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

特許第4417840号
(P4417840)

(45)発行日　平成22年2月17日(2010.2.17)　(24)登録日　平成21年12月4日(2009.12.4)

(51)Int.Cl.		F I		
B01J 37/02	(2006.01)	B01J	37/02	301P
B01J 21/06	(2006.01)	B01J	21/06	M
B01J 35/02	(2006.01)	B01J	35/02	J
B01J 37/08	(2006.01)	B01J	37/08	
B01J 37/34	(2006.01)	B01J	37/34	

請求項の数 20　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2004-525418 (P2004-525418)
(86)(22)出願日　平成15年7月30日 (2003.7.30)
(65)公表番号　特表2006-503686 (P2006-503686A)
(43)公表日　平成18年2月2日 (2006.2.2)
(86)国際出願番号　PCT/EP2003/009314
(87)国際公開番号　WO2004/013376
(87)国際公開日　平成16年2月12日 (2004.2.12)
審査請求日　平成18年6月27日 (2006.6.27)
(31)優先権主張番号　0217553.7
(32)優先日　平成14年7月30日 (2002.7.30)
(33)優先権主張国　英国 (GB)

(73)特許権者　500374146
サン－ゴバン　グラス　フランス
フランス国，エフ－９２４００　クールブボワ，アベニュ　ダルザス，１８
(74)代理人　100099759
弁理士　青木　篤
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100087413
弁理士　古賀　哲次
(74)代理人　100111903
弁理士　永坂　友康
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】常圧ＣＶＤによるチタニアコーティング

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

チタニアもしくはチタニア含有物を光触媒性の薄膜として基板の上に堆積させる方法であって、下記の工程：

前記基板を２５０℃を下回る温度で加熱するとき、主たる反応源として常圧グロー放電プラズマを使用して薄膜の性状及び薄膜成長速度を改良すること（ここで、グロー放電プラズマが、電極間に、低周波によって発生され、その周波数は３０ＫＨｚ未満であり、プラズマの出力密度は５Ｗｃｍ$^{-2}$である）、

反応性チタニアＣＶＤ前駆体を、コーティング領域を流動するガス中に導入すること（ここで、反応性チタニアＣＶＤ前駆体は導入されたガス流中に予備蒸発されている）、

薄膜を成長させること（ここで、水及び酸素のレベルを入念に調整して目的の成長速度を達成しかつ不所望な副反応をコントロールし、その際、酸素レベルは５％未満であり、かつ水蒸気レベルを１％未満に調整する）、

前記コーティングを常圧グロー放電プラズマで後処理して前記薄膜の光触媒的性質及び構造を変更すること、

を含んでなる方法。

【請求項２】

低周波がＡＦまたはＲＦ源の低周波である請求項１記載の方法。

【請求項３】

前記グロー放電後処理で前記薄膜の化学量論を変えて薄膜の性状をコントロールする、

請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記コーティング領域中にかつそれを通して層流を導入する、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記コーティング領域を通るガス流をコントロールしてそのコントロールされた流れを支持するために抽気システムを使用する、請求項１～４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】
前記基板の温度を所望のレベルで保持するために前記コーティング領域に熱コントロールシステムを組み込み、かつ前記熱コントロールシステムをガス、水又は液体冷却材ベースの冷却もしくはその組み合わせによって達成する、請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項７】
前記熱コントロールシステムを前記コーティング領域を冷却するために組み込み、不所望の副反応を低減する、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記コーティング領域に導入される反応性チタニアＣＶＤ前駆体が、チタンもしくは四塩化チタンのアルコキシドである、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記基板の移動方向に沿って逐次のコーティング領域を配列することによって肉厚層または異なる組成をもった層を構成するために該方法を使用する、請求項１～８のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１０】
異なるコーティング方法と組み合わせて該方法を使用する、請求項１～９のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１１】
発熱を低下させる材料から前記金属電極を選択する、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記電極を真鍮から作製する、請求項１０又は１１に記載の方法。
【請求項１３】
プラズマの出力密度が、１Wcm^{-2}未満である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１４】
プラズマの出力密度が０．５Wcm^{-2}未満である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１５】
予備成形された及び（又は）熱的に強化された基板の上に前記薄膜を堆積させる、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１６】
熱的に予備成形された基板及びプラスチック基板材料を含めた広範囲の温度感応性基板の上に前記薄膜を堆積させる、請求項１～１５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１７】
水及び酸素のレベルを入念に調整して目的の成長速度を達成しかつ不所望な副反応をコントロールし、その際、酸素レベルは１％未満であり、かつ水蒸気レベルを１％未満に調整する、請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
水蒸気レベルを０．１％未満に調整する、請求項１７記載の方法。
【請求項１９】
基板が移動しており、また該基板が連続したフィルムもしくはシートまたは半連続的に供給される一連の基板である請求項１７または１８に記載の方法。
【請求項２０】

１つもしくはそれ以上のガスフラッシング領域を使用して、コーティング領域のガス組成の完全性を保持しながら基板の導入及び取り出しを行う、請求項１～１９のいずれか１項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

チタニアは、薄膜コーティングにおいて広く使用されている材料である。例えば、硬質コーティングとして、あるいは光学的堆積物における透明な誘電材料として使用されている。近年になってからは、チタニアの光触媒性に大きな興味がもたれるようになっている（例えば、Paz&luo, J. Mat. Res., Vol.10, No.11, Nov. 1995）。チタニア層は、いろいろな技法によって堆積されている（例えば、蒸着法、ｅ－ビーム法、スパッタリング法、ゾル‐ゲル法、及びＣＶＤ法）。

【０００２】

薄膜のコーティングを形成するため、広範囲の工業的用途において多年にわたって化学的気相成長法（ＣＶＤ法； Chemical Vapor Deposition）が広く使用されている。このような方法では、反応性のガス混合物をコーティング領域に導入し、化学反応を開始（もしくは促進）するためにエネルギー源を適用する。その結果、堆積のターゲットである基板の上でコーティングの成長が行われる。

【０００３】

エネルギー源（ＣＶＤ用）は、一般的には熱又はプラズマである。しかし、特定の用途分野ではその他のエネルギー源（例えば、レーザー、アーク、ＵＶなど）も使用されている。熱又はプラズマ活性化の選択は、いろいろなファクタ、例えば薄膜に求められる性質、成長速度、プロセスの統合、経済的考察などによって決定される。しかし、１つの主たる決定的ファクタは、しばしば、選ばれた基板について許された最高温度によって規定されるところの運転温度である。近年においては、常圧ＣＶＤ（ＡＰＣＶＤ）そのものが、技術的かつ商業的に魅力あるサブクラスのＣＶＤコーティングとして認められつつある。この方法は、高処理能力の連続的もしくは半連続的コーティングプロセスにおいてとりわけ成功裡に使用されている。また、ＡＰＣＶＤの提案は、より低い全体経費を決定的なものとすることができるより小規模のプロセスにおいても用途が見出されている。さらに、多くの場合、ＣＶＤコーティングのフィルム特性は堆積活性化の提案の多くについて広義に同様であるけれども、特定のケースの場合に重要な差異が発生し、潜在的にさらに「差別化された」特性がそのプロセスの提案において導かれる。

【０００４】

上記したような利点の組み合わせのため、広範囲の工業的用途、例えばオンラインガラスコーティング、ツールコーティング、イオンバリア層の堆積、金属上の腐食防止及び接着層、ボトル類におけるスクラッチコーティングなどにおいて熱的ＡＰＣＶＤ法が使用されるようになった。連続法に適用した熱的ＡＰＣＶＤ法の例は、特許文献：ＷＯ００／７０５０８７に記載されている。

【０００５】

上記したように、熱的ＡＰＣＶＤ法の適用範囲に対する主たる制限としては、今日に至るまで、目標とする成長速度及び目標とする薄膜特性を達成するために必要な基板温度がある。一般的には、熱的ＡＰＣＶＤ法の場合、基板温度は５００℃を上回ることができ、場合によっては１０００℃を上回ることが可能である。いくつかの（ＡＰＣＶＤ）用途の場合、例えば金属有機ＣＶＤによって特定のII～VI族材料を成長させる場合、５００℃を下回る温度を使用することが知られている。しかしながら、これらの方法は、一般的にその適用範囲が限られており、また、上記したような方法とは異なって、目的には十分であるけれども最適化されていない（低温要件に原因して）性質をもった薄膜を形成する傾向にある。典型的には、ＣＶＤ法が好ましいアプローチ手段であるけれども、基板温度が５００℃未満に制限されかつ時折１００℃未満まで下げることが要求されうる場合には、プラズマを用いたアプローチ法がしばしば選択される。このように基板温度を下げることの

要求は、より高い温度のときに高められる拡散プロセスが材料やデバイスの劣化を導くようなシステムにおいてもまた明らかにされている。しかし、現在まで、工業的なＣＶＤコーティング用途において使用されている上述のようなプラズマは、真空のアプローチに基づいている。

【０００６】

目標とするより低い基板温度を達成することが可能であるけれども、上述のような真空のアプローチは、特定の用途において大きな技術的限定を有している。真空システムは、資本コストが顕著であることが一般的であり、また、真空中では反応種濃度がより低くなるため、（ＡＰＣＶＤに比較して）より低い成長速度が生じうる。さらに、真空ベースのプロセスは、高い処理能力のプロセスに統合することがより困難であり、例えば、真空システム中に（系外から）基板を装入する間の煩雑でありかつ経費のかかる取り扱い（例えば、ロード‐ロック）のアプローチを必要とする。連続したストリップ、フィルム又はシートの場合、このことが大きな制限となり、また、いくつかの解法は提案されているというものの（差動排気に基づく）、コストや複雑性の理由から、適用されていることはまれである。

【背景技術】

【０００７】

本願明細書に記載する発明は、チタニアを低温で堆積させることに向けられており、また、任意には、一定の光触媒活性を達成／保持することを目的とした方法に向けられている。この方法は、一部、堆積のための現行の熱的ＡＰＣＶＤと真空プラズマＣＶＤとの間の著しい技術的「ギャップ」を関連付けることを狙っている。本発明は、真空システムにおけるコストやプロセス設計の制約を避ける一方で、プラズマＣＶＤと組み合わさった低基板温度を達成するためのルートを記載する。また、本発明は、真空プラズマＣＶＤを用いて通常可能であるよりもより高速なチタニア成長速度を達成することを可能にする。

【０００８】

常圧グロー放電プラズマ（ＡＰＧＤＰ； Atmospheric Pressure Glow Discharge Plasma）はかねてから知られているけれども、このようなプラズマを適用した場合、表面処理に対して、例えばプリント加工又は第２段階のコーティングに先がけてプラスチックを前処理することに対して、大きな制限が存在している。

【０００９】

近年において、多数の文献で、またより最近では特許文献で、ＡＰＧＤＰの領域やそれらの発生及び適用がカバーされている。例えば米国特許第５，９３８，８５４号及び同第６，２２１，２６８号のような特許は、これを表面処理に対して適用することについて記載している。少数の文献は、表面上にコーティングを形成するためにＡＰＧＤＰを使用することをカバーしている。そもそもこれらの報告書は、「プラズマ重合」薄膜、すなわち、顕著な有機含有量を有するかもしくは通常無機物とは考えられない特性を示すような薄膜を堆積させることを考察している（例えば、Goosens, Dekempeneer et al., Surface and Coatings Techn., 2001, 及び ＤＥ１９９５５８８０）。いくつかの特許文献は無機タイプの薄膜の堆積を取り扱っているけれども（例えば、米国特許第６，２３５，６４７号）、それらのなかで考察されている材料や提案されているアプローチ手段は、工業的実施のために最適化されたものではない。今日に至るまで、ＡＰＧＤＰ賦活ＣＶＤの工業的適用について記載した例を本発明者らは知らない。また、本発明者らは、ＡＰＧＤＰ（常圧グロー放電）ＣＶＤ（化学的気相成長法）のアプローチを通じてチタンを堆積させることについて記載した報告書も知らない。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１０】

本願明細書に記載する発明は、上述のような制限に向けられたものであり、機能的なチタニアコーティングを堆積させるのに工業的に実現可能な方法の確立に特に合致したプロセスもしくは方法を規定する。

【課題を解決するための手段】
【００１１】
本発明によると、チタニアもしくはチタニア含有物を薄膜として基板の上に堆積させるための方法であって、下記の工程：
主たる反応源として常圧グロー放電プラズマを使用して薄膜の性状及び薄膜成長速度を改良すること、
前記基板を２５０℃を下回り、好ましくは１００℃を下回る温度で加熱すること、
導入されたガス流中に予備蒸発させた反応性チタニアＣＶＤ前駆体を、コーティング領域を流動するガス中に導入すること、
を含んでなる方法が提供される。
【発明を実施するための最良の形態】
【００１２】
本発明方法は特に、ＡＰＣＶＤ法で通常使用されているよりも低い温度で高いチタニア成長速度を達成することの必要性に向けられている。また、本発明方法は、目的とする組成、物理的及び機能的性質を達成するためにプラズマ条件及び気相濃度をコントロールすることの重要性を認めている。
【００１３】
目的とする低温運転や目的とするプロセス特性を達成するため、プラズマの種類や運転の詳細を入念に選択することが必要である。多くの異なるタイプのプラズマが存在しているけれども、非熱プラズマとして運転することができるので、グロー放電プラズマがとりわけ有利である。いろいろな出力源や設定で上述のようなプラズマを発生させることができるけれども、本発明者らは、低周波ＡＣプラズマを使用したときに好適な挙動が得られるということを発見した。
【００１４】
上述のような場合において、適当なプラズマを使用するとき、プラズマの熱温度は、電子の温度よりもかなり低温である。このタイプのプラズマの常圧における好ましい周波数範囲は、真空プラズマ発生に通常使用されているものとは異なっている。このことは、プラズマコーティング領域内で十分なプラズマ種を発生及び捕捉することができということによって理解することができ、また、そのようなプラズマ種は、ＡＰにおける非常に高いガス分子密度によって変性されるであろう。例えば、運転圧力が増加するとともに拡散速度、活性種の寿命及び電荷の蓄積がすべて顕著に変化するであろう。一般的には１００ＫＨｚを下回る周波数範囲が提案されており、また、多数の報告では２０ＫＨｚ近傍もしくはそれ以下の周波数を使用している。最適な周波数は、反応器のデザイン、使用される材料、選択されるプラズマガス、添加物の濃度、使用される電圧及び出力レベルを含めた多数のファクタに依存するであろう。
【００１５】
ＧＤプラズマをサポートするために使用されるガスは、通常、ヘリウム、アルゴン及び窒素（あるいはその混合物）から選ばれる。しかし、特定のプラズマ特性（例えば、酸化性）を達成するために追加のガスを少数成分として導入することも可能である。
【００１６】
このアプローチを使用して成長するチタニア薄膜において良好な光学的性質及び機械的性質を達成するため、また、光活性のチタニアを達成するため、発生せしめられるプラズマや化学反応を注意深くコントロールすることが必要であるということを本発明者らは発見した。このことの一例を示すと、不所望な反応を回避するため、反応室内の水蒸気レベルを調整することである。薄膜の性質についての最適な挙動を達成するため、酸化源（典型的には酸素ガスであるが、別の酸素含有種、例えば酸素含有有機種）を使用することもできる。
【００１７】
無機薄膜を堆積するためにＡＰＧＤプラズマＣＶＤアプローチを使用するというは、発明性のあるアプローチである。良好な薄膜特性が達成され、また、実行可能なプロセスは

新規である。さらに、本発明者らの知見によれば、ＡＰＧＤプラズマＣＶＤアプローチを介してチタニアを堆積させることは、今まで報告されていない。このような方法の工業的実施は知られていない。良好な品質を有する薄膜を非常に高い成長速度で達成できるということが、主たる発明性のあるステップである。

【００１８】

さらに、ＡＰＧＤプラズマＣＶＤを用いて光触媒性の薄膜を達成することは、新規であり、かつ顕著に商業的な関心事を有している。プラスチックフィルムや基板上におけるチタニアの堆積を達成できるということは、商業的機会を達成するうえでの主たるステップとなる。

【００１９】

これらの性質を達成するため、本発明者らは、反応領域を流れるガスの流れができる限り層流に近くなるようなプロセスを定義する。そのためには、ガスを導入するためにディストリビュータ（分配器）を使用すること、また、好ましくは、抽出領域において別のディストリビュータを使用することが必要である。さらに、導入されるべき反応ガスはすべて、反応領域に導入される前、予備混合されることが必要である。プラズマの種類、出力、周波数及びプラズマガスを適宜選択することが必要である。本発明者らが使用したものは、１０～２５ＫＨｚの周波数、１Ｗｃｍ$^{-2}$未満ないし約１０Ｗｃｍ$^{-2}$の出力レベルである。供給されたプラズマガスは、ヘリウム、アルゴン及び窒素であった。ヘリウムは、最も安定であり、フレキシブルに設定できるプラズマシステム及び一般的に最良の薄膜品質を提供するけれども、もしもデザインの制約や薄膜の性質の目的が十分にフレキシブルであるのならば、その他のガスを成功裡に使用することができる。また、反応性前駆体や酸化性ガスも、最適な挙動を考慮して入念に選択しなければならない。チタニア成長に係る研究で本発明者らが使用したものは、四塩化チタン及びチタンのアルコキシドである。

膜の成長の間の、プラズマ条件及びガス組成の注意深いコントロールは、所望の機能的膜特性を得るための、非常に有利な層組成の化学量論的コントロールの制御度を得るために重要である可能性がある。これを得るのは、所望の化学的及び構造的特性を得るのに十分な反応（例えば、プラズマエネルギー、時間、酸化源、反応種の濃度など）を起こすことと、一方で不所望の反応（例えば、前反応、及び強化された均一系反応）を回避することとの均衡である。

【００２０】

本発明者らが研究において見出したことは、最大化された物理的及び光触媒的性質を達成するため、ＡＰＧＤプラズマにおいて薄膜成長後処理を実施すると、非常に有利なことに、複数の性質におけるコントロール可能な変化が得られるということである。このような変化は、成長した薄膜に反応性プラズマ種が衝突し、薄膜との化学的反応がさらに発生したことに由来するものと、考察される。驚くべきことに、本発明者らは、－特定の条件下で－この後処理工程の間における薄膜の結晶化度あるいは結晶化度の増加を観察した。かかる結晶化度は、物理的性質（付着、硬度、引掻き抵抗等）に関して有効であるばかりでなく、光触媒性にとってもまた有意に効果的である。後処理工程は、現場で行うことができる（例えば、前駆体の流れを閉じること及びプラズマ－可能性として、成長時に使用されるものとは異なる特性のもの－を維持することによって）。しかしながら、ここで注意されなければならないことには、このアプローチによって製造される薄膜は、測定可能な結晶性が示されない場合でさえも光触媒性である。

【００２１】

用途など

本発明者らは、本発明の範囲を制限することを望むものではないけれども、例を挙げて本発明の可能性を説明する。

【００２２】

コーティング領域の下方もしくはその領域内を移動する連続した基板にコーティングを施す場合、熱ＣＶＤにおいて通常適用されるものを下回る温度でコーティングを行うのが

有利であり、また、常圧運転が有望である。この例として、プラスチックフィルム、プラスチック部材、連続もしくは半連続のシート（例えば、ガラス、金属又はプラスチック製のもの、例えばウインドウ部材）及び繊維のコーティングを挙げることができる。

【実施例】

【００２３】

下記の実施例は、本発明の範囲と可能性を説明することを意図しており、これらの実施例でもって本発明を制限することを意味するものではない。

適用した典型的な実験条件：

周波数：１０～２５ＫＨｚ（可変）

出力：１００Ｗ～１ＫＷ

形状：片面もしくは両面に誘電性バリアを被覆した平行な平板（例えば、ガラス、セラミック又はプラスチックの薄膜もしくはシート）

電極ギャップ（金属電極又は誘電体である内部表面から測定）：約１～１５ｍｍで変動、最適範囲は、２～６ｍｍであった。

出力密度：０．１～１０Ｗｃｍ$^{-2}$（通常、０．５～２Ｗｃｍ$^{-2}$）

キャリヤ（すなわち、プラズマ）ガス：ヘリウム

キャリヤガス温度（呈示）：周囲温度～約５０℃（前駆体の揮発度を保証するため）

プラズマガス温度：約５０～１００℃（接触プローブで測定）

キャリヤガス流量：１～２Ｌ／分

チタニア前駆体：予備蒸発（例えば、バブラー中で）、１％未満、殆どの場合に０．１％の範囲の濃度範囲で分配される。

酸素レベル：１％未満、典型的には０．１％未満

【００２４】

光触媒活性の測定

製造した薄膜の活性を、ステアリン酸除去速度、光散乱の低下及び表面エネルギーの測定を含む一連の技法を使用して測定した。文献において最も一般的に適用されている技法は、ステアリン酸除去であり、かつその実験的な手法は、論文：Heller and Paz, J. Mat. Res., Vol.12, No. 10, Oct. 1997に記載されている。

【００２５】

要約すると、供試コーティングの上にステアリン酸薄膜を堆積させ、選ばれたＵＶ光の照射下、ステアリン酸領域における選ばれたピークの低下をそのピークが徐々に低下することに関して監視する。本例では、このピークを測定するためにＦＩＴＲ分光計を使用する。

【００２６】

分析計測器

Philips XL30を使用して走査電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像を得、かつＸ線（ＥＤＡＸ）分光計を使用してフェニックス（Phoenix）エネルギー分散分析を実施した。Kratos Axis 165 又は Amicus 分光計を使用してＸ線光電子スペクトル（ＸＰＳ）を記録し、一方、Ｘ線回折（ＸＲＤ）データをPhilips PW1130回折計で記録した。ラザフォード後方散乱（ＲＢＳ）測定を２ＭｅＶアクセレータ及びＨｅ$^{+}$分析ビームをＩＢＭ幾何学で法線入射及び１６８°の散乱角で使用して実施した。

【００２７】

実施例１：達成可能な成長速度の実証

ヘリウムキャリヤガス中の四塩化チタン（０．１％）及び酸素（０．１％）からチタニアの薄膜を成長させた。使用した基板は、ガラスであった。コーティングを施す前のガラスと、ブロッキングシリカ層を予備コーティングしたガラスの両方を使用した。公称１００％のヘリウム中でプラズマを開始させ、次いで予備混合した反応ガス混合物を導入した。全ガス流量は、約２Ｌ／分であった。出力レベルは、約１５０ｃｍ^{2}の面積で１００Ｗであった。形状は、４ｍｍの間隔をあけた平行平板（プレート）であり、両方の電極を２ｍｍ厚のガラス誘電体で被覆した。導入ガスの温度は、周囲温度であった。

薄膜を１０秒間にわたって成長させた。ガス排出口の温度は、約８０℃であった。１００ｎｍ／秒を超える成長速度に等しい厚さまで薄膜を成長させた。

【００２８】

薄膜を光活性に関して測定したところ、ステアリン酸に対して光触媒的に活性であり、かつ接触角効果があることが判明した。約１００ｎｍの膜厚のとき、活性速度（ＭＩＲピーク面積の低下によって分光的に測定）を２．５×１０$^{-2}$ｃｍ$^{-1}$ｍｉｎ$^{-1}$で測定した。活性レベルは、（文献において報告されているように）膜厚とともに変動し、膜厚を増加させたときに非常に高レベルの活性が記録された。

【００２９】

実施例２：光学的性質の実証

実施例１で作製した薄膜は、外観上は透明であった。これらの薄膜をＵＶ／Ｖｉｓ分光計で測定したところ、可視領域について高い透過率を有することが判明した。透過率は、反射関連の干渉効果から予測されるように、膜厚とともに変動した。薄膜が最も厚いときの反射率は、約１２％から２０％までであった。吸収率は低く、典型的には数％から１未満であった。

【００３０】

実施例３：性質に及ぼす後処理の効果の実証

２種類の薄膜を作製し、その際、一方の薄膜は実施例１に記載のようにして製造し、他方の薄膜は、実施例１に記載のようにして製造したけれども、コーティングの完了後に薄膜をＧＤプラズマ中で６０秒間にわたって保持することによって「後処理」を実施した。得られた薄膜は、顕著に異なる性質を示した。後処理後の薄膜は、接着力及び耐久性がかなり大であった（例えば、クロスハッチ試験及び水すすぎ耐性試験による）。

【００３１】

実施例４：プラスチックコーティングの可能性の実証

実施例１で適用した条件を使用してプラスチック基板にコーティングを施した。選択したプラスチックは、Ｐｅｒｓｐｅｘ、ＰＥＴ及びポリプロピレンであった。それぞれの場合に、プラスチック基板をプラズマで約２０秒間にわたって前処理した。この前処理で接着力が高められることが判明した。薄膜は、ガラス上で成長させた場合と同様に成長し、また、光活性であることが判明した。薄膜は、接着性（クロスハッチで）があり、かつ磨耗模擬試験に対して耐性を有していた。

【００３２】

実施例５：別のプラズマガスの使用

実施例１で使用したシステムの使用を別のプラズマガス（ヘリウムの代わり）を使用して試験した。アルゴン及び窒素を一例として使用した。アルゴンは、他の２種類のガスよりも良好であった。別のガスではＧＤプラズマを生成し得たけれども、電極ギャップの低下及び誘電体の薄膜化とともにより良好な品質の放電が認められた。

【００３３】

実施例６：酸素レベルの効果

実施例１の条件を繰り返したけれども、本例の場合、酸素レベルを変更した。酸素は、１％、０．１％及び０．０２５％に設定した。

【００３４】

ガラス基板及びプラスチック基板の両方について実験を繰り返した。１％酸素のとき、薄膜の成長は順調であったけれども、一定のかすみと、製造される薄膜の光学的性質に有害な前反応が存在した。反応器の後端部に向かって、薄膜のかすみがより多くなることが確認された。全ガス流量を増加させた場合（例えば、２倍まで）、この傾向は著しく低下されたけれども、成長速度及び前駆体効率の低下が犠牲となった。０．２５％のとき、成長速度は約２５～５０％まで低下されたけれども、薄膜は、光学的に高い品質を備え、かつ良好な接着力を示した（クロスハッチ試験及び２時間の水すすぎの後）。

ガラス及びプラスチックについての結果は、同様な傾向を示した。

【００３５】

実施例７：バックグラウンドの水の影響

湿度のレベルを故意に約１％及び０．０５％に設定した反応器にヘリウムを導入した。湿度のレベルがより高いとき、プラズマは不安定であり、また、プラズマ領域を目視によって観察したところ、品質の低下が認められた。薄膜の成長は、遂行されなかった。より低いレベルのとき、顕著な気相予備反応が認められた。得られた薄膜は、かすみがかっており、低接着力であった。湿度のレベルを実施例１の状態（すなわち、数十ｐｐｍ）に戻した場合、薄膜は良好な性質を示すものに戻った。

【００３６】

実施例８：別の前駆体の使用

別の前駆体（四塩化チタンの代わり）の例として、チタンテトライソプロポキシドを試験した。実施例１の条件を使用したけれども、本例の場合、この前駆体が反応に十分な酸素を含有するので、酸素を使用しなかった。前駆体の濃度は、実施例１の四塩化チタンと同一レベルに設定した。本例でも再び、良好な品質の薄膜が迅速に成長した。

本発明の要旨は下記の通りである。

（１）チタニアもしくはチタニア含有物を薄膜として基板の上に堆積させる方法であって、下記の工程：

前記基板を２５０℃を下回る温度で加熱するとき、主たる反応源として常圧グロー放電プラズマを使用して薄膜の性状及び薄膜成長速度を改良すること、

導入されたガス流中に予備蒸発させた反応性チタニアＣＶＤ前駆体を、コーティング領域を流動するガス中に導入すること、

基板表面上の有機材料の分解能力及び（又は）ＵＶもしくは可視光の照射による表面エネルギーの改変能力によって立証される光活性を備えた薄膜を形成すること、

を含んでなる方法。

（２）前記コーティングを常圧グロー放電プラズマで後処理して前記薄膜の性状及び構造を変更する、上記（１）に記載の方法。

（３）前記後処理で前記薄膜の化学量論を変えて薄膜の性状をコントロールする、上記（２）に記載の方法。

（４）前記コーティング領域中にかつそれを通して層流を導入する、上記（１）に記載の方法。

（５）前記コーティング領域を通るガス流をコントロールしてそのコントロールされた流れを支持するために抽気システムを使用する、上記（１）～（４）のいずれかに記載の方法。

（６）前記基板の温度を所望のレベルで保持するために前記コーティング領域に熱コントロールシステムを組み込み、かつ前記熱コントロールシステムをガス、水又は液体冷却材ベースの冷却もしくはその組み合わせを含むさまざまな技術によって達成する、上記（１）～（５）のいずれかに記載の方法。

（７）前記熱コントロールシステムを前記コーティング領域を冷却するために組み込み、不所望の副反応を低減する、上記（６）に記載の方法。

（８）前記コーティング領域に導入される反応性チタニアＣＶＤ前駆体が、チタンもしくは四塩化チタンのアルコキシドである、上記（１）に記載の方法。

（９）前記薄膜を、少なくとも±２０％の均一性、好ましくは少なくとも±１０％の均一性、さらに好ましくは少なくとも±５％の均一性で堆積させる、上記（１）～（８）のいずれかに記載の方法。

（１０）前記基板の移動方向に沿って逐次のコーティング領域を配列することによって肉厚層または異なる組成をもった層を構成するために該方法を使用する、上記（１）～（９）のいずれかに記載の方法。

（１１）異なるコーティング方法と組み合わせて該方法を使用する、上記（１）～（１０）のいずれかに記載の方法。

（１２）周波数が１００ＫＨｚ未満、好ましくは３０ＫＨｚ未満である低周波数、例えばＡＦ又はＲＦによって電極間にグロー放電プラズマを発生させる、上記（１）に記載の方

法。
（１３）発熱を低下させる材料から金属電極を選択する、上記（１２）に記載の方法。
（１４）前記電極を真鍮から作製する、上記（１２）又は（１３）に記載の方法。
（１５）プラズマの出力密度が、５Ｗｃｍ$^{-2}$未満、好ましくは１Ｗｃｍ$^{-2}$未満、さらに好ましくは０．５Ｗｃｍ$^{-2}$未満である、請求項１～１４のいずれか１項に記載の方法。
（１６）最大成長速度が、少なくとも１０ｎｍ／秒であり、かつ数十ｎｍ／秒まで、１００ｎｍ／秒以上である、上記（１）～（１５）のいずれかに記載の方法。
（１７）予備成形された及び（又は）熱的に強化された基板の上に前記薄膜を堆積させる、上記（１）～（１６）のいずれかに記載の方法。
（１８）熱的に予備成形された基板及びプラスチック基板材料を含めた広範囲の温度感応性基板の上に前記薄膜を堆積させる、請求項１～１７のいずれか１項に記載の方法。
（１９）水及び酸素のレベルを入念に調整して目的の成長速度を達成しかつ不所望な副反応をコントロールし、その際、酸素レベルは５％未満、さらに好ましくは１％未満であり、かつ水蒸気レベルを好ましくは１％未満、さらに好ましくは０．１％未満に調整する、上記（１）～（１８）のいずれかに記載の方法。
（２０）移動中の基板－連続したフィルムもしくはシートあるいは半連続的に供給される一連の基板の両方－のコーティングを施すのに適当である、上記（１９）に記載の方法。
（２１）１つもしくはそれ以上のガスフラッシング領域を使用して、コーティング領域のガス組成の完全性を保持しながら基板の導入及び取り出しを行う、上記（１）～（２０）のいずれかに記載の方法。
（２２）前記薄膜が結晶化される、上記（２１）に記載の基板。
（２３）堆積せしめられた薄膜が、肉眼に対して実質的に透明でありかつ透視できることが必要である基板上で使用するのに適当な良好な光学的性質を有し、かつ典型的には数％から１未満までの低い吸収レベルを備えている、上記（２２）に記載の基板。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		FI		
C01G 23/04	*(2006.01)*	C01G	23/04	C
C01G 23/07	*(2006.01)*	C01G	23/07	
C23C 16/40	*(2006.01)*	C23C	16/40	
C23C 16/503	*(2006.01)*	C23C	16/503	

(72)発明者 シール，デイビッド ウィリアム
イギリス国，ランカシャー エル ３９ イービー，オートン，デルフ レーン １０
(72)発明者 ペンプル，マーティン
イギリス国，チェシャー シーダブリュ９ ７エックスダブリュ，ノースウィッチ，ラドヒース，
ブリタニア ドライブ ２０

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開２０００－３１３９６２（ＪＰ，Ａ）
特開２００１－０７２４４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－２８３３７１（ＪＰ，Ａ）
国際公開第０２／０４８４２８（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C 16/00-16/56
B01J 35/02