

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4066101号  
(P4066101)

(45) 発行日 平成20年3月26日 (2008.3.26)

(24) 登録日 平成20年1月18日 (2008.1.18)

(51) Int. Cl.

F I

**C 2 3 C** 14/08 (2006.01)

C 2 3 C 14/08 N

**C 2 3 C** 14/14 (2006.01)

C 2 3 C 14/14 D

**C 2 3 C** 14/34 (2006.01)

C 2 3 C 14/34 A

**B 3 2 B** 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 9/00 A

**C 0 3 C** 17/36 (2006.01)

C 0 3 C 17/36

請求項の数 4 (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平9-285864  
 (22) 出願日 平成9年10月17日 (1997.10.17)  
 (65) 公開番号 特開平11-124689  
 (43) 公開日 平成11年5月11日 (1999.5.11)  
 審査請求日 平成15年8月4日 (2003.8.4)

(73) 特許権者 000000044  
 旭硝子株式会社  
 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号  
 (74) 代理人 100088096  
 弁理士 福森 久夫  
 (72) 発明者 大崎 壽  
 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 橋 ゆう子  
 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  
 審査官 三崎 仁

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 低放射率積層体の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透明基体上に、少なくとも、銀、銅若しくは金又はこれらを主成分とする合金である低放射率金属層及び屈折率が2.0以上の酸化物層を形成してなる低放射率積層体の製造方法であって、前記低放射率金属層を成膜した後、直接、前記酸化物層を、該酸化物の還元性のターゲットを用いて直流スパッタ法により成膜することを特徴とする低放射率積層体の製造方法。

【請求項 2】

前記酸化物は、二酸化チタン、五酸化ニオブ、五酸化タンタル、三酸化タングステン、三酸化モリブデン、もしくは、これらを2つ以上含む酸化物であることを特徴とする請求項1に記載の低放射率積層体の製造方法。

【請求項 3】

前記ターゲットは、チタニア粉末若しくはこれとチタン粉末の混合物を原材料とし、高圧圧縮法、焼結法若しくは熔射法により製造したものであることを特徴とする請求項1又は2に記載の低放射率積層体の製造方法。

【請求項 4】

前記酸化物層は、スパッタガスとして、0.1～10体積%の酸化性ガスを含む不活性ガスを用いてスパッタ法により成膜することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の低放射率積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

10

20

## 【 0 0 0 1 】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は低放射率積層体の製造方法に係り、特に可視光透過率が高く、放射率の小さい大面積積層体の製造方法に関する。

## 【 0 0 0 2 】

## 【従来の技術】

低放射率積層体は、熱線の放射を抑制して冷暖房の負荷を軽減する等の目的のため、建築物や自動車等の窓ガラスなどに広く応用されている。

## 【 0 0 0 3 】

この積層体の特性としては、熱線の放射を少なくするとともに、窓ガラス等に応用されるため、可視光をできるだけ多く透過することが要求され、これに応えるべく、積層体の構成として、ガラス等の透明基体の上に、酸化物層、低放射率金属層、酸化物層を積層したもの、あるいはさらに低放射率金属層、酸化物層を繰り返し積層したものが一般的に採用されている。

10

## 【 0 0 0 4 】

一方、積層体の形成方法としては、蒸着、スパッタ、塗布等の種々の方法があるが、窓ガラスのような大面積基板上に積層体を均一に形成する場合には、一般に、スパッタ法が用いられ、高速成膜を行う必要上、直流スパッタ法が用いられる。

## 【 0 0 0 5 】

積層体は、基板上に、酸化物層、金属層、酸化膜層の順に所望の膜厚成膜して形成するが、酸化物層の成膜には、通常、酸化物を構成する金属のターゲットを用いた反応性スパッタ法が用いられる。しかし、この方法で金属層上に酸化物層を成膜すると、酸化物層の形成時に金属層表面が酸化されてしまい、その結果、積層体の特性が低下してしまうという問題があった。

20

## 【 0 0 0 6 】

そこで、金属層の酸化を防止するため、金属層形成後、酸化物を構成する金属又はその窒化物等からなるバリヤ層を設け、酸化物層成膜時に金属層表面の酸化を防ぐとともに、酸化物成膜時にこのバリヤ層を酸化して、金属層上に酸化物層を形成するという検討がなされている。

## 【 0 0 0 7 】

しかし、金属層を酸化させない状態でバリヤ層を完全に酸化するのは容易でない。バリヤ層が完全に酸化しないときは可視光透過率が低下してしまうし、一方、バリヤ層のみならず金属層の一部でも酸化してしまうと、積層体の放射率が上昇してしまうことになる。即ち、この方法は、成膜中の条件を高精度に制御する必要があるとともに、このバリヤ層を形成するための工程が必要となり、積層体の生産性が悪いという問題があった。

30

## 【 0 0 0 8 】

また、可視光領域全体の透過率を高め、しかも放射率を低く保つためには、少なくとも、金属層上に成膜される酸化物層には、屈折率が2.0以上の高屈折率酸化物を用いるのが好ましいが、このような酸化物の反応性スパッタ法による成膜速度は小さく、また、成膜速度を大きくすると膜厚分布が大きくなるため、大面積において均一な低放射率積層体を作ることは困難となるという問題がある。

40

## 【 0 0 0 9 】

## 【発明が解決しようとする課題】

かかる状況に鑑み、本発明は、上記従来の問題を解決し、可視光透過率が高く、しかも放射率の低い大面積積層体を、均一にかつ高速に製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、高歩留まりで、しかも高い生産性で、低放射率積層体を製造することが可能な製造方法を提供することを目的とする。

## 【 0 0 1 0 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明の低放射率積層体の製造方法は、透明基体上に、少なくとも、銀、銅若しくは金

50

又はこれらを主成分とする合金である低放射率金属層及び屈折率が2.0以上の酸化物層を形成してなる低放射率積層体の製造方法であって、前記低放射率金属層を成膜した後、直接、前記酸化物層を、該酸化物の還元性のターゲットを用いて直流スパッタ法により成膜することを特徴とする。

【0011】

本発明において、前記酸化物は、二酸化チタン、五酸化ニオブ、五酸化タンタル、三酸化タングステン、三酸化モリブデン、もしくは、これらを2つ以上含む酸化物とすることが好ましい。

【0012】

また、前記ターゲットは、チタニア粉末若しくはこれとチタン粉末の混合物を原材料とし、高圧圧縮法、焼結法若しくは熔射法により製造したものであることを特徴とする。

また、前記酸化物層は、スパッタガスとして、0.1～10体積%の酸化性ガスを含む不活性ガスを用いてスパッタ法により成膜することを特徴とする。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明により製造される低放射率積層体は、透明基板上に、低放射率の金属層、屈折率が2.0以上の酸化物層を積層したものであって、金属層上に酸化物層を形成する際の金属層表面の酸化を防止して、優れた可視光透過率特性及び放射率特性を示す積層体である。なお、積層体の構成としては、上記屈折率が2.0以上の酸化物層の上に、さらに金属層及び酸化物層の単位で繰り返し積層してもよい。また、透明基体上に、酸化物層、特に屈折率が2.0以上の酸化物層を設けるのが好ましい形態である。かかる積層体の製造方法の一例を以下に説明する。

【0014】

本発明において、低放射率金属層上に屈折率2.0以上の酸化物層の成膜には、還元性ターゲット、即ち、酸化物の化学量論組成に対し酸素が欠乏しているターゲットを用い、直流スパッタ法により行う。

【0015】

このようなターゲットを用いることにより、金属層表面の酸化を抑制して、酸化物層を形成することが可能となり、また、安定した放電状態が維持できるため、大面積基板への均一な成膜が可能となる。

【0016】

なお、本発明の積層体の屈折率が2.0以上の酸化物層としては、可視光透過率が高く、しかも放射率の小さい積層体を得る観点から、二酸化チタン( $TiO_2$ )、五酸化ニオブ( $Nb_2O_5$ )、五酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )、三酸化タングステン( $WO_3$ )、三酸化モリブデン( $MoO_3$ )若しくはこれらを2以上含む酸化物が好適に用いられるが、これら酸化物層成膜用のターゲットの具体的な組成としては、 $TiO_x$  ( $1 < x < 2$ ) ;  $Nb_2O_x$  ,  $Ta_2O_x$  ( $4 < x < 5$ ) ;  $WO_x$  ,  $MoO_x$  ( $2 < x < 3$ ) とするのが好ましく、比抵抗としては、 $10 \Omega \cdot cm$  以下が好ましく、 $1 \Omega \cdot cm$  以下とするのがより好ましい。

【0017】

このターゲットの製造方法としては、酸化物粉末又はこれと酸化物構成金属粉末との混合物を用い、例えば、国際公開WO97/08359号公報に記載された高圧圧縮法、焼結法、溶射法等により作製することができる。例えば、 $TiO_2$ 成膜用のターゲットは、チタニア粉末又はこれとTi粉末の混合物を上記方法で作製する。

【0018】

また、本発明のスパッタガスとして、0.1～10体積%の酸化性ガスを含む不活性ガスを用いるのが好ましい。さらには、酸化ガス濃度を0.1～5体積%とするのがより好ましい。酸化性ガス濃度を上記範囲とすることにより、屈折率が2.0以上の酸化物層を形成時において、低放射率金属層の酸化をより一層抑制することができ、放射率の低い積層体を製造することが可能となる。なお、本発明において、酸化性ガスには、酸素ガスが一般的に用いられるが、一酸化窒素、二酸化窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、オゾン等を用

10

20

30

40

50

いることもできる。

【 0 0 1 9 】

本発明の製造方法により、金属膜の酸化を抑制しつつ、屈折率の高い酸化膜を形成することができ、その結果、可視領域全体の透過率を向上し、かつ低放射率の積層体を得られるのは、以下の理由によるものと考えられる。

【 0 0 2 0 】

一般に、酸化物を反応性スパッタ法により成膜すると、酸化性ガスを多く含んだスパッタガスを用いて成膜する必要がある。ここで、酸化性ガスが、一般に用いられる酸素ガスである場合、酸素原子は数十 e V の運動エネルギーを持つ電子と衝突した際に最も負イオンになりやすく、その確率は 2 0 から 3 0 % にも達する。このようにして生じた酸素負イオンは、負に印加されたターゲット付近の電界により、基板方向に進み、既に成膜されている低放射率の金属層に衝突する。本発明者の実験結果によると、このときの酸素負イオンの運動エネルギーは平均で 1 0 0 から 2 0 0 e V であり、低放射率の金属層に平均深さで 1 . 5 n m 程度打ち込まれ、かかる金属を酸化する。この酸化により放射率は増加し、低い放射率を持った積層体を得ることができない。

10

【 0 0 2 1 】

このため、従来は、低放射率の金属上に 2 n m 程度の厚さのバリア層を成膜し、これに続く酸化物の成膜の際にバリア層がもっぱら酸化し、低放射率の金属を酸化させないようにしていた。しかし、バリア層が完全に酸化しなければ可視光透過率は低下し、また、バリア層の膜厚が不十分であれば低放射率の金属が酸化され放射率の低い積層体は得られなくなる。このように、バリア層を最適にするのは極めて困難であり、高い可視光透過率と低い放射率を持った積層体を得ることは従来の技術では容易ではない。

20

【 0 0 2 2 】

これに対し、本発明のように化学量論組成よりも酸素が欠乏した酸化物のターゲット（還元性酸化物ターゲット）を用い、反応性スパッタ法に比べてスパッタガス中の酸化性ガスを低濃度とすることにより、酸化性負イオンによる低放射率金属層の酸化はほとんど生じなくなる。これは、次に述べる理由によるものと考えられる。つまり、酸化物ターゲットからスパッタされて放出される酸素は遊離してスパッタガス成分とはならず、およそ数 e V から数十 e V の運動エネルギーを持って基板に衝突する。このときの酸素の低放射率金属層への平均の進入深さは 1 ~ 2 オングストローム以下であり、低放射率金属層の酸化はほとんど無視できうる程度のものである。

30

【 0 0 2 3 】

以上のことから、還元性酸化物ターゲットを用いて成膜した場合は、バリア層を用いる必要がなくなり、高い可視光透過率と低い放射率を持つ積層体を容易に得ることができたと考えられる。

【 0 0 2 4 】

また、従来の成膜方法、即ち、金属ターゲットを用いた反応性スパッタ法により、屈折率を 2 . 0 以上の酸化物層を成膜するのは、その成膜速度が非常に小さく、しかも大面積の均一成膜は困難という問題がある。成膜速度を改善するために、ターゲット表面が金属状態もしくは部分酸化状態であり、しかも、基板では酸化物が得られる状態を維持するように、投入電力に応じて成膜室のスパッタガス中の酸化性ガス濃度を適正值に制御する必要がある。しかし、ターゲット表面の酸化状態の維持はプラズマ中の金属の発光強度を測定しながら、その発光強度に応じて、導入する酸化性ガスの量をダイナミック制御などの方法により実現されるが、ターゲット表面の状態の変化が数秒以下の時間で生じるのに対し、導入する酸化性ガス量を変化させるのに数十秒近くかかることから、このダイナミック制御を正確に行うのは容易なことではない。さらに、大面積の基板に、このダイナミック制御を用いた方法を適用しようとする、ターゲットの各場所において、主にマグネトロンスパッタのための磁場強度と酸化性ガスの濃度に分布が生じるために、ターゲット表面の酸化状態が異なり、これに伴って成膜速度が異なって、成膜される酸化物の膜厚に分布が生じることとなる。この膜厚不均一性を改善することは容易ではなく、大面積に均

40

50

ーに積層体を成膜することは困難である。

【0025】

この従来の方法に対し、本発明においては、還元性酸化物ターゲットを用い、少ない酸化性ガスを含むスパッタガスにより成膜を行うため、ターゲットの各位置での成膜速度の均一性は極めて優れており、容易に大面積に均一に積層体を成膜することができる。

【0026】

従来の積層体の製造方法では、低放射率金属層上にバリヤ層を設け、この上に屈折率が2.0未満の酸化物層を成膜して、積層体を形成するのが一般的であった。

【0027】

これに対し、本発明において、屈折率が2.0以上の酸化物層を用いるのは、低放射率金属の膜厚を大きくしても、可視光透過率の減少が屈折率が2.0未満の酸化物を用いた場合に比較して抑えることができ、バリヤ層を設けずにすむことと相まって、高い可視光透過率を維持しつつ、さらに低い放射率を持つ積層体の形成が可能となるからである。そして、かかる酸化物層の高速成膜を可能としたからである。

【0028】

即ち、本発明は、本発明者らがより高特性の低放射率積層体の開発を目的に行った一連の実験を通して得られた上記新規知見に基づくものであり、低放射率の金属層上に直接屈折率が2.0以上の酸化物層を成膜することにより、さらには、かかる酸化物層を還元性の酸化物ターゲットを直流スパッタにより成膜することにより、大面積に均一に低い放射率を持つ積層体を高速に成膜することを可能ならしめたものである。そして、安定した成膜が可能となるため、特性の揃った低放射率積層体を再現性良く製造することが可能となる。さらに、バリヤ層を形成する必要がないため、積層体の生産性が向上する。

【0029】

なお、本発明において、ガラス等の透明基板に形成する酸化物層（屈折率2.0以上の酸化物層の場合も含む）も、金属層上に形成する場合と同様の方法で形成してもよいが、これに限らず公知の方法で形成してもよい。また、金属層は、不活性ガスにより直流スパッタ法に形成するのが好ましいが、これに限るものではない。

【0030】

本発明の低放射率金属としては、銀、銅、金またはこれらを主成分とする合金が用いられる。

【0031】

また、透明基体としては、ソーダライムガラス、網入りガラス、フロストガラス等の一般の窓ガラス、自動車用のガラスの他、PET等のプラスチックフィルム等にも用いられる。

【0032】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明が実施例に限定されることない。

【0033】

（実施例1）

図1に示すスパッタ装置を用いて、ガラス基板（300mm×300mm）を搬送しながら、基板上にTiO<sub>2</sub>/Ag/TiO<sub>2</sub>の積層膜を形成した。

【0034】

まず、432mm×127mmの面積を持つTiO<sub>x</sub>（x=1.94）をターゲットとして用い、投入電力を4kWとし、2体積%の酸素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラス上に、33nmのチタニア（TiO<sub>2</sub>）を成膜した。

【0035】

このTiO<sub>2</sub>上に、432mm×127mmの面積を持つパラジウム（Pd）を1原子%含むAgをターゲットを用い、スパッタガスをアルゴンガスとして、0.3kWの電力を投入して、Pdを1原子%含むAgを10nm成膜した。

## 【 0 0 3 6 】

さらに、これらの上に、先と同様の方法で、 $TiO_2$ を33nm成膜した。なお、成膜速度は88nm/分であった。

## 【 0 0 3 7 】

得られた積層体の可視光透過率、日射透過率、放射率をJIS R3106に従って、基板上の10点について測定したところ、可視光透過率は $79.4 \pm 2.3\%$ 、日射透過率は $65.1 \pm 1.7\%$ 、放射率は $0.12 \pm 0.003$ であった。

## 【 0 0 3 8 】

即ち、本実施例の製造方法により、以上のいずれの特性においても優れた積層体が均一にかつ高速得られることが分かった。

10

## 【 0 0 3 9 】

(実施例2)

実施例1と同様にして、Pdを1原子%含む銀層の膜厚を12, 14, 16, 18, 20nmに変えて積層体を形成し、可視光透過率、日射透過率、放射率を測定した。得られた可視光透過率、日射透過率、放射率を実施例1の結果と共に表1に示す。

## 【 0 0 4 0 】

【表1】

| 銀層の膜厚 | 可視光透過率 | 日射透過率 | 放射率  |
|-------|--------|-------|------|
| 10nm  | 79.4%  | 65.1% | 0.12 |
| 12nm  | 80.6%  | 61.2% | 0.10 |
| 14nm  | 81.4%  | 57.7% | 0.07 |
| 16nm  | 80.3%  | 53.0% | 0.06 |
| 18nm  | 79.5%  | 49.4% | 0.05 |
| 20nm  | 75.4%  | 44.0% | 0.04 |

20

30

表1が示すように、銀層の厚さを20nmまで増加しても、なお高い透過率を示し、積層体としての優れた特性を示すことが分かった。

## 【 0 0 4 1 】

(比較例1)

432mm×127mmの面積を持つ $TiO_x$ ( $x=1.94$ )をターゲットとして用い、投入電力を4kWとし、2体積%の酸素ガスを含むアルゴンガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラス上に、33nmの $TiO_2$ を成膜した。

## 【 0 0 4 2 】

この $TiO_2$ 上に、432mm×127mmの面積を持つPdを1原子%含むAgをターゲットとし、スパッタガスをアルゴンガスとして、0.3kWの電力を投入して、Pdを1原子%含むAgを14nm成膜した。

40

## 【 0 0 4 3 】

この後、432mm×127mmの面積を持つTiをターゲットとして用い、投入電力を4kWとし、酸素ガス(100%)をスパッタガスとして、 $TiO_2$ を33nm成膜した。なお、成膜速度は9.2nm/分であった。

## 【 0 0 4 4 】

得られた積層体の銀層は酸化しており、積層体の可視光透過率は $69.4 \pm 1.5\%$ であり、日射透過率は $66.7 \pm 1.3\%$ 、放射率は $0.87 \pm 0.12$ となり、実施例1に比べ

50

て低い特性しか得られず、バラツキも大きいものであった。

【 0 0 4 5 】

( 比較例 2 )

4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ  $TiO_x$  (  $x = 1.94$  ) をターゲットとして用い、投入電力を 4 kW とし、2 体積 % の酸素ガスを含むアルゴンガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラス上に、33 nm の  $TiO_2$  を成膜した。

【 0 0 4 6 】

この  $TiO_2$  上に、4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ Pd を 1 原子 % 含む Ag をターゲットとし、スパッタガスをアルゴンガスとして、0.3 kW の電力を投入して、Pd を 1 原子 % 含む Ag を 10 nm 成膜した。

10

【 0 0 4 7 】

さらに、これらの上に、4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ Ti をターゲットとして用い、投入電力を 0.25 kW とし、アルゴンガスをスパッタガスとして、Ti を 0.5 nm 成膜した。

【 0 0 4 8 】

この後、4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ Ti をターゲットとして用い、投入電力を 4 kW とし、酸素ガス ( 100 % ) をスパッタガスとして、 $TiO_2$  を 27 nm 成膜した。

【 0 0 4 9 】

得られた積層体の銀層は、比較例 1 と同様に酸化されて、放射率は 0.72 となり、低い放射率を持った積層体は得られなかった。

20

【 0 0 5 0 】

また、チタンの膜厚を 1 nm に変えても、積層体の銀層は酸化されて、放射率は 0.56 となり、低い放射率を持った積層体は得られなかった。

【 0 0 5 1 】

( 比較例 3 )

4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ  $TiO_x$  (  $x = 1.94$  ) をターゲットとして用い、投入電力を 4 kW とし、2 体積 % の酸素ガスを含むアルゴンガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラス上に、33 nm の  $TiO_2$  を成膜した。

【 0 0 5 2 】

この  $TiO_2$  上に、4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ Pd を 1 原子 % 含む Ag をターゲットとし、スパッタガスをアルゴンガスとして、0.3 kW の電力を投入して、Pd を 1 原子 % 含む Ag を 14 nm 成膜した。

30

【 0 0 5 3 】

さらに、これらの上に、4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ Ti をターゲットとして用い、投入電力を 0.25 kW とし、アルゴンガスをスパッタガスとして、Ti を 1.5 nm 成膜した。

【 0 0 5 4 】

この後、4 3 2 mm × 1 2 7 mm の面積を持つ Ti をターゲットとして用い、投入電力を 4 kW とし、酸素ガス ( 100 % ) をスパッタガスとして、 $TiO_2$  を 29 nm 成膜した。

40

【 0 0 5 5 】

プラズマの密度に分布が存在するためによると考えられるが、得られた積層体の銀層の一部は酸化されていた。

【 0 0 5 6 】

積層体の可視光透過率は  $75 \pm 8\%$  であり、日射透過率は  $69 \pm 9\%$ 、放射率は  $0.4 \pm 0.2$  となり、特性のバラツキは大きいものであった。

【 0 0 5 7 】

なお、酸化されていない部分の特性を測定すると、可視光透過率は  $83.7\%$  であり、日射透過率は  $62.7\%$ 、放射率は 0.08 であった。

50

## 【 0 0 5 8 】

また、チタンの膜厚を 2 nm に変えても、やはり、積層体の銀層の一部は酸化されており、酸化されていない部分の特性を測定すると、可視光透過率は 83.0% であり、日射透過率は 60.8%、放射率は 0.08 であった。

## 【 0 0 5 9 】

さらに、チタンの膜厚を 2.5 nm に変えると、積層体の銀層は酸化されなくなり、可視光透過率は 80.2% であり、日射透過率は 57.7%、放射率は 0.08 であった。

## 【 0 0 6 0 】

このように、バリヤ層としての Ti の膜厚を増していくことにより、可視光透過率は低下し、また、Ti 層が次の TiO<sub>2</sub> の成膜時に一部酸化されるが、一部が酸化されずに存在することから、高い可視光透過率を維持しながら、低い放射率を持つ積層体を得ることが困難であることがわかる。

10

## 【 0 0 6 1 】

( 比較例 4 )

432 mm × 127 mm の面積を持つ TiO<sub>x</sub> ( x = 1.94 ) をターゲットとして用い、投入電力を 4 kW とし、2 体積% の酸素ガスを含むアルゴンガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラス上に、33 nm の TiO<sub>2</sub> を成膜した。

## 【 0 0 6 2 】

この TiO<sub>2</sub> 上に、432 mm × 127 mm の面積を持つ Pd を 1 原子% 含む Ag をターゲットとし、スパッタガスをアルゴンガスとして、0.3 kW の電力を投入して、Pd を 1 原子% 含む Ag を 10 nm 成膜した。

20

## 【 0 0 6 3 】

さらに、これらの上に、432 mm × 127 mm の面積を持つ Ti をターゲットとして用い、投入電力を 0.25 kW とし、アルゴンガスをスパッタガスとして、Ti を 1.5 nm 成膜した。

## 【 0 0 6 4 】

この後、432 mm × 127 mm の面積を持つ Ti をターゲットとして用い、投入電力を 4 kW とし、酸素ガスをスパッタガスとして、TiO<sub>2</sub> を 27 nm 成膜した。

## 【 0 0 6 5 】

得られた積層体の銀層の一部は酸化されており、積層体の基板全体としての特性は、可視光透過率は 77 ± 7% であり、日射透過率は 66 ± 9%、放射率は 0.4 ± 0.3 となり、バラツキは大きいものであった。

30

## 【 0 0 6 6 】

同様の積層体を銀層の膜厚を 12, 14, 16, 18, 20 nm に変えて成膜し、酸化されていない部分の特性を測定した。結果を表 2 に示す。

## 【 0 0 6 7 】

## 【 表 2 】

| 銀層の膜厚 | 可視光透過率 | 日射透過率 | 放射率  |
|-------|--------|-------|------|
| 10 nm | 82.3%  | 69.3% | 0.13 |
| 12 nm | 83.9%  | 65.2% | 0.09 |
| 14 nm | 83.2%  | 60.6% | 0.08 |
| 16 nm | 83.2%  | 56.3% | 0.06 |
| 18 nm | 79.9%  | 51.3% | 0.05 |
| 20 nm | 77.6%  | 46.6% | 0.05 |

10

(比較例5)

432 mm × 127 mmの面積を持つアルミニウムを3原子%含む亜鉛をターゲットとして用い、投入電力を2 kWとし、アルゴンガスに30体積%の酸素を含むガスをスパッタガスとして、ソーダライムガラス上に、46 nmの酸化亜鉛を成膜した。

【0068】

20

この酸化亜鉛上に、432 mm × 127 mmの面積を持つPdを1原子%含むAgをターゲットとし、スパッタガスをアルゴンガスとして、0.3 kWの電力を投入して、Pdを1原子%含むAgを10 nm成膜した。

【0069】

さらに、これらの上に、432 mm × 127 mmの面積を持つガリウムを5.7重量%含む酸化亜鉛をターゲットとして用い、投入電力を0.5 kWとし、アルゴンガスをスパッタガスとして、酸化亜鉛を2 nm成膜した。

【0070】

この後、432 mm × 127 mmの面積を持つアルミニウムを3原子%含む亜鉛をターゲットとして用い、投入電力を2 kWとし、30体積%の酸素を含むアルゴンガスをスパッタガスとして、酸化亜鉛を40 nm成膜した。

30

【0071】

同様にして、銀層の膜厚だけを12, 14, 16, 18, 20 nmに変えて、積層体を作製した。得られた積層体の特性を表3に示す。

【0072】

【表3】

| 銀層の膜厚 | 可視光透過率 | 日射透過率 | 放射率  |
|-------|--------|-------|------|
| 10 nm | 85.2%  | 66.4% | 0.11 |
| 12 nm | 83.7%  | 61.0% | 0.08 |
| 14 nm | 80.8%  | 55.1% | 0.07 |
| 16 nm | 75.2%  | 49.5% | 0.06 |
| 18 nm | 72.2%  | 44.2% | 0.05 |
| 20 nm | 64.7%  | 39.1% | 0.05 |

10

実施例 1 と 2 の結果である表 1 と比較例 5 の結果である表 3 を比較すると、 $\text{TiO}_2$  (屈折率 2.5) を酸化物層として用いた積層体では、酸化亜鉛 (屈折率 1.9) を用いた積層体に比べ、銀層の膜厚を大きくして積層体の放射率を低くした場合でも可視光透過率を高く維持することができることがわかる。

【0073】

20

(実施例 3)

ターゲットを  $432\text{ mm} \times 127\text{ mm}$  の面積を持つ  $\text{TiO}_x$  ( $x = 1.84$ ) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして積層体を形成し、得られた積層体の可視光透過率、日射透過率、放射率を測定した。その結果を表 4 に示す。

【0074】

【表 4】

| 銀の膜厚  | 可視光透過率 | 日射透過率 | 放射率  |
|-------|--------|-------|------|
| 10 nm | 80.2%  | 66.0% | 0.12 |
| 12 nm | 80.8%  | 61.9% | 0.10 |
| 14 nm | 81.3%  | 58.1% | 0.07 |
| 16 nm | 80.1%  | 53.2% | 0.06 |
| 18 nm | 79.6%  | 49.8% | 0.05 |
| 20 nm | 75.2%  | 44.3% | 0.04 |

30

40

実施例 1、2 と異なる組成のターゲットを用いても、同様の優れた特性の積層体を得られることが分かった。

【0075】

【発明の効果】

本発明により、低放射率金属層の酸化を容易に防止することができるため、高特性の低放射率積層体を容易にしかも再現性良く製造することが可能となる。また、バリア層を不要とし、しかも、金属層上の酸化物層形成が均一かつ高速に行えるため、歩留まり、生産性が著しく向上する。

【0076】

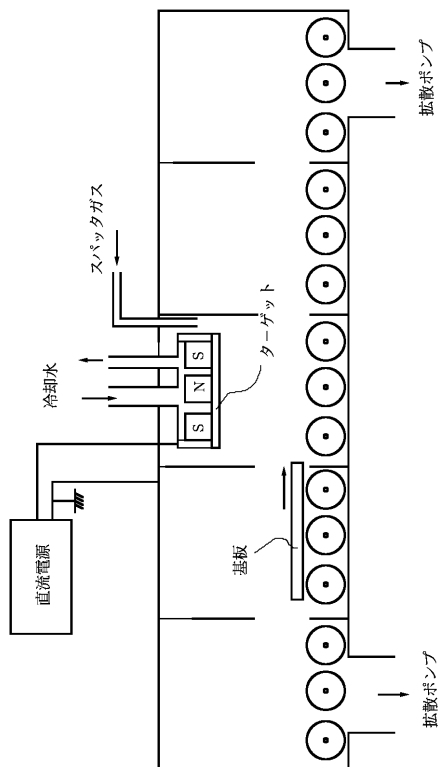
50

即ち、本発明により、高性能の低放射率積層体を高い歩留まり、高い生産性で提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の積層体の製造に好適に用いられるスパッタ装置を示す概念図である。

【図 1】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 実公昭47-003164(JP,Y1)  
特開昭63-100043(JP,A)  
特開平08-283935(JP,A)  
特開平07-166340(JP,A)  
特開昭59-031147(JP,A)  
特開平02-164744(JP,A)  
国際公開第97/008359(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

C23C14/00-14/58

C23C24/00-30/00

C03C17/36

B32B9/00