(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[5]
H01J 29/86

(45) 공고일자 1992년03월27일
(11) 공고번호 92-002531

(21) 출원번호	특1988-0016433	(65) 공개번호	특1989-0010999
(22) 출원일자	1988년12월10일	(43) 공개일자	1989년08월11일
(30) 우선권주장	62-310823 1988년12월10일 일본(JP) 62-310824 1988년12월10일 일본(JP) 63-4715 1988년01월14일 일본(JP) 63-35212 1988년02월19일 일본(JP)		
(71) 출원인 가부시기가이샤 히다찌세이사구쇼 미따 가쯔시게
일본국 도오교오도 지요다구 칸다스루가다이 4죠오메 6반지

(72) 발명자 가와무라 히로미쯔
일본국 지바껭 모바라시 야와다바라 799-64
가와무라 다까오
일본국 지바껭 지바시 도게죠 1652-13
고바라 가쯔미
일본국 지바껭 모바라시 센죠오 1613-2
엔도 요시시게
일본국 이바라끼껭 쯔지우라시 칸다쯔마찌 히가시 2-20-18

(74) 대리인 신중훈

심사관 : 정현영 (책자공보 제2713호)

(54) 화상표시면판 및 그 제조방법

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

화상표시면판 및 그 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 본 발명의 일실시예를 도시한 개략도.

제2도는 본 발명의 일실시예의 부분단면 개략도.

제3a도 및 제3b도는 각각 본 발명의 일실시예를 개략적으로 도시한 음극선관의 부분단면도 및 음극선관의 하부전도성 피막 및 반사방지 피막을 도시한 확대단면도.

제4도는 음극선관패널의 대전현상을 설명하는 개략적 요부단면도.

제5도는 광반사방지 원리의 설명도.

제6도는 본 발명의 다른 실시예를 개략적으로 도시한 반사방지피막의 최외부 표면부의 확대단면도.

제7a도 및 제7b도는 제3a도 및 제3b도와 마찬가지로 음극선관의 요부단면도 및 음극선관의 반사방지피막의 확대단면도.

제8도는 본 발명의 실시예 1에서 얻은, 브라운관의 대전감쇠특성, 즉, 대전감쇠곡선의 그래프.

제9도는 실시예 2에서 얻은 도포막의 대전방지효과를 설명하는 그래프.

제10도는 종래피막의 반사율 측정결과와 비교하여 본 발명의 일실시예의 반사방지피막의 반사율 측정결과를 도시한 그래프.

제11도는 종래피막의 대전방지효과와 비교하여 본 발명의 일실시예의 전도성피막의 대전방지효과를

도시한 그래프.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 음극선관 2 : 대전방지막(또는 투명전도성막)

2' : 하부전도성막 3 : 인광체

4 : 알루미늄막 6 : 반사방지막

6a : SiO_2 박막 미립자 6b : SiO_2

7 : 패널 8 : 방현막

9 : 보조밴드 14 : 본 발명의 브라운관에 대한 곡선

15 : 미처리된 브라운관에 대한 곡선

16 : 에톡시실란으로만 처리된 브라운관에 대한 곡선

17 : 본 발명의 대전방지피막에 대한 곡선

18 : 종래 피막에 대한 곡선

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 화상표시면판 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 상세하게는, 앞쪽 표면의 대전방지성이 향상되고, 필요시 외광반사방지에 적합한 막으로 도포된 화상표시면판, 특히 음극선관의 스크리인패널과 그 제조방법에 관한 것이다.

음극선관 및 액정표시장치로 대표되는 바와 같이, 화상표시면판용으로는 유리 등으로 만들어진 투광성 기판이 사용되며, 이들 화상표시 면판은 대전, 즉, 전기로 충전된 상태와 외광반사를 방지하는 것이 요구된다.

대전방지에 관하여 최근 방폭형 음극선관의 폭넓은 사용은 텔레비젼 수상기 또는 다른 표시장치의 앞면보호유리를 불필요하게 하여 그 결과 음극선관의 앞면부분은 노출하게 되므로, 사람이 음극선관의 앞면부분(패널)에 직접 접촉할때 패널표면에 대전된 고전압정전기에 의해 강하게 충격을 받게되는 문제를 일으킨다. 더우기, 대전된 패널표면은 대기의 먼지등을 흡수하고, 이것이 쌓여 패널 표면을 더럽게하므로, 패널상에 형성된 화상을 보기 어렵다고하는 문제를 일으킨다. 음극선관(컬러브라운관 또는 디스플레이브라운관)을 예로들어 대전원인을 설명한다. 제4도에 도시된 바와 같이 얇고 균일한 알루미늄막(4)은 음극선관(1)의 유리패널(7)내벽에 놓여진 인광체(3)상에 진공증착된다. 음극선관에 대한 전원이 온 또는 오프될때, 높은 양극전압이 알루미늄막(4)에 인가되거니 이둘로부터 차단된다. 내부 알루미늄막상의 고전압에 대향하여 전하가 발생되어, 즉, 정전유도에 의해 패널(7)의 외벽상에 전하를 발생한다.

한편, 브라운관패널(화상표시패널)의 외면은 유리질이므로 외광을 강하게 반사하여 패널상에 형성된 화상을 읽기 어렵게 한다. 최근에, 특히 텔레비WUS 수상기외에 다양한 음극선관으로 이루어진 표시장치는 정보기계 및 장치의 단말기로서 폭넓게 사용되므로, 외광반사의 문제점은 VDT(시각표시단말기)의 분야에서 넓게 취급되고 있다. 이런 이유로해서 반사방지막에 대한 강한 필요성이 증가되고 있다.

따라서, 외광반사를 방지하는 기능, 특히 반사 및 대전양쪽을 방지하는 기능을 지닌 화상표시패널에 대한 요구가 상당히 증가하고 있다.

화상표시패널의 표면의 대전을 방지하기 위해, 텔레비젼수상기 및 다양한 단말표시장치등의 브라운관앞면에 투명전도막을 형성하고, 이들 피막을 접지하는 방법, 공기중의 수분을 이용하는 방법 즉 패널면에 도포된 알콕시실란의 가수분해로 형성된 Si-O-Si사슬(또는 네트)중에 소량의 히드록시기를 남겨놓아 히드록 시기의 흡습성이 패널의 유리표면의 전기저항을 10^9~10^{10} Ω의 수준으로 낮추는 방법(일본국 특개소 61-118932호) 및 패널면에 도포된 에틸실리케이트 같은 실리콘 알콕시드의 분해과정을 중지하여 Si-O-Si실록산구조에 약간의 실란올기(-Si-OH)를 남겨두는 방법(일본국 특개소 61-118932호)이 있다.

투명전도막을 형성하기 위한 공지된 방법으로서는, 예를 들면 일본국 실공소 49-2411호에 개시된 바와 같이, 분무코우팅으로 전도성 용액을 도포한후, 이 도포막을 450℃에서 소성하여 투명전도막을 형성하는 방법, 진공증착 또는 스퍼터링으로 이러한 막을 형성하는 방법 및 일본국 특개소 62-154540호 및 동소 62-116436호에 개시된 바와 같이, 스트립 또는 네트의 형태로 투명전도막 또는 극미세도선을 형성하는 방법이있다.

패널면에서의 외광반사를 방지하기 위한 것으로서는, 예를 들면, 진공증착으로 다층반사방지막(AR피막)을 피복하여 소위 텔레패널을 형성하고, 이 패널면상에 이들 텔레패널을 고정시키는 방법과, 패널면에 $Si(OR_1)_4$(R_1은 알킬기)의 알콕용액을 분무한후, 소성하여, SiO_2 입자로 구성된 미세한 요철부를 지니는 피막을 형성하는 방법이 공지되어 있다.

또한, 외광반사를 방지한 종래의 패널은, 예를 들면, 실리코플루오르산(H_2SiF_2)으로 유리패널의 표면을 에칭하여, 깊이 50~30,000Å, 피치 100~2,000Å인 요철부를 형성하여 반사방지기능을 부여하는 방법(미국 특허 제2,490,662호)과, 유리패널의 표면을 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$ 의 알콜용액으로 분무한후

소성하여 미세한 요철부를 지니는 SiO_2 피막을 형성하는 방법(일본국 특개소 61-118932호)이 있다.

대기중의 수분을 이용하는 방법은 습도가 비교적 높은 지역에서는 대전방지가 효과적이지만 습도가 낮은 지역에서는 대전방지효과를 발휘하지 못한다. 또한, 약간의 실란올기(-Si-OH)는 막구성으로서 남아있어야만 하므로 막형성온도는 80℃이상으로 상승될 수 없으며(고온에서 모든 실란올기는 Si-O-Si의 실록산 구조로 변환된다), 이런 저온에서 형성된 도포막은 강도가 매우 낮아 헝겊으로 문지르면 점차 벗겨진다.

증착방법은, 일반적으로 진공증착, 스퍼터링, CVD(화학적증착)등을 위한 대규모의 장치와 진공에서의 처리를 필요로 하므로 대량생산용으로는 적합하지 않으며, 또한 이들 방법은 제작비용과 처리량의 증가등의 중요한 문제점을 지닌다. 스트립형태의 투명전도막을 형성하는 상기 언급한 방법은 공정수가 증가하여, 생산비용이 높아지고, 또, 스트립형태의 극미세도선의 형성은 생산비용과 생산성능에 많은 문제점을 지닌다.

에칭에 의한 반사방지기능을 부여하는 방법에 의하면, 에칭은 처리된 표면과 에칭된 표면상에 침전물을 남겨두어 화학적으로 손상되므로 낮음 마찰강도를 지닌다. 즉, 에칭된 표면을 문지를때 이들로부터의 돌출부가 쉽게 제거되므로, 반사방지효과를 현저하게 감소시킨다.

$Si(OR_1)_4$ 의 알콜용액을 분무하는 방법에 의하면, 분무된 액체입자는 목표로 되는 유리패널면의 중심을 향해 얇게 되고, 즉, 주변부를 향해 두껍게 퇴적되어, 유리표면 전역에 걸쳐서 균일한 요철부를 형성하기 어려우므로, 이런 패널의 표시화상의 해상도는 저하한다고 하는 문제점이 있다.

음극선관의 패널면에 대해 직접 $Si(OR_1)_4$ 의 알콜용액을 분무한 후, 소성하여, 미세한 요철부를 지니는 SiO_2 피막을 형성하는 방법에 의하면, 저생산비용으로 충분한 반사방지효과를 얻을 수 있으나, 피막을 강하게 하기 위한 소성은 히드록시기의 함량을 감소시켜, 표면저항성이 높아지므로 대전방지효과는 얻을 수 없다.

증착으로 형성된 AR 피막에 텔레패널을 부착하는 방법은, 우수한 반사방지효과를 얻을 수 있으나, AR피막은 절연체로 구성되므로 대전방지효과를 얻을 수 없고 또한 제작비용도 높아진다.

본 발명의 목적은 대전방지기능 및 반사방지기능이 우수한 화상표시면판을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 대전방지기능 및 반사방지기능이 모두 우수한 화상표시면판을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 제1측면은, 화상표시면판의 앞쪽표면에, 알콕시실란[$Si(OR_1)_4$, R_1 은 알킬기]의 알콜용액중에 산화주석, 산화인듐 및 산화안티몬중 적어도 1종류를 혼합해서 얻은 현탁액(서스펜션)을 도포한 후, 도포된 패널을 비교적 저온에서 열처리하여 외부표면에 대전방지피막 및/또는 반사방지피막을 형성하여, 외부표면이 대전방지기능 및 반사방지기능을 지니는 막으로 도포된 화상표시면판, 특히, 음극선관패널에 관한 것이다.

본 발명의 제2측면은, 알콕시실란의 알콜용액중에 산화주석, 산화인듐 및 산화안티몬중의 적어도 1종류를 혼합해서 얻은 현탁액을 화상표시면판, 특히 음극선관패널의 앞쪽표면에 도포한후, 도포된 패널을 비교적 저온에서 열처리하여 대전방지막을 형성하고, 또 이 대전방지막상에 반사방지막을 형성하여, 외부표면이 대전방지 및 반사방지기능을 지니는 막으로 도포된 화상표시면판, 특히 음극선관을 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명은, 면판의 앞면상에 형성된 대전방지막과 상기 앞면에 SiO_2 박막형물질(상기 막은 전도성금속산화물 및 흡습성 금속염에서 선택된 적어도 1종류의 화합물입자를 함유한다)로 형성된 투명전도성피막을 포함하는 화상표시면판 및 이런 화상표시면판의 제조방법에 관한 것이다.

이 경우, SiO_2 피막은 1층 또는 2층으로 형성되어도 되며, 이 피막은 투명전도성외에 외광반사방지기능(이하 반사방지기능이라 칭한다)을 가지고 있어도 된다. 이런 형태의 피막은 반사방지기능을 지니는 부분과 투명전도성을 지니는 부분을 포함하는 단층구조나, 투명성및 전도성을 지니는 내층과 반사방지기능을 지니는 외층으로 형성된 이중층구조로 형성해도 된다.

그러므로, 본 발명의 화상표시패널은 크게 2형태의 패널로 분류된다. 본 발명의 제1측면에 해당하는 이들중 한형태는 투명전도성 도포막으로 주로 구성되는 대전방지층으로 이루어지며, 이러한 형태의 패널은 주로 음극선관용으로 적당하며, 본 발명의 제1측면에 대응하는 다른종류의 패널은 대전방지기능 및 반사방지(이하 종종 "방현"이라고 칭한다)기능을 모두 지닌 도포막으로 이루어지며, 이러한 형태의 패널은 대전방지기능 및 반사방지기능을 겸비한 대전방지층을 지니는 것을 포함한다. 특히, 이런 패널은 강한 대전방지성을 지닐것을 요구하지 않는 액정표시패널등에 적합하다. 제2측면은 제1측면의 화상표시패널을 제조하는 방법이다.

우선, 제1측면에 따른 화상표시패널을 설명한다. 이런 형태패널의 주성분은 전도성 금속산화물이며, 이런 금속산화물층을 SiO_2 피막으로 도포하여 소정의 화상표시패널을 생성한다.

이하, 제1측면을 보다 상세히 설명한다.

본 발명의 제1측면의 표시패널은, 상기 패널의 앞면에 도포된 SnO_2, In_2O_3, Sb_2O_3 등과 같은 적어도 1종류의 금속산화물의 미립자를 함유하는 대전방지 SiO_2 박막으로 이루어진다.

본 발명의 제1측면은 알콕시실란[$Si(OR_1)_4$: R_1 은 알킬기]의 알콜용액중에, 그 자체가 투명하고 도전성을 지니는 산화주석(SnO_2), 산화인듐(In_2O_3), 산화안티몬(Sb_2O_3)또는 이들 금속산화물의 혼합물의 미립자를 혼합시킨 현탁액을 브라운관등의 패널앞면에 회전도포하고, 그후 이 도포막을 200℃이하의

온도에서 열처리하여 투명전도성의 대전방지피막을 형성하므로서 달성된다.

제1측면의 패널디스플레이는, 그 자체가 투명, 전도성을 지니는 미립자를 사용하므로써, 유기금속화합물을 분해하기 위한 액체코우팅방법에 필요한 500℃ 정도의 고온을 필요로하지 않고 200℃ 이하에서 열처리하여 충분한 효과를 발휘하는 것이 가능하므로 용이하게 제조할 수 있다.

수천Å까지의 크기를 지니는 상기 입자는, 실제로 사람눈으로 볼수 없고, 광산란도 감지되지 않으므로 훨씬 투명한 막을 형성한다. 이들 입자를 이루고 있는 물질은 $Si(OR_1)_4$이며, 이것은 200℃에서 30분간 가열하면 유리에 충분히 강한 힘으로 부착되어 이들 투명전도성 입자를 안정하게 결합시키는 결합제로서 작용하므로 향상된 강도를 지니는 막을 생성한다.

상기 투명전도막의 두께는 구성물질에 의존하나, 실용적으로는 2000Å이하, 바람직하게는 50~500Å이다.

투명전도막은 임의로 흡습성 금속염을 함유하며, 이런 금속염은 염산, 질산, 황산같은 무기산의 염과 카르복시산같은 유기산염을 포함하고, 이런 금속염에 적합한 금속은 마그네슘으로 대표되는 II족, 알루미늄으로 대표되는 III족을 포함한다.

상기 현탁액에는, 아세틸아세톤, 기타 케톤류, 에틸셀로솔브에서 선택된 분산매체, 분해반응제로서의 물 및 분해를 촉진하는 촉매로서 질산같은 무기산을 필요량 첨가해도 된다.

스핀코우팅은 일반적으로 20인치 음극선관에 대해 대략 10~15㎖의 현탁액을 사용하여 실행한다. 이 경우, SnO_2, In_2O_3, 및 Sb_2O_3의 양은 단독 또는 혼합물이어도 패널표면적당 0.5~1.0mg/㎠정도이면 충분하다.

열처리는 대략 100℃에서 단시간, 일반적으로 5~10분간 실행하고, 그후 150~200℃, 바람직하게 160~180℃에서 25~30분간 실행한다. 이들 조건은 충분하다.

제1측면에서, 피막의 열처리(소성)는 200℃이하에서 실행하는 것이 가능하다. 따라서, 현탁액은 패널에 직접 도포될 수 있으므로 품질요구조건을 만족하는데 적합한 음극선관을 저비용으로 제공할 수 있다.

또, 본 발명의 제1측면에 있어서, 대전방지기능은 SnO_2, In_2O_3, 또는 Sb_2O_3등의 투명전도성 금속산화물 또는 흡습성 금속염을 사용하므로써 효과적으로 얻을 수 있다. 또 반사방지기능은 특정크기의 SiO_2 미립자를 사용하거나 또는 대전방지막을 형성한 후 알콕시실란화합물을 이용하여 SiO_2막을 형성하여 효과적으로 얻을 수 있다.

보다 구체적으로는, 제1측면의 제1실시예는, 예를 들면 패널의 앞표면에 형성된 방현기능을 가진 대전방지 SiO_2박막과 상기막의 표면에 미세한 요철부를 포함하는 음극선관의 패널과 같은 화상표시패널에 관한 것으로서, 상기 요철부는 SiO_2입자로 형성되며, 상기 막은 SnO_2, In_2O_3, Sb_2O_3등에서 선택된 적어도 1종류의 금속산화물의 미립자를 함유하며, 상기 표시패널은 SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3의 적어도 1종류와 알콕시실란을 함유하는 알콜현탁액을 음극선관등의 패널앞면에 도포한 후, 그 결과 형성된 피막을 예비소성으로 투명전도막으로 전환한 다음, 알콕시실란 화합물의 알콜용액을 투명전도막에 분무 도포하고, 전체를 소성하여 미세한 요철부를 가지는 SiO_2 피막을 형성하여 대전방지기능과 반사방지기능을 제공할 수 있다.

제2실시예는 예를 들면, 패널의 앞면에 도포된 투명전도막과, 이 투명전도막상에 도포된 직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자를 함유하는 방현성 SiO_2 막으로 이루어진 음극선관의 패널등의 화상표시패널에 관한 것이다.

제3실시예는, 예를 들면, 패널의 파면의 직경100~10,000Å인 SiO_2 미립자와, 흡습성 금속염입자 및 전도성 금속산화물 입자에서 선택된 첨가제를 함유하는 방현 기능을 지닌 SiO_2 박막(또는 피막)으로 도포된 음극선관의 패널등의 화상표시패널에 관한 것이다.

상기 제1 및 제2실시예에서, 방현막(또는 피막)용의 하층으로 사용된 투명전도막의 두께는 투명전도막을 구성하는 물질에 의존하며, 실용적으로, 이 두께는 2000Å이하, 바람직하게는 50~500Å이다.

특히, 제2실시예의 투명전도막은 상기 언급한 투명전도성 금속산화물 및/또는 흡습성 금속염을 SiO_2 박막중에 함유시키므로써 도전성을 부여해도 된다. 상기 SiO_2 박막에 함유된 흡습성 금속염은 염산, 질산, 황산같은 무기산염 또는 카르복시산 같은 유기산염이어도 된다. 바람직한 금속염으로서는 마그네슘으로 대표되는 II족 금속의 염 및 알루미늄으로 대표되는 III족 금속의 염을 포함한다. 이들 금속염은 대기중의 수분을 흡수하여 패널표면의 전기저항을 낮춘다. 반면, 자체에 전도성을 지니는 전도성 금속산화물은 패널표면의 전기저항을 낮추기 위한 금속염으로 적합하다. 도전성을 부여하는 상기 금속산화물 및 금속염의 양은, 소량이어도 약간의 효과를 나타내나, 이들의 적당한 함량은 SiO_2 박막의 면적당 0.01~1.0mg/㎠, 바람직하게는 0.15~0.3mg/㎠이다. 상기 범위의 하한은 전도막의 성질로서의 최소 요구조건으로 규정되고 상한은 패널표면에 대한 SiO_2 막의 접착강도의 하한으로 규정된다.

하부전도막은 상부 반사방지막(또는 피막)의 성능특성에 실제적으로 악영향을 주지 않을 정도의 두께 및 성질을 지녀야 한다. 본 발명에 따른 상기 설명된 전도막은 이들 조건을 만족한다.

제2실시예에서, 반사방지막은 100~10,000Å 직경을 가지는 SiO_2 미립자를 함유하는 것이 필요하다.

이들 SiO_2 미립자의 직경(평균직경)은 화상해상도와 반사방지효과 사이의 관계로부터 한정된다. 직경

의 하한은 반사방지효과를 고려하여 한정되며, 즉, 직경이 100Å 이하이면 소정의 반사방지효과는 얻기 힘들고, 반면에 상한은 해상도를 고려하여 규정되어, 직경이 10,000Å를 초과하면 해상도는 현저하게 낮아진다. 따라서, 실용적인 범위로서 상기 범위를 규정하면, 직경 500~1200Å, 바람직하게는 500~600Å, 더욱 바람직하게는 550Å이다.

패널표면(또는 전도막)에 고착된 SiO_2 미립자의 양이 작으면, 약간의 효과만이 관찰되나, 실용적으로는, 기판의 표면적당 0.01~1mg/㎠이며, 바람직하게는 0.1~0.3mg/㎠이다.

이 범위는 SiO_2 입자직경의 경우와 유사한 이유로 규정된다. 즉, 하한은 반사방지효과를 고려하여 규정되고, 상한은 해상도를 고려하여 규정된다.

제3실시예에 있어서, 반사방지막은 상기 설명한 SiO_2 미립자와 상기 설명한 금속산화물 및/또는 금속염으로 구성된 첨가제를 함유하도록 형성된다. 이 경우, 사용된 금속산화물은 페로브스카이트구조를 지닌것을 포함하는 일반적으로 공지된 전도성 금속산화물에서 선택될 수 있으며, 상기 설명한 첨가제중의 적어도 한종류를 함유하고 있으면 충분하다.

본 발명의 제2측면은, 투명전도성을 가지는 SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3등에서 선택된 적어도 1종류의 화합물의 미립자를 알콕시실란의 알콜용액으로 혼합하여 현택액을 형성하고, 이 현택액을 브라운관패널 같은 화상표시패널의 앞표면에 도포하고, 그 결과 얻어진 피막을 200℃ 이하의 온도에서 가열하여 대전방지기능을 지니는 투명전도막을 형성하고, 이 대전방지막상에 반사방지막을 형성하는 단계로 이루어진 화상표시면판, 특히 음극선관을 제조하는 방법에 관한 것이다.

알콜은 SiO_2박막 형성에 사용된 알콕시실란의 알킬과 동일한 탄소원자수를 지니는 것이 바람직하다.

알콕시실란은 일반식$Si(OR_1)_4$, (식중 R_1 은 알킬기)로 표현되며, 일반적으로, 알킬기는 탄소수가 1~5개인 것이 적당하다.

패널표면이나 기타 기판을 도포하는 방법으로서는 스핀코우팅법 및 담금코우팅법을 사용할 수 있다.

제2측면에서 사용된 물질 및 조건은 나중에 설명한다.

제1측면과 마찬가지로, 제2측면은 3개의 실시예를 포함하며, 이에 대해서는 별도로 간단히 설명한다.

제1실시예는, 화상표시패널의 앞면을, SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3 중 적어도 1종류와 알콕시실란을 함유하는 알콜용액으로 코우팅하고, 그 결과 얻어진 피막을 예비소성하여 투명전도막으로 전환한후, 이 막을 알콕시실란의 알콜용액으로 분무코우팅하고 전체를 소성하여 표면에 SiO_2 의 미세요철부를 지니느 전도성 피막을 형성하는 공정으로 이루어진 음극선관등의 화상표시패널의 제조방법이다.

제2실시예는 화상표시패널의 앞면에 투명전도막을 형성하는 공정과, 알콕시실란$Si(OR_1)_4$(R_1은 알킬기)의 알콜용액에 직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자를 분산시키고, 이 분산액을 패널의 앞면에 형성된 투명 전도막에 도포하는 공정과, 이 결과 얻어진 피막을 가열하여 그속에 함유된 $Si(OR_1)_4$를 분해하여 SiO_2 박막을 형성하므로써, 상기 SiO_2 미립자를 피복 고착하는 공정으로 이루어진 음극선관등의 화상표시패널의 제조방법이다.

먼저, 투명정도막을 형성하는 공정에 대해서 상세히 설명한다. 이 막은 음극선관의 패널과 같은 화상표시 패널상에 형성되므로, 패널을 구성하는 유리판에 변형을 주지않는 조건, 특히 온도조건(대략 500℃ 이하)하에서 이 막을 형성하는 것이 바람직하다. 이 막은 상기 설명한 요구조건을 만족하는 형성방법이면 어느 방법으로 형성해도 된다. 투명전도막을 형성하는 대표적인 방법을 이하에 설명한다. SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3에서 선택된 적어도 1종류로 이루어진 전도성 금속산화물로 막을 형성되는 경우, 예를 들면 공지된 다음의 방법(1) 및 (2)로 유리패널에 직접 막을 형성한다. 즉, (1) 적어도 1종류의 상기 금속산화물로 형성된 타이겟을 유리패널에 대향하는 상태로 스퍼터링장치에 고정하고, 스퍼터링으로 패널표면에 금속산화물을 형성하는 방법, (2) 원료물질로서 유기금속화합물을 사용하여, 일반적으로 공지된 CVD 공정으로 전도성 금속산화물막을 유리패널에 형성하는 방법이 있다.

방법(2)에서, 사용에 적합한 유기금속화합물로서는 $M(R_1)m$으로 표현된 알킬금속화합물과 $M(R_1)m$으로 표쁘현된 알콕시금속화합물을 포함하며, 여기서, M은 In, Sb 또는 Sn, m은 M의 원자가, R_1은 알킬기(C_nH_{2n+1}, 실용적으로는 n=1~5)를 표시한다. 유기금속화합물의 특정예로서는 $Sn(CH_3)_4$ 와 $Sn(OC_2H_5)_4$ 를 포함한다. 그러나, 이 방법은 고온소성에 기인하여 실용적으로는 적합하지 않다. 그러므로, 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$(R_1 은 알킬기, 실용적으로는 n=1~5)를 가수분해하여 SiO_2 박막을 형성하는 것이 좋다.
본 발명에서는, 본 발명의 제1측면에 있어서 상세히 설명한 바와 같이, 투명전도성 금속산화물 및 흡습성금속염에서 선택된 적어도 1종류의 첨가제를, 목표막에 전도성을 부여할 목적으로, 상기 $Si(OR_1)_4$ 의 알콜용액에 첨가하고, 액체형태의 이 혼합물을 패널표면에 도포하고, 이 도포막표면을 가열하여 $Si(OR_1)_4$ 를 분해해서 SiO_2 박막을 형성한다. 첨가제의 분량은, 용액에 대하여 0.05~7%, 바람직하게는 1.0~2.0 중량% 사용한다.

상기 언급한 첨가제중, 투명전도성 금속산화물은 알콜용액중에서는 용해되지 않고 분산되나, 금속염은 부분적 또는 전체적으로 용해된다. 좋은 전도성을 지니는 SiO_2 박막을 형성하기 위해서는 이 첨가제를 알콜용액에 분산 또는 용해하는 것이 바람직하다. 이것을 고려하여, 알콜용액에 대한 분산매체로서 케톤(예를 들면, 아세틸아세톤) 또는 에틸 셀로솔브를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, 물, 무기산촉매, 예를 들면 질산을 $Si(OR_1)_4$의 가수분해가 용이하도록 첨가하는 것이 바람직하다.

$Si(OR_1)_4$를 용해하기 위한 알콜은 $Si(OR_1)_4$의 R_1과 동일한 알킬기를 지니는 것이 바람직하며, 가장 유용한 $Si(OR_1)_4$의 알콜용액은 용질로서 테트라에톡시실란 $Si(OC_2H_5)_4$(R_1은 에틸기)와 용매로서 에틸알콜로 구성된 것이다.

상기 설명한 알콜용액은 스핀코우팅법, 담금코우팅법, 분무코우팅법 또는 이들 방법의 조합과 같은 코우팅방법으로 패널표면에 도포된다.

$Si(OR_1)_4$를 분해하여 SiO_2 박막을 형성하기 위한 코우팅표면의 가열처리온도는 50~200℃, 바람직하게는 160~180℃이다. 가열처리는 비교적 저온에서 실행되므로, 전도성 SiO_2 박막을 형성하는 이 방법은 상기 언급한 종래의 막형성 방법(1) 및 (2)보다 유리하다. 이런 방법이 음극선관 예를 들면, 브라운관에 적용되면, 완성된 벌브를 처리할 수 있다. 그러므로, 이 방법은 대량생산공정으로 적합하며, 당연히, 이 방법은 벌브의 완성전 즉, 브라운관을 제조하는 도중의 공정에서 적용할 수 있다.

다음에, 기판의 투명전도막에 방현막을 형성하는 공정을 상세히 설명한다.

알콕시실란(알킬실리케이트) $Si(OR_1)_4$의 알콜용액은 다음의 방법으로 제조한다. SiO_2 박막의 원료인 $Si(PR_1)_4$와 용매인 알콜은 상기 기술한 SiO_2 박막형성(하부투명전도막의 형성)의 경우와 동일하므로 $Si(OR_1)_4$ 및 알콜에 대한 상세한 설명은 생략한다.

직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자를 상기 기술한 바와 같이 제조된 $si(OR_1)_4$의 알콜용액에 분산한다. 상기 입자의 양은 반사방지효과 및 화상해상도를 고려하여 알콜용액에 의거해서 0.1~10 중량% 바람직하게는 1~3 중량%이다. 분산매체로서 작용하는 케론(예를 들면 아세틸아세톤) 또는 에틸셀로솔브를, 분산을 충분히 하기 위해 알콜용액에 첨가하고, 또한 $Si(OR_1)_4$의 가수분해를 용이하게 하기 위하여 물 및 무기산촉매, 예를 들면 질산을 첨가하는 것이 바람직하다.

또한, 반상방지막의 형성에 $Si(OR_1)_4$(R_1은 에틸기)를 사용하는 것을 설명하였으나, R_1이 1~5개의 탄소수를 지니는 알콜시실란 $Si(OR_1)_4$으로서는, 즉, R_1은 C_nH_{2n+1}로 표현된 때, n이 1~5인 것이 바람직하며, n=1,3,4, 또는 5인 경우 n=2일때와 동일한 효과를 얻을 수 있다. 그러나, 알콜용액의 점도는 n의 증가에 따라 약간 증가하므로, 작업성을 고려하여 알콕시시사란용 용매로서 적합한 알콜을 사용하고, 가장 유용한 $Si(OR_1)_4$의 알콜용액을 용질로서 테트라에톡시실란(R_1=에틸)과 용매로서 에틸알콜로 구성된다.

$Si(OR_1)_4$의 알콜용액중의 SiO_2 미립자의 상기 설명한 분산액은 스핀코우팅법, 담금코우팅법, 분무코우팅법 또는 이들 방법의 조합과 같은 코우팅방법으로 상기 언급한 전도성의 SiO_2 박막의 형성시와 같이 투명 전도성기판막상에 도포된다.

도포막표면을 가열하여 $Si(OR_1)_4$를 분해해서 SiO_2 박막(또는 피막)을 형성하고, 분산된 SiO_2 미립자를 상기 SiO_2 박막에 도포하여 고착하는 경우, 가열온도는 50~200℃, 바람직하게는 160~180℃이다.

상기 기술한 바와 같이 반사방지막이 형성될때, 여기서 열처리온도는 상기 설명한 하부막의 경우와 마찬가지로 비교적 낮으므로, 이러한 반사방지막의 형성방법은 완성된 음극선관의 패널표면상에 상기와 같은 막을 형성하는데 바람직하다.

이렇게 형성된 하부투명전도막은 패널표면에 밀접하게 접착하므로써, 패널표면의 전기저항을 감소하는 효과를 발휘한다. 자체에 전도성을 지니는 금속산화물로 구성된 막 또는 전도성 금속산화물이 분산된 SiO_2 박막은 소위 투명전도막의 경우와 동일한 원리로 펴면저항성의 감소를 보이며, 이러한 감소에 의해 대전방지 기능이 유지된다. 한편, 흡습성 금속염을 함유하는 SiO_2의 경우에, 금속염에 의한 수분흡수와 보유에 기인하여 전도성이 부여되고, 금속염은 $Si(OR_1)_4$의 가부분해시의 열처리(이 열처리는 막강도를 향상시키기 위한 것이다)를 경우해서도 흡습성을 보유하여, 이것을 기능을 잃지 않고 패널표면의 저항성을 감소하는 작용을 지닌다. SiO_2 박막에 함유되는 첨가제중, 전도성 금속산화물은 패널표면의 저항성을 감소하는 기능에 있어서 흡습성 금속염 보다 우세하여 특히, 주석, 인듐, 안티몬의 산화물은 상기 결과 얻어진 막의 투명성이 우세하므로 고화상해상도를 유지할 수 있다. 금속산화물과는 달리, 특정금속염이 막에 용융된 형상으로 고착된다. 이런 경우에, 막은 투명도가 우세하여 고화상해상도를 보유한다.

SiO_2 미립자가 균일하게 분산된, SiO_2 박막에 의해 고차된 반사방지막은 최외부표면에 균일한 미세 요철부를 지니며, 상기 요철부는 SiO_2 박막으로 피복된 SiO_2 미립자로 구성된다. 균일한 미세 요철부를 지니는 이 표면은 외광을 산란시켜 반사방지 효과를 발휘한다.

제3실시예는, 직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자와 흡습성 금속염 및 전도성 금속산화물에서 선택된 적어도 1종류로 이루어진 첨가제를 알콕시실란 $Si(OR_1)_4O_2$의 알콜용액에 분산하고, 이 분산액을 화상표시패널의 앞면에 도포하고 이 도포면을 가열하여 $Si(OR_1)_4O_2$를 분해하므로써 SiO_2 박막을 형성해서 SiO_2 미립자를 SiO_2 박막으로 피복고착하여, 패널의 앞면에 반사방지기능을 지니는 막을 형성하는 공정으로 이루어진 화상표시패널의 제조방법이다.

이 실시예에 사용하는 물질의 양과 형태는 제2실시예와 거의 동일하므로, 이에 대한 설명은 생략한다. 그러나, 이 실시예에서는, 제2실시예에서 형성된 바와 같은 투명전도막을 형성하는 단계는 없으며, 알킬실리케이트 용액의 도포후 SiO_2박막을 형성하기 위하여 가열처리를 실행한다.

SiO_2 박막을 형성하기 위해 도포면을 가열하여 $Si(OR_1)_4$를 분해할때의 가열온도는 50~200℃, 바람직하

게는 160~180℃이다. 이 실시예에서 열처리는 비교적 저온에서 실행되므로, 이 방법이 음극선관, 예를 들면, 브라운관에 적용될때 완성된 벌브를 처리할 수 있다. 그러므로, 이 방법은 대량생상공정에 적합하며, 이 방법은 벌브의 완성전의 브라운관을 제조하는 도중의 공정에 적용할 수 있음은 물론이다.

상기 설명한 바와 같이, SiO_2 미립자가 균일하게 분산된 반사방지기능을 지니는 이와 같이 형성된 막은, $Si(OR_1)_4$ 의 가수분해로 형성된 SiO_2 박막으로 유리판(기판)에 피복고착된다. 이들 균일하게 분산된 SiO_2 미립자는 반사방지효과 및 고화상해상도를 보유한다. 또한, SiO_2 박막은 첨가제, 즉, 전도성 금속산화물 및/또는 흡습성 금속염을 함유하여, $Si(OR_1)_4$ 의 가수분해시의 열처리(이 열처리는 막의 강도를 향상한다)를 경유해서도 그의 흡습성을 유지하여 그의 성능을 상실하지 않고 패널표면의 저항의 저하작용을 지닌다. 반면에, 전도성 금속산화물을 사용하면, 소위 투명전도막의 경우와 동일한 원리로 발생되는 표면저항성의 감소가 관측되고, 대전방지기능은 이들 표면저항성의 감소에 의해 유지된다. 대전방지효과를 나타내는 본 발명에 사용된 첨가제중, 전도성 금속산화물은 기판표면저항의 감소기능이 흡습성 금속염보다 우세하다. 특히, 주석, 인듐 및 안티몬 같은 금속의 산화물은 상기 결과 얻어진 막의 투명도가 우세하고, 고화상해상도를 유지할 수 있어 바람직하다. 금속산화물과는 달리, 특정금속염이 용융된 형태로 막에 고착된다. 이런 경우, 막은 투명도가 우수하고 고화상해상도를 보유한다.

다음의 실시예는 본 발명을 설명하는 것이나, 물론 이들 실시예로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1]

제1도를 참조하면서, 실시예 1을 설명한다. 브라운관(1)의 패널표면에 대전방지막(2)이 형성되어 있다. 접지된 보강밴드(9)는 대전방지막(2)과 접촉하여 막의 전체표면을 0전위로 유지한다.

대전방지막(2)은 다음의 방법으로 형성된다. 그 자체에 투명전도성을 지니는 금속산화물, 예를 들면, SnO_2, In_2O_3, Sb_2O_3 및 이들의 혼합물, 즉, SnO_2 단독, In_2O_3 단독, $SnO_2+In_2O_3$, $SnO_2+In_2O_3+Sb_2O_3$, $SnO_2+Sb_2O_3$ 및 $In_2O_3+Sb_2O_3$ 중의 소정의 미립자를 에틸실리케이트 $Si(OC_2H_5)_4$ 의 알콜용액에 분산하여 현탁액을 제조한다. 이 현탁액에, 적합한 분산제(예를 들면, 아세틸아세톤) 및 분해촉진촉매(예를 들면, 무기산)를 소량 첨가해도 된다. 20인치 브라운관에는 대략 10㎖의 현탁액이 소모된다.

다음, 패널면을 위에 놓은 상태로 100rpm으로 회전하고 있는 브라운관(1)의 패널상에 현탁액을 적하한다. 도포된 현탁액이 전체표면에 퍼질때, 회전을 500rpm으로 증가시켜, 얇고 균일한 피막을 형성한다. 이 스핀코우팅은 총 1분정도로 완성된다. 그후, 피막을 105℃에서 10분간 가열건조하여, 160℃에서 30분간 소성하여, 대전방지막(2)을 형성한다.

제8도는 이 실시예의 표면처리된 20인치 칼라표시관에 대한 대전의 감쇠특성 곡선을 나타낸 것이다. 도면에서(14)는 본 발명에 의한 상기 대전방지막이 피복된 패널이고, (15)는 처리안된 패널이며, (16)은 처리안된 패널표면에 에틸실리케이트만의 알콜용액을 도포한후, 그 피막을 160℃에서 30분간 소성하여 약간의 실란올기가 남아있도록 형성된 대전방지피막을 지니는 패널이다. 제8도로부터 명백한 바와 같이, 본 발명에 의한 대전방지피막이 부착된 칼라표시관은 대략 10초이내에 표면전위를 0KV로 감쇠하는 반면, 다른 관들은 5분후에도 20KV 이상의 표면전위를 보유하여 상당히 나쁜 대전감쇠특성을 지닌다.

다음에, 대전방지피막(본 발명에 따라 상기 설명한 방법으로 형성된)의 내구성을 이들의 표면저항의 변화를 측정하여 실험한 결과에 대하여 설명한다. 각각의 견본을 1kg의 하중하에 지우개(No.50-50, 가부시기가이샤 라이온 지무끼제품)로 250회 왕복으로 문지른때의 저항치의 변화를 1자리수 이하이었다. 각각의 견본을 구라스쿠루(상품명, 존슨 가부시기가이샤 제품)로 1000회 왕복으로 문지를 때의 표면저항의 변화는 0.5자리수 이하이었다. 각각의 견본을 PH 12인 NaOH 수용액에 실온에서 24시간 동안 침적한 때의 표면저항치의 변화는 1자리수 이하이었다. 또한, 각각의 견본을 120℃의 오븐에 96시간 방치한 때의 표면저항치의 변화는 관찰되지 않았다. 그러므로, 대전방지기능에 아무런 문제를 지니지 않는 이들 패널은 어떠한 환경상태하에서도 이 기능을 충분히 발휘한다.

이 실시예에서, In_2O_3는 SnO_2 보다 저항이 낮은 특징을 지니는 것으로 관측되었다.

본 발명에 의하면, 피막의 소성은 200℃ 이하에서 실행될 수 있으므로 완성된(그러나, 표면은 미처리된)벌브를 직접 피복할 수 있어, 내구성이 높은 대전방지막을 저비용으로 용이하게 형성할 수 있다. 또한, 브라운관의 이와같이 처리된 패널표면상에 발생된 고전압의 대전은 순간적으로 제거될 수 있으므로, 표면은 대기중의 먼지등에 의한 오염이 방지되어 화상의 선명도가 정상으로 유지될 수 있고, 더우기 표시패널에 인접한 인체에 대한 방전 및 이와 유사한 문제점등도 피할 수 있다.

[실시예 2]

제2도를 참조해서, 본 발명의 다른 실시예를 상세히 설명한다.

우선, 음극선관(1)의 패널(6)앞면을, CeO_2 등의 연마제와 실리론 HS(상표명, 헨켈-하꾸수이사 제품)등의 알칼리세제를 사용하여 세정한다. 다음에, 이 표면에 SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3중 적어도 1종류와 $Si(OR_1)_4$(R_1 은 알킬기)를 함유하는 알콜용액을 예를 들면, 스피너를 사용하여 균일하게 피복한다. 상기 용액의 적하량은 14형 음극선관에 대략 10㎖, 스피너의 회전속도는 600rpm으로 하고 도포시간은 1분으로 하였다. 그러나, 코우팅방법은 스핀코우팅법에만 한정되지 않고 담금코우팅법 또는 분무코이팅법이어도 된다. 피복된 음극선관을 100~110℃에서 5분간 예비소성하여 기판막인 투명전도성 피막(2)을 형성하였다. 이 기판을 대략 50℃로 냉각하고 $Si(OR_1)_4$ 의 알콜용액으로 3.5kg/㎠의 기압에서 분무도포하여 일정한 광택을 부여하였다. 다음에, 관을 150~200℃에서 30분간 본소성하여 SiO_2 의 미

세 요철부를 지니며 강도가 높은 방현막(8)을 형성한다.

이렇게 형성된 방현막(8)의 반사성질은, 상기 처리안된 유리패널의 5°정(거울) 반사율 4.5%에 비해서 충분히 낮은 1.5%이었다. 즉, 방현막(8)은 양호한 반사방지기능을 지니는 것으로 판정되었다. 이 막의 표면을 지우개(라이온사제, 50-50)로 50회 문질러도 5°정반사율은 0.1%만 변화하여, 막의 강도가 충분하였고, 방현기능에 관한 문제점도 지니지 않았다.

이하, 처리된 표면의 대전방지기능에 대해서 설명한다. 제9도의 곡선(17)은 이 실시예에 따라 20인치형 TV 수상기의 스위치 차단후 경과시간(초)과 표면전위 사이의 관계를 도시한 것이다(측정조건 : 온도 21~23℃, 상대습도 20~23%), 제9도의 곡선(18)은 패널표면이 처리안된 종래의 관의 대전감쇠특성(상기설명과 동일한 관계)을 나타낸 것으로서, 곡선(18)으로부터 알 수 있는 바와 같이, 300초 경과후에도 종래의 관에 대한 표면전위에는 거의 변화가 관측되지 않는 반면 본 발명에 따른 관에 대한 표면전위는 곡선(17)으로부터 알 수 있는 바와 같이, 5초내의 거의 0KV로 하락된다.

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 각각의 패널앞면에 대전방지기능 및 반사방지기능(방현효과)뿐만 아니라 기계적 강도가 우수한 막을 지니는 음극선관을 저비용으로 대량생산하는 것이 가능하다.

[실시예 3~6]

브라운관의 패널(유리패널)앞면에, 표1에서 실시예 3~6으로 나타낸 바와 같이, 투명전도성 기판막을 형성하였다.

실시예 3의 경우에는, SnO_2로 구성된 전도막을 다음의 조건하에 CVD법으로 형성하였다.

사용장치 : 상압 CVD 장치

원료유기주석화합물 : $Sn(CH_3)_4$

도우펀트 : 프레온가스

캐리어가스 : N_2

기판온도(유리패널) : 350℃

실시예 4의 경우에는, 투명전도성의 SiO_2 미립자를 함유하는 SiO_2 박막으로 구성된 막을 다음의 방법으로 형성하였다.

1) 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$의 알콜용액의 조성

에탄올(C_2H_5OH)	88㎖
에톡시실란($Si(OC_2H_5)_4$)	6㎖
SnO_2의 투명전도성미분말	1.2g
물	6㎖

2) 유리패널상에의 용액의도포 : 스피너-500rpm

3) 도포막의 소성 : 160℃, 30분

또한, 투명전동성 미분말로서는, SnO_2 대신에 In_2O_3, Sb_2O_3 및 이들의 혼합물을 사용하여도 결과는 거의 동일하였으므로, 여기서는 상기 언급한 SnO_2를 대표적인 예로서 취하였다.

실시예 5에서는 상기 언급한 바와 같이, In_2O-SnO_2(5wt%) 복합 타이겟을 사용하는 고주파스퍼터링으로 In_2O_3-SnO_2 혼합물을 유리페널에 부착시켜 막을 형성한다.

실시예 6에서는, 흡습성 금속염으로서 질산알루미늄 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$을 함유하는 SiO_2 박막으로 구성된 막을 다음의 방법으로 형성하였다.

1) 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$의 알콕용

에탄올(C_2H_5OH)	88ml
에톡시실란($Si(OC_2H_5)_4$)	6ml
금속염($Al(no_3)_3 \cdot 9H_2O$)	1.2g
물	6ml

2) 유리페널상에의 용액도포 : 스피터-500rpm

3) 도포막의 소성 : 160℃, 30분

흡습성 금속염으로서 질산알루미늄 대신에 $AlCl_3$, $Ca(NO_3)_2$, $Mg(NO_3)_2$, $ZnCl_2$ 및 이들의 혼합물을 사용하여도 결과는 거의 동일하였으므로 상기 언급한 질산알루미늄을 대표예로써 취하였다.

다음에, 상기 설명한 바와 같이 형성된 투명전도막상에 다음의 방법으로 반사방지막을 도포하였다.

에탄올에 에톡시실란[$Si(OC_2H_5)_4$]을 용해하고, 가수분해를 위하여, 물과 촉매로서의 질산을 첨가하여 용액을 제조한다. 이 알콜용액에 직경 500~1000Å으로 조정한 SiO_2 미립자(거의 구형형상) 1wt%와 SiO_2 입자를 충분히 분산하기 위한 분산매체로서 적당량의 아세틸아세톤을 첨가한다.

표1에 제시된 조성으로 이렇게 제조된 용액을 각각의 전도성 기판막에 적하하고, 스피너를 사용하여 균일하게 도포한다.

그후, 각각의 피막을 공기중에서 150℃로 30분간 소성하여 에톡시실란을 분해한다. 피막중의 SiO_2 미립자는, 분해하여서된 SiO_2의 연속적이고 균일한 박막에 의해 강하게 고착되어, 표면에 미세한 요철부를 형성한다. 이렇게 형성된 반사방지막을 전자현미경으로 관찰하면 제3a도에 도시한 단면의 확대도인 제3b도에 도시한 바와 같이 최외부표면에 깊이 100Å~200Å, 피치 500Å인 균일한 요철부를 지닌다. 제3b도에서 (6)은 반사방지막, (6a)는 SiO_2 미립자, (6b)는 에톡시실란의 분해로 형성된 SiO_2 박막, (2)는 전도성 기판막을 나타낸다.

[표 1]

실시예 / 항목		3	4	5	6	비교실시예
전도성 기판막	주성분	SnO_2	SnO_2	$In_2O_3+SnO_2$	SiO_2 박막내 흡습성 성분	
	형성방법	유기주석화합물의 CVD	SnO_2 미분말+알콜 시실란의 가수분해	스퍼터링	알콕시실란의 가수분해	형성하지 않음
	막두께 (Å)	100	300	100	100	
	표면저항(Ω/스퀘어)	10^8	10^8	10^7	10^{10}	
반사방지막에 대한 현탁액의 조성 (wt)	에탄올중에 $Si(OC_2H_5)_4$를 용해한 용액	50	50	50	50	50
	분산매체(아세틸아세톤)	50	50	50	50	50
	SiO_2 미립자	1	1	1	1	1
특성	반사율%(5° 정반사율, 550nm)	0.4>	0.3>	0.4>	0.3>	0.3>
	강도(지우개로 50회 문지른후의 반사율 증가분)%	+0.1>	+0.1>	+0.1>	+0.2>	+0.1>
	스위치오프후 1KV에 대한 전위감쇠시간(초)	10>	10>	15>	25>	200<

상기 유리패널상에 상기 설명한 바와 같이 형성된 반사방지막에 5°의 입사각으로 파장 550nm인 광비임을 입사시켜 반사율을 측정하였다. 관측된 반사율은 0.4% 이하이며, 제10도의 곡선(I)로 나타낸 바와 같이, 파장을 450~650nm로 변동시켜 마찬가지로 측정한 반사율은 1% 이하이었다. 이들 값들은 VDT(시각적 표시 단말기)에 대한 반사요구조건을 만족시키기에 적합하다.

다음에, 상기 설명한 바와 같이, 상기 유리패널에 하부대전 방지막과 함께 반사방지막을 형성한 표면을 지우개(라이온사제품 50-50)로 강하고 균일하게 50회 문지른 결과, 반사율은, 제10도의 곡선(II)로 도시한 바와 같이, 대략 0.1~0.2%정도의 변화만을 나타내어, 품질에 문제를 일으키지 않았다.

비교용으로 제10도의 곡선(III)은 반사방지처리를 하지 않은 유리패널의 반사율 곡선을 나타낸다.

패널표면에 걸쳐 상기 설명한 반사방지막을 형성한 유리패널의 반사율 감소 이유를 다음에 설명한다.

반사방지막의 단면을 나타내는 제5도를 참조하면, (A)위치에서의 굴절율은 공기의 굴절율(n_0)로 대략 1인 반면, SiO_2 미립자가 적층상태로 존재하는 (B)위치에서의 굴절율은 유리(SiO_2)의 굴절율 n_g=1.48과 거의 동일하다. 평면(A)와 (B) 사이의 요철부분에 있어서의 굴절율은 SiO_2의 체적분율에 따라 연속적으로 변한다. 즉, 상기 요철부분을 평면(A),(B)에 평행하게 절단하여 형성된 아주 얇은 판을 가상하면, 임의의 이들 가상판중의 굴절율(평균값)은 이판의 전체체적에 대해 SiO_2 부분으로 점유된 체적의 비율에 의존한다. 그러므로, 상기 요철부분의 굴절율은 SiO_2의 상기 체적분율에 따라 변한다. 평면(A)의 약간 안쪽에 위치한 매우 얇은판(C)의 굴절율(평균값)을 n_1, 평면(B)의 약간 바깥쪽으로 위치한 매우 얇은 판(D)의 굴절율(평균값)을 n_2로 표시할때, 상기 설명한 반사방지막을 형성한 유리패널표면에서의 반사율(R)이 최소로 되는 조건은,

$$R=\frac{(n_1n_g-n_2n_0)^2}{(n_1n_g+n_2n_0)^2}=0$$

그러므로, 조건

$$n_g=\frac{n_2}{n_1}$$

이 만족될 때 방현기능(외광반사를 완전히 방지하는 능력)이 주어진다.

이 경우, n_2/n_1 값은 요철부의 형상 및 크기에 의존하므로, 상기 기술한 바와 같이 $Si(OR_1)_4$의 알콜용액중의 SiO_2의 미립자를 현탁액을 도포한후, 이 도포막을 소성하여, 대략 방정식 $n_g=n_2/n_1$을 만족시키는 형상, 크기를 지니는 요철부를 형성할 수 있다. 따라서 이런 이상적인 요철부를 형성하여, 1% 이

하의 낮은 반사율을 성취할 수 있다.

본 발명의 반사방지막이 높은 기계적강도를 보유하는 이유는, 소성전 피막에 함유된 $Si(OR_1)_4$가 다음과 같이 가수분해하여, 강한 보호피막으로 작용하는 막을 형성하기 때문인 것으로 고려된다.

$Si(OC_2H_5)_4+4H_2O \rightarrow Si(OH)_4 \rightarrow SiO_2+2H_2O$

또한, 조정된 SiO_2 미립자는 균일한 미세 요철부를 형성하므로 전체표면은 좋은 반사방지기능을 지닌다. 더우기, SiO_2 미립자의 크기는 균일하므로, 필요이상의 요철부에 의해 해상도가 저하되지 않는다.

다음에 표 1의 최하단선에 나타낸 대전방지기능을 설명한다. 제11도는 TV 수상기의 스위치차단후의 경과 시간과 표면전위사이의 관계를 나타낸다. 제11도의 곡선번호는 표1의 실시예 번호에 상당한다. 비교예의 경우에, 200초후에도 표면전위는 1KV 이하로 감쇠하지 않아, 즉, 도포막은 대전방지기능을 지니지 않는다. 이런 패널은 대기중의 먼지등을 흡수해서 방출하지 않아 오염되어서, 이들 오염된 패널표시화상은 보기가 어렵게 된다.

본 발명에 따른 반사방지막의 형성공정은, 통상 이용가능한 SiO_2 미립자를 $Si(OR_1)_4$가 존재하는 알콜용액에 첨가하여 형성된 현탁액을 완성된 벌브에 형성된 전도성기판막에 도포한후, 소성하는 것에 의해서 이루어지며, 불화수소산 같은 유해한 화학약품을 사용하지 않고서도, 저비용으로 안정하게 수행할 수 있다.

사용하는 SiO_2 미립자의 형상은 구형에만 한정되지 않고, 제6도에 도시한 바와 같이 불규칙적일 수 있다(여기서, (6a)는 SiO_2 미립자, (6b)는, SiO_2 박막을 표시한다). 평균입자크기는 대략 100~10,000 Å인것이 바람직하다. 입자크기가 대략 100Å 이하일때, 형성된 막의 외부표면은 너무 매끄러워서 충분한 반사방지 효과를 발취하지 못하고, 반대로, 입자크기가 대략 10,000Å을 초과하면, 형성된 막의 표면의 광분산효과는 너부커서 해상도 및 막의 강도도 저하된다.

$Si(OR_1)_4$ 알콜용액중의 SiO_2 미립자의 현탁액을 도포하는 방법은 상기 실시예에 언급된 스핀코우팅에만 한정되지 않고 담금코우팅법, 분무코우팅법 및 이들 방법의 혼합으로 실시해도 된다. 피막을 소성하는데 적합한 온도는 대략 50~200℃이다.

상기 실시예 3의 CVD용 전도성기판막의 형성시 원료물질로서는, $Sn(CH_3)_4$를 사용하였으나, 기타 알킬주석화합물 $Sn(R_1)_4$이나 알콕시주석화합물 $Sn(OR_1)_4$ 또는, 주석의 유기화합물과 유사한 인듐, 안티몬의 유기화합물을 사용해도 되는 것은 물론이다. 또한, 첨가되는 금속염도 알루미늄, 칼슘, 마그네슘 및 아연의 염에만 한정되지 않고, 흡습성을 지니는 금속염을 사용해도 된다. 실시예 2에서와 같이, 산화주석, 산화인듐 또는 산화안티몬의 투명전도성 분말을 첨가하는 경우에는, 좋은 전도성을 지니는 SiO_2 박막을 비교적 저온(50~200℃)에서 형성할 수 있으므로 특히 바람직하다.

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 전도성 기판피막에 의한 대전방지기능 및 반사방지피막에 의한 반사방지기능을 지니며 기계적으로 강한 피막이 부착된 음극선관을 제조할 수 있다. 또한, 이 방법은 불화수소산 같은 유해한 화학약품을 사용하지 않고, 비교적 낮은 처리온도에서 간단하고 안전한 프로세스를 사용하므로서, 이런 음극선관의 제조방법은 대량생산에 적합하며, 제조된 패널은 내오염성이 우세하다.

[실시예 7~10]

이들 실시예는 브라운관패널(유리패널)의 앞면에 본 발명을 적용하는 경우의 실시예를 설명한다.

에톡시실란[$Si(OC_2H_5)_4$]을 에탄올에 용해하고 가수분해용 물과 촉매로서의 질산을 첨가하여 용액을 제조한다. 이 알콜용액에 직경 500~1000Å로 조정된 SiO_2 미립자(거의 구형) 1wt%와 분산매체로서 적당량의 아세틸아세톤을 첨가한다.

상기 알콜용액에는, SiO_2 미립자를 첨가하기전에, 표 2에 도시된 각각의 상이한 화합물을 소정량 첨가한다. 표2에는 실시예 7~10외에 대전방지를 위한 무질이 첨가되지 않은 비교예도 표시되어 있다.

표 2에 표시한 각각의 합성된 현탁액을 유리패널상에 적하하고, 스피너로 균일하게 도포한다.

그후, 형성된 피막은 150℃에서 30분간 소성하여 에톡시실란을 분해한다. 피막중의 SiO_2 미립자는 분해로 생성된 SiO_2의 얇고 균일한 연속적인 막으로 강하게 고착되어, 유리패널 전체에 미세 요철부를 형성한다. 이렇게 형성된 반사방지막의 단면을 전자현미경으로 관찰하면, 제7a도에 도시된 부분의 확대도인 제7b도에 도시한 바와 같이, 반사방지막의 외부표면에 깊이 1,000Å±200Å, 피치 500Å인 균일한 요철부가 형성된다. 제7b도에서, (6)은 반사방지막, (6a)는 SiO_2 미립자, (6b)는 테트라에톡시실란의 분해결과 생성되어 대전방지첨가제를 함유하는 SiO_2 박막을 표시한다.

[표 2]

실시예 항목			7	8	9	10	비교실시예 2
현탁액의 성분 (wt%)	첨가물	에탄올중에 $Si(OC_2H_5)_4$를 용해한 용액	50	50	50	50	50
		$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (질산염)	0.5	0.5	–	–	–
		$AlCl_3$ (염화물)	–	0.2	–	–	–
		$AlO(CH_3COO)_4 \cdot 4H_2O$ (카르복시산염)	–	–	0.7	–	–
		SnO_2 (전도성 금속산화물)	–	–	–	1.0	–
	분산매체	이세틸이세톤	50	50	50	50	50
	SiO_2 미립자		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
특 성	반사율(%), (5° 정반사율, 550nm)		0.5>	0.5>	0.5>	0.5>	0.5>
	표면저항(Ω/스퀘어)		1×10^{8}>	1×10^{8}>	1×10^{9}>	1×10^{7}>	1×10^{12}>
	강도(표면을 지우개로 50회 문지른 후의 반사율의 증가분)		+0.1>	+0.2>	+0		

상기 유리패널상에 형성된 반사방지막상에 5°의 입사각으로 파장 550nm인 광비임을 입사하여 반사율을 측정한 결과, 반사율은, 표2에 표시된 바와 같이, 0.5% 이하이며, 제10도의 곡선(I)로 도시한 바와 같이 파장율 450~650nm로 변동시켜 마찬가지로 측정한 반사율은 1% 이하이었다. 이들 값은 VDT용 반사율조건을 만족시키기에 적합하다.

다음, 상기 유리패널에 형성된 반사방지막의 표면을 지우개(라이온사 제품, 50-50)로 강하고 균일하게 50회 문지른다. 표2의 강도 및 제10도의 곡선(II)로 나타낸 바와 같이, 측정된 반사율은 단지 대략 0.1~0.2% 이동되므로, 품질에 아무런 문제점을 주지 않는다. 비교를 위해, 종래의 에칭방법으로 요철부를 형성한 유리패널표면에 동일실험을 행하였다. 이 경우, 지우개로 한번 문지른때 반사율은 2% 증가하고, 5회 문지른때는 처리안된 유리패널 표면과 동일한 반사율을 나타내며, 이것의 반사율은 제10도의 곡선(III)으로 나타내었다.

상기 설명한 반사방지막으로 형성된 유리패널의 반사율감소 이유는 실시예 3~6에서 설명된 것과 마찬가지로 생각할 수 있다.

표2에 나타낸 바와 같은 낮은 표면저항이 얻어지는 이유는, 현탁액중의 대전방지성분이 효과적으로 작용하고, 또 반사방지기능 및 막의 강도에 큰 영향을 부여하지 않기 때문인 것으로 고려할 수 있다.

이런 반사방지막은, 완성된 벌브상에 직접, 통상적으로 이용 가능한 SiO_2 미립자를 $Si(OR_1)_4$가 존재하는 알콜용액에 첨가하여, 얻어진 현탁액을 도포한후 소성하는 것으로 형성할 수 있어, 불화 수소산 같은 유해 화학약품을 사용하지 않고, 또 저비용으로 안정하게 막을 형성하는 방법을 실행할 수 있다.

상기 실시예에서는 $S(OR_1)_4$로서 R_1이 에틸기인 예를 예시하였으나, 상기 설명한 바와 같이, R_1에 1~5개의 탄소원자를 지니는 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$이 우용하다. 그러나, 알콜용액의 점도는 n의 증가에 따라 약간 증가하므로, 작업성을 고려하여 알콕시실란용 용매로서 적합한 알콜을 선택한다.

또한, 대전방지효과를 발생하는 첨가제인 대표적인 금속염으로서는 알루미늄염을 예시하였으나, 그의 흡습성을 지니는 주기율표의 II족 및 III족 금속의 염도 동일한 대전방지효과를 달성한다. 또한, 전도성 금속 산화물에 관해서 상기 실시예에서는 대표적으로 SnO_2를 설명하였으나, 일반적으로 공지된 금속산화물, 예를 들면, In_2O_3, Sb_2O_3와 $LaNiO_3$, $La_{1-X}Sr_XCoO_3$(이들 화합물의 저항성은 정사온도에서 모두 10^{-4} Ω cm이다)과 같은 페로브스카이트형 구조를 지니는 복합금속산화물을 사용할 수 있다. 이들 실시예에서 SiO_2 미립자의 형상, 현탁액 도포방법 및 도포막소성온도 및 시간은 실시예 3~6과 동일하다.

본 발명에 의하면, 반사방지효과, 기계적 강도가 우수한 반사방지막으로 도포되어 대전방지기능을 지니는 화상표시패널을 제조할 수 있으며, 이들 표시패널은 불화수소산 같은 유해화학약품을 사용하지 않고, 간단하고 안정한 공정으로 제조될 수 있어, 대량생산에 적합하여 또한 오염방지성이 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

화상표시면판의 앞면에, 전도성 금속산화물 및 흡습성 금속염으로부터 선택된 적어도 1종류의 화합물의 미립자를 함유하고 투명전도성능을 지니는 SiO_2 피막으로 이루어진 대전방지막을 형성시키고, 상기 대전방지막은 자체에 반사방지기능을 가지거나, 이 대전방지막상에 반사방지막을 도포한 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 대전방지막에 도포된 상기 반사방지막은, 직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자를 포함함과 동시에 이 미립자를 상기 면판의 표면에 피복고착시키는 SiO_2 박막으로 이루어진 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 대전방지막의 두께는 2000Å 이하이며, 반사방지막내에 함유된 SiO_2 미립자의 양은 0.01~1mg/㎡범위인 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 4

제3항에 있어서, 대전방지막의 두께는 50~500Å이며, 상기 SiO_2 미립자의 양은 0.1~0.3mg/㎡범위인 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 적어도 1종류의 화합물은, 산화주석, 산환인듐, 산화안티몬, 주기율표의 II, III족 금속의 염화물, 질산염, 황산염 및 카르복시산염으로 이루어진 군에서 선택된 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 SiO_2 막중에 상기 적어도 1종류의 화합물의 함량은 박막의 단위면적당 0.01~1.0mg/㎡의 범위인 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 7

제1항에 있어서, 대전방지막은 상기 적어도 1종류의 화합물외에도 반사방지기능을 지니고 직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자를 함유하는 SiO_2박막으로서 형성되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 적어도 1종류의 화합물은, 주기율표의 II,III족의 금속염, 산화주석, 산화인듐 및 산호안티몬으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 SiO_2막은 상기 SiO_2미립자 0.01~1.0mg/㎡와 상기 화합물 0.01~1.0mg/㎡를 각각 함유하는 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 10

제9항에 있어서, 함유된 상기 SiO_2 미립자의 양은 0.1~0.3mg/㎡이고, 함유된 상기 적어도 1종류의 미립자의 화합물의 양은 0.15~0.3mg/㎡인 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 대전방지막은, 자체에 반사방지기능을 지니고, 그 표면에 미세한 요철부를 지니며, SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3에서 선택된 적어도 1종류의 금속산화물의 미립자를 함유하는 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 대전방지막은 SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3에서 선택된 적어도 1종류의 전도성 금속산화물의 미립자를 함유하며, 상기 SiO_2 피막은 알콕시실란[$Si(OR_1)_4$, R_1은 알킬기]의 알콜용액을 면판 앞면에 도포한후, 형성된 도포막을 200℃이하의 온도에서 가열처리하므로써 형성되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판.

청구항 13

알콕시실란의 알콜용액중의 전도성 금속산화물 및 흡습성 금속염중 적어도 1종류의 미립자의 현탁액을 면판앞면에 도포하는 단계와, 형성된 도포막을 가열처리하여, 상기 앞면에 투명전도성 SiO_2 피막으로 이루어진 대전방지막을 형성하는 단계와, 상기 대전방지막에 방사방지막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 반사방지막을 형성하는 단계는, 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$, (R_1은 알킬기)의 알콜용액에 직경 100~10,000Å의 SiO_2 미립자를 분산시키고, 면판에 형성된 투명기판인 대전방지막에 상기 분산된 현탁액을 도포하는 단계와, 이와 같이해서 형성된 도포막을 가열하여 $Si(OR_1)_4$을 분해하여 SiO_2 박막을 형성하므로써, SiO_2 미립자를 SiO_2 박막으로 피복고착하는 단계로 이루어진 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 흡습성 금속염은, 주기율표의 II,III족 금속의 염화물, 질산염, 황산염 및 카르복시산염이고, 투명전도성 금속산화물은 주석, 인듐 및 안티몬의 금속산화물인 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서, 상기 현탁액은 알콕시실란의 알콕용액에 금속산화물 또는 금속염을 0.05~7중량%용해 또는 분산시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 현탁액을 면판앞면에 도포하는 단계는, 알콜용액에 금속염 및 금속산화물용의 분산매체로서 케톤 또는 에틸 셀로솔브를 첨가하고, 또한 $Si(OR_1)_4$의 가수분해를 용이하게 하기 위해서 물 및 촉매로서 무기산을 첨가하여 제조된 현탁액을 도포하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 18

제14항에 있어서, 상기 현탁액은, $Si(OR_1)_4$의 알콜용액에 SiO_2 미립자를 0.1~10중량% 분산하여 제조되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 19

제14항 또는 제18항에 있어서, $Si(OR_1)_4$의 R_1은 에틸기이며, 알콜용액의 알콜성분은 에틸알콜인 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 20

제18항에 있어서, 상기 현탁액은 SiO_2 미립자용 분산매체로서 케톤 또는 에틸셀로솔브를 첨가하고, 또, $Si(OR_1)_4$의 가수분해를 용이하게 하기 위하여 물 및 무기산을 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 21

제13항에 있어서, 상기 현탁액을 스핀코우팅법, 담금코우팅법, 분무코우팅법 또는 이들 코우팅법의 조합으로 도포하고, 도포막표면을 50~200℃에서 열처리하는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 22

제13항에 있어서, 상기 대전방지막은, 직경 100~10,000Å인 SiO_2 미립자를 $Si(OR_1)_4$, (R_1은 알킬)의 알콜용액에 분산하고, 또한 흡습성 금속염 및 전도성 금속산화물에서 선택된 적어도 1종류의 화합물의 입자를 분산하는 단계와, 이와 같이 해서 형성된 현탁액을 대전방지막상에 도포하는 단계와, 이 결과 형성된 도포막을 가열하여 $Si(OR_1)_4$를 분해해서 SiO_2 박막을 형성하므로써, 상기 면판표면에 SiO_2 미립자를 피복고착시키는 단계에 의해 형성되어, 상기 대전방지막이 반사방지기능을 지니는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 적어도 1종류의 화합물은, 주기율표의 II,III족 금속의 염화물, 질산염, 황산염 및 카르복시산염과, 주석, 인듐 및 안티몬의 산화물로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 24

제23항에 있어서, $Si(OR_1)_4$의 알콜용액중의 상기 SiO_2 미립자는 0.1~10중량% 함유되고, 이 용액중의 상기 적어도 1종류의 화합물은 0.05~7중량% 함유되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 상기 SiO_2 미립자는 1~3중량%, 상기 적어도 1종류의 화합물은 1.0~2.0중량%함유되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 26

제22항에 있어서 $Si(OR_1)_4$의 R_1은 에틸기이고, 알콜용액의 알콜성분은 주로 에틸알콜로 구성되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 현탁액은, 알콜용액에 SiO_2 미립자용 분산매체로서 케톤과, $Si(OR_1)_4$의 가수분해를 용이하게 하기 위하여 물 및 촉매로서 무기산을 첨가하여 제조되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 28

제22항에 있어서, 상기 현탁액은 스핀코우팅법, 담금코우팅법, 분무코우팅법 또는 이들 코우팅방법의 조합으로 도포되고, 이 도포막 표면은 50~200℃에서 열처리되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 29

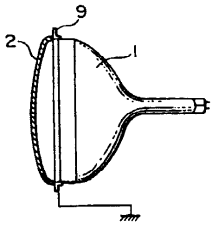
제13항에 있어서, 상기 대전방지막은, SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3 중 적어도 1종류를 함유하는 $Si(OR_1)_4$(R_1 은 알킬기)의 알콜용액을 면판앞면에 도포한후, 이 도포막을 예비소성하므로써 화상표시면판의 앞면에 형성하고, 상기 반사방지막은 $Si(OR_1)_4$ 의 알콜용액을 분무코우팅법으로 도포하고, 이 전체도포막을 완전히 소성하여 최외부표면에 SiO_2 의 요철부를 지니는 피막을 형성하므로써 상기 예비소성된 도포막상에 형성되는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

청구항 30

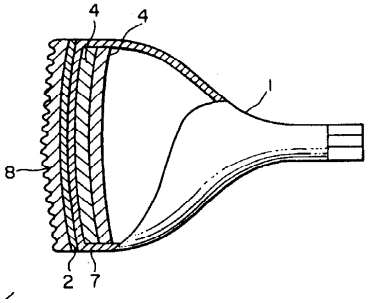
제13항에 있어서, 현탁액은 알콕시실란 $Si(OR_1)_4$(R_1 은 알킬기)의 알콜용액중에 SnO_2, In_2O_3 및 Sb_2O_3 의 미립자를 적어도 1종류 혼합시킨 분산액이며, 200℃이하의 온도에서 열처리를 실행하는 것을 특징으로 하는 화상표시면판의 제조방법.

도면

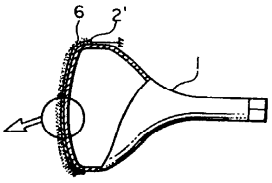
도면1



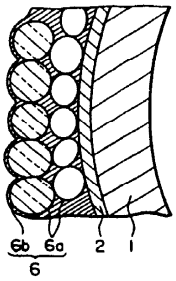
도면2



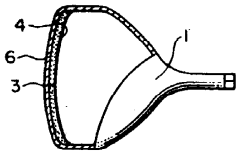
도면3-a



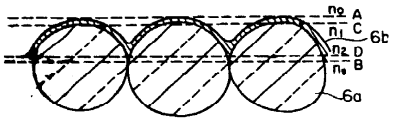
도면3-b



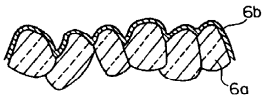
도면4



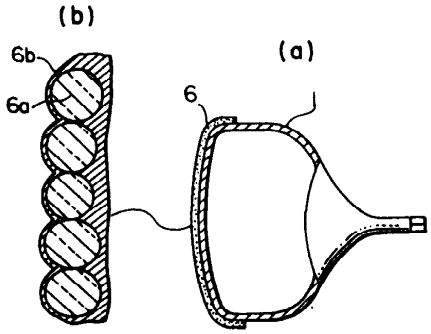
도면5



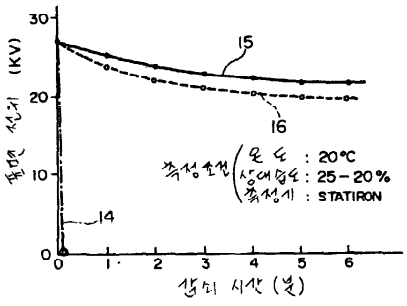
도면6



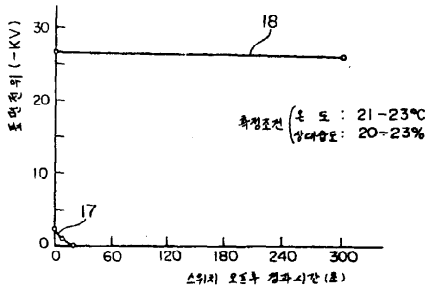
도면7



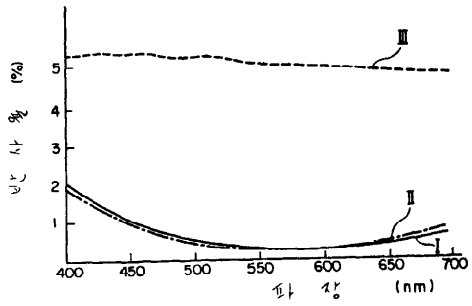
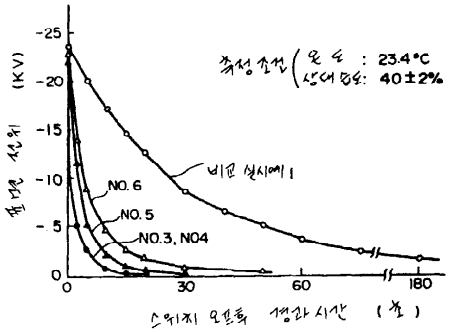
도면8



도면9



도면10



도면11