

ブラウン管蛍光膜塗布に関する諸問題

Several Problems on the Coating of Phosphor Screens of Cathode Ray Tube

富田好文*
Yoshihumi Tomita

内 容 梗 概

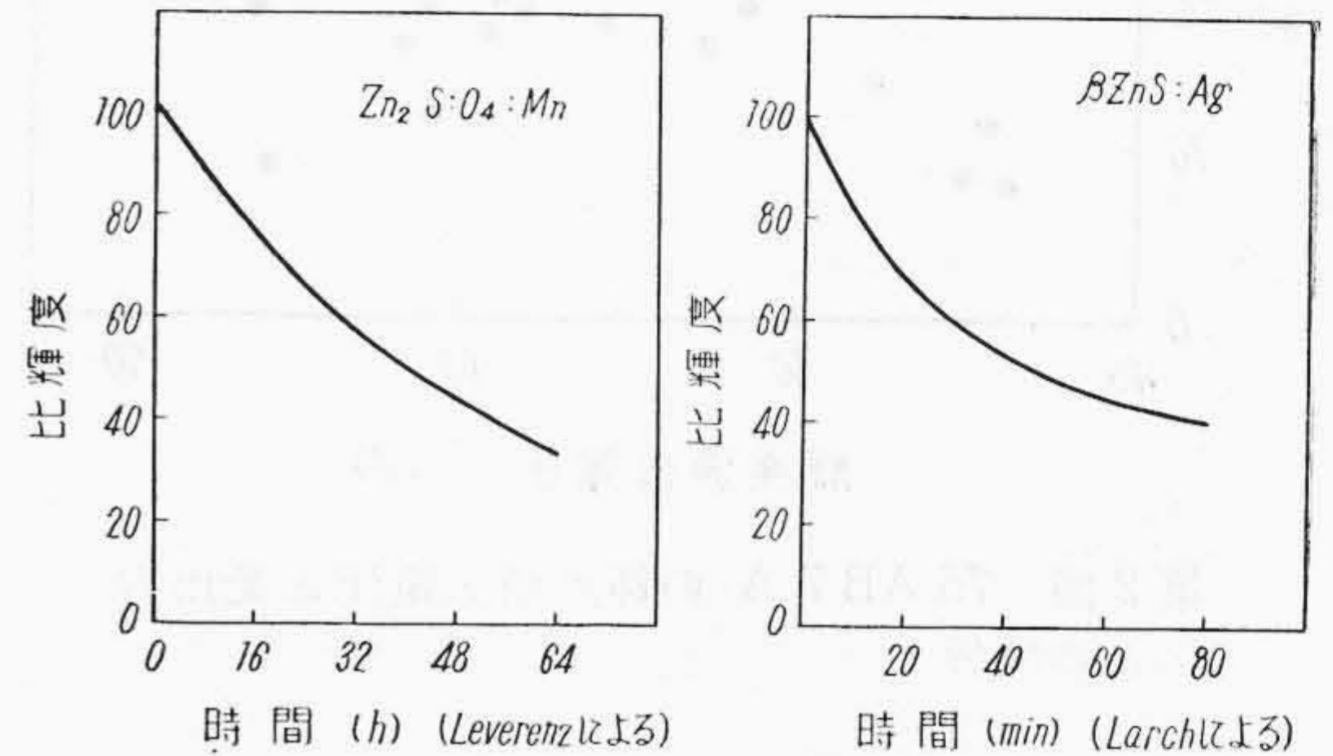
ブラウン管蛍光膜塗布に関する種々な方法を紹介し、その中で、沈降法によるものがもつとも量産方式に適していることに触れ、最後に、蛍光膜諸特性との関連から、塗布条件の検討方法を、実験結果を参考として説明した。

[I] 緒 言

テレビジョンの最近の発展ぶりを始めとし、いわゆるブラウン管の各方面の活用には誠に目覚しいものがある。その結果、ブラウン管の性能に対する要求は著しく高くなつてきている。中でも、蛍光面は視感の直接対象であるため、かなり複雑な問題を含み、蛍光膜塗布はブラウン管製作技術の面で、電極構造の設計および組立、封止、排気、などの各工程と共に重要な位置を占めている。蛍光面特性に関する問題は受像管、観測管、レーダ管などではそれぞれ異なつてはいるが、主としてつぎのごときものが考えられる。

- (1) 色調
- (2) 発光能率
- (3) 蛍光膜接着強度
- (4) 蛍光膜の均一性

以下これらの諸問題についての考察および実験の一部について報告し、御参考に供したいと思う。



第1図 ポールミル時間と輝度との関係

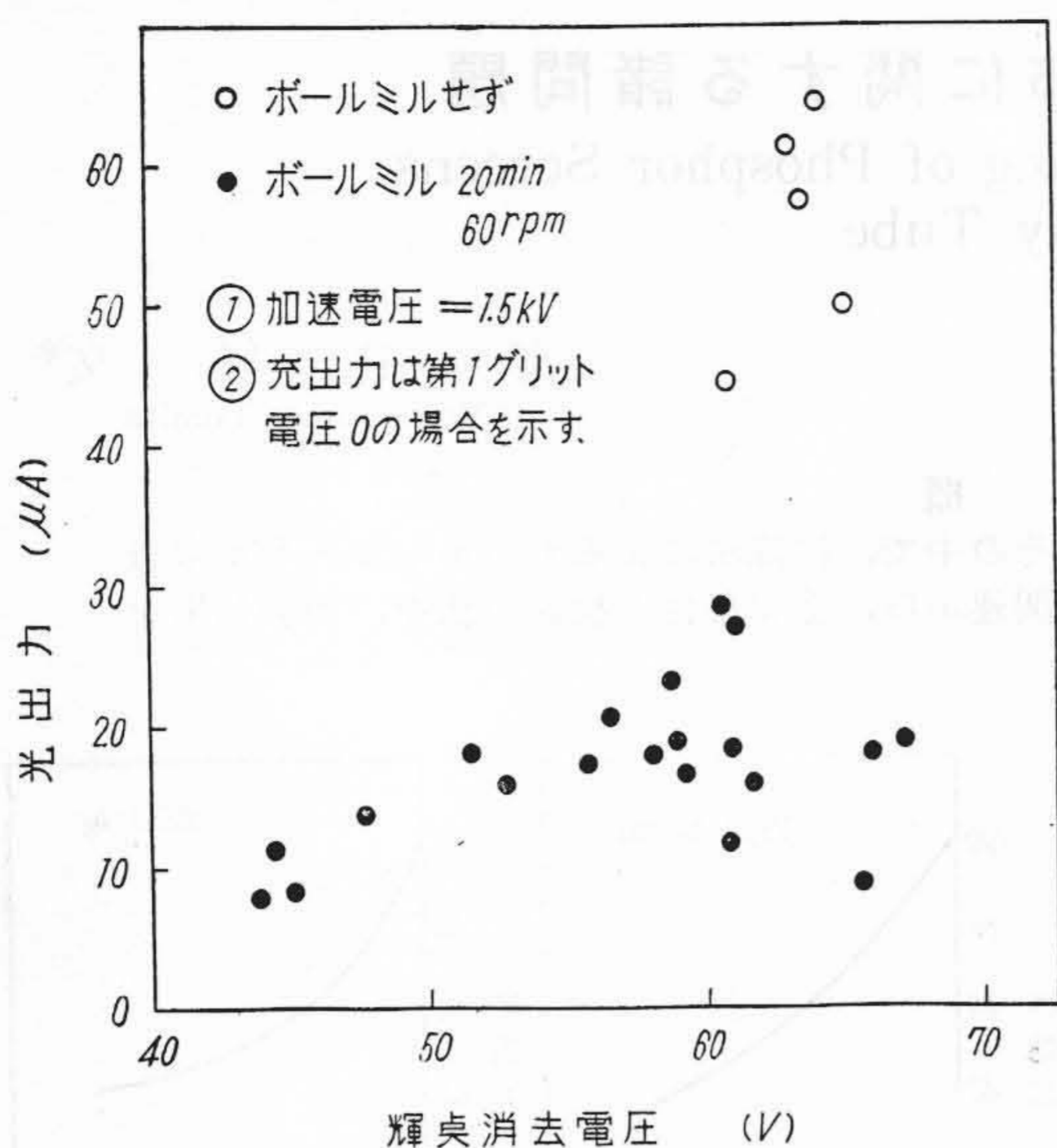
[II] ブラウン管用蛍光体

蛍光膜塗布内容に入る前に、ブラウン管用蛍光体について若干説明しておく。蛍光体は大別すると硫化物系と酸素酸系（珪酸塩、磷酸塩、タングステン酸塩など）とに分けられる。両者の性質はかなり相異しており、ブラウン管種に応じて特定のものが用いられる。第1表におもなる蛍光体の特性を示しておく。ブラウン管に蛍光

第1表 現用ブラウン管蛍光体

| RMA. No. | 蛍 光 体 | 陰極線による発光帯 (Å) | | | | 発 光 色 | | 残 光 (式は減衰曲線) | 平 均 結 晶 径 (μ) | 用 途 |
|----------|---|---------------|------|------|------|-------|-----|---------------------------------------|------------------------|------------|
| | | 4000 | 5000 | 6000 | 7000 | 刺戟中 | 刺戟後 | | | |
| P 1 | Zn ₂ SiO ₄ :Mn(0.3~1) | | | | | 緑 | 緑 | 短 e^{-80t} | 3 | 観 測 管 |
| P 2 | β ZnS:Ag(0.02), Cu(0.01) | | | | | 緑青 | 緑 | 長 t^{-n} | 15 | 観 測 管 |
| P 3 | (Zn·Be) ₂ SiO ₄ :Mn(1.4) | | | | | 黄緑 | 黄緑 | 短 e^{-80t} | 3 | P4, P6 |
| P 4 | β ZnS:Ag(0.015)+1.3ZnS·CdS:Ag(0.01) | | | | | 白 | 白 | 短 t^{-n} | 8 | 黒 白 テレビジョン |
| P 5 | CaWO ₄ : [W] | | | | | 青紫 | 黄紫 | 極短 $e^{-10^{5t}}$ | 1 | 観 測 管 |
| P 6 | β ZnS:Ag(0.015)+7ZnS·3CdS:Ag(0.01)+3ZnS·7CdS:Ag(0.01) | | | | | 白 | 白 | 短 e^{-80t} | 8 | カラーテレビジョン |
| P 7 | ZnS:Ag(0.015)およびZnS·CdS:Cu(0.0073) | | | | | 青白 | 黄緑 | 長 t^{-n} | 14 | レーダ管観測管 |
| P11 | α ZnS:Ag(0.01) | | | | | 青 | 青 | 短 t^{-n} | 3~8 | 観 測 管 |
| P12 | (Zn, Mg) ₂ Fe:Mn(1) | | | | | 橙 | 橙 | 中 t^{-n} | 3 | レ - ダ - 管 |
| P13 | MgSiO ₃ :Mn(1) | | | | | 赤 | 赤 | $e^{-10^{3t}} \rightarrow e^{-10^6t}$ | 3 | レ - ダ - 管 |
| P14 | ZnS:Ag(0.015)および4.5ZnS·CdS:Cu(0.008) | | | | | 紫白 | 黄橙 | 中~長 t^{-n} | 14 | レ - ダ - 管 |
| P15 | ZnO:Zn | | | | | 青緑 | 黄緑 | 極短 e^{-10^6t} | 3 | 観 測 管 |

* 日立製作所茂原工場



第 2 図 75 AB 7 A の輝点消去電圧と光出力との関係

膜を塗布するには、後述するごとく種々な方法があるが、いずれの場合も蛍光膜の均一性、接着性を良くするため、塗布前に蛍光体の粒塊を粉砕するのが普通である。蛍光体の中には機械的処理に非常に敏感なものがあり、一般には粉砕と共に発光能率は低下する。粉砕による発光能率の低下については、多くの測定があるが⁽¹⁾第 1 図にその一例を示す。このような発光能率の低下があるにもかかわらず、蛍光体を水や電解質水溶液などを分散媒として、ボールミル処理をするのは、蛍光体の粒塊をほぐし、結晶表面にある不活性物質を除いて接着を容易にするためである。一般のテレビジョン用受像管に用いる硫化物蛍光体は珪酸塩蛍光体に比し、発光能率においてははるかにまさるが化学的、機械的に不安定で、ボールミル時間も、珪酸塩系の 10 時間以上に対し 5~30 分が普通となっている。第 2 図に硫化物系 P-7 蛍光体を用いた残光性観測管 75AB7A についての実例を示してあるが、蛍光膜の明るさがボールミル時間により著しく影響されることがわかる。

〔III〕 蛍光膜塗布方法

蛍光膜の塗布方法は 10 種類以上に及ぶが、いずれを選ぶかは蛍光体種、要求される蛍光膜特性、塗布面の形状材質などによつて決められる。以下代表的な二、三の方法について説明してみる。

(1) スプレー法 (Spraying)

粉砕した蛍光体を揮発性液体、たとえばアセトン、ブチルアルコールなどに懸濁させ、接着剤としてニトロセルロースを用いてスプレーによりバルブ内壁に塗布す

る。塗布操作は非常に簡単であるが、蛍光体消費量の点で好ましくない。

(2) 流動法 (Swirling)

蛍光体を接着剤 (ニトロセルロース、メチルメタクリレート) を含む液に分散させ、これをバルブの底に流し入れ、面全体が均一に濡れるようバルブを回転した後、余分な液を流し去る。曲率の大きな面、複雑な形状の面の塗布に用いられる。

(3) 感光接着法 (Photosensitive Binder Process)

感光性の接着剤 (重クロム酸カリなどを添加したゼラチン、ポリビニールアルコール) と蛍光体とを混合し、それをスプレー法、流動法などでバルブ内壁に塗布し、感光させて接着反応を起させるものである。感光条件により任意の形状の塗布膜が得られるのでカラーテレビジョン用蛍光膜はほとんどこの方法によつている。

(4) 沈降法 (Liquid Settling)

蛍光体を液体中に懸濁させ、ブラウン管バルブに注入し、一定時間静置して蛍光体を均一に管底に沈降接着させるもので、ブラウン管の量産に現在広く用いられている。沈降法が他法に比し特にすぐれている点は

- (a) 蛍光膜の均一性、キメが良好である。
- (b) 蛍光体の大部分が蛍光膜として接着するので、蛍光体の使用上非常に経済的である。

この方法の概略はつぎの通りである。

(i) バルブに多量の水と電解質 (酢酸バリウム、硫酸カリ、硝酸アンモニウムなど) を入れる。これをクッション液と呼ぶ。

(ii) ボールミルした蛍光体液と接着剤である珪酸カリ液とを混合し、上記クッション液に注加する。

(iii) 一定時間静置して蛍光体を沈降させた後、上澄液を傾泻して流出除去すると均一な蛍光膜が得られる。

(iv) 蛍光膜を乾燥し接着を完全にする。

本沈降法においては、静置中の溶液内ではつぎのごとき現象が起つていると考えられる⁽²⁾。すなわち、蛍光体粒子表面に珪酸カリ溶液中に存在するコロイド珪酸が吸着し、この珪酸層とガラス表面の珪酸層との間に下記のごとき縮合が生じ、 $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ の架橋で蛍光体粒子が硝子壁と接着する。



クッション液中の電解質は、その陽イオン (Ba^{++} , K^+ , NH_4^+) で珪酸層の表面負電荷を中和し、蛍光体粒子と硝子表面の反撥作用を抑え、さらに、イオン水和 (水分子のイオンへの吸着) により縮合反応を促進するものである。

沈降法には上述のごとき利点があるが、また一方考慮すべき問題もある。たとえば、接着の良好な膜を得るためにはかなりの静置時間を必要とすることや、生産規模の拡大と共にバルブを静置できる場所を必要とするこ



第3図 コンベヤ式蛍光膜塗布機

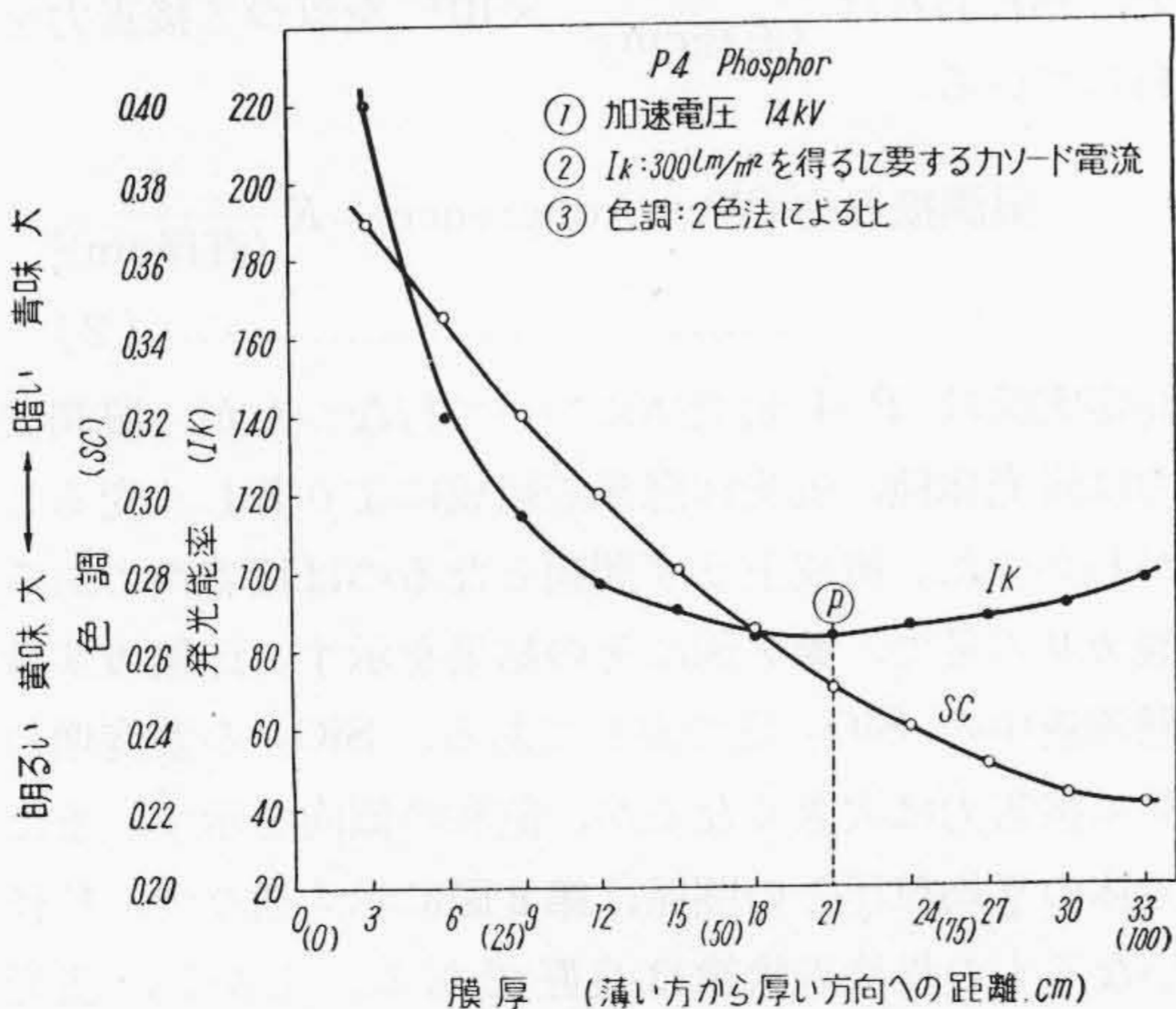
などである。しかしながら、現在ではクッション液、蛍光体液の注入、傾泻、乾燥、すべて自動化した第3図のごときコンベヤ式蛍光膜塗布機でその問題は解決されている。

〔IV〕 蛍光膜塗布条件の検討

(1) 色調, 発光能率

蛍光膜の色調は受像管においては特に重要な問題である。

色調は蛍光体種により異なるのは当然であるが、同一蛍光体でも塗布膜厚により著しく変化する。また蛍光膜の発光能率も膜厚に影響を受けるので、色調, 発光能率の上から最適膜厚を求めることがまず問題となる。



第5図 蛍光膜厚と色調 (SC), 発光能率 (Ik) との関係



第4図 蛍光体傾斜塗布 (aからbの方向へ蛍光膜は一樣に薄くなる。)

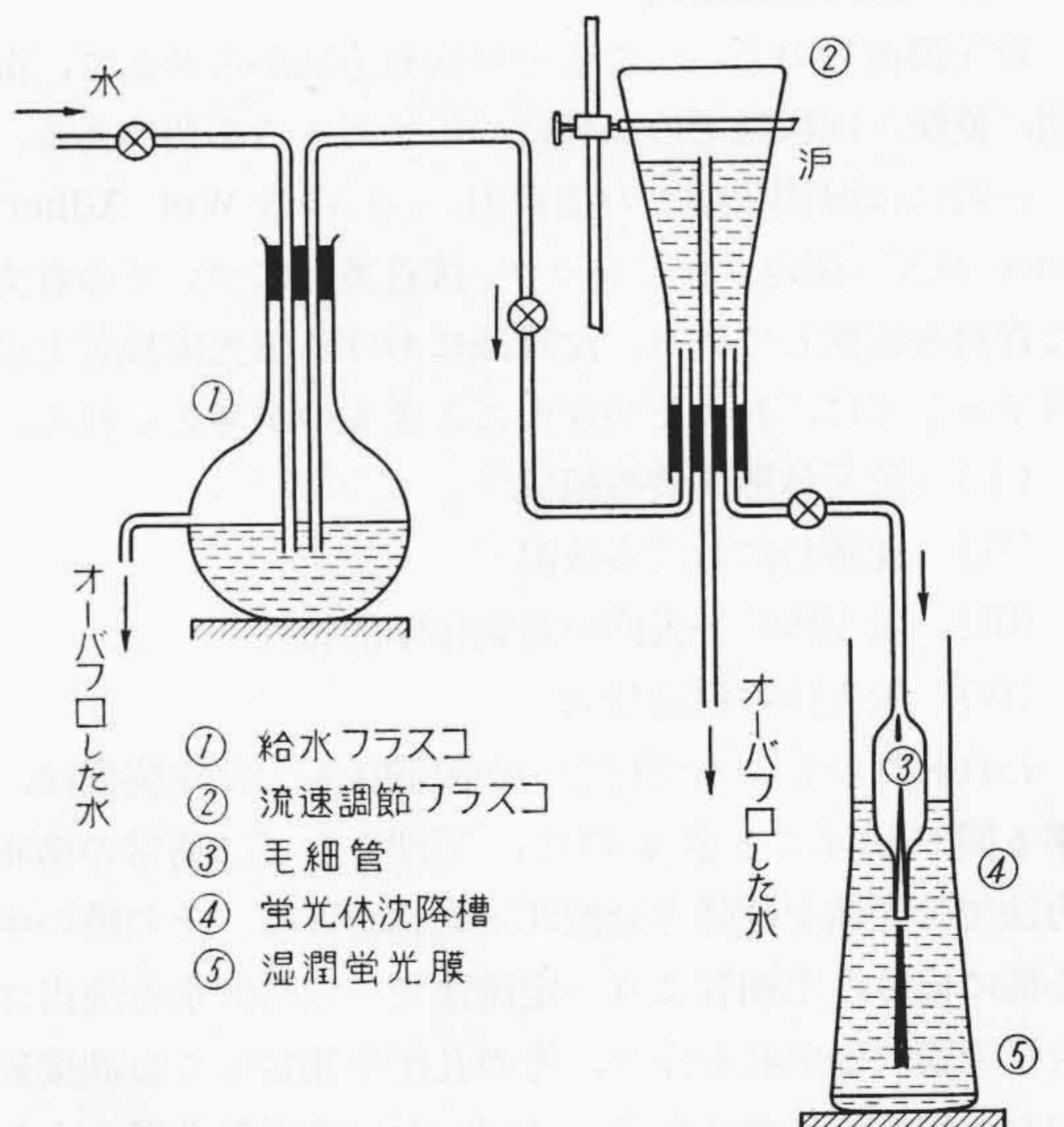
蛍光膜に電子ビームが当たる時、電子が蛍光体結晶中に侵入する距離 x_e は電子速度の函数としてつぎのように示される。

$$x_e = 2.5 \times 10^{-12} \times \sigma^{-1} V^2 \text{ cm}$$

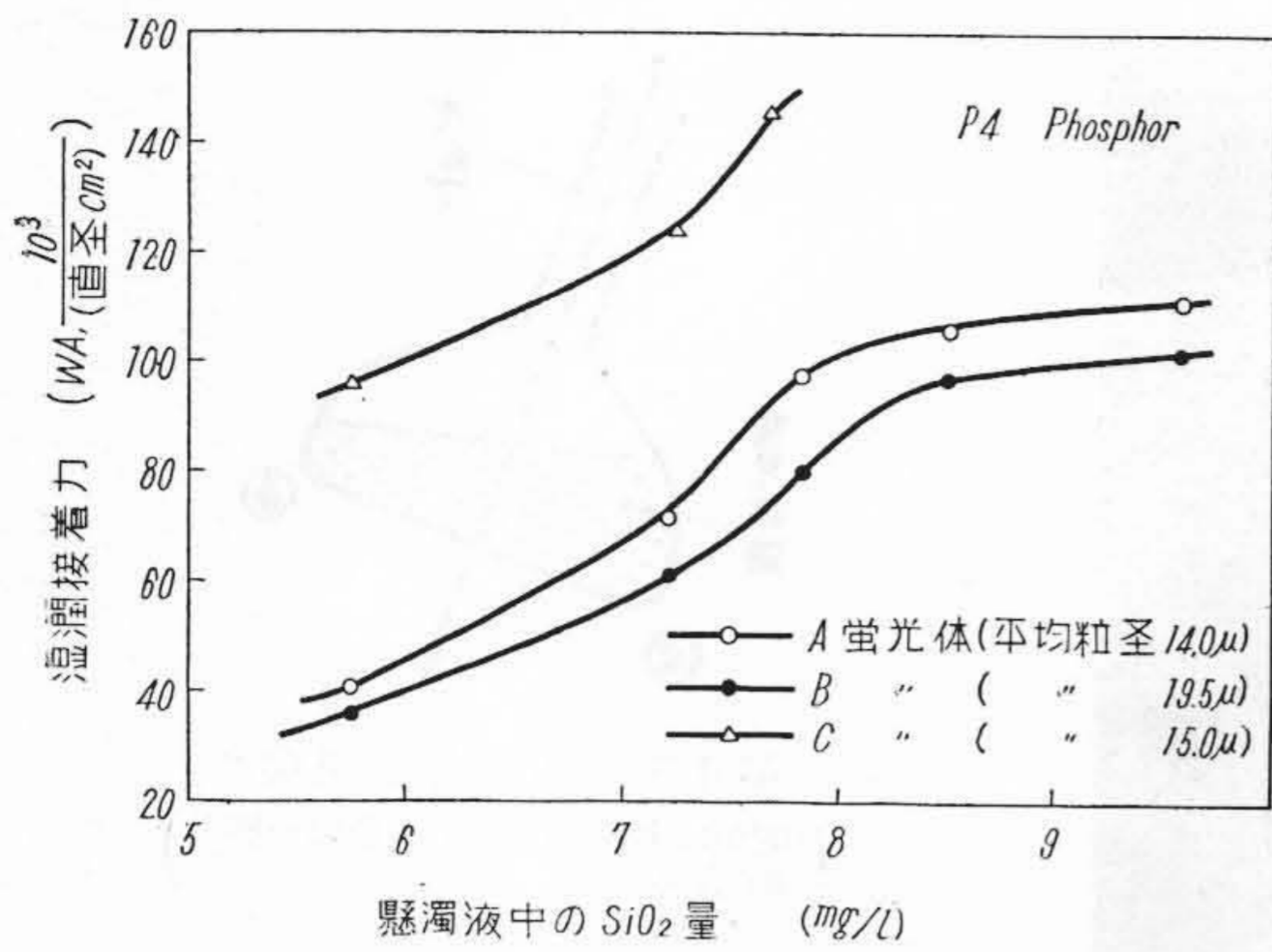
σ : 蛍光体密度

V : 加速電圧 (V)

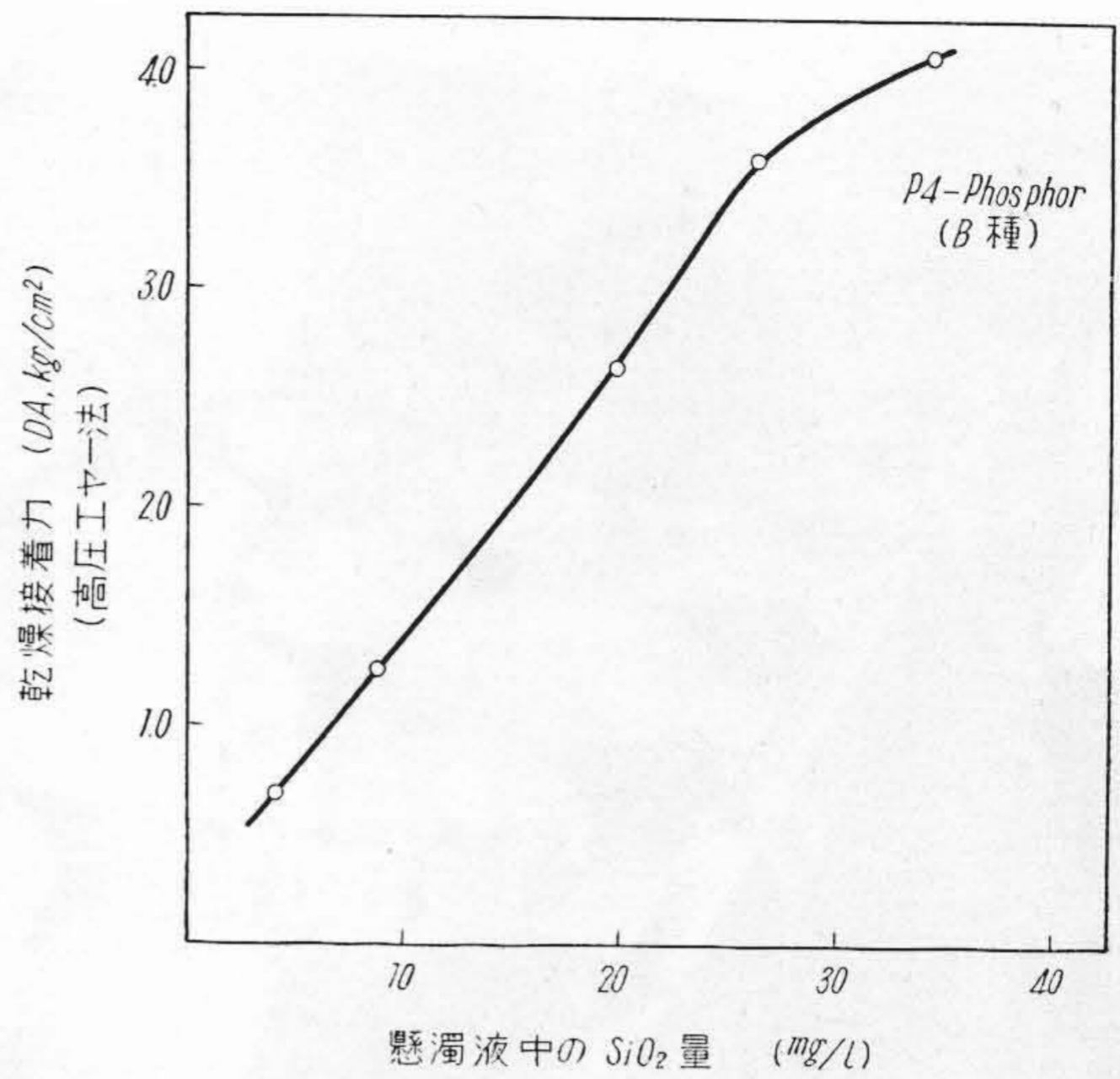
したがって一般に電圧の高いブラウン管ほど最適膜厚は厚くなることが予想される。実際に膜厚を決定するには、われわれのところではつぎのような方法を用いている。すなわち、ブラウン管バルブに蛍光体を一定量傾斜塗布し⁽³⁾(第4図)膜厚と色調発光能率との関係を調査する。第5図は受像管用 P-4 蛍光体を用いた傾斜管の測定結果であるが、P点相当の膜厚が、発光能率の上から最適であることがわかる。また、かかる傾斜管によれば、色調の許容範囲内に最大発光能率の点があるか否か容易に調査できるので、蛍光体の選択の上からも有効な方法である。



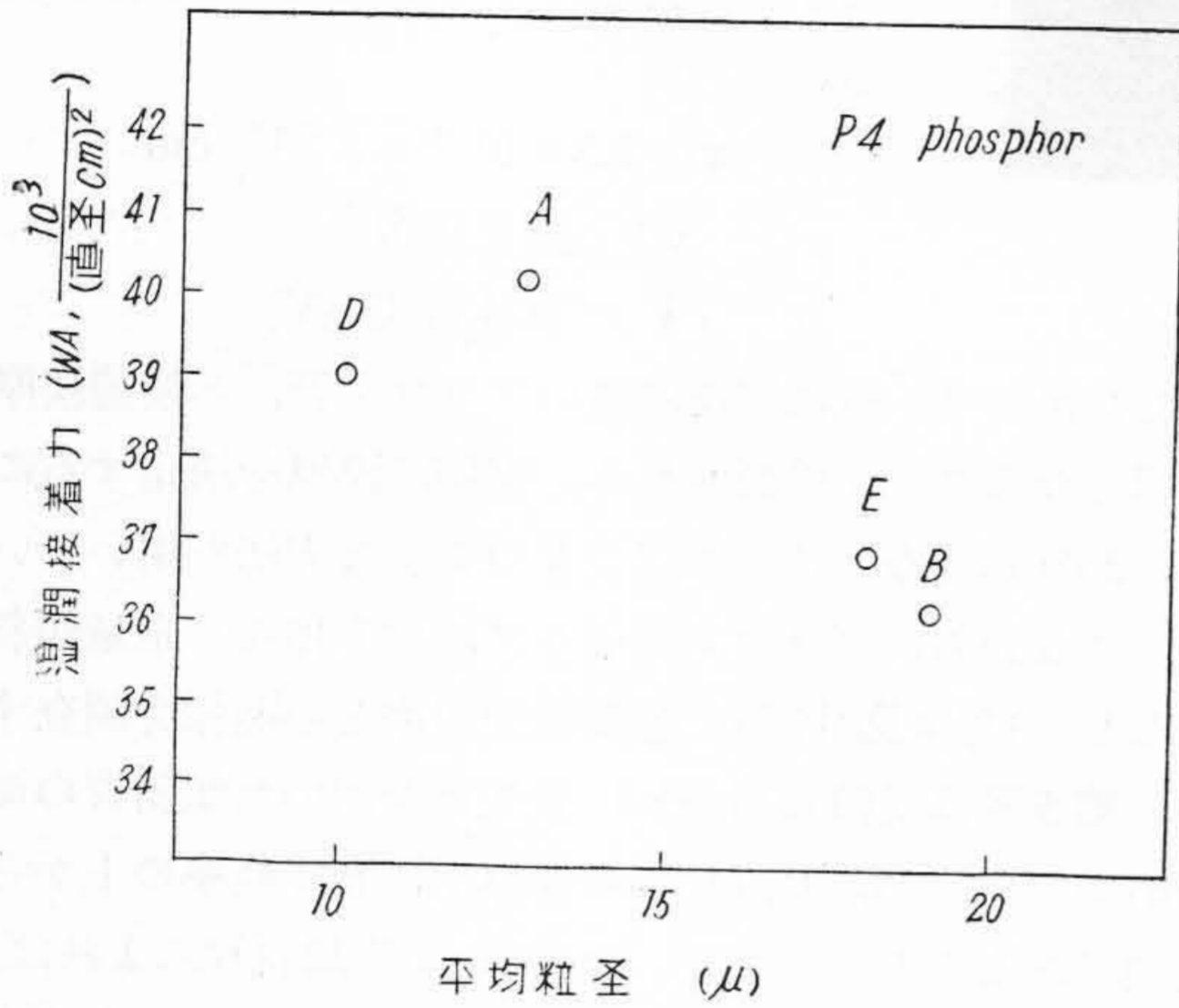
第6図 蛍光膜湿潤接着力測定装置



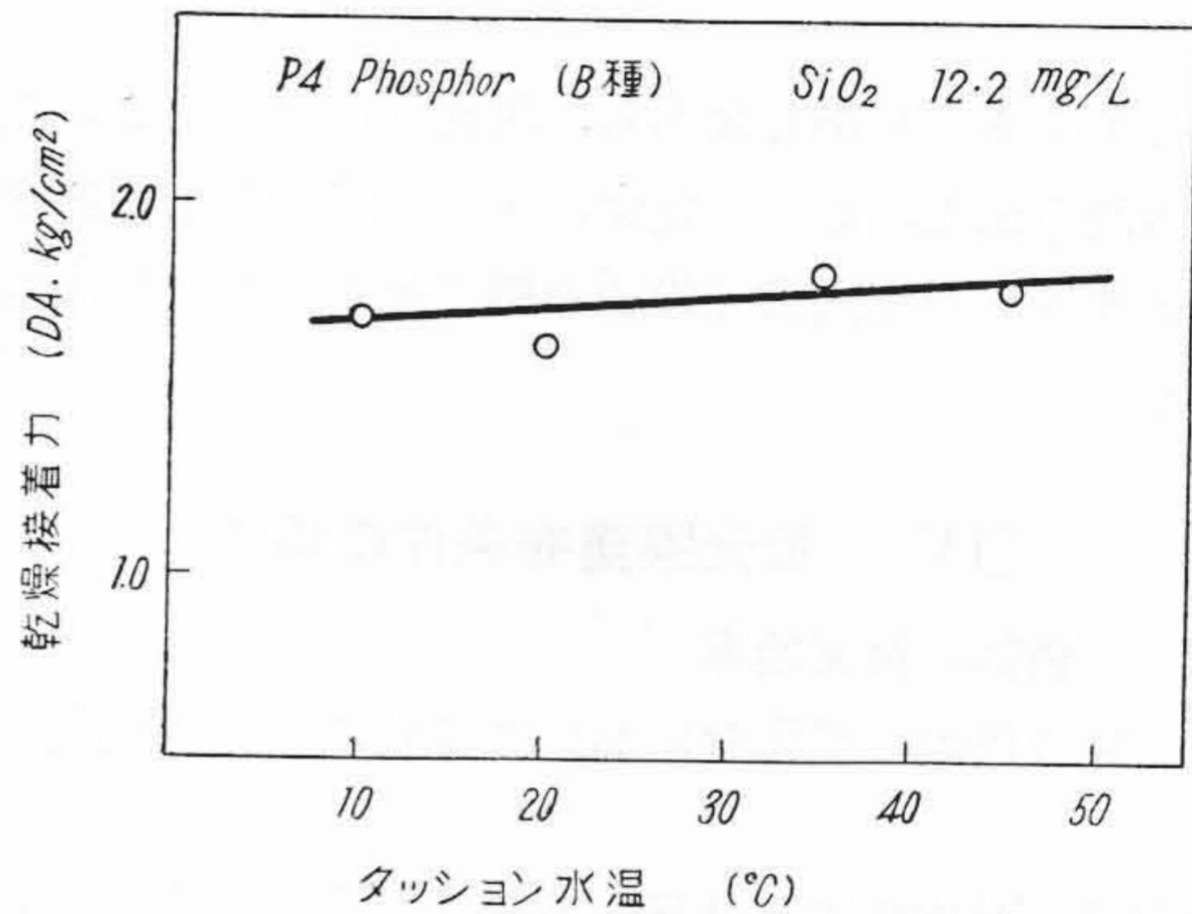
第 7 図 珪酸カリ量と湿潤接着力



第 9 図 珪酸カリ量と乾燥接着力



第 8 図 蛍光体の粒径と湿潤接着力



第 10 図 クッション水の温度と乾燥接着力

(2) 蛍光膜接着力

蛍光膜接着力といつてもその塗布方法から考えて、湿潤、乾燥、両状態での二種について考える必要がある。

一般には湿潤状態での接着力、いわゆる Wet Adherence が広く測定されており⁽⁴⁾、接着条件についての有力な資料を提供している。沈降法における蛍光膜接着力の因子としては、およそつぎのごときものが考えられる。

- (i) 蛍光体懸濁液の組成
- (ii) 沈降時における液温
- (iii) 蛍光体粒子表面の電気化学的特性
- (iv) 蛍光体の粒度分布

われわれのところで行なつた湿潤接着力測定装置は、第 6 図に示すごときもので、原理としては通常の塗布方法で蛍光体を沈降させ湿潤蛍光膜を作る。その膜の中心部に向け、毛細管より一定流速で一定時間水を流出させ蛍光膜に侵蝕孔を作り、その孔径を測定して湿潤接着力を比較するものである。したがって侵蝕孔径の大なるもの程、接着力は小さい事になる。この実測直径から

接着力の絶対値を求める方法も種々考えられているが湿潤接着力と孔径との間には、(2) 式の関係が成立するので、われわれは $\frac{1}{(\text{直径cm})^2} \times 10^3$ を以つて接着力を現わしている。

$$\text{湿潤接着力 (Wet Adherence)} = K \frac{1}{(\text{直径cm})^2} \dots\dots\dots (2)$$

測定実験は P-4 蛍光体について行なつたが、湿潤接着力は蛍光体種、蛍光体懸濁液組成により著しく変わることがわかつた。組成上まず問題となるのは接着剤である珪酸カリの量で、第 7 図にその結果を示す。珪酸カリ量は懸濁液中の SiO₂ 量で表してある。SiO₂ の濃度増加と共に接着力は大きくなるが、飽和の傾向を示す。また蛍光体の平均粒径との関係は第 8 図に示す通りで、粒径の小なるもの程接着状態は良好である。しかし、蛍光体粒子は一般に、大きさがコロイド粒子と普通の懸濁粒子との間に位置しており、粒子表面の性質が著しい影響

を有している。

そのため、粒子の表面処理により接着力をかなり大幅に向上させることができる。たとえば、第7図において、AとCとは粒径はほとんど同一であるがその表面処理法が異なるものである。接着力ではCの方がはるかに大きい。これから、蛍光体粒子表面の電気化学的特性（荷電量、表面電位）が相当接着力に影響していることが推察される。以上のごとき湿潤接着力の測定により、各種ブラウン管について接着上最適の蛍光体および懸濁液組成を決定することができる。完成球となつたブラウン管では動作時の蛍光膜接着力、いわゆる Dry Adherence が問題となるが、両接着力の関係はかなり調査されており⁽⁴⁾、われわれの実験からも第7図、第9図の比較からもわかる通り、ほぼ平行関係が認められ、さらに、ブラウン管製作工程上湿潤接着力に重点を置くべき場合もあるので、湿潤接着力は重要な意味を持つ。第9図の乾燥接着力は、高圧エヤーによる蛍光膜剥脱圧 (kg/cm²) で示されており、もつとも普通の方法である。

蛍光体沈降時の液温に関しては、接着反応を促進するため 40~50°C に加温される場合もあり⁽⁵⁾、一定の沈降静置時間であれば、一般には、温度上昇と共に接着力は増加するといわれているが、われわれの実験からは、実際上ほとんど差を認め難い結果が得られている。第10図にその結果を示す。

(3) 膜の均一性

受像管、レーダ管に主として用いる硫化物系蛍光体は、いずれも 0.01~0.001% の重金属をアクチベータとして含有する賦活型の蛍光体であり、比較的低温でアクチベータ以外の金属によつても発光中心を作り易い。したがつて、その温度がブラウン管製作中の加熱処理温度以下であれば、蛍光膜塗布工程から混入してくるきわめて微量の金属不純物により、蛍光膜が部分的に変色すること

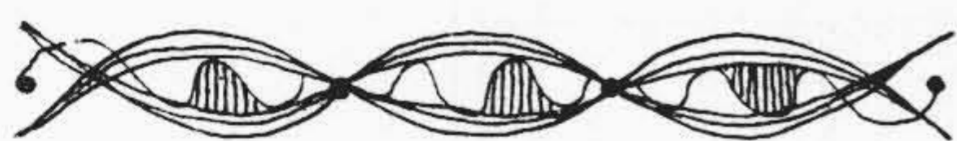
になる。これに関する対策は種々考えられているが、使用水中の重金属の量を 10⁻⁷g/l 以下にする必要があり、現在では高能率イオン交換樹脂で一応の解決をみている。蛍光膜の均一性については、上記の外に、蛍光面全体にわたつて最適膜厚が維持されないために生ずる、色調、発光能率の不均一ということが問題になる。この点については、蛍光体懸濁液の注入方式、蛍光体粒度分布、クッション液の温度などが有力な因子であることが確かめられている。

[V] 結 言

ブラウン管蛍光膜塗布上の基本的問題についての考察と、実験の一部について報告した。現在われわれは、2 in 観測管から 27 in 受像管に至るまで約 50 品種のブラウン管を生産しているが、いずれの場合も本文中で示した検討方針で、最適の蛍光体およびその塗布条件が決定されている。しかし、進展の急激な斯界のこととて、今後さらに検討を続ける必要がある。終に臨み、実験に関し終始御助言下された日立製作所茂原工場長岡氏および関係各位に御礼申上げる。

参 考 文 献

- (1) M. Sadowsky: J. Elect. Chem. Soc., 96, 122 (1949)
- (2) W.M. Stericker: J. Phys. Colloid. Chem., 54 1054 (1950)
R. Ederberg, F. Hazel: J. Elect. Chem Soc., 96, 13 (1949)
F. Hazel, G.L. Schnabell: J. Elect. Chem. Soc., 100, 65 (1953)
- (3) 辻, 西沢: 照明学会誌, 39, 263 (1955)
- (4) M. L. Smith: J. Appl. Chem. Soc., 5, 329 (1955)
D.J. Bracco, W.R. Watson: Sylvania Technical Article, Oct. 1951
- (5) P.W. Kurse: U.S. Patent, 2629, 829 (1953)



特 許 と 新 案



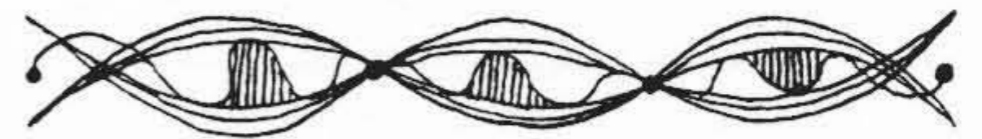
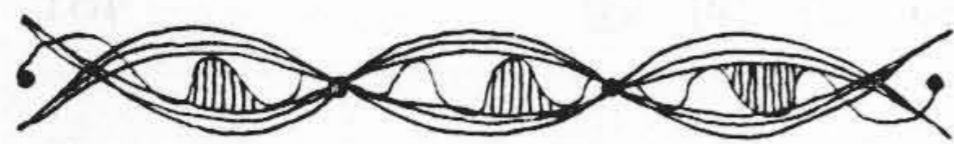
最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その3)

(第16頁より続く)

| 区 別 | 登録番号 | 名 称 | 工場別 | 氏 名 | 登録年月日 |
|------|--------|-------------------------|-------|--|----------|
| 実用新案 | 455581 | 電 話 機 用 ダ イ ヤ ル | 戸塚工場 | 小中成若水江山軽二 林村田松戸間 季良豊 祥泰 八男蔵正吾弘三雄夫 | 31.12.25 |
| " | 455582 | 電 話 用 ダ イ ヤ ル | 戸塚工場 | 山田博政 | " |
| " | 455586 | サ ー ミ ス タ 温 度 計 の 感 温 部 | 中央研究所 | 二木久夫 | " |

(第64頁へ続く)



最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その4)

(第63頁より続く)

| 区別 | 登録番号 | 名称 | 工場別 | 氏名 | 登録年月日 |
|----|--------|--------------------|-------|-------|----------|
| 特許 | 228410 | 界磁調整速応装置 | 日立工場 | 泉千吉郎 | 32. 1.16 |
| " | 228417 | 電力遮断器 | 日立工場 | 桑山正俊 | " |
| " | 228419 | 碍子型遮断器の油流ピストン装置 | 日立工場 | 滑川清 | " |
| " | 228424 | 変圧器の吊梁式輸送装置 | 日立工場 | 栗山卓 | " |
| " | 228425 | 水銀蒸気ポンプの高能率運転方法 | 日立工場 | 桑島千秋 | " |
| " | 228426 | 三相誘導操作電動機の安定制御装置 | 日立工場 | 吉岡孝幸 | " |
| " | 228442 | 電解による重水濃縮法 | 日立工場 | 吉北川公 | " |
| " | 228427 | 単軌条鉄道車輛走行装置 | 笠戸工場 | 三木忠直 | " |
| " | 228409 | 空気力巻上機運転装置 | 亀有工場 | 若森俊郎 | " |
| " | 228415 | 巻上機の速度制御装置 | 亀有工場 | 若渡部富 | " |
| " | 228418 | 移送装置 | 亀有工場 | 寺田進 | " |
| " | 228421 | ホッパーシュート切換ダンパ操作装置 | 亀有工場 | 早大川清 | " |
| " | 228412 | 空気漏洩防止装置を施したる回転圧縮機 | 川崎工場 | 早大谷巖 | " |
| " | 228414 | 回転圧縮機の空気漏洩防止装置 | 川崎工場 | 大相沢武夫 | " |
| " | 228411 | 可動鉄片型計器 | 多賀工場 | 大矢内巖博 | " |
| " | 228413 | 遠心分離機 | 多賀工場 | 川崎光彦 | " |
| " | 228416 | 遠心沈降観測装置 | 多賀工場 | 須藤卓郎 | " |
| " | 228423 | 誘導環型三相継電装置 | 多賀工場 | 須渡井三夫 | " |
| " | 228422 | 電弧熔接用変圧器 | 亀戸工場 | 坂部山昭博 | " |
| " | 228420 | 重合材料製造方法 | 絶縁物工場 | 日月光紋次 | " |



特許の紹介



特許第224856号

川島夏樹

重水濃縮用水電解槽

水の電解による重水濃縮方法には減容電解法と恒容電解法とがあるが、前者は操作が不連続でありしかも爆発の危険を伴う欠点があり、後者は電解液を連続的に補給水で稀釈するため濃縮の電流効率が低く所望の濃縮度を得るためには著しく多数の濃縮段数が必要となる。この発明は恒容電解法によりながら電流効率を高め所要段数の低下を計つたものである。すなわち複極型水電解槽の側面に各单位槽を連通させる電解液連通路を設け、ある単位槽内の電解液は一方の側面から連通路を通つて次の単位槽に流れ電極面に沿つて槽内を横断した後他方の側面から連通路を経てつぎの単位槽に流れるようにしたものである。一般に電解槽内各单位電解室間の電解液の連通路は電極支持板および隔膜支持片の下部に設けられこの附近の電解液は電解作用を受けることが少いから、各单位電解室を連通する電解液は素通りの状態となつて重水濃縮はほとんど行われず電流効率が低いのであるが、この発明では各单位槽における電解液が常に電極面に沿つて横断的に流れ（かつ発生ガス泡による攪拌作用を受けて）終始電解作用を受ける結果電流効率を著しく高めることができたのである。（原田）

