

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年2月22日 (22.02.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/020791 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 27/12 (2006.01) C03C 17/34 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2006/315160

(22) 国際出願日:

2006年7月31日 (31.07.2006)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2005-235726 2005年8月16日 (16.08.2005) JP
特願2005-254904 2005年9月2日 (02.09.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

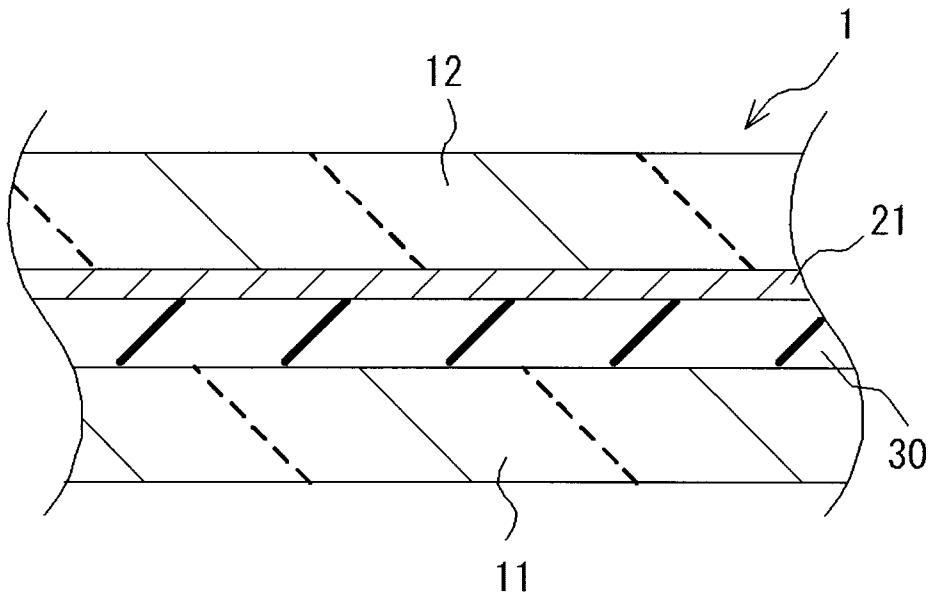
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 矢尾板 和也 (YAOITA, Kazuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 見 矢木 崇平 (MIYAGI, Takahira) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 片山佳人 (KATAYAMA, Yoshihito) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 木村 幸雄 (KIMURA, Yukio) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町38番地 鳥本鋼業ビル Tokyo (JP).

/続葉有/

(54) Title: LAMINATED GLASS FOR VEHICLE WINDOW

(54) 発明の名称: 車両窓用合わせガラス



A1

(57) Abstract: A laminated glass for vehicle window capable of preventing an in-car temperature increase. There is provided laminated glass (1) for vehicle window, comprising glass plate (12) arranged on the outer side of vehicle at fitting of the laminated glass (1) to a vehicle and, disposed on the side of infrared shielding intermediate film (30) having infrared shielding microparticles dispersed therein, infrared reflective film (21), which laminated glass (1) exhibits a reflectance of rays of all wavelengths ranging from 900 to 1100 nm of 30 to 50%, an absorptivity of rays of all wavelengths ranging from 1100 to 1300 nm of 35 to 60% and a transmittance of rays of all wavelengths ranging from 900 to 1500 nm of 30% or below.

(57) 要約: 車内の温度上昇を防止できる車両窓用合わせガラスを得る。 合わせガラス1が車両に組みつけられた際に車外側に配されるガラス板12の、赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された赤外線遮蔽性中間膜30側に赤外線反射膜21を設けた、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が3

/続葉有/

WO 2007/020791 A1



(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ヨーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

車両窓用合わせガラス

技術分野

[0001] 本発明は、車両の窓に用いられる合わせガラスに関する。

背景技術

[0002] 車両、特に自動車の窓ガラスには、車内温度上昇を防止するために赤外線反射膜が備えられているものがある。従来、高い赤外線反射性能を發揮するために、赤外線反射膜に銀系の金属薄膜をはじめとした導電性薄膜が用いられることがあった。しかし、導電性薄膜がガラス板に積層されると、電波透過性能が著しく低下する。しかもこの場合、電波透過性能の低下は近赤外領域から電波の領域まで広帯域にわたっての低下となる。電波透過性能の低下は、光ビーコン、雨・曇りセンサなどの赤外線感知機器の動作不良や、テレビ、ラジオ等の受信性能の低下を生じさせる。そのため、これら機能を有する車両には、高い赤外線反射性能を有する窓ガラスを搭載しにくかった。

[0003] そこで、電波透過性能を確保しつつ赤外線を遮断する窓ガラスとして、赤外線遮蔽性微粒子を分散配合したポリビニルブチラール(PVB)などからなる中間膜(以下「微粒子分散中間膜」という)を用いた合わせガラス(例えば特許文献1参照;以下このタイプの合わせガラスを「微粒子含有合わせガラス」という)が採用されるようになってきた。微粒子含有合わせガラスは、例えば赤外線遮蔽性微粒子に錫ドープ酸化インジウム(以下「ITO」という)微粒子を用いることで、ITO微粒子により赤外線遮蔽性能を中間膜に付与でき、かつITO微粒子が分散していることにより中間膜のシート抵抗値の低下を防止できる。そのため微粒子含有合わせガラスは、電波透過性能を確保しつつ赤外線を遮断する窓ガラスとして有用である。

[0004] しかし、微粒子含有合わせガラスは、さらに高い赤外線遮蔽性能が求められる窓ガラスとしては以下の弱点を有するといわれている。1つは、近赤外領域、例えば1000 nm付近の波長の光の遮蔽性があまり高くないといわれていることである(例えば特許文献2の従来技術参照)。もう1つは、微粒子分散中間膜において赤外線吸収がおこ

るため、吸収された日射エネルギーが車内に再放射されるといわれていることである(例えば特許文献3の従来技術参照)。

[0005] 特許文献1:特開2001-151539号公報

特許文献2:特開2005-89244号公報

特許文献3:特開2004-26547号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2では、微粒子含有合わせガラスを構成するガラス板のうちの1枚のガラス板に、低屈折率層と高屈折率層とが周期的に積層された構成の赤外線反射膜を設けている。これにより、高い断熱性能を実現できるとされている。

[0007] 特許文献3では、車外側ガラス板と車内側ガラス板との間に微粒子分散中間膜を介在させるにあたり、さらに車外側ガラス板と微粒子分散中間膜との間に屈折率の異なる2種類のポリマー薄膜を多層積層した光学干渉多層膜からなる赤外線反射フィルムを介在させている。これにより、車内側に放射されるエネルギーを抑えるとされている(該赤外線反射フィルムの例として、特許文献3に米国特許公報6049419号公報が引用されている。)。

[0008] しかし、これら文献に記載された微粒子含有合わせガラスは、いわれているほど高い断熱性能を有していない。すなわち、これらの微粒子含有合わせガラスをもってしても、日射透過率 T_e を45%以下にしつつ日射反射率 R_e を20%以上にすることができない。これらの微粒子含有合わせガラスを車両窓に用いた場合、反射率が低いため、透過率を抑えようとすると合わせガラスの日射エネルギーの吸収量を多くしなければならない。その結果、合わせガラスに吸収された日射エネルギーが車内側に再放射されることで、車内温度の上昇を充分抑えきれていない。以下の表1は、このことを具体的に示している。

[0009] 表1では、日射透過率や日射反射率として最大値や最小値を示すような代表的な値となっている、各特許文献にある合わせガラスの例をあげた。表中、「文献」欄は特許文献の番号を、「例」欄は特許文献2、3における実施例の番号を、「 T_e 」は各例における合わせガラスの日射透過率を、「 R_e 」は各例における合わせガラスの日射反射

率を、また、「例」欄中の「上」、「下」はそれぞれ特許文献3の表1中にある上下段の合わせガラスの例を、それぞれ示す。

[0010] [表1]

文献	例	T _e (%)	R _e (%)
2	5	54.7	7.8
2	6	59.9	10.4
2	11	54.8	9.5
3	上	48	22
3	下	41	10
3	1	38.0	18.1
3	4	39.2	18.2
3	5	38.2	18.0

[0011] 特許文献2における赤外線反射膜としては、金属、酸化物、窒化物の単層膜、またはこれらの積層膜が使用されており、各々の層の厚さは、金属膜については10nm以下、窒化物については15nm以下と記載されている。また、実施例を参照すると、ZnO、CrO、NiCrO、TiO、SSTO(ステンレスの酸化物)、SnO、およびSiOの酸化物が使用されており、これらの膜厚はいずれも数～数10nm(最大で38nm)である。

[0012] 特定の波長領域の光を反射するための膜は、その「光学的厚さ」を $\lambda/4$ の整数倍とする必要がある(λ は反射させたい光の波長を表す)。近赤外線領域の短波長側である800nmの光を例にとって説明すると、近赤外線反射膜(積層膜の場合は、各々の層)の光学的厚さは、少なくとも200nmとなる。

[0013] 各々の層の「光学的厚さ」は、その「幾何学的厚さ」と、「層を構成する材料の屈折率」との積で表される。よって、酸化チタンのような屈折率が高い材料(仮に屈折率を2.4とする)を用いた場合であっても、膜の幾何学的厚さは少なくとも80nm程度となる。すなわち、特許文献2に記載された膜の幾何学的厚さと材料の屈折率からは、赤外線反射に必要な光学的厚さを得ることができないと考えられる。よって、特許文献2に記載された赤外線反射膜は、断熱性能が不充分であると考えられる。

[0014] また、特許文献3に記載された合わせガラスは、T_e (%) 値、R_e (%) 値の比較においては、特許文献2に記載された合わせガラスよりも断熱性能に優れていると考えられ

る。しかし、特許文献3に記載された合わせガラスは外観上の問題や製造工程上の問題点を有している。

[0015] 車外側ガラス板と微粒子分散中間膜との間に介在させた赤外線反射フィルムは、その端部が耐久性に劣る。よって、耐久性改善のため、フィルムを端部から中心部へ向けて数cm程度切り取る工程(カットバック)が必要であった。また、赤外線反射フィルムは概して硬いフィルムである。車両、特に自動車用窓は湾曲していることが多いため、ガラス板は湾曲形状であることが多い。よって、このフィルムを用いて合わせガラスを製造すると、ガラス板の形状にフィルムが追従できず、フィルムにしわが寄るなど外観を損ねるおそれがあった。さらに、しわを隠すためにガラス板の周縁部に着色層(セラミックカラー一層)を設ける工程も必要であった。このように赤外線反射フィルムを含む合わせガラスは、外観上の問題があり、製造工程が煩雑である問題もあった。

[0016] また、本発明者らが、特許文献3で使用される赤外線反射フィルムに相当するフィルムを用いて合わせガラスのサンプルを作製してみたところ、白っぽく、ヘイズが大きいことがわかった。さらに、該サンプルに反射されて映った像は歪みが顕著であり、自動車のウインドシールドとして使用するには、視界の問題があることが予測された。

[0017] さらに、特許文献3で使用される赤外線反射フィルムは、フタロシアニン等の色素が混合されているフィルムである場合がある。樹脂製の赤外線フィルムは、透過スペクトルにリングングが発生したり、太陽光の入射角によって反射色が異なる現象(角度依存性)が発生したりする。フィルムに色素を混合するのはこれらの現象を抑制するためである。しかし、フタロシアニン等の色素は紫外線領域に吸収を有することから、太陽光に曝露されることによって劣化し、反射スペクトルのリングングや反射色の角度依存性が問題となるおそれがある。

本発明は、日射エネルギーの吸収を抑え、車内側への再放射を抑えることができる、車両窓用合わせガラスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、第1のガラス板と、シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上の赤外線反射膜を有する第2のガラス板と(以下、単に「赤外線反射ガラス板」とも記載する。)、第1のガラス板と第2のガラス板との間に介在され赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間

膜とを備え、第1のガラス板が車内側に配される車両窓用合わせガラスであって、第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、であることを特徴とする車両窓用合わせガラスを提供する。

- [0019] また、本発明は、第1のガラス板と、シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上の赤外線反射膜を有する第2のガラス板と、第1のガラス板と第2のガラス板との間に介在され赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜とを備え、第1のガラス板が車内側に配される車両窓用合わせガラスであって、第2のガラス板側から入射する光について、波長900nmの光の反射率が20～40%、1000～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、であることを特徴とする車両窓用合わせガラスを提供する。
- [0020] 車内温度の上昇を抑えるためには、まず、車内に入射する日射エネルギーの透過を抑える必要がある。さらに、入射した日射エネルギーが合わせガラスに吸収されると吸収された日射エネルギーの再放射により車内温度上昇を抑えきれないため、できるだけ日射エネルギーを合わせガラスに吸収させず反射させるとよい。理想的には、広帯域の赤外線領域にわたり一律に赤外線を反射することが望ましいが、このような反射のためには電波透過性を犠牲にすることになる。
- [0021] そこで本発明では、電波透過性、日射エネルギーの再放射、日射エネルギーの透過といった要因が複雑に絡み合い生じていた、上記のような悪循環を、次のような観点で解消している。(1)電波透過性を確保するために、ある程度の波長領域の光の反射性能を犠牲にすること。(2)エネルギーの高い波長領域の光の反射性能は犠牲にしないこと。(3)電波透過性を確保するために犠牲にされた波長領域の光を吸収させること。そのために本発明では、第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率を30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率を35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率を30%以下とした。

- [0022] 車両窓用合わせガラスが、第2のガラス板側から入射する光について、前記の特性を有していれば充分に断熱機能を発現できる。ただし、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が小さいと、日射透過率が大きくなる傾向がある。よって、より良好な断熱性能を実現するためには、第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が40～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、とすることが好ましい。
- [0023] また、光ビーコン等の赤外線感知機器を適切に作動させるためには、波長850nmの光の反射を抑え、充分な透過率を維持する必要がある。反射率等の分光特性は連続的に変化するので、波長850nmの光の反射率には、その近傍の波長の反射率が影響する。よって、光ビーコン等の赤外線感知機器の作動のためには、波長900nmの光の反射率もある程度小さい値とする必要がある。そこで、該目的のために、本発明では波長900nmの光の反射率を20～40%とした。一方で、断熱性能も確保するためには、1000～1100nmにあるすべての波長の光の反射率は30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率を35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率を30%以下とした。この態様においては、900nm超～1000nm未満の領域の光の反射率は、波長900nmの光の反射率と波長1000nmの光の反射率との間で連続的に変化する。この態様においても、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率を40～60%とすることが好ましい。
- [0024] なお、本発明の合わせガラスの光学特性は第2のガラス板側から入射する光についての光学特性であるため、以下「第2のガラス板側から入射する光について」であることの記述を省略する。また、本発明において「シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上にある赤外線反射膜」であるということは、電波透過性が充分確保されていることを意味する。したがって、材料が許容する限りシート抵抗値の上限は格別に決められるものではない。さらに、以下に述べる赤外線反射膜用の酸化物材料は、膜形成後に熱処理される場合には、膜材料の酸化が進むため熱処理前の抵抗値よりも大きな抵抗値になる。一方で、求められる電波透過性は最終的に車両窓に用いられる合わせガラスに必要なものであるため、第2のガラス板に設けられている赤外線反射膜の抵抗値は、

合わせガラスとするため等の熱処理後に $1k\Omega/\square$ 以上にあれば充分である。

[0025] このような合わせガラスにおいて、900～1100nmにあるすべての波長の光の吸収率が30～50%であることは、特に高いエネルギーとなる波長領域の光の吸収を抑え、再放射される日射エネルギーを小さくできるので、好ましい。さらにこれらの合わせガラスにおいて、1100～1300nmにあるすべての波長の光の反射率が20～40%であることで、日射エネルギーをより確実に反射できるので好ましい。

このような合わせガラスを確実に得るために、前記赤外線反射膜が、高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層がこの順に積層された積層被膜を含むことが好ましい。

[0026] 前記赤外線反射膜が、屈折率が1.90以上の高屈折率無機質材料からなる被膜(1)と屈折率が1.56以下の低屈折率無機質材料からなる被膜(2)とがガラス板側からこの順に交互に積層された積層被膜(X)を有し、前記被膜(1)の数と前記被膜(2)の数の合計が3以上であり、前記被膜(1)の幾何学的厚さが70～150nmであり、前記被膜(2)の幾何学的厚さが100～200nmであることが好ましい。

[0027] また、自動車のウインドシールドにも用いることができるようするために、本発明の合わせガラスの可視光透過率は70%以上であることが好ましい。

なお、本発明において吸収率は、吸収率=1-(反射率+透過率)で表す。厳密には、合わせガラスに入射する光は「反射」「吸収」「透過」の他に「散乱」がある。しかし、ガラス物品の場合「散乱」によるロスはきわめて小さいため、吸収率を1-(反射率+透過率)で表すことは妥当である。

発明の効果

[0028] 本発明によれば、日射エネルギーを合わせガラスに過度に吸収させずにできるだけ反射させることにより、車内に入射する日射エネルギーの透過を抑え、車内温度の上昇を抑える車両窓用合わせガラスを得ることができる。具体的には、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率を30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率を35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率を30%以下とすることで、電波透過性を確保しながら日射エネルギーを反射させることができる。これにより、合わせガラスに吸収される日射エネルギーを小さくでき、吸収された日射エネルギーの再放射を抑えて車内の温度上昇を防ぐことができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の車両窓用合わせガラスの一例を示す概略断面図である。

[図2]本発明における赤外線反射膜を有する第2のガラス板の一例を示す概略断面図である。

[図3]本発明におけるガラス板の分光透過率を示すグラフ(a)、分光反射率を示すグラフ(b)である。

[図4]例1、4の赤外線反射ガラス板の分光反射率を示すグラフである。

[図5]例2、3、5、6の赤外線反射ガラス板の分光反射率を示すグラフである。

[図6]例7、8の赤外線反射ガラス板の分光反射率を示すグラフである。

[図7]例1、4の合わせガラスの分光透過率を示すグラフである。

[図8]例1、4の合わせガラスの分光反射率を示すグラフである。

[図9]例1、4の合わせガラスの分光吸収率を示すグラフ(c)である。

[図10]例2、3、5、6、9の合わせガラスの分光透過率を示すグラフ(a)、分光反射率を示すグラフ(b)、分光吸収率を示すグラフ(c)である。

[図11]例7、8、10、11の合わせガラスの分光透過率を示すグラフ(a)、分光反射率を示すグラフ(b)、分光吸収率を示すグラフ(c)である。

[図12]例12の合わせガラスの分光透過率を示すグラフ(a)、分光反射率を示すグラフ(b)、分光吸収率を示すグラフ(c)である。

符号の説明

[0030] 1:合わせガラス

11:第1のガラス板

12:第2のガラス板

20:赤外線反射ガラス板

21:赤外線反射膜

30:中間膜

発明を実施するための最良の形態

[0031] 本発明の説明において、赤外線とは、特に言及しない限り、その波長が可視光よりも長くかつ2000nm以下である電磁波をいう。特に本発明における赤外線反射膜は、

主として800～1600nmの波長の赤外線を反射の対象とする。この波長域の赤外線は近赤外線と呼ばれることもある。

[0032] 本発明の車両窓用合わせガラスにおいては、車外側から入射する光に対して、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、とすることによって、電波透過性を確保しながら日射エネルギーを効率的に反射することができ、日射エネルギーの透過率を小さくすることができる。よって、合わせガラスに吸収される日射エネルギーを小さくでき、吸収された日射エネルギーの再放射を抑えて車内の温度上昇を防ぐことができる。

[0033] また、本発明の車両窓用合わせガラスにおいては、車外側から入射する光に対して、波長900nmの光の反射率が20～40%、1000～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、とすることによって、光ビーコン等の赤外線感知機器を適切に作動させつつ、電波透過性を確保しながら日射エネルギーを効率的に反射することができ、日射エネルギーの透過率を小さくすることができる。

[0034] このような特性を有する車両窓用合わせガラスの構成としては、以下に示す構成が挙げられる。

(A) 車外側ガラス板／赤外線反射膜／赤外線遮蔽性微粒子含有中間膜／車内側ガラス板、

(B) 車外側ガラス板／中間膜／樹脂フィルム／赤外線反射膜／赤外線遮蔽性微粒子含有中間膜／車内側ガラス板。

[0035] この構成の車両窓用合わせガラスにおいては、赤外線反射膜は、電波透過性を確保するために、ある波長領域の光の反射性能を抑え、かつ、エネルギーの高い波長領域の光を効率よく反射させる。また、赤外線遮蔽性微粒子含有中間膜が、電波透過性を確保するために犠牲にされた波長領域の光を吸収する役割を果たしている。すなわち、これらの組み合わせによって、良好な断熱性能が発揮される。構成(B)において車外側ガラス板と樹脂フィルムとの間に配される中間膜は赤外線遮蔽性微粒

子を含まない通常の中間膜であることが好ましい。本発明における中間膜は、赤外線反射膜で反射を抑えた領域の赤外線を吸収する役割を果たすものである。仮に赤外線反射膜の手前に赤外線遮蔽性微粒子含有中間膜が存在すると(光が赤外線反射膜よりも赤外線遮蔽性微粒子含有中間膜に入射すると)、中間膜での光の吸収が主となり、結果として車内への日射エネルギーの再放射が生じ、所望の断熱性能が得られなくなる。

- [0036] これらの車両窓用合わせガラスにおける赤外線反射膜としては、高屈折率無機質材料からなる被膜と低屈折率無機質材料とがガラス側からこの順に積層された積層被膜であり、干渉作用によって赤外線を反射する赤外線反射膜である。干渉作用によって赤外線を反射させるためには、各々の層の光学的厚さを $\lambda/4$ の整数倍とする(λ は赤外線の波長)。
- [0037] 車両窓用合わせガラスとしては、構成(A)、構成(B)のいずれの構成の合わせガラスでもよく、構成(A)の車両窓用合わせガラスが好ましい。赤外線反射膜を積層するフィルムはPETやPEN等の硬いフィルムである。よって、赤外線反射膜付きフィルムを2枚のガラス板に封入し、合わせガラスとする際、合わせガラスの湾曲形状に追従できず、しわが寄るなど外観を損ねるおそれがある。また、赤外線反射膜付きフィルムがガラス板の端部まで達していると、該端部が耐久性に劣る。よって、耐久性改善のため、フィルムを端部から中心部へ向けて数cm程度切り取る工程が必要となったり、しわを隠すためにガラス板の周縁部に着色層(セラミックカラー層)を設ける工程も必要となる。
- [0038] さらに、赤外線反射膜付きフィルムは生産効率に劣る問題がある。赤外線反射膜をガラス板や樹脂フィルムに積層する方法としては、スパッタリング法が好適に採用される。スパッタリング法によって成膜する際、成膜効率を上げるために高パワーで成膜する必要がある。しかし、基材が樹脂フィルムであると、樹脂の耐熱温度の制約のため、充分なパワーをかけることができず、成膜効率が低下する恐れがある。
- [0039] 以下、本明細書では構成(A)の車両窓用合わせガラスを中心に説明する。
- 図面に基づき本発明をさらに詳細に説明する。図1は、本発明の車両窓用合わせガラスの一例を示す概略断面図である。本例における合わせガラス1の基本構成は、

2枚のガラス板11、12と中間膜30とである。第1のガラス板11、第2のガラス板12は、中間膜30を介して積層されている。第2のガラス板12は、合わせガラス1が車両に組みつけられた際に車外側に配される。第2のガラス板12には、中間膜30側に赤外線反射膜21が設けられている。中間膜30は、赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された赤外線遮蔽性中間膜である。

[0040] 図2は、本発明における赤外線反射膜を有する第2のガラス板の一例を示す概略断面図である。本例における赤外線反射膜を有する第2のガラス板は、ガラス板12とガラス板12に設けられた赤外線反射膜21とからなる。赤外線反射膜21は、ガラス板12側から順に被膜(1)、被膜(2)および被膜(1)の合計3つの被膜からなる積層被膜(X)とからなる。この態様においては、積層被膜(X)の非ガラス側面に薄膜(Y)が積層されている。薄膜(Y)は高屈折率層(c)と低屈折率層(d)の2層からなり、低屈折率層(d)が積層被膜(X)の被膜(1)に接している。

[0041] このように構成された合わせガラス1は、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下である。また、光ビーコン等の赤外線感知機器を適切に作動させる目的のためには、前記構成によって、波長900nmの光の反射率が20～40%、1000～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下とすることもできる。

[0042] 本発明における第1、第2のガラス板には、通常ソーダライムシリカガラスを用いることができる。この場合、無色透明ガラス、有色透明ガラス、濃色ガラスのいずれであってもよい。特に赤外線反射膜を設ける第2のガラス板に無色透明ガラスを、または第1のガラス板にグリーン系有色透明ガラスまたは濃色ガラスを用いることは好ましく、さらに赤外線反射膜を設ける第2のガラス板に無色透明ガラスを、および第1のガラス板にグリーン系有色透明ガラスまたは濃色ガラスを用いることは好ましい。この場合、グリーン系有色透明ガラスは、紫外線吸収性能および赤外線吸収性能を有することがさらに好ましい。これらにより、第2のガラス板を車外側に配した場合に、車外側で

きるだけ日射エネルギーを反射でき、さらには合わせガラスの日射透過率を小さくできるからである。

[0043] グリーン系有色透明ガラスとしては、例えば鉄を含有するソーダライムシリカガラスがある。すなわち、ソーダライムシリカ系の母ガラスに質量百分率表示で、例えば Fe_2O_3 換算した全鉄0.3~1%を含有するソーダライムシリカガラスである。さらに、近赤外領域の波長の光の吸収は、全鉄のうちの2価の鉄による吸収が支配的である。したがって、 Fe_2O_3 換算した FeO (2価の鉄)の質量が Fe_2O_3 換算した全鉄の質量の20~40%であることがさらに好ましい。紫外線吸収性能を付与するためには、ソーダライムシリカ系の母ガラスにセリウムなどを加えることが例示できる。具体的には、実質的に質量百分率表示で以下の組成からなるソーダライムシリカガラスを用いることが好ましい。

[0044] SiO_2 :65~75%、 Al_2O_3 :0.1~5%、 $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$:10~18%、 CaO :5~15%、 MgO :1~6%、 Fe_2O_3 換算した全鉄:0.3~1%、 CeO_2 換算した全セリウムおよび/または TiO_2 :0.5~2%。

[0045] 濃色ガラスは、特に限定されないが、例えば、鉄を高濃度で含有するソーダライムシリカガラスが好適に挙げられる。

図3(a)に、本発明で用いられるガラス板の分光透過率を示し、図3(b)に本発明で用いられるガラス板の分光反射率を示す。有色透明ガラス板は、無色透明ガラス板に比べて光の透過率が小さいことが分かる。

[0046] 合わせガラスを車両窓に用いるにあたって、第1、第2のガラス板の厚さは、ともに1.5~3.0mmにあることが好ましい。この場合、第1および第2のガラス板を等しい厚さにすることも、異なる厚さにすることもできる。合わせガラスを自動車窓に用いるにあたっては、例えば、第1および第2のガラス板を、ともに2.0mmの厚さにしたり2.1mmの厚さにすることがあげられる。また合わせガラスを自動車窓に用いるにあたっては、例えば、第1のガラス板の厚さを2mm未満、第2のガラス板の厚さを2mm強とすることで、合わせガラスの総厚さを小さくし、かつ車外側からの外力に抗することができる。第1、2のガラス板は、平板状でも湾曲状でもよい。車両、特に自動車窓は湾曲していることが多いため、第1、2のガラス板の形状は湾曲形状であることが多い。この

場合、赤外線反射膜は第2のガラス板の凹面側に設けられる。さらに、必要に応じて3枚以上のガラス板を用いることもできる。

[0047] 本発明における中間膜は、赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜である。中間膜の材料には、通常ポリビニルブチラールが使用される。他に、エチレンー酢酸ビニル共重合体などがあげられる。そして、これらの中間膜材料に赤外線遮蔽性微粒子を分散させてフィルムとされ、赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜が得られる。赤外線遮蔽性微粒子は、その粒径が $0.2\mu m$ 以下、好ましくは $0.001\sim 0.15\mu m$ であることが好ましい。また、赤外線遮蔽性微粒子の分散配合割合は、中間膜の全質量100質量部に対して $0.1\sim 1$ 質量部であることが好ましく、 $0.1\sim 0.5$ 質量部であることが特に好ましく、 $0.2\sim 0.3$ 質量部であることがとりわけ好ましい。

このようにすることで本発明に係る所望の赤外線遮蔽機能を効果的に発揮できるとともに、微粒子が混合されていることに起因するヘイズを小さくできる。

[0048] 赤外線遮蔽性微粒子としては、Sn、Ti、Si、Zn、Zr、Fe、Al、Cr、Co、Ce、In、Ni、Ag、Cu、Pt、Mn、Ta、W、V、Moなどの金属、酸化物、窒化物、硫化物、またはこれらにSbもしくはFをドープしたドープ物からなる微粒子などがあげられる。これらの材料のうち、アンチモンがドープされた酸化錫(ATO)微粒子、ITO微粒子、および酸化亜鉛微粒子からなる群から選ばれる少なくとも一つを用いることが好ましい。これは、ATO、ITO、酸化亜鉛微粒子が赤外線遮蔽性能に優れているため、中間膜への配合量を少なくできるからである。このうち、ITO微粒子が赤外線遮蔽性能に優れているため、赤外線遮蔽性微粒子としてITO微粒子を用いることは特に好ましい。

[0049] このような中間膜は、例えば以下の製法により得られる。すなわち、まず、中間膜の可塑剤中に赤外線遮蔽性微粒子を分散させる。次いで、中間膜の樹脂溶液中に赤外線遮蔽性微粒子が分散された可塑剤を分散添加し、混合混練して膜用樹脂原料を得る。その後、膜用樹脂原料を押出成形等によりフィルムとすることにより、赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜が得られる。なお、可塑剤の分散添加の際に、各種の添加剤を中間膜の樹脂溶液中に加えることもできる。添加剤としては、各種顔料、有機系紫外線吸収剤、有機系赤外線吸収剤等があげられる。また、可塑剤や中間膜の樹脂溶液用の溶剤としては公知のものを用いることができる。

前記のようにして得られる中間膜は、その厚さは好ましくは0.5～1mm程度であり、通常は0.76mmである。

[0050] 本発明の車両窓用合わせガラスの製造方法は、特に限定されないが、例えば、赤外線反射膜を有する第2のガラス板上の赤外線反射膜と第1のガラス板との間に中間膜を挟み、プレスにより一体化させる方法が挙げられる。

本発明の車両窓用合わせガラスは、自動車のウインドシールドにも用いることができるよう可視光透過率が好ましくは70%以上、特に75%以上であることが好ましい。

[0051] つぎに、本発明における赤外反射膜を有する第2のガラス板(以下、単に「赤外線反射ガラス板」ともいう。)について説明する。

本発明における赤外線反射ガラス板の基板であるガラス板は、平板状ガラス板でもよく、加工ガラス板であってもよい。本発明において加工ガラス板とは、平板状ガラス板を成形して得られる成形ガラス板や熱強化して得られる強化ガラス板をいい、成形と同時に熱強化して得られるガラス板であってもよい。加工ガラス板は、通常平板状ガラス板を熱加工して得られる。熱加工としては、例えば、平板状ガラス板を加熱下に曲げ加工する、曲げ加工された高温ガラス板を急冷して強化する、などの加工がある。赤外線反射膜は、通常これらのガラス板の片面に存在する。赤外線反射膜を有する曲げ加工ガラス板は、曲げ加工ガラス板の片面に赤外線反射膜を形成する方法や、赤外線反射膜を有する平板状ガラス板を曲げ加工する方法などにより得られる。本発明においては、後者の方法で得られたものが好ましく、また本発明の目的の1つは、この方法に適合した赤外線反射膜付平板状ガラス板を提供する点にある。

[0052] 本発明において、熱処理とは上記熱加工における加熱をいうが、これに限られるものではなく、ガラス板を何らかの目的で400°C以上、好ましくは500～700°Cに加熱することをいう。熱処理温度の上限はガラス板のガラスが溶融する温度である。また、熱加工するための赤外線反射ガラス板であって熱加工を施す前のものを、以下前駆体ということもある。なお、本発明において単板とは、1枚のガラス板をいい、赤外線反射膜を有する1枚のガラス板をいうこともある。

[0053] 本発明における赤外線反射ガラス板は、自動車等の車両の窓材として好適に用い

られる。車両用窓材はウインドシールドのように合わせガラスであってもよく、ドアガラスのように単板であってもよい。これらの窓材は、通常、熱加工(曲げ加工、強化加工等)を施されたガラス板である。すなわち、合わせガラスの形状に応じてガラス板の曲げ加工を行ったり、合せガラスや単板ガラスの強度を向上させるための強化加工を行ったりして製造されたガラス板である。曲げ加工されていない(強化加工されていてよい)赤外線反射ガラス板は建築物の窓材として適している。

- [0054] 本発明における赤外線反射膜としては、高屈折率無機質材料からなる被膜と低屈折率無機質材料とがガラス側からこの順に積層された積層被膜であり、該積層被膜が有する干渉作用によって赤外線を反射する赤外線反射膜であることが好ましい。その理由は、電波透過性を維持しつつ、合わせガラスにおいて確実に900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下となるようにするためである。
- [0055] この赤外線反射ガラス板は、屈折率1.90以上の高屈折率無機質材料からなる被膜(1)と屈折率が1.56以下の低屈折率無機質材料からなる被膜(2)とがガラス側からこの順に交互に積層された積層被膜(X)を有し、前記被膜(1)の数と前記被膜(2)の数の合計が3以上であり、前記被膜(1)の幾何学的厚さが70～150nmであり、前記被膜(2)の幾何学的厚さが100～200nmである赤外線反射ガラス板であることが好ましい。
- [0056] 本発明において高屈折率無機質材料とは、ガラス板の屈折率よりも高い屈折率を有する無機質材料である。その屈折率の値は好ましくは1.90以上であり、1.90～2.60がさらに好ましく、2.00～2.55が特に好ましい(なお、屈折率の値は、波長550nmにおける値である。以下同様。)。なお、後述のように被膜(1)が多層被膜からなる場合、該多層被膜中の主たる層(幾何学的厚さが最も厚い層)の材料の屈折率は2.35～2.55であることが好ましい。また、本発明における低屈折率無機質材料とは、前記高屈折率無機質材料よりも屈折率が低い無機質材料である。屈折率の値は好ましくは1.56以下であり、1.40～1.56がさらに好ましく、1.45～1.50が特に好ましい。

- [0057] 高屈折率被膜である被膜(1)と低屈折率被膜である被膜(2)との屈折率差は0.5以上が好ましく、特に0.8以上が好ましい。後述のように、両被膜の少なくともいずれかが多層被膜である場合、多層被膜中の一部の層の材料と他の層の材料(他の層が多層被膜の場合はその一部の層の材料)との屈折率差はこれに限定されるものではない。しかしその場合であっても、多層被膜中の主たる層の材料と他の層の材料(他の層が多層被膜の場合はその主たる層の材料)との屈折率差は、0.5以上が好ましい。被膜(1)と被膜(2)の屈折率差は通常大きいほうが好ましいが、材料の制約により通常屈折率差の上限は1.5程度(特に、1.2程度)である。
- [0058] 被膜(1)と被膜(2)とを交互に積層した積層被膜(X)の干渉作用により赤外線を反射させるためには、被膜(1)および被膜(2)の光学的厚さは、赤外線の波長を λ とすると、それぞれ $\lambda/4$ の整数倍であることが必要である。従って、例えば800～1600nmの赤外線を反射させるためには、被膜の光学的厚さは200～400nmであることが必要である。従って、各被膜の材料の屈折率を考慮すると、屈折率1.90～2.60の被膜の幾何学的厚さは77～211nm、屈折率1.40～1.56の被膜の幾何学的厚さは128～286nmとなる。
- [0059] 本発明における被膜(1)と被膜(2)の光学的厚さは、可視光域の長波長側の反射が多少存在していてもよいことを考慮し、いずれも、180～400nmが好ましく、190～350nmが特に好ましい。従って、本発明における被膜(1)の幾何学的厚さは69～211nm、被膜(2)の幾何学的厚さは115～286nmとなる。しかし、幾何学的厚さが厚い場合は、均質な被膜の形成が困難であり(成膜性が低い)、生産性が低いのみならず、クラック等の欠陥が生じるおそれが大きい。特に被膜(1)の材料、特に酸化チタン、は熱収縮性が大きいことより熱処理の際にクラックを生じやすい。従って、本発明における被膜(1)、被膜(2)の幾何学的厚さはある程度以下であることが必要である。よって、本発明における被膜(1)の幾何学的厚さは70～150nmが採用され、本発明における被膜(2)の幾何学的厚さは100～200nmが採用される。前記理論値を考慮すると、より好ましい被膜(1)の幾何学的厚さは80～150nm、より好ましい被膜(2)の幾何学的厚さは130～200nmである。
- [0060] 高屈折率無機質材料としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ジルコ

ニウム、酸化ニオブ、酸化スズ、窒化チタン、窒化ケイ素、窒化ジルコニウム、窒化アルミニウム、酸窒化チタン、酸窒化ジルコニウム、酸窒化スズ等が好ましい。低屈折率無機質材料としては、酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、または、酸化ケイ素と他の材料(Al、F、C、B、P等)との複合酸化物等が好適に挙げられる。中でも、酸化ケイ素、または、酸化ケイ素とAlとの複合酸化物が好ましく、酸化ケイ素が特に好ましい。また、電波透過性を考慮すると、これら材料の導電性は低いことが好ましい。従って、高屈折率無機質材料としては、酸化チタン、酸化ジルコニウムおよび酸窒化チタンが好ましく、低屈折率無機質材料としては、酸化ケイ素が好ましい。

- [0061] 本発明における赤外線反射ガラス板においては、被膜(1)の数と被膜(2)の数の合計が3以上であることより、少なくとも2つの被膜(1)が存在する。これらはそれぞれ同じ材料からなる被膜であってもよく、異なる材料からなる被膜であってもよい。被膜(2)についても同様である。赤外線反射膜中に被膜(2)が2以上存在する場合、それぞれ、同じ材料からなる被膜であってもよく、異なる材料からなる被膜であってもよい。
- [0062] さらに、1つの被膜(1)について考えた場合、被膜(1)は単独の高屈折率無機質材料からなる单層膜であってもよく、異なる種類の高屈折率無機質材料からなる2層以上の多層構造からなる高屈折率多層膜(1b)であってもよい。被膜(1)の少なくとも1つが高屈折率多層膜(1b)であることが好ましい。また、高屈折率多層膜(1b)は2層構造であることが特に好ましい。
- [0063] 被膜(1)が单層膜である場合、酸化チタンまたは酸窒化チタンの单層膜(1a)であることが好ましい。酸化チタンは、透明であり、高屈折率無機質材料のなかでも特に屈折率が高いため、膜の幾何学的厚さを小さくできる利点がある。酸窒化チタンも、高い屈折率を有するので有利である。また、後述するように、酸窒化チタンを使用することにより、曲げ加工や強化加工等の熱処理時に膜にクラックが入ることを抑制できる利点もある。ここで、酸窒化チタン層の单層膜とは、酸窒化チタン($TiO_{x,y}N$)層のみからなる膜である。以下、酸化チタンと酸窒化チタンとを総称して「チタン化合物」という。
- [0064] 高屈折率多層膜(1b)としては、該多層膜(1b)を構成する少なくとも1つの層がチ

タン化合物の層であることが好ましい。チタン化合物の層以外の他の層としては、酸化ジルコニウムの層、酸化スズの層、酸化タンタルの層、酸化亜鉛の層、酸化ニオブの層、窒化チタンの層、窒化ケイ素の層、窒化ジルコニウムの層、窒化アルミニウムの層、酸窒化ジルコニウムの層、および酸窒化スズの層等が挙げられ、酸化ジルコニウムの層が好ましい。被膜(1)が高屈折率多層膜(1b)である場合、多層膜全体の光学的厚さ(各層の光学的厚さの和)が $\lambda/4$ の整数倍となっていればよく、幾何学的膜厚も多層膜の合計の膜厚として70～150nmであればよい。

- [0065] 高屈折率多層膜(1b)としては、酸化ジルコニウムの層とチタン化合物の層とからなる高屈折率多層膜(1b-1)が好ましい。酸化ジルコニウムの層と、チタン化合物の層とを積層する順は特に限定されず、ガラス板側から酸化ジルコニウムの層、チタン化合物の層、の順に積層する場合、ガラス板側からチタン化合物の層、酸化ジルコニウムの層、の順に積層する場合が挙げられ、前者が好ましい。また、2つの酸化ジルコニウムの層とその間に存在するチタン化合物の層との3層構造とすることもできる。
- [0066] 被膜(1)として、前記のように酸窒化チタンの単層膜や、酸化ジルコニウムの層とチタン化合物の層とからなる高屈折率多層膜(1b-1)を用いることが好ましいのは、以下の理由によるものである。

本発明における赤外線反射ガラス板は、赤外線反射ガラスの前駆体(後述する)に、曲げ加工や強化加工等の熱処理を施すことによって製造できる。被膜の材料によっては曲げ加工や強化加工の際の熱処理によって、赤外線反射膜にクラックが発生するおそれがある。特に、赤外線反射膜全体の幾何学的厚さが大きい(例えば300nm以上)の場合には、クラックの発生について大きな懸念がある。

- [0067] クラックの発生は、主に熱処理時の結晶化による膜の体積収縮に起因すると考えられる。よって、結晶化温度が高い材料からなる被膜を用いる、異なる材料を積層した多層膜を用いることにより体積収縮を抑制する、等の手法によりクラックの発生を抑制できる。酸窒化チタンは、酸化チタンに比べて熱処理時に結晶化が進行しにくい。よって、被膜(1)の構成材料として酸窒化チタンを採用すれば、クラックの発生を抑制できる。

また、クラック発生を抑制するためには、被膜(1)を多層膜(1b)とすることも有効で

あり、特に、酸化ジルコニウムの層とチタン化合物の層とを含む多層膜(1b-1)とすることが好ましい。

- [0068] 酸化ジルコニウム層は、成膜時に大部分が单斜晶化する。また、酸化ジルコニウム層は酸化チタン層と結晶格子の大きさが同程度であり、格子マッチングがおきやすい。このような酸化ジルコニウム層が隣接することによって、熱処理時に酸化チタン層の内部で格子が再配列して結晶化することが抑制されるため、熱処理時に収縮が起りにくく(すなわち、結晶化しにくく)ことが考えられる。よって、酸化ジルコニウム層と酸化チタン層とを積層することによってクラック発生を抑制することができる。さらに、酸化ジルコニウムの層と酸窒化チタンの層との多層膜とすることにより、これら両方の効果が得られるため、より好ましい。
- [0069] 高屈折率多層膜(1b)が酸化ジルコニウムの層とチタン化合物の層とからなる高屈折率多層である場合、酸化ジルコニウム層によるクラック抑制効果が発現するためには、酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さは、5~35nmであることが好ましく、10~25nmであることが好ましい。幾何学的厚さ5~35nmの酸化ジルコニウム層(屈折率2.06)の光学的厚さは10~70nmであり、チタン化合物の層(屈折率2.4~2.48とする)の幾何学的厚さ4~29nmに相当する。したがって、5~35nmの酸化ジルコニウムの層を有する高屈折率多層膜(1b)におけるチタン化合物の層は、酸化ジルコニウムの層を有しないチタン化合物単膜の幾何学的厚さよりも4~29nm薄い層とすることが好ましい。
- [0070] 被膜(2)についても、1つの被膜(2)について考えた場合、被膜(2)は単独の低屈折率無機質材料からなる単層膜であってもよく、異なる種類の低屈折率無機質材料からなる2層以上の多層構造からなる低屈折率多層膜であってもよい。被膜(2)の場合は、単独の低屈折率無機質材料からなる単層膜であることが好ましく、酸化ケイ素からなる単層膜が特に好ましい。
- [0071] 本発明における赤外線反射ガラス板は、ガラス板と、前記高屈折率無機質材料からなる被膜(1)と前記低屈折率無機質材料からなる被膜(2)とをガラス板側からこの順に交互に積層された積層被膜(X)を有し、被膜(1)の数と被膜(2)の数との合計が3以上である。合計数は3以上であれば特に限定されないが、大きくなりすぎると、

合計膜厚が厚くなることでクラックが発生しやすくなったり、生産性が悪くなったりするおそれがあるので、上限は9であることが好ましく、7であることが特に好ましい。

[0072] 被膜(1)の数と被膜(2)の数との合計は奇数であっても偶数であってもよく、赤外線反射ガラス板が使用される状況に応じて決定すればよい。たとえば、赤外線反射ガラス板を、車外側のガラスとし、かつ積層被膜(X)の面が中間膜に接するように配置して合わせガラスとする場合、積層被膜(X)を構成するガラス板から最も離れた被膜は、高屈折率無機質材料からなる被膜(1)であることが好ましい。よって、この場合は、合計の数が奇数であることが好ましく、具体的には3、5、7が好ましく、3または5が好ましく、3が特に好ましい。

[0073] 一方、本発明における赤外線反射ガラス板を、単独で(单板として)使用する場合は、ガラス板から最も離れた被膜は、低屈折率無機質材料からなる被膜(2)であることが好ましい。よって、合計の数は偶数であることが好ましく、具体的には、4、6が好ましい。

赤外線反射膜中に存在する被膜(1)、被膜(2)は、それぞれの光学的厚さがほぼ等しいことが好ましい。それぞれの光学的厚さにばらつきが生じると、反射色にムラが発生したり、可視光透過率が低くなったりするおそれがある。赤外線反射防止膜中に2以上存在する被膜(1)の各々の光学的厚さの変動の範囲は、 $\pm 50\text{nm}$ の範囲であることが好ましく、被膜(1)を構成する高屈折率無機質材料の屈折率を考慮すると、幾何学的厚さの変動の範囲は、 $\pm 20\text{nm}$ の範囲であることが好ましい。また、高屈折率無機質材料の屈折率や、低屈折率無機質材料の屈折率を考慮すると、被膜(1)の幾何学的厚さと、被膜(2)の幾何学的厚さとの比は、被膜(1)／被膜(2)として、 $1/2 \sim 3/4$ が好ましい。

[0074] 積層被膜(X)としては、被膜(1)の2つと、当該2つ被膜(1)の間に存在する被膜(2)とからなる3層構造であることが好ましい。被膜(1)が酸(窒)化チタンの单層膜(1a)である場合、ガラス板側から(1a)／(2)／(1a)の3層構造となる。被膜(1)の少なくとも1つが高屈折率多層膜(1b)であることがより好ましく、その場合は、ガラス板側から、(1b)／(2)／(1a)、(1a)／(2)／(1b)、または(1b)／(2)／(1b)の3層構造となる。このうちでは(1b)／(2)／(1b)の3層構造が好ましい。高屈折率多層膜(1b)

は前記高屈折率多層膜(1b-1)であることが好ましい。従って、本発明においてもつとも好ましい積層被膜(X)は、高屈折率多層膜(1b-1)の2つと、当該2つの高屈折率多層膜(1b-1)の間に存在する被膜(2)とからなる3層構造の積層被膜である。

さらに、積層被膜(X)全体の幾何学的厚さ(総膜厚)は、耐久性を良好にする観点から、240～650nmが好ましく、300～500nmが特に好ましい。

[0075] 積層被膜(X)としては、例えば、以下に示す構成が挙げられる。なお、以下の構成において、Gはガラス板を表す。

- [1]G／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)、
- [2]G／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)／被膜(2)、
- [3]G／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)、
- [4]G／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)／被膜(2)、
- [5]G／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1)／被膜(2)／被膜(1))。

より具体的には、例えば、以下に示す構成の積層被膜(X)が挙げられる。

- [1-1]:G／TiO₂／SiO₂／TiO₂、
- [1-2]:G／TiO_xN_y／SiO₂／TiO₂、
- [1-3]:G／TiO₂／SiO₂／TiO_xN_y、
- [1-4]:G／TiO_xN_y／SiO₂／TiO_xN_y、
- [1-5]:G／ZrO₂／TiO₂／SiO₂／TiO₂、
- [1-6]:G／ZrO₂／TiO₂／SiO₂／ZrO₂／TiO₂、
- [1-7]:G／ZrO₂／TiO₂／SiO₂／TiO_xN_y
- [1-8]:G／ZrO₂／TiO₂／SiO₂／ZrO₂／TiO_xN_y
- [1-9]:G／ZrO₂／TiO_xN_y／SiO₂／TiO₂、
- [1-10]:G／ZrO₂／TiO_xN_y／SiO₂／ZrO₂／TiO₂、
- [1-11]:G／ZrO₂／TiO_xN_y／SiO₂／TiO_xN_y、
- [1-12]:G／ZrO₂／TiO_xN_y／SiO₂／ZrO₂／TiO_xN_y、
- [1-13]:G／TiO_xN_y／SiO₂／ZrO₂／TiO₂、
- [1-14]:G／TiO_xN_y／SiO₂／ZrO₂／TiO_xN_y、

[1-15]:G/TiO_xN_y/ZrO₂/SiO₂/TiO_xN_y、
 [1-16]:G/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y/ZrO₂、
 [1-17]:G/TiO_xN_y/ZrO₂/SiO₂/TiO_xN_y/ZrO₂、
 [1-18]:G/ZrO₂/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y/ZrO₂
 [1-19]:G/TiO_xN_y/ZrO₂/SiO₂/ZrO₂/TiO_xN_y
 [3-1]:G/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y/SiO₂/TiO₂、
 [3-2]:G/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y、
 [3-3]:G/ZrO₂/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y/SiO₂/TiO_xN_y。

[0076] 本発明における赤外線反射ガラス板は、前記のようにガラス板と積層被膜(X)とを有するが、積層被膜(X)のガラス板側または非ガラス板側のいずれか片方または両方に、無機質材料からなる単層構造または多層構造の薄膜(Y)を有していてもよい。薄膜(Y)においては、薄膜(Y)を構成する各層の幾何学的厚さは、いずれも70nm未満であり、好ましくは50nm未満である。なお、積層被膜(X)に接する70nm未満の薄膜が積層被膜(X)中の薄膜(前記多層膜の一部)であるか薄膜(Y)であるかはその屈折率で区別する。例えば、積層被膜(X)の被膜(1)に屈折率1.90以上の材料からなる70nm未満の薄膜が接している場合はその薄膜は高屈折率多層膜(1b)の一部であり、積層被膜(X)の被膜(1)に屈折率1.90未満の材料からなる70nm未満の薄膜が接している場合はその薄膜は薄膜(Y)である。

[0077] なお、薄膜(Y)は、ガラス板に赤外線反射性能を付与するための主たる膜ではないが、赤外線反射性能に影響を与えることがある。また、反射色や可視光透過率等を決定付ける役割を果たすため、薄膜(Y)が積層されている場合は、該薄膜(Y)を含めた全ての膜が光学特性に関与するとする。

[0078] 薄膜(Y)としては、中間膜との接着性を調整する接着力調整膜が挙げられる。本発明における赤外線反射ガラス板は、車両用窓(特に自動車の合わせガラス)に好適であり、積層被膜(X)の非ガラス側の面が中間膜と接する構成で合わせガラスとされることが好ましい。合わせガラスには所定の耐貫通性が求められ、この耐貫通性を支配する一因に中間膜と積層被膜(X)との接着力がある。そのため、中間膜と積層被膜(X)との接着力を調整する接着力調整膜を、積層被膜(X)の非ガラス板側に積層

することが好ましい。接着力調整膜としては、酸化クロムからなる薄膜等を例示できる。また、接着力調整膜の幾何学的厚さは0.5~40nmであることが好ましく、5~40nmであることが特に好ましい。

- [0079] その他、薄膜(Y)としては、合わせガラスの反射色などを調整する膜が挙げられる。ガラス板に赤外線反射機能を付与するにあたり、高屈折率無機質材料からなる被膜(1)と低屈折率無機質材料からなる被膜(2)とを単純に順次積層することで所望の光学特性を得るためにには、多層膜構成にすればするほどその選択肢が広がる。ところが、先に述べたとおり、多層積層して総膜厚が厚くなればなるほど、膜の耐久性が劣化しやすいため、適度な膜構成にする必要がある。一方で、多くの選択肢の中には、波長400~800nm、特に400~600nmの領域の反射スペクトルに極大極小の波(以下、リップルという。)を生じる場合がある。
- [0080] リップルを生じると、面内の膜厚変動(ムラ)により反射(透過)極大の波長がずれ、反射(透過)色の光彩、即ち色ムラ(iridescence)となって目に感知されることになり、反射色に分布が発生したり、赤外線反射性能が低下するおそれがある。そこで、積層被膜(X)のガラス板側および非ガラス板側のいずれか片方または両方に、薄膜(Y)を形成することにより、反射スペクトルにおけるリップルを抑制することができる。すなわち、積層被膜(X)のガラス板側および非ガラス板側のいずれか片方または両方に薄膜(Y)を形成することにより、 T_e を45%以下に維持し、反射スペクトルにおけるリップルを抑制でき、外観が良好で、光学特性に優れた(断熱性能に優れた)赤外線反射ガラス板を得ることができる。
- [0081] リップルを抑制する目的で形成する薄膜(Y)は、積層被膜との界面に屈折率差を有する構成とすることが好ましく、互いに接する薄膜(Y)の層と積層被膜(X)の被膜との屈折率差は0.3以上であることが好ましく、0.5以上であることが特に好ましい。さらに、薄膜(Y)は屈折率の異なる膜が積層された多層構造であることが好ましい。
- [0082] リップルを抑制するための薄膜(Y)としては、本発明における赤外線反射ガラスを合わせガラスとして使用する場合には、屈折率が1.90以上の高屈折率無機質材料からなる幾何学的厚さが5~40nmの高屈折率層(c)と屈折率が1.56以下の低屈折率無機質材料からなる幾何学的厚さ5~40nmの低屈折率層(d)とが交互に積層

された、合計層数が偶数であり、積層被膜(X)の被膜(1)に接する層が低屈折率層(d)である薄膜(Y)であることが好ましい。

[0083] 薄膜(Y)における高屈折率層(c)としては、酸化チタンの層、酸窒化チタンの層、酸化亜鉛の層、酸化タンタルの層、酸化ジルコニウムの層、酸化ニオブの層、酸化スズの層、窒化チタンの層、窒化ケイ素の層、窒化ジルコニウムの層、窒化アルミニウムの層、酸窒化ジルコニウムまたは酸窒化スズの層等が挙げられ、酸化チタン層が好ましい。低屈折率層(d)としては、酸化ケイ素の層、フッ化マグネシウムの層、または、酸化ケイ素と他の材料(Al、F、C、B、P等)との複合酸化物の層等が挙げられ、酸化ケイ素の層が好ましい。

また、薄膜(Y)としては、前記リップルを抑制する膜の非ガラス面側に、中間膜との接着力を調整する接着力調整膜が積層された多層薄膜でもよい。

[0084] さらに、薄膜(Y)は、積層被膜(X)中の被膜(1)と被膜(2)との界面の少なくとも1箇所に存在していてもよい。この場合、薄膜(Y)を構成する材料としては、1. 56超～1. 90未満の屈折率を有する材料が挙げられる。また、この場合の薄膜(Y)も、赤外線反射のために必要な光学膜厚を有さない膜であるので、赤外線反射には影響を与えない。

薄膜(Y)を含めた赤外線反射膜全体の幾何学的厚さ(総膜厚)は、耐久性を良好にする観点から、250～700nmが好ましく、300～500nmが特に好ましい。

[0085] 本発明における赤外線反射ガラス板としては、以下に示す例が挙げられる。なかでも、リップルを効果的に抑制しつつ、膜の耐久性を維持できる点で(2)～(4)、(6)～(8)が好ましく、(2)および(3)特に好ましく、(3)がとりわけ好ましい。なお、以下の例示においては、ガラス板をGで表し、積層被膜(X)における高屈折率無機質材料からなる被膜(1)をHで表し、低屈折率無機質材料からなる被膜(2)をLで表す。また、薄膜(Y)における高屈折率層をH'で表し、低屈折率層をL'で表す。さらに、ガラス板からの積層順序を添え字で表す。積層薄膜(X)を構成する層を[]で括って示し、薄膜(Y)を構成する層を{}で括って示す。

[0086] (1):G/[積層被膜(X)(H₁/L₂/H₃)],
 (2):G/{薄膜(Y)(H'₁/L'₂)}/[積層被膜(X)(H₃/L₄/H₅)],

- (3) : G / [積層被膜(X) (H₁ / L₂ / H₃)] / {薄膜(Y) (L'₄ / H'₅)},
 (4) : G / {薄膜(Y) (H'₁ / L'₂)} / [積層被膜(X) (H₃ / L₄ / H₅)] / {薄膜(Y) (L'₆ / H'₇)},
 (5) : G / [積層被膜(X) (H₁ / L₂ / H₃ / L₄ / H₅)],
 (6) : G / {薄膜(Y) (H'₁ / L'₂)} / [積層被膜(X) (H₃ / L₄ / H₅ / L₆ / H₇)],
 (7) : G / [積層被膜(X) (H₁ / L₂ / H₃ / L₄ / H₅)] / {薄膜(Y) (L'₆ / H'₇)},
 (8) : G / {薄膜(Y) (H'₁ / L'₂)} / [積層被膜(X) (H₃ / L₄ / H₅ / L₆ / H₇)] / {薄膜(Y) (L'₈ / H'₉)}。

具体的には、例えば、以下に示す構成の赤外線反射ガラス板が挙げられる。

- (1-1) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y],
 (1-2) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂},
 (1-3) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂ / CrO_x} } ,
 (1-4) : G / {SiO₂ / TiO₂} / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y],
 (1-5) : G / {SiO₂ / TiO₂} / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂},
 (1-6) : G / [TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y],
 (1-7) : G / [TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂},
 (1-8) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y],
 (1-9) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂},
 (1-10) : G / [TiO_xN_y / SiO₂ / ZrO₂ / TiO₂],
 (1-11) : G / [ZrO₂ / TiO₂ / SiO₂ / TiO_xN_y],
 (1-12) : G / [ZrO₂ / TiO₂ / SiO₂ / ZrO₂ / TiO_xN_y],
 (3-1) : G / [TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO₂],
 (3-2) : G / [TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂},
 (3-3) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂},
 (3-4) : G / [ZrO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y / SiO₂ / TiO_xN_y] / {SiO₂ / TiO₂}

$O_2 / CrO_x \}$ 。

[0087] 本発明における赤外線反射ガラス板は、赤外線反射膜を前記の構成にすることにより、合わせガラスとした場合の電波透過性を確保しつつ、日射反射率を大きくかつ日射透過率を小さくでき、耐久性にも優れる。

本発明における赤外線反射ガラス板は、車両窓に好適に用いられることから電波透過性が充分確保されていることが好ましい。具体的には、その赤外線反射膜のシート抵抗値が $1k\Omega / \square$ 以上であることが好ましい。より好ましいシート抵抗値は $1M\Omega / \square$ 以上であり、さらに $1G\Omega / \square$ 以上であることが好ましい。シート抵抗値は大きいほどよいことから、その上限値は特に限定されない。また、前記の赤外線反射膜を形成する材料は、熱処理を受けると、材料の酸化が進むため、熱処理前のシート抵抗値よりも大きなシート抵抗値を有することとなる。

[0088] 本発明における赤外線反射ガラス板は、赤外線反射ガラス板の前駆体に、曲げ加工や強化加工等の熱処理を施すことによって製造される赤外線反射ガラス板も意味する。本発明における(赤外線反射ガラス板の)前駆体とは、熱処理前の本発明赤外線反射ガラス板をいう。熱処理前の赤外線反射ガラス板(すなわち、前駆体)と熱処理後の赤外線反射ガラス板とは、熱処理が目的とする形状等の変化以外に、通常赤外線反射膜における材料の変化が生じる。材料の変化は主として材料の酸化が進むことにあり、例えば酸窒化チタンの窒素原子の割合が低下し、酸素原子の割合が増加する。ただし、前駆体であってもそれ自身赤外線反射ガラス板としての機能を有する。また、本発明における赤外線反射ガラス板は熱処理を経て得られるものに限られるものではない。

[0089] 热処理を経て得られる本発明における赤外線反射ガラス板は、赤外線反射ガラスの前駆体に、曲げ加工や強化加工等の熱処理を施すことによって製造できる。熱処理は、通常の曲げ加工や強化加工において採用される条件によって行うことができ、 $550\sim700^\circ C$ の温度範囲で、好ましくは $600\sim700^\circ C$ の温度範囲で、行うことができる。具体的に例示すると、設定温度 $650^\circ C$ 、熱処理時間15分間の条件で行われる。

[0090] 前駆体の熱処理において、前駆体の膜を構成する材料は、酸化が進むかまたはそれ以上酸化が進まないものであれば変化しない。熱処理前の膜を構成する材料が、

酸化ケイ素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、および酸化クロム等の金属酸化物である場合、熱処理により酸化が進むことがある。また、熱処理前の膜を構成する材料が酸窒化チタン等の酸窒化物や、窒化チタン等の窒化物である場合は、熱処理によって酸化が進むと同時に窒素が放出される。よって、酸窒化物や窒化物の場合は、熱処理によって該材料中に含まれる窒素原子の割合が小さくなり、酸素原子の割合が大きくなり、場合によっては実質的に窒素原子を含まない酸化物となる。

- [0091] 热処理後の赤外線反射ガラス板における被膜(1)の材料が酸化チタンである場合、前駆体における対応する被膜(1)の材料は酸窒化チタンであることが好ましい。热処理後の赤外線反射ガラス板における被膜(1)の材料が酸窒化チタンからなる場合、前駆体における対応する被膜(1)の材料は、热処理後の酸窒化チタンよりもチタン原子に対する窒素原子の割合が高い酸窒化チタンであることが好ましい。前駆体における被膜(1)の材料としてこのような酸窒化チタンを使用することにより、前記のようにクラックの発生が低減される。被膜(1)が高屈折率多層膜(1b)でありその主たる層がチタン化合物の層である場合も、热処理前の対応する層は上記のような酸窒化チタンの層であることが好ましい。
- [0092] 一方、薄膜(Y)が酸化チタンの層を含む場合、前駆体における対応する層は酸窒化チタンの層である必要はない。薄膜(Y)における酸化チタンの層は被膜(1)に比較して薄い層であることより、前駆体において酸化チタンの層であっても热処理によりクラックは発生するおそれは少ない。前駆体において薄膜(Y)の高屈折率層として酸窒化チタンの層を採用した場合は、上記と同様に、热処理によりその層は窒素原子の割合が低下した酸窒化チタンの層または酸化チタンの層となる。
- [0093] また、被膜(1)がチタン化合物以外の材料からなる被膜である場合や当該材料の層を含む高屈折率多層膜(1b)である場合、通常、热処理におけるその材料の体積収縮は少ないと想定され、热処理に適応するために材料を変える必要性は少ない。ただし、酸化物ではその酸化の程度が進むことはあってもよい。例えば、热処理後の酸化ジルコニウムの層は前駆体においても酸化ジルコニウムの層であってよい。同様に、被膜(2)の材料や薄膜(Y)における低屈折率層(d)の材料も、热処理におけるその材料の体積収縮は少ないと想定され、热処理に適応するために材料を変える必要性は

少ない。

- [0094] 本発明における前駆体としては、熱処理後の赤外線反射ガラス板の被膜(1)における「酸化チタンまたは酸窒化チタンの層」(すなわち、チタン化合物の層)に対応する全ての層が酸窒化チタンの層であることが好ましい。これは被膜(1)が単層膜である場合にも多層膜である場合にも共通である。そして、酸窒化チタンのような酸窒化物は、熱処理によって窒素を放出し窒素原子の割合が小さくなることから、前記好ましい赤外線反射ガラス板(熱処理後のもの)に対する前駆体における酸窒化チタンは、当該赤外線反射ガラス板における酸窒化チタンに比較して窒素原子の割合の多い酸窒化チタンであることが好ましい。
- [0095] 热処理後の赤外線反射ガラス板において、被膜(1)が酸窒化チタン($TiO_{x,y}N$)を含む場合、反射率、透過率等の光学特性を良好にするために、酸窒化チタンは、チタンに対する窒素の割合が0.1～20%であることが好ましく、1～15%であることが特に好ましく、1～10%であることがとりわけ好ましい。
- [0096] 热処理後にこのような窒素含有率の赤外線反射ガラス板を得るために、前駆体における被膜(1)中の酸窒化チタンの層の窒素含有率は、热処理後の赤外線反射ガラス板における被膜(1)の窒素含有率と同等以上となる。通常、チタンに対する窒素の割合が0.1～80%である。また、热処理の際のクラックの発生を抑制する効果は酸窒化チタンの窒素含有量と関連がある。クラックを抑制する効果をより大きくするためには、热処理前におけるチタンに対する窒素の割合が1～20%であることが特に好ましく、2～15%であることがとりわけ好ましい。

本発明においては、酸窒化チタン層の組成はRBS (Rutherford Backscattering Spectrometry)とNRA (Nuclear Reaction Analysis)とを併用する方法によって直接測定することができる。

- [0097] また、X線光電子分光法(XPS)、ESCA等では、酸窒化チタン層の組成(酸窒化チタン層における酸素、窒素の割合、具体的にはxおよびyの値)を直接測定することは困難であるが、チタンに対する窒素の割合(N/Ti(%))として測定することができる。組成を直接測定することが困難な場合であっても、チタンに対する窒素の割合が測定により求まること、(x+y)の値がおよそ1.8～2.1の値をとると考えられること

、から、おおよその値を推測できる。たとえば、チタンに対する窒素の量が0.1%である場合、yの値を固定すると、 $x=1.799\sim2.099$ 、 $y=0.001$ になると考えられる。

例として、前記の酸窒化チタン層の好ましい組成におけるxおよびyの値を表2に示す。この値は前記と同じ前提に基づき、yの値を固定して算出した値として記載する。

[0098] [表2]

チタンに対する窒素の割合(%)	x	y
0.1	1.799~2.099	0.001
1	1.79~2.09	0.01
2	1.78~2.08	0.02
10	1.70~2.00	0.10
15	1.65~1.95	0.15
20	1.60~1.80	0.20
80	1.00~1.30	0.80

[0099] このような赤外線反射ガラス板は、前記赤外線反射ガラス板の前駆体を加熱することにより、当該前駆体における酸窒化チタンの層の酸窒化チタンを、当該前駆体における酸窒化チタンと比較して窒素原子の割合の少ない酸窒化チタンに変換することによって製造できる。また、赤外線反射ガラス板における「チタン化合物の層」に対応する層が酸化チタンの層である場合は、前駆体における酸窒化チタンの層が酸化チタンに変換されるまで加熱してもよい。

[0100] 本発明の赤外線反射ガラス板(前駆体を含む)は、ガラス板表面上に前記の被膜や薄膜を積層する方法によって製造できる。各被膜や薄膜の形成方法としては特に限定されないが、スパッタリング法が好ましい。

スパッタリング法は、例えば、DC(直流)スパッタリング方式、AC(交流)スパッタリング方式、高周波スパッタリング方式、マグネトロンスパッタリング方式が挙げられる。中でも、プロセスが安定しており、大面積への成膜が容易であるという利点があるので、DCマグネトロンスパッタリング法およびACマグネトロンスパッタリング法が好ましい。

ターゲットの材質やスパッタガスの組成は、成膜する膜の種類によって選択される。また、スパッタリングの条件(圧力、温度等)は、成膜する膜の種類、厚さ等により適宜決定されうる。スパッタガスの全圧は、グロー放電が安定に行われる圧力であればよい。

[0101] 以下、3種の被膜を形成する場合を例にとり説明する。

酸化チタンからなる被膜の形成においては、ターゲットとして TiO_x ($1 < x < 2$) を用い、スパッタガスとして酸素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

酸窒化チタンからなる被膜の形成においては、ターゲットとして TiO_x ($1 < x < 2$) を用い、スパッタガスとして窒素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

酸化ケイ素からなる被膜の形成においては、ターゲットとして炭化ケイ素(SiC) や多結晶シリコンを用い、スパッタガスとして酸素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

酸化ジルコニウムからなる被膜の形成においては、ターゲットとしてZrを用い、スパッタガスとして酸素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

ターゲットには、Al、Si、Zn等公知のドーパントを本発明の特徴を損なわない範囲でドープしてもよい。

[0102] 窒素原子を含むガスを含有するガスは、窒素原子を含むガスを含有するものであれば特に限定されず、例えば、窒素原子を含むガス、窒素原子を含むガスと不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。窒素原子を含むガスとしては、例えば、窒素ガス(N_2)、 N_2O 、NO、 NO_2 、 NH_3 が挙げられる。不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスが挙げられる。なかでも、経済性および放電のしやすさの点から、アルゴンが好ましい。窒素原子を含むガスを含有するガスは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0103] 酸素原子を含むガスを含有するガスは、酸素原子を含むガスを含有するものであれば特に限定されず、例えば、酸素原子を含むガス、酸素原子を含むガスと不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。酸素原子を含むガスとしては、例えば、酸素ガス(O_2)、二酸化炭素ガス(CO_2) が挙げられる。不活性ガスについては、前記と同様である。酸素原子を含むガスを含有するガスは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0104] つぎに構成(B)の車両窓用合わせガラスについて説明する。以下、赤外線反射膜を有する樹脂フィルムを「赤外線反射膜付きフィルム」とも記す。

構成(B)の車両窓用合わせガラスにおいて、樹脂フィルムとしては、PET、PEN、アクリル系樹脂、メタアクリル系樹脂、ポリカーボネート等のフィルムであることが好ましい。樹脂フィルムの厚さは、通常30～500 μmである。

[0105] 樹脂フィルムに形成される赤外線反射膜としては、前記構成(A)においてガラス板に形成される赤外線反射膜と同様であり、好ましい態様も同様である。また、赤外線反射膜付きフィルムも、構成(A)で述べた赤外線反射ガラス板におけるガラス板部分がフィルムに置き換わる以外は、同様であり、好ましい態様も同様である。ただし、フィルムの材料である樹脂の耐熱温度の制約から、通常、赤外線反射膜付きフィルムに対して熱処理を施すことはない。樹脂フィルムに赤外線反射膜を形成する方法としては、構成(A)と同様、スパッタリング法が好ましい。

[0106] また、第1のガラス板、第2のガラス板、中間膜、および中間膜に配合される赤外線遮蔽性微粒子も、前記構成(A)と同様である。

構成(B)の車両窓用合わせガラスにおいては、赤外線反射膜付きフィルムは2枚の中間膜の間に封入される。この場合、それぞれの中間膜の厚さは、構成(A)の車両窓用合わせガラスに用いる中間膜の半分の厚さ(通常は0.38mm)とされる。

構成(B)の車両窓用合わせガラスの製造方法は特に制限されないが、たとえば、車外側ガラス板とする第1のガラス板の上に、通常の第1中間膜、赤外線反射膜付きフィルム、赤外線遮蔽性微粒子分散中間膜、車内側ガラス板とする第2のガラス板を重ね合わせ、仮接着した後、オートクレーブで接着する方法によることができる。

[0107] 本発明の車両窓用合わせガラスは、第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下であることにより、電波透過性を確保しつつ、日射反射率を大きくかつ日射透過率を小さくでき、断熱性能に優れた車両窓用合わせガラスとすることができる。また、構成(A)のように、赤外線反射膜付きガラス板を用いて車両窓用合わせガラスをすることにより、耐久性に優れる。さらに、ヘイズを防止でき、反

射像の歪みもないことから、良好な視界を提供できる。

[0108] また、本発明の車両窓用合わせガラスは、第2のガラス板側から入射する光について、波長900nmの光の反射率が20～40%、1000～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下であることにより、光ビーコン等の赤外線感知機器の作動に影響を与えず、電波透過性を確保しつつ、日射反射率を大きくかつ日射透過率を小さくでき、断熱性能に優れた車両窓用合わせガラスとすることができます。

実施例

[0109] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されない。例1～例8は実施例であり、例9～例12は比較例である。

本発明においては、吸収率=1-(透過率+反射率)とした。また、シミュレーションによる実施例は、ガラス板に各被膜を構成する材料を単層で成膜したサンプルについて、各波長における屈折率および各波長における消衰係数を測定して得られたデータをもとに行った。

[0110] (ガラス例)

100mm×100mm(例1～3)、200mm×200mm(例4～6)、約1200mm×約1650mm(例7、8)の寸法で、厚さ2mmのガラス板を3種類用意した。3種類のガラス板の内訳は以下の通りである。例7、8については、上記サイズのガラス板に赤外線反射膜を成膜した後、100mm×100mmの大きさに切り出したサンプルを用いて、赤外線反射ガラスとしての評価、合せガラスの製造、合わせガラスとしての評価を行った。また、ガラス板そのものの分光特性の評価も100mm×100mmのサンプルを用いて行った。

- (1)無色透明ソーダライムシリカガラス(旭硝子社製、以下、FL1という)、
- (2)無色透明ソーダライムシリカガラス(グラバーベル社製、以下、FL2という)、
- (3)紫外線吸収性能を有するグリーン系有色透明ソーダライムシリカガラス(旭硝子社製、以下「UVFL1」という)。

[0111] そして、車外側ガラス板用にFL1、FL2を、車内側ガラス板用にUVFL1を使用す

ることを想定し、図1に示す構成の合わせガラスを製造するにあたり、ガラス板11にUVFL1を、ガラス板12にFL1またはFL2を用いた。

なお、これらのガラス板について、分光光度計(日立製作所社製、U4100)により波長300～2100nmの間の透過率、反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い、可視光透過率 T_v (%)、日射透過率 T_e (%)、可視光反射率 R_v (%)、日射反射率 R_e (%)を求めた。結果を表3に示す。

[0112] また、図3(a)にガラス板の分光透過率を示すグラフ、図3(b)にガラス板の分光反射率を示すグラフ、を示す。縦軸はそれぞれ透過率(%)、反射率(%)であり、横軸は波長(nm)である。図3においては、FL1を無色透明ガラス1、FL2を無色透明ガラス2、UVFL1を有色透明ガラス1、UVFL2を有色透明ガラス2、として示す。UVFL2は本実施例では使用していないが、このガラス板も本発明の実施のために使用可能である。

[0113] [表3]

	T_v (%)	T_e (%)	R_v (%)	R_e (%)
FL1	90.8	87.9	8.2	7.7
FL2	90.7	87.5	8.1	7.7
UVFL1	81.3	61.7	7.8	6.5
UVFL2	80.2	58.9	7.2	6.0

[0114] (赤外線反射膜例)

図1に示す構成の赤外線反射膜付きガラス板20を、以下に示す膜構成で8種類(膜例1～8)用意した。カッコ内の数字は各被膜の幾何学的厚さ(nm)を示す。また、膜例1～8で用いた材料の屈折率を表4に示す。これらの値はいずれも波長550nmにおける値であり、熱処理がなされていない状態での値である。

[0115] [表4]

	酸窒化チタン	酸化チタン	酸化ジルコニウム	酸化ケイ素
膜例1	2.435	—	—	1.458
膜例2、4～6	2.440	—	—	1.458
膜例3	2.397	—	—	1.458
膜例7、8	2.44	2.48	2.06	1.46

[0116] [膜例1]

FL1／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (92)／ SiO_2 (179)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (92)／ SiO_2 (35)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (10)

[膜例2]

FL1／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (96)／ SiO_2 (170)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (95)／ SiO_2 (28)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (11)

[膜例3]

FL1／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (114)／ SiO_2 (150)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (113)／ SiO_2 (25)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (11)
)

[膜例4]

FL1／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (104)／ SiO_2 (176)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (104)／ SiO_2 (30)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (11)
)

[膜例5]

FL1／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (110)／ SiO_2 (178)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (111)／ SiO_2 (30)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (11)
)

[膜例6]

FL1／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (95)／ SiO_2 (180)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (103)／ SiO_2 (26)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (11)

[膜例7]

FL1／ ZrO_2 (20)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (120)／ SiO_2 (185)／ ZrO_2 (20)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (120)
／ SiO_2 (30)／ TiO_2 (8)

[膜例8]

FL2／ ZrO_2 (17)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (102)／ SiO_2 (182)／ ZrO_2 (17)／ $\text{TiO}_{x\ y}$ (100)
／ SiO_2 (28)／ TiO_2 (7)

[0117] 膜例1～6における酸窒化チタン層について、ESCAにより、チタンに対する窒素の割合を測定し、明細書中に記載した前提条件よりxおよびyの値を求めた。この結果は、ガラス板上に酸窒化チタン層(膜厚:約100nm)のみを成膜した後、650°Cで15分間熱処理したサンプルについて測定したデータに基づくものである。酸窒化チタン層のみを成膜したサンプルであっても、チタンに対する窒素の割合は、赤外線反射ガラス板において測定する場合と変わらないと考えられる。表中では、チタンに対する窒素の割合をN/Ti(%)と記す。

[0118] [表5]

	熱処理前			熱処理後		
	N/Ti(%)	x	y	N/Ti(%)	x	y
膜例1	7. 9	1. 721～ 2. 021	0. 079	6. 3	1. 737～ 2. 737	0. 063
膜例2、4 ～6	4. 6	1. 754～ 2. 054	0. 046	4. 0	1. 760～ 2. 060	0. 040
膜例3	14. 3	1. 657～ 1. 957	0. 143	4. 1	1. 761～ 2. 061	0. 041

[0119] また、膜例8の赤外線反射ガラス板における酸窒化チタン層について、熱処理前後の組成を測定し、チタンに対する窒素の割合、xおよびyの値を求めた。熱処理は650°C、15分間の条件で行った。

組成の測定はRBS(Rutherford Backscattering Spectrometry)とNRA(Nuclear Reaction Analysis)とを併用する方法によった。この方法によれば組成を直接測定することができ、誤差は±10%程度である。

[0120] [表6]

	組成				x	y
	Ti(at%)	O(at%)	N(at%)	N/Ti(%)		
熱処理前	34. 1	63. 2	2. 7	7. 9	1. 853	0. 079
熱処理後	33. 8	63. 7	2. 4	7. 1	1. 885	0. 071

赤外線反射膜は以下のように成膜した。

[0121] (膜例1～6)

膜例1～6の赤外線反射膜は、ガラス板の上にTiO_xN_y層とSiO₂層とをこの順に計5層順次積層することによって製造した。

[0122] <TiO_xN_y層>

真空槽内にTiO_x(1<x<2)ターゲットをスペッタターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を 1.3×10^{-3} Pa以下となるまで排気した。ついで、スペッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスとの混合ガスを導入した。このとき、圧力は 7.0×10^{-1} Paとなつた。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スペッタリング法を行い、真空槽内に設置した第2のガラス板(FL)の上に、TiO_xN_y膜を形成させた。なお、膜例1～6のスペッタガスとしては、それぞれ次のような混合ガスを用いた。膜例1；アルゴンガス90sccm、窒素ガス10sccm、膜例2、4～6；アルゴンガス95sccm、窒素ガス5sccm、

膜例3;アルゴンガス80sccm、窒素ガス20sccm。

[0123] < SiO_2 層>

真空槽内にSiCターゲット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 1.3×10^{-3} Pa以下となるまで排気した。ついで、スパッタガスとしてアルゴンガス40sccmと酸素ガス60sccmとの混合ガスを導入した。このとき、圧力は 6.0×10^{-1} Paとなつた。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の被膜(1)の上に、 SiO_2 膜を形成させた。

[0124] (膜例7、8)

膜例7、8の赤外線反射膜は以下に示す手順に従い、ガラス板に ZrO_2 膜、 $\text{TiO}_{x,y}$ 膜、 SiO_2 膜、 ZrO_2 膜、 $\text{TiO}_{x,y}$ 膜、 SiO_2 膜、 TiO_2 膜を順次成膜することによって得た。

[0125] < ZrO_2 層>

真空槽内にZrターゲット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 1.3×10^{-3} Pa以下となるまで排気した。ついで、スパッタガスとして酸素ガスとアルゴンガスを70:30の割合(容量比)で、圧力が 4.0×10^{-1} Paとなるまで導入した。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、 ZrO_2 層を形成させた。

[0126] < $\text{TiO}_{x,y}$ 層>

真空槽内に TiO_x ($1 < x < 2$)ターゲット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 1.3×10^{-3} Pa以下となるまで排気した。ついで、スパッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスと酸素ガスを70:13:17の割合(容量比)で、圧力が 4.0×10^{-1} Paとなるまで導入した。この状態で、DC電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、 $\text{TiO}_{x,y}$ 層を形成させた。

[0127] < SiO_2 層>

真空槽内にSiターゲット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 1.3×10^{-3} Pa以下となるまで排気した。ついで、スパッタガスとしてアルゴンガスと酸素ガスを39:61の割合(容量比)で、圧力は 4.0×10^{-1} Paとなるまで導入した。この状態で、AC電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理

体の上に、 SiO_2 層を形成させた。

[0128] < TiO_2 層>

真空槽内に TiO_x ($1 < x < 2$)ターゲット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 1.3×10^{-3} Pa以下となるまで排気した。ついで、スパッタガスとしてアルゴンガスと酸素ガスを30:70の割合(容量比)で、圧力は 4.0×10^{-1} Paとなるまで導入した。この状態で、DC電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、 TiO_2 層を形成させた。

[0129] 前記のようにして赤外線反射膜が形成された赤外線反射ガラスについて、分光光度計(日立製作所社製、U4100)により波長300～2100nmの間の反射率を測定し、JIS R3106の規定に従い、可視光反射率 R_v (%)、日射反射率 R_e (%)を求めた。例1～6については熱処理前のサンプルを測定し、例7および8については、ローラーハース炉を使用し、設定温度620°Cで7分間熱処理したサンプルを測定した。例7および8の赤外線反射ガラスは、熱処理を施しても膜にクラックは発生しなかった。

[0130] これらの赤外線反射ガラス板の分光反射率を示すグラフを図4～図6に示す。

[0131] [表7]

例	R_v (%)	R_e (%)
1	9.4	24.8
2	9.0	25.1
3	12.8	24.2
4	9.0	24.7
5	10.1	23.7
6	10.3	25.2
7	8.8	24.4
8	8.8	25.3

[0132] (合わせガラス例)

図1に示す構成の合わせガラスを製造した。第1のガラス板11は先に用意したUV FLガラス板、第2のガラス板12は先に用意したFLガラス板であり膜例1～8の赤外線反射膜21を有する。中間膜30には、クールベール(旭硝子社製、登録商標)で使用されているITO微粒子が分散配合されたPVB中間膜を用いた。以下、膜例1を有する合わせガラスを例1の合わせガラスといい、他の例も同様とする。このPVB中間膜は、厚さが0.76mmであった。また、ITO微粒子は粒子径40nm以上の粒子の含

有率が10質量%であるものを用い、その含有率は、PVB中間膜に対して0.2質量%であった。

- [0133] こうして得られた例1～8の合わせガラスについて、第2のガラス板12側から入射する光の可視光透過率 T_v （%）、日射透過率 T_e （%）、可視光反射率 R_v （%）、日射反射率 R_e （%）を求めた。例1～6については、赤外線反射ガラス板の分光特性データをもとにしたシミュレーションによる値、例7、8については、分光光度計（日立製作所社製、U4000）により波長300～2100nmの間の透過率、反射率を測定し、JIS R3106の規定に従って求めた値である。
- [0134] また、合わせガラス製造前（膜形成後であり熱処理前）に2探針抵抗計（ハイレスタIP、三菱油化社製）を用いて膜例1～8の赤外線反射膜のシート抵抗値（GΩ／□）を測定した。熱処理後には膜材料の酸化が進むためこの測定値よりも大きな抵抗値になるので、合わせガラス化後の膜例1～8の赤外線反射膜のシート抵抗値はいずれも1kΩ／□以上（1GΩ／□以上）であることがわかる。
- [0135] また、比較のために、赤外線反射膜が形成されていないFLガラス板を用い、他は例1～8と同様にして比較サンプル（例9～例11）を製造した。比較サンプルの構成は、FL1/ITO微粒子分散PVB中間膜/UVFL1である。
- [0136] 例9～11のサンプルについても第2のガラス板12側から入射する光の可視光透過率 T_v （%）、日射透過率 T_e （%）、可視光反射率 R_v （%）、日射反射率 R_e （%）を求めた。また、可視光吸収率 A_v （%）、日射吸収率 A_e （%）を求めた。結果を表8に示す。図7～9は分光透過率、分光反射率、分光吸収率を示すグラフである。
- [0137] [表8]

例	T_v （%）	T_e （%）	R_v （%）	R_e （%）	A_v （%）	A_e （%）	抵抗値（GΩ／□）
1	74.7	40.2	11.2	22.8	14.1	37.0	3.5
2	77.1	40.9	8.9	21.8	14.0	37.3	70.0
3	73.8	40.0	10.3	20.3	15.9	39.7	3.0
4	77.6	41.8	8.7	22.1	13.7	36.2	370
5	77.1	42.4	9.2	20.9	13.7	36.7	430
6	75.0	41.6	11.3	21.7	13.7	36.7	1800
7	75.8	42.1	11.0	22.4	13.2	35.5	300
8	77.9	43.2	8.9	22.5	13.2	34.4	200
9	78.9	48.4	7.4	5.7	13.8	46.0	—
10	79.0	49.7	7.6	5.9	13.4	44.3	—
11	79.0	49.7	7.6	5.9	13.4	44.4	—

[0138] このように、本発明の赤外線反射ガラス板を用いた合わせガラスによって、電波透過性を有する赤外線反射膜を用いていても、 T_e を45%以下にしたうえで R_v を20%以上にできる。本発明の赤外線反射ガラス板を用いた合わせガラスは、日射エネルギーを効率的に反射でき、車内に入射する日射エネルギーの透過を抑えることができるので、断熱性能に優れる。また、 T_e の値が1%程度でも小さければ、入射光が皮膚を焼くような感覚が低減されるので、本発明の赤外線反射ガラスを用いた合わせガラスは、赤外線反射膜を有さない通常の合わせガラスに比べて乗員の不快感を軽減できる。

[0139] 加えて、 R_v が12%以下に抑えられることから、可視光領域、特に400～600nmの領域の反射スペクトルの極大ピークを抑制できていると考えられ、リップルの発生が抑えられた、色ムラの少ない合わせガラスが得られることがわかる。特に例2、4、5、8の合わせガラスは R_v を10%以下に抑えることができるため、外観に優れた例といえ、自動車窓にも好適に用いられる合わせガラスといえる。

[0140] [例12]

特許文献2に記載された実施例5に準じた構成の合わせガラスにつき、シュミレーションによって分光特性を評価した。例12の合わせガラスの構成は以下の通りである。なお、GZOは、酸化亜鉛に酸化ガリウムを3～5%添加した材料である。

FL1(2mm)／GZO(14nm)／TiN(5.45nm)／GZO(4nm)／ITO微粒子分散中間膜(0.76mm)／FL1(2mm)。

図12に(分光透過率を示すグラフ:図12(a)、分光反射率を示すグラフ:図12(b)、分光吸収率を示すグラフ:図12(c);縦軸はそれぞれ透過率、反射率、吸収率(%)、横軸は波長(nm))を示す。

[0141] 例12の合わせガラスは、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%であるものの、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%ではなく、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下でないで、本発明の車両窓用合わせガラスとは異なる合わせガラスである。本発明の車両窓用合わせガラスは、例12の合わせガラスに対し、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率を高めたことにより、1100～1300nmにあるすべての波長の光の

吸収率が同等であっても、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率を大幅に低減することができる。すなわち、電波透過性を確保しながら、断熱性能に影響の大きい波長領域の光を、合わせガラスに過度に吸収させずにできるだけ反射させ、透過率を低く抑えることができる。

産業上の利用可能性

- [0142] 本発明の車両窓用合わせガラスによれば、日射エネルギーを合わせガラスに吸収させずにできるだけ反射させることにより、車内に入射する日射エネルギーの透過を抑え、車内温度の上昇を抑えることができる。このような合わせガラスを車両窓に用いることで、日中の車両走行時や車両停車時など、日射を受ける環境において車内の温度上昇を防止でき、エアコンディショナの使用頻度や負荷を小さくでき、車両の燃費向上または燃費増加の抑止に寄与する。
- [0143] 本発明の車両窓用合わせガラスは、特に自動車のウインドシールドに好適に用いきことができるほか、昇降窓、側部固定窓、バックライト、ルーフ窓などにも用いることができる。これら自動車の窓すべてに用いれば、さらに自動車内の温度上昇を格段に防止できる。

なお、2005年8月16日に出願された日本特許出願2005-235726号、および2005年9月2日に出願された日本特許出願2005-254904号の明細書、特許請求の範囲、図面及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

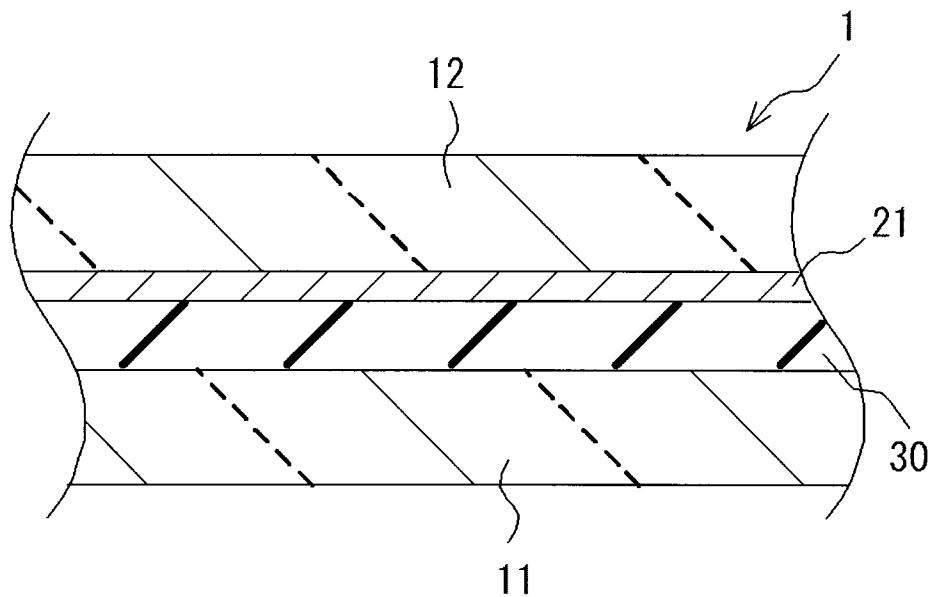
- [1] 第1のガラス板と、シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上の赤外線反射膜を有する第2のガラス板と、第1のガラス板と第2のガラス板との間に介在され赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜とを備え、第1のガラス板が車内側に配される車両窓用合わせガラスであって、第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、であることを特徴とする車両窓用合わせガラス。
- [2] 第1のガラス板と、シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上の赤外線反射膜を有する第2のガラス板と、第1のガラス板と第2のガラス板との間に介在され赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜とを備え、第1のガラス板が車内側に配される車両窓用合わせガラスであって、第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が40～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、であることを特徴とする車両窓用合わせガラス。
- [3] 第1のガラス板と、シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上の赤外線反射膜を有する第2のガラス板と、第1のガラス板と第2のガラス板との間に介在され赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜とを備え、第1のガラス板が車内側に配される車両窓用合わせガラスであって、第2のガラス板側から入射する光について、波長900nmの光の反射率が20～40%、1000～1100nmにあるすべての波長の光の反射率が30～50%、1100～1300nmにあるすべての波長の光の吸収率が35～60%、900～1500nmにあるすべての波長の光の透過率が30%以下、であることを特徴とする車両窓用合わせガラス。
- [4] 第2のガラス板側から入射する光について、900～1100nmにあるすべての波長の光の吸収率が30～50%である、請求項1～3のいずれかに記載の車両窓用合わせガラス。
- [5] 第2のガラス板側から入射する光について、1100～1300nmにあるすべての波長の光の反射率が20～40%である、請求項1～4のいずれかに記載の車両窓用合わせガラス。

せガラス。

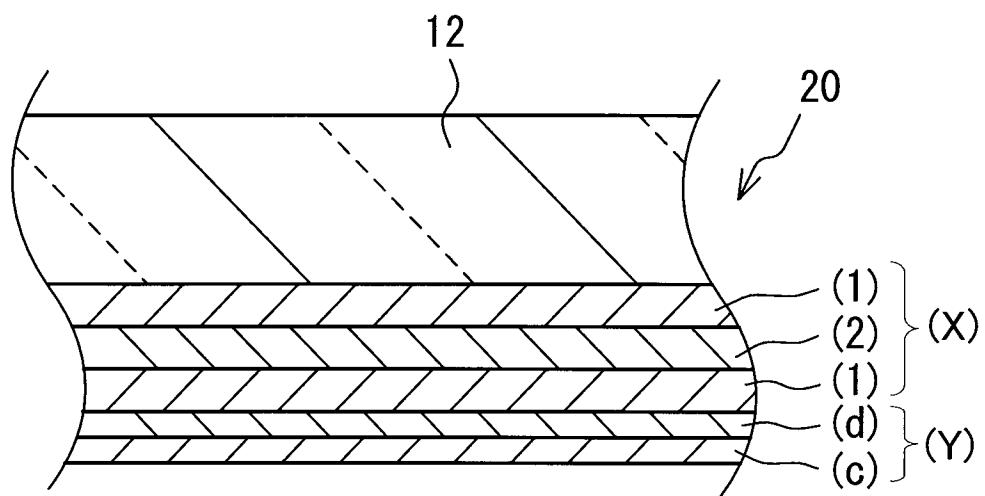
- [6] 前記赤外線反射膜が、高屈折率層／低屈折率層／高屈折率層がこの順に積層された積層被膜を含む、請求項1～5のいずれかに記載の車両窓用合わせガラス。
- [7] 第1のガラス板と、シート抵抗値が $1k\Omega/\square$ 以上の赤外線反射膜を有する第2のガラス板と、第1のガラス板と第2のガラス板との間に介在され赤外線遮蔽性微粒子が分散配合された中間膜とを備え、第1のガラス板が車内側に配される車両窓用合わせガラスであって、
前記赤外線反射膜が、屈折率が1.90以上の高屈折率無機質材料からなる被膜(1)と屈折率が1.56以下の低屈折率無機質材料からなる被膜(2)とがガラス板側からこの順に交互に積層された積層被膜(X)を有し、
前記被膜(1)の数と前記被膜(2)の数の合計が3以上であり、
前記被膜(1)の幾何学的厚さが70～150nmであり、前記被膜(2)の幾何学的厚さが100～200nmであることを特徴とする車両窓用合わせガラス。
- [8] 被膜(1)の少なくとも1つが、酸化チタンまたは酸窒化チタンの単層膜(1a)である、請求項7に記載の車両窓用合わせガラス。
- [9] 被膜(1)の少なくとも1つが、異なる種類の高屈折無機質材料からなる2層以上の多層構造からなる高屈折多層膜(1b)であり、当該高屈折多層膜(1b)の少なくとも1つの層が酸化チタンまたは酸窒化チタンの層である、請求項7に記載の車両窓用合わせガラス。
- [10] 高屈折多層膜(1b)の少なくとも1つの層が酸化チタンまたは酸窒化チタンの層であり、当該高屈折多層膜(1b)の他の少なくとも1つの層が酸化ジルコニウムの層である、請求項7に記載の車両窓用合わせガラス。
- [11] 積層被膜(X)が、酸化ジルコニウムの層と酸化チタンまたは酸窒化チタンの層とを含む幾何学的厚さの合計が70～150nmの高屈折率多層被膜(1b-1)の2つと、当該2つの高屈折率多層被膜(1b-1)の間に存在する被膜(2)とからなる、請求項7に記載の車両窓用合わせガラス。
- [12] 被膜(2)が酸化ケイ素の層である、請求項7～11のいずれかに記載の車両窓用合わせガラス。

- [13] 赤外線反射膜が、積層被膜(X)のガラス板側および非ガラス板側のいずれか片方または両方に、無機質材料からなる単層構造または多層構造の薄膜(Y)を有し、当該薄膜の各層の幾何学的厚さがいずれも70nm未満である、請求項7に記載の車両窓用合わせガラス。
- [14] 互いに接する薄膜(Y)の層と積層被膜(X)の被膜との屈折率差が0.3以上である、請求項13に記載の車両窓用合わせガラス。
- [15] 薄膜(Y)が、屈折率が1.90以上の高屈折率無機質材料からなる幾何学的厚さが5~40nmの高屈折率層(c)と屈折率が1.56以下の低屈折率無機質材料からなる幾何学的厚さが5~40nmの低屈折率層(d)とが交互に積層された、合計層数が偶数の多層薄膜からなり、積層被膜(X)の被膜(1)に接する層が低屈折率層(d)である、請求項13または14に記載の車両窓用合わせガラス。
- [16] 薄膜(Y)の高屈折率層(c)が酸化チタンの層であり、薄膜(Y)の低屈折率層(d)が酸化ケイ素の層である、請求項15に記載の車両窓用合わせガラス。
- [17] 可視光透過率が70%以上である、請求項1~16のいずれかに記載の車両窓用合わせガラス。

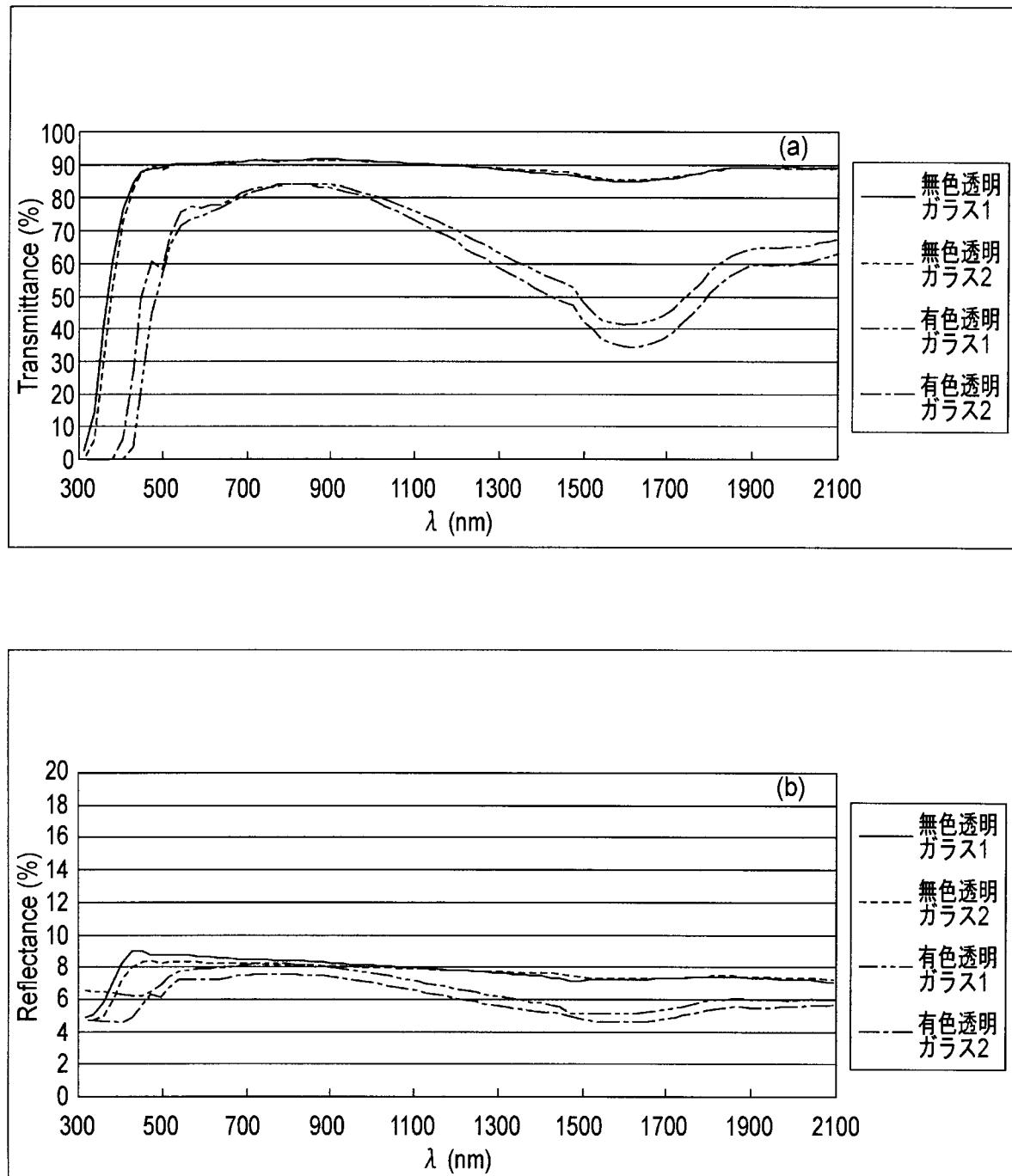
[図1]



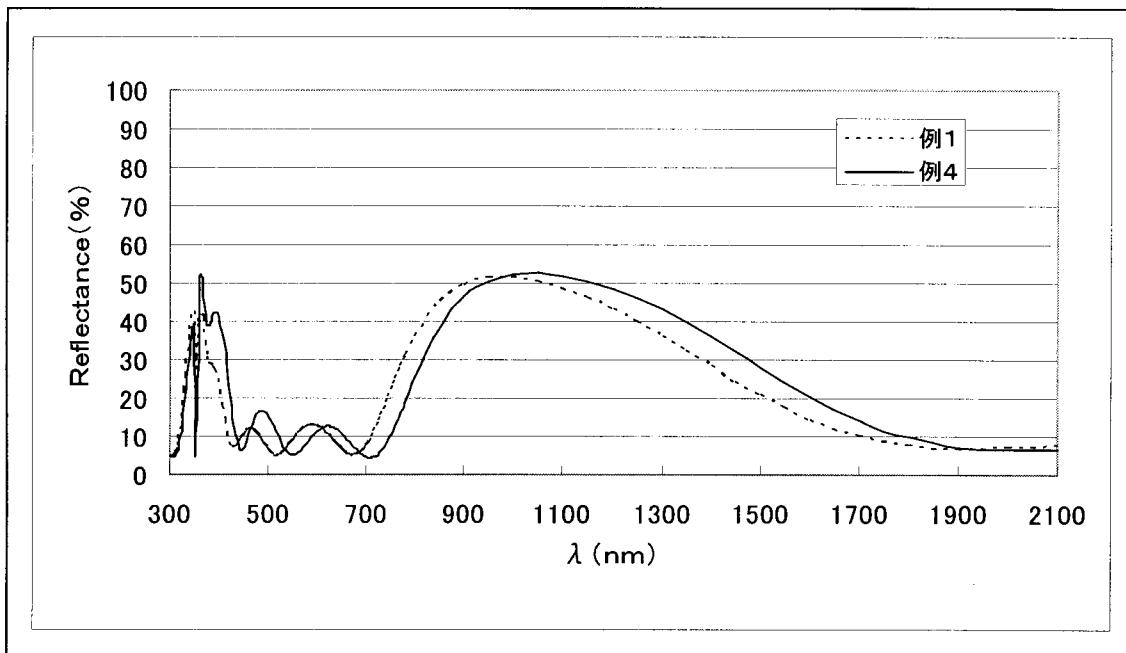
[図2]



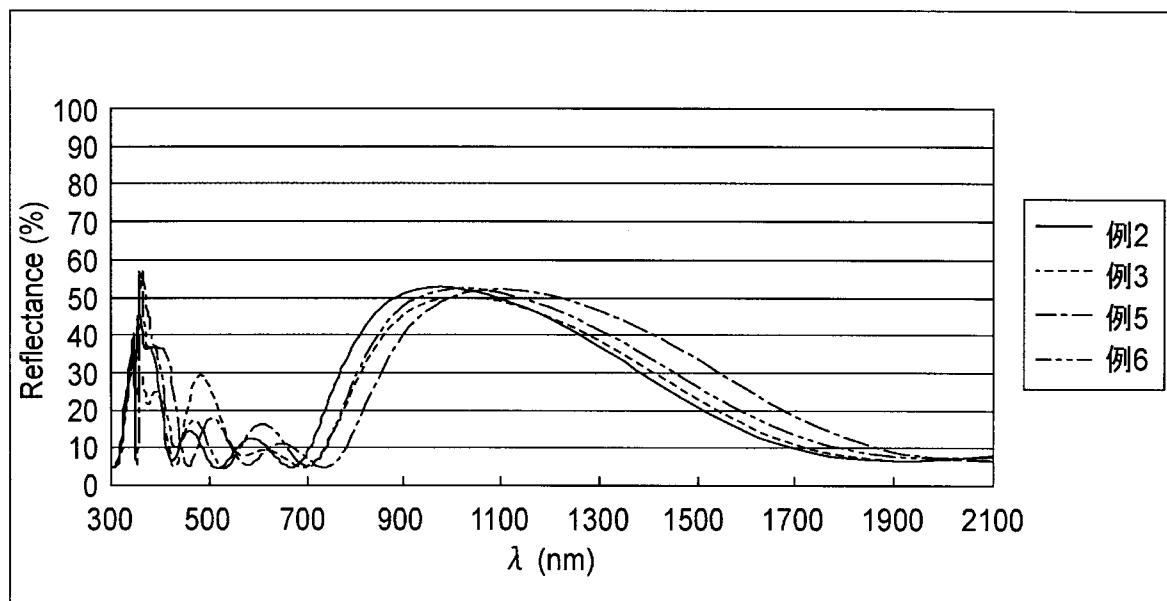
[図3]



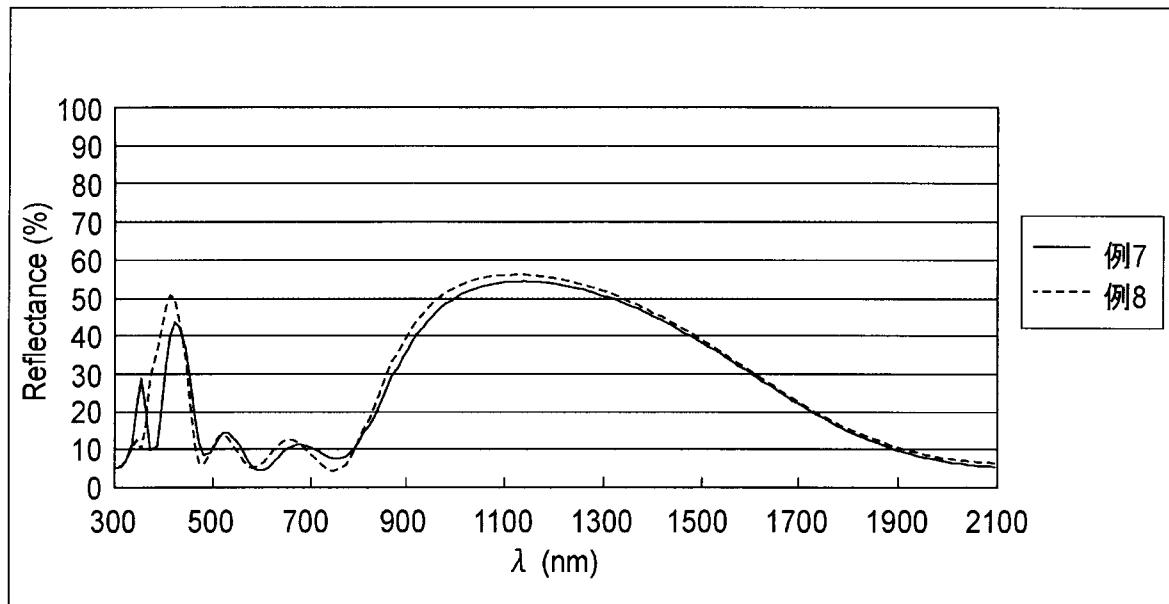
[図4]



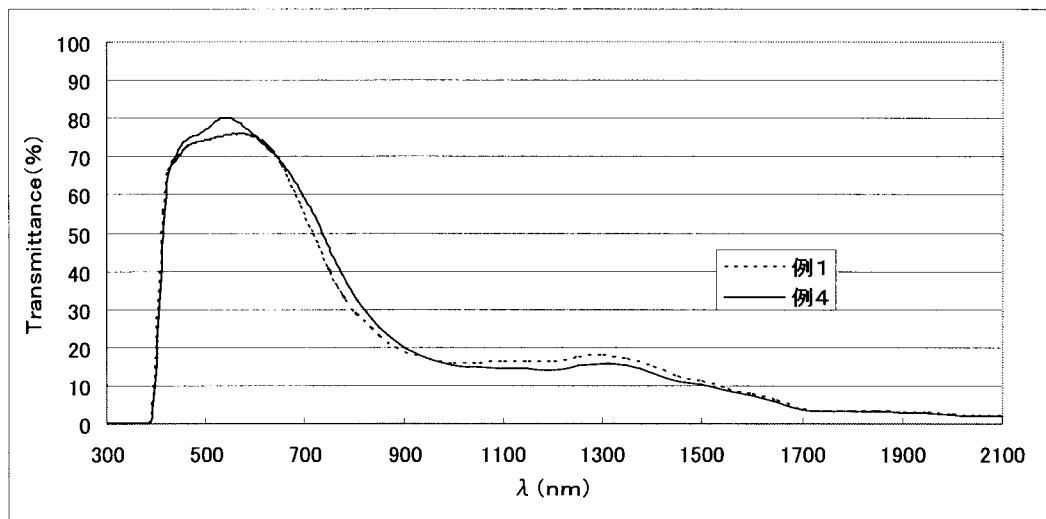
[図5]



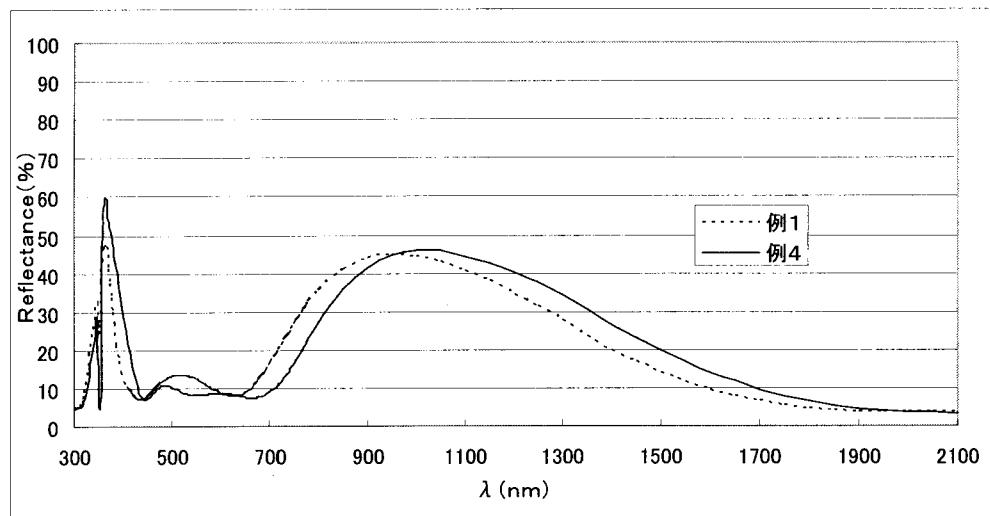
[図6]



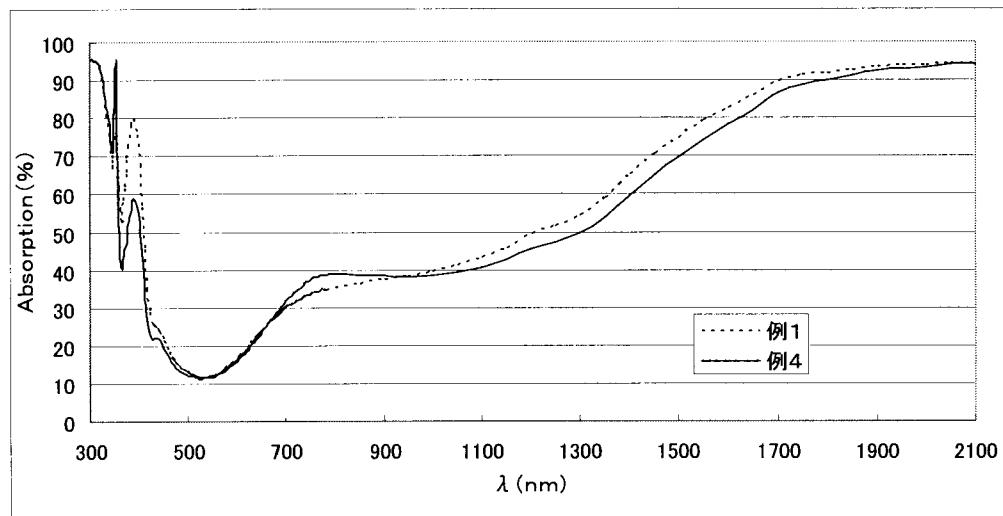
[図7]



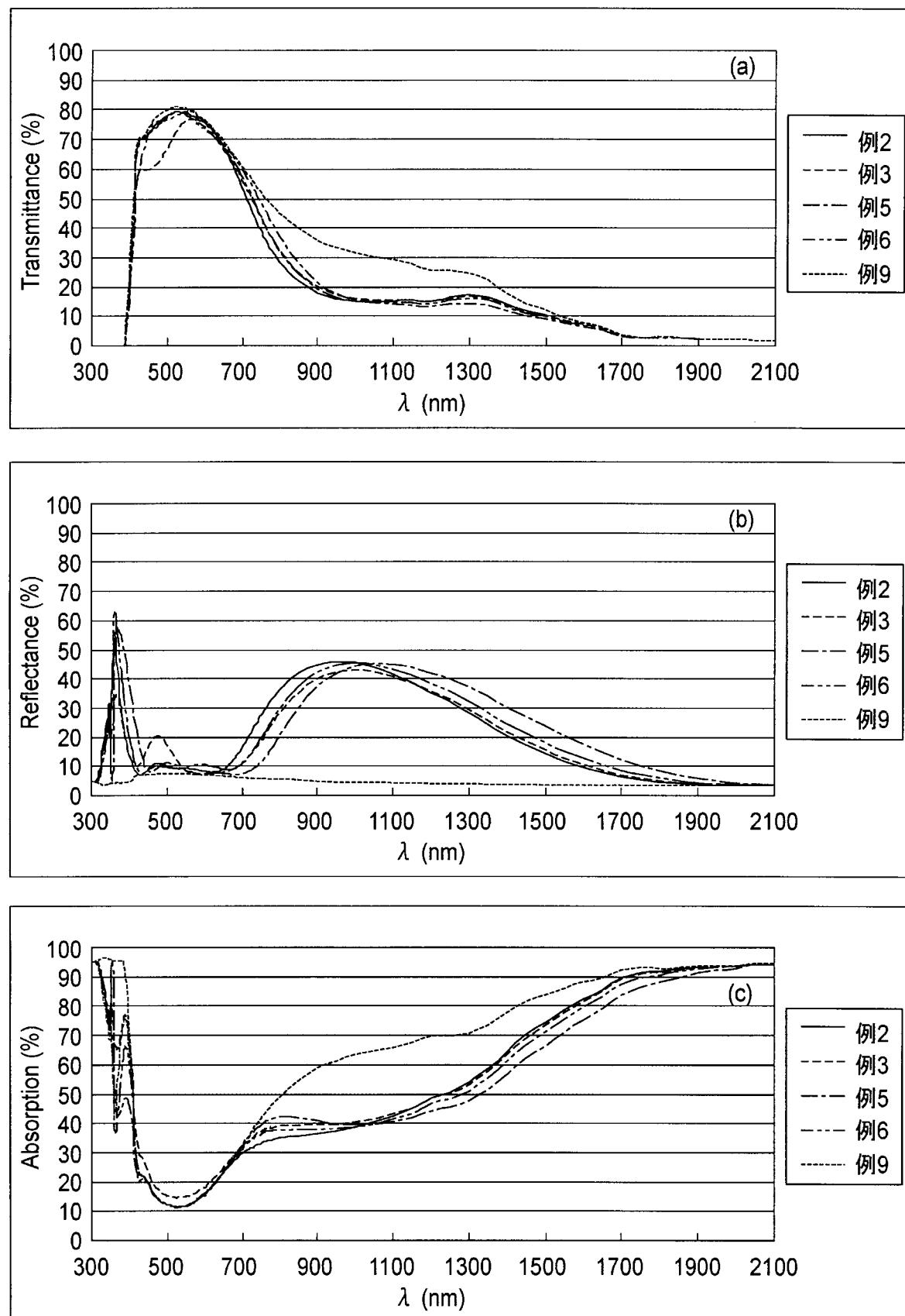
[図8]



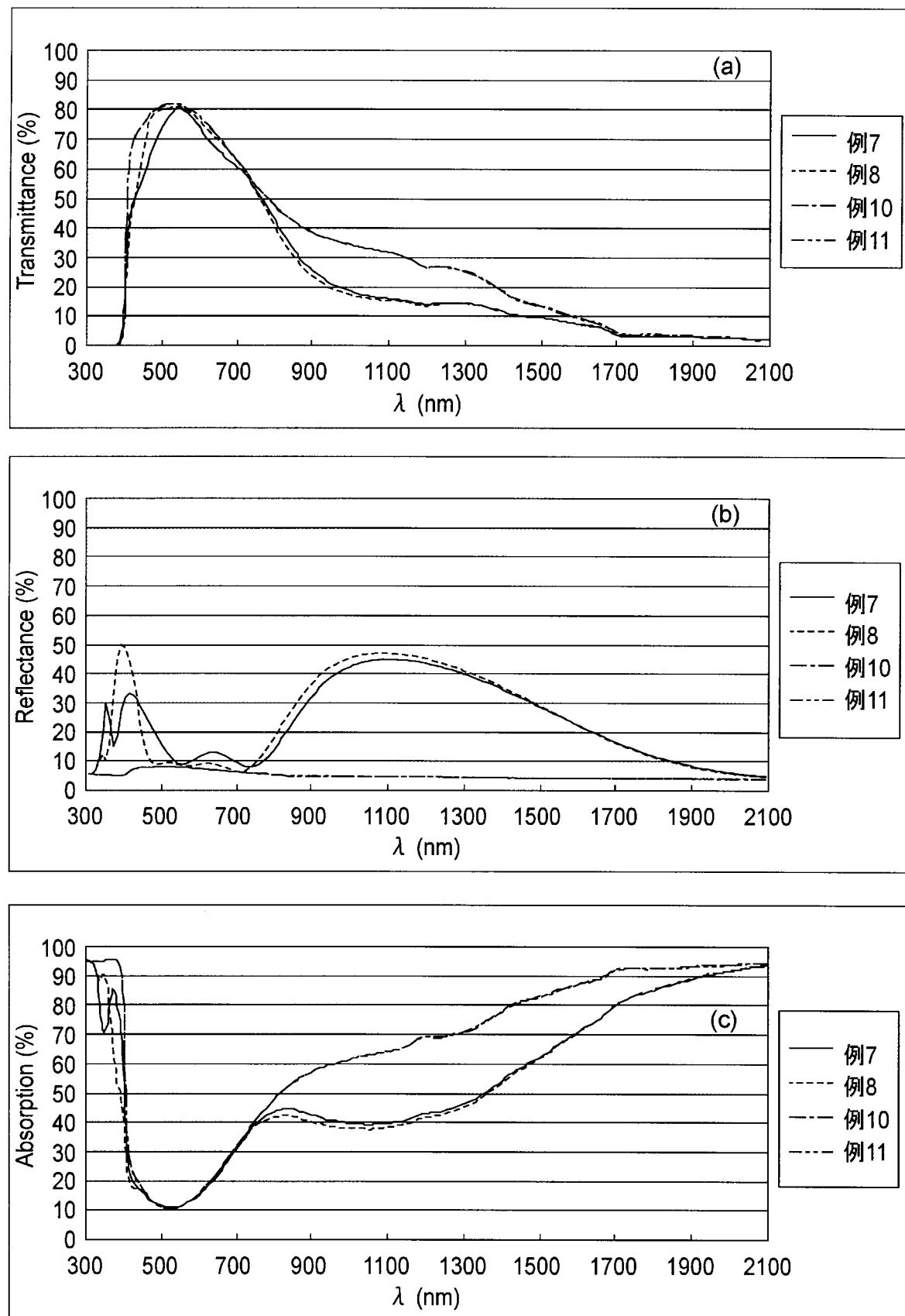
[図9]



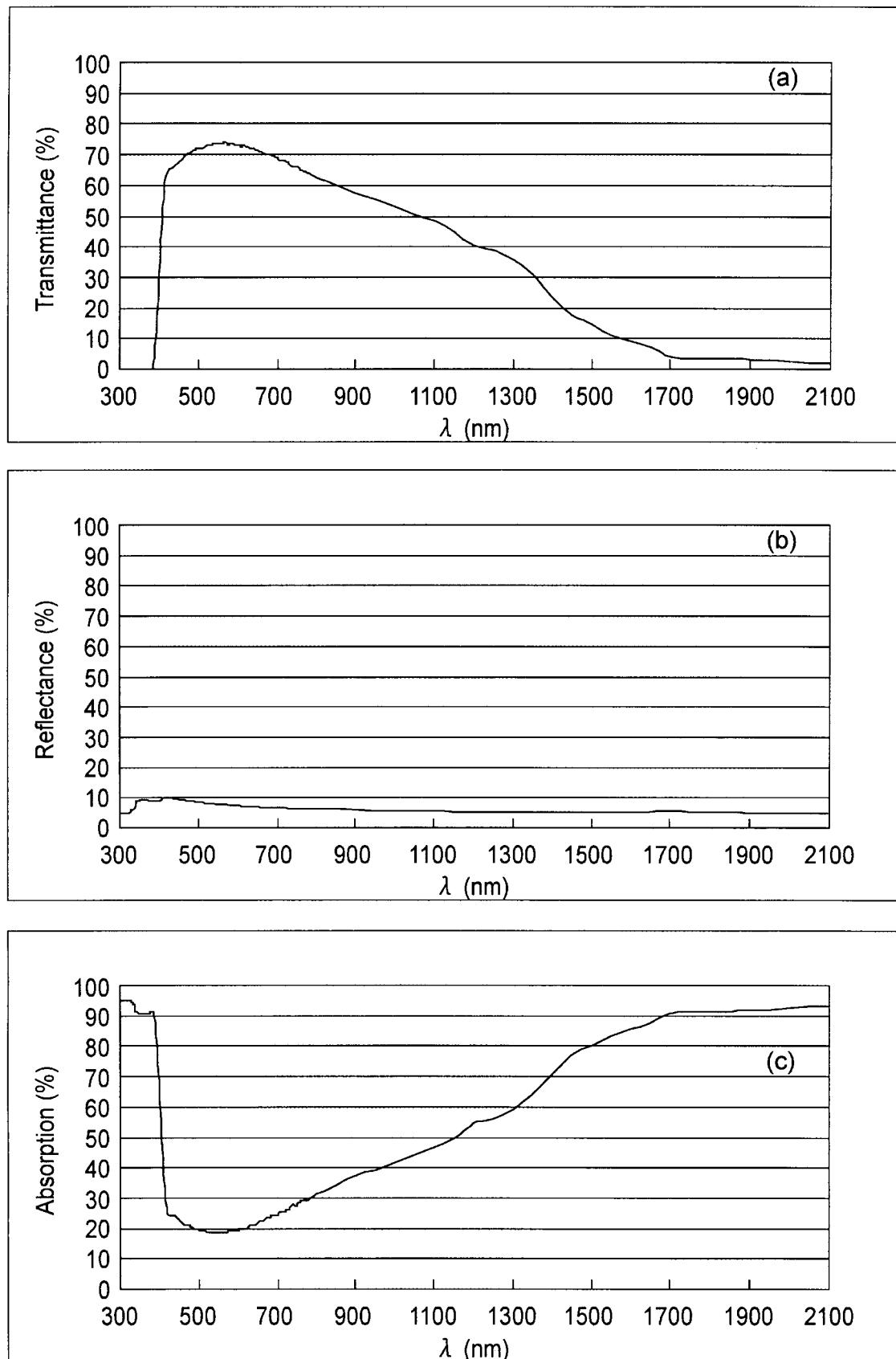
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315160

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C27/12(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i

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)

C03C27/12, C03C17/245, C03C17/34, C23C14/00-14/58, B29B9/00,
B32B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Science Direct, JST7580 (JDream2), JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-089244 A (Central Glass Co., Ltd.), 07 April, 2005 (07.04.05), Claims & WO 2005/028393 A1	1-9, 11-14, 17
Y A	JP 58-026622 A (Nippon Soken, Inc.), 17 February, 1983 (17.02.83), Full text; Fig. 4 (Family: none)	1-9, 11-14, 17 10, 15, 16
Y A	JP 02-149803 A (Toyota Motor Corp.), 08 June, 1990 (08.06.90), Example 1; page 4, upper left column, lines 1 to 2 (Family: none)	1-9, 11-14, 17 10, 15, 16

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent 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 citation 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 when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 September, 2006 (13.09.06)

Date of mailing of the international search report
19 September, 2006 (19.09.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/315160

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 01-138159 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 31 May, 1989 (31.05.89), Example 2; Fig. 2 (Family: none)	1-9, 11-14, 17 10, 15, 16
Y A	JP 64-019306 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 23 January, 1989 (23.01.89), Example 1 (Family: none)	1-9, 11-14, 17 10, 15, 16
Y	JP 09-052738 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 February, 1997 (25.02.97), Claims (Family: none)	13, 14

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C03C27/12(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C03C27/12, C03C17/245, C03C17/34, C23C14/00-14/58, B29B9/00, B32B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

Science Direct, JST7580(JDream2), JSTPlus(JDream2)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2005-089244 A (セントラル硝子株式会社) 2005.04.07, 特許請求の範囲 & WO 2005/028393 A1	1-9, 11-14, 17
Y A	JP 58-026622 A (株式会社日本自動車部品総合研究所) 1983.02.17, 全文、図4 (ファミリーなし)	1-9, 11-14, 17 10, 15, 16
Y A	JP 02-149803 A (トヨタ自動車株式会社) 1990.06.08, 実施例1及び第4頁左上欄第1行～第2行 (ファミリーなし)	1-9, 11-14, 17 10, 15, 16

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 13.09.2006	国際調査報告の発送日 19.09.2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3465 4T 3028

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 01-138159 A (日本板硝子株式会社) 1989. 05. 31,	1-9, 11-14, 17
A	実施例 2 及び図 2 (ファミリーなし)	10, 15, 16
Y	JP 64-019306 A (松下電工株式会社) 1989. 01. 23,	1-9, 11-14, 17
A	実施例 1 (ファミリーなし)	10, 15, 16
Y	JP 09-052738 A (旭硝子株式会社) 1997. 02. 25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	13, 14