

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6050370号
(P6050370)

(45) 発行日 平成28年12月21日(2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日(2016.12.2)

(51) Int.Cl.

F 1

C03C 17/34

(2006.01)

C03C 17/34

17/34

Z

C03C 17/22

(2006.01)

C03C 17/22

17/22

Z

B32B 17/06

(2006.01)

B32B 17/06

17/06

請求項の数 6 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2014-541737 (P2014-541737)
 (86) (22) 出願日 平成24年11月14日 (2012.11.14)
 (65) 公表番号 特表2015-506890 (P2015-506890A)
 (43) 公表日 平成27年3月5日 (2015.3.5)
 (86) 國際出願番号 PCT/FR2012/052622
 (87) 國際公開番号 WO2013/072623
 (87) 國際公開日 平成25年5月23日 (2013.5.23)
 審査請求日 平成27年10月15日 (2015.10.15)
 (31) 優先権主張番号 1160418
 (32) 優先日 平成23年11月16日 (2011.11.16)
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 500374146
 サンゴバン グラス フランス
 フランス国、エフ-92400 クールブ
 ボワ、アベニュ ダルザス、18
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敏
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100111903
 弁理士 永坂 友康
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】アルカリ金属に対するSiOCバリア層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも1種のアルカリ金属のイオンを含有する透明ガラス基板と、総厚Eを有する酸炭化ケイ素(SiO_xC_y)から形成された透明層とを含む板ガラスであって、該透明層は、

(a) C/Si原子比が0.5以上である、深さP₃から深さP₄に延びる、炭素に富んだ深いゾーンと、

(b) C/Si原子比が0.4以下である、深さP₁から深さP₂に延びる、炭素に乏しい表面ゾーンと、

を備えており、

10

P₁ < P₂ < P₃ < P₄であり、且つ(P₂-P₁) + (P₄-P₃) < Eであり、

P₁とP₂との間の距離は該酸炭化ケイ素層の総厚Eの10%~70%を成しており、そして

P₃とP₄との間の距離は該酸炭化ケイ素層の総厚Eの10%~70%を成している、板ガラス。

【請求項2】

前記SiO_xC_y層の総厚Eが10~200nmであることを特徴とする、請求項1に記載の板ガラス。

【請求項3】

前記透明な酸炭化ケイ素層は、屈折率が1.45~1.9の無孔質(pooreuse)

20

層であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の板ガラス。

【請求項 4】

前記板ガラスは b^* (CIE Lab) 値が -2 ~ +3 であることを特徴とする、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の板ガラス。

【請求項 5】

請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の板ガラスを製造する方法において、該方法は：

(a) 鉱物ガラス基板の表面を、エチレン (C_2H_4)、シラン (SiH_4)、二酸化炭素 (CO_2)、及び窒素 (N_2) を含有するガス流と温度 600 ~ 680 で接触させることによって、前記鉱物ガラス基板の表面の少なくとも一部上に、炭素に富む酸炭化ケイ素層を化学気相堆積 (CVD) する第 1 工程であって、該工程 (a) 中のエチレン / シラン (C_2H_4 / SiH_4) 体積比は 3.3 以下である、第 1 工程と、10

(b1) エチレン (C_2H_4)、シラン (SiH_4)、二酸化炭素 (CO_2)、及び窒素 (N_2) を含有するガス流によって、工程 (a) で得られた炭素に富んだ層上に炭素に乏しい酸炭化ケイ素層を温度 600 ~ 680 で CVD する第 2 工程であって、該工程 (b1) 中のエチレン / シラン (C_2H_4 / SiH_4) 体積比は 3.4 以上である、第 2 工程、又は、15

(b2) 工程 (a) で得られた炭素に富んだ層上に、CVD、プラズマ促進 CVD (PECVD)、又はマグネットロン・スパッタリングによってシリカ (SiO_2) 層を堆積させる第 2 工程と20

を含むことを特徴とする、板ガラスを製造する方法。

【請求項 6】

前記方法はまた、温度 580 ~ 700 のアニール及び / 又は成形工程を含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルカリ金属イオンの拡散に対するバリアを形成する、酸炭化ケイ素系の透明薄層に関する。本発明はまた、このような層を鉱物ガラス基板上に製造する方法に関する。30

【背景技術】

【0002】

ガラス (ホウケイ酸ガラス、ソーダ石灰ガラス) から形成された基板から機能薄層、例えば TiO_2 系光触媒層、透明導電性酸化物 (TCO) 層、又は疎水性有機層に向かって、機能薄層内部へアルカリ金属イオン、特にナトリウムイオンが拡散すると、これらの機能層内に内在する有利な特性を劣化させている。35

【0003】

アルカリ金属イオンに富んだ鉱物ガラスから形成された基板と、保護されるべき前記機能層との間に、鉱物酸化物薄層をアルカリ金属イオンの拡散に対するバリアとして挿入することも知られている。このような酸化物の例としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、酸化亜鉛 / 錫、酸化チタン、及び酸炭化ケイ素 ($SiOC$) が挙げられる。アルカリ金属イオンに対する酸炭化ケイ素層のバリア特性が、例えば出願明細書 EP 1 708 812、EP 1 686 595、及び US 2003/ 612033 において述べられている。40

【0004】

出願人の知る限りでは、アルカリ金属イオンを遮断又は捕捉する能力に対する $SiOC$ 層の炭素含量の影響に関する研究は、現時点では存在していない。引き続き疎水性物質によって機能化することを視野に入れて酸炭化ケイ素サブ層を最適化することを目的としたその研究との関連において、出願人は、炭素に最も富んだ酸炭化ケイ素層が、アルカリ金属イオンに対する最良のバリア特性を有し、また疎水性機能物質のための優れた結合層でもあることを観察した。50

【0005】

しかしながら、酸炭化ケイ素薄層の炭素含量が増大すると、板ガラスの望ましくない黄色の着色が生じる。このような着色は特に自動車用板ガラス及び住宅用板ガラスの分野において、美感の面で問題をはらむ。これは光起電力セル分野においてはさらに大きな問題である。この場合、黄色の着色は、可視光の青成分及び緑成分をフィルタ作用によって除去することによりエネルギー効率を著しく低下させる。

【発明の概要】**【課題を解決するための手段】****【0006】**

本発明は、炭素に富んだ酸炭化ナトリウム薄層上に、本質的に炭素を含まないシリカ(SiO_2)薄層、又は下層よりも著しく炭素に乏しい酸炭化ナトリウム層を直接に堆積させることによって、炭素に富んだ酸炭化ナトリウム薄層の黄色の色彩を著しく低減することができたという発見に基づいている。10

【0007】

従って本発明は、アルカリ金属イオンを含有するガラス基板であって、炭素に富んだ酸炭化ケイ素の第1透明薄層と、第1層上に直接に堆積された第2透明薄層とを備えており、そして第2透明層は、第1層よりも著しく炭素に乏しいか又は本質的に無炭素である、ガラス基板に関する。

【0008】

しかしながら、最終生成物において、炭素に富んだ SiOC の層と、炭素に乏しい又は無炭素の層との境界を見極めることはしばしば不可能なので、これら2つの層は本出願では、炭素に富んだ深いゾーン(上述の第1層に相当)と、炭素に乏しい又は無炭素の表面ゾーン(上述の第2層に相当)とを備えた単一の層として定義される。20

【0009】

従って本発明の1つの主題は、少なくとも1種のアルカリ金属のイオンを含有する透明ガラス基板と、総厚Eを有する酸炭化ケイ素(SiO_xC_y)から形成された透明層とを含む板ガラスであって、透明層は、

- C/Si 原子比が0.5以上である、深さ P_3 から深さ P_4 に延びる、炭素に富んだ深いゾーンと、

- C/Si 原子比が0.4以下である、深さ P_1 から深さ P_2 に延びる、炭素に乏しい表面ゾーンと、30

を備えており、

$P_1 < P_2 < P_3 < P_4$ であり、且つ $(P_2 - P_1) + (P_4 - P_3) < E$ であり、

P_1 と P_2 との間の距離は酸炭化ケイ素層の総厚Eの10%~70%、好ましくは15%~50%、特に25%~40%を形成しており $(0.1 \leq (P_2 - P_1) / E \leq 0.7)$ 、そして

P_3 と P_4 との間の距離は酸炭化ケイ素層の総厚Eの10%~70%、好ましくは25%~60%、特に35%~50%を形成している $(0.1 \leq (P_4 - P_3) / E \leq 0.7)$ 、

板ガラスである。40

【0010】

P_1 と P_2 の間の距離、及び P_3 と P_4 の間の距離の和はもちろん、酸炭化ケイ素層の総厚Eよりも常に小さい。それというのも、 P_2 と P_3 の間には、 C/Si 比が0.4と0.5との中間であるゾーンが存在し、そして P_4 を超えたところでは、 C/Si 比が0.5よりも小さいゾーンが存在するからである。さらに、 P_1 よりも浅い深さに位置する、表面に最も近いゾーンは概ね、周囲雰囲気に由来する、又は表面に吸収された有機汚染物質に由来する CO_2 の存在に起因して極めて高い C/Si 比を有する。

【0011】

本発明の板ガラスの酸炭化ケイ素層は、屈折率が1.45~1.9の高密度の無孔質層である。50

【0012】

その総厚Eは好ましくは10~200nm、より好ましくは20~100nmであり、特に40~70nmである。

【0013】

酸炭化ケイ素の総厚値を割り出すのを可能にする絶対的方法はX線反射率測定法、及び透過電子顕微鏡法(TEM)である。

【0014】

添付の図面において、 SiO_xC_y 層のこの総厚は矢印によって系統的に示されている。これらの図面には、特に比($P_2 - P_1$) / E、及び比($P_4 - P_3$) / Eを測定することに關して、総厚は、上述の絶対的方法のうちの1つによってではなく、二次イオン化質量分析法(SIMS)によって測定される。SIMSは、分析時間の関数として、従って被分析試料の深さの関数として、シリカ(SiO_2)含量の変動を得ることを可能にする。10

【0015】

本発明において、基板と酸炭化ケイ素層との界面は、シリカ濃度が、ガラス基板のシリカ濃度と界面近傍における極小値のシリカ濃度との間に正確に中間にある深さであると定義される。層の総厚Eに対応するこの深さの測定は、図1の試料のシリカ(SiO_2)含量の変動を示す図2で明らかにされる。鉱物ガラス基板のシリカ含量は SiO_{2S} に等しく、界面近傍における極小値に相当するシリカ含量は SiO_{2M} に等しい。ガラス基板と、CVDによって堆積される層との界面は、シリカ含量($\text{SiO}_{2\text{intermediate}}$)が SiO_{2S} と SiO_{2M} とから等距離にある深さに配置されているものと定義される。 $\text{SiO}_{2\text{intermediate}}$ に相当するこの深さEは図1に報告されている。20

【0016】

酸炭化ケイ素層の炭素含量もSIMSによって割り出される。これは本出願では、ケイ素原子数に対する炭素原子数の比(C/Si原子比)によって表される。

【0017】

図1は例えば、本発明による試料の(SIMS分析中の)アブレーション時間の関数としてのC/Si比を示す。周知のように(×軸上で示された)アブレーション時間は、被分析深さに対して比例し、比例係数は試験条件、及び試料の性質及び特性に依存する。この図面からは、存在し得る炭素含有汚染物質及び/又は周囲雰囲気に由来する吸着された CO_2 に起因して、C/Si比が表面では極めて高いことが観察される。 P_1 と P_2 との間の、表面の近くの層内では、C/Si比は比較的低く(0.2オーダー)、次いで深さに伴って増大し、深さ P_2 では0.4の値を超える、深さ P_3 からは0.5の値を超える。C/Si比は深さ P_4 までこの値を上回ったままであり、次いでガラス基板に到達するとゼロに向かう。30

【0018】

冒頭で既に説明したように、本発明は、炭素に富んだ酸炭化ケイ素薄層の黄色の色彩が、シリカ又はケイ素から成る炭素に乏しい薄層を堆積させることによって減衰又は排除され得るという観察に基づいている。

【0019】

本出願において、この黄色の色彩は周知のように、層の堆積後、板ガラス上で行われた測定から、CIE $L^*A^*b^*$ (以降CIELab)比色分析システムを使用して定量化される。CIELabシステムは、明るさを特徴づける軸 L^* 、赤/緑軸 a^* 、及び青/黄軸 b^* を有する球体の形状を成す色空間を定義する。 0 を上回る a^* 値は赤成分を有する色に相当し、負の a^* 値は緑成分を有する色に相当し、正の b^* 値は黄成分を有する色に相当し、そして負の b^* 値は青成分を有する色に相当する。40

【0020】

一般に、 a^* 値及び b^* 値が低い、つまりゼロに近い値を有する灰色又は無色の層が求められることになる。

【0021】

本発明の板ガラスは好ましくは、 b^* 値(CIELab、イルミナントD65)が-2

50

~ + 3、特に - 1 . 5 ~ + 2 . 0 であり、そして a^* (C I E B a b、イルミナント D 6 5) 値が - 2 ~ + 2 、特に - 1 . 5 ~ + 1 . 5 である。これらの値は、Saint-Gobain Glass France社によってSGG Planilux(登録商標)の商品名で販売されているクリア・フロートガラスから形成された透明無色基板上に堆積された層を有する板ガラスに当てはまる。

【 0 0 2 2 】

本発明の別の主題は、上記の板ガラスを製造する方法である。

【 0 0 2 3 】

この方法は本質的に下記 2 つの連続工程 :

(a) 鉱物ガラス基板の表面を、エチレン (C_2H_4)、シラン (SiH_4)、二酸化炭素 (CO_2)、及び窒素 (N_2) を含有するガス流と温度 600 ~ 680 で接触させることによって、前記鉱物ガラス基板の表面の少なくとも一部上に、炭素に富む酸炭化ケイ素層を化学気相堆積 (CVD) する第 1 工程であって、この工程 (a) 中のエチレン / シラン (C_2H_4 / SiH_4) 体積比は 3 . 3 以下である、第 1 工程と、

(b 1) エチレン (C_2H_4)、シラン (SiH_4)、二酸化炭素 (CO_2)、及び窒素 (N_2) を含有するガス流によって、工程 (a) で得られた炭素に富んだ層上に炭素に乏しい酸炭化ケイ素層を温度 600 ~ 680 で化学気相堆積 (CVD) する第 2 工程であって、この工程 (b 1) 中のエチレン / シラン (C_2H_4 / SiH_4) 体積比は 3 . 4 以上である、第 2 工程、又は、

(b 2) 工程 (a) で得られた炭素に富んだ層上に、CVD、プラズマ促進CVD (PECVD)、又はマグネットロン・スペッタリングによってシリカ (SiO_2) 層を堆積させる第 2 工程と

を含む。

【 0 0 2 4 】

第 1 工程 (工程 (a)) は好ましくは、錫浴上に位置する炉内部のフロート・ガラス上で行われるか、又は炉から出た直後に行われる。1 つの特に有利な実施態様は、炉内部で CVD によって堆積を行うことにある。炉内部では、反応混合物及び堆積される層の化学組成を本質的に申し分なく制御するのに必須である、閉じ込められた雰囲気を形成することが比較的容易である。

【 0 0 2 5 】

上記堆積温度は、反応ガスがそこを通って到達するノズルのすぐ近く (離隔距離は 20 cm 未満) で測定された、錫浴の温度である。

【 0 0 2 6 】

2 つの層 (工程 (a) 及び (b 1)) が CVD によって堆積されるときには、2 つのノズルを互いに平行に、概ね 2 ~ 5 m の間隔を置いて配置する。この場合、リボンの移動方向で見て上流側に位置するノズルは最も深い層 / ゾーンを形成し、そして下流側に位置するノズルは最も浅い層 / ゾーンを形成する。

【 0 0 2 7 】

ノズルのそれぞれはガラス・リボンの全幅に及ぶことが好ましい。

【 0 0 2 8 】

注意すべき重要な点は、この方法は 2 つの酸炭化ケイ素層形成工程を含むものの、単一の酸炭化ケイ素層の、炭素に富むゾーンと、炭素に乏しいゾーンとに相当するこれらの 2 つの「層」は、最終生成物において互いに区別することができないことがある。

【 0 0 2 9 】

CVD による酸炭化ケイ素薄層の堆積は周知であり、ガラスの移動速度、炉温度、及び層の得ようとする所望の厚さの関数として、反応ガスの流量をどのように調節すべきかは当業者には明らかである。本発明の場合、工程 (a) 及び任意には (b 1) の試験条件は、堆積される $SiO_x C_y$ 層の厚さが工程 (b 1) 後で、10 ~ 200 nm、特に 20 ~ 100 nm、そして特に好ましくは 40 ~ 70 nm となるように調節されることが好ましい。これらの総厚範囲は、炭素に富んだ $SiO_x C_y$ ゾーンの下側にシリカ層を、CVD 以外

10

20

30

40

50

の方法によって堆積させる場合にも好ましい。

【0030】

工程(a)中のエチレン／シラン(C_2H_4 / SiH_4)体積比は好ましくは1~3.3、特に1.5~3.3である。シラン(SiH_4)に対する酸化ガス(CO_2)の比は概ね1~5.0、好ましくは1.5~1.0、特に2~6である。

【0031】

炭素に乏しい酸炭化ケイ素層を堆積させる際には(工程(b1))、エチレン／シラン(C_2H_4 / SiH_4)体積比は好ましくは3.5~6、特に3.7~5.5である。

【0032】

シリカ層のCVD(工程(b2))は、テトラエトキシシランを前駆体として使用して従来通り行われる。10

【0033】

本発明の板ガラスを製造する方法はまた、工程(b1)又は(b2)の後で、酸炭化ケイ素層を支持する基板をアニール且つ／又は成形する第3工程(工程(c))を含む。この工程(c)中、基板は温度580~700、好ましくは600~680にもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【0034】

【図1】図1は、本発明による板ガラスのSIMSスペクトルを示している。

【図2】図2は、図1の試料のシリカ(SiO_2)含量の変動を示している。20

【図3】図3は、比較例のSIMSスペクトルを示している。

【発明を実施するための形態】

【0035】

例

クリア・フロートガラス(Planilux(登録商標))から形成された基板上に、それぞれ幅3.3mの2つの平行なCVDノズルを用いて、それぞれ648及び638の温度(ノズルのすぐ近くの錫浴の温度)で、CVD(C_2H_4 、 SiH_4 、 CO_2 、及び N_2)によって本発明による板ガラスを調製する。リボン幅は3.6mであり、その厚さは2.5mmであり、そしてその移動速度は15m/分である。2つのノズルは互いに3mの間隔を置いて、ガラス形成炉の内部に位置する。30

【0036】

第1の上流側ノズルは下記の反応ガス混合物を供給する：

SiH_4 : 14 nL/分、 CO_2 : 30 nL/分、 C_2H_4 : 39 nL/分(希釈剤 N_2 中) (C_2H_4 / SiH_4 体積比 = 2.79)。

【0037】

第1ノズルよりも下流側の第2ノズルは下記の反応ガス混合物を供給する：

SiH_4 : 14 nL/分、 CO_2 : 30 nL/分、 C_2H_4 : 52 nL/分(希釈剤 N_2 中) (C_2H_4 / SiH_4 体積比 = 3.71)。

【0038】

同じ試験条件下で比較板ガラスを製造する。この比較例は、第2ノズルが第1ノズルと同一のガス混合物、つまり下記混合物：40

SiH_4 : 14 nL/分、 CO_2 : 30 nL/分、 C_2H_4 : 39 nL/分(希釈剤 N_2 中) (C_2H_4 / SiH_4 体積比 = 2.79)

を供給するという事実によってのみ、本発明に基づく例と異なっている。

【0039】

全ての板ガラスに640の温度で8分間にわたってアニール工程を施す。

【0040】

図1は、本発明による板ガラスのSIMSスペクトルを示している。ここで($P_2 - P_1$)/ E 比は約29%に等しく、そして($P_4 - P_3$)/ E 比は約46%に等しい。

【0041】

図3は、比較例のSIMSスペクトルを示している。この試料の酸炭化ケイ素層は、表面ゾーン内及びより深いゾーン内の両方に高い炭素含量 ($C/Si > 0.4$) を有している。 P_1 、 P_2 、及び P_3 の値を割り出すことは不可能である。

【0042】

表1は例及び比較例に従って得られる板ガラスに対応するパラメータ a^* 及び b^* (CIELab) の値を示す。

【0043】

無炭素又は炭素に乏しい表面層を欠いている比較例の試料は、顕著な黄色の色彩 ($b^* = 3.52$) を有することが判る。この値は、本発明に基づく例には炭素に乏しい層が存在することにより、本発明に基づく例では著しく低減されている ($b^* = 1.39$)。 10

【表1】

表1

	本発明に基づく実施例	比較例
光透過率	82.08%	78.57%
a^*	-0.95	-1.09
b^*	1.39	3.52
TEMによって測定された総厚	60.8 nm	54 nm

20

【図1】

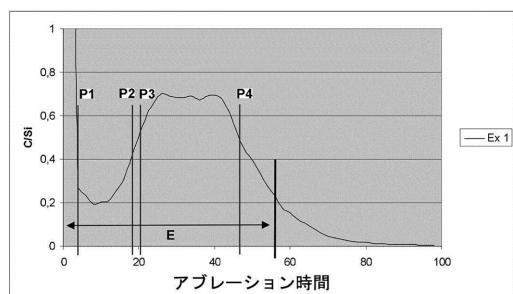


Figure 1

【図3】

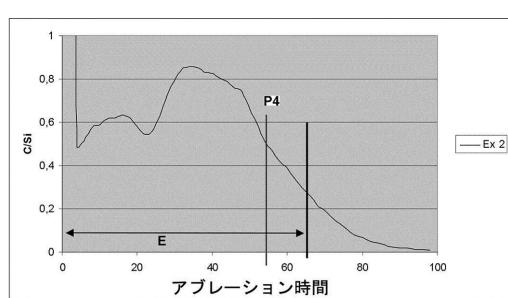


Figure 3

【図2】

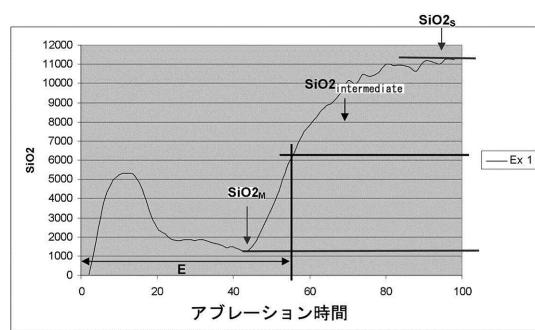


Figure 2

フロントページの続き

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 クレール トゥーマゼ

フランス国, エフ - 75002 パリ, リュ ドゥ クレリー 25

(72)発明者 マルティン メルハ-

ドイツ連邦共和国, 52134 ヘルツォーゲンラート, アウフ デア ピーフ 16

(72)発明者 アルノー ウイニヤール

フランス国, エフ - 60200 コンピエーニュ, リュ フィリップ オーギュスト 10

(72)発明者 ラファエル ランテ

ドイツ連邦共和国, 50134 ヘルツォーゲンラート, ブラバントシュトラーセ 10 - 18

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開昭59-058065(JP,A)

特開平05-208849(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 17/00 - 17/44

B32B 17/06