

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5474796号
(P5474796)

(45) 発行日 平成26年4月16日(2014.4.16)

(24) 登録日 平成26年2月14日(2014.2.14)

(51) Int. Cl. F I
CO3C 17/245 (2006.01) CO3C 17/245 A
CO3C 17/34 (2006.01) CO3C 17/34 Z

請求項の数 16 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2010-525029 (P2010-525029)	(73) 特許権者	000004008
(86) (22) 出願日	平成20年9月12日 (2008.9.12)		日本板硝子株式会社
(65) 公表番号	特表2010-538960 (P2010-538960A)		東京都港区三田三丁目5番27号
(43) 公表日	平成22年12月16日 (2010.12.16)	(74) 代理人	110000040
(86) 国際出願番号	PCT/US2008/076183		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
(87) 国際公開番号	W02009/036284	(72) 発明者	マイリ、カリ
(87) 国際公開日	平成21年3月19日 (2009.3.19)		アメリカ合衆国、53583 ウィスコンシン州、ソーク シティー、マルベリー
審査請求日	平成23年8月25日 (2011.8.25)		ストリート 240
(31) 優先権主張番号	60/972, 527	(72) 発明者	クリスコ、アネット
(32) 優先日	平成19年9月14日 (2007.9.14)		アメリカ合衆国、53583 ウィスコンシン州、ソーク シティー、ステート
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ロード 60 イー10248
(31) 優先権主張番号	61/039, 760		
(32) 優先日	平成20年3月26日 (2008.3.26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		
前置審査			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低保守コーティングおよび低保守コーティングの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンの両方からなる実質的に均質な機能フィルムを備えた低保守コーティングを主表面に有する基材であって、前記基材は、焼きなまし状態のガラスであり、前記機能フィルムは、厚さが150 未満であり、さらに前記低保守コーティングは、アセトン分解速度が 1.4×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高く、

前記機能フィルムのタングステン量は、金属のみの重量比が0.01~0.34であることを特徴とし、この比率は、フィルム中のタングステンの重量をフィルム中のチタンの重量で割ったものであり、

前記低保守コーティングは、前記基材と前記機能フィルムとの間にベースフィルムを備え、前記ベースフィルムと前記機能フィルムを合わせた厚さは、350 未満であることを特徴とする基材。

【請求項2】

前記基材は、風冷強化されたガラスであり、かつ、アセトン分解速度は、 4×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い請求項1に記載の基材。

【請求項3】

前記低保守コーティングは、平均表面粗さが0.35nm~3.0nmである請求項1または2に記載の基材。

【請求項4】

前記機能フィルムは、前記低保守コーティングの露出した最外面を限定する実質的に均質なフィルムである請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の基材。

【請求項 5】

不活性ガスおよび反応性ガスの両方が流れ込む雰囲気中で少なくとも一つのターゲットを用いて堆積した高速スパッタフィルムであるベースフィルムと、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンの両方からなる実質的に均質な機能フィルムとを備えた低保守コーティングを主表面に有する基材であって、前記不活性ガスの流入速度を前記反応性ガスの流入速度で割った値は、0.4 ~ 9 であり、前記機能フィルムは、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンの両方からなるスパッタ可能材料を有する少なくとも一つのターゲットから堆積した高速スパッタフィルムであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の基材。

10

【請求項 6】

前記低保守コーティングの平均表面粗さは、0.35 nm ~ 5.0 nm である請求項 5 に記載の基材。

【請求項 7】

前記機能フィルムを堆積する際に用いるスパッタ可能ターゲット材料は、i) 酸化物の形態のタングステン、ii) TiO および iii) TiO_2 を含む請求項 5 または 6 に記載の基材。

【請求項 8】

前記ベースフィルムが、シリカを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の基材。

20

【請求項 9】

前記ベースフィルムが、シリカおよびアルミナを含む請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の基材。

【請求項 10】

主表面に低保守コーティングが堆積された基材の製造方法であって、前記製造方法は、前記主表面にベースフィルムをスパッタ堆積し、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンの両方からなる実質的に均質な機能フィルムを前記ベースフィルムにスパッタ堆積することを含み、前記スパッタ堆積は、堆積後の前記低保守コーティングの平均表面粗さが 0.35 nm ~ 3.0 nm となるように行われ、前記基材は、焼きなまし状態のガラスであり、前記機能フィルムは、厚さが 150 未満であり、さらに前記低保守コーティングは、アセトン分解速度が 1.4×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高く、

30

前記スパッタ可能材料は、金属のみの重量比が 0.01 ~ 0.34 であることを特徴とし、この比率は、スパッタ可能材料中のタングステンの重量をスパッタ可能材料中のチタンの重量で割ったものであることを特徴とする製造方法。

【請求項 11】

前記機能フィルムの厚さの少なくとも一部は、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンの両方からなるスパッタ可能材料を有する一つ以上のターゲットをスパッタリングすることで堆積され、前記スパッタ可能材料は、i) 酸化物の形態のタングステン、ii) TiO および iii) TiO_2 を含む請求項 10 に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記スパッタ可能材料は、本質的に i) 酸化物の形態のタングステン、ii) TiO および iii) TiO_2 からなる請求項 11 に記載の製造方法。

40

【請求項 13】

前記スパッタ可能材料中の実質的に全てのタングステンは、酸化物の形態である請求項 11 または 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記ベースフィルムのスパッタ堆積は、不活性ガスおよび反応性ガスの両方が流れ込む雰囲気中で行われ、前記不活性ガスの流入速度を前記反応性ガスの流入速度で割った値は、0.4 ~ 9 である請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の製造方法。

【請求項 15】

50

前記不活性ガスは、アルゴンであり、前記反応性ガスは、酸素または窒素である請求項14に記載の製造方法。

【請求項16】

前記スパッタ堆積は、堆積後の前記低保守コーティングの平均表面粗さが0.35nm～1.5nmとなるように行われる請求項10～15のいずれかに記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願の相互参照]

本願は、2007年9月14日に提出された米国出願第60/972,527号および2008年3月26日に提出された米国出願第61/039,760号に基づく優先権を主張する。 10

【0002】

本発明は、基材のための薄膜コーティングを提供する。特に、本発明は、ガラスおよびその他の基材のための低保守コーティングを提供する。本発明はまた、低保守製品を製造する方法を提供する。

【背景技術】

【0003】

低保守コーティング、例えば光触媒コーティングは、良く知られている。良好な特性、例えば自浄特性や親水性を示す低保守コーティングを開発しようと多大な研究が行われてきた。 20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

最も従来的な低保守コーティングは、二酸化チタン(すなわち、TiO₂)層を含む。これらのコーティングの多くは有益であるが、大いに改善の余地がある。例えば、低可視反射で、色の中性が良好で、さらに光活性レベル、親水性および/または活性化能力に優れた薄い低保守コーティングを提供することが望ましいであろう。特に、これらの特性を有しつつ、同時に(例えば、風冷強化やその他の熱処理時に)耐久性、安定性およびヘイズの形成に対する耐性を有するコーティングを提供することが望ましいであろう。 30

【課題を解決するための手段】

【0005】

ある実施形態において、本発明は、低保守コーティングを主表面に有する基材を提供する。低保守コーティングは、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む機能フィルムを備える。本実施形態において、基材は、焼きなまし状態のガラスであり、機能フィルムは、厚さが150未満であり、さらに低保守コーティングは、アセトン分解速度(rate)が 1.4×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。

【0006】

本発明のいくつかの実施形態は、低保守コーティングを主表面に有する基材を提供する。低保守コーティングは、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む機能フィルムを備える。本実施形態において、基材は、風冷強化状態のガラスであり、機能フィルムは、厚さが150未満であり、さらに低保守コーティングは、アセトン分解速度が 1.8×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。 40

【0007】

いくつかの実施形態において、本発明は、ベースフィルムと機能フィルムとを備えた低保守コーティングを主表面に有する基材を提供する。機能フィルムは、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む。本実施形態において、ベースフィルムは、不活性ガスおよび酸化ガスの両方が流れ込む雰囲気中で少なくとも一つのターゲットを用いて堆積した高速スパッタフィルムである。不活性ガスの流入速度を酸化ガスの流入速度で割った値は、0.4～2.5であることが好ましい。これらの実施形態における機能フィルムは、酸 50

化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有する少なくとも一つのターゲットから堆積した高速スパッタフィルムであることが好ましい。

【0008】

ある実施形態は、低保守コーティングを主表面に有する基材を提供する。本実施形態において、低保守コーティングは、単一の光触媒層のみを備え、この層は、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方をその厚さ全体にわたり含む。さらに、これらの実施形態において、基材は、焼きなまし状態のガラスであり、光触媒層は、厚さが150 未満であり、さらに低保守コーティングは、アセトン分解速度が 1.4×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。これらの実施形態のいくつかにおいて、光触媒層の厚さは、100 未満であり、さらにアセトン分解速度は、 2.1×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。

10

【0009】

いくつかの実施形態は、低保守コーティングを主表面に有する基材を提供する。本実施形態において、低保守コーティングは、単一の光触媒層のみを備え、この層は、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方をその厚さ全体にわたり含む。さらに、これらの実施形態において、基材は、風冷強化状態のガラスであり、光触媒層は、厚さが150 未満であり、さらに低保守コーティングは、アセトン分解速度が 1.8×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。これらの実施形態のいくつかにおいて、光触媒層の厚さは、100 未満であり、さらにアセトン分解速度は、 6.75×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。

20

【0010】

ある実施形態は、低保守コーティングを基材の主表面に堆積する方法を提供する。ここで、低保守コーティングは、ベースフィルムと機能フィルムとを備える。本方法において、ベースフィルムは、不活性ガスおよび反応性ガスの両方が流れ込む雰囲気中で少なくとも一つのターゲットをスパッタする高速スパッタリング技術を用いて堆積し、不活性ガスの流入速度を反応性ガスの流入速度で割った値は、0.4~9である。本方法において、機能フィルムは、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有する少なくとも一つのターゲットを用いる高速スパッタリング技術により堆積される。この種のいくつかの実施形態において、ベースフィルムを堆積する高速スパッタリング技術は、本質的に1)一つ以上の金属、2)一つ以上の半金属または3)少なくとも一つの金属および少なくとも一つの半金属で構成されるスパッタ可能材料を担持した複数のターゲットを要し、機能フィルムを堆積する高速スパッタリング技術は、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むスパッタ可能材料を担持した複数の酸化物ターゲットを要する。例えば、機能フィルムを堆積する際に用いるスパッタ可能ターゲット材料は、ケイ素を含み、機能フィルムを堆積する際に用いるスパッタ可能ターゲット材料は、i)酸化物の形態のタングステン、ii)TiOおよびiii)TiO₂を含み得る。本方法において、不活性ガスは、アルゴンであることが有益で、反応性ガスは、酸素または窒素であり、アルゴンガスの流入速度を酸素または窒素ガスの流入速度で割った値は、任意に、0.35~9であり得る。

30

【0011】

本発明のある実施形態は、基材の主表面に低保守コーティングを堆積するスパッタリング技術を提供する。本スパッタリング技術は、主表面にベースフィルムをスパッタ堆積し、機能フィルムをベースフィルムにスパッタ堆積することを含む。機能フィルムは、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む。本実施形態において、スパッタ堆積は、堆積後の低保守コーティングの平均表面粗さが約0.35nm~3.0nmとなるように行われる。また、本実施形態において、基材は、焼きなまし状態のガラスであり、機能フィルムは、厚さが150 未満であり、さらに低保守コーティングは、アセトン分解速度が 1.4×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高い。

40

【0012】

さらに、いくつかの実施形態は、基材の主表面に低保守コーティングを堆積するスパッタ

50

タリング技術を提供する。本実施形態において、スパッタリング技術は、チタニアを含むフィルムの厚さを堆積することを含む技術であって、その厚さの少なくとも一部は、酸化タングステンを含み、チタニアおよび酸化タングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有する一つ以上のターゲットをスパッタリングすることで堆積され、スパッタ可能材料は、i) 酸化物の形態のタングステン、ii) TiO および iii) TiO_2 を含む。場合によっては、スパッタ可能材料中の実質的に全てのタングステンは、酸化物の形態である。堆積は、アルゴンおよび酸素を含む雰囲気中でターゲットをスパッタリングすることで行うことができる。必要に応じ、堆積は、アルゴン、酸素および窒素を含む雰囲気中でターゲットをスパッタリングすることで行うこともできる。場合によっては、スパッタ可能材料は、金属のみの W/Ti 重量比が約 0.01 ~ 0.34、例えば約 0.01 ~ 約 0.2 であることを特徴とし、この比率は、スパッタ可能材料中のタングステンの総重量をスパッタ可能材料中のチタンの総重量で割ったものである。チタニアを含むフィルムの厚さは、250 未満であることが好ましい。

10

【0013】

ある実施形態に基づき、スパッタリングターゲットも提供する。ターゲットは、チタニアおよび酸化タングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有し得るターゲットであって、スパッタ可能材料は、i) 酸化物の形態のタングステン、ii) TiO および iii) TiO_2 を含む。場合によっては、スパッタ可能材料中の実質的に全てのタングステンは、酸化物の形態である。いくつかの実施形態において、スパッタ可能材料は、本質的に i) 酸化物の形態のタングステン、ii) TiO および iii) TiO_2 で構成される。スパッタ可能材料は、任意に、金属のみの W/Ti 重量比を約 0.01 ~ 0.34、例えば約 0.01 ~ 約 0.2 とすることができ、この比率は、スパッタ可能材料中のタングステンの総重量をスパッタ可能材料中のチタンの総重量で割ったものである。ターゲットは、任意に、円筒状の回転ターゲットとすることができ、細長いバックグチューブの外壁上にスパッタ可能材料を担持し、細長いバックグチューブの長さは少なくとも 24 インチである。本実施形態のいくつかにおいて、ターゲットは、バックグチューブの外壁と実質的に平行な中心軸の回りを回転するように適合される。

20

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した主表面を有する基材の概略断面図である。

30

【図2】図2は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した主表面を有する基材の概略断面図である。

【図3】図3は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した主表面を有する基材の概略断面図である。

【図4】図4は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した主表面を有する基材の概略断面図である。

【図5】図5は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した主表面を有する基材の概略断面図である。

【図6】図6は、別の実施形態に係る、低保守コーティングを担持した一表面と、追加の機能コーティングを担持した他表面とを有する基材の概略断面図である。

40

【図7】図7は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した第1表面と、追加の機能コーティングを担持した第2表面とを有する外側窓板を備えた多重窓板断熱グレーディングユニットの一部切欠概略断面側面図である。

【図8】図8は、ある実施形態に係る、機能コーティングを担持した第2表面を有する外側窓板と、低保守コーティングを担持した第4表面を有する内側窓板とを備えた多重窓板断熱グレーディングユニットの一部切欠概略断面側面図である。

【図9】図9は、ある実施形態に係る、低保守コーティングを担持した主表面を有し、建物の外壁に取り付けられた窓板の一部切欠斜視図である。

【図10】図10は、ある方法での使用に適合した下向きスパッタリングチャンバーの概

50

略側面図である。

【図 1 1】図 1 1 は、ある方法での使用に適合した上向きスパッタリングチャンバーの概略側面図である。

【図 1 2】図 1 2 は、ある方法での使用に適合した双方向スパッタリングチャンバーの概略側面図である。

【図 1 3】図 1 3 は、ある方法での使用に適合した下向き加熱チャンバーの概略側面図である。

【図 1 4】図 1 4 は、ある方法での使用に適合した上向き加熱チャンバーの概略側面図である。

【図 1 5】図 1 5 は、ある方法での使用に適合した中間部分の概略側面図である。

10

【図 1 6】図 1 6 は、ある方法での使用に適合した中間部分の正面断面図である。

【図 1 7】図 1 7 は、ある方法での使用に適合した、下向きスパッタリングチャンバーと下向き加熱チャンバーとを備えるコーティングラインの概略側面図である。

【図 1 8】図 1 8 は、ある方法での使用に適合した、上向きスパッタリングチャンバーと上向き加熱チャンバーとを備えるコーティングラインの概略側面図である。

【図 1 9】図 1 9 は、ある方法での使用に適合した、上向きスパッタリングチャンバーと上向き加熱チャンバーとを備えるコーティングラインの概略側面図である。

【図 2 0】図 2 0 は、ある方法での使用に適合した、上向きスパッタリングチャンバーと上向き加熱チャンバーとを備えるコーティングラインの概略側面図である。

【図 2 1】図 2 1 は、光触媒コーティングを担持した基材のアセトン分解速度を計算する際に用いる検査システムの写真である。

20

【図 2 2】図 2 2 は、光触媒コーティングを担持した基材のアセトン分解速度を計算する際に用いる検査システムの一部であるリアクターディッシュ(reactor dish)の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0015】

以下の詳細な説明は、図面を参照しながら解釈されるべきであり、異なる図面における同様の要素には同様の参照符号を付している。図面は、必ずしも共通の尺度を持つとは限らず、選択された実施形態を示すものであって、本発明の範囲を限定するものではない。当業者であれば、挙げられた実施例には本発明の範囲に含まれる多くの代替例があることを認識するであろう。

30

【0016】

本発明の多くの実施形態は、コーティングされた基材を要する。多種多様な基材が本発明における使用に適している。いくつかの実施形態において、基材 10 は、概ね対向する第 1 主表面 12 と第 2 主表面 14 とを有するシート状基材である。例えば、基材は、透明材料からなるシート(すなわち、透明シート)であり得る。しかしながら、基材は、シートである必要も、透明である必要もない。

【0017】

基材は、任意に、種々の建材のいずれの構成材でもあり得る。予想される用途例として、基材が、サッシ(例えば、窓サッシやドアサッシ)、羽目板(例えば、アルミニウム羽目板)、テントパネル、防水シート(例えば、フルオロカーボン重合体からなる防水シート)、プラスチックフィルム(例えば、フルオロカーボンプラスチックフィルム)、シングル屋根板、窓用ブラインド(金属、プラスチックまたは紙製窓用ブラインド等)、紙製間仕切り(例えば、障子)、手すり、手すり子または飾り座金である実施形態が挙げられる。一実施形態において、基材は、壁、天井または床タイル等のセラミックタイルである。別の実施形態において、基材は、ガラスブロックである。種々の適切なガラスブロックは、サンゴバン・オーバーランド社(Saint-Gobain Oberland)(ドイツ、コブレンツ)より、市場で入手可能である。さらにその他の実施形態において、基材は、ポリエステルフィルム、ポリエチレンフィルム、テレフタレートフィルム等である。この種の適切なフィルムは、日本曹達株式会社(日本、東京)より、市場で入手可能である。さらなる実施形

40

50

態において、基材は、ノイズ低減フェンスや壁等のフェンスや壁である。基材はまた、光起電力素子の一部であり得る（例えば、光起電力素子のカバーであり得る）。

【0018】

多くの用途に関して、基材は、ガラスや透明プラスチック等の透明（または少なくとも半透明）材料を含むであろう。例えば、基材は、ある実施形態において、ガラス板（例えば、窓板）である。種々の周知のタイプのガラスを使用することができ、一般に、ソーダ石灰ガラスが好ましいであろう。ある好ましい実施形態において、基材は、窓、天窗、ドア、シャワードアまたはその他のグレーディングの一部である。場合によっては、基材は、自動車のフロントガラス、自動車の横窓、外部もしくは内部バックミラー、バンパー、ホイールキャップ、ワイパーまたは自動車のフードパネル、サイドパネル、トランクパネルもしくはルーフパネルの一部である。その他の実施形態において、基材は、一枚の水槽ガラス、プラスチック製水槽窓または一枚の温室ガラスである。さらなる実施形態において、基材は、冷蔵庫のドアや窓の一部等の冷蔵庫パネルである。別の実施形態において、基材は、エレクトロクロミック素子の一部である。

10

【0019】

本発明において、様々なサイズの基材を使用することができる。一般に、大面積基材が使用される。ある実施形態は、主要寸法（例えば、長さや幅）が少なくとも約 5メートル、好ましくは少なくとも約 1メートル、おそらくより好ましくは少なくとも約 1.5メートル（例えば、約 2メートル～約 4メートル）、場合によっては少なくとも約 3メートルの基材 10を要する。いくつかの実施形態において、基材は、長さおよび/または幅が約 3メートル～約 10メートルの大型ガラス板、例えば幅が約 3.5メートルで長さが約 6.5メートルのガラス板である。長さおよび/または幅が約 10メートルを超える基材も予想される。

20

【0020】

いくつかの実施形態において、基材 10は、概ね正方形または矩形のガラス板である。これらの実施形態における基材の寸法は、前段落および/または下記段落に記載したいずれでも可能である。特定の一実施形態において、基材は、幅が約 3メートル～約 5メートル、例えば約 3.5メートルで、長さが約 6メートル～約 10メートル、例えば約 6.5メートルの概ね矩形のガラス板である。

30

【0021】

本発明において、様々な厚さの基材を使用することができる。いくつかの実施形態において、基材 10（任意に、ガラス板であり得る）の厚さは、約 1～5mmである。ある実施形態は、厚さが約 2.3mm～4.8mm、おそらくより好ましくは約 2.5mm～約 4.8mmの基材 10を要する。特定の一実施形態において、厚さが約 3mmの一枚のガラス（例えば、ソーダ石灰ガラス）を使用する。一群の実施形態において、基材の厚さは、約 4mm～約 20mmである。この範囲の厚さは、例えば、水槽（この場合、基材は、任意に、ガラスまたはアクリルであり得る）に有用であり得る。基材がフロートガラスである場合、一般に、その厚さは、約 4mm～約 19mmであろう。別一群の実施形態において、基材は、厚さが約 0.35mm～約 1.9mmの薄板である。この種の実施形態において、基材 10は、任意に、一枚のディスプレイガラス等であり得る。

40

【0022】

図1～図7は、低保守コーティング 80を担持した主表面 12を有する基材 10を示している。低保守コーティング 80は、光触媒特性、親水特性またはその両方を有し得る。好ましい実施形態において、コーティング 80は、以下に説明するアセトン分解試験により求められる光活性を有する。

【0023】

以下のシステムを使用してアセトン分解勾配(acetone decomposition slope)を求める。図21および図22を参照する。フーリエ変換赤外(FT-IR)分光法を用いる(MCT-A液体窒素冷却検出器およびKBrビームスプリッタを備えたサーモ・ニコレー社(Thermo Nicolet)の8700 FT-IR)。特に、以下のシステム機能を用いる：ニコ

50

レー社の8700ゴールドシステム光学素子(Gold system optics) ; 密閉乾燥(sealed, desiccated)光学台 ; Ge蒸着KBrビームスプリッタ(7800~3500 cm^{-1}) ; MCT-A液体窒素冷却検出器(11700~6000 cm^{-1}) ; リサーチOMNICプロフェッショナル(Research OMNIC Professional)7.1 ; Val-Qシステム検証パッケージ ; OMNIC FT-IRソフトウェアオペレーションズ。システムは、ポンプ(ピストンポンプ)およびリアクターセル(リアクターディッシュ)を備えたりサイクリング閉ループシステムである。ステンレス鋼製の管材料が構成材を連結している。ピストンポンプは、フルイド・メータリング社(Fluid Metering, Inc.) (米国、ニューヨーク州、ショセツト)より市販されている : 商品ID = ポンプドライブモジュール、Q 115 VAC 60 Hz ; 商品ID = Q1CSY、Qポンプヘッドモジュール ; 商品ID = R412-2、アダプタ、3/8インチのチューブ、SS (使用しているポンプ設定は、実行可能な10のうち8)。リアクターディッシュは、アレン・サイエンティフィック・グラス社(Allen Scientific Glass, Inc.) (米国、コロラド州、ボールダー)より、製品コード530で市場で入手可能である。ディッシュは、直径8インチの強固な底を有している。ディッシュの側壁の高さは、1.8インチである。ディッシュは気密性を有し、その内容積は1.5リットルである。ディッシュは、直径3/8インチのポートを3つ有している。ディッシュは、底部がパイレックス(登録商標)製で、石英製の蓋を有している。ディッシュの2つのポートは、ガスが循環するようにステンレス鋼製の管材料に連結しており、ディッシュの別のポートは、アセトンがゴム製の円板を通してディッシュに注入されるように設けられる。石英製の蓋は、ディッシュのパイレックス(登録商標)製の底部の口縁に設置したOリング上に設置される。石英製の蓋の上には、デルリン製の押さえリングが設置され、このリングと石英製の蓋とがクイッククランプを備えたショットフランジ(schott flange)で固定されている。アセトンを注入すると、システムが閉鎖されるようにゴム製の円板でポートを密閉する。低保守コーティングされた縦4インチ、横6インチの一つの試料を、低保守コーティングを上にしてリアクターディッシュに設置する。FTIR試料セル、リアクターディッシュおよびステンレス鋼製の管材料の体積は、500ミリリットル(FTIR試料セル)、1.5リットル(リアクターディッシュ)および97ミリリットル(ステンレス鋼製の管材料)である。UV源は、4x4インチのビームを有する1,000ワットのオリエルソーラーシミュレータ(Oriel Solar Simulator)で、これは、ニューポート・コーポレーション社(Newport Corporation) (米国、カリフォルニア州、マウンテンビュー)より、市場で入手可能である。ガス試料セルは、インフリアド・アナリシス社(Infrared Analysis Inc.) (米国、カリフォルニア州、アナハイム)より、型番7.2-Vで市場で入手可能である。ガス試料セルは、0.6メートルから7.2メートルまで0.6メートルずつ調整可能な可変光路長光路セルとなるようにカスタマイズされた6-PAである。ガス試料セルは、以下の特徴を有する : 黒アルマイト処理したアルミニウム製エンドプレート ; 内部ミラー運搬ハードウェア ; 保護金光学コーティングを有するガラスミラーブランク ; KCI窓 ; バイトン製Oリングシール ; 光路長の確認およびミラーの位置合わせを行うためのレーザ。

【0024】

システムを閉鎖し、1時間ポンプ操作を行って安定させることで検査を行う。閉鎖とは、システムをパージする乾燥空気が存在せず、全ての弁が閉じ、ポンプにより管材料、リアクターディッシュおよび試料セルに空気を循環させることを意味する。閉鎖システムにアセトンを注入する前に、バックグランドスキャンおよび3回のFT-IRスキャンを行う。二分の一マイクロリットルのアセトンを注入する。一旦、アセトンを注入すると、FT-IRスキャンを5分毎に行う。アセトン注入の2~3時間後にUVの電源を入れる。これにより、1000ワットのオリエルソーラーシミュレータの電源を入れる前に、システムは平衡を保つ。UVを4~5時間オンにし、その間、FT-IRスキャンを5分毎に行う。

【0025】

各スキャンにより得られたデータは、吸光度対波数(cm^{-1})の曲線としてプロットす

10

20

30

40

50

る。FT-IRのピークは、アセトンの存在を示している。1260～1160 cm⁻¹のアセトンのピークを用いてアセトン分解勾配を計算する。特に、1260～1160 cm⁻¹における補正された曲線下面積をFT-IRソフトウェア内のマクロ設定を用いて計算し、エクセルにおいて対時間(分)でプロットすることで、勾配を計算する(よって、報告されている勾配は、この補正されたピーク面積における経時(分)変化である)。使用したデータポイントは、UVの電源を入れた時から全てのアセトンが分解される時までのデータの直線部分から得たものである。データの直線部分を対時間(分)でプロットし、これにより勾配を計算する。このようなプロットおよび勾配計算は、マイクロソフト社のエクセル2000におけるトレンドライン(Trendline)オプションを用いて行う。

【0026】

いくつかのアセトンのピークに関する以下の解説は、前述の方法をさらに説明するのに有用である。第1曲線は、アセトンがシステムに注入される前に行われたスキャンによるものであるため、1260～1160 cm⁻¹にピークを有さない。別の曲線は、一旦、アセトンが平衡を保ち、UVの電源を入れる直前に行われたスキャンによるものである。それ以降の曲線は、アセトンのピークの低下を示しており、アセトンの光分解、ゆえにFT-IRにより測定されたアセトンの量の減少を示している。よって、勾配は、UV光をオンにした後かつ全てのアセトンが分解される前に、指摘した曲線の下面積における変化をプロットすることで計算される。

【0027】

一旦、アセトン分解勾配が求められると、以下の等式を用いて勾配を速度に変換することができる: アセトン分解速度 = (2.55 × 10⁻⁹) × (アセトン分解勾配)。この換算係数は、本システムに特有のもので、一般的な換算係数ではないことを理解すべきである。速度の単位は、モル/(リットル)(秒)である。例として、以下について検討する:

【0028】

【表1】

製品	勾配	速度 モル/(リットル) (秒)
焼きなましガラス/200Åの高速SiO ₂ /55Å の高速TiO ₂ :W	.0772	1.97 × 10 ⁻¹⁰
風冷強化*ガラス/200Åの高速SiO ₂ /55Å の高速TiO ₂ :W	.2141	5.46 × 10 ⁻¹⁰
焼きなましガラス/200Åの高速SiO ₂ /70Å の高速TiO ₂ :W	.0839	2.14 × 10 ⁻¹⁰
風冷強化*ガラス/200Åの高速SiO ₂ /70Å の高速TiO ₂ :W	.2674	6.82 × 10 ⁻¹⁰

*ガラスは、コーティングした後に炉内で熱処理し、商業生産設定における風冷強化をシミュレートする。

【0029】

ある実施形態において、低保守コーティングのアセトン分解速度は、1.4 × 10⁻¹⁰より高く、好ましくは1.785 × 10⁻¹⁰より高く、より好ましくは1.91 × 10⁻¹⁰より高く、さらに2 × 10⁻¹⁰より高く、おそらく任意に2.1 × 10⁻¹⁰より高い。この種のいくつかの実施形態において、機能フィルムの厚さは、150 未満またはさらに100 未満(例えば、約50～80)であり、さらに低保守コーティングのアセトン分解速度は、指摘したレベルの一つ以上を上回る。いくつかの実施形態は、これらのレベルの一つ以上を上回るアセトン分解速度を有する低保守コーティングを担持した焼きなましガラスを提供する。

【0030】

10

20

30

40

50

基材が焼きなましガラスであるいくつかの実施形態において、低保守コーティングの平均表面粗さ R_a は、 $0.35 \text{ nm} \sim 3.0 \text{ nm}$ 、例えば $0.35 \text{ nm} \sim 2.0 \text{ nm}$ 、場合によっては $0.4 \text{ nm} \sim 1.0 \text{ nm}$ である。しかし、表面粗さは変更可能で、これらの範囲のいずれかに含まれる必要は決してない。例えば、いくつかの実施形態において、表面粗さはより高くても良い。

【0031】

焼きなまし状態のガラスは、容易に切れ目を入れて切削することができる。通常、華氏 350 度を超える熱処理は、ソーダ石灰ガラスのアニールを除去してしまうであろう。周知のとおり、焼きなましとは、ガラスをゆっくり冷却して内部応力を除去する工程である。この工程は、徐冷窯と呼ばれる温度制御炉において行われる。焼きなまされていなかったり、アニールを失ってしまったりしたガラスは、温度変化や機械的衝撃を受けると、ひびが入ったり粉碎してしまう傾向がある。ガラスを焼きなましたり、アニールを保持したりすることは、ガラスの耐久性にとって望ましい。ガラスが焼きなまされていなかったり、アニールを失ってしまったりすると、ガラスは相当の熱応力を有し、その強度は著しく低下するのである。

10

【0032】

焼きなまし工程において、ガラスの温度が応力除去点（すなわち、焼きなまし温度（焼きなまし点とも称する））に達するまで、ガラスを加熱する。この点において、ガラスは十分に軟化し、ガラス内の応力は緩和するが、まだ硬くて変形させることはできない。そして、ガラスの温度がさらに全体に行き渡るまでガラスを加熱する。その後、ガラスの温度が歪み点を下回るまで、所定の速度でガラスをゆっくり冷却する。最終的に、ガラス温度を室温まで低下させることができる。焼きなまし状態のガラスは、切削、穿孔、研磨等が可能である。

20

【0033】

よって、いくつかの実施形態は、焼きなまし状態のガラス上にある低保守コーティングを提供するもので、指摘したレベルの一つ以上を上回るアセトン分解速度を得ることができる。いくつかの先行技術の光触媒コーティングは、ガラスのアニールを除去してしまうであろう温度で焼成または熱処理した後の光活性（または著しいレベルの光活性）を報告しているに過ぎない。このような高温処理は、コーティングの光活性を向上させるためには有益であるかもしれないが、（容易に切れ目を入れて切削することができる）焼きなましガラス上にコーティングを設ける必要がある場合には実現可能でないかもしれない。よって、本実施形態は、ガラスのアニールを除去してしまうであろう温度でコーティングを焼成または処理する必要がなく、驚くべき光活性レベルを得ることのできる低保守コーティングを提供する。

30

【0034】

同様に、いくつかの実施形態は、堆積中に基材を華氏 350 度以下、華氏 300 度以下または華氏 250 度以下の温度で維持することにより製造した低保守コーティングを提供する。

【0035】

ある実施形態において、本発明は、風冷強化した場合にアセトン分解速度が向上する低保守コーティングを担持した基材（任意に、焼きなまし状態のガラス）を提供する。この向上により、アセトン分解速度は、 1.8×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高くなるのが好ましく、 2.5×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高くなるのがより好ましく、 4×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高くなるのがさらに好ましい。おそらく任意に、この向上により、速度は、 5.1×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高く、 6.3×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高く、またはさらに 6.75×10^{-10} モル / (リットル) (秒) より高くなる。

40

【0036】

さらに / あるいは、低保守コーティングは、場合によっては、風冷強化した場合にアセトン分解速度が 1.5 倍超、 2 倍超またはさらに 3 倍超に向上するという有益な特性を有

50

し得る。例えば、上記表に示した第1の製品のアセトン分解速度は、風冷強化により、 1.97×10^{-10} モル/(リットル)(秒)から 5.46×10^{-10} モル/(リットル)(秒)に向上し、風冷強化後の分解速度は、風冷強化前の2.75倍を超えた。そして、上記表に示した第2の製品のアセトン分解速度は、風冷強化により、 2.14×10^{-10} モル/(リットル)(秒)から 6.82×10^{-10} モル/(リットル)(秒)に向上し、風冷強化後の分解速度は、風冷強化前の3倍を超えた。しかしながら、風冷強化した場合に本コーティングの光活性が向上する必要は決してなく、場合によっては、風冷強化によって光活性が実質的に変化しなくても良い。

【0037】

風冷強化ガラスは、標準的なガラスに比べてはるかに強度が高い。風冷強化ガラスの割れ方は、特殊である。割れた時に大きく危険な破片が生じない。そして、ガラスのいずれかの部分が割れると、窓板全体が粉碎する。風冷強化ガラスは、強加熱と急冷を含む工程により製造され、標準的なガラスに比べて硬度が高くなる。風冷強化ガラスは、例えば、表面圧縮応力が約10,000psiを超えるという特徴を有し得る。

【0038】

風冷強化において、一般に、約680~705に維持(好ましくは、690~700に制御)した炉内にガラスを設置する。概して、製品の温度均一性が向上するよう絶えず動かしながらガラスを炉内で100~120秒間保持する。これは、ガラス温度を約640に上昇させることを目的とする。そして、ガラスを炉から取り出し、操作者が取り扱うことができる程に低温となるよう、空気気流中で約50秒間急冷する。

【0039】

よって、本発明は、低保守コーティングを担持した基材が風冷強化ガラスである実施形態も提供する。ここで、基材は、風冷強化状態のガラスであり、低保守コーティングのアセトン分解速度は、 1.8×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高いことが好ましく、 2.5×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高いことがより好ましく、 4×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高いことがさらにより好ましい。おそらく任意に、この速度は、 5.1×10^{-10} モル/(リットル)(秒)より高く、 6.3×10^{-10} より高く、またはさらに 6.75×10^{-10} より高い。この種のいくつかの実施形態において、機能フィルムの厚さは、150未満またはさらに100未満(例えば、約50~80)であり、さらに低保守コーティングのアセトン分解速度は、指摘したレベルの一つ以上を上回る。

【0040】

基材が風冷強化ガラスであるいくつかの実施形態において、低保守コーティングの平均表面粗さRaは、0.35nm~5.0nm、例えば1.0nm~4.5nm、例えば2.0nm~4.0nmである。この場合も、表面粗さは、これらの範囲のいずれかに含まれる必要はない。例えば、いくつかの実施形態において、粗さはより高くても良い。

【0041】

コーティング80は、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む機能フィルム50を備える。ある実施形態において、機能フィルム50中のタングステンのいくつか、実質的に全てまたは全ては、酸化物の形態である。場合によっては、機能フィルム50は、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンで構成される。機能フィルムは、酸化タングステンより酸化チタンを多く含むことが好ましい。いくつかの実施形態において、機能フィルム50は、約1~20重量パーセントのタングステン、例えば約1~10重量パーセントのタングステン、おそらく任意に約1~6重量パーセントのタングステンを有する(このような割合は、フィルムの全構成材の総重量(例えば、場合によっては、フィルム中のチタン、酸素およびタングステンを合わせた重量で構成されるであろう)に対するフィルム中のタングステンの重量に基づき求められる)。

【0042】

機能フィルム50は、概ね、均質なフィルム、実質的に均質なフィルム、グレーデッドフィルム(graded film)またはその他の種類の非均質フィルムであり得る。一群の実施形

10

20

30

40

50

態において、機能フィルム50は、酸化チタン（例えば、 TiO_2 ）および酸化タングステンの両方を含む均質または実質的に均質なフィルムである。機能フィルム50は、例えば、（ TiO_2 の表面にWOの島を有する TiO_2 のフィルムとは対照的に）酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む混合酸化物からなる実質的に均質なフィルムであり得る。いくつかの実施形態において、フィルムは、（例えば、WOの）バインダに分散した（例えば、 TiO_2 の）予備形成粒子を含まない点において、実質的に均一である。

【0043】

いくつかの好ましい実施形態において、機能フィルム50は、低保守コーティング80の最外露出面を定める。別の実施形態において、少なくとも一つのフィルム（例えば、薄い親水性フィルムや別の光触媒フィルム）を機能フィルム上に配置していても良い。この種の実施形態を図3に例示する。この図は、機能フィルム50上の最外フィルム（OF）を示している。

10

【0044】

酸化チタンを含むフィルムに酸化タングステンを添加することで、光活性および親水性を向上させることができる。しかしながら、酸化チタンおよび酸化タングステンの厚膜は、ヘイズに対する耐性、耐久性および/または安定性の点で限定され得る。驚いたことに、本発明者は、厚さの薄い酸化チタンフィルムに酸化タングステンを混合したり、さらに/あるいは、特別な割合でそのタングステン量を供給したりすることで、良好な光活性および親水性を提供しつつ、同時に良好なヘイズに対する耐性、耐久性および安定性を達成できることを発見した。本発明者はまた、コーティングの表面粗さの調整（例えば、特別な高速プロセスを用いたベース層の堆積）、ベース層の厚さの調整またはその両方により、これらの特性を向上できることを発見した。

20

【0045】

機能フィルム50は、 TiO_2 、 TiO またはその両方を含み得る。その他の形態の酸化チタンも存在していても良い。ある実施形態において、フィルム50は、酸化チタン、酸化タングステンおよび少なくとも一つの追加材料、例えば窒素、タンタル、銅、シリカ、パラジウム、スズ、ニオブおよびモリブデンからなる群から選択される材料を含む。その他の「追加材料」を用いることもできる。追加材料は、ドーパントであり得る。存在し得るドーパントの量は、最大約10重量パーセント、例えば約5重量パーセント以下、例えば約2~3重量パーセント以下である。その他の場合では、より高濃度であることが好ましいかもしれない。追加材料は、機能フィルム50の全体またはフィルム50のある部分にのみ存在するように提供することができる。

30

【0046】

一群の実施形態において、機能フィルム50は、窒素を含み、例えば、酸窒化物を含み得る。窒素は、10重量パーセント以下、より好ましくは5重量パーセント以下の量が存在するように提供し得る。

【0047】

機能フィルム50の厚さは、一般的に、500未満、好ましくは300未満、より好ましくは250未満、例えば200未満、150未満またはさらに100未満である。いくつかの実施形態において、厚さは、30~90、好ましくは40~85、おそらく任意に50~80である。本発明者は、厚膜で発生し得る色を最小化したり、さらに除去したりする際に、これらの厚さ範囲は特に有益であることを発見した。しかし、その他の実施形態において、より多くの色が所望または少なくとも許容される用途や、別のコーティングや窓板により色が適切に中和される用途においては、厚膜を用いても良い。

40

【0048】

本発明者は、機能フィルムの厚さが約100未満（より好ましくは、90未満）であると、コーティング80のヘイズに対する耐性の程度が非常に優れたものとなり得ることを発見した。例えば、本低保守コーティング80を担持したガラス窓板のヘイズは、風冷強化後、0.40未満、またはさらに0.30未満、例えば約0.2~約0.27とな

50

り得る。ヘイズは、B Y K ガードナーヘイズガードプラス装置 (Gardner Haze-Gard Plus device) を用いて測定することができる。積分球 (0° / 拡散幾何学) を用い、試験片の表面に垂直に光を当て、透過光を光電子的に測定する。

【0049】

本発明者はまた、酸化チタンおよび酸化タングステンを含むフィルムの厚さが約40を超える(より好ましくは、約50を超える)と、コーティングした基材を風冷強化した際に、光活性、親水性またはその両方が驚くほどに向上することを発見した。厚さが実質的に薄いと、風冷強化によりこのような向上がもたらされるとは思われない。したがって、この点において、厚さは、約40以上、おそらく任意に50以上(例えば、約50~80、例えば、70)であることが好ましい。この驚くべき特性向上の背景にある機構について、決定的には解明されていない。しかしながら、コーティングされた基材が熱処理されることにより、フィルムの欠陥状態の密度が減少し、チタニアの伝導帯における光励起電子の寿命が長くなることで、量子効率が高まるものと推測される。量子効率が向上すると、電子正孔対が増加してヒドロキシルラジカル(OH·)およびスーパーオキシドイオン(O₂⁻)が発生し、一連の酸化反応に関与することで有機化合物が分解および無機物化される。これにより、光活性、親水性またはその両方が好適に変化する。驚いたことに、この向上は、指摘した最小厚さ閾値を超えなければ生じないものと思われる。しかし、本発明者は、この説明に縛られることを望まない。

10

【0050】

ある実施形態において、機能フィルム50のタングステン量は、金属のみの原子比率が約0.001~0.4、例えば約0.01~0.34であることを特徴とする。この比率は、フィルム50中のタングステン原子の数を、フィルム中のチタン原子の数で割ったものである。

20

【0051】

図2を参照し、いくつかの実施形態において、低保守コーティング80は、機能フィルム50と基材10との間に、ベースフィルム15を含む。一般的に、ベースフィルム15は、基材によく接着したり、ナトリウムイオンの拡散から機能フィルム50を保護したり、またはその両方の機能を有する任意の適切な材料であり得る。ベースフィルム15を省略する場合、基材10自体を任意に処理して基材のナトリウムイオンの表面積を低減させたり、おそらく激減させたりすることができる。ベースフィルム15は、いくつかの実施形態において、誘電膜を含む。ある実施形態において、ベースフィルムは、シリカ、アルミナまたはその両方を含む。ベースフィルム15は、任意に、二つ以上の材料を含む混合酸化膜であり得る。いくつかの実施形態において、それはシリカとアルミナ、シリカとチタニア、またはシリカとアルミナとチタニアを含む混合酸化膜である。その他の材料を用いることもできる。

30

【0052】

ベースフィルム15は、概ね、均質なフィルム、実質的に均質なフィルム、グレーデッドフィルムまたはその他の非均質フィルムであり得る。ベースフィルム15を基材上に直接堆積させて設け、機能フィルム50をベースフィルム15上に直接堆積させても良い。しかしながら、これは決して必須ではない。ベースフィルム15は、任意に、厚さが約300未満となるように設けることができる。ある実施形態において、ベースフィルム15の厚さは、275未満またはさらに250未満である。例えば、ベースフィルム15の厚さは、175~225、例えば約200~225であり得る。しかしながら、指摘した厚さ範囲は例示に過ぎず、例えば、ナトリウムイオンの拡散に対するより一層のバリアとなるよう、さらに厚くすることが望ましいかもしれない。

40

【0053】

ある実施形態において、ベースフィルム15は、シリカおよびアルミナを含むか、あるいは本質的にシリカおよびアルミナで構成される。ベースフィルム全体の厚さは、例えば、任意に、シリカとアルミナの混合酸化物を含み得る。このような混合酸化膜は、例えば、ケイ素約50%およびアルミニウム約50%、ケイ素約25%およびアルミニウム約7

50

5%、ケイ素約75%およびアルミニウム約25%またはケイ素約85%およびアルミニウム約15%の割合でケイ素とアルミニウムを含む合金ターゲットをスパッタリングすることで形成することができる。このような合金ターゲットは、酸化雰囲気中でスパッタリングすることができる。この種の混合膜は、二つのターゲット（一方はケイ素ターゲットで、他方はアルミニウムターゲット）を共スパッタリングすることで形成することもできる。共スパッタリングは、酸化雰囲気中で行うことができる。その他の実施形態において、ベースフィルム15は、アルミナを含むか、あるいは本質的にアルミナで構成される。アルミナは、ナトリウムイオンの拡散に対する良好なバリアであると考えられている。そして、ある試験（例えば、100%の相対湿度試験）において、コーティングされた基材の性能向上を促進し得る。

10

【0054】

さらにその他の実施形態において、ベースフィルム15は、窒化ケイ素を含むか、あるいは本質的に窒化ケイ素で構成される。一実施形態は、以下のフィルムを順に備えた低保守コーティングを有する基材を提供する：基材/窒化ケイ素を含むフィルム/酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むフィルム。この実施形態において、任意に、指摘したフィルムの下、間および/または上に、一つ以上の追加フィルムを設けることができる。また、窒化ケイ素を含むフィルムを基材に隣接させ、酸化チタン/酸化タングステンを含むフィルムを窒化ケイ素を含むフィルムに隣接させることができる。必要に応じ、これら二つのフィルムを合わせた厚さは、350未満とすることができる。本実施形態において、窒化ケイ素および酸化チタン/酸化タングステンをそれぞれ含むフィルムは、機能フィルム50およびベースフィルム15のそれぞれについてここに記載した特性および特徴のいずれかを有し得る。

20

【0055】

いくつかの好ましい実施形態において、低保守コーティングは、平均表面粗さRaが0.35nm~5.0nm、例えば0.35nm~4.0nm、場合によっては0.4nm~3.0nmとなるように設ける。従来のDC反応性スパッタリングにおいて、シリカを含む約75%の第1層と、その上に設ける約25~45%のTiO₂層とで構成されるコーティングの表面粗さは、約0.3nmであり得る。本実施形態において、特別な技術を用いて特定範囲の平均表面粗さを有するコーティングを提供することができる。例えば、特別な高速プロセスを用いて（例えば、大量のアルゴンを用いて）ベースフィルムをスパッタ堆積することができる。高速プロセスを用いる場合、ベースフィルムの表面粗さは指摘した範囲内に収まる傾向がある（その他の適切な堆積方法、その他の出発原料および/または堆積後の処理を用いて指摘した表面粗さレベルを得ることも可能で、このようなその他の手段は、本実施形態の範囲に含まれる）。そして、この粗さ制御ベースフィルム上に機能フィルム50を堆積すると、有益なレベルの表面粗さを有する低保守コーティングを得ることができる。さらに/あるいは、高速プロセスを用いて（例えば、酸化物ターゲット、大量のアルゴンまたはその両方を用いて）機能フィルム50をスパッタ堆積することができる。その結果得られる表面粗さレベルは、このように薄くても良好な光活性が得られるというコーティングの能力に寄与するものと推測される。

30

【0056】

表面粗さ制御に関する本実施形態において、コーティングはさらに、高い表面粗さが得られるその他多くの従来の方法によって製造された膜に比べて比較的滑らかである。この点に関し、本フィルムは、汚れの粒子がコーティングの凸凹に引っかかることを抑制するレベルの表面粗さを有するように設計されている。汚れの粒子がコーティングの凸凹に引っかかると、引っかかった粒子を洗い流すことは困難となり得る。無機物/鉱物は、コーティングの光活性により破壊されないため、コーティングに引っかかった状態を維持し得る。対照的に、本低保守コーティングは、多数の汚れの粒子が単に大きいがためにコーティングの凸凹に引っかかることができずに容易に洗い流されるよう、十分に滑らかになるように設計することができる。

40

【0057】

50

一群の実施形態は、(一例として)不活性ガスおよび反応性ガスの両方が流れ込む雰囲気中で少なくとも一つのターゲットから堆積可能な高速スパッタ膜であるベースフィルム15を備えた低保守コーティング50を提供する。不活性ガス(例えば、Ar)の流入速度を反応性ガス(例えば、O₂)の流入速度で割った比率は、0.4~9、例えば0.4~6、一般に0.4~2.5、場合によっては0.5~2であることが好ましい。いくつかの実施形態において、反応性ガスは、本質的に酸素、窒素またはその両方で構成される。いくつかの実施形態は、SiO₂またはSi₃N₄を含むフィルムとして、ベースフィルムを提供する。ある実施形態において、ベースフィルムを堆積する高速スパッタリング技術は、本質的に1)一つ以上の金属、2)一つ以上の半金属または3)少なくとも一つの金属および少なくとも一つの半金属で構成されるスパッタ可能材料を担持した複数のターゲットを要する。一例として、高速ベースフィルムは、アルゴンが約40~85%流れ込み、残部が酸素である雰囲気中で、約85%のケイ素および約15%のアルミニウムで構成されるターゲットからスパッタされたシリカを含み得る。

【0058】

さらに/あるいは、機能フィルム50は、(一例として)酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有する少なくとも一つのターゲットから堆積可能な高速スパッタフィルムであり得る。機能フィルム50をスパッタ堆積するのに用いる雰囲気に関連して、不活性ガス(例えば、Ar)の流入速度を反応性ガス(例えば、O₂)の流入速度で割った比率は、0.4~9、例えば0.4~6であることが好ましい。機能フィルム50は、例えば、アルゴンが約85%流れ込み、残部が酸素である雰囲気中で、酸化物ターゲットからスパッタすることができる。いくつかの実施形態において、酸化物ターゲットは、i)酸化物の形態のタングステン、ii)TiOおよびiii)TiO₂を含むスパッタ可能材料を有する。場合によっては、酸化物ターゲットは、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンで構成され、チタンが約59~74重量%、タングステンが約1.4~3.8重量%、酸素が約23.3~38.6重量%存在するスパッタ可能材料を含む。当然、特定の製品の要件に応じ、具体的な組成は異なるであろう。

【0059】

本実施形態(コーティングが、高速ベース層、高速機能フィルムまたはその両方を含む)において、コーティングの表面粗さは、ここに指摘した範囲の一つ以上に含まれ得る。当然、用途が異なれば必要とされる表面粗さのレベルも異なり得るため、これらの範囲は必須ではない。同様に、本実施形態のコーティングは、ここに明記したように、厚さが薄く、高いアセトン分解レベルを有し得る。しかしながら、製品が異なれば必要とされる厚さ、光活性レベル等も異なり得るため、これも厳密には必須ではない。

【0060】

コーティングが、本質的にスパッタ膜で構成される場合、その厚さは、高い均一性を有し得る。このような実施形態において、コーティングの領域全体にわたるコーティングの物理的厚さのばらつきは、40 未満であることが好ましく、20 未満であることがより好ましい。すなわち、コーティングの全領域における厚さを考慮すると、コーティングの局所的な最大厚さは、コーティングの局所的な最小厚さより、せいぜい40 大きい(例えば、せいぜい20 大きい)。このようなスパッタコーティングの厚さの均一性により、特に均一な特性(色、可視反射、ヘイズの欠如等)を得ることができる。

【0061】

いくつかの実施形態は、ベースフィルム15および機能フィルム50を備え、それらを合わせた厚さが約350 未満またはさらに300 未満である低保守コーティングを提供する。

【0062】

ある実施形態は、単一の光触媒層のみ(例えば、酸化チタンを含む一つの層のみ)を備えた低保守コーティングを提供する。さらに、(例えば、単独の光触媒層の厚さが、150 未満または100 未満である場合でも)これらの実施形態におけるコーティング80は、ここに記載したアセトン分解速度を得ることが好ましい。これらの実施形態にお

10

20

30

40

50

る層50は、層50全体の厚さにわたり、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むことが好ましい。さらに一般的には、本実施形態の単一の光触媒層は、ここに記載した任意の実施形態の特性および特徴（厚さ、タングステン量、表面粗さ、プロダクト・バイ・プロセスの区別等）を有し得る。さらに、本実施形態において、コーティングは、任意のベース層15を含むことが好ましい。光触媒層と同様に、ベース層（本実施形態に設けた場合）は、ここに記載した任意の実施形態の特性および特徴（厚さ、表面粗さ、プロダクト・バイ・プロセスの区別等）を有し得る。本実施形態において、コーティングを非常に薄くすることができ（ゆえに、色はほとんどまたは全くない）、さらに驚くほど高い光活性率を得ることができる。本発明者は、コーティングに擦り傷や損傷が生じた場合、コーティングが非常に薄いために目に見える欠陥が本質的に現れない場合においても、この良好な光活性が得られることを発見した。よって、コーティングに損傷が生じたとしても、その損傷を目に見えないまたは少なくとも目立たないようにすることができる。

10

【0063】

いくつかの実施形態において、コーティングは、本質的に二つの層で構成される：ベースフィルム15および機能フィルム50。その他の実施形態において、基材とベースフィルム15との間に、少なくとも一つのその他の膜を設ける。例えば、任意の最内層は、シリカまたは窒化ケイ素を含み、ベースフィルム15は、アルミナ、チタニア、酸化タングステンまたはジルコニアを含み得る。その他多くの変形が可能で、本教示を指針として与えられた当業者にとっては明らかであろう。

【0064】

20

さらに/あるいは、低保守コーティング80は、任意に、機能フィルム50とベースフィルム15との間に、少なくとも一つの追加フィルム20を含み得る。図4および図5は、この種の単一の間接フィルム20を示している。しかしながら、必要に応じ、複数の中間フィルムを設けることができる。このようなフィルム20は、種々の材料、例えば、ほんの一例として、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニアまたは酸化タングステンを含むように設けることができる。

【0065】

以下の表1は、低保守コーティング80全体の厚さが約270である実施形態を示している。しかしながら、コーティング80の厚さは、対象とする用途の要件に応じ、より大きくすることができる。厚さを小さくすることも予想される。

30

【0066】

以下に、いくつかの例示的な実施形態を示す。

【0067】

【表2】

表1 (コーティング1)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
ベースフィルム15	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	50Å~400Å、例えば200Å
基材	ガラス	—

40

【0068】

【表 3】

表2 (コーティング2)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
ベースフィルム15	アルミナ	50Å~400Å、例えば200Å
基材	ガラス	—

10

【0069】

【表 4】

表3 (コーティング3)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
中間フィルム20	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	10Å~300Å、例えば40Å
ベースフィルム15	アルミナ	10Å~300Å、例えば30Å
基材	ガラス	—

20

【0070】

【表 5】

表4 (コーティング4)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
中間フィルム20	アルミナ	10Å~300Å、例えば40Å
ベースフィルム15	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	10Å~300Å、例えば30Å
基材	ガラス	—

30

【0071】

図5において、低保守コーティング80は、基材10とベースフィルム15との間にフィルム13を含む。フィルム13は、例えば、透明導電酸化物(TCO)フィルムを含むように設けることができる。フィルム13は、任意に、基材10およびベースフィルム15の両方と直接接触し得る。しかしながら、これは必須ではない。例えば、一つ以上のその他のフィルム(例えば、シリカを含む単一フィルムまたはSiO/SnO/SiOを含む一連のフィルム)を、基材10とフィルム13との間に設けることができる。さらに/あるいは、フィルム15および/または20は、必要に応じ、省略可能である。ある実施形態において、フィルム13は、半導体フィルムである。適切なTCOフィルムは、亜鉛-アルミニウム酸化物、フッ素ドーパ酸化スズおよびインジウム-スズ酸化物を含む。いくつかの実施形態において、フィルム13は、厚さが10,000以下、例えば約1,000~約7,000、例えば約3,000となるように設けられる。透明導電フィル

40

50

ム13を低保守コーティング80の下に設けることで、コーティングされた基材を組み込むグレーディング全体のU値を低減させることができる。

【0072】

以下に、いくつかの例示的な実施形態を示す。

【0073】

【表6】

表5 (コーティング5)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
中間フィルム20	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	10Å~300Å、例えば40Å
ベースフィルム15	アルミナ	10Å~300Å、例えば30Å
半導体フィルム13	透明導電酸化物 (亜鉛-アルミニウム酸化物、ITO、フッ素ドープ酸化スズまたはその他のTCO)	1,000Å~7,000Å、例えば3,000Å
基材	ガラス	—

10

20

【0074】

【表7】

表5A (コーティング5A)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
中間フィルム20	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	10Å~300Å、例えば70Å
半導体フィルム13	透明導電酸化物 (亜鉛-アルミニウム酸化物、ITO、フッ素ドープ酸化スズまたはその他のTCO)	1,000Å~7,000Å、例えば3,000Å
バリア層	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	10Å~800Å、例えば500Å
基材	ガラス	—

30

40

【0075】

【表 8】

表5B (コーティング5B)

構成材	材料 (含有物、本質的な構成要素または構成要素)	厚さ
機能フィルム50	チタニアおよび酸化タングステン	50~80Å、例えば70Å
中間フィルム20	アルミナ	10Å~300Å、例えば70Å
半導体フィルム13	透明導電酸化物 (亜鉛-アルミニウム酸化物、ITO、フッ素ドープ酸化スズまたはその他のTCO)	1,000Å~7,000Å、例えば3,000Å
バリア層	ケイ素含有フィルム、任意にSiO ₂ またはSi ₃ N ₄ を含む	10Å~800Å、例えば500Å
基材	ガラス	—

10

【0076】

一群の実施形態は、主表面上に、以下のフィルムが主表面から外側に向かって順にコーティングされた基材を提供する：(1) 亜鉛-アルミニウム酸化物、インジウム-スズ酸化物および含フッ素酸化スズからなる群から選択される材料を含む第1機能フィルム、および(2) 酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む第2機能フィルム。これらの実施形態のいくつかにおいて、第2機能フィルムの厚さを第1機能フィルムの厚さで割った厚さ比は、約0.004~約0.08、おそらくより好ましくは約0.004~約0.025である。一例において、第2機能フィルムは、厚さが約70で、第1機能フィルム(例えば、透明導電酸化物層)は、厚さが約3,000で、指摘した厚さ比は、約0.023である。別の例において、第2機能フィルムは、厚さが約70で、第1機能フィルムは、厚さが約2,000で、指摘した厚さ比は、約0.035である。さらに別の例において、第2機能フィルム50は、厚さが約70で、第1機能フィルムは、厚さが約5,000で、指摘した厚さ比は、約0.014である。さらに別の例において、第2機能フィルム50は、厚さが約50で、第1機能フィルムは、厚さが約3,000

20

30

【0077】

場合によっては、低保守コーティング80は、基材の主表面に設けられ、別の機能コーティング70が、同基材の反対側の主表面に設けられる。図6は、このような一実施形態を示している。ここで、基材10は、低保守コーティング80を担持した第1表面12と、別の機能コーティング70を担持した第2表面14とを有する。機能コーティング70は、単一層または積層であり得る。各種の機能コーティングを用いることができる。場合によっては、機能コーティング70は、低放射率コーティングである。いくつかの実施形態において、コーティング70は、赤外線反射層(例えば、銀含有層)を3つ以上有する。3つ以上の赤外線反射層を備えた低放射率コーティングは、米国特許出願第11/546,152号、第11/545,323号、第11/545,231号、第11/545,212号、第11/545,211号、第11/398,345号および第11/360,266号に記載されており、それらの主な教示を本願に引用して援用する。その他の場合において、機能コーティング70は、当業者にとって周知である「銀一層」または「銀二層」低放射率コーティングである。機能コーティング70はまた、以下に説明するように、透明導電酸化物(TCO)層を含むように設けることができる。

40

50

【0078】

ある特定の製品は、以下の配列を含む：酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むフィルム/基材/ケイ素を含むフィルム/亜鉛-アルミニウム酸化物を含むフィルム。ほんの一例として、ケイ素を含むフィルムは、酸化ケイ素（例えば、 SiO_2 ）を含み得る。亜鉛-アルミニウム酸化物の厚さは、任意に、8,000未満、7,000未満、またはさらに6,500未満、例えば約6,000であり得る。酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むフィルムの厚さは、任意に、200未満、例えば100未満であり得る。基材は、ガラス、例えばソーダ石灰ガラスであり得る。指摘した配列は、指示した層の他に、その他の層を含み得る。ほんの一例として、物品は、以下の配列を含み得る：酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含むフィルム/酸化ケイ素を含むフィルム/基材/酸化ケイ素を含むフィルム/亜鉛-アルミニウム酸化物を含むフィルム。フィルム、層、基材、接点等を追加することもできる。

10

【0079】

図7および図8を参照し、基材10は、任意に、断熱グレーディングユニット110の一部である透明窓板であり得る。概して、断熱グレーディングユニット110は、外側窓板10と内側窓板10'とを、窓板間空間800を隔てて有している。スペーサ900（任意に、サッシの一部であり得る）は、一般に、窓板10と10'を分離するために設けられる。スペーサ900は、接着剤またはシール700を用いて各窓板の内面に固定することができる。場合によっては、端部封止材600も設けられる。図示されている実施形態において、外側窓板10は、外表面12（第1表面）と内表面14（第2表面）とを有する。内側窓板10'は、内表面16（第3表面）と外表面18（第4表面）とを有する。外側窓板10の外表面12が屋外環境77に曝され、内側窓板10'の外表面18が屋内環境に曝されるよう、ユニットを、任意に、フレーム（例えば、窓枠）に取り付けることができる。内表面14および16は共に、断熱グレーディングユニットの窓板間空間800内の雰囲気中に曝されている。

20

【0080】

図7の実施形態において、窓板10の外表面12が、低保守コーティング80を有している。図8の実施形態において、窓板10'の外表面18が、低保守コーティング80を有している。その他の実施形態において、IGユニットの両方の主外表面が、低保守コーティングを有している。コーティング80は、本開示に記載されている任意の実施形態に基づくものであり得る。必要に応じ、コーティング80は、表1～表5Bに記載した中の一つとすることができる。換言すれば、表1～表5B（あるいはここに開示した低保守コーティングのその他の実施形態）におけるコーティング1～5Bのいずれかを、外表面12、外表面18またはその両方に設けることができる。窓板10の内表面14は、任意に、低放射率コーティングおよび透明導電酸化物コーティングからなる群から選択される機能コーティング70を有し得る。IGユニットは、窓板を2つ、3つまたはそれ以上有し得る。例えば、一群の実施形態は、低保守コーティングを担持した外表面を少なくとも一つ有する三重窓板断熱グレーディングユニットを提供する。

30

【0081】

図9は、基材10が（例えば、建物99の外壁98における）窓枠95に取り付けられた窓板である実施形態を例示している。ある用途において、窓の第1表面は、低保守コーティング80を担持している。この種のいくつかの実施形態において、コーティングされた表面12は、（例えば、定期的に雨と接触するよう）屋外環境77に曝されている。

40

【0082】

本発明は、低保守製品を製造する方法も提供する。これらの方法において、コーティング80の各フィルムは、一般的に、種々の周知のコーティング技術により堆積することができる。適切なコーティング技術として、化学気相蒸着（CVD）、プラズマ援用化学気相蒸着、熱分解蒸着、ゾル・ゲル蒸着およびスパッタリングが挙げられるが、これらに限定されない。好ましい実施形態において、フィルムはスパッタリングにより堆積される。

【0083】

50

いくつかの実施形態は、堆積後の平均表面粗さ R_a が $0.35 \text{ nm} \sim 3.0 \text{ nm}$ 、例えば $0.35 \text{ nm} \sim 3.0 \text{ nm}$ 、場合によっては $0.35 \text{ nm} \sim 1.5 \text{ nm}$ となるように低保守コーティングを堆積することを含む。しかしながら、用途が異なれば必要とされる光活性、表面粗さ等のレベルも異なり得るため、指摘した粗さ範囲は全ての実施形態において必須ではない。

【0084】

図10～図12はそれぞれ、低保守コーティング80のフィルムを一つ以上堆積するために使用することができるコートゾーン200を概略的に示している。図10～図12は、各コートゾーンにおける基材走行路の上方および/または下方に6つのターゲットを示している。しかしながら、必要に応じ、隣接するターゲット対の一つ以上を単一のターゲットに置き換えることができる。実際には、隣接する各ターゲット対をそれぞれ自身のチャンパー（または「ベイ」）に置き、そのチャンパーを別個のコートゾーンに分類しても良い。多くの異なる種類のコーターを使用可能であるため、これらの詳細は決して限定するものではない。

10

【0085】

スパッタリングチャンパーおよび関連機器は、種々の供給源（例えば、アプライド・マテリアルズ社(Applied Materials)やレイボルド社(Leybold)）より、市場で入手可能である。有用なマグネトロンスパッタリング技術および機器が、チャピン(Chapin)に発行された米国特許第4,166,018号に記載されており、その主な教示を本願に引用して援用する。図10～図12において、各コートゾーン200は、スパッタリングキャビティー202に界接している基底部（または「フロア」）220と、複数の側壁222と、天井部（または「上蓋」または「カバー」）230とを含む単一のチャンパーとして示されている。しかしながら、各コートゾーンは、実際には、一連のチャンパーを含み得る。チャンパーは、一連のトンネルや中間部分により接続することができる。基材10は、フィルム堆積時、基材走行路45に沿って、任意に、間隔を置いて設けられた複数の移送ローラ210上を搬送される。

20

【0086】

図10において、上部ターゲット270a～270fは、基材走行路45の上方に取り付けられている。よって、図10のコートゾーンは、下向きスパッタリングチャンパーとして動作する。図11において、下部ターゲット280a～280fは、基材走行路45の下方に取り付けられている。よって、図11のコートゾーンは、上向きスパッタリングチャンパーとして動作する。図12において、上部ターゲット270a～270fおよび下部ターゲット280a～280fの両方が設けられている。したがって、一つ以上の低保守コーティング80のフィルムを基材の一面にスパッタ堆積することができ、一つ以上の別の機能コーティング70を基材の他面に同時にスパッタする。よって、図12のコートゾーンは、双方向スパッタリングチャンパーとして動作可能である。双方向スパッタリングチャンパーは、米国特許第6,964,731号に記載されており、双方向スパッタリングチャンパーに関するその教示を本願に引用して援用する。図10および図11はそれぞれ合計6個のターゲットを示しており、図12は合計12個のターゲットを示しているが、これは決して必須ではない。むしろ、任意の適切な数のターゲットを設けることができる。さらに、図10～図12は、円筒状のターゲットを示しているが、（円筒状のターゲットと共に、あるいは円筒状のターゲットの代わりに）平面状のターゲットも使用可能である。

30

40

【0087】

ある実施形態において、基材10を一回以上熱処理する。例えば、任意に、低保守コーティングの堆積前および/または後に基材を熱処理することができる。低保守コーティングの堆積中に基材を熱処理することもできる。例えば、任意に、チタニアを含むフィルムの少なくともいくつかの堆積される一つ以上のチャンパーにおいて基材を加熱することができる。いくつかの実施形態において、低保守コーティング80はベースフィルム15を備え、ベースフィルム15の堆積前、後または途中で基材を熱処理する。しかし、堆積前

50

、途中または後にコーティングを加熱する必要はない。

【 0 0 8 8 】

いくつかの実施形態において、熱処理は、コーターの一部である加熱チャンバーで発生する。二つの例示的な加熱チャンバーを示す図 1 3 および図 1 4 を参照する。ここで、加熱チャンバー 3 0 0 は、加熱キャビティ 2 0 2 に界接している基底部分（または「フロア」） 3 2 0 と、複数の側壁 3 2 2 と、天井部（または「上蓋」または「カバー」） 3 3 0 とを含む。加熱装置 3 7 0 および 3 8 0 は、基材走行路に隣接して設けられている。図 1 3 において、加熱装置 3 7 0 は、基材走行路の上方に取り付けられている。図 1 3 の加熱チャンバーは、例えば、下向きスパッタリングチャンバー（図 1 0 に示す）や双方向スパッタリングチャンバー（図 1 2 に示す）において下向きスパッタリングによって低保守コーティングが堆積された基材を加熱するのに特に有用であり得る。図 1 4 において、加熱装置 3 8 0 は、基材走行路の下方に取り付けられている。図 1 4 の加熱チャンバーは、例えば、上向きスパッタリングチャンバー（図 1 1 に示す）や双方向スパッタリングチャンバー（図 1 2 に示す）において上向きスパッタリングによって低保守コーティングが堆積された基材を加熱するのに特に有用であり得る。加熱装置 3 7 0 および 3 8 0 は、スパッタリング以外の堆積方法と共に使用することもできる。

10

【 0 0 8 9 】

加熱装置 3 7 0 および 3 8 0 は、当該技術で周知の、ガラス基材等を加熱する任意の装置を含み得る。装置 3 7 0 および 3 8 0 は、例えば、抵抗加熱器であり得る。ある実施形態において、加熱装置は、セラミックヒーター、例えば放射石英ヒーター (radiant quartz heater) を含む。適切なヒーターは、米国、ペンシルベニア州、ピッツバーグに本社を置くクロマロックス社 (Chromalox, Inc.) より市販されている、表面が石英で覆われた高強度放射ヒーター (High Intensity Quartz Faced Radiant Heater) である。その他の実施形態において、フラッシュランプを用いて加熱する。セラミック赤外線ヒーターは、種々の商業的供給業者、例えばナショナル・プラスチック・ヒーターセンサ & コントロール社 (National Plastic Heater Sensor & Control Inc.) (カナダ、オンタリオ州、スカーバラ) より入手可能である。

20

【 0 0 9 0 】

図 1 3 および図 1 4 は、熱処理を行う加熱チャンバーを示しているが、選択的（または追加的）に、コーター内の他の場所で熱処理を行うことができる。例えば、堆積チャンバー内、例えばスパッタリングチャンバー内で熱処理を行うことができる。よって、加熱装置は、堆積チャンバー内に設けることができる。例えば、加熱装置は、下向き堆積チャンバー（例えば、下向きスパッタリングチャンバー）内の基材走行路 4 5 の下方に取り付けることができる。別の選択肢として、加熱装置は、上向き堆積チャンバー（例えば、上向きスパッタリングチャンバー）内の路 4 5 の上方に取り付けることができる。加熱装置は、堆積チャンバー内の堆積が生じる場所の上流の位置、堆積が生じる場所の下流の位置または堆積が生じる場所に取り付けることができる。

30

【 0 0 9 1 】

基材の温度が上がるように堆積パラメータを調整することで、堆積チャンバー内で加熱を発生させることもできる。堆積パラメータを調整する方法は、当業者にとって周知であり、詳細に論じる必要はない。場合によっては、堆積チャンバーは、スパッタリングチャンバーであり、ヘリウムまたは水素がスパッタリング雰囲気中に追加される。その他の場合において、基材の温度を上げるため、DC スパッタリングではなく、AC スパッタリングを用いることができる。よって、任意に、機能フィルム 5 0 が堆積される少なくとも一つの堆積チャンバーにおいて基材を加熱することができ、加熱は、少なくとも部分的には、スパッタリング工程自体によって発生し得る。

40

【 0 0 9 2 】

いくつかの実施形態において、加熱処理は、コーターの間部分 4 0 0（すなわち、隣接する堆積チャンバー間の非堆積部分）において行われる。場合によっては、中間部分 4 0 0 は、トンネルを含む。図 1 5 は、加熱チャンバー 3 0 0 とスパッタリングチャンバー

50

200を接続する中間部分400を概略的に示している。当業者であれば、中間部分400が、二つのスパッタリングチャンバーやコーターのその他の部分を代わりに接続し得ることを理解するであろう。移送ローラが、一つのチャンバーから中間部分400を通過して次のチャンバーへと延在していることが好ましい。よって、基材は、部分400を通過して一つのチャンバーから次へと走行する。概して、基材は一つのチャンバーから次へと移送されるため、基材からの熱は失われる。よって、ある実施形態において、基材が中間部分400を通過して移送される際の熱損失を最小限に抑えるため、基材が熱を保持できるように中間部分400を適合させる。場合によっては、中間部分400に加熱装置を設ける。その他の場合において、外部加熱源、例えば放射ヒーターにより中間部分400を加熱する。

10

【0093】

必要に応じ、中間部分400は、熱を保持する材料で製造することができる。図15は、熱を維持するように構築された中間部分400の一実施形態を示している。図16を参照し、部分400は、任意に、基材10を移送する移送ローラ210を内蔵した内部空間402に界接している基底部(または「フロア」)420と、側壁422と、天井部430とを有し得る。基底部420、側壁422および天井部430は、矩形のトンネルを形成しているが、その他の形状、例えば正方形や円形のトンネルも本発明の範囲に含まれる。基底部420、側壁422および天井部430は、例えばマッチ箱のすべりのように、単体として形成されていることが好ましい。図16において、部分400は、セラミック材料470の層で取り囲まれた導電材料450の層を含む積層構成を有している。図示されている実施形態において、3層の導電材料450と3層のセラミック材料470が示されているが、任意の適切な数の層を設けることができる。導電材料450の層は、任意の導電性金属、例えばアルミニウムや銅を含み得る。セラミック材料470の層は、熱が外部へ逃げることを防止する任意の誘電体を含み得る。このようなセラミックは、窒化ケイ素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、ジルコニア、アルミナ、クロマイト、炭化ケイ素、炭素およびムライトを含み得る。加熱源500、例えば導電層450の一つ以上に熱を加える放射ヒーターを設けることができる。このような積層構成は、内部空間402内の熱を維持するのに役立つ。いくつかの実施形態において、内部空間の温度は、少なくとも華氏160度に維持される。

20

【0094】

いくつかの特に有益な方法は、低放射率コーティングを基材の一主表面に堆積し、低保守コーティングを反対側の主表面に堆積することを含む。この種の上向きスパッタ/下向きスパッタに関する実施形態において、低放射率コーティングは、任意に、低保守コーティングのスパッタ堆積を開始する前に堆積することができる。低放射率コーティングの堆積に伴う熱により、低保守コーティングのスパッタ堆積を開始する際に基材の温度を上昇させることができるため、これは有益となり得る。以下の実施例(上記表にも示す)において報告されているコーティングされたガラスに関し、銀二層低放射率コーティングを下向きスパッタリング工程によりガラスの他面に堆積した後、上向きスパッタリング工程を開始することで低保守コーティングを堆積した。低放射率コーティングの堆積に伴う熱により、低保守コーティングのスパッタ堆積を開始する際にガラスの温度が上昇するものと推測され、報告されている光活性レベルは、少なくとも部分的には、この基材加熱によるものと考えられる。

30

40

【0095】

よって、ある実施形態は、低放射率コーティングを基材の一主表面にスパッタ堆積し、その後低保守コーティングの少なくとも一部(任意に、全部)を基材の他の主表面に堆積する製造方法を提供する。上述したように、低放射率コーティングのスパッタ堆積により基材を加熱することができ、その後基材がまだ熱い間に(すなわち、室温まで冷却される前に)、低保守コーティングの堆積を開始することができる。これにより、低保守コーティングの光活性、親水性、モルフォロジーまたはその他の特徴が向上され得る。

【0096】

50

図17および図18は、ある実施形態に係る低保守コーティングを製造するために使用することができる二つの例示的なコーターを概略的に示している。図17は、下向きコーティングチャンパー200a、200b、200cおよび200d（ここでは、上部スパッタリングターゲット270a~270xと共に示す）と、下向き加熱チャンパー300（上部加熱装置370を有する）とを有するコーターを示している。図18は、上向きコーティングチャンパー200a、200b、200cおよび200d（ここでは、下部スパッタリングターゲット280a~280xと共に示す）と、上向き加熱チャンパー（下部加熱装置380を有する）とを有するコーターを示している。基材は、コーターを通る基材走行路45に沿って、以下の順に搬送される：コーティングチャンパー200a、中間部分400a、コーティングチャンパー200b、中間部分400b、コーティングチャンパー200c、中間部分400c、加熱チャンパー300、中間部分400dおよびコーティングチャンパー200d。ある実施形態において、コーティングチャンパー200aおよび200bは、ベースフィルム15および/または任意の中間フィルム20を堆積するために用いられ、コーティングチャンパー200cおよび200dは、機能フィルム50を堆積するために用いられる。例えば、より多くのフィルムを設ける実施形態において、必要に応じ、チャンパーを追加することができる。

【0097】

ある実施形態において、ベースフィルム15は、コーティングチャンパー200aおよび200bにおいて堆積される。これらの実施形態において、コーティングチャンパー200aおよび200bは、任意に、同じスパッタ可能材料（270a~270l、280a~280l）を担持したターゲットを備えることができる。その他の実施形態において、ベースフィルム15は、コーティングチャンパー200aにおいて堆積され、中間フィルム20は、コーティングチャンパー200bにおいて堆積される。これらの実施形態において、コーティングチャンパー200aは、ベースフィルム15を堆積するために同じスパッタ可能材料（270a~270f、280a~280f）を備え、コーティングチャンパー200bは、中間フィルム20を堆積するために別のスパッタ可能材料（270g~270l、280g~280l）を備える。

【0098】

スパッタ可能材料は、任意に、金属、半金属、異なる金属の化合物または少なくとも一つの金属と少なくとも一つの半金属の化合物であり得る。このような場合、酸化雰囲気（任意に、アルゴンおよび/または窒素を多少含む）をスパッタリングに用いても良い。ターゲットはまた、セラミック（例えば、酸化物）とすることができ、不活性（またはわずかに酸化および/もしくは窒化）雰囲気を用いても良い。ベースフィルム15がシリカを含む実施形態において、ケイ素を含むターゲットを用いても良い。ケイ素を含むターゲットは、例えば、ケイ素-アルミニウムターゲットであり得る。ベースフィルム15がアルミナを含む実施形態において、アルミニウムを含むターゲットを用いることができる。ベースフィルム15を設ける際、ベースフィルム15はまた、二酸化チタン、窒化ケイ素、酸化スズ、酸化ジルコニウム、別の誘電体または半導体を含み得る。

【0099】

ベースフィルム15が混合酸化膜である実施形態において、任意に、共スパッタリング法を用いることができる。例えば、チャンパー内のあるターゲットは、ある材料を含むことができ、同チャンパー内の別のターゲットは、別の材料を含む。例えば、コーティングチャンパー200aを用いてベースフィルム15を堆積する場合、ターゲット270a、270cおよび270e（またはターゲット280a、280cおよび280e）は、材料Aを含み、ターゲット270b、270dおよび270f（またはターゲット280b、280dおよび280f）は、材料Bを含み得る。同様に、コーティングチャンパー200aおよび200bの両方を用いてベースフィルム15を堆積する場合、ターゲット270a、270c、270e、270g、270iおよび270k（またはターゲット280a、280c、280e、280g、280iおよび280k）は、材料Aを含み、ターゲット270b、270d、270f、270h、270jおよび270l（または

10

20

30

40

50

ターゲット280b、280d、280f、280h、280jおよび280l)は、材料Bを含み得る。

【0100】

必要に応じ、ターゲットは、金属ターゲットとすることができ、酸化雰囲気(任意に、アルゴンおよび/または窒素を含む)を用いることができる。ターゲットはまた、セラミックとすることができ、不活性(またはわずかに酸化および/もしくは窒化)雰囲気を用いることができる。例えば、ベースフィルム15がシリカおよびチタニアを含む混合酸化膜である実施形態において、材料Aはケイ素を含み、材料Bはチタンを含み得る。混合酸化膜を有する任意の中間フィルム20を同様に堆積することができる。

【0101】

図17および図18を引き続き参照し、一旦、ベースフィルム15および/または任意の中間フィルム20が堆積されると、いくつかの実施形態において、基材はチャンパー200cを走行し、ここで機能フィルム50の堆積が開始される。このフィルム50が実質的に均質である実施形態において、ターゲット270m~270r、280m~280rは全て、同じスパッタ可能材料を担持し得る。これらのターゲットは、例えば、金属とすることができ、酸化雰囲気を用いることができる。ターゲットはまた、セラミックとすることができ、不活性(またはわずかに酸化)雰囲気を用いることができる。

【0102】

図17および図18の例示的な実施形態において、一旦、機能フィルム50の第1部分がチャンパー200cにおいて堆積されると、基材10は加熱チャンパー300を走行し、ここでヒーター370、380が基材に熱を供給する。この場合も、必要に応じ、ヒーターは省略可能である。そして、基材はコーター200dを走行し、ここでフィルム50の残部が堆積される。

【0103】

上述したように、基材が焼きなましガラスで(アニールを維持するもので)ある場合、ガラスの焼きなまし状態に悪影響を及ぼすであろう温度までガラスを加熱しないことが好ましい。例えば、最高ガラス温度は、華氏350度未満であることが好ましく、華氏300度未満(またはさらに華氏250度未満)であることがさらに好ましいかもしれない。いくつかの実施形態において、基材は、(例えば、堆積時に)華氏140度~華氏350度、例えば華氏約170度~華氏約210度の最高温度まで加熱される。堆積前または途中に基材を加熱する必要はない。代わりに、コーティングされた基材を堆積後に熱処理しても良い。あるいは、コーティングされた基材を単に熱処理せずに製造しても良い。

【0104】

一群の実施形態は、チタンおよびタングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有するスパッタリングターゲットを提供する。例えば、スパッタ可能材料は、任意に、金属チタン、一酸化チタン、二酸化チタンおよび/または三酸化チタンの形態のチタンを含むことができ、タングステンは、金属タングステン、酸化タングステン、二酸化タングステンおよび/または三酸化タングステンの形態である。場合によっては、スパッタ可能材料は、上記種々の形態のチタンおよびタングステンの両方を含む。

【0105】

ある実施形態において、スパッタ可能材料は、本質的にチタン金属およびタングステン金属で構成される。チタンおよびタングステンの両方を含む合金ターゲットを用いることができる。あるいは、金属タングステンのストリップ(等)を備えた金属チタンターゲットを用いることができる。金属ターゲットをスパッタする場合、酸化雰囲気(任意に、微量の窒素を含む)を用いることができる。

【0106】

その他の実施形態において、スパッタ可能材料は、酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む。これらの場合、不活性雰囲気またはわずかに酸化雰囲気(任意に、少量の窒素を含む)をスパッタリング時に用いることができる。ある実施形態において、スパッタ可能材料は、一酸化チタン、二酸化チタンおよび酸化タングステンを含む。これらの場

10

20

30

40

50

合、わずかに酸化雰囲気（任意に、少量の窒素を含む）をスパッタリング時に用いることができる。あるいは、例えば、結果的に得られるフィルムが完全に酸化されている必要がない場合（あるいは、その後の空気中での熱処理等においてさらに酸化される場合）、不活性雰囲気中でターゲットをスパッタすることができる。ある場合において、スパッタ可能材料は、金属のみのW/Ti重量比が、約0.01~0.34、例えば約0.01~約0.2であることを特徴とし、この比率は、スパッタ可能材料中のタングステン原子の総重量を、スパッタ可能材料中のチタン原子の総重量で割ったものである。

【0107】

チタンおよびタングステンの両方を含むスパッタ可能材料を有するターゲットは、多数の異なる方法を用いて調製することができる。いくつかの実施形態において、酸素含有化合物を含まない酸素欠乏雰囲気中で、酸化チタンをタングステン金属と共にターゲットベース上にプラズマ溶射することでターゲットが調製される。プラズマ溶射工程において、プラズマが酸化チタンに及ぼす作用により、酸化チタンは、いくつかの酸素原子をその格子配列から失う。タングステンは高い電気化学ポテンシャルを有するため、これらの酸素原子は、金属タングステンと結合して酸化タングステンを形成するものと考えられる。よって、バックリングチューブに溶射された酸化チタンは、一酸化チタン、二酸化チタンおよび酸化タングステンを含み得る。ほんの一例として、スパッタ可能ターゲットは、長さ少なくとも2.4インチのバックリングチューブを有する円筒状の回転ターゲットであり得る。このような場合、スパッタ可能材料は、バックリングチューブの外壁上に担持される。また、このような円筒状のターゲットは、バックリングチューブの外壁と実質的に平行な中心軸の回りを回転するように適合される。また、熱間静水圧圧縮成形を用いてターゲットを形成しても良い。その他のターゲット形成方法を用いることもできる。

【0108】

酸化タングステンおよび不足当量TiO_xの両方を含む一つ以上のターゲットをスパッタリングして機能フィルム50を堆積する場合、アルゴン、アルゴンと酸素の混合物、窒素とアルゴンの混合物、窒素と酸素の混合物または酸素と窒素とアルゴンの混合物を用いてスパッタリングを行うことが好ましい。プラズマガスが酸素を含んでいない場合、例えば、純アルゴンを用いる場合、コーティングは、堆積時に完全に酸化されないであろう。対照的に、プラズマガスが酸素を含んでいる場合、スパッタリング工程において、酸化チタンの還元体が不足当量または実質的に不足当量である透明形態に変換され得る。フィルムの透明度は、プラズマガスに含まれる酸素量、および/またはその後空気中で任意の熱処理が行われるかどうかによって左右される。透明フィルムを形成するための例示的なガス混合物は、70~90体積%のアルゴンと、30~10体積%の酸素である。場合によっては、ガス混合物は、酸素の含有量が1~3体積%と低く、残部をアルゴンとすることができる。

【0109】

フィルム50が酸化チタンおよび酸化タングステンの両方を含む実施形態において、任意に、共スパッタリング法を用いることができる。例えば、あるターゲットは、チタン金属を含むことができ、隣接するターゲットは、タングステン金属を含む。別の選択肢として、各ターゲットは、チタン金属およびタングステン金属の両方を含む化合物（例えば、合金）であるスパッタ可能金属材料を担持し得る。

【0110】

上述したように、いくつかの実施形態における基材は、ガラスである。周知のとおり、多くの場合、ある用途において、風冷強化ガラスを用いることが望ましい/必要である。このような場合、基材を低保守コーティング80でコーティングした後、コーティングされた基材を風冷強化することができ、ある実施形態において、コーティングされた基材を風冷強化炉内に少なくとも60秒間配置し、その間、炉温度を少なくとも650に設定する。場合によっては、これにより、コーティングされた基材の温度は、少なくとも約640になる。そして、基材を急冷する。一旦、基材が室温に達すると、熱処理後のヘイズは、0.4未満（より好ましくは0.2未満またはさらに0.15未満）であること

10

20

30

40

50

が好ましい。当業者であれば、商業的に許容できる風冷強化ガラスを製造するために用いることのできる種々の風冷強化方法に精通しているであろう。

【0111】

いくつかの例示的なフィルム積層および堆積方法を以下に記載する。

【実施例1】

【0112】

動作する二組の回転ケイ素ターゲット（それぞれ、約15%のアルミニウムを含む）を有するコートゾーンを通り、ソーダ石灰ガラス基材を移送した。アルゴンを約40~60%含み、残部が酸素であるガス混合物を各チャンパーに供給し、ターゲットをスパッタすることで、ケイ素を含む高速ベースフィルムを基材の表面12に堆積した。各組の回転ターゲットに対する電力は、60Kwであった。ガラスを毎分約275インチ搬送した。ベースフィルムの厚さは、約200であった。

10

【0113】

次に、動作する三組の回転セラミックターゲット（それぞれ、本質的に酸化チタンおよび酸化タングステンで構成されるスパッタ可能材料（約59~74重量%のチタン、約1.4~3.8重量%のタングステンおよび約23.3~38.6重量%の酸素が存在する）を有する）を有する別のコートゾーンを通り、基材を移送した。約85%のアルゴン（残部は酸素）のガス混合物を用い、セラミックターゲットをスパッタして機能フィルムを堆積した。各組の回転ターゲットに対する電力は、80Kwであった。機能フィルムの厚さは、約70であった。ガラスを毎分約267インチの速度で搬送した。

20

【0114】

基材は、焼きなましガラスであった。堆積後に風冷強化やその他の熱処理は行わなかった。しかしながら、銀二層低反射率コーティングを下向きスパッタリングにより付与した後、低保守コーティングを上向きスパッタリングにより付与した（低反射率コーティングは、コーターの第1部分において下向きにスパッタし、低保守コーティングは、同コーターの第2部分において上向きにスパッタした）。よって、ガラスは、低保守コーティングのスパッタリングを開始した時、低反射率コーティングの堆積から熱を維持したものと推測される。

【0115】

低保守コーティングの平均表面粗さRaは、約0.39nmであった。コーティングのアセトン分解速度は、約 2.14×10^{-10} モル/(リットル)(秒)であった。

30

【実施例2】

【0116】

上記実施例1に記載した方法で、ガラス基材に低保守コーティングを堆積した。一旦、コーティングを堆積すると、商業生産設定における風冷強化をシミュレートする方法で、ガラスを炉内で熱処理した。使用した炉は、ヘングリ・エレテック社(HengLi Eletek Co., Ltd.)(中国、安徽省、合肥)製のHengLi RSK-2506高速応答コンベア炉(Fast Response Conveyor Furnace)である。炉は、全長約5.3メートルで、加熱および冷却用のゾーンを6つ備えている。コーティングされたガラスを、約300mm/秒で約19.4分かけて炉を一回通過するよう搬送した。実験炉の加熱ゾーンは、華氏690度に設定した。コーティングされたガラスが全長約2.2メートルの加熱ゾーンを通過するのに約7.2分かかる。そして、コーティングされたガラスは、加熱ゾーンを退出し、炉を退出する前に約1.8メートルの冷却ゾーンに侵入して約6分間かけて通過する。ガラス(本実施例において、3.1mmのソーダ石灰ガラス)の温度は、華氏約640度に達したものと予測される。

40

【0117】

低保守コーティングの平均表面粗さRaは、約2.75nmであった。コーティングのアセトン分解速度は、約 6.82×10^{-10} モル/(リットル)(秒)であった。

【実施例3】

【0118】

50

上記実施例 1 に記載した方法で、ソーダ石灰ガラス基材を、ケイ素を含む厚さ約 200 のベースフィルムでコーティングした。

【0119】

次に、動作する三組の回転セラミックターゲット（上記実施例 1 と同じスパッタ可能材料を有する）を有する別のコートゾーンを通り、基材を移送した。約 85% のアルゴン（残部は酸素）のガス混合物を用い、セラミックターゲットをスパッタして機能フィルムを堆積した。各組の回転ターゲットに対する電力は、80 Kw であった。機能フィルムの厚さは、約 55 であった。ガラスを毎分約 340 インチの速度で搬送した。

【0120】

基材は、焼きなましガラスであった。しかしながら、銀二層低反射率コーティングを下向きスパッタリングにより付与した後、このコーティングを上向きスパッタリングにより付与した。したがって、ガラスは、低保守コーティングのスパッタリングを開始した時、低反射率コーティングの堆積から熱を維持したものである。堆積後に風冷強化やその他の熱処理は行わなかった。

10

【0121】

低保守コーティングの平均表面粗さ Ra は、約 0.44 nm であった。コーティングのアセトン分解速度は、約 1.97×10^{-10} モル / (リットル) (秒) であった。

【実施例 4】

【0122】

上記実施例 3 に記載した方法で、ガラス基材に低保守コーティングを堆積した。そして、上記実施例 2 に記載した方法で、ガラスを熱処理した。

20

【0123】

低保守コーティングの平均表面粗さ Ra は、約 2.34 nm であった。コーティングのアセトン分解速度は、約 5.46×10^{-10} モル / (リットル) (秒) であった。

【0124】

[比較例]

二酸化チタンの外側フィルムを有するコーティングを調製した。それを表 6 に示す（「比較用コーティング 6」）。

【0125】

【表 9】

30

表6 (比較用コーティング6)

構成材	材料	厚さ
外側フィルム	酸化チタン	25~40 Å
ベースフィルム	ケイ素	75 Å
基材	ガラス	—

【0126】

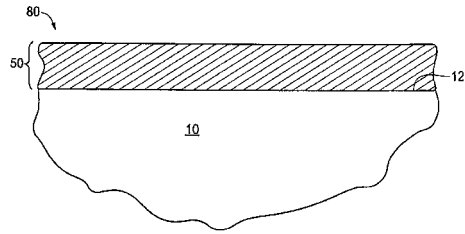
比較用コーティング 6 は、アセトン分解速度が約 1.25×10^{-10} モル / (リットル) (秒) であった。

40

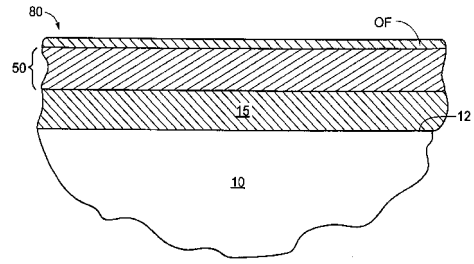
【0127】

本発明のある好ましい実施形態を説明したが、当然のことながら、本発明の精神および添付のクレームの範囲から逸脱することなく、様々な変更、応用および改良が可能である。

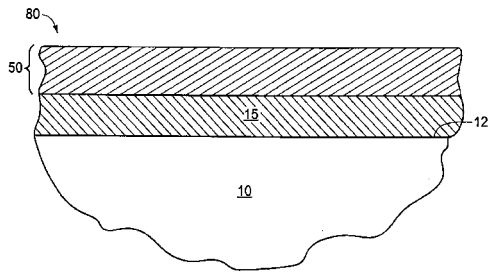
【図1】



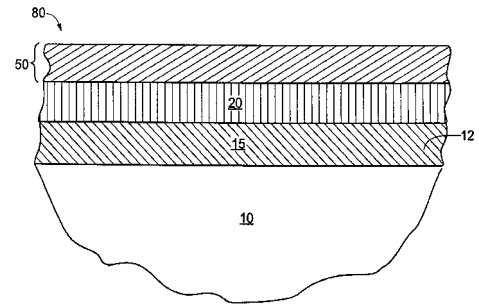
【図3】



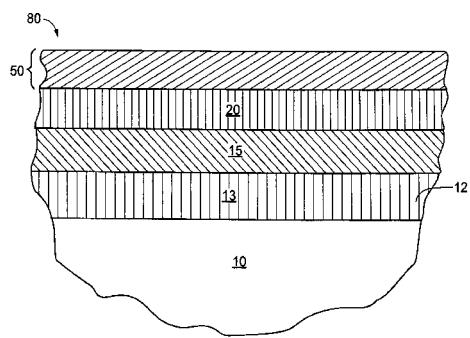
【図2】



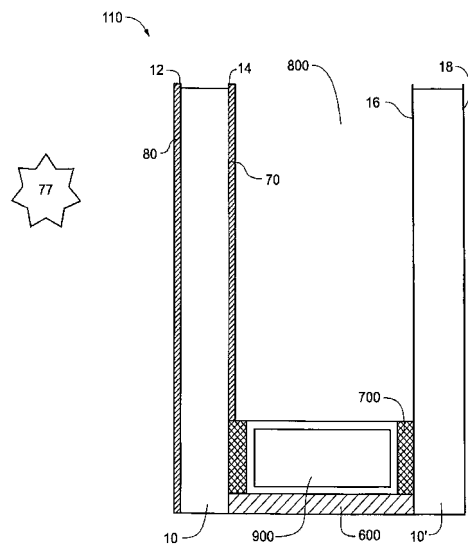
【図4】



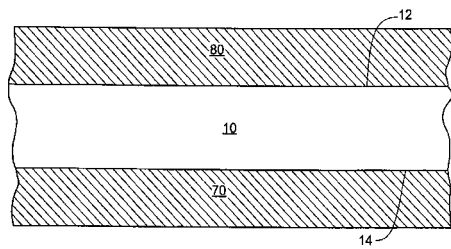
【図5】



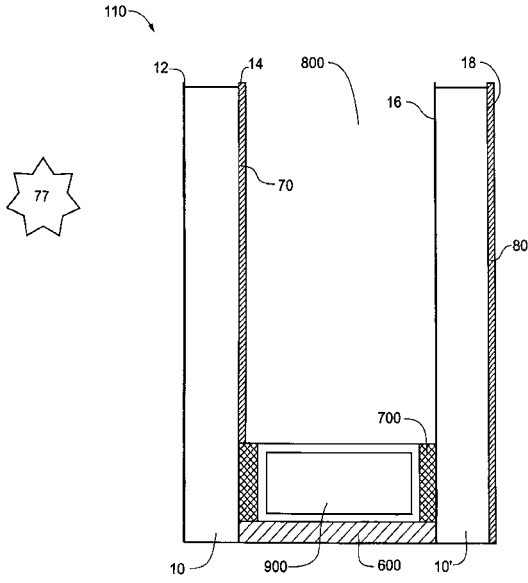
【図7】



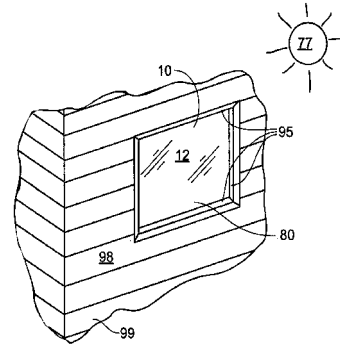
【図6】



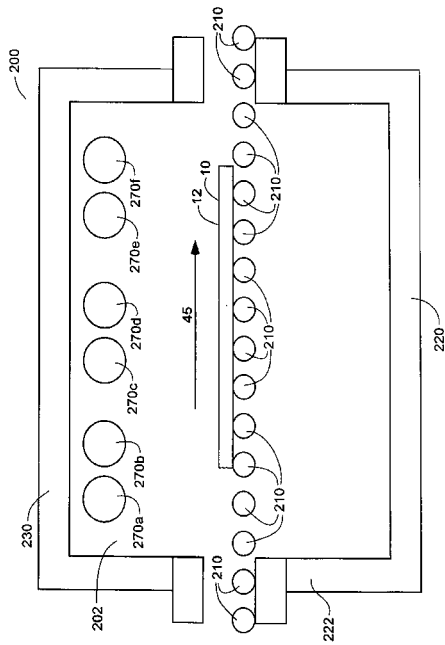
【 8 】



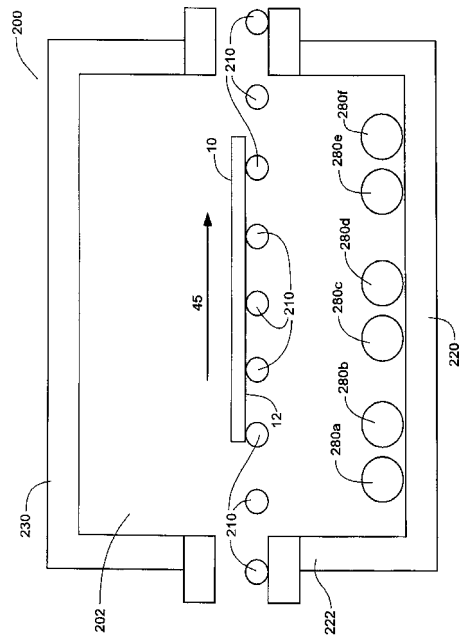
【 9 】



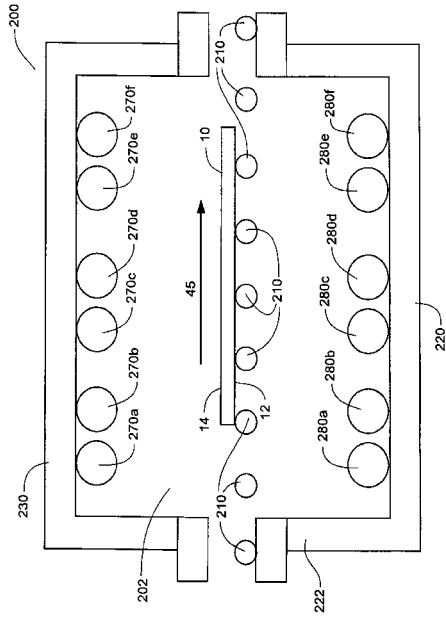
【 10 】



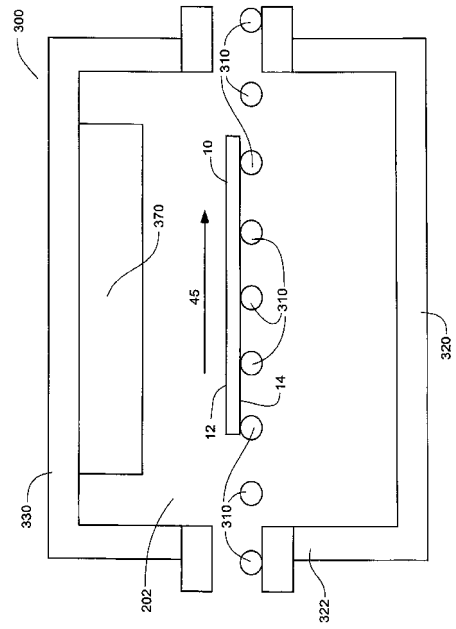
【 11 】



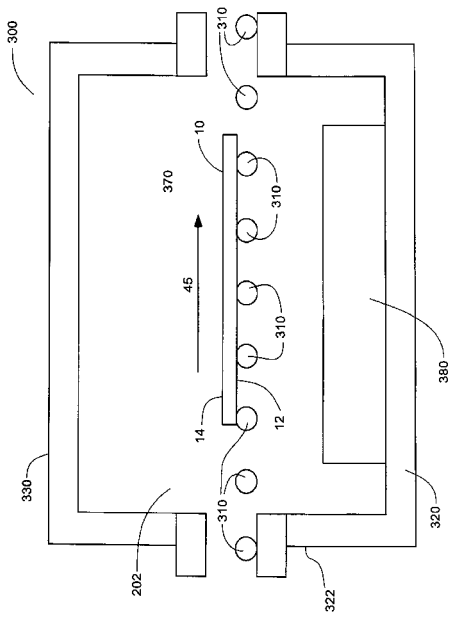
【 図 1 2 】



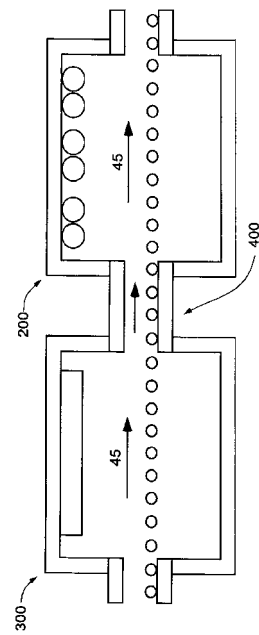
【 図 1 3 】



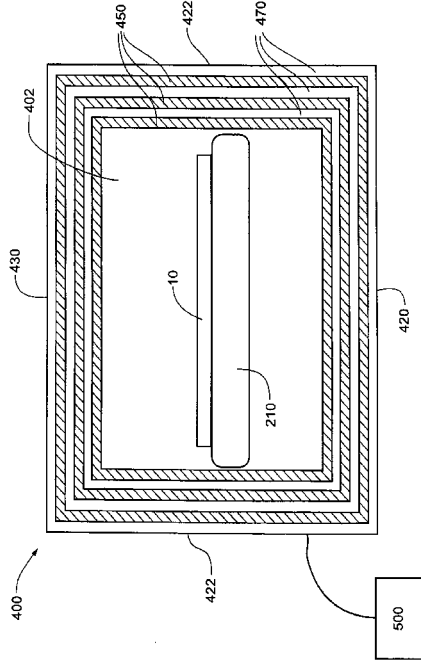
【 図 1 4 】



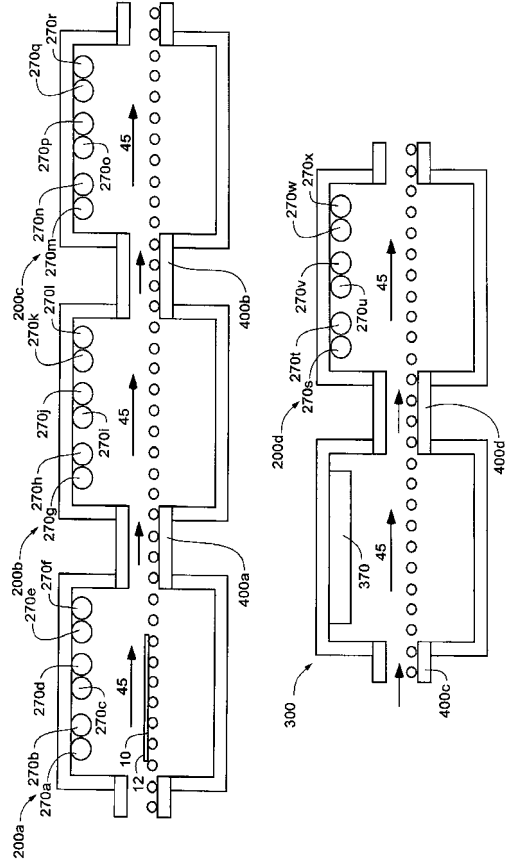
【 図 1 5 】



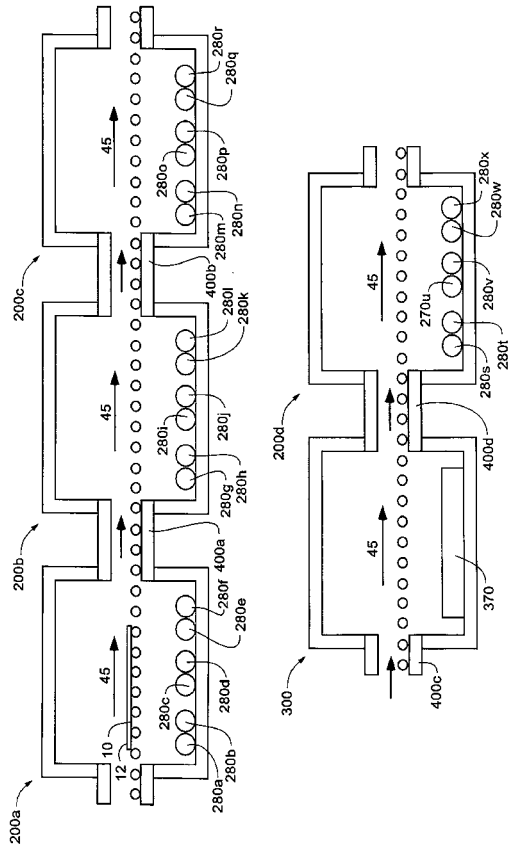
【図16】



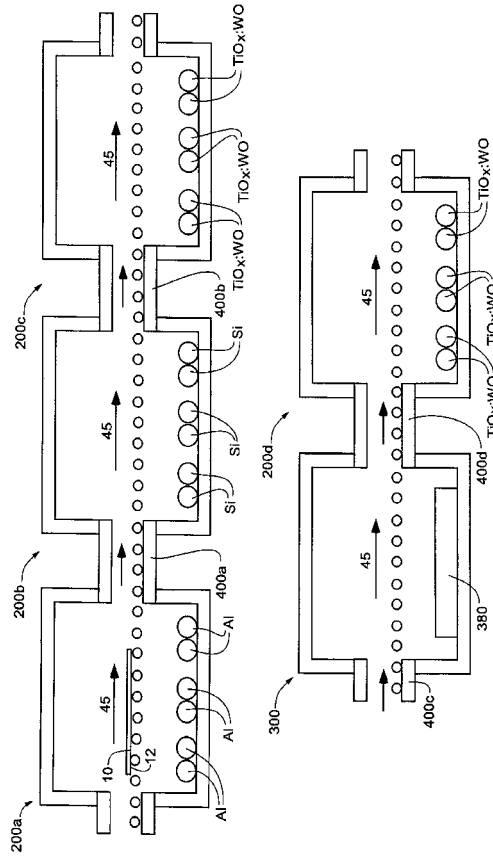
【図17】



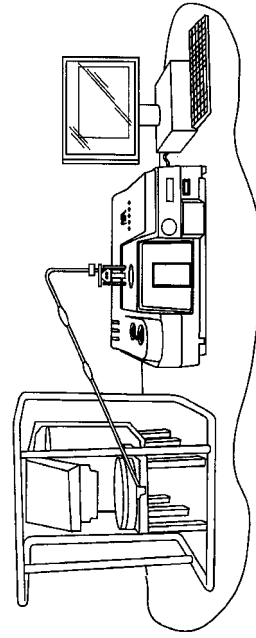
【図18】



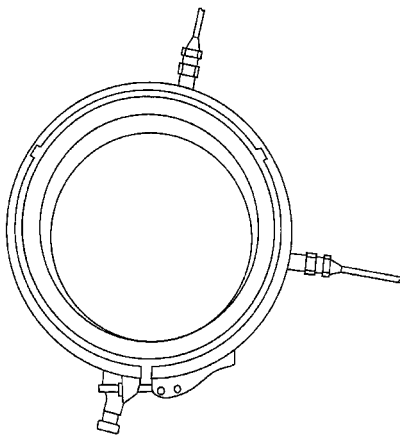
【 図 20 】



【 図 21 】



【 図 22 】



フロントページの続き

(72)発明者 ブラウンリー、ジェームス、ユージーン

アメリカ合衆国、53581 ウィスコンシン州、リッチランド センター、サウス チャーチ
ストリート 439

(72)発明者 プアフ、ゲイリー

アメリカ合衆国、53924 ウィスコンシン州、カズノビア、ロビン ホロウ ロード 322
51

審査官 田中 則充

(56)参考文献 国際公開第01/068786(WO, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 17/245

C03C 17/34