

受 像 管 の 残 留 ガ ス

Residual Gases in Television Picture Tube

三 角 明*
Akira Misumi

要 旨

オメガatron分圧計を用いて白黒受像管，カラー受像管の残留ガスの挙動について調べた。これらの残留ガスは管の動作条件，寿命時間とともにさまざまに変化するが，寿命初期には一般に H_2 ， N_2 ， CO ， CH_4 などが多く，寿命末期には Ar ， He が多い。また管内に吸着する水分は受像管の残留ガスに大きな影響を与える。

1. 緒 言

受像管の残留ガスについてはすでに数多くの報告⁽¹⁾があるが，管内の残留ガスは管の製造条件，使用条件，あるいは分析方法によって大幅に変わり，これらの結果は必ずしも一致していない。それゆえ筆者は電子管メーカーの立場からオメガatron分圧計を用いてカラー受像管，白黒受像管の管内ガスについて検討を加えた。この検討は受像管の構成部品の放出ガス，製造工程中の排気ガス，寿命初期から末期に至る受像管内の残留ガスの挙動に及んでいるが，本報告ではこれらのうち，主として受像管内の残留ガスの分析結果について述べる。

2. 実 験 方 法

受像管の残留ガスを調べる方法は種々考えられるが，筆者はガス分析系が被測定ガスに与える影響を極力小にするため図1のような方法によった。すなわち図では被測定管に主要部分は全ガラス製の真空系を取り付け，試料球にできるだけ近い位置にオメガatron分圧計を取り付けた。オメガatron分圧計を用いたのは，分析管自身のガス放出量が小さく，かつその内容積が小さいため被測定管の残留ガスに与える影響が小さいためである。また分析用の真空系には極力金属部品の使用を避けた。これは超高真空下の金属表面では種々のガス吸着，ガス反応が起こり，管の残留ガス組成が大幅に変わってしまうためである。特にステン管壁を使用した真空系では， O_2 ， CO_2 などの酸化性ガスは CO に変化し管内残留ガスは大幅に変わってしまうので，この使用は極力避けた。

また，B-Aゲージ，オメガatron分圧計の熱フィラメントの影響も大きく H_2O 存在下の H_2 の生成， CH_4 などの炭化水素の分解とそれに伴う CO ， H_2 の生成， O_2 ， CO_2 と熱フィラメント上の C との反応による CO の生成などが起こるため，分析中被測定ガスと熱フィラメントの接触は必要最小限にとどめる必要があった。そのため図のようにオメガatron分圧計，B-Aゲージはグリスレスコックで被測定ガスと断しておき，必要最小限の間コックを開いて圧力測定を行なった。

なお，この分析用真空装置には主ポンプに油拡散ポンプを，夜間保守用にイオンポンプを使用するが，到達真空度は 1×10^{-10} Torr である。

一方，試料球とガス分析用真空装置との接続は図2に示すような方法によった。あらかじめ製造条件を指定して製作する試料管には管壁にブレイカブルジョイント(図2(a))を付けておき，この部分を分析用真空計と接続し分析系を排気後，このブレイカブルジョイントを内部にそう入した金属片で破壊しガスを分析系に導いた。また通常の市販品を調べる場合には図2(b)，(c)のような方法によ

* 日立製作所電子管事業部

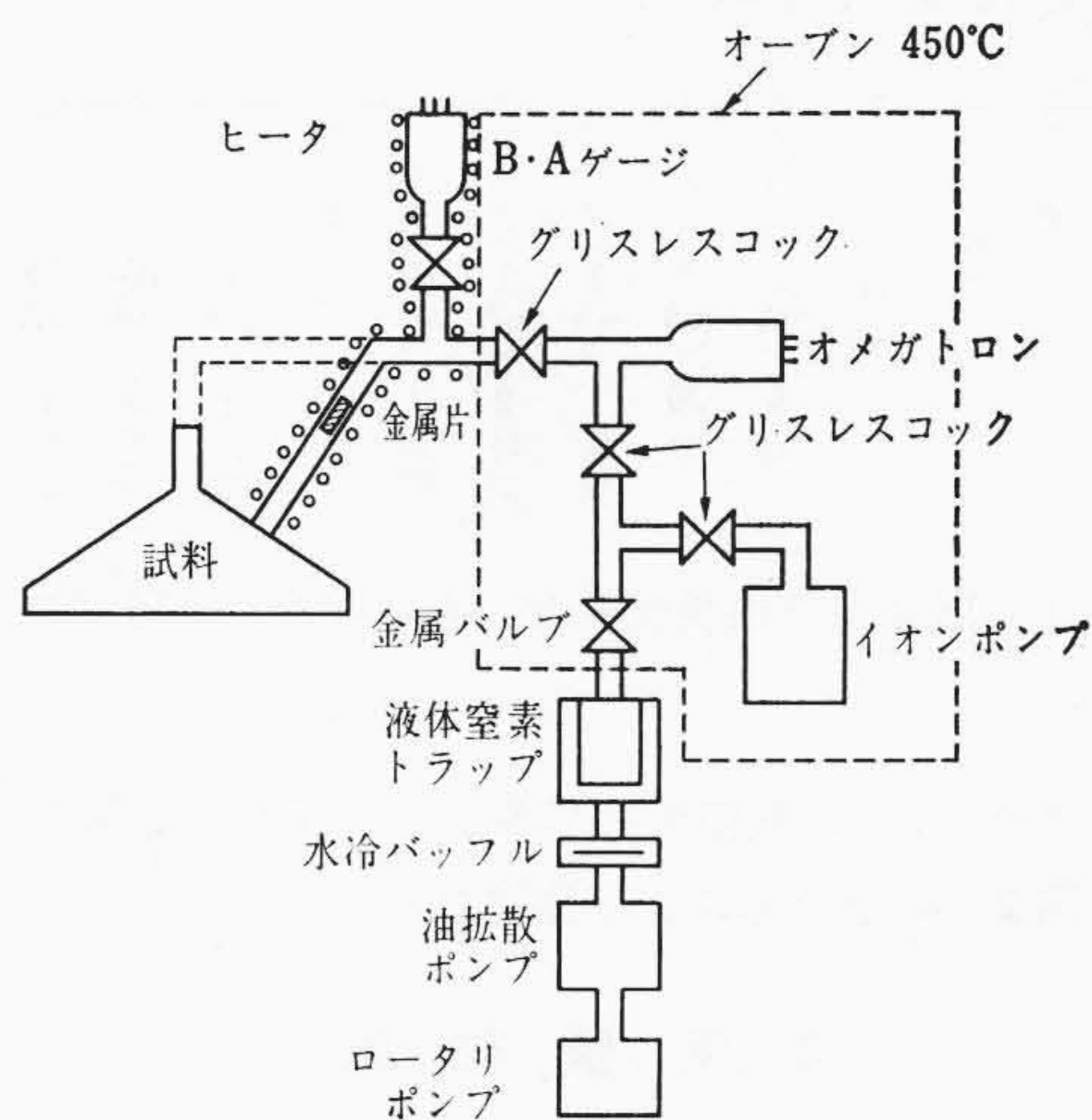


図1 受像管の残留ガス分析法

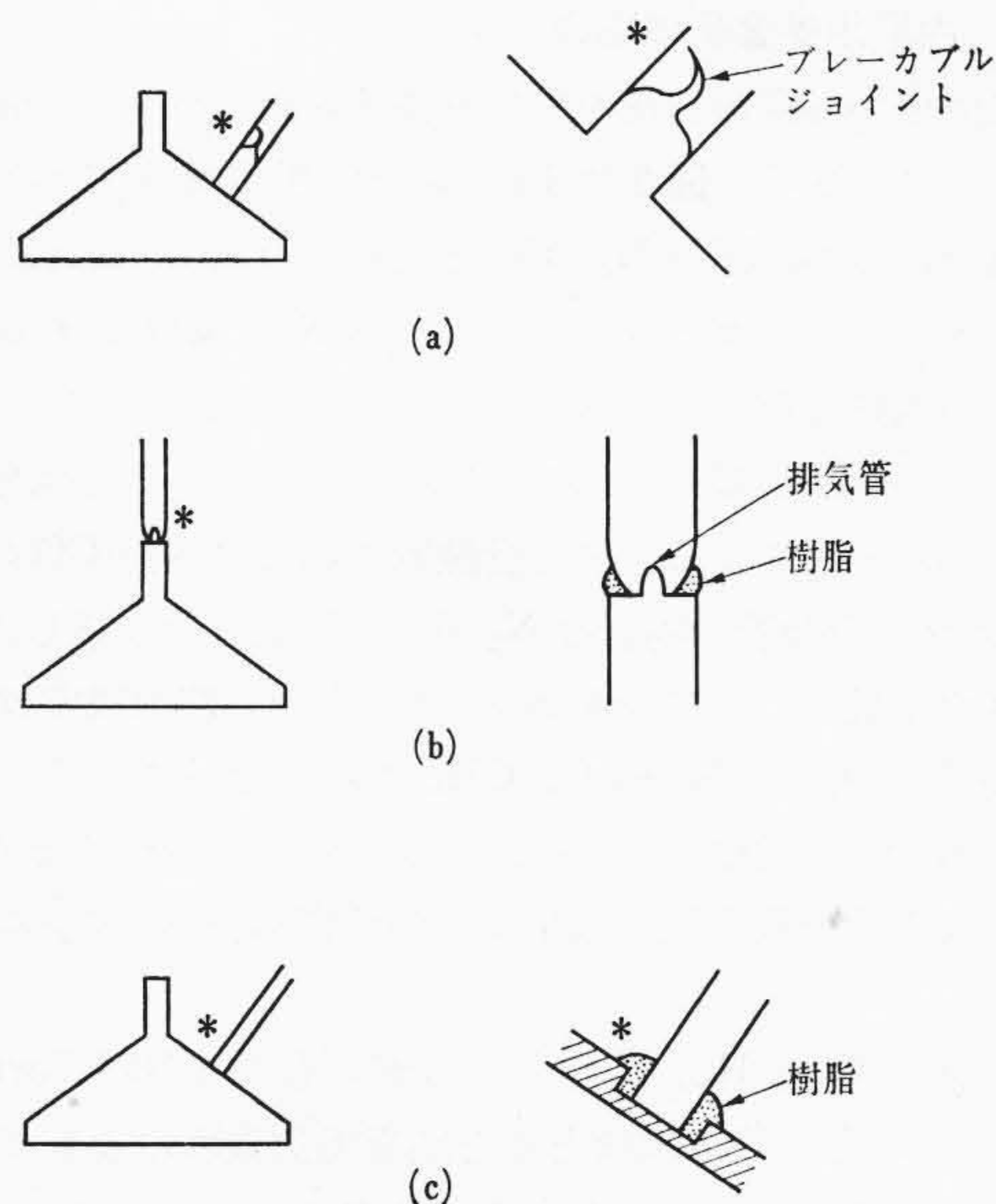


図2 受像管の分析装置への接続法

った。すなわち，図2(b)の方法ではすでに完成している市販球の排気管の外側に超高真空用樹脂(トールシール，バックシール)でガラス管を接続し，のちにこの排気管を破壊してガスを分析管のほうに導くという方法である。また，図2(c)の方法では市販球の管壁の一部を加工して薄くし，ここにガラス管を前述の樹脂で取り付け，この薄くなった部分を破壊してガスを分析管のほうに導くというやり方である。図2(b)，図2(c)の方法は図2(a)の方法に

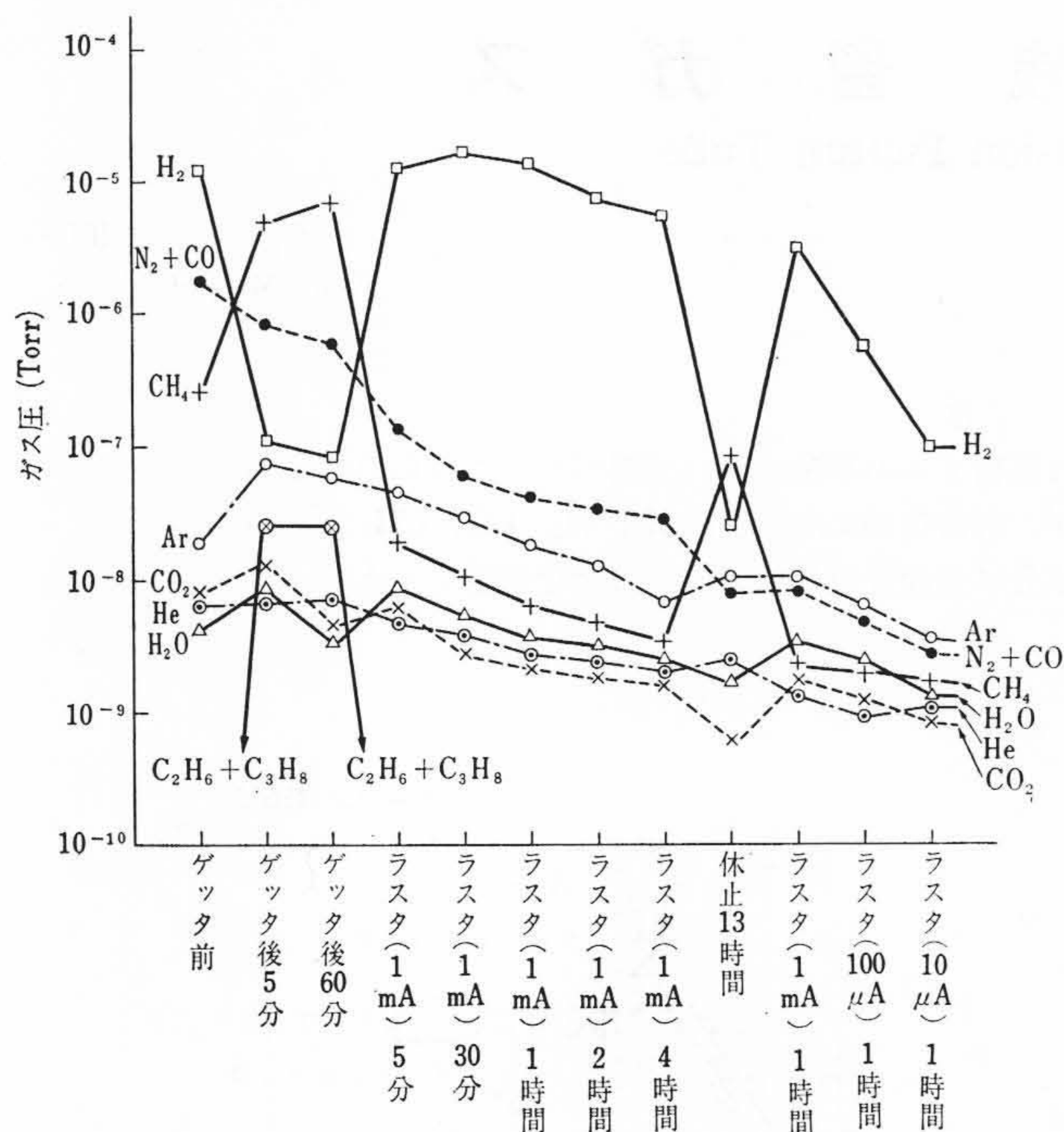


図3 12インチ白黒受像管の寿命初期の残留ガス

比ベバックグラウンドの残留ガスが多いという欠点があるので、必要に応じて図2(a)とともに使い分けた。

3. 実験結果

以下、受像管の寿命初期から寿命末期に至る各段階の残留ガスについて述べる。

3.1 排気直後および寿命初期の残留ガス

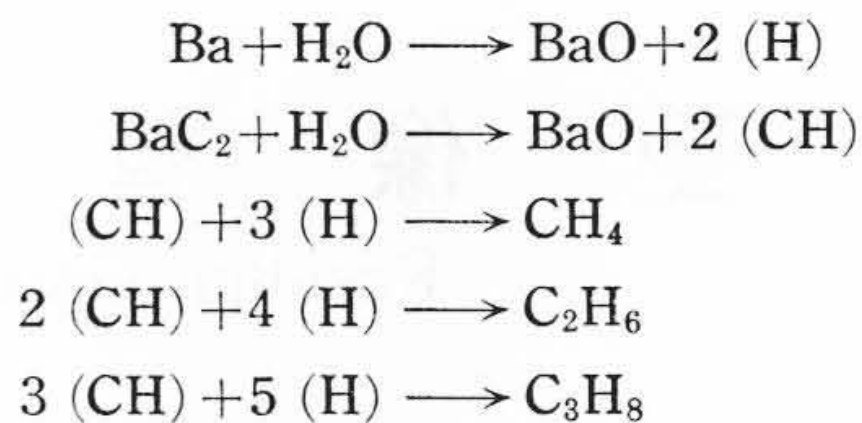
3.1.1 白黒用受像管の場合

排気直後から寿命初期の白黒受像管の残留ガスの一例は図3に示すとおりである。図3は12インチ白黒受像管についての代表的な例であるが、図中 N_2+CO と表わしたものは質量数28に相当するガスがオメガトロン分圧計では N_2 と CO に定量的に分離するのが困難なため、このような表示をしたものである。 N_2 と CO の割合は N^+ , C^+ などのイオンピークの値から大略の推定はできるが、それによると白黒受像管の場合は N_2+CO の大部分は CO 、カラー受像管の場合は N_2 が半分以上という感じになる。

図3の結果についてであるが、排気直後の管内残留ガスは H_2 が最も多く、次いで N_2+CO , CH_4 の順になっている。このうち H_2 , CH_4 は排気条件によってかなり大幅に変動するので、一般に排気後の管内真空度の大小はこの残留 H_2 圧の大小によって定まる。

また Ar , CO_2 , He , H_2O などのガスも大略 10^{-8} Torr 程度存在するが、このうち CO_2 はほとんど陰極用炭酸塩の分解ガスである。

次にバリウムゲッタを蒸発させ管内にバリウム膜を形成させると、図から明かなように管内ガスの様相は一変する。すなわちそれまで主ガスであった H_2 , N_2+CO などが減少し、それに代わって CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 などの炭化水素ガスおよび Ar が増加し、管の真空度は事実上 CH_4 圧によって決まるようになる。これらのガスのうち Ar はゲッタからの放出ガスであるが、 CH_4 などの炭化水素はゲッタの放出ガスを調べてもこのように大量に出てくるとはしない。したがって炭化水素系のガスはバリウム膜上で管内で新たに生成されているものと考えなければならない。このような電子管内のバリウムの生成については、



などの機構⁽²⁾が知られている。したがってゲッタフラッシュ後の管内ガス圧、特に炭化水素の管内ガス圧は管内残留水分量に依存し、残留水分量が残留ガス組成に重大な影響を及ぼすことになる。

一方、 Ar 、炭化水素以外のガスは一般にゲッタフラッシュ後ゲッタ膜に吸収され減少する傾向を示すが、 CO_2 , H_2O は場合によってはゲッタフラッシュ直後一時増加することがある。これはゲッタフラッシュ時にゲッタ近傍の管内電極が昇温し、そこからガスが放出されるためであるが、その部分の温度が下がるとこれらのガスも減少する。

次に管のヒータを点火しエミッションをとってラストを描かせるとガス組成は一変する。すなわちそれまで主ガスであった CH_4 が急激に減少するのは、 CH_4 が高温物体(ヒータ、陰極)あるいは電子ビームにより急速に分解されるためであるが、本実験の場合後述の図8から明かなように電子ビームの効果のほうが大きい。また H_2 が急増するのは電極表面から電子ビームによって H_2 がたたき出されるためもあるが、大部分は後述のように吸着水分の分解によるものと思われる。特に白黒ブラウン管の場合は、けい光面はバインダとしてケイ酸カリを含んでいるため吸着水分が多く、電子ビームで分解したたたき出される H_2 量も多い。一方 Ar , He などの希ガスは特に大きな変化はないが、電子にたたかれてイオン化し、管内の電極にトラップされるためわずかに減少する傾向がある。そのほかの N_2+CO , CO_2 , H_2O などはラストを描かせると減少する傾向がある。特に N_2+CO の減少が著しいが、これは N_2 の電子ビームによって活性化されゲッタに吸収されやすくなるという性質⁽³⁾と関係があるようである。なお、これらのガスはいずれも電子ビームでたたくことによって減少の傾向を見せるが、本来は後述の図5などのように電子ビームはむしろこれらのガスをたたき出す作用をもっている。したがってここで電子ビーム走査中にこれらのガスが時間経過とともに減少するのは電子ビームの作用ではなくむしろゲッタ膜の強力なゲッタ作用によるものといえよう。

次に管のヒータを切り、管を休止状態にするとまず H_2 がゲッタに吸収されて急激に減少し、管の全圧は減少する。しかし CH_4 のような炭化水素系ガスは管内で前述の機構によって新たに生成するので一般に高くなる。しかしゲッターフラッシュ直後のものに比較すると、管内残留水分が減少しているためその生成速度は小さい。また Ar , He などは管内にゆるく吸着していたものが再放出されやや増加する。そのほかのガスはゲッタに吸収されてやや減少する。

この管でヒータを再び点火しエミッションをとると管内圧は図に示すように再び上昇し、前述のように H_2 が急増する。このときエミッションの量を変化させてみるとエミッション電流の減少とともに H_2 圧は減少し H_2 生成速度が電子流に比例することがわかる。また H_2O , CO_2 などのガスもエミッションが小さいほど小さい傾向を示している。

3.1.2 カラー受像管の場合

カラー受像管について図3とほぼ同様の測定をしたのが図4である。結果も図3とほぼ同様であるがゲッタフラッシュ前の N_2+CO の圧力が相対的に高く H_2 と同程度でこの点が白黒受像管と異なっている。カラー受像管の場合 N_2+CO の内容は白黒受

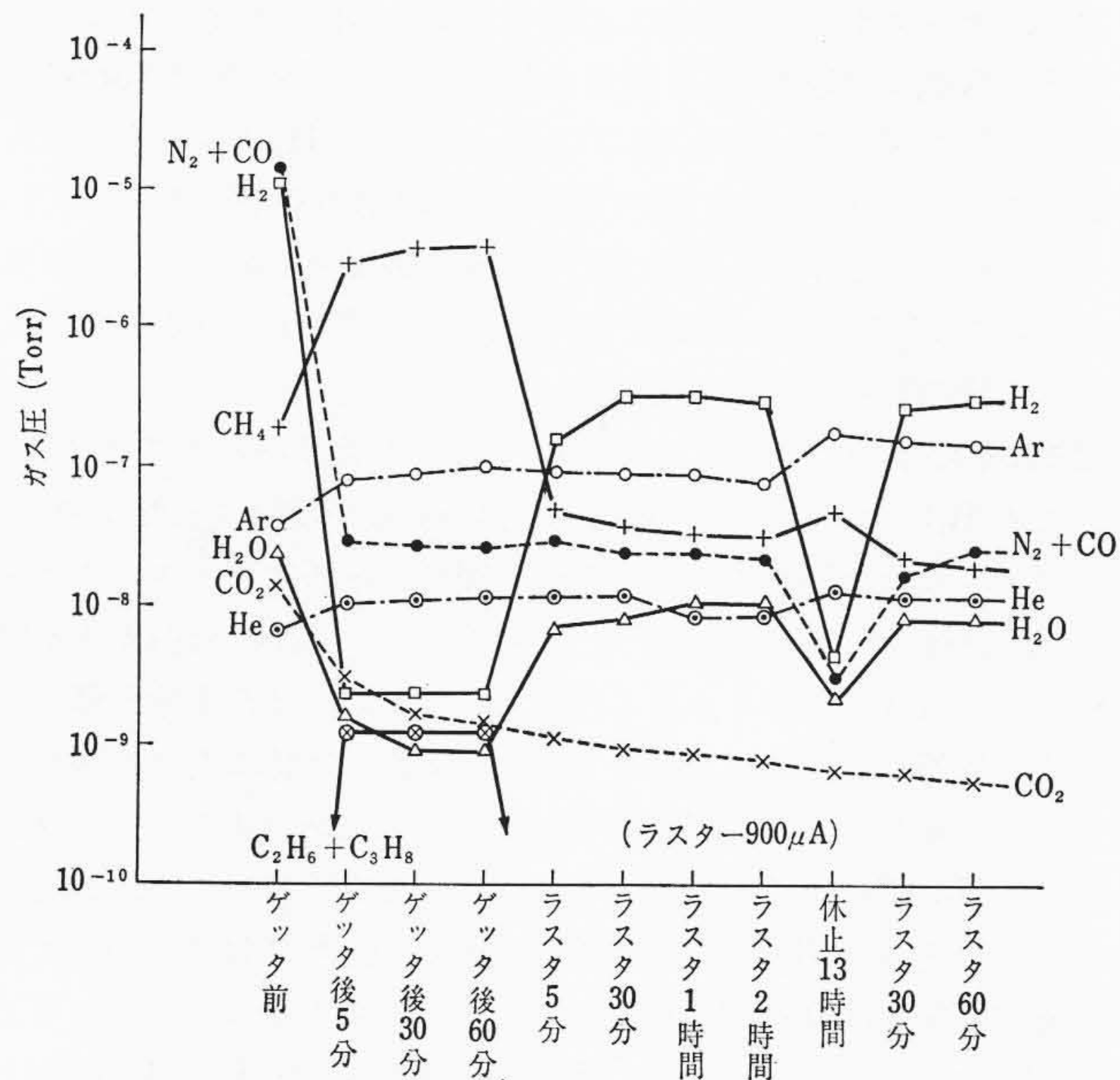


図4 15インチカラー受像管の寿命初期の残留ガス

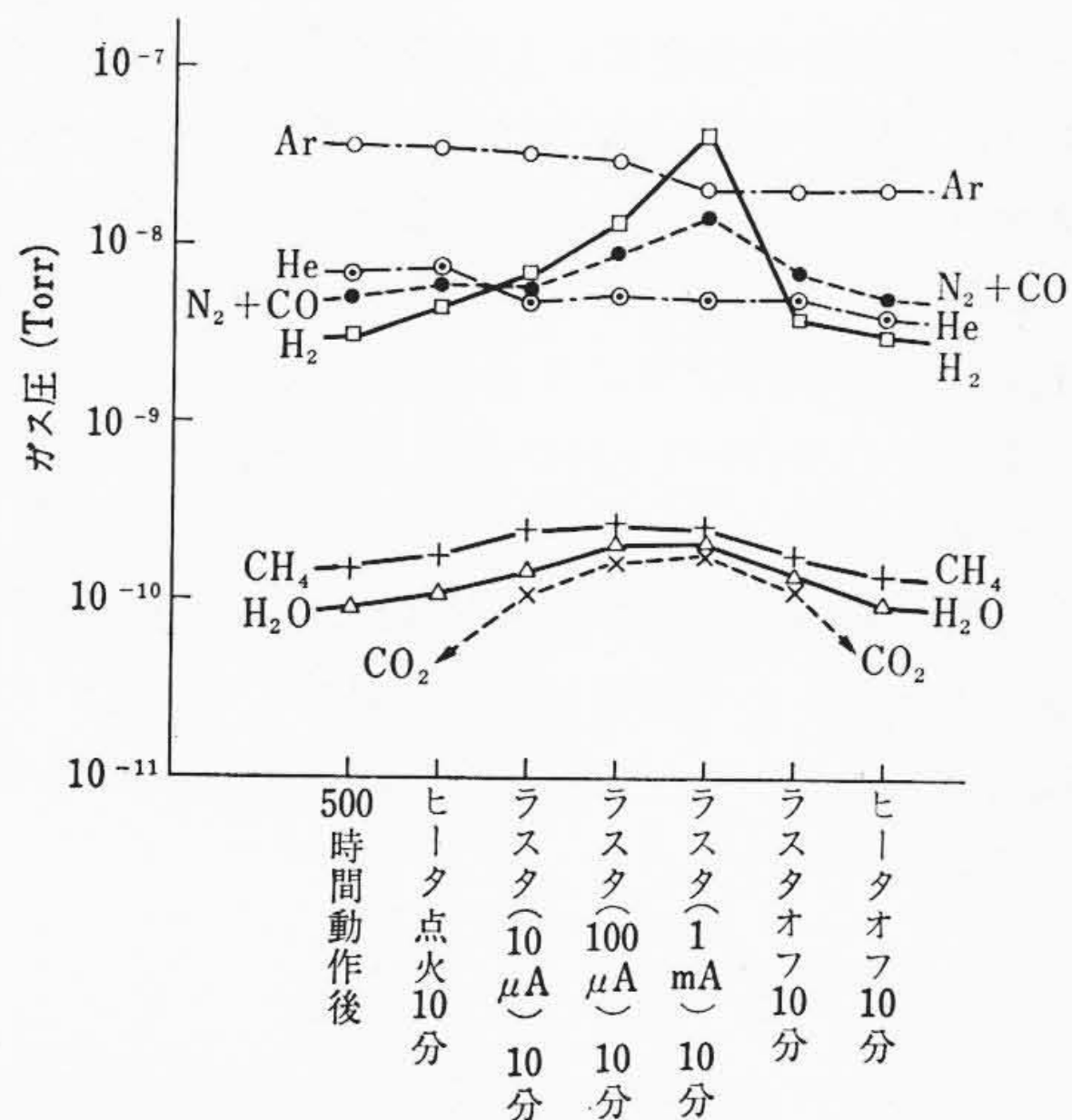


図5 12インチ白黒受像管の500時間動作後の残留ガス

像管に比べ N_2 が多く一般に N_2 が CO より多い。したがってこれらのことはカラー受像管内では白黒受像管より N_2 が多いことを意味するが、これはカラー受像管内に大きな軟鋼製のシャドウマスクおよびその付属装置があることと関係がある。一般にこれらの材料の放出ガスは N_2 が多く、カラー受像管内の N_2 圧が大なる原因になっている。

また、ゲッタフラッシュ以後の挙動は大略白黒ブラウン管と大差ないが、ゲッタ（バリウム）量が多いためそれに伴ってやや Ar 圧が高い。また一般にゲッタ量が多くガスの吸収速度が速いためゲッタフラッシュ後のガス圧の減少が著しい。

3.2 寿命後半の残留ガス

ある程度使用された後の受像管の残留ガスは初期の残留ガスに比べかなり変わってくる。以下にその代表例を示す。

3.2.1 白黒受像管の場合

12インチ白黒受像管を500時間使用した後の残留ガスの組成は図5に示すとおりである。ゲッタに吸収されない Ar 、 He のぞき、初期に比べて各種のガスの圧力は大幅に減少している。管のヒータを点灯しない状態では図のように初期から比較的变化

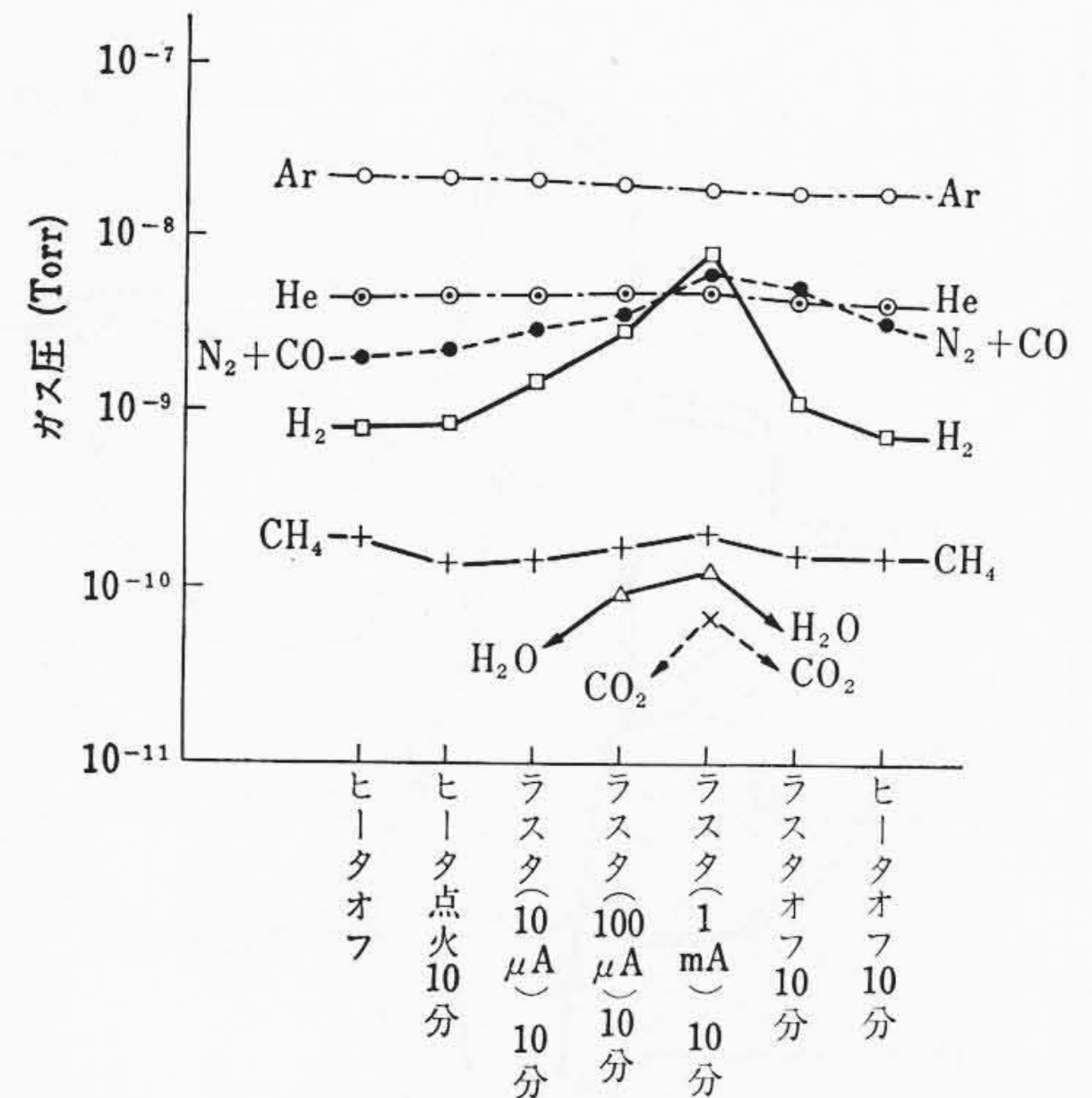


図6 数年間の使用後市場から回収された12インチ白黒受像管の残留ガス

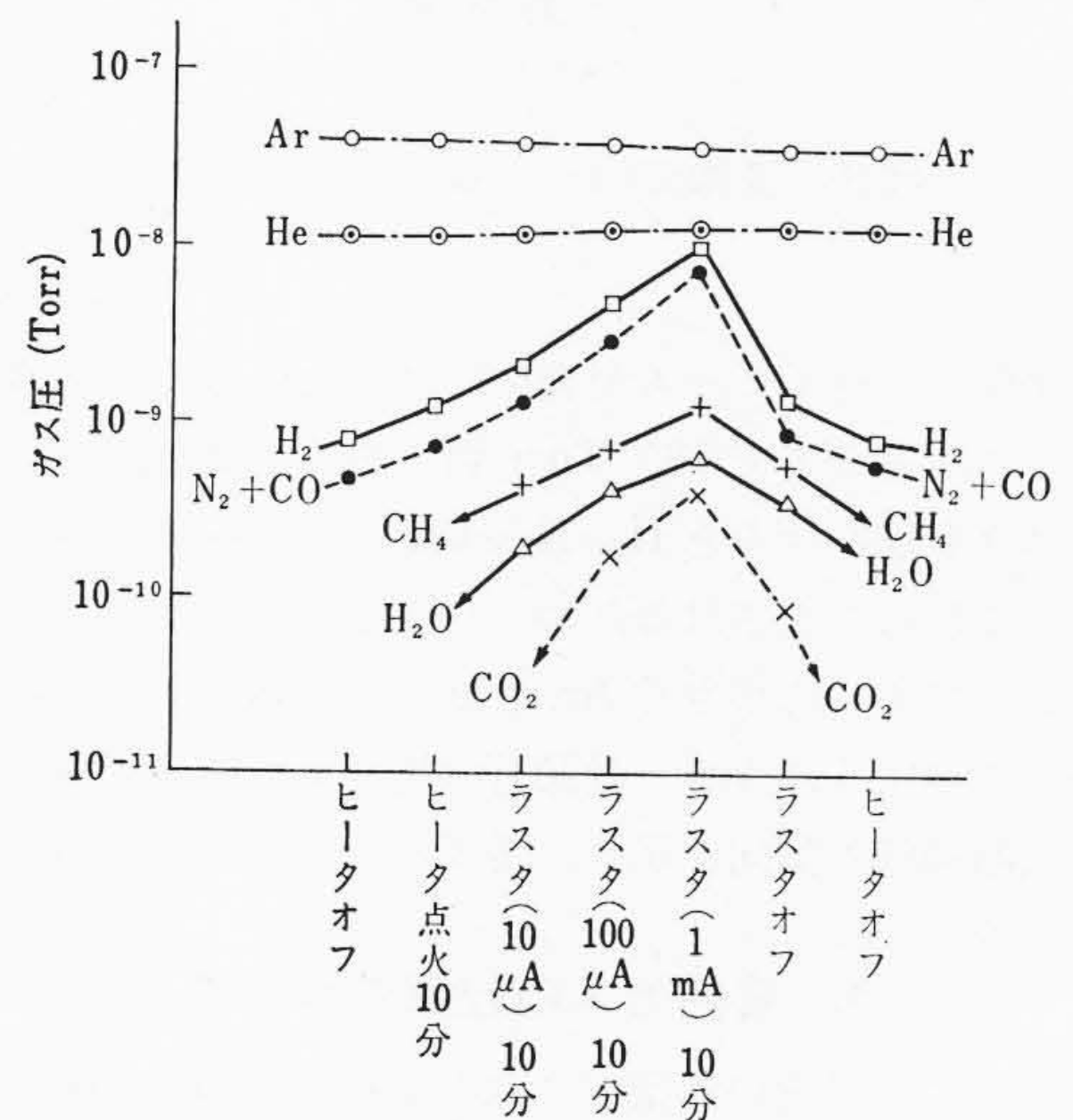


図7 寿命後期の15インチカラー受像管の残留ガス

しない Ar が結局いちばん多くなり、ついで He 、 N_2+CO 、 H_2 などの順になっている。そして初期にヒータオフの状態でも多かった CH_4 は 10^{-10} Torr 台になり管内の水分が減少していることがわかる。またこの管はヒータのみを付けてもガス組成の変化はない。エミッションをとると H_2 をはじめ各種のガスが電子ビームによってたたき出されて増加する。 H_2 が電子ビームによってたたき出されるのは管の寿命初期から明らかであったが、そのほかの N_2+CO 、 CO_2 、 CH_4 、 H_2O などのガスは全体のガス圧が減少し、ゲッタのガス吸収速度が減少する寿命後期になって初めてこの現象が明らかになる。

このように寿命後期以後はゲッタに吸収されない Ar 、 He などのガスが管内の主ガスになるが、この傾向は寿命末期になるとますます顕著になる。図6は一度市場に出て数年の使用後回収されたものの残留ガスであるが、 Ar 、 He などの占める割合がますます大きくなり、 H_2 、 N_2+CO などはさらに減少している。

このように寿命末期の受像管内の残留ガスは Ar 、 He などの希ガスが主となりほかのガスは大幅に減少する。

3.2.2 カラー受像管の場合

カラー受像管の寿命後期（2,000時間動作後）の残留ガス組成は図7に示すとおりである。大略の傾向は白黒受像管とほぼ同様で

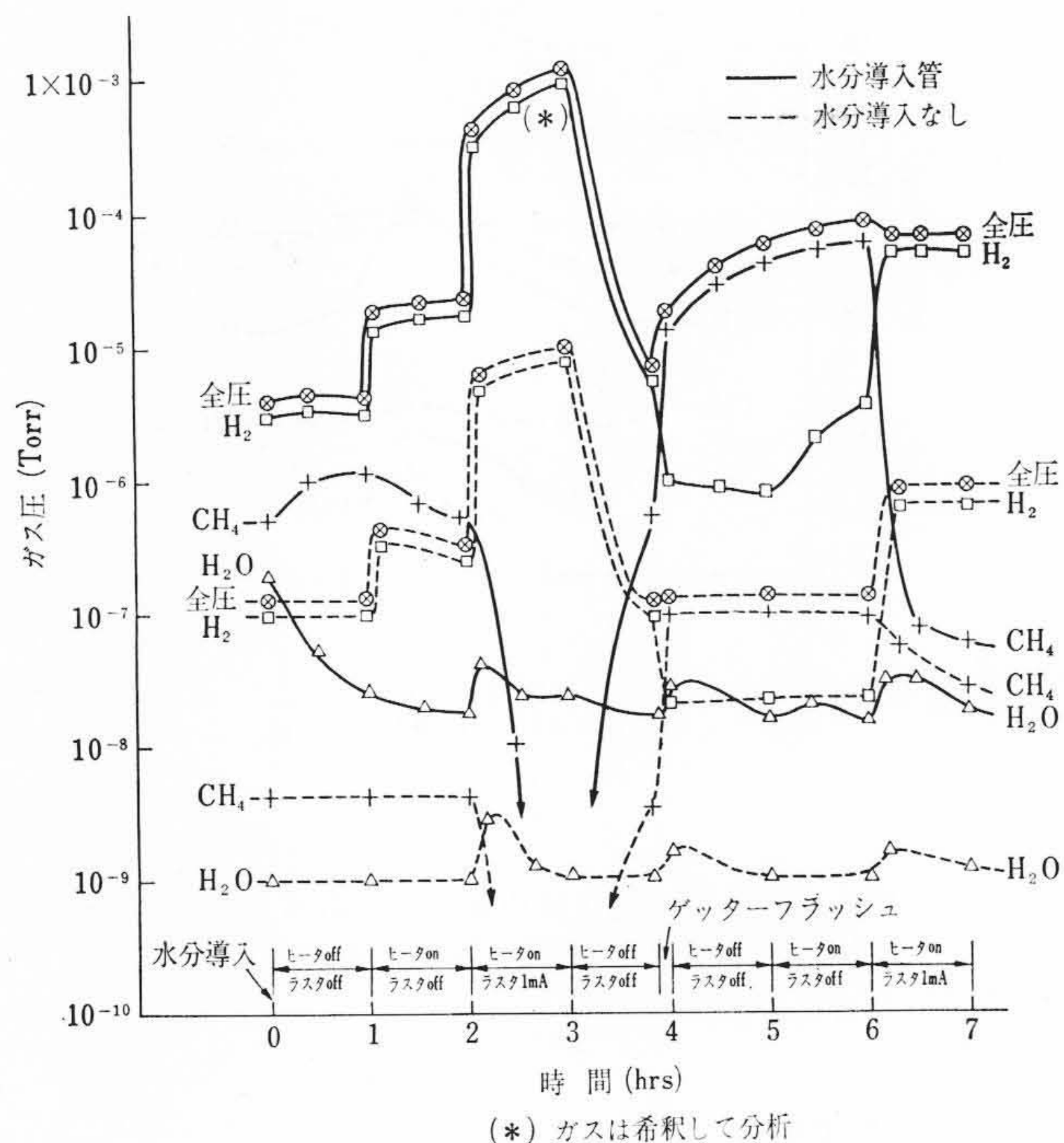


図8 受像管内への水分導入の効果

ある。すなわち電子ビーム走査を行なわないときにはAr, Heなどの希ガスが主ガスで 10^{-8} Torr台である。また、ヒータを点火し、ラスタを描かせると H_2 , N_2+CO などの各種ガスが電子ビームによってたたき出されるため、やや増加するが、その増加量は初期に比べて非常に小さくAr, Heが主ガスであることに変わりはない。このようにカラー受像管の場合も寿命後半期には白黒受像管と大略同様の傾向を示し、希ガスが主ガスになる。

4. 管内ガスの起源について

以上のように受像管の残留ガスは寿命初期は H_2 , CH_4 , N_2+CO などのガスが多く、寿命末期にはAr, Heなどの希ガスが主になる。この初期の残留ガス源の一つは各構成部品からの放出ガスであるが、排気末期に排気装置から管内に逆流するガスおよびチップオフ*時に排気管から放出されるガスの影響もみのがせない。部品からの放出ガスは部品材料の処理などでかなり変わってくるが、後者のガスは受像管製造の際、程度の差こそあれ常に発生するもので、受像管の残留ガスに常にある程度の影響を及ぼすと考えられる。

それゆえ筆者はこの排気末期に管内に導入されるガスの効果について調べてみた。まず排気末期に排気装置から管内へ逆流するガスについて調べてみると、そのガスの大部分は H_2O であった。すなわち受像管の排気工程では排気初期に大量の H_2O が放出され、それが排気装置内壁に吸着するため、排気末期には排気装置内の H_2O 圧のほうが管内の H_2O 圧より高くなり、 H_2O の管内への逆流が起こることが判明した。この逆流量は排気のやり方そのほかで変わるが一般にはかなり大きく、管の残留ガスを考えるときには無視できない。

* 排気工程の最後に排気管(ガラス)を溶融して排気装置から受像管を切り離す作業

また、チップオフ時に溶融した排気管から放出されるガスについてはその95%は H_2O であり筆者の測定では最大 5×10^{-4} Torr・lに達する。したがって排気末期にはかなりの量の H_2O が管内に導入されることになり、これが管内残留ガスに大きな影響を及ぼしていると思われる。それゆえ筆者はこの水分の影響を確かめるため排気を完了した12インチ白黒受像管内に 1×10^{-2} Torr・lの水分を導入し、その後の管内ガスの挙動を調べた。

図8はその結果を示したものであるが、この管はバックグラウンドとしての H_2O 量を減らすため特別な排気装置で排気されたもので、チップオフは行なわれず排気系と管の間のしゃ断はグリスレスコックで行なわれた。そのため、ゲッターフラッシュ前の管内ガス圧は通常の管より2けた近く小さくなっている。この球に水分を導入した場合の影響は図示したとおりであるが、図には特に変化が著しいもののみが示してある。図から明かなように水分自体の圧力上昇とともに、 H_2 , CH_4 圧の上昇が著しい。そして電子ビームでけい光面をたたいたときの H_2 圧上昇は水分を導入しときには 10^{-3} Torr台にも達し、導入 H_2O が電子ビームにたたかれて水素に分解されることが如実に示されている。また水分導入後管内の H_2 , CH_4 圧が上昇することは、受像管のように管内にいろいろ清浄な表面がある場合、その表面上で H_2O が反応し、 CH_4 , H_2 が簡単にできることを示している。

したがって排気直後の受像管の主残留ガスである H_2 , CH_4 などのかなりの部分は、吸着水分が変じたものと考えてもよいであろう。またゲッターフラッシュ後の管内ガスは水分導入管のほうが一般に高いが、特に CH_4 圧の上昇が著しく、前述の水分存在下でのバリウム上での CH_4 の生成が明りように示されている。またエミッションをとると水分導入管の H_2 圧の上昇が大なることはゲッターフラッシュ前と同様である。

このように管内残留水分は管内で条件に応じて種々形をかえ、管内ガス組成を考えるうえで重要な役割を果たしている。したがって受像管の残留ガスはこうした吸着水分と構成部品の放出ガスによるものと考えてよいであろう。

5. 結 言

以上カラー受像管、白黒受像管の残留ガスについて述べた。本報告はこれらについてごくわずかな例を述べたに過ぎないが、受像管の残留ガスの排気直後から寿命末期に至る挙動を大略明らかにし得たと思う。また受像管の残留ガスの起源については従来見のがされがちであった管内吸着ガスの効果を調べ、それが受像管の残留ガスを考える場合重要な役割を果たすことを示した。

参 考 文 献

- (1) L. Michon and T. A. Giorgi: *Supplemento Al Nuovo Cimento* Vol. 5 No. 1 104 (1967)
J. Van Der Woal: *Supplemento Al Nuovo Cimento* Vol. 1 No. 2 760 (1963)
J. C. Francken ほか: *Vacuum* 10 22 (1960)
- (2) H. J. R. Perdijk: *Supplemento Al Nuovo Cimento* Vol. 5 No. 1 73 (1967)
- (3) 深川修吉: 真空管材料と超高真空技術 276 (1956 オーム社)