



⑫ **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
29.11.95 Patentblatt 95/48

⑤① Int. Cl.⁶ : **H01J 9/38**

②① Anmeldenummer : **93202006.8**

②② Anmeldetag : **08.07.93**

⑤④ **Verfahren zur Herstellung einer Display-Röhre.**

③⑦ Priorität : **16.07.92 DE 4223351**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.01.94 Patentblatt 94/04

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
29.11.95 Patentblatt 95/48

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
DE ES FR GB IT

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
DATABASE WPI Week 9209, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92068416; & JP-A-04 011 688
PHILIPS TECHNICAL REVIEW, Bd. 44, Nr. 11, November 1989, Seiten 335 - 346; R. RAUE et al.: "Phosphor screens in cathode-ray tubes for projection television"

⑦③ Patentinhaber : **Philips Patentverwaltung GmbH**
Röntgenstrasse 24
D-22335 Hamburg (DE)

⑧④ **DE**
Patentinhaber : **Philips Electronics N.V.**
Groenewoudseweg 1
NL-5621 BA Eindhoven (NL)

⑧④ **ES FR GB IT**

⑦② Erfinder : **Bechtel, Helmut, Dr.**
c/o Philips Patentverwalt. GmbH,
Röntgenstrasse 24
D-22335 Hamburg (DE)

Erfinder : **Czarnojan, Wolfram**
c/o Philips Patentverwalt. GmbH,
Röntgenstrasse 24
D-22335 Hamburg (DE)

Erfinder : **Gruhlke, Stefan**
c/o Philips Patentverwalt. GmbH,
Röntgenstrasse 24
D-22335 Hamburg (DE)

D-22335 Hamburg (DE)

⑦④ Vertreter : **Hartmann, Heinrich, Dipl.-Ing. et al**
Philips Patentverwaltung GmbH,
Röntgenstrasse 24
D-22335 Hamburg (DE)

EP 0 580 215 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung einer Display-Röhre, welche im Innenraum eine zu stimulierter Emission anregbare Phosphorschicht aufweist, wobei der Innenraum mittels einer Vakuumpumpe evakuiert und danach gasdicht verschlossen wird.

Solche Display-Röhren sind z.B. Feldemitterröhren (vgl. Information Display 5, 1989, Seiten 17 ff, oder I.E.E.E. Trans. E.D. 36, 1989, Seiten 225 ff). Auch derartige Röhren müssen abschließend evakuiert werden (vgl. Valvo Berichte, 1974, Seite 77 ff).

Die Stimulation der Emission kann auf beliebige Weise bewirkt werden, insbesondere durch Elektronenstrahlen. Es ist bekannt (Philips Tech. Rev. 1989, Seiten 335 ff), daß die Helligkeit des Lumineszenzlichts bei gegebener Intensität der Elektronenbestrahlung mit der Zeit in Abhängigkeit der Ladungsmenge des Elektronenbeschusses abnimmt (Degradation).

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren der eingangs genannten Art derart zu gestalten, daß die alterungsbedingte Degradation geringer wird.

Die Lösung gelingt dadurch, daß vor und/oder während dem Evakuieren ein hydrolisierbares Gas während eines begrenzten Zeitintervalls in den Innenraum mit einem Partialdruck eingeleitet wird, welcher wesentlich größer als der zu erreichende End-Vakuumdruck der Kathodenstrahlröhre ist, daß danach die Evakuierung ohne weitere Gaszufuhr bis zum Erreichen des End-Vakuumdrucks fortgesetzt und dann die Kathodenstrahlröhre gasdicht verschlossen wird.

Auf Phosphorkristallen angelagerte OH-Gruppen sind in wesentlichem Ausmaß für die Degradation verantwortlich, insbesondere dann, wenn zur Herstellung der Phosphatschicht silikathaltige Bindematerialien verwendet werden. Das erfindungsgemäß eingeleitete Gas wird durch Reaktion mit den OH-Ionen hydrolisiert. Im Falle von BCl_3 wird HCl abgespalten und beim Evakuieren abgesaugt.

Ein nicht-oxidierendes Gas ist vorteilhaft, weil eine Oxidation der Phosphoroberfläche deren Lumineszenzwirkung beeinträchtigen würde. Ein besonders geeignetes Gas ist BCl_3 . Dem Fachmann sind jedoch zahlreiche gleichwirkende Gase bekannt, insbesondere Halogenide, wie z. B. GeCl_4 .

Eine Verminderung der Degradation versuchte man bisher durch Erhitzen der Phosphorschicht auf etwa 350°C zu erreichen. Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man jedoch wesentlich bessere Ergebnisse. Es hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, für das erfindungsgemäße Verfahren sehr viel niedrigere Erhitzungstemperaturen anzuwenden. Eine bevorzugte Lösung ist deshalb dadurch gekennzeichnet, daß die Evakuierung bei Temperaturen im Bereich von 50°C bis 250°C , insbesondere bei etwa

100°C , durchgeführt wird.

Bei relativ niedrigen Elektronenenergien von bis zu 5 keV, wie sie bei flachen Kathodenstrahlröhren der eingangs genannten Art üblich sind, führt das Heizen der Phosphorschicht im Vakuum auf 350°C nicht zu einer ausreichenden Verminderung der Degradation, weil die Phosphoroberfläche bei hohen Temperaturen so verändert wird, daß eine höhere Empfindlichkeit gegen Elektronenbeschuss entsteht. Bei niedrigeren Temperaturen von etwa 100°C ist zwar die rein thermische Entfernung der OH-Gruppen von der Phosphoroberfläche sehr viel weniger wirksam. In Verbindung mit der erfindungsgemäßen Zufuhr eines hydrolisierbaren Gases resultiert jedoch eine Verminderung der Degradation in einem bisher nicht erreichten Ausmaß.

Zur Verminderung der Degradation ist es ausreichend, daß der Partialdruck p des hydrolisierbaren Gases und die Zeit t von dessen Aufrechterhaltung derart gewählt sind, daß sich eine Flächenstoßrate der Moleküle des hydrolisierbaren Gases ergibt, welche mindestens den Wert hat, welcher sich bei Verwendung von BCl_3 und einem Produkt $p \cdot t = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mbar·min ergibt. Höhere Werte der Flächenstoßrate verbessern das Degradationsverhalten nicht mehr wesentlich.

Die Erfindung ist für Feldemitterröhren besonders geeignet, da deren unbedeckte Phosphorschicht (ohne Aluminiumbedeckung) besonders gut mit dem hydrolisierbaren Gas kontaktiert. Die Erfindung ist jedoch auch für andere Arten von Display-Röhren geeignet, sofern deren Phosphorschichten mit dem hydrolisierbaren Gas kontaktierbar sind.

Die Erfindung wird anhand der Figur näher erläutert.

Die Figur zeigt Degradationskennlinien von ZnS:Ag bei verschiedenen Verfahrensparametern.

In der Figur ist die relative Intensität i/i_0 der bei 4 keV Elektronenenergie gemessenen Lumineszenzstrahlung in Abhängigkeit der je cm^2 der Phosphoroberfläche aufgetragenen Ladungsmenge dargestellt.

Kennlinie 1 ergab sich, nachdem keine besonderen Maßnahmen zur Verbesserung des Degradationsverhaltens vorgesehen wurden, also bei einer Evakuierung im Bereich der Raumtemperatur und ohne Einleitung eines hydrolisierbaren Gases.

Kennlinie 2 wurde gemessen, nachdem die Evakuierung bei 350°C und ohne Zufuhr eines hydrolisierbaren Gases durchgeführt wurde.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einer Display-Röhre, welche im Innenraum eine zu stimulierter Emission anregbare Phosphorschicht aufweist, wobei der Innenraum mittels einer Vakuumpumpe evaku-

kuiert und danach gasdicht verschlossen wird, dadurch gekennzeichnet, daß vor und/oder während dem Evakuieren ein hydrolysierbares Gas während eines begrenzten Zeitintervalls in den Innenraum mit einem Partialdruck eingeleitet wird, welcher wesentlich größer als der zu erreichende End-Vakuumdruck der Kathodenstrahlröhre ist, daß danach die Evakuierung ohne weitere Gaszufuhr bis zum Erreichen des End-Vakuumdrucks fortgesetzt und dann die Kathodenstrahlröhre gasdicht verschlossen wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierbare Gas nicht oxidierend ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrolysierbare Gas BCl_3 ist.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Evakuierung bei Temperaturen im Bereich von 50°C bis 250°C , insbesondere bei etwa 100°C , durchgeführt wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Partialdruck (p) des hydrolysierbaren Gases und die Zeit (t) von dessen Aufrechterhaltung derart gewählt sind, daß sich eine Flächenstoßrate der Moleküle des hydrolysierbaren Gases ergibt, welche mindestens den Wert hat, welcher sich bei Verwendung von BCl_3 und einem Produkt $p \cdot t = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mbar·min ergibt.

Claims

1. A method of manufacturing a display tube whose inner space has a phosphor coating which can be excited to stimulated emission, said inner space being evacuated by means of a vacuum pump and being subsequently sealed in a gastight manner, characterized in that before and/or during evacuation a hydrolysable gas is introduced into the inner space for a limited time interval, using a partial pressure which is essentially larger than the eventual final vacuum pressure of the cathode ray tube, in that the evacuation is subsequently performed without any further supply of gas until the final vacuum pressure is achieved, whereafter the cathode ray tube is sealed in a gastight manner.
2. A method as claimed in Claim 1, characterized in that the hydrolysable gas is a non-oxidizing gas.

3. A method as claimed in Claim 1 or 2, characterized in that the hydrolysable gas is BCl_3 .
4. A method as claimed in any one of Claims 1 to 3, characterized in that the evacuation is performed at temperatures between 50°C and 250°C , particularly at approximately 100°C .
5. A method as claimed in any one of Claims 1 to 4, characterized in that the partial pressure (p) of the hydrolysable gas and the time (t) of maintaining said pressure are chosen to be such that this results in a surface collision rate of the molecules of the hydrolysable gas having at least the value obtained when using BCl_3 and a product $p \cdot t = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mbar·min.

Revendications

1. Procédé de fabrication d'un tube image, qui présente dans son espace intérieur une couche luminescente excitable en émission stimulée, l'espace intérieur étant mis sous vide par une pompe à vide et ensuite fermé de manière étanche aux gaz, caractérisé en ce que, avant et/ou pendant la mise sous vide, un gaz hydrolysable est introduit dans l'espace intérieur dans un intervalle de temps limité avec une pression partielle qui est sensiblement supérieure au vide final du tube à rayons cathodiques à atteindre, en ce qu'ensuite la mise sous vide est poursuivie sans autre apport de gaz jusqu'à ce que le vide final soit atteint, puis en ce que le tube à rayons cathodiques est fermé de manière étanche aux gaz.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gaz hydrolysable n'est pas oxydant.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le gaz hydrolysable est le BCl_3 .
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la mise sous vide est réalisée à des températures comprises entre 50°C et 250°C , en particulier d'environ 100°C .
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la pression partielle (p) du gaz hydrolysable et le temps (t) de son maintien sont choisis, de telle sorte que l'on obtienne un taux d'impacts sur la surface des molécules de gaz hydrolysable qui ait au moins la valeur que l'on obtient en utilisant du BCl_3 et un produit $p \cdot t = 0,8 \cdot 10^{-3}$ mbar·min.

