[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 94120768.4

[45]授权公告日 2002 年 12 月 11 日

[11]授权公告号 CN 1096096C

[22]申请日 1994.12.21 [21]申请号 94120768.4

[30]优先权

[32]1993.12.22 [33]US [31]168486

[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

W·C·施图尔特

[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

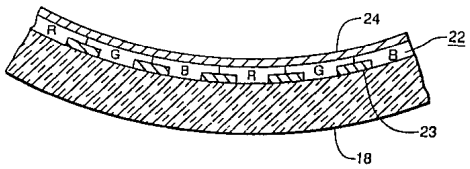
代理人 张元忠

权利要求书 2 页 说明书 20 页 附图 4 页

[54]发明名称 制造荧光屏组件的方法

[57]摘要

一种在阴极射线管荧光屏面板的内表面上通过电子照相制造荧光屏组件的方法,包括形成感光体的步骤,即顺序地用一电导溶液涂覆面板表面形成一可挥发的电导层,再用一有机光电导溶液涂刷在电导层上形成一可挥发的光电导层,该光电导溶液含有合适的树脂,电子给体物质,电子受体物质,表面活性剂和有机溶剂。该感光体的光电导层在成膜过程中抗龟裂,定影时显示高的荧光粉粘附性,它可以基本上完全烘出,并且在 550nm 以上基本上没有感光性。



ISSN1008-4274

1.一种在彩色阴极射线管(10)的荧光屏面板(12)内表面上制造荧光屏组件(22, 24, 122, 124)的方法, 包括以下步骤:

a)涂覆该面板的该内表面形成一可挥发的导电层(32); 和

b)用一种光电导溶液刷涂在该导电层上, 该溶液含有 5 至 20%重量的合适的树脂, 1.5 至2.5%重量的电子给体物质, 0.05 至0.35%重量的至少一种电子受体物质, 0.005%重量的表面活性剂和余量的有机溶剂, 形成一可挥发的有机光电导层(34), 该层在 550nm 以上基本上没有感光性; 其特征在于:

该树脂与该电子给体物质的重量比在2:1至8:1的范围内;

该光电导溶液的该树脂选自以下一类物质, 包括: 聚苯乙烯, 聚-α-甲基苯乙烯, 聚苯乙烯-丁二烯共聚物, 聚甲基丙烯酸甲酯和其它的聚甲基丙烯酸的酯类, 聚异丁烯和聚丙二醇碳酸酯;

该电子给体物质选自下面一类物质, 包括: 1,4-二(2,4-甲基苯基)-1,4 二苯基丁三烯; 1,4-二(2,5-甲基苯基)-1,4-二苯基丁三烯; 1,4-二(3,4-甲基苯基)-1,4-二苯基丁三烯; 1,4-二(2-甲基苯基)-1,4 二苯基丁三烯;1,4-二苯基-1,4-二苯基苯基丁三烯;1,4-二(4-氟苯基)-1,4 二苯基丁三烯; 1,4-二(4-溴苯基)-1,4-二苯基丁三烯; 1,4-二(4-氯苯基)-1,4 二苯基丁三烯; 和 1,4-二(4-三氟甲基苯基)-1,4 二苯基丁三烯;和

该电子受体物质选自以下一类物质, 包括: 9-芴酮; 3-硝基-9-芴酮; 2,7-二硝基-9-芴酮;2,4,7-三硝基-9-芴酮; 2,4,7-三硝基-9-亚芴基丙二腈; 蒽醌;2-乙基蒽醌; 1-氯蒽醌; 2-甲基蒽醌; 和 2,1-二氯-1,4-萘醌。

2.根据权利要求 1 所述的方法, 其中该树脂与该电子给体物质的

重量比在 4:1 至 6:1 的范围内。

3.根据权利要求 1 所述的方法，包括以下步骤:

c)在该光电导层上形成基本上均匀的静电荷;

d)使该光电导层的经过选择的区域于光化辐射下曝光，使其上的电荷感光;

e)用至少一种干燥的，发光的，摩擦充电荧光屏结构材料显影该光电导层;

f)将该荧光屏结构材料定影到该光电导层，使该荧光屏结构材料的位移最小;

g)将该荧光屏结构材料成膜;

h)铝化该成膜的荧光屏结构材料; 和

i)在至少 425℃ 温度的空气中烘烤该荧光屏面板，挥发荧光屏组件的组份，该组份包括该导电层，该光电导层，和在上述层及材料中存在的溶剂;

4.根据权利要求 3 所述的方法，其中该树脂与该电子给体物质的重量比在 4:1 至 6:1 的范围内。

制造荧光屏组件的方法

本发明涉及一种电子照相制造阴极射线管（ＣＲＴ）的荧光屏组件的方法，更具体地说，涉及一种使用改进的材料来提供具有优异的物理和电学性能的有机光电导层的方法。

１９９０年５月１日颁发给 Datta 等人的美国专利 4921767 叙述了一种在ＣＲＴ荧光屏的内表面上电子照相制造一种荧光屏组件的方法，该方法在适当制备的，可静电充电的表面上使用干粉、摩擦充电沉积荧光屏结构材料。该可充电表面，或感光体包括在导电层上叠加的有机光电导层，这两层都是作为溶液依次沉积在ＣＲＴ面板内表面上的。

上述专利的光电导层包括一种可挥发的有机聚合物材料，例如聚乙烯咔唑（ＰＶＫ），或一种有机单体，例如ｎ－乙基咔唑，ｎ－乙烯基咔唑或四苯基丁三烯（ＴＰＢＴ）。较好的ＰＶＫ光电导材料的缺点是它们在成膜过程中趋于开裂，在定影过程中荧光粉沉积物不能令人满意地粘附，而且在屏烘烤过程中需要很长时间来烘出该层的可挥发组分。ＴＰＢＴ的缺点是溶解度差，趋于结晶以及在通常所关心的波长，即 400-500 nm 下不具有可观的感光性。结晶是有害的，因为在结晶处会出现电击穿，而且在这些部位还会出现荧光粉和／或基体疵点。

因此，需要一种合适的材料，该材料没有已知材料的缺点并可被充电到大约４００至６００伏特而不绝缘击穿。另外，该材料在黑暗

中应很少或没有电荷的损耗，而用光照射时就迅速放电。此外，还希望该材料在５５０ｎｍ以上没有感光性，可使荧光屏制造过程能够在黄光中而不是在黑暗中进行，从而提供了一个安全的生产环境。

本发明的目的是提供一种制造上述合适材料的方法。

根据本发明，在彩色ＣＲＴ荧光屏面板内表面上电子照相制造荧光屏组件的方法包括以下步骤，涂覆面板表面形成一可挥发的导电层，和用一光电导溶液外覆在导电层上，该光电导溶液含有一种合适的树脂，一种电子给体物质，一种电子受体物质，一种表面活性剂和有机溶剂，从而形成一可挥发的有机光电导层，该层在５５０ｎｍ以上基本上没有感光性，其特征在于:

光电导溶液的树脂选自以下一类物质，包括：聚苯乙烯、聚－α－甲基苯乙烯、聚苯乙烯－丁二烯共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯和其它的聚甲基丙烯酸的酯类，聚异丁烯和聚丙二醇碳酸酯;

电子给体物质选自以下一类物质，包括：１，４－二（２，４－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（２，４－DMPTB）；１，４－二（２，５－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（２，５－DMPBT）；１，４－二（３，４－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（３，４－DMPBT）；１，４－二（２－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（２－DMPBT）；１，４－二苯基－1,4－二苯基苯基丁三烯（２－DPBT）；１，４－二（４－氟苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DFPBT）；１，４－二（４－溴苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DBPBT）；１，４－二（４－氯苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DCPBT）；和１，４－二（４－三氟甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DTFPBT）；

电子受体物质选自以下一类物质，包括：９－芴酮（９－Ｆ）；

3－硝基－9－芴酮（3－NF）；2，7－二硝基－9－芴酮（2，7－DNF）；2，4，7－三硝基－9－芴酮（2，4，7－TNF）；2，4，7－三硝基－9－亚芴基丙二腈（2，4，7－TNFMN）；蒽醌（AQ）；2－乙基蒽醌（2－EAQ）；1－氯蒽醌（1－CAQ）；2－甲基蒽醌（2－MAQ）；和2,1-二氯-1，4-萘醌（2，1－DCAQ）。

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中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荧光屏面板的截面图。

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，包括长方形荧光屏面板12和由长方形漏斗状锥体15连接的管颈14。漏斗状锥体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。面板12包括一观视屏或基片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被装到观视屏18的内表面上。图2所示的荧光屏22优选是条形荧光屏（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色，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体材料23将荧光条互相分隔开。此外，该荧光屏可以是点状式（dot）荧光屏。将一薄的导电层24，优选铝，盖覆在荧光屏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，即荫罩板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板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是用电子照相荧光屏制造（EPS）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，将面板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。然后观视屏18的内表面被提供一种感光体，该感光体含有一种适宜的，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。将荫罩板25插入面板12，将充正电的OPC层34通过荫罩板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（duplicate）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，随后此处的发光荧光粉沉积形成荧光屏22。曝光步骤之后，从面板12移走荫罩板25，将面板移到第一显影剂，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色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，则在该基体上形成感

光体，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感光体的充正电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。三种荧光粉沉积后，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面板布置在一基体显影剂上，该显影剂对基体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。然后带有铝化的荧光屏组件的荧光屏面板在大约 425℃烘烤，使荧光屏组件的组分挥发。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面板 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 0.5 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－氯化吡咯烷鎓）（3，4－DNDP氯化物）；聚（3，4－二亚甲基－N－二甲基－吡咯烷鎓硝酸盐）（3，4－DNDP硝酸盐）；和聚（3，4－二亚甲基－N－二甲基－吡咯烷鎓磷酸盐）（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）。

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，它们在面板烘烤后不会完全烘出。所购买的材料在被用来制造有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 美元或每个面板约 0.002 美元。

为了除去键合在 Cat - Floc 材料有机聚合物链上的氯化物离子，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 1.9 cp。

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。

60克 (3% wt) 紫罗烯聚合物 1，5 二甲基－1，5－二甲基重氮基－十－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0.11 欧姆/平方米(欧姆/100 平方呎)。

表1

OC标志	电阻率 0.11 欧姆/平方米
实施例1	5×10^{7}
实施例2	6×10^{8}
实施例3	1.8×10^{7}
实施例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 MS-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 3.2×10^{5} 欧姆/平方米(3×10^{6} 欧姆/100 平方呎)和 3.2×10^{7} 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5－２０％重量适合的树脂，1.5－2.5％重量电子给体物质，０.０５－１.５％重量，优选０.０５－０.３５％ 重量的至少一种电子受体物质，表面活性剂和有机溶剂。当干燥时，该溶液形成－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，聚α－甲基苯乙烯，聚苯乙烯－丁二烯共聚物，聚甲基丙烯酸甲酯和其它的聚甲基丙烯酸的酯类,聚异丁烯,和聚丙二醇碳酸酯。电子给体物质选自下面一类物质,包括:1,4－二(２,４－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（２，４－DMPBT）；１，４－二（２，５－甲基苯基）－－1,4－二苯基丁三烯（２，５－DMPBT）；１，４－二（３，４－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（３，４－DMPBT）；１，４－二（２－甲基苯基）－1,4－二苯基丁三烯（２－DMPBT）；１，４－二苯基－1,4－二苯基苯基丁三烯（２－DPBT）；１，４－二（４－氟苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DFPBT）；１，４－二（４－溴苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DBPBT）；１，４－二（４－氯苯基）－1,4－二苯基丁三烯（４－DCPBT）；和１，４－二（４－三氟甲基苯基）－１,4－二苯基丁三烯（４－DTFPBT）。电子受体物质选自以下一类物质，包括：９－芴酮（９－Ｆ）；３－硝基－９

－芴酮（３－ＮＦ）；２，７－二硝基－９－芴酮（２，７－DNF）；２，４，７－三硝基－９－芴酮（２，４，７－TNF）；２，４，７－三硝基－９－亚芴基丙二腈（２，４，７－TNFMN），蒽醌（AQ）；２－乙基蒽醌（２－ＥＡＱ）；１－氯蒽醌（１－ＣＡＱ）；２－甲基蒽醌（２－MAQ）；和２，１－二氯－１，４萘醌（２，１－DCAQ）。表面活性剂或是从 Union Carbide, Danbury, CT, 购买的聚硅氧烷 U-7602，或是从 General Electric Company, Waterford, NY 购买的聚硅氧烷 Silar-100；而溶剂或是甲苯或是二甲苯。

以下的实施例是用来更详细地说明本发明的ＯＰＣ层３４的，而不是以任何方式对其进行限制的。

ＯＰＣ实施例１

将 300 克 (10% wt) 聚苯乙烯－丁二烯共聚物树脂，例如从 Goodyear Tire and Rubber Co. Akron, OH 购买的 Plitone－1035，加入到 2648 克 (大约 88% wt) 的甲苯中并搅拌直至 Plitone完全溶解。然后在该溶液中加入５０克 (1.66% wt) 电子给体物质，例如四苯基丁三烯 (TPBT)，和 2.5 克 (0.083% wt) 电子受体物质，例如２，４，７－三硝基－９－芴酮（ＴＮＦ）并进行搅拌直至ＴＮＦ全部溶解为止。将 0.15 克 (0.005% wt) 表面活性剂，例如聚硅氧烷 Silar-100 在搅拌时加入到该溶液中。当所有的组分都溶解时，将所得溶液通过一连串孔径范围为１０μ至 0.5 μ大小的串联过滤器进行过滤。过滤后的光导电溶液的粘度是６ｃｐ。此溶液类似于上面引用的美国专利 4921767 中所述的溶液并被用作对照物。

OPC实施例2

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例2的溶液，该溶液含有以下组分。

300克 (10% wt) Plitone - 1035;

50克 (1.66% wt) 2, 4-DMPBT;

2.5 克 (0.083% wt) TNF;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 Silar - 100; 和

2648 克 (余量) 甲苯。

混合并通过串联过滤器过滤后，该溶液粘度为7 cp。

OPC实施例3

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例3的溶液，该溶液含有以下组分：

450克 (14% wt) Plitone - 1035;

75克 (2.36% wt) 2, 4-DMPBT;

3.7 克 (0.12% wt) TNF;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 Silar 100; 和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例3溶液粘度为13 cp。

OPC实施例4

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例4的溶液，该溶液粘度为30±2 cp。通过加入适于涂覆工艺的溶液调整其粘度。OPC实施例4的组分如下：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯 (可从 Amoco Co. Chicago, IL 购买, 如 Amoco IR3P7) ;

50克 (1.66% wt) 2, 5 DMPBT;

2.5 克 (0.083% wt) TNF;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 Silar-100; 和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例5

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例5的溶液，该溶液粘度为28cp。OPC实施例5的组分如下：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯;

50克 (1.66% wt) 2 - DPBT;

2.5 克 (0.083% wt) TNF;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 Silar-100; 和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例6

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例6的溶液，该溶液粘度为30cp。该溶液包括以下组分：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯;

50克 (1.66% wt) 2, 4-DMPBT;

2.5 克 (0.083% wt) TNF;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 U - 7602: 和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例7

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例7的溶液，该溶液粘度为31cp。该溶液包括以下组分：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯；

50克 (1.66% wt) 2, 4-DMPBT；

7.5 克 (0.25% wt) 2 - EAQ；

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 U - 7602；和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例8

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例8的溶液，该溶液粘度为30cp。该溶液包括以下组分：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯；

50克 (1.66% wt) 2, 4-DMPBT；

2.5 克 (0.083% wt) TNF；

7.5 克 (0.25% wt) 2 - EAQ；

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 U - 7602；和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例9

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例9的溶液，该溶液粘度为29cp。该溶液包括以下组分：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯；

50克 (1.66% wt) 2, 4-DMPBT；

2.5 克 (0.083% wt) TNF;

7.5 克 (0.25% wt) 1 - CAQ;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 U - 7602; 和

2648 克 (余量) 甲苯。

OPC实施例10

按OPC实施例1所述的方法制备OPC实施例10的溶液，该溶液粘度为28cp。该溶液包括以下组分：

300克 (10% wt) 聚苯乙烯：

50克 (1.66% wt) 2, 4-DMPBT;

7.5 克 (0.25% wt) 2 - EAQ;

2.5 克 (0.083% wt) TNF;

0.15 克 (0.005% wt) 聚硅氧烷 U - 7602; 和

2648 克 (余量) 二甲苯。

虽然所列的10个OPC实施例溶液均使用6份树脂比1份电子给体物质（重量比），但经确定该比例可从8份树脂比1份电子给体物质变化至2份树脂比1份给体物质。在8 ：1比值时，溶液的光电导率降低；在2 ：1比值时，其组成往往会变得不稳定，致使电子给体物质开始从溶液里沉淀出来。为了优化溶液的感光性以及由此制备的OPC层的性能，树脂比电子给体物质的比值应最好在4 ：1至6 ：1的范围内。已经确定，电子受体物质可在溶液总重量的 0.05至 1.5%（重量）范围内。所有的OPC溶液都可根据该溶液配方中所用的溶剂或用甲苯或用二甲苯来稀释，得到粘度为12.5，17.7，24和28cp的样品。这些OPC溶液被涂覆在20v(0.508米(20

吋)对 角线尺寸)已经先用适宜的ＯＣ层涂覆了的荧光屏面板上。为了分别形成ＯＣ和ＯＰＣ层３２和３４，优选的涂覆方法是“旋涂”，即涂覆一定量材料，然后旋转面板均匀分散该溶液，形成一基本上均匀厚度的层。一般来说，ＯＣ层３２的厚度大约为１μ，ＯＰＣ层３４的厚度取决于ＯＰＣ溶液的粘度。例如，对于１２.５，１７.７， ２４和２８ｃｐ的粘度，ＯＰＣ层厚度分别为４μ，６μ，８μ和１１μ。已发现最佳的ＯＰＣ层厚度是５－６μ，其对应的粘度在１５－２０ｃｐ范围内。所有的ＯＰＣ溶液均形成良好的涂覆层，只是实施例１和实施例３除外，它们的ＯＰＣ膜中显现出疵点，这也许是由于Pliotone - 1035 中的丁二烯畴 (domain) 的影响。

通过将ＯＰＣ层３４涂刷在ＯＣ层上而形成感光体来评估用根据OC实施例1－７配制的溶液制造的OC层32。根据ＯＰＣ实施例８制备的ＯＰＣ层被选作此测试的标准，因为该电子给体物质 (2, 4 - DMPBT)，是所测试的给体物质中光最敏感的，而且在１０次闪光后具有低的残余电压，即具有非常好的光放电特性。另外，2, 4 - DMPBT-聚苯乙烯膜在４２５℃，２０分钟内几乎完全烘出，为了使来自荧光屏的光输出达到最大值这是必需的。最后，在ＯＰＣ实施例８中所用的电子受体（２－ＥＡＱ）在甲苯中具有良好的溶解性并且是无毒的。使用每个ＯＣ实施例１－７的样品片部用ＯＰＣ实施例８涂覆，并使用合适的充电装置在５０％相对湿度及２３℃的温度下电晕充电。测量样品片的电晕充电速率，单位是伏／秒；无光放电的速率，单位是伏／秒；以及氙闪光灯１，５和１０次闪光曝光后感光体上留下的电压。无光放电被定义为感光体在停止电晕充电后在黑暗中放置９０秒钟以后其表面的电压。测试结果列于表２。

表 2

OC标志	充电速率	无光放电速率	闪光的曝光电压 w/#		
	伏/秒	伏/秒	1	5	10
实施例 1	18.5	1.5	217	128	73
实施例 2	17	1.3	230	139	77
实施例 3	20.2	1.1	200	110	54
实施例 4	17.5	1.5	220	130	78
实施例 5	16.6	1.5	240	148	85
实施例 6	7.5	1.0	180	160	100
实施例 7	22	1.0	240	120	50

然后对许多感光体测定荧光屏的沉积特性，这些感光体使用了上述的ＯＣ溶液，每种溶液都提供一电导层用来在其上面涂覆一层用上述ＯＰＣ实施例 8 溶液形成的ＯＰＣ层。在此测试中，在２０ｖ荧光屏面板的内表面形成含有ＯＣ和ＯＰＣ层的感光体，用上面引用的美国专利 5083959 中所叙述的充电装置对其进行电晕充电。感光体的电性质以及感光体对电子照相沉积的荧光屏结构材料的沉积特性均列于表 3。在表 3 中，感光体的电荷接收性被表示为Ｖｉ，它是感光体在３０秒电晕放电之后在其表面所测量的电压。无光表面电压，Ｖｄ，是在黑暗中保持９０秒之后表面上的电压值。曝光电压，Vex，是包含有感光体的面板，通过荫罩板，在位于曝光台内的氙灯五次闪光曝光之后感光体的表面电压。

然后曝光后所形成的电荷潜影用合适的黑色荧光屏材料按上面引用的美国专利申请 132263 中所述的方式进行显影。形成基体后，将

光电导层再充电，重新插入荫罩板，将感光体曝光以便沉积发三种不同颜色荧光粉的第一种荧光粉。对发每种颜色的荧光粉重复该过程。其结果，尽管是主观的，作为沉积特性记录在表3中。

表3

	面板电性能（伏）			沉积特性		
OC标志	Vi	Vd	Vex	基质	荧光粉	疵点
实施例1	418	400	190	好	好	无
实施例2	370	320	180	好	好	少许
实施例3	480	420	190	好	较好	无
实施例5	400	360	180	中等	好	无
实施例6	140	125	45	无	差	很多
实施例7	500	410	100	好	极好	无

在玻璃片上形成的感光体含有根据OC实施例5配方制备的OC层和根据OPC实施例10配方制备的OPC层，该感光体的感光性和光吸收性示于图7中。感光性是用已校准的单色仪以不同的波长测定的。感光体的感光性被人为地定义为电压变化值除以曝光（剂）量。在450nm以上，光导电层的光吸收迅速降低，并且感光性开始降低，至550nm仍观察到一些感光性，但在更长的波长时则没有观测到感光性。结果证明低亮度黄色顶灯（在大约577－597nm的波长下工作）可被用于EPS生产设备中，从而提供一种对用本文中所述类型感光体涂覆的面板无有害影响的安全工作环境。另外，已经证实，与先有的导电层相比OC层32具有优越的电学性质和物理性质。

图. 1

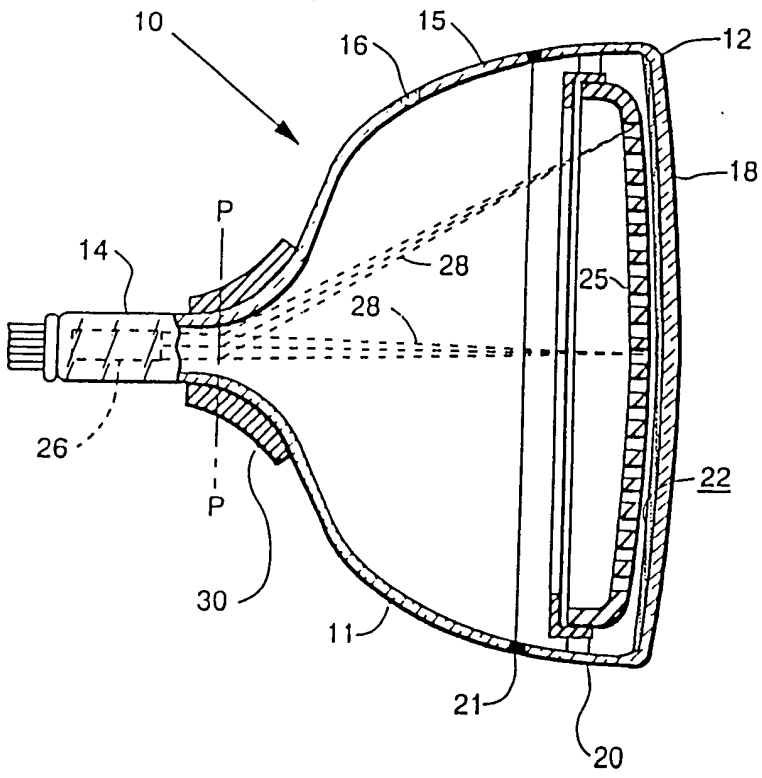


图. 2

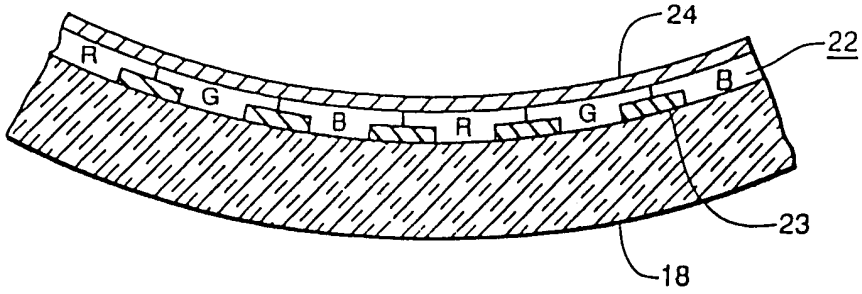


图 4

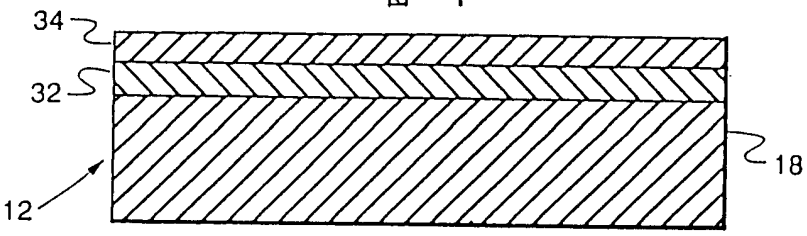
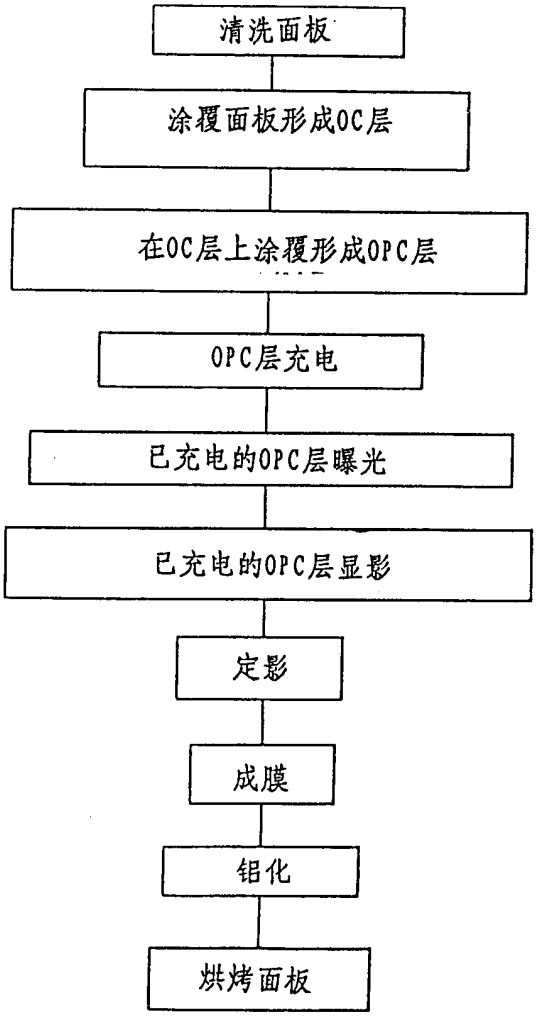

34
32
18
12

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
烘烤面板

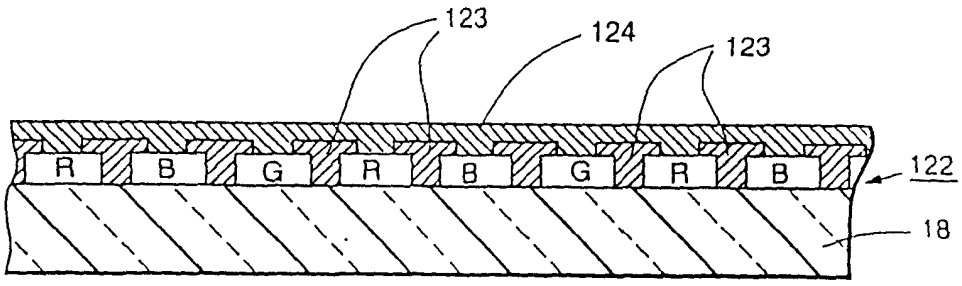

123
124
123
R
B
G
R
B
G
R
B
122
18

图. 5

图. 6

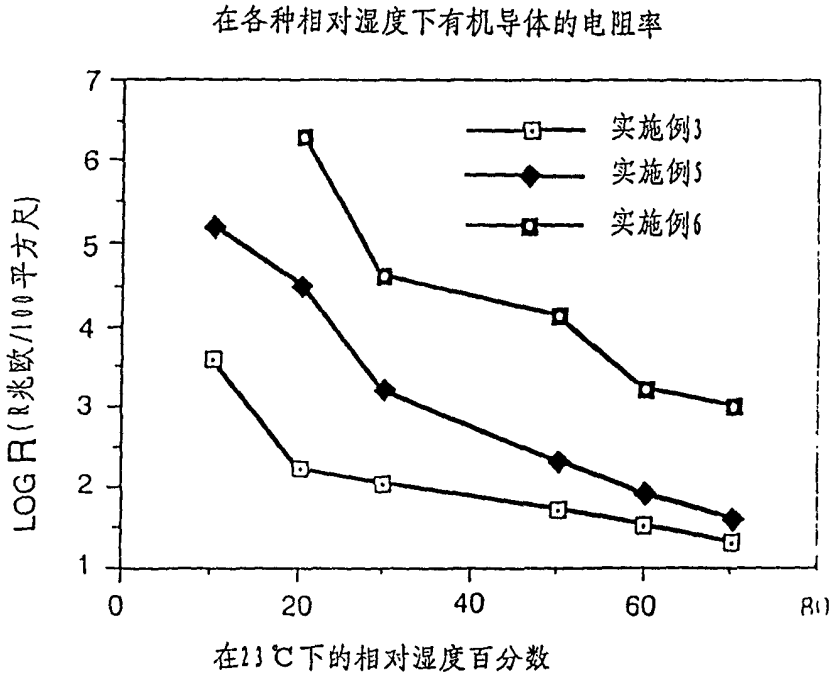

在各种相对湿度下有机导体的电阻率
LOG R(R兆欧/100平方尺)
7
6
5
4
3
2
1
0
20
40
60
实施例3
实施例5
实施例6
在23℃下的相对湿度百分数

图 7

