

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7594535号  
(P7594535)

(45)発行日 令和6年12月4日(2024.12.4)

(24)登録日 令和6年11月26日(2024.11.26)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C	17/34	(2006.01)	C 0 3 C	17/34	Z
B 3 2 B	17/06	(2006.01)	B 3 2 B	17/06	
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 0 3 C	27/12	(2006.01)	C 0 3 C	27/12	L

請求項の数 21 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-546657(P2021-546657)  
 (86)(22)出願日 令和2年9月14日(2020.9.14)  
 (86)国際出願番号 PCT/JP2020/034734  
 (87)国際公開番号 WO2021/054289  
 (87)国際公開日 令和3年3月25日(2021.3.25)  
 審査請求日 令和5年3月27日(2023.3.27)  
 (31)優先権主張番号 特願2019-169555(P2019-169555)  
 (32)優先日 令和1年9月18日(2019.9.18)  
 (33)優先権主張国・地域又は機関  
 日本国(JP)  
 前置審査

(73)特許権者 000004008  
 日本板硝子株式会社  
 東京都港区三田三丁目5番27号  
 (74)代理人 110004314  
 弁理士法人青藍国際特許事務所  
 (72)発明者 山本 透  
 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 田口 雅文  
 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 藪田 武司  
 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 永田 史泰

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低放射積層膜付きガラス板及びガラス製品

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス板と、  
 前記ガラス板に支持された低放射積層膜と、  
 を備え、  
 前記低放射積層膜は、前記低放射積層膜の最も外側に配置されたZrO<sub>2</sub>含有層と、前記  
 ガラス板と前記ZrO<sub>2</sub>含有層との間に配置された透明導電層と、を有し、

前記ZrO<sub>2</sub>含有層におけるZrO<sub>2</sub>の含有率が5.0mol%以上7.2mol%以下であ  
 り、

前記ZrO<sub>2</sub>含有層におけるSiO<sub>2</sub>の含有率が2.8mol%以上5.0mol%以下であ  
 り、

前記ZrO<sub>2</sub>含有層の表面の算術平均粗さRaは、1.2nm以下であり、前記透明導電層  
 の表面の算術平均粗さRaよりも小さい、低放射積層膜付きガラス板。

【請求項2】

前記透明導電層の前記表面の前記算術平均粗さRaが1.4nm以上である、請求項1に  
 記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項3】

前記透明導電層は、実質的にフッ素含有酸化スズからなる、請求項1又は2に記載の低  
 放射積層膜付きガラス板。

【請求項4】

10

20

前記透明導電層は、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、200 nm以上400 nm以下の厚さを有する層である、請求項1又は2に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項5】

前記透明導電層は、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、400 nm以上800 nm以下の厚さを有する層である、請求項1又は2に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項6】

前記透明導電層は、

実質的にアンチモン含有酸化スズからなり、かつ、100 nm以上300 nm以下の厚さを有する第1透明導電層と、

実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、150 nm以上400 nm以下の厚さを有する第2透明導電層と、を含む、請求項1又は2に記載の低放射積層膜付きガラス板。

10

【請求項7】

前記低放射積層膜は、前記ガラス板と前記透明導電層との間に配置された下地層をさらに有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項8】

前記下地層は、酸炭化ケイ素を主成分として含み、かつ、20 nm以上120 nm以下の厚さを有する層である、請求項7に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項9】

前記下地層は、

実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第1下地層と、

20

実質的にSiO<sub>2</sub>からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、からなる、請求項7に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項10】

前記下地層は、

実質的にSiO<sub>2</sub>からなり、かつ、10 nm以上30 nm以下の厚さを有する第1下地層と、

実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、

実質的にSiO<sub>2</sub>からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第3下地層と、からなる、請求項7に記載の低放射積層膜付きガラス板。

30

【請求項11】

前記ZrO<sub>2</sub>含有層の物理膜厚が15 nm以上150 nm以下である、請求項1～10のいずれか1項に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項12】

前記ZrO<sub>2</sub>含有層の物理膜厚が30 nm以上150 nm以下である、請求項1～11のいずれか1項に記載の低放射積層膜付きガラス板。

【請求項13】

建築物の天窓として用いられることによって屋内空間と屋外空間とを分離するガラス製品であって、

40

前記ガラス製品は、請求項1～12のいずれか1項に記載の低放射積層膜付きガラス板と、空隙層を介して前記低放射積層膜付きガラス板と対向する第2のガラス板と、を備え、

前記低放射積層膜付きガラス板に含まれる前記低放射積層膜が前記屋外空間に接する、ガラス製品。

【請求項14】

前記第2のガラス板に支持され、前記空隙層と接している低放射膜をさらに備えた、請求項13に記載のガラス製品。

【請求項15】

前記低放射膜は、Agを主成分として含む層を有する、請求項14に記載のガラス製品。

【請求項16】

50

前記低放射膜は、A g を主成分として含む前記層を 2 つ有する、請求項 1 5 に記載のガラス製品。

【請求項 1 7】

建築物の窓として用いられることによって屋内空間と屋外空間とを分離するガラス製品であって、

前記ガラス製品は、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の低放射積層膜付きガラス板と、空隙層を介して前記低放射積層膜付きガラス板と対向する第 2 のガラス板と、を備え、

前記低放射積層膜付きガラス板に含まれる前記低放射積層膜が前記屋内空間に接する、ガラス製品。

【請求項 1 8】

冷蔵庫又は冷凍庫の扉として用いられることによって庫内空間と庫外空間とを分離するガラス製品であって、

前記ガラス製品は、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の低放射積層膜付きガラス板と、空隙層を介して前記低放射積層膜付きガラス板と対向する第 2 のガラス板と、を備え、

前記低放射積層膜付きガラス板に含まれる前記低放射積層膜が前記庫外空間に接する、ガラス製品。

【請求項 1 9】

輸送機材の天窓として用いられることによって機内空間と機外空間とを分離するガラス製品であって、

前記ガラス製品は、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の低放射積層膜付きガラス板を備え、

前記低放射積層膜付きガラス板に含まれる前記低放射積層膜が前記機内空間に接する、ガラス製品。

【請求項 2 0】

前記機外空間に接する第 2 のガラス板をさらに備えた、請求項 1 9 に記載のガラス製品。

【請求項 2 1】

前記低放射積層膜付きガラス板は、前記ガラス板の両方の主表面に形成された圧縮応力層をさらに有する、請求項 1 9 に記載されたガラス製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、低放射積層膜付きガラス板及びガラス製品に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

ガラス板は、その用途によっては、断熱性を有することが求められる。ガラス板の断熱性は、例えば、その表面に低放射 (Low - E (Low Emissivity)) 膜を形成することによって向上できる。低放射膜は、典型的には透明導電層を備え、場合によっては、透明導電層の上に配置された SiO<sub>2</sub> 層をさらに備えている (例えば、特許文献 1 及び 2)。

【0 0 0 3】

SiO<sub>2</sub> 層は、例えば、いわゆるゾルゲル法によって、シリコンアルコキシドなどの加水分解性シリコン化合物を加水分解及び縮重合することにより製造できる。SiO<sub>2</sub> 層は、例えば、ナトリウムのケイ酸塩及び / 又はカリウムのケイ酸塩の水溶液とリチウムケイ酸塩の水溶液との混合物をガラス板に塗布し、得られた塗膜を乾燥させ、さらに加熱処理することによって製造することもできる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0 0 0 4】

【文献】国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 8 2 8 5 号

【文献】特表 2 0 1 4 - 5 1 4 9 9 7 号公報

【発明の概要】

10

20

30

40

50

## 【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかし、従来の低放射膜付きガラス板は、ガラス製品に必要とされる特性、例えば耐久性、耐擦傷性、表面防汚性などの特性、について改善の余地があった。

【0006】

そこで本発明は、ガラス製品に必要とされる特性が向上した低放射積層膜付きガラス板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】

【0007】

本発明者らは、鋭意検討した結果、低放射膜の表面の算術平均粗さが耐擦傷性及び表面防汚性に影響を与えることを見出した。本発明者らは、この知見に基づいて検討を進め、本発明を完成するに至った。

10

【0008】

本発明は、  
ガラス板と、  
前記ガラス板に支持された低放射積層膜と、  
を備え、  
前記低放射積層膜は、前記低放射積層膜の最も外側に配置されたZrO<sub>2</sub>含有層と、前記ガラス板と前記ZrO<sub>2</sub>含有層との間に配置された透明導電層と、を有し、

前記ZrO<sub>2</sub>含有層におけるZrO<sub>2</sub>の含有率が8mol%以上100mol%以下であり、

20

前記ZrO<sub>2</sub>含有層におけるSiO<sub>2</sub>の含有率が0mol%以上92mol%以下であり、

前記ZrO<sub>2</sub>含有層の表面の算術平均粗さRaは、12nm以下であり、前記透明導電層の表面の算術平均粗さRaよりも小さい、低放射積層膜付きガラス板を提供する。

## 【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、ガラス製品に必要とされる特性が向上した低放射積層膜付きガラス板を提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

30

【0010】

【図1】本発明の一実施形態にかかる低放射積層膜付きガラス板の概略断面図である。

【図2】低放射積層膜付きガラス板における透明導電層の表面付近を示した拡大断面図である。

【図3】ガラス製品の一例を示す概略断面図である。

【図4A】屋外の温度が屋内よりも低い環境に置かれた従来のガラス製品の温度分布を説明するための図である。

【図4B】屋外の温度が屋内よりも低い環境に置かれた図3のガラス製品の温度分布を説明するための図である。

【図5】変形例1のガラス製品を示す概略断面図である。

40

【図6】変形例2のガラス製品を示す概略断面図である。

【図7】変形例3のガラス製品を示す概略断面図である。

【図8】変形例4のガラス製品を示す概略断面図である。

【図9】ガラス製品が輸送機材の天窗として用いられている状態を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

【0012】

<低放射積層膜付きガラス板の実施形態>

50

図 1 に示すように、本実施形態の低放射積層膜付きガラス板 10 は、ガラス板 1 及び低放射積層膜 2 を備える。低放射積層膜 2 は、ガラス板 1 に支持されている。低放射積層膜 2 は、例えば、ガラス板 1 に接しており、ガラス板 1 の主表面（最も広い面積を有する表面）を被覆している。低放射積層膜 2 は、例えば、外部雰囲気（典型的には空気）に接している。

【0013】

低放射積層膜 2 は、 $ZrO_2$  を含む層（ $ZrO_2$  含有層 3）及び透明導電層 4 を有する。 $ZrO_2$  含有層 3 は、低放射積層膜 2 の最も外側に配置されており、外部雰囲気に接している。透明導電層 4 は、ガラス板 1 と  $ZrO_2$  含有層 3 との間に配置されており、例えば、 $ZrO_2$  含有層 3 に接している。透明導電層 4 は、ガラス板 1 と接していてもよく、接していてもよい。

10

【0014】

本実施形態の低放射積層膜付きガラス板 10 において、 $ZrO_2$  含有層 3 の表面（外部雰囲気側の表面 3a）の算術平均粗さ  $R_a$  は、12 nm 以下であり、透明導電層 4 の表面（ $ZrO_2$  含有層 3 側の表面 4a）の算術平均粗さ  $R_a$  よりも小さい。表面 3a の算術平均粗さ  $R_a$  は、好ましくは 10 nm 以下であり、より好ましくは 8 nm 以下であり、特に好ましくは 6 nm 以下である。表面 3a の算術平均粗さ  $R_a$  の下限値は、特に限定されず、例えば 1 nm である。表面 3a の算術平均粗さ  $R_a$  は、JIS B 0601:2013 の規定に準拠した方法で特定することができる。

【0015】

20

低放射積層膜付きガラス板 10 において、透明導電層 4 の表面 4a の算術平均粗さ  $R_a$  は、 $ZrO_2$  含有層 3 の表面 3a の算術平均粗さ  $R_a$  より大きい限り、特に限定されず、例えば 14 nm 以上である。表面 4a の算術平均粗さ  $R_a$  の上限値は、特に限定されず、50 nm であってもよく、25 nm であってもよい。表面 4a の算術平均粗さ  $R_a$  は、例えば、次の方法によって特定できる。まず、低放射積層膜付きガラス板 10 の断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察する。図 2 は、SEM 観察によって得られた透明導電層 4 の表面 4a 付近の電子顕微鏡像の一例を示している。得られた電子顕微鏡像から表面 4a の粗さ曲線を特定する。JIS B 0601:2013 に規定された算出方法によって、得られた粗さ曲線から表面 4a の算術平均粗さ  $R_a$  を特定することができる。なお、表面 4a の算術平均粗さ  $R_a$  は、 $ZrO_2$  含有層 3 が形成されていない（透明導電層 4 の表面 4a が外部に露出している）状態で、JIS B 0601:2013 の規定に準拠した方法によって特定してもよい。なお、透明導電層 4 の表面 4a は、 $ZrO_2$  含有層 3 に完全に覆われておらず、その一部が外部に露出していてもよい。この場合、本発明の効果を十分に得る観点から、 $ZrO_2$  含有層 3 の表面 3a、及び、外部に露出している透明導電層 4 の表面 4a の一部は、いずれも算術平均粗さ  $R_a$  が 12 nm 以下であることが好ましい。

30

【0016】

（ガラス板）

ガラス板 1 は、フロート板ガラスであってもよく、型板ガラスであってもよい。フロート板ガラスの表面は、優れた平滑性を有している。フロート板ガラスの表面の算術平均粗さ  $R_a$  は、好ましくは 1 nm 以下であり、より好ましくは 0.5 nm 以下である。

40

【0017】

型板ガラスの表面は、肉眼で確認できるサイズの巨視的な凹凸を有する。巨視的な凹凸とは、平均間隔  $R_{Sm}$  がミリメートルオーダー程度の凹凸のことである。平均間隔  $R_{Sm}$  は、粗さ曲線が平均線と交差する点から求めた山谷一周期の間隔の平均値を意味する。巨視的な凹凸は、粗さ曲線における評価長さをセンチメートルオーダーに設定した場合に確認できる。型板ガラスの表面における凹凸の平均間隔  $R_{Sm}$  は、0.3 mm 以上、0.4 mm 以上又は 0.45 mm 以上であってもよい。平均間隔  $R_{Sm}$  は、2.5 mm 以下、2.1 mm 以下、2.0 mm 以下又は 1.5 mm 以下であってもよい。型板ガラス板の表面の凹凸は、上記範囲の平均間隔  $R_{Sm}$  とともに、0.5  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$ 、特に 1  $\mu\text{m}$  ~ 8  $\mu\text{m}$  の最大高さ  $R_z$  を有することが好ましい。平均間隔  $R_{Sm}$  及び最大高さ  $R_z$  は、J I

50

S B 0 6 0 1 : 2 0 1 3 に規定された値である。なお、型板ガラスであっても、例えば、粗さ曲線における評価長さが数百 nm である表面粗さ測定では、数 nm 以下（例えば、1 nm 以下）の算術平均粗さ  $R_a$  を有することがある。すなわち、型板ガラスの表面は、微視的には、優れた平滑性を有することがある。評価長さが数百 nm である表面粗さ測定としては、例えば、原子間力顕微鏡（AFM）観察が挙げられる。

【0018】

ガラス板 1 の組成は、従来の型板ガラス、建築用板ガラス、自動車用板ガラスなどの組成と同じであってもよい。ガラス板 1 における酸化鉄の含有率は、 $Fe_2O_3$  に換算して、0.06 wt % 以下又は 0.02 wt % 以下であってもよい。酸化鉄は、代表的な着色成分である。ガラス板 1 が着色ガラスである場合、ガラス板 1 における酸化鉄の含有率は、0.3 wt % 以上 1.5 wt % 以下であってもよい。

10

【0019】

ガラス板 1 の厚さは、特に限定されず、例えば 0.5 mm ~ 1.5 mm である。

【0020】

（ $ZrO_2$  含有層）

$ZrO_2$  含有層 3 は、 $ZrO_2$  を含み、その含有率は、8 mol % 以上 100 mol % 以下である。 $ZrO_2$  含有層における  $ZrO_2$  の含有率の下限値は、好ましくは 10 mol % である。 $ZrO_2$  の含有率の上限値は、好ましくは 80 mol % であり、より好ましくは 60 mol % であり、さらに好ましくは 30 mol % である。 $ZrO_2$  の含有率は、23 mol % 以上 100 mol % 以下であってもよく、23 mol % 以上 72 mol % 以下であってもよい。場合によっては、 $ZrO_2$  の含有率は、10 mol % 以上 30 mol % 以下、又は、20 mol % 以上 30 mol % 以下であってもよい。 $ZrO_2$  含有層 3 における  $ZrO_2$  の含有率が高ければ高いほど、 $ZrO_2$  含有層 3 の耐アルカリ性が向上する傾向がある。一方、 $ZrO_2$  の含有率が高すぎると、 $ZrO_2$  含有層 3 の屈折率が向上し、可視光反射率が高くなりすぎることがある。

20

【0021】

$ZrO_2$  含有層 3 は、 $ZrO_2$  以外の成分として、 $SiO_2$  をさらに含んでもよい。 $ZrO_2$  含有層 3 における  $SiO_2$  の含有率は、0 mol % 以上 92 mol % 以下であり、好ましくは 0 mol % 以上 77 mol % 以下であり、より好ましくは 28 mol % 以上 77 mol % 以下である。

30

【0022】

$ZrO_2$  含有層 3 の物理膜厚は、例えば 15 nm 以上 150 nm 以下であり、20 nm 以上や 30 nm 以上であってもよく、好ましくは 30 nm 以上 150 nm 以下であり、より好ましくは 50 nm 以上 120 nm 以下である。この程度の物理膜厚を有する  $ZrO_2$  含有層 3 は、透明導電層 4 及びガラス板 1 を含む積層体（透明導電層付きガラス板）の上に  $ZrO_2$  含有層 3 を配置することによって生じる反射色調の変化を抑制することに適している。

【0023】

（透明導電層）

透明導電層 4 の第 1 の例としては、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、200 nm 以上 400 nm 以下の厚さを有する層が挙げられる。本明細書では、「実質的に～からなる」は、層における成分の含有率が 90 mol % 以上、さらには 95 mol % 以上、特に 99 mol % 以上であることを意味する。第 1 の例の透明導電層 4 は、300 nm 以上 400 nm 以下の厚さを有することが好ましい。第 1 の例の透明導電層 4 が用いられる場合、後述する下地層 5 は、2 層構造（例えば、第 2 の例の下地層 5）を有することが好ましい。低放射積層膜 2 が第 1 の例の透明導電層 4 を含むとき、 $ZrO_2$  含有層 3 は、10 nm 以上 100 nm 以下の物理膜厚を有することが好ましい。

40

【0024】

透明導電層 4 の第 2 の例としては、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、400 nm 以上 800 nm 以下の厚さを有する層が挙げられる。第 2 の例の透明導電層 4 は、

50

500 nm以上700 nm以下の厚さを有することが好ましい。第2の例の透明導電層4が用いられる場合、後述する下地層5は、2層構造（例えば、第2の例の下地層5）を有することが好ましい。低放射積層膜2が第2の例の透明導電層4を含むとき、ZrO<sub>2</sub>含有層3は、40 nm以上250 nm以下の物理膜厚を有することが好ましい。

【0025】

透明導電層4の第3の例としては、実質的にアンチモン含有酸化スズからなり、かつ、100 nm以上300 nm以下の厚さを有する第1透明導電層と、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、150 nm以上400 nm以下の厚さを有する第2透明導電層とを含む透明導電層が挙げられる。第3の例の透明導電層4は、第1透明導電層及び第2透明導電層からなってもよい。第3の例において、第1透明導電層及び第2透明導電層は、例えば、ガラス板1の主表面側から、この順で積層されている。第3の例の透明導電層4において、第1透明導電層は、150 nm以上200 nm以下の厚さを有することが好ましい。第3の例の透明導電層4において、第2透明導電層は、200 nm以上300 nm以下の厚さを有することが好ましい。第3の例の透明導電層4が用いられる場合、後述する下地層5は、2層構造（例えば、第2の例の下地層5）を有することが好ましい。低放射積層膜2が第3の例の透明導電層4を含むとき、ZrO<sub>2</sub>含有層3は、10 nm以上100 nm以下の物理膜厚を有することが好ましい。

【0026】

（下地層）

低放射積層膜2は、下地層5をさらに備えていてもよい。下地層5は、例えば、ガラス板1と透明導電層4との間に配置されており、ガラス板1及び透明導電層4のそれぞれに直接接していてもよい。

【0027】

下地層5の第1の例としては、酸炭化ケイ素（SiOC）を主成分として含み、かつ、20 nm以上120 nm以下の厚さを有する層が挙げられる。本明細書では、「主成分」は、モル基準で最も多く含まれる成分を意味する。第1の例の下地層5は、実質的に酸炭化ケイ素からなってもよい。第1の例の下地層5は、30 nm以上100 nm以下の厚さを有することが好ましく、30 nm以上60 nm以下の厚さを有することがより好ましい。

【0028】

下地層5の第2の例としては、実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第1下地層と、実質的にSiO<sub>2</sub>からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、からなる下地層が挙げられる。第2の例において、第1下地層及び第2下地層は、例えば、ガラス板1の主表面側から、この順で積層されている。第2の例の下地層5において、第1下地層は、10 nm以上70 nm以下の厚さを有することが好ましく、12 nm以上40 nm以下の厚さを有することがより好ましい。第2の例の下地層5において、第2下地層は、10 nm以上70 nm以下の厚さを有することが好ましく、12 nm以上40 nm以下の厚さを有することがより好ましい。

【0029】

下地層5の第3の例としては、実質的にSiO<sub>2</sub>からなり、かつ、10 nm以上30 nm以下の厚さを有する第1下地層と、実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、実質的にSiO<sub>2</sub>からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第3下地層と、からなる下地層が挙げられる。第3の例において、第1下地層、第2下地層及び第3下地層は、例えば、ガラス板1の主表面側から、この順で積層されている。第3の例の下地層5において、第1下地層は、10 nm以上20 nm以下の厚さを有することが好ましい。第3の例の下地層5において、第2下地層は、10 nm以上70 nm以下の厚さを有することが好ましく、12 nm以上40 nm以下の厚さを有することがより好ましい。第3の例の下地層5において、第3下地層は、10 nm以上70 nm以下の厚さを有することが好ましく、12 nm以上40 nm以下の厚さを有することがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 3 0 】

(他の低放射膜)

本実施形態の低放射積層膜付きガラス板 10 は、低放射積層膜 2 側の表面とは反対側のガラス板 1 の表面上に配置された他の低放射膜をさらに備えていてもよい。他の低放射膜は、例えば、誘電体層と、Ag を主成分として含む層と、別の誘電体層とがこの順に積層された積層体を含む膜である。

## 【 0 0 3 1 】

(低放射積層膜付きガラス板の製造方法)

本実施形態の低放射積層膜付きガラス板 10 は、例えば、透明導電層 4 及びガラス板 1 を含む積層体 (透明導電層付きガラス板) における透明導電層 4 の上に  $ZrO_2$  含有層 3 を形成することによって作製できる。透明導電層付きガラス板としては、市販のものをを用いることができる。 $ZrO_2$  含有層 3 は、例えば、次の方法によって作製できる。まず、 $ZrO_2$  含有層 3 を形成するためのコーティング液を透明導電層 4 の上に塗布し、液膜を作製する。

10

## 【 0 0 3 2 】

コーティング液は、例えば、 $ZrO_2$  の前駆体及び有機溶媒を含む。 $ZrO_2$  の前駆体は、例えば、オキシ塩化ジルコニウム及びオキシ硝酸ジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 つを含み、好ましくはオキシ硝酸ジルコニウムを含む。

## 【 0 0 3 3 】

コーティング液に含まれる有機溶媒は、 $ZrO_2$  の前駆体を溶解できるもの、又は、 $ZrO_2$  の前駆体の水溶液と均一に混合できるものであれば特に限定されない。有機溶媒は、好ましくは、炭素数 1 ~ 5 のアルコールを含む。このアルコールに含まれるヒドロキシ基の数は、例えば 1 ~ 3 である。このアルコールは、第 1 級アルコールであってもよく、第 2 級アルコールであってもよい。このアルコールは、ヒドロキシ基以外の官能基 (例えば、エーテル基) をさらに含んでもよい。炭素数 1 ~ 5 のアルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル (PGME) 及び 3 - メトキシ - 1 - ブタノールが挙げられる。有機溶媒は、炭素数 1 ~ 5 のアルコール以外の他のアルコール類を含んでもよい。

20

## 【 0 0 3 4 】

コーティング液は、シリコンアルコキシド及び / 又はその加水分解生成物をさらに含んでもよい。シリコンアルコキシドは、例えば、一般式  $Si(OR)_n X_{4-n}$  で表される。 $n$  は、1 ~ 4 の整数であり、好ましくは 2 ~ 4 の整数である。OR は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基である。炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基が挙げられる。X は、加水分解性を有さない官能基を表している。X は、それぞれ独立して、炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基であってもよい。炭素数 1 ~ 6 の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びフェニル基が挙げられる。シリコンアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランが挙げられる。

30

40

## 【 0 0 3 5 】

コーティング液がシリコンアルコキシドを含むとき、コーティング液は、水及び触媒をさらに含むことが好ましい。コーティング液における水の量は、シリコンアルコキシドの加水分解に必要な水のモル数に対して、1 ~ 40 当量が好ましく、1 ~ 10 当量がより好ましく、2 ~ 5 当量がさらに好ましい。

## 【 0 0 3 6 】

触媒は、加水分解触媒として機能するものであれば特に限定されない。加水分解触媒は、塩基であってもよいが、酸であることが好ましい。酸は、無機酸であってもよく、有機

50

酸であってもよい。酸の沸点は、300 以下であることが好ましい。酸としては、例えば、塩酸及び硝酸が挙げられる。コーティング液における酸の含有率は、例えば0.001 wt% ~ 0.3 wt%であり、好ましくは0.001 wt% ~ 0.03 wt%であり、より好ましくは0.002 wt% ~ 0.02 wt%である。

【0037】

コーティング液の固形分濃度は、例えば0.1 wt% ~ 7 wt%であり、好ましくは6 wt%以下であり、より好ましくは5 wt%以下であり、さらに好ましくは4 wt%以下であり、特に好ましくは3 wt%以下である。コーティング液の固形分濃度の下限値は、例えば0.5 wt%である。

【0038】

コーティング液を透明導電層付きガラス板に塗布する方法としては、特に限定されないが、スプレーコート法、フローコート法、ロールコート法、スピコート法、スロットダイコート法及びバーコート法を例示することができる。

【0039】

コーティング液を透明導電層付きガラス板に塗布して得られた液膜の厚さは、特に限定されず、例えば数 $\mu\text{m}$  ~ 数十 $\mu\text{m}$ である。

【0040】

次に、液膜を乾燥し、さらに焼成することによって、 $\text{ZrO}_2$ 含有層3が得られる。乾燥工程は、例えば100 以上500 以下の温度で2秒以上10分以下の時間、液膜を加熱することによって実施される。焼成工程において、透明導電層付きガラス板が到達する最高温度は、例えば800 以下である。焼成工程において、好ましくは、透明導電層付きガラス板の温度が400 以上である時間は、2秒以上である。焼成工程は、乾燥工程を兼ねていてもよい。さらに、焼成工程は、ガラス板1を加熱成形する工程、又は、風冷強化のためにガラス板1を加熱する工程を兼ねてもよい。

【0041】

乾燥工程及び焼成工程は、例えば、熱風乾燥によって実施される。乾燥工程及び焼成工程は、所定の温度に設定された加熱炉中に、液膜が作製された透明導電層付きガラス板を所定の時間保持することによって実施されてもよい。

【0042】

低放射積層膜付きガラス板10の製造方法は、上記の方法に限定されない。例えば、オンラインCVD法を用いて、透明導電層付きガラス板の上に $\text{ZrO}_2$ 含有層3を設けることによって低放射積層膜付きガラス板10を作製することもできる。

【0043】

(低放射積層膜付きガラス板の特性)

本実施形態の低放射積層膜付きガラス板10では、 $\text{ZrO}_2$ 含有層3の表面3aの算術平均粗さ $R_a$ が12 nm以下である。このような表面3aは、固形物と擦れても傷が付きにくく、耐擦傷性に優れている。さらに、表面3aは、指紋などの油分が付きにくく、表面防汚性にも優れている。本実施形態の低放射積層膜付きガラス板10は、断熱性にも優れている。

【0044】

さらに、低放射積層膜付きガラス板10は、耐久性、特に耐アルカリ性に優れている。耐アルカリ性は、例えば、次の方法によって評価することができる。まず、低放射積層膜付きガラス板10について耐久性試験を行う。耐久性試験では、濃度が1規定(1 mol/L)であり、温度が23 の水酸化ナトリウム水溶液を準備する。この水酸化ナトリウム水溶液に低放射積層膜付きガラス板10を24時間浸漬させることによって耐久性試験を行う。次に、分光光度計によって、耐久性試験後の低放射積層膜付きガラス板10における $\text{ZrO}_2$ 含有層3からの反射光の $L_1^*$ 値、 $a_1^*$ 値及び $b_1^*$ 値を測定する。 $L_1^*$ 値、 $a_1^*$ 値及び $b_1^*$ 値は、 $L^*a^*b^*$ 表色系(CIE 1976)に基づいている。得られた $L_1^*$ 値、 $a_1^*$ 値及び $b_1^*$ 値と、耐久性試験前の低放射積層膜付きガラス板10における $\text{ZrO}_2$ 含有層3からの反射光の $L_0^*$ 値、 $a_0^*$ 値及び $b_0^*$ 値とに基づいて算出される反射光の色の

10

20

30

40

50

変化  $E^*$  によって耐アルカリ性を評価できる。 $E^*$  は、以下の式 (1) ~ (4) によって算出することができる。

$$L^* = L_0^* - L_1^* \quad (1)$$

$$a^* = a_0^* - a_1^* \quad (2)$$

$$b^* = b_0^* - b_1^* \quad (3)$$

$$E^* = \{ (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2 \}^{1/2} \quad (4)$$

【0045】

低放射積層膜付きガラス板 10 において、上記の試験結果から算出された  $E^*$  は、例えば 5 以下であり、好ましくは 4 以下であり、より好ましくは 3 以下であり、さらに好ましくは 2 以下であり、特に好ましくは 1.5 以下であり、とりわけ好ましくは 1 以下であり、場合によっては 0.5 以下であってもよい。 $E^*$  の下限値は、特に限定されず、例えば 0.05 である。

10

【0046】

低放射積層膜付きガラス板 10 の可視光反射率は、特に限定されず、例えば 15% 以下であり、好ましくは 10% 以下であり、より好ましくは 8% 以下であり、さらに好ましくは 7% 以下である。低放射積層膜付きガラス板 10 の可視光反射率の下限値は、例えば 1% である。本明細書において、可視光反射率は、JIS R 3106 : 1998 の規定によって定められた値であり、その具体的な測定条件は実施例の欄で説明する。

【0047】

< ガラス製品の実施形態 >

20

図 3 は、建築物の天窗として用いられるガラス製品 100 の一例を示す。ガラス製品 100 は、低放射積層膜付きガラス板 10 と、空隙層 30 を介して低放射積層膜付きガラス板 10 と対向する第 2 のガラス板 15 とを備える。本明細書では、ガラス製品が備える第 2 のガラス板 15 に対して、低放射積層膜付きガラス板 10 のガラス板 1 を「第 1 のガラス板」と呼ぶことがある。ガラス製品 100 は、第 2 のガラス板 15 に支持され、空隙層 30 と接している低放射膜 25 (第 1 の低放射膜) をさらに備えていてもよい。図 3 のガラス製品 100 は、複層ガラスユニットである。

【0048】

ガラス製品 100 は、ガラスユニットとして単体で、又は窓枠 (サッシ) 部を備える窓アセンブリとして、建築物の窓構造に組み込まれ、屋内空間と屋外空間とを分離する。低放射積層膜付きガラス板 10 は、最も屋外空間側に位置しており、低放射積層膜 2 が屋外空間に接している。第 2 のガラス板 15 は、最も屋内空間側に位置しており、屋内空間に接している。

30

【0049】

複層ガラスユニットの分野では、当業者の慣例として、当該ユニットが備えるガラス板の主表面について、屋外空間側から第 1 面、第 2 面、第 3 面... と順に番号が付される。この慣例に基づけば、図 3 に示すガラス製品 100 において、第 1 のガラス板 1 の空隙層 30 とは反対側の主表面 (屋外空間側の主表面) 1a が第 1 面 (# 1 面)、第 1 のガラス板 1 の空隙層 30 に面する主表面 1b が第 2 面 (# 2 面)、第 2 のガラス板 15 の空隙層 30 に面する主表面 15a が第 3 面 (# 3 面)、第 2 のガラス板 15 の空隙層 30 とは反対側の主表面 (屋内空間側の主表面) 15b が第 4 面 (# 4 面) である。ガラス製品 100 において、低放射積層膜 2 が # 1 面に形成されており、低放射膜 25 が # 3 面に形成されている。

40

【0050】

ガラス製品 100 において、第 2 のガラス板 15 としては、第 1 のガラス板 1 について上述したものをを用いることができ、第 1 のガラス板 1 と同じであってもよい。

【0051】

低放射膜 25 は、特に限定されず、公知のものを用いることができる。低放射膜 25 の一例は、Ag 層などの金属層を含む膜である。この膜は、例えば、第 2 のガラス板 15 の主表面側から順に、誘電体層 / 金属層 / 犠牲層 / 誘電体層が積層された構造 (第 1 の積層

50

構造)を有する。低放射膜25は、金属層を2つ以上有していてもよい。2つ以上の金属層を有する低放射膜25は、U値(熱貫流率)を低減することに適している。2つ以上の金属層を有する低放射膜25は、例えば、第2のガラス板15の主表面側から順に、誘電体層/金属層/犠牲層/誘電体層/金属層/犠牲層/誘電体層が積層された構造(第2の積層構造)を有する。第2の積層構造では、犠牲層と金属層との間に挟まれた誘電体層を2つの第1の積層構造で共有している。このように、低放射膜25は、第1の積層構造を2つ以上有していてもよい。

【0052】

誘電体層、金属層及び犠牲層の各層は、1つの材料から構成される1つの層であってもよく、互いに異なる材料から構成される2つ以上の層の積層体であってもよい。

10

【0053】

第1の積層構造において、金属層及び犠牲層を挟持する一对の誘電体層は、同じ材料から構成されていてもよく、互いに異なる材料から構成されていてもよい。

【0054】

金属層を含む低放射膜25は、当該金属層の数を $n$ とすると当該金属層を挟持する誘電体層の数が $n+1$ 以上となるため、通常、 $2n+1$ 又はそれ以上の数の層から構成されている。

【0055】

金属層は、例えば、Ag層である。Ag層は、Agを主成分として含む層であって、実質的にAgからなる層であってもよい。金属層は、パラジウム、金、インジウム、亜鉛、スズ、アルミニウム、銅などの金属をAgにドーブした材料を含んでいてもよい。低放射膜25は、Ag層を1つ有していてもよく、Ag層を2つ又は3つ以上有していてもよい。

20

【0056】

低放射膜25における金属層の厚さの合計は、例えば18~34nmであり、好ましくは22~29nmである。

【0057】

犠牲層は、例えば、チタン、亜鉛、ニッケル、クロム、亜鉛/アルミニウム合金、ニオブ、ステンレス、これらの合金及びこれらの酸化物から選ばれる少なくとも1種を主成分として含む層であり、チタン、チタン酸化物、亜鉛及び亜鉛酸化物から選ばれる少なくとも1種を主成分として含む層が好ましい。犠牲層の厚さは、例えば0.1~5nmであり、好ましくは0.5~3nmである。

30

【0058】

誘電体層は、例えば、酸化物又は窒化物を主成分として含む層であり、このような誘電体層のより具体的な例は、ケイ素、アルミニウム、亜鉛、錫、チタン、インジウム及びニオブの各酸化物並びに各窒化物から選ばれる少なくとも1種を主成分として含む層である。誘電体層の厚さは、例えば8~120nmであり、好ましくは15~85nmである。

【0059】

金属層、犠牲層及び誘電体層の形成方法は、特に限定されず、公知の薄膜形成手法を利用できる。例えば、スパッタリング法によりこれらの層を形成できる。酸化物又は窒化物から構成される誘電体層は、例えば、スパッタリング法の一つである反応性スパッタリングにより形成できる。犠牲層は、金属層上に誘電体層を反応性スパッタリングにより形成するために必要な層(反応性スパッタリング時に自らが酸化することによって金属層の酸化を防ぐ層)であり、犠牲層との名称は当業者によく知られている。

40

【0060】

ガラス製品100は、第2のガラス板15に支持され、屋内空間と接している第2の低放射膜(図示せず)をさらに備えていてもよい。第2の低放射膜は、低放射積層膜2について上述したものをを用いることができ、低放射積層膜2と同じであってもよい。

【0061】

空隙層30は、空隙層30を挟持する一对のガラス板(第1及び第2のガラス板1, 15)の周縁部(空隙層30に面する主表面の周縁部)に配置されたスペーサー40によっ

50

てその厚さが保持されている。空隙層 30 内の空間は、スペーサー 40 のさらに外周に配置された封着材 45 によって密閉されている。スペーサー 40 とガラス板 1, 15 との間には、さらなる封着材が配置されていてもよい。スペーサー 40 及び封着材 45 には、公知の構成を適用できる。空隙層 30 には、例えば、空気（乾燥空気）；アルゴン、クリプトンなどの不活性ガスが導入、充填されている。ガラス製品 100 のU値をより小さく設計する観点から、空隙層 30 に充填された気体は、アルゴン又はクリプトンであることが好ましく、クリプトンであることがより好ましい。本明細書では、空気が充填された空隙層 30 を「空気層」と呼ぶことがある。空隙層 30 内は、減圧されていてもよく、真空（圧力が約 10 Pa 以下）であってもよい。

#### 【0062】

空隙層 30 の厚さは、例えば 4 ~ 16 mm であり、好ましくは 6 ~ 16 mm である。空隙層 30 内が減圧状態又は真空状態である場合、空隙層 30 の厚さは、0.3 ~ 1 mm であってもよい。

#### 【0063】

ガラス製品 100 の厚さは、例えば 10 ~ 22 mm であり、12 ~ 22 mm であってもよい。空隙層 30 内が減圧状態又は真空状態である場合、ガラス製品 100 の厚さは、5 ~ 15 mm であってもよい。

#### 【0064】

ガラス製品 100 では、低放射積層膜 2 が #1 面に形成されていることによって、屋外の温度が屋内より低い場合であっても #1 面の温度の低下を抑制することができる。例えば、従来、#2 面に低放射膜が形成されたガラス製品が知られている。図 4 A のガラス製品 150 は、#1 面に低放射積層膜 2 が形成されておらず、#3 面の代わりに #2 面に低放射膜 25 が形成されている。以上を除き、ガラス製品 150 の構造は、ガラス製品 100 と同じである。図 4 A では、スペーサー 40 及び封着材 45 の構成が省略されている。ガラス製品 150 に十分な日射が入射しておらず、屋外の温度が屋内よりも低い環境、例えば早朝の環境、にガラス製品 150 が置かれている場合、ガラス製品 150 には、屋内から屋外に向かって熱（遠赤外線）が移動する。ガラス製品 150 の低放射膜 25 は、この熱を反射し屋内に戻す。これにより、屋外側に位置する第 1 のガラス板 1 には、十分な熱が供給されず、#1 面の温度が低下する。#1 面の温度が屋外の空気の露点以下に低下すると結露（例えば、朝露）が生じる。

#### 【0065】

これに対して、図 4 B に示すように、ガラス製品 100 では、屋内側からの熱は、第 1 のガラス板 1 内を移動した後に、低放射積層膜 2 で反射される。低放射積層膜 2 で反射された熱は、第 1 のガラス板 1 内を再度移動し、屋内に戻される。これにより、第 1 のガラス板 1 には、屋内からの熱が十分に供給され、#1 面の温度の低下が抑制される。#1 面の温度の低下が抑制されると、#1 面に形成された低放射積層膜 2 の温度の低下も抑制される。ガラス製品 100 では、低放射積層膜 2 の屋外側の表面の温度が屋外の空気の露点以下に低下することが抑制されるため、当該表面での結露が抑制される傾向がある。結露が抑制されれば、ガラス製品 100 を通じた視界を良好な状態に維持することができる。

#### 【0066】

なお、ガラス製品 100 は、建築物の天窗以外の窓構造に用いられてもよく、後述する輸送機材の窓構造に用いられてもよい。

#### 【0067】

##### < ガラス製品の変形例 1 >

本発明の低放射積層膜付きガラス板 10 を備えたガラス製品の用途は、建築物の天窗に限定されない。第一の変形例において、ガラス製品は、建築物の壁などに設けられた通常の窓として用いられる。詳細には、変形例 1 のガラス製品は、建築物の窓構造に組み込まれ、屋内空間と屋外空間とを分離する。

#### 【0068】

変形例 1 のガラス製品において、低放射積層膜付きガラス板 10 は、単独で用いられて

10

20

30

40

50

もよい。この場合、ガラス製品の構造は、例えば、後述する変形例 4 のガラス製品 3 0 0 の構造と同じである。このガラス製品は、低放射積層膜 2 が屋内空間側に位置するように用いられることが好ましい。言い換えると、低放射積層膜 2 が、ガラス板 1 の屋内空間側の主表面に形成されていることが好ましい。

【 0 0 6 9 】

変形例 1 のガラス製品は、中間膜を介して、低放射積層膜付きガラス板 1 0 が別のガラス板と貼り合わされた合わせガラスであってもよい。この場合、ガラス製品の構造は、例えば、後述する変形例 3 のガラス製品 2 0 0 の構造と同じである。このガラス製品は、低放射積層膜 2 が屋内空間側に露出するように用いられることが好ましい。言い換えると、低放射積層膜付きガラス板 1 0 が最も屋内空間側に位置しており、低放射積層膜 2 が、ガラス板 1 の屋内空間側の主表面に形成されていることが好ましい。

10

【 0 0 7 0 】

変形例 1 のガラス製品は、空隙層を介して、低放射積層膜付きガラス板 1 0 が別のガラス板と対向して保持された複層ガラスユニットであってもよい。図 5 は、複層ガラスユニットである変形例 1 のガラス製品 1 1 0 を示す。ガラス製品 1 1 0 は、低放射積層膜付きガラス板 1 0 と、空隙層 3 0 を介して低放射積層膜付きガラス板 1 0 と対向する第 2 のガラス板 1 5 とを備える。ガラス製品 1 1 0 では、低放射積層膜付きガラス板 1 0 が最も屋内空間側に位置しており、低放射積層膜 2 が屋内空間に接している。第 2 のガラス板 1 5 は、最も屋外空間側に位置しており、屋外空間に接している。ガラス製品 1 1 0 は、第 2 のガラス板 1 5 に支持された低放射膜 2 5 を備えていない。以上を除き、本実施形態のガラス製品 1 1 0 の構造は、ガラス製品 1 0 0 の構造と同じである。したがって、ガラス製品 1 0 0 と本実施形態のガラス製品 1 1 0 とで共通する要素には同じ参照符号を付し、それらの説明を省略することがある。

20

【 0 0 7 1 】

ガラス製品 1 1 0 が備えるガラス板の主表面について、屋外空間側から第 1 面、第 2 面、第 3 面...と順に番号を付した場合、図 5 に示すガラス製品 1 1 0 において、第 2 のガラス板 1 5 の空隙層 3 0 とは反対側の主表面（屋外空間側の主表面）1 5 a が第 1 面（# 1 面）、第 2 のガラス板 1 5 の空隙層 3 0 に面する主表面 1 5 b が第 2 面（# 2 面）、第 1 のガラス板 1 の空隙層 3 0 に面する主表面 1 a が第 3 面（# 3 面）、第 1 のガラス板 1 の空隙層 3 0 とは反対側の主表面（屋内空間側の主表面）1 b が第 4 面（# 4 面）である。ガラス製品 1 1 0 において、低放射積層膜 2 は、# 4 面に形成されている。

30

【 0 0 7 2 】

ガラス製品 1 1 0 において、第 2 のガラス板 1 5 としては、第 1 のガラス板 1 について上述したものをを用いることができ、第 1 のガラス板 1 と同じであってもよい。

【 0 0 7 3 】

ガラス製品 1 1 0 の使用時において、低放射積層膜付きガラス板 1 0 は、屋内空間から屋外空間へ、赤外線の色で失われようとする熱を反射することに適している。すなわち、ガラス製品 1 1 0 は、屋内空間から屋外空間への断熱性能の上昇に適している。

【 0 0 7 4 】

< ガラス製品の変形例 2 >

40

第二の変形例において、ガラス製品は、冷蔵庫又は冷凍庫の扉として用いられる。詳細には、変形例 2 のガラス製品は、冷蔵庫又は冷凍庫の扉構造に組み込まれ、庫内空間と庫外空間とを分離する。

【 0 0 7 5 】

変形例 2 のガラス製品は、空隙層を介して、低放射積層膜付きガラス板 1 0 が別のガラス板と対向して保持された複層ガラスユニットであることが好ましい。図 6 は、複層ガラスユニットである変形例 2 のガラス製品 1 2 0 を示す。ガラス製品 1 2 0 は、低放射積層膜付きガラス板 1 0 と、空隙層 3 0 を介して低放射積層膜付きガラス板 1 0 と対向する第 2 のガラス板 1 5 とを備える。ガラス製品 1 2 0 では、低放射積層膜付きガラス板 1 0 が最も庫外空間側に位置しており、低放射積層膜 2 が庫外空間に接している。第 2 のガラス

50

板 1 5 は、最も庫内空間側に位置しており、庫内空間に接している。以上を除き、本実施形態のガラス製品 1 2 0 の構造は、ガラス製品 1 1 0 の構造と同じである。

【 0 0 7 6 】

ガラス製品 1 2 0 が備えるガラス板の主表面について庫外空間側から第 1 面、第 2 面、第 3 面...と順に番号を付した場合、図 6 に示すガラス製品 1 2 0 において、第 1 のガラス板 1 の空隙層 3 0 とは反対側の主表面（庫外空間側の主表面）1 a が第 1 面（# 1 面）、第 1 のガラス板 1 の空隙層 3 0 に面する主表面 1 b が第 2 面（# 2 面）、第 2 のガラス板 1 5 の空隙層 3 0 に面する主表面 1 5 a が第 3 面（# 3 面）、第 2 のガラス板 1 5 の空隙層 3 0 とは反対側の主表面（庫内空間側の主表面）1 5 b が第 4 面（# 4 面）である。ガラス製品 1 2 0 において、低放射積層膜 2 は、# 1 面に形成されている。

10

【 0 0 7 7 】

ガラス製品 1 2 0 において、第 2 のガラス板 1 5 としては、第 1 のガラス板 1 について上述したものをを用いることができ、第 1 のガラス板 1 と同じであってもよい。

【 0 0 7 8 】

< ガラス製品の変形例 3 >

第三の変形例において、ガラス製品は、輸送機材の天窗として用いられる。図 7 は、変形例 3 のガラス製品 2 0 0 を示す。輸送機材としては、例えば、車両、航空機及び船舶が挙げられる。車両としては、例えば、鉄道車両及び自動車が挙げられる。輸送機材は、典型的には、自動車である。ガラス製品 2 0 0 は、低放射積層膜付きガラス板 1 0 を備え、例えば、第 2 のガラス板 1 5 をさらに備える。ガラス製品 2 0 0 は、第 1 のガラス板 1 と第 2 のガラス板 1 5 との間に配置された中間膜 5 0 をさらに備えていてもよい。図 7 のガラス製品 2 0 0 は、合わせガラスである。

20

【 0 0 7 9 】

ガラス製品 2 0 0 は、輸送機材の窓構造に組み込まれ、機内空間と機外空間とを分離する。低放射積層膜付きガラス板 1 0 は、最も機内空間側に位置しており、低放射積層膜 2 が機内空間に接している。第 2 のガラス板 1 5 は、最も機外空間側に位置しており、機外空間に接している。

【 0 0 8 0 】

ガラス製品 2 0 0 が備えるガラス板の主表面について、機外空間側から第 1 面、第 2 面、第 3 面...と順に番号を付した場合、図 7 に示すガラス製品 2 0 0 において、第 2 のガラス板 1 5 の中間膜 5 0 とは反対側の主表面（機外空間側の主表面 1 5 a ）が第 1 面（# 1 面）、第 2 のガラス板 1 5 の中間膜 5 0 に面する主表面 1 5 b が第 2 面（# 2 面）、第 1 のガラス板 1 の中間膜 5 0 に面する主表面 1 a が第 3 面（# 3 面）、第 1 のガラス板 1 の中間膜 5 0 とは反対側の主表面（機内空間側の主表面）1 b が第 4 面（# 4 面）である。ガラス製品 2 0 0 において、低放射積層膜 2 は、# 4 面に形成されている。

30

【 0 0 8 1 】

ガラス製品 2 0 0 において、第 2 のガラス板 1 5 としては、第 1 のガラス板 1 について上述したものをを用いることができ、第 1 のガラス板 1 と同じであってもよい。

【 0 0 8 2 】

中間膜 5 0 としては、公知のものを用いることができる。中間膜 5 0 は、例えば、ポリビニルアセタール樹脂及び可塑剤を含む。ポリビニルアセタール樹脂としては、特に限定されず、例えば、ポリビニルブチラール（PVB）樹脂が挙げられる。可塑剤としては、特に限定されず、例えば、トリエチレングリコールジ（2 - エチルヘキサノエート）、トリエチレングリコールジ（2 - エチルブチレート）、テトラエチレングリコールジ（2 - エチルブチレート）、テトラエチレングリコールジ（2 - エチルヘキサノエート）などが挙げられる。

40

【 0 0 8 3 】

ガラス製品 2 0 0 は、第 2 のガラス板 1 5 に支持され、機外空間と接している低放射膜（図示せず）をさらに備えていてもよい。低放射膜は、低放射積層膜 2 について上述したものをを用いることができ、低放射積層膜 2 と同じであってもよい。

50

## 【 0 0 8 4 】

ガラス製品 2 0 0 の使用時において、低放射積層膜付きガラス板 1 0 は、機外空間側からの日射に含まれる赤外光を反射して遮熱することに適している。すなわち、ガラス製品 2 0 0 は、機内空間の温度の上昇を抑制することに適している。

## 【 0 0 8 5 】

なお、ガラス製品 2 0 0 は、輸送機材の天窓以外の窓構造に用いられてもよく、建築物の窓構造に用いられてもよい。

## 【 0 0 8 6 】

< ガラス製品の変形例 4 >

図 8 は、変形例 4 のガラス製品 3 0 0 の概略断面図である。ガラス製品 3 0 0 は、第 2 のガラス板 1 5 及び中間膜 5 0 を備えていないことを除き、ガラス製品 2 0 0 の構造と同じである。

10

## 【 0 0 8 7 】

ガラス製品 3 0 0 は、ガラス製品 2 0 0 と同様に、輸送機材の窓構造に組み込まれ、機内空間と機外空間とを分離する。ガラス製品 3 0 0 では、ガラス板 1 の機外空間側の主表面 1 a が第 1 面（# 1 面）、ガラス板 1 の機内空間側の主表面 1 b が第 2 面（# 2 面）である。低放射積層膜 2 は、# 2 面に形成されている。

## 【 0 0 8 8 】

ガラス製品 3 0 0 において、低放射積層膜付きガラス板 1 0 は、ガラス板 1 の両方の主表面に形成された圧縮応力層（図示せず）をさらに有していてもよい。すなわち、ガラス製品 3 0 0 において、ガラス板 1 は、強化ガラス板であってもよい。圧縮応力層は、ガラス板 1 に風冷強化（熱強化）などの強化処理を施すことによって形成することができる。風冷強化は、ガラス板を加熱した後に、ガラス板の表面に気体を吹き付けて急冷し、その表面に圧縮応力層を形成することにより、ガラス板の強度を向上させる周知の処理である。ガラス板の加熱温度は、典型的にはそのガラス板を構成するガラス組成物の歪点以上軟化点以下である。

20

## 【 0 0 8 9 】

ガラス製品 3 0 0 は、ガラス製品 2 0 0 と同様に、機内空間の温度の上昇を抑制することに適している。ガラス製品 3 0 0 は、輸送機材の天窓以外の窓構造に用いられてもよく、建築物の窓構造に用いられてもよい。

30

## 【 0 0 9 0 】

< 輸送機材の実施形態 >

図 9 は、ガラス製品 2 0 0（又は 3 0 0）を天窓として備えた輸送機材 5 0 0 の一例を示す。図 9 の輸送機材 5 0 0 は、自動車である。輸送機材 5 0 0 のルーフ 5 0 1 には、機外（車外）と機内（車内）とを連通する略四角形状のサンルーフ開口 5 0 2 が形成されている。サンルーフ開口 5 0 2 の縁部には、開閉機構（図示せず）が設けられており、ガラス製品 2 0 0 は、この開閉機構によって支持されている。開閉機構は、例えば、ガイドレール、スライダ及びアクチュエータを有する。ガイドレールは、サンルーフ開口 5 0 2 の左右の縁部に設けられており、輸送機材 5 0 0 が前進する方向に延びている。スライダは、ガラス製品 2 0 0 を支持するとともに、ガイドレールに沿ってスライドすることができる。アクチュエータは、スライダをガイドレールに沿って移動させることができる。開閉機構によってガラス製品 2 0 0 を移動させることで、サンルーフ開口 5 0 2 を開閉することができる。詳細には、ガラス製品 2 0 0 は、開閉機構によって、サンルーフ開口 5 0 2 に嵌り込む閉位置と、サンルーフ開口 5 0 2 に対して輸送機材 5 0 0 の機外側かつ後方に位置する開位置との間を移動する。

40

## 【 実施例 】

## 【 0 0 9 1 】

以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。

## 【 0 0 9 2 】

（参照例 1）

50

## [ 透明導電層付きガラス板 ]

まず、透明導電層付きガラス板（日本板硝子社製のLow-Eガラス）を、その主表面が一辺10cmの正方形状となるように切り出し、洗浄した。この透明導電層付きガラス板は、厚さ3mmのフロート板ガラスの一方の主表面上に、物理膜厚25nmのSnO<sub>2</sub>層（第1下地層）、物理膜厚25nmのSiO<sub>2</sub>層（第2下地層）及び物理膜厚340nmのSnO<sub>2</sub>:F層（透明導電層）がこの順番で積層されていた。

【0093】

## [ コーティング液の作製 ]

次に、テトラエトキシシラン（正ケイ酸エチル）5.2g、エタノール7.99g、精製水1.66g、濃度が1規定（1mol/L）の硝酸0.15gを混合した。得られた混合液を40℃で8時間エージングすることによって、テトラエトキシシランの加水分解生成物を含む液体を15g得た。次に、この液体1.22g、エタノール4.67g、オキシ硝酸ジルコニウム2水和物（第一稀元素化学工業製、商品名「ジルコゾールZN」、25wt%水溶液）0.11gを混合することによって、コーティング液を6g得た。コーティング液における固形分濃度は、2.5wt%であった。

10

【0094】

## [ コーティング液の塗布 ]

次に、スピンコート法によって、コーティング液を透明導電層付きガラス板に塗布した。スピンコート法は、次の方法で実施した。まず、スピンコーターの回転台の中央に透明導電層付きガラス板をセットして、透明導電層付きガラス板を回転させた。回転数が1000rpmで安定した後、駒込ピペットを用いて、作製したコーティング液のうち1.5gを透明導電層付きガラス板の中央部に滴下した。このとき、余剰のコーティング液が透明導電層付きガラス板の周縁部から飛び散った。コーティング液が飛び散らなくなったのを確認してから、透明導電層付きガラス板の回転を停止した。

20

【0095】

## [ 乾燥 ]

次に、コーティング液の塗布によって得られた液膜を乾燥させた。液膜の乾燥は、液膜が作製された透明導電層付きガラス板をトンネル型搬送炉内に搬送することによって行った。搬送炉内の設定温度は300℃であり、搬送炉の加熱ゾーンの長さは1.6mであった。透明導電層付きガラス板は、搬送速度0.8m/minで搬送され、2分間加熱された。

30

【0096】

## [ 焼成 ]

次に、得られた乾燥膜を焼成することによってZrO<sub>2</sub>含有層を作製した。焼成は、760℃に設定された電気炉内に、透明導電層付きガラス板を4分45秒保持することによって行った。このとき、透明導電層付きガラス板が到達する最高温度は、650℃であった。これにより、参照例1の低放射積層膜付きガラス板を得た。

【0097】

(参照例2~5、実施例5~6、比較例1及び2)

ZrO<sub>2</sub>含有層におけるZrO<sub>2</sub>の含有率及びコーティング液における固形分濃度が表1に記載された値になるようにコーティング液の組成を調整したことを除き、参照例1と同じ方法によって参照例2~5、実施例5~6、比較例1及び2の低放射積層膜付きガラス板を得た。

40

【0098】

(比較例3)

ZrO<sub>2</sub>含有層を作製しなかったことを除き、参照例1と同じ方法によって比較例3の低放射積層膜付きガラス板を得た。比較例3の低放射積層膜付きガラス板は、参照例1で用いられた透明導電層付きガラス板と同じ構成を有していた。

【0099】

(低放射積層膜付きガラス板の評価)

50

次に、参照例 1 ~ 5、実施例 5 ~ 6、及び比較例 1 ~ 3 の低放射積層膜付きガラス板について、以下の方法で評価を行った。

【 0 1 0 0 】

[ 物理膜厚 ]

ZrO<sub>2</sub>含有層の物理膜厚は、次の方法によって測定した。まず、低放射積層膜付きガラス板を切断し、その断面を走査型電子顕微鏡（日立ハイテク社製の S - 4 7 0 0 ）で観察した。得られた電子顕微鏡像から ZrO<sub>2</sub>含有層の物理膜厚を特定した。

【 0 1 0 1 】

[ 光学特性 ]

低放射積層膜付きガラス板の光学特性は、次の方法によって評価した。まず、分光光度計（日立製作所製、U - 4 1 0 0 型）によって、低放射積層膜付きガラス板の分光透過率スペクトル及び分光反射率スペクトルを測定した。分光反射率スペクトルは、ZrO<sub>2</sub>含有層（又は透明導電層）の面を測定面とし、反射角 5 ° の絶対反射測定を行った。得られたスペクトルから J I S R 3 1 0 6 : 1 9 9 8 に定められた D 6 5 光源に対する可視光透過率及び可視光反射率を算出した。さらに、分光反射率スペクトルの測定条件で、ZrO<sub>2</sub>含有層からの反射光の L<sub>0</sub><sup>\*</sup>値、a<sub>0</sub><sup>\*</sup>値及び b<sub>0</sub><sup>\*</sup>値を測定した。なお、L<sub>0</sub><sup>\*</sup>値、a<sub>0</sub><sup>\*</sup>値及び b<sub>0</sub><sup>\*</sup>値は、L<sup>\*</sup>a<sup>\*</sup>b<sup>\*</sup>表色系（C I E 1 9 7 6）に基づいている。

10

【 0 1 0 2 】

[ 表面防汚性 ]

低放射積層膜付きガラス板の表面防汚性は、次の方法によって評価した。まず、オレイン酸を染み込ませたガーゼに、直径 1 5 m m のゴム板を押し付けて、ゴム板にオレイン酸を付着させた。次に、そのゴム板を ZrO<sub>2</sub>含有層（又は透明導電層）の表面に、1 0 0 g / c m<sup>2</sup>の圧力で 1 0 秒間密着させることによって、当該表面にオレイン酸を付着させた。次に、この表面において、精製水で湿らせた綿布を 2 5 g / c m<sup>2</sup>の圧力で 1 0 回往復させることによってオレイン酸を拭った。次に、表面に呼気を吹きかけてから、目視でオレイン酸の跡の有無を確認した。オレイン酸の跡が確認できなかつた場合、表面防汚性が良好（○）であると評価した。オレイン酸の跡が確認できた場合、表面防汚性が不良（×）であると評価した。

20

【 0 1 0 3 】

[ 耐擦傷性 ]

低放射積層膜付きガラス板の耐擦傷性は、次の方法によって評価した。まず、1 0 0 円硬貨（銅 7 5 %、ニッケル 2 5 % の合金）の表面が ZrO<sub>2</sub>含有層（又は透明導電層）の表面と直交するように、硬貨の側面を ZrO<sub>2</sub>含有層の表面に接触させた。次に、5 0 g の荷重を印加しながら硬貨の厚さ方向に硬貨を 1 0 m m 移動させることによって、ZrO<sub>2</sub>含有層の表面を硬貨で擦った。ZrO<sub>2</sub>含有層の表面について、硬貨の跡が目視で確認できなかつた場合、耐擦傷性が良好（○）であると評価した。硬貨の跡が目視で確認できたが、それが不明瞭である場合は、不十分（ ）であると評価した。硬貨の跡が目視で明瞭に確認できた場合、耐擦傷性が不良（×）であると評価した。

30

【 0 1 0 4 】

[ 耐久性 ]

低放射積層膜付きガラス板の耐久性（耐アルカリ性）は、次の方法によって評価した。まず、低放射積層膜付きガラス板について上述した耐久性試験を行った。次に、上述した分光反射率スペクトルの測定条件で、耐久性試験後の低放射積層膜付きガラス板における ZrO<sub>2</sub>含有層（又は透明導電層）からの反射光の L<sub>1</sub><sup>\*</sup>値、a<sub>1</sub><sup>\*</sup>値及び b<sub>1</sub><sup>\*</sup>値を測定した。得られた L<sub>1</sub><sup>\*</sup>値、a<sub>1</sub><sup>\*</sup>値及び b<sub>1</sub><sup>\*</sup>値と、上述した L<sub>0</sub><sup>\*</sup>値、a<sub>0</sub><sup>\*</sup>値及び b<sub>0</sub><sup>\*</sup>値とを用いて、上記の式（ 1 ） ~ （ 4 ）に基づいて、反射光の色の変化 E<sup>\*</sup>を算出した。

40

【 0 1 0 5 】

[ 表面の算術平均粗さ R a ]

低放射積層膜付きガラス板の ZrO<sub>2</sub>含有層（又は透明導電層）の表面の算術平均粗さ R a は、次の方法によって評価した。まず、ZrO<sub>2</sub>含有層の表面形状を走査型プローブ顕微

50

鏡（エスアイアイ - エヌティー社製、SPA - 400型）を用いて測定した。視野内で互いに交わる3本の直線を選び、これらの直線における断面曲線のそれぞれについて、算術平均粗さを求めた。得られた値の算術平均をZrO<sub>2</sub>含有層の表面の算術平均粗さRaとして特定した。

【0106】

【表1】

	参照例 1	参照例 2	参照例 3	参照例 4	実施例 5	実施例 6	参照例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ZrO <sub>2</sub> 含有層	SiO <sub>2</sub> (mol%)	90	85	80	75	30	0	95	100	-
	ZrO <sub>2</sub> (mol%)	10	15	20	25	70	100	5	0	-
ZrO <sub>2</sub> 含有層の固形分濃度 (重量%)	コーティング液	2.5	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	-
	物理膜厚 (nm)	48	57	54	87	74	49	97	100	-
	可視光透過率 (%)	87.8	88.6	88.2	87.8	85.4	80.5	89.7	89.9	83.5
光学特性	可視光反射率 (%)	7.1	6.6	6.9	6.8	8.9	10.6	5.3	5.2	10.6
	反射光 L <sub>0</sub> * (D65)	33.0	30.9	32.0	35.1	35.8	42.4	27.5	27.3	38.9
	反射光 a <sub>0</sub> * (D65)	1.02	2.28	2.11	3.03	2.27	1.91	1.57	3.74	3.39
	反射光 b <sub>0</sub> * (D65)	5.62	4.21	4.86	-1.67	0.25	1.57	-2.01	-5.25	-5.51
表面防汚性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×
耐擦傷性	○	○	○	○	○	○	△	○	○	×
耐久性試験前後のΔE	2.1	1.9	1.2	0.2	0.2	0.3	0.7	6.7	8.7	-
算術平均粗さ Ra (nm)	6.5	4.9	5.4	2.4	3.2	4.0	5.4	2.0	1.9	15.1

【0107】

表1からわかるとおり、ZrO<sub>2</sub>含有層の表面の算術平均粗さRaが12nm以下であり、透明導電層の表面の算術平均粗さRa(15.1nm:比較例3)よりも小さい参照例1~5及び実施例5~6の低放射積層膜付きガラス板は、表面防汚性及び耐擦傷性に優れ

10

20

30

40

50

ていた。さらに、参照例 1 ~ 5、実施例 5 ~ 6、比較例 1 及び 2の結果から、 $ZrO_2$ 含有層における $ZrO_2$ の含有率が高ければ高いほど、反射光の色の変化  $E^*$ が低減し、耐久性（耐アルカリ性）が向上する傾向が読み取れる。比較例 1 及び 2 では、 $ZrO_2$ 含有層における $ZrO_2$ の含有率が低く、耐アルカリ性が十分ではなかった。

【産業上の利用可能性】

【0108】

本発明の低放射積層膜付きガラス板は、複層ガラスユニット、合わせガラスなどのガラス製品に適している。

10

20

30

40

50

【図面】

【図 1】

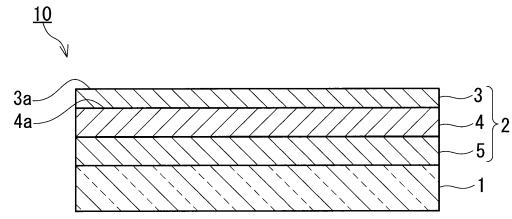


FIG.1

【図 2】

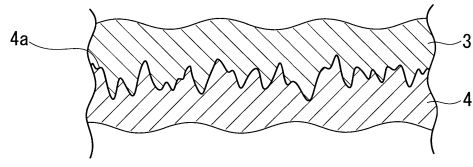


FIG.2

【図 3】

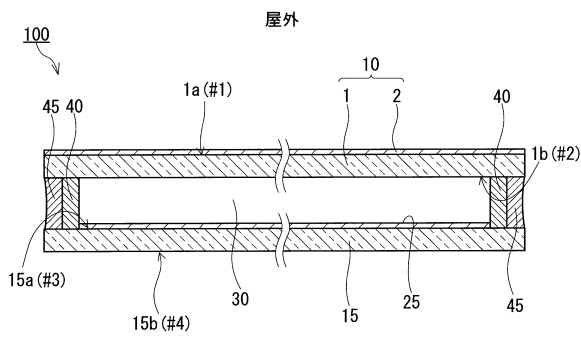


FIG.3

【図 4 A】

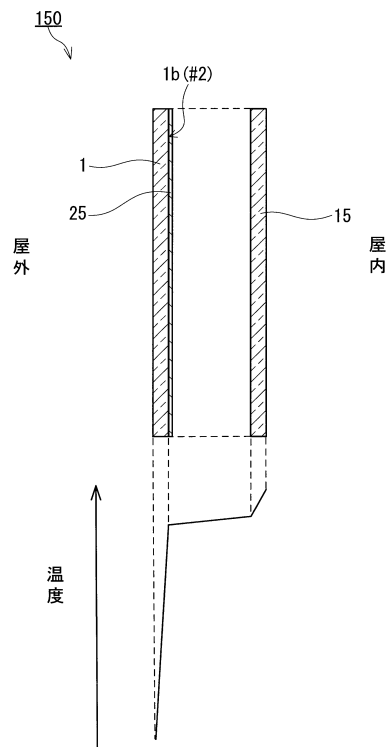


FIG.4A

10

20

30

40

50

【 図 4 B 】

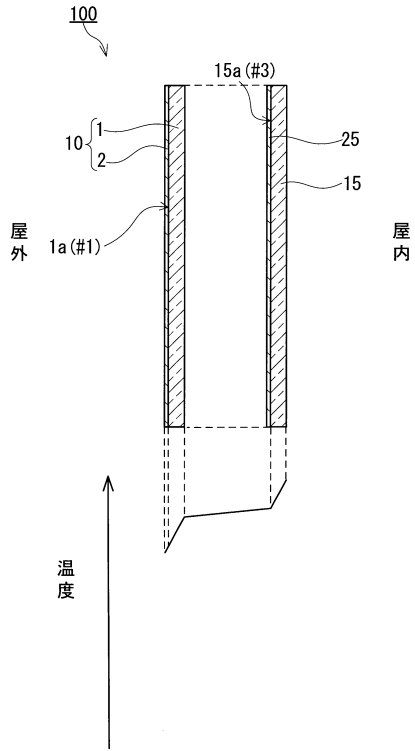


FIG.4B

【 図 5 】

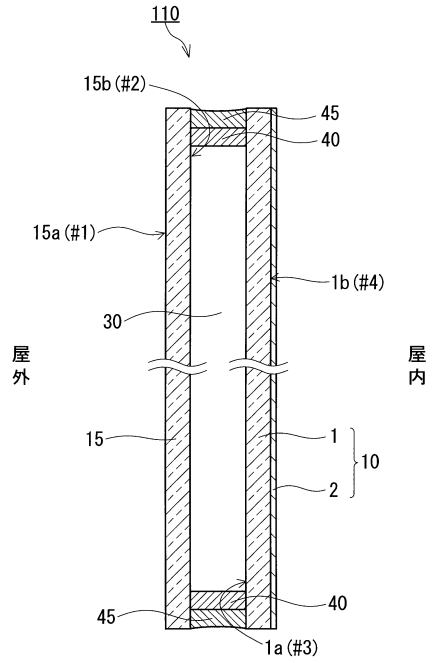


FIG.5

【 図 6 】

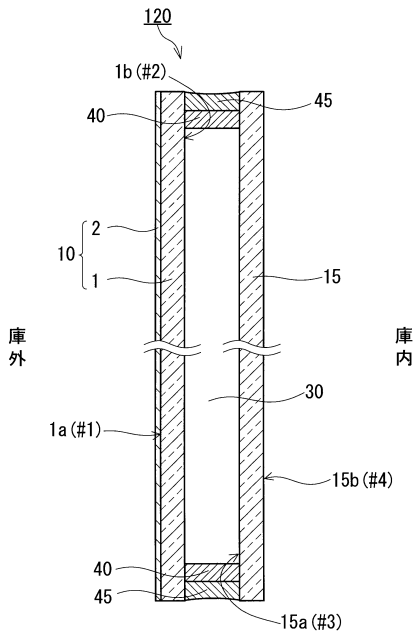


FIG.6

【 図 7 】

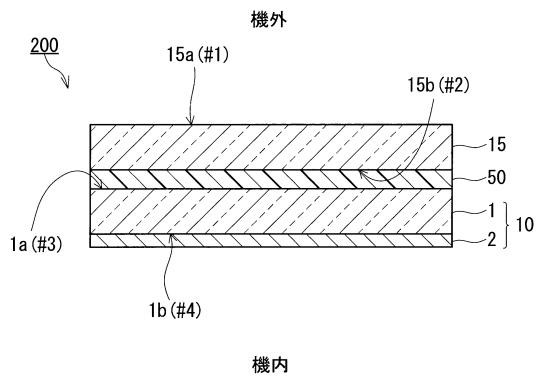


FIG.7

10

20

30

40

50

【 図 8 】

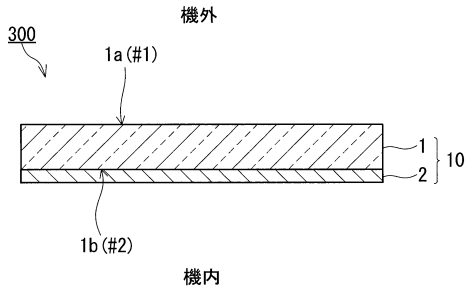


FIG.8

【 図 9 】

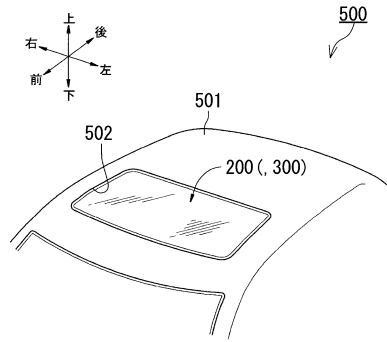


FIG.9

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

## (51)国際特許分類

F I

<b>E 0 6 B</b>	<b>3/663(2006.01)</b>	E 0 6 B	3/663	H
<b>E 0 6 B</b>	<b>3/67 (2006.01)</b>	E 0 6 B	3/67	A

## (56)参考文献

国際公開第 2 0 1 9 / 1 3 9 0 0 8 ( W O , A 1 )

特開 2 0 1 8 - 1 2 7 3 6 6 ( J P , A )

特表 2 0 1 5 - 5 0 4 0 3 5 ( J P , A )

特表 2 0 1 7 - 5 3 7 0 4 6 ( J P , A )

特開 2 0 0 0 - 3 1 9 5 4 3 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 9 / 0 2 8 2 9 6 ( W O , A 1 )

## (58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 3 C 1 7 / 0 0 - 1 7 / 4 4

C 0 3 C 2 7 / 0 6