

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-502076

(P2005-502076A)

(43) 公表日 平成17年1月20日(2005.1.20)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/11	G02B 1/10 A	2H048
B32B 7/02	B32B 7/02 103	2K009
B32B 9/00	B32B 9/00 A	4F100
C23C 14/08	C23C 14/08 K	4K029
G02B 5/26	G02B 5/26	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 46 頁)		

(21) 出願番号	特願2003-525333 (P2003-525333)	(71) 出願人	595160477
(86) (22) 出願日	平成14年8月30日 (2002.8.30)		フォン・アルデンネ・アンラーゲンテヒニ
(85) 翻訳文提出日	平成16年3月1日 (2004.3.1)		ク・ゲゼルシャフト・ミト・ベシユレンク
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/009688		テル・ハフツング
(87) 国際公開番号	W02003/021304		ドイツ連邦共和国、01324 ドレスデ
(87) 国際公開日	平成15年3月13日 (2003.3.13)		ン、プラットライテ、19/29
(31) 優先権主張番号	09/944, 050	(74) 代理人	100069556
(32) 優先日	平成13年8月30日 (2001.8.30)		弁理士 江崎 光史
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100092244
			弁理士 三原 恒男
		(74) 代理人	100093919
			弁理士 奥村 義道
		(74) 代理人	100111486
			弁理士 鍛冶澤 實
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 光学薄膜とその関連方法

(57) 【要約】

基板に対する光学薄膜は、酸化チタンおよび一つ以上の添加剤を含むアモルファス材料で構成される。酸化チタンと酸化した状態の添加剤は、固溶体を形成しない。このアモルファス材料は、低放射膜、二重低放射膜および反射防止膜に使用される。基板に成膜する方法は、基板の上に誘電体の第一の反射防止膜を成膜する措置、この反射防止膜の上に金属膜を成膜する措置、およびこの金属膜の上に第二の反射防止膜を成膜する措置から成る。第一の反射防止膜と第二の反射防止膜の中の少なくとも一つは、このアモルファス材料で構成される。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

誘電体の第一の反射防止層と、
この第一の反射防止層の上にある第一の金属層と、
この第一の金属層の上にある誘電体の第二の反射防止層とを有する、基板に対する光学薄膜であって、
その際、これらの第一の反射防止層と第二の反射防止層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない光学薄膜。

【請求項 2】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 1 に記載の光学薄膜。

【請求項 3】

当該の第一の金属層が、銀で構成される請求項 1 に記載の光学薄膜。

【請求項 4】

当該の第一の反射防止層と第一の金属層の間に、さらに障壁層を有する請求項 1 に記載の光学薄膜。

【請求項 5】

当該の第一の金属層と第二の反射防止層の間に、さらに障壁層を有する請求項 1 に記載の光学薄膜。

【請求項 6】

当該の障壁層が、チタン、ニッケル・クロム、アルミニウム、および亜鉛から成る群から選ばれた材料で構成される請求項 4 または 5 に記載の光学薄膜。

【請求項 7】

誘電体の第一の反射防止層と、
この第一の反射防止層の上にある第一の金属層と、
この第一の金属層の上にある誘電体の第二の反射防止層と、
この第二の反射防止層の上にある第二の金属層と、
この第二の金属層の上にある誘電体の第三の反射防止層とを有する、基板に対する光学薄膜であって、
その際、これらの第一の反射防止層、第二の反射防止層および第三の反射防止層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない光学薄膜。

【請求項 8】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 7 に記載の光学薄膜。

【請求項 9】

当該の第二の金属層が、銀で構成される請求項 7 に記載の光学薄膜。

【請求項 10】

当該の第二の反射防止層と第二の金属層の間に、さらに障壁層を有する請求項 7 に記載の光学薄膜。

【請求項 11】

当該の第二の金属層と第三の反射防止層の間に、さらに障壁層を有する請求項 7 に記載の光学薄膜。

【請求項 12】

当該の障壁層が、チタン、ニッケル・クロム、アルミニウム、および亜鉛から成る群から選ばれた材料で構成される請求項 10 または 11 に記載の光学薄膜。

【請求項 13】

第一の高屈折率の層と、

この第一の高屈折率の層の上にある第一の低屈折率の層と、
この第一の低屈折率の層の上にある第二の高屈折率の層と、
この第二の高屈折率の層の上にある第二の低屈折率の層とを有する、基板に対する光学薄膜であって、

その際、これらの第一の高屈折率の層と第二の高屈折率の層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない光学薄膜。

【請求項 14】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 13 に記載の光学薄膜。

10

【請求項 15】

当該の第一の低屈折率の層と第二の低屈折率の層の中の少なくとも一つが、二酸化ケイ素と銀から成る群から選ばれた材料で構成される請求項 14 に記載の光学薄膜。

【請求項 16】

基板の上に誘電体の第一の反射防止層を成膜する措置と、
この第一の反射防止層の上に金属層を成膜する措置と、
この金属層の上に誘電体の第二の反射防止層を成膜する措置とを有する、基板に成膜する方法であって、

その際、これらの第一の反射防止層と第二の反射防止層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない方法。

20

【請求項 17】

当該の第一の反射防止層、金属層および第二の反射防止層を成膜する措置の後に、さらに当該の成膜した基板を、この基板の熱処理温度より高い温度に加熱する措置を有する請求項 16 に記載の方法。

【請求項 18】

当該の第一の反射防止層を成膜する措置、金属層を成膜する措置および第二の反射防止層を成膜する措置の中の少なくとも一つが、スパッタ法で行われる請求項 16 に記載の方法。

【請求項 19】

当該の第一の反射防止層を成膜する措置と第二の反射防止層を成膜する措置の中の少なくとも一つが、酸素雰囲気でのスパッタ法で行われ、そのターゲットがチタンと添加剤を有する請求項 18 に記載の方法。

30

【請求項 20】

当該の第一の反射防止層を成膜する措置と第二の反射防止層を成膜する措置の中の少なくとも一つが、酸素雰囲気でのスパッタ法で行われ、その第一のターゲットがチタンを有し、その第二のターゲットが添加剤を有する請求項 18 に記載の方法。

【請求項 21】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 16 に記載の方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、簡潔かつ一般的には、基板の光学薄膜、ならびに成膜した基板の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光学薄膜は、典型的には一つ以上の材料層から構成されており、しばしば基板の性能を改良するために、基板に適用される。基板の美しさと外見、または基板の加温、冷却および内側の昼光バランスなどの性能は、基板の表面を光学薄膜で成膜することによって改良す

50

ることができる。例えば、光学薄膜は、可視光の透過を低減すること（日光制御膜）、エネルギーの吸収を低下させること（低放射膜[low-emissivity coating]）、または反射率を低減すること（反射防止膜）を目的として利用される。さらに、光学薄膜を成膜した基板は、その商業的価値を向上させるためには、平坦な基板を変形させることなどによって、さらに改良される必要がある。改良前または改良後のどちらにおいても、基板上に光学薄膜を適用することができる。改良前に光学薄膜を適用する場合には、この薄膜は、この改良の処理条件に耐えられるものである必要がある。

【0003】

基板の改良の多くは、基板を高温で処理する必要がある。そのような改良の一つには、基板の曲げがある。例えば、ガラスは、高温で加熱した後に曲げることによって成形することができる。成形されたガラスは、自動車のフロントガラス、側面と後部の窓、ヘッドライト、および建築用ガラスなどの製品において重要なものである。多くの建築用および自動車用ガラスに関して、このガラスは、典型的には曲げるために、約650°Cの曲げ温度以上に加熱される必要がある。基板の耐熱強化、焼き戻し、またはフリット化のような、その他の改良では、基板の温度は上昇する。例えば、曲げた後で、ガラスに空気を吹きかけることによって、ガラスは、約600°Cで耐熱強化されるか、または約730°Cの温度で焼き戻しされる。耐熱強化および焼き戻しは、基板が熱を吸収することによって起こる熱応力に耐えるのを助けるものである。焼き戻しは、応力場を生成して、この応力場によって、ガラスが割れたり、裁断された時に小さな断片に粉碎されて、人がナイフ状の断片で傷つけないようにするものである。熱処理の別の例としては、陰極線管（CRT）などの基板のフリットシール化であり、これは、成膜した基板を約400°Cに加熱することを伴う。

10

20

【0004】

現在では、光学薄膜は、基板の熱処理で使われる高い温度では分解してしまうので、光学薄膜は、典型的には基板の熱処理後に成膜される。熱処理後の成膜は、幾つかの欠点を持つ。例えば、曲がったガラスに成膜する場合、異なる大きさと形状の板ガラスに成膜するには、処理パラメータを調整する必要があるとともに、成膜時に曲がったガラスを保持するための新しい道具と取付台が必要である。そのような調整は、繰り返し時間を増加させ、そのために生産能力を低下させるとともにコストを上昇させてしまう。また、そのような調整は、薄膜の均一性に対して逆効果を持つ。

30

【0005】

熱処理後の成膜の欠点を回避するためには、基板の熱処理前に基板に成膜するのが望ましい。初めに成膜し、その後に加熱する工程は、薄膜の均一性および規模の経済による原価能率を改善するなどの多くの利点を有する。例えば、ガラスを初めに成膜して、その後に加熱する場合には、一片がより大きな平坦なガラスを成膜することができる。一片がより大きなガラスを成膜することは、規模の経済により製造コストを低減するとともに、ガラスの生産能力を向上するものである。別の利点は、顧客が、現場で成膜した平坦なガラスを適切な大きさに裁断して、成膜した平坦なガラスを熱処理することによって、最終製品を自分の好みに合うように修正することができることである。さらに別の利点は、好ましくように均一な薄膜を提供するように最適化された同じ工程を用いて、複数の平坦な基板を成膜することができることである。曲がった基板は、一般的には、成形または曲率のばらつきに適應するためには調整が必要なので、同じ工程を用いて成膜することはできない。

40

【0006】

初めに成膜し、その後に加熱することの利点にもかかわらず、この工程は、業界における標準となっていない。初めに成膜し、その後に加熱する工程の問題を報告する人もいる。非特許文献1では、透明な基板上に成膜される既存の多層薄膜は、この透明な基板の熱処理に耐えられないと述べている。この著者によると、この薄膜の銀層は、銀が塊状化し、薄膜の酸化物層に拡散して行って、250°Cで劣化するので、ガラス上の多層薄膜は、350°C以上の温度では破壊されてしまう。シチェスボウスキー（Szczyrbowski）氏他

50

は、安定剤層を用いて、この銀層を保護している。

【0007】

積層された薄膜が熱処理に耐えられない別の理由は、この工程が基板の熱処理に使われる高温に達する前に、最上部の誘電体層などの層が結晶化してしまうことである。例えば、最上部の層としてアモルファス酸化チタン ($a-TiO_x$) を有する多層積層体は、最上部の層が約 $300^\circ C$ で結晶化するので、 $650^\circ C$ の熱処理には耐えられない。この結晶化は、拡散を促進する粒界を形成するだけでなく、この膜の大きさを変化させるとともに、部分的に層剥離を発生させる。

【非特許文献1】

Szczyrbowski et al., "Bendable Silver-Based Low Emissivity Coating on Glass," *Solar Energy* 19 (1989) 43-53 10

【特許文献1】

米国特許第5, 814, 195号明細書

【特許文献2】

米国特許第5, 047, 131号明細書

【発明の開示】

【課題を解決するための手段】

【0008】

この光学薄膜は、酸化チタンおよび一つ以上の添加剤を含むアモルファス材料で構成される。酸化チタンと酸化した状態の添加剤は、固溶体を形成しない。アモルファス層における化合物は、固溶体を形成しないので、このアモルファス層は、基板の熱処理で使われる高温では大きくは変化せず、大部分はアモルファスのままである。 20

【0009】

このアモルファス膜は、高い屈折率と高い結晶化温度を有する。この膜の添加剤の種類、この膜の屈折率、およびこのアモルファス膜の結晶化温度は、光学薄膜の特定の用途のニーズに合うように選択することができる。この発明のアモルファス膜は、高温でその大きさを大きくは変化せず、そのため基礎を成す層の酸化を低減または防止すること、あるいは不純物の移入を阻止することに役立つものである。このアモルファス膜は、高温で大部分はアモルファスのままであるので、この積層体の光学特性は、熱処理後で大きくは変化せず、この光学薄膜は、基板の熱処理で使われる高温で分解しない。 30

【0010】

この発明では、熱処理可能な光学薄膜用に高屈折率のアモルファス膜が用いられる。このアモルファス膜は、酸化チタンなどの誘電体、およびこの誘電体の結晶化温度を上昇させる少なくとも一つの添加剤で構成される。酸化チタンの屈折率が、可視領域で高い、すなわち550ナノメートルにおいて2.45なので、この誘電体は、好ましくは酸化チタンである。この添加剤は、これらの誘電体と添加剤が、活性状態において、それぞれの中に溶解せず、そのため固溶体を形成しないように選択する。このアモルファス膜の化合物は、固溶体を形成しないので、このアモルファス膜は、基板の熱処理で使われる高温では大きくは変化せず、大部分はアモルファスのままである。このXで表示される添加剤は、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの添加剤と誘電体が活性状態にある時に誘電体に溶解しない、その他の添加物の中の一つ以上の元素である。 40

【0011】

このアモルファス膜は、熱処理可能な多層の薄膜のどの層においても有利である。このアモルファス膜は、高温において、その大きさ、または屈折率のような光学特性を大きくは変化させない。一つの層の大きさの変化は、層剥離のような応力に関係する障害を引き起こす可能性がある一方、一つの層の光学特性の変化が薄膜の所期の構造を変える可能性がある。このアモルファス膜は、金属層または非酸化物層の最上部にある場合、このアモルファス膜は、その下の層が雰囲気によって酸化するのを低減または防止することができる。このアモルファス膜が基板上に直に成膜される場合には、このアモルファス膜は、基板 50

内のナトリウムなどの不純物が上にある層に移入するのを遅らせることによって、曇りを低減または防止することができる。このアモルファス膜は、あっても、ほとんど粒界を持たないので、拡散係数が小さい、すなわちこの膜を通る不純物の拡散は、非常に遅い。また、このアモルファス膜は、その周りの二つの層間の相互拡散を低減または防止することができる。

【0012】

このアモルファス膜には、相応の添加剤を選択することができる。相応の添加剤を選択するために、異なる方法が用いられる。一つの方法では、この添加剤は、酸化した状態の元素が所望の温度範囲に渡って酸化チタンに溶解しないかを判定することによって選択した。この判定には、相図を利用した。この相図の水平軸は、酸化チタンと酸化した状態の添加物を有する化合物における、0から100%までの原子量での酸化チタンの量を示すものであり、一方垂直軸は、温度を示すものである。この相図を、溶液の融解点を示す共融線を求めるために調べた。この共融線と低温を示す底辺の水平線との間に線がない場合、酸化チタンと酸化した添加物は、底辺の水平線と関連する温度と共融線に関連する温度との間では、固溶体を形成しないと判定した。このようにして、酸化チタンと酸化した添加物のアモルファス膜の組成は、底辺の水平線と関連する温度と共融線に関連する温度との間では、大きくは変化しない。垂直の線だけが存在する場合には、酸化チタンと酸化した添加物は、底辺の水平線と関連する温度と共融線に関連する温度との間では、ただ一つの組成の固溶体を形成すると判定した。このアモルファス膜の組成は、この温度範囲においては、この固溶体の組成に変化するとともに、添加物の百分率に依存して、酸化チタンの相または酸化した添加物の相のどちらかに変化する。しかし、垂直の線以外に、他の線があった場合には、底辺の水平線と関連する温度と共融線に関連する温度との間の異なる温度において、固溶体の領域が存在すると判定した。このように、アモルファス膜の温度が上昇するにつれて、このアモルファス膜の組成は、異なる温度において異なる組成となるものである。

【0013】

二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ビスマス、酸化ガドリニウム、酸化タンタル、および酸化亜鉛は、固体の酸化チタンには溶解しないことが分かっており、そのためこの発明に相応しいものと考えた。その他の相応の添加物は、上述した形で選択することができる。

【0014】

このアモルファス膜は、高い結晶化温度（すなわち、約300°C以上）と高い屈折率（すなわち、約2.1以上）を有する。この結晶化温度と屈折率は、異なる用途に対して、この膜の添加剤の種類と添加剤のドーピングレベルを変化させることによって、選定することができる。より高い結晶化温度を選定すると、より低い屈折率となる。逆に、より高い屈折率を選定すると、より低い結晶化温度となる。

【0015】

このアモルファス膜の結晶化温度は、約650°Cでのガラスの曲げ、約600°Cでの耐熱強化、約730°Cでの焼き戻し、および約400°Cでのフリット化などの熱処理温度、すなわち基板の熱処理で使われる温度以上に選定される。このため、このアモルファス膜は、基板の熱処理温度では、ほぼアモルファスのままである。

【0016】

ドーピングした誘電体層の屈折率を選定することができる。例えば、酸化アルミニウムは、約1.7の屈折率を有し、酸化亜鉛と酸化チタンは、約2.0の屈折率を有し、そして、酸化ビスマスは、約1.9の屈折率を有する一方、二酸化ケイ素は、約1.5の屈折率を有する。添加剤としてケイ素を有するアモルファス膜より高い屈折率を要求する用途もある。このため、より高い屈折率を要求するアモルファス膜に対しては、アモルファス膜の屈折率を上げるために、添加剤として、ケイ素の代わりに、アルミニウム、亜鉛、タンタル、またはビスマスを用いることができる。

【0017】

低放射膜と反射防止膜において、このアモルファス膜は、特に望ましい。低放射膜では、この薄膜は、可視領域での低い吸収と赤外領域での高い反射率のように、太陽スペクトルの指定領域において低い吸収と高い反射で可視光を透過させる。銀などの金属層は、赤外領域の光を反射するだけでなく、可視領域の光も反射する。銀などの厚い層の金属層は、赤外領域の光を反射するのに、より効果的であるが、可視光の反射においては、10%以上のような許容し難い増加を引き起こしてしまう。金属層の周りに、約2.1以上の屈折率のような、高屈折率の材料の層を成膜することによって、可視光の透過性を増大することができる。約2.1以上の屈折率を持つ材料のような、高屈折率の材料は、約2.1以下の屈折率を持つ材料のような低屈折率の材料よりも、より良好に、銀による可視光の反射を弱める。このため、高屈折率の材料を用いる場合、低放射膜では、より多くの銀を使用することができる。添加剤の無い材料などの、温度の上昇に対してもアモルファスのままである他の材料は、高屈折率を有しない。例えば、窒化ケイ素は、1000°Cで15分たってもアモルファスのままであるが、2.0の屈折率しか持たない。このように、窒化ケイ素は低い屈折率を持つので、窒化ケイ素を低反射膜に利用するのは、余り望ましくはない。

【発明を実施するための最良の形態】

【0018】

この発明の上述した特徴およびその他の特徴は、図面と関連した、以下の詳細な記述を読むことにより、より明らかとなる。

【0019】

図面においては、同種または同類の部分には、同じ符号を使用している。

【0020】

アモルファス膜を持つ多層の積層体の実施形態が、図1aに示されている。この例では、ガラスの基板11には、多層の光学薄膜20が成膜されている。この発明は、CRTまたはガラスのような透明な基板などの、基板11に対する薄膜を構成するものである。この薄膜は、一般的にどのような基板の成膜にも利用できるが、特に熱処理に曝される基板に対して有用である。基板11上には、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛または窒化ケイ素などの誘電体の第一の反射防止層13が成膜されている。この第一の反射防止層13は、これに続く層と組み合わせて、可視光の反射を低減する。一つの実施形態において、この第一の反射防止層13は、当該のアモルファス膜で構成される。この第一の反射防止層13上には、銀などの第一の金属層17が成膜されている。この第一の金属層17は、赤外光を反射するとともに、放射率を低減するものである。この第一の金属層の上には、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛または窒化ケイ素などの誘電体の第二の反射防止層21が成膜されている。この第二の反射防止層21は、可視光の反射を低減する形で、金属層の反射を弱める。一つの実施形態においては、この第二の反射防止層21は、当該のアモルファス膜で構成される。第一の反射防止層13と第二の反射防止層21の中の少なくとも一つは、当該のアモルファス膜から構成される。多層の薄膜における、第二の反射防止膜21などの誘電体層は、一つ以上の添加剤を添加される一方、その他の誘電体層は、不純物を添加されない。その他の層は、前述した層の上、下、または間に成膜することができるものと理解されたい。

【0021】

この発明の別の実施形態が、図1bに示されている。多層の光学薄膜22は、第一の反射防止層13、第一の金属層17、および第二の反射防止層21を有する。一つ以上の選択自由な障壁層15と19が、それぞれこの第一の金属層17の上または下にある。チタン、ニッケル・クロム、アルミニウム、または亜鉛などの第一の障壁層15が、第一の反射防止層13の上で、かつ第一の金属層17の下に成膜される。この第一の障壁層15は、その上の層への不純物の拡散を低減または防止するものである。チタン、ニッケル・クロム、アルミニウム、または亜鉛などの第二の障壁層19が、第一の金属層17の上で、かつ第二の反射防止層21の下に成膜される。この第二の障壁層19は、雰囲気ガスの拡散を低減または防止し、その下の金属層の酸化を低減または防止するとともに、固着を助け

るものである。これらの障壁層 15, 19 は、第一の金属層 17 を酸化から保護するとともに、第一の金属層 17 と合金となったり、またはその特性を劣化させることがない材料であれば何でも良い。これらの障壁層 15, 19 は、固着を促進するものである。

【0022】

この発明の別の実施形態が、図 1 c に示されている。多層の光学薄膜 26 は、多層の光学薄膜 22 を有する。この多層の光学薄膜 26 は、第二の反射防止層 21 の上に、銀などの第二の金属層 35 を、第二の金属層 35 の上に、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、または窒化ケイ素などの誘電体の第三の反射防止層 39 を有する。この誘電体の第三の反射防止層 39 は、当該のアモルファス膜で構成される。この多層の光学薄膜は、第二の反射防止膜 21 と第二の金属膜 35 の間に、チタン、ニッケル・クロム、アルミニウムまたは亜鉛などの第三の障壁層 33 を、第二の金属層 35 と誘電体の第三の反射防止層 39 の間には、チタン、ニッケル・クロム、アルミニウムまたは亜鉛などの第四の障壁層 37 を有する。これらの第一の反射防止層 13、第二の反射防止層 21 および第三の反射防止層 39 の中の少なくとも一つは、当該のアモルファス膜で構成される。

10

【0023】

アモルファス膜を持つ多層の積層体の別の実施形態が、図 1 d に示されている。図 1 d は、従来の反射防止膜を表している。この例ではガラスの基板 11 が、多層の光学薄膜 24 で成膜されている。この発明は、CRT またはガラスのような透明な基板などの基板 11 に対する薄膜を構成するものである。この薄膜は、熱処理に曝される基板に適用される場合に、特に有用である一方、一般的にどのような基板にも適用することができる。約 2.1 以上の屈折率を持つ第一の高屈折率層 12 が、基板 11 上に成膜されている。この第一の高屈折率層 12 は、当該のアモルファス膜で構成されている。この発明のアモルファス膜は、基板 11 からナトリウムなどの不純物が移入するのを遅らせることによって、上部の層への移入による曇りを低減または防止することができる。アモルファス膜は、粒界を持たないので、低い拡散係数を有する。この第一の高屈折率層 12 の上には、例えば二酸化ケイ素などの、約 2.1 以下の屈折率を持つ第一の低屈折率層 14、または銀などの金属層が成膜されている。この第一の低屈折率層 14 の上には、約 2.1 以上の屈折率を持つ第二の高屈折率層 16 が成膜されている。この第二の高屈折率層 16 は、当該のアモルファス膜で構成されている。この第二の高屈折率層 16 の上には、例えば二酸化ケイ素などの、約 2.1 以下の屈折率を持つ第二の低屈折率層 18 が成膜されている。これらの第一の高屈折率層 12 と第二の高屈折率層 16 の中の少なくとも一つは、当該のアモルファス膜で構成される。この発明のアモルファス膜は、基礎を成す層などの層が約 300 °C 以上のような、基板の熱処理温度で酸化するのを低減または防止するものである。このアモルファス膜は、高温ではほぼアモルファスのままなので、この積層体の光学特性は、熱処理後も大きくは変化しない。その他の層は、上述した層の上、下、または間に成膜することができるものと理解されたい。

20

30

【0024】

どの光学薄膜 20, 22, 24 または 26 の成膜も、スパッタ法で行われる。図 2 a は、従来のスパッタ法の模式図である。円筒形の回転するターゲット 23 は、基板 31 上に成膜される材料 25 から成る外部層を有する。プラズマ 27 は、ガスを真空システムに注入することによって形成される。典型的なガスには、酸素、窒素、希ガスおよびその他の従来技術のガスがある。プラズマ 27 内のエネルギーを付与されたイオン 29 が、ターゲット 23 に向かって加速される。これらのイオンが、材料 25 の原子にエネルギーを供給して、ターゲット 23 から分離させて、基板 31 上に成膜させるものである。このスパッタ法は、ターゲット、基板、またはプラズマのいずれかにおいて、反応性イオンがスパッタリング材料と結合する、従来の反応スパッタ法によって行われる。

40

【0025】

アモルファス膜の成膜は、従来のドーピングしたターゲットを用いて、または酸素雰囲気中で従来の同時スパッタ法を用いて行われる。このドーピングしたターゲットは、添加剤を添加した金属材料で構成される。同時スパッタ法は、図 2 b に示されるとおり、二つのタ

50

ターゲットを使用するものであり、一方は金属材料 3 5 で被覆されており、他方は添加剤 3 3 で被覆されている。

【0026】

アモルファス材料の成膜は、この膜が $a-TiXO$ と呼ばれるアモルファス（ガラス状）構造を持つという条件の下で行われる。 XO_x で表示される酸化した状態の添加剤は、大部分は酸化チタン内に溶解しない。このため、酸化したドーパントは、酸化チタンとは固溶体を形成しない。このアモルファス材料は、スパッタリング、蒸着、ゾルゲル化、吹付け、またはその他の相応の手段などの処理によって、小規模な用途用の薄膜として、そしてスパッタリング、またはその他の相応の手段などの高エネルギー処理によって、大規模な用途用の薄膜として成膜される。スパッタ法は、レーハン氏（Lehan）他の特許文献 1 とウォルフェ氏（Wolfe）他の特許文献 2 に記載されているとおり、回転する円筒形マグネトロンを用いた処理などの従来技術、またはその他の相応の手段で行うことができ、これらの両方の特許文献を、この発明の参照文献として、ここに完全な形で明確に組み入れる。

【0027】

一つの実施形態において、これらの誘電体と添加剤は、十分に混合したアモルファス状態で高エネルギーによって成膜される。成膜速度と基板温度（「T」）は、この膜がアモルファス状態で成膜されるかどうかを決める。図 3 は、成膜速度対温度の逆数のグラフを示しており、垂直軸 4 3 は、オングストローム／秒での絶対成膜速度を表し、水平軸 4 1 は、 $1/^\circ C$ での $1/T$ を表している。この膜が、領域 4 5 の条件の下で成膜された場合、この膜は、エピタキシャル型となる。この膜が、領域 4 7 の条件の下で成膜された場合、この膜は、多結晶型となる。この膜が、領域 4 9 の条件の下で成膜された場合、この膜は、アモルファス型となる。このように、アモルファス膜を得るには、絶対成膜速度が速く、および／または基板温度が非常に低くなければならない。例えば、酸化チタンの反応性成膜（reactive deposition）において、約 $20^\circ C$ から約 $40^\circ C$ までの範囲の基板温度で、約 5 オングストローム／秒以上の成膜速度では、アモルファスの酸化チタン膜が製造された。基板温度が高くなるほど、より速い成膜速度が必要となる。絶対成膜速度、基板温度、およびこれらの絶対成膜速度または基板温度に影響を与える要因は、基板における条件が機器により変化するとともに、原子の面移動度（surface mobility）に影響を与えるので、成膜機器などの機械の種類に依存して変わる。例えば、ある成膜機器においては、成膜速度は、膜の材料、パワー、ガスの混合物、例えば、アルゴンと酸素の比率、および圧力によって影響を受ける。

【0028】

光学薄膜が、ガラスまたは CRT のような透明な基板などの基板上に一旦成膜された後に、成膜された基板は、基板の熱処理温度以上の温度に加熱される。例えば、成膜されたガラスは、曲げるために、約 $650^\circ C$ 以上の曲げ温度に加熱される、あるいは成膜された CRT は、フリットシールを作るために、約 $430^\circ C$ に加熱される。それから、このガラスは、フロントガラス、自動車の後と横の窓、ヘッドライト、建築用ガラス、または同等のものへのその後の使用のために、相応に成形または曲げられる。

【0029】

以下の例にもとづき、この発明をより詳細に記述する。以下の例は、単にこの発明をより良く説明すること、および明らかにすることを目的として紹介するものであり、この発明を制限するものとして解釈してはならない。

例 1

$a-TiXO$ 化合物の一つの例は、 $Ti-Si-O$ である。チタンとケイ素は、酸化した状態では、互いの中に溶解せず、固溶体を形成しない。 $Ti-Si-O$ 化合物は、同時スパッタ法を用いてガラス上に成膜した。一方のターゲットは、チタンで被覆し、他方のターゲットは、ケイ素で被覆した。圧力は、3.27 ミリトルであった。プロセスプラズマ（process plasma）は、40 sccm の酸素と 35 sccm のアルゴンから構成した。チタンのターゲットに対して 5.0 kW のパワーを用い、6.2 インチ／分のパス速度（pa 50

ss rate) で基板をスパッタリング装置に三回通過させて、原子百分率 0 % の二酸化ケイ素と原子百分率 100 % の酸化チタンを有する 643 オングストロームの膜を成膜した。チタンのターゲットに対して 5.0 kW、ケイ素のターゲットに対して 0.3 kW のパワーを用いて、6.2 インチ/分のパス速度で基板をスパッタリング装置に三回通過させて、原子百分率 13 % の二酸化ケイ素と原子百分率 87 % の酸化チタンを有する 742 オングストロームの膜を成膜した。チタンのターゲットに対して 5.0 kW、ケイ素のターゲットに対して 1.0 kW のパワーを用いて、6.2 インチ/分のパス速度で基板をスパッタリング装置に三回通過させて、原子百分率 27 % の二酸化ケイ素と原子百分率 73 % の酸化チタンを有する 906 オングストロームの膜を成膜した。チタンのターゲットに対して 5.0 kW、ケイ素のターゲットに対して 1.0 kW のパワーを用いて、7.4 インチ/分のパス速度で基板をスパッタリング装置に一回通過させて、原子百分率 27 % の二酸化ケイ素と原子百分率 73 % の酸化チタンを有する 250 オングストロームの膜を成膜した。原子百分率 13 % と 27 % の二酸化ケイ素を有する膜に関しては、チタンとケイ素は、プラズマ内で酸素と反応して、ガラス上に Ti-Si-O の薄膜を形成した。

10

20

30

40

50

【0030】

これらのアモルファス膜を試験して、各アモルファス膜の結晶化温度を測定した。アモルファス膜は、粒界を持たないが、結晶化した膜は粒界を持つ。このアモルファス膜の結晶化は、X線回折、電子回折、画像処理、またはその他の相応の手段によって測定することができる。X線回折では、アモルファス膜は、スペクトル上では、単調で、非常に平坦な山を持ち、それは格子間隔に対応しない。膜がより結晶化するにつれて、より多くの山が現れて、それらの山は強度を強める。電子回折においては、膜がより結晶化するにつれて、輪がはっきりしてくる。画像処理では、膜がより結晶化するにつれて、粒子が成長する。物質の結晶化温度を測定するための、これらの異なる方法は、従来の良く知られた技術である。

【0031】

これらの試料を、加熱台を持つ透過電子顕微鏡 (TEM) 内に配置した。原子百分率 0 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、約 300 °C の温度で核生成し始め、完全に結晶化するまで続いた。核生成は、非常に小さい粒度によって証明され、それは、膜が結晶化したことを示すものであった。700 °C までは、粒子の成長は無いが、非常に多くの核生成個所が存在した。

【0032】

原子百分率 13 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、室温ではアモルファス状態であった。120 °C までの温度では、核生成または粒子への偏析の兆候は無かった。200 °C で、微粒子が出現し始めたが、非常に成長速度が遅く、その結果膜のほんの数パーセントしか結晶状態にならなかった。550 °C では、成長速度が急激に増加して、大部分の膜が結晶状態となった。

【0033】

原子百分率 27 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、室温ではアモルファス状態であった。この原子百分率 27 % の二酸化ケイ素の膜の結晶化活動を、150 °C から 800 °C まで、50 °C 間隔で検査した。約 700 °C から約 800 °C までは、結晶化活動は観測されなかった。750 °C で、低密度の核生成個所が明視野 TEM によって検出され、それは、膜の結晶化を示すものであった。800 °C になってやっと、膜は、十分に結晶化し、多結晶の電子回折パターンを示した。

【0034】

原子百分率 0 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、大抵の基板の熱処理温度以下である約 350 °C の結晶化温度であった。このため、この膜は、熱処理に曝される大抵の基板に対して、多分に不適當である。原子百分率 13 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、約 550 °C の結晶化温度を、原子百分率 27 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、約 700 °C から約 800 °C までの結晶化温度であった。この原子百分率 13 % の二酸化ケイ素を持つ膜は、約 400 °C の熱処理温度を持つフリット化のような、約 550 °C の結晶化温度以下での熱処

理を有する用途に利用することができる。この原子百分率 27% の二酸化ケイ素を持つ膜は、約 700 °C から約 800 °C までの結晶化温度以下での熱処理を有する用途に利用することができる。例えば、フリット化は約 400 °C で、耐熱強化は約 600 °C で、曲げは約 650 °C で、ならびに焼き戻しは約 730 °C で行われる。

【0035】

二酸化ケイ素の原子百分率は、膜の屈折率から概算した。屈折率は、従来技術により光学的に測定した。原子百分率 0% の二酸化ケイ素を持つ膜の結晶化温度は、約 350 °C であると測定され、その屈折率は、約 2.45 であることが分かった。原子百分率 13% の二酸化ケイ素を持つ膜の結晶化温度は、約 550 °C であると測定され、その屈折率は、約 2.35 であることが分かった。原子百分率 27% の二酸化ケイ素を持つ膜の結晶化温度は、約 700 °C から 800 °C までであると測定され、その屈折率は、約 2.2 であることが分かった。図 4a は、結晶化温度が Ti-Si-O の屈折率が低下するに従い増加することを示している。図 4b は、結晶化温度が Ti-Si-O におけるケイ素の含有量が増加するに従い増加することを示している。

10

【0036】

上記の例のとおり準備した、原子百分率 13% と 27% の二酸化ケイ素を持つアモルファス膜は、光学薄膜、特に熱処理可能な光学薄膜に使用することができる。このアモルファス膜の添加剤およびその原子百分率は、特定の用途に関する結晶化温度および屈折率の要求条件に合致するように選択される。例えば、酸化チタンと原子百分率 27% の二酸化ケイ素を持つアモルファス膜は、このアモルファス膜を成膜した基板を約 650 °C 以上の曲げ温度にまで熱処理することに耐えた。これに代わって、添加剤、結晶化温度または屈折率は、特定の用途に対して選択することができる。

20

【0037】

この発明の利点は、ガラスなどの基板の熱処理に耐える、高屈折率のアモルファス材料の能力である。このため、基板は、熱処理可能なアモルファス材料で成膜し、その後で膜を破壊することなく加熱することができる。さらに、このアモルファス材料は、金属層などの下の層が高温で酸化するのを低減するものであり、そうしない場合には、この高温により熱処理後に積層体の光学特性が変化してしまうことになる。また、このアモルファス材料は、層間における不純物の拡散を低減または防止する。このため、このアモルファス材料は、有利には、反射防止膜または低放射膜などの光学薄膜に使用され、それは、アモルファス材料の結晶化温度以下の様々な温度における熱処理に耐える。

30

【0038】

この発明は、特定の実施形態に関連して上述したが、これらの記述および例は、この発明の範囲を説明することを意図したものであって、それを制限することを意図するものではないことを理解されたい。この発明は、請求項の文言上ならびに有効な範囲内に適合するすべてものを包含するものである。

【図面の簡単な説明】

【0039】

【図 1a】基礎を成す基板上にある、アモルファス膜を含む多層の積層体の断面図

【図 1b】基礎を成す基板上にある、アモルファス膜を含む多層の積層体の断面図

40

【図 1c】基礎を成す基板上にある、アモルファス膜を含む多層の積層体の断面図

【図 1d】基礎を成す基板上にある、アモルファス膜を含む多層の積層体の断面図

【図 2a】基板上にアモルファス膜を成膜するために用いるスパッタ法の模式図

【図 2b】基板上にアモルファス膜を成膜するために用いるスパッタ法の模式図

【図 3】アモルファス膜の成膜速度と基板の温度間の相関を示すグラフ

【図 4a】550 ナノメートルでのアモルファス膜の屈折率と結晶化温度間の相関を示すグラフ

【図 4b】添加剤の概算の原子百分率とアモルファス膜の結晶化温度間の相関を示すグラフ

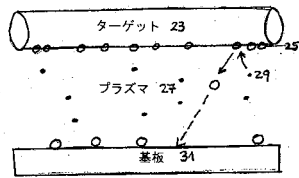
【符号の説明】

50

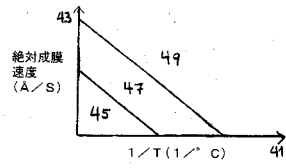
【 0 0 4 0 】

1 1	基板	
1 2	第一の高屈折率層	
1 3	第一の反射防止層	
1 4	第一の低屈折率層	
1 5	障壁層	
1 6	第二の高屈折率層	
1 7	第一の金属層	
1 8	第二の低屈折率層	
1 9	障壁層	10
2 0	光学薄膜	
2 1	第二の反射防止層	
2 2	光学薄膜	
2 3	ターゲット	
2 4	光学薄膜	
2 5	材料	
2 6	光学薄膜	
2 7	プラズマ	
2 9	イオン	
3 1	基板	20
3 3	添加剤	
3 5	金属材料	
3 7	障壁層	
3 9	第三の反射防止層	
4 1	水平軸	
4 3	垂直軸	
4 5 , 4 7 , 4 9	領域	

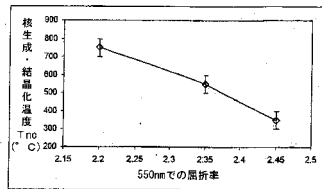
【図 2 a】



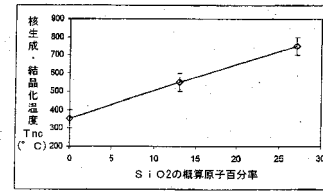
【図 3】



【図 4 a】



【図 4 b】



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
13 March 2003 (13.03.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/021304 A1

- (51) International Patent Classification: G02B 1/10, 1/11 (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (21) International Application Number: PCT/EP02/09688
- (22) International Filing Date: 30 August 2002 (30.08.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/944,050 30 August 2001 (30.08.2001) US
- (71) Applicant: VON ARDENNE ANLAGENTECHNIK GMBH [DE/DE]; Plätschle 19/29, 01324 Dresden (DE).
- (72) Inventor: DANNENBERG, Rand, David; 214 East 11. Street, Benicia, CA 94519 (US).
- (74) Agent: LIPPERT STACHOW SCHMIDT & PARTNER; Krenkelstrasse 3, 01309 Dresden (DE).
- (84) Designated States (regional): European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Published:
— with international search report
— before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/021304 A1

(54) Title: OPTICAL COATINGS AND ASSOCIATED METHODS

(57) Abstract: An optical coating for a substrate comprises an amorphous material, which includes titanium oxide and one or more additives. Titanium oxide and the additive in an oxidized state do not form a solid solution. The amorphous material may be used in low-emissivity, double low-emissivity, and anti-reflection coatings. A method for coating a substrate comprises depositing a first anti-reflection layer of a dielectric over a substrate, depositing a metallic layer over the anti-reflection layer, and depositing a second anti-reflection layer of a dielectric over the metallic layer. At least one of the first anti-reflection layer and the second anti-reflection layer comprises the amorphous material.

5 **OPTICAL COATINGS AND ASSOCIATED METHODS**10 BACKGROUND OF THE INVENTION

15 An optical coating, typically consisting of one or more layers of material, is often applied to a substrate to modify the performance of the substrate. Performance, such as the aesthetics and appearance of a substrate or the heating, cooling, and the internal daylight balance of a substrate, can be modified by coating the surface of the substrate with an optical coating. For example, an optical coating may be used to reduce the transmission of visible light (a solar control coating), decrease absorption of energy (a low-emissivity coating), or reduce reflectance (an anti-reflective coating). In addition, a substrate coated with an optical coating may need to be further modified, such as by shaping a flat substrate, to increase its commercial value. An optical coating on a substrate can be applied either before or after modification. If the optical coating is applied before modification, then the coating needs to be able to withstand the processing conditions of the modification.

20 Many substrate modifications require the processing of the substrate at high temperatures. One such modification is the bending of the substrate. For example, glass can be shaped by heating it to a high temperature and then bending it. Shaped glass is important in products such as automobile windshields, side and back windows, headlights, and architectural glass. For most architectural and automotive glass, the glass typically needs to be heated above its bending temperature around 650°C in order to bend it. The temperature of a substrate is raised in other modifications, such as the heat-strengthening, the tempering, or the fitting of that substrate. For example, glass may be heat-strengthened at approximately 600°C or tempered at a temperature of approximately 730°C by blowing air on the glass after it has been bent. Heat-strengthening and tempering help substrates resist the thermal stresses caused by the absorption of heat. Tempering creates a stress field, which causes the glass to shatter into tiny pieces when broken or cut so that people are not injured by knife-like pieces. Another example of heat

25

30

35

CONFIRMATION COPY

WO 03/021304

2

PCT/EP02/09688

treatment is the frit sealing of a substrate, such as a cathode ray tube ("CRT"), which involves heating the coated substrate to approximately 400°C.

Currently, an optical coating is typically deposited after the heat treatment of a substrate because the optical coating decomposes at the high temperatures used in the heat treatment of a substrate. Coating after heat treatment has some disadvantages. For example, in the coating of curved glass, coating for different sizes and shapes of the glass panes may require adjusting processing parameters and may require new tools or carriers to hold the curved glass while coating it. Such adjustments increase the cycle time and thus, decrease production throughput and increase cost. Such adjustments also have an adverse effect on coating uniformity.

It is desirable to coat a substrate before heat treatment of the substrate to avoid the disadvantages of coating after heat treatment. The process of coating first and heating later has many advantages, such as improved coating uniformity and cost efficiency from economies of scale. For example, when glass is coated first and heated later, larger pieces of flat glass can be coated. Coating larger pieces of glass reduces the cost of production due to economies of scale and increases glass throughput. Another advantage is that the customer can customize the final product by cutting the coated, flat glass to size and heat treating the coated, flat glass on site. Yet a further advantage is that multiple flat substrates can be coated using the same process, which is preferably optimized to provide uniform coatings. Curved substrates generally cannot be coated using the same process, as adjustments are necessary to accommodate for shape or curvature variations.

Despite the advantages of coating first and heating later, this process is not the norm in the industry. Others have reported problems with the process of coating first and heating later. Szczyrbowski et al., "Bendable Silver-Based Low Emissivity Coating on Glass," Solar Energy 19 (1989) 43-53, state that existing multi-layer coatings deposited on a transparent substrate do not withstand the heat treatment of the transparent substrate. According to the authors, a multi-layer coating on glass is destroyed at temperatures higher than 350°C because a silver layer in the coating deteriorates at 250°C, as the silver agglomerates and diffuses into the oxide layers of the coating. Szczyrbowski et al. protect the silver layer by using stabilizer layers.

Another reason why stacked coatings do not survive heat treatment is that any layer, such as the top dielectric layer, may crystallize before the process reaches the high

WO 03/021304

3

PCT/EP02/09688

temperatures used in the heat treatment of a substrate. For example, a multi-layer stack with amorphous titanium oxide ($a\text{-TiO}_x$) as the top layer does not survive heat treatment to 650°C because the top layer crystallizes around 300°C. The crystallization not only forms grain boundaries, which enhance diffusion, but also causes the film to change size and partially delaminate.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention, briefly and generally, involves an optical coating for a substrate and a method of manufacturing a coated substrate. The optical coating comprises an amorphous material, which includes titanium oxide and one or more additives. Titanium oxide and the additive in an oxidized state do not form a solid solution. Since the compounds in the amorphous layer do not form a solid solution, the amorphous layer does not change significantly and remains largely amorphous at the high temperatures used in the heat treatment of a substrate.

The amorphous film has a high refractive index and a high crystallization temperature. The type of additive in the film, index of refraction of the film, and the crystallization temperature of the amorphous film can be selected to suit the needs of a particular application of the optical coating. The amorphous film of the present invention does not significantly change its size at high temperatures, so it can help reduce or prevent oxidation of an underlying layer or stop migration of contaminants. Since the amorphous film remains largely amorphous at high temperatures, the optical properties of the stack do not change significantly after heat treatment, and the optical coating does not decompose at the high temperatures used in the heat treatment of a substrate.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

The above and other features and aspects of the present invention will become more apparent upon reading the following detailed description in conjunction with the accompanying drawings, in which:

Figures 1a, 1b, 1c, and 1d are cross-sectional views of a multi-layer stack, including an amorphous film, on an underlying substrate;

Figures 2a and 2b are schematic diagrams of a sputtering process used to deposit the amorphous film on a substrate;

WO 03/021304

4

PCT/EP02/09688

Fig. 3 is a graph showing the correlation between the deposition rate of the amorphous film and the temperature of the substrate;

Figure 4a is a graph showing the correlation between the index of refraction of the amorphous film at 550 nanometers and the crystallization temperature; and

5 Figure 4b is a graph showing the correlation between the approximate atomic percentage of an additive and the crystallization temperature of the amorphous film.

In the drawings, like reference symbols are used for like or similar parts.

Detailed Description

10 According to the invention, an amorphous film with a high index of refraction is used for a heat treatable optical coating. The amorphous film comprises a dielectric, such as titanium oxide, and at least one additive that raises the crystallization temperature of the dielectric. The dielectric is preferably titanium oxide, since the index of refraction of titanium oxide is high in the visible range, namely 2.45 at 550 nanometers. The additive
15 is selected such that the dielectric and the additive in their reacted states are insoluble in each other and, thus, do not form a solid solution. Since the compounds in the amorphous film do not form a solid solution, the amorphous film does not change significantly and remains largely amorphous at the high temperatures used in the heat treatment of a substrate. The additive, represented by X, is one or more of the elements of silicon,
20 aluminum, bismuth, gadolinium, tantalum, zinc, and any other additive that is insoluble in the dielectric when the additive and dielectric are in their reacted states.

The amorphous film is advantageous in any layer of a multi-layer, heat treatable coating. The amorphous film does not change significantly its size or its optical properties, such as its index of refraction, at high temperatures. Change in the size of a
25 layer can cause stress-related failure, such as delamination, while a change in the optical properties of a layer can alter the intended design of a coating. When the amorphous film is on top of a metal layer or a non-oxide layer, the amorphous film can reduce or prevent oxidation of the underlying layer from the atmosphere. When the amorphous film is deposited directly on the substrate, the amorphous film can reduce or prevent haze by
30 slowing the migration of contaminants, such as sodium, in the substrate to any overlying layers. Since the amorphous film has few, if any, grain boundaries, it has a low diffusion coefficient, so diffusion of contaminants across the film is very slow. The amorphous film can also reduce or prevent interdiffusion between the two layers surrounding it.

WO 03/021304

5

PCT/EP02/09688

Appropriate additives can be selected for the amorphous film. Different methods may be used to select appropriate additives. In one method, the additives were selected by determining which elements in their oxidized states were insoluble in titanium oxide over a desired temperature range. A phase diagram was used in this determination. The horizontal axis of the phase diagram reflected the amount of titanium oxide from 0 to 100% atomic weight in a compound comprising titanium oxide and the additive in its oxidized state, while the vertical axis reflected temperature. The phase diagram was examined for a eutectic line, indicating the melting point of the solution. If no lines were present between the eutectic line and the bottom horizontal line, which represented a low temperature, then it was determined that the titanium oxide and the oxidized additive did not form a solid solution between the temperature associated with the bottom horizontal line and the temperature associated with the eutectic line. Thus, the composition of an amorphous film of titanium oxide and the oxidized additive would not change significantly between the temperature associated with the bottom horizontal line and the temperature associated with the eutectic line. If only a vertical line was present, then it was determined that the titanium oxide and the oxidized additive formed a solid solution of only one composition between the temperature associated with the bottom horizontal line and the temperature associated with the eutectic line. The composition of the amorphous film would change to that solid solution composition in that temperature range and to either a titanium oxide phase or an oxidized additive phase, depending on the percentage of the additive. However, if any other line besides a vertical line was present, then it was determined that a range of solid solutions existed at different temperatures between the temperature associated with the bottom horizontal line and the temperature associated with the eutectic line. Thus, as the temperature of the amorphous film increased, the composition of the amorphous film would become a different composition at different temperatures.

Silicon dioxide, aluminum oxide, bismuth oxide, gadolinium oxide, tantalum oxide, and zinc oxide were found to be insoluble in titanium oxide in the solid state and thus were deemed appropriate for this invention. Other appropriate additives can be selected in the above-described manner.

The amorphous film has a high crystallization temperature (i.e., greater than about 300°C) and a high index of refraction (i.e., greater than about 2.1). The crystallization temperature and the index of refraction can be selected for different applications by

WO 03/021304

PCT/EP02/09688

6

changing the type of additive in the film and the doping level of the additive. Selecting a higher crystallization temperature results in a lower index of refraction. Conversely, selecting a higher index of refraction results in a lower crystallization temperature.

5 The crystallization temperature of the amorphous film is selected to be above the heat-treatment temperature, the temperature used in the heat treatment of a substrate, such as the bending of glass at about 650°C, heat strengthening at about 600°C, tempering at about 730°C, and fritting at about 400°C. Thus, the amorphous film will remain substantially amorphous at the heat-treatment temperature of a substrate.

10 The index of refraction of the doped dielectric layer can be selected. For example, aluminum oxide has a refractive index of about 1.7, zinc oxide and tantalum oxide have refractive indices of about 2.0, and bismuth oxide has a refractive index of about 1.9, while silicon dioxide has a refractive index of about 1.5. Some applications may require a higher index of refraction than that of the amorphous film with silicon as an additive. Thus, for amorphous films that require a higher index of refraction, aluminum, zinc, 15 tantalum, or bismuth, instead of silicon, can be used as the additive to raise the index of refraction of the amorphous film.

The amorphous film is particularly desirable in low-emissivity coatings and anti-reflective coatings. In a low-emissivity coating, the coating transmits visible light with low absorption and high reflection in a designated region of the solar spectrum, such as 20 low absorption in the visible region and high reflectivity in the infrared region. A metallic layer, such as silver, reflects light in the infrared region, but also reflects light in the visible region. A thick layer of a metallic layer, such as silver, is more effective at reflecting light in the infrared region, but may cause an unacceptable increase in visible reflection, such as greater than ten percent. Visible transmission can be increased by 25 depositing layers of a material with a high-refractive index, such as a refractive index greater than about 2.1, around the metallic layer. A higher refractive index material, such as a material with a refractive index greater than about 2.1, de-reflects the visible reflection caused by the silver better than a lower refractive index material, such as a material with a refractive index less than about 2.1, does. Thus, more silver can be used 30 in a low-emissivity coating when a material with a higher index of refraction is used. Other materials, such as materials without an additive, that remain amorphous to elevated temperatures, do not have a high index of refraction. For example, silicon nitride remains amorphous at 1000°C for up to fifteen minutes, but only has an index of refraction of 2.0.

WO 03/021304

7

PCT/EP02/09688

Thus, silicon nitride is less desirable for use in a low-emissivity coating because it has a lower refractive index.

An embodiment of a multi-layer stack with the amorphous film is shown in Figure 1a. A substrate 11, in this example, glass, is coated with a multi-layer optical coating 20. The invention comprises a coating for any substrate 11, such as a transparent substrate like a CRT or glass. The coating is particularly useful for a substrate that undergoes heat treatment, although it is generally useful for coating any substrate. A first anti-reflection layer of dielectric 13, such as titanium oxide, tin oxide, zinc oxide, or silicon nitride, is deposited over the substrate 11. The first anti-reflection layer 13 in combination with subsequent layers reduces the reflectance of visible light. In one embodiment, the first anti-reflection layer 13 may be composed of the amorphous film. A first metallic layer 17, such as silver, is deposited over the first anti-reflection layer 13. The first metallic layer 17 reflects infrared light and lowers emissivity. A second anti-reflection layer of dielectric 21, such as titanium oxide, tin oxide, zinc oxide, or silicon nitride, is deposited over the first metallic layer. The second anti-reflection layer 21 de-reflects the metallic layer by reducing the reflectance of visible light. In one embodiment, the second anti-reflection layer 21 may be composed of the amorphous film. At least one of the first anti-reflection layer 13 and the second anti-reflection layer 21 includes the amorphous film. The dielectric layers, such as the second anti-reflection 21, in the multi-layer coating may be doped with one or more additives, while other dielectric layers may be undoped. It is understood that other layers may be deposited on top of, on the bottom of, or between the aforementioned layers.

Another embodiment of the present invention is shown in Fig. 1b. A multi-layer optical coating 22 includes a first anti-reflection layer 13, a first metallic layer 17, and a second anti-reflection layer 21. One or more optional barrier layers 15 and 19 may be present on top of or below the first metallic layer 17, respectively. A first barrier layer 15, such as titanium, nickel-chromium, aluminum, or zinc, may be deposited on top of the first anti-reflection layer 13 and below the first metallic layer 17. The first barrier layer 15 reduces or prevents the diffusion of contaminants into upper layers. A second barrier layer 19, such as titanium, nickel-chromium, aluminum, or zinc, may be deposited on top of the first metallic layer 17 and below the second anti-reflection layer 21. The second barrier layer 19 reduces or prevents the diffusion of atmospheric gas, reduces or prevents the oxidation of the underlying metallic layer, and helps adhesion. The barrier layers 15,

19 may be any material that protects the first metallic layer 17 from oxidation and does not alloy with or degrade the properties of the first metallic layer 17. The barrier layers 15, 19 may promote adhesion.

Another embodiment of the present invention is shown in Fig. 1c. A multi-layer
5 optical coating 26 includes multi-layer optical coating 22. The multi-layer optical coating 26 has a second metallic layer 35, such as silver, over the second anti-reflection layer 21, and a third anti-reflection layer of dielectric 39, such as titanium oxide, tin oxide, zinc oxide, or silicon nitride, over the second metallic layer 35. The third anti-reflection layer of dielectric 39 may comprise the amorphous film. The multi-layer optical coating may
10 have a third barrier layer 33, such as titanium, nickel-chromium, aluminum, or zinc, between the second anti-reflection layer 21 and the second metallic layer 35, and a fourth barrier layer 37, such as titanium, nickel-chromium, aluminum, or zinc, between the second metallic layer 35 and the third anti-reflection layer of dielectric 39. At least one of the first anti-reflection layer 13, the second anti-reflection layer 21, and the third anti-reflection layer 39 includes the amorphous film.
15

Another embodiment of a multi-layer stack with the amorphous film is shown in Figure 1d. Fig. 1d illustrates a conventional anti-reflective coating. A substrate 11, in this example glass, is coated with a multi-layer optical coating 24. The invention comprises a coating for any substrate 11, such as a transparent substrate like a CRT or
20 glass. While the coating is particularly useful when applied to a substrate undergoing heat treatment, it may generally be applied to any substrate. A first high-refractive index layer 12 with a refractive index greater than about 2.1 is deposited over the substrate 11. The first high-refractive index layer 12 may comprise the amorphous film. The amorphous film of the present invention can reduce or prevent haze by slowing the
25 migration of contaminants from the substrate 11, such as sodium, from migrating to any upper layers. Amorphous films have low diffusion coefficients because they have no grain boundaries. A first low-refractive index layer 14 with a refractive index less than about 2.1, for example, silicon dioxide or a metallic layer such as silver, is deposited over the first high-refractive index layer 12. A second high-refractive index layer 16 with a
30 refractive index greater than about 2.1 is deposited over the first low-refractive index layer 14. The second high-refractive index layer 16 may comprise the amorphous film. A second low-refractive index layer 18 with a refractive index less than about 2.1, for example, silicon dioxide, is deposited over the second high-refractive index layer 16. At

least one of the first high-refractive index layer 12 and the second high-refractive index layer 16 includes the amorphous film. The amorphous film of the present invention reduces or prevents any layer, such as an underlying layer, oxidation at the heat-treatment temperature of the substrate, such as above about 300°C. Since the amorphous film remains substantially amorphous at high temperatures, the optical properties of the stack do not change significantly after heat treatment. It is understood that other layers may be deposited on top of, on the bottom of, or between the aforementioned layers.

The deposition of any of the optical coatings 20, 22, 24, or 26 may occur by sputtering. Figure 2a is a schematic illustration of a conventional sputtering process. A cylindrical rotating target 23 comprises an outer layer composed of a material 25 to be deposited on a substrate 31. A plasma 27 is formed from gas introduced into a vacuum system. Typical gases include oxygen, nitrogen, noble gases, and other gases known in the art. Energized ions 29 in the plasma 27 are accelerated onto a target 23. The ions provide energy for atoms of the material 25 to leave the target 23 and be deposited onto the substrate 31. The sputtering may be performed by a conventional reactive sputtering process, in which the reactive ions combine with the sputtering material either at the target, the substrate, or in the plasma.

The deposition of the amorphous film may be accomplished by using a conventional doped target or by using a conventional co-sputtering process in an oxygen environment. The doped target comprises a metallic material doped with the additive. Co-sputtering involves the use of two targets, as shown in Fig. 2b, one coated with the metallic material 35 and the other with the additive 33.

The deposition of the amorphous material occurs under conditions in which the film has an amorphous (glassy) structure, called a-TiXO. The additive, in the oxidized state, represented by XO_x , is largely insoluble in titanium oxide. Thus, the oxidized dopant does not form a solid solution with titanium oxide. The amorphous material may be deposited as a coating for small applications by processes such as sputter, evaporation, sol gel, spray, or any other suitable means, and as a coating for large-scale applications by an energetic process, such as sputter, or any other suitable means. Sputtering processes can be any known in the art, such as a process employing rotating cylindrical magnetrons, as described in Lehan et al., U.S. Patent No. 5,814,195, and Wolfe et al., U.S. Patent No. 5,047,131, both of which are expressly incorporated herein in their entireties by this reference, or any other suitable means.

In one embodiment, the dielectric and the additive are deposited energetically in a well-mixed amorphous state. The deposition rate and the substrate temperature ("T") determine whether the film is deposited in an amorphous state. Fig. 3 shows a graph of the deposition rate versus inverse temperature with the vertical axis 43 representing the absolute deposition rate in angstroms / second, and the horizontal axis 41 representing $1/T$ in $1/^{\circ}\text{C}$. If the film is deposited under the conditions of region 45, then the film will be epitaxial. If the film is deposited under the conditions of region 47, then the film will be polycrystalline. If the film is deposited under the conditions of region 49, then the film will be amorphous. Thus, to achieve an amorphous film, the absolute deposition rate has to be high, and/or the substrate temperature very low. For example, in the reactive deposition of titanium oxide, a deposition rate greater than about five angstroms / second with a substrate temperature in the range of about twenty to about forty degrees Celsius produced an amorphous titanium oxide films. Higher substrate temperatures may require higher deposition rates. The absolute deposition rate, the substrate temperature, and the factors that affect the absolute deposition rate or the substrate temperature vary depending on the type of machine, such as a deposition apparatus, since the conditions at the substrate may vary according to apparatus and affect the surface mobility of the atoms. For example, in a deposition apparatus, the deposition rate is affected by the materials of the film, the power, the mixture of gases, for example, the argon to oxygen ratio, and the pressure.

Once an optical coating has been deposited onto the substrate, such as a transparent substrate like glass or a CRT, the coated substrate is heated to a temperature higher than a heat-treatment temperature of the substrate. For example, coated glass is heated to its bending temperature of approximately 650°C or higher in order to bend it, or a coated CRT is heated to about 430°C in order to make a frit seal. The glass is then shaped or bent appropriately for its future application in windshields, back and side automobile windows, headlights, architectural glass, or the like.

The invention is described in more detail by the way of the following example. The following example is presented solely for the purpose of further illustrating and disclosing the present invention, and is not to be construed as limiting the invention.

Example 1

One example of an a-TiXO compound is Ti-Si-O. Titanium and silicon are insoluble in each other in their oxidized states and form no solid solutions. Ti-Si-O compounds were deposited on glass using a co-sputtering process. One target was coated with titanium, while the other target was coated with silicon. The pressure was 3.25 mtorr. The process plasma consisted of 40 sccm of oxygen and 35 sccm of argon. A 643 angstrom film with 0% atomic percent of silicon dioxide and 100% atomic percent of titanium oxide was deposited using a power of 5.0 kW for the titanium target, and three passes of the substrate through the sputtering machine at a pass rate of 6.2 inches / minute. A 742 angstrom film with 13% atomic percent of silicon dioxide and 87% atomic percent of titanium oxide was deposited using a power of 5.0 kW for the titanium target and 0.3 kW for the silicon target, and three passes of the substrate at 6.2 inches / minute. A 906 angstrom film with 27% atomic percent of silicon dioxide and 73% atomic percent of titanium oxide was deposited using a power of 5.0 kW for the titanium target and 1.0 kW for the silicon target, and three passes of the substrate at 6.2 inches / minute. A 250 angstrom film with 27% atomic percent of silicon dioxide and 73% atomic percent of titanium oxide was deposited using a power of 5 kW for the titanium target and 1.0 kW for the silicon target, and one pass of the substrate at 7.4 inches / minute. For the films with 13% and 27% atomic percent of silicon dioxide, titanium and silicon reacted with oxygen in the plasma to form a Ti-Si-O coating on the glass.

The amorphous films were examined to determine the crystallization temperature of each amorphous film. An amorphous film has no grain boundaries, while a crystallized film does. Crystallization of the amorphous film can be determined from x-ray diffraction, electron diffraction, imaging, or any other suitable means. In x-ray diffraction, an amorphous film has dull, very flat peaks in the spectra, which do not correspond to any lattice spacing. As a film becomes more crystalline, more peaks appear, and the peaks grow in intensity. In electron diffraction, the rings sharpen as the film becomes more crystalline. In imaging, the grains grow as the film becomes more crystalline. These different methods for determining the crystallization temperature of a substance are well known in the art.

The specimens were put in a transmission electron microscope ("TEM") with a heating stage. The film with 0% atomic percent of silicon dioxide began nucleation at a temperature of around 300°C, continuing until fully crystallized. Nucleation was

evidenced by very small grain size, which indicated the crystallization of the film. There was no growth of grains up to 700°C, but there were many nucleation sites.

The film with 13% atomic percent of silicon dioxide was amorphous at room temperature. There were no signs of nucleation or segregation into grains at temperatures of up to 120°C. At 200°C, small particles began appearing but with a very slow growth so that only a few percentages of the film were in a crystal state. At 550°C, the growth rate increased dramatically with a major portion of the film in the crystalline state.

The film with 27% atomic percent of silicon dioxide was amorphous at room temperature. The crystallization activity of the 27% atomic percent of silicon dioxide film was checked from 150°C to 800°C at 50°C intervals. No crystallization activity was observed until between about 700°C to about 800°C. At 750°C, low density nucleation sites were detected with bright field TEM, which indicated crystallization of the film. Only at 800°C was the film sufficiently crystallized to produce a polycrystalline electron diffraction pattern.

The film with 0% atomic percent of silicon dioxide had a crystallization temperature of about 350°C, which is below the heat-treatment temperature of most substrates. Thus, this film would likely be unsuitable for most substrates undergoing heat treatment. The film with 13% atomic percent of silicon dioxide had a crystallization temperature of about 550°C, and the film with 27% atomic percent of silicon dioxide had a crystallization temperature of about 700°C to about 800°C. The film with 13% atomic percent of silicon dioxide could be used in applications that have a heat-treatment temperature below its crystallization temperature of about 550°C, like fritting, which has a heat-treatment temperature of about 400°C. The film with 27% atomic percent of silicon dioxide could be used in applications that have a heat-treatment temperature below its crystallization temperature of about 700°C to about 800°C. For example, fritting is performed at about 400°C, heat strengthening at about 600°C, bending at about 650°C, and tempering at about 730°C.

The atomic percent of silicon dioxide was approximated from the index of refraction of the film. The index of refraction was measured optically, as is known in the art. The crystallization temperature of the film with 0% atomic percent of silicon dioxide was determined to be about 350°C, and the index of refraction was found to be about 2.45. The crystallization temperature of the film with 13% atomic percent of silicon dioxide was determined to be about 550°C, and the index of refraction was found to be

WO 03/021304

13

PCT/EP02/09688

about 2.35. The crystallization temperature of the film with 27% atomic percent of silicon dioxide was determined to be about 700°C to 800°C, and the index of refraction was found to be about 2.2. Figure 4a shows that the crystallization temperature increases with a decrease in the index of refraction for Ti-Si-O. Figure 4b shows that the crystallization temperature increases with an increase in silicon content for Ti-Si-O.

The amorphous films with 13% and 27% atomic percent of silicon dioxide prepared as in the above example can be used in optical coatings, particularly heat-treatable optical coatings. The additive and its atomic percent in the amorphous film are selected to suit the requirements of crystallization temperature and index of refraction for a particular application. For example, an amorphous film with titanium oxide and 27% atomic percent of silicon dioxide survived the heat treatment of a substrate coated with the amorphous film to the bending temperature around 650°C or above. Alternatively, the additive, crystallization temperature, or index of refraction can be selected for a particular application.

An advantage of this invention is the ability of a high refractive index, amorphous material to survive heat-treatment of a substrate, such as glass. Thus, a substrate can be coated with the heat-treatable amorphous material and subsequently heated without destroying the film. In addition, the amorphous material reduces the oxidation of underlying layers, such as metallic layers, at high temperatures, which would otherwise cause the optical properties of the stack to change after heat treatment. The amorphous material may also reduce or prevent diffusion of contaminants between layers. Thus, the amorphous material is advantageously used in an optical coating, such as an anti-reflection coating or a low-emissivity coating, which can withstand heat treatment to various temperatures below the crystallization temperature of the amorphous material.

It is to be understood that while the invention has been described above in conjunction with specific embodiments, the description and examples are intended to illustrate and not limit the scope of the invention. The present invention includes all that fits within the literal and equitable scope of the appended claims.

WO 03/021304

14

PCT/EP02/09688

5

10

PATENT CLAIMS:

1. An optical coating for a substrate, comprising:
a first anti-reflection layer of a dielectric;
a first metallic layer over the first anti-reflection layer; and
15 a second anti-reflection layer of a dielectric over the first metallic layer;
wherein at least one of the first anti-reflection layer and the second anti-reflection layer comprises an amorphous material, the amorphous material comprising titanium oxide and an additive, wherein the additive in an oxidized state does not form a solid solution with the titanium oxide.
20
2. The optical coating according to claim 1, wherein the additive is selected from a group consisting of silicon, aluminum, bismuth, gadolinium, tantalum, zinc, and any combination thereof.
- 25 3. The optical coating according to claim 1, wherein the first metallic layer comprises silver.
4. The optical coating according to claim 1, further comprising a barrier layer between the first anti-reflection layer and the first metallic layer.
- 30 5. The optical coating according to claim 1, further comprising a barrier layer between the first metallic layer and the second anti-reflection layer.

WO 03/021304

15

PCT/EP02/09688

6. The optical coating according to claim 4 or 5, wherein the barrier layer comprises a material selected from a group consisting of titanium, nickel-chromium, aluminum, and zinc.
- 5 7. An optical coating for a substrate, comprising:
a first anti-reflection layer of a dielectric;
a first metallic layer over the first anti-reflection layer;
a second anti-reflection layer of a dielectric over the first metallic layer;
a second metallic layer over the second anti-reflection layer; and
10 a third anti-reflection layer of a dielectric over the second metallic layer;
wherein at least one of the first anti-reflection layer, the second anti-reflection layer, and the third anti-reflection layer comprises an amorphous material, the amorphous material comprising titanium oxide and an additive, wherein the additive in an oxidized state does not form a solid solution with the titanium oxide.
- 15 8. The optical coating according to claim 7, wherein the additive is selected from a group consisting of silicon, aluminum, bismuth, gadolinium, tantalum, zinc, and any combination thereof.
- 20 9. The optical coating according to claim 7, wherein the second metallic layer comprises silver.
10. The optical coating according to claim 7, further comprising a barrier layer between the second anti-reflection layer and the second metallic layer.
- 25 11. The optical coating according to claim 7, further comprising a barrier layer between the second metallic layer and the third anti-reflection layer.
12. The optical coating according to claim 10 or 11, wherein the barrier layer
30 comprises a material selected from a group consisting of titanium, nickel-chromium, aluminum, and zinc.
13. An optical coating for a substrate, comprising:

WO 03/021304

16

PCT/EP02/09688

- a first high-refractive index layer;
a first low-refractive index layer over the first high-refractive index layer;
a second high-refractive index layer over the first-low refractive index
layer; and
5 a second low-refractive index layer over the second-high refractive index
layer;
wherein at least one of the first high-refractive index layer and the second
high-refractive index layer comprises an amorphous material, the amorphous material
comprising titanium oxide and an additive, wherein the additive in an oxidized state does
10 not form a solid solution with the titanium oxide.
14. The optical coating according to claim 13, wherein the additive is selected
from a group consisting of silicon, aluminum, bismuth, gadolinium, tantalum, zinc, and
any combination thereof.
- 15
15. The optical coating according to claim 14, wherein at least one of the first
low refractive index layer and the second low-refractive index layer comprises a material
selected from a group consisting of silicon dioxide and silver.
- 20
16. A method of coating a substrate, comprising:
depositing a first anti-reflection layer of a dielectric over a substrate;
depositing a metallic layer over the first anti-reflection layer; and
depositing a second anti-reflection layer of a dielectric over the metallic
layer;
25 wherein at least one of the first anti-reflection layer and the second anti-
reflection layer comprises an amorphous material, the amorphous material comprising
titanium oxide and an additive, wherein the additive in an oxidized state does not form a
solid solution with the titanium oxide.
- 30
17. The method of claim 16, further comprising heating the coated substrate to
a temperature higher than a heat-treatment temperature of the substrate after said
depositing of the first anti-reflection layer, the metallic layer, and the second anti-
reflection layer.

18. The method of claim 16, wherein at least one of the depositing a first anti-reflection layer, the depositing a metallic layer, and the depositing a second anti-reflection layer comprises sputtering.
- 5 19. The method of claim 18, wherein at least one of the depositing a first anti-reflection layer and the depositing a second anti-reflection layer comprises sputtering, in an oxygen environment, a target comprising titanium and the additive.
- 10 20. The method of claim 18, wherein at least one of the depositing a first anti-reflection layer and the depositing a second anti-reflection layer comprises sputtering, in an oxygen environment, a first target comprising titanium and a second target comprising the additive.
- 15 21. The method of claim 16, wherein the additive is selected from a group consisting of silicon, aluminum, bismuth, gadolinium, tantalum, zinc, and any combination thereof.

WO 03/021304

PCT/EP02/09688

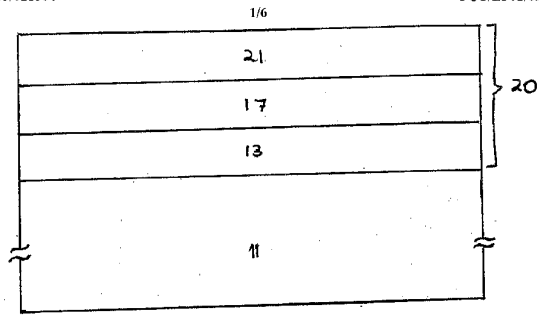


Figure 1a

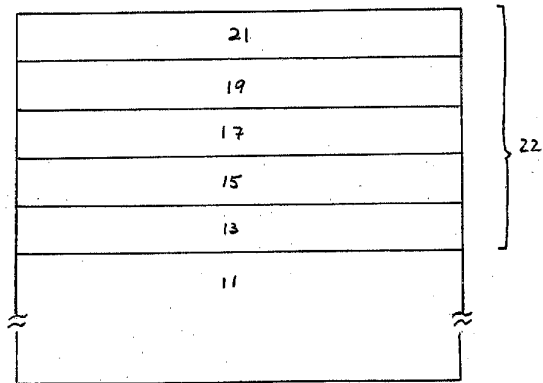


Figure 1b

WO 03/021304

2/6

PCT/EP02/09688

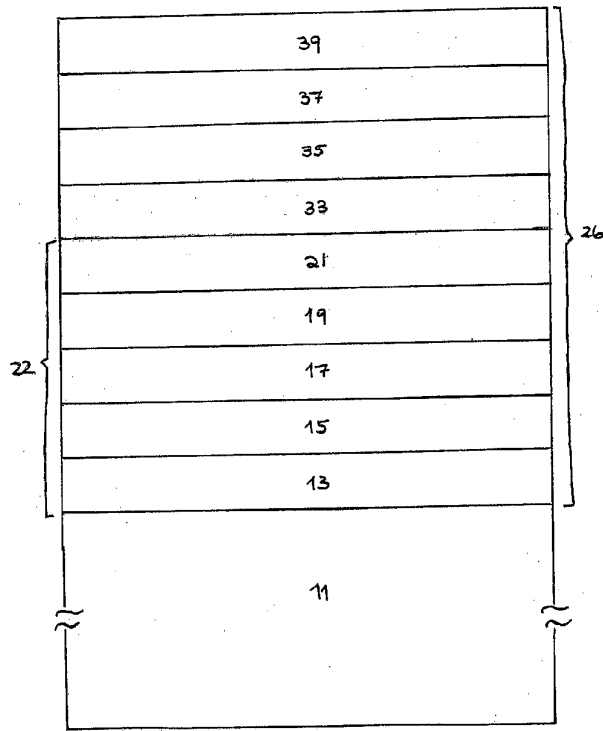


Figure 1c

WO 03/021304

3/6

PCT/EP02/09688

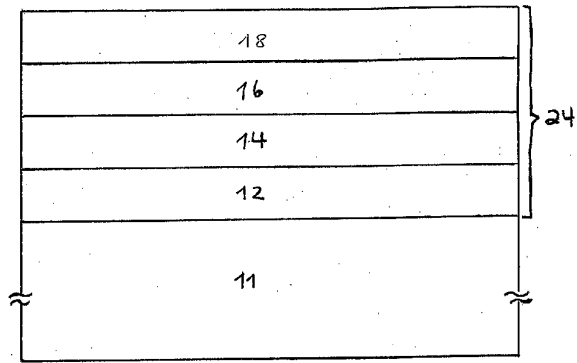


Figure 1d

WO 03/021304

4/6

PCT/EP02/09688

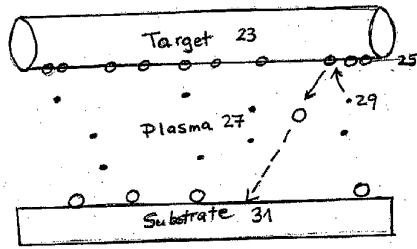


Figure 2a

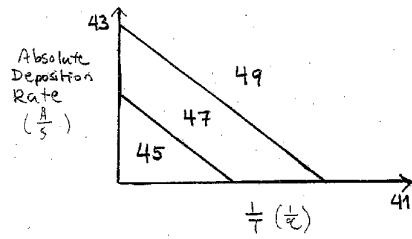


Figure 3

WO 03/021304

5/6

PCT/EP02/09688

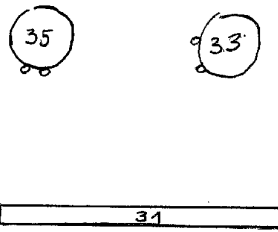


Figure 2b

WO 03/021304

6/6

PCT/EP02/09688

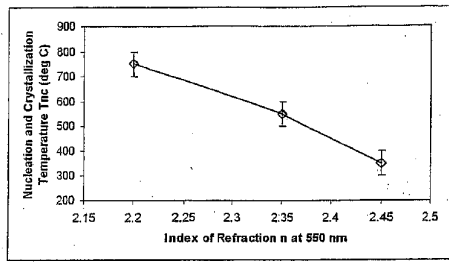


Figure 4a.

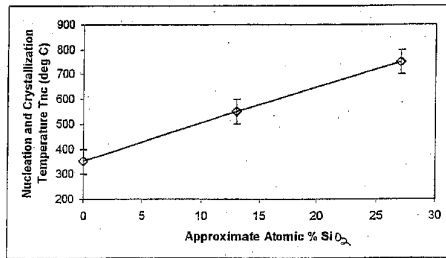


Figure 4b.

【手続補正書】

【提出日】平成15年12月15日(2003.12.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0007】

積層された薄膜が熱処理に耐えられない別の理由は、この工程が基板の熱処理に使われる高温に達する前に、最上部の誘電体層などの層が結晶化してしまうことである。例えば、最上部の層としてアモルファス酸化チタン ($a-TiO_x$) を有する多層積層体は、最上部の層が約 $300^\circ C$ で結晶化するので、 $650^\circ C$ の熱処理には耐えられない。この結晶化は、拡散を促進する粒界を形成するだけでなく、この膜の大きさを変化させるとともに、部分的に層剥離を発生させる。

特許文献3には、磨耗抵抗と化学安定性を持つアモルファス層を含む積層体が記載されている。このアモルファス層は、基本的に少なくとも Zr 、 Ti 、 Sn 、 Ta と In 、ならびに B または Si を含む酸化物から構成されている。この層は、良好な機械的および化学的な耐性を持つが、例えば $300^\circ C$ 以上のような高温では安定していない。

特許文献4では、良好な物理的、化学的および機械的特性を持つ多機能成膜剤が記載されているが、上述した TiO 層の欠点を持つ。

【非特許文献1】

Szczyrbowski et al., "Bendable Silver-Based Low Emissivity Coating on Glass," Solar Energy 19 (1989) 43-53

【特許文献1】

米国特許第5, 814, 195号明細書

【特許文献2】

米国特許第5, 047, 131号明細書

【特許文献3】

米国特許第5, 514, 485号明細書

【特許文献4】

欧州特許公開第0897957号明細書

【手続補正2】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

誘電体の第一の反射防止層と、

この第一の反射防止層の上にある第一の金属層と、

この第一の金属層の上にある誘電体の第二の反射防止層とを有する、基板に対する光学薄膜であって、

その際、これらの第一の反射防止層と第二の反射防止層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない光学薄膜。

【請求項2】

当該の第二の反射防止層の上にある第二の金属層と、

この第二の金属層の上にある誘電体の第三の反射防止層とを有し、

その際、この第三の反射防止層は、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チ

タンと固溶体を形成しない請求項 2 に記載の光学薄膜。

【請求項 3】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 1 または 2 に記載の光学薄膜。

【請求項 4】

当該の第一または第二の金属層が、銀で構成される請求項 1 に記載の光学薄膜。

【請求項 5】

当該の第一の反射防止層と第一の金属層の間または当該の第二の反射防止層と第二の金属層の間に、さらに障壁層を有する請求項 1 または 2 に記載の光学薄膜。

【請求項 6】

当該の第一の金属層と第二の反射防止層の間または当該の第二の金属層と第三の反射防止層の間に、さらに障壁層を有する請求項 1 または 2 に記載の光学薄膜。

【請求項 7】

当該の障壁層が、チタン、ニッケル・クロム、アルミニウム、および亜鉛から成る群から選ばれた材料で構成される請求項 5 または 6 に記載の光学薄膜。

【請求項 8】

第一の高屈折率の層と、

この第一の高屈折率の層の上にある第一の低屈折率の層と、

この第一の金属層の上にある誘電体の第二の反射防止層と、

この第一の低屈折率の層の上にある第二の高屈折率の層と、

この第二の高屈折率の層の上にある第二の低屈折率の層とを有する、基板に対する光学薄膜であって、

その際、これらの第一の高屈折率の層と第二の高屈折率の層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない光学薄膜。

【請求項 9】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 8 に記載の光学薄膜。

【請求項 10】

当該の第一の低屈折率の層と第二の低屈折率の層の中の少なくとも一つが、二酸化ケイ素と銀から成る群から選ばれた材料で構成される請求項 9 に記載の光学薄膜。

【請求項 11】

基板の上に誘電体の第一の反射防止層を被膜する措置と、

この第一の反射防止層の上に金属層を被膜する措置と、

この金属層の上に誘電体の第二の反射防止層を被膜する措置とを有する、基板に被膜する方法であって、

その際、これらの第一の反射防止層と第二の反射防止層の中の少なくとも一つは、アモルファス材料で構成され、このアモルファス材料は、酸化チタンと添加剤とを有し、その際酸化した状態での、この添加剤は、この酸化チタンと固溶体を形成しない方法。

【請求項 12】

当該の第一の反射防止層、金属層および第二の反射防止層を成膜する措置の後に、さらに当該の成膜した基板を、この基板の熱処理温度より高い温度に加熱する措置を有する請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

当該の第一の反射防止層を成膜する措置、金属層を成膜する措置および第二の反射防止層を成膜する措置の中の少なくとも一つが、スパッタ法で行われる請求項 12 に記載の方法。

【請求項 14】

当該の第一の反射防止層を成膜する措置と第二の反射防止層を成膜する措置の中の少なくとも一つが、酸素雰囲気でのスパッタ法で行われ、そのターゲットがチタンと添加剤を有

する請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

当該の第一の反射防止層を成膜する措置と第二の反射防止層を成膜する措置の中の少なくとも一つが、酸素雰囲気でのスパッタ法で行われ、その第一のターゲットがチタンを有し、その第二のターゲットが添加剤を有する請求項 13 に記載の方法。

【請求項 16】

当該の添加剤が、ケイ素、アルミニウム、ビスマス、ガドリニウム、タンタル、亜鉛、およびこれらの組み合わせから成る群から選ばれる請求項 11 に記載の方法。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/09688
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 602B1/10 602B1/11		
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) IPC 7 602B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EP0-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 514 485 A (ANDO EIICHI ET AL) 7 May 1996 (1996-05-07)	1-3, 7-9, 13-16, 18-21
Y	column 1, line 62 -column 2, line 43 column 9, line 36 -column 12, line 11; figure 3 column 16, line 31 -column 18, line 58; figure 6 column 26, line 50-67	4-6, 10-12, 17
Y	EP 0 963 960 A (GLAVERBEL) 15 December 1999 (1999-12-15) paragraphs '0021!-'0023!, '0025!, '0028!, '0034!, '0039!- '0041!, '0046! --- -/--	4-6, 10-12, 17
☒ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *C* earlier document 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 claim 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 while the document is combined with one or more other such documents, each combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 17 December 2002		Date of mailing of the international search report 02/01/2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5518 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax. (+31-70) 340-3016		Authorized officer Fazio, V

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/09688
C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 318 685 A (O'SHAUGHNESSY ROGER D) 7 June 1994 (1994-06-07)	1-4, 6-10, 12-16, 18-21
A	the whole document	5,11,17
X	US 5 264 286 A (ANDO EIICHI ET AL) 23 November 1993 (1993-11-23)	1-3,7-9, 13-16, 18-21
A	column 3, line 17-47; figure 3 column 4, line 29 -column 5, line 3 column 5, line 57 -column 6, line 8 column 8, line 40-47; figure 1 claims 1,7,8	4-6, 10-12,17
A	US 5 830 252 A (FINLEY JAMES J ET AL) 3 November 1998 (1998-11-03)	1,2,7,8, 13,14, 16,18-21
A	column 2, line 29-54 column 4, line 49 -column 5, line 2 column 5, line 48-65	
A	US 4 556 599 A (SATO SUSUMU ET AL) 3 December 1985 (1985-12-03)	13,15
A	column 2, line 66 -column 3, line 9 column 3, line 36-45; claim 2	
A	EP 0 897 957 A (TAO INC) 24 February 1999 (1999-02-24) paragraphs '0012!-'0014!,'0016!,'0019!,'0020!,'0024!, '0026!	1,7,13, 16

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				International Application No. PCT/EP 02/09688	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5514485	A	07-05-1996	JP 2000901 A	05-01-1990	
			JP 2048784 C	25-04-1996	
			JP 6082163 B	19-10-1994	
			JP 1314163 A	19-12-1989	
			JP 2029400 C	19-03-1996	
			JP 6026877 B	13-04-1994	
			US 5399435 A	21-03-1995	
			AU 3087989 A	07-09-1989	
			CA 1338431 A1	02-07-1996	
			DE 68906923 D1	15-07-1993	
			DE 68906923 T2	03-02-1994	
			DE 68928474 D1	15-01-1998	
			DE 68928474 T2	02-04-1998	
			EP 0331201 A1	06-09-1989	
			EP 0486475 A2	20-05-1992	
			ES 2041856 T3	01-12-1993	
			JP 2518116 B2	24-07-1996	
			JP 4265252 A	21-09-1992	
			KR 9600031 B1	03-01-1996	
			SG 46628 A1	20-02-1998	
			US 5464674 A	07-11-1995	
			US 5110637 A	05-05-1992	
			US 5605609 A	25-02-1997	
			US 5772862 A	30-06-1998	
			US 5209835 A	11-05-1993	
			US 5264286 A	23-11-1993	
			US 5354446 A	11-10-1994	
			JP 2814602 B2	27-10-1998	
			JP 3073941 A	28-03-1991	
			JP 2601546 B2	16-04-1997	
			JP 3122031 A	24-05-1991	
			JP 2676938 B2	17-11-1997	
			JP 3073088 A	28-03-1991	
			JP 3075243 A	29-03-1991	
EP 0963960	A	15-12-1999	EP 0963960 A1	15-12-1999	
			AU 4124899 A	30-12-1999	
			WO 9964362 A2	16-12-1999	
			EP 1089947 A2	11-04-2001	
US 5318685	A	07-06-1994	AU 631777 B2	10-12-1992	
			AU 2052488 A	23-02-1989	
			DE 3886474 D1	03-02-1994	
			DE 3886474 T2	14-04-1994	
			EP 0304234 A2	22-02-1989	
			ES 2047553 T3	01-03-1994	
			JP 2111643 A	24-04-1990	
			JP 2656310 B2	24-09-1997	
US 5264286	A	23-11-1993	JP 2000901 A	05-01-1990	
			JP 2048784 C	25-04-1996	
			JP 6082163 B	19-10-1994	
			JP 1314163 A	19-12-1989	
			JP 2029400 C	19-03-1996	
			JP 6026877 B	13-04-1994	
			AU 3087989 A	07-09-1989	
			CA 1338431 A1	02-07-1996	
			DE 68906923 D1	15-07-1993	

Form PCT/ISA(210) (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members			National Application No PCT/EP 02/09688	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
US 5264286	A	DE 68906923 T2	03-02-1994	
		DE 68928474 D1	15-01-1998	
		DE 68928474 T2	02-04-1998	
		EP 0331201 A1	06-09-1989	
		EP 0486475 A2	20-05-1992	
		ES 2041856 T3	01-12-1993	
		JP 2518116 B2	24-07-1996	
		JP 4265252 A	21-09-1992	
		KR 9600031 B1	03-01-1996	
		SG 46628 A1	20-02-1998	
		US 5464674 A	07-11-1995	
		US 5110637 A	05-05-1992	
		US 5605609 A	25-02-1997	
		US 5514485 A	07-05-1996	
		US 5772862 A	30-06-1998	
		US 5209835 A	11-05-1993	
		US 5399435 A	21-03-1995	
		US 5354446 A	11-10-1994	
		JP 2814602 B2	27-10-1998	
		JP 3073941 A	28-03-1991	
		JP 2601546 B2	16-04-1997	
		JP 3122031 A	24-05-1991	
		JP 2676938 B2	17-11-1997	
		JP 3073088 A	28-03-1991	
		JP 3075243 A	29-03-1991	
		AU 628448 B2	17-09-1992	
		AU 4699489 A	28-06-1990	
		CA 2006179 A1	21-06-1990	
		JP 3164451 A	16-07-1991	
		JP 8018855 B	28-02-1996	
		KR 9604373 B1	02-04-1996	
		DE 68921737 D1	20-04-1995	
		EP 0386341 A1	12-09-1990	
		JP 3178430 A	02-08-1991	
		DE 69027590 D1	01-08-1996	
		DE 69027590 T2	05-12-1996	
		EP 0436741 A1	17-07-1991	
		WO 9102102 A1	21-02-1991	
		JP 2054365 C	23-05-1996	
		JP 3232745 A	16-10-1991	
		JP 7080692 B	30-08-1995	
US 5830252	A	03-11-1998		
		AT 190595 T	15-04-2000	
		AU 690044 B2	09-04-1998	
		AU 1226697 A	07-08-1997	
		BR 9700148 A	29-09-1998	
		CA 2195115 A1	02-08-1997	
		DE 69701408 D1	20-04-2000	
		DE 69701408 T2	03-08-2000	
		DK 787696 T3	31-07-2000	
		EP 0787696 A1	06-08-1997	
		ES 2146429 T3	01-08-2000	
		GR 3033443 T3	29-09-2000	
		JP 9227167 A	02-09-1997	
		KR 188492 B1	01-06-1999	
		US 6352755 B1	05-03-2002	
		AT 174013 T	15-12-1998	
		AU 675193 B2	23-01-1997	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT Information on patent family members				national Application No PCT/EP 02/09688	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
US 5830252	A	AU 3290695 A	18-04-1996		
		BR 9504767 A	02-09-1997		
		CA 2157948 A1	05-04-1996		
		CN 1134920 A	06-11-1996		
		DE 69506356 D1	14-01-1999		
		DE 69506356 T2	17-06-1999		
		DK 705801 T3	16-08-1999		
		EP 0705801 A1	10-04-1996		
		ES 2125542 T3	01-03-1999		
		GR 3029417 T3	28-05-1999		
		JP 8190088 A	23-07-1996		
		KR 179462 B1	20-03-1999		
US 4556599	A	03-12-1985	JP 3015723 B	01-03-1991	
			JP 58202408 A	25-11-1983	
EP 0897957	A	24-02-1999	CA 2252614 A1	27-08-1998	
			JP 10237352 A	08-09-1998	
			EP 0897957 A1	24-02-1999	
			WO 9837153 A1	27-08-1998	
			US 6099969 A	08-08-2000	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),AE,AG,A
L,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID
,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,
SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ダンネンベルク・ラント・ダーヴィト

アメリカ合衆国、カリフォルニア州 9 4 5 1 9、ベニシア、イースト・イー・ストリート、2 1 4

Fターム(参考) 2H048 FA05 FA07 FA09 FA12 FA22 FA24

2K009 AA01 AA03 BB02 CC01 CC03 DD04 EE04

4F100 AA19A AA19C AA19E AA19H AA20A AA20C AA20E AA20H AA21A AA21C

AA21E AA22E AA24E AA25A AA25C AA25E AA25H AB01B AB01D AB24B

AR00E BA03 BA05 BA07 BA10A BA10C BA10E CA00A CA00C CA00E

EH66 EJ42 EJ58 GB07 GB32 JA12A JA12C JA12E JG05A JG05C

JG05E JN06 JN06A JN06C JN06E JN18

4K029 AA09 AA24 BA47 BA48 BA49 BA50 BA58 BB10 BC07 BD00

CA06 DC13 DC16 EA02 EA08 GA01