ブラウン管内ゲッタのガス吸収能*

三角 明**・斎藤 駿次**・鈴木 行男**

(昭和54年12月20日 受理)

Gettering Properties of Barium Getter Films in Television Tubes

Akira MISUMI, Shunji SAITO and Yukio SUZUKI

(Mobara Works, Hitachi Ltd., Mobara-shi, Chiba)

(Received December 20, 1979)

1. 序

テレビジョン用ブラウン管には一般に(Ba, Sr, Ca)Oエミッタ層をもつ酸化物陰極が用いられる。この陰極は酸化性ガスに対する耐性が弱く、管内真空度の低下によりエミッションが劣化し易い欠点がある。

このため Ba ゲッタを用いて管内ガスを吸収し、真空度の維持、向上をはかる必要がある。Ba ゲッタ膜のガス吸収能は一般にゲッタの表面積に比例するが、これはブラウン管形状、ゲッタ取付位置などで大幅に異なるため、Ba ゲッタ膜のガス吸収能はゲッタが使用されるブラウン管そのもののなかで評価しなければならない。

従来、Ba ゲッタ膜のガス吸収能評価法として数種提案されているが^{1,2)}、それぞれに問題があるため、こ

では従来法²⁾を改良した方式で、O₂ガスをブラウン管内に急速に導入する測定法を検討した。

2. 測定方法

ブラウン管に使用される酸化物陰極は O₂ ガスに敏感に反応し、Fig. 1 に示すように O₂ ガス圧が 5×10^{-8} Torr (6.67×10^{-6} Pa) になると急激なエミッション劣化が生じる。このためブラウン管内に O₂ ガスを導入しながら、エミッション劣化が生じる時点を確認し、この時の管内 O₂ ガス圧を 5×10^{-8} Torr と規定して、それまでに管内に導入した O₂ ガス量を測定すれば、Ba ゲッタ膜の O₂ ガス吸収能を評価できる。

このため Fig. 2 に示す装置を用いてブラウン管内 Ba ゲッタ膜の O₂ 吸収能を測定した。ブラウン管と真空排気およびガス導入系の接続は、あらかじめ所定の管壁部

Fig. 1 Cathode emission versus oxygen pressure

Fig. 2 Schematic drawing of experimental system for gettering rate measurement in a television picture tube.

*昭和54年11月14日 第20回真空に関する連合講演会で講演 (14p-9)

**日立製作所茂原工場 (千葉県茂原市)

をフッ酸で薄くしておき、その部分に真空配管を接着剤（トルールシール）で接着する。ついで真空系の排気後に内部の Ni 棒でブラウン管壁の薄い部分を割り導通させる方法を採用した。

O₂ ガスによる Ba ゲッタ膜のガス吸収能測定で問題とされるのは、ゲッタ膜表面層に吸収された O₂ がゲッタ膜と反応の後、さらに内部に拡散し厚い BaO 膜を形成して微細な亀裂を発生させ、常に新しい Ba 表面を作る結果、Ba ゲッタ膜が全て O₂ と反応しつくすまで O₂ の吸収が起り、結局は Ba ゲッタ膜のガス吸収能として管内に飛散した Ba 総量に比例した値を与えるという点である。そのためわざわざブラウン管内にガスを導入してガス吸収能を測定しなくても、ゲッタ飛散量を他の手段で測定したものと何ら変らない結果を与えることになる。しかし実際のブラウン管内 Ba ゲッタのガス吸収能は、Ba 飛散面積と表面の多孔性で定まる吸着面積に依存し、単に Ba 飛散量で決まるものでないことは従来の各種経験から明らかである。

そこで本法は特にこの点に留意し、Ba ゲッタ膜表面層に吸収された O₂ が内部拡散する量より圧倒的に多い O₂ ガスを管内に導入し、Ba ゲッタ膜表面で O₂ ガスを急速に反応させることにより、ゲッタ膜に亀裂が生じる以前に O₂ ガス吸収能が飽和するよう配慮した。O₂ ガスの最大導入速度は $1.27 \times 10^{-3} \text{ Torr} \cdot \text{l/s}$ で、ガス吸収速度 S 、吸収量 Q は次式で求めた。

$$S = C p_{in}(t_s)/p_s \quad (1)$$

$$Q = C \int_0^{t_s} p_{in}(t) dt \quad (2)$$

C ; 毛細管コンダクタンス, $1.82 \times 10^{-2} \text{ (l/s)}$

p_{in} ; 導入 O₂ 圧, $7 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ (Torr)}$

p_s ; エミッション劣化が生じる O₂ 圧, $5 \times 10^{-8} \text{ (Torr)}$

t_s ; エミッション劣化が生じるまでの時間, (s)

3. 測定結果

本法による N₂ ドープゲッタとノンドープゲッタの O₂ ガス吸収能測定結果を Fig. 3 に示す。N₂ ドープゲッタはノンドープゲッタに対し O₂ 吸収速度、吸収量ともすぐれていることがわかる。

N₂ ドープゲッタは窒化鉄の形で Ba ゲッタに N₂ をドープしたもので、Ba 飛散時に管内ガス圧を高めるので、Ba が広い面積にわたって飛散すると同時に多孔質の膜面を形成するため吸着表面積が大きい。ノンドープゲッタは Ba 蒸発の方向性が強いので飛散面積が小さく、なおかつ鏡面を形成するため吸着表面積が小さい。

このように本法では明らかにゲッタ膜表面積の大きなものと小さなものの分離評価ができ、本法の有効性が確

Fig. 3 Oxygen gettering properties of nitrogen-doped and non-doped barium getters in a black and white picture tube.

Fig. 4 Typical oxygen gettering rate versus sorbed oxygen quantities of nitrogen-doped barium getters in a color picture tube.

認された。なお、従来の O₂ ガス導入法ではこれらの差が明瞭でなく、本法の O₂ ガス急速導入の効果が顕著であることがわかる。

本法の有効性を確認できたので、数種のゲッタについて取付位置を変えた場合の O₂ ガス吸収能を測定した。これらの測定は Ba 充填量の多いゲッタについて行ったため、初期の O₂ ガス吸収速度が大きく、Fig. 3 に示すような O₂ 吸収速度と吸収量の関係を測定できなかった。

Fig. 5 Sorbed oxygen quantities versus the amount of evaporated barium getter in a color picture tube.

た。一例を **Fig. 4** に示す。このため O_2 ガス吸収能が飽和したと思われる吸収速度が $1,200 \text{ l/s}$ に低下するまでの O_2 吸収量をゲッタ膜のガス吸収能と定め、飛散 Ba 量に対する O_2 ガス吸収量で整理した。

結果を **Fig. 5** に示す。図中のアンテナ、ネックの呼称は左上ブラウン管略図に示すように、それぞれコーン部とネック部に位置するゲッタを指し、アンテナゲッタは Ba 飛散面積が大きく、ネックゲッタは飛散面積の小さなものである。(A)~(D) は Ba ゲッタの種類を示し、(A') (B') はそれぞれ(A)(B)の取付位置を変えた場合を示している。

Fig. 5 の結果から、同一ゲッタでもアンテナゲッタとして用いると、 O_2 ガス吸収量が多くなることがわかる。また本来 Ba ゲッタ膜の表面積が大きくなる性質を有する N_2 ドープゲッタでも、ネックゲッタでは効果の小さいことがわかる。

4. 結果の検討

前記測定結果から、Ba ゲッタ膜の表面積にほぼ比例した O_2 ガス吸収能を得たが、ここで従来の O_2 ガス導入による評価法で問題とされていた Ba ゲッタ膜表面酸化層の亀裂と本測定法の関連について若干の検討を加える。

Table 1 は **Fig. 5** の結果を整理したもので、表中の Ba 酸化率は蒸発飛散 Ba 量と導入 O_2 量から算出した値である。この酸化率からわかるように、未酸化の Ba が 40% 以上残存しているにもかかわらず、**Fig. 4** に示すように O_2 ガス吸収速度は急激に減少する。このことは本測定法による O_2 ガス吸収能は Ba ゲッタ膜の酸化が進行し、表面酸化層に亀裂がはいる以前の状況を示していると考えられる。また Bloomer³⁾ は 40°C 以下では、Ba の酸化が急速に進行するのは酸化層の厚さが $50 \text{ \AA}$ までで、この酸化層は以後の酸化に対し保護層として作用し、これ以上の酸化の進行は遅くなると述べている。こうしたことと **Table 1**, **Fig. 4** の結果と合わせ考えると、 O_2 ガス急速導入による Ba ゲッタのガス吸収能測定結果は、Ba ゲッタ膜表面層での反応にもとづくものであり、従って Ba ゲッタ膜の有効吸着面積にほぼ比例した O_2 ガス吸収能を与えていると判断できる。

〔文 献〕

- 1) P. della Porta and L. Michon: Vacuum **15** (1965) 535.
- 2) J. J. Maley and J. J. Moseony: J. Vac. Sci. Technol. **6** (1969) 51.
- 3) Bloomer R. N.: Brit. J. appl. Phys. **8** (1957) 321.

Table 1 Oxidized ratio of barium films saturated by oxygen at a high rate absorption

ゲッタ	Ba 含有量 (mg)	O_2 吸収能 (Torr. l/mg)	Ba 酸化率*2) (%)	備 考 (タイプ・位置)
A	150	4.8×10^{-3}	8	吸熱型・ネック
A'	同 上	1.6×10^{-2}	26	同上・アンテナ
B	120	8.7×10^{-3}	13	N_2 ドープ・ネック
B'	同 上	3.5×10^{-2}	56	同上・アンテナ
C	240	3.8×10^{-2}	60	N_2 ドープ・同上
D	190	2.5×10^{-2}	40	発熱型・同上

*1) **Fig. 5** の結果をまとめたもの

*2) O_2 導入量から算出した推定値