(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3661244号

(P3661244)

(45)発行日　平成17年6月15日(2005.6.15)　(24)登録日　平成17年4月1日(2005.4.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
H01J 9/20	H01J	9/20	A
H01J 29/88	H01J	29/88	
H01J 29/89	H01J	29/89	
H05K 9/00	H05K	9/00	W

請求項の数 4　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-280989
(22)出願日　平成7年10月27日(1995.10.27)
(65)公開番号　特開平9-129130
(43)公開日　平成9年5月16日(1997.5.16)
審査請求日　平成14年5月13日(2002.5.13)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号
(72)発明者　阿部　啓介
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　廣谷　真奈美
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　真田　恭宏
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
(72)発明者　石関　健二
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内
最終頁に続く

(54)【発明の名称】導電膜、低反射性導電膜の形成方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と窒素よりなる窒化物の微粒子が分散したゾルを含み、かつ銀コロイドを含まない塗布液を基体上に塗布し、加熱することを特徴とする導電膜の形成方法であって、前記窒化物微粒子の比抵抗が２Ωｃｍ以下である導電膜の形成方法。

【請求項２】

窒化物微粒子の平均粒径が、１０００Å以下である請求項１に記載の導電膜の形成方法。

【請求項３】

塗布液が、珪素化合物を含む請求項１または２に記載の導電膜の形成方法。

【請求項４】

請求項１～３のいずれかに記載の導電膜の形成方法により導電膜を形成した後、前記導電膜上に、該導電膜より低屈折率の膜を形成することを特徴とする低反射性導電膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ブラウン管パネルなどのガラス基体表面に導電膜または低反射性導電膜を形成する方法に関する。

【０００２】
【従来の技術】
従来、ブラウン管パネルは高電圧で作動するため、起動時あるいは終了時に該表面に静電気が誘発される。この静電気によりブラウン管パネル表面にほこりが付着してコントラスト低下を引き起こしたり、あるいは直接触れた際に軽い電気ショックによる不快感を生じることが多い。従来、上述の現象を防止するために、ブラウン管パネル表面に帯電防止膜を付与する試みが種々なされてきた。例えば、特開昭６３－７６２４７号公報には、ブラウン管パネル表面を３５０℃程度に加熱し、ＣＶＤ法により酸化錫および酸化インジウムなどの導電性酸化物層を設ける方法が開示されている。
【０００３】
しかしながら、この方法では成膜装置にコストがかかることに加え、ブラウン管パネル表面を高温に加熱するために、ブラウン管内の蛍光体の脱落を生じたり、寸法精度が低下するなどの問題があった。また、導電層に用いる材料としては酸化錫が最も一般的であるが、酸化錫の場合、低温処理では高性能な膜が得にくいという欠点があった。
【０００４】
また、近年、電磁波ノイズによる電子機器への電波障害が社会問題となり、それらを防止するため規格の作成および規制が行われている。電磁波ノイズは、人体について陰極線管（ＣＲＴ）上の静電気チャージによる皮膚癌の恐れ、低周波電界（ＥＬＦ）による胎児への影響、その他、Ｘ線、紫外線などによる障害が各国で問題視されている。
【０００５】
電磁波ノイズの遮断は、導電性塗膜をブラウン管パネル表面に介在させることにより、導電性塗膜に電磁波が当たり、塗膜内に渦電流を誘導して、この作用で電磁波を反射させることによって可能である。しかし、このためには高い電界強度に耐え得る良導電性が必要であるが、それほどの良導電性の膜を得ることはさらに困難であった。
【０００６】
また、導電膜および低反射性膜のコーティング方法は、従来より光学機器においては言うまでもなく、民生用機器、特にＴＶ、コンピューター端末のＣＲＴに関して数多くの検討がなされてきた。従来の方法としては、例えば、特開昭６１－１１８９３１号に、ブラウン管パネル表面に防眩効果をもたせるために、表面に微細な凹凸を有するSiO_2層を付着させたり、フッ酸により表面をエッチングして凹凸を設けるなどの方法が開示されている。
【０００７】
【発明が解決しようとする課題】
しかしながら、これらの方法は、外部光を散乱させるノングレア処理と呼ばれ、本質的に低反射層を設ける方法でないため、反射率の低減には限界があり、また、ブラウン管パネルなどにおいては、解像度を低下させる原因ともなっている。本発明は、従来技術が有していた上述の欠点を解消しようとするものであり、低温熱処理により形成が可能な高性能導電膜の形成方法および低反射性導電膜の形成方法を新規に提供することを目的とする。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本発明は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と窒素よりなる窒化物の微粒子が分散したゾルを含み、かつ銀コロイドを含まない塗布液を基体上に塗布し、加熱することを特徴とする導電膜の形成方法であって、前記窒化物微粒子の比抵抗が２Ωｃｍ以下である導電膜の形成方法を提供する。
また本発明は、前記導電膜の形成方法により導電膜を形成した後、前記導電膜上に、該導電膜より低屈折率の膜を形成することを特徴とする低反射性導電膜の形成方法を提供する。
【０００９】
【００１０】
【発明の実施の形態】

以下に発明の実施の形態を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。

【００１１】

本発明の導電膜は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と窒素からなる窒化物を含む膜である。

【００１２】

かかる導電膜の形成方法は、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と窒素よりなる窒化物微粒子のゾルを含む塗布液を基体上に塗布し、加熱する方法である。

【００１３】

本発明で使用される上記元素の窒化物としては、例えば、三塩化チタン、四塩化チタン、オキシ塩化ジルコニウム、オキシ塩化ハフニウム、三塩化バナジウム、五塩化タンタル、オキシ塩化ニオブ、五塩化ニオブ、塩化第二クロムなどの塩化物、オキシ塩化物やオキシ硝酸ジルコニウム、硝酸第二クロムなどの硝酸塩などをｐＨ３～１３の範囲で加水分解し、得られた沈殿物を乾燥し、２５０℃～８００℃の範囲で焼成して得たものが好ましい。２５０℃よりも低温における焼成では、得られる窒化物はアモルファスであり、かつ窒化が充分進行しないために好ましくない。

【００１４】

また、８００℃よりも高温で焼成すると粒子の異常成長などが生じ、塗膜化したときのヘイズなどの外観上の欠点が生じやすく好ましくない。上記元素と窒素よりなる窒化物微粒子の粉末は、粒子径が大きすぎると塗布液の製造において分散しにくくなるため、平均粒径は１０００Å以下であることが好ましく、導電性の点から５０Å以上が好ましい。また、良好な導電性を有する導電膜が形成されるためには、窒化物微粒子の比抵抗は２Ωｃｍ以下であることが好ましい。

【００１５】

かかる窒化物微粒子粉末を用いる導電膜形成用の塗布液を調製するためには、窒化物微粒子を水などの溶媒に均一に分散させることが重要である。分散させる際には、溶媒と粉末の接触を容易ならしめるために撹拌を充分に行うことが好ましい。撹拌分散手段としては、例えば、コロイドミル、ボールミル、サンドミル、ホモミキサーなどの市販の粉砕・分散機を用いることができる。また、分散させる際には、２０～２００℃の範囲で加熱することもできる。溶媒の沸点以上で撹拌する場合には加圧して液相が保持できるようにする。

【００１６】

このようにして、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と窒素よりなる窒化物微粒子がコロイド粒子として分散した水性ゾルが得られる。

【００１７】

本発明における水性ゾルはそのまま塗布液として用いることもできるが、基体に対する塗布性を増すために、上記コロイド粒子を有機溶媒に分散させた塗布液、または水性ゾルの水分を有機溶媒で置換して用いることも可能である。有機溶媒としては、比誘電率が５以上で、沸点が５０℃以上２５０℃以下の親水性有機溶媒が好ましい。沸点が５０℃未満の場合は有機溶媒の蒸発が早く、膜の外観上の欠点が生じる。沸点が２５０℃を超えると蒸発速度が著しく遅く、かつ膜焼成後に膜中に有機溶媒が残留することがあり膜の特性を劣化させる要因となる。

【００１８】

例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、ブタノールなどのアルコール類、エチルセロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピレングリコールメチルエーテルなどのエーテル類、２，４－ペンタジオン、ジアセトアルコールなどのケトン類、乳酸エチル、乳酸メチルなどのエステル類が挙げられる。

【００１９】

また、上記の元素と窒素よりなる窒化物微粒子を含む塗布液には、液の粘度、表面張力、

広がり性を調整する点からＳｉ（ＯＲ）$_{y}$・Ｒ′$_{4-y}$（ｙは３または４、Ｒ，Ｒ′はアルキル基）などの珪素化合物を添加することも可能である。さらに、基体との濡れ性を向上させるために種々の界面活性剤を添加することもできる。塗布液中の窒化物微粒子の濃度は０．０５～１０重量％程度が好ましい。

【００２０】

上記のようにして調整した塗布液を基体上に塗布する方法としては、例えば、スピンコート、ディップコート、スプレーコートなどの方法が好適に使用可能である。また、スプレーコート法を用いて表面に凹凸を形成して防眩効果を付与してもよく、また、その上にシリカ被膜などのハードコートを設けてもよい。さらには、本発明の導電膜をスピンコート、スプレーコートのいずれかの方法で形成し、その上にシリコンアルコキシドなどを含む溶液をスプレーコートして、表面に凹凸を有するシリカ被膜のノングレアコートを設けてもよい。

【００２１】

本発明におけるＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と窒素よりなる窒化物微粒子のゾルを含む塗布液を、それ自体で基体上への塗布液として供し得るためには、塗布液が水性ゾルの場合には低沸点有機溶媒を添加すると室温下の乾燥で塗膜が得られる。あるいは塗布液がオルガノゾルの場合には、低沸点有機溶媒をそのまま溶媒として使用すると、室温下の乾燥で塗膜が得られる。

【００２２】

また塗布液が水性ゾルの場合に、前記塗布液に沸点が１００～２５０℃にある中、高沸点溶媒を添加すると、室温乾燥では溶媒が塗膜中に残留するために加熱処理を行う。あるいは塗布液がオルガノゾルの場合に、前記中、高沸点溶媒をそのまま溶媒として使用すると、室温乾燥では溶媒が塗膜中に残留するために加熱処理を行う。加熱温度の上限は基板に用いられるガラス、プラスチックなどの軟化点によって決定される。この点も考慮すると好ましい加熱温度範囲は１００～５００℃である。

【００２３】

【００２４】

【００２５】

【００２６】

本発明においては、前記の方法で基体上に形成させた前記元素の窒化物からなる導電膜の上に、光の干渉作用を利用して低反射性膜を形成することができる。例えば、基体がガラス（屈折率ｎ＝１．５２）の場合には、上記導電膜の上に、（導電膜の屈折率）／（低屈折率膜の屈折率）の比の値が約１．２３となるような低屈折率膜を形成すると反射率を最も低減することができる。反射率の低減には可視光領域において、特に５５５ｎｍの反射率を低減することが好ましいが、実用上は反射外観などを考慮して適宜決定することが好ましい。このような低反射性膜の膜厚は５００～４０００Å程度が好ましい。

【００２７】

かかる２層からなる低反射性導電膜の最外層の低屈折率膜としては、MgF_2 ゾルを含む溶液や、Ｓｉアルコキシドを含む溶液の内から選ばれる少なくとも１種よりなる溶液を用いて形成することができる。屈折率の点より、該材料の内ではMgF_2 が最も低く、反射率低減のためにはMgF_2 ゾルを含む溶液を用いることが好ましいが、膜の硬度や耐擦傷性の点ではSiO_2 を主成分とする膜が好ましい。

【００２８】

かかる低屈折率膜形成用のＳｉアルコキシドを含む溶液としては種々のものが使用可能であるが、Ｓｉ（ＯＲ）$_{y}$・Ｒ′$_{4-y}$（ｙは３または４、Ｒ，Ｒ′はアルキル基）で示されるＳｉアルコキシド、あるいはその部分加水分解物を含む液が好ましいものとして挙げられる。Ｓｉアルコキシドとしては、例えば、シリコンエトキシド、シリコンメトキシド、シリコンイソプロポキシド、シリコンブトキシドなどのモノマー、あるいはこれらの重合体が好ましく使用可能である。

【００２９】

Ｓｉアルコキシドは、アルコール、エステル、エーテルなどに溶解して用いることもでき、また、前記溶液に塩酸、硝酸、硫酸、酢酸、ぎ酸、マレイン酸、フッ酸、あるいはアンモニア水溶液などを添加して加水分解して用いることもできる。Ｓｉアルコキシドは、溶媒に対して３０重量％以下の濃度で含まれていることが好ましい。固形分量が大きすぎると保存安定性が悪くなるため、かかる固形分量が好ましい。

【００３０】

MgF_2 を使用する場合には、前記の窒化物微粒子の場合と同様に水などの溶媒にコロイド粒子として分散させたMgF_2 ゾルとして使用する。分散液中のMgF_2 の濃度は窒化物微粒子の場合と同様である。

【００３１】

また、低屈折率膜形成用の塗布液には、膜の強度を向上させるためにバインダーとして、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｓｎ、Ａｌなどのアルコキシドや、これらの部分加水分解物を添加して、ZrO_2 、TiO_2 、SnO_2 、Al_2O_3 などの内の１種または２種以上の複合物をMgF_2 やSiO_2 と同時に析出させてもよい。これらのアルコキシドの添加量はアルコキシドの種類によって相違はあるが、夫々の酸化物としてMgF_2 やSiO_2 に対して４０重量％以下の量で添加することが好ましく、膜強度と屈折率を考慮して最適量を決める。

【００３２】

さらに、塗布液には、基体との濡れ性を向上させるために界面活性剤を添加してもよい。添加される界面活性剤としては、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルエーテル硫酸エステルなどが挙げられる。

【００３３】

本発明の低反射性導電膜の形成方法は、多層干渉効果による低反射性導電膜にも応用することができる。反射防止性能を有する多層の低反射性膜の構成としては、例えば、反射防止をしたい光の波長をλとして、基体側より高屈折率層－低屈折率層を光学厚みλ／２－λ／４、あるいはλ／４－λ／４で形成した２層の低反射性膜、基体側より中屈折率層－高屈折率層－低屈折率層を光学厚みλ／４－λ／２－λ／４で形成した３層の低反射性膜、基体側より低屈折率層－中屈折率層－高屈折率層－低屈折率層を光学厚みλ／２－λ／２－λ／２－λ／４で形成した４層の低反射性膜などが典型的な例として知られている。

【００３４】

なお、本発明のＴｉ、Ｚｒ、Ｈｆ、Ｖ、Ｔａ、ＮｂおよびＣｒからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素の窒化物を含有する膜は、窒化物により可視光領域全般にわたって吸収を生じるため、コントラストの向上にも寄与し、かつ低反射性においても優れている。

【００３５】

上記元素と窒素とからなる窒化物微粒子が分散したゾルなどを用いて形成される導電膜およびその上層に形成される珪素化合物を主成分とする膜よりなる低反射性導電膜を形成する基体としては、ブラウン管パネル、複写機用ガラス板、計算機用パネル、クリーンルーム用ガラス、ＣＲＴ、あるいはＬＣＤなどの表示装置の前面板などの各種ガラス、プラスチック基板を用いることができる。

【００３６】

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げ本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における使用割合、％は重量基準（重量％）である。また、各実施例および比較例で得られた膜の評価方法は下記の通りである。

【００３７】

（１）導電性評価

ローレスタ抵抗測定器（三菱化学（株）製）により膜表面の表面抵抗を測定した。

【００３８】

（２）耐擦傷性

擦傷性測定器（ライオン（株）製５０－５０）を用い、１ｋｇ荷重下で膜表面を５０回往

復させた後、その表面の傷付き状態を目視で判断した。評価基準は、○：傷が全く付かない、△：傷が多少つく、×：一部に膜剥離が生じる、とした。

【００３９】

（３）鉛筆硬度

１ｋｇ荷重下において、種々の硬度の鉛筆で膜表面を走査し、その後目視により表面に傷が生じ始める鉛筆の硬度を膜の鉛筆硬度と判断した。

【００４０】

（４）視感反射率

γ分光反射率スペクトル測定器により多層膜の４００～７００ｎｍでの視感反射率を測定した。

【００４１】

（５）視感透過率

日立製作所製スペクトロフォトメーター　Ｕ－３５００により３８０～７８０ｎｍでの視感透過率を測定した。

【００４２】

【００４３】

［例１］

三塩化チタニウム水溶液（固形分２０％）を、アンモニア水でｐＨ１０に調整して５０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時間乾燥させた。これを６５０℃で３時間アンモニア雰囲気下で焼成して窒化チタニウム微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで２０分間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は８０ｎｍで、比抵抗は０．００３Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｂ液）。

【００４４】

珪酸エチルをエタノールに溶かし、塩酸酸性水溶液で加水分解を行い、SiO_2 換算で固形分が５％となるようにエタノールで希釈した（Ｃ液）。Ｂ液とＣ液をＢ液／Ｃ液＝８／２となるように混合し、その後超音波を１時間照射して混合液を得た（Ｄ液）。水：エタノール：メタノール：プロピレングリコールモノメチルエーテルが５０：４２：５：３の割合である溶液を調製した（Ｅ液）。Ｄ液をＥ液で固形分が２．０％となるように希釈して得たＦ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１５００Å厚の導電膜を形成させた。

【００４５】

［例２］

オキシ塩化ジルコニウムを、アンモニア水でｐＨ１１に調整して５０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時間乾燥させた後、これを７５０℃で３時間アンモニア雰囲気中で焼成し、窒化ジルコニウム微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで２５分間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は９２ｎｍで、比抵抗は０．００５Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｇ液）。

【００４６】

Ｃ液とＧ液をＣ液／Ｇ液＝２／８となるように混合し、その後超音波を２．３時間照射して混合液を得た（Ｈ液）。Ｈ液をＥ液で固形分が２．２％となるように希釈したＩ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１２００Å厚の導電膜を形成させた。

【００４７】

［例３］

オキシ塩化ハフニウムを、アンモニア水でｐＨ１１に調整して８０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時間乾燥させた後、空気中で３００℃で３０分間焼成し、さらに８００℃で３時間アンモニア雰囲気中で焼成し、窒化ハフニウム微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで２

．０時間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は９６ｎｍで、比抵抗は０．０１Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｊ液）。

【００４８】

Ｃ液とＪ液をＣ液／Ｊ液＝１／９となるように混合し、その後超音波を４．２時間照射して混合液を得た（Ｋ液）。Ｋ液をＥ液で固形分が２．２％となるように希釈して得たＬ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１７００Å厚の導電膜を形成させた。

【００４９】

［例４］

三塩化バナジウムを、アンモニア水でｐＨ１０に調整して８０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時間乾燥させた後、空気中で３００℃で３０分間焼成し、さらにアンモニア雰囲気中で８５０℃で３時間焼成し、窒化バナジウム微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで４．２時間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は７５ｎｍで、比抵抗は０．００９Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｍ液）。

【００５０】

Ｃ液とＭ液をＣ液／Ｍ液＝１／９となるように混合し、その後超音波を１．０時間照射して混合液を得た（Ｎ液）。Ｎ液をＥ液で固形分が２．２％となるように希釈して得たＯ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１８００Å厚の導電膜を形成させた。

【００５１】

［例５］

塩化第二クロムを、アンモニア水でｐＨ８．８に調整して５０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時間乾燥させた後、６５０℃で３時間アンモニア雰囲気中で焼成し、窒化クロム微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで１．８時間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は８２ｎｍで、比抵抗は０．００４Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｐ液）。

【００５２】

Ｃ液とＰ液をＣ液／Ｐ液＝２．５／７．５となるように混合し、その後超音波を１．０時間照射して混合液を得た（Ｑ液）。Ｑ液をＥ液で固形分が２．２％となるように希釈して得たＲ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１４００Å厚の導電膜を形成させた。

【００５３】

［例６］

オキシ塩化ニオブを、アンモニアでｐＨ１２に調整して５０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時間乾燥させた後、９００℃で５時間アンモニア雰囲気中で焼成し、窒化ニオブ微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで３．５時間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は６８ｎｍで、比抵抗は０．００２Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｓ液）。

【００５４】

Ｃ液とＳ液をＣ液／Ｓ液＝１．５／８．５となるように混合し、その後超音波を１．０時間照射して混合液を得た（Ｔ液）。Ｔ液をＥ液で固形分が２．７％となるように希釈して得たＵ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１９００Å厚の導電膜を形成させた。

【００５５】

［例７］

タンタルペンタイソプロポキシドを、塩酸でｐＨ３に調整して５０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾過分離し、１００℃で１２時

間乾燥させた後、７００℃で５時間アンモニア雰囲気中で焼成し、窒化タンタル微粒子を得た。この窒化物微粒子をサンドミルで３．５時間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は５９ｎｍで、比抵抗は０．００５Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た（Ｖ液）。

【００５６】

Ｃ液とＶ液をＣ液／Ｖ液＝１／９となるように混合し、その後超音波を１．０時間射して得た混合液を得た（Ｗ液）。Ｗ液をＥ液で固形分が２．８％となるように希釈して得たＸ液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、１８０℃で３０分間加熱して１２００Å厚の導電膜を形成させた。

【００５７】

［例８］

Ｂ液をＥ液で１．５％に希釈した液を１４インチブラウン管パネル表面にスピンコート法で塗布し、６０℃で１０分間乾燥させた。その後この膜の上に、Ｃ液をＥ液で１．０％に希釈した液をスピンコート法で塗布し、１８０℃で２０分間焼成して２０００Å厚の低反射性導電膜を形成させた。

【００５８】

［例９］

例８におけるＢ液をＧ液に変更した以外は例８と同様にして２４００Å厚の低反射性導電膜を形成させた。

【００５９】

［例１０］

例８におけるＢ液をＪ液に変更した以外は例８と同様にして２３００Å厚の低反射性導電膜を形成させた。

【００６０】

［例１１］

例８におけるＢ液をＳ液に変更した以外は例８と同様にして１９００Å厚の低反射性導電膜を形成させた。

【００６１】

［例１２］

例８におけるＢ液をＰ液に変更した以外は例８と同様にして２３００Å厚の低反射性導電膜を形成させた。

【００６２】

【００６３】

［例１３］

エタノール５０ｇに水３ｇを添加し、更に$MgCl_2$を０．０５モル、BF_3・C_2H_5OHを０．０３３モル加え、完全に溶解させた後、還流冷却器付フラスコに入れ、８５℃で１時間反応させてMgF_2ゾルを得た。このゾル液を弗化物換算固形分で５％となるようにエタノールで希釈し、SiO_2：MgF_2＝４：６の重量比となるようにＣ液と混合した（Ｘ液）。例１２におけるＰ液をＸ液に変更した以外は例１２と同様にして２２００Å厚の低反射性導電膜を形成させた。

【００６４】

［例１４］

塩化スズと塩化アンチモンをＳｂ／Ｓｎ＝８５／１５となるように混合し、これをアンモニア水でｐＨ１０に調整して５０℃に保持した溶液中に添加し、水酸化物を沈澱析出させた。この沈殿物を洗浄、濾別し、１００℃で１２時間乾燥させた後、６５０℃で３時間大気中で焼成し、アンチモンドープ酸化錫微粒子を得た。この微粒子をサンドミルで２時間粉砕した。この時の液中の該微粒子の平均粒径は６５ｎｍで、比抵抗は２．３Ωｃｍであった。その後濃縮を行い固形分５％の液を得た。

【００６５】

この液をＥ液で固形分１．２％に希釈した液を、１４インチブラウン管パネル表面にスピ

ンコートして１２００Å厚の導電膜を形成させた。さらにこの膜の上に、Ｃ液をＥ液で１．０％に希釈した液をスピンコート法で塗布し、１８０℃で２０分間焼成して２層膜を形成させた。

【００６６】

以上の例１～１３が実施例であり、例１４が比較例である。各実施例および比較例の膜の評価結果をまとめて表１に示す。

【００６７】

【表１】

例	表面抵抗値（Ω／□）	耐擦傷性	鉛筆硬度	視感反射率（％）	視感透過率（％）
１	9.8×10^{2}	○	３Ｈ	－	８２
２	7.8×10^{2}	○	３Ｈ	－	８５
３	1.3×10^{3}	○	３Ｈ	－	８７
４	2.1×10^{3}	○	３Ｈ	－	９１
５	1.9×10^{3}	○	３Ｈ	－	９０
６	4.6×10^{3}	○	３Ｈ	－	８９
７	4.6×10^{3}	○	３Ｈ	－	８５
８	3.5×10^{2}	○	７Ｈ	０．７	８５
９	2.3×10^{2}	○	８Ｈ	０．９	８８
１０	7.4×10^{2}	○	６Ｈ	１．０	９１
１１	6.8×10^{3}	○	５Ｈ	０．９	８２
１２	1.2×10^{3}	○	９Ｈ	０．９	８２
１３	1.1×10^{3}	○	８Ｈ	０．３	８０
１４	6.0×10^{7}	○	５Ｈ	１．４	１００

【００６８】

【発明の効果】

本発明によれば、スプレーまたはスピンコートなどの簡便な方法により効率よく優れた導電膜を提供することが可能となる。本発明は窒化物による導電膜を提供するため、電磁波を容易にシールドすることができ、かつ比較的安価に上記導電膜を製造することができる。特に、ＣＲＴのパネルフェイス面などの大面積の基体にも充分適用することができ、量産も可能であるために工業的価値は非常に高い。

フロントページの続き

(72)発明者　森本　剛
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町１１５０番地　旭硝子株式会社　中央研究所内

審査官　村田　尚英

(56)参考文献　特開平０７－０１８２１０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０９０５００（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０５５１７５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
H01J　9/20