

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁶
H01J 9/20

(45) 공고일자 2000년09월 15일

(11) 등록번호 10-0265777

(24) 등록일자 2000년06월 17일

(21) 출원번호	10-1993-0015225	(65) 공개번호	특 1995-0006913
(22) 출원일자	1993년08월05일	(43) 공개일자	1995년03월21일

(73) 특허권자 삼성에스디아이주식회사 김순택
 경기도 수원시 팔달구 신동 575번지
(72) 발명자 서강일
 서울특별시 서대문구 북가좌 2동 5-13 두성빌라 101호
 장동식
 경기도 과천시 별양동 주공아파트 402동 1004호
 김현수
 서울특별시 용산구 보광동 264번지 11호
 정수민
(74) 대리인 경기도 수원시 팔달구 매탄동 주공2단지 아파트 123동 510호
 이영필, 이윤민, 조현실

심사관 : 제승호

(54) 화상표시장치의 반사방지막 제조방법, 및 이를 채용한 화상표시장치

요약

본 발명은 화상표시장치의 화상표시면판 상에 외광반사 방지 기능을 갖는 다층막을 제조하는 방법 및 이러한 다층막을 갖는 화상표시장치에 관한 것으로, 금속 알콕사이드를 첨가한 실리콘 알콕사이드의 알콜 용액을 가수분해하고 도포 소성하여 형성된 막과, 금속염을 첨가한 실리콘 알콕사이드의 알콜 용액을 가수분해하고 도포 소성하여 형성된 막을 포함하는 반사방지막은 넓은 파장 영역에 걸쳐 낮은 반자율을 나타낸다.

대표도

도4

명세서

[발명의 명칭]

화상표시장치의 반사방지막 제조방법, 및 이를 채용한 화상표시장치

[도면의 간단한 설명]

제 1a 도는 본 발명의 일실시예인 반사방지막을 채용한 음극선관의 모식 단면도이고,

제 1b 도는 제 1a 도의 부분 확대도이고,

제 2 도는 종래기술에 의해 반사방지막중 하나의 모식 단면도이고,

제 3 도는 종래기술의 증착법에 의해 형성된 반사방지막의 모식 단면도이고,

제 4 도는 본 발명의 반사방지막 형성 공정을 순서에 따라 모식적으로 나타낸 것이고,

제 5 도는 본 발명의 일실시예에 따라 형성된 반사방지막의 표면 확대도 (200X) 이고,

제 6 도는 여러가지 반사방지막의 파장대 반사율 관계를 나타낸 그래프로서,

(a) 는 반사방지막이 형성되지 않은 패널면,

(b) 는 금속염을 첨가한 단일층의 반사방지막이 형성된 패널면,

(c) 는 2층의 반사방지막이 형성된 패널면,

(d) 는 외층에 금속염을 첨가한 층의 반사 방지막이 형성된 패널면의 반사율 곡선을 나타낸다.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 패널

2 : 편필

3 : 벅크

4 : 형광막

5 : 고굴절율층

6 : 저굴절율층

7 : SiO_2 입자8 : SiO_2 막9 : MgF_2 막10 : $\text{TiO}_2 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 막

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 음극선관, 액정표시장치(LCD) 등 화상표시장치의 화상표시면판 상에 외광 반사방지 기능을 갖는 다층막을 제조하는 방법 및 이러한 다층막을 갖는 화상표시장치에 관한 것이다.

음극선관 및 LCD 등의 화상표시장치의 화상표시면판에 사용되는 투광성 기판은 유리 등으로 만들어지는데, 외광을 강하게 반사하여 화상을 읽기 어렵게 만든다. 특히 다양한 음극선관으로 이루어진 표시장치는 정보기계 및 장치의 단말기로서 폭넓게 이용되므로, 이러한 외광반사 방지에 대한 필요성이 증가되고 있다.

패널 외면에서의 외광반사를 방지 하기 위한 방법으로서, 일본국 특허출원 소 60-271410 호에서는 유리의 표면을 화학적으로, 예를 들어 규불화수소산(H_2SiF_6) 등으로 에칭하여 표면에 높이 50-30000 Å, 피치 100-20000 Å의 요철을 형성시킴으로서 반사방지 기능을 부여하는 방법이 기재되어 있고, 이 밖에서 샌드브러쉬에 의한 연마법에 의하여 표면에 요철을 형성시키는 방법도 있다. 그러나 상기의 방법들은 에칭 등에 의한 집적물이 표면에 남아 에칭된 홀부위도 화학적으로 손상을 받기 때문에 내마모강도가 약하게 되어 표면을 문지르면 간단히 요철이 허물어져서 반사방지 효과가 현저히 저하될 뿐 아니라, 화상표시장치의 표면을 직접 손상시켜서 요철을 형성하는 것이기 때문에 재생이 곤란하다는 문제도 있어 사용 빈도가 현저히 감소하고 있다.

따라서 최근에는 일본국 공개특허공보 소 61-118932 또는 소 61-29051 등에서 개시된 방법으로, 알킬 실리케이트($\text{Si}(\text{OR})_4$)의 알콜용액을 유리면에 도포하고 소성하여 SiO_2 막으로 만들어서 요철을 형성하는 방법이 널리 사용되고 있다. 이 방법은 비교적 용이하게 형성할 수 있고 재생이 가능하다는 장점이 있는 반면에 해상도가 저하되는 문제점이 있다.

그 밖에, 일본국 공개특허공보 소 64-76001 호에서는 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 의 알콜 용액에 0.01-1 μm 범위의 MgF_2 미립자를 첨가하여 분산시킨 액을 유리판 표면에 도포하고 소성하여, SiO_2 막에 피복된 MgF_2 의 미립자가 유리면에 정착되어 표면에 미세한 요철을 형성하도록 하여 반사방지막을 형성하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 일본국 공개특허공보 평 1-154444 호에서는 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 의 알콜용액에 입경 10-10000nm의 SiO_2 미립자를 분산시키고, 동시에 흡습성을 갖는 금속염입자 및 도전성 금속산화물 입자중 적어도 하나를 분산시킨 용액을 투광성 기판 상에 도포하고 가열하여 $\text{Si}(\text{OR})_4$ 를 분해시켜 SiO_2 의 미립자와 상기 첨가제 입자의 혼합물을 SiO_2 의 박막에 피복코팅시킴으로써, 제 2도에 나타난 바와 같은 반사 방지막을 형성하는 방법을 개시하고 있으며; 평 1-154445 호에서는 기판 상에 투명도전막을 형성하고 그 위에 상기 반사 방지막을 형성함으로써 대전방지 효과를 동시에 갖도록 하는 기술을 개시하고 있다. 그러나 이렇게 산화물 미립자를 실리케이트의 알콜 용액이나 금속 알콕사이드 용액에 분산하여 스프레이 도포한 후 소성하여 반사방지막을 형성하는 방법에 있어서는, $\text{Si}(\text{OR})_2$ 의 알콜 용액이 패널면에 균일하게 도포되지 않으므로 소성에 의하여 균일한 SiO_2 요철면이 형성되지 않을 뿐 아니라, 미립자에 의한 확산효과가 크므로 해상도가 저하된다는 문제가 있다. 또한 일반적으로 저반사 영역의 확대를 위해서는 2층이상, 보편적으로 4층 정도의 다층막을 요구하게 되는데, 이에 따라 정확한 막두께의 조절이 요구되어 문제를 더욱 어렵게 만들고 제조 단가도 상승하게 된다.

최근에는 진공 증착, 스퍼터링, 또는 CVD(화학증착: Chemical Vapour Deposition) 등의 방법에 의하여 다층의 증착막을 형성하여 반사방지 및/또는 대전방지 효과를 얻는 방법도 사용되고 있다. 제 3도에 나타난 모식단면도는 다층 증착막의 한 예로서, 굴절율 $n_1 = 1.38$ 인 MgF_2 와 굴절율 $n_2 = 2.06$ 인 $\text{TiO}_2 + \text{Pr}_6\text{O}_{11}$ 를 교환 증착하여 4층의 증착막을 형성하는 방법이 있다. 이 드층 증착막의 막 두께는 제 1층 10a가 약 930 Å, 제 2층 11a가 약 1270 Å, 제 3층 10b가 약 290 Å, 그리고 제 4층 11b가 약 140 Å으로 형성된다. 이러한 다층 증착막은 간섭효과에 의하여 정반사율을 0.1 이하로 만들지만, 대형 음극선관에 적용하도록 형성하기 위해서는 대규모의 설비가 필요하기 때문에 제조단가가 높아지게 된다는 단점이 있다.

상기와 같은 문제점을 고려하여, 본 발명에서는 해상도의 저하없이 넓은 파장 영역에서 저반사율을 얻을 수 있는 화상표시장치의 반사방지막을, 증착법이 아닌 제조 단가가 저렴한 비교적 간단한 공정을 통하여 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기와 같이 해상도의 저하 없이 넓은 파장 영역에서 저반사율을 갖는 반사방지막을 채용한 화상표시장치를 제공하는 것이다.

상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명의 화상표시장치의 반사방지막 제조방법은,

실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속 알콕사이드를 첨가하고 가수분해한 후 패널 면에 도포하여 제 1층을 형성하는 단계;

실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속염을 첨가하고 가수 분해한 후 상기 제 1 층의 위에 도포하여 제 2층을 형성하는 단계; 및

상기 제 1층 및 제 2층이 형성된 패널을 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

상기의 또 다른 목적을 달성하기 위한 본 발명의 화상표시장치는 금속 알콕사이드를 첨가한 실리콘 알콕사이드의 알콜용액을 가수분해하고 도포 소성하여 형성된 막과, 금속염을 첨가한 실리콘 알콕사이드의 알콜용액을 가수분해하고 도포 소성하여 형성된 막을 포함하는 반사방지막이 패널면에 구비되는 것을 특징

으로 한다.

상기에서 금속 알콕사이드는 $M(OR)_x$ (여기에서 M 은 금속, R은 알킬기) 로 표시되는데, 고굴절률을 갖는 금속 알콕사이드로서, 실리콘 알콕사이드와 함께 가수분해되어 패널면 상에 고굴절률을 갖는 막을 형성한다. 이렇게 형성된 고굴절률의 막 위에 실리콘 알콕사이드의 가수분해에 의한 저굴절률의 막을 형성하게 되는데, 이때 최외층에 미세한 요철을 형성하기 위하여 저굴절률의 실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속염을 첨가하게 된다. 이로써, 금속 알콕사이드에 의한 고굴절률층과 실리콘 알콕사이드에 의한 저굴절률층, 그리고 금속염에 의한 표면의 미세한 요철에 의하여, 본 발명의 반사방지막은 통상의 광학적 매질로서는 실현하기 어려운 넓은 파장 영역에 있어서의 저반사율을 실현할 수 있게 된다. 또한 최외층에 미세한 요철을 형성하는 금속염의 첨가량을 조절함으로써 외광 반사의 정도를 조절할 수 있는데, 금속염의 첨가량은 제 2 층 조성물 총량의 0.01 내지 2 중량%인 것이 바람직하다.

상기에서 $M(OR)_x$ 로 표시되는 금속 알콕사이드는, 예를 들어 $Ti(OR)_4$, $Sn(OR)_4$ 또는 $Zr(OR)_4$ 등과 같이 고굴절률을 갖는 금속 알콕사이드 알콕사이드의 적어도 하나이며, 또한 상기의 금속염은, 예를 들어 KCl , KNO_3 , CH_3COOK , $NaCl$, $NaNO_3$, CH_3COONa , NH_4Cl , NH_4NO_3 , 또는 CH_3COONH_3 등과 같이 미세한 요철을 형성할 수 있는 것이면 어느 것이나 가능하며, 1종 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

제 1도는 본 발명에 따른 반사방지막을 채용한 음극선관의 모식 단면도 및 부분 확대도로서, 패널(1) 외면에 고굴절률층 (5)과 저굴절률층 (6)이 형성된 것을 보여준다.

제 4도에서는 본 발명의 화상표시장치의 반사방지막 제조공정을 나타내고 있는데, 이하에서 상세히 설명한다.

패널면을 세정하고 20 내지 30℃ 정도로 예열한다.

실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속 알콕사이드를 분산시키고 물 및 산촉매를 가하여 가수분해시킨다. 여기에서 알콜은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올 또는 부탄올 등의 어느 것이라도 좋으며, 단독으로 또는 혼합하여 사용한다.

상기에서 제조한 가수분해 현탁액을 예열된 패널 외면에 도포하고 약 40 내지 80℃ 의 저온에서 건조하여 제 1층을 형성한다. 이 때, 도포방법은 스프레이 도포, 침적법(dipping) 또는 스핀 도포의 어느 것이나 사용할 수 있으나, 스핀 도포법이 바람직하다.

실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속염 물 및 산촉매를 가하여 가수분해시킨다. 이때, 금속염은 조성물 총량의 0.01 내지 2 중량 % 로 첨가하는 것이 바람직하다. 가수분해시킨 현탁액을 상기 제 1층 위에, 바람직하게는 스핀 도포하고 200℃ 이상의 온도에서 소성하여 제 2 층을 형성함으로써 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

제 5도에서는 본 발명의 방법에 따라 형성된 반사방지막의 표면확대도 (200배 광학현미경)로서, (a)는 NH_4Cl 을 조성물 총량의 0.5 중량% 첨가한 경우이고, (b) 는 NH_4Cl 을 0.4 중량 %, (c) 는 NH_4Cl 을 0.2 중량% 첨가한 경우의 표면 상태를 보여준다. 즉, 표면에 미세한 요철을 만들기 위하여 사용한 금속염의 양에 따라 표면 요철의 정도가 달라지는 것을 볼 수 있다.

본 발명에서, 실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 Sn 또는 In 등 도전성 금속의 알콕사이드를 첨가하여 제조하면, 다층막 중에 SnO_2 , In_2O_3 등 도전성 금속 산화물이 형성되므로 반사방지성 뿐 아니라 대전방지성도 갖게 되므로 바람직하다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명의 예시일 뿐, 본 발명을 이로써 제한하는 것은 아니다.

[실시예 1]

제1층 조성물

티타늄 n-부톡사이드 1중량%

테트라 오르토 에틸 실리케이트 1중량%

혼합 알콜 용매 93중량%

물 5중량% 미만

HNO_3 소량

화상표시장치의 패널면을 미리 20 내지 30℃ 정도로 예열하고, 그 외측면에 상기 조성물을 스핀 도포한 다음 40 내지 80℃ 정도의 온도에서 건조시켜 제 1층을 형성한다.

제2층 조성물

NH₄Cl **0.2중량%**

테트라 오르토 에틸 실리케이트 **2중량%**

혼합 알콜 용매 **92중량%**

물 **5중량% 미만**

HNO₃ **소량**

혼합 알콜 용매에 테트라 오르토 에틸실리케이트, 물 및 HNO₃ 를 넣고 60℃ 정도의 수욕중에서 36 내지 72 시간 정도 숙성 시킨 후, NH₄Cl 을 물에 용해하여 에틸 실리케이트의 알콜 용액에 첨가하고 1 내지 2 시간 정도 교반하여 제 2층 조성물을 조제한다. 상기 조성물을 상기 제 1층 위에 스핀 도포한 다음, 200℃ 정도의 온도에서 소성하여 제 2 층을 형성하여 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

[실시에 2]

실시에 1 에서 제 2층 조성물로서 NH₄Cl 대신 NH₄NO₃ 를 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

[실시에 3]

실시에 1에서 제 2층 조성물로서 NH₄Cl 대신 CH₃COONa를 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

[실시에 4]

제1층 조성물

티타늄 n-부톡사이드 **0.5중량%**

틴 tert-부톡사이드 **0.5중량%**

테트라 오르토 에틸 실리케이트 **1중량%**

혼합 알콜 용매 **93중량%**

물 **5중량% 미만**

HNO₃ **소량**

화상표시장치의 패널면을 미리 20 내지 30℃ 정도로 예열하고, 그 외측면에 상기 조성물을 스핀 도포한 다음 40 내지 80℃ 정도의 온도에서 건조시켜 제 1층을 형성한다.

제2층 조성물

NaCl

0.2중량%

테트라 오르토 에틸 실리케이트

2중량%

혼합 알콜 용매

92중량%

물

5중량% 미만

 HNO_3

소량

혼합 알콜 용매에 테트라 오르토 에틸 실리케이트, 물 및 HNO_3 를 넣고 60℃ 정도의 수욕중에서 36 내지 72 시간 정도 숙성 시킨 후, NaCl 을 물에 용해하여 에틸 실리케이트의 알콜 용액에 첨가하고 1 내지 2 시간 정도 교반하여 제 2층 조성물을 조제한다. 상기 조성물을 상기 제 1층 위에 스프인 도포한 다음, 200℃ 정도의 온도에서 소성하여 제 2층을 형성하여 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

[실시예 5]

실시예 4에서 제 2층의 조성물로서 NaCl 대신 NaNO_3 를 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

[실시예 6]

실시예 4 에서 제 2층 조성물로서 NaCl 대신 CH_3COOK 를 사용하는 것을 제외하고는 동일하게 실시하여 본 발명에 따른 다층의 반사방지막을 완성한다.

상기 실시예 1 내지 6 에서 제조한 본 발명에 따른 다층의 반사방지막은 넓은 파장 영역에서 낮은 반사율을 가지며, 특히 실시예 4 내지 6의 반사방지막은 도전성 금속의 산화물이 포함되므로 대전방지성도 양호한 것으로 나타났다.

제 6도는 본 발명에 따른 반사방지막이 구비된 음극선관 표면의 파장에 대한 반사율을 여러가지 반사방지막의 경우와 비교하여 나타낸 그래프이다. (a) 는 반사방지막이 형성되지 않은 패널면, (b) 는 금속염을 첨가한 단일층의 반사방지막이 형성된 패널면, (c) 는 2층의 반사방지막이 형성된 패널면의 반사율 곡선을 이고, (d) 가 본 발명에 따라 외층에 금속염을 첨가한 2층의 반사방지막이 형성된 패널면의 반사율 곡선을 나타낸다. 이 그래프에서 보듯이, 본 발명에 따른 반사방지막이 형성된 (d) 의 경우가 넓은 파장 영역에 걸쳐 낮은 반사율을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 본 발명에 따라 제조된 반사방지막은 다음과 같은 장점을 갖는다. :

- 1) 고굴절률을 갖는 층과 저굴절률을 갖는 층, 그리고 표면에 형성된 미세한 요철로 인하여 넓은 파장 범위에서 저반사 스펙트럼을 갖는다.
- 2) 공정 조건을 변화시키지 않고도 저굴절률을 갖는 층에 첨가되는 금속염의 양을 조절하는 것에 의하여 외광반사의 정도를 조절 할 수 있어 편리하다.
- 3) 별도의 스프레이 도포 설비가 없이 스프인 도포법에 의해서도 표면 요철이 용이하게 형성되어 광확산 효과를 나타낼 수 있다.
- 4) 형성되는 막의 두께는 조절하는 것이 용이하다.

상기와 같은 장점을 갖는 본 발명에 따른 반사방지막은 음극선과 뿐 아니라 LCD등의 다른 화상표시장치에도 적용되어 동일한 효과를 나타낼 수 있다.

(57) 청구의 범위**청구항 1**

실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속 알콕사이드를 첨가하고 가수분해한 후 패널 면에 도포하여 제 1층을 형성하는 단계 ;

실리콘 알콕사이드의 알콜 용액에 금속염을 첨가하고 가수 분해한 후 상기 제 1 층 위에 도포하여 제 2층을 형성하는 단계 ; 및

상기 제 1 층 및 제 2 층이 형성된 패널을 소성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화상표시장치의 반사방지막 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 금속 알콕사이드가 $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 및 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (여기에서 R은 알킬기) 의 적어

도 하나로서 첨가되는 것을 특징으로 하는 화상표시장치의 반사방지막 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 금속염이 KCl , KNO_3 , CH_3COOK , $NaCl$, $NaNO_3$, CH_3COONa , NH_4Cl , NH_4NO_3 , 및 CH_3COONH_3 의 적어도 하나로서 첨가되는 것을 특징으로 하는 화상표시장치의 반사방지막 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 상기 금속염이 제 2층 조성물 총량의 0.01 내지 2 중량% 범위로 첨가되는 것을 특징으로 하는 화상표시장치의 제조방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항의 어느 한 항에 있어서, 상기 도포가 스핀 도포법에 의하여 되는 것을 특징으로 하는 화상표시장치의 제조방법.

청구항 6

금속 알콕사이드를 첨가한 실리콘 알콕사이드의 알콜용액을 가수분해하고 도포 소성하여 형성된 막과, 금속염을 첨가한 실리콘 알콕사이드의 알콜용액을 가수분해하고 도포 소성하여 형성된 막을 포함하는 반사방지막이 구비되는 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

청구항 7

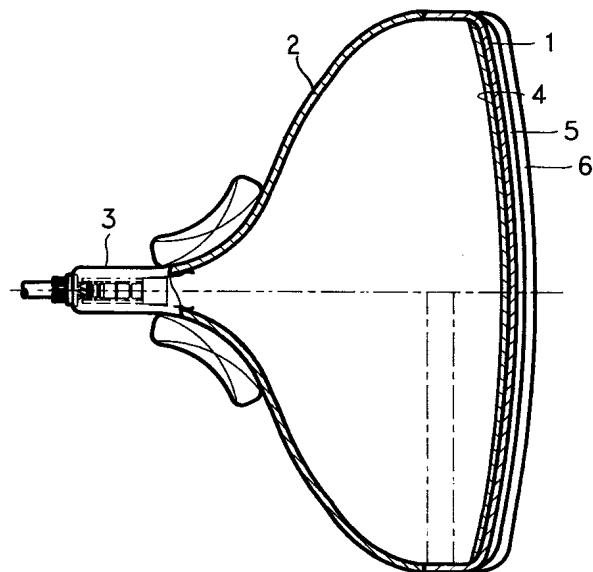
제 6 항에 있어서, 도전성 금속의 알콕사이드를 더욱 첨가함으로써 도전성 금속의 산화물을 포함하는 반사방지막이 구비되는 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

청구항 8

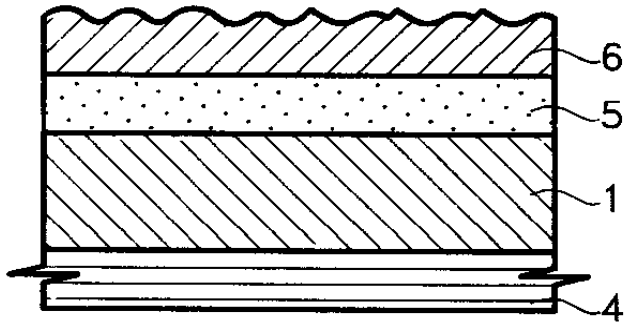
제 7 항에 있어서, 상기 도전성 금속의 산화물이 SnO_2 및 In_2O_3 중의 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 화상표시장치.

도면

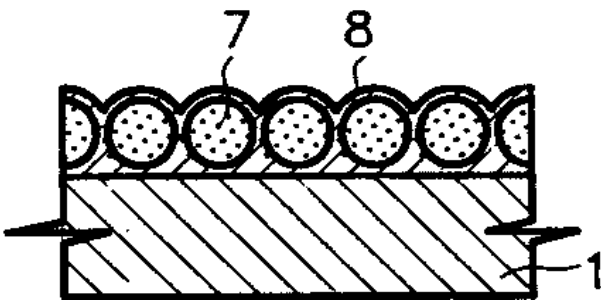
도면 1a



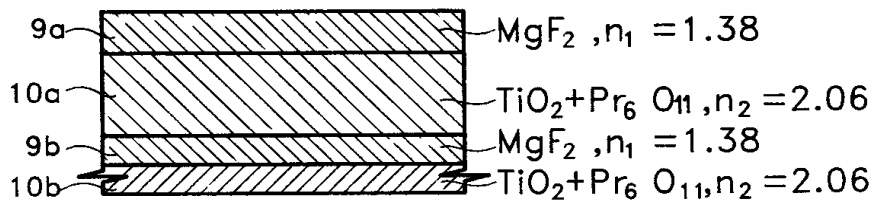
도면 1b



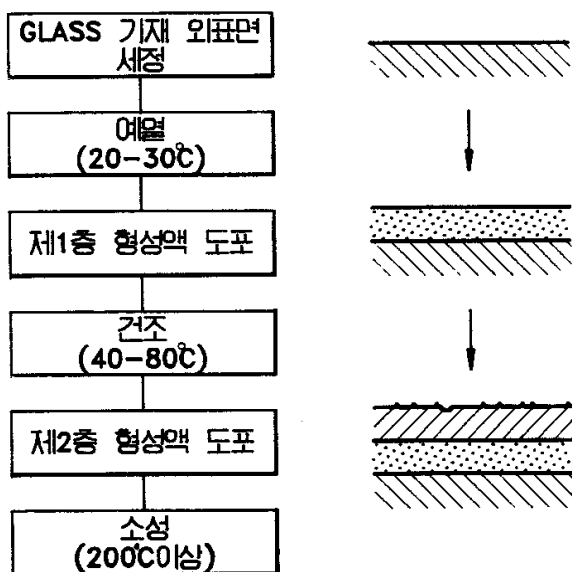
도면 2



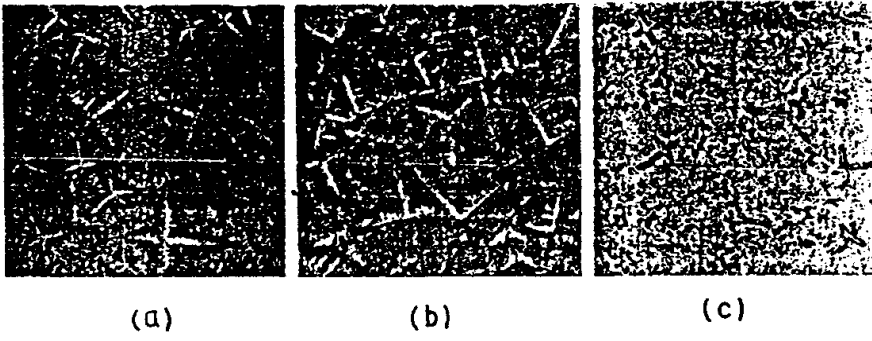
도면 3



도면 4



도면5



도면6

