

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 1/30

H01J 29/04 C08L 29/04

C08L 1/02



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96108459.6

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110833C

[22] 申请日 1996.4.4 [21] 申请号 96108459.6

[30] 优先权

[32] 1995.4.4 [33] JP [31] 101619/1995

[32] 1995.10.9 [33] JP [31] 286344/1995

[32] 1995.10.11 [33] JP [31] 288167/1995

[32] 1995.12.28 [33] JP [31] 352440/1995

[32] 1996.3.7 [33] JP [31] 78164/1996

[32] 1996.4.3 [33] JP [31] 104807/1996

[32] 1996.4.3 [33] JP [31] 104808/1996

[71] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 小林辰 古濑刚史 汤浅聪

三浦直子 岩城孝志 富田康子

[56] 参考文献

CN 1047167 1990.11.21 H01J1/30,2904

EP 0660359 1995.06.28 H01J9/02,1/30

审查员 郭永菊

[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 陈季壮

权利要求书 11 页 说明书 130 页 附图 14 页

[54] 发明名称 形成发射电子器件的含金属组合物
及应用

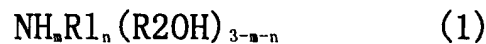
[57] 摘要

一种含金属组合物含有机酸基团、过渡金属、醇胺及水。此醇胺以化学式(1)表示 $\text{NH}_m\text{R1}_n(\text{R2OH})_{3-m-n}$ (1), 其中 R1 是有 1-4 个碳原子的烷基、R2 是有 1-4 个碳原子的烷基碳链, 而 m 和 n 是满足 $(m+n) < 3$ 的关系的 0-2 的整数, 或以化学式(2)表示: $\text{NH}_2\text{CR3R4CHR5}(\text{CH}_2)_k\text{OH}_2$, 其中 R3 是选自 H、 CH_3 、 CH_2OH 和 CH_2CH_3 的取代基、R4 是 H 或 CH_2OH , R5 是 H 或 CH_3 , 而 k 是 0-2 的整数。该组合物还可含水可溶聚合物和/或水可溶多元或一元醇。此组合物被用于形成发射电子器件。

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

1. 一种用于形成发射电子器件的含金属组合物，其特征在于，它含有有机酸基团、过渡金属、醇胺和水，其中该醇胺与所述过渡金属的摩尔比在 1.5 和 1.6 之间。

2. 根据权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述的醇胺以下面化学式 (1) 表示：



其中 R1 是有 1 - 4 个碳原子的烷基、R2 是有 1 - 4 个碳原子的烷基碳链，而 m 和 n 是满足 $(m+n) < 3$ 的关系的整数 0 - 2。

3. 权利要求 2 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中该醇胺的所述式 (1) 中 $m=2$ 而 $n=0$ 。

4. 权利要求 2 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中该醇胺的所述式 (1) 中 R2 是 C_2H_4 。

5. 权利要求 4 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中该醇胺的式 (1) 中使用 $m=2$ 和 $n=0$ 。

6. 权利要求 1 - 5 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述醇胺含量在 0.1 - 10% (重量) 之间。

7. 权利要求 1 - 5 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述有机酸基团的含量在 0.1 - 2.5% (重量) 之间。

8. 权利要求 1 - 5 中任一项的用于形成电子发射器件的含金属组合物，其中所述过渡金属含量在 0.01 - 10% (重量)

之间。

9. 权利要求1 - 5中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，它还含水溶性聚合物。

10. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述水溶性聚合物的重均分子量在20000和100000之间。

11. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述水溶性聚合物的平均聚合度在450 - 1200之间。

12. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述水溶性聚合物的含量在0.01 - 3%（重量）之间。

13. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述醇胺含量在0.1 - 10%（重量）之间。

14. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述有机酸基团的含量在0.1 - 2.5%（重量）之间。

15. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述过渡金属含量在0.01 - 10%（重量）之间。

16. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述的水溶性聚合物是聚乙烯醇或甲基纤维素。

17. 权利要求9的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述的水溶性聚合物是部分酯化的聚乙烯醇。

18. 权利要求17的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述部分酯化的聚乙烯醇的酯化率在5 - 25摩尔%之间。

19. 权利要求1 - 5中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，它还含有水溶性的多元醇。

20. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性多元醇的含量在 0.2 - 3 % (重量) 之间。

21. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺的含量在 0.1 - 10 % (重量) 之间。

22. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述有机酸基团的含量在 0.1 - 2.5 % (重量) 之间。

23. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述过渡金属含量在 0.01 - 10 % (重量) 之间。

24. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性多元醇含 2 - 4 个碳原子, 并在室温时为液体。

25. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性多元醇是 1,2 - 亚乙基二醇、丙二醇或丙三醇。

26. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 它进一步含水溶性聚合物。

27. 权利要求 1 - 5 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 它进一步含有一元醇。

28. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述一元醇的含量在 5 - 35 % (重量) 之间。

29. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺的含量在 0.1 - 10 % (重量) 之间。

30. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述有机酸基团的含量在 0.1 - 2.5 % (重量) 之间。

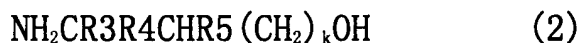
31. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述过渡金属的含量在 0.01 - 10 % (重量) 之间。

32. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述一元醇有 1 - 4 个碳原子, 而且在室温时为液体。

33. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述一元醇是甲醇、乙醇、1 - 丙醇、2 - 丙醇或 2 - 丁醇。

34. 权利要求 27 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其进一步含水溶性聚合物。

35. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺以下面化学式 (2) 表示:



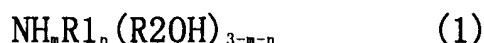
其中, R_3 是选自 H 、 CH_3 、 CH_2OH 和 CH_2CH_3 的取代基、 R_4 是 H 或 CH_2OH , R_5 是 H 或 CH_3 而 k 是 0 - 2 的整数, 该组合物在一个分子中含 3 - 5 个碳原子。

36. 权利要求 35 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中在此醇胺的所述式 (2) 中的 R_3 是 CH_2OH 、 R_4 是 CH_2OH 和 R_5 是 H 。

37. 权利要求 35 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺是氨基甲基丙醇、氨基甲基丙二醇、三羟基甲基氨基甲烷、1 - 氨基 - 2 - 丙醇、3 - 氨基 - 1 - 丙醇、2 - 氨基 - 1 - 丙醇、2 - 氨基 - 1 - 丁醇或 4 - 氨基 - 1 - 丁醇。

38. 权利要求 37 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺是三羟基甲基氨基甲烷。

39. 权利要求 35 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其还含有以下面式 (1) 表示的醇胺;



其中 R₁ 是有 1 - 4 个碳原子的烷基、R₂ 是有 1 - 4 个碳原子的烷基碳链，而 m 和 n 是满足 $(m+n) < 3$ 的关系的整数 0 - 2。

40. 权利要求 39 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中在该醇胺的所述式 (1) 中 $m=2$ 、 $n=0$ 。

41. 权利要求 39 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中该醇胺的所述式 (1) 的 R₂ 是 C₂H₄。

42. 权利要求 41 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中该醇胺的所述式 (1) 中使用 $m=2$ ，而 $n=0$ 。

43. 权利要求 35 - 42 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述醇胺的含量在 0.1 - 10% (重量) 之间。

44. 权利要求 35 - 42 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述有机酸基团含量在 0.1 - 2.5% (重量) 之间。

45. 权利要求 35 - 42 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述过渡金属含量在 0.01 - 10% (重量) 之间。

46. 权利要求 35 - 42 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物，它进一步包含水溶性的聚合物。

47. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述水溶性的聚合物的加权平均分子量在 20000 和 100000 之间。

48. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述水溶性聚合物的平均聚合度在 450 ~ 1200 之间。

49. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性聚合物的含量在 0.01 - 3% (重量) 之间。

50. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺的含量在 0.1 - 10% (重量) 之间。

51. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述有机酸基团的含量在 0.1 - 2.5% (重量) 之间。

52. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述过渡金属的含量在 0.01 - 10% (重量) 之间。

53. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性的聚合物是聚乙烯醇或甲基纤维素。

54. 权利要求 46 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性的聚合物是部分酯化的聚乙烯醇。

55. 权利要求 54 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述部分酯化的聚乙烯醇的酯化率在 5 - 25 摩尔% 之间。

56. 权利要求 35-42 中任一项的用于发射电子器件的含金属组合物, 它还包含水溶性的多元醇。

57. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性的多元醇的含量在 0.2 - 3% (重量) 之间。

58. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺的含量在 0.1 - 10% (重量) 之间。

59. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述有机酸基团含量在 0.1 - 2.5% (重量) 之间。

60. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述过渡金属含量在 0.01 - 10% (重量) 之间。

61. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性的多元醇有 2 - 4 个碳原子而且于室温时为液体。

62. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述水溶性多元醇是 1, 2 - 亚乙基二醇、丙二醇或丙三醇。

63. 权利要求 56 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其还含水溶性的聚合物。

64. 权利要求 35 - 42 中任一项的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 它还含一元醇。

65. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述一元醇的含量在 5 - 35 % (重量) 之间。

66. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述醇胺的含量在 0.1 - 10 % (重量) 之间。

67. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述有机酸基团的含量在 0.1 - 2.5 % (重量) 之间。

68. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述过渡金属含量在 0.01 - 10 % (重量) 之间。

69. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述一元醇有 1 - 4 个碳原子而且于室温时为液体。

70. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其中所述一元醇是甲醇, 乙醇, 1 - 丙醇, 2 - 丙醇或 2 - 丁醇。

71. 权利要求 64 的用于形成发射电子器件的含金属组合物, 其还含水溶性的聚合物。

72. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物,

其中所述有机酸基团是有 1 - 5 个碳原子的烷基羧酸基团。

73. 权利要求 72 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述烷基羧酸基团是乙酸基团。

74. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述过渡金属是Ⅷ族金属。

75. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述过渡金属是铂族金属。

76. 权利要求 75 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述铂族金属是 P d 或 P t 。

77. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述过渡金属是铁族金属。

78. 权利要求 77 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述铁族金属是 N i 或 C o 。

79. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中所述过渡金属是选自 P d 、 P t 、 R u 、 A u 、 A g 、 C u 、 C r 、 T a 、 N i 、 F e 、 C o 、 W 、 P b 、 Z n 和 S n 中的至少一种。

80. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，它由包括由有机酸基团、金属和氨基醇构成的有机金属化合物溶于水的步骤的方法制备。

81. 权利要求 1 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，它由包括将含有金属的化合物，含有机酸基团的化合物和含有氨基醇的化合物加于水的步骤的方法制备。

82. 权利要求 9 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，

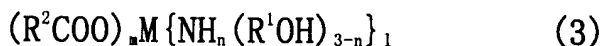
它还含有一元醇和水溶性的多元醇。

83. 权利要求 19 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，它还含一元醇。

84. 用于形成发射电子器件的含金属溶液，其中该溶液是由具有有机酸基、氨基醇和金属且溶于水或含水溶剂作为基本组分的有机金属化合物构成。

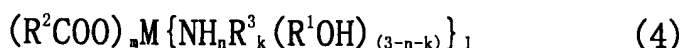
85. 权利要求 84 的溶液，其中欲形成发射电子区的形成导电膜的过程包括施加含有导电膜材料的含金属的组合物，然后加热此组合物，而此组合物是一种按照权利要求 1 的含金属组合物。

86. 权利要求 84 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中有机金属化合物以下面的式 (3) 表示：



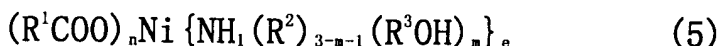
其中 R^1 是有 1 - 4 个碳原子的亚烷基或聚亚甲基， R^2 是有 1 - 4 个碳原子的烷基，1 和 m 是 1 - 4 的整数，n 是 0 - 2 的整数，而 M 是金属元素。

87. 权利要求 84 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中有机金属化合物以下面式 (4) 表示：



其中 R^1 ， R^2 和 R^3 中的每个都是有 1 - 4 个碳原子的烷基，1 是 2 - 4 的整数，m 是 1 - 4 的整数，K 是 1 - 2 的整数，n 是 0 - 1 的整数，而 M 是金属元素。

88. 权利要求 84 的用于形成发射电子器件的含金属组合物，其中有机金属化合物以下面式 (5) 表示：



其中 R^1 是氢原子或有 1 - 4 个碳原子的烷基, R^2 是有 1 - 4 个碳原子的烷基, R^3 是有 2 - 4 个碳原子的亚烷基, n 是 1 - 4 的整数, m 是 1 - 3 的整数, l 是 0 - 2 的整数而 e 是 2 - 4 的整数。

89. 制造具有含有设置在器件电极对之间的发射电子区的导电膜的发射电子器件的方法, 其特征在于, 在其中欲形成发射电子区的形成导电膜的过程包括施加含有导电膜材料的含金属的组合物, 然后加热此组合物, 而此组合物是一种按照权利要求 1 的含金属组合物。

90. 权利要求 89 的制造发射电子器件的方法, 其中施加含金属组合物的步骤由施加所述金属组合物的液滴进行。

91. 权利要求 90 的制造发射电子器件的方法, 其中施加液滴的步骤由将许多液滴施于基片的所述点上进行。

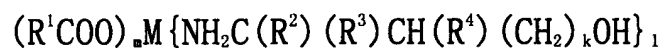
92. 权利要求 90 或 91 的制造发射电子器件的方法, 其中施加液滴的步骤借助一种喷墨系统进行。

93. 权利要求 92 的制造发射电子器件的方法, 其中喷墨系统是喷泡系统。

94. 制造包含许多发射电子器件的电子源的方法, 每个发射电子器件都具有含置于器件电极对之间的发射电子区的导电膜, 其特征在于, 所述发射电子器件是按权利要求 89 的方法制造的。

95. 制造包含一种电子源的成象设备的方法, 该电子源包含许多发射电子器件, 而每个所述发射电子器件又具有含置于器件电极对之间的发射电子区的导电膜和由电子源发射的电子束照射时产生图象的成象件, 其特征在于, 所述的电子发射器件按权利要求 89 的方法制造。

96. 按照权利要求 84 的形成发射电子器件的含金属溶液, 其中所述有机金属化合物由下式表示:



其中 R^1 是氢原子或 C_1-C_4 烷基, R^2 是选自 H , CH_3 , CH_2OH 和 CH_2CH_3 的取代基, R^3 是 H 或 CH_2OH , R^4 是 H 或 CH_3 , k 是 $0-2$ 的一个整数, R^2 , R^3 和 R^4 的碳原子数以及 k 之和为 $1-3$, m 是 $1-4$ 的一个整数且 1 是 $2-4$ 的一个整数。

形成发射电子器件的含金属组合物及应用

本发明涉及可有效用于制造发射电子器件的含金属组合物,该器件包含一种导电膜,其中含一个发射电子区,并配置于一对器件电极之间,而且本发明还涉及一种用这种组合物形成的发射电子器件,含有许多这种器件的电子源及用这种电子源完成的成象装置。

冷阴极型电子源中表面导电发射电子器件的应用是已知的。当迫使电流平行于薄膜表面流过时利用从形成于基片上的小薄膜发射电子的现象完成一种表面导电发射电子的器件。虽然 Elinson 提出用 SnO_2 薄膜作这种类型的器件,在[G.Dittmer: “Thin Solid Films”, 9,317(1972)]中提出采用 Au 薄膜,而 $\text{In}_2\text{O}_3 / \text{SnO}_2$ 和碳薄膜的应用则分别公开于[M.Hartwell and C.G.Fonstad: “IEEE Trans.ED Conf.”, 519(1975)]及[H.Araki 等人: “Vacuum”, Vol.26, No.1, P22(1983)]。

附图 17 示意性地图解了一种典型的表面导电发射电子器件,它是由 M.Hartwell 提出的。在图 17 中,标号 171 指的是基片。标号 174 指的是导电薄膜,其一部份当经受电激发过程时最后构成发射电子区 173,在后文述及该过程称为“激发形成”。在图 17 中,器件电极的长 L 为 0.5—1mm,而宽 W 为 0.1mm。

按常规,发射电子区 173 是通过使形成该器件的发射电子区的

导电膜经受导电流处理，这被称为“激发形成”，在表面导电发射电子器件中产生的。按激发形成工艺，通过此器件电极使薄膜部分破坏、变形或变性的方法将电压加在用于形成发射电子区的导电薄膜的对端，从而产生高电阻的发射电子区 173。由于激发形成可能在导电薄膜 174 中产生裂纹，结果形成有裂纹的发射电子区 173，从而可使电子从裂纹本身或围绕裂纹的区域中发射。

要注意的是，一旦经受了激发形成工艺，每当对导电薄膜 124 加上合适的电压，从而使电流流过此器件，则表面导电发射电子器件就开始自其发射电子区 173 发射电子。

由于具有上述形状的表面导电发射电子器件结构简单，所以可将大量的这种器件便利地配置在大面积上。已付出努力来发挥这种优点而且被推荐来发挥表面导电发射电子器件的特性的装置包括电荷束源和显示装置。日本专利申请公开 64—31332，1—283749 和 2—257552 提出了一种电子源，它包含大量平行排列配置的表面导电发射电子器件，其中每排的器件以梯形配置共同接线。尽管采用液晶的平型显示成为成象设备的主要倾向而推出，而至少部分地，CRT 显示，液晶显示具有需要使用背光的缺点，这是因为它不是发射型的，而且除非用光照射它不发射。因此，对发射型显示有持续的需求。美国专利 5,066,883 公开了一种通过将包含大量表面导电发射电子器件的电子源和当用自电子源发射的电子照射时发射可见光的荧光体结合而完成的成象装置。

用于形成发射电子区的导电薄膜一般通过将导电材料通过适当的沉积技术，如蒸发或溅射直接沉积在绝缘基片上而产生的。用于形成发射电子区的导电薄膜也可通过施加一种金属化合物溶

液，并干燥，烘烤，通过高温分解去除溶液中的非金属组分，从而形成一种金属或金属氧化物的薄膜。后一种技术对于在大面积的基片上形成大量器件是有利的，因为它不涉及使用真空设备。

通过液体涂覆、干燥和烘烤方法形成金属或金属化合物的导电膜的材料包括含金属树脂酸盐或贵金属，如金和树脂的化合物的液体以及通过将有机胺和过渡金属的有机配合物溶于有机溶剂而制成的溶液。简言之，可用各种不同的溶液制造发射电子器件。

另一方面，已知的是许多过渡金属的卤化物和含氧酸盐是水溶性的，而且当加热到高温时通过高温分解产生相应的金属或金属氧化物。

但是，可用来制造包括含有发射电子区的导电薄膜的发射电子器件，如表面导电发射电子器件的已知金属组合物却伴有一些下文将述的问题。

尽管许多过渡金属的卤化物和含氧酸盐是水溶性的，而且当加热到高温时经热解会产生相应的金属和金属氧化物是确实的，但热解此类化合物的温度一般高于 800 °C，虽然通过涉及如此高的温度热解制备表面导电发射电子器件的导电膜是不希望的。一些表面发射电子的器件形成于带有连接该器件的电路图形的合适基片表面上。换言之，如果在形成此器件的导电膜之前，除表面导电发射电子的器件的电极外在基片上还制备这类电路图形，则通过烘烤而产生导电膜的条件不得不细心选择，为了避免由加热而引起成图形的导线和/或电极的破坏。尤其是，如果基片是硅片或玻璃基片，那么在该基片上产生导电膜的加热和烘烤过程必须在低于 600 °C 的温度，更好是在约 500 °C 的温度下进行，此时导线材料，如铜或银

不会因热软化。因此,任何必须加热到高于 500 ℃ 的温度来产生导电膜的材料可能不适于用来制造表面导电发射电子的器件。需要高的烘烤温度的过渡金属卤化物或含氧酸盐的水溶液不能在制造表面导电发射电子的器件时用来制备导电膜,虽然这些化合物是易溶于水。

同时,一些可在低于 500 ℃ 的相当低的温度下易于分解的金属树脂酸盐或有机胺和过渡金属的有机金属配合物是已知的。由于大多数在相当低的温度下分解的有机金属化合物易溶于普通有机溶剂,所以为了使用一般将其溶于和分散于有机溶剂中。当将一种含有欲被用于形成薄膜的金属的化合物分散于适宜的溶剂中以产生一种液体材料,而随后将其涂于基片表面,并烘烤以产生一种用于表面导电发射电子的器件的导电膜时,从环境和制造发射电子器件的过程的安全性的观点看,此溶剂最好是对人无害的,而且是不易燃的。换言之,用水作溶剂对于制造发射电子器件过程的安全性是较好的。遗憾的是,在相当低的温度下分解的,因而可用来制造表面导电发射电子器件的导电膜的有机金属化合物大多数不能充分地溶于水,而且迄今为止难于获得含金属化合物达到适于制造表面导电发射电子器件的导电膜的比例的水溶液。

某些在相当低的温度下分解的有机胺和过渡金属的有机金属配合物当烘烤如热时可蒸发或升华。如果将这类有机金属配合物用于制造表面导电发射电子器件的过程中并以给定的速度涂于基片上,则在烘烤基片的同时可损失部分金属,而烘烤后留在基片上的金属量则取决于烘烤条件,因而这是不稳定和不可靠的。此外,在

制造表面导电发射电子器件过程中产生的过渡金属化合物蒸汽可破坏环境，因此是不希望的。

某些在相当低的温度下分解的有机胺和过渡金属的有机金属配合物当溶于有机溶剂，然后涂于基片表面时可形成尺寸几微米或更大的晶体结构。当烘烤和干燥所涂的溶液时，晶体的图形会留在导电膜上。这种不受控制的图形明显地妨碍形成厚度和电阻均匀的导电膜，当与上述有机金属配合物的蒸发问题结合时尤为如此。

很多金属的有机酸盐，如金属羧酸盐在低于 500 °C 的温度下分解，使产生金属或金属化合物。若金属的有机盐的分子含有相当少的碳原子，则它常不溶于水。同时，发射电子的器件必须长期稳定运行。因此，该表面导电的导电膜必须用热稳定和结构稳定的，及在运行环境中几乎不随时间而变化的材料制成。因此，表面导电发射电子的器件的导电膜的金属组分必须从化学稳定和热稳定的有高熔点的金属中选择。但是，很多金属的有机酸盐，特别是金属的羧酸盐不能令人满意地溶于水中，而且如果加热将其仅部份地溶于水中时则常遇到蒸发或升华的问题。

为了形成成象设备的电子源，可将大量发射电子的器件配置在基片上。为了这种用途，必须以规则的间隔在可重现的基础上在大面积上形成大量的相同的发射电子的器件。象在制造半导体时一样，光蚀法已普遍用于在基片上形成大量的器件。但是，这种技术不适于在表面积很大的基片上产生大量器件，而且它通常是很昂贵的。

为了在高重现性的基础上在基片上产生大量相同的发射电子的器件可用这样一种技术来取代光蚀法，该技术是将含金属化合物

的溶液一点一点地按给定的图形涂在基片上并烘烤，以形成按给定图形排列的导电膜的小片。喷墨系统可有效地用来将溶液涂在基片上。但是，这种技术伴随着这样的问题：在喷墨操作期间或在下道工序开始前的时间间隔内可发生金属化合物的结晶和沉积。最终结果将是厚度明显不均匀的导电膜和发射电子的器件将不能均匀地运行。

一直推荐将喷泡系统，这是喷墨系统的一种类型，用来制造导电膜(特制是参见日本专利申请公开 6—313439 和 6—313440)。喷泡系统可有效地和以高度控制方式精确地产生和涂覆细小的液滴，因而对于上述目的是有效的。但是，鉴于喷头寿命和细滴的产生，喷墨系统要用有机金属化合物的水溶液才能最有效地使用。反之，它对于几乎不溶于水的有机金属化合物而言是不合适的。在喷墨方面的缺点仍要消除。

若与采用蒸发、溅射和石版印刷相结合的技术相比，印刷可提供较便宜的生产发射电子器件的器件电极的方法。但是，若与由蒸发产生的膜相比，由印刷制备的薄膜的膜密度显得较低，从而，当将一种溶液涂于电极以产生形成发射电子区的导电膜时，它会，至少是部分地渗入此电极中，并成为损耗。那么，烘烤后的结果将是非故意的和不均匀的导电膜的厚度。因此，若在相同的基片上产生大量的这种导电膜，那么它们将对于电子发射，运行是很不均匀的，这有害于由导电膜形成的电子源的性能。

如上所述，将含金属的溶液在其被烘烤变成发射电子的器件的小块导电膜之前，按给定的图形符合要求地涂在基片上，但本发明人发现，若将这种溶液涂在基片上，那么在烘烤后它不必要地显示

出既非故意的，也不均匀的膜厚度。

作为对各种含金属的组合物性能的紧张研究努力的结果，本发明人发现不能得到所需图形主要是因为两种现象中任一种的缘故。首先，涂在基片上的溶液会被基片排斥，而溶液的液滴会形成于基片上，结果使图形变形。其次和相反地，涂于基片上的溶液过度地附着在基片上，以使润湿后者的非故意的面积。很明显，这些现象的任一种都显示溶液对于基片的粘聚性或附着性的功能。因此，通过观察此溶液和基片的接触角来选择对基片显示最佳接触角的液体组分顺理成章地是可能的。但是，进一步研究的结果发现，对基片显示最佳接触角的溶液不必然提供所需的导电膜的图形。

此外，其上形成发射电子的器件的基片表面不是必然平整而光滑的，因为向此器件供电的导线和电极已经在那里了。当将含金属的组合物涂于已带有器件电极的绝缘基片的表面上时，此含金属的组合物必须适宜地附着在金属电极和绝缘基片二者的表面上。但是，由于金属表面和绝缘基片表面各自性能是如此地不同，所以难于找到适当地粘附于此二者的适宜的含金属的组合物。

鉴于上面所指出的问题，因此本发明的目的是提供一种用于形成发射电子器件的含金属组合物。它可在相当低的烘烤温度下产生导电膜。

本发明的另一目的是提供用于形成发射电子器件的含金属的组合物，由它使其中含的金属组合物在烘烤时不通过蒸发和/或升华而损失。

本发明再一目的是提供用于形成发射电子的器件的含金属的组合物，若将其涂于基片表面并干燥时，它能有效地阻止沉积晶

体。

本发明再一目的是提供用于形成发射电子的器件的含金属的组合物，它可用喷墨系统按给定图形涂在基片的表面上。

本发明再一目的是提供用于形成发射电子器件的含金属的组合物，当将其涂于该基片的表面上时，它可产生厚度均匀的膜，而且不受基片表面性能的影响，从而若将其按给定图形涂覆则它可产生有图形的膜。

本发明还一目的是提供制造用于形成发射电子区的导电膜的方法，它有符合需要的图形而且是均匀和均质的，以便产生稳定运行的发射电子的器件，以及提供制造这类发射电子器件，包含大量的这些器件的电子源及包含这种电子源的成象设备的方法。

按本发明的一个方面，提供一种用于形成发射电子器件的含金属的组合物，其特征在于它含有有机酸基团、过渡金属、醇胺和水。

为了本发明的目的，醇胺最好以化学式 $\text{NH}_m\text{R}_1\text{n}(\text{R}_2\text{OH})_{3-m-n}$ 表达，其中 R_1 是有 1—4 个碳原子的烷基， R_2 是有 1—4 个碳原子的烷基碳链，而 m 和 n 是满足关系 $(m+n)<3$ 的 0—2 的整数。

可供选择的是，醇胺最好用化学式 $\text{NH}_2\text{CR}_3\text{R}_4\text{CHR}_5(\text{CH}_2)_k\text{OH}$ 表达，其中 R_3 是选自 H、 CH_3 、 CH_2OH 及 CH_2CH_3 的取代基、 R_4 是 H 或 CH_2OH 、 R_5 是 H 或 CH_3 ，而 K 是 0—2 的整数，该组成在分子中含 3—5 个碳原子。

按本发明的另一个方面，提供了制备包含导电膜的发射电子器件的方法，该膜含有配置在一对器件电极间的发射电子区，所述方法的特征在于形成含有发射电子区的导电膜的工艺包括将还含导电膜物质的含金属的组合物涂在基片上并加热组合物的步骤，以及

在于组合物是符合本发明的第一个方面的含金属组合物。

按本发明的再一个方面,提供了制造具有多个配置在基片上的发射电子器件的电子源的方法,每个器件包括含有发射电子区的导电膜,其特征在于,该发射电子的器件是用符合本发明上述方面的方法制成的。

按本发明又一方面,提供制造包含具有多个配置在基片上的发射电子器件的电子源的成象设备的方法,每个器件都包含含有发射电子区的导电膜,及制造用于自电子源发射出的电子束照射时产生图象的成象件的方法,其特征在于该电子源是用符合本发明上述方面的方法制成的。

图 1A 和 1B 分别是说明本发明的表面导电发射电子器件的基本轮廓的示意平面图和剖面图。

图 2A — 2E 是本发明的表面导电发射电子器件在不同制造阶段中的示意图。

图 3A 和 3B 是表示可适用于本发明目的的形成激发过程的电压波形的曲线。

图 4 是确定本发明发射电子器件的发射电子性能的测量系统的示意方框图。

图 5 是表示器件电压 V_f 和发射电流 I_e 之间及本发明表面导电发射电子器件的器件电压 V_f 和器件电流 I_f 之间关系的曲线。

图 6 是具有简单矩阵布置的电子源的示意平面图。

图 7 是本发明的成象装置的显示屏的透视图。

图 8A 和 8B 是可用于本发明目的的荧光件的两种可能的布置。

图 9 是可用于根据 NTSC 电视信号显示图象的驱动电路的示意电路图, 以及有这种驱动电路的成象设备的方框图。

图 10 是有梯形布置的电子源的示意平面图。

图 11 是本发明成象设备的显示屏的示意透视图。

图 12A 和 12B 是表示用于带图形薄膜的保护罩的示意图。

图 13 是用激光形成图形操作的示意图。

图 14A — 14C 是通过喷液滴形成图形的示意图。

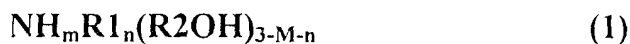
图 15 是电子源的一部分的示意平面图。

图 16 是沿图 15 中 16 — 16 线取的示意剖面图。

图 17 是已知的发射电子器件的示意平面图。

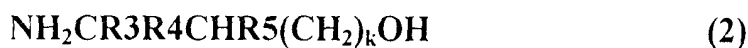
由于对解决已知发射电子器件的上述问题的彻底研究努力的结果, 本发明的发明人终于发现。有机酸基团、过渡金属、一种或多种醇胺和水的溶液可用作具有足够的产生电子发射器件的导电膜的金属含量的含水组合物, 它可在相当低的温度烘烤, 而且当涂于基片表面再经干燥时基本上无晶体沉积。

为了本发明的目的, 以下面的化学式(1)表达的醇胺是尤为适用的;



其中 R1 是具有 1 — 4 个碳原子的烷基、R2 是具有 1 — 4 个碳原子的烷基碳链, 而 m 和 n 是符合 $(m + n) < 3$ 的关系式的 0 — 2 的整数。

为了本发明的目的, 以下面化学式(2)表达的醇胺也是适用的;



其中 R_3 是选自 H 、 CH_3 、 CH_2OH 及 CH_2CH_3 的取代基， R_4 是 H 或 CH_2OH 、 R_5 是 H 或 CH_3OH ，而 k 是 $0 - 2$ 的整数，该组合物在一个分子中含 $3 - 5$ 个碳原子。

可用于本发明目的溶液可含有式 (1) 表示的或式 (2) 表示的醇胺，或处于混合态的二者。

以式 (1) 表示的醇胺的特定例子包括单乙醇胺、二乙醇胺和三乙醇胺，其中 $m = 2$ 和 $n = 0$ 的单醇胺，如单乙醇胺尤为适用于本发明的目的。

作为由式 (2) 表示的醇胺， R_3 和 R_4 是 CH_2OH ， R_5 是 H ，而 $r=0$ 的醇胺的三羟基甲基氨基甲烷尤为适用。

在制备本发明的发射电子器件的溶液中含的有机酸基团可从具有 $1 - 5$ 个碳原子，更好是 $2 - 5$ 个碳原子的烷基羧酸基团中有效选择，其中的乙酸基团是最有效的。碳原子数的要求是基于有 6 个或 6 个以上碳原子的有机酸基团和羧酸基团的水溶性不适用于本发明的目的。

用于制备本发明的发射电子器件的溶液的醇胺的含量在 $0.1 - 10\%$ (重量) 之间，最好在 $0.25 - 6\%$ (重量) 之间。若醇胺含量低于上述范围，则此溶液不能有效和稳定地分散其所含的过渡金属。另一方面，若醇胺含量高于上述范围。此溶液不能有效而稳定地分散其所含的过渡金属，更糟的是在后续的烘烤步骤中此溶液的有机组分在很大程度上保持未烘烤态，因而借助喷墨系统喷此溶液变得不完全。

尽管任何VIII族金属都可用来制备本发明的电子发射器件的溶液中所含的过渡金属，但铂族的铂和钯及铁族的镍和钴提供了较佳

的候选者。

制造本发明的发射电子的器件的溶液中所含的过渡金属的其它优选候选者包括钪、金、银、铜、铬、钽、铁、钨、铅、铟和锡。

在用于制备本发明的发射电子的器件的溶液中的过渡金属含量在 0.01 – 10 % (重量) 之间, 更好在 0.1 – 2 % (重量) 之间, 若该金属的含量低于上述范围, 则此溶液必须以提的速率涂在基片表面上, 以便将足够量的金属沉积在基片上, 若这种溶液以液滴涂覆, 那么仅将此金属涂于所需部位的目的就达不到。反之, 若此金属的含量高于上述范围, 涂于基片的溶液可能在后续步骤中被不均匀地烘烤或干燥, 结果产生轮廓不均匀的发射电子区, 这反过来恶化包括它们的发射电子的器件的性能。

制造本发明的溶液中所含的醇胺和过渡金属的摩尔比在 1.5 – 16 之间, 更好是 1.8 – 10 之间。若醇胺含量低于此范围, 则不能改善含过渡金属的溶液的稳定性。反之, 若醇胺含量超出上述范围, 则不能明显改善过渡金属的溶解稳定性, 而且当烘烤制备发射电子器件的溶液时产生粗糙的导电膜。

制造本发明的发射电子的器件的溶液的有机酸根的含量在 0.1 – 2.5 % (重量) 之间, 更好是 0.12 – 2.2 % (重量) 之间。

本发明的和上述的含金属的组合物以以下方式操作, 首先, 本发明的目的之一是分散成为表面导电发射电子器件的导电膜的组分的过渡金属, 过渡金属化合物作为主要成分溶于含水溶液中。但是, 已知的是, 若此过渡金属是一种高熔点的贵金属, 如钯, 则它可与各种配位体结合而形成配合物。虽然可参与配位体的配价键的

元素包括硫、卤素、磷、氮和氧，但为了本发明的目的胺中的氮原子与过渡金属参与配价键。

在含有机酸基团、过渡金属、一种或多种醇胺和水的本发明的含金属的液体组合物中最好还含一种含水树脂，为了本发明的目的，含水的树脂指的是一种亲水聚合物，它可是水溶性聚合物如聚乙烯醇或甲基纤维素，使用部分酯化的聚乙烯醇对本发明的目的可尤为有益。部分酯化的聚乙烯醇是一种部分转为羧酸酯的聚乙烯醇。从亲水性和疏水性平衡的观点，该酯化的羧酸的分子最好有2 - 5个碳原子。相对于乙烯醇单元的酯化速率最好是5 - 25摩尔%。还含有含水树脂的用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物具有一些优点，包括改善对于基片的应用性，改善膜的形成性及降低渗入由印刷在基片上形成的可渗透电极图形中的渗透性。

若此含水树脂的分子太小，则它对于形成膜和抑制组合物的渗透性无效。另一方面，若此分子太大，则溶液的可涂性和溶解性将下降。简言之，可用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物的含水树脂的平均聚合度在450 - 1200之间，而其重均分子量在20000 - 100000之间，一种用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物，可含0.01 - 3%（重量）这种含水树脂，而若用喷墨法使用它，则含0.01 - 0.5%（重量）。

若将水溶性多元醇加到制造本发明的发射电子的器件的含金属的液体组合物中，在将其涂在基片上的操作过程中可控制该组合物的干燥速度，从而在较易控制组合物时形成膜，而在干燥阶段溶

质的结晶倾向可被抑制,以改进厚度的均匀性及形成膜的质量。可用于本发明目的的多元醇是一种具有2-4个碳原子的,在室温时为液态的醇。1,2-亚乙基二醇、丙二醇和丙三醇在可用于本发明目的的醇类之中。在用于制造本发明的发射电子的器件的含金属的液体组合物中这种多元醇的含量在0.2-3%(重量)之间。若多元醇的含量超过上述范围,则在涂覆后溶液的干燥困难,以使在烘烤步骤后破坏了导电膜的均匀性。

也可将一元醇加到制造本发明的发射电子器件的含金属液体组合物中,以便降低液体组合物的表面张力及改善其对基片的湿润,含一元醇的含金属的液体组合物也是有益的,因为其可借助喷墨系统,尤其是喷泡系统被稳定地喷射。这种一元醇可从具有1-4个碳原子的,在室温时为液态的一元醇中选择。这类醇的特定例子包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、和2-丁醇。这些一元醇在用于制造本发明的发射电子器件的含金属液体组合物中的含量在5-35%(重量)之间。

对于本发明而言,含有有机酸基团,过渡金属及一种或多种醇胺的含金属的液体组合物是通过采用将包含作为组分的一种有机酸基团、一种金属和一种或多种醇胺的有机金属配合物溶解到液体中的步骤而制成的。该有机金属配合物的各组分必须符合用于制造本发明的发射电子器件的含金属液体组合物的成分要求。尤其是有机金属配合物中的有机酸基团是具有1-5个碳原子的烷基羧酸基团,它最好是乙酸基团。有机金属配合物的醇胺是一种以上述式(1)表示的胺,其中R₁是具有1-4个碳原子的烷基、R₂是具有1-4个碳原子的烷基碳链,而m和n是满足 $(m+n) <$

3 的关系的 $0 - 2$ 的整数。就本发明而言, m 和 n 最好分别为 2 和 0。特别是, 优先采用单乙醇胺。可供选择的是, 有机金属配合物中的醇胺可是以上述 (2) 化学式表示的胺, 其中 R_3 是选自 H 、 CH_3 、 CH_2OH 和 CH_2CH_3 的取代基, R_4 是 H 或 CH_2OH , R_5 是 H 或 CH_3OH , 而 k 是 $0 - 2$ 的整数, 该组合物在一个分子中含 $3 - 5$ 个碳原子。特定的例子包括三羟基甲基氨基甲烷。

制备按照本发明并包含布置在一对相对设置的电极间的发射电子区的表面导电发射电子器件的方法包括将含金属的液体组合物涂于基片的步骤和烘烤带有该含金属的液体组合物的基片的以便产生发射电子区的后续步骤。

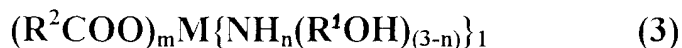
虽然任何普通的涂覆技术, 如浸涂和旋转涂覆都可用来将含金属的液体组合物涂在基片上, 但采用液体组合物液滴涂敷技术, 如喷墨系统是尤为有益的, 这是因为可在一滴滴的基片上将含金属的液体组合物涂在基片上。可以不用均匀地将此含金属的液体组合物涂在基片上, 而是通过将数个液滴涂在基片的同一点上, 或与给定的面积并排地涂而使之接着被液体组合物湿润, 以便形成所需的图形。

当烘烤涂于基片上的含金属的液体组合物时, 在基片上产生金属或金属氧化物的薄膜, 并可被用来作表面导电发射电子器件。若在基片上形成大量表面导电发射电子器件, 则可被用作电子源, 接着又可被用作成象装置或显示装置。

现将与制造电子源和制造显示装置或成象装置的方法一起叙述制备各种可有益地用于含金属的液体组合物的有机金属配合物

的方法和制造发射电子器件的方法。

本发明的发明人已发现，以下面化学式(3)表示的有机金属配合物易溶于水而且通过在相当低的温度下的热处理可分解，但又不升华而且几乎不结晶，从而通过适当的涂敷方法，如喷墨系统它可适用于形成导电膜；



其中 R^1 是具有 1 - 4 个碳原子的亚烷基或聚亚甲基基团， R^2 是具有 1 - 4 个碳原子的烷基， 1 和 m 是 1 - 4 的整数， n 是 0 - 2 的整数，而 M 是金属元素。

在上述有机金属配合物的式(3)中的 R^1 表示具有 1 - 4 个碳原子的亚烷基或聚亚甲基基团。虽然这些基团的特定的例子包括亚甲基，甲基亚甲基、亚乙基、乙基亚甲基、二甲基亚甲基、甲基亚乙基、三亚甲基、正 - 丙基亚甲基、异丙基亚甲基、乙基甲基亚甲基、乙基亚乙基、1, 1 - 二甲基亚乙基、1, 2 - 二甲基亚乙基、1 - 甲基三亚甲基、2 - 甲基三亚甲基和四亚甲基基团，优选的是亚乙基 ($-CH_2CH_2-$) 或二甲基亚甲基 ($-(CH_3)_2C-$)。当 R^1 是亚乙基或二甲基亚甲基时，以式(3)表示的有机金属配合物有利地易溶于水。

上述有机金属配合物的式(3)中的 R^2 表示具有 1 - 4 个碳原子的烷基。虽然这种基团的特定的例子包括甲基、乙基、正 - 丙基、异丙基、正 - 丁基、仲 - 丁基、异丁基和叔 - 丁基，优选甲基，当 R^2 为甲基时，以式(3)表示的有机金属配合物有利地易溶于水。

在本发明有机金属配合物中起主要作用的金属元素 (M) 必须

是当对其施加电压时易于发射电子的金属。换言之，它必须是逸出功低的元素而且是稳定的。特定的例子包括铂族元素，如 Pt、Pd 和 Ru 以及 Au、Ag、Cu、Cr、Ta、Fe、Co、W、Pb、Zn、Sn、Ti、In、Sb、Hf、Zr、La、Ce、Y、Gd、Si 和 Ge。该金属元素最好选自 Pt、Pd、Ru、Au、Ag、Cu、Cr、Ta、Fe、W、Pb、Zn 和 Sn。

可用于本发明目的的有机金属配合物可通过将醇取代胺加到烷基羧酸金属盐中而形成。比如，乙酸钡-乙醇胺配合物可通过将乙酸钡溶于溶液，再向溶液中加入乙醇胺而获得。

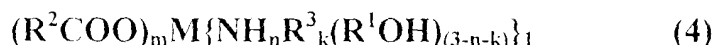
在可用于本发明目的的有机金属配合物中金属离子(M)的化合价数或与金属分子结合的羧酸分子数可依据所用的特定金属而在 1-4 间变化。比如，当银和乙酸结合时，最一般地是出现单乙酸银。当钡和乙酸结合时，最典型的是二乙酸钡。类似地，当钪和乙酸结合时，发生的最典型的形式是三乙酸钪，而当铅和乙酸结合时，最典型地是出现四乙酸铅。

与可用于本发明目的的有机金属配合物中的烷基羧酸金属盐的分子配位的醇取代胺分子数也可根据金属离子(M)的化合价数、配位形式或胺的烷基化程度在 1-4 之间变化。如果金属是钡，它在 2-4 之间变化，比如，4 个单乙醇胺的分子或 2 个二乙醇胺的分子与 1 个钡分子配位。

由于上述式(3)中的 N 可易于与金属离子(M)配位，而且 OH 有强的与水的亲合性，所以可用于本发明目的的有机金属配合物将易溶于水。因此，将如下文所述，可用于本发明目的的有机金属配合物的水溶液特别适于借助喷墨或喷泡系统形成薄膜。可用于

本发明目的的有机金属配合物几乎不结晶，而且这一事实是通过X射线衍射试验被证实的，其中是将有机金属配合物的水溶液涂敷而形成薄膜的，类似于很多金属有机酸盐，如乙酸钡、可用于本发明目的的有机金属配合物没有确定的熔点，而且此配合物的薄膜虽然它不象乙酸钡那样升华，但在加热时则易于热解而不溶化。

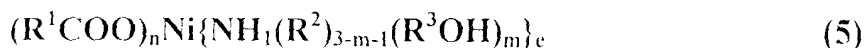
类似于上述第一种有机金属化合物第二种可用于本发明目的的有机金属化合物以下面的化学式(4)表示：



其中 R^1 、 R^2 和 R^3 中每一个都是具有1-4个碳原子的烷基， l 是2-4的整数， m 是1-4的整数， k 是1-2的整数， n 是0-1的整数， M 是金属元素。

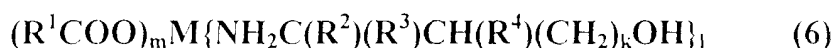
在本发明有机金属配合物中起主要作用的金属元素必须是当对其施以电压时易于发射电子的，换言之，它必须是逸出功低的而且稳定的元素，特定的例子包括铂族元素，如Pt、Pd和Ru和铁族元素，如Fe、Ni和Co以及Au、Ag、Cu、Cr、Ta、Co、W、Pb、Zn和Sn。

第三种可用于本发明目的的，类似于上述第一和第二种有机金属化合物的有机金属化合物或其水合物用以下的化学式(5)表示：



其中 R^1 是氢原子或具有1-4个碳原子的烷基， R^2 是具有1-4个碳原子的烷基， R^3 是具有2-4个碳原子的亚烷基， n 是1-4的整数， m 是1-3的整数， l 是0-2的整数， e 是2-4的整数。

类似于上述第一至第三种有机金属化合物的,可用于本发明目的的有机酸、金属和氨基醇构成的第四种有机金属化合物用以下的化学式(6)表示:



其中 R^1 是氢原子或具有1-4个碳原子的烷基, R^2 是选自H、 CH_3 、 CH_2OH 及 CH_2CH_3 的取代基, R^3 是H或 CH_2OH , R^4 是H或 CH_3 ,而 k 是0-2的整数, R^2 、 R^3 和 R^4 中碳原子数和 k 的和为1-3, m 是1-4的整数,而 l 是2-4的整数。

可用于本发明目的的有机酸的特定例子包括有1-4个碳原子的羧基的有机酸,如甲酸、乙酸、丙酸、乳酸、异乳酸、草酸、丙二酸和琥珀酸,其中优选的是乙酸和丙酸。有5个或更多碳原子的酸的金属盐不适于本发明的目的,因为这些盐难溶于水,而且若溶液含这种盐,则涂于基片上的以制造发射电子器件的溶液的金属含量必然变低。

含有机酸,如乙酸的有机金属配合物是已知的,而且可用来制造优越发射电子运行的发射电子器件。但还已知的是,当通过采用这种有机金属配合物在大基片上制造大量的发射电子的器件时,该有机金属配合物会聚集或沉积结晶,从而使其难以均匀地产生器件。因此,本发明的发明人进行了大力的研究发现不沉积结晶的有机金属配合物,同时保持发射电子性能,并发现,含氨基醇或含氨基醇和钡和乙酸基团的有机金属配合物就本发明目的而言是最有效的。

虽然对可用于本发明目的的氨基醇不存在具体的限制,但最好

使用有 3 - 5 个碳原子的氨基醇。可用于本发明目的的氨基醇的例子包括氨基甲基丙醇、氨基乙基丙二醇、三羟基甲基氨基甲烷、1 - 氨基 - 2 - 丙醇、3 - 氨基 - 1 - 丙醇、2 - 氨基 - 1 - 丙醇、2 - 氨基 - 1 - 丁醇和 4 - 氨基 - 1 - 丁醇。这些氨基醇中，最好使用三羟基甲基氨基甲烷。

本发明有机金属配合物可通过将氨基醇和烷基羧酸的金属盐于溶剂中混合，然后使之彼此反应来制备。

为了本发明，可用于有机金属配合物的金属包括铂族元素如铂、钯和钌以及金、银、铜、铬、钽、铁、镍、钴、钨、铅、铋和锡。

如上所述，虽然欲与金属结合的氨基醇分子数可根据金属离子的价数在 1 - 4 之间变动，但可通过使氨基醇和烷基羧酸的金属盐相互反应来制备本发明的有机金属配合物。比如，当银和乙酸结合时，最典型地是出现单乙酸银。当钯和乙酸结合时，最典型的是二乙酸钯。类似地，当钌与乙酸结合时，发生的最一般地形式是三乙酸钌，而铅与乙酸结合时，则最一般地是出现四乙酸铅。四个三羟基甲基氨基甲烷分子与乙酸钯配位。

大多数有机金属配合物是高度结晶的，比如，当将它们的配合物溶液滴施于基片上时，在后续的干燥和烘烤步骤中晶粒可容易地沉积出来，便产生很不均匀的膜。与此相反，含有本发明氨基醇的有机金属配合物，尤其是其中含具有 3 - 5 个碳原子氨基醇的有机金属配合物或其中含作为氨基醇的三羟基甲基氨基甲烷的有机金属配合物几乎不产生结晶，因此，为产生导电膜而将这种有机金属配合物的溶液施于基片上时，则在涂敷步骤及后续的干燥和烘烤步

骤中都不出现结晶。当在大基片上制造大量的发射电子器件时这种不沉积任何结晶而产生均匀的膜的显著的性能尤为有效,这是因为制造过程要花费相当长的时间。

上述的任何有机金属化合物都可作为主要组分溶于水或含水溶剂。当将这种溶液涂于基片上重干燥时,无明显的结晶发生。该化合物在低于 500℃ 的相当低的温度下经热分解而产生金属或金属氧化物。在加热时不发生升华。这些有机金属化合物可单独使用,或数种结合使用。

用于本发明目的的含金属的溶液利用上述任何有机金属化合物的有益性能。因此可通过将此有机金属化合物溶于溶剂而制备这种溶液。为了本发明,用其它的制备含金属溶液的方法,不是将有机金属化合物直接溶于溶剂中,而是将此有机金属化合物的各组分分别加于溶剂中以使之在其中共存,并相互反应。更具体的是,由于有机金属化合物是由有机酸基团,金属和氨基醇形成的,所以该有机金属化合物可通过向溶剂中加入含有机酸基团的化合物,含金属的化合物和含氨基醇的化合物来制备。然而要注意,该有机酸基团,金属和氨基醇应确认分别为上述定义的。

上面列举的任何化合物都可单独加入,以产生本发明含金属的液体组合物。为本发明目的,加入金属的有机盐和醇取代胺是有益的。

虽然用于制造本发明的发射电子器件的含金属的溶液含有如上所述的,高度可水溶的、几乎不结晶的及在相当低的温度下可分解的有机金属配合物,但它无需必然地含有该有机金属配合物的组分或按比率与该有机金属配合物中各组分比率的化学计算比率相

一致的有机酸基团，金属和醇取代胺。

从在干燥和烘烤构成本发明目的的溶液时抑制结晶形成的观点看，此含金属的溶液最好含各种结构彼此稍有区别的化合物，而不是单一的或纯的有机金属配合物。换言之，当它以与该有机金属配合物的各组分的化学计算比率不一致的比率含有有机酸基团，金属和醇胺时，而不是以该有机金属配合物的化学计算比例含有它们时，它可有效地抑制晶粒形成。

对于本发明目的，若以相对于金属为过量的，以式(2)表示的醇胺制备含金属的溶液，即使其在大气中或在可加速晶粒形成的条件下干燥，则它也不引起结晶形成。

对于本发明目的，含一种以上醇胺的含金属的溶液显示含一种以上的有机金属配合物的有效作用，它可由于相同原因有效地抑制结晶形成。

用于防止结晶沉积的已知添加剂除氨基醇外还包括保持水份和防止结晶的试剂，如三羟基甲基乙烷、三甲基丙烷和季戊四醇，糖类，如葡萄糖和蔗糖及尿素。但是，对于本发明目的，不含氨基的化合物，如三羟基甲基乙烷和三甲基丙烷对于防止结晶沉积不能有效地起作用。虽然糖类如葡萄糖和蔗糖能防止结晶沉积，但它们产生不均匀的导电膜。若用尿素，还含尿素的含金属的溶液被施用，使在将其借助喷泡打印头喷涂在基片上的过程中在速度和喷射方向上作不均匀的喷射，因而未产生令人满意的导电膜。与此相反，也含本发明的氨基醇的含金属的溶液，在将此溶液的液滴施于基片以产生发射电子器件的过程中则不产生金属化合物的任何结晶沉积。对于本发明目的，此溶液也没有自喷泡打印头不均匀喷射

的问题，从而方便地制备均匀的导电膜。虽然此原因目前尚不清楚，但本发明人假设，主要是水的含金属溶液的溶剂的蒸发被氨基醇的高吸水性所抑制，以便防止其中所含的金属化合物的结晶沉积。此外，有机金属配合物的配位体可被氨基醇的氨基转换和/或配位体场附近可另受氨基醇的影响，从而可防止此溶液中所含的有机金属配合物发生结晶沉积。

对于本发明目的，当醇胺与过渡金属配位时，最可能的是实际上氮原子与过渡金属配位，因此推论有机金属配合物具有这样的结构：其中醇胺的羟基暴露于外侧。这可能是为什么有机金属配合物表现出增强的水溶解度和有机金属配合物的分子显示出强的相对的彼此间的亲合性，以便抑制任何可能的升华的原因。

对于制造本发明的发射电子器件，为了调整含有有机酸基团、金属及一种或多种醇胺的含金属的液体组合物的粘度，可向其中加水溶性树脂。在制备用于制造本发明的发射电子器件的材料的过程中，可将一种特定的含水树脂加到特定的有机金属配合物的水溶液中，以便调整该水溶液的粘度及防止此溶液的液滴渗入到通过印刷形成的并有相当小的膜密度的此器件的电极中。

一般来说，由印刷形成的薄膜的膜密度比用其它方法，如蒸发形成的膜的密度低，因此该用于形成发射电子区的，涂到印刷成的发射电子器件的电极上的材料的水溶液可能部分地渗入到电极中。若这类现象发生在集中形成于一共同基片上的许多发射电子器件的某一些上，则该器件在被干燥和烘烤时可能显出一种不均匀的膜，从而，接着是该器件的用于形成发射电子区的导电膜可能变得不均匀，以便引起发射电子器件性能的偏差。

就本发明而言,将水溶性的树脂加到要使用的含金属的溶液中为的是防止这种现象发生。通过向该溶液加含水树脂并调整其粘度,可有效地防止后者渗入到器件电极中,并保持液滴的外形,使接着可能产生均匀的导电膜。

另一方面,水溶性树脂不应与该溶液中的有机金属配合物或主要成分起化学反应。就本发明而言,可用的树脂包括聚乙烯醇、聚环氧乙烷、淀粉、甲基纤维素和羟乙基纤维素。就本发明而言,可用的水溶性树脂被要求在烘烤温度下完全分解,以便在烘烤工序后找不到残留物。

任何技术,只要它能以液滴状态涂敷此溶液,都可用来涂敷有机金属化合物的水溶液,尽管最好是使用喷墨系统,因为它可以有有效的和精确的可控方式产生细的液滴,喷墨系统可采用一种产生机械冲击的压电装置来产生细小的液滴,或采用通过借助细小的加热器将溶液加热到其起泡为止来产生液滴的喷泡(BJ)装置。无论在何种情况下,可以很好的可重现的方式产生数毫克至数十毫克之间的细小液滴并将其涂在基片上。

当用BJ装置或压电装置涂敷液滴时,此水溶液的粘度最好在25℃时为10-20厘泊之间,从而必须添加树脂以便使此溶液的粘度处于此范围内。所加的水溶性树脂的浓度最好在0.01-0.5%(重量)之间,而更好是0.03-0.1%(重量)之间。就本发明而言,如果浓度小于0.01%(重量)则溶液不可用,反之若浓度大于0.5%(重量)则其不能用喷墨系统连续喷射。

就本发明而言,用于制造发射电子器件的含金属溶液可含水溶

性金属化合物和部分酯化的聚乙烯醇。

就本发明而言,部分酯化的聚乙烯醇是一种含乙烯醇单元和乙烯基酯单元的聚合物,这种部分酯化的聚乙烯醇可通过借助于各种酰化剂的任何一种使市售的“完美地”水解聚乙烯醇部分酯化而获得,该酰化剂可以是各种羧酸酐,如乙酸酐或酰基卤,如乙酰氯。还可在通过使聚乙烯乙酸酯水解而制造聚乙烯醇的过程中通过使聚乙烯乙酸酯的水解物中间悬浮而获得部分水解的聚乙烯醇。就本发明而言,从可获得性和成本的观点出发,部分水解的聚乙烯醇提供了最有希望的部分酯化的聚乙烯醇的来源。

就本发明而言,可用来产生酯的酰基,除上述的乙酰基之外,还包括由脂族羧酸衍生的酰基,如丙酰基、丁酰基和硬脂酰基。就本发明而言,使用的酰基必须具有2个或2个以上的碳原子。另一方面,该酰基碳原子数的任何清楚的上限尚未找到,而具有18个碳原子的酰基就本发明而言被证明是有效。

就本发明而言,酯化程度对于上述部分酯化的聚乙烯醇是非常重要的。比如,其中乙酰基已被去除了99%的市售的“完美地”水解聚乙烯醇显不出使由涂敷本发明的含金属液体组合物而形成的膜化学稳定化的任何效果。另一方面,被完美地酯化了的聚乙烯醇,如聚乙烯乙酸酯是水不溶的,因而不能用于本发明的含金属的液体组合物中。就本发明而言可用的部分酯化的聚乙烯醇的酯化速率在5 - 25 mol %之间,尤其是当酯化速率在8 - 22 mol %时,它将非常有效。就本发明而言,该酯化速率指的是结合的酰基数相对于聚合的总乙烯醇的重复单元数的比率。此速率可借助适当的技术,如简单分析和红外线照射吸收分析作数量确定。

就本发明而言,该部分酯化的聚乙烯醇的聚合度应在400-2000之间。若聚合度低于上述范围,则金属组合物的膜就不能稳定地形成。另一方面,若聚合度超过上述范围,则在涂此溶液的过程中金属组合物就造成困难,因而所产生的膜就变得过厚。使用聚合度为450-1200之间的部分酯化的聚乙烯醇对形成含发射电子区的具有适当膜厚的导电膜是最合适的。

就本发明而言,在要采用的含金属液体组合物中的部分酯化的聚乙烯醇的浓度在0.01-0.5%之间。若浓度低于上述范围,则加入聚合物的效果不令人满意地出现。另一方面,若此浓度超出上述范围,则含金属的液体组合物的粘度,对将其适当地涂敷而言,就变得过高了,而且此聚合物可能不完全溶解和去除,因而在烘烤工序之后留在所产生的发射电子区中。

本发明的含金属的液体组合物最好含水溶性的多元醇。就本发明而言,多元醇指的是一种在一个分子中具有多个与醇相关的羟基的化合物。在一个分子中有2-4个碳原子的,而且于室温下为液态的多元醇,就本发明而言,可适合与含金属的液体组合物一同使用。具体的例子包括1,2-亚乙基二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、3-甲氧基-1,2-丙二醇,2-羟甲基-1,3-丙二醇,二甘醇、丙三醇和1,2,4-丁三醇。本发明的含金属的液体组合物中的多元醇含量小于5%,更好是在0.2-3%之间,若此含量超过上述限度,则浓稠地涂在基片表面上的含金属的液体组合物为了干燥要花费不希望长的时间。

所希望的是,本发明的含金属的液体组合物另含水溶性的一元醇。就本发明而言,可使用的的水溶性一元醇在一个分子中有1-4

个碳原子，而且在室温下为液态。具体的例子包括甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇和2-丁醇。

这种水溶性一元醇在本发明的含金属的液体组合物中的含量不大于40%（重量）。若此含量超出那一限度，则此组合物中的水溶性的有机金属化合物的溶解度可明显下降，而当将此组合物涂于基片表面上时，它将无限地延长，从而使之难于形成具有所希望的图形的膜。此水溶性的一元醇在本发明的含金属的液体组合物中的含量最好在3-35%（重量）之间。

就本发明而言，用于形成发射电子器件的另外含部分酯化的聚乙烯醇的含金属的液体组合物具有被均匀涂在基片上显著性能，以使其上形成均匀的膜。这种组合物最显著优点是，即使基片表面不光滑和均匀，它也可粘附在基片上。

如前所述，本发明的目的之一是提供一种不管基片材料如何而能均匀地粘附于其表面上的液体组合物。按照本发明的并涂于基片表面的含金属的液体组合物小液滴中的溶剂是可挥发的，而且在涂敷此组合物后立即开始干燥，以使提高了被分散的不挥发的组分的浓度。这种浓度的提高将加剧含金属的液体组合物的各组分的相互作用，以致因此不仅提高了整个组合物的粘度，而且还改变了液体组合物的表面张力。虽然含金属的液体组合物的表面张力主要可由溶剂的成分来调整，因为溶剂在涂敷时占据了组合物的一大部分，但随着溶质因蒸发而逐渐损失，非挥发的组分可提高其对此表面能力的影响，而且不挥发的组分的浓度随着时间而上升。

固态物体表面被液体润湿的现象是由液体的表面能（表面张力）而引起的，因此，为了在基片表面上形成稳定膜的含金属的液

体组合物在涂用后既不被基片排斥,又不过分延伸,所以在干燥过程中随时间变稠的含金属的液体组合物的表面能必需保持在一个适当的水平上。另一方面,基片表面的质地和状态(因而被涂的含金属的液体组合物的表面张力)在制造发射电子器件时不必均匀和恒定不变。简言之,涂在基片表面上,而后被干燥的含金属的液体组合物的表面能的适宜范围不能被特别指出,而且确定使被涂的含金属的液体组合物适宜地附着于基片表面的预定面积上的表面能的适宜范围也是不可能的,因为基片表面上可有不同的质地和状态。

但是,在一系列采用还含部分酯化的聚乙烯醇的含金属的液体组合物的实验中,无论表面的质地和状态如何都能在基片表面上形成优良的膜。应注意的是,采用最佳酯化的或几乎未酯化的聚乙烯醇则不产生这种效果,而仅部分酯化的聚乙烯醇是有效的。由于部分酯化的聚乙烯醇指的是乙烯醇部分和乙烯基酯部分在同一溶液中的共存,所以假定由含亲水乙烯醇部分和疏水乙烯酯部分的两亲聚合物的表面活性所产生的部分酯化的聚乙烯醇部分的这种显著效果是可靠的。换言之,本发明的发明人假定,可将一种两亲聚合物根据基片表面的性质制成使其存在于固/液界面中,所述的基片表面是被涂敷的,而且无论其质地和状态如何都能促进形成稳定的膜。

使涂膜形成溶液稳定化的作用与可由采用表面活性剂而产生的降低所涂溶液表面张力的作用显然是不同的。比如,虽然典型的表面活性剂,如聚乙二醇型的或其它型的非离子表面活性剂可明显地降低所涂溶液的表面张力,但其却未显示上述的稳定化效果,在

这种或其它的得自实验的观察基础上可以推论,部分酯化的聚乙烯醇的稳定化作用是某种特殊的与表面活性剂的普通效果不同的作用。从平均聚合度低到300的部分酯化聚乙烯醇显不出任何明显稳定化作用的事实看来,假定仅具有大分子尺寸的部分酯化的聚乙烯醇能显示这种效果是可靠的。普通的表面活性剂和低聚合度的部分酯化的聚乙烯醇可能不显示粘度的任何提高,并且膜在所涂溶液干燥的过程中会被破坏或变得不均匀。只有具有大分子尺寸的,两亲的而且赋予所涂溶液以足够高的粘度的部分酯化的聚乙烯醇才能使膜在干燥所涂溶液的过程中稳定化。

一般来说,当一种聚合物的溶液被部分蒸发及变稠时它显示高的粘度。当此溶液几乎干燥而且就象出现固体膜时,它仍然显示抗弯曲和拉伸的性能。因此,用于制造发射电子器件的,还含部分酯化聚乙烯醇的含金属的液体组合物在将其施于基片然后干燥时则产生一种稳定而均匀的膜,而且该形成的膜在干燥过程中未显示任何损坏和破裂。然后通过烘烤此膜可产生均匀的导电膜。这种导电膜可用来制造运行稳定的发射电子的器件。

用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物,在进一步向其添加多元醇时显示了使涂在基片表面上的膜厚度均匀化的效果,尽管这种效果的机理尚不清楚,但实验表明,如果以低速率将多元醇加到用来制造发射电子器件的含金属的液体组合物中,它就从周边朝中心控制了膜的厚度,便产生均匀分布的膜厚度。

尽管控制多元醇的膜厚度的分布机理尚不清楚,但鉴于多元醇具有高沸点的事实,膜厚度的分布可受所涂的溶液的干燥速率的影

响，因而吸湿性在这方面是有效的。换言之，当所涂的溶液因干燥而凝结时，少蒸发的多元醇的浓度上升，从而增加对溶液的表面张力和粘度的影响，此外，由于多元醇与聚乙烯醇相互作用，以使聚合物膜软化，这可降低在干燥过程中膜形成溶液中产生的应力。

若加入水溶性一元醇，则将用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物施于基片上后，它就立即与基片很好地粘合。这可能是因为所加的水溶性一元醇降低了液体组合物的表面张力。当用喷墨系统将含金属的液体组合物施于基片表面以形成所需图形时，这种水溶性一元醇的作用是重要的。为了用喷墨系统将细小液滴施在基片表面以形成所需图形，此液滴的在基片上的冲击必须击中各自的目标，从而在那里产生微小的池，而相邻的池又必须相互连接而形成更大的池。

换言之，当多个液滴同时或顺序置于基片表面时，每个液滴必须在表面上扩展而不移动任何保留的液滴，但相邻的液滴必须彼此相连以形成相当大的池。当往本发明的含金属的液体组合物中加 5 - 40 % (重量) 的水溶性的一元醇时则可得到此效果，添加水溶性一元醇产生了降低用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物表面张力的效果，从而液体组合物的液滴可迅速地润湿基片表面，所述液滴是被涂敷而其本身是扩展的。

虽然部分酯化的聚乙烯醇也表现出一定程度的表面活性，但将其与水溶性一元醇结合则可达到满意的效果。这是可能的，因为大分子，如部分酯化的聚乙烯醇的分子在其表面活性的作用变得明显之前要花费时间，由于该聚合物的链必须翻转再重新定位，以使降低表面能而且在含其的液滴到达目标之后不会立即有效的起作用

的缘故。另一方面，水溶性一元醇在其发挥表面活性作用之前不花费如此长的时间，从此在含其的液滴到达目标后，此作用立即变得明显，以使扩展在那里形成的池。

在将本发明的含金属的液体组合物施于绝缘基片上之后，将它干燥和烘烤以消散有机组分，然后在此基片上产生导电膜，可用于涂组合物的方法包括已知技术，如浸涂，旋转涂和喷涂。若含金属的液体组合物包含含有作为主要组分的水的溶剂，而且如上所述向其中加部分酯化的聚乙烯醇，则可将其容易地和有效地施于基片上、以使无论该基片表面的质地和状态及用来施用组合物的方法如何都可形成均匀的膜。

在制造发射电子的器件时，必须在基片的预定部位形成导电膜，以显示预定的形状。这种导电膜可这样制备：在基片超大面积上形成导电膜，然后去掉此膜的不需要的部分、而仅在预定的界面中留下此膜。可供选择的是，它可由仅将原料组合物涂在预定的界面内而后烘烤此组合物来制备。

虽然可将掩盖与已知的涂敷技术如浸涂、旋转涂和喷涂结合使用，以便将含金属的液体组合物仅施于预定区域，但这种组合物也可任选地不用掩盖而被仅涂在预定的区域上。

尽管可通过任何适宜的手段将本发明的含金属的液体组合物施于基片表面的预定区域上，如果这种手段是以细小液滴的形式施用此组合物，那么喷墨系统就以细小液滴的形式，以高度可控的方式施用这类组合物的可行而有效的手段。喷墨系统可采用产生机械冲击的压电装置，以便产生小液滴，或采用通过用微小的加热器加热此溶液至其起泡而产生小液滴的喷泡（BJ）装置，在任何情况

下,在数毫微克至数十毫微克间的小液滴可以良好的可重现方式产生并被施于基片上。

就本发明而言,施以含金属液体组合物的细小液滴并非必然地指的是仅将单个小液滴一次涂在基片表面的一个点上,而是可将数个小液滴重复地施于同一点直至此点已承载了所需量的此组合物。当单独将一个液滴施于基片表面上的一点时,它一般成为圆形膜。但通过将组合物的细小液滴以顺序的方式施于相互稍微偏移的位置而形成有所需形状的薄膜,而所述的偏移的距离小于被每个液滴所占据的圆面积的直径。

以上述任何方式施到基片的金属组合物当其经受一种烘烤工序时就在此基片上形成一种用于电子发射的无机细颗粒的导电膜。本文所用的术语“细颗粒的膜”指的是可疏松分散的、紧密排列的或相互重叠的(必须在特定条件下形成岛状结构的)大量细颗粒构成的薄膜。就本发明而言,使用的细颗粒的直径在十分之一和数百毫微米之间,而最好是在1毫微米和20毫微米之间。

就干燥工艺而言,诸如自然干燥,吹风干燥及加热干燥的技术均可使用。含于此溶液中并施于基片上的金属组合物可通过,比如将基片放在加热到70-130℃的电干燥器中经30秒-20分钟来干燥。后续的烘烤工艺可通过用任何普遍的加热装置进行。尽管必须选择烘烤温度以便将所涂的有机金属化合物分解成有机的细颗粒,但它一般在150-500℃之间。烘烤工序可在还原性气氛、氧化性气氛、惰性气氛或真空中进行。在还原性气氛或真空中,金属细颗粒一般是在有机金属化合物热分解时产生的。另一方面,在氧化气氛中,一般形成金属氧化物细颗粒。但应注意的是,

烘烤气氛不是该产生的细颗粒的氧化条件的唯一的决定性因素。比如,金属细颗粒可首先在烘烤过程中有机金属化合物热分解时产生,然后,当进行烘烤时,金属细颗粒可被氧化而成金属氧化物细颗粒。就本发明而言,只要形成用于发射电子器件的细颗粒导电膜,即使最终产物是金属细颗粒或是金属氧化物细颗粒都无关紧要。烘烤工艺最好在空气中进行,以便可使用简单的烘烤设备以降低制造成本。尽管烘烤时间可随所涉及的有机金属化合物的类型、烘烤气氛及烘烤温度而变化,但它一般在2-40分钟之间。虽然可将烘烤温度保持于一个恒定水平,但它可有选择地根据预定的方案改变。干燥过程和烘烤过程不必是截然不同的过程,它们可以顺次进行。

制造发射电子器件的方法。

现在描述制造本发明发射电子器件的方法。虽然本文已叙述过平型的电子发射器件,但可将本发明的方法应用于其它类型的发射电子器件。

图1A和1B示意性地示出了可应用到本发明的平型的表面导电发射电子器件。图1A示出了平面图,而图1B示出了剖面图,首先叙述本发明的表面导电发射电子器件的基本轮廓。

参见图1A和1B,该器件包括基片1,低电位侧器件电极和高电位侧器件电极2和3,导电薄膜4和发射电子区5。

可用于基片1的材料包括石英玻璃、含诸如Na以降低浓度水平的杂质的玻璃、碱石灰玻璃、通过借助溅射而在碱石灰玻璃上形成SiO₂层而完成的玻璃基片、陶瓷基片、如氧化铝。

虽然相对安置的器件电极2和3可用任何高导电性的材料制

成, 但较好的候选材料包括金属, 如, Ni、Cr、Au、Mo、W、Pt、Ti、Al、Cu和Pd及其合金, 由选自Pd、Ag、RuO₂、Pd-Ag的金属或金属氧化物和玻璃制成的可印制的导电材料, 透明的导电材料如In₂O₃-SnO₂和半导体材料, 如聚硅。

分隔器件电极的距离L、器件电极的长度W、导电膜4的图形和其它设计本发明的表面导电发射电子器件的因素可依据器件的用途确定。

隔开器件电极2和3的距离L根据加在器件电极上的电压最好在数百毫微米和数百微米之间, 更好在数微米和数十微米之间。

器件电极的长度W根据电极的电阻和器件发射电子的特性最好在数微米和数百微米之间。器件电极2和3的膜厚度在数十毫微米和数微米之间。

本发明的表面导电发射电子器件可具有除图1A和1B所示之外的形状, 而且可供选择的是, 它可以通过将薄膜4置于基片1上, 而后在薄膜上放一对相对安置的器件电极2和3来制备。

为了提供优越的发射电子特性, 导电薄膜4最好是细颗粒膜。导电薄膜的厚度作为导电膜对器件电极2和3的分段作用距离函数、器件电极2和3之间的电阻和下文将述的成形工序的参数以及其它因素来确定, 并且最好在1/10毫微米和数百毫微米之间, 更好在10-500Å之间。导电薄膜4通常呈显 $10^2-10^7\Omega/\square$ 之间的薄层电阻。

此导电薄膜4由选自金属, 如Pd、Ru、Ag、Au、Ti、In、Cu、Cr、Fe、Zn、Sn、Ta、W和Pb和氧化物, 如PdO、SnO₂、In₂O₃、PbO和Sb₂O₃的材料的细颗粒

制成。

本文所用的术语“细颗粒膜”指的是大量可疏松分散、紧密排布或相互和随机重叠（以便在特定条件形成岛状结构的）的细颗粒构成的膜。就本发明而言，所用的细颗粒的直径在数Å和数千Å之间，更好是10Å和200Å之间。

作为导电薄膜4的部分而形成的发射电子区5，虽然其性能取决于导电薄膜4的厚度和材料和后文将述的激发成形工艺，但包含一种高电阻的裂缝。电子发射区5在内部可含有直径在1/10毫微米数倍和数十毫微米之间的导电细颗粒。这种导电细颗粒的材料可全部或部分选自可用来制造包括发射电子区5的薄膜4的材料。发射电子区5和导电膜4的邻近区可含有碳和碳的化合物。

虽然可用各种不同的方法制造表面导电的发射电子器件，图2A-2E是按本发明第一方面的表面导电的发射电子器件的示意性横截面侧视图，它示出了不同的制造步骤。一种制造发射电子器件的方法将不参照图1A、1B和2A-2E来叙述。全部这些图中，同样的部件用同样的标号标志。

1) 在用清洁剂、纯水和有机溶剂将基片1彻底清洗后，借助真空沉积、溅射或某种其它的适宜技术将对于一对器件电极的器件电极材料设置在基片1上，随后用光蚀法实际地生产出来（见图2A和2B）。

2) 将用来制造本发明的发射电子器件的含金属的液体组合物施于其上载有一对器件电极2和3的基片1上。任何普通的涂覆方法都可用来涂组合物，这包括转动涂覆、浸涂和喷涂。采用压电装置的细滴施加装置或诸如包括加热和产生泡的喷墨系统（喷泡）的

细滴施加装置也可使用(图2C)。此后,施加的组合物经烘烤而热分解,从而产生导电膜4。然后,通过以适当的制图方法,如去除、蚀刻或激光修整除去不需要的区域来处理导电膜4,以使显示出所需的图形。当使用细液滴涂敷方法时,可直接形成具有所需图形的导电膜4,从而取消了制图工序。

细液滴施加装置一般产生直径为 $1-100\mu\text{m}$ 的细小液滴,然后将它们单独或顺序地涂敷以覆盖预定的区域。喷墨系统向目标发出这种小液滴,然后利用液滴的惯性覆盖预定区域,以喷墨系统覆盖预定区域的操作可通过使目标相对喷墨系统移动或对小液滴施加外力以便控制来进行的,若必要,则改变小液滴的轨迹。上述两种技术可结合使用。

上述采用压电装置的装置也可作为喷墨系统归类。采用压力体,并且当向其加一个电压时,其中产生的使其变形的力被用来形成和发射细小液滴,喷泡体系也作为喷墨系统归类,并且利用当液体在一小空间中加热时所产生泡的力。

当烘烤所施加的有机金属化合物时,其有机组分在低于 1000°C 的温度下全部分解,而在约 300°C 时大部分分解,以产生金属,其氧化物和具有少量碳原子的简单的有机物,该物质是附着于金属和金属氧化物表面上的。本发明的含金属的组合物的特性之一是,它含有部分酯化的聚乙烯醇。当在空气中加热时聚乙烯醇在约 200°C 开始分解,而全部有机组分在约 500°C 时消失。另外,若有机组分与金属化合物混合时被加热,似乎它们在约 300°C 时损失掉。这可能是因为经烘烤而产生的金属化合物或金属和其氧化物加速了聚乙烯醇的热分解。因此,就本发明而言,对大部分可使

用金属来说,烘烤基片的温度在 $200-500^{\circ}\text{C}$ 之间,从而可以这样低的热分解速度产生导电膜4。

当通过电子显微镜观察时,发现所产生的导电膜含有细颗粒,每个颗粒含有数个至数千个包含在该金属组合物中的金属原子。

3)此后,器件经受一种叫作“激发成形”的工艺,“激发成形”是这样一种工艺,其中从电源(未示出)将一个电压加在器件电极2、3之间,以使在导电膜4的指定部位产生了一种结构上与之不同的发射电子区5(图2E)。由于激发成形,部分地破坏了导电膜4或使其在指定部位结构变形,以使产生了发射电子区5。

图3A和3B示出了两种不同的可用于激发成形的脉冲电压。此用于激发成形的电压最好有脉冲波型。有恒定高的或恒定峰值电压的脉冲电压可如图3A所示地连续施加,或可供选择地,如图3B所示可施加一种有增高的或增加峰值电压的脉冲电压。

在图3A中,脉冲电压具有脉冲宽度 T_1 和脉冲间隔 T_2 ,它们一般分别在1秒和10毫秒间和10秒-100毫秒间。三角波(用于激发成形工序的峰值电压)的高度可根据表面导电的发射电子器件的图形而作适当选择。此电压一般施加数十分钟。但要注意,此脉冲波形不限于三角形、而矩形或其它一些波形也可任选地采用。

图3B示出了脉冲高度随时间增加的脉冲电压。在图3B中,此脉冲电压的宽度 T_1 和脉冲间隔 T_2 大致与图3A中的相似。三角波的高度(用于激发成形工序的峰值电压)以,比如 $0.1\text{V}/$ 阶跃的速度上升。

此激发成形工序通过测量当加在器件上的电压足够低而且不

能局部破坏或使导电薄膜12变形时,在脉冲电压间隔期间流经器件电极的电流而终止。一般激发成形工序是当观察到在将大约0.1V的电压加到器件电极的同时,对于流过导电薄膜的器件电流的电阻大于1M欧时被终止。

4)在激发成形工序之后,器件最好经受一个活化过程。活化过程是一种借助它使器件电流 I_f 和发射电流 I_e 显著变化的工艺。

在活化过程中,可对在一种有机物气体的气氛中的器件反复加一个脉冲电压。借助于油扩散泵或旋转泵抽空真空室后,或借助离子泵充分抽空真空室后,此后向其中引入的有机物气体,通过利用留在真空室中的有机气体来产生该气氛。有机物气体压力以要处理的发射电子器件的形状、真空室的形状,有机物的类型及其它因素的作用而确定。适用于活化工艺的有机物包括脂族烃、如烷烃、烯烃和炔,芳烃、醇、醛、酮、胺,有机酸,如羟基芳酸、碳酸和磺酸。特定的例子包括用通式 C_nH_{2n+2} 表示的饱和烃,如甲烷、乙烷和丙烷,以通式 C_nH_{2n} 表示的不饱和烃,如乙烯和丙烯、苯、甲苯、甲醇、乙醇、甲醛、乙醛、丙酮、甲基乙基酮、甲胺、乙胺、苯酚、甲酸、乙酸和丙酸。通过活化过程,出自存在于气氛中的有机物中的碳或碳的化合物就沉积在器件上,以使显著地改变了器件电流 I_f 和发射电流 I_e 。

结束活化过程的时间通过观察器件电流 I_f 和发射电流 I_e 适当地决定。用于活化过程的脉冲电压的脉冲宽度,脉冲间隔和脉冲波高度将适当选择。

就本发明而言,碳和碳的化合物包括石墨(即HOPG、PG

和G C, 其中H D P G基本上有最好的石墨结晶组织, 而P G, 由于平均晶粒尺寸为2 0 A而结晶组织稍有破坏, 而G C的结晶组织由于平均晶粒尺寸小到2 0 A而被进一步破坏) 和非晶态碳(指的是无定形碳和无定形碳与石墨细晶粒的混合物), 而沉积膜厚以小于5 0 毫微米为佳, 更好是小于3 0 nm。可用碳的化合物, 如碳氢化物替代石墨。

5) 激发成形工艺和活化工艺处理过的发射电子的器件最好再经受稳定化过程。这是一种去除任何残留在真空室中的有机物的工艺。用于此工艺的抽真空和排气设备最好不包含用油, 以便不使其产生任何蒸发的油, 而油在此过程中对被处理的器件的性能是有不利影响的。因此, 用吸附泵或离子泵是最佳选择。

若将油扩散泵或旋转泵用于活化工艺, 则也可利用由油所产生的有机气体, 而此有机气体的分压必须借助任何方法保持为最小。真空室中此有机气体的分压, 若无碳或碳的化合物另行沉积, 较好低于 1×10^{-6} Pa, 而最好低于 1×10^{-8} Pa。真空室最好在整个室加热后再抽真空, 以便易于消除被真空室内壁和室中的发射电子器件所吸收的有机分子。虽然最好尽可能长地将真空室加热到8 0 ℃或以上, 最好是2 5 0 ℃或以上, 但可供选择的其它加热条件可根据真空室的尺寸和形状和室中的发射电子器件的轮廓以及其它的考虑而选定。真空室中的压力需尽可能的低, 而较好低于 1×10^{-7} Pa, 更好低于 1×10^{-8} Pa, 虽然一些其它程度的压力也可选择。

在稳定化过程后, 使发射电子的器件或电子源运转的气氛最好

与稳定化过程完成时的气氛相同,不过如果充分排除了该室中的有机物、较低的压力可有选择地使用而不破坏发射电子器件或电子源运行的稳定性。

通过采用这种低压气氛,可有效地抑制任何附加的碳或碳化合物沉积的形成,而且已被真空室和其它物质吸收的 H_2O 和 O_2 和该物质则可被有效地去除,以使器件电流 I_f 和发射电流 I_e 稳定。

可应用本发明的发射电子器件的基本特征参照图4和5叙述。

图4是布置的示意方框图,它包括可用作确定所考虑类型的发射电子器件性能的测量系统的真空室。

参见图4,与图1A和1B中的相似或相同的那些部位以相同的标号标明。此测量系统包括真空室45和真空泵46。发射电子器件被置于真空室45中。此器件包含基片1、一对器件电极2和3、导电膜4和电子发射区5。另外,此测量系统具有一个用于向此器件加以器件电压 V_f 的电源41,一台测量流经器件电极2和3之间薄膜4的器件电流 I_f 的电流表40,用于捕捉自此器件的发射电子区所产出的电子所增生的发射电流 I_e 的阳极44,用于对测量系统阳极44加电压的高电压源43和另一个用于测量自此器件的发射电子区5所发射的电子所产生的发射电流 I_e 的电流表42。为确定发射电子器件的性能,可将1-10 kV的电压加到阳极,它是以2-8 mm的距离II与电子发射器件隔开的。

真空室45装有真空计(未示出)和其它必须的仪表,以便在所需的真空度下适宜地试验该室中的发射电子器件的性能。

真空泵 5 6 可设有普通的高真空系统，它包括透平泵和旋转泵，和设有超高真空系统，它包括可按需要切换的离子泵。整个真空室 4 5 及其中所装的发射电子器件的基片可用加热器（未示出）加热。因此，这种真空处理设备可用于激发成形过程及后续过程。

图 5 展示了示意性说明器件电压 V_j 和发射电流 I_e 之间关系的曲线，而器件电流 I_f 一般是用图 4 的测量系统观测的。注意，鉴于这样的事实： I_e 的数值远小于 I_f 的数值，所以图 5 中的 I_e 和 I_f 被随意地选择不同的单位、注意，此曲线图的纵轴和横轴表示一种线性的标度。

如图 5 中所见，就发射电流 I_e 而言，本发明的发射电子器件有三个明显的特性，这将述于后文。

首先，本发明的发射电子的器件显示，当加于其上的电压超过某种程度时（这指的是后文所述的临界电压，而且在图中用 V_{th} 标出）发射电流 I_e 突然和明显升高，反之当所加的电压低于临界电压 V_{th} 时则测不出发射电流 I_e 。换言之，本发明的发射电子的器件是一种具有对发射电流 I_e 明确的临界电压 V_{th} 的非线性器件。

其次，由于发射电流 I_e 高度依赖于器件电压 V_f 而单调地增高，所以前者可有效地以后者的来控制。

第三，被阳极 4 4（图 4）捕捉到的发射电荷是施加器件电压 V_f 时间长度的函数。换言之，被阳极 4 4 捕捉的电荷量可以施加器件电压 V_f 期间的时间有效地被控制。

由于上述显著特征，当然包含多个本发明的发射电子器件的电子源的电子发射特性，从而装有这类电子源的成象装置的特性可容

易地以应答输入信号来控制,因此,这种电子源和成象装置可找到各种用途。

另一方面,器件电流 I_f 或相对于器件电压 V_f 单调地上升(如图 5 所示出,指的是后文的“M I 特性”的特性)或改变,以使显示出针对电压-控制-负的-电阻特性的曲线(未示出,该特性指的是后文的“V C N R 特性”,虽然没有解释)。这些器件电流特性取决于许多因素,这包括制造方法,被测的条件及使器件运行的环境。

现在叙述几个可应用本发明的发射电子器件的用途的例子。按本发明,电子源,从而包括电子源的成象的装置可通过设置多个发射电子器件而完成。

发射电子器件可以许多不同模式安置在基片上。

比如,可以沿一个方向(后文指的是行的方向)以平行的行排列许多发射电子的器件,每个器件可通过在其对端的导线联接,并通过控制电极(后文指的是格栅)驱使运行,该电极是沿垂直于行方向的方向(后文指的是列的方向)安置在该电子发射器件上方空间中的,从而完成一种梯形排列。可供选择的是,多个发射电子器件可沿 X 方向的行和沿 Y 方向的列排列从而形成一种矩阵, X 和 Y 方向是相互垂直的,而同一行中的发射电子的器件以每个器件的电极之一的方式与共同的 X 方向导线相连,而在同一排中的发射电子器件以每个器件的另一电极的方式与共同的 Y 方向导线相连。后一种布置被称为简单矩阵布置。现在评述此简单矩阵布置。

鉴于可适用本发明的表面导电发射电子器件的上述三个基本特性,通过控制加于该器件的相对电极上的,高于临界电压水平的

脉冲电压的波高和波宽就可控制其电子发射。另一方面, 低于临界电压水平, 该器件实际上不发射任何电子。因此, 不论排在设备中的发射电子器件的多少, 可选择所需的表面导电的发射电子器件, 并且通过对每个被选出的器件施加脉冲电压按对输入信号应答控制发射电子。

图6是可适用本发明的、通过排布多个电子发射器件而完成的电子源基片的示意性平面图。这样排布为的是利用上述特性。在图6中, 电子源包含电子源基片61, X方向导线62, Y方向导线63、表面导电发射电子器件64和连接导线65。此表面导电发射电子器件可以是前述的平型的, 也可以是阶梯型的。

这里提供了全部 m 个X方向导线62, 它们用 $DX1$ 、 $DX2$ …… DXm 标识, 而且是用以真空蒸发、印刷或溅射而产生的导电金属制成的。这些导线就材料、厚度和宽度而言都作了适宜的设计。排布了全部 n 个Y方向导线63并标出 $DY1$ 、 $DY2$ …… DYn 标出, 它们在材料、厚度和宽度上与X方向导线相似, 在 m 个X方向导线62和 n 个Y方向导线63之间设置中间绝缘层(未示出), 以便使之相互电绝缘, (m 和 n 都是整数)。

中间绝缘层(未示出)一般用 SiO_2 制成, 而且形成于绝缘基片61的整个或部分表面上, 以便通过真空蒸发、印刷或溅射而显现出所需的图形。比如, 它可以在已形成了X方向导线的基片61的整个或部分表面上形成。中间绝缘层的厚度、材料和制作方法要选择经受得住任何X方向导线62和任何Y方向导线63之间在其交叉处的电位差。抽出每条X方向导线62和Y方向导线63以便形成外接头。

每个表面导电发射电子器件 6 4 的相对布置的成对的电极(未示出)通过各自的连接导线 6 5 与 m 个 X 方向导线 6 2 中的相关的一条及 n 个 Y 方向导线 6 3 的相关的一条相连接,这些导线都是借助真空蒸发、印刷或溅射所产生的导电金属制成的。

导线 6 2 和 6 3、器件电极和自导线 6 2 和 6 3 延伸出来的连接导线 6 5 的导电金属材料可以是相同的,或含有作为成分的共同元素,可供选择的是,它们可以是彼此不同的。这些材料一般可从前面列出的用于器件电极的候选材料中适当选择。若器件电极和连接导线用同样的材料制成,则它们可总起来被称为器件电极而不必区分连接导线。

X 方向导线 6 2 与扫描信号施加装置(未示出)电连接,为的是将扫描信号加在表面导电发射电子器件 6 4 的选定行上,换言之、Y 方向导线 6 3 与调制信号产生装置(未示出)作电连接,以便将调制信号施加在表面导电发射电子器件 6 4 的选定的列上,从而根据输入信号调制选定的列。要注意,施加于每个表面导电发射电子器件上的主控信号以施加于器件的扫描信号和调制信号的电压差表示。

以上述布置,可以借助简单的矩阵导线布置来选择每个器件并单独地驱使其运行。

现在参阅图 7、8 A、8 B 和 9 叙述包括具有上述简单矩阵布置的电子源的成象装置。图 7 是局剖的成象装置的示意透视图。而图 8 A 和 8 B 展示了两种可用于图 7 的成象装置的荧光膜的可能的轮廓,而图 9 是以 N T S C 电视信号运行的,图 7 的成象装置的主控电路的方框图。

首先参见说明成象装置的显示屏的基本轮廓的图7,它包含上述类型的电子源基片61,其上载有多个发射电子器件,一块牢固地固定此电子源基片61的背板71、一个通过敷以荧光膜74和在玻璃基片73内表面上的金属基底75而制成的面板76和支架72,借助熔结玻璃将背板71和面板76与其粘合。标号78指的是一个封壳,它在大气或氮气中以10分钟以上的时间被烘到400—500℃,而且是被气密封的。

在图7中,标号64指的是与图1A和1B中的发射电子区5相当的每一个发射电子器件的发射电子区,而标号62和63分别指的是X—方向导线和Y方向导线,它们分别与每个发射电子器件的器件电极相连。

虽然在上述实施方案中封壳78由面板76、支架72和背板71形成,但若基片71自身足够牢固则可省去背板71,因为背板71主要是用来增强基片61的。如果情况是这样,可不需要单独的背板71,而且可将基片61直接与支架72粘合,以使用面板76、支架72和基片61构成封壳78。封壳的总强度可通过在面板76和背板71之间设置称为衬垫(未示出)的多个支撑件而提高。

图8A和8B示意性地说明了荧光膜的两中可能的布置。虽然若显示屏用于显示黑白图象,荧光膜74只包含单一的荧光体,而为了显示彩色图象它需要包含黑色导电件81和荧光体82,其前者被称为黑带(图8A)或黑色矩阵件(图8B),这取决于荧光体的布置。为了彩色显示屏安排了黑带或黑色矩阵件,以使通过使周围区域变黑而使三个主色的荧光体82不易辨别,并减弱外光显

示图象的对比度的不利效果。虽然常用石墨作黑色带的主要成分,但其它的光透率和反射率低的导电材料也可选用。

无论是黑白或彩色显示,沉积或印刷都适用于将荧光材料涂在玻璃基片上,通常将金属基底 7 5 设置在荧光膜 7 4 的内表面上,金属基底 7 5 的设置是为了通过使发自荧光体的并指向封壳内侧的光线返回朝向面板 7 6 来增强显示屏的发光率,以使用它作为对电子束施加促进电压的电极及保护荧光体不受在封壳内部产生的负离子与其撞击时可能引起的损坏。它是通过使荧光体内表面变光滑(在通常叫作“成膜”的工序中)及在形成荧光膜后于其上通过真空蒸发形成 A 1 膜来制备的。

可在面板 7 6 上形成面向荧光膜 7 4 的外表面的透明电极(未示出),以便提高荧光膜 7 4 的导电率。

如果涉及彩色显示,在上面列举的封壳组件粘合在一起之前,应小心精确地校正每组荧光体和发射电子器件。

通过采用不含油的抽真空系统,如离子泵和吸附泵及排气管(未示出)将封壳 7 8 抽真空,直到它被气密密封时内部的气氛减低到 $1 \cdot 0^{-5}$ Pa 真空度为止,同时象在上述稳定化过程情况被适当加热。为在封壳 7 8 被密封后保持其内部已达到的真空度可进行吸气工艺。在吸气过程中,在封壳 7 8 密封之前或之后立即借助电阻加热器或高频加热器将布置在封壳 7 8 中的预定部位(未示出)的吸气加热,结果通过蒸发而形成一种膜。吸收剂一般含作为主要成分的 B a 而且可通过此蒸发沉积膜的吸收作用将真空度保持在 $1 \cdot 0^{-3}$ Pa - 10^{-5} Pa 之间。可适当设计成形过程后制造成象装置的表面导电的发射电子器件的工艺,以便满足计划应用的特殊要

求。

现在通过参看图 9 陈述用于驱动包含带简单矩阵布置的电子源的、用于按 N T S C 电视信号显示电视图象的主控电路。在图 9 中标号 9 1 指代显示屏。另外此电路包含扫描电路 9 2、控制电路 9 3、移位寄存器 9 4、行存储器 9 5、同步信号分离电路 9 6 和调制信号发生器 9 7。图 9 中的 V_x 和 V_a 指代直流电压电源。

显示屏 9 1 借助接头 $Dox1-Doxm$ 、 $Doy1-Doym$ 及高压接头 $II V$ 与外电路相连, 在这些接头中 $Dox1-Doxm$ 是设计用来接收用于在一个接一个的基础上使该装置中的行 (N 器件的行) 运行的扫描信号的, 该装置包含数个以具有 M 行和 N 列形式的矩阵排形式排布的表面导电发射电子器件。

另一方面, 接头 $Doy1-Doyn$ 被设计成接收用于控制由扫描信号选定的行中的每个表面导电发射电子器件的输出电子束的调制信号。高压接头 $II V$ 由直流电压水平一般约 10 KV 的直流电压电源 V_a 供电, 该水平对于激发相应于被选定表面导电发射电子器件的荧光体是足够高的了。

扫描电路 9 2 以如下方式运行。该电路包含 M 转换器件 (在图 9 中以 $S_1 - S_m$ 示意性地标出), 其中每一个既接受直流电压电源 V_x 的输出电压或取 $0[V]$ (接地电位水平), 而且达到与显示屏 9 1 的接头 $Dox1-Doxm$ 中的一个相连接。此转换器件 $S_1 - S_m$ 中的每一个根据输自控制电路 9 3 的控制信号 T_{scan} 运行, 而且可通过将切换器件, 如 FETs 组合来制备。

由于表面导电发射电子器件的性能 (或发射电子的临界电压)、此电路的直流电压电源 V_x 被设计成输出这样一种恒定电

压,以致使任何加在未经扫描的器件上的主控电压被降低到小于临界电压的程度。

控制电路 9 3 与相关部件的运行相配合,从而可根据外面输来的图象信号适宜地显示图象。它在响应输自同步信号分离电路 9 6 的同步信号 T_{sync} 时产生控制信号 T_{scan} 、 T_{sft} 和 T_{mry} , 这将在下面述及。

同前信号分离电路 9 6 将同步信号部分和亮度信号部分与外输的 $N T S C$ 电视信号分开,而且可用公知的频率分离(过滤器)电路容易地完成。虽然如已知的那样,通过此同步信号分离电路 9 6 而取自电视信号的同步信号是由垂直的同步信号和横向的同步信号构成的,但为方便起见它是按本文的 T_{sync} 信号简单地设计的、而不管其部分信号。另一方面,取自被输往移位寄存器 9 4 的电视信号的亮度信号按 $D A T A$ 信号设计。

移位寄存器 9 4 对每行根据 $D A T A$ 信号作顺序的/平行的转换,该 $D A T A$ 信号是在时间顺序的基础上根据输自控制电路 9 3 的控制信号 T_{sft} 输来的。(换言之,控制信号 T_{sft} 按移位寄存器 9 4 的移位计时器运行的)。一组已经过顺序/平行转变的行的数据(相当于一组对 N 发射电子器件的运行数据)由移位寄存器 9 4 作为 N 平行信号 $I_{d1-I_{dn}}$ 发出。

行存储器 9 5 是一种用于存储一组行数据的存储器,这是在根据来自控制电路 9 3 的控制信号 T_{mry} 所要求的时间阶段内的信号 $I_{d1-I_{dn}}$ 。所储存的数据作为 $I'_{d1-I'_{dn}}$ 被发出,并输往调制信号发生器 9 7。

所述的调制信号发生器 9 7 实际上是一个根据图象数据 $I'_{d1-I'_{dn}}$

I'dn 适宜地驱使和调制每个表面导电型发射电子器件运行的信号源, 并且这种器件的输出信号借助接头 D oyl-Doyn 被输往显示屏 9 1 中的表面导电发射电子器件。

如上所述, 本发明可应用的发射电子器件的特征在于发射电流 I e 方面的如下特性。首先, 这里存有一个明确的临界电压 V_{th}, 并且器件仅在对其施以超过 V_{th} 的电压时才发射电子。其次, 发射电流 I e 的水平作为所加的超过上述临界水平 V_{th} 的电压的变化的函数而变化。尤其是当对本发明的发射电子器件施以脉冲形式电压时, 直到所加的电压仍在临界水平以下时, 实际上并未引起电子发射, 反之一旦所加的电压升到临界水平以上时, 就发射电子束。这里应注意的是, 输出的电子束的增强可通过改变脉冲形式电压的峰值水平 V_m 来控制。此外, 可通过改变脉冲宽度 P_w 来控制电子束的总电荷量。

因此, 无论电压调制法还是脉冲宽度调制法都可用来调制发射电子器件对输入信号的响应。用电压调制, 将电压调制型电路用于调制信号发生器 9 7, 以便根据输入数据调制脉冲形式电压的峰值水平, 同时保持脉冲宽度恒定。另一方面, 用脉冲宽度调制, 将脉冲宽度调制型电路用于调制信号发生器 9 7, 以便根据输入数据调制所加电压的脉冲宽度, 同时所加电压的峰值水平保持恒定。

虽然上文未特别提到, 但只要图象信号的顺序 / 平行转变和储存按给定的速率进行, 则移位寄存器 9 4 和行存储器 9 5 既可是数字信号型的, 也可是模拟信号型的。

若使用数字信号型器件, 则需要将同步信号分离电路 9 6 的输出信号 D A T A 数字化。但这种转换可通过在同步信号分离电路 9

6 的输出端设置一个 A / D 转换器就可容易地进行。根据行存储器 9 5 的输出信号是数字信号还是模拟信号可将不同的电路用于调制信号发生器 9 7 则是不言而喻的。若用数字信号, 则可将已知类型的 D / A 转换器用调制信号发生器 9 7, 而若需要还可另行使用放大电路。对脉冲宽度调制而言, 该调制信号发生器 9 7 可通过采用高速振荡器, 用于计算所述振荡器所产生的波数的计数器和用来将此计数器的输出与存储器的输出进行比较的比较器组合成的电路完成。若需要, 可增加一个放大器, 以便将具有调制过的脉冲宽度的比较器的输出信号的电压放大到按本发明表面导电的发射电子器件的主控电压的水平。

另一方面, 若使用带有电压调制的模拟信号, 则包含已知的可供使用的放大器的放大器电路则适合用于调制信号发生器 9 7, 而若需要可将水平移位电路加于其中。就脉冲宽度调制而言, 则可采用带有, 若需要, 附加的欲用于将电压放大直到表面导电的发射电子器件的主控电压的放大器的已知的电压控制型振荡电路 (V C O) 。

用可应用到本发明具有上述结构的成象装置, 则在借助于外接点 D o x 1 - D o x m 和 D o y 1 - D o y n 向发射电子器件施加电压时, 它就发出电子。然后, 产生的电子束通过借助高压接头 I I V 对金属基座 7 5 或可透过射线的电极 (未示) 加一个高电压而被加速。被加速的电子与荧光膜 7 4 均匀地碰撞, 荧光膜交替地发光使产生图象。

成象装置的上述结构仅是一个可应用于本发明的例子, 而它可有各种改变, 与这种装置一起采用的 T V 信号系统不限于一种特定的信号, 而任何系统, 如 N T S C 、 P A L 、 或 S E C A M 都可方

便地与它一起采用,它还适于包含大量扫描线的TV信号(一般是高清晰度TV信号系统,如MVSE系统)。

现参见图10和11叙述包含多个在基片上以梯形方式布置的表面导电的电子发射器件的电子源和包含这种电子源的成象装置。

首先参见图10,它示意性地表示了有梯形结构的电子源,标号100指代电子源基片,而标号101指代被布置在此基片上的表面导电发射电子器件,而标号102指代用于连接表面导电发射电子器件101的共用(X方向的)导线D_{x1}-D_{x10}。表面导电发射电子器件101以行(后文指的是器件行)布置在基片上,以形成含多个器件行的电子源,而各行又有多个X方向的器件。通过一对共用导线使每个器件行中的表面导电发射电子器件平行地电连接,以使它们可被加在对共用导线上的适宜的电压驱使而单独地运行。将超过电子发射临界水平的电压加在器件行上以使之发射电子时尤为如此,而加低于电子发射临界水平的电压则使器件行保持原态。可供选择的是,任何两个布置在两个相邻的器件行间的外接头都可共同单条的共同导线。因此,比如共用导线D_{x2}-D_{x9}、D_{x2}和D_{x3},就可共一根插在两根导线中的单根共用导线。

图11是具有发射电子器件的梯形布置的电子源组合起来的成象装置的显示屏的示意性透视图。在图11中,显示屏包含栅格电极110,每个电极都设有许多小孔111,以便可使电子通过,而一组外接头112,或D_{ox1}、D_{ox2}、……D_{oxm}和另组外接头113或G₁、G₂……G_n将各自的栅格电极110与电子源基片100相连。图11的成象装置与图7具有简单矩阵排列

的成象装置的不同处主要在于图 1 1 的装置有布置在电子源基片 1 0 0 和面板 7 6 之间的栅格电极 1 1 0。

在图 1 1 中,条状的栅格电极 1 1 0 垂直于梯形器件行地放置在基片 1 0 0 和面板 7 6 之间,以便调制自表面导电发射电子器件发射的电子束,每个电极部设有与各自的发射电子器件相对应以便可使电子束穿过的小孔。但应注意,虽然在图 1 1 中展示了条形的栅格电极,但电极的形状和位置不限于此。比如,它们可选择地设有网格状的开孔,并且被布置在表面导电发射电子器件的周围或与之靠近。

栅格的外接头 1 1 2 和 1 1 3 与控制电路(未示)电连接。

为了电子束照射,有上述结构的成象装置可通过对在一行接一行的基础上对与驱使(扫描)发射电子器件的运行同步的图象信号线的栅格电极各行同时施以调制信号而运行,以便可使图象在一线接一线的基础上显示。

因此,按照本发明而且具有上述结构的显示装置可有广泛的工业和商业用途,因为可作为电视广播的显示装置、作为电视电话会议的终端装置,作为静止的和影片图象的编辑装置,作为计算机系统的终端装置,作为包含光敏鼓的光学打印机及在很多的其它方面使用。

参照实施例评述本发明。

实施例 1

将 0.12 g 单乙醇胺和 2.0 g 水加于 0.1 g 乙酸酐中。通过搅动将其混合,以得到一种浅橙色的透明溶液。往所得的溶液中加入 5 g 异丙醇,用具有孔尺寸为 0.22 μm 的薄膜过滤器过滤

所得的溶液，并将滤过的溶液装入购自 CANON INC 的喷泡打印头 B C - 0 1 中。

将一块石英基片用作绝缘基片 1，并用有机溶剂洗涤，而后用铂构成且厚度约 $1\ 0\ 0\ 0\ \text{\AA}$ 的器件电极 2 和 3 形成于绝缘基片 1 的表面上（图 2 A 和 2 B）。将器件电极间的距离 L 定为 $5\ \mu\text{m}$ ，而各器件电极的宽度 W_1 被设定为 $5\ 0\ 0\ \mu\text{m}$ 。

将主控电压脉冲施于 B C - 0 1 头上，以便对绝缘基片 1 的器件电极 2 和 3 之间的电极间隙部位喷液滴 6 次，以使将液滴粘附在电极间隙部位上（图 2 C）。当基片在大气气氛的电炉中以 $3\ 6\ 0^\circ$ 、15 分钟进行退火时，在粘附了液滴的部位上形成了含有作为组分的氧化钨的导电膜（图 2 D）。器件电极 2 和 3 间的电阻为 $3.4\ \text{k}\Omega$ 。

发射电子区 5 以这样的方式形成：跨在器件电极 2 和 3 上加一个电压，以便对形成薄膜 4 的发射电子区进行激发成形（图 2 E）。在成形处理中此电压的波形示于图 3 A。

参见图 3 A，符号 T_1 和 T_2 分别指代该电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。在此实施例， T_1 被定为 $1\ \text{ms}$ ； T_2 为 $1\ 0\ \text{ms}$ ；而断续波的峰值（成形处理时的峰值电压）为 $5\ \text{V}$ ，在约 1×10^{-6} 托的真空气氛中进行成形处理 60 秒。

此外，将丙酮引入图 4 中的测量评价装置中，而此测量评价装置中的真空气氛室定为 3×10^{-4} 托。此后以这样的方法进行活化：将峰值为 $1\ 4\ \text{V}$ 、 T_1 为 $1\ \text{ms}$ 为 T_2 为 $1\ 0\ \text{ms}$ 的电压施加 15 分钟。接着除去丙酮，而为稳定化，将测量评价装置加热到 $2\ 0\ 0^\circ\text{C}$ 然后保温 5 小时，而同时抽气。

按上述形成的发射电子器件的发射电子特性通过利用图 4 中的测量评价装置测定。应注意,在此实施例中,阳极和发射电子器件之间的距离被定为 4 mm,而阳极的电位被定为 1 kv。真空装置中的真空度在测量发射电子特性时为 10^{-8} 托。

利用上述的测量评定装置,而器件电压则跨在发射电子器件的电极 2 和 3 上施加。在此时后测量器件电流 I_f 和发射电流 I_e ,从而得到图 5 中所示的电流-电压特性曲线。在此器件中,从器件电压约为 6.3 V 时发射电流 I_e 开始升高,而在器件电压为 14 V 时器件电流 I_f 变为 19 mA。在此时得到 0.7 μ A 的发射电流 I_e 。

实施例 2

将 0.12 g 二乙醇胺和 20 g 水加于 0.1 g 乙酸钡中,而后通过搅动使其混合而得到一种透明溶液。向所得溶液加 5 g 异丙醇,将此所得溶液用具有孔尺寸为 0.22 μ m 的薄膜过滤器过滤,然后将滤出的溶液装入得自 CANON INC 的喷泡打印头 BC-01 中。当在与实施例 1 的相同条件下,但液滴用上述头喷射的条件下制造发射电子器件时,可得到特性几乎与实施例 1 中的器件特性几乎相同的器件。

实施例 3

向 0.1 g 乙酸钡中添加 0.18 g N-乙基-N-丙醇胺和 20 g 水,而后通过搅动将其混合而得到一种透明溶液。向所得溶液中加入 5 g 异丙醇,用具有孔尺寸为 0.22 μ m 的薄膜过滤器过滤所得的溶液,然后将滤出的溶液装在打印器头 BC-01 中。

当在与实施例 1 和 2 条件相同,但液滴用上述喷头喷射液滴的条件制造发射电子器件时,则可得到特性几乎与实施例 1 和 2 的器件特性相同的器件。

实施例 4

向 0.1 g 乙酸钡中加入 0.2 g N-乙基-N-丙醇胺和 20 g 水,然后通过搅动使之混合而得到一种透明溶液。向此所得溶液中添加 5 g 异丙醇,用具有孔尺寸为 0.22 μm 的薄膜过滤器过滤此溶液,而后将滤出的溶液装在打印器头 BC-01 中。当在与实施例 1 条件相同但用上述头喷射液滴的条件下制造发射电子器件时,则可得到特性几乎与实施例 1 中的器件特性相同的器件。

实施例 5

向 0.11 g 丙酸钡中加入 0.12 g 单乙醇胺和 20 g 水,然后通过搅动使之混合而得到一种浅橙色的透明溶液。向此所得溶液加 5 g 异丙醇,再用具有孔尺寸为 0.22 μm 的薄膜过滤器过滤此所得溶液,然后将滤过的溶液装在打印器头 BC-01 中。当在与实施例 1 的条件相同,但用上述头喷射液滴的条件下制造发射电子器件时,则可得到特性与实施例 1 中的器件特性几乎相同的器件。

补充实施例 1

当向 0.1 g 乙酸钡中加 20 g 水,经搅拌使之混合,大约所加的乙酸钡的一半首次溶解而得到一种橙色溶液。未溶的乙酸钡在容器底上析出。向此悬浮液中加 5 g 异丙醇。用孔尺寸为 0.22 μm 的滤器过滤此所得溶液,而后将滤出的溶液装入打印器头 BC-01。通过使用此头,以与实施例 1 相同的方式形成的石英基片

中的此器件电极间隙部位用液滴喷了9次, 以使其与该部位粘合。当此基片于大气气氛电炉中作360℃, 15分钟退火时, 器件电极2和3间的电阻为210kΩ。

以与实施例相同的方式进行包括激发成形的后续步骤, 而后评定发射电子特性。结果, 观测到器件电流为0.13mA, 发射电子电流低于此测量装置的限度(0.05μA)。

补充实施例2

向0.16g四氯钨酸钾(Potassium tetrachloropalladate)中加20g水和5g异丙醇, 并经搅动使之混合而得一溶液, 用孔尺寸为0.22μm的薄膜滤器滤所得溶液, 再将滤过的溶液装入打印器头BC-01, 通过用此头, 将液滴喷在石英基片上的, 以与实施例1相同方式形成的器件电极的间隙部位以使之与液滴粘合, 当此基片在大气气氛的电炉中作360℃, 15分钟退火时, 器件电极2和3间的电阻为100MΩ或更多, 而未得到导电膜。当对此器件电极间隙部位作元素分析时, 测到了钨、氯和钾, 因此可知四氯钨酸钾处于未烘烤态。

如上所述, 当存在以式(1)和(2)所表示的有机酸基团、过渡金属和醇胺时, 过渡金属在水中的溶解度高于其在仅由有机酸基团和过渡金属而无醇胺所构成的液体中的溶解度。因此, 可以理解的是得到了这样的液体; 其具有的金属含量足以使此液体用于导电膜。此外, 在上述实施例中, 对基片施加本发明含金属的液体而后烘烤的基片处理, 未测到可见尺寸的金属化合物结晶的产生。因此, 这表明, 在干燥/烘烤处理时本发明含金属液体中抑制了结晶的形成, 从而得到均质的膜。

溶解度被改善的原因如下:即醇胺与作为配位体的过渡金属结合就产生了在该溶液中有高的水溶解度的有机金属配合物。下面的实施例表明,有高水溶解度的配合物被实际上合成而且被分离出来。

因为此配合物不易结晶,所以得到抑制结晶形成的效果。

这表明,本发明的含金属的溶液可在相当低,如约 360℃ 的温度下烘烤,因为预计在此溶液中产生的此有机金属配合物的热分解温度低,所以可得到低温烘烤性能。

下面将评述这样的实施例:在其中,合成了含有机酸基团,过渡金属和以上述式(1)表示的醇胺的,易溶于水的,并且可在相当低的温度下热分解的有机金属配合物,通过将此化合物溶于水制备用于制造了发射电子器件的本发明的液体和用此液体制造发射电子器件或成象装置。

实施例 6

按如下方式合成用于此实施例的乙酸钯-单乙醇胺配合物(下文称之为 PA-ME)。将 10 g 乙酸钯悬浮于 200 cm³ IPA 中,向此悬浮液加 16.6 g 单乙醇胺,然后在室温下将所得溶液搅拌 4 小时,在反应完成时,通过蒸发去除 IPA,将所得的固体物质溶于乙醇再过滤,经再结晶自滤过的溶液中得到 PA-ME。对所得晶体作元素分析及 NMR 分析,结果此晶体被鉴定为其中 4 个单乙醇胺分子与乙酸钯配位的晶体。

由于在空气中的热解重量分析(TG)的结果,PA-ME 在 100℃ 开始分解而在 360℃ 时结束。由于 350℃ 剩下的乙酸钯的重量等于在以加入的乙酸钯为基准上计算出的理论重量,所以

证实了 P A - M E 无升华性。

实施例 7

以如下步骤合成用于此实施例的乙酸钡-二乙醇胺(以后称之为 P A - M E)。将 10 g 乙酸钡悬浮于 200 cm³ I P A 中, 向此悬浮液加 24.4 g 二乙醇胺, 再于室温搅拌所得溶液 12 小时。在反应完成时, 经蒸发去除 I P A, 将所得固体物质溶于乙醇再过滤, 从而自此滤过的溶液中经再结晶而得到 P A - M E。

由在大气中的 T G 测量结果, P A - D E 的分解始于 100 °C, 而结束于 305 °C, 这证明 P A - D E 无升华性。

实施例 8

按以下步骤合成用于本实施例的乙酸钡-三乙醇胺(以后称为 P A - T E)。将 10 g 乙酸钡悬浮于 200 cm³ I P A 中, 向悬浮液加 40.7 g 三乙醇胺, 然后于 35 °C 将所得溶液搅拌 10 小时。在反应完成时, 经蒸发去除 I P A, 将所得固体物质溶于乙醇并过滤, 经再结晶自滤过的溶液得到 P A - T E。

由在大气中的 T G 测量结果, P A - T E 的分解始于 135 °C 而终于 280 °C, 这证明 P A - T E 无升华性。

补充实施例 3

在大气中进行乙酸钡 T G 测量时, 设定分解开始温度为 220 °C, 而分解终止温度为 310 °C, 在 350 °C 剩余的乙酸钡重量为按乙酸钡加入重量为基准计出的理论重量的 94%。因此在热分解时损失了 6% 的钡。

补充实施例 4

当在大气中进行乙酸钡双(二丙醇胺) T G 测量时, 设定熔点

为 126°C ，重量减少开始温度为 122°C ，而重量减少终止温度为 250°C ，结果 350°C 时残留的乙酸钡重量为以加入的乙酸钡双(二丙醇胺)的重量为基准算出的理论重量的 71% 。此具有作为配位体的无氢基团的胺的有机金属组合物被热分解而且立即蒸发，结果损失了 29% 的钡。

实施例 9

制造一个图 1 A 和 1 B 所示类型的发射电子器件作为该实施例的发射电子器件。制造该实施例的发射电子器件的方法参照图 1 A 和 1 B 和图 2 A - 2 E 叙述于后。在这些图中的标号沿上述实施例的标号。

将石英基片用作绝缘基片 1，用蒸馏水充分地洗涤绝缘基片 1，然后用热空气干燥。由 Au 构成的器件电极 2 和 3 在基片 1 的表面上形成(图 2 A 和 2 B)。此时将器件电极间的间隔 L 定为 $3\mu\text{m}$ ，每个器件电极的宽度 W 定为 $500\mu\text{m}$ ，而每个器件电极的厚度 d 定为 $1000\text{\AA}$ 。

将 0.84g PA-ME 溶于 12g 水中以制备喷泡施用的水溶液 (1.5% (重量) Pd)。

通过使用喷泡型喷墨设备(购自 CANON INC 的喷泡 - 10V)，将 PA-ME 水溶液施于器件电极 2 和 3 间的部位(图 2 C)而后干燥。经 X-射线衍射证明，通过用上述 PA-ME 溶液制成的薄膜是未结晶的。

将所得的结构在一个大气中的烘炉内于 300°C 加热以便使 PA-ME 在基片上分解和沉积，借此形成一种由氧化钡细颗粒(平均颗粒尺寸: $65\text{\AA}$) 构成的细颗粒膜作为导电膜 4 (图 2

D)。通过X-射线衍射证明膜4由氧化钪构成、PA-ME在加热温度中不熔化，而热分解同时保持其薄膜态。在此情况下，导电膜4的宽度W'被定为 $300\mu\text{m}$ ，而且导电膜4被置于器件电极2和3间的几乎中心的部位。导电膜4的厚度为 $100\text{\AA}$ 而导电膜4的薄膜电阻为 $5\times 10^{-4}\Omega/\square$ 。

应注意，本文所述的细颗粒膜是一种通过将许多细颗粒组合而得到的膜。其细小的结构不仅是指其中各细颗粒是分散的膜，而且是指其中的细颗粒是相互邻接或重叠的膜（包括岛状态）。颗粒尺寸指的是细颗粒的直径，其形状可以上述状态被辨识。

如图2E中所示，以跨在器件电极2和3上加电压对导电膜4而进行激发成形的的方式形成发射电子区5。图3A示出了此成形处理中的电压波形。

参见图3A，符号T1和T2分别表示电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。在此实施例中，T1定为 1ms ；T2为 10ms ；而间断波的峰值（成形处理中的峰值电压）为 5V 。在约 1×10^{-6} 托的真空气氛中进行60分钟的成形处理。后续该处理与实施例1中的相同。

测量如上所述地制造的器件的发射电子特性。图4是展示测量评定设备的设置的示意图。图4中的标号与上述实施例中的标号相同。要注意，在此实施例中，阳极和发射电子器件间的距离定为 4mm ，阳极电位定为 1kV ，而测量发射电子特性时真空设备中的真空度为 10^{-6} 托。

使用上述测量评定设备，而器件电压跨在发射电子器件的电极2和3上施加。当器件电流 I_f 和发射电流 I_e 在此时后被测时，

得到图 5 所示的电流-电压特性曲线。在本实施例的器件中,自由件电压约为 8 V 时,发射电流 I_e 开始明显上升,而器件电压为 16 V 时,器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别变为 2.3 mA 和 1.2 μ A,而电子发射效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 为 0.05%。

在上述实施例中,当要形成发射电子区时,将间断脉冲跨加在器件电极上的进行成形处理。但在此器件电极上跨加的波形不限于间断波,而所需的波形,如矩形波也可使用。波的峰值、脉冲宽度、脉冲间隔和波形状不限于上述值。若要较佳地形成发射电子区,则可选择所需值。

实施例 10

将用作有机金属配合物的 1.07 g PA-DE 溶于 12 g 水中,以制成用于喷泡用途的水溶液(2.0%(重量)Pd)。以与实施例 9 中的相同,但使用此水溶液的方法制备发射电子器件。

在此实施例中的所得的器件中,发射电流 I_e 在器件电压为约 7.9 V 时开始明显上升,在器件电压为 16 V 时,器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别变为 2.4 mA 和 1.3 μ A,电子发射效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 为 0.052%。

实施例 11

将用作有机金属配合物的 1.31 g PA-TE 溶于 12 g 水中,以制备用于喷泡用途的水溶液(2.0%(重量)Pd)。以与实施例 9 中的相同,但采用此水溶液的方法制备发射电子器件。

在此实施例中的所得的器件中,在器件电压约为 7.9 V 时发射

电流 I_e 开始明显上升, 在器件电压为 1.6 V 时, 器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别变为 2.4 mA 和 1.4 μ A, 而发射电子效率 $\eta = I_e / I_f(\%)$ 为 0.053%。

实施例 1.2

将 1.3 g 戊酸钪悬浮于 200 ml 异丙醇中, 向此悬浮液加 16.6 g 单乙醇胺, 搅拌此所得溶液 6 小时。以低压态蒸馏掉溶剂, 用乙醇和乙酸乙酯的溶剂混合物使所得的固体物质再结晶。根据钪的 C H N 元素分析和 I P C 分析的结果, 可知此固体的成分为四(单乙醇胺)戊酸钪盐。将 0.92 g 此固体和 5 g 异丙醇溶于 12 g 水中, 以此溶液替代实施例 9 中的用于喷泡用途的水溶液。在此状态下, 以与实施例 9 中的相同方法制备发射电子器件, 而后测其特性。在器件电压为 1.4 V 时, 器件电流 I_f 为 1.7 mA 而发射电流为 0.6 μ A。

实施例 1.3

在此实施例中, 以如下方式制备成象装置。制造此实施例的成象装置的电子源的方法将参照图 1.5 和 1.6 陈述于下。

图 1.5 是展示部分电子源的平面图。图 1.6 是沿图 1.5 中 1.6-1.6 线截取的。展示此电子源的剖面图, 图 1.5 和 1.6 中相同的标号指代图 1.5 和 1.6 中相同的部件。参见图 1.5 和 1.6, 标号 7.1 指代绝缘基片; 6.2, 相当于图 6 和 7 中的 D_{xm} 的 X 方向导线(也称为下导线); 6.3, 相当于图 6 和 7 中的 D_{yn} 的 Y 方向导线(也称为上导线); 4, 导电膜; 2 和 3, 器件电极; 1.4.1, 绝缘中间层; 1.4.2, 用于将器件电极 2 与下导线 6.2 电连接的接触孔。

步骤 - a

通过真空蒸发将厚 50 Å 的 Cr 膜和厚 6000 Å 的 Au 膜相继叠放在基片 71 上, 基片 71 是通过溅射而在清洁的碱石灰玻璃板上形成厚 0.5 μm 的二氧化硅膜而得到的, 用旋涂器将光刻胶 (得自 Hoechst 的 AZ 1370) 旋涂于此所得的构件上, 而后烘烤, 使光掩膜图象曝光和显影使形成下导线 62 的抗蚀图形, 而后将 Au/Cr 沉积膜湿蚀刻, 使形成有所需形状的下导线 62。

步骤 - b

用 RF 溅射法沉积由厚度为 0.1 μm 的二氧化硅膜构成的绝缘中间层 141。

步骤 - c

形成为在步骤 b 中沉积的二氧化硅膜中形成接触孔 142 的光刻胶图形, 通过用此光刻胶图形作掩膜蚀刻绝缘中间膜 141, 以使形成接触孔 142。通过采用 CF_4 和 H_2 气的 RIE (活性离子蚀刻) 法进行蚀刻。

步骤 - d

此后, 用光刻胶 (得自 Hitachi Chemical Co., Ltd. 的 RD-2000N-41) 形成为器件电极 2 和 3 及器件电极间间隙 G 的图形, 而通过真空蒸发相继沉积厚 50 Å 的 Ti 膜和厚 1000 Å 的 Ni 膜, 用有机溶剂溶解此光刻胶图形, 而 Ni/Ti 沉积膜被去除, 借此形成有器件电极间距 L 为 3 μm, 每个器件电极宽 W 为 300 μm 的器件电极 2 和 3。

步骤 - e

在器件电极 2 和 3 上形成上导线 63 的光刻胶图形, 而后通过

真空蒸发相继沉积厚 50 Å 的 Ti 膜和 5000 Å 的 Au 膜,通过去除工序去掉不需要的部位,以形成有所需形状的上导线 63。

步骤 - f

通过用喷泡型喷墨设备(喷泡 - 10 V, 得自 CANON INC.) 将用于实施例 9 中的有机金属配合物(PA-ME)的水溶液施于器件电极 2 和 3 间的部位,而后对所得的构件作 300 °C、10 分钟的加热/烘烤处理。按上述形成的导电膜 4 是一种由作为主元素的 Pd 组成的细颗粒构成的薄膜,其厚度为 100 Å。其薄膜电阻为 $5 \times 10^{-4} \Omega/\square$, 应注意,此处所述的细颗粒膜与上述的细颗粒相同。

步骤 - g

在对除接触孔 142 部位外的部分上施加抗蚀剂的图形形成后,以真空蒸发相继沉积厚 50 Å 的 Ti 膜和厚 5000 Å 的 Au 膜。通过去除工序去掉不需要的部位,以使掩盖接触孔 142。

用上述步骤,在绝缘基片 71 上形成下导线 62、绝缘中间层 141、上导线 63、器件电极 2 和 3、导电膜 4 等。

用如上所述制成的电子源构成显示屏。下面参照图 8 A 和 8 B 陈述制造该实施例的成象设备的显示屏的方法。图 8 A 和 8 B 中的标号如上所述。

如上所述在基片 61 上大量制造了平型发射电子器件,基片 61 被固定背板 71 上,将面板 76 (通过在玻璃基片 73 的内表面上形成荧光膜 74 和金属背板 75 而得到的)通过支架 72 装在基片 61 的上方 5 mm。将熔结玻璃施于面板 76、支架 72 和背板 71 的连接部位,而所得的构件在大气或氮气气氛中于 400 °C -

500℃烘烤10分钟或更长,以使被密封(图7)。用熔结玻璃将基片61固定在背板71上。参见图7,标号64指代发射电子器件,而62和63分别为X-方向和Y-方向导线。

当使用单色显示屏时,荧光膜74仅由磷光体构成,但在此实施例中,采用了带状的磷光体。即,先形成黑带,各自颜色的磷光体被施于黑带的间隙部位,借此形成荧光膜74。使用了含一般用作黑带材料的作为主成分的石墨的材料,并使用淤浆法作为在玻璃基片73上施加磷光体的方法。

一般将金属基底75置于荧光膜74的内表面侧。金属基底以这样的方式形成:在荧光膜形成,光滑处理(一般称为镀膜)荧光膜74的内表面,在此表面上真空蒸发A1。

为了进一步改善荧光膜74的导电性,可在面板76中的荧光膜74的外表面上形成透明电极(未示)。但在本发明中,仅通过金属基底就可得到足够的导电性,而此透明电极被省去。

以上述密封完成了充分的位置较准,因为在彩色显示屏中各颜色的磷光体必须与发射电子器件相对应。

如上所述完成的玻璃容器(封壳)中的气体用真空泵经排气管(未示)排出,从而得到足够的真空度。此后,通过容器外接头Dox1-Doxm及Doyl-Doyln将电压跨加在器件电极2和3上,然后对导电膜4进行激发成形,借此制成发射电子区5。此成形处理的电压波形示于图3A中。

参见图3A,符号T1和T2分别指代此电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔,在此实施例中,T1设为1ms;T2为10ms;而间断波的峰值(在成形处理时的峰值电压)为5V。此成形处理

在约 1×10^{-6} 托的真空气氛中进行60秒, 后续处理与实施例9中的相同。

在约 1×10^{-6} 托的真空度用气体燃烧器加热排气管(未示)以便焊接, 借此将封壳密封。

最后, 在密封后进行吸气处理以保持真空度。为这个目的, 在密封前立即用一种加热方法, 如高频加热法加热置于显示屏中预定部位的吸气剂(未示), 然后形成蒸发膜并进行处理, 作为吸气剂, 使用含Ba或类似物作主成份的吸气剂。

使用如上所述完成的显示屏形成图象显示装置(主控电路未示), 而后将扫描信号和调制信号通过信号产生装置(未示)经容器外接头Dox1-Doxm和Doy1-Doyrn加在发射电子器件上, 以便发射电子器件发射电子。经高压接头H V将数千V或更多的电压加在金属基底75上以加速电子束, 而后使电子束与荧光膜74冲撞以激励荧光膜74, 以便荧光膜74发射。

为鉴定以上述步骤制成的平型发射电子器件的特性, 同时制造一个尺寸, 即, L、W和W'与图1A和1B中所示的平型的发射电子器件尺寸相同的标准发射电子器件样品, 而后用图4中的测量评定装置测量样品的发射电子特性。要注意, 作为此样品的测量条件, 阳极和发射电子器件间的距离定为4 mm, 阳极电位定为1 kv、测量此发射电子特性时真空装置中的真空度定为 1×10^{-6} 托。

在此时之后, 当将器件电压跨加在电极2和3上以测量器件电流I_f和发射电流I_e时, 得到图5中所示的电流-电压特性曲线。在此实施例中所获得的器件中, 自器件电压为约8 V时, 发射电

流 I_e 开始明显上升, 器件电流 I_f 和发射电流 I_e 在器件电压为 1.6 V 时分别变为 2.2 mA 和 1.1 μ A, 而发射电子效率 $\eta = I_e / I_f (\%) = 0.05\%$ 。

实施例 1 4

按如下步骤合成用于此实施例的乙酸钡-双(N, N-二丁基乙醇胺) (下文称为 PADBE)。

将 10 g 乙酸钡悬浮于 200 cm^3 的二乙基醚中, 向此悬浮液加 17 g N, N-二丁基乙醇胺, 然后将所得的溶液于室温搅动 4 小时, 反应完成时, 在低压状态将二乙基醚蒸馏掉, 再将所得的固体物质溶于正-己烷中并过滤, 然后 PADBE 从滤过的溶液中再结晶。

由在大气中 TG 的测量结果, PADBE 分解的结束温度为 253 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 1 5

按以下步骤合成于此实施例中所用的乙酸钡-二(N-丁基乙醇胺) (下面称之为 PABE)。

将 10 g 乙酸钡悬浮于 200 cm^3 的丙酮中, 向此悬浮液加 11.5 g N-丁基乙醇胺, 并于室温将所得的悬浮液搅 4 小时, 反应完成时, 在低压状态蒸馏掉丙酮, 将所得的固体物质溶于丙酮二乙基醚中, 然后过滤, 而后 PABE 从过滤过的溶液中再结晶。

由大气中 TG 测量结果, PABE 分解的结束温度为 245 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 1 6

下面参照图 2 A - 2 E 陈述制造该实施例发射电子器件的方

法。

用石英基片作绝缘基片 1, 用有机溶剂和蒸馏水将其充分洗净再用热空气干燥。在基片 1 的表面上形成由 Au 构成的器件电极 2 和 3 (图 2 A 和 2 B)。此时将器件电极间距离 l 定为 $3\ \mu\text{m}$, 每个器件电极宽度 W 定为 $500\ \mu\text{m}$, 各器件电极厚度 d 定为 $1000\ \text{\AA}$ 。

将 $1.28\ \text{g}$ PADBE 溶于 $12\ \text{g}$ 水中以制备用于 BJ 用途的水溶液 (1.8% (重量) Pd)。

通过用 BJ 型喷墨设备 (BJ-10V, 得自 CANDN INC.) 将此 PADBE 溶液施于器件电极 2 和 3 之间的部位 (图 2 C) 而后干燥。

将所得的构件于 $250\ ^\circ\text{C}$ 的大气气氛的烘炉中加热, 以使 PADBE 分解并沉积在基片上, 借此形成由氧化钨的细颗粒所构成的细颗粒膜 (平均颗粒尺寸: $65\ \text{\AA}$), 作为形成发射电子区的薄膜 4 (图 2 D), 以 x 射线衍射证明膜 4 是由氧化钨构成的。在此情况下, 形成发射电子区的薄膜 4 宽度 (器件宽度) 被定为 $300\ \mu\text{m}$, 而薄膜 4 形成的此发射电子区被置于几乎是器件电极 2 和 3 间的中心部位。薄膜 4 形成的电子发射电子区的厚度为 $100\ \text{\AA}$, 而其薄膜电阻为 $5 \times 10^{-4}\ \Omega/\square$ 。

后续的成形, 活化和稳定化如同在实施例 1 中一样地进行。

如上所述测量所制备的器件的发射电子特性。图 4 是属于测量评定设备布置的示意图。

要注意, 在此实施例 1 中, 阳极和此发射电子器件间的距离定为 $4\ \text{mm}$, 阳极电位定为 $1\ \text{kv}$, 在测量此发射电子特性时真空装置

的真空度定为 10^{-7} 托。

将用上述的测量评定设备,并将器件电压跨加在发射电子器件的电极 2 和 3 上。在此后测量器件电流 I_f 和发射电流 I_c 时,得到图 5 所示的电流-电压特性曲线。在此实施例中的器件中,自器件电压为约 8 v 时起,发射电流 I_c 开始明显上升,在器件电压为 16 v 时,器件电流 I_f 和发射电流 I_c 分别变为 2.4 mA 和 $1.2 \mu A$,而发射电子效率 $\eta = I_c / I_f (\%)$ 为 0.05%。

在上述实施例中,当要形成电子发射区时,将间断波脉冲跨加在此器件电极上以进行成形处理。但跨加在器件电极上的波形不限于间断波,所需的波形,如矩形波也可使用。波的峰值、脉冲宽度、脉冲间隔等不限于上述值。若要较好地形成电子发射区,可选择所希望的值。

实施例 17

将用作有机金属配合物的 1.03 g PABE 溶于 12 g 水中以制备用于 BJ 用途的水溶液 (1.8% (重量) Pd)。通过与实施例 3 的方法相同方法制备的同样的发射电子器件来测量发射电子器件。

在此器件中,自器件电压约为 7.9 v 时起,发射电流 I_c 开始明显上升,在器件电压为 16 v 时,器件电流 I_f 和发射电流 I_c 分别变为 2.3 mA 和 $1.1 \mu A$,而发射电子效率 $\eta = I_c / I_f (\%)$ 为 0.05%。

实施例 18

图 15 是展示电子源部分的平面图,而图 16 是沿图 15 中的 16-16 线截取的,展示电子源的剖面图。在图 15 和 16 中相

同的标号指代相同部件。参见图 1 5 和 1 6, 标号 7 1 指代与图 7 中的 7 1 相当的绝缘基片; 6 2, x 方向导线 (也叫作下导线), 它相当于图 6 和 7 中的 $D_x m$; 6 3, 相当于图 6 和 7 中的 $D_y n$ 的 y 方向导线 (也称为上导线); 4, 包括发射电子区的薄膜; 2 和 3, 器件电极; 1 4 1, 绝缘中间层; 1 4 2, 为器件电极 2 与下导线 6 2 电连接的接触孔。

步骤 - a

厚 50 Å 的 Cr 膜和厚 6000 Å 的 Au 膜通过真空蒸发顺序叠加在基片 7 1 上, 该基片是通过溅射在洗净的碱石灰玻璃板上形成厚 0.5 μm 的二氧化硅膜而获得的, 然后将光刻胶 (得自 Ilcochemical 的 AZ 1370) 用旋涂器旋涂于此所得的结构上而后烘烤。将光掩膜图象曝光然后显影以形成下导线 62 的光致抗蚀图形, 而 Au/Cr 沉积膜经湿刻蚀而形成有所需形状的下导线 62。

步骤 - b

由厚 0.1 μm 的二氧化硅膜构成的绝缘中间层 1 4 1 用 RF 溅射法被沉积。

步骤 - c

在于步骤 b 中沉积的二氧化硅膜中形成形成接触孔 1 4 2 的光刻胶图形, 然后此绝缘中间层 1 4 1 通过用光刻胶图形作掩膜而被刻蚀, 以便形成接触孔 1 4 2。以 RIE (反应性离子刻蚀) 法用 CF_4 和 H_2 气进行刻蚀。

步骤 - d

此后, 器件电极 2 和 3 及电极间间隙的图形用光刻胶 (RD-2000N-41, 得自 Hitachi Chemical C

o. , l t d.) 形成, 而厚 $50 \text{ \AA}$ 的 Ti 膜和厚 $1000 \text{ \AA}$ 的 Ni 膜通过真空蒸发相继被沉积出来。光刻胶图形被有机溶剂溶解, 而 Ni / Ti 沉积膜被去除, 借此形成器件电极间隔 L 为 $3 \mu\text{m}$ 而每个电极宽度为 $300 \mu\text{m}$ 的器件电极 2 和 3。

步骤 - c

在器件电极 2 和 3 上形成上导线 6 3 的光刻胶图形, 然后厚 $50 \text{ \AA}$ 的 Ti 膜和厚 $5000 \text{ \AA}$ 的 Au 膜经真空蒸发相继被沉积出来。不需的部分通过去除工序而取消, 以使形成有所需形状的上导线 6 3。

步骤 - f

将用于实施例 1 6 的有机金属配合物的水溶液 (PADBE 水溶液) 用 BJ 喷墨装置 (BJ - 10 V, 得自 CANON INC.) 施于器件电极 2 和 3 之间的部位, 然后对所得的结构作 250°C , 10 分钟的加热 / 烘烤处理, 如上所述形成的并以 Pd 作主要元素构成的细颗粒构成的薄膜 4 形成的发射电子压的膜厚为 $100 \text{ \AA}$, 而薄膜电阻为 $5 \times 10^{-4} \Omega / \square$ 。

步骤 - g

形成在除接触孔 1 4 2 部分之外的部位上施加耐蚀剂的图形后, 厚 $50 \text{ \AA}$ 的 Ti 膜和厚 $5000 \text{ \AA}$ 的 Au 膜以真空蒸发相继被形成。不需要的部分以去除工序消除, 以便掩盖接触孔 1 4 2。

以上述步骤, 下导线 6 2、绝缘中间层 1 4 1、上导线 6 3, 器件电极 2 和 3、形成发射电子区的薄膜等被形成于绝缘基片 7 1 上。

用上述制备的电子源构成的显示屏并参照图 7 - 8 B 将叙述

于后。

将其上制造大量上述平型电子发射器件的基片 6 1 固定于背板 7 1 上, 面板 7 6 (通过在玻璃基片 7 3 的内表面形成荧光膜 7 4 和金属基底 7 5 而得的) 通过支架 7 2 而置于基片 6 1 上方 5 mm。熔结玻璃被施于面板 7 6、支架 7 2 和背板 7 1 的连接部位, 然后将此所得的构件在空气或氩气氛中于 400 - 500 °C 下烘烤 10 分钟或更长以使密封 (图 7)。用熔结玻璃将基片 6 1 固定在背板 7 1 上。

参见图 6, 标号 6 4 指代发射电子器件; 6 2 和 6 3 分别为 x 和 y 方向导线。

在用单色显示屏时, 荧光膜 7 4 仅用一种磷光体构成。但在此实施例中, 用带状的磷光体。即, 先形成黑色带, 再将各色的磷光体施于黑色带的间隙部位, 借此形成荧光膜 7 4。使用含石墨作为主成分的、通常用作黑带材料的材料, 用淤浆法作为将磷光体涂在玻璃基片 7 3 上的方法。

金属基底 7 5 一般被置于荧光膜 7 4 的内表面侧。此金属基底是以这样方式形成的: 在形成荧光膜, 荧光膜 7 4 内表面光滑处理 (通常叫成膜处理) 之后, 将 A 1 真空蒸发在此表面上。

为更加改善荧光膜 7 4 的导电性, 可在面板 7 6 中的荧光膜 7 4 的外表面上形成透明电极 (未示)。但在此实施例中, 由于仅通过金属基底就可得到足够的导电性, 所以可省去透明的电极。

以上述密封, 就完成了充分的定位校正, 因为各色的磷光体必须与彩色显示屏中的发射电子器件相对应。

如上所述完成的玻璃容器中的气体用真空泵经排气管 (未示)

排出,从而得到足够的真空度。此后,将电压经容器外的接头D o x 1 - D o x m和D o y 1 - D o y n跨加在此发射电子器件6 4的器件电极2和3上,对形成发射电子区的薄膜4进行激发成形,借此制成发射电子区5。成形处理中的电压波形示于图3 A。

参见图3 A,符号 T_1 和 T_2 分别指代电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。在此实施例中, T_1 定为1 m s; T_2 为1 0 m s;间断波的峰值(成形处理中的峰值电压)为5 V,成形处理在约 1×10^{-6} 托的真空气氛中进行6 0秒。

进行成形,并将丙酮引入玻璃容器,以便将真空度固定于 10^{-4} 托,借此形成发射电子区5。以这种方式,制成发射电子器件6 4。

以 10^{-7} 托真空度,1 5 0℃进行5小时稳定化,用气体燃烧器加热排气管(未示出)以使焊接,借此将封壳密封。

最后,进行吸气处理以保持密封后的真空度,为此,在密封前立即加热置于显示屏中预定位置(未示)的吸气剂,加热方法比如是高频加热法,并形成蒸发膜并作处理。作为吸气剂,使用含B a等作主要成分的吸收剂。

在如上所述而完成的,本发明的图象显示装置中。扫描信号和调制信号通过信号发生装置(未示出)经容器外接头D o x 1 - D o x m和D o y 1 - D o y n加在发射电子器件上,以使发射电子器件发射电子。将数K v或更高的电压在通过高压接头H v加在金属基底7 5上以促使电子束加速,然后使此电子束与荧光膜7 4撞击以激励荧光膜发射,借此显示图象。

为鉴定以上述步骤制成的平型发射电子器件的特性,同时,制

造一个与图 1 A 和 1 B 所示的平型发射电子器件尺寸, 即 L , W , W' 相同的标准的发射电子器件的样品, 此样品的发射电子特性用图 4 中的测量评定设备测量。

要注意, 作为此样品的测量条件, 阳极和此发射电子器件间的距离为 4 mm, 阳极电位为 1 kV, 在测量发射电子特性时真空设备中的真空度为 1×10^{-6} 托。

在此时将器件电压跨加在器件电极 2 和 3 上以测量器件电流 I_f 和发射电流 I_c 时, 得到图 5 所示的电流-电压特性曲线。

在得于此实施例的器件中, 自器件电压为 8 V 时起, 发射电流明显上升, 而器件电压为 16 V 时, 器件电流 I_f 和发射电流 I_c 分别变为 2.0 mA 和 1.1 μ A, 电子发射效率 $\eta = I_c / I_f$ (%) 为 0.05%。

实施例 19 - 29

用乙酸钯和氨基醇, 以与实施例 14 中的相同方式合成表 1 所述的钯的配合物。这些钯的配合物通过 CHN 元素分析和 ICP 金属分析被证实为目标材料。其热分解结束温度和水中的溶解度列于表 1。以与图 16 中相同的方式制造的发射电子器件的发射电子效率也列于表 1。

实施例 30

形成发射电子器件的配合物, 即甲酸镍-三(乙醇胺)-2-水合物(以后称为 NFME)以如下步骤合成。

将 10 g 甲酸镍 2-水合物加于 9.92 g 乙醇胺中, 在室温下充分搅所得的溶液而成为一种不含不溶物质的兰色透明溶液, 从而得到 NFME。由大气中的 TG 测量结果, NFME 的分解结束

温度为 403℃。

实施例 3 1

按以下步骤合成形成发射电子器件的配合物、即乙酸镍-双(3-氨基-丙醇)(以后称之为NAM P)。

将20 ml 异丙醇(IPA)加于1.0 g 乙酸镍4-水合物和1.21 g 3-氨基-丙醇中,并于室温将所得的溶液搅5小时。反应的完成时,过滤反应混合物,再将滤过的溶液在低压态蒸馏掉。当向此残留物加丙酮/己烷并搅动时,一种高粘度的溶液就凝结在烧瓶壁上。当通过倾析去除丙酮/己烷并向此溶液加丙酮并搅拌时,此溶液结晶。将晶体滤出。然后向所得的晶体加丙酮并充分搅拌,过滤所得的溶液以使滤出晶体。重复此处理,用丙酮充分地洗涤所得的晶体,借此得到NAM P。由空气中的TG测量结果, NAM P 分解结束温度为393℃。

实施例 3 2

形成发射电子器件的配合物、即乙酸镍-双(1-氨基-2-丙醇)(以后称之为NAM i P)如下合成。

将20 ml IPA加于1.0 g 乙酸镍4-水合物和0.91 g 1-氨基-2-丙醇中。并于室温搅动此所得的溶液5小时。在反应完成时,后续处理与实施例3 1中的相同。将所得的晶体用丙酮充分洗涤,由此得到NAM i P。由在空气中的TG测量结果, NAM i P 分解结束温度为406℃。

实施例 3 3

形成发射电子器件的配合物、即乙酸镍-双(N-甲基乙醇胺)(以后称之为NANME)如下合成。

将 20 ml IPA 加于 1.0 g 乙酸镍 4-水合物和 1.21 g N-甲基乙醇胺中,然后于室温将所得溶液搅动 5 小时。在反应完成时,过滤此反应混合物,在低压态蒸馏掉滤过的溶液。用二乙醚洗涤残留物,然后将晶体滤出。向晶体加二乙醚,充分搅拌所得的溶液。将所得溶液过滤以滤出晶体。重复此处理,再用二乙醚充分洗涤所得晶体,由此得到 NANE。由空气中的 TG 测量结果, NANE 分解结束温度为 379℃。

实施例 34

一种形成发射电子器件的配合物,即乙酸镍-双(N-丁基乙醇胺(以后称之为 NABE)如下合成。

将 20 ml IPA 加于 1.0 g 乙酸镍 4-水合物和 1.89 g N-丁基乙醇胺中,并将所得的溶液于室温搅拌 5 小时。在反应完成时,进行与实施例 33 中相同的后续处理。将所得的晶体用二乙醚充分洗涤,从而得到 NABE。由空气中的 TG 测量结果, NABE 的分解结束温度为 395℃。

实施例 35

制造图 1A 和 1B 中所示类型的发射电子器件作为本实施例的一种发射电子器件。图 A 是平面图,而图 1B 是剖面图。参见图 1A 和 1B,标号 1 代表绝缘基片;2 和 3 指代用于对该器件施加电压的器件电极;4,包含发射电子区的薄膜;而 5,发射电子区,注意。在图 1A 中,符号 L 指代器件电极 2 和 3 间的间隔;W,每个器件电极的宽度;d,每个器件电极的厚度;而 W',该器件的宽度。

下面参照图 1A 和 1B 及图 2A-2E 叙述此实施例的发射

电子器件的制造方法。

将石英基片用作此绝缘基片 1 并用有机溶剂充分洗涤, 而由铂构成的器件电极 2 和 3 被形成于绝缘基片 1 的表面上 (图 2 A 和 2 B)。此时, 将器件 (电极间的间隔 L 定为 $10\ \mu\text{m}$, 每个器件电极的宽度 W 定为 $500\ \mu\text{m}$, 而每个器件电极厚度 d 定为 $1000\text{\AA}$ 。厚 $1000\text{\AA}$ 的 Cr 膜形成于宽 $W\ 320\ \mu\text{m}$, 长 $160\ \mu\text{m}$ 的由器件 2 和 3 的间隙部分形成的矩形区的中心。

将水加于 $2.83\ \text{g}$ NFM E, $0.05\ \text{g}$ 的 86% 的皂化的聚 (乙烯醇) (平均聚合度为 500)、 $25\ \text{g}$ 异丙醇及 $1.0\ \text{g}$ 1, 2-亚乙基二醇中, 以制备总重 $100\ \text{g}$ 的镍化合物溶液。

将此镍化合物溶液以 $1000\ \text{rpm}$, 60 分钟旋涂, 从而在绝缘基片 1 上形成薄膜, 所述器件电极 2 和 3 在绝缘基片 1 上形成。当将所得的构件于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、大气气氛的烘炉中加热 15 分钟以使金属化合物分解并沉积在此基片上时, 就由氧化镍的细颗粒构成了一种细颗粒膜。在 Cr 膜上形成氧化镍细颗粒膜, 而 Cr 膜以酸刻蚀而去除, 于是将矩形的剩余的氧化镍颗粒膜在 98% (体积) 的 N_2 和 2% (体积) 的 H_2 的气流中进行 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1 小时的退火还原, 由此形成了形成发射电子区的薄膜 4。

如图 2 E 所示, 发射电子区 5 以在器件电极 2 和 3 上跨加一个电压以对形成的电子发射区的薄膜 4 进行激发成形的方式形成。此形成处理时的电压波形示于图 3 A 中。

参见图 3 A, 符号 T_1 和 T_2 分别指代此电压波形的脉冲宽度的脉冲间隔。在此实施例, T_1 定为 $1\ \text{ms}$; T_2 , $10\ \text{ms}$; 而间断波的峰值 (成形处理时的峰值电压), $5\ \text{V}$ 。此成形处理在约

1×10^{-6} 托的真空气氛中进行 60 秒。然后进行与实施例 1 相同的激发成形后的步骤。

以与实施例 1 中相同的方式测量如上所述制成的器件的发射电子特性。

使用上述的测量评定装置,而后将器件电压跨加在此发射电子器件的电极 2 和 3 上。在此时后测量器件电流 I_f 和发射电流 I_e 时,得到图 5 中所示的电流-电压特性曲线。在此器件中,自器件电压为 8 V 时起,发射电流 I_e 开始明显上升,而器件电压为 16 V 时,器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别变为 2.6 mA 和 1.0 μ A,发射电子效率 $\eta = I_e / I_f(\%)$ 为 0.038%。

为取代阳极 44,将有荧光膜的面板和金属基底置于真空设备中。当试图使电子源发射电子时,此荧光膜部分发射,而发射强度依发射电流 I_e 而变。以此方式,可知该器件起到了光发射显示器件的功能。

在上述实施例中,在要形成发射电子区时,将间断波脉冲跨加在器件电极上,以进行成形处理。但是,跨加在器件电极上的波形不限于间断波,所需的波形,如矩形波也可使用。该波的峰值、脉冲宽度、脉冲间隔等不限于上述值。如果发射电子区形成得好,可选择需要的值。

实施例 36-56

制备浓度如表 2 所列的羧酸镍配合物的水溶液,用此溶液替代实施例 35 中的镍配合物水溶液,而进行与实施例 35 中相同的处理,以使形成发射电子的器件。任何溶液都易于涂覆在基片表面上。在形成器件后,以 14-18 V 的器件电压检测发射电子现

象。

实施例 5 7

用石英基片作绝缘基片 1，并用有机溶剂充分洗涤，然后在此绝缘基片 1 的表面上形成由 Pt 构成的器件电极 2 和 3。此时，器件电极间的间隔 L 定为 $20\ \mu\text{m}$ ，每个器件电极的宽度 W 定为 $500\ \mu\text{m}$ 而每个器件电极的厚度定为 $1000\ \text{\AA}$ 。

将水加于 $3.86\ \text{g}$ NANME、 $0.05\ \text{g}$ 的 86% 皂化的聚(乙烯醇) (平均聚合度为 500)、 $25\ \text{g}$ 异丙醇和 $1.0\ \text{g}$ 1, 2-亚乙基二醇中，以制成总重 $100\ \text{g}$ 的镍化合物的溶液。用膜过滤器过滤此镍配合物水溶液，而后将其装入得自 CANNON INC. 的喷泡头 BC-01 中，然后将 $20\ \text{V}$ 外加直流电压加在此头中的加热器上经 $7\ \mu\text{s}$ ，由此将此 Ni 配合物的水溶液喷在石英基片上的器件电极 2 和 3 之间的间隙部位。将此喷射重复 5 次，而同时保持此头和基片的位置。每个液滴具有直径约 $110\ \mu\text{m}$ 的差不多的圆形 (图 2 C)。

当将此基片于 $350\ ^\circ\text{C}$ 加热 15 分而使此 Ni 化合物热分解时，就产生了镍的氧化物。对其进行 $400\ ^\circ\text{C}$ 、1 小时于含 2% (体积) H_2 的氮气流中的退火还原，借此形成发射电子区的薄膜。

以与实施例 3 5 中相同的方式进行预定的激发成形和活化，以评价作为发射电子器件的此器件。器件电压为 $16\ \text{v}$ 时的发射电子效率为 0.039% 。

实施例 5 8 - 7 1

制备表 3 所列浓度的羧酸镍配合物水溶液，用这些溶液替代实

施例 5 7 中的含水 Ni 配合物, 然后进行与实施例 5 7 中相同的处理, 以形成发射电子器件。以 1 6 V 的器件电压检测发射电子现象。

接着, 在易溶于水的, 可在相当低的温度下热分解的含有机酸基团、过渡金属和符合上述式 2 的醇胺的有机金属化合物的合成, 通过将此化合物溶于水而得的本发明的液体制造的发射电子器件及制造发射电子器件的方法或采用此液体制成的发射电子器件的成象装置的制造方法将陈述于后。

实施例 7 2

乙酸钪 - (2 - 氨基 - 2 - 甲基 - 1, 3 - 丙二醇) 配合物如下合成。

在搅拌加了 0. 5 g 乙酸钪的 2 5 ml 异丙醇同时, 再向此溶液中加入 1. 0 g 2 - 氨基 - 2 - 甲基 - 1, 3 - 丙二醇, 然后将此所得溶液于室温搅拌 4 小时。在反应完成时, 过滤反应混合物, 在减压态下将滤出的溶液蒸馏掉。向残留物加丙酮, 并使之结晶从而将晶体滤出。向晶体加丙酮, 再充分搅此所得溶液, 再将晶体滤出。此处理重复 5 次, 所得晶体用丙酮充分洗涤再于真空态下干燥, 从而得到乙酸钪 - (2 - 氨基 - 2 - 甲基 - 1, 3 - 丙二醇) 配合物。由空气中的 T G 测量结果, 乙酸钪 - (2 - 氨基 - 2 - 甲基 - 1, 3 - 丙二醇) 配合物分解结束温度为 1 5 9 - 2 4 0 ℃。

实施例 7 3

乙酸钪 (三羟基甲基氨基甲烷) 配合物的合成如下。

在搅动加了 0. 5 g 乙酸钪的 2 5 ml 异丙醇的同时, 再向此溶液中加入 1. 1 1 g 三羟基甲基氨基甲烷, 将所得溶液于室温搅 4

小时。在反应完成时，滤出不溶物，向此晶体加丙酮并充分搅拌以使被滤出。此外，向此晶体加丙酮，再充分搅拌以及被滤出，此处理重复5次，而所得晶体用丙酮充分洗涤再于真空态下干燥。由此得到乙酸钇-(三羟基甲基氨基甲烷)配合物。由空气中的TG测量结果，此乙酸钇-(三羟基甲基氨基甲烷)配合物的分解结束温度为159-296℃。

实施例74

乙酸钇-(2-氨基-2-甲基-1-丙醇)配合物的合成如下。

在搅拌加了0.5g乙酸钇的25ml异丙醇的同时，再向此溶液加0.9g 2-氨基-2-甲基-1-丙醇，而后于室温将此所得溶液搅4小时。在反应完成时，过滤此反应混合物，将滤出的溶液以减压态蒸馏掉。向此残留物加丙酮而后结晶并将晶体滤出。向此晶体加丙酮，所得溶液被充分搅拌，并再次滤出晶体。此处理重复5次，而后将所得晶体用丙酮充分洗涤再在真空态干燥，从而得到乙酸钇-(2-氨基-2-甲基-1-丙醇)配合物。由在大气中的TG测量结果，此乙酸钇-(2-氨基-2-甲基-丙醇)配合物的分解结束温度为171-222℃。

实施例75

制造此实施例的发射电子器件的方法将参照图2A-2E陈述于下。

石英基片被用作绝缘基片1并用有机溶剂充分洗涤，然后将由铂构成的器件电极2和3形成在此绝缘基片1表面上(图2A和2B)。于此时，器件电极间的间距L定为10μm，各器件电极的

宽度 W 定为 $500\text{ }\mu\text{m}$ ，而其厚度 d 定为 $1000\text{ }\text{\AA}$ 。

向 1.0 g 乙酸钇-(2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇)配合物， 0.05 g 的80%皂化聚(乙烯醇)(平均聚合度450)、 25 g 乙醇和 1.0 g 1,2-亚乙基二醇中加水以制备总重 100 g 的钇化合物溶液。此钇化合物溶液用孔尺寸为 $25\text{ }\mu\text{m}$ 的膜过滤器过滤，再装入得自CANON INC.的喷泡打印器头BC-01中，然后将 20 V 的外加直流电压加在该头中的加热器上经 $7\text{ }\mu\text{s}$ ，借此将此钇化合物溶液喷在石英基片上的器件电极2和3之间的间隙部位。喷射重复5次，同时保持此头和基片的位置。每个液滴为直径约 $100\text{ }\mu\text{m}$ 的近似圆形(图2C)。

将此基片于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热12分钟以使此钇化合物热分解时，形成了无析出晶体的均匀的钇氧化物膜(图2D)。器件电极2和3之间的电阻为 $11\text{ k}\Omega$ 。

如图2E所示，发射电子区5以这种方式形成：将电压跨加在器件电极2和3上，以进行激发成形后的对导电膜4的各步骤。这些成形处理后的各步骤与实施例1中的相同。

如上所述制成的器件的发射电子特性以与实施例1中相同的方式测量。

当器件电压跨加在此发射电子器件的电极2和3上，并于此时后测量器件电流 I_f 和发射电流 I_e 时，得到了图5所示的电流-电压特性曲线。在该器件中，发射电流 I_e 自器件电压为约 7.4 V 时起明显上升，器件电流 I_f 和发射电流 I_e 在器件电压为 16 V 时分别为 2.4 mA 和 $1.0\text{ }\mu\text{A}$ ，而发射电子效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 为 0.042% 。

在真空装置中安置上述的带有荧光膜的面板和金属基底替代阳极44。它试图使电子源发射电子时，荧光膜部分发射，而发射强度依发射电流 I_e 而变。以此方式，此器件起了发光显示器件功能是可理解的。

补充例5

在与实施例75中相同但用乙酸钪丙氨酸配合物替代乙酸钪-(2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇)配合物的条件下制备金属化合物溶液。用喷泡打印器头将此金属化合物溶液喷在器件电极基片上。当以与实施例1中相同的方式使此基片退火时，用光学显微镜看到大量针状晶体不均匀地分散在此导电膜中。因此，此器件不适于作发射电子的器件。

实施例76

石英基片被用作绝缘基片1而且被有机溶剂充分洗涤，由Pt构成的器件电极2和3被形成于此绝缘基片1的表面上。器件电极2和3间的间隔L定为 $20\mu\text{m}$ ，各器件电极宽度W为 $500\mu\text{m}$ ，而其厚度d为 $1000\text{\AA}$ 。

将水加到1.2g乙酸钪-(三羟基甲基氨基甲烷)配合物，0.05g的86%皂化聚(乙烯醇)(平均聚合度500)，25g异丙醇和0.8g二甘醇中以制备总重为100g的钪化合物溶液。用此钪化合物溶液进行与实施例75中相同的处理，以形成发射电子器件。在此器件于 350°C 加热12分钟的烘烤步骤后用光学显微镜观察此器件，结果，形成了均匀的，无析出晶体的钪氧化物膜。当此发射电子器件作为发射电子器件发射时，以16V的

器件电压的电子发射效率为 0.054%。

补充例 7

在与实施例 7.5 相同但用四氨基乙醇胺配合物替代乙酸铍 - (2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇的条件下制备一种金属化合物溶液。用喷泡打印器头将此金属化合物溶液喷在器件电极基片上。当以与实施例 1 中的相同方式使基片退火时,用光学显微镜观察到此导电膜中有小的聚集物不均匀地分散着。当对此导电膜进行激发成形以制造发射电子器件时,检测来自此发射电子器件的发射电流。结果,此发射电流很小,而此器件作为发射电子器件尚待改进。

实施例 7.7

用喷泡型喷墨设备将有机金属化合物溶液的液滴施于基片上的对电极上(图 6),此基片上以与实施例 7.5 中相同的方式形成了 16×16 即 256 个器件电极和矩阵导线。将基片烘烤,并进行成形处理后的各步骤,从而得到电子源基片。

将背板 7.1、支架 7.2 和面板 7.6 与此电子源基片连接,然后以真空态密封此所得构件,从而使成象装置与图 7 中的原理图相符。以时间划分的方式将预定电压经接头 D_{ox1}-D_{oxm} 和 D_{oyl}-D_{oyn} 加在此器件上,并经接头 H_v 将高压加在金属基底上,从而可显示出适宜的图象。

如上所述,这表明,作为一种含有机酸基团、金属及上述式 1 或 2 的醇胺的有机金属化合物,一种可在相当低的温度下热分解的、而且易溶于水并含有足以制造一种发射电子器件的金属含量的液体是可使用的。此外,当此液体被干燥和烘烤时,晶体的产生被

抑制，因此这表明形成了均匀的经烘烤的膜。

制造本发明的发射电子器件的，含有机金属配合物及上述式 1 或 2 醇胺的液体，发射电子的器件及用制造发射电子器件的液体形成的成象装置将陈述于后。

实施例 7 8

制造此实施例的发射电子器件的方法将参照图 2 A - 2 E 陈述于后。

用石英基片作绝缘基片 1，并用有机溶剂将其充分洗涤，而后在此绝缘基片表面上形成由钨构成的器件电极 2 和 3（图 2 A 和 2 B）。于此时将器件电极间的间隔 L 定为 $10\text{ }\mu\text{m}$ ，每个器件电极的宽度 W 定为 $500\text{ }\mu\text{m}$ ，其厚度 d 定为 $1000\text{ }\text{\AA}$ 。

将水加到 1.0 g 四氨基乙醇胺乙酸钨 ($\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、0.05 g 的 80% 皂化聚（乙烯醇）（平均聚合度 450）、2.5 g 乙醇和 1.0 g 氨基甲基丙二醇中以制备总重 100 g 的钨化合物溶液。将此钨化合物溶液用孔尺寸 $0.25\text{ }\mu\text{m}$ 的膜过滤器过滤，再装入喷泡印刷器头 BC-01（得自 CANNON INC.）中，将 20 V 的外加直流电压加在此头中的加热器上经 $7\text{ }\mu\text{s}$ ，借此将此钨化合物溶液喷在石英基片上的器件电极 2 和 3 之间的间隙部位，此喷射重复 5 次，同时保持此头和基片的位置。每个液滴为约 $110\text{ }\mu\text{m}$ 直径的几乎圆形（图 1 4 A）。

当此基片空气干燥 2 小时并于 350°C 加热 12 分钟以使此钨化合物热分解时，就形成了无析出晶体的均匀的钨氧化物膜。器件电极 2 和 3 之间的电阻为 $11\text{ k}\Omega$ 。

如图 2 D 所示, 发射电子区 5 以这样的方式形成: 将电压跨加在器件电极 2 和 3 上以对导电膜 4 以与实施例 1 中相同的方式进行激发成形后的各步骤。

如上所述制造的器件的发射电子特性以与实施例 1 中相同的方式测量。

当将电压跨加在发射电子器件的电极 2 和 3 上时, 于此时后测量器件电流 I_f 和发射电流 I_e , 得到图 5 所示的电流-电压特性曲线。在此器件中, 自器件电压为约 7.4 V 时起, 发射电流 I_e 开始明显升高, 在器件电压为 16 v 时, 器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别为 2.4 mA 和 1.0 μ A, 而发射电子效率 $\eta = I_e / I_f$ 为 0.042 %。

将带有荧光膜的面板和上述的金属基底置于此真空装置中与替代阳极 44。当试图使电子源发射电子时, 荧光膜就部分发射, 而发射的强度依发射电流 I_e 而变。以此方式可知这种器件起到了发光显示器件的作用。

补充例 8

在与实施例 78 中的相同, 但不采用氨基甲基丙二醇的条件下制备一种金属化合物溶液。将此金属化合物溶液用喷泡印刷器的头喷在器件电极基片上。当使此基片在与实施例 1 中相同的方式退火时, 用光学显微镜观察到大量针状晶体析出并且不均匀地分散在此导电薄膜中。因此, 此器件不适于作发射电子的器件。

实施例 79

石英基片被用作绝缘基片, 然后用有机溶剂将其充分洗涤, 将由 Pt 构成的器件电极 2 和 3 于此绝缘基片 1 的表面上形成。器件

电极间的间隔 L 定为 $20\text{ }\mu\text{m}$ ，每个器件电极宽度 W 定为 $500\text{ }\mu\text{m}$ ，而其厚度 d 为 $1000\text{ }\text{\AA}$ 。

将水加于 0.6 g 四单乙醇胺乙酸钯 ($\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、 0.05 g 的86%皂化聚(乙烯醇)(平均聚合度500)、 25 g 异丙醇、 1 g 1,2-亚乙基二醇和 0.1 g 三羟基甲基氨基甲烷中以制备总重 100 g 的钯化合物溶液。用此钯化合物溶液进行与实施例78中相同的处理以形成发射电子器件。在形成此器件后，此器件作为发射电子器件发射，器件电压为 16 v 时发射电子效率为 0.054% 。

补充例9

在与实施例79中的相同，但不使用四羟基甲基氨基甲烷的条件下制备一种金属化合物溶液。将此金属化合物溶液用喷泡印刷器头喷在器件电极基片上，使此基片以与实施例79相同的方式退火时，象在补充例8中一样，大量大针状晶体在导电膜中析出。因此该器件不适于作发射电子的器件。

实施例80-82

制备具有表4组分的钯化合物溶液，用其代替实施例78中的钯化合物溶液并进行与实施例78中的相同处理以形成发射电子器件。这些器件形成后，以 $14-18\text{ v}$ 的器件电压检测发射电子现象。

补充例10-12

以与表1的实施例中相同，但不用氨基醇的条件下制备补充例10-12的金属化合物溶液。当将每种金属化合物溶液用喷泡印刷器的头以与实施例78相同的方式喷射，并进行退火时，用光学显微

镜观察到大量针状晶体析出并不均匀地分散在导电膜中。因此，此器件不适于作发射电子器件。

补充例 1 3

以与实施例 7 9 相同，但将三羟基甲基氨基甲烷的含量定为 0.005 g 的方式制备一种金属化合物溶液。用喷泡印刷器头将此金属化合物溶液喷在器件电极基片上。当以与实施例 7 9 相同的方式使此基片退火时，就象在补充例 8 中那样，大量大针状晶体析出于导电膜中。因此，此器件不适于作发射电子器件。

补充例 1 4

以与实施例 7 8 相同，但用三羟基甲基氨基甲烷替代氨基甲基丙二醇的方式制备一种金属化合物溶液。将这种金属化合物溶液用喷泡印刷器的头喷在器件电极基片上。当此基片以与实施例 7 8 相同的方式退火时，用光学显微镜观察到大量大针状晶体在导电膜中析出。因此此器件不适于作发射电子的器件。

补充例 1 5

以与实施例 7 8 相同，但用葡萄糖替代氨基甲基丙二醇的方式制备一种金属化合物溶液。用喷泡打印机的头将此金属化合物溶液喷在器件电极基片上。当此基片以与实施例 7 8 相同的方式退火时，在导电膜中无针状晶体析出，但使此导电膜不均匀。因此，此器件不适于作发射电子器件。

补充例 1 6

在与实施例 7 8 相同，但用单乙醇胺替代氨基甲基丙二醇的条件下制备一种金属化合物溶液。用喷泡打印机头将此溶液喷在器件电极基片上，当使此基片以与实施例 7 8 中的相同方式退火时，用

光学显微镜观察到小的聚集物不均匀地分散在此导电膜中。当对此导电膜进行激发成形以制造发射电子器件时,检验从该发射电子器件发出发射电流。结果,此发射电流小,所以此器件不适于作发射电子器件。

补充例 1 7

在与实施例 7 8 相同,但用尿素代替氨基甲基丙二醇的条件下制备一种金属化合物溶液。当用喷泡打印机头喷射此金属化合物溶液喷在器件电极基片上时,喷射性能不稳定,喷射量有明显变化或喷射方向移动。因此不能适宜地形成导电膜。

实施例 8 3

用喷泡型喷墨装置将一种有机金属化合物溶液的液滴喷在其上以与实施例 7 8 中相同方式形成 16×16 、即 256 个器件电极和矩阵导线的对电极基片上。烘烤该基片并使之经受成形处理,从而得到一种电子源基片。

将背板 7 1、支架 7 2 和面板 7 6 与此电子源基片连接,而后将此所得的构件以真空态密封,从而使成象装置与图 7 中的原理图相符。以时间间隔的方式经接头 D_{ox1}-D_{ox16} 和 D_{oy1}-D_{oy16} 将预定电压加在此器件上并通过高压接头 H_v 将一高电压加在金属基底上,从而可显示出适宜的图形。

从上述实施例可知,当用上述式 2 的醇胺和有机金属配合物制成的制造发射电子器件的液体施于基片而且留于其上,再经长时间干燥,然后烘烤时,就改进了对产生晶体的抑制。

这可能是因为所加的式 2 的醇胺取代了某些配位体,以使造成了多种类型的有机金属配合物共存状态的缘故。每个都具有式 2 的

作配位体的醇胺的许多配合物都有高的吸湿性。因此,即使使此溶液在空气中干燥也不易产生晶体。与在仅存有单一类型配合物的状态下配合物分子的有规律排列相比,在由于取代了某些配位体而多种类型有机金属的配合物共存的状态下,几乎不可能得到配合物分子的有规律排列。因此,设想大量晶体的产生受到抑量。

接着,通过添加水溶性树脂以抑制对印刷成的电极渗透性而得以改善的,用于制造本发明的发射电子器件的含金属液体、及用此含金属液体制造的发射电子器件和成象装置将叙述如下。

实施例 8 4

以下参照图 2 A - 2 E 叙述本实施例的发射电子器件的制造方法。

将石英基片用作绝缘基片 1,并用有机溶剂和蒸馏水将其充分洗涤、然后用 200℃热空气将其干燥。通过移动印刷在基片 1 的表面上形成器件电极 2 和 3。在此实施例中,用有机金属构成的 Au 的浸树脂的糊作为墨水,当此墨水在玻璃基片上于约 70℃干燥再于约 580℃烘烤时,此墨水则可被用作由 Au 构成的器件电极。烘烤后此 Au 器件电极的厚度可能很小,即约 1000 Å,在此情况下,作为此器件电极的图形形状,其上配置发射电子器件的器件电极间部分的尺寸被定为约 30 μm。

将 0.84 g 乙酸钡-单乙醇胺溶于 12 g 水中,再向此溶液加聚(乙烯醇)以调整其溶液粘度到 20 CP(厘泊),从而制备一种用于 BJ 用途的水溶液。此 PA-ME 的合成如下。

将 10 g 乙酸钡悬浮于 200 cm³ 的 IPA 中,再向此悬浮液加 16.6 g 单乙醇胺,将所得的溶液于室温搅 4 小时。在反应

完成时, I P A 被蒸发掉, 所得的固体物质被溶于乙醇中, 再经过滤, 经再结晶自滤液中得到 P A - M E。

通过空气中的扫描型差热分析结果, P A - M E 的分解温度为 272°C 。作为聚(乙烯醇), 使用皂化度 98% 的聚(乙烯醇)。

通过用 B J 型喷墨装置(得自 C A N O N I N C. 的 B J - 10 V) 将此 P A - M E 水溶液施于器件电极 2 和 3 之间的部位(图 2 C)。然后干燥。当液滴被施于多个器件时, 此被施于电极的液滴不渗入电极, 而且液滴可以良好的重现施加。

此所得的构件于 300°C 的大气气氛的烘炉中加热以使 P A - M E 和 P V A 分解并沉积在此基片上, 借此形成作为形成电子发射区的薄膜 4 的, 由钨的氧化物细颗粒(平均颗粒尺寸: 65Å) 构成的细颗粒膜(图 2 D)。X 射线衍射证明: 膜 4 是由钨氧化物构成的, 在此情况下, 薄膜 4 形成的电子发射区的宽度 W' 定为 $300\text{ }\mu\text{m}$, 而薄膜 4 形成的电子发射区配置在器件电极 2 和 3 间的几乎中心的部位, 其厚度为 100Å , 而其薄膜电阻为 $5 \times 10^{-4} \Omega/\square$ 。

要注意, 此处所述的细颗粒膜是通过将许多个细颗粒组合而得的膜。其精确的结构不仅是指其中分散和配置着各小颗粒的膜, 而且还指的是其中颗粒是彼此相邻或重叠(包括岛状态)的膜。颗粒尺寸是指其颗粒形状可以上述状态辨认的细颗粒的直径。

如图 2 E 所示, 发射电子区 5 以这样的方式形成: 将电压跨加在器件电极 2 和 3 上, 从而对形成的电子发射区的薄膜 4 进行激发成形。成形处理的电压波形示于图 3 A。

参见图 3 A, 符号 T 1 和 T 2 分别指代电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。在此实施例中, T 1 定为 1 ms; T 2, 10 ms; 而间断波的峰值(成形处理时的峰值电压), 5 V。此成形处理在 1×10^{-6} 托的真空气氛中进行 60 秒。

此外通过还原处理将钨的氧化物还原成金属钨。

如上所述形成的发射电子区 5 具有这样一种状态, 在其中含钨元素作主成份的细颗粒被分散着和排布着。此细颗粒的平均颗粒尺寸为 28 Å。

如上所述制成的发射电子器件的发射电子特性用图 4 中设备以与实施例 1 中相同的方式测量。

当将器件电压跨加在发射电子器件电极 2 和 3 上以测量器件电流 I_f 和发射电流 I_e 后, 得到图 5 所示的电流-电压特性曲线。在本实施例的器件中, 自器件电压约 8 V 时起发射电流 I_e 明显上升, 该器件电压为 16 V 时, 器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别为 1.6 mA 和 0.8 μA, 而发射电子效率 $\eta = I_e / I_f (\%)$ 为 0.05%。

实施例 8.5

用树脂处理过的糊状墨水在以很清洁的碱石灰玻璃板构成的基片上进行移动印制, 而后烘烤此墨水以便形成厚 1000 Å 的金属器件电极图形。

1.07 g 乙酸钨-二乙醇胺被溶于 12 g 水中, 然后向此溶液加甲基纤维素以将此溶液粘度调到 20 CP (厘泊), 从而制成适于 B J 用途的水溶液。施于此基片上的液滴不渗入电极。因此, 可将有形状和质量的重现性的液滴施于此电极部位。此后, 一种发

射电子器件以与实施例 8 4 中相同的制造发射电子器件的方法制成。

在此器件中，自器件电压为约 7.9 V 时起，发射电流 I_e 开始明显上升，而在此器件电压为 16 v 时，器件电流 I_f 和发射电流 I_e 分别为 1.6 mA 和 0.8 μ A，而发射电子效率 $\eta = I_e / I_f(\%)$ 为 0.052 %。

实施例 8 6

图 1 5 是展示部分电子源的平面图，图 1 6 是沿图 1 5 中的 1 6 - 1 6 线截取的展示电子源的剖面图。图 1 5 和 1 6 中相同的标号指代图 1 5 和 1 6 中的相同的部分。参见图 1 5 和 1 6，标号 7 1 指代绝缘基片；6 2，X 方向导线（也叫做下导线），它与图 7 中的 D_{xm} 相当；6 3，Y 方向导线（也叫上导线），它与图 7 中的 D_{ym} 相当；4，包含发射电子区的导电膜；2 和 3，器件电极；1 4 1，绝缘中间层；1 4 2，用于将器件电极 2 与下导线 6 2 电连接的接触孔。

步骤 - a

用树脂处理过的糊状墨水在以很清洁的碱石灰玻璃板构成的基片上进行移动印制，而后烘烤此墨水以形成厚 1000 Å 的 Au 器件电极 2 和 3 的图形。将 Ag 糊状墨水网板印制在此所得的构件上，然后烘烤以形成宽 300 μ m，厚 7 μ m 的下印制导线 6 2。

步骤 - b

将玻璃糊状墨水网板印制在该所得构件上，经烘烤而形成宽 500 μ ，厚约 20 μ m 的绝缘中间层和开口尺寸为 100 平方微米的接触孔 1 4 2。

步骤 - c

将玻璃糊状墨水网板印制于绝缘中间层 1 4 1 上,经烘烤而形成宽 $300\text{ }\mu\text{m}$, 厚 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的上导线 6 3。

步骤 - d

将实施例 8 4 中所用的,适于 B J 用途的水溶液,用喷泡型喷墨设备 (B J - 1 0 V, 得自 C A N O N I N C.) 施于器件电极 2 和 3 之间的部位,而后对所得构件作 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、1 0 分钟的加热烘烤处理。如上所述形成的形成发射电子区的薄膜 4 是一种 P d 作为主要元素构成细颗粒组成的薄膜。其厚度为 $100\text{ }\text{\AA}$, 其薄膜电阻为 $5 \times 10^{-4}\text{ }\Omega/\square$ 。要注意,此处所述的细颗粒膜是一种通过许多细颗粒组合而得的膜。其精确结构不仅是指其中细颗粒分别分散和排列的膜,而且是指其中细颗粒彼此相邻或重叠 (包括岛状态) 的膜。颗粒尺寸是指其颗粒形状可以上述状态辩识的细颗粒的直径。

通过上述步骤,在绝缘基片 7 1 上形成的下导线 6 2, 绝缘中间层 1 4 1、上导线 6 3、器件电极 2 和 3, 导电膜等。

用如上所述制成的电子源构成的显示装置将参照图 7 - 8 B 陈述。

其上如上所述制造了大量平型发射电子器件的基片 6 1 固定在背板 7 1 上, 面板 7 6 (通过在玻璃基片 7 3 的内表面上形成荧光膜 7 4 和金属基底 7 5 而得的) 通过支架 7 2 被置于基片 6 1 上方 5 mm 处。将熔结玻璃施于面板 7 6、支架 7 2 和背板 7 1 的结合部,然后将此所得构件于 $400 - 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的空气或氩气气氛中烘烤 1 0 分钟或更长而被密封 (图 7)。用熔结玻璃将基片 6 1 固

定在背板 7 1 上。

参见图 7, 标号 6 4 指代发射电子器件; 6 2 和 6 3, 分别为 X 和 Y 方向导线。

当采用单色显示器件时, 荧光膜 7 4 仅由一种磷光体构成。但在此实施例中, 采用带状的磷光体。即, 先形成黑带, 各色的磷光体被施于黑色带的间隙部位, 从而形成荧光膜 7 4。采用了含作为主成分的石墨的, 通常用作黑色带材料的材料, 而且将淤浆法用作在玻璃基片 7 3 上涂磷光体的方法。

金属基底 7 5 通常置于荧光膜 7 4 的内表面侧。金属基底以这样的方式形成, 在形成荧光膜和荧光膜 7 4 内表面的光滑处理(一般称为成膜)后, 将 A 1 真空蒸发在此表面上。

为进一步改善荧光膜 7 4 的导电性, 可在面板 7 6 内的荧光膜 7 4 外表面上形成透明电极(未示)。但在本实施例中, 由于仅用金属基底就可得到足够的导电性, 所以可省去透明电极。

在上述密封中, 进行了充分的位置校正, 因为各色的磷光体必须与彩色显示屏中的发射电子器件相对应。

如上所述完成的真空容器中的气体用真空泵经排气管(未示)抽出, 从而得到足够的真空度。此后, 经容器外接头(Dox1-Doxm 和 Doy1-Doyn)将电压跨加在发射电子器件 6 4 的器件电极 2 和 3 上, 然后对形成电子发射区的薄膜 4 进行激发成形, 从而制成电子发射区 5, 成形处理时的电压波形示于图 3 A。

参见图 3 A, 符号 T 1 和 T 2 分别指代该电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。在此实施例中, T 1 被定为 1 ms; T 2, 10 ms; 间断波的峰值(成形处理时的峰值电压), 5 V。成形处理在约 1

$\times 10^{-6}$ 托的真空气氛中进行 60 秒。

以与实施例 18 中相同方式进行成形后各步骤，以形成电子发射器 5，借此制成发射电子器件 64。

以 10^{-6} 托的真空度。用气体燃烧器加热排气管（未示），以使焊接，借此密封封壳。

最后，进行吸气处理以保持密封后的真空度。为此，在密封前，立即用诸如高频加热法之类的方法对置于显示屏中预定部位（未示）的吸气剂加热，而后形成蒸发膜和进行处理。含 Ba 及类似物作主要成分的吸气剂被用作吸气剂。

在如上所述完成的本发明的图象显示设备中，扫描信号和调制信号用信号发生器（未示）经容器外接头 Dox1-Doym 和 Doy1-Doyn 加于电子发射器件上，从而使之发射电子。数 kv 或更高的电压经高压接点 II v 在被加金属基底 75 上，以使电子束加速，并使此电子束与荧光膜 74 撞击，以激励荧光膜 74 并使其发射，从而显示图象。

补充例 18

用移动印制以与实施例 84 中的相同方法在绝缘基片上形成器件电极 2 和 3。

将乙酸钡-单乙醇胺溶于 12 g 水中，以制备适于 BJ 用途的水溶液。将此水溶液施于器件电极 2 和 3 之间的部位。当将液滴施于许多器件上时，液滴渗入少量元件的电极中。少量器件中的每一个都有被烘烤过的膜，该膜比具有电极无渗入液滴的元件的膜薄。

接着，详细描述用于制造本发明的发射电子器件的含金属的液体，该液体含有部分酯化的聚（乙烯醇），以便当将液滴施于基片

上时改善基片的可湿润性及当将液体通过喷墨装置以液滴施于基片时改善液体的图形形成性。

实施例 8 7

制造一种图 1 A 和 1 B 所示类型的发射电子器件作为本实施例的发射电子器件。图 1 A 是平面图，图 1 B 是剖面图。参见图 1 A 和 1 B，标号 1 指代绝缘基片；2 和 3，器件电极，它用于对此器件施加电压；4，包含电子发射区的薄膜；5，电子发射区。要注意，在图 1 A 中符号 L 指代器件电极 2 和 3 之间的间隔；W，每个器件电极宽度；d，每个器件电极的厚度而 W'，该器件的宽度。

制造本实施例的发射电子器件的方法参阅图 2 A - 2 E 陈述如下。

石英基片被用作绝缘基片 1，并用有机溶剂充分洗涤，再将由铂形成的器件电极 2 和 3 形成于绝缘基片 1 的表面上（图 2 A 和 2 B）。于此时，器件电极间的间隔 L 被定为 $10\ \mu\text{m}$ ，每个器件电极的宽度 W 定为 $500\ \mu\text{m}$ ，而每个器件电极的厚度定为 $1000\ \text{\AA}$ ，将一个厚 $1000\ \text{\AA}$ 的 Cr 膜形成在宽 W_{12} 为 $320\ \mu\text{m}$ ，长度 L_{12} 为 $160\ \mu\text{m}$ ，带有器件电极 2 和 3 的间隙部位的矩形区外侧（图 1 2 A 和 1 2 B）。

将水加于 3.2 g 四单乙醇胺乙酸钯 ($\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、0.05g 的 86% 皂化聚乙烯醇（平均聚合度 500）、及 25 g 异丙醇中，以制备总重 100 g 的钯化合物溶液。

此钯化合物溶液的 1000 rpm、60 秒旋涂而在其上已形成器件电极 2 和 3 的绝缘基片 1 上形成一种膜，当所得构件于 35

0℃的大气气氛的烘炉中加热15分钟以使金属化合物分解并沉积于基片上时,由钇氧化物细颗粒构成的细颗粒膜(在此实施例中,平均颗粒尺寸:85Å)。此钇氧化物细颗粒膜在Cr膜上形成,而后以酸刻蚀去除此Cr膜,而留下矩形的钇氧化物细颗粒膜被用作导电膜4(图2D)。

如图2E所示,发射电子区5以这样方式形成:将一电压跨加在器件电极2和3上,以对导电膜4进行激发成形后的各步骤。后续处理与实施例1中的相同。

如上所述制成的器件的发射电子特性用图4所示的测量评定设备测量。

当将器件电压跨加在发射电子器件的电极2和3以测量器件电流 I_f 和发射电流 I_e 之后,得到了图5所示的电流-电压特性。在此器件中,发射电流 I_e 自器件电压为约7.4V时起明显上升,器件电流 I_f 和发射电流 I_e 在器件电压为16V时,分别为2.4mA和1.0μA,而发射电子效率 $\eta = I_e / I_f(\%)$ 为0.042%。

将带有荧光膜的面板和上述的金属基底置于真空设备中以替代阳极44。当电子源试着发射电子时,此荧光膜部分发射,而发射强度依发射电流 I_e 而变。以此方式,此器件起着发光显示器件的作用是可以理解的。

实施例88-94

具有表5组分的钇化合物水溶液被制成,这些溶液被用来代替实施例81中的钇化合物溶液,而进行与实施例81中相同的处理以形成发射电子器件。任何溶液都易于涂在此基片表面上。在器件形成

后，以 14 - 18 V 的器件电压检测发射电子现象。

补充例 18 - 23

制备具有表 6 成分的金属化合物溶液，试着用这些溶液涂在与实施例 87 中所用的相同的基片上来取代实施例 87 中的钽化合物溶液，此实验设定在 400 - 2000 rpm 和 20 - 300 秒的范围内的旋涂条件下进行。在任何情况下，都不能得到适宜的涂层。当用显微镜观察每个涂层时，膜在金属电极上的形成不稳定，而且在靠近金属电极和石英基片之间的界线处，金属电极侧的涂层倾向于被损失。因此，该膜不适于形成发射电子器件。

实施例 95 - 99

制备具有表 7 成分的金属化合物溶液，并用以取代实施例 87 中的钽化合物溶液。将每种金属化合物溶液涂在其表面上已形成同实施例 87 的器件电极对的石英基片上，将此基片在空气中以 440 °C 退火 15 分钟，以使金属化合物热分解，从而形成导电膜。通过采用 YAG 激光器的第二种谐波 (532 nm)，在这样的条件下进行图 13 所示的图形绘制，即：灯光电流：27 A，Q - 切换频率：10 KHz，处理速度：10 mm / 秒，以便去除绘成图形上的导电膜。所得的构件经受与实施例 87 中相同的成形和活化，以制成一种发射电子器件。发射电子现象在 13 - 18 V 器件电压下检测。

实施例 100 - 101

制备具有表 8 成分的金属化合物溶液，并替代实施例 89 - 93 中的金属化合物溶液，将每种金属化合物溶液涂在其表面已形成与实施例 87 中相同的器件电极对的石英基片上，于 440 °C 的空

气中使基片退火 15 分钟,以使金属化合物热分解,由此形成导电膜。以与实施例 95-99 中的相同方式进行激光处理。此后,该基片于 1×10^{-6} 托的真空度被加热 30 分钟,加热到 320℃。所得的构件经与实施例 87 中相同的成形和活化,以制成一种发射电子器件。发射电子现象在 13-18 V 器件电压下检测。

实施例 102-112

制备具有表 9 成分的金属化合物溶液,并替代实施例 87 中的钽化合物溶液,将每种金属化合物溶液涂在其表面上已形成与实施例 87 中相同的器件电极对的石英基片上。可将任何溶液容易地涂在基片表面上。将此构件于含 2% 氢的氮气氛中,以 440℃ 20 分钟退火,以使金属化合物热分解,从而形成导电膜,通过采用 YAG 激光器的第二种谐波 (532 nm) 进行图 13 中所示的图形绘制,其条件是:灯光电源: 27 A、Q-切换频率: 10 KHz、处理速度 10 mm/秒,以去除绘成图形上的导电膜,将所得的构件经受与实施例 87 中的相同的成形和活化,结果制成一种发射电子器件,在 13-18 V 的器件电压下检测发射电子现象。

实施例 113

将石英基片用作绝缘基片 1,并用有机溶液充分洗涤,而后在此基片 1 的表面上形成由 Pt 构成的器件电极 2 和 3。器件电极 2 和 3 间的间隔 L 定为 20 μm、每个器件电极的宽度 W 定为 500 μm,而其厚度定为 1000 Å。

将水加于 0.6 g 四单乙醇胺乙酸钯 ($\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、0.05g 的 86% 皂化聚(乙烯醇)(平均聚合度 500)、25 g 异丙醇和 1 g 1,2-亚乙基二醇中,以制备总

重 1 0 0 g 的钇化合物溶液。此钇化合物溶液由孔尺寸 0 . 2 5 μ m 的膜过滤器过滤并装入得自 C A N O N I N C . 的喷泡打印机的头中, 再将外加直流电压 (2 0 V) 加压在此头中的加热器上经 7 μ s , 借此将该钇化合物溶液喷在石英基片上的器件电极 2 和 3 之间的间隙部位。重复喷 5 次同时保持此头和基片的位置。每个液滴为直径约 1 1 0 μ m 的大致的园形 (图 1 4 A) 。

当将此基片于 3 5 0 $^{\circ}$ C 加热 1 2 分钟以使此钇的化合物热分解时, 析出了钇的氧化物, 器件电极 2 和 3 之间的电阻变为 1 1 K Ω 。

以与实施例 8 7 中的相同方式进行激发成形和活化, 以评定作为发射电子器件的器件。器件电压为 1 6 V 时的发射电子效率为 0 . 0 4 6 %。

实施例 1 1 4 - 1 2 1。

制备具有表 1 0 成分的金属化合物溶液并通过用这些溶液替代实施例 1 0 7 中的钇化合物溶液进行与实施例 1 0 7 相同处理, 以制造发射电子器件, 在 1 6 V 的器件电压下检测发射电子现象。

实施例 1 2 2 - 1 2 6

制备具有表 1 1 成分的金属化合物溶液并替代实施例 1 1 3 中的钇化合物溶液, 通过与实施例 1 1 3 中的相同方式通过喷泡系统将每种金属化合物溶液喷在器件电极之间的间隙部位。此基片在含 2 % 的 H_2 的氦气氛中于 4 0 0 $^{\circ}$ C 退火 2 0 分钟, 以使金属化合物热分解, 借此形成导电膜。使所得构件经受与实施例 8 7 中的相同的成形和活化处理, 以制成一种发射电子器件, 以 1 6 V 的器件电压检测发射电子现象。

实施例 1 2 7

按如下步骤制备五(3-氨基-丙醇)含水的钴(III)的乙酸盐, 将5.1 g 3-氨基-丙醇, 80 ml 异丙醇及0.97 g 乙酸加于4 g 合成的乙酸钴(II)-4水合物中, 再将所得液体以流动空气在液体中搅拌6小时, 以使之相互混合。将反应液体过滤, 再使滤过的液体减压以去除溶剂。所得的固体物质用乙酸乙酯/己烷混合物溶剂乙酸钴再结晶。通过钴的C H N元素分析和I C P分析证明此固体具有目标组成。

将5 g 此固体加于46 g 水、3 g 异丙醇、0.5 g 1, 2-亚乙基二醇, 25 mg 的86%皂化聚(乙烯醇)(平均聚合度500)中, 然后将所得溶液搅拌, 使获得一种透明溶液。当以与实施例相同, 但用此液体作涂覆基片的液体的方式制成发射电子器件时, 检测发射电子现象。

实施例 1 2 8 - 1 2 9

制备具有表1 2成分的金属化合物溶液, 并替代实施例1 1 3中的钨化合物, 以喷泡系统, 以与实施例8 7中的相同方式将每种金属化合物溶液喷在器件电极之间的间隙部位。将此基片于含2%氮的氦气氛中在400℃退火20分钟, 以使金属化合物热分解, 由此形成一种导电膜。使所得构件经受与实施例8 7中的相同的成形和活化处理, 从而制成发射电子器件。在16 V的器件电压下检测发射电子现象。

实施例 1 3 0

以与实施例1 1 3中的相同方式在石英基片上形成器件电极2和3。将用于实施例1 1 3中的钨化合物溶液装在得自C A N O

N I N C. 的喷泡打印机头 B C - 0 1 中, 再将一外加直流电压 (2 0 V) 加在该头中的加热器上经 $7 \mu s$, 由此将钇化合物溶液在此石英基片上的器件电极 2 和 3 之间的间隙部位喷 6 次, 立刻将此基片沿此间隙部位方向移动 $70 \mu s$, 而后用此头将此钇化合物溶液对此基片喷 6 次 (图 1 4 B)。

当此基片于 350°C 加热 1 2 分钟以使此钇的化合物热分解时, 析出了钇的氧化物, 器件电极之间的电阻为 $7 \text{ K}\Omega$ 。

到与实施例 8 7 中的相同的方式进行预定的激发成形和活化处理以评价作为发射电子器件的器件。发射电子效率在器件电压为 1 6 V 时为 0 . 0 4 4 %。

实施例 1 3 1 - 1 3 8

通过使用具有表 6 成分的, 用于实施例 1 0 8 - 1 1 5 中的金属化合物溶液替代实施例 1 3 0 中钇的化合物溶液, 进行与实施例 1 3 0 中的相同的处理, 以制备发射电子器件, 发射电子现象在 1 6 V 的器件电压下检测。

实施例 1 3 9

将石英基片用作绝缘基片 1 并用有机溶剂充分洗涤, 然后在绝缘基片 1 的表面上形成由 P t 构成的器件电极 2 和 3。器件电极间的间隔 L 被设为 $30 \mu\text{m}$, 每个器件电极的宽度 W 设为 $500 \mu\text{m}$, 其厚度 d 设为 $1000 \text{ \AA}$, 将此钇的化合物溶液用孔尺寸为 $0.25 \mu\text{m}$ 的膜过滤器过滤, 而后将其装入得自 C N O N I N C. 的喷泡打印机头 B C - 0 1 中。此头固定在一个平移的面上以便保持这样的位置: 它以基片的器件电极间隙的方向与喷孔的排列方向重合的方式高于基片 1 . 6 mm。在打印机头通过移动面以 2

80 mm / 秒的速度沿垂直于器件电极间隙的方向移动的同时, 以180 微秒间隔三次将20 V 的外加直流电压加在打印机中的5个预定的相邻的加热器上经7 μ s, 以此方式, 由总共15个液滴构成的矩形图形形成于基片的电极间隙的中心处(图14C)。

当此基片于350 $^{\circ}$ C加热12分钟以使钇的化合物热分解时, 在矩形图形部位上形成了均匀的钇氧化物膜。器件电极2和3之间的电阻成为3 k Ω 。

以与实施例87中的相同的方式进行预定的激发成形和活化处理以评价作为发射电子器件的器件。发射电子效率在器件电压为14 V时为0.04%。

实施例140-145

通过用具有表13成分的金属化合物溶液替代实施例139中的钇的化合物溶液, 进行与实施例139中的相同的处理, 以制造发射电子器件。在器件电压为16 V时检测发射电子现象。

补充例24

在与实施例139中的相同, 但不用聚(乙烯醇)的条件下制备一种金属化合物溶液, 而后将此金属化合物溶液喷在矩形的器件电极的基片上。当此基片以与实施例139中相同的方式退火时, 用光学显微镜观察到在此矩形的中心部位存在大量导电膜, 但在此矩形的周边部位其分散不均匀。这种结构作发射电子器件不是最好的。

补充例25

通过用86%皂化的聚(乙烯醇)(平均聚合度为300)替代实施例139的聚(乙烯醇)制备一种金属化合物溶液, 然后将

其以与实施例 1 3 9 中的相同的方式喷在器件电极基片上以使具有矩形形状。当此基片以与实施例 1 3 9 中的相同方式退火时,用光学显微镜看到在此矩形的中心部位存在大量的导电膜,但其在此矩形的周边部位分散很不均匀。此基片作为电子发射器件不是最优的。

补充例 2 6

通过用 9 8 . 5 % 皂化的聚(乙烯醇)(平均聚合度 5 0 0)替代实施例 1 3 9 中的聚(乙烯醇)制备一种金属化合物溶液,并以与实施例 1 3 9 中的相同方式将其喷在器件电极基片上,以使具有矩形形状。当此具有矩形形状的液体在基片上干燥时,存有此液体的部位逐渐收缩,而此矩形部位变为直径 7 0 μm 的圆形部位。当此基片以与实施例 1 3 9 中的相同方式退火时,中心部分厚度大的导电膜在此圆形部分上形成,而此导电膜很少存在于周边部位。当试图成形时,需要大电流。即使用此膜制成发射电子器件,也很少测到发射电子现象。

补充例 2 7

通过用 8 6 % 皂化的聚(乙烯醇)(平均聚合度 2 4 0 0)替代实施例 1 3 9 中的聚(乙烯醇)来制备一种金属化合物溶液,并以与实施例 1 3 9 中的相同方式将其喷在器件电极基片上以使具有矩形形状,此溶液不能以良好的重现性喷射,而且有些喷嘴有时喷不出液滴,或有些喷嘴不喷射液滴。因此,不能以良好的重现性用此金属化合物溶液形成目标矩形图形。

补充例 2 8

以与实施例 1 3 9 中的相同的,但用 0 . 7 g 8 6 % 皂化的聚

(乙烯醇)(平均聚合度500)制备一种金属化合物溶液,并将其以与实施例139中的相同方式装入BC-01头中。在将溶液装入后立即在此头上加一预定电压时,则喷出液滴。但当停喷3秒钟时,即使对此头加预定电压,此头也不喷液滴。在喷后立即用滤纸擦此喷头表面,则该头可再喷液滴。但几秒后,此头不能喷出液滴。以这种方式,上述的金属化合物溶液不适于作为由喷泡系统进行喷射而涂在基片上的溶液。

实施例146-148

制备具有表14成分的金属化合物溶液并替代实施例139中的钡化合物溶液,将每种金属化合物溶液通过喷泡系统以与实施例139中的相同的方式喷在具有器件电极间隙部位的基片的中心,以使具有矩形形状。此基片在含2%的氢的氯气氛中于400℃退火20分钟,以使金属化合物热分解,由此形成导电膜。使此所得构件经受与实施例1中的相同的成形和活化处理,以制成一种发射电子器件。发射电子现象在16V的器件电压下检测。

实施例149

1g完全皂化的聚(乙烯醇)(99%皂化,平均聚合度500)被加至80ml,所得溶液被搅拌同时远离水份),向混合物加入三乙胺然后用水冷却,将1.8克乙酰氯滴在混合物上。所得混合物被搅拌2小时,同时被冷却。将此反应后的混合物溶于350ml的水中,然后向所得溶液加入150g脱盐离子交换树脂并搅拌。将树脂滤掉,从而得到一种液体。向此溶液加100g去盐离子交换树脂并搅拌,然后滤掉此树脂,从而得到一种液体。此所得液体被缓慢减压和浓缩,并向所得液体加水以得到约30ml的

溶液。此溶液在真空状态下冷冻干燥，结果可得 0.8 g 聚合物。

由 C H N 元素分析结果，估计聚(乙烯醇)的乙酰化率为 8.2%。

将水加于 0.5 g 这种聚合物，0.6 g 四单乙醇胺乙酸钯 ($\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$), 25g 异丙醇和 1 g 1, 2-亚乙基二醇中以制备总重 100 g 的钯化合物溶液。通过用此钯化合物溶液取代实施例 139 中的钯化合物溶液，进行与实施例 139 中的相同处理，以制成发射电子器件。在 16 V 的器件电压下检测发射电子现象。

实施例 150 - 156，补充例 25 - 27

用实施例 149 的方法合成表 15 的聚(乙烯醇)酯。通过用此所得的聚合物，以与实施例 149 中的相同的方式制成发射电子器件。表 15 还示出，所用的酯化剂的类型和用量、以元素分析为基准的酯化速率估计值及所得的器件的导电膜部分的好/不好的评价。注意：◎：好、○：失败和 X：不好用作评价标志。

实施例 157 - 163，补充例 15 - 17

表 16 中所示的多元醇和表 16 中所示的每份重量来替代实施例 139 中所用的 (1 g) 钯化合物溶液中的 1, 2-亚乙基二醇，以制备溶液。注意，当在此情况下所用的多元醇的量不是 1 g 时，则改变水量以得到 100 g 的总重。通过用此溶液中的每一种代替实施例 139 中的钯化合物溶液，进行与实施例 139 中的相同的处理。以制成一种发射电子器件。表 16 还示出了所得器件的导电膜部分的评价。注意：◎：好、○：失败和 X：不好用作评价标志。

一种在表 16 中被评为不好的器件如下。即在干燥/烘烤步骤

中涂在电极基片上的并成为矩形形状的钯的化合物聚集在中心部位而成为圆形，从而得不到矩形的导电膜；或此钯的化合物有矩形形状，但中心部位厚度明显比周边部位厚度大。

实施例 1 6 4

通过用喷泡型喷墨设备将有机金属化合物溶液的液滴施于基片上的对电极上（图 6），在此基片上形成 16×16 、即 256 个器件电极及矩阵导线，其形成方式与实施例 1 1 3 中的相同。此基片经烘烤和成形处理，借此得到电子源基片。

将背板 7 1、支架 7 2 和面板 7 6 与此电子源基片连接。将所得的构件在真空状态下密封，借此得到一种符合图 7 中的原理图的成象装置。将一预定的电压以时间间断的方式经接头 D ox1-Doxm 和 Doy1-Doy n 加在此器件上，经高压接点 Hv 将一高电压加在金属基底上，以便可随意显示图象的图形。

本发明具有如下效果。

如以上所述，含部分酯化的聚（乙烯醇）的，用于制造本发明的发射电子器件的金属组合物是这样一种组合物，它能以良好的基片湿润性被涂于基片上，以使得得到厚度均匀的涂层。当此金属化合物被加热和烘烤时，可形成厚度均匀的导电膜。尤其是，此金属组合物被有效地用于制造形成表面导电发射电子器件的发射电子区的薄膜。

当一种用于制造本发明的发射电子器件的金属组合物被涂在具有一种图形的基片上时，则可得到有预定图形的涂层，当此金属组合物被加热和烘烤时，有预定图形和均匀厚度的导电膜就可形成。因此，在制造用于形成表面导电的发射电子器件的发射电子区

的薄膜的各步骤可以是相类似的,且用于形成发射电子区的金属材料

料的量可以减少。

按照用制造本发明的发射电子器件的金属组合物来制造发射电子器件的方法,可简单地形成有随意的形状和尺寸的电子发射区,而且可自由地设计发射电子器件。

由于采用了用于制造电子发射器件的金属组合物的电子发射器件有均匀的用于形成发射电子区的薄膜,所以可以低成本获得具有稳定特性的发射电子器件。

采用此发射电子器件的和具有稳定特性的显示装置可以低成本获得。

在常规的电子源或具有大面积的成象的设备中,以制造电子发射器件导电膜的步骤。

(1)由于使用真空技术和光刻蚀技术来沉积一种导电膜并将其处理成所需的形状,用于这些技术的设备昂贵,而且制造成本很高。

(2)作为沉积一种导电薄膜的方法方面,将含金属的液体施于基片并将其干燥和烘烤以制造导电膜的并不用真空技术的方法方面,

在从含金属的液体涂于基片后的干燥步骤到烘烤步骤的过程中,含金属的液体中的,用于形成导电膜的材料形成不均匀的晶体。

在进行热分解或类似目的的烘烤步骤中,要求通过用于形成此导电膜的材料挥发或升华使之具有导电性,因而在导电膜的厚度方面出现不均匀性。结果,就有诸如发射电子器件的电特性下降或

变化之类的问题。

出于对构成电子源或成象装置的材料，如玻璃的考虑，最好将烘烤步骤的温度设得相当低。

(3) 在将含金属液体施于基片以制造导电膜的方法方面。

最好采用简单的制造含金属液体的方法，用水，而不是有机溶剂作此含金属的液体的溶剂，这是出于对环境的考虑。当用水作溶剂时，用作形成导电膜材料的金属必须具有足够的浓度和不析出晶体或沉积晶体的稳定性。

(4) 在将含金属的液体施于基片以制造导电膜的方法方面，尤其是通过采用喷墨或类似方法将含金属液体的液滴施于基片以制造导电膜的方法方面，

为了不用光刻蚀技术而制成有所需形状的导电膜，在将含金属的液体的液滴施于基片上时控制此液滴的形状是重要的。

尤其是，通过喷墨法中的喷泡法施加液滴时，为了加热液滴并将其施在基片上，用于形成导电膜的，在喷墨嘴中的含金属的液体中的材料的热分解温度相当低时，则析出金属，而此喷嘴被堵塞。因此，不能将液滴施于基片，或不能控制适当的液滴量。因此，期望用于形成导电膜的，在此含金属的液体中的材料有适当的分解温度。

(5) 作为制造在基片上形成的相对的器件电极对的方法，当通过使用适于电子源和大面积的成象设备的印刷材料的移动印刷或网板印刷制造该器件电极时，每个器件电极都有大量的孔，该器件电极吸收含金属液体的液滴，从而发生导电膜电阻的变化。结果，就提出了诸如发射电子器件的电特性下降或其电特性变化之类

的问题。

虽然提出了上述问题，但按照本发明，制造以含有机酸基团、过渡金属、一种或几种醇胺和水为特征的含金属液体的方法，包括将此含金属的液体与含有机酸基团、金属化合物和醇胺混合的步骤，或将含有机酸基团、金属和醇胺的有机金属配合物作为组分溶于一种液体的步骤。以这种方式，可将此含金属液体以足够的金属浓度溶于作为溶剂的水中，而且还具有卓越的稳定性。此外，此用作形成导电膜材料的有机金属化合物的热分解温度可相当于烘烤步骤中的适宜的温度，而且此含金属的液体可由具有低的热分解温度的、可用喷墨法施加的及可用简单的制造方法制成的有机金属化合物构成。

由于含金属的液体含有一种或几种醇胺，所以用作形成导电膜材料的有机金属化合物形成不均匀的晶体得以抑制，所述的导电膜按常规是在此含金属的液体被施于基片上后的干燥步骤至烘烤步骤形成的。

由于此含金属的液体含水溶性的聚合物，所以即使器件电极有大量的孔，含金属液体的液滴与器件电极的吸附也可被抑制，而且导电膜电阻的变化也得以减小，尤其是以部分酯化的聚（乙烯醇）作水溶性聚合物时，可改善含金属液体对基片的湿润性，可形成含金属液体的均匀的液滴。

按照本发明，当将多元醇加于含有有机酸基团、过渡金属、一种或几种醇胺的含金属液体中时，可使液滴的膜厚均匀。当向含金属液体中加一元醇时，即使多次施加液滴，也抑制了表面能，可将液滴控制得具有所需的形状，而且可形成有所需形状的导电膜。因

此,不用设备昂贵,而且制造成本很高的光刻蚀技术也能形成有所需形状的导电膜。

如上所述,按照本发明的含金属液体和制造含金属液体的方法,可制备用于发射电子器件的,有卓越稳定性,发射电子特性和变化很小的最佳的导电膜。按照本发明含金属的液体,可提供一种作为形成用于电子源中的或具有大面积成象设备中的发射电子器件的导电膜的方法的最优的低成本的制造方法。

表 1

			溶解度						
	n	1	R ¹	R ³	开始分解 (℃)	(Pd% (重量))	缩写	If (mA)	Ic (mA) / If
实施例 19	2	4	-(CH ₂) ₃ -	-	173	14.2	PAMP	2.7	1.1 0.041%
实施例 20			-(CH ₂) ₄ -	-	186	10.5	PAMB	2.3	1.2 0.052
实施例 21			-(CH ₂ CH(CH ₃))-	-	146	14.2	PAMI	2.2	1.1 0.050
实施例 22	1	2	-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	155	16.0	PANME	2.9	1.3 0.045
实施例 23				-CH ₂ CH ₃	153	8.4	PAEE	2.6	1.1 0.042
实施例 24				-CH ₂ CH ₂ CH ₃	154	4.0	PAPE	2.6	1.0 0.038
实施例 25				-CH(CH ₃) ₂	155	3.7	PAIE	2.8	1.1 0.039
实施例 26				-C(CH ₃) ₃	166	0.7	PATBE	2.5	1.0 0.040
实施例 27	0	2	-(CH ₂) ₂ -	-CH ₃	126	18.9	PADME	2.2	1.0 0.045
实施例 28				-CH ₂ CH ₃	132	16.4	PADEE	2.6	1.2 0.045
实施例 29				-CH(CH ₃) ₂	141	1.4	PADIE	2.6	1.3 0.050

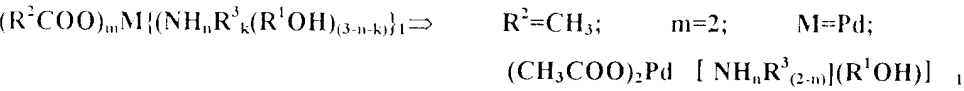


表 2

实施例	羧酸镍配合物	浓度
		(Ni%(重量))
36	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.35
37	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.45
38	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
39	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
40	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3\text{OH})_2$	0.70
41	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.35
42	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH})_2$	0.50
43	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.45
44	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.35
45	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.70
46	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.60
47	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}(\text{HN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.50
48	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ni}(\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
49	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
50	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.50
51	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
52	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ni}(\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
53	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.50
54	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.50
55	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1.00

56	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	2.00
----	--	------

表 3

实施例	羧酸镍配合物	浓度
		(Ni%(重量))
58	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.60
59	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} [\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.50
60	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
61	$(\text{HCOO})_2\text{Ni} [\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.70
62	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.45
63	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.90
64	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni} [\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.30
65	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni} [\text{HN}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.50
66	$(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2\text{Ni} [\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.55
67	$(\text{HCOO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.40
68	$(\text{C}_4\text{H}_9\text{COO})_2\text{Ni} [\text{HN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.55
69	$(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$	0.70
70	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO})_2\text{Ni} [\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}]_2$	0.40
71	$(\text{HCOO})_2\text{Ni} [\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}]_2$	0.40

表 4

实施例 80

四单乙醇胺乙酸钯

$(\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2)$	0.8g
--	------

80% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 400)	0.1g
------------------------	------

t-丁醇	20.0g
------	-------

二-1,2-亚乙基二醇	1.0g
-------------	------

氨基甲基丙醇	0.5g
--------	------

水	77.6g
---	-------

实施例 82

二(二乙醇胺)乙酸钯

$(\text{Pd}(\text{HN}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2)_2(\text{CH}_3\text{COO})_2)$	1.5g
--	------

80% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
------------------------	-------

正-丙醇	25.0g
------	-------

2-氨基-1-丙醇	2.0g
-----------	------

水	71.45g
---	--------

表 5

实施例 88

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	8.8g
--	------

86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 400)	0.2g
------------------------	------

水	98.2g
---	-------

实施例 89

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4.4g
--	------

86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 450)	0.2g
------------------------	------

水	98.2g
实施例 90	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.5g
水	98.2g
实施例 91	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 1000)	0.2g
异丙醇	5.0g
水	93.2g
实施例 92	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4.0g
80% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 1000)	0.1g
乙醇	7.0g
水	91.2g
实施例 93	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4.0g
80% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.1g
异丙醇	10.0g
1,2-亚乙基二醇	3.0g
水	84.9g
实施例 94	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4.4g
86% 皂化的聚乙烯酯(平均分子量 400)	0.1g

异丙醇	35.0g
丙三醇	1.0g
水	77.7g
表 6	
补充例 18	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
异丙醇	25.0g
水	73.4g
补充例 19	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
98.5% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 1000)	0.05g
异丙醇	25.0g
水	73.3g
补充例 20	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
水	98.4g
补充例 21	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 300)	0.2g
水	98.2g
补充例 22	
$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	3.2g
异丙醇	5.0g
水	93.4g

补充例 23

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	4.0g
异丙醇	10.0g
1,2-亚乙基二醇	3.0g
水	85.0g

表 7

实施例 95

乙酸钨	0.8g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	99.0g

实施例 96

乙酸钨	0.8g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 1000)	0.2g
异丙醇	5.0g
水	94.0g

实施例 97

乙酸银	0.4g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	99.4g

实施例 98

乙酸锡(II)	1.6g
乙酸铈	0.1g
86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	98.2g

实施例 99

乙酸铁(II)	2.0g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
丙三醇	2.0g
水	84.9g

表 8

实施例 100

乙酸锌	2.0g
乙酸钡	0.05g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.3g
水	97.7g

实施例 101

乙酸锡(II)	1.6g
乙酸铈	0.1g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	98.2g

表 9

实施例 102

乙酸铬(III)氢氧化物	0.7g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	99.1g

实施例 103

四氧代铬合三氨	0.5g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g

水	99.3g
实施例 104	
四氰酰金酸铵(III)	0.5g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	99.3g
实施例 105	
乙酸铜(II)	0.4g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 450)	0.3g
水	99.3g
实施例 106	
乙酸锡(II)	1.6g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	98.2g
实施例 107	
乙酸铅(II)	1.6g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	98.2g
实施例 108	
乙酸锌	2.0g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
乙醇	7.0g
水	90.8g
实施例 109	
乙酸铁(II)	2.0g

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	97.8g

实施例 110

四硫代氰酰钨酸铵	1.2g
----------	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	98.6g

实施例 111

六钨酸钾	0.8g
------	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.2g
水	99.0g

实施例 112

钨酸铵	0.8g
-----	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 1000)	0.2g
水	99.0g

表 10

实施例 114

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.8g
--	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.07g
-----------------------	-------

异丙醇	5.0g
-----	------

1,2-亚乙二醇	0.2g
----------	------

水	93.9g
---	-------

实施例 115

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.5g
--	------

86% 皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.07g
------------------------	-------

正-丙醇	15.0g
------	-------

水	84.4g
---	-------

实施例 116

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
--	------

80%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.01g
-----------------------	-------

异丙醇	20.0g
-----	-------

水	79.4g
---	-------

实施例 117

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
--	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
-----------------------	-------

异丙醇	25.0g
-----	-------

丙三醇	1.0g
-----	------

水	73.4g
---	-------

实施例 118

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
--	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.07g
-----------------------	-------

异丙醇	5.0g
-----	------

1,2-亚乙基二醇	0.2g
-----------	------

水	94.1g
---	-------

实施例 119

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
--	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.07g
-----------------------	-------

乙醇	10.0g
----	-------

1,2-亚乙基二醇	0.5g
-----------	------

水	88.8g
---	-------

实施例 120

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
--	------

86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.07g
-----------------------	-------

甲醇	10.0g
----	-------

1,2-亚乙基二醇	5.0g
-----------	------

水	89.1g
---	-------

实施例 121

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
--	------

80%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.01g
-----------------------	-------

2-丁醇	5.0g
------	------

水	94.4g
---	-------

表 11

实施例 122

乙酸铬(III)氢氧化物	0.5g
--------------	------

86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
------------------------	-------

异丙醇	5.0g
-----	------

1,2-亚乙基二醇	1.0g
-----------	------

水	93.5g
---	-------

实施例 123

乙酸铜(II)	0.4g
---------	------

86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
------------------------	-------

异丙醇	5.0g
-----	------

1,2-亚乙基二醇	1.0g
-----------	------

水	93.6g
实施例 124	
乙酸铁(II)	1.2g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	7.0g
1,2-亚乙基二醇	1.0g
水	90.7g
实施例 125	
六钽酸钾	0.5g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	7.0g
1,2-亚乙二醇	1.0g
水	91.5g
实施例 126	
钨酸铵	0.5g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	7.0g
1,2-亚乙基二醇	1.0g
水	91.5g
表 12	
实施例 128	
$\text{Pt}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.62g
86%皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
t-丁醇	5.0g

水 94.0g

实施例 129

$\text{Pt}(\text{H}_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.7g

86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500) 0.05g

t-丁醇 5.0g

水 94.0g

表 13

实施例 140

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.8g

86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500) 0.2g

正-丙醇 20.0g

1,2-亚乙基二醇 2.0g

水 77.0g

实施例 141

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.5g

86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500) 0.1g

异丙醇 18.0g

水 81.4g

实施例 142

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 0.6g

80%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500) 0.03g

异丙醇 35.0g

水 64.4g

实施例 143

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	22.0g
丙三醇	1.4g
水	76.0g

实施例 144

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.07g
乙醇	15.0g
丙二醇	1.2g
水	83.1g

实施例 145

$\text{Pd}(\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2$	0.6g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
甲醇	10.0g
1,2-亚乙基二醇	2.0g
水	87.4g

表 14

实施例 146

乙酸铬(III)氢氧化物	0.5g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	18.0g
1,2-亚乙基二醇	1.0g
水	80.5g

实施例 147

乙酸铁(II)	1.2g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	20.0g
1,2-亚乙基二醇	1.0g
水	77.8g

实施例 148

钨酸铵	0.5g
86%-皂化的聚乙烯醇(平均分子量 500)	0.05g
异丙醇	16.0g
1,2-亚乙基二醇	1.0g
水	82.5g

表 15

	酰化剂	添加量	酯化率	评价
补充例 29	乙酰氯	80mg	2.4%	×
补充例 30	乙酰氯	110mg	4.1%	×
实施例 150	乙酰氯	130mg	5.3%	○
实施例 151	乙酰氯	210mg	9.9%	◎
实施例 152	乙酰氯	460mg	21.5%	◎
实施例 153	乙酰氯	530mg	24.6%	○
补充例 27	乙酰氯	590mg	26.6%	×
实施例 154	丙酰氯	250mg	8.8%	◎
实施例 155	丙酰氯	350ng	12.7%	◎
实施例 156	异丁酰氯	290mg	8.3%	◎

表 16

	多羟基化合物	添加量	评价
实施例 157		0.0g	○
实施例 158	1,2-亚乙基二醇	0.2g	◎
实施例 159	1,2-亚乙基二醇	3.0g	◎
实施例 160	1,2-亚乙基二醇	5.0g	○
补充例 31	1,2-亚乙基二醇	7.0g	×
补充例 32	1,2-亚乙基二醇	10.0g	×
实施例 161	丙三醇	0.3g	◎
实施例 162	丙三醇	2.5g	◎
补充例 33	丙三醇	6.0g	×
实施例 163	丙二醇	1.0g	◎

图 1A

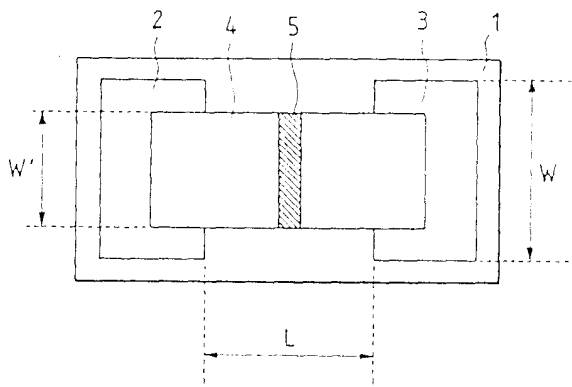
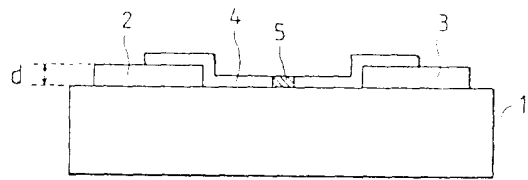


图 1B



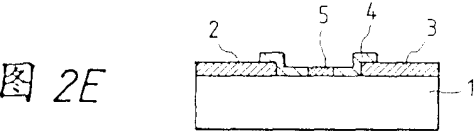
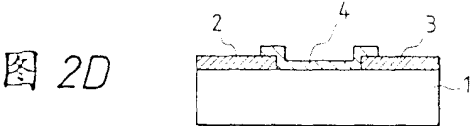
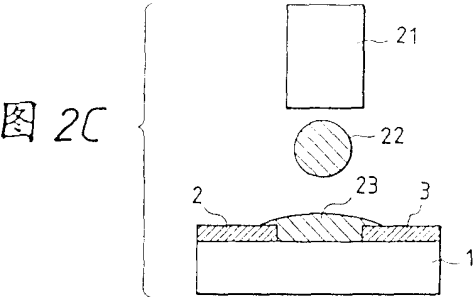
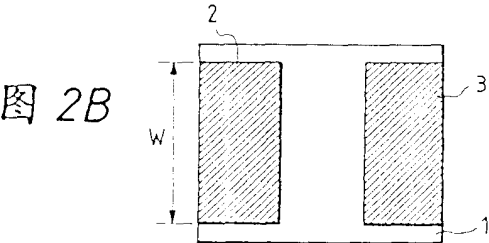
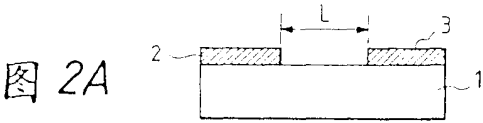


图 3A

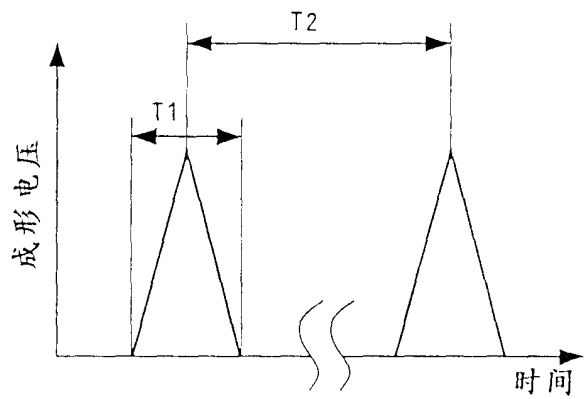


图 3B

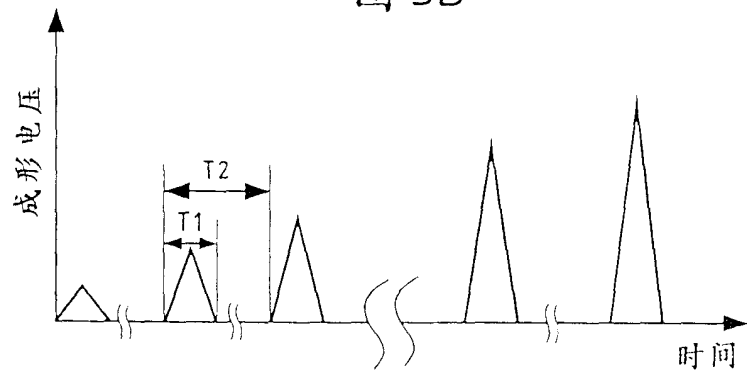


图 4

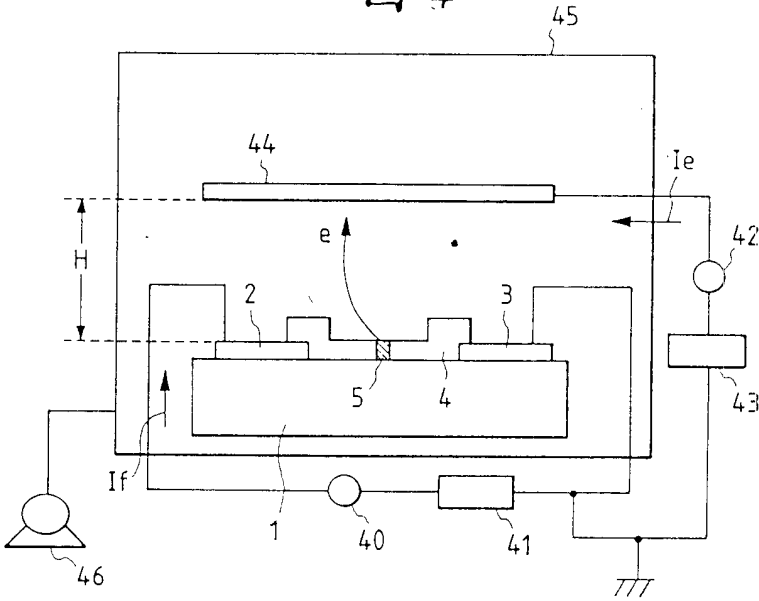


图 5

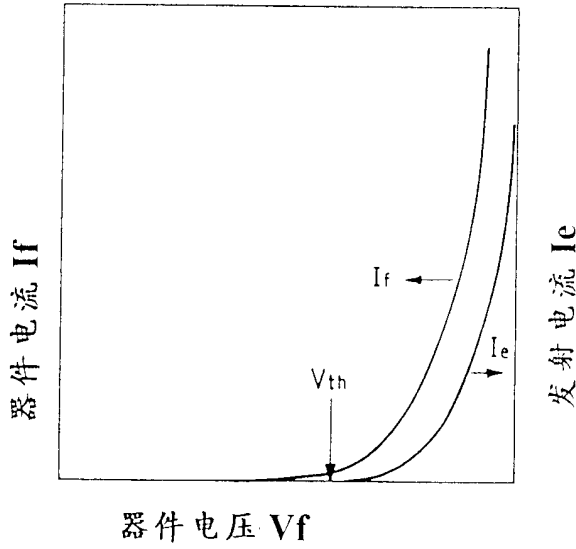


图 6

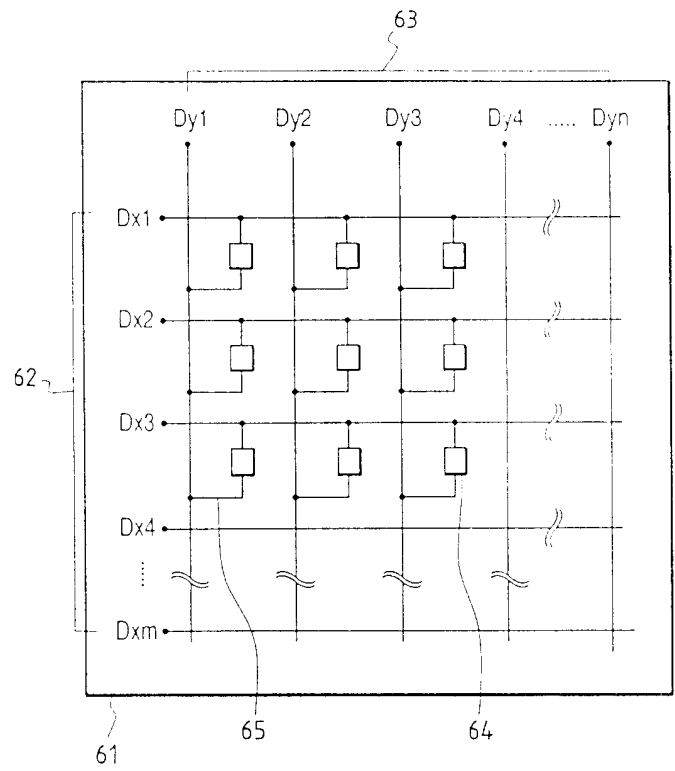


图 7

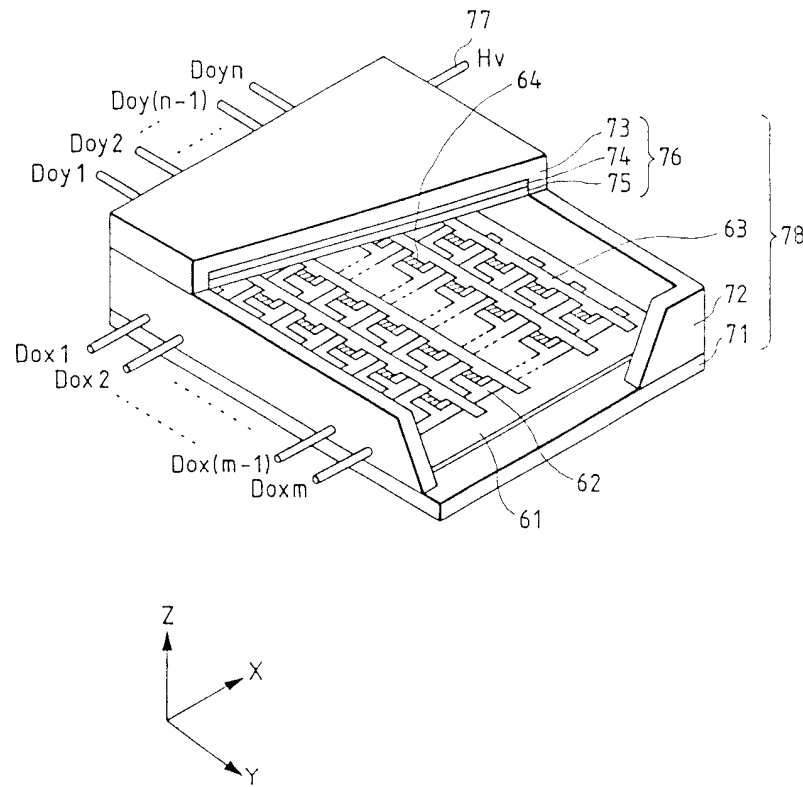


图 8A

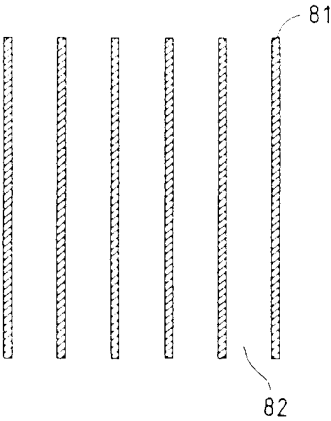


图 8B

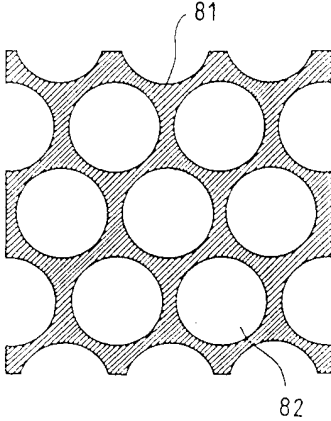


图 9

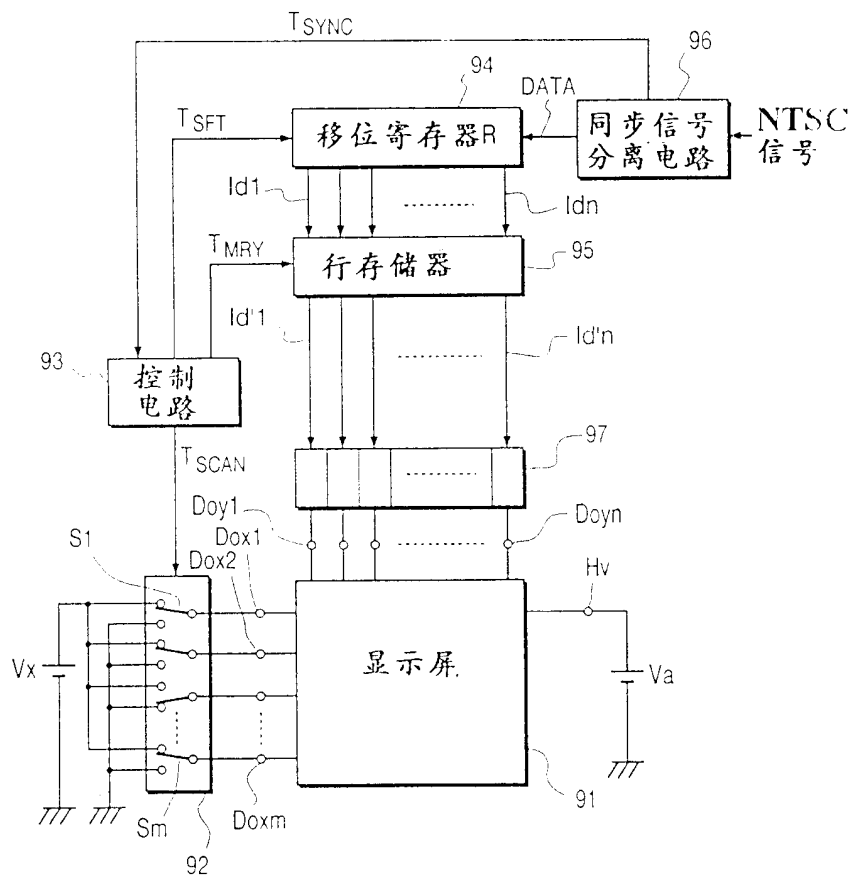
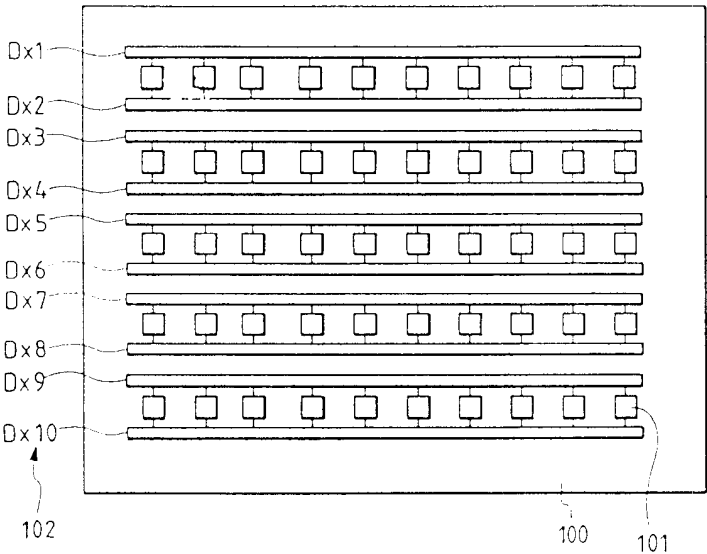
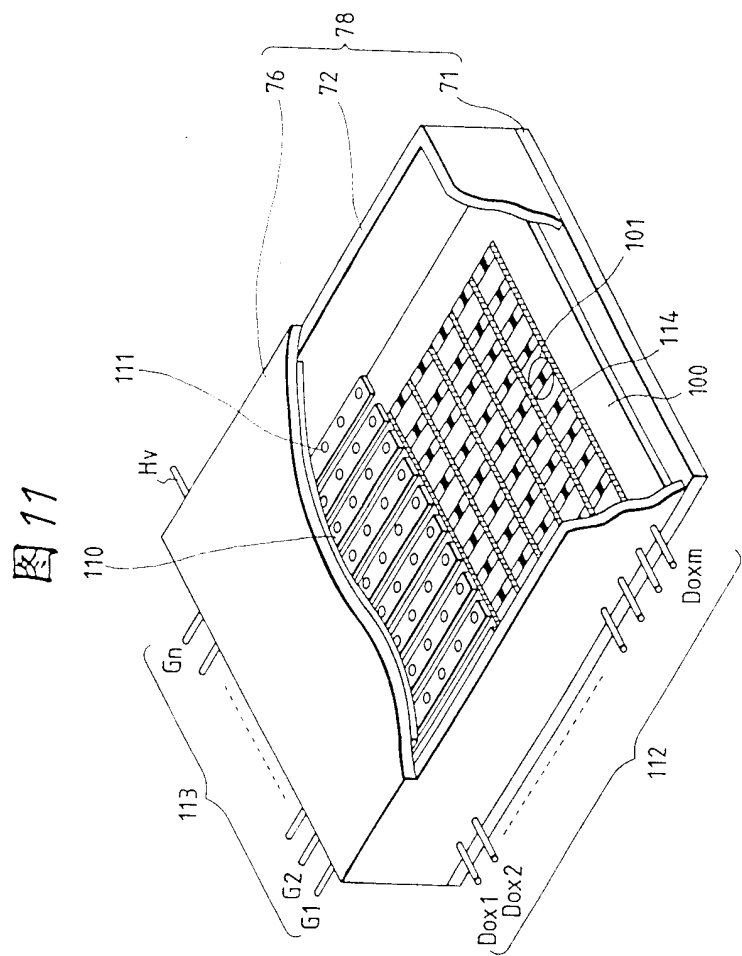


图 10





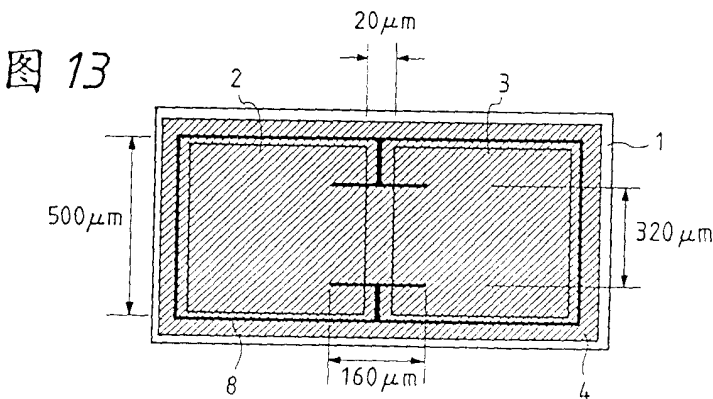
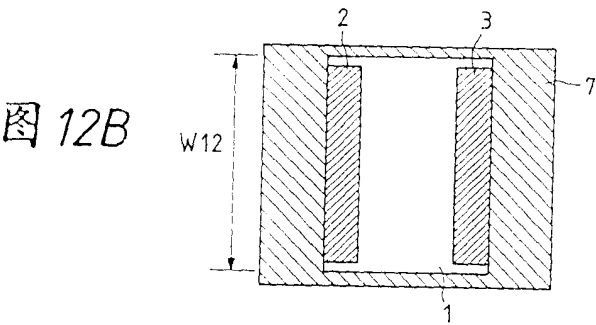
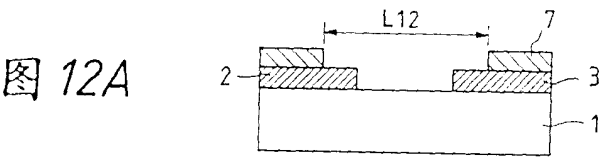


图 14A

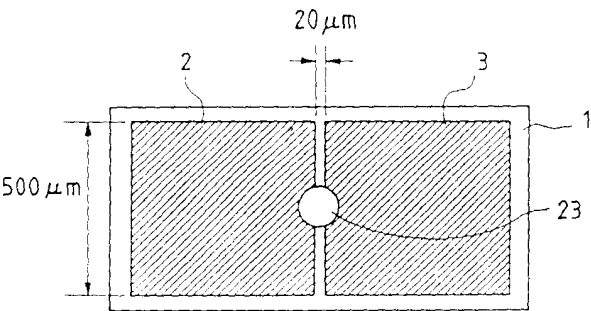


图 14B

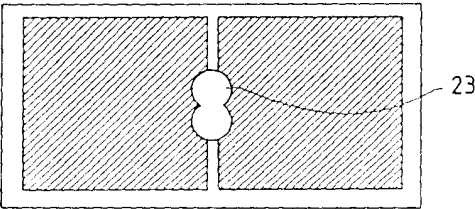


图 14C

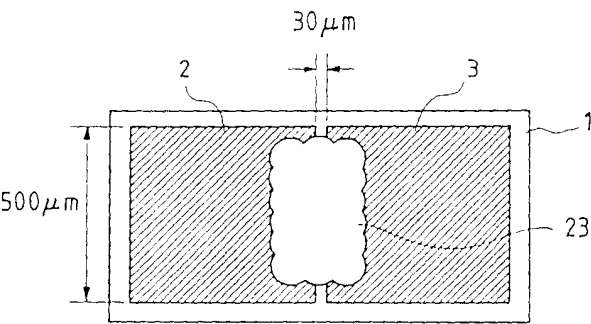


图 15

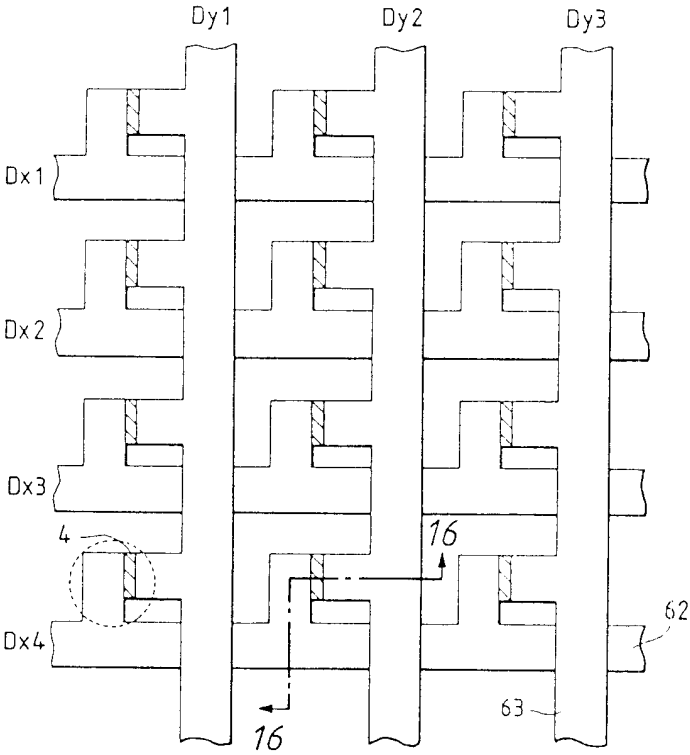


图 16

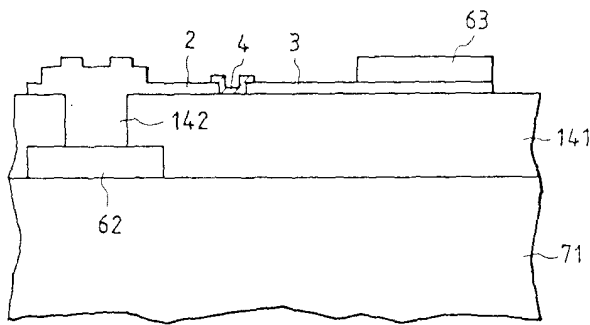


图 17

