

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
H01J 9/12 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480002298.4

[43] 公开日 2006 年 2 月 22 日

[11] 公开号 CN 1739182A

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200480002298.4

[30] 优先权

[32] 2003.1.17 [33] JP [31] 010012 / 2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/000294 2004.1.16

[87] 国际公布 WO2004/066337 日 2004.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.15

[71] 申请人 浜松光子学株式会社

地址 日本国静冈县

[72] 发明人 杉山浩之 赤井义朗 酒井四郎

[74] 专利代理机构 北京纪凯知识产权代理有限公司
代理人 龙 淳

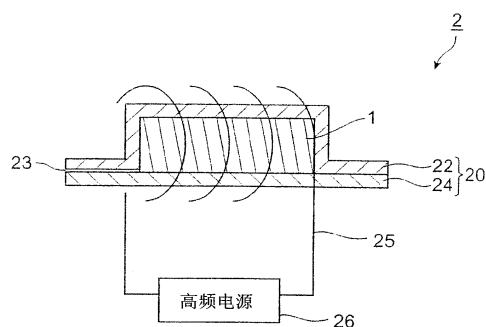
权利要求书 7 页 说明书 28 页 附图 14 页

[54] 发明名称

碱金属发生剂、碱金属发生器、光电面、二次电子放出面、电子管、光电面的制造方法、二次电子放出面制造方法及电子管制造方法

[57] 摘要

本发明涉及用于形成可稳定地产生碱金属的光电面或二次电子放出面的碱金属发生剂等，该碱金属发生剂在根据入射光放出光电子的光电面或者根据入射电子放出二次电子的二次电子放出面形成中使用。尤其是，该碱金属发生剂至少包含以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸构成的氧化剂和用于对前述离子还原的还原剂。此外，碱金属发生器至少备有上述碱金属发生剂和收容该碱金属发生剂的盒，在该盒上设置放出碱金属的蒸气的放出口。



1、一种碱金属发生剂，作为在与入射光对应放出光电子的光电面、或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的碱金属供给源，其特征在于，至少包含有：

5 由以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸盐构成的氧化剂；和

 在规定温度开始与所述氧化剂进行氧化还原反应，使所述碱金属离子还原的还原剂，

 所述还原剂对所述钨酸盐的物质质量比为大于等于 1.9，而且小于等于 50.1。

2、一种碱金属发生剂，作为在与入射光对应放出光电子的光电面、或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的碱金属供给源，其特征在于，至少包含有：

15 由以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸盐构成的氧化剂；和

 在规定温度开始与所述氧化剂进行氧化还原反应，使所述碱金属离子还原的还原剂，

 所述还原剂对所述钨酸盐的物质质量比为大于等于 4.0，而且小于等于 50.1。

3、一种碱金属发生剂，作为在与入射光对应放出光电子的光电面、或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的碱金属供给源，其特征在于，至少包含有：

25 由以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸盐构成的氧化剂；和

 在规定温度开始与所述氧化剂进行氧化还原反应，由使所述碱金属离子还原的 Si 构成的还原剂。

30 4、一种碱金属发生剂，作为在与入射光对应放出光电子的光电面、

或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的、至少包含 Cs 的碱金属供给源，其特征在于，至少包含有：

由以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸盐构成的氧化剂；和

5 在规定温度开始与所述氧化剂进行氧化还原反应，使所述碱金属离子还原的还原剂。

5、根据权利要求 4 所述的碱金属发生剂，其特征在于，所述钨酸盐在只以 Cs 作为 R，或者包含选自 Na、K 及 Rb 的至少一种和该 Cs
10 的金属元素作为 R 时，用化学式 R_2WO_4 表示。

6、根据权利要求 1，2，4 或 5 所述的碱金属发生剂，其特征在于，所述还原剂是选自 Si、Zr、Ti 及 Al 的至少一种。

15 7、根据权利要求 1~3 及 6 中的任一项所述的碱金属发生剂，其特征在于，所述钨酸盐以选自 Na、K、Rb 及 Cs 的至少一种金属元素作为 R 时，用化学式 R_2WO_4 表示。

20 8、根据权利要求 1~7 的任一项所述的碱金属发生剂，其特征在于，该碱金属发生剂是粉状体。

9、根据权利要求 1~7 的任一项所述的碱金属发生剂，其特征在于，该碱金属发生剂是通过压缩成形，而成形为具有规定形状的片状。

25 10、一种碱金属发生器，产生在与入射光对应放出光电子的光电面或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的碱金属，其特征在于，具有：

盒；

30 在所述盒内收容的、包含权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属发生剂的供给源；以及

设置于所述盒上、用于从收容所述供给源的所述盒的内部空间向该盒的外部放出在该供给源内发生的所述碱金属蒸气的放出口。

11、根据权利要求 10 所述的碱金属发生器，其特征在于，所述盒是金属制的。

5 12、根据权利要求 10 或 11 所述的碱金属发生器，其特征在于，所述盒具有：

在两端具有开口部、且在其侧面设置有所述放出口的金属制的中空容器；和

分别覆盖所述中空容器的两端开口的金属制的盖构件。

10

13、根据权利要求 10 或 11 所述的碱金属发生器，其特征在于，所述盒是在两端具有开口部的金属制的中空容器，

所述中空容器以确保用于收容所述碱金属发生剂的内部空间的状态密封其两端开口部，而且，

15 在被密封的所述中空容器两端的至少一方上设置所述放出口。

14、根据权利要求 10 或 11 所述的碱金属发生器，其特征在于，所述碱金属发生剂成形为具有规定形状的片，

20 所述盒由具有用于收容所述碱金属发生剂的凹部的金属制有底容器、和在覆盖该凹部开口的状态下与该有底容器熔接的金属制盖构件构成，而且，

所述盒的所述放出口在所述有底容器和所述盖构件之间的未熔接部分上形成。

25 15、根据权利要求 10～14 中任一项所述的碱金属发生器，其特征在于，还具有收容所述盒全体的玻璃制安瓿。

30 16、根据权利要求 10～15 的任一项所述的碱金属发生器，其特征在于，还备有用于使所述碱金属发生剂的氧化还原反应开始、产生所述碱金属蒸气的加热装置。

17、根据权利要求 16 所述的碱金属发生器，其特征在于，所述加

热装置包含通过高频加热对所述碱金属发生剂加热的高频电源。

18、一种光电面，与入射光对应放出光电子，其特征在于，包含由权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属发生剂所产生的碱金属。

5

19、一种光电面，与入射光对应放出光电子，其特征在于，包含由权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属发生器所产生的碱金属。

20、一种二次电子放出面，与入射电子对应放出二次电子，其特征在于，包含由权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属发生剂所产生的碱金属。

10

21、一种二次电子放出面，与入射电子对应放出二次电子，其特征在于，包含由权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属发生器所产生的碱金属。

15

22、一种电子管，其特征在于，具有权利要求 18 或 19 所述的光电面。

23、根据权利要求 22 所述的电子管，其特征在于，进而具有：

20

由 1 个或 1 个以上分别具有根据从所述光电面放出的光电子的入射而放出二次电子的二次电子放出面的电子倍增器电极所构成的电子倍增部；和

收集从所述电子倍增部输出的所述二次电子，以该收集的二次电子作为电流向外部取出的阳极。

25

24、根据权利要求 22 所述的电子管，其特征在于，还具有用于收集从所述光电面放出的所述光电子，以该被收集的光电子作为电流向外部取出的阳极。

30

25、根据权利要求 22 所述的电子管，其特征在于，该电子管包含至少具有使从所述光电面放出的光电子变换为光的荧光面的图像管。

- 26、根据权利要求 22 所述的电子管，其特征在于，还包含：
对从所述光电面放出的光电子进行加速的加速电极，
用于使通过加速电极加速的所述光电子聚束的聚束电极，
5 具有被所述聚束电极聚束的所述光电子可通过的开口的阳极，
具有相互对置配置的 1 对电极板、通过在所述 1 对电极板间施加
的规定的偏转电压，使通过设置于所述阳极的开口的所述光电子可向
规定方向扫描的偏转电极，以及，
使在所述偏转电极偏转的所述光电子变换为光的荧光面。
- 10 27、一种电子管，其特征在于，具有由 1 个或 1 个以上分别具有
权利要求 20 或 21 所述的二次电子放出面的电子倍增器电极构成的电
子倍增部。
- 15 28、根据权利要求 27 所述的电子管，其特征在于，还具有
与入射光对应向所述电子倍增部放出光电子的光电面，和
用于收集从所述电子倍增部放出的二次电子，将该被收集的二次
电子作为电流向外部取出的阳极。
- 20 29、一种光电面的制造方法，该光电面包含与入射光对应放出光
电子的碱金属，其特征在于，
作为所述碱金属发生源准备权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属
发生剂，
对所述碱金属发生剂加热，然后，
25 使通过所述碱金属发生剂的加热所产生的碱金属导向所述光电面
的形成区域。
- 30 30、一种光电面的制造方法，该光电面包含与入射光对应放出光
电子的碱金属，其特征在于，
准备权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属发生器作为所述碱金
属发生源，

对在所述碱金属发生器盒内收容的碱金属发生剂加热，然后，
将通过所述碱金属发生剂的加热所产生碱金属导向所述光电面的
形成区域。

5 31、一种二次电子放出面的制造方法，该二次电子放出面与入射
电子对应放出二次电子，其特征在于，

作为所述碱金属发生源准备权利要求1~9中任一项所述的碱金属
发生剂，

对所述碱金属发生剂加热，然后，

10 使通过所述碱金属发生剂的加热所产生的碱金属导向所述二次电
子放出面的形成区域。

32、一种二次电子放出面的制造方法，该二次电子放出面与入射
电子对应放出二次电子，其特征在于，

15 准备权利要求10~17中任一项所述的碱金属发生器作为所述碱金
属发生源，

对在所述碱金属发生器盒内收容的碱金属发生剂加热，然后，

将通过所述碱金属发生剂的加热所产生碱金属导向所述二次电子
放出面的形成区域。

20

33、一种电子管的制造方法，该电子管至少具有包含与入射光对
应放出光电子的碱金属的光电面，其特征在于，包含以下工序，即：

作为所述碱金属发生源准备权利要求1~9中任一项所述的碱金属
发生剂，

25 对所述碱金属发生剂加热，然后，

使通过所述碱金属发生剂的加热所产生的碱金属导向所述光电面
的形成区域。

34、一种电子管的制造方法，该电子管至少具有包含与入射光对
30 应放出光电子的碱金属的光电面，其特征在于，包含以下工序，即：

准备权利要求10~17中任一项所述的碱金属发生器作为所述碱金

属发生源，

对在所述碱金属发生器盒内收容的碱金属发生剂加热，然后，

将通过所述碱金属发生剂的加热所产生碱金属导向所述光电面的形成区域。

5

35、根据权利要求 33 或 34 所述的电子管制造方法，其特征在于，所述电子管包含光电倍增管、光电管、图像管及条纹管的任一个。

36、一种电子管制造方法，其特征在于，该电子管具有由 1 个或 1
10 个以上分别具有与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的电子倍增器电极构成的电子倍增部，包含以下工序，即：

作为所述碱金属发生源准备权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属发生剂，

对所述碱金属发生剂加热，然后，

15 使通过所述碱金属发生剂的加热所产生的碱金属导向所述二次电子放出面的形成区域。

37、一种电子管制造方法，其特征在于，该电子管具有由 1 个或 1
个以上分别具有与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的电
20 子倍增器电极构成的电子倍增部，包含以下工序，即：

准备权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属发生器作为所述碱金属发生源，

对在所述碱金属发生器盒内收容的碱金属发生剂加热，然后，

25 将通过所述碱金属发生剂的加热所产生碱金属导向所述二次电子放出面的形成区域。

38、根据权利要求 36 或 37 所述电子管制造方法，其特征在于，所述电子管包含光电倍增管、图像管及条纹管的任一个。

碱金属发生剂、碱金属发生器、光电面、二次电子放出面、电子管、光电面的制造方法、二次电子放出面制造方法及电子管制造方法

5 技术领域

本发明涉及碱金属发生剂、碱金属发生器、光电面、二次电子放出面、电子管、该光电面的制造方法、该二次电子放出面的制造方法及该电子管的制造方法。

10 背景技术

作为与入射光对应放出电子（光电子、一次电子）的光电面，已知的有在透明基板上形成的所谓透过型光电面、或者在 Ni 等金属基板上形成的所谓反射型光电面，这样的光电面作为例如光电倍增管、光电管、图像增强器（image intensifier）以及条纹（streak）管等电子管的重要部件而被采用。

现在实用化的许多光电面由包含在基板上形成的碱金属的光电子放出材料（主要为金属间化合物、化合物半导体）例如由 Sb 和 Cs 形成的金属间化合物构成。

历来，作为构成元素包含上述碱金属的光电子放出材料在保持规定真空度（以残余气体的分压表示的情况下，优选为 $10^{-7} \sim 10^{-2}$ Pa）和温度的环境气氛下产生碱金属蒸气，使之与通过与碱金属反应的光电子放出材料的构成材料进行反应而形成。例如，在由 Sb 和 Cs 形成的金属间化合物的光电子放出材料的形成中，例如在基板上首先形成由作为与碱金属反应的光电子放出材料的 Sb 构成的蒸镀膜，其次，产生 Cs 蒸气，使 Cs 与由 Sb 构成的蒸镀膜反应，随后形成金属间化合物层。

这种情况下，碱金属在大气中是非常不稳定的，由于其本身不能作为碱金属蒸气的发生源，所以使用的供给源（所谓的碱源或碱金属源）作为构成成分包含可通过规定的温度下的氧化还原反应生成的碱金属的氧化剂和还原剂的组合。作为该供给源历来使用例如粉体状的碱金属源或加压成形为片（pellet）状的碱金属源。在本说明书，对包

含上述氧化剂和还原剂的碱金属蒸气的碱金属源（供给源）称作碱金属发生剂。

5 这些粉体状的碱金属发生剂或加压成形成片状的碱金属发生剂可以在设置有可使碱金属蒸气向外部放出的开口的金属制盒（case）内收容的状态下使用。此外，也有把该金属制盒封入玻璃制安瓿内的状态下使用。而且在形成光电面之际，加热该金属制盒，产生碱金属蒸气。

此外，上述碱金属发生剂也可以在例如形成光电子倍增管内的电子倍增器电极（dynode）的二次电子放出面中使用。

10 作为这样的碱金属发生剂历来使用包含 Si、Ti 或 Al 等作为还原剂、而且包含将碱金属离子作成配对阳离子（counter cation）的铬酸盐（例如 Cs_2CrO_4 等）作为氧化剂的粉状体或加压成形成片状的碱金属发生剂，包含该氧化剂的碱金属发生剂在例如日本专利特开昭 55-78438 号公报或特开昭 53-124059 号公报、特公昭 45-7566 号公报、实公昭 47-35221 号公报上公开。

15

发明内容

发明者们对上述现有技术研讨的结果发现了以下所示的问题。在使用以碱金属离子作成配对阳离子的铬酸盐作为氧化剂包含的碱金属发生剂制造在上述电子管内适用的光电面的情况下，由上述铬酸盐构成的氧化剂和还原剂之间的氧化还原反应的反应速度极大，由于反应场的温度逐渐地上升，一旦到达反应可进行的规定温度，则急剧地进行，所以存在所谓一旦反应开始进行，则通过反应温度的调节控制反应速度变得极其困难这样制造上的问题。

20 更具体讲，由于伴随着氧化还原反应急剧的进行，反应场的温度急剧地上升，所以碱金属发生剂自身或收容了碱金属发生剂的金属制盒或玻璃制安瓿存在破裂的情况。在制造电子管内的光电面之际一旦发生这样的状况，则控制碱金属量变得困难，不能得到所希望的性能。这种情况下，由于制造效率上的制约，使用过的金属制盒残留在玻璃容器等电子管体内原封不动，这时一旦金属制盒发生破裂，则也成为外观上的不良制品。

30

此外，由于通过氧化还原反应急剧进行，碱金属的产生速度及收

率产生大幅变化，存在所谓要形成光电面的区域或要形成电子倍增器电极的二次电子放出面的区域上碱金属的蒸着状态变得不均匀的问题。例如，通过高频加热方式对碱金属发生剂进行加热时，由于如果使用现有技术的铬酸盐，氧化还原反应急剧进行，所以不能使停止加热的5 时间一直保持一定，在同样条件下制造的多个光电面之间分光灵敏度特性（放射灵敏度及量子效率）方面产生偏差，对在同样条件下制造的多个电子倍增器电极，其倍增效率也产生偏差，往往成为不良品，生产效率降低。

本发明是为了解决上述所示问题而作的，其目的是提供用于形成可稳定地产生碱金属的光电面或二次电子放出面的碱金属发生剂；包含该碱金属发生剂，可容易地控制碱金属发生速度的碱金属发生器；具有充分的分光灵敏度特性的光电面；具有充分的倍增效率的二次电子放出面；以及具有充分的光电变换特性的电子管。此外，本发明的目的是提供形成容易而且性能再现性优良的光电面的制造方法、二次10 电子放出面的制造方法、以及电子管的制造方法。

发明者们为了达到上述目的锐意研究的结果发现，上述现有技术的氧化剂和还原剂的氧化还原反应速度大主要原因之一在于，使与其作为还原剂不如作为氧化剂的碱金属离子成为配对阳离子的铬酸盐具有极强的氧化力。

而且，发明者们对于比上述铬酸盐氧化力更弱的氧化剂研究发现，如果使用钨酸盐作为这类的氧化剂，则可容易地且再现性好地制造具有与用上述现有技术的铬酸盐制造的光电面及二次电子放出面匹敌性能的光电面及二次电子放出面。作为相关技术有 WO02/093664 号公报、特公昭 48-20944 号公报、特公昭 47-21951 号公报、特公昭 47-25541 25 号公报、特公昭 47-15976 号公报。

即，本发明是成为在与入射光对应放出光电子的光电面、或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的碱金属供给源的碱金属发生剂，至少包含氧化剂及还原剂。尤其是，在该碱金属发生剂中，上述氧化剂由以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸盐构成。上述还原剂在规定温度使与氧化剂的氧化还原反应开始，还原碱金属离子。30

因为以碱金属离子作为配对阳离子的钨酸盐氧化力比上述铬酸盐更弱，所以与还原剂的氧化还原反应比铬酸盐的情况更加缓慢地进行。因此，即使反应开始进行，也可容易地进行基于反应温度的调节的反应速度的控制。换言之，可以不使本发明的碱金属发生剂本身或收容它的盒破裂，稳定地产生碱金属（碱金属的蒸气）。

因而，通过使用包含该钨酸盐的碱金属发生剂，可以容易地而且再现性优良地制造具有充分的分光灵敏度特性的光电面或者具有充分的倍增效率的二次电子放出面。

发明者们发现，在制造具有充分分光特性的光电面或具有充分的倍增效率的二次电子放出面中，还原剂对钨酸盐的物质质量比是重要的。因此，发明者们关于还原剂对钨酸盐的物质质量比制作了多个样品（光电子倍增管），研讨了有关得到具有实用上充分的灵敏度及稳定性的光电面以及阳极的范围。其结果发现，还原剂对钨酸盐的物质质量比下限为大于等于 1.9，优选大于等于 4.0。另一方面，发现还原剂对钨酸盐的物质质量比上限优选小于等于 50.1。

本发明的碱金属发生器产生在与入射光对应放出光电子的光电面或者与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的形成中使用的碱金属。该碱金属发生器具有盒、供给源、放出口。尤其是在该碱金属发生器中，上述盒优选是收容供给源的金属制盒。上述供给源是包含产生碱金属的原料、具有上述构造的碱金属发生剂（本发明的碱金属发生剂）。上述放出口设置在上述盒上，从收容供给源的该盒内部空间向该盒外部放出在供给源内产生的碱金属蒸气。

根据在内部收容具有上述所示构造的碱金属发生剂的、本发明的碱金属发生器，可以从盒的放出口稳定地向外部放出通过碱金属发生剂中氧化剂和还原剂之间的氧化还原反应产生的碱金属（碱金属的蒸气）。

因而，通过用本发明的碱金属发生器可以容易地而且再现性好地制造具有充分的分光灵敏度特性的光电面或者具有充分的倍增效率的二次电子放出面。

本发明的光电面包含与入射光对应放出光电子的碱金属。该碱金属是从本发明的碱金属发生剂产生的碱金属。该碱金属也可以是从本

发明的碱金属发生器产生的碱金属。在任一种情况下，通过用该碱金属发生剂或该碱金属发生器，得到具有充分的分光灵敏度特性的光电面。

5 本发明的二次电子放出面包含与入射电子对应放出二次电子的碱金属。该碱金属也可以是从本发明的碱金属发生剂产生的碱金属，也可以是从本发明的碱金属发生器产生的碱金属。这样一来，通过用该碱金属发生剂或碱金属发生器，可以构成具有充分的倍增效率的二次电子放出面。在入射至上述二次电子放出面的电子中，也包含从光电面放出的光电子。

10 此外，本发明的电子管是具有与入射光对应放出光电子的光电面的电子管，在该光电面上可使用本发明的光电面。

这样一来，通过具有使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器制造的光电面，得到具有充分的光电变换特性的电子管。在电子管中设置 1 个或 1 个以上的二次电子放出面（例如，电子倍增器电极等二次电子放出面）的情况下，从上述观点出发，优选使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器制造上述二次电子放出面。

20 本发明的电子管至少具有由 1 个或 1 个以上分别具有与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的电子倍增器电极构成的电子倍增器。在这种情况下，作为各电子倍增器电极的二次电子放出面也可使用本发明的二次电子放出面。

这样一来，通过具有使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器制造的二次电子放出面，得到具有充分的光电变换特性的电子管。在这种情况下，上述电子管内设置的光电面优选也使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器来制造。

25 此外，本发明的光电面的制造方法作为碱金属发生源准备好本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器，对该碱金属发生剂（在碱金属发生器的情况下，为在盒内收容的碱金属剂）进行加热，而且，使通过该碱金属发生剂的加热产生的碱金属导向光电面的形成区域。经以上工序，得到包含与入射光对应放出光电子的碱金属的光电面。

30 这样一来，通过使用本发明的碱金属发生剂，得到形成容易而且性能再现性优良的光电面。

在本发明的二次电子放出面的制造方法中，作为碱金属发生源准备本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器，对该碱金属发生剂（碱金属发生器的情况下，为盒内收容的碱金属发生剂）进行加热，将通过使该碱金属发生剂的加热而产生的碱金属导向二次电子放出面。据此，得到与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面。

这样一来，通过使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器，得到形成容易而且性能再现性优良的二次电子放出面。

此外，本发明的电子管制造方法使至少具有包含与入射光对应放出光电子的碱金属的光电面的电子管的制造成为可能。即，该电子管制造方法包含以下所示工序，即；准备本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器，对该碱金属发生剂（在碱金属发生器的情况下，为在盒内收容的碱金属发生剂）进行加热，使通过该碱金属发生剂的加热而产生的碱金属导向光电面形成区域的工序。

这样一来，通过用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器制造光电面，得到性能再现性优良的电子管。在制造除了光电面之外至少设置1个二次电子放出面（例如，电子倍增器电极等的二次电子放出面）的电子管的情况下，从上述观点出发，优选该二次电子放出面也使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器制造。

本发明的电子管制造方法是可制造具有由1个或1个以上分别具有与入射电子对应放出二次电子的二次电子放出面的电子倍增器电极构成的电子倍增部的电子管。在这种情况下，各电子倍增器电极的二次电子放出面是通过准备本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器，对该碱金属发生剂（在碱金属发生器的情况下，为在盒内收容的碱金属发生剂）进行加热，而且，使通过该碱金属发生剂的加热产生的碱金属导向二次电子放出面的形成区域而得到。

这样一来，通过用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器制造电子倍增器电极的二次电子放出面，得到性能再现性优良的电子管。这种情况下，根据上述观点，优选电子管的光电面也使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器来制造。

本发明的各实施例通过以下的详细说明及附图可完全理解。这些实施例只是为了例示而示出的，不应认为是限定本发明。

本发明的其它应用范围从以下详细说明中一目了然。然而，详细的说明及特定事例是示出本发明的优选的实施例的，只是为了例示而示出的，本发明的思想及范围内的各种变形及改良从事本专业人员从本详细说明中显然是能自明的。

5

附图说明

图 1 是示出本发明的碱金属发生剂一实施例构成的立体图。

图 2 是示出本发明的碱金属发生器第 1 实施例构成的立体图。

10 图 3 是沿着第 1 实施例的碱金属发生器（图 2）的 I—I 线的截面图。

图 4 是示出本发明的碱金属发生器的第 2 实施例的构成的截面图。

图 5 是示出本发明的碱金属发生器的第 3 实施例的构成的截面图。

图 6 是示出本发明的碱金属发生器的第 4 实施例的构成的截面图。

图 7 是示出本发明的碱金属发生器的第 5 实施例的构成的截面图。

15 图 8 是示出作为本发明电子管的第 1 实施例的光电倍增管构成的图。

图 9 是用于说明使用图 6 所示的碱金属发生器，制造光电倍增管的光电面以及电子倍增器电极工序的图。

20 图 10 是示出作为本发明电子管的第 2 实施例的光电倍增管构成的图。

图 11 是示出作为本发明电子管的第 3 实施例的光电管构成的图。

图 12 是示出作为本发明电子管的第 4 实施例的图像管（图像增强器）构成的图。

图 13 是示出作为本发明电子管的第 5 实施例的条纹管构成的图。

25 图 14 是示出使用本发明碱金属发生剂制造的光电倍增管样品和使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管比较例各特性（平均值）的表。

图 15 是示出使用本发明碱金属发生剂制造的光电倍增管样品和使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管比较例的寿命特性（%）的表。

30

图 16 是示出使用本发明碱金属发生剂制造的光电倍增管样品和使

用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管比较例的放射灵敏度特性的曲线。

图 17 是示出以使用本发明碱金属发生剂制造的光电倍增管样品的寿命特性作为基准、使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管的比较例的寿命特性的相对输出的曲线图。

图 18 是示出使用本发明碱金属发生剂制造的光电倍增管样品的光电面的相对灵敏度的曲线图。

图 19 是示出使用本发明碱金属发生剂制造的光电倍增管样品的阳极的相对灵敏度的曲线图。

10

具体实施方式

以下，边参照图 1～图 19，边详细说明本发明的碱金属发生剂等
的各实施例。在附图的说明中，对同一或相当部分附同一符号，省略
重复说明。

15 (碱金属发生剂)

图 1 是示出本发明的碱金属发生剂的优选的一实施例的构成的立体图。

如上述所示，图 1 所示的碱金属发生剂 1 成为在光电面或二次电子放出面的形成中使用的碱金属供给源。而且，图 1 的碱金属发生剂 1 通过对全体构成成分压缩成形，成形为圆柱状片 (pellet)。通过这样制作成片，提高了碱金属发生剂 1 的处理性，使在后述的碱金属发生器内搭载的情况或在制造光电面、二次电子放出面、电子管之际的作业变得容易。

在上述碱金属发生剂 1 内含有的氧化剂由以碱金属离子作为配对阳离子的至少一种钨酸盐构成。作为这类的钨酸盐优选化学式 R_2WO_4 表现的钨酸盐。该化学式中的 R 示出选自 Na、K、Rb 及 Cs 中的至少一种金属元素。

通过用上述化学式中 R 表示的碱金属元素的阳离子作为配对阳离子的钨酸盐 (以下称为钨酸盐) 作为氧化剂使用，可以更加稳定地产生在实用化的光电面材料中使用的碱金属。由钨酸盐构成的氧化剂种类及其各自的含有量对应要制造的光电面或要制造的二次电子放出面

的成分组成适当地选择。例如，可以对不同种类的材料进行组合，各自含有规定的比例，也可以只含有单一种类。

在上述碱金属发生剂 1 中含有的还原剂在规定温度下开始与上述氧化剂的氧化还原反应，使碱金属离子还原。作为这类还原剂，如果可稳定地产生碱金属，则没有特别的限定，然而优选选自 Si、Zr、Ti 及 Al 中的至少一种。与由上述的钨酸盐构成的氧化剂相反，通过分别单独或者任意组合这些 Si、Zr、Ti 及 Al 作为还原剂使用（例如以 Si 和 Ti 的混合物作为还原剂使用），可以更加稳定地产生碱金属。

由 Si 构成的还原剂在大于等于约 900℃，具有使碱金属产生量饱和的特性。因此，与其它还原剂相比，对于加热温度的碱金属发生量控制是容易的。因而，为了使短时间的反应容易，适于大量生产。此外，利用 Si 作为还原剂的情况下，可以利用精密的温度控制难的高频加热反应方式。

作为使该还原剂和氧化剂的氧化剂还原反应开始的方法，可列举使碱金属发生剂调节在规定真空度的环境气氛中进行加热直到开始进行氧化还原反应的规定温度为止的方法。在这里，所谓「调节到规定真空度的环境气氛」指的是用环境气氛中残留气体的分压表现的情况下为 $10^{-6} \sim 10^{-1}$ Pa，优选为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa 的环境气氛。

在上述碱金属发生剂 1 中，作为上述氧化剂及还原剂的其它成分也可以含有 W、 Al_2O_3 等。

其次，对上述碱金属发生剂 1 的制造方法一例加以说明。上述碱金属发生剂 1 除了对氧化剂使用上述的钨酸盐之外，作为氧化剂可通过与使用铬酸盐的现有技术的碱金属发生剂同样的技术制造。

即，最初，选择与在所制造的光电面或电子倍增器电极的二次电子放出面的成分组成一致、作为氧化剂的钨酸盐。

接着，顺序地进行计量工序、粉碎・混合工序、成形工序。在该计量工序中，适当计量氧化剂和还原剂（例如 Si、Zr、Al 等）。在粉碎・混合工序，把它们放入粉碎器内（例如玛瑙或球磨机（ball mill）），同时进行粉碎・混合。在含有氧化剂及还原剂以外成分的情况下，在该粉碎・混合工序中，把该成分与氧化剂及还原剂一起置入粉碎器内进行混合及粉碎，得到碱金属发生剂的粉末。在成形工序通过粉体冲压机

冲压所得到的碱金属发生剂粉末，作成成形为圆柱状的片(pellet)，得到碱金属发生剂 1。

在上述成形工序中，碱金属发生剂 1 通过压缩成形，成形为圆柱状的片。然而，在对本发明的碱金属发生剂进行压缩成形的情况下，
5 不限于该形状。虽可以如上述实施例所示地对本发明的碱金属发生剂进行压缩形成，但全体构成成分也可以是粉体状。例如也可以原封不动地使用如上所示成形前的粉末，也可以从暂时成形为片进行粉碎，作成粉末使用。

(碱金属发生器)

10 其次，对本发明的碱金属发生器的优选实施例加以说明。图 2 是示出本发明碱金属发生器的第 1 实施例的构成的立体图。图 3 是沿着图 2 所示的碱金属发生器的 I—I 线的截面图，在该图上也与加热装置一起示出。

图 2 及图 3 所示的碱金属发生器 2 产生在光电面或二次电子放出面的形成中使用的碱金属。而且该金属发生器 2 具有图 1 所示的碱金属发生剂 1、和收容碱金属发生剂 1 的金属制盒 20。
15

上述盒 20 具有设置有收容由上述碱金属发生剂 1 构成的片的凹部的金属制有底容器 22、和在覆盖该有底容器 22 的凹部全体的状态下与有底容器 22 熔接的金属制的盖构件 24。有底容器 22 的凹部具有比由
20 碱金属发生剂 1 形成的片更大的容积，优选形成对该片成为相似形状。设置环状凸缘 (flange)，以便包围有底容器 22 凹部，该凸缘和盖构件 24 的缘部熔接。

在这里，在有底容器 22 的凸缘和盖构件 24 的缘部之间设置连通有底容器 22 的凹部 (碱金属发生剂 1 的收容空间) 和有底容器 2 的外部的未熔接部分，该未熔接部分成为放出口 23，用于使从碱金属发生剂 1 产生的碱金属蒸气朝向光电面形成部位或电子倍增器电极的二次
25 电子放出面的形成部位放出。

作为使该碱金属发生器 2 内收容的碱金属发生剂 1 开始氧化还原反应的方法，可列举出在调节至前述规定真空度的环境气氛下对碱金属发生剂 1 加热到开始进行氧化还原反应的规定温度的方法。
30

更具体讲，优选还具有用于产生碱金属蒸气的加热装置。作为这

类的加热装置，如果是在上述环境气氛中具有可加热碱金属发生剂 1 的构成，则没有特别的限定。例如，也可以具有基于高频加热方式或电阻加热方式的构成。然而，根据容易且均匀地对碱金属发生剂加热的观点，优选具有通过高频加热对碱金属发生剂 1 进行加热的构成。

5 高频加热方式的加热装置，如图 3 中所示，具有卷绕的高频线圈 25 以便包围收容碱金属发生剂 1 的盒 20、和把高频电流供给至该线圈 25 的高频电源。例如，也可以是与通过高频加热方式对以现有技术的包含铬酸盐作为氧化剂的碱金属发生剂进行加热的情况同样的构成。例如，在应形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面的电子
10 管内预先装载碱金属发生剂 1，通过高频加热对其加热，在电子管内产生碱金属蒸气，可以在应形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面的规定部位使其进行反应。

在上述碱金属发生器 2 的制造方法中，首先，如上述所示，制造碱金属发生剂 1。接着，与该碱金属发生剂 1 的形状及体积一致，制作
15 有底容器 22 和盖构件 24。有底容器 22 在凹部内收容碱金属发生剂 1 的状态下，与盖构件 24 熔接。有底容器 22 和盖构件 24 的制作方法及有底金属 22 和盖构件 24 的熔接方法没有特别的限定，例如，可以通过众知的技术进行。

20 对在该碱金属发生器 2 上搭载成形为片的碱金属发生剂 1 的情况加以说明，然而，也可以是在与碱金属发生器 2 同样的盒 20 内充填形成碱金属发生剂 1 前的粉体状的碱金属发生剂或对碱金属发生剂 1 粉碎得到的粉体状的碱金属发生剂的碱金属发生器。

其次，对本发明的碱金属发生器的第 2 实施例加以说明。图 4 是示出本发明的碱金属发生器第 2 实施例构成的截面图。在该图上也与
25 加热装置一起示出。图 4 所示的碱金属发生器 3 可由具有与图 2 及图 3 所示的碱金属发生器 2 同样构成的主体部 2A、封入该主体部 2A 的玻璃制安瓿 32、和与主体部 2A 的盒 20（具有放出口 23）连接的棒状支撑构件 34 构成。

30 玻璃制安瓿 32 具有筒状的形状，与支撑构件 34 所贯通的芯柱（stem）底面对置的上面部分（以下称为前端部分）的内径比其它部分小。该碱金属发生器 3 在形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电

子放出面之际，与应形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面的电子管连接。此时，以连通应形成电子管内的光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面的部位的空间和玻璃制安瓿 32 内的空间的方式连接。即，玻璃制安瓿 32 在形成光电面及/或二次电子放出面时开封。

位于玻璃制安瓿 32 内的上述支撑构件 34 一端与盒 20 的盖构件 24 的外面连接，该支撑构件 34 的另一端经玻璃安瓿 32 上设置的贯通孔 h32 向安瓿外部突出。该支撑构件 34 与贯通孔 h32 内面紧贴，以便使安瓿 32 内成为气密状态。

例如，由可产生高频电流的高频电源 26 和可通过与其连接的高频电流的线圈 25（感应炉）构成高频加热方式的加热装置。以从玻璃制安瓿 32 外部包围主体部 2A 的方式配置该线圈 25，通过加热，可以从碱金属发生器 3 开始产生碱金属蒸气。

在上述碱金属发生器 3 的制造方法中，首先，如上述所示，制造碱金属发生剂 1，通过与碱金属发生器 2 同样的方法制造主体部 2A。接着，在主体部 2A 上熔接支撑构件 34 之后，与支撑构件 34 一体化的主体部 2A 被封入玻璃制安瓿 32 内。主体部 2A 和支撑构件 34 的熔接方法以及它们封入玻璃制安瓿 32 内的方法没有特别地限定，例如可以通过众知的技术进行。

其次，对本发明的碱金属发生器的第 3 实施例加以说明。图 5 是示出本发明的碱金属发生器第 3 实施例构成的截面图，在该图上也与加热装置一起示出。图 5 所示的碱金属发生器 4 由成形为粉体状或片状的碱金属发生剂 1A 和收容碱金属发生剂 1A 的金属制（例如，Ni 制）盒 20A 构成。该碱金属发生剂 1A 具有与图 1 所示的碱金属发生剂 1 同样的组成。

该盒 20A 由设置有收容碱金属发生剂 1 的内部空间的金属制管构成。而且，盒 20A 两端开口的缘部分通过鍍敲击等进行凿密，以便碱金属发生剂 1A 不从内部空间漏出。可是，在盒 20A 凿密的缘部分上设置连通内部空间和盒 20A 的外部的未接触部分，该未接触部分成为使从碱金属发生剂 1A 产生的碱金属蒸气朝向光电面或二次电子放出面的形成部位放出用的放出口 23。该放出口 23 大小调节到不使从内部

空间来的碱金属发生剂 1A 漏泄的程度。

该碱金属发生器 4 的情况也与上述碱金属发生器 2 及 3 同样，通过加热可以产生碱金属蒸气。对该碱金属发生器 4 进行加热的加热装置，如图 5 所示，具有包围盒 20 地缠绕的高频线圈 25 和把高频电流供给至该线圈 25 的高频电源 26。

在上述碱金属发生器 4 的制造方法中，首先，如上述所示，制造碱金属发生剂 1A，把它充填到金属制盒（金属管）20A 内。接着，通过对金属制盒 20A 两端开口部凿密，得到该碱金属发生器 4。对金属制盒 20A 两端开口凿密的方法没有特别限定，例如可以通过众知技术进行。

其次，也对本发明的碱金属发生器的第 4 实施例加以说明。图 6 是示出本发明的碱金属发生器第 4 实施例构成的截面图，在该图上与加热装置一起示出。图 6 所示的碱金属发生器 5 具有：有着与图 5 所示的碱金属发生器 4 同样构成的主体部 4A、和封入该主体部 4A 的玻璃制安瓿 52。该玻璃制安瓿 52 具有与图 4 所示的玻璃制安瓿 32 同样的形状。与玻璃制安瓿 52 底面对置的前端部分内径调节成可把主体部封入内部的大小。

该碱金属发生器 5 在形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面之际，也与图 4 所示的碱金属发生器 3 同样，与应形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面的电子管连接。此时，以连通电子管内的应形成光电面及/或电子倍增器电极的二次电子放出面的部位的空间和玻璃制安瓿 52 内的空间的方式进行连接。

该碱金属发生器 5 的情况也与上述碱金属发生器 2~4 同样，通过加热可以产生碱金属的蒸气。对该碱金属发生器 4 进行加热的加热装置也与图 6 中所示，具有包围盒 20 那样地缠绕的高频线圈 25、和把高频电流供给至该线圈 25 的高频电源 26。

在上述碱金属发生器 5 的制造方法中，首先，如上述所示，制造碱金属发生剂 1A，与碱金属发生器 4 同样，制造主体部 4A。接着，主体部 4A 封入玻璃制安瓿 52 内。对于主体部 4A 封入玻璃制安瓿 52 内的封入方法没有特别地限定，例如可以通过众知的技术进行。

其次，对本发明的碱金属发生器的第 5 实施例加以说明。图 7 是

示出本发明的碱金属发生器第5实施例构成的截面图(包含加热装置)。图7所示的碱金属发生器6主要具有粉体状或成形为片状的碱金属发生剂1B、收容碱金属发生剂1A的金属制盒20B、在该金属制盒20B的规定位置上配置的2只电极64、和与该2只电极64分别电连接且具有用于从一方的电极64向另一方电极64流过电流的电源的通电装置68。

该碱金属发生剂1B具有与图1所示的碱金属发生剂1同样的组成。该盒20B具有设置收容碱金属发生剂1的内部空间的金属制管62、和堵塞金属制管62的两端开口的2只金属制盖构件63。而且，2只电极64分别与2只金属制盖构件63各一只连接。通电装置68经导线66与2只电极64分别电连接。

此外，在金属制管62的侧面上设置连通内部空间和盒20B外部的放出口23。通过该放出口23朝向光电面或二次电子放出面的形成部位可以放出从碱金属发生剂1A产生的碱金属蒸气。该放出口23的大小调节到不漏泄从内部空间来的碱金属发生剂1B的程度。此外，如果该放出口23具有上述程度大小，则没有特别限定，例如，也可以是隙缝状。

在该碱金属发生器6的情况下，通过通电装置68基于电阻加热方式，可以对碱金属发生剂1B进行加热。例如如果在金属制盒20B内流过数安培电流，则通过在金属制盒20B中产生的焦耳热，对碱金属发生剂1B加热，可以产生碱金属蒸气。

在上述碱金属发生器6的制造方法中，首先通过与上述碱金属发生剂1同样方法制造碱金属发生剂1B，将碱金属发生剂1B充填到金属制管62内。接着，金属制管62两端通过熔接盖构件63分别堵塞，以便覆盖开口全体。此外，使电极64分别与2只盖构件63连接，使各电极64与通电装置68连接，得到碱金属发生器6。

(光电面、二次电子放出面及电子管)

其次，对本发明的光电面、二次电子放出面以及电子管优选实施例加以说明。

首先，对本发明的电子管的第1实施例加以说明。图8是示出作为本发明的电子管第1实施例的光电倍增管的构成的图。图8所示的

光电倍增管 7 具有包含透过型光电面的端窗式 (head on) 光电倍增管 (更详细说, 图 8 所示的光电倍增管 7 的情况为光聚焦型) 的构成。该光电倍增管 7 主要具有光电面 C7; 使从该光电面 C7 放出的光电子 e1 入射的同时, 具有包含利用该光电子 e1 的碰撞而放出二次电子 e2 的二次电子放出面 FD7 的电子倍增器电极 D71~D79 的电子倍增器 D7; 用于对配置在光电面 C7 和电子倍增部 D72 之间、从光电面 C7 放出的光电子 e1 进行聚束, 并导向电子倍增器 D7 的聚束电极 E7; 用于收集倍增的二次电子 e2, 在外部作为电流取出的阳极 A7; 和用于收容这些各电极的筒状 (例如, 圆筒状) 的玻璃侧管 72 (例如可伐合金玻璃, UV 玻璃等, 此外也可以利用可伐合金金属、不锈钢金属制材料), 在各电极上连接电位调节用的电压施加部 (分压器)。

光电面 C7 主要由基板 C71 (面板)、和与基板 C71 上邻接形成, 与入射光 L1 对应, 放出光电子 e1 的膜状光电子放出材料 (例如, 金属间化合物、化合物半导体) 形成的层 C72 (以下称为光电子放出材料层 C72) 构成。

该光电面 C7 固定在侧管 72 一方开口部 72a 上。即, 可以透过在侧管 72 一方的开口部 72a 上应利用的光的基板 C71 (例如, 玻璃制基板) 使该受光面 FC71 朝向外侧, 熔接固定。此外, 与该基板 C71 的受光面 FC71 反射侧的内表面 (背面) 上形成光电子放出材料层 C72。

而且, 在光电子放出材料层 C72 中包含从上述的碱金属发生剂以及搭载它的碱金属发生器中的任一种产生的碱金属。在这里, 作为光电子放出材料层 C72 有以碱金属作为构成材料的金属间化合物 (化合物半导体), 或者, 通过碱金属活性化处理后的化合物半导体。例如可列举: Sb-Cs、Sb-Rb-Cs、Sb-K-Cs、Sb-Na-K、Sb-Na-K-Cs、GaAs (Cs)、InGaAs (Cs)、InP/InGaAsP (Cs)、InP/InGaAs (Cs) 等。在上述例示中, 例如 GaAs (Cs) 中的 Cs 是通过 Cs 对 GaAs 进行活性处理得到的。以下, InP/InGaAsP (Cs) 以及 InP/InGaAs (Cs) 中的 (Cs) 也具有相同意义。此外, 也可以是 Cs-Te 或 Ag-O-Cs 一类的光电子放出材料。

该光电子放出材料层 C72 在基板 C71 的背面上形成与铋或化合物半导体等的碱金属反应的光电子放出材料的构成材料, 接着通过与碱金属蒸气反应得到。

此外，在侧管 72 的另一方的开口部 72b 上熔接固定玻璃制（例如可伐合金玻璃或 UV 玻璃等，此外，也可以用可伐合金金属、不锈钢等金属制材料）的芯柱（stem）板 78。这样一来，通过侧管 72、光电面 C7 和芯柱板 78 构成密封容器。

- 5 此外，在芯柱板 4 的中央固定排气管 73。该排气管 73 在光电信增管 7 的安装作业终止后，通过真空泵对密封容器内部进行排气在构成真空状态进行利用的同时，也利用作为在光电子放出材料层 C72 形成时，把碱金属蒸气导入密封容器内的导入管。

- 10 电子倍增器 D7 分别具有有着多只板状电子倍增器电极的第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79。第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79 分别由基板；在该基板上配置，具有利用入射的光电子 e1 放出二次电子 e2 的二次电子放出面 FD7 的膜状二次电子放出材料形成的层构成。以下，对由二次电子放出材料构成的层称为二次电子放出材料层。

- 15 因此，第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79 分别通过例如贯通密封容器地设置的芯柱管针 75（例如，可伐合金金属制）在密封容器内被支撑，各芯柱管针 75 的前端与第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79 电连接。在密封容器上设置用于贯通各芯柱管针 75 的针孔，例如在各针孔充填作为真空密封利用的小片
20 （tablet）（例如，可伐合金玻璃制），各芯柱管针 75 经小片固定在密封容器上。各芯柱管针 75 上具有第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79 用的管针和阳极 A7 用管针。

- 25 在该电子倍增部 D7 上，在各电子倍增器电极的二次电子放出材料层的二次电子放出材料内包含从上述碱金属发生剂及搭载它的碱金属发生器中任一方产生的碱金属。在这里，二次电子放出材料层中的二次电子放出材料如果是以碱金属作为构成材料的材料或者通过碱金属进行活性处理的材料，则没有特别地限定。例如可列举碱金属的任一种和 Sb 的金属间化合物（化合物半导体）。

- 30 在电子倍增器 D7 和芯柱板 78 之间配置固定在芯柱管针 75 上的阳极 A7。在电子倍增器 D7 和光电面 C7 之间配置聚束电极 E7。在该聚束电极 E7 上形成用于使聚束的光电子 e1 流朝向电子倍增部 D7 放出的

开口部。

而且,分别与第1电子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79和阳极A7连接的各芯柱管针75的其它端与电压施加部电连接,据此,给第1电子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79及阳极A7上
5 供给规定电压,光电面C7和聚束电极E7设定为相同电位上,第1电子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79和阳极A7以从上级开始顺序成为高电位的方式设定电位。

因而,入射至光电面C7的受光面FC71的光L1变换为光电子e1,从内面FC72放出。而且,光电子e1入射至电子倍增器D7,经第1电
10 子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79多级倍增,入射到阳极A7,从阳极A7输出电流。

其次,对光电倍增器管7的制造方法(本发明的光电面制造方法、本发明的二次电子放出面的制造方法、以及本发明的电子管制造方法的优选实施例)加以说明。制造光电倍增管7的方法除了使用本发
15 明的碱金属发生剂或碱金属发生器形成光电面C7以及第1电子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79以外的条件以及顺序,没有特别地限定,可通过众知的技术制造。

即,首先通过加热,使侧管72和基板C71一体化(或者也可以用使侧管和基板一体形成的玻璃真空管)。在该阶段,光电面C7的基板
20 C71上成为未形成光电子放出材料层C72的状态(未进行碱金属活性化的状态)。

接着,贯通芯柱板78的引线管针75上安装阳极A7、聚束电极E7、以及电子倍增部D7,从侧管72开口部72b侧插入。在本阶段,在成为电子倍增部D7的电子倍增器电极的基板上,成为未形成二次电子面的
25 的状态(未进行碱金属活性的状态)。其后,通过与基板C71同样地使芯柱板78和侧管72一体化,得到密封容器)。

其次,对使用图6所示的碱金属发生器5形成光电倍增管7的光电面C7及第1电子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79的情况一例加以说明。图9是用于说明使用图6所示的碱金属发生器5形成
30 光电倍增管7的光电面C7及第1电子倍增器电极D71~第9电子倍增器电极D79的制造工序。在图9中,省略光电倍增管7的详细的内部

构成。

首先，在基板 C71 上预先形成由与碱金属反应的光电子放出材料层 C72 的构成材料形成的层的同时，在电子倍增器电极 D7 各自的基板上预先形成由与碱金属反应的二次电子放出材料层的构成材料形成的层。例如，在预先在密封器内搭载蒸镀源（由 Sb 等碱金属以外形成的光电子放出材料 C72 的构成材料、或者碱金属以外的二次电子放出材料层的构成材料构成的蒸镀源）。

接着，通过真空泵使密封容器内部维持在规定真空状态（密封容器内部残留气体总压力例如为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa）。在这样的真空状态，通过对蒸镀源通电或进行高频加热，使构成蒸镀源的蒸发物质蒸发。其后，把密封容器放入电炉等内保持在规定温度，使蒸镀物质蒸镀到基板 C71 或电子倍增器电极 D7 各自的基板上。也可以预先用别的蒸镀装置，把蒸镀物质蒸镀到基板 C71 或电子倍增器电极 D7 各自的基板上。

蒸镀后，通过在排气管 73 上形成开口部，该排气管 73 内部的蒸镀物质向外部开放。其次，如图 9 所示，准备好在底部附近配置有使安瓿 52 前端开放的状态的碱金属发生器 5 的有底玻璃管 76，在气密状态下连接该玻璃管 76 的开口部和排气管 73 的开口部。在玻璃管 76 的侧面上设置另外的开口部，该玻璃管 76 气密地与连接真空泵的玻璃管 77 的开口部连接。其后，通过真空泵，经排气管 73，使密封容器内部保持在规定真空状态（密封容器残余气体的总压例如为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa）。

而且，通过上述高频加热方式的加热装置对碱金属发生器 5 进行加热，使碱金属发生器 5 内的碱金属发生剂 1A 的氧化剂（钨酸盐）和还原剂之间进行氧化还原反应，产生碱金属的蒸气。例如，用 Cs_2WO_4 作为氧化剂，用 Si 作为还原剂的情况下，进行用以下的化学反应式表示的氧化还原反应，产生 Cs 的蒸气。



这时，以碱金属离子作为配对阳离子的氧化剂（钨酸盐）比以碱金属离子作为配对阳离子的铬酸盐氧化力还弱，与还原剂的氧化还原反应比铬酸盐的情况更加缓慢地进行。因此，可以不使碱金属发生剂 1A 本身或者收容它的盒 20A 破裂地、稳定地产生碱金属蒸气。

换言之，通过高频加热方式的加热装置一度开始氧化反应后，通

过加热排气管 73，可以容易地进行反应温度的调节。而且，在玻璃制安瓿 52 的前端部分诱导 Cs 的蒸气，在该前端部分上聚集 Cs 的蒸气或 Cs 的液体。而且，把密封容器部分放入电炉内，该电炉内保持在规定的温度（例如 200℃）。此时，使碱金属发生器 5 移动到密封容器一侧，
5 使碱金属发生器 5 的安瓿 52 前端部分插入密封容器内。

据此，使安瓿 52 的前端部分在电炉内保持在规定的温度，可以从该前端部分稳定地放出 Cs 等碱金属蒸气。即，可容易且再现性好地制造具有与用现有技术的铬酸盐制造的光电面及电子倍增器电极性能匹敌的光电面 C7 及第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79。

10 这样一来，从玻璃制安瓿 52 的前端部分向密封容器内稳定地放出的 Cs 等碱金属蒸气与成为用于与光电面 C7 的碱金属反应并形成光电子放出材料层 C72 的原型的层、或者成为用于与第 1 电子倍增器电极 D71～第 9 电子倍增器电极 D79 的碱金属反应并形成二次电子放出材料层的原型的层起反应，生成光电子放出材料或二次电子放出材料。
15 而且，形成具有充分的分光灵敏度特性的光电子放出材料层 C72 或具有充分的倍增效率的二次电子放出面 FD7。

其次，从密封容器取出碱金属发生器 5 的前端，移向玻璃管 76 底部一侧之后，使玻璃管 76 从排气管 73 脱离。

通过对每次使用的碱金属发生剂重复进行以上作业，在基板 71 上
20 形成具有规定化学组成的光电子放出材料层 C72，在电子倍增器电极基板上形成具有规定化学组成的二次电子放出材料层。在使用最后的碱金属发生器 5 后，通过在使光电倍增管 7 内保持在规定温度的状态下使真空泵工作，充分除去光电倍增管 7 内的残留气体，由此除去在光电倍增管 7 内的光电子放出材料或二次电子放出材料以外的部位上
25 物理吸附的、从碱金属或其它蒸镀源产生的气体。其后，通过对密封容器的排气管 73 开口部封止，得到具有充分的光电变换特性的光电倍增管 7。

其次，对本发明的电子管的第 2 实施例加以说明。图 10 是示出作为本发明电子管的第 2 实施例的光电倍增管构成的图。在该图 10 上，
30 示出图 8 所示的光电倍增管 7 的另外的构成。

图 10 所示的光电倍增管 7A 主要具有电极部 71、在电极部 71 上

固定的碱金属发生器 2、收容电极部 71 和碱金属发生器 2 的外形大体呈圆柱状的玻璃制容器、和与电极部 71 的各电极上分别电连接的芯柱管针 75A。玻璃制容器由玻璃制侧间 72A 和玻璃制芯柱板 78A 构成。上述电极部 71 与图 8 的光电子倍增管 7 同样地由光电面、聚束电极、多个电子倍增器电极构成的电子倍增部、以及阳极构成。各芯柱管针 75A 与图 8 的光电倍增管 7 同样地与电压施加部连接。

碱金属发生器 2 具有与图 2 及图 3 所示的碱金属发生器同样的构成。碱金属发生器 2 在电极部 71 的光电面及电子倍增部内的电子倍增器电极的形成中使用。该碱金属发生器 2 通过金属线固定在电极部 71 上。图 10 中的碱金属发生器 2 是一个，然而根据应形成的光电面的化学组成，或者电子倍增器电极的二次电子放出面的化学组成，搭载具有各异的化学组成的碱金属发生剂 1 的多个碱金属发生器 2 也可以固定在电极部 71 上。

该光电倍增管 7A 是光电面具有在金属制基板上形成的反射型光电面的侧窗 (Side on) 型光电倍增管。因此，构成玻璃容器的圆柱状侧管 72A 对应利用的光具有光透过性，在电极部 71 内配置的光电面的基板由例如 Ni 等金属制基板构成。而且，该光电倍增管 7A 除了上述电极部 71 以及在该电极部 71 上固定的碱金属发生器 2 以外的构成，例如具有与众知的侧窗型光电倍增管同样的构成。

在上述光电倍增管 7A 的制造方法中，首先，在堵塞一方底面的筒状的玻璃制侧管 72A 的开口部上固定具有引线管针 75A 和在该引线管针 75A 上固定的电极部 71 的玻璃制芯柱板 78A。此时，也把碱金属发生器 2 安装在电极部 71 上。与芯柱板 78A 连接的排气管 73A 暂时开放，其开口部与真空泵的吸入口连接。

这时，在光电面形成基板或电子倍增器电极的二次电子放出面上，预先形成用于与碱金属反应、形成金属间化合物的层 (例如铈层)。

而且，在上述任一情况下，也通过真空泵，使玻璃容器内保持在规定的真空状态。在该真空状态下从玻璃容器外部基于高频加热方式的加热装置对碱金属发生器 2 或蒸镀源进行加热。据此，形成光电面的光电子放出材料以及电子倍增器电极的二次电子放出材料层。

在该光电倍增管 7A 的情况下，也通过基于高频加热方式的加热装

置,对碱金属发生器2加热,使碱金属离子作成配对阳离子的氧化剂(钨酸盐)与还原剂的氧化还原反应比铬酸盐的情况更加缓和地进行。因此,可以不使碱金属发生剂1本身或收容它的盒20破裂,可稳定地产生碱金属蒸气。即使盒20残留在被玻璃容器内也无损美观。

5 一旦开始通过基于高频加热方式的加热装置进行氧化反应,玻璃容器放入保持在规定温度的电炉内,通过温度管理可以在使碱金属蒸气稳定地在光电面的形成部位或者二次电子放出面的形成部位进行反应。碱金属的蒸气与成为用于与光电面的碱金属反应并形成光电子放出材料层的原型的层、或者成为用于与电子倍增器电极的碱金属反应并
10 并形成二次电子放出材料层原型的层进行反应,生成光电子放出材料或者二次电子放出材料。而且,形成具有充分的分光灵敏度特性的光电面、或者具有充分的倍增效率的二次电子放出面。

在形成光电面或二次电子放出面之后,通过在使光电子倍增管7A内保持在规定温度状态下使真空泵工作,充分地除去光电倍增管7A内的
15 残留气体。据此,除去在光电倍增管7内的光电子放出材料或二次电子放出面以外的部位上物理吸附的、从碱金属或其它蒸镀源产生的气体。其后,通过封止玻璃容器的排气管73A的开口部,得到具有充分的光电变换特性的光电倍增管7A。

在形成该光电倍增管7A之际,也可以使用图4所示的碱金属发生器3或图6所示的碱金属发生器5取代碱金属发生器2。在这种情况下,
20 也通过与上述的光电倍增管7同样的顺序,制造该光电子倍增管7A。

以上作为本发明的电子管,对具有光电倍增管的种种电子管加以说明,然而,本发明的电子管,在具有光电倍增管的情况下,也可以在光电面的光电子放出材料层以及电子倍增器电极的二次电子放出层
25 至少一方上使用从碱金属发生剂以及搭载它的碱金属发生器产生的碱金属蒸气来形成。例如,如上述实施例(光电倍增管7及光电倍增管7A)所示,也可以是光电面及电子倍增器电极都使用从本发明的碱金属发生剂或者搭载它的碱金属发生器产生的碱金属蒸气来形成。此外,也可以是光电面的光电子放出材料层以及电子倍增器电极的二次电子
30 放出层中只其中一方使用本发明的碱金属发生剂或搭载它的碱金属发生器产生的碱金属蒸气来形成。但是根据制造效率的观点,前一方案

优选。

在本发明的电子管中，如上述实施例（光电倍增管 7 及光电倍增管 7A）所示，在具有包含电子倍增器电极的构成的情况下，其电子倍增器电极的形状没有特别的限定。例如，在上述实施例，对作为电子倍增器电极 D7 搭载有聚光型电子倍增器电极的情况加以说明，然而也可以具有箱形，百叶窗型（Venetian blind）、网状（mesh）型、金属通道型电子倍增器电极型的电子倍增器电极。

其次，对本发明的电子管实施例 3 加以说明。图 11 是示出作为本发明的电子管的第 3 实施例的光电管的构成。

图 11 所示的光电管 8 除了没有构成图 8 所示光电倍增管 7 的聚束电极 E7、电子倍增部 D7 这一点之外，具有与该光电子倍增管 7 同样的构成。该光电管 8 的光电面 C7 也与上述光电倍增管 7 及 7A 的光电面 C7 同样地可以容易地制造。而且关于得到的光电管 8 可获得充分的光电变换特性。该电子管 8 的玻璃容器通过玻璃制侧管 72、光电面 C7、以及玻璃制芯柱板 78 构成。

其次，对本发明的电子管第 4 实施例加以说明。图 12 是示出作为本发明的电子管第 4 实施例的图像管（图像增强器，image intensifier）构成的图。

图 12 所示的增强器 9 具有光电面 C7、使从该光电面 C7 放出的光电子 e1 倍增的微通道板 MCP，使从微通道板 MCP 放出的电子 e2 变换为光的荧光面 90。排气管设置在侧管 72 上。对 MCP 而言，不能进行通过碱金属发生剂产生碱活性。也可以是没有 MCP 的构成。此外，上述图像管包含把 X 射线像变换为可视像的 X 射线图像管。

在图 12 所示的图像增强器 9 的情况下，光电面 C7 在光电子放出材料层 C72（例如具有 GaAs—CsO 等组成的光电面）上对包含光学上二维信息的入射光 L1 进行光电变换，与该入射光 L1 对应的光电子 e1 从内面 FC72 放出。而且，微通道板 MCP 通过电压施加部 74，对光电面 C7 保持在高电位，一旦入射光电子 e1，利用该光电子 e1 的碰撞，放出二次电子 e2。在微通道板 MCP 的光电子 e1 的入射面 F91 和二次电子射出面 F92 之间通过规定的电压施加部施加例如约 1000V 电压，得到数千～数万倍的电子放大率。

荧光面 90 由透明基板 94、在透明基板 94 上形成的荧光体层 92、和在该荧光体层 92 表面上形成的电极 75 构成。该电极 75 是用于加速已倍增的二次电子 e_2 的电极，为了施加电压调节至规定电位。即，该电极 75 也对微通道板 MCP 的二次电子射出面 F92 电压施加部 74 保持
5 在高电位。

此外，构成荧光体层 92 的构成材料以及构成基板 94 的构成材料没特别地限定，可使用众知的材料。例如，作为基板 94 使用以多条光纤聚束形成的光纤板，也可以是在光纤板和荧光体层之间配置金属薄膜的构成。

10 该图像增强器 9 的光电面 C7 也与上述的光电倍增管 7 以及 7A 的光电面 C7 同样地可容易地制造。对得到的图像增强器 9 可得到充分的光电变换特性。

其次，对本发明的电子管的第 5 实施例加以说明。图 13 是示出作为本发明电子管的第 5 实施例的条纹管 (streak) 的构成的图。

15 图 13 所示的条纹管 10 与图 8 所示光电倍增管 7 同样，光电面 C7 配置在侧管 72 一方的开口部 72a 一侧。从外部入射的被测量光 L1 在该光电面 C7 的光电放出材料层 C72 变换为光电子。

在侧管 72 内的光电面 C7 相邻配置用于加速从内面 FC72 放出的光电子的平板状的加速电极 11。该加速电极 11 配置为使其电极面的法线与内面 FC72 的法线成为大体相互平行。在加速电极 11 相邻配置用于对被加速电极 11 加速的一次电子聚束的聚束电极 12。聚束电极 12 由一对平板状电极构成，配置为各自的电极面相互平行，而且对内面 FC72 成为大体垂直。此外，与聚束电极 12 相邻形成被聚束电极 12 聚束的一次电子可通过的连通孔 H10，配置使电子吸引一起通过连通孔
20 H10 内的圆板状阳极 A10。
25

此外，在阳极 A10 相邻配置用于对通过阳极 A10 的开口 H10 的电子高速扫描的偏转电极 14。该偏转电极 14 由相互对置配置的 1 对平板状电极构成。该 1 对电极的电极面的各法线是相互平行的，而且，各法线相对内面 FC72 的法线垂直。而且在 1 对平板状电极间施加规定的偏转电压，据此，通过开口 H10 内并从阳极 A10 放出的一次电子沿规定方向扫描。
30

在偏转电极 14 相邻配置使由偏转电极 14 扫描的电子倍增的微通道板 MCP。该条纹管 10 也可以是未具有微通道板 MCP 的构成。

在微通道板 MCP 相邻配置对由微通道板 MCP 放出的电子变换成光的荧光面 90。该荧光面 90 具有与图 12 所示荧光面 90 同样的构成。

5 而且构成由面板 C71、透明基板 94、和侧管 72 形成的密封容器。

如果在上述的条纹管 10 上经隙缝板使被测量光 L1 入射到光电面 C7，则该被测量光变换为电子像，在通过加速电极 11 加速的同时，被阳极 A10 吸引到一起。而且，该电子像通过阳极 A10 进入 2 个偏转电极 14 之间，在与该偏转电极 14 电极面的法线方向平行方向高速地扫描。高速扫描电子是由于通过偏转电极 14 的电子数与对时间高速变化的被测量光的光强度随时间变化对应变化的缘故。

这样一来，以高速扫描的电子被微通道板 MCP 倍增，被该微通道板 MCP 倍增的电子在荧光面 90 变换为光学像(也称为条纹像)。这样，被测量光的强度随时间的变化在荧光面 90 上变换为强度的空间变化。

15 在条纹管工作时由于电子与其通过时刻同步扫描，通过分析投影到荧光体电极 90 上光强度的空间变化，即分析条纹像，可以知道其随时间的变化。

该条纹管 10 的光电面也可与上述光电倍增管 7 及 7A 同样容易地制造。而且对得到的条纹管 10 可得到充分的光电变换特性。

20 (实验)

以下，列举本发明的碱金属发生剂的样品及其比较例，对本发明加以更加详细地说明。本发明对这些实施例没有任何限定。

(样品)

作为样品，发明者们除了分别搭载用以下所示的碱金属发生剂形成的光电面(铯铟光电面：Cs-Sb，基板材料；Ni)和用以下所示的碱金属发生剂形成的二次电子放出面(Cs-Sb)之外，制作与市售的侧窗型光电子倍增管同样构成的光电倍增管(具有与图 10 同样的构成)。

25 在制造包含多种碱金属的双碱光电面或多碱光电面时，也可以在 1 个碱金属发生器收容多种钨酸盐和还原剂。也可以对每种碱金属准备多只收容一种钨酸盐和还原剂的碱金属发生器。

30

用于形成光电面的碱金属发生剂作为氧化剂包含钨酸盐(Cs_2WO_4)

和作为还原剂包含 Si。该碱金属发生剂的形状是与图 1 同样的片状，氧化剂和还原剂的质量比为 1: 2 (=氧化剂: 还原剂)。

该样品利用用于形成二次电子放出面或光电面的碱金属发生剂。

5 碱金属发生剂通过对上述钨酸盐的混合物顺序进行上述计量工序、粉碎・混合工序、以及成形工序得到。

而且，这些碱金属发生剂样品分别在图 2 及图 3 所示的金属制盒 20 内收容，此外，该金属制盒 20 通过如图 4 所示地在玻璃制安瓿 32 内收容，制作具有与碱金属发生器 3 同样构成的碱金属发生器。

除了用碱金属发生器以外，通过与用图 9 说明的光电倍增管 7 制造方法同样的方法制作光电面及二次电子放出面，得到光电倍增管。

(比较例)

另一方面，发明者们作为比较例通过与上述样品同样方法制作多个具有与市售的侧窗型光电子倍增管同样构成的光电倍增管。在该比较例的光电倍增管内搭载的光电面是包含作为氧化剂用铬酸盐
15 (Cs_2CrO_4)和作为还原剂用 Si 的现有技术的碱金属发生剂形成的光电面(铯铟光电面; Cs-Sb)。

(特性评价试验)

对如上述所示制造的样品以及比较例的光电倍增管，除了阴极输出 (S_k : $\mu\text{A}/1\text{m}$)、阳极输出 (S_p : $\mu\text{A}/1\text{m}$)、暗电流 (I_{db} : nA)、以及
20 残留脉冲 (After pulse) (%) 各特性之外，也对放射灵敏度 (mA/W) 寿命 (Life) (%) (S_p 的经时变化) 进行测量。图 14~图 17 是示出其测量结果的表及图。上述各特性的测量根据“光电倍增管——其基础和应用”(浜松光子学株式会社，编委会著)上记载的方法(例如 P34~39: “光电面的基本特性” P60~73: “光电倍增管的诸特性”等)进行。

25 图 14 是示出使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增管样品、和使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管比较例的各特性(平均值)的表。图 15 示出使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增管样品和使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管比较例的寿命特性 (%) 的表。图 16 是示出使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增管样品和使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增管比
30 较例的放射灵敏度特性的曲线。在该图 16，曲线 G1610 示出该样品的

光电倍增管的测量结果,曲线 1620 示出比较例的光电倍增管的测量结果。
图 17 是示出以使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增管样品的
Life 特性作为基准,示出使用现有技术的碱金属发生剂制造的光电倍增
管比较例的 Life 特性的相对输出的曲线图。在该图 17 中,曲线 P1
5 示出该样品的光电倍增管的 Life 特性,曲线 P2~P4 以曲线 P1 作为基
准,示出比较例的光电倍增管 Life 特性的相对输出。

尤其是对图 17 示出的比较例的光电倍增管(市售的光电倍增管)
的 Life 特性的相对输出 P2~P4,通过测量得到有关多个(35 个)样品
的数据。即:曲线 P2 示出全部数据的平均值,曲线 P3 示出全部数据
10 的平均值+ σ (σ 为标准偏差),而且,曲线 P4 示出全部数据的平均值
- σ (σ 为标准偏差)。

正如从图 16 所示的测量结果所了解的,确认作为本发明的光电倍增
管而制造的样品具有与比较例的现有技术的光电倍增管同等的放射
灵敏度。

15 正如从图 15 所示的表所了解的,确认该样品的光电倍增管具有与
比较例的现有技术的光电倍增管前同等的 Life(寿命)特性。该 Life
特性评价以各光电倍增管的工作电流(输出电流)取 $100\mu\text{A}$,在光电
面和阳极之间所加电压取 1000V 进行。图 15 所示表的 Life 特性(相
对输出)值以从测量开始经 1 个小时后的阳极输出(S_p)的值取 100%
20 表示的相对值。

此外,如图 17 所示,可确认:本发明的光电倍增管样品(示出图
17 中的该样品的 Life 的曲线 P1 为 5 个样品的平均值)可以得到示出
与比较例的光电倍增管大体相等的 Life 特性的相对输出,具有优良
的特性再现性。

25 如图 14 的表所示确认,该样品的光电倍增管(本发明的光电倍增
管)具有与比较例的现有技术的光电倍增管同等的阴极输出、阳极输
出、暗电流、及残留脉冲(After Pulse)特性。残留脉冲特性的测量使
用 LED(半导体激光器)从该样品及比较例各自的光电倍增管输出脉
冲信号,根据信号输出后 $0.5\sim 10\mu\text{sec}$ 之间产生的残留脉冲算出。

30 其次,发明者们对于使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增
管,准备还原剂(Si)对钨酸盐的物质质量比(=还原剂/W 酸盐)各异的

多个样品，测量每个物质质量比的光电面及阳极各自的相对灵敏度。图 18 是示出使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增管的光电面相对灵敏度的曲线。图 19 是示出使用本发明的碱金属发生剂制造的光电倍增管的阳极相对灵敏度曲线。在图 18 及图 19，对每个物质质量比示出测量最大值 (MAX.) 测量平均值 (AVE.) 以及测量最小值 (MIN.)。作为碱金属发生剂准备的样品的片重量分别为，物质质量比 1.2 样品为 57mg，物质质量比 1.6 样品为 59mg，物质质量比 1.9 的样品为 61mg，物质质量比 4 的样品为 71mg，物质质量比 6.1 的样品为 80mg，物质质量比 12.1 的样品为 109mg，物质质量比 20.2 的样品为 129mg，物质质量比 28.3 的样品为 148mg，物质质量比 32.3 的样品为 205mg，物质质量比 50.1 的样品为 290mg，物质质量比 69.5 的样品为 382mg。

如图 18 所看到的，为了对光电倍增管阴极（光电面）得到充分的相对灵敏度 (S_k)，物质质量比 (=还原剂/W 酸盐) 优选大于等于 1.9。此外，为了确保光电倍增管更高的稳定性（减小制造的光电倍增管之间的灵敏度偏差），该物质质量比更优选大于等于 4.0。因而还原剂对钨酸盐的物质质量比下限为大于等于 1.9，优选为大于等于 4.0。正如理论上从上述化学反应式所了解地，还原剂对钨酸盐的物质质量比为 1.2。如以上所示，因为光电面一类的电子放出面具有高度的制造技术，所以该物质质量比是重要的。另一方面，在该物质质量比为 50.1 的情况和 69.5 的情况下，并未确认得到的光电倍增管灵敏度及稳定性方面有显著的差异。然而，一旦还原剂变得过多，则控制用于得到最佳氧化还原反应的加热时间变得困难（具有有着所希望灵敏度及稳定性的光电面的光电倍增管的制造变得困难）。尤其是，加热方法用高频加热方法的情况下可实现稳定的还原。一旦还原剂过多，则多次加热成为必须，制造技术的确立困难，而且大量生产时的稳定性下降。在光电倍增管大量生产时，也有可能使该光电倍增管的稳定性下降。因此，还原剂对给与稳定性影响的钨酸盐的物质质量比上限优选小于等于 50.1。

如图 19 所看到的，为了对光电倍增管阳极也得到充分的相对灵敏度 (S_p)，优选物质质量比 (=还原剂/W 酸盐) 大于等于 1.9。根据与上述光电面情况同样的理由，还原剂对钨酸盐的物质质量经上限优选小于等于 50.1。

根据以上本发明的说明，显然可使本发明作种种变形。不能认为这一类变形脱离本发明思想及范围，对所有本行业人员来说自明的改良应都包含在以下的权利要求范围内。

工业利用的可能性

5 如以上说明所示，根据本发明，以碱金属离子作为配对阳离子的氧化剂（钨酸盐）和还原剂之间的氧化还原反应可以通过只控制反应温度而更加容易地控制反应速度。因此，可提供在规定温度可稳定地产生碱金属的光电面或二次电子放出面形成用的碱金属发生剂。也可提供通过具有该碱金属发生剂从而可容易地控制碱金属的产生速度。

10 通过使用本发明的碱金属发生剂或碱金属生器，可得到具有充分的分光灵敏度特性的光电面、具有充分的倍增效率的二次电子放出面、以及兼有充分的光学特性和电特性的电子管。

15 此外，通过使用本发明的碱金属发生剂或碱金属发生器，可提供形成容易而且得到的性能再现性优良的光电面制造方法、二次电子放出面制造方法、以及电子管制造方法。

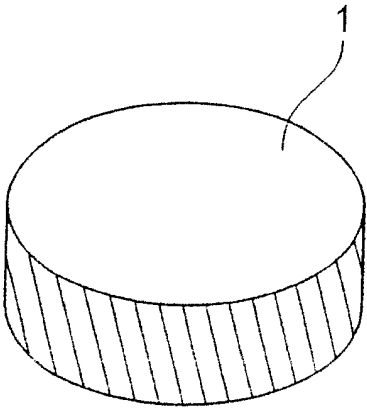


图1

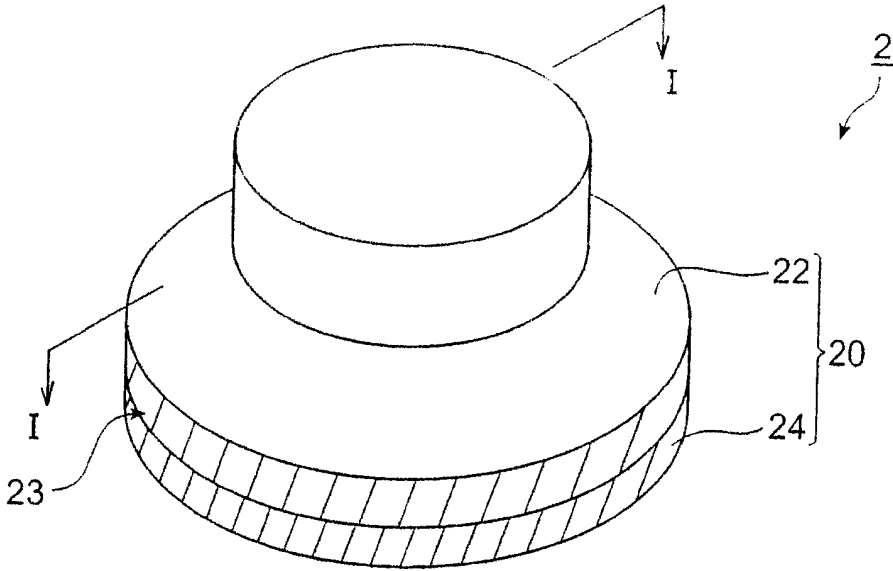


图2

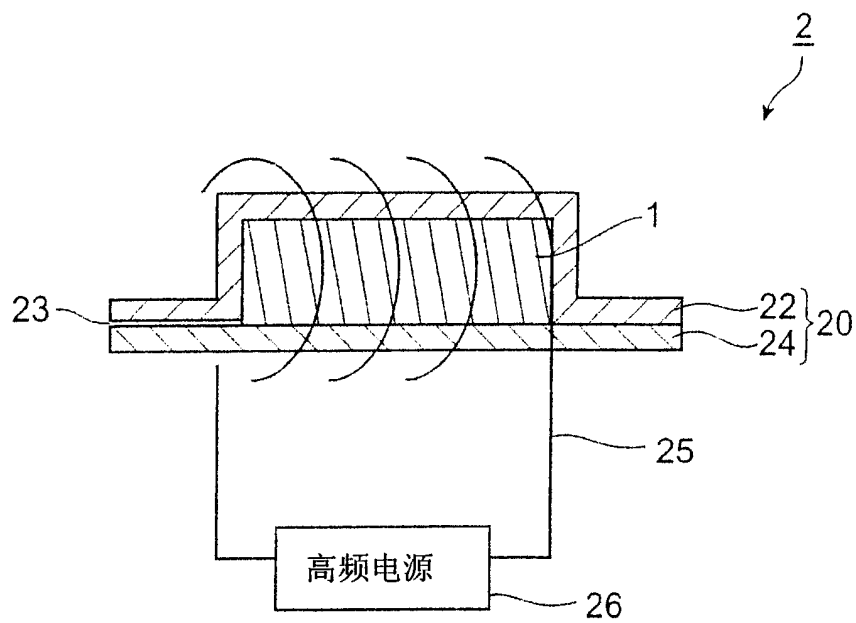


图3

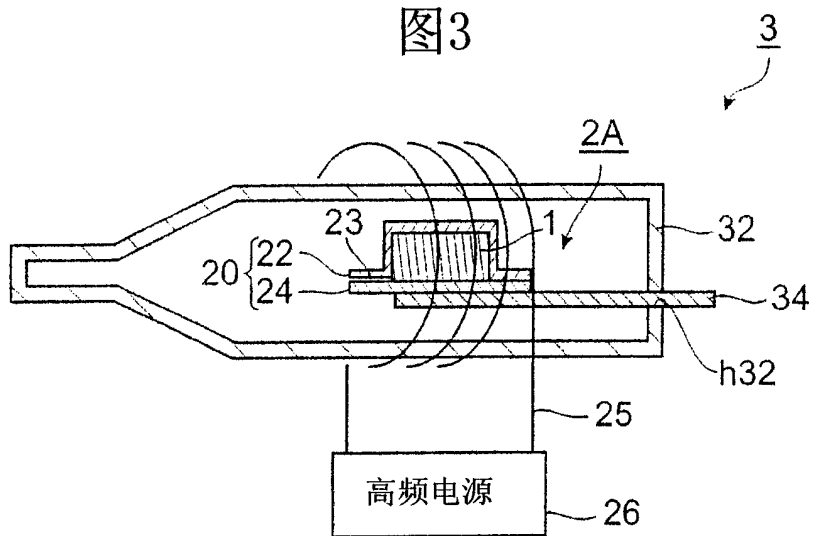


图4

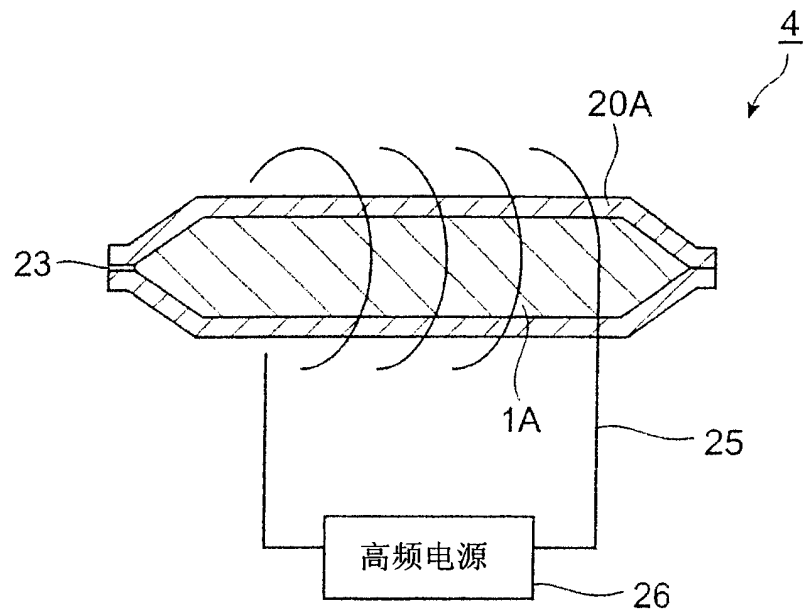


图5

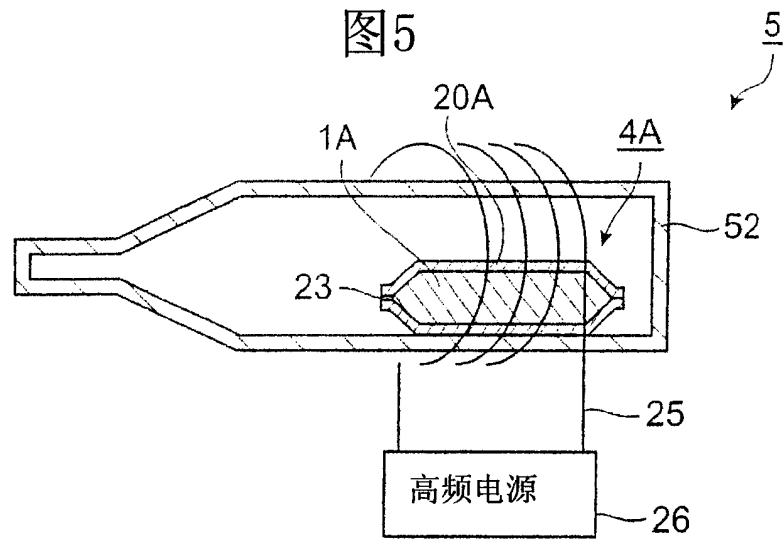


图6

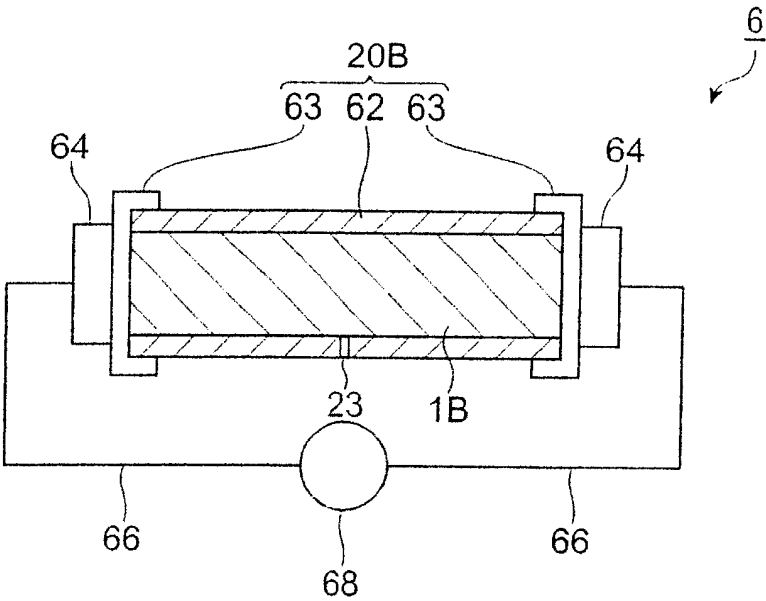


图7

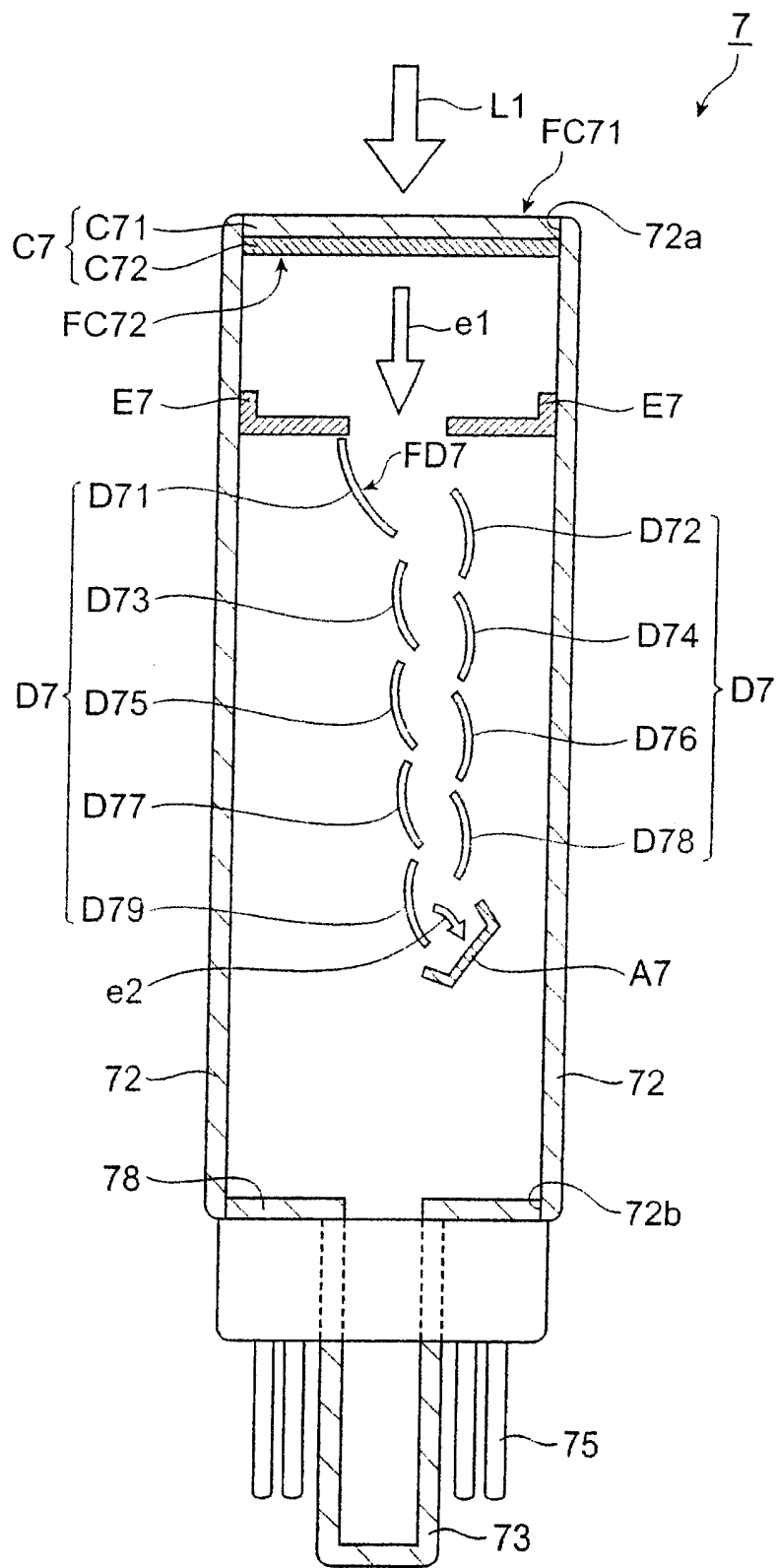


图8

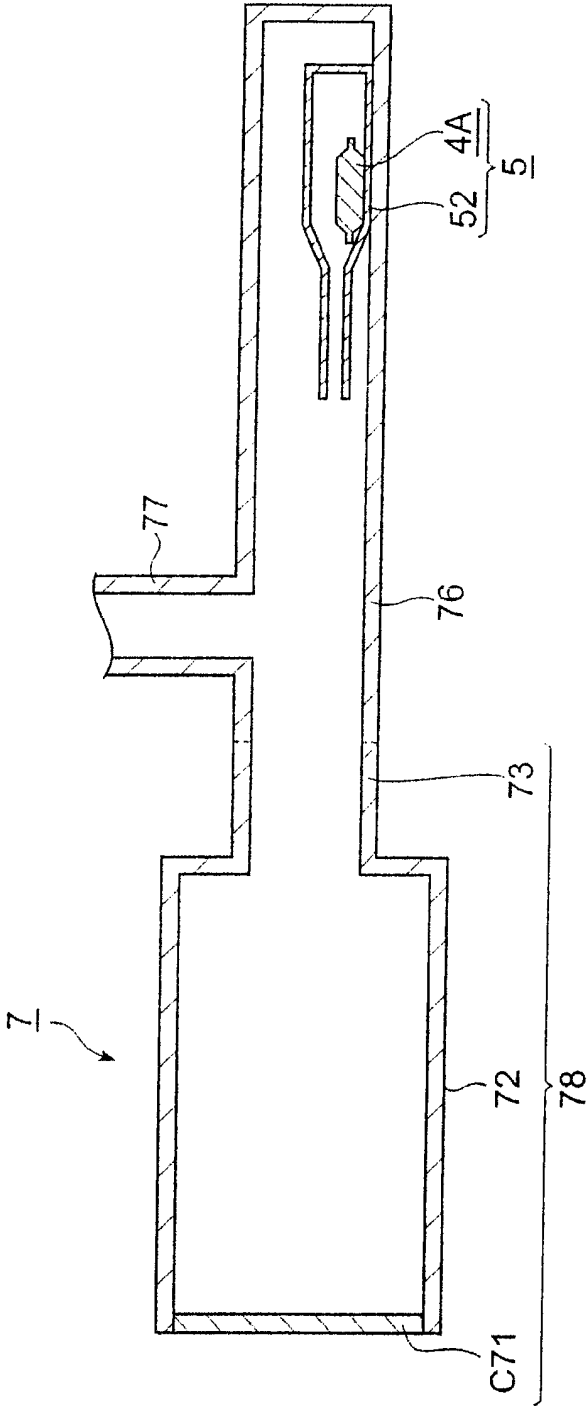


图9

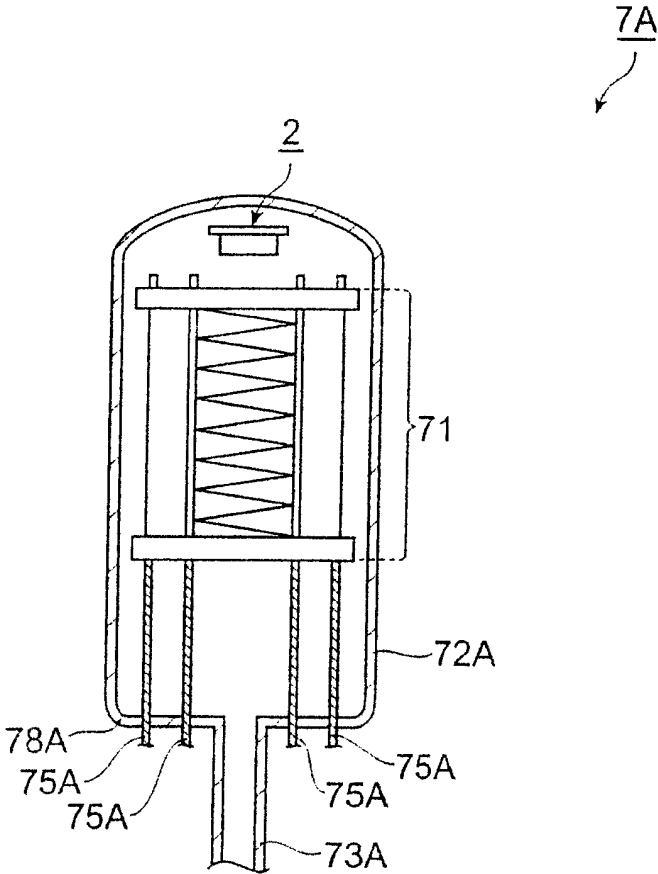


图10

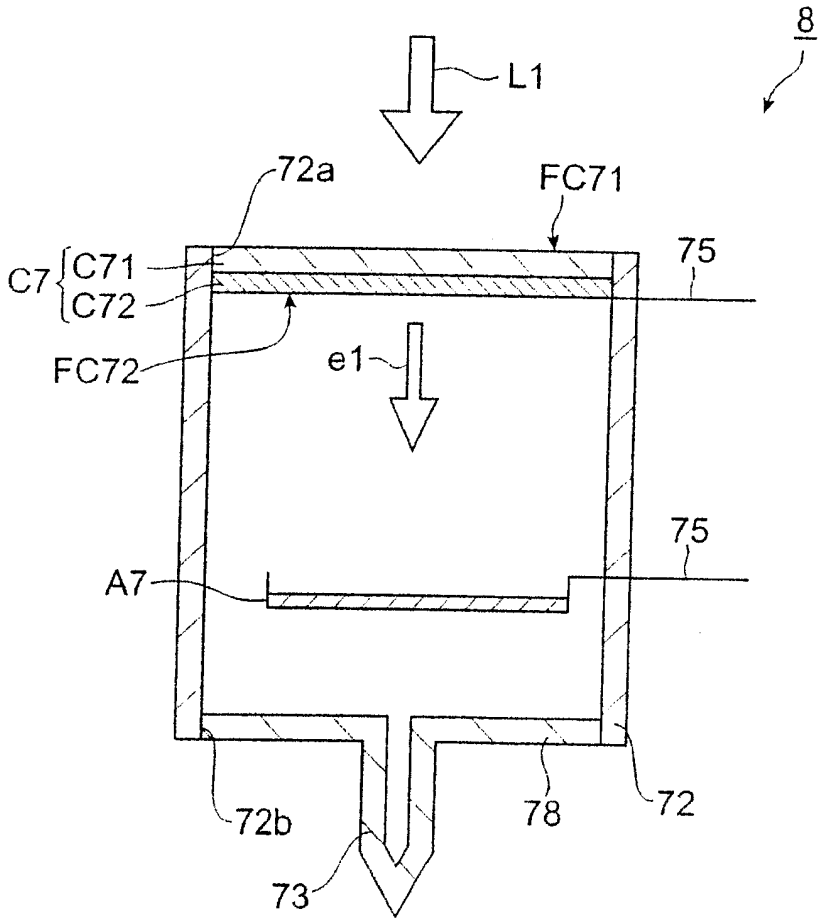


图11

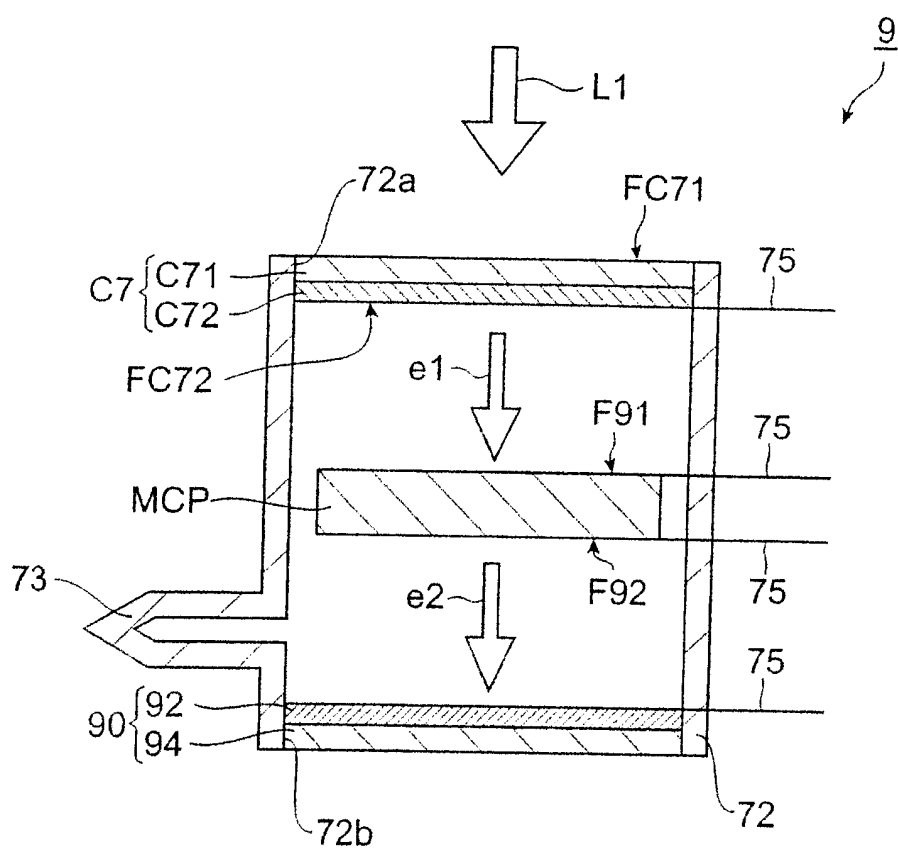
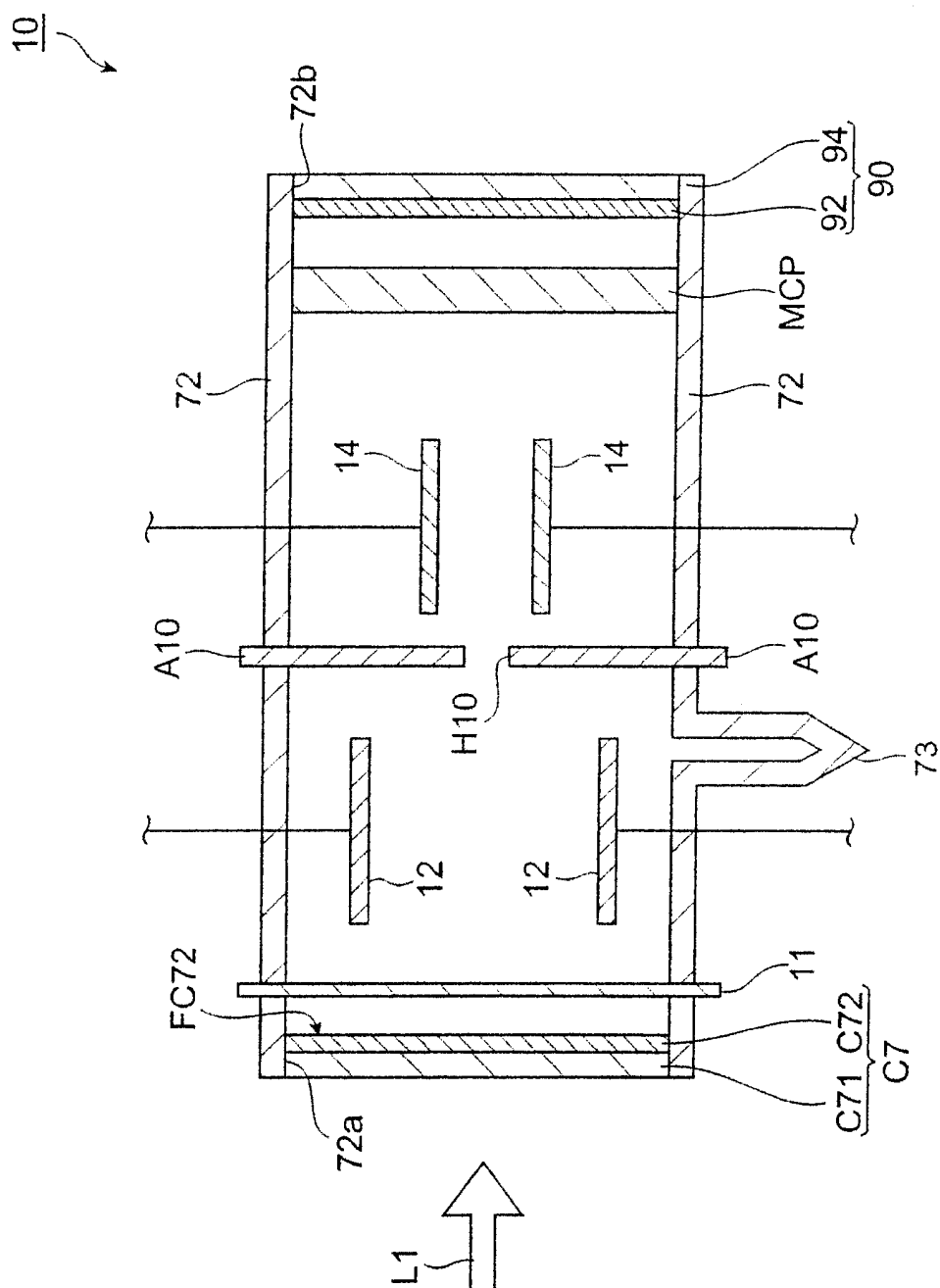


图12



	Sk (μ A / lm)	Sp (A / lm)	ldb (nA)	残留脉冲 (%)
样品	44.8	582	0.02	2.7
比较例	45.9	459	1.1	2.3

图14

	Life (%)			
	经过24小时后	经过96小时后	经过240小时后	经过500小时后
样品	98.6	97.9	94.7	89.7
比较例	95.2	91.0	82.7	74.4

图15

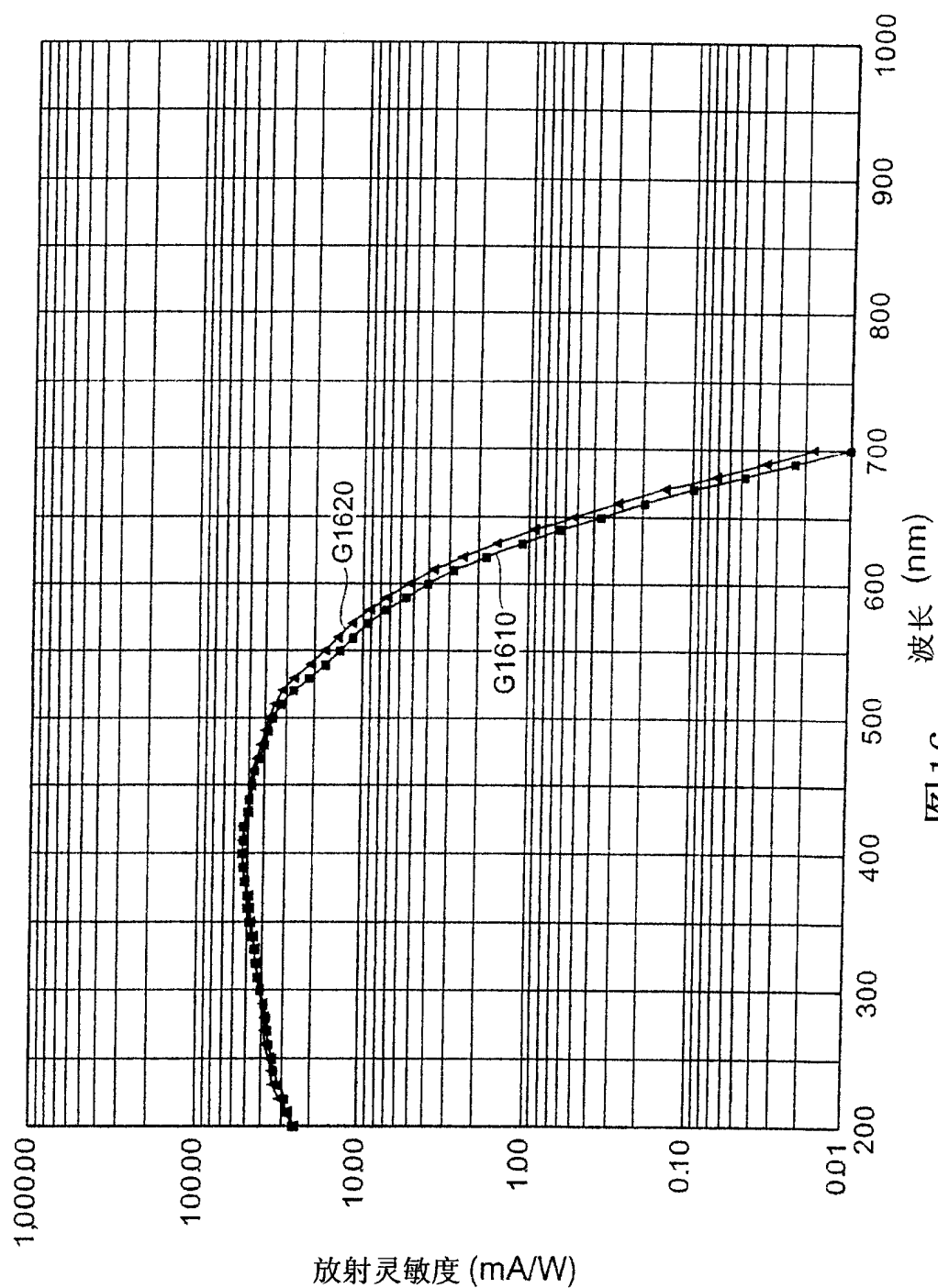


图16

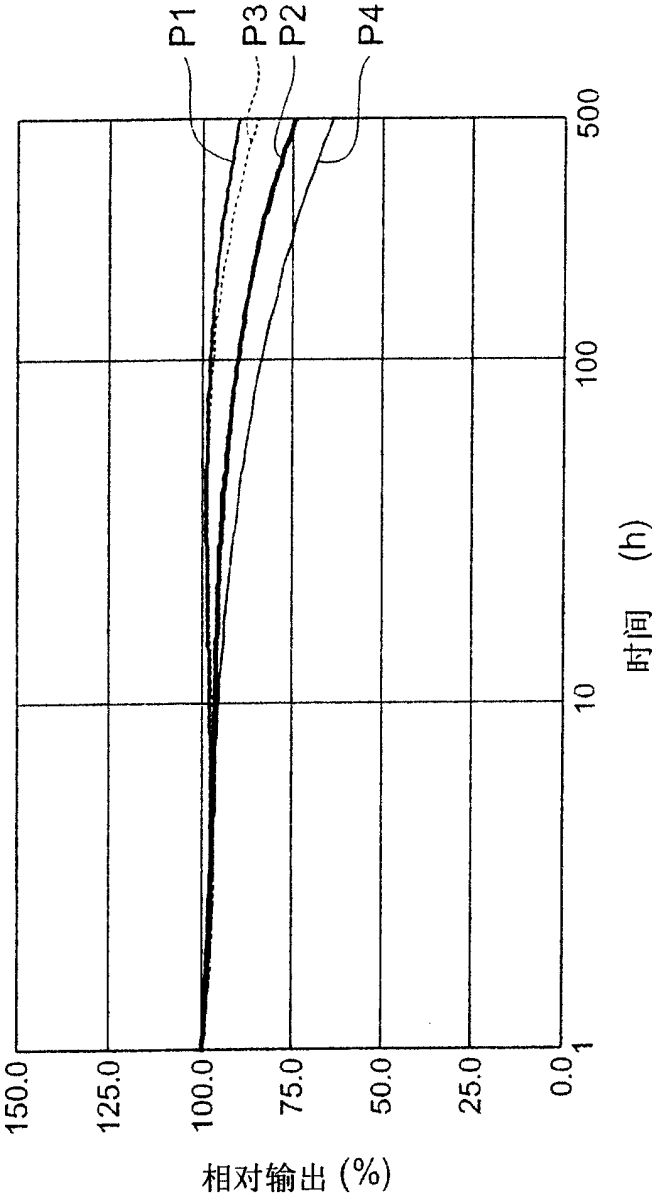


图17

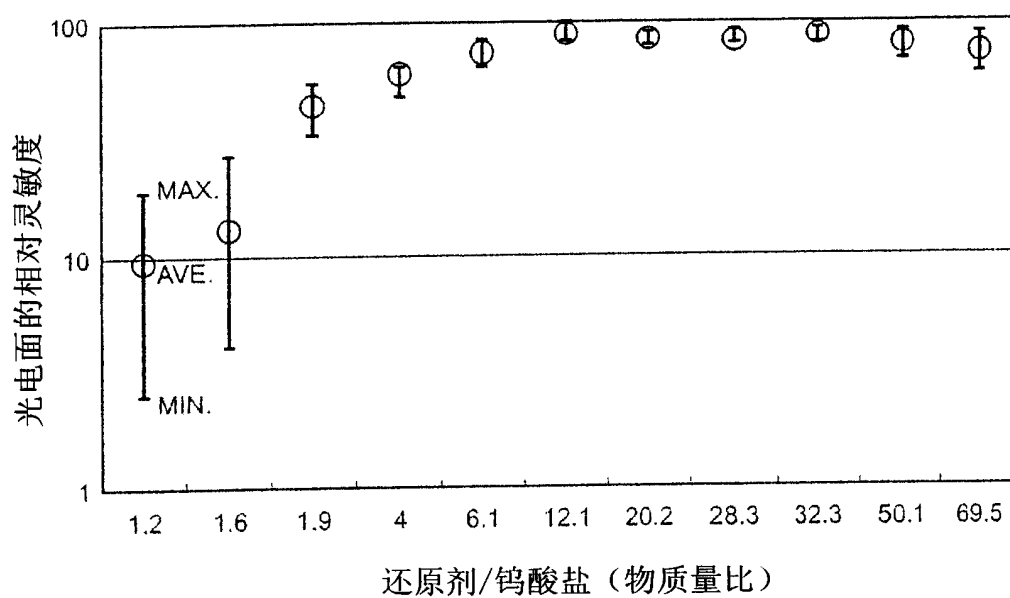


图18

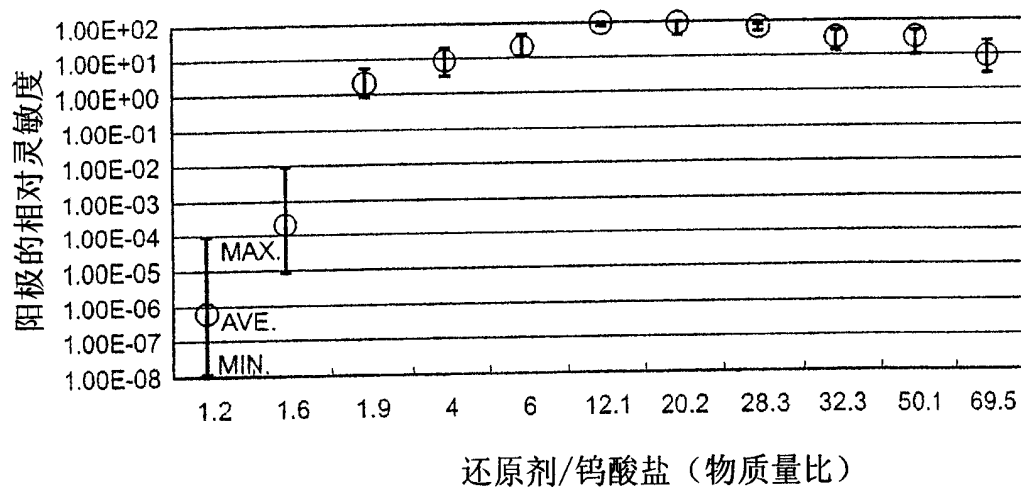


图19