

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95115341.2

[45] 授权公告日 2002 年 4 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 1083145C

[22] 申请日 1995.8.11 [24] 颁证日 2002.4.17

[21] 申请号 95115341.2

[30] 优先权

[32] 1994.8.11 [33] JP [31] 209375/94

[32] 1994.8.11 [33] JP [31] 209379/94

[32] 1995.4.4 [33] JP [31] 101614/95

[32] 1995.4.4 [33] JP [31] 101615/95

[73] 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 富田佳纪 桥本浩行

[56] 参考文献

EP - A - 605881 1994. 7. 13 H01J31/12

H01J1/30

JP - A - 平 4 - 272182 1992. 9. 28 C23C18/14

US - A - 5066883 1991. 11. 19 H01J1/02

审查员 汤志明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

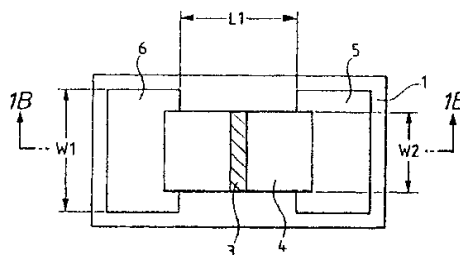
代理人 付建军

权利要求书 2 页 说明书 51 页 附图页数 17 页

[54] 发明名称 电子发射器件及其成象设备的制造方法

[57] 摘要

用于形成电子发射器件的电子发射器的溶液,它包含由公式 $(R(COO)_k)_m M$ 所表示的金属羧酸盐、有机溶剂和/或水;其中 k 与 m 是 1 到 4 的数, $R = C_{X2n+1-k}$, X 是氢或卤(总原子数是 $2n+1$), n 是 0 到 30 的整数, M 代表金属。制造电子发射器件的方法,该器件在其电极间具有包含了电子发射区的导电膜,该导电膜的形成工艺中包括涂敷和煅烧上述溶液。利用这种电子发射件制成成象设备。电子发射区形成膜的表面电阻率值及器件的特性变化被降低。



权 利 要 求 书

1. 一种制造电子发射器件的方法，每个电子发射器件都位于电极之间并且具有包括一个电子发射区的导电膜，所述电子发射器件能够从电子发射区向其外面发射电子，所述方法包括用来形成将在其中形成电子发射区的导电膜的工艺，包括步骤：

涂敷和煅烧一种包括由下面一般公式(I)表示的金属羧酸盐、羧酸酯和/或水的溶液：



其中 k =从 1 到 4 的整数， m =从 1/4 到 4 的数，以及

$R=C_nX_{2n+2-k}$ 或 C_6H_{6-k} ，这里 X =氢或卤素，

n =从 0 到 30 的整数，以及 M =金属，假设当 $n=0$ 时， $k=1$ 或 2；和

形成电子发射区。

2. 根据权利要求 1 的制造电子发射器件的方法，其中上述羧酸酯具有与上述一般公式(I)中所表示的 $R(COO)_k$ 相同的羧基。

3. 根据权利要求 1 的制造电子发射器件的方法，其中上述羧酸酯就 R 来说具有与上述一般公式(I)中所表示的 $R(COO)_k$ 不同的羧基。

4. 根据权利要求 1 的制造电子发射器件的方法，其中上述一般公式(I)所表示的上述金属羧酸盐的含量在 0.1wt%到 10wt%的范围内。

5. 根据权利要求 1 到 4 任何之一的制造电子发射器件的方法，

它还包含一种羧酸。

6. 根据权利要求 5 的制造电子发射器件的方法，其中上述羧酸具有与上述一般公式 (I) 中所表示的 $R(COO)_x$ 相同的羧基。

7. 根据权利要求 6 的制造电子发射器件的方法，其中上述羧酸相对于以上述一般公式 (I) 所表示的上述金属羧酸盐具有 1 到 1/100 当量的羧基。

8. 根据权利要求 5 的制造电子发射器件的方法，其中上述羧酸就 R 来说具有与上述一般公式 (I) 中所表示的 $R(COO)_x$ 不同的羧基。

9. 根据权利要求 8 的制造电子发射器件的方法，其中上述羧酸相对于由上述一般公式 (I) 所表示的上述金属羧酸盐具有 1 到 1/100 当量的羧基。

10. 根据权利要求 1 到 4 任何之一的制造电子发射器件的方法，还包括一个步骤：向由上述膜形成步骤所形成的导电膜加一电压。

11. 一种制造包括多个电子发射器件的电子源的方法，其中上述电子发射器件是由根据权利要求 1 的制造方法制造的。

12. 一种制造包括电子发射器件和一个成象部件的成象设备的方法，其中上述电子发射器件是通过根据权利要求 1 的制造方法制造的。

说明书

电子发射器件及其制作溶液 与成象设备的制造方法

本发明涉及用于制作电子发射器件的一种溶液,该溶液用于形成该电子发射器件的电子发射区,并涉及基于这种溶液的使用而生产电子发射器件、电子源,和成象设备的方法。

迄今已知有两类电子发射器件:即热阴极器件与冷阴极器件。冷阴极器件包括场发射型(以下简称为 FE),金属/绝缘层/金属型(以下简称为 MIM),面电导型等。

FE 电子发射器件的例子例如在 W. P. Dyke & W. W. Doran, "Field emission", *Advance in Electron Physics*, 8, 89 (1956) 以及 C. A. Spindt, "Physical Properties of thin-film field emission Cathodes with molybdenum cones" *J. Appl. Phys.*, 47, 5248 (1976) 中有叙述。MIM 电子发射器件的一个例子例如在 C. A. Mead, "Operation of Tunnel-Emission Devices," *J. Appl. Phys.* 32, 646 (1961) 中有叙述。

面电导电子发射器件的一个例子例如在 M. I. Elinson, *Radio Eng. Electron Phys.*, 10, 1290 (1965) 中有叙述。

面电导电子发射器件工作是基于以下现象:当在基片上形成小面积的薄膜并提供平行流过该膜表面的电流时,则有电子从其发

射出。

至于面电导电子发射器件,有报道例如一种是应用了以上引述的由 Elinson 提出的 SnO_2 薄膜,一种应用了 Au 薄膜[G. DiHmer; *Thin Solid Films*, 9, 317(1972)],一种应用了 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ 薄膜[M. Hartwell 与 C. G. Fonstad: “IEEE Trans. ED conf.”, 519(1975)],以及一种应用了碳薄膜[Hisashi Araki et. al.; *Vacuum*, Vol. 26, No. 1, 22(1983)]。

作为这些面电导电子发射装置的典型结构,图 17 简略示出以上引述的文章中由 M. Hartwell 等提出的该器件的结构。

图 17 中,标号 1 表示一个基片。2 表示电子发射区域形成薄膜,该膜是由喷镀成为 H 形式的金属氧化物薄膜构成的。电子发射区域 3 是通过所谓形成(以下将描述)的激励处理而形成的。

4 表示包含电子发射区的薄膜。顺便来说,如所定义的该器件的长度 L_1 约为 0.5mm 到 1mm,且器件的宽度约为 0.1mm。

在这些面电导电子发射器件中,迄今通常是,在电子发射开始前,薄膜 2 要受到所谓形成的激励处理以便形成电子发射区 3。

“形成”这一术语意为穿越电子发射区形成薄膜 2 施加一电压的处理,以便局部地使之破坏,变形或改变性质从而形成电子发射区 3,该发射区则已转变为高电阻状态。

电子发射区 3 可作为在电子发射区形成薄膜 2 的一部分上所产生一个或多个间隙而形成。这种情形下,电子是由间隙的邻域所发射的。

包含通过“形成”所产生的电子发射区的电子发射区形成薄膜在以下将称为包含电子发射区的薄膜 4。

通过“形成”处理之后的面电导电子发射器件当一电压加到包含电子发射区薄膜 4 使得一电流流过该器件表面时则从电子发射区 3 发射电子。

电子发射区形成薄膜 2 是通过涂敷并烘干有机金属化合物溶液,加热并煅烧该涂敷的膜以便通过热分解却掉有机化合物,并然后产生一金属或金属氧化物薄膜而形成的。该有机金属化合物涂敷的膜会具有较大的晶体结构,使得在涂敷过程中所产生的晶形和晶形的边界线在加热和煅烧步骤之后仍然保持。其结果是造成膜厚度与电阻值的不均匀这样的问题。

有机金属化合物中,特别是胺类或金属羧酸盐的氨合物会大量升华,从而其膜在加热和煅烧步骤中由于升华而变薄。这就引起了变薄的膜的电阻不均匀,从而器件特性大量地不均匀这样的问题。在每一器件中,还希望电子发射区形成膜 2 的电阻值在相对的极间是均匀的。

本发明的一个目的是提供一种有机金属化合物,它能够解决先有技术中所出现的膜厚不均匀问题,并提供一种电子发射区形成薄膜,由这种膜通过传统的称为“形成”的激励处理可形成电子发射区。

本发明使用了一种在涂敷步骤过程中不结晶的有机金属化合物。

该有机金属化合物在加热和煅烧步骤过程中宜为不熔的。

而且,该有机金属化合物在加热与煅烧步骤过程中宜为不升华的。

根据本发明的一个方面，提供了一种制造电子发射器件的方法，每个电子发射器件都位于电极之间并且具有包括一个电子发射区的导电膜，所述电子发射器件能够从电子发射区向其外面发射电子，所述方法包括用来形成将在其中形成电子发射区的导电膜的工艺，包括步骤：涂敷和煅烧一种包括由下面一般公式 (I) 表示的金属羧酸盐、羧酸酯和/或水的溶液：



其中 k =从 1 到 4 的整数， m =从 1/4 到 4 的数，以及

$R=C_nX_{2n+2-k}$ 或 C_6H_{6-k} ，这里 X = 氢或卤素，

n = 从 0 到 30 的整数，以及 M = 金属，假设当 $n=0$ 时， $k=1$ 或 2；和形成电子发射区。

根据本发明的第二方面，提供了一种制造包括多个电子发射器件的电子源的方法，其中上述电子发射器件是根据上述制造方法制造的。

根据本发明的其它方面，提供了通过以上生产方法所生产的电子发射器件，提供了在其上布有多个电子发射器件的电子源，提供了包含该电子源的成象设备，以及提供了成象设备的生产方法。

图 1A 与 1B 分别为简化的平面与剖视图，表示本发明面电导电子发射器件的基本构造。

图 2A 到 2C 为简化视图，表示本发明的面电导电子发射器件示例性顺序制造步骤。

图 3 是一简略说明性框图，表示用于测量电子发射特性的测

量/评估设备。

图 4A 与 4B 的曲线图表示在本发明中可用于激励形成的电压波形的例子。

图 5 的图 示表示适用于本发明的面电导电子发射器件的发射电流 I_e 与器件电流 I_f 之间的典型的关系。

图 6 的简 略视图表示适用于本发明的一个台阶型的面电电子发射器件的基本构造。

图 7 是以简单矩阵接线的电子源的简图。

图 8 是一部分剖开的透视图,简略表示出成象设备的显示板。

图 9A 与 9B 是表示荧光膜例子的简视图。

图 10 是一框图,表示成象设备中驱动电路的一个例子,该设备适合于显示 NTSC 制式的 TV 信号。

图 11 的简化视图表示以梯形接线的电子源。

图 12 是一部分剖开的透视图,简略示出另一成象设备的显示板。

图 13 是一简化的平面图,表示成象设备一电子源的部分。

图 14 表示沿图 13 中线 14—14 所取的剖视图。

图 15A 到 15H 是剖视图,表示成象设备电子源制造过程前半部分的顺序步骤。

图 16 是一平面视图,表示用于电子发射器件的电子发射区形成薄膜的部分掩膜。

图 17 是一示例性视图,表示传统的面电导电子发射器件的结构。

本发明的第一个特点在于用于制造电子发射器件的溶液,其

中金属羧酸盐作为一种有机金属化合物溶解于一种有机溶剂和/或水中。

此处所使用的术语“用于制造电子发射器件的溶液”是指用于形成面电导电子发射器件的电子发射区形成薄膜的溶液，该器件每一个包含相对的电极间的一个电子发射区。本发明提供了用于制造电子发射器件的溶液，其中由以下一般公式(I)所表示的金属羧酸盐溶解于一种有机溶剂和/或水中；



其中 k =从 1 到 4 的整数， m =从 1/4 到 4 的数，以及

$R=C_nX_{2n+2-k}$ 或 C_6H_{6-k} ，这里 X =氢或卤素，

n =从 0 到 30 的整数，以及 M =金属，假设当 $n=0$ 时， $k=1$ 或

2。

而且，通过设定温度和时间足以使得 90% 或更多的有机成份分解而进行该金属羧酸盐的加热和煅烧步骤，这时如果必要则要供给诸如氧或氮气体。由此步骤，90% 或更多的金属羧酸盐转变为无机金属和/或无机金属化合物，诸如无机金属氧化物或无机金属氮化物，以便用于形成电子发射区形成薄膜。

可用作该金属羧酸盐的金属是那些在施加电压之下易于发射电子的金属，而为那些具有低逸出功值并稳定的金属，它们包括，例如， $Pd, Ru, Ag, Au, Ti, In, Cu, Cr, Fe, Zn, Sn, Ta, W, Pb, Te, Hg, Cd, Pt, Mn, Se, Y, La, Co, Ce, Zr, Th, V, Mo, Ni, Os, Rh$ ，以及 Ir 。

有机成份是由一般公式 $R(COO)_k$ 所表示的羧酸。

适用于一般公式 (I) 中 $k=1$ 的 $R(\text{COO})_k$ 的实际例子是甲(蚁)酸, 醋(Z)酸, 丙酸, 丁酸, 异丁酸, 和戊酸。

$k=2$ 的 $R(\text{COO})_k$ 的实际例子是丁二酸, 丙二酸, 和己二酸。

$k=3$ 的 $R(\text{COO})_k$ 的实际例子是丙烷-1,2,3-三羧酸 (*Propane-1,2,3-tricarboxylic acid*)。

[参见: V. Lippmanr, *Ber.*, 12, 1650 (1879)]

$k=4$ 的 $R(\text{COO})_k$ 的实际例子是丁烷-1,2,3,4-四羧酸 (*butane-1,2,3,4-tetracarboxylic acid*)。

[参见: W. Bertram, *Ber.*, 36, 329 (1903)]

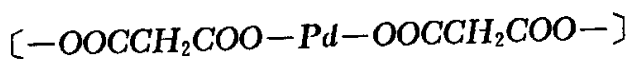
[参见: K. Auners, A. Jacob, *Ber.*, 27, 1126 (1894)]

有机金属化合物是这些羧酸的任何金属盐(金属羧酸盐, 但与一种金属结合的羧酸的数目根据金属离子化合价的值从 1 到 4 变化。

例如, 如所周知, 在银的情形下醋酸银一般由一当量的醋酸和一当量的银构成, 而在钡的情形下, 醋酸钡一般由两当量的醋酸和一当量的钡组成。

熟知的还有, 钇形成三醋酸化物和铅形成四醋酸化物。

当金属羧酸盐由带有 $k=2$ 或更大的多羧离子及具有两个或更大的化合价值的金属离子构成时, 例如当丙二酸(离子)具有 $k=2$ 以及钯(离子)结合在一起时, 一当量的钯与一当量的丙二酸结合, 这表示为 $(\text{CH}_2(\text{COO})_2)_2\text{Pd}$ 。而且, 该分子式只是表达呈现的比率, 而丙二酸的两个羧基并不总是与相同的钯原子结合。换言之, 两个彼此邻接丙二酸的各一个的羧基可能同一个钯原子结合, 其表示为:



在 $k=3$ 的丙烷-1, 2, 3-三羧酸(离子)及钯(离子)的情形下, 产生了 $(OOCCH_2CH(COO)CH_2COO)_{2/3}Pd$ 。于是对于一当量的金属 m 不总是整数。

上述的金属羧酸盐一般在低温加热下会分解, 因而通过在普通的加热/煅烧炉中将其煅烧可简便地转变为无机金属和/或无机金属化合物。推测其原因在于, 羧酸是以低电离度同金属结合的。某些不含有机成份的无机酸的卤化物和盐具有大约 $1000^{\circ}C$ 的熔化/沸腾/升华温度和分解温度, 该温度大大高于一般用作为电子发射器件的基片的玻璃或硅晶片, 电极材料等的耐热温度。

上述金属羧酸盐作为可涂敷的溶液而制备。当溶剂取决于羧酸中的碳原子数或金属羧酸盐中所使用的金属种类时, 可使用水或有机溶剂。对于诸如醋酸等具有低为 2 到 4 的碳原子数的羧酸金属盐, 其中金属属于从钾开始的元素周期表的第 IV 族的金属, 水可用作溶剂, 因为它们通常是可溶于水的。

对于其他金属盐, 或由于低挥发性而水不适于作为溶剂时, 可使用有机溶剂。

本发明的第二个特点在于羧酯特别适于作为有机溶剂。原因在于, 虽然有机金属化合物一般具有高的结晶性, 但由上述一般公式(I)所表示的金属羧酸盐的羧酯溶液所涂敷的薄膜据本发明人从 X-射线衍射结果发现没有结晶性。羧酯的实用例子包括乙酸甲酯, 乙酸乙酯, 乙酸丁酯和丙酸乙酯。

本发明的第三个特点在于羧酯羧基是与一般公式(I)所表示的 $R(COO)_k$ 通用的。

特别地,即使这类羧酯保留在所涂敷的膜内,在热分解处理过程中与由一般公式(I)所表达的金属羧化物在加热下同时分解掉,从而它被完全燃烧掉。而且,该涂敷膜由于保留在涂敷膜中的溶剂的低温沸腾性是无损害的,换言之,该羧酯将既不会减弱由一般公式(I)表示的金属羧酸盐的热分解,也不会加速其分解。其结果是可获得均匀的电子发射区形成薄膜。

满足以上条件的羧酯的实用例子是以上引述的由 $(CH_2(COO)_2Pd$ 所表示的钯丙二酸盐的丙二酸二乙酯溶液。

本发明的第四个特点在于羧酯的羧基在 R 上不同于一般公式(I)中的 R 。当包含在羧酸中的碳原子数增加时,羧酯的沸点增加而使得羧酯在应用旋转涂器涂敷之后仍然保留在被涂敷的膜中并呈现流动性。这种情形下,最好使用具有不同的 R 的羧酯。

例如,丁酸乙酯(沸点:120℃)用作 Pd 硬酯酸盐(比较乙基硬酯酸盐的沸点:224℃)。

本发明的第五个特点在于甲烷多卤化物,乙烷多卤化物或乙烯多卤化物用作为有机溶液。这类碳氢卤化物的实用例子是二氯甲烷,三氯甲烷,四氯化碳,1,2-二氯乙烷,以及反式二氯乙烯(*trans-dichloro ethylene*)。通过把由一般公式(I)所表示的金属羧酸盐溶解于这些溶剂中所制备的某些溶液的问题在于这些溶液的涂敷膜具有结晶性,但其优点在于很高的可溶性。

上述金属羧酸盐作为适当浓缩的溶液而制备,且该溶液通过施转涂器等涂敷于一个基片上然后经过加热分解,由此而形成的电子发射区形成薄膜,该膜具有适合于激励形成的电阻。为了形成具有适当电阻的电子发射区形成薄膜,希望金属羧酸盐溶液的浓

度能保持在适当范围内。

于是,本发明的第六个特点在于:由一般公式(I)所表达的金属羧酸盐的含量在 0.1wt%(重量百分比)到 10wt% 范围之内。

如果该含量在 0.1wt% 到 10wt% 范围之内,则通过多次涂敷该溶液或重复涂敷的步骤并多次煅烧,或在旋转涂器的旋转速度设定在很低或很高值的极端涂敷条件下,可形成具有适合于激励形成的电阻的电子发射区形成薄膜。

但是,作为薄膜的一般生产方法,通过旋转涂敷几百次而重复进行溶液的涂敷是不实际的,通常重复涂敷最多也就是十次而已。而且由于被涂膜的不均匀性而不希望把旋转涂器的转速定为太高或太低值。

于是,涂敷溶液中金属羧酸盐的含量更希望在 1wt% 到 5wt% 范围之内以满足这样一些要求:涂敷最多重复进行十次,溶液在普通条件下进行涂敷,以及电子发射区形成薄膜具有适合于激励形成的电阻。

但是所涂敷的膜的体电阻值与一般公式(I)中由 m 所表示的金属材料有关,故要考虑到材料的结构式,金属羧酸盐的含量要视情况作适当设定。举例而言,涂敷溶液的适当浓度也取决于羧酸分子量,因为金属的含量随着羧酸分子量的增加而相对减小。

本发明的第七个特点在于添加了一种具有羧基的羧酸,对于一般公式(I)中所表示的金属羧酸盐而言,该羧基是共同的或在 R 上不同于一般公式(I)所表示的 $R(\text{COO})_n$,其差别在于 1 到 1/100 当量。如上所述,虽然在使用甲烷多卤化物,乙烷多卤化物或乙烯多卤化物作为有机溶剂时出现高度结晶,但在添加上述羧酸作为添加

剂到这种多卤化物时,则有效降低了结晶度。

有机金属化合物一般是绝缘的,如果该有机金属化合物在涂敷后仍然原样存留称为形成的电处理(将在以下描述)是无法进行的。因而,该有机金属化合物要进行加热并煅烧以便转变为金属和/或非有机金属化合物。就此而言,需要把90%或更多的有机金属化合物转变为无机金属和/或无机金属化合物,诸如无机金属氧化物或无机金属氮化物,通过在加热和煅烧步骤中设定足够的温度和时间而使90%或更多的有机成份分解,这时如必要可提供诸如氧或氮气体。90%或更多有机成份必须被分解的原因在于:如果这个范围得到满足,则电阻减小到能够进行形成处理。其余部分(该成份不大于10%)由 H_2O , Co由 NO_x 等组成,但与金属种类有关,通过吸附法,吸留法和/或定向法都不能完全把它们除掉。这些残留物最好是不存在。

而且在加热和煅烧步骤之后所得到的金属或无机金属化合物最好是形成为散布开的微粒薄膜,这在以下描述。

本发明的第八个特点在于通过应用具有上述第一至第七特点的至少一个的有机金属化合物作为材料的电子发射器件的生产方法。

本发明的第九特点在于成象设备,其中电子源是由该电子发射器件制成的,并且图象是通过由电子源所发射的电子并照射到荧光膜上等而形成的。

适用于本发明的面电导电子发射器件的基本结构分为平面型和台阶型。

平面型面电导电子发射器件将首先陈述。

图 1A 与 1B 分别是简化的平面和剖视图,表示出适用于本发明的平面型面电导电子发射器件的基本结构。以下参照图 1A 与 1B 对于适用于本发明的电子发射器件的基本结构进行说明。

图 1A 与 1B 中,1 表示基片,5 与 6 是该器件电极,4 是导电薄膜,3 是电子发射区。

基片 1 可由任何一种玻璃制成,诸如石英玻璃,含少量 Na 等杂质的玻璃,碱石灰玻璃,以及具有通过溅镀在碱石灰玻璃上展成薄的 SiO_2 的玻璃,或矾土之类的陶瓷。

彼此相对的器件电极 5, 6 可由任何常用的导电材料制成,举例说,用于器件电极的材料可从诸如以下材料中选取: 金属 Ni, Cr, Au, Mo, W, Pt, Ti, Ae, Cu 与 Pd 或它们的合金,包含金属 Pd, Ag, Au, RuO_2 和 Pd—Ag 或它们的氧化物及玻璃等材料的印刷导体,透明导体诸如 In_2O_3 — SnO_2 , 和半导体诸如多晶硅。

器件电极间的间距 L_1 , 每一器件电极的长度 W_1 , 以及导电薄膜 4 的形状和宽度 W_2 视用途的形式和其他条件而定。

器件电极间的间距 L_1 宜在几百埃到几百微米的范围,考虑到施加到器件电极间的电压等该距离更宜为几微米到几十微米范围之内。

取决于器件电极 5, 6 间的电阻值与电子发射特性,器件电极的长度 W_1 宜在几微米到几百微米范围之内,且器件电极的厚度 d 宜在几百埃到几微米范围。

除了图 1A 与 1B 中所示的结构以外,该面电导电子发射器件还可通过在基片 1 上顺序地展布导电薄膜 4 与彼此相对的器件电极 5, 6 而形成。

为了提供电子发射良好的特性,导电薄膜4特别是最好由包含微粒的微粒膜形成。导电的薄膜4的厚度在考虑台阶复盖(step coverage)装置电极5,6,装置电极5,6之间电阻值,激励形成(以下将说明)的条件等等下而进行适当的设定。膜厚度宜在几埃到几千埃范围之内,特别是在10到500埃范围之内。而且,导电薄膜4具有表面电阻值范围在 1×10^3 到 $1 \times 10^7 \Omega/\square$ 。

用于形成电导薄膜4的材料实际例子包括金属诸如Pd, Pt, Ru, Ag, Au, Ti, Ta, Cu, Cr, Fe, Zn, Sn, Ta, W与Pb,氧化物诸如PbO, SnO_2 , In_2O_3 , PbO与 Sb_2O_3 , 硼化物诸如 HfB_2 , ZrB_2 , CeB_6 , YB_4 与 GdB_4 , 碳化物诸如TiC, ZrC, HfC, TaC, SiC与WC, 氮化物诸如TiN, ZrN与HfN, 半导体诸如Si与Ge和碳。

此处所用的术语“微粒膜”意指包含许多聚集在一起的微粒的膜,并具有这样的微观结构:各个微粒彼此间散布开来,或彼此邻接,或彼此重叠(包括岛形)。微粒的大小在几埃到几千埃的范围内,最好是在10到200埃范围内。

电子发射区3可能包含在导电薄膜4的部分上形成的一个高电阻间隙,并且该电子发射区的形成取决于导电薄膜4的厚度,性质和材料,激励形成的方式等等。而且,具有范围在几埃到几百埃大小的导电微粒可能包含在电子发射区3。导电的微粒部分地或全部地由构成导电薄膜4的材料制成。电子发射区3及其邻域中的导电薄膜4可在一些情形下包含碳或碳的化合物。

现对也适用于本发明但与上述器件有不同结构的台阶型面电导电子发射器件进行说明。

图6是一略视图。表示适用于本发明的台阶型面电导电子发

射器件的基本构造。

图 6 中, 与图 1A 与 1B 中相同的部件具有相同的标号。台阶形成截面由 61 表示。

基片 1, 器件电极 5 与 6, 导电薄膜 4, 及电子发射区 3 可由上述平面型面电导电子发射器件中所用的类似材料制成。台阶形成截面 61, 例如, 由电绝缘材料诸如 SiO_2 通过真空蒸发, 印刷, 溅镀等任何适当的处理过程形成。台阶形成截面 61 的厚度对应于上述平面型面电导电子发射器件中器件电极之间的间距 L_1 , 因而该厚度的范围在几百埃到几十微米。在考虑台阶形成截面的制成过程和加在器件电极间电压而设定用于形成台阶形成截面 61 的膜的厚度时, 这一厚度最好在几百埃到几微米的范围内。

在器件电极 5, 6 与台阶形成截面 61 形成之后, 在器件电极 5, 6 上构成薄片状导电薄膜 4。虽然电子发射区 3 是在图 6 中的台阶形成截面 61 中线性地形成的, 但该电子发射区 61 的形成状的位置是与制造过程的条件, 激励形成(以下将说明)等有关, 并且不限于图示的情形。

上述面电导电子发射器件可由各种方法制造, 这些制造方法中的一例示图 2A 到 2C 中。

以下参照图 1A 与 1B 及图 2A 到 2C 的顺序步骤说明一种制造方法。图 2A 到 2C 中, 与图 1A 和 1B 中相同的部件用相同的标号标出。

1) 基片 1 用洗涤剂, 清水和有机溶剂充分洗涤。然后通过真空蒸发法, 溅镀法等, 在基片上沉积器件电极材料。以后通过光刻法对所沉积的材料进行整形以便在基片 1 上形成器件电极 5, 6 (图

2A)。

2) 在包含基上所形成的器件电极 5,6 的基片 1 上,通过旋转涂敷或任何其它适当的过程涂敷有机金属溶液以形成有机金属薄膜。“有机金属溶液”这术语是指包含有一种作为导电薄膜 4 的主要元素的金属材料的有机金属化合物的溶液。该有机金属薄膜被加热煅烧并然后通过剥离(*lift-off*),蚀刻等形成导电薄膜 4(图 2B)。

更具体地,其上已涂敷了有机金属化合物的基片被加热到不低于分解温度,使得基片上有机金属化合物的有机成份分解而形成导电薄膜 4。

通过对该有机金属薄膜这样加热和煅烧,在不高于 1000°C 的温度下,具体来说在大多数情况下温度约为 300°C,有机成份分解,以便转变为金属和/或无机金属化合物,诸如上述的金属氧化物,或转变为化合物,其表面上具有少量碳原子的简单有机物被吸收。因而,对于大多数有机金属化合物,基片的加热温度设定在 200°C 到 500°C 的范围之内。于是所要的导电薄膜 4 可通过低温度下的热分解而得到。

从 X-射线衍射方法的结果本发明者们发现,通过涂敷上述金属羧酸盐的羧酯溶液所形成的薄膜没有结晶性,而且某些物质,例如 Pd 醋酸盐,是没有熔点的,于是加热时没有熔化即发生热分解,这时这些材料保持在薄膜的形式。

又当使用非羧酯的其他溶剂时,通过添加上述羧酸可获得无结晶的涂敷膜。

于是,传统上所应用的有机化合物涂敷膜会在加热和煅烧过

程中具有相当大的晶体结构，从而在涂敷过程中所产生的晶体模式的品形和边界线在加热和煅烧步骤之后仍然保留下来。这将造成导电薄膜4的厚度和阻值的不均匀。反之，应用本发明有机金属化合物的结果是：所涂敷的薄膜呈现无法晶度，从而在基片上具有极为均匀的分布和厚度。

而且，由于在加热和煅烧步骤中所涂敷的膜不熔化，故在保持膜在涂敷时所达到的均匀性的情况下有机成份转化为金属和/或无机金属化合物。注意，如前所述，无机金属化合物常常聚集在一起并在较佳的电子发射区形成薄膜中具有微粒形。

已经证实，包含在有机金属化合物中的几个到几千金属原子集聚为微细颗粒，但电子发射器件的特性保持均匀。

如上述，根据本发明，由于在加热和煅烧步骤之后在电子发射器件的基片上沉积了非晶形膜或金属晶体形式的膜，因而不存在在应用传统有机金属化合物时由于晶体结构而产生的影响，从而可获得具有的均匀厚度和均匀电阻值的导电薄膜4。

本发明的特点不限于上述的有机化合物溶液，还在于通过均匀地沉积上述有机金属材料到基片上以形成包含金属和/或无机金属化合物导电薄膜4并然后进行下述的激励形成这样的一种制造电子发射器件的一个方法。

3)接下来，通过从一电源(未示出)向器件电极5,6之间施加电压而进行称为激励形成的激励处理，以便在导电薄膜4的部分形成电子发射区3，在该区上结构发生了变化(图2C)。通过激励形成，导电薄膜4局部被破坏，变形或改变性质而使其部分的结构发生变化，这部分就称为电子发射区3。

用于激励形成所施加的电压波形的例子如图 4A 与 4B 中所示。

最好是该电压波形为脉冲状波形。该激励形成可通过顺序施加具有固定峰值的电压脉冲(图 4A),或通过施加具有逐渐增加的峰值的电压脉冲而进行。

图 4A 中, $T1$ 与 $T2$ 分别表示电压波形的脉冲宽度和脉冲区间通常 $T1$ 设定为 $1\mu s$ 到 $10ms$ 范围之内而 $T2$ 设定在 $10\mu s$ 到 $100ms$ 范围。三角波形的峰值(即激励形成过程中的峰值电压)是依据面电导电子发射器件的类型适当选择的。在这些条件下,在适当的真空度下,这种电压施加达几秒到几十分钟的时间。加到器件电极之间的脉冲不限于三角形波形,而可以具有其它所希望的波形,诸如矩形波形。

在图 4B 所示的方法中, $T1$ 与 $T2$ 设定为与图 4A 的方法中类似的值。三角波形的峰值(即在激励形成期间的峰值电压)是逐渐增加的,例如在保持适当真空度时以每脉冲 $0.1V$ 的速率。

激励形成行将结束的时间可通过施加电压来检测,该电压值的选择要使得不对导电薄膜 4 进行局部破坏或变形,测量器件的电流并判定脉冲区间 $T2$ 期间的电阻值。举例来说,大约 $0.1V$ 的电压加到器件电极之间,当所测电阻值超过 $1M\Omega$ 时,则该激励形成告完成。

4) 在激励形成之后,面电导电子发射器件最好经过称为活化过程的处理。

术语“活化过程”是指这样的处理:例如在与激励形成时相同的从 10^{-4} 到 10

-5Torr 的真空度下向器件电极之间反复施加具有恒定峰值的脉冲电压,以用于将真空环境中存在的有机物的碳或碳化合物沉积到电导薄膜 4 上,使得器件电流 I_f 与发射电流 I_e 显著变化。

在测量器件电流 I_f 与发射电流 I_e 时,例如当发射电流饱和时,该活化处理过程结束。所施加的脉冲的峰值宜设定为工作电压。

此处所用的术语“碳与碳化合物”是指为石墨(包括单晶与多晶形式)和非晶碳(包括非晶碳和多晶石墨的混合物)。沉积的碳和碳化合物的膜厚最好不大于 500 埃。更好是不大于 300 埃。

5)如此制成的面电导电子发射器件最好在高于形成处理过程和活化处理过程的真空度的真空中驱动。更好是在其加热到 80°C 到 150°C 之后该器件在那样更高的真空度的真空中驱动。

此处,在高于形成过程和活化过程中的真空度是指例如大约 10^{-6} 托或更高层次的真空,更好是超真空,其中没有可觉察的碳和碳化合物进行新的沉积。

于是,通过如此选择真空,防止了碳和碳化合物的进一步沉积,从而使得器件电流 I_f 与发射电流 I_e 得以稳定。

如上所述的适用于本发明电子发射器件的基本特性现参照图 3 与图 5 予以说明。

图 3 是用于测量具有如图 1A 与 1B 所示的结构的器件的电子发射特性的测量/评价设备的简略视图。图 3 中,与图 1A 及图 1B 所示的相同标号表示相同的部件。31 表示用于向电子发射器件施加器件电压 V_f 的电源,30 是用于测量流过器件电极 5 与 6 之间的导电薄 4 的器件电流 I_f 的电流计,34 是用于捕获发自器件的电子发射区 3 的发射电流的阳极,33 是用于向阳极 34 加压的高压

电源,32 是一电流计用于测量由器件的电子发射区 3 所发射的发射电流 I_e ,35 是一真空设备。

电子发射器件,阳极 34 等布置在真空设备 35 之中,其中还装有另外的必要的器件(未示出),诸如真空泵和真空计,使得该器件可在所希望的真空度下进行测量和评价。

于是,所示的测量设备也可用于进行继上述激励形成之后的步骤。

通过把加于阳极的电压设置为 1KV 到 10KV 的范围,以及阳极与电子发射器件之间的距离 H 在 2mm 到 8mm 的范围而进行这一测量。

图 5 示出由图 3 所示测量评估设备所测量出的发射电流 I_e 与器件电流 I_f 及器件电压 V_f 之间的一些典型示例。注意,图 5 的图形曲线是以随意的单位绘制的,因为发射电流 I_e 要远比器件电流 I_f 小。垂直和水平轴线每一个都是按线性标度的。

正如从图 5 所呈现的,适用于本发明的面电导电子发射器件有关其发射电流 I_e 具有三个特征性质。

第一,当大于一定值(称为阈值电压,在图 5 中是 V_{th})的器件电压被施加时,发射电流 I_e 突然上升,但在阈值电压 V_{th} 以下发射电流几乎检测不到。于是本器件对于发射电流 I_e 是具有确定阈值电压 V_{th} 的非线性器件。

第二,发射电流 I_e 单调地随器件电压 V_f 而增长,从而发射电流 I_e 可由器件电压 V_f 来控制。

第三,被阳极 34 捕获的被发射的电荷依赖于器件电压 V_f 施加的时间。于是,由阳极 34 所捕获的电荷量可通过器件电压 V_f 所

施加的时间来控制。

由于适于本发明的面电导电子发射器件以上三个特征性质，在具有大量电子发射器件的陈列电子源中，以及应用这种电子源的成象设备中等等的电子发射特性也是易于控制的，这就是说该电子发射器件可用于各种场合。

而且，图 5 表示出一较佳特性的例子，其中器件电流 I_f 单调地加而增加器件电压 V_f 增随(称为 MI 特性)。而且器件电流 I_f 可表现出对于器件电压 V_f 的压控负阻特性(称为 $VCNR$ 特性)(未示出)。该器件电流的这些特性与制造过程，测试条件等等有关。这种情形下，本发明的电子发射器件也具有以上三个特征性质。

以下将说明作为本发明较佳实施例的一个电子源和一个成象设备。

一个电子源或一个成象设备可通过在一个基片上排布一定数目的适用于本发明的面电导电子发射器件而制成。

电子发射器件在基片上可通过几种方法排布。一种方法是，大量的面电导电子发射器件(在行方向上)一个挨一个地排布，并且在诸器件的两端通过导线相互连接而形成电子发射器件行，这种电子发射器件行大量地在梯形导线中进行排布而构成一电子源。控制电极(也称为栅极)分布在该电子源上方的空间中展布在垂直于行方向导线的方向上(称为列向)用于控制来自电子发射器件的电子发射。另一方法是， n 条 Y 方向接线分布在 m 条 X 方向接线之上，其两者间夹有层间绝缘层，且 X 方向接线与 Y 方向接线分别连接到面电导电子发射器件成对的各器件电极上。这后者的排布在以下称为单矩阵(*simple matmix*)布线。将首先详细说明单矩

陈布线。

由于适用于本发明的面电导电子发射器件的上述三个基本特征性质,发自单矩陈布线中的每一面电导电子发射器件的电子,在所加的电压高于阈值时也受到加于彼此相对的器件电极之间的脉冲形电压的峰值和宽度的控制。另一方面,在电压低于阈值时几乎没有电子发射出。基于这些特性,即使当面电导电子发射器件以大数量排布,也可以选择这些电子发射器件中任何所需要的一个并响应输入信号通过向相应的器件适当施加脉冲形电压而控制从其所发射的电子量。

按照上述原则排布的电子源基片的结构将参照图7在以下说明。71标示电子源基片,72是X方向接线,73是Y方向接线,74是面电导电子发射器件,75是连接导线,面电导电子发射器件74可以是平面型或台阶型的任何一种。

图7中,电子源基片71是前述的玻璃基片等。排布在该基片上的面电导电子发射器件的数量的每一器件的设计形状根据应用予以适当设定。

这时,由 $Dx1, Dx2, \dots, Dxm$ 所标示的X方向接线72的 m 条导线应用导电金属等通过真空蒸发,印刷,溅镀等方法而形成。材料,膜厚和接线的宽度的设定要使得电压尽可能均匀地提供给所有的大量面电导电子发射器件。又Y方向接线73是由 $Dy1, Dy2, \dots, Dyn$ 的 n 条线构成的并且其形成类似于X方向接线72。层间绝缘层(未示出)夹在X方向接线72的 m 条导线与Y方向接线73的 n 条导线之间以便将接线72,73彼此电隔离,从而形成单矩阵布线(注意, m, n 每一都是正整数)。

未示出的层间绝缘层是由 SiO_2 等制成的, 这是由真空蒸发法、印刷法、溅镀法等形成为所需要的形状, 使得复盖住在其上已形成了 X 方向接线 72 的基片 71 的部分或全部表面。该层间绝缘层的厚度, 材质和制造过程要适当设定以便能耐受电势差, 特别是在 X 方向接线与 Y 方向接线彼此交叉部位。X 方向接线 72 和 Y 方向接线被引出以提供外接端子。

而且, 面电导电子发射器件 74 的各相反的电极(未示出)要通过连接导线 75 与 m 条 X 方向接线及 n 条 Y 方向接线 73 作电连接, 该连接导线是用导电金属等通过真空蒸发, 印刷, 溅镀等方法形成的。

用于 m 条 X 方向接线 72 和 n 条 Y 方向接线 73, 连接引线 75 以及彼此相对的器件电极的导电金属在构成元素上可以是全部或部分相同的, 或也可以彼此不同。注意当器件电极与连接其上的接线是由相同材料制成时, “器件电极”这一术语可用来共同指器件电极及接线两者。顺便来说, 面电导电子发射器件既可以在其片 71 上形成也可在中间层绝缘层(未示出)上形成。

虽然稍后会详述, 这里指出, X 方向接线 72 是与扫描信号生成器(未示出)电连接的, 以便响应输入信号施加一扫描信号向排布在 X 方向的面电导电子发射器件 74 的每行进行扫描。

另一方面, Y 方向接线 73 与调制信号产生器(未示出)进行电连接, 以便响应输入信号向排布在 Y 方向的面电导电子发射器件每列进行调制。

而且, 加到每一面电导电子发射器件的驱动电压是作为同时加到该器件上的扫描信号与调制信号的电压差而提供的。

应用上述的单矩阵布线,可彼此独立地选择和驱动各器件。

现参照图 8,9A,9B 与 10 对成象设备进行说明,其中如此制成的单矩阵布线中的电子源用于显示图象或其他目的。图 8 是一简略视图,表示该成象设备显示板的基本结构,图 9A 与 9B 是荧光膜的简略视图,图 10 是驱动电路的框图,所显示的一例中显示设备显示了一幅根据 NTSC 制式的 TV 信号的图象。

图 8 中,71 标示电子源基片,其上按以上所述制成了一定数目的面电导电子发射器件,81 是后板,其上固定电子源基片 71,86 是在玻璃基片 83 的内表面上叠合荧光膜 84 和金属衬 85 而制成的面板,82 是支撑框架。向后板 81,支撑框架 82 与面板 86 之间的结合部分加了熔结玻璃等之后,该组件置于空气中或氮气中焙烧达 10 分钟或更长,温度为 400°C 到 500°C ,以使得结合部分密封,从而制成外壳 88。

图 8 中,标号 74 表示图 1A,1A 中的电子发射区,72,73 表示分别连接到面电导电子发射器件的成对的器件电极上的 X 与 Y 方向接线。

在所示的实施例中,外壳 88 是由面板 86,支撑框架 82 与后板 81 构成的。但是,由于后板 81 主要是用来增加基片 71 的强度的,故如果基片 71 自身有足够的强度,则作为分开的部件的后板 81 是可以省去的。这种情形下,支撑框架 82 可用密封的方式直接连接到基片 71 上,从而由面板 86,支撑框架 82 和基片 71 构成外壳 88。此外,未示出的称为隔板的支撑可分布在面板 86 与后板 81 之间,使得外壳 88 有足够的强度以抵抗大气压。

图 9A 与 9B 简略示出荧光膜 84 的例子。对于单色显示,荧光

膜不仅由荧光物质形成。对于彩色显示,荧光膜 84 由黑色导体 91 与荧光物质 92 结合构成,黑色导体 91 称为黑色条纹或黑色矩阵依照荧光物质的形式而定。提供黑色条纹或黑色矩阵的目的是为了在用于彩色显示所必须三元色中的荧光物质 92 之间提供黑色区域,使得色彩的混合变得不那么刺眼,并且在荧光膜 84 上由外部光线反射所引起的对比度的减少得到抑制。黑色条纹等不仅可由技术中常用的含石墨作为主要配料的材料制成,并也可由任何导电的对光线具有小的透光性和反射性的其他材料制成。

不论是单色还是彩色图象,荧光物质都可通过沉淀法,印刷法等涂敷在玻璃基片 83 上。

在荧光膜 84 的内表面上通常装有金属衬 85。该金属衬的作用是通过镜反射光线增加亮度,该光线是由荧光物质向内侧面发射,向面板 86 射去,该金属衬作为电极而加电压用于对电子束加速,并防止荧光物质被壳体中所产生的负离子的撞击所损坏。该金属衬可在形成了荧光膜之后,通过磨光荧光膜的内表面(这一步骤平时称为成膜)并然后例如以真空蒸发法在其上沉积 Al 而制成。

为了增加荧光膜 84 的导电率,面板 86 可包含一个装在荧光膜 84 的外表面上的透明电极(未示出)。

在如上所述密封壳体之前,在彩色显示的情形下必须仔细进行校准,使得各色的荧光物质和电子发射器件彼此对应而精确就位。

壳体 88 通过一真空抽气管(未示出)而被抽成约为 10^{-7} Torr 的真空然后被密封好。为了保持壳体 88 内的这种真空度,这壳体可作吸气处理。这过程是在壳体 88 就要密封之前或者密封之后立即通过加热设置在壳体 88 内部的预定位置的吸气剂而进行的,由

电阻加热或高频加热形成吸气剂的蒸发膜。该吸气剂通常包含 Ba 作为主要成份。通过蒸发膜的吸气作用壳体的内部空间可保持在 1×10^{-5} 到 1×10^{-7} Torr 范围的真空度。顺便而言, 继面电导电子发射器件激励形成之后的步骤可适当设定。

以下将参照图 10 的框图说明, 用于按 NTSC 制式的 TV 信号在使用单矩阵布线中的电子源所构造的显示板上显示 TV 图象的驱动电路的构成。在图 10 中, 101 标示一显示板, 102 是扫描电路, 103 是控制电路, 104 是移位寄存器, 105 是线存储器, 106 是同步信号分离电路, 107 是调制信号产生器, V_x 与 V_a 是 DC 电源。

以下逐个说明这些部件的功能。显示板 101 通过端子 D_{ox1} 到 D_{oxm} , D_{oy1} 到 $D_{oy n}$ 以及高压端子 H_v 连接到外部电路。加到端子 D_{ox1} 到 D_{oxm} 的是扫描信号, 用于顺序地逐行(例如以 N 个器件为单元)驱动装设在显示板内的电子源, 即按 M 行 N 列矩阵接线的一组面电导电子发射器件。

另一方面, 加到端子 D_{oy1} 到 $D_{oy n}$ 的是调制信号, 用于控制由扫描信号所选出的一行中的面电导电子发射器件所发出的电子束。高压端子 H_v 被例如从 DC 电源 V_a 加以 10KV 的 DC 电压。该 DC 电压是作为加速电压, 用于给由面电导电子发射器件所发出的电子束以足够的能量使得能激活对应的荧光物质。

现说明扫描电路 102。

扫描电路 102 包含有 m 个开关器件(图 10 中以 $S1$ 到 Sm 符号表示)。每一开关器件选择 DC 电源的输出电压 V_x 或 0V(接地电压), 并与显示板 101 的 D_{ox1} 到 D_{oxm} 端子对应的一个电连接。开关器件 $S1$ 到 Sm 的工作按照由控制电路 103 所输出的控制信号

T_{scan} 进行,并易于由诸如 FET (场效应晶体管)等典型的开关器件的组合制成。

本实施例中,基于面电导电子发射器件的特性(即电子发射的阈电压), DC 电压源 V_x 输出一设定的恒定电压,于是加于不处于扫描的器件的驱动电压保持在低于电子发射阈电压之下。

控制电路 103 的功能在于使得各个部件彼此配合以按照外部输入的视频信号正确地显示一图象。于是根据下述的同步信号分离电路 106 所提供的同步信号 T_{syn} ,该控制电路 103 生成用于相应部件的控制信号 T_{scan} , T_{sft} 和 T_{mry} 。

同步信号分离电路 106 是一个用于从外部施加的 $NTSC$ TV 信号中分离出同步信号成份与亮度信号成份,并如所周知,该电路可容易地应用频率分离器(滤波器)制成。如所周知,由同步信号分离电路 106 所分离出的同步信号包括垂直同步信号和水平同步信号,但为了叙述简便,这里用信号 T_{sync} 表示。又从 TV 信号分离出视频亮度信号成份为了叙述的简便以信号 $DATA$ 表示。信号 $DATA$ 被输入到移位寄存器 104。

移位寄存器 104 对每一图象行进行信号 $DATA$ 的串行/并行转换, $DATA$ 信号是时间串行地输入到寄存器的。移位寄存器 104 是由控制电路 103 所提供的控制信号 T_{sft} 操作的(因而,控制信号 T_{sft} 可被称为用于移位寄存器 104 的移位时钟)。从串行/并行转换所得的用于一图象的一行的数据(对应于用于驱动数目为 N 的电子发射器件的数据)由移位寄存器 104 作为 N 个并行信号 Id_1 到 Id_n 而被输出的。

行存储器 105 是用于按所需要长的时间存储图象一行数据

的存储器。行存储器 105 根据从控制电路 103 所提供的控制信号 T_{mvy} 而存储并行信号 $Id1$ 到 Idn 的内容。所存储的内容作为 $I'd1$ 到 $I'dn$ 被输出并加到调制信号产生器 107 上。

调制信号产生器 107 是一信号源,用于根据被调制方式中各视频数据 $I'd1$ 到 $I'dn$ 正确地驱动面电导电子发射器件。由调制信号产生器 107 所输出的信号通过端子 D_{oy1} 到 D_{oyn} 加到显示板 101 中的对应的面电导电子发射器件上。

又如上所述,用于本实施的显示板中的电子发射器件的每一个具有关于发射电流 I_e 的如下的基本特性。具体而言,电子发射器件具有发射电子的确定的阈值电压 V_m ,并只有当施加的电压超过 V_m 时才发射电子。

此外,对于超过电子发射阈值的电压,发射电流还根据加到器件上的电压的变化而变化。虽然电子发射的阈电压以及对于所加电压的发射电流的变化率可能由于电子发射器件的材质,结构和制造过程而变化,但以下对任何情况都是对的。

当脉冲形电压加于该器件时,如果所加电压低于电子发射阈值,则没有电子发射出,但如果该施加的电压超过该电子发射阈值,则会产生一电子束。这时,所产生的电子束的强度可由改变脉冲的峰值 V_m 而控制。而且所产生的电子束的电荷总量可通过改变脉冲的宽度 P_w 而控制。

于是,电子发射器件可根据输入信号通过电压调制方法,脉宽调制方法等进行调制。在使用电压调制方法的情况下,调制信号产生器 107 可通过应用电压调制型电路来实现,该电压调制型电路产生具有固定长度的电压脉冲并按输入数据调制电压脉冲的峰值。

在应用脉宽调制方法时,调制信号产生器 107 可通过应用脉宽调制型电路而实现,该型电路产生具有固定峰值的电压脉冲并按输入数据调制电压脉冲宽度。

通过上述的一系列操作,显示板 101 可显示 TV 图象。虽然在以上说明中没有特别规定,移位寄存器 104 与行存储器 105 可设计成适配任何数字信号和模拟信号。总之,重要的在于视频信号的串行/并行转换与存储要以预定的速度实现。

对于数字信号的设计,需要把从同步信号分离电路 106 输出的信号 DATA 转换为数字信号,但这只需把一个 A/D 转换器装入电路 106 的输出部分即可容易地实现。而且,根据行存储器 105 的输出信号是数字式还是模拟的,用于调制信号产生器 107 的电路应以不同方式设计。具体而言,当应用使用数字信号的电压调制方法时,调制信号产生器 107 要加以修改而包括一个众所周知的 D/A 转换器,例如,而一个放大器等在必要时要加上。当使用应用数字信号的脉冲宽度调制方法时,调制信号产生器 107 通过使用例如高速振荡器,计数器和比较器的组合电路可由通晓本专业的人员制成,其中计数器用于该振荡器所输出的波数的计数,比较器用于对该计数器的输出值与行存储器的输出值进行比较。这种情形下,如必要也可增加一放大器,该放大器用于放大由比较器输出并具有已调制的脉宽的调制信号的电压为用于面电导电子发射器件的驱动电压。

另一方面,当应用使用模拟信号的电压调制方法时,调制信号产生器 107 可通过使用例如周知的运算放大器的放大器制成,并且如果有必要可再包括一个电平移位电路。当使用应用模拟信号的脉

宽调制方法时,例如,该调制信号产生器 107 可由压控振荡器 (VCO) 制成。这种情况下,如必要也可添加一个放大器用于把调制信号的电压放大为用于面电导电子发射器件的驱动电压。

作为本发明的较佳实施例如如此制成的成象设备中,是通过向电子发射器件经过壳体向外伸出的端子 D_{ox1} 到 D_{oxm} 及 D_{oy1} 到 D_{oyn} 施加一个电压而发射电子的。通过高压端子 HV 向金属衬 85 或透明电极(未示出)加一高电压而使得该电子束加速。被加速的电子撞击荧光膜 84 从而该荧光物质被激活产生荧光于是形成一图象。

上述的结构是用于制作适于用来显示图象的成象设备所必须的梗概,该设备的细节,诸如各个元件的材料,并不限于所举的示例,而是可以适当加以选择而适用于成象设备的特定用途。输入信号不限于上述的 NTSC TV 信号,而可以是 PAL—与 SECAM—制式的任何其它 TV 信号,包括具有大于以上类型的扫描行数的其它类型的 TV 信号(例如,所谓 MUSE 制式的高品质 TV 信号)。

现参见图 11 与 12 说明上面提到的梯状布线电子源以及应用这种电子源的成象设备。

图 11 中,以 110 标示一电子源基片,111 是电子发射器件,112 是用于如 D_{x1} 到 D_{x10} 所示的电子发射器件互连的公用连接线。多个电子发射器件 111 在基片 110 上一个换一个地排布在 X 方向成一条线(所得到的电子发射器件的一行称为器件行)。这器件行多个排布起来而构成一电子源。通过在每一器件行的公用连线之间适当地施加驱动电压,各器件行可彼此独立地被驱动。具体而言,超过电子发射阈值的电压加到要以其发射出电子束的那些器件行上,而低于电子发射阈值的电压加到不要其发射出电子束的那些器件行

上。顺便来说,位于两个邻接的器件行之间的那些 D_{x2} 到 D_{x9} 的公用连线对,例如 D_{x2} 与 D_{x3} ,其每一个可以作为单独的接线形成。

图 12 示出包含有梯状布线电子源的成象设备的显示面板的结构。120 标示格状电极,121 是开孔以便使电子通过之,122 是由 $D_{ox1}, D_{ox2} \cdots, D_{oxm}$ 表示的伸出到壳体以外的外接线,123 是由 $G1, G2, \cdots, Gn$ 表示的伸出到壳体以外的外接线并与对应的格状电极 120 连接,110 是电子源基片,其中相邻的器件行之间共用的连线,如以上所提到的,是作为单独的连线形成的。注意图 8 和 11 中相同的那些标号表示同样的元件。在实施例的成象设备主要不同于单矩阵布线中的成象设备(图 8 中所示)之处在于有格状电极 120 插在电子源基片 110 与面板 86 之间。

在基片 110 与面板 86 之间,设置了格状电极 120 用于调制由面电导电子发射器件所发射的电子束。格状电极 120 为条形电极,垂直于梯形布线中的器件行分布,并具有在其上形成的圆孔 121,用于使电子束通过,孔与电子发射器件是一一对应的。格状电极的形状与位置不必限于图 12 中所示的样子。例如,开孔可以是大量的网状小开孔,或可以位于面电导电子发射器件的周围或邻域中。

向外伸展的端子 122 与向外伸展的格子端是电连接到控制电路的(未示出)。

在本实施例的成象设备中,通过与器件行相继地以行为单位被驱动(被扫描)相同步同时向格状电极每一行施加用于图象的一行的调制信号,电子束发射到荧光物质上受到控制而逐行地显示一图象。

根据本发明的概念,可提供一成象设备,它不仅适合于显示

TV 广播,而且可用于 TV 会议系统,计算机等等的显示。而且该成像设备还可以同包含有感光鼓等等的光学印制设备结合。

例 1

作为本例的电子发射器件,制造了图 1A 与 1B 中所示类型的电子发射器件。图 1A 与 1B 分别是该器件的平面与剖面视图。在图 1A 与 1B 中,标号 1 表示绝缘基片,5 与 6 是器件电极用于向该器件加电压,4 是包含电子发射区的薄膜,3 是电子发射区。此外,在图 1A 与 1B 中, $L1$ 表示器件电极 5 与 6 之间的间距, $W1$ 表示器件电极的宽度, d 是器件电极的厚度, $W2$ 是器件的宽度。

以下将参照图 2A 到 2C 说明本实施例电子发射器件的制作过程。

一石英板用作为绝缘基片 1,并在以有机溶剂将其充分洗净之后,在基片 1 的表面形成 Ni 制的器件电极 5,6(图 2A)。这时器件电极间的间距 $L1$ 设定为 3 微米,器件电极的宽度 $W1$ 设定为 500 微米,其厚度 d 设定为 1000 埃。

涂敷溶液的制备是在 100ml 的丙酮中溶入作为有机金属化合物的 0.01mol(2.249g)的钨醋酸盐。该涂敷溶液被涂敷在包含(已形成的)器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上,该溶液的涂敷是通过使用 Mikasa Co. Ltd 生产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒,从而形成膜。然后该基片在炉内在空气中加热至 300℃,引起该金属有机化合物分解并沉积在基片上以形成包含有钨氧化物微粒(平均尺寸:70 埃)的微粒膜,从而生产出电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。通过 X 射线分析确认,微粒由钨氧化物构成。该电子发射区形成薄膜 2 的宽度(对应于器件宽度) W 为 300 微米并几乎于器件电极 5

与6之间的中心。而且,该电子发射区形成薄膜2的厚度为100埃,且其表面电阻率值为 $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。

此处,微粒膜是指包含一定数量的集聚在一起的并具有微观结构的微粒的膜,这种结构中各个细颗粒不仅彼此个别地散开,而且也彼此邻接或重叠(包括岛形)。微粒的尺寸是指其形状可以从上述任何一种形式中识别的那些微粒的尺寸。

其次,如图2C所示,电子发射区3是通过向器件电极5,6之间加电压以进行电子发射区形成薄膜2的激励处理(形成处理)而构成的。用于形成处理的电压波形如图4A中所示。

图4A中,T1与T2分别表示电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。在本例中,在以下条件下形成处理在大约 1×10^{-6} Torr的真空中进行60秒:T1为1ms,T2为10ms,三角波形峰值(即在激励处理中峰值电压)为5V。

在这样形成的电子发射区3中,作为一种基本构成元素的钽的微粒是散开的并且微粒的平均尺寸为30埃。

如上制成的器件对其电子发射特性进行了测量。测量/评估设备的结构简示于图3中。

图3中,如同图1A与1B,1表示一绝缘基片,5和6是用于向器件加电压的器件电极,4是包括一电子发射区的薄膜,3是一电子发射区。此外,31表示一电源用于向器件加电压,30是一电流计用于测量器件电流 I_f ,34是一阳极电极用于测量由器件所发射的发射电流 I_e ,33是高压电源用于向阳极电极34加电压,32是一电流计用于测量发射电流 I_e 。当测量电子发射器件的器件电流 I_f 与发射电流 I_e 时,电源31与电流计30连接到器件电极5,6,连接到

电源 33 及电流计 32 的阳极电极 34 配置在电子发射器件上方。而且电子发射器件和阳极电极 34 放置在真空设备 35 内,其中包括其它必须的器件(未示出),诸如真空泵和真空计,使得器件可在所希望的真空度下测量和评估。这例子中,阳极电极和电子发射器件之间的距离设定为 4mm,阳极电极的电势设定为 1KV,在测量电子发射特性过程中真空设备中的真空度设定为 1×10^{-6} Torr。

在电子发射器件的器件电极 5 与 6 之间加器件电压,并测量由应用以下测量/评估设备所产生器件电流 I_f 与发射电流 I_e ,其结果是得到了如图 5 所示的电流对电压特性。在被测的器件中,发射电流 I_e 从器件电压 V_f 约 8V 突然增加。在器件电压 V_f 为 16V 时,器件电流 I_f 是 2.2mA,而发射电流 I_e 为 1.1 μ A。这样,电子发射效率 $n=I_e/I_f(\%)$ 为 0.05%。

上述的这个例子中,虽然形成处理是通过向器件电极间施加三角波形的脉冲以便形成电子发射区而进行的,但施加到器件电极间的脉冲波形是限于三角波形的,而可以是任何其他所希望的波形,诸如矩形波形。脉冲的峰值,宽度和间距也不限于上述值,而是可以设定为任何其它所希望的值,只要能满意地形成电子发射区即可。

例 2

在与以下例 1 类似的电子发射器件制造工艺过程中,涂敷溶液的制备是通过在 100ml 水中溶解作为有机金属化合物的镍醋酸盐(4 水合物)0.01mol(2.488g)。该涂敷溶液涂敷在包括包在其上形成了器件电极 5, 6 的绝缘基片 1 上,该涂敷是应用旋转涂器进行的。然后该基片被加热到 350 $^{\circ}$ C,引起有机金属化合物的分解并在

基片上沉积而形成包含镍氧化物微粒(平均尺寸:60 埃)的微粒膜,由此产生出一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。通过 X 射线分析确认:微粒由镍氧化物构成。

例 3

涂敷溶液的制备是在 1000ml 的醋酸丁酯中溶解作为有机金属化合物的 0.01mol(2.249g)的醋酸钇。该涂敷溶液被涂于包含有已在其上形成了器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上,该涂敷利用 Mikasa Co. Ltd 生产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒。

作为本例中 X 射线对涂敷的膜的分析(XD)的结果确认,X 射线分析(粉末 XD)中所观察到的钇的醋酸盐的散射模式没有发现,于是涂敷的膜是无结晶的。

然后,该基片在炉内空气中加热到 300℃,引起有机金属化合物分解并沉积在基片上形成包含钇氧化物微粒(平均尺寸:75 埃)的微粒膜,从而产生一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。

例 4

涂敷溶液的制备是在 1000ml 的丙二酸二乙酯中溶解作为有机金属化合物的 0.01mol(2.084g)的钇的丙二酸盐。该涂敷溶液被涂在包含已在其上形成了器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上,涂敷是用 Mikasa Co. Ltd 生产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒。

本例中该涂敷的膜也没有结晶。

例 5

涂敷溶液的制备是在 1000ml 的丁酸乙酯溶解作为有机金属化合物的 0.01mol(2.249g)的醋酸钇。该涂敷溶液被涂在含有已在其上形成了器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上,涂敷是用 Mikads

Co. Ltd. 生产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒。

作为本例中涂敷膜 X 射线分析(XD)的结果,确认,在所观察的 X 射线分析(粉末 XD)中的 Pd 醋酸盐的散射模式没有出现,即该涂膜没有结晶。

例 6

涂敷溶液的制备是在 1000ml 的三氯甲烷中溶解作为有机金属化合物的 0.01mol(6.733g)的钨硬酯酸盐。该涂敷溶液被涂在包含有已在其上形成了器件电极 5,6 的基片 1 上,涂敷是通过使用由 Mikads Co. Ltd 制造的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒。作为 X 射线分析的结果,本例中的该涂敷膜也没有结晶。然后如同例 1,在器件电极 5,6 之间加电压以便进行形成处理。本例中,形成处理是在 1×10^{-6} Torr 的真空中在下述条件下进行 60 秒:设定 T1 为 1ms, T2 为 10ms,三角波形峰值为 6V,由此形成一电子发射器件。该电子发射器件的特性通过应用如同例 1 中图 3 所示的测量/评估设备进行测量。结果是,在器件电压 Vf 为 14V 时,器件电流 If 为 2.1mA 且发射电流 Ie 为 1.3 μ A。于是电子发射效率 $\eta = I_e / I_f (\%)$ 为 0.06%

例 7

涂敷溶液的制备是在 1000ml 三氯甲烷中溶解作为有机金属化合物的 0.01mol(2.249g)的钨醋酸盐和 0.005mol(0.3g)的醋酸。该涂敷溶液涂敷在包含有已在其上形成了器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上,涂敷是通过使用 Mikasa Co. Ltd. 生产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒。

X 射线分析的结果是,本例中所涂敷的膜也没有结晶。

例 8

电子源部分的平面视图示于图 13,且图 13 中沿线 14—14 所取的剖视图示于图 14。注意,图 13,14 以 15A 到 15H 中相同的标号表示同样的部件。1 表示基片,72 是对应于图 7 中 D_{xm} 的 X 方向接线(也称为下接线),73 是对应于图 7 中 D_{yn} 的 Y 方向的接线(也称为上接线),4 是包含电子发射区的薄膜,5 和 6 是器件电极,111 是层间绝缘层,112 是连接孔,用于器件电极 5 与下导线 72 之间的电连接。

以下参见图 15A 到 15H 按相继各步骤的顺序详述制造过程。

步骤—a(图 15A)

通过溅镀在作为基片 1 的经过洗涤了的碱石灰玻璃上形成 0.5 微米厚的氧化硅膜。然后在基片 1 上通过真空蒸发按这样的顺序分层形成:50Å 厚的 Cr 膜与 6000Å 厚的 Au 膜。应用旋转涂器在旋转下在其上涂敷感光抗蚀剂(AZ1370, Hoechst Co. 制造)然后焙烧。此后通过使一个光掩模象曝光和显影形成对下接线 72 的一个防护模(rest pattern)。通过湿蚀刻而有选择地除掉已沉积的 Au/Cr 膜,从而以所希望的模式形成下导线 72。

步骤—b(图 15B)

然后通过 RF 溅镀在整个基片上沉积由厚为 0.1 微米氧化硅膜形成的中间层绝缘层 111。

步骤—c(图 15c)

在步骤 —b 中所沉积的氧化硅膜中涂敷用于形成连接孔 112 的感光抗蚀剂模,并以其作为掩膜而有选择地蚀刻掉中间层绝缘层 111 而形成连接孔 112。该蚀刻是通过应用 CF_4 与 H_2 混合气体的

RIE(活性离子蚀刻)工艺而进行的。

步骤—d(图 15D)

按确定器件电极 5, 6 与其间的间隙 G 的模式形成感光抗蚀剂膜(RD-2000N-41, Hitachi Chemical Co. Ltd. 生产)。然后厚度为 50Å 的 Ti 膜与 1000Å 厚的 Ni 膜在其上以这一顺序通过真空蒸发沉积。感光抗蚀剂膜用有机溶剂溶解, 通过剥离而留下已沉积的 Ni/Ti 膜。于是形成每一具有电极宽度 W1 为 300 微米的器件电极 5, 6, 电极具有 3 微米的电极间隙 G6。

步骤—e(图 15E)

在器件电极 5 与 6 上形成用于上接线 73 的感光抗蚀剂膜, 然后通过真空蒸发生在其上按以下顺序沉积。50Å 厚的 Ti 膜与 5000Å 厚的 Au 膜。通过剥离除去不必要的感光抗蚀剂膜而形成上接线 73。

步骤—f(图 15F)

图 16 是一平面视图, 表示用于这一步骤的以便形成电子发射器件的电子发射已形成薄膜 2 掩膜的一部分。该掩膜有一开口复盖了器件电极之间的每一间隙 G 与其邻域。1000Å 厚的 Cr 膜 121 通过真空蒸发沉积并使用该掩膜而成形。用于例 1 中的有机金属化合物(即 Pd 醋酸盐的醋酸丁酯溶液)在旋转下通过使用旋转涂器涂敷其上, 然后在 300°C 加热煅烧 10 分钟。这样形成的并含有 Pd 微粒作为主要构成元素的电子发射区形成薄膜 2 具有厚度 100 埃和表面电阻值 $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。如前所述, 这里所用的术语“微粒膜”是指包含有一定数量的聚集在一起的并具有微观结构的微粒的膜, 这种结构中, 微粒不仅是各个彼此分散开的, 而且还彼此相邻或重叠

(包括岛形)。微粒的尺寸是指其形状按以上任一种形式的可分辨的那些微粒的直径。

步骤—g(图 15G)

Cr 膜 121 与电子发射区形成薄 2 在煅烧之后经酸蚀剂蚀刻而形成所需要的模式。

步骤—h(图 15H)

按一种模式涂敷抗蚀剂以复盖住除连接孔 112 以外的表面。一个厚为 50Å 的 Ti 膜与厚为 5000Å 的 Au 膜在其上按此顺序通过真空蒸发而沉积。通过剥离(lift-off)而除去不必要的抗蚀剂模而形成填充了该沉积物的连接孔 112。

作为以上诸步骤的一个结果,在绝缘基片 1 上形成了:下接线 72,中间层绝缘层 111,上接线 73,器件电极 5,6,电子发射区形成薄膜 2 等。

现参照图 8 与 9A 对一个例子进行说明,该例中通过使用如上制成的电子源制造一显示器件。

在基片 1 上通过上述步骤制成一定数量的平面型面电导电子发射器件,基片 1 固定到后板 81 上。然后,面板 86(包括复盖在玻璃基片 83 的内表面上的荧光膜 84 和金属衬 85)通过在其间插入支撑框架 82 而配置在基片 71 上方 5mm 处,并在向面板 86,支撑框架 82 和后板 81 之间的结合部分施用熔结玻璃之后,该组合件在空气中或氮气中以 400°C 到 500°C 焙烧 10 分钟或更长时间以便将结合部分密封(图 8)。熔结玻璃也用于将基片 71 固定到后板 81 上。

图 8 中,以 74 表示电子发射器件,且 72,73 分别为 X 与 Y 方

向接线。

在单色的情况下,形成的是仅有一种荧光物质的荧光膜 84。为了产生彩色图象,本例使用条形荧光物质(图 9A)。于是,荧光膜 84 的制作是首先形成黑条纹,并然后在黑色条纹之间的间隙中涂敷各色荧光物质。黑色条纹是通过使用技术中常用的以石墨作为主要成份的材料形成的。荧光物质是通过粘涂法(*slurry method*)涂敷在玻璃基片 83 上的。

在荧光膜 84 的内表面,通常设置金属衬 85。在形成荧光膜之后,通过磨光该荧光膜的内表面(这一步通常叫作成膜)并然后通过真空蒸发在其上沉积 Al 而制成金属衬 85。

在某些情况下为了增加荧光膜 84 的导电性,面板 86 可在荧光膜 84 的外表面上装设透明电极(未示出)。本例中省略了这种透明电极,因为仅仅使用金属衬就获得了足够的导电性。

在上述密封之前,要认真仔细进行各部件的校准,因为在彩色的情况下各色荧光物质与电子发射器件彼此之间必须精确地对准。

这样完成的玻璃壳体中的空气用真空泵通过一抽空管(未示出)被抽空。在达到足够的真空度后,通过伸展到壳体外面的端子 D_{ox1} 到 D_{oxm} 和 D_{oy1} 到 D_{oyn} ,向电子发射器件 74 的器件电极 5 与 6 之间施加一电压,以便通过电子发射区形成薄膜 2 的激励处理(形成处理)制成电子发射区 3。用于形成处理的电压波形示于图 4A 之中。

具体来说,图 4A 中,T1 与 T2 分别表示该电压波形的脉冲宽度和脉冲间隔。本例中,是在约为 1×10^{-6} Torr 的真空中在以下条件下进行达 60 秒钟的形成处理:T1 设定为 1ms,T2 设定为 10ms,

并且三角波形峰值(即在激励形成过程中的峰值电压)设定为 5V。

如此形成的电子发射区 3 中,作为主要构成元素的钨的微粒散开分布,并且微粒的平均尺寸为 35 埃。

然后,在完成了形成处理后,上面提到过的活化处理是通过向电子发射器件 74 的器件电极 5 与 6 之间施加一电压进行的。

图 4B 中所示的电压波形(不是三角形,而是矩形)用于该活化处理。本例中,活化处理是在 1×10^{-5} Torr 的真空中在以下条件下进行的:设定 T1 为 1ms, T2 为 10ms,峰值为 14V。

此后,壳体 88 的内部通过抽气管(未示出)进一步被抽空而形成约为 $10^{-6.5}$ Torr 的真空度,然后该壳体通过用喷灯加热和烧熔该抽气管(未示出)而密封起来。

最后,为了在密封之后保持其真空度,该壳体要经过吸气剂处理。这一工艺是在马上就要密封该壳体之前通过加热配置在壳体内预定位置(未示出)处的吸气剂而进行的,通过高频等加的热法而形成一层吸气剂的蒸发膜。该吸气剂包含 Ba 等作为一种主要成分。

这样制成的本发明的成象设备中,扫描信号和调制信号从信号产生器(未示出)通过延伸到该壳体之外的端子 D_{ox1} 到 D_{oxm} 以及 D_{oy1} 到 $D_{oy n}$ 而加到所要求的电子发射器件上去,从而从这些器件发射电子。同时,几千伏或更高的高电压通过高压端子 HV 加到金属衬 85 上,使得电子束被加速而撞击荧光膜 84。从而荧光物质被激活而发光以显示出一图象。

同时,为了掌握通过以上步骤所制造的平面型面电导电子发射器件的特性,制造了一个具有如同图 1A 及 1B 中所示的平面型

面电导电子发射器件由 $L1$, W 等标示的相同尺寸的对比例子,而且对其电子发射特性应用图 3 中所示的上述测量/评估设备进行了测量。

该对比例子是在以下条件下进行测量的:阳极电极与电子发射器件之间的距离设定为 4mm ,该阳极电压为 1KV ,测量电子发射特性过程中真空设备的真空度设定为 $1 \times 10^{-7} \text{Torr}$ 。

在器件电极 5 与 6 之间加上器件电压并测量这时所产生的器件电流 I_f 与发射电流 I_e ,其一个结果是得到电流对电压的诸特性,其中电流对于电压如图 5 中所示那样单调地增加。

在被测的比较器件中,发射电流 I_e 从器件电压 V_f 的约 8V 处突然增加。在 14V 器件电压 V_f 时,器件电流 I_f 为 2.2mA ,发射电流 I_e 为 $1.1\mu\text{A}$ 。于是电子发射效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 为 0.05% 。

例 9

作为本例的一个电子发射器件,制造了图 1A 与 1B 中所示类型的一个电子发射器件。图 1A 与 1B 分别是该器件的平面与剖面视图。图 1A 与 1B 中,标号 1 表示一绝缘基片,5 和 6 是用于把一电压加到器件上的器件电极,4 是包括一电子发射区的薄膜,3 是一电子发射区。此外,在图 1A 与 1B 中, $L1$ 表示器件电极 5 与 6 之间的间距, $W1$ 是器件电极的宽度, d 是器件电极的厚度, $W2$ 是器件的宽度。

本实施例的电子发射器件的制造工艺将在以下参照图 2A 到 2C 进行说明。

一石英板用作为绝缘基片 1,并在用有机溶剂将其充分洗涤之后,在基片 1 的表面上形成了由 Ni 制成的器件电极 5, 6(图 2A)。

这时,器件电极间的间距 $L1$ 设定为 3 微米,器件电极的宽度 $W1$ 设定为 500 微米,而其厚度 d 设定为 1000 埃。

涂敷溶液的制备是在 100me 的醋酸丁酯中溶解作为有机金属化合物的 0.1mol(22.49g) 的钇的醋酸盐。该涂敷溶液使用由 Miksa Co. Ltd. 制造的旋转涂器以 1000rpm 用 30 秒钟涂敷于包含有已在其上形成了器件电极 5, 6 的基片 1 上,从而形成一膜。然后该基片在炉内空气中加热到 300℃,引起有机金属化合物分解而沉积在基片上形成包含钇氧化物微粒(平均尺寸:73 埃)的微粒膜,从而生成一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。由 X 射线分析确认:微粒由氧化钇构成。该电子发射区形成薄膜 2 有宽度(对应于该器件宽度) W 为 300 微米,并几乎位于器件电极 5 与 6 中间。而且,该电子发射区形成薄膜 2 的厚度为 100 埃,且其表面电阻率值为 $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。

接着,按类似于例 1 的方式进行形成处理。本例中,形成处理是在 1×10^{-6} Torr 的真空中进行达 60 秒钟,设定用于该形成处理的电压波形(图 4A)使得 $T1$ 为 1ms, $T2$ 为 10ms,且三角波形的峰值(即在激励形成过程中的峰值电压)设定为 5V。

在如此形成的电子发射区 3 中,作为主要构成元素的钇的微粒是散布开的,并且微粒的平均尺寸为 32 埃。

如上所制成的器件以类似于例 1 的方式对其电子发射特性进行了测量。具体而言,器件电压被加到电子发射器件的器件电极 5 与 6 之间,而这时所产生的器件电流 I_f 与发射电流 I_e 用图 3 中所示的测量/评估设备进行了测量。结果是获得了如图 5 中所示的电流对于电压的特性。在该被测器件中,发射电流 I_e 从大约 8V 的器

件电压 V_f 处突然增加。在器件电压 V_f 为 16V 处,器件由电流 I_f 为 2.0mA,而发射电流 I_e 为 1.0 μ A。于是电子发射效率 $\eta=I_e/I_f$ (%)为 0.05%。

例 10

在类似于上述 9 中的电子发射器件的制造工艺中,一种涂敷溶液的制备是在 100wt 水中溶解作为有机金属化合物的 0.1mol(24.88g)的镍醋酸盐(4 水合物)。该涂敷溶液通过使用一旋转涂器被涂敷于包括其上已形成了器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上。然后该基片加热到 350℃,引起该有机金属化合物分解并沉积在该基片上而形成包含氧化镍微粒(平均尺寸:60 埃)的微粒膜,从而生成一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。由 X 射线分析确认,这些微粒为氧化镍所构成。

通过 X 射线衍射和光学显微镜观察所涂敷的膜,结果发现,没有沉积晶体,且涂敷的膜是均匀的。

例 11

作为本例的电子发射器件制做了如图 1A 与 1B 所示的类型的电子发射器件。图 1A 与 1B 分别是该 10 器件的平面与剖面视图。图 1A 与 1B 中,以标号 1 表示一绝缘基片,5 与 6 是器件电极用于向该器件施加电压,4 是包含一电子发射区的薄膜,3 是一电子发射区。此外图 1A,1B 中, L_1 表示器件电极 5 与 6 之间的间距, W_1 是器件电极的宽度, d 是器件电极的厚度, W_2 是该器件的宽度。

以下参见图 2A 到 2C 说明本实施例的电子发射器件的制造工艺过程。

一石英板用作绝缘基片 1,在用有机溶剂将其充分洗净之后,

在基片 1 的表面上形成 Ni 制的器件电极 5, 6(图 2A)。这时器件电极间的间距 $L1$ 设定为 3 微米, 器件电极宽度 $W1$ 设定为 500 微米, 其厚度 d 设定为 1000 埃。

涂敷溶液的制备是在 100me 的醋酸丁酯中溶解作为有机金属化合物的钨醋酸盐 0.1mol(22.49g) 与醋酸 0.01me(600mg)。应用由 Mikasa Co. Ltd. 所产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒钟而将该涂敷溶液涂在包括其上已形成了器件电极 5, 6 的绝缘基片 1 上, 从而形成一膜。然后该基片在炉内空气中被加热至 300°C , 引起该有机金属化合物分解并沉积在该基电上而形成包含钨氧化物微粒(平均尺寸: 78 埃)的微粒膜, 由此生成了一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。经 X 射线分析确认, 该微粒由钨氧化物构成。该电子发射区形成薄膜 2 具有 300 微米的宽度(对应于该器件的宽度) W 并几乎位于器件电极 5 与 6 之间的中心。而且, 该电子发射区形成薄膜 2 的厚度为 100 埃, 其表面电率值为 $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。

接着, 形成处理的进行与例 1 的方式类似。用于该形成处理的电压波形示于图 4A。

具体来说, 图 4A 中, $T1$ 与 $T2$ 分别表示该电压波形的脉冲宽度与脉冲间隔。本例中, 形成处理在下述条件下于 $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 的真空中进行 60 秒钟: $T1$ 设定为 1ms, $T2$ 设定为 10ms, 三角波形的峰值(即激励形成过程中的峰值电压)设定为 5V。

在这样形成的电子发射区 3 中, 作为主要构成元素的钨的微粒是散布开的, 并且这些微粒的平均尺寸为 35 埃。

对以上所制成的器件的电子发射特性进行了测量。具体地说, 器件电压加到了该电子发射器件的器件电极 5 与 6 之间, 然后使

用图 3 中所示的测量/评估设备对这时所产生的器件电流 I_f 与发射电流 I_e 进行了测量。结果得到了如图 5 所示的电流对电压的特性。在被测的器件中,发射电流 I_e 从大约 8V 的器件电压 V_f 突然增加。在器件电压 V_f 16V 处,器件电流 I_f 为 2.2mA 而发射电流 I_e 为 1.1 μ A。从而电子发射效率 $\eta = I_e/I_f$ (%) 为 0.05%。

在上述的本例中,虽然形成处理的进行是通过在器件电极间向加三角形脉冲,以形成电子发射区,但加在器件电极间的脉冲波形不限于三角形波形,而可以是诸如矩形等任何其它所希望的波形。脉冲的峰值,宽度和间隔也不限于上述数值,而可以设定为任何其它只要能满意地形成电子发射区的所希望的数值。

例 12

在与上述例 11 类似的电子发器件制造工艺过程中,涂敷溶液的制备是在 1000ml 的水中溶解作为有机金属化合物 0.1mol(24.88g)的镍醋酸盐(4 水合物)和 0.01mol(740mg)的丙酸。利用一旋转涂器该涂敷溶液被涂敷在包括已在其上形成了器件电极 5,6 的绝缘基片 1 上。然后该基片被加热到 350℃,引起有机金属化合物分解并沉积在基片上形成一包含镍氧化物微粒(平均尺寸:68 埃)的微粒膜,于是生成一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。由 X 射线分析已确认,这些微粒是镍氧化物所构成。

例 13

涂敷溶液的制备是在 1000ml 的丙酮中溶解作为有机金属化合物的钨的三氟醋酸盐(10g)和三氟醋酸(19)的混合物。该涂敷溶液被涂敷在绝缘基片 1 上。

用光学显微镜观察和 X 射线衍射方法分析该涂敷的膜的结果

发现,没有晶体沉积,且该涂敷膜是均匀的。

例 14

作为本例的电子发射器件器件,制成了如图 1A 和 1B 中所示类型的一个电子发射器件。图 1A 与 1B 分别表示该器件的平面与剖面视图。在图 1A 与 1B 中,标号 1 表示一基片,5 与 6 是用于向该器件施加电压的器件电极,4 是包含一电子发射区的薄膜,3 是一电子发射区。此外,图 1A 与 1B 中, $L1$ 表示器件电极 5 与 6 之间的间距, $W1$ 为该器件电极的宽度, d 为该器件电极厚度, $W2$ 为该器件的宽度。

在实施例中的电子发射器件的制造工艺过程将参照图 2A 到 2C 在以下进行说明。

一石英板用作为基片 1,并在用有机溶剂将其充分洗涤之后在基片 1 的表面上形成 Ni 制器件电极 5,6(图 2A)。这时,器件电极间的间距 $L1$ 设定为 3 微米,器件电极的宽度 $W1$ 设定为 500 微米,其厚度 d 设定为 1000 埃。

涂敷溶液的制备是在 97.89g 的醋酸丁酯中溶入作为有机金属化合物的 2.11g 的钨醋酸盐,使得金属成分约为 1wt%,并使该溶液经 0.2 微米的特氟隆(Teflon)过滤器过滤。应用 Mikasa Co. Ltd 制的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒钟 把该涂敷溶液涂敷到包含有在其上已形成了器件电极 5,6 的基片 1 上,从而形成一个膜。然后该基片在炉内空气中加热到 300℃,引起该有机金属化合物分解并沉积在该基片上而形成包含钨氧化物微粒(平均尺寸:74 埃)的微粒膜,从而制成了一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。通过 X 射线分析确认,这些微粒系由钨氧化物形成。该电子发射区形成薄膜

2 具有 300 微米的宽度 W (对应于器件宽度), 并位于器件电极之间几乎中心的位置。而且, 该电子发射区形成薄膜 2 的厚度为 100 埃, 且其表面电阻率值为 $5 \times 10^4 \Omega/\square$ 。

作为通过 X 射线衍射方法对该涂敷膜分析的结果发现, 没有晶体沉积, 并且所涂敷的膜是无定形且均匀的。

接着, 进行类似于例 1 的形成处理。用于形成处理的电压波形示于图 4A 中。

具体来说, 在图 4A 中, T_1 与 T_2 分别表示该电压波形脉冲宽度与脉冲间隔。在本例中在 $1 \times 10^{-6} \text{Torr}$ 的真空中在下述条件下进行形成处理达 60 秒钟: T_1 设定为 1ms, T_2 设定为 10ms, 三角波形的峰值 (即在激励形成过程中的峰值电压) 设定为 5V。

在这样形成的电子发射器 3 中, 作为主要构成元素的钽的微粒是散布开的, 这些微粒的平均尺寸 32 埃。

如上所制成的器件以类似于例 1 的方式对其电子发射特性进行了测量。具体来说, 器件电压加到该电子发射器件的器件电极 5 和 6 之间, 这时所产生的器件电流 I_f 与发射电 I_e 用图 3 中所示的测量/评估设备进行了测量, 结果是, 获得了如图 5 所示的电流对电压的特性。在被测的器件中, 发射电流 I_e 从器件电压 V_f 大约为 8V 处突然增加。在器件电压 V_f 为 16V 时, 器件电流 I_f 为 2.2mA, 发射电流 I_e 为 1.1 μ A。于是电子发射效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 为 0.05%。

例 15

以类似于以上例 14 中电子发射器件的制造工艺过程, 制备了一种涂敷溶液, 即在 100ml 的乙基三氟醋酸盐中溶解作为有机金

属化合物的 0.01mol (3.289g) 的铯三氟醋酸盐。

使用旋转涂器在包含有在其上已形成了器件电极 5,6 的基片 1 上涂敷了该涂敷溶液。然后该基本被加热到 350°C , 引起有机金属化合物分解并沉积在基片上形成包含铯微粒的(平均尺寸:78 埃)的微粒膜,从而制成一电子发射区形成薄膜 2(图 2B)。通过 X 射线衍射方法分析该涂敷的膜结果发现,没有晶体沉积,且该涂敷膜是无定形且均匀的。

例 16

(用 Pd 琥珀(丁二)酸盐制做电子发射器件)

作为本例的电子发射器件,制成了如图 1A 与 1B 中所示类型的电子发射器件。图 1A 与 1B 分别是该器件的平面与剖面视图。在图 1A 与 1B 中,标号 1 表示一绝缘基片,5 与 6 用于向该器件加电压用的器件电极,4 是一包括一电子发射区的薄膜,3 是一电子发射区。此外,在图 1A 与 1B 中, $L1$ 表示器件电极 5 与 6 之间的间距, $W1$ 是器件电极的宽度, d 是器件电极的厚度, $W2$ 是器件的宽度。

以下将参照图 2A 到 2C 说明本实施例的电子发射器件的制造工艺过程。

一石英板用作为基片 1,并在用有机溶剂将其充分洗涤之后在该基片 1 的表面上形成 Ni 制的器件电极 5,6(图 2A)。这时,器件电极间的间距 $L1$ 设定为 3 微米,器件电极的宽度 $W1$ 设定为 500 微米,其厚度 d 设定为 1000 埃。

涂敷溶液的制备是在丙酮中溶解作为有机金属化合物的 Pd 琥珀(丁二)酸盐使得金属成份约为 $0.2\text{wt}\%$,并通过 0.2 微米特

氟隆过滤器将该溶液过滤。

Pd 琥珀(丁二)酸盐的获得是通过向金属 *Pd* 与琥珀酸中加入硝酸,然后对反应产物在加热下进行回流(*refluxing*)。

通过使用由 *Mikasa Co. Ltd* 生产的旋转涂器以 1000rpm 进行 30 秒钟把该涂敷溶液涂敷到其上包含有已形成了器件电极 5, 6 的基片 1 上,从而形一膜。然后该基片被加热引起有机金属化合物分解并沉积在该基片上而形成包含钽氧化物微粒(平均尺寸:70 埃)的微粒膜,从而制成一电子发射器形成薄膜 2(图 2B)。通过 X 射线分析确认,这些微粒系由钽氧化物构成。

电子发射器形成薄膜 2 具有 300 微米的宽度 *W*(对应于器件宽度)并几乎位于器件电极 5 与 6 之间的中心。而且,电子发射已形成薄膜 2 的厚度为 100 埃,其表面电阻率值约为 $4 \times 10^4 \Omega/\square$ 。

此处所用的术语“微粒膜”是指包含有一定数量的集聚在一起的微粒并具有微观结构的膜,在这结构中微粒不仅是孤立地彼此散布开的,而也可以彼此相邻或重叠(包括岛形)。微粒的尺寸是指按以上任一形式可辨别其形状的那些微粒的直径。

接着,进行类似于例 1 方式的形成处理。用于形成处理的电压波形示于图 4A。

具体而言,在图 4 中,*T1* 与 *T2* 分别表示电压波形的脉冲宽度与脉冲间隔,本例中该形成处理在约 1×10^{-6} Torr 的真空中在以下条件下进行 60 秒钟:*T1* 设定为 1ms, *T2* 设定为 10ms,三角波形的峰值(即在激励形成过程的峰值电压)设定为 6V。

在这样形成的电子发射区 3 中,作为主要构成元素的钽的微粒是散布开的,这些微粒的平均尺寸为 30 埃。

如上所制成的器件按例 1 类似的方式对其电子发射特性进行了测量。

具体来说,器件电压加到电子器射器件的器件电极 5 与 6 之间,这时所产生的器件电流 I_f 与发电流 I_e 使用图 3 中所示的测量/评估设备进行了测量。结果是获得了如图 5 中所示的电流对电压的特性。在被测量的该器件中,发射电流 I_e 从器件电压 V_f 约为 8V 时突然增加。在器件电压 V_f 为 16V 时,器件电流 I_f 为 2.0mA,发射电流 I_e 为 1.0 μ A。于是电子发射效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 为 0.05%。

例 17

(使用 Pd 丙二酸盐制做电子发射器件)

电子发射器件的制做类似于以上例 16 中的方式,所不同之处是应用 Pd 丙二酸盐作为有机金属化合物(金属含量约为 0.2wt%)而不是用 Pd 琥珀(丁二)酸盐。

如同例 16, Pd 丙二酸盐的获得是向金属 Pd 与丙二酸中加入硝酸,然后在加热情况下回流(refluxing)反应产物。

评估这样制成的电子发射器件的特性结果是,在器件电压 V_f 为 16V 时,器件电流 I_f 为 2.1mA,发射电流 I_e 为 1.1 μ A。于是电子发射效率 $\eta = I_e/I_f(\%)$ 约为 0.05%。

例 18

(使用 Pd 苯二酸盐(钛酸盐)的电子发射器件的制做)

电子发射器件的制做方法类似于以上例 16,所不同之处在于应用 Pd 苯二酸盐(金属含量约为 0.2wt%)作为有机金属化合物,而不是应用 Pd 琥珀(丁二)酸盐。

如同例 16, *Pd* 苯二酸盐的获取是向金属 *Pd* 与苯二酸中加入硝酸, 然后在加热条件下对反应产物回流(*refluxing*)。

对该已涂敷的膜以光学显微镜观察并以 X 射线衍射方法对其分析, 结果发现, 没有晶体沉积且该涂敷的膜是均匀的。

例 19

(用 *Ni* 的丙二酸盐制做电子发射器件)

以类似于上面例 16 的方式制造电子发射器件, 所不同的是应用 *Ni* 的丙二酸盐(金属含量约为 0.2wt%) 作为有机金属化合物取代 *Pd* 琥珀(丁二)酸盐。

Ni 的丙二酸盐由镍的氢氧化物和丙二酸化合而成。

通过光学显微镜对该涂敷的观察及 X 射线衍射法对该涂敷膜的分析, 结果发现, 无结晶沉积, 并且该涂敷膜是均匀的。

优点

例 1 中所制做的钽氧化物的电子发射区形成薄膜的表面电阻率值的变化在 5% 以内, 小于先有技术中的 10%。器件的形成结果(*Forming results*)与电子发射的变化也小于先有技术中的变化。

使用本发明的制造方法, 可获得均匀的电子发射区域形成薄膜, 并且在电子发射器件是应用这些电子发射器形成薄膜制成时, 器件的特性变化也是小的。于是当成象设备通过使用这些电子发射器件制成时, 则由于亮度不均匀性和/或电子发射区的缺陷所造成的废品数得以减小。

图 1A

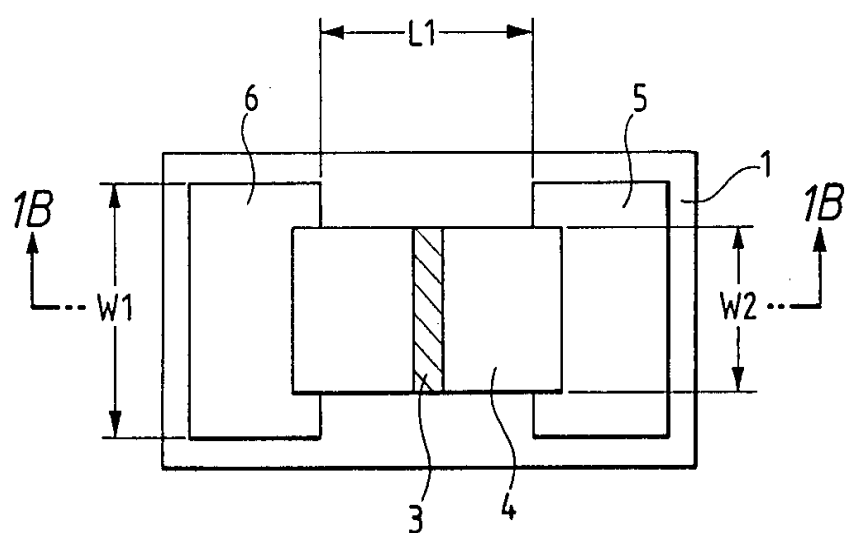


图 1B

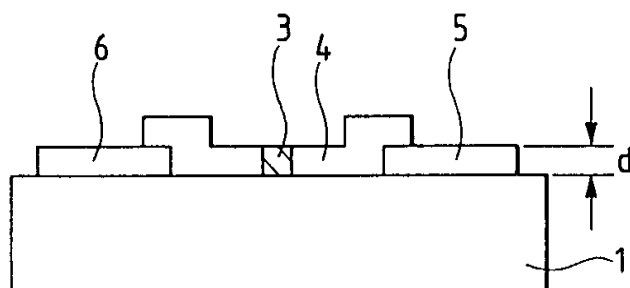


图 2A

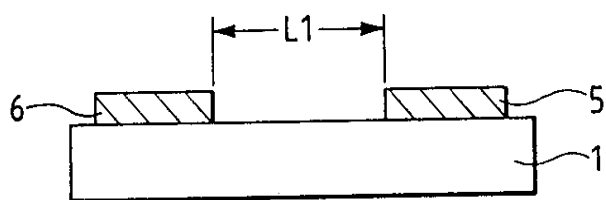


图 2B

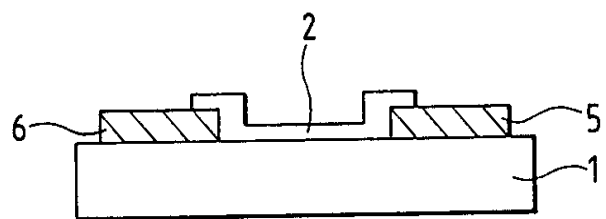


图 2C

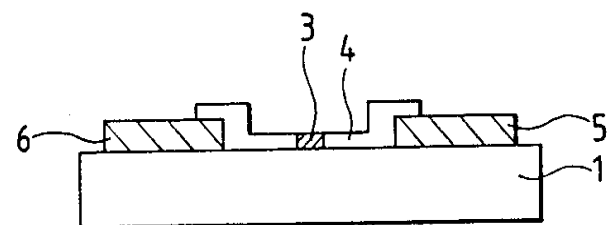


图 3

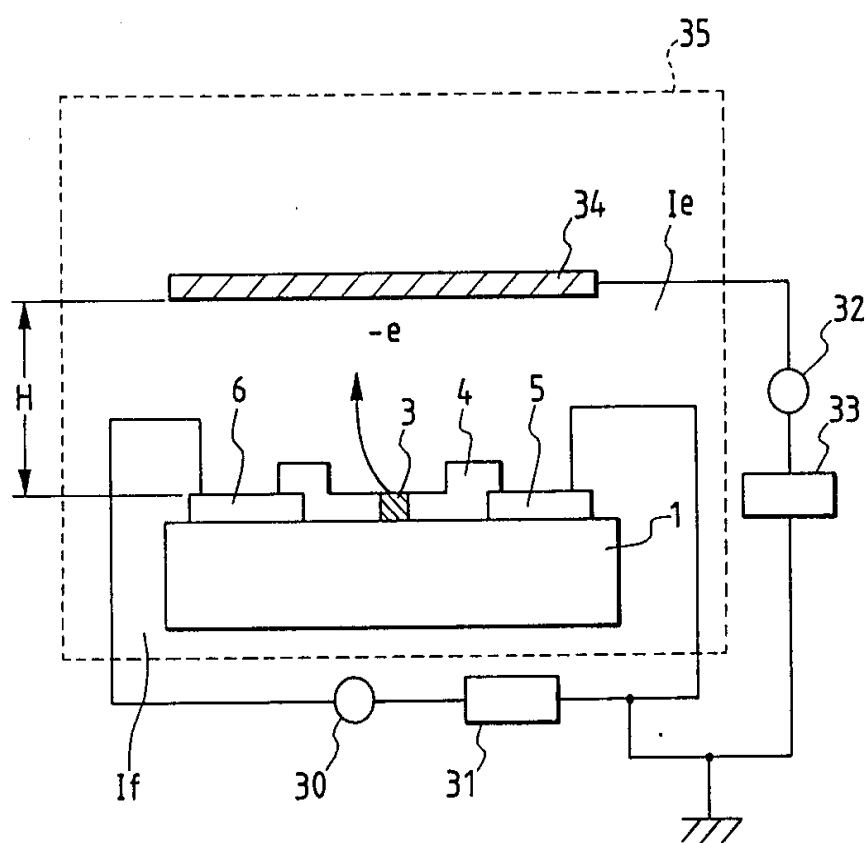


图 4A

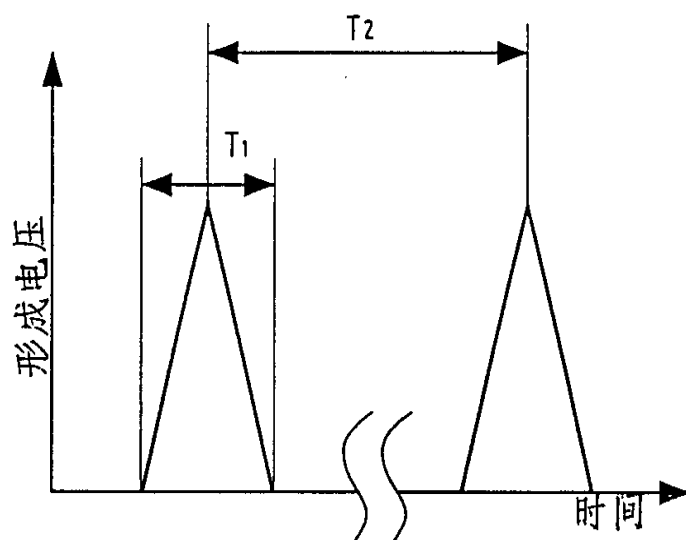


图 4B

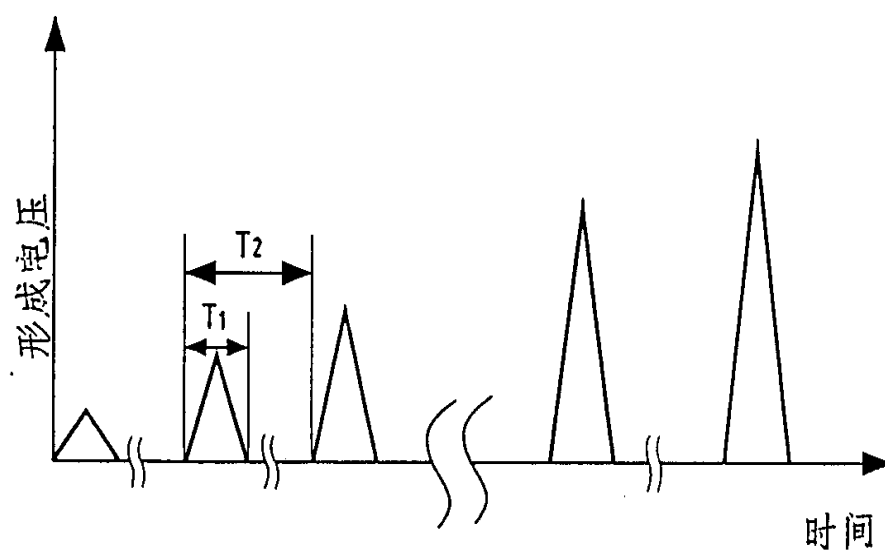


图 5

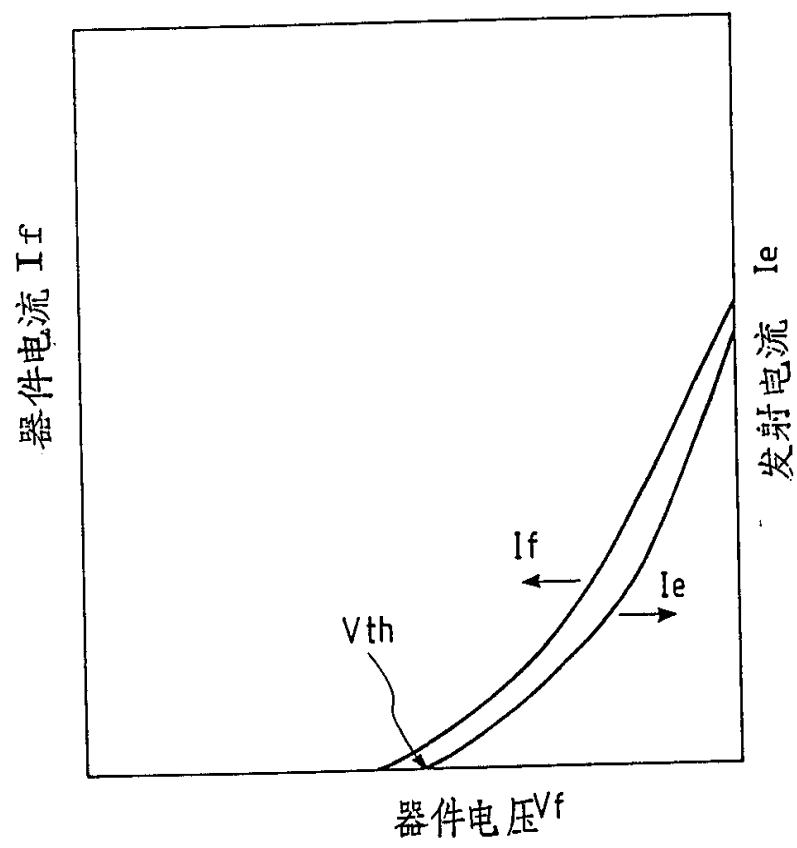


图6

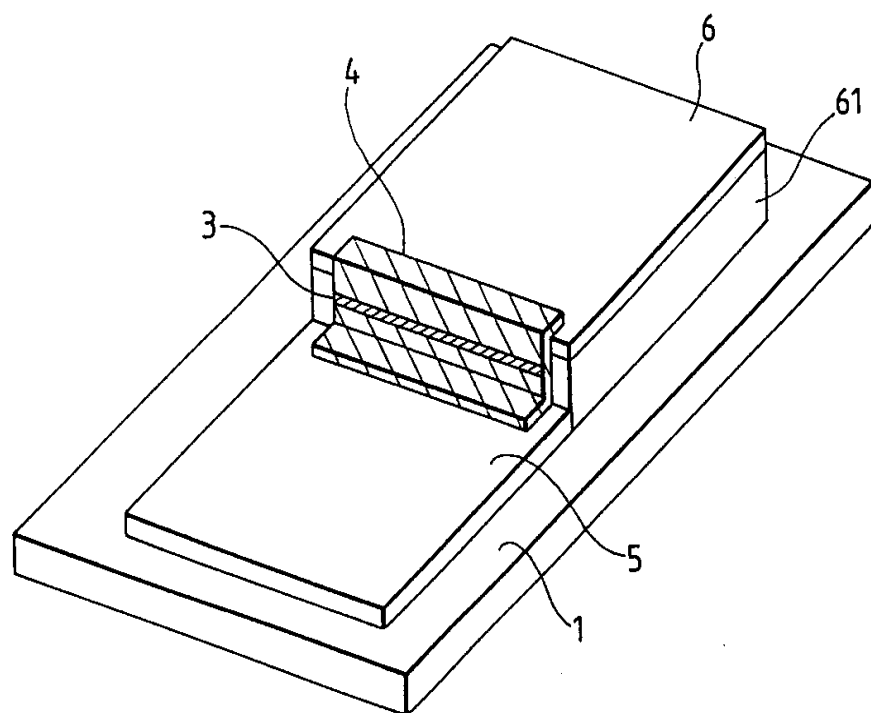


图 7

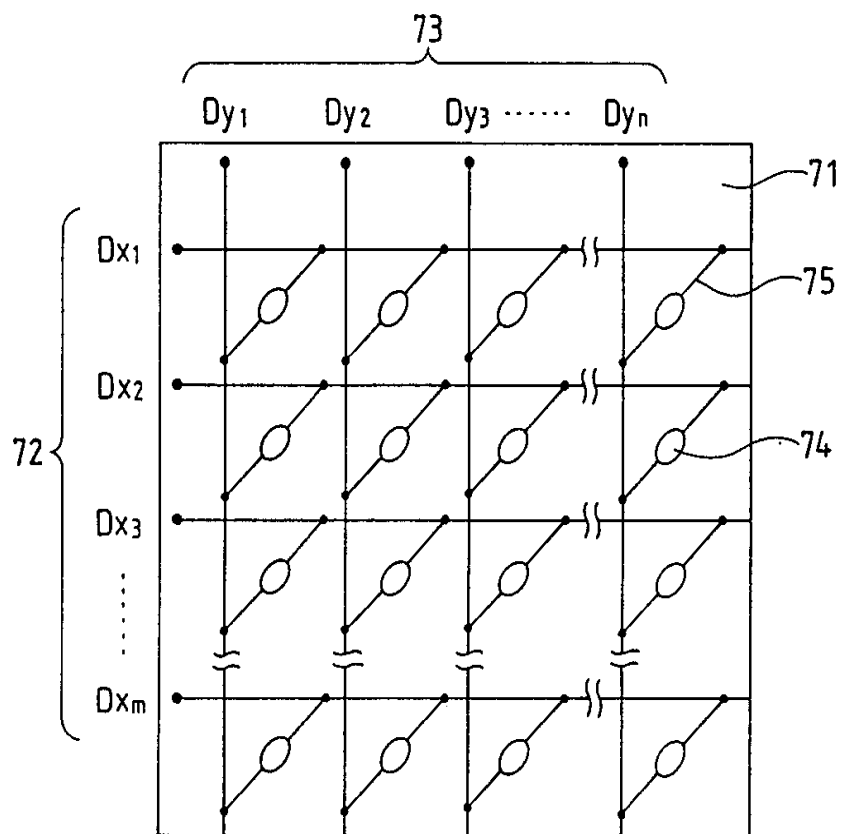


图 8

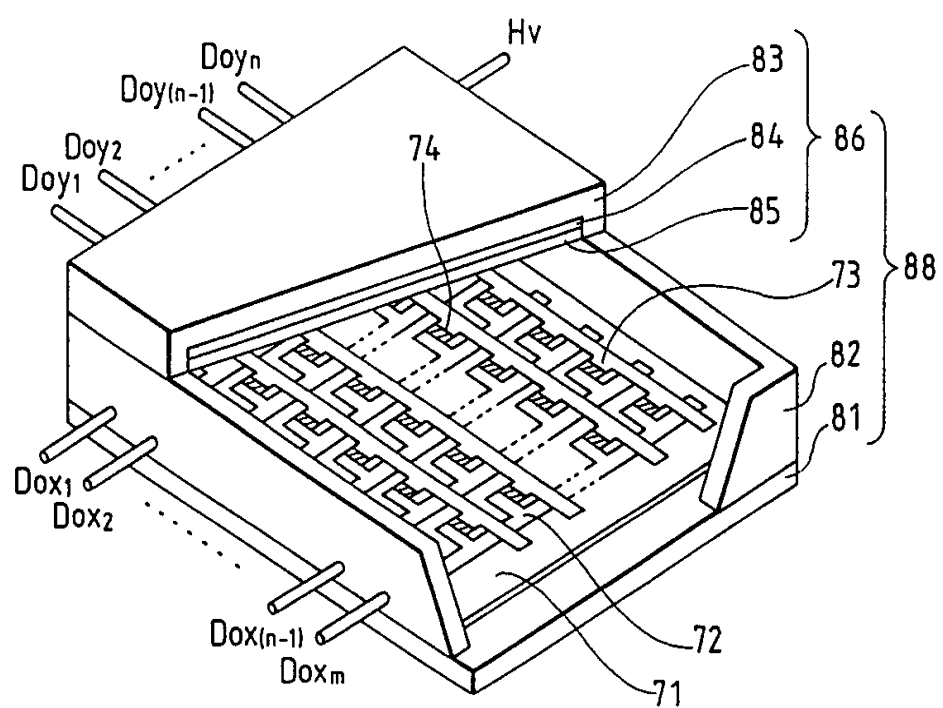


图 9A

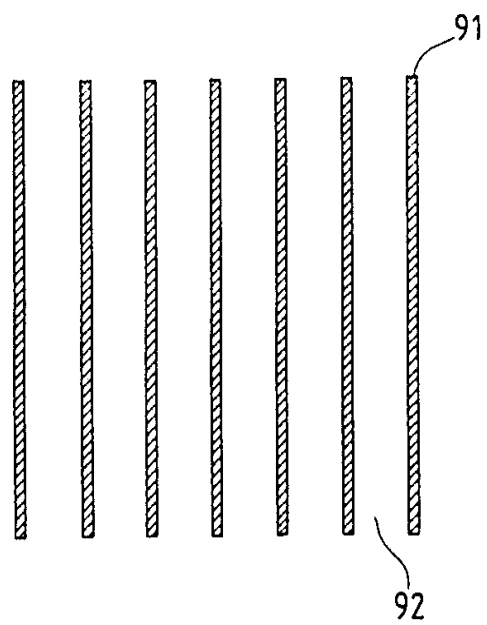


图 9B

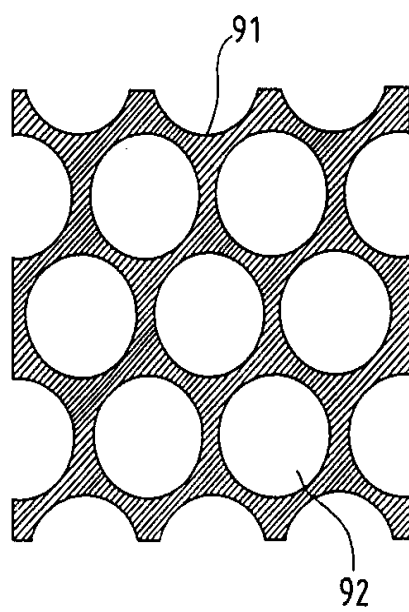


图 10

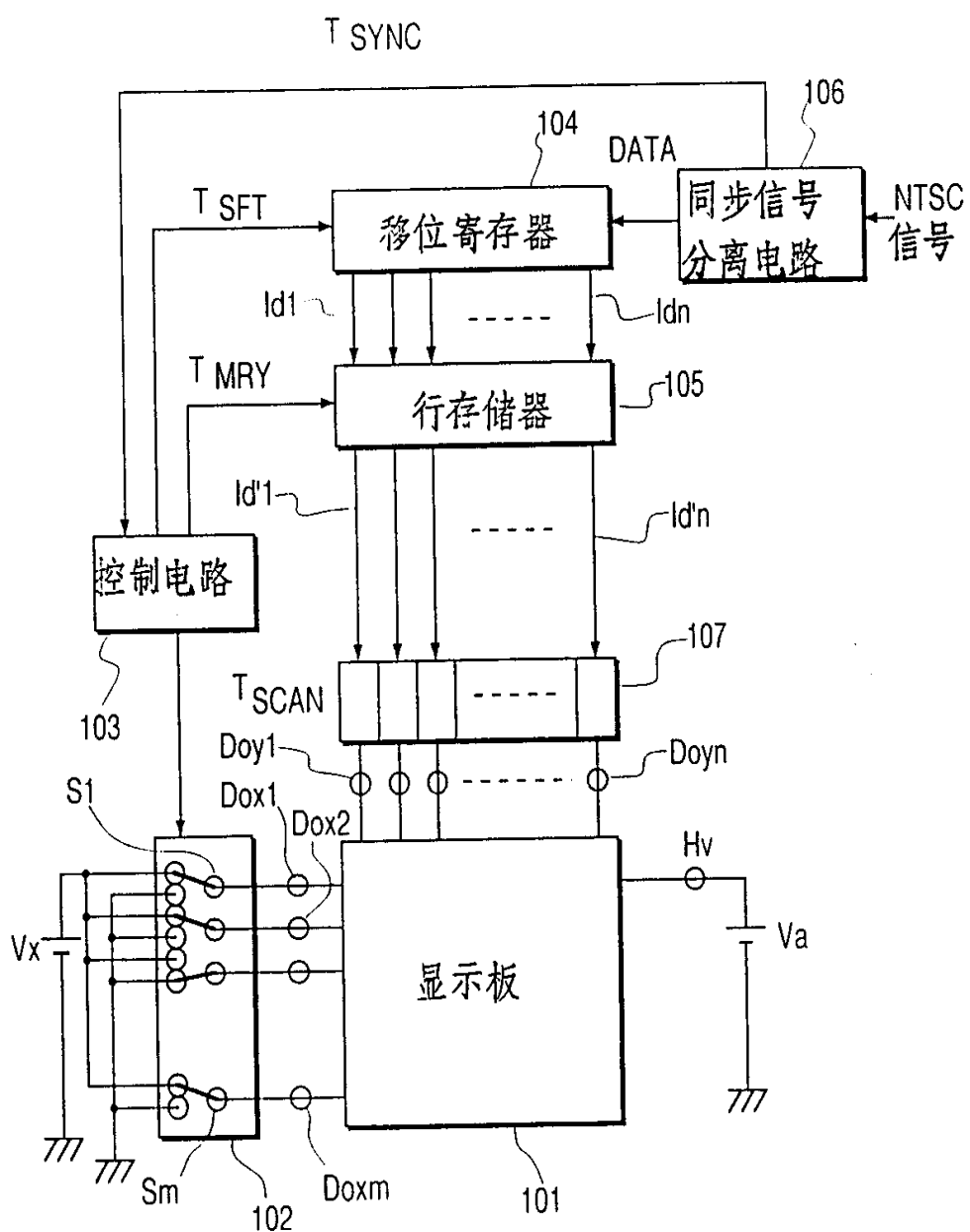


图 11

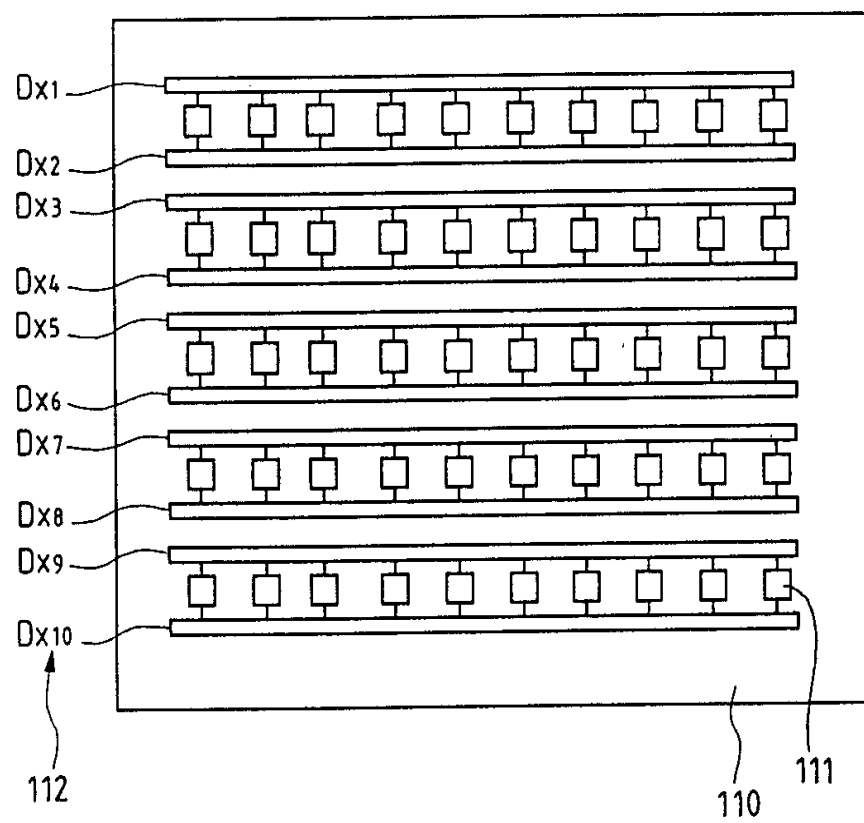


图 13

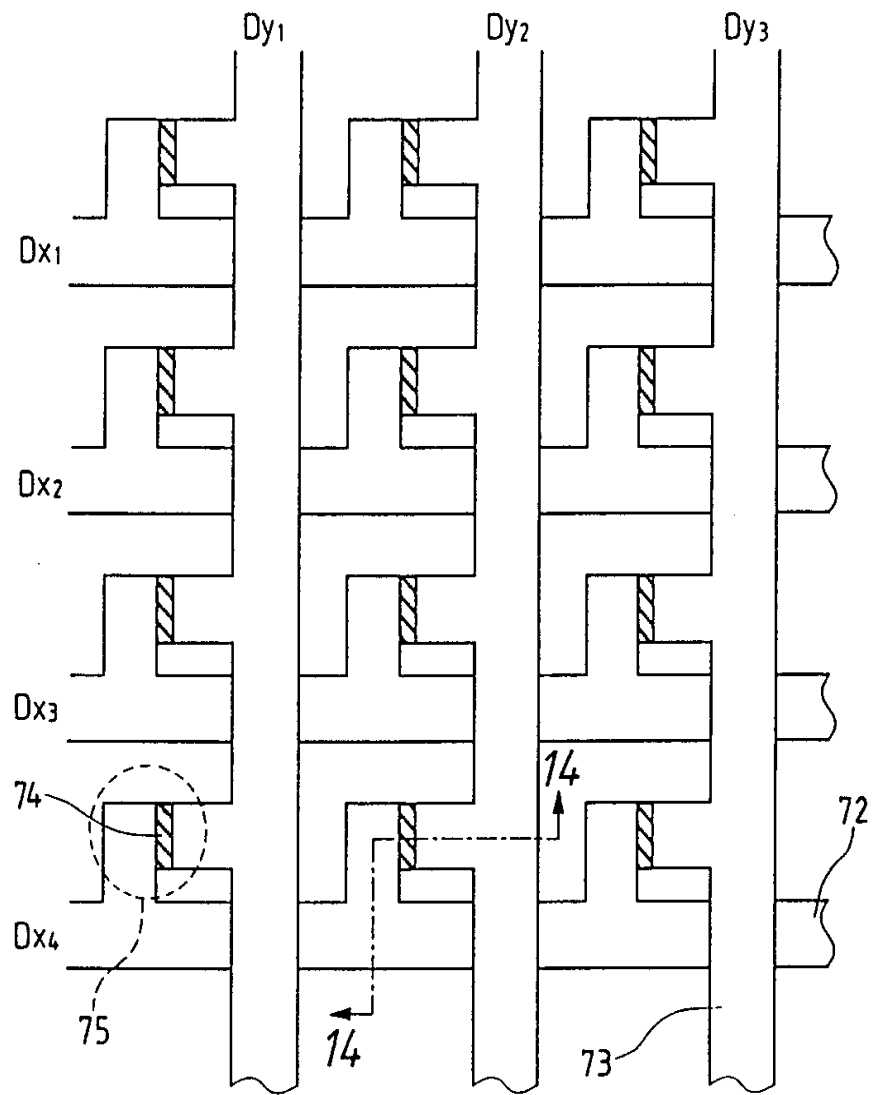


图 14

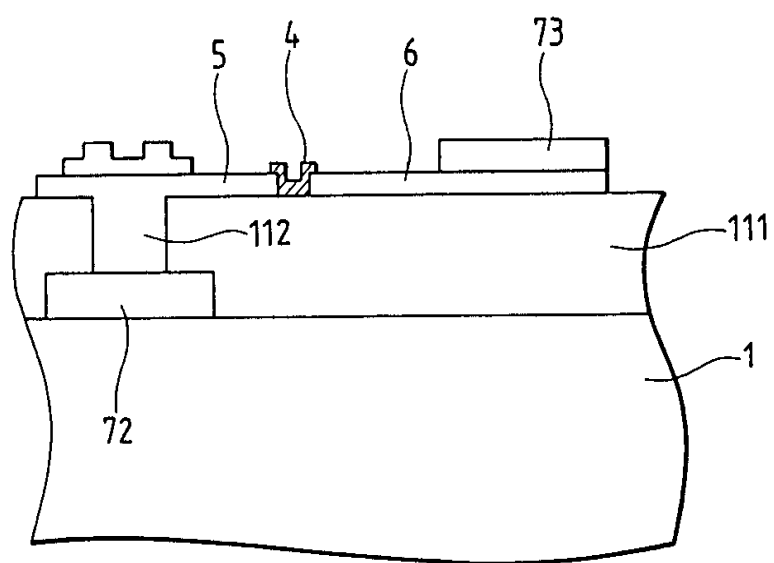


图 15A

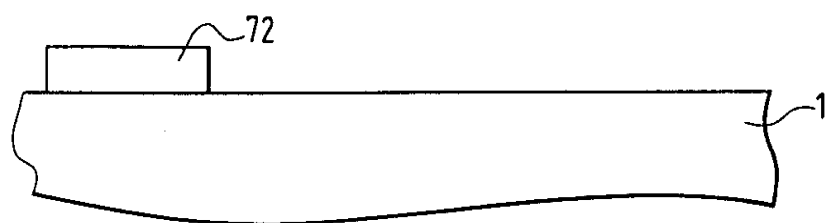


图 15B

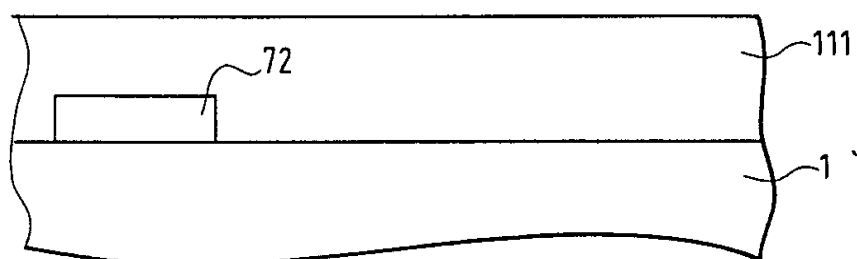


图 15C

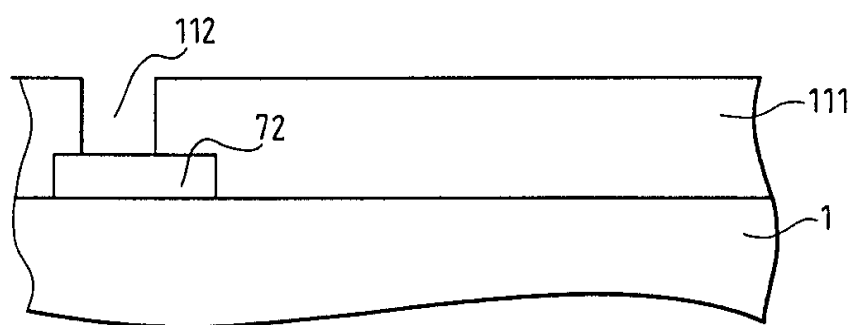


图 15D

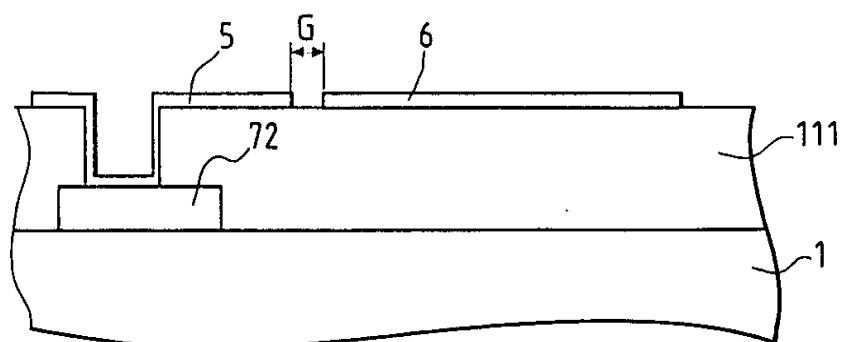


图 15E

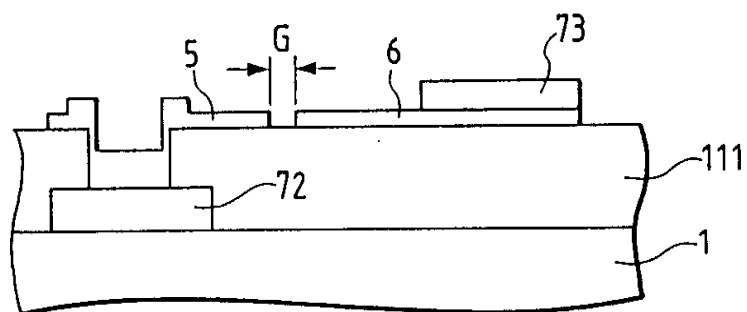


图 15F

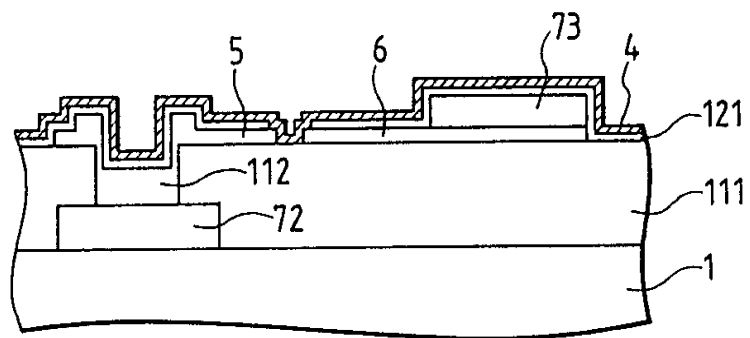


图 15G

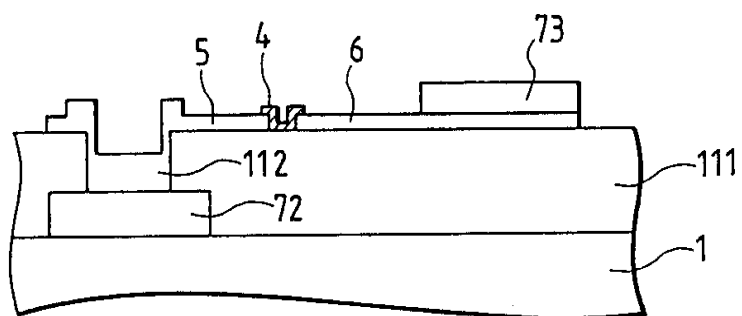


图 15H

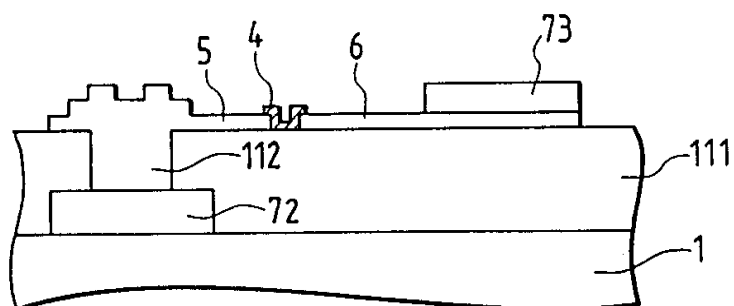


图 16

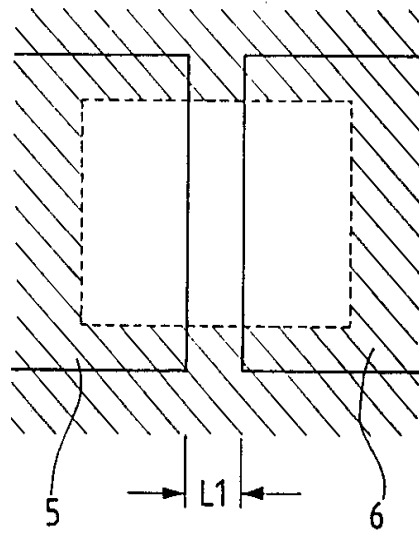


图 17
现有技术

