研 究

HIP 法による低温動作カソードの作製

杉村 俊和^{★1}, 田中 義之^{★1}, 水上 正彦^{★2}, 加藤 昌宏^{★2}^{★1} 関西日本電気(株), 〒520-8555 大津市晴嵐 2-9-1.^{★2} (株)アライドマテリアル, 〒931-8543 富山市岩瀬古志町 2.

Fabrication of Low Temperature Operating Cathode by HIP

Toshikazu Sugimura^{★1}, Yoshiyuki Tanaka^{★1}, Masahiko Mizukami^{★2} and Masahiro Katoh^{★2}^{★1} NEC Kansai, Ltd., 2-9-1 Seiran Otsu 520-8555.^{★2} ALLIED MATERIAL Corp., 2 Iwasekoshi-machi, Toyama 931-8543.

Received December 1, 2000

SYNOPSIS

Low temperature operating cathodes produced by hot isostatic pressing (HIP) have been developed. This new cathode, which has the advantages of both oxide cathodes and dispenser cathodes, was achieved by HIP, although sintered cathodes have not been successful thus far. Nickel powder and Ba-Sr-Ca carbonate (emitter) powder are mixed, pressed and subsequently encapsulated into a glass capsule under vacuum. HIP was performed at 1373 K and 130 MPa. The carbonate emitter was converted into oxide by heat treatment in a cathode ray tube. The optimized operating temperature of the HIP cathode was 1053 K, which was almost the same as that of oxide cathodes and was 150 K lower than that of dispenser cathodes. The life test of the HIP cathodes revealed only less than 10% decay after 30000 h under a high current density of 3 A/cm². In contrast, oxide cathodes showed about 50% decay after only 1000 h under the same current density.

KEY WORDS

HIP, emission, carbonate emitter, HIP cathode, oxide cathode, life test

1 緒 言

CRT (Cathode Ray Tube) は、高真空中に保たれたチューブの中で、熱電子をカソードより発生させ、これを電子ビームにして電子流を調整し、さらに高電圧で加速、集束、必要に応じて偏向しながら蛍光面に当てて可視像を描かせる表示デバイスである。近年の CRT の大型化、高精細化の要求を満たすためには、カソードの微小領域から多量の電子流を発生させる必要がある。従来広く用いられている酸化物カソードで対応しようとする、高抵抗の熱電子放射材(以下、エミッタ)を流れる電流によるジュール熱のために寿命が著しく低減する。このため、含浸形カソード又は酸化物カソード改良形の導入により、上記要求への対応を図っている。

含浸形カソード¹⁾は、タングステン多孔質体中にエミッタを溶融含浸させた構造であるため、電気伝導度が高く、高電流密度領域での使用に耐え得る特性を有していることから、1980 年代後半から大型 CRT などに適応されている²⁻⁴⁾。しかし、Mg や Si を少量添加した Ni キャップ上にエミッタを吹き付けた構造の酸化物カソードに比べ、①動作温度が約 150 K 高

い、②カソードの製造工程が複雑であるため、初期エミッション不良が生じやすい、③カソードから電子を取り出し、安定して電子を供給するために必要な枯化時間が長く、従来の酸化物カソード枯化工程との整合が悪いなどの問題がある。このため、現在では、添加物⁵⁻⁷⁾をエミッタ内に分散させて、従来の酸化物カソードの長所を保持したまま高電流に耐えられるように改良された酸化物カソード改良形が開発されている。しかし、2~3 A/cm² の高電流密度領域における数万時間の寿命が報告されているが、高電流動作の初期からエミッションの劣化が徐々に進行し、要求電流密度への対応は限界にきていると考えられる。

そこで、著者らが先に含浸形カソードに応用した HIP (Hot Isostatic Pressing) 法⁸⁾を、かつて試みられたが現行の酸化物カソードに対して優位性が見られていない焼結形カソードに適用して、酸化物カソードと含浸形カソードの長所を併せ持った「低温動作 HIP カソード」を開発した。焼結形カソードは古くから知られているが、これまで酸化物カソードを超える性能は得られていない。

本報では、著者らが開発した低温動作 HIP カソードのコンセプト、作製法及び特性を述べる。

2 低温動作 HIP カソードのコンセプト

低温動作 HIP カソード開発の狙いは、(1)高電流密度下での寿命特性の向上、(2)酸化物カソードのカソード分解、枯化工程との整合、(3)動作温度の低減(酸化物カソードの動作温度相当)、である。これらの性能を有するカソードのコンセプトは以下の通りである。

ペレット内部の発熱を抑え、かつ、機械加工に対するペレット強度を保つため、金属(Ni)粉末とエミッタとの複合焼結体にした。また、酸化物カソードが低温で動作する要因の一つは、三元系酸化物($\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$)Oの使用にある。しかし、この三元系酸化物は化学的安定性に欠け大気中で扱うことはできないので、三元系炭酸塩($\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$) CO_3 粉末をカソード構体のキャップ上に吹き付け、その後の排気工程において973K以上で酸化物に変換している。一方、焼結形カソードの場合、従来の常圧焼結法では、炭酸塩を使用しても焼結中に炭酸塩が分解して酸化物になり、大気中の水分を吸収して水酸化物になる。その結果、エミッション性能が失われてしまい1073K以下の低温動作が実現できなかった。そこで、著者らは炭酸塩エミッタをNiとの焼結後も安定に保持させるため、真空カプセルに封入したNiとエミッタの混合物をHIP装置により高温、高圧処理する製法を採用し、Niと炭酸塩エミッタを焼結固化することとした。ここで金属粉としてNiを選んだのは1400K以下の温度で焼結でき、NiはBa, Sr及びCaと相互に固溶しないからである。

このような方法で大気中にて安定な炭酸塩エミッタを金属中に分散できれば、これまでの焼結カソードでは実行できなかった湿式ダイサー切断、湿式ラップ研磨及び打ち抜きによ

る焼結体のペレット化加工が可能となると思われる。また、酸化物カソードの製造ライン中の排気工程で、炭酸塩エミッタを酸化物エミッタに変換するカソード分解処理を行うことができ、枯化処理も同様に酸化物カソードの工程で対応できる。

3 実験方法

3.1 カソードペレットの作製

低温動作 HIP カソードの製造工程の概略図をFig.1に示す。Ni粉末は純度99.9%、平均粒径が約4 μm の粉末、エミッタは純度が99.5%、平均粒径5.5 μm のBa, Sr, Caのモル比が5:4:1の三元系炭酸塩粉末である。Sc $_2$ O $_3$ 粉末は純度が99.9%、平均粒径が約5 μm の粉末を使用した。Ni粉末とエミッタは体積比が50:50になるように調合し、Sc $_2$ O $_3$ はNiとエミッタの総量に対して2.5重量%添加した。これらの粉末を乾式にてシェーカー混合した後、CIP (Cold Isostatic Pressing)により100MPaで一体化成形した。得られた成形体は、窒化ホウ素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。得られたカプセルはHIP温度1173K~1473K、圧力130MPaで1h保持した。代表的なHIP処理パターンをFig.2に示す。まず、1043Kまでは炉内圧力を5MPa以下に保持してカプセルの破損を防ぎ、次いで、炉内温度を1043Kに保持してパイレックスガラスを軟化させた後、圧力を上昇させた。炉内温度と炉内圧力を上昇させ最終保持条件で保持させた後、カプセルが破損しないよう徐々に温度と圧力を低減させた。得られた焼結体をダイサーによる湿式切断、湿式ラップ機によって鏡面研磨し、打ち抜いて $\phi 1.3 \times 0.2 \text{ mm}$ のペレットを作製した。得られたペレットをアルキメデス法による密度測定、SEMによる微細組織の観察、X線回折($\text{CuK}\alpha$)による生成相の同定及びEPMAによる元素分析で調査した。

Fig.1 Process of a HIP cathode.

3.2 カソードの実装及びカソード分解、枯化工程

カソードの実装評価を行うためにペレット、スリーブ及びキャップとの一体化溶接でカソード構体を作製した。カソード構体の構成を Fig.3 に示す。本カソード構体を CRT 内に搭載した後、カソード分解を行った。三元系炭酸塩を十分に分解するためには 1227 K 以上の温度に加熱する必要があるが、1473 K 以上になるとエミッタの劣化が始まることが知られているのでカソード分解温度を 1303 K に設定した。

カソード分解の後、エミッションを継続して安定に放出させるためのカソード枯化処理を実施した。カソード枯化処理は熱活性処理と電流活性処理の 2 段階で行った。熱活性処理は、カソードを高温に加熱し、キャップ中の還元剤である Cr をペレット内に拡散させ、エミッタとの反応を促進させると同時に遊離 Ba を生成させる処理⁹⁾である。本実験では、1353 K で熱活性処理を行った。

電流活性処理は、エミッション電流の安定化、電極表面の電子衝撃による清浄化及び管内ガスのイオン化による真空度上昇を図るための処理である。本実験では、通常の酸化物カソードの枯化ラインで設定温度を一部上昇させて実施した。

3.3 電子放射特性の測定

電子放射特性は、17 インチ CRT を使用し、3 極管動作で最大カソード電流 (Mik) を測定した。 Mik は指定条件下でカソード電圧を第 1 グリット (G1) と同じ 0 V にした時のカソード電流値である。正常なカソードの場合、 Mik は動作温度にて約 3000 μ A のカソード電流が得られるエミッション測定回路の構成になっていることから、本開発においてはエミッション性能の良否を判断するために、 Mik 特性をカソードの性能評価に用いた。

4 実験結果および考察

4.1 焼結体の組織

Fig.4 に HIP 処理温度が 1373 K での電子放射面の EPMA 分析結果を示す。凝集した Ni 粒子群がエミッタ内に分散し、少量の Sc_2O_3 粒子が全体に点在した組織になっている。Fig.5 に各

Fig.2 Schematic diagram of HIP treatment process.

焼結体の HIP 処理温度と相対密度との関係を示す。処理温度が高くなると相対密度が上昇する傾向にあるが、最も低い処理温度 1173 K でも 98.5% に達している。Fig.6(a) には各焼結体の鏡面研磨処理を施した電子放射面の SEM 写真を、Fig.6(b) には硝酸でエッチングした電子放射面の SEM 写真を示す。(a) の写真から、①いずれの HIP 処理温度において Ni 粒子の周りをエミッタが完全に覆い、緻密な組織になっていること、②1173 K から 1273 K への HIP 処理温度の上昇に伴い、Ni の粒成長が見られるが、Ni 粒子の周りにエミッタが均一に分散して隣接する Ni 粒子の間を遮断しており、1473 K まで温度を上昇させても Ni 粒子の大幅な粒成長は生じず、組織の均質性が保たれていることがわかる。また、(b) より、1373 K の HIP 処理温度まではエミッタは微細な粒子の集合体として観察されるが、1473 K ではエミッタの粒成長が観察される。

Fig.7 に各焼結体の X 線回折図形を示す。出発原料である三元系炭酸塩 ($Ba_{0.5}, Sr_{0.4}, Ca_{0.1}$) CO_3 の回折図形は HIP 処理後に変化しているが、HIP 温度による変化は見られない。出発原料は Ba, Sr および Ca の化合物から合成したものであるが、HIP 処理後の構造は今のところ同定できていない。HIP 処理における炭酸塩の安定性を知るために、 $BaCO_3$ 単体粉末と Ni 粉末との混合粉末をカプセル封入して 1373 K, 130 MPa, 1 h の HIP 処理を行った。HIP 処理前後 X 線回折図形を Fig.8 に示す。エミッタ出発原料の多数の回折ピークは HIP によって半価幅の大きなピークに変化しており、熱影響を受けていることは明らかであるが、組成の大きな変化は生じていないと推測される。少なくとも酸化物に変化していないことは、酸化物特有の潮解性が見られなかったことから明らかである。

4.2 低温動作 HIP カソードの電子放射特性

4.2.1 HIP 処理温度の最適条件

Fig.9 に熱活性温度 1353 K における保持時間に対する動作温度 1053 K での Mik の変化を示す。この特性評価では、最も短時間に 3000 μ A の Mik に達したとき最もエミッション特性が良好であると判断される。HIP 処理温度 1117 K ~ 1373 K では温度が高いほど短時間に 3000 μ A に達した。1473 K の場合、1373 K

Fig.3 An example of HIP cathode construction.

Fig.4 EPMA image of the pellet surface of the HIP cathode.

Fig.5 Effect of HIP temperature on relative density of HIP cathode compacts.

に比べ Mik の飽和に時間を要し, 飽和する Mik も $3000\mu A$ より低い. この特性の劣化は, Fig.6 に示したエミッタの粒成長に関連して生じているものと推測されるが, その機構は, 今のところ明らかでない.

4.2.2 初期電子放射特性

最もエミッション性能が良好である HIP 処理温度 $1373K$ の焼結体における電子放射特性の評価を実施した. Fig.10 にカソード温度 (T_k) と Mik の関係を示す. T_k の上昇に伴って Mik が増加し, $1053K$ で $3000\mu A$ 達し飽和している. Fig.11 に T_k が $1053K$ のときのカソード駆動電圧とアノード電流の関係を示す. 本開発の HIP カソードは T_k が $1033K$ である酸化物カソードより $20K$ 高い動作温度にて, 同等の駆動特性を有している.

4.2.3 寿命特性

HIP カソード及び酸化物カソードを搭載した CRT を用いて, 長期間の高電流密度印加寿命試験を実施した. 実施条件は, 動作温度はそれぞれ $1053K$ 及び $1033K$, 3 極管動作状態にお

Fig.6 SEM photographs of surface of HIP cathodes operated at different HIP temperature (a) polished surface, (b) etched surface.

Fig.7 X-ray diffraction patterns of cathodes prepared at different HIP temperatures.

Fig.8 X-ray diffraction patterns of (a) before HIP and (b) after HIP at 1373K.

Fig.9 Relation between maximum cathode current (Mik) and cathode aging time of cathodes prepared at different HIP temperature.

Fig.11 Driving voltage characteristic of HIP cathodes and Oxide cathodes.

Fig.10 Maximum cathode current (Mik) characteristic of HIP cathodes.

Fig.12 Life characteristic of a HIP cathode and an Oxide cathode for a current density of $3 A/cm^2$.

ける平均電流密度 $3 A/cm^2$ である。寿命試験時間 30000h 経過後の Mik の経時変化を Fig.12 に示す。酸化物カソードの場合、 Mik は約 1000h で半減しているにもかかわらず、HIP カソードの場合、30000h 経過時点でのエミッション低減は 10% 未満で、大電流印加に対する優れた寿命特性が明らかになった。

5 結 言

3 元系炭酸塩 (Ba, Sr, Ca) CO_3 粉末と Ni 粉末を HIP 法により焼結固化した低温動作 HIP カソードを開発した。本カソードの特徴は以下の通りである。

(1) HIP 処理温度 1173 K ~ 1373 K で作製した HIP カソードは、

汎用の酸化物カソードと同様の枯化処理によって、良好なエミッション性能を示した。特に、HIP 処理温度 1373 K の場合、最も短時間で枯化処理ができ、酸化物カソードとほぼ同様の動作温度 1053 K で良好なエミッション特性が得られた。

(2) HIP 処理温度が 1373 K の HIP カソードは、平均電流密度 $3 A/cm^2$ の高電流印加寿命試験における 30000 時間経過時点で最大カソード電流の低減率が 10% 未満の優れた寿命特性を示した。

(3) HIP 焼結体は室温の大気中で安定であり、湿式によるペレット化加工が可能である。

文 献

- 1) J.L.Cronin: "Modern dispenser cathodes", IEE PROC., Vol.128, Pt.I, (1981)19-32.
- 2) 松本貞雄, 木村栄, 矢壁徹, 宮崎大輔: "高品位 CRT 用含浸型カソード", 信学技報, EID90-32, (1990)1-5.
- 3) 遠藤順, 佐々木紳二, 中川智: "CRT 用含浸型カソード", 信学技報, EID89-75, (1989)7-12.
- 4) K.Ebe, M.Kawase, S.Yamazaki, A.Yoshida, Y.Hara, H.Takamura, Y.Yoshioka, S.Oguchi, T.Kusunoki, K.Ono and T.Ube: "A New 24-in. 16:10 Trinitron CRT", SID 97 Digest, (1997)142-145.
- 5) M.Saito, M.Ishida, K.Fukuyama, K.Watanabe, T.Kamata, K.Sano and H.Nakanishi: "High Current Density Oxide Cathode for CRT", NTG Fachberichte, 95(1986)165-170.
- 6) H.Teramoto, T.Ohira, M.Saito and T.Shinjo: "An Oxide Cathode with Tungsten-Film Coating", IDW '98, (1998)453-456.
- 7) M.Nakamura, T.Makino, S.Soematsu and T.Saito: "A 45-in Flat-and-Square Trinitron Color CRT", SDI 88 DIGEST, (1988)386-388.
- 8) 杉村俊和, 成田万紀, 北村幹夫: "HIP 法による含浸カソードの焼結と電子放射特性", 粉体および粉末冶金, 39(1992) 260-265.
- 9) T.Sugimura, M.Narita, R.Takeda and T.Hirai: "A Newly Developed HIP Cathode Sintered under High Temperature and High Pressure", IDW '99, (1999)533-536.