

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4784849号
(P4784849)

(45) 発行日 平成23年10月5日(2011.10.5)

(24) 登録日 平成23年7月22日(2011.7.22)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 17/34 (2006.01)

C O 3 C 17/34 Z

G O 2 F 1/1333 (2006.01)

G O 2 F 1/1333 5 0 0

請求項の数 21 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-570116 (P2000-570116)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月9日(1999.9.9)
 (65) 公表番号 特表2002-524383 (P2002-524383A)
 (43) 公表日 平成14年8月6日(2002.8.6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/020665
 (87) 国際公開番号 W02000/015571
 (87) 国際公開日 平成12年3月23日(2000.3.23)
 審査請求日 平成18年7月18日(2006.7.18)
 (31) 優先権主張番号 09/156,730
 (32) 優先日 平成10年9月17日(1998.9.17)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 399074983
 ビービージー・インダストリーズ・オハイ
 オ・インコーポレイテッド
 P P G I n d u s t r i e s O h i o
 , I n c .
 アメリカ合衆国 オハイオ 44111ク
 リーブランド ウェスト・ワンハンドレッ
 ドフォーティサード・ストリート3800
 (74) 代理人 100066692
 弁理士 浅村 皓
 (74) 代理人 100072040
 弁理士 浅村 肇
 (74) 代理人 100090701
 弁理士 小堀 貞文

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アルカリ金属拡散障壁層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面にアルカリ金属イオンを有するガラス基体；

前記基体の表面から一定間隔を置いて上に離れている媒体であって、予め定められた濃度のアルカリ金属イオンが前記媒体の機能を劣化することを特徴とする該媒体；及び
 前記表面と前記媒体との間にある、30～120 の範囲にある厚さを有し、前記ガラス基体と前記媒体との間にアルカリ金属イオン障壁層を与える結晶密度の75％に等しいか又はそれより大きく、90％未満の密度を有する酸化ジルコニウムのスパッター無定形層；

を備えた物品。

【請求項 2】

無定形酸化ジルコニウムの密度が、立方晶系酸化ジルコニウムを用いて4.2 g / c m³に等しいか又はそれより大きく、しかも、バデレアイトを用いて4.42 g / c m³に等しいか又はそれより大きい、請求項 1 記載の物品。

【請求項 3】

酸化ジルコニウム障壁層が、30～60 の範囲の厚さを有する、請求項 1 記載の物品。

【請求項 4】

媒体が、酸化インジウム、酸化錫、インジウム／錫酸化物、及び亜鉛／アルミニウム酸化物からなる群から選択された電気伝導性被覆である、請求項 1 に記載の物品。

10

20

【請求項 5】

媒体が光触媒組成物である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 6】

組成物が、シリコン結合剤中に入れた酸化チタン粒子を含有する、請求項 5 に記載の物品。

【請求項 7】

媒体が液体電解質である、請求項 1 に記載の物品。

【請求項 8】

表面にアルカリ金属イオンを有するガラス基体；

前記基体の表面から一定間隔を置いて上に離れている媒体であって、予め定められた濃度のアルカリ金属イオンが前記媒体の機能を劣化することを特徴とする該媒体；及び
前記表面と前記媒体との間にある、45～180 の範囲にある厚さを有し、前記ガラス基体と前記媒体との間にアルカリ金属イオン障壁層を与える結晶密度の75%に等しいか又はそれより大きく、90%未満の密度を有する酸化チタンのスパッター無定形層；
を備えた物品。 10

【請求項 9】

酸化チタン層密度が、 3.2 g/cm^3 に等しいか又はそれより大きい、請求項 8 記載の物品。

【請求項 10】

酸化チタン障壁層が、90～180 の範囲の厚さを有する、請求項 9 記載の物品。 20

【請求項 11】

媒体が、酸化インジウム、酸化錫、インジウム／錫酸化物、及び亜鉛／アルミニウム酸化物からなる群から選択された電気伝導性被覆である、請求項 8 に記載の物品。

【請求項 12】

媒体が光触媒組成物である、請求項 8 記載の物品。

【請求項 13】

組成物が、シリコン結合剤中に入れた酸化チタン粒子を含有する、請求項 12 記載の物品。

【請求項 14】

媒体が液体電解質である、請求項 8 記載の物品。 30

【請求項 15】

表面にアルカリ金属イオンを有するガラス基体；

前記基体の表面から一定間隔を置いて上に離れている媒体で、予め定められた濃度のアルカリ金属イオンが前記媒体の機能を劣化することを特徴とする該媒体；及び
前記表面と前記媒体との間にある、60～120 の範囲にある厚さを有し、前記ガラス基体と前記媒体との間にアルカリ金属イオン障壁層を与える結晶密度の75%に等しいか又はそれより大きく、90%未満の密度を有する亜鉛／錫酸化物のスパッター無定形層；
を備えた物品。

【請求項 16】

亜鉛／錫酸化物が、 4.8 g/cm^3 の密度を有する、請求項 15 に記載の物品。 40

【請求項 17】

亜鉛／錫酸化物層の厚さが、90～120 である、請求項 16 記載の物品。

【請求項 18】

媒体が、酸化インジウム、酸化錫、インジウム／錫酸化物、及び亜鉛／アルミニウム酸化物からなる群から選択された電気伝導性被覆である、請求項 15 記載の物品。

【請求項 19】

媒体が光触媒組成物である、請求項 15 に記載の物品。

【請求項 20】

組成物が、シリコン結合剤中に入れた酸化チタン粒子を含有する、請求項 19 に記載の物品。 50

【請求項 21】

媒体が液体電解質である、請求項 15 に記載の物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

係属中の出願情報

本願は、ジェームズ J. フィンレイ (James J. Finley) 及び F. ハワード・ギラリー (Howard Gillery) により 1994 年 10 月 4 日に出願された米国特許出願 Serial No. 08/330,148 (現在放棄されている) の CIP 出願である、ジェームズ J. フィンレイ及び F. ハワード・ギラリーにより 1996 年 2 月 1 日に出願された米国特許出願 Serial No. 08/597,543 の CIP 出願である。

10

【0002】

(技術分野)

本発明は、障壁層に関し、詳しくは、ガラス基体から媒体 (例えば、電気伝導性被覆、光触媒被覆等の被覆の中へナトリウムイオン等のアルカリ金属イオン) が拡散するのを防ぐための障壁層に関する。

【0003】

(背景技術)

ガラス中のアルカリ金属イオン、例えば、ナトリウムイオンは、特に上昇させた温度ではガラスの表面からそのガラスの上にある媒体中へ移動する。例えば、米国特許第 5,165,972 号明細書に記載されている型と同様な液晶表示 (LCD) 装置では、ガラス基体の表面にあるナトリウムイオンが液晶物質中へ移行し、液晶物質の劣化を起こす。更に、エレクトロクロミック表示器では、ナトリウムイオンはガラス基体の表面の上にある被覆及び (又は) 電解質中へ移動し、その被覆及び (又は) 電解質の劣化を起こす。LCD 装置及び (又は) エレクトロクロミック装置の製造中、それら装置を密封するためガラス基体を 593 (1100 °F) 位の高い温度に加熱する。そのような加熱中、ナトリウムイオンの移動が加速される。

20

【0004】

妨げられていないと、ナトリウムイオンは媒体、例えば電気伝導性被覆、電解質及び (又は) ガラス基体の表面の上にある液晶物質の中へ移動し、媒体を劣化する。

【0005】

30

アルカリ金属イオンの移動、例えば、ナトリウムイオンの移動は、国際特許出願公報 No. WO 95/11751 に記載されている種類の光触媒組成物、チャールズ B. グリーンバーグ (Charles B. Greenberg) 等の 1997 年 7 月 23 日出願の「光触媒活性化自己清浄化性物品及びその製法」(PHOTOCATALYTICALLY-ACTIVATED SELF-CLEANING ARTICLE AND METHOD OF MAKING SAME) と題する米国特許出願 Serial No. 08/899,257 に記載されている種類の光触媒自己清浄化性被覆、及びジェームズ P. チエル (James P. Thiel) の 1997 年 9 月 2 日出願の「光電解乾燥性多層嵌込み窓ガラスユニット」(PHOTOCATALYTICALLY-DESICATING MULTIPLE-GLAZED WINDOW UNITS) と題する 1997 年 9 月 2 日出願された米国特許出願 Serial No. 08/927,130 に記載されている種類の光電解還元性被覆の劣化も起こすと考えられている。一般に組成物は、幾つか例を挙げるとシリコン結合剤、又はチタン酸化物、鉄酸化物、銀酸化物、銅酸化物、タンゲステン酸化物の被覆により、ガラス基体に一緒に保持された二酸化チタン又は酸化亜鉛粒子を含む。その組成物及び膜の表面は、光が適用されていると殺生物剤として働くことができる。

40

【0006】

アルカリ金属イオンの移動を防ぐか又は最小にするための一つの技術は、媒体とガラス基体との間に障壁被覆を与えることである。

【0007】

ポーター (Porter) の米国特許第 5,165,972 号明細書には、ガラス表面からのアルカリ金属イオンの移動を防ぐための障壁被覆が記載されている。その障壁被覆は、ガス状

50

電子供与化合物の存在下で600より高いガラス表面上でシランガスを熱分解することにより付着させている。ガラスからの酸素は珪素と結合してガラス表面上に50nm以下の厚さの透明障壁被覆を形成し、アルカリ金属イオンに敏感な上の層中へアルカリ金属イオンが移動するのを防ぐ。ポーターによる第5,165,972号の技術は許容することができるが、欠点がある。例えば、熱分解による酸素化は大きなエネルギー入力を必要とし、特に被覆前にシートを加熱しなければならない場合にはそうなり、その方法を高価なものにしている。

【0008】

キヌガワの米国特許第4,238,276号明細書には、酸化珪素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、及び酸化ニッケルを含む障壁層が記載されている。キヌガワは、1000の厚さを有する酸化珪素障壁被覆を記載している。キヌガワにより開示されている障壁は許容することはできるが、欠点を有する。特に何らかの技術により1000厚さの酸化珪素層を付着させるのは、同じ方法により1000未満の厚さの酸化珪素層を付着させるよりも高価になる。更に、キヌガワにより開示されている種類の薄い酸化珪素層は、効果的な障壁としては働かないことがある。

10

【0009】

ミズハシ等の欧州特許出願公報No.0071865Bには、アルカリ含有ガラス基体と、前記ガラス基体からのアルカリ金属イオンの拡散を防ぐためにその表面上に形成した酸化珪素層を有するガラス物体が記載されている。その酸化珪素層は、珪素に結合した0.01~25モル%の水素を含有する。ミズハシ等の開示技術は、アルカリ金属イオンの移動を防ぐように見えるが、欠点がある。特に、その障壁被覆は、製品、例えばLCD装置の製造/使用中に逃げる水素ガスをトラップする。媒体の劣化を起こすこととなるような、水素ガスの媒体中への無作為的遊離を起こす被覆は持たない方が好ましいことは認められるであろう。更に、被覆中で化学的に結合した水素は、被覆の光学的及び機械的性質に影響を与えることがある。

20

【0010】

経済的に適用することができ、現在利用可能な技術の欠点/弱点を持たない薄い障壁層を与えるのが有利であることは認められるであろう。

【0011】

(発明の開示)

本発明では、ナトリウムイオン等のアルカリ金属イオンのための拡散障壁として薄い材料を用いるのが望ましいことが認識されている。従来法は、そのような障壁層の屈折率が、できるだけ基体の屈折率と良く合っているようにすべきであることを示唆しているが、その場合ガラス基体としてシリカを選択すると、本発明により、被覆されたガラスの光学的性質を悪くすることなく、ナトリウムイオンのための効果的な拡散障壁として、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及び亜鉛/錫酸化物のような金属酸化物の非常に薄い層が形成される。

30

【0012】

一般に、本発明は、ガラス基体の表面から一定間隔を置いて上に離れて、媒体(例えば、光触媒被覆、水還元性(water reducing)被覆、電気伝導性被覆、ホトクロミック装置の電解質及び(又は)液晶表示器の液体物質)を有する物品に関する。障壁層(例えば、酸化ジルコニウム、酸化チタン又は亜鉛/錫酸化物)が、ガラス基体上にマグネトロンスパッタリングによって蒸着されて、媒体とガラス基体との間に障壁層を与える。障壁層又は障壁膜は、薄い無定形の膜であり、本発明の実施では膜の金属酸化物の結晶密度の約75%に等しいか又はそれより大きな密度を有し、それら障壁膜は、選択された障壁膜により30~180の範囲にある。酸化ジルコニウム、酸化チタン及び亜鉛/錫酸化物は、典型的なガラス基体の屈折率よりもかなり大きな屈折率を有するが、それらは非常に薄いため、被覆されたガラス基体の光学的性質に有害な影響は与えない。

40

【0013】

障壁層を有するガラス基体は、液晶表示セルの部品及び(又は)ホトクロミック装置の部

50

品として用いることができ、且つ（又は）その上に光触媒膜を付着させることもできる。

【 0 0 1 4 】

（好ましい態様についての説明）

効果的なアルカリ金属イオン障壁層は、安定で、上昇させた温度、例えば、593（1100°F）位の高い温度でさえもアルカリ金属イオンの拡散に対し不透過性のままになっているのが好ましい。場合により、障壁層は、上の被覆の光学的性質に影響を与えないように、可視波長範囲で大きな透過率を有するのが好ましい。上の被覆が電気伝導性である場合の用途では、障壁層は電気伝導性でないのが好ましい。もし上の被覆を部分的エッチング、例えば回路の形成にかける場合、障壁層はエッチング剤、屢々塩酸に溶解しないことが推奨される。もし障壁層の屈折率が基体の屈折率と出来るだけ良く合っているようにするならば、シリカ障壁層を使用した場合、ソーダ・石灰・シリカガラス基体に対しては、米国特許第4,238,276号明細書に記載されているような比較的厚い障壁層を、可視光透過率の大きな低下又は他の望ましくない光学的効果を与えることなく、一層大きな効果性を与えるように適用することができる。しかし、障壁層の屈折率が基体の屈折率と合わない場合、可視光の損失を防ぐためには比較的薄い障壁層が好ましい。本発明の障壁層又は膜は薄くて安定であることが認められるであろう。

10

【 0 0 1 5 】

本発明の一つの利点は、障壁膜が基体と同じか又は実質的に同じ屈折率になる必要性はなくなることである。膜が薄いため、例えあったとしても被覆された物品の透過率に対する影響は最小限にしかならない。換言すれば、膜及びその膜の厚さは、光学的に許容できるように選択すべきであり、例えば膜が基体上に直接被覆された場合、その膜による基体の透過率の減少率は、550nmで測定した透過率で10%以下、好ましくは5%以下である。更に、選択されたものは、殆どのエッチング剤に不溶性である。

20

【 0 0 1 6 】

本発明の実施で、フロート法により形成された従来のソーダ・石灰・シリカ組成のガラス基体が好ましい。しかし、本発明の障壁層はそれに限定されるものではなく、アルカリ金属イオンが移動するどのような種類の基体に対しても用いることができることは認められるであろう。本発明の実施で好ましい障壁層は、基体からその上の媒体へのアルカリ金属イオン、例えば、ナトリウムイオンの移動を防ぐか、又は最小にする。更に、本発明の障壁層は、ガラスを上昇させた温度、例えば、593（1100°F）位に高い温度にかけた場合でも、ガラスから媒体中へのアルカリ金属イオンの移動を防ぐか、又は最小にする。

30

【 0 0 1 7 】

図1に関し、LCD装置10は、米国特許第5,165,972号明細書に記載されている型のものと同様であり、液晶物質20の入った室18を定めるため、周囲密封材16により分離された向かい合ったガラスシート12及び14を有する。シート12及び14の各々は、本発明に従い、ガラスシート又は基体上にスパッターした本発明の透明障壁層又は透明障壁膜22を有する。障壁層22の上には電気伝導性被覆24が存在する。配列層26が、液晶物質20と接触した電気伝導性被覆24の上にある。液晶物質20の光透過性は、ガラス基体12及び14の上の電気伝導性層24の間に電位差を適用することにより制御し得る。

40

【 0 0 1 8 】

本発明の障壁層は、光触媒組成物（例えば、国際特許出願公報No. WO 95/11751に記載された種類の光触媒膜及び水還元性膜）の劣化を防ぐのに用いることもできる。図2に関し、ガラス基体34と組成物又は膜36との間に本発明の障壁層32を有する物品30が示されている。その組成物はシリコン結合剤中に二酸化チタン粒子を入れたものでもよく、その膜は、1997年7月23日出願の米国特許出願Serial No. 08/899,257に記載されている型の光触媒自己清浄化性膜、又は1997年9月2日出願の米国特許出願Serial No. 08/927,130に記載された型の光電解還元性膜でもよく、チタン酸化物、鉄酸化物、銅酸化物、タングステン酸化物が含

50

まれるが、それらに限定されるものではない。米国特許出願 Serial No. 08 / 899, 257 及び 08 / 927, 130 号明細書に言及することによって、その開示内容は本明細書に組み入れる。

【0019】

LCD 表示器 10 及び上に記載した物品 30 は本発明を限定するものではなく、本発明の障壁層を用いることができる二つの状況を例示するために与えられていることは認められるであろう。

【0020】

本発明は、膜の金属酸化物の結晶密度（下記一層詳細に論ずる）の少なくとも約 75 % に等しい密度を有する無定形の薄い金属酸化物障壁層を使用することを考慮に入れている。本発明の実施で用いることができる金属酸化物の例は、酸化ジルコニウム、酸化チタン、及び亜鉛 / 錫酸化物膜である。本発明の実施で好ましい金属酸化物には、20 ~ 100 位の薄い厚さでも一層有効であり、30 ~ 60 の範囲の厚さで最適の効果をもち、亜鉛 / 錫酸化物よりもエッチング剤に溶解しにくいので、酸化ジルコニウム及び酸化チタンが含まれるが、それらに限定されるものではない。本発明の金属酸化物障壁層は、上で論じたやり方で酸化性雰囲気中で金属標的をマグネトロンスパッタリングすることにより蒸着するのが好ましいが、それに限定されるものではない。

【0021】

薄い膜、例えば、約 180 nm 未満の厚さを有する膜として付着させた場合、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び亜鉛 / 錫酸化物のような金属酸化物膜の形態は、X 線回折で測定して通常無定形である。無定形膜は粒子界面を持たず、従って、アルカリ金属イオン、例えば、ナトリウムイオンの移動を防ぐ障壁層として許容できると予想される。しかし、下で論ずる理由から、無定形膜はそれら密度が増大する程、障壁層として一層効果的になると考えられる。例えば、約 45 ~ 約 180 nm の範囲の厚さを有する酸化チタン膜は、無定形酸化チタン膜がその結晶密度の約 75 % に等しいか又はそれより大きな密度、即ち、約 3.20 g / cm³ に等しいか又はそれより大きな密度を有する場合障壁層として有効であり、無定形二酸化チタン膜がその結晶密度の約 80 % に等しいか又はそれより大きな密度、即ち約 3.41 g / cm³ に等しいか又はそれより大きな密度を有する場合、障壁層として一層効果的であり、無定形酸化チタン膜の密度がその結晶密度、即ちルチル型二酸化チタンの密度である約 4.26 g / cm³ の密度に近づく程、更に一層効果的になる。

【0022】

当業者によって認められるように、酸化ジルコニウムは異なった結晶形態を有する。特に重要なものは、5.6 g / cm³ の密度を有する立方晶系酸化ジルコニウム及び 5.89 g / cm³ の密度を有するパデレアイトである。約 30 ~ 約 120 nm の範囲の厚さを有する酸化ジルコニウム膜は、無定形酸化ジルコニウム膜がその結晶密度の約 75 % に等しいか又はそれより大きな密度、例えば、立方晶系酸化ジルコニウムの密度を用いた場合、約 4.2 g / cm³、パデレアイト酸化ジルコニウムの密度を用いた場合、4.42 g / cm³ に等しいか又はそれより大きな密度を有する時に障壁層として有効であり；無定形酸化ジルコニウム膜の密度がその結晶密度の約 80 % に等しいか又はそれより大きな密度、即ち、立方晶系酸化ジルコニウムの密度を用いた場合、約 4.48 g / cm³、パデレアイト酸化ジルコニウムの密度を用いた場合、約 4.71 g / cm³ に等しいか又はそれより大きな密度を有する時に障壁層として有効であり；無定形酸化ジルコニウム膜の密度がその結晶密度、即ち、立方晶系酸化ジルコニウムの密度を用いた場合、約 5.6 g / cm³、パデレアイト酸化ジルコニウムの密度を用いた場合、約 5.89 g / cm³ の密度に近づくにつれて更に一層効果的になる。

【0023】

約 60 ~ 約 120 nm の範囲の厚さを有する亜鉛 / 錫酸化物膜は、無定形亜鉛 / 錫酸化物膜がその結晶密度の約 75 % に等しいか又はそれより大きな密度、例えば、約 4.8 g / cm³ に等しいか又はそれより大きな密度を有する場合、効果的な障壁層であり；無定形亜鉛 / 錫酸化物膜が、その結晶密度の約 80 % に等しいか又はそれより大きな密度、即ち、

約 5.1 g/cm^3 に等しいか又はそれより大きな密度を有する場合、障壁層として一層効果的であり；無定形亜鉛／錫酸化物膜の密度がその結晶密度に近づくに従って、例えば、約 6.38 g/cm^3 の密度に近づくに従って、更に一層効果的になる。

【0024】

上の記述では特定の金属酸化物、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム及び亜鉛／錫酸化物が言及されている。金属酸化物はその金属の酸化物又は亜酸化物でもよいことは認められるであろう。従って、酸化チタン、酸化ジルコニウム、又は亜鉛／錫酸化物と言う用語が用いられている場合、それらはスパッターされた酸化チタン膜、酸化ジルコニウム膜、又は亜鉛／錫酸化物膜の中に夫々存在するチタン、ジルコニウム、又は亜鉛／錫の種々の酸化物を指す。

10

【0025】

薄い被覆膜の密度を決定するための種々の技術が存在するが、次の技術が好ましい。針型粗面計を用いて決定する。蛍光X線法を用いて膜の単位面積当たりの重量を決定する。針型粗面積計を用いて測定した膜の厚さ（ ）を cm 単位に換算し、蛍光X線法を用いて $\mu\text{g/cm}^2$ で決定した単位面積当たりの重量をそれで割り、換算して膜の密度を g/cm^3 で与える。

【0026】

次に、本発明の金属酸化物障壁層、即ち、結晶密度の少なくとも75%の密度を有する無定形膜を与えるため、ガラス基体を被覆することに関連して記述する。図3に関し、磁気真空スパッター装置40は、番号44により示された往復通路に沿って動く室（図示せず）内に取付けたカソードハウジング42を有する。ガラス基体46を静止支持体48上に取付ける。ガラスをヒータ49により加熱して約 93.3 （ 200°F ）の温度にする。スパッターされた材料がハウジング42から遠ざかって行くにつれて、それはあらゆる方向へ移動するが、ここでの議論のため及びその議論を簡単化するため、図3から分かるように、移動路52によって示したように左の方へ、移動路53によって示したように下方へ、移動路54によって示したようにハウジング42から遠ざかるように右の方へ移動すると考えられる。本発明の実施で、カソードは50/50%のアルゴン／酸素雰囲気中でスパッターしたジルコニウム金属カソードであった。

20

【0027】

移動路52、53及び54に沿って移動する酸化ジルコニウムは、ガラス基体の表面50上に蒸着する。図3から分かるように、ハウジング42が左の方へ移動するにつれて、移動路52に沿って移動する材料はハウジングより先になり、ハウジングが右へ移動すると、移動路54に沿って移動する材料はハウジングより先になる。移動路53に沿って移動する材料はハウジングより先になることも後になることもない。移動路52及び54に沿って移動する材料は、図3中、ハウジングの面と移動路52又は54とのなす角度 α として示されている小さなグレージング(grazing)角度を有する。図3に示された装置は、酸化ジルコニウムの結晶密度の75%より小さく、即ち約 4.2 g/cm^3 未満の密度を有する薄い酸化ジルコニウム膜を蒸着すると考えられる。

30

【0028】

図4に関し、そこには本発明に従って修正された装置40が示されている。特に、アルミニウムシールド56が、ハウジングの前側及び後側に与えられている。ガラス基体46の表面の方へ下へ伸びたアルミニウムシールドは表面50には接触していない。図4に示した構成を用いて被覆した金属酸化物膜の薄い層は、図4の構成を用いて蒸着した無定形膜がその結晶密度の約75%より大きく、例えば、約 4.2 g/cm^3 より大きい密度を有するので、ナトリウムイオン移動に対する効果的な障壁になると予想される。

40

【0029】

本発明の実施で、 0.30 m （12インチ） $\times 0.30 \text{ m}$ （12インチ）のガラス基体12を、図4に示した型の装置で被覆した。ヒータ49によりガラス基体を約 93.7 （ 200°F ）に加熱した。ガラス基体は、酸化セリウムで被覆すべき表面を先ず磨き、然る後、水で完全に濯ぐことにより清浄にした。然る後、ガラス基体を50/50体積比の

50

2 (イソ) - プロパノール脱イオン水混合物中で濯いだ。酸化ジルコニウム障壁層の効果性は、その障壁層を透過するナトリウムイオンと障壁層で銀イオン交換し、次に蛍光 X 線を用いて銀イオン濃度を測定することにより決定した。銀イオン濃度 (ナトリウム濃度に比例する) は、銀放射線、A g (N I) の真の強度 (N I) を計数することにより決定した。銀カウント / 秒 [A g (C P S)] は、40 秒の期間 A g (N I) を計数することにより決定した。換言すれば、A g (C P S) は、40 秒当たりの A g (N I) カウントである。

【 0 0 3 0 】

ナトリウム濃度についての基準を与えるため、被覆したガラスの A g (N I) を、被覆していないガラスの A g (N I) と比較した。X 線分光分析のバックグラウンドレベルは、約 16,000 の A g (N I) を与え、それは銀濃度が 0、従って、ナトリウム濃度が 0 であることを示している。従って、最適障壁層は、この値、即ち 16,000 の A g (N I)、又は 400 カウント / 秒 (C P S) に近い A g (N I) を有するのが好ましい。

【 0 0 3 1 】

各被覆した基体を 4.5 cm (1-3 / 8 インチ) 四方の片に切断した。その基体からの一つの片は加熱せず、一つの片は 371.1 (700 ° F) で 1 時間加熱し、一つの片は 482 (900 ° F) で 1 時間加熱した。加熱した片を室温へ冷却し、各片の障壁層に対しイオン交換を施した。そのイオン交換は、硝酸ナトリウム 62 モル % と、硝酸銀 38 モル % の共融溶液をそれらの片の被覆表面に適用し、それら片を約 150 で 1 時間加熱することを含んでいた。共融溶液を適用する前に、片を 150 に 15 分間予熱し、その加熱した片に共融溶液を適用した。商標名テフロンとして販売されているテープでそれら片の縁の回りに境界を与えることにより溶液を表面上に捕捉させた。テフロンテープは片を予熱する前に適用した。溶液は約 0.254 cm (0.100 インチ) の厚さに、露出された被覆表面を均一に覆うように適用された。共融溶液を有する片を加熱した後、それらガラス片を炉から取り出し、溶液を冷却固化させた。次に固化溶液を水で完全に濯ぎ落とした。次に片を硝酸中に浸漬し、ガラス表面上の残留銀膜を除去し、銀と硝酸との反応により生じた硝酸銀残留物を濯いで除去した。次に銀イオン交換した片の蛍光 X 線分析を行い、ナトリウムの移動を決定した。

【 0 0 3 2 】

次の表は、上のやり方で被覆及びイオン交換した片 A ~ L についての詳細及び酸化ジルコニウム障壁の効果性を与えている。表の第 1 欄は片の番号を列挙しており、第 2 欄は酸化ジルコニウムカソードにより行われた通過回数を列挙しており、1 回の通過は往復路 44 (図 3 及び 4 参照) に沿った一方の方向への移動であり、第 3 欄はスパッタリング中、カソードに適用した電流 (A) を列挙し、第 4 欄はスパッタリング中、カソードに適用された電圧 (V) を列挙し、第 5 欄は被覆された基体の材料を列挙し、第 6 欄は可視範囲内の被覆片の透過率 (%) であり (注 : 透過率は片 F 及び H については何等かの理由で測定されていない)、第 7 欄はオングストロメータを用いて測定した酸化ジルコニウムの膜厚に対して補正した蛍光 X 線によるジルコニウム放射線の真の強度を用いて測定した膜厚 () を列挙しており、第 8、9、及び 10 欄は、非加熱及び加熱片についての A g (N I) を列挙している。表の 及び 記号は、ガラス基体を製造する時の方法及びその厚さを指定しており、記号 は、非被覆片についての透過率 % を示している。表に与えた透過率の値は、550 nm で測定した。上で論じたように、最適障壁は約 16,000 (400 C P S) の A g (N I) の読みを有するが、媒体の劣化を起こすことなく行うことができるアルカリ金属イオン透過度により、望ましいレベルであることは認められるであろう。従って、A g (N I) の数値は本発明を限定するものではない。

【 0 0 3 3 】

表

(1) 片 番号	(2) カソード 通過回数	(3) 電流 (A)	(4) 電圧 (V)	(5) 基体	(6) 被覆片透 過率%***	(7) 膜厚 (Å)	Ag(NI)読み		
							(8) 非加熱	(9) 700°F、1 時間加熱	(10) 900°F、1 時間加熱
A	4	10	310	F1t*	88.9	72.5	15,786	17,942	17,237
B	4	10	310	F1t	88.9	79.0	15,988	16,473	17,398
C	2	15	325	F1t	89.8	50.5	15,966	16,026	16,872
D	3	10	310	F1t	89.5	61.0	15,924	17,830	17,327
E	3	10	300	F1t	89.5	60.0	16,976	27,169	30,770
F	2	10	310	F1t		45.0	23,343	32,208	36,534
G	3	15	325	F1t	89.2	72.5	18,991	25,444	31,826
H	4	15	325	F1t		90.0	16,169	17,382	16,517
I	4	10	305	S**	90.7	67.0	15,868	17,977	17,126
J	3	10	325	S	90.8	54.0	17,759	23,337	17,863
K	3	10	310	S	90.9	53.0	17,841	19,969	20,313
L	2	10	310	S	91.0	44.0	16,483	16,006	32,777

★ F1t—0.125" フロート法ガラス。

★★ S—0.050" フラッシュガラス(Flachglas)シートガラス。

★★★ 未被覆フロート法ガラスの透過率は90%。

未被覆シートガラスの透過率は91.3%。

【0034】

加熱してない片FのAg(NI)は、最も高い読みを持っていた。この膜が予想した程緻密でないのは、恐らく被覆するために基体を調製したことによるものと考えられる。(9)及び(10)欄内の片E、F、G、J及びKについてのAg(NI)は高く見える。(8)欄内の対応する加熱してない片F、G、J及びKも高く、膜が、恐らく上で述べた理由のために、生じていないことを示していることに注意すべきである。

【0035】

酸化ジルコニウムはガラス基体よりも大きな屈折率を持つにも拘わらず、酸化ジルコニウムは充分薄く、被覆した片の透過率の減少は2%より小さいことに注意すべきである[(6)欄参照]。

【0036】

ガラス基体を上述のように調整し、図3に示す被覆装置を用いて被覆した(図4に示したシールド56はない)。酸化ジルコニウム膜は233の厚さを持っていた。被覆した基体を4.5cm(1-3/8インチ)四方の片に切断した。一つの片を149(300°F)で1時間加熱し、然る後、上で述べたようにイオン交換した。その片は60,000のAg(NI)の読みを持っていた。別の片を、260(500°F)で1時間加熱

し、然る後、上で述べたようにイオン交換した。その片は145, 000のAg(NI)の読みを持っていた。別の片を、399 (750 °F) で1時間加熱し、然る後、上述のようにイオン交換した。その片は155, 000のAg(NI)の読みを持っていた。第四の片を、482 (900 °F) で1時間加熱し、然る後、イオン交換した。その片は180, 000のAg(NI)の読みを持っていた。シールドを用いて(図4参照)蒸着した酸化ジルコニウム障壁層の性能は、シールドを用いないで(図3参照)蒸着した酸化ジルコニウム障壁層よりかなり良かった。障壁層として酸化ジルコニウムの改良された性能は、図4の装置を用いて蒸着した酸化ジルコニウム膜が、その結晶密度の75%に等しいか又はそれより大きな密度を有する無定形酸化ジルコニウム膜であったことによるものと考えられる。

10

【0037】

次の例1~12は、エアーコ(Airco) ILS 1600被覆機を用いて被覆した。この被覆機は、金属カソードを有する静止ハウジング及びそのハウジングの下にガラス基体を移動させるためのコンベヤーを持っていた。ガラス基体は壁によって囲まれた被覆領域を通過して移動した。それらの壁は図4に示したシールド56と同じ仕方で作用したが、図3に示した程灰色化を減少するのに限定的なものではなかった。例13は、上で述べた図4に示した装置を用いて被覆した。

【0038】

アルカリ金属の拡散を防ぐため、試料上に蒸着した障壁層の効果性を測定するため、障壁層被覆ガラス試料を約575 に10分間及び20分間加熱し、アルカリ金属のガラス基体からの移動を促進した。試料を周囲温度へ冷却した後、上で述べたイオン交換法を用いた。但し共融溶液を有する試料は150 で2時間加熱した。次にそれら被覆した表面を蛍光X線により分析し、存在する銀の量を測定した。それはガラスから被覆中へ拡散したナトリウムの量に比例する。銀インチオン濃度は、Ag(CPS)として測定した。比較のため、加熱していない被覆試料をイオン交換し、非加熱及び加熱未被覆ガラス試料の場合と同じように、バックグラウンドカウントとして銀を測定した。

20

【0039】

障壁層が酸化ジルコニウムである場合、厚さは好ましくは20~120 の範囲にあり、一層好ましくは20~90 、特に30~60 、最も特別には50~60 の範囲にある。その膜は立方晶系酸化ジルコニウムの密度値を用いて、4.48 g/cm³に等しいか又はそれより大きい密度を持っている。障壁層が酸化チタンである場合、厚さは好ましくは20~90 の範囲にあり、好ましくは30~90 、特に45~90 、最も特別には50~60 の範囲にあり、その膜は3.4 g/cm³に等しいか又はそれより大きい密度を有する。障壁層が亜鉛/錫酸化物である場合、厚さは好ましくは60~120 、一層好ましくは60~90 の範囲にあり、その膜は4.8 g/cm³に等しいか又はそれより大きい密度を有する。光学的透過率を低下させないように、薄い障壁層が好ましいことは認められるであろう。

30

【0040】

本発明の特に好ましい態様として、障壁層の上に、液晶表示器で用いるための電気伝導性金属酸化物の被覆を被覆する。好ましい電気伝導性金属酸化物被覆には、酸化インジウム、酸化錫、インジウム/錫酸化物、及び亜鉛/アルミニウム酸化物が含まれる。特に好ましい電気伝導性被覆は、インジウム/錫酸化物であり、一般にITOと呼ばれている。液晶表示装置で用いるのに好ましいインジウム/錫酸化物被覆は、通常約300Ω/□の電気抵抗を有する。インジウム/錫酸化物被覆は、マグネトロンスパッタリングにより障壁層の上に蒸着するのが好ましい。酸化性雰囲気中で標的物のカソード金属をスパッタリングするか、又はセラミック金属酸化物標的物をスパッタリングすることにより電気伝導性金属酸化物膜を蒸着することができる。

40

【0041】

本発明は、次の特定の実施例の説明から一層よく理解されるであろう。

【0042】

50

例 1 ~ 4

2. 3 mm のガラス基体厚さ及び 91.3 % の可視光透過率 (550 nm で測定) を有するソーダ・石灰・シリカフロート法ガラス試料に、次のようにして酸化チタン障壁層を被覆した。アルゴン 50 % 及び酸素 50 % からなる雰囲気中で 8.5 kW、520 V でチタン標的板をマグネトロンスパッターした。ガラス基体は 1.35 m (53 インチ) / 分の速度で静止カソードを通過して運んだ。標的の下を 1、2、3 及び 4 回通過させることにより、夫々 45、90、135 及び 180 の厚さを有する酸化チタン障壁層を蒸着した (夫々、例 1 ~ 4)。酸化チタン被覆ガラス基体の可視光線透過率 (550 nm で測定) は、45 で 90.8 %、90 で 89.4 %、135 で 87.3 %、180 で 84.8 % であった (夫々、例 1 ~ 4)。それら酸化チタン被覆ガラス基体を 575 で 10 分又は 20 分加熱し、次に銀とイオン交換して、拡散したナトリウムと銀とを置換した。次に銀を蛍光 X 線で測定した。180 以下の厚さの酸化チタン障壁層の効果性についての比較を図 5 に示す。

【 0 0 4 3 】

例 5 ~ 8

2. 3 mm の厚さ及び 91.3 % の可視光透過率を有するソーダ・石灰・シリカフロート法ガラス試料に、次のようにして酸化ジルコニウム障壁層を被覆した。酸素 50 % 及びアルゴン 50 % からなる雰囲気中で 6.5 kW、374 V でジルコニウム標的板をマグネトロンスパッターした。ジルコニウムはチタンよりも速くスパッターされるので、ガラス基体を 4.8 m (190 インチ) / 分の速度で運び、静止カソードを通過させ、1、2、3 又は 4 回の通過で夫々 30、60、90 及び 120 の厚さを有する酸化ジルコニウム障壁層を蒸着した (夫々、例 5 ~ 8)。最も厚い酸化ジルコニウム障壁層 (例 8 の 120) を有するガラス基体の可視光線透過率は、90.2 % であった。酸化ジルコニウム被覆ガラス基体を、前の例の場合と同じように加熱し、銀イオン交換した。図 6 は、30 ~ 120 の厚さを持つ酸化ジルコニウム障壁層の効果性を示している。

【 0 0 4 4 】

比較例 9 ~ 12

比較のため、2.3 mm の厚さを有するソーダ・石灰・シリカフロート法ガラス試料に、亜鉛 / 錫酸化物を被覆した。アルゴン 50 % 及び酸素 50 % からなる雰囲気中で 0.78 kW、386 V での亜鉛 52.4 重量 % と錫 47.6 重量 % からなる標的板をマグネトロンスパッターした。ガラス基体を 4.8 m (190 インチ) / 分の速度で運び、1、2、3 又は 4 回の通過で夫々 30、60、90 及び 120 の厚さを有する亜鉛 / 錫酸化物被覆を蒸着した (夫々、例 9 ~ 12)。最も厚い亜鉛 / 錫酸化物被覆 (例 12 の 120) を有するガラス基体の透過率は、90.7 % であった。亜鉛 / 錫酸化物被覆ガラス基体を、前の例の場合と同じように加熱し、銀イオン交換し、蛍光 X 線により測定した。図 7 は、薄い、例えば 30 未満の亜鉛 / 錫酸化物層は効果的なナトリウム拡散障壁ではないことを示している。特に、ナトリウム拡散障壁としての亜鉛 / 錫酸化物の効果性は、上で論じたように、亜鉛 / 錫膜から形成された結晶の密度の % と同様、酸化チタン及び酸化ジルコニウムの場合の厚さよりも大きな厚さの所にある。

【 0 0 4 5 】

例 13

アルゴン / 酸素雰囲気中でジルコニウムカソードをスパッターすることにより、7.8 / 秒の酸化ジルコニウム蒸着速度で、1.2 mm (0.048 インチ) の厚さのガラスシート上に酸化ジルコニウム障壁層を蒸着した。3.05 m / 分 (2 インチ / 秒) の速度でカソードを 3 回通過させることにより、 55 ± 5 厚の酸化ジルコニウム障壁層が蒸着され、ガラス基体の透過率を約 0.5 ~ 1 % 減少した。酸化ジルコニウム障壁層の上に同じガラス速度でインジウム / 錫酸化物の層を蒸着した。インジウム 90 重量 % 及び錫 10 重量 % からなる標的カソードを 3 回通過させることにより、約 300 Ω / $\square$ の表面抵抗及び約 83.6 % の透過率を有するインジウム / 錫酸化物被覆ガラス基体を生成した。

【 0 0 4 6 】

図 8 ~ 10 は、本発明の障壁の効果性を示すため、選択した厚さの例の比較を更に示している。

【0047】

上記例は本発明の障壁層を例示するために提供してある。同様に薄い厚さでアルカリ金属の移動を効果的に防止する他の金属酸化物も、マグネトロンスパッタリング以外の堆積方法と共に、本発明の範囲内に入る。上の被覆は、珪素含有被覆層を含メータ、種々の金属、金属酸化物、及び（又は）他の金属化合物の単一層でも、或は多層でもよい。ここに記載した時間及び温度加熱サイクルは、単に相対的障壁層の効果性を決定するのに有用な試験方法を例示する。

【0048】

図 11 は、例えば、図 4 に示した被覆装置を用いて本発明を実施することにより蒸着した被覆、即ち、障壁膜のレプリカの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。図 12 は、例えば、図 3 に示した被覆装置を用いて、本発明を実施するのではなく、蒸着した被覆膜のレプリカの TEM 写真である。図 11 及び 12 に示した膜は、夫々本発明のために記載し、特許請求の範囲に記載した厚さよりも大きな厚さを有する。膜の形態を観察し易くするために、厚い膜を形成した。図 11 及び 12 から観察されるように、図 11 に示した膜は、図 12 に示した膜よりも緻密であることが分かる。

【0049】

本発明の範囲は特許請求の範囲によって規定されるものである。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の特徴を組み込んだ液晶表示（LCD）装置の断面図である。

【図 2】 光触媒組成物とガラス基体との間に本発明の障壁層を有するガラスシートの断面図である。

【図 3】 スパッター被覆すべきガラス基体に対するカソードハウジングの通路を示すため、室壁を取り除いたスパッタリング装置の側面図である。

【図 4】 本発明のカソードハウジングのシールドを示す、図 3 と同様な図面である。

【図 5】 未被覆ガラスと比較して、45、90、135 及び 180 の厚さの酸化チタン障壁層（例 1 ~ 4）のアルカリ金属移動を最小にする効果性を例示する図である。

【図 6】 未被覆ガラスと比較して、30、60、90 及び 120 の厚さの酸化ジルコニウム障壁層（例 5 ~ 8）の効果性を例示する図である。

【図 7】 未被覆ガラスと比較して、30、60、90 及び 120 の厚さの亜鉛 / 錫酸化物（比較例 9 ~ 12）の障壁層としての比較性能を例示する図である。

【図 8】 夫々、45、30 及び 30 の厚さの酸化チタン、酸化ジルコニウム、及び亜鉛 / 錫酸化物（例 1、5 及び 9）の障壁層としての効果性を比較できるように示した図である。

【図 9】 夫々、90、60 及び 60 の厚さの酸化チタン、酸化ジルコニウム、及び亜鉛 / 錫酸化物（例 2、6 及び 10）の障壁層としての効果性を比較できるように示した図である。

【図 10】 障壁層の厚さの関数として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、及び亜鉛 / 錫酸化物の障壁層としての効果性（例 5 ~ 9 の情報）を比較できるように示した図である。

【図 11】 本発明を実施して蒸着した被覆のレプリカの透過電子顕微鏡（TEM）写真である。

【図 12】 本発明を実施せずに、蒸着した被覆のレプリカの TEM 写真である。

10

20

30

40

【図 1】

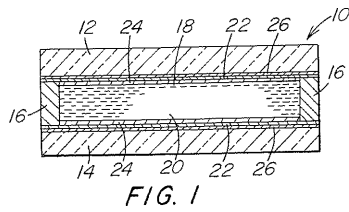


FIG. 1

【図 2】

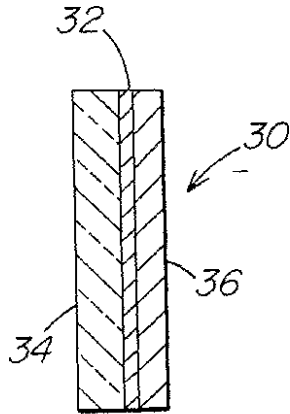


FIG. 2

【図 3】

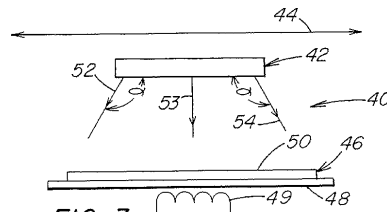


FIG. 3

【図 4】

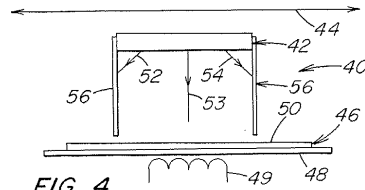
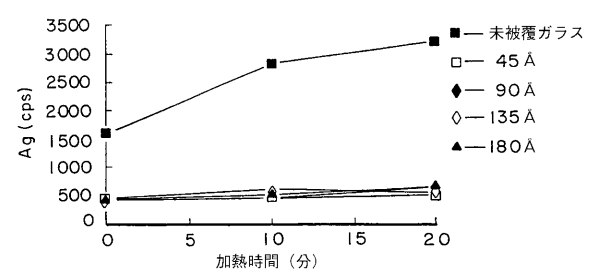
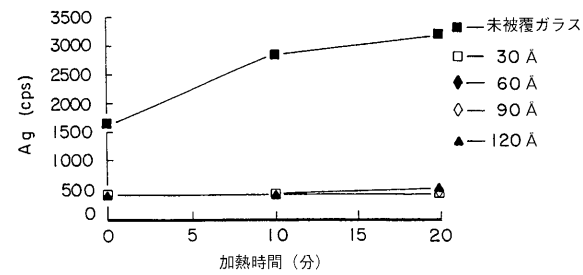


FIG. 4

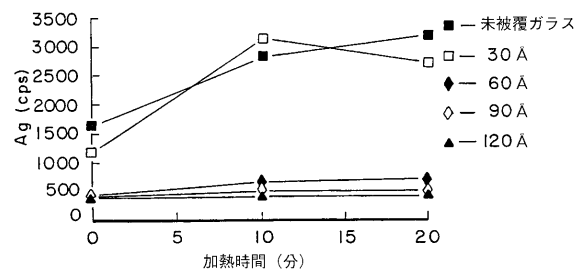
【図 5】



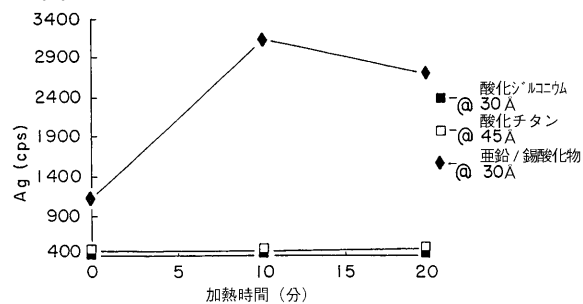
【図 6】



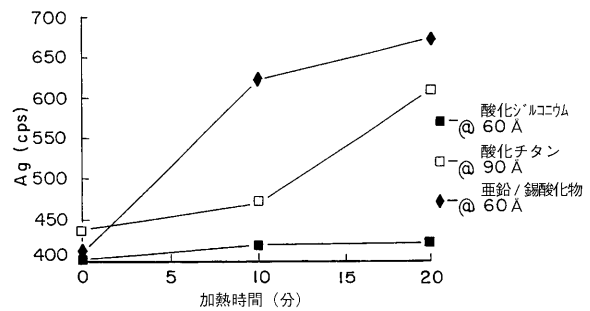
【図 7】



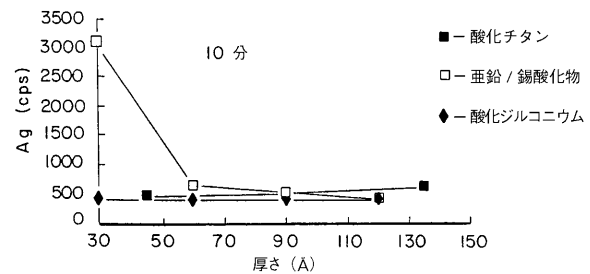
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【図 1 1】

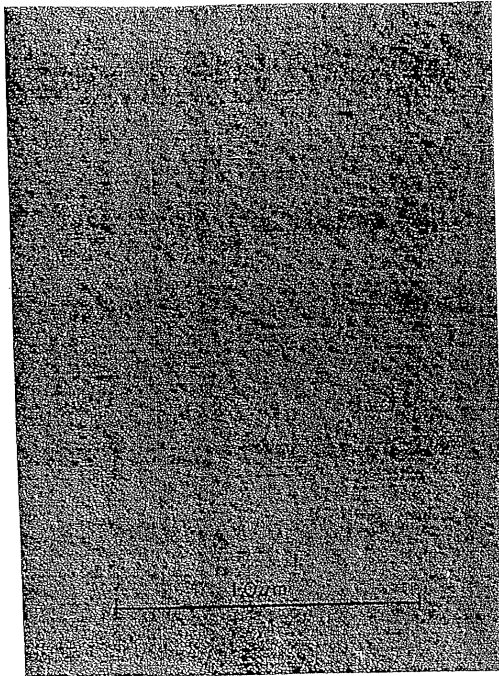


FIGURE 11

【図 1 2】

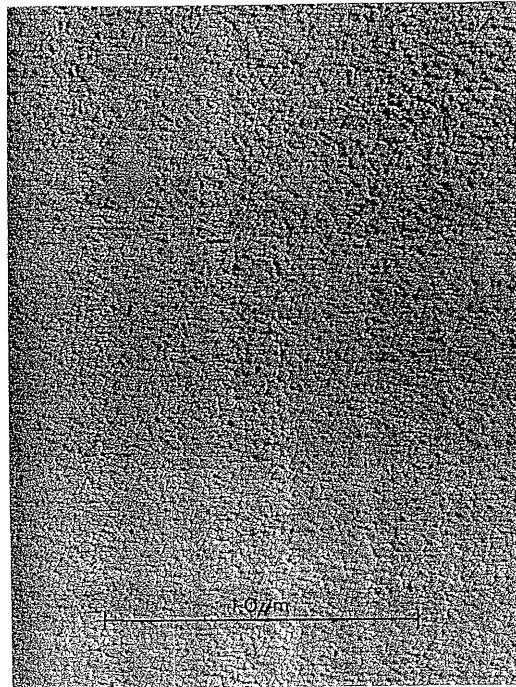


FIGURE 12

フロントページの続き

(74)代理人 100102897

弁理士 池田 幸弘

(72)発明者 フィンレイ、ジェームズ、ジェイ

アメリカ合衆国 ペンシルバニア、ピッツバーグ、 コーンウォール ドライブ 1 1 1

(72)発明者 ジラリイ、エフ、ハワード

アメリカ合衆国 ペンシルバニア、アリソン パーク、インディアン スプリング レーン 2 7
9 0

審査官 大工原 大二

(56)参考文献 特開平08-190088(JP,A)

特開平09-227167(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 15/00-23/00