

⑫

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: 79100430.2

⑤① Int. Cl.<sup>2</sup>: **H 01 J 9/227, H 01 J 1/72,**  
**H 01 J 1/70**

②② Anmeldetag: 13.02.79

③① Priorität: 15.02.78 DE 2806436

⑦① Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT** Berlin  
und München, Postfach 261, D-8000 München 22 (DE)

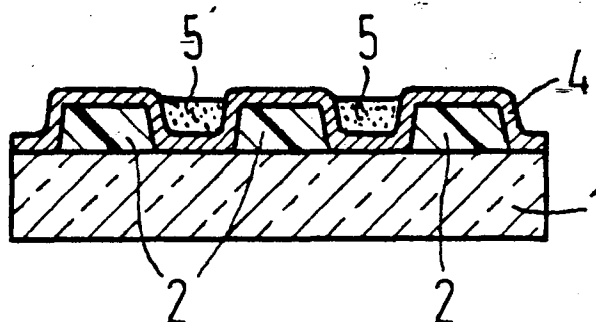
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: 22.08.79  
Patentblatt 79/17

⑦② 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: **Wengert, Rolf, Dr.rer.nat., Klingerstrasse 11,**  
**D-8000 München 70 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: FR GB IT NL

⑤④ **Verfahren zum Herstellen von insbesondere schwarz gefärbten Umrandungen von Bildschirmsegmenten einstellbarer Leitfähigkeit für vorzugsweise flache Farb-Bildschirme.**

⑤⑦ Zum Herstellen einer insbesondere schwarz gefärbten Umrandung der Bildpunkte eines Farbbildschirms wird ein Verfahren vorgeschlagen, wonach auf das Schirmglas (1) eine Aufschlammung von Glaspulver mit oder ohne möglichst helle Metalloxidpartikel in Fotolack aufgebracht wird, diese Aufschlammung 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 Glaslots in reduzierender Atmosphäre getempert wird.



SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 78 P 1024 EUR

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

5

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

10

Ein Verfahren zur Herstellung von Schwarzumrandungen von Bildschirmsegmenten 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

- I.E.E.E. Transactions on Electron Devices, Vol. ED-22, Nr. 9, Sept. 1975 zu entnehmen. Hier wird eine schwarz gefärbte Isolationsschicht aufgebracht, in die Fenster für die Phosphorpigmente eingebracht werden. Vor Auf-
- 5 tragung dieser, z. B. aus Ruß oder Graphit bestehenden Schichten müssen die Substrate ganzflächig mit fotosensitiven Schichten unterschichtet werden. Die Weiterverarbeitung muß dann so erfolgen, daß an den für die spätere Leuchtpigmentaufbringung vorbestimmten Flächen
- 10 Schichtteile aus dem Substrat stehenbleiben und nach Aufbringung der Schwarzumrandung meist mit Wasserstoffperoxid unterätzt und mit Wasser so gewaschen werden, daß Fenster für die Leuchtpigmente entstehen.
- 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 Leitfähigkeit.
- 25 Die genannten bekannten Verfahren sind sehr kompliziert und aufwendig durchführbar und genügen den gestellten Anforderungen in Bezug auf Haftfestigkeit und mechanische Belastbarkeit nur bedingt.
- 30 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die obengestellten Forderungen zu erfüllen.

Dies geschieht durch ein Verfahren der eingangs genannten Art, welches erfindungsgemäß dadurch gekennzeichnet

- ist, daß das als Substrat dienende Schirmglas mit einer Aufschlammung einer glasbildenden, Metalle in oxydischer Form enthaltenden Substanz in Fotolack ganzflächig beschichtet wird, die aufgebrauchte Schicht unter Verwendung der bekannten Fotoformtechnik so entwickelt wird, 5 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 Aufschlammung 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 dünnere 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 sulfuriertem 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

(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, Schwarzumrandungen 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 Glaslotes.

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 Glaslotpulver (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 Glaslotes 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-

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 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 Leuchtpigmente angepaßt werden kann (15 bis 30  $\mu\text{m}$ ).

Die Temperung kann getrennt oder gleichzeitig mit der Temperung der anschließend aufzubringenden Leuchtstoffpigmente erfolgen. Ein getrennter Tempervorgang 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 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-

treffenden Elektronen erreicht. Die leitfähigen, durchsichtigen Schichten, welche auf das getemperte Umrangungsnetz ganzflächig abgeschieden werden, werden durch Kathodenzerstäubung oder Pyrolyse bis zu einer Schichtstärke von maximal  $1\text{ }\mu\text{m}$  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  $100\text{ }\Omega/\square$  herabgesetzt werden. Darüber hinaus ist durch Veränderung der Zusammensetzung der Glaslotaufschlämmungen die elektrische Leitfähigkeit des Umrangungsnetzes 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.

25 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.  $40\text{ }\mu\text{m}$  aufgebracht, so daß sich die in Fig. 1 dargestellte Fotoformschicht 2 bildet.

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

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 5 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 aufgetragenen Umrandungsnetzwerkes 2 bei ca.  $480^{\circ}\text{C}$ , welches dabei eine schwarze Körperfärbung 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.
- 20

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 Aufschlammung einer glasbildenden Substanz in Fotolack ganzflächig beschichtet;
- b) die aufgebraachte 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:
- a) das als Substrat dienende Schirmglas wird mit einer Aufschlammung einer glasbildenden Substanz und Metall, in oxidischer Form und möglichst hell, d.h. mit geringer Lichtabsorption, in Fotolack ganzflächig beschichtet;
- 20 b) die aufgebraachte 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, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Aufschlammung  
Metalloxide und/oder Metallresinate und/oder Silicium-  
ester enthält.

5

4. Verfahren nach Anspruch 2, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die Aufschlammung  
metallorganische Verbindungen unter Zusatz von Sili-  
ciumester enthält.

10

5. Verfahren nach Anspruch 4, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß als metallorganische  
Verbindungen Sulforesinate, Mercaptide und Karboxylate  
der Metalle Nickel, Kobalt, Blei, Platin, Gold ver-  
wendet werden.

15

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 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 als  
Glaslotpulver Gemische aus Bleioxid, Siliciumoxid, Bor-  
oxid und Aluminiumoxid verwendet werden.

20

7. Verfahren nach Anspruch 3, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß Chromoxid und/oder  
Kobaltoxid und/oder Nickeloxid verwendet werden.

25

8. Verfahren nach Anspruch 6 und 7, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß das Glaslotpulver  
mit oder ohne Metalloxid durch Schmelzen des Gemischs,  
Abkühlung und Zermahlen bis zu einer Korngröße von  
maximal 30  $\mu$ m hergestellt wird.

30

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 bei der Durchfüh-  
rung der Fotoformtechnik eine Maske verwendet wird,  
die mit der für die spätere Leuchtstoffaufbringung zu  
5 verwendenden, alle Rasterpunkte der Farben enthaltenden  
Grundmaske im Raster identisch ist.
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 Beschichtung  
10 durch Sprühen bei Verwendung des Glaslotpulvers bis  
zu einer Schichtdicke von 15 bis 30  $\mu\text{m}$  und bei Verwen-  
dung der metallorganischen Verbindungen bis zu einer  
Schichtdicke von 2  $\mu\text{m}$  erfolgt.
- 15 11. Verfahren nach Anspruch 1 bis 10, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß vor der Leuchtstoff-  
beschichtung das getemperte Umrandungsnetz und die  
dazwischen liegende freie Glasoberfläche mit einer leit-  
fähigen transparenten Schicht aus dotiertem Indiumoxid  
20 oder Zinnoxid versehen wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß als Dotierstoffe  
Antimon oder Indium verwendet werden.
- 25 13. Verfahren nach Anspruch 11 und 12, d a d u r c h  
g e k e n n z e i c h n e t , daß die transparente,  
leitfähige Schicht durch Kathodenzerstäubung oder  
Pyrolyse bis zu einer Schichtstärke von maximal 1  $\mu\text{m}$   
30 aufgebracht wird.

FIG 1

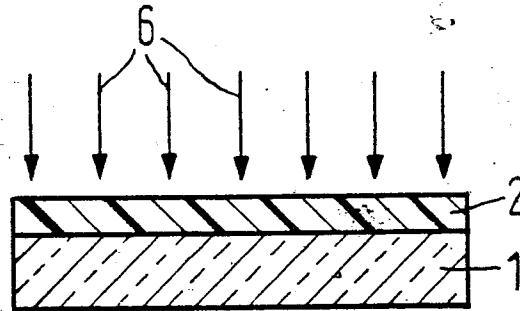


FIG 2

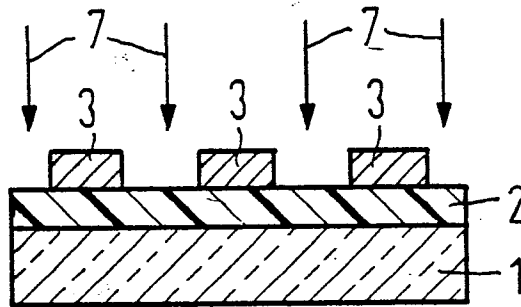


FIG 3

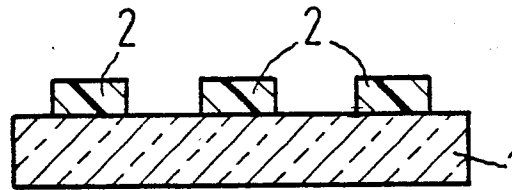


FIG 4

