(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3570966号
(P3570966)
(45)発行日　平成16年9月29日(2004.9.29)　(24)登録日　平成16年7月2日(2004.7.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C23C 14/34	C23C	14/34	M
C03C 17/22	C03C	17/22	Z
C03C 17/36	C03C	17/36	
C23C 14/06	C23C	14/06	H
// B32B 17/06	B32B	17/06	

請求項の数 22　外国語出願　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願2000-134291(P2000-134291)
(22)出願日　平成12年4月28日(2000.4.28)
(65)公開番号　特開2001-11619(P2001-11619A)
(43)公開日　平成13年1月16日(2001.1.16)
審査請求日　平成12年6月9日(2000.6.9)
(31)優先権主張番号　60/134706
(32)優先日　平成11年5月18日(1999.5.18)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502058127
カーディナル・シージー・カンパニー
ＣＡＲＤＩＮＡＬ　ＣＧ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国５５３４４ミネソタ州エデン・プレーリー、プレーリー・センター・ドライブ７７５番、スウィート２００
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100123593
弁理士　関根　宣夫
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】硬質且つ耐ひっかき性の基材コーティング

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材をマグネトロンスパッタリング容器に導入し、そしてこの容器を窒素及び炭化水素ガスを含む反応性雰囲気に維持しつつ、ケイ素ターゲットからケイ素をスパッタリングして、炭化ケイ素及び窒化ケイ素を含む外側保護フィルムを前記基材上に作ること、
を含み、前記外側保護フィルムの厚さが３０Å～５００Åであり、この外側保護フィルムの水との接触角が２５°以下である、コーティングを基材上に作る方法。
【請求項２】
窒素及び炭化水素ガスを含む前記反応性雰囲気の炭化水素ガスのモル濃度が５％～３５％である、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記外側保護フィルムにおいて、炭素と窒素の合計に対する炭素の原子百分率が５％～３５％である、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記基材がガラスであり、このガラス上に光学的積層体が存在し、前記コーティングをこの積層体上に作る、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項５】
前記基材がガラスであり、このガラスの１つの表面上に光学的積層体が存在し、前記コーティングをこのガラスの他の表面上に作る、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。
【請求項６】

前記基材がガラスであり、この基材を逐次的に一連のマグネトロンスパッタリング容器に通す工程を含み、この一連のマグネトロンスパッタリング容器が、前記基材の１つの表面に光学的積層体を作る一連のフィルムをスパッタリングする一連の容器、及びこの積層体上に前記コーティングをスパッタリングする少なくとも１つの容器を具備している、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

前記基材がガラスであり、この基材を逐次的に一連のマグネトロンスパッタリング容器に通す工程を含み、この一連のマグネトロンスパッタリング容器が、前記基材の１つの表面に光学的積層体を作る一連のフィルムをスパッタリングする一連の容器、及び前記基材の反対側に前記コーティングをスパッタリングする少なくとも１つの容器を具備している、請求項１～３のいずれか１項に記載の方法。

【請求項８】

少なくとも１つのスパッタリング容器において前記基材の両方の面に同時にスパッタリングする工程を含み、基材の両方の面に同時にスパッタリングするこの工程において、前記光学的積層体の構成要素を前記基材の１つの面にスパッタリングし、且つ前記コーティングを基材の他の面にスパッタリングする、請求項７に記載の方法。

【請求項９】

基材から外側に向かって、光学的積層体及び硬質且つ耐ひっかき性の外側保護フィルムを具備している、基材上の積層体であって、前記外側保護フィルムが、炭化ケイ素及び窒化ケイ素を含むアモルファスフィルムを有し、この外側保護フィルムの厚さが３０Å～５００Åであり、且つこの外側保護フィルムの表面の水との接触角が２５°以下である、積層体。

【請求項１０】

前記保護フィルムが、マグネトロンスパッタリング容器を窒素及び炭化水素ガスを含有する反応性雰囲気に維持し、この容器でケイ素ターゲットからケイ素をマグネトロンスパッタリングすることによって作られる、請求項９に記載の積層体。

【請求項１１】

前記外側保護フィルムの厚さが、３０Å～１５０Åである、請求項１に記載の方法。

【請求項１２】

前記外側保護フィルムの厚さが、３０Å～１５０Åである、請求項９に記載の積層体。

【請求項１３】

前記光学積層体が、両側に誘電体層を有する金属赤外線反射層を含む低放射率積層体である、請求項９に記載の積層体。

【請求項１４】

前記金属赤外線反射層が銀層であり、この銀赤外線反射層の両側の前記誘電体層が、酸化亜鉛、酸化スズ又は二酸化チタンの層である、請求項１３に記載の積層体。

【請求項１５】

前記基材がガラス板であり、このガラス板を窓で使用することを含む、請求項１に記載の方法。

【請求項１６】

前記基材がガラス板である、請求項９に記載の積層体。

【請求項１７】

前記ガラス板が窓で使用される、請求項１６に記載の積層体。

【請求項１８】

前記外側保護フィルムにおいて、炭素と窒素の合計に対する炭素の原子百分率が５％～３５％である、請求項９に記載の積層体。

【請求項１９】

前記外側保護フィルムの表面と水との接触角が１５°以下である、請求項１に記載の方法。

【請求項２０】

前記外側保護フィルムの表面と水との接触角が８°以下である、請求項１９に記載の方法。

【請求項２１】
前記外側保護フィルムの表面と水との接触角が１５°以下である、請求項９に記載の積層体。

【請求項２２】
前記外側保護フィルムの表面と水との接触角が８°以下である、請求項２１に記載の積層体。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】
本発明は、硬質で耐ひっかき性で洗浄が容易な基材保護コーティングを提供する。

【０００２】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】
窓及びドアで使用されるガラス板又は例えば鏡は、例えば洗浄剤及び水によって定期的に洗浄することが必要な外側表面を有する。板ガラス自身の表面は、水に対して大きい接触角を一般に有する。つまり、水をガラスの表面に適用すると、水はガラス上で分離した滴又はしずくになる傾向がある。この水のしずくが蒸発すると、この滴に溶解又は同伴されていた汚れがガラス上に残る。洗浄を容易にするために、ガラス板の表面は水滴を「板状に広げる」ことができるようにすべきであり、すなわち、滴自身がしずく状にならずに広がって、融合し、そしてガラス表面から去ることができるようにしなければならない。これを達成するためには、ガラス表面と水滴の接触角が約２５℃以下になるようにしなければならない。

【０００３】
窓又はドアで使用するタイプのガラス板類は、１又は複数の表面に光学積層体を有することが多い。そのような積層体は当該技術分野では既知であり、且つこれらのコーティングのいくつかは「ソーラーミラー」、「低放射率コーティング」等と呼ばれている。これらは一般に、酸化亜鉛のような１又は複数の誘電体フィルムと共に、銀のような赤外線反射性の金属フィルムを使用する。このタイプの光学的積層体を保護するために、窒化ケイ素のような窒化物の外側保護コーティングを使用することができる。窒化ケイ素の表面は一般に許容できる水との小さい接触角をもたらすが、窒化ケイ素自身は必要とされるほどは硬質且つ耐ひっかき性ではない。他方で炭化ケイ素は非常に硬質で耐ひっかき性であるが、不幸にもこれは非常に疎水性であり、炭化ケイ素の表面は水に対して大きい接触角を与える。従って炭化ケイ素表面は容易に汚れて洗浄することが容易ではない。

【０００４】
下側の全ての積層体を化学的な攻撃から保護し、硬質で耐ひっかき性の表面を与え、且つ更に良好な洗浄可能性を示す性質を組み合わせた外側のガラス基材保護コーティングを提供することが望ましい。

【０００５】

【課題を解決するための手段】
炭化ケイ素及び窒化ケイ素を単一のマグネトロンスパッタリングフィルムで組み合わせられることが見出された。ここでこのフィルムは、硬質で耐ひっかき性である一方で、水に対して小さい接触角を示す。本発明の保護炭化ケイ素／窒化ケイ素コーティングは、アモルファスであり厚さは約３０Å～約５００Åである。これらの保護コーティングの表面に対する水の接触角は、２５°以下であり、好ましくは１５°以下である。

【０００６】
保護コーティング自身はマグネトロンスパッタリング法を使用して製造する。ここでは、窒素及び好ましくはメタンである炭化水素ガスの両方を含有する雰囲気において、ケイ素ターゲットからケイ素をスパッタリングする。得られるフィルムは、窒化ケイ素と炭化ケイ素の混合物であると考えられ、系の化学量論比は、スパッタリング容器における反応性

雰囲気の制御によって制御することができる。炭化水素ガス自身は水素原子を提供し、これは保護コーティングに含まれて空の格子部位を満たし、結合形状を正確にして硬質のコーティングをもたらすと考えられる。

【０００７】

本発明の保護窒化ケイ素／炭化ケイ素フィルムは好ましくは、一連の逐次的なマグネトロン容器を含むマグネトロンスパッタリングラインにおいて、ガラス板にスパッタリングする。経済性のためには、コーティングされたガラス板を集めて、それらを物理的に再びマグネトロンスパッタリングラインに通して追加の層を適用する労力をかけるのではなく、ガラス板へのスパッタリングによる全てのコーティング操作を、ガラス板をマグネトロンスパッタリングラインに１回通すことによって行うことが好ましい。本発明の保護コーティングを、ガラス板の１つの表面に適用された光学的積層体上に配置する場合、本発明の保護窒化ケイ素／炭化ケイ素コーティングを堆積させるのに使用する１又は複数のマグネトロンスパッタリング容器を、光学的積層体のフィルム構成要素を堆積させるのに使用する逐次的な一連のマグネトロンスパッタリング容器の下流で使用することができる。保護コーティングをガラス板の他の面に適用する場合、本発明の窒化ケイ素／炭化ケイ素コーティングでガラス板の反対側をスパッタリングすることによって、これも、ガラス板を一連のマグネトロンコーティング容器に１回通すことで達成することができる。これは好ましくは、コーティングラインの最後の部分の近くで達成することが好ましいが、望ましい場合は、１又は複数のコーティング容器において行うことができ、ここでは同時に光学的積層体の構成要素をガラス板の第１の側に同時に適用する。

【０００８】

従って、１つの態様においては、本発明は硬質で耐ひっかき性の容易に洗浄されるコーティングをガラスのような基材上に製造する方法である。この方法は、基材をマグネトロンスパッタリング容器に導入して、容器を窒素及び炭化水素ガスを含有する反応性雰囲気に維持しながら、ケイ素ターゲットからケイ素をスパッタリングすることを含む。この方法は基材表面に、窒化ケイ素及び炭化ケイ素を含有するアモルファス保護フィルムを作る。得られるフィルムの厚さは約３０Å～約５００Åであり、水に対する表面の接触角は約２５°以下、好ましくは約１５°以下で、水に対する表面の接触角を８°以下にすることができる。

【０００９】

好ましくは、スパッタリング容器における窒素及び炭化水素ガスの反応性雰囲気の炭化水素ガスのモル濃度は、約５％～約３５％である。更に、全ケイ素合金中における炭素と窒素に対する炭素の原子百分率は、好ましくは約５～約３５％である。

【００１０】

もう１つの態様においては、上述の方法は単一のマグネトロンスパッタリングラインにおいて行い、また基材を逐次的に一連のマグネトロンスパッタリング容器に通す工程を含む。ここのでこの一連のマグネトロンスパッタリング容器は、光学的積層体を作る一連のフィルムをガラスの１つの表面にスパッタリングする一連の容器を含み、スパッタリングラインは、積層体に本発明の硬質で耐ひっかき性のコーティングをスパッタリングする少なくとも１つの容器を含む。もう１つの態様においては、単一のマグネトロンスパッタリングラインを使用し、ここでこのラインは、ガラスの１つの表面に光学的積層体を作る一連のフィルムをスパッタリングする一連の容器、及び基材の反対側に、本発明の硬質で耐ひっかき性の窒化ケイ素／炭化ケイ素コーティングをスパッタリングする少なくとも１つの容器を含む。

【００１１】

もう１つの態様では、本発明はガラスのような基材に適用する積層体に関する。この積層体は、基材から外側に向かって、光学積層体及び硬質で耐ひっかき性の外側保護層を有し、この外側保護層は炭化ケイ素及び窒化ケイ素を含むアモルファスフィルムを有する。保護コーティングの厚さは約３０Å～約５００Åであり、水に対する外側表面の接触角は約２５°以下である。保護コーティングの構造は、窒素及び炭化水素ガスの両方を含有する

反応性雰囲気におけるケイ素のスパッタリングによって作ったものであり、この保護コーティングには水素が含まれている。

【００１２】

【発明の実施の形態】

本発明の、硬質で耐ひっかき性の洗浄が容易なコーティングは、ガラス表面、例えば窓若しくはドア又は鏡で使用されるガラス板の外側表面に直接に適用することができ、又は当該技術分野で既知のタイプの光学的積層体上に適用することができる。例えば、鏡と関連して、光学的積層体は銀、銅等の１又は複数の高度に反射性の層を含むことができ、また透明な窓では、積層体は「ソーラーミラー」又は低放射率積層体として知られるタイプのものでよい。後者のタイプの積層体は一般に、可視光に対して透明であり、銀等の赤外線反射性の金属層を含み、この層の両側に酸化亜鉛、酸化スズ、二酸化チタン等のような誘電体層を有する。有益な赤外線用積層体の１つの例は、米国特許第５，３０２，４４９号明細書（Ｅｂｙら）において開示されており、この技術はここで参照することによって本明細書の記載に含める。本発明の保護コーティングによって保護する光学的積層体は任意の所望の様式で作ることができるが、好ましくはマグネトロンスパッタリング技術によって作る。

【００１３】

マグネトロンスパッタリング技術は当該技術分野では既知である。マグネトロンスパッタリングに関する１つの従来の特許技術は米国特許第４，１６６，０１８号明細書（Ｃｈａｐｉｎ）で示されており、この技術はここで参照することによって本明細書の記載に含める。スパッタリング技術はプラズマの形成を含んでおり、このプラズマは磁場によって制御し、また近接する金属ターゲットから金属原子を射出させるのに役立ち、金属原子はガラス板の表面のような近接する表面に堆積する。アルゴンのような不活性ガス雰囲気においてスパッタリングを行う場合、金属のみが堆積し、一方で、酸素の存在下において、例えばアルゴン及び酸素雰囲気においてスパッタリングを行うと、酸化物として金属が堆積する。

【００１４】

マグネトロンスパッタリングラインも既知である。これらは、一連の並んだマグネトロンスパッタリング容器を使用し、ここにローラーによって水平に支持されたガラス板を逐次的に通す。典型的なマグネトロンスパッタリングラインにおいては、スパッタリング容器はガラス板の水平表面の上側に、銀のような金属又は金属化合物のターゲットを有し、またこの容器はカソードターゲットの十分近くに少なくとも１つ好ましくは２つのアノードを具備して、安定なプラズマを確立する。狭い減圧トンネルで隣接するスパッタリング容器を組み合わせる。

【００１５】

初めに図１を参照すると、マグネトロンスパッタリングコーティングラインが示されており、これは７、８及び９で示される一連の３つの連続したコーティング容器を有する。図１は３つのみのマグネトロンスパッタリング容器を示しているが、マグネトロンスパッタリングラインは３よりも多くの容器を有することができることは理解すべきである。

【００１６】

図１に示されるように、ガラス板１０は、一連の水平に延びるローラー１８で容器を通す。ここで、これらのローラーは互いに十分に近接してガラス板を適当に支持しおり、また場合によっては、下記のように、ローラー間でスパッタリングをするのに可能なように十分に離れていることが望ましい。

【００１７】

コーティング容器７を参照すると、上側ターゲットマウント２０、２２はスパッタリングターゲット２４を支持している。ガス供給口２６は、適当な１又は複数のガスを容器に供給する。例えば、ガラス板の上側表面１４に酸化亜鉛をスパッタリングすることが望ましい場合、ターゲット２４は亜鉛であり、ガス供給口２６はアルゴン及び酸素を含有する雰囲気を供給することができる。

【００１８】
容器８においては、容器の上側部分がターゲットを有していないことが分かる。この容器の下側部分は、ターゲットマウント２８、３０を具備しており、ここではターゲット３２はケイ素ターゲットでよい。この容器におけるガス入口３４は窒素及びメタンのような炭化水素ガスの混合物を供給することができ、この混合物を希釈することが必要な場合にはアルゴンを使用することができる。ガラス板１０の下側表面１２に適用する窒化ケイ素／炭化ケイ素フィルムの厚さを増加させることが望ましい場合、容器９の形状は区画８のそれと同様である。マグネトロンスパッタリング容器は必要に応じてアノード３６を具備しており、区画を分離する壁４４によって作られる狭い通路４０によって容器は互いに分離されている。

【００１９】
上述のように、本発明の保護コーティング製造するのに使用するスパッタリング容器の窒素及び炭化水素ガスの濃度は重要である。炭化水素ガスの量が少なすぎると、保護コーティングの得られる硬さ及び耐ひっかき性は、窒化ケイ素の硬さ及び耐ひっかき性に対して有意に改良されない。他方で、炭化水素ガスの濃度が高すぎると、コーティングの硬さ及び耐ひっかき性は有意に改良されるが、コーティングの表面の濡れ性及び洗浄性が小さくなることがある。

【００２０】
多量の窒素及び少量の炭化水素ガスを使用することによる予想外の結果は、保護コーティングの硬さが増加して、コーティングの表面の洗浄可能性が有意に低下しないことである。好ましくは、マグネトロンスパッタリング容器における雰囲気は、窒素及び炭化水素ガスの組み合わせに基づいて、約５％～約３５％の炭化水素ガスを含有している。いずれの場合においても、コーティング表面の所望の性質、つまり硬さ及び耐ひっかき性と濡れ性とは、必要に応じて、コーティング容器における窒素と炭化水素ガスとの相対的な濃度を調節することによって調節することができ、また化学量論量に対するいくらかの制御はコーティング容器におけるアルゴンのような希釈ガスの使用によって行うことができる。本発明において有益な炭化水素ガスとしては、メタン及びエタンのような比較的小さい炭化水素類、及びアセチレンのような不飽和炭化水素化合物、及びそのようなガスの混合物を挙げることができる。

【００２１】
ひっかきによる摩耗に対する実質的な物理的保護を与える本発明の保護コーティングでは、フィルムの厚さは少なくとも３０Åであることが望ましい。他方で、フィルムの厚さは、得られる製品の光学的性質に過度に影響を与えるほど厚くはないことは風防ガラス、自動車の鏡、若しくは他の湾曲した物品を製造するの使用するガラスに関連する様な場合に、製品に行う熱処理又は熱による曲げ妨げるほどは厚くないことも重要である。従って保護コーティングの厚さは約５００Åを超えないべきであり、好ましくは３０Å～１５０Åである。

【００２２】
上述のように、本発明の保護フィルムは、ガラス板に直接に適用することができ、又はガラス板に適用された光学的積層体上の保護層として適用することができる。経済的には、ガラス板を１つの方向でマグネトロンスパッタリングラインを１回通して、ガラス板に必要とされる全てのコーティングを適用できることが重要である。積層体上に保護コーティングを適用する場合、マグネトロンスパッタリングラインは、第１の一連のスパッタリング容器を具備して、ガラス板を逐次的にここに通すことによって、所望の光学的積層体の様々な構成部分をこのガラス板に堆積させる。この第１の一連の容器の下流において１又は複数の更なる容器を使用して、光学的積層体上に保護コーティングを適用する。ガラス板１つの面に積層体を適用し、この板の他の面に保護コーティングを適用する場合（この第２の面が使用の間に露出される場合にこれを改良するために）、図１のように１又は複数の容器を配置して、ガラス板の他の表面にスパッタリングによってコーティングをもたらすことができる。この態様においては、マグネトロンコーティングラインを通るガラス

板の輸送の間の任意の所望の箇所で保護層を適用することができ、所望であれば、光学的積層体の１以上の構成部分の適用と同時に、保護コーティングを適用することができる。しかしながら望ましくは、光学的積層体を適用するために使用する容器の下流において保護コーティングを適用する。

【００２３】

［例］

清浄な上側表面を有するガラス板を、カソードケイ素ターゲット及びそれぞれ窒素とメタンを容器に導入するガス入り口を具備したＡｉｒｃｏマグネトロンスパッタリング容器に通す。約３０ｍｏｌ％のメタンと７０ｍｏｌ％の窒素の反応性雰囲気を容器に導入して、スパッタリング処理の間にこれを維持し、炭化ケイ素及び窒化ケイ素の保護フィルムを、約５０Åの厚さでガラス表面に堆積させる。フィルムは硬質で耐ひっかき性であり、また水に対する接触角が６°～８°であることが分かる。

【００２４】

本発明の好ましい態様を説明してきたが、様々な変更、付加及び修正は、本発明の特許請求の範囲及び本質から離れずに行えることを理解すべきである。

【図面の簡単な説明】

【図１】図１は、本発明で使用する複数の容器のマグネトロンスパッタリングラインの概略図である。

【符号の説明】

７、８，９…コーティング容器

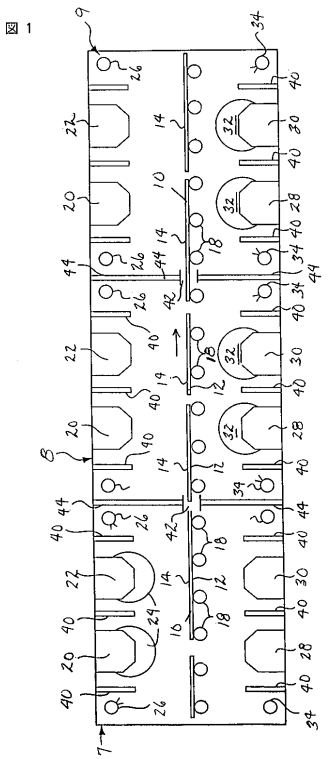
１０…ガラス板

２０、２２、２８、３０…ターゲットマウント

２４、３２…スパッタリングターゲット

４０…狭い通路

【図１】



フロントページの続き

(74)代理人 100081330
弁理士 樋口 外治
(72)発明者 アネット ジェー. クリスコ
アメリカ合衆国, ウィスコンシン ５３５７８, プレーリー デュ サック, エクスチェンジ ロード エス－９９１３

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 特開平１０－１２４９２８（ＪＰ, Ａ）
特開平０３－１０５７３９（ＪＰ, Ａ）
特開平１０－０４８８０５（ＪＰ, Ａ）
特開平０３－１８７０３９（ＪＰ, Ａ）
特開平０４－０９９２７７（ＪＰ, Ａ）
米国特許第５７２３１７２（ＵＳ, Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7], ＤＢ名)
C23C 14/00-14/58
C03C 9/00-17/06
B32B 1/00-35/00
G11B 7/24- 7/26
CA(STN)