

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7025665号
(P7025665)

(45)発行日 令和4年2月25日(2022.2.25)

(24)登録日 令和4年2月16日(2022.2.16)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 15/04 (2006.01)
C 0 3 C 27/12 (2006.01)
C 0 3 C 17/36 (2006.01)
G 0 2 B 5/26 (2006.01)

B 3 2 B 15/04 B
C 0 3 C 27/12 L
C 0 3 C 17/36
G 0 2 B 5/26

請求項の数 5 (全20頁)

(21)出願番号 特願2019-517523(P2019-517523)
(86)(22)出願日 平成30年4月16日(2018.4.16)
(86)国際出願番号 PCT/JP2018/015648
(87)国際公開番号 WO2018/207555
(87)国際公開日 平成30年11月15日(2018.11.15)
審査請求日 令和3年1月19日(2021.1.19)
(31)優先権主張番号 特願2017-95342(P2017-95342)
(32)優先日 平成29年5月12日(2017.5.12)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 000002200
セントラル硝子株式会社
山口県宇部市大字沖宇部5 2 5 3 番地
(74)代理人 100086232
弁理士 小林 博通
(74)代理人 100092613
弁理士 富岡 潔
(72)発明者 堀江 裕樹
三重県松阪市大口町1 5 1 0 番地 セン
トラル硝子株式会社 硝子研究所内
(72)発明者 加藤 和広
三重県松阪市大口町1 5 1 0 番地 セン
トラル硝子株式会社 硝子研究所内
審査官 増田 亮子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 日射遮蔽部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基材上に、順に、第1誘電体膜、第1金属膜、第2誘電体膜、第2金属膜、第3誘電体膜、第3金属膜、及び第4誘電体膜が積層された低放射膜を有する日射遮蔽部材において、

該第1誘電体膜は、該透明基材の直上にA lがドーブされたケイ素及び窒素を含む誘電体層A、該誘電体層A上にT i及び酸素を含む誘電体層Bを含み、

該誘電体層Aは、A lがドーブされたケイ素を含む窒化物層、又はA lがドーブされたケイ素を含む酸窒化物層であり、

該誘電体層Aの光学膜厚は、1 2 ~ 8 6 n mであり、

該誘電体層Bの光学膜厚は、2 ~ 1 0 0 n mであり、

該第1誘電体膜、該第2誘電体膜、及び該第3誘電体膜は、最上層にZ nの酸化物またはA l、I n、S n及びG aを誘電体全体に対して1 ~ 5 w t %を含むZ n酸化物からなる結晶性誘電体層を有し、

該結晶性誘電体層は、光学膜厚が5 ~ 5 4 n mであり、

該第1金属膜、該第2金属膜、及び該第3金属膜は、直下に該結晶性誘電体層を有するA g膜であり、

該第4誘電体膜は、T i及び酸素を含む誘電体層と、S nがドーブされたZ n酸化物からなる非結晶性誘電体層と、を含む2層以上の膜であり、

該第1金属膜、前記第2金属膜、及び前記第3金属膜の幾何学的膜厚は、合計で3 0 ~ 5

0 nmであり、

該第2金属膜の幾何学的膜厚は、該第1金属膜及び該第3金属膜のそれぞれの幾何学的膜厚に対して1.01～1.55の範囲内となり、

該第1金属膜、該第2金属膜、及び該第3金属膜の上に犠牲金属膜を有し、

該犠牲金属膜は、Ti、NiCr、Nb及びステンレス鋼からなる群から選ばれる少なくとも1つを含むものであることを特徴とする日射遮蔽部材。

【請求項2】

ガラス板が加熱工程を経て加工された加工ガラスにおいて、該ガラス板が請求項1記載の日射遮蔽部材であることを特徴とする加工ガラス。

【請求項3】

前記日射遮蔽部材の低放射膜は、前記第1誘電体膜の光学的膜厚が88～120 nm、前記第2誘電体膜の光学的膜厚が164～190 nm、前記第3誘電体膜の光学的膜厚が145～182 nm、及び前記第4誘電体膜の光学的膜厚が100～123 nmであることを特徴とする請求項2記載の加工ガラス。

【請求項4】

中間樹脂膜を介して2枚以上のガラス板を一体化させた合わせガラスにおいて、該ガラス板のうちの少なくとも1枚として請求項1に記載の日射遮蔽部材を用いることを特徴とする合わせガラス。

【請求項5】

前記日射遮蔽部材の低放射膜は、前記第1誘電体膜の光学的膜厚が57～115 nm、前記第2誘電体膜の光学的膜厚が144～182 nm、前記第3誘電体膜の光学的膜厚が136～182 nm、及び前記第4誘電体膜の光学的膜厚が38～123 nmであることを特徴とする請求項4記載の合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、透明基材上に、Ag膜を3層有する低放射膜が形成された日射遮蔽部材に関し、特に耐熱性を向上させた日射遮蔽部材に関する。

【背景技術】

【0002】

建物や車両の開口部に設けられた窓において、室内での冷暖房の使用を低減させることを目的として、室内へ入射する日射を遮蔽することが可能な日射遮蔽部材が広く利用されている。上記の日射遮蔽部材としては、ガラス板表面に低放射膜を形成した低放射ガラスが広く知られている。

【0003】

前述した低放射膜は、Ag膜と該Ag膜を挟む透明誘電体膜とを積層した積層膜が広く用いられている。特にAg膜を2層使用した低放射膜（例えば、ガラス板の上に順に、第1透明誘電体膜、Ag膜、第2透明誘電体膜、Ag膜、及び第3透明誘電体膜を形成した低放射膜）は高い日射遮蔽機能を有することから、該低放射膜を用いた様々な日射遮蔽部材が検討されていた。

【0004】

前述した日射遮蔽部材は、Ag膜の総膜厚が増える程、日射遮蔽機能が向上する傾向がある。今まではコストと要求される性能との兼ね合いから前述したAg膜を2つ有する低放射膜が妥当だったが、近年、さらなる日射遮蔽機能の向上への要求が高まっており、Ag膜を3つ有する低放射膜について検討がなされている（例えば、特許文献1参照）。

【0005】

ここで、建築用や車両用に用いるガラス板は単板のガラス板の他にも、合わせガラスや曲げガラス、強化ガラス等のように加工された加工ガラスが用いられている。当該加工ガラスは、作製の過程で加熱工程を有する。例えば、合わせガラス作製時の加熱工程では、通常90～150℃程度で加熱を行う。また、曲げガラスを得る為の曲げ加工処理や、強化

10

20

30

40

50

ガラスを得る為の風冷強化処理等の物理強化処理では、一般的に大気中で550～720℃程度で加熱を行う。

【0006】

例えば、特許文献2には、前述したAg膜を3つ有する低放射膜を用いた合わせガラスが提案されている。当該文献の実施例では、ガラス基材上にSnドープZnO（以下「ZnSnO」と記載することもある）／ZnO／Ag／Ti／ZnO／ZnSnO／ZnO／Ag／Ti／ZnO／ZnSnO／ZnO／Ag／Ti／ZnO／ZnSnO、の順に積層した低放射膜を有する日射遮蔽部材と、ガラス板とを用いた合わせガラスが開示されている。

【0007】

また、特許文献3には、Ag膜を3つ有する低放射膜を用いた曲げガラスが提案されている。当該文献の実施例では、ガラス基材上にSi₃N₄／ZnSnO／ZnO／Ag／NiCr／ZnO／Si₃N₄／ZnO／Ag／NiCr／ZnO／Si₃N₄／ZnSnO／ZnO／Ag／NiCr／ZnO／Si₃N₄、の順に積層した低放射膜有する日射遮蔽部材を、640℃で曲げ加工した曲げガラスが開示されている。

【0008】

また、特許文献4には、Ag膜を3つ有する低放射膜を用いた強化ガラスが提案されている。当該文献の実施例では、ガラス基材上にSi₃N₄／ZnO／Ag／Ti／ZnO／Si₃N₄／ZnO／Ag／Ti／ZnO／Si₃N₄／ZnO／Ag／Ti／ZnO／Si₃N₄、の順に積層した低放射膜を有する日射遮蔽部材を、620℃で熱処理した強化ガラスが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【文献】特表2005-516818号公報

特表2010-536707号公報

特表2013-502366号公報

特表2007-512218号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

前述したように、建築用や車両用に用いるガラス板は前述したような加工ガラスが用いられている。また、近年、前述したような低放射膜を有する日射遮蔽部材を加工ガラスに用いることが検討されている。しかし、当該加工ガラスは作製過程で加熱工程を経る。低放射膜内のAg膜は熱によって酸化や凝集しやすいため、加熱工程を経ると微小な欠陥の発生によるヘーズの増加や外観品質の低下等が生じ易い。また、Ag膜の劣化に伴い表面抵抗の増加や日射遮蔽性能の低下などが生じるため、加熱工程によってAg膜が大きく劣化してしまうという問題があった。

【0011】

以上より、本発明では、作製過程に加熱工程を伴う加工ガラスに使用可能な、耐熱性を有する低放射膜を得ることを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記課題に対して本発明者らが鋭意検討を行ったところ、ガラス板の直上にAlドープSi₃N₄（以下「SiAlN」と記載することもある）層を形成し、該SiAlN層の上にTiO₂層を形成した、Ag膜を有する低放射膜であれば、耐熱性を大きく向上させることが可能となることがわかった。

【0013】

すなわち本発明は、透明基材上に、順に、第1誘電体膜、第1金属膜、第2誘電体膜、第2金属膜、第3誘電体膜、第3金属膜、及び第4誘電体膜が積層された低放射膜を有する

10

20

30

40

50

日射遮蔽部材において、該第1誘電体膜は、該透明基材の直上にケイ素及び窒素を含む誘電体層A、該誘電体層A上にチタン及び酸素を含む誘電体層Bを含み、該誘電体層Aの光学膜厚が12～86nmであり、該第1誘電体膜、該第2誘電体膜、及び第3誘電体膜は、最上層に結晶性誘電体層を有し、該結晶性誘電体層は、光学膜厚が5～54nmであり、該第1金属膜、該第2金属膜、及び該第3金属膜は、直下に該結晶性誘電体層を有するAg膜であることを特徴とする日射遮蔽部材である。

【発明の効果】

【0014】

以上より、本発明によって、加熱工程を伴う加工処理が施された加工ガラスに使用可能な耐熱性を有する低放射膜を得ることが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の一実施形態に係る日射遮蔽部材を表す断面模式図である。

【図2】日射遮蔽部材を用いた合わせガラスを表す簡易図である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

1：用語の説明

以下に本明細書の用語について説明する。

【0017】

(各種波長光)

本明細書における「可視光線」は、波長380nm～780nmの範囲の光とする。また、本明細書における「日射遮蔽」とは、波長300nm～2500nmの範囲の光のエネルギーの透過を抑制することを指すものとする。

【0018】

(可視光線透過率、及び各種色調)

可視光線透過率、可視光線の透過色調、及び反射色調について、自記分光光度計（日立製作所製、U-4000）を用いて測定される値を採用する。また、反射色調については、低放射膜が形成されていない透明基材面側（透明基材としてガラス板を使用している際は、「ガラス面側」と記載することもある）と低放射膜が形成された膜面側についてそれぞれ算出するものとする。可視光線透過率は、JIS R3106（1998）に準拠する方法で算出するものとする。また、透過色調及び反射色調はJIS Z8781-4に準拠する方法で、CIE L*a*b*色空間のa*及びb*を算出するものとする。

【0019】

(ヘーズ)

ヘーズについては、ヘーズメーター（スガ試験機、HZ-V3）を用いて測定される値を採用する。また、ヘーズは、JIS K7136（2000）に記載された方法に沿って算出するものとする。

【0020】

(幾何学膜厚)

幾何学膜厚は、一般的に用いられる膜厚と同じ意味であり、単なる膜や層の厚みを示す。幾何学膜厚は、低放射膜と同様の成膜条件で作成した単層の膜厚と基材の搬送速度との積から、該単層を作製する際の成膜速度を求め、該成膜速度を用いて該当する層又は膜の膜厚を算出される値を採用する。

【0021】

(屈折率)

本明細書における「屈折率」は、波長550nmにおける値を指すものとする。また屈折率は、まず低放射膜と同様の条件で単層を作成し、得られた可視光線透過率と可視光線反射率（膜面）とを自記分光光度計（日立製作所製、U-4000）で測定し、得られた値から光学シミュレーション（Reflectance-transmittance法）で算出される値を採用する。

10

20

30

40

50

【0022】

(光学膜厚)

光学膜厚とは、幾何学膜厚と屈折率の積で表される値であり、低放射膜と同様の成膜条件で作成した単層の、波長550nmにおける屈折率と膜厚との積から算出される値を採用する。

【0023】

(低放射膜)

本明細書における「低放射膜」は、透明基材上の膜全体を指すものとする。また、「膜」は1以上の層が積層されたものとし、「層」は境界によって区切られる最小単位であり、層を構成する成分は1種類でも複数種類でもよく、また層内の成分の分布は均一でも不均一でもよい。また、「透明基材上」等の「上」とは、透明基材と接触しても、他の任意の膜や層が介在しているものでもよい。一方で「直上」及び「直下」は、対象となる層や膜と接触し、他の任意の膜や層が介在しないことを示すものとする。また、例えば図1に示したような日射遮蔽部材において、ガラス板G側を「下」、保護層44側を「上」とし、図1の第1誘電体膜10における結晶性誘電体層13や第4誘電体膜40における保護層44のように、膜の中で最も上側にある層を「最上層」と記載することもある。

【0024】

(加工ガラス)

本明細書では、加熱工程を経て加工されたガラス板を「加工ガラス」と記載する。当該加工ガラスとしては、前述したように合わせガラス、曲げガラス、強化ガラス等が挙げられる。上記の「加熱工程」は、温度を特に限定するものではないが、例えば合わせガラスであれば90～150℃程度、曲げガラスや強化ガラスでは550～720℃程度で加熱を行う。また、日射遮蔽部材が加熱工程を経て加工される場合についても「加工ガラス」と記載する。なお、この時、日射遮蔽部材の透明基材はガラス板を用いるものとする。

【0025】

(耐熱性)

本明細書における「耐熱性」は、低放射膜の耐熱性を示すものとする。本明細書の実施例において、低放射膜が形成された日射遮蔽部材を690～700℃で7分間加熱し、加熱後のヘーズが1.5%以下、及び目視での外観評価で低放射膜に欠陥の見られないものを「耐熱性あり」とした。また、好ましくは1.0%以下、更に好ましくは0.5%以下としてもよい。

【0026】

(Zn誘電体)

本明細書では、SnドープZnOを「ZnSnO」と記載する。Znは結晶配列しやすい金属原子であり、酸化物であるZnOは結晶性の誘電体層となる。一方で、ZnO層にSnがドープされたZnSnOは、Snのドープ量が多くなるほど緻密な非結晶状態をとる割合が増え、層全体として非結晶な誘電体層となる。本明細書の「ZnSnO」は非結晶な誘電体層を指すものとする。また、非結晶のZnSnOを得る為には、Snのドープ量を多くする必要がある。例えば、Zn:Sn(重量比)を40:60～80:20としたZnSnターゲットと、酸素ガスを反応性ガスとして用いたスパッタリング成膜によって得る事が可能である。また、この時、得られる誘電体層の組成は $(ZnO)_x(SnO_2)_{1-x}$ (ただし、 $0 < x < 1$)であると考えられるが、本明細書では簡単にZnSnOと記載する。

【0027】

また、本明細書では、AlドープZnOを「ZnAlO」と記載する。当該ZnAlOは結晶性の誘電体である。ZnAlOは誘電体全体に対してAlを1～5wt%含むものであり、誘電体の成分比に影響を与えない程度の含有量であることから、ZnAlOは概ねZn:O=1:1だと考えられる。

【0028】

(Si誘電体)

本明細書では、Alドープ Si_3N_4 を「SiAlN」と記載する。 Si_3N_4 は非結晶性の誘電体層であり、 Si_3N_4 層にAlがドープされたSiAlNも同様に非結晶性の誘電体層である。SiAlNは、例えばAlを1～15wt%ドープされたSiターゲットと、窒素ガスを反応性ガスとして用いて、スパッタリング成膜を行うことで得ることが可能である。SiAlNは誘電体全体に対してAlを1～10wt%含むものであり、誘電体の成分比に影響を与えない程度の含有量であることから、SiAlNは概ね $\text{Si}:\text{N}=3:4$ だと考えられるが、本明細書では簡単にSiAlNと記載する。

【0029】

また、本発明では、Alドープ SiO_2 を「SiAlO」と記載する。 SiO_2 は非結晶性の誘電体層であり、 SiO_2 層にAlがドープされたSiAlOも同様に非結晶性の誘電体層である。SiAlOは、例えばAlを1～15wt%ドープされたSiターゲットと、酸素ガス等を反応性ガスとして用いて、スパッタリング成膜を行うことで得ることが可能である。SiAlOは誘電体全体に対してAlを1～10wt%含むものであり、誘電体の成分比に影響を与えない程度の含有量であることから、SiAlOは概ね $\text{Si}:\text{O}=1:2$ だと考えられるが、本明細書では簡単にSiAlOと記載する。

【0030】

また、本明細書では、Siの酸窒化物を「SiON」と記載する。SiONは非結晶性の誘電体層であり、例えばSiターゲットと、酸素ガスと窒素ガスの混合ガスを反応性ガスとして用いて、スパッタリング成膜を行うことで得ることが可能である。得られる酸窒化物の $\text{Si}:\text{O}:\text{N}$ の比は、所望の屈折率に合わせて適宜選択すればよい。酸窒化物の屈折率は、反応性ガスの比率に応じて、酸化物の屈折率と窒化物の屈折率との範囲内となる。例えば SiO_2 の屈折率は1.46程度、 Si_3N_4 の屈折率は2.03程度であり、当該酸窒化物の屈折率は反応性ガスの混合比に応じて1.53～2.03の範囲内となる。

【0031】

また、本明細書では、AlをドープしたSiの酸窒化物を「SiAlON」と記載する。SiAlONは非結晶性の誘電体層であり、誘電体全体に対してAlを1～10wt%含む。SiAlONは、例えばAlを1～15wt%ドープされたSiターゲットと、酸素ガスと窒素ガスの混合ガスを反応性ガスとして用いて、スパッタリング成膜を行うことで得ることが可能である。得られる酸窒化物の $\text{Si}:\text{O}:\text{N}$ の比は、所望の屈折率に合わせて適宜選択すればよい。酸窒化物の屈折率は、反応性ガスの比率に応じて、酸化物の屈折率と窒化物の屈折率の範囲内となる。例えば、本明細書の実施例においては、Alを10wt%含むSiターゲットを用いて、 O_2 ガス： N_2 ガス（体積比）＝1：7で混合した混合ガスを用いて誘電体層を形成したところ、屈折率が1.82のSiAlON層が得られた。なお、同様のターゲットを用いた酸化物（SiAlO）の屈折率は1.53、窒化物（SiAlN）の屈折率は2.03となった。

【0032】

2：日射遮蔽部材

本発明の日射遮蔽部材は、透明基材上に、順に、第1誘電体膜、第1金属膜、第2誘電体膜、第2金属膜、第3誘電体膜、第3金属膜、及び第4誘電体膜が積層された低放射膜を有する日射遮蔽部材において、該第1誘電体膜は、該透明基材の直上にケイ素及び窒素を含む誘電体層A、該誘電体層A上にチタン及び酸素を含む誘電体層Bを含み、該誘電体層Aの光学膜厚が12～86nmであり、該第1誘電体膜、該第2誘電体膜、及び第3誘電体膜は、最上層に結晶性誘電体層を有し、該結晶性誘電体層は、光学膜厚が5～54nmであり、該第1金属膜、該第2金属膜、及び該第3金属膜は、直下に該結晶性誘電体層を有するAg膜であることを特徴とする。

【0033】

本発明の日射遮蔽部材について、以下図1を参照しながら説明する。なお、本発明は図1に限定されるものではない。

【0034】

（日射遮蔽部材55）

10

20

30

40

50

日射遮蔽部材 55 は、上記の第 1 誘電体膜 10～第 4 誘電体膜 40 までの低放射膜 50 と、該低放射膜 50 が形成された透明基材とを指すものである。また、本発明は低放射膜 50 の耐熱性を向上させたものであり、加熱処理を行って前述した加工ガラスとして用いることが可能である。

【0035】

また、本発明の日射遮蔽部材 55 は、前述した加工ガラスとして用いる他に、建物や車両の窓材として使用することが可能であり、特に建物用や車両用の窓ガラスとして用いるのが好適である。建物用の窓ガラスとして用いる場合は、該日射遮蔽部材 55 を単板で窓枠に組み込んだり、該日射遮蔽部材 55 を複層ガラスの部材として用いたりすることが可能である。また、例えば車両用の窓ガラスとして該日射遮蔽部材 55 を用いる際は、曲げ加工や合わせ加工、強化加工が不要な場合のドアガラスやルーフガラス、リヤガラス等として用いることが可能である。

10

【0036】

(透明基材)

透明基材は低放射膜 50 を形成する板状の基材であり、本明細書においては、「透明基材」を厚み 2 mm における可視光線透過率が 80 % 以上となる基材としてもよい。なお、図 1 では透明基材としてガラス板 G を用いているが、これに限定されるものではない。また、ガラス板 G は特に限定するものではなく、汎用的なフロート板ガラスや着色ガラス、化学強化ガラス、風冷強化ガラス等を用いても良い。

20

【0037】

(金属膜)

金属膜は Ag 膜であり、透明基材側から順に、第 1 金属膜 1、第 2 金属膜 2、及び第 3 金属膜 3 とする。金属膜の幾何学的膜厚の合計値を 30～50 nm とすることによって、良好な日射遮蔽性能とすることが可能であるため好ましい。上記膜厚の合計値が 50 nm を超えると、日射遮蔽性能は良好になるが、斜めから見た時の反射色に赤味を呈しやすくなる。また、30 nm 未満だと、日射遮蔽性能が不十分になりやすい。

【0038】

また、第 2 金属膜 2 を最も厚くし、他の金属膜に対する厚みの比を 1.01～1.55 の範囲内とすることによって、日射遮蔽性能を損なうことなく可視光線透過率を向上させることが可能であることから好ましい。また、1.01 未満、及び 1.55 を超えると可視光線透過率が不十分になる場合がある。

30

【0039】

金属膜は、Ag を 90～100 wt % 含む金属膜を用いるものとする。また、Ag 膜は熱や酸素等によって劣化しやすいため、耐熱性や化学的耐久性を向上させる目的で、膜中に Pd、Au、Pt、Ti、Al、Cu、Cr、Mo、Nb、Nd、Bi 及び Ni 等を含んでもよい。

【0040】

本発明の第 1 金属膜 1、第 2 金属膜 2、及び第 3 金属膜 3 は、それぞれ第 1 誘電体膜 10、第 2 誘電体膜 20、及び第 3 誘電体膜 30 の直上に形成される。後述する各誘電体膜 10、20、30 は、最も上の層に結晶性誘電体層 13、23、33 を有するため、当該結晶性誘電体層 13、23、33 の直上に Ag 膜を形成することによって、Ag 膜の結晶性を向上させることが可能となる。加熱工程の際に生じる Ag の凝集等の劣化は、元々の Ag 膜が有する微小な欠陥に由来する場合があるため、Ag 膜の結晶性を向上させることによって、耐熱性を向上させることが可能である。

40

【0041】

(犠牲金属膜 4)

上記の各金属膜は、直上に犠牲金属膜 4 を形成するのが好ましい。犠牲金属膜 4 は、金属膜の上に各誘電体膜を形成する際、露出した状態の金属膜の直上に各誘電体膜 20、30、40 を形成すると、該金属膜が酸素等により劣化してしまうことがあるため、この金属膜を保護する事を目的としたものである。犠牲金属膜 4 としては、加熱工程で著しい劣化

50

の生じない材料を用いるのが好ましく、例えば、Ti、NiCr、Nb及びステンレス鋼からなる群から選ばれる少なくとも1つを含むものであることが好ましい。また、該犠牲金属膜4は最終的に酸化や窒化によって透明になるものを用いると、可視光線透過率を必要以上に損なわずに済むため好適である。なお、本明細書において、上記の「ステンレス鋼」とは、Fe、Cr、及びNiが混合したものであり、以下「SUS」と記載することもある。上記の3成分の含有量は適宜選択されればよいが、例えばFeを50～80wt%、Crを10～25wt%、Niを0～20wt%含有するとしてもよい。

【0042】

犠牲金属膜4の膜厚は特に限定するものではないが、通常幾何学膜厚で1～5nm程度あればよい。また、犠牲金属膜4とその上の誘電体膜との間に別の膜が介在してもよいが、各犠牲金属膜4の直上に、第2誘電体膜20、第3誘電体膜30、及び第4誘電体膜40をそれぞれ設けるのが好適である。

【0043】

(第1誘電体膜10)

第1誘電体膜10は、透明基材の直上に設けられる誘電体の膜であり、該第1誘電体膜10は、該透明基材の直上にケイ素及び窒素を含む誘電体層A11、該誘電体層A上にチタン及び酸素を含む誘電体層B12を含み、最上層に結晶性誘電体層13を有する膜である。膜厚は特に限定するものではないが、例えば光学膜厚で57～126nmの範囲内とするのが好ましい。

【0044】

また、第1誘電体膜10は、誘電体層A11と誘電体層B12との間や、誘電体層B12と結晶性誘電体層13との間に、任意の層が介在してもよい。ただし、本発明者らが検討を行った結果、誘電体層B12の直上に誘電体層A11と同様の、SiとNを含有する誘電体層を形成すると、耐熱性が大きく劣化することがわかった。従って、該誘電体層B12の直上に、SiとNを含有する誘電体層は使用しないのが望ましい。

【0045】

(誘電体層A11)

上記の誘電体層A11は、透明基材の表面に形成されるケイ素及び窒素を含む誘電体の層であり、特に透明基材としてガラス板Gを用いた際に、ガラス板Gのパッシベーション層として機能するものである。加熱環境下において、ガラス板Gからアルカリ金属等が誘電体膜内へ拡散し、該拡散成分が金属膜まで到達するとAgが劣化してしまうという問題がある。上記の誘電体層A11をガラス板Gの直上に用いると、本発明の実施例で示したように、690～700℃で加熱した場合であってもAgの劣化を抑制可能であることがわかった。当該誘電体層A11の材料としては、ケイ素を含む窒化物層、又はケイ素を含む酸窒化物層を用いるのが好ましく、例えばSi₃N₄、SiAlN、SiON、SiAlON等を用いるのが好ましい。

【0046】

誘電体層A11の光学膜厚は12～86nmとする。本発明者らが検討を行ったところ、12nm未満、及び86nmを超えると、690～700℃程度で加熱を行った後、ヘーズや表面抵抗の値が高くなってしまうことがわかった。12nm未満の場合は、透明基材からのアルカリ金属等の拡散を十分に抑制することができず、また86nmを超える場合は、層自体の内部応力や焼成時の熱応力が大きくなってしまい、クラックが発生しやすくなる。クラックが生じるとパッシベーション層として十分な機能を果たすことが出来なくなり、Ag膜の劣化や該誘電体層A11自体のヘーズが生じることがある。好ましくは、16～82nm、より好ましくは18～72nmとしてもよい。

【0047】

(誘電体層B12)

上記の誘電体層B12は、チタン及び酸素を含む誘電体の層であり、耐熱性を向上させる機能を有する。例えば、誘電体層B12としてTiO₂を用いるのが好ましい。また、Tiに対してSi、Al、Zn、In、Sn、Nb、Zr又はTaを0.1～30wt%ド

10

20

30

40

50

ープしたTi酸化物を用いてもよい。

【0048】

誘電体層B12は、光学膜厚で2～100nmとするのが好ましい。2nm未満だと耐熱性を向上させる機能が不十分となりやすく、一方で100nmを超えると加熱工程の後にヘーズが悪化してしまう場合がある。また、好ましくは12～62nmとしてもよい。

【0049】

(結晶性誘電体層13)

上記の結晶性誘電体層13は、第1金属膜1のAg膜の形成時にAgの結晶成長を促進させるものである。Agが結晶成長することによって、各種光学特性をより向上させることが可能となる。また結晶性のよいAg膜は、焼成時に劣化の起因となりうる欠陥が少ないため、耐熱性が向上しやすい。

【0050】

結晶性誘電体層13としては、Znを含む誘電体を用いることが可能であり、例えばZnの酸化物が挙げられる。また、Al、In、Sn及びGaを、誘電体全体に対して1～5wt%含むZnの酸化物であってもよい。また、該結晶性誘電体層13は、光学膜厚で5～54nmとする。5nm未満ではAgの結晶成長を促進させる効果が不十分になりやすく、また、54nmを超えると結晶性誘電体層13中に結晶粒界が存在することがあり、該結晶粒界から各種ガスや水分が浸入して第1金属膜1を劣化させてしまうことがあるため、加熱工程後に欠陥や凝集が発生する起点となることがある。

【0051】

(第2誘電体膜20、第3誘電体膜30)

第2誘電体膜20は、第1金属膜1上に形成される誘電体膜であり、主に可視光線の透過率や反射率、反射色調等に影響を及ぼす。膜厚は所望の光学特性に応じて選択されればよく、特に限定するものではないが、例えば光学膜厚で144～190nmの範囲内とするのが好ましい。

【0052】

第3誘電体膜30は、第2金属膜2上に形成される誘電体膜であり、第2誘電体膜20と同様に、主に可視光線の透過率や反射率、反射色調等に影響を及ぼす。膜厚は所望の光学特性に応じて選択されればよく、特に限定するものではないが、例えば光学膜厚で136～182nmの範囲内とするのが好ましい。

【0053】

第2誘電体膜20及び第3誘電体膜30は、第1誘電体膜10と同様に、最上層に結晶性誘電体層23、33を有する。また、当該結晶性誘電体層23、33は、前述した第1誘電体膜10の結晶性誘電体層13と同様の種類の誘電体を用いればよく、光学膜厚をそれぞれ5～54nmとする。

【0054】

また、第2誘電体膜20及び第3誘電体膜30は、上記の結晶性誘電体層22、23の他にも、各金属膜の屈折率と異なる屈折率を有する誘電体を用いてもよく、誘電体層の種類は特に限定されるものではない。例えば、Al、Sn、又はGa等をドーブしたZnO、In₂O₃、Sn又はZn等をドーブしたIn₂O₃、及びTiO₂等の屈折率が2.0前後の誘電体を用いることが可能である。また、特にZnSnOは緻密な膜構造を有することが知られており、金属膜を劣化させるガスや水分に対するバリア性に優れていることから、好適に使用することが可能である。

【0055】

(第4誘電体膜40)

前記第4誘電体膜40は、第3金属膜3上に形成される誘電体膜であり、主に耐熱性や透過色調、反射色調等に影響を及ぼす膜である。第4誘電体膜40は、前記第2誘電体膜20等と同様に、各金属膜の屈折率と異なる屈折率を有する誘電体を用いればよく、特に限定されるものではない。膜厚は所望の光学特性に応じて選択されればよく、特に限定するものではないが、例えば光学膜厚で38～123nmの範囲内とするのが好ましい。

【0056】

また、該第4誘電体膜40は、チタン及び酸素を含む誘電体層と、亜鉛及び酸素を含む非結晶性誘電体層と、を含む2層以上の膜とするのが好ましい。チタン及び酸素を含む誘電体層は、低放射膜50の機械的耐久性や耐熱性を向上させたり、反射防止効果により可視光透過率を高めたりできるため好ましい。また、亜鉛及び酸素を含む非結晶性誘電体層は緻密な膜であり、下層の金属膜への酸素の拡散を防ぐことができるため、耐熱性を向上させることが可能である。また、該非結晶性誘電体層の上に、上記のチタン及び酸素を含む誘電体層を用いるのが好ましい。

【0057】

上記のチタン及び酸素を含む誘電体層としては、例えば TiO_2 が挙げられ、膜厚は特に限定するものではないが、例えば光学膜厚で2～100nmとしてもよい。また、上記の亜鉛及び酸素を含む非結晶性誘電体層としては、例えば $ZnSnO$ が挙げられ、膜厚は特に限定するものではないが、例えば光学膜厚で20～102nmとしてもよい。

【0058】

また、第4誘電体膜40は、低放射膜50の最上層を含む膜であり、最上層に保護層44を有するのが好ましい。保護層44は低放射膜50の表面からの酸素等を防いで内部の金属膜が劣化するのを抑制する層である。例えば TiO_2 や SiO_2 、 $SiAlO$ 等の誘電体層を用いる事が可能である。

【0059】

3：日射遮蔽部材の製造方法

本発明の日射遮蔽部材55の低放射膜50は、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法やイオンプレーティング法等で形成することが可能である。また、生産性、均一性を確保しやすいという点でスパッタリング法が適している。以下にスパッタリング法を用いて形成する方法を記載する。なお、本発明は以下の製造方法に限定されるものではない。

【0060】

スパッタリング法による低放射膜50の形成は、各層の材料となるスパッタリング用のターゲットが設置された装置内を、透明基材を搬送させながら行う。装置内には層形成を行う真空チャンバーが設けられており、真空チャンバー内に上記のターゲットが設置された状態でスパッタリング時に用いる雰囲気ガスが導入され、該ターゲットに負の電位を印加することにより装置内にプラズマを発生させてスパッタリングを行う。

【0061】

また、所望の膜厚を得る方法はスパッタリング装置の形式によって異なるため特に限定しないが、ターゲットへの投入電力や導入ガス条件の調整により、層の形成速度を変化させることで所望の膜厚とする方法や、基板の搬送速度を調節することで所望の膜厚とする方法などが広く用いられている。

【0062】

前記誘電体膜10、20、30、40を形成する場合、使用するターゲットはセラミックターゲット、金属ターゲット、どちらを用いても構わない。いずれにおいても使用する雰囲気ガスのガス条件は特に限定するものでなく、例えばArガス、 O_2 ガス、及び N_2 ガス等から目的とする層に応じたガス種、混合比を適宜決めれば良い。また、真空チャンバーに導入するガスとして、Arガス、 O_2 ガス、 N_2 ガス以外の任意の第3成分を含んでも良い。

【0063】

金属膜1、2、3を形成する場合、使用するターゲットにはAgターゲット又はAg合金ターゲットを用いる。この時導入する雰囲気ガスにはArガスを用いるのが好ましいが、Agの光学特性を損なわない程度であれば異なる種類のガスを混合してもよい。

【0064】

犠牲金属膜4を形成する場合、使用するターゲットは適宜選択すればよく、導入する雰囲気ガスにはAr等の不活性ガスを用いればよい。

【0065】

プラズマ発生源には直流（DC）電源、交流（AC）電源、及び交流と直流を重畳した電源等、いずれも用いられるが、誘電体の層を形成する際にアーキングなどの放電異常が生じやすい場合は、直流電源にパルス印加したDCパルス電源又は交流電源を用いるのが好ましい。

【0066】

4：好適な実施形態

本発明の日射遮蔽部材55は、加熱工程を経ても低放射膜50内のAg膜の著しい劣化を抑制可能であることから、合わせガラス、曲げガラス、及び強化ガラス等の加工ガラスとして好適に用いることができる。また、加熱工程の後も可視光線透過率を70%以上とすることが可能である為、得られる加工ガラスの視認性を大きく損なわないと考えられる。以下に本発明の好適な実施形態について記載する。なお、当該実施形態についての記載のうち、前述した「1：用語の説明」～「3：日射遮蔽部材の製造方法」と重複する内容については、記載を省略した。

【0067】

本発明の好適な実施形態のひとつは、ガラス板が加熱工程を経て加工された加工ガラスにおいて、該ガラス板を日射遮蔽部材55とした加工ガラスである。当該加工ガラスとしては、例えば前述した強化ガラス、曲げガラス、及び合わせガラス等が挙げられる。上記の通り、日射遮蔽部材55は、透明基材上に、順に、第1誘電体膜10、第1金属膜1、第2誘電体膜20、第2金属膜2、第3誘電体膜30、第3金属膜3、及び第4誘電体膜40が積層された低放射膜50を有し、該第1誘電体膜10は、該透明基材の直上にケイ素及び窒素を含む誘電体層A11、該誘電体層A11上にチタン及び酸素を含む誘電体層B12を含み、該誘電体層A11の光学膜厚が12～86nmであり、該第1誘電体膜10、該第2誘電体膜20、及び第3誘電体膜30は、最上層に結晶性誘電体層23を有し、該結晶性誘電体層23は、光学膜厚が5～54nmであり、該第1金属膜1、該第2金属膜2、及び該第3金属膜3は、直下に該結晶性誘電体層23を有するAg膜であることを特徴とする。当該形態では、該日射遮蔽部材55の透明基材としてガラス板Gを用いる。

【0068】

上記の加工ガラスは、前述した日射遮蔽部材55と同様に建築用や車両用の窓ガラスとして用いることが可能である。建築用の窓ガラスとして用いる場合は、合わせガラスや強化ガラスを窓枠に組み込んで使用したり、これらの加工ガラスを複層ガラスの部材として使用したりするのが好ましい。また、車両用の窓ガラスとして用いる場合は、強化ガラスや曲げガラスを車両のドアガラスやルーフガラス、リヤガラス等として用いることが可能である。また、合わせガラスは上記の車両用の窓ガラスの他に、ウィンドシールドとして用いることが可能である。

【0069】

上記の加工ガラスを得る際、加熱温度は目的とする加工ガラスに応じて適宜選択すれば良い。具体的には、日射遮蔽部材55を加熱用の炉やオートクレーブ等の公知の加熱装置を用いて加熱し、加熱後に徐冷又は急冷を行うことによって、各種加工ガラスを得る。

【0070】

また、上記の加工ガラスが強化ガラスのとき、該強化ガラスは、例えば日射遮蔽部材55を風冷強化や化学強化等の処理を行うことによって得ることが可能である。

【0071】

また、上記の加工ガラスが曲げガラスのとき、該曲げガラスは、例えば加熱炉で550℃～700℃の軟化点近くまで日射遮蔽部材55を加熱し、自重曲げ法やプレス曲げ法等によって曲げ加工を施すことによって得ることが可能である。

【0072】

また、上記加工ガラスの前記日射遮蔽部材55の低放射膜50は、第1誘電体膜10の光学的膜厚が88～120nm、第2誘電体膜20の光学的膜厚が164～190nm、第3誘電体膜30の光学的膜厚が145～182nm、及び第4誘電体膜40の光学的膜厚が100～123nmであるのが好ましい。各誘電体膜の膜厚を上記の範囲内とすること

によって、日射遮蔽部材 55 のガラス板 G の厚みが 2 mm のときの、 $CIE L^*a^*b^*$ 色空間に準拠して得られる透過光及び反射光の、 a^* 及び b^* の絶対値を 10 以下とし、かつ焼成後のヘーズ値を 0.5 % 以下とすることが可能となる。

【0073】

また、本発明の好適な実施形態のひとつは、2 枚以上のガラス板を中間樹脂膜を介して一体化させた合わせガラスにおいて、該ガラス板のうちの少なくとも 1 枚として、日射遮蔽部材 55 を用いた合わせガラスである。上記の通り、日射遮蔽部材 55 は、透明基材上に、順に、第 1 誘電体膜 10、第 1 金属膜 1、第 2 誘電体膜 20、第 2 金属膜 2、第 3 誘電体膜 30、第 3 金属膜 3、及び第 4 誘電体膜 40 が積層された低放射膜 50 を有し、該第 1 誘電体膜 10 は、該透明基材の直上にケイ素及び窒素を含む誘電体層 A11、該誘電体層 A11 上にチタン及び酸素を含む誘電体層 B12 を含み、該誘電体層 A11 の光学膜厚が 12 ~ 86 nm であり、該第 1 誘電体膜 10、該第 2 誘電体膜 20、及び第 3 誘電体膜 30 は、最上層に結晶性誘電体層 23 を有し、該結晶性誘電体層 23 は、光学膜厚が 5 ~ 54 nm であり、該第 1 金属膜 1、該第 2 金属膜 2、及び該第 3 金属膜 3 は、直下に該結晶性誘電体層 23 を有する Ag 膜であることを特徴とする。該日射遮蔽部材 55 は前記強化ガラスや前記曲げガラスの形態であってもよく、上記の中間樹脂膜としては、一般的によく用いられている PVB や EVA を用いるのが好ましい。

【0074】

本発明の日射遮蔽部材 55 を用いて合わせガラスを作製する場合、オートクレーブを用いて加熱・加圧処理を行うことが好ましい。この時の作製条件は特に限定するものではないが、例えば加熱温度を 90 ~ 150 °C、圧力を $1.03 \times 10^6 \text{ Pa} / \text{m}^2 \sim 1.27 \times 10^6 \text{ Pa} / \text{m}^2$ としてもよい。

【0075】

また、上記合わせガラスの該日射遮蔽部材 55 の低放射膜 50 は、第 1 誘電体膜 10 の光学膜厚が 57 ~ 115 nm、第 2 誘電体膜 20 の光学膜厚が 144 ~ 182 nm、第 3 誘電体膜 30 の光学膜厚が 136 ~ 182 nm、及び第 4 誘電体膜 40 の光学膜厚が 38 ~ 123 nm であることが好ましい。各誘電体膜の膜厚を上記の範囲内とすることによって、ガラス板 1 枚あたりの厚みが 2 mm のときの、 $CIE L^*a^*b^*$ 色空間に準拠して得られる透過光及び反射光の、 a^* 及び b^* の絶対値を 10 以下とすることが可能となる。また、さらに好ましくは、第 1 誘電体膜 10 の光学膜厚を 57 ~ 100 nm としてもよく、第 3 誘電体膜 30 の光学膜厚を 140 ~ 170 nm としてもよく、第 4 誘電体膜 40 の光学膜厚を 60 ~ 123 nm としてもよい。各誘電体膜の膜厚を上記の範囲内とすることによって、ガラス板 1 枚あたりの厚みが 2 mm のときの、 $CIE L^*a^*b^*$ 色空間に準拠して得られる透過光及び反射光の、 a^* の値を -10 以上、1 未満、 b^* の値を -10 以上、5 以下とすることが可能となる。

【実施例】

【0076】

1：低放射膜の形成

以下に本発明の実施例及び比較例を示す。実施例及び比較例の低放射膜の構成を表 1 に示した。また、「ZnSnO-30」「ZnSnO-50」とは、それぞれ Sn を 30 wt %、50 wt % ドープされた Zn ターゲットと、酸素ガスを反応性ガスとして用いて、スパッタリング成膜を行うことで得た非結晶性の誘電体層であることを示すものである。いずれも厚み 2 mm のソーダライムガラス上に、マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜を行った。なお、表に記載していないが、実施例 1 ~ 24、及び比較例 1 ~ 8 は、各金属膜の直上に Ti の犠牲金属膜を幾何学的膜厚で 2.8 nm、比較例 9 は金属膜上に Ti の犠牲金属膜を幾何学的膜厚で 5.5 nm、それぞれ形成した。

【0077】

各層はガラス板の搬送速度を調整する事により所望の膜厚を得た。また、上記の搬送速度は予め単層膜を形成し、膜の種類ごとに算出した速度を使用した。なお、いずれの実施例及び比較例においてもガラス板及び膜は、成膜時にスパッタリングに由来してガラス板及

び膜の温度が上昇する場合を除いて、特に加熱は行わなかった。

【 0 0 7 8 】

まず、ガラス板 G を基材ホルダーに保持させ、各真空チャンバー内に所望のターゲットを設置した。該ターゲットは裏側にマグネットが配置されている。次に、真空チャンバー内を真空ポンプによって排気した。

【 0 0 7 9 】

次に誘電体層や金属膜を表 2 に記載した条件を用いてガラス板 G 上に順に成膜した。スパッタリング用ターゲットに電源ケーブルを用いて D C 電源又は D C パルス電源より電力を投入した。この時、真空ポンプを連続的に稼働させながら、真空チャンバー内にアルゴンガス、酸素ガス、窒素ガスを導入し、真空チャンバー内の圧力が表 2 に記載した値となるよう調節した。尚、圧力は隔膜真空計を用いて測定した。

【 0 0 8 0 】

10

20

30

40

50

【表 1】

膜構成	() 内は膜厚/nm
実施例1	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)
実施例2	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (27)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(15)/ZnSnO-50(124)/ZnAlO(26)/Ag(12)/ZnSnO-50(96)/TiO ₂ (12)
実施例3	G/SiAlN(20)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)/ZnAlO(24)
実施例4	G/SiAlN(71)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(77)/TiO ₂ (37)
実施例5	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (2-5)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(77)/TiO ₂ (37)
実施例6	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (12)/ZnO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)/ZnO(24)
実施例7	G/SiAlN(18)/TiO ₂ (27)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(15)/ZnSnO-30(124)/ZnAlO(26)/Ag(12)/ZnSnO-30(96)/TiO ₂ (4-9)
実施例8	G/SiAlON(36)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)
実施例9	G/SiAlON(73)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)
実施例10	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnO(39)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(39)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(39)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (20)
実施例11	G/SiAlN(35)/TiO ₂ (52)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(133)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(41)/TiO ₂ (12)
実施例12	G/SiAlN(58)/ZnSnO-30(31)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(77)/TiO ₂ (37)
実施例13	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnO(9-8)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(9-8)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(9-8)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (20)
実施例14	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnO(49)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(49)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(49)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (20)
実施例15	G/SiAlN(81)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)
実施例16	G/SiAlN(81)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(77)/TiO ₂ (37)
実施例17	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (98)/ZnO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)/ZnAlO(24)
実施例18	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (1-2)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)/ZnAlO(24)
実施例19	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (148)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)/ZnAlO(24)
実施例20	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/TiO ₂ (31)
実施例21	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnO(26)/Ag(16)/ZnSnO-50(158)/ZnO(26)/Ag(20)/ZnSnO-50(141)/ZnO(26)/Ag(15)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (20)
実施例22	G/SiAlN(18)/TiO ₂ (22)/ZnO(27)/Ag(13)/ZnSnO-30(131)/ZnO(27)/Ag(15-3)/ZnSnO-30(123)/ZnO(27)/Ag(12)/ZnSnO-30(48)/TiO ₂ (37)
実施例23	G/SiAlN(26)/TiO ₂ (27)/ZnO(27)/Ag(15-7)/ZnSnO-30(139)/ZnO(27)/Ag(16-1)/ZnSnO-30(123)/ZnO(27)/Ag(12)/ZnSnO-30(52)/TiO ₂ (37)
実施例24	G/SiAlN(26)/TiO ₂ (21)/ZnO(27)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnO(27)/Ag(15)/ZnSnO-50(124)/ZnO(27)/Ag(12)/ZnSnO-50(96)/TiO ₂ (25)
比較例1	G/SiAlN(10)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)
比較例2	G/SiAlN(58)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(77)/TiO ₂ (12)/ZnAlO(24)
比較例3	G/SiAlN(58)/TiO ₂ (49)/ZnO(59)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(59)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(59)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (20)
比較例4	G/SiAlON(9)/TiO ₂ (49)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-50(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (37)
比較例5	G/SiAlO(7-6)/TiO ₂ (49)/ZnO(26)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(26)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)
比較例6	G/SiAlO(23)/TiO ₂ (49)/ZnO(26)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(26)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)
比較例7	G/SiAlO(46)/TiO ₂ (49)/ZnO(26)/Ag(14)/ZnSnO-50(158)/ZnO(26)/Ag(17)/ZnSnO-50(141)/ZnO(26)/Ag(13)/ZnSnO-50(77)/TiO ₂ (12)
比較例8	G/TiO ₂ (49)/SiAlN(58)/ZnAlO(26)/Ag(11)/ZnSnO-30(158)/ZnAlO(26)/Ag(13)/ZnSnO-30(141)/ZnAlO(26)/Ag(10)/ZnSnO-30(77)/TiO ₂ (37)
比較例9	G/SiAlN(36)/ZnAlO(34)/Ag(15)/ZnAlO(59)/SiAlN(108)

【0081】

10

20

30

40

【表 2】

形成される膜	SiAlN	SiAlON	SiAlO	TiO ₂	ZnAlO	ZnO	Ag	Ti	ZnSn0-50	ZnSn0-30
ターゲット	Si (Al:10wt%)	Si (Al:10wt%)	Si (Al:10wt%)	Ti	Zn (Al:2wt%)	Zn	Ag	Ti	ZnSn (Sn:50wt%)	ZnSn (Sn:30wt%)
電源種	DCパルス 電源	DCパルス 電源	DCパルス 電源	DCパルス 電源	DC電源	DC電源	DC電源	DC電源	DCパルス 電源	DCパルス 電源
投入電力/W	2070	2070	2080	3050	1100	1100	300	328	1100	1100
アルゴンガス 導入量/sccm	20	20	20	40	20	10	45	80	10	10
酸素ガス導入 量/sccm	0	5	40	40	40	50	0	0	50	50
窒素ガス導入 量/sccm	40	35	0	0	0	0	0	0	0	0
圧力/Pa	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4
屈折率	2.03	1.82	1.53	2.46	1.97	1.99	-	-	2.04	2.02

【0082】

2：各種評価

上記の実施例及び比較例で得られた各日射遮蔽部材を、700℃に保持したマuffle炉中に入れ、7分経過後に取出し、大気中で室温まで徐冷した。徐冷後に取り出し、以下の方法で低放射膜の評価を行い、得られた結果を表3へ示した。

【0083】

(耐熱性)

ヘーズメーター（スガ試験機、HZ-V3）を用いて、JIS K7136（2000）に記載された方法に沿ってヘーズ値を測定した。また、目視による膜面の外観評価を行い、

結果を表3に記載した。なお、表3では、粒子状や線状の欠陥が目視確認出来る場合や、膜面に白いモヤ状の欠陥が見える場合は「×」、粒子状や線状の欠陥は見られないが可視光を照射すると薄くモヤ状の欠陥が見られる場合は「○」、前述したいずれの欠陥も確認できない場合は「◎」とした。

【0084】

(光学特性)

各日射遮蔽部材の可視光線透過率をJIS R3106(1998)に準拠する方法で測定した。また、透過光及び反射光(膜面反射、及びガラス面反射)について、JIS Z8781-4に準拠する方法で、CIE L*a*b*色空間のa*及びb*を算出した。なお、実施例17については、透過光の可視光線透過率、a*及びb*の測定を行わなかった。

【0085】

【表3】

	膜厚合計 nm				耐熱性		透過光			膜面反射		ガラス面反射	
	第1誘電体膜	第2誘電体膜	第3誘電体膜	第4誘電体膜	ヘーズ(%)	外観	可視光線透過率(%)	a*	b*	a*	b*	a*	b*
実施例1	134	184	167	114	0.2	◎	73.7	1	5	3	-18	3	-18
実施例2	111	167	151	108	0.2	◎	72.7	-4	-1	-4	8	-8	6
実施例3	96	184	167	138	0.4	○	73.2	-4	3	16	-17	17	-17
実施例4	147	184	167	114	0.7	○	72.9	3	3	-10	-11	-8	-13
実施例5	87	184	167	114	0.5	○	69.9	-2	4	16	-15	17	-17
実施例6	97	184	167	113	0.1	○	73.9	0	1	4	-7	4	-8
実施例7	72	167	151	101	0.7	○	74.0	-1	-4	-16	14	-18	13
実施例8	112	184	167	114	0.5	◎	73.1	-2	1	9	-9	10	-9
実施例9	148	184	167	114	0.8	○	70.9	-1	2	2	-10	6	-11
実施例10	146	197	180	97	0.4	○	72.6	0	26	19	-52	20	-50
実施例11	113	159	167	53	0.9	○	75.5	-4	-1	9	-4	11	-3
実施例12	164	184	167	114	0.9	○	72.2	5	3	-15	-10	-13	-12
実施例13	117	167	151	97	0.3	○	67.6	-6	-2	7	5	-5	4
実施例14	156	207	190	97	0.9	○	66.7	1	39	15	-53	19	-53
実施例15	157	184	167	114	0.4	○	71.1	3	6	-6	-15	-4	-17
実施例16	157	184	167	114	0.8	○	71.0	4	3	-11	-12	-13	-10
実施例17	183	184	167	113	0.2	◎	—	—	—	-12	-22	-11	-23
実施例18	86	184	167	113	1.0	○	71.0	1	-1	-3	4	-1	1
実施例19	232	184	167	113	1.3	○	65.4	9	7	-30	-6	-26	-9
実施例20	134	184	167	31	0.5	○	76.2	-4	16	22	-35	22	-37
実施例21	133	184	167	97	0.2	○	72.5	-2	24	28	-50	26	-51
実施例22	67	158	150	85	0.3	◎	72.8	3	0	-23	8	-23	5
実施例23	80	166	150	89	0.5	◎	72.6	5	0	-27	4	-25	3
実施例24	74	168	151	121	0.3	◎	71.6	2	-3	-23	16	-25	13
比較例1	86	184	167	114	16.3	×	61.9	-6	3	23	-13	13	-2
比較例2	84	184	167	113	2.1	×	67.2	-3	-3	5	-2	7	-4
比較例3	166	216	200	97	1.8	×	58.4	2	45	7	-46	13	-51
比較例4	85	184	167	114	3.6	×	67.0	-2	4	15	-11	10	-9
比較例5	83	184	167	90	2.1	×	70.8	1	4	-8	-17	-11	-11
比較例6	98	184	167	90	5.0	×	63.6	-2	1	-1	-19	-7	-5
比較例7	121	184	167	90	3.0	×	64.2	-4	4	9	-16	2	-4
比較例8	134	184	167	114	62.8	×	53.3	3	6	8	-14	-7	-4
比較例9	70	167	—	—	5.2	×	38.8	1	4	-3	-1	-4	19

【0086】

以上より、実施例はいずれも700℃で加熱後のヘーズが1.5%以下となり、外観も大きく損なわないものであった。また、実施例2、6、8、及び13は、加熱後の透過色調や反射色調(a*及びb*)が絶対値で10以下、及び加熱後のヘーズが0.5%以下となり、良好な耐熱性と過度な色味の抑制を両立可能となることがわかった。

【0087】

一方で比較例はヘーズが大きく、外観品質も悪いものだった。なお、比較例1、4は誘電体層Aの膜厚が範囲外であり、比較例2は誘電体層Bがないものであり、比較例3は結晶性誘電体膜の膜厚が範囲外であり、比較例5～7は誘電体層Aの代わりにSiAlOを用

いたものであり、比較例 8 は誘電体層 A と誘電体層 B との積層順を入れ替えたものである。また、比較例 9 は S i A l N を上層に用いた際の耐熱性を、単純な積層体を作製して評価したものである。比較例 9 より、S i A l N を最下層と最上層に用いるだけでは要求する耐熱性に未達となることがわかった。

【0088】

3：合わせガラスの作製と評価

実施例 1～20、22～24 及び比較例 1～9 で得られた日射遮蔽部材と、厚み 0.76 mm の P V B 膜と、ソーダライムガラス板 2 mm とを用いて、図 2 に示したような合わせガラスを作製した。

【0089】

まず、日射遮蔽部材 55、P V B 膜 61、ソーダライムガラス板 G の順に重ね合わせ、各層間を脱気した。この時、日射遮蔽部材 55 上の低放射膜 50 が P V B 膜 61 と接触するように積層を行った。次に、これをオートクレーブ内へ入れ、該オートクレーブの温度を 130℃、圧力を $1.2 \times 10^6 \text{ Pa} / \text{m}^2$ とし、加熱・加圧処理を行って合わせガラスを作製した。

【0090】

得られた合わせガラスについて、前述した方法と同様に透過光及び反射光の a^* 、 b^* をそれぞれ測定した。なお、比較例 2、4、8 は合わせガラス作製時に割れた為評価を行わなかった。得られた結果について表 4 に記載した。また、表 4 の「車外面反射」とはソーダライムガラス板 G 側の面の反射、「車内面反射」とは日射遮蔽部材 55 側の面の反射を、

【0091】

10

20

30

40

50

【表 4】

	膜厚合計 nm				透過光		車外面反射		車内面反射	
	第1誘電体膜	第2誘電体膜	第3誘電体膜	第4誘電体膜	a*	b*	a*	b*	a*	b*
実施例1	134	184	167	114	-2	8	12	-26	13	-27
実施例2	111	167	151	108	-4	1	3	-2	0	-5
実施例3	96	184	167	138	-5	4	19	-22	18	-21
実施例4	147	184	167	114	0	7	3	-20	5	-23
実施例5	87	184	167	114	-21	-20	16	37	19	33
実施例6	97	184	167	113	-3	9	21	-28	21	-29
実施例7	72	167	151	101	-4	-1	-2	1	-5	-1
実施例8	112	184	167	114	-3	4	13	-17	15	-18
実施例9	148	184	167	114	-3	5	10	-18	14	-21
実施例10	146	197	180	97	-4	33	31	-57	32	-57
実施例11	113	159	167	53	-5	0	4	-2	6	-2
実施例12	164	184	167	114	1	7	0	-18	2	-22
実施例13	117	167	151	97	-7	0	6	-8	13	-7
実施例14	156	207	190	97	-2	46	20	-58	17	-55
実施例15	157	184	167	114	0	9	8	-24	9	-27
実施例16	157	184	167	114	3	4	-11	-10	-13	-10
実施例17	183	184	167	113	1	15	10	-31	10	-34
実施例18	86	184	167	113	-2	4	11	-14	11	-16
実施例19	232	184	167	113	3	11	-3	-17	-3	-20
実施例20	134	184	167	31	-2	8	21	-34	17	-30
実施例22	67	158	150	85	-1	3	-1	-8	-4	-8
実施例23	80	166	150	89	0	4	-2	-10	-3	-10
実施例24	74	168	151	121	-1	0	-4	1	-7	-2
比較例1	86	184	167	114	-5	6	22	-20	15	-8
比較例3	166	216	200	97	2	50	3	-51	-4	-45
比較例5	83	184	167	90	-4	10	14	-26	19	-33
比較例6	98	184	167	90	-6	8	13	-21	22	-36
比較例7	121	184	167	90	-6	11	17	-21	27	-36
比較例9	70	167	—	—	-4	0	0	7	0	19

【0092】

以上より、特に実施例2、7、11、及び22～24は、加熱後の透過色調や反射色調（ a^* 及び b^* ）が絶対値で10以下となり、過度な色味が抑制されたものとなることがわかった。

【符号の説明】

【0093】

G：ガラス板

1：第1金属膜

2：第2金属膜

3：第3金属膜

4：犠牲金属膜

10：第1誘電体膜

11：誘電体層A

12：誘電体層B

13：結晶性誘電体層

20：第2誘電体膜

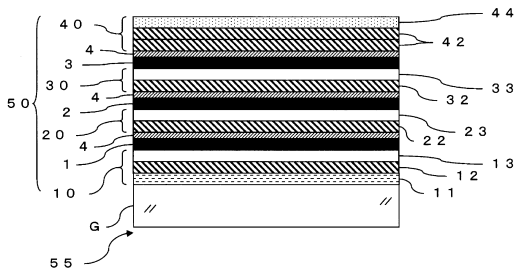
22：反射防止層

23：結晶性誘電体層

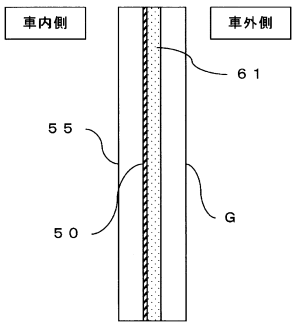
- 3 0 : 第 3 誘電体膜
- 3 2 : 反射防止層
- 3 3 : 結晶性誘電体層
- 4 0 : 第 4 誘電体膜
- 4 2 : 反射防止層
- 4 4 : 保護層
- 5 0 : 低放射膜
- 5 5 : 日射遮蔽部材
- 6 1 : P V B 膜

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特表 2014-508093 (JP, A)
国際公開第 2016/051066 (WO, A1)
国際公開第 2016/121752 (WO, A1)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
- B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 3 C 2 7 / 1 2
C 0 3 C 1 7 / 3 6
E 0 6 B 5 / 0 0
G 0 2 B 1 / 1 1 5
G 0 2 B 5 / 2 6