

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】 第 3 部門第 1 区分
【発行日】 平成 17 年 10 月 6 日 (2005.10.6)

【公表番号】 特表 2000-513694(P2000-513694A)

【公表日】 平成 12 年 10 月 17 日 (2000.10.17)

【出願番号】 特願 平 10-529362

【国際特許分類第 7 版】

C 0 3 C 17/23

G 0 2 B 1/10

H 0 1 J 9/20

H 0 1 J 29/88

【F I】

C 0 3 C 17/23

H 0 1 J 9/20 A

H 0 1 J 29/88

G 0 2 B 1/10 Z

【手続補正書】

【提出日】 平成 17 年 3 月 17 日 (2005.3.17)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 補正の内容のとおり

【補正方法】 変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成17年 3月17日

特許庁長官 小川 洋 殿

1 事件の表示

平成10年 特許願 第529362号

2 補正をする者

名 称 コーニンクレッカ フィリップス エレクトロニクス
エヌ ヱィ

3 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号
霞山ビルディング7階 電話(3581)2241 番(代表)
氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作



- 4 補正対象書類名 明細書、特許請求の範囲
5 補正対象項目名 明細書、特許請求の範囲
6 補正の内容 別紙の通り



方 審 査



1. 明細書を下記の通りに補正する。

「 明 細 書

1. 発明の名称 基板上に導電層を作製する方法

2. 特許請求の範囲

1. 導電性の透明な金属酸化物の層を基板表面に被着するための方法において、
前記表面に一種類の金属塩あるいは複数種類の金属塩の混合物を有する層を設け、この層を金属水酸化物を形成する溶液と接触させ、この層に熱処理を施すことよりなることを特徴とする方法。

2. 導電性の透明な金属酸化物を有する層を基板表面に被着する方法において、
前記表面に一種類の金属塩又は複数種類の金属塩の混合物を有する層を設け、この層をアルカリ溶液と接触させ、この層に更に熱処理を施したことを特徴とする方法。

3. 前記層は、インジウム、錫およびアンチモンのうちの一つまたはそれ以上の金属の塩又は塩の混合物を有するものとした請求項1または2に記載の方法。

4. 前記層を塩溶液として前記表面に被着する請求項1または2に記載の方法。

5. 前記層をアルカリ溶液と接触させる前に、この層を前記表面に定着させる請求項3に記載の方法。

6. 前記塩溶液は、インジウム、錫またはアンチモンの塩を有するものとした請求項3に記載の方法。

7. 前記溶液は、炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩、アセチルアセトネートおよびフォルミエイト (formiates) よりなるグループから選択した塩を有するものとした請求項3に記載の方法。

8. 前記アルカリ溶液は、アンモニアを有するものとした請求項2に記載の方法。

9. 形成された透明の導電層を、更に他の導電層で被覆する請求項1に記載の方法。

10. 前記導電性の層を陰極線管のディスプレイウインドウに設ける請求項1乃至9のいずれか1項に記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、導電性の透明な金属酸化物の層を基板表面に被着する方法に関するものである。

このような層は特に陰極線管の窓に適用される。この導電性の層は静電防止効果とシールド効果とを有し、即ち陰極線管によって放出された漂遊電磁界の強度を導電性の透明な層を被着することによって低減する。

冒頭段落に記載のタイプの方法は、WO 95 / 2 9 5 0 1号に記載されている。この文献の中では、ITO（インジウム－錫酸化物、即ち SnO_2 / In_2O_3 を含有する）のゾル／ゲルコーティング層を水素含有雰囲気中でレーザによって硬化する方法が記載されている。本発明の範囲内で、導電性の金属酸化物の層は、ある金属の一種類もしくは被数種類の酸化物、または複数種類の金属の各酸化物よりなる層であって、電流を導通させることができる層であると理解されたい。

概して導電層を被着する既知の方法に関しては、比較的抵抗が高く、導電層が不安定であるという問題が生じる。

既知の方法により製造された導電層は、もっと初期の方法によって製造された導電層よりも低い抵抗を有するが、この抵抗は、特定の用途に対しては依然として比較的高く、時間がたつにつれて導電性に不安定さを示すようになる。該して、この導電性は時間経過とともに低下する。この導電性の低下により、導電層のシールド効果および静電防止効果が低下する。この抵抗を低減することは、シールド効果の改善につながる。

本発明の目的は、冒頭段落に記載のタイプの方法であって、上述した1個またはそれ以上の問題を低減し、特に、シールド効果を改善する方法を得るにある。

この目的を達成するために、本発明による方法は、基板表面に一種類の金属塩もしくは複数種類の金属塩を混合したものよりなる層を設け、次に、この層を金属水酸化物を形成する溶液に接触させ、この後、この層に熱処理を施すことを特徴とする。

この層を金属水酸化物を形成する溶液に接触させることによって、金属塩がアルカリ溶液と反応して、その場で（即ちこの層中に）金属水酸化物を形成し、続いて行う熱処理により、金属水酸化物がその場で導電性の金属酸化物（二酸化物）に転化する。既知の方法により作製された導電層と比較して、本発明方法に

より結果的に生じる導電性の層は、比較的低い抵抗値と増大した安定性を示す。この安定性の増大は、（例えばアルカリ）溶液との反応と、導電層に形成された比較的低い多孔率とに基因する。

この層は、インジウム、錫およびアンチモンの金属のうち1個またはそれ以上の金属の塩又はこれら塩を混合したものとする好適である。

これら金属の酸化物は良好な導電性を示す。

本発明による方法の好適な実施例は、前記層を塩溶液として表面に被着する。

既知の方法で使用されるゾル／ゲル溶液は、一般的に安定性に欠け、また特性の持続性が悪い。このことは、溶液の調製、保存および処理に十分な注意を必要とすることを意味し、また比較的小量の溶液しか保存品から利用できず、ゾル／ゲル溶液を、この方法を実施するのに使用する装置に近い距離にあるところで調製しなければならないことを意味する。このような条件は、コストを大幅に増大し、適正な注意を払ったとしても、溶液、および導電層は品質要件を満たすことができないという危険性が高い。

塩溶液は、ゾル／ゲル溶液よりも安定したものであり、従って、特性の持続性がより良好である。更に、溶液として塩層を塗布することにより、基板表面に亘る塩の適正な分布が得られる。

塩に関しては、炭酸塩、硝酸塩、塩酸塩、酢酸塩、アセチルアセトネート、および／またはフォルミエイトを使用するのが好適である。

溶液に関しては、例えばアンモニア又は過酸化水素溶液を使用するのが好適である。

これらの塩およびアルカリ溶液には、導電層中にいかなる副産物も全くない、もしくはほとんどないという利点がある。

本発明のこれらおよび他の態様を、図面につき以下の実施例によって詳細に説明して明らかにする。

これらの図は線図的なものであり、縮尺通りには描いておらず、全体として同一の部分には同一の参照符号を付して説明する。

図1は、ディスプレイスクリーン3、コーン4およびネック5よりなるガラス

管 2 を具える陰極線管 1 の一部切除して示す線図的な側面図である。このネックには電子ビームを発生させるための電子銃 6 が収容されている。この電子ビームはディスプレイスクリーン 3 の内側面 7 上の蛍光層に焦点が合わせられる。動作にあたり、この電子ビームは、偏向コイルシステム（図示せず）により 2 つの相互に直交する方向にディスプレイスクリーン 3 に亘って偏向される。本発明による静電防止コーティング 8 をディスプレイスクリーン 3 の外側表面に塗布する。

図 2 は、本発明の一実施例によるディスプレイスクリーンの線図的断面図である。静電防止コーティング 8 をディスプレイスクリーン 3 に塗布する。この静電防止コーティング 8 は、第 1 の層 9（A S）と、第 2 の層 1 0 と、この実施例においては第 3 の層 1 1 よりなる。第 1 の層 9 は、本発明による方法によって調製され、この実施例の場合には酸化錫を含む。第 2 の層は二酸化珪素で形成する。第 1 の層および第 2 の層が相まって反射防止フィルタ（A R）を形成する。この目的のために、両層 9 および 1 0 の厚さを例えばほぼ $\lambda/4$ として、 λ を例えば 5 0 0 乃至 6 0 0 nm の可視領域の範囲とする。第 2 の層には、ポリピロロールテックス分子を具え、第 2 層の伝搬特性を決定することができる。第 3 の層 1 1（A G）は防眩効果をもたらすものであり、例えば二酸化珪素を吹き付けて形成する。

図 3 A 乃至図 3 C に本発明による方法の段階を示す。

本発明による方法は、表面 3 に塩を含んだ層を設け、その後この塩含有層をアルカリ溶液と接触させ、次に熱処理を施す。この実施例においては、インジウムおよび／または錫の塩またはこれら塩の混合物を有する塩溶液の膜 3 1 を設け、（図 3）その後、この膜 3 1 を熱処理（例えば乾燥）させることにより表面上に定着させ、次に塩層（即ち金属塩を有する層）を、例えばアンモニア溶液 3 2（図 3 B）のようなアルカリ溶液に接触させ、更にこの層に対してさらに熱処理を施す。この熱処理中に、揮発性の成分が消滅し、導電層 3 3 が形成される（図 3 C）。

塩溶液はゾル／ゲル溶液よりも安定したものである。塩溶液は、特に、例えばインジウム、錫、インジウム－錫、アンチモン、またはこれらの混合物の炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、アセチルアセトネート、フォルミエイト（formiates）からな

とができる。この溶液の膜は、例えばフローコーティング、カーテンコーティング、スピニングまたはスプレーによって塗布することができる。また定着（乾燥）した後は、塩溶液はゾル／ゲル溶液よりも安定したものとなる。塩溶液は炉内での熱風、またはレーザー、または他の手段により定着することができる。またこの塩層は他の方法、例えば表面に亘って極めて微細な塩粉を塗布することにより、形成することもできる。しかしながら、塩溶液を使用することは、表面に亘って塩層を一様にもしくはほぼ一様に分布させることが容易に達成されるという利点がある。塩層の分布が一様でないと、導電層の抵抗が不均一となり、シールド効果に悪影響を及ぼすこととなる。

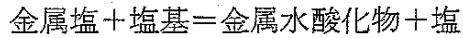
形成した層が相対的に低い抵抗値、高い安定性を示すことは、アルカリ溶液と塩または種々の塩の混合物との間の反応に起因する可能性があり、おそらくこのことが塩を金属水酸化物例えばインジウム水酸化物、錫水酸化物、またはインジウム－錫水酸化物）に転化することとなる。次に、例えば炉内での熱風又はレーザーによって更なる熱処理を施すことにより、（非導電性または低導電性の）水酸化物を例えばITO（酸化インジウム－錫）又はATO（アンチモンをドーブした酸化錫）のような導電性の酸化物に転化する。この結果得られた導電層は、比較的低い表面抵抗と高い安定性とを有する。この安定性向上は、おそらく塩とアルカリ溶液との間の反応に起因するものであり、また導電層も比較的低い多孔性を示す導電層を形成する。このアルカリ溶液は、例えば、アンモニア溶液、アンモニア蒸気、または過酸化水素溶液とすることができ、液体でもガスでもよい。

次に、本発明による実施例を2、3説明する。

実施例1：

$\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 溶液をエタノールで調製する。この溶液は、0.15Mの $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ 、0.3Mの酢酸（HAc）および0.015Mの SnCl_4 を含む。次にこの溶液を、スピニングにより基板に塗布する。基板としては、コーニング7059（Corning 7059）または（Schott AF45）ほうけい酸ガラスを使用して形成することができる。このスピニング速度は、例えば400乃至800rpm（毎分回転数）の間の範囲とした。次に、前記溶液の膜を塗布した基板を、順次に、150℃で5分、300℃で2分、500℃で1分加熱し、

この後基板を6%のアンモニア溶液に浸し、次に550℃の空気により（30分間）加熱し、15分間325℃のフォーミングガス中で加熱することにより硬化する。この場合には、以下の化学反応が起こると考えられる。



次の熱処理により、熱分解が生じ、これにより導電性の酸化層と、更に好適には揮発性成分とを形成する。

実施例2：

In (AcAc)（インジウムアセテート）溶液をエタノールで調製する。この溶液は、0.15MのIn (AcAc)₃、0.3MのHNO₃ および0.015MのSnCl₄を含む。次にこの溶液を基板にかける。基板としては、コーニング7059（Corning 7059）または（Schott AF45）ほうけい酸ガラスを使用して形成することができる。このスピニング速度は例えば400乃至800 rpm（毎分回転数）の間の範囲とした。次に、前記溶液の膜を塗布した基板を、順次に150℃で5分、300℃で2分、500℃で1分加熱し、この後基板を6%のアンモニア溶液に浸し、次に550℃の空気（30分間）加熱し、次いで15分間325℃のフォーミングガスで加熱することにより硬化する。

実施例3：

実施例1に記載したような溶液を、陰極線管のディスプレイ窓にスピンコート（スピニング速度200 rpm）する。この溶液を加熱レーザによって走査して乾燥する。この処理により、塩を含む乾燥した層を形成する。次に5Mのアンモニア霧を乾燥した層にスプレーする。次に、この層をレーザによって硬化する。この目的を達成するために、この層をレーザビームによって走査する。

導電層を上述した方法により形成した直後、全体的に見て1000 Ohm以下の面抵抗値を示し、主に200乃至500 Ohmの範囲の面抵抗値を示した。

（面抵抗値は抵抗値を自乗した抵抗値）。既知の方法により形成した導電層は、1000乃至10000 Ohm、もしくはそれ以上のオーダの面抵抗を有するものである。導電層を形成した直後の層の面抵抗値は別として、面抵抗の変動も重要な特徴である。概して、導電層の面抵抗は一定ではなく、一般的には時間の関数として初期のより低い値から多少安定した最終的な値に増加する変化を示す。

しかし、本発明の方法によって形成した導電層に関しては、面抵抗は通常は2～4倍増加するが、この増加は初期値が低ければ低いほど小さいものとなる。初期の抵抗値が5000Ωmより低い場合には、この抵抗は2～3倍増加し、初期の抵抗値がより高い場合には、この抵抗値は3～4倍増加する。これに対し既知の方法では、面抵抗は5～20倍増加し、従って最終的な抵抗値は10000Ωmよりも相当極めて高いものとなる。

本発明の方法により形成した導電層の面抵抗が概してより低いということは、層の密度およびグレインサイズがより大きいことに起因する。湿式の化学的な処理により作製された導電層は粒状構造を示す。グレイン間の境界面は、面抵抗値に関して重要な要素である。透過性電子顕微鏡を使用した研究によれば、アルカリ溶液との反応により、層中の平均グレインサイズを増大しかつ密度を増大させることが判明した。このことが既知の方法よりも面抵抗が大幅に低下したことの原因である。アルカリ溶液を使用することは、初期抵抗値と最終的な面抵抗値とに顕著な影響を与えるものである。

好適には、この導電層を第2の導電層および／または二酸化珪素の層のようなシール層により覆う。このようなシール層により、初期の抵抗を低下させ、および／または面抵抗の低下（時間の関数として面抵抗は増加）をもたらす。この顕著な効果を以下の実施例によって示す：

導電層を上述した実施例のうちの一つにより作製した。初期抵抗値はほぼ5000Ωmであった。50時間後には、面抵抗は20000Ωmの安定した値に上昇した。比較のため、導電層を形成し、続いて、この伝導層を上述した実施例のうちの一つにより第2の層により被覆した。このようにして形成した二重の導電層の初期抵抗はほぼ2000Ωmであった。50時間後には、面抵抗はほぼ5000Ωmの安定した値に増大した。従って最終的な面抵抗は4分の1も低下したことになる。

塩としては、炭酸塩、硝酸塩、塩化物、酢酸塩、アセチルアセトネートおよび／またはフォルミエイトを使用すると好適である。

溶液としては、例えばアンモニア溶液、または過酸化水素溶液のようなアルカリ溶液を使用すると好適である。

これらの塩およびアルカリ溶液には、導電層中に副産物を全く生じないかほとんど生じないという利点がある。

当業者にとって、本発明の範囲内において、多くの変更が可能であることは明らかであろう。

本発明を要約すると以下の通りである：

基板に一種類の金属塩又は複数種類の金属塩の混合物を有する層を設け、この層をアルカリ溶液と接触させ、この層に熱処理（加熱）を施すことによって、一種類又は複数種類の金属酸化物を有する導電層を基板に被着する。

金属塩を有する層は塩溶液として設け、次に乾燥させると好適である。

4. 図面の簡単な説明

図1は陰極線管の一部断面とする側面図である。

図2は本発明による方法により実施してなるディスプレイスクリーンの説明図である。

図3Aは本発明方法の第1段階を示す説明図である。

図3Bは本発明方法の第2段階を示す説明図である。

図3Cは本発明方法の第3段階を示す説明図である。」