(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4876351号
(P4876351)

(45)発行日　平成24年2月15日(2012.2.15)　(24)登録日　平成23年12月9日(2011.12.9)

(51)Int.Cl.			F I		
C23C	8/16	(2006.01)	C23C	8/16	
C23C	8/18	(2006.01)	C23C	8/18	
H01J	9/14	(2006.01)	H01J	9/14	G

請求項の数 1　(全 6 頁)

(21)出願番号　特願2001-261311(P2001-261311)
(22)出願日　平成13年8月30日(2001.8.30)
(65)公開番号　特開2003-73797(P2003-73797A)
(43)公開日　平成15年3月12日(2003.3.12)
審査請求日　平成20年7月25日(2008.7.25)

(73)特許権者　000003193
凸版印刷株式会社
東京都台東区台東１丁目５番１号
(72)発明者　小平　秀樹
東京都台東区台東１丁目５番１号　凸版印刷株式会社内

審査官　祢屋　健太郎

(56)参考文献　特開平０４－０７２０５４（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－２５５６３１（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１５７４３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０２－０４６６２０（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－０５７４４８（ＪＰ，Ａ）
特開昭６０－１９４０５９（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】シャドウマスクの酸化処理方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
シャドウマスクを、露点５０℃とした不活性ガスと水蒸気を含む雰囲気下で加熱処理する工程と、
不活性ガスとH_2、H_2O、ＣＯ及びCO_2を含む、露点５０℃とした混成ガスを流した雰囲気下で加熱処理する工程とを備え、
前記不活性ガスとH_2、H_2O、ＣＯ及びCO_2を含む雰囲気でのH_2／H_2O及びＣＯ／CO_2値の両方が０．０１～１．０であり、
前記加熱処理を４５０℃～６５０℃で行うことを特徴とするシャドウマスクの酸化処理方法。

【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、テレビ、コンピューター等のディスプレーのブラウン管中に用いられるシャドウマスクの処理方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
シャドウマスクは、金属薄板をエッチングすることにより製造されている。
金属薄板は、鉄材、鉄－ニッケル合金材、鉄－ニッケル－コバルト合金材が用いられている。いずれの場合でも鉄が材料の主成分である為、輸送や保管の際に多湿な環境であった

りすると、錆が生じるという問題がある。
鉄の酸化物には、Fe_2O_3、Fe_3O_4、ＦｅＯ等がある。中でも、Fe_2O_3（赤錆）は、材料との密着力が弱い為、シャドウマスクがブラウン管に用いられた時に、赤錆がブラウン管内部で脱落し、シャドウマスク開孔部の目詰まりを起こすことがある。
これを防止する為に、Fe_2O_3（赤錆）を発生させない様に、脱落しにくい安定な酸化膜であるFe_3O_4（黒錆）を優先的にシャドウマスクに形成させる対策（黒化処理）が採択されている。
また、シャドウマスクは、ブラウン管内で不必要な電子を遮る働きを行うが、この時、シャドウマスクが温度上昇し、熱膨張してしまい、画像の色ムラを起こすことがある。
上記温度上昇を防止する為に、熱輻射効率の高いFe_3O_4（黒錆）をシャドウマスクに形成させる対策（黒化処理）が採択されている。

【０００３】
黒錆（Fe_3O_4）の形成方法としては、例えば、特開昭６４－３４９２号公報に開示されているように、従来の処理条件として、CO_2、ＣＯの混合ガス中で約５８０℃に加熱すると記載されており、発熱型変性ガス雰囲気中で５００℃を超える温度で加熱するのが一般的である。

【０００４】
【発明が解決しようとする課題】
ところが、上記加熱条件により黒化処理を行うと、黒化膜として要求される熱輻射率≧０．６を得る為に、５０分以上の工業的には長い処理時間を必要とするという問題を有する。
また、混合ガスの組成によっては、Fe_2O_3（赤錆）が発生するという問題がある。

【０００５】
本発明は上記問題点に鑑み考案されたもので、脱落しにくい安定な酸化膜であるFe_3O_4（黒錆）を優先的かつ短時間にシャドウマスクに形成するシャドウマスクの酸化処理方法を提供することを目的とする。

【０００６】
【課題を解決するための手段】
上記問題を解決するために、本発明のシャドウマスクの酸化処理方法においては、
シャドウマスクを、露点５０℃とした不活性ガスと水蒸気を含む雰囲気下で加熱処理する工程と、
不活性ガスとH_2、H_2O、ＣＯ及びCO_2を含む、露点５０℃とした混成ガスを流した雰囲気下で加熱処理する工程とを備え、
前記不活性ガスとH_2、H_2O、ＣＯ及びCO_2を含む雰囲気でのH_2／H_2O及びＣＯ／CO_2値の両方が０．０１～１．０であり、
前記加熱処理を４５０℃～６５０℃で行うことを特徴とする。

【０００９】
【発明の実施の形態】
本発明のシャドウマスクの酸化処理方法は、シャドウマスクにFe_3O_4（黒錆）を優先的に短時間に形成させる方法で、この技術を利用することにより、Fe_2O_3（赤錆）を含まない脱落しにくいFe_3O_4（黒錆）からなる黒化膜をシャドウマスク上に優先的に短時間にできることが判明した。
具体的には、シャドウマスクを酸化力の強い不活性ガスと水蒸気を含む雰囲気下で加熱処理し、Fe_2O_3（赤錆）を含むが、短時間で要求熱輻射率を得る工程と、上記雰囲気中で加熱されたシャドウマスクを、不活性ガスと酸化性ガス及び還元性ガスを含む雰囲気下で加熱処理することによって、Fe_2O_3（赤錆）をFe_3O_4（黒錆）に変化させ、Fe_2O_3（赤錆）を含まない脱落しにくいFe_3O_4（黒錆）のみをシャドウマスク上に優先的に短時間に形成する方法である。

【００１０】
まず、シャドウマスクを、露点５０℃とした不活性ガスと水蒸気を含む雰囲気下で加熱

処理し、さらに、不活性ガスとH_2、H_2O、ＣＯ及びCO_2を含む、露点５０℃とした混成ガスを流した雰囲気下で加熱処理することにより、短時間で要求熱輻射率を有するFe_3O_4（黒錆）からなる黒化膜をシャドウマスク表面に形成するようにしたものである。

【００１１】

また、上記不活性ガスとH_2、H_2O、ＣＯ及びCO_2を含む雰囲気の組成比であるCO/CO_2及びH_2/H_2O値の両方が０．０１～１．０になるようにする。

ここで、CO/CO_2値が０．０１未満になると、シャドウマスクを加熱した際に、赤錆（Fe_2O_3）が発生してしまう場合があり、１．０以上になると、ＦｅＯが発生してしまう場合がある。

ＦｅＯは、化学的に不安定であり、Fe_2O_3（赤錆）に変化する可能性がある為、ＦｅＯが発生した状態は好ましくない。

また、H_2/H_2O値が０．０１未満になると、シャドウマスクを加熱した際に、Ｎｉが酸化してしまう場合があり、１．０以上になると、ＦｅＯが発生してしまう場合がある。

この様な理由から、CO/CO_2及びH_2/H_2O値の両方が０．０１～１．０であることが更に好ましい。

【００１２】

さらに、前記加熱処理を４５０℃～６５０℃で行うようにする。

４５０℃以下の温度では、処理に時間を要することになり、６５０℃以上では、ＦｅＯが発生してしまう場合がある。その為、５５０℃～６００℃で行うことがより好ましい。

【００１３】

【実施例】

以下実施例により本発明を詳細に説明する。

まず、処理すべきシャドウマスクとして、例えば、Ni＝３８％、Si＝０．０５％、Cr＝０．１０％、S＝０．００３％C＝０．０１０％、P＝０．００５％、Al＝０．０３０％、Mn＝０．４０％（重量比）及び残部Ｆｅの材料組成比からなるシャドウマスクを準備した。

【００１４】

次に、上記シャドウマスクを内径５０ｍｍの加熱炉内に固定し、まず、露点を５０℃としたN_2ガスを流しつつ６００℃で１５分間加熱処理を行い、さらに、炉内雰囲気の組成比が、CO/CO_2及びH_2/H_2O値が、０．０１～１．０になるように、ガス流量をCO_2ガス：１．２リットル／分、ＣＯガス：０．１５リットル／分、H_2ガス：０．０５リットル／分及びN_2ガス：７．６リットル／分とし、露点を５０℃とした混成ガスを流しつつ、６００℃で１５分間加熱処理を行った。

この混合ガスは、組成比にすると、CO_2＝１１．８％、H_2O＝１１．８％、ＣＯ＝１．５％、H_2＝０．５％、N_2＝７４．４％というものであった。

【００１５】

上記実施例で得られたシャドウマスクの黒化膜の熱輻射率の測定結果を表１に示す。

表１からも分かるように本発明の酸化処理法で形成した黒化膜の熱輻射率は熱処理時間３０分で０．６４が得られた。

比較例として、一般的に行われている発熱型変性ガスにて処理してシャドウマスク表面に形成した黒化膜の熱輻射率の測定結果も表１に併せて示す。一般的に行われている発熱型変性ガスによる処理は所望の熱輻射率（０．６以上）を得るのに５０分の処理時間を要した。

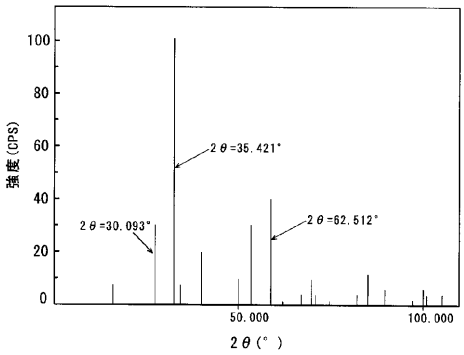
【００１６】

【表１】

	熱輻射率	処理時間(加熱温度:600℃)	
	目標値	30分	50分
実施例	0.60	0.64	−
比較例(発熱型変性ガス法)	0.60	0.47	0.61

【００１７】
上記実施例で得られたシャドウマスクの黒化膜のＸ線回折による構造解析結果を図１に示す。
上記実施例で得られたシャドウマスクの黒化膜には、Fe_2O_3（赤錆）の（１０４）面（２θ＝３３．１５１°）のピークが無く、Fe_3O_4（黒錆）の（３１１）面（２θ＝３５．４２１°）のピーク、Fe_3O_4（黒錆）の（４４０）面（２θ＝６２．５１２°）及びFe_3O_4（黒錆）の（２２０）面（２θ＝３０．０９３°）のピークが存在していることを示している。
【００１８】
また、Fe_3O_4（黒錆）に粘着テープを圧着した後、Fe_3O_4（黒錆）から粘着テープを剥離した結果Fe_3O_4（黒錆）の粘着テープへの付着は見られなかった。酸化処理で形成されたFe_3O_4（黒錆）が脱落しにくいことが確認された。
【００１９】
【発明の効果】
本発明のシャドウマスクの酸化処理方法により、シャドウマスクにFe_3O_4（黒錆）からなる黒化膜を優先的に短時間に形成させることが可能となる。
これにより、Fe_2O_3（赤錆）を含まず、脱落しにくい安定な酸化膜であるFe_3O_4（黒錆）を優先的にシャドウマスクに形成し、Fe_2O_3（赤錆）の粉によるシャドウマスクの目詰まりを防止でき、かつ、熱輻射率の要求を満たしたFe_3O_4（黒錆）からなる黒化膜を従来の６割程度の時間（３０分間）で形成できる。
【図面の簡単な説明】
【図１】本発明のシャドウマスクの酸化処理方法により形成した黒化膜のＸ線回折による構造解析結果を示す説明図である。

【図１】


100
80
60
40
20
0
強度(CPS)
2θ=35.421°
2θ=30.093°
2θ=62.512°
50.000
100.000
2θ(°)

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
C23C 8/00-12/02