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

特許第4208981号
(P4208981)

(45)発行日　平成21年1月14日(2009.1.14)　(24)登録日　平成20年10月31日(2008.10.31)

(51)Int.Cl.		F I		
C03C 17/34	(2006.01)	C03C	17/34	Z
G02B 1/11	(2006.01)	G02B	1/10	A
H01J 9/20	(2006.01)	H01J	9/20	A
H01J 29/88	(2006.01)	H01J	29/88	
H01J 29/89	(2006.01)	H01J	29/89	

請求項の数 10　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平9-142644
(22)出願日　平成9年5月30日(1997.5.30)
(65)公開番号　特開平10-87348
(43)公開日　平成10年4月7日(1998.4.7)
審査請求日　平成15年3月4日(2003.3.4)
審判番号　不服2006-13489(P2006-13489/J1)
審判請求日　平成18年6月27日(2006.6.27)
(31)優先権主張番号　特願平8-149429
(32)優先日　平成8年6月11日(1996.6.11)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(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　大崎　壽
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　橘　ゆう子
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　尾山　卓司
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　西村　啓道
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】光吸収性反射防止体とその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が５～２５ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が７０～１３０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体であって、前記酸窒化チタンにおける酸素のチタンに対する原子数比が０．１１以上、０．３未満であることを特徴とする光吸収性反射防止体。

【請求項２】

前記酸窒化チタン膜と前記シリカを主成分とする膜との間に、幾何学的膜厚が１～２０ｎｍであって金属または金属窒化物を主成分とする層が形成されている請求項１記載の光吸収性反射防止体。

【請求項３】

基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が１５～３０ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が１０～３０ｎｍであり屈折率が１．７以上であって可視光に実質的に透明である誘電体膜と、幾何学的膜厚が５０～９０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体であって、前記酸窒化チタンにおける酸素のチタンに対する原子数比が０．１１以上、０．３未満であることを特徴とする光吸収性反射防止体。

【請求項４】

前記酸窒化チタン膜と前記誘電体膜との間に、幾何学的膜厚が１～２０ｎｍであって金

属または金属窒化物を主成分とする層が形成されている請求項３記載の光吸収性反射防止体。
【請求項５】
前記金属または金属窒化物を主成分とする層が、シリコンまたはシリコン窒化物を主成分とする層である請求項２または４記載の光吸収性反射防止体。
【請求項６】
基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が５～２５ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が７０～１３０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体の製造方法であって、前記酸窒化チタンを、チタンを主成分とするターゲットを用いてスパッタ法により形成し、酸素のチタンに対する原子数比を０．１１以上、０．３未満とすることを特徴とする光吸収性反射防止体の製造方法。
【請求項７】
基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が１５～３０ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が１０～３０ｎｍであり屈折率が１．７以上であって可視光に実質的に透明である誘電体膜と、幾何学的膜厚が５０～９０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体の製造方法であって、前記酸窒化チタンを、チタンを主成分とするターゲットを用いてスパッタ法により形成し、酸素のチタンに対する原子数比を０．１１以上、０．３未満とすることを特徴とする光吸収性反射防止体の製造方法。
【請求項８】
前記酸窒化チタンの形成法として直流反応性スパッタ法を用い、スパッタガスとして窒素、希ガスおよび酸化性ガスからなる混合ガスを用いる請求項６または７記載の光吸収性反射防止体の製造方法。
【請求項９】
前記酸化性ガスとして、酸素、オゾン、一酸化窒素、二酸化窒素、亜酸化窒素、二酸化炭素および水からなる群から選ばれる１種以上のガスを用いる請求項８記載の光吸収性反射防止体の製造方法。
【請求項１０】
前記混合ガスとして、酸素を含有しかつ酸素の含有量が５体積％以下であるガスを用いる請求項８記載の光吸収性反射防止体の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、光吸収性反射防止体およびその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
従来、ディスプレイの表示部などの反射防止と電磁波遮蔽は、基体側から、可視光に実質的に透明な低屈折率誘電体膜、高屈折率誘電体膜、高屈折率導電体膜を積層することにより達成されていた（特開昭６０－１６８１０２）。しかしこの多層構成の反射防止膜においては、低反射となる波長範囲を広くするためには、反射防止膜を構成する層の数を増す必要があり、これに伴って製造コストが大きくなるという問題があった。
【０００３】
また、上述の反射防止と電磁波遮蔽を達成するための膜構成をきわめて単純にしたものとして、基体側から光吸収性膜とシリカ膜を積層した２層の反射防止膜も提案（ＤＥ３９４２９９０）されているが、この窒化チタン層などの光吸収性膜とシリカ膜とからなる２層構成の光吸収性反射防止膜を用いても、得られる光吸収性反射防止体の低反射の波長領域は狭く、その反射防止特性は不充分であった。
【０００４】
【発明が解決しようとする課題】

本発明は、単純な層構成で、充分な反射防止特性を発現する光吸収性反射防止体およびその製造方法の提供を目的とする。
本発明は、また、単純な層構成で耐熱性に優れた光吸収性反射防止体およびその製造方法の提供を目的とする。
【０００５】
【課題を解決するための手段】
本発明は、基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が５～２５ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が７０～１３０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体であって、前記酸窒化チタンにおける酸素のチタンに対する原子数比が０．１１以上、０．３３未満であることを特徴とする光吸収性反射防止体（以下、第１の発明という）を提供する。
【０００６】
本発明は、また、基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が１５～３０ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が１０～３０ｎｍであり屈折率が１．７以上であって可視光に実質的に透明である誘電体膜と、幾何学的膜厚が５０～９０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体であって、前記酸窒化チタンにおける酸素のチタンに対する原子数比が０．１１以上、０．３３未満であることを特徴とする光吸収性反射防止体（以下、第２の発明という）を提供する。
【０００７】
本発明の光吸収性反射防止体は酸窒化チタン層を含んでおり、この酸窒化チタンに含まれる酸素の量を変化させると、その屈折率ｎと消衰係数ｋは変化し、これに伴って、低反射となる波長範囲も変化する。つまり、酸窒化チタン中の酸素量を調整することにより、反射防止性能を向上しうる。本発明における最も単純な膜構成は、第１の発明に示すように、酸素含有量を最適とした酸窒化チタン膜とシリカを主成分とする膜とからなる２層構成である。
【０００８】
２層の膜構成で、その２つの層に可視光に実質的に透明である誘電体膜を用いた反射防止体においては、ある特定の波長（設計波長と呼ばれる）における反射率をゼロにするように各々の層の屈折率と膜厚を決めうる。しかし、設計波長以外の波長では、反射率が急激に増加する、いわゆる「Ｖコート」となり、広い波長範囲において低反射とはならない。
【０００９】
本発明のように、有限の消衰係数を持った物質、つまり、光吸収性物質を用いると２層構成であっても広い波長範囲において低反射となる反射防止体を形成できる。その光吸収性物質の屈折率と消衰係数の波長依存性（波長分散）は、その膜厚が決まれば決定される。つまり、屈折率と消衰係数の両方の波長分散が同時に最も望ましいものとなる光吸収性物質を用いることが本発明の要点である。
【００１０】
本発明では、広い波長範囲において低反射となる反射防止体に用いる光吸収性物質として酸窒化チタンを見出し、さらに、その酸素含有量が特定範囲にあることが低反射波長範囲を広くするためには肝要であることを見出した。
【００１１】
【発明の実施の形態】
本発明においては、後述するように、実用的な、低反射の波長範囲の広い反射防止体を得るうえで、酸窒化チタンにおける酸素のチタンに対する原子数比は０．１１以上、０．３３未満であることが重要である。より低反射能が要求される場合は、酸素のチタンに対する原子数比は、０．１４～０．２８、特に０．１６～０．２６であることが好ましい。
【００１２】
本発明において用いるシリカを主成分とする膜としては、導電性のシリコンターゲットを酸化性ガスの存在下で直流スパッタして得られる膜がある。シリカを主成分とする膜の形

成法としては、特に限定されず、ＣＶＤ法やスパッタ法などの乾式法や、スプレー法、スピンコート法、ディップ法などの湿式法を採用できる。スパッタ法としては、高周波（ＲＦ）スパッタ法や直流反応性スパッタ法が挙げられる。

【００１３】

直流反応性スパッタ法を用いる場合は、シリコンターゲットに導電性を付与するため、ホウ素、リン、またはアルミニウムなどの金属が混入される。その結果、得られるシリカにもこれらの元素が不純物として混入するが、本発明におけるシリカとは、シリカとほぼ同じ屈折率を持つもののことである。

【００１４】

第１の発明においては、幾何学的膜厚が５～２５ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が７０～１３０ｎｍのシリカを主成分とする膜とを用いることが重要である。

【００１５】

酸窒化チタン膜の膜厚が５ｎｍ未満では低反射となる波長領域は広がるが、反射率が大きくなり、また、２５ｎｍ超では低反射となる波長領域は狭くなり、さらに膜厚を大きくすると反射率は大きくなる。

【００１６】

また、シリカを主成分とする膜の膜厚を小さくすると低反射となる波長範囲は低波長領域になり、シリカを主成分とする膜の膜厚を大きくすると低反射となる波長範囲は長波長領域になる。つまり、低反射となる波長領域を可視光領域とするためには、シリカを主成分とする膜の膜厚を７０～１３０ｎｍの範囲にすることが必要となる。酸窒化チタン膜の幾何学的膜厚は、７～２０ｎｍ、特に８～１５ｎｍが好ましい。この範囲に酸窒化チタン膜の膜厚を限定することにより、低反射となる波長領域は広がり、かつ、反射率も低くできる。

【００１７】

シリカを主成分とする膜の幾何学的膜厚は、８０～１００ｎｍが好ましい。この膜厚範囲とすることにより、低反射となる波長領域は、可視光領域の中央付近になり、反射防止体としてはさらに性能が向上する。

【００１８】

第２の発明においては、幾何学的膜厚が１５～３０ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が１０～３０ｎｍであり屈折率が１．７以上であって可視光に実質的に透明である誘電体膜と、幾何学的膜厚が５０～９０ｎｍのシリカを主成分とする膜とを用いることが重要である。前記誘電体膜としては、酸化チタン膜などが挙げられる。

【００１９】

第１の発明においては、酸窒化チタン膜と前記シリカを主成分とする膜との間に、幾何学的膜厚が１～２０ｎｍの、金属または金属窒化物を主成分とする層が形成されていることが好ましい。また、第２の発明においては、酸窒化チタン膜と前記誘電体膜との間に、幾何学的膜厚が１～２０ｎｍの、金属または金属窒化物を主成分とする層が形成されていることが好ましい。

【００２０】

光吸収膜とシリカ膜との間に、光吸収性膜の酸化を防止する層（以下、バリア層という）として前記の金属または金属窒化物を主成分とする層を挿入することにより、成膜時の酸化を防いだり、耐熱性を向上させたりしうる。

【００２１】

この種のバリア層は、銀膜を使用したいわゆるＬｏｗ－Ｅガラスにおいては広く実施されており、銀膜上に続いて形成される酸化膜の成膜時に、銀膜が酸化されることを防ぐ目的で、バリア層を形成することが示されている（ＵＳＰ４５４８６９１および特開昭５９－１６５００１）。このように、このバリア層は、その下に形成されている別の層の酸化を防ぐために形成される薄膜であり、光学的には意味を持たない（すなわち、反射防止特性や可視光線透過率にほとんど影響を与えない）ものである。また、光学的には意味を持たせないことが重要である。

【００２２】
このバリア層の膜厚は本来の反射防止性能を損なわないために２０ｎｍ以下であることが望ましい。また、このバリア層の膜厚が１ｎｍ未満では耐熱性の向上が不充分となる。したがって、１～２０ｎｍの膜厚のバリア層を挿入すると耐熱性を効果的に向上させうることから好ましい。
【００２３】
上述したように、バリア層は、光学的には意味を持たないことが重要なので、バリア層が光吸収性（例えば光吸収性の窒化シリコン）である場合は、厚みは約５ｎｍ以下にすべきである。
【００２４】
透明なバリア層を用いる場合は、この層の屈折率により許容される膜厚が異なる。屈折率が約２．０の材料（例えば窒化シリコンや窒化アルミニウム）を用いた場合に最も許容膜厚が大きくなり、約２０ｎｍ以下のバリア層を下層の光吸収膜と上層の誘電体膜との間に、低反射特性を維持しながら挿入できる。
【００２５】
バリア層として、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、アルミニウム、インジウム、スズおよびシリコンからなる群の１種以上の金属を主成分とする膜もしくはこれらの窒化物を主成分とする膜、または、チタン、ジルコニウムおよびハフニウムからなる群の１種以上の金属を主成分とする膜、を用いると、充分な酸化防止性能の向上と、優れた反射防止特性の維持を両立させうるので好ましい。特に、シリコンまたはシリコン窒化物を主成分とする層が好ましい。
【００２６】
シリコンとシリコン窒化物が酸化される場合には、他の多くの金属や金属窒化物において見られるような表面から酸素が深さ方向に濃度勾配をもって拡散していく酸化機構（酸化機構Ａ）でなく、表面から１原子層ずつ酸化物層が形成されていく酸化機構（酸化機構Ｂ）を示す。
【００２７】
酸窒化チタンは、シリカを主成分とする膜の成膜時に、またはその後の熱処理時に酸化される可能性がある。シリコンまたはシリコン窒化物は、酸窒化チタンの酸化を防止するために用いられ、このために、シリコンまたはシリコン窒化物は、部分酸化物あるいは酸窒化シリコンとなることがある。
【００２８】
前述した酸化機構Ａにおいては、金属または金属窒化物が完全に酸化される以前においても酸窒化チタンが酸化されていく可能性があるのに比べ、後者の酸化機構Ｂを示すシリコンまたはシリコン窒化物は、完全に酸化されるまでは酸窒化チタンを酸化から守りうる。
【００２９】
反射防止体の光学性能に影響を与えないように、酸化後の状態を見込んでシリコンまたはシリコン窒化物を主成分とする層の膜厚を設定することもできる。可視光に対し透明なシリコン窒化物は、反射防止体の光学特性にほとんど影響を与えないことから膜厚を大きくでき、酸窒化チタンの酸化を効果的に防げるので好ましい。
【００３０】
本発明は、また、基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が５～２５ｎｍの酸窒化チタン膜と、幾何学的膜厚が７０～１３０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体の製造方法であって、前記酸窒化チタンを、チタンを主成分とするターゲットを用いてスパッタ法により形成し、酸素のチタンに対する原子数比を０．１１以上、０．３３未満とすることを特徴とする光吸収性反射防止体の製造方法を提供する。
【００３１】
本発明は、また、基体上に、基体側から、幾何学的膜厚が１５～３０ｎｍの酸窒化チタ

ン膜と、幾何学的膜厚が１０～３０ｎｍであり屈折率が１．７以上であって可視光に実質的に透明である誘電体膜と、幾何学的膜厚が５０～９０ｎｍのシリカを主成分とする膜とがこの順に形成され、シリカを主成分とする膜側からの入射光の反射を低減させる光吸収性反射防止体の製造方法であって、前記酸窒化チタンを、チタンを主成分とするターゲットを用いてスパッタ法により形成し、酸素のチタンに対する原子数比を０．１１以上、０．３３未満とすることを特徴とする光吸収性反射防止体の製造方法を提供する。

【００３２】

酸窒化チタンの形成法としては、特に限定されず、ＣＶＤ法やスパッタ法などを採用できる。スパッタ法としては、ＲＦスパッタ法や直流反応性スパッタ法が挙げられる。特に、直流反応性スパッタ法を用い、スパッタガスとして、窒素、希ガスおよび酸化性ガスからなる混合ガスを用いることが好ましい。

【００３３】

直流反応性スパッタ法は、ＣＶＤ法のように基体を加熱する必要がなく、また、成膜過程における基体の温度上昇もＲＦスパッタ法に比較して小さいために、基体として使用できる物質の制限が小さく、さらに、大面積の基体に反射防止体を形成するのも容易である。

【００３４】

また、成膜時のチタンターゲットへの投入電力に対応してガスの組成比を調整でき、結果として、酸窒化チタンにおける酸素のチタンに対する原子比を調整できることから、窒素、希ガスおよび酸化性ガスの混合ガスを用いることが好ましい。

【００３５】

酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、一酸化窒素、二酸化窒素、亜酸化窒素、二酸化炭素および水からなる群から選ばれる１種以上のガスを用いることが好ましい。その理由は、これらのガスが、得られる膜に酸素原子を導入するうえで、酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比を最適にするように調整することが容易となる酸化性ガスだからである。

【００３６】

光吸収性反射防止体の低反射となる波長領域が広くなる酸窒化チタンを得るうえで、チタンターゲットに投入する電力の範囲が広くなり、酸窒化チタンの成膜がより容易になることから、前記混合ガスとして、酸素を含有しかつ酸素の含有量が５体積％以下であるガスを用いることが好ましい。この混合ガス中の酸素含有量は、２体積％以下がより好ましく、１．２体積％以下がさらに好ましい。

【００３７】

本発明に用いる基体としては、ガラス、プラスチック、プラスチックフィルムなどが挙げられる。具体的には、ディスプレイ用の表示部を構成するガラス、プラスチック、プラスチックフィルムなどや、建築物や自動車などの移動体の窓部を構成するガラス、プラスチック、プラスチックフィルムなどが挙げられる。また、展示物などの収納物を保護し、かつ、視認性を確保する部分を構成するガラス、プラスチック、プラスチックフィルムなども挙げられる。プラスチック、プラスチックフィルムの材料としてはＰＥＴ（ポリエチレンテレフタレート）などが挙げられる。

【００３８】

好適な応用例として、本発明の光吸収性反射防止体をＣＲＴの前面発光板（パネル）として用いた場合が挙げられる。本発明における光吸収性反射防止膜をこうしたパネルに成膜後、ＣＲＴを構成するほかの２つの構成部材であるファンネルと電子銃を、低融点粉末ガラスを接着剤として用いて加熱し、パネルに融着する必要がある。この加熱融着工程は、約４５０℃の温度にこれら構成部材を密着した状態で３０分間維持するものであり、ＣＲＴの完成のためには、この工程を２回行う必要がある。この加熱融着工程において、本発明におけるバリア層は、酸窒化チタン膜の酸化を防止する役目を負うことになる。

【００３９】

【実施例】

以下の例において、酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比はＥＳＣＡと

ヘリウムのラザフォード散乱法から求めた。この手順を以下に詳しく述べる。ラザフォード散乱法のための試料として、グラファイト基板上に酸窒化チタンを１００ｎｍ成膜し、この上に、酸化防止と汚染防止のために窒化シリコンを１０ｎｍ成膜した。この試料について入射エネルギー２．３ＭｅＶを持つ質量数４のＨｅ正イオンによる後方散乱強度のエネルギー分光を行い、酸素のチタンに対する原子数比を求めた。この値の誤差は、通常１０％以内である。

【００４０】

一方、ラザフォード散乱法において用いた酸窒化チタンと同じ成膜条件でソーダライムガラス上に酸窒化チタンを２０ｎｍ成膜し、この上に、窒化シリコンを３ｎｍ成膜したものを用意し、これをアルゴンイオンで４分間スパッタすることにより、汚染されていない酸窒化チタンを真空中で露出させ、この表面の組成分析をＥＳＣＡにより行った。このＥＳＣＡにより得られた酸素に対するチタンの原子数比とラザフォード散乱により得られた酸素に対するチタンの原子数比との比を求め、ＥＳＣＡにより得られた酸素に対するチタンの原子数比を補正するための係数として用いた。

【００４１】

ＥＳＣＡでは、アルゴンイオンのスパッタによる表面反応層と汚染層の除去が必要となるが、この処理により、酸素のチタンに対する原子数比は、実際のものより小さくなる。また、さらに、このスパッタの時間とともに酸素のチタンに対する原子数比は徐々に小さくなる。したがって以下の例における酸窒化チタンの酸素に対するチタンの原子数比は、各々の例の条件で前記同様に、ソーダライムガラス上に酸窒化チタン２０ｎｍ、窒化シリコン３ｎｍをこの順に成膜し、アルゴンイオンによるスパッタを４分間行って、ＥＳＣＡにより組成分析し、先に求めた補正係数を用いて求めた。

【００４２】

また、低反射波長範囲の大小を判定するために、反射率が０．６％となる低波長側の波長で、高波長側の波長を除したものをバンド幅比と定義し、これを求めた。

【００４３】

（例１）

成膜室を２μＴｏｒｒまで排気した後、窒素ガス濃度１０体積％、酸素ガス濃度０．６９体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを成膜室に導入し、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのチタンターゲットに０．２６ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚９ｎｍの酸窒化チタンをソーダライムガラス平板上に形成した。

【００４４】

次に、窒素ガス濃度３０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに０．３９ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚５ｎｍの窒化シリコンを形成した。

【００４５】

次に、酸素ガス濃度６０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに０．７７ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚９０ｎｍのシリカを形成した。

【００４６】

得られた試料の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比は０．２１であった。得られた試料の膜の形成されていないガラス面に黒色塗料を塗布し、膜の形成されている側の分光反射率を測定した。得られた分光反射率を図１に示す。バンド幅比は１．７１であった。このように、低反射波長範囲のきわめて広い光吸収性反射防止体が得られた。

【００４７】

（例２（比較例））

酸窒化チタン形成工程のスパッタガスとして、窒素ガス濃度１０体積％、酸素ガス濃度０．６９体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスに代えて、窒素ガス濃度１０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いた以外は例１と同様にして、膜厚９ｎ

ｍの窒化チタンをソーダライムガラス平板上に形成した。次に、例１と同様にして、膜厚５ｎｍの窒化シリコンと膜厚９０ｎｍのシリカをこの順序で形成した。

【００４８】

得られた試料の窒化チタンにも酸素が微量含まれ、その酸素のチタンに対する原子数比は０．０９であった。例１と同様にして測定した、膜の形成されている側の分光反射率を図２に示す。バンド幅比は１．４６４であった。例１と比べれば、スパッタガス中に酸素を混入しなければ、低反射性能が不充分であることがわかる。

【００４９】

（例３（比較例））

酸窒化チタン形成工程のスパッタガスとして、窒素ガス濃度１０体積％、酸素ガス濃度０．６９体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスに代えて、窒素ガス濃度１０体積％、酸素ガス濃度１．８５体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いた以外は例１と同様にして、膜厚９ｎｍの酸窒化チタンをソーダライムガラス平板上に形成した。次に、例１と同様にして、膜厚５ｎｍの窒化シリコンと膜厚９０ｎｍのシリカを形成した。

【００５０】

得られた試料の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比は０．７８であった。例１と同様にして測定した、膜の形成されている側の分光反射率を図３に示す。バンド幅比は１．０９１であった。例１と比べれば、酸窒化チタンに含まれる酸素濃度が適当でない酸窒化チタンを光吸収性物質として用いると得られる光吸収性反射防止体の低反射範囲は狭く、低反射性能が不充分であることがわかる。

【００５１】

（例４）

酸窒化チタン形成工程のスパッタガスとして、窒素ガス濃度１０体積％とし、酸素ガス濃度を各種濃度に変化させ、残部アルゴンガスとしたスパッタガスを用いた以外は例１と同様にして各種光吸収性反射防止体を得た。

【００５２】

得られた試料の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比、バンド幅比を求め、縦軸をバンド幅比とし、横軸を酸素のチタンに対する原子数比として図４にプロットした。なお、図４には、例１～３の値も併せてプロットしてある。

【００５３】

図４より、酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比の増加とともに、バンド幅比はいったん増加した後に減少する、すなわち、低反射範囲は広くなった後に再び狭くなることがわかる。このことから、光吸収性反射防止体の所望の低反射性能に応じて、酸窒化チタンに含まれる酸素が特定の範囲になるように酸窒化チタンを形成する必要があることがわかる。

【００５４】

図４より、低反射の波長範囲の広い、すなわち、バンド幅比が１．５以上となる反射防止体に用いられる酸窒化チタンの酸素原子数のチタン原子数に対する比は０．１１～０．３３となる。

【００５５】

より低反射能が要求される用途に対しては、さらに低反射の波長領域の広い、すなわち、バンド幅比が１．６０以上となる酸窒化チタンが用いられ、酸素原子数のチタン原子数に対する比は０．１４～０．２８となる。

【００５６】

さらにより厳しい低反射能が要求される用途に対しては、さらに低反射の波長領域の広い、すなわち、バンド幅比が１．６５以上となる酸窒化チタンが用いられ、酸素原子数のチタン原子数に対する比は０．１６～０．２６となる。

【００５７】

得られた光吸収性反射防止体の可視光透過率を測定したところ、図７のようになった。図

７より、酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比の増加に伴い、光吸収性反射防止体の可視光透過率は、単調に増加していることがわかる。

【００５８】

（例５）

例１と同様にして、膜厚９ｎｍの酸窒化チタンをソーダライムガラス平板上に形成した。次に、酸素ガス濃度６０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに０．３４ｋＷの電力を投入して、膜厚９０ｎｍのシリカを形成した。

【００５９】

得られた試料の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比は０．２５であった。例１と同様にして測定した、膜の形成されている側の分光反射率を図５に示す。バンド幅比は１．６４９であった。このように、低反射波長範囲のきわめて広い光吸収性反射防止体が得られた。例１と比較して、例５の低反射領域はわずかに狭いが、これは、酸窒化チタンが、シリカの成膜時に若干酸化されたためと考えられる。

【００６０】

（例６）

成膜室を２μＴｏｒｒまで排気した後、窒素ガス濃度１０体積％、酸素ガス濃度０．６９体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを成膜室に導入し、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのチタンターゲットに０．２６ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚１５ｎｍの酸窒化チタンをソーダライムガラス平板上に形成した。

【００６１】

次に、窒素ガス濃度３０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに０．３９ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚５ｎｍの窒化シリコンを形成した。

【００６２】

次に、酸素ガス濃度４０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのチタンターゲットに、０．７７ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚１８ｎｍの酸化チタンを形成した。

【００６３】

次に、酸素ガス濃度６０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２０ｃｍ×７ｃｍ×０．５ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに０．７７ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚６３ｎｍのシリカを形成した。

【００６４】

得られた試料の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比は０．２１であった。例１と同様にして測定した、膜の形成されている側の分光反射率を図６に示す。バンド幅比は１．８００であった。このように、低反射波長範囲のきわめて広い光吸収性反射防止体が得られた。

【００６５】

（例７）

成膜室を４μＴｏｒｒまで排気した後、窒素ガス濃度１０体積％、酸素ガス濃度０．６９体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを成膜室に導入し、２００ｃｍ×７０ｃｍ×１．２ｃｍの大きさのチタンターゲットに２６ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚９ｎｍの酸窒化チタンをＣＲＴのパネル上に形成した。

【００６６】

次に、窒素ガス濃度３０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２００ｃｍ×７０ｃｍ×１ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに３９ｋＷの電力を投入して、直流反応性スパッタ法により膜厚５ｎｍの窒化シリコンを形成した。

【００６７】

次に、酸素ガス濃度６０体積％、残部アルゴンガスからなるスパッタガスを用いて、２００ｃｍ×７０ｃｍ×１ｃｍの大きさのｎ型シリコンターゲットに７７ｋＷの電力を投入し

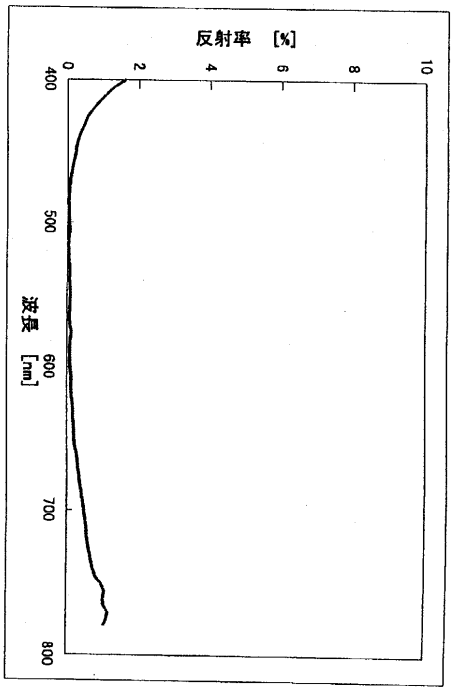
て、直流反応性スパッタ法により膜厚９０ｎｍのシリカを形成した。
得られた試料の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比は０．２１であった。

【００６８】
ＣＲＴを完成させるべく、４５０℃の大気中に３０分置く熱処理を２回繰り返した。熱処理後、膜の形成されている側の分光反射率を測定したが、熱処理前後でほとんど変化しないことが確認された。
この結果から、本発明の光吸収性反射防止体は、充分な耐熱性を持っていることがわかる。

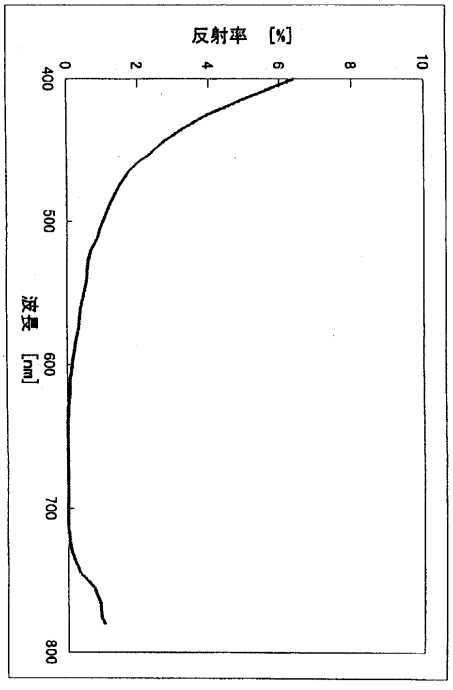
【００６９】
【発明の効果】
本発明の光吸収性反射防止体は、単純な層構成で、充分な反射防止特性を発現する。また、耐熱性に優れている。本発明の光吸収性反射防止体は、特に、ＣＲＴ用パネルやＣＲＴの前面に取り付けられるテレパネルとして好ましく用いられる。

【図面の簡単な説明】
【図１】例１の分光反射率を示すグラフ。
【図２】例２の分光反射率を示すグラフ。
【図３】例３の分光反射率を示すグラフ。
【図４】例１～４の酸窒化チタンに含まれる酸素のチタンに対する原子数比とバンド幅比との関係を示すグラフ。
【図５】例５の分光反射率を示すグラフ。
【図６】例６の分光反射率を示すグラフ。
【図７】酸素のチタンに対する原子数比と可視光透過率との関係を示すグラフ。

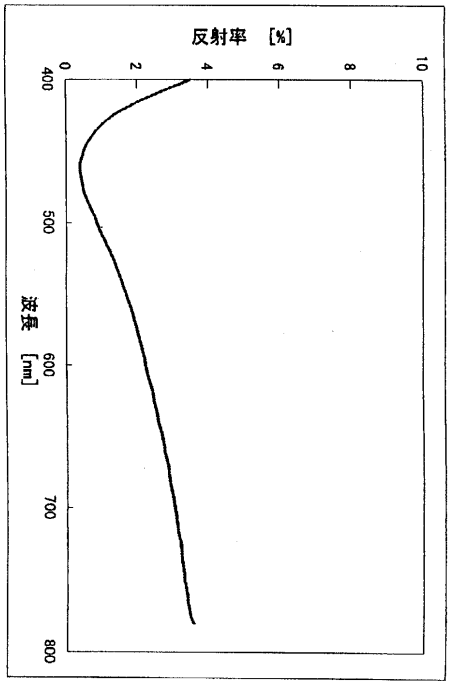
【図１】



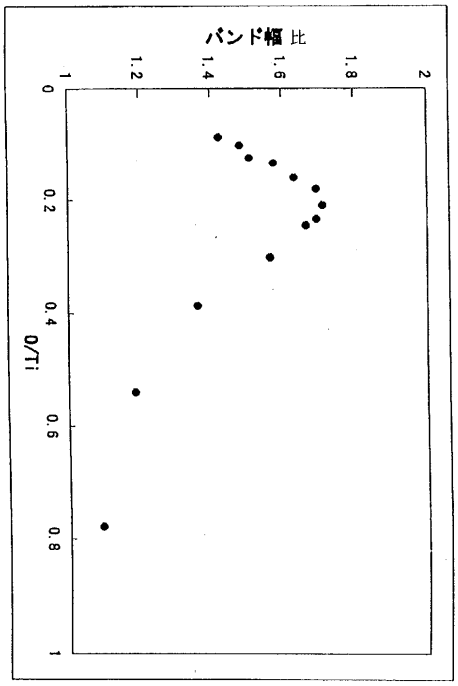
【図２】



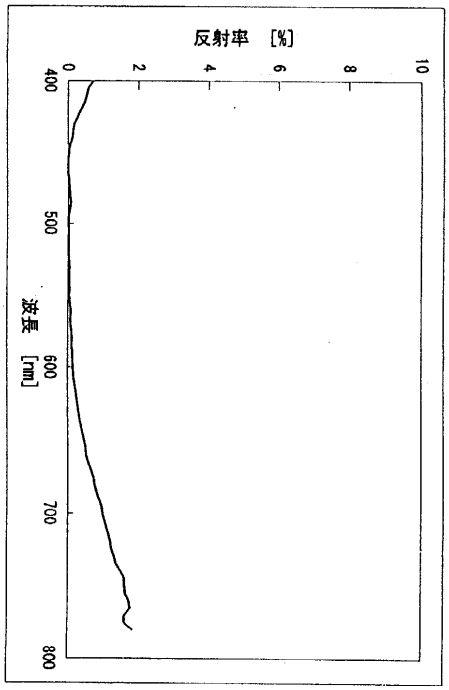
【図３】


反射率 [%]
0
2
4
6
8
10
400
500
600
700
800
波長 [nm]

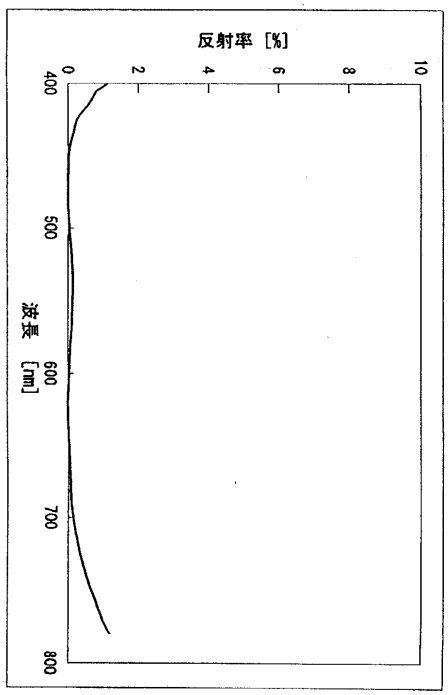
【図４】


バンド幅比
1
1.2
1.4
1.6
1.8
2
0
0.2
0.4
0.6
0.8
1
O/Ti

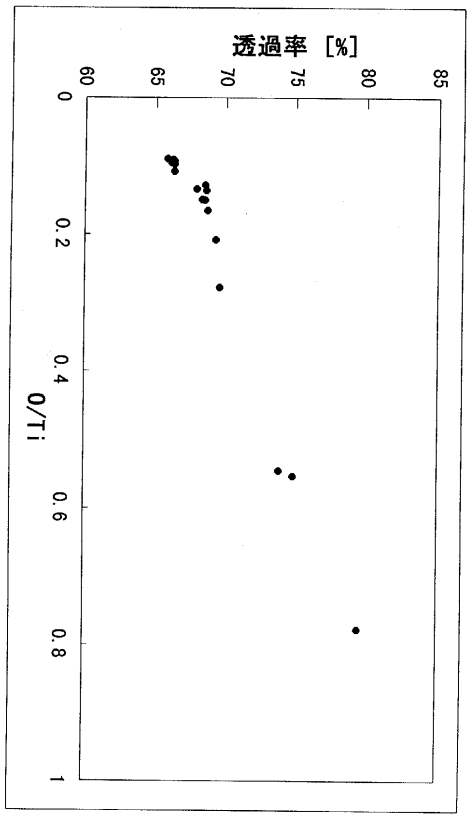
【図５】


反射率 [%]
0
2
4
6
8
10
400
500
600
700
800
波長 [nm]

【図６】


反射率 [%]
0
2
4
6
8
10
400
500
600
700
800
波長 [nm]

【図７】



フロントページの続き

合議体
審判長　板橋　一隆
審判官　小川　慶子
審判官　斎藤　克也

(56)参考文献　特開平７－１１３９０１（ＪＰ，Ａ）
特開平７－１８７７１３（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９７／２７９９７（WO，Ａ１）
特開平９－８０２０５（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－３５６７０６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C15/00-23/00,G02B1/10-1/12