

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 1/14

H01J 1/20

H01J 29/04

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93121498. X

[45] 授权公告日 2001 年 1 月 31 日

[11] 授权公告号 CN 1061462C

[22] 申请日 1993. 12. 29 [24] 颁证日 2000. 11. 25

[21] 申请号 93121498. X

[30] 优先权

[32] 1993. 8. 20 [33] KR [31] 16231/1993

[32] 1993. 10. 19 [33] KR [31] 21670/1993

[32] 1993. 10. 23 [33] KR [31] 22124/1993

[32] 1993. 10. 27 [33] KR [31] 22490/1993

[73] 专利权人 三星电管株式会社

地址 韩国京畿道华城郡

[72] 发明人 崔钟书 孙景千 崔龟锡

朱圭楠 李相沅

[56] 参考文献

US4,797,593 1989. 1. 10 H01J1/02

审查员 汤志明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 王茂华

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 电子管的氧化物阴极

[57] 摘要

在包括金属基底、形成在金属基底上的至少含有 Ba 的电子发射材料层、及用于加热电子发射材料层的装置的氧化物阴极中,电子发射材料层进一步包括镧氧化物和铯氧化物的至少一种,并形成针状结构,或电子发射材料进一步包括 镧氧化物和铯氧化物中的至少一种,且金属基底在真空下受到热处理。该氧化物阴极能延长寿命,并有可能与常规工艺相替换的制作工艺。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1.一种氧化物阴极, 包括:

金属基底;

形成在金属基底上的、至少包含 Ba 的电子发射材料层; 以及
用于加热电子发射材料层的装置,

其特征在于,

电子发射材料层进一步包括钡氧化物和铯氧化物中的至少一种, 并形成针状晶体结构, 其含量为根据电子发射材料的总重量的重量百分比为 0.0001%至 5%的范围内。

2.如权利要求 1 所述的氧化物阴极, 其特征在于, 金属基底是含有 Si 和 Mg 的 Ni 金属基底, 其是通过在 1.333×10^{-4} Pa 以上的真空下受到 900 °C 以上温度的热处理而形成的。

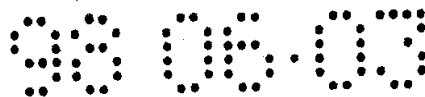
电子管的氧化物阴极

本发明涉及电子管(如阴极射线管或摄像管)的氧化物阴极,更具体地说,涉及具有长寿命的电子管的新颖氧化物阴极。

对常规的电子管热电子发射阴极来说,有一种“氧化物阴极”,它包括形成在以Ni为主要组分的金属基底上形成的碱土金属碳化物层。这种碱土金属碳酸盐在抽真空过程中被转换成氧化物,因而被称为氧化物阴极。氧化物阴极工作于较低温度(700—800℃),因为其功函数较低。然而,氧化物阴极的寿命较短。

图1是示意图,显示了常规氧化物阴极的结构。常规的氧化物阴极包括盘状金属基底2、支撑金属基底2的柱形套筒3、用于加热阴极的加热器4、及形成在金属基底2上并以碱土金属氧化物作主要组分制成的电子发射材料层1。这种常规氧化物阴极是通过用金属基底2封闭柱形套筒3的一端、把加热器4插入套筒3、并在金属基底2的表面上形成由至少两种碱土金属氧化物混合制成的电子发射材料层1而制成的。

金属基底2位于套筒3上,并支撑电子发射材料层1。它由诸



如镍(Ni)或铂(Pt)的难熔金属制成,并包含还原元素以便于碱土金属氧化物的还原。通常用作还原元素的是还原金属,如钨(W)、镁(Mg)、硅(Si)或锆(Zr)。还原金属通常相互结合使用。

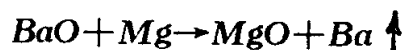
支撑金属基底2并且其中有加热器4的套筒3通常由诸如钼(Mo)、钽(Ta)、钨(W)或不锈钢的难熔金属制成。

位于套筒3中的加热器4通过金属基底2加热电子发射材料层1。它是由覆有氧化铝等的钨丝制成的。

发射热电子的电子发射材料层1是形成在金属基底2上的碱土金属氧化物层。在金属基底2上,涂有碱土金属(Ba、Sr、Ca等)的碳酸盐的悬浮物。当涂层在真空中被加热器4加热后,碱土金属碳酸盐被转换成氧化物。例如,碳酸钡分解成氧化钡:



随后,碱土金属氧化物在900至1000℃的高温下被部分还原,从而使之被活化,以具有半导体的性质。在此活化过程中,包含在金属基底2中的、诸如Si或Mg的还原元素向碱土金属氧化物组成的电子发射材料层1与金属基底2之间的界面扩散,并随即与碱土金属氧化物反应。例如,氧化钡被还原元素还原,产生自由钡:



从BaO产生的自由钡成为氧空穴型半导体。因此,在700至800℃的工作温度下,在正常状态下获得了0.5至0.8A/cm²的发射



电流。

一般氧化物阴极工作于 750°C 以上的高温,故自由的 Ba 、 Sr 或 Ca 由于高蒸汽压而蒸发,且在工作时电子发射层还原。另外,由于碱土金属氧化物的还原,在电子发射材料层与金属基底之间的界面区形成了诸如 MgO 和 Ba_2SiO_4 的氧化物中间层并作为阻挡层。如此形成的阻挡层,阻止了还原元素 Mg 或 Si 扩散进电子发射层,因而不能产生足够量的自由钡,且蒸发的 Ba 、 Sr 或 Ca 难于得到补充。另外,电子发射电流也受到中间层的高电阻的限制。因而,中间层造成了阴极寿命的缩短及其他不良效果。另一方面,过多的还原元素供给造成 BaO 的过度还原,故无法得到稳定的发射电流。

如上所述,传统的氧化物阴极的缺点,在于其工作温度在使用中变高,使发射效率降至其初始特性的约 75%,且电子发射材料的消耗缩短了其寿命。

近来显象管向大屏幕和高清晰度方向发展,故要求显象管有更高的亮度和纯度。因此,电子枪的阴极需要有高电流密度的电子发射并寿命要长。然而,常规的氧化物阴极一般寿命较短,故无法满足这些要求。

已知一种浸渍式阴极具有高电流密度和长寿命,是用复杂的方法制作的且工作温度为 1100°C 或更高,这比氧化物阴极高 $300-400^{\circ}\text{C}$ 。因此,人们进行了持续的努力,以延长易于制作且工作温度低的氧化物阴极的寿命。



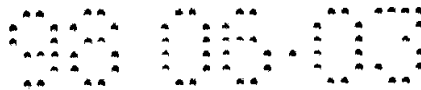
在日本专利公开 (Japanese Patent Laid-Open Publication No. Sho 59-20941) 中, 钢被以 LaNi_5 和 La_2O_3 的形式散布在金属基底中, 从而使金属基底的强度不会被削弱且其中的还原剂不被耗尽。英国专利 (Britain Patent No. 1592502) 公布了一种用于放电灯的电子发射材料, 其中 BeO 和 Y_2O_3 被加入 $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CaWO}_6$ (其中 x 从 0.0 至 0.5)。

在美国专利第 4, 797, 593 号中, 从由 Y 、 La 、 Ce 、 Pr 、 Nd 、 Sm 、 Gd 、 Sc 、 Dy 、 Ho 、 Er 和 Tm 的氧化物组成的组中选出的至少一种稀土金属氧化物, 被加入至少含 Ba 的电子发射材料中, 以改进电子发射特性。

但是, 上述阴极并未显著改善氧化物阴极的短寿命。另外, 上述阴极的制作工艺并不是总能与一般氧化物阴极的互换的。特别是需要改变阴极的活化工艺。例如, 在上述美国专利 (No. 4, 797, 593) 中, 在与碱土金属氧化物混合之前, 稀土金属氧化物要在还原环境下受到高温加热处理。

考虑到常规氧化物阴极的上述问题, 本发明的一个目的是提供一种氧化物阴极, 其中通过抑制 Ba 的过份蒸发, 在更长时间中维持稳定的电子发射特性, 从而大大延长了寿命, 且制作工艺可与常规的互换。

为实现这一目的, 根据本发明的一个实施例, 提供了一种氧化物阴极, 包括:



金属基底;

至少包含形成在金属基底上的 Ba 的电子发射材料层; 以及

用于加热电子发射材料层的装置,

其特征在于,

电子发射材料层进一步包括钡氧化物和铯氧化物中的至少一种, 其含量为根据电子发射材料的总重量, 最好在重量百分比为 0.0001 % 至 5 % 的范围内。

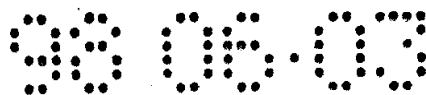
根据本发明的氧化物阴极, 其电子发射材料层为针状晶体结构。

另外, 在根据本发明另一实施例的氧化物阴极中, 金属基底是含有 Si 和 Mg 的 Ni 金属基底, 其最好是在 10^{-6} 托 (1.333×10^{-4} Pa) 以上的真空中受到 900 °C 以上的高温处理而形成的。

通过下面结合附图对本发明的最佳实施例所进行的详细描述, 可对其上述目的和其他优点有更好的了解。在附图中:

图 1 是示意剖视图, 示出了常规的氧化物阴极;

图 2 是放大示意图, 示出了根据本发明的一个实施例的氧化物



阴极的电子发射材料层;

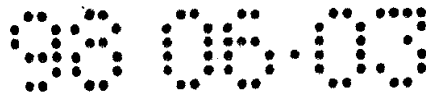
图 3 是曲线图, 示出了根据本发明一个实施例的氧化物阴极 (a) 和常规氧化物阴极 (b) 的 MIK 随时间的变化情况;

图 4 是曲线图, 示出了根据本发明的另一实施例的氧化物阴极 9a) 和常规氧化物阴极 (b) 的 MIK 随时间的变化情况。

在根据本发明的氧化物阴极中, 金属基底上的电子发射材料层进一步包括钡氧化物和/或铯氧化物, 且电子发射材料层形成针状晶体结构, 或金属基底在真空下受到高温处理, 从而使电子发射特性稳定且发射稳定性能比常规的维持更长时间。

加到至少包含 Ba 的电子发射材料中的钡氧化物和/或铯氧化物, 在老化处理后在电子发射材料层中形成了稳定的 BaO , 从而使阴极有稳定的电子发射特性。

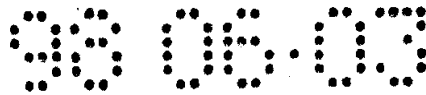
除了稳定的 BaO 造成的稳定电子发射特性之外, 还考虑了还原金属的适当供应, 以延长氧化物阴极的寿命。还原金属的这种适当供应, 可按下列两种方法实现。第一种是形成电子发射材料层的针状晶体结构, 第二种是金属基底的热处理。若电子发射材料层形成针状晶体, 还原金属可以适当速度扩散, 从而使电流密度在长时间内保持在较大的值上, 或者, 若含有还原金属的金属基底在真空下受到热处理, 可防止还原金属的过量供应, 从而长期保持钡氧化物和/或铯氧化物产生的稳定 BaO 的稳定状态。以此方式, 可长期稳定电子发射, 且延长了氧化物阴极的寿命。



在本发明中,可用诸如 $(Ba, Sr, Ca)CO_3$ 的三重碳酸盐或诸如 $(Ba, Sr)CO_3$ 的二重碳酸盐来作电子发射材料层。为把钡氧化物或铯氧化物加到电子发射材料中,可采用能经加热转换成氧化物的任何钡化合物或铯化合物及钡氧化物和铯氧化物本身。

电子发射材料中所含的钡氧化物或铯氧化物的量,根据电子发射材料的总量,最好在重量百分比为0.0001%—5%的范围内。低于重量百分比0.0001%的钡氧化物或铯氧化物无法实现稳定的 BaO ,且不能延长。另一方面,多于重量百分比5%的钡氧化物或铯氧化物会使已经较差的初始发射特性恶化,从而降低延长寿命的效果。

钡氧化物或铯氧化物,或二者,被包含在诸如共沉淀三重碳酸盐 $(Ba, Sr, Ca)CO_3$ 中,作为电子发射材料。共沉淀三重碳酸盐,可通过把诸如 $Ba(NO_3)_2$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 或 $Ca(NO_3)_2$ 的氮化物溶在纯水中,并把 Na_2CO_3 或 $(NH_4)_2CO_3$ 作为沉淀物加到氮化物溶液中以作为 Ba 、 Sr 和 Ca 的碳酸盐而共同沉淀。在此制作过程中,根据诸如氮化物浓度、 pH 值、沉淀时的溶液温度或沉淀速度等因素,所得的碳酸盐晶体结构有所不同。根据本发明的一个实施例,应控制上述因素以形成针状晶体结构。在共同沉淀的针状晶体的三重碳酸盐电子发射材料中,加入钡氧化物和/或铯氧化物,或可通过加热转变成氧化物的钡化合物或铯化合物,以产生悬浮物。该悬浮物可用滴、喷涂或溅射,加到金属基底上,以给出根据本发明的一个实施例的氧化物阴极。



在根据本发明另一实施例的氧化物阴极中,金属基底最好在 $1.333 \times 10^{-4} \text{Pa}$ 以上的真空下,受到 900°C 以上的加热处理。另外,铟氧化物和/或铯氧化物被包含在作为电子发射材料的、诸如共沉淀 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ 的三重碳酸盐的材料中。

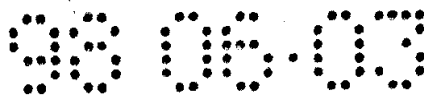
本发明的氧化物阴极被插入并固定在电子枪中,且加热器被插入并固定在一套筒中。在电子枪被封在电子管的罩中之后,在抽真空过程中借助加热器使电子发射材料层的碳酸盐分解成氧化物。然后,用传统的制作工艺对电子管进行活化处理。

将通过下面的例子详细描述本发明,这些例子仅表示和说明本发明,而不应认为本发明仅限于这些具体的例子。

(例 1)

碳酸氨被加入 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 及 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的混合物溶液中,其中比值 $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Ca}$ 为 $50 : 40 : 10$,以形成共沉淀的 Ba 、 Sr 和 Ca 的碳酸盐。此时,为形成针状晶体结构的共沉淀三重碳酸盐,反应条件被检控制如下:三重氮化物的浓度高于 0.6M ;用氢氧化氨把 pH 控制在 8 以上;并在用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 作沉淀物时,氮化物溶液的温度高于 60°C ,且沉淀物的溶液以每分钟 30ml 的速度滴下。向针状晶体结构的共沉淀三重碳酸盐中,加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 1% 的 La_2O_3 。然后,把硝化纤维和有机溶剂搅开,以制成电子发射材料的悬浮液。

含有 Si 和 Mg 的 Ni 金属基底被清洗。然后,如上制作的电子



发射材料的悬浮液被喷涂到基底上，干燥后即得到根据本发明的一实施例的氧化物阴极。

(例 2)

重复与例 1 相同的步骤，只是向共沉淀的三重碳酸盐溶液中加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 5% 的 Tb_4O_7 ，以得到根据本发明的一个实施例的氧化物阴极。

(例 3)

重复与例 1 中相同的步骤，只是向共沉淀的三重碳酸盐溶液中加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 0.001% 的 La_2O_3 ，以得到根据本发明的一个实施例的氧化物阴极。

(例 4)

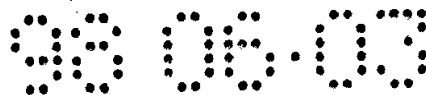
重复与例 1 中相同的步骤，只是向共沉淀的三重碳酸盐溶液中加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 0.001% 的 Tb_4O_7 ，以得到根据本发明的一个实施例的氧化物阴极。

(例 5)

重复与例 1 中相同的步骤，只是向共沉淀的三重碳酸盐溶液中加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 0.01% 的 La_2O_3 与 Tb_4O_7 的混合物，以得到根据本发明的一个实施例的氧化物阴极。

(例 6)

含 Si 和 Mg 的 Ni 金属基底，在 1.333×10^{-4} Pa 以上的真空中，受到 1000°C 的加热处理。



向共沉淀三重碳酸盐构成的电子发射材料中，加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 1% 的 La_2O_3 。然后，把硝化纤维和有机溶液搅开，以制成电子发射材料的悬浮液。

上述悬浮液被喷涂在热处理过的金属基底上，干燥后得到根据本发明的另一实施例的氧化物阴极。

(例 7)

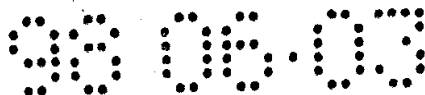
重复与例 6 中相同的步骤，只是向共沉淀的三重碳酸盐溶液中加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 0.0001% 的 La_2O_3 ，以得到根据本发明的另一实施例的氧化物阴极。

(例 8)

重量与例 6 中相同的步骤，只是向共沉淀的三重碳酸盐溶液中加入以氧化物计算的电子发射材料重量的 5% 的 La_2O_3 ，以得到根据本发明的另一实施例的氧化物阴极。

图 2 是放大示意图，示出了按例 1 制作的氧化物阴极的电子发射材料层。图 2 示出，在例 1 中制作的电子发射材料形成了针状晶体结构。

为评价本发明的氧化物阴极的特性，把如上制作的氧化物阴极插入并安装在电子枪中，并把加热器插入并装在套筒中。在把电子枪封入电子管的罩中之后，在抽真空过程中利用加热器把电子发射材料层中的碳酸盐分解成氧化物。此后，用常规的电子管制作工艺进行活化处理，并测量其电子发射特性。



初始电子发射特性用 MIK (最大阴极电流) 评估, 后者是阴极在恒定运行状态下发射的最大电流。寿命特性用装在电子管中的阴极在恒定状态下连续工作一定时间后的电流减小量来评估。即它用恒定期内 MIK 的一致性来评估。

图 3 是曲线图, 示出了按例 1 制作的氧化物阴极(a)和常规的氧化物阴极(b)的 MIK 随时间的变化情况。如图 3 所示, 根据本发明的一个实施例的氧化物阴极的寿命比传统的延长了 20%。根据例 2 至 5 制作的氧化物阴极也显示出它们的寿命上有同样的效果。

图 4 是曲线图, 示出了按例 6 制作的氧化物阴极(a)和常规的氧化物阴极(b)的 MIK 随时间的变化情况, 如图 4 所示, 根据本发明的另一实施例的氧化物阴极的寿命比常规的延长了 20%。根据例 7 和 8 制作的氧化物阴极也显示出它们在寿命上有同样的效果。

如上所示, 根据本发明的氧化物阴极的特征在于电子发射材料层含有钨氧化物和/或钽氧化物并形成针状晶体结构, 或其特征在于电子发射材料含有钨氧化物和/或钽氧化物且金属基底在真空下受到热处理、有延长寿命的作用、并有能与常规加工程序相替换的加工程序。

虽然结合本发明的具体实施例对其进行了具体的显示和描述, 本领域的技术人员应明白, 在不脱离如所附权利要求书所限定的本发明范围和精神的前提下, 可对其中的形式和细节进行多种修改。

图1

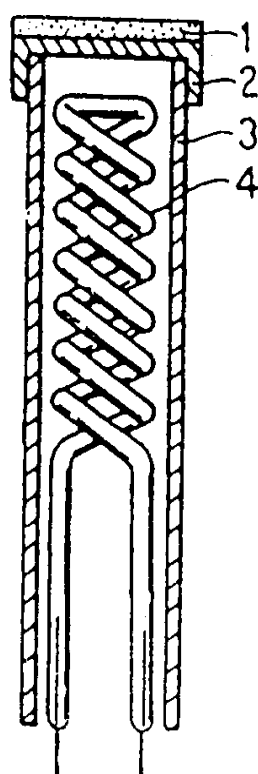


图2

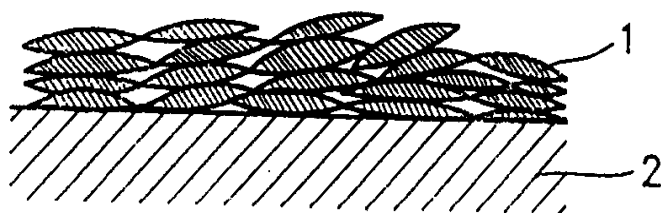


图 3

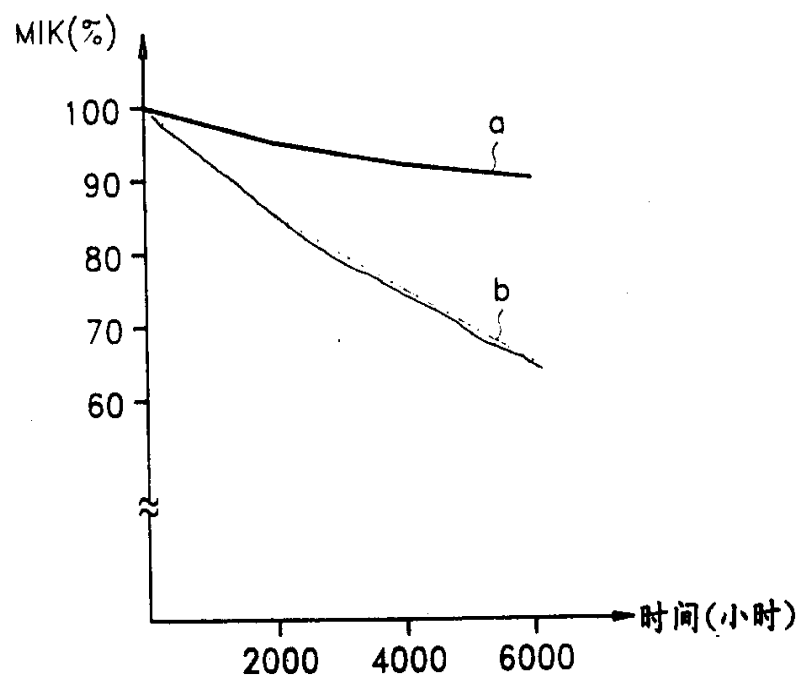


图 4

