

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5675896号
(P5675896)

(45) 発行日 平成27年2月25日 (2015. 2. 25)

(24) 登録日 平成27年1月9日 (2015. 1. 9)

(51) Int. Cl.	F I
G O 2 B 5/20 (2006. 01)	G O 2 B 5/20 1 O 1
C 2 3 C 14/06 (2006. 01)	C 2 3 C 14/06 P
G O 2 F 1/1335 (2006. 01)	G O 2 F 1/1335 5 O O

請求項の数 20 外国語出願 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2013-117136 (P2013-117136)
(22) 出願日 平成25年6月3日 (2013. 6. 3)
(65) 公開番号 特開2013-250560 (P2013-250560A)
(43) 公開日 平成25年12月12日 (2013. 12. 12)
審査請求日 平成25年6月3日 (2013. 6. 3)
(31) 優先権主張番号 10 2012 010 803.6
(32) 優先日 平成24年6月1日 (2012. 6. 1)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)

(73) 特許権者 511222294
ヘレーウス マテリアルズ テクノロジー
ゲゼルシャフト ミット ベシュレンク
テル ハフツング ウント コンパニー
コマンディートゲゼルシャフト
Heraeus Materials T
echnology GmbH & Co
. KG
ドイツ連邦共和国 ハナウ ヘレーウスシ
ュトラーセ 12-14
Heraeusstrasse 12-1
4, D-63450 Hanau, G
ermany

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光吸収性層構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

観察者に不透明に見える光吸収性層構造体であって、該層構造体は、
観察者に面する前面副層 (S 1) と、
前記観察者に対して反対側の後面副層 (S 2) と、を有しており、
前記前面副層 (S 1) は、導電性材料からなる粒子 (M 1) が第 1 の平均濃度で内部に
埋め込まれている誘電体金属酸化物のマトリクスからなり、
前記後面副層 (S 2) は、前記導電性材料からなる粒子 (M 2) が前記第 1 の平均濃度
よりも高い第 2 の平均濃度で内部に埋め込まれている前記金属酸化物のマトリクスからなり、

前記金属酸化物は、ニオブ酸化物、チタン酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸
化物またはバナジウム酸化物を含む、
ことを特徴とする層構造体。

【請求項 2】

前記導電性材料は金属を含む、請求項 1 記載の層構造体。

【請求項 3】

前記導電性材料は貴金属、銅、ニッケルまたはこれらの物質の混合物を含む、請求項 2
記載の層構造体。

【請求項 4】

前記導電性材料は、銀または銀ベースの合金を含む、請求項 3 記載の層構造体。

【請求項 5】

前記導電性材料は、前記両金属粒子の全体積に対して、1 % 以下のクロムを含む、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 6】

前記導電性材料は、クロムを含まない、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 7】

前記導電性材料からなる粒子 (M 1) は、前記前面副層 (S 1) の全体積に対して、2 ~ 8 体積 % の濃度で前記前面副層 (S 1) 内に存在する、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項記載の層構造体。

10

【請求項 8】

前記導電性材料からなる粒子 (M 2) は、前記後面副層 (S 2) の全体積に対して、15 ~ 45 体積 % の平均濃度で前記後面副層 (S 2) 内に存在する、請求項 1 から 7 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 9】

前記前面副層 (S 1) の厚さは、50 nm 未満である、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 10】

前記後面副層 (S 2) の厚さは、200 nm 未満である、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項記載の層構造体。

20

【請求項 11】

前記前面副層 (S 1) および前記後面副層 (S 2) の全体厚さは、80 ~ 300 nm である、請求項 1 から 10 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 12】

前記前面副層 (S 1) 内の前記導電性粒子 (M 1) の粒径は 5 nm 未満である、請求項 1 から 11 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 13】

前記粒子 (M 1) の少なくとも 80 % の粒径は 3 nm 未満である、請求項 12 記載の層構造体。

【請求項 14】

30

前記後面副層 (S 2) 内の前記導電性粒子 (M 2) の粒径は 50 nm 未満である、請求項 1 から 13 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 15】

前記粒子 (M 2) の少なくとも 80 % の粒径は 2 ~ 20 nm である、請求項 14 記載の層構造体。

【請求項 16】

前記前面副層 (S 1) および前記後面副層 (S 2) からなる積層体のシート抵抗は、1 k / sq 超である、請求項 1 から 15 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 17】

前記前面副層 (S 1) は透明材料からなる基板 (2) 上に設けられる、請求項 1 から 16 のいずれか 1 項記載の層構造体。

40

【請求項 18】

眼の感度に対して標準化された、前記透明基板 (2) における反射率 4 % を全反射から除することにより計算された前記層構造体の可視光反射率 R_v は、5 % 未満である、請求項 17 記載の層構造体。

【請求項 19】

眼の感度に対して標準化された、前記層構造体の可視光透過率 T_v は、5 % 未満である、請求項 1 から 18 のいずれか 1 項記載の層構造体。

【請求項 20】

眼の感度に対して標準化された、前記層構造体の可視光透過率 T_v は、2 % 未満である

50

、請求項 19 記載の層構造体。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、観察者に不透明に見える光吸収性層構造体に関し、該層構造体は、観察者に面する前面副層と、観察者に対して反対側の後面副層と、を有しており、前面副層は、導電性材料からなる粒子が第 1 の平均濃度で内部に埋め込まれている誘電体金属酸化物のマトリクスからなり、後面副層は、金属酸化物と、第 1 の平均濃度よりも高い第 2 の平均濃度で金属酸化物の内部に埋め込まれた導電性材料からなる粒子とのマトリクスからなる。

【背景技術】

10

【0002】

光吸収性材料は、陰極線管や液晶ディスプレイなどの他の高解像度ディスプレイのガラス面上に設けられている。光吸収性構造体は「ブラックマトリクス」とも呼ばれる。光吸収性構造体は、互いに異なる色の個別の隣接する半透明領域により、または、アクティブマトリクスディスプレイの薄膜トランジスタの被覆により、光学的相互作用を低減または反射をコントラスト低減して、周辺光の反射を抑え、コントラストを向上させる。

【0003】

最も簡単なケースでは、ブラックマトリクス構造体は、黒鉛または黒鉛化炭素から構成される。しかし、ブラックマトリクス層が直面する制約はより高い解像度のディスプレイの生産とともに増している。最近の層構造体は、プリント有機吸収体を含むか、または、Cr、CrN_x および CrO_y ベースのサーメット状層システムからなる。サーモソーラー吸収体にもブラック層が必要である。いわゆるサーメットがこの用途でも用いられている。サーメットは、層内に入る光を散乱させる、導電性、通常は金属性の粒子が内部に埋め込まれた、誘電体または非導電性マトリクスからなる。

20

【0004】

広く用いられているブラックマトリクス層構造体は、クロム (Cr) 粒子が内部に埋め込まれたマトリクス (CrO_x) としての準化学量論的なクロム酸化物からなる。この種の層構造体 (以降簡単に「CrO_x/Cr」または「CrO_x+Cr」ともいう) は、米国特許第 5,976,639 号に記載されている。この既知の層は 3 つの副層からなる。低クロム含有量の下部副層と、高クロム含有量の上部副層と、上部層と下部層との間の、クロム量が漸増する中間層と、がガラス基板上に設けられている。金属クロム粒子は、ガラス基板から来る入射光を散乱させ、層構造体の上部副層に主に放出させる。

30

【0005】

しかし、クロムは毒性があり、特に製造工程において必要なエッチング工程において毒性が問題となる。このデメリットは、米国特許第 6,387,576 号に記載の、クロムを含まない光吸収性ブラックマトリクス層では避けられる。このマトリクス層は、鉄、コバルト、バナジウムまたはチタンの少なくとも 1 つの他の金属を含むマトリクスとしての、誘電体材料 SiO₂ からなる。SiO₂ 含有量は、ディスプレイへの光の入射方向に沿って減少する一方で、金属含有量は増加する。このように製造された段階的に形成された層は、光学的要件を満たすべく、少なくとも 200 nm の層厚さを有する必要があるが、このような層は工業的製造プロセスでは堆積困難である。

40

【0006】

吸収性ブラックマトリクス構造体の製造には、たとえば、PVD (物理的気相体積法。以降「スパッタリング」ともいう) 技術が含まれる。スパッタリングでは、高エネルギーイオン (通常は希ガスイオン) の衝突および気相への移動によって、原子または化合物が固体 (いわゆるスパッタリングターゲット) から出される。気相中の原子または分子は、スパッタリングターゲットの近傍に配置された基板上での凝縮によって最終的に堆積され、層が形成される。「直流電圧スパッタリング (または「DC スパッタリング」)」では、カソードとして設けられたターゲットと、アノード (多くは装置のケーシング) との間に直流電圧が印加される。その後、不活性ガスイオンの衝突イオン化によって、減圧ガス

50

空間中に低圧プラズマが形成され、プラズマの正に帯電した成分が直流電圧によって定常粒子流としてターゲットに向かって加速され、衝突の際にターゲットから粒子を叩き出し、その後、粒子は基板方向へ動き、基板上に堆積して層を形成する。

【 0 0 0 7 】

D Cスパッタリングは導電性ターゲット材料を用いてしか用いることができない。これは、そうでなければ帯電粒子の定常流のためにターゲットが帯電し、すなわち直流電界が補償されるからである。一方、スパッタリング法は特に経済的に高品質の層の製造によく適しており、この技術の使用が望ましい。

【 0 0 0 8 】

光吸収性層システムは太陽光の熱利用にも用いられる。この場合、層構造体は、典型的には、下部のサーメット層と、選択反射層として機能する最上部の金属性層とを有する。サーメット層内部に埋め込まれた導電性または金属性の粒子は典型的には直径 5 ~ 3 0 n mである。

【 0 0 0 9 】

上記積層体は、太陽光スペクトルの範囲（約 3 5 0 ~ 1 , 5 0 0 n m）で高い吸収性を示し、赤外スペクトル範囲での吸収性は低い。電気めっき技術および P V D 技術がその工業的製造において通例用いられている。

【 0 0 1 0 】

上記積層体の例として、N i / N i O + A l、および、T i N_x / T i O₂ + C uが挙げられる。現状の概要については、Kennedy, C.E.: Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials; NREL Technical Report (July 2002)を参照されたい。

【 0 0 1 1 】

選択反射層として機能する最上部の金属性層は最適な吸収挙動を示す。しかし、この層は、その高い導電性のために、その下に延在する高周波電気回路の信号線において強い減衰作用を示し、そのため、高周波技術の分野、または、同様に信号をレーザシステム内で高速に切り替える必要のあるいずれのケースの適用にも適していない。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 米国特許第 5 , 9 7 6 , 6 3 9 号

【 特許文献 2 】 米国特許第 6 , 3 8 7 , 5 7 6 号

【 非特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 非特許文献 1 】 Kennedy, C.E.: Review of Mid- to High-Temperature Solar Selective Absorber Materials; NREL Technical Report (July 2002)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

後者の理由のため、電気コンポーネントおよび信号線とほとんど相互作用を示さない層構造体、すなわち、その導電性ができるだけ低い層構造体が望ましい。金属性の層または副層は、この必要条件を満たさない。

【 0 0 1 5 】

一方（そしていくつかの固有の制約が存在するため）、品質に関係する理由から、層が D Cスパッタリングによって製造できることが望ましく、これにはターゲット材料が導電性である必要がある。

【 0 0 1 6 】

さらに、吸収性層構造体は、好ましくは、毒性物質を含むべきではなく、特に、クロムを含むべきではない。

【 課題を解決するための手段 】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

本発明の課題は、金属酸化物が、ニオブ酸化物、チタン酸化物、モリブデン酸化物、タングステン酸化物またはバナジウム酸化物を含む、上述の種のスパッタリングターゲットに基づいて達成される。

【 0 0 1 8 】

本発明にかかる層構造体は、少なくとも2つの層構造体を有し、各層構造体は、サーメットであり、最大限高い屈折性を有する誘電体酸化物性マトリクスと、その内部に埋め込まれた良好な導電性を有する金属粒子とからなる。誘電体マトリクスは全体の層構造体が高抵抗を付与し、直近の電子コンポーネントとの相互作用は妨げられる。

【 0 0 1 9 】

一方で、DCスパッタリングによって副層が生成可能であるべきであり、これには導電性ターゲット材料が必要である。ターゲット材料は酸化物層と、良好な導電性を有する材料からなる別の層とを有する。

【 0 0 2 0 】

良好な導電性を有する材料の他に、準化学量論的な酸化物、たとえば、 TiO_x 、 Nb_2O_x 、 MoO_x 、 WO_x またはその混合物がターゲット材料として用いられる場合に、マトリクスの製造および性質に関する上述の2つの基準は満たされる。これらの酸化物は、化学量論的組成物と比べて酸素が欠乏している。したがって、スパッタリングターゲットは、導電層が無いまたは僅かな量しか導電層が無い場合であっても、DCスパッタリングに対して十分な程度に導電性を有する。

【 0 0 2 1 】

DCスパッタリングを通じて、上記の準化学量論的酸化物は酸素を取り込み、その結果、酸化物の形態の、所望の誘電特性、すなわち、電気絶縁性を有する高抵抗マトリクスが、対応する副層において形成される。したがって、このようにして得られた層は高い屈折性および誘電性を有し、化学量論的なまたはせいぜい低い準化学量論的酸化物含有量の、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Mo_2O_3 、 W_2O_3 、 V_2O_5 またはこれらの混合物を含む。

【 0 0 2 2 】

本マトリクスは、上述の1つ以上の金属酸化物によって形成される。これは、金属酸化物が各副層中に50体積%超をしめるレベルで存在することを意味する。一方で、層構造体は、光学的に透明である必要はないが、観察者に対して不透明でなければならない。このため、観察者が見るときに、少なくとも背面副層において十分な光吸収性を示す必要がある。低い透明性を達成するため、副層は、その内部に埋め込まれた導電性粒子、好ましくは金属粒子を有する少なくとも2つのサーメット層の形態で設けられる。

【 0 0 2 3 】

この意味で、観察者から見て前面層は、比較的低い含有量の導電性粒子を含む。前面層の主な機能は、周囲媒質たとえば基板または大気、および、背面層への適合であり、前面層と周囲媒質と中間層との間の境界面において生じうる最小の反射を実現することを目的としている。したがって、前面層は「反射適合層」として機能する。その厚さおよび導電性粒子の濃度は、可視波長範囲での反射が最大限低く維持されるように、適切に調整されなければならない。

【 0 0 2 4 】

観察者から見て反対側の背面サーメット層は前面層上に直接または（中間層を介して）間接的に配置される。背面層は前面層よりも高い導電性粒子含有量を有する。背面層の基本的機能は、透明基板および前面層を通過して入る入射光を最大限吸収することである。その層厚さおよび導電性粒子濃度は、この機能を満たすための重要なパラメタである。層が厚く、導電性粒子濃度が高いほど、背面層の導電性および吸収性は高くなる。層のこれらのパラメタは、この目的のための金属層の存在を必要とすることなく高い吸収レベルを示すように層構造体について適切に設計され、かつ、導電性ができる限り低く維持されるように適切に設計される。

【 0 0 2 5 】

背面層は、周囲環境に対する層構造体の抵抗についても重要である。この意味で、上部層の酸化物については熱力学的に安定であることが有利であり、すなわち、たとえば化学量論的組成の酸化物として設けられることが有利である。

【0026】

導電性粒子は、マトリクス材料よりも低い酸素に対する親和性によって特徴付けられる金属からなる。上述のように、サーメット副層は導電性酸化物材料のDCスパッタリングによって形成されるため、スパッタリング工程の間、酸素が常に存在する。準化学量論的導電性酸化物から、より低い導電性の誘電体マトリクスを得るため、スパッタリングの間、付加的な酸素を供給することが必要なことさえある。したがって、導電性粒子は、対応するマトリクス材料を形成する酸化物とは異なる、「より希(貴)な(nobler)」元素から構成される。

10

【0027】

この元素は、対応するサーメット副層の堆積中に、導電性粒子として酸化物マトリクスから析出可能で無ければならない。使用されるマトリクス材料に依存して、たとえば、貴金属、銅またはニッケルベースの金属合金または金属がこの意味で考えられる。しかし、導電性材料について、銀または銀ベース合金を含有することが特に有用であることがわかっている。

【0028】

貴金属には、金、銀および白金族の元素が含まれる。貴金属からなる、特に銀からなる導電性粒子は、特に、たとえば減圧下での層のアニールの際に生じる高温においても酸化物マトリクス中で耐久性があることにより特徴づけられる。銀ベースの合金では、銀は全合金成分の最大の重量分を占める。銀は比較的安価な貴金属である。適切な銀ベース合金は、AgPdCu、AgInSn、AgTiなどの光学記録媒体において層の形成に用いられているものである。

20

【0029】

最も単純なケースでは、導電性粒子は対応する層全体で均質に分散されている。しかし、導電性材料は、入射光のベクトルの主な伝播方向に沿って濃度が増大する濃度勾配を有してもよい。

【0030】

クロムは、基本的に、上述のマトリクス材料中での金属粒子の形態での析出にも適している。しかし、本発明にかかる層構造体は、金属粒子の全体積に対して最大で1%のクロムを含み、理想的には、クロムを含まない。

30

【0031】

前面副層は、導電性材料からなる粒子が、該層中に、前面副層の全体積に対して2~8体積%、好ましくは4~8体積%の濃度で存在する場合に、上述の「反射適合層」としての機能を最適に満たす。

【0032】

背面副層の低導電性(高抵抗性)と、最大の光吸収性との間の最適なバランスは、導電性材料からなる粒子が、背面副層の全体積に対して15~45体積%、好ましくは20~35体積%の平均濃度で背面副層中に存在する場合に得られる。

40

【0033】

セルメット層の導電性は、セルメット層内の導電層の濃度が増大するほど増大する。45体積%を超える高濃度では、浸出が始まるため、抵抗は臨界値まで低下する。

【0034】

厚さが増すにつれ、背面副層の電気抵抗は減少し、吸収率は増大する。電気抵抗を最大限高め、吸収率を十分に高くすることを考慮すると、背面副層の厚さは200nm未満、好ましくは70~100nmである。

【0035】

入射光の方向に対する反射率を最低限とし、背面層に対する良好な反射率の適合を考慮すると、前面副層の厚さは50nm未満、好ましくは20~40nmである。

50

【0036】

全体の製造コストを低く維持することを考慮すると、層構造体の全体厚さは所定の最大透過率を得つつ、最低限に維持する必要がある。導電性粒子の濃度および背面層の厚さは、この意味でも重要である。そのために必要とされる最低の厚さは、数回の実験を通じて容易に決定できる。単なる示唆であるが、前面副層および背面副層の全体厚さは、80～300nm、好ましくは、90～200nmが有用であることがわかっている。

【0037】

導電性材料の粒子が大きくなるほど、その散乱および反射効果はより顕著となる。これを考慮すると、前面副層中の粒子が、背面副層中の粒子よりも、平均的により小径であることが有利である。前面副層中の導電性粒子の粒径は5nm未満が有用であることがわかっており、この際、粒子の少なくとも80%の粒径が3nm未満であることが好ましい。

10

【0038】

この意味で、背面副層中の導電性粒子の粒径は有利には50nm未満であり、粒子の少なくとも80%の粒径が2～20nmであることが好ましい。

【0039】

前面副層および背面副層から構成される積層体のシート抵抗は、背面層表面で測定して、好ましくは1k Ω /sq、より好ましくは10k Ω /sq、特に好ましくは100k Ω /sqである。

【0040】

層構造体は、たとえば、電子コンポーネントおよび線の上を覆うように用いられ、これらを観察者に対して見えないようにする。この場合、電子コンポーネントおよび信号線またはその回路基板は、ともに層構造体の担体として機能し、このとき、背面層は、前面層よりも担体に近い。特に好ましい実施形態では、前面副層は透明材料からなる基板に設けられる。

20

【0041】

この例において、前面層は、背面層よりも基板に近い。通常、基板はガラス基板であり、妥当な場合、ガラス基板には反射防止コーティングが、観察者側のその外部側面に設けられていてよい。

【0042】

前面層は、透明基板に直接、または、別の透明中間層を介して間接的に設けられている。この場合、前面層は、必要に応じて、前面層と基板および/または中間層との間の境界面において最低の反射が実現されるように働く。

30

【0043】

層構造体の可視反射 R_v について、眼の感度に標準化して、全反射率からガラス基板での4%の反射率を減算して計算して、5%未満、好ましくは2%未満が、好都合であることがわかっている。

【0044】

層構造体は、100%に近い吸収性、および、約150nmの低い層厚さですでに15%未満の反射率を示す。

眼の感度に対して標準化された、前記層構造体の可視光透過率 T_v は、5%未満、好ましくは2%未満である。

40

【0045】

本発明について、図面および例示的实施形態に基づいて以下より詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【0046】

【図1】本発明にかかる層構造体の概略断面図を示す。

【図2】層構造体の検鏡試片のTEM画像を示す。

【図3】基板側で測定されたスペクトル透過図を示す。

【図4】基板側で測定されたスペクトル反射図を示す。

【発明を実施するための形態】

50

【 0 0 4 7 】

本発明にかかる、2つのサーメット層S 1、S 2からなる層システム1の概略図を示す。第1のサーメット層S 1は、透明ガラス板2上に設けられており、第2のサーメット層S 2がその上に設けられている。

【 0 0 4 8 】

サーメット層S 1およびS 2は、それぞれ、高屈折率を有する酸化物マトリクスと、その内部に埋め込まれたより低い酸素親和性を有する金属と、の混合物からなる。高屈折率酸化物は、 Nb_2O_5 または TiO_2 のいずれかである。金属は銀または銅である。

【 0 0 4 9 】

サーメット層S 1は、径が約5 nm以下の非常に微細な金属析出物M 1を含み、金属析出物の90%超が3 nm未満の径を有する。

10

【 0 0 5 0 】

サーメット層S 2は、径が4 ~ 10 nmのより粗い金属析出物M 2を含み、析出物の90%超が2 ~ 20 nmの径を有する。

【 0 0 5 1 】

層システム1は、観察方向3から見て観察者に対して不透明である。

【 0 0 5 2 】

図2は、同一の層構造体1のTEM画像を示す。第1のサーメット層S 1内の析出物は、非常に細かい粒子であるため、この顕微鏡の解像度でさえ解像されていない。これに対して、第2のサーメット層S 2内の金属析出物M 2は、黒いスポットとして見ることができる。そのうちのいくつかは、各場合において読み取りの反射の数によってラベルされる。

20

【 0 0 5 3 】

個々の層システム内のサーメット層S 1およびS 2の金属含有量 C_M および層厚さ値 d 、特定の透過率 T_V および反射率 R_V （ガラスの非コーティング側の反射を考慮して4%を減算）の測定値が以下の表に示されている。

【 0 0 5 4 】

【表 1】

表

No.	マトリクス	金属	S1 C _M [体積%]	S1 d [nm]	S2 C _M [体積%]	S2 d [nm]	R _v [%]	T _v [%]	Rsquare [kΩ]	Q
1	Nb2O5	Ag	6	36	40	102	1.3	0.2	1.6	
2	Nb2O5	Ag	6	36	30	103	1.3	0.4	226	
3	Nb2O5	Ag	4	38	35	92	1.8	1.0	70	
4	Nb2O5	Ag	4	38	30	90	1.8	1.6	>250	
5	Nb2O5	Ag	4	36	30	164	1.4	0.4	90	
6	Nb2O5	Ag	6	37	20	88	1.8	9.4	>250	*)
7	Nb2O5	Ag	6	37	20	162	2.8	2.0	>250	
8	Nb2O5	Ag	6	37	15	87	1.6	10.6	>250	*)
9	Nb2O5	Ag	6	37	15	162	3.3	2.6	>250	
10	TiO2	Ag	4	27	30	103	2.2	2.4	230	
11	TiO2	Ag	4	28	30	172	2.4	0.2	88	
12	Nb2O5	Cu	5	40	30	60	1.3	17.9	>250	*)
13	Nb2O5	Cu	5	28	30	122	1.2	4.7	150	**)
14	Nb2O5	Cu	5	33	30	167	1.2	1.6	125	
15	TiO2	Cu	5	17	30	83	3.1	10.9	>250	**)
16	TiO2	Cu	5	21	30	129	3.0	3.4	145	
17	TiO2	Cu	5	23	30	177	2.7	1.1	118	

【 0 0 5 5 】

層システムの品質をスペクトル反射率 R_v 、スペクトル透過率 T_v 、電気抵抗 R_{square} によって評価した。結果が欄「Q」に示されている。品質評価に用いた符号は、以下の通りである：

*) 要件を満たさない層

* *) 境界線上の特性を有する層

符号無し 要件を満たす層

【 0 0 5 6 】

本発明にかかる層構造体の製造方法が一実施例によって以下に示されている。

【 0 0 5 7 】

平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ の、 94 体積%の Nb_2O_5 および 6 体積%の Ag を含む粉末混合物をタンブラ中で 1 時間、完全に混合し、 Ag 粒子の Nb_2O_5 への微細な単分散が得られた。その後、この混合物を、直径 $75\ \text{mm}$ 、高さ $15\ \text{mm}$ の黒鉛金型中に充填した。円形のブランクを 940 、 $20\ \text{MPa}$ の減圧高温圧縮により、理論密度 85% 以上に圧縮した。このようにして得られた微細構造体は、平均粒径 $25\ \mu\text{m}$ の単一非凝集 Ag 粒子が内部に埋め込まれた Nb_2O_5 マトリクスからなる。

【 0 0 5 8 】

60% の Nb_2O_5 および 40% の Ag を含む第 2 のスパッタリングターゲットを同様のやり方で製造した。

【 0 0 5 9 】

これらのスパッタリングターゲットは、 $1\ \text{cm}$ 未満の抵抗率を有する。これらのスパッタリングターゲットを用いて、ガラス基板 2 (直径 $50\ \text{mm}$ 、厚さ $1.0\ \text{mm}$) 上に 2 層構造体 1 を形成した。 6 体積%の銀を含む、厚さ $38\ \text{nm}$ の第 1 のサーメット層 S_1 を形成し、次いで、 40 体積%の銀を含む、厚さ $78\ \text{nm}$ の第 2 のサーメット層 S_2 を形成した。

【 0 0 6 0 】

この工程のスパッタリングパラメタは以下の通りである。

残留ガス圧： 2×10^{-6} m b a r

プロセス圧： 200 s c c m のアルゴンと 1 ~ 10 s c c m の酸素（スパッタリングガス中で 0.5 ~ 5 % の酸素に相当）で 3×10^{-3} m b a r

特定カソード電力： 5 W / c m ²

層 S 1 : N b ₂ O ₅ + A g 6 体積 % ; d = 38 n m、追加酸素フロー： 1 s c c m

層 S 2 : N b ₂ O ₅ + A g 40 体積 % ; d = 90 n m、追加酸素フロー： 10 s c c m

【0061】

このように製造された層構造体は、とりわけ、以下の特性により特徴付けられる。

シート抵抗： 1.3 k / s q

10

可視光反射率（基板の非コーティング側から測定することによる約 4 % の反射率を減算）： 1.3 %

可視光透過率： 1 % 未満、典型的には 0.8 % 未満

【0062】

したがって、N b ₂ O ₅ - A g の層構造体の吸収率は、全体で 97 % を超える。このようにして得られる層システムの色を、C I E L a b 色空間モデルに基づいて決定した。「C I E L a b 色空間」では、測定されるスペクトル曲線は、3 つの座標に分けられる。座標軸 L *、a *、b * は互いに直交する。

【0063】

L * は 0（ピュアブラック）～ 100（ピュアホワイト）の範囲の明度を表す。

20

a * は赤 - 緑の軸である。負の値は緑であり、正の値は赤である。

b * は黄色 - 青の軸である。負の値は青であり、正の値は黄色である。

【0064】

C I E L a b 色空間では、a * は - 1.8 ~ + 4 を範囲とし、b * は 0 ~ - 4 を範囲とする。したがって、本発明の層システムによれば、基板の非コーティング側で調節された中間的な反射色が実現される。

【0065】

約 400 ~ 800 n m の波長における、層システム 1 全体のスペクトル反射率およびスペクトル透過率を、J A S C O 製 U V - V I S - N I R 分光光度計 V - 570 D S を用いて測定した。吸収率は、測定された反射率および測定された透過率から、以下の式に従って算出した。

30

吸収率 = 100 % - (反射率 + 透過率)

【0066】

図 3 および図 4 は、2 つの製造変形物に関する、層構造体の吸収挙動をそれぞれ示す。

【0067】

変形物 V 1

サーメット層 S 1 : 厚さ 38 n m、スパッタリング中の酸素フロー： 1 s c c m

サーメット層 S 2 : 厚さ 88 n m、スパッタリング中の酸素フロー： 10 s c c m

【0068】

変形物 V 2

40

サーメット層 S 1 : 厚さ 35 n m、スパッタリング中の酸素フロー： 0 s c c m

サーメット層 S 2 : 厚さ 88 n m、スパッタリング中の酸素フロー： 10 s c c m

【0069】

スパッタリング中の酸素フローは、酸化物層の誘電特性に影響する。典型的には、酸素フローは、スパッタリングガスの全体フローに対して、0.5 ~ 10 % である。これは、特に、サーメット層 S 2 に関係し、大気に対する良好な耐久性が実現される。

【0070】

図 3 は、透過率 T (%) を測定波長 (n m) に対してプロットした図を示す。透過率 T が 450 n m ~ 750 n m の広い波長範囲にわたって明らかに 2 % 未満であることが示されている。得られた変形物 V 1 による層構造体はこの意味でいくぶん良好な透過率を示す

50

。

【 0 0 7 1 】

図 4 は、反射率 R (%) を波長 (nm) に対してプロットした図を示す。反射率 R (反射防止膜 (コーティング) でコーティングされていないガラス板の前面における 4 % の反射率を全体の反射率から減算することにより算出) は、約 $550 \text{ nm} \sim 650 \text{ nm}$ の波長範囲にわたって 5 % 未満である。変形物 $V 2$ によって得られた層構造体は顕著な谷を示した。変形物 $V 1$ によって得られる層構造体は、より広い波長範囲にわたってより低い反射率を示している。

【 0 0 7 2 】

最大 5 日間、 $18 \sim 24$ 、 $50 \sim 60$ % の相対湿度で層構造体を保存することにより、光学特性は大きく変化しなかった。 R_v および T_v の変化はそれぞれ 1 % 未満である。

10

【 0 0 7 3 】

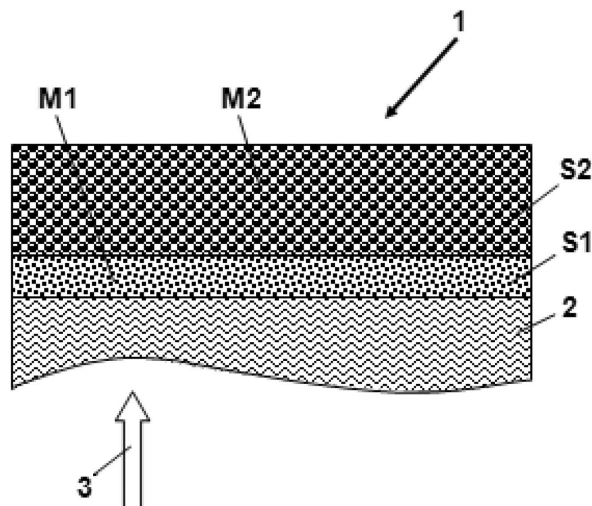
高い吸収率および低い導電性のために、本発明にかかる層構造体はアクティブマトリクス駆動型フラットディスプレイ用のブラックマトリクス層の提供によく適している。

【 符号の説明 】

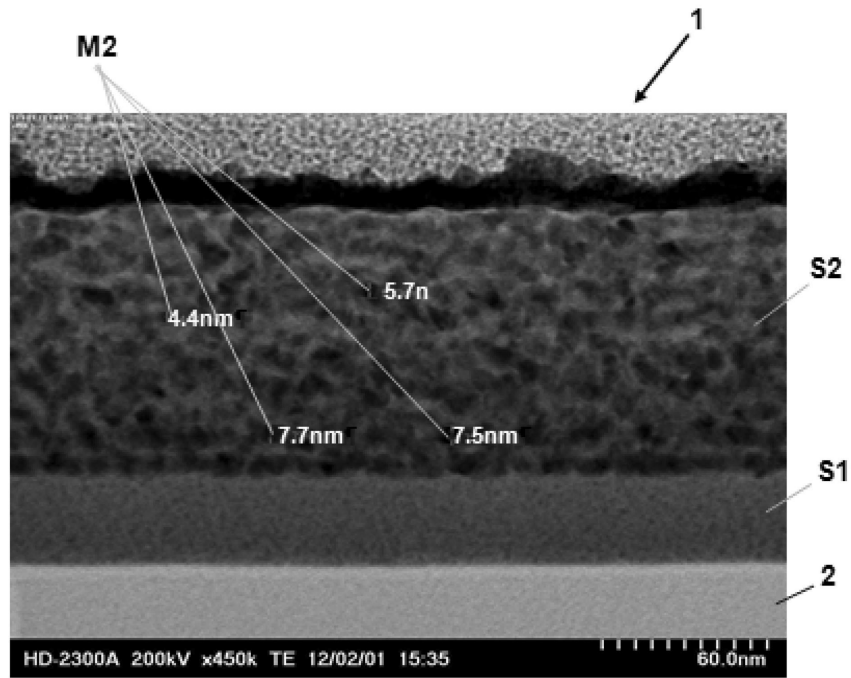
【 0 0 7 4 】

1 層システム、 2 ガラス板、 $S 1$ 第 1 のサーメット層、 $S 2$ 第 2 のサーメット層、 $M 1$ 、 $M 2$ 金属析出物

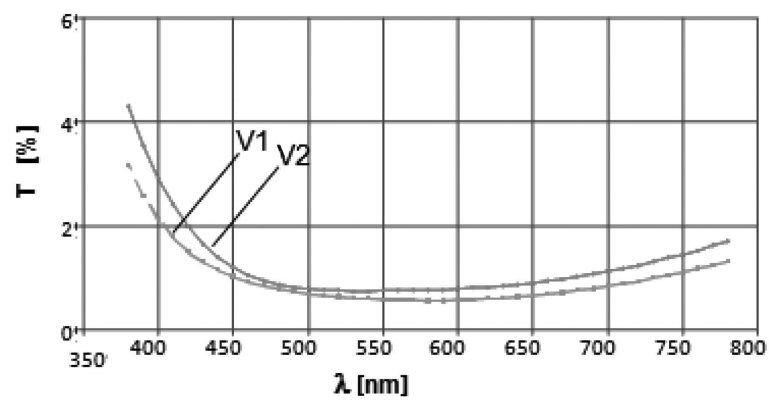
【 図 1 】



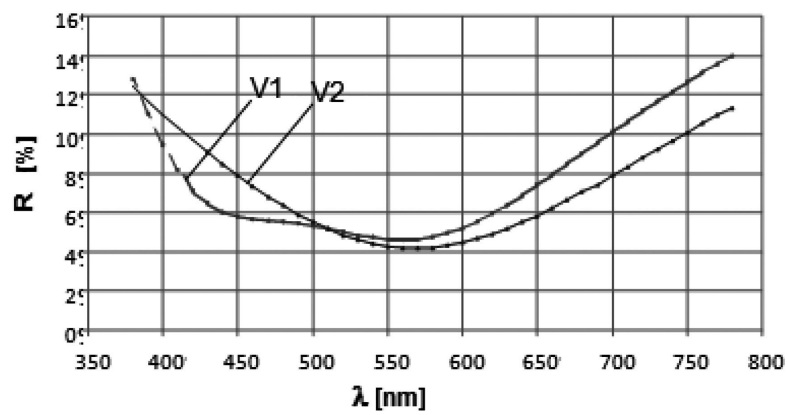
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(73)特許権者 594102418

フラウンホーファー - ゲゼルシャフト ツル フェルデルング デル アンゲヴァンテン フォル
 シュング エー ファウ

Fraunhofer - Gesellschaft zur Foerderung der a
 ngewandten Forschung e.V.

ドイツ連邦共和国 ミュンヘン ハンザシュトラッセ 27ツェー

Hansastrasse 27c, D - 80686 Muenchen, Germany

(74)代理人 100114890

弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト

(74)代理人 100099483

弁理士 久野 琢也

(72)発明者 ヴィルマ デヴァルト

ドイツ連邦共和国 ブラウンシュヴァイク シュンターシュトラッセ 56

(72)発明者 ベアント シュシュカ

ドイツ連邦共和国 ブラウンシュヴァイク マーガレーテンヘーエ 41

(72)発明者 アルベアト カストナー

ドイツ連邦共和国 ハナウ ハナウアー ラントシュトラッセ 37ベー

(72)発明者 ザビーネ シュナイダー - ベッツ

ドイツ連邦共和国 ドライアイヒ オイスターヴェイカーシュトラッセ 51

(72)発明者 マーティン シュロット

ドイツ連邦共和国 オッフエンバッハ シャーフェンシュタイナー シュトラッセ 33

(72)発明者 マルクス シュルトハイス

ドイツ連邦共和国 フリーデン アム ラウシュ 22

(72)発明者 イェンス ヴァーグナー

ドイツ連邦共和国 フランクフルト アディッケスアレー 57

審査官 大竹 秀紀

(56)参考文献 特開2001-236900(JP, A)

特開平04-342204(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/20

G02B 1/02

G02B 1/10