

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 1/14

H01J 1/26 H01J 1/20



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97114109.6

[43] 授权公告日 2003 年 3 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1103490C

[22] 申请日 1997.11.28 [21] 申请号 97114109.6

[30] 优先权

[32] 1996.11.29 [33] JP [31] 319748/1996

[71] 专利权人 三菱电机株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 齐藤正人 寺本浩行 大平卓也

[56] 参考文献

EP 0445956 1991. 09. 11 H01J1/14 H01J1/20
H01J29/04

US 4924137 1990. 05. 08 H01J1/14 H01J1/20
H01J19/06 H01J19/14

审查员 郭永菊

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

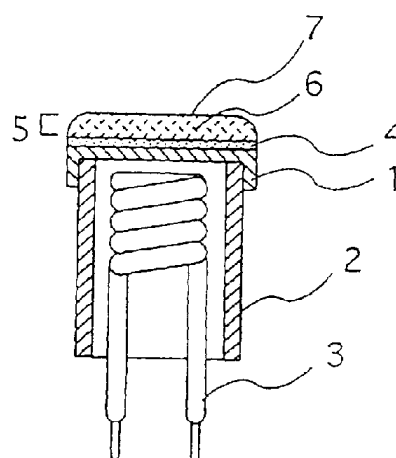
代理人 王以平

权利要求书 2 页 说明书 10 页 附图 6 页

[54] 发明名称 电子管阴极

[57] 摘要

一种电子管阴极，包括主要由镍构成的基体(1)；一合金层，置于其基体(1)上，合金层中含有晶粒小于基体晶粒的镍和钨；以及一电子发射材料层(5)，淀积在合金层上，还有至少含钡的碱土金属氧化物(6)和一含量在 0.01 到 25% 重量比内的稀土金属氧化物层(7)，其中至少含有氧化铈和氧化钇中之一。此阴极与现有技术阴极相比，即使工作于 3A/cm² 或以上的电流密度下，也能获得寿命特性的提高。



ISSN 1008-4274

1. 一种电子管阴极, 包含:

主要由镍构成、并含有至少一种还原剂的基体;

在该基体上或该基体的表面层上设置的合金层, 它含有从由钨、钼、钽组成的组中选出的至少一种金属和镍, 该合金层由比构成基体的晶粒小的晶粒构成; 以及

覆盖所述合金层而形成的电子发射材料层, 它含有至少含钡的碱土金属氧化物、和 0.01~25 重量%的稀土金属氧化物,

其中, 在所述合金层中, 所述从由钨、钼、钽组成的组中选出的至少一种金属的浓度在接近电子发射材料层处较高, 且所述合金层厚度不低于 $1\mu\text{m}$ 。

2. 一种阴极射线管, 包含:

主要由镍构成、并含有至少一种还原剂的基体;

在该基体的表面的至少一部分上设置的膜, 它含有从由钨、钼、钽组成的组中选出的至少一种金属; 以及

覆盖所述膜而形成的电子发射材料层, 它含有至少含钡的碱土金属氧化物、和 0.01~25 重量%的稀土金属氧化物,

其中, 所述膜是在所述基体上设置的、含有从由钨、钼和钽组成的组中选出的至少一种金属和镍的混合膜, 或者是包含所述至少一种金属构成的单材料膜和镍构成的单材料膜的多层膜。

3. 如权利要求 2 所述的电子管阴极, 其中所述膜形成于所述基体的大致中心处, 并覆盖所述基体的表面的 12%~80%。

4. 如权利要求 2 所述的电子管阴极, 其中所述膜包括一个金属层, 该金属层的厚度为 0.1~1.8 μm 。

电子管阴极

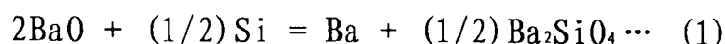
本发明涉及用于电视机等的阴极射线管的电子管阴极的改进,更具体地说涉及含有稀土金属氧化物或耐热氧化物作为稀土金属氧化物代用品的电子放射材料层的电子管阴极。

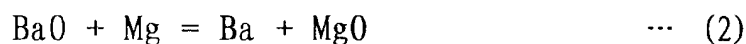
图9中是一个作为日本专利公开 No. S64 - 5417 实例所公开的,用于电视的阴极射线管或图像拾取管的电子管阴极。在该图中,参考编号 111 代表一个含少量硅(Si)和锰(Mg)之类的还原元素的,以镍材料为主的基体。标号 112 代表一个由镍铬(商标)之类材料构成的阴极套管。标号 115 代表淀积在基体 111 的上表面上的,并以至少含钡(Ba),还有锶(Sr)与/或钙(Ca)的碱土金属氧化物 121 为主要组份的电子发射材料层。并且还含有一种重量比为 0.1 至 20% 的稀土金属氧化物,如氧化钪(Sc)。

标号 113 代表淀积装在基体 111 中的加热器。该加热器能加热电子发射材料层 115 使其发射热电子。

下面将说明电子发射材料层 115 是如何淀积在上述电子管阴极基体 111 上的。第一步先将钡,锶和钙的三元碳酸盐与预定量的氧化钪与黏合剂和溶剂混合从而形成悬浮液。再将悬浮液喷涂在基体 111 上使其厚度达到约 80 μ m,以后在阴极射线管进行抽真空时加热器 113 将其加热。使碱土金属碳酸盐变为碱土金属氧化物,而其中一部分碱土金属氧化物被还原和活化成半导体性的物质,使含有碱土金属氧化物 121 和稀土金属氧化物 122 混合物的电子发射材料层 115 在基体 111 上形成。

在活化步骤中,碱土金属氧化物中一部分进行下式的反应,即基体 111 中的硅,锰之类的还原元素将通过扩散而迁移到基体 111 和碱土金属氧化物 121 的分界面上,而与碱土金属氧化物发生反应。例如,当碱土金属氧化物是氧化钡时,则发生反应 (1) 和 (2) 如下:

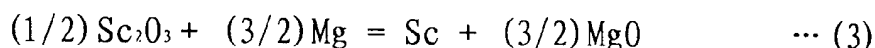




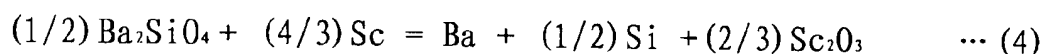
这些反应的结果使淀积在基体 111 上的碱土金属氧化物 121 的一部分被还原变成缺氧半导体性物质,因而有助于电子的发射.如电子发射材料层中不含稀土金属氧化物,则工作于 700 到 800 ℃ 的阴极温度下,仅能电流密度达到 0.5 到 0.8 A/cm².如在电子发射材料层中含有稀土金属氧化物,则工作电流密度就可达到 1.32 到 2.64 A/cm² 的范围.

一般情况下,氧化物阴极的电子发射性能决定于氧化物中盈余钡的含量.如不含稀土金属氧化物,则阴极工作于高电流密度下所需要的盈余钡就供应不足,使阴极工作电流密度小.其原因即在于按上述两式进行反应时,所产生的副产物氧化锰(MgO)或硅酸钡(Ba₂SiO₄)和所谓的中间层,都被集中于基体 111 中的镍晶粒界面或基体 111 和电子发射材料层 115 之间的界面,因此上述二式(1)和(2)的反应速率要由中间层中的锰和硅的扩散速率所确定的,使盈余钡的供应不足.

如电子发射材料层中含有稀土金属氧化物,则会有如下作用.(以氧化钪(Sc₂O₃)为例),在阴极工作时,在基体 111 和电子发射材料层 115 的界面处,一部分还原剂通过基体中的扩散运动,迁移来到与氧化钪反应,并按下列方程式(3)进行反应生成少量金属钪,其中一部分金属钪与基体 111 中的镍形成固溶体.其中一部分停留在界面上.



反应式(3)生成的金属钪能按下式(4)分解生成在基体 111 上的上述中间层,或在基体 111 中的镍晶粒界面上形成的中间层,因此盈余钡的供应得到改善.而电子发射材料层中的稀土金属氧化物还能抑制盈余钡的蒸发,使得比阴极不含稀土金属氧化物时的工作电流密度更可高些.



日本专利公开 No. S52 - 91385 已公开一直热式阴极,它有一个含提高

机械强度的高熔点金属(如钨或钼)镍合金构成的基体,基体还含锰,铝,硅或锆之类还原剂,还有镍-钨或镍-钼合金层,覆盖在表面上将要淀积电子发射材料层的部位上。

按上述构成的电子管阴极中含有的稀土金属氧化物,能提高盈余钡的供应,但盈余钡的供应速率受控于基体中的镍中的还原剂的扩散速率,使得在高达 2 A/cm^2 的电流密度下工作时,阴极寿命特性不高。

上述的那些中的后一个能对热形变问题提供改进,而热形变问题则是直热式阴极的固有问题。(直热式阴极就是用一层诸如 Ni-W 或 Ni-Mo 的合金涂覆基体,利用通过基体的电流所发生的热量,使电子发射材料层发射热电子的阴极)但这种措施尚不能用于高电流密度下的工作。

针对这些问题,日本专利申请 No. H2 -56855(日本专利公开 No. H3 -257735)中已公开的本申请的受让人认为采用以下措施可以改进阴极在 2 A/cm^2 电流密度下工作的寿命特性。其方法是采用通过从基体和电子发射材料层中间设置的一个金属层向基体进行扩散,附图 10 即说明此阴极的结构。

本发明的目的在于进一步提高大电流密度工作下的寿命特性,以便能获得在 3 A/cm^2 或更高的电流密度下的工作寿命特性改进。这是通过适当确定主要由镍构成的基体中或基体表面上的金属层分布状态而达到的。

根据本发明,提供一种电子管阴极,包含:

主要由镍构成、并含有至少一种还原剂的基体;

在该基体上或该基体的表面层上设置的合金层,它含有从由钨,钼,钽组成的组中选出的至少一种金属和镍,该合金层由比构成基体的晶粒小的晶粒构成;以及

覆盖所述合金层而形成的电子发射材料层,它含有至少含钡的碱土金属氧化物、和 0.01~25 重量%的稀土金属氧化物,

其中在所述合金层中,所述从由钨,钼,钽组成的组中选出的至少一种金属的浓度在接近电子发射材料层处较高,且

所述合金层厚度不低于 $1\mu\text{m}$ 。

根据本发明, 还提供一种阴极射线管, 包括:

主要由镍构成、并含有至少一种还原剂的基体;

在该基体的表面的至少一部分上设置的膜, 它含有从由钨, 钼, 钽组成的组中选出的至少一种金属; 以及

覆盖所述膜而形成的电子发射材料层, 它含有至少含钡的碱土金属氧化物、和 0.01~25 重量% 的稀土金属氧化物,

其中, 所述膜是在基体上设置的、含有从由钨、钼和钽组成的组中选出的至少一种金属和镍的混合膜, 或者是包含所述至少一种金属构成的单材料膜和镍构成的单材料膜的多层膜。

优选地, 所述膜形成于所述基体的大致中心处, 并覆盖所述基体的表面的 12%~80 %。

优选地, 所述膜包括一个金属层, 该金属层的厚度为 0.1~1.8 μm 。

采用上述的结构, 基体中除了还原剂之外, 合金层也有助于盈余钡的提供, 还能保证界面上还原剂的稳定供应, 因此可以作出现有技术氧化物阴极难以实现的, 可以工作在 3 A/cm² 的高电流密度的电子管阴极, 从而实现高亮度和高清晰度的阴极射线管。

此外, 与现有技术相比, 制备步骤仅增加制备钨类金属层作为合金层的一步, 但此合金层有降低残余应力的好处。

据此, 以低成本就可制备出高精度的阴极射线管。

图 1 是根据本发明实施方式 1 的电子管阴极的截面图。

图 2 是根据本发明实施方式 1 的电子管阴极的特性曲线, 它表达出工作

一定时间（4,000小时）后的发射电流比和电流密度的关系。

图3是本发明实施方式1的电子管阴极在经过一定工作时间（4,000小时）之后的发射电流比和钨膜厚的关系。

图4是示意截面图，表示出本发明实施方式1的电子管阴极中钨的分布情况。

图5(a)和(b)是本发明实施方式1的电子管阴极的截面简图，表示出构成各层的晶粒情况。

图6(a)和(b)是本发明实施方式1的电子管阴极的截面简图，表示出构成各层的晶粒情况，和热处理造成的变化。

图7(a)到图7(c)是本发明实施方式3的电子管阴极在制备中形成的钨膜图形。

图7(d)是基体和套管的截面简图。

图8显示在本发明实施方式5的效果的截止电压比与工作时间的关系曲线。

图9是现有技术的电子管阴极结构的截面图。

图10是现有技术的另一种电子管阴极结构的截面图。

这里参照图1来说明本发明的一个实施。图中标号4表示一个形成于基体1上表面上的合金层。此层含有镍和从钨，钼，钽组成的组中选择出的至少一种金属。标号5表示淀积在合金层4上的一层电子发射材料层，它还含有作为主要组份的碱土金属氧化物6，其中至少含有钡（Ba），以及锶（Sr），与/或钙（Ca）。此外还含有0.01%到25%重量百分比的稀土金属氧化物7如氧化钪，氧化钇，或氧化铕。

基体1，套管2，和加热器3，都与图9中所述的基体111，套管112和加热器113相同。

现在说明上述电子管阴极结构的一个制备方法实例。首先，将含有少量硅和镁的镍基体1熔接在阴极套管2上，再将此阴极基体单元置于一电子束蒸发设备中，然后在 10^{-5} 到 10^{-8} 托的真空环境下用电子束来加热蒸发镍等金属而实现淀积。此阴极基体单元再经加热工艺，例如在800到1100℃的氢气中加热。其作用在于清除钨金属层内或表面上残余的诸如氧的杂质，使金属层烧结，或金属层的再结晶，或使金属层扩散到基体中去等。在这种办法

下,电子发射材料层 5 即在阴极单元上形成,并在其上面又形成合金层 4,如现有技术实施那样。

图 2 是按该实施例按上述方式制备出的电子管阴极,装架在普通电视阴极射线管内后,所获得的寿命特性,即发射电流与初始时的数值之比值和工作电流密度的关系曲线。该阴极射线管在完成正常的抽真空操作后在 2 到 4 A/cm² 电流密度范围内工作。此寿命特性与现有技术的特性曲线作出比较。形成一个 0.7 μm 厚的钨膜,并在氢气气氛下在 1000 ℃ 下加热。作为电子发射材料层 5,含有重量百分比为 5 % 的氧化钨的碱土金属氧化物 6 用于本实施例和现有技术实例中,以便于比较。从图 2 可看出本实施例样件的发射能力在其寿命时期内,老化没有现有技术管那样明显。

图 3 是电子管阴极的寿命特性,即发射电流与其初始时的数值之比值和钨膜厚度的关系曲线。该管装架在普通电视阴极射线管内,并在 2 A/cm² 的电流密度下工作。从曲线可看出,如钨膜厚度在 0.1 到 1.6 μm 之间,寿命特性就有改善。在 0.3 到 1.1 μm 之间可获得显著改善。这是由于在此厚度下,镍和钨的组份最佳。而由于合金层的晶粒的降低,使上述效应得以保持稳定。

图 4 是具有 0.7 μm 钨膜厚度的阴极在工作 4000 小时后的截面图。是用 X-射线微量分析器得出的结果。图中的 X-射线的强度相应于钨的浓度,此浓度和深度的关系,表达出基体中钨的分布,图中合金层厚度 d 代表其中该强度不小于最大强度 5% 的那一部分的厚度。在附图中,为了简化而将合金层的小晶粒部位厚度和合金层总厚度都用 d 来代表。在许多实际情况下,小晶粒层只占厚度浅于 d 的一部分合金层中,而层中的晶粒越靠近镍基体(深度大)就越趋近于基体的晶粒大小。图 3 还表达出,当 d 不小于 1 μm 时,则寿命有显著增长(与现有技术的阴极相比),厚度为 d 的部分是个镍和钨的合金层,而且至少可能具有固溶体,共晶(共晶混合物),和化合物(金属间化合物)等三种形式之一。

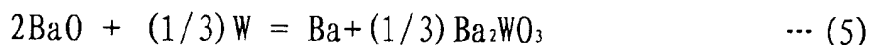
图 5(a)是刚刚形成金属层之后的阴极结构的截面图,(b)为热处理工步后的截面图。二者都简单的表明在显微镜观察下的结构情况。经热处理之后,镍-钨合金层一直延深到深度 d 如图 4 所示。与构成基体的晶粒相比,构成此层晶粒的平均尺寸都比较小(即晶粒细)。

图 6 是用作寿命试验的阴极结构截面简图,如图 2 那样,它已装架在阴

极射线管中. 图 6(a) 相应于图 5(b) 中加热后的的阴极. 图 6(b) 是经过图 2 试验后的阴极. (即经过温度循环之后) 由于经受温度循环, 钨的分布向深度发展, 而具有小晶粒的镍-钨层的厚度增大了, 即温度循环前的厚度 d_1 增大到 d_2 . 有钨的部分, 厚度达到 10 到 20 μm . 据发现, 这样的分布明显地有助于寿命特性的改进. 当 d_1 低于 1 μm 时, 寿命特性的改进不显著.

寿命特性的改进来源于钨的分布, 或镍-钨合金层的小晶粒, 其具有如下功能.

首先讲明原理. 在本发明实施例的阴极中, 小晶粒合金层形成于镍基体表面上, 或作为其表面层, 而按下面的反应式(5), 还原剂镁或硅靠扩散穿过合金层的晶粒界面后在合金层和电子发射材料层间的界面上与氧化钡发生反应, 以生成盈余钡. 合金层中的一部分钨也有助于盈余钡的生成. 其道理由在于, 活化的初始阶段时, 作为还原剂的镁和硅的扩散并不充分, 在电子发射材料层一边的钨起了辅助还原作用. 在活化之后, 还原功能较大的镁和硅已充分移到了合金层和电子发射材料层间的界面, 在生成盈余钡方面发挥起主要作用. 相应地, 在细晶粒合金层的外表面的附近生成了中间层. 但由于合金层的晶粒细, 镁和硅的扩散速率是不受中间层控制的. 而如现有技术那样, 一部分中间层被稀土金属氧化物, 如现有技术中的氧化钪, 的作用所分解. 然而, 如现有技术那样, 稀土金属氧化物只是散乱地混合在电子发射材料层中, 则分解中间层的作用源于氧化钪和还原剂间的反应. 因此受制于固相反应的限度, 而工作电流密度只限于 2 A/cm^2 之内. 按本发明则可保证盈余钡的充分供应, 而且由于电导率的提高和电子发射材料层中的稀土金属氧化物, 如氧化钪, 对盈余钡蒸发的抑制作用, 还可获得降低高电流密度下的电子发射材料层消耗的效果, 而使电流密度提高到 3 A/cm^2 成为可能.



此外, 钨的还原能力比基体 1 的还原剂硅和镁低, 但它分布在镍晶粒上或在其中, 因此易于与电子发射材料层中的氧化钪反应, 并能有助于生成具有分解中间层能力的钪.

在上述实施例中, 用钨作合金层, 最好能使合金层 4 的还原能力不高于

基体还原剂 1 中的至少一种, 而比镍高些, 其道理就在如果金属层的还原能力比镍低, 则提供盈余钨的效应就少, 而如果比基体 1 中还原剂的还原能力都高些, 则提供盈余钨的反应将主要发生于金属层和电子发射材料层 5 间的界面上, 基体 1 中还原剂提供盈余钨的效应将降低. 而氧化钨对分解中间层的作用也小些.

金属层的材料选择, 决定于基体 1 中的还原材料, 但至少要从钨, 钼和钽之类中选择一种, 构成金属层的材料也可由含有钨, 钼或钽之类金属中, 选一种还原能力不高于基体 1 中的还原剂中的至少一种, 但高于镍的一种金属, 与像镍那样, 但还原能力应不高于镍的一种金属构成的合金构成. 在此情形下, 如膜厚关系也能像钨那样, 则可形成具有细晶粒的合金层, 而获得相似的效应.

以含有钨层的基体 1 为例, 需要经受最高温度在 800 到 1100 °C, 在真空或还原气氛中进行的热处理. 通过此热处理, 就可以控制金属层使其主要分布在基体 1 的镍晶粒之上或镍晶粒中. 而且基体 1 中的还原剂向电子发射材料层中的扩散也可适当保持.

将基体表面上同时存在的镍层和钨层分布, 具体说, 分布使钨层达到 1 μm 或其以上, 使同时存在的金属层的晶粒比基体中的晶粒小些, 已成功地取得 3 A/cm² 或更高些的电流密度下的工作和寿命特性的改进.

实施实例 2

在实施实例 1 中采用了电子束蒸发-淀积工艺, 以淀积钨而构成金属层. 任何方法, 诸如溅射, 离子束蒸发-淀积, CVD (化学汽相淀积), 镀覆, 离子注入等都可采用. 只要能形成钨, 钼和钽这组金属中之一的膜层即可.

实施实例 3

上述实施实例中述说过的方法中, 一金属层被形成于一个基体上. 一个由钨, 钼, 钽组成的组中选出的至少一种金属和镍构成的混合膜, 或一个含有上述至少一种金属的一个或多个单质膜的多层膜, 与一单质镍膜, 可用实施实例 1 和 2 中所述方法来形成. 在此情形下, 残余应力可以减少. 阴极制备时产生的应力可以减少, 而精度可以提高.

实施实例 4

在以上实施例中,构成金属层的钨是简单地蒸发淀积的,生成钨时不要求均匀.上述的钨分布可以用热处理来进行,则刚刚淀积之后的钨可以容许仅淀积在基体的一部分表面上.

为此,实施实例 1 和 2 中叙述的蒸发-淀积法即可采用,在淀积金属层时如采用掩模之类的工具,像图 7(a)至图 7(c)那样的带图形的层结构是可以制出的.

图 7(a)是一种膜层结构呈盘形而只占据基体表面的中心部分的情形.

图 7(b)是制备层由小正方岛矩阵构成,节距为 $400\ \mu\text{m}$,正方岛每边约长 $200\ \mu\text{m}$ 的膜层情形.

图 7(c)是制备层由小盘-形岛矩阵构成,其节距为 $400\ \mu\text{m}$,每个小盘-形岛的直径皆为 $200\ \mu\text{m}$ 的情形.

在此实施例中,与均匀的膜层实例相比较,其钨层中的残余应力得到减少因而可制备出应力较低,精度较高的阴极.特别是如果第一栅(它像图 1 中那样,设置于阴极的上方,但与阴极隔开)的圆形通孔的直径(或矩形通孔的短边的长度,)承担限制阴极的发射面积的功能时,通常将此第一栅作成具有一不大于 0.5mm 的圆形通孔或一矩形通孔的金属板).而由残余应力导生的上述截止电压的变化,能导致亮度特性和色平衡的降质.

图 8 表示带图形构层的效果,附图中的"常规"代表电子发射材料层含浓度为 5% 的氧化钨的常规阴极."整个表面"代表基体全部上表面形成了 $0.7\ \mu\text{m}$ 厚度钨膜的阴极."岛区"代表带有图 7(b)图形及厚度 $0.5\ \mu\text{m}$ 的钨层的阴极,该膜层形成正方形岛矩阵,节距 $400\ \mu\text{m}$,正方形边长 $200\ \mu\text{m}$.消除残余应力的效果是显著的.特别是当带图形的膜层覆盖着基体表面中部 12 到 80% 的面积时,(基体的直径在图 7(d)中用"基体直径"表达出)残余应力的降低是可以实现的.当膜厚在 0.1 到 $1.8\ \mu\text{m}$ 之间时,应力即可减弱,如层厚在 0.3 到 $0.9\ \mu\text{m}$,应力的降低和寿命特性的改进可比较显著.

在上述的实施例中,钨膜生成于基体部分表面上,还从钨,钼和钽组成的组中选择至少一种金属来生成膜层.此外,如实施实例 3 那样,可以在一部分表面上形成一个含由钨、钼和钽组成的组中选出的至少一种金属和镍的混合膜层,或含一个或多个由上述至少一种金属形成的单材料膜和镍单材

料膜的多层膜。

实施实例 5

在上述的实施例中,稀土金属氧化物分散在电子发射材料层中,此种电子发射材料层也可用至少含钡的碱土金属氧化物材料,和从由铝,钛,硅,镁,铬,锆,钪,铟和锡等氧化物组成的组中选出的至少一种氧化物,含量在0.01到20%重量比范围内的物质构成.由于上述的合金层的效应,仍然可获得高电流密度,其效应虽略低些,但有成本低的好处.

用上述实施例法制备的电子管阴极可用于电视阴极射线管或电视图像拾取管中.将其用于投影电视或大屏幕电视阴极射线管并工作于大电流下时,可获得高亮度.尤其是可用以获得高清晰度电视阴极射线管的高亮度.而且用于显示监控器的阴极射线管并工作于大电流下时,需要发射电流的面积缩小了,阴极射线管的分辨率得以改进.

图 1

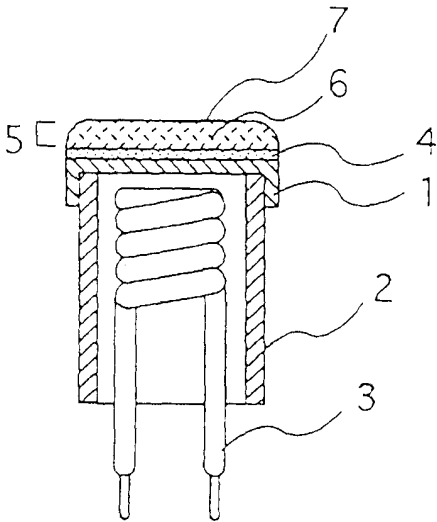


图 2

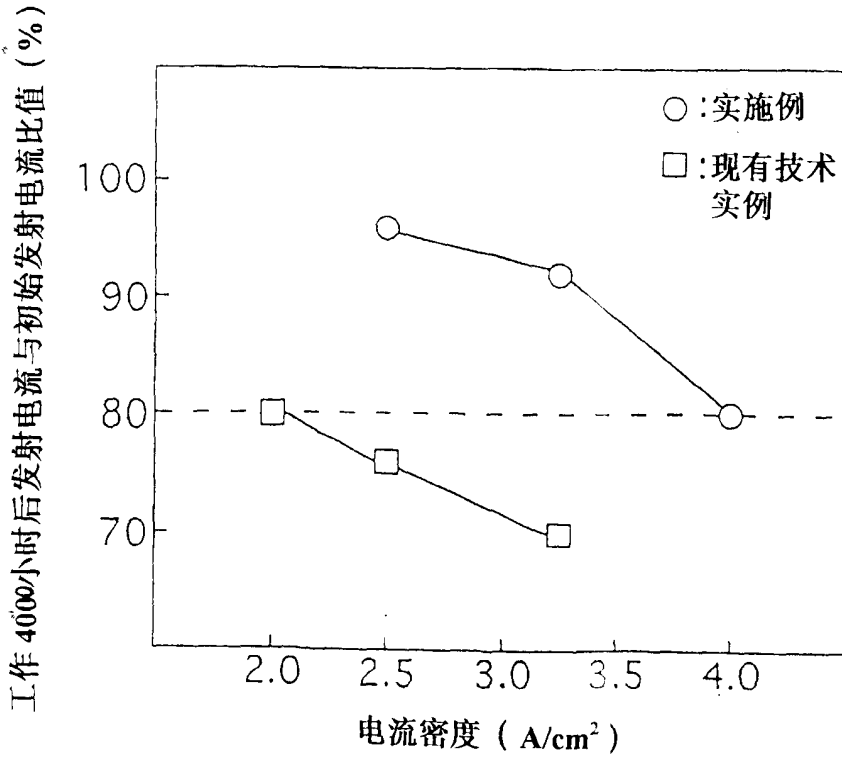


图 3

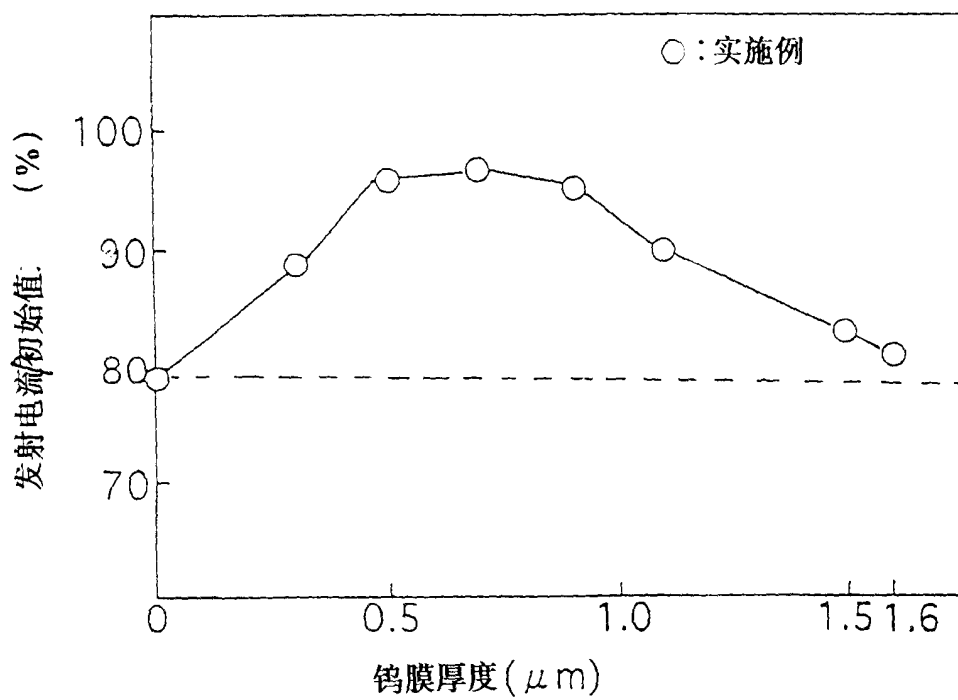


图 4

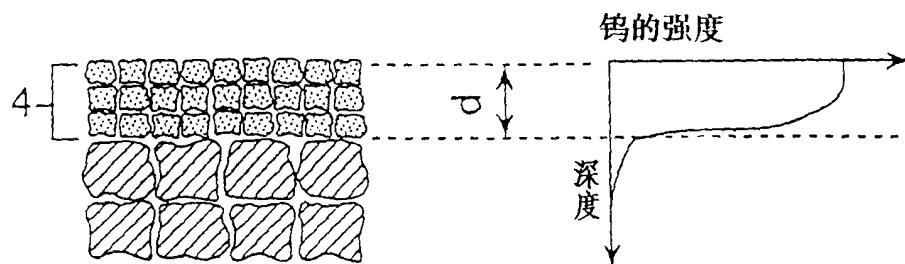


图 5

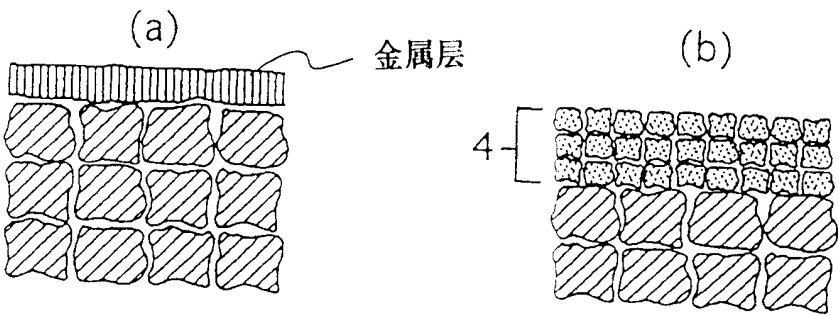


图 6

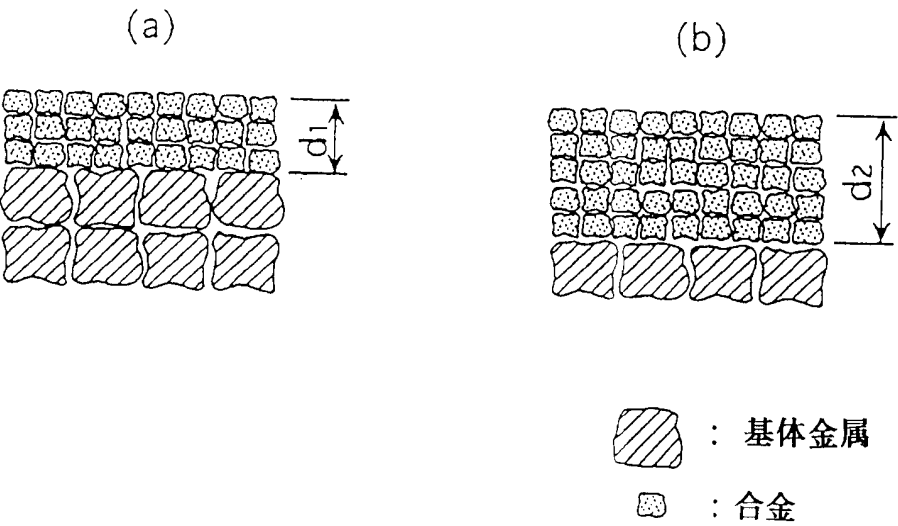


图 7

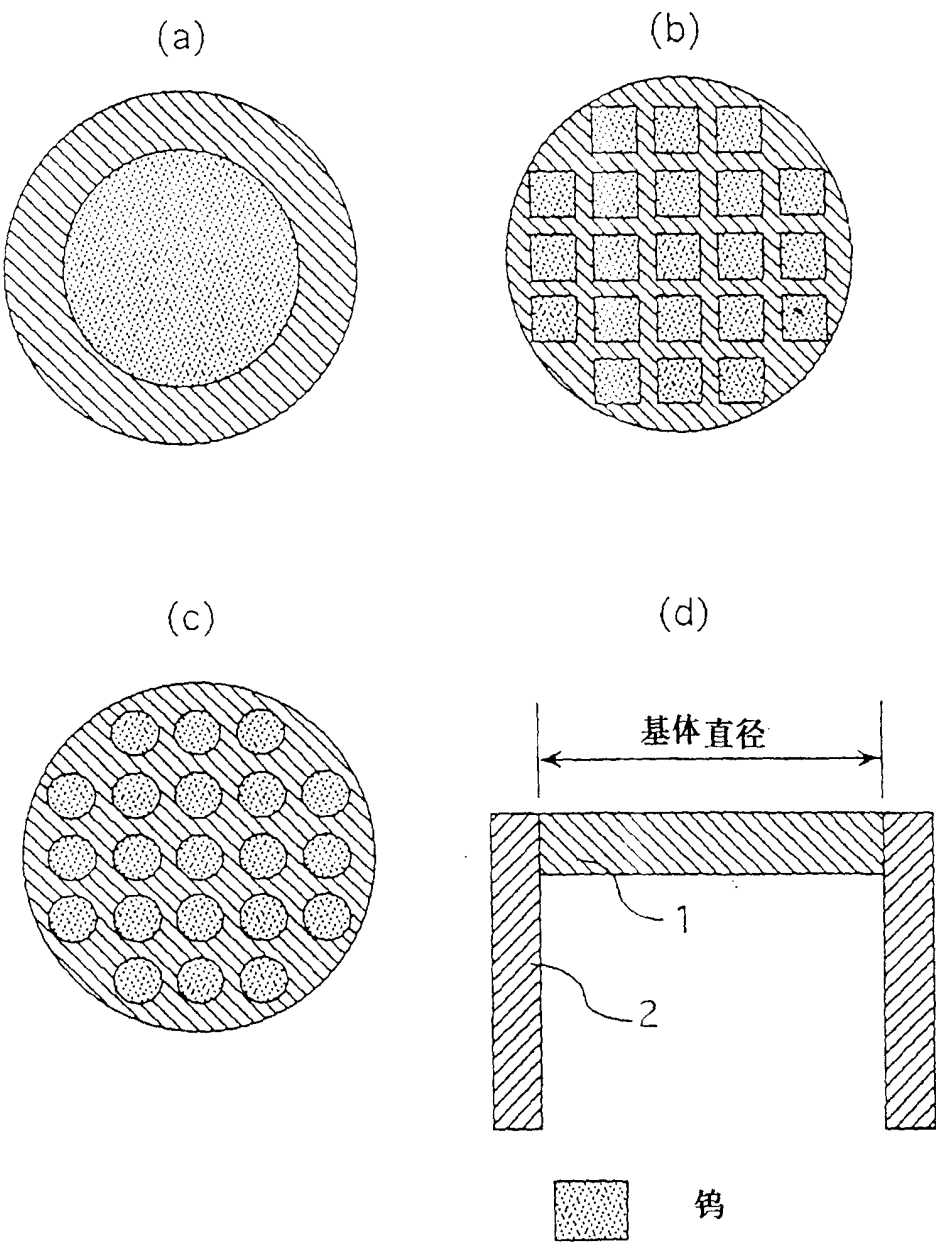


图 8

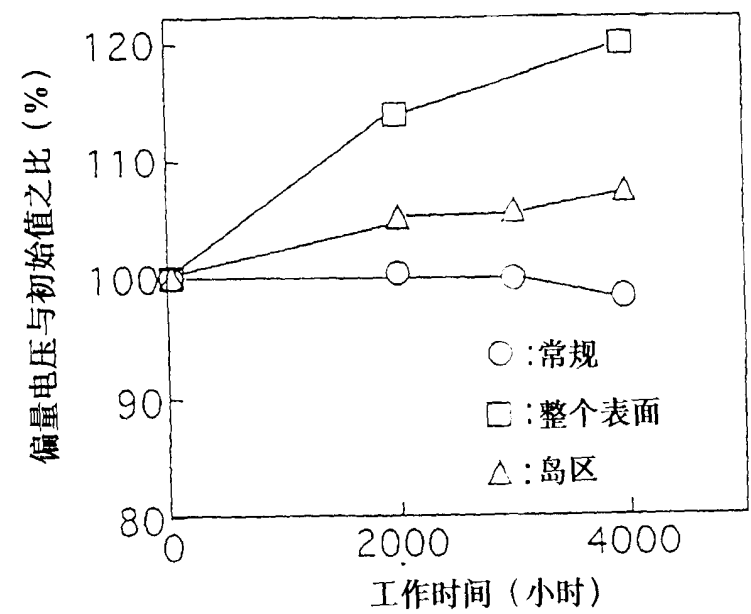


图 9

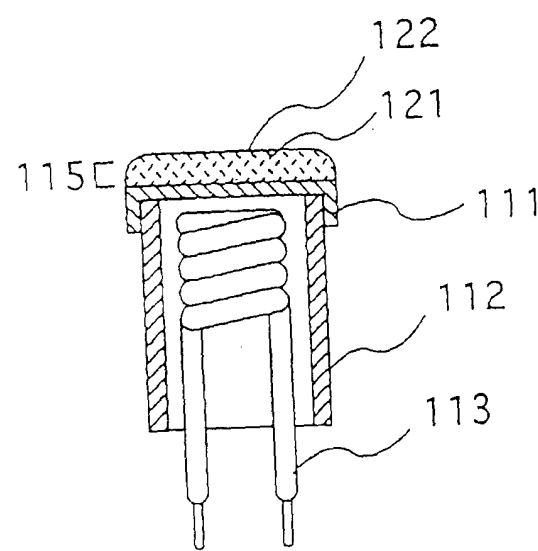


图 10

