

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 149 838
A1

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84116140.9

51 Int. Cl.⁴: **H 01 J 9/227**

22 Anmeldetag: 21.12.84

30 Priorität: 05.01.84 DE 3400225

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.07.85 Patentblatt 85/31

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT NL

71 Anmelder: Standard Elektrik Lorenz Aktiengesellschaft
Hellmuth-Hirth-Strasse 42
D-7000 Stuttgart 40(DE)

72 Erfinder: Gerstle, Volker
Bodelshofer Strasse 40
D-7317 Wendlingen(DE)

72 Erfinder: Mauz, Gerhard
Unterdorfstrasse 69
D-7316 Köngen(DE)

74 Vertreter: Pohl, Heribert, Dipl.-Ing et al,
Standard Elektrik Lorenz AG Patent- und Lizenzwesen
Kurze Strasse 8 Postfach 300 929
D-7000 Stuttgart 30(DE)

54 Verfahren zur Erzeugung einer Schwarzmatrixschicht.

57 Beim Aufbringen der Schwarzmatrixschicht im Verlauf der Beschirmung der Wannen von Farbbildröhren wird der Entwicklerlösung für die Schwarzmatrixschicht ionenhaltiges Wasser zugesetzt. Die Zusammensetzung von Entwicklerlösungen wird angegeben.

EP 0 149 838 A1

V.Gerstle-G.Mauz 5-5

Verfahren zur Erzeugung einer Schwarzmatrixschicht

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Erzeugung einer Schwarzmatrixschicht gemäß dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

- 5 Ein derartiges Verfahren ist aus der DE-OS 31 42 261 bekannt. Bei dem dort beschriebenen Verfahren wird in einem oder mehreren Arbeitsgängen des Verfahrens ionenhaltiges Wasser als Benetzungsmittel verwendet. Es ist auch beschrieben, daß die Graphitsuspension zur Herstellung
- 10 der Schwarzmatrix ionenhaltiges Wasser enthalten kann. Die Verfahrensschritte des Benetzens mit ionenhaltigem Wasser von z.B. der Innenfläche der Wanne oder der getrockneten Schwarzmatrixschicht verlängern die Verfahrensdauer und erfordern bestimmte Vorrichtungen.
- 15 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, das Verfahren zur Erzeugung einer Schwarzmatrixschicht zu vereinfachen.

- Diese Aufgabe wird durch die im Anspruch 1 angegebenen Schritte gelöst. Den Unteransprüchen können vorteilhafte
- 20 te Ausbildungen entnommen werden.

ZT/P2-Wr/Gn
02.12.1983

V.Gerstle 5-5

Beim neuen Verfahren zur Erzeugung einer Schwarzmatrix zwischen den Leuchtflächen auf der Innenseite der Wannen an Farbbildröhren ist kein Benetzen von Flächen oder Schichten mehr erforderlich. Hierdurch entfallen
5 die dafür notwendigen Vorrichtungen und die Dauer des neuen Verfahrens ist verkürzt. Dabei bleiben alle mit dem bekannten Verfahren erhaltenen Werte hinsichtlich der Haftfestigkeit, Schwärzefüllung und Randschärfe bestehen.

10 Nachstehend wird die Erfindung anhand verschiedener Ausführungsbeispiele zur Erzeugung einer Schwarzmatrix näher erläutert.

1. Ausführungsbeispiel

a) Nach der üblichen Reinigung der Wanne mit Flußsäure
15 wird die Innenseite der Wanne mit einem photoempfindlichen Lack (Photoresist) beschichtet, der aus einer wasserlöslichen polymeren Substanz (Polyvinylalkohol) und einem mit Natriumdichromat sensibilisierten Anteil besteht. Die Beschichtung erfolgt üblicher-
20 weise unter Drehung der Wanne, um eine gleichmäßige Schicht auf der Oberfläche der Wanne zu erzeugen.

b) Diese Schicht wird mit Infrarotstrahlung getrocknet.

c) Durch eine Lochmaske wird diese Schicht an den Be-
reichen belichtet und dadurch ausgehärtet, an denen
25 später Leuchtstoff für die Farbpunkte aufgebracht wird.

d) Diese Schicht wird mit demineralisiertem Wasser durch

V.Gerstle 5-5

Drucksprühung entwickelt, d.h. alle nicht belichte-
ten Bereiche werden herausgespült und die belich-
teten Bereiche verbleiben als ausgehärtete,
begrenzte Lackreste, welche angetrocknet
5 werden.

e) Aufbringen der Schwärzeschicht (3 bis 8%-ige wässrige
Suspension von kolloidalem Graphit) in die rotieren-
de Wanne durch Eingießen.

f) Abschleudern der überschüssigen Schwärze.

10 g) Trocknen der Schwärzeschicht mit Infrarotstrahlung.

h) Entwicklung der angetrockneten Schwärzeschicht mit
einer Lösung aus Wasserstoffperoxid und ionenhaltigem
Wasser, welches eine Leitfähigkeit von
15 $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ hat. Dabei wirkt die Ent-
wicklerlösung durch die Schwärzeschicht hindurch auf
die Reste des photoempfindlichen Lackes ein und weicht
diese auf. Anschließend werden die aufgeweichten Lack-
reste zusammen mit der darüberliegenden Schwärze-
schicht durch eine Drucksprühung mit demineralisier-
tem Wasser herausgespült.
20

i) In die frei gewordenen Bereiche werden auf übliche
Weise nacheinander die Leuchtstoffe für die drei
Farben eingebracht.

Die Entwicklerlösung ist beispielsweise folgender-
maßen angesetzt:
25

V.Gerstle 5-5

2,1l 30%-iges Wasserstoffperoxid,
3,1l Wasser,
0,075l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0,1 Mol/Liter,
wobei das Wasser und die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zusammen
5 einen elektrischen Leitwert von
 $6,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ haben.

2. Ausführungsbeispiel

- 10 a) Nach der üblichen Reinigung der Wanne mit Flußsäure wird die Innenseite der Wanne mit einem photoempfindlichen Lack beschichtet, der aus einer wasserlöslichen polymeren Substanz (Polyvinylpyrrolidon) und einem Diazido-Vernetzungsmittel (4,4'-Diazidostilben-2,2'-Disulfonsäure-Natriumsalz) besteht.
- b) Diese Schicht wird mit Infrarotstrahlung getrocknet.
- 15 c) Durch eine Lochmaske wird diese Schicht an den Bereichen belichtet und dadurch ausgehärtet, an denen später Leuchtstoff für die Farbpunkte aufgebracht wird.
- 20 d) Diese Schicht wird mit demineralisiertem Wasser unter Drehung der Wanne abgespült, d.h. alle nicht belichteten Bereiche werden herausgespült und die belichteten Bereiche verbleiben als ausgehärtete, begrenzte Lackreste.
- 25 e) Aufbringen der Graphitsuspension in die noch feuchte Wanne mittels eines Dispensers in die bei 130° Neigungswinkel rotierende Wanne.

V.Gerstle 5-5

f) Trocknen der Schwärzeschicht mit Infrarotstrahlung.

g) Entwicklung der angetrockneten Schwärzeschicht mit einer Mischung aus Natronlauge, Wasserstoffperoxid und ionenhaltigem Wasser mit einer Leitfähigkeit von $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ bis $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$. Dabei wirkt die Entwicklerlösung durch die Schwärzeschicht hindurch auf die Reste des photoempfindlichen Lackes ein und weicht diese auf. Anschließend werden die aufgeweichten Lackreste zusammen mit der darüberliegenden Schwärzeschicht durch eine Drucksprühung mit demineralisiertem Wasser herausgespült.

h) In die frei gewordenen Bereiche werden auf übliche Weise nacheinander die Leuchtstoffe für die drei Farben eingebracht.

Die Entwicklerlösung ist beispielsweise folgendermaßen angesetzt:

0,029l 30%-iges Wasserstoffperoxid,
0,360l demineralisiertes Wasser,
0,007l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0,1 Mol/Liter,
0,040l 20%-ige NaOH-Lösung,
wobei das demineralisierte Wasser und die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zusammen einen elektrischen Leitwert von $4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ haben.

Zur Zubereitung des ionenhaltigen Wassers geht man zweckmäßigerweise von demineralisiertem Wasser aus, um definierte Bedingungen zu haben. Man kann jedoch, wenn Wasser von bekannter und gleichbleibender Zusammensetzung zur Verfügung steht, auch von dessen bekanntem Ionenge-

V.Gerstle 5-5

gehalt ausgehen. Als Beispiele für die Rezeptur werden folgende Ansätze und ihre Konzentrationen sowie deren spezifische Leitfähigkeitswerte genannt:

		spez. Leitfähigkeit
5	0,001 Mol pro Liter Aluminiumnitrat 0,375g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ /Liter	$3,30 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	0,001 Mol pro Liter tri-Natriumcitrat- 2-hydrat (0,294g/l)	$2,95 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	0,002 Mol pro Liter Calciumnitrat	
10	0,472g $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ /l	$4,40 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	0,002 Mol pro Liter Magnesiumsulfat	
	0,493g $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ /l	$3,60 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	0,002 Mol pro Liter di-Natriumhydrogen- phosphat-12-hydrat 0,716g/l	$4,10 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
15	0,002 Mol pro Liter di-Natriumtartrat- 2-hydrat 0,460g/l	$3,60 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	Wasser mit 24° dH	
	(0,134g CaO /l)	$4,00 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	0,15%-ige Lösung von Natriumsalz der	
20	4,4'-Diazidostilben-2,2'-Disulfonsäure	$4,00 \cdot 10^{-4} \frac{1}{\Omega \text{cm}}$
	Zellenkonstante $1,0 \text{ cm}^{-1}$	

Allgemein gilt, daß die verwendete Konzentration der angewandten Ionen von deren Wertigkeit bestimmt wird. Je höher die Wertigkeit, desto geringer die zu verwendende
25 Konzentration in der wässrigen Lösung.

V.Gerstle 5-5

Der Ionenkonzentration sind von der erfindungsgemäßen
Wirksamkeit her keine Grenzen nach oben gesetzt, jedoch
strebt man aus wirtschaftlichen Gründen bei der Anwen-
dung die geringstmögliche Konzentration an. Der Effekt
5 war z.B. noch bei einer Konzentration von 0,001 Mol pro
Liter Aluminiumnitrat deutlich festzustellen.

V.Gerstle-G.Mauz 5-5

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung einer Schwarzmatrixschicht zwischen den Leuchtflächen auf der Innenseite der Wannen von Farbbildröhren, bei dem die Wanneninnenfläche mit einer Lackschicht versehen, diese Lackschicht belichtet
5 und Teile der Lackschicht entfernt werden und danach die gesamte Wanneninnenfläche mit der aus einer Graphitsuspension gebildeten Schwarzmatrixschicht versehen wird, aus der dort Teile entfernt werden, wo die Leuchtflächen erzeugt werden sollen, wobei ionenhaltiges Wasser, bei
10 dem die Leitfähigkeit des ionenhaltigen Wassers über $10^{-5} \Omega^{-1}$ vorzugsweise zwischen $5 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$ und $5 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}$ liegt und Kation und/oder Anion mindestens zweiwertig ist, als Verdünnungsmittel verwendet wird, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß nur
15 die Entwicklerlösung für die Schwarzmatrixschicht das ionenhaltige Wasser enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Entwicklerlösung aus Wasserstoffperoxid und dem ionenhaltigen Wasser besteht.

ZT/P2-Wr/Gn

02.12.1983

V.Gerstle 5-5

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die Entwicklerlösung folgendermaßen angesetzt ist:
2,1l 30%-iges Wasserstoffperoxid,
3,1l Wasser,
5 0,075l $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0,1 Mol/Liter,
wobei das Wasser und die $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung zusammen einen
elektrischen Leitwert von
 $6,5 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ haben.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
10 daß die Entwicklerlösung aus Natronlauge, Wasserstoff-
peroxid und dem ionenhaltigen Wasser besteht.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
daß die Entwicklerlösung folgendermaßen angesetzt ist:
0,029l 30%-iges Wasserstoffperoxid,
15 0,360l demineralisiertes Wasser,
0,007l $\text{Ca}/(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, 0,1 Mol/Liter,
0,040l 10%-ige NaOH-Lösung,
wobei das demineralisierte Wasser und die $\text{Ca}/(\text{NO}_3)_2$ -
Lösung zusammen einen elektrischen Leitwert von
20 $4 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1}$ haben.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0149838
Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 84116140.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
X	DE - A - 2 131 582 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORP.) * Seite 6, Zeilen 10-26; Ansprüche 1,4 * --	1,2	H 01 J 9/227
D,X	DE - A1 - 3 142 261 (STANDARD ELEKTRIK LORENZ) * Seite 9, Zeilen 1-13; Ansprüche 1-8 * --	1	
A	US - A - 4 369 241 (ODAKA) * Spalte 1, Zeilen 40-52; Spalte 2, Zeile 60 - Spalte 3, Zeile 4; Anspruch 1 * ----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
			H 01 J 9/00 G 03 C 5/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 02-04-1985	Prüfer BRUNNER
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			