

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 79100268.6

51 Int. Cl.2: **H 01 J 9/227, H 01 J 1/64,**
H 01 J 1/70

22 Anmeldetag: 30.01.79

30 Priorität: 02.02.78 DE 2804494

71 Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** Berlin
und München, Postfach 281, D-8000 München 22 (DE)

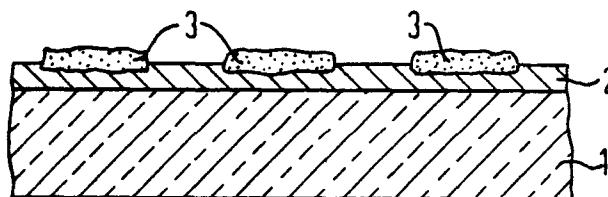
43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.79
Patentblatt 79/17

72 Erfinder: **Kobale, Manfred, Dr.,** Lärchenstrasse 11a,
D-8011 Faistenhaar (DE)
Erfinder: **Wengert, Rolf, Dr. Dipl.-Phys.,**
Klingerstrasse 11, D-8000 München 70 (DE)

84 Benannte Vertragsstaaten: FR GB IT NL

54 Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden oder nichtleitenden Schichten für verbesserte Leuchtstoffhaftung auf planen oder in einer Richtung gekrümmten Substraten für Farb-Bildschirme und -Bildanzeigergeräte.

57 Für ein Verfahren zum Herstellen gut haftender Leuchtstoffschichten (3) für Farb-Bildschirme und Farb-Bildanzeigergeräte wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die innere Oberfläche des Schirmglases (1) mit einer Siliciumdioxidschicht und/oder dotierten Zinnoxidschicht zu versehen, wobei als Ausgangsmaterialien alkoholische Lösungen von sauerstoffreichen organischen Silicium- und/oder Zinnverbindungen verwendet werden, und zwischen dem Trocknen und Tempern dieser Schicht (2) die Leuchtstoffschichten (3) aufzubringen.



EP 0 003 551 A1

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT
Berlin und München

VPA 78 P 1013 EPC

Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden oder nichtleitenden Schichten für verbesserte Leuchtstoffhaftung auf planen oder in einer Richtung gekrümmten Substraten für Farb-Bildschirme und-Bildanzeigegeräte.

5

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden oder nichtleitenden Schichten für verbesserte Leuchtstoffhaftung auf planen oder in einer Richtung gekrümmten Substraten für
10 Farbbildschirme und -Bildanzeigegeräte, bei dem auf die als Substrat dienende Schirmglasplatte Suspensionen unter Zusatz von als Haftvermittler dienenden, glasbildenden und/oder elektrische Schichten bildenden Zusätzen aufgebracht werden.

15

Für die hohe Lebensdauer von Leuchtschirmen ist eine gute Haftung der Leuchtstoff(Phosphor)-Schicht auf dem Bildschirm Voraussetzung. Außerdem ist erwünscht, die Weichglasoberfläche auf der dem Phosphor zugewandten
20 Seite zu vergüten, um z. B. Gas-Ionen-Ausbrüche während

des Elektronenbeschusses zu reduzieren. Ein weiteres Ziel ist der Aufbau leitfähiger Unterschichten zur elektrischen Ableitung, um eine elektrostatische Aufladung der Glasoberfläche zu verhindern.

5

Es ist bekannt, durch Zusatz von Wasserglas (K_2SiO_3) zu Leuchtstoffsuspensionen die Haftfestigkeit der dadurch hergestellten Leuchtstoffschichten auf den als Substrat dienenden Schirmgläsern zu verbessern und gleichzeitig
10 die Kohäsion der Leuchtstoffschicht in sich zu erhöhen. Nach dem Tempern sind die einzelnen Leuchtstoffpartikel sowohl untereinander als auch mit der Glasoberfläche durch eine dünne alkalische Glasschicht verbunden.

15 Zur Glasvergütung wurde auch vorgeschlagen, das Schirmglas mit Siliciumdioxid zu bedampfen oder zu besputtern.

Aus der DT-OS 25 40 132 ist ein Verfahren zur Herstellung von Leuchtstoffpunkten für Bildröhren zu entnehmen,
20 bei dem die Leuchtstoffpunkte durch eine Kombination Druck- und Fototechnik aufgebracht werden, wobei die Leuchtstoffe mit dem lichtempfindlichen Material und Glaspulver gemischt aufgedruckt, belichtet, entwickelt und mit dem Glas verschmolzen werden.

25

Die Erfindung stellt sich nun die Aufgabe, einen Bildschirm herzustellen, bei dem neben den drei zu erfüllenden Forderungen:

1. Vergütung der Glasoberfläche,
 - 30 2. Einbau wirksamer Haftvermittler in die Leuchtstoffschicht und
 3. Leitfähigkeit der Unterschicht,
- auch die Phosphorschicht in ihren Leuchteigenschaften, insbesondere in Bezug auf niederenergetische Kathodenstrahl-Anregung (kleiner 10 keV) nicht verschlechtert
35 wird.

Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß vorgeschlagen, die Oberfläche der Schirmglasplatte vor der Leuchtstoffbeschichtung mit einer alkoholischen Lösung von sauerstoffreichen organischen Silicium- und/oder
5 mit Dotierungsatomen versehenen Zinnverbindungen zu beschichten, nach dem Antrocknen dieser Schicht die Leuchtstoffbeschichtung durchzuführen und dann in einem Temperprozeß die Leuchtstoffe in der beim Tempern gebildeten Siliciumdioxidschicht und/oder dotierten Zinnoxid-
10 schicht zu verankern.

Dabei liegt es im Rahmen des Erfindungsgedankens, die Silicium- und/oder Zinnsalze der niederen Karbonsäuren, wie Tetraacetoxysilan und/oder Tetraacetoxystannan in
15 Acetessigester, in Alkohol gelöst, aufzubringen oder auch in Alkohol gelöste niedere Mono- und/oder Dicarbonsäuren zu verwenden, die an ihrem Anion ganz oder teilweise durch Silicium- und/oder Zinnhalogenide substituiert sind.

20 Es ist aber auch möglich, andere metallorganische Verbindungen zu verwenden, wie z. B. Halogenide von Silicium und/oder Zinn, die an ihren Anionen teilweise durch Säurereste von niederen Mono- und/oder Dicarbonsäuren und durch Hydroxyl- oder Alkoholreste niederer
25 Alkohole substituiert sind.

Als Dotierstoffe werden bei Verwendung organischer Zinnverbindungen Antimon- oder Indiumverbindungen beige-
30 mischt.

Als Lösungsmittel werden Alkohole und Karbonsäuren verwendet, die weniger oder maximal vier Kohlenstoffatome in einer Kette enthalten.

In einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, die Schichtdicke der aufgetragenen Schicht so einzustellen, daß sie nach dem Trocknen im Bereich von 100 bis 500 nm liegt. Dabei wird die Ausgangsschicht-
5 dicke im Mittel auf 1 bis 3 μ m eingestellt.

Gemäß einem Ausführungsbeispiel nach der Lehre der Erfindung wird die durch Tauchen, Besprühen oder Aufschleudern auf die Schirmglasplatte aufgetragene Schicht
10 bei 150°C getrocknet, wo sie noch verhältnismäßig weich und verformbar ist. Erst bei Temperaturen bis ca. 500°C entsteht dann eine chemisch-widerstandsfähige, harte Siliciumdioxidschicht, die durch den Zusatz von dotiertem Zinnoxid auch elektrisch leitfähig sein kann.

15 Vor dieser Temperung werden auf die bei 150°C getrocknete Schicht die Leuchtstoffsuspensionen durch Sprühen oder Drucken nach dem Doppelmasken-Rasterverfahren aufgebracht und bei der Temperung mit der z. B. leitfähigen
20 Haftschrift verankert.

Weitere Einzelheiten der Erfindung sollen anhand von zwei Ausführungsbeispielen und der in der Zeichnung befindlichen Figur noch näher erläutert werden.

25

Ausführungsbeispiel 1

Die SiO₂-Beschichtungsflüssigkeit (Merck, ZLI 902) ist eine Lösung von Tetraacetoxysilan Si(O₂C₂H₃)₄ in Acetessigester und Äthanol. Sie wird unverdünnt und ohne
30 Zusätze mit einer tropffreien Sprühpistole von oben aus in einem Abstand von ca. 15 cm fein zerstäubt auf ein waagrecht liegendes Substrat gesprüht, so daß sich eine Schicht von ca. 3 μ m Dicke ergibt. Das Substrat ist ein planes oder in einer Richtung gekrümmtes Schirmglas.

Nach dem Aufsprühen dieser Haftschrift wird das Substrat bei maximal 150°C getrocknet. Anschließend erfolgt der Leuchtstoff-Auftrag wie z. B. in der Patentanmeldung P..... (VPA 78 P 1010) beschrieben, nach dem

5 Doppelmasken-Rasterverfahren. Schließlich wird das Substrat an Luft bei 450°C für ein bis zwei Stunden getempert. Die Leuchtstoffschrift 3 wird dabei, wie in der Fig. abgebildet, in der sich verdichtenden Haftschrift 2, die sich als SiO₂-Schicht ausbildet, fest

10 aufgenommen und somit eine gute Haftfestigkeit der Leuchtstoffschrift (2, 3) auf dem Substrat 1 erreicht.

Ausführungsbeispiel 2

Die Zinnoxid-Beschichtungsflüssigkeit mit Antimon-

15 Dotierung (Merck ZLI 1079) wird mit einer tropffreien Sprühpistole unverdünnt, wie im Ausführungsbeispiel 1, aufgesprüht. Das Substrat 1 ist wieder ein Schirmglas wie es auch in der Patentanmeldung P..... (VPA 78 P 1010) verwendet wird. Nach dem Trocknen der

20 Schicht 2 bei ca. 100°C erfolgt die Leuchtstoffbeschichtung 3 wie in Beispiel 1 beschrieben. Durch Temperung des Schirmes 1 bei 450°C an Luft für 1 bis 2 Stunden verdichtet sich die lötfähige, antimon-dotierte, leitfähige Zinnoxidschicht 2 und nimmt die Leuchtstoff-

25 schicht 3 auf. Damit ist gleichzeitig zum Aufbau einer leitfähigen Schicht 2 unter den Leuchtstoffflächen (3) eine gute Haftfestigkeit der Leuchtstoffschrift (2, 3) auf dem Substrat 1 erreicht.

1 Figur

10 Patentansprüche

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von elektrisch leitenden oder nichtleitenden Schichten für verbesserte Leuchtstoffhaftung auf planen oder in einer Richtung gekrümmten Substraten für Farbbildschirme und -Bildanzeigeräte, bei dem auf die als Substrat dienende Schirmglasplatte Suspensionen unter Zusatz von als Haftvermittler dienenden, glasbildenden und/oder elektrische Leiterschichten bildenden Zusätzen aufgebracht werden, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Oberfläche der Schirmglasplatte vor der Leuchtstoffbeschichtung mit einer alkoholischen Lösung von sauerstoffreichen, organischen Silicium- und/oder mit Dotierungsatomen versehenen Zinnverbindungen beschichtet wird, daß nach Antrocknen dieser Schicht die Leuchtstoffbeschichtung durchgeführt wird und daß dann in einem Temperprozeß die Leuchtstoffe in der beim Tempern gebildeten Siliciumdioxidschicht und/oder dotierten Zinnoxidschicht verankert werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß die Silicium- und/oder Zinnsalze der niederen Karbonsäuren, wie Tetraacetoxy-silan und/oder Tetraacetoxytannan in Acetessigester, in Alkohol gelöst, aufgebracht werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß niedere Mono- und/oder Dicarbonsäuren verwendet werden, die an ihrem Anion ganz oder teilweise durch Silicium- und/oder Zinnhalogenide substituiert sind, in Alkohol gelöst, verwendet werden.
4. Verfahren nach Anspruch 1, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß Halogenide von Silicium

und/oder Zinn, die an ihren Anionen teilweise durch Säurereste von niederen Mono- und/oder Dicarbonsäuren substituiert sind, oder Halogenide von Silicium und/oder Zinn, die an ihren Anionen teilweise durch Säurereste von niederen Mono- und/oder Dicarbonsäuren und durch Hydroxyl- oder Alkoholreste niederer Alkohole substituiert sind, verwendet werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß als Dotierstoffe bei Verwendung organischer Zinnverbindungen Antimon- oder Indiumverbindungen beigemischt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß Alkohole und Karbonsäuren verwendet werden, die weniger oder maximal vier Kohlenstoffatome in einer Kette enthalten.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Schichtdicke der aufgetragenen Schicht so eingestellt wird, daß sie nach dem Trocknen im Bereich von 100 bis 500 nm liegt.

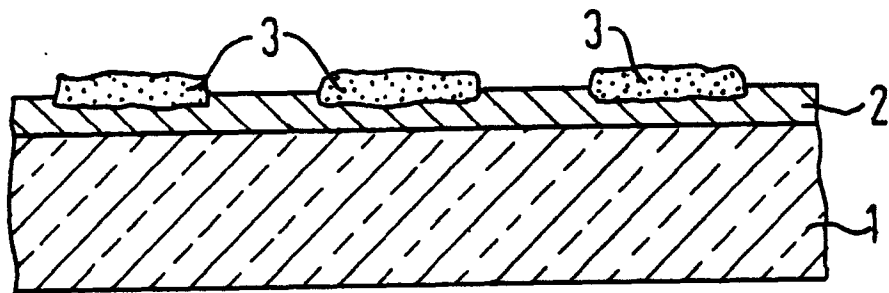
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Schicht durch Tauchen, Sprühen oder Aufschleudern aufgebracht wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Leuchtstoffschicht(en) nach dem Doppelmasken-Rasterverfahren aufgebracht werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, d a d u r c h g e - k e n n z e i c h n e t , daß die Schicht bei 150°C getrocknet und mit der Leuchtstoffschicht bei ca. 500°C in ca. einer Stunde an Luft getempert wird.

0003551

1/1





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0003551

EP 79 10 0268

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>US - A - 2 583 000</u> (W.O. LYTLE) * Anspruch 1; Spalte 5, Zeilen 4-19; Spalte 6, Zeile 69 - Spalte 7, Zeile 14; Figuren 3,4 *	1,10	H 01 J 9/227 1/64 1/70
	--		
	<u>US - A - 2 971 867</u> (W.O. LYTLE) * Ansprüche 1-4 *	1,5	
	--		
	<u>DE - A - 2 448 801</u> (LICENTIA PATENT VERWALTUNGS GmbH) * Ansprüche 1,2,6; Seite 4, Absatz 3; Figur 1 *	1,7	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²) H 01 J 9/227 29/28 29/22

			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
☒	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	21-05-1979	DECANNIERE	