(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
2013 年 11 月 28 日(28.11.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/176132 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 17/245 (2006.01) *C03C 17/34* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 16/30* (2006.01)
B32B 17/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/064087

(22) 国際出願日: 2013 年 5 月 21 日(21.05.2013)

(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 2012-118997 2012 年 5 月 24 日(24.05.2012) 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: 羽根川 博 (HANEKAWA, Hiroshi); 〒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). 青峰 信孝 (AOMINE, Nobutaka); 〒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). 青嶋 有紀 (AOSHIMA, Yuki); 〒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). 河原 弘朋 (KAWAHARA, Hirotomo); 〒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). 前重 和伸 (MAESHIGE, Kazunobu); 〒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: 伊東 忠重, 外 (ITOH, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目１番１号 丸の内 ＭＹ ＰＬＡＺＡ （明治安田生命ビル） １６階 Tokyo (JP).

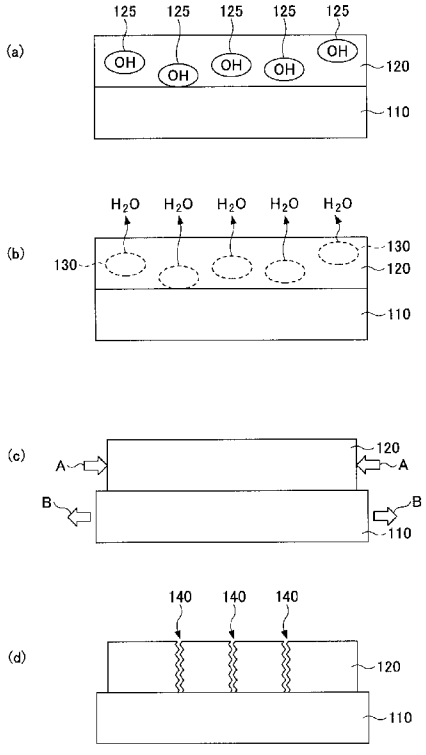
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR MANUFACTURING GLASS SUBSTRATE AND GLASS SUBSTRATE

(54) 発明の名称 : ガラス基板を製造する方法およびガラス基板

[図1]



(57) **Abstract**: A method for manufacturing a glass substrate that has a first layer deposited on the surface thereof by means of low-temperature CVD, the method is characterized by including (1) a step for preparing the glass substrate, and (2) a step for depositing the first layer on the glass substrate by means of low-temperature CVD. The method is further characterized in that after step (2), the substrate is such that when the first layer is subjected to FTIR measurements, the OH-group derived peak has a baseline-corrected integral of 9.0 or less in the wavenumber range of 2,600cm^{-1} to 3,800cm^{-1}, and in that the C content of the first layer is less than or equal to 1.64 at%.

(57) 要約: 低温ＣＶＤ法により表面に第１の層が成膜されたガラス基板を製造する方法であって、（１）ガラス基板を準備するステップと、（２）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第１の層を成膜するステップと、を有し、前記（２）のステップ後のガラス基板は、前記第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であり、前記第１の層におけるＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であることを特徴とする方法。

WO 2013/176132 A1

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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： ガラス基板を製造する方法およびガラス基板

技術分野

[0001] 本発明は、表面に１または２以上の層が低温ＣＶＤプロセスにより成膜されたガラス基板を製造する方法、および表面に１または２以上の層が低温ＣＶＤプロセスにより成膜されたガラス基板に関する。

背景技術

[0002] ＣＶＤ（化学気相成膜）プロセスは、原料ガスの化学反応を利用して、目的物質を基板に成膜する技術である。ＣＶＤプロセスでは、基板表面が凹凸を有する場合であっても、比較的均一に膜を成膜することができるという特徴を有し、これまでに各種分野において、幅広く利用されている。

[0003] 最近では、一度に多量の原料を供給することにより、より高速に、成膜処理を実施することが検討されている。例えば、非特許文献１には、低温でのＣＶＤプロセスの一種である、プラズマＣＶＤ（ＰＥＣＶＤ）プロセスにより、ガラス基板上に、SiO_2膜を高速で成膜する技術が記載されている。

先行技術文献

非特許文献

[0004] 非特許文献1：ＡＩＭＣＡＬ　Ｔｅｃｈｉｎｉｃａｌ　Ｃｏｎｆｅｒｅｎｃｅ，２０１１，ｐｒｅｓｅｎｔａｔｉｏｎ　ｔｉｔｌｅ　「Ｈｉｇｈ　Ｑｕａｌｉｔｙ　Ｈｉｇｈ　Ｒａｔｅ　Ｃｏａｔｉｎｇｓ　ｂｙ　Ｌｉｎｅａｒ　ＰＥＣＶＤ」

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前述のように、近年、特に低温でのＣＶＤプロセスにより、ガラス基板上に目的物質を高速で成膜する技術（以下、「高速低温ＣＶＤプロセス」という）が検討されている。

[0006] しかしながら、本願発明者らは、このような「高速低温ＣＶＤプロセス」

で成膜された層は、比較的耐熱性が悪いという問題を見出した。例えば、前述の非特許文献１に記載の方法で成膜されたＳｉＯ$_2$膜を有するガラス基板では、６５０℃～７００℃程度に加熱すると、ＳｉＯ$_2$膜に多数のクラックが生じることが認められている。

[0007] 一方、ガラス産業分野では、「高速低温ＣＶＤプロセス」により表面に薄膜のような層が形成されたガラス基板に対して、後工程において、強化および変形させるような熱処理を行うケースは、極めて頻繁に存在し得ると考えられる。従って、「高速低温ＣＶＤプロセス」で成膜された層を有するガラス基板の耐熱性が問題となる場面は、今後、顕著化する可能性がある。

[0008] このとき、低温ＣＶＤプロセスにより成膜された層は、有機金属原料由来の不純物の影響により、耐擦傷性などの特性が低下するということがよく知られている。従って、前述の耐熱性についても、層中に残存する不純物の影響によるものと考えられる。しかしながら、耐熱性に関与する不純物成分について報告された例はなく、耐熱性を向上させる指針についても明らかになっていない。

[0009] 本発明は、このような問題に鑑みなされたものであり、本発明では、低温ＣＶＤプロセスにより、表面に比較的良好な耐熱性を有する層が成膜されたガラス基板を製造する方法を提供することを目的とする。また、本発明では、低温ＣＶＤプロセスにより、表面に比較的良好な耐熱性を有する層が成膜されたガラス基板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明では、低温ＣＶＤ法により表面に第１の層が成膜されたガラス基板を製造する方法であって、

（１）ガラス基板を準備するステップと、

（２）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第１の層を成膜するステップと、

を有し、

前記（２）のステップ後のガラス基板は、前記第１の層へのＦＴＩＲ測定

によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であり、

前記第１の層におけるＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であることを特徴とする方法が提供される。

[0011] ここで、本発明による方法において、前記（２）のステップは、前記ガラス基板に有機金属原料を供給するステップを有しても良い。

[0012] また、本発明による方法において、前記有機金属原料は、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、およびＡｌからなる群から選定された少なくとも一つの成分を含んでも良い。

[0013] また、本発明による方法において、前記有機金属原料は、－CH_3基、－ＯＨ基、および－Ｈ基からなる群から選定された少なくとも一つの成分を含んでも良い。

[0014] また、本発明による方法において、前記第１の層は、酸化物、窒化物、および／または酸窒化物であっても良い。

[0015] また、本発明による方法において、前記（２）のステップは、５０ｎｍ・ｍ／分～４００ｎｍ・ｍ／分の範囲の成膜速度で実施されても良い。

[0016] また、本発明による方法において、前記低温ＣＶＤ法は、ＰＥＣＶＤ法であっても良い。

[0017] また、本発明による方法は、さらに、

（３）低温ＣＶＤ法以外の方法により、前記ガラス基板に第２の層を成膜するステップ

を有しても良い。

[0018] この場合、前記（３）のステップは、前記（２）のステップの前または後に実施されても良い。

[0019] また、本発明による方法は、さらに、前記（２）のステップの後に、

（４）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第３の層を成膜するステップ

を有しても良い。

[0020] この場合、前記（４）のステップ後のガラス基板は、前記第１～第３の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であっても良い。

[0021] また、本発明では、低温ＣＶＤ法により表面に第１の層が成膜されたガラス基板であって、

前記第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であり、前記第１の層中のＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であることを特徴とするガラス基板が提供される。

[0022] ここで、本発明によるガラス基板において、前記第１の層は、酸化物、窒化物、および／または酸窒化物であっても良い。

[0023] また、本発明によるガラス基板において、前記第１の層は、SiO_2、TiO_2、ＺｎＯ、ＳｎＯ、およびAl_2O_3からなる群から選定された少なくとも一つを含んでも良い。

[0024] また、本発明によるガラス基板において、前記第１の層は、ＳｉＮ、ＴｉＮ、およびＡｌＮからなる群から選定された少なくとも一つを含んでも良い。

[0025] また、本発明によるガラス基板は、６５０℃での熱処理後に、０．２％以下のヘイズ率を有しても良い。

[0026] また、本発明によるガラス基板において、前記低温ＣＶＤ法は、ＰＥＣＶＤ法であっても良い。

[0027] また、本発明によるガラス基板において、当該ガラス基板の前記表面には、さらに、

低温ＣＶＤ法以外の方法により成膜された第２の層が配置されても良い。

[0028] この場合、

前記第２の層は、前記第１の層の上部に配置され、または

前記第１の層は、前記第２の層の上部に配置されても良い。

[0029] また、本発明によるガラス基板において、当該ガラス基板の前記表面には、さらに、

低温ＣＶＤ法により成膜された第３の層が配置されても良い。

[0030] さらに、本発明では、ガラス基板上に、屈折率の異なる２層以上の誘電体層の交互組み合わせ構造を有する赤外反射ガラスであって、

前記ガラス基板は、前述の特徴を有するガラス基板であり、前記誘電体層の一つは、前記第１の層に相当することを特徴とする赤外反射ガラスが提供される。

[0031] さらに、本発明では、ガラス基板上に、屈折率の異なる２層以上の誘電体層の交互組み合わせ構造を有する反射防止ガラスであって、

前記ガラス基板は、前述の特徴を有するガラス基板であり、前記誘電体層の一つは、前記第１の層に相当することを特徴とする反射防止ガラスが提供される。

[0032] さらに、本発明では、ガラス基板の直上に設置された誘電体からなる底部層と、該底部層の上部に配置された２つの酸化亜鉛層の間に設置された銀を含む層と、を有するＬｏｗ－Ｅガラスであって、

前記ガラス基板は、前述の特徴を有するガラス基板であり、前記底部層は、前記第１の層に相当することを特徴とするＬｏｗ－Ｅガラスが提供される。

[0033] さらに、本発明では、ガラス基板上に配置された２つの誘電体層の間に設置された銀を含む層と、前記２つの誘電体層の上部に配置された屈折率の異なる誘電体からなる上部層とを有するＬｏｗ－Ｅガラスであって、

前記ガラス基板は、前述の特徴を有するガラス基板であり、前記上部層は、前記第１の層に相当することを特徴とするＬｏｗ－Ｅガラスが提供される。

発明の効果

[0034] 本発明では、低温ＣＶＤプロセスにより、表面に比較的良好な耐熱性を有する層が成膜されたガラス基板を製造する方法を提供することができる。ま

た、本発明では、低温ＣＶＤプロセスにより、表面に比較的良好な耐熱性を有する層が成膜されたガラス基板を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0035] [図1]従来の低温ＣＶＤプロセスによって製造された薄膜付きガラス基板が熱履歴を受けた際に生じる問題を説明するための模式図である。

[図2]本発明による薄膜材料を製造する方法の一構成例を概略的に示したフロー図である。

[図3]本発明による薄膜付きガラス基板の構成の一例を概略的に示した断面図である。

[図4]本発明による第２の薄膜付きガラス基板の構成の一例を概略的に示した断面図である。

[図5]本発明による第３の薄膜付きガラス基板の構成の一例を概略的に示した断面図である。

[図6]赤外反射ガラスの一例を概略的に示した断面図である。

[図7]可視光反射防止ガラスの一例を概略的に示した断面図である。

[図8]Ｌｏｗ－Ｅガラスの一例を概略的に示した断面図である。

[図9]Ｌｏｗ－Ｅガラスの別の一例を概略的に示した断面図である。

[図10]実施例１に係るサンプル（サンプル１）におけるＦＴＩＲ測定結果の一例を示したチャートである。

[図11]実施例２に係るサンプル（サンプル２）におけるＦＴＩＲ測定結果の一例を示したチャートである。

[図12]実施例３に係るサンプル（サンプル３）におけるＦＴＩＲ測定結果の一例を示したチャートである。

[図13]実施例４に係るサンプル（サンプル４）におけるＦＴＩＲ測定結果の一例を示したチャートである。

[図14]比較例１に係るサンプル（サンプル５）におけるＦＴＩＲ測定結果の一例を示したチャートである。

[図15]比較例２に係るサンプル（サンプル６）におけるＦＴＩＲ測定結果の

一例を示したチャートである。

[図16]各サンプル１～６において得られた、ＯＨ基由来ピークの積分値と、熱処理後のヘイズ値の間の関係を示したグラフである。

発明を実施するための形態

[0036] 以下、図面を参照して、本発明について説明する。

[0037] （本発明による薄膜付きガラス基板を製造する方法について）

本発明では、

低温ＣＶＤ法により表面に第１の層が成膜されたガラス基板を製造する方法であって、

（１）ガラス基板を準備するステップと、

（２）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第１の層を成膜するステップと、

を有し、

前記（２）のステップ後のガラス基板は、前記第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であり、

前記第１の層におけるＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であることを特徴とする方法が提供される。

[0038] なお、本願において、「低温ＣＶＤプロセス（法）」とは、熱ＣＶＤプロセスのような高温ＣＶＤプロセスとは異なり、例えば１００℃以下のような、比較的低い基板温度条件下で成膜処理が実施されるＣＶＤプロセスを意味する。「低温ＣＶＤプロセス（法）」には、例えば、プラズマＣＶＤ（ＰＥＣＶＤ）プロセス等が含まれる。

[0039] なお、ＣＶＤプロセスの前の基板の前処理、およびＣＶＤプロセス中に、基板温度が結果的に大きく上昇する場合もあり得るが、そのような場合も、４００℃を超える温度までの「積極的な」加熱工程を有さない限り、「低温ＣＶＤプロセス（法）」に含まれる。

[0040] 前述のように、低温ＣＶＤプロセスにより、目的物質を高速で成膜する技

術（以下、「高速低温ＣＶＤプロセス」という）が検討されている。しかしながら、後述するように、通常、このような「高速低温ＣＶＤプロセス」で成膜された膜は、比較的耐熱性が悪いという問題がある。

[0041] 本願の発明者らは、鋭意検討の結果、低温ＣＶＤプロセスにより、薄膜のような層が成膜されたガラス基板において、前記層へのＦＴＩＲ吸光度測定により得られるＯＨ基由来のピークの面積と、層の耐熱性との間に、相関が存在することを見出した。このとき、層が成膜されたガラス基板および層が成膜されていない同種のガラス基板へのＦＴＩＲ吸光度測定を行い、それぞれの吸光度の差分をとることで、層のＦＴＩＲ吸光度を測定している。さらに、本願の発明者らは、このＯＨ基由来のピーク面積を所定の値以下となるようにして層の成膜を行った場合、良好な耐熱性を有する層が成膜されたガラス基板が得られることを見出し、本願発明に至った。

[0042] すなわち、本発明による方法で製造された薄膜付きガラス基板は、薄膜へのＦＴＩＲ測定によって得られる、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のＯＨ基由来のピークの積分値（ベースライン補正後）が、９．０以下に抑制されるという特徴を有する。すなわち、本発明による薄膜付きガラス基板を製造する方法では、得られる薄膜中に含まれるＯＨ基の含有量は、有意に抑制されている。

[0043] また、本発明による方法で製造された薄膜付きガラス基板では、第１の層中に含まれるＣ（カーボン）の含有量は、１．６４ａｔ％以下に抑制されているという特徴を有する（なお、Ｃ（カーボン）は、通常の場合、原料側から薄膜中に混入する）。

[0044] この場合、後述するように、薄膜付きガラス基板の耐熱性が有意に向上するという効果が得られる。

[0045] 従って、本発明による薄膜付きガラス基板を製造する方法では、比較的良好な耐熱性を有する薄膜付きガラス基板を提供することが可能になる。

[0046] ここで、図１を参照して、本発明による方法によって製造される薄膜付きガラス基板が、比較的良好な耐熱性を有する理由について考察する。

[0047] 図１には、従来の低温ＣＶＤプロセスによって、ガラス基板上に成膜されたＳｉＯ$_2$薄膜が熱履歴を受けた際の変化の様子を模式的に示す。

[0048] 図１（ａ）には、ＳｉＯ$_2$薄膜付きガラス基板１１０が加熱される前の状態が示されている。

[0049] ガラス基板１１０上には、低温ＣＶＤプロセスによって成膜されたＳｉＯ$_2$薄膜１２０が配置されている。なお、低温ＣＶＤプロセスによりＳｉＯ$_2$薄膜１２０を成膜する際には、通常、原料ガスとして、テトラメチルジシロキサン等の有機金属化合物ガスが使用される。

[0050] ここで、低温ＣＶＤプロセスでは、成膜温度が比較的低いため（例えば、２０℃～１００℃程度）、成膜されたＳｉＯ$_2$薄膜１２０内には、原料である有機金属化合物ガス由来のＯＨ基１２５が取り込まれていると考えられる。特に、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０が高速成膜処理によって形成された場合、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０内には、未反応原料の量が増加する結果、多量のＯＨ基１２５が取り込まれている可能性がある。

[0051] このようなＳｉＯ$_2$薄膜１２０付きガラス基板１１０を加熱した場合、図１（ｂ）に示すように、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０内に含まれるＯＨ基１２５から水分（Ｈ$_2$Ｏ）が生成する。この水分は、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０から外部に放出される。そのため、加熱されたＳｉＯ$_2$薄膜１２０内のＯＨ基１２５の存在位置には、多数の空孔１３０が形成される。

[0052] ここで、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０付きガラス基板１１０は、依然として加熱された状態にある。そのため、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０内に形成された空孔１３０は、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０の焼結、緻密化の進展によって減少し、さらには消滅する。なお、図１（ｃ）の矢印Ａに示すように、緻密化により、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０の体積は縮小するため、ＳｉＯ$_2$薄膜１２０の寸法は、ガラス基板１１０よりも小さくなる。

[0053] 一方、ガラス基板１１０は、加熱により膨張する。すなわち、ガラス基板１１０は、加熱中、図１（ｃ）に示すように、矢印Ｂの方向に伸びるように膨張する。このような、ガラス基板１１０の矢印Ｂの方向の膨張により、緻

密化したＳｉＯ$_2$薄膜１２０にも、矢印Ｂの方向に、引っ張り力が加わる。これにより、緻密化したＳｉＯ$_2$薄膜１２０には、微視的または巨視的なワレが生じる。

[0054] その結果、熱処理後には、図１（ｄ）に示すように、緻密化されたＳｉＯ$_2$薄膜１２０に、クラック１４０等の欠陥が形成されるものと考えられる。

[0055] これに対して、本発明では、低温ＣＶＤプロセスによって形成された薄膜中に含まれるＯＨ基の含有量が、有意に抑制されている。このため、本発明による方法により製造された薄膜付きガラス基板は、熱処理を実施した際に、ＯＨ基が水に変化する反応が生じ難くなる。また、外部放出される水の量が少なくなるため、熱処理中に薄膜内に形成される空孔の量も少なくなり、薄膜の緻密化が生じ難くなる。その結果、熱処理を実施しても、薄膜にクラック等の欠陥が生じ難くなり、薄膜付きガラス基板の耐熱性が向上するものと考えられる。

[0056] なお、図１に示した挙動は、現時点で、実験結果から本願発明者らが考察したモデルに過ぎない。従って、その他の機構により、本発明による方法により製造された薄膜付きガラス基板の耐熱性が改善されている可能性もあることに留意する必要がある。

[0057] また、図１を用いた前述のモデルでは、主として、薄膜中に含まれるＯＨ基の影響に着目したが、薄膜中にＣ（カーボン）成分が含まれる場合も、同様に考えることができる。

[0058] すなわち、薄膜中に、例えば原料由来のＣ成分が存在する場合、そのようなＣ成分は、例えば－ＣＨ$_3$基のような、Ｈ原子と結合した状態で存在する可能性が高い。従って、第１の層中に、このような原料由来のＣ成分が存在する場合、前述のＯＨ基の場合と同様、熱処理の際にＣ成分が水分および炭酸ガスとなり、薄膜中から離脱する。また、これにより生じた空孔が結合して、薄膜が緻密化してしまう。その結果、熱処理後に、薄膜内にクラック等の欠陥が生じる可能性が高くなると考えられる。

[0059] しかしながら、本発明による方法で製造された薄膜付きガラス基板では、

第１の層中に含まれるＣ（カーボン）の含有量は、１．６４ａｔ％以下に抑制されているという特徴を有する。このため、本発明による方法で製造された薄膜付きガラス基板では、前述のような現象が生じにくくなり、薄膜の耐熱性が向上する。

[0060] 次に、図２を参照して、本発明による薄膜付きガラス基板を製造する方法について、より詳しく説明する。

[0061] 図２は、本発明による薄膜付きガラス基板を製造する方法の一例を模式的に示したフロー図である。図２に示すように、本発明による薄膜付きガラス基板を製造する方法の一例は、

（１）ガラス基板を準備するステップ（ステップＳ１１０）と、

（２）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第１の層を成膜するステップであって、得られたガラス基板は、前記第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であるとともに、前記第１の層におけるＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であるステップ（ステップＳ１２０）と、

を有する。

[0062] ここで、「ベースライン補正後の積分値」とは、前記波数範囲において、ＦＴＩＲ測定によって得られた生の測定データから、ベースラインを補正した後の積分値を意味する。

[0063] 以下、各ステップについて、詳しく説明する。

[0064] （ステップＳ１１０）

まず、被成膜用のガラス基板が準備される。ガラス基板の寸法および材質等は、特に限られない。ガラス基板は、例えば、ソーダライムガラス、または無アルカリガラス等であっても良い。

[0065] ガラス基板の製造方法は、特に限られない。ガラス基板は、フロート法など、従来から知られた一般的な方法で製造されても良い。

[0066] （ステップＳ１２０）

次に、低温ＣＶＤ法により、ガラス基板に第１の層が成膜される。

[0067] 前述のように、低温ＣＶＤ法は、熱ＣＶＤプロセスのような高温ＣＶＤプロセスとは異なり、比較的低い基板温度で成膜処理が実施される。低温ＣＶＤ法は、例えば、プラズマＣＶＤ（ＰＥＣＶＤ）プロセス等であっても良い。この場合、プラズマガスは、例えば、酸素ガスであっても良い。

[0068] 成膜の際には、前述のステップＳ１１０で準備されたガラス基板が、成膜チャンバ内に配置される。通常の場合、低温ＣＶＤ法で第１の層を成膜する際には、成膜チャンバ内に、第１の層の原料となる原料ガスが供給される。

[0069] なお、成膜チャンバ内は、常圧環境であっても、減圧環境であっても良い。例えば、プラズマＣＶＤ（ＰＥＣＶＤ）プロセスの場合、減圧処理により、成膜チャンバ内が減圧環境にされる。

[0070] また、成膜される第１の層の種類は、特に限られない。第１の層は、例えば、酸化物、窒化物、および／または酸窒化物であっても良い。

[0071] 酸化物としては、例えば、SiO_2、TiO_2、ＺｎＯ、ＳｎＯ、および／またはAl_2O_3等が挙げられる。窒化物としては、例えば、Si_3N_4、ＴｉＮ、ＡｌＮ等が挙げられる。酸窒化物としては、例えば、ＳｉＯＮ、ＴｉＯＮ等が挙げられる。

[0072] 原料ガスは、例えば、有機金属原料を含んでも良い。

[0073] 有機金属原料は、例えば、シロキサン結合、および／またはアルコキシド結合を有するものであっても良い。また、有機金属原料は、－CH_3基、－ＯＨ基、および－Ｈ基からなる群から選定された少なくとも一つの成分を含んでも良い。また、有機金属原料は、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、およびＡｌからなる群から選定された少なくとも一つの成分を含んでも良い。この場合、ケイ素、チタン、亜鉛、錫、およびアルミニウムの酸化物、窒化物、ならびに酸窒化物等を成膜することができる。

[0074] ここで、前述のように、本発明による方法では、第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下となるよ

うにして、成膜処理が行われることに留意する必要がある。

[0075] この場合、前述のように、薄膜付きガラス基板の耐熱性を有意に向上させることが可能になる。

[0076] このようなＯＨ基量の制御は、例えば、第１の層の成膜の際の原料供給量を所定の範囲に制御すること等により、比較的容易に行うことができる。

[0077] 例えば、テトラメチルジシロキサンおよび／またはヘキサメチルジシロキサンのような有機金属原料から、SiO_2薄膜を成膜する場合、原料の流量を、１２５ｓｃｃｍ／ｍ～２５０ｓｃｃｍ／ｍ程度とすることにより、ＯＨ基由来のピークの積分値が９．０以下のSiO_2薄膜を成膜することができる。

[0078] なお、前記ＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値は、７．０以下が好ましく、５．５以下であることがより好ましい。

[0079] また、本発明による方法では、第１の層におけるＣ（カーボン）の含有量が１．６４ａｔ％以下となるようにして、成膜処理が行われることに留意する必要がある。

[0080] なお、一般に、低温ＣＶＤプロセスでは、原料ガスにＣ成分が含まれない場合であっても、成膜後の第１の層中には、不純物としてＣが検出される場合がある。しかしながら、そのような不純物に由来するＣの含有量は、最大でも３．２ｐｐｍ程度であると予想される。従って、第１の層の成膜の際の原料として、例えば有機金属原料のようなＣ成分を含む原料を使用しない限り、前述のＣ（カーボン）の含有量の条件（Ｃ≦１．６４ａｔ％）は、満たされる。

[0081] 一方、第１の層の成膜の際の原料として、例えば有機金属原料のようなＣ成分を含む原料を使用する場合は、そのような有機金属原料の供給量を所定の範囲に制御すること等により、比較的容易に、Ｃ（カーボン）量の制御を行うことができる。

[0082] 特に、原料由来のＣの含有量は、１ａｔ％以下であることがより好ましい。

[0083] 第１の層中のＣの含有量は、ＥＳＣＡ法により測定することができる。すなわち、通常、ガラス基板自身には、Ｃは含まれていないため、薄膜付きガラス基板全体におけるＥＳＣＡ分析の測定結果によって得られた値を、第１の層中のＣの含有量として把握することができる。

[0084] （本発明による薄膜付きガラス基板について）

次に、図３を参照して、本発明により提供される薄膜付きガラス基板の一構成例について説明する。

[0085] 図３には、本発明による薄膜付きガラス基板の一例の概略的な断面図を示す。

[0086] 図３に示すように、本発明による薄膜付きガラス基板３００は、ガラス基板３１０と、該ガラス基板３１０の表面３１２上に形成された第１の層３２０とを有する。

[0087] ガラス基板３１０の種類は、特に限られない。ガラス基板３１０は、例えば、ソーダライムガラス、または無アルカリガラス等であっても良い。

[0088] 第１の層３２０は、例えば、ＰＥＣＶＤ法のような、低温ＣＶＤプロセスによって形成される。

[0089] 第１の層３２０の材質は、特に限られない。薄膜材料３００は、例えば、酸化物、窒化物、および／または酸窒化物であっても良い。

[0090] 酸化物としては、例えば、SiO_2、TiO_2、ＺｎＯ、ＳｎＯ、およびAl_2O_3等が挙げられる。窒化物としては、例えば、ＳｉＮ、ＴｉＮ、およびＡｌＮ等が挙げられる。酸窒化物としては、例えば、ＳｉＯＮ、ＴｉＯＮ等が挙げられる。

[0091] ここで、薄膜付きガラス基板３００は、第１の層３２０へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であるという特徴を有する。この積分値は、７．０以下であることが好ましく、５．５以下であることがより好ましい。

[0092] また、薄膜付きガラス基板３００において、第１の層３２０中に含まれる

、原料由来のＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下に抑制されている。第１の層３２０中に含まれるＣの含有量は、１ａｔ％以下であることが好ましい。

[0093] 前述のように、このような特徴を有する薄膜付きガラス基板３００は、熱処理の際に、ＯＨ基の離脱による第１の層３２０の緻密化が生じ難いため、第１の層３２０にクラック等の欠陥が生じ難く、すなわち耐熱性が有意に高いという特徴を有する。例えば、本発明による薄膜付きガラス基板３００は、６５０℃で１０分間以上保持した後でも、極めて低いヘイズ値、例えば０．２％以下のヘイズ値を有する。

[0094] 従って、本発明による薄膜付きガラス基板３００は、後に熱処理を適用するような用途においても、有意に適用することができる。

[0095] 第１の層３２０の厚さは、特に限られない。第１の層３２０の厚さは、例えば、５ｎｍ～１０００ｎｍの範囲であっても良い。

[0096] （本発明による第２の薄膜付きガラス基板について）

以上の記載では、ガラス基板上に、低温ＣＶＤプロセスにより、単一の層が成膜された薄膜付きガラス基板を例に、本発明の特徴を説明した。

[0097] しかしながら、本発明は、このような態様に限られるものではない。

[0098] 例えば、薄膜付きガラス基板の表面には、複数の層が成膜されても良い。

[0099] 以下、図面を参照して、そのような多層膜を有する薄膜付きガラス基板の一構成例について説明する。

[0100] 図４には、本発明による第２の薄膜付きガラス基板の構成の一例を概略的に示す。

[0101] 図４に示すように、第２の薄膜付きガラス基板４００は、ガラス基板４１０と、該ガラス基板４１０の表面４１２上に配置された第１の層４２０と、該第１の層４２０の上に配置された第２の層４３０とを有する。

[0102] ガラス基板４１０は、前述の図３に示したガラス基板３１０のようなガラス基板であっても良い。

[0103] 第１の層４２０は、例えば、ＰＥＣＶＤ法のような、低温ＣＶＤプロセスによって形成される。また、第２の層４３０も、例えば、ＰＥＣＶＤ法のよ

うな、低温ＣＶＤプロセスによって形成される。第１の層４２０は、第２の層４３０と別の材料であっても良い。各層４２０、４３０は、それぞれ、５ｎｍ～１０００ｎｍの範囲の厚さを有しても良い。

[0104] ここで、薄膜付きガラス基板４００は、第１の層４２０および第２の層４３０へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であるという特徴を有する。すなわち、第２の薄膜付きガラス基板４００では、第１の層４２０と第２の層４３０に含まれるＯＨ基の総量が、有意に抑制されている。

[0105] また、第１の層４２０および第２の層４３０中に含まれる、原料由来のＣの総含有量は、１．６４ａｔ％以下に抑制されている。

[0106] このような特徴を有する第２の薄膜付きガラス基板４００においても、熱処理の際に、ＯＨ基の離脱による第１の層４２０および第２の層４３０の緻密化が生じ難いため、前述の薄膜付きガラス基板３００と同様の効果、すなわち、良好な耐熱性が得られることは、明らかであろう。

[0107] なお、第２の薄膜付きガラス基板４００の場合、第１の層４２０および第２の層４３０のそれぞれに含まれる原料由来のＣの含有量を把握することは難しい。しかしながら、通常、ガラス基板自身には、Ｃは含まれていないため、薄膜付きガラス基板４００全体におけるＥＳＣＡ分析の測定結果によって得られた値を、第１の層４２０および第２の層４３０に含まれるＣの総含有量として把握することができる。また、このＣの総含有量を抑制することで、第２の薄膜付きガラス基板４００の耐熱性を高めることが可能となる。

[0108] ところで、以上の第２の薄膜付きガラス基板４００の説明では、第１の層４２０および第２の層４３０は、いずれも低温ＣＶＤプロセスによって形成された層であった。

[0109] しかしながら、第２の薄膜付きガラス基板４００の構成は、これに限られるものではない。例えば、第１の層４２０および第２の層４３０のうちの一方は、低温ＣＶＤプロセス以外の方法で成膜された層であっても良い。低温

ＣＶＤプロセス以外の方法としては、これに限られるものではないが、例えば、スパッタリング法のような物理蒸着法、および熱ＣＶＤ法のような非低温ＣＶＤプロセスが挙げられる。

[0110] このような低温ＣＶＤプロセス以外の方法で形成された層では、原料由来のＯＨ基およびＣ成分が層中に取り込まれるという問題が生じ難い。

[0111] 従って、例えば、第２の層４３０が低温ＣＶＤプロセス以外の方法で形成された層である場合、この第２の層４３０には、ＯＨ基はほとんど含まれていないと想定される。換言すれば、第１の層４２０および第２の層４３０へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークの発生元は、第１の層４２０であると想定される。

[0112] 同様に、この場合、第２の層４３０には、Ｃ成分はほとんど含まれていないと想定されるため、測定結果によって得られたＣ量の値を、第１の層４２０に含まれるＣ成分の量として推定することができる。

[0113] 従って、そのような構成の第２の薄膜付きガラス基板４００では、前述の薄膜付きガラス基板３００の場合と同様、第１の層４２０および第２の層４３０へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値を、９．０以下に抑制すること、ならびに測定されるＣ成分の量を１．６４ａｔ％以下に抑制することにより、薄膜付きガラス基板の耐熱性を高めることが可能となる。

[0114] （本発明による第３の薄膜付きガラス基板について）

図５には、本発明による第３の薄膜付きガラス基板の構成の一例を概略的に示す。

[0115] 図５に示すように、第３の薄膜付きガラス基板５００は、ガラス基板５１０と、該ガラス基板５１０の表面５１２上に配置された第１の層５２０と、該第１の層５２０の上に配置された第２の層５３０と、該第２の層５３０の上に配置された第３の層５４０と、を有する。

[0116] ガラス基板５１０は、前述の図３および／または図４に示したガラス基板

３１０、４１０のようなガラス基板であっても良い。

[0117] 第１の層５２０は、例えば、ＰＥＣＶＤ法のような、低温ＣＶＤプロセスによって形成される。また、第３の層５４０も、低温ＣＶＤプロセスによって形成される。第１の層５２０と第３の層５４０とは、同じ材料であっても別の材料であっても良い。一方、第２の層５３０は、非低温ＣＶＤプロセスによって形成される。

[0118] 第１の層５２０および第３の層５４０は、それぞれ、５ｎｍ～１０００ｎｍの範囲の厚さを有しても良い。また、第２の層５３０は、５ｎｍ～１０００ｎｍの範囲の厚さを有しても良い。

[0119] ここで、第３の薄膜付きガラス基板５００は、第１の層５２０～第３の層５４０へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であるという特徴を有する。

[0120] また、第３の薄膜付きガラス基板５００において、第１の層５２０および第３の層５４０中に含まれる、原料由来のＣの総含有量は、１．６４ａｔ％以下に抑制されている。

[0121] なお、前述のように、低温ＣＶＤプロセス以外の方法で形成された層では、原料由来のＯＨ基およびＣ成分が層中に取り込まれるという問題が生じ難い。このため、第２の層５３０中には、原料由来のＯＨ基およびＣ成分は、ほとんど存在していないと想定される。換言すれば、第１の層５２０～第３の層５４０へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークの発生元は、第１の層５２０および第３の層５４０であると想定される。

[0122] 第３の薄膜付きガラス基板５００では、低温ＣＶＤプロセスで形成された第１の層５２０と第３の層５４０に含まれるＯＨ基の総量、ならびに両層に含まれるＣの総量が、有意に抑制されている。

[0123] 従って、このような特徴を有する第３の薄膜付きガラス基板５００では、熱処理の際に、ＯＨ基の離脱による第１の層５２０および第３の層５４０の緻密化が生じ難くなる。従って、第３の薄膜付きガラス基板５００において

も、前述の薄膜付きガラス基板３００、４００と同様の効果、すなわち、良好な耐熱性が得られることは、明らかであろう。

[0124] 以上、図５を参照して、第１の層５２０および第３の層５４０のみが低温ＣＶＤプロセスで成膜された、第３の薄膜付きガラス基板５００の一構成例について説明した。

[0125] しかしながら、第３の薄膜付きガラス基板５００の構成は、これに限られるものではない。

[0126] 例えば、第１の層５２０のみが低温ＣＶＤプロセスで成膜された層であり、第２の層５３０および第３の層５４０は、非低温ＣＶＤプロセスで成膜された層であっても良い。あるいは、第２の層５３０のみが低温ＣＶＤプロセスで成膜された層であり、第１の層５３０および第３の層５４０は、非低温ＣＶＤプロセスで成膜された層であっても良い。また、第３の層５４０のみが低温ＣＶＤプロセスで成膜された層であり、第１の層５２０および第２の層５３０は、非低温ＣＶＤプロセスで成膜された層であっても良い。さらに、第１の層５２０～第３の層５４０の全てが、低温ＣＶＤプロセスで形成された層であっても良い。

[0127] この他にも、多層構造の様々なバリエーションが想定される。例えば、層数は、３つに限られるものではなく、層数は、４以上であっても良い。

[0128] （本発明による薄膜付きガラス基板の適用例について）

次に、図面を参照して、本発明による薄膜付きガラス基板の適用例について、簡単に説明する。

[0129] （赤外反射ガラス）

図６には、赤外反射ガラスの断面図の一例を概略的に示す。

[0130] 図６に示すように、赤外反射ガラス６００は、ガラス基板６１０と、このガラス基板６１０上に設置された、複数の誘電体層の積層体６２０とで構成される。

[0131] 誘電体層の積層体６２０は、ガラス基板６１０に近い側から、第１の誘電体層６３０、第２の誘電体層６４０、第３の誘電体層６５０、第４の誘電体

層６６０、および第５の誘電体層６７０を積層することにより構成される。

[0132] 第１の積層体６３０は、第１の屈折率n_1を有し、第２の積層体６４０は、第２の屈折率n_2を有し、第３の積層体６５０は、第３の屈折率n_3を有し、第４の積層体６６０は、第４の屈折率n_4を有し、第５の積層体６７０は、第５の屈折率n_5を有する。

[0133] ここで、第１の積層体６３０の第１の屈折率n_1は、第２の積層体６４０の第２の屈折率n_2よりも大きく、第３の積層体６５０の第３の屈折率n_3は、第２の積層体６４０の第２の屈折率n_2および第４の積層体６６０の第４の屈折率n_4よりも大きく、第５の積層体６７０の第５の屈折率n_5は、第４の積層体６６０の第４の屈折率n_4よりも大きい。

[0134] 第１の誘電体層６３０、第３の誘電体層６５０、および／または第５の誘電体層６７０は、例えば、TiO_2層であっても良い。また、第２の誘電体層６４０、および／または第４の誘電体層６６０は、例えば、SiO_2層であっても良い。

[0135] なお、第１の誘電体層６３０、第３の誘電体層６５０、および第５の誘電体層６７０は、同じ層であっても良く、第２の誘電体層６４０、および第４の誘電体層６６０は、同じ層であっても良い。

[0136] なお、図６の例では、ガラス基板６１０上には、合計５層で構成された積層体６２０が配置されている。しかしながら、これは単なる一例であって、積層体６２０は、６層以上の層を有しても良い。

[0137] このような構成の赤外反射ガラス６００は、赤外領域の光に対して高い反射率を示す。

[0138] ここで、赤外反射ガラス６００は、本発明による薄膜付きガラス基板を含む。

[0139] 例えば、赤外反射ガラス６００のガラス基板６１０は、図３に示した本発明による薄膜付きガラス基板３００のガラス基板３１０に対応し、赤外反射ガラス６００の第１の誘電体層６３０～第５の誘電体層６７０のうちのいずれか一つが、図３に示した本発明による薄膜付きガラス基板３００の第１の

層３２０であっても良い。

[0140] あるいは、例えば、赤外反射ガラス６００のガラス基板６１０は、図４に示した本発明による第２の薄膜付きガラス基板４００のガラス基板４１０に対応し、赤外反射ガラス６００の第１の誘電体層６３０～第５の誘電体層６７０のうちの連続する２層が、図４に示した第２の薄膜付きガラス基板４００の第１の層４２０～第２の層４３０に相当しても良い。

[0141] また、例えば、赤外反射ガラス６００のガラス基板６１０は、図５に示した本発明による第３の薄膜付きガラス基板５００のガラス基板５１０に対応し、赤外反射ガラス６００の第１の誘電体層６３０～第５の誘電体層６７０のうちの連続する３層が、図５に示した第３の薄膜付きガラス基板５００の第１の層５２０～第３の層５４０に相当しても良い。

[0142] 赤外反射ガラス６００が、このような本発明による薄膜付きガラス基板を備える場合、赤外反射ガラス６００の耐熱性を高めることができる。従って、赤外反射ガラス６００を、例えば曲げ加工等のために、熱処理することが可能になる。

[0143] （可視光反射防止ガラス）

図７には、可視光反射防止ガラスの断面図の一例を概略的に示す。

[0144] 図７に示すように、可視光反射防止ガラス７００は、ガラス基板７１０と、このガラス基板７１０上に設置された第１の積層体７３０と、この第１の積層体７３０の上に設置された第２の積層体７６０とを有する。

[0145] 第１の積層体７３０は、第１の屈折率n_1を有する第１の誘電体層７４０と、第２の屈折率n_2を有する第２の誘電体層７４５とを、この順に積層することにより構成される。第１の誘電体層７４０の第１の屈折率n_1は、第２の誘電体層７４５の第２の屈折率n_2よりも大きい。第１の誘電体層７４０は、例えば、TiO_2層であり、第２の誘電体層７４５は、例えば、SiO_2層であっても良い。

[0146] 第２の積層体７６０は、第１の積層体７３０と同様の構成を有する。すなわち、第２の積層体７６０は、第３の屈折率n_3を有する第３の誘電体層７７

０と、第４の屈折率n_4を有する第４の誘電体層７７５とを、この順に積層することにより構成される。第３の誘電体層７７０の第３の屈折率n_3は、第４の誘電体層７７５の第４の屈折率n_4よりも大きい。第３の誘電体層７７０は、例えば、TiO_2層であり、第４の誘電体層７７５は、例えば、SiO_2層であっても良い。

[0147] なお、第１の積層体７３０と第２の積層体７６０とは、同じ構成であっても良い。

[0148] また、図７の例では、ガラス基板７１０上に、２つの積層体７３０、７６０が設置されている。しかしながら、これは単なる一例であって、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層の積層体は、３つ以上積層されても良い。

[0149] このような構成の可視光反射防止ガラス７００は、可視光に対して低い反射率を示す。

[0150] ここで、可視光反射防止ガラス７００は、本発明による薄膜付きガラス基板を含む。

[0151] 例えば、可視光反射防止ガラス７００のガラス基板７１０は、図３に示した本発明による薄膜付きガラス基板３００のガラス基板３１０に対応し、可視光反射防止ガラス７００の第１の誘電体層７４０～第４の誘電体層７７５のうちのいずれか一つが、図３に示した本発明による薄膜付きガラス基板３００の第１の層３２０であっても良い。

[0152] あるいは、例えば、可視光反射防止ガラス７００のガラス基板７１０は、図４に示した本発明による第２の薄膜付きガラス基板４００のガラス基板４１０に対応し、可視光反射防止ガラス７００の第１の誘電体層７４０～第４の誘電体層７７５のうちのいずれか２層が、図４に示した第２の薄膜付きガラス基板４００の第１の層４２０～第２の層４３０に相当しても良い。

[0153] また、例えば、可視光反射防止ガラス７００のガラス基板７１０は、図５に示した本発明による第３の薄膜付きガラス基板５００のガラス基板５１０に対応し、可視光反射防止ガラス７００の第１の誘電体層７４０～第４の誘電体層７５０のうちのいずれか３層が、図５に示した第３の薄膜付きガラス

基板５００の第１の層５２０～第３の層５４０に相当しても良い。

[0154] 可視光反射防止ガラス７００が、このような本発明による薄膜付きガラス基板を備える場合、可視光反射防止ガラス７００の耐熱性を高めることができる。従って、可視光反射防止ガラス７００を、例えば曲げ加工等のために、熱処理することが可能になる。

[0155] （Ｌｏｗ－Ｅガラス）

図８には、Ｌｏｗ－Ｅガラスの断面図の一例を概略的に示す。

[0156] 図８に示すように、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００は、ガラス基板８１０と、銀層８３０と、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００の最上部に配置された上部層８５０とを有する。

[0157] 銀層８３０は、下側の第１の誘電体層８２０と、上側の第２の誘電体層８４０の間に挟まれて配置されている。上部層８５０は、通常、SiO_2のような誘電体層で構成され、可視光の反射を抑制する役割を有する。

[0158] このような構成のＬｏｗ－Ｅガラス８００では、ガラスからの放射が抑制されるため、高い遮熱性および断熱性を得ることができる。

[0159] ここで、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００は、本発明による薄膜付きガラス基板を含む。

[0160] 例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００のガラス基板８１０および上部層８５０は、それぞれ、図３に示した本発明による薄膜付きガラス基板３００のガラス基板３１０および第１の層３２０であっても良い。

[0161] あるいは、例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００のガラス基板８１０および上部層８５０は、それぞれ、図４に示した本発明による第２の薄膜付きガラス基板４００のガラス基板４１０および第２の層４３０であっても良い。この場合、第２の薄膜付きガラス基板４００の第１の層４２０は、第１の誘電体層８２０または第２の誘電体層８４０に対応しても良い。

[0162] また、例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００のガラス基板８１０および上部層８５０は、それぞれ、図５に示した本発明による第３の薄膜付きガラス基板５００のガラス基板５１０および第３の層５４０であっても良い。この場合

、第３の薄膜付きガラス基板５００の第１の層５２０は、第１の誘電体層８２０に相当し、第３の薄膜付きガラス基板５００の第２の層５３０は、第２の誘電体層８４０に対応しても良い。

[0163] Ｌｏｗ－Ｅガラス８００が、このような本発明による薄膜付きガラス基板を備える場合、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００の耐熱性を高めることができる。従って、Ｌｏｗ－Ｅガラス８００を、例えば曲げ加工等のために、熱処理することが可能になる。

[0164] なお、図８に示した構成のＬｏｗ－Ｅガラス８００は、単なる一例に過ぎず、Ｌｏｗ－Ｅガラスは、その他の構成を有しても良い。

[0165] 図９には、別の構成のＬｏｗ－Ｅガラスの断面図の一例を概略的に示す。

[0166] 図９に示すように、このＬｏｗ－Ｅガラス９００は、ガラス基板９１０と、該ガラス基板９１０の上に配置された底部層９２０と、該底部層９２０の上に配置された第１の誘電体層９３０と、該第１の誘電体層９３０の上に配置された銀層９４０と、該銀層９４０の上に配置された第２の誘電体層９５０とを、この順に積層することにより構成される。

[0167] 底部層９２０は、ガラス基板９２０から銀層９４０の方に、アルカリ金属が拡散することを抑制する役割を有する。底部層９２０は、例えばSiO_2のような誘電体層で構成される。

[0168] ここで、Ｌｏｗ－Ｅガラス９００は、本発明による薄膜付きガラス基板を含む。

[0169] 例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス９００のガラス基板９１０および底部層９２０は、それぞれ、図３に示した本発明による薄膜付きガラス基板３００のガラス基板３１０および第１の層３２０であっても良い。

[0170] Ｌｏｗ－Ｅガラス９００が、このような本発明による薄膜付きガラス基板を備える場合、Ｌｏｗ－Ｅガラス９００の耐熱性を高めることができる。例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス９００を、例えば曲げ加工等のために、熱処理することが可能になる。

[0171] あるいは、例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス９００のガラス基板９１０および底

部層９２０は、それぞれ、図４に示した本発明による第２の薄膜付きガラス基板４００のガラス基板４１０および第１の層４２０であっても良い。この場合、第２の薄膜付きガラス基板４００の第２の層４３０は、第１の誘電体層９３０または第２の誘電体層９５０に対応しても良い。

[0172] また、例えば、Ｌｏｗ－Ｅガラス９００のガラス基板９１０および底部層９２０は、それぞれ、図５に示した本発明による第３の薄膜付きガラス基板５００のガラス基板５１０および第１の層５２０であっても良い。この場合、第３の薄膜付きガラス基板５００の第２の層３０は、第１の誘電体層９３０に相当し、第３の薄膜付きガラス基板５００の第３の層５４０は、第２の誘電体層９５０に対応しても良い。

実施例

[0173] 以下、本発明の実施例について説明する。

[0174] （実施例１）

以下の方法で、基板上にSiO_2薄膜を成膜してサンプル１を作製し、その特性を評価した。

[0175] （SiO_2薄膜の成膜）

SiO_2薄膜の成膜には、ＰＥＣＶＤ装置を使用した。プラズマガスは、酸素ガス（流量２０００ｓｃｃｍ／ｍ）とし、プラズマパワーは、２０ｋＷ／ｍとした。なお、原料ガスには、テトラメチルジシロキサンを使用した。原料ガスの流量は、２５０ｓｃｃｍ／ｍとした。

[0176] 基板には、縦３００ｍｍ×横３００ｍｍ×厚さ２ｍｍのソーダライムガラス基板を使用した。成膜時に、基板は加熱していない。

[0177] ＰＥＣＶＤプロセスにより、基板上には、厚さ約２２６ｎｍのSiO_2薄膜が形成された。成膜時間とSiO_2薄膜の厚さから算出した成膜速度は、２２６ｎｍ・ｍ／分であった。

[0178] 以下の表１の「実施例１」の欄には、サンプル１を製作する際のプラズマパワー、原料流量、プラズマ酸素流量、成膜速度、およびSiO_2薄膜の厚さをまとめて示した。

[0179] [表1]

No.	プラズマパワー (kW/m)	原料の流量 (sccm/m)	酸素流量 (sccm/m)	成膜速度 (nm·m/分)	厚さ (nm)	OH基由来ピークの積分値	ヘイズ値 (650°C) (%)	ヘイズ値 (700°C) (%)	Cの含有量 (at%)
実施例1	20	250	2000	226	226	8.7	0.16	1.01	0.55
実施例2	25	250	2000	221	221	7.7	0.16	0.55	0.21
実施例3	25	187.5	1500	151.2	216	7.0	0.10	0.20	0.24
実施例4	25	125	1000	89.6	224	5.1	0.06	0.13	0.24
比較例1	10	250	2000	252	252	8.1	0.61	1.92	4.30
比較例2	15	250	2000	240	240	9.8	0.45	1.86	1.64

（サンプルの評価）

次に、得られたサンプル１を用いて、各種評価を行った。

[0180] まず、得られたサンプル１のSiO_2薄膜へのＦＴＩＲ吸光度測定を実施した。このとき、サンプル１およびサンプル１に使用されたものと同種のガラス基板へのＦＴＩＲ吸光度測定を行い、それぞれの吸光度の差分をとることで、SiO_2薄膜のＦＴＩＲ吸光度を測定している。ＦＴＩＲ吸光度測定には、ＦＴＩＲ測定装置（Ｎｉｃｏｌｅｔ　６７００　ＦＴ－ＩＲ：Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）を使用した。

[0181] ＦＴＩＲ測定結果の部分拡大図を図１０に示す。なお、この図は、測定結果のベースラインを補正した後のデータを示している。ベースラインの補正は、ＦＴＩＲ測定装置付属ソフトウェア（ＯＭＮＩＣソフトウェア：Ｔｈｅｒｍｏ　Ｓｃｉｅｎｔｉｆｉｃ社製）のオートベースライン補正により実施した。オートベースライン補正では、試料の光散乱の影響などでスペクトル波形に生じるベースラインの傾きやうねりを、多項式曲線で近似し取り除く操作が行われる。

[0182] 図１０からわかるように、波数約３４００cm^{-1}前後の位置に、ＯＨ基由来のブロードな吸収ピークが観測された。この結果から、波数２６００cm^{-1}～３８００cm^{-1}の範囲におけるピークの積分値を求めたところ、ピーク積分値は、８．７となった。

[0183] 次に、サンプル１のSiO_2薄膜に含まれるＣ（炭素）含有量を測定した。Ｃ含有量は、ＥＳＣＡ装置（ＰＨＩ　５０００　ＶｅｒｓａＰｒｏｂｅ　ＩＩ：アルバックファイ社製）により測定した。

[0184] 測定の結果、SiO_2薄膜に含まれるＣ含有量は、０．５５ａｔ％であった。

[0185] 次に、サンプル１の耐熱性を評価した。耐熱性評価は、サンプル１の熱処理後に、ヘイズ値を測定することにより実施した。ここで、「ヘイズ」は、サンプルの透明性の指標の一つであり、サンプルの濁度（曇度）を表す際に使用される。熱処理により、SiO_2薄膜にクラック等の欠陥が生じると、サ

ンプルの濁度が上昇し、これによりヘイズ値が増加する。従って、ヘイズ値の測定により、サンプルの耐熱性を評価することができる。

[0186] 熱処理は、大気中、６５０℃および７００℃に１７分、サンプル１を保持することにより実施した。また、サンプル１のヘイズ値は、ヘイズメータ（Ｈａｚｅ　Ｍｅｔｅｒ　ＨＺ－２：スガ試験機社製）により測定した。

[0187] 測定の結果、サンプル１の６５０℃熱処理でのヘイズ値は、０．１６であり、６５０℃における熱処理後のサンプル１の濁度は、極めて低いことがわかった。また、目視観察において、サンプル１のSiO_2薄膜に、クラック等の異常は、特に認められなかった。この結果から、サンプル１は、６５０℃での熱処理後に、クラック等の欠陥がほとんど生じず、極めて良好な耐熱性を有することが確認された。

[0188] また、７００℃の熱処理でのヘイズ値は、１．０１であり、７００℃における熱処理後のサンプル１の濁度は、低いことがわかった。このように、サンプル１は、７００℃における熱処理後にも、良好な耐熱性を有することが確認された。

[0189] 前述の表１の「実施例１」の欄には、ＯＨ基由来のピークの積分値、６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値、およびＣ含有量をまとめて示した。

[0190] （実施例２）

実施例１と同様の方法により、基板上にSiO_2薄膜を成膜してサンプル２を作製し、その特性を評価した。ただし、この実施例２では、プラズマパワーを２５ｋＷ／ｍとし、成膜速度を２２１ｎｍ・ｍ／分とし、SiO_2薄膜の厚さを２２１ｎｍとした。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0191] サンプル２のSiO_2薄膜へのＦＴＩＲ測定結果の拡大図（ベースライン補正後）を図１１に示す。波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲におけるピークの積分値を求めたところ、ピーク積分値は、７．７となった。

[0192] SiO_2薄膜に含まれるＣ（炭素）含有量をＥＳＣＡ法により測定した結果、Ｃ含有量は、０．２１ａｔ％であった。

[0193] ６５０℃での熱処理後のサンプル２のヘイズ値は、０．１６であった。また、目視観察において、サンプル２のＳｉＯ$_2$薄膜に、クラック等の異常は、特に認められなかった。この結果から、サンプル２は、６５０℃での熱処理後に、クラック等の欠陥がほとんど生じず、極めて良好な耐熱性を有することが確認された。また、７００℃での熱処理のサンプル２のヘイズ値は、０．５５であり、７００℃での熱処理後のサンプル２の濁度は、低いことがわかった。このように、サンプル２は、７００℃における熱処理後にも、良好な耐熱性を有することが確認された。

[0194] 前述の表１の「実施例２」の欄には、サンプル２の代表的な成膜条件、ＯＨ基由来のピークの積分値、６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値、およびＣ含有量をまとめて示した。

[0195] （実施例３）

実施例１と同様の方法により、基板上にＳｉＯ$_2$薄膜を成膜してサンプル３を作製し、その特性を評価した。ただし、この実施例３では、プラズマパワーを２５ｋＷ／ｍとし、原料ガスの流量を１８７．５ｓｃｃｍ／ｍとし、プラズマ酸素ガスの流量を１５００ｓｃｃｍ／ｍとし、成膜速度を１５１ｎｍ・ｍ／分とし、ＳｉＯ$_2$薄膜の厚さを２１６ｎｍとした。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0196] サンプル３のＳｉＯ$_2$薄膜へのＦＴＩＲ測定結果の拡大図（ベースライン補正後）を図１２に示す。波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲におけるピークの積分値を求めたところ、ピーク積分値は、７．０となった。

[0197] ＳｉＯ$_2$薄膜に含まれるＣ（炭素）含有量を測定した結果、Ｃ含有量は、０．２４ａｔ％であった。

[0198] ６５０℃での熱処理後のサンプル３のヘイズ値は、０．１０であった。また、目視観察において、サンプル３のＳｉＯ$_2$薄膜に、クラック等の異常は、特に認められなかった。この結果から、サンプル３は、６５０℃熱処理後に、クラック等の欠陥がほとんど生じず、極めて良好な耐熱性を有することが確認された。また７００℃における熱処理のサンプル３のヘイズ値は、０．

２０であり、７００℃での熱処理後のサンプル３の濁度もまた、極めて低いことがわかった。また、目視観察において、サンプル２のSiO_2薄膜に、クラック等の異常は、特に認められなかった。この結果から、サンプル３は、７００℃での熱処理後においても、クラック等の欠陥がほとんど生じず、極めて良好な耐熱性を有することが確認された。

[0199] 前述の表１の「実施例３」の欄には、サンプル３の代表的な成膜条件、ＯＨ基由来のピークの積分値、６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値、およびＣ含有量をまとめて示した。

[0200] （実施例４）

実施例１と同様の方法により、基板上にSiO_2薄膜を成膜してサンプル４を作製し、その特性を評価した。ただし、この実施例４では、プラズマパワーを２５ｋＷ／ｍとし、原料ガスの流量を１２５ｓｃｃｍ／ｍとし、プラズマ酸素ガスの流量を１０００ｓｃｃｍ／ｍとし、成膜速度を９０ｎｍ・ｍ／分とし、SiO_2薄膜の厚さを２２４ｎｍとした。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0201] サンプル４のSiO_2薄膜へのＦＴＩＲ測定結果の拡大図（ベースライン補正後）を図１３に示す。波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲におけるピークの積分値を求めたところ、ピーク積分値は、５．１となった。

[0202] SiO_2薄膜に含まれるＣ（炭素）含有量を測定した結果、Ｃ含有量は、０．２４ａｔ％であった。

[0203] ６５０℃における熱処理後のサンプル４のヘイズ値は、０．０６であった。また、目視観察において、サンプル４のSiO_2薄膜に、クラック等の異常は、特に認められなかった。この結果から、サンプル４は、６５０℃での熱処理後に、クラック等の欠陥がほとんど生じず、極めて良好な耐熱性を有することが確認された。また７００℃での熱処理のサンプル４のヘイズ値は、０．１３であり、７００℃熱処理後のサンプル４の濁度もまた、極めて低いことがわかった。また、目視観察において、サンプル４のSiO_2薄膜に、クラック等の異常は、特に認められなかった。この結果から、サンプル４は、

７００℃での熱処理後においても、クラック等の欠陥がほとんど生じず、極めて良好な耐熱性を有することが確認された。

[0204] 前述の表１の「実施例４」の欄には、サンプル４の代表的な成膜条件、ＯＨ基由来のピークの積分値、６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値、およびＣ含有量をまとめて示した。

[0205] （比較例１）

実施例１と同様の方法により、基板上にSiO_2薄膜を成膜してサンプル５を作製し、その特性を評価した。ただし、この比較例１では、プラズマパワーを１０ｋＷ／ｍとし、原料ガスの流量を１００ｓｃｃｍとし、プラズマ酸素ガスの流量を８００ｓｃｃｍとし、成膜速度を２５２ｎｍ・ｍ／分とし、SiO_2薄膜の厚さを２５２ｎｍとした。その他の条件は、実施例１の場合と同様である。

[0206] サンプル５のSiO_2薄膜へのＦＴＩＲ測定結果の拡大図（ベースライン補正後）を図１４に示す。波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲におけるピークの積分値を求めたところ、ピーク積分値は、８．１となった。

[0207] SiO_2薄膜に含まれるＣ（炭素）含有量を測定した結果、Ｃ含有量は、４．３０ａｔ％であった。

[0208] ６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値は、それぞれ、０．６１および１．９２であった。このことから、熱処理後のサンプル５の濁度は、著しく上昇することがわかった。また、目視観察において、６５０℃および７００℃での熱処理後のサンプル５のSiO_2薄膜には、多数のクラックが発生していることが認められた。この結果から、サンプル５は、良好な耐熱性を示さないことが確認された。

[0209] 前述の表１の「比較例１」の欄には、サンプル５の代表的な成膜条件、ＯＨ基由来のピークの積分値、６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値、およびＣ含有量をまとめて示した。

[0210] （比較例２）

比較例１と同様の方法により、基板上にSiO_2薄膜を成膜してサンプル６

を作製し、その特性を評価した。ただし、この比較例２では、プラズマパワーを１５ｋＷ／ｍとし、成膜速度を２４０ｎｍ・ｍ／分とし、SiO_2薄膜の厚さを２４０ｎｍとした。その他の条件は、比較例１の場合と同様である。

[0211] サンプル６のSiO_2薄膜へのＦＴＩＲ測定結果の拡大図（ベースライン補正後）を図１５に示す。波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲におけるピークの積分値を求めたところ、ピーク積分値は、９．８となった。

[0212] SiO_2薄膜に含まれるＣ（炭素）含有量を測定した結果、Ｃ含有量は、１．６４ａｔ％であった。

[0213] ６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値は、それぞれ、０．４５および１．８６であり、熱処理後のサンプル６の濁度は、大きいことがわかった。また、目視観察において、６５０℃および７００℃での熱処理後のサンプル６のSiO_2薄膜には、多数のクラックが発生していることが認められた。この結果から、サンプル６は、良好な耐熱性を示さないことが確認された。

[0214] 前述の表１の「比較例２」の欄には、サンプル６の代表的な成膜条件、ＯＨ基由来のピークの積分値、６５０℃および７００℃での熱処理後のヘイズ値、およびＣ含有量をまとめて示した。

[0215] 図１６には、各サンプル１～６において得られた、ＯＨ基由来ピークの積分値と、６５０℃および７００℃のそれぞれにおける熱処理後のヘイズ値との間の関係を示す。なお、サンプル５については、Ｃ含有量が１．６４ａｔ％を超えているため、プロットしていない。

[0216] この図１６から、６５０℃での熱処理の場合、ＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来ピークの積分値が約９．０を超えると、サンプルの熱処理後のヘイズ値が著しく上昇することがわかる。この結果は、ＯＨ基由来ピークの積分値が約９．０を超えると、サンプルの耐熱性が有意に低下することを示している。

[0217] また、ＯＨ基由来ピークの積分値が約７．０を超えると、７００℃での熱処理後のサンプルのヘイズ値が著しく上昇することがわかる。この結果は、

７００℃での熱処理の場合、ＯＨ基由来ピークの積分値が約７．０を超えると、サンプルの耐熱性が有意に低下することを示している。

[0218] 逆に、６５０℃での熱処理では、ＯＨ基由来ピークの積分値が約９．０以下の場合、サンプルの熱処理後のヘイズ値は、０．２未満の低い値に維持されている。このことから、ＯＨ基由来ピークの積分値が約９．０以下の場合、サンプルの耐熱性が有意に向上することが確認された。

[0219] 同様に、７００℃での熱処理では、ＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来ピークの積分値が約７．０以下の場合、サンプルの熱処理後のヘイズ値は、０．２未満の低い値に維持されている。このことから、７００℃での熱処理では、ＯＨ基由来ピークの積分値が約７．０以下の場合、サンプルの７００℃における耐熱性が有意に向上することが確認された。

産業上の利用可能性

[0220] 本発明は、ＣＶＤプロセスを利用した成膜技術等に利用することができる。

[0221] 本願は、２０１２年５月２４日に出願した日本国特許出願２０１２－１１８９９７号に基づく優先権を主張するものであり、同日本国出願の全内容を本願の参照として援用する。

符号の説明

[0222]

１１０ ガラス基板

１２０ SiO_2薄膜

１２５ ＯＨ基

１３０ 空孔

１４０ クラック

３００ 薄膜付きガラス基板

３１０ ガラス基板

３１２ 表面

３２０ 第１の層

４００ 第２の薄膜付きガラス基板

４１０　ガラス基板

４１２　表面

４２０　第１の層

４３０　第２の層

５００　第３の薄膜付きガラス基板

５１０　ガラス基板

５１２　表面

５２０　第１の層

５３０　第２の層

５４０　第３の層

６００　赤外反射ガラス

６１０　ガラス基板

６２０　積層体

６３０　第１の誘電体層

６４０　第２の誘電体層

６５０　第３の誘電体層

６６０　第４の誘電体層

６７０　第５の誘電体層

７００　可視光反射防止ガラス

７１０　ガラス基板

７３０　第１の積層体

７４０　第１の誘電体層

７４５　第２の誘電体層

７６０　第２の積層体

７７０　第３の誘電体層

７７５　第４の誘電体層

８００　Ｌｏｗ－Ｅガラス

８１０　ガラス基板

８２０　第１の誘電体層

８３０　銀層

８４０　第２の誘電体層

８５０　上部層

９００　Ｌｏｗ－Ｅガラス

９１０　ガラス基板

９２０　底部層

９３０　第１の誘電体層

９４０　銀層

９５０　第２の誘電体層

請求の範囲

[請求項1] 低温ＣＶＤ法により表面に第１の層が成膜されたガラス基板を製造する方法であって、

（１）ガラス基板を準備するステップと、

（２）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第１の層を成膜するステップと、

を有し、

前記（２）のステップ後のガラス基板は、前記第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であり、

前記第１の層におけるＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であることを特徴とする方法。

[請求項2] 前記（２）のステップは、前記ガラス基板に有機金属原料を供給するステップを有することを特徴とする請求項１に記載の方法。

[請求項3] 前記有機金属原料は、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、およびＡｌからなる群から選定された少なくとも一つの成分を含むことを特徴とする請求項２に記載の方法。

[請求項4] 前記有機金属原料は、－ＣＨ$_3$基、－ＯＨ基、および－Ｈ基からなる群から選定された少なくとも一つの成分を含むことを特徴とする請求項２または３に記載の方法。

[請求項5] 前記第１の層は、酸化物、窒化物、および／または酸窒化物であることを特徴とする請求項１乃至４のいずれか一つに記載の方法。

[請求項6] 前記（２）のステップは、５０ｎｍ・ｍ／分～４００ｎｍ・ｍ／分の範囲の成膜速度で実施されることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか一つに記載の方法。

[請求項7] 前記低温ＣＶＤ法は、ＰＥＣＶＤ法であることを特徴とする請求項１乃至６のいずれか一つに記載の方法。

[請求項8] さらに、

（３）低温ＣＶＤ法以外の方法により、前記ガラス基板に第２の層を成膜するステップ

を有することを特徴とする請求項１乃至７のいずれか一つに記載の方法。

[請求項9] 前記（３）のステップは、前記（２）のステップの前または後に実施されることを特徴とする請求項８に記載の方法。

[請求項10] さらに、前記（２）のステップの後に、

（４）低温ＣＶＤ法により、前記ガラス基板に第３の層を成膜するステップ

を有することを特徴とする請求項１乃至９のいずれか一つに記載の方法。

[請求項11] 前記（４）のステップ後のガラス基板は、前記第１～第３の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であることを特徴とする請求項１０に記載の方法。

[請求項12] 低温ＣＶＤ法により表面に第１の層が成膜されたガラス基板であって、

前記第１の層へのＦＴＩＲ測定によって得られるＯＨ基由来のピークにおける、波数２６００ｃｍ$^{-1}$～３８００ｃｍ$^{-1}$の範囲のベースライン補正後の積分値が、９．０以下であり、前記第１の層中のＣの含有量は、１．６４ａｔ％以下であることを特徴とするガラス基板。

[請求項13] 前記第１の層は、酸化物、窒化物、および／または酸窒化物であることを特徴とする請求項１２に記載のガラス基板。

[請求項14] 前記第１の層は、SiO_2、TiO_2、ＺｎＯ、ＳｎＯ、およびAl_2O_3からなる群から選定された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項１３に記載のガラス基板。

[請求項15] 前記第１の層は、ＳｉＮ、ＴｉＮ、およびＡｌＮからなる群から選

定された少なくとも一つを含むことを特徴とする請求項１３に記載のガラス基板。

[請求項16] 当該ガラス基板は、６５０℃での熱処理後に、０．２％以下のヘイズ率を有することを特徴とする請求項１１乃至１５のいずれか一つに記載のガラス基板。

[請求項17] 前記低温ＣＶＤ法は、ＰＥＣＶＤ法であることを特徴とする請求項１１乃至１６のいずれか一つに記載のガラス基板。

[請求項18] 当該ガラス基板の前記表面には、さらに、

低温ＣＶＤ法以外の方法により成膜された第２の層が配置されていることを特徴とする請求項１１乃至１７のいずれか一つに記載のガラス基板。

[請求項19] 前記第２の層は、前記第１の層の上部に配置され、または

前記第１の層は、前記第２の層の上部に配置されることを特徴とする請求項１８に記載のガラス基板。

[請求項20] 当該ガラス基板の前記表面には、さらに、

低温ＣＶＤ法により成膜された第３の層が配置されていることを特徴とする請求項１１乃至１９のいずれか一つに記載のガラス基板。

[請求項21] ガラス基板上に、屈折率の異なる２層以上の誘電体層の交互組み合わせ構造を有する赤外反射ガラスであって、

前記ガラス基板は、請求項１１乃至１７のいずれか一つに記載のガラス基板であり、前記誘電体層の一つは、前記第１の層に相当することを特徴とする赤外反射ガラス。

[請求項22] ガラス基板上に、屈折率の異なる２層以上の誘電体層の交互組み合わせ構造を有する反射防止ガラスであって、

前記ガラス基板は、請求項１１乃至１７のいずれか一つに記載のガラス基板であり、前記誘電体層の一つは、前記第１の層に相当することを特徴とする反射防止ガラス。

[請求項23] ガラス基板の直上に設置された誘電体からなる底部層と、該底部層

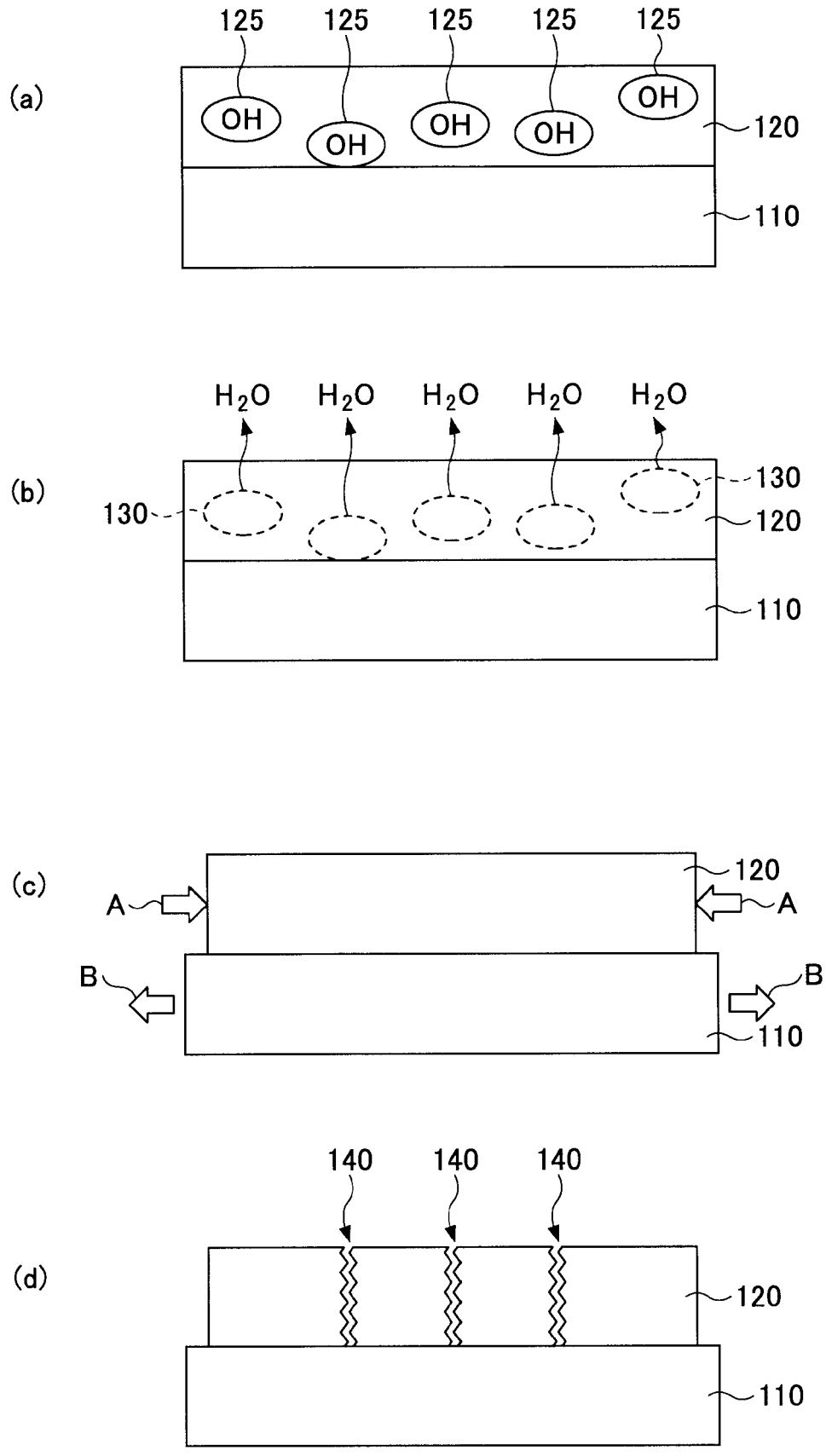
の上部に配置された２つの酸化亜鉛層の間に設置された銀を含む層と、を有するＬｏｗ－Ｅガラスであって、

前記ガラス基板は、請求項１１乃至１７のいずれか一つに記載のガラス基板であり、前記底部層は、前記第１の層に相当することを特徴とするＬｏｗ－Ｅガラス。

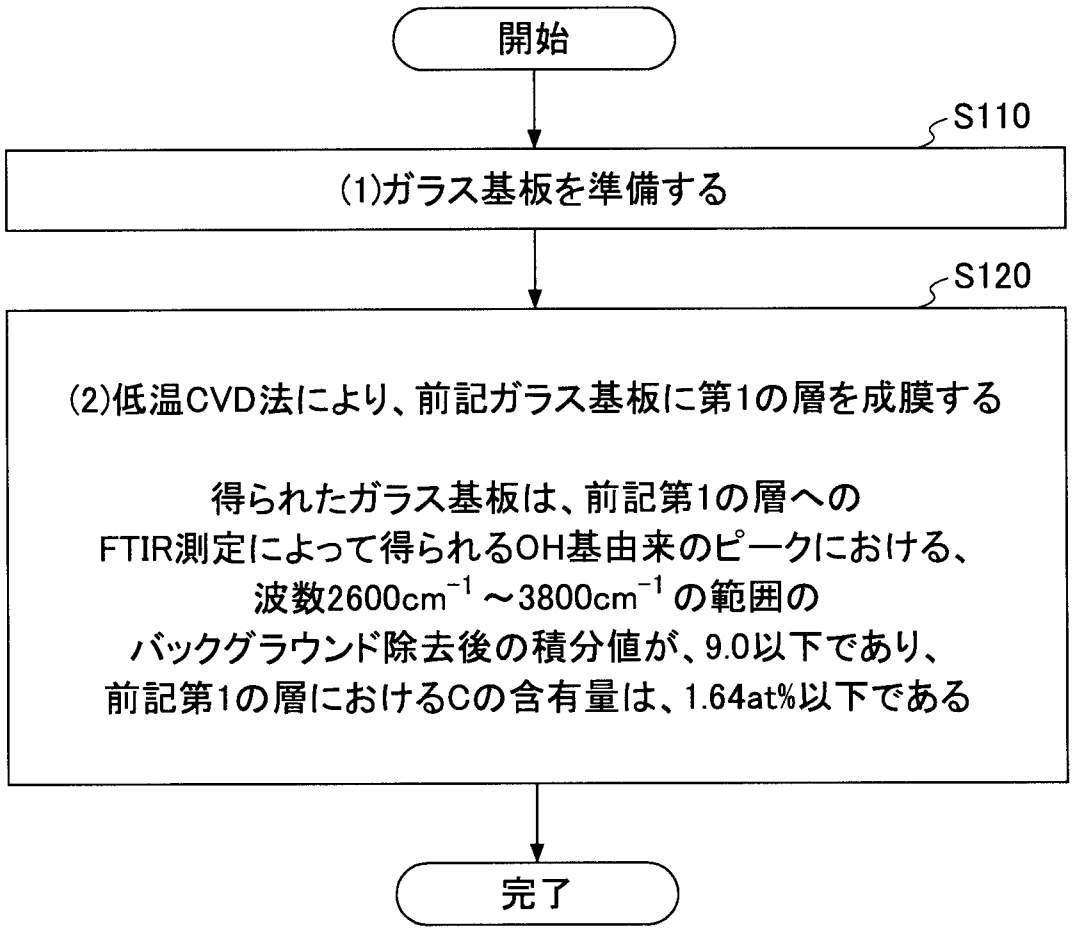
［請求項24］ ガラス基板上に配置された２つの誘電体層の間に設置された銀を含む層と、前記２つの誘電体層の上部に配置された屈折率の異なる誘電体からなる上部層とを有するＬｏｗ－Ｅガラスであって、

前記ガラス基板は、請求項１１乃至１７のいずれか一つに記載のガラス基板であり、前記上部層は、前記第１の層に相当することを特徴とするＬｏｗ－Ｅガラス。

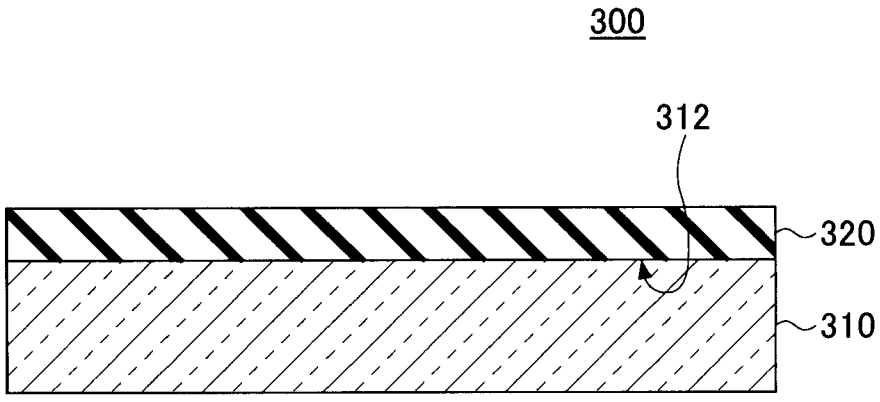
[図1]


(a)
125
125
125
125
125
OH
OH
OH
OH
OH
120
110
(b)
H_2O
H_2O
H_2O
H_2O
H_2O
130
130
120
110
(c)
120
A
A
B
B
110
(d)
140
140
140
120
110

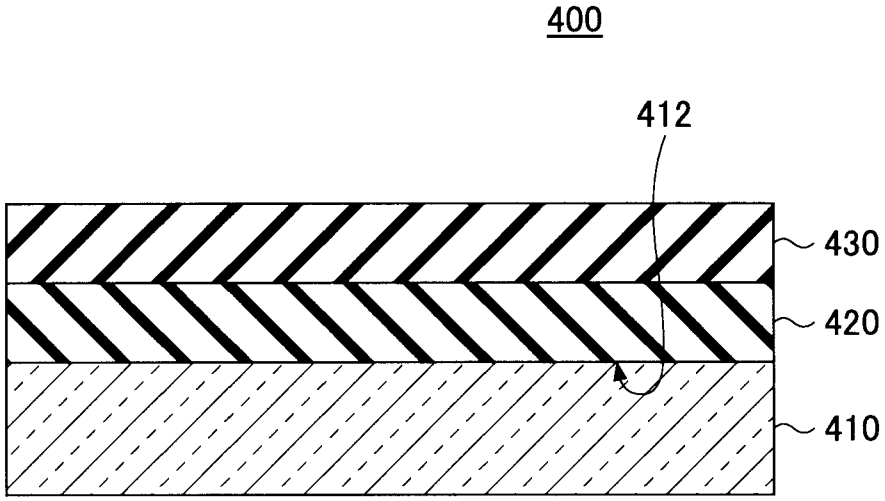
[図2]


開始
S110
(1)ガラス基板を準備する
S120
(2)低温CVD法により、前記ガラス基板に第1の層を成膜する
得られたガラス基板は、前記第1の層への
FTIR測定によって得られるOH基由来のピークにおける、
波数2600cm^{-1}～3800cm^{-1}の範囲の
バックグラウンド除去後の積分値が、9.0以下であり、
前記第1の層におけるCの含有量は、1.64at%以下である
完了

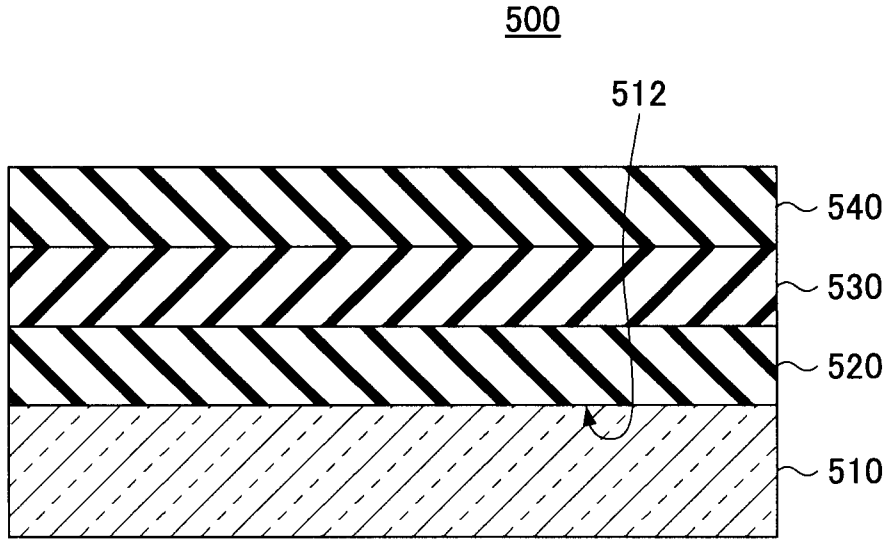
[図3]


300
312
320
310

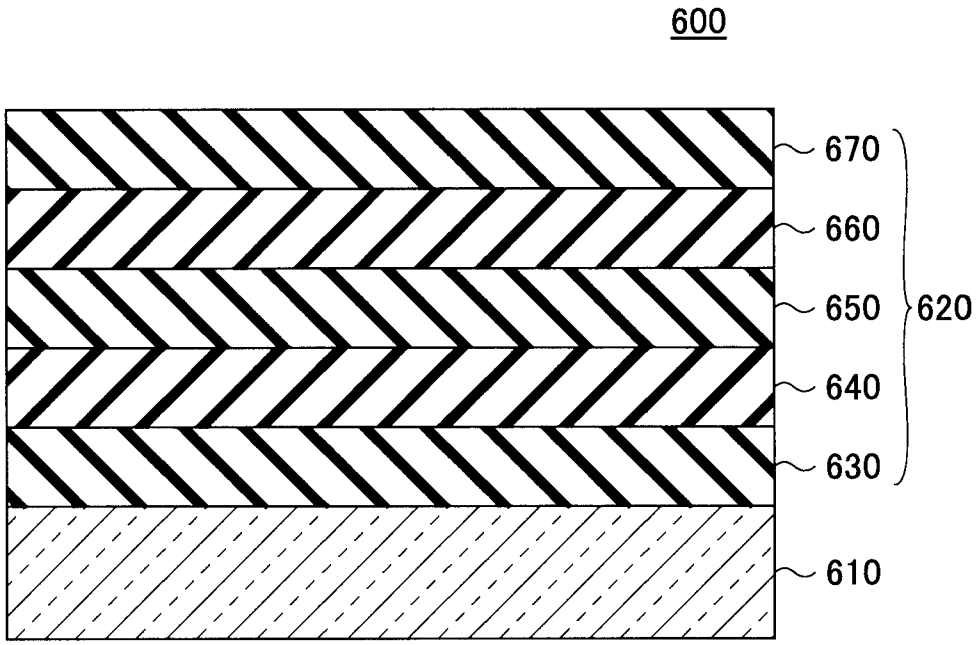
[図4]



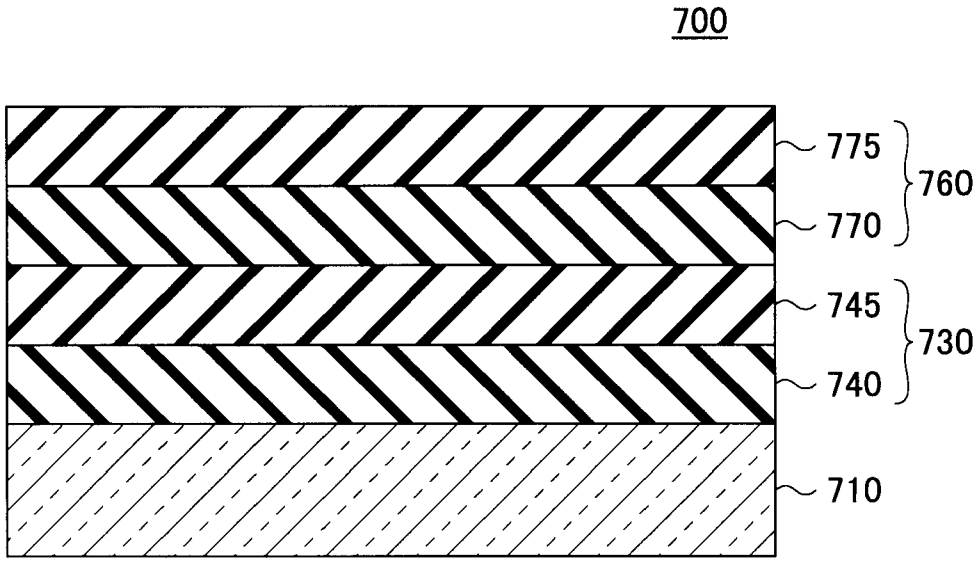
[図5]



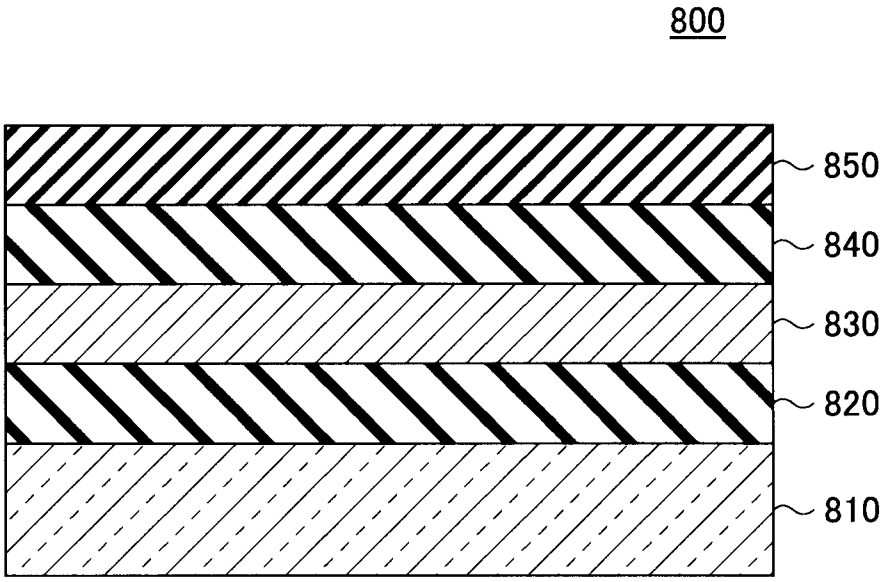
[図6]



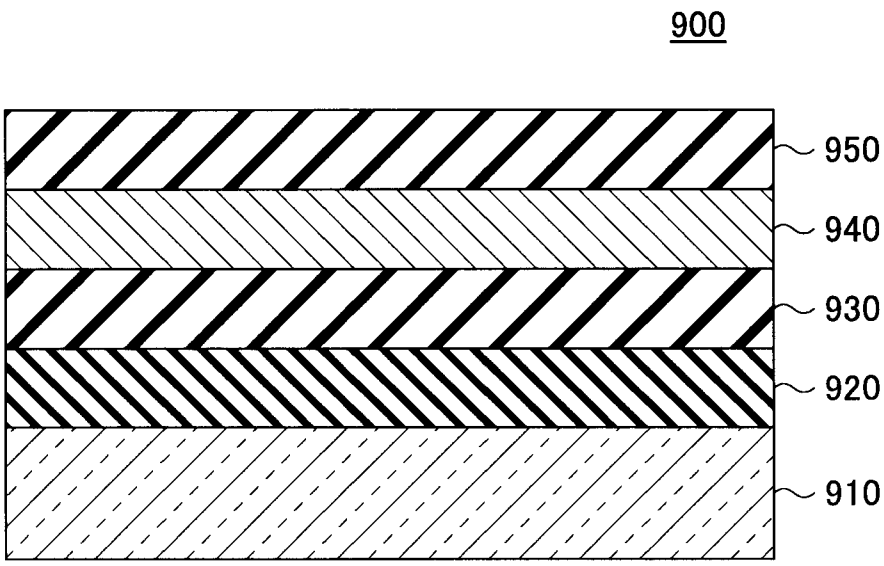
[図7]



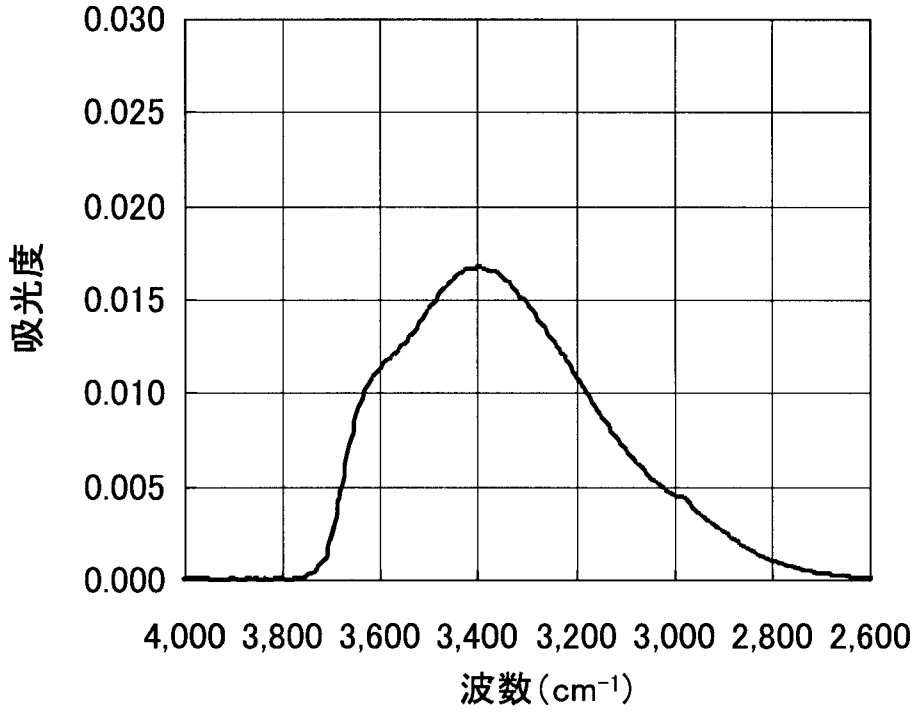
[図8]



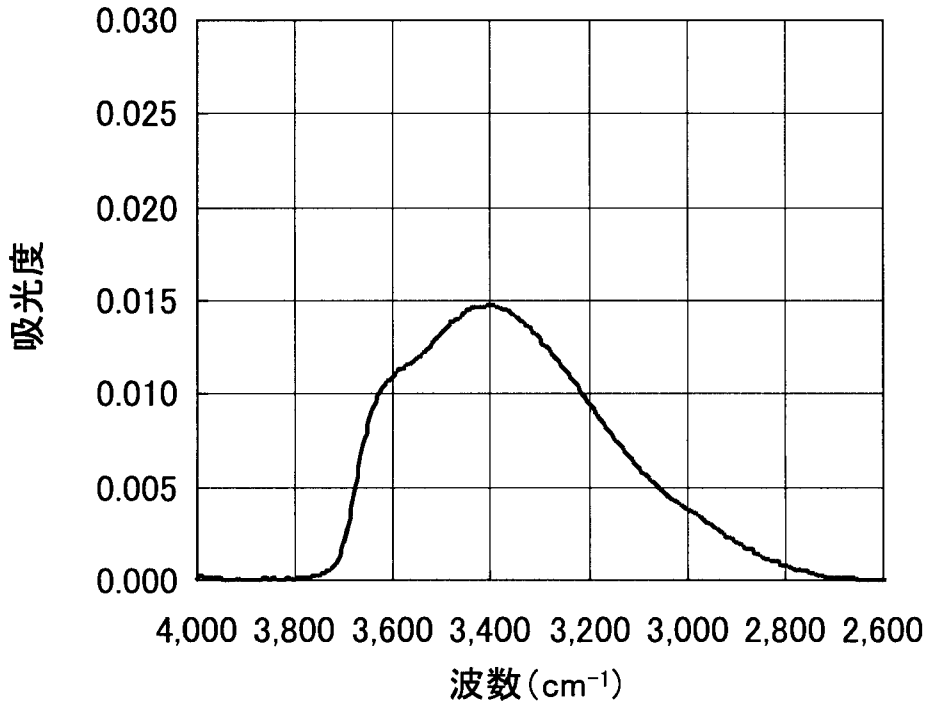
[図9]



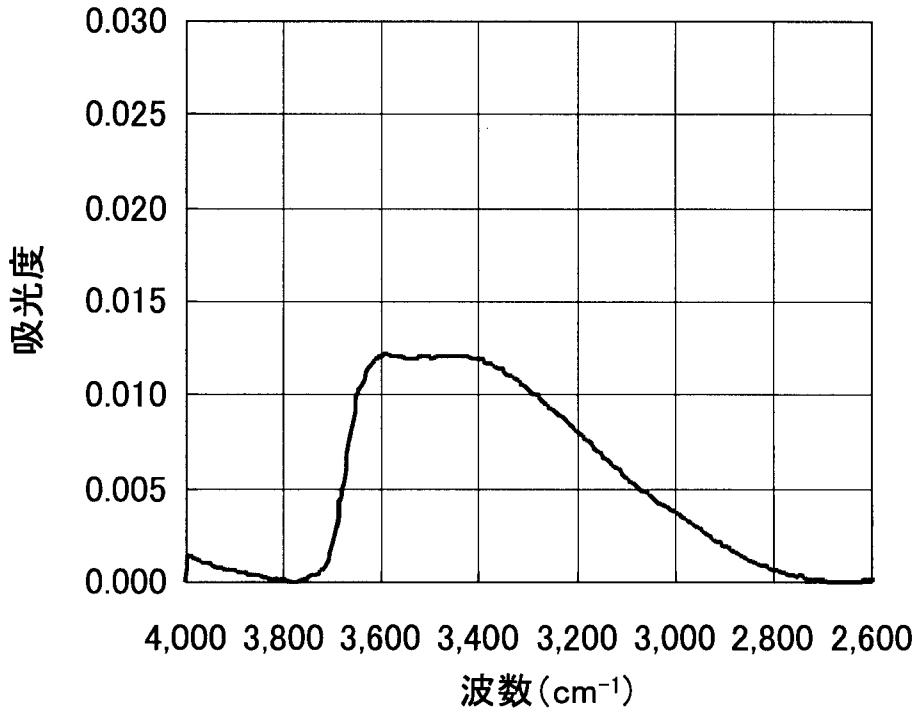
[図10]


0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
吸光度
4,000 3,800 3,600 3,400 3,200 3,000 2,800 2,600
波数(cm-1)

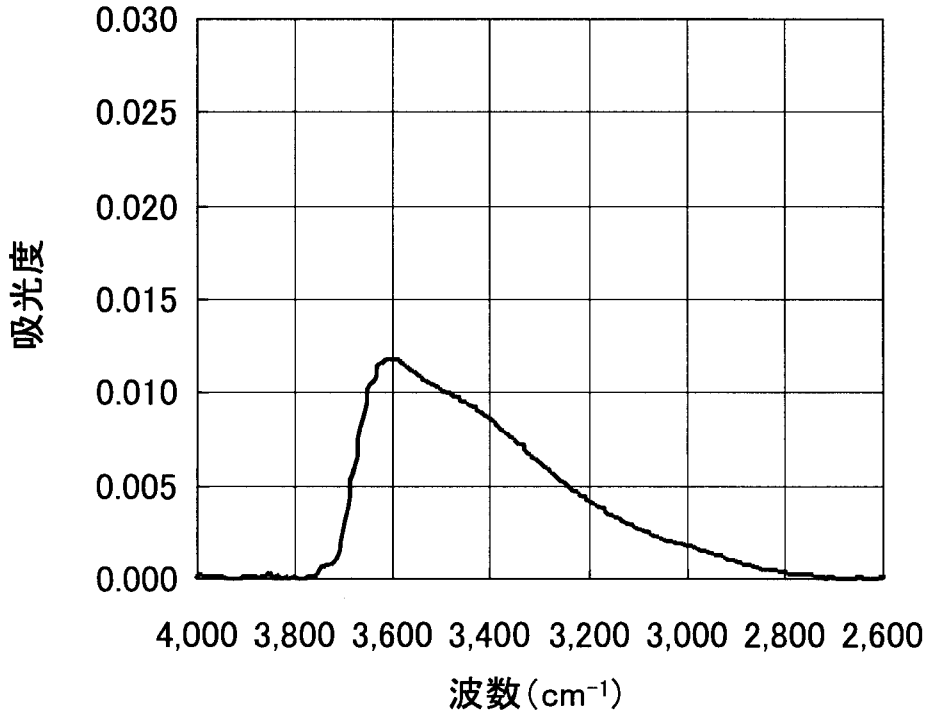
[図11]


0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
吸光度
4,000 3,800 3,600 3,400 3,200 3,000 2,800 2,600
波数(cm-1)

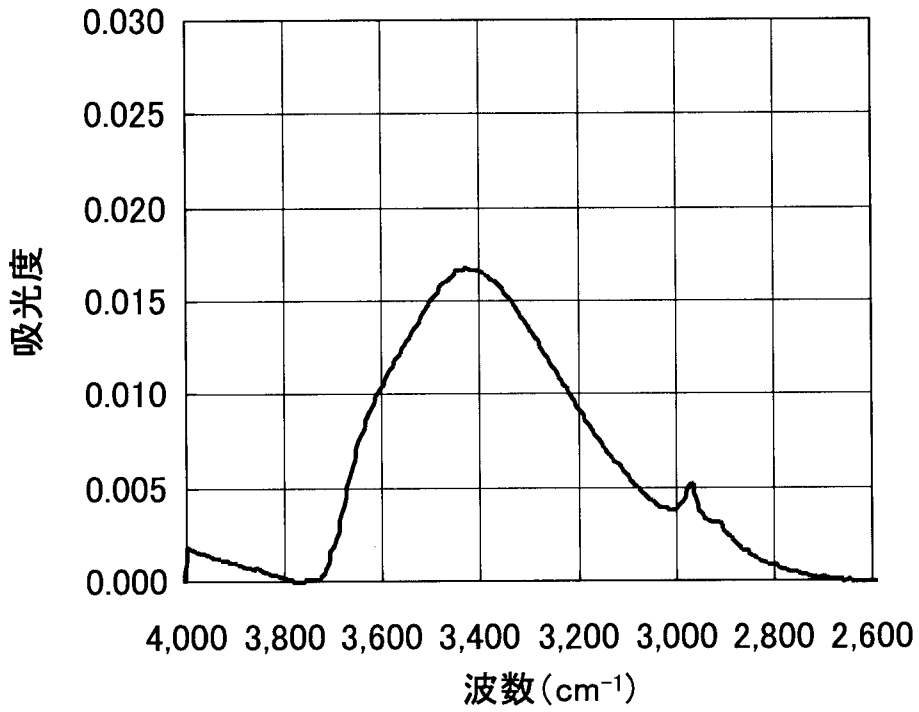
[図12]


0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
吸光度
4,000 3,800 3,600 3,400 3,200 3,000 2,800 2,600
波数(cm-1)

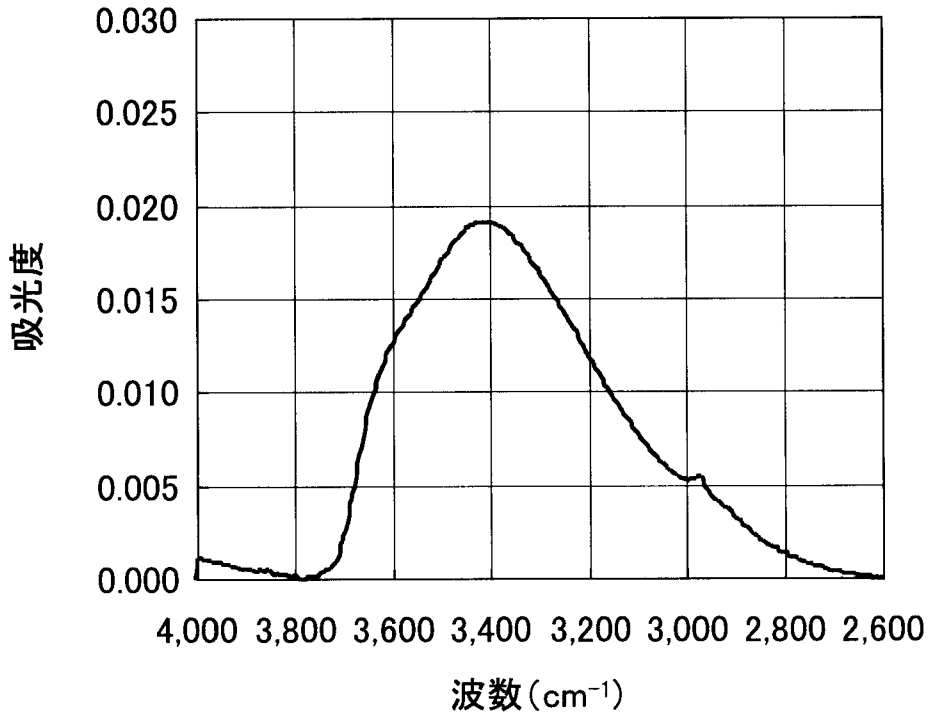
[図13]


0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
吸光度
4,000 3,800 3,600 3,400 3,200 3,000 2,800 2,600
波数(cm-1)

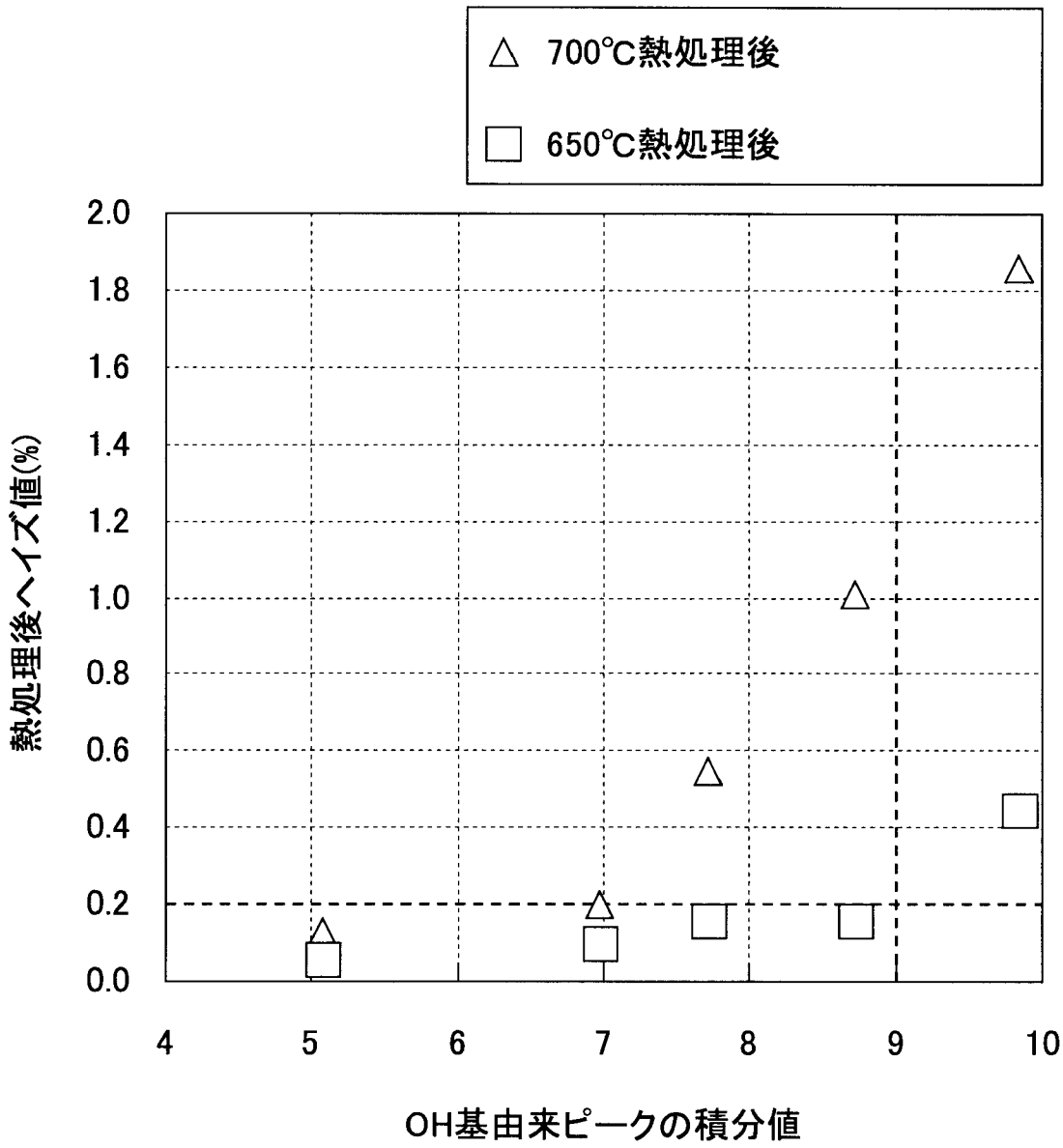
[図14]


0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
吸光度
4,000 3,800 3,600 3,400 3,200 3,000 2,800 2,600
波数(cm-1)

[図15]


0.030
0.025
0.020
0.015
0.010
0.005
0.000
吸光度
4,000 3,800 3,600 3,400 3,200 3,000 2,800 2,600
波数(cm-1)

[図16]


△ 700℃熱処理後
□ 650℃熱処理後
熱処理後ヘイズ値(%)
2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
4
5
6
7
8
9
10
OH基由来ピークの積分値

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064087

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C17/245(2006.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *B32B17/06*(2006.01)i, *C03C17/34*(2006.01)i, *C23C16/30*(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)
C03C17/00-17/44, C23C16/00-16/56, G02B1/10-1/12, G02B5/26

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 7-188930 A (Hoya Corp.), 25 July 1995 (25.07.1995), paragraphs [0007], [0014], [0015] to [0021], [0033] (Family: none)	1-5,7,12-17 1-24
Y	JP 2007-113031 A (Hitachi Metals, Ltd.), 10 May 2007 (10.05.2007), claims; paragraphs [0010], [0013]; table 1 (Family: none)	1-24
Y	JP 2004-107788 A (Kobe Steel, Ltd.), 08 April 2004 (08.04.2004), paragraphs [0001], [0008], [0009] (Family: none)	1-24

☒ 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
14 August, 2013 (14.08.13)	27 August, 2013 (27.08.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/064087

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-105641 A (Murakami Corp.), 10 April 2002 (10.04.2002), paragraph [0012] & US 2002/0041967 A1 paragraph [0027]	1-24
Y	JP 2002-348145 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 04 December 2002 (04.12.2002), claim 1 (Family: none)	8-11,18-21
Y	JP 2006-215081 A (Seiko Epson Corp.), 17 August 2006 (17.08.2006), claims (Family: none)	8-11,18-20, 22
Y	WO 2010/098200 A1 (Central Glass Co., Ltd.), 02 September 2010 (02.09.2010), claims & JP 2010-195638 A & JP 2010-253921 A	8-11,18-20, 23,24

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０６４０８７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C17/245(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B17/06(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C23C16/30(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.　C03C17/00-17/44, C23C16/00-16/56, G02B1/10-1/12, G02B5/26,

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）

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
X Y	JP 7-188930 A（ホーヤ株式会社）1995.07.25, [0007],[0014],[0015]-[0021],[0033]（ファミリーなし）	1-5,7,12-17 1-24
Y	JP 2007-113031 A（日立金属株式会社）2007.05.10, 特許請求の範囲,[0010],[0013],表１（ファミリーなし）	1-24
Y	JP 2004-107788 A（株式会社神戸製鋼所）2004.04.08, [0001],[0008],[0009]（ファミリーなし）	1-24

☑　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 １４．０８．２０１３	国際調査報告の発送日 ２７．０８．２０１３
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）　４Ｔ　３０２９ 永田　史泰 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

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
Y	JP 2002-105641 A（株式会社村上開明堂）2002.04.10, [0012] & US 2002/0041967 A1,[0027]	1-24
Y	JP 2002-348145 A（日本板硝子株式会社）2002.12.04, 請求項１（ファミリーなし）	8-11,18-21
Y	JP 2006-215081 A（セイコーエプソン株式会社）2006.08.17, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	8-11,18-20,22
Y	WO 2010/098200 A1（セントラル硝子株式会社）2010.09.02, 特許請求の範囲 & JP 2010-195638 A & JP 2010-253921 A	8-11,18-20,23,24