研 究

低温動作カソードにおける寿命特性および電子放射層の変化

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.

Life Characteristics and Changes in the Emitting Layer of Low Temperature Operating Cathode

Toshikazu Sugimura and Yoshiyuki Tanaka

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

Received September 18, 2001

SYNOPSIS

An electron emitter pellet for low temperature operating cathode has been developed by integrating a mixture of (Ba, Sr, Ca)CO₃ powder, Ni powder and Sc₂O₃ powder using hot isostatic pressing (HIP). During the exhaustion process of cathode ray tube (CRT), an emitting layer composed of oxide emitter is formed on the pellet surface. During emission, this emitting layer plays an important role. In this study, we performed life tests of the pellet at high current density. Emission properties were evaluated by measuring maximum cathode currents and observing cathode images. In addition, time course changes of the emitting layer were examined. Superior life characteristics of less than 3% and 20% reduction in the maximum cathode current 1.5 × 10⁴ h and 3.5 × 10⁴ h, respectively, after the start of the high current application life test with an average current density of 3 A/cm², ten times as large as practical current density of CRTs, were obtained. These conditions reveal that the pellet exhibits superior life properties against high current loads. The emitting layer on the pellet surface develops irregularities 1.5 × 10⁴ h after the start of the life test, with a part of Ni exposed. The emission properties of the pellet do not deteriorate regardless of such irregularities in the emitting layer; this is considered to be because Ba is supplied from the inside of the pellet, and BaO covers the entire pellet surface.

KEY WORDS

HIP, HIP cathode, life test, cathode image, maximum cathode current, current density

1 緒 言

近年の CRT (Cathode Ray Tube) の大型化, 高精細化の要求に応えるため, 著者らは比較的低い温度で高い電流密度が得られる「低温動作 HIP カソード」を開発した。本カソードは, 従来から広く用いられている酸化物カソードの動作温度に近い 1053 K で, 高出力カソードとして知られる含浸形カソード^{1,2)} のみに対応可能であった 3 A/cm² の高い出力で動作する特長がある³⁻⁶⁾。

本カソードにおいて電子放射を担うカソードペレットは, 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 HIP (Hot Isostatic Pressing) で焼結固化し, 大気中で安定な Ni-炭酸塩複合体の状態機械加工してペレット化し, 管球の熱分解工程で炭酸塩を酸化物に転換した Ni-酸化物複合体である⁷⁾。著者らは前

報⁸⁾において, ペレットの熱分解工程でカソードペレットを一定の速度で加熱することにより, 焼結体内に閉じ込められていた炭酸塩のエミッタが CO₂ 放出を伴いながらペレット表面に噴出し, 酸化物エミッタからなる厚さ約 10 μm の多孔質電子放射層が形成され, 安定した高出力が得られることを明らかにした。

本報では, 低温動作 HIP カソードの高電流密度動作における寿命特性を明らかにし, 長時間動作後の電子放射層の変化を調べた。

2 実験方法

2.1 カソードペレットの作製

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

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 粉末として純度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。得られた成形体は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。カプセルは温度1373K, 圧力130MPa, 保持時間1hの条件でHIP焼結した。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の円板形状ペレットにした。

2.2 カソードの実装, 分解および枯化処理

カソードの管球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⁹⁾。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炭酸塩エミッタを酸化物に転換する分解処理⁹⁾を開始した。発生する CO_2 は管球外に放出し、管球内真空度が $5 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 程度まで回復したあと排気管部を封じた。更に真空度を向上させるため、管球内に装着した BaAl_4 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。外部加熱による熱活性化と通電加熱による電流活性化の2段階で枯化処理を行った⁹⁾。

2.3 寿命試験

2.3.1 カソードの動作回路および試験条件

HIPカソードの高電流密度印加での寿命特性および電子放射層の経時変化を明らかにするために、通常の動作に必要な平均電流密度 $0.2 \sim 0.5\text{A/cm}^2$ より一桁大きい 3A/cm^2 を負荷して、 $3.5 \times 10^4\text{h}$ までの長期間にわたる大電流密度加速試験を行った。試験にはカソードへの大電流密度の負荷が容易な動作回路で構成した装置を用いた。大電流密度加速試験装置の回路図(A)をFig.1に示す。管球内に搭載した電子銃の電子レ

Fig. 1 Circuit (A) for life test under high current density (3A/cm^2).

ンズ群のうちカソード, 第1グリッド(G1)および第2グリッド(G2)の3電極で動作させた。所定のカソード電流 I_K は、カソードおよびG1の電圧である E_{C1} を0Vに固定した状態で、G2電圧である E_{C2} を上昇させて引き出した。複数の寿命試験球のうち、 $1.5 \times 10^4\text{h}$ 経過した試験球の1本を用いて、試験前のペレットの表面状態および断面の微細組織を寿命試験前と比較検討した。

高電流密度印加での電子放射特性変化およびペレット表面の電子放射状態の変化を調べるために、管球の実動作条件に近い回路にて過負荷電流加速試験を行った。実動作過負荷加速試験装置の回路図(B)をFig.2に示す。所定の I_K は、 E_{C1} を0V, E_{C2} を650Vに固定した状態でカソードドライブ電圧(E_K)を上昇させて引き出した。HIPカソードおよび酸化物カソードに対して、それぞれ平均電流密度 $1.0, 1.75, 2.5\text{A/cm}^2$ を負荷し、電子放射特性の経時変化を比較検討した。

2.3.2 寿命特性の評価

寿命試験時における電子放射特性の経時変化を評価した。一定の試験経過時間ごとに管球を寿命試験装置から取出し、最大カソード電流(Mik)を測定した。Fig.3に Mik 測定装置の

Fig. 2 Circuit (B) for life test under high current density ($1.0 \sim 2.5\text{A/cm}^2$).

Fig. 3 Schematic drawing of the experimental arrangement for maximum cathode current (Mik) measurement.

構成図を示す。 E_{C1} を -90V とした後、 E_{C2} を変化させて、 $I_K = 1\mu\text{A}$ になるように設定した。 E_{C1} を -90V から 0V とした時の I_K が Mik 値である。また、高圧印加電源を備えた評価装置を用いて、カソードのペレット表面における電子放射状態を管球の蛍光面に直接投影して得られた像(以下、カソード像)により観察した。Fig.4にカソード像観察に用いた装置の構成を示す。通常動作時には第4グリッド(G4)電圧である E_{C4} に第3グリッド(G3)電圧である E_{C3} の4倍程度の電圧を印加して電子ビームを収束させ(Fig.4点線部分)、カソード像測定時には E_{C4} を E_{C3} と同電位にして、電子ビームを収束させること(Fig.4鎖線部分)なく、そのまま赤、緑、青の3原色を点状に蛍光面上に投影させる。カソードのペレット表面の電子放射している部分は点状の3原色によって表示され、電子放射していない部分は黒い斑点として現れるため、ペレット表面の電子放射状態が観察できる。この像はカソードのペレット表面全体が投影されたものでなく中央部の一部分が投影されたものであるが、本観察によって管球内に搭載したままカソードの電子放射状態を観察することができる。なお、本論文では3原色により表示されたカソード像をモノクローム印刷しているため、赤色に映し出された部分が黒く表示されている。例えば、HIPカソードの試験時間 $1 \times 10^3\text{h}$ で現れている濃淡(Fig.7)は電子放射の不完全さによるものではなく、酸化物カソードの $1 \times 10^3\text{h}$ で現れている黒点が電子放射していない部分を示している。

2.4 微細組織の観察

平均電流密度 $3\text{A}/\text{cm}^2$ の大電流密度加速試験が $1.5 \times 10^4\text{h}$ 経過した試験球を解体してカソード構体を取り出し、ペレットの微細組織観察を行った。寿命試験前後のペレット表面およびペレット断面の微細組織と元素分布はそれぞれ走査型電子顕微鏡(SEM)およびEPMAを用いて調べた。組織観察は、断面を研磨した後に塩化第二鉄水溶液で腐食して行った。

3 実験結果および考察

3.1 電子放射特性の経時変化

平均電流密度 $3\text{A}/\text{cm}^2$ を負荷した大電流密度加速試験におい

Fig.4 Schematic drawing of the experimental arrangement for cathode image measurement.

て $3.5 \times 10^4\text{h}$ 経過するまでの Mik の経時変化を Fig.5 に示す。HIPカソードの $1.5 \times 10^4\text{h}$ 経過時点におけるカソード電流の低減は3%未満、 $3.5 \times 10^4\text{h}$ 経過時点においても20%未満である。酸化物カソードの Mik は、約 $1 \times 10^3\text{h}$ で半減している。一般に、初期の Mik が50%低減するまでの時間の長短によってCRTの寿命特性を判断するが、この結果から平均電流密度 $3\text{A}/\text{cm}^2$ の大電流密度の負荷でも $4 \times 10^4\text{h}$ 以上の寿命性能が見込まれ、大きな電流負荷をカソードに要求するCRTに対して優れた寿命特性をもつことが明らかになった。

3.2 電子放射状態の変化

実動作過負荷加速試験において、異なった電流密度下で動作させたカソードをそれぞれ試験開始時(0h)、400h、 $1 \times 10^3\text{h}$ 経過後におけるカソード温度(T_K)に対する Mik の変化およびカソード像をそれぞれ Fig.6, Fig.7 に示す。また、通常動作温度(HIPカソード $T_K = 1053\text{K}$ 、酸化物カソード $T_K = 1013\text{K}$)でのカソード毎の Mik の $1 \times 10^3\text{h}$ 経過までの変化を Fig.8 に示す。HIPカソードの場合、印加された電流密度にかかわらず、400h経過時点において通常動作温度以下で Mik の上昇が見られ、動作初期から電子放射特性が向上している。 $1 \times 10^3\text{h}$ 経過時点においても全く Mik の低下が生じておらず、通常動作温度での Mik に変化が見られない。また、カソード像にも変化が見られず、これらの結果は、ペレット表面の電子放射が一定であることを示している。酸化物カソードの場合、400h経過時点において、すでに電流密度の負荷が大きいほど顕著に Mik の低減が見られ、更に $1 \times 10^3\text{h}$ 経過時点では $2.5\text{A}/\text{cm}^2$ 負荷で試験開始時の60%まで低減している(Fig.6, Fig.8)。また、カソード像にも大きな変化が見られ(Fig.7)、高電流負荷により Mik の低減が大きいカソードほど電子放射していない黒点の数が増している。このことから、 $1 \times 10^3\text{h}$ までの寿命試験において、すでにペレット表面の電子放射が不均一になり、電子放射特性が著しく低下していることが明らかである。

$2.5\text{A}/\text{cm}^2$ を負荷し $7 \times 10^3\text{h}$ まで継続させたときの Mik の変化を Fig.9 に、 $7 \times 10^3\text{h}$ 経過後のHIPカソードのカソード像を

Fig.5 Life characteristic of a HIP cathode and an oxide cathode for a current density of $3\text{A}/\text{cm}^2$ after $3.5 \times 10^4\text{h}$.

Fig.6 Relation between maximum cathode current (Mik) and cathode temperature of HIP cathodes and oxide cathodes in life test, operating at different current density.

Fig.7 Photographs of cathode image of HIP cathodes and oxide cathodes in life test, operating at different current density.

Fig.8 Life characteristic of a HIP cathode and an oxide cathode for a current density of 2.5 A/cm^2 after $1 \times 10^3 \text{ h}$.

Fig.9 Life characteristic of a HIP cathode and an oxide cathode for a current density of 2.5 A/cm^2 after $7 \times 10^3 \text{ h}$.

Fig.10に示す。HIPカソードの場合、全く Mlk の低下が見られず、カソード像も動作初期(Fig.7)から変化せず、黒点の発生が見られない。これらの結果から、 $7 \times 10^3 \text{ h}$ 経過後もペレット表面からの電子放射の均一性が保たれ、HIPカソードが高電流負荷に対して優れた寿命特性を有していることが明らかになった。

3.3 電子放射層の微細組織の変化

大電流密度加速試験前および $1.5 \times 10^4 \text{ h}$ 経過後のペレット表面のSEM写真をFig.11に、EPMA面分析の結果をFig.12に示す。また、ペレット断面の面分析の結果をFig.13に示す。寿命試験前は、前報⁹⁾に示したように、ペレット表面全体に数 μm 程度の微細なエミッタ粒子が一樣に分散した電子放射層が形成されており、エミッタの構成元素であるBa, SrおよびOが均一に分布している。また、電子放射層(Fig.13 SEI像の矢印の

Fig.10 Photographs of cathode image of HIP cathodes in life test, operating at different current density after $7 \times 10^3 \text{ h}$.

Fig.11 SEM photographs of surface of HIP cathode pellet before and after high current density life test for $1.5 \times 10^4 \text{ h}$.

領域)は、 $10 \mu\text{m}$ 程度の均一な厚みである。一方、 $1.5 \times 10^4 \text{ h}$ 経過後は、電子放射層のエミッタ粒子は微細なまま保持されているが、電子放射層の厚さ方向に数 μm の凹凸が生じていて(Fig.13 SEI像の矢印の領域)、一部にNiが露出し、寿命試験前に比べて電子放射層の厚さが不均一になっている。エミッタ構成元素のうちSrは凹部からは検出されず、表面の凹凸を反映したSEI像に対応した分布をしている。しかし、Baは凹凸と無関係に全面に分布し、Oも均一に分布している(Fig.12)。寿命試験 $1.5 \times 10^4 \text{ h}$ 経過後の電子放射層の変化にもかかわらず

Fig.12 EPMA images of surface of HIP cathode pellet (a) before and (b) after high current density life test for 1.5×10^4 h.

Fig.13 EPMA images of pellet cross-section of HIP cathode pellet before and after high current density life test for 1.5×10^4 h.

電子放射特性の低下が生じないのは (Fig.5), Ba がペレット内部から供給されて BaO が表面全体に分布しているためと考えられる。 3.5×10^4 h 経過後, *Mik* が試験前から約 20% 低下したのは, 電子放射層の凹凸が著しくなり, Ba の不足が生じているためと推察される。

これらの結果から推測される寿命試験時における HIP カソードの電子放射層の経時変化を Fig.14 に模式的に示す。寿命試験前 (a) は電子放射層 (Ba, Sr, Ca)O がペレット表面全体を覆っており, 電子放射に不可欠な BaO はペレット表面全域に分布している。試験時間の経過とともにエミッタが不均一に蒸発するため, 1.5×10^4 h 経過時 (b) において, ペレット表面の電子放射層の被覆面積が減少し, かつ, 層の厚み方向に凹凸生じる。しかし, 電子放射層の欠落しているペレット表面領域にも電子放射層またはペレット内部から供給された BaO が分布するため, ペレット表面全体での電子放射に十分な Ba 濃度が供給され, 良好な電子放射特性を維持しているものと考えられる。

Fig.14 Structure change of cathode pellet in life test for HIP cathode.

4 結 言

低温動作HIPカソードの高電流密度下での寿命試験を行い、最大カソード電流の測定、カソード像の観察による電子放射特性の評価および電子放射層の組織変化を観察し、以下のことが明らかになった。

- (1) 平均電流密度 3 A/cm^2 の大電流密度加速試験における $1.5 \times 10^4 \text{ h}$ および $3.5 \times 10^4 \text{ h}$ 経過時点で最大カソード電流の低下率がそれぞれ3%未満および20%未満の優れた寿命特性が得られた。
- (2) この試験における $1.5 \times 10^4 \text{ h}$ 経過後のペレット表面に形成された電子放射層には凹凸が生じて厚さが不均一になり、一部にNiが露出した。ただし、Baがペレット内部から供給され続けてBaOが電子放射層全面に分布し、電子放射特性を維持していた。
- (3) 管球の実動作条件に近い3極管動作回路を用いた平均電流密度 $1.0 \sim 2.5 \text{ A/cm}^2$ の実動作過負荷加速試験における $7 \times 10^3 \text{ h}$ 経過後においても、動作初期の最大カソード電流およびペレット表面の電子放射の均一性を保持しており、高電流負荷に対して優れた寿命特性を有していた。

文 献

- 1) J.L.Cronin: "Modern dispenser cathodes", IEE Proc., Vol. 128, Pt. I, (1981)19-32.
- 2) 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.
- 3) T.Sugimura, M.Narita, R.Takeda and T.Hirai: "A Newly Developed HIP Cathode Sintered under High Temperature and High Pressure", Proceedings of The 6th International Display Workshops (IDW'99), Sendai, ITE and SID, (1999)533-536.
- 4) 杉村俊和, 平井太郎, 成田万紀, 武田良一: "高温, 高圧下で焼結された新開発HIPカソード", 映像情報メディア学会誌, 54(2000)1203-1207.
- 5) 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.
- 6) 杉村俊和, 田中義之: "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", 粉体および粉末冶金, 48(2001)915-921.