(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3998738号
(P3998738)
(45)発行日　平成19年10月31日(2007.10.31)　(24)登録日　平成19年8月17日(2007.8.17)

(51)Int.Cl.		F I		
B32B 9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A
B32B 15/04	(2006.01)	B32B	15/04	Z
C23C 14/08	(2006.01)	C23C	14/08	N
G02B 5/26	(2006.01)	G02B	5/26	
G02B 5/28	(2006.01)	G02B	5/28	

請求項の数 14　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平8-143249
(22)出願日　平成8年6月5日(1996.6.5)
(65)公開番号　特開平8-336928
(43)公開日　平成8年12月24日(1996.12.24)
審査請求日　平成15年4月17日(2003.4.17)
(31)優先権主張番号　19520843.9
(32)優先日　平成7年6月8日(1995.6.8)
(33)優先権主張国　ドイツ(DE)

(73)特許権者　502243538
アプライド・マテリアルズ・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コンパニー・コマンディートゲゼルシャフト
Ａｐｐｌｉｅｄ　Ｍａｔｅｒｉａｌｓ　ＧｍｂＨ　＆　Ｃｏ．ＫＧ
ドイツ連邦共和国　アルツェナウ　ジーメンスシュトラーセ　１００
Ｓｉｅｍｅｎｓｓｔｒａｓｓｅ　１００，Ｄ－６３７５５　Ａｌｚｅｎａｕ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100061815
弁理士　矢野　敏雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】半透明の材料からなる平板ならびにその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ａ）金属酸化物からなる第一層
ｂ）金属酸化物からなる第二層
ｃ）金属Ａｇ、Ｃｕのいずれか１つまたはその混合物からなる第三層
ｄ）金属層または金属酸化物層として設けられた第四層、および
ｅ）第一層に相当する材料からなる第五層
を有する層順序からなる、基板および基板の一方の側に構成された層系を有する、透明な材料からなる平板において、第二層が金属Ｚｎおよび／またはＴａのいずれか１つまたはその混合物からなる金属亜酸化物（不足化学量論的酸化物）からなり、１ｎｍ～４０ｎｍの厚さを有することを特徴とする透明な材料からなる平板。
【請求項２】
第一層または第一層と第五層または第五層が、SnO_2，In_2O_3，TiO_2，Bi_2O_3またはその混合酸化物から製造されることを特徴とする請求項１記載の平板。
【請求項３】
第一層または第一層と第五層または第五層が、SnO_2，In_2O_3，TiO_2，Bi_2O_3ないしはＭｇ－，またはＡｌ－，またはＰ－，またはＴｉ－，またはＹ－，またはＺｒ－，またはＴａの酸化物２０ａｔ．％までの含量を有するその混合酸化物、または周期表の原子番号５７～７１を有する元素の酸化物のいずれか１つ５ａｔ．％までの範囲からの含量を有する混合酸化物から製造されることを特徴とする請求項１記載の平板。

【請求項４】
第二層が５ｎｍの厚さを有することを特徴とする請求項１記載の平板。
【請求項５】
第三層と第四層との間に、請求項１記載の第二層に相当する付加的層が設けられていることを特徴とする請求項１記載の平板。
【請求項６】
基板として透明な無機のガラス板が利用されることを特徴とする請求項１記載の平板。
【請求項７】
基板として透明な有機のガラス板が利用されることを特徴とする請求項１記載の平板。
【請求項８】
基板として透明な有機のフィルムが利用されることを特徴とする請求項１記載の平板。
【請求項９】
陰極スパッタにより透明な基板を被覆することにより可視スペクトル領域に高い透過特性および熱放射に対し高い反射特性を有する平板を製造する方法において、
ａ）金属酸化物からなる第一層を設け、
ｂ）金属ＺｎおよびＴａまたはその混合物からなる金属亜酸化物（不足化学量論的酸化物）からなり、厚さ１ｎｍ～４０ｎｍを有する第二層を析離させ、
ｃ）金属Ａｇ、Ｃｕまたはその混合物からなる第三層を製造し、
ｄ）金属層または金属酸化物層として設けられた第四層を製造し、
ｅ）第一層に相当する材料からなる第五層を設けることを特徴とする可視スペクトル領域に高い透過特性および熱放射に対し高い反射特性を有する平板を製造する方法。
【請求項１０】
酸化物層を、希ガスおよび酸素（O_2）からなる反応性雰囲気中で設け、窒化物層を希ガスおよび窒素（N_2）からなる反応性雰囲気中で設け、酸化窒化物層をアルゴン（Ａｒ）、酸素（O_2）および窒素（N_2）を有する希ガスからなる反応性雰囲気中で設け、金属層を希ガスからなる中性雰囲気中で設けることを特徴とする請求項９記載の方法。
【請求項１１】
酸化物層を、SnO_2，Bi_2O_3およびIn_2O_3，ないしはその混合酸化物から製造することを特徴とする請求項９記載の方法。
【請求項１２】
酸化物層を、SnO_2，Bi_2O_3およびIn_2O_3，ないしはその２０ａｔ．％までのＭｇ－、またはＡｌ－、またはＰ－，またはＴｉ－，またはＹ－，またはＺｒ－，またはＴａの酸化物含量、または５ａｔ．％までの、周期表の原子番号５７～７１の元素の酸化物のいずれか１つの含量を有する混合酸化物から製造することを特徴とする請求項９記載の方法。
【請求項１３】
層を金属ターゲットからスパッタすることを特徴とする請求項９記載の方法。
【請求項１４】
群ＺｎＯ，SnO_2，Bi_2O_3，TiO_2およびIn_2O_3またはその混合酸化物からなる酸化物層を、金属または基体元素の金属合金からなるターゲットからスパッタすることを特徴とする請求項９記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、可視領域に高い透過特性および熱放射範囲に高い反射特性を有する半透明材料からなる平板（フィルムを包含する）ならびにその製造方法に関する。
【０００２】
【従来の技術】
この種の平板は、水分、殊に特定の濃度のＮａＣｌ－およびSO_2－水溶液に対して高い化学的安定性を有しなければならない。

【０００３】
さらに、本発明は陰極スパッタを用いる被覆によるこの種平板の製造に関する。
【０００４】
この種平板を有する窓は、殊に冬季に、熱が部屋から屋外に放射するのを阻止すべきである。この種の公知層系は、低放射率“Ｌｏｗ－ｅ”（ｌｏｗ　ｅｍｉｓｓｉｖｉｔｙ）と呼ばれる。
【０００５】
従来の低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）は、この系中で異なる性質および異なる課題を満足すべき異なるカテゴリーの層からなる：
ａ）高い導電層、しばしば非常に低い放射係数を有する金属、たとえばＡｇ，ＡｕまたはＣｕは本来の低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆であり、
ｂ）しかし金属層は可視領域に高い光反射を有するので、この金属層は付加的透明層を用いて反射防止される。透明層のもう１つの課題は、系の所望の色調および高い機械的および化学的安定性を保証することである。ｃ）薄い金属層を製造工程の間ならびに後に、腐食性環境雰囲気に対して保護し、隣の酸化物層の良好な付着強度を保証するために、この金属層（Ａｇ，Ａｕ，Ｃｕ）上に屡々金属または金属亜酸化物からなるいわゆるブロッカー層（遮断層、付着助剤層）が設けられる。
【０００６】
これらの課題を満足するために、慣例の低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆は次のように設けられた：

基板｜酸化物｜Ａｇ｜ブロッカー｜酸化物

その際基板は透明な無機または有機のガラス板または透明な有機フィルムであり、Ａｇは導電層であり、酸化物は反射防止層であり、ブロッカーはＡｇの保護層および酸化物層に対する付着助剤を形成する。
【０００７】
４ｍｍのガラス基板上の慣例の低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆の光透過率は８０～８６％である。かかる平板の熱透過は、低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆の放射率εに依存し、ここに簡単な式で記載することができる：
【０００８】
【化１】

$$\varepsilon \cong 0.0141 * R_{\square} ,$$

式　中　　$R_{\square} = \frac{\rho}{d}$　　であり　かつ

$R_{\square}$　　銀層の表面抵抗
d　　層厚、
ρ　　抵抗率。

【０００９】
上記の式は、値が０．２よりも小さい限り、薄い金属層の放射率を十分正確に記載する。公知の低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆に対するεは約０．１である。
【００１０】
放射率が小さければ小さいほど、被覆による輻射損はますます小さくなる。放射率は、比抵抗の低下によりまたは層厚の増加により抑圧することができる。層厚の増加につれて光の吸収が増加し、これが光透過の望ましくない減少を生じ、その際Ａｇ層の比抵抗の減少は放射率の減少のみならず、光透過の増加をも生じる。
【００１１】

薄層の比抵抗は次のように記載することができる：

$\rho = \rho_K + \rho_F + \rho_G$

式中

ρ_K　　無限厚さの単結晶層における抵抗率

ρ_F　　層面における電子散乱により惹起された抵抗率の部分

ρ_G　　個々の微結晶の粒界における電子散乱により惹起された抵抗率の部分

非常に厚い単結晶Ａｇ層の抵抗率ρ_Kは、金属の純度に依存する。少量の異種材料が既に、層抵抗を可成り増加しうる。これは、スパッタ法は銀層中へ原子が組み込まれないようなガス雰囲気中で操作されるべきであることを意味する。

【００１２】

薄層の抵抗率ρ_Fは、層面の粗さに依存する。銀が成長する下方の酸化物層は非常に平滑になることが重要である。それにより、この電子散乱部分を十分に減少することができる。

【００１３】

抵抗率ρ_Gは、微結晶の大きさおよび個々の微結晶の粒界の種類に依存する。微結晶が小さくかつ個々の微結晶の粒界が広くかつ厚いほど、電子散乱はますます大きくなる。銀微結晶の大きさは、基体表面を適当に準備する事によって調節することができる。銀の下方にある酸化物は、Ａｇの成長を促進し、これにより大きい微結晶が生じる。さらに、酸化物元素は銀層中へ拡散してはならない。異種原子は層中へ主として粒界を通って拡散し、これが層の厚化、それとともに電子散乱の増加を生じる。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆における銀層の導電率を高め、それにより絶縁ガラスの良好な熱絶縁を達成することである。この改善は、全被覆の光の透過、機械的および化学的安定性を喪失することなく可能であるべきである。

【００１５】

【課題を解決するための手段】

この課題は、本発明により、銀層の下方に、非常に平滑な表面を保証し、その原子が銀中に殆どまたは全く拡散しない付加的な薄層が組み込まれていることによって解決される。このため付加的層の材料は、銀成長が促進されるように選択されている。こうして、銀層の導電率は３０％まで増加する。適当な層材料としては、金属Ｚｎ，Ｔａの不足化学量論的量の酸化物およびその混合物が使用される。

本発明は、ａ）金属酸化物からなる第一層

ｂ）金属酸化物からなる第二層

ｃ）金属Ａｇ、Ｃｕのいずれか１つまたはその混合物からなる第三層

ｄ）金属層または金属酸化物層として設けられた第四層、および

ｅ）第一層に相当する材料からなる第五層

を有する層順序からなる、基板および基板の一方の側に構成された層系を有する、透明な材料からなる平板に関し、第二層が金属Ｚｎおよび／またはＴａのいずれか１つまたはその混合物からなる金属亜酸化物（不足化学量論的酸化物）からなり、１ｎｍ～４０ｎｍの厚さを有することを特徴とする。

第一層または第一層と第五層または第五層が、SnO_2，In_2O_3，TiO_2，Bi_2O_3またはその混合酸化物から製造される。

または第一層または第一層と第五層または第五層が、SnO_2，In_2O_3，TiO_2，Bi_2O_3ないしはＭｇ－，またはＡｌ－，またはＰ－，またはＴｉ－，またはＹ－，またはＺｒ－，またはＴａの酸化物２０ａｔ．％までの含量を有するその混合酸化物、または周期表の原子番号５７～７１を有する元素の酸化物のいずれか１つ５ａｔ．％までの範囲からの含量を有する混合酸化物から製造される。

第二層が５ｎｍの厚さを有する。

第三層と第四層との間に、第二層に相当する付加的層が設けられている。

基板として透明な無機または有機のガラス板が利用される。
または基板として透明な有機のフィルムが利用される。
本発明は更に、陰極スパッタにより透明な基板を被覆することにより可視スペクトル領域に高い透過特性および熱放射に対し高い反射特性を有する平板を製造する方法であり、
ａ）金属酸化物からなる第一層を設け、
ｂ）金属Ｚｎおよび／またはＴａまたはその混合物からなる金属亜酸化物（不足化学量論的酸化物）からなり、厚さ１ｎｍ～４０ｎｍを有する第二層を析離させ、
ｃ）金属Ａｇ、Ｃｕまたはその混合物からなる第三層を製造し、
ｄ）金属層または金属酸化物層として設けられた第四層を製造し、
ｅ）第一層に相当する材料からなる第五層を設けることを特徴とする。
酸化物層を、希ガスおよび酸素（O_2）からなる反応性雰囲気中で設け、窒化物層を希ガスおよび窒素（N_2）からなる反応性雰囲気中で設け、酸化窒化物層をアルゴン（Ａｒ）、酸素（O_2）および窒素（N_2）を有する希ガスからなる反応性雰囲気中で設け、金属層を希ガスからなる中性雰囲気中で設ける。
または酸化物層を、SnO_2，Bi_2O_3およびIn_2O_3，ないしはその混合酸化物から製造する。
または酸化物層を、SnO_2，Bi_2O_3およびIn_2O_3，ないしはその２０ａｔ．％までのＭｇ－、またはＡｌ－、またはＰ－，またはＴｉ－，またはＹ－，またはＺｒ－，またはＴａの酸化物含量、または５ａｔ．％までの、周期表の原子番号５７～７１の元素の酸化物のいずれか１つの含量を有する混合酸化物から製造する。
層を金属ターゲットからスパッタする。
更に、群ＺｎＯ，SnO_2，Bi_2O_3，TiO_2およびIn_2O_3またはその混合酸化物からなる酸化物層を、金属または基体元素の金属合金からなるターゲットからスパッタする。

【００１６】

本発明による層系は次のように構成されている：

基板｜酸化物｜TaO_x｜Ａｇ｜ブロッカー｜酸化物　　（１）
基板｜酸化物｜ZnO_x｜Ａｇ｜ブロッカー｜酸化物　　（２）
基板｜酸化物｜$ZnTaO_x$｜Ａｇ｜ブロッカー｜酸化物　（３）
基板｜酸化物｜ZnO_x｜Ａｇ｜ブロッカー｜酸化物｜ZnO_x｜Ａｇ｜ブロッカー｜酸化物　（４）

例１～３における個々の層の厚さは次の通りである：第一酸化物層　約４０ｎｍ、第二層　約４ｎｍ、Ａｇ層　約６ｎｍ、ブロッカー層　約１．５ｎｍ、および　最後の酸化物層　約３８ｎｍ.
系（４）は、２つのＡｇ層を含有する。第二のＡｇ層で、層パッケージの導電率は約２倍増加する。

【００１７】

意外にも、かかる薄い不足化学量論的ZnO_x－，TaO_x－または$ZnTaO_x$層はＡｇ導電率を著しく高めることができ、付加的にＡｇと酸化物層との間の非常に良好な付着媒体を形成することが判明した。系の機械的および化学的安定性は、銀層上のブロッカーによって保証されている。

【００１８】

本発明による平板は、殊に有利には、層を真空中でマグネトロン陰極スパッタを用いて設けることによって製造することができる。この方法は、連続装置を使用する場合にとくに経済的に大きいガラス板の被覆を可能にする。金属層は、酸素不含雰囲気中でのスパッタによって設けられる。酸化物層および本発明による不足化学量論的Ｚｎ－，Ｔａ－酸化物またはその合金の酸化物は、有利に酸素含有雰囲気中での金属または合金ターゲットの反応性マグネトロン陰極スパッタによって実施することができる。

【００１９】

詳細および特徴は請求項から明らかである。

【００２０】
本発明による平板は、下記に記載した実施例により製造することができる。
【００２１】
【実施例】
実施例を特徴づけるパラメーターである表面抵抗および、透過および反射の合計は、平板上に設けられた層厚の関数として図１～３に図示されている。
【００２２】
例Ｉ（表Ｉ）によるスパッタ装置中で、サイズ５０×５０ｍｍで厚さ２ｍｍのフロートガラス板上に下記の層を設けた：
－圧力$3^{*}10$ｍバールでアルゴン－酸素雰囲気中での、Ａｌ４ａｔ．％を有するＢｉＡｌターゲットの反応性スパッタによる厚さ約２２ｎｍの$BiAlO_x$層、
－圧力$3^{*}10^{-3}$ｍバールでアルゴン雰囲気中でのＡｇターゲットのスパッタによる厚さ１２ｎｍのＡｇ層、
－圧力$3^{*}10^{-3}$ｍバールでアルゴン－酸素雰囲気中でのＴｉターゲットのスパッタによる厚さ２ｎｍの不足化学量論的TiO_x層、
－圧力$3^{*}10^{-3}$ｍバールでアルゴン－酸素雰囲気中での、Ｍｇ１０ａｔ．％を有するＳｎＭｇターゲットの反応性スパッタによる厚さ約３８ｎｍの$SnMgO_2$層。
【００２３】
例２～６（表Ｉ）においては、その都度第二層－ZnO_x－の厚さだけを変えた。
【００２４】
製造された層系の個々の層厚および測定された光透過、反射および表面抵抗の正確な値は、表Ｉに認められる。
【００２５】
図１には、製造された層系の測定された表面抵抗が、ZnO_xの厚さの関数として図示されている。ZnO_xの厚さが約４ｎｍにまで増加するにつれてＡｇ層の抵抗が低下し、次いで一定にとどまることが認められる。測定されたＡｇ導電率の増加率は３０％よりも大きい。
【００２６】
表ＩＩには、３組の低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）被覆が示されている。１つの組に属する試料は、一方がZnO_x層を有し、他方がかかる層を有しないことによって相違するにすぎない。薄いZnO_x層は導電率を高めるだけでなく、光学的性質をも改善することが認められる。これは、Ｔｙ＋Ｒｙの和においてことに明瞭である。この値は、ZnO_x層を有するこれらの試料に対しては常に高い。相違は、Ａｇ層の導電率の増加につれて増加する。透過値および反射値は、個々の層系が光学性質に対し最適化されていなかったので、互いに明白に比較できない。この場合には、評価にとりＴｙ＋Ｒｙの和だけが重要である。
【００２７】
【表１】

表 I

No	BiAl-酸化物 (nm)	ZnO_x (nm)	Ag (nm)	TiO_x (nm)	SnMg-酸化物 (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)
1	22	-	12	2	38	6,0	82,2	7,1	89,3
2	22	1	12	2	38	5,0	82,8	6,3	89,1
3	22	2	12	2	38	4,5	83,8	6,2	90,0
4	22	3	12	2	38	4,0	83,8	6,2	90,0
5	22	4	12	2	38	3,9	84,8	6,5	91,3
6	22	5	12	2	38	3,9	85,3	5,6	91,0
7	22	6	12	2	38	3,8	85,0	5,6	91,0

【００２８】
【表２】

表 II

No	BiAl-酸化物 (nm)	ZnO_x (nm)	Ag (nm)	TiO_x (nm)	SnMg-酸化物 (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)
1	22	-	12	2	38	6,0	82,2	7,1	89,3
7	22	6	12	2	38	3,8	85,0	5,6	91,0
8	22	-	13	2	38	5,4	82,7	5,4	88,1
9	22	6	13	2	38	3,5	83,5	6,1	89,7
10	22	-	14	2	38	4,5	82,3	4,3	86,6
11	22	6	14	2	38	3,2	83,0	6,5	89,5

【００２９】
表ＩＩＩには、双方の反射防止層に対しＳｎＭｇ酸化物が利用された低放射率（Ｌｏｗ－ｅ）系が示されている。この場合にも、ZnO_xを有する層は明らかに高い導電率および高いＴｙ＋Ｒｙの和を有する。
【００３０】
【表３】

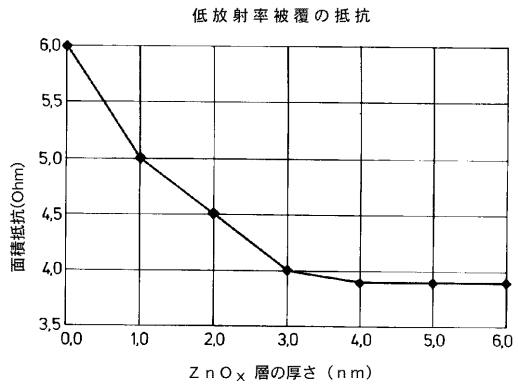
表 III

No	BiAl-酸化物 (nm)	ZnO_x (nm)	Ag (nm)	TiO_x (nm)	SnMg-酸化物 (nm)	R (Ω)	Ty (%)	Ry (%)	Ty+Ry (%)
12	40	-	90	2	42	8,0	83,6	3,7	87,3
14	40	6	90	2	42	6,4	84,5	4,5	89,0

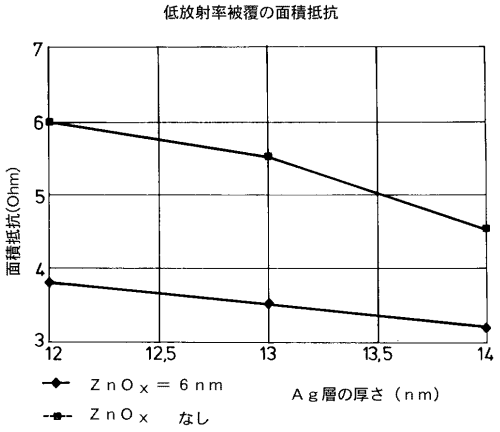
【図面の簡単な説明】

【図１】Ｌｏｗ－ｅ被覆の抵抗を示す、ZnO_x層の厚さ／面積抵抗線図
【図２】Ｌｏｗ－ｅ被覆の面積抵抗を示す、酸化亜鉛層の有無におけるＡｇ層の厚さ／面積抵抗線図
【図３】Ｌｏｗ－ｅ被覆の透過および反射の和を示す、酸化亜鉛層の有無におけるＡｇ層の厚さ／透過＋反射線図

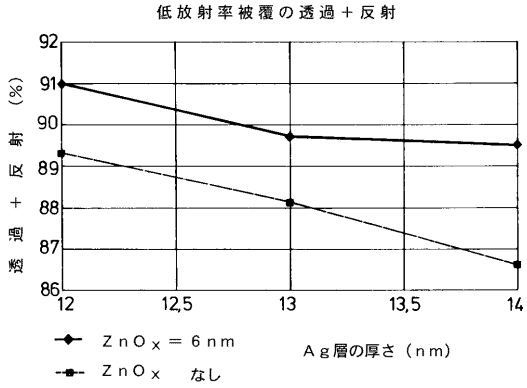
【図１】



【図２】



【図３】


低放射率被覆の透過＋反射
透過＋反射（%）
92
91
90
89
88
87
86
12
12,5
13
13,5
14
ZnOx＝6nm
ZnOx　なし
Ag層の厚さ（nm）

フロントページの続き

(74)代理人 100094798
弁理士 山崎 利臣
(74)代理人 100099483
弁理士 久野 琢也
(74)代理人 100114890
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
(72)発明者 アントン ツメルティ
ドイツ連邦共和国 ヘスバッハ バーンホーフシュトラーセ ３９
(72)発明者 ヨアヒム スチルボフスキー
ドイツ連邦共和国 ゴルトバッハ リングオーフェンシュトラーセ ５
(72)発明者 クリストフ ブラーツ
ドイツ連邦共和国 ハインシュタット レッシングシュトラーセ ４７

審査官 深草 祐一

(56)参考文献 特開平０２－２８９４４９（ＪＰ，Ａ）
西独国特許出願公開第４２１１３６３（ＤＥ，Ａ）
特開平０５－２２１６９２（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０８７５３３（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２１６９４４（ＪＰ，Ａ）
特開昭６２－２３５２３２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
B32B 1/00-43/00
C03C 15/00-23/0
C23C 14/00-14/58