(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[6]
H01J 9/20

(45) 공고일자 2005년06월13일
(11) 등록번호 10-0464571
(24) 등록일자 2004년12월22일

(21) 출원번호 10-1997-0049097
(22) 출원일자 1997년09월26일
(65) 공개번호 10-1998-0025037
(43) 공개일자 1998년07월06일

(30) 우선권주장 1996-255044 1996년09월26일 일본(JP)
1996-282671 1996년10월24일 일본(JP)
1997-151063 1997년06월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 쇼쿠바이가세고교 가부시키가이샤
일본국 가나가와켄 가와사끼-시 사이와이-구 호리까와-초 580

(72) 발명자 고마츠 미끼오
일본국 후꾸오까 808, 끼따규슈시 와까마츠구 끼따미나또마치 13-2쇼
쿠바이가세고교 가부시키가이샤 와까마츠 공장내

다와라자꼬 유지
일본국 후꾸오까 808, 끼따규슈시 와까마츠구 끼따미나또마치 13-2쇼
쿠바이가세고교 가부시키가이샤 와까마츠 공장내

히라이 토시하루
일본국 후꾸오까 808, 끼따규슈시 와까마츠구 끼따미나또마치 13-2쇼
쿠바이가세고교 가부시키가이샤 와까마츠 공장내

구마자와 미츠아끼
일본국 후꾸오까 808, 끼따규슈시 와까마츠구 끼따미나또마치 13-2쇼
쿠바이가세고교 가부시키가이샤 와까마츠 공장내

(74) 대리인 서종완

심사관 : 성백두

(54) 투명도전성피막형성용도포액,투명도전성피막이도포된기재,그의제조방법및표시장치

요약

본 발명은 1 내지 200nm의 평균입자 크기를 갖는 복합 금속 미립자와 극성용매를 포함하는 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 제공한다. 상기 복합 금속 입자들은 다수 금속의 합금으로 이루어지거나 금속 또는 합금보다 높은 표준 전극 전위를 갖는 금속으로 덮인 금속 미립자 또는 합금 미립자를 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 복합 금속 입자들을 포함하는 투명 도전성 미립자층을 포함하는 투명 도전성 피막과 투명 도전성 미립자층에 배치된 투명 피막이 도포된 기재를 제공한다.

본 발명은 전면판 외표면에 형성된 투명 도전성 피막을 부착한 상기 기재로 이루어진 전면판을 포함하는 표시장치를 제공한다.

상기 도포액은 유리하게 낮은 표면 저항성을 갖고, 대전방지, 반사방지 및 전자 차폐성 그리고 또한 신뢰성이 뛰어난 투명 도전성 피막을 제공할 수 있고, 그리고 또한 투명 도전성 피막이 도포된 기재와 상기 기재를 갖는 표시장치를 제공할 수 있게 한다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 투명투명 도전성 피막이 도포된 기재로 이루어진 전면판을 갖는 표시장치에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 예를들면, 대전방지성, 전자 차폐성 및 반사 방지성이 뛰어난 투명 도전성 피막 형성용 도포액, 그러한 뛰어난 투명 도전성 피막이 도포된 기재, 그의 제조방법 및 투명 도전성 피막이 도포된 상기 기재로 이루어진 전면판을 갖는 표시장치에 관한 것이다.

종래에는 대전 및 반사를 감소시키기 위하여, 예를 들면, 음극선관, 형광표시관, 액정표시의 표시판과 같은 투명 기재의 표면에 대전 방지 기능 및 반사 방지 기능을 갖는 투명 피막을 형성하는 것이 일반적이다.

최근에는 예를 들어, 음극선관에서 방출되는 전자파가 인간 건강에 미치는 영향에 관심이 집중되었다. 그러므로, 종래의 대전방지 및 반사방지 기능을 갖을뿐만 아니라 상기 전자파 및 전자파의 방출로 형성된 전자장을 차폐하는 것이 필요하다.

예를들어, 상기 전자파를 차폐하는 한 방법은 전자파를 차폐하기 위하여 예를 들어, 음극선관 같은 표시판의 표면에 도전성 피막을 형성하는 것을 포함한다. 그러나, 종래의 대전방지 도전성 피막이 그 표면 저항이 적어도 약 $10^7\Omega/\square$ 이면 충분함에도 불구하고, 전자 차폐를 위한 도전성 피막은 10^2에서 $10^4\Omega/\square$ 정도의 낮은 표면 저항성을 갖아야 한다.

Sb 처리된 주석 산화물 또는 Sn 처리된 인듐 산화물과 같은 도전성 산화물을 포함하는 종래의 도포액을 사용하여 낮은 표면 저항성의 상기 도전성 피막을 형성하고자 할 때에는, 그것의 두께는 필연적으로 종래의 대전방지 피막보다 두꺼워야 한다. 그러나, 반사 방지 효과는 단지 그 도전성 피막의 두께가 약 10에서 200nm의 범위내에 있을때만 효과가 있다. 그러므로, Sb 처리된 주석 산화물 또는 Sn 처리된 인듐 산화물과 같은 종래의 도전성 산화물을 사용하는 것은 낮은 표면 저항성을 갖고 뛰어난 전자 차폐성과 반사 방지성을 갖는 도전성 피막을 얻는 것이 어렵다는 문제와 관계된다.

낮은 표면 저항성의 도전성 피막을 형성하는 또다른 방법은 Ag와 같은 금속 미립자를 포함하는 도전성 피막 형성용 도포액을 적용시켜 금속 미립자를 포함하는 피막을 기재 표면에 형성하는 것을 포함한다. 이 방법에서는, 극성 용매에서 콜로이드상의 금속 미립자들을 분산시킨 것을 금속 미립자를 포함하는 피막의 형성용 도포액으로 사용한다. 이 도포액에서, 금속 미립자의 표면을 콜로이드상의 금속 미립자의 분산성을 개선하기 위하여 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈 또는 젤라틴과같은 유기계 안정제로 처리한다. 그러나, 금속 미립자를 포함하는 피막 형성용 상기 도포액으로부터 형성된 도전성 피막은 금속 미립자들이 피막내에서 유기계 안정제를 통해 서로 접촉하여 커다란 입계저항을 갖게되므로써 그결과로 피막의 표면 저항성이 낮아질 수 없게되는 단점이 있다. 그러므로, 피막의 형성후 약 400℃정도의 고온에서 가열시켜 유기계 안정제를 파괴하고 제거하는 것이 필요하다. 그러나, 유기계 안정제의 파괴와 제거를 위해 고온에서 가열하는 것은 금속 미립자의 융해와 집합을 일으켜서 도전성 피막의 투명성과 헤이즈를 저하시키는 문제를 발생시킨다. 게다가, 예를 들면, 음극선관에 대해서는, 문제는 질적 저하가 고온에 노출되는 것에 의한 것이라는 것이다.

더욱이, Ag와 같은 금속 미립자들을 포함하는 종래의 투명 도전성 피막은 금속이 산화되고, 미립자 성장이 이온화에 의해 야기되고 때때로 부식으로 피막의 도선성 및 광투과율이 저하되어 표시장치의 신뢰성을 낮추는 문제가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 선행기술의 상기 문제점을 해결하고 약 10^2에서 $10^4\Omega/\square$ 정도의 낮은 표면 저항성을 갖고 대전방지성, 반사방지성 및 전자파 차폐성뿐만 아니라 신뢰성이 있는 투명 도전성 피막 형성 용 도포액, 그러한 뛰어난 투명 도전성 피막이 도포된 기재, 그의 제조방법 및 투명 도전성 피막이 도포된 상기 기재를 포함하는 표시장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명에 따른 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 1 내지 200nm의 평균 입자 크기를 갖는 복합 금속 미립자들과 극성 용매를 포함한다.

이 도포액에서, 복합 금속 입자들은 다수 금속의 합금으로 이루어지는 것이 바람직하다.

게다가, 복합 금속 입자들은 금속 미립자들이나 합금 미립자들로 이루어진 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속으로 덮인 금속 미립자들 또는 합금 미립자들인 것이 바람직하다.

필요에 따라, 투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액은 유기계 안정제, 복합 금속 입자들외 도전성 미립자 및 매트릭스 중에서 선택된 적어도 하나 이상을 더 포함할 수 있다.

본 발명의 투명 도전성 피막이 도포된 기재는:

기재,

1 에서 200nm의 평균 입자크기를 갖는 복합 금속의 미립자를 포함하는, 기재에 배치된 투명 도전성 미립자층,

투명 도전성 미립자층위에 형성되고 투명 도전성 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 포함한다.

투명 도전성 피막이 도포된 이 기재내에서, 복합 금속 입자들은 다수의 금속 합금으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한, 복합 금속 입자들은 금속 또는 합금의 것보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속으로 덮인 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 첫 번째 공정은:

1 내지 200nm의 평균 입자 크기를 갖는 복합 금속 미립자들 및 극성 용매를 포함하는, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고,

건조시켜 투명 도전성 미립자층을 형성하고, 그리고

미립자층에 투명 피막 형성용 도포액을 적용하여 투명 도전성 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 미립자층에 형성하는 단계를 포함한다.

투명 도전성 피막 형성용 도포액이 유기계 안정제를 포함할 때, 투명 피막 형성용 도포액은 산을 포함하는 것이 바람직하다.

이러한 공정에서, 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 포함된 복합 금속 입자들은 금속 미립자들 또는 합금 미립자들 및 극성 용매를 포함하는 분산액에, 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속염을 첨가하여, 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속이 금속 미립자들 또는 합금 미립자들에 침전되도록하여 형성할 수 있다.

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 두 번째 공정은:

금속 미립자들 또는 합금 미립자들 및 극성 용매를 포함하는, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고,

건조시켜 투명 도전성 미립자층을 형성하고, 그리고

금속 미립자들 또는 합금 미립자들로 구성된 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속의 이온을 포함하는, 투명 피막 형성용 도포액을 투명 도전성 미립자층에 적용하여 미립자층의 것보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 미립자층에 형성할뿐만 아니라 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속을 미립자층내 포함된 금속 미립자들 또는 합금 미립자들에 침전시켜 그 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 복합 금속 입자들로 변환되게하는 단계를 포함한다.

투명 도전성 피막 형성용 도포액이 유기계 안정제를 포함할 때, 투명 피막 형성용 도포액은 산을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 세 번째 공정은:

금속 미립자, 극성 용매 및 유기계 안정제를 포함하는, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고,

건조시켜 투명 도전성 미립자층을 형성하고,

산을 포함하는 투명 피막 형성용 도포액을 투명 도전성 미립자층위에 적용하여 미립자층의 것보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 미립자층위에 형성하고,

유기계 안정제를 파괴하고, 가열하는 단계를 포함한다.

본 발명의 표시 장치는 투명 도전성 피막이 도포된 기재로 구성된 전면판, 그 전면판의 외부표면에 형성된 투명 도전성 피막을 포함한다.

본 발명은 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

<u>투명 도전성 피막 형성용 도포액</u>

본 발명에 따른 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 다음에서 첫 번째로 설명할 것이다.

본 발명에 따른 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 1 내지 200 nm의 평균 입자 크기를 갖는 복합 금속 미립자들 및 극성 용매를 포함한다.

[복합 금속의 미립자]

여기에 사용된 용어 "복합 금속의 미립자들" 적어도 두 종류 이상의 금속으로 구성된 미립자들을 의미한다.

복합 금속 입자들을 구성하는 적어도 두 종류 이상의 금속들은 고체 용액 상태내에서 어떤 합금, 고체 용액 상태내에서가 아닌 공정체(eutectic) 및 합금과 공정체의 결합의 형태로 존재할 수 있다. 이러한 복합 금속 입자들내에서, 금속 산화와 이온화는 방지되어, 예를 들면, 복합 금속 입자들의 입자 성장을 방해한다. 그러므로, 그 복합 금속 입자들은 예를 들면, 그들이 부식에 대해 저항성이 높고 도전성 및 광 투과율의 저하가 경미한 측면에서 신뢰성이 높다.

그러한 복합 금속 입자들의 예에는 Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ru, Cu, Fe, Ni, Co, Sn, Ti, In, Al, Ta 그리고 Sb와 같은 금속들 중에서 선택된 적어도 두 종류 이상의 금속들로 구성된 것들을 포함한다. 적어도 두 종류 이상의 금속의 바람직한 결합은 예를 들면, Au-Cu, Ag-Pt, Ag-Pd, Au-Pd, Au-Rh, Pt-Pd, Pt-Rh, Fe-Ni, Ni-Pd, Fe-Co, Cu-Co, Ru-Ag, Au-Cu-Ag, Ag-Cu-Pt, Ag-Cu-Pd, Ag-Au-Pd, Au-Rh-Pd, Ag-Pt-Pd, Ag-Pt-Rh, Fe-Ni-Pd, Fe-Co-Pd 그리고 Cu-Co-Pd을 포함한다.

본 발명에서 복합 금속 입자들은 다수의 금속들의 합금으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또한 그 복합 금속 입자들은 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속으로 덮인 금속 미립자 또는 합금 미립자를 포함하는 것이 바람직하다.

이러한 복합 금속 입자들은 다음의 통상적 공정으로 제조될 수 있다.

(i)한 공정은 알콜과 물의 혼합 용매내에 다수의 금속염을 동시에 또는 별도로 환원시키는 것을 포함한다. 이 공정에서, 환원제를 필요에 따라 첨가할 수 있다. 적당한 환원제로는 황산 제 1 철, 구연산삼중나트륨, 주석산, 붕소수소화나트륨 및 하이포아인산나트륨이 있다. 열처리는 약 100℃이상에서 압력용기내에서 수행할 수 있다.

(ii) 다른 공정은 금속 미립자 또는 합금 미립자의 분산액을 제공하고, 금속 미립자들 또는 합금 미립자들보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속의 미립자들 또는 이온들을 그 분산액내에 제공하여 금속 미립자들 및/또는 합금 미립자들 위에 더 높은 표준 수소 전극 전위의 금속을 침전시키는 것을 포함한다. 게다가, 더 높은 표준 수소 전극 전위의 금속은 그렇게 얻어진 복합 금속 입자들위에 석출될 수 있다.

상기 복합 금속 입자들을 포함하는 각각의 금속들 사이의 표준 수소 전극 전위의 차이(적어도 3개의 금속들을 사용할때, 최고 표준 수소 전극 전위 및 최소 표준 수소 전극 전위 사이의 차이)는 바람직하게는 적어도 0.05 eV, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1 eV 이상이다. 최고 표준 수소 전극 전위를 나타내는 금속은 중량비(최고 표준 수소 전극 전위를 나타내는 금속/복합 금속)로 0.05 내지 0.95의 범위로 복합 금속 입자들내에 존재하는 것이 바람직하다. 이 중량비가 0.05 미만이거나 0.95 보다 클때에는, 복합 금속의 산화 및 이온화 방지 효과가 너무나 적어서 신뢰성 향상이 떨어질 수 있다.

최고 표준 수소 전극 전위를 나타내는 상기 금속은 복합 금속 입자들의 표면 층에 풍부한 것이 바람직하다. 복합 금속 입자들의 표면 층내에 최고 수소 전극 전위를 나타내는 금속이 풍부하게 존재하는 것은 복합 금속 입자들의 산화 및 이온화를 방지하여 예를 들면, 이온 집합체와 같은 입자 성장을 억제할 수 있다. 게다가, 이러한 복합 금속 입자들은 높은 부식 저항성을 지녀, 도전성 및 광 투과율의 저하를 억제할 수 있다. 이러한 복합 금속 입자들의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1 내지 200nm, 더욱 바람직하게는 2 내지 70nm의 범위내이다. 복합 금속 입자들의 평균 입자 크기가 200nm를 초과할때는, 금속에 의한 빛의 흡수가 증가하여 입자층의 광 투과율을 낮출뿐만아니라 그것의 헤이즈도 증가시킨다. 그러므로, 그러한 입자들을 포함하는 피막이 도포된 기재가 예를 들면, 음극선관의 전면판으로 사용될 때에는, 표시 화상의 해상도가 저하될 수 있다. 한편, 복합 금속 입자들의 평균 입자크기가 1nm 미만일때는, 입자 층의 표면 저항성은 신속히 증가하여, 본 발명의 목적을 달성할 수 있을 정도로 낮은 저항값을 얻을 수 없게 된다.

[극성 용매]

본 발명에서 사용되는 극성 용매는 예를 들면, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 디아세톤 알콜, 푸르푸릴 알콜, 테트라하이드로푸르푸릴 알콜, 에틸렌 글리콜 및 헥실렌 글리콜과 같은 알콜; 메틸 아세테이트 및 에틸아세테이트와 같은 에스테르; 디에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르와 같은 에테르; 및 아세톤, 메틸 에틸 케톤, 아세틸아세톤 및 아세토아세틱 에스테르와 같은 케톤이다. 이것들은 개별적으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

투명 도전성 피막 형성용 도포액은 상기 복합 금속 입자들이외 다른 도전성 미립자들을 포함할 수 있다.

복합 금속 입자들이외 다른 적당한 도전성 미립자들은 공통적으로 투명 도전성 입자 무기 산화물 및 입자 탄소를 포함한다.

상기 투명 도전성 입자 무기 산화물은 예를 들면, 주석 산화물, Sb, F 또는 P로 처리된 주석 산화물, 인듐 산화물, Sn 또는 F로 처리된 인듐 산화물, 안티몬 산화물 및 저등급 티타늄 산화물을 포함한다.

상기 도전성 미립자들의 평균 입자 크기는 바람직하게는 1 내지 200nm, 더욱 바람직하게는 2 내지 150nm 이다.

상기 도전성 미립자들은 도포액에 복합 금속 입자들의 1 중량부에 대해 4 중량부 이하로 포함되는 것이 바람직하다. 도전성 미립자의 양이 4 중량부를 초과할 때, 도전성이 저하되는 결과로 인하여 전자 차폐 효과의 저하를 일으키는 불이익이 발생할 수 있다.

상기 도전성 미립자들을 포함하므로써 증가된 투명성을 갖는 투명 도전성 미립자층을 형성하게 할 수 있다. 더우기, 상기 도전성 미립자를 포함하므로써 저가로 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조할 수 있다.

본 발명에 따른 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 피막 형성후 도전성 미립자들의 결합제로서 작용하는 매트릭스 성분을 포함할 수 있다. 이 매트릭스 성분은 실리카로 구성되는 것이 바람직하고 예를 들면, 알콕시실란과 같은 유기 규산 화합물의 탈수 중축합체, 알카리 금속 규산염의 수용성 용액을 탈알카리화하여 얻어진 규산 중중합체 및 피막 수지인 것이 바람직하다. 이 매트릭스는 도포액에 복합 금속 입자들의 1 중량부에 대해 0.01 내지 0.5 중량부, 바람직하게는 0.03 내지 0.3 중량부로 포함될 수 있다.

유기계 안정제는 복합 금속 입자들의 분산성을 개선하기 위하여 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 포함될 수 있다. 적당한 유기계 안정제의 예로는 젤라틴, 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세바신산(sebacic acid), 말레인산, 푸마르산, 프탈산, 구연산 및 다른 다염기 탄소산 그리고 그의 염, 헤테로사이클 화합물 및 상기 화합물의 혼합물이 있다.

이 유기계 안정제는 복합 금속 입자들의 1 중량부에 대해 0.005 내지 0.5 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 0.2 중량부로 도포액에 포함될 수 있다. 유기계 안정제의 양이 0.005 중량부 미만일때는, 바람직한 분산이 수행될 수 없다. 한편, 유기계 안정제가 0.05 중량부 보다 클때에는, 도전성의 저하가 결과로 나타날 수 있다.

투명 도전성 피막이 도포된 기재

본 발명의 투명 도전성 피막이 도포된 기재는 다음에 상세히 기술될 것이다.

본 발명의 투명 도전성 피막이 도포된 기재에서, 1 내지 200nm, 바람직하게는 2 내지 70nm의 평균 입자 크기를 갖는 복합 금속 미립자들을 포함하는 투명 도전성 미립자층을 필름, 시트 또는 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 다른 물질로 만들어진 주형물과 같은 기재상에 배치한다.

복합 금속 입자들은 상기 기술된 것과 같다.

[투명 도전성 미립자층]

투명 도전성 미립자층의 두께는 바람직하게는 약 5 내지 200nm, 더욱 바람직하게는 10 내지 150nm이다. 투명 도전성 미립자층이 상기 범위내에 속하는 두께를 갖을 때는, 뛰어난 전자 차폐 효과를 지닌 투명 도전성 피막이 도포된 기재가 얻어질 수 있다.

필요에 따라서, 이 투명 도전성 미립자층은 복합 금속 입자들외에 도전성 미립자들중에서 선택된 적어도 하나 이상의 입자, 매트릭스 및 유기계 안정제를 더 포함할 수 있다. 그것들의 예는 상술한 바와 같다.

[투명 피막]

본 발명의 투명 도전성 피막이 도포된 기재에서, 상기 투명 도전성 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 투명 도전성 미립자층에 형성한다.

형성된 투명 피막의 두께는 바람직하게는 약 50-300nm, 더욱 바람직하게는 80 내지 200nm의 범위내이다.

이 투명 피막은 실리카, 티타니아 및 지르코니아 또는 그것의 산화 화합물과 같은 무기 산화물로부터 형성된다. 본 발명에서, 특히, 가수분해성 유기규소 화합물의 탈수 중축합체 및 알카리 금속 규산염의 수용액을 탈알카리화하여 얻어진 규산 중축합체로 구성된 실리카 계 피막이 상기 피막으로 사용되는 것이 바람직하다. 이 투명 피막으로 제조된 투명 도전성 피막이 도포된 기재는 뛰어난 반사 방지능을 나타낸다.

상기 투명 피막은 필요한 경우, 플루오르화 마그네슘 및 다른 물질로 구성된 저 반사율의 미립자들, 염료 및 색소와 같은 첨가제들을 포함할 수 있다.

투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 방법

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 방법은 다음과 같다.

투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 첫 번째 공정

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 첫 번째 공정은:

1 내지 200nm의 평균 입자 크기를 갖는 복합 금속 미립자와 극성 용매를 포함하는, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고,

건조시켜 투명 도전성 미립자 층을 형성하고, 그리고

투명 피막 형성용 도포액을 미립자층에 적용하여 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 미립자층에 형성하는 단계를 포함한다.

[투명 도전성 피막 형성용 도포액]

본 발명의 첫 번째 공정에서 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 복합 금속 미립자 및 극성 용매를 포함한다.

위에 기술된 것들은 투명 도전성 피막 형성용 도포액의 상기 복합 금속 입자들로서 사용될 수 있다. 이러한 복합 금속 입자들은 투명 도전성 피막 형성용 도포액의 제조동안에 금속 미립자들 또는 합금 미립자들 및 극성 용매를 포함하는 분산액에 미립자들(금속 또는 합금)을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속 염을 첨가하여 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 수소 전극 전위를 갖는 금속을 금속 미립자 또는 합금 미립자들 위에 침전시키므로서 형성될 수 있다. 이렇게 형성된 금속 미립자들은 Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Cu, Fe, Ni, Co, Sn, Ti, In, Al, Ta, Sb 그리고 Rh로부터 선택된 것으로 구성될 수 있다. 합금 미립자는 이러한 금속들로부터 선택된 적어도 둘이상의 금속들의 결합으로 구성될 수 있다. 이러한 금속 미립자들 또는 합금 미립자들은 1 내지 200nm, 바람직하게는 2 내지 70nm의 입자 크기를 갖는 것이 바람직하다. 그러므로 복합 금속 입자들은 얻어진 복합 금속 입자들의 분산액에 복합 금속 입자들을 구성하는 금속보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속염을 첨가하여 복합 금속 입자들을 구성하는 금속의 것보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속을 복합 금속 입자들위에 침전시키는 것에 의해 형성될 수 있다.

상기 언급된것과 같은 극성 용매가 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 사용될 수 있다.

침전된 금속과 금속 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금의 표준 수소 전극 전위의 차이는 바람직하게는 적어도 0.05eV, 더욱 바람직하게는 적어도 0.1eV이다. 침전되는 금속은 일반적으로 황산염, 질산염, 염산염, 유기산염등의 상태로 첨가된다. 금속 이온들은 금속 또는 합금 미립자들의 1 중량부에 대해 금속으로 환산해서 0.05 내지 19 중량부, 특히, 0.1 내지 0.9 중량부로 분산액에 첨가된다.

본 발명에서, 복합 금속 미립자들은 바람직하게는 0.05 내지 5%중량, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2% 중량의 농도로 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 포함된다.

투명 도전성 피막 형성용 도포액은 상기 복합 금속 입자들외에 도전성 미립자로 처리될 수 있다. 상기 언급된 것과 동일한 도전성 미립자들은 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 사용될 수 있다. 이러한 도전성 미립자들은 복합 금속 입자들의 1 중량부당 4 중량부 이하로 도포액에 포함될 수 있다.

게다가, 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 예를 들면, 염료 및 색소로 처리되어 피막을 통한 광 투과율이 가시광선의 넓은 파장 지역 이상에서 일정하게 된다.

본 발명에서 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액의 고형 분량(복합 금속 입자들외 선택적으로 첨가된 다른 도전성 입자들, 염료 및 색소와 같은 첨가제와 복합 금속 입자들의 총량)은 도포액에 포함된 복합 금속 입자들과 같은 입자 성분의 분산성과 도포액의 유동성을 고려하여, 바람직하게는 15% 중량 이하, 더욱 바람직하게는 0.15 내지 5%중량의 범위내이다.

투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액은 피막의 형성후에 결합제로 작용하는 매트릭스 화합물을 포함할 수 있다.

종래의 매트릭스 물질이 매트릭스 성분으로 사용될 수 있음에도 불구하고, 본 발명에서는 실리카 계 매트릭스 성분으로 만들어진 것을 사용하는 것이 바람직하다.

적당한 실리카 계 매트릭스 성분들의 예는 알콕시실란과 같은 유기 규소 화합물의 탈수 중축합체, 알카리 금속 규산염의 수용액을 탈알카리화하여 얻어진 규산 중축합체 및 피막 수지를 포함한다.

이 매트릭스 성분은 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 복합 금속 입자들의 중량당 0.01 내지 2% 중량, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1%중량이 포함되는 것이 바람직하다.

또한, 상기 언급된 유기계 안정제가 복합 금속 입자들의 분산성을 개선하기 위하여 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 포함될 수 있다. 첨가된 유기계 안정제의 양이 예를 들면, 유기계 안정제의 종류 및 복합 입자의 크기에 달려있음에도 불구하고, 그 유기계 안정제는 복합 금속 입자의 1 중량부 당 0.005 내지 0.5 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 0.2 중량부로 도포액에 포함될 수 있다. 유기계 안정제의 양이 0.005 중량부보다 적을 때는, 바람직한 분산성이 이루어질 수 없다. 한편, 유기계 안정제의 양이 0.5 중량부보다 클때에는 도전성의 저하가 결과로 나타날 수 있다.

더욱이, 본 발명에서 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액내에 존재하고 그 입자들로부터 유리되는 알카리 금속 이온, 암모늄 이온, 다가 금속 이온들, 무기산 음이온과 같은 무기 음이온들 및 아세트산과 포름산 같은 유기 음이온의 총 농도는 도포액에 포함된 총 고형 분량 100g 당 10mmol 이하인 것이 바람직하다. 특히, 미네랄 음이온과 같은 무기 음이온들은 복합 금속 입자들의 안정성과 분산성에 불리하므로 그것의 농도를 낮출수록 바람직하다. 이온 농도가 낮을 때는, 그 입자 성분들, 특히, 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 포함된 도전성 미립자들의 분산 조건이 뛰어나고, 실질적으로 뭉쳐진 입자가 없는 도포액을 얻을 수 있다. 이 도포액내 입자 성분의 분산 조건은 투명 도전성 미립자층을 형성하는 단계 동안 유지된다. 그러므로, 상기 낮은 이온 농도를 갖는 투명 도전성 피막 형성용 도포액으로부터 형성된 투명 도전성 미립자층내에는 입자들의 뭉침이 발견되지 않는다.

복합 금속 입자들과 같은 도전성 미립자들은 낮은 이온 농도의 상기 도포액으로부터 형성된 투명 도전성 미립자내에 균일하게 분산되고 정렬되므로, 투명 도전성 미립자층은 도전성 미립자들이 서로 뭉치는 투명 도전성 미립자층에서 보다 더 적은 양의 도전성 미립자를 사용하여 동등한 도전성을 갖을 수 있다. 게다가, 입자 성분들을 상호 뭉치게 하는 울퉁불퉁한 필름 두께와 결점이 없는 투명 도전성 미립자층이 기재위에 형성될 수 있다.

낮은 이온 농도의 상기 도포액을 얻기위한 탈이온화 방법은 결국, 도포액의 이온 농도가 상기 범위내인한 특별히 제한되지는 않는다. 그러나 바람직한 탈이온화 방법으로서, 도포액의 공급 원료로서의 입자 성분들의 분산액 또는 분산으로 제조된 도포액을 양이온 교환 수지 및/또는 음이온 교환 수지와 접촉시키는 한 방법이 언급될 수 있고, 상기 분산액 또는 용액을 한외 여과막(ultrafilter membrance)로 정제하는 또다른 방법이 언급될 수 있다.

[투명 도전성 미립자층의 형성]

본 발명의 첫 번째 공정에서는, 투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액을 기재에 적용하고 건조시켜 기재위에 투명 도전성 미립자층을 형성한다.

투명 도전성 미립자층의 형성은 예를 들면, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 침수법(dipping), 회전법(spinner), 분무법(spray), 회전 도포장치(roll coater), 플렉소 인쇄법(flexographic printing) 및 다른 방법으로 기재에 적용하고 실온 내지 90℃의 온도범위에서 건조시켜 이루어질 수 있다.

투명 도전성 피막 형성용 도포액이 상기 매트릭스 형성 성분을 포함할 때, 매트릭스 형성 성분은 다음 경화 방법으로 경화될 수 있다.

(a) 열경화:

건조된 도포막은 가열되어 매트릭스 성분을 경화한다. 가열 온도는 바람직하게는 적어도 100℃이상이며, 더욱 바람직하게는 150 내지 300℃이다. 가열온도가 100℃보다 낮을때는, 매트릭스 형성 성분의 경화가 만족스럽지 못할 수 있다. 가열온도의 상한선은 그 기재의 전이 온도 이하인 한 기재의 종류에 달려있다.

(b)전자파경화:

매트릭스 성분은 도포공정 또는 건조공정 후 또는 건조공정 동안 가시광선 보다 짧은 파장을 갖는 전자파를 피막에 조사하여 경화한다. 매트릭스 형성 성분의 경화를 촉진을 위해 적용되는 전자파의 예에는 자외선, 전자선, X-선 및 γ-선을 포함하며, 이중에서 매트릭스 형성 성분의 종류에 따라 적당한 선택을 할 수 있다. 예를 들면, 도포막에 자외선원으로 발광강도가 약 250nm 및 360nm이고, 광강도가 10mW/㎠이상인 고압 수은 램프로부터 방출되는 100mJ/㎠ 이상의 에너지 밀도를 갖는 자외선을 조사한다.

(c)가스경화:

매트릭스 형성 성분은 도포공정 또는 건조공정 후 또는 건조공정중에 매트릭스 형성 성분의 경화 반응을 촉진시킬수 있는 가스 대기에 피막을 노출하는 것에 의해 경화된다. 매트릭스 형성 성분은 다양하여 암모니아와 같은 활성 가스에 의해 경화가 촉진되는 것도 포함한다. 1 내지 60분 동안의 가스 농도가 100 내지 100,000ppm, 바람직하게는 1000 내지 10,000ppm인 경화 촉진 가스 대기를 사용하여 이 매트릭스 형성 성분을 포함하는 투명 도전성 미립자층을 처리하면 매트릭스 형성성분의 경화를 현저하게 촉진할 수 있다.

상기 공정으로 형성된 투명 도전성 미립자층의 두께는 바람직하게는 약 50 내지 200nm이다. 그 두께가 이 범위내일때는, 투명 도전성 피막이 도포된 얻어진 기재는 뛰어난 전자 차폐 효과를 나타낸다.

[투명 피막의 형성]

본 발명에서, 상기 형성된 투명 도전성 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막이 투명 도전성 미립자층에 형성된다.

투명 피막의 두께는 바람직하게는 50 내지 300nm, 더욱 바람직하게는, 80 내지 200nm이다. 그 두께가 이 범위내일때는, 투명 피막은 뛰어난 반사 방지성을 나타낸다.

투명 피막 형성 방법은 특별히 제한되지 않으며, 상기 언급된것처럼 진공 증발법, 스퍼터링법(sputtering) 및 이온 도금법과 같은 건식 박막 형성법 및 침수법, 회전법, 분사법, 회전 도포장치 및 플렉소인쇄와 같은 습식 박막 형성법중에서 투명 피막의 물질 종류에 따라 채택할 수 있다.

상기 투명 피막을 습식 박막 형성법으로 형성할 때는, 종래의 투명 피막 형성용 도포액을 사용할 수 있다. 그러한 투명 피막 형성용 도포액에는 투명 피막 형성 성분으로서 실리카, 티타니아 및 지르코니아 또는 그것의 산화 화합물과 같은 어떤 무기 산화물을 포함하는 것들이 있다.

본 발명에서, 가수분해성 유기 규소 화합물의 탈수 중축합체 및 알카리 금속 규산염의 수용액을 탈알카리화하여 얻어진 규산 중축합체의 어떤 것을 포함하는 투명 피막 형성용 실리카 계 도포액이 투명 피막 형성용 상기 도포액으로 사용되는 것이 바람직하다.

특히, 다음 화학식(1)의 알콕시실란의 탈수 중축합체가 그 도포액에 포함되는 것이 바람직하다. 이 도포액으로부터 형성된 실리카 계 도포막은 복합 금속 미립자를 포합하는 도전성 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖고, 기재에 적용된 얻어진 투명 도포막은 뛰어난 반사 방지성을 갖는다.

[화학식 1]

$$RaSi(OR')_{4-a}$$

상기 식에서 R은 비닐기, 아릴기, 아크릴기, 1 내지 8의 탄소수를 갖는 알킬기, 수소 또는 할로겐이고; R'는 비닐기,아릴기, 아크릴기, 1 내지 8의 탄소수를 갖는 알킬기, $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$(n은 1 내지 4의 정수) 또는 수소; 그리고 a는 1 내지 3의 정수이다.

상기 식의 알콕시실란의 예에는 테트라메톡시실란, 테트라에톡시실란, 테트라이소프로폭시실란, 테트라부톡시실란, 테트라옥틸실란, 메틸트리메톡시실란, 메틸트리에톡시실란, 에틸트리에톡시실란, 메틸트리이소프로폭시실란, 비닐트리메톡시실란, 페닐트리메톡시실란 및 디메틸디메톡시실란을 포함한다.

알콕시실란의 탈수 중축합체를 포함하는 투명 피막 형성용 도포액은 상기 언급된 적어도 하나 이상의 알콕시실란을 산촉매하에서 예를 들면, 물과 알콜의 혼합용매내에서 가수분해하여 얻어질 수 있다. 이 도포액내의 피막 형성 성분의 농도는 산화물 형태로 바람직하게는 0.5 내지 2/0%중량의 범위내이다. 본 발명에서 사용되는 투명 피막 형성용 도포액내에서, 투명 도전성 피막 형성용 도포액내에서와 동일한 탈이온화가 일어나서 투명 도전성 피막 형성용 도포액내에서와 동일한 수준의 이온 농도까지 투명 피막 형성용 도포액의 이온 농도를 감소시킬 수 있다.

더욱이, 본 발명에 사용되는 투명 피막 형성용 도포액은 예를 들면, 플루오르화 마그네슘과 같은 굴절율이 낮은 물질의 미립자, 투명 도포막의 투과율 및 반사 방지성에 영향을 미치지 않을 정도의 적은양의 도전성 미립자 및/또는 염료 또는 색소로 처리할 수 있다.

본 발명에서, 건조공정 동안 또는 건조공정 후에, 투명 피막 형성용 상기 도포액을 적용하여 형성된 도포막은 150℃ 이상에서 가열될 수 있다. 선택적으로, 미경화된 피막을 가시광선보다 짧은 파장을 갖는 자외선, 전자선, X-선 및 γ-선과 같은 전자파로 조사하거나, 암모니아와 같은 활성 가스 대기에 노출할 수 있다. 이러한 처리는 피막 형성 성분의 경화를 촉진하고 얻어진 투명 피막의 경도를 증가시킨다.

투명 피막의 표면에 링과 같은 융기와 함몰부위를 갖는 광택성을 낮춘 투명 도전성 피막이 도포된 무광택 기재는 피막 형성을 위한 투명 피막 형성용 도포액을 적용하는 단계에서 약 40~ 90℃에서 투명 도전성 미립자층을 유지하면서 투명 피막 형성용 도포액을 투명 도전성 미립자층에 적용하고 상기 처리공정을 수행하므로써 얻어질 수 있다.

<u>투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 두 번째 공정</u>

본 발명에 따라 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 두 번째 방법은: 1 내지 200nm의 평균 입자 크기를 갖는 금속 미립자들 또는 합금 미립자들 및 극성용매를 포함하는, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고;

건조시켜 투명 도전성 미립자층을 형성하고; 그리고

금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속의 이온을 포함하는, 투명 피막 형성용 도포액을, 투명 도전성 미립자층에 적용하여 미립자층에 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명피막을 형성할뿐아니라 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속을 미립자층내에 포함된 금속 미립자들 또는 합금 미립자들에 침전시켜 금속 미립자들 또는 합금 미립자들이 복합 금속 미립자로 전환되게하는 단계를 포함한다.

[투명 도전성 미립자층의 형성]

본 발명의 두 번째 공정에서, 첫 번째로, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고 건조시켜, 투명 도전성 미립자층을 형성한다.

본 발명의 두 번째 단계에서 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 금속 미립자들 또는 합금 미립자들 및 극성 용매를 포함한다.

상기에 언급된 동일한 금속 미립자 및 합금 미립자가 사용될 수 있고 그러한 금속 미립자들은 본 발명의 이 공정에서 그러한 합금 미립자들과 결합하여 사용될 수 있다.

상기 금속 미립자 및/또는 합금 미립자는 바람직하게는 0.05 내지 5 % 중량, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 2%중량으로 투명 도전성 피막 형성용 도포액에 포함된다.

더욱이, 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 필요에 따라 금속 미립자들 및 합금 미립자들외에 상기 도전성 미립자, 염료, 색소 및 다른 첨가제로 처리될 수 있다.

본 발명에 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액의 고형 분량은 바람직하게는 상기 언급된 것처럼 15% 중량 이하이다.

투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액은 피막 형성후 결합제로 작용하는 매트릭스 성분을 더 포함할 수 있고, 상기 언급된 것과 동일한 매트릭스 성분이 이 공정에서 사용될 수 있다.

또한, 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 유기계 안정제로 처리할 수 있다. 유기계 안정제의 적당한 종류와 양이 상기 언급된 것처럼 사용될 수 있다.

본 발명의 이 공정에서, 상기 언급된 것과 같은 방법으로, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고 건조시켜 기재의 표면에 투명 도전성 미립자층을 형성한다.

[투명 피막의 형성]

본 발명의 두 번째 공정에서는, 연속해서, 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속 이온들을 포함하는, 투명 피막 형성용 도포액을 형성된 투명 도전성 미립자층에 적용하여 미립자층에 미립자보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 형성할뿐만 아니라 금속 미립자 또는 합금 미립자를 구성하는 금속 또는 합금보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속을 미립자층내에 포함된 금속 미립자들 또는 합금 미립자들위에 침전시켜 금속 미립자들 또는 합금 미립자들을 복합 금속 미립자들로 전환시킨다.

본 발명에 사용되는 투명 피막 형성용 도포액은 상기 투명 피막 형성 성분과 금속 미립자 또는 합금 미립자 구성 성분보다 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속 이온들을 포함한다. 더 높은 표준 전극 전위를 갖는 금속 이온들을 형성된 투명 도전성 미립자층내에 포함된 금속 미립자 또는 합금 미립자의 중량부당 0.05 내지 19 중량부, 특히 0.1 내지 9 중량부로 도포액에 첨가하는 것이 바람직하다. 더 높은 표준 수소 전극 전위를 갖는 금속 이온들을 투명 도전성 미립자층내에 포함된 금속 미립자 또는 합금 미립자에 침전하여 복합 금속 미립자를 형성한다.

투명 도전성 미립자층이 유기계 안정제를 포함할 때, 투명 피막 형성용 도포액은 유기계 안정제를 파괴하고 제거하기 위하여 산을 포함할 수 있다. 상기 언급된 것과 동일한 산들이 이 도포액에 사용될 수 있다.

더욱이, 본 발명에서 사용되는 투명 피막 형성용 도포액은 예를 들면, 플루오르화 마그네슘과 같은 낮은 굴절율을 갖는 물질의 미립자, 투명 도포막의 투과율 및 반사 방지능에 영향을 미치지 않을 정도로 적은 양의 도전성 미립자 및/또는 염료 또는 색소로 처리될 수 있다.

본 발명에서, 건조공정 동안 또는 건조공정 후, 투명 피막 형성용 상기 도포액을 적용하여 형성된 투명 도포막을 150℃ 이상으로 가열할 수 있다. 선택적으로, 미경화된 피막은 가시광선보다 짧은 파장을 갖는 자외선, 전자선, X-선 및 γ-선과 같은 전자파로 조사되거나, 암모니아와 같은 피막 형성 성분의 경화시킬수 있는 활성 가스 대기에 노출될 수 있다. 이러한 처리공정은 도포막 형성 성분의 경화를 촉진하고 얻어진 투명 피막의 경도를 증가시킨다.

투명 피막의 표면에 링과 같은 융기 및 함몰부위를 갖는 광택성을 낮춘 투명 도전성 피막이 도포된 무광택 기재는 피막 형성을 위한 투명 피막 형성용 도포액의 적용 단계에서 약 40~90℃에서 투명 도전성 미립층을 유지하면서 투명 피막 형성용 도포액을 투명 도전성 미립자층에 적용하고 상기 처리 공정을 수행하므로써 얻어질 수 있다.

투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 세 번째 공정

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조를 위한 세 번째 공정은:

금속 미립자, 극성 용매 및 유기계 안정제를 포함하는, 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 기재에 적용하고,

건조시켜 투명 도전성 미립자층을 형성하고,

산을 포함하는 투명 피막 형성용 도포액을 투명 도전성 미립자층에 적용하여 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 미립자층에 형성하고,

유기계 안정제를 파괴하고, 그리고

가열하는 단계를 포함한다.

상기 언급된 것과 동일한 금속 미립자들, 극성 용매 및 유기계 안정제가 이 공정에서 사용될 수 있다.

필요에 따라, 본 발명의 이 공정에서 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 금속 미립자외에 다른 도전성 미립자, 염료 및 색소와 같은 첨가제 그리고 매트릭스 성분을 더 포함할 수 있으며, 상기 언급된 것들중에서 선택될 수 있다.

본 발명의 이공정에서는, 상기 언급된 것과 같은 방법으로, 투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액을 기재에 적용하고 건조시켜, 기재의 표면에 투명 도전성 미립자층을 형성한다.

산을 포함하는 투명 피막 형성용 도포액을 형성된 투명 도전성 미립자층에 적용하여, 투명 도전성 미립자층보다 낮은 굴절율을 갖는 투명 피막을 투명 도전성 미립자층에 형성하고 유기계 안정제를 파괴한다.

더욱이, 본 발명에서 사용되는 투명 피막 형성용 도포액은 예를 들면, 플루오르화 마그네슘과 같은 낮은 굴절율을 갖는 물질의 미립자들, 투명 피막의 투과율 및 반사 방지성에 영향을 미치지 않을 정도로 적은 양의 도전성 미립자 및/또는 염료 또는 색소로 처리할 수 있다.

본 발명에서는, 건조 공정 동안 또는 건조 공정 후, 투명 피막 형성용 상기 도포액을 적용하여 형성된 투명 도포막을 150℃ 이상으로 가열할 수 있다. 선택적으로 미경화된 피막은 가시광선보다 짧은 파장을 갖는, 자외선, 전자선, X-선 및 γ-선과 같은 전자파로 조사하거나 암모니아와 같은 피막 형성 성분을 경화시킬수 있는 활성 가스 대기에 노출시킬 수 있다. 이러한 처리 공정은 도포막 형성 성분의 경화를 촉진하고 얻어진 투명 피막의 경도를 증가시킨다.

투명 피막의 표면상에 링과 같은 융기 및 함몰 부위를 갖는 광택을 낮춘 투명 도전성 피막이 도포된 무광택 기재는, 피막 형성을 위한 투명 피막 형성용 도포액의 적용 단계에서, 약 40~90℃로 투명 도전성 미립자층을 유지하면서 투명 피막 형성용 도포액을 투명 도전성 미립자층에 적용하고 상기 처리 공정을 수행하므로써 얻어질 수 있다.

표시장치

본 발명의 투명 도전성 피막이 도포된 기재는 전자 차폐를 위해 요구되는 10^2 내지 $10^4\Omega/\square$ 의 표면 저항성을 갖고 가시광선 및 근 적외선 영역내에서 만족스러운 반사 방지성을 나타낸다. 투명 도전성 피막이 도포된 기재는 표시장치의 전면판으로 적당하게 사용될 수 있다.

본 발명의 이 표시장치는 음극선관(CRT), 형광표시관(FIP), 플라스마 디스플레이(PDP) 또는 액정 표시(LCD)와 같은 전기적으로 이미지를 표시할수 있는 장치이고 투명 도전성 피막이 도포된 상기 기재로 구성된 전면판으로 제조된다.

종래의 전면판으로 제조된 표시 장치가 작동될 때는, 전면판위의 이미지의 표시는 전면판으로부터 관찰자에게 해로운 전자파의 방출을 수반한다. 대조적으로, 본 발명의 표시장치는 10^2 내지 $10^4\Omega/\square$의 표면 저항성을 갖는 투명 도전성 피막이 도포된 기재로 구성된 전면판을 가지므로, 전자파의 방사로 유도된 상기 전자파 및 전자장이 효과적으로 차폐될 수 있다.

광 반사가 표시장치의 전면판에서 일어날 때는, 반사광은 표시 화상을 보기 어렵게한다. 그러나, 본 발명의 표시장치에서는, 전면판이 가시광선과 근적외선 영역내에서 만족스러운 반사 방지성을 나타내는 투명 도전성 피막이 도포된 기재로 이루어지므로, 상기 광반사가 효과적으로 방지될 수 있다.

더욱이, 음금선관의 전면판이 본 발명의 투명 도전성 피막이 도포된 기재로 구성될 때 그리고 적은량의 염료 또는 색소가 적어도 하나 이상의 투명 도전성 미립자층 및 그위에 형성된 투명 도전성 피막내에 포함될 때는, 염료 또는 색소는 그것의 고유 파장선을 흡수하여, 음극선관위에 나타나는 화상 대비를 개선할 수 있게 한다.

발명의 효과

본 발명은 도전성 및 전자 차폐 성능이 뛰어나고, 광 투과율을 조절할 수 있고, 신뢰성이 높은 투명 도전성 피막을 형성할 수 있는 투명 도전성 피막 형성용 도포액을 얻을 수 있게 한다.

게다가, 본 발명은 뛰어난 도전성 및 전자 차폐성을 갖고, 광 투과율을 조절할 수 있고 높은 신뢰성을 주는 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 얻을 수 있게 한다.

투명 도전성 피막이 도포된 상기 기재를 표시 장치의 전면판으로써 사용하는 것은 전자 차폐성뿐만 아니라 반사 방지성까지 뛰어난 표시 장치를 얻을 수 있게 한다.

본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 공정은, 도전성 물질로서 복합 금속 미립자를 포함하는 투명 도전성 미립자층을 형성하기 때문에, 뛰어난 도전성 및 전자 차폐성을 갖고, 광 투과율과 같은 것의 저하를 줄이고 높은 신뢰성을 주는 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조할 수 있게 한다.

더욱이, 본 발명에 따른 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하는 공정은 본 발명에서는, 유기계 안정제가 투명 피막 형성용 도포액에 포함된 산에 의해 파괴되고 제거되기 때문에, 선행기술에서 수행된 것처럼 유기계 안정제를 제거하기위하여 적어도 400℃ 이상의 온도에서 도포된 기재를 가열할 필요가 없다. 그러므로 높은 가열 온도에서 복합 금속 입자들이 뭉치고 융해하는 것을 방지할 수 있을뿐만 아니라 얻어진 피막의 헤이즈의 저하를 막을 수 있다.

고온 처리를 피하는 것은 또한 CRT와 같은 표시장치의 전면판에 투명 도전성 피막을 형성 할수 있게 한다.

실시예

본 발명은 다음 실시예에 따라 설명될 것이나, 본 발명은 실시예에 한정되지는 않는다.

제조실시예

(a)도전성 미립자 분산액의 제조:

본 발명의 실시예 및 비교예에 사용된 금속 미립자들, 합금 미립자들, 복합 금속 미립자들 그리고 금속 미립자, 합금 미립자 및 복합 금속 미립자외에 다른 도전성 미립자의 분산액의 조성물은 표 1과 같다.

(1) 합금 미립자들(P-1, P-2, P-4, P-6) 및 금속 미립자들(P-7, P-10)의 분산액이 다음 공정으로 제조되었다.

폴리비닐 알콜(합금 미립자 P-2에 대해서는 폴리비닐피롤리돈)을 메탄올과 물의 혼합용매(40 중량부/60 중량부)에 첨가된 금속 또는 합금의 1 중량부당 0.01 중량부의 양으로 첨가하였다. 그 후에, 염화금산, 질산팔라듐, 질산구리, 질산로듐 및 염화백금산으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 첨가하여 분산액에서 금속 미립자 또는 합금 미립자의 용량이 금속 형태로 2%중량이 되게 하여, 합금 미립자들의 형성에서 금속 종의 중량비가 표 1에 기재된 것과 같게 하였다. 혼합물을 90℃에서 5시간동안 환류장치를 갖는 플라스크에서 질소 대기하에서 가열하였다. 그리하여, 금속 미립자들과 복합 금속 미립자들의 분산액을 얻었다.

5시간의 가열이 완결되면, 환류를 중단하고 가열하여 메탄올을 제거하였다. 물을 첨가하여 표 1 의 고형 분량의 분산액을 얻었다.

(2)합금 미립자(P-3)들의 분산액을 다음 공정으로 제조하였다.

구연산삼중나트륨을 첨가된 합금의 1 중량부 당 0.01 중량부의 양으로 100g의 정제수에 첨가하였다. 질산은과 질산팔라듐의 수용액을 첨가하여 금속 내용물이 10% 중량이 되게하여, 합금의 금속종이 표 1의 중량비를 갖게 하였다. 게다가, 황산 제 1 철 수용액을 질산은과 질산팔라듐의 총 몰과 동일한 몰로 첨가하고 1 시간 동안 질소 대기하에서 교반하여, 합금 미립자들의 분산액을 얻었다. 결과 분산액을 원심분리기를 사용하여 물로 세척하여 불순물을 제거하고 물내에 분산하였다. 그리하여, 표 1의 고형 분량의 분산액을 얻었다.

(3)복합 금속 미립자들(P-5)의 분산액은 다음 공정으로 제조하였다.

폴리비닐 알콜을 첨가된 Pd 금속 1 중량부 당 0.01 중량부의 양으로 상기 제조된 합금 미립자(P-4) 분산액에 첨가하였다. 질산팔라듐의 수용액을 첨가하여 Pd금속에 대한 합금 미립자들의 중량비가 70:30 이 되게 하였다. 혼합물을 90℃에서 5 시간동안 환류장치가 있는 플라스크내에서 질소 대기하에서 가열하였다. 5시간의 가열이 완료되면, 환류를 중단하였고 가열하여 메탄올을 제거하였다. 물을 첨가하여 표 1 에 기재된 고형 분량의 분산액을 얻었다. 다음에 얻어진 복합 금속 미립자(P-5)는 입자 표면층으로서 주로 Pd로 구성된 복합 금속층을 갖는 합금 미립자들(P-4)를 포함하였다.

(4)복합 금속 미립자(P-8)들의 분산액을 다음 공정으로 제조하였다.

폴리비닐 알콜을 첨가된 Pd 금속의 1 중량부당 0.01 중량부의 양으로 상기에서 제조된 금속 미립자들(P-7)의 분산액에 첨가하였다. 질산팔라듐의 수용액을 첨가하여 Pd에 대한 금속 미립자들(P-7)의 중량비가 70:30이 되게 하였다. 혼합물을 90℃에서 5시간 동안 환류장치가 있는 플라스크내에서 질소 대기하에서 가열하였다. 5 시간의 가열이 완료되면, 환류를 중단하였고 가열하여 메탄올을 제거하였다. 물이 첨가되어 표 1 에 기재된 고형 분량의 분산액을 얻었다. 그후 얻어진 복합 금속 미립자(P-8)은 입자 표면 층으로서 주로 Pd 로 구성된 복합 금속층을 갖는 금속 미립자를 포함하였다.

(5)복합 금속 미립자(P-9)의 분산액을 다음 공정으로 제조하였다.

폴리비닐 알콜을 첨가된 Pd 금속의 1 중량부 당 0.01 중량부의 양으로 상기에서 제조된 금속 미립자(P-7)의 분산액에 첨가하였다. 질산팔라듐의 수용액을 첨가하여 Pd에 대한 금속 미립자(P-7)의 중량비가 70:30이 되게 하였다. 그후에, 황산 제 1 철의 수용액을 질산팔라듐의 몰수와 동일한 몰로 5분간 첨가하였다. 혼합물을 질소 대기하에서 1 시간동안 교반하여 복합 금속 미립자(P-9)의 분산액을 얻었다. 물을 첨가하여 표 1 에 기재된 고형 분량의 분산액을 얻었다. 그후 얻어진 복합 금속 미립자(P-9)은 입자 표면 층으로서 주로 Pd 로 구성된 복합 금속층을 갖는 금속 미립자를 포함하였다.

(6) Sb-처리된 주석 산화물(P-11)의 미립자들을 다음 공정으로 제조하였다.

57.7g의 염화 주석과 7.0g의 염화 안티몬을 100g의 메탄올에 용해하여 용액을 만들었다. 얻어진 용액을 90℃에서 4시간동안 교반하면서 1000g의 정제수에 첨가하여 가수분해하였다. 결과 침전물을 여과하여 석출하였고, 세척하고 2시간동안 건조 대기에서 500℃에서 가열하여, 안티몬-처리된 도전성 주석 산화물의 분말을 얻었다. 이 분말의 30g을 70g의 칼륨수산화물 수용액(3.0g의 KOH를 포함함)에 첨가하였고, 그 혼합물을 30℃로 온도를 유지하면서 3시간동안 분말기로 제분하여 졸 상태의 용액을 얻었다. 이 졸용액을 이온 교환 수지를 사용하여 탈알카리화하였고, 물을 첨가하여 표 1 에 기재된 고형 분량을 갖는 Sb-처리된 주석 산화물 미립자(P-11)의 분산액을 얻었다.

(7)Sn-처리된 인듐 산화물(P-12)의 미립자는 다음 공정으로 제조되었다.

79.9g의 질산인듐을 물 686g에 용해하여 용액을 만들었다.

12.7g의 주석산칼륨을 10%중량의 칼륨 수산화물 수용액에 용해하여 용액을 얻었다. 이 용액들을 50℃로 유지하면서 2시간동안 정제수 1000g에 첨가하였다. 이 기간동안에, 계내의 pH값을 11로 유지하였다. 그리하여, Sn-처리된 인듐 산화물 수산화물의 분산액을 얻었다. 여과, 세척, 건조, 3 시간 동안 350℃에서 가열하고 2 시간 동안 600℃에서 가열하여 Sn-처리된 인듐 산화물 수화물을 얻었다. 입자들을 정제수에 분산시켜 고형 분량이 30%중량이 되게 하였고 분산액의 pH 값

을 질산 수용액을 사용하여 3.5로 조절하였다. 결과 혼합물을 30℃ 온도로 유지하면서 제분기로 제분하여 졸상태의 용액을 얻었다. 이 졸용액을 이온 교환 수지로 처리하여 질산 이온을 제거하였다. 정제수를 첨가하여 표 1 에 기재된 고형 분량을 갖는 Sn-처리된 인듐 산화물(P-13)의 미립자 분산액을 얻었다.

(8)20% 중량(P-13)의 고형분량을 갖는 도전성 탄소미립자(P-13: 토까이 탄소 주식회사)의 에탄올 분산액을 착색제로 사용하였다.

(b)매트릭스 형성 성분 용액(M)의 제조:

50g의 에틸 오르토규산염(SiO_2: 28%중량), 194.6g의 에탄올, 1.4g의 진한 질산 및 34g의 정제수로 이루어진 혼합 용액을 5시간 동안 실온에서 교반하여 SiO_2 농도(M)로 5%중량의 매트릭스 형성 성분 용액(M)을 얻었다.

(c)투명 도전성 피막 형성용 도포액의 제조:

표 2 에 기재된 (C-1)에서 (C-15)의 투명 도전성 피막 형성용 도포액은 표 1에 기재된 (P-1)에서 (P-13)의 분산액, 용액(M)을 포함하는 상기 매트릭스 형성 성분, 물, t-부탄올, 부틸 셀로솔브, 질산 및 N-메틸-2-피롤리돈으로부터 제조하였다.

(d)투명 피막 형성용 도포액(B)의 제조:

(1)투명 피막 형성용 도포액(B-1):

SiO_2 농도로 1%중량의 투명 피막의 도포액(B-1)은 에탄올, 부탄올, 디아세톤 알콜 및 이소프로판올(혼합비: 중량비로 2/1/1/5)로 구성된 혼합 용매를 상기 매트릭스 형성 성분 포함 용액(M)에 첨가하여 제조하였다.

(2)투명 피막 형성용 도포액(B-2):

17.9g의 에틸 오르토규산염(SiO_2: 28%중량), 65.5g의 에탄올, 4.7g의 진한 염산 및 11.9g의 정제수를 함께 혼합하고, 24 시간동안 50℃에서 교반하고 숙성하여 혼합 용액(1)을 얻었다.

75.9g의 에탄올, 4.1g의 진한 염산 및 10.1g의 정제수를 서로 혼합하고, 9.8g의 메틸 오르토규산염(SiO_2: 51%중량)을 첨가하였다. 그 혼합물을 24시간 동안 50℃에서 교반하고 숙성하여 혼합용액(2)를 얻었다.

상기 혼합용액(1)의 100 중량부와 상기 혼합용액(2)의 50 중량부를 서로 혼합하고(SiO_2 농도: 5%중량), 그리고 이소프로판올, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 및 디아세톤 알콜(혼합비:중량비로 6/3/1)로 구성된 혼합 용매를 첨가하여, SiO 농도로 1%중량의 투명 피막 형성용 도포액(B-2)을 얻었다.

본 발명에 사용되는 투명 도전성 피막 형성용 도포액과 투명 피막 형성용 도포액에 관련하여, 양성 이온 교환 수지(미츠비시 화학 공업 주식회사에서 제조된 디에니온 SMNUPB)를 사용하여 탈이온화를 수행하여 각각의 도포액의 이온 농도를 조절하였다.

도포액 각각에 대해, 알카리 금속 이온 농도 및 알카리 토금속 이온 농도를 원자 흡수 분석으로, 다른 금속 이온 농도는 방사 분광화학 분석 및 암모늄 이온과 음이온 농도는 이온 크로마토그래피로 측정하였다.

표 1.

분산액	미립자		안정제 (미립자 1 중량비 당)		평균 입자 크기 (nm)	고체 분량도 (%)	용매
	종류	중량비	종류	량 (중량부)			
P-1	Au-Pd	50:50	폴리비닐알콜	0.01	10	2.0	물
P-2	Ag-Pd	70:30	폴리비닐피롤리돈	0.01	5	1.0	물
P-3	Ag-Pd	70:30	구연산삼중나트륨	0.01	8	2.0	물
P-4	Ag-Cu	90:10	폴리비닐알콜	0.01	20	2.0	물
P-5	Ag-Cu-Pd	63:7:30	폴리비닐알콜	0.01	22	2.0	물
P-6	Pt-Rh	95:5	폴리비닐알콜	0.01	10	1.0	물
P-7	Ag		폴리비닐알콜	0.01	30	3.0	물
P-8	Ag-Pd	70:30	폴리비닐알콜	0.01	34	3.0	물
P-9	Ag-Pd	70:30	폴리비닐알콜	0.01	34	3.0	물
P-10	Au		폴리비닐알콜	0.01	20	1.0	물
P-11	$Sb-SnO_2$				10	20	물
P-12	$Sn-In_2O_3$				70	20	물
P-13	전도성 탄소				100	20	에탄올
매트릭스	SiO_2					5.0	물

표 2.

피막	미립자 분산액		분산매		유기계 안정제		고형분량도	이온 농도
	종류	중량부	종류	중량부	종류	중량부	%중량	mmol/100g
C-1	P-1	100	물 부틸 셀로솔브	200 80			0.5	0.1
C-2	P-2	100	물 t-부탄올	100 50			0.4	0.2
C-3	P-3	50	물 t-부탄올	100 50			0.5	0.1
C-5	P-5	100	물 부틸 셀로솔브	200 100	구연산	0.4	0.5	0.3
C-6	P-5 P-13 매트릭스	100 1.3 5	물 부틸 셀로솔브	294 100	구연산	0.4	0.5	0.3
C-7	P-5 P-11 P-12 P-13 매트릭스	100 1.5 3 1 4	물 부틸 셀로솔브	450 100	구연산	0.4	0.5	0.3
C-8	P-6	10	물 부틸 셀로솔브	10 5			0.4	0.3
C-9	P-6 P-12	100 2.5	물 부틸 셀로솔브	17.5 30			1.0	1.1
C-10	P-1 매트릭스	100 4	물 부틸 셀로솔브	348 88			0.4	1.5
C-11	P-7	233	물 부틸 셀로솔브	587 160	N-메틸-2-피롤리돈	20	0.7	0.1
C-12	P-8	233	물 부틸 셀로솔브	587 160	N-메틸-2-피롤리돈	20	0.7	0.2
C-13	P-9	233	물 부틸 셀로솔브	587 160	N-메틸-2-피롤리돈	20	0.7	0.5
C-14	P-10 P-12 P-13	300 31.5 3.5	물 부틸 셀로솔브	485 160	N-메틸-2-피롤리돈	20	1.0	0.1
C-15	P-11 P-12 P-13	18 36 6	물 메탄올	246 694			1.2	0.2

실시예 1~9 및 비교예 1과 2

투명 도전성 피막이 도포된 판 유리의 제조:

40℃로 온도를 유지하면서 음극선관용 판 유리(14 인치)의 표면을 90초동안 100rpm의 속도로 회전법을 사용하여 (C-1)에서 (C-10), (C-14)와 (C-15)의 투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액 각각으로 도포하고 건조시켰다.

그후 형성된 투명 도전성 미립자층을 90초 동안 100rpm의 속도로 동일한 회전법을 사용하여 투명 피막 형성용 도포액 (B-1)으로 도포, 건조하고 표 3 에 기재된 조건하에서 가열하여, 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 얻었다.

투명 도전성 피막이 도포된 이러한 각각의 기재와 관련하여, 그 표면 저항성은 표면 저항계(미츠비시 석유화학 주식회사의 LORESTA)를 사용하여 측정하고 헤이즈는 헤이즈 컴퓨터(일본 전산 주식회사의 3000A)를 사용하여 측정하였다. 그것의 반사율은 반사율계(오츠카 전자 주식회사의 MCPD-2000)를 사용하여 측정하였고 표시된 반사율은 400 내지 700nm의 파장 범위내에 최저 반사율을 나타내는 파장에서 측정된 것이다. 미립자의 입자 크기는 마이크로트랙 입도 분석기(일기장제 주식회사의 제조)를 사용하여 측정하였다.

신뢰성 평가는 하기의 방법으로 수행된 내염수성 및 내산화성을 기초로하여 이루어졌다.

내염수성

상기 실시예와 비교예에서 얻어진 투명 도전성 피막이 도포된 기재 각각의 조각을 5%중량의 식염수에 부분적으로 침수시키고, 24시간 또는 48시간 방치한후 꺼냈다. 조각의 침수부분과 비침수부분 사이에서의 어떤 색조 변화를 관찰하였다.

내산화성

상기 실시예 및 비교예에서 얻어진 투명 도전성 피막을 각는 기재 각각의 조각을 부분적으로 2%중량의 과산화수소 용액에 침수하고, 24시간 동안 방치한 후 꺼냈다. 조각의 침수부분과 비침수부분 사이에서의 어떤 색조 변화를 관찰하였다.

평가기준

○: 변화 없음,

△: 약간의 변화가 관찰됨, 그리고

×: 선명한 변화가 관찰됨.

실시예 10과 11 및 비교예 3

투명 도전성 피막이 도포된 판 유리의 제조:

45℃의 일정 온도에서 음극선관용 판 유리(14 인치)의 표면을 90초동안 150rpm의 속도로 회전법을 사용하여 (C-11) 내지 (C-13)의 투명 도전성 피막 형성용 상기 도포액 각각으로 도포하고 건조하는 것을 제외하고, 실시예 1～9 와 비교예 1 및 2에서와 같은 방법으로 투명 도전성 피막이 도포된 기재를 제조하고 평가하였다.

표 3a.

	미립자 층 형성용 도포액	투명 피막 형성용 도포액	피막 형성 조건
실시예 1	C-1	B-1	160℃×30분
실시예 2	C-2	B-1	160℃×30분
실시예 3	C-3	B-1	160℃×30분
실시예 4	C-5	B-1	160℃×30분
실시예 5	C-6	B-1	160℃×30분
실시예 6	C-7	B-1	160℃×30분
실시예 7	C-8	B-1	160℃×30분
실시예 8	C-9	B-1	160℃×30분
실시예 9	C-10	B-1	160℃×30분
비교예 1	C-14	B-1	160℃×30분
비교예 2	C-15	B-1	200℃×30분
실시예 10	C-12	B-2	180℃×45분
실시예 11	C-13	B-2	180℃×45분
비교예 3	C-11	B-2	180℃×45분

표 3b.

	투명 전도성 피막이 부착된 기재					
	표면저항성 ($\Omega/\square$)	반사율 (%)	헤이즈 (%)	신뢰성		
				내염수성		내산화성
				24시간	48시간	
실시예 1	1×10^{3}	0.2	0.4	○	○	○
실시예 2	2×10^{2}	0.1	0.9	○	△	△
실시예 3	5×10^{2}	0.1	0.3	○	△	△
실시예 4	1×10^{3}	0.2	0.6	○	○	○
실시예 5	7×10^{3}	0.4	0.5	○	○	○
실시예 6	6×10^{3}	0.5	0.4	○	△	△
실시예 7	3×10^{2}	0.1	0.3	○	○	○
실시예 8	5×10^{3}	0.8	0.9	○	○	○
실시예 9	3×10^{3}	0.5	0.5	○	○	○
비교예 1	9×10^{4}	0.4	1.9	○	○	○
비교예 2	2×10^{5}	0.6	0.8	○	○	○
실시예 10	5×10^{2}	0.2	0.3	○	○	○
실시예 11	4×10^{2}	0.2	0.3	○	○	○
비교예 3	5×10^{2}	0.8	0.5	×	×	×

(57) 청구의 범위

청구항 1.

금속미립자 또는 합금미립자 상에 상기 금속 또는 합금 보다 높은 표준 수소 전극전위를 갖는 금속이 석출되어 되고, 평균 입자경이 1~ 200nm인 복합 금속미립자와 극성 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막 형성용 도포액.

청구항 2.

제1항에 있어서, 유기계 안정제를 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막 형성용 도포액.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 복합 금속미립자 이외에 도전성 미립자를 더 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막 형성용 도포액.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 투명 도전성 피막 형성용 도포액이 매트릭스를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막 형성용 도포액.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 매트릭스가 실리카로 된 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막 형성용 도포액.

청구항 6.

기재와,

기재상의 금속미립자 또는 합금미립자 상에 상기 금속 또는 합금 보다 높은 표준 수소전극전위를 갖는 금속이 석출되어 된, 평균 입자경 1 내지 200nm인 복합 금속 미립자를 포함하는 투명 도전성 미립자층과,

상기 투명 도전성 미립자층 상에 설치되어 상기 투명 도전성 미립자층 보다 도 굴절율이 낮은 투명피막으로 된 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재.

청구항 7.

제6항에 있어서, 상기 미립자층이 복합 금속미립자 이외에 도전성 미립자를 더 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 미립자층이 추가로 매트릭스를 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재.

청구항 9.

제8항에 있어서, 상기 매트릭스가 실리카로 된 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재.

청구항 10.

투명 도전성 피막형성용 도포액 중에 포함되는 복합 금속미립자가, 금속미립자 또는 합금미립자와 극성 용매를 포함하는 분산액에 상기 미립자를 구성하는 금속 보다도 높은 표준 수소전극전위를 갖는 금속의 염을 첨가하여, 금속미립자 또는 합금미립자 상에 상기 미립자를 구성하는 금속 보다도 높은 표준 수소전극전위를 갖는 금속을 석출시켜서 형성한 것으로, 평균 입자경이 1～200 nm인 복합 금속미립자와 극성 용매를 포함하는 투명 도전성 피막형성용 도포액을 기재 상에 도포하고,

건조하여 투명 도전성 미립자층을 형성하고,

이어서 상기 미립자층 상에 투명 피막형성용 도포액을 도포하여 상기 투명 도전성 미립자층 상에 상기 미립자층 보다도 굴절률이 낮은 투명 피막을 형성하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 11.

제10항에 있어서, 상기 투명 도전성 피막형성용 도포액이 유기계 안정제를 포함하고, 또한 상기 투명 피막형성용 도포액이 산을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 12.

금속미립자 또는 합금미립자와 극성 용매를 포함하는 투명 도전성 피막형성용 도포액을 기재 상에 도포하고,

건조하여 투명 도전성 미립자층을 형성하고,

이어서 상기 미립자를 구성하는 금속 보다도 높은 표준 수소전극전위를 갖는 금속의 이온을 포함하는 투명 피막형성용 도포액을 상기 투명 도전성 미립자층 상에 도포하여, 상기 미립자층에 상기 미립자층 보다도 굴절률이 낮은 투명 피막을 형성하는 동시에, 상기 미립자층 중에 포함되는 금속미립자 또는 합금미립자 상에 상기 미립자를 구성하는 금속 보다도 높은 표준 수소전극전위를 갖는 금속을 석출시켜서, 금속미립자 또는 합금미립자를 복합 금속미립자로 하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 13.

제12항에 있어서, 상기 투명 도전성 피막형성용 도포액이 유기계 안정제를 포함하고, 또한 상기 투명 피막형성용 도포액이 산을 포함하는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 14.

제10, 11, 12 및 13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 도전성 피막형성용 도포액이 금속미립자, 합금미립자 및 복합 금속미립자 이외에 도전성 미립자를 더 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 15.

제 10, 11, 12 및 13항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 투명 도전성 피막형성용 도포액이 추가로 매트릭스 형성성분을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 16.

제15항에 있어서, 상기 매트릭스 형성 성분이 가수분해성 유기 규소화합물을 산촉매의 존재하에서 가수분해하여 얻어진 실리카 중축합체인 것을 특징으로 하는 투명 도전성 피막이 도포된 기재의 제조방법.

청구항 17.

제6, 7, 8 및 9항 중의 어느 한 항의 투명 도전성 피막이 도포된 기재로 구성된 전면판을 구비하여, 투명 도전성 피막이 상기 전면판의 외표면에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 표시장치.