



① Veröffentlichungsnummer: 0 559 283 A1

## **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(21) Anmeldenummer: 93200563.0 (51) Int. Cl.<sup>5</sup>:

② Anmeldetag: 01.03.93

(12)

Priorität: 05.03.92 DE 4206909

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung: 08.09.93 Patentblatt 93/36

Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR GB NL

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **H01J** 1/14, H01J 1/28

Anmelder: Philips Patentverwaltung GmbH
 Wendenstrasse 35c
 D-20097 Hamburg(DE)

⊗ DE

7) Anmelder: N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Groenewoudseweg 1 NL-5621 BA Eindhoven(NL)

(84) FR GB NL

Erfinder: Gärtner, Georg, Dr. c/o Philips Patentverwaltung GmbH, Wendenstr. 35t W-2000 Hamburg 1(DE) Erfinder: Lydtin, Hans, Dr. c/o Philips Patentverwaltung GmbH, Wendenstr. 35t W-2000 Hamburg 1(DE)

Vertreter: Koch, Ingo, Dr.-Ing. et al Philips Patentverwaltung GmbH, Wendenstrasse 35c D-20097 Hamburg (DE)

## (54) Kathode mit einem porösen Kathodenelement.

Die Erfindung betrifft eine Kathode mit einem porösen Kathodenelement, welches zwischen zwei einander gegenüberliegenden Oberflächen ein hochschmelzendes Metall enthält. Bei gegebener Temperatur werden höhere Emissionsstromdichten bei hoher Lebensdauer dadurch erreicht, daß das Kathodenelement (1) Partikel (5,7) aus hochschmelzendem Metall enthält, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, und Poren enthält, die von einer oder beiden Oberflächen zugänglich sind.

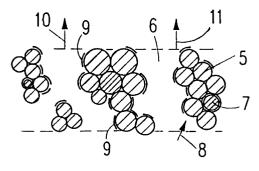


Fig.1

10

15

20

25

30

40

45

Die Erfindung bezieht sich auf eine Kathode mit einem porösen Kathodenelement, welches zwischen zwei einander gegenüberliegenden Oberflächen ein hochschmelzendes Metall (wie insbesondere Wolfram, Tantal, Rhenium, Iridium, Osmium) enthält.

Elektronenemitter von Vakuumelektronenröhren, beispielsweise von Bildröhren, Röntgenröhren und allgemein von Röhren in der Hochfrequenzund Mikrowellentechnik sollen wegen steigender Leistungsanforderungen hohe Emissionsstromdichten bei möglichst niedriger Betriebstemperatur, eine hohe Lebensdauer, hohe Resistenz gegenüber Vergiftung durch Restgase und ein stabiles Verhalten bei Elektronenbeschuß aufweisen.

HDTV-Kathoden müssen Emissionsstromdichten von 20 A/cm² zulassen, wobei die Betriebstemperaturen deutlich unter 1000 °C liegen sollen und Lebensdauern von mehr als 20 000 h gefordert werden. Kathoden moderner Hochleistungsröntgenröhren sollen Emissionsstromdichten von 10A/cm² bei relativ hohen Restgasdrücken von bis zu 10<sup>-3</sup> mbar und bei intensivem Ionenbeschuß liefern.

Wichtigstes Eigenschaftskriterium einer Kathode ist eine über die Lebensdauer gleichbleibend hohe Emissionsstromdichte. Bei einem bekannten Material mit gegebener Austrittsarbeit für Elektronen läßt sich die Elektronen emission durch Temperaturerhöhung exponentiell erhöhen.

Dadurch können jedoch eine Erhöhung der Verlustleistung, eine Verminderung der mechanischen Stabilität des emittierenden Festkörpers bzw. seines Heizers und infolge Verdampfung des emittierenden Materials eine schnelle Erschöpfung des Vorrats und schädliche Kontaminationen von Systembauteilen einer Röhre (beispielsweise Gitter) verursacht werden, so daß einer hinsichtlich der Elektronenemission vorteilhaften Temperaturerhöhung Grenzen gesetzt sind.

Für den Hochtemperaturbetrieb sind nur wenige hochschmelzende Metalle, insbesondere W, Re und Ta als Refraktärmetalle geeignet, da gleichzeitig die Forderung nach einer niedrigen Verdampfungsrate erfüllt werden muß.

Ein Vorteil des Hoch-Temperaturbetriebs reiner Metalle ist die geringe Kontamination (Vergiftung) der Kathodenoberfläche und die geringe Empfindlichkeit gegenüber Ionenbeschuß. Allerdings ist selbst reines Wolfram für hohe Emissionsstromdichten >5A/cm² und Lebensdauern von >10³h ungeeignet. Demgegenüber können solche Emissionsbedingungen durch Aufbau geeigneter Oberflächenkomplexe (Adsorbat/Substrat-Dipolschichten) erfüllt werden, wodurch die Elektronenaustrittsarbeit herabgesetzt wird. Damit erreicht man hohe Emissionsstromdichten bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen und geringe Energieverluste. In der Praxis werden Materialkombinationen von

 $W/ThO_2$ , W/Th, W/Ba, W/BaO,  $W/Sc_2O_3/BaO/CaO/Al_2O_3$  verwendet.

Erstrebenswert ist dabei eine möglichst uniforme Belegung der emittierenden Fläche mit Komplexen, die eine niedrige Austrittsarbeit bei gleichzeitig geringer Abdampfrate haben. Dieses Ziel versucht man in der Praxis mit Hilfe strukturmodifizierter Kathoden, wie z.B. Imprägnations-, Top-Layer-, Mixed Metal Matrix-, Multilayer- und Controlled Porosity Dispenser-Kathoden zu erreichen. Die Gründe für die dennoch unzureichende Emission der konventionellen strukturmodifizierten Kathoden sind ein zu geringer Bedeckungsgrad der emittierenden Kathodenoberfläche - z.B. mit BaO bei imprägnierten Kathoden - durch ungenügende Nachlieferung aus den Poren oder Korngrenzen nach Abdampfung/Absputtern oder wegen der Kontamination von Oberflächenplätzen durch Restgase.

Die grundsätzliche Möglichkeit, hohe Emissionsstromdichten über Temperaturerhöhungen einzustellen, wird bei derartigen Kathodenausführungsformen über eine niedrige Lebensdauer erkauft. Im schlimmsten Fall werden Oberflächenplätze irreversibel mit Elementen bzw. Molekülen belegt, welche die Austrittsarbeit sogar noch über den Wert des reinen Matrixmetalles erhöhen. Zwar regenerierbar aber in der Auswirkung ähnlich nachteilig ist der Verlust eines die Austrittsarbeit herabsetzenden Adsorbats (z.B. Sc aus Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durch Verdampfung oder lonenbeschuß.

Eine Dispenser-Kathode mit einem thermionisch emittierenden Kathodenelement der eingangs genannten Art ist durch die EP-A-0442 163 als I-Kathode bekannt. Dabei sind in einer Meterialstruktur Oxidpartikel wie beispielsweise BaO eingebettet.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Kathodenelement der eingangs genannten Art derart zu gestalten, daß bei gegebener Temperatur höhere Emissionsstromdichten bei hoher Lebensdauer ermöglicht werden.

Die Lösung gelingt dadurch, daß das Kathodenelement Partikel aus hochschmelzendem Metall enthält, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist und Poren enthält, die von einer oder beiden Oberflächen zugänglich sind.

Eine Kathode, die ein hochschmelzendes Metall sowie nanostrukturierte Partikel mit mittlerem Durchmesser <1000 nm enthält, ist dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenelement vollständig aus Partikeln besteht, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, und welche in homogener Verteilung zu dem porösen Kathodenelement verbunden sind, daß 5 bis 90% des Gesamtvolumens des Kathodenelements aus ungefüllten und zur Umgebung offenen Poren besteht, wobei die von den Poren gebildeten freien Abstände zwischen benachbarten Partikeln kleiner als 1000

55

25

nm sind.

Eine weitere Kathode ist dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Kathodenelement sowohl Partikel aus hochschmelzendem Metall als auch Partikel aus Metalloxiden (wie Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ThO<sub>2</sub>) enthält, welche auf einem beheizbaren Substrat aufgebracht sind.

Ein erfindungsgemäßes Kathodenelement wird im Folgenden als "Effusionskathodenelement" bezeichnet, da Elektronen bei Betrieb aus den oberflächennahen, dicht verteilten Poren ins Vakuum "effundieren". Ein Effusionskathodenelement im Sinne der vorliegenden Erfindung kann, wenn es selbst keine Erdalkalioxide enthält, als Deckelement z.B. für eine I-Kathode bekannter Art verwendet werden. Andererseits kann ein erfindungsgemäßes Effusionskathodenelement auch Partikel aus Erdalkalioxiden enthalten, so daß es dann als vollwertiges Kathodenelement verwendbar ist.

Eine homogene Verteilung der Partikel bedeutet, daß in jedem Volumenelement mit einem Volumen (20 d)³ die Anzahlen der jeweiligen Partikel mit einem mittleren Durchmesser d um weniger als ± 20% voneinander abweichen, wobei d als Mittelwert der statistisch streuenden Durchmesser d der Partikel definiert ist.

Als Durchmesser d von natürlich nicht genau kugelförmig ausgebildeten Partikeln ist der Mittelwert der in verschiedenen Winkellagen gemessenen räumlichen Erstreckung der Partikel zu verstehen.

Erfindungsgemäße Effusionskathodenelemente können zusätzlich mit an sich bekannten Deckschichten aus insbesondere Os oder Ru versehen sein. Solche Deckschichten sollten aber ebenfalls offenporig gestaltet werden.

Bei einem erfindungsgemäßen Effusionskathodenelement grenzen die für die Elektronenemission wichtigen Elemente und Verbindungen in homogener feiner Verteilung mit einer hohen Gesamtfläche an Poren an. Da die Poren offen und damit auf festkörperfreiem Wege von den Außenflächen des Effusionskathodenelements her zugänglich sind, ist die aktiv wirksame Fläche des erfindungsgemäßen Effusionskathodenkörpers erheblich vergrößert. Eine Nachlieferung von Erdalkaliatomen zu oberflächennahen Bereichen wird durch die offenen Poren hindurch erleichtert. Infolgedessen lassen sich hohe Emissionsstromdichten bereits bei relativ niedrigen Betriebstemperaturen erreichen.

Eine erfindungsgemäße Anordnung ist auch unempfindlich gegenüber Ionenbeschuß (Sputtern) und gegen Restgasbelegung (Vergiftung). Die Sputtereffekte betreffen nämlich nur die äußere Oberfläche, nicht aber die oberflächennahen Bereiche in der porösen Struktur. Unerwünschte Restgasbelegungen im Inneren der Struktur sind unter Betriebsbedingungen erschwert, weil die dort be-

findlichen freien Oberflächen der Partikel in hohem Maße mit erwünschten Atomen/Molekülen belegt sind

Diese Vorteile kommen insbesondere dann signifikant gegenüber bekannten Kathoden zur Geltung, wenn das Effusionskathodenelement aus Partikeln besteht, von denen mindestens 90% einen Durchmesser im Bereich von 5 bis 1000 nm, vorzugsweise 30 bis 500 nm aufweisen. Je kleiner die Partikeldurchmesser sind, um so größer wird das Verhältnis der insgesamt verfügbaren aktiven Oberfläche zur äußeren Oberfläche des Effusionskathodenelements. Bei zu kleinen Partikeldurchmessern (d <1 nm) und auch bei zu kleinen Porendurchmessern wird allerdings die Wirksamkeit der Poren zu gering, da Strukturen aus Partikeln mit d<1 nm bei Betriebstemperaturen von 750° nicht auf Dauer stabil bleiben. Falls mehr als 10% der Partikel der Festkörperstruktur Durchmesser von mehr als 500 nm aufwiesen, wurde die an sich hervorragende Widerstandsfähigkeit erfindungsgemäßer Kathoden gegen lonenbombardement merkbar verschlechtert.

Die hochschmelzenden metallischen Komponenten sollten einen Anteil von >30%, insbesondere etwa 50-90% des Gesamtvolumens der Festkörperpartikel aufweisen. Ein Wert von etwa 50% hat sich dabei für Erdalkalioxid-Partikel enthaltende erfindungsgemäße Effusionskathodenkörper als vorteilhaft erwiesen. Bei einem Metallanteil von weniger als 30% ist eine genügend gute metallische Leitung des Effusionskathodenelements nicht mehr gewährleistet.

Gemäß einer Weiterbildung der Erfindung ist vorgesehen, daß die oxidischen Partikel mindestens teilweise von einer dünnen Metallhülle umgeben sind oder daß mindestens ein Teil der metallischen Partikel von einer dünnen oxidischen Deckschicht umhüllt ist. Die Hüllschichten müssen natürlich so dünn bzw. so durchlässig strukturiert sein, daß der bedeckte Kern durch die Hülle hindurch aktiv wirksam werden kann.

Besonders hohe Emissionsstromdichten wurden dadurch ermöglicht, daß das Porenvolumen im oberen Teil des Effusionskathodenelements größer als im unteren Teil ist.

Die Erfindung wird anhand der Beschreibung von in der Zeichnung dargestellten vorteilhaften Ausführungsbeispielen näher erläutert.

- Fig. 1 zeigt einen Schnitt durch ein Volumenelement eines erfindungsgemäßen Effusionskathodenelements, welches W- und Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Partikel, aber keine Erdalkalioxid-Partikel enthält und als Auflage für ein I-Kathodenelement (Fig. 3) geeignet ist.
- Fig. 2 zeigt eine Ausführung mit Erdalkalioxid-Partikeln, welches als vollwertiges Dispenserkathodenele-

50

55

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

ment verwendbar ist.

- Fig. 3 zeigt einen Schnitt durch ein Kathodenelement, bei welchem ein Effusionskathodenelement nach Fig. 1 auf einem I-Kathodenelement aufgebracht ist.
- Fig. 4 zeigt eine strombeheizte mäanderförmige Ausführungsform eines Effusionskathodenelements mit einer Struktur nach Fig. 2.

Gemäß Fig. 3 ist ein Effusionskathodenelement 1 auf einem I-Kathodenelement 2 aufgebracht. Das I Kathodenelement 2 besteht aus einer porösen W-Matrix 3, welche mit BaCa-Aluminat 4 imprägniert ist. Die Struktur eines Volumenelements des Effusionskathodenelements 1 ist in Fig. 1 angedeutet. Wolfram-Partikel 5 mit einem mittleren Durchmesser von 30 nm bilden ein tragendes Gerüst um Porenräume 6, in welchen bei Betrieb eine Elektronengaswolke entsteht. Eingelagert sind separate Oxidpartikel 7 aus Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit etwa gleichen Durchmessern. Infolge der Lieferung von Ba in Richtung des Pfeils 8 aus dem I-Kathodenelement 2 (Fig. 3) wird bei Betrieb der Kathode bei z.B. 900° C auf zu den Poren hin gerichteten Flächen der W-Partikel 5 ein Oberflächenkomplex 9 aus Ba-Sc-O gebildet. Bei 900° C und einer Feldstärke von ca. 4 kV/mm wurde nach 50 Stunden Betriebsdauer eine Emissionsstromdichte von 110 A/cm² gemessen (Elektronenstromrichtung gemäß den Pfeilen 10 und 11). Es ergaben sich bereits bei diesen labormäßig hergestellten Proben erheblich bessere Werte als mit bisher bekannten Kathodenelementen erreicht wurden. Bei 965°C wurden Lebensdauern von mehr als 3000 Stunden problemlos erreicht.

Bei der Ausführung nach Fig. 2 sind Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Kerne 12 und BaO-Kerne 13 (oder auch CaO-Kerne) mit W-Schichten 14a bzw. 14b umhüllt. Auf den zu den Porenräumen 15 gerichteten W-Flächen der zweischichtigen Partikel werden emittierende Schichten aus Ba-Sc-O gebildet. Für den in Richtung der Pfeile 16,17 fließenden Elektronenstrom wurden Stromdichten von 95 A/cm2 bei 850° C und Feldstärken von ca. 4kV/mm gemessen. Bei bekannten pulvermetallurgisch hergestellten Kathodenelementen, welche also keine offenporige Struktur aufweisen, konnte unter vergleichbaren Bedingungen höchstens 80 A/cm<sup>2</sup> erreicht werden. Dabei ist zu bedenken, daß die mit der Erfindung erreichten günstigen Werte an nicht optimierten labormäßig hergestellten Proben gemessen wurden. Die bei der Erfindung erforderliche Offenporigkeit konnte mit Niederschlagsverfahren wie insbesondere PCVD erreicht werden. Sinterverfahren erwiesen sich als wenig geeignet.

Fig. 4 zeigt ein mäanderförmig folienartiges Effusionskathodenelement 20, mit einer Struktur nach Fig. 2, welches auf einem vorzugsweise aus W, Ni oder Ti bestehenden Tragblech 21 angeordnet ist. Das Tragblech 21 kann gleichzeitig Substrat für die Herstellung der Schicht des Effusionskathodenelements 20 sein.

Wegen der metallischen Leitfähigkeit erfindungsgemäßer Effusionskathodenelemente und der nanostrukturierten homogenen Struktur läßt sich das mäanderförmige Effusionskathodenelement 20 auch ohne Tragblech 21 direkt heizen. Bei einem hindurchgeleiteten Heizstrom (Pfeil 18), kann ein Elektronenstrom in Richtung des Pfeils 19 erzeugt werden.

Man kann natürlich auch eine indirekte Heizung vorsehen. Beispielsweise können gemäß Fig. 2 strukturierte Effusionskathodenelemente auf einem Widerstandsheizleiter angeordnet sein.

## **Patentansprüche**

gänglich sind.

 Kathode mit einem porösen Kathodenelement, welches zwischen zwei einander gegenüberliegenden Oberflächen ein hochschmelzendes Metall enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenelement (1) Partikel (5,7) aus hochschmelzendem Metall enthält, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, und Poren enthält, die von einer oder beiden Oberflächen zu-

2. Kathode mit einem porösen Kathodenelement,

- welches zwischen zwei einander gegenüberliegenden Oberflächen ein hochschmelzendes Metall enthält,
  dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenelement (1) sowohl Partikel (5) aus hochschmelzendem Metall, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist 'als auch Partikel aus Metalloxiden (7), deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, enthält, und Poren enthält, die von einer oder beiden Oberflächen zugänglich sind.
- 3. Kathode nach Anspruch 2,
  dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Kathodenelement mit Heizungsmitteln versehen ist.
- 4. Kathode mit einem porösen Kathodenkörper (3) das von einem Impregnant (4) versehen ist und mit einer emittierenden Oberfläche, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathode auf der emittierenden Oberfläche ein poröses Kathodenelement (1) enthält, welches zwischen zwei einander gegenüberliegenden Oberflächen ein hochschmelzendes Metall enthält, wobei das Kathodenelement (1) sowohl Partikel (5) aus hochschmelzendem Metall, deren mitt-

lerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, als auch Partikel aus Metalloxiden (7) enthält, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, und Poren enthält, die sich zwischen den beiden Oberflächen erstrecken.

5. Kathode mit einem porösen Kathodenelement, welches mindestens ein hochschmelzendes Metall sowie nanostrukturierte Partikel mit mittlerem Durchmesser <1000 nm enthält, dadurch gekennzeichnet, daß das Kathodenelement (1) vollständig aus Partikeln (5,7) besteht, deren mittlerer Durchmesser kleiner als 1000 nm ist, und welche in homogener Verteilung zu dem porösen Kathodenelement verbunden sind, daß 5 bis 90% des Gesamtvolumens des Kathodenelements (1) aus ungefüllten und zur Umgebung offenen Poren (6,15) besteht, wobei die von den Poren (6,15) gebildeten freien Abstände zwischen benachbarten

6. Kathode nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Kathodenelement sowohl Partikel aus hochschmelzenden Metallen (5) als auch Partikel aus Metalloxiden (7) enthält, welche auf einem beheizbaren Substrat aufgebracht sind.

Partikeln (5,7,14a,14b) kleiner als 1000 nm

sind.

7. Kathode nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Kathodenelement ausschließlich Partikel aus einem hochschmelzenden Metall (5) oder Partikel aus Metalloxiden (7) enthält, und daß das Kathodenelement (1) auf einem I-Kathodenelement (2) aufgebracht ist.

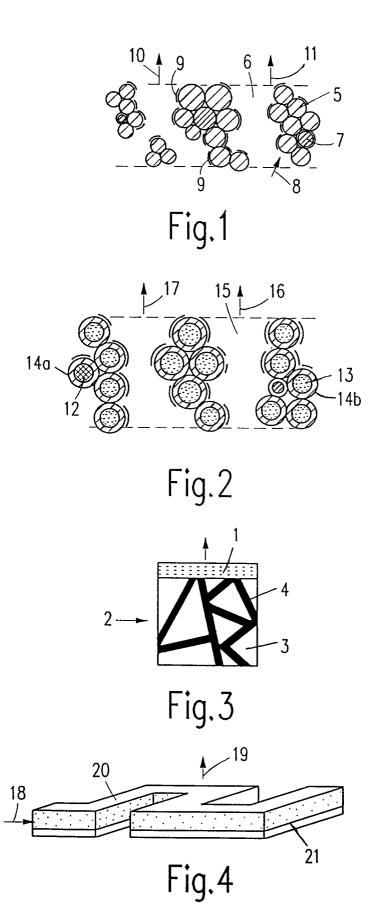
8. Kathode nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das poröse Kathodenelement Partikel aus hochschmeldendem Metall und Partikel aus Metalloxiden und Partikel aus Erdalkalimetalloxiden enthält.

9. Kathode nach einem der Ansprüche 5 bis 8, 45 dadurch gekennzeichnet, daß der Metallanteil (5,14a,14b) einen Volumenanteil von >30% der gesamten Festkörperpartikel aufweist.

10

30

50





## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

93 20 0563 EΡ

Kategorie	kegorie Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)	
X Y	FR-A-1 410 641 (PHIL  * Seite 1, linke Spa 1, rechte Spalte, Ze  * Seite 2, rechte Sp	IPS) lte, Zeile 21 - Seit ile 4 *	1	H01J1/14 H01J1/28	
X Y	GB-A-996 970 (MONSAN * Seite 1, Zeile 25 * Seite 1, Zeile 50 * Seite 5, Zeile 20 * Abbildung 6 *	- Zeile 41 * - Zeile 75 *	2,5,6,8		
Y A	GB-A-2 116 356 (HITA * Zusammenfassung *	CHI LTD)	4 1-3,5-9	1	
A	GB-A-2 238 655 (SAMS * das ganze Dokument		1-9		
A	US-A-4 986 788 (J.Jl * Spalte 2, Zeile 29 * Spalte 3, Zeile 59 * Spalte 4, Zeile 3	) - Zeile 31 * ) - Zeile 66 *	1-9	RECHERCHIERTE	
A	SOV. PHYS. TECH. PHYBd. 21, Nr. 4, April Seiten 455 - 458 T. AMIRKHANOV ET ALcharacteristics of a Seite 458, linke S	/S. /S. 1976, Local an oxide cathode!	1,2,4,5	SACHGEBIETE (Int. Cl.5	
Der	vorliegende Recherchenbericht wurd				
	Recherchement DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 06 MAI 1993		DAMAN M.A.	

- X: von besonderer Bedeutung allein betrachtet
  Y: von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer
  anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
  A: technologischer Hintergrund
  O: nichtschriftliche Offenbarung
  P: Zwischenliteratur

- E: älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
   D: in der Anmeldung angeführtes Dokument
   L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument