

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成17年2月10日(2005.2.10)

【公表番号】特表2001-503005(P2001-503005A)

【公表日】平成13年3月6日(2001.3.6)

【出願番号】特願平10-509518

【国際特許分類第7版】

C 0 3 C 17/245

C 0 1 G 23/07

C 2 3 C 16/40

【F I】

C 0 3 C 17/245 Z

C 0 1 G 23/07

C 2 3 C 16/40

【手続補正書】

【提出日】平成16年4月26日(2004.4.26)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】補正の内容のとおり

【補正方法】変更

【補正の内容】

手 続 補 正 書

平成16年 4月26日

特許庁長官 今井 康夫 殿

1 事件の表示

平成10年 特許願 第509518号

2 補正をする者

名 称 ピルキントン ピーエルシー

名 称 リビーオーウェンスフオード カンパニー

3 代 理 人

住 所 東京都千代田区霞が関3丁目2番4号

霞山ビルディング7階 電話(3581)2241番 (代表)

氏 名 (7205) 弁理士 杉 村 興 作



4 補正により増加する請求項の数 1

5 補正対象書類名 明細書、請求の範囲

6 補正対象項目名 明細書、請求の範囲

7 補正の内容 別紙の通り



1. 請求の範囲を以下のように補正する。

「 請 求 の 範 囲

1. 酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法において、前記方法が、

(a) 対応する金属四塩化物および、金属酸化物を生成するための酸素源としての有機酸素含有化合物を含む前駆体ガス混合物を製造し、

(b) 前記の前駆体ガス混合物を、金属四塩化物が反応して金属酸化物を生成する温度より低い温度に維持し、同時にこの混合物を、高温ガラス上に開放している被覆室に送出し、

(c) この前駆体ガス混合物を、被覆室中に導入し、これにより、この混合物を加熱して、有機化合物からの酸素を含む対応する金属酸化物の、高温ガラス表面への堆積を生じさせる

工程を含むことを特徴とする、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

2. 前記有機酸素含有化合物が、2から10個の炭素原子を含むエステルであり、エステルの容積濃度は金属四塩化物の容積濃度の0.5から5倍であることを特徴とする、請求の範囲第1項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

3. 前記エステルが、 β 水素を有するアルキル基を有するエステルであることを特徴とする、請求の範囲第2項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

4. 前記エステルを、ギ酸エチル、酢酸エチル、プロピオン酸エチル、ギ酸イソプロピル、酢酸イソプロピル、酢酸n-ブチルおよび酢酸t-ブチルから成る群から選択することを特徴とする、請求の範囲第1項、第2項または第3項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

5. 基板が、約1100°F～1320°F(590°C～715°C)の範囲内の温度を有するフロートガラスリボンであることを特徴とする、請求の範囲第1項～第4項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコ

一ティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

6. 前駆体ガス混合物中の金属四塩化物の濃度が、約0.1～5.0容積%であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第5項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを堆積する方法。

7. 前駆体ガス混合物中の有機酸素含有化合物の濃度が、金属四塩化物の濃度の約1～5倍であることを特徴とする、請求の範囲第1項～第6項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

8. 前記エステルが酢酸エチルであり、前記の高温の平坦なガラスがフロートガラスリボンであることを特徴とする、請求の範囲第2項～第7項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

9. 高温の平坦なガラス基板がこの上にシリカコーティングを有し、前記酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを、前記シリカコーティングの上に堆積することを特徴とする、請求の範囲第1項～第8項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

10. 前記の高温の平坦なガラス基板がケイ素コーティングの上にシリカコーティングを有し、前記酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを、前記シリカコーティングの上に堆積することを特徴とする、請求の範囲第1項～第9項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

11. 前記酸化チタンコーティングが、2.4よりも大きい屈折率を有することを特徴とする、請求の範囲第1項～第10項のいずれか1つの項記載の、酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上の基板上に堆積する方法。

12. 前記酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングが、4原子%よりも低い残留炭素含量を有することを特徴とする、請求の範囲第1項～第11項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

13. 前記前駆体ガス混合物が、キャリヤーガスとしてヘリウムを含むことを特徴とする、請求の範囲第1項～第12項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

14. エステルが2～10個の炭素原子を有するアルキル基を有することを特徴とする、請求の範囲第2項～第13項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

15. 酸化スズフィルムまたは酸化チタンフィルムを、少なくとも130Å/秒の速度で堆積することを特徴とする、請求の範囲第1項～第14項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

16. 酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを基板上に高い堆積速度で堆積する方法において、請求の範囲第1項～第15項のいずれか1つの項記載の方法であって、

(a) 四塩化スズまたは四塩化チタンおよびエステルを含む前駆体ガス混合物を製造し、前記エステルは、 β 水素を有するアルキル基を有し、

(b) 前記エステルの熱分解温度よりも低い温度の前記前駆体ガス混合物を、被覆されるべき基板の付近の位置に送出し、前記基板は、前記エステルの熱分解温度よりも高い温度であり、

(c) 前記前駆体ガス混合物を、前記基板の上方の蒸気空間中に導入し、ここで前記エステルは熱分解し、これにより、前記金属四塩化物との反応が開始して、前記基板上に金属酸化物コーティングを生成する工程を含むことを特徴とする、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングの堆積方法。

17. 基板がフロートガラスリボンであることを特徴とする、請求の範囲第17項記載の方法。

18. 前駆体ガス混合物を、基板に、基板の温度が1100°F～1320°F(590°C～715°C)の範囲内の温度である位置において送出することを特徴とする、請求の範囲第16項または第17項記載の方法。

19. 酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを基板上に高い堆積速度で堆積する方法において、

(a) 四塩化チタンおよびエステルを含む前駆体ガス混合物を製造し、前記エステルは、2から10個の炭素原子を含んで β 水素を有するアルキル基を有し、

(b) 前記エステルの熱分解温度よりも低い温度の前記前駆体ガス混合物を、被覆されるべき基板の付近の位置に送出し、前記基板は、前記エステルの熱分解温度よりも高い温度であり、

(c) 前記前駆体ガス混合物を、前記基板の上方の蒸気空間中に導入し、ここで前記エステルは熱分解し、これにより、前記金属四塩化物との反応が開始して、前記基板上に金属酸化物コーティングを生成する

工程を含むことを特徴とする、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングの堆積方法。

20. 基板がフロートガラスリボンであることを特徴とする、請求の範囲第19項記載の方法。

21. 前駆体ガス混合物を、基板に、基板の温度が $1100^{\circ}\text{F} \sim 1320^{\circ}\text{F}$ ($590^{\circ}\text{C} \sim 715^{\circ}\text{C}$) の範囲内の温度である位置において送出することを特徴とする、請求の範囲第19項または第20項記載の方法。

22. 前駆体ガス混合物を、被覆されるべきガラス表面の上方に、層状流条件下で流すことを特徴とする、請求の範囲第1項～第21項のいずれか1つの項記載の、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを高温の平坦なガラス上に堆積する方法。

23. 請求の範囲第1項～第22項のいずれか1つの項記載の方法により製造されたことを特徴とする、酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを上に有するガラス基板。

24. 上にケイ素コーティングおよびシリカコーティングを有し、前記シリカコーティングの上に酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを有するガラス基板であって、

前記酸化物コーティングが、請求の範囲第1項～第23項のいずれか1つの項記載の方法により製造されたことを特徴とする、ガラス基板。

25. 平坦な高温ガラス上に酸化スズまたは酸化チタンを堆積する方法において、
金属酸化物を形成するためにエステルを酸素源として使用する方法であって、

- (a) 対応する金属四塩化物および酸素源を含む前駆体ガスを製造し、
- (b) 前記の前駆体ガス混合物を、金属四塩化物が反応して金属酸化物を生成
する温度より低い温度に維持し、同時にこの混合物を、高温ガラス上に開放して
いる被覆室に送出し、
- (c) 前駆体ガス混合物を、被覆室に導入し、これにより、この混合物を加熱
して、対応する金属酸化物の高温ガラス表面への堆積を生じさせる
工程を含むことを特徴とする、金属酸化物の形成のためにエステルを酸素源とし
て使用する方法。」

2. 明細書第4頁第22行目から第5頁第10行目を以下の様に補正する

「Vijaykumar等による米国特許第4 751 149号明細書は、酸化亜鉛コーティングを、低温(60°C~350°C、好ましくは100°C~200°C)において、感熱性光導電体基板上に化学蒸着することにより堆積することに関するものであり、有機亜鉛化合物および、酸素含有有機化合物、例えばエステルとすることができる酸化体および不活性キャリヤガスから、酸化亜鉛コーティングを堆積することが提案されている。この特許明細書は完全には明らかではないが、この特許明細書においては、明らかに、有機亜鉛化合物および酸化体の別個の流れを堆積室中に導入することが提案されており、これらの混合物を、被覆室に送出する前に、これらの成分を予め混合することが提案されていないのは、事実である。

米国特許第4 731 256号明細書と欧州特許出願第0 186 481号明細書は、高品質のフッ素がドープされた酸化スズコーティングを製造するための、改良された液体コーティング組成物に関し；米国特許第5 401 305号明細書は化学蒸着によりガラスをコーティングするための組成物に関し、その組成物は、金属酸化物前躯体、二酸化硅素前躯体テトラエチルオルソシリケート、及びトリエチルfosfaitのような反応促進剤の混合物からなり、反応してガラス基板上に堆積される金属酸化物を形成する大気中のまたは添加された酸素と共に、塩化有機スズ(スズ四塩化物を含むと定義される)がスズ源として、エステルでもよい有機フッ素化合物がフッ素源として使用され、そして必要に応じて液体を安定化するためにエステルが存在する。各ケースにおいて、液体組成物は高温ガラスに送るための担体ガスを含んでいる酸素の流れの中で気化し、酸素ガスはおそらく酸化スズコーティングを形成するための酸素源として作用する。

米国特許第5 124 180号明細書は、フッ素を含んでいる金属酸化物コーティングを基板上に製造するためのCVD方法、及びその方法の中で使用される装置に関し、金属酸化物前躯体および酸素源としての水またはアルコールは気体の形で別々に被覆室へ送出され、基板上に堆積させる直前に混合される。

酸化スズコーティングまたは酸化チタンコーティングを、高温の平坦なガラスに対して用いられるCVD方法により、低価格反応体としての対応する金属四塩

化物と酸素源との予備混合物を用いて、金属四塩化物と酸素源（以前は水）との間に早すぎる反応が生じて、被覆装置中に金属酸化物が生成し、この結果問題および非効率を生じることなく堆積する方法を提供するのが、有利である。方法によってコーティングの高速での堆積が可能になり、ガラス製造プロセス中に、移動しているガラスリボン上に、所要のコーティングの厚さを堆積することが可能になる場合に、特に有利である。」