

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2014 年 1 月 30 日(30.01.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/017448 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*B32B 7/02* (2006.01) *C03C 17/36* (2006.01)  
*B32B 15/04* (2006.01) *G02B 5/26* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069829
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 22 日(22.07.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-163954 2012 年 7 月 24 日(24.07.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 すすむ (SUZUKI, Susumu); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岡田 奈緒子 (OKADA, Naoko); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 坂本 史栄 (SAKAMOTO, Fumie); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 松永 将弥 (MATSUNAGA, Masaya); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 俊夫 (SUZUKI, Toshio); 〒1008405 東京都千代田区

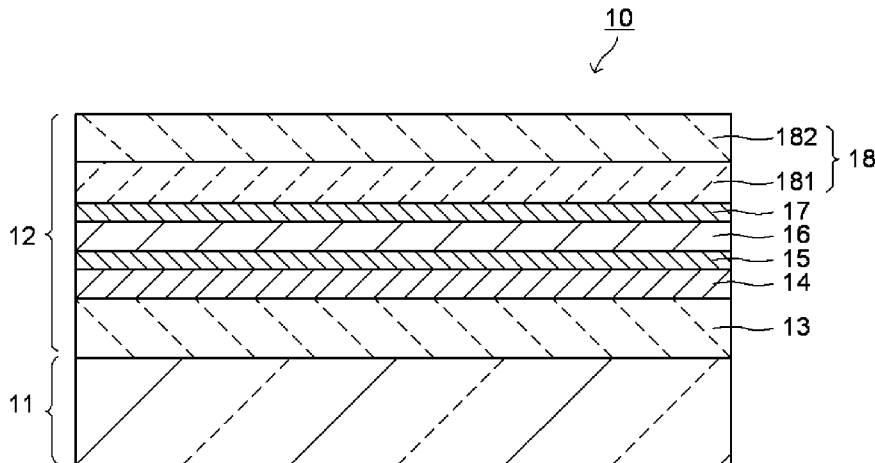
丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロピア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: LAMINATE

(54) 発明の名称: 積層体



(57) Abstract: Provided is a laminate which uses a silver layer and a light absorption layer in combination, and which is suppressed in the occurrence of haze and changes of optical characteristics caused by a heat treatment. This laminate comprises a transparent base and a multilayer film that is provided on the transparent base. The multilayer film comprises, sequentially from the transparent base side, a layer wherein two layers, namely a first dielectric layer and a silver layer are sequentially formed in this order so as to be in contact with each other, and another layer wherein three layers, namely a light absorption layer, a first barrier layer and a second dielectric layer are sequentially formed in this order so as to be in contact with each other.

(57) 要約: 銀層とともに光吸収層を併用するものであって、熱処理に伴う光学特性の変化やヘイズの発生が抑制された積層体を提供する。積層体は、透明基体と、前記透明基体上に設けられた積層膜とを有する。前記積層膜は、前記透明基体側から順に、第 1 の誘電体層、および銀層の 2 層がこの順に接して成膜された層、さらに光吸収層、第 1 のバリア層、および第 2 の誘電体層の 3 層がこの順に接して成膜されてなる層を含む。

WO 2014/017448 A1



---

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称： 積層体

技術分野

[0001] 本発明は、透明基体上に銀層および光吸収層を少なくとも有する積層膜が形成された積層体に関する。

背景技術

[0002] 銀層は可視域で透過色、反射色が中性色（ニュートラル色）であり、また低抵抗率を示す。幾何学的厚さ10nm程度の銀層は可視域での吸収が少なく、反射率は数10%である。波長が長くなるにつれて反射率は増加し、赤外域では高反射率を示す。銀層を誘電体層で挟み、可視域で低反射率、赤外域で高反射率とした銀多層膜は、一般的なガラスと同等の外観を示し、低放射率、高熱線反射率を示すことから、高断熱Low-Eガラス、高透過率の熱線反射ガラスに用いられる。近年では省エネ意識の高まりとともにこれらのガラスの需要が増大している。また、低抵抗であるために、透明導電膜として用いることもできる。

[0003] Low-Eガラス、例えば、建築物用窓ガラスには、強化ガラスが用いられることがある。また、自動車用窓ガラスには、曲げガラスが用いられる。強化ガラスも曲げガラスも、550℃～750℃の温度において熱処理が行われる。銀多層膜を有する強化ガラスまたは曲げガラスを製造する方法は2種類ある。第1の方法は、強化したガラスまたは曲げたガラスに製膜する方法である。第2の方法は、大寸法の平板ガラスに製膜し、製品サイズのガラス板に切断した後、強化または曲げのための熱処理を行なう方法である。

[0004] 強化または曲げたガラスに製膜するよりも、上記した第2方法のように、先に製膜を行い、切断した後、強化または曲げのための熱処理を行った方が製造コストは安くなる。熱処理後に、劣化のない高性能の銀多層膜を安定的に製造することは難しく、様々なノウハウが必要とされる。銀多層膜を有し、かつ熱処理時のヘイズ等が抑制されたものとして、銀層を挟持するように

NiCrO<sub>x</sub>膜を設けたものが知られている（例えば、特許文献1参照）。

[0005] 一方、Low-Eガラス等として、透過率を低下させて熱線遮蔽特性を向上させるために、銀層とともに光吸収層を併用するものが知られている。銀層とともに光吸収層を併用するものとして、例えば、銀層の直上に光吸収層を設けるもの（例えば、特許文献2または特許文献3参照）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第6576349号明細書

特許文献2：米国特許第7687149号明細書

特許文献3：米国特許第7670641号明細書

### 発明の開示

#### 発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、銀層とともに光吸収層を併用する場合、熱処理を行ったときに所望の光学特性等を維持することが容易でなく、例えば、透過率、反射率、透過光や反射光の色調等が所定範囲内から逸脱しやすく、またヘイズ等が発生しやすい。例えば、特許文献2に開示されている銀層の直上に光吸収層を設けた場合、熱処理時に銀層と光吸収層である金属層とが合金化し、目に見える大きさの欠点またはムラが発生する場合がある。本発明は、銀層とともに光吸収層を併用するものであって、熱処理に伴う光学特性の変化やヘイズの発生が抑制された積層体の提供を目的とする。

#### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明の積層体は、透明基体と、前記透明基体上に設けられた積層膜とを有する。前記積層膜は、前記透明基体側から順に、第1の誘電体層、および銀層の2層がこの順に接して成膜された層、さらに光吸収層、第1のバリア層、および第2の誘電体層の3層がこの順に接して成膜されてなる層を含む。

#### 発明の効果

[0009] 本発明によれば、銀層とともに光吸収層を併用する積層膜を有する積層体において、所定の構成層を所定の順に設けることで、熱処理に伴う光学特性の変化や外観の変化を抑制できる。

### 図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の積層体の一実施形態を示す断面図。

[図2]本発明の積層体を用いた複層ガラスの一実施形態を示す一部断面図。

### 発明を実施するための最良の形態

[0011] 以下、本発明の積層体の実施形態について説明する。

図1は、積層体の一実施形態を示す断面図である。

[0012] 積層体10は、透明基体11上に積層膜12を有する。積層膜12は、例えば、透明基体11側から順に、第1の誘電体層13、銀層14、第2のバリア層15、光吸収層16、第1のバリア層17、および第2の誘電体層18を有する。第2の誘電体層18は、例えば、該透明基体11側から順に、下部誘電体層181、および上部誘電体層182を有する。

[0013] 積層膜12は、透明基体11側から順に、第1の誘電体層13、および銀層14の2層がこの順に接して成膜された層と、光吸収層16、第1のバリア層17、および第2の誘電体層18の3層がこの順に接して成膜されてなる層とを少なくとも有する。すなわち、第1の誘電体層13と銀層14とが接するように成膜される。また、光吸収層16と第1のバリア層17とが接するように成膜されるときともに、第1のバリア層17と第2の誘電体層18とが接するように成膜される。このような構成により、熱処理に伴う光学特性の変化や外観の変化を抑制できる。

[0014] 銀層14と光吸収層16との間に配置される第2のバリア層15は、必要に応じて設けてもよいし、設けなくてもよい。第2のバリア層15を設ける場合、銀層14と第2のバリア層15とが接するように成膜されるときともに、第2のバリア層15と光吸収層16とが接するように成膜されることが好ましい。一方、第2のバリア層15を設けない場合、例えば、銀層14と光吸収層16とが接するように成膜される。

- [0015] なお、光吸収層とは、可視光領域に吸収を有する層を意味する。また、バリア層は、成膜時もしくは熱処理時に、それ自体の一部もしくは全部が酸化されることにより、銀層等が酸化によって劣化することを抑制する層、または銀層等と他の金属層との反応を抑制する層を意味する。
- [0016] 透明基体 11 は、特に限定されず、例えば、建築物用の窓ガラスや通常使用されているフロートガラス、またはロールアウト法によって製造されたソーダ石灰ガラス等の無機質の透明性があるガラス板を使用できる。ガラス板には、クリアガラス、高透過ガラス等の無色のもの、熱線吸収ガラス等の緑、その他所望の色に着色されたものともに使用できるが、可視光透過率を考慮すると、クリアガラス、高透過ガラス等の無色ガラスが好ましい。また、風冷強化ガラス、化学強化ガラス等の各種強化ガラスも使用できる。さらには、ホウケイ酸塩ガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス等の各種ガラスを用いることができる。透明基体 11 の幾何学的厚さは、必ずしも限定されないが、例えば 1 ~ 20 mm が好ましい。
- [0017] 第 1 の誘電体層 13 は、銀層 14 との干渉効果等によって可視域での反射率および透過率を調整して、積層体 10 の光学特性を所望の光学特性とするために設けられる。第 1 の誘電体層 13 は、屈折率が 1.7 ~ 2.5 であることが好ましく、1.8 ~ 2.2 であることがより好ましく、1.9 ~ 2.1 であることがさらに好ましい。このような屈折率とすることで、銀層 14 との干渉効果等によって可視域での反射率および透過率を調整して、積層体 10 の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。なお、屈折率は、波長 550 nm における屈折率を意味する。
- [0018] 第 1 の誘電体層 13 の構成材料は、上記屈折率が得られるものであれば特に制限されず、各種の金属酸化物および金属窒化物が挙げられる。金属酸化物としては、亜鉛、スズ、ニオブ、およびチタンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の酸化物を主成分とするものが挙げられる。また、金属窒化物としては、ケイ素およびアルミニウムから選ばれる少なくとも 1 種の

金属の窒化物を主成分とするものが挙げられる。

[0019] 金属酸化物としては、特に、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物、およびスズがドーピングされた亜鉛酸化物が好適なものとして挙げられる。アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの割合が1～10原子%であるものが好ましく、3～7原子%であるものがより好ましい。スズがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が10～80質量%であるものが好ましく、20～80質量%であるものがより好ましい。

[0020] 第1の誘電体層13は、図示するような単一層であってもよいし、図示しないが複数層であってもよい。

[0021] 単一層とする場合、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物が好ましい。このアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの割合が1～10原子%であるものが好ましく、3～7原子%であるものがより好ましい。銀層14に最も近い位置に配置される層をアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物とすることで、その上に銀層14を形成した場合に銀層14の結晶性を効果的に向上できる。

[0022] 複数層とする場合、銀層14に最も近い位置に配置される層は、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物が好ましい。このアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの割合が1～10原子%であるものが好ましく、3～7原子%であるものがより好ましい。銀層14に最も近い位置に配置される層をアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物とすることで、その上に銀層14を形成した場合に銀層14の結晶性を効果的に向上できる。

[0023] また、複数層とする場合、銀層14に最も近い位置に配置される層以外の層については、必ずしも限定されないが、スズがドーピングされた亜鉛酸化物が好ましい。このスズがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が10～90質量%であるものが好ましく、20～80質量%であるものがより好ましい。

[0024] 第1の誘電体層13の幾何学的厚さは、第1の誘電体層13の全体の厚さで、25～50nmが好ましく、25～45nmがより好ましく、25～40nmがさらに好ましい。第1の誘電体層13の幾何学的厚さをこのような範囲にすることで、銀層14との干渉効果等によって可視域での反射率および透過率を調整して、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0025] 銀層14は、銀を主成分とするものであって、銀のみからなるもの、またはパラジウム等の金属元素を含有する銀合金からなる。銀合金とする場合、銀合金の全体中、銀以外の金属元素の含有量は10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、3質量%以下がさらに好ましい。銀層14は、基本的に銀のみからなることが好ましい。

[0026] 銀層14の幾何学的厚さは、5～25nmが好ましく、7～20nmがより好ましく、9～17nmがさらに好ましい。銀層14の幾何学的厚さを比較的厚めとすることで、透過率を低下させることにより熱線遮蔽特性を向上させ、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0027] 第2のバリア層15は、必ずしも必須構成ではなく、光吸収層16の構成材料等に応じて適宜設けることができる。第2のバリア層15は、銀層14の酸化等を抑制するために、また銀層14と光吸収層16とが熱処理時に反応することを防ぐために設けられる。すなわち、銀層14上に第2の誘電体層18等の他の層を成膜する際、または後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理の際、銀層14が酸化されるおそれがあり、また銀層14と吸収層16が反応するおそれもある。銀層14上に第2のバリア層15を設けることで、銀層14の酸化および光吸収層16との反応を抑制して積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0028] 第2のバリア層15の構成材料は、銀層14の酸化等を有効に抑制できるものであれば特に制限されず、各種の金属および金属窒化物が挙げられる。例えば、金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、ニッケル、

パラジウム、白金、アルミニウム、インジウム、スズ、およびシリコンからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属を主成分とするものが挙げられる。金属窒化物としては、これらの金属の窒化物を主成分とするものが挙げられる。これらを構成材料とすることで、十分な酸化防止性能等が得られるために好ましい。

[0029] 第２のバリア層１５の構成材料としては、特に、チタン、亜鉛、スズ、または亜鉛スズ合金が好適なものとして挙げられる。亜鉛スズ合金としては、例えば、亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が１０～９０質量％であるものが好ましく、２０～８０質量％であるものがより好ましい。これらのものを構成材料として使用することで、十分な酸化防止性能等が得られると同時に、熱処理に伴う光学特性の変化やヘイズの発生を効果的に抑制できる。

[0030] 第２のバリア層１５を設ける場合、その幾何学的厚さは、１～１０ｎｍが好ましく、１～５ｎｍがより好ましい。第２のバリア層１５の幾何学的厚さを１ｎｍ以上とすることで、十分な酸化防止性能等を得ることができる。また、１０ｎｍ以下とすることで、積層体１０の本来の光学特性の低下を抑制できる。

[0031] なお、第２のバリア層１５は、基本的には金属膜または金属窒化物膜として成膜されるが、その後に他の層を酸化性雰囲気中で成膜する際、または後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理の際、膜の一部もしくは膜全体が酸化されて金属酸化物膜へと変化する可能性がある。このため、第２のバリア層１５は、積層体１０の状態、または後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理後の状態では、必ずしも金属膜または金属窒化物膜として存在している必要はない。

[0032] 光吸収層１６は、可視光の吸収を補助し、可視光透過率等を低減させるために設けられる。光吸収層１６としては、公知の光吸収層を適用できる。光吸収層１６の構成材料としては、可視領域で光吸収性の金属、金属酸化物、または金属窒化物が挙げられる。

[0033] 金属としては、例えば、ニッケルクロム合金、およびニッケルアルミニウム合金が好適なものとして挙げられる。これらの中でも、特にニッケルアルミニウム合金が好適なものとして挙げられ、ニッケルとアルミニウムとの合計量に対するニッケルの割合が50～90質量%であるものが好ましく、60～80質量%であるものがより好ましい。ここで、光吸収層16を金属とする場合、特にニッケルアルミニウム合金とする場合、銀層14と光吸収層16との間に第2のバリア層15を設けることが好ましい。第2のバリア層15を設けることで、銀層14の酸化を抑制し、または銀層14と光吸収層16の反応を防ぐことにより光学特性の低下等を抑制できる。

[0034] また、金属窒化物としては、ストイキオメトリーから金属側によっているもの、例えば、ケイ素窒化物 ( $\text{SiN}_x$  ( $x=0.1\sim1.33$ ))、アルミニウム窒化物 ( $\text{AlN}_x$  ( $x=0.1\sim1.0$ ))、クロム窒化物 ( $\text{CrN}_x$  ( $x=0.1\sim1.0$ )) 等が好適なものとして挙げられる。これらの中でも、例えば、クロム窒化物 ( $\text{CrN}_x$  ( $x=0.1\sim1.0$ 、特に  $x=1.0$ )) が好適なものとして挙げられる。

[0035] ここで、光吸収層16を金属窒化物とする場合、特にストイキオメトリーから金属側によっている金属窒化物とする場合、銀層14と光吸収層16との間には第2のバリア層15を設けてもよいが、必ずしも第2のバリア層15を設ける必要はない。第2のバリア層15を設けないことで、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0036] 光吸収層16の幾何学的厚さは、1～10nmが好ましい。1nm以上とすることで、可視光の吸収を補助して、可視光透過率等を効果的に低減させることができる。10nm以下とすることで、可視光の過度な吸収を抑制し、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。光吸収層16の幾何学的厚さは、1～9nmが好ましく、1～8nmがより好ましく、1～5nmがさらに好ましい。

[0037] 第1のバリア層17は、必須の構成であり、銀層14および光吸収層16の酸化等を抑制するために設けられる。すなわち、銀層14および光吸収層

16の上に第2の誘電体層18等の他の層を成膜する際、または後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理の際、銀層14および光吸収層16が酸化されるおそれがあるが、第1のバリア層17を設けることで、銀層14および光吸収層16の酸化を抑制して積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0038] 第1のバリア層17の構成材料は、銀層14および光吸収層16の酸化等を有効に抑制できるものであれば特に制限されず、各種の金属および金属窒化物が挙げられる。例えば、金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、アルミニウム、インジウム、スズ、およびシリコンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を主成分とするものが挙げられる。金属窒化物としては、これらの金属の窒化物を主成分とするものが挙げられる。これらを構成材料とすることで、十分な酸化防止性能が得られるために好ましい。

[0039] 第1のバリア層17の構成材料としては、特に、チタン、亜鉛、スズ、または亜鉛スズ合金が好適なものとして挙げられる。亜鉛スズ合金としては、例えば、亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が10～90質量%であるものが好ましく、20～80質量%であるものがより好ましい。これらのものを構成材料として使用することで、十分な酸化防止性能が得られると同時に、熱処理に伴う光学特性の変化やヘイズの発生を効果的に抑制できる。

[0040] 第1のバリア層17の幾何学的厚さは、1～10nmが好ましく、1～5nmがより好ましい。第1のバリア層17の幾何学的厚さを1nm以上とすることで、十分な酸化防止性能を得ることができる。また、10nm以下とすることで、積層体10の本来の光学特性の低下を抑制できる。

[0041] なお、第1のバリア層17は、基本的には金属膜または金属窒化物膜として成膜されるが、その後に他の層を酸化性雰囲気中で成膜する際、または後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理の際、膜の一部もしくは膜全体が酸化されて金属酸化物膜へと変化する可能性がある。このため、第1のバリア層

17は、積層体10の状態、または後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理後の状態では、必ずしも金属膜または金属窒化物膜として存在している必要はない。

[0042] 第2の誘電体層18、すなわち、下部誘電体層181および上部誘電体層182は、銀層14との干渉効果等によって可視域での反射率および透過率を調整して、積層体10の光学特性を所望の光学特性とするために設けられる。第2の誘電体層18、すなわち、下部誘電体層181、および上部誘電体層182は、それぞれ、屈折率が1.7~2.5であることが好ましく、1.8~2.2であることがより好ましく、1.9~2.1であることがさらに好ましい。このような屈折率とすることで、銀層14との干渉効果等によって可視域での反射率および透過率を調整して、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0043] 下部誘電体層181、および上部誘電体層182は、上記屈折率が得られるものであれば特に制限されず、各種の金属酸化物および金属窒化物が挙げられる。金属酸化物としては、亜鉛、スズ、ニオブ、およびチタンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を主成分とするものが挙げられる。また、金属窒化物としては、ケイ素およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属の窒化物を主成分とするものが挙げられる。

[0044] 金属酸化物としては、特に、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物、およびスズがドーピングされた亜鉛酸化物が好適なものとして挙げられる。アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの割合が1~10原子%であるものが好ましく、3~7原子%であるものがより好ましい。スズがドーピングされた亜鉛酸化物としては、亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が10~90質量%であるものが好ましく、20~80質量%であるものがより好ましい。

[0045] なお、第2の誘電体層18は、必ずしも図示するような下部誘電体層181および上部誘電体層182の2層構造である必要はなく、図示しないが単一層であってもよいし、3層以上の複数層であってもよい。単一層とする場

合、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物、またはスズがドーピングされた亜鉛酸化物が好適なものとして挙げられる。また、複数層とする場合、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物と、スズがドーピングされた亜鉛酸化物とを併用することが好ましい。この場合、積層順序は特に制限されず、例えば2層構造の場合、透明基体11側から順に、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物、およびスズがドーピングされた亜鉛酸化物としてもよいし、スズがドーピングされた亜鉛酸化物、およびアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物としてもよい。

[0046] 第2の誘電体層18の幾何学的厚さは、第2の誘電体層18の全体の厚さで、25～50nmが好ましく、25～45nmがより好ましく、25～40nmがさらに好ましい。第2の誘電体層18の幾何学的厚さをこのような範囲にすることで、銀層14との干渉効果等によって可視域での反射率および透過率を調整して、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0047] 第2の誘電体層18上には、必要に応じて、かつ本発明の趣旨に反しない限度において、さらに、上部バリア層、耐擦傷性を向上させるための上部保護層等を設けることができる。

[0048] 上部バリア層としては、各種の金属および金属窒化物が挙げられる。例えば、金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウム、クロム、モリブデン、タングステン、バナジウム、ニオブ、タンタル、亜鉛、ニッケル、パラジウム、白金、アルミニウム、インジウム、スズ、およびシリコンからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を主成分とするものが挙げられる。金属窒化物としては、これらの金属の窒化物を主成分とするものが挙げられる。金属窒化物としては、ストイキオメトリーから金属側によっているものであってもよい。このような金属窒化物としては、チタン窒化物( $TiN_x$  ( $x=0.1\sim1.0$ ))が好適なものとして挙げられる。また、上部バリア層としては、ストイキオメトリーから金属側によっている金属酸化物であってもよい。このような金属酸化物としては、チタン酸化物( $TiO_x$  ( $x=0.$

1～2.0)が好適なものとして挙げられる。

[0049] 上部バリア層は、単一層であってもよいし、複数層であってもよい。上部バリア層の幾何学的厚さは、上部バリア層の全体の厚さで、1～10nmが好ましく、1～5nmがより好ましい。なお、上部バリア層は、基本的には金属膜または金属窒化物膜として製膜されるが、後強化あるいは後曲げ処理中に膜の一部もしくは膜全体が酸化されて金属酸化物膜に変化する場合がある。このため、上部バリア層は、後強化もしくは後曲げ処理のための熱処理後の状態では、必ずしも金属膜または金属窒化物膜として存在している必要はない。

[0050] 上部保護層としては、耐擦傷性を向上させることができれば特に制限されないが、例えば炭素からなるものが好適に挙げられる。上部保護層の幾何学的厚さは、1～10nmが好ましく、1～5nmがより好ましい。上部保護層の幾何学的厚さを1nm以上とすることで、耐擦傷性を効果的に向上させることができる。また、上部保護層の幾何学的厚さを10nm以下とすることで、積層体10の光学特性を所望の光学特性とすることが容易となる。

[0051] なお、上部保護層が炭素からなる場合、後強化あるいは後曲げ処理のための熱処理中に酸化されて一部または全部が消失する。従って、上部保護層は、後強化あるいは後曲げ処理のための熱処理後は必ずしも存在している必要はない。

[0052] 以下、実施形態の積層体10の好適な具体例について説明する。

[0053] 第1の具体例は、ガラス板からなる透明基体11上に、該透明基体11側から順に、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる第1の誘電体層13、銀からなる銀層14、チタンからなる第2のバリア層15、ニッケルアルミニウム合金からなる光吸収層16、チタンからなる第1のバリア層17、スズがドーピングされた亜鉛酸化物からなる下部誘電体層181ならびにアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる上部誘電体層182を有する第2の誘電体層18を有する。

[0054] この場合、第1の誘電体層13の幾何学的厚さは10～50nm、銀層1

4の幾何学的厚さは5～30 nm、第2のバリア層15の幾何学的厚さは0.5～5 nm、光吸収層16の幾何学的厚さは1～10 nm、第1のバリア層17の幾何学的厚さは1～5 nm、下部誘電体層181の幾何学的厚さは1～100 nm、上部誘電体層182の幾何学的厚さは1～100 nmが好ましい。

[0055] 第2の具体例は、第1の具体例における第2のバリア層15および第1のバリア層17を亜鉛スズ合金としたものである。すなわち、ガラス板からなる透明基体11上に、該透明基体11側から順に、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる第1の誘電体層13、銀からなる銀層14、亜鉛スズ合金からなる第2のバリア層15、ニッケルアルミニウム合金からなる光吸収層16、亜鉛スズ合金からなる第1のバリア層17、スズがドーピングされた亜鉛酸化物からなる下部誘電体層181ならびにアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる上部誘電体層182を有する第2の誘電体層18を有する。

[0056] この場合、第1の誘電体層13の幾何学的厚さは10～50 nm、銀層14の幾何学的厚さは5～30 nm、第2のバリア層15の幾何学的厚さは0.5～20 nm、光吸収層16の幾何学的厚さは1～10 nm、第1のバリア層17の幾何学的厚さは1～5 nm、下部誘電体層181の幾何学的厚さは1～100 nm、上部誘電体層182の幾何学的厚さは1～100 nmが好ましい。

[0057] 第3の具体例は、第1の具体例や第2の具体例における光吸収層16をクロム窒化物( $\text{CrN}_x$  ( $x=0.1\sim1.0$ ))とし、かつ銀層14と光吸収層16との間の第2のバリア層15を省略したものである。

[0058] すなわち、第3の具体例は、ガラス板からなる透明基体11上に、該透明基体11側から順に、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる第1の誘電体層13、銀からなる銀層14、クロム窒化物( $\text{CrN}_x$  ( $x=0.1\sim1.0$ ))からなる光吸収層16、チタンからなる第1のバリア層17、スズがドーピングされた亜鉛酸化物からなる下部誘電体層181ならびにアルミ

ニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる上部誘電体層 182 を有する第 2 の誘電体層 18、チタン窒化物 ( $\text{TiN}$ ) 層からなる上部バリア層、およびチタン酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ) 層からなる上部保護層を有する。

[0059] この場合、第 1 の誘電体層 13 の幾何学的厚さは  $10 \sim 50 \text{ nm}$ 、銀層 14 の幾何学的厚さは  $5 \sim 30 \text{ nm}$ 、光吸収層 16 の幾何学的厚さは  $1 \sim 5 \text{ nm}$ 、第 1 のバリア層 17 の幾何学的厚さは  $1 \sim 5 \text{ nm}$ 、下部誘電体層 181 の幾何学的厚さは  $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、上部誘電体層 182 の幾何学的厚さは  $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、上部バリア層の幾何学的厚さは  $1 \sim 5 \text{ nm}$ 、上部保護層の幾何学的厚さは  $1 \sim 10 \text{ nm}$  が好ましい。

[0060] 第 4 の具体例は、第 3 の具体例とは、第 1 の誘電体層 13、第 2 の誘電体層 18、上部バリア層、および上部保護層の構成が異なる。熱処理に伴う光学特性の変化やヘイズの発生を効果的に抑制できることから、第 4 の具体例の構成が特に好ましい。

[0061] 第 4 の具体例は、ガラス板からなる透明基体 11 上に、該透明基体 11 側から順に、スズがドーピングされた亜鉛酸化物層およびアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物層からなる第 1 の誘電体層 13、銀からなる銀層 14、クロム窒化物 ( $\text{CrN}_x$  ( $x = 0.1 \sim 1.0$ )) からなる光吸収層 16、チタンからなる第 1 のバリア層 17、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物からなる下部誘電体層 181 ならびにスズがドーピングされた亜鉛酸化物からなる上部誘電体層 182 を有する第 2 の誘電体層 18、チタン窒化物 ( $\text{TiN}_x$  ( $x = 0.1 \sim 1.0$ )) 層およびチタン酸化物 ( $\text{TiO}_x$  ( $x = 0.1 \sim 2.0$ )) からなる上部バリア層、炭素からなる保護層を有する。

[0062] この場合、第 1 の誘電体層 13 のスズがドーピングされた亜鉛酸化物層の幾何学的厚さは  $1 \sim 50 \text{ nm}$ 、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物層の幾何学的厚さは  $1 \sim 50 \text{ nm}$ 、銀層 14 の幾何学的厚さは  $5 \sim 30 \text{ nm}$ 、光吸収層 16 の幾何学的厚さは  $1 \sim 5 \text{ nm}$ 、第 1 のバリア層 17 の幾何学的厚さは  $1 \sim 5 \text{ nm}$ 、下部誘電体層 181 の幾何学的厚さは  $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、上部誘電体層 182 の幾何学的厚さは  $1 \sim 100 \text{ nm}$ 、チタン窒化物 ( $\text{TiN}_x$  ( $x$

= 0.1 ~ 1.0) 層の幾何学的厚さは 0.5 ~ 10 nm、チタン酸化物 ( $\text{TiO}_x$  ( $x = 0.1 \sim 2.0$ )) 層の幾何学的厚さは 1 ~ 10 nm、炭素層からなる上部保護層の幾何学的厚さは 1 ~ 10 nm が好ましい。

[0063] このような積層体 10 は、以下の光学特性を有することが好ましく、特に、730℃、空气中で4分間の条件で熱処理した後に以下の光学特性を有することが好ましい。ここで、熱処理は、一般的に、空气中、650~750℃で、1~10分間行われる。

[0064] 日射熱取得率 (Solar Heat Gain Coefficient : SHGC) は、0.35 ~ 0.45 が好ましい。日射熱取得率 (SHGC) は、太陽光によって生じる熱をどの程度遮断するか の尺度である。すなわち、日射熱取得率 (SHGC) は、入射し、直接透過し、および吸収されてその後内側へ放出される入射日射の割合である。日射熱取得率 (SHGC) は、0 から 1 の間の数で表される。日射熱取得率 (SHGC) が小さいほど、透過する太陽熱が少なくなる。ここで、日射熱取得率 (SHGC) は、例えばガラス板 (厚さ 3 mm) - 空気層 (厚さ 12 mm) - ガラス板 (厚さ 6 mm) の構成の複層ガラスの形態において計算される。積層体 10 はガラス板 (3 mm) の空気層側にあるようにする。

[0065] 可視光透過率 ( $T_v$ ) は、60 ~ 75% が好ましい。また、透明基体 11 側 (以下、単に基体側と記す) の可視光反射率 ( $R_v$ ) は 2 ~ 30% が好ましく、15 ~ 26% がより好ましい。基体側の反対側 (以下、単に膜側と記す) の可視光反射率 ( $R_v$ ) は 2 ~ 30% が好ましく、12 ~ 21% がより好ましい。基体側の可視光反射率 ( $R_v$ ) と膜側の可視光反射率 ( $R_v$ ) との差は 5% 以上が好ましい。可視光透過率 ( $T_v$ )、可視光反射率 ( $R_v$ ) は、いずれも JIS R3106 : 1998 に規定されるものである。

[0066] さらに、積層体 10 の透過光および反射光は、以下の色調を有することが好ましい。すなわち、 $L^*a^*b^*$  表色系において、透過光は、 $a^*$  が 0 より小さく、 $b^*$  が 9 より小さいことが好ましい。また、基体側の反射光は、 $a^*$  および  $b^*$  がいずれも 0 より小さいことが好ましい。膜側の反射光は、 $a^*$  が 5

より小さいことが好ましく、 $b^*$ が0より小さいことが好ましい。

[0067] 建築物用のガラス板については、冷房効率等の観点から日射熱取得率が低いことが求められるとともに、意匠性の観点から透過光および反射光の色調が重要となる。特に、高層建築物用のガラス板については、防眩等の目的から可視光透過率が比較的に低いものが好まれる。上記光学特性を有するものによれば、可視光透過率が比較的に低く、さらに基体側の可視光反射率 ( $R_v$ ) と膜側との可視光反射率 ( $R_v$ ) とが比較的に大きいことから、高層建築物用のガラス板、具体的にはビル等の窓ガラスの用途に好適に用いられる。

[0068] また、積層体10は、ヘイズ、特に熱処理後のヘイズが0～1.0%であることが好ましい。ここで、ヘイズは、JIS K 6714に準拠して求められるものである。さらに、積層体10は、シート抵抗、特に熱処理後のシート抵抗が0.1～20  $\Omega/\square$ であることが好ましい。シート抵抗は、赤外線エネルギーをどれだけ反射しているかを示す。

[0069] 透明基体11上の各層は、従来の物理的および化学的蒸着法により形成できる。好適な形成方法としては、スパッタリング法が挙げられる。スパッタリング法は、金属ターゲットを使用するDCスパッタリング、金属および非金属ターゲットを使用するACおよびRFスパッタリングが挙げられる。全ての場合において、マグネトロン・スパッタリングを用いることができる。スパッタリングは、必要に応じて、不活性ガス中で、または反応性ガス中で実施される。

[0070] 本発明の積層体10は、複層ガラスとして好適に用いることができる。

図2は、複層ガラス20の一例を示したものである。複層ガラス20は、例えば積層体10とガラス板21とがスペーサ22を介して所定の間隔となるように配置されたものである。積層体10とスペーサ22との間、およびガラス板21とスペーサ22との間は、1次シール材23によりシールされている。また、積層体10とガラス板21との間の周縁部は2次シール材24によりシールされている。スペーサ22内には、貫通孔25を通して中空

層 2 6 内の結露を抑制するための乾燥剤 2 7 が充填されている。また、中空層 2 6 には、空気またはアルゴンガス等が封入されている。通常、積層体 1 0 は、透明基体 1 1 側が中空層と反対側となるようにしてガラス板 2 1 に対して室外側に配置される。

[0071] 以上、積層体の実施形態について説明したが、積層体は必ずしも銀層を 1 層のみ有するものに限られず、銀層を 2 層以上有するものであってもよい。例えば、銀層を 2 層以上有する形態としては、前記した透明基体 1 1 側から順に、第 1 の誘電体層 1 3、銀層 1 4、光吸収層 1 6、および第 1 のバリア層 1 7 の構成膜をもう 1 回繰り返して積層し、銀層を 2 層化した構成が挙げられる。また、積層体は建築物用に好適であるが、必ずしも建築物用に限られず、適用可能な限度において自動車等の車両用に用いることもできる。

## 実施例

[0072] 以下、実施例を参照して、実施形態をより具体的に説明する。

[0073] (実施例 1)

表 1 に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。スパッタ装置としては、スパッタ室に各層を形成するためのターゲットが装着されたインライン型スパッタ装置を使用した。

[0074] まず、洗浄した幾何学的厚さ 3 mm のソーダライムガラス板をインライン型スパッタ装置に導入し、ロードロック室において、真空度が  $2 \times 10^{-6}$  Torr 以下になるまで真空排気した。引き続いて、ガラス板をスパッタ室に導入し、表 1 に示す膜構成となるように、順次成膜した。

[0075] すなわち、上記ガラス板面に、第 1 の誘電体層としてのチタン酸化物 ( $\text{TiO}_2$ ) 層およびアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物層 (アルミニウムと亜鉛との合計量に対するアルミニウムの割合が 5.0 原子%であるもの)、銀層、第 2 のバリア層としてのチタン層、光吸収層としてのニッケルアルミニウム合金層 (ニッケルとアルミニウムとの合計量に対するニッケルの割合が 80 質量%であるもの)、第 1 のバリア層としてのチタン層、第 2 の誘電体層の下部誘電体層としてのスズがドーピングされた亜鉛酸化物層 (スズと亜鉛

との合計量に対するスズの割合が50質量%であるもの)および上部誘電体層としてのアルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物層(亜鉛とアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの割合が5.0原子%であるもの)を順次成膜して積層体を製造した。

[0076] なお、アルミニウムがドーピングされた亜鉛酸化物層は、亜鉛およびアルミニウムの合金ターゲット(亜鉛とアルミニウムとの合計量に対するアルミニウムの割合が5.0原子%であるもの)を用いて、ガス流量比を $Ar/O_2 = 10/9$ 、パワー密度を $3.6 W/cm^2$ として成膜を行った。また、チタン酸化物層は、チタンターゲットを用いて、ガス流量比を $Ar/O_2 = 6/4$ 、パワー密度を $3.6 W/cm^2$ として成膜を行った。

[0077] 銀層は、銀ターゲットを用い、導入ガスを $Ar 100\%$ 、パワー密度を $4.0 W/cm^2$ として成膜を行った。チタン層は、チタンターゲットを用いて、導入ガスを $Ar 100\%$ 、パワー密度を $0.7 W/cm^2$ として成膜を行った。

[0078] ニッケルアルミニウム合金層は、ニッケルアルミニウム合金ターゲット(ニッケルとアルミニウムとの合計量に対するニッケルの割合が80質量%であるもの)を用いて、導入ガスを $Ar 100\%$ 、パワー密度を $0.7 W/cm^2$ として成膜を行った。

[0079] スズがドーピングされた亜鉛酸化物層は、亜鉛スズ合金ターゲット(亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が50質量%であるもの)を用いて、ガス流量比を $Ar/O_2 = 10/9$ 、パワー密度を $0.7 W/cm^2$ として成膜を行った。

[0080]

[表1]

| 構成      |                           | 厚さ     |
|---------|---------------------------|--------|
| 第2の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物            | 7nm    |
|         | スズドープ亜鉛酸化物                | 33nm   |
| 第1のバリア層 | チタン                       | 1nm    |
| 光吸収層    | ニッケルアルミニウム合金              | 2nm    |
| 第2のバリア層 | チタン                       | 1nm    |
| 銀層      | 銀                         | 17.5nm |
| 第1の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物            | 13nm   |
|         | チタン酸化物(TiO <sub>2</sub> ) | 8nm    |
| 透明基体    | ガラス板                      | 3mm    |

[0081] 製膜後、730℃、空气中で4分間の条件で積層体を熱処理した。熱処理後の積層体について、可視光透過率（ $T_v$ ：単位％）、基体側の可視光反射率（ $R_v$ ：単位％）および膜側の可視光反射率（ $R_v$ ：単位％）を求めた。また、熱処理後の積層体について、透過光、基体側の反射光、および膜側の反射光の色調をCIE-Lab表色法における $a^*$ ・ $b^*$ で求めた。

[0082] なお、可視光透過率（ $T_v$ ）、可視光反射率（ $R_v$ ）は、日立U-4100分光光度計を用いて波長300～2500nmにおいて可視光透過率を測定し、JIS R3106：1998の規定に準じて求めた。日射透過率（ $T_e$ ：単位％）は、波長300～2100nmにおいて日射透過率を測定し、JIS R3106：1998の規定に準じて求めた。透過光および反射光の色調は、 $L^*$ ・ $a^*$ ・ $b^*$ 表色系における $a^*$ および $b^*$ をJIS Z 8722に基づいて測定し、 $a^*$ および $b^*$ についてはJIS Z 8729に準じて算出した。結果を表2に示す。日射熱取得率（SHGC）は、遮熱性、すなわち太陽光によって生じる熱をどの程度遮断するかの尺度である。具体的には、ガラス側から入射し、直接透過し、および吸収されてその後膜面側へ放出される入射日射の割合である。日射熱取得率は、0から1の間の数で表される。日射熱取得率が小さいほど、透過する太陽熱が少なくなる。なお、日射熱取得率（SHGC）は、National Fenestration Rating Councilにより用いられている指標である。日射熱取得率（SHGC）は、空気層を12mmとした

複層ガラスにおいて、対向するガラス板のうち、一方のガラス板を実施例 1 の積層体（このガラス板の厚さは 3 mm、積層膜は空気層側に配置）とし、もう一方のガラス板をクリアーガラス板（このガラス板の厚さは 6 mm）とし、上記積層体の 3 mm のガラス板側から太陽光が入るという態様に基づき計算した。

[0083] さらに、熱処理前の積層体と熱処理後の積層体とについて、J I S K 6 7 1 4 に準拠してヘイズ（単位％）を測定した。また、熱処理前の積層体と熱処理後の積層体とについて、4 端子法によりシート抵抗（単位  $\Omega/\square$ ）を測定した。その結果を表 3 に示す。

[0084] [表2]

|         |    |        |
|---------|----|--------|
| 透過      | Tv | 70.2   |
|         | a* | -4.584 |
|         | b* | 6.304  |
| 反射（膜側）  | Rv | 20.2   |
|         | a* | 7.151  |
|         | b* | -6.240 |
| 反射（基体側） | Rv | 23.7   |
|         | a* | 4.746  |
|         | b* | -6.239 |
| SHGC    |    | 0.440  |
| Te      |    | 47.1   |

[0085] [表3]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.10 |
|       | 熱処理後 | 0.51 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 2.52 |
|       | 熱処理後 | 2.33 |

[0086] （実施例 2）

表 4 に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。すなわち、第 1 のバリア層において、実施例 1 の積層体におけるチタン層の代わりに亜鉛スズ合金層（亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が 5 0 質

量％であるもの）を形成した。亜鉛スズ合金層は、亜鉛スズ合金ターゲット（亜鉛とスズとの合計量に対するスズの割合が50質量％であるもの）を用いて、ガス流量比を $Ar/O_2 = 10/9$ 、パワー密度を $3.6 W/cm^2$ として成膜を行った。その他の層については、実施例1と同様の条件で形成した。その後、実施例1と同様にして、熱処理を行ってから、光学特性、ヘイズ、シート抵抗を測定した。結果を表5、6に示す。

[0087] [表4]

| 構成      |                 | 厚さ    |
|---------|-----------------|-------|
| 第2の誘電体層 | アルミニウムドープ 亜鉛酸化物 | 5nm   |
|         | スズドープ 亜鉛酸化物     | 33nm  |
| 第1のバリア層 | 亜鉛スズ合金          | 1.8nm |
| 光吸収層    | ニッケルアルミニウム合金    | 3nm   |
| 第2のバリア層 | 亜鉛スズ合金          | 1nm   |
| 銀層      | 銀               | 15nm  |
| 第1の誘電体層 | アルミニウムドープ 亜鉛酸化物 | 24nm  |
| 透明基体    | ガラス板            | 3mm   |

[0088] [表5]

|         |    |        |
|---------|----|--------|
| 透過      | Tv | 69.0   |
|         | a* | -1.294 |
|         | b* | 7.185  |
| 反射（膜側）  | Rv | 15.7   |
|         | a* | 1.959  |
|         | b* | -14.07 |
| 反射（基体側） | Rv | 22.4   |
|         | a* | -1.474 |
|         | b* | -8.190 |
| SHGC    |    | 0.438  |
| Te      |    | 46.1   |

[0089]

[表6]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.10 |
|       | 熱処理後 | 0.44 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 3.82 |
|       | 熱処理後 | 3.63 |

## [0090] (実施例3)

表7に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。光吸収層としてのクロム窒化物( $\text{CrN}_x$  ( $x=1.0$ ))層は、Crターゲットを用いて、ガス流量比を $\text{Ar}/\text{N}_2=80/20$ 、パワー密度を $1.4\text{W}/\text{cm}^2$ として成膜を行った。上部バリア層としてのチタン窒化物層は、Tiターゲットを用いて、ガス流量比を $\text{Ar}/\text{N}_2=70/30$ 、パワー密度を $3.6\text{W}/\text{cm}^2$ として成膜を行った。上部保護層としてのチタン酸化物層は、Tiターゲットを用いて、ガス流量比を $\text{Ar}/\text{N}_2=60/40$ 、パワー密度を $3.6\text{W}/\text{cm}^2$ として成膜を行った。その他の層については、実施例1と同様の条件で形成した。その後、実施例1と同様にして、熱処理を行ってから、光学特性、ヘイズ、シート抵抗を測定した。結果を表8、9に示す。

## [0091] [表7]

| 構成      |                                     | 厚さ    |
|---------|-------------------------------------|-------|
| 上部保護層   | チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )            | 2.5nm |
| 上部バリア層  | チタン窒化物(TiN)                         | 2.5nm |
| 第2の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物                      | 3nm   |
|         | スズドープ亜鉛酸化物                          | 37nm  |
| 第1のバリア層 | チタン                                 | 2.5nm |
| 光吸収層    | クロム窒化物( $\text{CrN}_x$ ( $x=1.0$ )) | 1.8nm |
| 銀層      | 銀                                   | 16nm  |
| 第1の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物                      | 30nm  |
| 透明基体    | ガラス板                                | 3mm   |

## [0092]

[表8]

|         |    |        |
|---------|----|--------|
| 透過      | Tv | 66.9   |
|         | a* | -0.636 |
|         | b* | 6.476  |
| 反射（膜側）  | Rv | 17.7   |
|         | a* | 1.401  |
|         | b* | -12.87 |
| 反射（基体側） | Rv | 25.2   |
|         | a* | -2.685 |
|         | b* | -8.395 |
| SHGC    |    | 0.416  |
| Te      |    | 43.8   |

[0093] [表9]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.10 |
|       | 熱処理後 | 0.25 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 3.48 |
|       | 熱処理後 | 3.25 |

[0094]（実施例4）

表10に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。すなわち、一部の層の厚みを変更した以外は実施例3と同様の条件で形成した。その後、実施例1と同様にして、熱処理を行ってから、光学特性、ヘイズ、シート抵抗を測定した。結果を表11、12に示す。

[0095]

[表10]

| 構成      |                                 | 厚さ    |
|---------|---------------------------------|-------|
| 上部保護層   | チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )        | 2.0nm |
| 上部バリア層  | チタン窒化物(TiN)                     | 3.4nm |
| 第2の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物                  | 40nm  |
|         | スズドープ亜鉛酸化物                      | 3nm   |
| 第1のバリア層 | チタン                             | 2.5nm |
| 光吸収層    | クロム窒化物( $\text{CrN}_x(x=1.0)$ ) | 1.9nm |
| 銀層      | 銀                               | 14nm  |
| 第1の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物                  | 30nm  |
| 透明基体    | ガラス板                            | 3mm   |

[0096] [表11]

|         |    |        |
|---------|----|--------|
| 透過      | Tv | 64.8   |
|         | a* | -0.051 |
|         | b* | 8.261  |
| 反射（膜側）  | Rv | 15.8   |
|         | a* | -0.376 |
|         | b* | -16.00 |
| 反射（基体側） | Rv | 25.0   |
|         | a* | -5.146 |
|         | b* | -5.860 |
| SHGC    |    | 0.428  |
| Te      |    | 45.2   |

[0097] [表12]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.04 |
|       | 熱処理後 | 0.18 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 2.99 |
|       | 熱処理後 | 2.55 |

[0098]（実施例5）

表13に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。すなわち、一部の層の厚みを変更した以外は実施例3と同様の条件で形成した。その後、実施例1と同様にして、熱処理を行ってから、光学特性、ヘイ

ズ、シート抵抗を測定した。結果を表 14、15 に示す。

[0099] [表13]

| 構成      |                                 | 厚さ    |
|---------|---------------------------------|-------|
| 上部保護層   | チタン酸化物( $\text{TiO}_2$ )        | 1nm   |
| 上部バリア層  | チタン窒化物( $\text{TiN}$ )          | 3.4nm |
| 第2の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物                  | 37nm  |
|         | スズドープ亜鉛酸化物                      | 3nm   |
| 第1のバリア層 | チタン                             | 2.5nm |
| 光吸収層    | クロム窒化物( $\text{CrN}_x(x=1.0)$ ) | 1.9nm |
| 銀層      | 銀                               | 14nm  |
| 第1の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物                  | 30nm  |
| 透明基体    | ガラス板                            | 3mm   |

[0100] [表14]

|         |    |        |
|---------|----|--------|
| 透過      | Tv | 69.0   |
|         | a* | -1.033 |
|         | b* | 7.786  |
| 反射（膜側）  | Rv | 13.5   |
|         | a* | 1.025  |
|         | b* | -17.11 |
| 反射（基体側） | Rv | 22.04  |
|         | a* | -4.010 |
|         | b* | -7.369 |
| SHGC    |    | 0.438  |
| Te      |    | 46.4   |

[0101] [表15]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.10 |
|       | 熱処理後 | 0.13 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 3.13 |
|       | 熱処理後 | 2.67 |

[0102] （実施例6）

表 16 に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。  
上部バリア層としてのチタン窒化物 ( $\text{TiN}_x$  ( $x=1.0$ )) 層は、Tiタ

ターゲットを用いて、ガス流量比を  $\text{Ar}/\text{N}_2 = 70/30$ 、パワー密度を  $3.6 \text{ W}/\text{cm}^2$  として成膜を行った。保護層としての炭素層は、炭素ターゲットを用いて、導入ガスを  $\text{Ar} 100\%$ 、パワー密度を  $2.1 \text{ W}/\text{cm}^2$  として成膜を行った。その他の層については、他の実施例と同様の条件で形成した。その後、実施例 1 と同様にして、熱処理を行ってから、光学特性、ヘイズ、シート抵抗を測定した。結果を表 17、18 に示す。

[0103] [表16]

| 構成        |                                 | 厚さ    |
|-----------|---------------------------------|-------|
| 上部保護層     | 炭素                              | 3nm   |
| 上部バリア層    | チタン窒化物( $\text{TiN}_x(x=1.0)$ ) | 3.4nm |
| 第 2 の誘電体層 | スズトリオキシド亜鉛酸化物                   | 18nm  |
|           | アルミニウムトリオキシド亜鉛酸化物               | 20nm  |
| 第 1 のバリア層 | チタン                             | 2.8nm |
| 光吸収層      | クロム窒化物( $\text{CrN}_x(x=1.0)$ ) | 1.8nm |
| 銀層        | 銀                               | 15nm  |
| 第 1 の誘電体層 | アルミニウムトリオキシド亜鉛酸化物               | 6nm   |
|           | スズトリオキシド亜鉛酸化物                   | 21nm  |
| 透明基体      | ガラス板                            | 3mm   |

[0104] [表17]

|         |    |         |
|---------|----|---------|
| 透過      | Tv | 67.1    |
|         | a* | -1.738  |
|         | b* | 6.910   |
| 反射（膜側）  | Rv | 15.1    |
|         | a* | 3.320   |
|         | b* | -15.995 |
| 反射（基体側） | Rv | 23.9    |
|         | a* | -1.940  |
|         | b* | -8.441  |
| SHGC    |    | 0.404   |
| Te      |    | 42.2    |

[0105]

[表18]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.02 |
|       | 熱処理後 | 0.17 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 2.76 |
|       | 熱処理後 | 2.39 |

## [0106] (比較例1)

表19に示す膜構成を有する積層体をスパッタリング法により製造した。上部バリア層としてのチタン窒化物( $TiN_x$  ( $x=1.0$ ))層は、Tiターゲットを用いて、ガス流量比を $Ar/N_2=70/30$ 、パワー密度を $3.6W/cm^2$ として成膜を行った。保護層としての炭素層は、炭素ターゲットを用いて、導入ガスを $Ar100\%$ 、パワー密度を $2.1W/cm^2$ として成膜を行った。その他の層については、他の実施例、例えば実施例6と同様の条件で形成した。その後、実施例1と同様にして熱処理を行ってから、光学特性、ヘイズ、シート抵抗を測定した。結果を表20および21に示す。

## [0107] [表19]

| 構成      |                          | 厚さ    |
|---------|--------------------------|-------|
| 上部保護層   | 炭素                       | 3nm   |
| 上部バリア層  | チタン窒化物( $TiN_x(x=1.0)$ ) | 3.4nm |
| 第2の誘電体層 | スズドープ亜鉛酸化物               | 18nm  |
|         | アルミニウムドープ亜鉛酸化物           | 20nm  |
| 第1のバリア層 | チタン                      | 5nm   |
| 銀層      | 銀                        | 15nm  |
| 第1の誘電体層 | アルミニウムドープ亜鉛酸化物           | 6nm   |
|         | スズドープ亜鉛酸化物               | 21nm  |
| 透明基体    | ガラス板                     | 3mm   |

## [0108]

[表20]

|         |    |         |
|---------|----|---------|
| 透過      | Tv | 70.1    |
|         | a* | -1.737  |
|         | b* | 7.509   |
| 反射（膜側）  | Rv | 10.1    |
|         | a* | 1.250   |
|         | b* | -10.988 |
| 反射（基体側） | Rv | 10.9    |
|         | a* | -0.550  |
|         | b* | -4.332  |
| SHGC    |    | 0.470   |
| Te      |    | 48.2    |

[0109] [表21]

|       |      |      |
|-------|------|------|
| ヘイズ   | 熱処理前 | 0.02 |
|       | 熱処理後 | 1.65 |
| シート抵抗 | 熱処理前 | 2.76 |
|       | 熱処理後 | 3.21 |

[0110] 実施例 1 ～ 6 から明らかなように、透明基体側から順に、第 1 の誘電体層、銀層、第 2 のバリア層、光吸収層、第 1 のバリア層、および第 2 の誘電体層としたもの、または第 1 の誘電体層、銀層、光吸収層、第 1 のバリア層、および第 2 の誘電体層としたものによれば、熱処理に伴う光学特性の低下やヘイズの発生を抑制できる。

### 産業上の利用可能性

[0111] 本発明によれば、熱処理に伴う光学特性の変化やヘイズの発生が抑制された積層体を得ることができ、特に、建築物用、または自動車用の窓ガラスの Low-E ガラスとして有用である。

なお、2012 年 7 月 24 日に出願された日本特許出願 2012-163954 号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用し、本発明の開示として取り入れるものである。

### 符号の説明

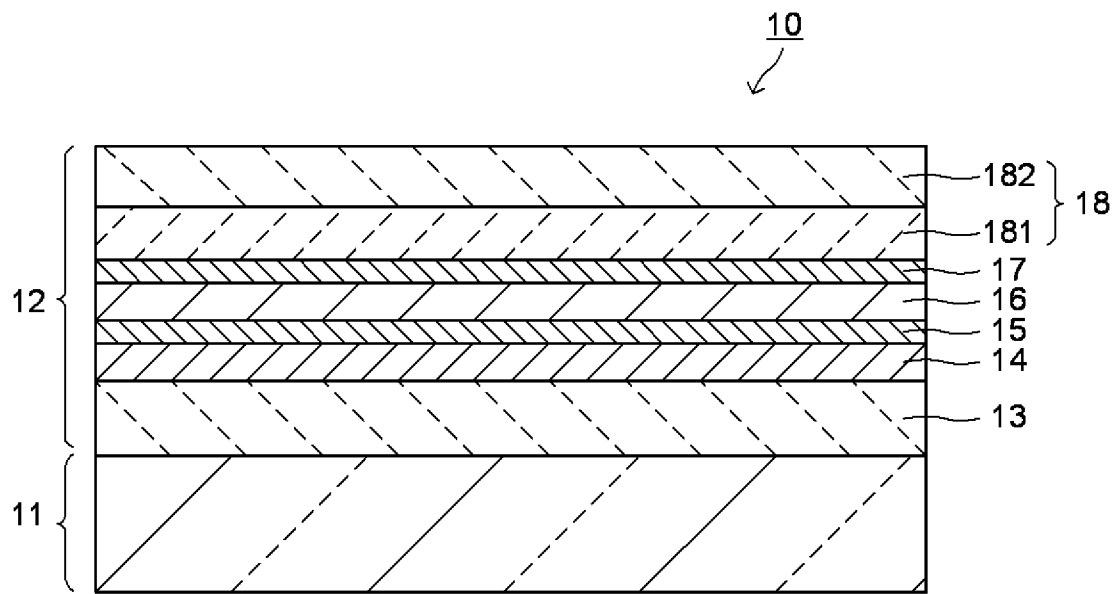
[0112] 10…積層体、11…透明基体、12…積層膜、13…第1の誘電体層、  
14…銀層、15…第2のバリア層、16…光吸収層、17…第1のバリア  
層、18…第2の誘電体層、181…下部誘電体層、182…上部誘電体層  
、20…複層ガラス、21…ガラス板、22…スペーサ、23…1次シール  
材、24…2次シール材、25…貫通孔、26…中空層、27…乾燥剤

## 請求の範囲

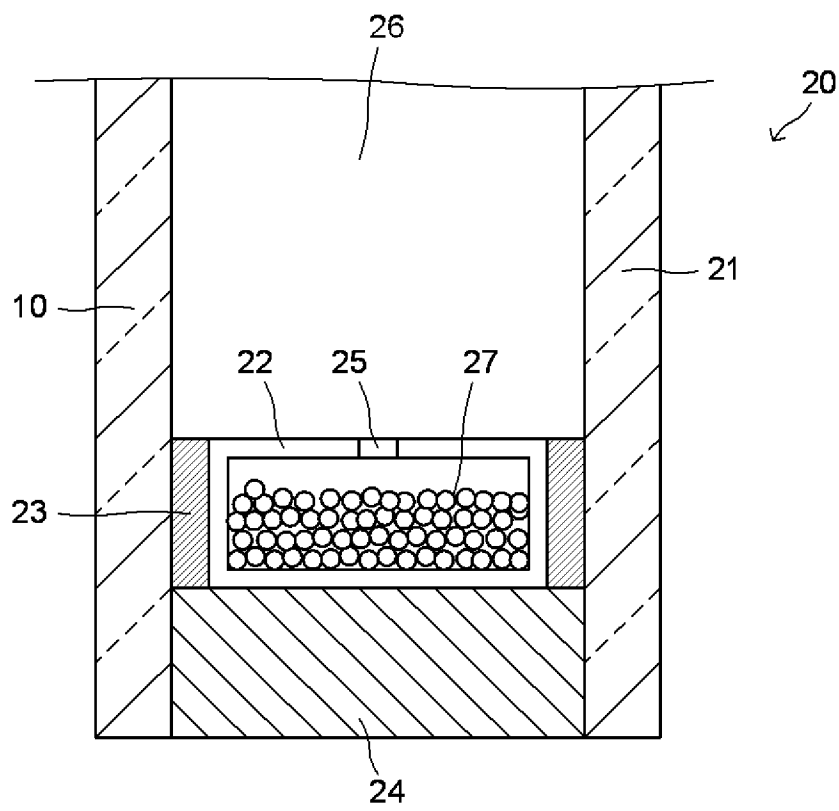
- [請求項1] 透明基体と、前記透明基体上に設けられた積層膜とを有する積層体であって、
- 前記積層膜は、前記透明基体側から順に、第1の誘電体層、および銀層の2層がこの順に接して成膜された層、さらに光吸収層、第1のバリア層、および第2の誘電体層の3層がこの順に接して成膜されてなる層を含むことを特徴とする積層体。
- [請求項2] 前記光吸収層は、金属からなり、前記積層膜は、さらに前記銀層と前記光吸収層との間に互いと接した第2のバリア層を有する請求項1に記載の積層体。
- [請求項3] 前記光吸収層は、ニッケルアルミニウム合金からなる請求項1、または2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記光吸収層は、金属窒化物からなる請求項1に記載の積層体。
- [請求項5] 前記光吸収層は、クロム窒化物からなる請求項1、または4に記載の積層体。
- [請求項6] 前記第1のバリア層は、チタンまたは亜鉛スズ合金からなる請求項1乃至5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] 前記積層体は、熱処理した後の可視光透過率が60～75%である請求項1乃至6のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項8] 前記積層体は、熱処理した後の前記透明基体側の可視光反射率が15～26%、前記積層膜側の可視光反射率が12～21%、かつ前記透明基体側の可視光反射率と前記積層膜側の可視光反射率との差が5%以上である請求項1乃至7のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項9] 第1の誘電体層の厚さが25～50nm、銀層の厚さが5～25nm、光吸収層の厚さが1～10nm、第1のバリア層の厚さが1～10nm、第2の誘電体層の厚さが25～50nmである請求項1乃至8のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項10] 第1の誘電体層の厚さが25～50nm、銀層の厚さが5～25nm

m、第2のバリア層の厚さが1～10 nm、光吸収層の厚さが1～10 nm、第1のバリア層の厚さが1～10 nm、第2の誘電体層の厚さが25～50 nmである請求項2、6乃至8のいずれか1項に記載の積層体。

[図1]



[図2]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069829

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B7/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)n, G02B5/26(2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B1/00-43/00, C03C17/00-17/44, G02B5/00-5/32

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2013

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2004/0016202 A1 (HOFFMAN, Wayne L.),<br>29 January 2004 (29.01.2004),<br>claims; drawings<br>& CA 2428860 A1 & MX PA03004383 A<br>& US 2007/0009745 A1 | 1-10                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 October, 2013 (10.10.13)

Date of mailing of the international search report

22 October, 2013 (22.10.13)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069829

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | <p>JP 7-172872 A (Guardian Industries Corp.),<br/>11 July 1995 (11.07.1995),<br/>claims; examples; drawings</p> <p>&amp; AT 162505 T                      &amp; AU 7441694 A<br/>&amp; BR 9403982 A                      &amp; CA 2133512 A1<br/>&amp; CN 1111217 A                      &amp; CZ 9402422 A<br/>&amp; DE 69408069 C                      &amp; DK 646551 T<br/>&amp; EP 646551 A1                      &amp; ES 2111824 T<br/>&amp; GR 3026486 T                      &amp; HU 72105 A<br/>&amp; KR 10-1997-0008986 B                      &amp; NO 943710 A<br/>&amp; NZ 264622 A                      &amp; PL 305299 A<br/>&amp; RU 94035687 A                      &amp; SK 119394 A<br/>&amp; US 5376455 A                      &amp; US 5584902 A<br/>&amp; ZA 9407747 A</p> | 1-10                  |
| A         | <p>JP 2007-516144 A (Saint-Gobain Glass France),<br/>21 June 2007 (21.06.2007),<br/>claims; examples</p> <p>&amp; CA 2530652 A1                      &amp; CN 1842503 A<br/>&amp; EP 1644297 A2                      &amp; FR 2856678 A1<br/>&amp; KR 10-2006-0027366 A                      &amp; US 2006/0257670 A1<br/>&amp; WO 2005/000761 A2</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1-10                  |
| A         | <p>JP 11-34216 A (Asahi Glass Co., Ltd.),<br/>09 February 1999 (09.02.1999),<br/>claims; examples; drawings<br/>(Family: none)</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1-10                  |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                  |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. B32B7/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)n, G02B5/26(2006.01)n                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                  |                |
| B. 調査を行った分野<br>調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））<br>Int.Cl. B32B1/00-43/00, C03C17/00-17/44, G02B5/00-5/32                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                  |                |
| 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの<br><div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案公報</div> <div>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国公開実用新案公報</div> <div>1 9 7 1 - 2 0 1 3 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国実用新案登録公報</div> <div>1 9 9 6 - 2 0 1 3 年</div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div>日本国登録実用新案公報</div> <div>1 9 9 4 - 2 0 1 3 年</div> </div> |                                                                                                                                  |                |
| 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |                                                                                                                                  |                |
| C. 関連すると認められる文献                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                  |                |
| 引用文献の<br>カテゴリー*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | US 2004/0016202 A1 (HOFFMAN, Wayne L.)<br>2004.01.29, Claims, Drawings<br>& CA 2428860 A1 & MX PA03004383 A & US 2007/0009745 A1 | 1 - 1 0        |
| <input checked="" type="checkbox"/> C 欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                  |                |
| * 引用文献のカテゴリー<br>「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの<br>「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの<br>「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）<br>「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献<br>「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献<br>「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの<br>「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの<br>「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの<br>「&」 同一パテントファミリー文献                                                                                 |                                                                                                                                  |                |
| 国際調査を完了した日<br>1 0 . 1 0 . 2 0 1 3                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | 国際調査報告の発送日<br>2 2 . 1 0 . 2 0 1 3                                                                                                |                |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁（I S A / J P）<br>郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>山 本 昌 広<br>電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4                                                            | 4 S 9 2 8 0    |

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 関連する<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 7-172872 A (ガーディアン・インダストリーズ・コーポレーション)<br>1995. 07. 11, 特許請求の範囲, 実施例, 図面<br>& AT 162505 T & AU 7441694 A & BR 9403982 A & CA 2133512 A1<br>& CN 1111217 A & CZ 9402422 A & DE 69408069 C & DK 646551 T<br>& EP 646551 A1 & ES 2111824 T & GR 3026486 T & HU 72105 A<br>& KR 10-1997-0008986 B & NO 943710 A & NZ 264622 A<br>& PL 305299 A & RU 94035687 A & SK 119394 A & US 5376455 A<br>& US 5584902 A & ZA 9407747 A | 1 - 1 0        |
| A                     | JP 2007-516144 A (サンーゴバン グラス フランス)<br>2007. 06. 21, 特許請求の範囲, 実施例<br>& CA 2530652 A1 & CN 1842503 A & EP 1644297 A2<br>& FR 2856678 A1 & KR 10-2006-0027366 A & US 2006/0257670 A1<br>& WO 2005/000761 A2                                                                                                                                                                                                                   | 1 - 1 0        |
| A                     | JP 11-34216 A (旭硝子株式会社)<br>1999. 02. 09, 特許請求の範囲, 実施例, 図面<br>(ファミリーなし)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1 - 1 0        |