[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
H01J 9/20
G03G 5/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94120766.8

[45]授权公告日 2001 年 10 月 17 日

[11]授权公告号 CN 1073272C

[22]申请日 1994.12.21
[21]申请号 94120766.8
[30]优先权
[32]1993.12.22 [33]US [31]168487
[73]专利权人 RCA·汤姆森许可公司
地址 美国新泽西州
[72]发明人 P·达塔 N·V·迪塞
R·N·弗里尔
E·S·波里尼亚克
[56]参考文献

EP0447078	1991. 9.18	G03C5/05
US4,921,767	1990. 5. 1	G03C5/00

审查员 石 清

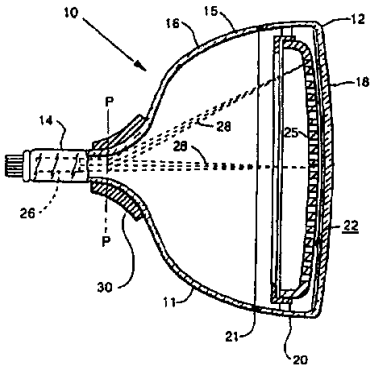
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图页数 4 页

[54]发明名称 电子照相制屏的阴极射线管的烘干和密封组合方法

[57]摘要

本发明涉及一种用电子照相制造彩色阴极射线管(10)的荧光屏组件(22 ,24)的方法,该方法所应用的材料其可挥发组分被基本上完全烘干,此烘 干步骤和屏盘(12)被绕结密封到管泡(11)锥体(15)的步骤是同步 进行的。此方法省去了屏盘烧结密封至锥体之 前专用的屏盘烘干步骤。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种制造彩色阴极射线管(10)的荧光屏组件(22, 24, 122, 124)的方法，该组件包括有密封边的屏盘(12)，该屏盘被密封到也带有密封边的锥体(15)上，该方法包括以下步骤:

a) 在所述屏盘的内表面上提供一可挥发的光感受器，通过

i) 用一有机导电水溶液涂覆所述屏盘的内表面形成一可挥发的导电层(32)，所述的导电水溶液包括季铵聚电解质、表面活性剂、聚乙烯醇和水，或者包括甲基硫酸酯的乙烯基咪唑鎓盐和乙烯基吡咯烷酮的合适的共聚物、表面活性剂和水；和

ii) 用一含有合适树脂，电子供体材料，至少一种电子接受体材料、表面活性剂和有机溶剂的有机光电导溶液涂刷所述的导电层形成可挥发的光电导层(34)，其在 550nm 以上的波长基本上没有光谱灵敏度;

b) 在所述的光电导层上形成基本均匀的静电电荷;

c) 使所述光电导层上所选择的区域暴露于光化辐射以影响其上的电荷;

d) 将所述的光电导层用至少一种干燥的，发射光的摩擦充电的荧光屏结构材料显像;

e) 将所述的荧光屏结构材料固定到所述的光电导层上以使所述荧光屏结构材料的位移减至最小;

f) 用一合适的成膜材料成膜所述荧光屏结构材料;

g) 铝化已成膜的荧光屏结构材料;

h) 在所述的屏盘之内设置一选色电极(25);

i) 在所述密封边之一上提供烧结材料珠粒(21)，把所述屏盘对准设在带有所述密封边的所述锥体上;

k) 将所述屏盘和所述锥体支撑在合适的烘炉中;

l) 加热所述锥体和所述屏盘至所述烧结材料设定温度以上的温度，为 440℃，加热时间要足以同时固定所述的烧结材料和挥发所述的光感受器及所述荧光屏结构材料以及所述成膜材料的可挥发组分；其特征在于:

所述光电导溶液的所述树脂选自聚苯乙烯，聚-α-甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸的酯及聚异丁烯;

所述电子供体材料选自四苯乙烯，三苯基乙烯和奠，所述供体材料在所述烧结设定温度以下的温度350℃基本上完全分解；和

所述电子接受体包括 2,4,7-三硝基-9-芴酮和 2-乙基蒽醌。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征在于，所述的有机光电导溶液包括 10 重量%的合适树脂、2.5 重量%的电子供体材料、0.62 重量%的至少一种电子接受体材料、0.005 重量%的表面活性剂和余量的有机溶剂。

说 明 书

电子照相制屏的阴极射线管的烘干和密封组合方法

本发明涉及一种通过电子照相制屏(EPS)工艺制造阴极射线管(CRT)的荧光屏组件的方法，其中将屏盘上的部分完成的荧光屏组件烘干并且同时密封到CRT的锥体上。

当用EPS工艺制备CRT，例如彩色电视显象管时，CRT通常由以下步骤进行制备(a)在屏盘的内表面上提供一可挥发光感受器，它包括一覆盖上一光电导层的导电层；(b)在该光感受器上形成基本均匀的静电荷；(c)将光感受器的所选择区域暴露于光化辐射中以影响其上的电荷分布；(d)用至少一种干粉状的，可发射光的，摩擦充电的荧光屏结构材料显影该光感受器；(e)固定成膜，然后铝化该荧光屏材料；及(f)在空气中烘烤屏盘，将光感受器，荧光屏结构材料以及成膜材料中的挥发组分驱除，形成荧光屏组件。在此初级烘烤步骤之后，在其内表面带有荧光屏组件的屏盘(在其内安装着选色电极，而且与荧光屏组件隔开放置)，被烧结密封到锥体上形成CRT泡。

人们希望改进上述工艺的生产效率。例如已经知道，在常规的荧光屏生产技术中，荧光屏和基体是由所谓的“湿工艺”形成的，如在1972年1月26日颁发给Mayaud的美国专利3558310中所叙述的那样，从而将屏盘烘干步骤与烧结密封步骤结合在一起。这样一种结合的工艺在1985年1月15日颁发给Piascinski等人的美国专利4493668和在1992年9月8日颁发给Patel等人的美国专利5145511中都有叙述。然而，在湿工艺中，挥发性荧光

屏组分的数量比 EPS 工艺中的少，因为在湿工艺中，以形成基体方式初始沉积在屏盘上的光敏材料层在显影步骤过程中被部分洗掉，光敏材料的残留部分被一种浸蚀剂除去。因此，常规荧光屏的可挥发性组分仅包括基体及荧光屏结构材料以及布置在荧光屏结构材料和铝层之间的成膜材料。相对，EPS 制造的荧光屏包括一可挥发的，双层光感受器，基体材料，荧光材料和一成膜树脂。因此，如要实现制造工艺中的效率，必须提供更易于挥发的光感受器以便取消目前分离的屏盘烘烤步骤。

本发明的目的是提供一种通过电子照相制屏(EPS)工艺制备阴极射线管的荧光屏组件的方法，其中将屏盘上部分完成的荧光屏组件烘干并且同时密封到CRT的锥体上，从而减少了制造所述CRT所需的步骤。

本发明涉及一种制造彩色 CRT 荧光屏组件的方法。该 CRT 有一带密封边的屏盘，此密封边被密封到锥体上，该锥体也有一密封边。该方法包括在屏盘内表面上提供可挥发光感受器的步骤。该光感受器包括一导电层和一光电导层。导电层是由有机导电溶液形成的，所述的有机导电溶液包括季铵聚电解质、表面活性剂、聚乙烯醇和水，或者包括甲基硫酸酯的乙烯基咪唑鎓盐和乙烯基吡咯烷酮的合适的共聚物、表面活性剂和水。光电导层是用含有合适的树脂、电子供体材料、至少一个电子接受体材料、表面活性剂和有机溶剂的溶液涂刷导电层上而形成的。该工艺进一步包括以下步骤:

在光电导层上形成基本均匀的静电荷;

将光电导层所选择的区域暴露于光化辐射影响其上的电荷;

用至少一种干燥的，发射光的摩擦充电的荧光屏结构材料显影光电导层;

将荧光屏结构材料固定到光电导层以使荧光屏结构材料的位移减至最小;

用一合适的成膜材料对荧光屏结构材料成膜;

铝化已成膜的荧光屏结构材料;

在屏盘范围内设置一选色电极;

在一个密封边上提供烧结材料的小珠粒，然后将屏盘成直线地放在带有密封边的锥体上;

将锥体和所述的屏盘支撑在合适的烘炉中；以及

将锥体和屏盘在烧结材料设定温度以上 440℃加热一段时间，使其足以同时固化烧结材料并挥发光感受器，以及荧光屏结构材料和成膜材料的可挥发组分。在光感受器的光电导层中通过使用电子供体材料而改进了此工艺，该材料在低于所设定的烧结温度以下的温度 350℃就基本上完全分解了，由此便于将在先的屏盘烘烤步骤并入目前的烧结－密封步骤，其特征在于，所述光电导溶液的所述树脂选自聚苯乙烯，聚-α-甲基苯乙烯、聚甲基丙烯酸的酯及聚异丁烯;

所述电子供体材料选自四苯乙烯(TPE)，三苯基乙烯(TPE-2)和蒽，所述供体材料在所述烧结设定温度以下的温度 350℃基本上完全分解；和

所述电子接受体包括 2,4,7-三硝基-9-芴酮(TNF)和 2-乙基蒽醌(2-EAQ).

图 1 是根据本发明制造的彩色 CRT 平面(部分为轴向截面)图。

图 2 是图 1 中所示射线管的荧光屏组件的截面图。

图 3 是电子照相制造荧光屏过程上所使用的工艺顺序方块图。

图 4 是表示光电导层涂覆在该导电层上的屏盘的截面图。

图 5 是图 1 所示射线管的荧光屏组件的另一实例。

图 6 是各种导电层的电阻率作为相对湿度百分数函数的曲线图。

图 7 是本发明涂覆在导电层上的光电导层的光吸收和感光性曲线图。

图 1 显示的是一彩色显示装置(例如 CRT)10，它具有一个玻璃壳 11，包括长方形面板的屏盘 12 和由长方形锥体 15 连接的管颈 14。锥体 15 有一内导电涂层(未示出)，该涂层与阳极钮 16 连接并延伸至颈部 14 内。屏盘 12 包括一观视面板或基片 18 和一圆周凸缘或侧壁 20，它用玻璃釉料 21 密封到锥体 15 上。三色荧光屏 22 被装到面板 18 的内表面上。图 2 所示的荧光屏 22 优选是线形荧光屏(Line Screen)。它包括许多荧光屏元件。该元件由排列在三条或三色组色群或像素中的发红绝，发绿色和发兰色的荧光条(分别用 R、G 和 B 表示)组成。它们以周期顺序并一般来说在与撞击电子束发生平面相垂直的方向上延伸。对于此实施方案，从一般观测位置看，荧光条沿垂直方向延伸。如现有技术所知，最好由一吸收光的基质材料 23 将荧光条互相分隔开。此外，该荧光屏可以是圆点(dot)荧光屏。将一薄的导电层 24，优选铝，涂覆在荧光屏 22 上面，从而提供了一种用来使荧光屏电压均匀并反射由荧光元件发射的穿过面板 18 的光的方法。荧光屏 22 和覆盖铝层 24 构成荧光屏组件。

再根据图 1，在相对于荧光屏组件的预留空间，用传统方法可移动地安装上一个多孔选色电极，即荫罩 25。在图 1 中由虚线示意地表示的电子枪 26 被对中安装在颈部 14 内，它产生并射出(direct)三个电子束 28 沿会聚轨迹穿过荫罩 25 中的孔径到达荧光

屏 22 上. 电子枪 26 可以是, 例如包括 1986 年 10 月 28 日颁发给 Morrell 等人的美国专利 4620133 中所叙述的那种双电位类型的电子枪或任何其它合适的电子枪。

射线管 10 被设计成与一外部磁性偏转线圈, 例如偏转线圈 30 一起使用, 该线圈位于锥体与颈部接合的区域。当被激活时, 线圈 30 使三个电子束 28 置于磁场的影响下从而使得电子束在荧光屏 22 前的长方形光栅内水平和垂直扫描。初始偏转平面(零偏转)在图 1 中用线 P-P 所示, 在线圈 30 的大致中间部位。为简化起见, 偏转区内偏转电子束轨迹的实际弯曲没有表示出来。

荧光屏 22 是用电子照相制造荧光屏(ESP)工艺制造的, 它在上面引用的美国专利 4921767 中已有叙述并示于图 3 的方块图中. 如现有技术所知的, 开始时, 屏盘 12 用碱性溶液洗涤, 在水中漂洗, 用缓冲的氢氟酸浸蚀, 再用水漂洗。事观察面板 18 的内表面被提供一种光感受器, 该光感受器含有一种适宜的, 优选是有机导电(OC)材料的层 32, 该材料可为在上面涂覆的有机光电导(OPC)层 34 提供一电极。OC 层 32 和 OPC 层 34 示于图 4 中.

为了用 EPS 工艺形成基体, 使用 1992 年 1 月 28 日颁发给 Datta 等人的美国专利 5083959 中所述类型的电晕充电器, 将 OPC 层 34 充入+200 至+700 伏范围内的适当电压。将荫罩 25 插入屏盘 12, 将流正电的 OPC 层 34 通过荫罩 25 于光化辐射下, 例如来自置于常规的三合一曝光台之内的氙闪光灯的光下曝光。每次曝光后都把灯移动到重复(duplicute)电子枪电子束入射角的不同位置。需要从三个不同的灯泡位置进行三次曝光, 使 OPC 层的区域放电, 随后此处在发光荧光粉沉积形成荧光屏 22。曝光步骤之后, 从屏盘 12 移走荫罩 25, 将屏盘移到第一显影剂, 如 1993 年 10 月 6 日申请的美国专利申请号 132263 中所述的那样。该显影剂含有适当制

备的吸光黑基体荧光屏结构材料的干粉颗粒。将该基体材料用显影剂摩擦充负电。充负电的基体材料可以一步直接沉积，如上面引用的美国专利 4921767 中所叙述的那样，或者可以像 1993 年 7 月 20 日颁发给 Riddle 等人的美国专利 5229234 中所叙述的那样，分两个步骤直接沉积。“两步骤”基体沉积工艺能提高所得基体的蔽光性。然后发光荧光材料用上面引用的美国专利 4921767 中所述的方法被沉积。

用常规的湿基体方法来形成基体也是可行的，例如在先有技术中是已知并在 1971 年 1 月 26 日颁发给 Mayaud 的美国专利 3558310 中所叙述的那种类型。如果用湿法来形成基体，则在该基体上形成光感受器，并按上面引用的美国专利 4921767 中所述的方式沉积荧光材料。

作为上述两个“先基体”工艺的替代工艺，可以在 EPS 工艺沉积荧光粉之后电子照相形成基体 123。这种“后基体”工艺在 1993 年 8 月 31 日颁发给 Ehemann，Jr.的美国专利 5240798 中有叙述。图 5 显示的是根据美国专利 5240798 的“后基体”工艺而制造的含有一荧光屏 122 和一叠加铝层 124 的荧光屏组件。

在“后基体”工艺中发红、蓝和绿光的荧光元件，相应为 R、B 和 G，通过顺次将摩擦充正电荧光屏结构材料的颗粒沉积至光感受器的充正电 OPC 层 34 上面形成。充电过程与以上所述的及上面引用的美国专利 5083959 中的过程相同。三种荧光沉积后，再将 OPC 层 34 均匀充电至一正电位，将含有上述沉积了荧光材料的屏盘布置在一基体显影剂上，该显影剂对基质荧光屏结构材料提供摩擦负电荷。充正电的光电导层的敞开区域，隔离开荧光粉荧光屏元件，通过沉积到充负电的基体材料的敞开区域而直接被显影，形成基体 123。此过程被称作“直接”显影。然后荧光

屏结构材料如上面引用的美国专利 4921767 所述的那样被定影和成膜。在荧光屏 122 上提供铝层 124，其目的与前述的层 24 提供的一样。应该懂得，以上所述的荧光屏制造过程可以通过颠倒在 OPC 层 34 上提供的电荷极性和在荧光屏结构材料上感应摩擦电荷的极性而改动，仍可得到与上述结构相同的荧光屏组件。

再参考图 4，用一种含水有机导电溶液涂覆屏盘 12 的内表面形成 OC 层 32，该导电溶液含有 2 至 6 重量百分数(%wt)的季铵聚电解质；约 0.001 至 0.1%但优选大约 0.01%(重量)的适当表面活性剂；大约 0.5g 至 2%(重量)或更少的聚乙烯醇(PVA)；以及剩余量的去离子水。在共聚物配方的情况下，导电溶液含有 5%(重量)的电解质；0.05%(重量)的表面活性剂，和剩余量的去离子水。季铵聚电解质是选自由以下物质组成的一组均聚物：聚(二甲基-二烯丙基-氯化铵)；聚(3,4-二亚甲基-N-二甲基-氯化吡咯烷)(3,4-DNDP 氯化物)；聚(3,4-二亚甲基-N-二甲基-吡咯烷硝酸盐)(3,4-DNDP 硝酸盐)；和聚(3,4-二亚甲基-N-二甲基-吡咯烷磷酸盐)(3,4-DNDP 磷酸盐)。另外,此导电溶液中还可以使用其它合适的共聚物，例如甲基硫酸酯的乙烯基咪唑鎓盐(VIM)或乙烯基吡咯烷酮(VP)的共聚物。

聚(二甲基-二烯丙基-氯化铵)可从 Calgon Corp, Pittsburgh, PA，以商品名为 Cat-Floc-C 或 Cat-Floc-T-2 购买到。VIM 和 VP 共聚物可从 BASF Corp, Parsippany, N. J. 以商品名为 MS-905 购买到。市场上购买到的 Cat-Floc 材料含有 0.6%(重量)聚电介质，0.3%(重量)聚乙烯吡咯烷酮，和大约 99%(重量)甲醇，以及无机盐，例如 NaCl 和 K_2SO_4，它们在屏盘烘烤后不会完全烘出。所购买的材料在被用来制造在机导电体之前必须从其中除去氯化物离子，或至少降低其浓度。商业上购买的材料价格是约每 100 克 0.20 美元或每个屏盘约 0.002 美元。

为了除去键合在 Cat-Floc 材料有机聚合物链上的氯离子，将 10%的 Cat-Floc 溶液溶解在三倍的蒸馏水中并与 10%的固体阴离子交换珠粒混合二小时。然后将该混合物通过 5μ 的压力过滤器过滤，经离子交换的 Cat-Floc 从带丙酮的溶液里沉淀出来。然后将沉淀物用丙酮；水的比例为 80: 20 的液体洗涤，并溶解在水中制成含有 50%(重量) Cat-Floc 的水溶液。无氯 Cat-Floc 的 pH 值在 12-13 的范围内。通过用 0.1%的 HNO_3 或 0.1%的 H_3PO_4 滴定将 pH 调整到 4。

以下的实施例是用来更详细地说明 OC 层 32 的，而不是以任何方式对其进行限制的。

OC 实施例 1

通过将以下组份充分混合 1 小时并将该溶液通过 1 微米(μ)过滤器过滤而制成一种有机导电溶液。该溶液的粘度是 2.6 厘泊(cp)。

100 克(5% wt)聚(二甲基-二烯丙基氯化铵)50%的水溶液；

2 克(0.01% wt)的表面活性剂，例如 Pluronic L-72 (5%在水: 甲醇为 50: 50 中)(可从 BASF, Parsippany, NJ; 购买到)；和

900 克(余量)去离子水。

OC 实施例 2

按 OC 实施例 1 中所述的方法混合并过滤以下组分从而形成第二种有机导电体溶液。该溶液的粘度为 5cp。

60 克(3.2% wt)聚(二甲基-二烯丙基氯化铵)的 50%水溶液；

90 克(0.96% wt)聚乙烯醇(PVA)的 10%水溶液；

2 克(0.01% wt) Pluronic L-72 在甲醇(50): 水(50)中的 5%溶液；和

778 克(余量)去离子水。

OC 实施例 3

按 OC 实施例 1 中所述的方法混合并过滤以下组分从而形成第三种有机导电体溶液。该溶液的粘度是 3cp。

100 克(5.3% wt)聚(3,4-DNDP 氯化物)在水中的 50%溶液;

2 克(0.01% wt) Pluronic L-72 在甲醇(50): 水(50)中的 5%溶液; 和

778 克(余量)去离子水。

上述溶液中的聚(3,4-DNDP 氯化物)可用相同数量的聚(3,4-DNDP 硝酸盐)或聚(3,4-DNDP 磷酸盐)替代。

OC 实施例 4

按 OC 实施例 1 中所述的方法通过混合并过滤以下组分从而形成第四种有机导电体溶液。该溶液的粘度是 1.9cp。

100 克(5% wt) Cat-Floc-C 在水中的 50%溶液;

2 克(0.01% wt) Pluronic L-72 在甲醇(50): 水(50)中的 5%溶液; 和

900 克(余量)去离子水。

OC 实施例 5

按 OC 实施例 1 中所述的方法混合和过滤以下组分从而形成第五例有机导电体溶液。该溶液的粘度是 2.6cp。

60 克(3.2% wt) Cat-Floc-C 在水中的 50%溶液;

90 克(0.96% wt) PVA 在水中的 10%溶液;

2 克(0.01% wt) Pluronic L-72 在甲醇(50): 水(50)中的 5%溶液; 和

778 克(余量)去离子水。

OC 实施例 6

以下的有机导电体溶液在上面引用的美国专利 4921767 中已公开，此处用来作为对照物。该溶液的粘度是 2.2cp。

100 克(3% wt) 紫罗烯聚合物 1,5 二甲基-1,5-二甲基重氮基-十一亚甲基-聚甲溴化物(可从 Aldrich Chem. Co. Milwaukee, WI 以商品名 Polybrene 买到);

120 克(1.5% wt)聚丙烯酸(PAA)在水中 25%的溶液;

1.5 克(0.004% wt) Pluronic L-72 在甲醇(50): 水(50)中的 5%溶液; 和

1812 克(余量)去离子水。

OC 实施例 7

100 克(5% wt)甲基硫酸酯的乙烯基咪唑鎓盐(VIM)和乙烯基吡咯烷酮(VP)的 MS-905 共聚物;

3 克(0.01% wt) Pluronic L-72 在甲醇(50): 水(50)中的 5%溶液; 和

900 克(余量)去离子水。

对以上所给出的 OC 实施例，测定其作为相对湿度的函数的电阻率。将溶液涂覆到玻璃片上。制成 0.5, 1 和 2μ 的涂层厚度，使用 ASTM-D 257 表面电阻测量探头来测定导电薄膜的 dc 容量和表面电阻。将已涂覆的玻璃片在百分之 5, 20, 30, 50, 60 和 90 的相对湿度下存放 24 小时。发现所有薄膜样品的表面电阻率与薄膜厚度无关，而与相对湿度有关。表 1 列出由六个 OC 薄膜样品制备的薄膜在 50%相对湿度(RH)时的电阻率，单位是 1×10^{-3} 欧姆/平方米(欧姆/100 平方尺)。

表 1

OC 标志	电阻率 1×10^{-3} 欧姆/平方米(欧姆/100 平方呎)
实施例 1	5×10^{7}
实施例 2	6×10^{8}
实施例 3	1.8×10^{7}
实篱例 4	4×10^{7}
实施例 5	3×10^{8}
实施例 6	5×10^{10}
实施例 7	2×10^{7}

实施例 3、5 和 6 的结果示于图 6 的曲线中。实施例 3 的电阻率最低，实施例 5 是典型的现行 EPS 工艺中较好的 OC 层，实施例 6，即先前的 OC 的电阻率对于在 50%以下相对湿度使用 EPS 工艺是太高了。

对于 CRT 应用的 OC 层 32 来说，无氯化物材料是优选的。实施例 7，即上述含有 VIM 和 VP 的 SM-905，没有氯化物并含有大约 90%(重量)VIM 和 10%(重量)VP。MS-905 在 60%和 30%的相对湿度下的电阻率分别是 3×10^{3} 欧姆/平方米(3×10^{6} 欧姆/100 平方呎)和 3×10^{5} 欧姆/平方米(3×10^{8} 欧姆/100 平方呎)。

OPC 层 34 是用一种有机光电导溶液涂覆在 OC 层 32 上而形成的，该溶液含有适合的树脂，电子供体物质，电子受体物质，表面活性剂和有机溶剂。当干燥时，该溶液形成一可挥发的有机光电导层。在光电导溶液中所用的树脂选自以下一类物质，包括：聚苯乙烯(例如 Amoco IR3R7 和 G3, Dow Styron 666D 和 615APR)，聚α-甲基苯乙烯(例如 Amoco Resin-18-210)，聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸的酯(例如 DuPont Elvacite-2013 和 2016)，以及聚异丁烯。电子供体材料选自四苯乙烯(TPE)，三苯乙烯(TPE-2)和奠

(azulene)；电子受体材料选自 2,4,7-三硝基-9-芴酮(TNF)和 2-乙基蒽醌(2-EAQ)。表面活性剂是聚硅氧烷 Silar-100，可从 General Electric Co. Waterford, Ny 买到，溶剂是甲苯。

以下的例子是用来更详细地说明本发明的 opc 层 34，而绝对不是对它的限制。

opc 实施例 1

将 300 克(10 重量%)聚苯乙烯共聚树脂，(例如 Amoco 1R3P7，可从 Amoco chemical Co. Chicago IL 买到)加入 2648 克(大约 87 重量%)甲苯中并进行搅拌直至 Amoco 1R3P7 被完全溶解时为止。然后在该溶液中加入 75 克(2.5 重量%)电子供体材料，例如四苯乙烯(TPE)，和 7.5 克(0.25 重量%)第一电子接受体材料，例如 2,4,7-三硝基-9-芴酮(TNF)，和 11.25 克(0.37 重量%)第二电子接受体材料，例如 2-乙基蒽醌(2-EAQ)，并进行搅拌直至全部 TNF 和 EAQ 被溶解为止。在溶液被搅拌时加入 0.15 克(0.005 重量%)表面活性剂，例如聚硅氧烷 silar-100。当全部组分都被溶解时，将所得溶液通过一连串串联的过滤器进行过滤，该过滤器开孔尺寸范围从 10μ至 0.5μ。经过滤的光电导溶液的粘度是 32cp. 该溶液类似于 1993 年 12 月 22 日申请的美国专利申请 168486 中所述的溶液。

opc 实施例 2

以 opc 实施例 1 所述方式制备 opc 实施例 2 的溶液，该溶液含以下成分:

300 克(10 克重量%) Amoco Resin-19-210;

75 克(2.5 重量%) TPE;

7.5 克(0.25 重量%) TNF;

1.25 克(0.37 重量%) 2－EAQ;

0.15 克(0.005 重量%)聚硅氧烷 Silar-100；和

2648 克(余量)甲苯。

经混合及串联过滤器过滤后，溶液的粘度是 12cp。

opc 实施例 3

以 opc 实施例 1 所述方式制备 opc 实施例 3 熔液，该溶液含有以下成分:

300 克(10 重量%) Elvacite 2013，可从 DuPont, Wilmington, DE 买到;

75 克(2.5 重量%) TPE;

7.5 克(0.25 重量%) TNF;

11.25 克(0.37 重量%) 2-EAQ;

0.15 克(0.005 重量%)聚硅氧烷 silar-100; 和

2648 克(余量)甲苯

经混合及串联过滤器过滤后，溶液的粘度 21cp。

所列三个 OPC 实施例溶液都利用了 4 份树脂比 1 份电子供体材料的重量比。已经确定该比值可从 8 份树脂和 1 份电子供体材料变化至 2 份树脂，1 份供体材料。在 8: 1 比值时，该溶液的光电导性被降低; 而在 2: 1 比值时，该配方趋于变得不稳定，导致电子供体材料开始从该溶液中沉淀出。为了优选溶液的感光性以及由此溶液产生的 opc 层的性能，树脂对电子供体材料的比值应优选在 4: 1 至 6: 1 的范围内。已经确定两种电子接受体半的总量应在溶液总重量的 0.05 至 1.5 重量%范围之内。全部 opc 溶液都用甲苯稀释者到粘度为 12 和 32cp 的样品。在 20v(20 对角尺寸)屏盘上预先涂覆粘度为 9cp 的合适的 oc 层然后再涂覆这些 opc 溶液。优选的涂覆方法是“旋转涂覆”，即涂一定量的材料于屏盘上，然后旋转该屏盘均匀分散该溶液形成一基本均匀厚度的层。对于粘度为 12 和 32cp 的溶液，该 opc 层的厚度分别为 4μ 和 10μ。

在所述的三个 opc 配方中，opc 实施例 2 对于目前的结合荧光屏烘烤和烧结密封过程是优选的，因为该聚-α-甲基苯乙烯树脂，Amoco Resin 18-210 基本上完全烘干。电子接受体，TPE, TPE-2 和薁(Azulenes)在低于 300℃的温度时升华。使用 TPE 制备的 opc 层具有与上述美国专利申请 168486 中所述 2,4-DMPBT 制备的层相类似的光电导性能。

用目前所述 opc 实施例 1 至 3 溶液形成的所有 opc 层采用热解重量分析仪(TGE)在 440℃进行等温分析。通过样品的温度从室温(~23℃)以每分钟 10℃的速率升温直到达到 440℃温度为止，测定 opc 层的重量损失。将样品在 440℃保持 180 分钟。Opc 层的热分解在 225℃开始，并快速进行结果该层 99%的重量都在 350℃，即在样品温度达到 440℃之前 12.5 分钟就分解了。将目前的 opc 层的快速分解与上述美国专利申请 168486 中所述使用例如 1,4-二(2,4-甲基苯基)-1,4-二苯基丁三烯(2,4-DMPTB); (2,5-DMPBT); (3,4-DMPBT); (2-DMPBT); (2-DPBT); (4-DFPBT); (4-DBPBT); (4-DCPBT)或(4-DTFPBT)这样的电子供体材料的 opc 层进行对比。使用美国专利申请 168486 的电子供体材料的 opc 层在 225℃开始热分解，并在 30 分钟内于 425℃快速分解至其重量的 96%，而在另外的 80 分钟内，它却以缓慢的速率于 440℃分解至重量的 99.5%。作为对比，常规的 PVA/重铬酸盐抗光蚀剂，例如以上参考的美国专利 3558310 中所用的那些在 150℃开始分解，并在 350℃时，在 20 分钟内经受 93%的重量损失，然而甚至在 440℃烘烤 180 分钟之后仍有 7%的残留材料。常规抗光蚀剂中的残留物是无机重铬酸盐。由这些测试可以断定在目前的 opc 配方中所用的电子供体材料 TPE 既比先有的传统材料，又比上述美国专利申请 168486 中所述的材料烘烤更干净且温度更低。另外，目前 opc 层

中所用的树酯与 TPE 形成固溶体以阻止 TPE 的结晶，这样就降低了 3-5μ厚度范围的 opc 层被电击穿的可能。初步的研究表明，用 TPE 制备的 opc 的电击穿电压是 50 至 100 伏，高于美国专利申请 168468 中材料的电击穿电压，因此使用 TPE 不管民是在基体中或是在荧光粉光谱线中很少出现疵点。

将一些 20V(20 对角线)屏盘涂覆形成含有 Cat-Floc, PVA 和少量表面活性剂的水溶液的 oc 层。此 oc 溶液被确定为以上的 oc 实施例 5。然后将实施例 5 的 oc 层用上文的实施例 1opc 涂刷。制备粘度为 12cp 和 32cp 的样品，它们分别为屏盘提供 4μ和 10μ厚度的 opc 层。

将 4μ的 opc 层电晕充电至 505 伏，然后在暗处保持 90 秒，其电压(以后称作无光电压(dark voltage)衰减至 415 伏。然后将 4μopc 层暴露于(穿过一荫罩)来自曝光台的 10 次闪光曝光，该闪光台包括一氙灯。曝光后，表面电压被降至 190 伏。

将 10μ的 opc 层充电至 740 伏，90 分钟后无光电压(dark voltage)衰减至 687 伏。穿过一荫罩经 20 次闪光曝光后，较厚的 opc 层的表面电压被降至 250 伏。与较薄的层相比，较厚的 opc 层扯来具有较高的残留电压。

将有 4μopc 层的屏盘再充电至 500 伏，并根据上述美国专利 4921767 中所述的方法用蓝荧光粉显影。不用背景就能很好地分辨荧光粉光谱线，即，在留给另一种彩色荧光粉之用的 opc 区域中或留给基体光谱线之用的 opc 区域中不沉积荧光粉。4 个另外的 20V 屏盘按照美国专利 4921767 中所述方式通过沉积所有三种彩色发射荧光彩而制屏将这些屏盘成膜、铝化并烘烤 4 小时零 10 分钟，其中包括在 440℃烘烤 1 小时。Oc 和 opc 都被烘干净而没有任何棕色碳质残渣。

根据实施例 2 和实施例 3 制备的 opc 层在玻璃滑板上评定其烘干特性。两个样品都在 440℃被烘干无残余物。本发明的 opc 配方在 400 至 450nm 非常透明，并可能得益于附加的染料以降低来自玻璃基体表面透明性和反射性，这就在样品中发生约像。Opc 的光吸收性被定义为透过性的倒数的对数，将其示于图 7 中。本发明的 opc 层的光谱灵敏也示于图 7 中，它从 500nm 至 550nm 经历急速下降且在 550nm 以上基本不存在灵敏度，使 opc 层适于在黄色光中作业，黄色光的波长大致为 577 至 597nm。这意味着，既然 opc 层在 550nm 以上基本上无光敏度，因此不需要在黑暗中或在柔光中加工荧光屏，这样就使 EPS 在安全的制造环境中进行。

使用目前的实施例 1 至实施例 3opc 层制造的荧光屏对于组合屏盘烘干一烧结密封工艺是合适的。含有其体和荧光粉的荧光屏结构材料沉积在光感受器上之，将固定成膜并铝化的荫罩 25 设置在屏盘之内，将绕结材料珠粒或施于屏盘 12 的密封边或施于锥体 15 的密封边。将屏盘放在锥这样使密封边对准，再把锥体和屏盘支撑在一合适的烘炉之内。烘炉把锥体和屏盘加热至 440℃的温度，加热时间间隔要足以同时烧结和至少挥发光感受器及荧光屏结构材料以及成膜材料中的可挥发组分。

说 明 书 附 图

图 1

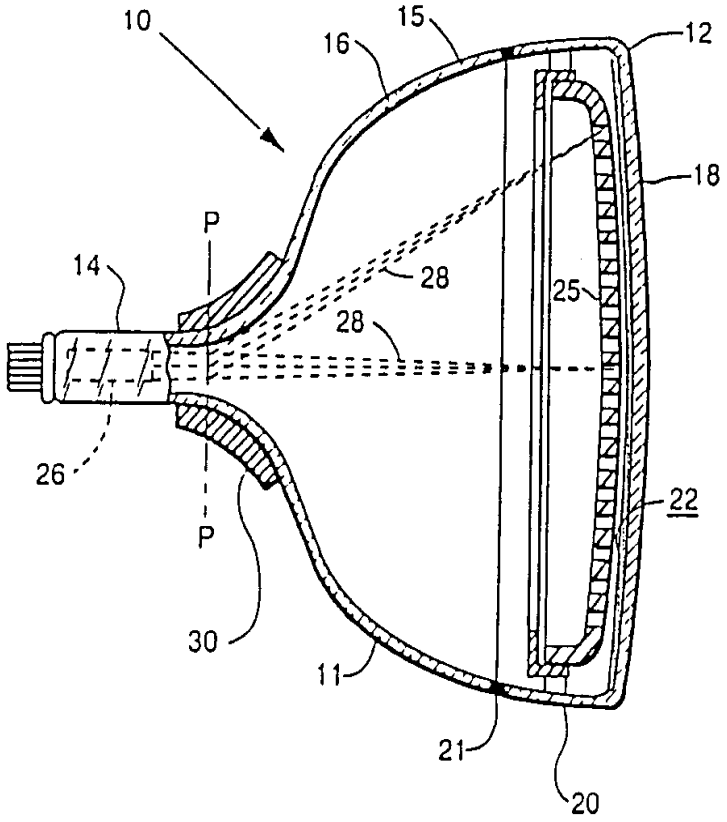


图 2

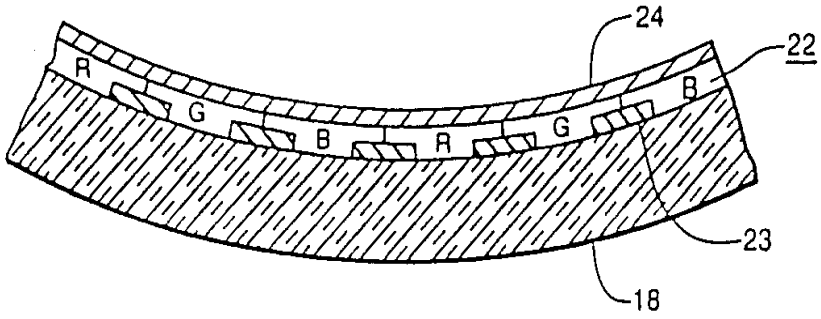


图 4

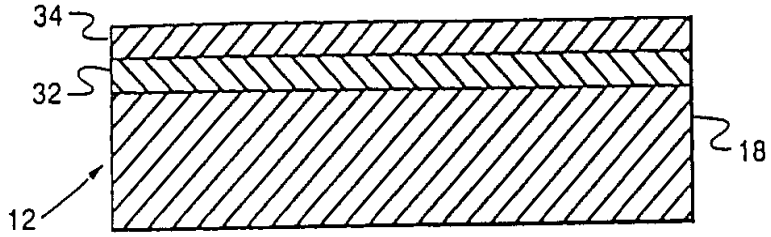
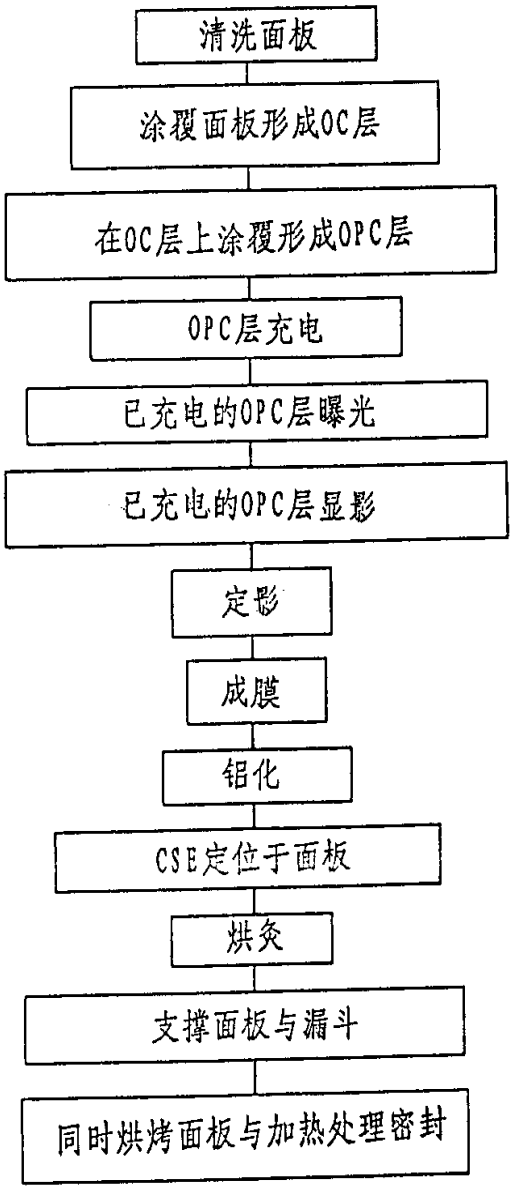

34
32
18
12

图 3


清洗面板
涂覆面板形成OC层
在OC层上涂覆形成OPC层
OPC层充电
已充电的OPC层曝光
已充电的OPC层显影
定影
成膜
铝化
CSE定位于面板
烘炙
支撑面板与漏斗
同时烘烤面板与加热处理密封

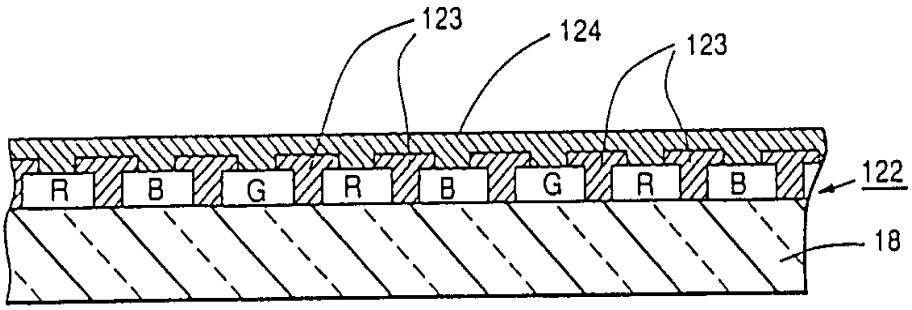

123
124
123
R
B
G
R
B
G
R
B
122
18

图 5

图 6

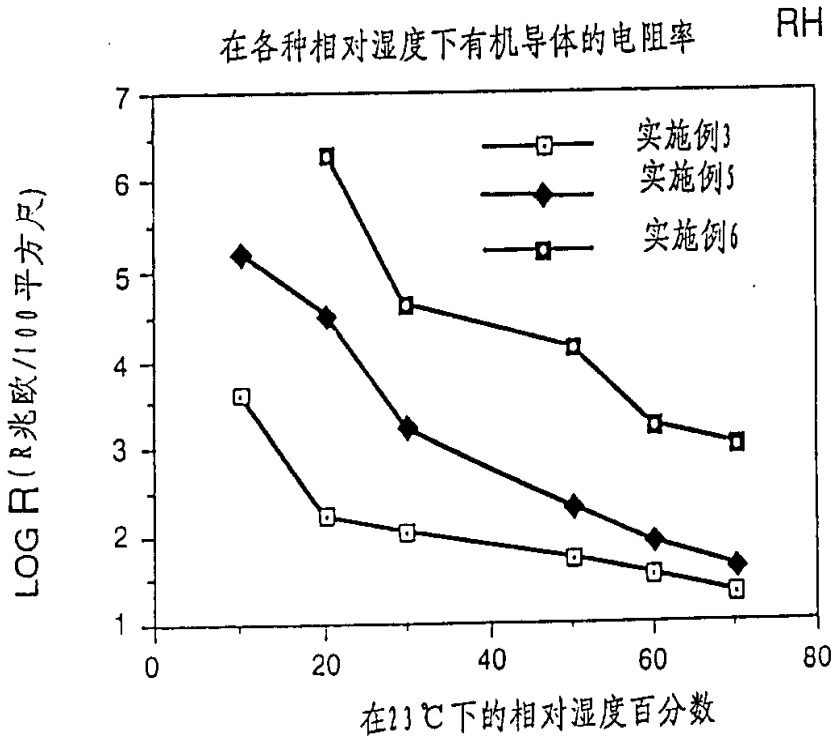

在各种相对湿度下有机导体的电阻率
RH
实施例3
实施例5
实施例6
LOG R(R兆欧/100平方尺)
7
6
5
4
3
2
1
0
20
40
60
80
在23℃下的相对湿度百分数

図 7

