

⑫

**FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN**

④⑤ Date de publication du fascicule du brevet :  
**06.05.87**

⑤① Int. Cl. : **H 01 J 29/28, H 01 J 9/227**

②① Numéro de dépôt : **84401895.2**

②② Date de dépôt : **21.09.84**

⑤④ **Procédé d'aluminisation de la face interne de l'écran d'un tube de télévision en couleurs.**

③⑩ **Priorité : 27.09.83 FR 8315338**

④③ **Date de publication de la demande :  
29.05.85 Bulletin 85/22**

④⑤ **Mention de la délivrance du brevet :  
06.05.87 Bulletin 87/19**

⑧④ **Etats contractants désignés :  
DE FR GB IT NL**

⑤⑥ **Documents cités :  
US-A- 3 821 009  
US-A- 4 123 563  
US-A- 4 339 475  
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 28 (E-  
1)(510), 8 mars 1980, page 36 E 1**

⑦③ **Titulaire : VIDEOCOLOR  
7, boulevard Romain-Rolland  
F-92128 Montrouge (FR)**

⑦② **Inventeur : Giancaterini, Gabriele  
THOMSON-CSF SCPI 173, bid Haussmann  
F-75379 Paris Cedex 08 (FR)  
Inventeur : Pacifici, Francesco  
THOMSON-CSF SCPI 173, bid Haussmann  
F-75379 Paris Cedex 08 (FR)**

⑦④ **Mandataire : Grynwald, Albert et al  
THOMSON-CSF SCPI 19, avenue de Messine  
F-75008 Paris (FR)**

**EP 0 143 021 B1**

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

## Description

L'invention est relative à un procédé d'aluminisation de la face interne de l'écran d'un tube de télévision en couleurs.

Un tube à rayons cathodiques pour la visualisation en couleurs, notamment un tube de télévision, présente un panneau frontal en verre dont la face interne est recouverte de phosphores, c'est-à-dire de substances luminescentes qui émettent de la lumière lorsqu'elles sont excitées par des faisceaux d'électrons produits par des canons à électrons à l'intérieur du tube. Ces phosphores sont déposés sur le verre sous forme de bandes ou de points et sont recouverts par une couche d'aluminium. Cette couche, connectée à la masse, est destinée à évacuer les électrons incidents et à constituer un miroir réfléchissant vers l'avant la lumière émise vers l'arrière du tube. Les phosphores formant une couche irrégulière, si l'on déposait directement l'aluminium sur ceux-ci le coefficient de réflexion de cette couche serait faible, ce qui irait à l'encontre du but recherché. C'est pourquoi sur les phosphores on dépose, avant la couche d'aluminium, une couche d'un matériau organique en solution (ou en émulsion dans l'eau) qui présente une surface lisse à l'opposé des phosphores et c'est sur cette surface lisse qu'on dépose ensuite l'aluminium. La matière organique est ensuite éliminée par traitement thermique à une température supérieure à 350 °C. Au cours de ce traitement, cette matière se décompose en divers gaz qui s'échappent à travers l'aluminium qui est relativement poreux du fait de sa faible épaisseur. Mais cette porosité de l'aluminium est en général insuffisante. C'est pourquoi il peut se former des cloques ou boursouflures qui altèrent la réflectivité, et des parties de la couche métallique peuvent même se détacher, et ainsi perturber le fonctionnement des canons à électrons et/ou bloquer des trous du masque généralement utilisé pour la sélection des couleurs.

Pour remédier à cet inconvénient (la formation des cloques) on a déjà proposé (brevets US-A-3 821 009 et US-A-4 339 475) de projeter sur la matière organique, une solution formant des cristaux destinés à percer la couche d'aluminium afin de faciliter l'échappement des gaz résultant de la décomposition de la matière organique.

Mais les produits utilisés jusqu'à présent pour rendre rugueuse la surface de la matière organique sur laquelle doit être déposée la couche d'aluminium n'ont pas donné entière satisfaction car on a constaté, après fabrication d'un grand nombre de tubes, qu'une proportion non négligeable de ceux-ci présentait encore des cloques de la couche d'aluminium.

L'invention permet de réduire la probabilité de formation de telles cloques.

Elle est caractérisée en ce que la rugosité de la surface de la couche de matière organique recouvrant les phosphores et le verre autour de ces phosphores est obtenue par projection d'une solution, notamment aqueuse, ou d'une suspension de tétraborate d'ammonium, de préférence hydraté,  $[\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot x \text{H}_2\text{O}]$ .

On a constaté qu'avec le procédé selon l'invention la probabilité de formation de cloques de la couche d'aluminium est particulièrement faible et que la quantité de produit à projeter sur la matière organique peut également être faible, ce qui réduit le coût de fabrication.

En outre il subsiste, après traitement, un résidu d'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  qui présente l'avantage d'augmenter l'adhérence entre l'aluminium et les phosphores et entre l'aluminium et le verre. En effet, l'anhydride borique reste stable aux températures maximales, généralement de l'ordre de 450 à 480 °C, auquel le tube est soumis au cours de sa fabrication et, à ces températures, ce matériau forme une pâte d'une grande viscosité qui se répartit de façon uniforme entre l'aluminium et le verre et entre le matériau luminescent et l'aluminium. Toutefois, cette propriété d'amélioration de l'adhérence n'est pas spécifique au tétraborate d'ammonium car, lorsqu'on utilise, conformément à une technique connue, de l'acide borique, on obtient aussi, après traitement, un résidu d'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

La diminution de la probabilité de formation de cloques de la couche d'aluminium et la diminution de la quantité de matériau projeté sur la matière organique résulte, selon les expériences effectuées par les inventeurs, des propriétés suivantes du tétraborate d'ammonium :

Après projection et séchage, les microcristaux, qui percent la couche d'aluminium, sont plus petits et mieux répartis qu'avec les corps utilisés antérieurement. Il en résulte un plus grand nombre de trous dans la couche d'aluminium et donc une meilleure évacuation des gaz, d'où un moindre risque de formation de cloques. A cette minimisation du risque de formation de cloques contribue aussi le fait que, lorsque la température s'élève, le tétraborate d'ammonium hydraté se décompose, notamment par évaporation de l'eau, de façon progressive, sans discontinuité ; au contraire avec l'acide borique ou l'oxalate d'ammonium, ou encore le composé  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , la décomposition est beaucoup plus rapide, la probabilité de formation de cloques étant d'autant plus grande que la vitesse de décomposition ou d'évaporation est importante.

Par ailleurs on notera que la quantité de produit utilisé pouvant être très réduite, le résidu, après traitement thermique, est minime. Cette minimisation du résidu vitrifié assure une meilleure excitation des phosphores (le résidu formant un écran d'épaisseur réduite pour le faisceau d'électrons) et une plus grande réflexion de la lumière par la couche d'aluminium.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront avec la description de certains de ses modes de réalisation, celle-ci étant effectuée en se référant aux dessins ci-annexés sur lesquels :

la figure 1 est un schéma partiel en coupe d'un tube de télévision en couleurs en cours de fabrication.

la figure 2 est un schéma analogue à celui de la figure 1 après traitement thermique, et la figure 3 est un diagramme comparatif.

5 Un tube de télévision en couleurs comprend une enveloppe en verre épais présentant un panneau frontal 10 sur la surface interne 11 duquel sont déposés les phosphores 12, en points ou en bandes, qui sont excités sélectivement par trois faisceaux d'électrons (non représentés) engendrés par trois canons à électrons à l'intérieur de l'ampoule de verre. La couleur de chaque triplet de points excité dépend des intensités relatives des faisceaux d'électrons. Pour qu'un faisceau d'électrons ne frappe qu'un phosphore de la couleur qu'il doit exciter on prévoit habituellement un masque à trous (non représenté) à proximité des phosphores à l'intérieur du tube sous vide.

10 Les phosphores 12 sont déposés directement sur la surface interne 11 du panneau 10 et ils sont recouverts par une couche d'aluminium 13 qui a un double rôle : d'une part évacuer vers la masse les électrons frappant l'écran, et, d'autre part, réfléchir vers l'avant, c'est-à-dire vers l'extérieur du tube, la lumière émise par les phosphores 12 vers l'arrière, c'est-à-dire vers l'intérieur du tube. L'aluminium est également déposé autour de l'écran afin que cette partie périphérique 14, qui est très souvent à l'extérieur du boîtier du téléviseur, soit opaque. De cette manière le tube ne présente pas de partie transparente, inesthétique pour le spectateur.

15 Préalablement au dépôt de la couche d'aluminium on dépose sur les phosphores 12 une couche 15 d'une matière organique, comprenant par exemple une émulsion de résines acryliques, d'alcool polyvinylique et d'eau. Cette couche 15, disposée sur la face des luminophores recevant les électrons, présente une surface lisse qui permet d'obtenir un dépôt d'aluminium 13 sensiblement plat.

20 Sur cette surface lisse de la couche 15 on projette une solution d'une matière cristallisable qui, après séchage, forme des microcristaux 16 d'une hauteur plus importante que l'épaisseur de la couche d'aluminium 13 qui sera déposée afin que celle-ci présente des trous.

25 Après dépôt de la couche d'aluminium 13 le tube est soumis à un traitement thermique de façon que les dépôts internes atteignent une température supérieure à 350 °C pour laquelle les microcristaux 16 et la couche organique 15 se décomposent. Les gaz résultant de cette décomposition s'échappent par les trous formés par les microcristaux 16. De cette manière la probabilité de formation de cloques dans la couche d'aluminium 13 (figure 2) est réduite.

30 Conformément à l'invention la solution aqueuse qui est projetée sur la surface de la couche organique 15 est une solution de tétraborate d'ammonium, de préférence le tétraborate d'ammonium hydraté  $[NH_4HB_4O_7 \cdot xH_2O]$ .

35 Cette solution projetée est ensuite séchée par soufflage d'air chaud ou par un chauffage différent. A l'issue de ce séchage il subsiste des microcristaux 16. Ensuite, comme déjà décrit, on dépose la couche d'aluminium 13.

40 Au cours du traitement thermique les microcristaux de tétraborate d'ammonium hydraté subissent une réduction de volume importante car l'eau  $H_2O$  et l'ammoniac  $NH_3$  s'échappent sous forme gazeuse. Il ne reste ainsi qu'un résidu 17 d'anhydride borique  $B_2O_3$  de petit volume. Ce volume résiduel minimum permet de réduire au maximum la surface des trous qui reste occultée, ce qui donne un passage plus aisé aux gaz résultant de la décomposition de la couche organique 15.

Ainsi la formation de cloques, tant sur l'écran proprement dit qu'autour de ce dernier, est moins probable avec un sel d'ammonium hydraté qu'avec les produits utilisés antérieurement.

45 Dans des essais comparatifs entre une solution d'acide borique et une solution de tétraborate d'ammonium on a relevé les résultats suivants :

pour un panneau frontal,  
avec des solutions à 3 % dans les deux cas,

	acide borique	tétraborate
50		
	volume déposé	5 cm <sup>3</sup>
		2,5 cm <sup>3</sup>
55	poids de résidu	84 mg
		50 mg

On constate ainsi que l'invention réduit considérablement le poids de résidus solides.

60 Au cours des essais comparatifs on a constaté que les soufflages de cloques sous la couche d'aluminium étaient principalement provoqués par une brutale perte en eau dans la solution d'acide borique. Entre 100 °C et 150 °C, cette perte brutale provoque un flux de vapeur d'eau responsable de la formation de cloques. Une solution selon l'invention, en concentrations comparables, subit une perte en eau beaucoup plus progressive.

65 La figure 3 est un diagramme illustrant ces essais comparatifs et d'autres essais. En abscisses on a porté la température de traitement en ° Celsius et en ordonnées, en %, la perte en poids des diverses

couches. La courbe 20 se rapporte au tétraborate d'ammonium hydraté, la courbe 21 représente la perte de poids d'acide borique, dans les mêmes conditions de concentration. La courbe 22 montre la perte en poids du borax de formule chimique  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$ . La courbe 23 se rapporte à l'utilisation de l'oxalate d'ammonium et la courbe 24 montre la perte de poids en fonction de la température de la couche

5

15. Les recherches effectuées par les inventeurs ont montré que l'oxalate d'ammonium est un composé organique qui s'évapore complètement et ne donne pas lieu à un résidu permettant d'améliorer l'adhérence entre les phosphores et la couche d'aluminium et entre le verre et cette couche d'aluminium. De plus, comme le montre la courbe 23 l'oxalate d'ammonium s'évapore rapidement ; le risque de formation de cloques est donc élevé.

10

L'acide borique laisse, après décomposition, un résidu  $\text{B}_2\text{O}_3$  améliorant ladite adhérence. Le tétraborate d'ammonium laisse le même résidu. Toutefois, l'avantage de cette dernière substance par rapport à l'acide borique est, comme on peut le voir à l'examen des courbes 20 et 21, que la vitesse de décomposition du tétraborate d'ammonium est moins importante que la vitesse de décomposition de l'acide borique ; ainsi avec le tétraborate d'ammonium le risque de formation de cloques est moins élevé.

15

Enfin, le borax  $[\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$  se décompose également plus rapidement que le tétraborate d'ammonium (voir courbe 22). Le risque de formation de cloques est ainsi plus élevé. De plus, le résidu laissé par le borax n'a pas les propriétés de collage du résidu  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

## 20 Revendications

1. Procédé d'aluminisation de la face interne de l'écran d'un tube à rayons cathodiques, notamment pour la télévision en couleurs, dans lequel on dépose une couche organique (15) sur les éléments luminescents et autour de l'écran, puis sur cette couche organique on projette une solution ou suspension formant, après séchage, des microcristaux (16) qui rendent rugueuse la surface de la couche organique, on dépose ensuite de l'aluminium (13) sur cette surface rugueuse, et on soumet le tube à un traitement thermique de façon à décomposer la couche organique (15) afin qu'elle s'échappe par les trous de la couche d'aluminium (13) engendrés par les rugosités, caractérisé en ce que la solution ou suspension appliquée sur la couche organique (15) est une solution de tétraborate d'ammonium, de préférence du tétraborate d'ammonium hydraté  $[\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ .

25

30

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est séchée par soufflage d'air chaud.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que ladite solution de tétraborate d'ammonium est une solution aqueuse.

35

## Claims

1. Process for aluminizing the inner face of the screen of a cathode ray tube, especially for colour television, comprising depositing an organic layer (15) onto the luminescent elements and around the screen, then spraying, onto said organic layer, a solution or suspension forming microcrystals (16) upon drying which roughen the surface of said organic layer, subsequently depositing aluminium (13) onto said rough surface, and subjecting said tube to a thermal treatment so as to decompose said organic layer (15) in order to deflate it through the holes of said aluminium layer formed by said rough, characterized in that said solution or suspension applied onto said organic layer (15) being a solution of ammonium tetraborate, preferably of hydrated ammonium tetraborate  $[\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ .

40

45

2. Process according to claim 1 characterized in that said solution is dried by blowing of hot air.

3. Process according to claim 1 or 2 characterized in that said solution of ammonium tetraborate is an aqueous solution.

## 50 Patentansprüche

1. Verfahren zum Aluminieren der Innenfläche des Schirms einer Katodenstrahlröhre, insbesondere für das Farbfernsehen, bei dem man auf die lumineszierenden Elemente und um den Schirm herum eine organische Schicht (15) abscheidet, dann auf diese organische Schicht eine Lösung oder Suspension aufspritzt, die nach dem Trocknen Mikrokristalle (16) bildet, welche die Oberfläche der organischen Schicht rau machen, bei dem man anschließend auf diese rauhe Oberfläche Aluminium (13) abscheidet und die Röhre einer Wärmebehandlung unterwirft, bei der die organische Schicht (15) zersetzt wird, damit sie durch die Löcher der Aluminiumschicht (13) entweicht, die durch die Unebenheiten entstanden sind, dadurch gekennzeichnet, daß die auf die organische Schicht (15) aufgetragene Lösung oder Suspension eine Ammoniumtetraborat-Lösung, vorzugsweise eine Lösung von hydratisiertem Ammoniumtetraborat  $[\text{NH}_4\text{HB}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ , ist.

55

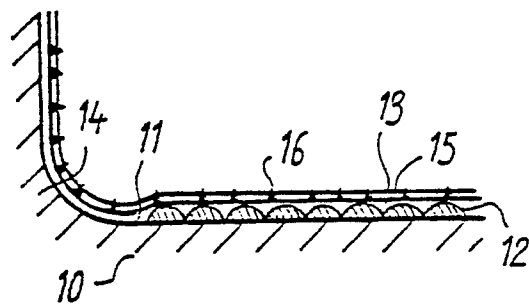
60

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung durch Blasen mit warmer Luft getrocknet wird.

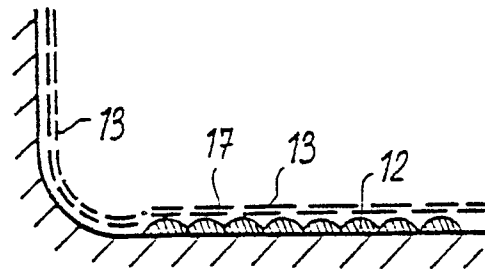
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Ammoniumtetraborat-Lösung eine wäßrige Lösung ist.

65

FIG\_1



FIG\_2



FIG\_3

