

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4490096号  
(P4490096)

(45) 発行日 平成22年6月23日(2010.6.23)

(24) 登録日 平成22年4月9日(2010.4.9)

(51) Int. Cl. F I  
**CO3C 17/36 (2006.01)** CO3C 17/36  
**B32B 7/02 (2006.01)** B32B 7/02 103

請求項の数 26 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2003-515465 (P2003-515465)	(73) 特許権者	500374146
(86) (22) 出願日	平成14年7月25日 (2002.7.25)		サンゴバン グラス フランス
(65) 公表番号	特表2004-536013 (P2004-536013A)		フランス国, エフ-92400 クールブ
(43) 公表日	平成16年12月2日 (2004.12.2)		ボワ, アベニュー ダルザス, 18
(86) 国際出願番号	PCT/FR2002/002674	(74) 代理人	100099759
(87) 国際公開番号	W02003/010105		弁理士 青木 篤
(87) 国際公開日	平成15年2月6日 (2003.2.6)	(74) 代理人	100077517
審査請求日	平成17年7月21日 (2005.7.21)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	01/09900	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成13年7月25日 (2001.7.25)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	フランス (FR)	(74) 代理人	100123593
			弁理士 関根 宣夫
		(74) 代理人	100082898
			弁理士 西山 雅也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 赤外線及び／又は太陽放射を反射する薄膜積層体を備えたグレージング

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

銀又は銀合金に基づく赤外線及び／又は太陽放射に対して反射性の  $n$  個の機能層 A と、  
 $(n + 1)$  個の誘電体コーティング B とを交互に含む積層体 ( $n - 1$ ) が設けられた少なくとも 1 つの透明基材 S を含み、前記誘電体コーティング B が誘電体からなる層又は積層体を含み、それによって各機能層 A が 2 つの誘電体コーティング B の間に配置されており、少なくとも  $(n + 1)$  番目の誘電体コーティング B が、窒化ケイ素及び／又は窒化アルミニウムに基づく拡散バリア層を含む、グレージングであって：

前記機能層 A の少なくとも 1 つが、( i ) その上に配置された 1 または複数の金属酸化物に基づく層 D から始まっている前記誘電体コーティング B と直接に接触しており、且つ  
 ( i i ) その下に配置された前記誘電体コーティング B と、チタン、ニッケル、クロム、ニオブ、ジルコニウム又はこれらの金属の少なくとも 1 つを含む合金に基づく、金属を含む少なくとも可視光領域における吸収層 C を介して、接触していることを特徴とする、グレージング。

【請求項 2】

前記金属を含む吸収層 C が窒素化されている、請求項 1 に記載のグレージング。

【請求項 3】

( i ) それぞれの前記機能層 A が、その上に配置された前記誘電体コーティング B と直接に接触しており、且つ

( i i ) それぞれの前記機能層 A が、その下に配置された前記誘電体コーティング B と

、金属を含む少なくとも可視光領域における吸収層Cを介して接触していること：を特徴とする、請求項1又は2に記載のグレージング。

【請求項4】

それぞれの前記吸収層Cの厚さが、1nm又はそれ未満であることを特徴とする、請求項3に記載のグレージング。

【請求項5】

n 2であり、且つ前記吸収層Cの全体の厚さが、2.5nm又はそれ未満であることを特徴とする、請求項1～4のいずれかに記載のグレージング。

【請求項6】

前記吸収層Cが、機能層Aとその下にある誘電体コーティングBとの間に配置されていることを特徴とする、請求項5に記載のグレージング。

10

【請求項7】

基材から最も遠い吸収層Cが、他の吸収層Cよりも厚いことを特徴とする、請求項5又は6に記載のグレージング。

【請求項8】

前記機能層Aのすぐ上にある少なくとも1つの誘電体コーティングBが、1又は複数の金属酸化物に基づく層Dから始まっていることを特徴とする、請求項1～7のいずれかに記載のグレージング。

【請求項9】

前記機能層Aのすぐ下にある少なくとも1つの誘電体コーティングBが、1又は複数の金属酸化物に基づく層Dで終わっていることを特徴とする、請求項1～8のいずれかに記載のグレージング。

20

【請求項10】

前記層D及び/又は層Dが、酸化亜鉛、又は亜鉛とAlとの混合酸化物に基づくことを特徴とする、請求項8又は請求項9に記載のグレージング。

【請求項11】

前記1又は複数の金属酸化物に基づく層Dが、2～30nmの厚さを有することを特徴とする、請求項8に記載のグレージング。

【請求項12】

前記1又は複数の金属酸化物に基づく層Dが、6～15nmの厚さを有することを特徴とする、請求項9又は請求項10に記載のグレージング。

30

【請求項13】

n 2であり、2つの層Aの間にある誘電体コーティングBが、窒化ケイ素及び/又は窒化アルミニウムタイプの0～70nmのバリア層を含めて50～90nmの厚さを有することを特徴とする、請求項1～12のいずれかに記載のグレージング。

【請求項14】

すべての誘電体コーティングBが、窒化ケイ素及び/又は窒化アルミニウムに基づく層を含むことを特徴とする、請求項13に記載のグレージング。

【請求項15】

前記積層体が下記の層の配列を含むことを特徴とする、請求項1～14のいずれかに記載のグレージング：

40

ZnO/Ti/Ag/ZnO。

【請求項16】

前記積層体が、下記の完全な積層体である、請求項15に記載のグレージング：

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

【請求項17】

前記積層体が、下記の完全な積層体である、請求項15に記載のグレージング：

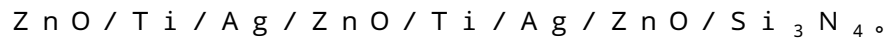
ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO/Ti/Ag/ZnO/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>。

。

50

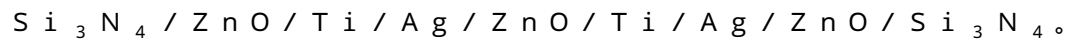
## 【請求項18】

前記積層体が、下記の完全な積層体である、請求項15に記載のグレージング：



## 【請求項19】

前記積層体が、下記の完全な積層体である、請求項15に記載のグレージング：



## 【請求項20】

積層体を設けた後で、前記基材が、500 を超える温度で曲げ、強化又は焼き鈍しタイプの熱処理を行われたことを特徴とする、請求項1～19のいずれかに記載のグレージング。

10

## 【請求項21】

積層体を設けた後で、前記基材が、500 を超える温度で曲げのための熱処理を行われており、曲げた後の外側反射による色が、青、緑又は青緑色であることを特徴とする、請求項1～20のいずれかに記載のグレージング。

## 【請求項22】

前記積層体が設けられたガラス基材を、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーを介して別のガラス基材と組み合わせることによって、非対称合わせグレージングの形に積層されていることを特徴とする、請求項1～21のいずれかに記載のグレージング。

## 【請求項23】

60°の入射角で、 $a^*(60^\circ) < 0$  及び  $b^*(60^\circ) < 0$  に対して、 $a^*(0^\circ) < 4$ 、 $b^*(0^\circ) < 2$  によって特徴付けられる比色変化を有することを特徴とする、請求項1～22のいずれかに記載のグレージング。

20

## 【請求項24】

二重ガラスタイプの多重グレージングであることを特徴とする、請求項1～22のいずれかに記載のグレージング。

## 【請求項25】

請求項1～23に記載のグレージングの自動車用グレージングとしての使用方法。

## 【請求項26】

日除け防止機能を有する自動車用グレージングとしての、請求項25に記載の使用方法。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、グレージングを形成するための、太陽放射及び/又は長波長の赤外線放射に作用することができる少なくとも1つの金属的挙動を示す層を含む薄膜積層体が設けられた透明基材、好ましくはガラスタイプの硬い基材に関する。

## 【0002】

本発明は、銀に基づく層と、金属酸化物又は窒化ケイ素タイプの誘電体からなる層とが交互になっている積層体に関する。これは、グレージングに日射防護(solar protection)性能又は低放射性質を付与することを可能にする(建物の二重窓、車の積層体フロントガラス等)。さらに詳しくは、本発明は、そのような積層体が設けられ、少なくとも500度の熱処理を含む転化処理を受けなければならないガラス基材に関する。この処理は、具体的には強化、焼き鈍し又は曲げなどの処理である。

40

## 【背景技術】

## 【0003】

熱処理後のガラスに層を堆積させるのではなく(これには技術的に大きな問題がある)、まず、多層積層体がそのような処理を受けてもその熱的性質の大部分を保持できるようにすることが試みられた。その目的は、機能層、特に銀層の劣化を防止することであった。ヨーロッパ特許506 507号に開示された1つの解決手段は、銀層を保護する金属層を銀層に重ねて銀層を保護するというものである。これによって、曲げたり強化したりしても

50

赤外線又は太陽放射を反射する効果が損なわれない限り、積層体は曲げたり強化したりできる。しかし、銀層を熱的作用から保護している層を酸化/改質すると、この積層体の光学的性質が実質的に変化し、特に光透過率が高くなり、反射における比色応答が変化する。さらに、この加熱は光学欠陥、すなわちピンホール及び/又はいろいろな小さな欠陥であって顕著なくもり(haze)を生ずるものを生成する傾向がある(「小さな欠陥」という表現は、一般に5 $\mu$ m未満のサイズの欠陥を意味することが理解され、「ピンホール」は50 $\mu$ m超、特に50~100 $\mu$ mのサイズの欠陥を意味することが理解される。当然に中間サイズの欠陥、すなわち5~50 $\mu$ mのサイズの欠陥を有する可能性がある)。

#### 【0004】

従って、次に、光学的欠陥の発生を最少に抑えることによって、熱処理の後でも熱的性質と光学的性質との両方を保持できる薄膜積層体を開発する努力が行われた。課題は、熱処理を受けなければならないかどうかに関わりなく、一定の光学的/熱的性能を有する薄膜積層体を実現することである。

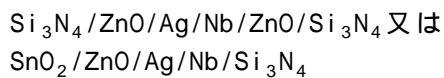
10

#### 【0005】

第1の解決手段は、ヨーロッパ特許718 250号で提案された。この解決手段は、銀に基づく単数又は複数の機能層の上で、酸素拡散バリア層、特に窒化ケイ素に基づく層を用いること、及び銀層を、プライマー層又は金属保護層を介在させることなく、下にある誘電体コーティングに直接に堆積させることを推奨している。

#### 【0006】

この文献は下記タイプの積層体を提案していた：



20

#### 【0007】

第2の解決手段は、ヨーロッパ特許847 965号で提案されている。この解決手段は2つの銀層を含む積層体に関し、銀層の上のバリア層(上記と同様)と、この銀層に隣接する吸収又は安定層とを使用して、これらを安定化させることを開示している。

#### 【0008】

この文献は下記タイプの積層体を開示していた：



#### 【0009】

どちらの解決手段でも、金属層、この場合にはニオブからなる金属層が、銀層の上に存在することに注意しておきたい。これは、それぞれ、ZnO層又は $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層の反応性スパッタリングによる堆積の際に、銀層が酸化又は窒化反応性雰囲気と接触するのを防ぐ。

30

#### 【0010】

これらの解決手段はほとんどの場合に満足できるものである。しかし、非常に曲率が大きい及び/又は複雑な形状のガラス(二重湾曲、S-字型湾曲等)を用いる必要が増えてきている。これは、特に自動車のフロントガラスや店のショーウィンドーでよく見られる。この場合、ガラスは、熱的及び/又は機械的観点から見て局所的に変化する処理を受ける。これは、特にフランス特許2 599 357号、米国特許6 158 247号、同4 915 722号又は同4 764 196号に記載されている。このような処理は薄膜積層体にとって特に大きなストレスになる。従って、局所的な光学的欠陥、及びグレーディングの各点での反射における外観の変化が発生することがある。

40

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0011】

従って、本発明の目的は、この問題を解決して、上記の薄膜積層体を改良し、特に曲げ及び/又は強化タイプのストレスが大きな熱処理に関して、その挙動を改良することである。本発明は、特に、積層体の熱的な性能を維持し、その光学的な変化と光学的欠陥の出現を最少にすることを目標とする。さらに詳しくは、本発明の目的は、熱処理後のコーティングされたガラスの光学的外見の一様性が、異なるガラスの間でも及び/又は同じガラ

50

スの異なる領域の間でも、保たれるようにすることであり、またグレージングの処理がその各位置で局所的に異なる場合にも、その一様性が保たれるようにすることである。特に本発明の目的は、特に曲げることが必要なガラスの場合に、わずかに曲げられる又は曲げられない領域と強く曲げられる領域とで、各位置でのグレージングの光学的な変化を可能な限り抑えることである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の主題は、第1に、少なくとも1つの透明基材、特にガラスで作られた基材を含むグレージングである。このグレージングは、赤外線及び/又は太陽放射に対して反射性の、特に金属層である $n$ 個の機能層Aと、 $n+1$ 個の誘電体コーティングBとを交互に有する薄膜層体を備えている( $n \geq 1$ )。誘電体コーティングBは、誘電体からなる層又は積層体である。また、各機能層Aは、2つの誘電体コーティングBの間に配置されている。前記積層体は、さらに下記の特徴を有する：機能層Aの少なくとも1つは、(i)その上に配置された誘電体コーティングBと直接に接触しており、また(ii)その下に配置された誘電体コーティングBと、少なくとも可視光領域において吸収性の、金属、随意に窒化物タイプの吸収層Cを介して接触している。

10

【0013】

好ましくは：

(i)前記の又はそれぞれの機能層Aが、その上に配置された誘電体コーティングBと直接に接触しており、且つ

20

(ii)前記の又はそれぞれの機能層Aが、その下に配置された誘電体コーティングBと、少なくとも可視光領域において吸収性の、金属、随意に窒化物タイプの吸収層Cを介して接触している。

【0014】

このように、本発明は、機能層、特に銀層の上にある「犠牲的な」金属をなくし、この金属層を移動させてその下に配置しているのが、通常考えられているものの逆をゆくものである。実は、驚くべきことに、機能層の下の金属層は、熱処理の際に、もっともストレスが大きな熱処理の際にも、機能層を安定化するのに非常に役立つこと、及び金属層が機能層の上にある形態と比較して効果的に役立つことが見出された(以下では、簡単のために、Ag層と機能層Aの間に区別を設けない。ただし、本発明が考えている用途に関しては銀層が最もよく用いられるが、本発明は銀合金、特にチタン若しくはパラジウムを含むもの、又は金に基づく合金などの金属からなる他の反射層にも同じように適用されるということ念頭におく)。

30

【0015】

実際、積層体の製造において、反応性スパッタリングによって次の酸化物又は窒化物の層を堆積させるときに、Agの劣化を防止することが可能である。いろいろなオプションについては以下で詳しく述べる。さらに、積層体の熱処理の際にこの「犠牲的な」層が存在すると、それが機能層の下にある形態よりも多くのくもり(haze)を発生させる傾向がある。実際、それは熱処理後の積層体の光学的品質を低下させる傾向がある。

【0016】

この特定のAg層の形態は、熱処理後の積層体における光学的欠陥、特にベール型の欠陥のほとんどをなくすことを可能にした。

40

【0017】

吸収層又は層Cの厚さは、1 nm又はそれ未満、特に0.7 nm又は0.6 nm又は0.5 nm又はそれ未満であることが有利である。例えば、その厚さは約0.2~0.5 nmである。従って、「層」という用語は広い意味に解すべきである。なぜなら、層が薄い場合には、層が連続でないこと、すなわち下の層の上で島を形成することもあるからである。

【0018】

この極端な薄さにはいくつかの利点がある：この層は、熱処理の際に機能層Aの物質、すなわちこの場合銀を攻撃する活性な物質に対する「トラップ」としての役割を果たすこ

50

とができる。他方、光透過率の減少という点では積層体にきわめてわずかなマイナスの影響しかなく、スパッタリングによって速やかに堆積される。多分、場合によっては、その薄さによってこの吸収層が、Ag層とこの吸収層の下にある層との間の相互作用を「邪魔」しない（又はごくわずかしが邪魔しない）ということがもっと重要であろう。

【0019】

下にある層はAg層に対して「濡らし」効果を有するが（例えば、後で詳しく説明するように、下にある層が酸化亜鉛に基づく場合）、下にある層は、中間に吸収層が存在しても、この有利な効果を保持することができるであろう。

【0020】

本発明の主題は、また、前記基材、特にガラスで作られた基材であって、上で説明したように誘電体コーティングBと交互にされている少なくとも2つの機能層Aを含む積層体が設けられた（この場合、n = 2）基材である。前記積層体はまた、少なくとも可視光領域において吸収層Cを含み、これらの吸収層Cの全体の厚さは2.5 nm又はそれ未満、特に2又は1.8又は1.4 nm又はそれ未満である。好ましくは、これらの吸収層Cは、機能層Aとその下の誘電体コーティングBとの間に配置される。これらの層は特に、金属、随意に窒化物の層である。

【0021】

いくつかの吸収層Cを有する形態では、基材から最も遠くにある吸収層Cが、他の層よりも厚いことが好ましい。吸収層Cの厚さには段階的な変化があってもよい。すなわち、キャリア基材から遠くにある層ほど厚くなっていてもよい。このようにして、最終の吸収層Cがその前に堆積させた機能層Aを保護するのに役立てるという事実によって、これは正当化できる。2つの吸収層Cと2つの層Aを有する積層体では、第2の吸収層と第1の吸収層との間の厚さの比を、2/3 ~ 1/3の範囲にすることが可能である（例えば、厚さの百分率でいうと75/25 ~ 55/45までである）。

【0022】

本発明による1又は複数の吸収層Cは、チタンTi、ニッケルNi、クロムCr、ニオブNb、ジルコニウムZr又はこれらの金属のうちの少なくとも1つを含む合金に基づいていることが好ましい。尚、チタンは特に好適であることが分かっている。

【0023】

機能層Aのすぐ上にあるコーティングBのうちの少なくとも1つ（特にそれぞれ）が、1又は複数の金属酸化物に基づく層Dから始まるのが有利である。すなわち、その又はそれぞれの機能層とその上にある金属酸化物層との間に（又は1つの機能層については場合には少なくとも1つの）直接の接触があるということになる。

【0024】

この酸化物層は、上記のヨーロッパ特許847 965において言及された安定化の機能を果たすことができる。また、これは、特に熱処理の場合にも、銀を安定化することを可能にすることができる。また、これは、積層体全体の付着性を高める傾向を有する。これは、酸化亜鉛又は亜鉛ともう1つの（Alタイプの）金属との混合酸化物に基づくものであることが好ましい。これらは、以下の金属：Al、Ti、Sn、Zr、Nb、W、Taの少なくとも1つを含む酸化物もあってよい。本発明による薄層として堆積させることができる混合亜鉛酸化物の一例は、国際公開W000/24686号に記載されているような、アンチモンなどの追加の元素を含む混合亜鉛 - 錫酸化物である。

【0025】

すべての層をスパッタリングで堆積させる場合、酸化物層の堆積が下にあるAg層を損傷しないように注意を払うことが必要である。実際には、酸化物は、化学量論的には酸素が（わずかに）不足するが、酸素がそれ未満では酸化物層が可視光領域において吸収性になる閾値に達しないようにして、堆積させることが好ましい。それがZnO<sub>x</sub>（又は混合酸化物）である場合、xは1より少し小さい（例えば、0.88 ~ 0.98、特に0.90 ~ 0.95）ことが好ましい。化学量論的な酸素の量は、いろいろな仕方で制御できる。PEM（プラズマ放出モニタリング）と呼ばれるプラズマモニタリングによる堆積方法を用いることができる。例え

10

20

30

40

50

ば、亜鉛及び酸素、並びに場合によってはアルミニウムに基づく酸化物ターゲット又はセラミックターゲットを用いる非反応性スパッタリングを用いることもできる。

【0026】

この層Dは、限定された厚さであること、例えば2~30 nm、特に5~10 nmであることが好ましい。

【0027】

また、機能層Aのすぐ下にある少なくとも1つの（特にそれぞれの）誘電体コーティングBが、1又は複数の金属酸化物に基づく層D'で終わることが有利である。これは、上記の層Dの場合と同じ酸化亜鉛又は亜鉛を含む混合酸化物であってよい。しかし、この場合、化学量論的な酸素の量をそれほど精密に制御することは不必要である。すなわち、それらの層は化学量論的な層であってもよい。ZnOを含む層は、銀を完全に濡らす性質、及び銀の結晶化を助ける性質があり、特に有益である。これは、ZnOと銀が同じような格子パラメータで同様な様式で結晶化する場合、すなわち銀が十分に結晶化された層の上で柱状に成長する場合に現れる。その場合、酸化亜鉛の結晶化が、ヘテロエピタキシーと呼ばれる現象によって銀に移行される。ZnOを含む層とAg層との間のこの結晶化移行と濡れ易さは、吸収層Cが介在しても、C層が十分薄い限り（最大で1 nm）保たれる。層D'は、好ましくは6~15 nmまでの厚さを有する。

【0028】

要約すると、吸収層Cは、その位置と厚さを適当に選ぶならば、熱処理の際にAg層を安定化しながら、結晶化の能力を低下させず且つ過剰に強い光吸収をもたらさない。層D'は、Ag層の拡がり/結晶化に有利に作用し（同時に、熱処理の作用による堆積後の銀の結晶化を制限するが、その性質は変化する可能性がある）、且つ層Dは銀を安定化するのに役立ち、特にそれが島状に移動するのを防止できる。

【0029】

Ag層が周辺大気からの酸素の高温拡散によって損傷されるのを防ぐために、少なくとも(n+1)番目の誘電体コーティングB（すなわち基材から数えて最後のコーティング）に、酸素バリアとして作用することができる層を設けることが好ましい。これは、窒化アルミニウム及び/又は窒化ケイ素に基づく層であることが好ましい。すべての誘電体コーティングBがこのようなバリア層を含むことが有利である。こうすると、各機能層Aが2つの酸素バリア層で挟まれることになる。また、これらの層は、ガラスから移動してくる物質、特にアルカリ金属の拡散に対してもバリアになることがある。これらのバリア層は、2つの機能層の間でない場合、少なくとも5 nm、特に少なくとも10 nm、例えば15~50 nm又は20~40 nm又は22~30 nmの厚さを有することが好ましい。これらのバリア層が2つの機能層の間にある場合、実質的にもっと大きな厚さ、特に少なくとも10 nmの厚さ、特に少なくとも40 nm、例えば40~50又は70 nmの厚さを有することが好ましい。

【0030】

少なくとも2つの機能層Aを含む積層体の場合（n=2）、2つの機能層Aの間にあるコーティングB（特にn番目）が比較的厚いこと、例えば約50~90 nmの厚さ、特に70~90 nmの厚さを有することが好ましい。

【0031】

このコーティングBは、上述のような厚さが0~70 nm又は0~65 nm、特に2~35 nm、特に5~30 nmの拡散バリア層を、必要ならば適当な厚さの酸化物層D及び/又はD'と組み合わせて、特に全体の厚さが15~90 nm、特に35~90 nm、特に35~88 nm、さらに特に40~85 nmの層D及び/又はD'と組み合わせて、含むことができる。

【0032】

本発明のある非限定的な実施の形態は、下記の配列を1回又は2回含む積層体を提供することにあり：

.../ZnO/Ti/Ag/ZnO/...

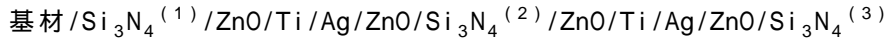
【0033】

ここでZnOは、Alタイプの別の金属をZnに比べて小さな比率で含むことができ、Ag層の

上にあるZnOは、化学量論的にわずかに酸素が不足していることが好ましい（少なくとも堆積後の熱処理の前において）。

【0034】

下記タイプの積層体では、この配列を2回含むことができる：



【0035】

ここで $\text{Si}_3\text{N}_4$ は、金属（Al）又はホウ素など別の金属又は元素を、Siに比べて小さな比率で含むことができ、またZnOも小さな比率の金属を含むことができる。

【0036】

1つの変形例として $\text{Si}_3\text{N}_4$ 層(1)及び/又は(2)は省くことができ、例えばこれらを酸化物層（ $\text{SnO}_2$ 、亜鉛-錫混合酸化物等）で置き換えることによって、又はこれらに隣接するZnO層を結果的に厚くしたりすることによって省くことができる。

10

【0037】

好ましくは、2つの銀層を有するこタイプの積層体で、2つの銀層の間の $\text{Si}_3\text{N}_4$ に基づく層は、例えば少なくとも50 nmの厚さ、特に55~70 nmの厚さを有する。各銀層の反対側では、少なくとも15 nm、特に20~30 nmの厚さを有する $\text{Si}_3\text{N}_4$ に基づく層を設けることが好ましい。

【0038】

このような積層体形態では、本発明によるコーティングされた基材は、500 を超える温度での、特に曲げ、強化又は焼き鈍しのための処理を（基材の各位置によって異なる曲げ処理であっても）受けることができ、曲げの前後で光透過率の値の変化  $T_L$ （光源 $D_{65}$ での測定）が最大で5%、特に最大で4%であり、及び/又は曲げの前後での反射の比色応答の変化  $E^*$ が最大で4、特に最大で3である。 $E^*$ は（ $L^*$ 、 $a^*$ 、 $b^*$ ）表色系において  $E = (L^{*2} + a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$ で表される。これらの  $E$ 及び  $T_L$ の値は特に、ガラス/熱可塑性（PVBなど）のシート/多層積層体/ガラスのタイプの合わせ構造グレージングの場合に確認される。

20

【0039】

さらに、コーティングされた基材全体にわたって外観の著しい一様性が観測される。

【0040】

コーティングされた基材（ガラス）は、次に、少なくとも1つの熱可塑性ポリマーを介して公知の仕方で別のガラスと組み合わせることによって、合わせグレージングとして組み立てることができる。このグレージングにおいて、積層体は熱可塑性シートと接触するように配置されている。積層体はシートに満足できる仕方で接着される。また、少なくとも1つのエネルギー吸収性のポリウレタンタイプポリマーシートと組み合わせることによって、いわゆる非対称合わせグレージングとして組み立てることもできる。尚、このポリマーシートは、自動修復性（self-healing properties）を有する別のポリマー層と組み合わせることもできる（このタイプの合わせグレージングについて、詳しくはヨーロッパ特許132 198号、同131 523号及び同389 354号が参照される）。得られた合わせグレージングは、自動車のフロントガラス又はサイドウインドーとして使用できる。

30

【0041】

こうして形成される合わせグレージングでは、法線入射と、普通は $60^\circ$ での入射である非法線入射との間に比色応答について小さな差がある。この非法線入射での比色応答の差は、入射角 $0^\circ$ （法線入射）で測定されるパラメータ $a^*(0^\circ)$ 及び $b^*(0^\circ)$ と、入射角 $60^\circ$ で測定されるパラメータ $a^*(60^\circ)$ 及び $b^*(60^\circ)$ とによって表される。以下のことに注意すべきである： $a^*_{(0\ 60)} = a^*(60^\circ) - a^*(0^\circ)$ 及び $b^*_{(0\ 60)} = b^*(60^\circ) - b^*(0^\circ)$ 。下記のような比色応答の変化が観測された： $a^*(60^\circ) < 0$ 及び $b^*(60^\circ) < 0$ について、 $a^*_{(0\ 60)} < 4$   $b^*_{(0\ 60)} < 2$ 。

40

【0042】

すなわち、 $a^*(0^\circ)$ が-6~-3.5であり、且つ $b^*(0^\circ)$ が-3.5~0であるグレージングの場合、入射角 $60^\circ$ での観測は、 $a^*(60^\circ)$ が-4~0あり、且つ $b^*(60^\circ)$ が-4~0あって、小さな

50

色変化を示す。

【0043】

コーティングされた基材は、モノリシックの（一枚板の）グレージングとして用いることも、又は気体充填キャビティを介して少なくとも1つの他のガラスと組み合わせて、絶縁多重（二重）グレージングとすることもできる。後者の場合、積層体は中間の気体充填キャビティに面することが好ましい。

【0044】

上述のように、特に本発明が目的とする1つの用途は、自動車用グレージング、特にフロントガラスとサイドウインドーである。本発明による多層積層体によって、このフロントガラスとサイドウインドーは優れた日射防護性質を示す。又、適当な電流リードの提供、層の抵抗（面積あたりの抵抗R）の調整などを行うことによって、加熱される窓、特に着氷を防止する窓として使用することもできる。

10

【0045】

基材は、積層体を設けた後で、曲げるために500 を超える温度で熱処理を行ったときに、曲げの後で、外側に反射される色が、青、緑又は青緑色になるようにするのが有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0046】

以下では、非限定的な実施例によって本発明をさらに詳しく説明する。

【0047】

以下のすべての実施例において、層は、透明なPLANILUXタイプの厚さ2.1 mmのケイ酸ソーダ - ライムガラス（Saint-Gobain Glassから販売されている）に磁場促進スパッタリングによって堆積させた。

20

【0048】

窒化ケイ素に基づく層を、Al-ドーブ又はB-ドーブされたSiターゲットから窒素化雰囲気中で堆積させた。Agに基づく層はAgターゲットから不活性雰囲気中で、Tiに基づく層はTiターゲットから、やはり不活性雰囲気中で堆積させた。ZnO層は、重量で1~4%のAlを含むZnでできたターゲットから堆積させた。Ag層の下にある層は、化学量論的な量の酸素を含む。銀層のすぐ上に堆積させた層は、酸素の量が化学量論的にわずかに不足していたが、可視光領域ではまだ透明であった。化学量論的な量は、PEMによって監視した。

30

【0049】

実施例1及び2

これらの実施例は下記の積層体に関する：

ガラス/Al:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al:ZnO/Ti/Ag/Al:ZnO<sub>1-x</sub>/Al:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Al:ZnO/Ti/Ag/Al:ZnO<sub>1-x</sub>/Al:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

4

【0050】

ここで、Al:Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>は窒化物がアルミニウムを含むことを意味する。同じことはAl:ZnOにもあてはまる。さらに、Al:ZnO<sub>1-x</sub>は、この酸化物が酸素について化学量論的にわずかに不足しているが、可視光領域で吸収性でないように堆積されていることを意味する。

【0051】

下の表1は、2つの実施例のそれぞれについて、ナノメートルで示された厚さで層が積層されることを示す。

40

【0052】

【表 1】

表 1

ガラス	実施例 1	実施例 2
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	22.5 nm	22.5 nm
Al : ZnO	8 nm	8 nm
Ti	0.4 nm	0.5 nm
Ag	8.7 nm	8.7 nm
Al : ZnO <sub>1-x</sub>	6 nm	6 nm
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	62 nm	62 nm
Al : ZnO	10 nm	10 nm
Ti	0.6 nm	0.5 nm
Ag	9.7 nm	9.7 nm
Al : ZnO <sub>1-x</sub>	5 nm	5 nm
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	26 nm	26 nm

10

【 0 0 5 3 】

比較例 3 及び 4

これらは、銀層の下のTi層が省かれていることを除いて、実施例 1 と同一である。その代わりに、それぞれの銀層の上にTi層が追加された。下の表 2 は、2つの比較例のそれぞれについて、ナノメートルで示された厚さで層が積層されていることを示している。

【 0 0 5 4 】

【表 2】

20

表 2

ガラス	比較例 3	比較例 4
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	22.5 nm	22.5 nm
Al : ZnO	8 nm	8 nm
Ag	8.7 nm	8.7 nm
Ti	0.5 nm	1 nm
Al : ZnO <sub>1-x</sub>	6 nm	6 nm
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	62 nm	62 nm
Al : ZnO	10 nm	10 nm
Ag	9.7 nm	9.7 nm
Ti	0.5 nm	0.5 nm
Al : ZnO <sub>1-x</sub>	5 nm	5 nm
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	26 nm	26 nm

30

【 0 0 5 5 】

比較例 5

多層の積層体は実施例 1 と同じであるが、ここでは銀層の上の 2 つの Al : ZnO 層は、酸素の化学量論的な量が実施例 1 と異なっている。この比較例ではこれらの層は Al : ZnO<sub>1+x</sub> が

40

50

ら成っていた。すなわち、これらの層は（堆積させたままの熱処理前に）、酸素に関して化学量論的に過剰であった。

【 0 0 5 6 】

比較例 6

積層体は実施例 1 と同じであるが、銀層の上の 2 つの Al:ZnO<sub>1-y</sub> 層は、化学量論的に酸素について実質的により不足しており、吸光性になり始めていた。

【 0 0 5 7 】

実施例 7

積層体は実施例 1 と同じであるが、すべての Al:ZnO に基づく層、すなわち銀層の上の層と銀層の下の層の両方が、酸素について化学量論的にわずかに不足しており、且つ吸光性を有していなかった。上の慣例に従うとそれらはすべて Al:ZnO<sub>1-x</sub> であった。

【 0 0 5 8 】

実施例 8 及び 9

これら 2 つの実施例は、実施例 1 タイプの層の順序を繰り返しているが、すべての Al:ZnO に基づく層は、酸素が化学量論量であり、層の厚さが少し異なっていた。

【 0 0 5 9 】

下の表 3 は、この 2 つの実施例のそれぞれについて、ナノメートルで示された厚さで層の積層を示している。

【 0 0 6 0 】

【表 3】

表 3

ガラス	実施例 8	実施例 9
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	21.5 nm	23 nm
Al : ZnO	8 nm	8 nm
Ti	0.2 nm	0.4 nm
Ag	8.4 nm	10.7 nm
Al : ZnO	5 nm	5 nm
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	67.1 nm	63.5 nm
Al : ZnO	8 nm	8 nm
Ti	0.2 nm	0.6 nm
Ag	10.6 nm	11.8 nm
Al : ZnO	5 nm	5 nm
Al : Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	20.3 nm	23 nm

【 0 0 6 1 】

実施例 8 a 及び 9 a

これらの実施例は、実施例 1 と同様に、銀層の上の Al:ZnO<sub>1-x</sub> に基づく層が、化学量論的にわずかに酸素が不足になるように堆積させたことを除いて、実施例 8 と 9 とそれぞれ同一である。

【 0 0 6 2 】

これらのコーティングされたガラスの全てに、500 を超える温度で、局所的に大きな曲率の領域を有するようにして全体的に曲げ処理を行った。

【 0 0 6 3 】

熱処理の前後におけるガラスの外観の変化を、パーセンテージで表された光透過率の変化 T<sub>L</sub>（光源 D<sub>65</sub> での平均変化）と、外側反射の外観の変化 E（無次元）（その式は上述

10

20

30

40

50

した)とを測定して評価した。熱処理後のガラスの全体的な光学的品質も、ピンホール又はくもり(haze)タイプの欠陥が、局所的に又は全体に見られるかどうかを観察して評価した。

【0064】

次に、曲げられたガラスをそれぞれ、同じように曲げられているが薄層を有さない第2のガラスと、厚さ0.76 mmのポリビニルブチラル(PVB)のシートとを用いて、合わせグレージングとして組み立て、それによって積層体が第3面にあるようにした(この合わせグレージングが車にすでに取り付けられたフロントガラスであるとすると、車の最も外側の面からガラスの面に番号を付ける)。

【0065】

次に、グレージングについて、PummeIテストと呼ばれる機械的付着性試験を行った。この試験は、PVBとガラス板のそれぞれとの間の付着性を評価する(ガラス/PVB界面に存在する層が付着性にマイナスの影響を及ぼす可能性を知る)ものである。この試験は、ガラス板を-20の冷凍室に4時間入れた後、半球形のヘッドをもつ500グラムのハンマーを取り、ガラスを冷凍室から取り出してすぐに、ガラスをそのハンマーで叩くものである。ここでは、ガラスを水平に対して45°傾斜したスタンドに載せ、ガラスの中央面が、スタンドの傾斜面に対して5°の角度をなすように取り付ける(ガラスは、スタンドに基底部だけで支えられるように保持してスタンドに載せる)。合わせグレージングのガラスの基底部と平行な線上をハンマーで叩く。合わせグレージングを周囲温度に戻した後に、見本と比較して付着性を評価する。グレージングの「スコア」は下記のように評価される：

【0066】

- 0~1 グレージングにおいてガラス/PVBの接着はない；
- 2~3 付着は普通；
- 4~6 付着は最適；及び
- 6超 付着が強すぎる、安全の点で不満足。

【0067】

実施例と比較例のいくつかについて、結果が下の表4に示されている。

【0068】

【表4】

表4

	熱処理後の光学的な品質	PummeI試験の結果	$\Delta T_L$	$\Delta E$
実施例1	非常に高品質	4	4	3
実施例2	高品質	4	4	3
実施例3	くもり	4	4	3
実施例4	くもり	1	>4	>3
実施例5	くもり及びピンホール	1	4	3
実施例6	くもり	1	4~5	3~4
実施例7	高品質	4	4~5	>4

【0069】

実施例8、8a、9及び9aに関していうと、曲げ後の光学的品質は満足できるものと考えられた。また実施例8aと9aはそれぞれ、実施例8及び9よりも少し良かった。実施例8a及び9aによるコーティングされたガラス板を用いた合わせグレージングについて、光透過率 $T_L$ (光源 $D_{65}$ で)(%)、外側光反射の値 $R_{ext}$ (%)及び外側反射における $L^*$ 、 $a^*$ 及び $b^*$ 値(無次元)を下を表5に示している。

【 0 0 7 0 】

【 表 5 】

表 5

	実施例 8 a	実施例 9 a
$T_L$	77.12	75.4
$R_{ext}$	30.0	32.2
$L^*$	40.9	40.4
$a^*$	-6.02	-2.3
$b^*$	-2.06	-5.1

10

【 0 0 7 1 】

この表で、実施例 8 a による合わせグレージングでは外側反射が緑色になることが分かる（比色結果は同じ条件の実施例 8 とほとんど同じである）。実施例 9 a による合わせグレージングでは外側反射が比較的青色になる（実施例 9 の合わせグレージングと同様）。これら 2 つの色は、自動車のフロントガラスとサイドウインドーに特に望ましいものである。本発明のグレージングの外側反射における外観は、従って例えば、魅力的であり、及び/又は車体の色とマッチする色（特に、青、緑、青緑色）が得られるように変えることができる。この色の調整は、特に誘電体層の厚さ、もっと詳しくいうと上記の例の場合には窒化ケイ素に基づく層の厚さを調整することによって遂行される。

20

【 0 0 7 2 】

これらの実施例と比較例は、Ag 層と直接に接触する層の性質が重要であることを示している。Ti 層は Ag 層の上でなく下にある方が有利であること（実施例 1 及び 2 と、比較例 3 及び 4）、及びそれらが薄く、Ti 層全体の厚さが同じ場合には、第 2 の層が第 1 の層よりも厚くなるように選ぶことが有利であること（実施例 1 と 2 を比較）が分かるであろう。

30

【 0 0 7 3 】

また、銀層に接する金属酸化物を化学量論的に精密に制御することが有利であることが確認される。ZnO に基づく層を銀の上に堆積させるとき、酸素が化学量論的に多すぎると、比較例 5 に見られるように、いろいろな点で不利になる。

【 0 0 7 4 】

表 4 に示された実施例と比較例のうち、曲げ処理後の光学的品質と P u m m e l テストの結果から見て、明らかに実施例 1、2 及び 7 が最良である。

上述のように、本発明は様々な態様で実施できるが、本発明の実施態様としては例えば下記の実施態様を挙げることができる：

(実施態様 1)

赤外線及び/又は太陽放射に対して反射性の  $n$  個の機能層 A、特に金属層と、 $(n + 1)$  個のコーティング B とを交互に含む積層体  $(n - 1)$  が設けられた少なくとも 1 つの透明基材 S、特にガラスで作られた基材を含み、前記コーティング B が誘電体からなる層又は積層体を含み、それによって各機能層 A が、2 つのコーティング B の間に配置されている、グレージングであって：

40

前記機能層 A の少なくとも 1 つが、 $(i)$  その上に配置された前記誘電体コーティング B と直接に接触しており、且つ  $(i i)$  その下に配置された前記誘電体コーティング B と、金属、随意に窒化物タイプの少なくとも可視光領域において吸収性の層 C を介して、接触していることを特徴とする、グレージング。

(実施態様 2)

$(i)$  それぞれの前記機能層 A が、その上に配置された前記誘電体コーティング B と直

50

接に接触しており、且つ

( i i ) それぞれの前記機能層 A が、その下に配置された前記誘電体コーティング B と、金属、随意に窒化物タイプの少なくとも可視光領域において吸収性の層 C を介して接触していること：

を特徴とする、実施態様 1 に記載のグレージング。

( 実施態様 3 )

それぞれの前記吸収層 C の厚さが、1 nm 又はそれ未満、特に 0.7 又は 0.6 又は 0.5 nm 又はそれ未満であることを特徴とする、実施態様 2 に記載のグレージング。

( 実施態様 4 )

n 2 であり、且つ前記吸収層 C の全体の厚さが、2.5 nm 又はそれ未満、特に 2 又は 1.8 又は 1.4 nm 又はそれ未満であることを特徴とする、実施態様 1 ~ 3 のいずれかに記載のグレージング。

( 実施態様 5 )

前記吸収層 C が、機能層 A とその下にあるコーティング B との間に配置されていることを特徴とする、実施態様 4 に記載のグレージング。

( 実施態様 6 )

基材から最も遠い層 C が、他の層 C よりも厚いことを特徴とする、実施態様 4 又は 5 に記載のグレージング。

( 実施態様 7 )

前記 1 又は複数の吸収層が、チタン、ニッケル、クロム、ニオブ、ジルコニウム又はこれらの金属の少なくとも 1 つを含む合金に基づくことを特徴とする、実施態様 1 ~ 6 のいずれかに記載のグレージング。

( 実施態様 8 )

それぞれの前記機能層 A が、銀又は銀合金、特に銀とパラジウム又はチタンとの合金に基づくことを特徴とする、実施態様 1 ~ 7 のいずれかに記載のグレージング。

( 実施態様 9 )

前記機能層 A のすぐ上にある少なくとも 1 つのコーティング B が、1 又は複数の金属酸化物に基づく層 D から始まっていることを特徴とする、実施態様 1 ~ 8 のいずれかに記載のグレージング。

( 実施態様 10 )

前記機能層 A のすぐ下にある少なくとも 1 つのコーティング B が、1 又は複数の金属酸化物に基づく層 D で終わっていることを特徴とする、実施態様 1 ~ 9 のいずれかに記載のグレージング。

( 実施態様 11 )

前記層 D 及び / 又は層 D が、酸化亜鉛、又は亜鉛と A 1 タイプのもう 1 つの金属との混合酸化物に基づくことを特徴とする、実施態様 9 又は実施態様 10 に記載のグレージング。

( 実施態様 12 )

前記 1 又は複数の金属酸化物に基づく層 D が、化学量論的に酸素が不足しているが、それより酸素が少ないと酸化物層が可視光領域において吸収性になる閾値に達しないようにして堆積されていることを特徴とする、実施態様 9 に記載のグレージング。

( 実施態様 13 )

前記 1 又は複数の金属酸化物に基づく層 D が、2 ~ 30 nm、好ましくは 5 ~ 10 nm の厚さを有することを特徴とする、実施態様 9 又は実施態様 12 に記載のグレージング。

( 実施態様 14 )

前記 1 又は複数の金属酸化物に基づく層 D が、6 ~ 15 nm の厚さを有することを特徴とする、実施態様 10 又は実施態様 11 に記載のグレージング。

( 実施態様 15 )

少なくとも ( n + 1 ) 番目のコーティング B が、拡散バリア層、特に酸素拡散バリア層、特に窒化ケイ素及び / 又は窒化アルミニウムに基づく拡散バリア層を含むことを特徴と

10

20

30

40

50

する、実施態様 1 ~ 14 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 16)

$n = 2$  であり、2つの層 A の間にあるコーティング B が、窒化ケイ素及び / 又は窒化アルミニウムタイプの  $0 \sim 70 \text{ nm}$  のバリア層を含めて  $50 \sim 90 \text{ nm}$  の厚さを有することを特徴とする、実施態様 1 ~ 15 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 17)

すべてのコーティング B が、窒化ケイ素及び / 又は窒化アルミニウムに基づく層を含むことを特徴とする、実施態様 15 又は 16 に記載のグレージング。

(実施態様 18)

前記積層体が下記の層の配列を含み：

$\text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO}$ 、

特に下記の完全な積層体のうちの 1 つであって：

$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4 / \text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4 / \text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Ti} / \text{Ag} / \text{ZnO} / \text{Si}_3\text{N}_4$

$\text{Si}_3\text{N}_4$  及び / 又は  $\text{ZnO}$  層が、Al 又はホウ素タイプの元素又は金属を、Si 又は Zn に対して小さな比率で含むことが可能であることを特徴とする、実施態様 1 ~ 17 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 19)

積層体を設けた後で、前記基材が、 $500$  を超える温度で曲げ、強化又は焼き鈍しタイプの熱処理を行われており、特に前記熱処理によってもたらされる平均の光透過率の変化  $T_{\perp}$  が最大で  $5\%$  であり、及び / 又は前記熱処理によってもたらされる反射における比色応答の平均変化  $E^*$  が最大で  $4$  であることを特徴とする、実施態様 1 ~ 18 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 20)

積層体を設けた後で、前記基材が、 $500$  を超える温度で曲げのための熱処理を行われており、曲げた後の外側反射による色が、青、緑又は青緑色であることを特徴とする、実施態様 1 ~ 19 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 21)

前記積層体が設けられたガラス基材を、少なくとも 1 つの熱可塑性ポリマーを介して別のガラス基材と組み合わせることによって、又は前記積層体が設けられたガラス基材を、少なくとも 1 つのエネルギー吸収性シートであって、随意に別の自己修復性ポリマー層と組み合わせられたシートと組み合わせることによって、非対称合わせグレージングの形に積層されていることを特徴とする、実施態様 1 ~ 20 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 22)

$60^\circ$  の入射角で、 $a^*(60^\circ) < 0$  及び  $b^*(60^\circ) < 0$  に対して、 $a^*(0^\circ) < 4$ 、 $b^*(0^\circ, 60^\circ) < 2$  によって特徴付けられる比色変化を有することを特徴とする、実施態様 1 ~ 21 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 23)

二重ガラスタイプの多重グレージングであることを特徴とする、実施態様 1 ~ 21 のいずれかに記載のグレージング。

(実施態様 24)

実施態様 1 ~ 22 に記載のグレージングの、自動車用グレージング、特にフロントガラス及びサイドウィンドー、特に日除け及び / 又は加熱及び / 又は着氷防止機能を有するものとしての応用。

10

20

30

40

---

フロントページの続き

- (72)発明者 ナドー, ニコラ  
フランス国, エフ - 9 4 2 5 0 ジャンティリー, アブニユ パストゥール, 6 3
- (72)発明者 ビレルト, ウルリッヒ  
ドイツ連邦共和国, 5 2 0 6 6 アーヒェン, シェルフィールシュトラッセ 3 2
- (72)発明者 シュット, ユルゲン  
ドイツ連邦共和国, 5 2 0 7 0 アーヒェン, トーマスホフシュトラッセ 1 7
- (72)発明者 ユ, リ - ミン  
ベルギー国, ベー - 5 0 0 0 ナムール, アブニユ デ クロワ デュ フ, 9

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 特開平09 - 314745 (JP, A)  
特開平10 - 217378 (JP, A)  
特開2001 - 328847 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C03C17/00-17/44  
B32B1/00-43/00