

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第4114429号
(P4114429)

(45) 発行日 平成20年7月9日 (2008.7.9)

(24) 登録日 平成20年4月25日 (2008.4.25)

(51) Int.Cl.

F I

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

C O 3 C 17/36 (2006.01)

G O 2 B 5/28 (2006.01)

B 3 2 B 9/00 A

C O 3 C 17/36

G O 2 B 5/28

請求項の数 10 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2002-223209 (P2002-223209)	(73) 特許権者	000000044
(22) 出願日	平成14年7月31日 (2002.7.31)		旭硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2004-58592 (P2004-58592A)		東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(43) 公開日	平成16年2月26日 (2004.2.26)	(74) 代理人	100080159
審査請求日	平成17年7月27日 (2005.7.27)		弁理士 渡辺 望穂
		(74) 代理人	100090217
			弁理士 三和 晴子
		(72) 発明者	前川 三佳子
			神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
		(72) 発明者	星野 あすか
			神奈川県横浜市鶴見区末広町1丁目1番地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層体および構造体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基体と、該透明基体上に、基体側から、
第1層：透明な酸化物、窒化物または酸窒化物からなる層、
第2層：赤外反射層、
第3層：透明な酸化物、窒化物または酸窒化物からなる層、
第4層：赤外反射層、
第5層：透明な酸化物、窒化物または酸窒化物からなる層
の順で積層されてなる5層を含み、
第3層の光学的膜厚が156～200nm、
第1層の光学的膜厚が82～160nmであり、
第2層／第4層の膜厚の比が0.8を超え1.2未満であり、
第1層／第3層の光学的膜厚の比が0.49～0.9であり、
入射角度0～60度の入射光に対する非膜面反射色調が、主波長474nm～530nm
の範囲にあり、かつ、色刺激値22%以下である積層体。

【請求項2】

第5層の光学的膜厚が39～85nmである請求項1に記載の積層体。

【請求項3】

第4層の膜厚が8.5～14nmである請求項1～2のいずれかに記載の積層体。

【請求項4】

第1層、第3層および第5層から選ばれる少なくとも1層が、下記の(a)酸化物、(b)窒化物および(c)酸窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる請求項1～3のいずれかに記載の積層体。

(a) Zn、Al、Ti、Sn、Zr、Ta、W、Bi、NbおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物、

(b) SiおよびAlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の窒化物、

(c) Sn、Al、Si、Ti、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸窒化物。

【請求項5】

第1層、第3層および第5層から選ばれる少なくとも1層が、Znの酸化物を含む層である請求項1～4のいずれかに記載の積層体。

10

【請求項6】

第1層、第3層および第5層から選ばれる少なくとも1層が、Znと、Al、Sn、Cr、Ti、Si、B、MgおよびGaから選ばれる少なくとも1種の金属元素を含む酸化物層である請求項1～4のいずれかに記載の積層体。

【請求項7】

第2層および第4層が、Agを含む層である請求項1～6のいずれかに記載の積層体。

【請求項8】

第2層および第4層が、Agと、Pd、Pt、AuおよびCuから選ばれる少なくとも1種の金属とを含有する層である請求項1～7のいずれかに記載の積層体。

20

【請求項9】

請求項1～8のいずれかに記載の積層体と、透明基体とを、第1層～第5層が形成された面が内側になるように断熱層を介して積層してなる構造体。

【請求項10】

請求項1～8のいずれかに記載の積層体と、透明基体とを、第1層～第5層が形成された面が内側になるように中間膜を介して貼り合わせてなる構造体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は積層体および構造体に関し、特に、垂直入射光および斜めからの入射光に対する非膜面反射色調が良好であるため、優れた外観色調を有するとともに、高可視光透過性、低放射性および熱線反射性を有し、耐久性に優れる積層体および構造体に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

近年、ビル、住宅等の建築物、自動車、電車等の車両の窓ガラスには、寒冷時には室内から室外への熱放射を遮断し、あるいは暑熱時には室外から室内への太陽光による加熱を遮断して、室内の保温性の向上、冷・暖房効率の向上、省エネルギーを図るため、低放射性と熱線反射性とを有する膜を有するガラス積層体が用いられつつある。例えば、寒冷地ほどの室内の暖房を必要としない、温暖な地方で用いられる窓ガラスにおいては、室外から室内への熱の流入を遮断するとともに、室外からの太陽光による室内雰囲気加熱を抑制し、冷房効率を向上させることが求められている。また、ビル用、住宅用等の窓ガラスだけでなく、自動車、電車等の車両用窓ガラスにおいても、外観、車室内の居住性、外部視認性等の向上を目的として、大面積化する傾向にあるため、同様に、室内雰囲気加熱を抑制することが求められている。

40

【0003】

そこで、周縁部を密封して断熱層を形成するように2枚のガラス基板を複層し、室外側のガラス基板として、断熱層の側に低放射性と熱線反射性とを有する膜を有するガラス積層体を用いる複層ガラスが普及されつつある。また、車両の運転席前面の窓ガラスとして用いられる合わせガラスにおいても、低放射性と熱線反射性とを有する膜を含む積層体と、透明基体とを、該膜が内側になるように中間膜を介して貼り合わせたものが用いられつつ

50

ある。

【0004】

これらの複層ガラスまたは合わせガラスに用いられるガラス積層体として、ガラス基体上に、高い赤外反射特性を有する層と、高い可視光線透過率を有する透明誘電体層とを、順次積層して形成した各種のものが提案されている。

【0005】

前記の積層体は、低放射性と高透過性とを両立させるため、極薄いAgを主成分とする金属層を積層することが一般的である。しかし、一般的に、Agは高湿度下でマイグレーションを起こしやすく、耐久性に難があり、この欠点は、Agの膜厚が薄いほど顕著である。そこで、Agを主成分とする金属層は、可能な限り膜厚を厚くする必要がある。

10

【0006】

また、ビルや住宅用の窓などに利用される場合には、穏やかな外観色調を有し、かつその外観色調が入射角度を変えても黄色みや赤みを帯びず、ニュートラル、もしくは淡緑から淡青色を示すことが望ましい。遮熱性能を重視する地域では、積層体の非膜面側が室外側に配置されるため、外観の点から、非膜面側の反射色調が重視され、ニュートラル、もしくは淡緑から淡青色を示すことが望ましい。

【0007】

しかし、前記のガラス積層体は、光の干渉効果によって色調が発現するため、反射光の色調が、入射角度によって大きく変化し、非膜面の反射色調が黄色みを帯びていたり、斜めから見た反射色調が赤みを帯びていた。

20

【0008】

こうしたガラス積層体の非膜面反射色調を改善するため、いくつかの提案がなされている。例えば、特開平7-165442号公報には、第1誘電物質層、赤外線反射特性を有する金属を基にした第1層、第2誘電物質層、赤外線反射特性を有する金属を基にした第2層、および第3誘電物質層を連続して堆積させた透明な基材であって、金属を基にした第1層の厚さを、金属を基にした第2層の厚さの約50～80%とする透明な基材が提案されている。しかし、この公報に記載の基材は、2つの金属を基にした第1層と第2層に膜厚差を設けるものであるため、一方の層が薄くなり、耐久性に悪影響を及ぼすおそれがある。

【0009】

30

また、特表平8-500061号公報には、約275 を超えない厚さで基材の表面に塗布された抗-反射性金属酸化物からなるベースコートと、該ベースコートの上に、反射性金属層、抗-反射性金属酸化物からなる層の順に順次塗布された5層を有する、広範囲の入射角、例えば、45度までの角度において無彩透過の際の色調が垂直入射のみならず、45度入射においても透過光が無彩色である塗布基材が提案されている。しかし、この公報に記載の塗布基材に関して、可視光透過性については検討されているが、反射色調については全く記載されていない。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、垂直入射光および斜めからの入射光に対する非膜面反射色調が赤みや黄色みを帯びず、淡緑から淡青色の外観色調を有するとともに、高透過性、低放射性および熱線反射性を有し、耐久性に優れた積層体と該積層体を有する構造体の提供にある。

40

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、透明基体と、該透明基体上に、基体側から、

第1層：透明な酸化物、窒化物または酸窒化物からなる層、

第2層：赤外反射層、

第3層：透明な酸化物、窒化物または酸窒化物からなる層、

第4層：赤外反射層、

第5層：透明な酸化物、窒化物または酸窒化物からなる層

50

の順で積層されてなる5層を含み、第3層の光学的膜厚が156~200nm、第1層の光学的膜厚が82~160nmであり、第2層/第4層の膜厚の比が0.8を超え1.2未満である積層体を提供する。

【0012】

本発明の積層体は、入射角度0~60度の入射光に対する非膜面反射色調が、主波長474nm~530nm(CIEXYZ表示系色度図)の範囲にあり、かつ、色刺激値22%以下であれば、非膜面反射色調が赤みおよび黄色みを帯びず、淡緑から淡青色の色調を示すため、好ましい。

ここで、主波長は色を示す波長を意味し、人の視感では、一般に主波長474nm未満では経験的に赤みを帯びた色調に感じられ、主波長530nmを超えると経験的に黄色みを帯びた色調に感じられる。また、色刺激値とは、色の濃さを示す値であり、色刺激値22%を超えると濃い色調に感じられる。

主波長が上記範囲外であっても色刺激値5%以下、好ましくは色刺激値2%以下であれば、非膜面反射色調がニュートラルに近い色調を示すため好ましい。

また、本発明の積層体は、積層体の透明性を確保する点から、可視光透過率が70%以上であることが好ましい。

【0013】

また、本発明は、前記積層体と、透明基体とを、低放射性と熱線反射性を有する膜が内側になるように断熱層を介して積層してなる構造体を提供する。

さらに、本発明は、前記積層体と、透明基体とを、低放射性と熱線反射性を有する膜が内側になるように中間膜を介して貼り合わせてなる構造体を提供する。

【0014】

本発明において、「非膜面反射色調」とは、積層体の低放射性と熱線反射性を有する膜を有しない側における反射光の色調をいう。また、「膜面反射色調」とは、積層体の低放射性と熱線反射性を有する膜を有する側における反射光の色調をいう。

また、本明細書において、特に断りのない限り、「膜厚」は幾何学的膜厚をいう。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の積層体において、透明基体は特に制限されず、例えば、ガラス、プラスチック等が挙げられる。透明基体は、意匠性のためあるいは遮熱性能向上のために着色したガラス、プラスチック等を用いても良い。また、本発明の積層体を建築用や車両用の窓ガラス用途に用いる場合は、透明基体としては、ソ-ダライムガラスが一般的に用いられる。

【0016】

第1層、第3層および第5層から選ばれる少なくとも1層は、実質的に透明な金属酸化物、金属窒化物、金属酸窒化物のいずれか、あるいはそれらの混合物等を成分とする層である。例えば、第1層、第3層および第5層は、下記の(a)酸化物、(b)窒化物および(c)酸窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる層であることが好ましい。

(a) Zn、Al、Ti、Sn、Zr、Ta、W、Bi、NbおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物、

(b) SiおよびAlからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の窒化物、

(c) Sn、Al、Si、Ti、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素の酸窒化物

【0017】

また、前記酸化物、窒化物、酸窒化物、それらの混合物には、微量の添加元素が含まれていてもよい。可視光透過率を高くするため、屈折率の高い材料が特に好ましい。微量の添加元素としては、例えば、Sn、Al、Cr、Ti、Si、B、Mg、Ga等が挙げられる。第1層、第3層および第5層の具体例として、これらの層から選ばれる少なくとも1層が酸化亜鉛を含む層であることが好ましく、特に、第1層または第3層の上層に形成される第2層または第4層がAgを含む金属からなる層である場合には、その第2層または第4層が安定的に形成される点、および高い結晶性を有する第2層または第4層が形成さ

れる点から、第1層および第3層が酸化亜鉛を含む層であることが好ましい。

【0018】

Znの酸化物を含む層としては、層内の内部応力が低下し、基体および赤外反射層との密着性の良好な層が得られることから、ZnOと、Sn、Al、Cr、Ti、Si、B、MgおよびGaから選ばれる少なくとも1種の元素を含む層が好ましい。特に、第2層または第4層がAgを含む金属からなる層である場合には、耐久性の向上の観点から、ZnOを主成分として含み、ZnOとAlを含む層、ZnOとSnを含む層、ZnOとTiを含む層、またはZnOとSiを含む層であることが好ましい。さらに、ZnOとAlを含む層は、Alが安価な材料であり、かつ層の成膜速度が大きいため、有用である。また、Snは比較的安価な材料である点で、好ましい。

10

【0019】

本発明において、Znの酸化物からなる層が、ZnOと前記の元素を含む層である場合、前記の元素の含有割合が多すぎると、各層の上層に形成される第2層または第4層の安定化に必要なZnの酸化物の結晶性が低下する傾向にある。通常、前記元素の含有割合は、0.5~30原子%（以下、「at%」という）程度である。

【0020】

本発明の積層体において、第1層、第3層および第5層は、同じ成分または組成からなる層であってもよいし、異なる成分および組成からなる層であってもよい。また、第1層、第3層、および第5層のそれぞれの層は、全体を単一の膜で構成されていてもよいし、複数の異なる組成からなる膜が積層された構造のものであってもよい。例えば、第1層が、ZnOとSnO₂からなる多層構造の層、またはZnOとSiN_xからなる多層構造の層などであってもよい。また、全ての層を同じ材料で形成することは、インライン型スパッタリング装置を用いて、マルチパス法によって、各層を形成する場合に、ターゲット数を節約できること等の点で有利である。

20

【0021】

本発明の積層体においては、第3層の光学的膜厚は156nm~200nmであり、好ましくは165~200nmであり、かつ第1層の光学的膜厚は82~160nmである。さらに第1層/第3層の光学的膜厚の比は0.45~0.9であることが好ましい。第3層の光学的膜厚が156nm未満であると、斜めから見た反射色調が赤みを帯び、200nmを超えると垂直入射光に対する非膜面反射色調が赤みを帯びたり、透過率が低下するおそれがある。また、後述するようなバリア層を設けた場合、前記バリア層が実質的に透明な層と実質的に同一となるときは、バリア層の膜厚は、実質的に透明な層の膜厚に含め、前記バリア層が実質的に透明な層と実質的に同一とならないときも同様とする。第1層の光学的膜厚が82nm未満であると、垂直入射光に対する非膜面反射色調が黄色みを帯び、160nmを超えると、透過率が低下したり、垂直入射光および斜めからの入射光に対する非膜面反射色調が、濃青色を帯びる。さらに、第1層の光学的膜厚が82nm未満であると、耐久性が劣化する。これは、Agの結晶性が悪くなるためと考えられる。また、第1層/第3層の光学的膜厚の比が0.45未満の場合、垂直入射光に対する非膜面反射色調が黄色みを帯び、1.90を超える場合、透過率が低下するおそれがある。

30

【0022】

また、第5層の光学的膜厚は39nm~85nm程度であることが好ましい。第5層の光学的膜厚が39nm未満であると、第4層がAgを主成分とする層である場合、耐湿性が悪化するおそれがあり、85nmを超えると、非膜面反射色調が赤みを呈し所望の外観を得ることができないおそれがある。

40

【0023】

本発明において、第1層および第3層の光学的膜厚が従来よりも厚いため、第1層および第3層が酸化亜鉛を主成分とする場合、紫外線透過率が低くなり、例えば、人体への悪影響や室内におかれた家具の耐食を防ぐという点で好ましい。

【0024】

第2層および第4層の赤外線反射層は、銀、パラジウム、金、白金、Niなどの金属やそ

50

の合金を成分とする層であることが好ましい。特に、銀を主成分とする金属からなる層とすると、赤外線反射性能が高く、可視光の吸収がないことから、好ましい。

【0025】

第2層または第4層が、Agと他の金属元素を含む場合、他の金属元素の含有割合は、Agと他の金属元素との総量に対して10at%以下（すなわち、Agの含有割合が90at%以上）であることが好ましい。他の金属元素が10at%以上であるとAgの安定化の効果が低下する。特に、本発明において、第2層または第4層が、他の金属元素として、Pd、Pt、Au、Cu等の他の金属元素を含む層であると、化学的耐久性に優れた層を形成することができるため、好ましい。これらの他の金属元素を含有すると、Ag原子の不動化、すなわちAgのマイグレーションの低減を図ることができる。このAgと他の金属元素とからなる層において、他の金属元素の添加量が多くなると、可視光透過率が低下し、逆に放射率が上昇して好ましくないものとなる。そのため、他の金属元素の添加量は、5.0at%以下が適当であり、特に、0.5～2.0at%程度の範囲が適正である。

10

【0026】

本発明の積層体において、第2層および第4層は、同じ成分または組成からなる層であってもよいし、異なる成分および組成からなる層であってもよい。また、第2層および第4層のそれぞれの層は、それぞれ全体を単一の膜で構成されていてもよいし、複数の異なる組成からなる金属膜が積層された構造の層であってもよい。例えば、第2層は、Agからなる層とPdを含むAg層、あるいはAgからなる層とAuを含むAg層からなる多層構造であってもよい。

20

【0027】

本発明において、第2層/第4層の膜厚の比は0.8を超え1.2未満である。膜厚の比が0.8以下の場合、第2層の膜厚が極端に薄くなり、耐久性に影響を及ぼすおそれがあり、1.2以上の場合、非膜面反射色調が黄色みを帯びる。

【0028】

通常、第4層の膜厚は、8.5～14nmであり、好ましくは10～12nmである。第4層の膜厚が14nmを超えると高透過率を得るために、第2層の膜厚を薄くしなければならず、耐久性に影響を及ぼす可能性がある。また、8.5nm未満であると、第4層が薄く、耐久性に影響を及ぼす可能性がある。第2層の膜厚は、通常、8.5～14nm、好ましくは9～12nmである。

30

【0029】

本発明の積層体において、第2層の赤外線反射層を保護し、その上の層を酸化（窒化）性ガス雰囲気中で形成する際に赤外線反射層が酸化（窒化）されることを防ぐ目的で、第2層と第3層との間に薄い金属層あるいは金属酸化物層あるいは金属窒化物層からなるバリア層を積層してもよい。同様に、第4層と第5層の間に薄い金属層あるいは金属酸化物層からなるバリア層を積層してもよい。これらのバリア層として、金属、金属酸化物、金属窒化物を用いることができ、例えば、Zn、Ti、Sn、Ta、Nb、Si、Al、Cr、Zrなどの金属や金属酸化物や金属窒化物を使用することができる。バリア層は、第3層および第5層の積層の際に酸化あるいは窒化され、実質的に透明になる材料が好ましい。さらに、バリア層の上層に積層される実質的に透明な層に含まれる金属と同種の金属の単体あるいは酸化物あるいは窒化物であることが、被膜間の密着性の面から特に好ましい。特に、第2層または第4層を銀を含む層とする場合、その銀を含む層の上に、酸化物からなる第3層または第5層を酸素を含む雰囲気中で積層する際に、雰囲気中の酸素により、Agを含む金属からなる層が酸化されることを防止できる点で、有効である。バリア層の膜厚は0.5～7nm程度であり、0.5nm未満であると下層のAgの酸化を十分に防止できないおそれがあり、7nmを超えると可視光透過率が低くなりすぎるおそれがある。

40

【0030】

また、本発明の積層体において、低放射性と熱線反射性とを有する膜の耐久性を向上させ

50

るために、第5層の上に、さらに保護層を積層してもよい。保護層としては、Siを含有するSnO₂層が形成されることが好ましい。Siを含有するSnO₂層は、ZnOを主成分とする層との相性がよく、耐擦傷性が著しく改善されるため、有効である。

【0031】

本発明の積層体の製造は、表面を清浄化処理した透明基体に、金属、合金、化合物等からなる層を形成するための常用の方法に従って、第1層から第5層、また、必要に応じてバリア層、保護層等を、順次、形成することによって行うことができる。これらの層の形成方法は、特に限定されず、蒸着法、CVD法、スパッタリング法などを用いることができる。特に、窓ガラス等の大面積の基体に対しては、膜厚の均一性を比較的良好、生産性にも優れるという点で、スパッタリング法が好ましい。

10

【0032】

また、本発明は、前記本発明の積層体と、透明基体とを、低放射線性と熱線反射性とを有する膜が内側になるように断熱層を介して積層してなる構造体を提供するものである。この構造体は、本発明の積層体が室外側になるように配置され、低放射線性と熱線反射性とを有する膜を有する面を断熱層の側になるように配置される。本発明の積層体と、透明基体とは、周縁部に配したスペーサを介して貼り合わせられて形成される空間に断熱層を密封して構成される。透明基体としては、本発明の積層体を構成する透明基体と同じものでもよいし、異なるものでもよい。断熱層は、不活性ガス、空気または窒素等を充填してなる層、または真空層で構成される。

【0033】

20

この構造体は、本発明の積層体の低放射線性と熱線反射性によって、寒冷時には室内から室外への熱放射を遮断し、あるいは暑熱時には室外から室内への太陽光による加熱を遮断して、室内の保温性の向上、冷・暖房効率の向上、省エネルギー化に有効な高断熱性を有するとともに、さらに、淡緑から淡青色を示す穏やかな室外反射色調を有し、高可視光透過性、耐久性にも優れるため、建築物、車両等の窓ガラスとして好適である。

【0034】

さらに、本発明は、本発明の積層体と、透明基体とを、低放射線性と熱線反射性を有する膜が内側になるように中間膜を介して貼り合わせてなる構造体を提供する。

中間膜としては、ポリビニルブチラル系樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等からなる樹脂フィルム等が用いられる。貼り合わせられる透明基体は、本発明の積層体を構成する透明基体と同じものでもよいし、異なるものでもよい。

30

【0035】

この構造体は、本発明の積層体の熱線反射性によって、暑熱時に室外から室内への太陽光による加熱を遮断して、冷房効率の向上、省エネルギー化に有効な特性を有するとともに、さらに、非膜面反射色調が垂直入射光および斜めからの入射光に対して良好であるため、優れた外観色調を有し、さらに、高可視光透過性、耐久性に優れ、車両の窓ガラスとして好適である。

【0036】

【実施例】

以下、本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれに限定されない。

40

【0037】

（実施例1）

真空槽内に金属Zn、金属Agをスパッタターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を 1×10^{-5} Torrまで排気した。真空槽内に設置した厚み3mmのフロートガラス（透明基体）1の表面上に、下記のようにして、図1に模式断面図を示すとおり、順次、第1層：透明酸化物質層2、第2層：赤外線反射層3、第1のバリア層4、第3層：透明酸化物質層5、第4層：赤外線反射層6、第2のバリア層7および第5層：透明酸化物質層8を積層した構成の低放射線性と熱線反射性を有する膜を形成してガラス積層体9を製造した。

【0038】

< 第1層 >

50

放電ガスとして酸素を真空槽内に導入し、Znの反応性DCマグネトロンスパッタにより、幾何学的膜厚が51nmの酸化亜鉛からなる第1層を形成した。このとき、真空槽内の圧力は0.88Paであった。

【0039】

<第2層>

次に、放電ガスとしてアルゴンを真空槽内に導入し、AgのDCマグネトロンスパッタにより、幾何学的膜厚が10nmの金属銀からなる第2層を形成した。このとき真空槽内の圧力は0.8Paとした。

【0040】

<バリア層>

放電ガスとしてアルゴンを真空槽内に導入し、真空槽内の圧力を0.8PaとしてZnのDCマグネトロンスパッタにより、第1のバリア層として、極めて薄い亜鉛膜を形成した。

【0041】

<第3層>

次いで、放電ガスとして酸素を真空槽内に導入し、真空槽内の圧力を0.67Paとして、Znの反応性DCマグネトロンスパッタにより、酸化亜鉛からなる第3層を形成した。このとき、バリア層として第2層上に成膜した亜鉛膜は、第3層が成膜される過程で酸化され酸化亜鉛になり、第3層と一体化した。第1のバリア層と第3層を合わせた総幾何学的膜厚は89nmであった。

【0042】

<第4層>

さらに、放電ガスとしてアルゴンを真空槽内に導入し、真空槽内の圧力を0.85Paとし、AgのDCマグネトロンスパッタにより、幾何学的膜厚が11nmの金属銀からなる第4層を形成した。

【0043】

<バリア層>

放電ガスとしてアルゴンを真空槽内に導入し、真空槽内の圧力を0.85Paとし、ZnのDCマグネトロンスパッタにより、第2のバリア層として極めて薄い亜鉛膜を形成した。

【0044】

<第5層>

放電ガスとして酸素を真空槽内に導入し、真空槽内の圧力を0.67Paとして、Znの反応性DCマグネトロンスパッタにより、酸化亜鉛からなる第5層を形成した。このとき、バリア層として第4層上に成膜した亜鉛膜は、第5層が成膜される過程で酸化され酸化亜鉛になり、第5層と一体化した。第2のバリア層と第5層を合わせた総幾何学的膜厚は35nmであった。

【0045】

(実施例2~4、比較例1~7)

実施例1と同様にして、表1に示す構成の第1層~第5層を形成し、ガラス積層体を製造した。

【0046】

(実施例5)

図4に示すように、実施例1で得られたガラス積層体9と、厚さ3mmのフロートガラス10とを、低放射性と熱線反射性とを有する膜11を有する面を断熱空気層12の側になるように配置して、周縁部に配したスペーサ13を介して貼り合わせ、断熱空気層(厚さ6mm)を密封して、複層ガラス14を製造した。

【0047】

ガラス積層体および複層ガラスの光学特性の評価

実施例1~4および比較例1~7で得られたガラス積層体、および実施例5で得られた複

10

20

30

40

50

層ガラスについて、次の(1)～(8)の光学特性の評価を行った。透過光および反射光の分光透過率および分光反射率を分光光度計(島津製作所製、UV3100P)により測定し、(1)、(2)、(6)、(7)および(8)の可視光透過率・反射率、日射透過率・反射率および垂直放射率の算出は、JIS R3106(1998年)に準じ、(3)および(4)の反射色調はJIS Z8701(1999年)に準じ、光源はD65光源、10度視野角とした。(5)の測定には、ISO9050に準じてD65光源を使用した。なお、主波長が存在しない場合は主波長のかわりに主波長の補色(補色主波長)を測定した。

【0048】

- (1) 入射角度0度で入射した可視光透過率(%) (Tv)
- (2) 入射角度5度で非膜面側から入射した光に対する可視光反射率(Y)
- (3) 入射角度5度で非膜面側から入射した可視光に対する反射色調(5度非膜面反射色調: x, y, 主波長, 色刺激値)
- (4) 入射角度60度で非膜面側から入射した可視光に対する反射色調(60度非膜面反射色調: x, y, 主波長, 色刺激値)
- (5) 紫外線透過率(%) (Tuv)
- (6) 入射角度0度で入射した日射透過率(%) (Te)
- (7) 入射角度5度で非膜面から入射した光に対する日射反射率(%) (Re)
- (8) 垂直放射率

10

【0049】

20

耐久性試験

ガラス積層体を恒温恒湿槽にて、温度60、湿度95%で、40時間保持した。その結果、膜表面に現れた白点(0.1以上)の数を測定し、耐久性の指標とした。

なお、実施例5の複層ガラスについては、膜面が表面に表れていないため耐久性試験は行わなかった。また、比較例4、6および7のガラス積層体については、非膜面反射色調が好ましくないため、行わなかった。

【0050】

【表1】

表 1

	膜厚 (nm)					第 2 層 / 第 4 層 の膜厚比	第 1 層 / 第 3 層 の光学的膜厚比
	第 1 層	第 2 層	第 3 層	第 4 層	第 5 層		
	ZnO	Ag	ZnO	Ag	ZnO		
膜材料							
実施例 1	51 (99.5)	10	89 (173.6)	11	35 (68.3)	0.91	0.57
実施例 2	56 (109.2)	10	90 (175.5)	11	39 (76.1)	0.91	0.62
実施例 3	58 (113.1)	9	91 (177.5)	11	39 (76.1)	0.82	0.64
実施例 4	46 (89.7)	10	94 (183.3)	11	37 (72.2)	0.91	0.49
実施例 5	実施例 1 の積層体を用いた複層ガラス (ガラス 3 mm / 膜 / 空気層 6 mm / ガラス 3 mm)						
比較例 1	51 (99.5)	8	89 (173.6)	12	35 (68.3)	0.67	0.57
比較例 2	32 (62.4)	8	82.5 (160.9)	12	38.5 (75.1)	0.67	0.39
比較例 3	41 (80.0)	8	75.5 (147.2)	12	34 (66.3)	0.67	0.54
比較例 4	51 (99.5)	10	78 (152.1)	11	35 (68.3)	0.91	0.65
比較例 5	22 (42.9)	10	89 (173.6)	11	35 (68.3)	0.91	0.25
比較例 6	85 (165.75)	10	89 (173.6)	11	35 (68.3)	0.91	0.96
比較例 7	51 (99.5)	10	114 (222.3)	11	35 (68.3)	0.91	0.45

注 () 内は光学的膜厚 (nm) を示す

【 0 0 5 1 】

【 表 2 】

表 2

	(1) T _v (%)	5 度入射光に対する						(4) 60 度入射光に対する非膜面反射色調			
		(2) Y	(3) 非膜面反射色調			刺激純度 (%)	主波長 (補色主波長) (nm)	x	y	主波長 (補色主波長) (nm)	刺激純度 (%)
			x	y	主波長 (補色主波長) (nm)						
実施例 1	78.3	8.2	0.2797	0.3271	490	12.6	490	0.2758	0.2900	477	18.0
実施例 2	78.8	7.8	0.2839	0.3039	480	13.5	480	0.2770	0.2918	477	17.4
実施例 3	80.0	6.9	0.2831	0.3052	481	13.6	481	0.2765	0.2916	477	17.6
実施例 4	78.0	8.8	0.2983	0.3264	488	6.0	488	0.2757	0.3058	483	16.1
実施例 5	71.2	13.3	0.2929	0.3312	492	7.6	492	0.2883	0.3043	478	12.0
比較例 1	80.6	5.8	0.2843	0.3077	481	12.9	481	0.2948	0.2990	463	10.8
比較例 2	81.6	5.1	0.2929	0.3025	472	10.8	472	0.3051	0.3155	460	5.1
比較例 3	80.9	4.8	0.3269	0.3267	(496)	4.0	(496)	0.3356	0.3217	(496)	7.2
比較例 4	78.8	7.1	0.2961	0.3277	489	6.7	489	0.3134	0.2991	(552)	12.1
比較例 5	75.4	12.0	0.3078	0.3607	540	7.0	540	0.2766	0.3202	488	14.3
比較例 6	72.3	14.6	0.2559	0.3110	487	22.6	487	0.2558	0.2706	478	27.2
比較例 7	68.8	18.4	0.3141	0.3247	(549)	2.5	(549)	0.2900	0.3362	494	8.3

【 0 0 5 2 】

【 表 3 】

表 3

	(5) T u v (%)	(6) T e (%)	(7) R e (%)	(8) 垂直放射率 (%)	耐久性試験 白点(0.1φ以上)
実施例 1	5.3	43.4	31.0	0.04	78
実施例 2	5.0	43.9	30.7	0.04	78
実施例 3	4.9	45.6	28.8	0.05	76
実施例 4	5.2	44.4	30.1	0.04	80
実施例 5	4.3	30.4	33.3	0.04	—
比較例 1	5.5	44.8	29.0	0.05	105
比較例 2	6.1	44.7	30.0	0.05	137
比較例 3	5.4	42.9	31.4	0.05	125
比較例 4	5.6	41.7	33.0	0.04	—
比較例 5	7.7	42.5	32.9	0.04	135
比較例 6	4.4	40.4	33.8	0.04	—
比較例 7	4.6	44.3	29.9	0.04	—

【 0 0 5 3 】

T eおよびR eの結果から、これらのガラス積層体および複層ガラスは、すべて良好な熱線反射特性を示している。また、これらのガラス積層体および複層ガラスは、T u vの測定結果から、紫外線透過率が低く、また、垂直放射率の結果から放射率が低く、良好な放射特性を有している。

【 0 0 5 4 】

表 2 および 3 に示すとおり、実施例 1 ～ 4 においては、非膜面反射色調が 5 度入射および 6 0 度入射において主波長 4 7 4 n m ～ 5 3 0 n m の範囲内である。また、白点の数は 8 0 個以下となった。

【 0 0 5 5 】

一方、第 2 層の A g の膜厚が薄い比較例 1 および 2 については、非膜面反射色調が、主波長 4 7 4 ～ 5 3 0 n m の範囲に近い色調を示したが、白点の数は多かった。また、第 1 層および第 3 層の膜厚が薄く、第 2 層の A g の膜厚が薄い比較例 3 については、非膜面反射色調が赤みを帯びており、白点の数も多かった。

【 0 0 5 6 】

第 3 層の膜厚が薄い比較例 4 については、非膜面反射色調が、5 度入射においては、主波長 4 7 4 n m から 5 3 0 n m の範囲の色調を示すが、6 0 度入射においては、赤みを帯び

10

20

30

40

50

ていた。

【0057】

また、第1層の膜厚が薄い比較例5では、5度入射非膜面反射色調が黄色みを帯びていた。また、比較例1～3のとおり、Agの膜厚が薄いと、耐久性が劣るが、比較例5では膜厚が薄いAgの膜は存在しないが、白点が多かった。これは、第1層のZnOの膜厚が薄いために第2層のAgの結晶性が悪く、白点が多くなったと考えられる。

第1層の膜厚が厚い比較例6では、透過率が低下し、さらに非膜面反射色調が5度入射においても60度入射においても濃青色となった。

第3層の膜厚が厚い比較例7については、透過率が低下した。

【0058】

実施例1のガラス積層体を用いて構成した複層ガラスの例である実施例5においては、非膜面反射色調(図4において、ガラス積層体側の反射色調)が5度入射および60度入射において主波長474～530nmの範囲内にあり、所望の反射色調となった。

【0059】

これらの実施例1～4および比較例1～7のガラス積層体、ならびに実施例5の複層ガラスについて測定された5度入射光および60度入射光に対する非膜面反射色調(x, y)を、それぞれ図2および図3に示す。

この図2および3において、主波長474の線と530nmの線とで囲まれる部分が、主波長474～530nmの範囲にある好ましい色調を有することになる。

これらの実施例および比較例の結果から、ZnOの総膜厚が厚い構成において、紫外線透過率が低下していることがわかる。

【0060】

【発明の効果】

本発明の積層体は、垂直入射光および斜めからの入射光に対する非膜面反射色調が赤みや黄色みを帯びず、淡緑から淡青色の外観色調を有するとともに、高可視光透過性、低放射性および高い熱線反射性を有し、耐久性に優れる。そのため、本発明の積層体は、建造物や車両に適した淡緑から淡青色の色調を有する。

本発明の構造体は、前記本発明の積層体を構成部材とするため、建造物や車両の窓ガラス等に適した淡緑から淡青色の色調を有し、良好な外観を保つことができるため、有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の積層体の層構成例を示す模式断面図である。

【図2】 実施例および比較例で得られた積層体または構造体の5度入射光に対する非膜面反射色調を示す図である。

【図3】 実施例および比較例で得られた積層体または構造体の60度入射光に対する非膜面反射色調を示す図である。

【図4】 実施例5で得られた複層ガラスの模式断面図である。

【符号の説明】

- 1 フロートガラス
- 2 第1層
- 3 第2層
- 4 第1のバリア層
- 5 第3層
- 6 第4層
- 7 第2のバリア層
- 8 第5層
- 9 ガラス積層体
- 10 フロートガラス
- 11 低放射性及と熱線反射性とを有する膜
- 12 断熱空気層

10

20

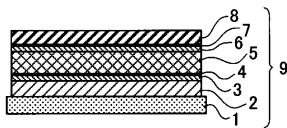
30

40

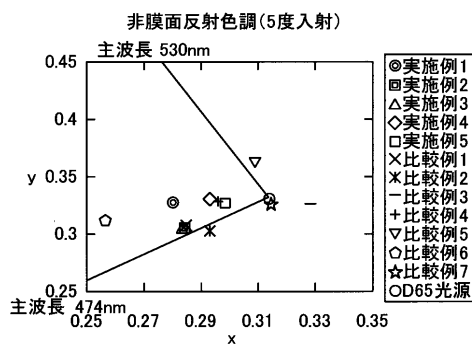
50

- 1 3 スペース
1 4 複層ガラス

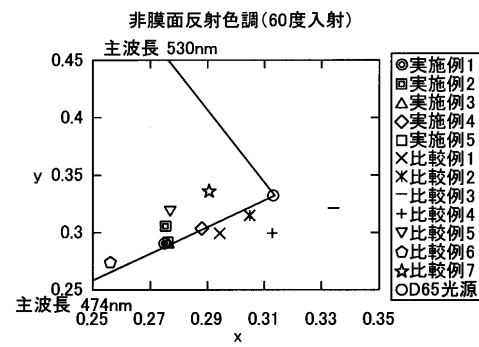
【図 1】



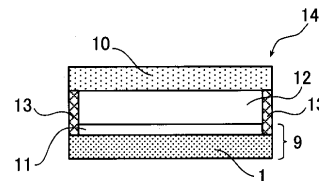
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 志堂寺 栄治
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 下平 憲昭
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 清水 潤一
神奈川県横浜市鶴見区末広町 1 丁目 1 番地 旭硝子株式会社内

審査官 加藤 浩

- (56)参考文献 特表平 0 4 - 5 0 0 1 8 4 (J P , A)
特開平 1 1 - 0 3 4 2 1 6 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|------|-------------|
| B32B | 1/00-43/00 |
| C03C | 15/00-23/00 |
| G02B | 5/20-5/28 |