

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5121002号  
(P5121002)

(45) 発行日 平成25年1月16日(2013.1.16)

(24) 登録日 平成24年11月2日(2012.11.2)

(51) Int.Cl.		F I	
<b>CO3C</b>	<b>17/34</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 17/34 Z
<b>CO3C</b>	<b>17/36</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 17/36
<b>CO3C</b>	<b>27/06</b>	<b>(2006.01)</b>	CO3C 27/06 I O I H
<b>BO1J</b>	<b>35/02</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J 35/02 J

請求項の数 16 (全 23 頁)

(21) 出願番号	特願2006-546708 (P2006-546708)	(73) 特許権者	000004008
(86) (22) 出願日	平成17年12月6日 (2005.12.6)		日本板硝子株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2005/022378		東京都港区三田三丁目5番27号
(87) 国際公開番号	W02006/062102	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開日	平成18年6月15日 (2006.6.15)		特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ
審査請求日	平成20年7月31日 (2008.7.31)	(72) 発明者	木島 義文
(31) 優先権主張番号	特願2004-353436 (P2004-353436)		東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内
(32) 優先日	平成16年12月6日 (2004.12.6)	(72) 発明者	安崎 利明
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内
		(72) 発明者	稲岡 大介
			東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒機能および熱線反射機能を有するガラス部材、ならびに、それを用いた複層ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

2枚のガラス板を有し、前記2枚のガラス板が、前記両者の対向面の間に空間ができるように、スペーサーを介して配置された複層ガラスであって、

少なくとも一方のガラス板が、ガラス基板の一方の表面に熱線反射層が積層され、他方の表面に光触媒層が積層されたガラス部材であり、

前記ガラス部材において、前記ガラス基板と前記熱線反射層は、前記ガラス基板の一方の表面に前記熱線反射層が積層され、他方の表面に前記光触媒層が積層されていない状態において、前記ガラス基板の前記他方の表面の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) が  $-1.5 < a^* < 2$  および  $-1.0 < b^* < 1.0$  の範囲であり、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が13%以内となる組合せであり、

前記ガラス基板の前記他方の表面には、剥離防止層、結晶性下地層および光触媒層がこの順序で積層され、

前記剥離防止層が、珪素および錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物ならびに窒化物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含み、

前記ガラス部材の光触媒層が、前記複層ガラスの最外層となるように配置されており、前記熱線反射層が、誘電体、銀、誘電体、銀および誘電体の順序で積層された多層積層体(第1の誘電体層/第1の銀層/第2の誘電体層/第2の銀層/第3の誘電体層)であり、

前記第2の誘電体層が、2層の窒化珪素層と、酸化チタン層または酸化ニオブ層と、3

層の酸化亜鉛または錫でドーブされた酸化亜鉛から形成される誘電体層を含み、前記第2の誘電体層において、酸化チタン層または酸化ニオブ層；第1の酸化亜鉛または錫でドーブされた酸化亜鉛から形成される誘電体層；前記窒化珪素層；第2の酸化亜鉛または錫でドーブされた酸化亜鉛から形成される誘電体層；前記窒化珪素層；第3の酸化亜鉛または錫でドーブされた酸化亜鉛から形成される誘電体層；の順に配置され、

前記結晶性下地層の厚みが、3 nm ~ 18 nmの範囲であり、前記光触媒層の厚みが、3 nm ~ 8 nmの範囲であり、

前記複層ガラスの光触媒層側の可視光反射率が17.5%以内、かつ、光触媒層側の反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )が $-9 < a^* < -3.7$ 、 $-10 < b^* < 4$ の範囲であり、

前記結晶性下地層が、酸化ジルコニウムを含み、

前記光触媒層が、酸化チタンを含むことを特徴とする複層ガラス。

10

【請求項2】

前記剥離防止層が、珪素および錫の少なくとも一方を含む非晶質酸化物、非晶質酸窒化物ならびに非晶質窒化物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含む、請求項1記載の複層ガラス。

【請求項3】

前記剥離防止層が、酸化珪素を含む、請求項1記載の複層ガラス。

【請求項4】

前記剥離防止層が、酸化珪素からなる、請求項3記載の複層ガラス。

20

【請求項5】

前記結晶性下地層が、金属酸窒化物をさらに含む、請求項1~4のいずれかに記載の複層ガラス。

【請求項6】

前記結晶性下地層が、酸窒化ジルコニウムをさらに含む、請求項5記載の複層ガラス。

【請求項7】

前記酸化ジルコニウムが、単斜晶酸化ジルコニウムである、請求項1~6のいずれかに記載の複層ガラス。

【請求項8】

前記光触媒層が、金属酸窒化物をさらに含む、請求項1~7のいずれかに記載の複層ガラス。

30

【請求項9】

前記光触媒層が、結晶性金属酸化物および結晶性金属酸窒化物の少なくとも一方を含む、請求項8記載の複層ガラス。

【請求項10】

前記光触媒層が、酸窒化チタンをさらに含む、請求項8または9に記載の複層ガラス。

【請求項11】

前記酸化チタンが、アナターゼ型酸化チタンである、請求項10記載の複層ガラス。

【請求項12】

前記光触媒層が、酸化チタンからなる請求項1~7のいずれかに記載の複層ガラス。

40

【請求項13】

前記第1の銀層と、前記第2の誘電体層の酸化チタン層または酸化ニオブ層とが、直接接するように配置されている請求項1~12のいずれかに記載の複層ガラス。

【請求項14】

前記第3の酸化亜鉛または錫でドーブされた酸化亜鉛から形成される誘電体層と、前記第2の銀層とが、直接接するように配置されている請求項1~13のいずれかに記載の複層ガラス。

【請求項15】

前記第3の誘電体層が、窒化珪素層を含み、前記窒化珪素層が、前記第3の誘電体層の最外層となるように配置される請求項1~14のいずれかに記載の複層ガラス。

50

## 【請求項 16】

前記第3の誘電体層が、酸化チタン層または酸化ニオブ層；酸化亜鉛または錫でドーブされた酸化亜鉛から形成される誘電体層；前記窒化珪素層の順に配置され、前記酸化チタン層または酸化ニオブ層が、前記第2の銀層と、直接接するように配置されている請求項15に記載の複層ガラス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、ガラス基板の一方の表面に熱線反射層、他方の表面に光触媒層がそれぞれ積層されたガラス部材およびそれを用いた複層ガラスに関する。

10

## 【背景技術】

## 【0002】

アナターゼ型酸化チタン等の光触媒は、紫外線照射によって有機物を分解する防汚効果や、抗菌性および親水性等を発揮することが知られており、最近では、可視光によって触媒機能を発揮する光触媒能も注目されている。このような光触媒能をガラス等の基材に付与すべく、光触媒層が前記基材表面に配置されており、その形成方法としては、一般に、スパッタリングや蒸着等の真空成膜法や減圧成膜法が広く採用されている。

## 【0003】

このように、ガラス等の基材表面に光触媒層を形成するにあたり、前記基材と前記光触媒層との間に下地層を配置する方法が提案されている（特許文献1～7）。

20

## 【0004】

特許文献1には、ガラス基板の表面に光触媒組成物からなる媒体を形成する際、ガラスから溶出するアルカリによって前記媒体機能が低下することを防ぐため、ガラス基板と前記媒体との間に下地層を形成する方法が開示されている。そして、前記下地層として、例えば、酸化ジルコニウム、特に非晶質酸化ジルコニウムの使用が提案されている。特許文献2には、基材と光触媒層との間に形成する下地層として酸化ジルコニウム、前記光触媒層として酸化チタンをそれぞれ使用することが開示されている。また、特許文献3には、基材と光触媒層との間に、酸化ジルコニウム等を含む金属酸化物層を介在させ、この金属酸化物層により、前記光触媒層から前記基材への酸素の拡散を抑制する方法が開示されている。また、特許文献4にも、同様に、基材と酸化チタン層との間に、酸化ジルコニウム層を設ける方法が開示されている。さらに、特許文献5には、下地層として、結晶系が単斜晶である酸化ジルコニウム、光触媒層として、結晶系がアナターゼ型である酸化チタンをそれぞれ用いることが開示されている。

30

## 【0005】

また、特許文献6および7には、下地層および光触媒層の厚みと、光学特性との関係が開示されている。特許文献6には、前記下地層として、酸化錫（ $\text{SnO}_2$ ）および酸化ジルコニウム（ $\text{ZrO}_2$ ）を含む厚み10nm以下の層、ならびに、前記光触媒層として、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）を含む厚み20nm以下の層があげられており、さらに、形成されるガラス部材に透明性を持たせるには、前記両者の層厚をそれぞれ薄くする必要があることが記載されている。特許文献7には、基材と酸化チタン層との間に、高温安定型の立方晶系または斜方晶系の酸化ジルコニウム層を設ける技術が開示され、さらに、自動車等に使用する場合、前記酸化チタン層の厚みは、反対側が見通せる程度でなければならないことが記載されている。

40

## 【0006】

一方、ガラス基板の表面に熱線反射層を積層し、他方の表面に光触媒層を積層したガラス部材を、複層ガラスに使用することも報告されている（特許文献8）。複層ガラスは、通常、屋外側と屋内側の2枚のガラス板を有し、両者が、スペーサーを介して、両者間に空間ができるように配置されたガラスである。そして、前述のようなガラス部材は、例えば、屋外側ガラス板として、光触媒層が複層ガラスの最外層、熱線反射層が、複層ガラスの内部側となるように配置されている。

50

- 【特許文献1】特開平9 - 227167号公報
- 【特許文献2】特開平10 - 66878号公報
- 【特許文献3】特開2000 - 312830号公報
- 【特許文献4】特開2001 - 205094号公報
- 【特許文献5】国際公開WO 03 / 53577号パンフレット
- 【特許文献6】特開2000 - 513695号公報
- 【特許文献7】国際公開WO 02 / 40417号パンフレット
- 【特許文献8】国際公開WO 02 / 62716号パンフレット

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0007】

しかしながら、まず、特許文献1～4および6に開示された方法によって光触媒層を形成すると、光触媒機能が十分に発揮されないおそれがある。さらに、光触媒層を厚くしなければ、光触媒層としての機能が十分に発揮されないだけでなく、最終的に得られるガラス部材の反射率が大きくなったり、干渉色が現れるという問題がある。このような理由によって、光触媒層を積層したガラス部材については、光触媒機能と、好ましい反射率および色調とを両立させることが困難であった。

【0008】

また、前述のような熱線反射層を設けたガラス部材を用いた複層ガラスは、屋外側（光触媒層側）の反射率が高くなるため、室外側の反射色調が無色もしくは若干青み、または、青緑もしくは緑色を帯びた複層ガラスとすることが困難であった。

20

【0009】

そこで、本発明は、熱線反射層および光触媒層を有する場合であっても、前記光触媒層が高い光触媒活性を有し、かつ、光触媒層側において低い反射率および無色もしくは薄い青色、または、青緑もしくは緑色の反射色調を示すガラス部材、ならびに、複層ガラスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために、本発明の第1のガラス部材は、ガラス基板の一方の表面に熱線反射層が積層され、他方の表面に光触媒層が積層されたガラス部材であって、前記ガラス基板と前記熱線反射層は、前記ガラス基板の一方の表面に前記熱線反射層が積層され、他方の表面に前記光触媒層が積層されていない状態（以下、「単板」ということがある）において、前記ガラス基板の前記他方の表面の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）が  $-4 < a^* < 2$  および  $-5 < b^* < 0$  の範囲であり、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が10%以内となる組合せであり、前記ガラス基板の前記他方の表面には、剥離防止層、結晶性下地層および光触媒層がこの順序で積層され、前記結晶性下地層の厚みが、 $2 \text{ nm} \sim 28 \text{ nm}$  の範囲であり、前記光触媒層の厚みが、 $2 \text{ nm} \sim 20 \text{ nm}$  の範囲であり、前記剥離防止層が、珪素および錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物ならびに窒化物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含むことを特徴とする。

30

【0011】

また、本発明の第2のガラス部材は、ガラス基板の一方の表面に熱線反射層が積層され、他方の表面に光触媒層が積層されたガラス部材であって、前記ガラス基板と前記熱線反射層は、単板の前記ガラス基板の前記他方の表面の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）が  $-15 < a^* < -2$  および  $-10 < b^* < 10$  の範囲であり、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が13%以内となる組合せであり、前記結晶性下地層の厚みが、 $2 \text{ nm} \sim 28 \text{ nm}$  の範囲であり、前記光触媒層の厚みが、 $2 \text{ nm} \sim 14 \text{ nm}$  の範囲であり、前記剥離防止層が、珪素および錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物ならびに窒化物からなる群から選択された少なくとも一つの物質を含むことを特徴とする。

40

【0012】

また、本発明の複層ガラスは、2枚のガラス板を有し、前記2枚のガラス板が、前記両

50

者の対向面の間に空間ができるように、スペーサーを介して配置された複層ガラスであって、少なくとも一方のガラス板が、本発明のガラス部材であり、前記ガラス部材の光触媒層が、前記複層ガラスの最外層となるように配置されていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明のガラス部材によれば、熱線反射層をガラス基板に積層した場合、具体的に、単板の特性が「ガラス基板の他方の表面の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) が  $-4 \leq a^* \leq 2$  および  $-5 \leq b^* \leq 0$  の範囲、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が 10% 以内」となる場合であっても、低い反射率と、無色もしくは薄い青色の反射色調とを実現でき、さらに、優れた光触媒活性を得ることができる。また、単板の特性が「ガラス基板の前記他方の表面の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) が  $-1.5 \leq a^* \leq -2$  および  $-1.0 \leq b^* \leq 1.0$  の範囲、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が 13% 以内」となる場合であっても、低い反射率と、青緑もしくは緑色の反射色調とを実現でき、さらに、優れた光触媒活性を得ることができる。このため、本発明のガラス部材を用いた複層ガラスによれば、高い光触媒活性と、光触媒層側における優れた反射率および反射色調とを両立することが可能となるため、例えば、光触媒機能に優れ、かつ、外観の点において、爽快感等を重視した大面積の建築用複層ガラスにも好適である。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】図1は、本発明のガラス部材の一例を示す断面図である。

【図2】図2は、本発明の複層ガラスの一例を示す断面図である。

【図3】図3は、本発明の実施例において、光触媒層の厚みを変化させた場合における、前記厚みと複層ガラスの反射率との関係を示すグラフである。

【図4】図4は、本発明の他の実施例において、結晶性下地層の厚みを変化させた場合における、前記厚みと複層ガラスの反射率との関係を示すグラフである。

【図5】図5は、本発明のさらにその他の実施例において、光触媒層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図6】図6は、本発明のさらにその他の実施例において、光触媒層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図7】図7は、本発明のさらにその他の実施例において、結晶性下地層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図8】図8は、本発明のさらにその他の実施例において、結晶性下地層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図9】図9は、本発明のさらにその他の実施例において、光触媒層の厚みを変化させた場合における、前記厚みと複層ガラスの反射率との関係を示すグラフである。

【図10】図10は、本発明のさらにその他の実施例において、結晶性下地層の厚みを変化させた場合における、前記厚みと複層ガラスの反射率との関係を示すグラフである。

【図11】図11は、本発明のさらにその他の実施例において、光触媒層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図12】図12は、本発明のさらにその他の実施例において、光触媒層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図13】図13は、本発明のさらにその他の実施例において、結晶性下地層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【図14】図14は、本発明のさらにその他の実施例において、結晶性下地層の厚みを変化させた場合における、複層ガラスの反射色度を示すグラフである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明のガラス部材の一例について、図1を用いて説明する。なお、本発明のガラス部材は、これらの形状や大きさ等には何ら制限されない。

【0016】

10

20

30

40

50

図1は、本発明のガラス部材の一例を示す断面図である。ガラス部材30は、ガラス基板10の一方の表面に、熱線反射層14が積層され、他方の表面に、剥離防止層1、結晶性下地層2および光触媒層3が、この順序で積層されている。なお、本発明における「結晶性」とは、例えば、積層した層の断面を透過型電子顕微鏡等で観察した際に、格子縞または電子線回折像がみられることを意味する。

【0017】

本発明の第1のガラス部材の場合、ガラス基板10の一方の表面に熱線反射層14を積層した際に、ガラス基板10の他方表面の反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )が $-4 < a^* < 2$ および $-5 < b^* < 0$ の範囲であり、かつ、ガラス基板10の前記他方表面の可視光反射率が10%以内となる組合せである。この場合の、結晶性下地層2の厚みは、2nm~28nmの範囲、光触媒層3の厚みは、2nm~20nmの範囲であり、剥離防止層1は、珪素および錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物ならびに窒化物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでいる。

10

【0018】

また、本発明の第2のガラス部材の場合、ガラス基板10の一方の表面に熱線反射層14を積層した際に、ガラス基板10の他方表面の反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )が $-15 < a^* < -2$ および $-10 < b^* < 10$ の範囲であり、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が13%以内となる組合せである。この場合の、結晶性下地層2の厚みは、2nm~28nmの範囲、光触媒層3の厚みは、2nm~14nmの範囲であり、剥離防止層1は、珪素および錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物ならびに窒化物からなる群から選択された少なくとも一つを含んでいる。

20

【0019】

本発明者らは、鋭意研究の結果、以下のような知見を得て、本発明に至った。本発明者らは、同じ厚みの光触媒層であって、光触媒活性を示すものと光触媒活性を有しないものについて、それぞれの断面構造を電子顕微鏡により観察した結果、光触媒活性は、光触媒層の結晶性に依存していることを見出した。具体的には、その結晶構造が、基材との界面から光触媒層の表面まで明確に連続して形成されている光触媒層は、顕著な光触媒活性を有するが、基材との界面付近において結晶構造が認められず、非晶質(アモルファス)層(以下、「デッドレイヤー」という)が形成されている光触媒層は、十分な光触媒活性を有しないことが判明した。そこで、基板上に、光触媒層の結晶成長を促進させるための結晶性下地層を形成し、その表面に光触媒層を形成することで、デッドレイヤーの形成を抑制できるとの知見を得た。なお、デッドレイヤーとは、非晶質(アモルファス)の特徴が強く現れた層であり、デッドレイヤーが存在する光触媒層に電子線を照射した場合、電子線回折像がハローパターンとなって観測され、デッドレイヤーが実質的に存在しない光触媒層に電子線を照射した場合、電子線回折スポットが観測される。

30

【0020】

しかしながら、光触媒層において前述のようなデッドレイヤーが存在しない場合でも、結晶性下地層との界面から光触媒層の表面まで連続的に結晶構造が形成されることによって、例えば、イオン半径が小さいイオン(塩素イオン等)や水分子が、前記結晶構造(柱状グレイン構造)の隙間を通り、前記光触媒層表面からガラス基板方向へ拡散するおそれがある。このような拡散分子がガラス基板に到達すると、例えば、塩素イオン等の陰イオンがガラス基板中に存在するナトリウム等のアルカリイオンと反応して水溶性の塩を生成することにより、光触媒層が下地層とともに剥離するおそれがあり、欠点が発生するため、耐久性に問題がある。ここで、前記「欠点」とは、例えば、前記水溶性塩の発生により生じる斑点状または筋状の変色部分や剥離部分を称する。

40

【0021】

そこで、本発明者らは、さらなる以下の知見から、本発明に想到した。すなわち、本発明によれば、光触媒の結晶粒子の成長を助長する下地層を介して、光触媒層を成膜することによって、デッドレイヤーの出現を抑制し、基材と下地層と間に、さらに、前記剥離防止層を設けることによって、ガラス基板からの層剥離や欠点の発生を抑制する。また、結

50

晶性下地層の厚みと光触媒層の厚みを前述の範囲に設定することで、低反射率、無色もしくは薄い青色、または、青緑もしくは緑色の反射色調をも実現できる（反射ムラや色調ムラの抑制）。なお、本発明のガラス部材は、ガラス基板の一方の表面に剥離防止層、結晶性下地層および光触媒層を設けているため、例えば、一方の表面に熱線反射層のみを設けたガラス部材を使用した複層ガラスと比較して、日射熱取得率が向上した複層ガラスを得ることができる。

【0022】

本発明の第1のガラス部材は、前述のように、前記ガラス基板と前記熱線反射層は、単板の前記ガラス基板の前記他方の表面の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）が  $-4 < a^* < 2$  および  $-5 < b^* < 0$  の範囲であり、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が10%以内となる組合せである。この場合、前記結晶性下地層の厚みが2nm～28nmの範囲であり、かつ、前記光触媒層の厚みが2nm～20nmの範囲である。前記両者の厚みをこのような範囲に設定することにより、本発明のガラス部材を使用した後述の複層ガラスにおいて、光触媒層側の可視光反射率を20%以内、かつ、光触媒層側の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）を  $-5 < a^* < 0$ 、 $-12 < b^* < 0$  に調整でき、可視光反射率および反射色度の双方に優れたものを提供できる。

10

【0023】

本発明の第1のガラス部材は、さらに、前記結晶性下地層の厚みを3nm～20nmの範囲、前記光触媒層の厚みを3nm～12nmの範囲とすることが好ましい。前記両者の厚みをこのような範囲に設定することにより、後述する本発明の複層ガラスにおいて、さらに、光触媒層側の可視光反射率を17.5%以内、かつ、光触媒層側の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）を  $-5 < a^* < 0$ 、 $-8 < b^* < 0$  に調整でき、より一層可視光反射率および反射色度の双方に優れたものを提供できる。

20

【0024】

また、本発明の第2のガラス部材は、前述のように、前記ガラス基板と前記熱線反射層は、単板の前記ガラス基板の前記他方の表面の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）が  $-15 < a^* < -2$  および  $-10 < b^* < 10$  の範囲であり、かつ、前記ガラス基板の前記他方の表面の可視光反射率が13%以内となる組合せである。この場合には、前記結晶性下地層の厚みが2nm～28nmの範囲であり、かつ、前記光触媒層の厚みが2nm～14nmの範囲である。前記両者の厚みをこのような範囲に設定することにより、本発明のガラス部材を使用した後述の複層ガラスにおいて、光触媒層側の可視光反射率を20%以内、かつ、光触媒層側の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）を  $-12 < a^* < -2$ 、 $-10 < b^* < 5$  に調整でき、可視光反射率および反射色度の双方に優れたものを提供できる。

30

【0025】

また、本発明の第2のガラス部材は、さらに、前記結晶性下地層の厚みを3nm～18nmの範囲、前記光触媒層の厚みを3nm～8nmの範囲とすることが好ましい。前記両者の厚みをこのような範囲に設定することにより、後述する本発明の複層ガラスにおいて、さらに、光触媒層側の可視光反射率を17.5%以内、かつ、光触媒層側の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）を  $-9 < a^* < -3.7$ 、 $-10 < b^* < 4$  に調整でき、より一層可視光反射率および反射色度の双方に優れたものを提供できる。

40

【0026】

なお、可視光反射率は、JIS R3106に基づいて、反射色度は、JIS Z8729に基づいて、それぞれ測定することができる。

【0027】

本発明のガラス部材において、前記剥離防止層の厚みは、特に制限されないが、好ましくは2nm～200nmであり、より好ましくは5nm～100nmである。前記剥離防止層の厚みが2nm以上であれば、例えば、層剥離や欠点発生抑制効果が十分に得られ、5nm以上であれば、さらに、水分の遮断による水溶性塩の発生をより一層（例えば、完全に）抑制することができる。また、剥離防止層の厚みが200nm以下であれば、例えば、層剥離および欠点発生抑制効果と経済的観点との両面でさらに優れたものとなり

50

、100nm以下の場合でも、層剥離および欠点発生の抑制効果は十分に得られる。前記剥離防止層として、ガラス基板と屈折率がほぼ等しい酸化珪素を含む層を形成する場合、前記範囲内で厚みを変化させても色度は殆ど変化しない。前記剥離防止層として、屈折率がガラス基板と大きく異なるものを選択する場合は、例えば、色度の変化を抑制するため、前記剥離防止層の厚みをできるだけ小さくすることが好ましい。

**【0028】**

本発明のガラス部材において、前記ガラス基板としては、特に制限されず、従来公知のガラス基板が使用でき、その厚みは、特に制限されないが、通常、3mm～12mmである。なお、本発明における「ガラス基板」とは、一般的なガラス製基板の他に、単板の性質が前述の範囲を満たす限りにおいて、ガラス製基板に代えて、ポリカーボネート等の樹脂製基板を用いることもできる。

10

**【0029】**

本発明における剥離防止層は、前述のように、珪素および錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、窒化物の少なくとも1つを含み、具体的には、酸化珪素、酸窒化珪素、窒化珪素、酸化錫、酸窒化錫、窒化錫等があげられ、中でも酸化珪素を含むことが好ましい。これらの物質は、非晶質あることが好ましい。また、これらの物質は、いずれか一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。前記ガラス基板として、フロートガラス法により製造した基板を使用する場合は、前記基板の製造時にガラス基板と錫浴との接触面に形成される錫変質層や非晶質酸化錫層を、前記剥離防止層とすることもできる。前記剥離防止層は、前述のように、塩素イオンのようにイオン半径の小さいイオンや水分子を遮断し、これらが、外部からガラス基板に到達することを防ぐ機能を有する。従って、ガラス基板上に前記剥離防止層を設けることにより、前記イオンや水分子による水溶性塩の発生を防ぎ、前記水溶性塩の溶解によって結晶性下地層がガラス基板から剥離することを抑制できる。

20

**【0030】**

本発明における結晶性下地層は、例えば、結晶性の金属酸化物および金属酸窒化物の少なくとも一方を含むことが好ましい。前記金属酸化物としては、例えば、酸化ジルコニウム、前記金属酸窒化物としては、例えば、酸窒化ジルコニウムがそれぞれあげられ、特に、結晶性下地層は、酸化ジルコニウムおよび酸窒化ジルコニウムの少なくとも一方を含むことが好ましい。これらの金属物質の結晶系は、単斜晶型であることが好ましく、また、これらの物質は、いずれか一種類でもよいし二種類以上を併用してもよい。前記結晶性下地層は、さらに、微量の窒素、錫、炭素等を含んでもよい。

30

**【0031】**

本発明における光触媒層は、例えば、金属酸化物および金属酸窒化物の少なくとも一方を含むことが好ましい。前記前記金属酸化物としては、例えば、酸化チタン、酸炭化チタン( $TiO_xC_y$ )等、前記金属酸窒化物としては、例えば、酸窒化チタンがそれぞれあげられ、いずれか一種類でもよいし、二種類以上を併用してもよい。特に、光触媒層は、酸化チタンおよび酸窒化チタンの少なくとも一方を含むことが好ましい。また、これらの金属物質の結晶系は、特に制限されないが、アナターゼ型(正方晶系)であることが好ましい。また、前記光触媒層は、さらに、微量の窒素、錫および炭素を含んでもよい。

40

**【0032】**

また、前記光触媒層は、内部に金属をドーピングすることで、キャリアの発生を促進し、光触媒効果を向上することもできる。前記金属としては、光触媒活性向上効果が高いことから、Zn、Mo、Feが好ましい。前記金属としてZnおよびMoを用いる場合、前記光触媒層における前記金属の含有量は、好ましくは0.1～1質量%であり、より好ましくは0.2～0.5質量%である。前記金属としてFeを用いる場合、前記光触媒層におけるFeの含有量は、0.001～0.5質量%であることが好ましい。前記金属の添加量が、前記下限以上であれば、ドーピングによる効果を十分に発揮でき、前記上限以下であれば、例えば、金属の存在によって、光触媒の結晶構造の乱れや再結合中心の生成が起こり、光触媒層の光触媒活性が低下するおそれを、十分に回避することができる。

50



## 【0033】

また、本発明のガラス部材において、前記結晶性下地層および前記光触媒層は、ともに、結晶性の金属酸化物および金属酸窒化物の少なくとも一方から構成されることが好ましく、特に、前記下地層を構成する結晶中の酸素原子間距離の少なくとも1つが、前記光触媒層を構成する結晶中の酸素原子間距離の1つと近似していることが好ましい。この条件を満たすように、前記結晶性下地層と前記光触媒層とを組み合わせると、前記結晶性下地層表面に前記光触媒層を形成した場合、酸素原子を共通部分として、連続的に結晶性の光触媒層を成長させることが容易となるために、前記デッドレイヤーの形成が抑制されると考えられる。酸素原子の間隔に注目すると、例えば、単斜晶酸化ジルコニウムとアナターゼ型酸化チタンとは、ある部分で近似(90~110%の範囲)しているため、前記結晶性下地層の材料として単斜晶酸化ジルコニウムを選択すれば、その表面にアナターゼ型酸化チタンの結晶が形成され易いと考えられる。前記結晶性下地層としては、単斜晶酸化ジルコニウムの他に、例えば、微量の窒素、錫、炭素等が添加された酸化ジルコニウムや酸窒化ジルコニウムが好ましく使用でき、また、前記光触媒層としては、アナターゼ型酸化チタンの他に、例えば、微量の窒素、錫、炭素等が添加された酸化チタンや酸窒化チタンが好ましく使用できる。

10

## 【0034】

前述のように好ましい下地層である単斜晶酸化ジルコニウム層は、層断面に対する直交方向(法線方向)からの電子線照射により得られる電子線回折像として、(111)面または(-111)面からの回折像が存在する。また、(111)配向面の面間隔は、例えば、0.26~0.30nmであり、(-111)配向面の面間隔は、例えば、0.30~0.34nmである。この範囲内の面間隔の酸化ジルコニウムであれば、例えば、結晶中に歪みが発生して結晶面の酸素位置がずれ、光触媒層を構成する酸化物(酸化チタン等)の酸素との位置の整合性が低くなることによる、光触媒層の迅速な結晶成長への影響を、十分に回避することができる。

20

## 【0035】

前述のように好ましい光触媒層としてアナターゼ型酸化チタン層は、層断面に対する直交方向(法線方向)からの電子線照射により得られる電子線回折像として、(101)面からの回折像が存在する。(101)配向面の面間隔は、例えば、0.33~0.37nmである。この範囲内の面間隔の酸化チタンであれば、例えば、結晶中に歪みが発生して結晶面の酸素位置がずれ、結晶性下地層を構成する酸化物の酸素との位置の整合性が低くなることによる、光触媒層の迅速な結晶成長への影響を、十分に回避することができる。

30

## 【0036】

本発明において前記熱線反射層としては、例えば、低放射性膜が挙げられる。前記低放射性膜としては、特に制限されないが、スパッタ法等の公知の成膜方法により、誘電体、銀、誘電体、銀および誘電体の順序で積層された多層積層体(基板/第一の誘電体層/第一の銀層/第二の誘電体層/第二の銀層/第三の誘電体層からなる構成)等が好ましい。前記誘電体としては、例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化ニオブ、酸化タンタル、窒化珪素、酸窒化珪素等を使用できる。また、前記熱線反射層の厚みは、特に制限されないが、好ましくは110nm~230nmであり、より好ましくは125nm~200nmである。なお、前記単板の反射色度および可視光反射率は、当業者であれば、例えば、前記熱線反射層の厚み、材料および層構造等によって適宜設定できる。

40

## 【0037】

本発明のガラス部材の製造方法は、特に制限されないが、例えば、以下のような方法が挙げられる。まず、ガラス基板の一方の表面に剥離防止層を形成し、続いて、前記剥離防止層表面に結晶性下地層を形成し、その後、前記結晶性下地層表面に光触媒層を形成する。一方、前記ガラス基板の他方の表面に熱線反射層を形成する。

## 【0038】

剥離防止層の形成方法としては、従来公知の方法を使用でき、例えば、スパッタリング法、真空蒸着法等の方法が挙げられる。

50

## 【 0 0 3 9 】

結晶性下地層の形成方法としては、例えば、液相法（ゾルゲル法、液相析出法等）、気相法（スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法等）等、従来公知の方法が使用できる。これらの方法を用いることによって、前記結晶性下地層による光触媒層の結晶性向上効果が得られるが、特に、優れた結晶成長効果が得られることから、気相法が好ましい。また、光触媒層の形成方法も特に制限されず、前記結晶性下地層と同様の方法を使用でき、特に、気相法を用いることが好ましい。

## 【 0 0 4 0 】

熱線反射層の形成方法としては、特に制限されず、従来公知の方法があげられる。従来公知の方法を使用でき、例えば、スパッタリング法等の方法が挙げられる。

10

## 【 0 0 4 1 】

なお、本発明のガラス基板、剥離防止層、結晶性下地層、光触媒層および熱線反射層の厚みは、それぞれ従来公知の方法で調整できる。

## 【 0 0 4 2 】

次に、本発明の複層ガラスの一例について、図2を用いて説明する。なお、本発明の複層ガラスは、本発明のガラス部材を使用すればよく、それ以外の構成は何ら制限されない。

## 【 0 0 4 3 】

図2は、本発明の複層ガラスの一例を示す断面図であり、図1と同一部分には同一符号を付している。複層ガラス50は、ガラス板20とガラス部材30とが、両者の対向面の間に空隙ができるようにスペーサー40を介して配置されており、ガラス部材30は、その光触媒層3が、複層ガラス50の一方の最外層となるように配置されている。同図において、熱線反射層24は、誘電体5a / 銀6a / 誘電体5b / 銀6b / 誘電体5cからなる低放射性膜であるが、これには限定されない。このような複層ガラス50は、通常、ガラス部材30が配置された面（具体的には、光触媒層3の面）が屋外側、他方のガラス板20が屋内側となるように配置して使用される。

20

## 【 0 0 4 4 】

本発明の複層ガラスにおいて、本発明のガラス部材とは異なる他方のガラス板（以下、「屋内側ガラス板」ともいう）としては、特に制限されず、前述と同様のガラス板を使用でき、その厚みも、特に制限されず前述と同様である。前記スペーサーも、特に制限されず、従来公知のものを使用できる。また、スペーサーを介したガラス部材と屋内側ガラス板との間隙は、中空のままでもよいし、何等かの材料を封入してもよい。

30

## 【 0 0 4 5 】

本発明の複層ガラスにおいて、前記ガラス部材と前記屋内側ガラス板との間の空間の距離は、特に制限されないが、好ましくは6mm～18mmである。

## 【 0 0 4 6 】

本発明のガラス部材を有する複層ガラスの製造方法は、特に制限されず、従来公知の方法を使用できる。

## 【 実施例 1 】

## 【 0 0 4 7 】

以下の方法によって、図1に示すガラス部材を作製し、これを用いて図2に示す複層ガラスを製造した。

40

## 【 0 0 4 8 】

（複層ガラスの製造方法）

ガラス基板10（長さ10cm、幅10cm、厚み3mm）の一方の表面に、熱線反射層24を形成した。熱線反射層24としては、ガラス基板10と熱線反射層24とからなる単板の光学特性が、ガラス基板側の反射色度（ $a^*$ 、 $b^*$ ）-4  $a^*$  2および-5  $b^*$  0の範囲、かつ、前記ガラス基板側の可視光反射率が10%以内となるように、誘電体5a / 銀6a / 誘電体5b / 銀6b / 誘電体5cの構成である低放射性膜（Low-E膜；厚み161nm）を形成した。

50

## 【 0 0 4 9 】

なお、熱線反射層 2 4 の具体的な構成は、以下のとおりである。

ガラス基板 / 酸化亜鉛 ( 1 6 . 1 n m ) / 銀 ( 9 . 7 n m ) / 酸化チタン ( 2 . 6 n m ) / 酸化亜鉛 ( 2 3 . 3 n m ) / 窒化珪素 ( 1 0 . 2 n m ) / 酸化亜鉛 ( 1 2 . 7 n m ) / 窒化珪素 ( 9 . 4 n m ) / 酸化亜鉛 ( 2 2 . 3 n m ) / 銀 ( 1 2 . 0 n m ) / 酸化チタン ( 2 . 6 n m ) / 酸化亜鉛 ( 2 9 . 9 n m ) / 窒化珪素 ( 1 0 . 4 n m )

## 【 0 0 5 0 】

熱線反射層 2 4 の各層の形成は、以下の方法により行った。酸化チタン層および酸化亜鉛層は、それぞれチタンおよび亜鉛の金属ターゲットを用い、アルゴンガスと酸素ガスとの混合ガスを放電ガスとして用いる反応性スパッタリング法により形成した。窒化珪素層は、Si ターゲットを用い、アルゴンガスと窒素ガスの混合ガスを放電ガスとして用いる反応性スパッタリング法により形成した。銀層は銀ターゲットを用い、アルゴンガスを放電ガスとして用いるスパッタリング法により形成した。放電電源として、直流パルス電源を用いた。

10

## 【 0 0 5 1 】

なお、ガラス基板 1 0 と熱線反射層 2 4 とからなる単板の光学特性は、測定の結果、以下のとおりであった。

ガラス基板 1 0 側の反射色度 (  $a^*$  ,  $b^*$  ) = ( - 0 . 2 1 , - 3 . 6 3 )

ガラス基板 1 0 側の可視光反射率 5 . 6 %

熱線反射層 2 4 側の反射色度 (  $a^*$  ,  $b^*$  ) = ( - 3 . 8 1 , 3 . 5 4 )

20

熱線反射層 2 4 側の可視光反射率 4 . 4 %

## 【 0 0 5 2 】

ガラス基板 1 0 の他方の表面に、剥離防止層 1 として、反応性スパッタリング法により非晶質酸化珪素 (  $S i O_2$  ) 層を形成し、続いて、剥離防止層 1 の表面に、結晶性下地層 2 として、反応性スパッタリング法により単斜晶酸化ジルコニウム (  $Z r O_2$  ) 層を形成し、さらに、結晶性下地層 2 の表面に、光触媒層 3 として、スパッタリング法によりアナターゼ型酸化チタン (  $T i O_2$  ) 層を形成することによって、ガラス部材 3 0 を製造した。

## 【 0 0 5 3 】

そして、得られたガラス部材 3 0 と屋内側ガラス板 2 0 ( 厚み 3 m m ) とを、両者の対向面の間に空間ができるようにスペーサー ( 厚み 1 2 m m ) を介して配置させ、複層ガラス 5 0 を製造した。

30

## 【 0 0 5 4 】

( 光触媒層の厚み変化 )

光触媒層の厚みを 2 n m ピッチで変化させ、剥離防止層 1 (  $S i O_2$  層 ) の厚みを 1 0 n m 、結晶性下地層 2 (  $Z r O_2$  層 ) の厚みを 5 n m に設定した以外は、前述の方法によって複層ガラスを作製した。

## 【 0 0 5 5 】

( 結晶性下地層の厚み変化 )

結晶性下地層の厚みを 2 n m ピッチで変化させ、剥離防止層 1 (  $S i O_2$  層 ) の厚みを 1 0 n m 、光触媒層 3 (  $T i O_2$  層 ) の厚みを 5 n m に設定した以外は、前述の方法によって複層ガラスを作製した。

40

## 【 0 0 5 6 】

( 可視光反射率の測定 )

前述のようにして得られた各複層ガラス 5 0 について、光触媒層 3 側の可視光反射率 ( R % ) を、J I S R 3 1 0 6 に基づき測定した。これらの結果を図 3 および図 4 に示す。図 3 は、光触媒層 3 の厚みと可視光反射率との関係を示すグラフであり、図 4 は、結晶性下地層 2 の厚みと可視光反射率との関係を示すグラフである。その結果、可視光反射率は、光触媒層 3 および結晶性下地層 2 の厚みが、それぞれ 4 0 ~ 6 0 n m の際に高くなり、この範囲をはずれると可視光反射率が低下することがわかった。なお、可視光反射率 (

50

R%)は、20%以内が好ましく、より好ましくは17.5%以下である。

【0057】

(複層ガラスの反射色度の測定)

前述のようにして得られた複層ガラスについて、光触媒層3側の反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )変化を測定した。反射色度の測定は、分光光度計から得られたスペクトルを用いて、JIS Z 8729に基づき算出した。

【0058】

得られた反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )の結果を図5~8に示す。図5および図6は、光触媒層の厚みを変化させた複層ガラスの反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )を示すグラフであって、図5は、前記図3の結果に基づき、可視光反射率が20%以下を示す範囲を四角で囲んでおり、図6は、前記図3の結果に基づき、可視光反射率が17.5%以下を示す範囲を四角で囲んでいる。図7および図8は、結晶性下地層の厚みを変化させた複層ガラスの反射色度( $a^*$ ,  $b^*$ )を示すグラフであって、図7は、前記図4の結果に基づき、可視光反射率が20%以下を示す範囲を四角で囲んでおり、図8は、前記図4の結果に基づき、可視光反射率が17.5%以下を示す範囲を四角で囲んでいる。

【0059】

(光触媒活性の測定)

前述のようにして得られた複層ガラスに50について、以下の方法により光触媒活性の評価を行った。まず、光源としてブラックランプ(中心波長365nm)を使用し、照度 $1\text{mW}/\text{cm}^2$ の条件で、60分のUV照射を施した後における水の接触角( )を測定した。具体的には、前述の条件で、複層ガラスの光触媒層側にUV照射を行った後、光触媒層の表面が水平となるように、前記複層ガラスを水平台の上に置き、前記光触媒層表面に水 $0.4\mu\text{L}$ を滴下した。そして、前記表面上の水滴の接触角を接触角測定装置(協和界面科学株式会社製CA-150)を用いて測定し、接触角( )が15度以下、20度以下の結果を示した複層ガラスについて、結晶性下地層2および光触媒層3の厚みをそれぞれ決定した。

【0060】

以上の測定結果を下記表1にあわせて示す。なお、下記表1において反射色度 $-5 < a^* < 0$ 、 $-12 < b^* < 0$ は、反射色薄い青色となる範囲であり、反射色度 $-5 < a^* < 0$ 、 $-8 < b^* < 0$ は、反射色より薄い青色となる範囲である。

【0061】

【表1】

		結晶性下地層2の厚み	光触媒層3の厚み
反射色度 ( $a^*$ , $b^*$ )	① $-5 < a^* < 0$ $-12 < b^* < 0$	0~58nm	0~56nm
	② $-5 < a^* < 0$ $-8 < b^* < 0$	0~58nm	0~12nm
可視光反射率 (R)	③ 20%以下	0~28nm	0~20nm
	④ 17.5%以下	0~20nm	0~16nm
水の接触角 ( $\theta$ )	⑤ 20度以下	2nm以上	2nm以上
	⑥ 15度以下	3nm以上	3nm以上
①、③および⑤を満たす範囲 (好ましい範囲)		2~28nm	2~20nm
②、④および⑥を満たす範囲 (より好ましい範囲)		3~20nm	3~12nm

【0062】

前記表1の結果から、本実施例においては、結晶性下地層2の厚みを2nm~28nm、光触媒層3の厚みを2nm~20nmとすることで、優れた光触媒活性と可視光反射率

および反射色度とを両立する複層ガラスとなることがわかった。さらに、結晶性下地層 2 の厚みを 3 nm ~ 20 nm、光触媒層 3 の厚みを 3 nm ~ 12 nm とすることで、より一層優れた光触媒活性と可視光反射率および無色もしくは薄い青色の反射色度とを実現できることがわかった。

【実施例 2】

【0063】

熱線反射層 24 の具体的な膜構成を変更した以外は、実施例 1 と同様の方法で図 1 と同様の構成のガラス部材 30 を製造し、これを用いて図 2 と同様の複層ガラス 50 を製造した。

【0064】

(複層ガラスの製造方法)

実施例 1 と同様の方法で、ガラス基板 10 の一方の表面に、熱線反射層 24 を形成した。ガラス基板 10 と熱線反射層 24 とからなる単板の光学特性は、ガラス基板側の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) が -1.5  $a^*$  - 2 および -1.0  $b^*$  1.0 の範囲、かつ、前記ガラス基板側の可視光反射率が 13% 以内となるように設定し、低放射膜の膜厚は 148 nm とした。

【0065】

なお、熱線反射層 24 の具体的な構成は、以下のとおりとした。

ガラス基板 / 酸化亜鉛 (17.2 nm) / 銀 (7.7 nm) / 酸化チタン (3.4 nm) / 酸化亜鉛 (20.4 nm) / 窒化珪素 (8.1 nm) / 酸化亜鉛 (16.4 nm) / 窒化珪素 (12.3 nm) / 酸化亜鉛 (21.9 nm) / 銀 (11.3 nm) / 酸化チタン (2.9 nm) / 酸化亜鉛 (20.2 nm) / 窒化珪素 (8.6 nm)

【0066】

また、ガラス基板 10 と熱線反射層 24 とからなる単板の光学特性は、測定の結果、以下のとおりであった。

ガラス基板 10 側の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) = (-7.69, 7.12)

ガラス基板 10 側の可視光反射率 9.0%

熱線反射層 24 側の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) = (-11.2, 18.6)

熱線反射層 24 側の可視光反射率 8.9%

【0067】

実施例 1 と同様に、光触媒層、結晶性下地層の厚みを変化させて複層ガラスを製造し、実施例 1 と同様の方法によって光触媒層 3 側の可視光反射率および反射色度を測定した。また、実施例 1 と同様の方法によって光触媒活性を測定した。

【0068】

測定した光触媒層 3 側の可視光反射率の測定結果を図 9 および図 10 に示す。図 9 は、光触媒層 3 の厚みと可視光反射率との関係を示すグラフであり、図 10 は、結晶性下地層 2 の厚みと可視光反射率との関係を示すグラフである。その結果、可視光反射率は、光触媒層 3 および結晶性下地層 2 の厚みが、それぞれ 40 ~ 60 nm の際に高くなり、この範囲をはずれると可視光反射率が低下することがわかった。なお、可視光反射率 (R%) は、20% 以内が好ましく、より好ましくは 17.5% 以下である。

【0069】

実施例 1 と同様の方法によって測定した光触媒層 3 側の反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) の測定結果を図 11 ~ 14 に示す。図 11 および図 12 は、光触媒層の厚みを変化させた複層ガラスの反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) を示すグラフであって、図 11 は、前記図 9 の結果に基づき、可視光反射率が 20% 以下を示す範囲を四角で囲んでおり、図 12 は、前記図 9 の結果に基づき、可視光反射率が 17.5% 以下を示す範囲を四角で囲んでいる。図 13 および図 14 は、結晶性下地層の厚みを変化させた複層ガラスの反射色度 ( $a^*$ ,  $b^*$ ) を示すグラフであって、図 13 は、前記図 10 の結果に基づき、可視光反射率が 20% 以下を示す範囲を四角で囲んでおり、図 14 は、前記図 10 の結果に基づき、可視光反射率が 17.5% 以下を示す範囲を四角で囲んでいる。

10

20

30

40

50

## 【0070】

以上の測定結果を下記表2にあわせて示す。なお、本実施例における複層ガラスの反射色調は、青緑から緑色の範囲が好ましく、特に好ましい反射色度の範囲は、 $-12 < a^* < -2$ 、 $-10 < b^* < 5$ であり、さらに好ましい反射色度の範囲は、 $-9 < a^* < -3.7$ 、 $-10 < b^* < 4$ である。

## 【0071】

## 【表2】

		結晶性下地層2の厚み	光触媒層3の厚み
反射色度 ( $a^*$ , $b^*$ )	① $-12 < a^* < -2$ $-10 < b^* < 4$	0~68nm	0~56nm
	② $-9 < a^* < -3.7$ $-10 < b^* < 4$	0~66nm	0~16nm
可視光反射率 (R)	③ 20%以下	0~28nm	0~14nm
	④ 17.5%以下	0~18nm	0~8nm
水の接触角 ( $\theta$ )	⑤ 20度以下	2nm以上	2nm以上
	⑥ 15度以下	3nm以上	3nm以上
①、③および⑤を満たす範囲 (好ましい範囲)		2~28nm	2~14nm
②、④および⑥を満たす範囲 (より好ましい範囲)		3~18nm	3~8nm

10

20

## 【0072】

前記表2の結果から、本実施例においては、結晶性下地層2の厚みを2nm~28nm、光触媒層3の厚みを2nm~14nmとすることで、優れた光触媒活性と可視光反射率および反射色度とを両立する複層ガラスが得られることがわかった。さらに、結晶性下地層2の厚みを3nm~18nm、光触媒層3の厚みを3nm~8nmとすることで、より一層優れた光触媒活性と可視光反射率および青緑もしくは緑色の反射色調とを実現できることがわかった。

## 【実施例3】

## 【0073】

剥離防止層1、結晶性下地層2および光触媒層3の厚みを、それぞれ10nm、5nmおよび5nmとした以外は、前記実施例1と同様にして複層ガラス50を製造した。そして、この複層ガラスにおける、透過光の色度(透過色度)、反射色度(光触媒層3側および屋内側ガラス板20側)、可視光透過率、可視光反射率、日射透過率および日射熱取得率を測定した。可視光反射率、透過色度、反射色度は、実施例1と同様の方法で測定した。可視光透過率および日射透過率は、JIS R3106に基づいて測定し、日射熱取得率は、分光光度計により測定したスペクトルを用いてJIS R3106に基づいて算出した。

30

## 【実施例4】

## 【0074】

剥離防止層1、結晶性下地層2および光触媒層3の厚みを、それぞれ10nm、10nmおよび5nmとした以外は、前記実施例3と同様にして複層ガラスの製造および測定を行った。

40

## 【実施例5】

## 【0075】

剥離防止層1、結晶性下地層2および光触媒層3の厚みを、それぞれ10nmとした以外は、前記実施例3と同様にして複層ガラスの製造および測定を行った。

## 【0076】

(比較例1)

50

剥離防止層、結晶性下地層および光触媒層を形成せずに、熱線反射層のみをガラス基板に積層した以外は、前記実施例 1 と同様にして複層ガラスを製造し、前記実施例 5 と同様の測定を行った。

【0077】

実施例 3 ~ 5 および比較例 1 の測定結果を下記表 3 に示す。

【0078】

【表 3】

	透過色度		反射色度				可視光透過率(%)
	a *	b *	光触媒層側 (屋外側)		ガラス板側 (屋内側)		
			a *	b *	a *	b *	
実施例 3	-2.80	3.25	-1.07	-3.78	-2.31	-0.27	71.1
実施例 4	-2.77	3.72	-1.04	-5.14	-2.48	-1.12	70.0
実施例 5	-2.74	4.74	-0.89	-7.55	-2.68	-2.73	68.1
比較例 1	-2.77	2.63	-1.36	-1.47	-2.30	1.12	72.1
	可視光反射率(%)		日射透過率(%)	日射熱取得率(%)			
	光触媒層側 (屋外側)	ガラス板側 (屋内側)	(300~2500nm)	夏季	冬季		
実施例 3	12.0	12.6	37.6	41.4	40.9		
実施例 4	13.4	13.5	37.0	40.8	40.3		
実施例 5	15.8	15.1	35.5	39.2	38.7		
比較例 1	10.8	11.8	38.2	42.1	41.7		

【0079】

前記表 3 の結果より、熱線反射層のみを設けたガラス基板の他方の表面に、さらに、剥離防止層 1、結晶性下地層 2 および光触媒層 3 を設けることによって、日射熱取得率が向上していることがわかった。なお、日射熱取得率の値が小さいほど、例えば、太陽光からの熱を室内に入れず、夏場での冷房効率が高くなる等の効果が得られる。

【実施例 6】

【0080】

下記表 4 に示す各熱線反射層を、それぞれガラス基板上に積層した。そして、剥離防止層 1、結晶性下地層 2 および光触媒層 3 の厚みを、それぞれ 10 nm、10 nm および 5 nm とした以外は、前記実施例 3 と同様にして複層ガラスの製造および光学特性の測定を行った。

【0081】

各熱線反射層は、ガラス基板表面に第一の誘電体層、第一の銀層、第二の誘電体層、第二の銀層、第三の誘電体層を形成したものである。下記表 4 に熱線反射層を構成する層の材料、下記表 5 に熱線反射層を構成する層の膜厚、下記表 6 に誘電体層および銀層の波長 530 nm における光学膜厚を示す。なお、下記表 5 に示す膜厚は、透過型電子顕微鏡（株式会社トプコン製：透過電子顕微鏡 EM002B）を用いて層の断面を測定した物理的な膜厚であり、下記表 6 に示す光学膜厚は、物理的な膜厚に 530 nm における屈折率を乗じた値である。屈折率は、分光エリプソメーター（米国 J. A. Woollam Co., Inc. 製：VASE システム）を用いて測定した結果から求めた。

【0082】

【表 4】

	第1誘電体層 膜材料		第2誘電体層 膜材料						第2銀層 膜材料		第3誘電体層 膜材料	
	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料	膜材料
試料6	酸化亜鉛	銀	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛
試料7	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料8	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料9	酸化亜鉛	銀	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化ニオブ	酸化ニオブ	酸化亜鉛
試料10	酸化亜鉛	銀	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料11	酸化亜鉛	銀	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化ニオブ	酸化ニオブ	酸化亜鉛
試料12	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化ニオブ	酸化ニオブ	酸化亜鉛
試料13	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料14	酸化亜鉛	銀	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化ニオブ	酸化ニオブ	酸化亜鉛
試料15	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料16	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料17	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料18	酸化亜鉛	銀	酸化ニオブ	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化ニオブ	酸化ニオブ	酸化亜鉛
試料19	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛
試料20	酸化亜鉛	銀	酸化チタン	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化亜鉛	酸化チタン	酸化チタン	酸化亜鉛

【 0 0 8 3 】

10

20

30

40



【表 5】

	第1誘電体層 膜厚 (nm)	第1絶縁層 膜厚 (nm)	第2誘電体層 膜厚 (nm)						第2絶縁層 膜厚 (nm)	第3誘電体層 膜厚 (nm)		
			4.0	21.3	8.8	18.5	12.8	22.6		11.3	3.7	18.8
試料6	23.2	7.7	4.0	21.3	8.8	18.5	12.8	22.6	11.3	3.7	18.8	9.5
試料7	20.9	7.7	3.5	21.0	8.2	18.1	12.4	22.2	11.3	3.7	19.1	9.2
試料8	14.2	7.7	4.0	19.2	7.5	14.9	10.6	20.7	11.3	2.0	23.9	8.6
試料9	10.8	7.7	4.0	20.3	7.1	15.6	11.3	21.8	11.3	2.0	25.3	8.0
試料10	10.8	7.7	4.0	21.4	7.1	15.5	11.3	21.8	11.3	2.0	25.3	8.0
試料11	12.1	7.7	2.8	18.3	7.3	9.3	9.5	20.3	11.3	2.0	15.8	8.1
試料12	12.1	7.7	4.0	18.3	7.3	4.7	9.5	20.3	11.3	2.0	15.8	8.1
試料13	11.1	7.7	2.7	18.2	7.6	7.4	9.6	20.6	11.3	2.1	15.4	8.3
試料14	20.2	7.7	3.4	20.4	8.0	15.3	12.0	21.8	11.3	3.7	17.3	8.5
試料15	17.1	7.7	2.7	20.1	7.5	16.0	11.7	21.4	11.3	3.4	18.6	8.1
試料16	16.2	7.7	3.4	20.5	8.1	16.5	12.3	22.0	11.3	2.9	20.7	8.7
試料17	16.2	7.7	3.4	20.8	8.1	16.7	12.3	22.0	11.3	2.9	20.9	8.7
試料18	16.2	7.7	3.6	20.8	8.1	16.7	12.3	22.0	11.3	3.0	20.9	8.7
試料19	28.3	10.9	4.0	19.3	8.4	2.1	8.7	20.9	8.5	1.7	21.0	9.0
試料20	12.4	9.7	4.0	20.8	8.0	19.1	12.1	22.2	12.0	2.0	25.5	9.8

【 0 0 8 4 】

10

20

30

【表 6】

	第1誘電体層 光学膜厚 (nm)	第1銀層 光学膜厚 (nm)	第2誘電体層 光学膜厚 (nm)	第2銀層 光学膜厚 (nm)	第3誘電体層 光学膜厚 (nm)
試料6	46.4	1.1	177.2	1.6	65.1
試料7	41.7	1.1	173.5	1.6	66.1
試料8	28.4	1.1	156.1	1.6	72.2
試料9	21.5	1.1	161.4	1.6	71.1
試料10	21.5	1.1	164.3	1.6	71.3
試料11	24.2	1.1	135.9	1.6	52.3
試料12	24.2	1.1	132.1	1.6	52.3
試料13	22.3	1.1	134.3	1.6	52.8
試料14	40.4	1.1	162.8	1.6	60.1
試料15	34.1	1.1	160.5	1.6	62.0
試料16	32.4	1.1	168.0	1.6	66.1
試料17	32.4	1.1	168.0	1.6	66.1
試料18	32.4	1.1	168.0	1.6	66.1
試料19	56.5	1.5	129.0	1.2	64.5
試料20	24.8	1.4	174.8	1.7	75.8

10

【0085】

20

単板のガラス面側の反射色度、複層ガラスの透過色度ならびに複層ガラスの屋内側および屋外側の反射色度を測定した結果を下記表7に示す。また、単板のガラス面側の可視光反射率、複層ガラスの可視光透過率ならびに複層ガラスの屋内側および屋外側の可視光反射率を測定した結果を下記表8に示す。

【0086】

【表 7】

	単板 (ガラス面) 反射光色度		複層ガラス 透過光色度		複層ガラス(屋外面) 反射光色度		複層ガラス(屋内面) 反射光色度	
	a*	b*	a*	b*	a*	b*	a*	b*
試料6	-5.0	9.2	-2.1	-0.3	-3.7	1.6	-4.0	7.2
試料7	-5.0	9.2	-2.0	0.2	-3.7	1.8	-4.9	7.0
試料8	-3.2	0.0	-2.6	1.5	-2.6	-3.5	-4.9	1.0
試料9	-3.9	-1.8	-2.4	1.2	-3.1	-4.5	-5.7	1.8
試料10	-3.8	-1.2	-2.4	1.5	-3.0	-4.0	-5.9	2.9
試料11	-12.0	-5.0	-1.9	0.7	-7.7	-6.7	-6.6	-3.9
試料12	-12.2	-6.3	-1.8	0.9	-7.8	-7.4	-6.9	-4.4
試料13	-12.0	-5.0	-1.3	1.3	-8.9	-5.5	-8.2	-3.6
試料14	-12.0	9.2	-1.3	-0.5	-7.9	1.4	-7.7	5.8
試料15	-12.0	9.2	-1.1	0.1	-7.7	1.6	-8.6	5.4
試料16	-7.7	7.1	-1.8	0.9	-5.2	0.7	-6.5	6.2
試料17	-7.0	4.9	-1.9	0.1	-5.0	-0.6	-6.1	5.5
試料18	-7.3	4.7	-1.8	0.2	-5.1	-0.7	-6.3	5.5
試料19	-7.4	7.3	-1.8	1.1	-5.2	1.3	-6.3	-4.6
試料20	0.3	-4.7	-3.1	2.4	-0.6	-5.6	-4.5	1.2

30

40

【0087】

【表 8】

	単板 (ガラス面) 可視光反射率 (%)	複層ガラス 可視光透過率 (%)	複層ガラス(屋外面) 可視光反射率 (%)	複層ガラス(屋内面) 可視光反射率 (%)
試料6	9.3	65.2	15.7	16.5
試料7	9.2	68.2	15.9	16.8
試料8	7.0	69.8	14.1	14.4
試料9	8.3	65.7	14.7	15.0
試料10	7.8	67.7	14.5	15.4
試料11	7.3	65.9	13.8	15.0
試料12	7.5	66.5	14.1	15.4
試料13	7.3	68.1	14.6	15.7
試料14	9.0	65.3	15.4	16.5
試料15	9.0	68.0	15.8	16.7
試料16	9.0	67.6	15.7	16.5
試料17	9.2	65.2	15.6	16.2
試料18	9.3	65.2	15.6	16.2
試料19	10.5	66.7	17.0	15.7
試料20	10.0	66.8	16.9	16.8

10

20

## 【0088】

前記表7および表8に示した結果から、誘電体層の材料が異なる場合であっても、単板の反射色度およびガラス面側の可視光反射率の値が前記範囲内である際には、可視光反射率と反射色度とを両立する複層ガラスが得られることがわかった。また、各誘電体層の光学膜厚をほぼ一定にすれば、誘電体材料の一部を他の誘電体材料に置換した場合でも、単板の反射色度および可視光反射率には大きな変化は生じず、前記誘電体材料を置換した場合、例えば、各誘電体層の物理的な膜厚を調整することによって、同等の光学特性が得られることがわかった。

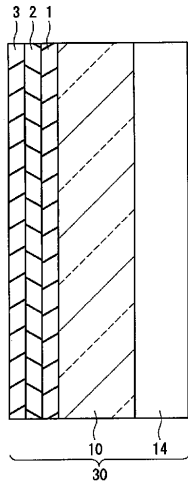
30

## 【産業上の利用可能性】

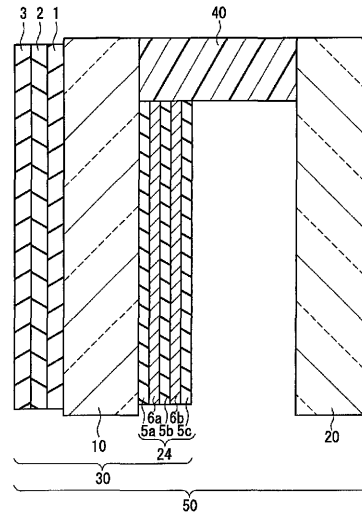
## 【0089】

このように、本発明のガラス部材によれば、低い反射率と、無色もしくは薄い青色、または、青緑もしくは緑色の反射色調とを実現でき、さらに、優れた光触媒活性を得ることができる。このため、本発明のガラス部材を用いた複層ガラスによれば、高い光触媒活性と、光触媒層側における優れた反射率および反射色調とを両立することが可能となる。したがって、光触媒機能に優れ、かつ、外観の点において、爽快感等を重視した大面積の建築用複層ガラスに好適である。

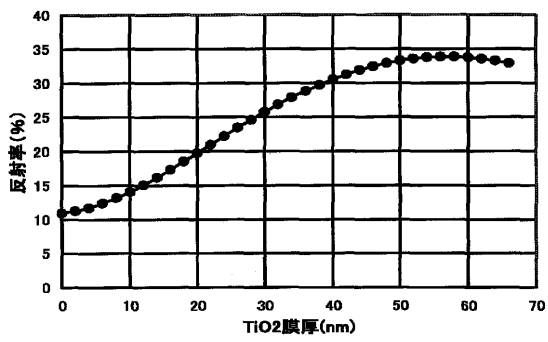
【図1】



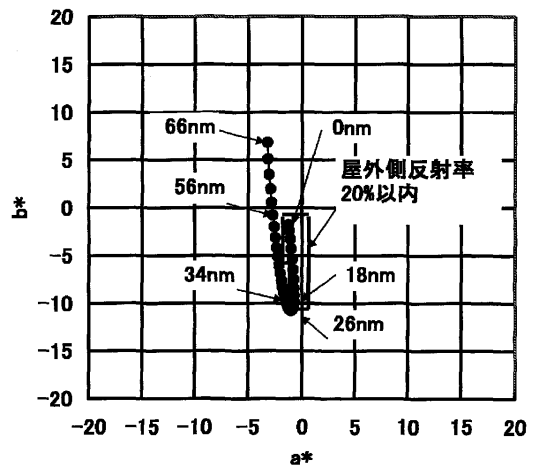
【図2】



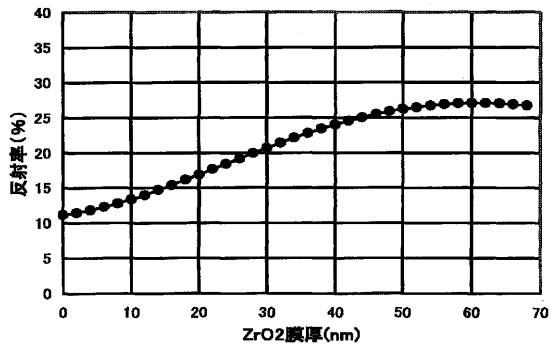
【図3】



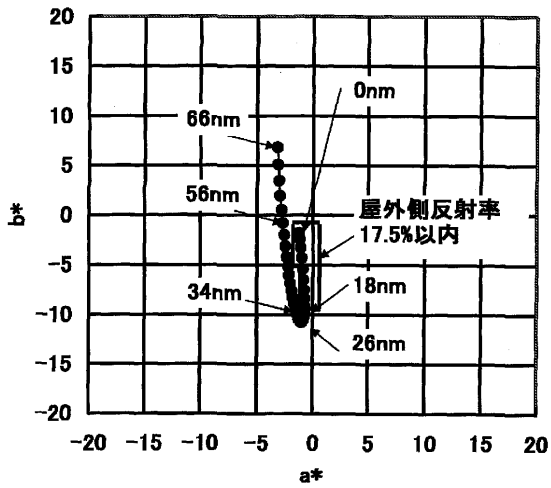
【図5】



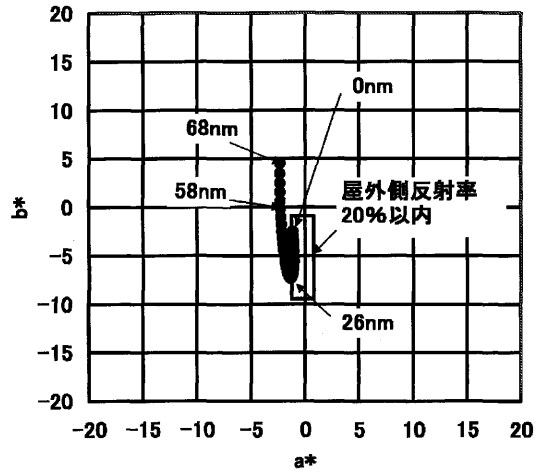
【図4】



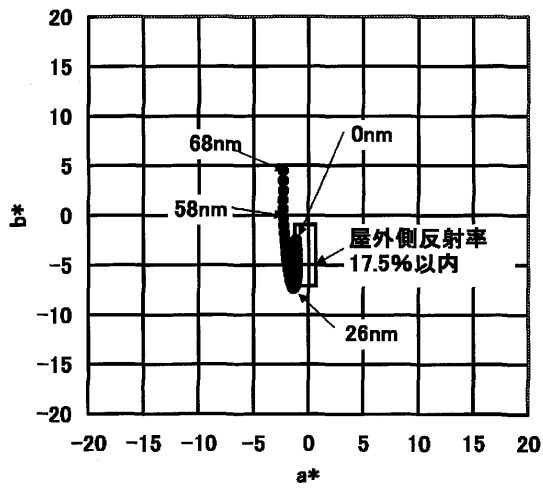
【 図 6 】



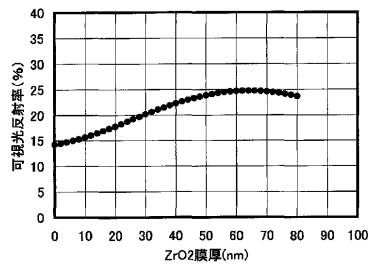
【 図 7 】



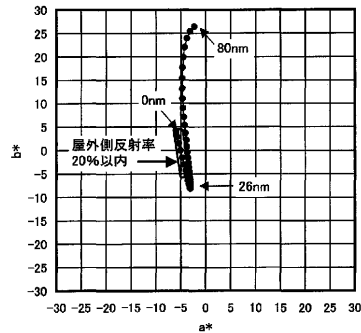
【 図 8 】



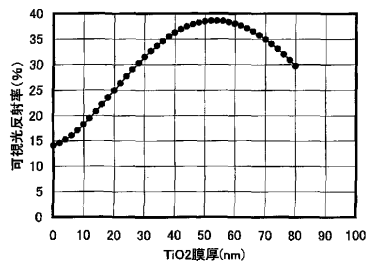
【 図 10 】



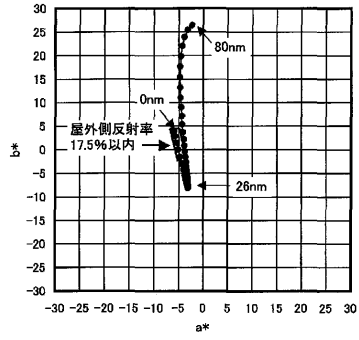
【 図 11 】



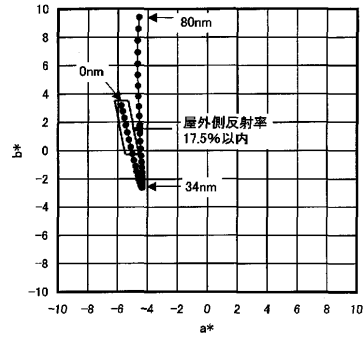
【 図 9 】



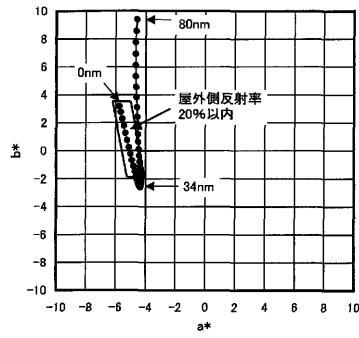
【 図 1 2 】



【 図 1 4 】



【 図 1 3 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 和田 大正  
東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 特開平08-104547(JP,A)  
国際公開第03/053577(WO,A1)  
特表2004-518603(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 15/00-23/00

C03C 27/00-29/00

B01J 35/02

B32B 9/00