

解 説 (1)

カラーブラウン管の蛍光面

中 西 寿 夫

三菱電機株式会社京都製作所 〒617 長岡京市馬場園所 1 番地

(1988 年 11 月 14 日 受理)

Manufacturing a Phosphor Screen for Color CRT

Hisao NAKANISHI

Mitsubishi Electric Corporation, Kyoto Works
Baba, Zusyo, Nagaokakyoshi, Kyoto 617

(Received November 14, 1988)

This article describes how to make a phosphor screen with slurry method. The peculiar technologies in the color screen manufacturing are especially described in detail. Those are concerned with screen configuration, photoresists, principle of light source correction, print-down in negative matrix, pre-coating, phosphor slurry, slurry coating, development of exposed films, and filming.

1. は し が き

日頃、何気なく見ているカラー TV の映像が、近年、ますます明るく美しくなったことは、誰もが気付いているであろう。間もなく始まる高品位 TV では、カラー写真以上の映像が期待される。この美しい画像を映出するブラウン管の蛍光面はどのような構造を持ち、どのようにして作られるのだろうか。

ブラウン管の蛍光面製作法には、沈降法、電気泳動法、スラリー法、ドライプロセス法などがある。複雑な蛍光面構造を持つカラーブラウン管には、スラリー法、ドライプロセス法のいずれかが適用される。カラーブラウン管の全世界生産量は年間 7 千万本を越える膨大なものであるが、ドライプロセス法で生産されるのは数パーセントで、大半はスラリー法による。両法には技術的、経済的にそれぞれ特徴があるが、スラリー法は歴史的にカラーブラウン管の開発の初期から使用された長い実績があり、技術的に一日の長がある。しかもカラーブラウン管メーカーは既に巨額の投資を行っており、スラリー法が主流であることに変わりはないであろう。

ここでは、カラーブラウン管の蛍光面のスラリー法による製作法について述べる。

2. カラーブラウン管の蛍光面の構造

カラーブラウン管の基本的な構成は前稿¹⁾に記述した。カラーブラウン管には、蛍光面、シャドウマスク、電子銃の構成の違いにより、Fig. 1 に示す、3 種類の方式がある。パネルの内面には、赤緑青に発色する蛍光体を周期的に配列した蛍光面 (phosphor screen) があり、映像を映出する。蛍光面の背後には約 10 mm の間隔を経て、シャドウマスク (shadow mask) が配置されている。

a のデルタドットタイプはドット状の赤緑青三原色の蛍光体を正三角形の頂点に配置させたもので、カラーブラウン管の開発初期から生産された。TV 受像機も含めて構成が複雑で製造コストが高く、現在では特殊品に適用されている。b のインライン-ストライプタイプはストライプ状に蛍光体を並べたもので、現在、全世界で生産されるカラーブラウン管のほとんどはこのタイプである。3 種類の中で、TV 受像機を含めた全製造コストは最も低い。c のインライン-ドットタイプは計算機端末など高解像度を要求されるものに適用される。

蛍光面の詳細な構造を Fig. 2 に断面図で示す。パネルガラス (glass panel) 上に蛍光体 (phosphor) と BM 膜が交互に配列し、背面にはアルミニウム薄膜 (通常、

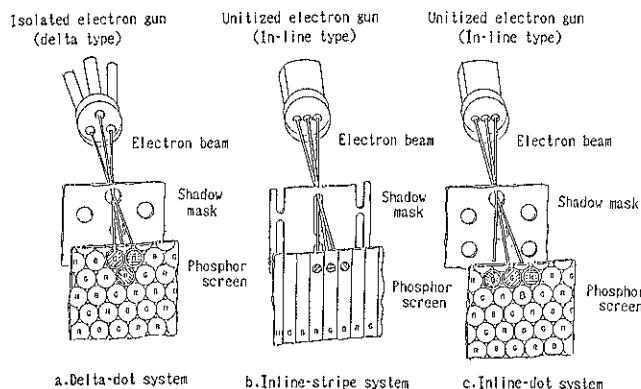


Fig. 1 Three electron beam-phosphor screen systems in a color CRT.

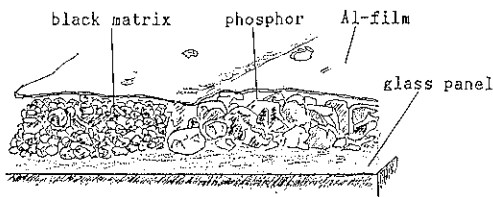


Fig. 2 Cross sectional view of a phosphor screen configuration.

アルミバックという) が真空蒸着法によって形成されている。アルミバック (Al-back) は、蛍光面に電圧を印加する電極と蛍光体の発光を前面方向に反射して輝度を稼ぐ役割を担っている。BM 膜は、太陽光や照明灯などの外光が蛍光面で反射されて映像のコントラストが低下するのを少なくするために、ドット (あるいはストライプ) 状の蛍光体の周囲を黒鉛等の黒色物質で埋めたもので、ブラックマトリックス (Black Matrix) の略である。

一例として、20 型ブラウン管の代表的な蛍光面は、

蛍光体ストライプ幅	180 μm
BM 幅	85 μm
マスク孔	190 μm
マスク孔ピッチ	755 μm

程度の構成になっている。

シャドウマスクの孔を通った電子ビームは、種々の理由による誤差のために、蛍光体ドットに正しく入射しないことがある。ひどい場合には、発光しない部分ができたり (業界用語で欠けともいう)、電子ビームの一部が隣の蛍光体ドットに入射したり (他色打ちともいう) する。このような状態をミスランディング (mislanding) といい、正しい発色が得られない。ミスランディングを防ぐためにブラウン管にはいろいろの対策が取られる。隣の蛍光体との間に隙間 (guard band) を設けるのは、その 1 つである。BM 膜はこのガードバンドを黒色物質で

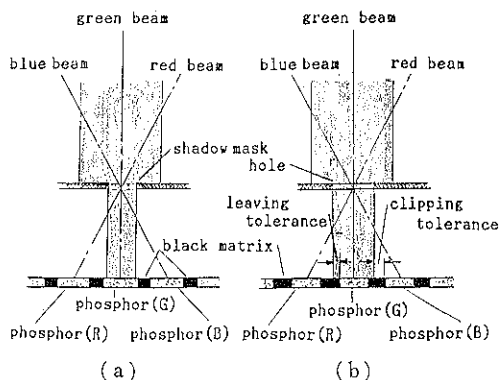


Fig. 3 Two types of black matrix screen. (a) positive matrix; (b) negative matrix.

埋めたものである。

BM 膜、蛍光体ドット径、シャドウマスク孔径、電子ビームのスポット径の間には、Fig. 3 のような 2 通りの組み合わせがある。ポジティブマトリックスタイプは電子ビームがドット径内にあり、BM 膜の面積が小さい (Fig. 3(a))。逆に、ネガティブマトリックスタイプは蛍光体ドット径より電子ビーム径が大きい。従って、ポジティブタイプと発光部を同じとすると、外光吸収を担うマトリックスの黒色部を大きく取れる (Fig. 3(b))。すなわち、ネガティブタイプは、同じコントラストの条件ならパネルガラスの光透過率を高くできるので、高い輝度を得ることができる^{2,3)}。そのためネガティブタイプが多用される。ただし、ネガティブタイプは赤緑青の BM 孔径 (蛍光体径と等しい) の比が部分的にくずれると、白色画面のとき色のムラが目だつので、BM 孔径の品質管理は特に重要となる。

蛍光面の輝度を高くするには、BM 孔径を大きくすればよいが、黒レベルは下がる。Fig. 3(b) に示す他色打ち裕度 (clipping tolerance)、欠け裕度 (leaving toler-

ance) を考慮して、最高の輝度-コントラスト性能を得るように BM 孔径を決めている。

3. 蛍光面の製作法

スラリー法による蛍光面の製作法は、

- (1) ブラックマトリックス形成 (Black matrix)
- (2) 蛍光面形成
- (3) フィルミング (Filming)
- (4) アルミバック (Al-back)
- (5) ベーキング (Baking)

の5基本工程からなる。

蛍光面の製作は、パネルの洗浄からフィルミングまでの種々の工程を、各工程を継いだ塗着装置と称される大型で複雑な自動化設備で行われる。Fig. 4 は、その自動化設備の1工程分 (1 ポジション) を示す部分図で、パネルを垂直近く立てた状態を示している⁴⁾。パネルチャック (panel holder) に保持されたパネルは、回転ローター (rotator) と伝達ホイール (drive wheel) を介してモータ (motor) により回転する。工程毎に、独立してモータを配置するから、異なった回転数の設定は容易である。パネルの傾角は、ガイドローラ (guide roller) とガイドレール (guide rail) により下向きから上向きまで自由に設定できる。ガイドレールは、あたかも遊園地のジェットコースタのように変えられるので、その曲線に従ってパネル傾角は工程毎に、微妙に変化させることが可能である。これらチャック、ガイドローラ、回転ローラはアーム (holding arm) に保持され、チェーン (drive chain) に引っ張られて移動する。装置全体は 30~50 工程が繋がった、陸上競技場のトラックの様な形状をしている (円形に配置する例もある)。

3.1 ブラックマトリックス形成工程

カラーブラウン管のブラックマトリックス製作法は E. E. Mayaud の発明を基本とし、Fig. 5 に示すような

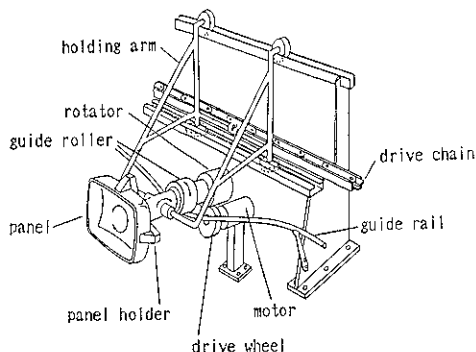


Fig. 4 Sectional view of automatic screening machine.

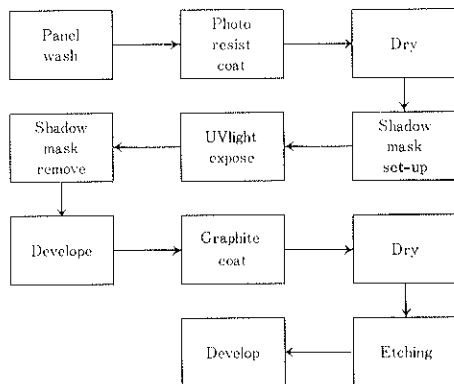


Fig. 5 Black matrix making process.

プロセスにより形成される⁵⁾。感光性樹脂の塗膜をパネル内面に形成 (photo resist coating) し、シャドウマスクをパネルに装着 (shadow mask set-up) して、緑蛍光体を発光させる電子ビームの偏向点に相当する位置に配置した光源からマスク孔を通して紫外光を照射 (UV light expose) する。同様に、赤、青蛍光体を発光させる電子ビームの偏向点に、順次、光源を移して紫外光を照射する。マスク孔を通して紫外光に露光された部分はレジスト膜が難水溶性に変質する。シャドウマスクを外して (shadow mask remove)、温水で洗い流す (現像 develope という) と露光部が残る。このようにして作られたパターンをステンシル (stencil) という。次にパネル内面に黒鉛を塗布 (graphite coating) し、乾燥 (dry) する。ついで、stencil を弱酸化剤で膨潤軟化 (etching) させ、その上の黒鉛と共に取除くとネガ像が出来る、すなわち、電子ビームが入射する位置に黒鉛膜が無い部分 (後で蛍光体が塗布される) が作られる巧妙な方法である。以下、詳述する。

3.1.1 ガラスパネルの洗浄

パネル内面を下向きにして、フッ化水素 (HF)、フッ化アンモン (NH₄HF)、カセイソーダ (NaOH) 等の溶液を噴水状に噴き上げて洗浄 (軽いエッチング) し、その後充分な中和とゆすぎを行う。パネルは熔融ガラスをプレス法で成形するが、その際、モールド型から不純物、潤滑油から炭化水素、冷却中に水蒸気などが、吸着される。また、ガラス固有の特性を与えるための種々の添加物 (不純物)、たとえば、ブラウン管内部で発生するX線漏洩を防止するため Pb, Sr 等の重金属、光透過率を調節するための種々の金属等をガラス材料に含有させる。これらの不純物は表面にも存在するが、エッチングによって除去される。洗浄前後のガラス表面の状態は Fig. 6 に示す様態にあると考えられている。その表面状態は

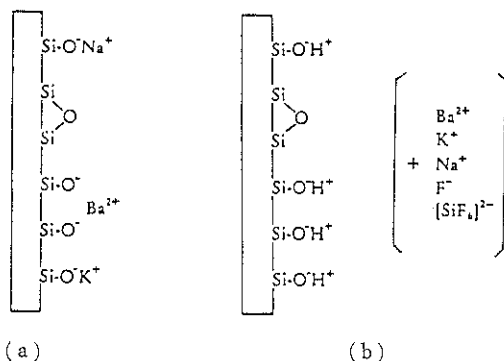


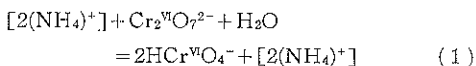
Fig. 6 Panel glass surface state. (a) before washing; (b) after HF washing.

蛍光体の接着に極めて重要で、洗浄工程のエッチングは表面にヒドロキシル基を形成するものである。このシラノール (Si-OH 結合をもつケイ素化合物) が蛍光体の接着に係わる。

3.1.2 感光性レジスト

ポリビニルアルコール (Poly Vinyl Alcohol, PVA), PVA の光増感剤となる重クロム酸アンモニウム (Ammonium Dichromate, ADC) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ あるいは重クロム酸ソーダ (Sodium Dichromate, SDC) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、水を含む懸濁液の感光性樹脂液 (感光性レジスト, photo resist) を調製する。PVA は水溶性の高分子樹脂で、種種の特性を持つものが製造されているが、カラーブラウン管には一般に、重合度 2000~2500、分子量約 100,000、けん化度 80~90% のものが用いられる。PVA の水に対する溶解性は重合度とけん化度、特にけん化度に大きく依存する。すなわち、PVA は水に親和性の強い水酸基を多く有し、この水酸基が分子間、また分子内の水酸基同志の間に強い水素結合を作り水溶性を損なう。しかし、部分けん化 PVA は、残存酢酸基を有し本来疎水性であるが、適量の酢酸基は隣接する水酸基の分子内、分子間の水素結合を弱めるので、水に対する溶解性を良くしている。

PVA と ADC 系の紫外線による不溶化については、L. Grimm 等が調べており⁶⁾、彼らによれば、PVA と ADC の反応機構は複雑な過程を経て行われるという。水が存在すると ADC は



なる平衡を得、正負両イオンはオキシダントとして作用する。これらの最大光吸収は約 360 nm で、高圧水銀蒸気ランプにも約 360 nm の放射スペクトルがあり、ADC と紫外線の間に相互作用が可能である。光反応 (約 20 秒) の間に PVA は酸化され、 Cr^{VI} は Cr^{III} になる。

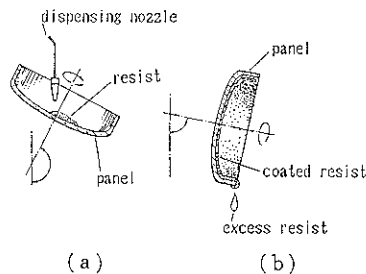


Fig. 7 Method for resist coating a panel. (a) dispense resist; (b) remove excess resist.

このクロム 3 価イオンはカルボキシル基をもつ PVA 分裂生成物から 8 面体のキレート複合体を作る。これが 3 次元的な架橋をなし、PVA の水に対する溶解性を著しく減じるという。

PVA 水溶液は発泡が起こりやすく、抑制のため消泡剤を用いる。また、油状物により生ずる塗膜のハジケを防止する乳化剤、滑らかで均一な膜を作る成膜剤を添加することがある。添加剤には界面活性剤が多用される。

塗着装置上で行われるレジストの塗布方法を Fig. 7 に示す (蛍光体スラリーも同じ)。レジストの塗膜は、パネルを上向きで少し傾けて、ゆっくりと回転させながらパネル内面にレジスト液を注入し (Fig. 7(a)), パネル全面に拡げ、次にポジションを移してパネルをほぼ垂直に立て、高速回転させて余分のレジストを振り切るという方法で形成する (Fig. 7(b))。ついで赤外線乾燥を行う。乾燥工程を終えると、数 10 μ 厚のレジスト塗布膜は 1 μ 以下になる。露光によってレジスト塗膜からステンシルを作るために、パネルにシャドウマスクを装着し、電子ビームの偏向点に相当する位置に配置した点光源から、10~30 秒の露光時間で紫外光線を照射する。カラーブラウン管の場合、3 本の電子ビームがあり、点光源はそれぞれの相当点から露光する必要がある。

3.1.3 露光装置

露光の原理はカラーブラウン管製作の上で重要な技術である。露光装置の原理を理解するには、電子ビームが蛍光面に入射するまでの電子軌道を知る必要がある。

Fig. 8 は電子ビーム軌道 (electron beam trajectory) と露光光源 (light source) の位置の関係を示す。電子銃から発射された電子ビームは偏向磁界 (図では省略している) を通過しながら軌道を曲げられ蛍光面の周辺に向かう。電子ビームは鋭角に曲がるのではなく、長い偏向磁界を通過中に徐々に弧を描いて偏向され、偏向磁界を抜けると再び直進する。偏向前後の両直線を外挿した交点を偏向点 (deflecting point) といい、露光光源はここに位置を設定すればよい。ところが、蛍光面の周辺に行く、すなわち、偏向角が大きくなるほど磁界の中を長く

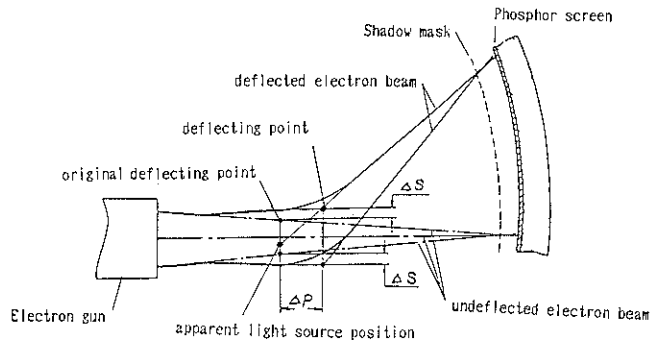


Fig. 8 Electron beam trajectory and light source position.

飛行するから、電子ビームは大きな偏向を受け、偏向点は図のように ΔP 前進する。また、3本の電子ビームは、常にマスク孔で交差させる（集中 convergence という）ため、無偏向電子ビーム（undeflected electron beam）から ΔS だけ、偏向に従い両側ビームを外側にシフトさせる必要がある。この2つの理由によって、偏向点は定点とはならない。変位量 ΔP , ΔS を同時に満足する位置は見かけ上の偏向点（apparent deflecting point）で、偏向角の変化に従い移動する。したがって、露光の際には光源を連続的に移動させねばならない。そのため、光線をあたかも電子ビームのように偏向させる必要があるが、これは技術的な問題が大きいため、光学レンズによって見かけ上光源が移動するような補正の手段が採られる。この補正をまとめて行うものが補正レンズである。補正の原理を、露光装置（light house）の構成を示す Fig. 9 により説明する。光源（light source）から出た光は補正レンズ（correction lens）の曲面での屈折を利用して屈折され、あたかも光源が見かけの位置（apparent position）を移動したようにされる。補正レンズは偏向磁界の特性に対応して複雑な曲率をもつ非球面レンズで、幾何光学的設計、研磨による曲面の形成、精度検査など、高度に難しい。補正レンズの良否は蛍光面の

輝度、色純度に大きく影響する。

露光光源（light source）には超高圧水銀ランプを使用する。照度補正フィルタ（light intensity correcting filter）はパネルの周辺部の光量が中心部より少なくなるのを補正するもので、ニッケル、クロム等の金属の蒸着薄膜で、中心部の透過率を最も低くしたもの、あるいはヒトデのようなパターンの金属蒸着膜をもつガラス板を回転させて光量補正する方式などがある。

3.1.4 プリントダウン方式によるネガティブマトリックスの形成

前述したように、ネガティブマトリックスタイプではシャドウマスク孔径が BM 孔径より大きいために、マスクをそのまま露光には使えない。ブラックマトリックス方式が開発された当初は、蛍光面を形成した後シャドウマスクに化学エッチングを施しマスク孔を拓ける方法が用いられていた。しかし、この方式は製造工程での問題が大きく、E. E. Mayaud 等によるプリントダウン方式の発明によって使用されなくなった⁷⁾。

Fig. 10 は露光時の光源、シャドウマスク孔、レジスト膜の関係を模式的に示している。マスク孔を通して光源がレジスト膜に投射された像を真影（umbra）、マスク孔の影になるが光源からの光が到達する部分を半影（penumbra）という。充分な露光量を与えるなら半影部のレジスト膜も感光させることは可能である。この場合を“過露光”とすれば、逆に、露光量を少なくして、半影部の裾部が感光不十分になる条件を与えることも可能である。これを“不足露光”とすると、過露光と不足露光の差をプリントダウンといい、ネガティブマトリックスは不足露光で作られる。ただし、真影より小さくは出来ない。露光量は光源の強度と照射時間の積で与えられるがプリントダウン量を正確に得るために、レジスト膜の光感度の管理も重要である。不足露光の場合には stencil のパネルガラスへの密着性が劣るようになるので、レジスト膜を薄くして感光不足を少なくする考慮が必要にな

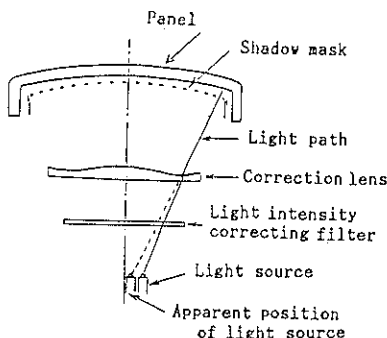


Fig. 9 Principal configuration of a light house for color screen printing.

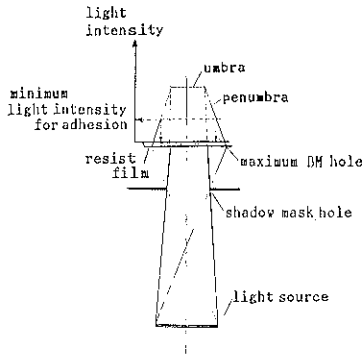


Fig. 10 Principle of matrix making by optical printing method.

る。レジスト膜の感度をあまり高くすると stencil の周辺のキレが悪くなり、スクリーン全体を見るとあたかもシミがあるような汚いものになる。

露光を終えると、シャドウマスクを外して脱イオン水のシャワーをかけ、水溶性を保持した部分を洗い流し (develop), 乾燥して、パネル内面に黒鉛を含む液をスプレー塗布する。ついで過酸化水素水 (H_2O_2) などの弱酸化剤を注入すると、黒鉛の塗膜を浸透して水に不溶化した感光性レジストが膨潤軟化する。ここで、脱イオン水のシャワーをかけると、軟化した部分は上に塗布された黒鉛層と共にシャワー水で洗い流される。以上の工程においてパネルは適切な角度に変えられる。ガラス面に接着して洗い流されずに残された黒鉛膜は開孔部の蛍光体を囲むような構造をなし、光吸収の役割を担う。このようにして形成された黒鉛膜が BM 膜である。

カラーブラウン管は BM 膜を形成した後、ベーキング工程 (最高温度約 380°C)、フリットシール工程 (最高温度約 420°C)、排気工程 (最高温度約 380°C) などの熱工程を経るため、黒鉛の一部は酸化され気化して BM 膜が薄くなり光吸収効果が損なわれる。これを防ぐために、黒鉛を水溶液に分散して得たスラリーにコロイダルシリカを添加し黒鉛粒子にシリカの被膜を形成する⁸⁾。

3.2 蛍光面形成

蛍光面に 1 色 (例えば、緑色発光) の蛍光体を塗着する工程を Fig. 11 に示す。まず、BM 膜を形成したパネル内面を温水でぬらし (rewet), PVA の溶液を塗布 (precoat) する。乾燥後、緑蛍光体粉末を感光性レジストに懸濁させたスラリー (slurry) といわれる溶液を塗布 (slurry coat), 乾燥 (dry) し、シャドウマスクを装着 (shadow mask set-up) して、緑蛍光体を発光させる電子ビームの偏向点に相当する位置に配置した紫外光の光源で露光 (UV light expose) する。つぎに、シャドウマスクを外して現像 (develop) を行う。露光現像の原理

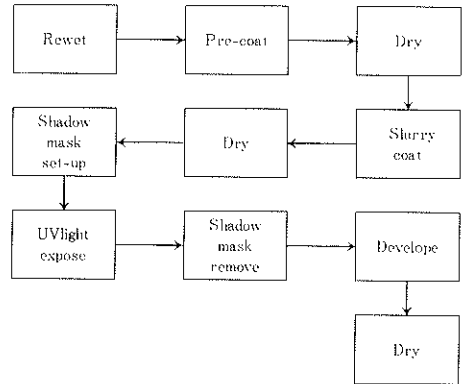


Fig. 11 Unit process for one color phosphor screening.

は BM 膜の場合と同じである。こうして、緑蛍光体を発光させる電子ビームが入射する部分だけに、緑蛍光体を塗布できる。

このような操作を青、赤の蛍光体に行うと、それぞれ対応する開孔部に蛍光体層が形成される。

明るく、色がきれいな画面を得るには、蛍光体の塗膜は厚くなめらかでキレのよいことが要請される。中でも明るい蛍光面を作るために蛍光体の塗布量を多くすることは大切な要件であり、そのためには蛍光体のガラス面に対する接着力の向上が大きな課題である。

3.2.1 プレコート

BM 膜形成を終えたパネルに PVA の溶液を塗布し、PVA の塗膜を下地として形成する。これをプレコート (precoat) といっている。

蛍光体の接着を確実に行うために、プレコートが欠かせないことはよく知られている。パネル内面と蛍光体の付着強度が弱い場合、温水などによる現像工程で蛍光体の落ち、欠けなどが発生する。逆に付着強度が強い場合、紫外線が照射されない部分に蛍光体残ることがあり、画像の色純度が低下する。蛍光体を良好にパネル内面に付着させる手段として、濃度 0.2~0.5 wt% 程度の PVA の希釈溶液を塗布し乾燥する。パネル内面に、非常に薄い単分子層程度の PVA の下地層が形成される。他の方法として、ポリスチレンエマルジョン、アクリルエマルジョンとポリアクリル酸アンモンの混合液の下地層を作る方法もある。

S. Larach 等は蛍光体のガラスへの接着におけるプレコートの役割を、ヒドロキシル濃度、水素イオン濃度、厚み効果、PVA 濃度、 ζ 電位、蛍光体粒子への吸着等の面から詳しく調べ⁹⁾、エッチングで形成されたシラノール基がプレコートの PVA と酸素結合し、また、この PVA のヒドロキシル基がスラリー中の PVA と反応し

て蛍光体粒子とプレコートとを結合させるという。

プレコート以外に、付着性を良くするために、スラリー中に熱成膜性エマルジョン、シリカ、シランカップリング剤、増感剤などを添加する方法などもある。その他、蛍光膜形成後露光時または露光後にパネル外面より紫外線を一定時間照射する方法、あるいは露光時に光反射物をかぶせる方法などがある。ただし、あまり付着性を上げると、パネルの側壁など不要部にまで蛍光体が残る受像管に弊害をもたらす。また、ラテックス系アクリルエマルジョンあるいはこれに TiO_2 , ZrO_2 などの白色顔料を添加し、白色膜を蛍光体塗膜のうに形成し、露光時に紫外線を蛍光体膜内で反射させてパネル内面と蛍光膜の付着力を向上させる方法の提案もある¹⁰⁾。

3.2.2 蛍光体スラリー

蛍光体スラリーは、BM 膜形成に用いた感光性レジストに蛍光体粉末を混ぜた懸濁液である。PVA は蛍光体粉末のバインダとなる。スラリーには、BM 膜形成に用いる感光性レジストと同様に、各種の添加剤を加えることが多い。コロイダルシリカが付着した蛍光体粒子の表面は陽性に帯電して電気2重層を作り、蛍光体特有の粘性を減少して分散がよく行われる。スラリー中の蛍光体は静置すると、蛍光体（比重4～5）と分散させる感光性樹脂（比重約1）の比重差により沈降する。常時、かくはんする必要がある。粘度管理は重要である。

蛍光体スラリーに必要な要件は、懸濁性、沈降性、充填度、塗膜縁部の明確性、ガラスへの接着性等である。また、生産性を上げるために、光感度を高くすることも要請される。しかし、増感のために、重クロム酸アンモニウムを多く用いると感光液自体の光吸収が強く、露光時にパネル付近にまで紫外線が到達しにくくなり、露光が充分でないため脱落が起きやすい。また、残留クロムは蛍光体の輝度低下の原因にもなるので多く使えない。

感光性を高めるために、カルボニル基、アミド基、アミノ基、ニトリル基などの官能基を水溶性を損なわない範囲で導入した変成ポリビニルアルコール系重合体を用いる提案もある¹¹⁾。

発光輝度を高めるためには、蛍光体の充填密度を上げることが望ましい。ところが、スラリー中の蛍光体分散割合を増しても塗膜の表面が荒れて膜質が多孔状になり充填密度は低下する。瀬戸はその理由を次のように説明している¹²⁾。塗膜の乾燥過程で、溶剤の蒸発に伴って表面温度が下がり、下降流が生じる。表面の固形分の濃度は上がるが、表面に沿って一様ではないので多数の対流核が生じる。対流の境界付近は温度が最も低く、濃度が高くなるので固形分の凝集が生ずる。したがって、この現象による塗膜面の荒れを回避するには、この対流が消

失した状態でも PVA が或る程度の流動性を保持し、荒れを埋め込んでいく効果を持てばよいとして、低分子量すなわち粘度の低い PVA を用いてスラリーの粘度を下げることを提案した。そして、平均分子量1万～5万の PVA を重クロム酸アンモニウムと共に用い、界面活性剤にはヘキサメタリン酸ソーダを使用して、スラリー粘度を従来の 120 cps から 80 cps に下げ、塗布厚さ約 20 μm で蛍光体の充填密度を 30% から 37% に向上させたという。

硫化物系蛍光体は重クロム酸アンモニウムの重クロムイオンを吸着分解し、また希土類蛍光体酸化イットリウム (Y_2O_3 : Eu) も加水分解を起こしやすく、PVA の感光作用を劣化させる。クロムイオンは蛍光体粒子内に拡散し特性を劣化させる。さらに、硫化物、希土類の両蛍光体は親水性に乏しいため、塗布乾燥の工程で局所的疎水部分を多発し、蛍光膜に斑点状のしみを作る。これらを防止するために、蛍光体粒子をケイ酸塩、ホウ酸塩、リン酸塩等の無機物質で被覆する。

情報処理計算機端末用カラーブラウン管に用いる長残光蛍光体のオルトリン酸亜鉛蛍光体 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$: Mn (赤)、オルトリン酸マグネシウム蛍光体 $(\text{Zn}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4)_2$: Mn (赤)、ケイ酸亜鉛蛍光体 Zn_2SiO_4 : Mn (緑)、をスラリーに調合した場合には、1～2時間ですラリー粘度が上昇し数時間で蛍光体の凝集固化が起こる。原因は PVA のゲル化によるもので、重クロム酸塩による蛍光体の凝集もある。ゲル化防止にナフタレンスルホン酸塩のホルマリン縮合物、リグニンスルホン酸塩、リン酸エステル塩等の界面活性剤を添加することが有効であるという提案がある¹³⁾。

3.2.3 スラリー塗布

BM 膜形成時のレジスト塗布と同様に、スラリー塗布は、パネル内面を斜上方に向けてゆっくりと回転するパネル内面の中心付近にスラリーを滴下し (Fig. 7(a))、回転させながら液の溜りをパネル全面に拡げる方法で行う。液溜りはらせん状に外側に向かって移動しながらパネルガラスに沈着するように操作される。

B. B. Beli 等は、拡げる過程で傾角を小さくし液を中心部に少し戻し、再び傾角を大きくして周辺に拡げる方法、あるいは回転速度を変化させて液を中心部に戻し再び傾角あるいは速度を変えて拡げる方法によって塗布密度を上げ、輝度を 10% 向上させた¹⁴⁾。

一方、塚腰等は、中心部に適下するとスラリーの流跡の重なりと粒度の沈積差が生じ塗膜の厚さと粒度の位置的な不均一が起こるので、周辺部に注入位置を設定することを提案している¹⁵⁾。

拡がり終えるとパネル面をほぼ垂直に立て (Fig. 7

(b)) 高速度で回転させて遠心力により余分なスラリーを振り切る。この時、高速回転のために生じたパネル内面の層流効果によってパネルのコーナー部に折り返りの塗布ムラが出来ることがある。これを解消するために、層流を乱す空気を吹き付けたり、パネル回転の角度、回転数、時間などを微妙に調整したりする¹⁶⁾。追い出したスラリーは材料有効利用のために回収し再使用する。回収スラリーは蛍光体の含有率が異なるので別に調合した調整用蛍光体スラリーと混合して含有率補正をする¹⁷⁾。

明るい蛍光面を形成するために、蛍光膜の厚さは重要な因子で、主として、蛍光体濃度、スラリー粘度、パネル温度、パネル回転速度などに左右される。一方、蛍光体塗膜の膜厚が厚くなるに従い、膜中の光の減衰のため光化学反応は起こりにくくなり、このために現像工程で蛍光体の脱落現象が起こりやすい。脱落しない範囲で蛍光体膜を厚く均一に形成することは大切である。乾燥後の平均塗布量は通常 2 mg/cm^2 程度であるが、きれいな膜で高輝度を得るためにも 3 mg/cm^2 程度が望ましい。

3.2.4 露 光

塗膜の形成を終えると、赤外線ヒーターで乾燥し塗着機からパネルをはずしてシャドウマスクを装着し、露光を行う。組み合わせるマスクは BM 膜形成と同じものをうい、BM 孔に蛍光体を正確に埋める。露光の方法は BM 膜形成と原理的に同じであるが、レジスト塗膜に比べて、蛍光体粉末が混在するから、スラリー塗膜は厚くパネル面まで PVA を感光させるために紫外光を確実に透過させる必要があり、露光条件は自と異なる。

3.2.5 現 像

現像方法も BM 膜形成と原理は同じである。ただし、2色目、3色目の場合、先に塗布された蛍光膜の上にも塗布されるので、露光されていない部分であるにもかかわらず残存することがあり、確実に現像工程で洗い流す必要がある。しかし、余り強いシャワー水をかけると、既に塗着された蛍光体ドットを脱落させることがある。

現像時の脱落を抑えるために、PVA にホルムアルデヒド、アセトアルデヒドを加えると PVA 分子間に弱い架橋反応が生起して難水溶性になるが温水には容易に溶解し、露光部は温水でも溶解しないようになる。このようにして、脱落を防ぐ方法もある。緑色蛍光体被膜中の PVA が充分硬化されていないところがあると、現像後の乾燥が不十分な場合、被膜表面に抽出してきて、2色目の青色蛍光体のスラリー中の ADC によって露光硬化し、混色が起こる。

蛍光体の一部が脱落したスカ状態はパネル内面と蛍光膜および蛍光体粒子間の付着力が弱い場合、膜厚が厚い場合に起こりやすい。これを回避するために、現像スプ

レー圧を下げ現像水の温度を上げる。しかし、現像不足で露光部以外に蛍光体が残る現像残が起きやすく、限度がある。

端末用ブラウン管の中には、発光色の異なる2種以上の蛍光体の混合組成の蛍光体スラリーを使用する場合がある。使用する蛍光体の粒径とその分布が異なる場合、回収が度重なりと次第に発光色が変化する。原因は、小粒径の蛍光体粒子ほど遠心力で回収されやすく、混合比が変化するため、特別の配慮が必要である¹⁸⁾。

3.3 フィルミング

以上の工程を経て、蛍光面が作成される。蛍光体層は粒体が並んだ形態であり、そのまま金属を蒸着しても連続した膜にならない。フィルミングは、最外部にある蛍光体粒子の外表面に接する形で有機樹脂の展張した薄い塗膜を作ることを行う。この塗膜を下地として、その上にアルミニウム蒸着薄膜を作る。平坦な蒸着膜ほど反射効率が良く明るい蛍光面が得られるので、そのような蒸着膜を作れる塗膜（以下膜と記す）が要求される。

フィルミング方法には、溶剤型フィルミングとエマルジョン型フィルミングがある。溶剤法は、蛍光膜上に水をスプレーし水で蛍光面をぬらす。ついでこの水層の上面に、トルエン、酢酸エチル等の溶剤に、例えば、イソブチルメタクリレート系の樹脂を溶解させたラッカー液を吹き付け極めて薄い有機質の連続被膜を形成する。その後乾燥して蛍光体表面に接着、固化した有機質の膜を得る。一般に、溶剤法は平滑な膜が得られるのでアルミバックによる蒸着膜の反射効果は大きく、エマルジョン法に較べて明るい蛍光面が得られるといわれる。しかし、一様で良好な有機質膜を安定して作ることは難しく、トルエンなど溶剤の発火性の危険もあり全面的に採用されている訳ではない。

エマルジョン法は、約 40°C に予熱したパネルを約 100 度の角度に立て、回転させながらアクリルエマルジョンを基剤とし PVA のホウ酸エステル、過酸化水素水、コロイダルシリカ等を適量添加したフィルミング液を流しかける。次に余分のフィルミング液をパネルを高速回転（約 150 rpm ）させて振り切り、フィルミング液を加熱乾燥する。塗膜は、加熱乾燥の過程で、個々のエマルジョン粒子間に存在する水分の蒸発により粒子が最大充填状態になり、同時に粒子相互が熱によって融合して滑らかな連続体をなし、この結果良好な有機質膜を形成する¹⁹⁾。実際には、エマルジョン法による膜の形成も非常に微妙なもので、特にフィルミング液塗布前のパネルの予熱条件、塗布後の加熱乾燥条件は膜の品質に重大な影響を与える。均一塗布と加熱による急速乾燥は、良好な膜を形成するための必要条件である。しかし、乾燥速



Fig. 12 Example of broken-film of acrylic resin on the phosphor particles. (a) acrylic resin film; (b) phosphor particle.

度が高いと平滑性の優れた膜が出来るがアクリル樹脂は約 380°C で熱分解するので、急速乾燥に限界があり、膜が浮いたり、さらに度が過ぎると膜が破れたりする。Fig. 12 は展張しすぎて膜が破れた例を示す。これに対し、けん化度 90% の PVA を加えると浮き防止に有効で、さらにホウ酸またはホウ砂を添加すると乾燥過程でアクリル樹脂間の PVA のゲル化が急速に進み張りの良い膜が出来るという²⁰⁾。反対に乾燥速度が低いと膜の平滑性は不十分で、明るい蛍光面が得られない。通常、浮き上がり極く手前の微妙な状態に乾燥速度を設定する。

平滑性の優れた膜を得るために、2 層式フィルミング膜形成法もある。

いずれの方法も、次項のアルミバック後のベーキング工程で有機質膜を熱分解し除去するが、熱分解ガスがアルミ蒸着膜を局部的に浮き上がらせたり、剥がれを起こす不具合を発生することがある。フィルミングは明るい蛍光面を得るために重要であるが、安定で品質の良い膜を形成するには、技術的には難しい工程である。

3.4 アルミバック

有機樹脂の塗膜の上にアルミニウムを真空蒸着する。膜厚は 2000~4000 Å 程度である。

3.5 ベーキング

BM 膜形成時の感光性レジスト、プレコート、スラリー、フィルミング等に用いた樹脂は熱分解を行い、ブラウン管内を真空にする排気工程前に除去する。ベーキングはこれら樹脂材料の熱分解を行う。分解された樹脂は、気体としてアルミ膜にできる微小孔から出される。微小孔は、反射機能の低下を最小にするように少数にとどめることが望ましい。そのために、フィルミング液の組成比を調節する。

以上の工程を経てパネル内面に蛍光面を形成する。蛍光体ドットの脱落など視感で判定できるものはこの段階で製造ラインから下ろし、パネルは洗浄回収して再使用

する。現像残、蛍光体の異種の金属不純物汚染による発光色の変化などは、ブラウン管を完成させ電子ビームを照射して蛍光体を発色させないと検査出来ない。

一連の製造工程に使用する設備装置の内容により異なるが、蛍光面製作の所要時間は概ね 3~5 時間程である。

本稿は、混乱を避けるために、感光性樹脂としてポリビニルアルコール PVA を使用する場合について述べたが、ポリビニルピロリドン PVP を使用することもある。PVP は、PVA に比べて光感度は劣るので露光時間は長くなるが、接着性が良く、計算機端末用の高解像度カラーブラウン管などのように、蛍光体ドット径が小さく脱落しやすいものに適している。

4. あとがき

カラーブラウン管は技術的に成熟した画像表示素子で、性能向上はこれ以上期待できなく、むしろ、今後は固体表示素子に替わるだろうといわれながら、不断の改良努力が続けられて、今日の性能が得られている。

今後も、努力は間断なくつづくであろう。なかでも、蛍光面の発光能率の向上は、単に、画質のみならず、解像度、信頼性などの面から波及効果が大きく、努力が求められている。

文 献

- 1) 中西寿夫：表面科学 9, 264 (1988).
- 2) A. M. Morrel, H. B. Law, E. G. Ramberg and E. W. Herold: "Color Television Picture Tubes" (Academic Press, Inc.) p. 117.
- 3) 林 圭一：第 6 回テレビ学会全国大会, p. 257.
- 4) 藤村健男：特公昭 57-36700.
- 5) E. E. Mayaud：米国特許 3, 558, 310.
- 6) L. Grimm, K. J. Hilke and E. Scharrer：J. Electrochem. Soc. 130, 1767 (1983).
- 7) E. E. Mayaud：米国特許 3, 788, 846.
- 8) 八島紘二：特願昭 51-85449.
- 9) S. Larach and J. E. McGowan：RCA Review 45, p. 337 (1984).
- 10) 大竹康久, 伊藤武夫, 塚越初雄：特公昭 61-699.
- 11) 丸山 均, 白石 誠：特願昭 51-8076.
- 12) 瀬戸順悦：特公昭 59-19156.
- 13) 渡部尚光：特公昭 62-30236.
- 14) B. B. Beli and W. E. Pederson：米国特許 3, 653, 941.
- 15) 塚越初雄, 渡部真悟：特公昭 61-10935.
- 16) 橋本 忠, 大関 実, 井上卓治：特公昭 60-24529.
- 17) P. B. Branin：米国特許 3, 313, 643.
- 18) 石井 隆：特公昭 61-23232.
- 19) T. A. Saulnier, Jr.：米国特許 3, 067, 055.
- 20) 小林男也, 我妻弘雄, 岡田繁一, 喜多信夫：特公昭 56-25736.