



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480000769.8

[43] 公开日 2005年11月23日

[11] 公开号 CN 1701406A

[22] 申请日 2004.1.16

[21] 申请号 200480000769.8

[30] 优先权

[32] 2003.1.17 [33] JP [31] 010257/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/000298 2004.1.16

[87] 国际公布 WO2004/066338 日 2004.8.5

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.2

[71] 申请人 浜松光子学株式会社

地址 日本静冈县

[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

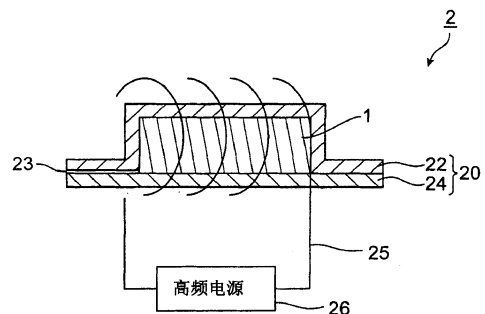
代理人 龙 淳

权利要求书 8 页 说明书 28 页 附图 14 页

[54] 发明名称 碱金属生成剂、碱金属生成器、光电面、二次电子释放面、电子管、光电面的制造方法、二次电子释放面的制造方法和电子管的制造方法

[57] 摘要

该发明涉及可以稳定生成碱金属的用于形成光电面或二次电子释放面的碱金属生成剂等。该碱金属生成剂(1)在对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的形成中使用。特别是该碱金属生成剂(1)至少包括由以碱金属离子为平衡阳离子的至少一种钼酸盐构成的氧化剂和用于把所述离子还原的还原剂。由于钼酸盐比铬酸盐氧化能力弱,所以与还原剂的氧化还原反应与铬酸盐情况相比进行缓和,容易控制反应速度。



1. 一种碱金属生成剂，作为在对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的形成中使用的碱金属供给源，其特征为，该碱金属生成剂至少含有：

5 由把碱金属离子作为平衡阳离子的至少一种钼酸盐组成的氧化剂；和

在规定温度开始与上述氧化剂的氧化还原反应，把上述碱金属离子还原的还原剂，

所述还原剂相对于上述钼酸盐的物质质量比为在 1.9 以上 50.1 以下。

10

2. 一种碱金属生成剂，作为在对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的形成中使用的碱金属供给源，其特征为，该碱金属生成剂至少含有：

15 由把碱金属离子作为平衡阳离子的至少一种钼酸盐组成的氧化剂；和

在规定温度开始与上述氧化剂的氧化还原反应，把上述碱金属离子还原的还原剂，

所述还原剂相对于上述钼酸盐的物质质量比为在 4.0 以上 50.1 以下。

20

3. 一种碱金属生成剂，作为在对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的形成中使用的碱金属供给源，其特征为，该碱金属生成剂至少含有：

由把碱金属离子作为平衡阳离子的至少一种钼酸盐组成的氧化剂；和

25 在规定温度开始与上述氧化剂的氧化还原反应，把上述碱金属离子还原的由 Si 形成的还原剂。

4. 一种碱金属生成剂，作为在对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的形成中使用的、
30 至少含有 Cs 的碱金属供给源，其特征为，该碱金属生成剂至少含有：

由把碱金属离子作为平衡阳离子的至少一种钼酸盐组成的氧化剂；和

在规定温度开始与上述氧化剂的氧化还原反应，把上述碱金属离子还原的还原剂。

5

5. 如权利要求 4 所述的碱金属生成剂，其特征为，

所述钼酸盐，在仅设 Cs 为 R，或将从由 Na、K 和 Rb 组成的组中至少选择的一种和含有该 Cs 的金属元素设为 R 时，用化学式 R_2MoO_4 表示。

10

6. 如权利要求 1、2、4 或 5 所述的碱金属生成剂，其特征为，所述还原剂是从由 Si、Zr、Ti 和 Al 组成的组中选择的至少一种。

7. 如权利要求 1~3 和 6 的任一项所述的碱金属生成剂，其特征为，所述钼酸盐，在将从由 Na、K、Rb 和 Cs 组成的组中选择的至少一种金属元素设为 R 时，用化学式 R_2MoO_4 表示。

15

8. 在如权利要求 1~7 的任一项所述的碱金属生成剂，其特征为，该碱金属生成剂是粉末状。

20

9. 如权利要求 1~7 的任一项所述的碱金属生成剂，其特征为，该碱金属生成剂用压缩成形形成有规定形状的颗粒。

10. 一种碱金属生成器，是在对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的形成中使用的生成碱金属的碱金属生成器，其特征为，该碱金属生成器包括：

25

壳体；

收存于所述壳体内，含有权利要求 1~9 之一所述的碱金属生成剂的供给源；以及

放出口，设置在所述壳体上，用于从收存有所述供给源的所述壳体内部空间向该壳体外部释放在该供给源中产生的所述碱金属的蒸气。

30

11. 如权利要求 10 所述的碱金属生成器，其特征为，
所述壳体是金属制的。
- 5 12. 如权利要求 10 或 11 所述的碱金属生成器，其特征为，
所述壳体具有：
两端有开口部并在其侧面设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部件。
- 10 13. 如权利要求 10 或 11 所述的碱金属生成器，其特征为，
所述壳体是两端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存所述碱金属生成剂的内部空间的状态，
15 封闭其两端开口部，而且，
在封闭的所述中空容器的两端中的至少一端设有所述放出口。
14. 如权利要求 10 或 11 所述的碱金属生成器，其特征为，
所述碱金属生成剂成形为有规定形状的颗粒，
所述壳体由具有用于收存所述碱金属生成剂的凹部的金属制有底
20 容器、和以覆盖该凹部的开口的状态焊接在该有底容器上的金属制盖
部件构成，
 在所述有底容器和所述盖部件之间的未焊接部分形成有所述壳体的
所述放出口。
- 25 15. 如权利要求 10~14 的任一项所述的碱金属生成器，其特征为，
还具有收存所述壳体整体的玻璃制安瓿。
16. 如权利要求 10~15 的任一项所述的碱金属生成器，其特征为，
还具有用于使所述碱金属生成剂的氧化还原反应开始，生成所述
30 碱金属蒸气的加热装置。
17. 如权利要求 16 所述的碱金属生成器，其特征为，

所述加热装置包括用于利用高频加热对所述碱金属生成剂进行加热的高频电源。

5 18. 一种光电面，对应于入射光释放光电子，其特征为，含有从权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属生成剂生成的碱金属。

10 19. 一种光电面，对应于入射光释放光电子，其特征为，含有从权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属生成器生成的碱金属。

20. 一种二次电子释放面，对应于入射电子释放二次电子，其特征为，含有：
从权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属生成剂生成的碱金属。

15 21. 一种二次电子释放面，对应于入射电子释放二次电子，其特征为，含有：
从权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属生成器生成的碱金属。

20 22. 一种电子管，具有权利要求 18 或 19 所述的光电面。

23. 如权利要求 22 所述的电子管，其特征为，还具有：
分别由具有对应于从所述光电面释放的光电子的入射释放二次电子的二次电子释放面的 1 个或 1 个以上的倍增器电极构成的电子倍增部；以及

25 用于收集从所述电子倍增部输出的所述二次电子，把该收集的二次电子向外部作为电流取出的阳极。

30 24. 如权利要求 22 所述的电子管，其特征为，还具有：
用于收集从所述光电面释放的所述光电子，把该收集的二次电子向外部作为电流取出的阳极。

25. 如权利要求 22 所述的电子管，其特征为，
该电子管含有至少具有把从所述光电面释放的光电子转换成光的
荧光面的移像摄像管。
- 5 26. 如权利要求 22 所述的电子管，其特征为，还包括：
使从所述光电面释放的光电子加速的加速电极；
用于把用所述加速电极加速的所述光电子聚焦的聚焦电极；
具有用所述聚焦电极聚焦的所述光电子可通过的开口的阳极；
具有相互面对配置的 1 对电极板，用施加在所述 1 对电极板之间
10 的规定的偏转电压使通过设在所述阳极上的开口的所述光电子可在规
定方向扫描的偏转电极；以及
具有把在所述偏转电极中偏转的所述光电子转换成光的荧光面的
快速扫描管。
- 15 27. 一种电子管，其特征为，包括：
分别由具有权利要求 20 或 21 所述的二次电子释放面的 1 个或 1
个以上的倍增器电极构成的电子倍增部。
- 20 28. 如权利要求 27 所述的电子管，其特征为，还具有：
对应于入射光把光电子向所述电子倍增部释放的光电面；以及
用于收集从所述电子倍增部释放的二次电子，把该收集的二次电
子向外部作为电流取出的阳极。
- 25 29. 一种光电面的制造方法，该光电面含有对应于入射光释放光电
子的碱金属，其特征为，该制造方法包括：
作为所述碱金属生成源，准备权利要求 1~9 中任一项所述的碱金
属生成剂，
把所述碱金属生成剂加热，以及
把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述光电面的
30 形成区域。

30. 一种光电面的制造方法, 该光电面含有对应于入射光释放光电子的碱金属, 其特征为, 该制造方法包括:

作为所述碱金属生成源, 准备权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属生成器,

5 把收存在所述碱金属生成器的壳体内部的碱金属生成剂加热, 以及把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述光电面的形成区域。

31. 一种二次电子释放面的制造方法, 该二次电子释放面对应于入射电子释放二次电子, 其特征为, 该制造方法包括:

10 作为所述碱金属生成源, 准备权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属生成剂,

把所述碱金属生成剂加热, 以及

15 把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述二次电子释放面的形成区域。

32. 一种二次电子释放面的制造方法, 该二次电子释放面对应于入射电子释放二次电子, 其特征为, 该制造方法包括:

20 作为所述碱金属生成源, 准备权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属生成器,

把收存在所述碱金属生成器的壳体内部的所述碱金属生成剂加热, 以及

25 把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述二次电子释放面的形成区域。

33. 一种电子管的制造方法, 该电子管至少具有包含对应于入射光释放光电子的碱金属的光电面, 其特征为, 该制造方法包括以下工序:

作为所述碱金属生成源, 准备权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属生成剂,

30 把所述碱金属生成剂加热, 以及

把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述光电面的

形成区域的工序。

34. 一种电子管的制造方法,该电子管至少具有包含对应于入射光释放光电子的碱金属的光电面,其特征为,该制造方法包括以下工序:

5 作为所述碱金属生成源,准备权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属生成器,

把收存在所述碱金属生成器的壳体內的所述碱金属生成剂加热,以及

10 把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述光电面的形成区域。

35. 如权利要求 33 或 34 所述的电子管的制造方法,其特征为,

所述电子管包括光电子倍增管、光电管、移像管和快速扫描管中的任一个。

15

36. 一种电子管的制造方法,该电子管包括分别由具有对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的 1 个或 1 个以上的倍增器电极构成的电子倍增部,其特征为,该制造方法包括以下工序:

20 作为所述碱金属生成源,准备权利要求 1~9 中任一项所述的碱金属生成剂,

把所述碱金属生成剂加热,以及

把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述二次电子释放面的形成区域。

25 37. 一种电子管的制造方法,该电子管包括分别由具有对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的 1 个或 1 个以上的倍增器电极构成的电子倍增部,其特征为,该制造方法包括以下工序:

作为所述碱金属生成源,准备权利要求 10~17 中任一项所述的碱金属生成器,

30 把收存在所述碱金属生成器的壳体內的所述碱金属生成剂加热,以及

把通过所述碱金属生成剂的加热生成的碱金属导向所述二次电子释放面的形成区域。

38. 如权利要求 36 或 37 所述的电子管的制造方法，其特征为，
5 该电子管包括光电子倍增管、光电管、移像管和快速扫描管中的任一个。

碱金属生成剂、碱金属生成器、光电面、二次电子释放面、电子管、光电面的制造方法、二次电子释放面的制造方法和电子管的制造方法

5 技术领域

此发明涉及碱金属生成剂、碱金属生成器、光电面、二次电子释放面、电子管、此光电面的制造方法、此二次电子释放面的制造方法和此电子管的制造方法。

10 背景技术

众所周知，作为对应于入射光释放电子（光电子、一次电子）的光电面有在透明基板上形成的所谓透射型光电面以及在Ni等金属基板上形成的所谓反射型光电面，这样的光电面例如被用于光电子倍增管、光电管、图像增强器和快速扫描管等电子管的重要部件。

15 现在实用的光电面大多是由在基板上形成的含有碱金属的光电子释放材料（主要是金属间化合物、化合物半导体），例如由Sb和Cs构成的金属间化合物构成。

现在通过保持在规定的真空度（用残留气体分压表示的情况下优选为 $10^{-7}\sim 10^{-2}\text{Pa}$ ）和温度的气氛中，产生碱金属蒸气，在与碱金属反应的光电子释放材料构成材料中进行反应，形成含有把上述碱金属作为构成元素的光电子释放材料。例如在形成由Sb和Cs构成的金属间化合物的光电子释放材料中，首先在基板上形成由作为与碱金属反应的光电子释放材料的构成材料的Sb构成的蒸镀膜，然后产生Cs的蒸气，在由Sb构成的蒸镀膜上使Cs反应，从而形成金属间化合物层。

25 这种情况下，由于碱金属在大气中非常不稳定，本身不能成为碱金属蒸气的生成源，所以使用含有把在规定温度下用氧化还原反应可以生成碱金属的氧化剂和还原剂的组合作为构成成分的供给源（所谓的碱源或碱金属源）。现在作为此供给源例如使用粉末状碱金属源和加压形成颗粒状的碱金属源。在此说明书中把含有上述氧化剂和还原剂
30 的碱金属蒸气的碱金属源（供给源）称为碱金属生成剂。

此外这些粉末状碱金属生成剂或加压形成颗粒状的碱金属生成剂在被装在具有可以把碱金属蒸气释放到外部的开口的金属制壳体内部的状态下使用。也有时把此金属制壳体在封入玻璃制安瓿状态下使用。在形成光电面时加热此金属制的壳体，产生碱金属蒸气。

5 上述碱金属生成剂例如也可以用于形成光电子倍增管中倍增器电极的二次电子释放面。

现在作为这样的碱金属生成剂使用含有以 Si、Ti 或 Al 等为还原剂、而且以碱金属离子作为平衡阳离子的铬酸盐（例如 Cs_2CrO_4 ）为氧化剂的粉末状或加压形成颗粒状的碱金属生成剂，例如在特开昭 55 - 78438
10 号公报、特开昭 53 - 124059 号公报、特公昭 45 - 7566 号公报、实公昭 47 - 35221 号公报中发表了含此氧化剂的碱金属生成剂。

发明内容

发明人对上述现有技术研究的结果发现以下课题。使用含有以碱
15 金属离子作为平衡阳离子的铬酸盐为氧化剂的碱金属生成剂，在制造用于上述电子管的光电面的情况下，用上述铬酸盐组成的氧化剂和还原剂的氧化还原反应由于反应速度非常大，反应场的温度逐渐上升，在到可能的规定温度后反应急剧进行，所以存在有一旦反应开始进行，利用调整反应温度控制反应速度非常困难的制造上的课题。

20 更具体地说，由于伴随氧化还原反应的急剧进行，反应场的温度急剧上升，有时碱金属生成剂本身或收存碱金属生成剂的金属制的壳体或玻璃制的安瓿破裂。在制造电子管内的光电面时发生这样情况的话，碱金属量控制变得困难，不能得到需要的性能。此外这种情况下，受到来自制造效率上的制约等，使用后的金属制壳体直接留在玻璃制
25 容器等的电子管的壳内，此时金属制壳体破裂的话，也会成为外观不良的制品。

此外因氧化还原反应的急剧进行，碱金属的生成速度和获得率会有大的变化，所以存在有在应形成光电面区域和应形成倍增器电极的二次电子释放面区域中的碱金属蒸镀状态不均匀的课题。例如用高频
30 加热方式加热碱金属生成剂的情况下，使用现有铬酸盐的话，由于氧化还原反应急剧进行，一般不能把停止加热的时间固定，有时会在同

样条件下制造的多个光电面之间分光灵敏度特性（放射灵敏度和量子效率）产生波动，或对于在同样条件下制造的多个倍增器电极的倍增效率来说，也产生波动，成为次品，降低生产效率。

5 此发明是为了解决上述课题进行的发明，本发明以提供含有可以稳定生成碱金属的光电面或形成二次电子释放面用的碱金属生成剂、含此碱金属生成剂并可以容易控制碱金属生成速度的碱金属生成器、具有足够的分光灵敏度特性的光电面、具有足够的倍增效率的二次电子释放面和具有足够光电转换特性的电子管为目的。此外此发明以提供容易形成而且性能再现性优良的光电面的制造方法、二次电子释放面
10 的制造方法和电子管的制造方法为目的。

发明人为了达到上述目的反复进行专心研究的结果发现，上述现有氧化剂和还原剂的氧化还原反应的反应速度大，与其说用还原剂不如说氧化剂的碱金属离子作为平衡阳离子的铬酸盐具有非常强的氧化能力是主要的原因之一。

15 从而发明人对氧化能力比上述铬酸盐弱的氧化剂进行了研究，发现作为这样的氧化剂使用钼酸盐的话，可以容易地制造具有与现在用上述铬酸盐制造的光电面和二次电子释放面类似性能的光电面和二次电子释放面而且再现性好。作为相关联的技术有 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
20 号公报、特公昭 47 - 15976 号公报。

也就是此发明是成为在形成对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射光释放二次电子的二次电子释放面中使用的碱金属供给源的碱金属生成剂，至少包括氧化剂和还原剂。特别是在此碱金属生成剂中，上述氧化剂由把碱金属离子作为平衡阳离子的至少一种钼酸盐
25 构成。上述还原剂在规定温度下开始与氧化剂的氧化还原反应，还原碱金属离子。

由于把碱金属离子作为平衡阳离子的钼酸盐比上述的铬酸盐氧化能力弱，与还原剂的氧化还原反应比铬酸盐的情况进行缓慢。因此即使一旦反应开始进行，用调节反应温度容易控制反应速度。换句话说，
30 此发明的碱金属生成剂本身或收容它的壳体不破裂而可以稳定生成碱金属（碱金属蒸气）。

因此通过使用含此钼酸盐的碱金属生成剂，可以容易地制造具有足够分光灵敏度特性的光电面和具有足够倍增效率的二次电子释放面而且再现性好的制品。

发明人发现在制造具有足够分光特性的光电面和具有足够倍增效率的二次电子释放面中，还原剂相对于钼酸盐的物质质量比是重要的。所以发明人就还原剂相对于钼酸盐的物质质量比制作了多个样品（光电子倍增管），对实际应用中得到具有足够的灵敏度和稳定性的光电面和阳极的范围进行了研究。其结果发现还原剂相对于钼酸盐的物质质量比下限在 1.9 以上，优选在 4.0 以上。另一方面还原剂相对于钼酸盐的物质质量比上限优选在 50.1 以下。

此发明的碱金属生成器生成在形成对应于入射光释放光电子的光电面或对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面中使用的碱金属。此碱金属生成器具有壳体、供给源、释放口。特别是在此碱金属生成器中，优选上述壳体是装入供给源的金属制壳体。上述供给源包括生成碱金属的原料、是具有上述结构的碱金属生成剂（此发明的碱金属生成剂）。此外上述释放口设在上述壳体上，把供给源中生成的碱金属蒸气从装有供给源的此壳体内部空间释放到此壳体外部。

采用具有上述结构的、内部装入碱金属生成剂的此发明的碱金属生成器的话，通过碱金属生成剂中的氧化剂和还原剂的氧化还原反应产生的碱金属（碱金属蒸气）可以稳定地从壳体的释放口向外部释放出来。

因此通过使用此发明的碱金属生成器，可以容易地而且再现性好地制造具有足够分光灵敏度特性的光电面和具有足够倍增效率的二次电子释放面。

此发明的光电面含有对应于入射光释放光电子的碱金属。此碱金属是从此发明的碱金属生成剂中产生的碱金属。此外此碱金属也可以是从此发明的碱金属生成器中生成的碱金属。各种情况下都可以通过使用此碱金属生成剂或此碱金属生成器得到具有足够分光灵敏度特性的光电面。

此发明的二次电子释放面含有对应于入射电子释放二次电子的碱金属。此碱金属可以是从此发明的碱金属生成剂中产生的碱金属，此

外也可以是从此发明的碱金属生成器中生成的碱金属。这样通过使用此碱金属生成剂或碱金属生成器，可以构成具有足够倍增效率的二次电子释放面。入射到上述二次电子面的电子也包括从光电面释放出的光电子。

5 再有，此发明的电子管是具有对应于入射光释放光电子的光电面，在此光电面中可以适用此发明的光电面。

这样通过具有此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造的光电面，可以得到具有足够光电转换特性的电子管。在电子管中设有 1 个或 1 个以上的二次电子释放面（例如倍增器电极等的二次电子释放面）
10 的情况下，从上述的观点看，优选上述二次电子释放面也用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造的。

此发明的电子管分别至少包括由具有对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的 1 个或 1 个以上的倍增器电极构成的电子倍增部。这种情况下作为各倍增器电极中的二次电子释放面也可以适用此
15 发明的二次电子释放面。

这样通过具有用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造的二次电子释放面，可以得到具有足够光电转换特性的电子管。这种情况下，在上述电子管中设置的光电面也优选是用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造的。

20 此发明的光电面制造方法是，作为碱金属的生成源，准备此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器，把此碱金属生成剂（在碱金属生成器的情况下，是装入壳体内部的碱金属生成剂）加热，然后把通过加热碱金属生成剂生成的碱金属导向形成光电面的区域。经过上述工序可以得到含有对应于入射光释放光电子的碱金属的光电面。

25 这样通过使用此发明的碱金属生成剂可以容易地得到性能再现性优良的光电面。

此发明的二次电子释放面制造方法是，作为碱金属的生成源，准备此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器，把此碱金属生成剂（在碱金属生成器的情况下，是装入壳体内部的碱金属生成剂）加热，然后把
30 通过加热碱金属生成剂生成的碱金属导向形成二次电子释放面的区域。这样可以得到对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面。

这样通过使用此发明的碱金属生成剂可以容易地得到性能再现性优良的二次电子释放面。

此发明的电子管制造方法是，可以制造至少具有含对应于入射光释放光电子的碱金属的光电面的电子管。也就是此电子管的制造方法包括准备此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器，把此碱金属生成剂（在碱金属生成器的情况下，是装入壳体

5 内的碱金属生成剂）加热，然后把通过加热碱金属生成剂生成的碱金属导向形成光电面的区域的工序。

这样通过使用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造光电面，可以得到性能再现性优良的电子管。在制造除了光电面以外设有至少 1 个二次电子释放面（例如倍增器电极等的二次电子释放面）的电子管的情况下，从上述的观点看，优选上述二次电子释放面也用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造。

10

此发明的电子管制造方法是，可以制造具有由包括有对应于入射电子释放二次电子的二次电子释放面的 1 个或 1 个以上的倍增器电极构成的电子倍增部的电子管。这种情况下也是利用准备此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器，把此碱金属生成剂（在碱金属生成器的情况下，是装入壳体

15 内的碱金属生成剂）加热，然后把通过加热此碱金属生成剂生成的碱金属导向形成二次电子释放面的区域，得到各倍增器电极中的二次电子释放面。

20

这样通过用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造倍增器电极的二次电子释放面，可以得到性能再现性优良的电子管。此外在这种情况下，从上述的观点看，优选电子管中的光电面也是用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器制造的。

通过下面的详细说明和附图可以充分理解此发明的各实施例。这些实施例仅仅是用于举例的示例，不应认为是限定此发明的内容。

25

当然此发明的应用范围从下面的详细说明可以清楚。可是详细说明和特定的示例是表示此发明适用的实施例，仅仅是作为示例表示的，本行业人员可以从此详细说明中搞清此发明思想和范围中的各种各样变化和

30 改进。

附图说明

图 1 为表示此发明的碱金属生成剂一个实施例结构的立体图。

图 2 为表示此发明的碱金属生成器第一实施例结构的立体图。

图 3 为第一实施例的碱金属生成器（图 2）的沿 I-I 线的断面图。

5 图 4 为表示此发明的碱金属生成器第二实施例结构的断面图。

图 5 为表示此发明的碱金属生成器第三实施例结构的断面图。

图 6 为表示此发明的碱金属生成器第四实施例结构的断面图。

图 7 为表示此发明的碱金属生成器第五实施例结构的断面图。

10 图 8 为表示此发明的电子管的作为第一实施例的光电子倍增管结构的图示。

图 9 为用于说明使用图 6 所示的碱金属生成器的光电子倍增管的光电面和倍增器电极的制造工序的图示。

图 10 为表示此发明的电子管的作为第二实施例的光电子倍增管结构的图示。

15 图 11 为表示此发明的电子管的作为第三实施例的光电管结构的图示。

图 12 为表示此发明的电子管的作为第四实施例的移像摄像管（图像增强器）结构的图示。

20 图 13 为表示此发明的电子管的作为第五实施例的快速扫描管结构的图示。

图 14 为表示在使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品和使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例中的各特性（平均值）的表。

25 图 15 为表示在使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品和使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例中的 Life 特性（%）的表。

图 16 为表示在使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品和使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例中的放射灵敏度特性的曲线。

30 图 17 为以使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品的寿命（Life）特性为基准的、使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增

管的对比例中的 Life 特性的相对输出显示曲线。

图 18 为表示使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管的样品中的光电面相对灵敏度的曲线。

5 图 19 为表示使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管的样品中的阳极的相对灵敏度的曲线。

具体实施方式

下面参照图 1~图 19 详细说明此发明的碱金属生成剂等各实施例。在图面的说明中，相同或相当的部分采用同一符号，省略了重复的说明。

（碱金属生成剂）

图 1 为表示此发明的碱金属生成剂一个实施例结构的立体图。

15 如上所述，图 1 所示的碱金属生成剂 1 为在形成光电面或二次电子释放面中使用的碱金属供给源。图 1 的碱金属生成剂 1 用压缩成形方法把全部构成的成分制成圆柱形的颗粒。利用做成这样的颗粒提高碱金属生成剂 1 的使用性能，在后述的装入碱金属生成器中的情况下，在制造光电面、二次电子释放面、电子管时的操作容易。

20 上述碱金属生成剂 1 含的氧化剂由把碱金属离子作为平衡阳离子的至少一种钼酸盐构成。作为这样的钼酸盐优选是用化学式 R_2MoO_4 表示的钼酸盐。此化学式中的 R 表示从 Na、K、Rb 和 Cs 中选择的至少一种金属元素。

25 通过把用上述化学式中 R 表示的把碱金属阳离子作为平衡阳离子的钼酸盐（下面称为钼酸盐）作为氧化剂使用，可以更稳定地生成在实际应用的光电面材料上使用的碱金属。由钼酸盐构成的氧化剂种类和各种含量与要制造的光电面或要制造的二次电子释放面的组成成分匹配而进行适当选择。例如可以使不同种类材料组合，分别含有规定比例，也可以仅含有单独一种。

30 上述碱金属生成剂 1 含有的还原剂在规定温度下开始与上述的氧化剂的氧化还原反应，还原碱金属离子。作为这样的还原剂如可以稳定地生成碱金属的话，没有特别的限定，但是优选从 Si、Zr、Ti 和 Al 中至少选择一种。对于上述由钼酸盐构成的氧化剂，通过把这些 Si、

Zr、Ti 和 Al 分别单独或组合使用作为还原剂（例如把 Si 和 Ti 的混合物作为还原剂使用），可以更稳定地生成碱金属。

由 Si 构成的还原剂具有在大约 900℃ 以上碱金属生成量达到饱和的特性。因此与其他还原剂相比容易用加热温度控制碱金属的生成量。因此由于在短时间的反应容易，适合大批量生产。再加上把 Si 作为还原剂使用的情况下，可以使用难以细致控制温度的高频加热反应方式。

作为使此还原剂与氧化剂的氧化还原反应开始的方法可以例举的有在调节到规定真空度的气氛中，加热碱金属生成剂到氧化还原反应开始进行的规定温度的方法。其中所谓的“调节到规定的真空度气氛”是指用气氛中的残留气体分压表示的情况下为 $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{Pa}$ ，优选为 $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{Pa}$ 的气氛。

此外在上述碱金属生成剂 1 中，除了上述的氧化剂和还原剂以外的成分例如也可以含有 W、 Al_2O_3 等。

下面对上述碱金属生成剂 1 的制造方法一个示例进行说明。上述碱金属生成剂 1 除了在氧化剂中使用上述的钼酸盐以外，作为氧化剂可以与用使用铬酸盐的现有碱金属生成剂相同的技术制造。

也就是最初选择与制造的光电面或倍增器电极的二次电子释放面的成分组成一致而成为氧化剂的钼酸盐。

然后顺序进行计量工序、粉碎 - 混合工序、成形工序。在此计量工序中，合适量地计量氧化剂和还原剂（例如 Si、Zr、Al 等）。在粉碎 - 混合工序中，把它们装入粉碎机（例如玛瑙钵和球磨机等），同时进行粉碎和混合。在含有除了氧化剂和还原剂以外的成分的情况下，在此粉碎 - 混合工序中，把该成分与氧化剂和还原剂一起装入粉碎机，进行混合和粉碎，得到碱金属生成剂粉末。在成形工序中，把得到的碱金属生成剂粉末用粉末冲压机冲压，得到成形为圆柱形颗粒的碱金属生成剂 1。

在上述成形工序中，碱金属生成剂通过压缩成形为圆柱形颗粒。可是在把此发明的碱金属生成剂压缩成形的情况下，它的形状没有特别的限定。此外也可以把本发明的碱金属生成剂象上述实施例那样压缩成形，也可以全部构成成分为粉末状。例如也可以把上述成形前的粉末直接使用，也可以临时成形为颗粒后再粉碎成粉末使用。

(碱金属生成器)

下面对此发明的碱金属生成器的适合实施例进行说明。图 2 为表示此发明的碱金属生成器第一实施例结构的立体图。图 3 为第一实施例的碱金属生成器 (图 2) 的沿 I-I 线的断面图, 在此图中同时表示
5 加热装置。

图 2 和图 3 表示的碱金属生成器 2 生成在形成光电面或二次电子释放面中使用的碱金属。而此碱金属生成器 2 具有图 1 所示的碱金属生成剂 1 和装碱金属生成剂 1 的金属制壳体 20。

上述壳体 20 具有设置有收存由上述碱金属生成剂 1 形成的颗粒的
10 凹部的金属制有底容器 22、以覆盖此有底容器 22 的整个凹部的状态焊接在有底容器 22 上的金属制盖部件 24。有底容器 22 的凹部具有比碱金属生成剂 1 形成的颗粒大的容积, 优选形成与此颗粒相似的形状。此外设置有围在有底容器 22 凹部的环形凸缘, 把此凸缘和盖部件 24 的边缘部分熔接。

其中在有底容器 22 的凸缘和盖部件 24 的边缘之间设置有连通有
15 底容器 22 凹部 (装入碱金属生成剂 1 的空间) 和有底容器 22 外部的没有焊接的部分, 此没有焊接的部分成为用于把从碱金属生成剂 1 生成的碱金属蒸气向光电面形成部位或倍增器电极的二次电子释放面形成部位放出的放出口 23。

20 作为使装在此碱金属生成器 2 内的碱金属生成剂 1 的氧化还原反应开始的方法, 可以例举的有在调节到前述规定真空度的气氛中, 加热碱金属生成剂 1 到氧化还原反应开始进行的规定温度的方法。

更具体地说, 优选还具有用于生成碱金属蒸气的加热装置。作为
25 这样的加热装置只要在上述气氛中具有可以加热碱金属生成剂 1 的机构, 没有特别的限定。例如也可以是具有以高频加热方式或电阻加热方式为基础的结构。可是从容易均匀加热碱金属生成剂 1 的观点看, 优选加热装置具有用高频加热方式对碱金属生成剂 1 加热的结构。

如图 3 所示, 高频加热方式的加热装置具有缠绕在装入碱金属生成剂 1 的壳体 20 周围的高频线圈 25、向此线圈 25 提供高频电流的高
30 频电源。例如也可以是与含有把现有铬酸盐作为氧化剂的碱金属生成剂用高频加热方式加热的情况相同的结构。例如也可以在要形成光电

面和/或倍增器电极的二次电子释放面的电子管内预先固定碱金属生成剂 1，把它用高频加热方式进行加热，在电子管内生成碱金属蒸气，使它在应形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面的规定部位反应。

5 在上述碱金属生成器 2 的制造方法中，首先如上所述制造碱金属生成剂 1。然后制作与此碱金属生成剂 1 的形状和体积一致的有底容器 22 和盖部件 24。有底容器 22 以在凹部装入碱金属生成剂 1 的状态与盖部件 24 焊接。有底容器 22 和盖部件 24 的制作方法和有底容器 22 和盖部件 24 的焊接方法没有特别的限定，例如可以用众所周知的技术
10 进行。

 对把成形为颗粒的碱金属生成剂 1 装在此碱金属生成器 2 中的情况进行了说明，但是也可以是在与碱金属生成器 2 同样的壳体 20 内填充形成碱金属生成剂 1 之前的粉末状碱金属生成剂、或把碱金属生成剂 1 粉碎后得到的粉末状的碱金属生成剂的碱金属生成器。

15 下面对此发明的碱金属生成器的第二实施例进行说明。图 4 为表示此发明的碱金属生成器第二实施例结构的断面图，在此图中同时表示加热装置。图 4 所示的碱金属生成器 3 是由与图 2 和图 3 所示的碱金属生成器 2 具有相同结构的主体部 2A、封入主体部 2A 的玻璃制安瓿 32、与主体 2A 的壳体 20（具有放出口 23）连接的棒状支撑部件 34
20 构成。

 玻璃制安瓿 32 具有筒状的形状，与支撑部件 34 贯通的筒底面相对的上部部分（以下称为前端部分）的内径比其他部分小。此碱金属生成器 3 在形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面时，连接在要形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面的电子管上。此时
25 连接成电子管内的要形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面部位的空间与玻璃制安瓿 32 内的空间连通。也就是玻璃制安瓿 32 在形成光电面和/或二次电子释放面时启封。

 位于玻璃制安瓿 32 内的上述支撑部件 34 一端连接在壳体 20 的盖部件 24 外面，此支撑部件 34 另一端通过设在玻璃制安瓿 32 上的贯通孔 h32 伸到安瓿外部。此支撑部件 34 贴紧贯通孔 h32 内面，使安瓿 32
30 内成气密状态。

例如由可以产生高频电流的高频电源 26 和与其连接的可以通过高频电流的线圈 25（感应炉）构成高频加热方式的加热装置。把此线圈 25 配置成从玻璃制安瓿 32 外部围绕主体部 2A，通过加热可以从碱金属生成器 3 开始生成碱金属蒸气。

5 在上述碱金属生成器 3 的制造方法中，首先象上述那样制造碱金属生成剂 1，用与碱金属生成器 2 相同的方法制造主体部 2A。然后在主体部 2A 上焊接支撑部件 34 后，与支撑部件 34 连成一体本体部 2A 被封入玻璃制安瓿 32 内。本体部 2A 与支撑部件 34 的焊接方法和把它们封入玻璃制安瓿 32 内的方法没有特别的限制，例如可以采用众所周知的技术进行。

下面对此发明的碱金属生成器的第三个实施例进行说明。图 5 为表示此发明的碱金属生成器第三实施例结构的断面图，在此图中也同时表示加热装置。图 5 中所示的碱金属生成器 4 由粉末状或形成为颗粒状的碱金属生成剂 1A 和装入碱金属生成剂 1A 的金属制（例如 Ni 制）壳体 20A 构成。此碱金属生成剂 1A 与图 1 所示的碱金属生成剂 1 具有相同的组成。

此壳体 20A 由设有装入碱金属生成剂 1 的内部空间的金属制管构成。壳体 20A 两端开口的边缘部分例如用鍍等敲打铆接等，使碱金属生成剂 1A 不从内部空间漏出。但是在壳体 20A 被铆接的边缘设有连通内部空间和壳体 20A 的外部的未接触部分，此未接触部分成为用于向形成光电面或二次电子释放面部位放出从碱金属生成剂 1A 生成的碱金属蒸气的放出口 23。调节此放出口 23 大小到碱金属生成剂 1A 不从内部空间漏出的程度。

此碱金属生成器 4 的情况也与上述的碱金属生成器 2 和 3 一样，利用加热可以生成碱金属蒸气。加热此碱金属生成器 4 的加热装置如图 5 所示，具有缠绕壳体 20 的高频线圈 25 和向此线圈 25 提供高频电流的高频电源 26。

在上述碱金属生成器 4 的制造方法中，首先象上述那样制造碱金属生成剂 1A，把它们填充到金属制壳体（金属管）20A 内。然后通过把金属制壳体 20A 的两端开口部分铆接，得到此碱金属生成器 4。把金属制壳体 20A 的两端开口铆住的方法没有特别的限定，例如可以采

用众所周知的技术进行。

下面对此发明的碱金属生成器的第四实施例进行说明。图 6 为表示此发明的碱金属生成器第四实施例结构的断面图，此图中也同时表示加热装置。图 6 所示的碱金属生成器 5 具有与图 5 所示碱金属生成器 4 同样结构的主体 4A、和封入此主体 4A 的玻璃制安瓿 52。此玻璃制安瓿 52 具有与图 4 所示玻璃制安瓿 32 相同的形状。此外面对玻璃制安瓿 52 底面的前端部分内径调节到可以把主体 4A 封闭在内部的大小。

在形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面时，此碱金属生成器 5 也与图 4 所示的碱金属生成器 3 一样，连接到要形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面的电子管上。此时连接成电子管内要形成光电面和/或倍增器电极的二次电子释放面的空间和玻璃制安瓿 52 内的空间连通。

此碱金属生成器 5 的情况也与上述碱金属生成器 2~4 一样，通过加热可以生成碱金属蒸气。如图 6 所示，加热此碱金属生成器 4 的加热装置具有缠绕壳体 20 的高频线圈 25 和向此线圈 25 提供高频电流的高频电源 26。

在上述碱金属生成器 5 的制造方法中，首先象上述那样制造碱金属生成剂 1A，与碱金属生成器 4 一样制造主体部 4A。然后主体部 4A 被封入到玻璃制安瓿 52 内。把主体部 4A 封入玻璃制安瓿 52 内的方法没有特别的限定，例如可以采用众所周知的技术进行。

下面对此发明的碱金属生成器的第五实施例进行说明。图 7 为表示此发明的碱金属生成器第五实施例结构的断面图（包括加热装置）。图 7 所示的碱金属生成器 6 主要具有粉末状或成形为颗粒的碱金属生成剂 1B、收容碱金属生成剂 1A 的金属制壳体 20B、配置在此金属壳体 20B 规定位置的 2 个电极 64、分别与 2 个电极 64 进行电连接且具有用于使电流从一个电极 64 到另一个电极 64 流过的电源的通电装置 68。

此碱金属生成剂 1B 具有与图 1 所示的碱金属生成剂 1 相同的组成。此外此壳体 20B 具有设置有装入碱金属生成剂 1 的内部空间的金属制管 62、堵塞金属制管 62 两端开口的 2 个金属制盖部件 63。而 2

个电极 64 分别一个个连接在 2 个金属制盖部件 63 上。此外通电装置 68 分别通过导线 66 与 2 个电极 64 进行电连接。

在金属制管 62 的侧面设有使内部空间和壳体 20B 外部连通的放出口 23。通过此放出口 23 可以向光电面或二次电子释放面形成部位放出由碱金属生成剂 1A 生成的碱金属蒸气。调节此放出口 23 大小到碱金属生成剂 1B 不从内部空间漏出的程度。此外此放出口 23 具有上述程度的尺寸的话，形状没有特别的限定，例如也可以是狭槽状。

在此碱金属生成器 6 的情况下，用通电装置 68 以电阻加热方式为基础可以加热碱金属生成剂 1B。例如使几安培的电流流经金属制壳体 20B 的话，碱金属生成剂 1B 利用在金属制壳体 20B 中产生的焦耳热被加热，可以生成碱金属蒸气。

在上述碱金属生成器 6 的制造方法中，首先用与上述碱金属生成剂 1 相同的方法制造碱金属生成剂 1B，碱金属生成剂 1B 被填充到金属制管 62 内。然后通过焊接盖部件 63 覆盖整个开口，分别堵塞金属制管 62 的两端。再把电极 64 连接在 2 个盖部件 63 上，把各电极 64 与通电装置 68 连接，得到碱金属生成器 6。

（光电面、二次电子释放面和电子管）

下面对此发明的光电面、二次电子释放面和电子管适宜的实施例进行说明。

首先对此发明的电子管的第一实施例进行说明。图 8 为表示此发明的电子管第一实施例的光电子倍增管结构的图示。图 8 所示的光电子倍增管 7 具有为透射型光电面的端窗型光电子倍增管（更详细地说明在图 8 所示的光电子倍增管 7 的情况下电子倍增部为行聚焦型）的结构。此光电子倍增管 7 主要具有光电面 C7、使从此光电面 C7 释放的光电子 e1 入射的同时，具有利用此光电子 e1 的冲撞释放二次电子 e2 的二次电子面 FD7 的倍增器电极 D71~D79 的电子倍增部 D7、配置在光电面 C7 和电子倍增部 D72 之间，用于把从光电面 C7 释放的光电子 e1 聚焦后导入电子倍增部 D7 的聚焦电极 E7、用于收集倍增后的二次电子 e2 向外部作为电流取出的阳极 A7、用于放置这些电极的筒形（例如圆筒形）的玻璃侧管 72（例如科瓦（Kovar）玻璃、UV 玻璃等，或也可以使用科瓦（Kovar）金属、不锈钢等的金属制材料），在

各电极上连接电位调节用的电压施加部（分压电路）。

光电面 C7 主要由基板 C71（面板）、由靠近基板 C71 上形成，对应于入射光 L1 释放光电子 e1 的膜状光电子释放材料（例如金属间化合物、化合物半导体）形成的层 C72（以下称为光电子释放材料层 C72）构成。

此光电面 C7 被固定在侧管 72 一端的开口部分 72a 上。也就是可以透过要利用的光的基板 C71（例如玻璃制基板）把它的受光面 FC71 向着外侧而熔融固定在侧管 72 的一端开口部 72a 上。此外与此基板 C71 的受光面 FC71 相反一侧的内表面（背面）形成有光电子释放材料层 C72。

在光电子释放材料层 C72 中含有从上述碱金属生成剂和装有它的碱金属生成器中的某一个中生成的碱金属。其中作为光电子释放材料层 C72 有把碱金属作为构成材料的金属间化合物（化合物半导体）或用碱金属进行活化处理的化合物半导体。例如可以例举的有 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。在上述示例中，例如所谓 GaAs (Cs) 中的 (Cs) 是指把 GaAs 用 Cs 活性化处理后得到的。下面的 InP/InGaAsP (Cs)、InP/InGaAs (Cs) 中的 (Cs) 也是相同的含义。此外也可以用 Cs - Te 和 Ag - O - Cs 这样的光电子释放材料。

在基板 C71 背面形成与铯和化合物半导体等的碱金属反应的光电子释放材料的构成材料，然后使碱金属蒸气反应得到此光电子释放材料层 C72。

此外在侧管 72 另一开口部 72b 上熔融固定玻璃制（例如科瓦玻璃、UV 玻璃等，或也可以使用科瓦金属、不锈钢等的金属制材料）的塞板 78。这样用侧管 72、光电面 C7 和塞板 78 构成密封容器。

排气管 73 被固定在塞板 4 的中央。此排气管 73 被用于在光电子倍增管 7 的组装完成后，用真空泵对密封容器内部排气，成为真空状态，同时在形成光电子释放材料层 C72 时，也作为导入管用来把碱金属蒸气导入密封容器内。

电子倍增部 D7 具有分别有多个板状倍增器电极的第一倍增器电

极 D71~第九倍增器电极 D79。第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 分别由基板和配置在此基板上具有由利用入射的光电子 e1 释放二次电子 e2 的二次电子释放面 FD7 的膜状二次电子释放材料构成的层。以下将二次电子释放材料构成的层称为二次电子释放材料层。

5 第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 例如分别用设置成贯通密封容器的管座引线 75 (例如科瓦金属制) 支撑在密封容器内, 各管座引线 75 前端与第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 进行电连接。此外在密封容器上设有用于使各底座引线 75 贯通的引线孔, 例如在各引线孔中填充作为气密密封的小板 (例如科瓦玻璃制), 各管
10 座引线 75 通过小板被固定在密封容器上。在各管座引线 75 上有第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 用的引线和阳极 A7 用的引线。

在此电子倍增部 D7 中, 在各电子倍增器电极的二次电子释放材料层的二次电子释放材料中, 含有从上述碱金属生成剂和装有它的碱金属生成器中的任一个中生成的碱金属。其中二次电子释放材料层中的
15 二次电子释放材料是以碱金属为构成材料的材料或用碱金属进行了活化处理的材料的话, 没有特别的限定。例如可以例举的有某种碱金属和 Sb 的金属间化合物 (化合物半导体) 等。

在电子倍增部 D7 和塞板 78 之间配置有固定在管座引线 75 上的阳极 A7。此外在电子倍增部 D7 和光电面 C7 之间配置聚焦电极 E7。在此
20 聚焦电极 E7 上形成用于把聚焦后的光电子 e1 流向电子倍增部 D7 放出的开口部。

而分别连接在各第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 和阳极 A7 上的各管座引线 75 的另一端与电压施加部进行电连接, 这样向
25 第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 和阳极 A7 提供规定的电压, 设定光电面 C7 和聚焦电极 E7 为相同电位, 设定第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 和阳极 A7 从上层开始顺序变成高电位。

因此入射到光电面 C7 的受光面 FC71 上的光 L1 变换成光电子 e1, 从内面 FC72 释放出来。而光电子 e1 入射到电子倍增部 D7, 用第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 进行多级倍增后, 入射到阳极 A7,
30 从阳极 A7 送出电流。

下面对光电子倍增管 7 的制造方法 (适合于此发明的光电面的制

造方法、此发明的二次电子释放面的制造方法和此发明的电子管的制造方法的一个实施例)进行说明。制造光电子倍增管 7 的方法除了用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器形成光电面 C7 和第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 以外的条件和次序没有特别的限定, 5 可以采用众所周知的技术制造。

也就是首先利用加热使侧管 72 和基板 C71 形成一体(或也可以使用侧管和基板形成为一体的玻璃管(glass bulb))。在此阶段在光电面 C7 的基板 C71 上还是光电子释放材料层 C72 没有形成的状态(没有进行碱活性化的状态)。

10 然后把阳极 A7、聚焦电极 E7 和电子倍增部 D7 组装到贯通塞板 78 的管座引线 75 上, 从侧管 72 的开口部分 72b 侧插入。在此阶段在电子倍增部 D7 内的作为倍增器电极的基板上, 二次电子面为还没有形成的状态(没有进行碱活性化的状态)。此后与基板 C71 相同把塞板 78 和侧管 72 形成一体, 得到密封容器。

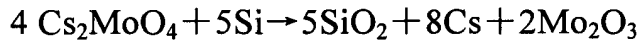
15 下面用图 6 所示的碱金属生成器 5 对形成光电子倍增管 7 的光电面 C7 和第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 的情况的一个示例进行说明。图 9 为用于说明使用图 6 所示的碱金属生成器 5 形成光电子倍增管 7 的光电面 C7 和第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 的制造工序的图示。在图 9 中省略了光电倍增管 7 的详细内部结构。

20 首先预先在基板 C71 上形成由与碱金属反应的光电子释放材料层 C72 的构成材料组成的层, 同时在倍增器电极 D7 的各自基板上预先形成由与碱金属反应的二次电子释放材料层的构成材料组成的层。例如预先在密封容器内装入蒸镀源(由 Sb 等的碱金属以外构成的光电子释放材料层 C72 的构成材料或碱金属以外的二次电子释放材料层的构成材料组成的蒸镀源)。

25 然后用真空泵使密封容器内部保持在规定的真空状态(密封容器内部残留气体的全压例如为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa)。在这样的真空状态下, 在蒸镀源上通电或进行高频加热, 使构成蒸镀源的蒸镀物质蒸发。此后把密封容器装入电炉等, 保持在规定的温度, 使蒸镀物质在基板 C71 30 或倍增器电极 D7 各自的基板上进行蒸镀。也可以预先使用别的蒸镀装置使蒸镀物质在基板 C71 或倍增器电极 D7 各自的基板上进行蒸镀。

蒸镀后在排气管 73 上形成开口部分，此排气管 73 内部的蒸镀物质向外部敞开。然后如图 9 所示，准备在底部附近配置有安瓿 52 的前端为敞开状态的碱金属生成器 5 的有底玻璃管 76，以气密状态连接此玻璃管 76 的开口部和排气管 73 的开口部。在玻璃管 76 的侧面设有另外的开口部，此玻璃管 76 被连接在与真空泵连接的玻璃管 77 的开口部分。此后用真空泵通过排气管 73 使密封容器内部保持在规定的真空状态（密封容器内部残留气体的全压例如为 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ Pa）。

用上述高频加热方式的加热装置加热碱金属生成器 5，进行碱金属生成器 5 内的碱金属生成剂 1A 的氧化剂（钼酸盐）和还原剂的氧化还原反应，生成碱金属蒸气。例如作为氧化剂使用 Cs_2MoO_4 ，作为还原剂使用 Si 的情况下，进行用下面的化学反应式表示的氧化还原反应，生成 Cs 蒸气。



此时把碱金属离子作为平衡阳离子的氧化剂（钼酸盐）比把碱金属离子作为平衡阳离子的铬酸盐的氧化能力弱，与还原剂的氧化还原反应比铬酸盐的情况进行得和缓。因此可使碱金属生成剂 1A 本身或装有它的壳体 20A 不破裂地、稳定地生成碱金属蒸气。

换句话说，用高频加热方式的加热装置一旦开始进行氧化反应以后，利用加热排气管 73 可以容易地进行反应温度的调节。把 Cs 蒸气诱导到玻璃制安瓿 52 前端部分，Cs 蒸气或 Cs 液体被集中在此前端部分。然后把密封容器的部分装入电炉内，此电炉内保持规定的温度（例如 200°C ）。此时把碱金属生成器 5 移动到密封容器一侧，把碱金属生成器 5 的安瓿 52 前端部分插入到密封容器内。

这样使安瓿 52 前端部分在电炉内保持在规定的温度，可以从此前端部分稳定放出 Cs 等碱金属蒸气。也就是可以容易地而且再现性优良地制造具有与现有的用铬酸盐制造的光电面和倍增器电极相当性能的光电面 C7 和第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79。

这样从玻璃制安瓿 52 前端部分向密封容器内稳定释放的 Cs 等的碱金属蒸气与用于与光电面 C7 的碱金属反应形成光电子释放材料层 C72 的原型层、或用于与第一倍增器电极 D71~第九倍增器电极 D79 的碱金属反应形成二次电子释放材料层的原型层进行反应，生成光电

子释放材料或二次电子释放材料。从而形成具有足够分光灵敏度特性的光电子释放材料层 C72 或具有足够倍增效率的二次电子释放面 FD7。

然后把碱金属生成器 5 前端从密封容器中取出，移到玻璃管 76 底部侧后，玻璃管 76 从排气管 73 上切开分离。

5 通过在各碱金属生成剂中反复进行以上操作，在基板 C71 上形成具有规定化学成分的光电子释放材料层 C72，在倍增器电极的基板上形成具有规定化学成分的二次电子释放材料层。在最后的碱金属生成器 5 之后，通过在使光电子倍增管 7 内保持在规定温度状态下，使真空泵动作，通过充分去除光电子倍增管 7 内的残留气体，去除物理吸附在除了光电子倍增管 7 内的光电子释放材料或二次电子释放材料以外的部位的碱金属或从其他蒸镀源生成的气体。此后通过封住密封容器上的排气管 73 开口部分，得到具有足够光电转换特性的光电子倍增管。

下面对此发明的电子管的第二实施例进行说明。图 10 为表示此发明的电子管第二实施例的光电子倍增管结构的图示。在此图 10 中表示了图 8 所示光电子倍增管 7 的其他结构。

图 10 所示的光电子倍增管 7A 主要由电极部 71、固定在电极部 71 上的碱金属生成器 2、装入电极部 71 和碱金属生成器 2 的外形大体为圆柱形的玻璃制容器、分别与电极部 71 的各电极进行电连接的管座引线 75A。玻璃制容器由玻璃制侧壁 72A 和玻璃制塞板 78A 构成。上述电极部 71 与图 8 的光电子倍增管 7 相同，由光电面、聚焦电极、多个倍增器电极组成的电子倍增部和阳极构成。此外各管座引线 75A 与图 8 的光电子倍增管 7 相同，连接在电压施加部上。

碱金属生成器 2 具有与图 2 和图 3 所示的碱金属生成器相同的结构。碱金属生成器 2 在形成电极部 71 的光电面和电子倍增部的倍增器电极中使用。此碱金属生成器 2 被用金属丝固定在电极部 71 上。图 10 中的碱金属生成器 2 是 1 个，也可以根据要形成的光电面的化学成分或倍增器电极的二次电子释放面的化学成分，把装有不同化学成分的碱金属生成剂 1 的多个碱金属生成器 2 固定在电极部 71 上。

30 此光电子倍增管 7A 是具有在金属制基板上形成光电面的反射型光电面的侧窗型光电子倍增管。因此构成玻璃容器的圆柱形的侧管 72A

对于要利用的光具有透光性，配置在电极部 71 内的光电面基板由例如 Ni 等的金属制的基板构成。而且此光电子倍增管 7A 除了被上述电极部 71 和固定在此电极部 71 上的碱金属生成器 2 以外，具有例如与众所周知的侧窗型的光电子倍增管相同的结构。

5 用上述光电子倍增管 7A 的制造方法，首先在一端底面塞住的筒形玻璃制侧管 72A 的开口部分，固定具有管座引线 75A 和被固定在此管座引线 75A 上的电极部 71 的玻璃制塞板 78A。此时也把碱金属生成器 2 安装在电极部 71 上。此外连接在塞板 78A 上的排气管 73A 一旦打开，此开口部分连接在真空泵的吸气口上。

10 此时在形成光电面基板和倍增器电极的二次电子释放面上，预先形成用于与碱金属反应形成金属间化合物层（例如铋层）。

而且在上述的各种情况下，玻璃容器内用真空泵保持规定的真空状态。在此真空状态下，上述高频加热方法的加热装置从玻璃容器外部加热碱金属生成器 2 或蒸镀源。这样形成光电面的光电子释放材料层和倍增器电极的二次电子释放材料层。

15 此光电子倍增管 7A 的情况也是用高频加热方式的加热装置加热碱金属生成器 2，以碱金属离子作为平衡阳离子的氧化剂（钼酸盐）与还原剂的氧化还原反应比铬酸盐的情况进行得和缓。因此不使碱金属生成剂 1 本身或装它的壳体 20 破裂，可以稳定地生成碱金属蒸气。此外即使把壳体 20 残留在玻璃容器内也无损美观。

20 用高频加热方式的加热装置一旦开始进行氧化反应后，玻璃容器被装入保持在规定温度的电炉内，通过温度管理可以使碱金属蒸气在光电面形成部位或二次电子释放面形成部位稳定地进行反应。碱金属蒸气与用于与光电面的碱金属反应形成光电子释放材料层的原型层、
25 或用于与倍增器电极的碱金属反应形成二次电子释放材料层的原型层进行反应，生成光电子释放材料或二次电子释放材料。从而形成具有足够分光灵敏度特性的光电面或具有足够倍增效率的二次电子释放面。

30 在形成光电面或二次电子释放面后，通过在使光电子倍增管 7A 内保持在规定温度的状态下，使真空泵动作，充分去除光电子倍增管 7A 内的残留气体。这样去除物理吸附在光电子倍增管 7 内的除了光电子

释放材料或二次电子释放面以外的部位的碱金属或从其他蒸镀源生成的气体。此后通过密封玻璃容器上的排气管 73A 的开口部分，得到具有足够光电转换特性的光电子倍增管 7A。

5 在形成此光电子倍增管 7A 时，也可以使用图 4 所示的碱金属生成器 3 或图 6 所示的碱金属生成器 5 来替代碱金属生成器 2。这种情况下也是用与上述光电子倍增管 7 相同的顺序制造此光电子倍增管 7A。

上面对作为此发明的电子管具有光电子倍增管的各种电子管进行了说明，而此发明的电子管在具有光电子倍增管结构的情况下，使用从此发明的碱金属生成剂或装入它的碱金属生成器生成的碱金属蒸气
10 形成光电面的光电子释放材料层和倍增器电极的二次电子释放材料层中至少一方就可以。例如象上述实施例（光电子倍增管 7 和光电子倍增管 7A）那样，光电面和倍增器电极都使用从此发明的碱金属生成剂或装入它的碱金属生成器生成的碱金属蒸气来形成也可以。此外光电面的光电子释放材料层和倍增器电极的二次电子释放材料层中仅一方
15 使用从此发明的碱金属生成剂或装入它的碱金属生成器生成的碱金属蒸气形成也可以。但是从制造效率方面看优选是前者。

此外在此发明的电子管中，象上述实施例（光电子倍增管 7 和光电子倍增管 7A）那样，在具有倍增器电极的情况下，其倍增器电极的形状没有特别的限定。例如在上述的实施例中，对装有作为倍增器电极
20 电极 D7 的行聚焦型倍增器电极的情况进行说明，但是也可以是具有箱型、软百叶窗型、筛孔型、金属通道倍增器电极型等的倍增器电极。

下面对此发明的电子管的第三实施例进行说明。图 11 为表示此发明的电子管第三实施例的光电管结构的图示。

图 11 表示的光电管 8 除了没有构成图 8 所示的光电子倍增管 7 的
25 聚焦电极 E7、电子倍增部 D7 点以外，具有与此光电子倍增管 7 相同的结构。此光电管 8 的光电面 C7 也与上述光电子倍增管 7 和 7A 的光电面一样可以容易地制造。有关得到的光电管 8 可以得到足够的光电转换特性。在此电子管 8 中的玻璃容器由玻璃制侧管 72、光电面 C7 和玻璃制塞板 78 构成。

30 下面对此发明的电子管的第四实施例进行说明。图 12 为表示此发明的电子管第四实施例的移像摄像管（图像增强器）结构的图示。

图 12 所示的图像增强器 9 具有光电面 C7、使从此光电面 C7 释放出的光电子 e1 倍增的微通道板 MCP、把从微通道板 MCP 释放的电子 e2 转换成光的荧光面 90。此外排气管 72 设在侧管 72 上。对于 MCP，因碱金属生成剂造成的碱活性不进行。此外也可以是没有 MCP 的结构。此外上述移像摄像管含有把 X 射线像变换成可视像的 X 射线移像摄像管。

图 12 所示的图像增强器 9 的情况下，光电面 C7 在光电子释放材料层 C72（例如具有 GaAs - CsO 等组成的光电面）中对包括光学的二维信息的入射光 L1 进行光电转换，对应于此入射光 L1 的光电子 e1 从内面 FC72 释放出来。而微通道板 MCP 用电压施加部 74 相对于光电面 C7 保持在高电位，光电子 e1 入射的话，利用此光电子的冲撞释放出二次电子 e2。在微通道板 MCP 的光电子 e1 的入射面 F91 和二次电子出射面 F92 之间，用规定的电压施加部施加例如大约 1000V 的电压，可以得到数千~数万倍的电子倍增率。

荧光面 90 由透明基板 94、在此透明基板 94 上形成的荧光体层 92、在此荧光体层 92 表面形成的电极 75 构成。此电极 75 是用于把倍增的二次电子 e2 加速的电极，用于施加电压调节到规定的电位。也就是此电极 75 也相对于微通道板 MCP 的二次电子出射面 F92 电压施加部 74 保持在高电位。

构成荧光体层 92 的构成材料和构成基板 94 的构成材料没有特别的限定，可以使用众所周知的材料。例如作为基板 94 也可以使用把多个光纤捆绑形成的光纤板，在光纤板和荧光体层之间配置金属薄膜的结构。

此图像增强器 9 的光电面 C7 也与上述的光电子倍增管 7 和 7A 的光电面 C7 相同，可以容易制造。有关得到的图像增强器 9 可以得到足够的光电转换特性。

下面对此发明的电子管的第五实施例进行说明。图 13 为表示此发明的电子管第五实施例的快速扫描管结构的图示。

图 13 所示的快速扫描管 10 与图 8 所示的光电子倍增管 7 相同，在侧管 72 的一端开口部 72a 的一侧配置光电面 C7。从外部入射的被测定光 L1 在此光电面 C7 的光电子释放材料层 C72 中被转换成光电子。

此外在侧管 72 内在光电面 C7 附近，配置使从内面 FC72 释放的光电子加速的平板形加速电极 11。此加速电极 11 配置成此电极面的法线和内面 FC72 的法线大体相互平行。在加速电极 11 附近配置有用于把用加速电极 11 加速的一次电子聚焦的聚焦电极 12。聚焦电极 12 由一对平板形的电极构成，各电极面相互平行，而且配置成相对于内面 FC72 大体垂直。此外在聚焦电极 12 附近形成可以使用由聚焦电极 12 聚焦的一次电子通过的连通孔 H10，配置收集电子使电子通过连通孔 H10 内的圆板形阳极 A10。

在阳极 A10 附近设置有用把通过阳极 A10 开口 H10 的电子高速扫描的偏转电极 14。此偏转电极 14 由相互面对配置的 1 对平板形电极构成。此 1 对电极中的电极面的各法线相互平行，而且各法线相对于内面 FC72 的法线垂直。在 1 对平板形电极之间附加规定的偏转电压，这样通过开口 H10 内从阳极 A10 释放的一次电子在规定的方向扫描。

此外在偏转电极 14 的附近配置把用偏转电极 14 扫描的电子倍增的微通道板 MCP。此快速扫描管 10 可以是不具有此微通道板 MCP 的结构。

在微通道板 MCP 的附近设置有把从微通道板 MCP 释放的电子转换成光的荧光面 90。此荧光面 90 具有与图 12 所示的荧光面 90 相同的结构。从而利用面板 C71、透明基板 94 和侧管 72 构成密封容器。

在上述的快速扫描管 10 中，使被测试光 L1 通过狭缝板入射到光电面 C7 的话，此被测试光转换成电子像，用加速电极 11 加速，同时被收集到阳极 A10。此电子像通过阳极 A10 进入到 2 块偏转电极 14 之间，在平行于此偏转电极 14 电极面的法线方向的方向高速扫描。用高速扫描电子是因为通过偏转电极 14 的电子数对应于相对于时间以高速变化的被测试光的光强度的时间变化而变化。

这样用高速扫描的电子在微通道板 MCP 倍增，用此微通道板 MCP 倍增的电子在荧光面 90 上转换成光学像（也称为快速扫描像）。这样被测试光强度的时间的变化在荧光面 90 中转换成光强度的空间的变化。在快速扫描管的动作时，由于电子与此通过时刻同步而被扫描，投影到荧光体电极 90 上的光强度的空间的变化，也就是利用解析快速扫描像可以知道它的时间的变化。

此快速扫描管 10 的光电面也与上述的光电子倍增管 7 和 7A 一样容易制造。而且有关得到的快速扫描管 10 可以得到足够的光电转换特性。

(试验)

5 下面例举此发明的碱金属生成剂的样品和它的对比例, 对此发明进行更详细的说明。这些实施例样品中对此发明没有任何限定。

(样品)

发明人作为样品除了分别装有用下面所示的碱金属生成剂形成的光电面(铯铟光电面: Cs - Sb、基板材料为 Ni)、用下面所示的碱金属生成剂形成的二次电子释放面(Cs - Sb)以外, 制作多个具有与市场上卖的侧窗型光电子倍增管同样结构的光电子倍增管(具有与图 10 同样的结构)。在制造含有多种碱金属的双碱金属光电面和多碱金属光电面的情况下, 也可以把多种钼酸盐和还原剂装在 1 个碱金属生成器中。此外也可以把装入有一种钼酸盐和还原剂的碱金属生成器可以按每种碱金属准备多个碱金属生成器。

用于形成光电面的碱金属生成器含有作为氧化剂的钼酸盐(Cs_2MoO_4)和作为还原剂的 Si。此外此碱金属生成剂的形状为与图 1 相同的颗粒状, 氧化剂和还原剂的质量比为 1: 2 (=氧化剂: 还原剂)。

20 此样品利用用于形成二次电子释放面以及光电面的碱金属生成剂。

对上述钼酸盐的混合物按顺序进行上述的计量工序、粉碎 - 混合工序和成形工序, 得到碱金属生成剂。

然后把这些碱金属生成剂的样品分别装入图 2 和图 3 所示的金属制壳体 20 中, 再把此金属制壳体 20 象图 4 所示那样装入到玻璃制安瓿 32 内, 制作出具有与碱金属生成器 3 相同结构的碱金属生成器。

除了使用碱金属生成器以外, 利用与图 9 说明的光电子倍增管 7 的制造方法相同的方法, 制作光电面和二次电子释放面, 得到光电子倍增管。

(对比例)

30 另一方面发明人作为对比例用与上述样品相同的方法制作多个与市场上卖的侧窗型光电子倍增管具有相同结构的光电子倍增管。在装

入此对比例的光电子倍增管中的光电面是使用含有作为氧化剂的铬酸盐 (Cs_2CrO_4) 和作为还原剂的 Si 的现有的碱金属生成剂所形成的光电面 (铯铟光电面: Cs - Sb)。

(特性评价试验)

5 对于上述制造的样品和对比例的光电子倍增管除了检测阴极输出 (Sk : $\mu\text{A/lm}$)、阳极输出 (Sp : $\mu\text{A/lm}$)、暗电流 (Idb : nA) 和 After Pulse (余脉冲) (%) 的各特性以外, 也对放射灵敏度 (mA/W)、Life (%) (Sp 随时间的变化) 进行了检测。图 14~图 17 为表示此检测结果的表和曲线。上述各特性的检测是以“光电子倍增管 - 它的基础和应用”(浜松光子学株式会社 编辑委员会 著)中记述的方法(例如 p.34~39: “光电面的基本特性”、 p.60~73: “光电子倍增管的各特性”等)为基础进行。

15 图 14 为表示在使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品和使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例中的各特性 (平均值) 的表。图 15 为表示在使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品和使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例中的 Life 特性 (%) 的表。图 16 为表示在使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品和使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例中的放射灵敏度特性的曲线。在此图 16 中, 曲线 G1610 表示此样品的光电子倍增管的检测结果, 曲线 G1620 表示对比例的光电子倍增管的检测结果。图 17 为表示以使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管样品的 Life 特性为基准的使用现有碱金属生成剂制造的光电子倍增管的对比例的 Life 特性的相对输出的曲线。在此图 17 中, 曲线 P1 是表示此样品的光电倍增管的 Life 特性曲线, 曲线 P2~P4 是以 P1 为基准, 表示对比例的光电倍增管的 Life 特性的相对输出。

25 特别是关于图 17 所示的对比例的光电子倍增管(市场上卖的光电子倍增管) Life 特性的相对输出 P2~P4, 用对多个(35个)样品检测数据得到。也就是曲线 P2 表示全部数据的平均值, 曲线 P3 表示全部数据的平均值 + σ (σ 为标准偏差), 而曲线 P4 表示全部数据 - σ (σ 为标准偏差)。

30 从图 16 所示的检测结果可以明确地确认作为此发明的光电子倍增

管制造的样品具有与对比例的现有光电子倍增管相同的放射灵敏度。

从图 15 所示的表可以清楚确认此样品的光电子倍增管具有与对比例的现有光电子倍增管相同的 Life (寿命) 特性。使各光电子倍增管的动作电流 (输出电流) 为 $100\ \mu\text{A}$ 、使光电面和阳极之间的附加电压为 1000V 进行此 Life 特性评价试验。图 15 所示表的 Life 特性 (相对输出) 值表示以从检测开始经过 1 小时后的阳极输出 (S_p) 的值为 100% 的相对值。

如图 17 所示, 确认了此发明的光电子倍增管样品 (表示图 17 中此样品的 Life 特性的曲线 P1 是 5 个样品的平均值) 可以得到表示与对比例的光电子倍增管大体相同的 Life 特性的相对输出, 具有优良的特性再现性。

此外如图 14 的表所示, 确认了此样品的光电子倍增管 (此发明的光电子倍增管) 具有与现有的光电子倍增管相同的阴极输出、阳极输出、暗电流和 After Pulse (余脉冲) 特性。After Pulse (余脉冲) 特性的检测使用 LED (半导体激光), 从此样品和对比例各自的光电子倍增器输出脉冲信号, 输出信号后以在 $0.5\sim 10\ \mu\text{sec}$ 之间产生的 After Pulse (余脉冲) 为基础计算。

发明人对使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管, 准备了还原剂 (Si) 相对于钼酸盐的物质质量比 (=还原剂/Mo 酸盐) 不同的多个样品, 检测了各物质质量比的光电面和阳极各自的相对灵敏度。图 18 为表示使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管的样品中的光电面相对灵敏度的曲线。图 19 为表示使用此发明的碱金属生成剂制造的光电子倍增管的样品中的阳极相对灵敏度的曲线。在图 18 和图 19 中, 表示各物质质量比的检测最大值 (MAX.)、检测平均值 (AVE.) 和检测最小值 (MIN.)。此外作为碱金属生成剂准备的样品的颗粒重量分别是物质质量比 1.2 的样品为 57mg、物质质量比 1.6 的样品为 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。

从图 18 可以看出, 对于光电子倍增管的阴极(光电面)为了得到足够的相对灵敏度(S_k), 优选物质质量比(=还原剂/Mo 酸盐)在 1.9 以上。此外为了确保光电子倍增管的更高的稳定性(使在制造的光电子倍增管之间的灵敏度波动减小), 优选此物质质量比在 4.0 以上。理论上从上述化学反应式可以看出, 还原剂相对于钼酸盐的物质质量比为 1.2。因此还原剂相对于钼酸盐的物质质量比的下限为 1.9 以上, 优选在 4.0 以上。如上所述由于具有制造光电面这样释放电子面的高超技术, 此物质质量比是重要的。另一方面此物质质量比在 50.1 的情况和 69.5 的情况下, 不能认为得到的光电子倍增管的灵敏度和稳定性方面明显差。可是还原剂过多的话, 难以控制为了得到最合适的氧化还原反应的加热时间(难以制造装备具有所希望的灵敏度和稳定性的光电面的光电子倍增管)。特别是加热方法是高频加热方法的情况下, 可以实现稳定的还原。还原剂过多的话, 需要多次加热, 难以确定制造技术, 而且批量生产时稳定性降低。此外批量生产光电子倍增管时, 也有可能此光电子倍增管的稳定性降低。所以影响到稳定性的还原剂相对于钼酸盐的物质质量比的上限优选为 50.1 以下。

同样从图 19 可以看出, 对于光电子倍增管的阳极为了得到足够的相对灵敏度(S_p), 优选物质质量比(=还原剂/Mo 酸盐)在 1.9 以上。因与上述的光电面的情况相同的原因, 优选还原剂相对于钼酸盐的物质质量比的上限为 50.1 以下。

从以上本发明的说明中可以看出可以使本发明有各种各样的变化。这样的变化不能认为脱离了本发明的思想和范围, 对于所有本行业的人员都显而易见的改进是包括在以下的权利要求范围中的。

产业上利用的可能性

象上述说明的那样采用此发明的话, 以碱金属离子为平衡阳离子的氧化剂(钼酸盐)和还原剂的氧化还原反应仅通过对反应温度的控制可以容易地控制反应速度。因此可以提供在规定温度下可以稳定生成碱金属的、形成光电面或二次电子释放面用的碱金属生成剂。此外可以提供利用具有此碱金属生成剂, 容易控制碱金属生成速度的碱金属生成器。

此外利用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器, 可以得到具有

足够分光灵敏度特性的光电面、具有足够倍增效率的二次电子释放面和兼有足够光学特性和电特性的电子管。

此外可以提供利用此发明的碱金属生成剂或碱金属生成器容易形成而且得到的性能再现性优良的光电面制造方法、二次电子释放面的
5 制造方法和电子管的制造方法。

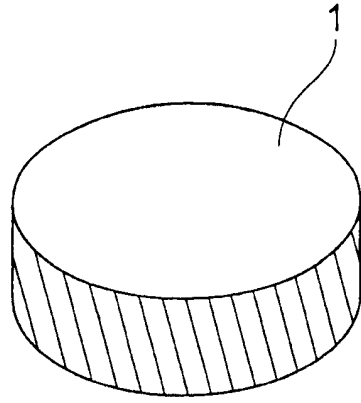


图1

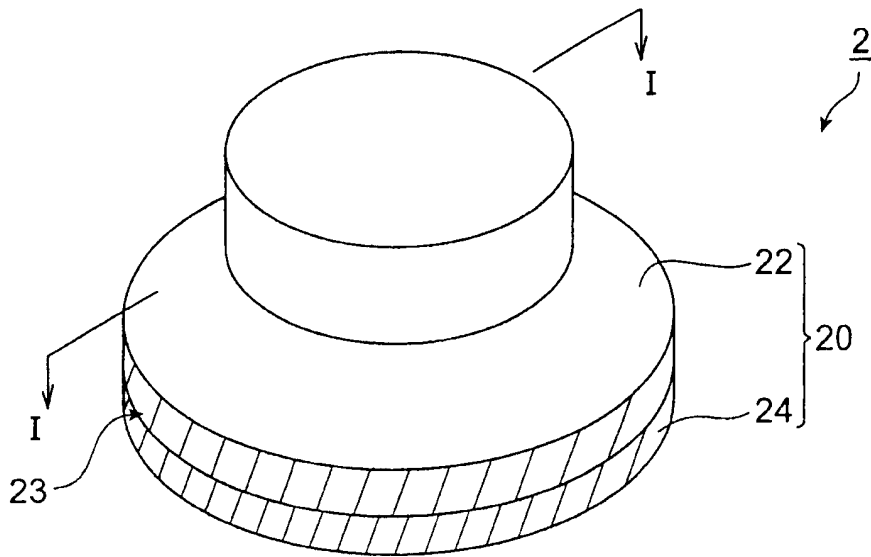


图2

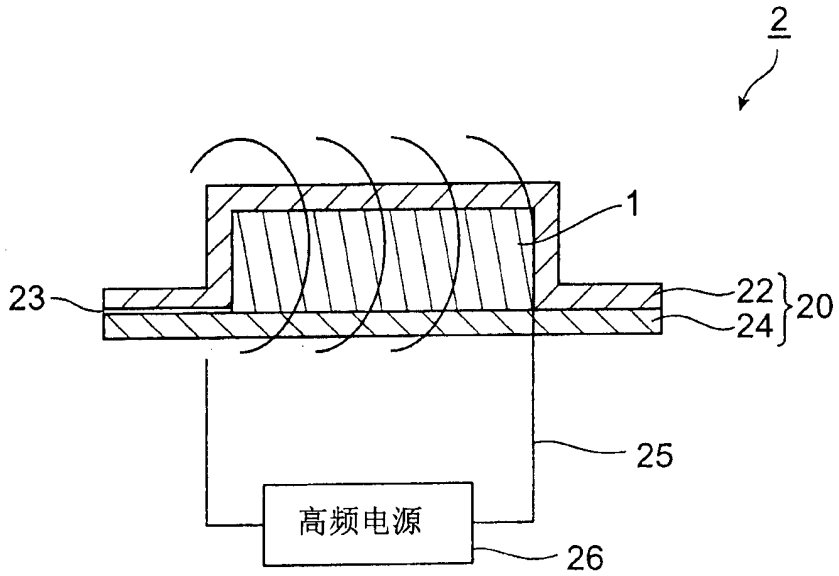


图3

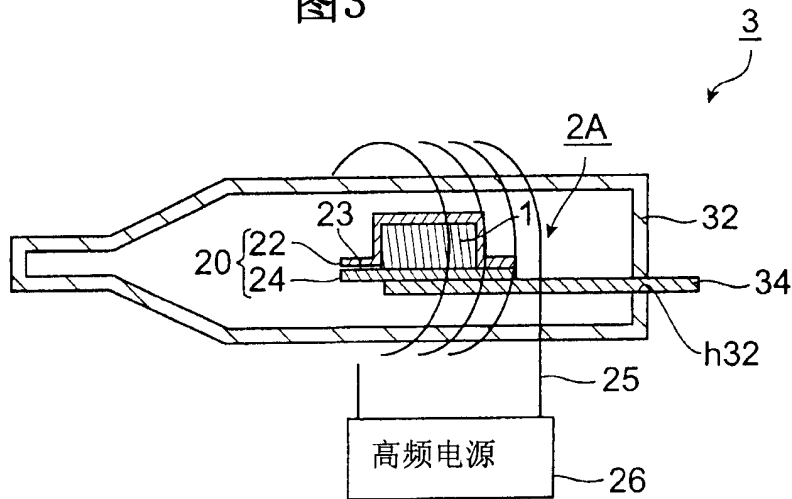


图4

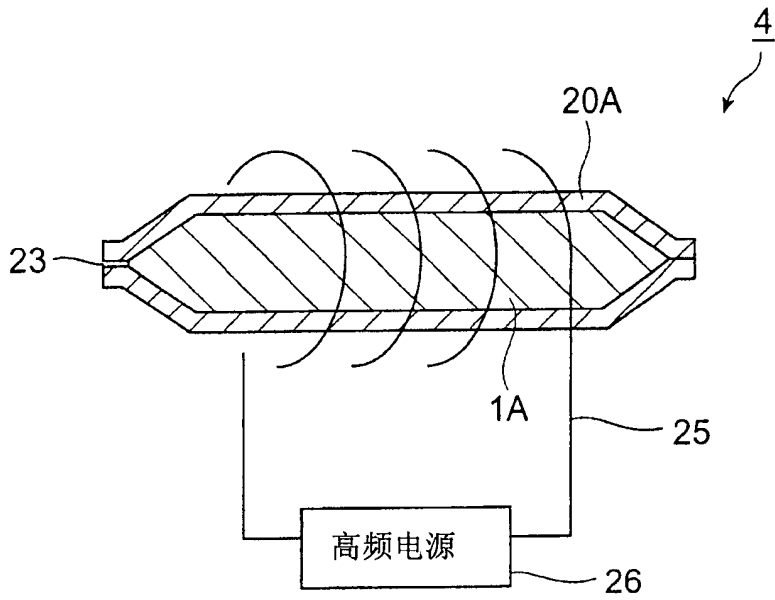


图5

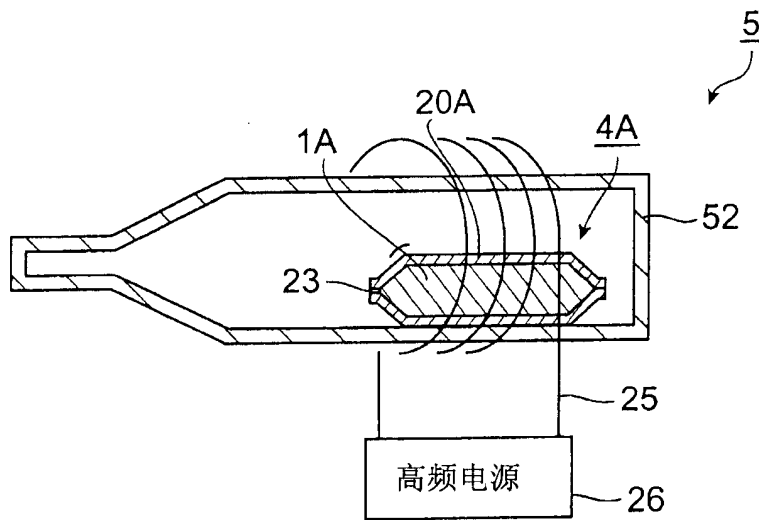


图6

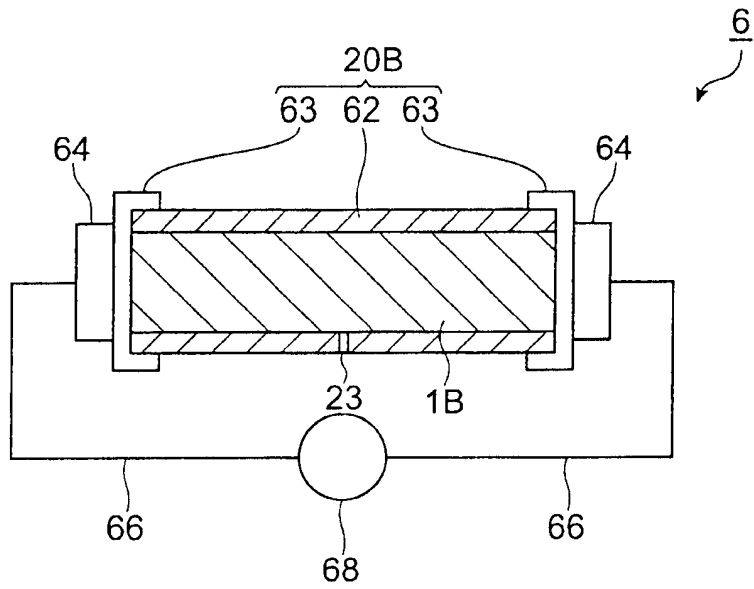


图7

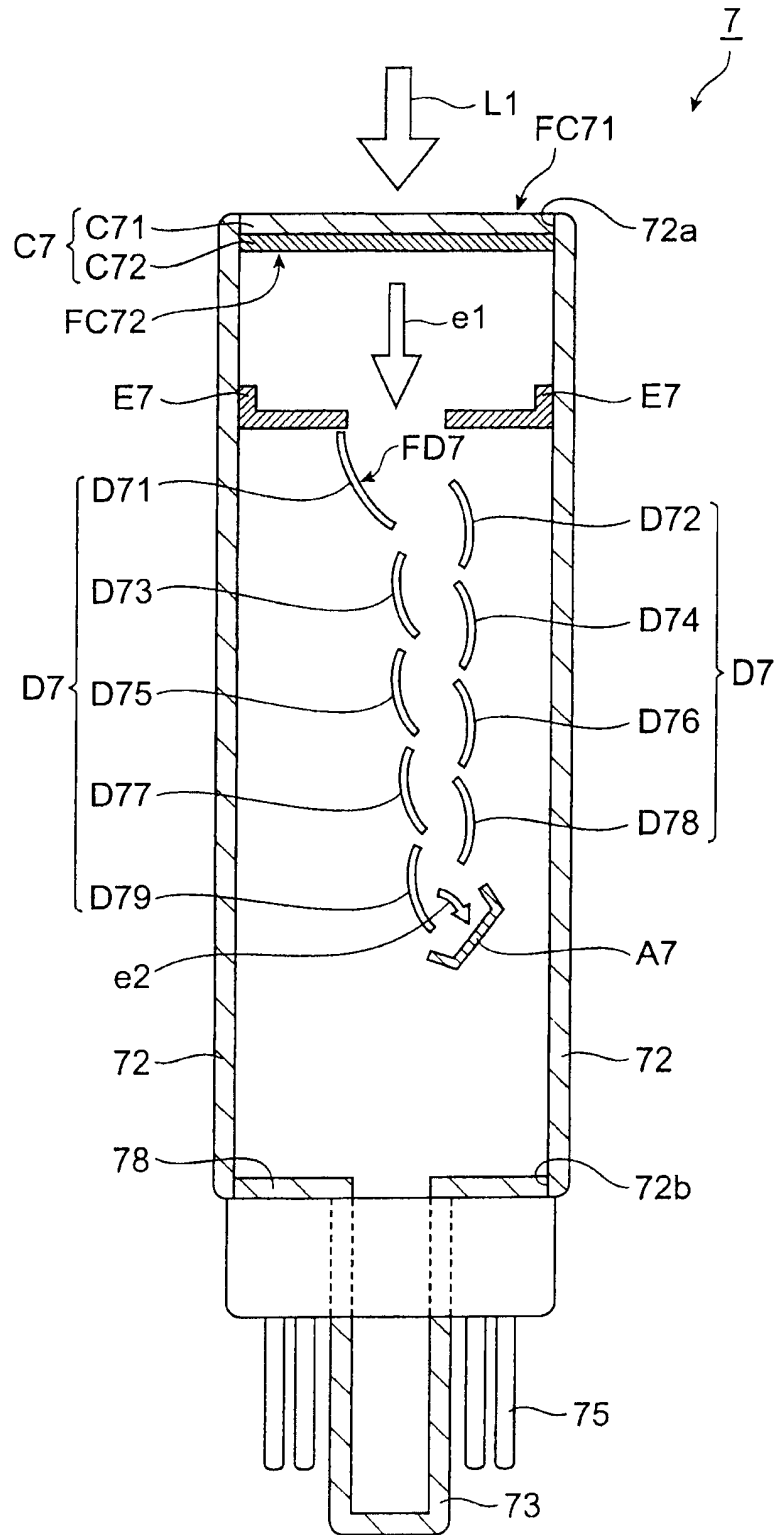


图8

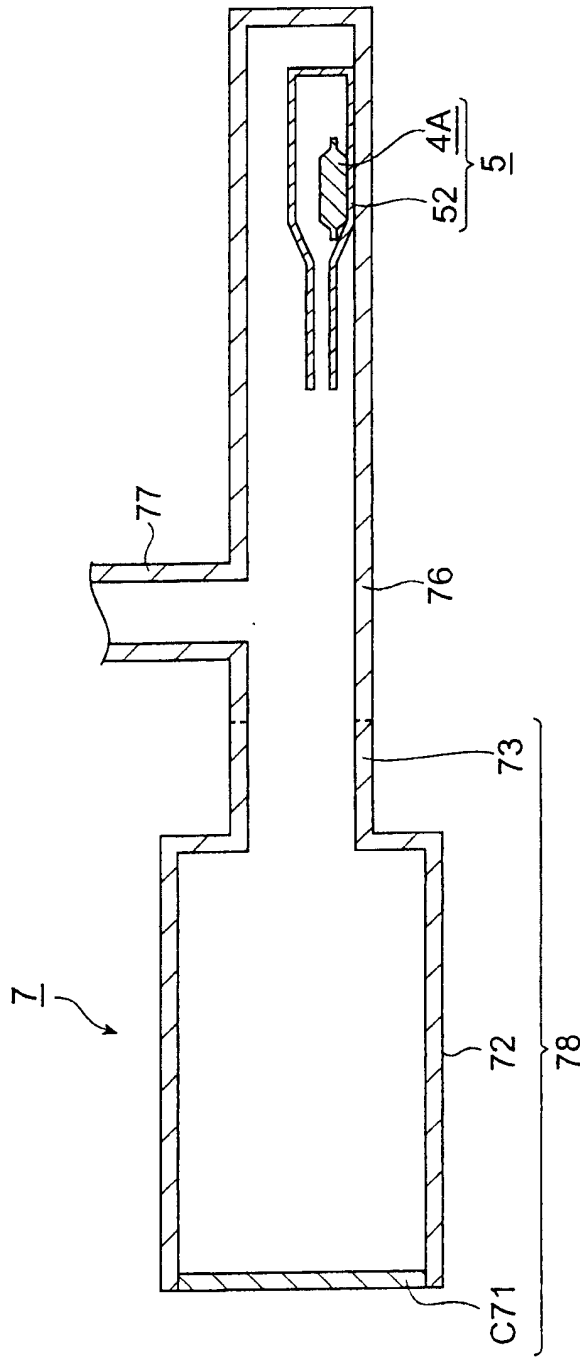


图9

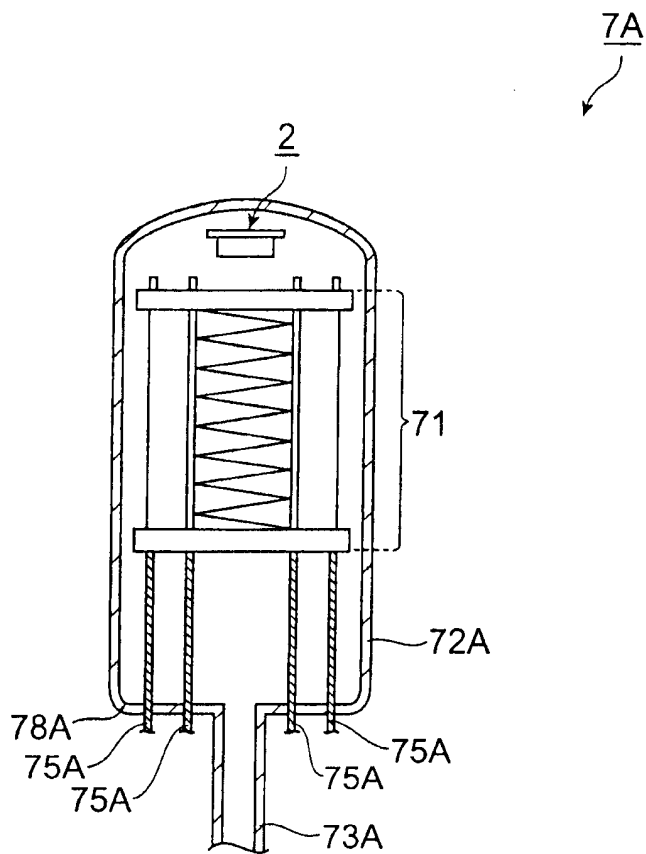


图10

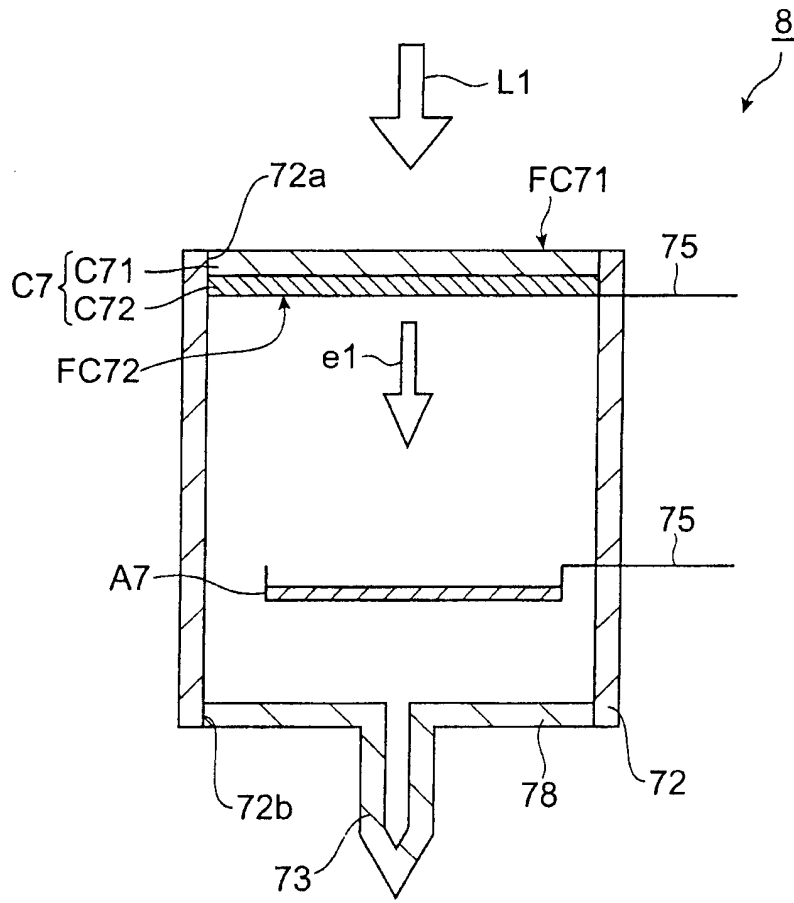


图11

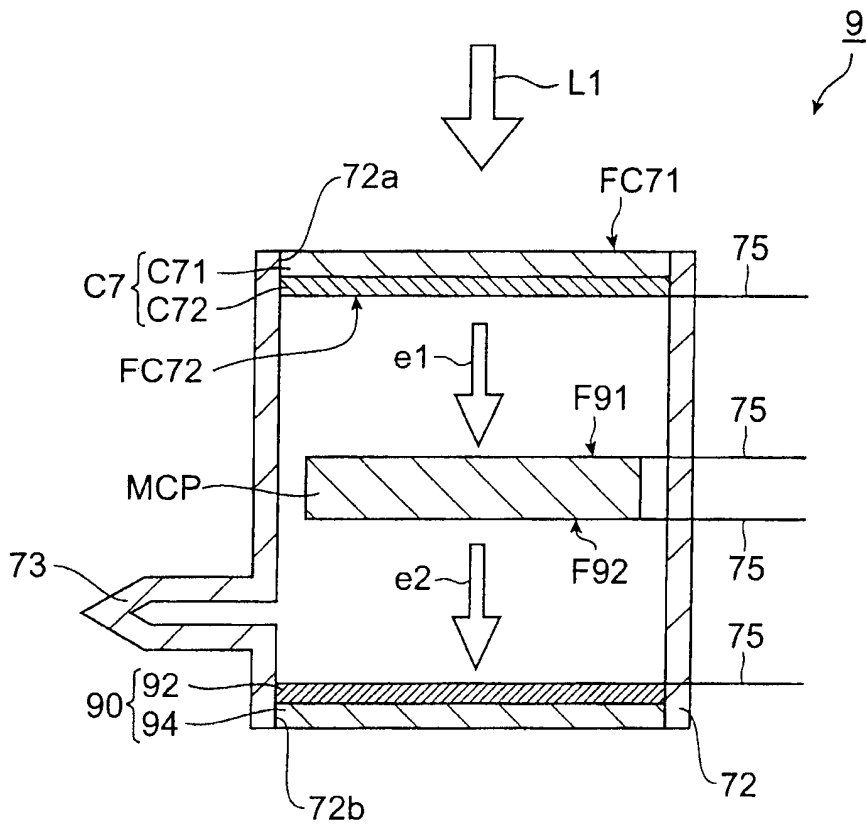


图12

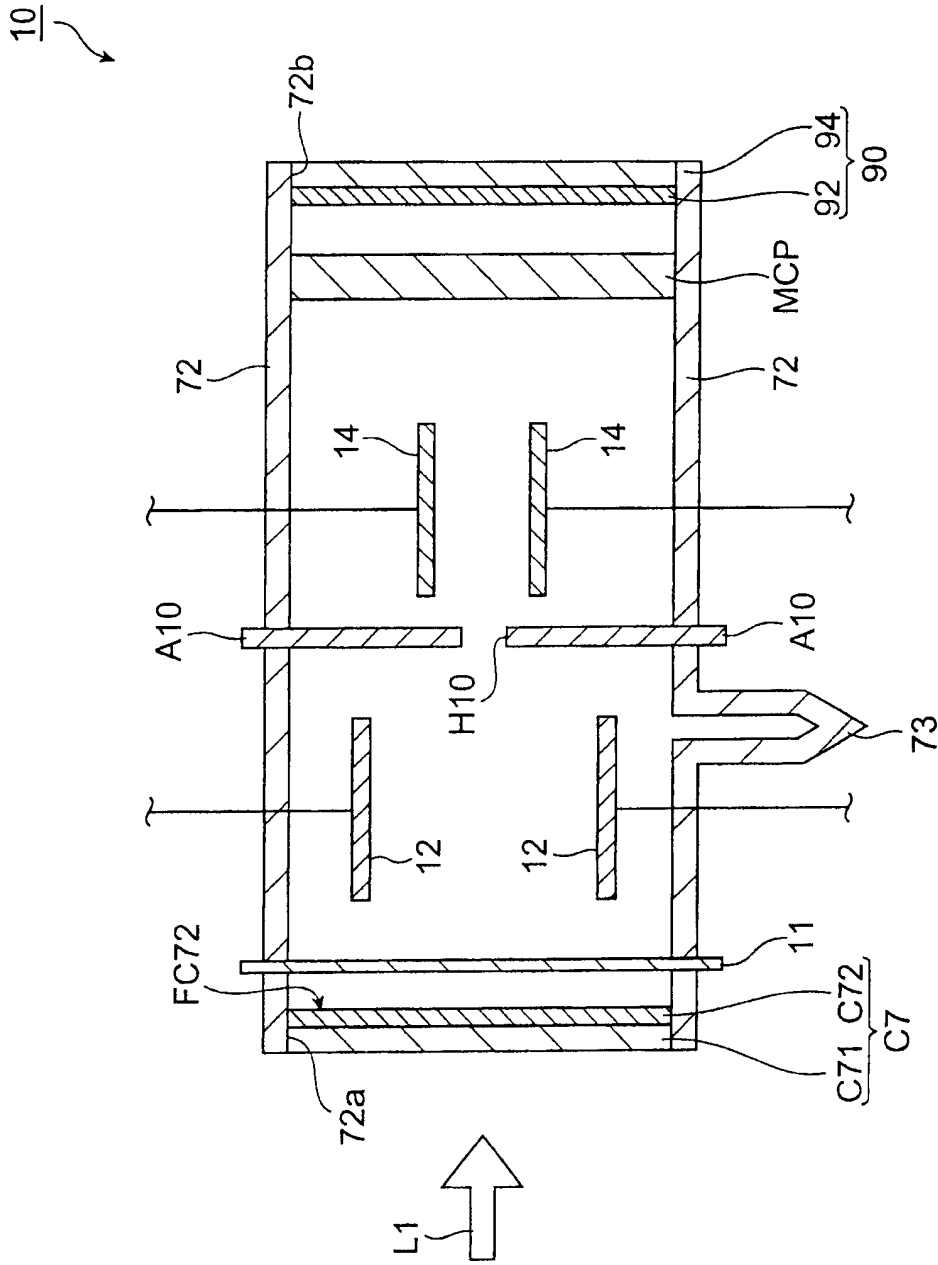


图13

	Sk (μ A/lm)	Sp (A/lm)	ldb (nA)	余脉冲 (%)
样品	41.6	523	0.1	2.6
对比例	45.9	459	1.1	2.3

图14

	寿命 (%)			
	经过24h后	经过96h后	经过240h后	经过500h后
样品	91.1	86.8	78.6	70.8
对比例	95.2	91.0	82.7	74.4

图15

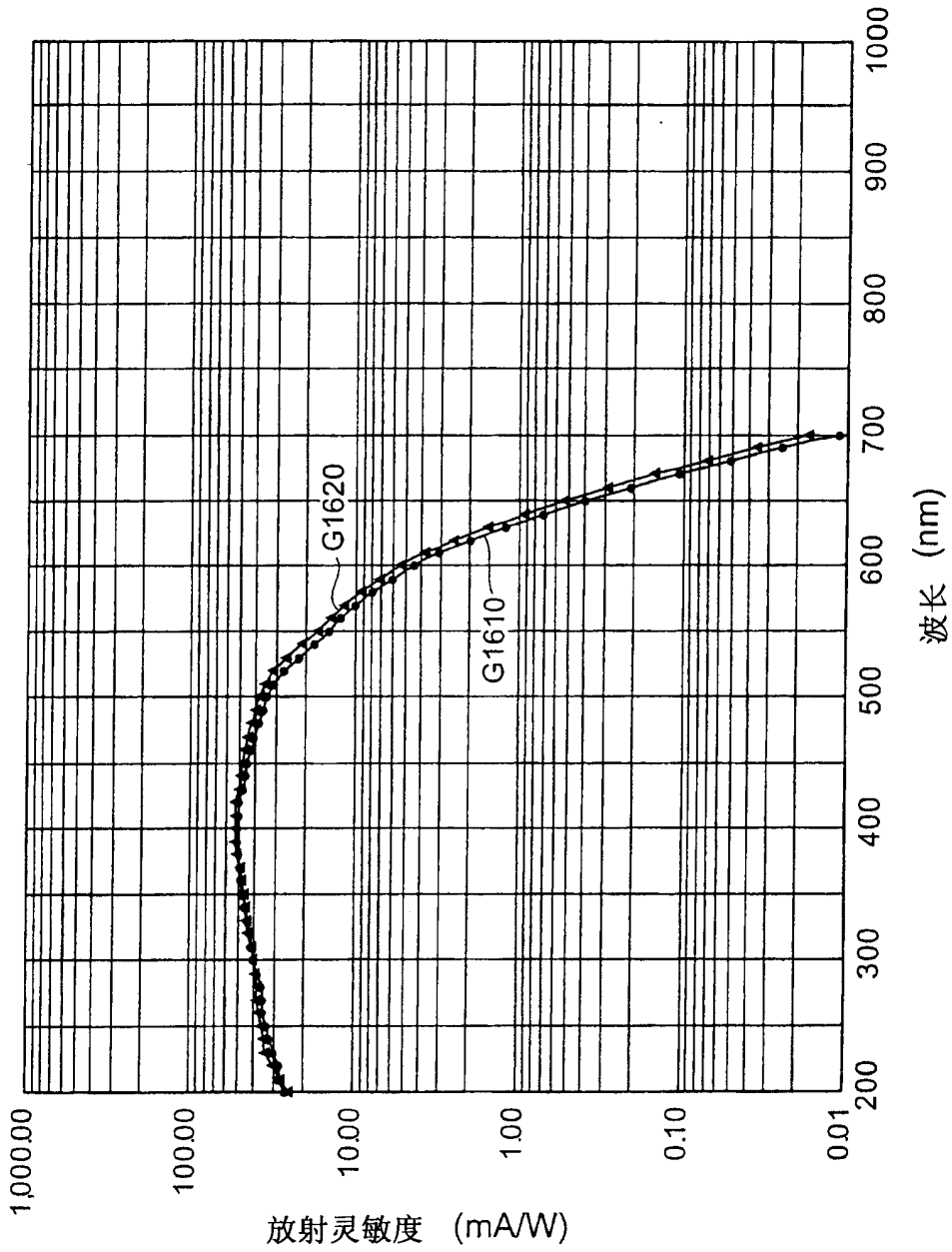


图16

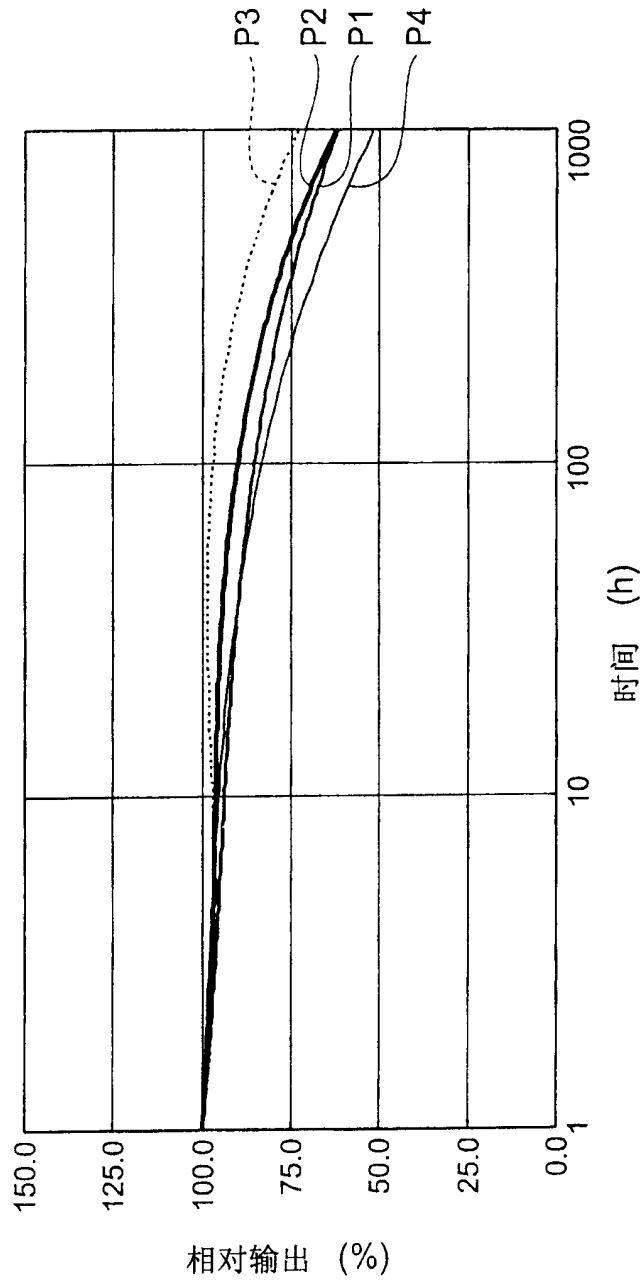


图17

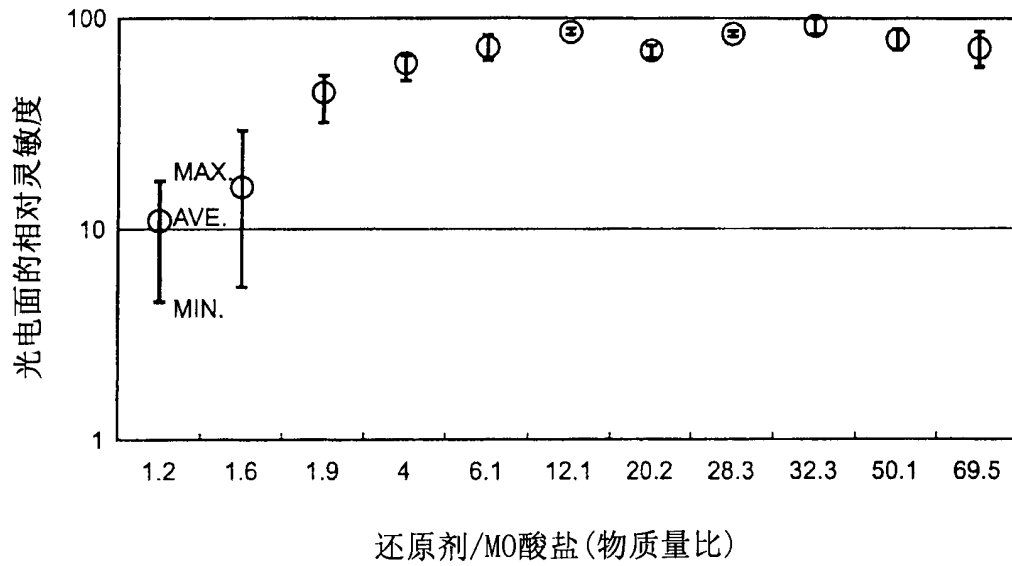


图18

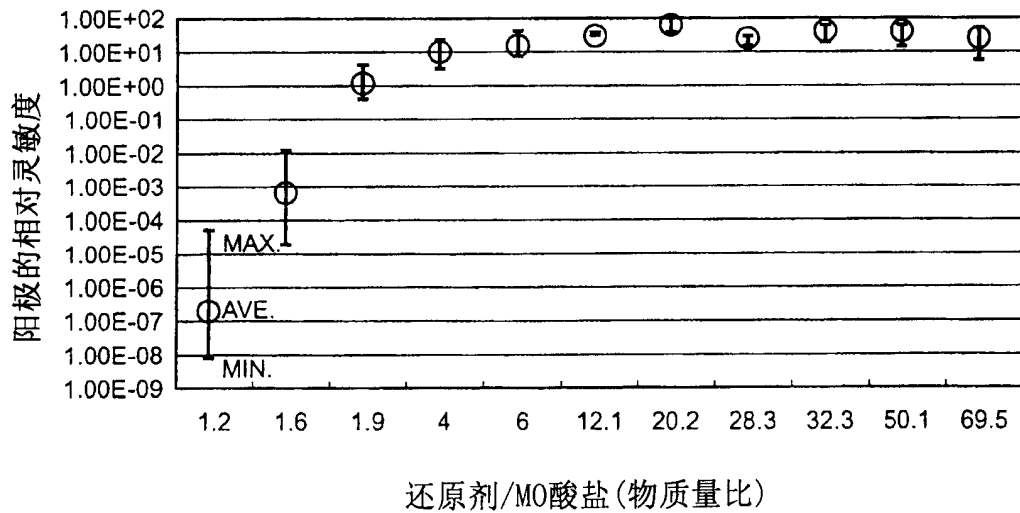


图19