



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 003 612  
A2

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 79100430.2

⑮ Int. Cl.<sup>2</sup>: H 01 J 9/227, H 01 J 1/72,  
H 01 J 1/70

⑭ Anmeldetag: 13.02.79

⑯ Priorität: 15.02.78 DE 2806436

⑰ Anmelder: SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin  
und München, Postfach 261, D-8000 München 22 (DE)

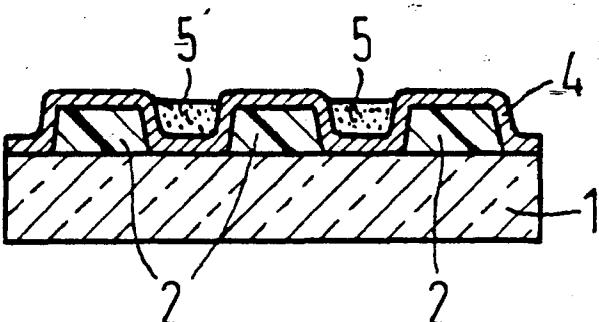
⑲ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.79  
Patentblatt 79/17

⑳ Erfinder: Kobale, Manfred, Dr.phil.,  
Lärchenstrasse 11a, D-8011 Faistenhaar (DE)  
Erfinder: Lorenz, Hans-Peter, Dr.rer.nat.,  
Sudetenstrasse 56, D-8016 Feldkirchen (DE)  
Erfinder: Weingert, Rolf, Dr.rer.nat., Klingerstrasse 11,  
D-8000 München 70 (DE)

㉑ Benannte Vertragsstaaten: FR GB IT NL

㉒ Verfahren zum Herstellen von insbesondere schwarz gefärbten Umrundungen von Bildschirmpigmenten  
einstellbarer Leitfähigkeit für vorzugsweise flache Farb-Bildschirme.

㉓ Zum Herstellen einer insbesondere schwarz gefärbten Umrundung der Bildpunkte eines Farbbildschirms wird ein Verfahren vorgeschlagen, wonach auf das Schirmglas (1) eine Aufschlämmung von Glaspulver mit oder ohne möglichst helle Metalloxidpartikel in Fotolack aufgebracht wird, diese Aufschlämmung in Fotoformtechnik entwickelt wird und vor oder nach der Leuchtstoffaufbringung für die Bildpunkte (5) getempert wird, wobei im Falle des Metalloxidzusatzes die Partikel durch das Tempern dunkel werden und im Falle des reinen Glaspulvers in reduzierender Atmosphäre getempert wird.



EP 0 003 612 A2

SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 78 P 1024 EUR

Verfahren zum Herstellen von insbesondere schwarz gefärbten Umrandungen von Bildschirmpigmenten einstellbarer Leitfähigkeit für vorzugsweise flache Farb-Bildschirme.

5

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von insbesondere schwarz gefärbten Umrandungen von Bildschirmpigmenten einstellbarer Leitfähigkeit für vorzugsweise flache Farb-Bildschirme.

10

Ein Verfahren zur Herstellung von Schwarzumrandungen von Bildschirmpigmenten in Form einer lichtabsorbierenden Matrix ist aus der DT-OS 25 26 882 zu entnehmen. Dabei wird eine Filterschicht aus Dimethyldikarbo-

15 cyaninparatoluolsulfonat mit Nitrocellulose als Träger und Aceton als Lösungsmittel verwendet und zusammen mit dem Phosphorpigment und einem Fotoresistmaterial aufgebracht und durch Vorwärts- und Rückwärtsbelichtung belichtet und entwickelt.

20

Ein weiteres Schwarzumrandungsverfahren ist aus dem

- 2 - VPA 78 P 1024 EUR

I.E.E.E. Transactions on Electron Devices, Vol. ED-22,  
Nr. 9, Sept. 1975 zu entnehmen. Hier wird eine schwarz  
gefärzte Isolationsschicht aufgebracht, in die Fenster  
für die Phosphorpigmente eingebracht werden. Vor Auf-  
tragung dieser, z. B. aus Ruß oder Graphit bestehenden  
Schichten müssen die Substrate ganzflächig mit fotosen-  
sitiven Schichten unterschichtet werden. Die Weiterver-  
arbeitung muß dann so erfolgen, daß an den für die  
spätere Leuchtpigmentaufbringung vorbestimmten Flächen  
5 Schichtteile aus dem Substrat stehenbleiben und nach  
Aufbringung der Schwarzumrandung meist mit Wasserstoff-  
peroxid unterätzt und mit Wasser so weggewaschen werden,  
daß Fenster für die Leuchtpigmente entstehen.

10 15 An eine Schwarzumrandung müssen folgende Forderungen  
gestellt werden:  
1. Hohe Lichtabsorption,  
2. gute Haftfestigkeit,  
3. mechanische Belastbarkeit,  
20 4. lange Lebensdauer und  
5. zur Aufrechterhaltung des Bildschirmpotentials bei  
Kathodenstrahlanregung eine ausreichende Leitfähig-  
keit.

25 Die genannten bekannten Verfahren sind sehr kompliziert  
und aufwendig durchführbar und genügen den gestellten  
Anforderungen in Bezug auf Haftfestigkeit und mechani-  
sche Belastbarkeit nur bedingt.

30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die  
obengestellten Forderungen zu erfüllen.

Dies geschieht durch ein Verfahren der eingangs genann-  
ten Art, welches erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet

- 3 - VPA 78 P 1024 EUR

ist, daß das als Substrat dienende Schirmglas mit einer Aufschlämung einer glasbildenden, Metalle in oxydischer Form enthaltenden Substanz in Fotolack ganzflächig beschichtet wird, die aufgebrachte Schicht unter Verwendung der bekannten Fotoformtechnik so entwickelt wird, daß Fenster für die später aufzubringenden Leuchtpigmente entstehen und daß entweder vor oder nach der Leuchtstoffbeschichtung ein Temperprozeß bei Temperaturen von 350°C bis 500°C durchgeführt wird.

10

In einer Weiterbildung des Erfindungsgedankens ist vorgesehen, eine Aufschlämung von Glaslotpulver in Fotolack mit Zusätzen von Metalloxiden und/oder Metallresinaten und/oder Siliciumestern zu verwenden.

15

Es liegt aber auch im Rahmen der Erfindung, insbesondere wenn dünnerne Schichten erwünscht sind, als Ausgangsmaterial metallorganische Verbindungen unter Zusatz von Siliciumestern in Fotolack aufgeschlämmt, aufzubringen.

20 Als metallorganische Verbindungen werden z. B. Sulforesinate, Merkaptide, und Karboxylate der Metalle Nickel, Kobalt, Blei, Platin und Gold verwendet. Sulforesinate werden z. B. durch Kochen der entsprechenden Metallsalze in sulforiertem Terpentinöl erhalten. Bei Temperaturen

25 über 250°C zerfallen diese Verbindungen und es entstehen je nach Oxydationsverhalten der Elemente die Metalle selbst oder ihre Oxide. Durch den geringen Zusatz von Edelmetallresinaten (Gold oder Platin) zu den Nichtedelmetallresinaten (Nickel, Blei) kann auch bei Sinterung

30 der Resinatmischung in oxydierender Atmosphäre, z. B. in Luft, eine gewisse Leitfähigkeit der entstehenden Schichten erzielt werden.

Gemäß einem besonders günstigen Ausführungsbeispiel

35 nach der Lehre der Erfindung werden als Glaslotpulver

- 4 - VPA 78 P 1024 EUR

(Sinterglas) Gemische aus Bleioxid, Siliciumoxid, Bor-  
oxid und Aluminiumoxid verwendet, welche ggf. mit Zu-  
sätzen von Chromoxid, Kobaltoxid oder Nickeloxid ver-  
setzt sind. Je nach Zusatz der Ausgangsmischung ist es  
5 möglich, Schwarzmumrandungen oder auch anders gefärbte  
Umrandungen mit speziellen Eigenschaften betreffend der  
Einfärbung, der Leitfähigkeit, der Haftungseigenschaf-  
ten und der Schichtdicke herzustellen. Die Oxide bewir-  
ken auf Grund ihrer Absorptionsspektren in ihrer Summe  
10 eine Dunkelfärbung des Glasloches.

Zur Erzielung einer gleichmäßigen stabilen Färbung ist  
es vorteilhaft, das Oxidgemisch zunächst zu schmelzen,  
abzukühlen und zu mahlen (Korndurchmesser kleiner  
15 30  $\mu$ m). Dann erst soll die Vermischung mit dem positiv  
arbeitenden Fotolack erfolgen. Für die Fotoformtechnik  
bei Schichtdicken größer 30  $\mu$ m ist es dagegen für die  
Durchbelichtung der Schicht günstiger, dem Fotolack  
helles Glaslootpulver (ohne Versinterung) mit möglichst  
20 schwach absorbierenden Zusätzen nach intensiver Vor-  
mischung zuzugeben. Die Dunkelfärbung wird hier erst  
nach der Temperung erreicht.

Eine Schwarzfärbung wird auch dann erhalten, wenn das  
25 Glaslot ohne die genannten Zusätze verwendet wird, die  
Sinterung aber in reduzierender Atmosphäre erfolgt. Da-  
bei wird das Bleioxid reduziert. Die Farbstabilität  
eines so behandelten Glasloches ist allerdings nicht  
sehr groß.

30 Es ist ein weiteres wichtiges Merkmal der Erfindung,  
daß bei der Durchführung der Fotoformtechnik eine  
Maske verwendet wird, die mit der für die spätere  
Leuchtstoffaufbringung zu verwendenden, alle Raster-

- 5 - VPA 78 P 1024 EUR

punkte der Farben enthaltenden Grundmaske im Raster identisch ist. Durch diese Technik kann die Grundmaske bei dem in der Patentanmeldung P 28 04 127.2 (VPA 78 P 1010) beschriebenen Doppelmasken-Rasterverfahren durch das Schwarzumrandungsnetzwerk ersetzt werden.

Die Beschichtung erfolgt durch Sprühen, bei Verwendung des Glaslotpulvers in einer Schichtdicke von 20 bis 10 30  $\mu\text{m}$ , bei Verwendung der metallorganischen Verbindungen in einer Schichtdicke von 0,5 bis 2  $\mu\text{m}$ .

Beim Temperprozeß, der bei der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Umrandung bei Temperaturen bis zu 500°C durchgeführt wird, nimmt diese eine schwarze oder gefärbte Körperfarbe an und verbindet sich gleichzeitig intensiv mit der Substratoberfläche. Außerdem entsteht eine harte, mechanisch belastbare Schicht, die in ihrer Dicke etwa der Schichtdicke der 20 Leuchtpigmente angepaßt werden kann (15 bis 30  $\mu\text{m}$ ).

Die Temperung kann getrennt oder gleichzeitig mit der Temperung der anschließend aufzubringenden Leuchstoffpigmente erfolgen. Ein getrennter Tempervorgang 25 ist in jedem Falle notwendig, wenn gemäß einem Ausführungsbeispiel nach der Lehre der Erfindung das Umrandungsnetz und die dazwischen liegende freie Glasoberfläche mit einer leitfähigen, transparenten Schicht, z. B. aus dotiertem Indiumoxid ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) oder dotiertem 30 Zinnoxid ( $\text{SnO}_2$ ) überzogen werden soll. Als Dotierstoffe werden Antimon oder Indium verwendet. Damit wird eine gute Leitfähigkeit und definierte Potentialverhältnisse beim Anlegen der Beschleunigungsspannung für Kathodenstrahlanregung sowie bessere Ableitung der auf-

- 6 - VPA 78 P 1024 EUR

treffenden Elektronen erreicht. Die leitfähigen, durchsichtigen Schichten, welche auf das getemperte Umrandungsnetz ganzflächig abgeschieden werden, werden durch Kathodenzerstäubung oder Pyrolyse bis zu einer Schichtstärke von maximal 1  $\mu$ m aufgebracht. Gleichzeitig mit der Erzeugung guter elektrischer Leitfähigkeit wird durch diese Beschichtung die mechanische Stabilität der Oberfläche erheblich erhöht. Der Flächenwiderstand des Bildschirmes kann auf diese Weise in allen Bereichen auf die Größenordnung 100 Ohm/ $\square$  herabgesetzt werden. Darüber hinaus ist durch Veränderung der Zusammensetzung der Glaslotaufschlämmungen die elektrische Leitfähigkeit des Umrandungsnetzes in gewissen Grenzen steuerbar.

15 Im Folgenden soll anhand eines Ausführungsbeispiels und der in der Zeichnung befindlichen, schematisch dargestellten Fig. 1 bis 4, das erfindungsgemäße Verfahren nochmals kurz erläutert werden. Dabei soll mit dem Bezugszeichen 1 das Substrat, mit 2 die Fotoformschicht, mit 3 die Grundmaske, mit 4 die transparente, leitfähige Schicht und mit dem Bezugszeichen 5 die Farbpigmente bezeichnet werden.

20 Auf das als Substrat dienende, vorzugsweise plane Schirmglas 1 wird ganzflächig eine Aufschlämmung eines Glaspulvers, bestehend aus 65 Teilen Bleioxid, 25 Teilen Siliciumoxid, 8 Teilen Boroxid, 2 Teilen Aluminiumoxid in einem positiv arbeitenden Fotolack (Kalle Pk 14) durch Sprühen (s. Pfeile 6) in einer Schichtdicke von ca. 40  $\mu$ m aufgebracht, so daß sich die in Fig. 1 dargestellte Fotoformschicht 2 bildet.

25 Auf dieser Fotoformschicht 2 wird, wie in Fig. 2 dargestellt, eine Grundmaske 3 fixiert, deren Raster

- 7 - VPA 78 P 1024 EUR

identisch ist mit dem Raster der Grundmaske für die spätere Leuchtstoffaufbringung. Dann wird mit UV-Strahlung (s. Pfeile 7) belichtet und die Fotoformschicht entwickelt, wobei die belichteten Teile der Fotoschicht abgelöst werden. Die entwickelte Fotoformschicht 2 hat damit bereits die Lage des Umrandungsnetzwerkes für die Leuchtstoffpigmente auf dem Schirmglas 1 festgelegt (s. Fig. 3).

10 Nach dem Tempern des aufgebrachten Umrandungsnetzwerkes 2 bei ca.  $480^{\circ}\text{C}$ , welches dabei eine schwarze Körperfarbe annimmt und sich intensiv mit der Substratoberfläche 1 verbindet, wird, wie in Fig. 4 dargestellt ist, ganzflächig durch Kathodenzerstäubung oder Pyrolyse

15 eine mit Indium dotierte Zinnoxidschicht 4 in einer Schichtstärke von ca.  $1\text{ }\mu\text{m}$  abgeschieden. Die Aufbringung der Farbpigmente 5 erfolgt dann in bekannter Weise, z. B. wie in der Patentanmeldung P 28 04 127.2 (VPA 78 P 1010) beschrieben, wobei das Schwarzumrandungsnetzwerk bei Dicken größer  $15\text{ }\mu\text{m}$  die Funktion der Grundmaske übernehmen kann.

4 Figuren

13 Patentansprüche

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von insbesondere schwarz gefärbten Bildpunktumrandungen einstellbarer Leitfähigkeit für vorzugsweise flache Farbbildschirme gekennzeichnet durch folgende Schritte:

5        a) das als Substrat dienende Schirmglas wird mit einer Aufschlämmung einer glasbildenden Substanz in Fotolack ganzflächig beschichtet;

      b) die aufgebrachte Schicht wird in Fotoformtechnik so entwickelt, daß Fenster für den später aufzubringenden Leuchtstoff entstehen;

10      c) vor oder nach der Leuchtstoffbeschichtung wird ein Temperprozeß bei Temperaturen zwischen 350 °C bis 500 °C in reduzierender Atmosphäre durchgeführt.

15      2. Verfahren zum Herstellen von insbesondere schwarz gefärbten Bildpunktumrandungen einstellbarer Leitfähigkeit für vorzugsweise flache Farbbildschirme, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

20        a) das als Substrat dienende Schirmglas wird mit einer Aufschlämmung einer glasbildenden Substanz und Metall, in oxidischer Form und möglichst hell, d.h. mit geringer Lichtabsorption, in Fotolack ganzflächig beschichtet;

      b) die aufgebrachte Schicht wird in Fotoformtechnik so entwickelt, daß Fenster für den später aufzubringenden Leuchtstoff entstehen;

25      c) vor oder nach der Leuchtstoffbeschichtung wird ein Temperprozeß bei Temperaturen zwischen 350 °C und 500 °C durchgeführt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlämmung Metalloxide und/oder Metallresinate und/oder Silicium-ester enthält.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufschlämmung metallorganische Verbindungen unter Zusatz von Siliciumester enthält.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß als metallorganische Verbindungen Sulforesinate, Merkaptide und Karboxylate der Metalle Nickel, Kobalt, Blei, Platin, Gold. verwendet werden.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Glaslotpulver Gemische aus Bleioxid, Siliciumoxid, Boroxid und Aluminiumoxid verwendet werden.

20  
25

7. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß Chromoxid und/oder Kobaltoxid und/oder Nickeloxid verwendet werden.

30

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Glaslotpulver mit oder ohne Metalloxid durch Schmelzen des Gemisches, Abkühlung und Zermahlen bis zu einer Korngröße von maximal 30 µm hergestellt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Durchführung der Fotoformtechnik eine Maske verwendet wird, die mit der für die spätere Leuchtstoffaufbringung zu verwendenden, alle Rasterpunkte der Farben enthaltenden Grundmaske im Raster identisch ist.  
5
10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch Sprühen bei Verwendung des Glaslotpulvers bis zu einer Schichtdicke von 15 bis 30  $\mu$ m und bei Verwendung der metallorganischen Verbindungen bis zu einer Schichtdicke von 2  $\mu$ m erfolgt.  
10
15. 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß vor der Leuchtstoffbeschichtung das getemperte Umrundungsnetz und die dazwischen liegende freie Glasoberfläche mit einer leitfähigen transparenten Schicht aus dotiertem Indiumoxid oder Zinnoxid versehen wird.  
20
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Dotierstoffe Antimon oder Indium verwendet werden.  
25
13. Verfahren nach Anspruch 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß die transparente, leitfähige Schicht durch Kathodenzerstäubung oder Pyrolyse bis zu einer Schichtstärke von maximal 1  $\mu$ m aufgebracht wird.  
30

0003612  
1/1

FIG 1

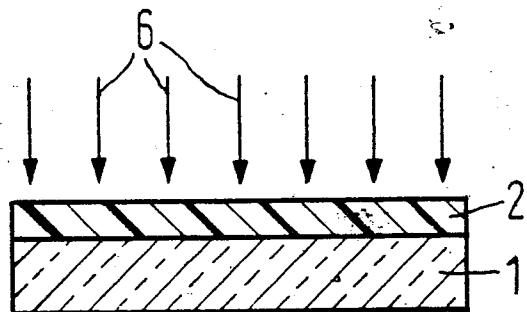


FIG 2

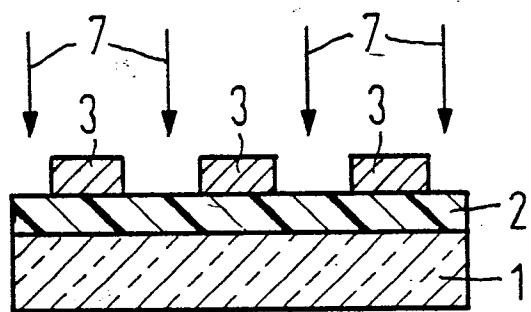


FIG 3

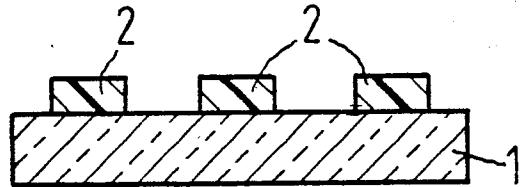


FIG 4

