

(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
2012年8月30日(30.08.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/115111 A1

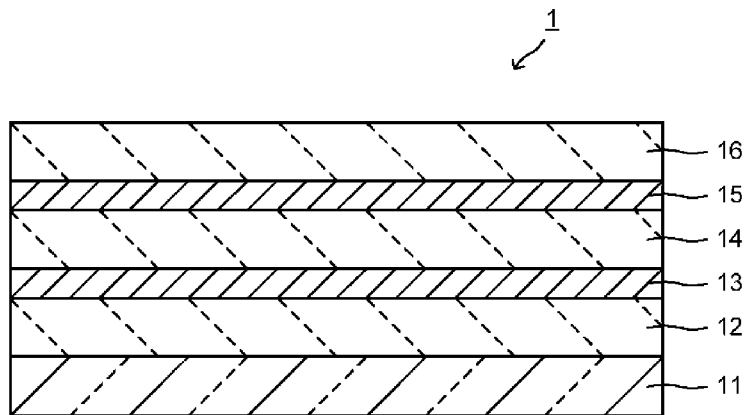
- (51) 国際特許分類:
B32B 15/01 (2006.01) B32B 17/06 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) C03C 17/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/054151
- (22) 国際出願日: 2012年2月21日(21.02.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-034195 2011年2月21日(21.02.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5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): 鈴木 すすむ(SUZUKI, Susumu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 見矢木 崇平(MIYAGI, Takahira) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 伊東 史栄(ITO, Fumie) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山田 朋広(YAMADA, Tomohiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 志堂寺 栄治(SHIDOUJI, Eiji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5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.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町17番地 S I A神田スクエア4階 Tokyo (JP).
- (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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体

[図1]



(57) Abstract: Provided is a laminate having a relatively low visible-light transmissivity and has a neutral or blue color instead of a red or purple color when viewing the exterior of the laminate from an angle. A laminate (1) formed by alternately laminating three layers of a transparent dielectric layer (12, 14, 16) and two layers of an Ag layer (13, 15) on a transparent substrate such that each Ag layer (13, 15) is disposed between the transparent dielectric layers (12, 14, 16), wherein, when the ag layers (13, 15) are laminated from the side of the transparent base in the order of Ag layer (13) (first Ag layer) and Ag layer (15) (second Ag layer), the ratio of the physical thickness of the second Ag layer (15) relative to the first Ag layer (13) is 1.05 or more, and the visible-light transmissivity of the laminate (1) is 50% or less.

(57) 要約: 可視光透過率が比較的低く、かつ斜めから見たときの外観が赤または紫色でなく、中性色または青色となる積層体を提供すること。透明基体上に3層の透明誘電体層12、14、16と2層のAg層13、15とが該透明誘電体層12、14、16間に該Ag層13、15が介在するように交互に積層されてなる積層体1であって、該Ag層13、15を前記透明基体側から順に第1のAg層13、第2のAg層15としたとき、該第1のAg層13に対する該第2のAg層15の物理的膜厚の比が1.05以上であり、かつ前記積層体1の可視光透過率が50%以下である積層体。

WO 2012/115111 A1



(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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：積層体

技術分野

[0001] 本発明は、積層体に係り、特に複層ガラスに好適に使用され、斜めから見たときの外観が中性色または青色となる積層体に関する。

背景技術

[0002] Ag 薄膜は可視域で透過色、反射色が中性色（ニュートラル色）であり、また低抵抗率を示す。厚さ10nm程度のAg薄膜は可視域での吸収が少なく、反射率は数10%である。波長が長くなるにつれて反射率は増加し、赤外域では高反射率を示す。Ag薄膜を誘電体薄膜で挟み、可視域で低反射率、赤外域で高反射率としたAg系多層膜は、一般的なガラスと同等の外観を示し、低放射率、高熱線反射率を示すことから、高断熱Low-Eガラス（高断熱 Low Emissivity ガラス）、あるいは高透過率の熱線反射ガラスに用いられる。近年では省エネ意識の高まりとともにこれらのガラスの需要が増大している。また、低抵抗率であるために、透明導電膜として用いることも可能である。

[0003] Low-Eガラス、例えばビル用窓ガラスとして、強化ガラスが用いられることがある。また、自動車用窓ガラスでは、曲げガラスが用いられる。強化ガラスも曲げガラスも、ガラス板を550℃～750℃の温度において熱処理を行なうことによって製造される。

Ag系多層膜を有する強化ガラスまたは曲げガラスを製造する方法は2種類ある。一方は強化したガラスまたは曲げたガラスに製膜する方法である。他方は平板ガラスに製膜し、その後所定の寸法に切断し、強化または曲げのための熱処理を行なう方法である。

[0004] 強化または曲げたガラスに製膜するよりも、先に製膜を行い、その後所定の寸法に切断して、強化または曲げのための熱処理を行った方が製造コストは安くなる。熱処理後に、劣化のない高性能のAg系多層膜を安定的に製造

することは難しく、様々なノウハウが必要とされる。しかし、最近は、膜材料開発、膜構成開発が進み、熱処理後の欠点の少ないA g系多層膜も商品化されるに至っている。

[0005] 2層のA g層を有するL o w - Eガラス (A g 2層系L o w - Eガラス) は、1層のA g層を有するL o w - Eガラス (A g 1層系L o w - Eガラス) に比べてA g層の合計膜厚を厚くすることができ、遮熱性能に優れる。通常、2層系L o w - E膜では、ガラス板等の透明基体に近いA g層 (第1のA g層) と該透明基体から遠いA g層 (第2のA g層) との物理的膜厚はほぼ等しい。

[0006] なお、第1のA g層と第2のA g層との物理的膜厚を意図的に異なるものとしたものも知られている。例えば、第1のA g層の物理的膜厚を第2のA g層の物理的膜厚の50~80%としたものが知られている (例えば、特許文献1参照)。また、第1のA g層の物理的膜厚を第2のA g層の物理的膜厚の60~70%としたものが知られている (例えば、特許文献2参照)。さらに、第2のA g層の物理的膜厚に対する第1のA g層の物理的膜厚の比 (第1のA g層の物理的膜厚/第2のA g層の物理的膜厚) を1.05以上としたものが知られている。

[0007] 物理的膜厚を調整する目的として、上記特許文献1には、透過率、ソーラーファクター (s o l a r f a c t o r) の増加、およびニュートラルな反射色、垂直から見たときと斜めから見たときの反射色の少ない変化が挙げられている。上記特許文献2には、透過率、ソーラーファクターの増加、およびニュートラルな反射色、垂直から見たときと斜めから見たときの反射色の少ない変化が挙げられている。上記特許文献3には、斜めから見たときのニュートラルな反射色と、小さいソーラーファクター、大きなセレクトイビティ (s e l e c t i v i t y) との共存が挙げられている。

[0008] また、窓ガラスについては、デザインの意匠性の観点から色調が重要となる。A g系多層膜を設けた窓ガラスは、可視域において低反射率であり、また反射色および透過色が中性であり、高遮熱性を保持しながら、素板ガラス

と同等な外観が得られる。しかしながら、例えば高層ビルの窓ガラスについては下から見上げられるために、下から見上げたとき、すなわち斜めから見たときの外観が重要となる。一般に、窓ガラスについては、外観、すなわち反射色が赤色、特に紫色のものは好まれず、素板ガラスと同様な中性色または青色のものが好まれる。同様に、自動車用窓ガラスについても傾斜して取り付けられるために、正面から見たとき、すなわち斜めから見たときの外観が重要となる。

[0009] また、低緯度から中緯度の地域は昼間の日射が強いため、特にビル用の窓ガラスについては、防眩の目的から可視光透過率が低いことが求められる。すなわち、赤外域での遮熱性ととも、可視域での低透過性、例えば50%以下の可視光透過率が求められる。

[0010] なお、上記特許文献では、物理的膜厚の調整に限定条件が付されている。特許文献1では、Ag層に隣接するプライマー層またはバリア層は、NiCrまたはTaの酸化膜とされている。特許文献2では、透過率は60~70%、ソーラーファクターは0.32~0.42とされている。特許文献3では、ソーラーファクターは27.5以下、セレクトィビティは1.75以上に限定されている。また、上記特許文献では、可視光透過率については言及されていない。

先行技術文献

特許文献

- [0011] 特許文献1：米国特許US 6 6 7 3 4 2 7号明細書
特許文献2：米国特許US 6 2 8 7 6 7 5号明細書
特許文献3：米国特許US 7 4 1 9 7 2 5号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0012] 上記特許文献では、2層のAg薄膜を有するLow-Eガラスにおいて、斜めから見たときのガラス面反射色が中性色に保たれる場合のAg薄膜の膜

厚比について述べられている。しかし、可視光透過率が比較的低い場合、例えば可視光透過率が50%以下の場合については何等考慮されていない。

本発明は、特に可視光透過率が比較的低い2層のAg薄膜を有する積層体において、斜めから見たときの外観が赤色や紫色でなく、中性色または青色となる、外観が好ましい積層体を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明の積層体は、透明基体上に3層の透明誘電体層と2層のAg層とが該透明誘電体層間に該Ag層が介在するように交互に積層されてなる積層体であって、該Ag層を透明基体側から順に第1のAg層、第2のAg層としたとき、第1のAg層に対する第2のAg層の物理的膜厚の比が1.05以上、かつ積層体の可視光透過率が50%以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、透明基体上に3層の透明誘電体層と2層のAg層とが該透明誘電体層間に該Ag層が介在するように交互に積層されてなる積層体において、第1のAg層に対する第2のAg層の物理的膜厚の比を1.05以上とすることで、可視光透過率が50%以下のものにおいて、斜めから見たときの外観、特に透明基体面の外観が赤または紫色ではなく、中性色または青色のものを提供することができる。なお、本発明の積層体は、非熱処理品または熱処理可能品を問わない。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]本発明の積層体の一実施形態を示す概略断面図。
[図2]本発明の積層体の変形例を示す概略断面図。
[図3]CIE-Lab表色法における a^* が1以下となるときの第1のAg層および第2のAg層の物理的膜厚の計算結果を示す図である。
[図4]本発明の積層体を用いた複層ガラスの一例を示す概略断面図である。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、本発明の積層体の実施形態について説明する。

図1は、実施形態の積層体の一例を示す断面図である。

- [0017] 積層体1は、透明基体11上に、第1の透明誘電体層12、第1のAg層13、第2の透明誘電体層14、第2のAg層15、第3の透明誘電体層16が、この順に積層されてなるものであり、3層の透明誘電体層12、14、16と2層のAg層13、15とが、透明誘電体層12、14、16の各間に、Ag層13、15のそれぞれが介在するように交互に積層されてなるものである。この積層体1は、可視光透過率が50%以下であり、かつ第1のAg層13に対する第2のAg層15の物理的膜厚の比（第2のAg層15の物理的膜厚／第1のAg層13の物理的膜厚、以下単に膜厚比ともいう）が1.05以上であることを特徴とする。
- [0018] このような積層体1によれば、膜厚比を1.05以上とすることで、可視光透過率が50%以下のものについて、斜めから見たときの外観（すなわち、反射色）を赤色や紫色でなく、中性色または青色とすることができる。既に説明したように、低緯度から中緯度の地域では昼間の日射が強く、このような地域で用いられる窓ガラスについては、防眩の目的から可視光透過率が低いことが求められる。また、高層ビルの窓ガラスまたは外壁のように、下から見上げられるものについては、下から見上げたときの外観、すなわち斜めから見たときの外観が重要となる。同様に、自動車の窓ガラスについても傾斜して取り付けられるために、正面、すなわち斜めから見たときの外観が重要となる。
- [0019] 一般に、窓ガラス等については、外観が赤色、特に紫色のものは好まれず、素板ガラスと同等な中性色または青色のものが好まれる。本発明の積層体1によれば、可視光透過率が50%以下のものにおいて、斜めから見たときの外観を中性色または青色、具体的にはCIE-Lab表色法における a^* を1以下とすることができる。また、 a^* の下限は、-35以上とするのが好ましい。これにより、高層ビルの窓ガラスや外壁、自動車の窓ガラスに好適なものとすることができる。なお、可視光透過率は50%以下であれば必ずしも限定されるものではないが、通常、30%以上が好ましく、40%以上が

より好ましい。

[0020] 透明基板 11 は、例えばソーダライムガラス、無アルカリガラスなどのガラス板、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 等の樹脂フィルムからなるものである。透明基板 11 の厚さは、特に限定されるものではないが、ガラス板の場合には、例えば 1~20 mm が好ましく、2~15 mm がより好ましい。また、樹脂フィルムの場合には、5~500 μ m が好ましい。

上記した数値範囲を示す「~」とは、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、特段の定めがない限り、以下本明細書において「~」は、同様の意味をもって使用される。

本発明において、3層の透明誘電体層と2層のAg層の5層の基本構成を有し、さらにこの5層の基本構成に光吸収体層および/またはバリア層を有する構成の多層膜の可視光透過率にもよるが、透明基板自体としては、可視光線透過率が、20~50%であるものが好ましく、40~50%であることより好ましい。透明基板 11 が、ソーダライムガラス板の場合、板厚を 2 mm として換算した場合に、可視光線透過率は、89~92%であることが好ましく、主波長は、0.4~0.7 μ m であることが好ましい。

[0021] 第1から第3の透明誘電体層 12、14、16 は、可視域での反射率、透過率を調整するために設けられている。かかる透明誘電体層に用いられる材料としては、例えば、ZnO、AlドープZnO (AlがドープされたZnO。以下同様)、SnドープZnO、SnO₂、InドープSnO₂、TiO₂、NbO_x等の金属酸化物、またはSi₃N₄、AlN等の金属窒化物からなるものである。なお、第1から第3の透明誘電体層 12、14、16 は、それぞれ同一材料からなるものであってもよいし、異なる材料からなるものであってもよい。また、第1から第3の透明誘電体層 12、14、16 は、それぞれ単一層であってもよいし、複数層であってもよい。

[0022] 第1から第3の透明誘電体層 12、14、16 の屈折率は、1.7~2.5 が好ましく、1.8~2.2 がより好ましく、1.9~2.1 がさらに好

ましい。このような屈折率とすることにより、第1、第2、第3の透明誘電体層12、14、16と、第1、第2のAg層13、15との干渉効果で、積層体の可視光透過率を50%以下としやすくなる。なお、屈折率は、波長550nmにおける屈折率を意味する。

[0023] 第1の透明誘電体層12の厚さは、25~50nmが好ましく、30~45nmがより好ましく、35~45nmがさらに好ましい。また、第2の透明誘電体層13の厚さは、60~100nmが好ましく、70~95nmがより好ましく、85~95nmがさらに好ましい。さらに、第3の透明誘電体層16の厚さは、10~40nmが好ましく、10~30nmがより好ましく、10~20nmがさらに好ましい。第1から第3の透明誘電体層12、14、16の厚さをこのような範囲に調整することで、より一層、積層体の可視光透過率を50%以下としやすくなる。

[0024] 一方、第1、第2のAg層13、15は、より具体的には、Agのみからなるもの、Pd等を添加したAg合金からなるものが挙げられる。Ag合金からなるものとする場合、Ag合金の全体中、Ag以外の金属元素の含有量は0.2~10質量%が好ましく、0.2~5質量%がより好ましい。Ag以外の金属元素の含有量をこのような範囲内とすることで、例えばAgの拡散を抑制し、これにより耐湿性を向上させることができ、また比抵抗を100 $\mu\Omega\text{cm}$ 以下にすることができる。

[0025] 本発明の2つのAg層の膜厚比（すなわち、第2のAg層15の物理的膜厚/第1のAg層13の物理的膜厚）は1.05以上である。膜厚比が1.05未満の場合、斜めから見たときの積層体1の外観が赤色や紫色となり、CIE-Lab表色法における a^* が1を超えるおそれがある。膜厚比は、1.09以上が好ましい。上記膜厚比を1.09以上とすることで、より確実に斜めから見たときの積層体1の外観を中性色または青色とすることができる。なお、膜厚比の上限は必ずしも限定されるものではないが、1.70以下が好ましく、1.60以下がより好ましく、1.50以下がさらに好ましい。

[0026] 第1のAg層13の厚さは、5～15nmが好ましく、5～13nmがより好ましく、5～10nmがさらに好ましい。また、第2のAg層15の厚さは、5～16nmが好ましく、5～14nmがより好ましく、5～12nmがさらに好ましい。第1のAg層13、および第2のAg層15の厚さをこのような範囲に調整することで、より確実に斜めから見たときの外観を中性色または青色、具体的にはCIE-Lab表色法におけるa*を1以下とすることができる。

[0027] 図2は、積層体1の変形例を示す断面図である。

積層体1は、例えば図2に示すように、光吸収層17、18、バリア層19、21、保護層22を有することができる。光吸収層17、18は、可視光線の吸収を補助し、可視光透過率をより容易に50%以下とするために設けられる。光吸収層17、18の位置は、必ずしも限定されるものではないが、例えば第1のAg層13や第2のAg層15の表面上が挙げられる。

[0028] 光吸収層17、18としては、可視領域で光吸収性を有する、金属層、金属酸化物層、および金属窒化物層からなる群から選ばれる少なくとも1種からなる層が挙げられる。例えば、Ti、Nb、NiCr等の金属、SiN_xまたはAlN_xのストイキオメトリー(stoichiometry)から金属側によっており、可視領域で光吸収性である金属窒化物、あるいはCrO_x等の金属酸化物からなる材料を使用することができる。光吸収層17、18を設ける場合、その厚さは、それぞれ0.5～10nmが好ましく、1～8nmがより好ましい。0.5nmより薄いと光吸収層として十分に機能しないおそれがあり、10nmより厚いと可視光透過率が過度に低下するおそれがある。なお、光吸収層17、18は一方のみを設けてもよく、その場合の厚さは1～20nmが好ましく、2～18nmがより好ましい。

[0029] バリア層19、21は、第1のAg層13、第2のAg層15、または光吸収層17、18の酸化を抑制するために設けられる。例えば、第2の透明誘電体層14、第3の透明誘電体層16がZnO等の金属酸化物からなる場合、その成膜時(特に、酸素雰囲気中において成膜する場合)に、その下層

に位置する第1のAg層13、第2のAg層15、または光吸収層17、18が酸化されるおそれがある。第1のAg層13、第2のAg層15、または光吸収層17、18の上にバリア層19、21を設けることで、これらの酸化を抑制し、光学特性の低下等を抑制することができる。

[0030] バリア層19、21は、金属層からなるものであり、具体的にはTi、Zn、AlZn、TiZn、NiCr等からなるものが挙げられる。バリア層19、21の厚さは、それぞれ1~10nmの範囲が好ましい。1nmより薄いとバリア層として十分に機能せず、10nmより厚いと積層体1の可視光透過率が過度に低下するおそれがある。

[0031] なお、バリア層19、21は金属層として成膜されるが、例えば第2の透明誘電体層14や第3の透明誘電体層16を酸化雰囲気中で成膜する際に、または積層体を曲げガラス板、あるいは強化ガラス板とするために後強化あるいは後曲げの処理を施す際に、バリア層として形成された金属層は、酸化されて金属酸化層に変化することがある。このため、バリア層19、21は、必ずしも積層体1としたときに金属膜である必要はない。

[0032] 保護層22は、表面の耐擦傷性を向上させるために設けられ、積層体1の最表面、一般には第3の透明誘電体層16の表面に設けられる。保護層22は、例えばTiN_x、SiN_x等を主成分とする金属窒化物層、およびTiO₂等を主成分とする金属酸化物層から選ばれる1または2以上が積層されてなるものである。保護層22の厚さは、合計厚さで1~20nmが好ましく、2~10nmがより好ましい。保護層22の厚さを1nm以上とすることで、耐擦傷性を効果的に向上させることができる。また、保護層22の厚さを20nm以下とすることで、可視光透過率の過度な低下も抑制することができる。

本発明の積層体における30%以上、50%以下の可視光透過率は、本発明の特徴である3層の透明誘電体層と2層のAg層の5層の基本構成の多層膜を、あるいは付加される光吸収層を調整することにより、あるいは使用する透明基体の光学特性を適宜選択することにより得ることができる。

[0033] 次に、第1のAg層に対する第2のAg層の物理的膜厚の膜厚比の規定の有効性について、計算結果を挙げて説明する。

まず、基本となる膜構成は表1に示すように、透明基板11（ソーダライムガラス板、板厚 3mm、可視光透過率 89%）／第1の透明誘電体層12（5AZO、厚さ 35nm、屈折率 2.0）／第1のAg層13（Ag、厚さ 13nm）／光吸収層17（Ti、厚さ 5nm）／バリア層19（TiO₂、厚さ 3.4nm、屈折率 2.5）／第2の透明誘電体層14（5AZO、厚さ 75nm、屈折率 2.0）／第2のAg層15（Ag、厚さ 12nm）／光吸収層18（Ti、厚さ 3nm）／バリア層21（TiO₂、厚さ 3.4nm、屈折率 2.5）／第3の透明誘電体層16（5AZO、厚さ 20nm、屈折率 2.0）／保護層22（TiO₂、厚さ 5nm、屈折率 2.5）とした。ここで、5AZOは、Al₂O₃添加ZnO（Znに対するAlの含有割合が5.0原子%）のターゲットを用いて成膜されたAlドープZnOを意味する。

[0034] [表1]

膜構成		膜厚			
		基本膜厚	最大値[倍]	最小値[倍]	刻み幅[nm]
保護層	TiO ₂	5nm	—	—	—
第3の誘電体層	5AZO	20nm	2	0.5	2
バリア層	TiO ₂	3.4nm	—	—	—
吸収層	Ti	3nm	2	0.2	0.6
第2のAg層	Ag	12nm	1.3	0.8	0.6
第2の誘電体層	5AZO	75nm	1.2	0.8	3
バリア層	TiO ₂	3.4nm	—	—	—
吸収層	Ti	5nm	2	0.2	0.6
第1のAg層	Ag	13nm	1.2	0.8	0.6
第1の誘電体層	5AZO	35nm	1.5	0.7	2
透明基板	ガラス板	3mm	—	—	—

[0035]

[表2]

光学特性		最小値	最大値
Rf	Y	5	10
	a	-20	0
	b	-20	0
Rg	Y	5	10
	a	-20	0
	b	-20	0
T	Y	40	50
	a	-20	0
	b	-20	0
75° 入射Rg a		—	1

[0036] このような膜構成（基本膜厚）を基本とし、同表に示す最大値（倍）および最小値（倍）の範囲内において同表に示す刻み幅で各層の膜厚を順次変更し、表2に示す光学特性を満足する解を求める計算を行った。ここで、バリア層19、21、保護層22の膜厚は固定し、その他の層についてのみ膜厚を変更した。なお、第1から第3の透明誘電体層12、14、16の膜厚範囲は、それぞれ25～50nm、60～90nm、10～40nmである。また、第1、第2のAg層13、15の膜厚範囲は、それぞれ10.4nm～15.6nm、9.6nm～15.6nmである。さらに、第1、第2の光吸収層17、18の膜厚範囲は、それぞれ1～10nm、0.6nm～6nmである。

[0037] また、計算は、表2に示すように、特に可視光透過率が40～50%、かつ斜めから見たとき（法線方向からの角度（入射角）が75°のとき）の透明基体11側の表面における反射色のCIE-Lab表色法におけるa*が1以下となる解を求めた。ここで、CIE-Lab表色法におけるa*が1以下の規定は、一般的に赤色の反射色が確認されない範囲として採用した。表2中、Rfは多層膜側、すなわち透明基体11とは反対側の主面における反射特性、Rgは透明基体11側の主面における反射特性、Tは可視光透過特性を示す。また、Yは、RfおよびRgにおいては反射率を示し、Tにおい

ては透過率を示し、 a はCIE-Lab表色法における a^* 、 b はCIE-Lab表色法における b^* を示す。結果を図3に示す。

[0038] 図3中、菱形の点は、上記光学特性を満足する解が得られる第1のAg層13および第2のAg層15の物理的膜厚を示す。なお、各点は、必ずしも1つの解のみが存在するわけではなく、通常、第1から第3の透明誘電体層12、14、16、光吸収層17、18の物理的膜厚が異なる複数の解が存在する。また、左下から右上に延びる点線は、膜厚比（第2のAg層の物理的膜厚／第1のAg層の物理的膜厚）が1.05となる位置を示す。

[0039] 図3から明らかなように、膜厚比が1.05以上の場合に、可視光透過率が40～50%のものについて、斜めから見たときのCIE-Lab表色法における a^* を1以下にできることがわかる。なお、この計算では、可視光透過率40～50%という制限を設けたが、必ずしもこのような範囲に限らない。例えば、可視光透過率30～50%の範囲についても、斜めから見たときのCIE-Lab表色法における a^* を1以下にできる。

[0040] 一方、表3、4は、上記膜厚範囲内において膜厚比を1.05未満とした場合の一例を示したものである。この膜構成は、表4に示すように膜厚比が0.81のものである。この膜構成においては、斜めから見たときのCIE-Lab表色法における a^* が1を超え、外観が好ましくないことがわかる。

[0041] [表3]

膜構成		膜厚
保護層	TiO ₂	5nm
第3の誘電体層	5AZO	18nm
バリア層	TiO ₂	3.4nm
吸収層	Ti	2.4nm
第2のAg層	Ag	10nm
第2の誘電体層	5AZO	84nm
バリア層	TiO ₂	3.4nm
吸収層	Ti	4.6nm
第1のAg層	Ag	12.2nm
第1の誘電体層	5AZO	44.5nm
透明基体	ガラス板	3mm

[0042] [表4]

第2のAg層の膜厚／第1のAg層の膜厚	0.81
75° 入射ガラス面反射色(a*)	1.3137

[0043] 本発明の積層体1は、複層ガラスを構成する一方のガラス板として好適に用いることができる。

図4は、本発明の積層体1を用いた、複層ガラス2の一例を示したものである。複層ガラス2は、例えば積層体1とガラス板3とがスペーサ4を介して所定の間隔となるように配置されたものである。積層体1とスペーサ4との間、ガラス板3とスペーサ4との間は1次シール材5によりシールされている。また、積層体1とガラス板3との間の周縁部は2次シール材6によりシールされている。スペーサ4内には、貫通孔7を通して中空層8内の結露を抑制するための乾燥剤9が充填されている。また、中空層8には、アルゴンガス等が封入されている。

[0044] 通常、積層体1は、透明基体11側が室外側となるようにガラス板3に対して室外側に配置される。このような複層ガラス2によれば、可視光透過率が50%以下、かつ斜めから見たときの外観が中性色または青色である積層体1を有するために、高層ビル、特に低緯度から中緯度の地域の高層ビルの窓ガラスや外壁に好適に用いることができる。

実施例

[0045] 上記計算結果をもとに、表5に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。スパッタ装置には、スパッタ室に、Al添加Zn（Znに対するAlの含有割合が5.0原子%）ターゲット、48質量%Sn、52質量%ZnのSn/Znターゲット、Tiターゲット、およびAgターゲットがそれぞれ装着されるインライン型スパッタ装置（日真精機社製）を使用した。

[0046] まず、洗浄した厚さ3mmのソーダライムガラス板をインライン型スパッタ装置に導入し、ロードロック室において、真空度が 2×10^{-6} Torr以下になるまで真空排気した。引き続いて、ガラス板をスパッタ室に導入し、表

5に示す膜構成となるように、順次、透明誘電体層としてAlドーピングZnO膜（屈折率2.0）または/およびSnZnO_x膜（屈折率2.0）、Ag層として純Ag膜、バリア層としてTi膜、保護層としてTiN_x膜、およびTiO₂膜（屈折率2.5）を成膜した。

[0047] なお、AlドーピングZnO膜は、Al添加Znターゲットを用い、ガス流量比をAr/O₂=10/9、パワー密度を8.8W/cm²として成膜を行った。SnZnO_x膜は、48質量%Sn、52質量%Znターゲットを用い、ガス流量比をAr/O₂=10/9、パワー密度を8.8W/cm²として成膜を行った。Ag膜は、Agターゲットを用い、導入ガスをAr100%、パワー密度を4.0W/cm²として成膜を行った。Ti膜は、Tiターゲットを用い、導入ガスをAr100%、パワー密度を4.2W/cm²として成膜を行った。TiN_x膜は、Tiターゲットを用い、ガス流量比をAr/N₂=3/7、パワー密度を2.9W/cm²として成膜を行った。TiO₂膜は、Tiターゲットを用い、ガス流量比をAr/O₂=6/4、パワー密度を23.5W/cm²として成膜を行った。なお、成膜時の圧力はいずれも3~5mTorrとした。

[0048] 成膜後、積層体を730℃、空气中で4分間熱処理した。なお、バリア層となるTi膜は、その上に透明誘電体層となるAlドーピングZnO膜またはSnZnO_x膜を製膜後、また熱処理後においても全てTiO₂とはならず、下部はTi金属として残っていた。

[0049] 得られた積層体について、垂直入射の可視光透過率、および斜め入射（法線方向からの角度（入射角）75°）の透明基体（ガラス板）側の表面の反射色のCIE-Lab表色法におけるa*を求めた。なお、可視光透過率は、日立社製U-4100分光光度計を用い、波長300~2500nmにおいて測定した。また、斜め入射の透明基体側表面の反射色（CIE-Lab表色法におけるa*）は、日本分光社製ART-25GTを用いて斜め入射の分光透過率、透明基体（ガラス板）側表面反射率、および膜側表面反射率を測定し、これらの測定値より算出した。

[0050] [表5]

膜構成	膜厚	
保護層	TiO ₂	2nm
	TiN _x	2nm
第3の誘電体層	5AZO	9.6nm
	SnZnO	17nm
バリア層	Ti	3.8nm
第2のAg層	Ag	10.7nm
第2の誘電体層	5AZO	89nm
バリア層	Ti	5.8nm
第1のAg層	Ag	8.1nm
第1の誘電体層	5AZO	40nm
透明基体	ガラス板	3mm

[0051] [表6]

第2のAg層の膜厚／第1のAg層の膜厚	1.32
75° 入射ガラス面反射色(a*)	0
可視光透過率	42.10%

[0052] 表5、表6から明らかなように、膜厚比を1.32としたものは、可視光透過率が42.10%のものにおいて、斜めから見たときの反射色をCIE-Lab表色法におけるa*で0にできることが認められた。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明の積層体は、可視光透過率が50%以下と低く、斜めから見たときの反射色が中性色系または青色系であり、特にビル用のLow-Eガラス板として、また自動車窓用のLow-Eガラス板として、また複層ガラス用のLow-Eガラスとして好適に用いることができる。

なお、2011年2月21日に出願された日本特許出願2011-034195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。

符号の説明

[0054] 1…積層体、11…透明基体、12…第1の透明誘電体層、13…第1のAg層、14…第2の透明誘電体層、15…第2のAg層、16…第3の透

明誘電体層、 17、 18…光吸収層、 19、 21…バリア層、 22…保護層

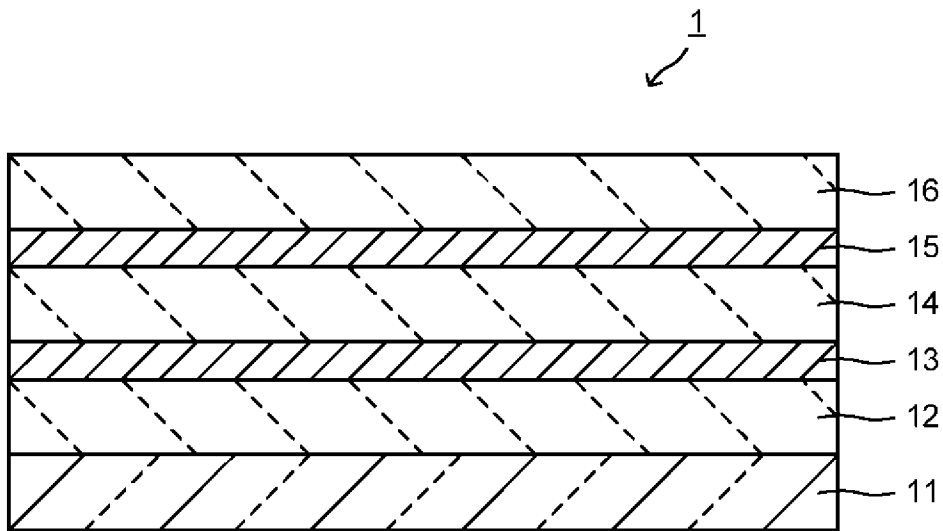
請求の範囲

- [請求項1] 透明基体上に3層の透明誘電体層と2層のA g層とが前記透明誘電体層間に前記A g層が介在するように交互に積層されてなる積層体であって、
- 前記A g層を前記透明基体側から順に第1のA g層、第2のA g層としたとき、前記第1のA g層に対する前記第2のA g層の物理的膜厚の比が1.05以上、かつ前記積層体の可視光透過率が50%以下であることを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記積層体は、光吸収層を有することを特徴とする請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記光吸収層は、金属層、金属酸化物層、および金属窒化物層からなる群から選ばれる少なくとも1種からなることを特徴とする請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記A g層上にバリア層を介して前記透明誘電体層が積層されていることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項5] 前記透明誘電体層のうち最上層となる透明誘電体層上に保護層を有することを特徴とする請求項1乃至4のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項6] 前記第1のA g層に対する前記第2のA g層の物理的膜厚の比が1.05以上、1.70以下であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] C I E - L a b表色法における a^* が、-30以上、1以下であることを特徴とする請求項1乃至6のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項8] 前記積層体の可視光透過率が30%以上、50%以下であることを特徴とする請求項1乃至7のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項9] ガラス板からなる透明基体面に、少なくとも、第1の透明誘電体層、第1のA g層、第2の透明誘電体層、第2のA g層、第3の透明誘電体層をこの順に有する積層体であって、第1、第2および第3の透

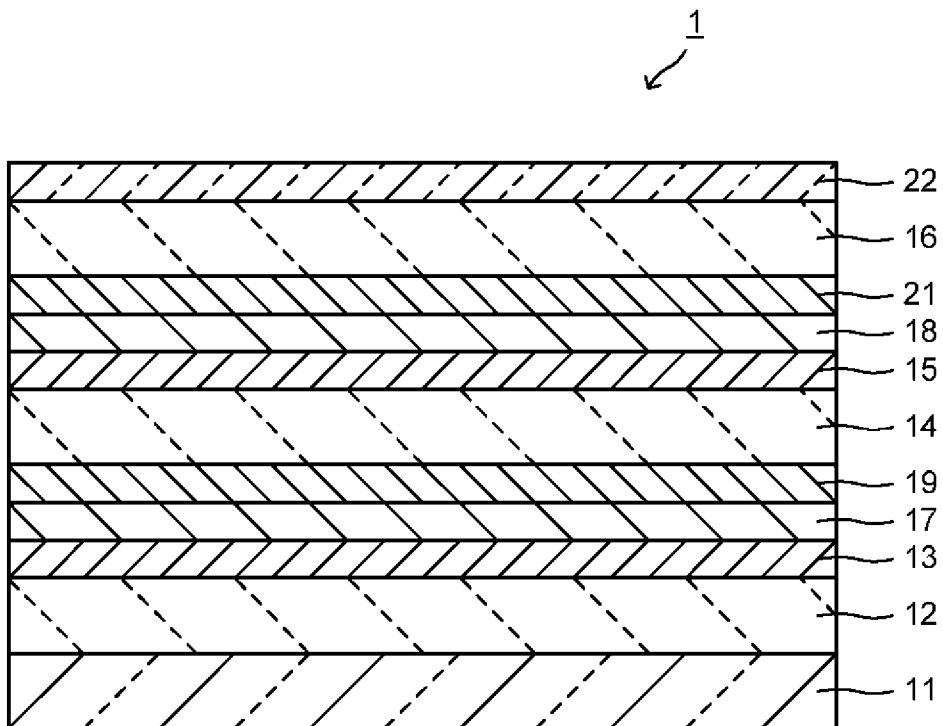
明誘電体層は屈折率が1.7～2.5であり、第1の透明誘電体層の厚さは25～50nmの層であり、第1のAg層の厚さは5～15nmの層であり、第2の透明誘電体層の厚さは60～100nmの層であり、第2のAg層は厚さが5～16nmの層であり、第3の透明誘電体層の厚さは10～40nmであることを特徴とする請求項1乃至8のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項10] 前記光吸収層は1層、または複数層有し、それぞれの厚さは、0.5～10nmであることを特徴とする請求項1乃至9のいずれか1項に記載の積層体。

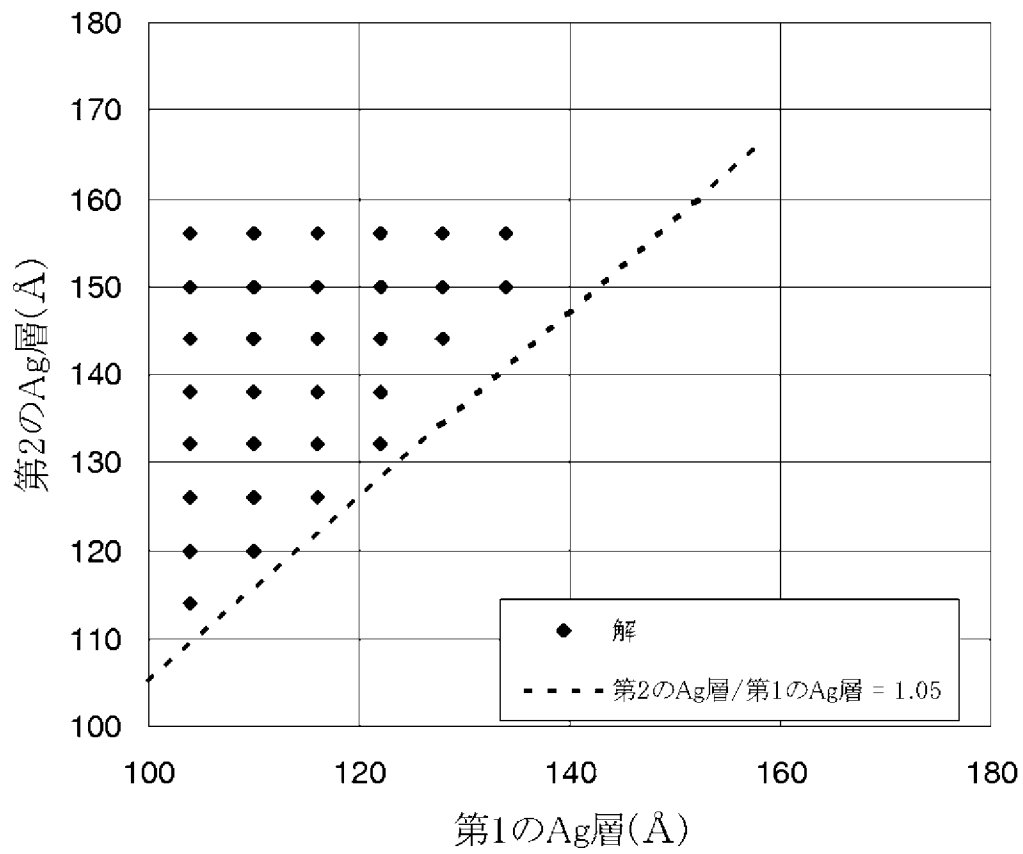
[図1]



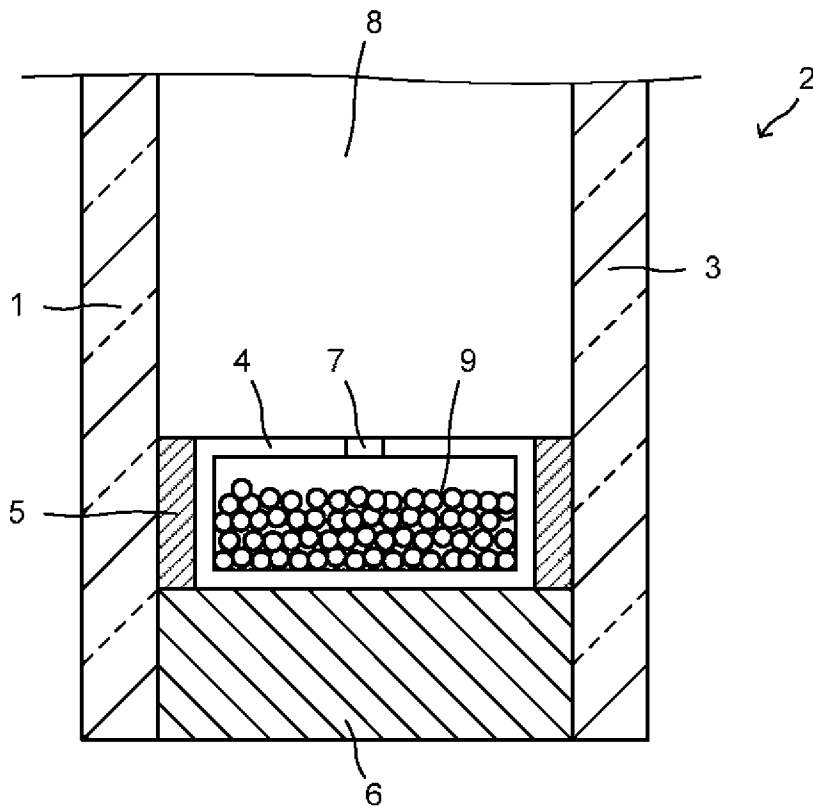
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B15/01 (2006.01) *i*, *B32B9/00* (2006.01) *i*, *B32B17/06* (2006.01) *i*, *C03C17/36* (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)

B32B1/00-43/00, *C03C15/00-23/00*

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2008-540320 A (AGC Flat Glass North America, Inc.), 20 November 2008 (20.11.2008), claims 1, 7, 18, 21; paragraphs [0006], [0007], [0031] to [0033], [0042], [0045], [0061], [0080], [0085] to [0100] & WO 2006/124503 A2 & US 2007/0281171 A1 & EP 1881893 A2 & KR 10-2008-0015002 A & CN 101237990 A	1-8, 10 9
Y	JP 2004-58592 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 February 2004 (26.02.2004), claim 1; paragraphs [0001], [0002], [0029], [0050], [0060] (Family: none)	9

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
28 March, 2012 (28.03.12)

Date of mailing of the international search report
17 April, 2012 (17.04.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/054151

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-527353 A (Pilkington Group Ltd.), 27 September 2007 (27.09.2007), claims 1, 5, 10; paragraphs [0001], [0005], [0009], [0016], [0045] & US 2006/0182980 A1 & EP 1644293 A2 & WO 2005/007592 A2 & CN 1823021 A	1, 8
A	JP 2010-195638 A (Central Glass Co., Ltd.), 09 September 2010 (09.09.2010), claim 1; paragraphs [0009], [0027], [0032], [0036] & WO 2010/098200 A1	1, 4, 6, 7
A	JP 2009-241581 A (Tokai Rubber Industries, Ltd.), 22 October 2009 (22.10.2009), claim 1; paragraphs [0011], [0012], [0101], [0160], [0169] (Family: none)	1, 4, 6, 7, 9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. B32B15/01(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B17/06(2006.01)i, C03C17/36(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. B32B1/00-43/00, C03C15/00-23/00

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)

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 請求項の番号
X Y	JP 2008-540320 A (エージーシー フラット グラス ノース アメリカ, インコーポレイテッド) 2008. 11. 20, 【請求項 1】 【請求項 7】【請求項 18】【請求項 21】【0006】【0007】【0031】-【0033】 【0042】【0045】【0061】【0080】【0085】 - 【0100】 & WO 2006/124503 A2 & US 2007/0281171 A1 & EP 1881893 A2 & KR 10-2008-0015002 A & CN 101237990 A	1-8, 10 9
Y	JP 2004-58592 A (旭硝子株式会社) 2004. 02. 26, 【請求項 1】【0001】 【0002】【0029】【0050】【0060】 (ファミリーなし)	9

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

28. 03. 2012

国際調査報告の発送日

17. 04. 2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)

河原 肇

4 S

3754

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

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 請求項の番号
A	JP 2007-527353 A (ピルキントン グループ リミテッド) 2007.09.27, 【請求項1】【請求項5】【請求項10】【0001】【0005】 【0009】【0016】【0045】 & US 2006/0182980 A1 & EP 1644293 A2 & WO 2005/007592 A2 & CN 1823021 A	1, 8
A	JP 2010-195638 A (セントラル硝子株式会社) 2010.09.09, 【請求項1】【0009】【0027】【0032】【0036】 & WO 2010/098200 A1	1, 4, 6, 7
A	JP 2009-241581 A (東海ゴム工業株式会社) 2009.10.22, 【請求項1】 【0011】【0012】【0101】【0160】【0169】 (ファミリーなし)	1, 4, 6, 7, 9