

ブラウン管用蛍光膜の最適塗布量

大日本塗料K.K. 宮川 俊*
吉川 栄*

1. ま え が き

多種に及ぶ電子線励起蛍光体の中で、現在実用化されているものは、ほとんど酸素酸塩系、硫化物系、ハロゲン化物系に限られる。

これらのブラウン管用蛍光体は、発光上のそれぞれの特異性を発揮させるために粉体特性にかなりの相違をもって実用に供されるのが常であるが、ここで作られた蛍光体の特異性を十分にブラウン管の上で保存するためには、使用する蛍光体の粉体特性と、作られる蛍光膜の光学的特性の関連を把握した上で使用する必要がある。

一般にブラウン管の蛍光膜は透過型、すなわち電子銃の反対側から観察される方法で用いられる。したがって透過側で見た場合の発光の明るさが最高になるように蛍光膜を作成する必要があるが、この蛍光膜の明るさは、電子線の励起条件と蛍光膜の構造—蛍光体の発光特性、粉体特性、膜の塗布状態—によって変化する。

ここでは蛍光体の組成および発光特性がどのように変化するかを調べ、その相互関係を比較検討した。

2. 蛍光膜の光学的特性

ブラウン管用の多くはメタルバックして用いられる

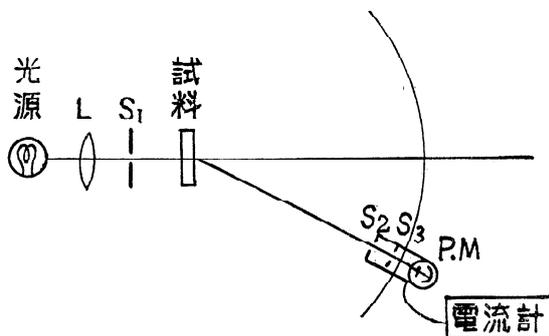


図1 透過光配光分布測定装置

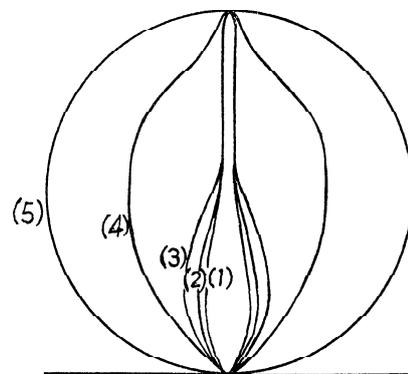
が、この実験はメタルバックなしの蛍光膜についておこなわれた。したがって、メタルバックされた実際の蛍光膜は、ミラー効果のために最適塗布量はやや小さな値を

* 第3事業部茅ヶ崎工場

神奈川県茅ヶ崎市茅ヶ崎6181番地

とり、メタルバックなしの蛍光膜ではフィラメント赤熱部の透視を防ぐため最適塗布量よりやや多く塗布されている。

2.1. 透過光の角度分布



- (1) 輝度に対する最適塗布量の蛍光膜
- (2) " " 1.5倍量の蛍光膜
- (3) " " 2.0 "
- (4) " " 3.0 "
- (5) 完全拡散面

図2 透過光配光分布曲線図

蛍光膜の透過光角度分布は図1に示される装置で測定され、光源には映写用白熱電球に青色フィルターV-B1が重ねて用いられた。結果は図2に示す通り、試料蛍光膜の塗布量が最適塗布量の2倍以下では散乱はほとんどすくなく、3倍以上になると拡散は急速に増加する。

2.2. 受光系の分光感度の影響

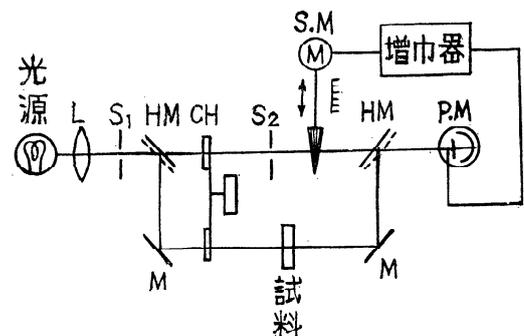


図3 電子管式自動平衡濃度計

蛍光膜への入射光量を I_0 、透過光量を I とすれば膜の光透過率 T と濃度 D は

$$T = I / I_0 \quad (1)$$

$$D = \log I_0 / I = \log I / T \quad (2)$$

で定義される。ただしこれらが受光装置の幾可学的配置により異なった値で得られることは前節で示すところだけでも明らかである。この実験では図3の配置により透過光の濃度を、電子管式自動平衡濃度計を用いて測定し、計算により透過率を求めた。

一方、蛍光膜を形成する蛍光体の光吸収に起因して、入射光源の波長も透過率に影響を与える。実験の結果図4にそのようすを示した。

2.3. 蛍光体塗布量と透過率

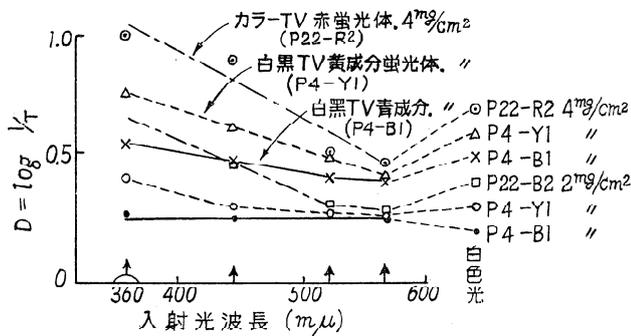


図4 透過率の光源波長依存性

以上を前提として、多重粒子層の光透過に関する ¹⁾Coltman らの式

$$T = I / \{ \cosh x + (p/\alpha) \operatorname{scnh} px \} \quad (3)$$

について蛍光体塗布膜で考察を加えて見る。上式中 x は粒子層の厚み、 p は膜の吸光係数、 α は同じく不透過係数である。

a. うすい蛍光体塗布膜

先に見た通り、輝度についての最適値に近い塗布量で塗られた蛍光膜は、完全拡散面にはほど遠いものであるが、ごくうすい膜では蛍光体粒子の多重反射による透過光は無視できるので、透過率 T は蛍光体の面被覆率 s との間に

$$T = 1 - s \quad (4)$$

が近似的に成立する。

一方、密度 ρ (gr./cm³)、粒度 ϕ (cm) の球形粒体の塗着個数 n と、(4)式 s との関係は

$$ds/dn = \Lambda_1 (1 - s) \pi \phi^2 / 4 \quad (5)$$

で与えられ、塗着重量 x (gr) は

$$x = n (4/3) \pi (\phi/2)^3 \rho \quad (6)$$

であるから、 $dx - dn \pi \phi^3 \rho / 6$ を (5) に代入して積分すれば

$$1/(1 - S) = 10 A_2 x / \phi \rho \quad (7)$$

を得る。膜が充分うすければ右辺を展開して

$$1/(1 - S) = 1 + A_2 x / \phi \rho \quad (8)$$

で近似される。従って透過率はこの条件下で

$$T = \frac{1}{1 + A_2 x / \phi \rho} \quad (9)$$

となる。

一方、Coltman の式 (3) も同ように展開して2乗項以下を省略すれば

$$T = 1 / (1 + \alpha x) \quad (10)$$

となる。

(9), (10)式から不透過係数 α は、蛍光体の平均粒径 ϕ および密度 ρ と次に示す関係が成立することになる。

$$\alpha = A_2 / \rho \phi \quad (11)$$

表1に示されるような組成の、重量分布法で求めた異

表1 測定用電子線発光蛍光体試料 I

番号	製造記号	組成	(μ) 粒子径	$\delta \log$	比重	α	Λ
No. 1	P 22 - G 1	Zn ₂ SiO ₄ : Mn	2.4	0.437	3.90	10.0	93.6
No. 2	R C - L 1 (P5-B1)	CaWO ₄	5.9	0.30	6.05	4.3	153.5
No. 3	P 22 - B 1	ZnS : Ag	6.5	0.368	4.09	6.0	159.5
No. 4	P 4 - Y 2	(Zn, Cd) S : Ag	8.7	0.368	4.50	4.5	176.2
No. 5	P 4 - Y 1	(Zn, Cd) S : Ag	10.9	0.414	4.46	3.8	184.7
No. 6	P 4 - B 1	ZnS : Ag	12.5	0.345	4.09	3.0	153.4
No. 7	P 7 Y 1	(Zn ₄ Cd) S : Cu	14.8	0.345	4.20	2.8	174.0
No. 8	P 7 - B 1	ZnS : Ag	21.1	0.391	4.09	2.0	172.6
No. 9	R C - H 1	CaWO ₄	21.5	0.41	6.05	0.9	117.1
No. 10	P 2 - G 2	ZnS : Cu	24.5	0.368	4.09	1.8	181.1

なる平均粒径をもつ蛍光体で、塗布量を変えて塗布した膜の透過率を測定し、その結果を図5に示すが、透過率

25~33%以上では(9), (10)式が近似的に成り立つことが知られる。

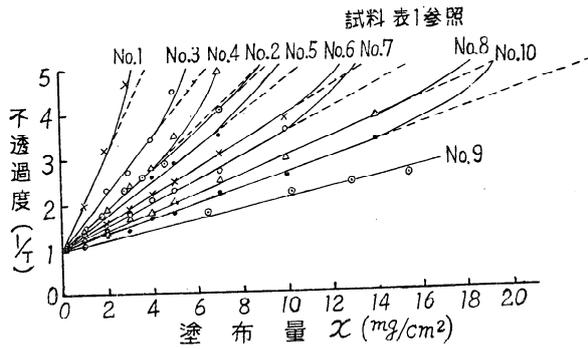


図5 蛍光体塗布量と不透過度

この結果から $\rho\phi$ と $1/\alpha$ の関連を求めれば(11)式が成り立つことが明らかで、ここに A_2 は定数でほぼ159 (x ; gr/cm², ϕ ; cm) となる(表1).

表2 測定用電子線発光蛍光体試料 II

番号	製造記号	組成	色調	(μ) 粒子径
a	P22 - B1	ZnS : Ag	青	5.9
b	P22 - R1	Zn ₃ (PO ₄) ₂ : Mn	赤	5.9
c	P22 - G1	Zn ₂ SiO ₄ : Mn	緑	5.9
d	P22 - R2	(Zn, Cd)S : Ag	赤	7.3
e	P 4 - B1	ZnS : Ag	青	9.9
f	P 4 - Y1	(Zn, Cd)S : Ag	黄	9.9
g	P 7 - B1	ZnS : Ag	青	14.8
h	P 7 - Y1	(Zn, Cd)S : Cu	黄	14.8
i	P 7 - B1	ZnS : Ag	青	18.9
j	P 7 - Y1	(Zn, Cd)S : Cu	黄	20.0
k	P 4 - Y1	(Zn, Cd)S : Ag	黄	9.4
l	RC - L1	CaWO ₄	青	5.9
m	RC - H1	CaWO ₄	青	21.5

b. 厚い蛍光体塗布膜

蛍光体層が充分厚くなると完全拡散面に近くなり、塗布量と濃度が直線に近づくことが図6の測定結果から推定された。すなわち、

$$D = \log 1/T = px \quad (12)$$

で示され、これは(3)式の x を充分大としたときの近似式

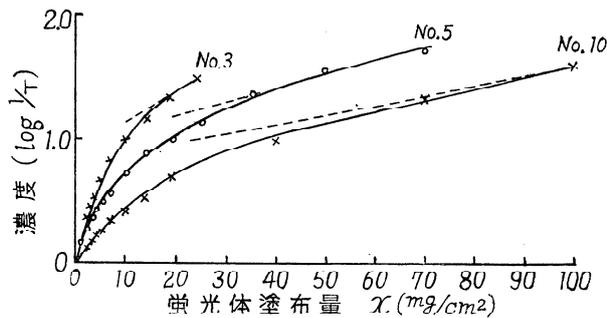


図6 蛍光体塗布量と塗膜濃度

に一致する。(12)式の p と $\rho\phi$ との関係は、同様にして

$$p = A_3 / \rho\phi \quad (13)$$

を得る。実験の結果は $A_3 = 6.7$ を得た。

3. 蛍光体塗布量と膜輝度

粒度および比重のことなる蛍光体の、塗布量を変化した場合の蛍光膜の透過側輝度を図7に示した。試料蛍光

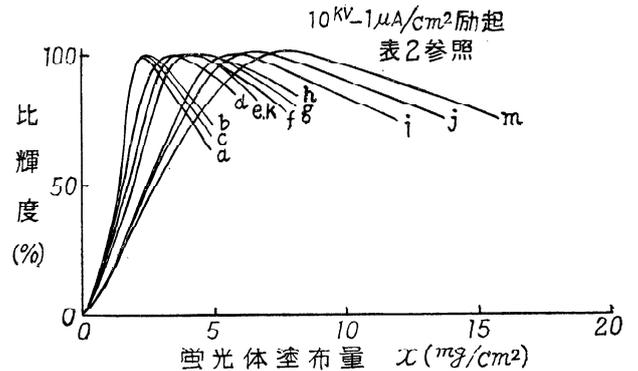


図7 蛍光体塗布量と輝度

体は表2のものを用いたが、粒度が等しければ比重が大きいほど、また比重が等しければ粒度が大きい蛍光体を用いるほど輝度に関する最適塗布量は大きい側に移る。

そこで塗布量に代わり、前節の実験で重要な意味をもった $1/\rho\phi$ を横軸にとってプロットしなおすと、実験誤差内で一致した曲線上に乗る。したがって輝度に関する最適塗布量は

$$x_{opt} = c \cdot \rho\phi \quad (14)$$

で示される。 c は定数で加速電圧により多少変化するが10KV付近では図9となり $c = 0.096$ (x ; mg/cm², ϕ ; μ , ρ ; gr/cm³) となる。

考察を深めるために、まず反射光(電子銃側で観測される)輝度 B_R と、蛍光体塗布量との関係を検討すると次式が得られる。

$$1/B_R = a + b/x \quad (15)$$

通常のブラウン管の加速電圧では、電子は一般に用いられる蛍光体の平均粒径に近い粒子の蛍光体1個を通過し切れないので、反射光輝度は塗布量がうすければ蛍光体の投影面積に近似的に比例すると考えられる。したがって

$$B_R = K_1 S \quad (16)$$

が得られ、これに(7)、および(11)式から得られる関係を代入すれば、 $S = \alpha x / (1 + \alpha x)$ であるから

$$1/B_R = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{\alpha K_1 x} \quad (17)$$

が得られ、(15)式と一致する。

ここで透過の問題にもどり、透過光輝度と膜の光透過率の関係を考察すると、すでに見たとおり最適塗布量に近い域では粒子層は光拡散性にとほしいので、透過法輝度 B_T は、反射光輝度 B_R とこれを光源としたときの膜の透過率 Tem および螢光体投影面積を乗じて得られ

$$B_T^1 = K_2 B_R Tem S \quad (18)$$

となる。これに(16)と(4)式を代入すれば、

$$B_T = K_2 Tem(1 - T)^2 \quad (19)$$

となり、透過率測定用光源に螢光体発光色に近い光源を用いれば $Tem = T$ で上式は

$$B_T = K_2 T(1 - T)^2 \quad (20)$$

で与えられ、この式の極大値を求めると B_{Tmax} は $T = 33\%$ で得られることになる。

$$Topt \ 1/(1 + A_2 \ xopt/\rho\phi) = 0.395 \quad (21)$$

を得る。理論値からのへだたりの大部分は、透過光測定が発光色と異なる光源を使用したためと思われる。

4. 結 論

実用に使われるていどの厚さのブラウン管用螢光体塗布膜は、光拡散性に乏しく、その平行光透過率は塗布厚よりもそれを $\rho\phi$ で除した $x/\rho\phi$ に依存することが知られた。この因子の意味するものは螢光体の堆積層数である。すなわち径 ϕ の球が最も稠密に平面に並べられた状態を1層とすると、 x (mg/cm^2)の層での層数 L は

$$L = (3\sqrt{3}/\pi) (x/\rho\phi) - 1.65x/\rho\phi \quad (22)$$

となる。

実験の結果は透過側で最高輝度を得るように塗られた螢光膜は、粒度や比重にかかわらずほぼ一定の光透過率を示し、 $Lopt = 1.65 \times 0.96 = 1.58$ 層位の堆積でできていることを示している。

実用的には膜の平行光透過率は、螢光体塗布条件によっても異なるので、⁵⁾一定の塗布条件で $Topt$ を求めておく必要があるが、これを知れば $\rho\phi$ の不明な螢光体についてもブラウン管の塗布量を変えて試作するまでもなく簡単なテストピースで最適塗布量を推定できる。また多くの螢光膜の塗着量管理と $Topt$ で抑えればよい。

他方、試料量の少ない場合は、何らかの方法で螢光体粒径と比重を知れば、計算により最適塗布量を求めることができる。なおこの実験では沈降法による重量分布の平均径を用いたが、面積径、数分布径等の値からの換算は分布係数さえ求めれば変換可能である。^{6) 7)}

なお L と T の関係は、基体吸収にふれない波長の光源では、膜の透過率は光路の長さによらず層数にのみ依存することを示している。

以上、本研究がブラウン管螢光膜の試作、管理にいきさかでも役立ち得れば本懐である。

文 献

- 1) J.W. Coltman, E.G. Ebbgrhausen, W. Alter; J. Appl. Phys. 18 530 (1947)
- 2) R. Whiddington; Proc. Roy. Soc A86 360 (1912)
- 3) " ; ibid A89 554 (1914)
- 4) 坂本轟, 田中昭二; 応物 29 412 (1960)
- 5) 長谷川伸; テレビジョン 15 459 (1961)
- 6) 小沢隆二; 電気学会雑誌 82 1581 (1961)

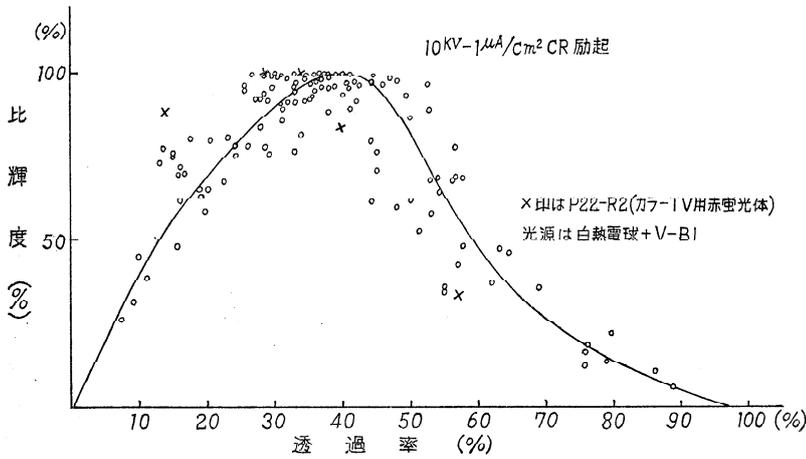


図8 透過側輝度と光透過率

実測値をプロットすれば図8を得て、実際には T は 33% よりやや大きいところで B_{Tmax} を与えている。これまでの結果から $Topt$ を計算しておくこと(11)式下の値を用いて(14), (9)式から

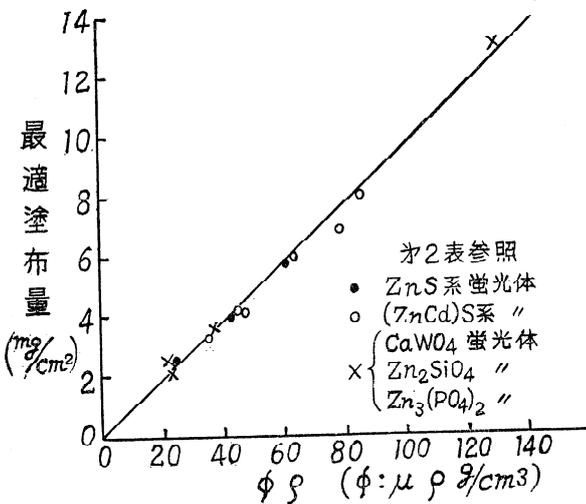


図9 最適塗布量と $\phi\rho$