博士（工 学） 橋 場 正 男

学 位 論 文 題 名

ブラウン管用内装材料のガス脱離・吸着特性の研究

学位論文内容の要旨

カラーテレビ用ブラウン管（CRT）には大型化および高性能化が求められている。CRTの寿命は陰極の電子放射率で決まり，陰極は管内のメタン等の残留ガスにより劣化する。このため，CRTの製造工程では，真空に封じ切る前にベーキングによる管内の脱ガス処理が行われている。このベーキングにより管内のガス放出は大幅に抑制されるが，CRTの封止後においても管内の残留ガスをバリウム(Ba)蒸着膜で排気している。しかし，CRTの動作後でも電子衝撃や壁温の上昇などによりガスが放出するので，CRTの高性能化のため，管内のガス保持量をさらに低減させるとともに，残留ガスを管壁に吸着させることが求められている。CRT内には空間電位を制御するため，黒鉛系の塗布材が使用されている。この塗布材からのガス放出量は，管内の他の部分に比べて大きい。塗布材の成分は黒鉛，二酸化チタン(TiO_2)または酸化鉄(Fe_2O_3)および水ガラスである。これら組成比の異なる塗布材が内壁に用いられている。

管内の残留ガスは，バリウム蒸着膜のガス吸着特性および内装黒鉛材のガス脱離・吸着特性に強く依存している。しかし，これらの系統的評価は十分進んでいなかった。そこで，本論文ではバリウム蒸着膜のメタンガスの吸着特性を調べるとともに，種々の内装塗布材のガス保持特性および吸着特性を調べた。

本論文は序論を含め5章から構成されており，各章の概要は以下の通りである。

序論では，研究の背景および目的を示した。

第2章では，ガスの保持特性および吸着特性の評価に用いた昇温脱離分析装置，原子組成分析装置，表面形態観察装置および表面粗さ測定装置について説明した。

第3章では，Ba蒸着膜にCRT内の主な残留ガスである水素(H_2)と，バリウムでは吸着が難しいとされているメタン(CH_4)の吸着特性を調べた。この実験において，Ba蒸着膜はH_2に対してはかなりの吸着能を示した。しかし，CH_4に対する吸着能をもたなかった。CH_4を除去するため，パラジウムを含有したアルミナ材を用いた実験を行った。その結果，水(H_2O)が共存する場合には，H_2Oが無い場合に比べて吸着能力が大きく増加した。残留ガスとしてH_2Oが存在する条件下で，この材料を適用するならCH_4の残留ガス圧を低減できることを示している。

第４章では，内壁に用いられる塗布材のガス保持特性とガス吸着特性を記している。塗布材は黒鉛，二酸化チタン，水ガラスから構成されている。管壁には，黒鉛と水ガラスからなる２成分系塗布材および黒鉛，二酸化チタン，水ガラスからなる３成分系塗布材が使用されている。

構成材料のみに対してガス保持量を測った結果，黒鉛が主なガス放出源であった。主な放出ガスはH_2OとCO_2であった。また，これらの構成材料のガス吸着量を測った結果，黒鉛が主なガス吸着源であった。黒鉛と水ガラスからなる２成分系塗布材のガス保持量は，水ガラス成分が多くなると表面が緻密になり，ベーキングによりガス抜きしてもガスが十分に抜けず，大きくなった。一方，ガス吸着量は，水ガラス成分が多いと緻密な表面のため，ガスが吸着源である黒鉛に移動しにくくなり，少なくなった。

黒鉛および水ガラスに二酸化チタンを加えた３成分系塗布材では，二酸化チタンの混合により，表面がかなりポーラスになり，ガス抜きも容易になるとともに，ガス吸着量も大きくなった。すなわち，塗布材としては表面をポーラスにするなら，ガス抜きしやすくなるとともにガス吸着量も多くなることが分かった。これらの結果は塗布材の組成の最適化の指針となるものである。

第５章では，論文全体の結論をまとめるとともに，今後の課題についても述べている。

以上，著者はCRTの残留ガスであるメタンの分圧に対する効果的な低減方法を論じた。また，ガスの主要な放出源である内装塗布材料について系統的にガス保持特性およびガス吸着特性を調べ，残留ガス圧の低減に必要な表面構造を提案した。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　日　野　友　明
副　査　教　授　榎　戸　武　揚
副　査　教　授　大　貫　惣　明
副　査　助教授　廣　畑　優　子

学 位 論 文 題 名

ブラウン管用内装材料のガス脱離・吸着特性の研究

カラーテレビ用ブラウン管（CRT）に対して高性能化，長寿命化が求められている。CRTの寿命はCH_4ガスによるカソードの劣化により決る。CRTの製造工程では，ベーキングによる脱ガス処理及びバリウム(Ba)蒸着膜による残留ガスの排気が行われている。しかし，BaではCH_4を排気できないこと，CH_4を生成するH_2O及びCO_2が内装塗布材料から多量に放出されることが問題になっている。このため，CH_4に対する排気法を開発するとともに，内装塗布材料からのガス放出を抑えるためガス保持量を低減する必要がある。また，内装塗布材料のガス吸着能を高めることも求められている。

本論文では，このようなCRTの課題に対して，CH_4を排気・除去できる方法を開発するとともに，ガス保持量が少なくかつガス吸着量を増大させる内装塗布材料を提案することを目的としている。このため，CH_4の排気に効果が期待されるパラジウム(Pd)含有アルミナ材を用いてCH_4排気実験を行った。また，組成と成分系が異なる種々の内装塗布材料に対して，ガス保持量を評価するとともに，CH_4の生成源であるH_2OとCO_2の吸着量についても評価した。これらの結果をもとに，ガス保持量が少なく，ガス吸着量を増加できる塗布材料について提案した。

CH_4排気実験では，Ba蒸着膜のみではCH_4を排気できないことを示すとともに，Pd含有アルミナ材はH_2Oの共存下ではCH_4をH_2とCOに分解することを示した。CRTを真空に封じ切った直後には管内に多量のCH_4とH_2Oが存在する。従って，Pd含有アルミナ材をBa蒸着膜とともに使用するなら，まずCH_4がPd含有アルミナ材により分解され，分解生成物はBaにより排気されることになる。本論文では，カソードを劣化するCH_4を排気・除去するため，Pd含有アルミナ材の併用を提案した。また，少量のPd含有アルミナ材の使用でCRT内の全CH_4量を取り除くことができることを示した。

種々の塗布材料のガス脱離実験から，主な放出ガスはCH_4の生成源となるCO_2とH_2O

であること，また水ガラス含有量が少ない塗布材料からはガスが抜け易く，ガス保持量が少ないことを明らかにした。特に，水ガラスと黒鉛からなる塗布材料に粒径の小さなTiO_2パウダーを入れると，構造がポーラスになり，ガス保持量が著しく低減することを示した。ガス吸着実験から，CO_2およびH_2Oの吸着量は構造がポーラスになるとともに増加し，水ガラスと黒鉛からなる塗布材料にTiO_2パウダーを入れた3成分材料では吸着量は格段に増えることを明らかにした。

これらのガス保持量と吸着量の評価から，現在，主に使用されている水ガラスと黒鉛からなる2成分材料の代わりにポーラスな材料を使用するなら，CH_4生成量を減らせるとともに，CH_4の生成源となるCO_2及びH_2Oの吸着量を増加させて，管内の残留ガスを大きく低減できることを示している。本論文では，カソードを劣化させるCH_4の生成源となるガスの保持量の低減及び吸着量の増加のため，ポーラスな塗布材料の使用を提案している。ポーラスな材料の使用により，製造工程でのベーキング処理温度も約100℃低下でき，これはCRTの低コスト化に大きく寄与する。

これを要するに，著者は，CRT内のCH_4に対する排気法を提案するとともに，CH_4生成量を低減する塗布材料の構造についても明らかにし，CRTの長寿命化を可能にしたものであり，表面工学および真空工学に貢献するところ大なるものがある。

よって著者は，北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。