

(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
2012年3月8日(08.03.2012)

(10) 国際公開番号
WO 2012/029739 A1

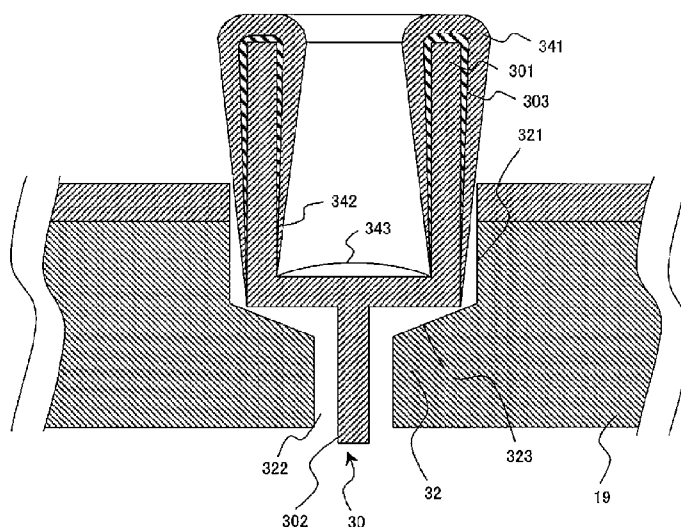
- (51) 国際特許分類:
H01J 61/06 (2006.01) *H01J 9/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/069521
- (22) 国際出願日: 2011年8月30日(30.08.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-195878 2010年9月1日(01.09.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立大学法人東北大学(NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大見 忠弘 (OHMI, Tadahiro) [JP/JP]; 〒9808577 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 Miyagi (JP). 後藤 哲也(GOTO, Tetsuya) [JP/JP]; 〒9808577 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 Miyagi (JP).
- (JP). 石井 秀和 (ISHII, Hidekazu) [JP/JP]; 〒9808577 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 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外 (IKEDA, Noriyasu et al.); 〒1000011 東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 日比谷ダイビル Tokyo (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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: CATHODE BODY, FLUORESCENT TUBE, AND METHOD FOR MANUFACTURING CATHODE BODY

(54) 発明の名称: 陰極体、蛍光管、および陰極体の製造方法

[図2]



(57) Abstract: Provided is a cathode body that has: a cylindrical cup (30) as a base body; a barrier layer (303), which is provided on the surface of the cylindrical cup (30), and contains SiC; and a film, which is formed on the surface of the barrier layer (303), and contains a boride of a rare-earth element. The cathode body eliminates inter-diffusion of the component elements of the base body and the boride.

(57) 要約: 基体としての円筒状カップ(30)と、円筒状カップ(30)の表面に設けられ、SiCを有するバリア層(303)と、バリア層(303)の表面に形成された希土類元素のホウ化物を有する膜とを有し、基体の成分元素と、ホウ化物の相互拡散を防止できる陰極体を提供する。



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, 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, ML, MR,
NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：陰極体、蛍光管、および陰極体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、陰極体、陰極体を用いた蛍光管、および陰極体の製造方法に関し、特に、希土類元素を含むホウ化物膜を有する陰極体、希土類元素を含むホウ化物膜を有する陰極体を用いた蛍光管、および希土類元素を含むホウ化物膜を有する陰極体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 一般に、 LaB_6 等の希土類元素を含むホウ化物膜は陰極体を含む冷陰極蛍光管等に用いられている。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いる。また、冷陰極蛍光管は、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、及び、電子を放出する一対の冷電極体を備え、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。さらに、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。

[0004] 上記したように、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。具体的には、特許文献1に示されたエミッタ層は、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している。

[0005] 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ある。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。

[0006] 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。この場合、特許文献2では、 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することを開示している。

[0007] 特許文献2に示されたように、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、冷陰極体における熱伝導を改善でき、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。従って、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。

[0008] 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。

[0009] このように、特許文献3は LaB_6 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

。

[0010] 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LaB₆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、LaB₆層を密着性良く形成することについて開示していない。さらに、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。

[0011] 他方、特許文献4は、円筒カップ形状の冷陰極体にスパッタリングする手法を開示している。具体的には、特許文献4は、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置を用いて、スパッタによって希土類元素のホウ化物の膜を形成することを提案している。

[0012] 特許文献4で用いられる回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置は、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。当該回転マグネット式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。

[0013] 上記した回転マグネット式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、かつ、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。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開平 1 0 - 1 4 4 2 5 5 公報

特許文献2：国際公開第 2 0 0 4 / 0 7 5 2 4 2 号

特許文献3：特開平 5 - 2 5 0 9 9 4 号公報

特許文献4：国際公開第 2 0 0 9 / 0 3 5 0 7 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 特許文献 4 に記載された回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置は、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、電子放出特性に優れ、長寿命な冷陰極体を製造でき、かつ陰極体が円筒カップ形状であっても容易に膜形成ができるという点では非常に優れた技術である。

[0016] 特許文献 4 のような回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置を用いて形成された陰極体、即ち、 LaB_6 層で覆われた W または W を主体とする陰極体は、用途によって未だ不十分な点が見出された。例えば、陰極体の使用中に所定の温度を超えると、 LaB_6 層と W 基体との間で成分元素の相互拡散が生じて、 LaB_6 層の組成が維持できなくなり、その結果 LaB_6 層としての機能、特性が発揮できなくなってしまう場合があり、この問題を改善できれば、さらに好ましい陰極体を得ることができる。

[0017] そこで、本発明の技術的課題は、基体との成分元素の相互拡散を防止することのできる、希土類元素のホウ化物の膜を有する陰極体を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] 即ち、本発明の一態様によれば、基体と、前記基体の表面に設けられ、SiC を有するバリア層と、前記バリア層の表面に形成された希土類元素のホウ化物を有する膜と、を有することを特徴とする陰極体を得られる。

[0019] 前記基体はタングステン、モリブデン、シリコン、 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タングステンもしくはモリブデンでありうる。特に、体積比で 4 ～ 6 % の La_2O_3 を含むタン

グステンまたはモリブデンでありうる。

[0020] また、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でありうる。

[0021] また本発明によれば、基体表面にSiCを有するバリア層を形成する工程（a）と、前記バリア層上に希土類元素のホウ化物を有する膜を形成する工程（b）と、を有することを特徴とする陰極体の製造方法が得られる。前記基体はタングステン、モリブデン、シリコン、4～6重量%のランタンオキサイドを含むタングステンもしくはモリブデン、であってよい。

発明の効果

[0022] 本発明によれば、基体との成分元素の相互拡散を防止することのできる、希土類元素のホウ化物の膜を有する陰極体を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0023] [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の一例を示す概略図である。

[図2]本発明に係る陰極体の一部を拡大して示す断面図である。

[図3]実施例1～3の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図4]実施例1～3の試料の断面の電子顕微鏡写真である。

[図5]実施例4～6の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図6]実施例4～6の試料の断面の電子顕微鏡写真である。

[図7]実施例7～9の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図8]実施例10～12の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図9]実施例13～15の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図10]実施例16～18の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図11]比較例1～2の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図12]比較例3～4の試料の深さ方向の組成を示すグラフである。

[図13]比較例1～2の試料の断面の電子顕微鏡写真である。

[図14]比較例3～4の試料の断面の電子顕微鏡写真である。

発明を実施するための形態

- [0024] 以下、図面を参照して本発明に好適な実施形態を詳細に説明する。
- [0025] 図1は、本発明に使用される回転マグネット式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、および、その製造に使用される陰極体製造用治具19を説明するための図である。
- [0026] 図1に示された回転マグネット式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られ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。即ち、図示された回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置は、1本の回転磁石群3を囲むように単一の固定外周板磁石4を設けた構成を備えている。
- [0027] さらに、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、さらに、常磁性体15はハウジング7によって覆われている。
- [0028] 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をループ状に囲んだ構造をなし、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。
- [0029] さらに、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。
- [0030] 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を陰極体製造用治具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、陰極体製造用治具 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、かつ、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。

[0031] また、バックングプレート 6 には冷媒を通す冷媒通路 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ダ線 12 は、カバー 13 を介して外部に引き出されている。フィーダ線 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。

[0032] この構成では、DC 電源および RF 電源から、整合器、フィーダ線 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 1 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 100 kHz から数 100 MHz 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、本実施の形態においては 13.56 MHz の周波数を使用している。

[0033] 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。

[0034] 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。

[0035] 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鏑部 322、及び、受容部 321 と鏑部 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 は陰極体製造用治具 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 は陰極体製造用治具 19 の鏑部 322 を通過し、円筒状電極部 301 の外側端部は陰極体製造用治具 19 の傾斜部 323 に接触している。

[0036] 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 1.4 mm、外径 1.7 mm、長さ 4.2 mm の円筒状電極部 301 を有している。一方、円筒状カップ 30 のリード部 302 の長さは例えば 1.0 mm 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ンに、仕事関数が 2.8~4.2 eV 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。なお、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。

[0037] 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した。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。

- [0038] 次に、円筒状カップ30を図1及び図2に示された陰極体製造用治具19に取り付け、ターゲット1として焼結体SiC（後に述べる低抵抗品）がセットされた回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置の処理室内の空間11に搬入した。処理室内の空間11にアルゴンガス流量2SLMで流し、圧力15mTorrで、陰極体製造用治具19の温度を300℃まで加熱して、スパッタリングを行ない、SiC303を成膜した。
- [0039] なお、SLMとはStandard Liter per Minutesの略であり、0℃、1atm（ 1.01325×10^5 Pa）における1分間あたりの流量をリットルで表した単位である。
- [0040] 次に、円筒状カップ30を図1及び図2に示された陰極体製造用治具19に取り付け、ターゲット1としてLaB₆焼結体がセットされた回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置の処理室内の空間11に搬入した。
- [0041] 処理室内の空間11にアルゴンを導入して20mTorr（2.7Pa）程度の圧力にし、陰極体製造用治具19の温度を300℃まで加熱して、スパッタリングを行ない、SiC膜303の上にLaB₆膜341を形成した。
- [0042] 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LaB₆膜341が形成され、陰極体製造用治具19でより下側に位置する部分には、薄いLaB₆膜342が形成されている。さらに、円筒状電極部301の内部底面には、非常に薄いLaB₆膜（底面LaB₆膜343）が形成されている。
- [0043] さらに、各LaB₆膜と円筒状電極部301間にはSiCを有するバリア層303が形成されている。即ち、円筒状電極部301の表面にはバリア層303が形成され、バリア層303の表面には各LaB₆膜が形成されている。
- [0044] バリア層303は、円筒状電極部301を構成する材料（ここではW）と各LaB₆膜との間の相互拡散を防止するための層であり、バリア層303を設けることにより、LaB₆層の組成が維持される。
- [0045] バリア層303を構成する材料はSiCを含むものが望ましい。これは、

後述するように、 LaB_6 膜およびW双方との間で拡散が生じにくく、かつ拡散量が温度によって変化しにくい材料だからである。

[0046] 図示された例では、厚い LaB_6 膜341、薄い LaB_6 膜342、及び、底面 LaB_6 膜343は、それぞれ300nm、60nm、及び10nmであり、バリア層303の膜厚は50nmであった。 SiC 膜を形成するバリア層303はある程度厚いほうが拡散防止のためには良いが、電極の抵抗を高くしないように、10～100nm程度の厚さにするのが好ましい。

[0047] 上記した LaB_6 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。

実施例

[0048] 以下、実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。

[0049] 以下の手順に従い、Wと SiC 間、および LaB_6 と SiC 間の元素の拡散の度合いを測定し、 SiC のバリア層303としての拡散防止作用の有無を評価した。

[0050] <試料の作製>

[実施例1]

SiC として、CVD形成炭化珪素(CVD- SiC)基板(8mm×20mm、厚さ0.725mm)を用意し、その上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとして LaB_6 焼結体を用い、圧力50mTorr、Arガス流量2SLMの条件下で LaB_6 膜を200nm成膜した。その後、ベーキング処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、Ar流量2SLMで300℃、30分間熱処理を行い、試料を作製した。

[0051] [実施例2]

実施例1の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、Ar流量2SLMで1000℃、60分間加熱したものを用意した。

[0052] [実施例3]

実施例1の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで1100℃、60分間加熱したものを用意した。

[0053] [実施例 4]

SiCとして、CVD形成炭化珪素(CVD-SiC)基板(8mm×20mm、厚さ0.725mm)を用意し、その上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとしてWを用い、圧力10mTorr、Arガス流量322sccmの条件下で、Wを200nm成膜した。その後、ベーキング処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで300℃、30分間熱処理を行い、試料を作製した。

[0054] [実施例 5]

実施例4の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで1000℃、60分間加熱したものを用意した。

[0055] [実施例 6]

実施例4の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで1100℃、60分間加熱したものを用意した。

[0056] [実施例 7]

SiCとして、住友大阪セメント製セラミック炭化珪素(焼結体SiC)S452(高抵抗品、比抵抗66~130Ω・cm)の基板(8mm×20mm、厚さ3mm)を用意し、その上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置を用いてターゲットにLaB₆、圧力50mTorr、Arガス流量2SLMの条件下で、LaB₆を200nm成膜した。その後、ベーキング処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで300℃、30分間熱処理を行い、試料を作製した。

[0057] [実施例 8]

実施例7の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで1000℃、60分間加熱したものを用意した。

[0058] [実施例 9]

実施例7の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下Ar流量2SLMで1100℃、60分間加熱したものを用意した。

[0059] [実施例 10]

S i Cとして、住友大阪セメント製セラミック炭化珪素(焼結体S i C)S 3 1 2 (低抵抗品、比抵抗0. 0 2 4 ~ 0. 0 3 $\Omega \cdot \text{cm}$) の基板 (8 mm $\times$ 2 0 mm、厚さ3 mm) を用意し、その上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとしてL a B₆を用い、圧力5 0 m T o r r、A r ガス流量2 S L Mの条件下で、L a B₆膜を2 0 0 nm成膜した。その後、ベーキング処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、A r 流量2 S L Mで3 0 0 °C、3 0 分間熱処理を行い、試料を作製した。

[0060] [実施例 1 1]

実施例 1 0 の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下A r 流量2 S L Mで1 0 0 0 °C、6 0 分間加熱したものを用意した。

[0061] [実施例 1 2]

実施例 1 0 の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、A r 流量2 S L Mで1 1 0 0 °C、6 0 分間加熱したものを用意した。

[0062] [実施例 1 3]

S i Cとして、住友大阪セメント製セラミック炭化珪素 (焼結体S i C) S 4 5 2 の基板 (8 mm $\times$ 2 0 mm、厚さ3 mm) を用意し、その上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとしてWを用い、圧力1 0 m T o r r、A r ガス流量3 2 2 s c c mの条件下で、W膜を2 0 0 nm成膜した。その後、ベーキング処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、A r 流量2 S L Mで3 0 0 °C、3 0 分間熱処理を行い、試料を作製した。

[0063] [実施例 1 4]

実施例 1 3 の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下A r 流量2 S L Mで1 0 0 0 °C、6 0 分間加熱したものを用意した。

[0064] [実施例 1 5]

実施例 1 3 の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下A r 流量2 S L Mで1 1 0 0 °C、6 0 分間加熱したものを用意した。

[0065] [実施例 1 6]

S i Cとして、住友大阪セメント製セラミック炭化珪素（焼結体S i C）S 3 1 2の基板（8 m m×2 0 m m、厚さ3 m m）を用意し、その上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとしてWを用い、圧力1 0 m T o r r、A rガス流量3 2 2 s c c mの条件下で、W膜を2 0 0 n m成膜した。その後、ベーキング処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下A r流量2 S L Mで3 0 0℃、3 0分間熱処理を行い、試料を作製した。

[0066] [実施例17]

実施例10の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、A r流量2 S L Mで1 0 0 0℃、6 0分間加熱したものを用意した。

[0067] [実施例18]

実施例10の試料を、アニール処理として、赤外加熱炉を用い、大気圧下、A r流量2 S L Mで1 1 0 0℃、6 0分間加熱したものを用意した。

[0068] [比較例1]

S i O₂酸化膜が形成されたS i基板上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとしてWを用い、圧力1 0 m T o r r、A rガス流量3 2 2 s c c mの条件下で、9 0 n mのW膜を成膜した。さらに回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置のターゲットとしてL a B₆を使用し、圧力5 0 m T o r r、A rガス流量2 S L Mの条件下でL a B₆膜を9 0 n m成膜した。即ち、WとL a B₆の間にバリア層3 0 3を設けなかった。次に、A r流量2 S L Mの条件下で、3 0 0℃で3 0分加熱してベーキングを行った。

[0069] [比較例2]

比較例1の試料を、赤外加熱炉を用い、大気圧下A r流量2 S L Mの条件下で1 0 0 0℃で6 0分加熱してアニールを行った。

[0070] [比較例3]

比較例1の試料を赤外加熱炉を用い、大気圧下A r流量2 S L Mの条件下で1 0 5 0℃で6 0分加熱してアニールを行った。

[0071] [比較例4]

比較例 1 の試料を赤外加熱炉を用い、大気圧下 Ar 流量 2 S L M の条件下で 1 1 0 0 ° C で 6 0 分加熱してアニールを行った。

[0072] <拡散評価試験>

次に、実施例 1 ～ 1 8 および比較例 1 ～ 4 の試料の相互拡散の程度を測定した。

[0073] 組成分析として、日本電子株式会社（J E O L）製 J P S - 9 0 1 0 M X を用い、E S C A（Electron Spectroscopy for Chemical Analysis）により試料の深さ方向の組成分析を行った。

[0074] また、実施例 1 ～ 6、および比較例 1 ～ 4 について断面観察を行った。具体的には試料を切断した後、日本電子株式会社（J E O L）製 J S M - 6 7 0 0 F を用い、倍率 5 0 0 0 0 倍にて観察を行った。

[0075] 実施例 1 ～ 1 8 および比較例 1 ～ 4 の試料の組成分析結果を図 3、図 5、および図 7 ～ 図 1 2 に示す。また、実施例 1 ～ 6、および比較例 1 ～ 4 の断面の観察結果を図 4、図 6、図 1 3、および図 1 4 に示す。さらに、比較例 1 ～ 4 の L a B₆-W 拡散層の厚さを表 1 に示す。

[0076] [表1]

膜構造	試料No.	熱処理条件	LaB ₆ 層厚さ	LaB ₆ -W層厚さ	合計厚さ
LaB ₆ /W/ SiO ₂ /Si	比較例1	As DEPO	120 nm	5 nm	125 nm
	比較例2	Ar, 2SLM, 1000°C, 1hr	80 nm	26 nm	106 nm
	比較例3	Ar, 2SLM, 1050°C, 1hr	72 nm	30 nm	102 nm
	比較例4	Ar, 2SLM, 1100°C, 1hr	44 nm	48 nm	92 nm

[0077] 図 3 ～ 図 1 0 から明らかなように、L a B₆と S i C 間の元素の拡散、および W と S i C 間の元素の拡散は、ほとんど生じていないか、生じていても、その拡散深さがアニール温度によらず一定となっていた。

[0078] 一方で、図 1 1 ～ 1 4 および表 1 に示すように、S i C を設けない場合、L a B₆と W の間の元素の拡散は、アニール温度が上昇するに従って進行し、1 1 0 0 ° C では拡散層の厚さが L a B₆単体層の厚さを上回っていた。

[0079] 具体的には、アニール処理をしていない試料（「As DEPO」と記載された試料）では拡散層の厚さが 5 n m、L a B₆単体層の厚さが 1 2 0 n m であった。

ものが、アニール処理温度が1000℃、1050℃、1100℃と上昇するに従い、拡散層の厚さがそれぞれ26nm、30nm、48nmと増加し、逆にLaB₆単体層の厚さは80nm、72nm、44nmと減少していた。

[0080] 以上の結果から、SiCがLaB₆とWの間の拡散防止層（バリア層303）として好適に利用可能であることが分かった。

[0081] なお、SiO₂酸化膜が形成されたSi基板上に、回転マグネット式マグネトロンスパッタ装置を用い、ターゲットとして焼結体SiC（低抵抗品）をセットし、処理室内の空間にアルゴンガス流量2SLMで流し、圧力15mTorr、基板ステージ温度300℃で、スパッタリングによってSiCを200nm成膜し、これをSiC基板として用いて、実施例10～12と同様にその上にLaB₆層を、また実施例16～18と同様にそのSiC基板の上にW層をそれぞれ成膜して、上記と同様の測定を行ったところ、それぞれ図8および図10と同様の結果が得られた。

産業上の利用可能性

[0082] 上に述べた実施例では、基体として、タングステンを主成分とする円筒状カップ30を用い、この表面にSiCを有するバリア層を形成した後、LaB₆膜をスパッタによって形成すること、及び、これによって得られた陰極体について説明したが、本発明は、基体の形状は円筒状に限らず、種々の形状を有する基体に適用することができる。

[0083] また、本発明に係る基体はタングステンに限らず、モリブデン、シリコン、又は、4～6重量%のランタンオキシドを含むタングステン又はモリブデンであっても良いし、体積比で4～6%のLa₂O₃を含むタングステン又はモリブデンであっても良い。さらに、基体は、樹脂、ガラス、酸化珪素であっても良い。

[0084] また、基体はタングステン、モリブデン、シリコン、またはLa₂O₃、ThO₂、及びY₂O₃からなる群から選択された少なくとも一つを含むタングステンもしくはモリブデンであっても良い。

[0085] 一方、本発明に係る陰極体は、 LaB_6 膜に限定されることなく、他の希土類元素のホウ化物、例えば、 LaB_4 、 YbB_6 、 GaB_6 、及び、 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めば良い。

[0086] 本発明は、これらの陰極体を含む蛍光管にも適用できる。

符号の説明

[0087]	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
	1 1	処理室内の空間
	1 2	フィーダ線
	1 3	カバー
	1 4	外壁
	1 5	常磁性体
	1 6	プラズマ遮蔽部材
	1 8	スリット
	1 9	陰極体製造用治具
	3 0	円筒状カップ
	3 0 1	円筒状電極部
	3 0 2	リード部
	3 0 3	バリア層
	3 2 1	受容部
	3 2 2	鍔部

- 3 2 3 傾斜部
- 3 4 1 厚いLaB₆膜
- 3 4 2 薄いLaB₆膜
- 3 4 3 底面LaB₆膜

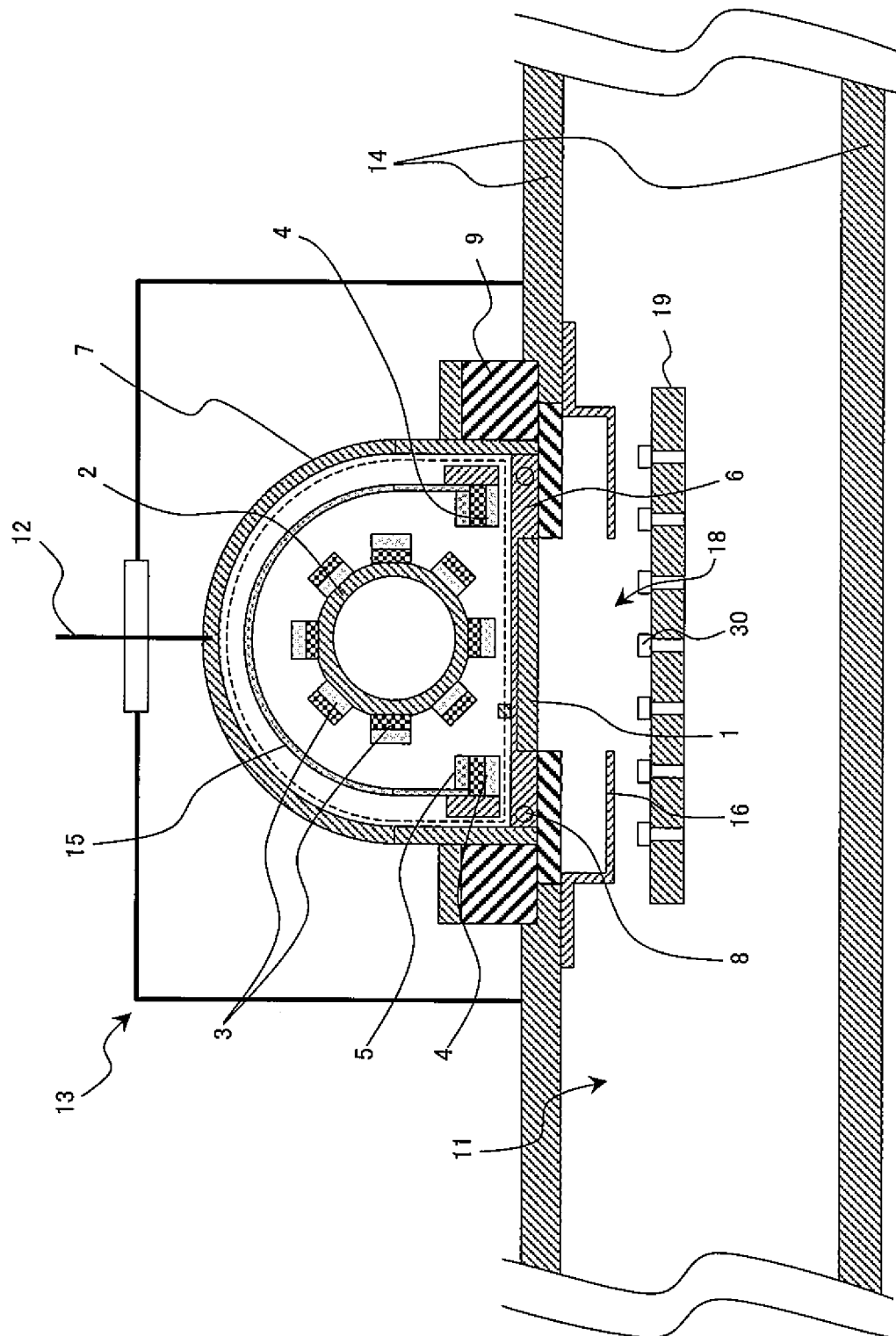
請求の範囲

- [請求項1] 基体と、
前記基体の表面に設けられ、 SiC を有するバリア層と、
前記バリア層の表面に形成された希土類元素のホウ化物を有する膜と、
を有することを特徴とする陰極体。
- [請求項2] 前記基体は、
タングステン、モリブデン、シリコン、または 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タングステンもしくはモリブデンであることを特徴とする請求項1に記載の陰極体。
- [請求項3] 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請求項1または2のいずれか一項に記載の陰極体。
- [請求項4] 選択された少なくとも一つの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請求項3に記載の陰極体。
- [請求項5] 前記基体はタングステン、または体積比で4～6%の La_2O_3 を含むタングステンであることを特徴とする請求項4に記載の陰極体。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれか一項に記載の陰極体を陰極として用いた蛍光管。
- [請求項7] 基体表面に SiC を有するバリア層を形成する工程（a）と、
前記バリア層上に希土類元素のホウ化物を有する膜を形成する工程（b）と、
を有することを特徴とする陰極体の製造方法。
- [請求項8] 前記工程（a）は、基体の表面上にCVDまたはスパッタによって前記バリア層を形成する工程であることを特徴とする請求項7に記載の陰極体の製造方法。

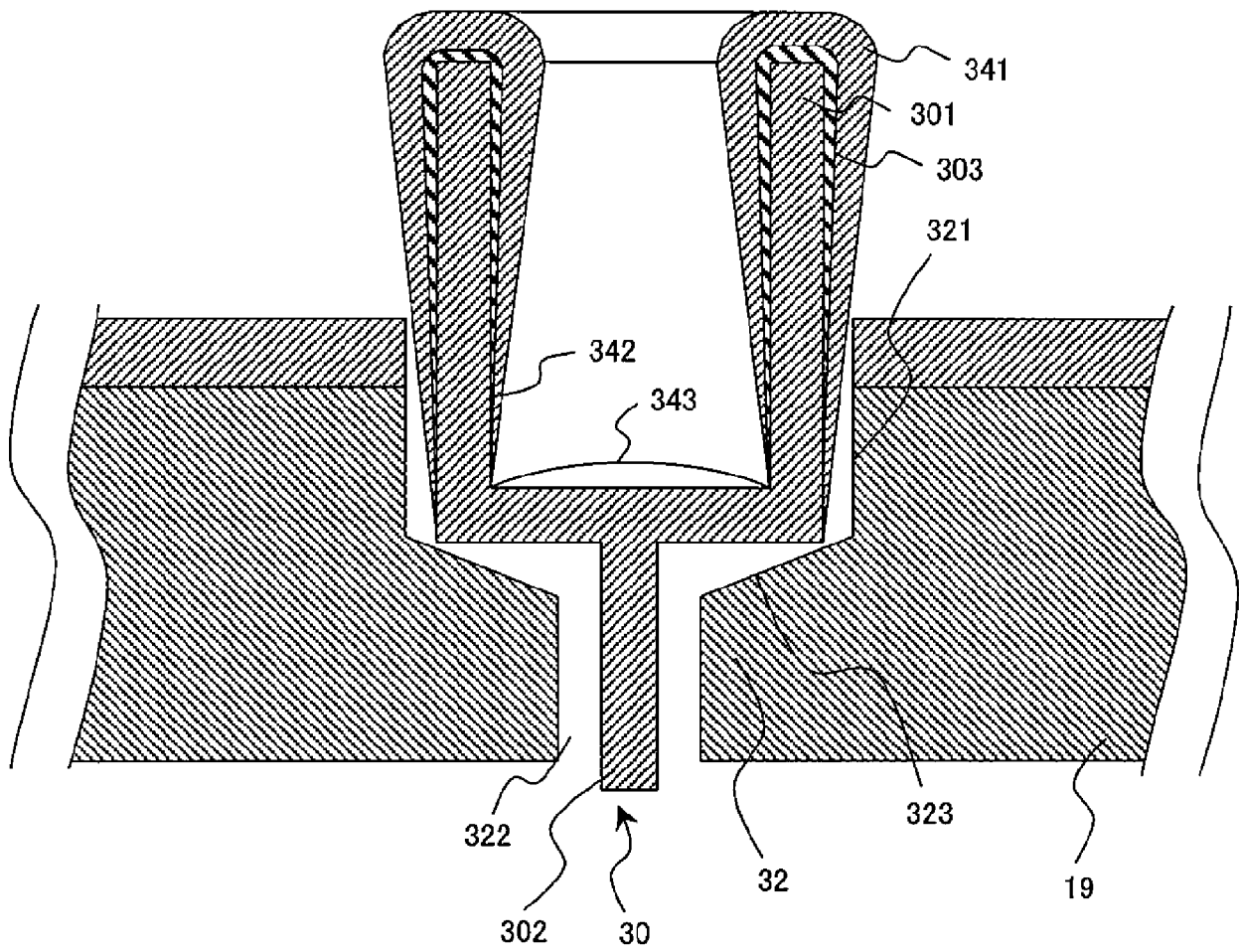
[請求項9] 前記工程（b）は、前記バリア層にスパッタによって LaB_6 の膜を形成する工程であることを特徴とする請求項7または8のいずれか一項に記載の陰極体の製造方法。

[請求項10] 前記基体はタングステン、モリブデン、シリコン、4～6重量%のランタンオキサイドを含むタングステンもしくはモリブデン、であることを特徴とする請求項7～9のいずれか一項に記載の陰極体の製造方法。

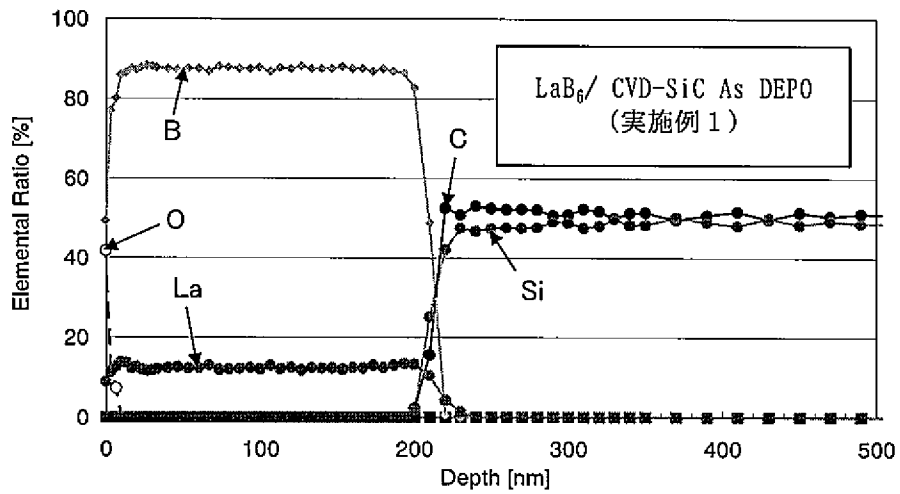
[図1]



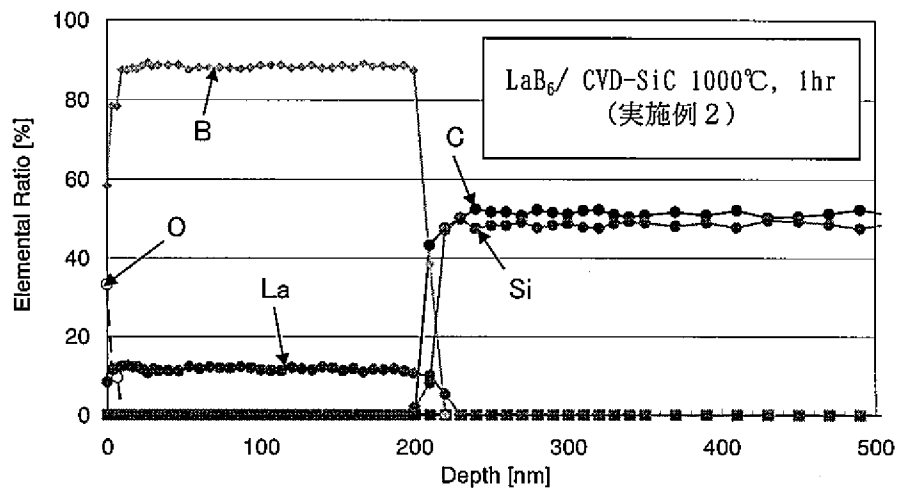
[図2]



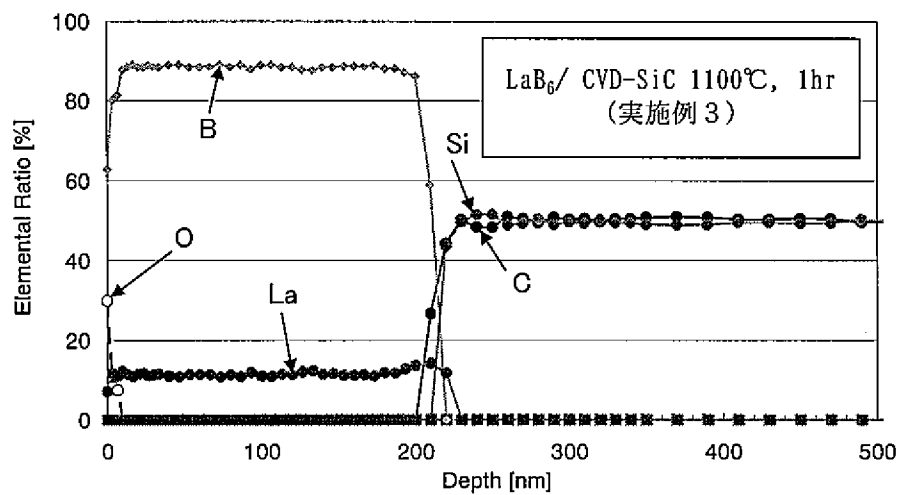
[図3]



(a)

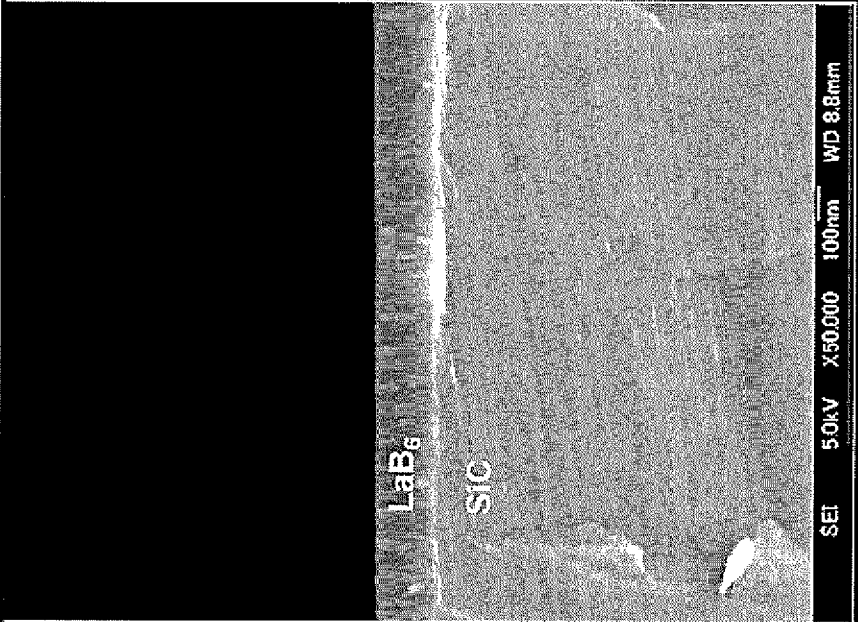
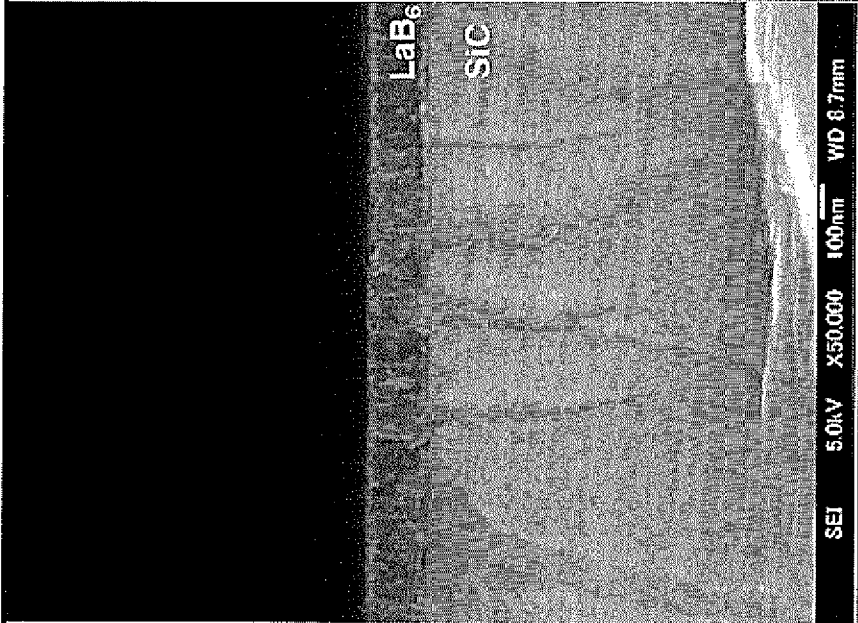
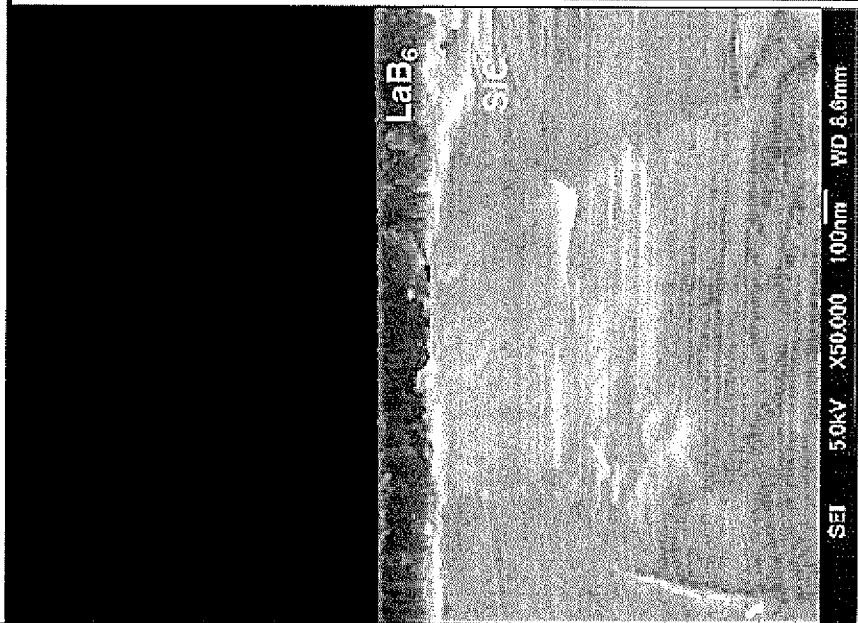


(b)

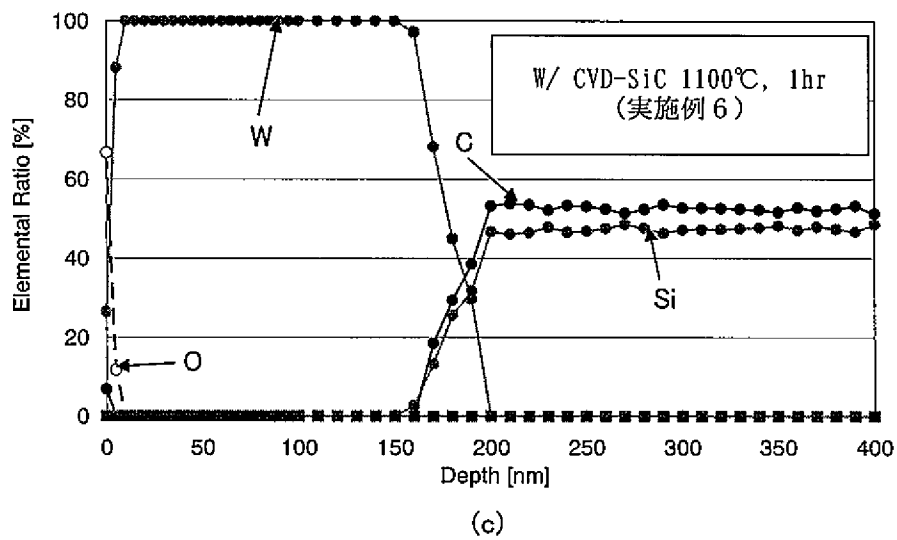
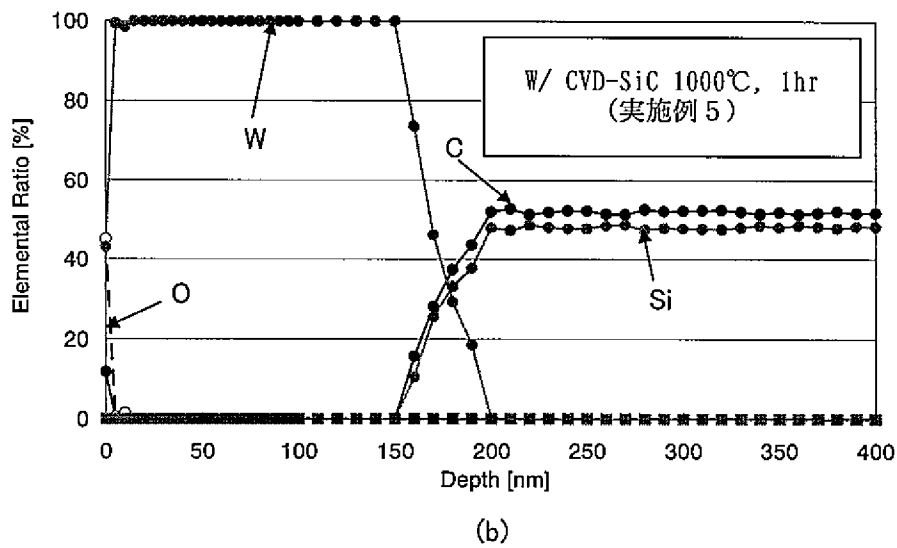
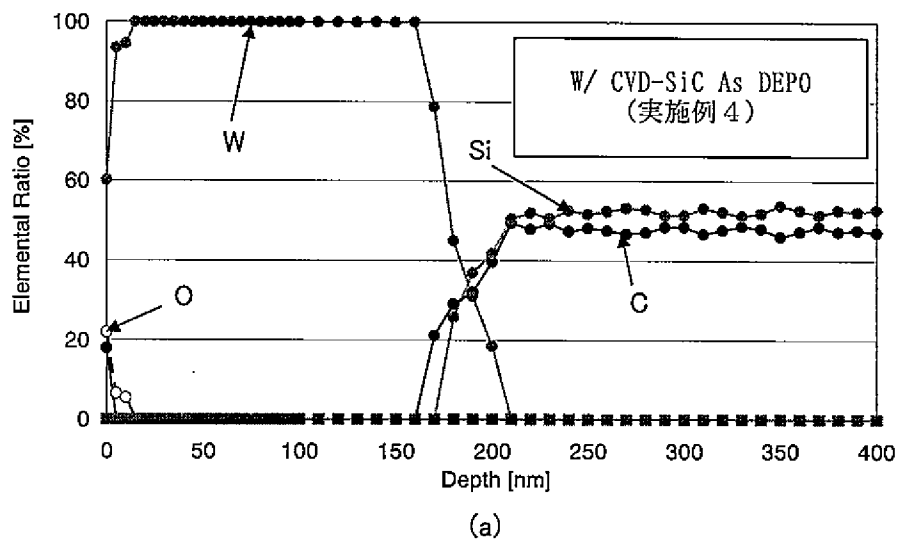


(c)

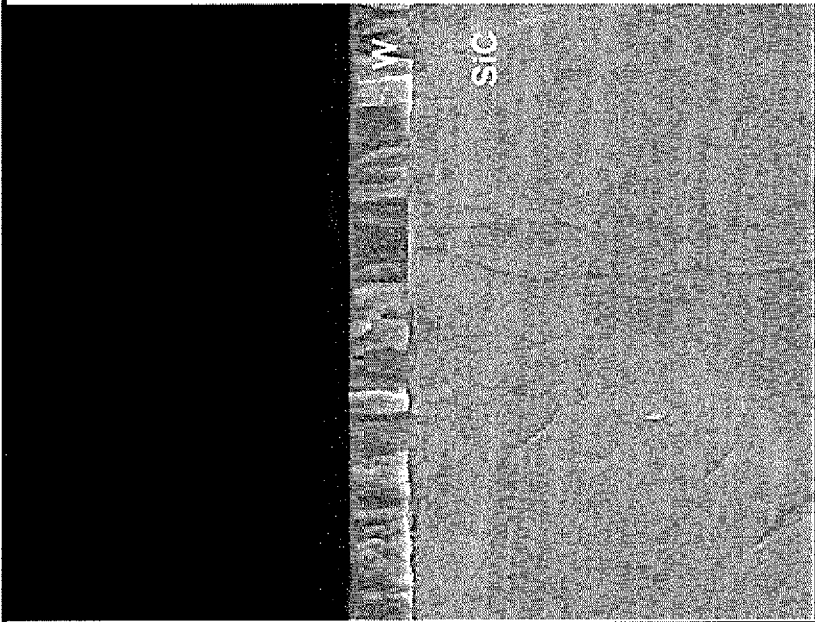
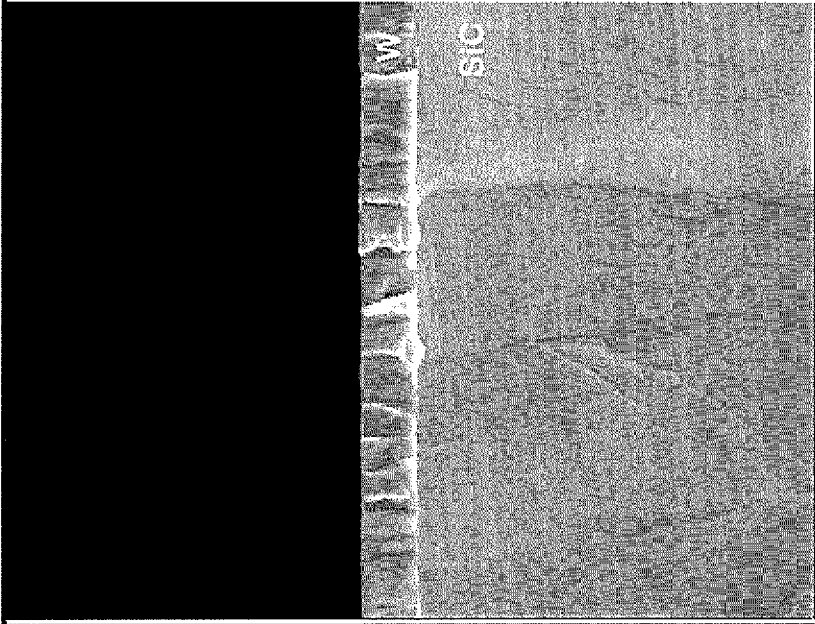
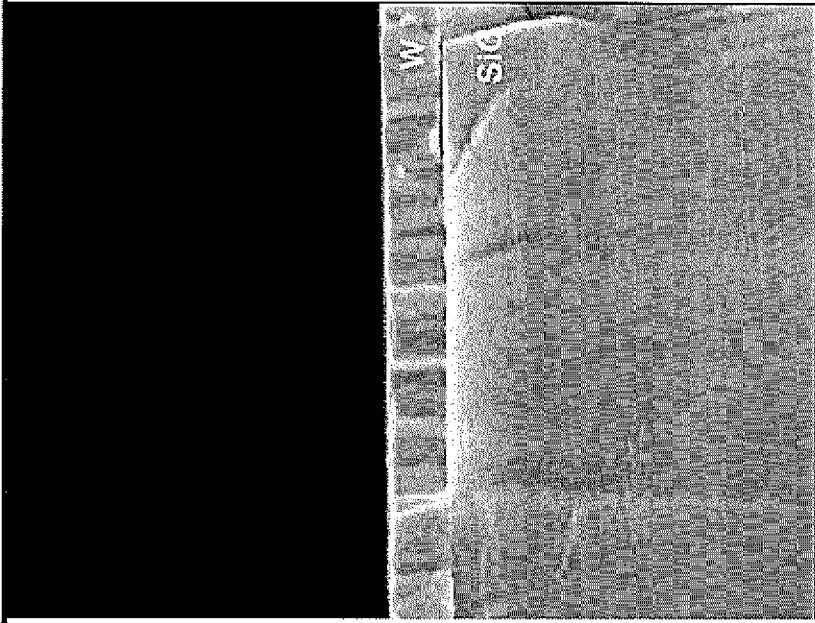
[図4]

LaB ₆ / CVD-SiC		
As DEPO(実施例1)	1000°C, 1hr(実施例2)	1100°C, 1hr(実施例3)
		

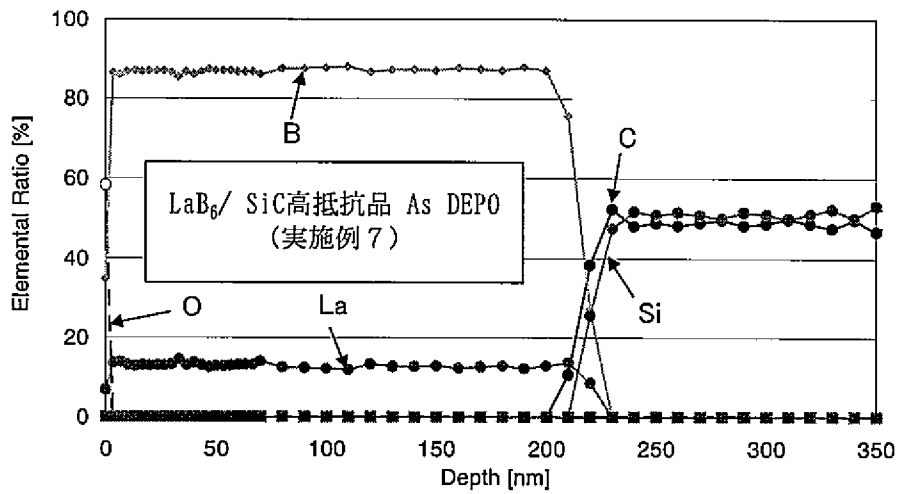
[図5]



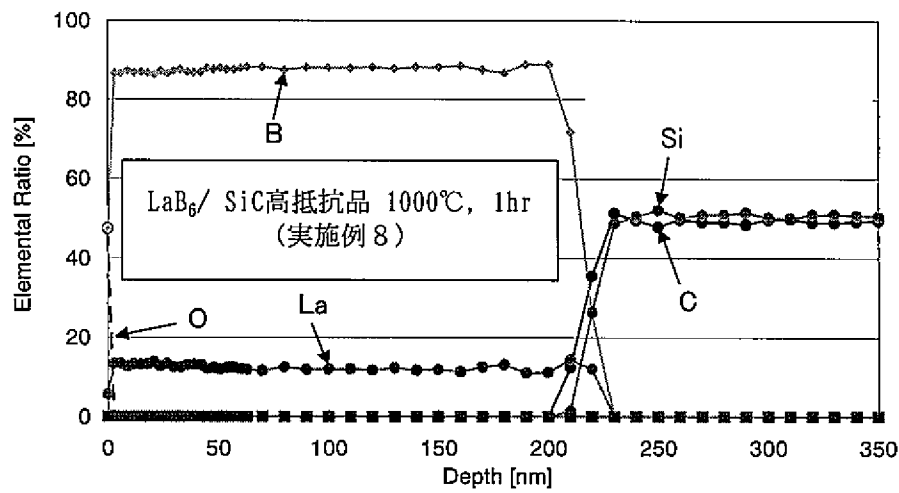
[図6]

W/CVD-SiC		
As DEPO (実施例4)	1000°C, 1hr (実施例5)	1100°C, 1hr (実施例6)
		

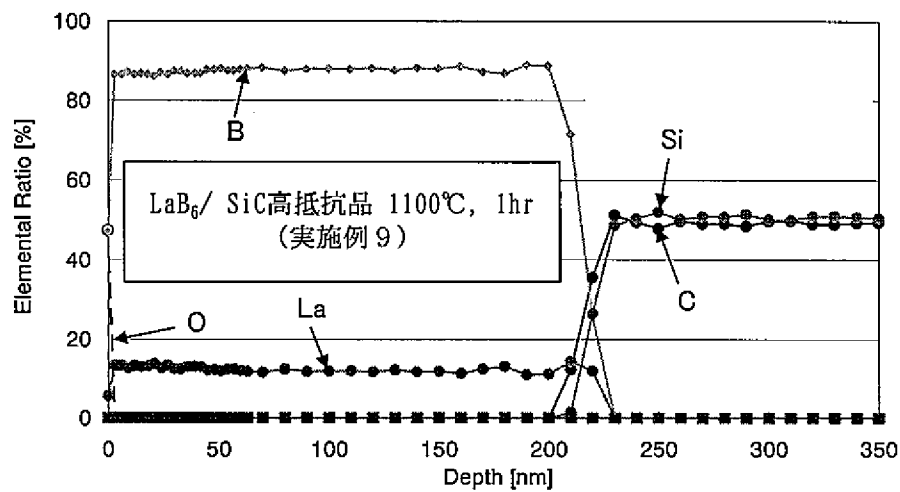
[図7]



(a)

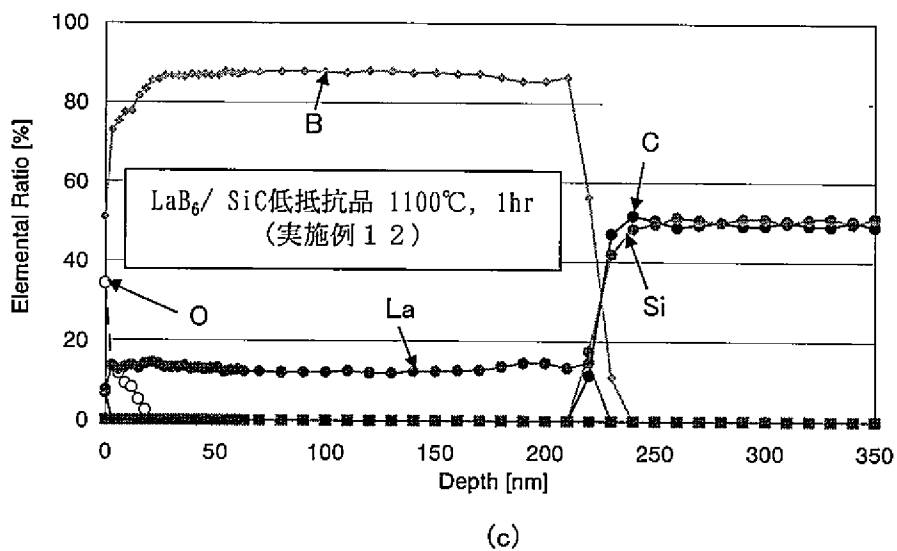
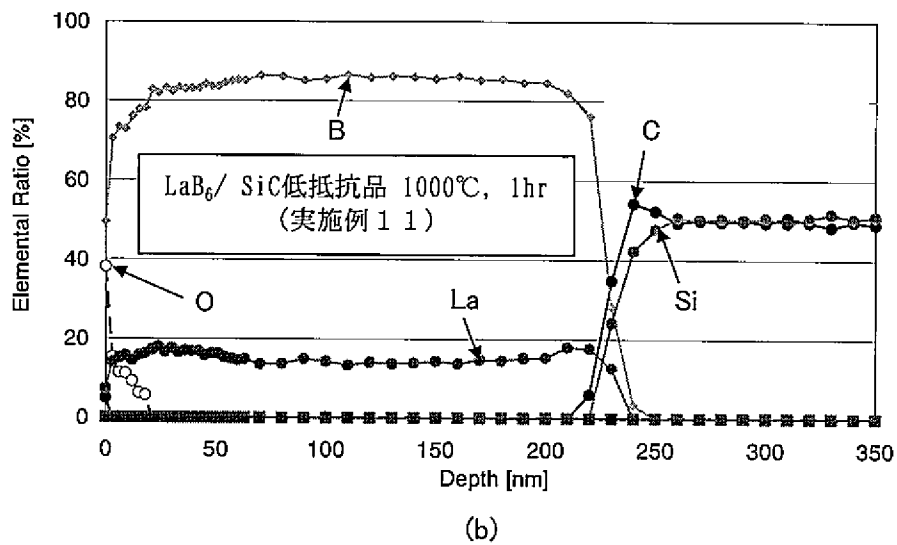
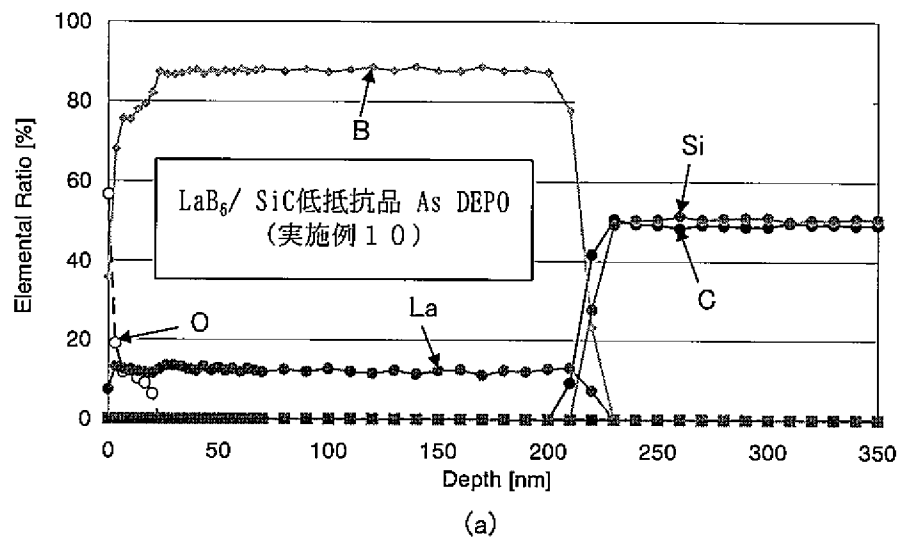


(b)

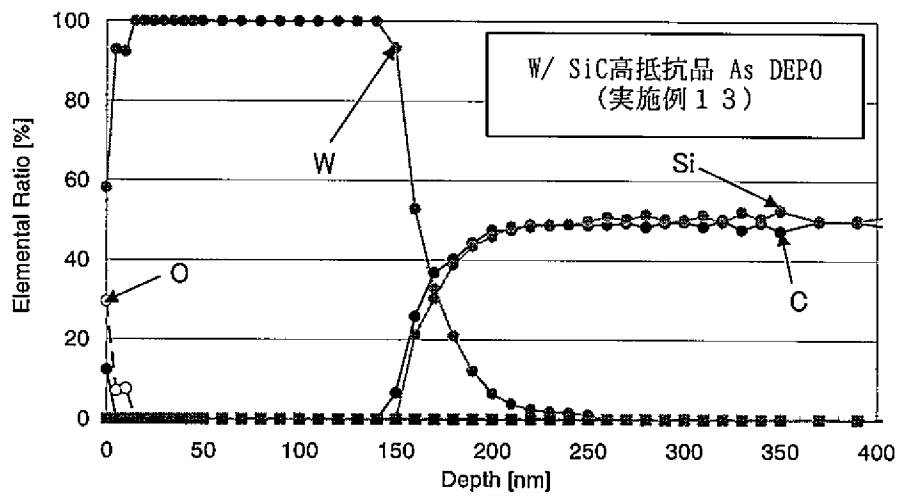


(c)

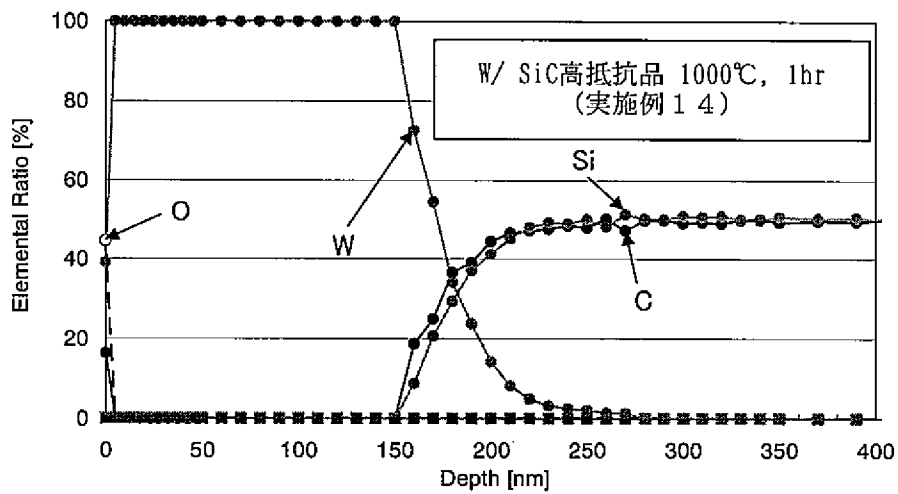
[図8]



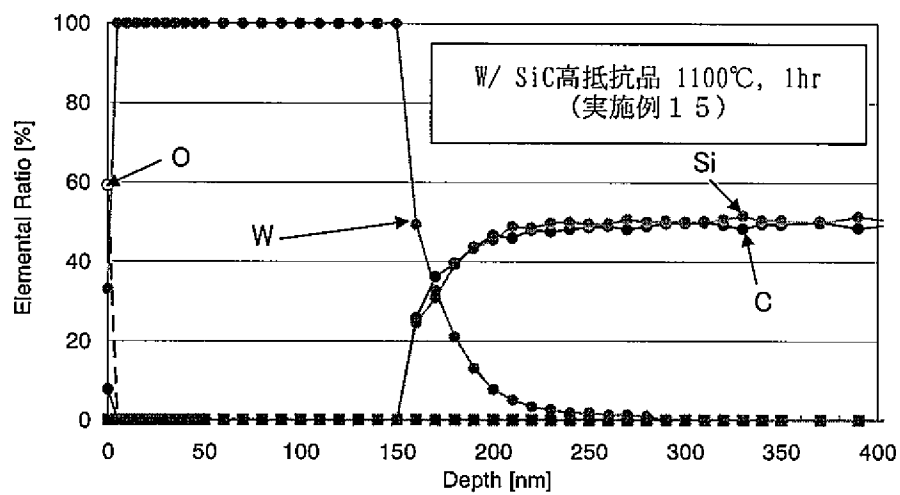
[図9]



(a)

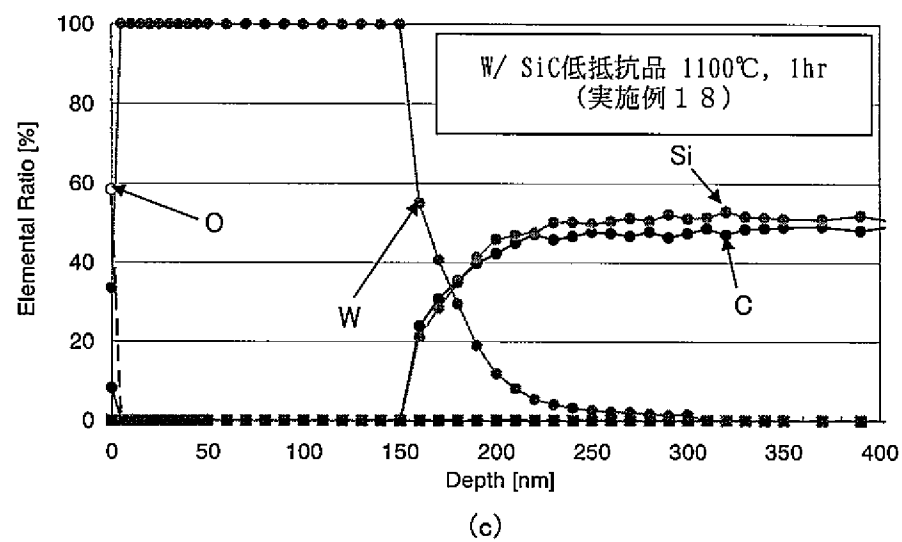
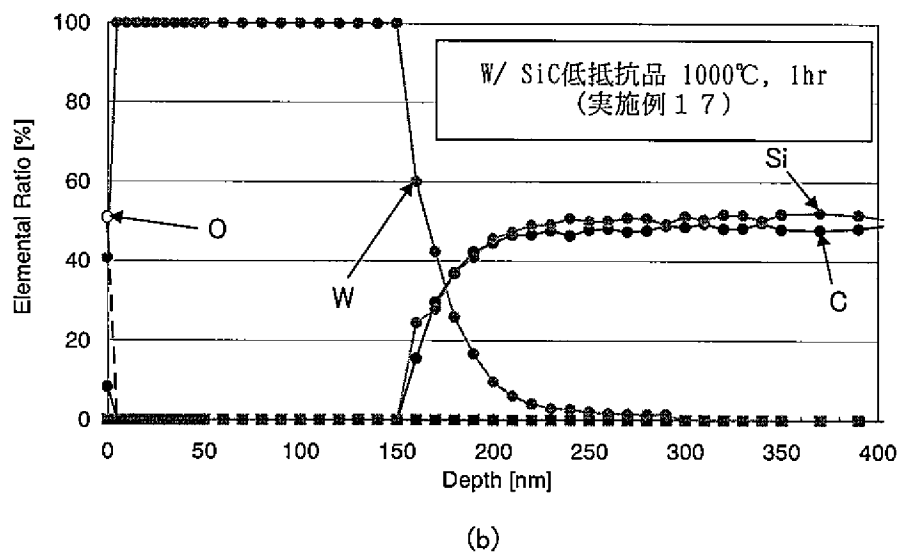
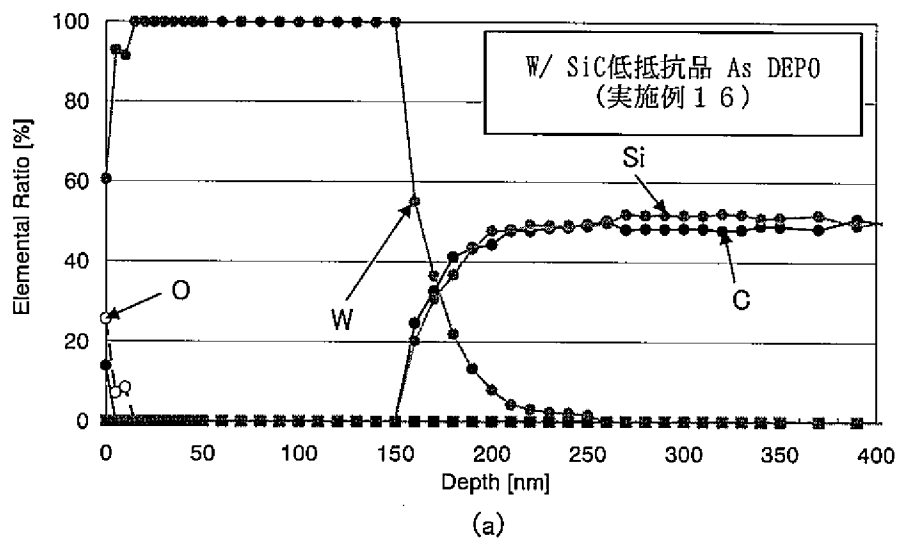


(b)

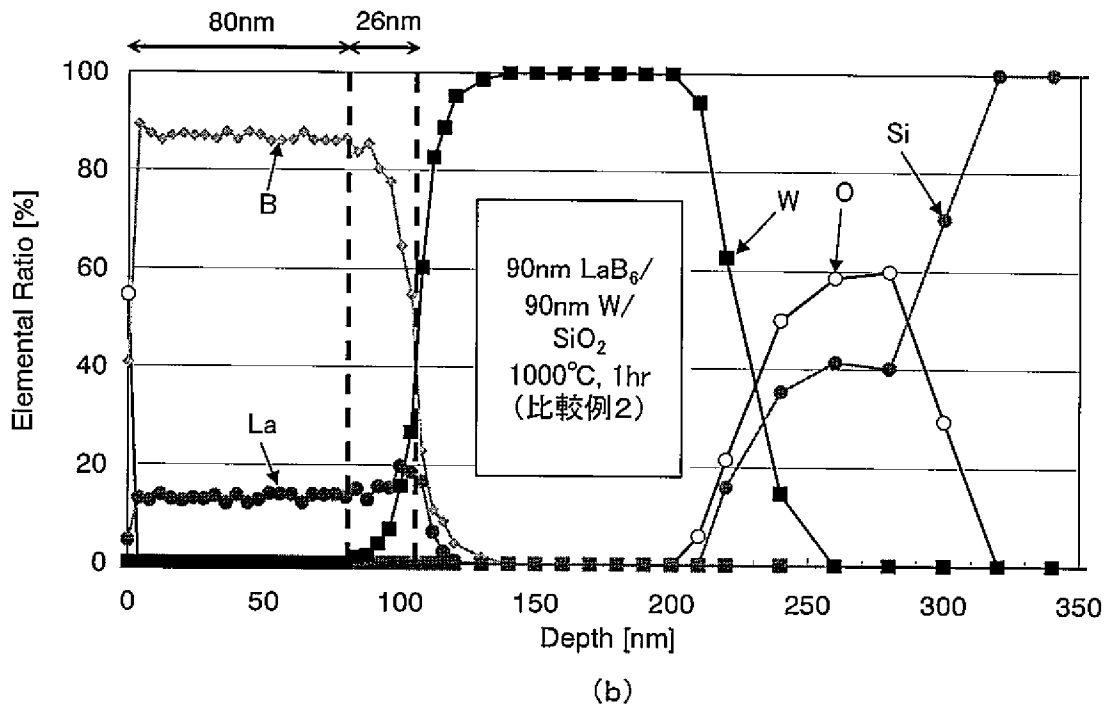
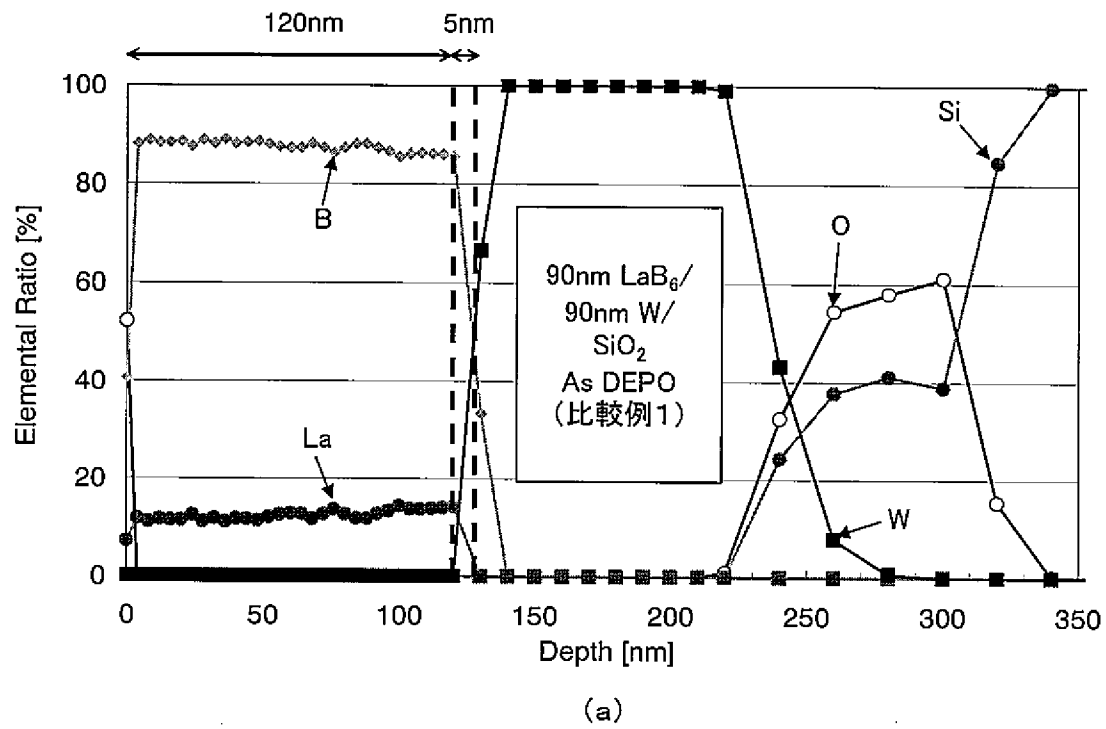


(c)

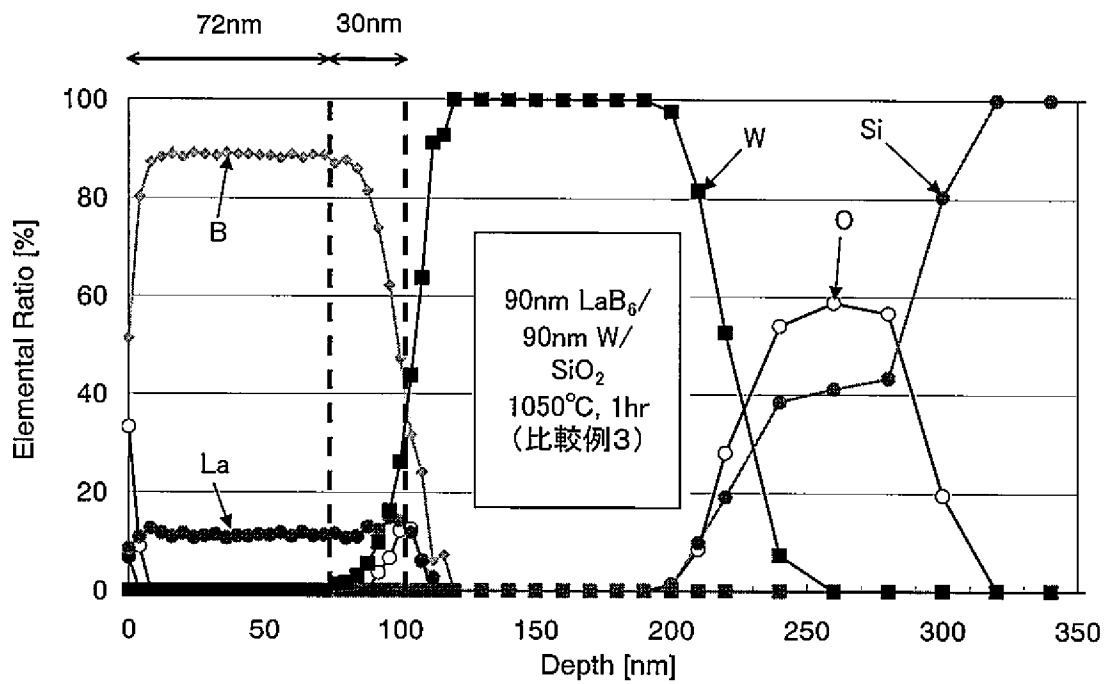
[図10]



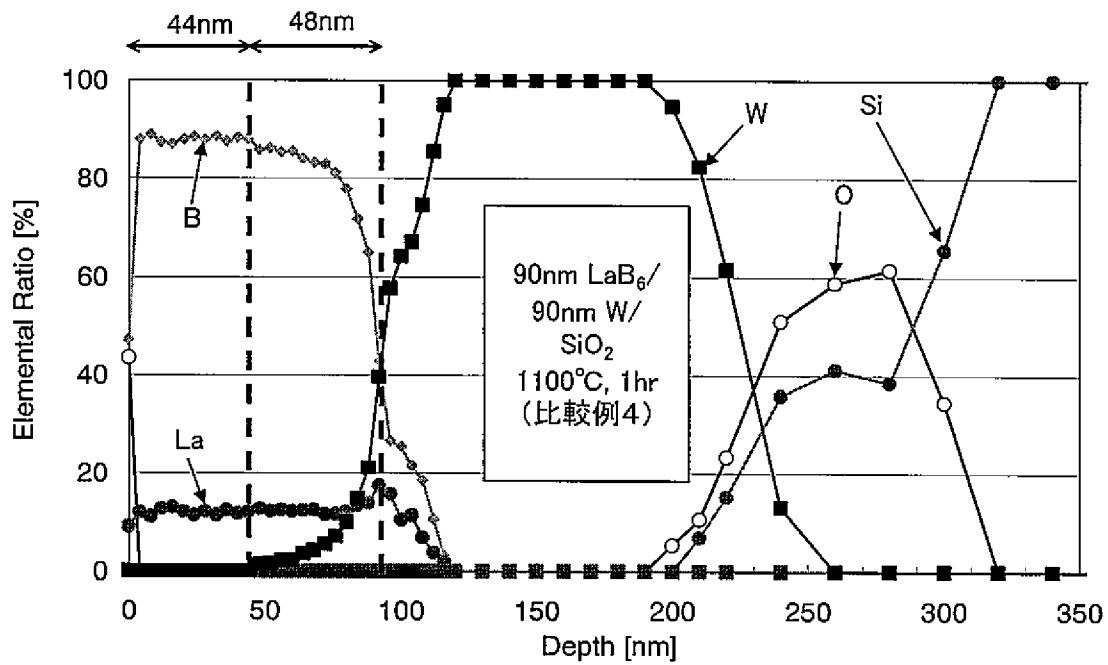
[図11]



[図12]

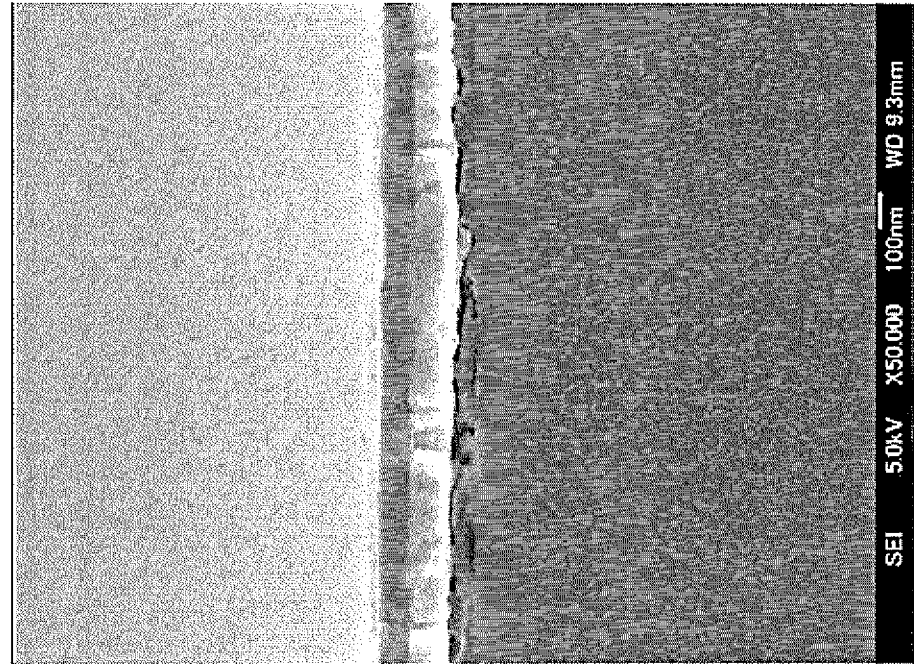


(a)



(b)

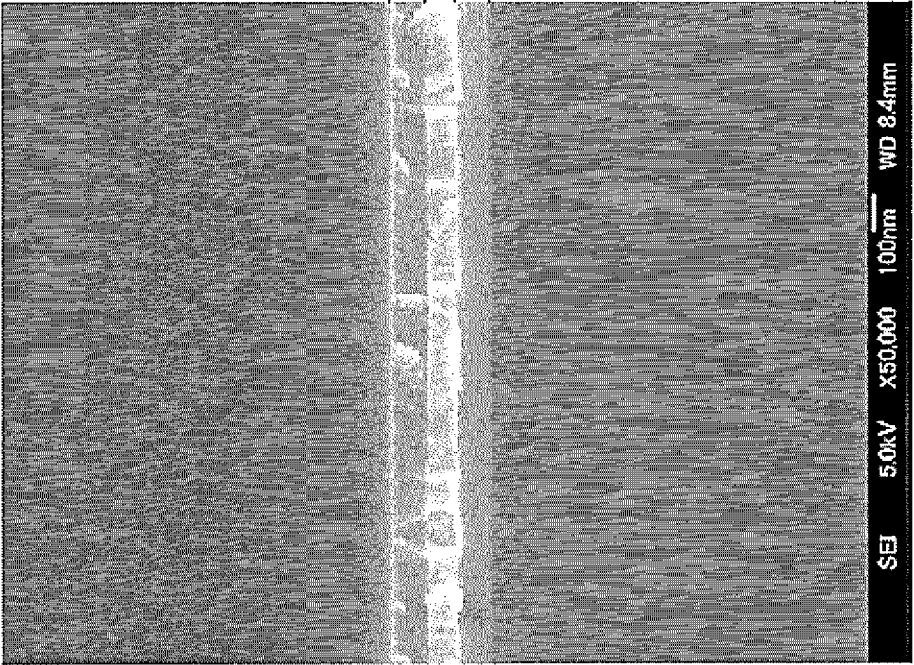
[図13]



LaB₆
W
SiO₂
Si

90nm LaB₆/90nm W/SiO₂
1000°C, 1hr
(比較例2)

(b)

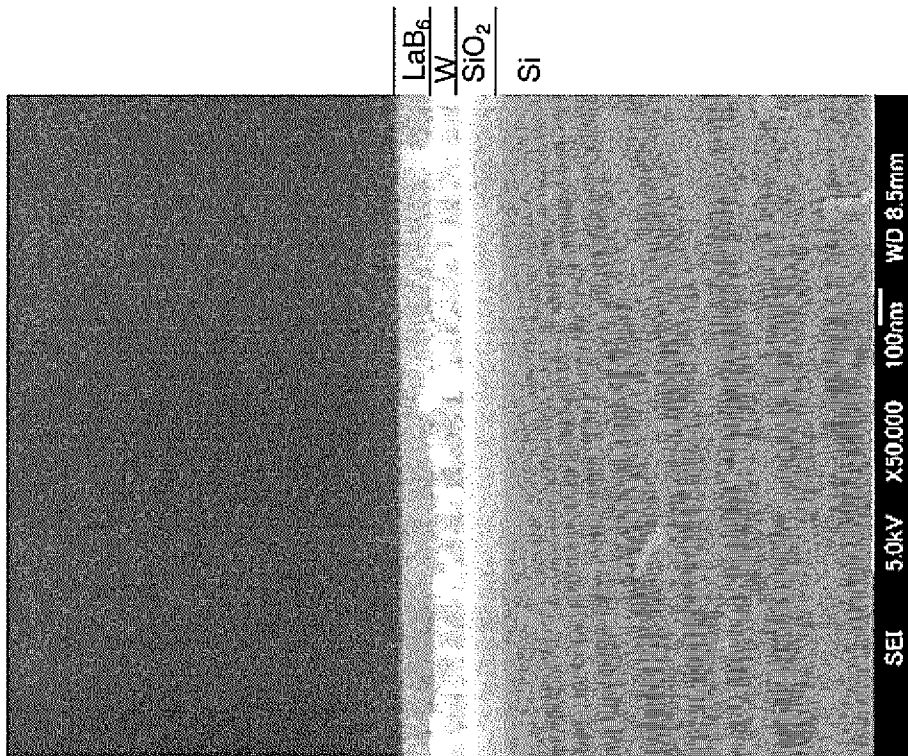
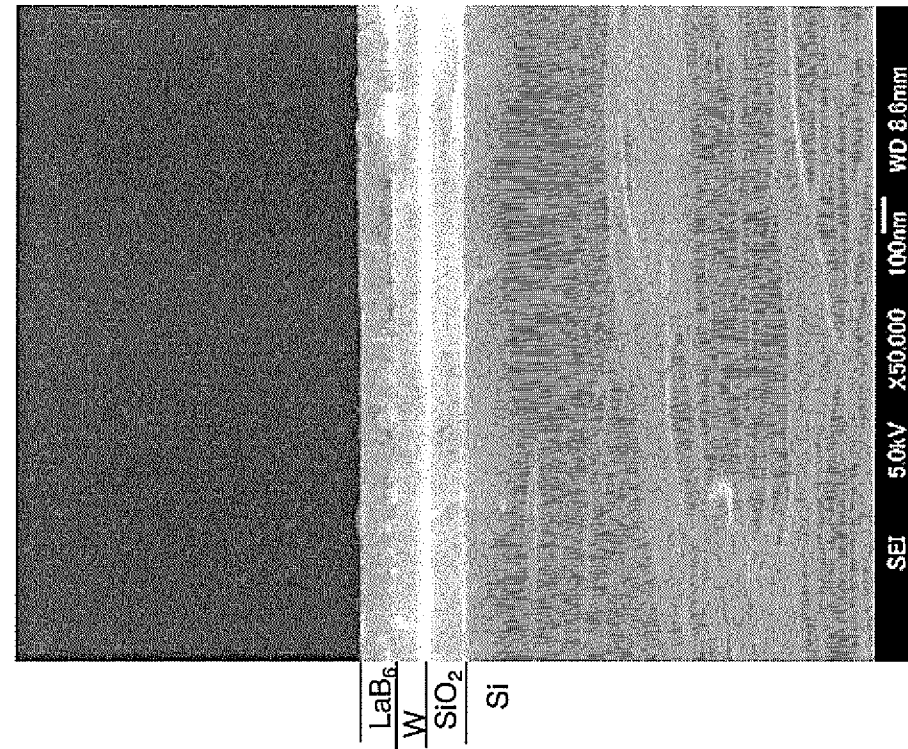


LaB₆
W
SiO₂
Si

90nm LaB₆/90nm W/SiO₂
As DEPO
(比較例1)

(a)

[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J61/06(2006.01) i, H01J9/02(2006.01) i

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)

H01J61/00-65/04, H01J1/30-1/316, H01J9/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
Y	JP 2004-103260 A (M. Watanabe & Co., Ltd.), 02 April 2004 (02.04.2004), claim 4; paragraphs [0004], [0015] to [0022]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-10
Y	WO 2009/035074 A1 (Tohoku University), 19 March 2009 (19.03.2009), entire text & US 2010/0231118 A & EP 2197020 A1 & CN 101802967 A & KR 10-2010-0072181 A	1-10
A	JP 2001-210271 A (Harison Toshiba Lighting Corp.), 03 August 2001 (03.08.2001), paragraphs [0040] to [0047]; fig. 1 to 2 (Family: none)	1-10

☒ 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

“T” 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
29 September, 2011 (29.09.11)

Date of mailing of the international search report
11 October, 2011 (11.10.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/069521

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 2001-338607 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 07 December 2001 (07.12.2001), paragraphs [0006] to [0023]; fig. 1 to 3 (Family: none)	1-10
P, A	JP 2010-192212 A (Kochi FEL Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claim 3; paragraph [0035] (Family: none)	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01J61/06(2006.01)i, H01J9/02(2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01J61/00-65/04, H01J1/30-1/316, H01J9/02

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2004-103260 A (株式会社渡邊商行) 2004. 04. 02 請求項 4, [0004], [0015]-[0022], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-10
Y	WO 2009/035074 A1 (国立大学法人東北大学) 2009. 03. 19, 全文 & US 2010/0231118 A & EP 2197020 A1 & CN 101802967 A & KR 10-2010-0072181 A	1-10
A	JP 2001-210271 A (ハリソン東芝ライティング株式会社) 2001. 08. 03 [0040]-[0047], 図 1-2 (ファミリーなし)	1-10

☒ 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矛盾するものではなく、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

2 9 . 0 9 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 1 . 1 0 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡▲崎▼ 輝雄

2 G

4 6 3 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6

C (続き) . 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 2001-338607 A (スタンレー株式会社) 2001. 12. 07 [0006]-[0023], 図 1-3 (ファミリーなし)	1-10
P, A	JP 2010-192212 A (高知 F E L 株式会社) 2010. 09. 02 請求項 3, [0035] (ファミリーなし)	1-10