

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3833726号

(P3833726)

(45) 発行日 平成18年10月18日(2006.10.18)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>C03C</b>	<b>17/245</b>	<b>(2006.01)</b>	C03C	17/245 Z
<b>C23C</b>	<b>16/34</b>	<b>(2006.01)</b>	C23C	16/34

請求項の数 16 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願平6-190428	(73) 特許権者	500374146
(22) 出願日	平成6年8月12日(1994.8.12)		サンゴバン グラス フランス
(65) 公開番号	特開平7-187713		フランス国, エフ-92400 クールブ
(43) 公開日	平成7年7月25日(1995.7.25)		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
審査請求日	平成13年8月8日(2001.8.8)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	9309916		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成5年8月12日(1993.8.12)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 石田 敬
前置審査		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100111903
			弁理士 永坂 友康
		(72) 発明者	フィリップ ボワール
			フランス国, エフ-75015 パリ, リ
			ュ ドュ カンブローヌ, 77
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明基材上に金属窒化物系の層を堆積させる方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明な基材の上に窒化チタン又は酸窒化チタンに基づく層を気相熱分解成長させるための方法であって、塩化物である少なくとも1種のチタン前駆物質と、当該チタン前駆物質に比べて過剰であるアミンの形をした少なくとも1種の窒素前駆物質とを400～700に昇温された基材に同時に接触させることからなり、得られた層が原子比率で0.1～15%の塩素含有量を有し、そして基材の透過光の色を青色あるいは青緑色の範囲にすることを特徴とする方法。

【請求項2】

前記基材がガラス基材である、請求項1記載の方法。

10

【請求項3】

フロートガラス帯により構成された基材の上で成長を行うことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項4】

フロート浴の囲いの中で成長を行うことを特徴とする、請求項3記載の方法。

【請求項5】

両方のタイプの前駆物質を前もって混合することなしに吹きつけるために、一方はチタン前駆物質用の、そして他方はアミンの形をした窒素前駆物質用の、二つの分離した流路を有する単一の分配ノズルを用いて成長を行い、当該両方のタイプの前駆物質は当該ノズルを離れて基材の近くにおいて接触するのみであることを特徴とする、請求項1から4ま

20

でのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 6】

前記チタン前駆物質が四塩化チタン $TiCl_4$ であることを特徴とする、請求項 1 から 5 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 7】

前記アミンの形の窒素前駆物質が第一アミン又は第二アミンであることを特徴とする、請求項 1 から 6 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 8】

前記第一アミン又は第二アミンが、炭素原子数がそれぞれ 1 ~ 4 のアルキル基を有することを特徴とする、請求項 7 記載の方法。

10

【請求項 9】

前記アミンが、メチルアミン $(CH_3)NH_2$ 、エチルアミン $(C_2H_5)NH_2$ 、ジメチルアミン $(CH_3)_2NH$ 、tert-ブチルアミン $(C_4H_9)NH_2$  又はこれらのうちの少なくとも二つの混合物であることを特徴とする、請求項 7 又は 8 記載の方法。

【請求項 10】

全部の前記窒素前駆物質がアミンの形をしており、あるいは複数種のアミンの混合物の形をしていることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 11】

アミンの形をした 1 又は 2 種以上の前記窒素前駆物質にアンモニアの形をした窒素前駆物質が組み合わされていることを特徴とする、請求項 1 から 9 までのいずれか一つに記載の方法。

20

【請求項 12】

メチルアミンとアンモニアが組み合わされていることを特徴とする、請求項 11 記載の方法。

【請求項 13】

前記基材が 500 より高い温度にあることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 14】

前記基材が 500 ~ 680 の温度にあることを特徴とする、請求項 1 から 12 までのいずれか一つに記載の方法。

30

【請求項 15】

日射から保護するための窓ガラス (glazings) が製造される、請求項 1 から 14 までのいずれか一つに記載の方法。

【請求項 16】

前記窓ガラスが二重窓ガラスタイプの多重窓ガラスである、請求項 15 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、日射 (太陽放射) に関して保護特性を有する窓ガラス (glazing) を製造する目的で透明基材特にガラス基材の上に金属窒化物系の層、すなわち金属窒化物を基礎材料とする層を付着させることに関する。

40

【0002】

このように、窒化物、例えば窒化チタンの如きものの層が存在するため、このような窓ガラスは、吸収し且つ反射するように作用することによって、室内又は操縦席あるいは運転席への日射に由来する熱の供給を減らすのを可能にする。

【0003】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

金属窒化物の層を付着させる方法にはいろいろなものがある。磁場によって支援される陰極スパッタリングタイプの真空成長法は、良好な結果をもたらし、そして組成が完全に制御可能で且つ測色 (colorimetry) が申し分なく、特に透過光の色がグレー色の窒化物層を

50

得るのを可能にする。とは言うものの、これらの方法は不連続的に使用することができるだけに過ぎず、生産コストを高くする複雑な装置を必要とする。

【0004】

熱分解法、特に化学気相成長(CVD)法を利用することも知られている。これらの方法は、金属と窒素前駆物質を高温に昇温した基材と接触させることからなり、これらの窒素前駆物質は熱の作用下で基材との接触により分解して窒化物になる。

【0005】

これらの方法には、直接フロートガラス帯の上で、特にガラスが既に適当な熱分解温度にあるフロート浴の囲いの中で、例えば圧力に関して、束縛する運転条件を使用する必要なしに連続式に使用することができるという利点がある。

10

【0006】

例えば、ヨーロッパ特許第128169号明細書には、四塩化チタンの形をしたチタン前駆物質とアンモニアの形をした窒素前駆物質から気相熱分解により窒化チタン層を得ることが記載されている。しかしながら、記載されたこの方法は、二つの前駆物質が接触する際に、分配装置を汚すもとなり且つことによると、得られる窒化物フィルムの品質がその表面に穴(ピット)あるいは乳濁ができることにより低下するもとなる、粉末の形をした副反応生成物が生成するのを避けるように、堆積が起こる温度条件を厳しく制御することを必要とする。

【0007】

分配装置で、特に微量の不純物、湿分もしくは酸素タイプの酸化性化合物に関して、厳しく監視される運転条件を使用することなく、あるいは温度が十分に高い場合に、これらの二つの前駆物質を使用することから、それらが覆う基材(ガラス基材タイプ)の透過光を黄褐色にし、例えば陰極スパッタリング堆積法を使用した場合に得られるグレー色にしない窒化物層が得られることが分かっている。この色の変化は、この窒化物層は、構造的な観点からわずかに、化学的に及び/又は電子的に異なるという事実によるものであり、より詳しくは当の金属の窒化物以外のある一定含有量の不純物又は元素によるものである。とは言うものの、この黄色或いは褐色は、そのような基材を窓ガラスとして備えつけた室内の人に見える空の色をかなり変色させるので、建築技師達には特に人気がない。

20

【0008】

米国特許第5194642号明細書から、ガラス基材上に窒化チタン層を堆積するために、必要なチタン原子と窒素原子の両方を含有する単一の有機金属前駆物質を使用することも知られている。粉末の形態をしたこの製品は、ハロゲン化チタンとアミンとの反応の結果得られるものであり、そしてこの反応は二段階で起こり、第一段階は比較的低温で大気圧下で起こるものであり、第二段階は部分真空下でもっとはるかに高い温度で起こるものである。多分、そのような反応の収率はあまり高くないであろうし、上記の前駆物質をガラス基材上へ吹きつける前にこの前駆物質を昇華させる追加の工程を受け入れることも必要であろう。このように、全体的な観点から、そのような前駆物質を使用することは二つの出発成分と比較して熱分解の効率を低下させる傾向があり、堆積プロセスをより複雑にし、そして経費を増大させる。

30

【0009】

従って、本発明の目的は、良好な収率、工業的な規模での使用が容易なこと、そして得られた層の測色、特に透過光の測色が好都合なものであることを兼ね備える、金属窒化物層の気相成長のための別のタイプの方法を提案することにより、これらの全ての不都合をなくすことである。

40

【0010】

【課題を解決するための手段及び作用効果】

本発明は、透明な、特にガラスの基材の上に、金属窒化物又は酸窒化物、特に窒化チタン又は酸窒化チタンに基づく層を気相熱分解成長させる方法に関する。この方法は、高温に昇温した上記の基材に少なくとも1種の金属前駆物質と少なくとも1種の、アミンの形をした窒素前駆物質とを同時に接触させることからなる。

50

## 【0011】

この方法は、特にフロート浴の囲いの中で、フロートガラス帯の上へ連続的に金属窒化物層を堆積させるのに特に適している。

## 【0012】

アミンの形をした窒素前駆物質を選ぶことは、特に建物の部門で現在のところ建築家によって非常に高く評価されている青色範囲の透過光の色を透明な支持基材に与える窒化物層を得るのを可能にする。本発明による方法で注目すべきことは、この測色を得ることが、工業的な規模では、例えばフロートラインでは、達成するのが困難であろうしそのためには費用がかかるであろう非常に厳しい運転条件を必要としない、ということである。

## 【0013】

支持基材の透過光の色が同一の条件下で窒素前駆物質としてアンモニアでなくアミンを使用すると都合よく変更される理由は、恐らく、窒素前駆物質と金属前駆物質が高温で接触する際に使用される反応機構が変わるためである。これらの機構は複雑であり、まだ完全に説明されていないが、窒素前駆物質としてアミンを使用することが金属前駆物質内の化学結合の破壊ダイヤグラム (breaking diagram) を変更するものと思われる。

## 【0014】

本発明により窒素前駆物質を選ぶことは、得られた金属窒化物層における金属と窒素以外の重要でない成分の構造及び/又は量に一定の影響を及ぼすであろう。そしてこの選択は、その性質と特性をある程度まで変えることができる。

## 【0015】

例えば、四塩化チタン $TiCl_4$ と、アンモニアに代えてメチルアミンタイプのアミンとから窒化チタンを生成すると、窒化物層の残留塩素量が有意に増加することになり、そしてその電氣的な挙動が、特にその伝導率が上昇することによって変わり、そしてまたその光学的性質も変わる、ということが分かった。

## 【0016】

更に、金属前駆物質とともに粉末の副生物を生成する傾向はアンモニアよりもアミン前駆物質の方が小さく、このことは、ガス供給手段を清浄にする頻度を少なくしてプロセスの収率を低下させずに得られる層の品質を維持するのを可能にするので有利である。

## 【0017】

本発明の好ましい態様は、二つの前駆物質がノズルを離れて基材の近くにおいて接触するだけであるようにそれらを独立して且つ前もって混合せずに供給するよう、単一の分配ノズルを利用して堆積を行うことからなる。これの結果として層の収率と品質が改善されることが分かった。

## 【0018】

本発明の範囲内で金属前駆物質を選ぶことに関しては、ハロゲン化物、特に四塩化チタン ( $TiCl_4$ ) タイプの塩化物を使用することが好ましい。

## 【0019】

窒素前駆物質に関しては、熱分解による反応に最も適したアミンは特に第一アミン類であり、それに次ぐのが第二アミン類であって、これらはおのおのアルキル基、特に炭素原子数1~4のものを有する。メチルアミン ( $(CH_3)NH_2$ )、エチルアミン ( $(C_2H_5)NH_2$ )、ジメチルアミン ( $(CH_3)_2NH$ )、tert-ブチルアミン ( $(C_4H_9)NH_2$ ) 又はこれらのアミンのうちの少なくとも二つの混合物を挙げることができる。メチルアミンは、立体障害が制限されており、これは基材の表面でのより良好な反応、良好な品質 (特に厚さの優れた均一性と外見に「曇り」がないこと) の耐久性の層が得られる良好な「定着 (anchoring)」、そして良好な物質収率に好都合なようであるので、特に好ましい。更に、それが炭素を少ししか含まないという事実は炭素の析出により分配ノズルを汚すという危険を軽減する。とは言え、このほかのアミン類も、堆積条件を適合させることにより興味を持てるものである。

## 【0020】

このようにして、窒素前駆物質が熱的作用を受けて容易に分解する性質を示すことができるであろう N - C 結合を有する場合に、窒素前駆物質を必要とする熱分解反応が改良され

10

20

30

40

50

、加速されるようであるが、しかしながら炭素ラジカルは、残りのN-H結合を有する第一アミンが興味を持たれるものである理由を説明する、分子の立体障害を余りにも増加させるべきではないということが考慮される。そのような炭素ラジカルを有するアミンを用いることから、炭素は窒化物の電気的性能特性を低下させあるいはその色を悪変させる傾向があるという事実を鑑みて恐れられていたであろう、窒化物層に検出可能な微量の炭素が存在することにはならないことも見いだされた。

#### 【0021】

本発明による方法は、支持基材の透過光の測色を、必要に応じて適合させることも可能にする。例えば、窒素の1又は2種以上の前駆物質は、透過光の青色を保証するように、全部がアミンの形態であることができる。もう一つの可能性は、この1又は2種以上のアミン前駆物質に他の窒素前駆物質、より詳しく言えばアンモニアを組み合わせることからなる。1又は2種以上のアミンとアンモニアとの相対的な比率を変えることによって、緑色を経て黄色から青色に至る透過光の全ての色合いを得ることが可能である。例えば、メチルアミンとアンモニアとを変更可能な相対的な比率で組み合わせることが可能である。

10

#### 【0022】

運転条件がアミン又はアンモニアの導入のために同じである場合には、二つの窒素前駆物質を組み合わせることによって、問題はほとんど引き起こされない。好ましくは、本発明による熱分解プロセスは、およそ400～700に、特に500より高く、有利には500～680に、すなわちフロート浴の囲いの下流部分であるいはフロート浴の囲いと除冷がまとの間で遭遇する温度に加熱された基材で実施される。

20

#### 【0023】

金属前駆物質に比べて窒素前駆物質をかなり過剰にして運転することが有効であることが分かっているが、これらの二つのタイプの前駆物質間の任意の相対的な割合を考えることが可能である。

#### 【0024】

本発明による方法は、取り付けられる部屋の中への日射に由来するエネルギーの透過を減らすように、二重窓ガラスタイプの多重窓ガラスの製造により特に適用可能である。

#### 【0025】

窒化チタンあるいは酸窒化チタンの層は、本発明による前駆物質の選択のために、結果として、検出可能な量の残留塩素を含有し、詳しく言えば他の元素と比較して0.1～15%の原子比率で、特に0.5～11%、例えば $5 \pm 2\%$ の比率で含有する。この塩素含有量は基材の透過光の色を黄褐色から青色の方へ調整しよう。

30

#### 【0026】

それは、温度タイプの堆積条件を選択することによって、またアンモニアとアミンとを組み合わせることが決定された場合にはアンモニアとアミンのそれぞれの比率を変えることによって、制御することができる。

#### 【0027】

このようにして、堆積雰囲気に関して過酷な条件を採用することなしに、それほど美的でない透過の色が得られる恐れなしに、層を製造することが可能であり、塩素はその層がそれら自体が透過の色を不都合に変えかねない「不純物」を含有する場合にはある程度「着色修正剤 (colour corrector)」として働く。

40

#### 【0028】

例えば、フロート浴の囲い内かあるいはその下流でフロート設備のガラス帯に連続的に層を堆積させる場合には、堆積雰囲気は一定の含有量の酸素及び湿分を含有する傾向がある。ガラスの酸素がその表面に移動することがある可能性もある。層の他の元素を基にして、原子の酸素の割合が0.1～25%、特に4～14%である、酸窒化物の形態の層が堆積しあるいは最終的に得られるのはなぜかを説明することができる理由はいくつかある。

#### 【0029】

堆積条件の関数として、特に層における多かれ少なかれ有意の酸素の量の関数として、本発明によれば、層の透過光の色が青味を帯びることを保証するのに必要な塩素の量を調節

50

するのが都合よく可能である。

【0030】

このように、本発明は、フロートラインのガラス帯に堆積を行うのがたとえどんな領域であれ、基材が非常に再現性のよい青味を帯びた透過光の色を得るのを保証するのを可能にする。

【0031】

塩素を含有している層は、その層の堆積の後に中性 ( $N_2$ ) 又は還元性 ( $N_2 / H_2$ ) 雰囲気中でガラス基材の除冷を行う場合には不都合な影響を及ぼさないという事実にも言及すべきである。このように、塩素は層に残り、熱処理の間になくならないが、これは恐れられていたことであり、そして多分透過光の黄褐色の着色が「戻る」ことになったであろうこと

10

【0032】

窓ガラスを製造するためガラス基材上に堆積させた特に窒化チタンあるいは酸窒化チタンの層は、日射に関して透明性と反射/吸収性を満足するために、好ましくは厚さが15~80 nm、特に20~50nm、例えばおよそ25~30nmである。

【0033】

本発明の好ましい態様は、窒化物あるいは酸窒化物に基づく層の上に、幾何学的な厚さが好ましくは10~150 nm、特に40~80nmであり、屈折率が好ましくは1.5~1.9、とりわけ1.6~1.8の、ケイ素の酸化物、酸炭化物又は酸窒化物のような誘電材料の層を配置することからなる。このような上層の関心は、第一に測色についてであり、窓ガラスの透過光の色は本質的に、窒化物あるいは酸窒化物の層により構成された機能性吸収層の固有の特性に依存している。

20

【0034】

しかしながら、厚さと屈折率とに関して適切な特性を有する上層は、透過光の色を変えあるいは乱すことなしに、特に青色タイプの快い色の、反射の見かけを調節するのを可能にする。更に、窒化物あるいは酸窒化物層の塩素と酸素の含有量が多くない場合には、この上層は、これにより酸化に対して効果的に保護された当該窒化物あるいは酸窒化物層を悪変することなしに、曲げ又は強化タイプの周囲雰囲気すなわち酸化性雰囲気中で高温においてガラス基材上で熱処理を行うことを可能にする。

30

【0035】

本発明による被覆された基材は、全てのタイプの窓ガラス、例えば多重窓ガラス(例として二重窓ガラス)のようなものに取り入れることができ、この場合それらは、透過光の色が青又は青-緑色で、透過光の主波長は475~520 nmである。これらの二重窓ガラスは、光の透過率  $T_L$  が例えば40~60%であり、そしてエネルギーの透過率  $T_E$  が35~55%である。この場合、 $T_L / T_E$  の比で定義される選択率は1.1より高いもの、特におよそ1.20~1.45のものを得ることが可能である。

【0036】

【実施例】

本発明の有利な詳細と特徴は、下記の非限定的な例による詳しい説明からよりよく理解することができる。これらの例は、厚さ6 mmのソーダ-石灰-シリカガラス基材上に式  $TiCl_4$  のチタン前駆物質を利用して厚さがおよそ25~30nmの窒化チタンの層を堆積させることに関するものである。

40

【0037】

堆積は、標準的な分配ノズルを利用して、ガラス基材上に金属前駆物質と窒素前駆物質を同時に導入することにより、フロート浴の囲いの雰囲気中すなわち  $H_2 / N_2$  混合物中において周囲圧力で行う。

【0038】

これらの前記物質は、周囲圧力及び温度下でノズルに導入される。好ましくは、ノズルは二つの前駆物質のおのおののために二つの分離した流路を有し、これらの前駆物質はノズ

50

ルを離れてガラスの近くで混合されるだけである。前駆物質の分解反応がガラス基材上で起こるのみであることを保証するため、またノズルに窒化物あるいは炭素誘導体が析出するのを避けるように、前述の二つの流路の間に、ノズルから出てゆく二つの前駆物質ガスを互いに数ミリメートル切り離すN<sub>2</sub>タイプの不活性ガスカーテンを生じさせる第三の流路を設けることが好ましい。

【0039】

二つの前駆物質のキャリアガス (vector gas) はおおよそ95体積%がN<sub>2</sub>、5体積%がH<sub>2</sub>であり、ガラス基材の移動速度はおよそ3~25m/min、特に8~12m/minであり、その一方基材温度はおよそ500~700である。

【0040】

例1及び2

これらの例は比較例であり、窒素前駆物質はかなり過剰のアンモニアであって、およそ2 × 10<sup>-2</sup>モルのTiCl<sub>4</sub> 当たりおよそ1モルのアンモニアである。

【0041】

例3及び4

これらの二つの例は本発明によるものであり、窒素前駆物質はTiCl<sub>4</sub> に関して例1及び2と同じモル比率のメチルアミンCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>である。

【0042】

次に掲げる表1は、上記の二つの例のそれぞれについてかくして被覆された基材のいろいろな特性を示すものである。それらの特性とは、ナノメートル (nm) で表した層の厚さ e、百分率で表した光の透過率 T<sub>L</sub> とエネルギーの透過率 T<sub>E</sub>、透過光のナノメートル (nm) で表した主波長の値 λ (t)、そしてパーセントで表した透過光の色純度の値 p (t) (光源 D<sub>65</sub> により測定した値) である。

【0043】

表 1

	例 1	例 2	例 3	例 4
e	30±5	25±5	30±5	25±5
T <sub>L</sub>	50	58	50	54
T <sub>E</sub>	40	49	40	43
λ (t)	570	574	480~500	498
p (t)	≒10	11	3~10	5

【0044】

例3による窒化物層は例1のそれよりも導電性であり、詳しく言えばおよそ2 × 10<sup>-3</sup> / cmの抵抗率を有する、ということにも言及すべきである。

【0045】

例1により得られたけれども厚さは100 nmである層と、例2により得られたけれども厚さは92nmである層について電子マイクロプローブでの分析を行ったが、このタイプの分析は比較的厚いものについてより信頼性のある結果を与えるものである。

【0046】

例1により得られた層では塩素の原子百分率はおよそ2%である一方で、例2により得られた層ではそれはおよそ11%であることが分かった。

この分析ではこれらの二つの層に炭素は検出されなかった。

【0047】

例5~7

これらは、窒素前駆物質がアンモニアとメチルアミンの混合物により構成され、チタン前駆物質としてTiCl<sub>4</sub> を使用するが、モル比はいろいろであって、詳しく言えば二つの窒素

10

20

30

40

50

前駆物質のモル比が25：75と75：25の間である、本発明による三つの例である。

【0048】

例5では、 $2 \times 10^{-2}$ モルの $TiCl_4$  当たりおおよそ0.5モルの $NH_3$  と0.5モルの $CH_3NH_2$  を使用する。

例6では、 $2 \times 10^{-2}$ モルの $TiCl_4$  当たりおおよそ0.25モルの $NH_3$  と0.75モルの $CH_3NH_2$  を使用する。

例7では、 $2 \times 10^{-2}$ モルの $TiCl_4$  当たりおおよそ0.75モルの $NH_3$  と0.25モルの $CH_3NH_2$  を使用する。

【0049】

堆積した層の厚さはおよそ $25 \pm 5$  nmである。電子マイクロプローブでの信頼のできる分析を行うためもっとずっと厚い層も作った。各例について、次に掲げる表2は、透過光のナノメートル (nm) で表した主波長  $\lambda(t)$ 、パーセントで表した対応する色純度の値  $p(t)$ 、そして層の他の元素を基準として残留塩素原子百分率 %Cl を示している。

【0050】

表 2

	例 5	例 6	例 7
$\lambda(t)$	520	504	550
$p(t)$	6	5	6
%Cl	6	8	4

【0051】

これらの三つの層の酸素原子の割合は4～11%の範囲にあり、これは比較的変動しやすい。分析によるその定量は、基材のガラスに有意の量の酸素が含有されているため、非常に容易にはならない。それは、堆積をフロート浴の囲い内で行えば少なく、そして堆積をフロート浴の囲いの外で行えばより多くなる。塩素量の変更は、基材の透過光の測色の見かけを一定に保つために酸素量の変動を「補償する」のを可能にする。

【0052】

例8～11

例4により被覆された基材の上に、 $SiO_2/SiO_x C_y$  の上層を、知られているやり方でもって、詳しく言えばシランとエチレンを基礎材料とする気相熱分解法を使って堆積させる。更に詳しいことについては、ヨーロッパ特許出願公開第518755号明細書を参照すべきである。

【0053】

これらの四つの例について言えば、上層は全てがおおよそ1.7の屈折率を有するが、幾何学的厚さはいろいろである。基材をこれらの二つの層で被覆したなら、それらをもう一つの厚さおよそ6mmのソーダ-石灰-シリカガラス基材と組み合わせて二重窓ガラスにし、当該二つの層を好ましくは面2にしてこの二重窓ガラスを建物に取り付ける（多重窓ガラスの面は、伝統的に、建物に関して一番外側の面から番号がつけられる）。

【0054】

四つの二重窓ガラスのそれぞれについて、次に掲げる表3は、ナノメートルで表した  $SiO_x C_y$  上層の厚さ  $e(SiO_x C_y)$ 、先に説明したのと同じ意味の  $T_L$ 、 $T_E$ 、 $\lambda(t)$  及び  $p(t)$  の値、並びに、窓ガラスを通して部屋に入る全エネルギーと入射する太陽エネルギーとの比であってISO標準規格9050に従って測定される太陽ファクター (solar factor (FS)) を示している。

【0055】

表 3

	例 8	例 9	例 10	例 11
$e(\text{SiO}_x \text{C}_y)$	$50 \pm 2$	$53 \pm 2$	$57 \pm 2$	$60 \pm 2$
FS	0.44	0.44	0.44	0.46
$T_E$	37	37	37	39
$T_L$	51	51	50	52
$\lambda(t)$	499	492	493	486
$p(t)$	3	4	3	7

10

## 【0056】

表4は、これらの二重窓ガラスのそれぞれについて、当該窓ガラスの外部反射の見かけに関連した値を示しており、それらの値というのは、パーセント(%)で表した外部光反射率 $R_{L(\text{ext})}$ 、これに関連した主波長( $R_{\text{ext}}$ )と純度 $p(R_{\text{ext}})$ であり、またそれらとともに、内部反射の見かけに関連した値を示して、それらの値というのは、内部光反射率 $R_{L(\text{int})}$ と、これに関連した主波長( $R_{\text{int}}$ )の値と純度 $p(R_{\text{int}})$ の値である。

## 【0057】

外部反射の見かけというのは、建物の正面に取り付けた窓ガラスを外側から見る人により観測されるそれに相当するものである。内部反射の見かけというのは、外が暗くて且つ部屋が照明されている時に部屋の内側から窓ガラスを見る人により観測されるそれに相当するものである。

20

## 【0058】

表 4

	例 8	例 9	例 10	例 11
$R_{L(\text{ext})}$	24	23	25	26
$\lambda(R_{\text{ext}})$	489	497	534	558
$p(R_{\text{ext}})$	7	3	2	5
$R_{L(\text{int})}$	15	11	11	13
$\lambda(R_{\text{int}})$	489	493	503	488
$p(R_{\text{int}})$	5	3	2	4

30

## 【0059】

この情報から次に述べる結論を引き出すことが可能である。表1によれば例3と4の窓ガラスの透過光の主波長は475 ~ 500 nmの範囲にあるので、アミン前駆物質から窒化物層を堆積することは透過光が青色の窓ガラスを得るのを可能にする一方で、例1と2の窓ガラスはアンモニアを基にして得られて、強い黄色の着色(主波長570 ~ 575 nm)を保持している。

40

## 【0060】

更に、本発明により得られる透過光の青色は、それに伴う純度の値 $p(t)$ が小さく、詳しく言うとおよそ5%であって、これは美観上の性質の「ゴール(塩)」の濃淡("whitewashed" shade)を弱めることになる。

## 【0061】

この方法は、湿分、酸素又は残留不純物の量を非常に正確に制御することを必要とせずにガス状前駆物質が周囲圧力及び温度でノズルへ供給されるので、非常に単純なままである。

50

## 【0062】

前駆物質を予備混合することがないことは都合のよい点であって、これは一般的に、堆積反応の前に粉末状の化合物が生成する危険を低減する。

## 【0063】

窒化物層の固有の特性に関しては、本発明によるそれらは、マイクロプローブ分析によれば、アンモニアから得られた層よりも塩素量が多く、それらの効果は予測することができなかった。堆積した窒化物層は極端な純度を有さず且つまたわずかな酸素を含有することができるという事実のためにそれほど好ましくない黄色が得られることを避けながら、透過光のこの非常に美的な青味を帯びた色を得ることを可能にするのは、このより多くの塩素含有量である。しかしながら、本発明による層には検出可能な炭素の痕跡はなく、これは非常に有利なことである。

10

## 【0064】

これらの層はまた少なくともそれらが50nmより厚い場合には伝導率がより高いという事実はより優れた品質を意味し、そしてそのような層が断熱窓ガラス内に取り付けられるとより小さな太陽ファクターの値を得るのを可能にする。

## 【0065】

窒化物層を支持している窓ガラスの光の透過率の値を必要に応じて変更するために窒化物層の厚さを変えることが可能であることは明らかである。とは言うものの、透過光のこの青味を帯びた見かけは、層の厚さをわずかに変える場合には保持され(例3と4参照)、これは非常に有利なことである。しかしながら、選択率すなわち $T_L / T_E$ 比はおおよそ1.20~1.45でほぼ一定のままであり、そのため窓ガラスは、必要な透明性のレベルがどんなものでも、良好な日光保護特性を保持する。

20

## 【0066】

例3、4及び8~11は、透過光の色は実際の窒化物又は酸窒化物層に主として固有のものであることを明らかにする。酸化物の上層のような、他の薄い非吸収層を追加することは、窓ガラスの反射の見かけを適合させながら、透過光のこの青味を帯びた見かけを保持するのを可能にする。例えば、例8~11による上層を有する窓ガラスの透過光の主波長は475~500nmの範囲内のままである。とは言うものの、上層の厚さの関数としての外部反射の見かけは、所望に応じて青(例8)から黄緑(例11)まで変えることができる。

## 【0067】

例5~7は、アンモニアとアミンの比率を変えると、残留塩素の量を変えることも、透過光の色を変えることも可能になり、この色は、アンモニアの比率が高くなると黄色に近づき(例7)、あるいは例6でアミンの比率が高くなると青色に近づく、ということを示す。これもやはり、透過光の見かけの管理された選択を可能にする。残留塩素の量を他のやり方でもって、アミンの形の窒素前駆物質を100%に保ちながら、しかし温度等の如き堆積条件を操作することによって(層に取り入れられる塩素の量は熱分解温度が上昇すると減少する傾向がある)、調節することが可能である、ということにも言及すべきである。

30

## 【0068】

結論として、本発明による方法は、窓ガラスの反射光と透過光の両方の測色を制御する可能性を提供するものであり、且つ実施するのに特に融通性がある。従って、それは、陰極スパッタリングタイプのものよりも簡単で且つ経済的な堆積方法及び条件を使用して金属窒化物層に非常に満足な測色特性を「回復させる」のを可能にする。

40

---

フロントページの続き

(72)発明者 ベルトラン テストユラ  
フランス国, エフ - 9 5 2 0 0 サルセレス, ルユ デュ ドクトゥール ルーベ 7

審査官 時田 稔

(56)参考文献 特開平03 - 126605 (JP, A)  
特開平05 - 124839 (JP, A)  
特開昭62 - 070208 (JP, A)  
特開昭62 - 216943 (JP, A)  
特表平02 - 504612 (JP, A)  
特表昭59 - 502062 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C03C 15/00-23/00