

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年4月26日(26.04.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/074049 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 17/245 (2006.01) C01G 23/04 (2006.01)
C01G 19/02 (2006.01) C23C 16/40 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029968

(22) 国際出願日: 2017年8月22日(22.08.2017)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2016-205070 2016年10月19日(19.10.2016) JP

(71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩岡 啓明 (IWAOKA, Hiroaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
加藤 利通 (KATO, Toshimichi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外 (ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: COATED SUBSTRATE AND METHOD FOR MANUFACTURING COATED SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 膜付き基材および膜付き基材を製造する方法

(57) Abstract: Provided is a coated substrate that includes a substrate and a coating disposed on the substrate, the coating being a titanium oxide-containing coating which further comprises a tin oxide. The tin oxide contained in the coating is most abundant on an outermost surface, the ratio $P_s(\text{Sn})/P_s(\text{Ti})$, where $P_s(\text{Sn})$ is the tin concentration on the outermost surface and $P_s(\text{Ti})$ is the titanium concentration thereon, obtained by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis is 0.1 to 2.4, and the haze rate measured from the coating side of the coated substrate is 0.8% or less.

(57) 要約: 基材と、該基材の上に配置された膜とを有する膜付き基材であって、前記膜は、チタン酸化物含有膜であり、さらにスズ酸化物を含み、前記膜に含まれる前記スズ酸化物は、最表面に最も多く、X線光電子分光分析(XPS)法により得られる、前記最表面におけるスズ濃度を $P_s(\text{Sn})$ とし、チタン濃度を $P_s(\text{Ti})$ としたとき、比 $P_s(\text{Sn})/P_s(\text{Ti})$ は、0.1以上、2.4以下であり、当該膜付き基材の前記膜側から測定されるヘイズ率は、0.8%以下である、膜付き基材。



WO 2018/074049 A1

明 細 書

発明の名称：膜付き基材および膜付き基材を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、膜付き基材および膜付き基材を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 基材の上に酸化チタン (TiO_2) の薄膜を形成することにより構成される膜付き基材は、 TiO_2 薄膜の有意な特性のため、様々な用途への適用が期待されている。例えば、基材がガラス基板の場合、そのような膜付き基材は、熱反射ガラスおよび防汚ガラスなどに適用することが期待される。

[0003] TiO_2 薄膜付き基材は、例えば、CVDプロセスにより、基材上に薄い TiO_2 を成膜することにより製造することができる。なお、特許文献1には、常圧CVDプロセスにおいて、特定の原料ガスを使用することにより、 TiO_2 薄膜の成膜速度を高め得ることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2005-235552号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 前述のように、 TiO_2 薄膜を有する膜付き基材は、様々な用途への適用が期待されている。

[0006] しかしながら、特許文献1に記載されているような、従来の TiO_2 薄膜付き基材は、 TiO_2 薄膜の厚さが薄いため、耐アブレーション性が比較的劣るという問題がある。ただしその一方で、 TiO_2 薄膜の厚さを厚くすると、今度は TiO_2 が薄膜であることの利点が損なわれ、例えば、反射率の上昇および／またはヘイズ率の上昇などの問題が生じ得る。

[0007] このため、 TiO_2 薄膜の厚さを過度に厚くすることなく、良好な耐アブレーション性を発揮できる膜付き基材が要望されている。

[0008] 本発明は、このような背景に鑑みなされたものであり、本発明では、従来に比べて耐アブレーション性が改善された、チタン酸化物含有膜を有する膜付き基材を提供することを目的とする。また、本発明では、そのような膜付き基材を製造する方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明では、基材と、該基材の上に配置された膜とを有する膜付き基材であって、

前記膜は、チタン酸化物含有膜であり、さらにスズ酸化物を含み、

前記膜に含まれる前記スズ酸化物は、最表面に最も多く、

X線光電子分光分析（XPS）法により得られる、前記最表面におけるスズ濃度を P_{Sn} とし、チタン濃度を P_{Ti} としたとき、比 $P_{\text{Sn}}/P_{\text{Ti}}$ は、0.1以上、2.4以下であり、

当該膜付き基材の前記膜側から測定されるヘイズ率は、0.8%以下である、膜付き基材が提供される。

[0010] また、本発明では、常圧CVDプロセスにより、基材の上にチタン酸化物含有膜を有する膜付き基材を製造する方法であって、

前記CVDプロセスでは、原料ガスとして、チタンテトライソプロピオキシド（TTIP）とスズ塩化物との混合ガスが使用され、

前記TTIPに対する前記スズ塩化物の濃度比は、0.18mol%～0.5mol%の範囲であり、

製造された前記膜付き基材の前記膜側から測定されるヘイズ率は、0.8%以下である、方法が提供される。

発明の効果

[0011] 本発明では、従来に比べて耐アブレーション性が改善された、チタン酸化物含有膜を有する膜付き基材を提供することができる。また、本発明では、そのような膜付き基材を製造する方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の一実施形態による膜付き基材の断面を模式的に示した図である

。

[図2]基材がガラス基板で構成される場合の膜の深さ方向における元素濃度プロファイルの一例を模式的に示した図である。

[図3]本発明の一実施形態による膜付き基材の製造方法のフローを模式的に示した図である。

[図4]X線光電子分光分析（XPS）法により得られた、サンプル1における膜中の各元素濃度の深さ方向プロファイルである。

[図5]各サンプルの膜における比 $P_{s}(Sn)/P_{s}(Ti)$ に対するヘイズ率の関係を示したプロットである。

[図6]各サンプルの膜における比 $P_{s}(Sn)/P_{s}(Ti)$ に対する反射率差 ΔR の関係を示したプロットである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、図面を参照して、本発明の一実施形態について説明する。

[0014] （本発明の一実施形態による膜付き基材）

図1には、本発明の一実施形態による膜付き基材（以下、「第1の膜付き基材」と称する）の断面を模式的に示す。

[0015] 図1に示すように、第1の膜付き基材100は、基材110と、膜120とを有する。

[0016] 基材110は、相互に対向する第1の表面112および第2の表面114を有し、膜120は、基材110の第1の表面112に配置される。

[0017] 基材110は、透明なものであれば、特に限られない。基材110は、例えば、ガラス基板であっても良い。膜120の厚さは、例えば、10nm～100nmの範囲である。

[0018] ここで、第1の膜付き基材100は、膜120の側から測定されるヘイズ率が0.8%以下であるという特徴を有する。

[0019] また、第1の膜付き基材100において、膜120は、チタン酸化物含有膜であり、さらにスズ酸化物を含む。また、膜120に含まれるスズ酸化物は最表面122に最も多い。さらに、膜120は、単一層で構成され、X線

光電子分光分析（XPS）法により得られる、最表面122におけるスズ（Sn）の濃度を $P_s(Sn)$ とし、チタン（Ti）の濃度を $P_s(Ti)$ としたとき、比 $P_s(Sn)/P_s(Ti)$ が0.1以上、2.4以下であるという特徴を有する。

[0020] 前述のように、従来のTiO₂薄膜付き基材は、耐アブレーション性の点で問題がある。また、TiO₂薄膜を厚くした場合、反射率の上昇および／またはヘイズ率の上昇などの問題が生じ得る。

[0021] これに対して、第1の膜付き基材100では、膜120は、チタン酸化物を主体とするものの、膜120に含まれるスズ酸化物は、最表面122に最も多く、前述の比 $P_s(Sn)/P_s(Ti)$ は、0.1以上であるという特徴を有する。

[0022] 膜120がこのように構成された場合、膜120の耐アブレーション性を有意に改善することができる。

[0023] 膜120に含まれるスズ酸化物は、最表面122に最も多く、膜の内部に向かって徐々に少なくなることが好ましい。膜120に含まれるスズ酸化物が膜の内部に向かって徐々に少なくなること、膜120の組成が連続的に変化するため、膜120の耐アブレーション性を高めることができる。

[0024] また、第1の膜付き基材100では、膜120の最表面122における前述の比 $P_s(Sn)/P_s(Ti)$ は、2.4以下に制御されている。このため、第1の膜付き基材100では、ヘイズ率を0.8%以下とすることができる。

[0025] 以上の効果により、本発明の一実施形態では、チタン酸化物を含む膜120の厚さを過度に厚くすることなく、従来に比べて、耐アブレーション性が改善された膜付き基材を得ることができる。

[0026] 次に、第1の膜付き基材100を構成する各部材について、詳しく説明する。

[0027] （基材110）

前述のように、基材110は、透明な材質であれば特に限られず、基材1

10は、例えば、セラミックス基板、プラスチック基板、またはガラス基板であっても良い。ガラス基板としては、例えば、ソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ボレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、および無アルカリガラス等が挙げられる。

[0028] また、基材110がガラス基板の場合、該ガラス基板は、透明であっても、着色されていても良い。そのような第1の膜付き基材100は、例えば、住宅用の窓ガラス等に利用することができる。

[0029] また、基材110がガラス基板で構成される場合、基材110の第1の表面112には、例えば、シリカ(SiO_2)などで構成されたアルカリバリア層が設置されていても良い。これにより、耐久性を高めることができる。アルカリバリア層を設ける場合、アルカリバリア層の厚さは、例えば、10nm~100nmの範囲である。

[0030] ただし、アルカリバリア層は、任意に設置される層であって、省略されても良い。すなわち、基材110の第1の表面112には、アルカリバリア層を介して膜120が設置されても、直接膜120が設置されても良い。

[0031] なお、基材110の厚さは、特に限られない。

[0032] (膜120)

前述のように、第1の膜付き基材100において、膜120は、主としてチタン酸化物で構成されるが、膜120に含まれるスズ酸化物は最表面122に最も多い。

[0033] 膜120の厚さは、例えば、10nm~50nmの範囲である。膜120は、30nm未満であることが好ましい。

[0034] 図2には、第1の膜付き基材100において、基材110がガラス基板で構成される場合の膜120の深さ方向における元素濃度プロファイルの一例を模式的に示す。図2には、チタン(Ti)、スズ(Sn)、およびシリコン(Si)の濃度プロファイルが示されている。

[0035] 図2において、横軸は、膜120の最表面122からの深さ方向の距離d

(nm)であり、 $d = 0$ は、膜120の最表面122に対応する。なお、横軸の指標は、XPS法によるサンプル表面のスputタ時間と等価である。

[0036] 一方、縦軸は、XPS法により得られるそれぞれの元素の濃度である。なお、図2では、明確化のため、各元素は、それぞれの濃度の最大高さ（最高濃度）が相互に等しくとなるように、模式的に描かれている。しかしながら、実際には、各元素の最高濃度は異なる（例えば、以降の図4参照）。

[0037] 図2に示すように、Tiの濃度プロファイルは、最表面122から徐々に増加して、ほぼ一定となり、その後徐々に低下する挙動を示す。また、Snは、最表面122において最大値を示し、その後、徐々に低下する挙動を示す。一方、Siは、ガラス基板に由来する元素であるため、TiおよびSnが存在する最表面122に近い領域では、ほぼゼロであり、Tiの低下が始まる深さ領域から徐々に上昇する挙動を示す。なお、基材110が第1の表面112にアルカリバリア層を有するガラス基板で構成される場合も、Siは、同様の挙動となる。

[0038] ここで、前述の記載に従えば、最表面122におけるスズ（Sn）の濃度は、 $P_s(Sn)$ で表され、チタン（Ti）の濃度は、 $P_s(Ti)$ で表される。従って、理想的には、 $P_s(Sn)$ および $P_s(Ti)$ は、距離 $d = 0$ でのそれぞれの元素濃度に対応する。

[0039] しかしながら、XPS法による分析の精度上、距離 $d = 0$ の位置における各元素の濃度は、相応のエラーを含む場合がある。そのため、本願では、「最表面におけるSnの濃度」、すなわち $P_s(Sn)$ を、距離 $d = 0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲におけるSn濃度の最大値として規定し、「最表面におけるTiの濃度」、すなわち $P_s(Ti)$ を、距離 $d = 0 \sim 5 \text{ nm}$ の範囲におけるTi濃度の最小値として規定することにする。

[0040] なお、前述のように、比 $P_s(Sn) / P_s(Ti)$ は、0.1以上、2.4以下である。

[0041] 再度図2を参照すると、TiのプロファイルとSiのプロファイルは、ある距離 d で交差する。本願では、この交差が生じる深さ位置 L を、膜120

の膜厚として規定する。

[0042] また、図2には、2本の水平線 F_1 および F_2 が描かれている。

[0043] このうち、水平線 F_1 は、距離 $d = 0 \sim L$ の範囲（すなわち膜厚内）における、 T_i 濃度の平均値を表しており、以降これを $P_{ave}(T_i)$ と表記する。
また、直線 F_2 は、距離 $d = 0 \sim L$ の範囲（すなわち膜厚内）における、 S_n 濃度の平均値を表しており、以降これを $P_{ave}(S_n)$ と表記する。

[0044] このように表した場合、膜120は、比 $\{P_s(S_n) / P_s(T_i)\} / \{P_{ave}(S_n) / P_{ave}(T_i)\}$ が4以上であることが好ましい。この場合、膜120に含まれるスズ酸化物はが最表面122で最も多くなるため、膜120の耐アブレーション性をより顕著に高めることができる。

[0045] （第1の膜付き基材100）

前述のように、第1の膜付き基材100は、ヘイズ率が0.8%以下である。

[0046] また、第1の膜付き基材100は、アブレーション試験前の膜120の側から測定される可視光反射率を R_1 （%）とし、アブレーション試験後の膜120の側から測定される可視光反射率を R_2 （%）としたとき、反射率差 $\Delta R = R_1 - R_2$ が3%以下であるという特徴を有する。

[0047] ここで、アブレーション試験は、以下のように実施される：

まず、寸法100mm×100mmの膜付き基材（「サンプル」とも称する）を、膜が上向きとなるように台上に水平に設置する。

次に、サンプルの膜上に、試験液を1ml滴下する。試験液は、1リットルの水道水に、JIS Z 8901で規定される粉体1.0gと、中性洗剤2滴を加えて調製する。

次に、30mm×11mmの接触面を有する研磨布（羊毛バフ）を用いて、サンプルに1100g/cm²の荷重を加えた状態で、研磨布を420回直線状に往復させる。

[0048] なお、アブレーション試験後に行われるサンプルの可視光反射率 R_1 および R_2 の測定は、JIS Z 8722に準拠して実施される。

[0049] 第1の膜付き基材100は、良好な耐アブレーション性を有するため、反射率差 ΔR の低下を有意に抑制することができる。また、第1の膜付き基材100では、膜厚をあまり厚くしなくても、ヘイズ率を有意に抑制することができる。

[0050] (本発明の一実施形態による膜付き基材の製造方法)

次に、図3を参照して、本発明の一実施形態による膜付き基材の製造方法の一例について説明する。

[0051] 図3には、本発明の一実施形態による膜付き基材の製造方法（以下、「第1の製造方法」と称する）のフローを模式的に示す。

[0052] 図3に示すように、第1の製造方法は、

- (1) 第1の表面を有する基材を準備する工程（工程S110）と、
 - (2) 前記第1の表面に、膜を成膜する工程（工程S120）と、
- を有する。

[0053] 以下、各工程について説明する。

[0054] なお、ここでは明確化のため、図1に示したような第1の膜付き基材100を例に、第1の製造方法について説明する。従って、各部材を表す際には、図1に示した参照符号を使用する。

[0055] (工程S110)

まず、基材110が準備される。前述のように、基材110は、透明な基板、例えばガラス基板であっても良い。

[0056] 基材110は、後の工程で膜120が設置される第1の表面112を有する。

[0057] また、基材110がガラス基板の場合、基材110の第1の表面112には、アルカリバリア層（ SiO_2 層）が設置されても良い。

[0058] なお、アルカリバリア層の設置方法は、当業者には良く知られている。従って、ここではこれ以上説明しない。

[0059] (工程S120)

次に、基材110の第1の表面112上に、膜120が成膜される。なお

、基材 110 がガラス基板であって、アルカリバリア層を有する場合、膜 120 は、アルカリバリア層の直上に設置されても良い。

[0060] 膜 120 は、常圧 CVD プロセスにより成膜される。より具体的には、以下の処理が実施される。

[0061] まず、基材 110 が所定の温度に加熱される。

[0062] 次に、基材 110 の第 1 の表面 112 に、反応ガスが供給される。反応ガスは、原料ガスおよび酸素を含む。原料ガスは、チタン原料ガスおよびスズ原料ガスを含む。このうち、チタン原料ガスは、チタンテトライソプロピオキシド (TTIP) を含む。また、スズ原料ガスは、スズ塩化物、例えば四塩化スズおよび／またはモノブチルスズトリクロライド (MBTC) を含む。

[0063] 成膜温度は、例えば、500℃～700℃の範囲であり、550℃～600℃の範囲であることが好ましい。

[0064] なお、本工程では、基材 110 を搬送した状態で、膜 120 の成膜が行われる。基材 110 の搬送速度は、例えば、1m/min～20m/min の範囲である。また、反応ガスの供給速度は、膜 120 の膜厚が 10nm～50nm の範囲となるように調整される。例えば、TTIP の供給量は、0.05mol%～1.2mol% の範囲であっても良い。

[0065] ここで、反応ガス中に含まれる TTIP に対するスズ塩化物の濃度比は、0.18mol%～0.5mol% の範囲に調整される。

[0066] このような条件で成膜を行うことにより、膜 120 に含まれるスズ酸化物を最表面 122 で最も多くすることができる。さらに、前述の比 $P_s(Sn)/P_s(Ti)$ が 0.1 以上の膜 120 を形成することが可能になる。また、ヘイズ率が 0.8% 以下の膜付き基材を得ることができる。

[0067] このような常圧 CVD プロセスを経て、第 1 の膜付き基材 100 を製造することができる。

[0068] なお、前述の記載では、予め準備された基材 110 を用いて、成膜工程（工程 S120）が実施され、これにより膜付き基材 100 が製造された（い

わゆる「バッチ処理」）。

[0069] しかしながら、基材 110 がガラス基板の場合、ガラス基板の製造過程に成膜工程（工程 S120）を実施して、膜付き基材 110 を製造しても良い（いわゆる「連続処理」）。

[0070] 例えば、ガラス基板を製造する際には、ガラスリボンが熔融スズ浴の上を移動した後、徐冷され、その後所定の寸法に切断される。このガラスリボンの移動中に、ガラスリボンの上面（第 1 の表面 112 に相当する）に、常圧の CVD プロセスで膜 120 を成膜しても良い。また、必要な場合、膜 120 を成膜する前に、ガラスリボンの上面に、常圧 CVD プロセスでアルカリバリア層（ SiO_2 ）を成膜しても良い。

[0071] このような製造方法では、成膜の際に、既に基材 110（ガラスリボン）の温度が上昇しているため、基材 110 の加熱プロセスを省略することができる。また、多数の膜付き基材 110 を連続的に製造することができる。

実施例

[0072] 次に、本発明の実施例について説明する。ただし、本発明は、これらに限定されるものではない。

[0073] 以下の説明において、例 1～例 3 は、実施例であり、例 4～例 6 は、比較例である。

[0074] （例 1）

以下の方法により、常圧 CVD 法を用いて基材上にチタン酸化物含有膜を成膜し、膜付き基材を製造した。

[0075] 基材には、ガラス基板（透明なソーダライムガラス）を使用した。

[0076] 常圧 CVD プロセスは、基材の一方の表面（第 1 の表面）に、原料ガスおよび酸素を吹き付けることにより実施した。原料ガスは、チタンテトライソプロピオキシド（TTIP）とモノブチルスズトリクロライド（MBTC）の混合ガスとし、TTIP に対する MBTC の濃度比（ $\text{MBTC} / \text{TTIP}$ ）は、0.25 mol % とした。

[0077] 基材の温度は 560℃ とした。目標膜厚は、20 nm とした。

[0078] これにより、膜付き基材（以下、「サンプル 1」と称する）が製造された。

[0079] （例 2）

例 1 と同様の方法により、膜付き基材（以下、「サンプル 2」と称する）を製造した。

[0080] ただし、この例 2 では、常圧 CVD プロセスにおいて、TTIP に対する MBTC の濃度比（MBTC / TTIP）を、0.50 mol % とした。

[0081] （例 3）

例 1 と同様の方法により、膜付き基材（以下、「サンプル 3」と称する）を製造した。

[0082] ただし、この例 3 では、目標膜厚は 30 nm とした。

[0083] （例 4）

例 1 と同様の方法により、膜付き基材（以下、「サンプル 4」と称する）を製造した。

[0084] ただし、この例 4 では、常圧 CVD プロセスにおいて、TTIP に対する MBTC の濃度比（MBTC / TTIP）を、0.05 mol % とした。

[0085] （例 5）

例 1 と同様の方法により、膜付き基材（以下、「サンプル 5」と称する）を製造した。

[0086] ただし、この例 5 では、常圧 CVD プロセスにおいて、TTIP に対する MBTC の濃度比（MBTC / TTIP）を、0.05 mol % とした。また、目標膜厚は 30 nm とした。

[0087] （例 6）

例 1 と同様の方法により、膜付き基材（以下、「サンプル 6」と称する）を製造した。

[0088] ただし、この例 6 では、常圧 CVD プロセスにおいて、TTIP に対する MBTC の濃度比（MBTC / TTIP）を、0.50 mol % とした。また、目標膜厚は 35 nm とした。

[0089] (評価)

前述のように製造された各サンプルを用いて、以下の評価を行った。

[0090] (膜内の元素プロファイルの測定)

XPS法を用いて、各サンプルにおける膜の膜厚方向におけるスズ、チタン、およびシリコンの濃度プロファイルを測定した。測定には、走査型X線光電子分光装置 (PHI 5000 VersaProbe・アルバック・ファイ株式会社製) を用い、ビーム径は100 μ mとした。

[0091] 図4には、サンプル1において得られた測定結果の一例を示す。

[0092] 図4において、横軸は、スパッタ時間 t (分) であり、縦軸は、スズ、チタン、およびシリコンの濃度 (原子%) である。なお、ここでは、スズ、チタン、シリコン、カルシウム、ナトリウム、炭素、および酸素の量の総和を100原子%としている。

[0093] 図4に示すように、サンプル1では、膜中のスズ濃度は、スパッタ時間 t が0の位置において最大値を示し、その後徐々に減少するプロファイルを示した。また、チタン濃度は、スパッタ時間 t が0～5分までは徐々に増加し、その後 t が5分～15分の範囲でほぼ一定となり、 t が15分以降、徐々に減少するプロファイルを示した。一方、シリコン濃度は、スパッタ時間 t が約15分の位置から徐々に増加し、 t が約20分の位置で、チタンの濃度と逆転する挙動を示した。

[0094] このことから、サンプル1の膜は、チタン (酸化物) を主成分とし、さらにスズ (酸化物) を含むことがわかった。また、膜に含まれるスズ酸化物は、最表面に最も多いことがわかった。また、前述の定義から、膜の膜厚 L は、約18.3nm (スパッタ時間 t = 20分に相当する) であることがわかった。

[0095] サンプル2およびサンプル3においても、ほぼ同様のプロファイルが得られた。これに対して、サンプル4および5では、膜の最表面におけるスズ酸化物の濃縮は、認められなかった。

[0096] 各サンプルにおいて得られた結果から、膜厚 L 、比 $P_s(Sn)/P_s(Ti)$

i)、および比 $\{P_s(\text{Sn})/P_s(\text{Ti})\}/\{P_{\text{ave}}(\text{Sn})/P_{\text{ave}}(\text{Sn})\}$ を求めた。

[0097] 各サンプルにおいて得られた結果を、成膜条件とともに以下の表1に示す。

。

[0098] [表1]

例	MBTC/TTIP (mol%)	膜厚L (nm)	$P_s(\text{Sn})/P_s(\text{Ti})$	$\{P_s(\text{Sn})/P_s(\text{Ti})\}/\{P_{\text{ave}}(\text{Sn})/P_{\text{ave}}(\text{Ti})\}$
1	0.25	18.3	0.137	6.01
2	0.50	18.4	1.532	6.64
3	0.25	32.5	0.623	6.55
4	0.05	20.6	0.042	4.85
5	0.05	29.2	0.042	4.85
6	0.50	36.5	2.686	6.67

(ヘイズ率の測定)

各サンプルに対して、ヘイズメータを用いてヘイズ率の測定を行った。

[0099] (アブレーション試験)

各サンプルに対して、前述のような方法でアブレーション試験を実施した。また、アブレーション試験前の膜の側から測定される可視光反射率 R_1 (%)、およびアブレーション試験後の膜の側から測定される可視光反射率 R_2 (%) の測定結果から、反射率差 $\Delta R = R_1 - R_2$ を求めた。

[0100] 以下の表2には、各サンプルにおいて得られたヘイズ率および反射率差 ΔR の値をまとめて示す。

[0101]

[表2]

例	ヘイズ率 (%)	ΔR (%)
1	0.16	1.9
2	0.34	-0.5
3	0.32	0.1
4	0.09	5.1
5	0.09	3.9
6	1.00	-4.0

表2から、サンプル1～5では、いずれもヘイズ率は、0.4以下となっており、ヘイズ率が低く抑えられていることがわかる。一方、サンプル6では、約1%の高いヘイズ率を示した。

[0102] また、サンプル1～3では、反射率差 ΔR がいずれも3%以下となっているのに対して、サンプル4および5では、反射率差 ΔR がいずれも3%を超えていることがわかった。

[0103] 図5には、各サンプルにおいて得られたヘイズ率の結果をまとめて示す。図5において、横軸は、各サンプルの膜における比 $P_s(S_n)/P_s(T_i)$ であり、縦軸は、ヘイズ率である。なお、図5中の各プロットには、サンプルの番号(1～6)が示されている。

[0104] さらに、図6には、各サンプルにおいて得られた反射率差 ΔR の値をまとめて示す。図6において、横軸は、各サンプルの膜における比 $P_s(S_n)/P_s(T_i)$ であり、縦軸は、反射率差 ΔR である。なお、図6中の各プロットには、サンプルの番号(1～6)が示されている。

- [0105] 図5から、ヘイズ率は、比 $P_s(S_n)/P_s(T_i)$ の上昇とともに増加する傾向を示し、比 $P_s(S_n)/P_s(T_i)$ が約2.4を超えると、ヘイズ率が0.8%を超えることがわかる。
- [0106] また、図6から、反射率差 ΔR は、比 $P_s(S_n)/P_s(T_i)$ の上昇とともに低下する傾向を示し、比 $P_s(S_n)/P_s(T_i)$ が約0.1を下回ると、反射率差 ΔR が3%を超えることがわかる。
- [0107] このように、CVDプロセスにおけるTTIPに対するMBTCの濃度比($MBTC/TTIP$)および膜厚 L を適正に調整することにより、膜に含まれるスズ酸化物を最表面で最も多くできることが確認された。また、そのようなCVDプロセス条件を採用した場合、ヘイズ率が低く、耐アブレーション性に優れる膜付き基材が得られることが確認された。
- [0108] 本願は、2016年10月19日に出願した日本国特許出願2016-205070号に基づく優先権を主張するものであり、同日本国出願の全内容を本願に参照により援用する。

符号の説明

- [0109]
- | | |
|-----|-------------------|
| 100 | 本発明の一実施形態による膜付き基材 |
| 110 | 基材 |
| 112 | 第1の表面 |
| 114 | 第2の表面 |
| 120 | 膜 |
| 122 | 最表面 |

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、該基材の上に配置された膜とを有する膜付き基材であって、
- 前記膜は、チタン酸化物含有膜であり、さらにスズ酸化物を含み、前記膜に含まれる前記スズ酸化物は、最表面に最も多く、
- X線光電子分光分析（XPS）法により得られる、前記最表面におけるスズ濃度を $P_s(Sn)$ とし、チタン濃度を $P_s(Ti)$ としたとき、比 $P_s(Sn)/P_s(Ti)$ は、0.1以上、2.4以下であり、
- 当該膜付き基材の前記膜側から測定されるヘイズ率は、0.8%以下である、膜付き基材。
- [請求項2] 前記基材は、ガラス基板である、請求項1に記載の膜付き基材。
- [請求項3] 前記ガラス基板は、前記膜の側に、アルカリバリア層を有する、請求項2に記載の膜付き基材。
- [請求項4] 前記膜は、10nm～50nmの範囲の厚さを有する、請求項1乃至3のいずれか一つに記載の膜付き基材。
- [請求項5] 前記膜において、前記X線光電子分光分析（XPS）法により得られる、前記膜の厚さLにわたるスズ濃度の平均値を $P_{ave}(Sn)$ とし、前記膜の厚さLにわたるチタン濃度の平均値を $P_{ave}(Ti)$ としたとき、比 $\{P_s(Sn)/P_s(Ti)\}/\{P_{ave}(Sn)/P_{ave}(Ti)\}$ は、4以上である、請求項1乃至4のいずれか一つに記載の膜付き基材。
- [請求項6] 常圧CVDプロセスにより、基材の上にチタン酸化物含有膜を有する膜付き基材を製造する方法であって、
- 前記CVDプロセスでは、原料ガスとして、チタンテトライソプロピオキシド（TTIP）とスズ塩化物との混合ガスが使用され、
- 前記TTIPに対する前記スズ塩化物の濃度比は、0.18mol%～0.5mol%の範囲であり、

製造された前記膜付き基材の前記膜側から測定されるヘイズ率は、
0.8%以下である、方法。

[請求項7] 前記スズ塩化物は、四塩化スズ (SnCl_4) および／またはモノ
ブチルスズトリクロライド (MBTC) である、請求項6に記載の方法。

[請求項8] 前記チタン酸化物含有膜は、10nm～50nmの範囲の厚さを有
する、請求項6または7に記載の方法。

[請求項9] 前記基材は、ガラス基板である、請求項6乃至8のいずれか一つに
記載の方法。

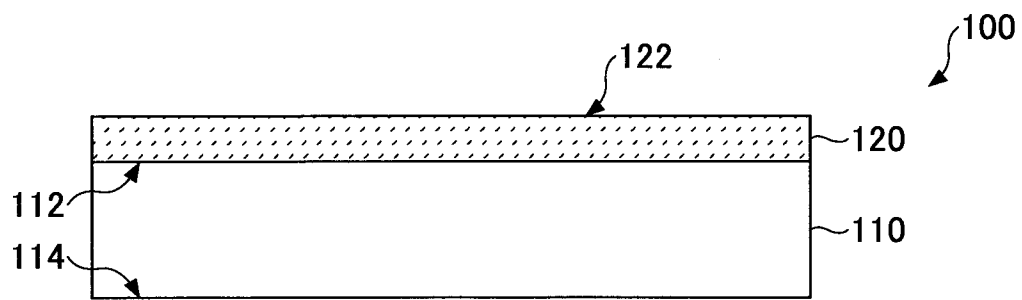
[請求項10] 前記チタン酸化物含有膜を成膜する前に、前記基材の上にアルカリ
バリア層を形成する工程を有する、請求項9に記載の方法。

[請求項11] 前記常圧CVDプロセスは、前記ガラス基板の製造過程中に実施さ
れ、前記チタン酸化物含有膜は、ガラスリボンの上に成膜される、請
求項9または10に記載の方法。

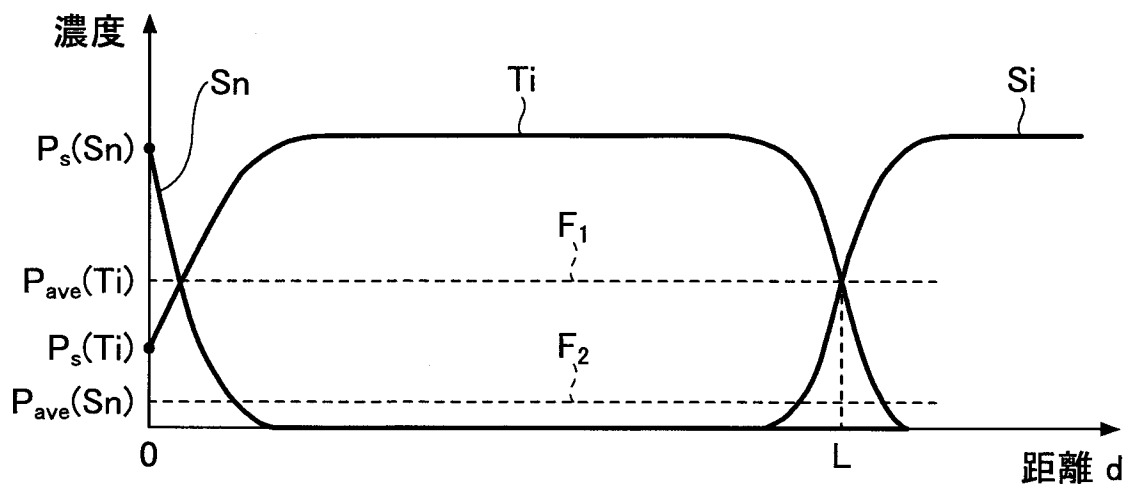
[請求項12] 前記チタン酸化物含有膜の成膜の際の前記基材の温度は、500℃
～700℃の範囲である、請求項6乃至11のいずれか一つに記載の
方法。

[請求項13] 前記チタン酸化物含有膜の成膜の際の前記基材の温度は、550℃
～600℃の範囲である、請求項6乃至11のいずれか一つに記載の
方法。

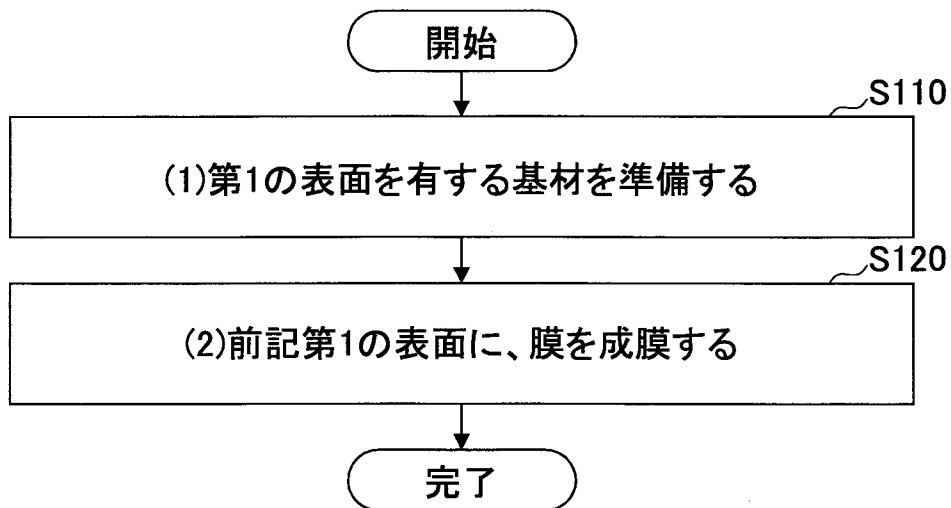
[図1]



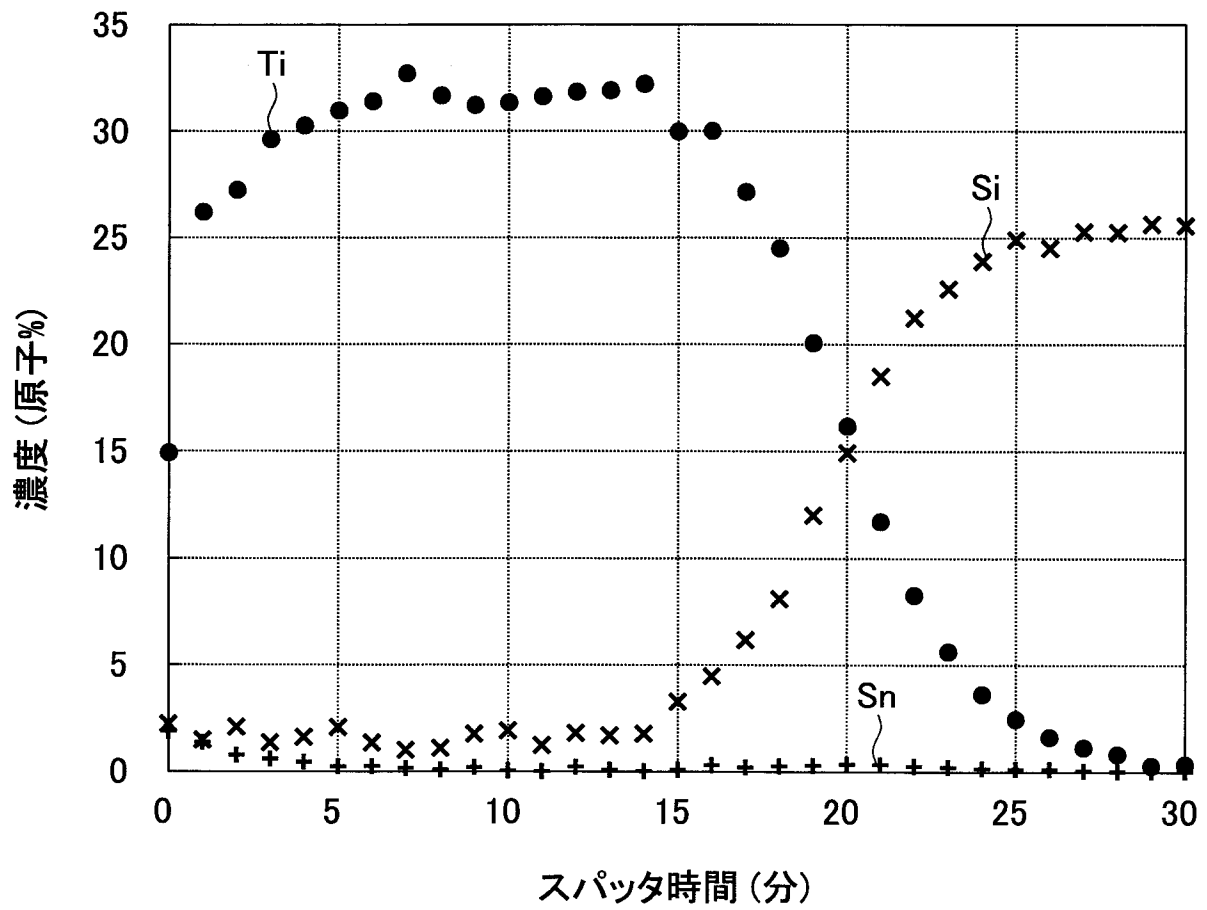
[図2]



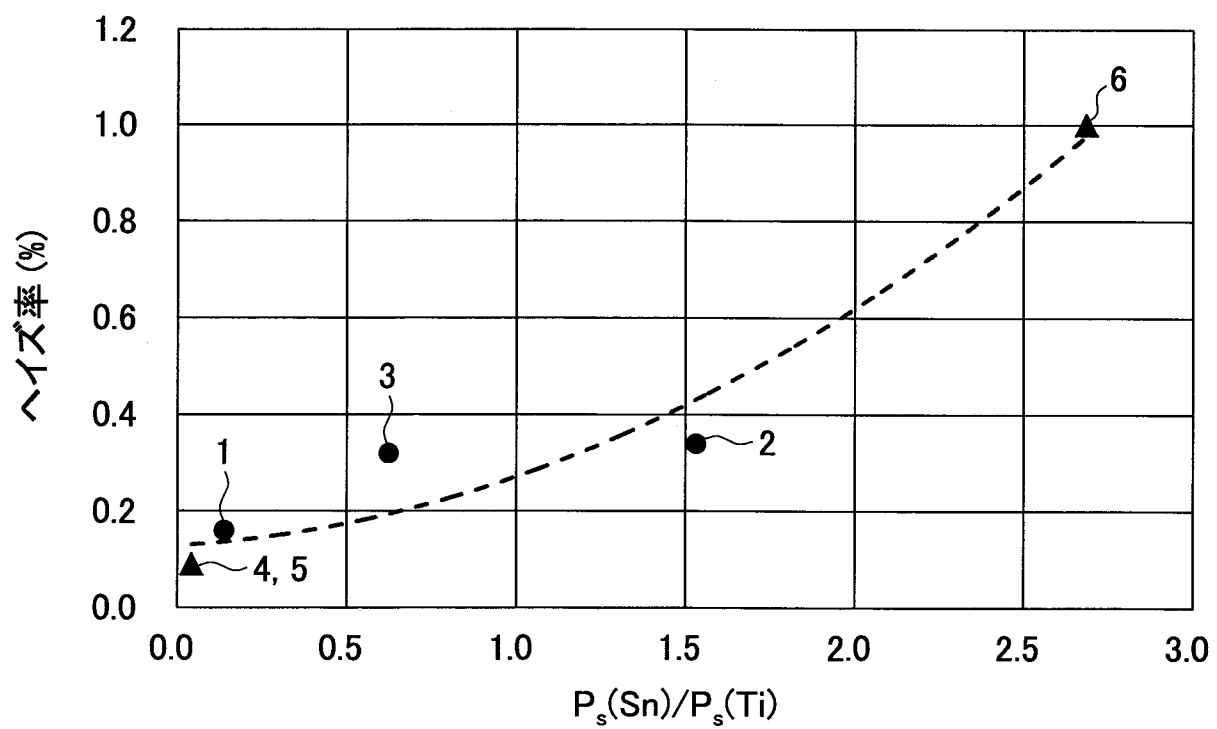
[図3]



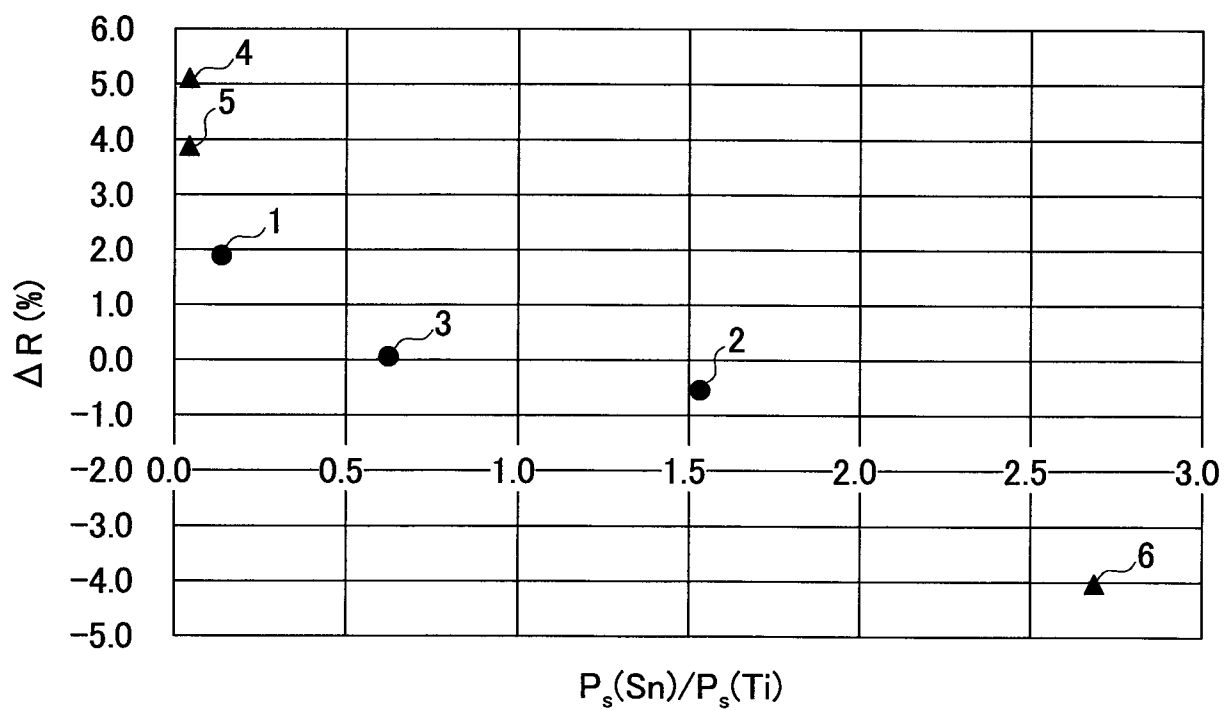
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C17/245(2006.01)i, C01G19/02(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C17/245, C01G19/02, C01G23/04, C23C16/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/076210 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), the entire description & US 2016/0258055 A1 & EP 3072991 A1 & AU 2014354173 A & CN 105745354 A	1-13
A	WO 2015/076207 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 May 2015 (28.05.2015), the entire description & US 2016/0258055 A1 & EP 3072992 A1 & CN 105745354 A & AU 2014354173 A	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 October 2017 (10.10.17)

Date of mailing of the international search report
17 October 2017 (17.10.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029968

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-507430 A (Pilkington, PLC), 11 March 2004 (11.03.2004), the entire specification & US 2004/0028911 A1 & WO 2002/018287 A1 & EP 1315681 A1 & AU 7996001 A & CZ 20030596 A & PL 361158 A & RU 2269495 C	1-13
A	JP 2002-509516 A (Glaverbel), 26 March 2002 (26.03.2002), the entire specification & US 6423414 B1 & WO 1999/048828 A1 & EP 1295856 A1 & AU 3019999 A & PL 336905 A & BR 9904878 A & CA 2290607 A & HU 3262 A & CZ 9904113 A & RU 2241688 C & CN 1263514 A & HU 3262 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C17/245(2006.01)i, C01G19/02(2006.01)i, C01G23/04(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C17/245, C01G19/02, C01G23/04, C23C16/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2015/076210 A1 (旭硝子株式会社) 2015.05.28, 明細書全体 & US 2016/0258055 A1 & EP 3072991 A1 & AU 2014354173 A & CN 105745354 A	1-13
A	WO 2015/076207 A1 (旭硝子株式会社) 2015.05.28, 明細書全体 & US 2016/0258055 A1 & EP 3072992 A1 & CN 105745354 A & AU 2014354173 A	1-13

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.10.2017

国際調査報告の発送日

17.10.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

岡田 隆介

4 T

3442

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-507430 A (ピルキントン パブリック リミテッド カンパニー) 2004.03.11, 明細書全体 & US 2004/0028911 A1 & WO 2002/018287 A1 & EP 1315681 A1 & AU 7996001 A & CZ 20030596 A & PL 361158 A & RU 2269495 C	1-13
A	JP 2002-509516 A (グラヴルベル) 2002.03.26, 明細書全体 & US 6423414 B1 & WO 1999/048828 A1 & EP 1295856 A1 & AU 3019999 A & PL 336905 A & BR 9904878 A & CA 2290607 A & HU 3262 A & CZ 9904113 A & RU 2241688 C & CN 1263514 A & HU 3262 A1	1-13