(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2014/010400 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/58 (2006.01)　*C03C 17/245* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)　*C03C 17/36* (2006.01)
B60J 1/00 (2006.01)　*C23C 14/34* (2006.01)
C01G 23/07 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067284

(22) 国際出願日: 2013 年 6 月 24 日(24.06.2013)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2012-153497 2012 年 7 月 9 日(09.07.2012) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 木原　直人 (KIHARA, Naoto); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 見矢木　崇平 (MIYAGI, Takahira); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名　謙治，外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地　ＳＩＡ神田スクエア４階 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

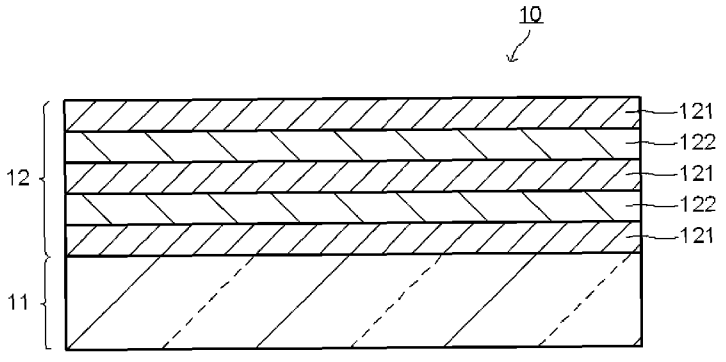
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING LAMINATE BODY AND LAMINATE BODY

(54) 発明の名称 : 積層体の製造方法および積層体

[図1]



(57) **Abstract**: A method for manufacturing a laminate body having a titanium oxide layer mainly composed of rutile-type titanium oxide is provided, the method for manufacturing a laminate body being capable bringing the temperature during film formation and the heat-processing temperature after film formation to a relatively low temperature. The method for manufacturing a laminate body has a film formation step and a heat-processing step. The film formation step forms a precursor layer by sputtering using a titanium target containing 1 to 5 atomic% of at least one additive element selected from Ni, Fe, and Cu, on a transparent substrate at a temperature of 150°C or less. In the heat-processing step, the transparent substrate on which the precursor has been formed is heat treated at a temperature of 550 to 750°C to obtain a titanium oxide layer mainly composed of rutile-type titanium oxide.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/010400 A1

ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を有する積層体の製造方法であって、成膜時の温度および成膜後の熱処理温度を比較的低温にできる積層体の製造方法を提供する。　積層体の製造方法は、成膜工程と熱処理工程とを有する。成膜工程は、１５０℃以下の温度の透明基体上に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕから選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子%含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により前駆体層を成膜する。熱処理工程は、前駆体層が形成された透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得る。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体の製造方法および積層体

技術分野

[0001] 本発明は、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を有する積層体を製造するための積層体の製造方法、および該製造方法によって製造される積層体に関する。

背景技術

[0002] ディスプレイや開口部材を高機能化するために、例えばディスプレイの表示画面や開口部材の開口面に光学コーティングが設けられる。光学コーティングとしては、例えば、写り込みを低減するための反射防止膜、室内等の温度上昇を防止するための赤外線反射膜が挙げられる。反射防止膜、赤外線反射膜等の光学コーティングとしては、例えば、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とを交互に積層した誘電体多層膜が挙げられる。

[0003] 誘電体多層膜は、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層との屈折率差が大きいほど、全体の層数および厚さを低減でき、設計の自由度を大きくできるとともに生産性を良好にでき、光学特性が向上する。このため高屈折率誘電体として、高屈折率を有するものがこれまで以上に必要とされてきている。

[0004] 高屈折率誘電体としては、例えば、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、窒化ケイ素等が挙げられ、これらのなかでも高屈折率を有するものとして酸化チタンが挙げられる。低屈折率誘電体としては、フッ化マグネシウム、酸化ケイ素等が挙げられ、これらのなかでも耐熱性の良好なものとして酸化ケイ素が挙げられる。

[0005] 酸化チタンは、結晶構造によって屈折率が異なり、例えば、波長５５０ｎｍでの屈折率で、アモルファス型の屈折率は２．２～２．３２、アナターゼ型の屈折率は２．５３、ルチル型の屈折率は２．６６である。光学特性を向上させる観点からは、高い屈折率が得られるルチル型が好ましい。従来、ルチル型酸化チタンを得るために９００℃以上の高温で熱処理する方法が知ら

れているが、比較的低温での熱処理によってルチル型酸化チタンを得ることは必ずしも容易でなかった。このため、各種のドーパントを含有させてルチル型酸化チタンを得ることが知られている。

[0006] 例えば、Ｎｂ、Ｔａ、Ｍｏ、Ａｓ、Ｓｂ、Ａｌ、Ｈｆ、Ｓｉ、Ｇｅ、Ｚｒ、Ｗ、Ｃｏ、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｓｎ、Ｎｉ、Ｖ、Ｍｎ、Ｔｃ、Ｒｅ、Ｐ、およびＢｉからなるドーパント群から選ばれる１または２以上を添加してルチル型酸化チタンを得ることが知られている（例えば、特許文献１参照）。しかし、成膜時に１５０℃以上に加熱するものであって、成膜後に熱処理するものではなく、ドーパントの熱処理に対する影響については必ずしも明らかでない。

[0007] また、酸化チタンと、微量のＣｒ、Ｖ、Ｆｅ、またはＮｉとを含むスパッタ源を用いて、光触媒膜を成膜することが知られている（例えば、特許文献２参照）。しかし、光触媒には一般アナターゼ型の酸化チタンが用いられており、ルチル型酸化チタンが得られることについては必ずしも明らかでない。さらに、成膜時に２００℃以上に加熱するものであり、成膜後に熱処理するものではなく、ドーパントの熱処理に対する影響については必ずしも明らかでない。

[0008] さらに、ドーパントを含有する金属ドープＴｉO_xターゲット（但し、ｘは０．５～１．９９）を用いてスパッタすることが知られている（例えば、特許文献３参照）。しかし、Ｎｂ以外のドーパントの具体的な効果については、必ずしも明らかでない。さらに、成膜時に２００℃以上に加熱するものであり、成膜後に熱処理するものではなく、ドーパントの熱処理に対する影響について必ずしも明らかでない。

[0009] また、ドーパントが添加された酸化チタンからなる前駆体層を形成した後、前駆体層を還元雰囲気下で熱処理して金属酸化物層を得ることが知られている（例えば、特許文献４参照）。しかし、Ｎｂ以外のドーパントの具体的な効果については、必ずしも明らかでない。さらに、成膜時に２００℃以上に加熱するものであり、熱処理によってアナターゼ型の酸化チタンが得られ

るが、ルチル型酸化チタンが得られることについては必ずしも明らかでない。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：国際公開第２００９／０２８５６９号パンフレット

特許文献2：日本特開２００１－１０４７９８号公報

特許文献3：日本特開２００６－１４４０５２号公報

特許文献4：日本特開２００８－０８４８２４号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであって、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を有する積層体の製造方法であって、成膜時の温度を１５０℃以下にでき、かつ成膜後の熱処理温度を７５０℃以下といった比較的低温にできる積層体の製造方法の提供を目的とする。また、本発明は、このような製造方法によって製造される積層体の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明の積層体の製造方法は、成膜工程と、熱処理工程とを有する。成膜工程は、１５０℃以下の温度の透明基体上に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により前駆体層を成膜する。熱処理工程は、前駆体層が形成された透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を有する積層体を得る。

[0013] 本発明の積層体は、透明基体上に、少なくとも１層の高屈折率誘電体層と、少なくとも１層の低屈折率誘電体層または金属層とが交互に積層された多層膜を含む光学膜を有する積層体であって、前記高屈折率誘電体層の少なく

とも１層は、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用してスパッタリング法により前駆体層を成膜する成膜工程と、前記前駆体層が形成された前記透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンを主とする酸化チタン層を得る熱処理工程とを経て形成された酸化チタン層であることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明の積層体の製造方法によれば、成膜時の温度を１５０℃以下とし、かつ成膜後の熱処理温度を７５０℃以下といった比較的低温下で、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を有する積層体を製造できる。また、本発明の積層体によれば、本発明の製造方法によって形成された酸化チタン層を有することから、生産性に優れる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]積層体の一実施形態を模式的に示す断面図。

[図2]積層体の使用例の一例を模式的に示す断面図。

[図3]積層体の使用例の他の例を模式的に示す断面図。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の積層体の製造方法および積層体の実施形態について説明する。

実施形態の積層体の製造方法は、成膜工程と熱処理工程とを有する。成膜工程は、１５０℃以下の温度の透明基体上に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により酸化チタンから主としてなる前駆体層を成膜する。熱処理工程は、前駆体層が形成された透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得る。

[0017] ここで、ルチル型酸化チタンから主としてなるとは、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル

型酸化チタンの質量での割合（ルチル型酸化チタン／（アナターゼ型酸化チタン＋ルチル型酸化チタン））が８０％以上であることを意味する。

[0018] 実施形態の積層体の製造方法によれば、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用してスパッタリング法により前駆体層を成膜することで、前駆体層の成膜時の透明基体の温度を１５０℃以下にすることができるとともに、その後の熱処理温度を７５０℃以下といった比較的低温下で、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得ることができる。

以下、各工程について具体的に説明する。

[0019] 成膜工程は、既に説明したように、１５０℃以下の温度の透明基体上に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により前駆体層を成膜する。

[0020] 前駆体層は、後工程である熱処理工程によって、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層となるものである。前駆体層としては、例えば、アモルファス状態の酸化チタンからなるもの、アナターゼ型酸化チタンからなるもの、アナターゼ型酸化チタンと少量のルチル型酸化チタンとからなるものが挙げられ、これらのいずれであってもよい。また、前駆体層は、酸素欠陥を有するものであってもよく、例えば、一般式：TiO_{2-x}（ｘは０＜ｘ≦１を満たす実数である）で表されるものであってもよい。さらに、前駆体層は、透明基体上に直接形成してもよいし、透明基体上に他の層を介して形成してもよい。

[0021] 透明基体としては、特に制限されず、例えば、車両用、特に自動車用の窓ガラスや通常使用されているフロート法によって製造されたソーダライムガラス等の無機質の透明性があるガラス板を使用できる。ガラス板には、クリアガラス、高透過ガラス等の無色のもの、熱線吸収ガラス等の緑、その他所望の色に着色されたものともに使用できるが、可視光透過率を考慮すると、クリアガラス、高透過ガラス等の無色ガラスが好ましい。また、風冷強化ガ

ラス、化学強化ガラス等の各種強化ガラスも使用できる。さらには、ホウケイ酸塩ガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス等の各種ガラスを用いることができる。透明基体の厚さは、必ずしも制限されないが、例えば１～２０ｍｍが好ましい。

[0022] 成膜工程では、スパッタリングターゲットとして、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを用いる。すなわち、Ｔｉと、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素との合計量に対する添加元素の合計量の割合が１～５原子％であるチタンターゲットを用いる。添加元素は、１種のみを含有してもよいし、２種以上を含有してもよい。なお、チタンターゲットは、基本的に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕ以外の添加元素を含有しないことが好ましいが、影響の無い範囲で（例えば１原子％以下）含有してもよい。

[0023] 添加元素の効果は必ずしも同一ではないが、添加元素の合計量での割合が１原子％未満の場合、後工程である熱処理工程によってルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得られないおそれがある。一方、添加元素の合計量での割合が５原子％を超える場合、酸化チタン層の可視光吸収率が高くなるとともに、ヘイズの発生が大きくなる。また、酸化チタン層が誘電体とならないおそれがある。添加元素の割合は、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を効率的に得る観点から、１．５原子％以上が好ましく、２原子％以上がより好ましい。また、添加元素の合計量での割合は、可視光吸収率やヘイズ等の光学特性の観点から、４．５原子％以下が好ましく、４原子％以下がより好ましい。

[0024] スパッタリング方式は、特に制限されず、ＤＣ（直流）スパッタリング方式、ＡＣ（交流）スパッタリング方式、高周波スパッタリング方式、マグネトロンスパッタリング方式等の各種方式を適用できる。これらの中でも、プロセスが安定しており、大面積への成膜が容易であることから、ＤＣスパッタリング方式、ＡＣスパッタリング方式が好ましい。

[0025] スパッタリング法は、反応性ガスを導入して行う反応性スパッタリング法が好ましい。成膜時のスパッタ圧力は、０．１～３Ｐａが好ましく、０．２～０．５Ｐａがより好ましい。反応性ガスとしては、少なくとも酸化性ガスを含有するものが用いられ、不活性ガスと酸化性ガスとの混合ガスが好適に用いられる。不活性ガスとしては、Ａｒ、Ｈｅ、Ｎｅ、Ｋｒ、およびＸｅから選ばれる１種または２種以上を使用できる。酸化性ガスとしては、O_2、O_3、H_2O、およびCO_2からなる群から選ばれる１種または２種以上を使用できる。これらの中でも、安全性と成膜装置の保守の観点からO_2が好ましい。

[0026] 反応性ガス中における酸化性ガスの濃度は、不活性ガスの流量と酸化性ガスの流量との割合の調整により行うことができる。酸化性ガスの流量は、反応性ガス中、２０～１００体積％が好ましく、２０～３０体積％がより好ましい。

[0027] 前駆体層の成膜時の透明基体の温度は、１５０℃以下であれば特に制限されない。ここで、透明基体の温度は成膜時間が長くなるとともに上昇するが、この場合には最も温度が高くなったときの温度が１５０℃以下となるようにする。１５０℃を超える場合には、別途加熱のための設備が必要となる場合があり、コストおよび生産性の観点からは効率的ではない。前駆体層の成膜時の透明基体の温度は、１５０℃以下であれば必ずしも限定されず、また添加元素の種類によっても異なるが、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を効率的に得る観点から、１００℃以上が好ましく、１０５℃以上がより好ましく、１１０℃以上がさらに好ましい。特に、添加元素がＮｉの場合には、１１５℃～１５０℃が好ましく、また、添加元素がＦｅの場合には、１４０℃～１５０℃が好ましく、添加元素がＣｕの場合には、１３０℃～１５０℃が好ましい。

[0028] 前駆体層の厚さは、添加元素の種類等によっても若干異なるが、３００ｎｍ以下が好ましい。なお、厚さは、特に断らない限り幾何学的厚さとする。前駆体層の厚さを３００ｎｍ以下とすることで、誘電体多層膜に好適なものとすることができるとともに、透明基体の温度も１５０℃以下に維持できる

。前駆体層の厚さは、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を効率的に得る観点から、１０ｎｍ以上が好ましく、５０ｎｍ以上がより好ましい。なお、前駆体層を熱処理して得られる酸化チタン層の厚さについても、１０ｎｍ以上３００ｎｍ以下が好ましい。

[0029] 熱処理工程は、前駆体層が形成された透明基体を５５０～７５０℃で熱処理して、前駆体層の酸化チタンを相転移させて、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層とする。熱処理工程は、大気中で行うことができる。熱処理温度が５５０℃未満の場合、ルチル型酸化チタンへと十分に相転移させることができない。熱処理温度は７５０℃もあれば、ルチル型酸化チタンへの相転移には十分であり、これ以下とすることが好ましい。また６００～７００℃であれば、透明基体がガラス板からなる場合、従来の湾曲ガラスの製造工程、特に曲げ加工工程をそのまま適用できるため、より好ましい。

[0030] ここで、ルチル型酸化チタンから主としてなるとは、既に説明したように、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（ルチル型酸化チタン／（アナターゼ型酸化チタン＋ルチル型酸化チタン））が８０％以上であることを意味する。なお、一般に、アモルファス状態等の酸化チタンを熱処理した場合、熱処理温度に依存し、アナターゼ型酸化チタンのみを含むもの、ルチル型酸化チタンのみを含むもの、またはこれらの両方を含むもの、のいずれかが得られる場合が多い。

[0031] 酸化チタン層におけるルチル型酸化チタンの質量での割合は、Ｘ線回折装置による結晶構造の観察により決定される。具体的には、Ｘ線回折装置により得られた回折スペクトルにおいて、アナターゼ型酸化チタンの（１０１）面の回折ピークの積分強度I_A、ルチル型酸化チタンの（１１０）面の回折ピークの積分強度I_Rをそれぞれ計算し、得られた積分強度から以下の式によって算出される。

$$R = \{1 / (1 + 0.79 I_A / I_R)\} \times 100$$

[0032] 酸化チタン層におけるルチル型酸化チタンの質量での割合は、酸化チタン

層を高屈折率なものとする観点から、８５％以上がより好ましく、９０％以上がさらに好ましく、９５％以上が特に好ましい。上記割合は、例えば、成膜工程に用いられるチタンターゲットにおける添加元素の含有量、同工程における透明基体の温度、熱処理工程における熱処理温度や熱処理時間によって調整できる。

[0033] 熱処理時間は、前駆体層の酸化チタンを相転移させて、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得ることができれば必ずしも制限されないが、ルチル型酸化チタンへと十分に相転移させる観点から、１分以上が好ましい。熱処理時間は、１分以上がより好ましく、５分以上がさらに好ましい。熱処理時間は、ルチル型酸化チタンへと相転移させるには３０分もあれば十分であり、これ以下とすることで生産性を良好にできる。熱処理時間は、２０分以下がより好ましく、１５分以下がさらに好ましい。

[0034] なお、熱処理工程は、必ずしも成膜工程毎に行う必要はない。例えば、成膜工程のみを複数回行った後、すなわち前駆体層を直接または他の膜を介して間接的に複数積層した後、熱処理工程を行って複数の前駆体層をまとめて熱処理してルチル型酸化チタンから主としてなる複数の酸化チタン層を得てもよい。このような方法によれば、複数の酸化チタン層を有する誘電体多層膜等を効率的に製造できる。

[0035] また、熱処理工程は、必ずしも酸化チタンの相転移を直接に目的としたものに限られず、所定の熱処理温度となるものであって、ルチル型酸化チタンへと十分に相転移させることができるものであれば特に制限されない。例えば、熱処理工程としては、自動車用フロントガラス等の湾曲ガラスを製造する際に行われる加熱を伴う曲げ加工の加熱を利用してもよい。

[0036] 自動車用フロントガラス等の湾曲ガラスは、例えば、平板ガラスに誘電体多層膜等の光学膜を形成した後、この光学膜を有する平板ガラスを切断して５５０℃以上の高温環境下で曲げ加工を行うことにより製造される。このような曲げ加工のための加熱を熱処理工程として利用することで、新たに熱処理工程を設ける必要がなく、従来の製造工程をそのまま適用できる。実施形

態の製造方法によれば、熱処理温度が７５０℃以下であることから、特に曲げ加工のための加熱を好適に利用できる。

[0037] 以下、実施形態の製造方法によって製造される積層体の具体例について説明する。

図１は、積層体の一実施形態を示す断面図である。

[0038] 積層体１０は、透明基体１１と、この透明基体１１に積層された光学膜１２とを有する。光学膜１２は、例えば、誘電体多層膜であって、高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２とが交互に積層された交互積層構造を有する。このうち、高屈折率誘電体層１２１の少なくとも一部、好ましくは全部が、実施形態の製造方法によって形成された酸化チタン層であり、すなわちルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層である。

[0039] 光学膜１２としては、例えば、車内温度の上昇を防止するための赤外線反射膜、ダッシュボードの写り込みを低減するための反射防止膜が挙げられる。

[0040] 光学膜１２としての赤外線反射膜は、必ずしも制限されないが、高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２とを合計した層数が５以上のものが好ましい。高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２との合計した層数を５以上とすることで、可視光透過率や近赤外線領域における反射率を高くできる。高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２との合計した層数は、光学特性等と生産性とを両立させる観点から、１３以下が好ましい。

[0041] 赤外線反射膜に複数の高屈折率誘電体層１２１が存在する場合、少なくとも１層の高屈折率誘電体層１２１が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層であればよいが、全ての高屈折率誘電体層１２１が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層であることが好ましい。すなわち、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により前駆体層を成膜する成膜工程と、前記前駆体層が形成された前記透明基体

を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンを主とする酸化チタン層を得る熱処理工程とを経て形成された酸化チタン層であることが好ましい。

[0042] 高屈折率誘電体層１２１として実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層以外の誘電体層を併用する場合、屈折率（波長５５０ｎｍでの屈折率、以下同様）が１．９０以上の高屈折率誘電体からなるものが好ましい。このような誘電体としては、各種の金属酸化物が挙げられる。

[0043] 金属酸化物としては、スズ、亜鉛、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、およびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属の酸化物を主成分とするものが挙げられる。なお、少なくとも１層の高屈折率誘電体層１２１は実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層であり、好ましくは全ての高屈折率誘電体層１２１が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層である。

[0044] 低屈折率誘電体層１２２は、屈折率が１．５以下、好ましくは１．２～１．５の低屈折率誘電体からなるものが好ましい。このような誘電体としては、例えば、酸化シリコン、フッ化マグネシウム等の低屈折率の誘電体の中から選ばれる少なくとも１種からなるものが好ましい。

[0045] 高屈折率誘電体層１２１の厚さは、必ずしも制限されないが、９０～１２０ｎｍが好ましく、９０～１１５ｎｍがより好ましい。低屈折率誘電体層１２２の厚さは、必ずしも制限されないが、１５０～１９０ｎｍが好ましく、１５５～１８５ｎｍがより好ましい。このような厚さとすることで、可視光透過率が高く赤外線反射率を良好にできる。

[0046] なお、高屈折率誘電体層１２１が複数存在する場合において、その最上層となるものの厚さについては、５～３０ｎｍが好ましく、６～２５ｎｍがより好ましい。また、低屈折率誘電体層１２２が複数存在する場合において、その最上層となるものの厚さについては、８～５０ｎｍが好ましく、１０～４５ｎｍがより好ましい。このようなものとすることで、表面の色調を、刺激色を帯びない中間的色調にできる。

[0047] 光学膜１２としての反射防止膜は、必ずしも制限されないが、高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２とを合計した層数が４以上のものが好ましい。高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２との合計した層数は、光学特性等と生産性とを両立させる観点から、１０以下が好ましい。

[0048] 反射防止膜に複数の高屈折率誘電体層１２１が存在する場合、少なくとも１層の高屈折率誘電体層１２１が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層であればよいが、好ましくは全ての高屈折率誘電体層１２１が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層である。反射防止膜における実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層以外の高屈折率誘電体層１２１、低屈折率誘電体層１２２は、赤外線反射膜の場合と同様の材料から構成できる。

[0049] 反射防止膜における高屈折率誘電体層１２１の厚さは、必ずしも制限されないが、８０～１２０ｎｍが好ましく、９０～１１０ｎｍがより好ましい。反射防止膜における低屈折率誘電体層１２２の厚さは、必ずしも制限されないが、８０～１２０ｎｍが好ましく、９０～１１０ｎｍがより好ましい。なお、高屈折率誘電体層１２１が複数存在する場合において、その最下層となるものの厚さについては、５～３０ｎｍが好ましく、６～２５ｎｍがより好ましい。また、低屈折率誘電体層１２２が複数存在する場合において、その最上層となるものの厚さについては、１０～５０ｎｍが好ましく、１５～４５ｎｍがより好ましい。

[0050] 光学膜１２としての赤外線反射膜としては、必ずしも誘電体多層膜からなる赤外線反射膜に限られず、例えば、高屈折率誘電体層（例えば、高屈折率酸化物層）と金属層とを交互に積層する多層膜であってもよい。高屈折率誘電体層と金属層との合計した層数は、３以上が好ましい。また、高屈折率誘電体層と金属層との合計した層数は、１９以下が好ましく、９以下がより好ましい。

[0051] 高屈折率誘電体層と金属層とを有するものについては、高屈折率誘電体層

が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層とされる。複数の酸化物層が存在する場合、少なくとも１層の高屈折率誘電体層が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層であればよく、全ての高屈折率誘電体層が実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層であってもよい。

[0052] 高屈折率誘電体層として実施形態の製造方法によって形成される酸化チタン層以外の酸化物層を併用する場合、屈折率が１．９０以上の高屈折率材料からなる酸化物層が好ましい。このような酸化物層としては、各種の金属酸化物からなるものが挙げられる。

[0053] 例えば、高屈折率材料からなる金属酸化物層を構成する金属酸化物としては、スズ、亜鉛、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、およびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属の酸化物を主成分とするものが挙げられる。一方、金属層を構成する金属は、銀を主成分とするものであり、銀のみからなるもの、または銀を主成分とする合金からなるものとすることができる。銀以外の構成成分は、例えばパラジウム、金、銅等であり、これら銀以外の構成成分の含有量は合計で０．３～１０原子％が好ましい。

[0054] 高屈折率誘電体層や金属層の厚さは、全体の層数や各層の構成材料によっても異なるが、例えば各高屈折率誘電体層は５～１００ｎｍが好ましく、各金属層は５～２０ｎｍが好ましく、全ての高屈折率誘電体層と金属層とを合わせた全体の層厚は５０～４００ｎｍが好ましく、１５０～３００ｎｍが好ましい。

[0055] 図２は、積層体１０の使用例を示したものであり、車両用、特に自動車用フロントガラスとしての赤外線反射膜を有する合わせガラスへの使用例を示したものである。

[0056] 合わせガラス３０は、ガラス板を透明基体１１とする積層体１０の光学膜１２側にポリビニルブチラール（ＰＶＢ）等の中間膜１３を介して他の透明基体（ガラス板）１４が貼り合わされている。積層体１０は、光学膜１２と

して赤外線反射膜を有しており、例えば、光学膜１２側が凹状となるような湾曲形状とされ、光学膜１２側が車内側となるように設けられる。他の透明基体１４としては、積層体１０の透明基体１１と同様のものを使用できる。

[0057] このような合わせガラス３０は、例えば、以下のようにして製造できる。

まず、平板状の透明基体（ガラス板）１１上に高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２とを交互に積層して光学膜１２を成膜する。この際、複数の高屈折率誘電体層１２１の少なくとも一部、好ましくは全部について、実施形態の製造方法における成膜工程を行って前駆体層を成膜する。また、その他の高屈折率誘電体層１２１と低屈折率誘電体層１２２とについては、公知の製造方法により製造できる。以下、この光学膜１２が形成された透明基体１１を積層体前駆体１０と記す。

[0058] その後、積層体前駆体１０の光学膜１２上に離型剤を塗布し、この離型剤上に他の湾曲していない平板状の透明基体（ガラス板）１４を重ね合わせた後、全体を曲げ加工用の成形型上に載置する。成形型は、例えば積層体前駆体１０の周縁部を下側から支持する形状を有する。この状態では、積層体前駆体１０および他の透明基体１４は、いずれも湾曲していない平板状となっている。

[0059] 次いで、積層体用前駆体１０および他の透明基体１４の周縁部を成形型によって下側から支持した状態で６００℃以上に加熱して軟化させ、積層体用前駆体１０および他の透明基体１４を自重曲げにより曲げ加工する。なお、自重曲げによる曲げ加工の代わりに、プレス曲げによる曲げ加工を行ってもよい。この結果、積層体用前駆体１０および他の透明基体１４は、製品形状と同様な湾曲形状となる。この際、同時に実施形態の製造方法における熱処理工程が行われて、前駆体層の酸化チタンが相転移されて、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層が得られ、結果として積層体１０が得られる。その後、積層体１０および他の透明基体１４を冷却して分離した後、洗浄して離型剤を除去する。

[0060] 離型剤の除去後、積層体１０の光学膜１２上に、可撓性のＰＶＢ等の中間

膜１３を重ね合わせ、さらに他の透明基体１４を重ね合わせて、熱圧着を行う。このようにして、合わせガラス３０を製造することができる。なお、積層体用前駆体１０、他の透明基体１４は、必ずしも両者を重ね合わせて曲げ加工を行う必要はなく、それぞれ単板で自重曲げやプレス曲げにより曲げ加工を行ってもよい。

[0061] 図３は、積層体１０の他の使用例を示したものであり、車両用、特に自動車用フロントガラスとしての反射防止膜を有する合わせガラスを示したものである。合わせガラス４０は、積層体１０の透明基体１１側にＰＶＢ等の中間膜１３を介して他の透明基体１４が貼り合わされている。積層体１０は、光学膜１２として反射防止膜を有しており、例えば、光学膜１２側が凹状となるような湾曲形状とされ、光学膜１２側が車内側となるように設けられる。このような合わせガラス３０については、例えば次のように製造できる。

平板状の透明基体１４面に離型剤を塗布し、この離型剤上に積層体前駆体１０を光学膜１２が上面となるように重ね合わせた後、全体を曲げ加工用の成形型上に載置する。成形型は、例えば透明基体１４の周縁部を下側から支持する形状を有する。この状態では、積層体前駆体１０および他の透明基体１４は、いずれも湾曲していない平板状となっている。次いで、積層体用前駆体１０および他の透明基体１４の周縁部を成形型によって下側から支持した状態で６００℃以上に加熱して軟化させ、積層体用前駆体１０および他の透明基体１４を自重曲げにより曲げ加工する。なお、自重曲げによる曲げ加工の代わりに、プレス曲げによる曲げ加工を行ってもよい。この結果、積層体用前駆体１０および他の透明基体１４は、製品形状と同様な湾曲形状となる。この際、同時に実施形態の製造方法における熱処理工程が行われて、前駆体層の酸化チタンが相転移されて、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層が得られ、結果として積層体１０が得られる。その後、積層体１０および他の透明基体１４を冷却して分離した後、洗浄して離型剤を除去する。離型剤の除去後、透明基体１４上に、可撓性のＰＶＢ等の中間膜１３を重ね合わせ、さらに積層体１０の透明基体１１を重ね合わせて、熱圧着を

行う。このようにして、合わせガラス４０を製造することができる。なお、積層体用前駆体１０、他の透明基体１４は、必ずしも両者を重ね合わせて曲げ加工を行う必要はなく、それぞれ単板で自重曲げやプレス曲げにより曲げ加工を行ってもよい。

[0062] 以上、実施形態の製造方法について説明したが、実施形態の製造方法によって製造される積層体としては、必ずしも透明基体上に複数の酸化チタン層が設けられるものに制限されず、透明基体上に単数の酸化チタン層が設けられるものであってもよい。また、実施形態の製造方法によって製造される積層体としては、必ずしも自動車用フロントガラスに限られず、自動車用サイドガラスまたはリアガラスであってもよいし、鉄道車両用、さらには、航空機用、建築用であってもよい。さらには、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ等のフラットディスプレイにおける前面板等であってもよい。

実施例

[0063] 次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

なお、以下の説明は本発明を限定するものではく、本発明の趣旨に沿った形での改変が可能である。

[0064] （例１）

スパッタリングターゲットとしてＮｉを３原子％含むチタンターゲット（Ｔｉ－３ａｔ％Ｎｉ）を用いて、ＤＣパルス電源（アドバンスエネジー社製）を用いた反応性スパッタ法によって、透明基体としてのソーダライムガラス板（１００ｍｍ×１００ｍｍ×２ｍｍｔ）上に前駆体層としてＮｉがドープされた酸化チタン層を成膜した。前駆体層の成膜は、全圧を０．３Ｐａ、印加電力を１０００Ｗとし、不活性ガスとして、アルゴンを４０ｓｃｃｍ、酸素を１０ｓｃｃｍ、それぞれ導入して行った。

[0065] この際、透明基体の温度を９０～１５０℃の範囲内で変更して成膜を行った。なお、透明基体の温度としては、サーモラベル（日油社製）により前駆体層の表面温度を測定した。前駆体層の表面温度の調整は、前駆体層の厚さを変更することによる成膜時間の変更によって行い、最も温度が高くなった

ときの温度を表面温度とした。

[0066] 前駆体層の成膜後、前駆体層が設けられた透明基体をベルト炉（ＤＥＮＫＯ社製）により、７００℃、１７分の条件で熱処理して積層体を得た。

[0067]（例２）

スパッタリングターゲットとしてＦｅを３原子％含むチタンターゲット（Ｔｉ－３ａｔ％Ｆｅ）を用いた以外は、例１と同様にして積層体を得た。

[0068]（例３）

スパッタリングターゲットとしてＣｕを３原子％含むチタンターゲット（Ｔｉ－３ａｔ％Ｃｕ）を用いた以外は、例１と同様にして積層体を得た。

[0069]（例４）

スパッタリングターゲットとしてチタンターゲット（Ｔｉ）を用いた以外は、例１と同様にして積層体を得た。

[0070] 例１～４の製造方法により得られた積層体について、以下に示すように結晶構造の評価を行った。

[0071]（結晶構造）

積層体における酸化チタン層の結晶構造をＸ線回折装置（Ｓｈｉｍａｚｄｕ社製、商品名：ＲＩＮＴ－２５００）を用いて測定を行った。Ｘ線源は、管電流２００ｍＡ、管電圧２００Ｖ、ＣｕＫα線を使用した。入射角度ωを０．５度に固定して、２０～４０度の範囲で測定した。

[0072] また、得られた回折スペクトルについて、解析ソフト（ＪＡＤＥ６．０）を用いて、バックグラウンドの除去、回折ピークサーチを実施し、アナターゼ型酸化チタンの（１０１）面の回折ピークの積分強度I_A、ルチル型酸化チタンの（１１０）面の回折ピークの積分強度I_Rをそれぞれ計算した。得られた積分強度から以下の式によって質量割合を算出した。

$$R = \{1 / (1 + 0.79 I_A / I_R)\} \times 100$$

[0073] 表１に、成膜時の透明基体の温度（前駆体層の表面温度）と、熱処理後の酸化チタン層の結晶構造および厚さとをまとめて示す。なお、一部については、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチ

ル型酸化チタンの質量での割合を併記した。

[0074] 表１中、「Ａｎ」はアナターゼ型酸化チタンのみからなるもの、「Ａｎ＋Ｒ」はアナターゼ型酸化チタンおよびルチル型酸化チタンからなるもの、「―」は製造および評価を行っていないことをそれぞれ示す。「Ａｎ＋Ｒ」の下に併記した括弧内の数値は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合を示す。

[0075] なお、例１～３のうち、結晶構造が「Ａｎ＋Ｒ」で示されるものであって括弧内の数値（Ｒ）が８０％以上であるものが本発明の実施例である。

[0076] [表1]

成膜時の透明基体[℃]	例1(Ti-3at%Ni)		例2(Ti-3at%Fe)		例3(Ti-3at%Cu)		例4(Ti)	
	結晶構造	厚さ[nm]	結晶構造	厚さ[nm]	結晶構造	厚さ[nm]	結晶構造	厚さ[nm]
90	An	69	An	64	—	—	—	—
95	—	—	—	—	An	66	—	—
100	An+R (R:18.4%)	97	An	85	—	—	An+R (R:10.1%)	81
115	An+R (R:98.4%)	124	—	—	—	—	An+R (R:15.3%)	126
125	—	—	An+R (R:14.9%)	133	An+R (R:61.1%)	220	An+R (R:27.3%)	176
130	An+R (R:96.2%)	172	An+R (R:70.7%)	160	—	—	An+R (R:28.5%)	251
140	An+R (R:94.4%)	207	—	—	An+R (R:95.4%)	275	An+R (R:40.7%)	301
150	An+R (R:96.1%)	276	An+R (R:91.0%)	214	—	—	An+R (R:32.0%)	351

[0077] 表１から明らかなように、スパッタリングターゲットとして、Ｎｉ、Ｆｅ、またはＣｕを３原子％含むチタンターゲットを用いた例１～３の製造方法によれば、成膜時の透明基体の温度にもよるが、熱処理温度を７００℃として、ルチル型酸化チタンのみからなるもの、またはアナターゼ型およびルチル型酸化チタンからなるものであってルチル型酸化チタンの質量での割合が８０％以上のものを得られることがわかる。

[0078] 特に、例１の製造方法のようにＮｉを含むチタンターゲットを用いること

で、アナターゼ型およびルチル型酸化チタンからなるものであってルチル型酸化チタンの質量での割合が８０％以上のものを得やすいことがわかる。

[0079] 一方、スパッタリングターゲットとして、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕのいずれも含まないチタンターゲットを用いた例４の製造方法では、いずれもルチル型酸化チタンの質量での割合が４０％以下のものしか得られないことがわかる。なお、表には示していないが、Ｎｂを３原子％含むチタンターゲットを用いた場合にもルチル型酸化チタンの質量での割合が４０％以下であるものしか得られず、特に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕから選ばれる少なくとも１種を含むチタンターゲットを用いることが、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得るために有効であることがわかる。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明の積層体の製造方法によれば、成膜時の温度を１５０℃以下とし、かつ成膜後の熱処理温度を７５０℃以下といった比較的低温下で、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を有する積層体を製造でき、かかる酸化チタン層を有する積層体は、反射防止膜、赤外線反射膜等の光学コーティング用として有用である。

なお、２０１２年７月９日に出願された日本特許出願２０１２－１５３４９７号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

[0081] １０…積層体、１１…透明基体、１２…光学膜、１３…中間膜、１４…他の透明基体、３０…合わせガラス、１２１…高屈折率誘電体膜、１２２…低屈折率誘電体膜。

請求の範囲

[請求項1] １５０℃以下の温度の透明基体上に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により前駆体層を成膜する成膜工程と、

前記前駆体層が形成された前記透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層を得る熱処理工程と、

を有することを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項2] １５０℃以下の温度の透明基体上に、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用して、スパッタリング法により前駆体層を成膜する成膜工程と、

前記前駆体層が形成された前記透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、前記前駆体層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（ルチル型酸化チタン／（アナターゼ型酸化チタン＋ルチル型酸化チタン）が８０％以上である酸化チタン層を得る熱処理工程と、

を有することを特徴とする積層体の製造方法。

[請求項3] 前記酸化チタン層は誘電体である請求項１または２に記載の積層体の製造方法。

[請求項4] 前記酸化チタン層の厚さは１０～３００ｎｍである請求項１乃至３のいずれか１項に記載の積層体の製造方法。

[請求項5] 前記透明基体はソーダライムガラスである請求項１乃至４のいずれか１項に記載の積層体の製造方法。

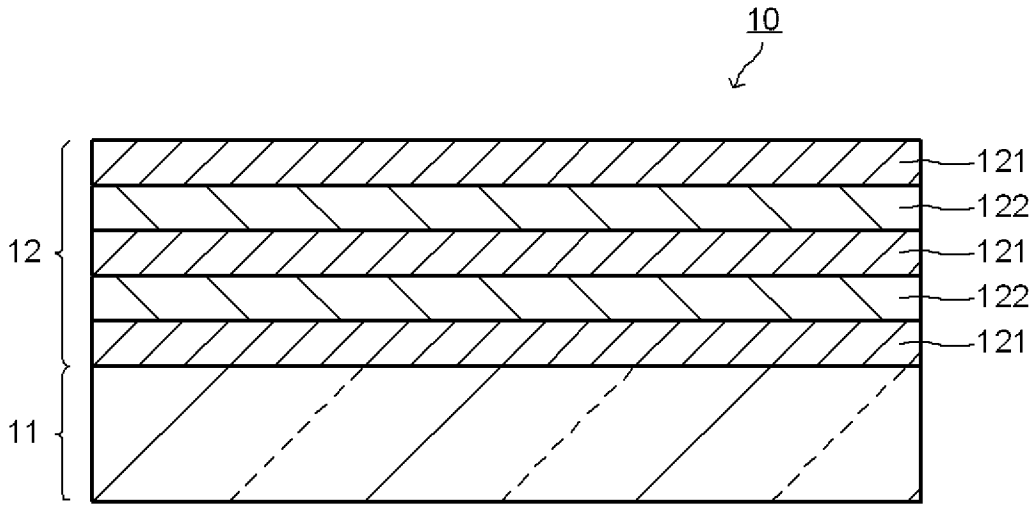
[請求項6] 前記透明基体は自動車用ガラスである請求項１乃至５のいずれか１項に記載の積層体の製造方法。

[請求項7] 透明基体上に、少なくとも１層の高屈折率誘電体層と、少なくとも

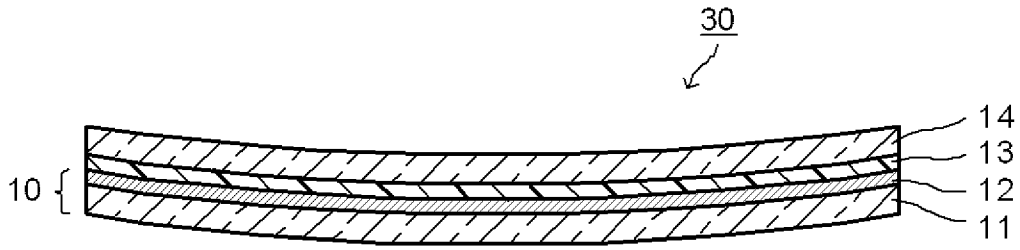
１層の低屈折率誘電体層または金属層とが交互に積層された多層膜を含む光学膜を有する積層体であって、前記高屈折率誘電体層の少なくとも１層は、Ｎｉ、Ｆｅ、およびＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の添加元素を１～５原子％含むチタンターゲットを使用してスパッタリング法により前駆体層を成膜する成膜工程と、前記前駆体層が形成された前記透明基体を５５０～７５０℃の温度で熱処理して、ルチル型酸化チタンを主とする酸化チタン層を得る熱処理工程とを経て形成された酸化チタン層であることを特徴とする積層体。

［請求項8］ 前記光学膜は赤外線反射膜または反射防止膜である請求項７に記載の積層体。

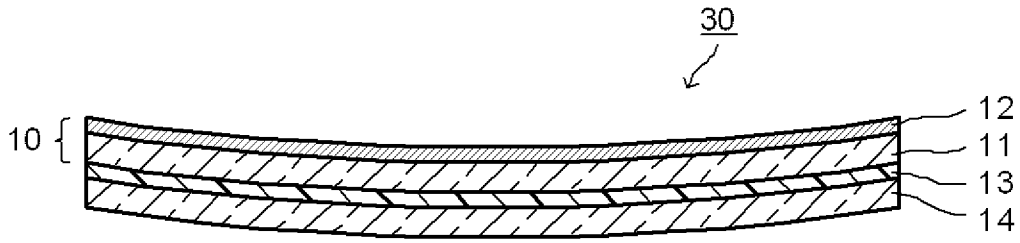
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067284

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C23C14/58(2006.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *B60J1/00*(2006.01)i, *C01G23/07*(2006.01)i, *C03C17/245*(2006.01)i, *C03C17/36*(2006.01)i, *C23C14/34*(2006.01)i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C23C14/00-14/58, C03C15/00-23/00, B32B9/00, B60J1/00, C01G23/07, C23C16/00-16/56, G03B1/10-1/12, G02B5/00-5/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/114620 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 September 2008 (25.09.2008), entire text & US 2010/0075176 A1 & EP 2128876 A1 & CN 101636796 A & KR 10-2009-0120459 A & TW 200903523 A	1-8
A	JP 2008-084824 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 10 April 2008 (10.04.2008), entire text & US 2007/0218646 A1	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent 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 when the document is taken alone
"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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 September, 2013 (03.09.13)	17 September, 2013 (17.09.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/067284

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-240960 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 September 2001 (04.09.2001), entire text & US 2003/0054178 A1 & US 2004/0069615 A1 & EP 1253214 A1 & WO 2001/046488 A1	1-8
A	JP 2011-086613 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 28 April 2011 (28.04.2011), entire text & WO 2011/034132 A1	1-8
A	JP 2006-248871 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 21 September 2006 (21.09.2006), entire text (Family: none)	7,8
A	JP 11-171596 A (Sony Corp.), 29 June 1999 (29.06.1999), entire text (Family: none)	7,8
A	BAPNA, K. et al., "Evolution of different structural phases of TiO_2 films with oxygen partial pressure and Fe doping and their electrical properties", Mater. Res. Bull, 2012.04.15, Vol. 47, pp. 2001-2007	1-8
A	HOA HONG, N. et al., "Fe- and Ni-doped TiO_2 thin films grown on $LaAlO_3$ and $SrTiO_3$ substrates by laser ablation", Appl. Phys. Lett., 2004.04.12, Vol. 84, No. 15, pp. 2850-2852	1-8
A	IACOMI, F. et al., "The influence of the substrate nature on the iron repartition in the titania matrix", Surf. Sci., 2006.12.16, Vol. 601, pp. 2692-2695	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６７２８４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/58(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B60J1/00(2006.01)i, C01G23/07(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C23C14/00-14/58, C03C15/00-23/00, B32B9/00, B60J1/00, C01G23/07, C23C16/00-16/56, G03B1/10-1/12, G02B5/00-5/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１３年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

Ｃ．　関連すると認められる文献

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	関連する請求項の番号
A	WO 2008/114620 A1 (旭硝子株式会社) 2008.09.25, 全文 & US 2010/0075176 A1 & EP 2128876 A1 & CN 101636796 A & KR 10-2009-0120459 A & TW 200903523 A	1-8
A	JP 2008-084824 A(財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2008.04.10, 全文 & US 2007/0218646 A1	1-8

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　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」国際出願日前の出願または特許であるが、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文献

国際調査を完了した日 ０３．０９．２０１３	国際調査報告の発送日 １７．０９．２０１３
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｇ　３７７４ 若土　雅之 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

C（続き）．　関連すると認められる文献

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	関連する請求項の番号
A	JP 2001-240960 A (日本板硝子株式会社) 2001.09.04, 全文 & US 2003/0054178 A1 & US 2004/0069615 A1 & EP 1253214 A1 & WO 2001/046488 A1	1-8
A	JP 2011-086613 A (昭和電工株式会社) 2011.04.28, 全文 & WO 2011/034132 A1	1-8
A	JP 2006-248871 A (日本電気硝子株式会社) 2006.09.21, 全文 (ファミリーなし)	7,8
A	JP 11-171596 A (ソニー株式会社) 1999.06.29, 全文 (ファミリーなし)	7,8
A	BAPNA, K. et al., “Evolution of different structural phases of TiO_2 films with oxygen partial pressure and Fe doping and their electrical properties”, Mater. Res. Bull, 2012.04.15, Vol. 47, pp. 2001-2007	1-8
A	HOA HONG, N. et al., “Fe- and Ni-doped TiO_2 thin films grown on $LaAlO_3$ and $SrTiO_3$ substrates by laser ablation”, Appl. Phys. Lett., 2004.04.12, Vol. 84, No. 15, pp. 2850-2852	1-8
A	IACOMI, F. et al., “The influence of the substrate nature on the iron repartition in the titania matrix”, Surf. Sci., 2006.12.16, Vol. 601, pp. 2692-2695	1-8