(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
H01J 29/02

(45) 공고일자 2000년11월01일
(11) 등록번호 10-0270357
(24) 등록일자 2000년08월01일

(21) 출원번호 10-1997-0034352
(22) 출원일자 1997년07월23일
(65) 공개번호 특1998-0011654
(43) 공개일자 1998년04월30일
(30) 우선권주장 8-194526 1996년07월24일 일본(JP)

(73) 특허권자 가부시끼가이샤 도시바 니시무로 타이죠
일본국 가나가와껭 가와사끼시 사이와이꾸 호리가와쪼 72반지
(72) 발명자 치구사 히사시
일본 사이타마켄 후카야시 하타라초 1-9-2 가부시키가이샤 도시바후카야덴시 공장 내
아베 미치요
일본 사이타마켄 후카야시 하타라초 1-9-2 가부시키가이샤 도시바후카야덴시 공장 내
아오키 가츠유키
일본 사이타마켄 후카야시 하타라초 1-9-2 가부시키가이샤 도시바후카야덴시 공장 내
(74) 대리인 김명신

심사관 : 권순근

(54) 전도성반사방지막,그의제조방법및음극선관

요약

본 발명은 전도성 반사방지막, 그의 제조방법 및 음극선관에 관한 것으로서,

전도재를 함유한 제 1 도막 상에 소성시의 조건하에서 상기 제 1 도막의 팽창율과 거의 같은 팽창율을 갖는 제 2 도막을 형성하고,

제 1 및 제 2 도막을 동시에 소성하여 표면저항값이 충분히 낮고, 내수성 및 내약품성이 우수하며, 반사광이 저감된 전도성 반사방지막을 얻을 수 있고,

상기 전도성 반사방지막을 음극선관에 적용하여 AEF(Alternating electric field)의 발생을 거의 방지함과 동시에 고화질의 화상을 장기간에 걸쳐 나타낼 수 있는 음극선관을 얻는 것을 특징으로 한다.

대표도

도2

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 은미립자를 함유한 제 1 층상에 SiO_2를 함유한 제 2 층을 설치한 전도성 반사방지막에 있어서, 빛의 투과율과 표면저항값과의 관계를 조사한 그래프,

도 2는 실시예에 관한 음극선관의 구성을 나타낸 도면,

도 3은 도 2의 음극선관을 A-A′ 를 따라 절단한 단면을 나타낸 도면,

도 4는 실시예 5~8 및 비교예 6, 7에서 얻을 수 있는 전도성 반사방지막에 대해 분광 정반사 스펙트럼을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

*도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1: 패널 2: 깔때기
3: 페이스 패널 4: 형광면
5: 섀도우 마스크 6: 네크
7: 전자총 8: 전도성 반사방지막
9: 전도성 미립자 10: 제 1 층

11: 제 2 층

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 반사방지막 기능과 함께 AEF(Alternating electric field)의 발생을 방지하는 전도성 반사방지막, 이 제조방법 및 면판(face plate)의 전면(페이스 패널)의 바깥 표면에 상기 전도성 반사방지막을 갖는 음극선관에 관한 것이다.

최근, TV의 브라운관과 컴퓨터의 CRT 등에 이용되는 음극선관은 내부의 전자총과 편향요크의 근방에서 발생한 전자파가 음극선관의 외부에 누출되어 주변에 배치된 전자기기 등에 악영향을 주는 가능성이 지적되고 있다.

그 때문에 음극선관으로부터 상기 전자파(전장)의 누출을 방지하기 위해 음극선관의 페이스 패널의 표면저항값의 저감이 요구되고 있다. 즉, 일본국 특개소 61-118932호, 일본국 특개소 61-118946호, 일본국 특개소 63-160140호 공보 등에는 페이스 패널의 대전방지를 실시하기 위해 페이스 패널에 대한 여러 가지 표면처리방법이 개시되고 있고, 이러한 방법을 응용하여 누출전장(AEF)의 발생을 방지하는 것이 고안되고 있다.

대전방지를 목적으로 하는 경우, 전도막의 표면저항값은 $1\times10^{7}\Omega/\square$이상이 충분하다. 그러나, 상기 표면저항값으로는 AEF의 발생을 방지할 수 없고, AEF의 발생을 방지하기 위해서는 처리막의 표면저항값을 $5\times10^{2}\Omega/\square$이하로 더 낮게 해야 한다.

종래부터 표면저항값이 낮은 전도막을 형성하는 방법으로서 PVD법, CVD법, 스패터링법 등의 기상방법이 있고, 예를 들면 일본국 특개평 1-242769호 공보에는 스패터링법에 의한 저저항전도막의 형성방법이 개시되어 있다. 그러나, 기상방법으로는 전도막을 형성할 때에 대형 장치를 필요로 하기 때문에 설비투자액이 커지고 대량생산이 곤란한 문제가 있었다.

또, 전도막을 구성하는 전도재료의 비저항이 작은 만큼 양호한 전도성을 얻을 수 있기 때문에, 전도막으로서 금속미립자를 함유하는 막을 이용하여 유효하게 AEF의 발생을 방지할 수 있다고 알려졌다.

그러나, 일반적으로 금속미립자를 함유하는 막은 박막이라도 가시광역에 흡수를 갖기 때문에 막 두께가 두꺼워지면 빛의 투과율, 특히 파장이 짧은 청색영역의 빛의 투과율이 저하되어 음극선관의 휘도가 저하된다는 문제가 있었다. 또, 결합제를 혼입시키지 않고 금속미립자만으로 전도막을 형성한 경우에는 금속미립자의 결착력이 불충분하기 때문에 막 강도가 낮아지고, 한편 금속미립자와 함께 결합제를 혼입하여 전도막을 형성한 경우에는 전도막의 저항값이 높아져서 충분한 전도성을 얻을 수 없는 문제가 있었다.

또, 전도성 미립자를 함유하는 전도층을 고굴절율을 나타낸 제 1 층(굴절율 2이상)으로 하고, 제 1 층 위에 굴절율 2이하의 저굴절율을 나타내는 실리카층 등을 설치한 2층 구조의 전도성 반사방지막에 있어서, 막중에 색소 등의 광흡수물질을 혼입하여 반사색을 중화, 착색을 억제하는 것이 제안되어 있다(일본국 특개평 6-208003호 공보기재). 그러나, 금속미립자를 함유하는 전도층에서는 굴절율이 크고 반사율도 높기 때문에 광흡수물질의 광흡수특성을 이용하는 것만으로는 반사색의 착색을 억제하는 것은 곤란했다.

그런데, 투명한 전도막을 형성하는 방법에는 기재상에 투명하면서 전도성인 미립자를 분산시킨 도포액을 도포하여 도막을 형성하고, 상기 도막을 건조경화 내지 소성하는 방법(도포법 또는 습식법)이 있다. 예를 들면 Sb를 함유하는 산화주석(ATO)과 In을 함유하는 산화주석(ITO)의 미립자와 실리카(SiO_2)계 결합제를 혼합분산시킨 액을 기재상에 도포하여 도막을 형성하고, 상기 도막을 건조경화 내지 소성하여 투명한 전도막을 얻는 방법이 실행되고 있다. 이와 같이 형성된 투명한 전도막에 있어서 전도성 미립자(ATO와 ITO의 미립자)의 상호 접촉에 의해 전도성을 얻을 수 있는데 각 전도성 미립자는 이하의 메카니즘에 의해 상호 접촉한다고 생각할 수 있다.

즉, 기재상에 도포한 직후의 도막에 있어서 각 전도성 미립자는 상호 접촉하지 않고, 각 전도성 입자간에는 결합제인 실리카가 겔상태로 개재되어 있다. 그리고, 이 도막을 예를 들면 약 200℃의 온도로 소성하여 실리카 겔이 실리카(SiO_2)가 되어 치밀화 내지 고밀도화되어서 이 과정에서 각 전도성 미립자가 상호 접촉한 결과, 전도성 미립자에 의한 전도성을 얻을 수 있다고 연구되었다.

그러나, 이와 같이 하여 형성된 투명한 전도막에서는 일단은 전도성을 갖지만 각 전도성 미립자간에 고밀도화된 실리카 등의 절연성 결합제성분이 다량으로 존재하기 때문에 AEF의 발생을 방지하기에 충분한 전도성을 얻을 수 없었다.

그 때문에 폴리머계의 결합제성분을 함유하지 않는 전도성 미립자의 분산액을 기재상에 도포하여 전도성 미립자를 함유하는 제 1 도막을 형성한 후, 상기 도막상에 실리카계 결합제 등을 함유하는 제 2 도막을 형성하고, 이러한 제 1 및 제 2 도막을 동시에 소성하여 AEF의 발생방지에 요구되는 전도성을 갖는 투명한 전도막을 형성하는 방법이 제안되어 있다(일본국 특개평 8-102227호 공보기재). 이 방법으로는 소성으로 제 2 도막에 함유된 실리카 겔이 고밀도화되는 과정에서 제 1 도막도 고밀도화되고 그 때문에 전도성 미립자가 상호 접촉하여 충분한 전도성을 얻을 수 있게 되었다. 또, 기재상에 실리카계 결합제 등을 포함하는 용액을 도포할 때 제 1 도막의 내부에 결합제가 약간 침투하는데, 전도성 미립자와 실리카계 결합제와의 혼합액을 기재상에 도포한 경우에 비해 각 전도성 미립자 사이에 침투하여 개재된 실리카 등의 양이 적기 때문에 전도성의 향상이 기대된다.

그러나, 상기의 방법에 의하면 소성할 때에 제 2 도막이 제 1 도막보다 크게 수축하기 때문에 제 1 도막

에 함유된 전도성 미립자는 불균일하게 고밀도화된다. 그 결과, 얻은 전도막에는 각 전도성 미립자가 상호 접촉하지 않은 부분이 생기기 때문에 전도막이 전체적으로 충분히 큰 전도성을 얻을 수 없다는 문제가 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 문제를 해결하기 위해 이루어진 것으로서, AEF의 발생을 거의 방지함과 동시에 반사광의 착색을 억제하고, 내수성 및 내약품성 등에 우수한 전도성 반사방지막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또 본 발명은 AEF의 발생을 거의 방지함과 동시에 반사광의 착색을 억제하고, 내수성 및 내약품성 등에 우수한 전도성 반사방지막의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

또, 본 발명은 AEF의 발생을 거의 방지함과 동시에 고화질의 화상을 장기적으로 표시할 수 있는 음극선관을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 관한 전도성 반사방지막은 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층 및 상기 제 1 층 위에 설치되고, (1) SiO_2 및 (2) 화학식 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 전도성 반사방지막은 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층 및 상기 제 1 층 위에 설치되고, (1) SiO_2, (2) ZrO_2 및 (3) 화학식 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)로 나타낸 적어도 1종의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 전도성 반사방지막은 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층 및 상기 제 1 층 위에 설치되고, (1) SiO_2 및 (2) ZrO_2 를 함유하는 제 2 층을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 전도성 반사방지막의 제조방법은 기재상에 전도재를 함유하고 제 1 조건하에서 제 1 팽창율을 갖는 제 1 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 도막상에 상기 제 1 조건하에서 상기 제 1 팽창율 또는 상기 제 1 팽창율과 거의 같은 제 2 팽창율을 갖는 제 2 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 전도성 반사방지막의 제조방법은 기재상에 전도재를 함유하는 제 1 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 도막상에 화학식 $R_nSi(OH)_{4-n}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 전도성 반사방지막의 제조방법은 기재상에 전도재를 함유하는 제 1 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 도막상에 (1) 화학식 $R_nSi(OH)_{4-n}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 화합물 및 (2) Zr의 광산염, Zr의 유기산염, Zr의 알콕시드, Zr의 착체 및 이러한 가수분해물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 전도성 반사방지막의 제조방법은 기재상에 전도재를 함유하는 제 1 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 도막상에 (1) Si의 광산염, Si의 유기산염, Si의 알콕시드, Si의 착체 및 이러한 가수분해물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물 및 (2) Zr의 광산염, Zr의 유기산염, Zr의 알콕시드, Zr의 착체 및 이러한 가수분해물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하는 공정과 상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 음극선관은 형광물질을 구비한 제 1 면을 갖는 면판과 상기 면판의 제 1 면과 대향하는 제 2 면의 위에 형성되어 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2 및 (2) 화학식: $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)로 나타낸 적어도 1종의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 음극선관은 형광물질을 구비한 제 1 면을 갖는 면판과 상기 면판의 제 1 면과 대향하는 제 2 면 위에 형성되어 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 설치되고, (1) SiO_2, (2) ZrO_2 및 (3) 화학식 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)로 나타낸 적어도 1종의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층을 구비하고 있다.

또, 본 발명에 관한 음극선관은 형광물질을 구비한 제 1 면을 갖는 면판과 상기 면판의 제 1 면과 대향하는 제 2 면 위에 형성되어 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층과 상기 제 1 층 위에 설치되고 (1) SiO_2 및 (2) ZrO_2 를 함유하는 제 2 층을 구비하고 있다.

본 발명에 있어서, 제 1 층에 함유된 전도성 미립자로서는 은, 은화합물, 동 및 동화합물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 물질의 초미립자가 사용된다. 여기에서 은화합물로 예를 들면 산화은, 질산은, 초산은, 안식향산은, 브롬산은, 브롬화은, 탄산은, 염화은, 크롬산은, 키트르산은, 시클로헥산낙산은을 들 수 있는데 제 1 층에서 보다 안정된 상태에서 존재할 수 있다는 관점에서 예를 들면 합금명 Ag-Pd, Ag-Pt, Ag-Au 등으로 대표되는 은의 합금을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 또, 동화합물로 예를 들면 황산동, 질산동, 프탈로시아닌동 등을 들 수 있다. 그리고, 이러한 화합물과 은으로만 이루어진 미립자 중에서 1종 또는 2종 이상을 선택하여 사용할 수 있다. 은, 은화합물, 동 및 동화합물의 미립자 크기는 입자직경(입자를 동일한 체적을 나타내는 구로 환산한 값)이 200㎚이하인 것이 바람직하다. 전도성 미립자의 입자직경이 200㎚ 이상인 경우에는 전도성 반사방지막의 빛의 투과율이 현저하게 저하될 뿐만아니라 미립자에 의한 빛의 산란이 생기기 때문에 상기 전도성 반사방지막이 흐려져서 음극선관 등에 해상도의

저하가 생길 수 있다.

은, 은화합물, 동 및 동화합물로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 물질의 미립자를 함유한 제 1 층은 가시광역에 흡수를 갖기 때문에 빛의 투과율이 저하된다. 그러나, 제 1 층에 있어서 비저항(比抵抗)에 상당하는 낮은 표면저항을 얻을 수 있다면 상기 제 1 층의 두께를 저감할 수 있기 때문에 빛의 투과율의 저하를 30% 이내로 억제할 수 있고, 동시에 AEF발생방지에 충분한 낮은 저항값을 실현할 수 있다.

도 1은 은미립자를 함유한 제 1 층 상에 SiO_2를 함유한 제 2 층을 설치한 2층으로 이루어진 전도성 반사방지막에 있어서 빛의 투과율과 표면저항값의 관계를 나타낸 도면이다. 상기한 바와 같이 AEF의 발생을 방지하려면 표면저항값을 $5\times10^2\Omega/\square$이하로 할 필요가 있다. 도 1에서 알 수 있는 바와 같이 빛의 투과율이 약 80%인 전도성 반사방지막에 있어서 표면저항값이 $5\times10^2\Omega/\square$으로 충분하게 저하되기 때문에 빛의 투과율을 확보하면서 AEF의 발생을 방지할 수 있다고 이해할 수 있다.

본 발명에 있어서는 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층 상에 (1) SiO_2 및 (2) 화학식 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 구조단위로 구성된 고분자 화합물, (1) SiO_2, (2) ZrO_2 및 (3) 화학식 $R_nSiO_{(4-n)/2}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 구조단위로 구성된 고분자 화합물, 또는 (1) SiO_2 및 (2) ZrO_2 를 함유한 제 2 층이 설치되어 있다. 또, 본 발명에 있어서는 전도성 반사방지막에 있어서 반사율을 보다 효과적으로 저감하기 위해 제 2 층 위에 예를 들면 SiO_2 를 함유하는 제 3 층을 설치하여 2층 이상으로 구성할 수 있다. 이 때, 서로 인접하는 2개의 층간에서 굴절율의 차를 낮게 설정하여 전도성 반사방지막의 반사율을 효과적으로 저감할 수 있다. 본 발명에 있어서 제 1 및 제 2 층에서 전도성 반사방지막을 구성하는 경우에는 통상, 제 1 층에서는 층의 두께를 200㎚ 이하, 굴절율을 1.7~3정도로 하여 설정하고, 제 2 층에 대해서는 층의 두께를 제 1 층 두께의 10배 정도 이하, 굴절율을 1.38~1.70 정도가 되도록 설정하는데, 제 2 층 위에 제 3 층을 설치한 경우에는 제 1 ~ 제 3의 층에 있어서 각각의 층 두께와 굴절율은 반사방지막 전체의 빛의 투과율과 굴절율 등을 감안하여 적절하게 설정하는 것이 바람직하다.

제 1 및 제 2 층에서 전도성 반사방지막을 구성하는 경우에는 예를 들면 페이스 패널의 바깥 표면 등의 기재상에 은 등의 전도재를 함유하는 제 1 도막을 형성한 후, 상기 제 1 도막 상에 화학식 $R_nSi(OH)_{4-n}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하고 제 1 및 제 2 층을 동시에 소성하는 방법이 채용된다. 화학식 $R_nSi(OH)_{4-n}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 화합물은 물 등의 용매에 알콕시실란을 혼합하여 용이하게 얻을 수 있다. 여기에서 알콕시실란으로 디메틸디메톡시실란, 3-글리시덱시프로필트리메톡시실란 등을 들 수 있다.

그리고, 제 2 도막으로는 소성에 의해 화학식 $R_nSi(OH)_{4-n}$ (R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 적어도 1종의 화합물에 의해 실록산 결합이 생성되고 실리콘과 SiO_2를 함유한 제 2 층이 형성된다. 이 때, 제 2 도막은 제 1 도막과 같은 정도로 수축하기 때문에 제 1 도막에 있어서는 전도재의 치밀화 내지 고밀도화가 균일하게 생기고 그 결과, 형성된 전도성 반사방지막은 전체적으로 높은 전도성을 나타내게 된다. 여기에서 제 2 도막에 혼합된 알콕시실란의 양은 SiO_2환산의 고형분비로 5~30 중량%로 하는 것이 바람직하다. 제 2 도막에 혼합된 알콕시실란의 양이 SiO_2환산의 고형분비로 5 중량%보다 적으면 소성시 제 2 도막이 제 1 도막보다 수축하기 때문에 전도성 반사방지막이 전체적으로 충분한 전도성을 얻기 곤란해진다. 한편, 제 2 도막에 혼합된 알콕시실란의 양이 SiO_2환산의 고형분비로 30중량%를 넘으면 전도성 반사방지막의 강도는 저하된다. 또, 제 1 도막이 갖는 제 1 팽창율 및 제 2 도막이 갖는 제 2 팽창율은 소성시의 온도 및 압력 등의 조건에서 제 1 및 제 2 도막이 거의 균일하게 수축하기 때문이라면 특히 제한되지 않는다.

또, 본 발명에 있어서, 소성시 기재상에 설치된 도막의 수축을 제어하는 성분이 되는 알콕시실란으로 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란의 유도체를 사용하여 형성된 층의 내수성 및 내약품성이 대폭 향상된다. 여기에서 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란의 유도체로서는 헵타데카플루오로데실메틸디메톡시실란, 헵타데카플루오로데실트리클로로실란, 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란, 트리플루오로프로필트리메톡시실란, 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란 및 화학식 $(MeO)_3SiC_2H_4C_6F_{12}C_2H_4Si(MeO)_3$ 로 나타낸 메톡시실란 등을 들 수 있다.

플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란의 유도체를 이용하여 형성된 층이 내수성 및 내약품성 등의 기능을 획득하는 메카니즘은 이하와 같이 고안된다. 즉, 제 2 층에 소성시에 있어서 수축을 제어하는 물질을 함유시켜서 소성시에 제 2 층의 수축을 제 1 층의 수축과 같은 정도로 한 경우에 소성후의 제 2 층(실리카층)의 치밀도가 저하된다. 제 2 층(실리카층)의 치밀도가 저하된다는 것은 제 2 층에 작은 구멍과 같은 공간이 많이 존재하고, 제 2 층의 조직이 조잡(다공질)해지는 되는 것을 의미한다. 그 결과, 제 2 층은 그 내부에까지 물과 산, 알칼리 등의 약품의 침입을 받기 쉬워진다. 그리고, 제 2 층 속을 용이하게 침투한 산과 알칼리가 제 1 층을 구성하는 금속 등의 미립자와 반응하여 전도성 반사방지막 전체의 신뢰성을 저하시킨다고 연구되었다. 그러나, 제 2 도막에 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란의 유도체를 첨가한 경우에는 소성으로 제 2 층에 생긴 작은 구멍 등의 공간의 표면에 플루오로알킬기가 존재하게 된다. 따라서, 제 2 층에 생긴 작은 구멍의 임계표면장력이 저하하기 때문에 제 2 층의 내부에 물과 산, 알칼리 등의 약품이 침입하기 어렵다.

제 2 도막에 혼합된 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란의 유도체의 양은 상기 제 2 도막에 혼합된 알콕시실란의 경우와 같이 SiO_2 환산의 고형분비로 5~30 중량%로 하는 것이 바람직하다. 제 2 도막에 혼합된 불소계의 알콕시실란의 함유량이 SiO_2 환산의 고형분비로 5 중량% 미만이면 소성에 의해 생성된 제 2 층에서 플루오로알킬기에 의한 효과가 거의 발휘되지 않는다. 또한, 제 2 도막에 혼합된 불소계의 알콕시실란의 함유량이 SiO_2 환산의 고형분비로 30 중량% 이상이면 소성에 의해 생성된 제 2 층의 얽히는 강도가

저하된다.

또, 본 발명에 있어서는 전도재를 함유한 제 1 도막 상에 소성에 의해 SiO_2가 생긴 상기 물질과 함께 ZrO_2가 생긴 Zr화합물을 함유한 제 2 도막이 형성된다. 여기에서 전도제는 제 1 도막의 소성에 의해 형성된 제 1 층의 내부에 전도성 미립자를 생성하는 물질이다. 또, 제 2 도막의 소성에 의해 ZrO_2가 생긴 Zr화합물로 Zr의 광산염, 유기산염, 알콕시드, 착체 또는 그러한 부분가수분해물로 선택된 화합물의 1종 또는 2종 이상을 이용할 수 있고, 특히 지르코늄테트라이소부톡시드와 같은 알콕시드의 사용이 바람직하다. 이어서 제 1 도막과 제 2 도막을 동시에 소성하여 SiO_2 및 ZrO_2 를 함유하는 제 2 층이 형성된다. 제 1 층 및 제 2 층에 의한 적층구조를 구비한 전도성 반사방지막은 양호한 전도성 및 반사방지성을 발휘하고, 제 2 층에 ZrO_2가 함유되어 있기 때문에 반사색이 중화되어 반사색의 착색, 특히 청색을 띤 착색을 억제할 수 있다.

제 2 층에 있어서 ZrO_2의 함유량은 SiO_2의 함유량에 대해 5~40 몰%, 보다 바람직하게 10~20 몰%다. 제 2 층에 있어서 ZrO_2의 함유량이 SiO_2의 5 몰% 미만이면 ZrO_2에 의한 효과가 거의 발휘되지 않는다. 또, 제 2 층에 있어서 ZrO_2의 함유량이 SiO_2의 함유량의 40 몰% 이상이면 제 2 층의 강도가 저하된다. 또, 본 발명에서는 제 2 층에 있어서 ZrO_2를 알콕시실란을 사용하여 생성된 실리콘과 함께 함유시킬 수 있다. 그리고, SiO_2, 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란류를 사용하여 생성된 불소계 실리콘 및 ZrO_2를 함께 함유하는 제 2 층을 제 1 층 상에 설치한 경우에는 AEF의 발생을 유효하게 방지하기 위해 충분히 낮은 표면저항값을 갖도록 하여 내수성과 내산성, 내알칼리성 등이 더욱 향상된 전도성 반사방지막으로 할 수 있다.

본 발명에 있어서 제 1 도막을 형성하기 위해서는 예를 들면 비이온계 계면활성제와 함께 Ag 또는 Cu 등의 미립자를 분산한 용액을 스핀코트법, 스프레이법 또는 침지법 등에 의해 음극선관의 페이스 패널의 바깥 표면 등의 기재상에 도포하는 방법을 이용할 수 있다. 이 때, 제 1 도막에 있어서 얼룩의 발생을 더욱 억제하고 또한 균일한 막두께를 구비한 제 1 도막을 얻기 위해 기재의 표면온도는 5~60℃정도가 바람직하다. 제 1 도막의 막두께는 통상 25㎚~100㎚정도로 제어한다. 제 1 도막의 막두께는 용액에 포함된 Ag와 Cu 등의 금속 미립자의 농도, 스핀코트법에 있어서 도포시의 회전수, 스프레이법에 있어서 분산액의 방출량, 또는 침지법에 있어서 인상속도 등을 조정하여 용이하게 제어할 수 있다. 또, 용액의 용매로서는 필요에 따라 물과 함께, 예를 들면 에탄올과 IPA 등을 함유시킬 수 있다. 또, 용액중에 유기금속화합물, 안료 및 염료 등을 또한 함유시켜서, 형성된 제 1 층에 다른 기능을 부가할 수 있다.

또, 제 1 도막상에 제 2 도막을 형성하기 위해 예를 들면 알콕시실란을 첨가한 용액을 스핀코트법, 스프레이법 또는 침지법 등에 의해 제 1 도막상에 도포하는 방법을 이용할 수 있다. 제 2 도막의 막두께는 통상 100㎚~2000㎚ 정도로 한다. 제 2 도막의 막두께는, 예를 들면 알콕시실란을 첨가한 용액의 농도, 스핀코트법에 있어서 도포시의 회전수, 스프레이법에 있어서 용액의 방출량 또는 침지법에 있어서 인상속도 등을 조정하여 용이하게 제어할 수 있다. 이렇게 하여 형성된 제 1 및 제 2 도막을 150~450℃로 10~180분간에 걸쳐 동시에 소성하여 본 발명에 관한 전도성 반사방지막을 얻을 수 있다.

이제 구체적인 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되지 않는다.

실시예 1,2

우선, Ag_2O, $AgNO_3$, AgCl 등의 은화합물의 미립자 0.5g을 물 100g에 용해하여 제 1 용액을 조제했다. 또, 메틸실리케이트 8 중량부, 질산 0.03 중량부, 에탄올 500 중량부 및 물 15 중량부로 이루어진 실리케이트 용액에 대해 SiO_2환산의 고형분비로 5 중량% 및 30 중량%의 3-글리시덱시프로필트리메톡시실란을 각각 첨가혼합하여 제 2 및 제 3 용액을 조제했다.

다음에, 조립종류후의 음극선관의 페이스 패널(17인치 패널)의 바깥 표면을 산화세륨에 의해 마포연마하고 먼지, 잡티 및 유분 등을 제거한 후, 제 1 용액을 스핀코트법에 의해 도포하여 제 1 도막을 성막했다. 도포조건은 패널(도포면)온도를 45℃, 회전속도를 용액주입시 80rpm-5sec, 액을 방사(성막)시 150rpm-80sec로 했다. 이어서 제 1 도막 위에 제 2 또는 제 3 용액을 용액주입시 80rpm-5sec, 액을 방사시 150rpm-80sec의 조건으로 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막한 후, 제 1 및 제 2 도막을 210℃의 온도로 30분간 소성했다.

도 2는 상기로 얻게 된 음극선관을 나타낸다.

도 2에 있어서 컬러음극선관은 패널(1)과 패널(1)에 일체로 접합된 깔때기(2)로 이루어진 외관용기를 갖고, 이 패널(1)에 끼워 넣은 페이스 패널(3)의 내면에는 청, 녹, 적색으로 발광하는 삼색형광체층과, 이 삼색형광체층의 간격부를 채우는 흑색의 광흡수층으로 이루어진 형광면(4)이 형성되어 있다. 삼색형광체층은 각 형광체를 PVA, 계면활성제, 순수(純水) 등과 함께 분산시킨 슬러리를 이용하고, 이것을 통상의 방법에 따라 페이스 패널(3)의 내면에 도포하여 얻을 수 있다. 삼색형광체층의 형상은 스트라이프 형상 및 도트 형상이 바람직하지만 여기에서는 도트형상으로 했다. 그리고, 형광면(4)에 대향하여 그 내측에 다수의 전자빔 통과구멍이 형성된 섀도우 마스크(5)가 장착되어 있다. 또, 깔때기(2)의 네크(6)의 내부에는 형광면(4)에 전자빔을 조사하기 위한 전자총(7)이 배치되어 있고, 전자총(7)에 의해 방출된 전자빔이 형광면(4)에 충돌하여 삼색형광체층을 여기하고 발광시킨다. 그리고, 페이스 패널(3)의 바깥 표면에 전도성 반사방지막(8)이 형성된다.

또, 도 3은 도 2에서 나타낸 음극선관을 A-A′ 를 따라 절단한 단면을 나타낸다.

도 3에 나타낸 바와 같이 페이스 패널(3)의 표면상에 은 등의 전도성 미립자(9)가 거의 균일하게 분포된 제 1 층(10)과, SiO_2 및 실리콘을 함유한 제 2 층(11)으로 구성된 전도성 반사방지막(8)이 형성된다.

또, 비교예로서 3-글리시덱시프로필트리메톡시실란을 표 1에 나타낸 비율(SiO_2 환산의 고형분비)로 각각

첨가한 제 4~제 6 용액(비교예 1에서는 실리케이트용액만을 상층용 도포액으로 사용했다.)을 실시예와 같이 제 1 도막 상에 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막한 후, 실시예와 같이 제 1 및 제 2 층을 동시에 소성했다.

이어서, 실시예 1,2 및 비교예 1~3에서 각각 얻을 수 있는 전도성 반사방지막에 대해 패널간 저항값, 표면저항값 및 막강도를 각각 측정했다. 또, 패널간 저항값은 17인치패널 V단에 납땜을 실행하여 땜납간의 저항을 테스터로 측정하여 얻어진 값이다. 또, 표면저항값은 Loresta IP MCP-T250(유카덴시샤제)를 사용하여 측정했다. 또, 막강도는 손톱강도이며, 손톱에 의해 상처가 나지 않는 것을 ○, 상처가 난 것을 ×로 했다. 상기 측정결과를 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
알콕시실란의 첨가량SiO_2비(중량%)	5	30	0	2	40
패널간 저항값($\times 10^3\Omega$)	4	3	30	15	3
표면저항값($\times 10^2\Omega/\square$)	2.7	2.0	20	10	2.0
막강도	○	○	○	○	×

표 1에서 알 수 있는 바와 같이 실시예 1, 2에서 얻은 전도성 반사방지막은 모두 AEF의 발생을 방지하기 때문에 유효한 낮은 표면저항값을 갖게 되어 충분한 막강도를 갖고 있다. 이에 대해 비교예 1 및 2에서 얻은 전도성 반사방지막은 제 2 도막에 첨가된 알콕시실란의 양이 SiO_2 환산의 고형분비로 5 중량% 미만이 되기 때문에 패널간 저항값 및 표면저항값이 실시예 1 및 2에 비해 1단수 높아져서 AEF의 발생을 방지만 하는 전도성을 갖지 않는다. 또, 비교예 3에서 얻은 전도성 반사방지막은 제 2 도막에 첨가된 알콕시실란의 양이 SiO_2환산의 고형분비에서 30 중량% 이상이기 때문에 AEF의 발생을 방지하기 위해 유효한 낮은 표면저항값을 갖지만 막강도가 실용성에 떨어질 정도로 낮다.

실시예 3, 4

우선, 메틸실리케이트 8 중량부, 질산 0.03 중량부, 에탄올 500 중량부 및 물 15 중량부로 이루어진 실리케이트 용액에 대해 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란을 표 2에 나타낸 바와 같이 SiO_2 환산의 고형분비로 5 중량% 및 30 중량% 첨가하여 제 1 및 제 2 용액을 조제했다.

다음에 제 1 또는 제 2 용액을 실시예 1과 같이 페이스 패널(17인치패널)의 바깥 표면에 형성한 제 1 도막 위에, 실시예 1과 같은 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막한 후, 제 1 및 제 2 도막을 210℃의 온도로 30분간 소성했다.

또 비교예로서 헵타데카플루오로데실트리메톡시실란을 표 2에 나타낸 비율(SiO_2 환산의 고형분비)로 각각 첨가한 제 3 또는 제 4 용액을 실시예 1과 같이 제 1 도막 위에 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막한 후, 제 1 및 제 2 도막을 210℃의 온도로 30분간 소성했다.

이어서, 실시예 3, 4 및 비교예 4, 5에서 각각 얻은 전도성 반사방지막에 대해 패널간 저항값, 표면저항값 및 막강도를 각각 실시예 1과 같이 측정하고 온수침지시험 및 내약품성 시험을 각각 실시했다. 또, 온수침지시험에서는 페이스 패널을 80℃의 시수(市水)로 60분간 침지한 후, 전도성 반사방지막의 외관의 변화를 관찰하여 변화가 없는 것을 ○, 막의 변색이 있는 것을 ×로 했다. 또, 내약품성 시험에서는 내산성 시험으로서 0.1% HCl수용액을, 내알칼리성 시험으로서 3% 암모니아수를 각각 사용하여 페이스 패널을 상기 용액에 24시간 침지한 후, 막 외관의 변화를 관찰했다. 그리고, 전도성 반사방지막에 변화가 없는 것을 ○, 변색과 팽창, 녹이 있는 것을 ×로 했다. 상기 측정결과를 표 2에 나타낸다.

[표 2]

	실시예 3	실시예 4	비교예 4	비교예 5
플루오로알콕시실란의 첨가량SiO_2비(중량%)	5	30	2	40
패널간 저항값($\times 10^3\Omega$)	5	3	10	2
표면저항값($\times 10^2\Omega/\square$)	3.0	2.0	6.8	1.5
막강도	○	○	○	×
온수침지시험	○	○	○	○
내산성시험	○	○	○	○
내알칼리성 시험	○	○	×	○

표 2에서 알 수 있는 바와 같이 실시예 3, 4에서 얻은 전도성 반사방지막은 모두 AEF의 발생을 방지하기 위해 유효한 낮은 표면저항값을 갖고 충분한 막강도를 갖기 때문에 온수와 산 및 알칼리 수용액으로의 침지에 의해서도 전도성 반사방지막의 변색과 팽창, 녹이 생기지 않고 내산성과 내약품성이 양호하다. 이에 대해 비교예 4에서 얻은 전도성 반사방지막은 제 2 도막에 첨가된 불소계 알콕시실란의 양이 SiO_2 환산비로 5 중량% 미만이기 때문에 표면저항값이 높고, AEF의 발생을 방지할 뿐인 전도성을 갖지 않기 때문에 내알칼리성이 악화된다. 또, 비교예 5에서 얻은 전도성 반사방지막은 제 2 도막에 첨가된 불소계 알콕시실란의 양이 SiO_2 환산비로 30 중량% 이상이기 때문에 AEF의 발생을 방지하기 위해 유효한 낮은 표면저항

값을 갖고, 내수성 및 내약품성도 양호하지만 막강도가 실용성에 떨어질 만큼 낮다.

실시예 5~8

우선, 메틸실리케이트 8 중량부, 질산 0.03 중량부, 에탄올 500 중량부 및 물 15 중량부로 이루어진 실리케이트 용액에 대해 화학식$(MeO)_3SiC_2H_4C_6F_{12}C_2H_4Si(MeO)_3$으로 나타낸 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란을 SiO_2 환산의 고형분비로 10 중량% 첨가하고, 또 지르코늄테트라이소부톡시드(TBZR)를 표 3에 나타낸 비율(ZrO_2 환산의 SiO_2비로 5~30 몰%)로 첨가하여 제 1 ~제 4의 용액을 조제했다.

다음에 제 1, 제 2, 제 3 또는 제 4 용액을 실시예 1과 같이 페이스 패널(17인치 패널)의 바깥 표면에 형성한 제 1 도막 위에 실시예 1과 같이 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막한 후, 제 1 및 제 2 도막을 210℃의 온도로 30분간 소성했다.

또 비교예로서 상기 화학식으로 나타낸 알콕시실란을 SiO_2 환산의 고형분비로 10 중량% 첨가하고 TBZR을 표 3에 나타낸 비율(ZrO_2 환산의 SiO_2비)로 각각 첨가한 제 5 또는 제 6 용액을 실시예 5~8과 같이 제 1 도막 위에 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막한 후, 제 1 및 제 2 도막을 동시에 소성했다.

이어서 실시예 5~8 및 비교예 6, 7에서 각각 얻을 수 있는 전도성 반사방지막에 대해 패널간 저항값, 표면저항값 및 막강도를 각각 실시예 1과 같이 측정하여 온수침지시험 및 내약품성 시험을 각각 실시예 3, 4와 같이 실시했다. 상기 측정결과를 표 3에 나타낸다.

[표 3]

	실시예				비교예	
	5	6	7	8	6	7
TBZR의 첨가량 ZrO2환산(몰%)	5	10	20	30	0	45
플루오로알콕시실란의 첨가량 SiO2비(중량%)	10	10	10	10	10	10
패널간 저항값 (×103Ω)	4	5	6	7	5	8
표면저항값 (×102Ω/□)	2.7	3.3	4.0	4.6	3.0	5.0
막강도	○	○	○	△	○	×
온수침지시험	○	○	○	○	○	○
내산성시험	○	○	○	○	○	○
내알칼리성시험	○	○	○	○	○	○

또, 실시예 5~8 및 비교예 6, 7 에서 얻은 전도성 반사방지막에 대해 분광 정반사스펙트럼을 각각 측정했다. 측정결과를 도 2에 나타낸다.

표 3에서 알 수 있는 바와 같이 실시예 5~8에서 얻은 전도성 반사방지막은 모두 AEF의 발생을 방지하기 위해 유효한 낮은 표면저항값을 갖고, 충분한 막강도를 갖기 때문에 온수와 산 및 알칼리 수용액으로의 침지에 의해서도 전도성 반사방지막의 변색과 팽창, 녹이 생기지 않고 내수성과 내약품성이 양호하다. 또, 비교예 6에서 얻은 전도성 반사방지막도 실시예 5~8에서 얻은 전도성 반사방지막과 같이 AEF의 발생을 방지하기 위해 유효한 낮은 표면저항값을 갖고, 충분한 막강도를 갖기 때문에 내수성 및 내약품성이

양호하다. 이에 대해 비교예 7에서 얻은 전도성 반사방지막은 제 2 도막에 첨가된 TBZR의 첨가량이 ZrO_2 환산의 SiO_2비로 40 몰% 이상이기 때문에 막강도가 실용성에 떨어질 만큼 낮다.

또, 도 4에서 알 수 있는 바와 같이 실시예 5~8에서 얻은 전도성 반사방지막은 400~450㎚부근 파장의 빛(청색광)의 반사율이 낮고, 분광 반사특성이 중화에 가깝다. 특히, 제 2 도막에 첨가된 TBZR의 양이 ZrO_2 환산의 SiO_2비로 10 몰% 이상인 실시예 6~8의 전도성 반사방지막은 제 2 도막에 TBZR을 함유시키지 않고 형성된 비교예 6의 전도성 반사방지막에 비해 400㎚ 파장의 빛의 반사율이 10% 이하가 되고 반사색의 착색이 대폭 개선되었다.

실시예 9

우선, 전도재를 함유하는 제 1 용액으로서 실시예 1에서 사용한 용액과 같은 조성의 은화합물 용액(A액), A액과 같이 결합제성분을 포함하지 않은 액으로서 ITO의 미립자 2g을 에탄올 100g에 분산한 ITO분산액(B액), ITO의 미립자 2g, 에틸실리케이트 0.5g(SiO_2 환산) 및 에탄올 100g을 혼합한 ITO 실리카분산액(C액), ITO의 미립자 2g, 에틸실리케이트 0.5g(SiO_2 환산) 및 에탄올 100g을 혼합한 ITO 실리카분산액(D액)을 각각 조제했다. 또, 메틸실리케이트 8 중량부, 질산 0.03 중량부, 에탄올 500 중량부 및 물 15 중량부로 이루어진 실리케이트 용액에 대해 화학식 $(MeO)_3SiC_2H_4C_6F_{12}C_2H_4Si(MeO)_3$ 으로 나타낸 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란을 SiO_2환산고형분비로 10 중량%를 첨가한 제 2 용액을 조제했다.

다음에 연마, 세정을 끝낸 페이스 패널(17인치 패널)의 바깥 표면에 A~D액으로 이루어진 제 1 용액을 각각 스핀코트법에 의해 실시예 1과 같은 조건(용액주입시 80rpm-5sec, 액을 방사시 150rpm-80sec)으로 도포하여 제 1 도막을 성막했다. 이어서 제 1 도막을 건조시키지 않고, 또는 표 4에 나타낸 조건에서 가열건조한 후, 제 2 용액을 용액주입시 80rpm-5sec, 액을 방사시 150rpm-80sec의 조건으로 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막하고 제 1 및 제 2 도막을 210℃의 온도에서 30분간 소성했다.

이어서, 이렇게 하여 얻은 표면처리막에 대해 각각 패널간 저항값을 실시예 1과 같이 측정했다. 측정결과를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

		실시예 9	비교예 8	비교예 9	비교예 10
제 1 용액		A액	B액	C액	D액
건조조건	건조없음	5	200	3000000	4000
	80℃×30분	100	1000	3000000	5000
	120℃×30분	30000	5000	3000000	5000
	210℃×30분	200000	10000	3000000	5000

(표중의 수치 단위는 $\times 10^3\Omega$)

표 4에서 알 수 있는 바와 같이 은화합물 용액(A액)을 제 1 용액으로 사용한 전도성 반사방지막의 경우에 제 1 도막을 성막한 후, 제 1 도막을 건조시키지 않고 제 1 도막 상에 제 2 도막을 성막하여 AEF의 발생을 방지하기 위한 충분히 낮은 패널간 저항값을 얻을 수 있지만 제 1 도막을 건조한 후, 제 1 도막 상에 제 2 도막을 성막한 경우에는 패널간 저항값이 증대하여 AEF의 발생을 방지하기 위해 충분한 전도성이 달성되지 않는다. 제 1 용액으로서 A액과 같이 결합제성분을 포함하지 않는 ITO분산액(B액)을 사용하여 전도성 반사방지막을 형성한 경우에도, A액을 이용하여 형성한 전도성 반사방지막의 경우와 같은 경향을 나타낸다. 그러나, ITO분산액(B액)을 사용하여 전도성 반사방지막을 형성한 경우에는 제 1 도막을 건조시키지 않고 제 1 도막의 위에 제 2 도막을 성막한 경우의 패널간 저항값이 A액을 사용한 경우에 비해 대폭 높아진다. 또, 결합제를 함유한 C액 및 D액을 사용하여 전도성 반사방지막을 형성한 경우에는 제 1 도막의 건조를 실시하는지의 여부에 관계없이 패널간 저항값이 매우 높아진다.

실시예 10

우선, 메틸실리케이트 8 중량부, 질산 0.03 중량부, 에탄올 500 중량부 및 물 15 중량부로 이루어진 실리케이트용액에 대해 화학식 $(MeO)_3SiC_2H_4C_6F_{12}C_2H_4Si(MeO)_3$ 으로 나타낸 플루오로알킬기를 갖는 알콕시실란을 SiO_2 환산의 고형분비로 10 중량% 첨가하고, 또 지르코늄테트라이소부톡시드(TBZR)를 ZrO_2 환산의 SiO_2비로 10 몰%첨가하여 제 1 용액을 조제했다. 다음에, 상기 실리케이트용액에 대해 SiO_2 환산의 고형분비로 30 중량%의 3-글리시덱시프로필트리메톡시실란을 첨가하여 제 2 용액을 조제했다.

다음에 제 1 용액을 실시예 1과 같이 페이스 패널(17인치 패널)의 바깥 표면에 형성한 제 1 도막 위에 실시예 1과 같이 스핀코트법에 의해 도포하여 제 2 도막을 성막했다. 또, 제 2 도막 위에 제 2 용액을 용액주입시 80rpm-5sec, 액을 방사시 150rpm-80sec의 조건에서 스핀코트법에 의해 도포하여 제 3 도막을 성막한 후, 제 1~제 3 도막을 210℃의 온도에서 30분간 소성했다.

이어서 실시예 10에서 얻은 전도성 반사방지막에 대해 패널간 저항값, 표면저항값 및 막강도를 실시예 1과 같이 측정하고 온수침지시험 및 내약품성 시험을 각각 실시예 3, 4 와 같이 실시했다. 또, 실시예 5~8과 같이 분광 정반사 스펙트럼을 측정했다.

그 결과, 실시예 10에 있어서 형성된 전도성 반사방지막은 AEF의 발생을 방지하기 위해 유효한 낮은 표면저항값을 갖고 충분한 막강도를 갖기 때문에 온수와 산 및 알칼리 수용액으로의 침지에 의해서도 전도성 반사방지막의 변색과 팽창, 녹이 생기지 않고 내수성과 내약품성이 양호하다는 것을 알 수 있었다.

또, 실시예 10에서 얻은 전도성 반사방지막은 400㎚~500㎚(청색광)의 반사율이 특히 낮고, 실시예 5~8과 비교하여 또한 분광 반사특성이 중화에 가까워져 있는 점에서 반사색의 착색이 또한 대폭 개선되었다.

발명의 효과

이상 설명에서 알 수 있는 바와 같이 본 발명의 전도성 반사방지막에 의하면, 표면저항값을 현저하게 저감할 수 있기 때문에 예를 들면, TV 브라운관과 컴퓨터의 CRT 등의 음극선관 등에 있어서 AEF의 발생을 거의 방지할 수 있다.

또, 본 발명의 전도성 반사방지막에 의하면 그 내부에 화학약품 등을 용이하게 침투시키지 않는 점에서 내수성 및 내약품성 등이 우수하기 때문에 장기간에 걸쳐 안정성을 발휘할 수 있다.

또, 본 발명의 전도성 반사방지막에 의해, 상기 전도성 반사방지막을 구성하는 각 층간 굴절율의 차를 낮추도록 제어하기 때문에 반사율이 낮고, 분광 반사특성도 거의 중화할 수 있다.

또, 본 발명의 전도성 반사방지막의 제조방법에 의해, 서로 인접하는 도막 사이의 팽창율을 소성시의 조건하에서 거의 동일하게 제어할 수 있기 때문에 표면저항값이 현저하게 낮아진 전도성 반사방지막을 제조할 수 있다.

또, 본 발명의 전도성 반사방지막의 제조방법에 의해, 전도성 반사방지막의 내부에 화학약품 등을 용이하게 침투시키지 않는 구조를 구성할 수 있기 때문에 내수성 및 내약품성 등이 우수하고 장기간에 걸쳐 안정된 전도성 반사방지막을 제조할 수 있다.

또, 본 발명의 전도성 반사방지막의 제조방법에 의해, 상기 전도성 반사방지막을 구성하는 각 층간 굴절율의 차를 낮추도록 제어할 수 있기 때문에 반사율이 낮고 거의 중화된 분광 반사특성을 나타낸 전도성 반사방지막을 제조할 수 있다.

또, 본 발명의 전도성 반사방지막의 제조방법에 의해, 도포법(습식법)이라고 하는 간편하고 효율적인 방법에 의해 상기 특성을 나타낸 전도성 반사방지막을 제조할 수 있기 때문에 생산성이 우수하고 저렴한 전도성 반사방지막을 제공할 수 있다.

따라서, 본 발명의 전도성 반사방지막의 제조방법을 음극선관의 제조공정에 적용하면 AEF의 발생을 거의 방지함과 동시에 고화질의 화상을 장기에 걸쳐 나타낼 수 있는 음극선관을 용이하게 제공할 수 있다.

또, 본 발명의 음극선관에 의해, 본 발명의 전도성 반사방지막에 의하면 표면저항값을 현저하게 낮춘 전도성 반사방지막을 구비하고 있기 때문에 AEF의 발생을 거의 방지할 수 있다.

또 본 발명의 음극선관에 의해, 내수성 및 내약품성 등이 우수한 전도성 반사방지막을 구비하고 있기 때문에 안정된 화상을 장기간에 걸쳐 나타낼 수 있다.

또, 본 발명의 음극선관에 의해, 반사율이 낮고 분광 반사특성도 거의 중화된 전도성 반사방지막을 구비하고 있기 때문에 고화질의 화상을 나타낼 수 있다.

따라서, AEF의 발생을 거의 방지하는 동시에 장기간에 걸친 신뢰성 및 고품위의 화상의 표시를 겸하여 구비한 음극선관을 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

전도성 미립자를 함유하는 제 1 층, 및;

상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2 및 (2) 화학식: $R_nSiO_{(4-n)/2}$(R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)로 나타낸 1종 이상의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막.

청구항 2

전도성 미립자를 함유하는 제 1 층, 및;

상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2, (2) ZrO_2 및 (3) 화학식: $R_nSiO_{(4-n)/2}$(R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)로 나타낸 1종 이상의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막.

청구항 3

전도성 미립자를 함유하는 제 1 층, 및;

상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2 및 (2) ZrO_2를 함유하는 제 2 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 유기기로 플루오로알킬기를 갖는 구조단위로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막.

청구항 5

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전도성 미립자는 은, 은화합물, 동 및 동화합물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 물질인 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막.

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제 2 층 위에 SiO_2를 함유하는 제 3 층을 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막.

청구항 7

기재상에 전도재를 함유하고 제 1 조건하에서 제 1 팽창율을 갖는 제 1 도막을 형성하는 공정;

상기 형성된 제 1 도막상에 상기 제 1 조건하에서 상기 제 1 팽창율 또는 상기 제 1 팽창율과 거의 같은 제 2 팽창율을 갖는 제 2 도막을 형성하는 공정, 및;

상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 8

기재상에 전도재를 함유한 제 1 도막을 형성하는 공정;

상기 형성된 제 1 도막상에 화학식: $R_nSi(OH)_{4-n}$(R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 1종 이상의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하는 공정, 및;

상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 9

기재상에 전도재를 함유하는 제 1 도막을 형성하는 공정;

상기 형성된 제 1 도막상에 (1)화학식: $R_nSi(OH)_{4-n}$(R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 1~3의 정수)으로 나타낸 1종 이상의 화합물 및 (2)Zr의 광산염, Zr의 유기산염, Zr의 알콕시드, Zr의 착체 및 이러한 가수분해물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하는 공정, 및;

상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 10

기재상에 전도재를 함유하는 제 1 도막을 형성하는 공정;

상기 형성한 제 1 도막상에 (1) Si의 광산염, Si의 유기산염, Si의 알콕시드, Si의 착체 및 이러한 가수분해물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물 및 (2) Zr의 광산염, Zr의 유기산염, Zr의 알콕시드, Zr의 착체 및 이러한 가수분해물로 구성된 군에서 선택된 하나 이상의 화합물을 함유하는 제 2 도막을 형성하는 공정, 및;

상기 형성된 제 1 및 제 2 도막을 소성하는 공정으로 구성된 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,

상기 화합물은 유기기로 플루오로알킬기를 갖는 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 12

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전도재는 은, 은화합물, 동 및 동화합물로 구성된 군에서 선택된 하나의 물질인 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 13

제 7 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재는 음극선관의 면판인 것을 특징으로 하는 전도성 반사방지막의 제조방법.

청구항 14

형광물질을 구비한 제 1 면을 갖는 면판, 상기 면판의 제 1 면과 대향하는 제 2 면 위에 형성되어 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층 및;

상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2 및 (2) 화학식: $R_nSiO_{(4-n)/2}$(R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)으로 나타낸 1종 이상의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 음극선관.

청구항 15

형광물질을 구비한 제 1 면을 갖는 면판, 상기 면판의 제 1 면과 대향하는 제 2 면 위에 형성되어 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층, 및;

상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2, (2) ZrO_2 및 (3) 화학식: $R_nSiO_{(4-n)/2}$(R은 치환 또는 비치환 유기기, n은 0~3의 정수)으로 나타낸 1종 이상의 구조단위로 구성된 고분자 화합물을 함유하는 제 2 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 음극선관.

청구항 16

형광물질을 구비한 제 1 면을 갖는 면판, 상기 면판의 제 1 면과 대향하는 제 2 면 위에 형성되어 전도성 미립자를 함유하는 제 1 층, 및;

상기 제 1 층 위에 설치되어 (1) SiO_2 및 (2) ZrO_2를 함유하는 제 2 층으로 구성된 것을 특징으로 하는 음극선관.

청구항 17

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 유기기로 플루오로알킬기를 갖는 구조단위로 구성된 것을 특징으로 하는 음극선관.

청구항 18

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전도성 미립자는 은, 은화합물, 동 및 동화합물로 구성된 군에서 선택된 하나이상의 물질인 것을 특징으로 하는 음극선관.

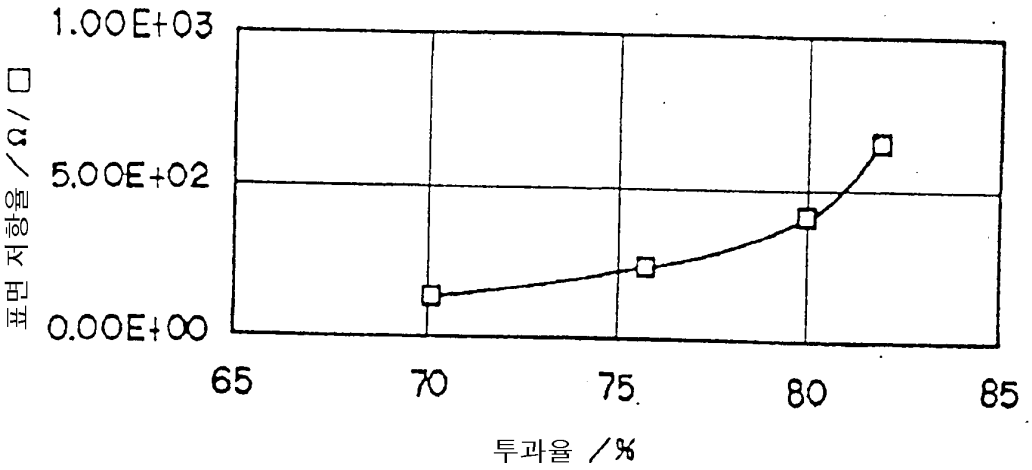
청구항 19

제 14 항 내지 제 16 항 중 어느 한 항에 있어서,

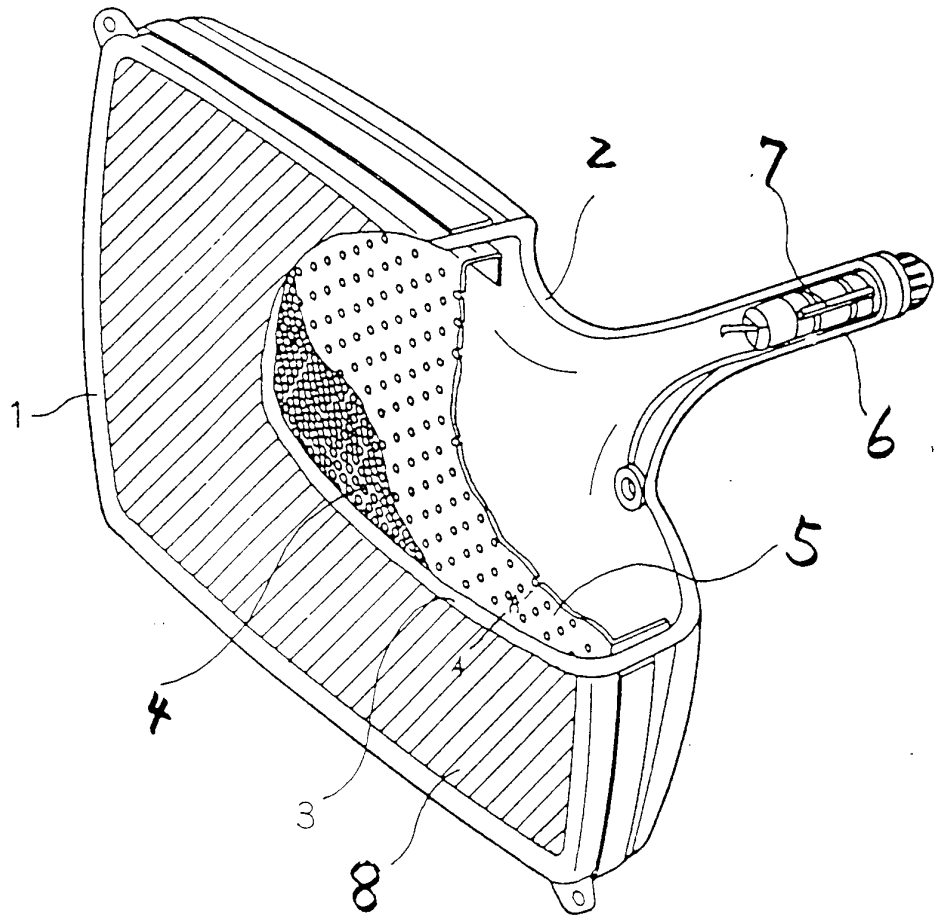
상기 제 2 층 위에 SiO_2를 함유하는 제 3 층을 추가로 구비하는 것을 특징으로 하는 음극선관.

도면

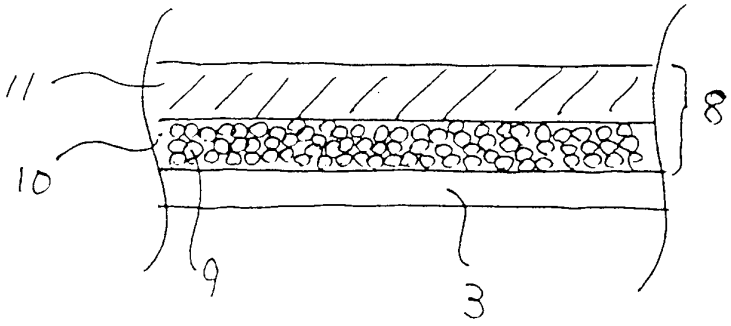
도면1



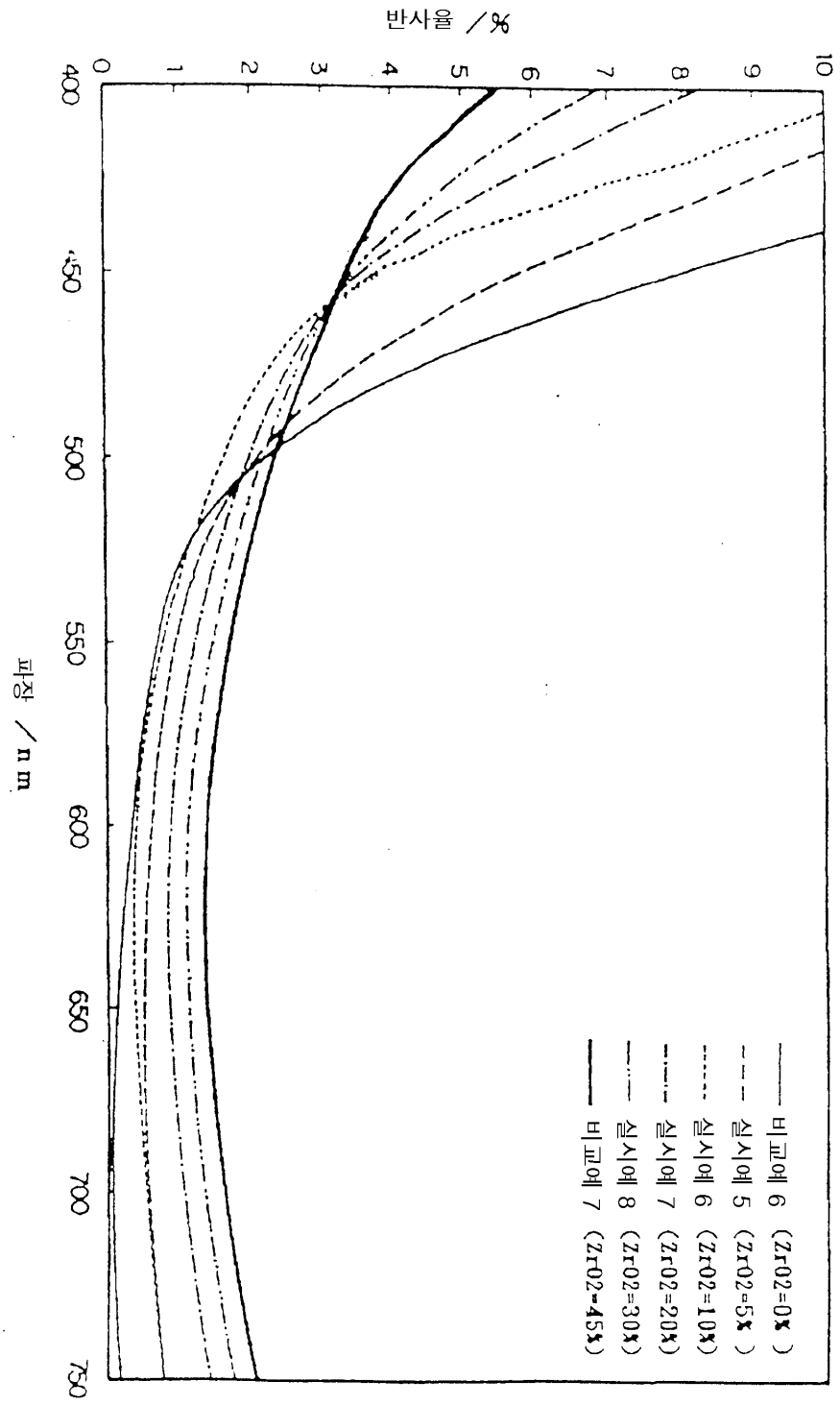
도면2



도면3



도면4


반사율 / %
파장 / nm
400
450
500
550
600
650
700
750
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
비교예 6 (ZrO2=0%)
실시예 5 (ZrO2=5%)
실시예 6 (ZrO2=10%)
실시예 7 (ZrO2=20%)
실시예 8 (ZrO2=30%)
비교예 7 (ZrO2=45%)