



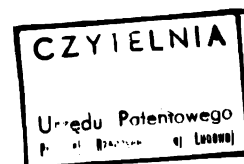
Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 23.04.81 (P. 230813)

Pierwszeństwo: 25.04.80 Stany Zjednoczone
Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 24.12.81

Opis patentowy opublikowano: 1985 10 30



Int. Cl.³ C03C 17/22

Twórca wynalazku: Stanley Arthur Harpen

Uprawniony z patentu: RCA Corporation, Nowy Jork (Stany Zjednoczone
Ameryki)

Sposób wytwarzania luminescencyjnego ekranu na szklanej powierzchni

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania luminescencyjnego ekranu, takiego jak dla lampy elektronowej, przejawiającego w procesie jego wytwarzania znacznie zwiększoną przyczepność do powierzchni podłoża.

Przy wytwarzaniu luminescencyjnych ekranów metodą fotograficzną bezpośrednio z zawiesziny, znaną np. z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3406068, szklaną powierzchnię, taką jak wewnętrzna powierzchnia szklanego czoła kineskopu dla telewizji kolorowej, pokrywa się wodną zawiesiną zawierającą światłoczułe lepiszcze (fotolepiszcze), odpowiedni sensybilizator i cząstki tworzywa luminoforu. Luminoforowo-lepiszczową powłokę suszy się i następnie wystawia na działanie świetlnego wzorca, np. przez aperturową maskę, w celu wytworzenia w powłoce obszarów o większej i o mniejszej rozpuszczalności.

Naświetloną powłokę wywołuje się usuwając powłokę na obszarach o większej rozpuszczalności, np. przez natryskiwanie i/albo spłukiwanie powłoki wodą lub wodnym roztworem pod ciśnieniem. Przyczepność pozostającej powłoki do powierzchni szkła na obszarach o mniejszej rozpuszczalności ma duże znaczenie, ważne szczególnie podczas procesu wywoływania, gdyż strata nawet małej części na obszarach o małej rozpuszczalności, które powinny stanowić część ekranu, czyni ekran niezdatnym do użytku.

Wiadomo, że przyczepność powłoki do czystej powierzchni szklanej można zwiększyć, jeżeli przed

2

namiesieniem tej powłoki pokryje się szklaną powierzchnię bardzo cienką powłoką wstępną z rozpuszczalnego w wodzie tworzywa polimerycznego, jak to podano np. w kanadyjskim opisie patentowym nr 602838 i w opisie patentowym St. Zjedn. Ameryki nr 3481733.

Zwykle powierzchnię szklanej płyty płucze się wodnym roztworem wodorofluorku amonowego, spłukuje zdejonizowaną wodą i następnie rozcieńczonym roztworem PVA (polialkohol winylowy) o stężeniu około 0,2—0,5% wagowych, po czym suszy. Przypuszcza się, że na szklanej powierzchni pozostaje bardzo cienka, być może jednocząsteczkowa wstępna powłoka z PVA, która zwiększa przyczepność nakładanej następnie powłoki luminoforowo-lepiszczowej. Nie wiadomo dlaczego taką cienką powłoką wstępną polepsza przyczepność powłoki nakładanej następnie, ale zaobserwowano, że starzenie wstępnej powłoki z PVA w powietrzu w pokojowej temperaturze albo zakwaszanie takiej wstępnej powłoki kwasem mineralnym jeszcze bardziej zwiększa przyczepność nakładanej następnie powłoki luminoforowej.

Przy wytwarzaniu grubszych ekranów, rzędu 4—6 mg luminoforu na 1 cm², zwiększoną przyczepność można uzyskiwać stosując grubą powłokę wstępną z wystawionego na działanie światła i uczulonego dwuchromianem PVA lub innego koloidu organicznego wrażliwego na światło, zawierającego lub nie zawierającego cząstek luminoforu.

W innej metodzie, znanej z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3966474 stosuje się gruba przylegająca powłokę wstępną, składającą się zasadniczo z nierozpuszczalnych w wodzie, organicznych cząstek polimerycznych, korzystnie osadzonych z wodnej emulsji tych cząstek.

W praktyce, gdy powłokę luminoforowo-lepiszczową suszy się w automatycznych lub półautomatycznych urządzeniach, powłokę i szklane podłoże ogrzewa się do temperatury około 50—55°C. Gdy suchą powłokę wystawi się na działanie świetlnego wzorca, wówczas temperaturę szklanego podłoża obniża się nieco do około 40—45°C. Taki sposób postępowania określa się tu mianem procesu „na gorąco”. Często pożądane jest utrzymanie niższych temperatur szklanego podłoża podczas suszenia powłoki i naświetlania jej, a to w celu zmniejszenia zużycia energii i/albo polepszenia pozostających obszarów powłoki o mniejszej rozpuszczalności. W takich przypadkach korzystnie stosuje się proces „na zimno”, w którym powłokę suszy się w temperaturze około 30—38°C i naświetla w temperaturze około 25—33°C. Jednakże powłoki wstępne nie zwiększają tak skutecznie przyczepności powłoki przy stosowaniu procesu na zimno jak czynią to w procesie na gorąco.

Sposób według wynalazku polega na tym, że na szklanej powierzchni wytwarza się warstwę z wodnego roztworu zawierającego polialkohol winylowy, suszy się tę warstwę, wytwarzając na szklanej powierzchni wstępną powłokę, na tej wstępnej powłoce osadza się powłokę zawierającą cząstki luminoforu i światłoczułe lepiszcze dla luminoforu wystawia się wytworzoną powłokę na działanie świetlnego obrazu, wytwarzając w tej powłoce wybrane obszary o większej rozpuszczalności i wybrane obszary o mniejszej rozpuszczalności i następnie wywołuje się naświetloną powłokę przez selektywne usuwanie obszarów o większej rozpuszczalności. Cechą tego sposobu jest to, że wodny roztwór zawiera rozpuszczalny w wodzie związek cyrkonylowy.

Przy stosowaniu wstępnego powlekania szklanej powierzchni sposobem według wynalazku, powłoka osadzana następnie ma lepszą przyczepność do powierzchni. Cięższe i grubsze powłoki luminoforowe można stosować, naświetlać i wywoływać bez straty jakichkolwiek części ekranu podczas wywoływania. Można stosować proces na zimno albo proces na gorąco.

Sposób według wynalazku jest ulepszeniem fotograficznego procesu wytwarzania bezpośrednio z zawiesiny luminoscencyjnego ekranu na szklanym podłożu. W sposobie tym, tak jak w znanych procesach, na powierzchni podłoża wytwarza się powłokę wstępną i następnie na podłożu nakłada się warstwę z wodnej zawiesiny zawierającej cząstki luminoforu, lepiszcze takie jak polialkohol winylowy (PVA) i odpowiedni fotosensybilizator, po czym suszy się.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku wstępną powłokę wytwarza się przez osadzanie na szklanej powierzchni i następnie suszenie roztworu zawierającego polialkohol winylowy i związek cyrkonylowy. Związkiem cyrkonylowym może być np. chlo-

rek cyrkonylu ($ZrOCl_2$), bromek cyrkonylu ($ZrOBr_2$) jodek cyrkonylu ($ZrOJ_2$) lub azotan cyrkonylu [$ZrO(NO_3)_2$].

Można stosować kombinację dwóch lub większej liczby związków cyrkonylu. Nadają się do tego celu związki cyrkonylowe o dowolnym stopniu czystości, ale pod warunkiem, że zanieczyszczenia nie zakłócają procesu wytwarzania ekranu. Można tu stosować dowolny polialkohol winylowy, jaki był stosowany lub uznany za nadający się do wytwarzania wstępnej powłoki na szklanych podłożach. PVA nadający się do wstępnego powlekania zwykle ma stopień hydrolizy rzędu 80—95%.

Jednym z przydatnych polialkoholi winylowych jest preparat Vinol nr 540, wytwarzany przez Air Products and Chemicals, Inc., Allentown, Pa. Wodny roztwór do wstępnego powlekania zawiera około 0,01—0,50% wagowych PVA i około 0,001—0,10% wagowych związku cyrkonylu w stosunku do całkowitej wagi roztworu. Korzystnie jest, jeżeli zawartość związku cyrkonylowego w przeliczeniu na suchą masę stanowi 1—100% w stosunku do zawartości PVA. Roztwór do wstępnego powlekania można nakładać w dowolny, odpowiedni sposób, np. przez rozpylanie lub nalewanie go na powierzchnię. Korzystnie jest utrzymywać szklaną powierzchnię zwróconą w dół i natryskiwać na tę powierzchnię roztwór do wstępnego powlekania. Wartość pH roztworu do wstępnego powlekania wynosi zwykle około 2,5—4,0.

Przykład. Przygotowuje się roztwór do wstępnego powlekania zawierający w procentach wagowych w przeliczeniu na suchą masę:

PVA (zhydrolizowany w 87%)	0,10%
azotan cyrkonylu	0,02%
woda	reszta

Najpierw sporządza się oddzielnie wodne roztwory PVA i azotanu cyrkonylu, po czym roztwór cyrkonylowy i wodę dodaje się oddzielnie do roztworu PVA, mieszając powoli. Wewnętrzna powierzchnia szklanej płyty czołowej 25 V kineskopu do telewizji kolorowej czyści się starannie, po czym powierzchnię, która ma być pokryta wstępną powłoką zwraca się ku dołowi, natryskuje strumieniem roztworu i pozostawia do ocieknięcia.

Korzystnie jest, jeżeli podczas natryskiwania płyta wykonuje około 30 obrotów/minutę dookoła osi zasadniczo prostopadłej do powierzchni płyty i odchylonej od pionu o nie więcej niż około 10°. Po zastosowaniu roztworu do wstępnego powlekania zwiększa się na krótki okres czasu liczbę obrotów do około 100 na 1 minutę, w celu usunięcia nadmiaru roztworu. Następnie, w celu wysuszenia wstępnej powłoki, stosuje się ogrzewanie podczerwienią i przepływ powietrza. Podczas procesu suszenia temperatura wstępnej powłoki i płyty może wynosić do około 35°C.

Następnie na powierzchnię pokrytą wstępną powłoką nanosi się środek powłokowy. Stanowi on znaną mieszaninę cząstek luminoforu, fotolepiszcza, fotosensybilizatora uczulającego lepiszcze i wody. Jeden z takich środków powłokowych zawiera 292 g cząstek emitującego zieleń, aktywowanego miedzią siarczku cyklowokadmowego, 233 g wodnego roztworu polialkoholu winylowego o stężeniu

10% wagowych (Vinol nr 540), 13 g wodnego roztworu kopolimeru akrylowego o stężeniu 10% wagowych, 14 g wodnego roztworu dwuchromianu sodowego o stężeniu 10% wagowych i około 402 g zlejonizowanej wody. Środek powłokowy miesza się dokładnie i doprowadza lepkość mieszaniny do około 20–50 cP, po czym środkiem tym zalewa się powierzchnię pokrytą wstępną powłoką i suszy, wytwarzając suchą powłokę, zawierającą około 4,0 mg cząstek luminoforu na 1 cm². Podczas suszenia temperatura powłoki i płyty może wynosić do około 35°C.

Tak przygotowana nową metodą płyta ma na swej wewnętrznej powierzchni wstępną powłokę i na niej powłokę luminoforowolepisczową. Następnie, na przewidziane do tego celu sworznie nakłada się aperturową maskę dla tej płyty i całość umieszcza na pomoście latarni. Światło nadfioletowe ze źródła światła o małej powierzchni kieruje się w latarni przez maskę, co umożliwia podanie światła według wzoru i naświetlanie powłoki. Cały zestaw wyjmuję się następnie z latarni i wywołuje naświetloną powłokę przez poddawanie jej działaniu wodnej cieczy o burzliwym przepływie, np. przez natryskiwanie i splukiwanie wodą (albo wodnym roztworem wywołującym) pod ciśnieniem, w celu usunięcia nie naświetlonych i zasadniczo nie naświetlonych łatwiej rozpuszczalnych obszarów powłoki, z pozostawieniem na miejscu obszarów powłoki naświetlonych i trudniej rozpuszczalnych.

Sposób według wynalazku można stosować do wytwarzania dowolnych wzorów cząstkowych (cząstki rozdrobnionego materiału) na powierzchni dowolnego podłoża szklanego. Cząstki powłoki mogą być luminescencyjne lub nie, mogą absorbować światło i w świetle odbitym mogą mieć dowolną barwę. Nowa metoda może być szczególnie korzystnie stosowana do wytwarzania ekranów fluoryzujących do prześwietleń dla lamp elektronopromieniowych np. ekranów o liniach punktowych.

Przykład ilustruje stosowanie nowej metody do wytwarzania ekranu (pole emisji-zieleni) dla kineskopu dla telewizji kolorowej na drodze procesu fotograficznego bezpośrednio z zawiesziny. W procesie prowadzonym sposobem według wynalazku z zawiesziny można stosować liczne środki powłokowe, znane z opisu patentowego St. Zjedn. Ameryki nr 3269838.

Korzystnie stosuje się środek składający się z rozpuszczalnego w wodzie lepiszcza, które drogą sieciowania przez napromieniowywanie aktyczne w obecności jonów sześciowartościowego chromu można przeprowadzać w postaci nierozpuszczalną, z rozpuszczalnego, dwuchromianowego fotosensybilizatora lepiszcza i z cząstek materiału tworzącego wzór. Lepiszcz może stanowić dowolny koloid organiczny, taki jak żelatyna lub klej rybi, ale korzystnie stosuje się polialkohol winylowy. Fotosensybilizatorem może być dowolny rozpuszczalny dwuchromian np. dwuchromian sodowy, dwuchromian potasowy lub dwuchromian amonowy. Zawartość fotosensybilizatora może wynosić około 2–20% wagowych w stosunku do zawartości lepiszcza.

Powłokę wystawia się na działanie promieniowania aktywnego z użyciem wzoru. Można stosować

dowolne promieniowanie aktyczne, takie jak promienie światła widzialnego, światła nadfioletowego lub promienie katodowe. Ważną cechą takiego napromieniowywania jest to, że aczkolwiek części powłoki mogą się stawać nierozpuszczalnymi pod wpływem tego napromieniowywania, to jednak nierozpuszczalne części powłoki mogą nie przylegać do powierzchni podłoża na tyle dobrze, żeby pozostały na miejscu podczas procesu wywoływania. Ta przyczepność jest zwiększana zgodnie z nową metodą.

Przyczepność naświetlonej powłoki można ocenić ilościowo stosując metodą czasu wywoływania. Polega ona na tym, że każdą z badanych naświetlanych powłok wywołuje się przez natryskiwanie wodą z tej samej dyszy rozpylającej i rozpylanie prowadzi się pod jednakowym ciśnieniem. Czas wywoływania niezbędny do spowodowania pierwszej straty w obszarze naświetlonej powłoki mającym mniejszą rozpuszczalność jest miarą przyczepności powłoki do szklanego podłoża.

W tabeli X przedstawiono niektóre dane porównawcze, określające czas wywoływania dla różnych próbek, przygotowanych metodą na zimno, w której szklane podłoża zaopatrywano w wstępną powłokę zawierającą 0,10% wagowych PVA, po czym wytwarzano powłokę z emitującego zieleni luminoforu, który suszono w temperaturze około 35°C i następnie wysuszoną powłokę wystawiano na działanie światła nadfioletowego z użyciem wzoru, w temperaturze około 31°C i na koniec wywoływano przez rozpylanie wody.

Tabele 2 i 3 przedstawiają dane porównawcze, określające czasy wywoływania różnych próbek przygotowanych metodą na zimno i metodą na gorąco, przez wytwarzanie na szklanym podłożu wstępnej powłoki przy użyciu określonego roztworu zawierającego około 0,10% wagowych PVA i następnie przez wytwarzanie pierwszej powłoki zawierającej emitujący zieleni luminofor, który następnie suszono (w temperaturze około 49°C w procesach na gorąco i w temperaturze 35°C w procesach na zimno) i wysuszoną pierwszą powłokę wystawiano na działanie światła nadfioletowego z użyciem wzoru (w temperaturze około 40°C w procesie na gorąco i w temperaturze 31°C w procesie na zimno), a następnie wywoływano przez rozpylanie wody. Na wywołanej pierwszej powłoce wytwarzano drugą powłokę zawierającą luminofor emitujący błękit i suszono tę powłokę (w temperaturze około 50°C w procesach na gorąco i w temperaturze 35°C w procesach na zimno, po czym wysuszoną drugą powłokę wystawiono na działanie światła nadfioletowego z użyciem wzoru (w temperaturze około 40°C w procesach na gorąco i w temperaturze 31°C w procesach na zimno), a następnie wywoływano przez rozpylanie wody. Czasy wywoływania podane w tabelach są czasami wywoływania drugiej powłoki, niezbędnymi dla spowodowania pierwszej straty w obszarach drugiej powłoki mających mniejszą rozpuszczalność.

Każda z tabel 1, 2 i 3 wykazuje, że stosując sposób według wynalazku uzyskuje się powłoki o przyczepności większej od przyczepności powłok wytworzonych znanymi metodami, przy czym po-

równania te prowadzono podobnymi sposobami. Tabela I wykazuje, że ulepszoną przyczepność można uzyskać stosując pierwszą powłokę bezpośrednio na powłoce wstępnej, a tabele 2 i 3 wykazują, że ulepszoną przyczepność można uzyskać po wytworzeniu drugiej powłoki na powłoce pierwszej. W próbach, których wyniki podano w tabelach 2 i 3, każdy z zachowanych mniej rozpuszczalnych obszarów powłoki pierwszej i powłoki drugiej znajduje się na powłoce wstępnej i obszary te nie zachodzą na siebie.

Tabela 1

Proces prowadzony na zimno
Pierwsza powłoka na powłoce wstępnej

Nr próby	Wytwarzanie wstępnej powłoki	Czas wywoływania do chwili wystąpienia początkowych strat (sekundy)
1	0,1% PVA — wartość pH około 5,5	18
2	0,1% PVA — zakwaszony do wartości pH 4,1	32
3	0,1% PVA i 0,02% azotanu cyrkonu — wartość pH około 4,1	48
4	0,1% PVA zakwaszony kwasem azotowym do wartości pH 3,65	28
5	0,1% PVA i 0,05% azotanu cyrkonu — wartość pH około 3,65	78
6	0,1% PVA zakwaszony do wartości pH około 3,15	137
7	0,1% PVA i 0,02% azotanu cyrkonu — wartość pH około 3,15	205

Tabela II

Proces prowadzony na zimno
Druga powłoka na powłoce wstępnej

Nr próby	Wytwarzanie wstępnej powłoki	Czas wywoływania do chwili wystąpienia początkowych strat (sekundy)
8	0,1% PVA zakwaszony do wartości pH 3,15	46
9	0,1% PVA i 0,02% azotanu cyrkonu — wartość pH około 3,15	75

Tabela III

Proces prowadzony na gorąco
Druga powłoka na powłoce wstępnej

Nr próby	Wytwarzanie wstępnej powłoki	Czas wywoływania do chwili wystąpienia początkowych strat (sekundy)
10	0,1% PVA	45
11	0,1% PVA zakwaszony do wartości pH około 3,45	65
12	0,1% PVA i 0,01% azotanu cyrkonu — wartość pH około 3,45	120

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania luminescencyjnego ekranu na szklanej powierzchni, zgodnie z którym na szklanej powierzchni wytwarza się warstwę z wodnego roztworu zawierającego polialkohol winylowy, suszy się tę warstwę, wytwarzając na szklanej powierzchni wstępną powłokę, na tej wstępnej powłoce osadza się powłokę zawierającą cząstki luminoforu i światłoczułe lepiszcze dla luminoforu, wystawia się wytworzoną powłokę na działanie świetlnego obrazu, wytwarzając w tej powłoce wybrane obszary o większej rozpuszczalności i wybrane obszary o mniejszej rozpuszczalności i następnie wywołuje się naświetloną powłokę przez selektywne usuwanie obszarów o większej rozpuszczalności **znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór alkoholu poliwinylowego zawierający rozpuszczalny w wodzie związek cyrkonu.**

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że stosuje się związek cyrkonu taki jak bromek cyrkonu, chlorek cyrkonu, jodek cyrkonu lub azotan cyrkonu.**

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że stosuje się wodny roztwór zawierający około 0,01—0,50% wagowych polialkoholu winylowego i około 0,001—0,10% wagowych związku cyrkonu.**

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym, że powłokę wstępną oraz powłokę suszy się w temperaturze do około 38°C.**

5. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym, że stosuje się roztwór do wytwarzania powłoki wstępnej zawierający około 0,01—0,05% wagowych azotanu cyrkonu.**

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym, że powłokę wywołuje się poddając ją działaniu wzbudzonej cieczy wodnej, selektywnie usuwając obszary o większej rozpuszczalności.**