

12

**DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

21 Numéro de dépôt: **84401895.2**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **H 01 J 29/28**  
**H 01 J 9/227**

22 Date de dépôt: **21.09.84**

30 Priorité: **27.09.83 FR 8315338**

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

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

71 Demandeur: **VIDEOCOLOR**  
**7, boulevard Romain-Rolland**  
**F-92128 Montrouge(FR)**

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

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

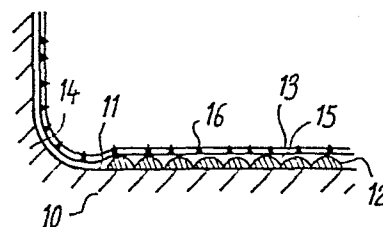
74 Mandataire: **Grynwald, Albert et al,**  
**THOMSON-CSF SCPI 173, Bld Haussmann**  
**F-75379 Paris Cedex 08(FR)**

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

57 Sur la face interne du panneau frontal (10) formant un tube de télévision en couleurs, afin de réaliser un écran cathodoluminescent on dépose des phosphores (12). Une couche d'aluminium (13) doit être déposée sur ces phosphores. Un produit de lissage intermédiaire (15), décomposé ultérieurement, permet d'obtenir une couche (13) de qualité convenable. Sur ce produit (15) est déposé une couche d'un matériau formant des microcristaux (16) perçant la couche d'aluminium (13) afin de faciliter l'évacuation des gaz résultant de la décomposition de la couche intermédiaire (15).

L'invention propose d'utiliser des microcristaux (16) de tétraborate d'ammonium qui permettent une meilleure évacuation de ces gaz.

**FIG\_1**



PROCEDE D'ALUMINISATION DE LA FACE INTERNE  
DE L'ECRAN D'UN TUBE DE TELEVISION EN COULEURS.

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 de cloques) on a déjà proposé (brevet US 3 821 009) 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,  $[\text{NH}_4 \text{ H B}_4\text{O}_7 \cdot x \text{ H}_2\text{O}]$ .

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  $B_2O_3$ .

5 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 tétra-

10 borate 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  
15 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  $Na_2 B_4 O_7 \cdot 10H_2O$ , la décomposition est beaucoup plus rapide, la probabilité de formation de cloques étant d'autant plus grande que la  
20 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  
25 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  
30 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.

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.

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.

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.

Sur cette surface lisse de la couche 15 on projette une solution d'une matière cristallisable qui, après séchage, forme des micro-cristaux 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.

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.

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  $[\text{NH}_4 \text{ H B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ .

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.

Au cours du traitement thermique les microcristaux de tétraborate d'ammonium hydraté subissent une réduction de volume importante car l'eau  $\text{H}_2\text{O}$  et l'ammoniac  $\text{NH}_3$  s'échappent sous forme gazeuse. Il ne reste ainsi qu'un résidu 17 d'anhydride borique  $\text{B}_2\text{O}_3$  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.

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

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

10 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  
15 solution selon l'invention, en concentrations comparables, subit une perte en eau beaucoup plus progressive.

La figure 3 est un diagramme illustrant ces essais comparatifs et d'autres essais. En abscisses on a porté la température de traitement en d° Celsius et en ordonnées, en %, la perte en poids des  
20 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  
25 l'oxalate d'ammonium et la courbe 24 montre la perte de poids en fonction de la température de la couche 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  
30 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.

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.

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  $\text{B}_2 \text{O}_3$ .



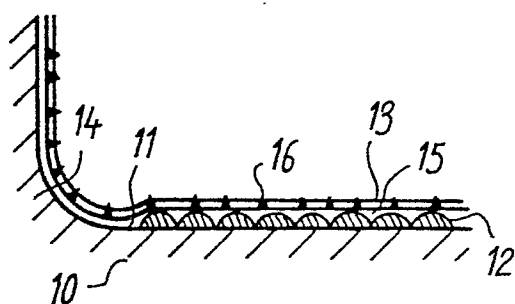
REVENDICATIONS

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, par exemple aqueuse, de tétraborate d'ammonium, de préférence du tétraborate d'ammonium hydraté  $[\text{NH}_4 \text{ H B}_4\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ .

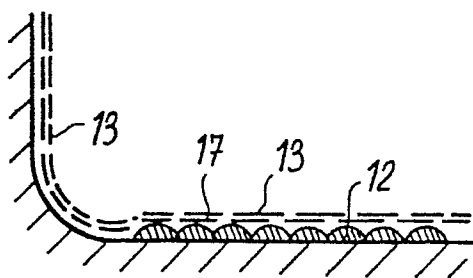
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la solution est séchée par soufflage d'air chaud.

1/2

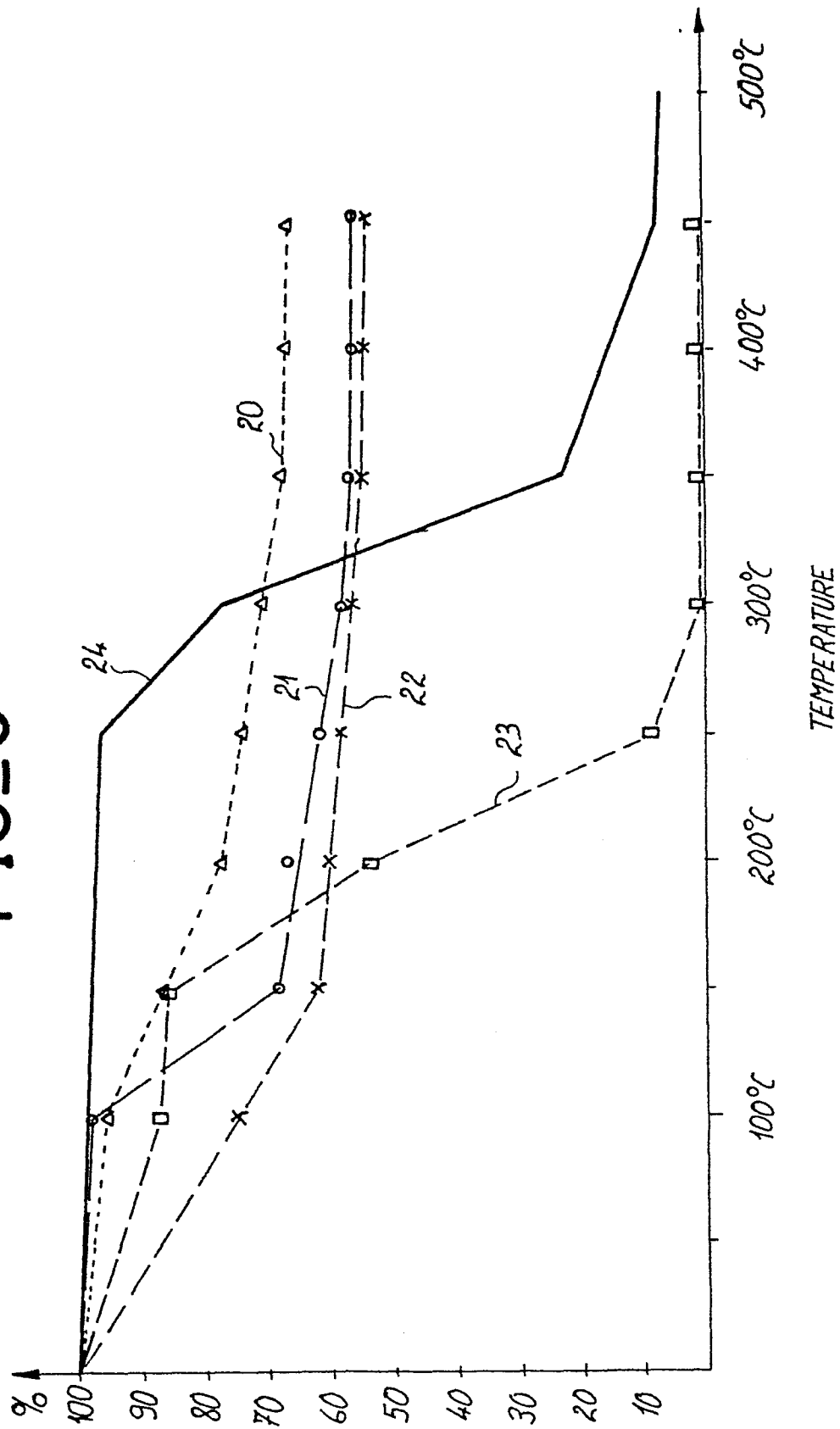
FIG\_1



FIG\_2



FIG\_3





Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

0143021

Numéro de la demande

EP 84 40 1895

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 4)
D, A	US-A-3 821 009 (LERNER et al.) * Colonne 3, ligne 1 - colonne 4, ligne 19 *	1	H 01 J 29/28 H 01 J 9/227
A	--- US-A-4 123 563 (MITOBE et al.) * Revendication *	1	
A	--- US-A-4 339 475 (HINOSUGI et al.) * Colonne 5, ligne 9 - colonne 6, ligne 3 *	1	
A	--- PATENT ABSTRACTS OF JAPAN, vol. 4, no. 28 (E-1)(510), 8 mars 1980, page 36 E 1; & JP - A - 55 1035 (MATSUSHITA DENSHI KOGYO K.K.) 07-01-1980 -----		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 4)  H 01 J 29 H 01 J 9
Le présent rapport de recherche a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 19-12-1984	Examineur SCHAUB G.G.
<b>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</b> X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons  & : membre de la même famille, document correspondant			