

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5603010号
(P5603010)

(45) 発行日 平成26年10月8日(2014.10.8)

(24) 登録日 平成26年8月29日(2014.8.29)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 17/36 (2006.01)

C O 3 C 17/36

請求項の数 6 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2008-539479 (P2008-539479)	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成18年11月8日(2006.11.8)		サン-ゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2009-514770 (P2009-514770A)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(43) 公表日	平成21年4月9日(2009.4.9)		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2006/051152	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02007/054656		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成19年5月18日(2007.5.18)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成21年10月23日(2009.10.23)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	0553386	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成17年11月8日(2005.11.8)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(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】 基板の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

互い違いの、赤外線及び/又は太陽光線で反射的性質を有する n 個の機能層 (40) と、
($n+1$) 個の誘電体膜 (20、60) (ここで $n=1$) とを含む薄膜多層コーティング
が取り付けられた基板 (10) であって、

前記薄膜多層コーティングは、真空スパッタリングにより該基板 (10) の上に沈積
せられており、

該機能層は、銀又は銀を含む金属合金をベースにした金属機能層であり、かつ

該誘電体膜は、誘電体材料でできた少なくとも1つを含む1つの層もしくは複数の層 (22、24、62、64) からなり、従って各機能層 (40) は、少なくとも2つの誘電
体膜 (20、60) の間に置かれており、そして少なくとも1つの機能層 (40) は、該
機能層と直接接触した少なくとも1つの境界層 (32、52) からなるブロッカー膜 (30、50) を含み、かつ TiO_x で作製された前記境界層 (32、52) は部分的に酸化
され、ここで $1.5 \leq x \leq 1.98$ である、基板 (10) を製造するに当たって、

前記境界層 (32、52) を、セラミックターゲットを使用して非酸化雰囲気中で沈着
させることを特徴とする基板 (10) の製造方法。

【請求項 2】

多層コーティングは、3つの膜 (20、60、100) と互い違いの2つの機能層 (40、80) を含むことを特徴とする、請求項1に記載の基板 (10) の製造方法。

【請求項 3】

10

20

境界層(32、52)は、5nm未満の幾何学的厚さを有することを特徴とする、請求項1又は2に記載の基板(10)の製造方法。

【請求項4】

境界層(32、52)は、次の物質：V、Mn、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Taの少なくとも1つ、又はこれらの物質の少なくとも1つをベースにした合金から選択される1つ又はそれ以上の他の化学元素を含むことを特徴とする、請求項1～3のいずれか1項に記載の基板(10)の製造方法。

【請求項5】

ブロッカー膜(30、50)は、1つ又はそれ以上の他の層をさらに含むことを特徴とする、請求項1～4のいずれか1項に記載の基板(10)の製造方法。

10

【請求項6】

ブロッカー膜(30、50)は0.5～5nmの幾何学的厚さを有し、さらには、少なくとも2つの層を含む場合、1～10nmの厚さを有することを特徴とする、請求項1～5のいずれか1項に記載の基板(10)の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明基板、特にガラスのような剛性無機材料でできたものであって、太陽放射線及び/又は長波長の赤外線に作用し得る少なくとも1つの金属型の機能層を含む薄膜多層コーティングで被覆された基板に関する。

20

【0002】

さらに詳しくは、本発明は、断熱及び/又は日光防御ガラスユニットを製造するためのかかる基板の使用に関する。これらのガラスユニットは、特にエアコンへの負荷を減らし及び/又は過度の加熱を低下させること(「日光制御」ガラスと呼ばれるガラス)及び/又は建物や車両の客室でのガラス表面の拡大する使用によりもたらされる外部に放散されるエネルギー量を減少させること(「低E」又は「低放射率」ガラスと呼ばれるガラス)のために建物や車両の両方に取り付けることを意図している。

【背景技術】

【0003】

基板に上記のような性質を与えることが知られている1つの型の多層コーティングは、金属酸化物又は窒化物型の誘電体材料でできた2つの薄膜の間に置かれた少なくとも1つの金属機能層、例えば銀層からなる。この多層コーティングは一般に、真空技術、例えばスパッタリング、可能ならば磁氣的に増強されたか又はマグネトロンスパッタリングを使用して行われる連続的沈着操作により得られる。また、2つの非常に薄い膜が提供されてもよく、これらの膜は銀層のそれぞれの側に置かれる。ここで、下にある膜は、つなぎ、核形成、及び/又は沈着後に可能な熱処理をする時の保護のための保護層として存在し、上の層は、その上にくる酸化物層が酸素の存在下でスパッタリングにより沈着される場合に、及び/又は多層コーティングが沈着後に熱処理を受ける場合に、銀が傷害されるのを防ぐための「犠牲」又は保護層として存在する。

30

【0004】

したがって、1つまたは2つの銀ベースの機能層を有するこのタイプの多層コーティングは、ヨーロッパ特許EP-0611213、EP-0678484、及びEP-0638528から公知である。

40

【0005】

基板自体に固有の特徴、特に、美的特徴(ガラスが湾曲できるように)、機械的性質(より強くなるように)、又は安全特性(割れた断片が傷害を引き起こさないように)を得るためにも、現在この低放射率又は日光防御ガラスに対する需要が増加している。これは、ガラス基板が、曲げ、焼きなまし、又は強化タイプの自体公知の熱処理、及び/又は積層ガラスの生産に関連した処理を受けることを必要とする。

【0006】

50

次に、多層コーティングは、銀層タイプの機能層の完全性を保持するように、特にその損傷を防ぐように適合させなければならない。第1の解決策は、機能層の周りの上記の薄い金属層の厚さを大幅に上昇させることである。したがって、周囲の雰囲気から拡散し易く、及び/又は高温でガラス基板から移動し易い酸素が、これらの金属層により「捕捉」されるような対策が取られ、酸素が機能層に到達することなくこれらの金属層を酸化する。

【0007】

これらの層は、時に「ブロッキング層」又は「ブロッカー層」と呼ばれる。

【0008】

スズ層とニッケル-クロム層の間に銀層を有する「強化可能な」多層コーティングの説明については、特許出願EP-A-0506507を特に参照されたい。しかし、熱処理の前に被覆された基板は単に「半仕上げ」製品であることは明らかであり、その光学的特性のためにそのままではしばしば使用不可能であった。従って、平行して2つの型の多層コーティング、1つは湾曲していない/強化されていないコーティングで、もう1つは強化又は湾曲されるべきガラスを開発し製造することが必要であり、これは、特に原料管理と生産の点で複雑になる。

【0009】

特許EP-0718250で提唱された改良は、この制限を克服することを可能にした。この文献の教示によれば、薄膜多層コーティングを考案して、多層コーティングでいったん被覆した基板が熱処理を受けても受けなくても、その光学的性质及び熱的性质が実質的に変化しないようにすることができる。このような結果は、下記の2つの特性を組合せることにより達成される。

【0010】

一方では、高温の酸素拡散に対するバリアとして作用することができる材料でできた層を機能層の上に設けるが、この材料自体は、高温でもその光学的性质が変化するような化学的又は構造的変化を受けない。従ってこの材料は、窒化シリコン Si_3N_4 又は窒化アルミニウム AlN でもよい；そして

他方では、機能層が下の誘電体、特に酸化亜鉛 ZnO のコーティングと直接接触している。

【0011】

好ましくは、単一のブロッカー層（又は単層ブロッカーコーティング）も、1つもしくはそれ以上の機能層の上に提供される。このブロッカー層は、ニオブ Nb 、タンタル Ta 、チタン Ti 、クロム Cr 、もしくはニッケル Ni から選択される金属、又はこれらの金属の少なくとも2つをベースにした合金、特にニオブ/タンタル(Nb/Ta)合金、ニオブ/クロム(Nb/Cr)合金、もしくはタンタル/クロム(Ta/Cr)合金、もしくはニッケル/クロム(Ni/Cr)合金に基づく。

【0012】

この解決策は、熱処理後の基板において T_L レベル及びほとんど一定の外部反射の外観を維持することを可能とするが、さらに改良することができる。

【0013】

さらに、多層コーティングのより良好な抵抗率、すなわち低い抵抗率に対する研究は、継続している研究である。

【0014】

機能層の状態は、もちろん機能層の抵抗率の主要な要因であるため、多くの研究のテーマになっている。

【0015】

本発明者らは、抵抗率を改良するための別のアプローチ、すなわち機能層及びそれと直接隣接するブロッカー層の間の境界面の性質を探索することを選択した。

【0016】

国際特許出願WO2004/058660の先行技術は、オーバーブロッカー膜がおそ

10

20

30

40

50

らくは酸化勾配を有する NiCrO_x 単層である解決策を教示する。この文献によると、特定の沈着雰囲気を使用すると、機能層と接触しているブロッカー層の一部は、機能層からより遠いブロッカー層の部分より酸化されにくい。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

従って、本発明の目的は、上記したタイプの1つ又はそれ以上の機能層を含む新規タイプの多層コーティングを開発することにより、先行技術の欠点を修正することにある。この多層コーティングは、曲げ、強化、又は焼きなましタイプの高温熱処理を受けても、その光学的性質と機械的完全性を保持し、改良された抵抗率を有することができる。本発明は特に、意図した適用における通常の問題に対する適切な解答であり、薄膜多層コーティングの熱的性質と光学的性質との折衷を開発することからなる。

10

【0018】

実際、抵抗率、赤外線反射特性、及び多層コーティングの放射率を改良することは通常、この多層コーティングの光の透過率と薄い色の反射の悪化を引き起こす。

【課題を解決するための手段】

【0019】

したがって、本発明の主題は、その広い意味で、赤外線及び/又は太陽光線で反射的性質を有する n 個の機能層の1変更、特に銀又は銀を含む金属合金をベースにした金属機能層と、 $(n+1)$ 個の誘電体膜(ここで $n \geq 1$ であり、 n はもちろん整数である)とを含む薄膜多層コーティングが取り付けられた基板、特にガラス基板であって、該誘電体膜は、誘電体材料でできた少なくとも1つを含む1つの層もしくは複数の層からなり、従って各機能層は、少なくとも2つの誘電体膜の間に置かれている基板にあり、少なくとも1つの機能層は、該機能層と直接接触した少なくとも1つの境界層からなるブロッカー膜を含み、この境界層は酸化チタン TiO_x をベースにしていることを特徴とする。

20

【0020】

従って、本発明は、少なくとも1つの層を有する機能層のためのブロッカー膜を提供することであり、このブロッカー膜は、機能層の下(「アンダーブロッカー」膜)及び/又は機能層の上(「オーバーブロッカー」膜)に位置している。

【0021】

30

従って、本発明者らは、機能層と直接接触している層の酸化状態及びさらには酸化の程度が、層の抵抗率に大きな影響を与え得るという事実を考慮した。

【0022】

本発明は、2つの膜の間に置かれた単一の「機能」層を含む多層コーティングにのみ適用されるのではない。本発明はまた、複数の機能層、特に、3つの膜と互い違いの2つの機能層、又は4つの膜と互い違いの3つの機能層、又はさらには5つの膜と互い違いの4つの機能層、を有する多層コーティングにも適用される。

【0023】

複数の機能層を有する多層コーティングの場合、少なくとも1つの機能層、好ましくは各機能層は、本発明のアンダーブロッカー膜及び/又はオーバーブロッカー膜、すなわち少なくとも2つの別々の層を含むブロッカー膜を備えている。

40

【0024】

1つの具体的な実施態様において、境界層は部分的に酸化されている。従って、この層は、化学量論的ではなく、 MO_x タイプの非化学量論型、好ましくは半化学量論型で沈着しており、ここで、 M は物質を表し、 x は酸化チタン TiO_2 の化学量論量とは異なる数、すなわち2ではなく好ましくは2未満、特に酸化物の通常化学量論の $0.75 \sim 0.99$ 倍である。 TiO_x は特に、 $1.5 \leq x \leq 1.98$ 、又は $1.5 < x < 1.7$ 、又はさらに $1.7 \leq x \leq 1.95$ であるようなものである。

【0025】

境界層は、好ましくは、5 nm未満、好ましくは $0.5 \sim 2$ nmの幾何学的厚さを有し

50

、したがって、ブロッカー膜は、好ましくは5 nm未満、好ましくは0.5 ~ 2 nmの幾何学的厚さを有する。しかし、この厚さは、別の層がブロッカー膜に提供されるなら、境界層の厚さより厚く、特にその2倍であってもよい。

【0026】

本発明の基礎となる作用は、電子エネルギー損失分光法(EELS)と組合せた透過型電子顕微鏡(TEM)を使用して、機能層と接触した及びブロッカー膜と接触した局所的化学分析により確認されることができる。

【0027】

本発明の境界層は、以下の物質: Ti、V、Mn、Co、Cu、Zn、Zr、Hf、Al、Nb、Ni、Cr、Mo、Taの少なくとも1つ、又はこれらの物質の少なくとも1つをベースにした合金から選択される1つ又はそれ以上の化学元素を含むことができる。

10

【0028】

さらに、本発明のブロッカー膜は、TiO_x境界層よりも機能層からさらに離れて、1つ又はそれ以上の他の層、例えば金属層、特にチタン金属Ti層をさらに含んでよい。

【0029】

本発明のガラスは、少なくとも、任意に少なくとも1つの他の基板と組合せた、本発明の多層コーティングを支持する基板が組み込まれている。各基板は、透明でも着色されていてもよい。基板の少なくとも1つは、特にバルク着色したガラスでできていてもよい。着色の種類の選択は、光の透過率のレベル、及び/又はその製造が完了した時のガラスについて所望な外観の色に依存するであろう。

20

【0030】

したがって、車両に取り付けるガラスについて基準は、フロントガラスが、ある基準では光の透過率 T_L が約75%で、別の基準では70%であるように規制するが、例えば横窓やサンルーフについてはこのようなレベルの透過率は必要ではない。使用可能な着色ガラスは、例えば、4 mmの厚さについては T_L が65% ~ 95%、エネルギー透過率 T_E が40% ~ 80%、透過の主波長が470 nm ~ 525 nmで、光源D₆₅下で透過純度が0.4% ~ 6%であることと関連する。なお、これは、(L, a*, b*)カラーシステムでは、a*値及びb*値がそれぞれ-9 ~ 0と-8 ~ +2の透過値を「与える」ことができる。

【0031】

30

建物に取り付けるガラスについては、好ましくは、「低E」応用の場合は光の透過率 T_L が少なくとも75%またはそれ以上で、「日光制御」応用については光の透過率 T_L は少なくとも40%またはそれ以上である。

【0032】

本発明のガラスは、積層構造を有してよく、特にガラス/薄膜多層コーティング/シート/ガラスのタイプの構造を有するように、ガラスタイプの少なくとも2つの剛性の基板と、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーシートを組合せたものが挙げられる。ポリマーは特に、ポリビニルブチラル(PVB)、エチレン/酢酸ビニル(EVA)、ポリエチレンテレフタレート(PET)、又はポリ塩化ビニル(PVC)がベースであってもよい。

【0033】

40

ガラスはまた、非対称積層ガラス構造と呼ぶものを有してよく、これは、ガラス型の剛性基板をエネルギー吸収性を有するポリウレタン型の少なくとも1つのポリマーシートを組合せており、「自己回復」性を有する別のポリマー層が任意に組合せられる。この種のガラスについてのさらなる詳細については、特許EP-0132198、EP-0131523、及びEP-0389354を特に参照されたい。したがって、ガラスは、構造: ガラス/薄膜多層コーティング/ポリマーシートを有してもよい。

【0034】

積層構造において、多層コーティングを支持する基板は、好ましくはポリマーシートと接触している。

【0035】

50

本発明のガラスは、熱処理を受けても薄膜多層コーティングが損傷されないことが可能である。そのため、ガラスは、湾曲しているか及び／又は強化されていることが可能である。

【0036】

ガラスは、多層コーティングを備えた単一の基板からなる時、湾曲されるか及び／又は強化されてよい。このようなガラスは、「モノリシック」ガラスと呼ばれる。特に車両の窓を製造するためにガラスが湾曲しているとき、薄膜多層コーティングは、好ましくは、少なくとも部分的には非平面の面上にある。

【0037】

ガラスはまた、多重ガラスユニット、特に2重ガラスユニットであってもよく、少なくとも基板は、湾曲した及び／又は強化された多層コーティングを支持している。これは、多重ガラス構成では、中間のガス充填スペースに面するように多層コーティングが配置されるときに好ましい。

【0038】

ガラスがモノリシックであるか又は2重ガラスもしくは積層ガラス型の多重ガラスの形である時、多層コーティングを支持する基板は少なくとも、湾曲したか又は強化されたガラスから作製されてもよく、基板は、多層コーティングが沈着される前か又はその後に湾曲させるか又は強化することができる。

【0039】

本発明はまた、本発明の基板を製造する方法に関する。本発明方法は、スパッタリングの真空法、任意にマグネトロンスパッタリングのタイプにより、特にガラスでできた基板の上に薄膜多層コーティングを沈着させることを含む。

【0040】

次いで、被覆基板について、曲げ、強化、又は焼きなまし熱処理を、その光学的性質及び／又は機械的性質を損なうことなく実施できる。

【0041】

しかし、1つもしくはそれ以上の第1の層について、別の方法で、例えば熱分解型又はCVD型の熱分解法により沈着できることは排除されない。

【0042】

境界層は、セラミックターゲットを使用して、好ましくは希ガス(H e、N e、X e、A r、又はK r)からなる非酸化性雰囲気(すなわち、意図的な酸素の導入無し)中で沈着される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0043】

本発明の詳細と有利な特徴は、図面で例示される以下の非限定例により明らかであろう。

図1は、機能層が本発明のブロッカー膜で被覆された、単一の機能層を含む多層コーティングを示す。

図2は、機能層が本発明のブロッカー膜上に沈積された、単一の機能層を含む多層コーティングを示す。

図3は、本発明のオーバーブロッカー膜の上で、かつ本発明のアンダーブロッカー膜の下に沈着された単一の機能層を含む多層コーティングを示す。

図4は、本発明の境界層のオングストローム厚さの関数として、例5の多層コーティングの1平方()当たりの抵抗率オームを示す。

図5は、各機能層が本発明のアンダーブロッカー膜上に沈積された、2つの機能層を含む多層コーティングを例示する。

図6は、各機能層が本発明のアンダーブロッカー膜上に沈積された、4つの機能層を含む多層コーティングを例示する。

【0044】

理解し易くするために、図中の多層コーティングの種々の層の厚さは正しい比率で描か

10

20

30

40

50

れていない。

【0045】

図1と図2は、それぞれ、機能層にオーバーブロッカー膜が備わった時と、機能層にアンダーブロッカー膜が備わった時の、単一の機能層を含む多層コーティングの模式図を示す。

【0046】

以下の例1～例5及び例11～例13では、多層コーティングは、厚さ2.1mmの透明なソーダ石灰シリカガラスでできた基板である基板10の上に沈積される。この多層コーティングは、単一の銀ベースの機能層40を含む。

【0047】

機能層40の下に、複数の重なった誘電体ベースの層22、(23)、24からなる誘電体膜20があり、機能層40の上には、複数の重なった誘電体ベースの層62、64からなる誘電体膜60がある。

【0048】

例1～例3及び例11～例13において、

層22は Si_3N_4 をベースにし、物理的厚さ20nmを有し、

層24は ZnO をベースにし、物理的厚さ8nmを有し、

層62は ZnO をベースにし、物理的厚さ8nmを有し、

層64は Si_3N_4 をベースにし、物理的厚さ20nmを有し、そして

層40は銀をベースにし、物理的厚さ10nmを有する。

【0049】

種々の例1～例3及び例11～例13において、ブロッカー膜の性質と厚さのみが変化する。

【0050】

例1と例11の場合、これらの例は比較例であり、各ブロッカー膜50、30は、それぞれ、酸化も窒化もされていないチタン金属から作製された単一の金属層を含み、この層は純粋なアルゴン雰囲気下で沈着されている。

【0051】

例2と例12の場合、これらの例は本発明の例であり、各ブロッカー膜50、30は、純粋なアルゴン雰囲気下でセラミックカソードを使用して沈着された、厚さ1nmの化学量論的な酸化チタン TiO_x である酸化物で作製された境界層、それぞれ52、32、を含む。

【0052】

例3と例13の場合、これらの例は本発明の例であり、各ブロッカー膜50、30は、純粋なアルゴン雰囲気下でセラミックカソードを使用して沈着された、厚さ2nmの化学量論的な酸化チタン TiO_x である、各酸化物境界層52、32を含む。

【0053】

これらのすべての例で、多層コーティングの連続した層は、マグネトロンスパッタリングにより沈着されるが、それらの層が十分に制御された方法で十分に制御された厚さで沈着されるなら、任意の他の沈着法が使用されてもよい。

【0054】

沈着装置は、適当な物質でできたターゲットであって、その下に基板1が連続して通過するターゲットを備えたカソードが配備された少なくとも1つのスパッタリングチャンバーを含む。各層の沈着条件は、以下の通りである：

【0055】

銀ベースの層40は、銀ターゲットを使用して、0.8Paの圧力下で純粋なアルゴン雰囲気中で沈着される；

【0056】

ZnO ベースの層24と62は、亜鉛ターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、0.3Paの圧力下でアルゴン/酸素雰囲気中で沈着される；及び

10

20

30

40

50

【 0 0 5 7 】

Si_3N_4 ベースの層 2 2 と 6 4 は、アルミニウムドーブのケイ素ターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、0 . 8 P a の圧力下でアルゴン / 窒素雰囲気中で沈着される。

【 0 0 5 8 】

所望の層厚さを得るために、基板 1 0 の出力密度とラン速度は公知の方法により調整される。

【 0 0 5 9 】

各例について、熱処理の前 (B H T) と熱処理の後 (A H T) に各多層コーティングの抵抗が測定された。

10

【 0 0 6 0 】

適用される熱処理は、各場合に 6 2 0 で 5 分の加熱と、その後の、周囲空気 (約 2 5) 中で急速に冷却することとなる。

【 0 0 6 1 】

抵抗測定の結果を 1 平方 () 当たりのオームの抵抗率 R に変換し、以下の表に示す。

【 0 0 6 2 】

【 表 1 】

第 1 表 : オーバブロック膜 5 0

	R_{BHT} (オーム / □)	R_{AHT} (オーム / □)
例 1	8 . 3	4 . 8
例 2	5 . 1	4
例 3	5	4

20

【 0 0 6 3 】

TiO_x 境界層の場合、例 1 の熱処理前の抵抗率値と例 2 と例 3 の熱処理前の抵抗率値との比較は、例 2 と例 3 の抵抗率の改善を明瞭に示し、それらの抵抗率値は例 1 のものよりはるかに低い。

【 0 0 6 4 】

従って、チタン金属層の代わりに銀ベースの金属機能層の上に沈着された TiO_x 層の存在は、熱処理前又は熱処理無しの抵抗率を改善する。

30

【 0 0 6 5 】

例 1 の熱処理後の抵抗率値と例 2 と例 3 の熱処理後の抵抗率値との比較は、例 2 と例 3 の場合の抵抗率の改善を明瞭に示し、それらの抵抗率値は例 1 で得られたものより低い。

【 0 0 6 6 】

これらの結果は、オーバブロック膜中の銀ベースの機能金属層との境界面における酸化状態の強い影響を証明している。

【 0 0 6 7 】

したがって、オーバブロック膜の場合、銀ベースの層との境界面におけるチタンの酸化状態は抵抗率を改善し、一方、金属状態は抵抗率に有害である。

40

【 0 0 6 8 】

このことを確認するため、本発明者らは、例 3 と同じ方法で沈着を行ったが、但し、 TiO_x でできた境界層 5 2 を沈着するための雰囲気を変更した : 本発明者らは、非酸化雰囲気から、アルゴンフラックス 1 5 0 s c c m について酸素フラックス 1 s c c m であるわずかに酸化性の雰囲気に移行した。

【 0 0 6 9 】

本発明者らは、ほんのわずかな酸化状態のみでも、多層コーティングの抵抗率が、例 1 の場合よりはるかに高くなったことを観察した。

【 0 0 7 0 】

50

銀との境界面における抵抗率のこの低下の基本的な機構は、完全には理解されていない。おそらく、化学反応及び／又は酸素の拡散があると考えられる。

【 0 0 7 1 】

電子エネルギー損失分光法 (EELS) を使用して、ブロッカー膜のプロフィールを例 3 の比較例から得た。この実験は、この比較例で機能層の近くで酸素シグナルが検出されることを示した。

【 0 0 7 2 】

【 表 2 】

第 2 表 : アンダーブロッカー膜 3 0

	R_{BHT} (オーム/□)	R_{AHT} (オーム/□)	$T_{L,BHT}$ (%)	$T_{L,AHT}$ (%)
例 1 1	8	4. 8	8 1. 4	8 4. 5
例 1 2	7. 7	5		
例 1 3	6. 7	4. 7	8 2. 9	8 7. 3

【 0 0 7 3 】

アンダーブロッカー膜は、その下の酸化物層 (この場合は酸化亜鉛ベース) 上の銀のヘテロエピタキシーに影響を与えるため、アンダーブロッカー膜の場合はオーバーブロッカーの場合より一層複雑である。

【 0 0 7 4 】

オーバーブロッカー膜と異なり、アンダーブロッカー膜は一般に、酸素含有プラズマ雰囲気には暴露されない。これは、アンダーブロッカー膜が非酸化及び／又は非窒化チタン金属で作製される時、アンダーブロッカー膜はもちろん銀ベースの機能層との境界面で酸化も窒化もされないことを意味する。

【 0 0 7 5 】

従って、金属ブロッカー層と金属機能層との間の酸化物境界層の沈着は、アンダーブロッカー膜と機能金属層との境界面で酸素含量を制御する唯一の方法である。

【 0 0 7 6 】

TiO_x 境界層の場合、例 1 1 の熱処理前の抵抗率値と例 1 2 と例 1 3 の熱処理前の抵抗率値との比較は、例 1 2 と例 1 3 の抵抗率の改善を明瞭に示し、これらの抵抗率値は例 1 1 のものよりはるかに低い。

【 0 0 7 7 】

従って、チタン金属層の代わりに、そして銀ベースの金属機能層の下に沈着された TiO_x 層の存在は、熱処理前又は熱処理無しの抵抗率を改善する。

【 0 0 7 8 】

例 1 1 の熱処理後の抵抗率値と例 1 2 と例 1 3 の熱処理後の抵抗率値との比較は、例 1 2 と例 1 3 の場合の抵抗率の改善を明瞭に示し、これらの抵抗率値は例 1 1 で得られたものと同等である。

【 0 0 7 9 】

これらの結果はまた、アンダーブロッカー膜中で銀ベースの機能金属層との境界面における酸化状態の強い影響を証明している。

【 0 0 8 0 】

したがって、アンダーブロッカー膜の場合にも、銀ベースの層とのこの境界面におけるチタンの酸化状態は抵抗率を改善し、一方、金属状態は抵抗率に有害である。

【 0 0 8 1 】

さらに、 TiO_x 境界層 3 2 の存在は、熱処理前と熱処理後の両方の光の透過率を改善する。

【 0 0 8 2 】

10

20

30

40

50

最後に、多層コーティング側の反射の比色測定は、例 1 3 の場合、L a b システムの a * 値と b * 値は好適な「色パレット」内に有り、すなわち、a * 値がほぼ 0 で b * 値がほぼ - 3 . 5 であり、一方、例 1 1 の場合、a * 値がほぼ 1 . 2 で b * 値がほぼ - 6 . 8 であることを示した。

【 0 0 8 3 】

薄膜多層コーティングについて通常行われる種々の試験 (T a b e r 試験、E r i c h s e n ブラシ試験など) に対する機械的耐性の結果はあまり良くないが、これらの結果は多層コーティングの最上層上の保護層の存在により改善される。

【 0 0 8 4 】

本発明の例 4 と例 5 では、基板上に以下の順序で、図 1 の構成に似た構成を使用した： 10

S n O₂ベースの層 2 2；

T i O₂ベースの中間層 2 3 (図 1 には示していない)；

Z n Oベースの層 2 4；

銀ベースの機能金属層 4 0；

物理的厚さが 2 n m の、化学量論量の酸化チタン T i O_x で作製された境界層 5 2；

Z n Oベースの層 6 2；

S i₃N₄ベースの層 6 4；及び

物理的厚さが 3 n m の、亜鉛混合酸化物をベースにした保護層。

【 0 0 8 5 】

例 4 と例 5 の場合 (これらの例は本発明の例である)、各ブロッカー膜 5 0 は、純粋なアルゴン雰囲気下でセラミックカソードを使用して沈着された厚さ 2 n m の酸化物境界層 5 2 (ここでは化学量論的酸化チタン T i O_x) を含む。 20

【 0 0 8 6 】

層 2 4、4 0、5 2、6 2、及び 6 4 を前記したように沈着した。

【 0 0 8 7 】

S n O₂ベースの層 2 2 は、金属スズターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、0 . 3 P a の圧力でアルゴン / 酸素雰囲気中で沈着し、T i O₂ベースの層 2 3 は、金属スズターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、0 . 3 P a の圧力でアルゴン / 酸素雰囲気中で沈着した。

【 0 0 8 8 】

下記の第 3 表は、本発明の例 4 と例 5 の両方の層の物理的厚さ (ナノメートル) を要約し、第 4 表はこれらの例の基本的特徴を示す。 30

【 0 0 8 9 】

【 表 3 】

第 3 表

層	例 4	例 5
2 2	9	1 2
2 3	1 1	1 2
2 4	5	6
4 0	1 4	1 . 5
5 2	2	2
6 2	8	7
6 4	4 0	3 2

【 0 0 9 0 】

さらに、例 5 のものと同じ多層コーティングを沈着して例 5 の比較例を作製したが、本例では、層 5 2 は厚さ 2 n m の酸化チタンの形で沈着せず、厚さ 0 . 5 n m の金属チタンの形で、不活性 (アルゴン) 雰囲気中で沈着した。 50

【 0 0 9 1 】

【 表 4 】

第 4 表

	R_{BHT} (オーム/□)	$T_{L,BHT}$ (%)	a^*	b^*
例 4	2	78.5	1	-5
例 5	3.5	88	1.5	-6.5
比較例 5	3.8	88	2.5	-6

10

(色は多層側の反射で観察されたものである)

【 0 0 9 2 】

この比較例の特性は、多層コーティングの抵抗率に対する、及び比色測定に対する本発明の境界層のプラスの作用を明瞭に示す。

【 0 0 9 3 】

この作用をさらによく理解できるように、境界層の厚さを 0.5 ~ 3 ナノメートルの間で変化させて、例 5 に基づき一連の試験を行った。

【 0 0 9 4 】

得られた抵抗率を図 4 に示す。この図は、試験した範囲内の境界層の厚さに無関係に、得られた抵抗率がほぼ一定（これは約 3.5 ~ 3.7 / である）であることを示す。

20

【 0 0 9 5 】

同じタイプの多層コーティングを使用するが、比較例 5 の場合のように、境界層の代わりに金属 Ti ブロッカー層を使用して、および同じ厚さ範囲で金属 Ti ブロッカーの厚さを変化させて、範囲の一端から他端まで数オームの変化が観察されることがわかった。

【 0 0 9 6 】

アンダーブロッカー膜 30 とオーバーブロッカー膜 50

図 3 は、単一の機能層 40 を含む多層コーティングに対応する本発明の 1 実施態様を示す。機能層 40 にアンダーブロッカー膜 30 とオーバーブロッカー膜 50 が設けてある。

30

【 0 0 9 7 】

一方で例 2、例 3 と他方で例 12、例 13 の多層コーティングについて、得られる作用は累積性であり、多層コーティングの抵抗率がさらに改善されることがわかった。

【 0 0 9 8 】

機械的耐性を改善するために、多層コーティングは、混合酸化物、例えば混合スズ亜鉛酸化物をベースにした保護層 200 で覆われる。

【 0 0 9 9 】

いくつかの機能層を含む例もまた作製した。これらの例は、前記したものと同じ結論を与える。

【 0 1 0 0 】

40

したがって、図 5 は、2 つの銀ベースの機能金属層 40、80 と 3 つの誘電体膜 20、60、100 を有する 1 実施態様を示す。これらの層膜は、それぞれ複数の層 22、24 ; 62、64、66 ; 102、104 からなり、従って各機能層は少なくとも 2 つの誘電体膜の間に置かれる：

銀ベースの層 40、80 は、銀ターゲットを使用して、0.8 Pa の圧力下で純粋なアルゴン雰囲気中で沈着される；

層 24 ; 62、66 ; 102 は ZnO ベースであり、亜鉛ターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、0.3 Pa の圧力下でアルゴン / 酸素雰囲気中で沈着される；及び

層 22、64、及び 104 は Si₃N₄ ベースであり、アルミニウムドーパのケイ素ター

50

ゲットを使用して反応性スパッタリングにより、 0.8 Pa の圧力下でアルゴン/窒素雰囲気中で沈着される。

【0101】

多層コーティングは、混合酸化物、例えば混合スズ亜鉛酸化物をベースにした保護層200で覆われる。

【0102】

各機能層40、80は、これらの機能層と直接接触した酸化チタン TiO_x でできた境界層32、72からそれぞれ構成されるアンダーブロッカー膜30、70上に沈積される。

【0103】

図6もまた1実施態様を示す。この場合、4つの銀ベースの機能金属層40、80、120、160、及び5つの誘電体膜20、60、100、140、180を有し、また、これらの層膜は、それぞれ、複数の層22、24；62、64、66；102、104、106；142、144、146；182、184からなり、従って各機能層は少なくとも2つの誘電体膜の間に置かれる：

銀ベースの層40、80、120、160は、銀ターゲットを使用して、 0.8 Pa の圧力下で純粋なアルゴン雰囲気中で沈着される；

層24；62、66；102、106；142、146；182は ZnO ベースであり、亜鉛ターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、 0.3 Pa の圧力下でアルゴン/酸素雰囲気中で沈着される；及び

層22、64、104、144、及び184は Si_3N_4 ベースであり、ホウ素ドーブ又はアルミニウムドーブのケイ素ターゲットを使用して反応性スパッタリングにより、 0.8 Pa の圧力下でアルゴン/窒素雰囲気中で沈着される。

【0104】

多層コーティングはまた、混合酸化物、例えば混合スズ亜鉛酸化物をベースにした保護層200で覆われる。

【0105】

各機能層40、80、120、160は、該機能層と直接接触した酸化チタン TiO_x でできた境界層32、72、112、152からそれぞれ構成されるアンダーブロッカー膜30、70、110、150上に沈積される。

【0106】

本発明を上記のように例を参照して説明した。当業者は、特許請求の範囲により規定される特許の範囲を逸脱することなく、本発明の種々の代替実施態様を作成できることを理解されたい。

【図面の簡単な説明】

【0107】

【図1】機能層が本発明のブロッカー膜で被覆された、単一の機能層を含む多層コーティングを示す断面図である。

【図2】機能層が本発明のブロッカー膜上に沈積された、単一の機能層を含む多層コーティングを示す断面図である。

【図3】本発明のオーバーブロッカー膜の上で、かつ本発明のアンダーブロッカー膜の下に沈着された単一の機能層を含む多層コーティングを示す断面図である。

【図4】本発明の境界層のオングストローム厚さの関数として、例5の多層コーティングの1平方()当たりの抵抗率オームを示すグラフである。

【図5】各機能層が本発明のアンダーブロッカー膜上に沈積された、2つの機能層を含む多層コーティングを例示する断面図である。

【図6】各機能層が本発明のアンダーブロッカー膜上に沈積された、4つの機能層を含む多層コーティングを例示する断面図である。

10

20

30

40

【図 1】

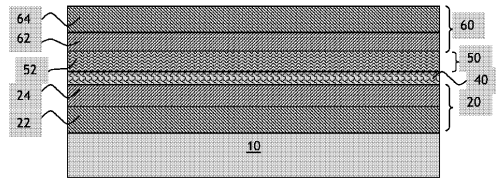


Fig. 1

【図 2】

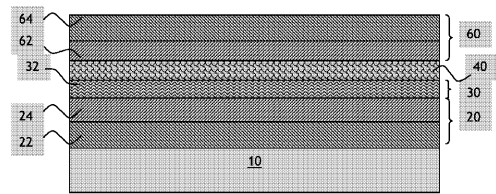


Fig. 2

【図 3】

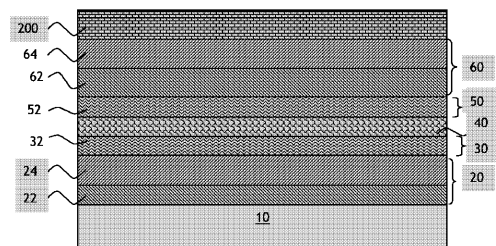


Fig. 3

【図 6】

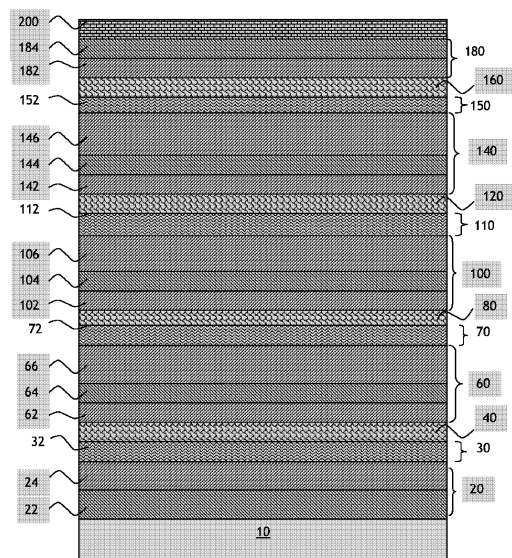


Fig. 6

【図 4】

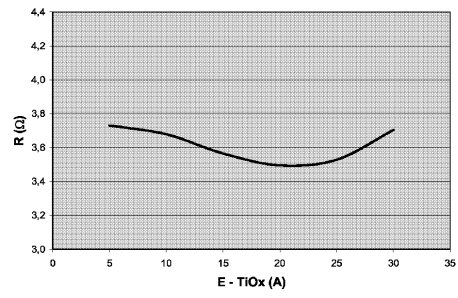


Fig. 4

【図 5】

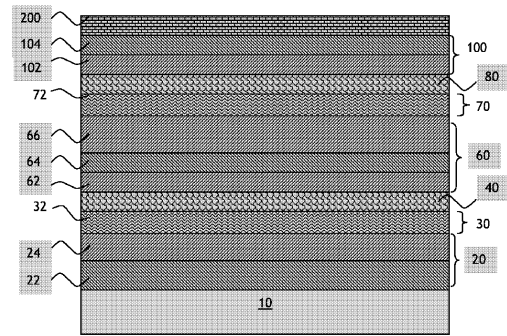


Fig. 5

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 マルタン, エステル

フランス国, エフ - 7 5 0 0 5 パリ, アブニユ デ ゴベラン 5

(72)発明者 マトマン, エリック

フランス国, エフ - 7 5 0 1 3 パリ, リュ ウードリー 2 0

(72)発明者 ロートレ, バスカル

フランス国, エフ - 7 5 0 1 0 パリ, リュ ペルドンヌ 2 2

(72)発明者 プティジャン, エリック

フランス国, エフ - 9 3 2 6 0 レ リラ, リュ ドゥ ロメンビル 4

(72)発明者 シュネーデ, ジョナサン

フランス国, エフ - 9 4 1 4 0 アルフォールビル, リュ エドゥアール ベラン 5 7

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開平 1 0 - 2 1 7 3 7 8 (J P , A)

特開 2 0 0 4 - 3 5 2 5 6 7 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 2 / 0 0 2 1 4 9 5 (U S , A 1)

特開 2 0 0 3 - 1 0 4 7 5 8 (J P , A)

特開平 0 2 - 2 3 9 1 3 5 (J P , A)

国際公開第 2 0 0 5 / 0 4 0 0 5 6 (W O , A 2)

国際公開第 2 0 0 5 / 0 0 9 9 1 4 (W O , A 2)

特開 2 0 0 3 - 0 0 2 6 9 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0