

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4409644号
(P4409644)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl.

C03C 17/34 (2006.01)

F 1

C03C 17/34

Z

請求項の数 5 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-352955
 (22) 出願日 平成10年12月11日(1998.12.11)
 (65) 公開番号 特開平11-268931
 (43) 公開日 平成11年10月5日(1999.10.5)
 審査請求日 平成17年12月6日(2005.12.6)
 (31) 優先権主張番号 197 55 002:9
 (32) 優先日 平成9年12月11日(1997.12.11)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 500374146
 サンゴバン グラス フランス
 フランス国、エフ-92400 クールブ
 ポワ、アベニュ ダルザス、18
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100086276
 弁理士 吉田 雄夫
 (74) 代理人 100088269
 弁理士 戸田 利雄
 (74) 代理人 100082898
 弁理士 西山 雅也
 (74) 代理人 100081330
 弁理士 樋口 外治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】赤外線に反射特性を有する薄層を施した透明な材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

赤外線及び/又は太陽光の波長範囲に反射特性を有する薄い多層コーティングを施した低放射タイプで透明な材料であつて、

前記多層コーティングは、下側の誘電性反射防止処理層、少なくとも1つの銀主成分の機能層、及び一連の複数の金属酸化物の部分層を備えた上側の反射防止処理層を有し、

上側反射防止処理層が、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、又は Al_2O_3 からなる下側部分層と、 ZnAl_2O_4 型のスピネル構造を有する亜鉛とアルミニウムを主成分とする混合酸化物からなる上側部分層を備えた、

ことを特徴とする透明な材料。

10

【請求項 2】

上側反射防止処理層の上側部分層の厚さが少なくとも2nmである請求項1に記載の材料。

【請求項 3】

上側反射防止処理層の上側部分層が、40~70重量%の Zn と30~60重量%の Al を含む亜鉛アルミニウム合金を主成分とするターゲットを用いて反応性スパッタリングによって作成された請求項1又は2に記載の材料。

【請求項 4】

TiO_2 、 ZrO_2 、又は Cr_2O_3 を主成分とする表面層が、上側反射防止処理層の上側部分層の上に配置された請求項1~3のいずれか1項に記載の材料。

20

【請求項 5】

表面層が、少なくとも 2 nm の幾何学的厚さを有する請求項 4 に記載の材料。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、赤外線及び/又は太陽光の波長範囲に反射特性を有する多層コーティング、とりわけ低放射タイプの透明な基材、特にはウィンドー(window)に関する。このタイプの多層コーティングは、割合に低い誘電率の反射防止(antireflection)処理層、少なくとも 1 つの銀ベースの機能層、好ましくは銀層の上及び/又は下に堆積された少なくとも 1 つの金属系保護層、及び複数の部分的な誘電性層を備えた上側の反射防止処理層を含んでなる。

10

【0002】**【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】**

本発明において、下側の誘電性反射防止「層」は、1 層又は少なくとも 2 層の積層の金属酸化物又は窒化物のタイプ(例えば、AlN、Si₃N₄ のような)あるいは金属酸窒化物又は酸窒化ケイ素からなる。同様に、上側の反射防止「層」は、金属酸化物タイプの誘電性材料をベースにした一連の複数層を備えるが、上記のような酸化物又は酸窒化物以外のタイプの誘電性層を備えることもできる。

【0003】

この種の低放射性の多層コーティングは、種々の形態のものが知られている。それらは、一般に、磁場を利用したスパッタリングプロセスを用いて製造され、酸素を含む反応性ガスを用いる反応によって金属ターゲットから得られる金属酸化物層を堆積させる(窒化物は窒素を含む反応性ガスを用いる。)。酸素に対して割合に高い親和性を有する、銀層に隣接した金属の金属保護層が、反射防止処理層を反射スパッタリングする次のプロセスの際だけでなく、以降の全ての熱処理の際、及びコーティングされたウィンドーの機能に応じた使用中でも、拡散によって侵入する酸素から銀層を保護するのに役立つ。

20

【0004】

一般に、コーティングされたウィンドーは、別なウィンドーの上にパケットの形態で重ねられ、適当な輸送装置の上に若干傾斜された位置に置かれ、長い距離を輸送される。長期の輸送の場合、その層は、振動のために特定の機械的応力に曝される。これらの機械的応力は、多層コーティングの損傷をもたらし、その損傷は、一般に、引搖や擦りの種類の見た目の欠陥である。

30

【0005】

単一の金属酸化物、例えば、SnO₂、ZnO、TiO₂、Bi₂O₃、又はAl₂O₃のみからなる「上側」の反射防止処理層(銀タイプの機能層の上)を有する多層コーティングは、機械的・化学的応力に割合に敏感であることが知られている。このことは、この種類の多層コーティングの化学的・機械的抵抗性を改良する目的で、多層構造の形態の反射防止処理層を形成するいろいろな提案がなされている理由である。

【0006】

環境条件や機械的応力に対する改良された抵抗性を有する多層コーティングがEP-0593883B1により知られている。この公知の多層コーティングの場合、上側の反射防止処理層は、非金属系の三重層からなり、好ましくは、同じ化学組成の 2 層を有し、好ましくは、酸化亜鉛と二酸化チタンが交互にスパッタリングされる。この場合、コーティングプロセスの際にチタン酸亜鉛の層が生成し、この層は、ナノメートル範囲であり、環境の影響からの、銀層の上に配置された金属保護層の保護作用を強化する。また、好ましくは、TiO₂ からなる非金属系の表面層が、非金属系の三重の反射防止処理層の上に配置される。二酸化チタンの層を用いるこの種類の多層コーティングの製造は、二酸化チタン層が割合に低いスパッタリング速度でのみ形成され得るため、比較的困難である。しかも、三重の反射防止処理層を施す目的で、連続的コーティング設備の中に、反射防止処理層用の少なくとも 3 つのカソード位置を設ける必要があり、これらは、既存のコーティン

40

50

グ設備に存在しているとは限らない。

【0007】

また、低放射性の多層コーティングの耐引撃性を改良するため、上側の反射防止処理層の上に、高硬度の材料、とりわけ Si_3N_4 、 SiO_2 、 TiO_2 からなる薄い表面層を堆積させることができている。この類の示唆は、例えば、前述の EP - 0593883 B 1、及び WO 95 / 29883、DE 19530331 A 1 により公知である。しかしながら、多層コーティングは、この類の高い表面層を施されたとしても、この表面層の下に堆積した反射防止処理層が割合に薄い場合（即ち、30 nm 未満）、輸送性能を改良するのに全く不十分であることが分かったが、しかしながら、このことは、透過及び／又は反射において規定の色を得るのに必要である。その他の機械的特性の顕著な改良にもかかわらず、このようなコーティングされたウィンドーのパケットが長期間にわたる輸送の振動に曝されたとき、硬質の表面層を施された多層コーティングの場合でも、前述した引撃や擦りのような機械的損傷が観察される。10

【0008】

従って、本発明の目的は、赤外線及び／又は太陽光に反射特性を有する多層コーティングであって、特に極めて低放射性のタイプであり、公知の多層コーティングと同等な特性を有するだけでなく、高い機械的特性、とりわけ長距離の輸送の際に生じる機械的応力に耐える多層コーティングを提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段及び発明の効果】

20

本発明による解決手段は、具体的には、上記の種類の多層コーティングにおいて、上側の反射防止処理層が、 SnO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 Bi_2O_3 、又は Al_2O_3 からなる下側部分層と、とりわけ ZnAl_2O_4 型のスピネル構造を有する亜鉛とアルミニウムを主成分とする混合酸化物からなる上側部分層を含むこととなる。この混合酸化物層の厚さは、好ましくは、少なくとも 2 又は 3 nm であり、一般に、4 ~ 8 nm に選択される。。

【0010】

本願における用語「下側」と「上側」は、多層コーティングの層の相対的位置を指称し、多層コーティングが堆積される基材の面からの距離によって規定されるが、付加的な「中間層」を排除するものではない。即ち、反射防止処理層は、一連の下側部分層と上側部分層を含んでなるが、下側部分層の下に及び／又は上側部分層の上に 1 層以上の誘電性層を含むこともできる。30

【0011】

このように、本発明は、機能層（即ち、所望の熱的機能を与える銀タイプの層）を有する多層コーティングに関するが、模式的に、誘電性コーティング 1 / Ag / 誘電性コーティング 2 / Ag / 誘電性コーティング 3 のタイプの、多層コーティングの中に 2 つの機能層を有するものにも関係する（例えば、多層コーティングが 2 つの機能層を有する特許 EP - 638528、多層コーティングが 3 つの銀層を有する特許 EP - 645352 を参照されたい。）。

【0012】

好ましくはスピネル構造を有する混合酸化物からなる上側部分層は、対応する金属合金のターゲットを用いた反応性スパッタリングによって施すのが有利である。使用される金属合金は、この場合、スピネルに対応する金属の化学量論比の組成を有することが好ましい。化合物 ZnAl_2O_4 の場合、化学量論組成は、約 54.8 重量% の Zn と約 45.2 重量% の Al である。

【0013】

上側反射防止処理層の下側部分層の金属酸化物が形成される組成に応じ、化学量論組成から若干ずらすことが適切なことがある。例えば、反射防止処理層の下側部分層が SnO_2 、 Al_2O_3 、又は TiO_2 からなる場合、上側部分層のスパッタリングを行うためには、合金中の亜鉛の割合が化学量論組成を若干上回るターゲットを使用するのが有利であり50

、これは、この仕方において、近隣表面でスピネルのより良好な生成が得られるからである。一方で、上側反射防止処理層の下側部分層がZnOからなれば、ZnAl₂O₄スピネルの場合、化学量論比を若干上回るAlを有する合金からなるターゲットを選択することが推奨される。合金ZnAlの場合、40～70重量%のZn、とりわけ50～60重量%のZn、及び30～60重量%のAl、好ましくは40～50重量%のAlの比率を選択することが好ましい。

【0014】

好ましくはスピネル構造を有する上記の混合酸化物の層は、技術的困難性を伴わずに、下側部分層の上にスパッタリングによって堆積させることができ。驚くべきことに、耐引撃性、とりわけコーティングされたウィンドーの輸送安定性を顕著に改良する効果を有し、このことは、とりわけ引撃に敏感な層についてもあてはまる。

10

【0015】

ここで、観察された効果は、Zn / Alの混合酸化物が特にスピネル構造を有するときにとりわけ硬い機械的保護層を形成する、ということで説明できる。他方で、このことは、観察された輸送安定性の向上を説明することにもなる。このことは、恐らく、スピネル形態のこの混合酸化物層が、球状の緻密な六方晶又は立方晶の多層コーティングを含んでなり、このため、拡散プロセスについて極めて有効なバリヤ層を形成するためであろう。多層コーティングの表面層の中に拡散するプロセスは、輸送中に観察される機械的な表面損傷の原因であると想定される。この関連の検討は、銀イオンが多層コーティングの表面にまで拡散し、そこでスペーサー材(spacing agent)として機能する小さなポリアクリレートボールと反応することを実証した。この場合、銀アクリレートがこれらのボールの表面上に生成し、生成した塩が表面でボールを経時変化させ、被覆を生じると思われる。この経時変化したアクリレートボールが、輸送中の振動の作用により、多層コーティングの損傷の1つの実質的な原因であると思われる。

20

【0016】

本発明によって得られる上側反射防止処理層は、多層コーティングの所望の改良、とりわけ輸送安定性の大きな改良をもたらす種々の有益な特性を同時に有する。本質的な高い硬度は、高い耐引撃性を提供し、好ましい緻密なスピネル構造は、銀イオンの拡散に対する有効な拡散バリヤを構成し、上記の混合酸化物は、金属酸化物の隣接層との良好な表面適合性を有する。良好な表面適合性とは、層間の境界で新しい化合物相が生成し、これらの化合物がこれらの層間での良好な結合を保証し、それ自身も全体として多層コーティングの硬度を高めるのに寄与し、銀イオンの拡散を抑えることを意味する。

30

【0017】

本発明の限定されない態様によると、表面層が多層コーティングを仕上げ、この表面層は、好ましくは、上側反射防止処理層の上側部分層の上に堆積させる。この最終層は、TiO₂、ZrO₂、Cr₂O₃、又はこれらの酸化物の混合物を主成分とすることができ、その幾何学的厚さは、少なくとも2nm、とりわけ少なくとも2～6nm又は3～5nmに選択される。

【0018】

40

【実施例】

次に、本発明を2つの比較例と2つの実施例に関して説明する。いずれの場合にも、工業的マグнетロンコーティング設備の中で一連の多層コーティングを施されたウィンドーのサンプルは、3通りのテストに供され、本発明によって提供される改良を明確に示した。

【0019】

A) 「Lucite」テスト

このテストはDE19530331A1に記載されている。このテストにおいて、12×25cmの寸法を有するコーティングされた試料を、多層コーティングを上にしてチャンバーの中に入れ、Aachener Chemische Werkeから入手したSEPARONタイプの100gのPMMA粉末をスプレーする。SEPARON製品は、厳密に管理された純度と粒子サイズを有する製品であり、ガラスペインのパケットのWIN

50

ドー間の分離材として広く使用されている。次いで、同じ寸法のコーティングしていないウィンドーを、コーティングされた試料の上に置き、SEPARON製品を用いてスプレーした。圧力3.983kgを加える板を上側ウィンドーの上に置く。加圧板は、60サイクル/分の周期で3000サイクルを超えて、5cmの距離でツーアンドフロー(two-and-fro)運動を受けるように作成されている。テストの後、引掻きと筋状の軌跡(擦り)について多層コーティングを検査する。

【0020】

B) 洗浄テスト

ASTMのD2486標準法に準じたテストである。

C) いわゆるプレート法(文献: Kimmelら、Z. Glastechnische Berichte 59(1986), 252頁等)

この方法によると、多層コーティングのAg⁺洗浄除去挙動が評価される。洗浄溶液中に含まれる銀を分光光度法によって測定する。

【0021】

比較例1

ガラス/40nmのSnO₂/2nmのCrNi/11nmのAg/2nmのCrNi/24nmのSnO₂の層構造を有するコーティングされたフロートガラスウィンドーの試料を製造した。

CrNi層は、20重量%のCrと80重量%のNiを含むCrNi合金のターゲットからスパッタリングによって堆積させ、また、層材料の前に記した数値は、それぞれnm単位の幾何学的層厚さを示す。

【0022】

試料を上記のテストに供した。テトス結果は次の通りであった。

A) 「Lucite」テスト

多層コーティングの4か所に筋状の跡(擦り)が観察された。

B) 洗浄テスト

700回の前後運動の後に損傷と剥離が現れた。

【0023】

C) プレート法

洗浄後の溶液中に含まれる銀の量は0.7mg/lであった。

また、ウィンドーの中間層としてSEPAROL-F粉末を有して寸法6.0×3.21mのウィンドーの複数のパケット(各バッチ(time)は重量は12トン)を、低床型ローリーで600kmの距離を輸送し、多層コーティングの擦りについて目視検査した。各バッチのウィンドーの表面に擦りの形態のコーティング損傷が見られた。

【0024】

比較例2

同じ層構造を有するが、より厚い上側反射防止処理層を備えたコーティングされたフロートガラス試料を、同じテストに供した。多層コーティングは、次の構造、即ち、ガラス/40nmのSnO₂/2nmのCrNi/11nmのAg/4nmのCrNi/44nmのSnO₂を有した。

【0025】

これらの試料の3通りのテトス結果は次の通りであった。

A) 「Lucite」テスト

1か所に筋状の跡(擦り)が観察された。

B) 洗浄テスト

やはり700回の前後運動の後に損傷と剥離が現れた。

【0026】

C) プレート法

洗浄後の溶液中に含まれる銀の量は0.15mg/lであった。

比較例1と同様に行った実際の輸送テストの間に、独立的な筋状の跡がいくつかの場合に

10

20

30

40

50

のみ見られた。

実施例 1

比較例で使用したのと同じ工業的設備を用い、次の層構造、即ち、ガラス / 40 nm の SnO₂ / 2 nm の CrNi / 11 nm の Ag / 4 nm の CrNi / 20 nm の SnO₂ / 5 nm の ZnAl₂O₄ を有するようにフロートガラスのウィンドーをコーティングした。

【0027】

次いで、55重量%のZnと45重量%のAlからなる金属ターゲットを用いて反応性スパッタリングによってZnAl₂O₄部分層を施し、このプロセスは、全体的に化学量論の化合物を生成するような雰囲気ガス中の酸素分圧を用いて行った。これらの試料より次の結果が得られた。

A) 「Lucite」テスト

引掻きや擦りは全く観察されなかった。

【0028】

B) 洗浄テスト

200回の前後運動の後にのみ最初のコーティング損傷又は剥離が観察された。

C) プレート法

溶液中に洗い出された銀は観察されなかった。

【0029】

前述の仕方で600kmを超える数回の走行の実輸送テストを行ったが、いずれの場合も、多層コーティングの損傷を呈さなかった。

実施例 2

実施例1で使用したのと同じコーティング設備で、実施例1と同様な層を有するフロートガラスウィンドーをコーティングし、但し、ZnAl₂O₄の上側部分層にTiO₂の附加的な表面層を施した。スパッタリング条件は、同様に、化学量論比でZnAl₂O₄層が生成するように調節した。TiO₂の上層は、Ar/O₂/N₂混合物ガスから得られる雰囲気ガスを用い、60kWのパワーのDMS(二重マグネットロンスパッタリング)カソードを用いて堆積させた。多層コーティングは次の層構造、即ち、ガラス / 40 nm の SnO₂ / 2 nm の CrNi / 11 nm の Ag / 4 nm の CrNi / 20 nm の SnO₂ / 3 nm の ZnAl₂O₄ / 4 nm の TiO₂ を有した。

【0030】

次のテスト結果が得られた。

A) 「Lucite」テスト

引掻きや擦りは全く観察されなかった。

B) 洗浄テスト

2600回の前後運動の後にのみ最初のコーティング損傷又は剥離が観察された。

【0031】

C) プレート法

溶液中に洗い出された銀は観察されなかった。

前述の仕方で600kmを超える走行の実輸送テストを繰り返して行ったが、いずれの場合も、多層コーティングの損傷を呈さなかった。

また、いわゆる結露水テストをこれらの試料について行ったが、このテストは、試料を空気中で60°の温度と100%の相対湿度に保つ。多層コーティングは、これらの条件下200時間以上にわたって保持しても、損傷は全く示さなかった。この種類の多層コーティングを有するウィンドーのパケットは、リム閉塞効果なしに貯蔵・搬送することができる。

【0032】

ZnとAlを主成分とする混合酸化物は、スピネル構造を得ることを可能にするのに必ずしも化学量論比である必要はなく、例えば、ZnとAlの酸化物が、不純物のZnとAl以外の少量の成分や、若干窒化されたZnとAlの酸化物を所望により含むことも有益な

10

20

30

40

50

ことがあり、これらも本発明に含まれることを認識すべきである。

【0033】

本発明によるウィンドーは、アセンブリされた後、ビルディングや輸送機関（自動車、航空機、列車）に、とりわけ断熱性の多数枚の板ガラスユニット、1枚のペインウィンドー、又はラミネート式板ガラスアセンブリの形態で使用可能である（多層コーティングは、一般に、断熱性板ガラスユニットの中間のガス充填キャビティ、又はラミネート式板ガラスアセンブリの中間ポリマーシートの方を向く。）。

フロントページの続き

(72)発明者 ハインツ シフト
 ドイツ連邦共和国, デー - 0 6 9 2 5 ベタウ, ドルフシュトラーセ 7 2
(72)発明者 ウーベ シュミット
 ドイツ連邦共和国, デー - 0 4 8 9 5 ファルケンベルク / エルステル オストシュトラーセ 7
(72)発明者 ビルフリート カイザー
 ドイツ連邦共和国, デー - 0 4 8 6 0 トルガウ シュトラーセ デ フリーデンス 5 2
(72)発明者 ボード ヒリニーブ
 ドイツ連邦共和国, デー - 0 4 8 6 0 トルガウ ロールベーク 4 1

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開平09-071441 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 15/00-23/00