

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7476898号
(P7476898)

(45)発行日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(24)登録日 令和6年4月22日(2024.4.22)

(51)国際特許分類	F I
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
C 0 3 C 27/06 (2006.01)	C 0 3 C 27/06 1 0 1 H
C 2 3 C 14/34 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 B
C 2 3 C 14/06 (2006.01)	C 2 3 C 14/34 U
請求項の数 8 (全22頁) 最終頁に続く	

(21)出願番号 特願2021-533928(P2021-533928)	(73)特許権者 000000044 A G C 株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
(86)(22)出願日 令和2年7月8日(2020.7.8)	
(86)国際出願番号 PCT/JP2020/026729	(74)代理人 100107766 弁理士 伊東 忠重
(87)国際公開番号 WO2021/014977	(74)代理人 100070150 弁理士 伊東 忠彦
(87)国際公開日 令和3年1月28日(2021.1.28)	
審査請求日 令和5年2月7日(2023.2.7)	(72)発明者 瀧 駿也 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 A G C 株式会社内
(31)優先権主張番号 特願2019-137115(P2019-137115)	(72)発明者 岡田 奈緒子 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 A G C 株式会社内
(32)優先日 令和1年7月25日(2019.7.25)	(72)発明者 滝本 康幸 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 最終頁に続く
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

(54)【発明の名称】 積層体および積層体の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

積層体であって、
第 1 の表面を有する透明基板と、
前記透明基板の前記第 1 の表面に設置された積層膜と、
を有し、
前記積層膜は、
前記第 1 の表面に近い順に、
窒化ケイ素を含む誘電体層、
前記誘電体層の上に配置された、1 または 2 以上の膜で構成されたバリア層、
前記バリア層の上に配置された銀含有金属層、
を有し、
前記バリア層は、0 . 1 n m ~ 1 0 n m の範囲の厚さを有し、
前記バリア層の各膜は、材料 A を有し、該材料 A の結晶構造は、格子定数が 3 . 5 ~ 4 . 2 である面心立方構造、格子定数が 2 . 6 ~ 3 . 3 である六方最密構造、格子定数が 2 . 9 ~ 3 . 2 である体心立方構造、または格子定数が 2 . 9 ~ 4 . 4 である正方晶であり、
前記銀含有金属層は、7 n m ~ 2 5 n m の範囲の厚さを有し、
以下の (1) 式

【数 1】

$$P = \frac{\text{Max I} [I_s(111), I_s(200), I_s(220), I_s(311)]}{\text{Max II} [I_s(111), I_s(200), I_s(220), I_s(311)]} \quad (1) \text{式}$$

で表される前記銀含有金属層の配向指数 P は、4.5 ~ 20 の範囲である、積層体： 10

ここで、Max I [a, b, c, d] は、要素 a ~ d のうちの最も大きな値を表し、Max II [a, b, c, d] は、要素 a ~ d のうちの二番目に大きな値を表す。

【請求項 2】

前記配向指数 P は、7 ~ 15 の範囲である、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記材料 A は、AlN、ZnO、Ni、Cr、および NiCr_x ($x = 0.1 \sim 0.5$) からなる群から選定された少なくとも一つを含む、請求項 1 または 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

前記バリア層の厚さは、0.1 nm ~ 3.5 nm の範囲である、請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の積層体。 20

【請求項 5】

さらに、前記銀含有金属層の上部に第 2 の誘電体層を有し、
該第 2 の誘電体層は、一般式が $\text{Si}_x\text{Al}_y\text{N}_z\text{O}_w$ で表される化合物を有し、
ここで、 $0 < y / (x + y) < 0.5$ 、 $0 < w < z$ 、 $0.8 < z / (x + y) < 1.5$ 、
および $0 < w / (x + y) < 0.2$ である、請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の積層体。

【請求項 6】

前記銀含有金属層と前記第 2 の誘電体層の間に、第 2 のバリア層を有する、請求項 5 に記載の積層体。

【請求項 7】 30

相互に平行に配置された第 1 および第 2 のガラス部材を有する複層ガラスであって、
前記第 1 および第 2 のガラス部材の少なくとも一方は、請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の積層体で構成される、複層ガラス。

【請求項 8】

積層体の製造方法であって、
窒素を含む放電ガス中において、所定の電力密度でのスパッタリング法により、第 1 の表面を有する透明基板の上に、窒化ケイ素を含む誘電体層を形成するステップであって、
前記放電ガス中の窒素の含有量は、85 体積% ~ 100 体積% であり、
前記所定の電力密度は、プレーナターゲットの場合、 $36 \text{ kW/m}^2 \sim 70 \text{ kW/m}^2$ であり、シリンドリカルターゲットの場合、 $128 \text{ kW/m}^2 \sim 363 \text{ kW/m}^2$ である、ステップと、 40

スパッタリング法により、前記誘電体層の上に、1 または 2 以上の膜で構成されたバリア層を形成するステップであって、

前記バリア層は、0.1 nm ~ 10 nm の範囲の厚さを有し、前記バリア層の各膜は、化合物 A を有し、該化合物 A の結晶構造は、格子定数が 3.5 ~ 4.2 である面心立方構造、格子定数が 2.6 ~ 3.3 である六方最密構造、格子定数が 2.9 ~ 3.2 である体心立方構造、または格子定数が 2.9 ~ 4.4 である正方晶である、ステップと、

スパッタリング法により、前記バリア層の上に、7 nm ~ 25 nm の範囲の厚さを有し、銀を含む金属層を形成するステップと、

を有する、積層体の製造方法。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体および積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年の省エネルギー意識の高まりから、建物の窓ガラス等において、遮熱ガラスを適用する例が増えている。

【0003】

遮熱ガラスは、熱線反射ガラスとも呼ばれ、例えば、ガラス基板の表面に、銀層を含む積層膜を設置することにより構成される（例えば特許文献1）。

10

【0004】

そのような遮熱ガラスを窓ガラスに適用した場合、室外から遮熱ガラスに照射される熱線は、積層膜で反射される。このため、熱線が室内に入射されることが抑制され、窓ガラスの遮熱性を高めることができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【文献】国際公開第2016/060082号

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

最近、例えば、建物の窓ガラスなどにおいて、低いシート抵抗値を有する上、良好な遮熱性と、可視光に対する高い透過性（以下、単に「透過性」と称する）とを兼ね備えた遮熱ガラスが要望されるようになってきている。

【0007】

しかしながら、遮熱ガラスにおいて、遮熱性と透過性は、しばしば、相互にトレードオフの関係にある場合があり、両者を両立することが難しい場合がある。

【0008】

例えば、遮熱ガラスの遮熱性に関しては、積層膜に含まれる銀層の厚さを厚くすることにより、ある程度改善することができる。しかしながら、そのような銀層を厚くする構成では、銀層、さらには遮熱ガラス全体としての透過性が低下してしまうという問題がある。

30

【0009】

本発明は、このような背景に鑑みなされたものであり、本発明では、低いシート抵抗値を有する上、良好な遮熱性と高い透過性を兼ね備えた積層体、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明では、積層体であって、

第1の表面を有する透明基板と、

前記透明基板の前記第1の表面に設置された積層膜と、

を有し、

前記積層膜は、

前記第1の表面に近い順に、

窒化ケイ素を含む誘電体層、

前記誘電体層の上に配置された、1または2以上の膜で構成されたバリア層、

前記バリア層の上に配置された銀含有金属層、

を有し、

前記バリア層は、0.1nm～10nmの範囲の厚さを有し、

前記バリア層の各膜は、材料Aを有し、該材料Aの結晶構造は、格子定数が3.5～4

40

50

・ 2 である面心立方構造、格子定数が 2 . 6 ~ 3 . 3 である六方最密構造、格子定数が 2 . 9 ~ 3 . 2 である体心立方構造、または格子定数が 2 . 9 ~ 4 . 4 である正方晶であり、前記銀含有金属層は、7 nm ~ 25 nm の範囲の厚さを有し、以下の (1) 式

【 0 0 1 1 】

【 数 1 】

$$P = \frac{\text{Max I} [I_s(111), I_s(200), I_s(220), I_s(311)]}{\text{Max II} [I_s(111), I_s(200), I_s(220), I_s(311)]} \quad (1) \text{式}$$

10

で表される前記銀含有金属層の配向指数 P は、4 . 5 ~ 2 0 の範囲である、積層体が提供される。

【 0 0 1 2 】

ここで、Max I [a , b , c , d] は、要素 a ~ d のうちの最も大きな値を表し、Max II [a , b , c , d] は、要素 a ~ d のうちの二番目に大きな値を表す。

20

【 0 0 1 3 】

また、本発明では、積層体の製造方法であって、

窒素を含む放電ガス中において、所定の電力密度でのスパッタリング法により、第 1 の表面を有する透明基板の上に、窒化ケイ素を含む誘電体層を形成するステップであって、

前記放電ガス中の窒素の含有量は、85 体積% ~ 100 体積%であり、

前記所定の電力密度は、プレーナターゲットの場合、36 kW / m² ~ 70 kW / m² であり、シリンドリカルターゲットの場合、128 kW / m² ~ 363 kW / m² である、ステップと、

スパッタリング法により、前記誘電体層の上に、1 または 2 以上の膜で構成されたバリア層を形成するステップであって、

30

前記バリア層は、0 . 1 nm ~ 10 nm の範囲の厚さを有し、前記バリア層の各膜は、化合物 A を有し、該化合物 A の結晶構造は、格子定数が 3 . 5 ~ 4 . 2 である面心立方構造、格子定数が 2 . 6 ~ 3 . 3 である六方最密構造、格子定数が 2 . 9 ~ 3 . 2 である体心立方構造、または格子定数が 2 . 9 ~ 4 . 4 である正方晶である、ステップと、

スパッタリング法により、前記バリア層の上に、7 nm ~ 25 nm の範囲の厚さを有し、銀を含む金属層を形成するステップと、

を有する、積層体の製造方法が提供される。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 4 】

本発明では、低いシート抵抗値を有する上、良好な遮熱性と高い透過性を兼ね備えた積層体、およびその製造方法を提供することができる。

40

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 5 】

【 図 1 】 本発明の一実施形態による積層体の概略的な断面を示した図である。

【 図 2 】 本発明の一実施形態による積層体が適用された、建物の窓ガラスの構成を模式的に示した断面図である。

【 図 3 】 本発明の一実施形態による積層体の製造方法のフローを模式的に示した図である。

【 図 4 】 2 つの積層体サンプルにおいて得られた、インプレーン X 線回折測定結果をまとめて示したグラフである。

【 発明を実施するための形態 】

50

【0016】

以下、本発明の一実施形態について説明する。

【0017】

本発明の一実施形態では、積層体であって、

第1の表面を有する透明基板と、

前記透明基板の前記第1の表面に設置された積層膜と、

を有し、

前記積層膜は、

前記第1の表面に近い順に、

窒化ケイ素を含む誘電体層、

前記誘電体層の上に配置された、1または2以上の膜で構成されたバリア層、

前記バリア層の上に配置された銀含有金属層、

を有し、

前記バリア層は、0.1nm～10nmの範囲の厚さを有し、

前記バリア層の各膜は、材料Aを有し、該材料Aの結晶構造は、格子定数が3.5～4.2である面心立方構造、格子定数が2.6～3.3である六方最密構造、格子定数が2.9～3.2である体心立方構造、または格子定数が2.9～4.4である正方晶であり、前記銀含有金属層は、7nm～25nmの範囲の厚さを有し、以下の(1)式

【0018】

【数1】

$$P = \frac{\text{Max I} [I_s(111), I_s(200), I_s(220), I_s(311)]}{\text{Max II} [I_s(111), I_s(200), I_s(220), I_s(311)]} \quad (1) \text{式}$$

で表される前記銀含有金属層の配向指数Pは、4.5～20の範囲である、積層体が提供される。

【0019】

ここで、Max I [a, b, c, d]は、要素a～dのうちの最も大きな値を表し、Max II [a, b, c, d]は、要素a～dのうちの二番目に大きな値を表す。

【0020】

また、 $I_s(hkl)$ は、金属層のインプレーンX線回折により得られる面方位(111)、(200)、(220)および(311)のピーク強度を、それぞれ、 $I(111)$ 、 $I(200)$ 、 $I(220)$ 、および $I(311)$ としたとき、以下の(2)式～(5)式

$$I_s(111) = I(111) / 24 \quad (2) \text{式}$$

$$I_s(200) = I(200) / 46 \quad (3) \text{式}$$

$$I_s(220) = I(220) / 99 \quad (4) \text{式}$$

$$I_s(311) = I(311) / 25 \quad (5) \text{式}$$

から得られる。

【0021】

なお、(2)式～(5)式における右辺の分母は、国立研究開発法人物質・材料研究機構の無機材料データベース(AtomWork)から得られる、銀粉末パターンの(111)、(200)、(220)、および(311)の4方位のピーク強度比を、インプレーンX線回折により得られる面方位と対応させた比、すなわち、24:46:99:25に

対応している。

【0022】

前述の(1)式で表される前記銀含有金属層の配向指数Pは、層のシート抵抗値の尺度として使用することができる。すなわち、配向指数Pが高い銀含有金属層は、一つの結晶方位が他の結晶方位に比べて著しく支配的になっており、結晶配向性が高いと言える。そのような結晶配向性が高い銀含有金属層は、欠陥が比較的少ない状態にあり電子が流れやすく、そのためシート抵抗値が低くなる傾向にある。

【0023】

ここで、前述のように、従来の遮熱ガラスでは、遮熱性と透過性を両立することが難しい場合がある。

10

【0024】

例えば、遮熱ガラスの遮熱性に関しては、積層膜に含まれる銀層の厚さを厚くすることにより、ある程度改善することができる。しかしながら、そのような銀層を厚くする構成では、銀層、さらには遮熱ガラス全体としての透過性が低下してしまうという問題がある。

【0025】

これに対して、本発明の一実施形態による積層体では、透明な基板と、透明な誘電体層が使用される。なお、本願において、「透明」とは、可視光透過率が50%以上であること、を意味する。また、バリア層は、厚さが0.1nm~10nmの範囲に調整され、銀含有金属層は、厚さが7nm~25nmの範囲となるように調整される。

【0026】

従って、本発明の一実施形態による積層体では、良好な透過性を得ることができる。

20

【0027】

また、本発明の一実施形態による積層体では、誘電体層の上に、所定の結晶構造を有する材料Aを含む、薄いバリア層が設置される。そのような薄いバリア層は、下側の誘電体層の表面性状の影響を受け、結晶配向性が改善する。

【0028】

そのため、バリア層の上に配置される銀含有金属層は、バリア層の結晶配向性に従い、特定の方向に支配的な配向を有する結晶構造を発現させることができる。これにより、銀含有金属層を、前述の配向指数Pが4.5~20の範囲となるように構成することができる。また、このような配向指数Pを有する銀含有金属層を得ることにより、銀含有金属層、さらには積層体全体のシート抵抗値を、有意に低下させることができる。

30

【0029】

なお、金属層の下側のバリア層が酸化物系か非酸化物系かに関わらず、バリア層の下側の誘電体層の表面性状により、金属層の結晶配向性が制御できることは、本願発明者らによって得られた新たな知見である。

【0030】

以上の結果、本発明の一実施形態による積層体では、銀含有金属層をあまり厚くしなくても、良好な遮熱性を得ることができる。従って、本発明の一実施形態では、良好な遮熱性と高い透過性を兼ね備えた積層体を得ることができる。

【0031】

なお、本願では、積層膜の遮熱性と透過性とのバランスを表すため、指標 T_v/R_s を導入する。ここで、 T_v は、積層体の可視光透過率(%)であり、 R_s は、積層体のシート抵抗値(Ω/sq)である。

40

【0032】

一般に、金属層による光の反射は、自由原子の振動に起因しており、自由電子の数が多いほど、反射率が高くなる傾向にあり、その結果、遮熱性が向上する。また、自由原子が多い金属層ほど、シート抵抗は低くなる。従って、シート抵抗が低い金属層を含む積層膜ほど、遮熱性が高いと言える。

【0033】

また、積層体の遮熱性と透過性とのバランスを表す指標として、セレクトィビティ S_e

50

と呼ばれるパラメータがよく使用される。比 T_v/R_s は、このセレクトイビティ S_e と関連する指標として使用できる。すなわち、積層体において、透過率が高く、シート抵抗値が低いほど、すなわち比 T_v/R_s が大きいほど、その積層体は、透過性が高く遮熱性が高いと言える。

【0034】

(本発明の一実施形態による積層体)

以下、図1を参照して、本発明の一実施形態による積層体について、より詳しく説明する。

【0035】

図1には、本発明の一実施形態による積層体(以下、「第1の積層体」と称する)の概略的な断面を示す。

10

【0036】

図1に示すように、第1の積層体100は、透明基板110と、積層膜120とを有する。

【0037】

透明基板110は、第1の表面112および第2の表面114を有し、積層膜120は、透明基板110の第1の表面112に設置される。

【0038】

積層膜120は、第1の誘電体層130、第1のバリア層140、銀含有金属層(以下、単に「金属層」とも称する)150、第2のバリア層170、および第2の誘電体層180を有する。

20

【0039】

第1の誘電体層130は、窒化ケイ素を含む誘電体で構成され、可視光反射率を低減する役割を有する。

【0040】

第1のバリア層140は、材料Aを含み、金属層の結晶配向性を改善し、安定化する役割を有する。第1のバリア層140は、0.1nm~10nmの範囲の厚さを有し、透明である。

【0041】

なお、図1に示すように、第1のバリア層140は、第1の誘電体層130の直上に設置されることが好ましい。

30

【0042】

金属層150は、銀を含み、第1の積層体100に入射する熱線を反射する役割を有する。金属層150は、7nm~25nmの範囲の厚さを有し、透明である。

【0043】

なお、図1に示すように、金属層150は、第1のバリア層140の直上に設置されることが好ましい。

【0044】

第2のバリア層170および第2の誘電体層180は、金属層150を外界から保護する役割を有する。ただし、第2のバリア層170および第2の誘電体層180は、省略されてもよい。

40

【0045】

第1のバリア層140に含まれる材料Aは、格子定数が3.5~4.2である面心立方構造、格子定数が2.6~3.3である六方最密構造、格子定数が2.9~3.2である体心立方構造、または格子定数が2.9~4.4である正方晶のいずれかの結晶構造を有する。

【0046】

このような第1のバリア層140の上に金属層150を形成することにより、前述の(1)式で表される金属層150の配向指数Pを、比較的容易に4.5~20の範囲に調整することが可能となる。

50

【0047】

また、金属層150は、配向指数Pが4.5～20の範囲に調整されている。従って、第1の積層体100では、金属層150の厚さを抑制したまま、金属層150のシート抵抗値を有意に抑制することができる。

【0048】

以上の効果により、第1の積層体100では、有意に高い比 T_v/R_s を得ることができる。

【0049】

(本発明の一実施形態による積層体に含まれる各部材の構成)

次に、本発明の一実施形態による積層体に含まれる各部材の構成について、より詳しく説明する。なお、ここでは、第1の積層体100を例に、その構成部材について説明する。従って、各部材および層を表す際には、図1に示した参照符号を使用する。

【0050】

(透明基板110)

透明基板110は、例えば樹脂またはガラスのような、透明な材料で構成される。

【0051】

(第1の誘電体層130)

第1の誘電体層130は、窒化ケイ素を含む誘電体で構成される。第1の誘電体層130は、さらにAlを含んでもよい。例えば、第1の誘電体層130は、SiAlNで構成されてもよい。

【0052】

第1の誘電体層130は、10nm～60nmの範囲の厚さを有する。厚さは、20nm～50nmの範囲であることが好ましい。

【0053】

(第1のバリア層140)

第1のバリア層140は、0.1nm～10nmの範囲の厚さを有する。厚さは、0.1nm～3.5nmの範囲であることが好ましい。第1のバリア層140の厚さを10nm以下とすることにより、第1の誘電体層130の表面性状の影響を、金属層150にまで及ぼすことができる。

【0054】

第1のバリア層140は、必ずしも単一の膜で構成される必要はなく、複数の膜で構成されてもよい。後者の場合、第1のバリア層140の厚さは、全ての膜の合計厚さを意味する。

【0055】

第1のバリア層140に含まれる材料Aは、以下の結晶構造を有する：

- (i) 格子定数が3.5～4.2の範囲である面心立方構造、
- (ii) 格子定数が2.6～3.3の範囲である六方最密構造、
- (iii) 格子定数が2.9～3.2の範囲である体心立方構造、または
- (iv) 格子定数が2.9～4.4の範囲である正方晶。

【0056】

このうち、(i)の材料としては、例えば、金属Ni($a=3.52$)、NiCr_x($x=0.1\sim0.5$ 、 $a=3.52$)、NiFe_x($x=0.1\sim0.5$ 、 $a=3.52$)、金属Al($a=4.05$)、CrN($a=4.14$)、TiN($a=4.24$)、MgO($a=4.22$)、TiO($a=4.18$)、およびNiCr_xO($x=0.1\sim0.5$ 、 $a=4.18$)などが挙げられる。

【0057】

(ii)の材料としては、例えば、金属Ni($a=2.62$)、NiCr_x($x=0.1\sim0.5$ 、 $a=2.62$)、NiFe_x($x=0.1\sim0.5$ 、 $a=2.62$)、Ti($a=2.95$)、Mg($a=3.21$)、AlN($a=3.11$)、およびZnO($a=3.25$)などが挙げられる。

10

20

30

40

50

【0058】

(iii)の材料としては、例えば、Cr ($a = 2.88$)、およびNb ($a = 3.31$)などが挙げられる。

【0059】

(iv)の材料としては、例えば、CrO₂ ($a = 4.42$)などが挙げられる。

【0060】

ここで、材料名の後の「a」は、結晶のa軸方向の長さを表す。

【0061】

第1のバリア層140として、特に、AlN、ZnO、Ni、Cr、およびNiCr_x ($x = 0.1 \sim 0.5$)が下側の第1の誘電体層130の表面性状の影響を受け、結晶配向性が改善しやすい点で、好ましい。

10

【0062】

なお、第1のバリア層140に含まれる材料Aは、添加元素でドーブされてもよい。

【0063】

(金属層150)

金属層150は、銀を含む層で構成される。金属層は、例えば、銀合金で構成されてもよい。そのような銀合金としては、例えば、Ag-Au合金、Ag-Pd合金、およびAg-Ni合金などが挙げられる。なお、銀合金に含まれる銀の量は、90質量%以上であることが好ましい。

【0064】

金属層150は、7nm~25nmの範囲の厚さを有する。金属層150の厚さが25nmを超えると、金属層150の透過性が低下する。

20

【0065】

金属層150は、前述のように、4.5~20の範囲の配向指数Pを有する。配向指数Pは、7~15の範囲であることが好ましい。配向指数Pが4.5を下回ると、金属層150の優先する結晶配向性が低下し、シート抵抗値が増加する場合がある。この場合、遮熱性が低下し、比T_v/R_sも低下する。

【0066】

(第2のバリア層170)

第2のバリア層170は、第1のバリア層140と同様の材料で構成されてもよい。また、第2のバリア層170は、複数の膜で構成されてもよい。

30

【0067】

第2のバリア層170の厚さは、これに限られるものではないが、例えば、0.1nm~10nmの範囲である。

【0068】

なお、前述のように、第2のバリア層170は、省略されてもよい。

【0069】

(第2の誘電体層180)

第2の誘電体層180は、任意の誘電体材料で構成される。第2の誘電体層180は、例えば、第1の誘電体層130と同じ材料で構成されてもよい。

40

【0070】

あるいは、第2の誘電体層180は、バリア性や耐摩耗性の点で、一般式Si_xAl_yN_zO_wで表される化合物で構成されてもよい。ここで、 $0 < y / (x + y) < 0.5$ 、 $0 < w < z$ 、 $0.8 < z / (x + y) < 1.5$ 、 $0 < w / (x + y) < 0.2$ である。

【0071】

第2の誘電体層180の厚さは、これに限られるものではないが、例えば、20nm~60nmの範囲である。

【0072】

なお、前述のように、第2の誘電体層180は、省略されてもよい。

【0073】

50

(本発明の一実施形態による積層体の適用例)

本発明の一実施形態による積層体は、例えば、建物の窓ガラスおよび調理オーブンの扉のような、良好な遮熱性と高い透過性の両方が要求される部材に適用することができる。

【0074】

図2には、本発明の一実施形態による積層体が適用された建物の窓ガラス(以下、単に「窓ガラス200」と称する)の断面を模式的に示す。

【0075】

図2に示すように、窓ガラス200は、複層ガラス構造を有し、第1のガラス部材255と、第2のガラス部材265とを、相互に離間して配置することにより構成される。両者の間には、内部空間275が形成される。内部空間275は、真空であっても、不活性

10

【0076】

窓ガラス200は、例えば、第1のガラス部材255の側が屋内側201となり、第2のガラス部材265の側が屋外側203となるようにして、建物のサッシ等に設置される。

【0077】

第1のガラス部材255は、第1のガラス基板257を有する。第1のガラス基板257の一方の表面には、積層膜259が設置される。積層膜259は、内部空間275の側に設置される。

【0078】

一方、第2のガラス部材265は、第2のガラス基板267を有する。第2のガラス部材265において、第2のガラス基板267は、単独で使用されてもよく、あるいは一方の表面に積層膜を有してもよい。

20

【0079】

ここで、第1のガラス部材255は、本発明の一実施形態による積層体で構成される。例えば、第1のガラス部材255は、前述の第1の積層体100で構成されてもよい。この場合、透明基板110は、第1のガラス基板257となる。

【0080】

このような窓ガラス200では、第1のガラス部材255が高い比 T_v/R_s を有する。従って、窓ガラス200では、良好な遮熱性と、高い透過性とを兼ね備えることができる。

30

【0081】

特に、第1のガラス部材255に加えて、第2のガラス部材265が本発明の一実施形態による積層体で構成される場合、より良好な遮熱性および透過性を有する窓ガラス200を提供することができる。

【0082】

(本発明の一実施形態による積層体の製造方法)

次に、図3を参照して、本発明の一実施形態による積層体の製造方法について説明する。

【0083】

図3には、本発明の一実施形態による積層体の製造方法(以下、「第1の製造方法」と称する)のフローを模式的に示す。

40

【0084】

図3に示すように、第1の製造方法は、

スパッタリング法により、透明基板の上に、窒化ケイ素を含む誘電体層を形成する工程(工程S110)と、

スパッタリング法により、前記誘電体層の上に、厚さが $0.1\text{nm} \sim 10\text{nm}$ の範囲のバリア層を形成する工程(工程S120)と、

スパッタリング法により、前記バリア層の上に、 $7\text{nm} \sim 25\text{nm}$ の範囲の厚さを有し、銀を含む金属層を形成する工程(工程S130)と、

を有する。

【0085】

50

以下、各工程について説明する。なお、ここでは、本発明の一実施形態による積層体として、第1の積層体100を例に、その製造方法を説明する。従って、各部材および層を表す際には、図1に示した参照符号を使用する。

【0086】

(工程S110)

まず、透明基板110が準備される。また、透明基板110の第1の表面112上に、第1の誘電体層130が設置される。透明基板110は、例えば、ガラス基板であってもよい。また、第1の誘電体層130は、窒化ケイ素を含む。第1の誘電体層130は、例えば、SiAlNで構成されてもよい。

【0087】

第1の誘電体層130は、スパッタリング法により形成される。

【0088】

スパッタリングの際の放電ガスは、窒素を含む。放電ガス中の窒素の濃度は、85体積%~100体積%の範囲である。放電ガス中の窒素の濃度は、90体積%以上であることが好ましい。

【0089】

スパッタリングのターゲットとしてはプレーナターゲット、またはシリンドリカルターゲットが使用できる。

【0090】

このうち、プレーナターゲットは、板状の形態を有し、静止した状態で使用される。一方、シリンドリカルターゲットは、円柱状のターゲットであり、軸方向に回転した状態で使用される。

【0091】

成膜の際の電力密度は、プレーナターゲットの場合、 $36\text{ kW/m}^2 \sim 70\text{ kW/m}^2$ の範囲である。また、シリンドリカルターゲットの場合、電力密度は、 $128\text{ kW/m}^2 \sim 363\text{ kW/m}^2$ の範囲である。

【0092】

電力密度は、プレーナターゲットの場合、 $45\text{ kW/m}^2 \sim 70\text{ kW/m}^2$ の範囲であることが好ましい。また、電力密度は、シリンドリカルターゲットの場合、 $200\text{ kW/m}^2 \sim 363\text{ kW/m}^2$ の範囲であることが好ましい。

【0093】

第1の誘電体層130の成膜条件として、上記のような放電ガスおよび電力密度を選定することにより、好適な表面状態を有する第1の誘電体層130を形成することができる。

【0094】

ここで、窒化ケイ素のスパッタリングの際の成膜条件は、放電ガスの組成により、メタルモード、遷移モードおよびポイズンモードに大別できる。

【0095】

このうち、メタルモードでは、窒素濃度の低い放電ガスが使用される。メタルモードでは、膜の成膜速度を大幅に上昇できる。

【0096】

また、ポイズンモードでは、窒素濃度の高い放電ガスが使用される。この場合、成膜速度が大幅に低下するとともに、窒化されていないシリコンの量が減少する。また、過剰な窒素が膜中に取り込まれるようになり、膜の緻密性、さらにはバリア性が低下することが報告されている。

【0097】

なお、遷移モードは、メタルモードとポイズンモードの間の特徴を有する。

【0098】

このようなこれまでの一般的な知見に反し、本願では、第1の誘電体層130をポイズンモードで成膜する。これは、メタルモードで成膜した窒化ケイ素膜には、窒化されていないシリコンが過剰に残り、膜の光学特性がシリコンのものに近くなるためである。第1

10

20

30

40

50

の誘電体層 130 をポイズンモードで成膜することにより、以降の工程で得られる金属層 150 において、前述の配向指数 P を 4.5 以上にすることが可能になる。

【0099】

また、成膜の際の電力密度は、アーキングの発生を抑制する点、および冷却設備の大型化を避ける点で、必要最小限に設定することが、一般的である。

【0100】

なお、窒化ケイ素を含む誘電体層を形成する際の放電ガスの組成や電力密度が、金属層の結晶配向性に寄与することは、一般的に知られていない。

【0101】

(工程 S120)

次に、第1の誘電体層 130 の上に、第1のバリア層 140 が形成される。第1のバリア層 140 は、前述のように、材料 A を有し、該材料 A は、前記 (i) ~ (iv) のいずれかの結晶構造を有する。

【0102】

材料 A は、金属 Ni、金属 Cr、AlN、ZnO、および $NiCr_x$ ($x = 0.1 \sim 0.5$) のいずれかであることが好ましい。材料 A が金属以外の化合物の場合、さらに添加元素がドーピングされてもよい。

【0103】

第1のバリア層 140 は、スパッタリング法により形成される。

【0104】

第1のバリア層 140 の厚さは、0.1 nm ~ 10 nm の範囲である。

【0105】

材料 A を含む第1のバリア層 140 の厚さを 10 nm 以下とすることにより、第1の誘電体層 130 の表面状態の影響を、以降の工程 S130 で形成される金属層 150 にまで及ぼすことが可能になる。

【0106】

すなわち、先に形成された第1の誘電体層 130 の表面状態により、工程 S130 で成膜される金属層 150 の結晶配向性を制御して、前述の配向指数 P を 4.5 ~ 20 にすることができる。また、これにより、シート抵抗値が小さな金属層 150 を形成することができる。

【0107】

第1のバリア層 140 の厚さは、0.2 nm ~ 3.5 nm の範囲であることが好ましい。

【0108】

なお、第1のバリア層 140 は、複数の膜で構成されてもよい。

【0109】

(工程 S130)

次に、第1のバリア層 140 の上に、金属層 150 が形成される。金属層 150 は、銀を含み、または銀合金を含む。

【0110】

金属層 150 は、スパッタリング法により形成される。

【0111】

金属層 150 の厚さは、7 nm ~ 25 nm の範囲である。金属層 150 の厚さを 25 nm 以下とすることにより、金属層 150 の透過性を高めることができ、さらには積層膜 120 全体の透過性を高めることができる。

【0112】

ここで、前述の工程 S120 では、第1の誘電体層 130 の上に、所定の結晶構造を有する材料 A を含む、薄い第1のバリア層 140 が設置される。そのような薄い第1のバリア層 140 は、下の第1の誘電体層 130 の表面性状の影響を受け、結晶配向性が改善する。

【0113】

10

20

30

40

50

そのため、第1のバリア層140の上に配置される金属層150は、第1のバリア層140の結晶配向性に従い、特定の方向に支配的な配向を有する結晶構造を発現させることができる。その結果、欠陥の少ない金属層150を形成することが可能となる。

【0114】

従って、成膜された金属層150は、4.5~20の範囲の配向指数Pを有する。配向指数Pは、7~15の範囲であることが好ましい。

【0115】

その後、必要な場合、金属層150の上に、第2のバリア層170および/または第2の誘電体層180が形成されてもよい。

【0116】

第2のバリア層170および/または第2の誘電体層180は、スパッタリング法により形成されてもよい。

【0117】

以上の工程により、前述の第1の積層体100が製造できる。

【0118】

第1の製造方法では、比 T_v/R_s が高い積層体、すなわち、良好な遮蔽性および高い透過性を有する積層体を製造することができる。

【実施例】

【0119】

以下、本発明の実施例について説明する。なお、以下の記載において、例1~例7は、実施例であり、例22~例25は、比較例である。

【0120】

(例1)

以下の方法により、ガラス基板の一方の表面に積層膜を形成して、積層体を製造した。

【0121】

ガラス基板には、縦100mm×横50mm×厚さ3.0mmの寸法を有するソーダライムガラスを使用した。

【0122】

積層膜の構成は、ガラス基板に近い側から、第1の誘電体層、第1のバリア層、銀含有金属層、第2のバリア層、第2の誘電体層の5層構造とした。

【0123】

第1の誘電体層はアルミニウムを含有する窒化ケイ素(目標膜厚40nm)とし、第1のバリア層はNiCr(目標膜厚2nm)とし、銀含有金属層は金属銀(目標膜厚16nm)とし、第2のバリア層はNiCr(目標膜厚1nm)とし、第2の誘電体層はアルミニウムを含有する窒化ケイ素(目標膜厚51nm)とした。

【0124】

これらの層は、いずれもスパッタリング法により成膜した。

【0125】

より具体的には、第1の誘電体層の成膜には、Si-10wt%Al製のプレーナターゲットを使用し、放電ガスとして、純窒素ガスを使用した。成膜時の圧力は0.39Paとし、投入電力密度は、70kW/m²とした。

【0126】

第1のバリア層の成膜には、Ni-20wt%Cr製のプレーナターゲットを使用し、放電ガスとしてアルゴンガスを使用した。成膜時の圧力は0.48Paであった。

【0127】

銀含有金属層の成膜には、銀製のプレーナターゲットを使用し、放電ガスとしてアルゴンガスを使用した。成膜時の圧力は0.46Paであった。

【0128】

第2のバリア層の成膜には、Ni-20wt%Cr製のプレーナターゲットを使用し、放電ガスとしてアルゴンガスを使用した。成膜時の圧力は0.48Paであった。

10

20

30

40

50

【0129】

第2の誘電体層の成膜には、Si-10wt%Al製のプレーナーターゲットを使用した。放電ガスとして、アルゴンと窒素の混合ガス（アルゴン：窒素=40：60（sccm））を使用した。成膜時の圧力は0.42Paであった。

【0130】

各層の成膜は、同一のスパッタリングチャンバ内で実施した。

【0131】

ガラス基板に積層膜を成膜後、大気雰囲気において、ガラス基板を730℃で3分間、焼成した。

【0132】

これにより、積層体（以下、「サンプル1」と称する）が製造された。

【0133】

（例2～例6）

例1と同様の方法により、積層体を製造した。

【0134】

ただし、例2～例6では、第1の誘電体層を成膜する際の条件を、例1の場合とは変更した。具体的には、放電ガスに含まれる窒素量、および/または投入電力密度を、例1の場合とは変更した。なお、放電ガスには、窒素とアルゴンの混合ガスを使用し、混合ガス中の窒素の含有量を、体積比で、85%～100%の範囲で変化させた。

【0135】

その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

【0136】

これにより、積層体（以下、それぞれ、「サンプル2」～「サンプル6」と称する）が製造された。

【0137】

（例22～例24）

例1と同様の方法により、積層体を製造した。

【0138】

ただし、例22～例24では、第1の誘電体層を成膜する際の条件を、例1の場合とは変更した。具体的には、放電ガスに含まれる窒素量、および/または投入電力密度を、例1の場合とは変更した。なお、放電ガスには、窒素とアルゴンの混合ガスを使用し、混合ガス中の窒素の含有量を、体積比で、30%～78%の範囲で変化させた。

【0139】

その他の製造条件は、例1の場合と同様である。

【0140】

これにより、積層体（以下、それぞれ、「サンプル22」～「サンプル24」と称する）が製造された。

【0141】

以下の表1には、サンプル1～6およびサンプル22～24における第1の誘電体層の製造条件（放電ガス中の窒素含有量、および電力密度）、ならびに第1のバリア層の材質をまとめて示した。

【0142】

10

20

30

40

50

【表 1】

サンプル	第1の誘電体層		第1のバリア層
	N ₂ 含有量 (%)	電力密度 (kW/m ²)	
1	100	70	NiCr
2	100	45	NiCr
3	100	36	NiCr
4	85	70	NiCr
5	85	45	NiCr
6	85	36	NiCr
22	78	45	NiCr
23	40	36	NiCr
24	30	70	NiCr

(例 7)

例 1 と同様の方法により、積層体を製造した。

【0143】

ただし、この例 7 では、第 1 バリア層の材料を、ZnO : Al₂O₃ (3 wt %) とした。このため、ターゲットには、ZnO - 3 wt % Al₂O₃ 製のプレーナターゲットを使用した。また、放電ガスとして、純窒素ガスを使用し、投入電力密度は、50 kW/m² とした。成膜時の圧力は 0.46 Pa であった。第 1 の誘電体層の目標膜厚は、5 nm とした。

【0144】

10

20

30

40

50

その他の製造条件は、例 1 の場合と同様である。

【 0 1 4 5 】

これにより、積層体（以下、「サンプル 7」と称する）が製造された。

【 0 1 4 6 】

（例 2 5）

例 7 と同様の方法により、積層体を製造した。

【 0 1 4 7 】

ただし、この例 2 5 では、第 1 の誘電体層を成膜する際の放電ガスとして、窒素とアルゴンの混合ガスを使用した。混合ガス中の窒素の含有量は、体積比で、4 0 % である。

【 0 1 4 8 】

その他の製造条件は、例 7 の場合と同様である。

【 0 1 4 9 】

これにより、積層体（以下、「サンプル 2 5」と称する）が製造された。

【 0 1 5 0 】

以下の表 2 には、サンプル 7 およびサンプル 2 5 における第 1 の誘電体層の製造条件（放電ガス中の窒素含有量、および電力密度）、ならびに第 1 のバリア層の材質をまとめて示した。

【 0 1 5 1 】

【表 2】

10

20

サンプル	第1の誘電体層		第1のバリア層
	N ₂ 含有量 (%)	電力密度 (kW/m ²)	
7	100	50	ZnO:AlO ₂
25	40	50	ZnO:AlO ₂

30

40

（評価）

（配向指数 P の評価）

各サンプルにおいて、前述のように規定される配向指数 P の評価を行った。

【 0 1 5 2 】

金属層のインプレーン X 線回折測定には、インプレーン X R D 装置（A T X - G ; リガク社製）を使用し、線源は C u K （波長 0 . 1 5 4 n m ）とした。

【 0 1 5 3 】

多層膜ミラーを用いることにより、平行化ビームが高効率に得られる多層膜平行ビーム法を用いて、サンプルに X 線を照射した。

50

【0154】

サンプルの積層膜が設置された面（以下、「照射面」と称する）の全体にわたってX線が入射されるように、X線の入射角は 0.5° とした。その後、入射角を一定としたまま、サンプルの照射面に沿って、2 / スキャンを行った。照射面の面内方向の回折X線の発散角は、スリットにより 0.5° に制限した。

【0155】

各サンプルにおいて得られたインプレーンX線回折結果から、前述の(1)式～(5)式を用いて、金属層の配向指数Pを算定した。

【0156】

図4には、一例として、サンプル1およびサンプル22において得られたインプレーンX線回折結果をあわせて示した。

10

【0157】

（比 T_v / R_s の評価）

各サンプルを用いて、可視光透過率 T_v （%）、およびシート抵抗値 R_s （ / Sq ）を測定した。

【0158】

可視光透過率の測定には、視感度透過率測定器（TLV-304-LC；ASAHI SPECTRA社製）を使用した。視感度補正フィルターを用いて測定された、透明基板の側から入射するA光源光の透過率を、各サンプルの可視光透過率 T_v （%）とした。

【0159】

シート抵抗値 R_s の測定には、シート抵抗測定器（717B CONDUCTANCE MONITOR；DELCOM INSTRUMENTS, INC社製）を使用した。測定面は、積層膜の表面であった。

20

【0160】

得られた可視光透過率 T_v （%）およびシート抵抗値 R_s （ / Sq ）から、比 T_v / R_s を算出した。

【0161】

以下の表3および表4には、各サンプルにおいて得られた評価結果をまとめて示す。

【0162】

30

40

50

【表 3】

サンプル	銀含有金属層 の 優先配向面	配向指数P	シート抵抗値Rs (Ω/sq)	可視光透過率Tv (%)	比Tv/Rs
1	(111)	10.25	3.05	54.6	17.90
2	(111)	11.33	3.07	54.1	17.62
3	(111)	7.48	3.15	54.3	17.24
4	(111)	10.48	3.11	54.3	17.46
5	(111)	5.79	3.24	53.4	16.48
6	(111)	4.62	3.27	54.2	16.57
22	(111)	2.99	3.32	53.3	16.05
23	(220)	1.82	3.45	53.8	15.59
24	(220)	1.18	3.56	44.2	12.42

【 0 1 6 3 】

10

20

30

40

50

【表 4】

サンプル	銀含有金属層 の 優先配向面	配向指数P	シート抵抗値Rs (Ω /sq)	可視光透過率Tv (%)	比Tv/Rs
7	(111)	12.43	2.52	67.1	26.63
25	(220)	1.22	2.98	66.0	22.15

表3および表4から、サンプル22～サンプル25では、金属層の配向指数Pが、最大でも2.99以下であることがわかる。一方、サンプル1～サンプル7では、金属層の配向指数Pは、いずれも4.5を超えていることがわかる。

【0164】

このように、サンプル1～サンプル7は、サンプル22～サンプル25に比べて、低いシート抵抗値を有することがわかった。

【0165】

また、表3において、サンプル22～サンプル24では、比Tv/Rsは、最大でも16.05以下となっている。これに対して、サンプル1～サンプル6では、比Tv/Rs

10

20

30

40

50

は、いずれも 16.48 以上となっており、透過性と遮熱性に優れることがわかる。

【0166】

さらに、表4において、サンプル25では、比 T_v/R_s が22.15であるのに対し、サンプル7では、比 T_v/R_s が26.63となっており、透過性と遮熱性に優れることがわかる。

【0167】

このように、配向指数Pが4.5を超える金属層を有するサンプル1～サンプル7では、高い透過性および良好な遮熱性が得られることが確認された。

【0168】

本願は、2019年7月25日に出願した日本国特許出願第2019-137115号

10

に基づく優先権を主張するものであり、同日本国出願の全内容を本願に参照により援用する。

【符号の説明】

【0169】

100 第1の積層体

110 透明基板

112 第1の表面

114 第2の表面

120 積層膜

130 第1の誘電体層

20

140 第1のバリア層

150 銀含有金属層

170 第2のバリア層

180 第2の誘電体層

200 窓ガラス

201 屋内側

203 屋外側

255 第1のガラス部材

257 第1のガラス基板

259 積層膜

30

265 第2のガラス部材

267 第2のガラス基板

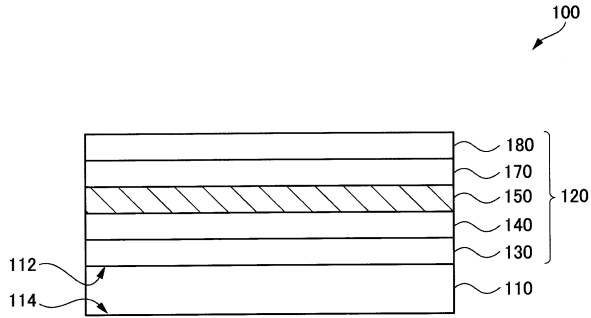
275 内部空間

40

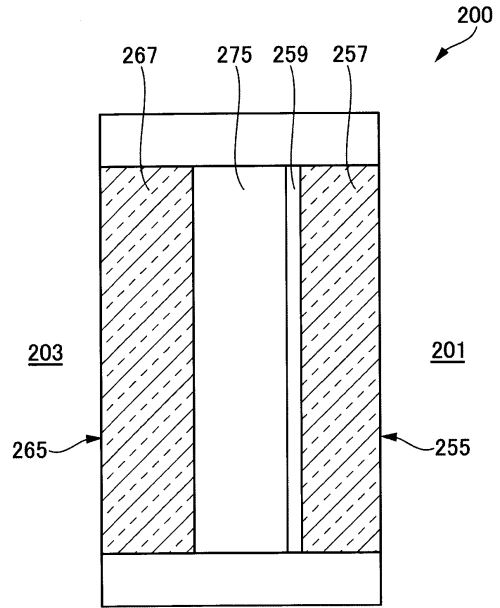
50

【図面】

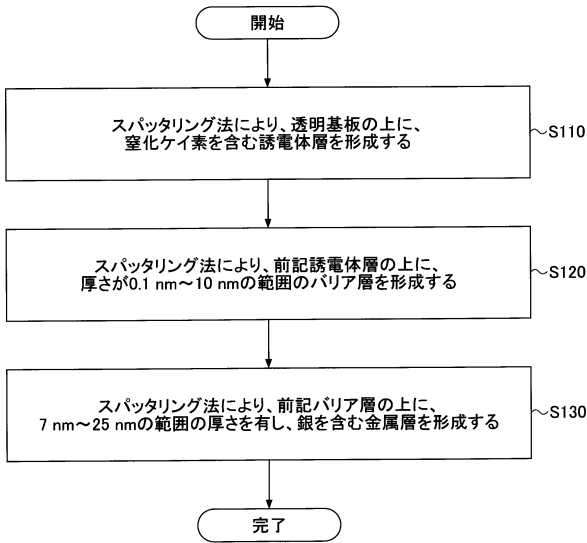
【図 1】



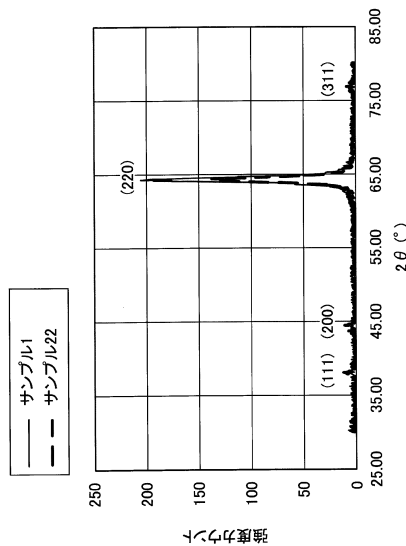
【図 2】



【図 3】



【図 4】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

	F I		
	C 2 3 C	14/06	A
	C 2 3 C	14/06	N

A G C 株式会社内

(72)発明者 吉野 晴彦
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内

審査官 福井 弘子

(56)参考文献 特開2016-79052(JP,A)
特開2019-81694(JP,A)
国際公開第2018/156837(WO,A2)
特表2014-508093(JP,A)
国際公開第2016/199676(WO,A1)
特表2015-526370(JP,A)
国際公開第2018/207555(WO,A1)
特表2016-534960(JP,A)
特表2011-504450(JP,A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B 3 2 B	1 / 0 0 - 4 3 / 0 0
C 0 3 C	1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0
C 0 3 C	2 7 / 0 0 - 2 9 / 0 0
C 2 3 C	1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8