

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4849576号  
(P4849576)

(45) 発行日 平成24年1月11日(2012.1.11)

(24) 登録日 平成23年10月28日(2011.10.28)

(51) Int. Cl. F I  
 HO 1 J 61/06 (2006.01) HO 1 J 61/06 K  
 HO 1 J 9/02 (2006.01) HO 1 J 9/02 L

請求項の数 18 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2009-532236 (P2009-532236)	(73) 特許権者	504157024 国立大学法人東北大学 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号
(86) (22) 出願日	平成20年9月12日(2008.9.12)	(73) 特許権者	000173658 公益財団法人国際科学振興財団 茨城県つくば市赤塚字牛ヶ淵586-9
(86) 国際出願番号	PCT/JP2008/066530	(74) 代理人	100077838 弁理士 池田 憲保
(87) 国際公開番号	W02009/035074	(74) 代理人	100082924 弁理士 福田 修一
(87) 国際公開日	平成21年3月19日(2009.3.19)	(72) 発明者	大見 忠弘 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内
審査請求日	平成23年5月26日(2011.5.26)		
(31) 優先権主張番号	特願2007-239219 (P2007-239219)		
(32) 優先日	平成19年9月14日(2007.9.14)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】陰極体及びそれを用いた蛍光管

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

タングステン又はモリブデンを主成分とし、 $La_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、及び $Y_2O_3$ からなる群から選択された少なくとも一つを含む電極部材と、当該電極部材の表面に、スパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を有することを特徴とする陰極体。

【請求項2】

請求項1において、前記希土類元素のホウ化物は、 $LaB_4$ 、 $LaB_6$ 、 $YbB_6$ 、 $GaB_6$ 、 $CeB_6$ からなる群から選択された少なくとも一つのホウ化物を含むことを特徴とする陰極体。

【請求項3】

請求項2において、前記希土類元素のホウ化物は、 $LaB_6$ であることを特徴とする陰極体。

【請求項4】

請求項1乃至3のいずれかにおいて、前記電極部材は、円筒状電極部と、当該円筒状電極部から引き出されたリード部とを備え、前記円筒状電極部と前記リード部とは、一体に成形されていることを特徴とする陰極体。

【請求項5】

請求項1乃至4のいずれかに記載の陰極体であって、前記電極部材は体積比で4~6%の $La_2O_3$ を含むことを特徴とする陰極体。

【請求項6】

10

20

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の陰極体を冷陰極として用いた蛍光管。

【請求項 7】

請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の陰極体を熱陰極として用いた蛍光管。

【請求項 8】

タングステンまたはモリブデンを主成分とする陰極体表面、導電体基板上に形成されたカーボンナノファイバー層を有する陰極体表面、又は電極部材に形成されたマイクロピラミッドを有する陰極体表面の少なくとも一部、に、マグネトロンスパッタ装置によって  $LaB_6$  膜をスパッタ形成することを特徴とする陰極体の製造方法。

【請求項 9】

請求項 8 において、前記陰極体として、円筒状電極部とリード部とを一体化した複数個の円筒状カップを用意し、当該円筒状カップを複数個支持する支持部を備えた陰極体製造治具に取り付け、前記円筒状カップを取り付けた陰極体製造治具を  $LaB_6$  からなるターゲットを備えた前記マグネトロンスパッタ装置に搬入して、前記  $LaB_6$  膜をスパッタ形成することを特徴とする陰極体の製造方法。

10

【請求項 10】

円筒状電極部とリード部とを備えた陰極体を製造するために使用される陰極体製造治具であって、前記陰極体を支持する支持部を備え、前記支持部は、前記各円筒状カップの円筒状電極部を受け入れる開口部を備えた受容部と、前記各円筒状カップのリード部を通してさせる鏝部と、前記受容部と前記鏝部を接続する傾斜部とを備えていることを特徴とする陰極体製造治具。

20

【請求項 11】

導電体基板上にカーボンナノファイバー層を有し、該カーボンナノファイバー層の表面に、スパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を有することを特徴とする陰極体。

【請求項 12】

電極部材の表面にマイクロピラミッドが形成され、該マイクロピラミッドの表面に、スパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を有することを特徴とする陰極体。

【請求項 13】

前記電極部材は、タングステン、モリブデン又はシリコンを主成分とすることを特徴とする請求項 12 に記載された陰極体。

30

【請求項 14】

基板上に  $LaB_6$  膜をスパッタ形成する工程と、該  $LaB_6$  膜を不活性ガス雰囲気中でアニールする工程とを有することを特徴とする陰極体の製造方法。

【請求項 15】

前記アニール工程において、アニール温度を  $400 \sim 1000$  とすることを特徴とする請求項 14 に記載の陰極体の製造方法。

【請求項 16】

基板上に  $LaB_6$  膜をスパッタ形成する工程を有する陰極体の製造方法において、該  $LaB_6$  膜を、RF-DC 結合放電により、照射するイオンの量を  $LaB_6$  一分子に対して  $5 \sim 17$  倍としてスパッタ形成することを特徴とする陰極体の製造方法。

40

【請求項 17】

基板上に  $LaB_6$  膜をスパッタ形成する工程を有する  $LaB_6$  膜の製造方法において、該  $LaB_6$  膜を、RF-DC 結合放電により、照射するイオンの量を  $LaB_6$  一分子に対して  $5 \sim 17$  倍としてスパッタ形成することを特徴とする  $LaB_6$  膜の製造方法。

【請求項 18】

基板上に  $LaB_6$  膜をスパッタ形成する工程の後に、該  $LaB_6$  膜を不活性ガス雰囲気中でアニールする工程を有することを特徴とする請求項 17 に記載の  $LaB_6$  膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

## 【0001】

本発明は、陰極体、当該陰極体を含む蛍光管、及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

一般に、この種の陰極体を含む冷陰極蛍光管は、モニターや液晶テレビ等における液晶表示装置のバックライト用光源等に使用されており、ガラス管によって形成され内壁に蛍光体を塗布した蛍光管体、電子を放出する一对の冷電極体を備え、蛍光管体にはHg-Ar等の混合ガスが封入されている。

## 【0003】

特許文献1には、円筒カップ形状を有する冷陰極体を備えた冷陰極蛍光管が提案されている。具体的に説明すると、電子放出用の円筒カップ形状の冷陰極体は、ニッケルによって形成された円筒状カップと、当該円筒状カップの内壁面及び外壁面に、希土類元素のホウ化物を主体としたエミッタ層を有している。更に、特許文献1は、希土類元素のホウ化物として、 $YB_6$ 、 $GdB_6$ 、 $LaB_6$ 、 $CeB_6$ を例示しており、これら希土類元素のホウ化物は、微粉末スラリー状に調整して、円筒状カップの内壁面及び外壁面に流し塗り、乾燥、焼結することによって形成されている。

10

## 【0004】

一方、特許文献2には、 $La_2O_3$ 、 $ThO_2$ 、 $Y_2O_3$ から選択された材料を熱伝導率の高い材料、例えば、タングステンと混合することによって円筒カップ形状の冷陰極体を形成することが開示されている。特許文献2に示された円筒カップ形状の冷陰極体は、例えば、 $La_2O_3$ を含むタングステン合金粉末を射出成形、即ち、MIM(Metal Injection Molding)することによって形成されている。

20

## 【0005】

更に、特許文献3は、プラズマディスプレイパネルに用いられる放電陰極装置を開示している。当該放電陰極装置は、ガラス基板上に、下地電極として形成されたアルミニウム層と、アルミニウム層上に形成された $LaB_6$ 層を有している。また、アルミニウム層は、所定温度に保たれたガラス基板上に、スパッタリング法、真空蒸着法、或いはイオンプレーティング法により形成され、他方、 $LaB_6$ 層はアルミニウム層上にスパッタリング法等により形成されている。

## 【0006】

【特許文献1】特開平10-144255公報

【特許文献2】WO2004/075242

【特許文献3】特開平5-250994号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0007】

特許文献1は、希土類元素を主体とするスラリーをNi(ニッケル)製の円筒状カップに塗布、乾燥、焼結することによって、エミッタ層を形成している。

## 【0008】

特許文献1は、エミッタ層を円筒状カップの開口端側で薄くし、外部引出し電極側で厚くすることを開示している。通常、円筒状カップは、0.6~1.0mm程度の内径、2~3mm程度の長さを有しているから、スラリーを塗布、乾燥、及び焼結する手法によって、エミッタ層を形成した場合、所望の厚さに塗布することは難しい。更に、塗布、乾燥、焼結することによって得られたエミッタ層は、Niとの密着性の点で不十分であり、またバインダに含まれる有機物質や水分、酸素を完全に除去するのは困難で、この結果、特許文献1では、高輝度で長寿命の冷陰極体を得ることは困難である。

40

## 【0009】

特許文献2は、 $La_2O_3$ を含むタングステン合金粉末をスチレン等の樹脂と混合して得られたペレットを金型に射出成形することによって、円筒カップ形状の冷陰極体を形成している。タングステンのような熱伝導率の高い材料を使用することによって、冷陰極体

50

における熱伝導を改善できるが、冷陰極体の長寿命化を実現できるが、電子放出特性の点で不十分である。したがって、特許文献2では、高輝度で高効率の冷陰極体を得ることは困難である。

【0010】

特許文献3はLaB<sub>6</sub>層とアルミニウムとを含む放電陰極パターンをガラス基板上にスパッタリング法により形成することを開示している。しかしながら、この手法は、平坦なガラス基板にアルミニウム層及びLaB<sub>6</sub>層をスパッタリングにより形成することを前提としており、凹凸のある円筒カップ形状の冷陰極体にスパッタリングする手法については何等開示していない。また、特許文献3は、ガラス基板以外の材料に、アルミニウムを介することなく、LaB<sub>6</sub>層を密着性良く形成することについて開示していない。更に、特許文献3は、円筒カップ形状の冷陰極体における電子放出効率を向上させることについても指摘していない。

10

【0011】

そこで、本発明の一技術的課題は、高輝度、高効率で長寿命を有する陰極体を提供することにある。

【0012】

本発明の他の技術的課題は、高輝度、高効率で長寿命を有する陰極体の製造方法を提供することである。

【0013】

本発明の更に他の技術的課題は、円筒カップ形状の陰極体に適した製造方法を提供することである。

20

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者等は、先に、特願2007-99778号等において、ターゲット上のリング状プラズマ領域を時間的に移動させることにより、ターゲットの局所的な磨耗を防止すると共に、プラズマ密度を上昇させ、成膜速度を向上させることができるマグネトロンスパッタ装置を提案した。当該マグネトロンスパッタ装置は、被処理基板と対向してターゲットを配置すると共に、ターゲットに対して被処理基板とは反対側に磁石部材を設けた構成を備えている。

【0015】

具体的に説明すると、上記したマグネトロンスパッタ装置の磁石部材は、回転軸の表面に複数の板磁石を螺旋状に貼り付けた回転磁石群と、回転磁石群の周辺にターゲット面と平行に、且つ、ターゲットに対して垂直に磁化された固定外周板磁石とを有している。この構成によれば、回転磁石群を回転させることにより、回転磁石群と固定外周板磁石とによってターゲット上に形成される磁場パターンを回転軸方向に連続的に移動させ、これによって、ターゲット上のプラズマ領域を時間と共に回転軸方向に連続的に移動させることができる。

30

【0016】

当該マグネトロンスパッタ装置を使用することにより、ターゲットを長期間に亘って均一に使用できると共に、成膜速度を向上させることができる。

40

【0017】

本発明者等の実験では、上記したマグネトロンスパッタ装置は、本発明に係る円筒カップ形状の陰極体の膜形成にも、適用できることが判明した。

【0018】

即ち、本発明の一態様によれば、タングステン又はモリブデンを主成分とし、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ThO<sub>2</sub>、及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選択された少なくとも一つを含む電極部材と、当該電極部材の表面に、スパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を有することを特徴とする陰極体を得られる。

【0019】

また本発明によれば、導電体基板上にカーボンナノファイバー層を有し、該カーボンナ

50

ノファイバー層の表面に、スパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を有することを特徴とする陰極体が得られる。

【0020】

また本発明によれば、タングステン、モリブデン又はシリコン等を主成分とする電極部材の表面にマイクロピラミッドが形成され、該マイクロピラミッドの表面に、スパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を有することを特徴とする陰極体が得られる。

【0021】

スパッタ形成されたLaB<sub>6</sub>膜を不活性ガス雰囲気中でアニールすることが好ましい。それによってLaB<sub>6</sub>膜の比抵抗を下げることができる。

10

【発明の効果】

【0022】

本発明によれば、熱伝導率の高いタングステンと、高い電子放出効率を有する材料を混合した電極部材を使用し、更に、当該電極部材にスパッタリングによって電子放出効率の高いホウ化物膜を形成し、これによって、密着性の良いホウ化物膜を電極部材に被着することができ、高輝度及び高効率で、しかも、長寿命の陰極体を得ることができる。

【0023】

また本発明によれば、スパッタリングによって形成される電子放出効率の高いホウ化物膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【0024】

【図1】本発明に係る陰極体を製造する際に使用されるマグネトロンスパッタ装置を示す概略図である。

【図2】図1の一部を拡大して示す断面図である。

【図3】DC放電によるスパッタ成膜を行った場合の、LaB<sub>6</sub>膜の(100)面のピーク強度およびシート抵抗の圧力依存性を示す図である。

【図4】LaB<sub>6</sub>膜の(100)面のピーク強度およびシート抵抗の規格化イオン照射量依存性を示す図である。

【符号の説明】

【0025】

30

- |     |           |
|-----|-----------|
| 1   | ターゲット     |
| 2   | 柱状回転軸     |
| 3   | 回転磁石群     |
| 4   | 固定外周磁石    |
| 5   | 外周常磁性体    |
| 6   | バックングプレート |
| 7   | ハウジング     |
| 8   | 冷媒通路      |
| 9   | 絶縁材       |
| 11  | 処理室内の空間   |
| 12  | フィーダ線     |
| 13  | カバー       |
| 14  | 外壁        |
| 15  | 常磁性体      |
| 16  | プラズマ遮蔽部材  |
| 18  | スリット      |
| 19  | 陰極体製造用治具  |
| 30  | 円筒状カップ    |
| 301 | 円筒状電極部    |
| 302 | リード部      |

40

50

- 3 2 1 受容部
- 3 2 2 鏝部
- 3 2 3 傾斜部
- 3 4 1 厚いLaB<sub>6</sub>膜
- 3 4 2 薄いLaB<sub>6</sub>膜
- 3 4 3 底面LaB<sub>6</sub>膜

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下、本発明の実施例について図面を参照して説明する。

【実施例1】

【0027】

図1は、本発明に使用されるマグネトロンスパッタ装置の一例を示す図であり、図2は、本発明に係る陰極体の製造に使用される陰極体製造用治具を説明するための図である。

【0028】

図1に示されたマグネトロンスパッタ装置は、ターゲット1、多角形状（例えば、正16角形状）の柱状回転軸2、柱状回転軸2の表面に螺旋状に貼り付けた複数の螺旋状板磁石群を含む回転磁石群3、回転磁石群3を囲むように、当該回転磁石群3の外周に配置した固定外周板磁石4、固定外周板磁石4に対して、ターゲット1とは反対側に設けられた外周常磁性体5を備えている。更に、ターゲット1には、バックングプレート6が接着され、柱状回転軸2及び螺旋状板磁石群3のターゲット1側以外の部分は常磁性体15によって覆われ、更に、常磁性体15はハウジング7によって覆われている。

【0029】

固定外周板磁石4は、ターゲット1から見ると、螺旋状板磁石群によって構成された回転磁石群3を囲んだ構造をなし、ここでは、ターゲット1の側がS極となるように磁化されている。固定外周板磁石4と、螺旋状板磁石群の各板磁石はNd-Fe-B系焼結磁石によって形成されている。

【0030】

更に、図示された処理室内の空間11には、プラズマ遮蔽部材16が設けられ、陰極体製造用治具19が設置され、減圧されてプラズマガスが導入される。

【0031】

図示されたプラズマ遮蔽部材16は柱状回転軸2の軸方向に延在し、ターゲット1を陰極製造用治具19に対して開口するスリット18を規定している。プラズマ遮蔽部材16によって遮蔽されていない領域（即ち、スリット18によってターゲット1に対して開口された領域）は、磁場強度が強く高密度で低電子温度のプラズマが生成され、陰極製造用治具19に設けられた陰極部材にチャージアップダメージやイオン照射ダメージが入らない領域であり、且つ、同時に成膜レートが速い領域である。この領域以外の領域をプラズマ遮蔽部材16によって遮蔽することで、成膜レートを実質的に落とすことなくダメージの入らない成膜が可能である。

【0032】

また、バックングプレート6には冷媒を通ず冷媒通路8が形成されており、ハウジング7と処理室を形成する外壁14との間には、絶縁材9が設けられている。ハウジング7に接続されたフィード線12は、カバー13を介して外部に引き出されている。フィード線12には、DC電源、RF電源、及び、整合器（図示せず）が接続されている。

【0033】

この構成では、DC電源およびRF電源から、整合器、フィード線12及びハウジング7を介してバックングプレート6及びターゲット1へプラズマ励起電力が供給され、ターゲット表面にプラズマが励起される。DC電力のみ、若しくは、RF電力のみでもプラズマの励起は可能であるが、膜質制御性や成膜速度制御性から、両方印加することが望ましい。また、RF電力の周波数は、通常数100kHzから数100MHzの間から選ばれるが、プラズマの高密度低電子温度化という点から高い周波数が望ましく、本実施の形態に

10

20

30

40

50

おいては 13.56 MHz の周波数を使用している。

【0034】

図1に示すように、処理室内の空間11内に設置された陰極体製造用治具19には、陰極体を形成する円筒状カップ30が複数個取り付けられている。

【0035】

図2をも参照すると、陰極体製造用治具19は円筒状カップ30を支持する複数個の支持部32を有している。ここで、円筒状カップ30は、図2に示されているように、円筒状電極部301と、当該円筒状電極部301の底部中央から、円筒状電極部301とは反対方向に引き出されたリード部302とを備え、この例の場合、円筒状電極部301とリード部302とは、例えば、MIM (Metal Injection Molding) 等により一体化成形されているものとする。

10

【0036】

陰極体製造用治具19の支持部32は、円筒状カップ30の円筒状電極部301を受け入れる大きさの開口部を規定する受容部321、受容部321よりも小径の孔を規定する鏝部322、及び、受容部321と鏝部322との間を接続する傾斜部323とを有している。図示されているように、円筒状電極部301は陰極体製造治具19の支持部32に挿入位置づけられている。即ち、円筒状電極部301のリード部302は陰極体製造治具19の鏝部322を通過し、円筒状電極部301の外側端部は陰極体製造治具19の傾斜部323に接触している。

【0037】

20

ここで、図示された円筒状カップ30は体積比で4%~6%の酸化ランタン ( $La_2O_3$ ) を含むタングステン (W) によって形成され、内径1.4mm、外径1.7mm、長さ4.2mmの円筒状電極部301にリード部302を有している。長さはたとえば1.0mm程度に短くしてもよい。この例では、熱伝導性の良い耐火性金属であるタングステんに、仕事関数が2.8~4.2eVと小さい  $La_2O_3$  を混合することによって円筒状カップ30を形成している。タングステンを使用することによって、円筒状カップ30に生じた熱を効率よく排出でき、また、仕事関数の小さい酸化ランタンを混合することによって、当該円筒状カップ30自体からも電子を放出することができる。尚、円筒状カップ30を形成する熱伝導性の高い金属として、タングステンの代わりに、モリブデン (Mo) を使用しても良い。

30

【0038】

ここで、円筒状カップ30の製造方法について具体的に説明する。まず、 $La_2O_3$  を体積比で3%含有するタングステン合金粉末と、樹脂粉末と混合した。樹脂粉末としてはスチレンを使用し、タングステン合金粉末とスチレンとの混合比は体積比で0.5:1であった。次に、焼結助剤としてNiを微量添加してペレットを得た。このようにして得られたペレットを用いて、円筒状カップ形状の金型に、150の温度で射出成形 (MIM) を行なうことによって、カップ形状の成形品を作製する。作製された成形品を水素雰囲気中で加熱することによって脱脂して、円筒状カップ30を得た。

【0039】

このようにして得られた円筒状カップ30を図1及び2に示された陰極製造用治具19に取り付け、ターゲット1として  $LaB_6$  焼結体がセットされたマグネトロンスパッタ装置の処理室11に搬入した。

40

【0040】

処理室内11にアルゴンを導入して20mTorr (2.7Pa) 程度の圧力にし、陰極製造用治具19の温度を300まで加熱して、スパッタリングを行なった。

【0041】

図2に戻ると、スパッタリング後の円筒状カップ30の状態が模式的に示されている。図示されているように、円筒状電極部301の深さと内径との比であるアスペクト比が1の領域には、厚い  $LaB_6$  膜341が形成され、陰極製造用治具19でより下側に位置する部分には、薄い  $LaB_6$  膜342が形成されている。更に、円筒状電極部301の内部

50

底面には、非常に薄いLaB<sub>6</sub>膜（底面LaB<sub>6</sub>膜）343が形成されている。

【0042】

図示された例では、厚いLaB<sub>6</sub>膜341、薄いLaB<sub>6</sub>膜342、及び、底面LaB<sub>6</sub>膜343は、それぞれ300nm、60nm、及び10nmであった。

【0043】

上記したLaB<sub>6</sub>膜を有する陰極体は、長時間に亘って高効率及び高輝度を維持できることが、本発明者等の実験によって確認された。

【0044】

たとえば、添加物を含まないモリブデン電極であっても、その表面にArプラズマのDCパワー900W、基板（すなわち治具19）の温度300、真空度20mTorr（2.7Pa）の条件でスパッタリングによってLaB<sub>6</sub>膜を形成し、これを800でアニールした電極を一对の冷陰極として用い、これを長さ300mm、径3mmのガラス管に封入し、6mAのランプ電流を流す冷陰極蛍光管についてランプ電圧を測定したところ、550～553Vrmsのランプ電圧でよくLaB<sub>6</sub>膜のない電極を使用した冷陰極蛍光灯ではランプ電圧が566Vrms必要であったのと比較すると、ランプ電圧が13V～16Vも低下した。即ち、発光に必要な電力が低減でき、効率の高いランプが得られることが確認された。

【0045】

なおLaB<sub>6</sub>膜のスパッタリングによる成膜条件としては、まず成膜前にプラズマで電極材表面をクリーニングするのが好ましい。たとえばArプラズマで90mTorr（12Pa）、RF300Wが適当である。スパッタ時のチャンパーの圧力は20mTorr（2.7Pa）付近（Arプラズマで電子温度1.9eV程度、イオン照射エネルギー10eV程度）で比抵抗が最小となる（アニール前で200μcm程度）。このとき成膜レートは90nm/分であるが、圧力を10mTorr（1.3Pa）にすれば成膜レートはさらに100nm/分以上に上がり、比抵抗は若干しか増えない。よって圧力は5～35mTorr（0.67Pa～4.7Pa）が好ましい。基板温度（ステージ温度）を上げると比抵抗は更に下がり、Ar20mTorr（2.7Pa）で基板温度を300で、175μcm程度になる。さらに成膜後アニールすることによって比抵抗は更に下がり、高純度Ar中800アニールで、100μcm程度になる。アニール温度は400～1000が好ましい。アニール時間は30分以上であればよい。例えば3時間以下で充分である。アニールの雰囲気は不活性ガスがよい。

【0046】

次に、スパッタリングによるLaB<sub>6</sub>成膜の最適条件を検証するため、次のような実験を行った。Si基板上に熱酸化によりSiO<sub>2</sub>膜を90nm設け、その上に図1の回転マグネットスパッタ装置を用いてLaB<sub>6</sub>膜を80nmの厚さに成膜した。その際に次のパラメーターを変化させて、配向性（XRD測定）および抵抗率を測定した。

【0047】

- ・ 成膜圧力（5mTorr～90mTorr、SI単位では0.67Pa～12Pa）
- ・ イオン照射エネルギー（9eV～80eV）
- ・ 規格化イオン照射量（Ar+/LaB<sub>6</sub>=1～20程度）

【0048】

XRD測定の結果は、回転マグネットスパッタ装置によってスパッタ成膜されたLaB<sub>6</sub>膜は、結晶面が（210）、（200）、（110）の強度は極めて小さい一方で、（100）結晶面の強度が極めて大きく、膜質が優れていることが判明した。従来のスパッタリング成膜では（100）強度が弱いのに比べると、これが本発明の特徴の一つといえる。

【0049】

図3には、本発明によるLaB<sub>6</sub>膜におけるこのような（100）のピーク強度およびシート抵抗の圧力依存性が示されている。これは、Arガスを用いDC900Wを印加してプラズマを形成した場合のデータである。図3に示されるように、Ar20mTorr

10

20

30

40

50

(2.7 Pa)程度以下のDC放電では、シート抵抗は極めて低い(比抵抗値で、200  $\mu$  cm程度)が、(100)ピーク強度が小さく、結晶性が悪いことがわかる。一方、Ar 50 m Torr (6.7 Pa)付近のDC放電では、ほぼ(100)配向のLaB<sub>6</sub>膜が得られるが、抵抗が高くなる(比抵抗値で、1000  $\mu$  cm程度)。

#### 【0050】

これに対して、規格化イオン照射量を1程度から20程度まで変化させたときの(100)ピーク強度とシート抵抗の変化を示す図4を参照すると、RF-DC結合放電により、イオン照射エネルギーを10 eV程度以下に抑えて規格化イオン照射量を5~17程度まで増加させると、抵抗は下がり(比抵抗値で、300~400  $\mu$  cm)、結晶性も向上することが分かった。図4の結果は、圧力がAr 50 m Torr (6.7 Pa)、イオン照射エネルギーは全てほぼ9.0 eV、ターゲット電力密度は全てほぼ2 W/cm<sup>2</sup>である。なお、図4において、DC放電は900 Wで、その際の規格化イオン照射量(Ar+/LaB<sub>6</sub>)は1.3であり、RF-DC放電ではRF周波数は13.56 MHz、RF電力は600 Wである。規格化イオン照射量(Ar+/LaB<sub>6</sub>)が8.3の際のDCは-270 V、10.1では-240 V、16.5では-180 Vである。なお、「規格化イオン照射量」とは、この場合、LaB<sub>6</sub>が成膜されている際に、成膜表面に照射されるLaB<sub>6</sub>粒子に対する入射Arイオンの数をいう。

#### 【0051】

上に述べた実施例は、冷陰極管用の陰極体について説明したが、本発明は面発光型蛍光発光装置にも適用できる。即ち、本発明は、カソード基板と、アノード基板とを対向させ、カソード基板上にカソード電極及びエミッタを設ける一方、アノード基板上にアノード電極を有し、エミッタにカーボンナノチューブ、カーボンナノファイバ、グラファイトファイバ等を使用した面発光型蛍光発光装置に適用して効果を上げることができる。即ち、上記したエミッタに、本発明に係るLaB<sub>6</sub>膜を回転マグネットスパッタ装置によるスパッタにより形成することによって、高効率、高輝度で長寿命の発光装置を構成することができる。

#### 【0052】

さらに、本発明は熱陰極管用の陰極体にも適用できる。

#### 【0053】

即ち、タングステンもしくは、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Th<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を2~4%含有したタングステン表面にLaB<sub>6</sub>薄膜を形成したものを熱陰極蛍光灯用の陰極体として用いる。

#### 【0054】

この陰極体を用いた蛍光灯の管球表面にパターン付無反射プラスチック膜を貼り付けることで従来品よりも効率が30~40%向上する。

#### 【0055】

さらに、本発明を熱陰極管用の陰極体として用いる場合は、当該陰極体を電球型蛍光灯(白熱電球用のソケットに直接装着して使用できる蛍光灯)に用いることもできる。

#### 【0056】

この場合、電極間の距離が短くなり、管壁における電子・イオン再結合による電圧降下が抑制されるため、発光効率が従来品の2~2.5倍になる。

#### 【0057】

管型蛍光灯と比較して電球型蛍光灯は電極間距離が短いため、管壁の影響が小さく、電極材料の効果がより大きく反映されると考えられる。

#### 【0058】

以上、本発明をLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ThO<sub>2</sub>、及びY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる群から選択された少なくとも一つを含むWまたはMo電極部材を対象に説明したが、タングステン又はモリブデンを主成分とする陰極体一般、あるいはその他の材料の基板の表面に本発明によるスパッタによってLaB<sub>6</sub>膜を形成しても優れた効果が得られる。

#### 【0059】

また導電体基板上にカーボンナノファイバー層を有し、該カーボンナノファイバー層の

10

20

30

40

50

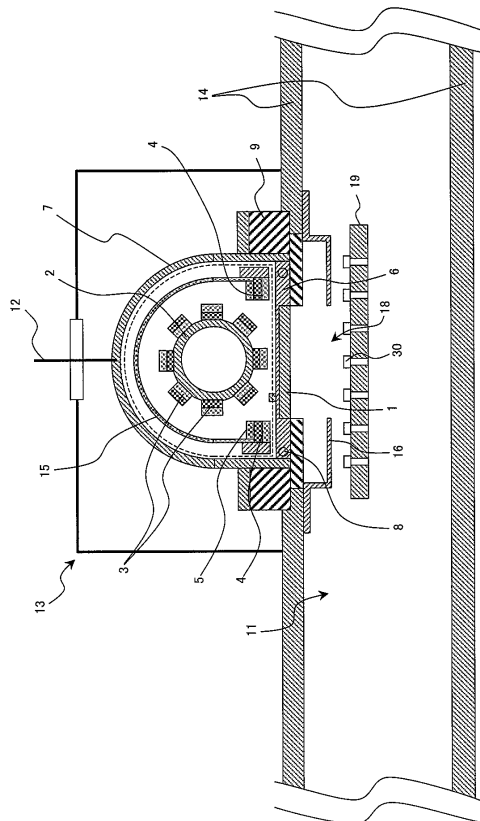
表面に、本発明によるスパッタによって形成された希土類元素のホウ化物の膜を設けることによって更に優れた陰極体を得ることができる。カーボンナノファイバー層表面には無数の鋭い微細突起が形成されているので、電子放出効果が高いためである。タングステン、モリブデン又はシリコン等を主成分とする電極部材の表面にマイクロピラミッドを多数形成し、該マイクロピラミッドの表面に、スパッタによって希土類元素のホウ化物の膜を形成しても、同様に優れた効果が得られる。

【産業上の利用可能性】

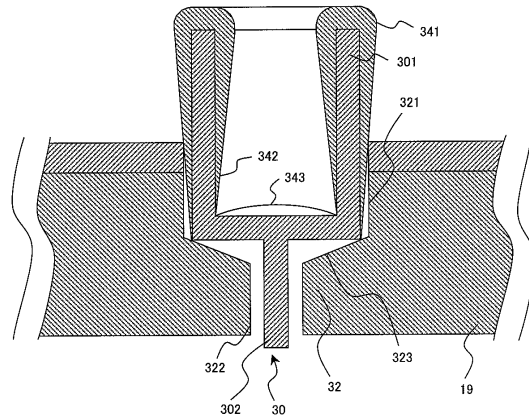
【0060】

本発明は、単に、円筒状カップを備えた冷陰極体だけでなく、フィラメントを備えた熱陰極体及びエミッタを有する面発光型蛍光発光装置にも同様に適用できる。

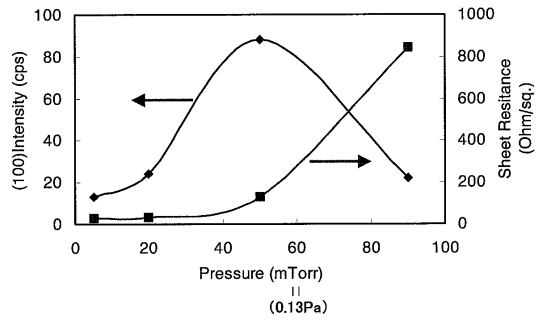
【図1】



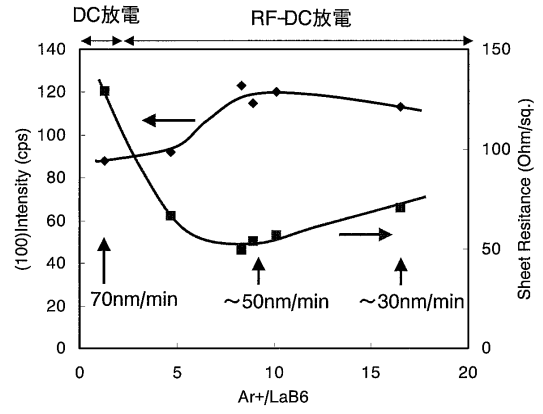
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 後藤 哲也

宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内

審査官 村井 友和

(56)参考文献 特開平11-317150(JP,A)

特開平04-137429(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H01J 61/06

H01J 9/02

H01J 61/70