# Europäisches Patentamt European Patent Office Office européen des brevets



(11) **EP 0 719 873 A1** 

(12)

### **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(43) Date de publication:

03.07.1996 Bulletin 1996/27

(21) Numéro de dépôt: 95402753.8

(22) Date de dépôt: 07.12.1995

(84) Etats contractants désignés: BE DE DK IT LU NL SE

(30) Priorité: 27.12.1994 FR 9415663

(71) Demandeur: IMPHY S.A. F-92800 Puteaux (FR)

(72) Inventeurs:

 Baudry, Jacques F-58160 Imphy (FR) (51) Int Cl.<sup>6</sup>: **C22C 38/08**, C21D 8/02, H01J 9/14

- Faral, Michel
   F-58000 Nevers (FR)

   Tiers, Jean-Francois
   F-58160 Sauvigny-Les-Bois (FR)
- (74) Mandataire: Ventavoli, Roger
   TECHMETAL PROMOTION (Groupe USINOR SACILOR),
   Immeuble " La Pacific ",
   11/13 Cours Valmy La Défense 7,
   TSA 10001
   F-92070 Paris La Défense Cédex (FR)

#### (54) Procédé de fabrication d'un masque d'ombre en alliage fer/nickel

(57) Procédé de fabrication d'un masque d'ombre en alliage Fer/Nickel selon lequel: on approvisionne une feuille percée de trous uniformément répartis, constituée d'un alliage Fer/Nickel dont la composition chimique comprend, en poids :35,5%  $\leq$  Ni  $\leq$  37%; Co  $\leq$  0,5%;Cr  $\leq$  0,1%;Cu  $\leq$  0,1%;Mo  $\leq$  0,1%;V  $\leq$  0,1%;Nb  $\leq$  0,1%;Mn  $\leq$  0,1%;Mn  $\leq$  0,1%;Mn  $\leq$  0,1%;O,0001%  $\leq$  Si  $\leq$  0,001%;S  $\leq$  0,001%;O,0001%  $\leq$  Ca  $\leq$  0,002%;O,0001%  $\leq$  Mg  $\leq$  0,002%;Al  $\leq$  0,005%;O  $\leq$  0,01 %;C  $\leq$  0,02%;N  $\leq$  0,005%;P  $\leq$ 

0,003%;H  $\leq$  0,001 %;B  $\leq$  0,001 %;Le reste étant du fer et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration ; la composition chimique satisfaisant les relations :S  $\leq$  0,02 x Mn + 0,8 x Ca + 0,6 x Mg et Cr + Cu + Mo + V + Nb + Si  $\leq$  0,15%. Puis on soumet la feuille à un traitement thermique pour obtenir un grain dont la taille telle que définie par la norme ASTM E112-88,12.4 est supérieure ou égale à 7 ASTM, et on forme la feuille pour lui donner la forme du masque d'ombre.

EP 0 719 873 A1

15

#### Description

L'invention est relative à la fabrication d'un masque d'ombre en alliage Fer/Nickel pour tube cathodique de visualisation en couleur.

Un tube cathodique de visualisation en couleur comprend en général une enveloppe ayant une fenêtre de visualisation en verre comportant un écran de visualisation sur lequel sont disposées des luminophores en rouge, vert et bleu. Un masque d'ombre ou "Shadow mask" percé d'un très grand nombre de petits trous est monté dans le tube, en regard de l'écran de visualisation et à faible distance de celui-ci. Lorsque le tube est en fonctionnement, trois faisceaux d'électrons sont générés à l'intérieur de celui-ci par trois canons à électrons, les faisceaux d'électrons passent à travers les trous du masque d'ombre et viennent bombarder les aires phosphorescentes.

Les positions relatives des trous et des luminophores sont telles que chaque faisceau d'électron bombarde les aires phosphorescentes correspondant à une couleur particulière pour former une image.

Cependant, une part importante des électrons est interceptée par le masque d'ombre et l'énergie cinétique de ces électrons est transformée en chaleur qui élève la température du masque d'ombre. La dilatation thermique du masque d'ombre engendrée par cette élévation de température peut provoquer une déformation locale du masque d'ombre qui provoque une perturbation dans la disposition relative des trous et des luminophores associés.

Il en résulte des erreurs dans les couleurs de l'image et ces erreurs sont d'autant plus importantes que le masque d'ombre est plus plat, ce qui est de plus en plus le cas dans les générations actuelles de tubes cathodiques de visualisation dont les fenêtres de visualisation sont de plus en plus plates.

Il est bien connu que de tels problèmes causés par les effets thermiques peuvent être évités en fabriquant des masques d'ombre à partir d'un matériau ayant un coefficient de dilatation très faible. Un tel matériau est par exemple un alliage Fer/Nickel contenant environ 36% de Nickel. Cependant, les caractéristiques mécaniques élevées et les difficultés de laminage de tels matériaux limitent leur utilisation pour cette application.

Il est connu par le brevet américain US 4,685,321 (EP-A 179 506) de soumettre d'abord une feuille en un tel matériau destiné à la fabrication d'un masque d'ombre, à un traitement thermique pour réduire sa limite d'élasticité à 0,2% à la température ambiante puis d'effectuer la mise en forme au dessus de la température ambiante de façon à réduire encore sa limite d'élasticité à 0,2%. L'alliage Fer/Nickel utilisé dans ce prodédé a un coefficient de dilatation linéaire compris entre 1x10-6/0K et 1,5x10-6/0K. Un coefficient de dilatation plus faible peut être obtenu en remplaçant une partie du Nickel par du Cobalt en des teneurs comprises entre 2% et 12% en poids.

Mais, la substitution du Nickel par du Cobalt présente plusieurs inconvénients. D'une part, le Cobalt est un élément très cher, d'autre part, le Cobalt pollue les réactifs d'attaque chimique utilisés pour le perçage des trous du masque d'ombre par gravure chimique.

Le but de la présente invention est de proposer un procédé de fabrication d'un masque d'ombre en un alliage Fer/Nickel ne contenant pas ou très peu de Cobalt, ayant un coefficient de dilatation linéaire inférieur à 0,9x10-6/oK et facile à laminer.

A cet effet, l'invention a pour objet un procédé de fabrication d'un masque d'ombre selon lequel,

 on approvisionne une feuille percée de trous uniformément répartis, constituée d'un alliage Fer/Nickel dont la composition chimique comprend, en poids:

35.5% ≤ Ni ≤37%  $Co \le 0.5\%$ Cr ≤0,1% Cu ≤ 0,1% Mo  $\leq 0,1\%$  $V \leq 0,1\%$  $Nb \le 0.1\%$  $Mn \le 0.1 \%$  $0.03\% \le Si \le 0.15\%$  $S \le 0.001\%$  $0,0001\% \le Ca \le 0,002\%$  $0,0001\% \le Mg \le 0,002\%$  $AI \le 0,005\%$  $0 \le 0.01\%$ 45  $C \le 0.02\%$  $N \le 0.005\%$  $P \le 0.003\%$  $H \le 0.001\%$  $B \le 0,001\%$ 

Le reste étant du fer et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration ;

La composition chimique satisfaisant aux relations :

$S \le 0.02 x Mn + 0.8 x Ca + 0.6 x Mg$		V ≤ 0,1%
et		Nb ≤ 0,1%
$Cr + Cu + Mo + V + Nb + Si \le 0,15\%$	5	Mn ≤ 0,1 %
<ul> <li>on soumet la feuille à un traitement thermique pour obtenir un grain dont la taille telle que définie par la</li> </ul>		$0.03\% \le Si \le 0.15\%$
norme ASTM E 112-88,12.4 est égale ou supérieure à 7 ASTM ;	10	S ≤ 0,001%
<ul> <li>on forme la feuille pour lui donner la forme du mas- que d'ombre.</li> </ul>		$0,0001\% \le Ca \le 0,002\%$
De préférence, la composition chimique doit être		$0.0001\% \le Mg \le 0.002\%$
choisie pour que :	15	AI ≤ 0,005%
Si ≤ 0,08%		O ≤ 0,01 %
Cr ≤ 0,07%		C ≤ 0,02%
Cu ≤ 0,05%	20	N ≤ 0,005%
$Mo \le 0.05\%$ $Mn \le 0.05\%$ $O \le 0.005\%$ $N \le 0.003\%$	25	P ≤ 0,003%
		H ≤ 0,001 %
		B ≤ 0,001%
		Le reste étant du fer et des impuretés inévitables
S ≤ 0,0005%	30	résultant de l'élaboratio ; la composition chimique satisfaisant aux relations :
C ≤ 0,005%		$S \le 0.02 x Mn + 0.8 x Ca + 0.6 x Mg$
B ≤ 0,0004%		et
Pour que le coefficient de dilatation soit le plus faible	35	$Cr+Cu+Mo+V+Nb+Si \leq 0,15\%$
possible, il faut que la teneur en Nickel soit comprise entre 35,9% et 36,2%.  De préférence, le traitement thermique doit être réalisé par un maintien à une température comprise entre 750°C et 850°C, dans une atmosphère non oxydante.  L'invention concerne également un masque d'ombre constitué d'un alliage Fer/Nickel ayant un coefficient de dilatation linéaire entre 20°C et 100°C inférieur à 0,9x10-6°K, et de préférence inférieur à 0,8x10-6°K		De préférence la composition chimique de l'alliage Fer/Nickel constituant le masque d'ombre est telle que :
		Si ≤ 0,08%
		Cr ≤ 0,07%
		Cu ≤ 0,05%
		Mo ≤ 0,05%
dans lequel, le composition chimique de l'alliage Fer/ Nickel comprend en poids :		Mn ≤ 0,05%
05 50/ < Ni <070/		0 < 0.0059/

35,5% ≤ Ni ≤37%	50	O ≤ 0,005%
Co ≤ 0,5%		$N \le 0,003\%$
Cr ≤ 0,1%		S ≤ 0,0005%
Cu ≤ 0,1%	55	C ≤ 0,005%
Mo ≤ 0,1%		B ≤ 0,0004%

10

Il est également préférable que la teneur en Nickel soit comprise entre 35,9% et 36,2%.

Enfin, il est souhaitable que le grain de l'alliage Fer/ Nickel ait une taille mesurée selon la norme ASTM E112-88,12.4 supérieure à l'indice 7 ASTM.

L'invention va maintenant être décrite plus en détail mais de façon non limitative.

Une bande ayant une épaisseur d'environ 150µm est obtenue par laminage à chaud puis laminage à froid d'un lingot ou d'une brame d'alliage de Fer/Nickel contenant en poids :

 $35,5\% \le Ni \le 37\%$ Co ≤ 0,5%  $Cr \le 0.1\%$ Cu < 0.1% $Mo \le 0.1\%$  $V \le 0.1\%$  $Nb \le 0.1\%$  $Mn \le 0.1 \%$  $0.03\% \le Si \le 0.15\%$  $S \le 0.001\%$  $0,0001\% \le Ca \le 0,002\%$  $0,0001\% \le Mg \le 0,002\%$  $AI \leq 0,005\%$  $0 \le 0.01 \%$  $C \le 0.02\%$  $N \le 0.005\%$  $P \le 0.003\%$ 

Le reste étant du fer et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration ; la composition chimique satisfaisant les relations :

 $H \le 0.001 \%$ 

 $B \le 0,001 \%$ 

$$S \le 0.02 x Mn + 0.8 x Ca + 0.6 x Mg$$

et

$$Cr + Cu + Mo + V + Nb + Si \le 0,15\%$$

La composition de cet alliage est choisie de façon

à obtenir un coefficient de dilatation linéaire inférieur à 0,9x10<sup>-6/o</sup>K et de préférence inférieur à 0,8x10<sup>-6/o</sup>K; une bonne aptitude au laminage à chaud et à froid, une bonne aptitude à l'obtention par gravure chimique de trous très fins et très rapprochés répartis sur la bande et une bonne aptitude au formage à froid par emboutissage.

Les teneurs en Nickel, Chrome, Cuivre, Molybdène, Vanadium, Niobium, Silicium et Manganèse ainsi que la relation :

$$Cr + Cu + Mo + V + Nb + Si \le 0,15\%$$

sont imposées pour que le coefficient de dilatation linéaire soit inférieur à 0,9x10<sup>-6</sup>/oK. Il est préférable que la teneur en Nickel soit comprise entre 35,9% et 36,2% en poids, et que la teneur, en poids, du Chrome soit inférieure à 0,07%, les teneurs en Cuivre, Molybdène, Manganèse soient inférieures à 0,05% et la teneur en Silicium inférieure à 0,08%; on obtient ainsi un coefficient de dilatation inférieur à 0,8x10<sup>-6</sup>/oK.

La teneur en Cobalt doit rester inférieure à 0,5% pour éviter de polluer le fluide d'attaque utilisé pour l'opération de gravure chimique.

Les limites des teneurs en Soufre, Silicium, Calcium, Magnésium, Oxygène et Phosphore ainsi que la relation

$$S \le 0.02 \text{ x Mn} + 0.8 \text{ x Ca} + 0.6 \text{ x Mg}$$

sont imposées afin d'obtenir une bonne aptitude au laminage malgré la très basse teneur en Manganèse. De préférence, la teneur en Oxygène doit être inférieure à 0,005%, la teneur en Soufre inférieure à 0,0005%.

La teneur en Aluminium doit être inférieure à 0,005% et la teneur en Azote inférieure à 0,005% et de préférence inférieure à 0,003% afin d'éviter la formation de nitrures d'Aluminium défavorable à l'aptitude à la déformation à chaud.

La teneur en Carbone doit rester inférieure à 0,02% et de préférence inférieure à 0,005% afin de réduire la limite d'élasticité ce qui est favorable à l'aptitude à l'emboutissage.

La teneur en Hydrogène est limitée à 0,001 % pour éviter la formation de soufflures.

La teneur en Bore doit rester inférieure à 0,001% et de préférence, inférieure à 0,0004% pour éviter la formation de nitrures pulvérulents à la surface de la bande lors du traitement thermique.

Des trous fins sont créés sur la bande par un procédé de photogravure chimique. Ces trous peuvent avoir toutes les formes souhaitables, par exemple ronds ou allongés.

Après gravure des trous, la bande sur laquelle des lignes de séparation ont été également gravées, est découpée en feuilles, chacune de ces feuilles formant une feuille de masque d'ombre comportant un réseau de trous.

Le matériau constituant la feuille de masque d'ombre ainsi obtenue a une limite d'élasticité à 0,2% com15

20

prise entre 580MPa et 640MPa à la température ambiante, ce qui est trop important pour obtenir une feuille de masque d'ombre ayant la courbure voulue. Pour réduire cette limite d'élasticité, la feuille de masque d'ombre est recuite approximativement 15 minutes dans une atmosphère hydrogénée (environ 10% H<sub>2</sub>, le reste N<sub>2</sub>) à une température comprise entre 750°C et 850°C on obtient ainsi un matériau ayant une taille de grain d'environ 15μm, une force coercitive d'environ 40Am et un coefficient de dilatation linéaire entre 20°C et 100°C inférieur ou égal à 0,9x10-6/oK.

7

La limite d'élasticité de 280MPa, bien que réduite, reste cependant trop élevée pour que le procédé de mise en forme du masque d'ombre soit reproductible. Il est, de ce fait, nécessaire de réduire encore la limite d'élasticité. Pour cela, la feuille de masque d'ombre est mise en forme à une température comprise entre 50°C et 250°C. A 200°C la limite d'élasticité est d'environ 130MPa.

A titre d'exemple, on a fabriqué un masque d'ombre avec un matériau selon l'invention dont la composition chimique en poids comprend :

Ni = 36,13%

Co = 0.015%

Cr = 0.02%

Cu < 0,01 %

Mo = 0.0055%

V < 0.005%

Nb < 0.005%

Si = 0.078%

Mn = 0.024%

S < 0,0005%

Ca = 0.0003%

Mg = 0.0004%

AI < 0.005%

O = 0.0042%

C = 0.003%

N = 0,0033%

P < 0.003%

H < 0,001 %

B < 0.0004%

Les teneurs indiquées comme étant "inférieures à" sont des teneurs inférieures au seuil de sensibilité des procédés d'analyse utilisés.

Le masque d'ombre ainsi obtenu avait un défaut de cloque inférieur d' au moins 15% au défaut de même nature observées sur un masque d'ombre comparable réalisé en alliage Fer/Nickel selon l'art antérieur.

Du fait de la faible teneur en Cobalt, le procédé de gravure chimique n'est pas affecté par cet élément. Le champ coercitif inférieur à 55 A/m est particulièrement favorable au procédé de démagnétisation des masques d'ombre mis en oeuvre chaque fois que le tube est allumé.

Un des avantages de l'invention est que le masque d'ombre n'a pas besoin d'être revêtu d'une couche telle qu'une couche de Bi<sub>2</sub>O<sub>3.</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou verrre ou borate de plomb, pour inhiber l'échauffement dû au bombardement électronique.

L'invention concerne des masques d'ombre ayant des trous circulaires ou des trous allongés s'étendant aussi bien sur une petite partie de la hauteur du masque que sur tout la hauteur du marque. Elle est particulièrement adaptée à la fabrication de masques d'ombre pour tubes cathodiques de visualisation en couleur, les marques ayant un très grand nombre de trous avec des espaces entre trous très petits.

On peut noter que la feuille pour masques d'ombre selon l'invention, contenant de très faibles quantités de Si, Mn et Cr en particullier, a une structure cristallin plus homogène ce qui améliore l'aptitude à la gravure chimique. Ceci est très important pour les masques d'ombre destinés aux tubes couleur dont les masques doivent 35 avoir un nombre très important de trous très rapprochés.

#### Revendications

- 1. Procédé de fabrication d'un masque d'ombre en alliage Fer/Nickel caractérisé en ce que :
  - on approvisionne une feuille percée de trous uniformément répartis, constituée d'un alliage Fer/Nickel dont la composition chimique comprend, en poids :

 $V \le 0.1\%$ 

	35,5% ≤ Ni ≤37%
50	Co ≤ 0,5%
	Cr ≤0,1%
	Cu ≤ 0,1%
55	Mo ≤ 0,1%

45

	Nb ≤ 0,1%			S ≤ 0,0005%	
	Mn ≤ 0,1 %			C ≤ 0,005%	
	$0.03\% \le Si \le 0.15\%$	5		B ≤ 0,0004%	
	S ≤ 0,001%		3.	Procédé selon la revendication 1 ou la revendica-	
	0,0001% ≤ Ca ≤ 0,002%	10		tion 2 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage Fer/Nickel, comprend en poids :	
	$0.0001\% \le Mg \le 0.002\%$			$35,9\% \le Ni \le 36,2\%$	
	AI ≤ 0,005%		4.	Procédé selon l'une quelconque des revendications	
	O ≤ 0,01%	15		1 à 3 caractérisé en ce que le traitement thermiqu est réalisé par maintien à une température compr	
	C ≤ 0,02%			se entre 750°C et 850°C, dans une atmosphère non oxydante.	
	N ≤ 0,005%	20	<b>5.</b>	Masque d'ombre constitué d'un alliage Fer/Nickel	
	P ≤ 0,003%			ayant un coefficient de dilatation linéaire entre 20°C et 100°C, inférieur à 0,9x10 <sup>-6/o</sup> K, et de préférence	
	H ≤ 0,001 %			inférieur à 0,8x10 <sup>-6/o</sup> K caractérisé en ce que la com- position chimique de l'alliage Fer/Nickel comprend.	
	B ≤ 0,001%	25		en poids :	
	le reste étant du fer et des impuretés inévita- bles résultant de l'élaboration; la composition chimique satisfaisant les relations:			35,5% ≤ Ni ≤37% Co ≤ 0,5%	
	$S \le 0.02 \text{ x Mn} + 0.8 \text{ x Ca} + 0.6 \text{ x Mg}$	30		Cr ≤ 0,1%	
	et			Cu ≤ 0,1%	
	$Cr+Cu+Mo+V+Nb+Si \leq 0,15\%$				
	- on soumet la feuille à un traitement thermique pour obtenir un grain dont la taille telle que dé-	35		Mo ≤ 0,1%	
finie pa	finie par la norme ASTM E112-88,12,4 est su-			V ≤ 0,1%	
	périeure ou égale à 7 ASTM, on forme la feuille pour lui donner la forme du			Nb ≤ 0,1%	
	masque d'ombre.	40		Mn ≤ 0,1 %	
2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage Fer/Nickel	$0.03\% \le Si \le 0.15\%$				
	comprend, en poids : $Si \leq 0.08\%$	45		S ≤ 0,001%	
				$0,0001\% \le Ca \le 0,002\%$	
	Cr ≤ 0,07%			$0.0001\% \le Mg \le 0.002\%$	
	Cu ≤ 0,05%	50		AI ≤ 0,005%	
	Mo ≤ 0,05%			O ≤ 0,01%	
	Mn ≤ 0,05%	55		C ≤ 0,02%	
	O ≤ 0,005%	55		N ≤ 0,005%	
	$N \le 0.003\%$				

EP 0 719 873 A1

 $P \le 0.003\%$ 

 $H \le 0,001\%$ 

B ≤ 0,001 %

5

Le reste étant du fer et des impuretés inévitables résultant de l'élaboration ; la composition chimique satisfaisant les relations :

 $S \le 0.02 \text{ x Mn} + 0.8 \text{ x Ca} + 0.6 \text{ x Mg}$ 

et

 $Cr + Cu + Mo + V + Nb + Si \le 0,15\%$ 

15

10

**6.** Masque d'ombre selon la revendication 5 caractérisé en ce que :

 $Si \leq 0.08\%$ 

Cr ≤ 0,07%

20

 $Cu \leq 0.05\%$ 

 $Mo \leq 0,05\%$ 

25

 $Mn \leq 0,05\%$ 

 $0 \le 0,005\%$ 

30

 $N \leq 0,003\%$ 

 $S \leq 0,0005\%$ 

 $C \leq 0,005\%$ 

35

 $B \leq 0,0004\%$ 

7. Masque d'ombre selon la revendication 5 ou la revendication 6 caractérisé en ce que la composition chimique de l'alliage Fer/Nickel comprend, de préférence, en poids :

 $35,9\% \le Ni \le 36,2\%$ 

45

8. Masque d'ombre selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, caractérisé en ce que le grain de l'alliage Fer/Nickel a une taille mesurée selon la norme ASTM E112-88,12.4 supérieure à l'indice 7 ASTM.

50

55



## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande EP 95 40 2753

DC	CUMENTS CONSID	ERES COMME PERTINEN	TS	
atégorie	Citation du document ave des parties p	c indication, en cas de besoin, ertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
Υ		K CORPORATION) 5,1.14; page 5,Examples tions 1-6,58,59,61,62*	1,4	C22C38/08 C21D8/02 H01J9/14
Υ	EP-A-0 561 120 (NK *Revendications 1-		1,4	
Υ	EP-A-0 567 989 (HI *Revendications 1-		1,4	
Υ	FR-A-1 309 618 (GE COMPANY) * le document en e	NERAL COMMUNICATION ntier *	1	
A	FR-A-2 668 498 (NK *Revendications 1-		1,4	
A	EP-A-0 626 462 (KR * le document en e		1,5	
		~		DOMAINES TECHNIQUE: RECHERCHES (Int.Cl.6)
				C22C
				C21D H01J
Le pr	ésent rapport a été établi pour t	outes les revendications		
1	Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	<u> </u>	Examinateur
	LA HAYE	7 Mars 1996	Lip	pens, M
X : part Y : part aut A : arri O : divi	CATEGORIE DES DOCUMENTS titulièrement pertinent à lui seul ticulièrement pertinent en combinais re document de la même catégorie ère-plan technologique aloptan non-écrite ument intercalaire	E : document de br date de dépôt o on avec un D : cité dans de de L : cité pour d'autr	evet antérieur, mai 1 après cette date 1 ande 1 es raisons	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)