

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4647789号
(P4647789)

(45) 発行日 平成23年3月9日(2011.3.9)

(24) 登録日 平成22年12月17日(2010.12.17)

(51) Int. Cl.	F I
B 3 2 B 9/00 (2006.01)	B 3 2 B 9/00 A
B 3 2 B 15/088 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 R
B 3 2 B 15/09 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 1 O 4 Z
B 3 2 B 15/20 (2006.01)	B 3 2 B 15/20
C O 3 C 17/36 (2006.01)	C O 3 C 17/36

請求項の数 38 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-605232 (P2000-605232)	(73) 特許権者	309001610
(86) (22) 出願日	平成12年2月7日(2000.2.7)		サビック イノベティブ プラスチック
(65) 公表番号	特表2002-539004 (P2002-539004A)		ス イーパー ベスローテン フェンノー
(43) 公表日	平成14年11月19日(2002.11.19)		トシャップ
(86) 国際出願番号	PCT/US2000/003124		オランダ国 ブイクス ベルヘン オブ
(87) 国際公開番号	W02000/055655		ソーム 4 6 1 2 プラスチックスラーン
(87) 国際公開日	平成12年9月21日(2000.9.21)		1
審査請求日	平成19年2月6日(2007.2.6)	(74) 代理人	100123788
(31) 優先権主張番号	09/271,657		弁理士 宮崎 昭夫
(32) 優先日	平成11年3月17日(1999.3.17)	(74) 代理人	100106138
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石橋 政幸
		(74) 代理人	100127454
			弁理士 緒方 雅昭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多層構造及びポリマー基板の被覆方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ポリマー基板(1)と、
 基板上の透明金属層(2)と、
 ZnO、インジウムドープ酸化亜鉛(IZO)及びアルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)からなる群から選択される少なくとも1種を含む透明金属酸化物層(3)と
 を含んでなる多層構造であって、金属酸化物層(3)が金属層(2)と直接接していて、金属酸化物層と金属層との接着強さが(a)2.07MPa以上であり、しかも(b)65の蒸留水に4日間浸漬した後10%以上低下せず、
透明金属層(2)の厚さが10~200nmである、多層構造。

10

【請求項 2】

基板(1)が透明ポリマー材料である、請求項1記載の多層構造。

【請求項 3】

前記透明ポリマー材料がポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルイミドからなる、請求項2記載の多層構造。

【請求項 4】

金属層(2)がアルミニウム及び銀の少なくとも1種からなる、請求項1記載の多層構造。

【請求項 5】

金属層(2)が可視光に実質的に透明である、請求項1記載の多層構造。

20

【請求項 6】

金属層(2)の厚さが10~40nmである、請求項5記載の多層構造。

【請求項 7】

金属層(2)が基板(1)と直接接している、請求項1記載の多層構造。

【請求項 8】

基板(1)と金属層(2)の間に応力低減中間層(5)をさらに含む、請求項1記載の多層構造。

【請求項 9】

前記応力低減中間層がプラズマ重合有機ケイ素材料からなる、請求項8記載の多層構造。

10

【請求項 10】

耐摩耗層(4)をさらに含む、請求項1記載の構造。

【請求項 11】

前記耐摩耗層が二酸化ケイ素、アルミナ、アクリル又はプラズマ重合有機ケイ素材料からなる、請求項10記載の構造。

【請求項 12】

金属層(2)及び金属酸化物層(3)が基板(1)の両面に形成されている、請求項1記載の多層構造。

【請求項 13】

基板(1)が透明で、金属層(2)がアルミニウム又は銀からなり、金属酸化物層(3)がZnO、IZO又はAZOからなる、請求項1記載の多層構造。

20

【請求項 14】

基板(1)がポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルイミドからなり、金属層(2)がアルミニウムからなり、金属酸化物層(3)がZnOからなる、請求項13記載の多層構造。

【請求項 15】

ZnOがアルミニウムと直接接しており、ZnOとアルミニウムとの接着強さが(a)2.07MPa以上であり、しかも(b)65の蒸留水に4日間浸漬した後10%以上低下しない、請求項14記載の多層構造。

【請求項 16】

基板(1)が車両のウィンドウ、装置のウィンドウ、ビルのウィンドウ、ディスプレイスクリーン又は電子デバイス基板であり、

金属層(2)が赤外線反射層及び接着促進層の少なくともいずれかであり、

金属酸化物層(3)が紫外線吸収層又は透明電極層である、請求項1記載の多層構造。

30

【請求項 17】

金属酸化物層(3)の厚さが10~10000nmである、請求項1記載の多層構造。

【請求項 18】

ポリマー基板(1)の被覆方法であって、当該方法が、

基板(1)上に透明金属層(2)を形成する段階、及び

金属層(2)上に、ZnO、インジウムドープ酸化亜鉛(IZO)及びアルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)からなる群から選択される少なくとも1種を含む透明金属酸化物層(3)を形成する段階

40

を含んでなり、金属酸化物層(3)が金属層(2)と直接接していて、金属酸化物層と金属層との接着強さが(a)2.07MPa以上であり、しかも(b)65の蒸留水に4日間浸漬した後10%以上低下せず、

透明金属層(2)の厚さが10~200nmである、被覆方法。

【請求項 19】

基板(1)が透明ポリマー材料である、請求項18記載の方法。

【請求項 20】

前記透明ポリマー材料がポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテル

50

スルホン又はポリエーテルイミドからなる、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 1】

金属層 (2) がアルミニウム及び銀の少なくとも 1 種からなる、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 2】

金属層 (2) が可視光に実質的に透明である、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 3】

金属層 (2) の厚さが 1 0 ~ 4 0 n m である、請求項 2 2 記載の方法。

【請求項 2 4】

金属層 (2) を形成する段階が、基板上に直接金属層を形成することからなる、請求項 1 8 記載の方法。 10

【請求項 2 5】

金属酸化物層 (3) 上に耐摩耗層 (4) を形成する段階をさらに含む、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 2 6】

耐摩耗層 (3) が二酸化ケイ素、アルミナ、アクリル又はプラズマ重合有機ケイ素材料からなる、請求項 2 5 記載の方法。

【請求項 2 7】

基板 (1) と金属層 (2) の間又は金属酸化物層 (3) と耐摩耗層 (4) の間にアルミナ又はプラズマ重合有機ケイ素からなる応力低減中間層 (5 , 6) を少なくとも 1 層形成する段階をさらに含む、請求項 2 5 記載の方法。 20

【請求項 2 8】

応力低減中間層 (5 , 6)、耐摩耗層 (4)、金属層 (2) 及び金属酸化物層 (3) の少なくとも 2 層を同じプロセスチャンバで形成する、請求項 2 7 記載の方法。

【請求項 2 9】

金属層 (2) 及び金属酸化物層 (3) を基板の両面に形成する、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 3 0】

基板 (1) がポリマーからなり、金属層 (2) がアルミニウム又は銀からなり、金属酸化物層 (3) が ZnO 又は IZO からなる、請求項 1 8 記載の方法。 30

【請求項 3 1】

基板 (1) がポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルイミドからなり、金属層 (2) がアルミニウムからなり、金属酸化物層 (3) が ZnO からなる、請求項 3 0 記載の方法。

【請求項 3 2】

ZnO がアルミニウムに直接接しており、ZnO とアルミニウムとの接着強さが 6 5 の蒸留水に 4 日間浸漬した後 1 0 % 以上低下しない、請求項 3 1 記載の方法。

【請求項 3 3】

基板 (1) が車両のウインドウ、装置のウインドウ、ビルのウインドウ、ディスプレイスクリーン又は電子デバイス基板であり、 40

金属層 (2) が赤外線反射層及び接着促進層の少なくともいずれかであり、

金属酸化物層 (2) が紫外線吸収層又は透明電極層である、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 3 4】

金属酸化物層 (3) の厚さが 1 0 ~ 1 0 0 0 0 n m である、請求項 1 8 記載の方法。

【請求項 3 5】

車両、建築物、ディスプレイデバイス又は装置用の透明ウインドウであって、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルイミドからなる基材 (1) と、

アルミニウム又は銀を含有する赤外線反射層 (2) と、

ZnO、インジウムドープ酸化亜鉛 (IZO) 及びアルミニウムドープ酸化亜鉛 (AZ 50

0) からなる群から選択される少なくとも1種を含む紫外線吸収層(3)とを含んでなり、紫外線吸収層(3)が赤外線反射層(2)と直接接している、紫外線吸収層と赤外線反射層との接着強さが(a)2.07MPa以上であり、しかも(b)65の蒸留水に4日間浸漬した後10%以上低下せず、

赤外線反射層(2)の厚さが10~200nmである、ウィンドウ。

【請求項36】

さらに、紫外線吸収層の上にアルミナ、二酸化ケイ素、アクリル又はプラズマ重合有機ケイ素材料を含有する耐擦過性皮膜(4)を含む、請求項35記載のウィンドウ。

【請求項37】

さらに、赤外線反射層に隣接する第一有機ケイ素重合体中間層(5)と、耐擦過性皮膜に隣接する第二有機ケイ素重合体又はアルミナ中間層(6)とを含む、請求項36記載のウィンドウ。

10

【請求項38】

金属酸化物層(3)の厚さが10~10000nmである、請求項35記載のウィンドウ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】

本発明は、一般に基板上の透明金属酸化物層用の接着促進層に関し、具体的には、紫外線吸収性金属酸化物被覆ポリマーウィンドウ用の金属接着層及び赤外線反射層に関する。

20

【0002】

【技術的背景】

自動車メーカーは従来伝統的に自動車ウィンドウ用材料としてガラスを使用してきた。しかし、近年ガラスウィンドウの代わりにポリマーウィンドウ、例えばポリカーボネート(PC)ウィンドウを用いることが望ましくなってきた。ポリマーウィンドウは、軽量、高強度、成形の容易さなどの点で、ガラスウィンドウよりも有利なことが多い。しかし、PCウィンドウなど一部のポリマーウィンドウは、日光に含まれる紫外線(UV)に照射されると黄変する。黄色のウィンドウは可視光の透過率が低いため、大抵の自動車ウィンドウ用途には不向きである。

【0003】

UV損傷の問題の解決策として、ポリマー基板をTiO₂(二酸化チタン)層で被覆する方法がある。TiO₂皮膜は部分的UV吸収剤として作用し、用途によっては保護手段となる。しかし、TiO₂は概してUV吸収量が不十分であり、TiO₂で被覆したウィンドウは次第に黄変する。TiO₂はポリマー酸化反応の光触媒でもある。したがって、一般にTiO₂被覆ポリマーは自動車ウィンドウ材料として不向きである。

30

【0004】

UV損傷の問題の別の解決策では、ポリマーをZnO(酸化亜鉛)層で被覆する。酸化亜鉛のUV吸収量はTiO₂よりも大きい。したがって、ZnOで被覆したポリマーは、日光にさらされても黄変しない。しかし、従来のZnO皮膜は水に溶解することが知られている。ポリカーボネート(PC)を始めとする多くの基板上での水浸漬安定性に乏しいことは、自動車ウィンドウが雨や雪に頻りにさらされることからして、自動車ウィンドウ用UV吸収剤としてZnOを使用することの潜在的制約となっている。

40

【0005】

【発明の概要】

以上の点で、高いUV吸収率と良好な耐候安定性を付与する透明基板用UV吸収層を提供することができれば望ましい。また、透明基板への接着強さの良好な金属酸化物層を形成する方法も望ましい。

【0006】

本発明は、ポリマー基板(1)と、
基板上の透明金属層(2)と、

50

ZnO、インジウムドープ酸化亜鉛（IZO）及びアルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）からなる群から選択される少なくとも1種を含む透明金属酸化物層（3）と
を含んでなる多層構造であって、金属酸化物層（3）が金属層（2）と直接接して
いて、金属酸化物層と金属層との接着強さが（a）2.07MPa以上であり、しかも（b）
65の蒸留水に4日間浸漬した後10%以上低下せず、
透明金属層（2）の厚さが10～200nmである、多層構造を提供する。

【0007】

本発明は、また、車両、建築物、装置、ディスプレイ装置などに用いることのできるウインドウであって、ポリカーボネート、ポリエステルカーボネート、ポリエーテルスルホン又はポリエーテルイミドからなる基材（1）と、

アルミニウム又は銀を含有する赤外線（IR）反射層（2）と、

ZnO、インジウムドープ酸化亜鉛（IZO）及びアルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）からなる群から選択される少なくとも1種を含む紫外線（UV）吸収層（3）と
 を含んでなり、紫外線吸収層（3）が赤外線反射層（2）と直接接していて、紫外線吸収層と赤外線反射層との接着強さが（a）2.07MPa以上であり、しかも（b）65
 の蒸留水に4日間浸漬した後10%以上低下せず、

赤外線反射層（2）の厚さが10～200nmである、ウインドウを提供する。

【0008】

本発明はさらに、ポリマー基板（1）の被覆方法であって、当該方法が、
基板（1）上に透明金属層（2）を形成する段階、及び

金属層（2）上に、ZnO、インジウムドープ酸化亜鉛（IZO）及びアルミニウムド
ープ酸化亜鉛（AZO）からなる群から選択される少なくとも1種を含む透明金属酸化物
層（3）を形成する段階

を含んでなり、金属酸化物層（3）が金属層（2）と直接接していて、金属酸化物層と
金属層との接着強さが（a）2.07MPa以上であり、しかも（b）65の蒸留水に
4日間浸漬した後10%以上低下せず、

透明金属層（2）の厚さが10～200nmである、被覆方法を提供する。

【0009】

【好ましい実施形態】

本発明者は、65の水に数時間露呈した後のポリマー基板へのZnO層の接着性を調べるために一連のテストを行った。従来の方法、例えばZnOターゲットからのスパッタリングにより基板の上に直接堆積したZnO層は、亀裂を生じ、ポリカーボネート（PC、ゼネラル・エレクトリック社からLexanという商標で販売）、ポリエステルカーボネート（PPC）、ポリエーテルスルホン（PES、アモコ社からRadelという商標で販売）、ポリエーテルイミド（PEI又はポリイミド、ゼネラル・エレクトリック社からUltemという商標で販売）、アクリル樹脂などの種々の基板から層剥離した。しかし、本発明者は、シリコンハードコート（ゼネラル・エレクトリック社からMR7という商標で販売）で被覆したポリカーボネート基板の上にZnO及びドープZnO（例えばインジウムドープZnO）層を形成すると、良好な水安定性を示すことを見いだした。これは、問題が金属酸化物層に固有の不安定性にあるのではなく、金属酸化物層とポリマー基板との化学結合が弱いことにあることを示唆している。

【0010】

したがって、亀裂及び剥離の問題を回避する一つの方法は、ポリマー基板を、ポリマー基板及び金属酸化物UV吸収層（ZnO、IZO又はAZO）双方と化学的適合性の材料で被覆することである。このような材料の一つは、前述、及び米国特許第4842941号、同第4927704号及び同第5051308号（その開示内容は本明細書に取り込まれる）に記載されてたシリコンハードコートである。典型的なシリコンハードコートは、式： $RSi(OH)_3$ （式中、Rは炭素原子数1～3のアルキル基、ビニル基及び3,3,3-トリフルオロプロピル基、-グリシドキシプロピル基及び-メタクリロキシプロピル基からなる群から選択される）で表されるシラノールの部分縮合物の低級脂肪

10

20

30

40

50

族アルコール - 水溶液にコロイダルシリカを分散してなる組成物である。典型的には、シラノールの70重量%以上は $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_3$ からなり、組成物は10~50重量%の固形分を含有する。固形分は10~70重量%のコロイダルシリカと30~90重量%の部分縮合物から基本的になる。シリコンハードコートは、ゼネラル・エレクトリック社からMR7、AS4004及びAS4000として市販されてもいる。

【0011】

ただし、シリコンハードコートは比較的高価であり、硬化段階を必要とする。したがって、ポリマー層をシリコンハードコートよりも安価で、硬化の不要な接着促進層で被覆することができれば、有利である。さらに、追加の層を加えるとコストの増加につながる。したがって、追加層が追加の機能を果たせば有利である。

10

【0012】

銀(Ag)及びアルミニウム(Al)のような金属でかかる利点が見られる。金属皮膜はシリコンハードコートよりも安価である。さらに、Ag及びAlのような金属は良好なIR反射体である。したがって、単一の金属層が金属酸化物系UV吸収層に対する接着促進層としてだけでなくIR反射層としても機能し得る。IR反射層を自動車ウィンドウに被覆すると、熱を低減し、車内での熱の蓄積を防ぐことが多い。そうすると乗員の不快感が減り、自動車の空調系への負荷が減る。したがって、金属IR反射層及び金属酸化物UV吸収層で被覆したポリマーウィンドウは、車内の過熱を防ぎ、またポリマーウィンドウの黄変を防止する。したがって、一実施形態では、基板と、接着促進体及びIR反射体両方として機能する第一層と、UV吸収体として機能する第二層とを備える構造が提供される。

20

【0013】

Ag及びAlが金属接着層として好ましいが、他の材料及び金属層、例えばニッケル、鉄、銅、錫及び金も使用できる。好ましい接着層材料は可視光を吸収しない。しかし、着色ウィンドウが所望される場合には、可視光吸収性材料も使用し得る。UV吸収層と基板間の接着層用の材料の選択は、熱膨張率、弾性率並びに水浸漬安定性及び接着性などの種々の機械的特性に依存する。例えば、ポリカーボネート及びZnOの熱膨張率はそれぞれ $70 \times 10^{-6} \text{ in/in}$ 及び $5.6 \times 10^{-6} \text{ in/in}$ である。Ag及びAlの熱膨張率はそれぞれ $17 \times 10^{-6} \text{ in/in}$ 及び $22.4 \times 10^{-6} \text{ in/in}$ である。したがって、Ag及びAlの熱膨張率はポリカーボネートの熱膨張率よりも小さく、ZnOの熱膨張率よりも大きい。

30

【0014】

さらに、本発明の好ましい用途はポリマー製自動車ウィンドウのグレーディングであるが、本発明の接着促進層及びUV吸収層はその他の多くの用途、例えば建物のウィンドウ、航空機や船舶のウィンドウ、建築材料、製造装置の覗き窓(例えばユーザが工業的製造装置の内部を覗くことのできる覗き部)並びに電子デバイス及びディスプレイ装置スクリーン(例えばテレビ、LCD及びプラズマディスプレイスクリーン)用の透明基板に使用し得る。基板は、例えば自動車用のボディパネルであってもよい。

【0015】

図1に本発明の好ましい実施形態を示す。基板1は接着促進層2及びUV吸収層3で被覆されている。各層の厚さは必ずしも縮尺通りではない。所望に応じて、接着促進層2及びUV吸収層3を基板1の両側に形成してもよい。

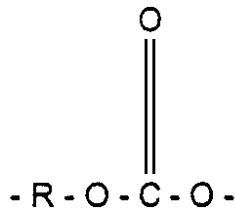
40

【0016】

本発明の好ましい実施形態では、基板は典型的にはポリマー樹脂からなる。例えば、基板はポリカーボネートからなる。基板の形成に適したポリカーボネートは当技術分野で周知であり、概して次式の繰返し単位を含む。

【0017】

【化1】



【0018】

式中、Rは、ポリマー合成反応に用いた二価フェノールの二価芳香族残基（例えば、ビスフェノールとしても知られる2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの残基）、又は有機ポリカルボン酸（例えばテレフタル酸、イソフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸など）である。これらのポリカーボネート樹脂は芳香族カーボネートポリマーであ、1種以上の二価フェノールを例えばホスゲン、ハロホルメート又はカーボネートエステルなどのカーボネート前駆物質と反応させることで製造できる。使用できるポリカーボネートの一例は、ゼネラル・エレクトリック社のLexan（登録商標）である。

10

【0019】

芳香族カーボネートポリマーは、例えば米国特許第3161615号、同第3220973号、同第3312659号、同第3312660号、同第3313777号、同第3666614号、同第3989672号、同第4200681号、同第4842941号及び同第4210699号（それらの開示内容は援用により本明細書に取り込まれる）に記載されているような当技術分野で周知の方法で製造することができる。

20

【0020】

基板はポリエステルカーボネートからなるものでもよく、カーボネート前駆物質と二価フェノールとジカルボン酸又はそのエステル形成性誘導体との反応で製造できる。ポリエステルカーボネートは、例えば米国特許第4454275号、同第5510448号、同第4194038号及び同第5463013号に記載されている。

【0021】

基板は熱可塑性又は熱硬化性材料からなるものでもよい。適当な熱可塑性材料としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリメタクリレートエステル、ポリアクリル酸、ポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、セルロース樹脂、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリイミド、ポリ塩化ビニル、含フッ素樹脂及びポリスルホンが挙げられる。適当な熱硬化性材料の例としてはエポキシやウレアメラミンが挙げられる。

30

【0022】

同じく当技術分野で周知のアクリルポリマーも、基板を形成する材料とすることができる。アクリルポリマーは、メチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどのモノマーから製造することができる。置換アクリレート及びメタクリレート類、例えばヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート及びn-ブチルアクリレートも使用できる。

40

【0023】

基板の形成にはポリエステルも使用し得る。ポリエステルは当技術分野で周知であり、有機ポリカルボン酸（例えばフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、アジピン酸、マレイン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸など）又はその無水物を一級又は二級ヒドロキシル基を含有する有機ポリオール（例えばエチレングリコール、ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びシクロヘキサンジメタノール）とポリエステル化することにより製造できる。

【0024】

50

ポリウレタンも基板の形成に使用できる一群の材料である。ポリウレタンは当技術分野で周知であり、ポリイソシアネートとポリオールとの反応で製造される。有用なポリイソシアネートの例としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、トルエンジイソシアネート、MDI、イソホロンジイソシアネート、ビウレット及びこれらのジイソシアネート類のトリイソシアネートが挙げられる。有用なポリオールの例としては、低分子量脂肪族ポリオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、脂肪族アルコールなどが挙げられる。

【0025】

基板を形成することのできる他の材料の例として、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン、ガラス、VALOX（登録商標）（ポリブチレンフタレート、ゼネラル・エレクトリック社製）、XENOY（登録商標）（LEXAN（登録商標）とVALOX（登録商標）のブレンド、ゼネラル・エレクトリック社製）などが挙げられる。典型的な基板は、PC、PPC、PES、PEI又はアクリル樹脂などの透明ポリマー材料からなる。

10

【0026】

基板は慣用法、例えば射出成形、押出、冷間成形、真空成形、吹込成形、圧縮成形、トランスファー成形、加熱成形などにより形成できる。物品はどんな形状のものでもよく、最終商品である必要もない。すなわち、カットしたり、所定寸法としたり、機械的に成形して最終商品とされるシート材料やフィルムであってもよい。基板は透明でもよいし、透明でなくてもよい。基板は剛性でも可撓性でもよい。

【0027】

基板は好ましくは、図2Aに示す通り、自動車、トラック、オートバイ、トラクターなどの車両のウィンドウ、船舶又は飛行機のウィンドウである。基板は、ディスプレイスクリーン、例えばテレビスクリーン、LCDスクリーン、コンピュータモニタースクリーン、プラズマディスプレイスクリーン又はコンピュータモニター用のグレアガードを構成することもできる。これらのスクリーンも、UV吸収層及びIR反射層で被覆することで、スクリーンの黄変を防止し、紫外線や熱がディスプレイ内部の電子部品にダメージを与えるのを防止するなどの利点を得られる。

20

【0028】

基板は、図2Bに示す通り、太陽電池や液晶ディスプレイ(LCD)基板のような電子デバイス基板をなしていてもよい。LCDの場合、透明な導電性金属酸化物電極3を用いてその上に重なる液晶材料(図示せず)に電位を印加する。金属酸化物層3は、例えばIZO、AZO又は酸化錫インジウム(ITO)からなるものでよい。Al又はAgのような金属からなる透明な接着層2を電極3全体の下側に形成し、電極3が基板1から剥離するのを防止するとともに、電極3の導電性を高める。図2Bに示す通り、トランジスタ又はダイオード7、例えばTFT又はMIMにより電流を周期的に電極3に供給する。

30

【0029】

接着促進層2は典型的には金属層である。好ましい金属層はAlとAgの少なくとも1種を含む。接着促進層2は好適には厚さ約10~200nmである。好ましくは層2は10~40nmの厚さである。この厚さで、上層をなすUV吸収層3との接着及び透明基板1を通る光透過が望ましい量となる。

40

【0030】

UV吸収層3は典型的には金属酸化物層である。金属酸化物層は、ZnO、IZO、AZO及びZnSの少なくとも1種を含む。ただし、所望に応じて、他のUV吸収性金属酸化物層、例えば二酸化チタン(TiO₂)、五酸化タンタル(Ta₂O₅)、酸化ニオブウム(Nb₂O₃)、二酸化セリウム(CeO₂)、酸化インジウム(In₂O₃)、酸化錫インジウム(ITO)、並びにフッ素、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、タリウム、銅又は鉄でドーブしたZnOを使用してもよい。金属酸化物UV吸収層3の厚さは通常約10~10000nmである。好ましくは、層3の厚さは400~600nmである。場合によって、この厚さでUV吸収及び透明基板1を通る光透過が望ましい量となる。

【0031】

50

UV吸収層3がIZOからなる場合、インジウムは好適には全金属含量の2～15原子%をなし、 $In_{0.02-0.15}Zn_{0.98-0.85}O$ となる。従前、IZOはそのインジウム含量が全金属含量の3原子%を超えると、UV吸収端を失う(すなわち、UVを吸収できなくなる)と考えられていた。しかし、本発明者は、本発明のある実施形態で形成したIZO層は、インジウム含量が全金属含量の15原子%に達するまでは、そのUV吸収端を維持することを見いだした。この発見から幾つかの利点が見られる。第一に、IZOは導電性であるので、IZOはUV吸収層としてだけでなく電気導体としても機能する。比較的高いインジウム含量(すなわち約2～15原子%)によって導電性が向上する。例えば、本発明のIZO層は目につかないので、自動車ウィンドウのウィンドウデフォッグとして使用することもできる。

10

【0032】

IZO層の別の用途では、盗難又は損傷センサの一部として用いることができる。IZO層で被覆したウィンドウは、IZO層に低電流を流しておくことができる。ウィンドウが割れたり化学的に侵食されたりすると、IZOに流れる電流が遮断され、それによってアラームが作動し、ウィンドウへの割れ又は化学的損傷を知らせる。

【0033】

図3Aに本発明の別の実施形態を示す。この実施形態では、UV吸収層3の上に所望に応じて耐擦過性又は耐摩耗性皮膜又は層4を形成する。耐摩耗層4はUV吸収層3が使用中に擦過傷を受けるのを防止する。耐摩耗層は耐擦過性又は耐摩耗性でUV安定性の材料であればどんなものでもよい。耐摩耗層5は、例えば、本出願と同日出願に係るIacovangeloらの「Multilayer Article and Method of Making by Arc Plasma Deposition」と題する米国特許出願(GE整理番号RD-25993)(その開示内容は本明細書に取り込まれる)に記載されているような、プラズマ重合有機ケイ素材料からなるものでもよい。有機ケイ素材料は、例えば、上記出願に記載されているように、オクタメチルシクロテトラシロキサン(D4)、テトラメチルジシロキサン(TMDSO)、ヘキサメチルジシロキサン(HMDSO)又は他の有機ケイ素からなるものでもよい。有機ケイ素モノマーをアークプラズマ堆積装置中で、典型的には化学量論的過剰量の酸素と共に、酸化、分解、重合して、耐摩耗層(例えば酸化D4、TMDSO又はHMDSO層)を形成する。かかる耐摩耗層はSiO_x層と呼ぶことができる。ただし、SiO_x層は水素及び炭素を含んでいてもよく、この場合には一般にSiO_xC_yH_zと呼ばれる。

20

30

【0034】

耐摩耗性材料に適した化合物及び材料のその他の例として、例えば二酸化ケイ素及び酸化アルミニウムを挙げることができる。

【0035】

図3Bに本発明のさらに他の実施形態を示す。この実施形態では、基板1と接着促進層2の間に中間層5を形成する。「中間層」という用語は、基板と別の層の間、又は多層構造体の二層間に位置する層をいう。中間層5は基板1と上層との間の応力を緩和する。応力は、例えば基板1と上層との間の熱膨張率の差、延性の差、弾性率の差などによって生じる。好ましくは、中間層5は、熱膨張率、延性及び弾性率の値が基板1及びその上側の層の対応する値の中間である材料からなる。適当な中間層材料の一例は、前掲の「Multilayer Article and Method of Making by Arc Plasma Deposition」と題する米国特許出願(整理番号RD-25993)に記載されているようなプラズマ重合有機ケイ素である。

40

【0036】

本発明の別の実施形態では、図3Cに示す通り、金属酸化物UV吸収層3と耐摩耗層4の間に第二中間層6を形成する。中間層6は、層3及び層4間の熱膨張率の差、延性の差、弾性率の差によって生じる層3と層4の間の応力を緩和する。層6は、例えば、アルミニウム又はプラズマ重合有機ケイ素材料からなるものでよい。中間層6は任意構成要素であり、図3Dに示す通り省略してもよい。同様に、中間層5も任意構成要素であり、図3E

50

に示す通り省略してもよい。

【0037】

接着促進層2は様々な方法で基板1上に形成し得る。例えば、接着促進層2がAlやAgのような金属層の場合、その成膜には、スパッタリング、有機金属化学蒸着(MOCVD)、アークプラズマ堆積、蒸着及び電子ビーム蒸着を使用し得る。層2の好ましい形成方法は、DC又はRFマグネトロンスパッタリング及びアークプラズマ堆積である。ただし、非マグネトロンDC、RF又はマイクロウェーブスパッタリングも使用し得る。

【0038】

UV吸収層3も、化学蒸着(CVD)、蒸着(熱、RF又は電子ビーム)、反応性蒸着、活性化反応性蒸着、スパッタリング(DC、RF、マイクロウェーブ及び/又はマグネトロン)、アークプラズマ堆積及び反応性スパッタリングなどの各種の方法で堆積し得る。ただし、アークプラズマ堆積及び反応性スパッタリングが好ましい。

【0039】

本発明の一実施形態によるアークプラズマ堆積法では、第一チャンバ内に配置された陰極と陽極の間でアークを発生する。陽極は中央開口(典型的には発散円錐の一部の形態のもの)を有しており、中央開口は低圧の第二チャンバに通じている。陰極付近に導入されるキャリアガスを陰極と陽極間のアークにより電離してプラズマを形成する。第一チャンバと第二チャンバとの圧力差により、プラズマは第二チャンバに高速で流れ込む。第二チャンバに進入する際に1種以上の反応物質をプラズマ中に供給すると、プラズマは反応物質を基板に投射するとともに、反応物質が重合、酸化、分解などの反応を起こすのを可能にする。第二チャンバは、陽極の発散開口から延在する発散(例えば円錐)ノズルを含んでいてよい。ノズルはその狭い端部でプラズマ及び反応物質を集中させ、化学反応を促進する。ノズルの幅広端部ではプラズマの面積が大きく増加し、このため堆積面積が広がる。

【0040】

図4に、金属酸化物UV吸収層3を堆積するためのアークプラズマ堆積装置の一例を示す。この装置はプラズマ発生チャンバ10と堆積チャンバ11とを備える。堆積チャンバ11には、温度制御された支持体22上に装着された基板20が収容されている。基板20は、図1に示す接着促進層2で被覆した透明なガラス又はポリマー基板1とし得る。堆積チャンバ11には、基板20を出し入れするためのドア(図示せず)及びポンプに連結するための出口23も設けられている。支持体22は堆積チャンバ11の空間21内の任意の位置に配置し得る。好ましくは、基板20はプラズマ発生器の陽極から10~50cm、典型的には約25.5cmに配置される。

【0041】

堆積チャンバ11は、任意には、開閉シャッタ24を備える。シャッタ24は例えば、ハンドル25又はコンピュータ制御式位置決め機構で配置し得る。シャッタ24は、プラズマ発生チャンバ10から基板20に向かって発散するプラズマの直径を制御するための円形開口を備えていてもよい。堆積チャンバ11は、任意には、プラズマの流れを方向付ける磁石又は磁界発生コイル(図示せず)をチャンバ壁に隣接して備えていてもよい。

【0042】

堆積チャンバ11は、任意には、ノズル18を備えていてもよい。ノズル18は、基板20上に堆積すべき反応物質の注入、電離及び反応の制御を改善する。ノズル18は、基板20上に固体金属酸化物膜又は層のような材料を堆積させるとともに、基板20上への粉末状反応物質付着物の形成を最小限に低減又は防止する。ノズル18を使用するときは、好ましくは、ノズルは発散角度約40°、長さ約10~80cm(好ましくは約16cm)の円錐形である。ただし、別法として、ノズル18は、例えば円錐-円筒-円錐形又は円錐-円筒形などの変動断面を有していてもよい。さらに、ノズル18の発散角度は40°以外でもよく、長さも16cm以外でもよい。ノズルを完全に省いてもよい。

【0043】

堆積チャンバ11は1以上の反応物質供給ラインも備える。例えば、堆積チャンバ11は

10

20

30

40

50

、基板 20 上に ZnO 膜を堆積するため、酸素供給ライン 12 と亜鉛供給ライン 14 とを備えていてもよい。堆積チャンバ 11 は、例えば IZO 又は AZO を堆積するため、第三のインジウム又はアルミニウム供給ライン 16 を備えていてもよい。供給ライン 12, 14, 16 は好ましくはノズル 18 と連通し、反応物質をノズルに流れるプラズマに供給する。堆積チャンバ 11 は一般にチャンバ 11 を排気するための真空ポンプ（図示せず）も備えている。

【0044】

プラズマ発生チャンバ 10 は、1 以上の陰極 13、プラズマガス供給ライン 17 及び陽極 19 を備える。プラズマ発生チャンバ 10 を図 5 A に拡大して示す。プラズマ発生チャンバ 10 は典型的には 3 枚の陰極 13 を備える。陰極 13 は、例えばタングステン又はトリウムドープタングステンチップからなるものでよい。トリウムの使用によりチップ温度をタングステンの融点以下に維持できるようになり、プラズマがタングステン原子で汚染されるのを避けることができる。各陰極 13 を陰極支持プレート 28 の壁から隔離すべく、陰極 13 を陰極ハウジング 113 で取り囲んでもよい。陰極ハウジング 113 は、石英のような絶縁材料でできた隔離マントルをシェルで取り囲んだものでよい。陽極は典型的には発散形の中央開口を備える。例えば、図 5 A に示す通り、陽極は円錐状に発散する中央開口を備えていてもよい。

10

【0045】

陰極 13 は好ましくは 1 枚以上のカスケード板 26 で陽極 19 から分離される。カスケード板は好ましくは中央開口をもつ複数の銅ディスクからなる。カスケード板は好ましくは、典型的には陽極開口の形状と合致するような円錐形に発散した中央開口をもつ複数の銅ディスクからなる。ただし、他の形状も使用し得る。

20

【0046】

陰極支持プレート 28 は、絶縁ボルト 27 その他の締め付け具によってカスケード板 26 及び陽極 19 に適当に取り付け得る。カスケード板 26 はスペーサ 15 によって陰極支持プレート 28 及び陽極 19 から電気絶縁されている。スペーサ 15 は、例えばリング真空シール、ポリ塩化ビニルリング及びノ又は窒化ホウ素リングからなるものでよい。

【0047】

高電力密度及び高温でのプラズマ放電はカスケード板 26 及び陽極 19 を加熱する傾向がある。好ましくは、カスケード板 26 及び陽極 19 はそれぞれ冷却チャンネル 29 及び 99 を備える。典型的には、チャンネル 29 及び 99 はカスケード板 26 及び陽極 19 の内部容積内で円形形状を有する。作動中に、水供給ライン 129 から供給される冷却水がチャンネル 99 に流れ、陽極 19 を冷却する。同様な水供給ライン（図示せず）から水をチャンネル 29 に供給してカスケード板 26 を冷却する。

30

【0048】

プラズマ発生チャンバ 10 は一般に 1 以上のプラズマガス供給ライン 17 を備える。プラズマ発生チャンバ 10 は、キャリアガス供給ライン 17 に隣接して、プラズマガス供給前にチャンバ 10 及び 11 にパージガスを供給するためのパージガス供給ラインも備えていてもよい。

【0049】

ノズル 18 が好ましくは陽極 19 に取り付けられて陽極 19 から延在する。ノズル 18 は、任意構成要素として、プラズマ及び反応性種の流れを方向付けるための一体式又は取り外し可能な発散延長部分 118 を備える。好ましくは、反応物質供給ライン 12, 14 及び 16 はノズル 18 と接する。ノズル 18 は、1 以上のリング形の反応物質供給チャンネルを注入ホールに連結してなるシャワーヘッド入口供給ラインを備えていてもよい。例えば、図 5 B に示す通り、反応物質供給ライン 14 はノズル 18 の本体内部に形成された反応物質供給チャンネル 35 に連結される。反応物質供給チャンネル 35 は概して複数の開口 34 を有し、開口 34 は好ましくはチャンネル 35 の円周に沿って均等に分布する。反応物質はライン 14 からチャンネル 35 内に流れる。反応物質は次いでチャンネル 35 から同時に開口 34 を通って複数の方向から、陽極 19 から堆積チャンバ空間 21 に発散す

40

50

るプラズマに入る。同様に、供給ライン 16 はチャンネル 33 及び開口 32 に連結され、供給ライン 12 はチャンネル 31 及び開口 30 に連結されている。ただし、チャンネル及び開口を省いてもよく、供給ラインで反応物質を直接プラズマに入れてもよい。

【0050】

プラズマ発生チャンバ 10 内でプラズマを形成するため、プラズマガスをプラズマガス供給ライン 17 から供給する。プラズマガスは、好適には、希ガス、例えばアルゴン又はヘリウム、又は反応性ガス、例えば窒素、アンモニア、二酸化炭素又は水素又はこれらの混合物からなる。2 種以上のプラズマガスを使用する場合、所望に応じて複数のガスを複数の供給ラインから供給してもよい。好ましくは、プラズマガスはアルゴン又はアルゴンと酸素の組合せからなる。プラズマ発生チャンバ 10 内のプラズマガスは堆積チャンバ 11 内の圧力よりも高い圧力に維持され、堆積チャンバ 11 はポンプで連続的に排気する。次いで、プラズマ発生チャンバ 10 内でプラズマを発生させるため、陰極 13 と陽極 19 の間にアーク電圧を印加する。チャンバ 10 とチャンバ 11 の間の圧力差により、プラズマは陽極 19 の開口を通して堆積チャンバ 11 内へと延びる。

10

【0051】

反応物質は供給ライン 12, 14, 16 からプラズマ中に供給される。例えば、基板 20 上に IZO 又は AZO 膜 3 を形成するには、酸素ガスをライン 12 から供給し、亜鉛をライン 14 から供給し、インジウム又はアルミニウムをライン 16 から供給すればよい。ただし、ZnO その他の二元素系材料を堆積する場合には、ライン 16 を閉じるか閉鎖してもよい。亜鉛とインジウム又はアルミニウムは同一ライン (14 又は 16) から供給してもよい。無論、供給ラインの位置を変えてもよいし、酸素をライン 14 又は 16 などから供給してもよい。

20

【0052】

亜鉛、インジウム及びアルミニウム反応物質は、ジエチル亜鉛、ジメチル亜鉛、トリエチルインジウム、トリメチルインジウム、トリエチルアルミニウム又はトリメチルアルミニウムのような有機金属ガス又は液体の形態で供給ラインから供給してもよく、これらはプラズマ流内で解離する。有機金属化合物とは、金属が炭素と直接結合した有機化合物をいう。

【0053】

好ましくは、亜鉛、インジウム及びノ又はアルミニウム反応物質は蒸気の形態で供給する。金属蒸気を発生するため、金属供給ラインは図 6A に示すように変更し得る。金属供給ライン 14 (又は必要に応じて 12 又は 16) はステンレス鋼管のようなチューブチューブ 44 で交換し得る。チューブ 44 は、タンタルで内張したニッケルるつぼのようなるるつぼ 44 に取り付けられる。るつぼは、高抵抗ワイヤ又は RF コイルのような加熱素子 47 で取り囲まれている。加熱素子は好ましくはチューブ 44 の周囲に巻き付けられてもいる。加熱素子を、金属がチューブ 44 内で凝固しないような十分な温度に維持する。好ましくは、金属がノズルで凝固しないように加熱素子 47 はノズル 18 にまで延在する。

30

【0054】

金属反応物質 48 は通常、反応物質がパイプ 44 に接するようなるるつぼ 47 内に装入される。加熱素子を付勢して金属反応物質 48 をパイプ 44 中に蒸発させる。次いで金属反応物質をパイプ 44 からチャンネル 35 及び開口 34 を通してプラズマ 50 中に供給する。ZnO フィルムを堆積するための金属反応物質は亜鉛である。IZO フィルムを堆積するには、金属反応物質 48 は In: Zn 合金、例えば 2.5 原子% In: Zn とすればよい。AZO フィルムを堆積するには、金属反応物質 40 は Al: Zn 合金とすればよい。無論、CeO₂、In₂O₃、ITO 及び TiO₂ のようなその他の金属酸化物膜も堆積できる。別法として、金属反応物質を連続供給金属ワイヤから蒸発させてもよい。圧力、温度その他のパラメータの詳細は、例えば本出願と同日出願に係る Iacovangelo の「Method and Apparatus for Arc Plasma Deposition with Evaporation of Reagents」と題する米国特許出願 (GE 整理番号 RD-26345) に記載されており、その開示内容はす

40

50

べて援用により本明細書に取り込まれる。

【0055】

別法として、インジウム又はアルミニウム蒸気を亜鉛蒸気配管とは別の配管をを通して供給してもよい。この実施形態では、第二金属供給ライン16を第二チューブ46及びインジウム又はアルミニウムを収容した第二るつぼで取り換える。亜鉛及びインジウム又はアルミニウム蒸気はプラズマに入り、そこで供給ライン12から供給された酸素と混ざり合う。金属及び酸素反応物質はプラズマ50中で混合してZnO、IZO又はAZOを形成し、プラズマが基板に衝突する際に薄膜として基板20上に堆積する。

【0056】

別の実施形態では、金属反応物質注入部54のような1以上の反応物質注入部を図6Bに示す通り陽極19から離れた位置に配置する。注入部54は、例えばリング中央に広い開口をもったリング形状を有していてもよい。注入部は好ましくは反応物質供給チャンネル35及び反応物質供給口34を備える。反応物質供給チャンネル35は、注入部54の中央開口に向かって延在した1以上の供給開口をもつ環形状を注入部54の容積内に有していてもよい。プラズマ50は注入部54の開口を通過する。反応物質は、反応物質がガスの場合には供給ライン14を介してチャンネル35に供給され、蒸気の場合にはパイプ44及びるつぼ45を通してチャンネル35に供給される。反応物質48は複数の開口34からプラズマ50に入る。この実施形態では、プラズマ50の形状及び方向の制御は注入部54が行うので、ノズル18を省略してもよい。

【0057】

別の実施形態では、図6Cに示す通り、反応物質注入部はるつぼ55からなるものでもよい。固体Zn、In、Al、In:Zn又はAl:Zn48をるつぼ55から直接プラズマ50中に蒸発させてもよい。

【0058】

さらに他の実施形態では、反応物質源は、図6Dに示す通り、バイアススパッタリングターゲット56(例えば陰極)をバイアス陽極57に隣接して配置してなるものでもよい。プラズマのエッジ部分150はバイアスターゲット56に引きつけられてターゲット原子48を叩き出し、叩き出された原子がプラズマ50のメイン部に流れ込む。反応物質原子はプラズマ中で結合して、基板20上に堆積する。ターゲット56は、例えばZn、In、Al、In:Zn、Al:Zn、ZnO、IZO又はAZOからなるものでもよい。ターゲット56が酸素を含んでいる場合、独立した酸素源は省略し得る。同様に、所望に応じてノズル18を省略してもよい。

【0059】

別の実施形態では、反応物質源は、図6Eに示す通り、電子ビーム蒸発システムからなる。電子銃58が電子ビーム60を発する。電子ビームは磁石59で反応物質ターゲット61に向けられる。電子ビーム60が反応物質ターゲット61に衝突すると、反応物質ターゲット61から反応物質原子を蒸発させる。好ましくは、ターゲット61から均一に反応物質が放出されるように、反応物質ターゲットは回転ホイールである。反応物質原子48はプラズマ50へと移動して基板20上に堆積される。ターゲット61は、例えばZn、In、Al、In:Zn、Al:Zn、ZnO、IZO又はAZOからなるものでよい。ターゲット56が酸素を含んでいる場合、独立した酸素源は省略し得る。同様に、所望に応じてノズル18を省略してもよい。

【0060】

本発明の別の実施形態では、接着促進層2とUV吸収層3を共に同一アークプラズマ堆積装置で形成する。好ましくは、接着促進層2はAlやAgのような金属からなり、UV吸収層3はZnO、IZO又はAZOのような金属酸化物層からなる。この実施形態の一つの態様では、Al又はAg層は、反応物質供給パイプの1本からAl又はAg反応物質を供給することで形成し得る。例えば、図5Aに示す通り、Al又はAgをライン16から供給し、Zn、In及びノズル又はAlをライン14から供給し、酸素をライン12から供給すればよい。最初に、他の供給ラインを閉鎖又は遮断した状態で、Al又はAgをライン

10

20

30

40

50

16から供給する。A1又はAg反応物質は、Arプラズマのような不活性ガスプラズマ50中に入る。プラズマ50は基板20上にA1又はAg接着層2を堆積させる。しかる後、A1又はAgの流れを止めて、Zn、In及び/又はA1及び酸素をライン14及び12から流し始め、接着促進層2上にZnO、IZO又はAZO紫外線吸収層3を形成する。別法として、A1接着促進層及びAZO紫外線吸収層が望ましい場合、層2及び層3双方の堆積中A1反応物質流を流し続けてもよい。

【0061】

接着促進層2用のA1及びAg源は、紫外線吸収層3の堆積に用いるZn源と同様でよい。例えばA1を用いる場合、トリメチルアルミニウム(TMA)やトリエチルアルミニウム(TEA)のような有機金属ガスを使用し得る。別法として、A1又はAgを、図6A及び6Cに示するつぼのようなるつぼから蒸発させてもよい。これらのるつぼは、Zn及び/又はInを蒸発させようとするときのZn及び/又はInるつぼとは別に設けるべきである。別法として、A1又はAg反応物質を、例えば図6D及び6E図に示すターゲットのようなターゲットからプラズマ中に蒸発又は電子ビーム蒸発させてもよい。

10

【0062】

図5A及び図6A~6Eに示す金属源を適宜組合せてZnO、AZO及び/又はIZO層3及びA1又はAg層2を堆積できることは明らかである。例えば、Znをるつぼ45からパイプ44を通して蒸発させ、A1又はAgを第二るつぼからパイプ46を通して又はるつぼ55から蒸発させてもよく、その逆でもよい。別法として、Zn及び/又はInをるつぼ45から蒸発させ、A1又はAgをターゲット56又は61からスパッタ又は蒸発させるか、ガスの形態で供給してもよく、その逆でもよい。

20

【0063】

本発明の別の実施形態では、UV吸収層3は図7に示すような反応性スパッタリングで形成する。反応性スパッタリング装置60は、反応物質ターゲット61、基板支持体62、支持体及びターゲット間のプラズマ反応空間63、ターゲットを支持体から隔てる任意構成要素のシャッタ64、プラズマガス供給タンク65、反応物質ガス供給タンク66、DC又はRF電圧供給ライン67及び167を備える。装置は任意構成要素として試験用プローブ/オシロスコープ68を備えていてもよい。装置は1以上の機械的ポンプ及び/又はクライオポンプ69で排気される。ターゲット61はその裏側に水を流して冷却してもよい。支持体62は、必要に応じて、加熱、冷却又はバイアスし得る。プラズマのより精密な制御が望まれる場合、磁石70を追加してDC又はRFマグネトロンスパッタリング装置としてもよい。

30

【0064】

ZnO層3の形成には、ターゲット61は好ましくは固体Znからなる。しかし、ターゲットはZnOからなるものでもよい。チャンバ63はポンプ69で排気減圧する。アルゴンのようなスパッタリングガスをガス供給タンク65から空間63に充満させる。好ましくは、Arガスをタンク66からの酸素やN₂Oのような他のガスと組み合わせて、反応性スパッタリングに用いてもよい。例えば、アルゴンは7~25%の酸素、典型的には18%の酸素を含有し得る。DC又はRF電圧をターゲットに印加してもよく、それによりスパッタリングガスがプラズマを形成するようになる。ターゲットに負電荷が与えられているので、プラズマ原子及びイオンはターゲットに衝突する。プラズマ衝突(ボンバードメント)により、反応物質原子がターゲット61から叩き出され、支持体62上の基板1に向かって流れる。Zn原子のような反応物質原子がプラズマ中に存在する酸素のような反応物質ガスと結合して、基板上に薄膜を形成する。無論、ZnOをZnOターゲットからスパッタリングしてもよく、その際、反応性酸素ガスをプラズマへに供給してもよいし、供給しなくてもよい。基板1上にIZO膜3を形成するには、ターゲット61はIn:Zn合金(2.5原子%のインジウム含有In:Zn合金など)又はIZOからなるものでよい。別法として、IZO層の形成にZnとIn又はZnOとInのモザイクターゲットを使用してもよい。基板1上にAZO膜3を形成するには、ターゲット61はA1:Zn合金又はAZOからなるものでもよい。別法として、AZO層の形成にZnとA1又は

40

50

ZnOとAlのモザイクターゲットを使用してもよい。別法として、IZO又はAZO膜3を形成するのに、隣接してはいるが独立したZnターゲットとIn又はAlターゲットを用いてもよい。

【0065】

さらに、ターゲット61をシャッタ64でカバーして支持体62に負電荷を加えることにより、Arプラズマを使用して基板1に衝突させることができる。こうすると、層3を堆積する前に、プラズマが基板1及び/又はAl又はAg堆積層2をスパッタ清浄化する。これにより、別個のチャンバでの別個の清浄化段階が不要となるのでプロセス処理量が増加する。

【0066】

別の実施形態では、図8に示す通り、層2と層3を同一スパッタリングチャンバで堆積し得る。この実施形態でのターゲットはAl又はAg部分71とZn、In:Zn又はAl:Zn部分72とからなるものとし得る。別法として、2つの別個のターゲット71及び72が存在してもよい。最初に、DC又はRF電圧をターゲット部分71に加え、その間部分72をシャッタ75でカバーしてもよい。別法として、ターゲット部分71及び72双方への電圧供給ライン67が一つしかないときは、部分72を単にシャッタ75でカバーする。プラズマ73はカバーされていないターゲット部分71だけに衝突し、Al又はAg原子74だけが叩き出されて基板1に向かう。かくしてAl又はAg膜2が基板1上にスパッタリング堆積される。

【0067】

次いで、支持体を正にバイアスし、Arプラズマ73を用いてAl又はAg層2をスパッタ清浄化する。層2の堆積前に基板1を同様に清浄化してもよい。ただし、清浄化段階を省略してもよい。清浄化段階後、酸素をタンク66からチャンバ63に放出し、ターゲット部分72を正にバイアスし、ターゲット部分71はバイアスをかけないか又はシャッタ75でカバーする(又はその両方)。プラズマ73はターゲット部分72にのみ衝突し、Zn及び/又はIn又はAl原子を叩き出す。Zn及び/又はIn又はAl原子がプラズマ中の酸素原子と結合してAl又はAg層2上にZnO、IZO又はAZO層3を形成する。別法として、ターゲット部分72がZnO、IZO又はAZOからなる場合には、酸素をプラズマから省略してもよい。同じチャンバ内で層2及び層3を形成し、かつスパッタ清浄化を行うことにより、プロセス速度及び処理量が格段に増大する。さらに層堆積に先立って、基板1を減圧下70~110で10~14時間ベークしてもよい。

【0068】

【実施例】

以下に本発明の特定の実施例を示す。これらの実施例は本発明を例示するためのものにすぎず、本発明の範囲を限定するものではない。以下の実施例において、水浸漬試験は、物品を65の水に所定時間沈めることによって行った。接着強さの測定はSebastian引張荷重テストで行った。

【0069】

実施例1

ポリカーボネート基板をイソプロピルアルコールで洗浄し、次いでArプラズマ中で出力50W、圧力4.0Pa(30ミリトル)にてプラズマエッチングした。次いで、Arプラズマ中で出力100W、圧力1.07Pa(8ミリトル)にてAlターゲットから、10nmのAl皮膜を基板上にスパッタリングした。ターゲットから基板までの距離は約4.13cm(1-5/8インチ)とした。次いで圧力1.07Pa(8ミリトル)にて18%酸素/アルゴンプラズマ中でZnOターゲットから反応性スパッタリングすることにより、Al被覆基板上にZnO層を形成した。

【0070】

ZnO層のAl/PC基板への初期接着強さは2.07MPa(0.3x10³ポンド/平方インチ、すなわちKlb/in²)(MPa=10⁶Pa)であった。65の蒸留水に4日間漬けることにより、ZnO/Al被覆基板に水浸漬試験を行った。Al上に堆積

10

20

30

40

50

したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。耐候試験後の接着強さは 2.07 MPa (0.3 Kl b / in^2)であった。したがって、ZnO層は耐候試験後にAl / PC基板への接着強さの低下を示さなかった。

【0071】

実施例 2

PC基板の代わりにPPC基板を使用した以外は同一条件下で実施例1の実験を繰り返した。ZnO層のAl / PPC基板への初期接着強さは 8.27 MPa (1.2 Kl b / in^2)であった。耐候試験後のZnO層のAl / PPC基板への接着強さは 1.38 MPa (0.2 Kl b / in^2)であった。ZnO層が基板から剥離するのが認められた。したがって、ZnO層は耐候試験後に基板への接着強さの低下を示した。

10

【0072】

実施例 3

PC基板の代わりにPES基板を使用した以外は同一条件下で実施例1の実験を繰り返した。ZnO層のAl / PES基板への初期接着強さは 25.5 MPa (3.7 Kl b / in^2)であった。耐候試験後のZnO層のAl / PES基板への接着強さは 6.21 MPa (0.9 Kl b / in^2)であった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。ZnO層は耐候試験後に基板への接着強さの低下を示したが、残留接着強さがZnOのはがれ、亀裂、層剥離を防止するのに十分以上であった。

【0073】

実施例 4

PC基板の代わりにPEI (ポリイミド) 基板を使用した以外は同一条件下で実施例1の実験を繰り返した。ZnO層のAl / PEI基板への初期接着強さは 11.7 MPa (1.7 Kl b / in^2)であった。耐候試験後のZnO層のAl / PEI基板への接着強さは 11.0 MPa (1.6 Kl b / in^2)であった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。ZnO層はAl被覆基板への接着強さがわずかに6%低下したにすぎなかった。

20

【0074】

実施例 5

PC基板の代わりにガラス基板を使用した以外は同一条件下で実施例1の実験を繰り返した。ZnO層のAl / ガラス基板への初期接着強さは 56.5 MPa (8.2 Kl b / in^2)であった。耐候試験後のZnO層のAl / ガラス基板への接着強さは 17.2 MPa (2.5 Kl b / in^2)であった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。ZnO層は耐候試験後に基板への接着強さの低下を被ったが、残留接着強さがZnOのはがれ、亀裂、層剥離を防止するのに十分以上であった。

30

【0075】

実施例 6

Alの厚さを10nmから40nmに増加した以外は同一条件下で実施例1の実験を繰り返した。ZnO層のAl / PC基板への初期接着強さは 4.14 MPa (0.6 Kl b / in^2)であった。耐候試験後のZnO層のAl / PC基板への接着強さは 4.14 MPa (0.6 Kl b / in^2)であった。したがって、ZnO層は耐候試験後にAl / PC基板への接着強さの低下を示さなかった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。

40

【0076】

実施例 7

Alの厚さを10nmから40nmに増加した以外は同一条件下で実施例2の実験を繰り返した。ZnO層のAl / PPC基板への初期接着強さは 8.96 MPa (1.3 Kl b / in^2)であった。耐候試験後のZnO層のAl / PPC基板への接着強さは 8.27 MPa (1.2 Kl b / in^2)であった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。したがって、ZnO層は基板への接着強さの低下が8%程度にすぎなかった。

50

【0077】

実施例 8

Alの厚さを10nmから40nmに増加した以外は同一条件下で実施例3の実験を繰り返した。ZnO層のAl/PE S基板への初期接着強さは24.1MPa(3.5Klb/in²)であった。耐候試験後のZnO層のAl/PE S基板への接着強さは23.4MPa(3.4Klb/in²)であった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。したがって、ZnO層は基板への接着強さの低下が3%程度にすぎなかった。

【0078】

実施例 9

Alの厚さを10nmから40nmに増加した以外は同一条件下で実施例4の実験を繰り返した。ZnO層のAl/PE I基板への初期接着強さは12.4MPa(1.8Klb/in²)であった。耐候試験後のZnO層のAl/PE I基板への接着強さは13.1MPa(1.9Klb/in²)であった。Al上に堆積したZnOは亀裂や層剥離の徴候を示さなかった。したがって、基板への接着強さは耐候試験後に劣化しなかった。

【0079】

比較例 1 ~ 5

Al接着層を省略した以外は同一条件下で実施例1~5の実験を繰り返した。PC、PPC、PE S及びPE I基板上に直接堆積したZnO層は、耐候試験後に割れ、層剥離した(すなわち接着強さが零であった)。ガラス基板上に堆積したZnO層は、耐候試験後に接着強さの変化を示さなかった。しかし、実施例5におけるZnO層のAl被覆ガラス基板への初期接着強さが56.5MPa(8.2Klb/in²)であったのに対して、ZnO層のガラス基板への接着強さは3.45MPa(0.5Klb/in²)しかなかった。

【0080】

実施例1~9及び比較例1~5の結果を表1にまとめて示す。

【0081】

【表1】

10

20

実施例	基板	接着層	UV吸収層	初期接着強さ (MPa)	試験 (65°C水浸漬4日) 後の結果	試験後の接着強さ (MPa)
実施例 1	PC	Al 10nm	ZnO 500nm	2.07	変化なし	2.07
実施例 2	PPC	Al 10nm	ZnO 500nm	8.27	はがれ	1.38
実施例 3	PES	Al 10nm	ZnO 500nm	25.5	変化なし	6.21
実施例 4	PEI	Al 10nm	ZnO 500nm	11.7	変化なし	11.0
実施例 5	ガラス	Al 10nm	ZnO 500nm	56.5	変化なし	17.2
実施例 6	PC	Al 40nm	ZnO 500nm	4.14	変化なし	4.14
実施例 7	PPC	Al 40nm	ZnO 500nm	8.96	変化なし	8.27
実施例 8	PES	Al 40nm	ZnO 500nm	24.1	変化なし	23.4

10

20

30

40

			m			
実施例 9	PEI	Al 4 0 nm	ZnO 500 n m	12.4	変化なし	13.1
比較例 1	PC	なし	ZnO 500 n m	1.38	ZnO割 れ、層剥 離	—
比較例 2	PPC	なし	ZnO 500 n m	16.5	ZnO割 れ、層剥 離	—
比較例 3	PES	なし	ZnO 500 n m	32.4	ZnO割 れ、層剥 離	—
比較例 4	PEI	なし	ZnO 500 n m	11.0	ZnO割 れ、層剥 離	—
比較例 5	ガラス	なし	ZnO 500 n m	3.45	変化なし	3.45

10

20

30

【0082】

表1から明らかなように、本発明の好ましい実施形態による接着層は種々のガラス及びポリマー基板に相当である。接着層上に堆積した金属酸化物層(ZnO)はすべての実施例で層剥離しなかった。

【0083】

ポリマー基板上に直接堆積したZnO層はすべての比較例で割れ、層剥離した。実施例2でPPC基板の10nmのAl層上に堆積したZnO層にははがれが認められた。しかし、実施例7でPPC基板の40nmのAl層上に堆積したZnO層にははがれが認められず、耐候試験後の接着強さの低下も8%にすぎなかった。したがって、ZnO層とPPC基板間に厚い接着層、例えば40nmの接着層を用いるのが好ましい。

40

【0084】

PES基板にも、厚い接着層が好ましいが、必須ではない。実施例3及び8から明らかなように、40nmのAl層上に堆積したZnO層は、接着強さの減少が10nmのAl層上に堆積したZnO層よりもはるかに小さい。しかし、実施例3で10nmのAl層上に堆積したZnO層でも耐候試験後の接着強さは許容範囲内のものであった。

【0085】

Al接着層はPC基板との組合せで非常にうまく機能する。PC基板の10nm及び40nmのAl層上に堆積したZnO層は、耐候試験後に接着強さの低下がなかった。

【0086】

50

本発明の接着層はガラス基板にも有利である。実施例 5 及び比較例 5 に示す通り、A 1 接着層を設けることで、ZnO 層のガラスへの初期接着強さが 16 倍以上増加し、耐候試験後の接着強さが 5 倍増加した。

【 0 0 8 7 】

本発明をその特定の実施形態について詳細に説明してきたが、本発明の技術的思想及び技術的範囲から逸脱せずに様々な変更や改変が可能であることは当業者には自明であろう。

【 図面の簡単な説明 】

【 図 1 】 本発明の好ましい実施形態によるグレーズド基板の側面断面図である。

【 図 2 】 図 2 A は車両のウィンドウとして用いるのに適当な形状とした基板の平面図である。図 2 B は電子デバイス基板として用いるのに適当な形状とした基板の斜視図である。

10

【 図 3 】 図 3 A ~ 3 E は本発明の種々の好ましい実施形態によるグレーズド基板の側面断面図である。

【 図 4 】 本発明の実施形態によるグレーズド基板を製造するのに用いる装置の側面断面図である。

【 図 5 】 図 5 A は図 4 の装置の一部分の側面断面図である。図 5 B は図 5 A の B - B ' 線に沿って見た断面図である。

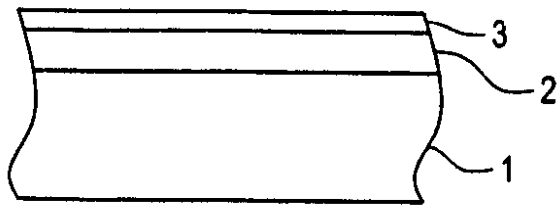
【 図 6 】 図 6 A ~ 6 E は本発明の種々の好ましい実施形態によるグレーズド基板を製造するのに用いる装置の断面図である。

【 図 7 】 本発明の別の実施形態によるグレーズド基板を製造するのに用いる装置の側面断面図である。

20

【 図 8 】 本発明の別の実施形態によるグレーズド基板を製造するのに用いる装置の側面断面図である。

【 図 1 】



【 図 3 】

FIG. 3A

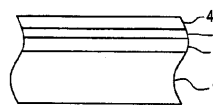


FIG. 3D

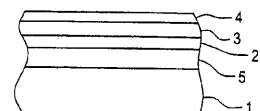


FIG. 3B

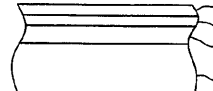


FIG. 3E

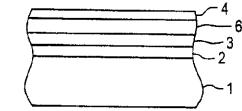
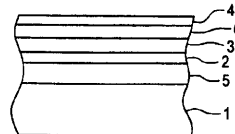


FIG. 3C



【 図 2 】

FIG. 2A

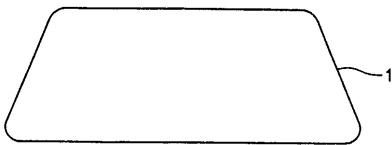
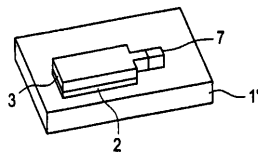
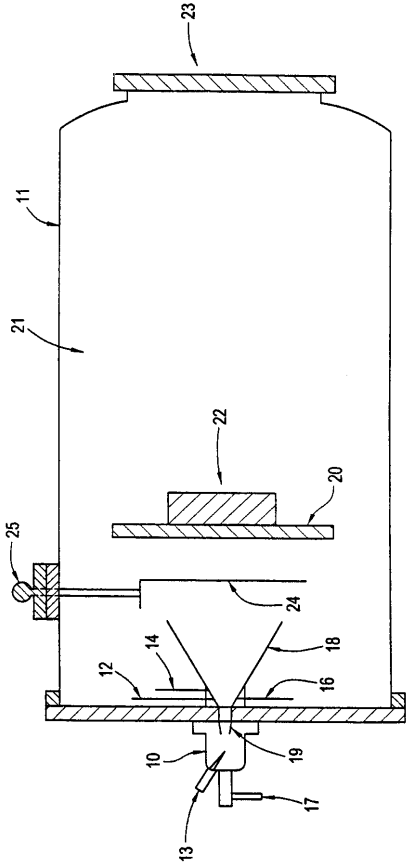


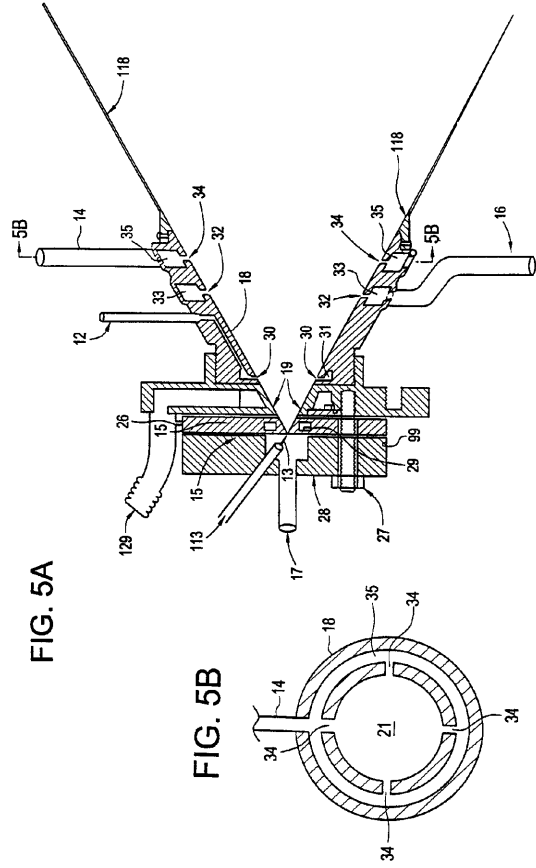
FIG. 2B



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

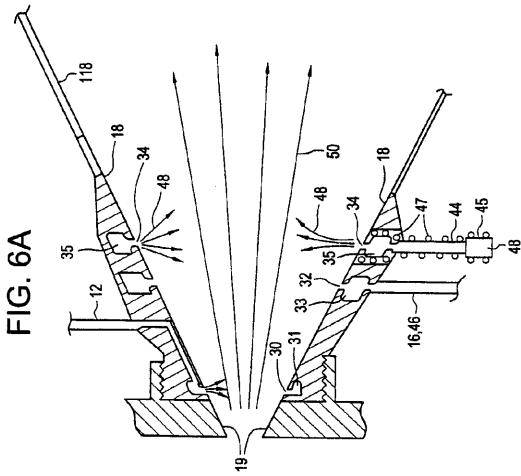


FIG. 6B

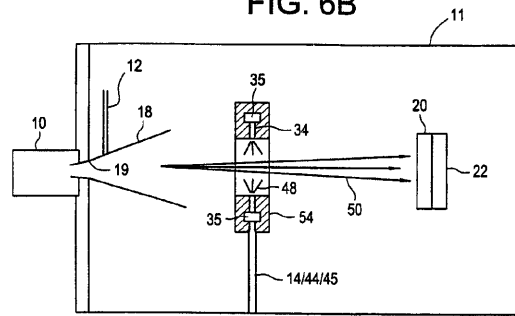


FIG. 6C

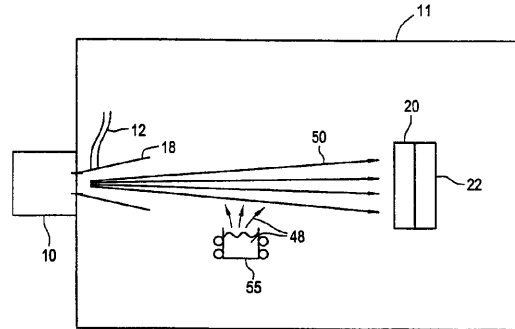


FIG. 6D

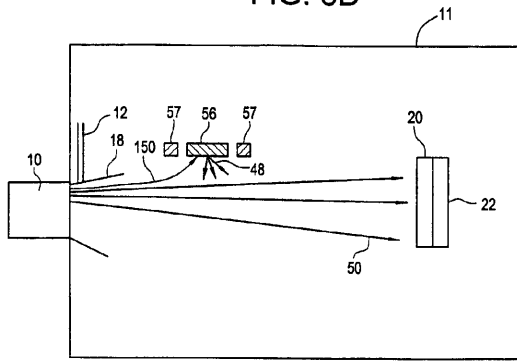
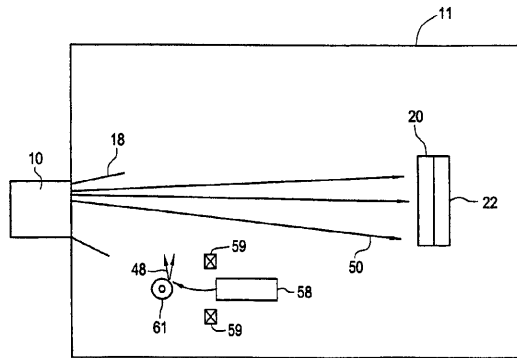
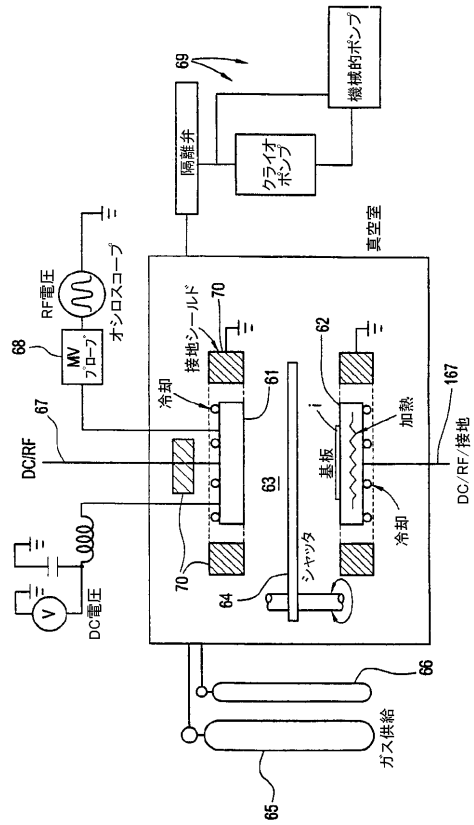


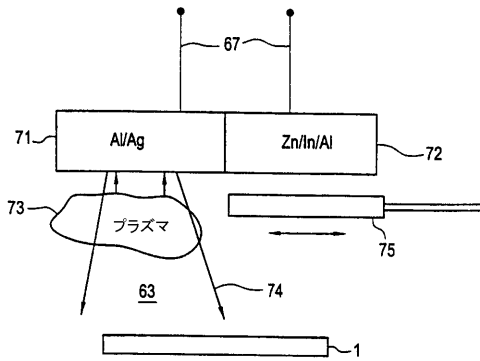
FIG. 6E



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
C 2 3 C 14/06	(2006.01)	C 2 3 C 14/06		N
C 2 3 C 14/18	(2006.01)	C 2 3 C 14/18		
C 2 3 C 14/20	(2006.01)	C 2 3 C 14/20		A
G 0 2 B 5/22	(2006.01)	G 0 2 B 5/22		

(72)発明者 イアコヴァンゲロ, チャールズ・ドミニク
アメリカ合衆国、1 2 3 0 9、ニューヨーク州、スケネクタデー、ドルウォルト・ブルヴァール
、1 7 1 7 番

審査官 横田 晃一

(56)参考文献 特開平09 - 1 6 2 4 3 5 (J P , A)
国際公開第97 / 0 0 1 7 7 8 (W O , A 1)
特開昭54 - 1 2 7 9 9 0 (J P , A)
特開平06 - 1 7 9 9 6 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B32B 1/00- 43/00
C03C 15/00- 23/00
C23C 14/00- 14/58
G02B 5/20- 5/28