



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ブラウン管用内装黒鉛材料のガス放出特性
Author(s)	橋場, 正男; Hashiba, Masao; 広畑, 優子 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 169, 61-68
Issue Date	1994-06-28
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42422
Type	departmental bulletin paper
File Information	169_61-68.pdf



ブラウン管用内装黒鉛材料のガス放出特性

橋場 正男 広畑 優子 日野 友明 山科 俊郎
三角 明¹ 平澤 重實¹

(平成 5 年 12 月 24 日受理)

Gas Desorption Property of Carbon Based Material Used for Cathode-Ray Tube

Masao HASHIBA, Yuko HIROHATA, Tomoaki HINO, Toshiro YAMASHINA
Akira MISUMI¹ and Shigemi HIRASAWA¹

(Received December 24, 1993)

Abstract

The gas desorption properties of several carbon based materials used for cathode-ray tube (CRT) were investigated by using a thermal desorption spectroscopy (TDS). The samples for the TDS measurement were prepared with baking for 1 hr at 450 °C under atmosphere. The gas desorption measurements were carried out by heating the samples from 23 °C up to 500 °C in vacuum. The major gas species were CO₂ and H₂O. The desorption peaks of these species were observed at about 120–150°C. The desorption amount of CO₂ was approximately twice larger than that of H₂O for every sample. The desorption quantity of the sample with a high content of TiO₂ was low. The sample with a high content of water-glass had a large desorption quantity.

The activation energy, E_d , were obtained for desorptions of CO₂ and H₂O. The values of E_d were 1.2 eV and 0.66 eV for CO₂ and H₂O, respectively. These results suggest that CO₂ and H₂O are due to chemically and physically absorbed states, respectively.

The surface morphology of the samples were observed, and the relation between the surface roughness and the gas desorption was examined.

1. ま え が き

近年、ブラウン管の大形化、高輝度化、高精細化、高性能化が急速に進められている。高品位 TV 時代において、ブラウン管 (CRT) の電子放出源は現在の酸化物陰極から、含浸型陰極に変えざるを得ないが¹⁾、この陰極は酸化物陰極よりガスに弱く、今後さらに管内ガスの低減が必要となる。ブラウン管の内壁には、空間電位を等しくするなどの目的で導電性膜が使われている。導電性膜としてカーボンをベースにしたいくつかの内装黒鉛が使用されているが、この内装黒鉛はガス放出の主要な源と考えられている。内装黒鉛材からのガス放出特性については従来から検討

されてきているが、組成の異なる内装黒鉛材のガス放出量、ガス放出種、およびガス脱離の活性化エネルギーはまだ十分に調べられていない²⁾。

そこで本研究では、典型的な3種の内装黒鉛材に対して、昇温脱離分析法 (TDS) により、ガス放出のシミュレーション実験を行い、放出ガスの種類と量、脱離の活性化エネルギー、およびH₂Oの吸着量を測定した。また、ガス放出量と表面形態との関係について検討した。

2. 実 験

2.1 試料

Table 1に、使用した内装黒鉛の種類 (記号A, B, C) とその成分 (重量%) を示す。3成分の内、カーボンは膜に導電性を持たせるため、TiO₂は抵抗を増すため、またケイ酸カリウム (以後、水ガラスと呼ぶ) は膜に強度を持たせるためのバインダーとしての役割を持っている。

Table 1 Compositions(wt%) of carbon based materials used for cathode-ray tube.

Sample Component	A	B	C
Carbon	10	65	20
TiO ₂	50	0	20
K ₂ SiO ₃	40	35	60

2.2 TDS装置および測定手順

Fig. 1に、TDS測定に用いた装置の概略図を示す。真空システムはステンレス鋼製容器、ターボ分子ポンプ排気系、4重極質量分析計 (QMS), B-A真空計などから構成されている。容器の体積は0.07 m³, 実効排気速度は0.054 m³/sである。試料の加熱を直接通電により行った。アルメルクロメル熱電対で温度モニターした。

ガス放出測定までの手順として、先ずステンレス鋼基板 (面積20×60×2 mm²) の両面に内装黒鉛材を塗布し、1時間自然乾燥した。さらに、大気中、450℃で1時間ベークした。これらの前処理条件は実際のブラウン管の製造工程に近いものである。その後、試料を真空容器内に装着し、ベークングをせずに一昼夜 (約20時間) 排気した。こ

のような手順のあと、TDS測定を行った。なお、真空容器の到達圧力は約 3×10^{-5} Paであった。

TDS測定では、試料温度を23℃から500℃まで直線的に昇温させ、QMSで放出ガスを測定し脱離スペクトルを得た。また、脱離の活性化エネルギー (E_a) を求めるため、昇温速度を5, 10, 20 および30℃/min. と変えて脱離スペクトルを求めた。なお、昇温時における試料の温度分布を

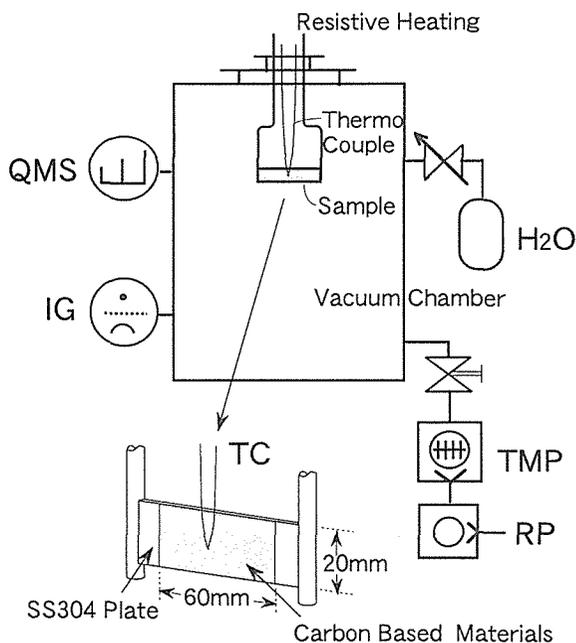


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

測定したところ、試料温度の均一性は片面塗布に比べて両面塗布の方がはるかに良好であった。例えば両面塗布の場合、昇温速度が $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. のとき、中心温度が 150°C および塗布端部の温度が 147.5°C となった。また中心温度が 500°C のときは端部も 500°C と同一になった。

3. 実験結果および考察

3.1 大気下ベーク後のガス放出特性

内装黒鉛材から放出される主なガス種は3つの試料とも H_2O および CO_2 であった。Fig. 2にTDSスペクトルの例を示す。この図ではガス種に対する相対感度から強度補正をしてある。このスペクトルは何れも昇温速度が $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. のときのものである。何れのスペクトルにおいても約 130°C 付近で CO_2 および H_2O の放出ピークがみられる。このピーク温度下における H_2O および CO_2 のガス放出速度は、気体の壁への吸着が無いものと仮定すると、例えば試料Aの場合では各々約 $0.6 \times 10^{16} \text{ molec.}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$, $1.3 \times 10^{16} \text{ molec.}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ であった。また、 CO_2 の放出は試料Aおよび試料Bにおいて、高温側(約 400°C)にもみられた。3種の内装黒鉛のTDSスペクトルから H_2O および CO_2 の 23°C から 500°C までの総脱離量、すなわち温度に対する脱離率の積分量を求めた。Table 2に、試料Aの単位重量当りの H_2O の放出量を1と規格化したときのガス放出量の値を示す。何れの試料でも H_2O に対する CO_2 の放出量の比は1.5~2であった。また、何れのガスについても試料Aが最も少なく、これに比べて試料Bでは2倍、試料Cでは約3~4倍大きかった。

内装黒鉛材からのガス放出種を評価するため、構成材すなわち TiO_2 、カーボンおよび水ガラスについても、電気炉を用いた装置²⁾でガス放出量を測定した。その結果、 H_2O は主として TiO_2 とカーボンが放出源であり、 CO_2 はほとんど水ガラスのみから放出されることがわかった(付録1)。

3.2 H_2O および CO_2 の脱離の活性化エネルギー

TDS測定で、昇温速度 β を変えてTDSスペクトルのピーク温度 T_p を測定するなら、脱離の活性化エネルギーを求めることができる。すなわち、脱離のピーク温度の逆数 $1/T_p$ と $\ln(T_p^2/\beta)$ をプロットしたときの直線の傾きが脱離の活性化エネルギー (E_d) に対応する⁴⁾。Fig. 3に、3種の試料に対する H_2O および CO_2 について求めた脱離の活性化エネルギー E_d (eV) の値を示す。これより、 E_d は何れの試料においてもほぼ同じ値となり、 H_2O に対しては $0.61\text{eV} \sim 0.69\text{eV}$ 、 CO_2 に対しては $1.1\text{eV} \sim 1.3\text{eV}$ となった。加藤らは、炭素膜についてであるが、 H_2O に対する E_d を測定し、求められた値 ($0.12 \sim 0.37\text{eV}$) は物理吸着によるものであると報告している⁵⁾。

CO_2 に関してはB. Marchonらが、黒鉛への CO_2 の吸着実験から E_d として 1.17eV を得ている⁶⁾。そして、これは化学吸着に起因するものとし、その吸着種はラクトンであるとしている。本実験の値もこれにほぼ一致している。従って、 CO_2 の吸着材は先に示した通り主として水ガラスによるものであるがその吸着状態は化学吸着と考えられる。

3.3 表面形態

内装黒鉛材に対して、走査型電子顕微鏡 (SEM) で求めた表面および断面形態をFig. 4に示す。これらは真空下で 500°C 、5分間ベークされたものであるが、大気下ベークのみの場合でもこれとほぼ同様であった。これより、表面および断面ともに TiO_2 が多い試料Aは粗く、他方水ガラスが多い試料Cは密で滑らかであることがわかる。従って、表面が粗い試料Aでは、大気下でのベーク

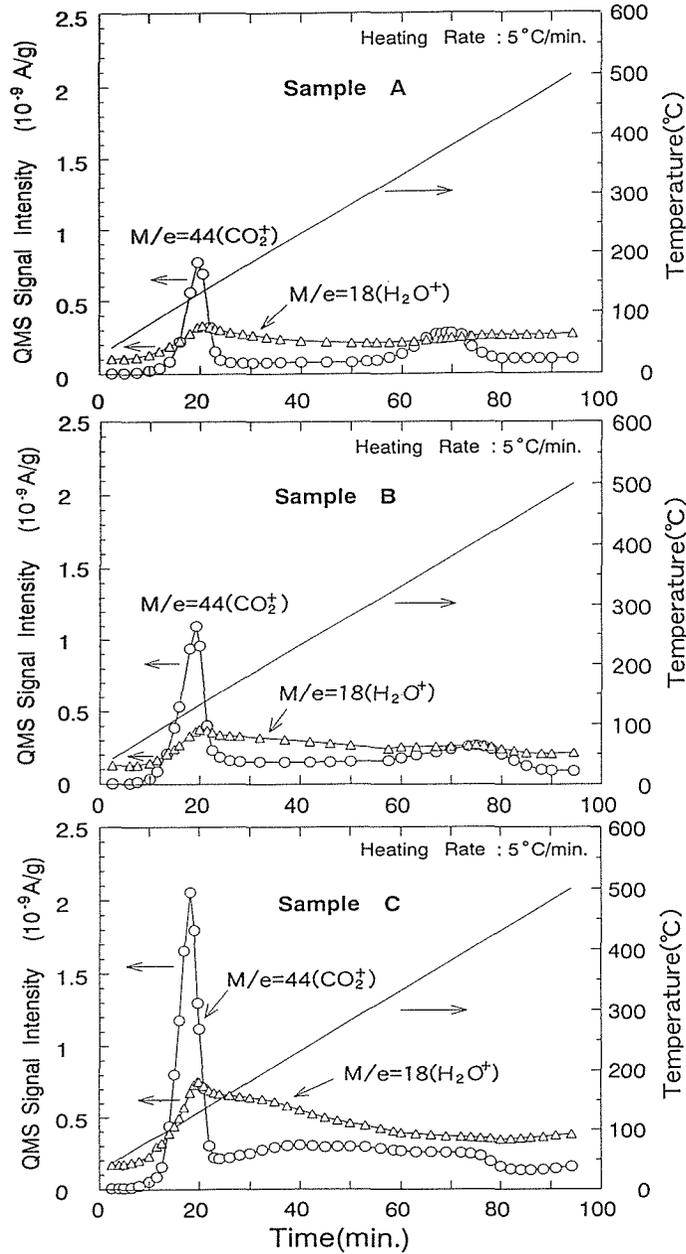


Fig. 2 Example of TDS spectrum of carbon based materials after baking at 450 °C for 1 hr under atmosphere.

Table 2 Comparison of gas desorption quantity of carbon based materials. Here, the value of sample A for H₂O is normalized as unity.

Gas \ Sample	A	B	C
H ₂ O	1	2	4
CO ₂	2	4	6

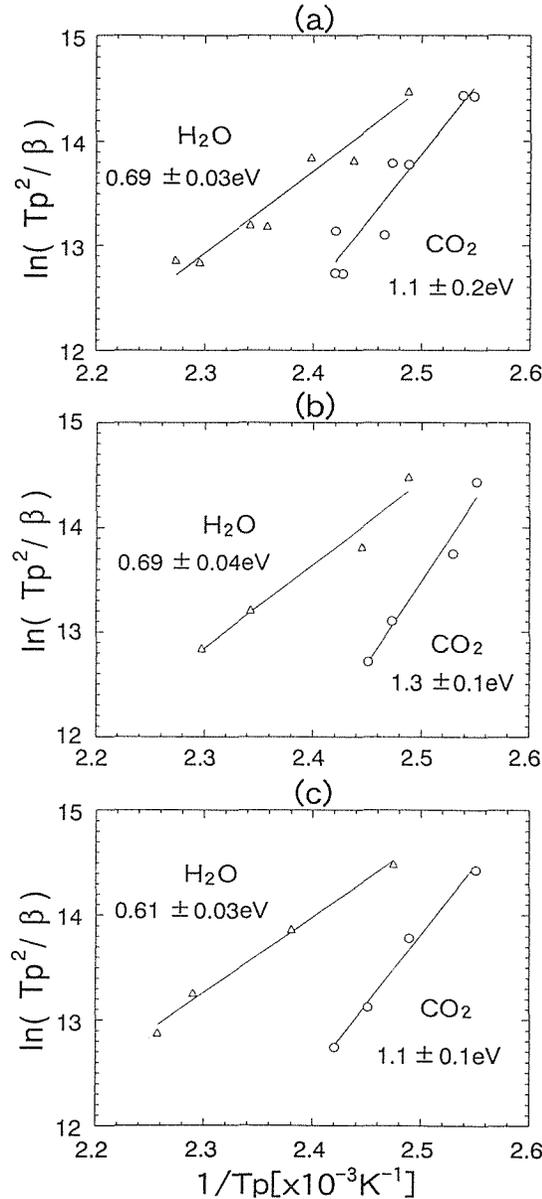


Fig. 3 Relationship between $\ln(T_p^2/\beta)$ and $1/T$, and activation energies of H_2O and CO_2 desorptions in eV obtained for samples A, B and C.

キングでガスが抜けやすく、その後、真空下でTDS測定すると、ガス放出量が小さくなると思われる。一方、表面が密な試料Cでは、大気下のベーキングで十分ガスが抜けず、その後のTDS測定ではガス放出量が大きくなることが考えられる。すなわち、ガス放出量は表面形態に大きく依存していることがわかった。

なお、アルゴンイオンによるスパッタエッチング併用のオージェ電子分光法 (AES) による深さ方向の組成分析の結果から、表面近傍では内部に比べて水ガラス成分が多くなっている傾向がみられた。付録2に、一例として試料Bに対する結果を示す。

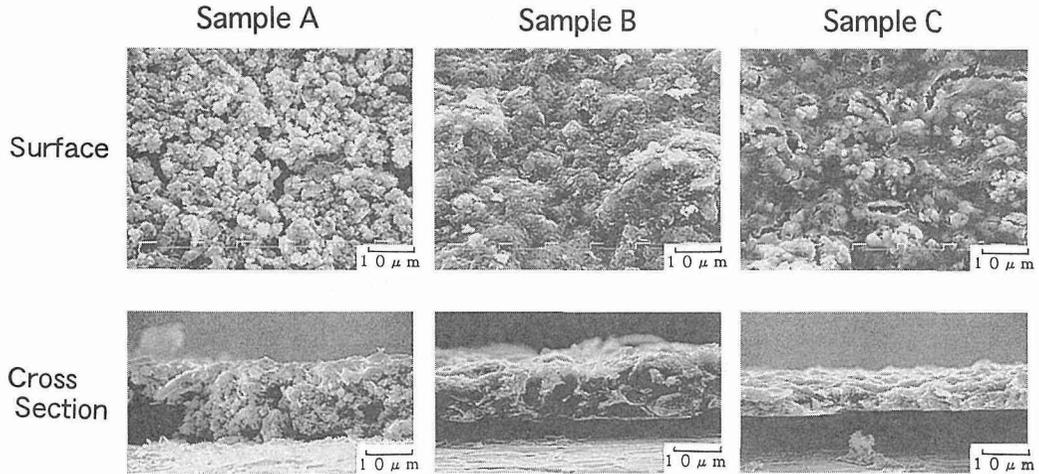


Fig. 4 SEM photographs of carbon based materials.

3.4 真空下ベーク後の H_2O の吸着特性

ブラウン管内ではバリウムゲッターにより、ガスを吸着し、到達圧力が低く維持されている。従って、内装黒鉛材からのガス放出が少ないことが要求される。また、内装黒鉛材自身がガスを吸蔵する作用があるならばより望ましい。内装黒鉛材のガス吸着特性をみるため、試料を真空下で十分に脱ガスした後、 H_2O を $23^\circ C$ で $0.1 P_a$ 、5分間吸着させ、一昼夜(約20時間)排気した後、TDS測定を行い、 H_2O の吸着量を調べた。その結果をTable 3に示す。表面が密な試料Cでは、バックグランドレベルであり全く H_2O

の吸着がみられなかった。しかし、表面が粗い試料Aではバックグランドレベルの約3倍、量的には大気下ベーク後のガス放出量より3桁程度低いレベルであるが吸着が確認された。従って、表面が粗い試料では、大気下のベークでガス抜きされやすく、逆に H_2O を吸着しやすい。他方、表面が密な試料は大気下ベークでガス抜きされにくく、且つ H_2O を吸着しにくい。構成材についてもこれと同様な吸着実験を行ったところ、やはり水ガラスはほとんど H_2O を吸着せず、一方、 TiO_2 およびカーボンのはっきりと H_2O を吸着することがわかった(付録3)。

Table 3 Amount of adsorped H_2O for carbon based materials. Here, the value of stainless steel plate is normalized as unity.

Sample	Amount of Adsorped H_2O
SUS Plate	1.0
Sample A	2.7
Sample B	1.4
Sample C	1.0

4. ま と め

ブラウン管用内装黒鉛塗布材に対して、大気下ベーク後のガス放出特性、真空下でベークした後の H_2O の吸着特性を調べた。以下、結果の要点を示す。

(1) 放出ガス種は主として CO_2 および H_2O であり、両者とも約 $120^\circ C \sim 150^\circ C$ で脱離ピークを持っていた。 H_2O および CO_2 ともに TiO_2 を多く含む試料Aでは放出量が最も少なく、水ガラスを多く含む試料Cでは試料Aの3倍から4倍程度放出量が大きかった。また、何れの試料においても H_2

Oに比べてCO₂の方が放出量が1.5倍から2倍大きかった。

(2) 脱離の活性化エネルギーは、何れの試料でもH₂Oに対して0.61eV~0.69eV, CO₂に対して1.1eV~1.3eVとなり、各々物理吸着, 化学吸着に対応するものと考えられる。

(3) ガス放出は表面形態と密接な関係があり、表面が粗い試料Aを大気下でベーキングした後のガス放出量は小さく、逆に表面が密な試料Cのガス放出量は大きかった。

(4) 真空下で脱ガスした後のH₂Oの吸着量は、粗い面の試料Aが大きかった。逆に表面が密な試料Cではほとんど吸着がみられなかった。

参考文献

- (1) 中西壽夫：電子情報通信学会技術報告, EID 92-34(1992)27-32.
- (2) T.A. Giorgi and P. della Porta : Residual Gases in Electron Tubes, Proceedings of th IV International Conference, Held at Florence in April 1971
- (3) 橋場正男, 秋元和明, 日野友明, 山科俊郎：真空 34 (1991)95-100.
- (4) P.A. Redhead : Vacuum, 12(1962)203-211.
- (5) 加藤茂樹, 大山等, 小田桐均, Edmund Taglauer : 真空 33 (1990)530-535.
- (6) B. Marchon, J. Carrazza, H. Heinemann and G.A. Somorjai : Carbon 26(1988)507-514.

付録1 構成材からのガス放出特性

構成材, すなわちTiO₂, カーボンおよび水ガラスからのガス放出の種類を調べるため, TDS測定を行った。その結果をTable A-1に示す。本文で示した通り, 混合材のガス放出においては低温側の放出量が大きかったので, ここでも低温側のピークに着目し, TiO₂のH₂O放出量を1として, 単位重量あたりのガス放出量を比較した。これより, H₂Oは主としてTiO₂とカーボンが放出源であり, 他方, CO₂はほとんど水ガラスが放出源であることがわかる。

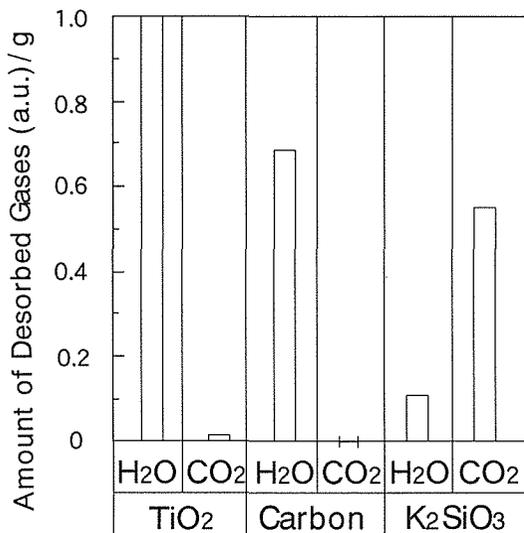


Table A-1 Amount of desorped gases for components of carbon based materials. Here, the value of H₂O for TiO₂ is normalized as unity.

付録2 内装黒鉛塗布材の深さ方向組成分布

内装黒鉛塗布材の深さ方向の組成を調べるため、アルゴンイオンによりスパッタエッチングしながらAESにより元素分析を行った。Fig. A-1に、測定結果の一例として試料Bの大気下ベーキングのものに対する組成分布を示す。これより、内部に比べて表面近傍で酸素、シリコンおよびカリウム、すなわち水ガラス成分が多く、逆に炭素は少ない。深さ方向組成分布およびピーク形状より、シリコンは SiO_2 で、カリウムは遊離した状態で存在しているとみられる。

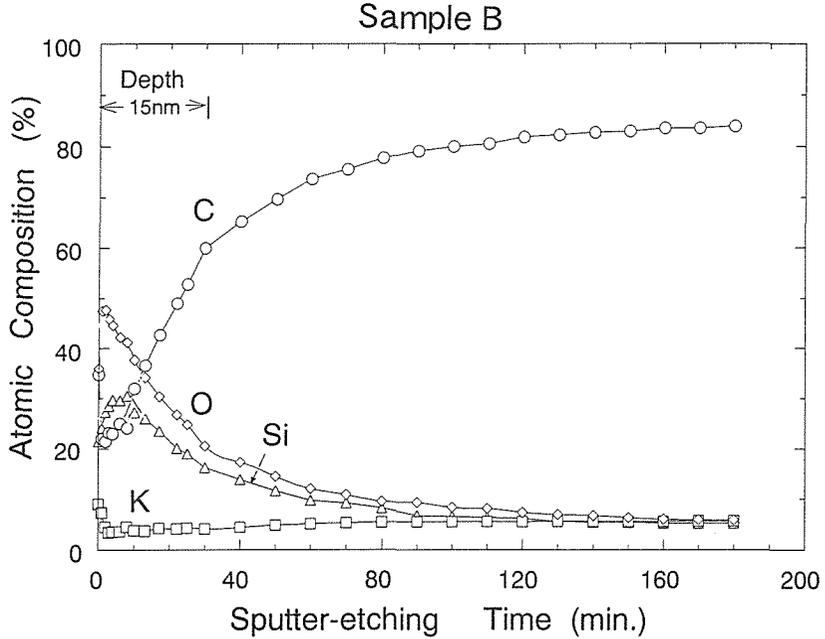


Fig. A-1 Example of AES depth profile for carbon based material, sample B.

付録3 構成材に対する H_2O の吸着量

構成材、すなわち TiO_2 、カーボンおよび水ガラスに対して、真空下で 500°C 、5分間ベークした後、 H_2O を 23°C で 10 Pa 、5分間吸着させ、約20時間排気した後TDS測定を行った。その結果をTable A-2に示す。ここで吸着量の値はTable A-1中の TiO_2 の H_2O の値を1として規格化してある。これより、 H_2O を吸着するのはカーボンと TiO_2 であり、水ガラスは全く H_2O を吸着しないことがわかった。本文Table 3で、水ガラスの多い試料Cは H_2O を吸着しない。この結果は水ガラスのみの結果と同じである。Table 3で、カーボンが多い試料Bは TiO_2 が多い試料Aより吸着量が少ない。 TiO_2 よりカーボンの方が H_2O を吸着しやすい傾向にあるが、カーボンが水ガラスにより連続的に覆われると H_2O を吸着しにくくなると考えられる。

Table A-2 Amount of adsorped H_2O for components of carbon based materials. Here, the value of H_2O for TiO_2 in Table A-1 is normalized as unity.

