研 究

HIP 法による低温動作カソードにおけるエミッタの熱分解・枯化と電子放射特性

杉村 俊和, 田中 義之

関西日本電気(株), 〒520-8555 大津市晴嵐 2-9-1.

Relation between Thermal Treatment of Emitter and Electron Emission Properties in Low Temperature Operating Cathode Prepared by HIP

Toshikazu Sugimura and Yoshiyuki Tanaka

NEC Kansai, Ltd., 2-9-1 Seiran, Otsu 520-8555.

Received June 7, 2001

SYNOPSIS

Using (Ba, Sr, Ca)CO₃, nickel and Sc₂O₃ powders as starting materials, an electron emitter pellet for low temperature operating cathodes has been developed by hot isostatic pressing. During the exhaustion process of a cathode ray tube with the new pellet, carbonate (Ba, Sr, Ca)CO₃ was thermally decomposed into oxide (Ba, Sr, Ca)O and CO₂. In situ observation of the surface of the pellet during this thermal decomposition process and the examination of the microstructures of the pellets after decomposition revealed the condition for thermal decomposition; the highest maximum cathode current can be obtained at the heating rate of 3.2 K/s. It was also found that when the carbonate was converted into the oxide at this heating rate, the carbonate confined in the pellet erupted, releasing CO₂, and an approximately 10 μm thick flat emitting layer with pores was formed on the pellet surface. After the decomposition process, thermal aging by external heating, which is applied to the conventional oxide cathode, and current drawing aging by conduction heating, result in the superior emission property of the emitter pellet.

KEY WORDS

HIP, cathode, emission, emitter, decomposition, aging

1 緒 言

近年のCRT (Cathode Ray Tube)の大型化, 高精細化には, 高い電流密度が得られかつ低温動作が可能なカソードが不可欠である. この要求に対応できるカソードとして, 著者らはHIP (Hot Isostatic Pressing)法を焼結形カソードに適用し, 動作温度が低く, 高い電流密度が得られる「低温動作 HIP カソード」(以下, HIP カソード)を開発した¹⁾. 本カソードペレットの製造プロセスは電子放射材(以下, エミッタ)である3元系炭酸塩(Ba, Sr, Ca)CO₃粉末, Ni粉末およびSc₂O₃粉末の混合粉末をカプセルに封入し, HIPで焼結固化してインゴットとし, 最後に機械加工によってペレット化する方法である. このプロセスの特徴は, カソードペレット(以下, ペレット)を大気中で安定な炭酸塩の状態に機械加工し, CRT等の管球に組み込んだ後の排気工程で炭酸塩を熱分解して酸化物に転換することにある.

従って, カソードの電子放射特性は, 従来の酸化物カソードと同様に管球に挿入後の排気工程および枯化工程の影響を

大きく受ける²⁾. 排気工程は, 管球を加熱して内部の空気や水分などを管球外に排気する工程であり, 同時にエミッタの熱分解で発生するCO₂は管球外に排気される. 分解処理のあと, エミッションを安定に維持するために枯化処理を行う. この処理工程におけるカソード温度, カソードーアノード間に印加する電圧などの枯化条件が電子放射特性に影響を与える^{3,4)}. 枯化工程では, 遊離Baが生成し, 電子放射特性の向上に寄与するとされる⁵⁾.

本報では, HIP カソードの分解工程における電子放射面のその場観察, 分解処理後の電子放射層の組織観察および生成物のX線回折を行い, 分解条件および枯化条件と電子放射特性との関係を調べた.

2 実験方法

2.1 ペレットの作製

実験に用いたNi粉末は純度99.9mass%(以下%), 平均粒径約4μmの球状粉末, エミッタは純度99.5%, 平均粒径5.5μm,

Ba, Sr, Caのモル比が5:4:1の3元系炭酸塩粉末である。また、添加剤の Sc_2O_3 粉末には純度99.9%, 平均粒径約 $5\mu\text{m}$ の針状粉末を使用した。Ni粉末とエミッタは体積比が1:1になるように調合し、 Sc_2O_3 はNiとエミッタの総量に対して2.5%添加した。これらの粉末を乾式でシェーカー混合した後、CIP (Cold Isostatic Pressing) により100MPaで成形した。成形体はBN粉末を介してパイレックスガラスチューブ内に挿入し、 10^{-3}Pa , 約800Kでベーキングを行った後、カプセル封止した。このカプセルを温度1373K, 圧力130MPa, 保持時間1hの条件でHIPした。得られた焼結体をダイサーによる湿式切断, 湿式ラップ機による鏡面研磨の後, 打ち抜いて直径1.35mm, 厚み0.21mmの円板状ペレットにした。

2.2 カソードの実装, 分解および枯化処理

カソードのCRT実装評価を行うためにペレット, スリーブおよびキャップとを溶接で一体化してカソード構体を作製した。次いで, カソード構体, ヒーターおよび電極(電子レンズ)で構成した電子銃を管球内に挿入し, 排気ポンプの搭載された排気装置(排気カート)に取り付け, 管球内が所定の真空度に到達した時点でヒーターを点灯して分解処理を開始した。発生する CO_2 は管球外に放出した。

分解工程で CO_2 放出が完了し, 管内真空度が $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度まで回復したあと排気管部を封じた。さらに真空度を向上するため, 管球内に装着した BaAl_2 が主成分のゲッターを誘導加熱し, Ba膜を管球内に蒸着させて残留ガスを吸着するゲッターフラッシュ処理を行い, 管球内真空度を $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-6}\text{Pa}$ まで上昇させた後, 枯化処理を実施した。枯化処理は, 外部加熱による熱活性処理と通電加熱による電流活性処理の2段階で行った。電流活性処理は, カソード電流の安定化および電極表面の電子衝撃による清浄化を目的とし⁹⁾, 動作温度よりやや高い温度に保持して, 管球の動作時よりも高い電流を取り出した。

2.3 電子放射面のその場観察

エミッタの熱分解過程における電子放射面のその場観察を行うために電子銃を真空ベルジャー内に搭載し, $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-5}\text{Pa}$ の真空下でヒーターを点灯して炭酸塩エミッタを熱分解した。同時に CO_2 放出の時間変化を測定した。熱分解過程における電子放射面の状態の時間変化は, 真空ベルジャー内に搭載したカソード構体の電子放射面をマイクロスコープにてベルジャーの外から撮影し, ビデオプリンターで記録した。なお, 真空ベルジャー搭載の場合でも, 管球搭載の場合と同等の電子放射特性を確認したので, 真空ベルジャーでの熱分解の挙動が管球における挙動を再現できていると考えられる。 CO_2 放出によるベルジャー内の真空度の変化は, 電離真空計で測定した。

2.4 カソード電流の測定および微細組織の観察

Fig.1にCRTの基本動作図を示す。カソードから放射された熱電子は第1グリッド(G1)および第2グリッド(G2)により熱電子流の量を制御して電子ビームを形成し, この先に配置した複数のグリッドからなる電子銃構成により加速および集束

された後, 蛍光面上のスポットに結像する。本報では, 電子放射特性として, 管球内に搭載した電子銃の電子レンズ群のうちカソード, G1 および G2 間で動作させる3極管動作状態にて, 所定の条件下でカソード電圧をG1と同じ0Vにした時のカソード電流である最大カソード電流(Mik)を測定した。

分解・枯化処理後の電子放射層およびペレット断面の微細組織, 生成相および元素分布はそれぞれ走査型電子顕微鏡(SEM), X線マイクロアナライザ(EPMA)およびX線回折(特性X線; $\text{CuK}\alpha$)で調べた。

3 実験結果および考察

3.1 エミッタの分解処理

3.1.1 分解条件と電子放射特性

Fig.2にHIPカソードおよび比較のための酸化物カソードを室温から1303Kまで加熱し保持した時の真空ベルジャー内での真空度の変化を示す。横軸はヒーター点灯時間, 縦軸(右)は真空度, 縦軸(左)はカソード温度である。HIPカソードの

Fig.1 Schematic drawing of the fundamental CRT operation.

Fig.2 Profile of the cathode temperature and atmospheric condition during heating to 1303 K.

場合、カソード温度の上昇に伴って炭酸塩の分解による CO_2 の放出(炭酸塩は 1g 当り、約 50ml の CO_2 を放出する⁷⁾)が始まるため、700K 付近から徐々に真空度の低減が見られ、最高保持温度 1303 K 到達時に最も低くなる。その後、真空度は徐々に上昇し、1303 K—約 2min 保持時点で回復する。酸化物カソードの場合、キャップ上に吹付けられたエミッタ粒子の被覆層はニトロセルロース等のバインダーが介在しており、700K ぐらいまではバインダーの蒸発により真空度の低下が見られ、それ以上のカソード温度では CO_2 の発生により急激に真空度が低下するが、短時間に回復する。HIP カソードでは、酸化物カソードに比べ真空度の低減が長くかつ徐々に変化する。これは、ペレット上にエミッタを吹付けただけの酸化物

Fig.3 Decomposition process of cathode prepared at different heating schedule.

Fig.4 Relation between maximum cathode current (Mik) and temperature of HIP cathode prepared at different thermal decomposition pattern.

カソードと異なり、エミッタがペレット内部に分散しているため、内部のエミッタからの CO_2 放出に時間的な遅れが生じたためである。

分解条件と電子放射特性の関係を明らかにするため、最高到達温度 1303 K に達する間の昇温速度を変えて分解処理した。カソード温度の時間変化を Fig.3 に示す。3 種類の昇温速度で 1303 K まで加熱した後、炭酸塩の分解を十分に完了させるため 180s 間保持し、分解処理を完了させた。

第一段階の枯化処理として 1353 K-30min の熱活性処理を行い、カソード温度 (T_K) と Mik との関係を測定した。得られた関係を Fig.4 に示す。この評価方法では同じ T_K において最も高い Mik が得られたカソードが最も電子放射特性が良好であると判断される。分解条件 De-2 ($T_K=1183$ K から 1303 K までの加熱速度 3.2 K/s) が最も電子放射特性が高く、次いで分解条件 De-1 (加熱速度 5.2 K/s) であり、分解条件 De-3 (加熱速度 1.1 K/s) が最も低かった。このことから、最高到達温度までの昇温速度が電子放射特性に大きな影響を及ぼすことが明らかになった。

3.1.2 熱分解過程における電子放射層の形成
分解処理前および最も電子放射特性が良好であった分解条件 De-2 で分解処理した後の電子放射層の SEM 写真を Fig.5 に、EPMA 面分析の結果を Fig.6 に、X 線回折図形を Fig.7 に示す。分解処理前の電子放射面の SEM 写真および EPMA 分析から、Ni 粒子、エミッタ粒子および Sc_2O_3 粒子が分散した組織になっており、Ni とエミッタはほぼ同じ面積を占めている。しかし、分解処理後は、電子放射面全体を $3\mu\text{m}$ 前後の微細な粒子が積み重なって覆っており、粒子間には数 μm 程度の間隙が見られる (Fig.5)。EPMA 分析から、その粒子が主にエミッタと Sc_2O_3 である (Fig.6) ことがわかる。また、分解処理後における電子放射層のエミッタの回折図形は分解処理前に比べ明らかに変化している (Fig.7)。分解処理後のエミッタの構造は

Fig.5 SEM photographs of surface of cathode pellet (De-2) (a) before heating, (b) after heating.

Fig.6 EPMA image of surface of cathode pellet (De-2) (a) before heating, (b) after heating.

参照データが乏しく、今のところ同定できていない。しかし、分解処理前の炭酸塩ではBa濃度が高い領域にCとOが検出されるが、分解処理後はCがほとんど検出されず、O濃度が高いこと、およびX線回折中に酸化物特有の潮解性が見られたことから、酸化物に変化していることが明らかであった。

分解処理後のペレット断面のSEM写真をFig.8に示す。分解処理前後のペレット断面におけるEPMA面分析の結果をFig.9に示す。分解処理前の断面は各構成粒子が分散した組織になっているが(Fig.9), 分解処理後は、ペレット表層に約10 μ mの均一な厚さの多孔質層を形成している(Fig.8)。この電子放射層にはNiは検出されず、BaおよびScが分布している(Fig.9)。これらの結果より、熱分解過程において、ペレット表

Fig.7 X-ray diffraction patterns of cathode pellet (a) before heating, (b) after heating.

Fig.8 SEM photographs of pellet cross-section of HIP cathode (De-2) after heating.

層にエミッタと Sc_2O_3 が混在した電子放射層が形成されたことが明らかとなった。

電子放射特性の低下が見られた分解条件 De-1 および De-3 の電子放射層の SEM 写真を Fig.10 に示す。分解条件 De-1 は、エミッタ粒子の粗大化は見られないが、若干の電子放射層の凹凸が観察される。エミッション性能が最も低い分解条件 De-3 においてはエミッタ粒子の粗大化が生じ、粒子間の空隙が見られず、電子放射層に凹凸も顕著である。Fig.11 に分解条件 De-1 および De-3 のペレット断面の SEM 写真および EPMA による面分析の結果を示す。分解条件 De-1, De-3 とともに十分にエミッタが噴き出しているが、両条件とも分解条件 De-2 に比べ、電子放射層の厚さの不均一性が見られ、特に、分解条件 De-3 では顕著である。分解条件 De-1 での電子放射層の不均一の原因は、ペレット内部の炭酸塩の分解が生じる $T_K = 1183\text{ K}$ から 1303 K 付近までの加熱速度 (5.2 K/s) が分解条件 De-2 の加熱速度 (3.2 K/s) に比べて大きいこと、 CO_2 放出を伴うエミッタの噴き出しが急激に生じたためであると思われる。また、分解条件 De-3 におけるエミッタ粒子の粗大化と電子放射層の不均一性の原因は以下のように考えられる。分解条件 De-1 とは逆に

Fig.10 SEM photographs of surface of cathode pellet (De-1, De-3) after heating.

Fig.9 EPMA image of pellet cross-section of HIP cathode (De-2) (a) before heating, (b) after heating.

Fig.11 EPMA image of pellet cross-section of HIP cathodes (De-1, De-3) after heating.

$T_K=1183\text{ K}$ から 1303 K までの加熱速度 (1.1 K/s) が非常に遅いために, CO_2 放出に伴うエミッタの噴き出し速度が小さくかつエミッタ微粒子の粗大化や焼結による電子放射層の緻密化が生じていると思われる。酸化物カソードの場合, Ni 合金キャップ上に吹付けるエミッタ層の密度が大きいと電子放射特性が低減する⁹⁾。これは, 酸化物カソードにおける電子放射には電子放射層が多孔質である必要があるためであるとされている⁹⁾。上記の結果は, HIP カソードも同様に, 電子放射層の多孔質構造が電子放射にとって重要であることを示している。

これらの結果より, 電子放射特性の向上には, 巨視的には熱分解過程で生成した電子放射層の均一性が必要であり, 微視的には, 微細なエミッタ粒子を均一に分散し, 適度な空隙をもつ電子放射層の形成が必要であることがわかった。また, 電子放射特性が良好な電子放射層の形成には分解条件が重要であり, 特に, $T_K=1183\text{ K}$ から 1303 K の間での加熱速度の制御が鍵となり, 3.2 K/s 近傍の加熱速度が最も適していることがわかった。

3.1.3 熱分解過程における電子放射面の動的観察

分解工程における電子放射面の時間変化を Fig.12 に示す。分解処理開始前では, マイクロスコブ撮影のための光源からの光が鏡面化された電子放射面で反射して, ほぼ全面が真白に見える。 $T_K=1183\text{ K}$ の時点で写真には黒点が多数見え, この部分でエミッタの噴き出しが始まっている。その後, $T_K=1233\text{ K}$ で噴き出しが急激に進行し, 電子放射面全体においてエミッタが沸騰しているように見える(写真の黒色部)。 $T_K=1303\text{ K}$ ではほぼ噴き出しが終了し, 電子放射面に噴き出したエミッタが灰色に見える。 $T_K=1303\text{ K}$ で 30 s 保持した後ではエミッタの噴き出しが完全に終了し, その後, 電子放射面に変化が見られない。以上の観察結果より, $T_K=1183\text{ K}\sim 1233\text{ K}$ 近傍で, ペレット焼結体内部で密に閉じ込められていた炭酸塩エミッタが酸化物に変換され, CO_2 放出を伴っていっきに電子放射面に噴き出して電子放射層を形成することが明らかになった。

3.2 HIP カソードの枯化処理

分解条件と電子放射特性の検討においては, 分解処理後に 1353 K にて熱活性処理を行い, 30 min 経過した時点で熱活性処理終了とした。これにより, 必要なカソード電流が得られるようになるが, 酸化物カソードの熱活性処理時間約 4 min と比べかなり長時間であるため酸化物カソードの製造ラインでの枯化処理ができないこと, および熱活性処理だけではカソード電流を安定に継続することができないなどの実用上の問題がある。このため, 酸化物カソードにおいてカソード電流の安定化に有効である電流活性処理を導入し, 熱活性処理と組合せて酸化物カソードの枯化工程との整合を図ることにした。

Table 1 に示す各条件で活性化処理されたカソードの枯化処理時間に対するカソード電流の変化を Fig.13 に示す。カソード電流の変化は, HIP カソードにおいて最も良好なカソード電流が得られた電流活性処理条件 (Ag-2) の終了時のカソード

電流に対する割合で示した。また, 比較のため, 酸化物カソードの枯化工程でのカソード電流の変化を枯化処理完了時の酸

Fig.12 Temporal change of cathode pellet surface during heating.

Table 1 Aging pattern of HIP cathode and conventional oxide cathode.

	Thermal Aging	Current-drawing Aging	
		G1 Aging	G2 Aging
Ag-1	1353K - 4min	1293K - 13min	1293K - 13min
Ag-2	1353K - 4min	1333K - 13min	1333K - 13min
Ag-3	1353K - 30min	—	—
Ox	1353K - 4min	1293K - 13min	1293K - 13min

Ox : Oxide cathode

Fig.13 Relation between cathode current and aging time of HIP cathode prepared at different decomposition patterns.

化物カソードのカソード電流に対する割合で示した。電流活性化処理は、まずカソードの電子放射面全体を活性化するためのG1エージング、次に、G1孔(一般に0.35~0.6mm)下部の電子放射面を活性化するためのG2エージングを実施した。なお、電流活性化処理における引出し電流は、酸化物カソードと同様にG1エージングでは 0.4 A/cm^2 、G2エージングでは 1.1 A/cm^2 取れるように各々電圧 E_{G1} 、 E_{G2} を調整した。酸化物カソードの場合、熱活性化処理で最終的に到達するカソード電流の80%以上が得られ、その後の電流活性化処理ではもっぱらカソード電流の安定化が図られている。HIPカソードの場合、熱活性化処理4minではカソード電流は40%程度に留まっている。その後、酸化物カソードと同じ t_k において電流活性化処理をした枯化条件(Ag-1)でも枯化処理時間30min経過時点でのカソード電流は75%程度である。このため、電流活性化処理における T_k を約40K上昇させた枯化条件(Ag-2)を採用した。その結果、酸化物カソー

ドと同じ枯化処理時間で、熱活性化処理のみ実施した枯化条件(Ag-3)を上回るカソード電流を枯化処理時間30minで実現できた。これにより、1053Kの動作温度にて必要なカソード電流が得られた。

なお、HIPカソードの枯化処理による電子放射特性の向上には、酸化物カソードと同様に遊離Baの生成が寄与していると思われるが、本報ではBaの挙動は明らかにできていない。

4 結 言

3元系炭酸塩(Ba,Sr,Ca) CO_3 粉末とNi粉末をHIPで焼結固化してカソードペレットとした「低温動作HIPカソード」の炭酸塩の分解工程におけるペレット表面のその場観察、分解処理後の電子放射層の組織観察および生成相のX線回折を行い、さらに分解条件とそれに続く枯化条件と電子放射特性との関係を調べ、以下のことが明らかになった。

- (1) 炭酸塩を真空中で1180~1300Kに加熱すると、 CO_2 の放出を伴って炭酸塩が酸化物に転換し、ペレット表層にNiを含まず酸化物エミッタだけからなる電子放射層が形成される。
- (2) 電子放射層の形成は1183~1233Kの温度領域におけるペレットの加熱速度の影響を強く受ける。加熱速度 3.2 K/s のときに均一な厚さの多孔質電子放射層が形成され、高い電子放射特性が得られた。
- (3) 分解処理に続く外部加熱および通電加熱による枯化処理によって、1053Kの動作温度にて必要なカソード電流が得られた。

文 献

- 1) 杉村俊和, 田中義之, 水上正彦, 加藤昌宏: "HIP法による低温動作カソードの作製", 粉体および粉末冶金, 48(2001)237-243.
- 2) 立原義彦, 秦卓也, 小坂橋正康: "分解排気工程の酸化物陰極に及ぼす影響", 応用物理, 30(1961)366-371.
- 3) 久保田浩司, 木下俊光: "小型高電流密度陰極", 東芝レビュー, 28(1973)213-217.
- 4) 中西壽夫: "CRT用陰極", ディスプレイアンドイメージング, 3(1994)99-106.
- 5) T.Sugimura, M.Narita, R.Takeda and T.Hirai: "A Newly Developed HIP Cathode Sintered under High Temperature and High Pressure", The 6th International Display Workshops (IDW'99), (1999)533-536.
- 6) 薮本忠一, 館野晴雄: "酸化物陰極の活性化工程", 電気通信学会雑誌, 39(1956)877-881.
- 7) 有住徹彌, 前川俊一: "Ba, Sr炭酸塩の分解ガスに就いて", 応用物理, 22(1953)335-340.
- 8) 深川修吉: 真空管材料と超高真空技術, オーム社, (1956)148.
- 9) E.S.Rittner: "A Theoretical study of the Chemistry of the Oxide Cathode", Philips. Res. Rep., 8(1953)184-238.