立たないため、できるだけ安価であることが望まれている。

【0005】

冷陰極蛍光ランプ用の電極材料としては、従来、陰極降下電圧が低く、かつ加工が容易なニッケルが用いられてきたが、ニッケル電極では、高輝度化のため電子放出量を増加させようとして印可する電流を上昇させると、ランプ温度が高くなり、水銀蒸気圧が上昇しすぎて光束が飽和してしまう。また、印可電圧の上昇は、消費電力の増加を招き、このことからニッケルに変わる、より陰極降下電圧の低い材料の電極への適用が求められている。

【0006】

また、有底円筒状ニッケル電極の内周面に、ニッケルより仕事関数の低い物質層を設け、電子の放出量を増加させたもの（特許文献1，2）が提案されている。ただしこのような電極においては、仕事関数の低い物質層を被覆する工程が必要であり、また電極の基材がニッケルであり損耗の程度は変わらないという問題があり、上記の要求事項の全てを満足するものではない。

【0007】

【特許文献1】特開平10-144255号公報

【特許文献2】特開2002-289138号公報

【特許文献3】特開平2-141502号公報

【特許文献4】特開平2-221145号公報

【特許文献5】特開平8-73902号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

このような状況の下、仕事関数が低く、かつスパッタリングされ難い高融点の金属の適用が検討され、電極材料へのモリブデンの適用が始まっている。また、より一層高融点であるタングステンの適用も検討が行われている。

【0009】

現在適用されているモリブデンを電極材料として適用した冷陰極蛍光ランプ用の電極は、モリブデンの圧延板から打ち抜き一深絞りによって有底円筒状に造形したものであり、ニッケルより高融点かつ放電特性に優れるため、上記（1）～（4）の要求を満足するものである。これらは現在、外径が1.5～3.0mm程度かつ肉厚が0.1～0.3mm程度のものが製造されている。しかしながら、モリブデンの圧延板は異方性が出やすいことや、延性に乏しいことから塑性加工が困難であり、さらに材料歩留まりが悪いことから高コストとなっており、上記（5）については要求を満たすものではない。また造形法の制限から円筒部と底部の厚さの比がおよそ1：2のものしか得られず、形状の設計自由度が制限がある。

【0010】

また、タングステンの電極への適用は、タングステンが硬くかつ延性に乏しいため、深絞り加工が不可能で、現実には量産に至っていない。

【0011】

このような状況の下、本発明は、高融点のモリブデンまたはタングステンを電極材料として用いるとともに、高い造形性で外径3.0mm程度以下の小径で放電特性に優れた有底円筒状電極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】

【0012】

本発明の第1の冷陰極蛍光ランプ用電極は、一端が開口した有底円筒状の冷陰極蛍光ランプ用電極において、全体組成が、C：0.01～0.15質量%および残部が不可避不純物とMoまたはWであり、密度比が80～96%である焼結体からなることを特徴とする。また、本発明の第2の冷陰極蛍光ランプ用電極は、一端が開口した有底円筒状の冷陰極蛍光ランプ用電極において、全体組成が、Ni：0を超え2質量%以下、C：0.01～0.15質量%および残部が不可避不純物とMoまたはWであり、密度比が80～96%である焼結体からなることを特徴とする。

【発明の効果】

【0014】

本発明の冷陰極蛍光ランプ用電極は、放電特性の良好なモリブデンまたはタングステンを電極材料として用いるとともに電極表面の凹凸によってより高いホローカソード効果が得られるため、高輝度化や低消費電力化のための放電特性の向上、および製品寿命の向上という優れた利点を有する。

10

20

30

40

50

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明者等は、モリブデンの板材から深絞りによって電極を製造するのはコスト低減の点で難しく、タングステンの深絞りは技術的に難しいことから、どちらの材料でも適用できる粉末冶金法の適用を検討した。粉末冶金法は、原料粉末を押型の型孔内に充填し、これをパンチで加圧して圧粉成形して得られた成形体を焼結する押型法と、原料粉末を多量のバインダーとともに混練した流動状態にある原料を金型内の空隙に加圧充填し、得られた成形体を加熱してバインダーを除去した後、焼結する射出成形法に大別される。

【0017】

押型法では、原料粉末の流動性および金型との潤滑性のため、1質量%以下程度の成形潤滑剤を原料粉末に混入させることがあるが、成形潤滑剤の添加量が少ないことから、焼結工程の初めの段階で揮発除去することが容易で、脱脂工程が短くて済むという利点がある。押型法では、原料粉末の金型への充填は、フィーダ（粉箱）と呼ばれる粉末供給装置より原料粉末を金型と下パンチ等で形成される空間に落とし込む方法で行われるが、この方法では充填に一定のばらつきが発生することが避けられない。一方、電極のような微小な製品では、このばらつきが許容できる範囲ではない。また、電極の肉厚は上記のように小さいものであり、この肉厚を得るために形成した微小な隙間に原料粉末を充填しようとする、原料粉末の粒径も小さいものを用いる必要がある。この場合、原料粉末の流動性が低下するとともに充填性が低下して、安定した原料粉末の供給が行えない。

【0018】

射出成形法は、上記の押型法では造形できないアンダーカット等を有する形状のものでも造形できるという利点がある。しかしながら、原料の流動性を確保するため原料粉末に30～70体積%の熱可塑性樹脂等のバインダーを添加して混練することから、成形体に多量のバインダーを含有するため、これを除去する脱バインダー工程に時間がかかるという欠点がある。また、外径3.0mm程度以下でかつ肉厚が0.1～0.3mm程度の小さな形状に対してはキャビティが小さくなりすぎるため、金属粉末をキャビティに均一に充填することが難しい。すなわち、冷陰極蛍光ランプ用電極の製造では、原料を充填する金型の空隙が微小であるため、空隙内部に原料を充填しようとする、高圧で原料を充填する必要があるが、装置の高圧化は現実的ではない。なお、射出成形可能な肉厚の範囲は、0.5mmが限界と言われている。

【0019】

このような状況の中、押型法と射出成形法の長所を兼ね備えた造形法が提案されている（特許文献3～5等）。すなわち、原料粉末に通常の押型法で与える以上の多量のバインダー等を与えた原料を用いて押型成形する方法である。特許文献3では、金属粉末、合金粉末、黒鉛粉末ならびに非金属粉末からなる混合粉末に、この粉末に対する体積分率で10～45体積%を占める有機バインダーを混合し、上記混合体を混練するとともに粒径が0.1～1mmの範囲となるよう造粒し、この造粒粉を製造形状の型に充填し、加圧成形し、脱脂処理した後焼結している。特許文献4では、熱可塑性ポリマーを主成分とするバインダー15～50体積%と残部が無機粉末である混合物を混練、粉碎し、バインダーが流動する温度で圧縮成形している。そして、大気中または不活性雰囲気中で加熱してバインダーの除去を行い、バインダーを除去した後に成形体を加熱して焼結している。特許文献5では、超硬合金粉末に、この超硬合金粉末の容量の30～60体積%の有機バインダーを混合・混練し、混合・混練して得られた混合物を金型に充填してプレス機で加圧している。あるいは、セラミック粉末に、このセラミック粉末の容量の10～20体積%の有機バインダーを混合・混練し、混合・混練にて得られた混合物を金型に充填してプレス機で加圧している。

【0020】

本発明は、上記のように、原料粉末に通常の押型法で与える以上の多量のバインダー等を与えた原料を用いて押型成形する方法に着目し、材料としてモリブデンまたはタングステンを用い、かつ目的とする大きさの冷陰極蛍光ランプ用電極が得られるように下記の改

良および調整を行って目標を達成したものである。

【0021】

モリブデン粉末またはタングステン粉末からなる金属粉末に添加し混練するバインダーとしては、上記のような微小な金型の隙間に流動することが求められるため、バインダー量としては40体積%以上が必要である。バインダー量が40体積%に満たないと、原料の流動性が不十分となり、均一な金属粉末の充填が行えなくなる。一方、60体積%を超えてバインダーを添加すると、後の脱バインダー工程が長時間となって製造コストの増加を招くこととなる。また、成形体中に過剰なバインダー分を含むため、かえって金属粉末の均一な充填が行えなくなるとともに、脱バインダー工程および焼結工程における形状安定性が損なわれて、型くずれが生じやすくなる。よってバインダーの添加量は40～60体積%とする必要がある。

10

【0022】

バインダーは、熱可塑性樹脂とワックスからなる。熱可塑性樹脂は、原料に可塑性を付与するために用いられ、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアセタール、ポリエチレンビニルアセテート等が用いられる。ワックスは原料、特に金属粉末と金型（ダイスおよびパンチを含む）との間の金属接触を防止して加圧成形時に金属粉末の均一な流動を実現するとともに、抜き出し時の成形体と金型間の摩擦を低減して抜き出しやすくするために添加され、パラフィンワックス、ウレタンワックス、カルナバワックス等が用いられる。このような作用を有する熱可塑性樹脂とワックスは、20：80～60：40の範囲で構成すると好適なバインダーとなる。

20

【0023】

原料として用いるモリブデン粉末またはタングステン粉末は、粒径が10 μm以下のものが適している。粒径が10 μmを超える大きなものであると、目的とする電極の肉厚のような微小な金型の隙間に金属粉末を均一に充填することが難しくなる。

【0024】

また、粉末の形状としては、凹凸の少ないものが適しており、モリブデン粉末の場合はタップ密度が3.0 Mg/m³以上となる粉末、タングステン粉末の場合はタップ密度が5.6 Mg/m³以上となる粉末が適している。モリブデン粉末は、通常、酸化モリブデンを還元して製造されるが、このときいくつかの粉末どうしが結合した状態で得られる。このような凹凸の大きい粉末を用いると、金属粉末の均一かつ緻密な充填が行えなくなる。したがって、使用するモリブデン粉末は還元後、一つずつの粉末に解砕処理を施すことが必要となる。この凹凸の状態の目安となるのがタップ密度であり、凹凸の少ないものほど理想充填状態となってタップ密度は高くなり、凹凸の多いものほどブリッジングが発生しやすくタップ密度が低くなる。この目安において、使用するモリブデン粉末およびタングステン粉末はタップ密度がそれぞれ3.0 Mg/m³以上および5.6 Mg/m³以上となる粉末が適している。この値よりも低いタップ密度の粉末を用いると金型内に金属粉末を充填しても均一かつ緻密に充填できず、脱バインダー工程および焼結工程の後、得られる電極の肉厚および形状がばらつくこととなる。

30

【0025】

上記のバインダーを上記のモリブデン粉末またはタングステン粉末からなる金属粉末に添加し混練することで原料Mが得られる。この原料Mを図3(a)～(f)に示す金型によって成形する。まず、所定量の原料Mをダイ14の型孔14a内に充填した後(図3(a))、図3(b)、(c)に示すように、型孔14a内の原料を有底円筒状成形体の底部を形成する第1パンチ11と、有底円筒状成形体の内径部を形成する第2パンチ12と、有底円筒状成形体の開口端面を加圧する第3パンチ13とを用い、第1パンチ11をダイ14に対して固定し、かつ、第2パンチ12を原料に押し込むように加圧するとともに、第3パンチ13により原料に背圧を加えながら成形する。得られた有底円筒状成形体15を抜き出すには、まず、第1パンチ11、第2パンチ12および第3パンチ13を有底円筒状成形体15とともにダイ14から上方へ抜き出し(図3(d))、次いで、第2パンチ12を有底円筒状成形体15から上方へ抜き出す(e)。次いで、第2、第3パン

40

50

チ 1 2, 1 3 を上昇させて有底円筒状成形体 1 5 から離間させる (f)。なお、図 3 (b), (c) に記載したものは、後方押し出しによる成形であるが、第 1 パンチ 1 1 を上昇させて前方押し出しとしてもかまわない。ただし、いずれの場合も第 3 パンチ 1 3 により原料に背圧を加えながら成形すると、有底円筒状成形体の端部の高さが均一に成形できるとともに、原料の密度が成形体中で均一となるため好ましい。

【0026】

上記の成形工程において、原料は流動して微小な金型の隙間を充填する必要があることから、原料は加圧に先立ちバインダーに含まれる熱可塑性樹脂の軟化点以上の温度に加熱されている必要がある。加熱なし、あるいは加熱しても熱可塑性樹脂の軟化点に満たない温度であれば、原料の流動性が乏しく、原料を微小な金型の隙間に均一かつ緻密に充填することができない。また、原料の流動性が最大となる熱可塑性樹脂の融点以上の温度に加熱するとより好ましい。この加熱は金型内部にヒータを設置する等して、原料を金型に充填した後に加熱してもよく、原料を予め加熱して供給してもよい。

10

【0027】

原料は、一般の押型法で扱えるように、ある程度の大きさの造粒粉末として、フィーダ (粉箱) 等の粉末供給装置による充填方法を用いて供給してもよい。しかしながら、目標とする冷陰極蛍光ランプ用電極を成形するための押型の型孔が微小であるため、一般の押型法で用いる粉末供給装置に適した粉末の大きさに造粒すると均一かつ緻密に造粒粉末を充填することが難しい。一方、造粒粉末の粒径を小さくすると、原料粉末の流動性が低下することとなり、好適な大きさの造粒粉末に調整することが難しい。このため原料は図 3 (a) に示すように、1 回の充填量に相当する量を、型孔に入る大きさの 1 個のペレットとしてまとめておき、ペレット単位で原料を供給することが好ましい。また原料をペレット単位で供給する場合、原料を予め加熱しておいても供給が容易であるため、この点からも好ましい。

20

【0028】

原料が軟化した後、上下方向よりパンチで加圧して有底円筒状成形体を成形する (図 3 (b), (c))。この場合において、抜き出し時に有底円筒状成形体に含まれるバインダーが軟化したままであると、図 3 (d) ~ (f) に示す抜き出し工程において、有底円筒状成形体の形状が保持できず、抜き出し時もしくは抜き出し後に型くずれが生じる。このため、抜き出しは、バインダー中に含まれる熱可塑性樹脂の軟化点以下の温度に冷却した後に行うことが望ましい。このようにすることで有底円筒状成形体が硬化し、抜き出し時および抜き出し後も成形時の形状が保持され、取扱いも容易になる。ただし、バインダーに含まれるワックスの軟化点よりも低温に冷却すると、抜き出し時の抵抗を低減するワックスの効果が低減され、抜き出し圧力が大きくなるとともに、この圧力により成形体の型くずれが生じやすくなる。したがって、抜き出しは、ワックスの軟化点以上の温度で行うことが望ましい。また、ワックスの軟化点以上であってもワックスの融点を超えていると、バインダーが流動しやすいため、ワックスの融点以下かつワックスの軟化点以上の温度で抜き出しを行うことが最も好ましい。

30

【0029】

上記のように、加圧時に原料が熱可塑性樹脂の軟化点以上の温度に加熱されており、抜き出し時に原料が熱可塑性樹脂の軟化点以下かつワックスの軟化点以上の温度に冷却されている状態を得るには、金型内部にヒータ等の加熱手段と、冷媒導通管等の冷却手段とを同時に設けておけば容易に原料の温度を制御することができる。またこの場合に原料の供給装置に加熱手段を設けておくこともできる。これらの装置構成とした場合に、予め金型に設けた加熱手段により熱可塑性樹脂の軟化点以上に加熱した金型に、熱可塑性樹脂の融点以上に加熱した原料を供給して加圧成形工程を行い、その後金型に設けた冷却手段により原料と金型を原料に含まれるワックスの軟化点以上かつ融点以下の温度まで冷却してから抜き出し工程を行うことが最も好ましい。

40

【0030】

上記のようにして得られた有底円筒状成形体は、バインダー成分が 40 ~ 60 体積% 含

50

まれるため、これを除去するため有底円筒状成形体をバインダー成分の熱分解温度に加熱して脱バインダー工程を行う。バインダーは、熱可塑性樹脂とワックスからなるが、熱可塑性樹脂およびワックスの熱分解温度近傍の昇温速度が速いと、熱可塑性樹脂およびワックスが急激にガス化して膨張し、成形体の型くずれを引き起こすので、少なくとも熱可塑性樹脂およびワックスの熱分解温度近傍の昇温はゆっくり行う必要がある。この観点から脱バインダー工程は、第1段階としてワックスの昇華温度近辺で一旦保持してバインダー成分中のワックス分を除去した後、第2段階として熱可塑性樹脂の熱分解温度近辺で再度保持して熱可塑性樹脂分を除去する、2段階の加熱保持工程とすることが好ましい。また、熱分解にともなうガス発生を徐々に行うため、熱可塑性樹脂およびワックスは熱分解温度の異なる複数のものを配合して用いることが好ましい。

10

【0031】

ただし、この工程において全てのバインダー成分が除去されると、その時点では金属粉末どうしの結合が始まっていないため角部等の金属粉末が脱落する。したがって、バインダー成分のごく一部は残留させる必要がある。残留させたバインダー成分は、後述するように焼結体に残留し、残留したバインダー成分に含まれるCが含有成分となる。したがって、Cの含有量を測定することにより、残留したバインダーの量を同定することができる。焼結体中に残留するC量が0.01質量%に満たない場合は、残留するバインダー成分が乏しく金属粉末の脱落が生じる。このため、焼結体中のC量が0.01質量%以上となるようバインダー成分を残留させる必要がある。一方、後述するように焼結体中のC量の上限は0.5質量%とする必要がある。このようなC量の調整は、例えば上記2段階の加熱保持工程における保持時間を調整することにより制御することができ、各々の段階での保持時間を30～180分の範囲とすることで達成することができる。

20

【0032】

上記のバインダーの除去を行った後の有底円筒状成形体では、金属粉末どうしは未だ拡散しておらず、金属的に結合していない状態であり、極めて脆いものである。そこで金属粉末どうしを金属的に拡散結合させるため焼結を行う。焼結温度はモリブデン粉末を用いた場合は1500℃以上、タングステン粉末を用いた場合は1700℃以上が適当である。焼結工程では、金属粉末として上記のように微細でかつ凹凸の少ないものを用いていることから金属粉末の接触面積が大きく、そのため焼結による緻密化が進行しやすく、上記温度で密度比が80%以上の緻密な焼結体を得られる。しかしながら、焼結温度が上記温度範囲下限を下回ると焼結による緻密化が進行せず、低密度かつ強度の低い焼結体しか得られなくなる。一方、モリブデン粉末を用いた場合は2200℃、タングステン粉末を用いた場合は2400℃を超えて焼結を行うと、焼結体の密度比が96%を超え、気孔量が減少しかつ他の気孔と連通していない独立気孔が増加してホローカソード効果が少なくなるとともに、炉の損耗も激しくなるため、焼結温度上限は上記の温度とすることが望ましい。焼結雰囲気は、酸素あるいは炭素を含有すると金属粉末表面が酸化あるいは炭化して焼結が進行しにくくなり、水素を含有するとモリブデン粉末が水素を吸蔵して膨張するため、これらを含有しない不活性ガスあるいは真空雰囲気（減圧雰囲気）を用いる必要がある。また減圧雰囲気においては圧力が1MPa以上の減圧雰囲気の場合はキャリアガスとして不活性ガスを導入して上記不具合を避ける必要がある。

30

40

【0033】

上記の焼結過程において、僅かに残留させたバインダー成分は、金属粉末どうしの拡散が始まってネック部（粒子どうしの溶着部）が形成されるまで残留して保形する必要がある。バインダー成分は、ネック部形成の後に進行する緻密化の際に気孔中に閉じこめられて除去することができなくなる。閉じこめられたバインダー成分が焼結時に分解して生じたC分は、金属成分（モリブデンまたはタングステン）と結合して金属炭化物（モリブデン炭化物またはタングステン炭化物）を形成する。しかしこれらの金属炭化物は硬く焼結による緻密化が進行しにくいため、焼結体が脆くかつかけやすいものとなる。この観点より焼結体中のC量は0.5質量%以下とする必要がある。

【0034】

50

以上のように、原料調整工程、充填工程、加圧成形工程、抜き出し工程、脱バインダー工程、および焼結工程を行って得られる有底円筒状焼結体は、仕事関数が低く融点が高いモリブデンまたはタングステンにより構成される。また原料が金属粉末であることに由来する気孔と凹凸を有する表面となり、圧延板からの打ち抜き一深絞りにより造形したものに比して表面積が大きくなる結果、ホローカソード効果が大きくなる。さらに、上記の製法において、押型と第2パンチの間隔を適宜調整して設けたり、加圧時に第1パンチと第2パンチの距離を調整することで円筒部や底部の厚さを調整することができ、設計の自由度が大きい。これらのことから、上記により得られる有底円筒状焼結体は、冷陰極蛍光ランプ用電極として好適なものである。ただし、密度比が96%を超えると焼結体に残留する気孔が乏しく、かつ、独立気孔が増えることによりホローカソード効果向上の効果が乏しくなり、圧延板からの打ち抜き一深絞りにより造形したものに近くなる。一方、密度比が80%に満たない場合は、気孔が多くなって気孔内壁で電子の放出が生じる結果、発光に寄与しない無駄な電子の放出量が増加する。また気孔中の放電によりスパッタが発生するが、低密度の電極では金属粉末どうしのネック部の幅が狭く、スパッタによりネック部が消耗しやすく電極の寿命が低下する。また、気孔内に水銀蒸気が届かなくなる結果、希ガス放電となって電極の損耗が増加する。これらのことから冷陰極蛍光ランプ用電極としては密度比が80~96%であることが望ましい。

10

【0035】

有底円筒状の冷陰極蛍光ランプ用電極の円筒部や底部の厚さは自由に設計できるが、円筒部および底部の厚さが0.1mmに満たないと、成形体の保形が難しくなり、抜き出し時もしくは抜き出し後に型くずれが生じる虞がある。一方、円筒部の厚さが大きくなると内径が小さくなり、全長が一定の場合、底部の厚さが大きくなると内周の高さが小さくなって内周面の面積が減少するため電子放出量が減少する。このため、放電特性を高いレベルで維持するためには、円筒部の厚さは0.2mm以下、底部の厚さは0.4mm以下とすることが好ましい。円筒部および底部の厚さは上記の範囲内であれば適宜選択することができ、円筒部と底部の厚さを等しくして電子放出量を多くすることができる。また、冷陰極蛍光ランプ用電極には、端子が電極底部にろう付けして接着されるが、底部の厚さが小さい場合、ろう付け時に熔融したろう材が気孔を通じて内周面に滲み出して放電特性を損なう場合がある。このような事態を避けるために、底部の厚さを円筒部の厚さの2~4倍として内周面へのろう材の滲み出しを防止することもできる。

20

30

【0036】

以上は、金属粉末としてモリブデン粉末あるいはタングステン粉末を用いた場合の製造方法であるが、モリブデンまたはタングステンは高融点であるため、焼結温度が上記のように一般の粉末冶金で行われる焼結温度域に対して高い温度域となっている。ところで、ニッケルも陰極降下電圧が低く、電極材として有効であるが、融点が高いという欠点を有していることは前述の通りである。しかしながら、ニッケルを冷陰極蛍光ランプ用電極に適量適用すると電極の寿命をさほど低減することなく、焼結温度を低減することが可能となり、好適である。

【0037】

ニッケルは、モリブデン粉末あるいはタングステン粉末に、ニッケル粉末の形態で添加することが簡便である。すなわち、ニッケル粉末の形態で添加されたNiは、MoやWよりも融点が高いため、焼結時に熔融してモリブデン粉末あるいはタングステン粉末表面に濡れて表面を活性化して粉末間のネックの形成、成長を促進する。ニッケル粉末の添加量が増加するほど低温で焼結することができるようになり、0.4質量%程度の添加でモリブデン粉末の場合1400℃、タングステン粉末の場合1500℃程度まで焼結温度を低下しても密度比80%以上の電極が得られるようになり、焼結工程で消費する熱エネルギーを削減できるとともに、炉の損耗も抑制することが可能となる。しかしながら、冷陰極蛍光ランプ用電極中のNi量が2質量%を超えると、Ni濃度の高い部分(Niリッチ相)が電極表面に現れるようになり、モリブデンまたはタングステンの面積が減少して電子放出性が低下する。したがって、冷陰極蛍光ランプ用電極中のNi量は0を超え2質量%

40

50

以下とする必要がある。

【0038】

また、Niは揮発しやすい元素であるため、焼結雰囲気の不活性ガスもしくはキャリアガスとして不活性ガスを導入した15kPa以上の減圧雰囲気であればNiの揮発が防止されるため、ニッケル粉末の添加量は上記のNi量と等しい量、すなわち0を超え2質量%以下とすればよい。しかし圧力が15kPa未満の減圧雰囲気（真空雰囲気）で焼結を行う場合は、揮発して失われるNi分を見込んでニッケル粉末を添加する必要がある、この場合ニッケル粉末の添加量は0.5～4.0質量%が適当である。

【0039】

ニッケル粉末の粒径としては、上記のモリブデン粉末やタングステン粉末の場合と同様で、粒径は15μm以下のものが適しており、形状についても同様で、凹凸の少ないものが適しており、上記の目安で示すと、タップ密度が3.0Mg/m³以上となる粉末が適している。

10

【0040】

ニッケル粉末添加による効果は上記のとおりであるが、Ni液相の濡れ性は炭化モリブデンあるいは炭化タングステンに対しては悪くなるため、保形のため脱バインダー工程で一部残存させたバインダー成分が多くなると炭化モリブデンあるいは炭化タングステンの量が増加してNi濃度の高い部分（Niリッチ相）が形成され易くなる。このためNiを使用する場合には冷陰極蛍光ランプ用電極中のC量を0.15質量%以下とする必要がある。

20

【実施例1】

【0041】

モリブデン粉末として表1に示す粒径およびタップ密度のものを用意した。またバインダーとしてポリアセタール（軟化点：110℃、融点：180℃）とパラフィンワックス（軟化点：39℃、融点61℃）を4：6の比で混合したものを用意した。これらを表1に示す割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを200℃に加熱して表1に示す温度に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、表1に示す温度に冷却した後、抜き出しを行って図2に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を250℃まで加熱して60分間保持した後、さらに昇温し450℃で60分間保持して脱バインダーを行った。次いでアルゴンガス雰囲気中1800℃で60分保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき密度比を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流9mAを得るために必要な放電電圧の測定を行った。これらの結果について表1に併せて示す。

30

【0042】

【表 1】

試料 番号	配合比 体積 %				成形工程	拔出工程	評価項目			備考
	Mo粉末		バインダー	金型 加熱温度 ℃	冷却温度 ℃	密度比 %	外観 評価	放電 電圧 mV		
	粒径 μm	タップ 密度 Mg/m ³								
01	70.0	3	3.0	30.0	140	40	—	×	—	ペレット作製不能
02	60.0	3	3.0	40.0	140	40	94	○	364	
03	50.0	3	3.0	50.0	140	40	91	○	360	
04	40.0	3	3.0	60.0	140	40	86	○	359	
05	30.0	3	3.0	70.0	140	40	71	×	—	焼結時の変形大
06	50.0	1	3.0	50.0	140	40	96	○	365	
03	50.0	3	3.0	50.0	140	40	91	○	360	
07	50.0	5	3.0	50.0	140	40	85	○	357	
08	50.0	10	3.0	50.0	140	40	80	○	355	
09	50.0	15	3.0	50.0	140	40	74	×	—	密度低下, 寸法ばらつきあり
10	50.0	3	2.0	50.0	140	40	75	×	—	密度低下, 寸法ばらつきあり
03	50.0	3	3.0	50.0	140	40	91	○	360	
11	50.0	3	5.0	50.0	140	40	95	○	364	
12	50.0	3	3.0	50.0	100	40	—	×	—	原料が流動せず
13	50.0	3	3.0	50.0	110	40	81	○	355	
03	50.0	3	3.0	50.0	140	40	91	○	360	
14	50.0	3	3.0	50.0	160	40	90	○	360	
15	50.0	3	3.0	50.0	180	40	—	×	—	型くずれ発生
16	50.0	3	3.0	50.0	140	30	—	×	—	クラック発生
03	50.0	3	3.0	50.0	140	40	91	○	360	
17	50.0	3	3.0	50.0	140	60	90	○	359	
18	50.0	3	3.0	50.0	140	80	—	×	—	型くずれ発生

【0043】

表1の試料番号01～05の試料は、金属粉末としてモリブデン粉末を用い、バインダーの添加量の影響を調べた例である。これらの試料より、バインダーの添加量が40体積%に満たない試料番号01の試料では、バインダー量が少なく、ペレットの作製ができなかった。一方、バインダーの添加量が40体積%以上の試料（試料番号02，03および04）ではペレットの作製が可能で、成形－焼結の工程を経て、高密度かつ良好な外観をそなえた薄肉かつ微小な形状の有底円筒状焼結体試料を作製することができた。しかしながら、バインダー添加量が60体積%を超える試料番号05の試料では、バインダー添加量が過多となり、焼結時にバインダーが揮発除去される際に試料の型くずれが生じ、有底円筒状焼結体試料の変形が認められた。以上よりバインダーの添加量は40～60質量%で高密度かつ良好な外観の焼結体試料が得られることが確認された。また、この範囲で9mAの放電電流を得るための放電電圧は360mV程度と低く良好な値を示している。なお、表1の外観評価において「○」は設計通りの寸法で平滑な表面を有する場合を示し、それ以外は全て「×」としている。

【0044】

表1の試料番号03および06～09の試料は、モリブデン粉末の粒径の影響を調べた例である。これらの試料より、粒径が10μm以下の試料番号03，06～08の試料では高密度かつ良好な外観をそなえた焼結体試料が得られていることがわかる。一方、粒径が10μmを超える試料番号09の試料では、モリブデン粉末の充填性が低下して、有底円筒状焼結体の密度比の低下および得られた有底円筒状焼結体の寸法ばらつきが発生している。よって、薄肉かつ微小な形状の有底円筒状焼結体を製造するためには、使用するモリブデン粉末は10μm以下のものを用いるべきことが確認された。また、この範囲で放電電圧は360mV程度と低く良好な値を示している。

【0045】

10

20

30

40

50

表1の試料番号03および10, 11の試料は、モリブデン粉末のタップ密度の影響を調べた例である。これらの試料より、モリブデン粉末の場合、タップ密度が 3.0 Mg/m^3 より低い試料番号10の試料ではモリブデン粉末の充填性が低下して、有底円筒状焼結体の密度比の低下および得られた有底円筒状焼結体の寸法ばらつきが発生している。一方、タップ密度が 3.0 Mg/m^3 以上の試料番号3および11の試料ではモリブデン粉末の充填性が良好であり、高密度かつ良好な外観をそなえた有底円筒状焼結体試料が得られている。よって、モリブデン粉末を用いる場合、タップ密度が 3.0 Mg/m^3 以上の粉末を用いるべきことが確認された。また、この範囲で放電電圧は360mV程度と低く良好な値を示している。

【0046】

表1の試料番号03および12～15の試料は、金型の加熱温度の影響を調べた例である。これらの試料より、原料のペレットを200℃に加熱しているにもかかわらず、金型の加熱温度がバインダーに使用した樹脂の軟化点温度に満たない温度である試料番号12の試料の成形においては、原料の量が微量であるため、原料の温度が樹脂の軟化点温度を下回り、原料の流動性が低下して良好な成形体を得られなかった。一方、金型の加熱温度が樹脂の軟化点温度以上かつ樹脂の融点未満の試料番号03, 13および14の試料では高密度かつ良好な外観をそなえた有底円筒状焼結体試料が得られている。しかしながら、金型の加熱温度が樹脂の融点以上の試料番号15の試料では、バインダーが金型に凝着し、抜き出し時に型くずれが発生している。よって、金型の加熱温度は、バインダーに使用した樹脂の軟化点温度以上かつ融点未満の温度とすべきことが確認された。また、この範囲で放電電圧は360mV程度と低く良好な値を示している。

【0047】

表1の試料番号03および16～18の試料は、抜き出し時の冷却温度の影響を調べた例である。これらの試料より、抜き出し時の金型の冷却温度（つまり、この温度が抜き出し時における成形体の温度にほぼ一致する）がバインダーに含まれるワックスの軟化点温度に満たない試料番号15の試料では、ワックスの潤滑性が損なわれて、成形体の抜き出し時にクラックが発生している。一方、抜き出し時の冷却温度がワックスの軟化点温度以上かつワックスの融点以下の試料番号03および16の試料ではワックスの潤滑性が良好に発揮され、良好な抜き出しが行えている。しかしながら、抜き出し時の冷却温度がワックスの融点を越えた試料番号18の試料では、原料が軟化したままで、抜き出し時に成形体の型くずれが生じている。よって、抜き出し時の冷却温度はバインダーに使用したワックスの軟化点温度以上かつ融点未満の温度とすべきことが確認された。また、この範囲で放電電圧は360mV程度と低く良好な値を示している。

【実施例2】

【0048】

タングステン粉末として表2に示す粒径およびタップ密度のものを用意した。またバインダーは実施例1で用いたものを用意した。これらを表2に示す割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを200℃に加熱して表2に示す温度に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、表2に示す温度に冷却した後、抜き出しを行って図2に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を250℃まで加熱して60分保持した後、さらに昇温し450℃で60分間保持して脱バインダーを行った。次いでアルゴンガス雰囲気中2000℃で60分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき密度比を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流9mAを得るための放電電圧の測定を行った。これらの結果について表2に併せて示す。

【0049】

【表 2】

試料 番号	配合比 体積%				成形工程 金型 加熱温度 ℃	抜出工程 冷却温度 ℃	評価項目			備考
	W粉末		バインダー	密度比 %			外観 評価	放電 電圧 mV		
	粒径 μm	タップ密度 Mg/m ³								
19	70.0	3	5.6	30.0	140	40	—	×	—	ペレット作製不能
20	60.0	3	5.6	40.0	140	40	94	○	370	
21	50.0	3	5.6	50.0	140	40	90	○	367	
22	40.0	3	5.6	60.0	140	40	85	○	365	
23	30.0	3	5.6	70.0	140	40	70	×	—	焼結時の変形大
24	50.0	1	5.6	50.0	140	40	95	○	372	
21	50.0	3	5.6	50.0	140	40	90	○	367	
25	50.0	5	5.6	50.0	140	40	85	○	366	
26	50.0	10	5.6	50.0	140	40	79	○	363	
27	50.0	15	5.6	50.0	140	40	73	×	—	密度低下, 寸法ばらつきあり
28	50.0	3	3.0	50.0	140	40	75	×	—	密度低下, 寸法ばらつきあり
21	50.0	3	5.6	50.0	140	40	90	○	367	
29	50.0	3	7.0	50.0	140	40	95	○	371	
30	50.0	3	5.6	50.0	100	40	—	×	—	原料が流動せず
31	50.0	3	5.6	50.0	110	40	80	○	365	
21	50.0	3	5.6	50.0	140	40	90	○	367	
32	50.0	3	5.6	50.0	160	40	89	○	367	
33	50.0	3	5.6	50.0	180	40	—	×	—	型くずれ発生
34	50.0	3	5.6	50.0	140	30	—	×	—	クラック発生
21	50.0	3	5.6	50.0	140	40	90	○	367	
35	50.0	3	5.6	50.0	140	60	90	○	366	
36	50.0	3	5.6	50.0	140	80	—	×	—	型くずれ発生

【0050】

表2の試料番号19～23の試料は金属粉末としてタングステン粉末を用いバインダーの添加量の影響を調べた例、試料番号21および24～27の試料はタングステン粉末の粒径の影響を調べた例、試料番号21および28および29の試料はタングステン粉末のタップ密度の影響を調べた例、試料番号21および30～33の試料は金型の加熱温度の影響を調べた例、および試料番号21および34～36の試料は抜き出し時の冷却温度の影響を調べた例である。これらの試料より、いずれの例の場合も、実施例1のモリブデン粉末を用いた場合と同様の傾向がタングステン粉末を用いた場合にも現れている。すなわち、バインダーの添加量は40～60体積%が適当であり、使用するタングステン粉末は10μm以下、かつタップ密度が5.6Mg/m³以上の粉末を用いるべきであることが確認された。また、金型の加熱温度はバインダーに使用した樹脂の軟化点温度以上かつ融点未満の温度とすべきであり、抜き出し時の冷却温度はバインダーに使用したワックスの軟化点温度以上かつ融点未満の温度とすべきことが確認された。

【実施例3】

【0051】

モリブデン粉末として粒径：3μm、タップ密度：3.0Mg/m³のものを用意し、バインダーとして実施例1で用いたものを用意し、これらを5：5の体積割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを200℃に加熱して140℃に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40℃に冷却した後、抜き出しを行って図2に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を250℃まで加熱し、いったん保持した後、さらに昇温し450℃で保持して脱バインダーを行った。各温度での保持時間は表3に示す時間に変更して行った。次いでアルゴンガス雰囲気中1800℃で60分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき炭素分析を行い焼結体中の炭素量を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を

用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流 9 mA を得るために必要な放電電圧の測定を行った。また実施例 1 の試料番号 03 の試料について炭素量を測定した。これらの結果について表 3 に併せて示す。

【0052】

【表 3】

試料 番号	保持時間 min		評価項目				備考
	250℃	450℃	C 量 質量%	密度比 %	外観 評価	放電電圧 mV	
37	20	20	1.800	75	×	—	密度低下, 焼結後型崩れ発生
38	30	30	0.500	87	○	354	
39	45	45	0.150	89	○	357	
03	60	60	0.090	91	○	360	実施例 1
40	90	90	0.030	93	○	361	
41	120	120	0.018	95	○	362	
42	180	180	0.010	95	○	362	
43	300	300	0.005	—	×	—	脱バインダー後型崩れ発生

10

【0053】

表 3 より、脱バインダー工程における保持時間が短くなると焼結体中に残留する C 量が増加し、逆に保持時間が長くなると焼結体中に残留する C 量が減少することがわかる。また、焼結体中に残留する C 量が 0.5 質量%を超える試料番号 37 の試料ではモリブデン粉末表面に形成された炭化物により焼結による緻密化が阻害されて密度比が低くなり、焼結後の取扱い時に型くずれが発生した。一方焼結体中に残留する C 量が 0.5 質量%の試料番号 38 の試料では十分な密度が得られ焼結後の取扱い時にも型くずれは発生しない。しかしながら、焼結体中に残留する C 量が 0.01 質量%に満たない試料番号 43 の試料では脱バインダー後に残留するバインダー分が少なく、脱バインダー工程後に型くずれが発生した。以上のことから焼結体中の C 量は 0.01～0.5 質量%の範囲とする必要があることがわかった。また脱バインダー工程としては第 1 段階および第 2 段階ともに 30～180 分で保持することが有効であることがわかった。

20

【実施例 4】

【0054】

タングステン粉末として粒径：3 μm、タップ密度：5.6 Mg/m³ のものを用意し、バインダーとして実施例 1 で用いたものを用意し、これらを 5：5 の体積割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを 200℃に加熱して 140℃に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40℃に冷却した後、抜き出しを行って図 2 に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を 250℃まで加熱し 1 時間保持した後、さらに昇温し 450℃で保持して脱バインダーを行った。各温度での保持時間は表 4 に示す時間に変更して行った。次いで不活性ガス雰囲気中 2000℃で 60 分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき炭素分析を行い焼結体中の炭素量を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流 9 mA を得るために必要な放電電圧の測定を行った。また実施例 2 の試料番号 21 の試料について炭素量を測定した。これらの結果について表 4 に併せて示す。

30

40

【0055】

【表 4】

試料 番号	保持時間 min		評価項目				備考
	250℃	450℃	C量 質量%	密度比 %	外観 評価	放電電圧 mV	
44	20	20	1.760	75	×	—	密度低下, 焼結後型崩れ発生
45	30	30	0.500	85	○	365	
46	45	45	0.151	88	○	366	
21	60	60	0.089	90	○	367	実施例 2
47	90	90	0.031	92	○	367	
48	120	120	0.017	94	○	368	
49	180	180	0.011	94	○	368	
50	300	300	0.006	—	×	—	脱バインダー後型崩れ発生

10

【0056】

表 4 より、モリブデン粉末により冷陰極蛍光ランプ用電極を構成した場合と同様に、脱バインダー工程における保持時間が短くなると焼結体中に残留する C 量が増加し、逆に保持時間が長くなると焼結体中に残留する C 量が減少することがわかる。また、焼結体中に残留する C 量が 0.5 質量%を超える試料番号 44 の試料ではモリブデン粉末表面に形成された炭化物により焼結による緻密化が阻害されて密度比が低くなり、焼結後の取扱い時に型くずれが発生した。一方焼結体に残留する C 量が 0.5 質量%の試料番号 45 の試料では十分な密度が得られ焼結後の取扱い時にも型くずれは発生しない。しかし焼結体に残留する C 量が 0.01 質量%に満たない試料番号 50 の試料では脱バインダー後残留するバインダー分が少なく、脱バインダー工程後に型くずれが発生した。以上のことから焼結体中の C 量は 0.01～0.5 質量%の範囲とする必要があることがわかった。また脱バインダー工程としては第 1 段階および第 2 段階ともに 30～180 分の間で保持することが有効であることがわかった。

20

【実施例 5】

【0057】

モリブデン粉末として粒径：3 μm 、タップ密度：3.0 Mg/m^3 のものを用意し、バインダーとして実施例 1 で用いたものを用意し、これらを 5：5 の体積割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを 200℃に加熱して 140℃に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40℃に冷却した後、抜き出しを行って図 2 に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を 250℃まで加熱して 60 分間保持した後、さらに昇温し 450℃で 60 分間保持して脱バインダーを行った。次いでアルゴンガス雰囲気中、表 5 に示す焼結温度で 60 分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき炭素分析を行い焼結体中の炭素量を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流 9 mA を得るために必要な放電電圧の測定を行った。また実施例 1 の試料番号 03 の試料について炭素量を測定した。これらの結果について表 5 に併せて示す。

30

40

【0058】

【表 5】

試料 番号	焼結温度 ℃	評価項目			備考
		密度比 %	外観 評価	放電電圧 mV	
51	1400	71	×	—	密度低下, 端部欠け発生
52	1500	80	○	354	
03	1800	91	○	360	実施例 1
53	2000	95	○	364	
54	2200	96	○	364	
55	2500	98	○	366	

10

【0059】

表 5 より、焼結温度が高くなるにつれて焼結体の密度比が向上することがわかる。焼結温度が低いために密度比が 80 % に満たない試料番号 51 の試料では、冷陰極蛍光ランプを組み立て時に端部で欠けが発生した。一方密度比が 80 ~ 96 % の試料番号 03, 52 ~ 54 の試料は良好な外観を示すとともに良好な放電特性を示している。しかしながら、密度比が 96 % を超える試料番号 55 の試料では独立気孔が増加した結果、ホローカソード効果が減少して放電電圧が上昇している。このことから密度比は 80 ~ 96 % の範囲とする必要があることがわかる。またモリブデン粉末により冷陰極蛍光ランプ用電極を構成する場合焼結温度は 1500 ~ 2200 °C の範囲で行うことが望ましい。

20

【実施例 6】

【0060】

タングステン粉末として粒径：3 μm、タップ密度：5.6 Mg/m³ のものを用意し、バインダーとして実施例 1 で用いたものを用意し、これらを 5 : 5 の体積割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを 200 °C に加熱して 140 °C に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40 °C に冷却した後、抜き出しを行って図 2 に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を 250 °C まで加熱して 60 分間保持した後、さらに昇温し 450 °C で 60 分間保持して脱バインダーを行った。次いで、アルゴンガス雰囲気中、表 5 に示す焼結温度で 60 分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき炭素分析を行い焼結体中の炭素量を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流 9 mA を得るために必要な放電電圧の測定を行った。また実施例 2 の試料番号 21 の試料について炭素量を測定した。これらの結果について表 6 に併せて示す。

30

【0061】

【表 6】

試料 番号	焼結温度 ℃	評価項目			備考
		密度比 %	外観 評価	放電電圧 mV	
56	1500	73	×	—	密度低下, 端部欠け発生
57	1700	80	○	362	
21	2000	90	○	367	実施例 2
58	2200	93	○	368	
59	2400	96	○	369	
60	2600	98	○	370	

40

【0062】

表 6 より、モリブデン粉末により冷陰極蛍光ランプ用電極を構成した場合と同様に、焼結温度が高くなるにつれて焼結体の密度比が向上することがわかる。焼結温度が低く密度比が 80 % に満たない試料番号 56 の試料では、冷陰極蛍光ランプを組み立てた時に端部で欠けが発生した。一方、密度比が 80 ~ 96 % の試料番号 21, 57 ~ 59 の試料は良

50

好な外観を示すとともに良好な放電特性を示している。しかしながら、密度比が96%を超える試料番号60の試料では独立気孔が増加した結果、ホローカソード効果が減少して放電電圧が上昇している。このことから密度比は80～96%の範囲とする必要があることがわかる。また、タングステン粉末により冷陰極蛍光ランプ用電極を構成する場合焼結温度は1600～2400℃の範囲で行うことが望ましい。

【実施例7】

【0063】

粒径が3μmで、タップ密度が3.0Mg/m³のモリブデン粉末を用意するとともに、粒径が10μmで、タップ密度が3.0Mg/m³のニッケル粉末を用意した。またバインダーは実施例1で用いたものを用意した。これらを表7に示す割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを200℃に加熱して、140℃に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40℃に冷却した後、抜き出しを行って図2に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を250℃まで加熱して60分間保持した後、さらに昇温し450℃で60分間保持して脱バインダーを行った。次いで表7に示す圧力の減圧雰囲気および焼結温度で60分間保持して焼結した。なお、圧力の調整はキャリアガスとしてアルゴンガスを導入しその流量により調整を行った。得られた有底円筒状焼結体につき密度比を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流9mAを得るための放電電圧の測定を行った。これらの結果について表7に併せて示す。

【0064】

【表7】

試料 番号	配合比 体積%				焼結工程		評価項目				備考
	金属粉末			バインダー	焼結 温度 ℃	雰囲気 の圧力 Pa	Ni量 質量%	密度比 %	外観 評価	放電 電圧 mV	
	配合比	質量%									
	Mo粉末	Ni粉末									
51	50.0	100.0	0.0	50.0	1400	1	0.0	71	×	—	実施例 5
61	50.0	99.5	0.5	50.0	1400	1	0.3	82	○	361	
62	50.0	99.0	1.0	50.0	1400	1	0.5	86	○	370	
63	50.0	98.5	1.5	50.0	1400	1	0.8	92	○	379	
64	50.0	97.0	3.0	50.0	1400	1	1.3	93	○	383	
65	50.0	94.0	6.0	50.0	1400	1	2.0	96	○	400	
66	50.0	93.0	7.0	50.0	1400	1	2.3	98	○	408	損耗あり
67	50.0	98.5	1.5	50.0	1200	1	0.8	75	×	—	密度低下
68	50.0	98.5	1.5	50.0	1250	1	0.8	80	○	360	
63	50.0	98.5	1.5	50.0	1400	1	0.8	92	○	379	
69	50.0	98.5	1.5	50.0	1600	1	0.8	96	○	407	
70	50.0	98.5	1.5	50.0	1800	1	0.8	98	○	411	
63	50.0	98.5	1.5	50.0	1400	1	0.8	92	○	379	
71	50.0	98.5	1.5	50.0	1400	15×10 ³	1.5	94	○	386	
72	50.0	98.5	1.5	50.0	1400	50×10 ³	1.5	94	○	386	

【0065】

表7の試料番号61～71は、金属粉末としてモリブデン粉末にニッケル粉末を添加し、1400℃で焼結した例である。金属粉末としてモリブデン粉末のみを用い、ニッケル粉末を添加しない試料番号51の試料では、焼結温度が1400℃であるため焼結が不十分で密度比が低いいため、冷陰極蛍光ランプを組み立てた時に端部で欠けが発生した。しかしながら、ニッケル粉末を0.5質量%添加し、焼結体中のNi量が0.3質量%の試料番号61の試料では、密度比がニッケル粉末未添加の試料番号51（実施例5）の試料より向上し、1400℃の焼結温度であっても82%の十分な密度比が得られている。ま

た、ニッケル粉末の添加量が増加して焼結体中のNi量が增加するにつれて密度比は向上し、試料番号61～65の試料は焼結温度が実施例1の場合よりも低いにもかかわらず、十分な密度比が得られている。ただし、ニッケル粉末の添加量が増加するにつれて放電電流9mAを得るために必要な放電電圧は徐々に増加している。しかしながら、ニッケル粉末の添加量が6質量%を超え焼結体中のNi量が2.0質量%を超える試料番号66の試料では、融点の低いNi量が多くなり電極の損耗が認められるため、放電電圧の観点からニッケル粉末の添加量は6.0質量%以下として焼結体中のNi量を2.0質量%以下とすべきである。以上より、ニッケル粉末の添加は焼結温度の低減に効果があるが、過度の添加は放電電圧が著しく増加するため、その添加量は焼結体中のNi量として2.0質量%以下で効果があることが確認された。またニッケル粉末の添加量としては0.5～6.0質量%とする必要があることが確認された。

10

【0066】

表7の試料番号63, 67～70の試料はニッケル粉末添加により焼結温度がどこまで低減できるか調べた例で、これらより焼結温度を1200℃まで低下させると(試料番号67)、ニッケル粉末添加によっても焼結が不十分となり、密度比80%を下回る試料しか得られないことがわかる。一方、焼結温度が1250℃以上の試料では十分な密度比が得られており、焼結温度を高くするとより一層密度比が向上していることがわかる。しかし密度比が96%を超える試料番号70の試料では独立気孔が増加してホローカソード効果が薄れて放電電圧が増加するため密度比は96%以下とする必要があることがわかる。

【0067】

20

表7の試料番号63, 71および72の試料は減圧雰囲気中の圧力の影響を調べた例である。上記の実施例では圧力が低い減圧雰囲気(真空雰囲気)を用いたため、添加して与えたニッケル粉末の一部が揮発して、焼結体中のNi量が少なくなる場合の例であった。しかし試料番号71および72より、減圧雰囲気の圧力を15kPa以上とすることで添加したニッケル粉末の全量が揮発せずに焼結体中のNi量と等しくなることが確認された。

【実施例8】

【0068】

粒径が3μmで、タップ密度が5.6Mg/m³のタングステン粉末を用意するとともに、粒径が10μmで、タップ密度が3.0Mg/m³のニッケル粉末を用意した。またバインダーは実施例1で用いたものを用意した。これらを表8に示す割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを200℃に加熱して、140℃に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40℃に冷却した後、抜き出しを行って図2に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を250℃まで加熱して60min保持した後、さらに昇温し450℃で60min保持して脱バインダーを行った。次いで表7に示す圧力の減圧雰囲気および焼結温度で60min保持して焼結した。なお、圧力の調整はキャリアガスとしてアルゴンガスを導入しその流量により調整を行った。得られた有底円筒状焼結体につき密度比を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流9mAを得るための放電電圧の測定を行った。これらの結果について表8に併せて示す。

30

【0069】

40

【表 8】

試料 番号	配合比 体積%				焼結工程		評価項目				備考
	金属粉末			ハインダー	焼結 温度 ℃	雰囲気 の圧力 Pa	Ni量 質量%	密度比 %	外観 評価	放電 電圧 mV	
	配合比 質量%										
	W粉末	Ni粉末									
56	50.0	100.0	0.0	50.0	1500	1	0.0	70	×	—	実施例 6
73	50.0	99.5	0.5	50.0	1500	1	0.3	81	○	365	
74	50.0	99.0	1.0	50.0	1500	1	0.5	85	○	376	
75	50.0	98.5	1.5	50.0	1500	1	0.8	90	○	387	
76	50.0	97.0	3.0	50.0	1500	1	1.3	93	○	402	
77	50.0	94.0	6.0	50.0	1500	1	2.0	96	○	416	
78	50.0	93.0	7.0	50.0	1500	1	2.3	98	○	420	損耗あり
79	50.0	98.5	1.5	50.0	1300	1	0.8	73	×	—	密度低下
80	50.0	98.5	1.5	50.0	1350	1	0.8	80	○	381	
75	50.0	98.5	1.5	50.0	1500	1	0.8	90	○	387	
81	50.0	98.5	1.5	50.0	1800	1	0.8	96	○	423	
82	50.0	98.5	1.5	50.0	2000	1	0.8	98	○	425	
75	50.0	98.5	1.5	50.0	1500	1	0.8	90	○	387	
83	50.0	98.5	1.5	50.0	1500	15×10 ³	1.5	93	○	402	
84	50.0	98.5	1.5	50.0	1500	50×10 ³	1.5	93	○	402	

【0070】

表 8 の試料番号 56（実施例 5）、73～78 の試料は金属粉末としてタングステン粉末にニッケル粉末を添加した場合の影響を調べた例であり、試料番号 75、79～82 の試料はニッケル粉末を添加した場合の焼結温度の影響を調べた例であり、さらに試料番号 75、83 および 84 は減圧雰囲気の圧力の影響を調べた例である。これらの試料より、いずれの例の場合も、実施例 7 のモリブデン粉末を用いた場合と同様の傾向がタングステン粉末を用いた場合にも現れている。すなわち、ニッケル粉末の添加は焼結温度の低減に効果があるが、過度の添加は放電電圧が著しく増加するため、焼結体中の Ni 量は 2.0 質量%以下とする必要があること、圧力が 15 Pa 未満の減圧雰囲気においてはニッケル粉末の添加量を 0.5～6.0 質量%とすべきこと、焼結体の密度比を 80～96%とすべきこと、このためニッケル粉末を添加する場合、焼結温度を 1350～1800℃が適当であること、および圧力を 15 kPa 以上の減圧雰囲気とすることで Ni の揮発が防止でき添加したニッケル粉末の量が焼結体中の Ni 量と等しくなることが確認された。

【実施例 9】

【0071】

粒径が $3 \mu\text{m}$ で、タップ密度が 3.0 Mg/m^3 のモリブデン粉末に、粒径が $10 \mu\text{m}$ で、タップ密度が 3.0 Mg/m^3 のニッケル粉末を 1.5 質量%添加、混合して金属粉末を用意した。またバインダーは実施例 1 で用いたものを用意した。これらの金属粉末とバインダーを 5:5 の体積割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを 200℃に加熱して、140℃に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、40℃に冷却した後、抜き出しを行って図 2 に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を 250℃まで加熱して保持した後、さらに昇温し 450℃で保持して脱バインダーを行った。この時の各段階での保持時間を表 9 に示す。次いで圧力 1 Pa の減圧雰囲気（真空雰囲気）中 1800℃で 60 分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき炭素分析を行い焼結体中の炭素量を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流 9 mA を得るために必要な放電電圧の測定を行った。また実施例 7 の試料番号 63 の試料について炭素量を測定した。これらの結果について表 9 に併せて示す。

【0072】

【表 9】

試料 番号	保持時間 min		評価項目				備考
	250℃	450℃	C 量 質量%	密度比 %	外観 評価	放電電圧 mV	
85	20	20	1.800	76	×	—	密度低下, 焼結後型崩れ発生
86	30	30	0.500	79	×	—	密度低下, 焼結後型崩れ発生
87	45	45	0.150	90	○	377	
63	60	60	0.090	92	○	379	実施例 7
88	90	90	0.030	93	○	381	
89	120	120	0.018	95	○	383	
90	180	180	0.010	95	○	383	
91	300	300	0.005	—	×	—	脱バインダー後型崩れ発生

【0073】

表 9 より、脱バインダー工程における保持時間が短いと焼結体中に残留する C 量が増加し、逆に保持時間が長くなると焼結体中に残留する C 量が減少することがわかる。また、焼結体中に残留する C 量が 0.15 質量%を超える試料番号 85 および 86 の試料ではモリブデン粉末表面に形成された炭化物により焼結による緻密化が阻害されて密度比が低くなり、焼結後の取扱い時に型くずれが発生した。一方、焼結体中に残留する C 量が 0.15 質量%の試料番号 87 の試料では十分な密度が得られ、焼結後の取扱い時にも型くずれは発生しなかった。しかしながら、焼結体中に残留する C 量が 0.01 質量%に満たない試料番号 91 の試料では、脱バインダー後に残留するバインダー分が少なく、脱バインダー工程後に型くずれが発生した。以上のことからモリブデン粉末にニッケル粉末を添加して用いる場合、焼結体中の C 量は 0.01～0.15 質量%の範囲とする必要があることがわかった。また脱バインダー工程としては第 1 段階および第 2 段階ともに 30～180 分の間で保持することが有効であることがわかった。

【実施例 10】

【0074】

粒径が $3\ \mu\text{m}$ で、タップ密度が $5.6\ \text{Mg}/\text{m}^3$ のタングステン粉末に、粒径が $10\ \mu\text{m}$ で、タップ密度が $3.0\ \text{Mg}/\text{m}^3$ のニッケル粉末を 1.5 質量% 添加、混合して金属粉末を用意した。またバインダーは実施例 1 で用いたものを用意した。これらの金属粉末とバインダーを 5:5 の体積割合で配合、混練して原料を調整し、これをペレットに形成した。このペレットを 200°C に加熱して、 140°C に加熱した金型に供給して圧粉成形を行い、 40°C に冷却した後、抜き出しを行って図 2 に示す形状の有底円筒状圧粉体を作製した。得られた圧粉体を 250°C まで加熱して保持した後、さらに昇温し 450°C で保持して脱バインダーを行った。この時の各段階での保持時間を表 10 に示す。次いで圧力 $1\ \text{Pa}$ の減圧雰囲気（真空雰囲気）中 1800°C で 60 分間保持して焼結を行った。得られた有底円筒状焼結体につき炭素分析を行い焼結体中の炭素量を測定するとともに外観の観察を行った。また得られた有底円筒状焼結体を用いて冷陰極蛍光ランプを組み立て、放電電流 $9\ \text{mA}$ を得るために必要な放電電圧の測定を行った。また実施例 8 の試料番号 75 の試料について炭素量を測定した。これらの結果について表 10 に併せて示す。

【0075】

【表 10】

試料 番号	保持時間 min		評価項目				備考
	250℃	450℃	C量 質量%	密度比 %	外観 評価	放電電圧 mV	
92	20	20	1.760	75	×	—	密度低下, 焼結後型崩れ発生
93	30	30	0.500	78	×	—	密度低下, 焼結後型崩れ発生
94	45	45	0.151	89	○	365	
75	60	60	0.089	90	○	367	実施例 8
95	90	90	0.031	92	○	369	
96	120	120	0.017	94	○	370	
97	180	180	0.011	95	○	371	
98	300	300	0.006	—	×	—	脱バインダー後型崩れ発生

10

【0076】

表 10 より、タングステン粉末にニッケル粉末を添加した場合も、モリブデン粉末にニッケル粉末を添加した場合と同様の傾向があることがわかる。すなわち、脱バインダー工程における保持時間が短くなると焼結体中に残留する C 量が増加し、逆に保持時間が長くなると焼結体中に残留する C 量が減少し、焼結体中の C 量を 0.01～0.15 質量%の範囲とする必要があること、および脱バインダー工程の第 1 段階および第 2 段階ともに 30～180 分の間で保持することが有効であることがわかった。

20

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図 1】冷陰極線ランプの構造を示す断面図である。

【図 2】冷陰極線ランプ用電極の断面図である。

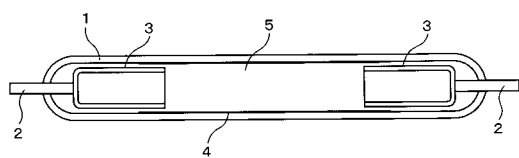
【図 3】本発明の冷陰極線ランプ用電極の製造方法における充填工程、加圧成形工程および抜き出し工程を示す断面図である。

【符号の説明】

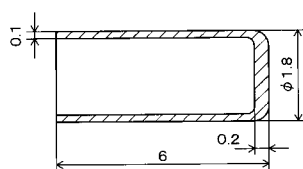
【0078】

11…第 1 パンチ、12…第 2 パンチ、13…第 3 パンチ、14…金型

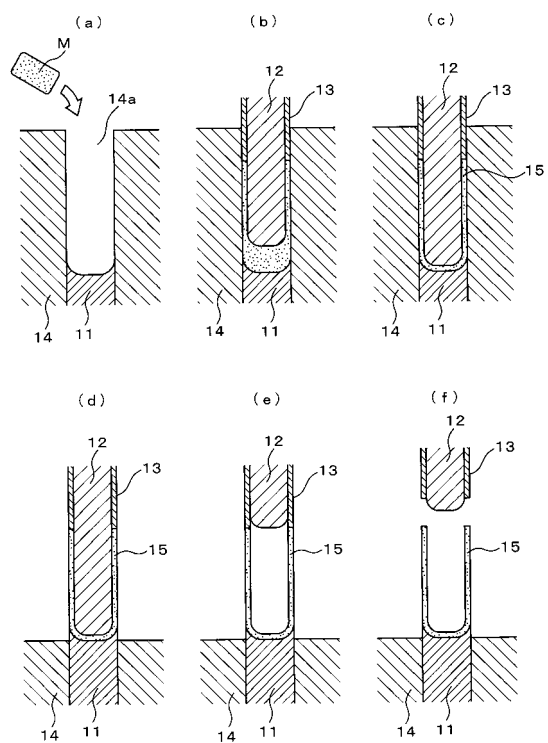
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

審査官 村井 友和

- (56)参考文献 特開2004-319511 (JP, A)
特開2004-192874 (JP, A)
国際公開第2005/109469 (WO, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
H01J 61/067
H01J 9/02