世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類5
C23C 14/10, 14/34, C03C 3/06

A1

(11) 国際公開番号
WO 91/02102

(43) 国際公開日
1991年2月21日(21. 02. 1991)

(21) 国際出願番号 PCT/JP90/00982
(22) 国際出願日 1990年8月1日(01. 08. 90)

(30) 優先権データ
特願平1/197993 1989年8月1日(01. 08. 89) JP
特願平1/224484 1989年9月1日(01. 09. 89) JP
特願平2/161413 1990年6月21日(21. 06. 90) JP

(71) 出願人(米国を除くすべての指定国について)
旭硝子株式会社
(ASAHI GLASS COMPANY LTD.)〔JP/JP〕
〒100 東京都千代田区丸の内二丁目1番2号 Tokyo, (JP)
(72) 発明者;および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)
安藤英一 (ANDO, Eiichi)〔JP/JP〕
〒241 神奈川県横浜市旭区今宿町2617-120 Kanagawa, (JP)
光井 彰 (MITSUI, Akira)〔JP/JP〕
〒241 神奈川県横浜市旭区柏町1-1 Kanagawa, (JP)
海老沢純一 (EBISAWA, Junichi)〔JP/JP〕
〒145 東京都大田区東雪谷4-21-7 Tokyo, (JP)
鈴木巧一 (SUZUKI, Koichi)〔JP/JP〕
〒241 神奈川県横浜市旭区若葉台4-6-502 Kanagawa, (JP)
松本 潔 (MATSUMOTO, Kiyoshi)〔JP/JP〕
〒113 東京都文京区西片2-14-17 Tokyo, (JP)
尾山卓司 (OYAMA, Takuji)〔JP/JP〕
〒221 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町350-38 Kanagawa, (JP)

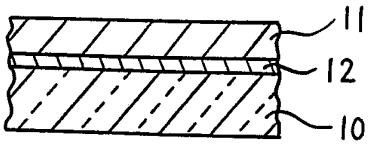
(74) 代理人
弁理士 山本量三, 外(YAMAMOTO, Ryozo et al.)
〒101 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル
Tokyo, (JP)

(81) 指定国
AT(欧州特許), BE(欧州特許), CH(欧州特許), DE(欧州特許)*,
DK(欧州特許), ES(欧州特許), FR(欧州特許), GB(欧州特許),
IT(欧州特許), KR, LU(欧州特許), NL(欧州特許),
SE(欧州特許), US(一部継続).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title: FILM BASED ON SILICON DIOXIDE AND PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 二酸化珪素を主成分とする膜及びその製造方法



(57) Abstract

A film based on silicon dioxide and containing zirconium and so forth, and a method of producing the film by reactive DC sputtering. Various multilayered films containing said film, such as those used for antireflection coating, alkali barrier film, or achromatic glass can be produced by physical vapor deposition without breaking a vacuum.

* 追って通知があるまで、出願日が1990年10月3日より前の国際出願におけるDEの指定は、先のドイツ民主共和国の領域を除く、ドイツ連邦共和国の領域において有効である。

(57) 要約

本発明は、Zr等を含有した二酸化珪素を主成分とする膜、及びその反応性直流スパッタリングによる形成方法に関するものであり、該二酸化珪素を主成分とする膜を含む、反射防止膜やアルカリバリアー膜、無彩光ガラス用多層膜等の各種多層膜を、真空を破らずに物理的蒸着法で形成可能とするものである。

情報としての用途のみ
PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AT オーストリア
AU オーストラリア
BB バルバードス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
CA カナダ
CF 中央アフリカ共和国
CG コンゴー
CH スイス
CM カメルーン
DE 西ドイツ
DK デンマーク
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB イギリス
GR ギリシャ
HU ハンガリー
IT イタリー
JP 日本
KP 朝鮮民主主義人民共和国
KR 大韓民国
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LU ルクセンブルグ
MC モナコ
MG マダガスカル
ML マリ
MR モーリタニア
MW マラウイ
NL オランダ
NO ノルウェー
PL ポーランド
RO ルーマニア
SD スーダン
SE スウェーデン
SN セネガル
SU ソビエト連邦
TD チャード
TG トーゴ
US 米国

明　細　書

二酸化珪素を主成分とする膜及びその製造方法

技術分野

本発明は、二酸化珪素を主成分とする酸化物透明薄膜をスパッタリング法で形成する場合に用いるターゲット材及びこのターゲット材を用いて形成した二酸化珪素を主成分とする膜、及びかかる膜を用いた多層膜に関するものである。

背景技術

従来、低屈折率を有する透明薄膜として、二酸化珪素、フッ化マグネシウムなどが知られている。これらは、真空蒸着法や塗布法等で成膜できる。しかし、これら成膜法は、大面積の基板上への成膜は困難であり、建築用ガラスや自動車用ガラス等の大面積の成膜が必要なところには対応できなかった。ところで、大面積の成膜には、直流スパッタリング法が最適であるが、低屈折率を有する透明薄膜を提供する適当なターゲット材がなく、大面積成膜の可能な直流スパッタリング法を用いて、所望の薄膜を得ることはできなかった。

たとえば、二酸化珪素薄膜を直流スパッタリング法で成膜するには、導電性を有するSiターゲットを酸素を含む雰囲気で反応スパッタして、二酸化珪素薄膜を形成する方法が考えられるが、Siターゲットはスパッタ中に表面が酸化されて導電性が低下し、スパッタを

安定的に持続させることができなかった。また、成膜された二酸化珪素薄膜は、アルカリ性に対して弱いという欠点も持っていた。

又、従来、カメラレンズ，メガネ，ディスプレー等の光学体の表面反射を低減させるために、その基体面に形成させる反射防止膜としては、低屈折率の薄膜を$\lambda_0/4$'（λ_0：設計波長，以下同じ）の光学膜厚に形成した単層反射防止膜や、低・高２種類の屈折率を持つ物質を空気側より順次（$\lambda_0/4 - \lambda_0/2$）の光学膜厚に形成した２層反射防止膜や、低・高・中の３種類の屈折率をもつ物質をこの順序で空気側より順次（$\lambda_0/4 - \lambda_0/2 - \lambda_0/4$）の光学膜厚に形成した３層反射防止膜や、空気側より低・高・中・低の屈折率物質を重ね、各層の光学膜厚を（$\lambda_0/4 - \lambda_0/2 - \lambda_0/4 - \lambda_0/2$）とした４層反射防止膜などが典型的なものとして知られている。一方、このような多層反射防止膜の用途としては、前述のカメラレンズ，メガネ，ディスプレー等の小型のものの他に最近では店舗のショーウィンドウなど大型の商品に対する需要も出てきている。ところが、これらの多層反射防止膜に使用される低屈折率材料であるMgF_2やSiO_2が絶縁材料であるため大型つまり大面積コーティングに対して生産上有利であるD.C.（直流）スパッタリング法によって成膜することが難しい。通常は、これらの低屈折率物質の成膜に対しては蒸着法が用いられる。そのため、カメラレンズやメガネのような小型商品に対しては問

題は起こらないが、大面積に対しては膜厚を均一にするように制御しなければならないという課題が生じる。MgF_2やSiO_2をスパッタリング法によって成膜する手段としては、MgF_2やSiO_2の化合物ターゲットを用いてR.F.（高周波）スパッタリング法により成膜するという方法があるが、この方法では、ターゲットを作成するのに時間やコストがかかる上に、R.F.スパッタリング法自体長期にわたる生産上の安定性という面では不安が残る。又、MgF_2やSiO_2をスパッタリング法によって成膜する別の手段としては、MgやSiのターゲットから反応性スパッタリング法によって成膜するという事が考えられるが、MgF_2の場合腐食性のガスである弗素を使用しなければならないので装置の保守上問題があるし、SiO_2の場合はスパッタガスは酸素であるため問題がないが、Siが半導体であるためD.C.スパッタが難しく、又、成膜速度が一般に遅いため生産タクトが長くなりコスト上不利である。

透明材料としてのガラス板は、化学的に安定で表面硬度に優れ、かつ 500℃～ 700℃程度までの高温に耐え、更に電気絶縁性、光学的性質が優れているため、建築用、車輛用、航空機用の窓ガラス材料としては勿論のこと、光学部品、電気部品電子部品等に用いられている。特に、最近ではガラス板面に電導性被膜を形成した電導性ガラス板が液晶素子、エレクトロクロミック素子、電場発光素子などの表示素子やアモルファス太陽電池基板等に用いられている。これら電導

性ガラス板のガラス基板としては、最も汎用され、価格的にも安価なソーダライムシリカガラス板が使用される傾向があるが、このソーダライムシリカガラス板は組成的に10～20wt% 程度のナトリウム、カリウム等のアルカリ成分を含んでいるため、長期間の使用によりガラス下地からの表面へのアルカリイオンの拡散によるコーティングされた電導膜の性能劣化を起すという欠点を生ずる。例えば、電導性ガラス板の電導膜に白濁が生じたり透明度が低下したり、あるいは電導膜の抵抗値が増大したり、化学的物理的耐久性が低下したりする。すなわち、液晶表示素子では、ガラスから拡散してきたアルカリにより表示電極表面で酸化還元反応が起り透明電極材料である酸化インジウム膜（ＩＴＯ膜）、または酸化錫膜（ネサ膜）を変質させ、更には液晶自体も電気分解を起して劣化する。エレクトロクロミック素子でも同様な理由で電極が損耗しエレクトロクロミック材料である酸化タングステンや酸化モリブデンの耐久性の低下の原因となり素子を劣化させる。また電場発光素子の場合にも拡散によってガラス表面から出てきたアルカリは電導膜を貫通して蛍光体材料に入りこみ発光効率や発光色までも変化させる。更にアモルファス太陽電池の場合には、電導膜の抵抗値が増大し、光電変換効率が著しく低下してしまうし、時には電極を貫通して出てきたアルカリはアモルファスシリコン中に拡散して変換効率を低下させる恐れもあるとされている。

あるいは又、ソーダライムシリカガラスのようなアルカリ含有ガラスは、高温処理時にアルカリイオンが移動しやすくなる傾向があり、電導性ガラス、あるいは各種コートガラスの製造時の高温処理時のアルカリイオンの拡散により、電導膜、あるいは各種コート膜の性能が低下するという欠点も生じる。

かかる欠点の解決法として代表的なのは、通常のソーダライムシリカガラス表面に何らかのアルカリ拡散を阻止する薄膜を形成する方法であり、シリカ膜が一般に用いられている。酸化ケイ素膜（例えばSiO_2膜）をアルカリ拡散防止に用いる理由は膜がアモルファスで、この上に別の薄膜たとえば電導膜等を形成する場合、実質的にガラス上に形成したと同じ膜を形成できることと酸化ケイ素膜の屈折率がガラスよりも若干低いがガラスに近く、又通常板ガラスよりも広い範囲の光に対して、透明であるためにガラスの透明性が損なわれないことによる。

しかしながら、アルカリバリアー膜の上に形成される電導膜が大面積にわたり均一な膜を高速で形成可能な直流スパッタリング法で成膜されているのに対し、酸化ケイ素膜は、Siターゲットを用いて直流スパッタリング法で成膜しようとすると、スパッタ中にSiターゲットの表面が酸化されて電導性が低下し、スパッタを安定的に持続させることができないため直流スパッタリング法では成膜できず、この為酸化物ターゲットを用いたＲＦスパッタリング法やＣＶＤ法等で成膜さ

れていた。

このため電導膜の形成方法とは別に二酸化ケイ素膜のＲＦスパッタリングのチューニングやスパッタ雰囲気制御等が必要とされ、あるいは別の装置でＣＶＤ法により成膜しなくてはならないため、インラインで電導膜と連続して二酸化ケイ素膜を形成することができず、生産性に劣るという課題を有していた。

又、従来より第３図のようなガラス30表面にコーティング31を施し、機能性ガラスを作製する手法が非常に多く提案されていることは周知の通りである。例えば干渉フィルター、反射防止膜、熱線反射ガラス、透明導電性ガラス、電磁遮蔽ガラス、電熱風防ガラス等が挙げられる。これらのうち、透明導電性ガラス、ヒートミラー、電磁遮蔽ガラス、電熱風防ガラス等では透明な酸化物導電体を主要構成層31として形成する場合が多く、特に、インジウム・スズ酸化物（ＩＴＯ）やフッ素ドープの酸化スズ（SnO_2：Ｆ）又はアルミニウムドープの酸化亜鉛（ZnO:Al）を用いることが多い。また、紫外線カットガラスとしては酸化亜鉛(ZnO) 膜を紫外線吸収層としてガラス表面に被覆したものが挙げられる。

ところが、これらの透明酸化物材料は、いずれも屈折率が1.8 ～2.2 とガラスに比して大きいため、干渉条件を満たす波長での反射率が大きくなってしまう。これは分光反射（透過）スペクトルにおける極大（リップル）となって観測される。このため、大面積

のガラスにこれらの薄膜がコーティングされた場合、面内の膜厚変動（ムラ）により、反射極大の波長がずれ、反射色の色ムラとなって目に感知されることになる。

ガラス面上での膜厚分布は、膜の形成手法にもよるが、例えば１ｍ×１ｍのガラスを考えた場合、蒸着やＣＶＤでは±５％以内に抑えることは極めて高度な技術を要するのが現状である。我々の研究によれば、この程度の膜厚分布を仮定すると、前記の透明酸化物膜が0.15μｍ以上ガラス基板上に形成された場合、面内の色ムラが問題となるレベルに達する。一方、膜厚を厚くしてゆくと、反射色の彩度は落ちるので、0.6μｍ以上の厚さではあざやかさは減少してゆくが、色ムラとして判別できるレベルを超えるためには３μｍ以上、好ましくは５μｍ以上の膜厚が必要である。

また例え、膜厚分布を極めて均一にコントロールすることができたとしても、分光スペクトルでの大きなリップルは残るのであざやかな色彩として目に感知されることになる。これが大面積ガラスに形成されるとガラス面と視線のなす角、すなわち、視角により極大反射波長がずれ色彩が変化するためやはり色ムラとして感知されることになる。従って、分光スペクトルのリップル自体を小さく抑えることが望ましいのである。

膜厚が0.15μｍより薄い場合には、膜厚分布の変化量が±75Åとなるので面内の色ムラはほとんど感知さ

れないが、視角による色ムラはやはり問題となる。

このように、高屈折率の透明膜をガラス基板へある程度以上厚く形成する場合、面内の膜厚分布や視角の変化により、ガラスが光彩（色ムラ）を発してしまい、商品性を著しく損なう場合がある。

これを防止するために、これまでにいくつかの提案がなされている。特公昭63-39535には高屈折率透明膜として赤外反射物質を用い、ガラスとの間に屈折率ｎ＝1.7 ～1.8 、膜厚ｄ＝0.64～0.080 μｍの層を設けることが示されている。この層を与える具体的な手段については、特に指定はないが、混合物の真空蒸着又は常圧ＣＶＤが例記されており、大面積ガラスへのコーティングを考えると常圧ＣＶＤが有利であるとし、実施例には、常圧ＣＶＤのみが記載されている。

特開平１－201046には、この下地層を形成する現実的な手段として、SiC_xO_yを形成する手法が示されている。これは板ガラスの製造工程としてフロート法を想定し、スズ槽窯中でシランと不飽和炭化水素化合物と二酸化炭素の混合ガスをガラス表面に当てるというもので、基本的には常圧ＣＶＤにより、中間屈折率透明膜を形成する方法である。

常圧ＣＶＤによる成膜は大量のガラスを製造プロセス中で連続的に（いわゆるオンラインで）処理する場合に特にコストの点で非常に有力な方法であるが、他方多品種少量生産や多層成膜には不向きという欠点がある。このため、現在の建築用、自動車用の熱線反射

ガラスはスパッタリング方式による製造方式をとる場合が多い。スパッタリング方式による利点は、膜厚の均一性、制御性に優れること、多品種少量生産や多層膜の成膜が容易であること等が挙げられる。また、蒸着やプラズマＣＶＤなど他の真空成膜手段との組み合せが装置設計上容易であるという利点もある。このため、スパッタリングによる光彩防止の為の中間屈折率下層膜の作製が望まれていた。一方、スパッタリング法の欠点としては、成膜スピードが遅く、コストが高いことである。このため、スパッタリングの成膜スピードを上げるための研究が盛んに行なわれているのが現状である。中でも金属酸化物被膜を金属ターゲットからの反応性スパッタリングで形成する際の成膜速度が著しく遅いのが、この方式の最大の欠点であり、安定で耐久性に優れる中間屈折率透明材料をスパッタリングで高速に成膜することは難しいとされていた。

発明の開示

本発明の第１の目的は、前述の問題を解決し、大面積成膜の可能な反応性直流スパッタリング法で、二酸化珪素を主成分とする低屈折率酸化物透明薄膜を形成する方法、及びその場合に用いるターゲット材、及び反応性直流スパッタリング法によって形成される二酸化珪素を主成分とする膜を提供することを提供することである。さらに、二酸化珪素薄膜が有していた低耐アルカリ性を解消しようとするものである。

本発明は、Siターゲットのスパッタ中の表面酸化に

よる低導電化及び酸化シリコン薄膜の低耐アルカリ性の問題を解決するためのスパッタリング用ターゲットを提供するものである。即ち、Siを主成分とするターゲットであって、Si 65 ～96原子に対して、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも1種以上を合計で4～35原子の割合で含むことを特徴とするスパッタリング用ターゲットを提供するものである。

本発明において、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr等の合計含有量は、Siとの総量に対して4原子%～35原子%が好ましく、特に4原子%～15原子%とすることが、成膜した薄膜の屈折率が1.6 以下と非常に低いという理由から望ましい。Zr等の含有量が4原子%より小さいとターゲットの表面酸化により、安定的にスパッタすることが困難であり、成膜した薄膜（例えばSi-Zr-O 系）の耐アルカリ性は悪い。Zr等の含有量が35原子%より大きいと成膜した薄膜の屈折率が高くなるので、低屈折率の膜を形成しようとする場合には好ましくない。

本発明のターゲットを用いて、Arと酸素の混合雰囲気中で 1×10^{-3}～1×10^{-2}Torr程度の真空中でスパッタリングすると均一な膜を製膜できる。本発明のターゲットは、導電性があり、しかもスパッタ中にターゲットの表面酸化が少ないため、直流スパッタリング法を用いて成膜でき、大面積にわたり均一な膜を高速で成膜できる。もちろん、本発明のターゲットは、高周波（ＲＦ）スパッタリング装置等を用いて同様の膜

を製膜できる。

又、以上は非酸化物系ターゲットについて述べたが、SiO_2を主成分とするターゲットであって、Si 65～96原子に対して、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Crのうち少なくとも1種以上を合計で4～35原子の割合で含む酸化物ターゲットを用いてRFスパッタリングを行い、同様に本発明の低屈折率膜を成膜できる。

さらに、SiO_2を主成分とし、Si 65～96原子に対して、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Crのうち少なくとも1種以上を合計で4～35原子の割合で含む物質をタブレットとして用い、真空蒸着やイオンプレーティング等の蒸着法で本発明の低屈折率膜を成膜することもできる。

本発明のターゲット又はタブレットは、例えば次のような方法で作成できる。例えばSi-Zr系ターゲット又はタブレットの場合、ケイ化ジルコニウム粉末、又は金属ケイ素、金属ジルコニウム、ケイ化ジルコニウム、酸化ジルコニウム（Y_2O_3,CaO,MgO等を3～8 mol%添加した安定化あるいは部分安定化ジルコニアを含む）のうち少なくとも2種以上の混合粉末を高温高圧プレス、高圧プレスあるいは高圧プレスした後焼成することにより、本発明のターゲット又はタブレットが形成される。この場合、粉末の粒度は0.05μm～40μmが適当である。なお、前述のターゲットに、鉄、アルミニウム、マグネシウム、カルシウム、イットリウム、マンガン、水素を総計3wt%以下含んでいても

よく、炭素は製膜中にCO_2となって消えてしまうので、炭素を20wt%以下含んでいてもよい。さらに、本発明のターゲットに不純物程度の銅、バナジウム、コバルト、ロジウム、イリジウム等を混入しても同様の効果を示す。

表1は、本発明の各種非酸化物ターゲットを用いてArとO_2の混合雰囲気中で反応性直流スパッタリングを行って成膜した膜の性質を示したものである。表1には、参考のため他のターゲットを用いて反応性RFスパッタリングによって成膜した場合のいくつかの例を合わせて示す。各種ターゲットを用いて成膜した膜は、そのターゲット中のSiに対するZr等の構成物質の組成比は膜中でもほぼ保たれていた。

表1において、膜の耐アルカリ性については、0.1N NaOH中に室温で240時間浸漬した結果、浸漬前に対する膜厚の変化率が10%以内のものを○、膜が溶解してしまったものを×とした。

フロート法によるソーダライムガラス板を基板として膜厚1000Åを成膜して、評価用サンプルとした。膜厚は成膜時にマスクによりつくった段差をタリステップ法で測定して求めた。

又、耐酸性については、0.1N H_2SO_4水溶液中に室温で240時間浸漬した結果、浸漬前に対する膜厚の変化率が10%以内のものを○とした。又、耐水性については、1気圧下、100℃の蒸留水中に2時間浸漬した後、膜厚の浸漬前に対する変化率が10%以内であると

き○とした。

表1に示すように、本発明のターゲットを用いて成膜した酸化物膜の屈折率は1.47～1.74と、比較例1～4に示すようなターゲットを用いた酸化物膜に比べ非常に小さく、本発明3，4，6，8に示すようにSiが90原子%以上のものは、屈折率が1.5以下であり、SiO_2膜とほとんど同じ屈折率を有していた。しかも、本発明のターゲットを用いた膜は、耐アルカリ性も優れていた。

表 1

サンプルNo.	ターゲットの構成物質	膜の屈折率	膜の耐ｱﾙｶﾘ性	膜の耐酸性	膜の耐水性
比較例1	Zr	2.1	○	○	○
〃 2	Ti	2.3	○	○	○
〃 3	Ta	2.2	○	○	○
〃 4	Sn	2.0	○	○	○
〃 5	Si	1.46	×	○	○
実施例1	67Si-33Zr	1.74	○	○	○
〃 2	80Si-20Zr	1.57	○	○	○
〃 3	90Si-10Zr	1.49	○	○	○
〃 4	95Si- 5Zr	1.47	○	○	○
〃 5	67Si-33Ti	1.66	○	○	○
〃 6	90Si-10Ti	1.51	○	○	○
〃 7	67Si-33Hf	1.75	○	○	○
〃 8	90Si-10Hf	1.49	○	○	○

さらに、比較例５で成膜したSiO_2膜と実施例３で成膜した10Zr－90SiOx膜の硬度及び内部応力を測定した。

硬度は上記膜を1000Åの膜厚において、島津製作所製ダイナミック超微小硬度計（荷重１ｇ，圧子先端角度 115，ＤＨ 115）で測ったところ相対値で比較例５のSiO_2膜が 499であったのに対し、実施例３の10Zr－90SiOx膜は 614と、非常に硬いことがわかった。又、内部応力については、比較例５のSiOx膜が10^{10} dyn/cm^2 台であったのに対し、実施例３の10Zr－90SiOx膜は10^9 dyn/cm^2 以下で、非常に内部応力が小さいことがわかった。

本発明の非酸化物ターゲットにおいて、ターゲット中の Zr,Ti,Hf,Mo,W,Nb,Sn,Ta,In,La,Cr等は、大部分珪素化合物として、又 Sn はSi－Sn合金として存在し、Siに比べ酸素に対する活性が小さいため、酸化されにくく、ターゲットの表面酸化による導電性の低下を抑制するように働くと考えられる。　本発明の第２の目的は、上述の二酸化珪素を主成分とする膜を用いて、従来技術が有していた前述の欠点を解消し、建築用や自動車用等で使用されるような大面積の反射防止膜を低コストで提供することである。　即ち、本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、空気側から数えて少なくとも最外層に低屈折率膜を形成してなる多層の反射防止膜において、上記低屈折率膜が、Zr,Ti,Hf,Mo,W,Nb,Sn,Ta,In,La,Cr のうち少な

くとも１種と、Siとを含む複合酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする反射防止膜をも提供するものである。

本発明における着眼点は、Zr,Ti,Hf,Mo,W,Nb,Sn,Ta,In,La,Cr のうち少なくとも１種と、Siを含む複合酸化物、例えば $ZrSi_YO_Z$膜において、Siの組成比が変化することによって、その屈折率が連続的に変化するということである。具体的には $ZrSi_YO_Z$系では、SiのZrに対する原子比Ｙが０から 9.0まで増加することによって、屈折率が 2.1から1.5 まで連続的に低下する。

表２は、この複合酸化物からなる膜の屈折率を示したものである。それぞれ表に挙げた組成のターゲットを用いて、反応性スパッタリングにより製膜したものである。

表　2

ターゲット構成物質	ターゲット組成（原子%）	膜組成		屈折率
		$Si_{(z)}$	$O_{(y)}$	n
Zr-$ZrSi_2$	95Zr- 5Si	0.045	2.1	2.13
Zr-$ZrSi_2$	91Zr- 9Si	0.1	2.2	2.12
Zr-$ZrSi_2$	80Zr-20Si	0.25	2.5	2.05
Zr-$ZrSi_2$	70Zr-30Si	0.4	2.9	1.92
Zr-$ZrSi_2$	50Zr-50Si	1	4	1.75
$ZrSi_2$	33Zr-67Si	2.0	6.0	1.71
$ZrSi_2$-Si	20Zr-80Si	4	10	1.57
$ZrSi_2$-Si	10Zr-90Si	9	20	1.50
$ZrSi_2$-Si	5 Zr-95Si	19	40	1.47

ここで注目すべき事は、$Zr_{10}Si_{90}O_z$及び $Zr_5Si_{95}O_z$の組成の膜において、屈折率が 1.5, 1.47という非常に低い値が得られることである。この値はSiO_2の1.46という値には及ばないものの、多層の反射防止膜用の低屈折率膜の材料として、充分使用可能なものである。又、これらの膜はSiO_2膜と異なり、耐アルカリ性も優れているため、耐久性の向上も期待できる。更にはこの$Zr_{10}Si_{90}O_z$膜や $Zr_5Si_{95}O_z$膜等を反応性スパッタリング法によって成膜を行なう場合、上述のように、ターゲットとして用いるZr－Si合金に電導性があるため、D.C.スパッタリングが可能という大きな利点がある。この事実は、通常のSiターゲットが半導体のためこのD.C.スパッタリング法が難しいという事と比較するとかなり優位性がある。しかも、反応性スパッタリング法によるこれらの膜の成膜速度も、SiO_2膜に比較してかなり速いため、生産タクトの短縮にもつながり、コスト的にも有利であると考えられる。

従って、上述した本発明の二酸化珪素を主成分とする低屈折率膜は、透明基体上にλ_0：設計波長、以下同じ）の光学膜厚に形成した単層反射防止膜や、低・高２種類の屈折率を持つ物質を空気側より順次（$\lambda_0/4 - \lambda_0/2$）の光学膜厚に形成した２層反射防止膜や、上述の低・高・中の３種類の屈折率をもつ物質をこの順序で空気側より順次（$\lambda_0/4 - \lambda_0/2 - \lambda_0/4$）の光学膜厚に形成した３層反射防止膜や、空気側より低・高・中・低の屈折率物質を重ね、各層の

光学膜厚を（$\lambda_0/4 - \lambda_0/2 - \lambda_0/4 - \lambda_0/2$）とした４層反射防止膜など、各種の反射防止多層膜の低屈折率膜として利用でき、又、反射防止多層膜を真空を破らずに物理的蒸着法で連続して形成することができる。

次に本発明によって実際に３層の反射防止膜を作成する事を考えてみる。３層反射防止膜は、可視光全体にわたるような広い波長領域において低反射率を実現できるため、一般に広く実用化されている。この３層の反射防止膜を本発明によって構成するためには、基板の表面上に空気側から数えて第１層として光学膜厚$\lambda_0/4$の屈折率1.49の$ZrSi_yO_z$膜を形成する。この屈折率1.49の膜は、前述の$Zr_{10}Si_{90}O_z$の組成をわずかに調整するだけで実現可能である。第２層としては光学膜厚$\lambda_0/2$の屈折率2.05の$ZrSi_xO_z$膜を形成する。この屈折率2.05の膜は、SiのZrに対する原子比Xを表２より約0.25程度にすれば実現できる。この場合、第３層として要求される中間屈折率は、３層反射防止膜の条件（$n_3 = n_1 \cdot n_0^{1/2}$）により、例えば基板（ソーダライムガラス板）の屈折率n_0が1.52で、第１層の$ZrSi_yO_z$膜の屈折率1.49とすると、およそ$1.49 \times (1.52)^{1/2} = 1.84$となる。この屈折率の膜は表２よりSiのZrに対する原子比を調整することによって容易に実現できる。

又、同様にして３層以上の反射防止膜も、各構成膜の屈折率を調整して形成することができる。

このような多層の反射防止膜において、ポイントは低屈折率膜の材料であるが、本発明では$ZrSi_yO_z$におけるSiのZrに対する原子比Yを調整することによって、前述のように、屈折率1.5の膜も実現できる。Yを増加させることによって、さらに屈折率を低下させることができるが、あまりSiの割合が多くなると上述のように直流スパッタリング法によって成膜できなくなり、又、膜の耐アルカリ性が低下する。又、低屈折率膜の材料としてのYの下限値は、組合わせる高屈折率膜の材料の種類によって左右されるために、厳密に規定されるものではないが、この低屈折率材料の屈折率があまり高くなり過ぎると、組合わせる高屈折率材料も限定されてしまい、又、反射防止性能も低下すると考えられるため、屈折率としては1.7以下が適当と考えられる。よってYの値の範囲としては2以上19以下が望ましい。

本発明における反射防止膜を形成する基体としては、ガラス，プラスチック，フィルム等を使用することができるが、屈折率が1.45～1,60程度の透明なものが望ましい。

本発明の反射防止膜における高屈折率膜や中屈折率膜の材料としては、例に挙げたように$ZrSi_yO_z$膜のSiのZrに対する原子比Yを小さくして、その屈折率を上げたものを使用できるが、これに限定されるものではなく、通常使用されるような高屈折率材料であるTiO_2, ZrO_2, ZnS, Ta_2O_5 なども使用することができ

る。しかしながら、高屈折率材料も低屈折率材料も同じ$ZrSi_yO_z$を使用することにより、異種材料間でしばしば起こり得る層間ハク離を防ぐ事ができ、その結果、付着力向上の効果が期待できる。

本発明における反射防止膜を作成する手段としては、通常の蒸着法，スパッタリング法，ＣＶＤ法など、どの手法を使用してもよいが、本発明の効果を充分に上げるためには、スパッタリング法が望ましい。なぜならば、本発明の特徴は、前述のように低屈折率膜をD.C.スパッタリングによって作成できることにあるからである。本発明による低屈折率膜をD.C.スパッタリングによって形成する場合には、ターゲットとしてZrとSiの合金ターゲットを用い、スパッタ用ガスとしてArとO_2の混合ガスを使用する。一方、高屈折率膜も同様にZrとSiの合金ターゲットからの反応性スパッタリングによって作成することが可能だが、それ以外の材料を使用する場合でもそれぞれの材料の金属ターゲットを用いれば問題はない。又、高屈折膜を成膜する場合ターゲットとして焼結ＩＴＯのように電導性のものも用いることもできる。

以上、SiとZrとを含む複合酸化物を主成分とする膜について述べたが、Zr以外の Ti,Hf,Sn,Ta,In 等についても同様である。

本発明の第３の目的は、上述の二酸化珪素を主成分とする膜を用いて、アルカリ含有ガラスのガラスからアルカリイオン拡散するのを防ぐアルカリバリアー膜

付電導性ガラスを提供することである。

即ち、本発明は上述の課題に基づき、直流スパッタリング法で成膜できる新規なアルカリバリアー膜を見出してなされたものであって、アルカリ含有ガラスの表面に、該ガラスからのアルカリ拡散を抑制するアルカリバリアー膜、及び電導膜を順次積層した電導性ガラスであって、上記アルカリバリアー膜は Zr,Hf,Nb,Sn,La,Ti,Ta,Mo,W,Cr,Inのうち少なくとも1種とSiとを含む酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする電導性ガラス及びアルカリ含有ガラスの表面に、Zr,Hf,Nb,Sn,La,Ti,Ta,Mo,W,Cr,Inのうち少なくとも1種とSiとを含む酸化物を主成分とするアルカリバリアー膜を形成し、次いで電導膜を形成することを特徴とする電導性ガラスの製造方法をも提供するものである。

本発明のアルカリバリアー膜の組成としては、Zr,Hf等の金属合計量95原子に対してSi5原子以上の割合でSiを含有しているのが好ましい。Si含有量がこの割合以下だと膜が結晶質となりアルカリバリアー能が顕著に低下するからである。又、Zr等の金属の合計量4原子に対してSi96原子以下の割合でSiを含有しているのが好ましい。Si含有量がこの割合以上だと、ターゲットの表面酸化により、安定的に直流スパッタリング法で成膜できなくなる。

本発明のアルカリバリアー膜の屈折率はその組成により自由に調節することができる。金属としてZrを用いた場合のアルカリバリアー膜の組成による屈折率変

化を表３に示す。

表　３

膜組成ZrとSiの酸化物中のZr：Si		煮沸テスト *1	屈折率 n	結晶性	アルカリ*2バリアー性
96	4	○	2.13	結晶質	×
91	9	○	2.12	アモルファス	○
80	20	○	2.05	アモルファス	○
70	30	○	1.92	アモルファス	○
50	50	○	1.75	アモルファス	○
33	67	○	1.71	アモルファス	○
20	80	○	1.57	アモルファス	○
10	90	○	1.50	アモルファス	○
5	95	○	1.47	アモルファス	○

（膜厚は全て1000Å）

*1　１気圧下、100℃の水に２時間浸漬した後T_v(可視光線透過率)、R_v(可視光線反射率)の浸漬前に対する変化率が１％以内のものを○とした。

*2　純水と接触させて90℃に24時間保存した後の純水中へのNa^+の溶出量が0.8μg/cm²以上のものを×、0.8μg/cm²未満のものを○とした。

従って、電導膜としてＩＴＯ膜（錫を含有する酸化インジウム膜）等の透明電極が形成された表示素子等の透明電極板としての電導性ガラスの場合には、本発明のアルカリバリアー膜の組成をかかる透明電極と同様の屈折率になるようにすれば、アルカリバリアー膜

上に透明電極パターンが形成された部分と透明電極が形成されずにアルカリバリアー膜のみが形成された部分との屈折率の差が生じないため、透明電極パターンが目立たず、いわゆる透明電極パターンの“骨見え”現象を防止できる。例えば、ガラス板／ZrとSiを含む酸化物からなるアルカリバリアー膜／ＩＴＯ膜の構成の電導性ガラスにおいては、ＩＴＯ膜の屈折率約1.9に合わせて表１よりZr:Si=70:30 程度とすればよい。あるいはディスプレー用素子等の製造において、位置合せの点で、透明電極パターンが見える方が好まれるような場合にはＩＴＯ膜と異なる屈折率とするのが適当であり、Siの割合を多くして低屈折率とすることもできる。このように、本発明のアルカリバリアー膜の組成は、その上に形成される電導膜の屈折率に応じて適宜選択することができる。

本発明のアルカリバリアー膜の膜厚は、十分なアルカリバリアー能が発揮されるように、50Å以上とするのが好ましい。中でも、 100Å～5000Åの範囲が最も実用的である。

また、本発明の電導性ガラスに適用できるガラスとしては、最も汎用されているNaやＫを10～20wt% 含むソーダライムシリカ・ガラスは勿論、その他各種アルカリ含有ガラスが挙げられる。

本発明の電導性ガラスにおいて、上述のアルカリバリアー膜上に形成される電導膜としては、ＩＴＯ膜、ＦやSb等がドープされたSnO_2膜、Al等がドープされた

ZnO 膜等の透明電導性酸化物膜や、Ag,Au 等の電導性金属膜等、アルカリイオンによって劣化する可能性のある電導膜であれば良く、特に限定されない。

本発明の電導性ガラスのアルカリバリアー膜は、直流スパッタリング法により成膜できるので、大面積にわたり均一な膜を高速で安定的に形成し提供することができる。これは、アルカリバリアー膜上に形成される電導膜を直流スパッタリング法等を真空を用いて物理的蒸着法で形成する場合には真空を破らずにインライン式の真空プロセス用装置内でアルカリバリアー膜と電導膜を連続して成膜できるので特に生産性の上で大きな利点となる。

又、本発明の第４の目的は上述の二酸化珪素を主成分とする膜を用いて、0.15μｍ以上の厚さで高屈折率透明膜をガラス基板に形成した場合に問題となる光彩（色ムラ）を防止した無光彩ガラスを提供することである。

即ち、本発明は、ガラス基板上に屈折率ｎが1.8 以上で厚みｄが0.15μｍ以上の高屈折率透明薄膜が形成され、該高屈折率透明薄膜とガラス基板との間にｎ＝1.65～1.8 の透明下層膜が光学膜厚ｎｄ＝0.1 ～0.18μｍの厚みに形成されている無光彩ガラスであって、該透明下層膜が、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも１種とSiとを含む複合酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする無光彩ガラスを提供するものである。

第１図は本発明の無光彩ガラスの一例の断面図である。10はガラス基板、11はｎ≧1.8 、ｄ≧0.15μｍ以上の高屈折率透明薄膜、12は透明下層膜である。

本発明の高屈折率透明薄膜11としては、インジウムスズ酸化物、フッ素ドープ酸化スズ、酸化亜鉛等が挙げられるがこれらに限らない。

本発明の透明下層膜12は、光彩を防止するためにｎ（屈折率）＝1.65～1.8 ｎｄ（光学膜厚）＝0.1 ～0.18μｍの薄膜である。その構成材料としては、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも１種と、Siとを含む複合酸化物を主成分とする膜であることが望ましい。というのは、かかる膜は、Zr等の金属とSiの合金ターゲットを使用して酸素含有雰囲気中で直流スパッタリング法により反応スパッタリングで高速成膜可能であり、又、物理的、及び化学的耐久性に優れているからである。中でもZrとSiを含む複合酸化物は、耐酸性、耐アルカリ性ともに優れているので好ましい。又、Zr等の金属とSiとの複合酸化物は、その混合割合を変化させることで屈折率を所望の値に調整できるという利点もある。Zr-Si-O 系の膜の場合、ｎ＝1.65～1.8 とするためには、Zr50原子に対してSi50原子以上 150原子以下とするのが好ましい。

上述の無光彩ガラスをプラスチック中間膜を介してもう一枚のガラス基板と積層し、ガラス／透明下層膜／高屈折率透明薄膜／中間膜／ガラスという構成とした合せガラスについても、同様の効果が得られる。

そもそも色ムラの発現する原因は高屈折透明薄膜の上下界面における光の干渉作用である。このため、分光スペクトルに極大、極小（リップル）を生じ、該高屈折率薄膜の膜厚変動による極大極小のずれが色ムラとして感知されるのである。

そこで本発明の透明下層膜は、ガラスと高屈折率透明薄膜の界面における反射を防止する働きをする。この結果、等価的には、この界面が消失したことになり、反射、透過における光の干渉がなくなる。すなわち分光スペクトルにおけるリップルが消失し、膜厚が変動してもスペクトルが変化しなくなるのである。この光の干渉による反射防止作用は、厳密には特定の1点の波長（主波長）でしか成立しないので、他の波長では若干のリップルが残存する。

そこで、さらに効果的にリップルを防止する方法として第2図のように該高屈折率透明薄膜の上層にも反射を防止する透明上層膜を設けることも好ましい。

第2図は本発明の無光彩ガラスの別の一例の断面図であり、20はガラス基板、21は高屈折率透明薄膜（第1図の11と同じ薄膜）、22は透明下地膜（第1図の12と同じ薄膜）、23は透明上層膜である。こうすると高屈折率透明薄膜の上下界面両方における光の干渉作用を消失させることが可能で、ほぼ完全に光彩のない無光彩ガラスがを得ることができる。

かかる透明上層膜23としては、$n = 1.35 \sim 1.55$、$nd = 0.045 \sim 0.075\ \mu m$であることが好ましい。そ

の構成材料としては、特に限定されず、SiO_2も使用できるが、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも1種とSiとを含む複合酸化物膜が、その組成割合に応じてn＝1.35～1.55の膜が直流スパッタリングによる反応性スパッタリング法により高速成膜が可能なので好ましい。ZrとSiを含む混合酸化物膜に関しては、Zr20原子に対してSi80原子以上の組成であれば$n \leqq 1.55$となるので好ましい。一方、Zr 4原子に対してSi96原子以下であれば、反応性スパッタリング時におけるかかる合金ターゲット表面酸化による導電性の低下を防止できるので、直流スパッタによる反応性スパッタリングを安定して行なうことができる。

又、上記透明下層膜22（屈折率n_2、光学膜厚$n_2 d_2$）及び透明上層膜23（屈折率n_1、光学膜厚$n_1 d_1$）の反射を防止できる主波長$\lambda_1 = 4 n_1 d_1$、$\lambda_2 = 4 n_2 d_2$を適当にずらすことにより、残存リップルが十分に抑制されている波長範囲を拡大することができ、光彩防止効果を更に高めることができる。例えば$\lambda_1 \geqq 0.55\mu m$かつ$\lambda_2 \leqq 0.55\mu m$、又は$\lambda_1 \leqq 0.55\mu m$かつ$\lambda_2 \geqq 0.55\mu m$とすることにより、可視域の広い波長範囲にわたって残存リップルが十分に抑制することができる。

この際、λ_1とλ_2が$0.05\mu m$離れていると、なお好ましい。これは、上層膜によりλ_1付近の波長におけるリップルを抑制し、下層膜によりλ_2付近の波長のリップルを抑制することができるためである。

また、特にある特定の波長範囲に相当する色調を嫌うような場合、その波長範囲に２つの波長を設定し、これらがλ_1，λ_2に相当するように上下層の膜厚調整してやることができる。例えば赤系統の色調を嫌う場合には$\lambda_1 = 0.58\mu m$，$\lambda_2 = 0.65\mu m$等とすることにより、この範囲の波長域のリップルを抑制することができる。

かかる無光彩ガラスを、薄膜が形成されている側を内側にして、プラスチック中間膜を介してもう一枚のガラス基板と積層した無光彩合せガラスを形成することもできる。第４図は本発明の無光彩合せガラスの一例の断面図である。40はガラス基板、41は高屈折率透明薄膜（第１図11、第２図21と同じ）、42は透明下層膜（第１図12、第２図22と同じ）、43は透明上層膜、44はプラスチック中間膜である。

この場合には、透明上層膜43は、高屈折率透明薄膜41とプラスチック中間膜44との界面での干渉による反射を抑制する為に、屈折率ｎ＝1.65～1.8 、光学膜厚ｎｄ＝0.1 ～0.18μmであることが望ましい。材料としては、透明下層膜12と同様の膜を用いることができる。

又、第２図の例と同様に、透明上層膜43（屈折率n_3、光学膜厚$n_3 d_3$）、及び透明下層膜42（屈折率n_4、光学膜厚$n_4 d_4$）の反射を防止できる主波長$\lambda_3 = 4 n_3 d_3$、$\lambda_4 = 4 n_4 d_4$を適当にずらすことにより、例えば$\lambda_3 \geqq 0.55\mu m$かつ$\lambda_4 \leqq 0.55$

μm、又は$\lambda_3 \leqq 0.55\mu m$かつ$\lambda_4 \geqq 0.55\mu m$とすることにより、残存リップルが十分に抑制されている波長範囲を拡大できる。

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例の断面を模式的に示したものである。図において10はガラス基板、11は高屈折率透明薄膜、12は透明下層膜を示している。

第2図は本発明の一実施例の断面を模式的に示したものである。図において20はガラス基板、21は高屈折率透明薄膜、22は透明下層膜、23は透明上層膜を示している。

第3図は従来例の断面を模式的に示したものである。図において30はガラス基板、31は高屈折率透明薄

膜を示している。

第４図は本発明の無光彩合せガラスの一例の断面図である。図において40はガラス基板、41は高屈折率透明薄膜、42，43は透明下層膜及び透明上層膜、44はプラスチック中間膜を示している。

第５図及び第６図は本発明の実施例及び比較例におけるサンプルの分光反射スペクトルを示す図である。

第７図は本発明の反射防止膜を作成したサンプルの可視領域における分光反射スペクトルを示したものである。図において、１は実施例１に従って作成したサンプルの分光反射曲線、２は実施例２に従って作成したサンプルの分光反射曲線を示す。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の反射防止膜の実施例について説明する。

実施例１

インライン方式マグネトロンD.C.スパッタ装置の陰極上にZr：Si＝10：90の合金ターゲットとSnの金属ターゲットをセットする。研磨などの方法でソーダライムガラス基板を十分に洗浄，乾燥した後、真空槽内に入れ、油拡散ポンプで１×10^{-5}torr以下まで排気する。この際、基板加熱は行なわない。次にO_2ガスを真空系内に導入し、その圧力が 3.0×10^{-3}torrになるように調節する。この状態で金属Snターゲットに2.7 W／cm^2 のパワーを印加して、SnO_2（屈折率 2.0）を1144Å成膜する。次に真空系内の雰囲気をAr：O_2＝60

：40の混合ガスに完全に置換し、その圧力が 3.2×10^{-3}Torrになるように調節する。この状態でZr－Siの合金ターゲットへ3.6 W／cm² のパワーを印加して$ZrSi_yO_z$ 膜（屈折率1.49）を 675Å成膜する。尚、膜厚の制御はすべて、ターゲットの前を通過するガラス基板の搬送速度を変化させる事によって行なったが、膜厚の精度を高めるために、光学式の多色モニターを併用した。このようにして作成したサンプルの可視領域の分光反射スペクトルを第７図に点線１として示す（ガラス基板の裏面からの影響は除去してある）。

実施例２

実施例１で使用したインライン式マグネトロンD.C.スパッタ装置の陰極上に、金属Snターゲットのかわりに、Zr：Si＝８：２の合金ターゲットをセットする。実施例１と同様の手順で、ソーダライムガラス基板上に 215Å厚の$ZrSi_xO_z$ 膜（屈折率2.05），165 Å厚の$ZrSi_yO_z$ 膜（屈折率1.49），926 Å厚の$ZrSi_xO_z$ 膜（屈折率2.05），837 Å厚の$ZrSi_yO_z$ 膜（屈折率1.49）を順次積層する。尚、この多層反射防止膜の成膜条件としては、スパッタガスとしてAr：O_2＝７：３の混合ガスを用い、3.5 ×10^{-3}torrの圧力で、Zr－Siの合金ターゲットへ 7.8W／cm² のパワーを印加した。尚、膜厚の厳密な制御のため、実施例１と同様に、光学式の多色モニターを併用した。このようにして作成したサンプルの可視領域の分光反射スペクトルを第７図の曲線２に示す（ガラス基板の裏面からの影

響は除去してある）。

以下、本発明のアルカリバリアー膜付導電性ガラスの実施例について説明する。

実施例３

10cm×10cm×３mmのアルカリ成分R_2O（R：Na，K）を15%含む普通ガラス板（ソーダ・ライムシリカガラス板）を洗剤で十分に洗浄し、水洗乾燥した。このガラス板をスパッタリング装置の真空槽内に配置して同槽内を1×10^{-5}Torrまで排気した後、ZrとSiからなるターゲット（Zr:Si=10:90)を2×10^{-3}Torrのアルゴンと酸素の混合ガス中で直流スパッタリングを行なって、$Zr_{0.1}Si_{0.9}O_2$膜を約1000Å形成した。

比較例１

実施例３と同様のガラス板にSiH_4とO_2ガスを用いてＣＶＤ法によってSiO_2膜を1000Å形成した。

実施例３品と比較例１品をそれぞれ純水に接触させて90℃に24時間保持した後、純水中に溶出したNa^+の量を測ってアルカリバリアー性を調べたところ実施例３品では0.60μg/cm²、比較例１品では0.61μg/cm²であった。又、実施例３品と比較例１品をそれぞれ５%NaOHで洗浄し、次に純水に室温で24時間接触させて純水中に溶出したNa^+の量（上記洗浄中に吸着したNa^+の量）を測ってアルカリ吸着性を調べたところ、実施例３品で0.13μg/cm²、比較例１品で0.14μg/cm²であった。このことから、実施例３品は比較例とほぼ同等の特性があることがわかった。

実施例４

実施例３と同様にして、$Zr_{0.1}Si_{0.9}O_2$膜を約 200Å形成した。

実施例５

ターゲットとして$ZrSi_2$ターゲット（Zr: Si=1:2）を用い、他は実施例３と同様にして、$Zr_{0.33}Si_{0.66}O_2$膜を約200 Å形成した。

実施例６

実施例５と同様にして、$Zr_{0.33}Si_{0.66}O_2$膜を約 500Å形成した。

実施例４～６品につき、それぞれ純水に接触させて、85℃に24時間保存した後、アルカリバリアー性およびアルカリ吸着性を測定したところ表４のようになった。

表 4

試 料	アルカリバリアー膜	膜 厚 (Å)	ｱﾙｶﾘﾊﾞﾘｱｰ性 Na^+ 溶出量 ($\mu g/cm^2$)	ｱﾙｶﾘ吸着性 Na^+ 吸着量 ($\mu g/cm^2$)
実施例４品	$Zr_{0.1}Si_{0.9}O_2$	200	0.63	0.074
実施例５品	$Zr_{0.33}Si_{0.66}O_2$	200	0.43	0.031
実施例６品	$Zr_{0.33}Si_{0.66}O_2$	500	0.12	0.047

実施例３～６品につき、直流スパッタリング法で各アルカリバリアー膜を形成後、かかるアルカリバリアー膜上に直流スパッタリング法により連続してＩＴＯ膜を形成し、その後、90℃に24時間保存したが、ＩＴＯ膜の外観変化はなかった。

又、Hf,Nb,Sn,La をZrの代わりに用いた場合でも上記実施例と同様の結果を示し、アルカリバリアー性能が確認された。

以下、本発明の無彩光ガラスの実施例を説明する。

実施例７

Zr:Si=１：２の合金ターゲットを用い、Arと酸素の混合雰囲気の１×10^{-3}～１×10^{-2}Torrの真空中でＤＣスパッタリングにより、$ZrSi_xO_y$ の膜をガラス基板上に 900Å形成した。この膜の屈折率は1.74であり、ｎｄ＝0.16μｍ、λ_2 ＝0.63μｍに相当する。この上にイオンプレーティングによりＩＴＯ薄膜を8000Å形成した。別に同様にして成膜したＩＴＯ膜の屈折率を測定したところ2.0 であった。この試料をサンプル１とした。（第１図の構成）

実施例８

サンプル１の上に蒸着によりSiO_2膜を 900Å形成した。別に同様に成膜したSiO_2薄膜の屈折率は1.47であり、ｎｄ＝0.13μｍ、λ_1 ＝0.52μｍに相当する。この試料をサンプル２とした。（第２図の構成）

実施例９

サンプル１をＰＶＢ（ポリビニルブチラール）の中

間膜を用い合せガラスとしサンプル３とした。（第４図の構成）

実施例10

サンプル１のＩＴＯ膜の上に実施例１と同じ条件で、$ZrSi_xO_y$ の膜に 700Å形成した。この膜の屈折率は1.74であり、ｎｄ＝0.12μｍ、λ_2 ＝0.49μｍに相当する。この試料をＰＶＢの中間膜を介しもう１枚のガラスと接着して合せガラスを作製した。この試料をサンプル４とした。（第４図の構成）

比較例２

ガラス基板上にイオンプレーティングによりＩＴＯ薄膜を直接8000Å形成した。この膜の屈折率は2.0 であった。このサンプルを５とした。（第３図の構成）

比較例３

サンプル５をＰＶＢの中間膜を介しもう１枚のガラスと接着して合せガラスを作製した。この試料をサンプルを６とした。サンプル１、２、５の分光反射スペクトルを第５図に示す。図中51、52、53がサンプル１、２、５に対応している。本発明による透明下層膜を形成した場合(51)、これがない場合(53)に比べて明らかにリップルが減少しており、光彩防止効果のあることが見てとれる。更に透明上層膜を施す(52)とさらに効果が著しいのも分かる。

サンプル３、４、６の分光反射スペクトルを第６図に示す。図中61、62、63は、サンプル３、４、６に対応している。第５図の場合と同様に高屈折率透明薄膜

の上下に本発明による透明下層膜及び透明上層膜を形成した場合がリップル防止の効果が最も大きいことがわかる。

産業上の利用可能性

本発明のターゲットを用いることにより、低屈折率で耐アルカリ性に優れた透明薄膜を大面積にわたり高速で安定的に提供できる。高屈折率の酸化物透明薄膜との組合せにより、薄膜の光学設計を容易にすることができる。

又、本発明の低屈折率膜は、化学的安定性を有するので、各種物品のオーバーコートとして用いることができる。例えば、建築用や車両等の熱線反射ガラス、バーコードリーダーの読取部の保護板等や、反射防止膜、眼鏡用レンズなどの最外層に最適である。

反発明によれば、直流スパッタリング法によって二酸化珪素を主成分とする膜を形成することができるので、各種の真空を用いた物理的蒸着法（真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等と組み合わせることが可能となる。従って該二酸化珪素を主成分とする膜を少なくとも一層含む多層膜を形成する場合に、かかる多層膜の各層を真空を破らずに連続して物理的蒸着法により成膜することができ、生産効率が著しく向上する。

以上のように本発明によれば、従来作成することが難しかった大面積の反射防止膜を提供する事ができる。特に、本発明において、高屈折率膜と低屈折率膜

の両者ともZrSi$_y$O$_z$膜を用いる事によって、層間のハク離を防止するという効果も期待できる。更にはZrSi$_y$O$_z$膜はSiの添加によって膜が非晶質化して、表面の平滑性が向上しているために、耐擦傷性の向上も認められる。又、本発明で使用される低屈折率膜の材料であるZrSi$_y$O$_z$膜は、SiO$_2$膜に比較して耐アルカリ姓が優れており、硬度も高く緻密であると考えられるので、作成した反射防止多層膜の耐薬品性向上にも効果がある。

以上のように本発明によれば、多層の反射防止膜をインラインD.C.スパッタリング法の装置で作成可能である。そして、このインラインD.C.スパッタリング法の特徴は、大面積での膜厚の均一性制御が比較的容易にでき、その結果として大面積の反射防止膜が実現できる事である。この様な、大面積の反射防止膜の用途としては、店舗のショーウインドウや人形ケース、絵画等の前面ガラスなどが考えられる。又、大面積の商品が作成可能ということは、小さな商品も一度に多量に作成できるという事であり、この事は生産コストの低下につながる。このようなものの具体的用途としては、ディスプレーの前面パネルや、太陽電池用のカバーガラス，眼鏡等用のレンズなどが考えられる。

本発明のアルカリバリアー膜付電導性ガラスは、液晶素子、エレクトロクロミック素子、電場発光素子などの表示素子やアモルファス太陽電池基板等に用いられる電導性ガラスのアルカリ拡散防止膜として特に

最適であり、表３からわかるように耐熱性も有しており、かかる表示素子、太陽電池等の製造過程やその後の種々の環境条件に対しても安定で劣化することがない。勿論これらの他にも、自動車、航空機、鉄道車輌その他各種交通車輌用、建築用、各種装置用、光学部品用、電気部品用、電子部品用のガラス板に電導性被膜、熱線反射防止被膜、反射被膜、着色被膜、その他各種機能を持った被膜を形成する際の下地コートに対し有用に適用できるものである。

又、液晶セル等の周辺をシールする際、シール剤とガラスの間に本発明のアルカリバリアー膜を介在させると、アルカリによるシール剤の剥離をも防止することができる。

又、本発明のアルカリバリアー膜はZr等の金属とSiの割合を変えることにより所望の屈折率とすることができるので、上記各種用途に広範囲に利用できる。

又、本発明のアルカリバリアー膜は、アルカリ吸着性も低いため、液晶セル等の製造において、アルカリ含有液で洗浄する工程があったとしても、十分使用できるものである。

以上、実施例からも明らかなように、本発明においては、ガラス基板に高屈折率透明薄膜をある程度以上の厚みに形成した場合、その間に透明下層膜を介在させたので、分光スペクトルに発現するリップルを抑制することが可能である。

これにより高屈折率薄膜の膜厚ムラや視角変化によ

る色ムラ（光彩）を防止する効果が得られる。特に大面積のガラス基板に適用された場合に顕著な効果を有するものである。

本発明の透明下層膜や透明上層膜として、Zr,Ti 等の金属とSiとを含む複合酸化物を主成分とする膜を用いると、直流スパッタ法で反応性スパッタリング法により成膜でき、従って高屈折率透明薄膜を含めて全薄膜を、連続してインラインで、即ち真空を破らずに物理的蒸着法により無光彩ガラスを形成することが可能となり、製造効率が著しく向上する。

本発明を用い、大面積ガラスに高屈折率透明膜を色ムラなく形成することにより、建築用ヒートミラー、電磁遮蔽ガラス、自動車用電熱用風防ガラス、表示用透明導電基板、太陽電池用透明導電基板、紫外線カットガラス等を外観を損なうことなく大面積の用途に応用することができる。

請求の範囲

1. 二酸化珪素を主成分とする膜であって、膜中において、Si 96 原子に対して、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも1種以上が合計で4原子以上含まれていることを特徴とする二酸化珪素を主成分とする膜。
2. Siを主成分とするターゲットであって、96原子に対して、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも1種以上を合計で4原子以上の割合で含むSiを主成分とするターゲットを用いて、酸素を含む雰囲気中で、直流スパッタリング法によって二酸化珪素を主成分とする膜を形成する方法。
3. Siを主成分とするターゲットであって、Si 96 原子に対して、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも1種以上を合計で4原子以上の割合で含むことを特徴とするスパッタリング用ターゲット。
4. Si 85 ～96原子に対して、Zrを4～15原子の割合で含むことを特徴とする請求項3記載のスパッタリング用ターゲット。
5. 空気側から数えて少なくとも最外層に低屈折率膜を形成してなる多層の反射防止膜において、上記低屈折率膜が、Zr,Ti,Hf,Mo,W,Nb,Sn,Ta,In,La,Cr のうち少なくとも1種と、Siとを含む複合酸化物を主

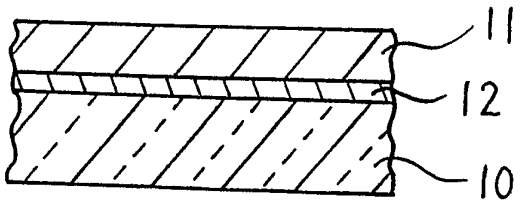
成分とする膜であることを特徴とする反射防止膜。

6. アルカリ含有ガラスの表面に、該ガラスからのアルカリ拡散を抑制するアルカリバリアー膜、及び電導膜を順次積層した電導性ガラスであって、上記アルカリバリアー膜は Zr,Ti,Hf,Mo,W,Nb,Sn,Ta,In,La,Cr のうち少なくとも1種とSiとを含む酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする電導性ガラス。

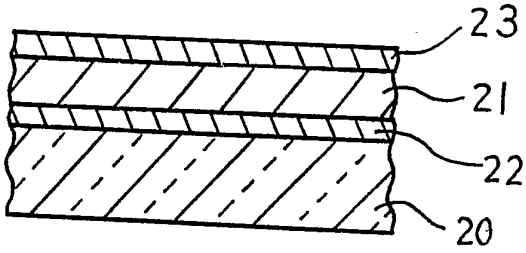
7. ガラス基板上に屈折率nが1.8以上で厚みdが0.15μm以上の高屈折率透明薄膜が形成され、該高屈折率透明薄膜とガラス基板との間にn＝1.65～1.8の透明下層膜が光学膜厚nd＝0.1～0.18μmの厚みに形成されている無光彩ガラスであって、該透明下層膜が、Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Crのうち少なくとも1種とSiとを含む複合酸化物を主成分とする膜であることを特徴とする無光彩ガラス。

8. Zr,Ti,Ta,Hf,Mo,W,Nb,Sn,In,La,Cr のうち少なくとも1種を含み、二酸化珪素を主成分とする膜を少なくとも1層含む多層膜を、真空を破らずに連続的に物理蒸着法によって形成する方法。

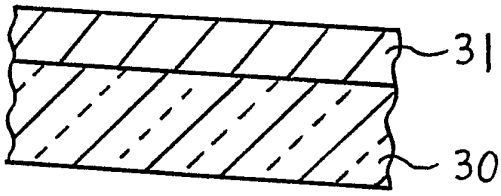
第 1 図



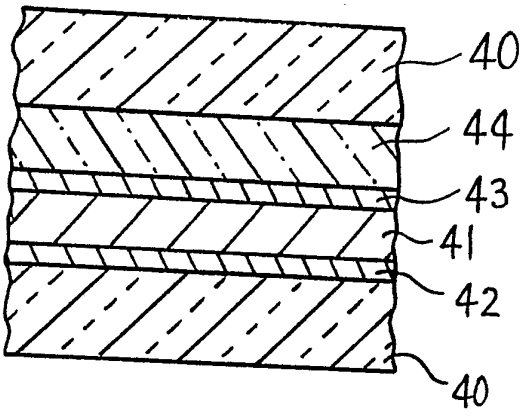
第 2 図



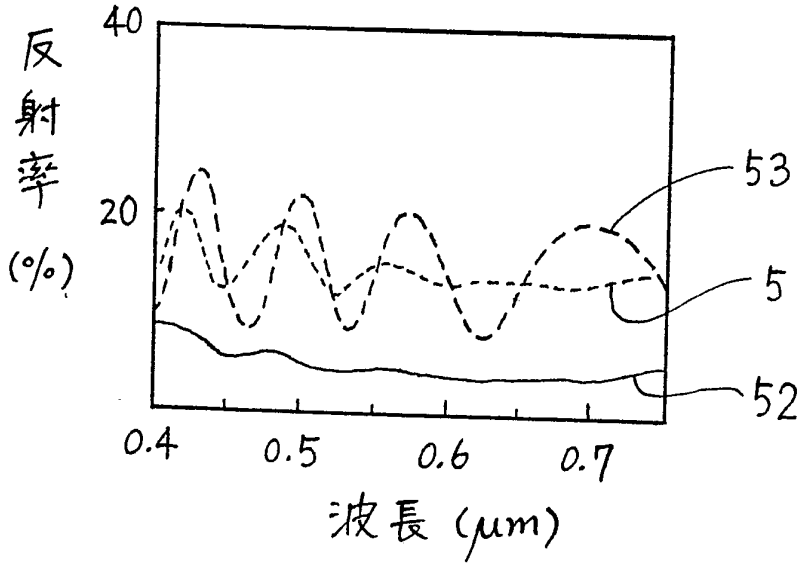
第 3 図



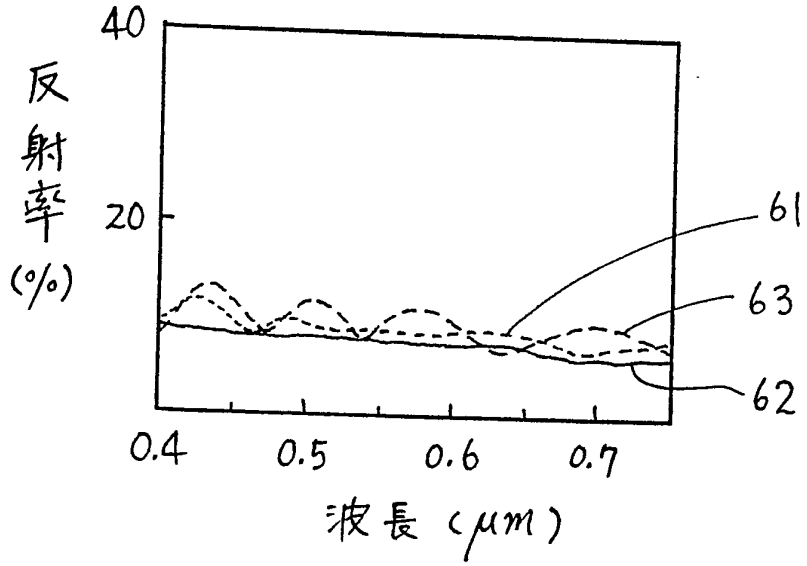
第 4 図

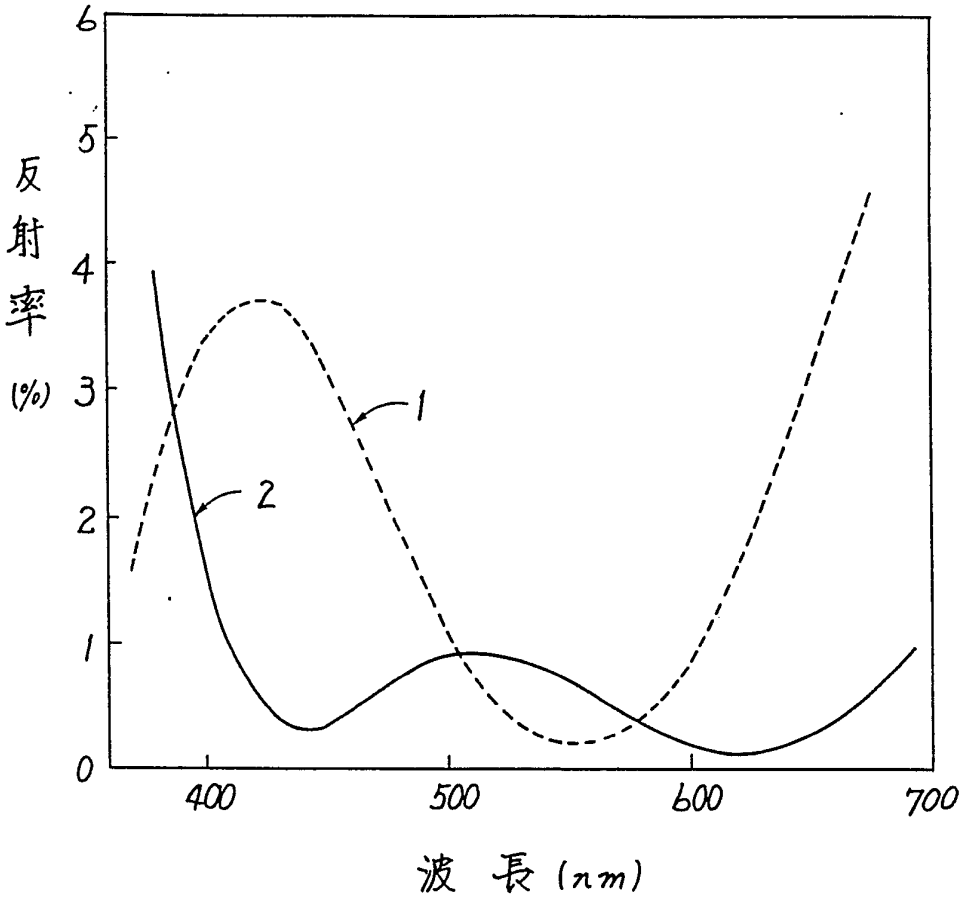


第 5 図



第 6 図





第 7 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/JP90/00982

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int. Cl[5] C23C14/10, 14/34, C03C3/06

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
IPC	C23C14/06, 14/10, 14/22, 14/34, C03C3/04-3/06

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched [8]

Jitsuyo Shinan Koho	1930 - 1990
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1990

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category *	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	JP, A, 55-110127 (Teijin Lens K.K. and another), 25 August 1980 (25. 08. 80), Line 5, left column to line 19, right column, page 1 and lines 3 to 16, lower right column, page 5 (Family: none)	1, 5, 8
X	JP, A, 62-73202 (Hamamatsu Photonics K.K.), 3 April 1987 (03. 04. 87), Line 4, left column to line 15, right column, page 1, lines 8 to 14, upper left column, line 19, upper right column, page 3 to line 13, upper left column, page 4 (Family: none)	1, 5, 7, 8
Y	JP, A, 61-144029 (Nippon Telegraph & Telephone Corp.), 1 July 1986 (01. 07. 86), Lines 6 to 15, left column, page 1 (Family: none)	2

* Special categories of cited documents: [10]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
October 19, 1990 (19. 10. 90)	November 13, 1990 (13. 11. 90)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
Japanese Patent Office	

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

Y	JP, A, 62-73202 (Hamamatsu Photonics K.K.), 3 April 1987 (03. 04. 87), Line 19, upper right column to line 13, lower left column, page 3 (Family: none)	2
X	JP, A, 61-145823 (Nippon Mining Co., Ltd.), 3 July 1986 (03. 07. 86), Line 20, lower right column, page 2 to line 16, upper left column, lines 3 to 9, lower left column, lines 16 to 18, lower right column, page 3 (Family: none)	3, 4

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE [1]

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers ....., because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers ....., because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers ....., because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING [2]

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM THE SECOND SHEET

A	JP, A, 62-73202 (Hamamatsu Photonics K.K.), 3 April 1987 (03. 04. 87), Line 19, lower right column, page 3 to line 13, upper left column, page 4 (Family: none)	6

V. ☐ OBSERVATIONS WHERE CERTAIN CLAIMS WERE FOUND UNSEARCHABLE [1]

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2) (a) for the following reasons:

1. ☐ Claim numbers ..... , because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claim numbers ..... , because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claim numbers ..... , because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of PCT Rule 6.4(a).

VI. ☐ OBSERVATIONS WHERE UNITY OF INVENTION IS LACKING [2]

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims of the international application.

2. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims of the international application for which fees were paid, specifically claims:

3. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claim numbers:

4. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, the International Searching Authority did not invite payment of any additional fee.

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

国　際　調　査　報　告

国際出願番号PCT/JP90/00982

Ⅰ．発明の属する分野の分類

国際特許分類（IPC）

Int. Cl[5]

C23C14/10，14/34，C03C3/06

Ⅱ．国際調査を行った分野

調　査　を　行　っ　た　最　小　限　資　料

分類体系	分類記号
IPC	C23C14/06，14/10，14/22，14/34， C03C3/04－3/06

最小限資料以外の資料で調査を行ったもの

日本国実用新案公報　　1930－1990年
日本国公開実用新案公報　　1971－1990年

Ⅲ．関連する技術に関する文献

引用文献のカテゴリー※	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
X	JP，A，55－110127（テイジンレンズ株式会社 外1名），25．8月．1980（25．08．80），第1頁，左欄，第5行－右欄，第19行．及び，第5頁，右下欄，第3－16行（ファミリーなし）	1，5，8
X	JP，A，62－73202（浜松ホトニクス株式会社），3．4月．1987（03．04．87），第1頁，左欄，第4行－右欄，第15行．及び，第3頁，左上欄，第8－14行，及び，第3頁，右上欄，第19行－第4頁．左上欄，第13行（ファミリーなし）	1，5，7，8
Y	JP，A，61－144029（日本電信電話株式会社），1．7月．1986（01．07．86），第1頁，左欄，第6－15行（ファミリーなし）	2
Y	JP，A，62－73202（浜松ホトニクス株式会社）， （重複）	2

※引用文献のカテゴリー
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日の後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリーの文献

Ⅳ．認　　証

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
19．10．90	13.11.90
国際調査機関	権限のある職員
日本国特許庁（ISA/JP）	4K8722 特許庁審査官　香本　薫 ㊞

第2ページから続く情報

	（Ⅲ欄の続き） 3．4月．1987（03．04．87）， 第3頁，右上欄第19行ー左下欄，第13行 （ファミリーなし）	
X	JP，A，61ー145823（日本鉱業株式会社）， 3．7月．1986（03．07．86）， 第2頁，右下欄，第20行ー第3頁，左上欄，第 6行， 及び，第3頁，左下欄，第3ー9行，及び 右下欄， 第16ー18行（ファミリーなし）	3，4

V. ☐ 一部の請求の範囲について国際調査を行わないときの意見

次の請求の範囲については特許協力条約に基づく国際出願等に関する法律第8条第3項の規定によりこの国際調査報告を作成しない。その理由は、次のとおりである。

1. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿は、国際調査をすることを要しない事項を内容とするものである。

2. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿は、有効な国際調査をすることができる程度にまで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。

3. ☐ 請求の範囲＿＿＿＿＿は、従属請求の範囲でありかつPCT規則6.4(a)第2文の規定に従って起草されていない。

VI. ☐ 発明の単一性の要件を満たしていないときの意見

次に述べるようにこの国際出願には二以上の発明が含まれている。

1. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されたので、この国際調査報告は、国際出願のすべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に一部分しか納付されなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付があった発明に係る次の請求の範囲について作成した。
   請求の範囲＿＿＿＿＿
3. ☐ 追加して納付すべき手数料が指定した期間内に納付されなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲に最初に記載された発明に係る次の請求の範囲について作成した。
   請求の範囲＿＿＿＿＿
4. ☐ 追加して納付すべき手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加して納付すべき手数料の納付を命じなかった。

追加手数料異議の申立てに関する注意

☐ 追加して納付すべき手数料の納付と同時に、追加手数料異議の申立てがされた。
☐ 追加して納付すべき手数料の納付に際し、追加手数料異議の申立てがされなかった。

Ⅲ. 関連する技術に関する文献（第2ページからの続き）

引用文献のカテゴリー※	引用文献名及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号
A	JP, A, 62-73202（浜松ホトニクス株式会社）, 3. 4月. 1987（03. 04. 87）, 第3頁, 右下欄, 第19行一第4頁, 左上欄, 第13行（ファミリーなし）	6