

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5346143号

(P5346143)

(45) 発行日 平成25年11月20日 (2013.11.20)

(24) 登録日 平成25年8月23日 (2013.8.23)

(51) Int. Cl.	F I
C03C 17/34 (2006.01)	C O 3 C 17/34 Z
C03C 17/36 (2006.01)	C O 3 C 17/36
B32B 7/06 (2006.01)	B 3 2 B 7/06

請求項の数 7 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-521186 (P2013-521186)	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成23年7月19日 (2011.7.19)		サン-ゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2013-533201 (P2013-533201A)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(43) 公表日	平成25年8月22日 (2013.8.22)		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2011/051733	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02012/022874		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成24年2月23日 (2012.2.23)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成25年3月15日 (2013.3.15)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	1056165	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成22年7月27日 (2010.7.27)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100111903
早期審査対象出願			弁理士 永坂 友康
		(74) 代理人	100146466
			弁理士 高橋 正俊

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コーティングを備えた基材を含む材料を得る方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも一つの薄膜を含む永続性コーティングを少なくとも一方の面に備えた基材を含む材料を得る方法であって、

前記永続性コーティングを前記基材の少なくとも一方の面上に堆積する工程；次に一時的コーティングを前記永続性コーティング上に直接堆積する工程であって、前記一時的コーティングが、基材に最も近い層として、溶媒に可溶な少なくとも一つの薄膜であって少なくとも1つの機能層が上に配置された薄膜を含む、工程；次に

このようにコートされた基材を熱処理にかける工程；次に

前記コートされた基材を前記溶媒で処理して、前記基材の表面から前記一時的コーティングを除去する工程、

を含み、

前記熱処理が、前記永続性コーティングの少なくとも一つの薄膜の結晶化を改善することを意図しており、焼戻し、焼鈍、及び急速焼鈍処理から選択される、

方法。

【請求項 2】

前記基材が、ガラスシート又はガラスセラミックシートである、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記永続性コーティングが、透明な導電性酸化物、銀、及び酸化チタンから選択される

10

20

材料を主成分とする少なくとも一つの薄膜を含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記溶媒が水系である、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記水溶性薄膜が、金属ハロゲン化物及び金属硫酸塩から選択される材料を主成分とする、請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

少なくとも 1 つの機能層が、酸化保護層、又は放射線吸収層、特に赤外線吸収層である、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記急速焼鈍処理を、レーザー放射線、特に赤外線を使用して実施する請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の方法であって、前記機能層が前記レーザー放射線を吸収する層である、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも一つの薄膜を含む永続性コーティングを、少なくともその一方の面に備えた基材、特にガラス基材を含む材料の分野に関する。

【背景技術】

【0002】

そのような材料は、基材及び／又は永続性コーティングの特性を改善することを意図する熱処理を受けなければならないことが多い。その処理は、例えば、ガラス基材の場合、それらの表面に高い圧縮応力を生じさせることにより、基材の機械的強度を増強することを意図する焼戻し処理であることもある。そのような処理は、特にコーティング中の薄膜の結晶化特性を改善することにより、永続性コーティングの所定の特性を改善することもできる。例えば、導電性及び low-E 特性（低放射率）を有する銀層を含む永続性コーティングでは、これらの特性は、その結晶構造が、高品質であり、結晶粒サイズが小さく、粒界が減少したときなどに、改善される。同じことが、しばしば TCO と称される透明な導電性の氧化物、例えば酸化インジウムスズ（ITO）、又はガリウムをドーブした又はアルミニウムをドーブした酸化亜鉛にも当てはまる。酸化チタンに関しては、その光触媒の特性が、アナターゼ型におけるその結晶化度を増大させる熱処理により改善される。

【0003】

そのようなコーティングを備えた基材を、焼戻し炉若しくは焼鈍炉中における焼戻し（tempering）若しくは焼鈍（annealing）、又は他の方法として、例えば国際公開 WO 2008/096089 に記載された火炎、プラズマトーチ、又はレーザー放射線を使用する急速焼鈍処理にかけることが知られている。

【0004】

しかしながら、永続性コーティングの所定の層は、それらが適切に保護されていなければ、熱処理中に分解し得る。例えば、焼戻し処理にかけた TCO 層を、窒化ケイ素保護層を使用して、酸化から一時的に保護しなければならないことがある。次に、一般的に長くかかって費用のかさむエッチング処理によってこの保護層を除去しなければならない。所定の層の急速焼鈍処理は、特に火炎又はレーザー放射線を使用する処理の場合に、赤外線を吸収する層の存在により改善することができる。それ故、永続性コーティングの上にそのような吸収剤層を含む一時的コーティングを置くことは有用であり得る。一時的コーティングが焼鈍中に除去されなければ、処理後に、例えばエッチング処理によって除去しなければならない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 国際公開 WO 2008/096089

10

20

30

40

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、これらの欠点をより簡単な及びより費用のかからない方法によって取り除くことである。

【課題を解決するための手段】

【0007】

この目的のために、本発明の1つの主題は、少なくとも一つの薄膜を含む永続性コーティングを少なくとも一方の面に備えた基材を含む材料を得る方法であり、前記方法は以下の工程を含む：

前記永続性コーティングを前記基材の少なくとも一方の面に堆積させる工程；次に

一時的コーティングを前記永続性コーティング上に直接堆積させる工程であって、一時的コーティングは、溶媒に可溶な少なくとも一つの薄膜であって少なくとも一つの機能層が上に配置された薄膜を、前記基材に最も近い層として含む、工程；次に

このようにコートされた基材を熱処理する工程；次に

前記コートされた基材を前記溶媒で処理して前記一時的コーティングを前記基材の表面から除去する工程。

【0008】

溶媒に可溶な層が永続性コーティングの直ぐ上に存在することにより、熱処理後又はその後の工程中に、前記溶媒を使用する簡単な洗浄により一時的コーティング全体を除去することが可能になる。一時的コーティングを除去する工程は、基材の輸送、切断、及び取り扱い工程後に実施することができ、それ故に一時的コーティングは基材表面を引っかき傷から保護することができて有利である。本発明の他の主題は、一時的コーティングが直接堆積された永続性コーティングを少なくとも一方の面に備えた基材を含む材料であって、一時的コーティングが、溶媒に可溶な少なくとも一つの薄膜であって少なくとも一つの機能層が上に配置され薄膜を、基材に最も近い層として含む、材料である。

【0009】

そのような材料は、本発明の方法の実施中に中間生成物として得られる。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下の記載に示す好ましい特徴は、本発明の方法に、及び適切な場合に、本発明による中間生成物の両方に適応する。

【0011】

基材は、好ましくはガラスシート又はガラスセラミックシートである。それはポリマーの材料、例えば、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、又はポリエチレンテレフタレート（PET）などのシートであってもよい。基材は、好ましくは、無色透明であるか（この場合、それは透明又は超透明ガラスであってもよい）、又は着色、例えば青、グレー若しくは青銅色に着色している。ガラスは、好ましくはソーダライムシリカ型のものであるが、ホウケイ酸型又はアルミノホウケイ酸型のガラスであってもよい。基材は、1 m以上、又はさらに2 m以上、及びさらに3 m以上の少なくとも一つの寸法を有することが有利である。基材の厚さは、一般的に0.5 mm～19 mm、好ましくは0.7 mm～9 mm、特に2 mm～8 mm、さらに4 mm～6 mmの範囲内にある。基材は、平たく湾曲するか、又はさらに可撓性であることができる。

【0012】

ガラス基材は、好ましくはフロートガラス型であり、すなわち、溶融したガラスを溶融したスズ浴（「フロート」バス）上に流して成形することによる方法により得ることができる。この場合、加工処理すべき層を、「スズ」側上と基材の「大気」側上とに丁度同じように堆積させることができる。用語「大気側」及び「スズ側」は、それぞれ、フロートバス中で大気と接触している基材の面及び溶融スズと接触している基材の面を意味するものと理解される。スズ側は、表面にガラスの構造中に拡散した少量のスズを含有する。ガ

10

20

30

40

50

ラスシートは、2つのロール間を運ばれることにより得ることもでき、この技法により、特にガラス表面にパターンを刻印することが可能になる。

【0013】

特に光起電性の分野における用途にとって、永続性コーティングが透明な導電性の酸化物(TCO)の層を含む場合、基材は、超透明又は極超透明、すなわちその光透過率又はエネルギー透過率が90%以上、特に90.5%以上、さらに特に91%以上、及びさらに91.5%以上であるガラスで作製されることが好ましい。通常 T_L と略記される光透過率は、ISO9050(2003)標準にしたがって計算されて、ガラス厚さ3.2mmに規格化される。 T_E と略記されるエネルギー透過率も、ISO9050(2003)標準にしたがって計算されて、ガラス厚さ3.2mmに規格化される。そのようなガラスは、一般的に鉄を減少させた原料を使用して得られ、その結果、最終ガラス中の酸化鉄含有率は最大で0.02%、特に0.01%である。この透過率をさらに最適化するために、ガラスの酸化還元状態(すなわちFeOとして表した第一鉄重量含有率の、 Fe_2O_3 として表した全鉄重量含有率に対する比)が20%以下、好ましくは10%以下、さらにはゼロであることが好ましい。そのような酸化還元状態又は透過率レベルは、特許出願FR-A-2921356及びFR-A-2921357で教示されるように、特に、酸化アンチモン若しくは酸化セリウムを用いることにより、又は酸化タングステンを0.1%~2%の重量含有率で、及び/又は酸化カリウムを1.5%~10%の重量含有率でガラスに添加することにより、鉄を酸化することによって得ることができる。国際特許出願WO2009/115725で教示されるように、精製工程の前に、酸化性ガスを、溶融したガラス中に吹き込んで泡立てることも可能である。

10

20

【0014】

光起電性の用途において、ガラス基材の寸法は、通常以下の通りである: 1.6mm~6mm、特に2.9mm~4mmの厚さに対して、 $0.6 \times 1.2 m^2$ 、又は $1.1 \times 1.3 m^2$ 、又はさもなければ $2.2 \times 2.6 m^2$ 。

【0015】

永続性コーティングは、好ましくは、透明な導電性酸化物(TCO)、銀、及び酸化チタンから選択された材料を主成分とする(又はそれからなる)少なくとも一つの薄膜を含む。

【0016】

TCOの中で、混合酸化インジウムスズ(ITOと呼ばれる)を主成分とする薄膜、混合酸化インジウム亜鉛(IZOと呼ばれる)を主成分とする薄膜、ガリウムをドーブした若しくはアルミニウムをドーブした酸化亜鉛を主成分とする薄膜、ニオブをドーブした酸化チタンを主成分とする薄膜、スズ酸カドミウム若しくはスズ酸亜鉛を主成分とする薄膜、又はフッ素をドーブした及び/若しくはアンチモンをドーブした酸化スズを主成分とする薄膜を挙げることができる。これらの種々の層は、透明性及び電気伝導特性が必要な多くのシステム、すなわち液晶ディスプレイ(LCD)、光起電性の又は太陽光集光器、エレクトロクロミック装置又はエレクトロルミネッセンス装置等で使用される。

30

【0017】

合計重量により除したドーパント酸化物の重量に対応するドーピングレベルは、一般的に10%未満、あるいは5%未満である。アルミニウムをドーブした酸化亜鉛の場合、ドーピングレベル(すなわち合計重量により除した酸化アルミニウムの重量)は、好ましくは3%未満である。酸化ガリウムの場合、ドーピングレベルは、それより高く、典型的には5%~6%である。TCO層の厚さは、好ましくは2nm~1000nm、特に50nm~800nm、さらに特に150nm~600nmである。

40

【0018】

永続性コーティングは、ガラス基材の上に、特にケイ素若しくはアルミニウムの窒化物、酸化物、若しくは酸窒化物、又はそれらの任意の混合物などの誘電材料を主成分とするアルカリ金属マイグレーションの障壁として作用する基層と、それに続くTCO層とを含むことができる。該基層は、特に、焼戻し又は焼鈍処理中に、又は光起電性電池の作動中

50

の電場において、マイグレーションするアルカリ金属イオンの有害な作用を防止する。

【0019】

銀の薄膜は多くの理由により有用である。すなわち、赤外、熱、又は太陽光の放射を反射することにより、銀薄膜は材料に low-E 又は太陽光制御機能を与え；電気を伝導することにより、銀薄膜は、伝導性材料、例えば加熱されたグレージング又は電極を得ることも可能にする。銀を酸化から保護するために、誘電層は永続性コーティング内で銀層を囲んでいる。好ましくは、唯一の又は各銀層の物理的厚さは 6 nm ~ 20 nm である。永続性コーティングは、好ましくは、基材の上に、少なくとも第 1 誘電層、少なくとも一つの銀層、場合により遮断被覆層を含む第 1 コーティング、並びに少なくとも第 2 誘電層を含む第 2 コーティングを含む。遮断被覆層は、それに続く層の堆積中（例えば、これが酸化又は窒化雰囲気中で堆積される場合）及び焼戻し又は曲げ加工型の任意の熱処理中に銀層を保護することを意図している。銀層はまた、遮断被覆層上に遮断被覆層と接触させて堆積することもできる。それ故多重層は、唯一の又は各銀層を囲む遮断被覆層及び／又は遮断基層を含むことができる。遮断層（遮断基層及び／又は遮断被覆層）は、通常、ニッケル、クロム、チタン、ニオブから選択される金属、又はこれらの種々の金属の合金を主成分とする。ニッケル-チタン合金（特に各金属を約 50 重量%含むもの）又はニッケル-クロム合金（特にニッケルを 80 重量%及びクロムを 20 重量%含むもの）を、特に挙げることができる。遮断被覆層は、数種を重ねた層からなり得、例えば、基材から順に、チタン層、及び次にニッケル合金（特にニッケル-クロム合金）層からなってもよく、又は順序を変えて構成することもできる。言及した種々の金属又は合金を、特に化学量論未満の酸素で一部酸化することもできる（例えば TiO_x 又は $NiCrO_x$ ）。第 1 の誘電層及び／又は第 2 の誘電層は、典型的には酸化物（特に酸化スズ）、又は好ましくは窒化物、特に窒化ケイ素である（特に基材から最も離れている第 2 誘電層の場合）。

【0020】

酸化チタン薄膜は、自浄作用という特別の特性を有し、紫外線の作用（光触媒）による有機化合物の分解及び流水の作用による鉱物性汚れ（塵埃）の除去を促進する。有機化合物分解に関して、アナターゼ型に結晶化した酸化チタンが、非晶質酸化チタン又はルチル型若しくは板チタン石型に結晶化した酸化チタンよりもはるかに効果的である。

【0021】

酸化チタンは、所望により、金属イオン、例えば遷移金属イオン、又は窒素原子、炭素原子、フッ素原子等をドーピングすることもできる。酸化チタンは化学量論未満であるか又は化学量論未満を超えることもできる。

【0022】

最終的材料（一時的コーティングの除去後）において、酸化チタン層の全表面は、酸化チタンがその自浄機能を十分に発揮できるように外側と接していることが好ましい。しかしながら、酸化チタン層を薄い親水性層、特にシリカを主成分とする層でコートすることが有利なことがある。これらの層の結晶化をさらに改善するために、酸化チタン層の直ぐ下に、酸化チタン、特にアナターゼ型での酸化チタンの結晶成長を促進する効果を有する基層を設けることが可能である。これは特に、特許出願 WO 02/40417 に記載された ZrO_2 で作製された基層、又は例えば特許出願 WO 2005/040058 に記載された酸化チタンのアナターゼ型におけるヘテロエピタキシャル成長を促進する基層、特に $BaTiO_3$ - 又は $SrTiO_3$ 層であることができる。他の基層を、基材と酸化チタン層との間に挿入することもできる。これらは例えば、アルカリ金属のマイグレーションを防止する障壁層として作用することができ、特に SiO_2 、 $SiOC$ 、アルミナ Al_2O_3 、又は窒化ケイ素 Si_3N_4 を主成分とする層である。それらは熱的機能を有する層若しくは多重層（太陽光制御若しくは low-E 層、又は多重層、特に少なくとも 1 つの銀層を含むタイプの多重層）、又は光学的機能を有する層若しくは多重層（例えば反射防止層又は多重層）であることもできる。

【0023】

永続性コーティングの性質がどのようなものであっても、前記永続性コーティングを備

えた面と背中合わせの基材の面は、裸であっても、または一つ若しくは複数の薄膜で覆われていてもよい。これは、特に酸化チタンを主成分とする膜又は熱的機能を有する膜（太陽光制御層若しくはlow-E層、又は多重層、特に少なくとも1つの銀層を含むタイプの多重層）、又は光学的機能を有する膜（例えば反射防止層又は多重層）であってよい。光起電性の用途において、永続性コーティングがTCO層を含む場合、背中合わせの面に反射防止コーティングを提供することは有利である。このコーティングは、1層（例えば低屈折率の多孔性シリカを主成分とする）又は数層を含むことができ、後者の場合、低屈折率と高屈折率の誘電材料が交互になった層を主とする、低屈折率の層で終わる多重層が好ましい。このコーティングは、特許出願WO 01/94989又はWO 2007/077373に記載された多重層であってもよい。反射防止コーティングは、特許出願WO 2005/110937で教示されるように、最終層として、光触媒酸化チタンに基づく自浄及び防汚層を含むこともできる。そのようにして経時的に持続する低反射率を得ることができる。

10

【0024】

永続性コーティング及び一時的コーティングは、任意のタイプの薄膜堆積法により得ることができる。該方法は、例えば以下のタイプのいずれか1つであってよい。すなわち、ゾルゲル法、熱分解法（液体又は固体熱分解）、化学蒸着法（CVD）、特にプラズマ強化化学蒸着法（PECVD）、場合により大気圧プラズマ強化化学蒸着法（AP-PECVD）、及び蒸発法である。これらのコーティングの1つ又は両方が、スパッタリング、特に磁気強化スパッタリング（マグネトロン法）により得られる。この方法においては、高真空中で堆積すべき元素を含むターゲットに密接してプラズマを発生させる。プラズマの活性種をターゲットに衝突させることにより、前記元素をはぎ取り、それが基材上に堆積して、所望の薄膜を形成する。層が、ターゲットからはぎ取られた元素とプラズマ中に含まれるガスとの間の化学反応から生じた物質からなる場合、この過程は「反応性」過程である。この方法の主な利点は、基材を、種々のターゲットの間を続けて、一般的に1つの同じ装置中で走らせることにより、同一のラインで、非常に複雑な多重層を堆積させることが可能なことにある。

20

【0025】

溶媒は好ましくは水系である。それ故一時的コーティングの底層は水溶性であり、それは水で洗浄するだけで除去することができる。他の溶媒、特にアルコール類も使用可能であるが、アルコール類は、環境及びコストの理由で水より好ましくはない。洗浄、特に水を使用する洗浄は、公知の方法で、例えば洗浄機により実施することができる。溶媒、特に水を使用する除去工程は、ガラスを切断した後で、例えば材料をグレーディングユニット中に統合する加工工程の直前に、実施することができる。この場合、可溶層は、機械的攻撃、例えば取り扱い工程中における引っ掻きから材料を保護することができる。除去工程は、熱処理直後に実施することもできる。

30

【0026】

水溶性薄膜は、金属ハロゲン化物及び金属硫酸塩から選択された材料を主成分とする（又はそれからなる）ことが有利である。金属ハロゲン化物は特にNaCl及びSnF₂から選択される。金属硫酸塩は、例えばAl₂(SO₄)₃であってよい。そのような膜は、通常の熱処理に対して抵抗性であることができる。

40

【0027】

（一時的コーティング中で可溶層の上にある）少なくとも1つの機能層が、酸化保護層又は放射線吸収層、特に赤外線吸収層であることが好ましい。

【0028】

機能層は特に窒化物層、例えば窒化ケイ素層であってよい。この層により、高い酸化耐性を得ることが可能になり、また例えば、焼戻し処理又は焼鈍処理中にTCO層を保護することができる。これらの層の厚さは、典型的には5nm～200nm、特に10nm～100nmである。

【0029】

50

赤外線を吸収する層は、熱処理が火炎又は赤外線レーザー照射を使用して実施される場合に特に有用である。可視又は紫外線におけるレーザー照射の場合には、機能層はこの放射線を吸収する。放射線及び再放射熱を吸収することにより、この層は、事実、処理される層が受けるエネルギー量を増大させることができ、それ故、処理の有効性を増大させることが可能になる。赤外線を吸収する層は、チタンなどの金属、炭素、特に非晶質又はグラファイト型の炭素、及び窒化ニオブなどの金属窒化物から選択することができる。これらの層の厚さは典型的には1 nm～50 nm、特に2 nm～20 nmである。

【0030】

一時的コーティングはまた、可溶層と機能層の間に、可溶層を水分から保護することを意図した層を含むことができる。この層は、例えば酸化物又は窒化物、例えばシリカ又は窒化ケイ素から作製された層であってよい。

10

【0031】

永続性コーティングの少なくとも一つの薄膜の結晶化を改善することを意図した熱処理は、好ましくは焼戻し、焼鈍、及び急速焼鈍処理から選択される。結晶化の改善は、結晶化度の増大（結晶化した材料の重量比率又は体積比率）及び／又は結晶粒のサイズ（又はX線回折法により測定したコヒーレント回折ドメインのサイズ）により定量化することができる。この結晶化の改善は、層の特性の改善により間接的に検証することもできる。TCO又は銀タイプの層の場合に、層の抵抗及びその放射率は、好ましくは相対的に少なくとも5%、少なくとも10%、又は少なくとも15%低下する。酸化チタン層の場合に、結晶化の改善は、光触媒活性の増大により証明される。一般的に、活性は、ステアリン酸又はメチレンブルーなどのモデル汚染物質の分解をモニターすることにより評価される。

20

【0032】

焼戻し又は焼鈍処理は、通常、炉、すなわち焼戻し炉又は焼鈍炉中でそれぞれ実施される。それ故、基材を含む材料全体を、高温に、焼鈍の場合に少なくとも300℃に、及び焼戻しの場合に少なくとも500℃、又はさらに600℃に加熱する。

【0033】

急速焼鈍は、好ましくは火炎、プラズマトーチ、又はレーザー照射を使用して実施される。このタイプの加工処理においては、基材と装置（火炎、レーザー、プラズマトーチ）との間の相対的運動が、材料を処理するために創り出される。一般的に、装置は可動性であり、材料はその表面を処理するために装置を通過する。これらの加工処理により、処理すべき層に高いエネルギー密度を非常に短い時間に送達することが可能になるので、熱の基材中への拡散、及びそれによる基材の加熱を抑える。基材の温度は、処理中に、概して最大で、100℃、50℃、又は30℃である。薄膜上の各点は概して、1秒又は0.5秒を超えない時間で急速焼鈍処理にかけられる。

30

【0034】

急速焼鈍熱処理は、好ましくはレーザー放射線、特に赤外線を使用して実施され、機能層は、特に上記したようにレーザー放射線を吸収する層である。放射線の波長は、好ましくは530 nm～1200 nm、又は600 nm～1000 nm、特に700 nm～950 nm、さらに特に800 nm～950 nmである。例えばおよそ808 nm、880 nm、915 nm、940 nm、又は980 nmの波長で発光するレーザーダイオードを使用することが好ましい。ダイオード系の形態においては、非常に高い出力レベルを得ることができ、処理されるコーティング上で、20 kW/cm²又は30 kW/cm²を超える表面出力レベルに達することが可能である。

40

【0035】

好ましくは、レーザー放射線は、本明細書において今後「レーザーライン」と呼ぶラインを形成する少なくとも1つのレーザービームにより発光し、それは基材の幅の全部又は一部を同時に照射する。この実施形態は、一般的に嵩張り且つ維持が難しい高価な移動系の使用を回避するので好ましい。このインラインレーザービームは特に、焦点形成光学と組み合わせた高出力レーザーダイオードシステムを使用して得ることができる。ラインの深さは、好ましくは0.01 mm～1 mmである。ラインの長さは典型的には5 mm～1

50

mである。ラインのプロファイルは、特にガウス曲線であるか又は「シルクハット」形を有してもよい。基材の幅の全部又は一部を同時に照射するレーザーラインは、単一ライン（その場合、単一ラインは基材の幅全体を照射する）又は場合により分離した複数のラインでつくることができる。複数のラインが使用される場合は、多重層の全面積を処理するように各ラインを配置することが好ましい。唯一の又は各ラインは、好ましくは、基材の移動方向に垂直であるように置かれるか又は斜め方向に配置される。種々のラインが、基材を同時に又は遅らせた様式で処理することができる。重要な点は、表面全体を処理することである。したがって、基材は、特に、固定したレーザーラインの通常その下を並進して通るが、場合により前記レーザーラインの上を通して移動することができる。この実施形態は、連続処理に特に有利である。別法では、基材を固定し、レーザーを移動させてもよい。好ましくは、基材とレーザーそれぞれの速度間の差は、高い処理速度を確実にするように、毎分1メートル以上、毎分4メートル以上、又は毎分6、8、10、もしくは15メートル以上である。移動するものが基材であり特に並進する場合、それは任意の機械的運送手段、例えば並進運動するベルト、ローラー、又はトレイを使用して移動させることができる。運送系を使用して移動速度を制御及び調節する。基材が可撓性ポリマーの有機物質でできていれば、一連のローラーの形態の膜進行システムを使用して基材を移動させることができる。レーザーは、その基材からの距離を調節するように動かすこともでき、それは基材が湾曲している場合に特に有用であり得るが、そのような場合だけではない。実際、レーザービームが処理すべきコーティング上に焦点を結び、コーティングが焦点の平面から1 mm以下の距離に位置することが好ましい。基材を移動するか又はレーザーを移動するためのシステムが基材と焦点の平面との間の距離に関して十分精密でなければ、レーザーと基材との間の距離を調節できることが好ましい。この調節は自動的であってもよく、特に処理の手前で距離測定を使用して調節することができる。

【0036】

レーザー放射線装置は、膜堆積ライン、例えばマグネトロンスパッタリングライン又は化学蒸着（CVD）ライン、特に真空下のプラズマ強化（PECVD）ライン、又は大気圧におけるプラズマ強化（AP-PECVD）中に統合することができる。一般的に、ラインは、基材を取り扱う装置、堆積ユニット、光学的制御装置、及び積み重ね装置を備える。例えば、基材はコンベアローラー上で、各装置又は各ユニットを順に通って走る。レーザー放射線装置は、好ましくは膜堆積ユニットの直後、例えば堆積ユニットの出口に位置する。したがって、コートされた基材は、膜が堆積した後のライン中で、堆積ユニットの出口及び光学的制御装置の前で、又は光学的制御装置の後及び基材積み重ね装置の前で処理することができる。レーザー放射線装置は、堆積ユニット中に統合することもできる。例えば、レーザーは、スパッタリング堆積ユニットのチャンバーの1つ、特に大気希薄化されたチャンバー中に、特に 10^{-6} ミリバール～ 10^{-2} ミリバールの圧力で導入することもできる。レーザーを、堆積ユニットの内側に置かれた基材を処理するように、堆積ユニットの外側に置くこともできる。この目的のために必要とされることは、膜を処理するために、レーザービームが通過する、使用する放射線の波長に透明な窓を提供することだけである。したがって、同じユニット中で引き続き他の膜が堆積する前に、膜（例えば銀層）を処理することが可能である。吸収剤層が例えば金属製の被覆層である場合、基材が真空チャンバー内に配置される場合、処理中のその酸化は妨げられ得る。この場合、酸化雰囲気は制御される特別のチャンバー内で多重層を処理することが可能である。レーザー放射線装置が、堆積ユニットの外側にあっても又はその中に統合されていても、これらの「インライン」プロセスは、堆積工程と熱処理との間でガラス基材を積み重ねることが必要になるオフライン操作を含むプロセスより好ましい。

【0037】

しかしながら、オフライン操作を含むプロセスは、本発明による熱処理を、堆積が実施されるところと異なる場所で、例えばガラス加工が行われる場所で実施する場合に有利であることがある。それ故、照射装置は、膜堆積ライン以外のライン中に統合することができる。例えば、それは多重グレージング（特に二重又は三重グレージング）製造ライン又

10

20

30

40

50

は積層グレージング製造ライン中に統合することができる。これらの種々の場合に、熱処理は、多重グレージング又は積層グレージングが製造される前に実施することが好ましい。

【0038】

上で記載した種々の特徴を、組み合わせて一緒にすることができるが、明細書を不必要に冗長にしないためにこれらの組合せは明示的に記載しない。しかしながら、若干の組合せを下で詳細に説明する。

【0039】

第1の好ましい実施形態において、基材はガラスシートであり、永続性コーティングは透明な導電性酸化物の薄膜（典型的にはAl:ZnO又はITO、幾何学的厚さは通常100～800nm）を含む。永続性コーティング上に堆積し永続性コーティングと接している一時的コーティングは、基材に最も近い層から始まって、水溶性層（典型的には、NaClなどの塩化物、その幾何学的厚さは典型的には5～50nmの範囲が可能）と、それに続く典型的にはSi₃N₄などの窒化物でできた保護層からなる。これら全ての層はマグネトロン法により堆積する。このようにしてコートされた基材は、次いで、抵抗を減少させるために、透明な導電性酸化物の薄膜を結晶化させることを意図した焼鈍処理を受ける。そのような処理の温度は典型的には400℃～700℃である。この熱処理後、コートされた基材は、一時的コーティングを除去するために水中で洗浄する。

10

【0040】

第2の好ましい実施形態において、基材はガラスシートであり、永続性コーティングは少なくとも2つの誘電層間に少なくとも1つの銀の薄層を含む。基材はlow-Eグレージングを形成することを意図したガラスシートである。永続性コーティング上に堆積し永続性コーティングと接触している一時的コーティングは、基材に最も近い層から始まって、水溶性層（典型的には、NaClなどの塩化物、その幾何学的厚さは典型的には5～50nmの範囲が可能）と、それに続く赤外線吸収する層（典型的には金属チタン層又はグラファイト層）からなる。これら全ての層は、マグネトロン法により堆積する。次いで、このようにコートされた基材は、基材が通過するレーザーラインを使用して（別法では、固定した基材上でレーザーを動かすこともできる）、急速焼鈍処理を受ける。レーザーの典型的な波長は、980nmであってよい。チタンの場合には吸収剤層は酸化され、グラファイトの場合には吸収剤層は部分的に除去される。水で洗浄することにより、一時的コーティング全体を除去することができるので、残存するグラファイト又は酸化チタンのいかなる痕跡も除去することが可能である。

20

30

【0041】

第3の好ましい実施形態は、永続性コーティングが、酸化チタン層、場合により例えばシリカ又はシリコンオキシカーバイドで形成された、アルカリ金属のマイグレーションに対する障壁として機能する基層上に堆積した酸化チタン層からなる点で、第2の実施形態とは相違する。酸化チタン層は、例えば3～30nm、特に5～20nmの範囲の幾何学的厚さを有することができる。

【0042】

以下の例で本発明を例示するが、本発明はこれらに限定されない。

40

【実施例】

【0043】

本出願人がSGG Planiluxという名称で販売する厚さ4mmの透明ガラス基材上に、種々のlow-E多重層を堆積した。多重層は、公知の方式で、基材を種々のターゲットの下を通らせるスパッタリングライン（マグネトロン法）で堆積した。

【0044】

NaClの水溶性層も、マグネトロン法により、基材/Si₃N₄/ZnO/Ag/NiCr/ZnO/Si₃N₄型の多重層（永続性コーティング）上に、NaCl及びグラファイトからなるターゲットを使用して堆積した。グラファイトはターゲットを導電性にするために添加される。

50

【0045】

次に、厚さ150nmのシリカ層を、この水溶性層上に堆積し、続いて、赤外線を吸収する厚さ10nmの金属チタン層を堆積した。堆積はまた、チタターゲットを使用してアルゴン雰囲気中でマグネトロンスパッタリングにより実施した。したがって、一時的コーティングは、SiO₂層及びチタン層が上に配置されたNaCl層からなる。

【0046】

コートされた基材は、コートされた基材が毎分10～25メートルの速度で並進して通る、波長980nmのインラインレーザー発光を使用して処理した。

【0047】

この急速焼鈍処理の後、濡れた布を使用してコートされた基材を清浄化した。この洗浄操作により一時的コーティングを完全に除去することが可能である。

【0048】

銀層のシートの抵抗は、熱処理後に相対的に少なくとも10%減少した。

本発明はまた、以下の内容を包含する。

(1)

少なくとも一つの薄膜を含む永続性コーティングを少なくとも一方の面に備えた基材を含む材料を得る方法であって、以下の工程を含む方法：

前記永続性コーティングを前記基材の少なくとも一方の面上に堆積する工程；次に

一時的コーティングを前記永続性コーティング上に直接堆積する工程であって、前記一時的コーティングが、基材に最も近い層として、溶媒に可溶な少なくとも一つの薄膜であって少なくとも一つの機能層が上に配置された薄膜を含む、工程；次に

このようにコートされた基材を熱処理にかけける工程；次に

前記コートされた基材を前記溶媒で処理して、前記基材の表面から前記一時的コーティングを除去する工程。

(2)

前記基材が、ガラスシート又はガラスセラミックシートである、項目1に記載の方法。

(3)

前記永続性コーティングが、透明な導電性酸化物、銀、及び酸化チタンから選択される材料を主成分とする少なくとも一つの薄膜を含む、項目1または2に記載の方法。

(4)

前記溶媒が水系である、項目1～3のいずれか一項に記載の方法。

(5)

前記水溶性薄膜が、金属ハロゲン化物及び金属硫酸塩から選択される材料を主成分とする、項目4に記載の方法。

(6)

少なくとも一つの機能層が、酸化保護層、又は放射線吸収層、特に赤外線吸収層である、項目1～5のいずれか一項に記載の方法。

(7)

前記永続性コーティングの少なくとも一つの薄膜の結晶化を改善することを意図する前記熱処理が、焼戻し、焼鈍、及び急速焼鈍処理から選択される、項目1～6のいずれか一項に記載の方法。

(8)

前記急速焼鈍処理を、レーザー放射線、特に赤外線を使用して実施する項目7に記載の方法であって、前記機能層が前記レーザー放射線を吸収する層である、方法。

(9)

少なくとも一方の面に永続性コーティングを備えた基材を含む材料であって、一時的コーティングが前記永続性コーティング上に直接配置され、前記一時的コーティングが、基材に最も近い層として、少なくとも一つの溶媒に可溶な薄膜であって少なくとも一つの機能層が上に配置された薄膜を含む、材料。

10

20

30

40

50

(1 0)

前記溶媒に可溶な薄膜が水溶性である、項目 9 に記載の材料。

フロントページの続き

(74)代理人 100160543

弁理士 河野上 正晴

(72)発明者 アンドリー カルシェンコ

フランス国, エフー91120 パレゾー, リュ サント ジュヌビエーブ 17

審査官 國方 恭子

(56)参考文献 特表2003-504227 (JP, A)

特表2002-529355 (JP, A)

米国特許出願公開第2008/0318033 (US, A1)

国際公開第02/04549 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 17/00-17/44

B32B 7/06