

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

H01J 29/89

H01J 9/20 G02B 5/00



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96111554.8

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1134818C

[22] 申请日 1996.9.13 [21] 申请号 96111554.8

[30] 优先权

[32] 1995.9.14 [33] JP [31] 262460/1995

[71] 专利权人 索尼株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 小林富夫 花冈英章

审查员 汤志明

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 杜日新

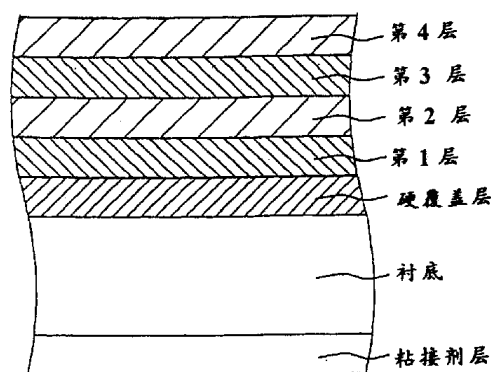
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称 防反射构件及其制造方法以及阴极
射线管

[57] 摘要

提供一种具有防静电功能和电磁辐射屏蔽功能的防反射元件，具有的防光反射薄膜与硬覆盖层具有优异的粘接度。该防反射元件包含由衬底，硬覆盖层和至少具有二层的防光反射薄膜构成的叠层，与硬覆盖层接触设置的防光反射薄膜的第一层包含通过物理反应式蒸汽相淀积形成的透明导电氧化物膜（例如 SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 或 ITO），以及防光反射薄膜的第二层由折射率低于第一层的材料（例如 SiO_2 或 MgF_2 ）构成。

防光反射薄膜



ISSN 1008-4274

1. 一种防光反射元件，包括：

衬底，

硬覆盖层，

具有二层的防反射膜，

利用 PVD 法在衬底上形成的防反射膜的第一层，其中该第一层是透明氧化物层，是由 ZrO_2 、 TiO_x ($x=1$ 到 2)、 SiO_xN_y ($x=1$ 到 2 、 $y=0.2$ 到 0.6) 以及 CrO_x ($x=0.2$ 到 1.5) 构成的组中选择的至少一种材料构成的，以及具有的折射率比第一层为低的防反射膜的第二层。

2. 如权利要求 1 所述的防光反射元件，其中所述的 PVD 法是利用金属或合金靶的反应式溅射式。

3. 如权利要求 2 所述的防光反射元件，其中：

所述靶是 Sn、Zn、In，以及由 In 和 Sn 构成的合金。

4. 如权利要求 1 所述的防光反射元件，其中一种元素具有比主要包含在所述透明的氧化物层中的元素更高的氧亲合力。

5. 如权利要求 1 所述的防光反射元件，其中所述的第二层包含 SiO_2 或 MgF_2 。

6. 如权利要求 1 所述的防光反射元件，其中所述的硬覆盖层是由聚甲基丙烯酸甲酯构成的。

7. 如权利要求 1 所述的防光反射元件，其中在所述第一层和所述第二层之间设有导电的光吸收层，以及所述第二层具有的折射率低于所述导电的光吸收层的折射率。

8. 如权利要求 1 所述的防光反射元件，其中所述透明的氧化物层的厚度在 1 到 20 毫微米的范围。

9. 如权利要求 7 所述的防光反射元件，其中所述的导电的光吸收层包含金属、合金、金属氮化物和金属一氧化-氮化物中的任何一种。

10. 如权利要求 9 所述的防光反射元件，其中所述的导电的光吸

收层包含由如下的 Ag、Au、 TiN_x ($x=0.3$ 到 1)、Pt、 TiO_xN_y ($x=0.3$ 到 1 , $y<1$, $y\leq x$)、 TaN_x ($x=0.2$ 到 1)、Pt、Al、Cu、Ta、Ni-Cr、Cu-Al、Cu-Zn-Al、Cu-Ni-Al 和 Cu-Sn-Al 构成的组中选择出的一种材料。

11. 一种用于制造防光反射元件的方法，该元件具有硬覆盖层和多层的防反射膜，包括步骤：

在衬底上形成硬覆盖层，

利用 PVD 法形成防反射膜的第一层，该第一层是由 ZrO_2 、 TiO_x ($x=1$ 到 2)、 SiO_xN_y ($x=1$ 到 2 , $y=0.2$ 到 0.6) 以及 CrO_x ($x=0.2$ 到 1.5) 构成的组中选择的至少一种材料构成的透明的氧化物层构成，以及

形成防反射膜的第二层，其具有的折射率低于第一层。

12. 如权利要求 11 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述 PVD 法是利用金属或合金靶的反应式溅射法。

13. 如权利要求 12 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述靶是 Sn、Zn、In，以及由 In 和 Sn 构成的合金。

14. 如权利要求 12 所述的制造防光反射元件的方法，其中的一种元素比主要包含在所述透明氧化物层中的元素具有更高的氧亲和力。

15. 如权利要求 11 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述的第二层包含 SiO_2 或 MgF_2 。

16. 如权利要求 12 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述的硬覆盖层由聚甲基丙基酸甲酯构成。

17. 如权利要求 11 所述的制造防光反射元件的方法，其中在所述第一层和所述第二层之间设有导电的光吸收层，以及所述第二层具有折射率低于所述的导电的光吸收层的折射率。

18. 如权利要求 11 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述透明氧化物层的厚度在 1 到 20 毫微米的范围。

19. 如权利要求 17 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述

的导电的光吸收层包含金属、合金、金属氮化物和金属-氧化-氮化物中的任何一种。

20. 如权利要求 19 所述的制造防光反射元件的方法，其中所述的导电的光吸收层包含由 Ag、Au、 TiN_x ($x=0.3$ 到 1)、Pt、 TiO_xN_y ($x=0.3$ 到 1, $y<1$ 以及 $y\leq x$)、 TaN_x ($x=0.2$ 到 1)、Pt、Al、Cu、Ta、Ni-Cr、Cu-Al、Cu-Zn-Al、Cu-Ni、Al 和 Cu-Sn-Al 构成的组中选择出的一种材料。

21. 一种阴极射线管，包括：

一具有颈部、漏斗形部分和面板部分的玻壳；

面板外表面装有一具有如权利要求 1 中所述结构的防光反射元件。

22. 如权利要求 21 所述的阴极射线管，其中的导电的光吸收层设在所述第一层和所述第二层之间，以及所述第二层具有比所述导电的光吸收层低的折射率。

防反射构件及其制造方法以及阴极射线管

技术领域

本发明涉及一种防反射构件及其制造方法，以及涉及一种具有应用这种防反射构件的前面板的阴极射线管。

背景技术

对于常规的阴极射线管（CRT），例如由于在面板表面上反射外部光线，会使在阴极射线管上显示的图像看得不清晰，这是常规的阴极射线管的一个问题。另一方面，由于在形成在阴极射线管面板内侧上的荧光屏上施加高压，使面板表面电位变化。因此，在面板表面上吸附灰尘，并且当人接近时，面板会朝人放电，为了防止这种现象，需要使面板表面具有防静电功能。此外，为了可使阴极射线管不释放出电磁波，提供电磁波辐射屏蔽功能也是很重要的。做为解决上述的所有技术问题的一种方法，将具有导电性的防反射构件附到面板表面上的技术已是公知的。

这种防反射构件包含由衬底、硬覆盖层，以及多层构造的防止光反射薄膜组成的叠层。该衬底例如由聚乙烯-对苯二甲酸乙二醇酯（PET）或聚碳酸酯（PC）构成，硬覆盖层例如由聚甲基丙基酸甲酯（PMMA）构成，该硬覆盖层形成在衬底的表面上，因为该表面易受接触影响。在这种情况下，即在硬覆盖层上形成有至少两层由 SiO 、 SiO_2 、 TiO_2 、 $\text{ZrO}_2/\text{Ta}_2\text{O}_5$ 和 Y_2O_5 构成的绝缘薄膜（例如高折射率膜/低折射率膜/高折射率/低折射率膜…组成的结构），不需要对防反射元件提供防静电功能电磁辐射屏蔽功能。具有高折射率（在大约 550 毫微米波长下折射率为 1.8 到 2.7）的材料，例如 TiO_2 、 ZrO_2 、 Ta_2O_5 和 Y_2O_5 在与由聚甲基丙基酸甲酯构成的硬覆盖层粘接方面是优异的。

另一方面，在需要向防反射元件提供防静电和电磁辐射屏蔽功能的情况下，最好通过将透明的导电氧化物膜和一种由具有比该透明的导电氧化物薄膜材料较低的折射率的材料构成的薄膜（下文称为低折射率膜）进行层叠来构成防光反射薄膜。通过构成如这里所述的防光反射薄

膜, 不仅由于透明的导电氧化物膜使防反射元件具有防静电和电磁辐射屏蔽功能, 而且由于高折射率膜/低折射率膜结构同时使之具有防反射功能, 因此, 防光反射薄膜的结构被简化了。透明的导电氧化物膜的实例包括 TTO (掺 Sn 的 I_2O_3) 膜 (折射率 1.9 到 2.0)。另一方面, 低折射率膜的实例包括 SiO_2 膜 (折射率在 550 毫微米波长下为 1.46) 以及 MgF_2 膜 (在 550 毫微米波长下为 1.38)。

通常, 通过重复进行膜形成操作, 即在形成在衬底上的硬覆盖层上形成 ITO 膜/低折射率膜/ITO 膜/低折射率膜, 使该防反射元件在从 450 到 650 毫微米很宽的波长范围内具有优异的防反射功能。在图 4A 中表示了具有这种结构的防反射元件的示意局部断面图。在图 4A 中, 表示具有四层结构的防光反射薄膜, 第一层和第三层由 ITO 膜构成, 第二和第四层由低折射率膜构成。通常, 利用 ITO 氧化物靶通过溅射形成 ITO 膜。在这样一种溅射条件下形成 ITO 膜, 即这种 ITO 靶例如由 $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ (按重量 90 % / 10 %) 构成, 靶电流密度为 2 瓦/平方厘米, 其它则为 Ar/O_2 (按体积 50 % / 50 %), 并处在 0.2 帕下。

据报导, ITO 的结晶温度范围从 150 到 200 $^{\circ}\text{C}$ 。因此, 为了提高对于硬覆盖层的粘接度 (粘接强度), 希望将衬底加热到 120 $^{\circ}$ 或更高。然而, 这种对衬底的加热可能引起热损坏, 例如由塑料材料构成的衬底产生变形。将由聚甲基丙基酸甲酯构成的硬覆盖层加热到 100 $^{\circ}\text{C}$ 或更高的温度可能导致硬度降低。

最近, 在彩色滤光片上形成的 ITO 膜用作液晶显示器件的平板型显示器的透明电极。这种 ITO 膜是利用 ITO 靶通过 DC 磁子溅射形成的。利用这种方法形成的 ITO 膜在稳定性、湿式蚀刻性能以及特征的重现能力方面是优异的。然而, 利用 ITO 靶通过 DC 磁子溅射在硬覆盖层上形成的 TTO 膜对于硬覆盖层的粘接强度不足。

本发明的发明人在申请号 Hei 7 - 170925 (申请日 95、7、6) 的日本专利申请中提出一种新型的防反射元件, 其包含衬底、硬覆盖层和多层防光反射薄膜构成的叠层。在图 4B 中表示具有这种结构的防反射元件的示意局部断面图。该防反射元件的衬底例如由聚乙烯-对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚碳酸酯 (PC) 构成, 硬覆盖层例如在此之上

形成的聚甲基丙基酸甲酯构成。为了使防反射元件具有防静电和电磁辐射屏蔽性能,该防反射元件具有一包含导电光吸收膜的防光反射薄膜的第一层,和由具有比构成第一层的材料较低折射率的材料构成的防光反射薄膜的第二层。

该导电光吸收膜的构成材料是由如下组合中选择出来的,该组合构成成为 Ag、Au、 TiN_x ($x=0.3$ 到 1)、 TiO_xN_y (其中 $x=0.3$ 到 1 , $y<1$, 以及 $y \leq x$)、 TaN_x (其中 $x = 0.2$ 到 1)、Pt、Al、Cu、Ta、Ni-Cr、Cu-Al、Cu-Zn-Al、Cu-Ni-Al 以及 Cu-Sn-Al; 厚度范围 4 到 40 毫微米。另一方面,防光反射薄膜的第二层由 SiO_2 或 MgF_2 构成。上述用于导电光吸收膜的材料具有的特征在于,光吸收系数随波长变化。为了在宽的波长范围防止反射,即使该防光反射薄膜具有双层结构,也能防止宽范围的波长(430 到 650 毫微米)的光反射。这些材料的光透射比从 70 % 到 90 %,然而,由于可以将两层结构用作防光反射薄膜,因而导电光吸收膜的低光透射比不会带来问题。

然而,已经发现这种导电光吸收薄对于由聚甲基丙基酸甲酯构成的硬覆盖层的粘接度(粘接强度)是不足的。

发明内容

因此,本发明的目的是提供一种具有防静电和电磁辐射屏蔽功能的防反射元件,其具有的防光反射薄膜具有优异的粘接到硬覆盖层的性能,提供该防反射元件的制造方法,以及具有一附着这种防反射元件的前面板的阴极射线管。

根据用于实现上述目的本发明的第一实施例的防反射元件是这样一种防反射元件,其包括由衬底,硬覆盖层,和具有至少两层的防光反射薄膜构成的叠层结构,其中:

与硬覆盖层相接触的防光反射薄膜的第一层通过物理反应式汽相淀积形成的透明的导电氧化物膜构成,以及

防光反射薄膜的第二层由具有比第一层的折射率为低的材料构成。

根据用于实现上述目的的本发明第一实施例的防反射元件的制造方法是这样一种防反射元件的制造方法,该防反射元件包括由衬底,硬覆盖层,以及具有至少两层的防光反射薄膜构成的叠层,其中:

与硬覆盖层相接触防光反射薄膜的第一层由透明的导电氧化物膜构

成, 以及

防光反射薄膜的第二层由具有比第一层的折射率为低材料构成, 以及

透明的导电氧化物膜是利用物理反应式汽相淀积形成的。

其中, 透明的导电氧化物膜的“透明”意指当波长为 550 毫微米的光透过时。根据朗伯定律的吸收系数为 0 到 0.3, 最好为 0 到 0.2。透明的导电氧化物膜的“导电”意指利用涡流电流法测量的电阻的数值为 1×10 到 $1 \times 10^4 \Omega/\square$, 最好为 1×10 到 $5 \times 10^3 \Omega/\square$ 。

在根据本发明的第一实施例的防反射元件或其制造方法中, 物理反应式汽相淀积, 即在至少部分的要淀积在硬覆盖层上的材料和用作硬覆盖层的材料之间, 伴随化学反应的物理反应式的汽相淀积 (PVD 物理反应汽淀积) 的各种示例包括:

(A) 各种真空淀积如电子束加热、电阻加热、以及冲击 (flush) 淀积;

(B) 等离子体淀积,

(C) 各种溅射、例如双极性溅射、DC 溅射、DC 磁子 (magnetron) 溅射、高频溅射、磁子溅射、离子束溅射、以及偏置溅射; 以及

(D) 各种离子镀敷, 例如 DC 法, RF 法、多阴极法、活化反应法、HCD 法、电场淀积、高频离子镀敷、以及反应式离子镀敷,

在这些方法之中, 利用金属或合金靶的反应式溅射, 更确切地说是 DC 磁子溅射是优选采用的。在这种情况下, 优先采用由 Sn、Zn、In 或 In-Sn 合金构成的靶。当使用 Sn 作靶时, 利用物理反应式汽相淀积得到的透明的导电氧化物膜是由 SnO_2 构成。当使用 Zn 作为靶时, 利用物理反应式汽相淀积得到的透明的导电氧化物膜由 ZnO 构成。当使用 In 作为靶时, 利用物理反应式汽相淀积得到的透明的导电氧化物膜由 In_2O_3 构成。此外, 当将 In-Sn 用作靶时, 利用物理反应式淀积的透明的导电氧化物膜是由 ITO 构成。对于反应式溅射, 在 O_2 环境气体中进行溅射。另一方面, 对于利用氧化物靶的常规溅射, 在 $\text{Ar}+\text{O}_2$ (O_2 含量按体积计为 0 - 30 %) 的环境气体中进行溅射。

为了提高对硬覆盖层的粘接度，最好在透明导电氧化物膜中包含一种元素（称为元素 B），其与氧的亲合力等于或高于一种构成透明导电氧化物膜的元素（称为元素 A）。通常，元素对氧的亲合力可以由氧化物形成的标准自由能来推算。换句话说，具有较小的形成的标准自由能的氧化物较易构成氧化物。虽然，取决于元素 A，但元素 B 的实例可包括由 Ti、Zr、Al、Mg、Si、Cr、W、Fe 和 Mn 构成的组中选出的元素。元素 A 和元素 B 的组合实例列在表 1 中。比率元素 B/（元素 A + 元素 B）（按原子比）为 0.001 到 0.1，最好为 0.005 到 0.05。

表 1

元素 A	元素 B
Sn	Cr、Ti、Al、Zr
Zn	Cr、Ti、Al、Zr
In	Cr、Ti、Al、Zr
In 和 Sn	Cr、Ti、Al、Zr

按照根据本发明的第一实施例的防反射元件的制造方法，构成防光反射薄膜的第二层的材料可以是折射率约为 1.7 或更小的一种材料，实例包括 SiO_2 、 SiO 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LaF_3 、 Na_3AlF_6 、 $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_4$ 、 NdF_3 、 LaF_3 、 CeF_3 、 BaF_2 、 NaF 、 SrF_2 和 Al_2O_3 ，在这些材料之中，宜选采用 SiO_2 或 MgF_2 。

最好，硬覆盖层由包含氧作为组成元素的材料。更具体地讲，硬覆盖层可以是一种以树脂为基的材料构成的有机薄膜，该材料是由如下构成的组合中选择出来的，该组合包含：以硅为基的材料，以多官能团的丙烯酸酯为基的材料或以尿烷树脂为基的材料，以密胺树脂为基的材料，以及以环氧树脂为基的材料，并且可以是一种有机-无机薄膜。以硅为基的材料的实例包括四-烷氧基硅烷或烷基-三硅氧基硅烷以及具有例如为环氧基或甲基丙烯基的官能基的硅烷耦合剂的共水解物。以多官能的丙烯酸酯为基的材料的实例例如包括多羟基-丙烯酸酯、聚酯-丙烯酸酯、尿烷-丙烯酸酯和环氧类-丙烯酸酯。此外，以尿烷树脂为基的材料的实例例如包括密胺-聚亚胺酯。硬覆盖层最好由以烷基为基的材料构成，更

为优选和具体地例如由聚甲基丙基酸甲酯 (PMMA) 构成。有机-无机膜的实例包括烷基-硅。另外,有机-无机膜的硬覆盖层可以亲水性的溶液或亲脂性的溶液形式的硅胶构成。硬覆盖层可以利用涂覆材料的方法形成,例如浸清涂覆、旋转涂覆、喷射涂覆、和流动涂覆,接着进行干燥、热固化或紫外线固化。

按照根据本发明的第一实施例的防光反射的制造方法,通过加工可以连续制造防反射元件,其中该衬底包含一成卷薄膜,该先前在其上形成有硬覆盖层的薄膜是未卷绕的,包含透明的导电氧化物膜的第一层利用金属或合金靶通过反应式溅射形成在硬覆盖层上,接着通过溅射将防光反射薄膜的第二层形成在第一层上,然后,将在硬覆盖层上的包含防光反射薄膜的薄膜卷绕。

按照根据本发明的第一实施例的防反射元件的制造方法,在防光反射薄膜的第二层上形成 SnO_2 层、 ZnO 层、 I_2O_3 层或 ITO 层,在此之上,形成 SiO_2 层或 MgF_2 层,这两层可以彼此交错地层叠。更具体地讲,该防光反射薄膜例如可具有这样的结构,即 ITO 层/ SiO_2 层/ITO 层/ SiO_2 层/.../ITO 层/ SiO_2 层、 SnO_2 层/ SiO_2 层/ SnO_2 层/ SiO_2 层.../ SnO_2 层/ SiO_2 层、或 ZnO 层/ SiO_2 层/ ZnO 层/ SiO_2 层/.../ ZnO 层/ SiO_2 层。另外,该结构可以包含由如下 SnO_2 、 ZnO 、 I_2O_3 和 ITO 构成的组合中选择的相同或不同材料构成的第 m 层 (m 是奇数),以及由如下 SiO_2 和 MgF_2 (例如 SnO_2 层/ SiO_2 层/ITO 层/ SiO_2 层) 构成的组合中选择的相同或不同的材料构成的第 n 层 (n 是偶数)。在这种情况下,例如利用氧化物靶通过反应式溅射或常规溅射可以形成第 $(2N-1)$ 层的 SnO_2 层、 ZnO 层、 I_2O_3 层、或 ITO 层。

根据用于实现上述目的本发明的第二实施例的防反射元件,包含衬底、硬覆盖层和至少具有两层的防光反射薄膜构成的叠层,其中:

与硬覆盖层相接触的防光反射薄膜的第一层由通过物理反应式汽相淀积形成的透明的氧化物膜,以及

由导电的光吸收膜构成的防光反射薄膜的第二层,以及

由具有的折射率比第二层为低的材料构成的防光反射薄膜的第三层。

用于实现上述目的根据本发明的第二实施例的防反射元件的制造方法是这样的防反射元件制造方法，该元件包括由衬底、硬覆盖层和至少有三层的防光反射薄膜构成的叠层，其中：

与所述硬覆盖层相接触的防光反射的薄膜的第一层；以及

由导电光吸收膜构成的防光反射薄膜的第二层，以及

由具有的折射率较第二层为低的材料构成的防光反射薄膜的第三层，以及

利用物理反应式汽相淀积形成的透明氧化物膜。

其中，透明导电氧化物膜的“透明”意指当透射波长为 550 毫微米的光时，根据朗伯定律的吸收系数为 0 到 0.3，最好为 0 到 0.2。透明导电氧化物膜的“导电”意指利用涡流电流法测量的电阻的数值为 1×10 到 $1 \times 10^4 \Omega/\square$ ，最好为 1×10 到 $5 \times 10^3 \Omega/\square$ 。此外，导电光吸收膜的“光吸收”意指当透射 550 毫微米波长的光时吸收系数为 0 到 0.5，最好为 0 到 0.3。

按照根据本发明的第二实施例的防反射元件或其制造方法，可以采用与根据本发明的第一实施例的防反射元件及其制造方法中所述的相同的物理反应汽相淀积法，在这些方法之中，利用金属或合金靶的反应式溅射，更具体地说是 DC 磁子溅射是优选采用的。

透明氧化物膜的厚度是任选的，只要该厚度不会对防反射效果产生不利影响，不过通常在硬覆盖层上形成的厚度平均 1 到 20 毫微米。透明氧化物膜的形成仅在于改善防光反射薄膜的第二层与硬覆盖层之间的粘接度。

按照根据本发明第二实施例的防反射元件或其制造方法，透明氧化物膜最好由如下的 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_x （其中 $x = 1$ 到 2 ）、 SiO_xN_y （其中 $x = 1$ 到 2 ， $y = 0.2$ 到 0.6 ），以及 CrO_x （其中 $x = 0.2$ 到 1.5 ）构成的组合中选择出来的至少一种材料构成。当将反应式溅射用作物理反应式蒸汽相淀积时，由 Zr 构成的靶用于形成 ZrO_2 膜、由 Ti 构成的靶用于形成 TiO_2 膜，由 Si 构成的靶用

于形成 SiO_X (其中 $X = 1$ 到 2) 膜或 SiO_XN_Y (其中 $X = 1$ 到 2 , $Y = 0.2$ 到 0.6), 以及由 Cr 构成的靶用于形成 CrO_X 膜。透明的氧化物膜可以具有导电性。为了保证导电性, 透明氧化物膜可以由 SnO_2 、 ZnO 、 In_2O_3 或 ITO 构成, 以及该膜可以像在介绍根据本发明的第一实施例的防反射元件或其制造方法中所述的同样的方式利用物理反应式蒸汽相淀积来构成。

为了改进对硬覆盖层的粘接度, 最好在透明氧化物膜中包含一种元素(下文称为元素 C), 其对氧的亲合力等于或高于该构成透明氧化物膜的一种元素(下文称为元素 D)。虽然元素 D 取决于元素 C, 元素 D 的实例可包括由如下的 Ti 、 Zr 、 Al 、 Mg 、 Be 、 Si 、 Cr 、 W 、 Fe 、 Mn 和 Sn 构成的组合中选择出的一种元素。元素 C 和 D 组合的实例列在表 2 中。比率: 元素 D/(元素 C + 元素 D) (按原子比) 为 0.001 到 0.1 , 最好为 0.005 到 0.05 。

表 2

元素 C	元素 D
Zr	Mg 、 Be
Ti	Al 、 Zr 、 Be
Si	Ti 、 Al 、 Zr 、 Be
Cr	Si 、 Ti 、 Al 、 Zr 、 Be

按照根据本发明第二实施例的防反射元件及其制造方法, 导电光吸收材料最好由金属、合金, 金属氮化物或金属氧化氮化物构成。其中, 合金氮化物和合金的氮化-氧化物包含在术语“金属氮化物”和“金属氧化-氮化物”中。具体地说, 用于导电光吸收膜的材料实例包括由如下的 Ag 、 Au 、 TiN_x ($x=0.3$ 到 1)、 TiO_xN_y (其中 $x=0.3$ 到 1 , $Y<1$ 以及 $Y \leq x$)、 TaN_x (其中 $X = 0.2$ 到 1) Pt 、 Al 、 Cu 、 Ta 、 Ni-Cr 、 Cu-Al 、 Cu-Zn-Al 、 Cu-Ni 、 Al 和 Cu-Sn-Al 构成的组合中选择出的材料。在形成由金属或合金构成的导电光吸收膜的过程中, 氧和氮偶然被截获吸收, 然而, 在这里, 这种导电光吸收膜是按照由金属或合金构成的导电光吸收膜限定的。

按照本发明的第二实施例的防反射元件或其制造方法,用于防光反射薄膜第三层的实例包括: SiO_2 、 MgF_2 、 CaF_2 、 LaF_3 、 Na_3AlF_6 、 NaF_3 、 LaF_3 和 Al_2O_3 ,在这些材料之中, SiO_2 或 MgF_2 是优选采用的。硬覆盖层可以由与在介绍根据本发明的第一实施例的防反射元件或其制造方法中所述的相同材料来构成,在这些材料中,更确切地说,由聚甲基丙基酸甲酯(PMMA)构成硬覆盖层是优选的。

按照根据本发明的第二实施例的防光反射元件的制造方法,可以经过加工连续地制造防反射元件,其中的衬底包含一成卷薄膜,先前已经在其上形成硬覆盖层的薄膜是非卷绕的,该包含透明氧化物膜的第一层利用金属或合金靶通过反应式溅射形成在硬覆盖层上,接着,通过溅射在第一层上形成包含导电光吸收膜的防光反射薄膜的第二层,然后通过溅射在第二层上形成防光反射薄膜的第三层,最后,将形成在硬覆盖层上的包含防光反射的薄膜卷绕。

在本发明中,衬底可以由任何一种材料构成,只要该材料透光。用于构成衬底的材料可以根据规定要求和防反射元件的应用范围来选择,可以由塑料材料或玻璃材料中选择。当选择塑料材料来构成衬底时,其实例例如包括:聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)、聚丙烯(PP)、聚甲基丙基酸甲酯以及它们的共聚物、不饱和聚酯,丙烯腈-苯乙烯共聚物、氯乙烯、聚亚胺酯、环氧树脂,以及以纤维素为基的树脂,例如三乙酰基纤维素和二乙酰基纤维素,在这些材料当中,聚甲基丙基酸甲酯(PET)或聚碳酸酯(PC)是优先采用的。衬底的形状根据规定要求和应用范围可以是膜、片或板。衬底的厚度无限定,可以根据规定要求和应用范围选择。根据防反射元件的应用情况,硬覆盖层可以形成在防反射元件的反侧(即没有形成防光反射薄膜的那一侧)。

根据本发明的第一实施例和第二实施例的防反射元件的应用实例,例如包括:应用在阴极射线管的面板表面、液晶显示器的图像显示部分表面、等离子显示器、和EL显示器上、以及例如作为装在阴极射线管前面的滤光片使用、以及在各种光学透镜表面上应

用。例如在根据本发明的第一实施例和第二实施例的防反射元件的反侧（即没有形成硬覆盖层的那一侧）上，形成一个粘接剂层或压力敏感粘接剂层，通过夹入这一粘接剂层或压力敏感粘接剂层，可以将防反射元件附着在阴极射线管的面板表面上。当在真空中通过在防反射元件上施加压力时，防止空气聚集在防反射元件和阴极射线管的面板表面之间。此外，使用紫外线固化的树脂粘接剂也是有效的。

在防光反射薄膜的最上层上，可以形成由以氟为基的材料构成的一层，该材料例如聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟-烷基-乙烯基-醚共聚物、多氟-三氟乙烯、四氟乙烯-乙烯共聚物、氯-三氟乙烯-乙烯共聚物、聚偏氟乙烯，以及聚氟乙烯，以防止指印污染。在这种情况下，该层的厚度可以为3到100毫微米，以便不对防反射效果产生不良影响。

根据本发明的防反射元件的防光反射薄膜的第一层和第二层的薄膜厚度、或根据本发明的第二实施例的防反射元件的防光反射薄膜的第二层和第三层的薄膜厚度可以根据该根据具有V形结构和W形结构包含被称为（ $\lambda/4 - \lambda/2$ 膜）的二层结构的薄膜厚度确定方法来确定，或者根据该根据包含被称为 $\lambda/4 - \lambda/2 - \lambda/4$ ）薄膜的三层结构的薄膜厚度确定方法来确定。

按常规技术，利用ITO氧化物的靶通过形成ITO层。另一方面，按根据本发明的第一实施例的防反射元件或其制造方法，通过物理反应式蒸汽相淀积形成作为与硬覆盖层相接触的防光反射薄膜第一层的透明导电氧化物膜。当将利用金属或合金靶进行的反应式溅射用作物理反应式蒸汽相淀积时，与利用氧化物靶的常规溅射技术不同，是在氧不足的溅射条件下进行溅射的。在这种情况下，当溅射的颗粒淀积在硬覆盖层上时，完全被氧化的颗粒没有淀积在硬覆盖层上，而是部分活化的金属或合金的溅射的颗粒淀积到硬覆盖层上，并与形成硬覆盖层的分子中的氧原子起反应，该反应形成一种化学强粘接剂。因此，提高了透明的导电氧化物膜和硬覆盖层之间的粘接度（粘接强度）。按根据本发明的第一实施例的防反

射元件，透明的导电氧化物膜与第二层相结合能够有效防止光反射，另一方面，透明导电氧化物膜对防反射元件提供防静电功能和电磁辐射屏蔽功能。

如果构成导电光吸收膜的元素和构成硬覆盖层的分子中的氧没有或只有小的亲合力，在导电的光吸收膜与硬覆盖层之间的亲合力是不足的。另一方面，根据本发明的第二实施例的防反射元件或其制造方法，通过物理反应式蒸汽相淀积形成作为与硬覆盖层相接触的防光反射薄膜的第一层的透明氧化物膜。当将利用金属或合金靶进行的反应式溅射用于物理反应式蒸汽相淀积时，与使用氧化物靶的常规溅射技术不同，在氧不足的溅射条件下进行溅射。在这种情况下，当溅射的颗粒淀积在硬覆盖层上时，完全氧化的颗粒没有淀积到硬覆盖层上，而是部分活化的金属或合金溅射的颗粒淀积到硬覆盖层上，并与构成硬覆盖层的分子中的氧原子相反应，因此该反应形成化学强粘接剂。因此，透明氧化物膜和硬覆盖层之间的粘接度（粘接强度）改进。根据本发明的第二实施例的防反射元件，导电光吸收膜与第三层相结合有效地防止光反射，另一方面，导电光吸收膜对于防反射膜提供防静电功能和电磁辐射屏蔽功能。通过调节透明氧化物膜的厚度使透明氧化物膜保证防反射功能。通过利用导电透明的氧化物膜使该透明的氧化物膜具有防静电功能和电磁辐射屏蔽功能。

附图说明

图 1 是根据实例 1 的防反射元件的示意性局部剖面图。

图 2 是根据实例 2 的防反射元件的示意性局部剖面图。

图 3 是连续制造本发明的防反射元件的溅射设备的示意图。

图 4A 和 4B 是常规的防反射元件的示意的局部剖面图。以及在 Hei-7-170925(1995)号日本专利申请中由本发明的申请人提出的防反射元件的示意的局部剖面图。

具体实施方式

实例 1

实例 1 涉及根据本发明的第一实施例的防反射元件和其制造

方法。在表 3 中,表示了靶材料和用于反应式溅射(更具体地说是 DC 磁子溅射)的薄膜形成条件。在图 1 中表示所得到的防反射元件的示意的局部断面图。在图 1 中,防光反射薄膜的第一层是利用反应式 DC 磁子溅射形成的透明的导电氧化物膜(厚度 15 毫微米),防光反射薄膜的第二层是利用氧化物靶通过常规溅射形成的厚度为 20 毫微米的 SiO_2 膜。防光反射的薄膜的第三层是在与形成第一层同样条件下通过反应式 DC 磁子溅射形成的透明导电氧化物膜(厚度 100 毫微米),防光反射薄膜的第四层是通过常规溅射形成的厚度为 85 毫微米的 SiO_2 膜。硬覆盖层由 DWWA 构成。衬底由 PET 构成。下面表示用于形成第二层和第四层的薄膜形成溅射条件。

靶	: SiO_2
功率密度	:5 瓦/厘米 ²
环境气体	:Ar
环境压力	:0.2 帕

利用常规方法制备具有相同结构的防反射元件。更具体地讲,对于在图 3 中表示的常规方法,防光反射薄膜的第一层是利用氧化物靶通过 DC 磁子溅射形成的透明导电氧化物膜(厚度 15 毫微米)。防光反射薄膜的第二层是利用氧化物靶通过常规溅射形成的厚度为 20 毫微米的 SiO_2 膜。防光反射薄膜的第三层是利用氧化物靶通过 DC 磁子溅射形成的透明导电氧化物膜(厚度 100 毫微米)。防光反射薄膜的第四层是利用氧化物靶通过常规溅射形成的厚度为 85 毫微米的 SiO_2 膜。衬底由 PET 构成。为了形成第二层和第四层,采用与在实例 1 中使用的相同的薄膜形成条件。下面表示用于通过溅射形成第三层的薄膜形成条件。

靶	:ITO
功率密度	:5 瓦/厘米 ²
环境气体	:Ar
环境压力	:0.2 帕

表 3

实例	靶材料	透明导电 氧化物膜	靶功率密度 (瓦/厘米 ²)	环境气体浓 度(体积%)		气 体 压力 (帕)	额定粘 接强度
				Ar	O ₂		
1	In-Sn 合金	ITO	4	0	100	0.2	4
1	In-Sn 合金	ITO	4	30	70	0.2	4
	In-Sn 合金	ITO	2	0	100	0.2	4
	In-Sn 合金	ITO	2	30	70	0.2	5
	金属 Sn	SnO ₂	4	0	100	0.2	5
	金属 Sn	SnO ₂	4	30	70	0.2	5
	金属 Sn	SnO ₂	2	0	100	0.2	5
	金属 Sn	SnO ₂	2	30	70	0.2	5
	金属 Zn	ZnO	4	0	100	0.2	3
	金属 Zn	ZnO	4	30	70	0.2	3
	金属 Zn	ZnO	2	0	100		3
	金属 Zn	ZnO	2	30	70	0.2	3
常规 方法	ITO 氧化物	ITO	4	0	100	0.2	0
	ITO 氧化物	ITO	4	50	50	0.2	0
	ITO 氧化物	ITO	2	0	100	0.2	0
	ITO 氧化物	ITO	2	50	50	0.2	0

为了评估粘接度(粘接强度)进行滑动测试。滑动测试包含如下步骤。将4块浸有乙醇的布绕在直径20毫米的钢球上,将3公斤重的载荷加到钢球上,将加载的钢球与平整放置的防光反射薄膜的最上层形成接触,并将钢球在10厘米距离之间水平往复运动。测量直到钢球引起防光反射薄膜产生层剥离的重复运动次数,用作粘接度(粘接强度)的标定值。

在表3中表示了粘接度(粘接强度)的标定值。粘接强度标定值“0”代表在5个循环的往复运动内产生层剥离。粘接强度标定值“1”表示在5到10个循环往复运动范围内产生层剥离。粘接

强度标定值“2”代表在10到20个循环往复运动范围内产生层剥离。沾接强度标定值“3”代表在20到30个循环往复运动的范围内产生层剥离。粘接强度标定值“4”代表在30到40个循环往复运动范围内产生层剥离。粘接强度标定值“5”代表直到50个循环往复运动没有发生层剥离。防光反射薄膜的所有层剥离都是在第一层和硬覆盖层之间引起的。

由表3可以明显看出,与利用常规方法制造的防反射元件上相比较,对于利用根据本发明的第一实施例的防反射元件的制造方法制造的防反射元件,极大地改进了在第一层和硬覆盖层之间的粘接度(粘接强度)。为了形成第二层和第四层,取代利用RF溅射,在氧气气体环境中利用Si靶进行DC磁子溅射得到相同的结果。

实例2

实例2涉及根据本发明的第二实施例的防反射元件和其制造方法,在表4中,表示了用于反应式溅射(更具体地说是DC磁子溅射)的靶材料和薄膜形成条件。在图2中表示所得到的防反射元件的示意的局部断面图。在图2中,防光反射薄膜的第一层是通过反应式DC磁子。

形成的透明氧化膜(厚度4毫微米)。防光反射薄膜的第二层是利用Ti靶通过在氮气气体环境中的反应式DC磁子溅射形成的厚度为10毫微米的 TiN_x (X大约0.9)。防光反射薄膜的第三层是利用氧化物靶通过常规的溅射形成的厚度为100毫微米的 SiO_2 膜。用于形成第三层的薄膜形成条件与在实例中所采用的相同。硬覆盖层由PMMA构成。衬底由PET构成。下面表示用于形成第二层的薄膜形成溅射条件。

靶	:Ti
功率密度	:4瓦/厘米 ²
环境气体	:Ar+N ₂ (N ₂ :按体积占50%)
环境压力	:0.2帕

利用常规方法制备具有相同结构的防反射元件。更确切地说,对于在表4中表示的常规的方法,防光反射薄膜的第一层是利用氧

化物靶通过 RF 溅射形成的透明氧化物膜（厚度为 4 毫微米）。防光反射薄膜的第二层和第三层、硬覆盖层和衬底具有与在实例 2 中的那些膜相同的结构。当没有提供透明氧化物膜（第一层）时，防反射元件的结构是相同的。下面表示用于通过溅射形成第一层的薄膜形成条件。通过溅射用于形成第二层和第三层的薄膜形成条件与在实例 2 中的相同。

靶	:SiO ₂ 、ZrO ₂
功率密度	:4 瓦/厘米 ²
环境气体	:Ar+O ₂ (O ₂ :按体积占 50 %)
环境压力	:0.2 帕

表 4

实例	靶材料	透明导电 氧化物膜	靶功率密度 (瓦/厘米 ²)	环境气体浓 度(体积%)		气 体 压力 (帕)	粘 接 强 度 标 定 值
				Ar	O ₂		
2	Zr	ZrO ₂	4	20	80	0.2	5
	Ti	TiO ₂	4	20	80	0.2	4
	Si	SiO ₂	4	20	80	0.2	4
	Si	SiO _{1.5} N _{0.3}	4	20	80	0.2	4
	Sn	SnO ₂	4	20	80	0.2	5
	Cr	Cr ₂ O ₃	4	20	80	0.2	5
常规 方法	SiO ₂	SiO ₂	4	50	50	0.2	0
	ZrO ₂	ZrO ₂	4	50	50	0.2	0
	TiO ₂	TiO ₂	4	50	50	0.2	0
	SnO ₂	SnO ₂	4	50	50	0.2	0
	Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	4	50	50	0.2	0
	ZnO	ZnO	4	50	50	0.2	0
							1

注：对于形成 SiO_{1.5}N_{0.3} 薄膜

$\text{Ar/D}_2/\text{N}_2=20/60/20$ (体积 %)

为了评估粘接度(粘接强度),按照与在实例1介绍的相同方式进行滑动测试。由在表4中所示结果,明显看出,与利用常规方法制造的防反射元件相比,对于利用按照本发明第二实施例的防反射元件的制要方法制造的防反射元件,在第一层和硬覆盖层之间的粘接度(粘接强度)极大地改进了。

为了制造根据本发明的第一或第二实施例的防反射元件,利用图3中示意表示的溅射设备可以连续地形成防光反射薄膜。该溅射设备包含:一成卷膜供料室20,用于打开先前其上已经形成硬覆盖层的成卷膜10;一溅射室30,可以降低环境气体压力;以及一成卷膜卷绕室22,用于卷绕膜10。在溅射室30中装有多阴极32。在每个阴极32上放一个靶(未表示),在每个阴极表面上形成氧气环境,因此通过反应式溅射或常规溅射在硬覆盖层上连续地形成各种薄膜。

为了利用具有这种结构的溅射设备制造根据本发明的第一实施例的防反射元件,由成卷膜供给室22供给其上先前已经形成硬覆盖层的膜10,膜10被绕在溅射室30中的滚筒34上,同时利用金属或合金靶通过反应式溅射在硬覆盖层上形成包含透明导电氧化物膜的第一层,接着通过溅射在第一层上形成防光反射薄膜的第二层,然后将包含在硬覆盖层上形成的防光反射薄膜的膜10在成卷膜卷绕室22中进行卷绕。

为了制造根据本发明第二实施例的防反射元件,由成卷膜供给室20供给其上先前已经形成硬覆盖层的膜10,膜10被绕在溅射室30中的滚筒34上,同时,利用金属或合金靶通过反应式溅射在硬覆盖层上形成包含透明氧化物膜的第一层,接着通过溅射在第一层上形成包含导电光吸收膜的防光反射薄膜的第二层,接着通过溅射在第二层上形成防光反射薄膜的第三层,然后,在成卷膜卷绕室22中卷绕包含在硬覆盖层上形成的防光反射的薄膜的膜10。

例如,日本专利公开文件 Heiz-4967(1990)公开了一种利用金属靶形成氧化物膜的方法。如果使用在该日本专利公开文献中公开

的溅射设备，要分别设立用于形成金属层的装置和用于通过氧化形成的金属层形成氧化物膜的装置。一个衬底重复通过这些装置，以便形成所希望的金属氧化物层。根据在这一日本专利公开文献中公开的技术，该溅射设备是十分复杂的，金属氧化物薄膜的生产率是低的。

另一方面，在图3中所示的溅射设备的结构是简单的，能够按照高生产率生产多层的防光反射薄膜，因此，防反射元件的生产成本可以压缩到很低的程度。

在根据本发明的第一和第二实施例的防反射元件的衬底的反侧（其上不形成硬覆盖层的那一侧）上，形成例如由紫外线固化的以丙烯为基的粘接剂构成的粘接剂层或压力敏感的÷粘接剂层，通过夹入这种粘接剂层或压力敏感的粘接剂层，将防反射元件附着到阴极射线管的面板表面，然后得到在其面板表面上附着有防反射元件的阴极射线管。当在真空中，对其上防反射元件施加压力时，防止在防反射元件和阴极射线管的面板表面之间聚集空气。此外，使用紫外线固化的树脂粘接剂也是有效的。

迄今已经根据各优选实例介绍了本发明，然，本发明绝不局限于这些实例。防光反射薄膜的材料、厚度和结构、溅射条件、以及还有衬底和硬覆盖层的材料，以及用于连续形成防光反射薄膜的薄膜溅射设备都仅是作为实例介绍的，可按需要变化。

根据本发明的第一实施例的防反射元件和其制造方法，极大地改进了在防光反射薄膜和硬覆盖层之间的粘接度，并且提供了对于清洁和使用都具有高可靠性的防反射元件。透明的导电氧化物膜的作用是一个高折射率层，因此，故不需要分别形成高折射率层和导电层，因此，防光反射薄膜的结构简化了，防反射元件可以低成本制造。此外，不需要使用在溅射过程淀积速度缓慢的 TiO_2 、 ZrO_2 和 Ta_2O_5 以及昂贵的 Y_2O_3 ，代之以，例如可以经济地使用的 ITO 、 SnO_2 、 ZnO 和 I_2O_3 ，因此，压缩了膜形成的成本，降低了防反射元件的制造成本。

另外根据本发明第二实施例的防反射元件和其制造方法，极大

地改进了在防光反射薄膜和硬覆盖层之间的粘接度，并提供了对于清洁和使用都具有高可靠性的防反射元件。另外，防光反射薄膜的结构是简单的，构成防光反射薄膜的薄膜可以很薄，因能在降低成本的情况下制造防反射元件。况且例如通过利用反应式 DC 磁子溅射，降低膜形成成本，因此，降低防反射元件的制造成本。

图. 1

防光反射薄膜

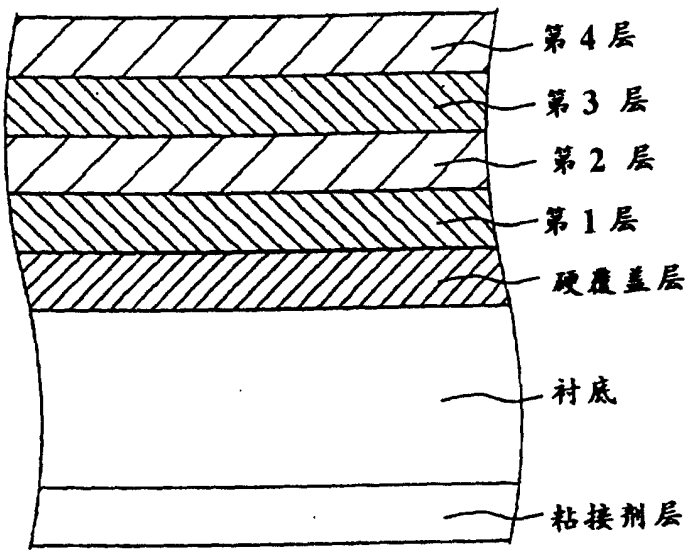


图. 2

防光反射薄膜

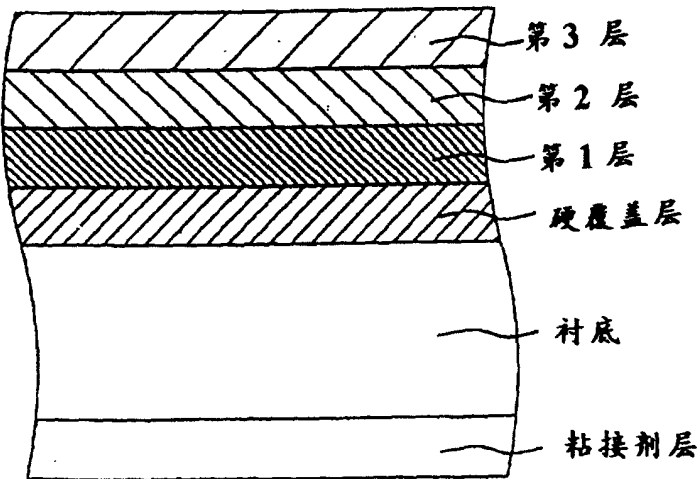


图. 3

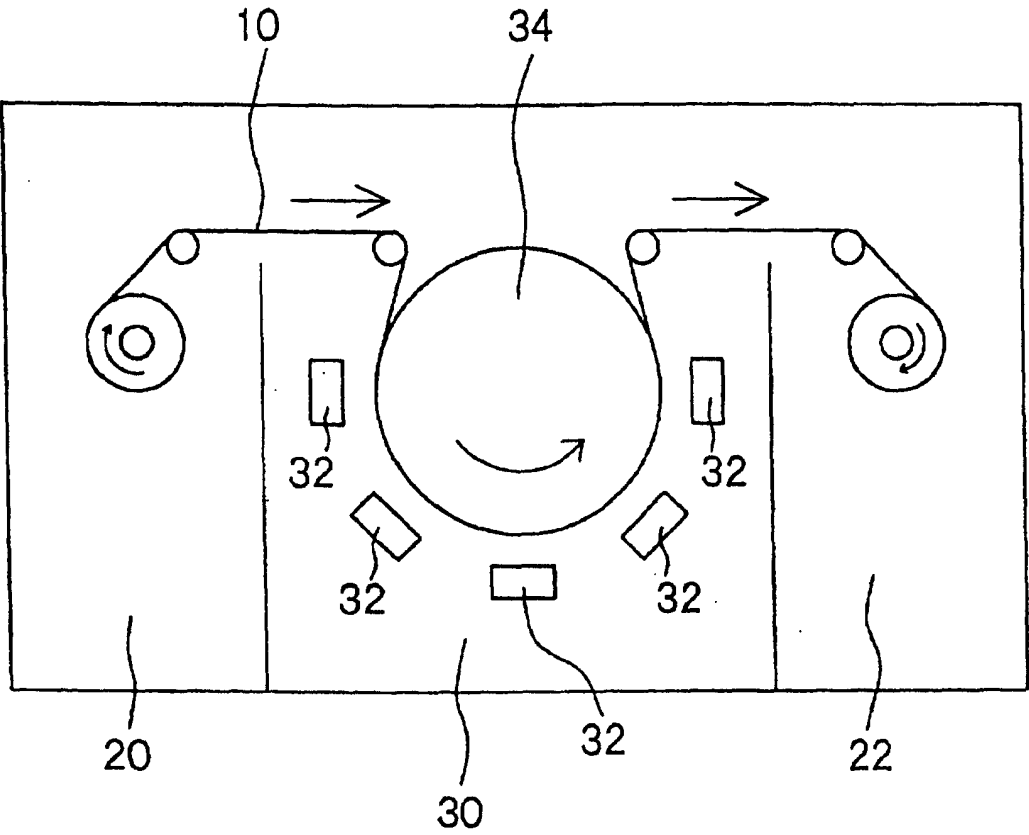


图. 4A

防光反射薄膜

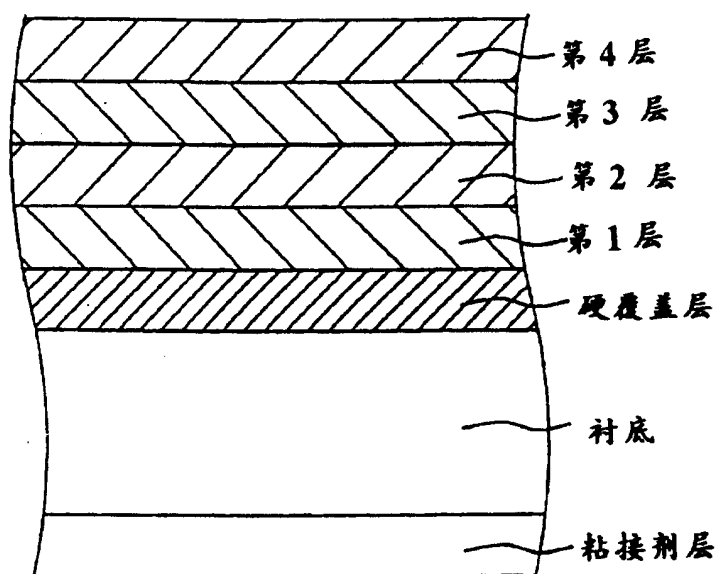


图. 4B

防光反射薄膜

