

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4287963号
(P4287963)

(45) 発行日 平成21年7月1日(2009.7.1)

(24) 登録日 平成21年4月3日(2009.4.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 3 C 17/34 (2006.01)

C O 3 C 17/34

Z

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平11-305417
 (22) 出願日 平成11年10月27日(1999.10.27)
 (65) 公開番号 特開2000-143297(P2000-143297A)
 (43) 公開日 平成12年5月23日(2000.5.23)
 審査請求日 平成16年6月21日(2004.6.21)
 (31) 優先権主張番号 19850023.8
 (32) 優先日 平成10年10月30日(1998.10.30)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

前置審査

(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 G
 mbH & Co. KG
 ドイツ連邦共和国 アルツェナウ ジーメ
 ンスシュトラッセ 100
 Siemensstrasse 100,
 D-63755 Alzenau, G
 ermany
 (74) 代理人 100061815
 弁理士 矢野 敏雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱を遮断する層

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下方および上方のブロック層から包囲された少なくとも1つの貴金属層を有する、湾曲したおよび/または硬化したガラス板用の熱を遮断する層において、貴金属層中に厚さ0.1~2.0nmを有する、不足する(化学量論より低い量の)酸素を有するNiCrO_x層が埋め込まれており、貴金属層が銀層であり、かつ銀層が3%未満の酸素含量を有することを特徴とする熱を遮断する層。

【請求項 2】

貴金属層を包囲するブロック層が不足する酸素を有するNiCrO_xまたは不足する酸素を有するNiCrO_xおよびTiO₂から形成されている請求項1記載の層。

【請求項 3】

銀層の電気抵抗がスパッタリングにおけるプロセスガスに酸素を添加しながら純粋銀層の電気抵抗値より10%より多く上昇しないように調整される請求項1または2記載の層。

【請求項 4】

ガラス板から外側に向かって以下の層：
 厚さ16nmを有するTiO₂からなる層、
 厚さ6nmを有するNiCrO_xからなる層、
 厚さ6nmを有するTiO₂からなる層、
 埋め込まれた厚さ1nmを有するNiCrO_xを有するAgからなる層、

10

20

厚さ4.5nmを有するNiCrO_xからなる層、
厚さ50nmを有するSi₃N₄からなる層
を有する請求項1記載の層。

【請求項5】

ブロック層と貴金属層の間にそれぞれ1つの光の散乱を抑えるTiO₂層が配置されている請求項1記載の層。

【請求項6】

ガラス板から外側に以下の層：

厚さ16nmを有するTiO₂からなる層、
厚さ6nmを有するNiCrO_xからなる層、
厚さ6nmを有するTiO₂からなる層、
厚さ8nmを有するAgO_xからなる層、
厚さ2nmを有するNiCrO_xからなる層、
厚さ8nmを有するAgO_xからなる層、
厚さ4nmを有するNiCrO_xからなる層、
厚さ50nmを有するSi₃N₄からなる層
を有する請求項1記載の層。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

20

本発明は、下方および上方のブロック層から包囲された少なくとも1つの貴金属層を有する湾曲したおよび/または硬化したガラス板用の熱を遮断する層系に関する。

【0002】

【従来の技術】

この種の適用において平らなガラス板、すなわち平板ガラスに層系を被覆する。引き続き被覆した平板ガラスを短時間その軟化温度より低い温度に加熱し、衝撃的冷却により硬化する。加熱と急冷の間にガラス板を曲げる。

【0003】

層系の被覆の後にガラス板を曲げおよび/または硬化することにより熱を反射する層系は公知である。熱を反射するために、一般に1個以上の貴金属層、例えば銀がその良好な選択的反射能力によりすでに少ない層厚で使用される。

30

【0004】

更に光学的特性を改良するために、銀層の上方および下方に屈折率の高い誘電層を配置することが周知である。例えば金属酸化物層を銀に被覆し、被覆したガラス基板を曲げおよび/または硬化し、それと結合して加熱する際に、銀層の酸化および銀の金属酸化物層への拡散を生じる。酸化は、一方では金属酸化物層の反応性被覆の際に浸入した酸素が銀と反応することにより、他方では被覆したガラス板を加熱する際に金属酸化物層の酸素が活性化され、同様に銀と結合することにより引き起こされる。付加的に銀の拡散が増加し、これにより銀層の厚さが減少する。酸化および拡散により、被覆したガラス板の反射能力が低下する。

40

【0005】

誘電層、中間層および少なくとも1つの貴金属層からなる湾曲したおよび/または硬化したガラス板用の層系は公知であり(ドイツ特許第19632788号明細書)、その際平らなガラス板に、誘電層、金属中間層、銀層、他の金属中間層、およびこの層系に続く誘電層が重なり合って噴霧被覆され、金属中間層はAlMgMn合金から構成される。

【0006】

更に銀金属を含有し、厚さ50~300nmを有し、赤外線波を反射する層Dを支持する透明な薄板状構造を有する基板層A、および層AおよびDの間の高い屈折率を有する透明な薄い層B₁、および/または層Dに対する高い屈折率を有する透明な薄い層B₂、および選択的に層B₂(存在する場合)または層D上の透明な被覆層Eからなる選択的光透過性を

50

有する多層構造が公知であり（欧州特許第0035906号明細書）、その際Ti、Zr、In、Si、C、CoおよびNiから選択される物質から構成される、厚さ3～100を有する層Cが層D上に層Dに接触してその接触面が層Aの側に向かって位置する。

【0007】

曇りを引き起こす物質の存在で曇りやすい金属層および金属層よりもガラス板表面から更に離れている別の遮断層を有する透明な被膜を有するガラス板が公知であり（欧州特許第0304234号明細書）、その際遮断層は、金属Me2の酸化物の層の間に配置されている金属Me1の酸化物からなる層を含めて多数の金属酸化物層を有し、その際Me1はチタン、ジルコニウムまたはハフニウムまたはこれらの混合物であり、Me2は亜鉛、スズ、インジウムまたはビスマスまたはこれらの混合物である。

10

【0008】

最後に、ガラスから外側に向かって以下の層：

厚さ300～550を有するSi₃N₄からなる層、

厚さ約7以下を有するニッケルまたはニッケルクロムからなる層、

厚さ約70～130を有する銀からなる層、

厚さ約7以下を有するニッケルまたはニッケルクロムからなる層、および

厚さ700～1100を有するSi₃N₄からなる層、

厚さ約7以下を有するニッケルまたはニッケルクロムからなる層、

厚さ約70～90を有する銀からなる層、

厚さ約7以下を有するニッケルまたはニッケルクロムからなる層、および

20

厚さ350～700を有するSi₃N₄からなる層、

からなる系を有する、ガラス基板を備えた、噴霧により被覆したガラス製品が公知である（欧州特許第0722913号明細書）。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、層パケットの光学的特性を顕著に変化せずにガラス基板の熱処理および曲げを可能にする、冒頭に記載の形式の層パケットを提供することである。特に熱処理後に曇り（拡散した散乱）が0.5より少ないべきである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

30

前記課題は、本発明により、貴金属層中に厚さ0.1～2.0nmを有する、不足する（化学量論より低い量の）酸素を有する（unteroxidische）NiCrO_x層が埋め込まれていることにより解決される。

【0011】

有利には貴金属層を包囲するブロック層は、不足する酸素を有するNiCrO_xまたは不足する酸素を有するNiCrO_xおよびTiO₂から形成される。

【0012】

貴金属層として銀層を選択することが有利であり、その際この銀層は、有利には、少ない酸素割合を有して噴霧被覆され、この割合はカソード出力が1.5kWの場合に0～10sccmである。

40

【0013】

ツインマグ（TwinMag、ガス放電のカソードおよびアノードが交互に存在するように2個のカソードが交流電圧に接続されている装置）を用いて製造される層（例えばSi₃N₄、TiO₂）は、スパッタリング（噴霧被覆）中の強いイオン衝撃によりきわめて緻密であり、きわめて高い密度を有し、きわめて硬く、機械的および化学的にきわめて安定である。該層は高い密度により異種原子（酸素、硫黄等）に対するきわめて有効な拡散バリアーである。更にツインマグ技術は滑らかな表面を有する層の製造を可能にする。この作用はその上に被覆されたAg層の電気特性を著しく改良する。これらのすべての特性は、熱処理可能なまたは曲げ可能な層系の製造の際に所望される。

【0014】

50

【実施例】

4個のカソード、金属のSiターゲットを有するツインマグカソード、Tiターゲットを有するツインマグカソード、Agターゲットを有するDCマグネトロン、およびNiCrターゲットを有するDCマグネトロンの有する真空装置中で、以下の層系：

1. ガラス / TiO_2 / $NiCrO_x$ / TiO_2 / AgO_x / $NiCrO_x$ / AgO_x / $NiCrO_x$ / Si_3N_4
2. ガラス / TiO_2 / $NiCrO_x$ / AgO_x / $NiCrO_x$ / AgO_x / $NiCrO_x$ / Si_3N_4
3. ガラス / TiO_2 / $NiCrO_x$ / TiO_2 / AgO_x / $NiCrO_x$ / Si_3N_4
4. ガラス / TiO_2 / ZnO / Ag / $NiCrO_x$ / Si_3N_4

10

を製造した。

【0015】

TiO_2 をTiターゲットを用いて O_2 およびArの反応性雰囲気中でスパッタリングした。

【0016】

この工程をカソード特性の金属モードで実施した。

【0017】

Si_3N_4 をSiターゲットを用いて N_2 およびArの反応性雰囲気中でスパッタリングした。

【0018】

20

$NiCrO_x$ をNiCrターゲットを用いて O_2 およびArの反応性雰囲気中でスパッタリングした。この工程をカソード特性の金属モードで実施した。カソードがきわめて密に移行領域で燃焼するように酸素の量を決定した。

【0019】

Agターゲットを O_2 およびArの反応性雰囲気中でスパッタリングした。Ag層の抵抗が10%より多く上昇しないように酸素の量を選択した。

【0020】

第2の層系において第2の TiO_2 層を省いた。これにより TiO_2 ブロック層の作用が示された。この層の課題は、熱処理後の系の光の散乱を抑えることである。

【0021】

30

他の比較としてAg層を分配しない第3の層系を製造した。この場合にAg層の厚さは第1の系のAg層の合計に等しい。

【0022】

他の実験として標準的なLow-e-被覆である第4の層系をスパッタリングした。

【0023】

この層系を、700の温度に6分までさらした。

【0024】

試験した層系で熱処理する前および後に以下の測定を行った。

【0025】

1. 光の透過率 T_y (T_y = 目の感受性 約550nmを考慮した透過率) および反射率 R_y (R_y = 反射率)
2. 反射での色座標 (ガラス面) a^* および b^*
3. 表面抵抗
4. ウォッシュテスト (エリクセン試験)
5. 曇り (拡散した散乱)

40

結果を表1および表IIに記載する。

【0026】

【表1】

表 I

層	厚さ (nm) 系 1	厚さ (nm) 系 2	厚さ (nm) 系 3	厚さ (nm) 系 4
ガラス	4 mm	4 mm	4 mm	4 mm
TiO ₂	16 nm	22 nm	16 nm	22 nm
NiCrO _x	6	6	6	
TiO ₂	6		6	
ZnO				6
Ag				16
AgO _x	8	8	16	
NiCrO _x	1	1		
AgO _x	8	8		
NiCrO _x	4.5	4.5	4.5	2
Si ₃ N ₄	52	52	52	52

【 0 0 2 7 】

【表 2】

表 II

層	系 1		系 2		系 3		系 4	
熱処理	前	後	前	後	前	後	前	後
T _y (%)	78	80	77	80	80	82	81	85
R _y (%)	11.5	12	11.5	12.1	11.2	11.5	11.0	12.5
a*	0.2	1.0	0.1	0.2	0.2	1.5	-1.0	2.0
b*	-3.0	-4.7	-3.4	-6.2	-3.0	-4.7	-3.0	-4.9
R (Ohm)	4.8	3.8	4.8	3.5	3.7	2.5	4.0	6.0
曇り (%)	0.2	0.25	0.2	0.75	0.2	0.35	0.2	2.0
ウォッシュ テスト	極めて よい	極めて よい	極めて よい	極めて よい	極めて よい	不良		

【 0 0 2 8 】

前記表に示される層系 1 においては下方の層および上方の層は従来の L o w - e - 層の機能を有する。これらの層は、酸素または他の原子が銀層に拡散することを回避するために、きわめて密でなければならない。

【 0 0 2 9 】

上方および下方の N i C r ブロック層は層系の所望の温度安定性を配慮する。これらは有利にはカソード特性の金属モードで、酸化物モードへの移行領域にできるだけ近くでスパッタリングする。2つの A g 層の間の N i C r ブロック層は熱処理後に耐ふきとり性を生じる。その耐久性は厚さおよび酸化の程度に依存する。ブロック層が厚いほど層パケットは機械的に反応しにくい。

【 0 0 3 0 】

第 2 の T i O₂ 層は、被覆した基板を熱処理後に曇りもしくは光の散乱を減少する。正確に測定した銀層中の酸素の割合は層パケットの温度安定性および機械的抵抗力を生じる。

酸素割合の上限は銀層の安定性を決定し、3 %未満であるべきである。

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 100110593
弁理士 杉本 博司
- (74)代理人 100128679
弁理士 星 公弘
- (74)代理人 100135633
弁理士 二宮 浩康
- (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 ヨアヒム スチルボウスキー
ドイツ連邦共和国 ゴルトバッハ リンゴーフェンシュトラッセ 5
- (72)発明者 マンフレート ルスケ
ドイツ連邦共和国 ハーナウ ヴァインガルテンシュトラッセ 3
- (72)発明者 アントン ツメルティ
ドイツ連邦共和国 ヘースバッハ バーンシュトラッセ 39

審査官 佐藤 健史

- (56)参考文献 特開平07-149545(JP,A)
特開平06-171984(JP,A)
特開平08-239245(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C 15/00-23/00