(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
H01J 9/227

(45) 공고일자 1998년12월01일
(11) 등록번호 특0158023
(24) 등록일자 1998년08월03일

(21) 출원번호 특1994-035928
(22) 출원일자 1994년12월22일
(65) 공개번호 특1995-020916
(43) 공개일자 1995년07월26일
(30) 우선권주장 8/168,485 1993년12월22일 미국(US)

(73) 특허권자 알씨에이 톰슨 라이센싱 코오포레이션 데니스 에이치. 어얼벡
미합중국 뉴져지 프린스턴 투 인디펜던스 웨이
(72) 발명자 파비트라 다타
미합중국 뉴져지 크랜버리 예거로드 9
니틴 비탈비 데사이
미합중국 뉴져지 프린스턴 정션 애머스트 웨이7
로날드 노만 프릴
미합중국 뉴져지 해밀턴 스퀘어 에이커즈 드라이브 125
유진 사무엘 폴리니악
미합중국 뉴져지 윌링보로 글로버 래인 13
(74) 대리인 이상섭, 나영환

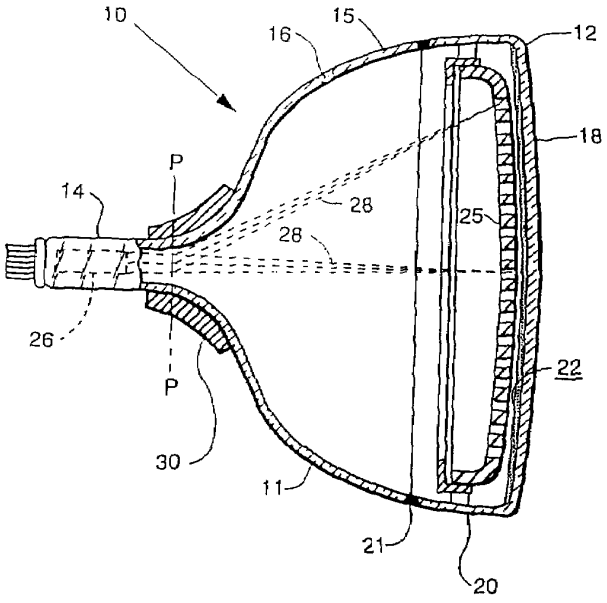
심사관 : 이두희

(54) 유기 전도체를 사용하는 전자사진술에 의한 음극선관의 스크린 제조방법

요약

본 발명은 컬러 음극선관(CRT)(10)용 화면판 패널(12)의 내면상에 스크린 조립품(22, 24)을 전자사진술로 제조하는 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 상기 패널(12)의 내면을 전도성 용액으로 피복하여 휘발성 전도성층(32)을 형성한 후, 상기 전도성층위에 상도층으로서 광전도성 용액을 피복하여 휘발성 유기 광전도성층(34)을 형성시키는 단계를 포함한다. 상기 전도성층은 4급 암모늄 고분자전해질 및 계면활성제를 포함하고, 광전도성층용 전극을 제공하고, 종래의 전도성층에 비해 향상된 전기적 특성 및 물리적 특성을 가진다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

유기 전도체를 사용하는 전자 사진술에 의한 음극선관의 스크린 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명에 따라 제조한 컬러 음극선관의 방향부분 단면의 평면도이다.

제2도는 제1도에 도시된 음극선관의 스크린 조립체의 단면이다.

제3도는 전자사진술에 의한 스크린 제조방법에 사용된 처리과정 서열을 나타낸 블록도식이다.

제4도는 본 발명의 전도성층(32) 위에 덮힌 광전도성층(34)을 나타낸 화면판 패널의 단면이다.

제5도는 제1도에 제시된 음극선관의 스크린 조립체의 다른 실시태양이다.

제6도는 여러 가지 전도성층의 저항율을 상대습도(%)와 함수관계로 나타낸 그래프이다.

제7도는 본 발명의 전도성층 위에 피복된 광전도성층의 광흡수작용 및 감광도의 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 음극선관(CRT)용 발광 스크린 조립체를 전자사진술로 제조하는 방법, 다시 말하면, 개량된 물질을 사용하여 위에 덮히는 광전도성층의 전극으로써 작용하는 유기 전도성층을 제공하는 방법에 관한 것이다. 상기 개량된 전도성층은 종래의 전도성층에 비해 우수한 전기적 특성 및 물리적 특성을 지닌다.

다타외 다수의 미합중국 특허 제4,921,767호(1990. 5. 1)에는 적절히 제조되고 정전기적으로 충전이 가능한 표면상에 침적된, 건조 분말화되고, 마찰전기적으로 충전된 스크린 구조체 물질을 사용하여 CRT 화면판의 내면상에 발광 스크린 조립체를 전자사진술로 제조하는 방법이 기재되어 있다. 충전 가능한 표면, 또는 광수용체는 전도성층 위에 덮힌 유기 광전도성층을 포함하는데, 이 둘은 모두 CRT 패널의 내면상에 용액형태로 순차적으로 침적된다.

상기 언급된 특허의 전도성층은 주석 산화물, 인듐 산화물 또는 인듐-주석의 혼합물의 산화물과 같은 무기 전도체, 또는 위스콘신주 밀워키에 소재한 알드리치 케미칼 컴패니에서 Polybrene으로 시판하는 고분자전해질로 이루어진 휘발성 유기 전도성 물질을 포함한다. 후자에 언급한 물질의 결점은 높은 표면 저항율($\geq 10^{11}$ ohms/square)을 가져서, 낮은 상대습도(50%RH)에서 전도성층 위에 덮힌 광전도성층의 불균질한 충전 및 느린 충전을 유발한다는 점이다. 또한 박막화중에 균열되고, 결정화되기 쉽고, 스크린 조립체에 결함을 야기한다.

상기 후자에서 언급한 공지된 물질의 상술한 단점을 해결하고, 저렴하면서도 광전도성층과 상용성이 있는 적당한 물질이 요구된다.

본 발명에 따르면, 컬러 CRT의 화면판 패널의 내면상에 발광 스크린 조립체를 전자사진술로 제조하는 방법은 패널표면을 4급 암모늄 고분자전해질 및 계면 활성제를 포함하는 전도성 용액으로 피복하여 휘발성 유기 전도성층을 형성하는 단계, 및 유기 전도성층 위에 광전도성 용액을 입히므로써 휘발성 유기 광전도성층을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 4급 암모늄 고분자 전해질은 폴리(디메틸-디알릴-암모늄클로라이드), 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸 피롤리듐 클로라이드) (3,4-DNDP 클로라이드), 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸 피롤리듐 니트레이트) (3,4)-DNDP 니트레이트), 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸 피롤리듐 포스페이트) (3,4--DNDP 포스페이트), 및 비닐이미다졸륨 메토설 페이트와 비닐피롤리돈의 공중합체로 이루어진 군중에서 선택된다.

제1도는 직사각형 화면관 패널(12) 및 직사각형 퓨넬(funnel) (15)로 연결된 관상 목(14)을 포함하는 유리외피(11)를 가진, CRT와 같은, 컬러 디스플레이 장치(10)를 나타낸 것이다. 퓨넬(15)은 양극 버튼(16)과 접촉하여 목(14) 내로 연장되는 내부 전도성 피복물(도시되지 않음)을 가진다. 패널(12)은 화면이 되는 화면판 또는 기판(18) 및 주변 플랜지 또는 측벽(20)을 포함하는데, 이는 유리 프릿(frit) (21)에 의해 퓨넬(15)에 봉합된다. 3색 발광 스크린(22)은 화면판(18)의 내면상에서 지지된다. 제2도에 제시된 스크린(22)은, 적색-방출성, 녹색-방출성 및 청색-방출성 발광체 줄, 각각 R, G 및 B로 구성된 다수의 스크린 소자를 포함하는 라인 스크린이 바람직하며, 이들 발광체 줄은 순환적 순서로 색군 또는 3줄의 화상소자, 또는 3색조로 배열되고 충돌 전자광선이 발생하는 면에 대략 수직 방향으로 연장한다. 이 실시태양의 일반 화면 위치에서, 인광체 줄은 수직방향으로 연장된다. 발광체 줄은 당해 기술분야에 공지된 바와같이 광-흡수성 매트릭스 물질(23)에 의해 서로 격리되는 것이 바람직하다. 대안적으로, 스크린은 점 스크린일 수 있다. 알루미늄으로 구성되는 것이 바람직한 얇은 전도성층(24)은 스크린(22)을 덮고, 발광체 소자로부터 방출된 빛을 화면판(18)을 통해 반사시킬 뿐 아니라 스크린에 균일한 전위를 제공하는 수단을 제공한다. 스크린(22) 및 그 위에 덮힌 알루미늄층(24)이 스크린 조립체를 구성한다.

다시 제1도를 살펴보면, 다 개구형의 색상 선택 전극, 또는 섀도우 마스크(25)가 통상적인 수단에 의해 스크린 조립품에 대해 소정의 간격으로 제거가능하게 부착되어 있다. 제1도에서 점선으로 도시된 전자총(26)은 목(14) 내의 중심에 설치되어 수렴경로를 따라 마스크(25)의 개구부를 통해 스크린(22)에 3개의 전자광선을 발생 및 투사한다. 예를들어, 총(26)은 모렐외 다수의 미합중국 특허 제4,620,133호(1986. 10. 28)에 기재된 종류의 이-전위 전자총, 또는 임의의 다른 적당한 전자총을 포함한다.

음극선관(10)는 퓨넬과 목 연결부 영역에 위치한 요크(30)와 같은 외부 자기 편향요크와 함께 사용하도록 되어 있다. 활성화된 요크(30)는, 광선이 스크린(22) 상에서 직사각형 래스터형태로 수평 방향 및 수직 방향으로 주사하도록 자기장에 3개의 광선(28)을 적용시킨다. 최초 편향(0편향상태)은 요크(30)의 거의 중앙에서 제1도의 P-P선으로 제시된다. 간략하게 하기위해, 편향영역에서 편향 광선 경로의 실제 곡률은 제시하지 않는다.

스크린(22)은 상기 언급된 미합중국 특허 제4,921,767호에 기재되고, 제3도의 블록도식에 제시된 전자사진 스크린(EPS)방식으로 제조된다. 먼저, 패널(12)은 당해 기술분야에 공지된 바와같이 가성용액으로 세척하고, 물로 헹구고, 완충된 플루오르화수소산으로 에칭한 후 물로 다시 헹군다. 이어서 화면판(18)의 내면에는, 적당한 층, 바람직하게는 피복된 유기 광전도성(OPC)층(34)을 위한 전극을 제공하는 유기전도성(OC)물질의 층(32)을 포함하는 광수용체가 제공된다. OC층(32) 및 OPC층(34)은 제4도에 제시된다.

EPS 방법으로 매트릭스를 형성하기 위해, OPC층(34)을 다타외 다수의 미합중국 특허 제5,083,959호(1992. 1. 28)에 기재된 종류의 코로나 충전기를 사용하여 +200 내지 +700볼트의 적당한 전위로 충전시킨다. 섀도우 마스크(25)는 패널(12)에 삽입되고 양전하를 띤 OPC층(34)은 섀도우 마스크(25)를 통해, 통상적인 3개가 1세트(three-in-one)인 라이트하우스내에 배치된 크세논 섬광등으로부터의 광선과 같은 화학선에 노광된다. 각 노광 후, 램프를 다른 위치로 이동시켜 전자총으로부터 전자광선의 입사각을 두배로 한다. OPC층의 영역을 방전시키는데에는 3개의 다른 램프위치로부터의 3회의 노광이 요구되는데, 이때 광-방출 발광체는 연속적으로 침적되어 스크린(22)을 형성할 것이다. 노광단계후, 섀도우 마스크(25)가 패널(12)로부터 제거되고, 패널은 미합중국 특허출원 제132,263호(1993. 10. 6)에 기재된 것과 같은 제1현상기로 이동한다. 현상기는 흡광성 검정색 매트릭스 스크린 구조체물질의 적당히 제조된 건조-분말입자를 포함한다. 매트릭스 물질은 현상기에 의해 마찰전기적으로 음극 하전된다. 음극 하전된 매트릭스 물질은 상기 언급된 미합중국 특허 제4,921,767호에 기재된 바와같이 단일 단계로 직접 침적될 수 있거나, 리들 외 다수의 미합중국 특허 제5,229,234호(1993. 7. 20)에 기재된 바와같이 이 단계로 직접 침적될 수 있다. 이 단계 매트릭스 침적방법은 생성된 매트릭스의 불투명도를 증가시킨다. 광방출 발광체 물질은 이어서 상기 언급된 미합중국 특허 제4,921,767호에 기재된 방식으로 침적된다.

또한 당해 기술분야에 공지되고 매여드의 미합중국 특허 제3,558,310호(1971. 1. 26)에 기재된 종류의 통상적인 습식 매트릭스 제조방법을 사용하여 매트릭스를 형성할 수 있다. 습식방법을 통해 매트릭스를 형성하면, 광수용체가 매트릭스상에 형성되고, 상기 언급된 미합중국 특허 제4,921,767호에 기재된 방식으로 발광체물질이 침적된다.

상기된 두 가지 선(先) 매트릭스 방법에 대안적인 방법으로서, 발광체물질을 EPS 방법으로 침적시킨 후 매트릭스(123)를 전자사진술로 형성할 수 이다. 이 후(後)매트릭스 방법은 에만 II의 미합중국 특허 제5,240,798호(1993. 8. 31)에 기재된다. 제5도는 미합중국 특허 제5,240,798호의 후 매트릭스 방법에 따라 제조한 스크린(122) 및 알루미늄 피복층(124)을 포함하는 스크린 조립체를 나타낸 것이다.

후 매트릭스 방법에서, 적색-, 청색-, 및 녹색 방출 발광체물질, 각 R, B 및 G는 광수용체의 양극 하전된 OPC층(34)상에 발광체 스크린 구조체물질의 마찰전기적-양극 하전된 입자들을 순서대로 침적시키므로써 형성된다. 충전방법은 상기된 바와 동일하고 상기 미합중국 특허 제5,083,959호에서와도 동일하다. 3개의 발광체가 침적된 후, OPC층(34)은 다시 양전위로 균일하게 하전되며, 상기 침적된 발광체물질을 포함하는 패널은 매트릭스 스크린 구조체물질에 마찰전기적 음전하를 제공하는 매트릭스 현상체상에 침적된다. 발광체 스크린 소자를 격리시키는 광전도 성층의 양극 하전된 개방영역은 개방영역상에 음극 하전된 매트릭스 물질을 침적시키므로써 직접 현상되어 매트릭스(123)를 형성한다. 이 방법은 직접현상방법으로 칭해진다. 스크린 구조체물질은 이어서 상기 언급된 미합중국 특허 제4,921,767호에 기재된 바와같이 고정되고 박막화된다. 층(24)의 제공에 대해 상기된 목적을 위해 알루미늄층(124)이 스크린(122)상에 제공된다. 알루미늄 처리된 스크린 조립체를 가진 화면판 패널은 이어서 약 425℃에서 열처리하여 스크린 조립체의 성분들을 휘발시킨다. OPC층(34)상에 제공된 전하의 극성과 스크린 구조체물질상에 유도된 마찰전기 전하의 극성을 바꾸므로써 상기 스크린 제조방법을 변형시켜, 상기된 것과 구조면에서 동일한 스크린 조립체를 형성시킬 수 있다.

제4도를 다시 참조하면, OC층(32)은 패널(12)의 내면을 2 내지 6중량%의 4급 암모늄 고분자전해질, 약 0.001 내지 0.1, 바람직하게는 약 0.01중량%의 적당한 계면활성제, 약 0.5 내지 2중량% 또는 그 미만의 폴리비닐 알콜(PVA); 및 나머지량의 탈이온수로 구성된 유기 전도성 수용액으로 피복하므로써 형성된다. 공중합체 제제의 경우에, 전도성 용액은 5중량%의 전해질, 0.05중량%의 계면활성제, 및 나머지량의 탈이온수로 구성된다. 4급 암모늄 고분자전해질은 폴리(디메틸-디알릴-암모늄 클로라이드); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 클로라이드) (3,4-DNDP 클로라이드); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 니트레이트) (3,4-DNDP 니트레이트); 및 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 포스페이트) (3,4-DNDP 포스페이트)로 구성된 군중에서 선택된 동족중합체이다. 대안적으로, 비닐이미다졸륨 메토설페이트(VIM) 및 비닐피롤리돈(VP)과 같은 적당한 공중합체가 전도성 용액에 사용될 수 있다.

폴리(디메틸-디알릴-암모늄 클로라이드)는 미합중국, 펜실베이니아, 피츠버그 소재의 칼곤 코오포레이션에서 Cat-Floc-C 또는 Cat-Floc-T-2로서 시판되고; VIM와 VP의 공중합체는 미합중국, 뉴져지, 파시파니 소재의 BASF 코오포레이션에서 MS-905로 시판된다. 시판되는 Cat-Floc 물질은 0.6중량%의 고분자전해질, 0.3중량%의 폴리비닐필롤리돈, 및 약 99중량%의 메틸알콜과, NaCl 및 K_2SO_4와 같은 무기염을 포함하는데, 이들 무기염은 패널의 소성 후 완전히 제거되지 않는다. 염화물 이온은 유기 전도체를 제조하는데 사용되기 전에, 구입된 물질로부터 제거되거나, 또는 적어도 농도가 저하되어야 한다. 시판되는 물질은 100g당 약 US $0.20이거나 또는 패널당 약 US $0.002이다.

Cat-Floc 물질의 유기 중합체쇄에 결합된 염화물 이온을 제거하기 위해, 2시간동안 Cat-Floc의 10% 용액을 3배의 증류수에 용해시키고 10%의 고형 음이온 교환비드와 혼합한다. 이어서 상기 혼합물을 5μ의 가압 여과기를 통해 여과하고, 이온 교환에 따른 Cat-Floc를 아세톤 용액으로부터 침전화한다. 이어서 침전물을 80;20 비율의 아세톤;물로 세척하고 물에 용해시키므로써 50중량%의 Cat-Floc를 함유한 수용액을 제조한다. 무-염화물 Cat-Floc의 pH는 12 내지 13이다.

pH는 0.1% HNO_3 또는 0.1% H_3PO_4로 적정하여 pH_4로 조절된다.

하기 실시예는 OC층(32)을 더욱 상세히 설명하고자 하는 것이나, 이에 제한되지는 않는다.

[OC 실시예 1]

1시간동안 하기 성분들을 완전히 혼합하고 1μ 필터를 통해 용액을 여과하므로써 유기 전도성 용액을 형성한다. 용액의 점도는 2.6센티포즈(cp)이다.

폴리(디메틸-디알릴-암모늄 클로라이드) 수용액(50%)	100g(5중량%):
Pluronic L-72(물 : 메탄올(50 : 50)중 5%)(뉴저어지, 파시파니 소재의 BASF에서 시판)과 같은 계면활성제	2g(0.01중량%): 및
탈이온수	900g(나머지량).

[OC 실시예 2]

OC 실시예 1에 기재된 방식으로 하기 성분들을 혼합하고 여과하므로써 제2 유기 전도성 용액을 형성한다. 용액의 점도는 5cp이다.

폴리(디메틸-디알릴-암모늄 클로라이드) 수용액(50%)	60g(3.2중량%):
폴리비닐 알콜 수용액(10%)	90g(0.96중량%):
메탄올(50) : 물(50)중의 Pluronic L-72 용액(5%)	2g(0.01중량%): 및
탈이온수	778g(나머지량).

[OC 실시예 3]

OC 실시예 1에 기재된 방식으로 하기 성분들을 혼합하고 여과하므로써 제3 유기 전도성 용액을 형성한다. 용액의 점도는 3cp이다.

폴리(3,4-DNDP 클로라이드)수용액(50%)	100g(5.3중량%):
메탄올(50) : 물(50)중의 Pluronic L-72 용액(5%)	2g(0.01중량%): 및
탈이온수	778g(나머지량).

동일량의 폴리(3,4-DNDP 니트레이트) 또는 폴리(3,4-DNDP 포스페이트를 폴리(3,4-DNDP 클로라이드) 대신 상기 용액중에 사용할 수 있다.

[OC 실시예 4]

OC 실시예 1에 기재된 방식으로 하기 성분들을 혼합하고 여과하므로써 제4 유기 전도성 용액을 형성한다. 용액의 점도는 1.9cp이다.

Cat-Floc-C 수용액(50%)	100g(5중량%):
메탄올(50) : 물(50)중의 Pluronic L-72 용액(5%)	2g(0.01중량%): 및
탈이온수	900g(나머지량).

[OC 실시예 5]

OC 실시예 1에 기재된 방식으로 하기 성분들을 혼합하고 여과하므로써 제5 유기 전도성 용액을 형성한다. 용액의 점도는 2.6cp이다.

Cat-Floc-C 수용액(50%)	60g(3.2중량%):
PVA 수용액(10%)	90g(0.96중량%):
메탄올(50) : 물(50)중의 Pluronic L-72 용액(5%)	2g(0.01중량%): 및
탈이온수	778g(나머지량).

[OC 실시예 6]

하기 유도 전도체 물질은 상기 언급한 미합중국 특허 제4,921,767호에 개시되어 있고, 대조예로서 사용된다. 용액의 점도는 2.2cp이다.

이오넨 중합체 1,5 디메틸-1,5-디메틸디아조-운데카메틸렌-폴리 메토브로 마이드(미합중국, 위스콘신, 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴페니에서 Polybrene(상표명)으로 시판)	**60g(3중량%);**
폴리아크릴산(PAA) 수용액(25%)	**120g(1.5중량%);**
메탄올(50) : 물(50)중의 Pluronic L-72 용액(5%)	**1.5g(0.004중량%); 및**
탈이온수	**1812g(나머지량).**

[OC 실시예 7]

비닐이미다졸륨 메토설페이트(VIM)와 비닐피롤리돈(VP)의 MS-905 공중합체	**100g(5중량%);**
메탄올(50) : 물(50)중의 Pluronic L-72 용액(5%)	**3g(0.01중량%); 및**
탈이온수	**900g(나머지량).**

상대습도의 함수인 저항율을 상기 제시된 OC 실시예를 위해 측정하였다. 유리 슬라이드 위에 용액을 피복하였다. 피복두께는 0.5, 1 및 2μ이었고, ASTM-D 257 표면저항 측정 탐침을 사용하여 전도성 필름이 dc 부피 및 표면저항을 측정하였다. 피복된 유리 슬라이드는 5, 20, 30, 50, 60 및 90%의 상대습도하에서 24시간 동안 저장하였다. 모든 필름 샘플의 표면저항은 필름두께와 무관하되 상대습도에 의존적인 것으로 밝혀졌다. 표 1은 50% 상대습도(RH) 하에서 6개의 OC 필름에로 제조한 필름의 저항율(ohms/square)을 나타낸 것이다.

[표 1]

OC 식별명	저항율(ohms/square)
실시예 1	5×10^{7}
실시예 2	6×10^{8}
실시예 3	1.8×10^{7}
실시예 4	4×10^{7}
실시예 5	3×10^{8}
실시예 6	5×10^{10}
실시예 7	2×10^{7}

실시예 3, 5 및 6의 결과는 제6도의 그래프에 제시하였다. 실시예 3은 최저 저항을 가지며, 실시예 5는 현재 EPS 방법에서 바람직한 OC층에 통상적이다. 실시예 6, 즉 기존의 OC의 저항은 50% 이하의 상대습도에서 EPS 방법에 사용하기에는 너무 높다.

무-염화물 물질이 CRT 용도를 위한 OC층(32)에 바람직하다. VIM 및 VP를 포함하는 상기 언급된 MS-905, 즉 실시예 7은 염화물을 포함하지 않고 약90중량%의 VIM 및 10중량%의 VP로 구성된다. MS-905의 저항율은 60% 및 30%의 상대습도하에서 각각 3×10ohms/square 및 3×10ohms/square이다.

OPC층(34)은 OC층(32)을 적당한 수지, 전자 공여체물질, 전자 수용체물질, 계면활성제 및 유기용매를 포함하는 유기 광전도성 용액으로 피복하여 형성한다. 상기 용액은 건조시 휘발성 유기 광전도성층을 형성

한다. 광전도성 용액에 사용된 수지는 폴리스티렌, 폴리-알파-메틸스티렌, 폴리스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메타크릴산의 에스테르, 폴리이소부틸렌, 및 폴리프로필렌 카르보네이트르로 이루어진 군중에서 선택된다. 전자 공여체 물질은 1,4-디(2,4-메틸페닐)-1,4-디페닐 부타트리엔(2,4-DMPBT); 1,4-디(2,5-메틸페닐)-1,4디페닐 부타트리엔(2,5-DMPBR); 1,4-디(3,4-메틸 페닐)-1,4 디페닐 부타트리엔(3,4-DMPBT);1,4-디(2-메틸페닐)-1,4-디페닐 부타트리엔(2-DMPBT); 1,4 디페닐-1,4 디페닐페닐 부타트리엔(2-DPBT); 1,4-디(4-플루오로페닐)-1,4 디페닐 부타트리엔(4-DFPBT); 1,4-디(4-브르모 페닐)-1,4 디페닐 부타트리엔(4-DBPBT); 1,4-디(4-클로로페닐)-1,4 디페닐 부타트리엔(4-DCPBT); 및 1,4-디(4-트리플루오로메틸페닐)-1,4 디페닐 부타트리엔(4-DTFPBT)로 이루어진 군중에서 선택된다. 전자 수용체물질은 9-플루오레논(9-F); 3-니트로-9-플루오레논(3-NF); 2,7-디니트로-9-플루오 레논(2,7-DNF); 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논(2,4,7-TNF); 2,4,7-트리니트로-9-플루오렌릴리덴 말로노니트릴(2,4,7-TNFMN); 안트로퀴논(AQ); 2-에틸안트로 퀴논(2-EAQ); 1-클로로안트로퀴논(1-CAQ); 2-메틸안트로퀴논(2-MAQ); 및 2,1-디클로로-1,4 나프타퀴논(2,1-DCAQ)으로 이루어진 군중에서 선택된다. 계면활성제는 미합중국, 코넷티컷, 덴버리소재의 유니온 카바이드에서 시판되는 실리콘 U-7602, 또는 미합중국, 뉴욕, 워터포드 소재의 제너럴 일렉트릭 컴패니에서 시판되는 실리콘 실라-100일수 있고; 용매는 톨루엔 또는 크실렌일 수 있다.

하기 실시예는 본 발명의 OPC층(34)을 보다 자세히 설명하고자 하는 것이나, 이에 국한되는 것은 아니다.

[OPC 실시예 1]

미합중국 오하이오, 아크론 소재의 굿이어 타이어 앤드 러버 컴패니에서 시판되는 plitone-1035(상표명)와 같은 폴리스티렌-부타디엔 공중합체 수지 300g(10중량%)를 2648g(약 88중량%)의 톨루엔에 첨가하고 plitone이 완전히 용해될 때가지 교반한다. 이어서, 테트라페닐부타트리엔(TPBT)과 같은 전자 공여체 물질 50g(1.66 중량%) 및 2,4,7-트리니트로-9-플루오레논(TNF)과 같은 전자 수용체 물질 2.5g(0.083 중량%)을 용액에 첨가하고 TNF가 모두 용해될때까지 교반한다. 용액을 교반하면서 실리콘 실라-100과 같은 계면활성제 0.15g(0.005 중량%)을 첨가한다. 모든 성분들이 용해되면 생성된 용액을 구멍크기가 10μ 내지 0.5μ인 일련의 단계적 여과기들을 통해 여과한다. 여과된 광전도성 용액의 점도는 6cp이다. 이 용액은 상기 언급된 미합중국 특허 제4,921,767호에 기재된 용액과 유사하며 대조예로서 사용된다.

[OPC 실시예 2]

OPC 실시예 2의 용액은 OPC 실시예 1에 기재된 방식으로 제조하며, 하기 성분들을 포함한다:

plitone-1035	**300g (10 중량%)**
(2,4-DMPBT)	**50g (1.66 중량%)**
(TNF)	**2.5g (0.083 중량%)**
실리콘 실라-100	**0.15g (0.005 중량%)**
톨루엔	**2648g (나머지량)**

상기 성분들을 혼합하여 단계적 여과기들을 통해 여과한 후, 용액의 점도는 7cp이었다.

[OPC 실시예 3]

OPC 실시예 3의 용액은 OPC 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고 하기 성분들을 포함한다:

plitone-1035	**450g (14 중량%)**
(2,4-DMPBT)	**75g (2.36 중량%)**
TNF	**3.7g (0.12 중량%)**
실리콘 실라-100	**0.15g (0.005 중량%)**
톨루엔	**2648g (나머지량)**

실시예 3의 용액의 점도는 13cp이다.

[OPC 실시예 4]

OPC 실시예 4의 용액을 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고 점도는 30±2cp이다. 점도는 피복 공정에 적당한 용매를 첨가하므로써 조절한다. OPC 실시예 4의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌(미합중국, 일리노이, 시카고 소재의 아모코 컴패니에서 Amoco 1R3P7로 시판)	300g
2.5 DMPBT	50g (1.66 중량%)
TNF	2.5g (0.083 중량%)
실리콘 실라-100	0.15g (0.005 중량%)
톨루엔	2648g (나머지량)

[OPC 실시예 5]

OPC 실시예 5의 용액은 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고 점도는 28cp이다. OPC 실시예 5의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌	300g (10 중량%)
2-DPBT	50g (1.66 중량%)
TNF	2.5g (0.083 중량%)
실리콘 실라-100	0.15g (0.005 중량%)
톨루엔	2648g (나머지량)

[OPC 실시예 6]

OPC 실시예 6의 용액은 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고 점도는 30cp이다. 상기 용액의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌	300g (10 중량%)
2,4-DMPBT	50g (1.66 중량%)
TNF	2.5g (0.083 중량%)
실리콘 실라-100	0.15g (0.005 중량%)
톨루엔	2648g (나머지량)

[OPC 실시예 7]

OPC 실시예 7의 용액은 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고 점도는 31cp이다. 이 용액의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌	300g (10 중량%)
2,4-DMPBT	50g (1.66 중량%)
2-EAQ	7.5g (0.25 중량%)
실리콘 U-7602	0.15g (0.005 중량%)
톨루엔	2648g (나머지량)

[OPC 실시예 8]

OPC 실시예 8의 용액은 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고, 점도는 30cp이다. 이 용액의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌	300g (10 중량%)
2,4-DMPBT	50g (1.66 중량%)
TNF	2.5g (0.083 중량%)
2-EAQ	7.5g (0.25 중량%)
실리콘 U-7602	0.15g (0.005 중량%)
톨루엔	2648g (나머지량)

[OPC 실시예 9]

OPC 실시예 9의 용액은 OPC 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고, 점도는 29cp이다. 이 용액의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌	300g (10 중량%)
2,4-DMPBT	50g (1.66 중량%)
TNF	2.5g (0.083 중량%)
1-CAQ	7.5g (0.25 중량%)
실리콘 U-7602	0.15g (0.005 중량%)
톨루엔	2648g (나머지량)

[OPC 실시예 10]

OPC 실시예 10의 용액은 OPC 실시예 1에 기재된 바와같이 제조하고 점도는 28cp이다. 이 용액의 성분은 다음과 같다:

폴리스티렌	300g (10 중량%)
2,4-DMPBT	50g (1.66 중량%)
2-EAQ	7.5g (0.25 중량%)
TNF	2.5g (0.083 중량%)
실리콘 U-7602	0.15g (0.005 중량%)
크실렌	2648g (나머지량)

상기 OPC 용액의 10개의 수록된 실시예에서는 1부의 전자 공여체 물질에 대해 6부의 수지의 중량비를 사용하나, 상기 중량비는 8부의 수지와 1부의 전자 공여체 물질 내지 2부의 수지와 1부의 전자 공여체 물질일 수 있다. 8:1 비율에서는, 용액의 광전도성이 저하되며, 2:1 비율에서, 제제가 불안정하게 되어, 전자 공여체 물질이 용액으로부터 침전화되기 시작하는 경향이 있다. 용액의 감도 및 이로부터 제조된 OPC 층의 성능을 최적화하기 위해, 수지 대 전자 공여체 물질의 비는 4:1 내지 6:1이어야 한다. 전자 수용체 물질은 용액 총 중량의 0.05 내지 1.5 중량% 이내로 결정되었다. 모든 OPC 용액을 용액 제제에 사용된 용매에 따라 톨루엔 또는 크실렌으로 희석시키므로써 점도가 12.5, 17.7, 24 및 28cp인 샘플을 수득하였다. 이들 OPC 용액을 적당한 OC층으로 미리 피복된 20V(20 인치의 대각선 치수)의 화면판 패널상에 피복하였다. OC층(32)과 OPC층(34)을 각각 형성하기에 바람직한 피복방법은, 다량의 물질을 침적시킨후 패널을 회전시키므로써 용액을 균일하게 분산시키고 실질적으로 균일한 두께의 층을 형성시키는 스핀 코트방법이다. 통상적으로, OC층(32)의 두께는 약 1μ이고, OPC층(34)의 두께는 OPC 용액의 점도에 좌우된다. 예를들어, 12.5, 17.7, 24 및 28cp의 점도에 대해 OPC 층의 두께는 각각 4μ, 6μ, 8μ, 및 11μ였다. OPC 층의 적정 두께는 5μ 내지 6μ인 것으로 밝혀졌으며, 이는 15 내지 20cp의 점도범위에 해당한다. 모든 OPC는 실시예 1 및 3을 제외하고는 양호한 층을 형성시키는데, 실시예 1 및 3에서는 pliotone-1035에 있는 부타디엔 도메인에 의해 야기될 수 있는 OPC 필름에서의 결점이 나타난다.

OC 실시예 1-7에 따라 제조된 용액을 사용하여 제조한 OC층(32)은 OPC층(34)으로 OC층을 피복하여 광수용체를 형성시키므로써 평가하였다. OPC 실시예 8에 따라 제조한 OPC 층을 상기 테스트의 표준으로서 선택하였는데, 이는 전자 공여체 물질, 즉(2,4-DMPBT)가 시험된 공여체 물질중 가장 감광성이 높은 물질이며 10회의 섬광처리후 낮은 잔류 전압을 가지는 바, 즉 매우 양호한 광방전 특성을 가지기 때문이다. 부가로, 2,4-DMPBT-폴리스티렌 필름은 425℃에서 20분 이내에 거의 완전히 소성시키는데, 이는 스크린으로부터 광선출력을 최대화하는데 필요하다. 최종적으로, OPC 실시예 8에 사용된 전자 수용체(2-EAQ)는 톨루엔에서 양호한 용해도를 지니며 비-독성이다. OC 실시예 1-7를 각각 사용하는 샘플 슬라이드를 OPC 실시예 8로 피복한 후 50%의 상대습도 및 23℃의 온도에서 적당한 충전 장치를 사용하여 코로나 충전처리하였다. 샘플 슬라이드를 코로나 충전률(볼트/초); 암방전률(볼트/초); 및 크세논 섬광램프로부터 1, 5 및 10회의 섬광에 노광시킨후 광수용체상에 잔류하는 전압에 대해 측정하였다. 암방전은 불연속적인 코로나 충전후 90초동안 암실에서 유지시킨다음 광수용체상의 표면 전압으로 정의된다. 테스트 결과는 표 2에

기재하였다.

[표 2]

OC확인	충전율 (볼트/초)	암흑방전율 볼트/초	섬광의 노광전압(W/#) 1	5	10
실시예 1	18.5	1.5	217	128	73
실시예 2	17	1.3	230	139	77
실시예 3	20.2	1.1	200	110	54
실시예 4	17.5	1.5	220	130	78
실시예 5	16.6	1.5	240	148	85
실시예 6	7.5	1.0	180	160	100
실시예 7	22	1.0	240	120	50

이어서 상기한 OC 용액을 사용하여 다수의 광수용체에 대해 스크린 침적 특성을 평가하였는데, 이들 OC 용액 각각은 상기 용액, 즉 OPC 실시예 8을 사용하여 형성된 피복 OPC 층을 위한 전도성층을 제공했다. 이 테스트에서, OC층 및 OPC층을 포함하는 광수용체는, 상기 언급된 미합중국 특허 제5,083,959호에 기재된 충전 장치를 사용하여 코로나 충전된 20V의 화면판 패널의 내면상에 형성되었다. 광수용체의 전기적 특성, 및 전자사진술로 침적된 스크린 구조 물질에 대한 광수용체의 침적 특성은 표 3에 기재하였다. 표 3에서, 광수용체의 충전 허용도는 Vi로서 표시되며 30초의 코로나 방전후 광수용체의 표면상에서 측정된 전압이다. 암표면 전압(Vd)은 90초 동안 암실에서 방치시킨후 표면상의 전압이다. 노광전압(Vex)은 광수용체를 포함하는 패널을 섀도우 마스크를 통해 라이트하우스내에 배치된 크세논 램프의 5회 섬광에 노광시킨후 광수용체상의 표면전압이다.

노광후 형성된 전하의 잔상을 이어서 상기 언급된 미합중국 특허 출원 제132,263호에 기재된 방식에 따라 적당한 흑색 스크린 구조체물질로 현상시켰다. 매트릭스를 형성시킨후, 광전도성층을 재충전시키고, 섀도우 마스크는 재삽입한후, 3개의 다른 색-방출 발광체중 첫 번째 것을 침적시키기 위해 광수용체를 노광시켰다. 각각의 색-방출 발광체에 대해서 상기 방법을 반복하였다. 주관적이긴 하나, 그 결과를 침적 특성으로서 표 3에 기록하였다.

[표 3]

OC식별명	패널전기특성(볼트) Vi	Vd	Vex	증착특성 매트릭스	인광체	흐
실시예 1	418	400	190	양호	양호	무
실시예 2	370	320	180	양호	양호	소수
실시예 3	480	420	190	양호	우수함	무
실시예 5	400	360	180	가능	양호	무
실시예 6	140	125	45	무	불량	다수
실시예 7	500	410	100	양호	우수함	무

OC 실시예 5의 제법에 따라 제조한 OC층 및 OPC 실시예 10의 제법에 따라 제조한 OPC 층을 포함하며, 유리 슬라이드상에 형성된 광수용체의 감광도 및 광 흡수 작용을 제7도에 제시하였다. 감광도는 교정된 단색기를 이용하여 다른 파장들에서 측정하였다. 광수용체의 감광도는 노광량에 의해 나뉜 전압의 변화로 임의로 정의된다. 450nm 이상에서는, 광전도성층의 광 흡수작용이 급격히 감소하고 감광도가 감소하기 시작하며, 550nm에서는 어느정도 감광도가 관찰되나, 보다 긴 파장에서는 관찰되지 않았다. 이 결과를 통해, 저강도의 황색 오버헤드광(약 577-597nm의 파장에서 작동)이, 본문에 기재된 종류의 광수용체로 피복된 패널에 유해한 효과없이 안전한 작업 환경을 제공하기 위해 EPS 제조시설에서 사용될 수 있음이 확인되었다. 부가로, OC층(32)은 종래의 전도성층에 비해 월등한 전기적 특성 및 물리적 특성을 지님이 밝혀졌다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

컬러 음극선관(CRT) (10)을 위한 화면판 패널(12)의 내면상에 발광 스크린 조립체(22, 24: 122, 124)를 제조하는 방법으로서, 상기 패널의 상기 내면을 4급 암모늄 고분자전해질 및 계면 활성제를 포함하는 전

도성 용액으로 피복하여 휘발성 유기 전도성층(32)을 형성하는 단계와 상기 유기 전도성층 위에 광전도성 용액을 피복하여 휘발성 유기 광전도성층(34)을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 4급 암모늄 고분자 전해질이 폴리(디메틸-디알릴-암모늄클로라이드), 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 클로라이드) (3,4-DNDP 클로라이드); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸 피롤리듐 니트레이트) (3,4-DNDP 니트레이트); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 포스페이트) (3,4-DNDP 포스페이트), 및 비닐이미다졸륨 메토설페이트와 비닐피롤리돈의 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 동족 중합체인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 전도성 용액이 폴리비닐 알콜(PVA)을 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

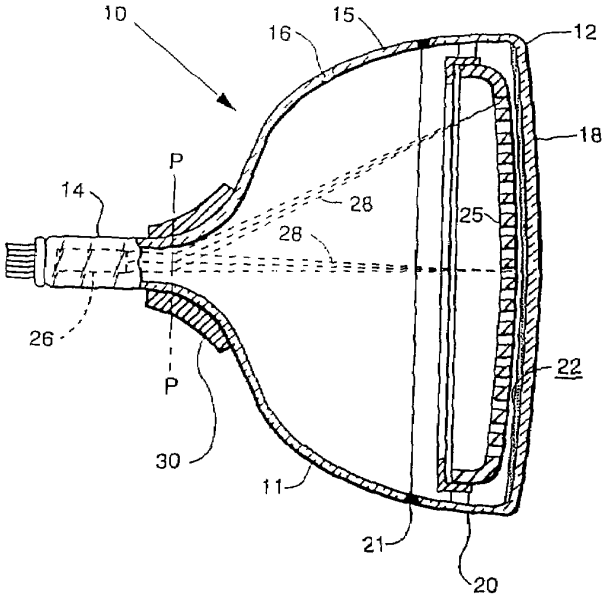
컬러 음극선관(CRT) (10)을 위한 화면판 패널(12)의 내면상에 발광 스크린 조립체(22, 24: 122, 124)를 제조하는 방법으로, a) 상기 패널(12)의 내면을 4급 암모늄 고분자전해질 2 내지 6 중량%와 계면활성제 약 0.001 내지 0.1 중량%를 포함하는 전도성 수용액으로 피복하여 휘발성 유기 전도성층(32)을 형성하는 단계; b) 상기 유기 전도성층위에 광전도성 용액을 피복하여 휘발성 유기 광전도성층(34)을 형성하는 단계; c) 실질적으로 균일한 정전하를 상기 광전도성층에 정착하는 단계; d) 상기 광전도성층의 선택된 영역을 화학선에 노광시켜 그곳의 전하를 작용시키는 단계; e) 건조-분말형이고, 광방출성이며, 마찰 전기적으로 하전된 하나 이상의 스크린 구조체 물질(R, G.B)로써 상기 광전도성층을 현상시키는 단계; f) 상기 스크린 구조체 물질을 상기 광전도성층에 고정시켜 상기 스크린 구조체 물질의 변위를 최소화하는 단계; g) 상기 스크린 구조체 물질을 박막화하는 단계; h) 상기 박막화된 스크린 구조체 물질을 알루미늄 처리하는 단계; 및 i) 425℃ 이상의 대기중에서 상기 화면판 패널을 소성시키므로써, 상기 전도성층 및 상기 광전도성층을 비롯한 스크린 조립체의 성분들을 휘발시키는 단계를 포함하며, 상기 4급 암모늄 고분자전해질이 폴리(디메틸-디알릴-암모늄 클로라이드); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 클로라이드) (3,4-DNDP 클로라이드); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸 피롤리듐 니트레이트) (3,4--DNDP 니트레이트); 폴리(3,4-디메틸렌-N-디메틸-피롤리듐 포스페이트) (3,4-DNDP 포스페이트) 및 비닐이미다졸륨 메토설페이트와 비닐피롤리돈의 공중합체로 이루어진 군중에서 선택되는 동족 중합체인 방법.

청구항 4

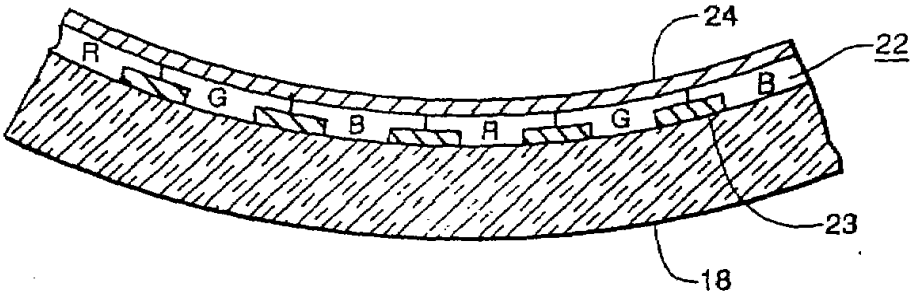
제3항에 있어서, 상기 전도성 용액이 약 0.5 내지 2 중량% 또는 그 미만의 폴리비닐알콜(PVA)을 추가로 포함하는 방법.

도면

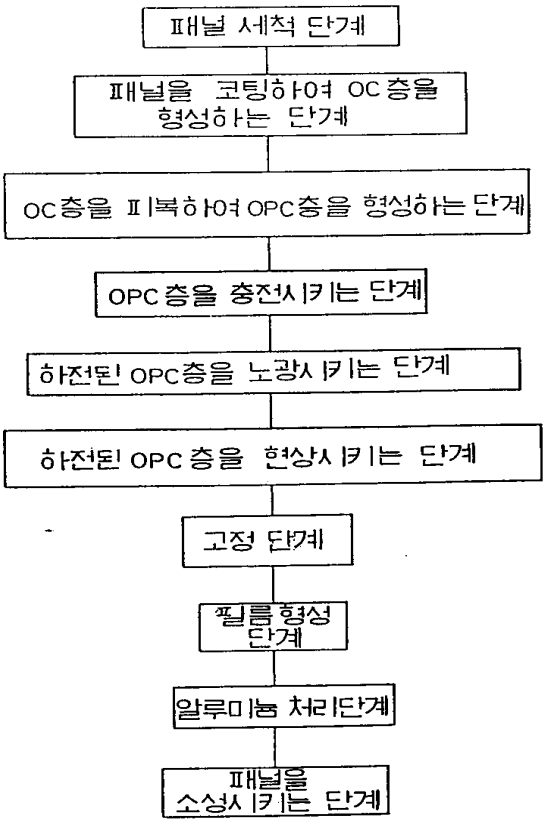
도면1



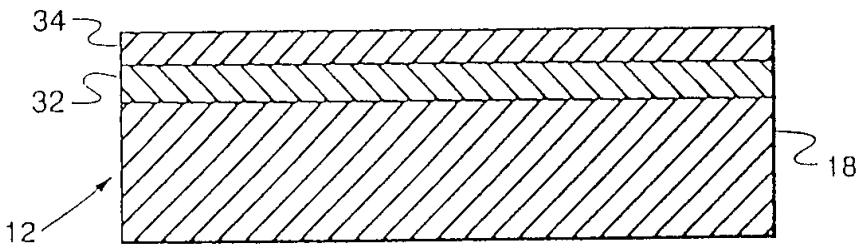
도면2


24
22
R
G
B
R
G
B
23
18

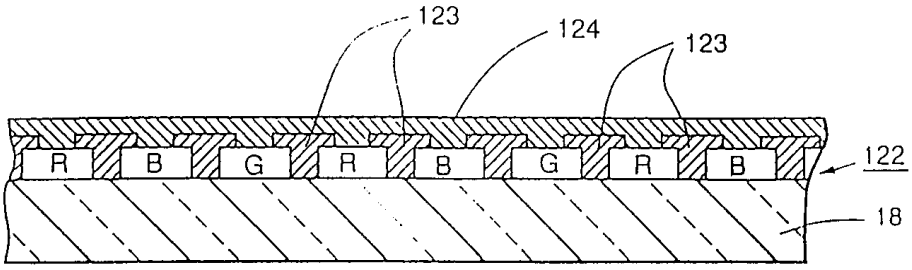
도면3


패널 세척 단계
패널을 코팅하여 OC 층을 형성하는 단계
OC층을 피복하여 OPC층을 형성하는 단계
OPC 층을 충전시키는 단계
하전된 OPC층을 노광시키는 단계
하전된 OPC 층을 현상시키는 단계
고정 단계
필름형성 단계
알루미늄 처리단계
패널을 소성시키는 단계

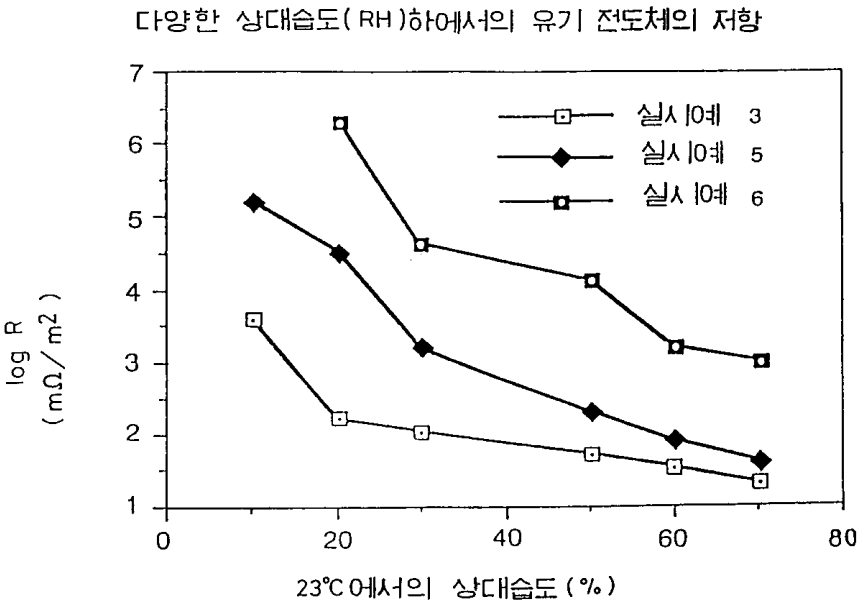
도면4


34
32
18
12

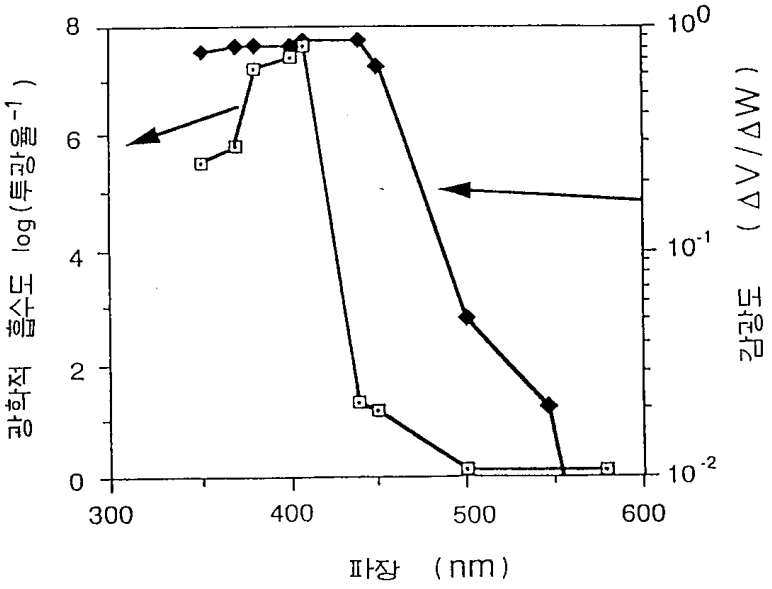
도면5


123
124
123
R
B
G
R
B
G
R
B
122
18

도면6


다양한 상대습도(RH)하에서의 유기 전도체의 저항
실시예 3
실시예 5
실시예 6
log R
(mΩ/m²)
23℃에서의 상대습도(%)

도면7


광학적 흡수도 log(투광율-1)
감광도 (ΔV/ΔW)
파장 (nm)