

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6767661号  
(P6767661)

(45) 発行日 令和2年10月14日(2020.10.14)

(24) 登録日 令和2年9月24日(2020.9.24)

(51) Int. Cl.	F 1	
<b>C03C</b> 17/36 (2006.01)	C03C	17/36
<b>C23C</b> 14/06 (2006.01)	C23C	14/06 N
<b>B32B</b> 15/04 (2006.01)	B32B	15/04 B
<b>G02B</b> 5/22 (2006.01)	G02B	5/22
<b>G02B</b> 5/26 (2006.01)	G02B	5/26

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-18805 (P2017-18805)	(73) 特許権者	000002200
(22) 出願日	平成29年2月3日(2017.2.3)		セントラル硝子株式会社
(65) 公開番号	特開2018-123042 (P2018-123042A)		山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(43) 公開日	平成30年8月9日(2018.8.9)	(72) 発明者	中西 由貴
審査請求日	令和1年11月22日(2019.11.22)		三重県松阪市大町1510 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	泉谷 健介
			三重県松阪市大町1510 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
		(72) 発明者	大谷 快
			三重県松阪市大町1510 セントラル硝子株式会社硝子研究所内
		審査官	宮崎 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 グレー色調低放射ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス板表面に、Ag層を1層有する低放射膜が形成された、目視による外観がグレー色調を呈するグレー色調低放射ガラスにおいて、  
 該低放射膜が、ガラス板表面から順に、第1誘電体層、Ag層、第2誘電体層、光吸収層、及び第3誘電体層、が積層されたものであり、  
 該第1誘電体層の光学膜厚が45~80nm、  
 該Ag層の物理膜厚が7~10nm、  
 該第2誘電体層と該第3誘電体層の光学膜厚の合計が75~110nm、及び  
 該第2誘電体層と該第3誘電体層の膜厚の合計値に対する、該第2誘電体層の膜厚が18~55%であり、  
透過光の可視光透過率が65%以下であり、透過色がグレー色であり、  
反射光の可視光反射率は20%未満であり、反射色がニュートラル~青色であることを特徴とするグレー色調低放射ガラス。

【請求項2】

前記光吸収層は、Ti、NiCr、Nb、及びステンレス鋼からなる群から選ばれる少なくとも1つを有することを特徴とする請求項1記載のグレー色調低放射ガラス。

【請求項3】

前記光吸収層がTiを有するものであり、該光吸収層の物理膜厚が3~8nmであることを特徴とする請求項1記載のグレー色調低放射ガラス。

**【請求項 4】**

前記 A g 層は、直上にバリア層を有するものであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のグレー色調低放射ガラス。

**【請求項 5】**

可視光透過率が 55 ~ 65 % であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のグレー色調低放射ガラス。

**【請求項 6】**

請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のグレー色調低放射ガラスと、ガラス板とを、中空層を介して一体化させた複層ガラス。

**【発明の詳細な説明】**

10

**【技術分野】****【0001】**

本発明は、目視による外観がグレー色調を呈する低放射ガラスに関し、特に A g 層が 1 層であるグレー色調低放射ガラスに関する。

**【背景技術】****【0002】**

近年、冷暖房効率の向上を目的として、低放射性の積層膜（以下、低放射膜と記載することもある）を形成した低放射ガラスを使用した窓ガラスが普及しつつある。この低放射ガラスは、室内に可視光を取り入れ、窓ガラスに要求される採光性を満たす一方で、前記の低放射膜が近赤外域から赤外域の光を反射するため、太陽光による室内の温度上昇を抑制できる。また、室内から室外への熱の伝達を遮断するため、室内を保温、断熱する能力も高い。

20

**【0003】**

上記の低放射膜は、通常 A g 層と誘電体層とを積層したものが用いられているが、各層の厚みや厚みの比率等を特定の範囲内とすることによって、透過色と反射色等を所望のものとするのが可能である。低放射膜の上記のような色の特性を活かし、クリア（ほぼ無色）や彩度の低いブルー、グリーンやイエロー等の透過色と、ブルーやグリーン等の反射色と、を有する低放射ガラスが用いられていた。また、より壁面との一体感を求めたガラスとして、彩度や明度を抑えた透過色、主張しすぎない反射率と反射色を有する低放射ガラスも求められている。

30

**【0004】**

低放射ガラスの所望の透過色や反射色を得る手法としては、前述した各層の膜厚や比率を特定の範囲内とする他に、可視光を吸収する光吸収層を用いるものが提案されている。例えば特許文献 1 には、A g 等の低放射層、Ni、Cr、Ni と Cr の合金、Ti 等の光吸収金属層、シリコンナイトライド層、及び誘電体層をこの順に積層した低放射ガラスが提案されている。当該文献では、該光吸収金属層が可視光を一定部分吸収することによって、低放射ガラスが所定の色を有するようにすると記載されている。

**【0005】**

また、特許文献 2 には、A g 層を 2 層用いて、A g 層上に吸収層を設けた低放射ガラスが提案されている。当該文献によると、吸収材の適切な選択によりガラスの透過色を制御し、透過色をニュートラルな色とすることが可能である旨が記載されている。また、実施例において、透過色は灰色で緑から青い色合いに調整可能であると開示されている。

40

**【0006】**

また、特に吸収層と色の関係について明言されていないが、例えば特許文献 3 には、A g 層より基材側に Ti 等の高吸収主層を設けた低放射ガラスが開示されている。当該文献には、透過色は青色又は青緑色であり、反射色は青緑色である旨が記載されている。

**【先行技術文献】****【特許文献】****【0007】**

**【特許文献 1】** 特表 2015 - 526369 号公報

50

【特許文献2】特表2008-540320号公報

【特許文献3】特表2005-523869号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

前述したように、近年、建物の外観品質の向上への要求が高まりつつある。具体的には、より壁面との一体感を有する建築用の窓ガラスが求められており、目視による外観がグレー色調を呈する低放射ガラスが求められている。

【0009】

目視による外観がグレー色調を呈するためには、可視光透過率を低く抑え、さらに透過色がグレー色である低放射ガラスを用いるのが一般的である。その一方で、人間の目には透過色と反射色が合わさって視認されることから、実際に目で見たと時の色の印象は反射色の影響も大きく受けることが知られている。ここで、従来、目視で外観を見た場合に特定の色を呈していないように感じるものとして、クリア色調やシルバー色調の低放射ガラスが知られており、通常、可視光透過率が75~80%程度のものをクリア色調、可視光透過率が70%程度、及び可視光反射率が20%程度のものをシルバー色調等と呼んでいる。上記のようなクリア色調やシルバー色調の場合、人の目に色味を帯びて視認されるのを防ぐために、反射色を淡い青色とすることが多かった。

【0010】

目視でグレー色調を呈する低放射ガラスについて本発明者が検討を行ったところ、低放射ガラスのうちAg層が1層である低放射膜を用いると、2層用いた場合よりも色味を抑えたグレー色調を呈することがわかった。そこでAgが1層の低放射膜を用いて検討を進めると、可視光透過率を低く抑え、透過色をグレー色とした低放射ガラスでは、反射色の色味を強く視認し易くなる場合があると新たに分かった。

【0011】

従って本発明は、目視による外観がグレー色調を呈する低放射ガラスにおいて、反射色の色味を抑制可能なグレー色調低放射ガラスを得ることを目的とした。

【課題を解決するための手段】

【0012】

上記の課題に対して本発明者らが鋭意検討を行ったところ、反射色がニュートラル~青色である低放射ガラスであれば、色味を抑制した良好なグレー色調が得られることがわかった。そこで、上記のような透過色と反射色を達成するために、さらなる検討を行ったところ、Ag層を1層用いた低放射膜の特定の位置に可視光を吸収する光吸収層を設けると、可視光透過率を65%以下に下げ、透過色をグレー色とすることが可能となることがわかった。また、一方で特定の位置に光吸収層を設けただけでは、透過色がグレー色でありながら淡い色味を呈してしまう場合があったり、反射色に赤色味が混ざったりなどして外観が好ましくなくなるという新たな問題がわかった。当該問題についてさらに検討を行ったところ、低放射膜の各層を特定の膜厚範囲内とすることによって、上記の色味の問題を抑制し、反射色をニュートラル~青色とすることが可能になった。

【0013】

すなわち本発明は、ガラス板表面に、Ag層を1層有する低放射膜が形成された、透過色がグレー色調を呈するグレー色調低放射ガラスにおいて、該低放射膜が、ガラス板表面から順に、第1誘電体層、Ag層、第2誘電体層、光吸収層、及び第3誘電体層、が積層されたものであり、該第1誘電体層の光学膜厚が45~80nm、該Ag層の物理膜厚が7~10nm、該第2誘電体層と該第3誘電体層の光学膜厚の合計が75~110nm、及び該第2誘電体層と該第3誘電体層の膜厚の合計値に対する、該第2誘電体層の膜厚が18~55%であることを特徴とするグレー色調低放射ガラスである。

【0014】

また、前記光吸収層は、Ti、NiCr、Nb、及びステンレス鋼からなる群から選ばれる少なくとも1つを有するものとしてもよい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 5 】

また、前記光吸収層がTiを有するものであり、該光吸収層の物理膜厚が3～8nmであるものとしてもよい。

## 【 0 0 1 6 】

また、前記Ag層は、直上にバリア層を有するものとしてもよい。

## 【 0 0 1 7 】

また、グレー色調低放射ガラスの可視光透過率が、55～65%であるものとしてもよい。

## 【 0 0 1 8 】

また、前記グレー色調低放射ガラスと、ガラス板とを、中空層を介して一体化させた複層ガラスとしてもよい。

10

## 【 発明の効果 】

## 【 0 0 1 9 】

本発明により、目視による外観がグレー色調を呈する低放射ガラスにおいて、反射色の色味を抑制可能なグレー色調低放射ガラスを得ることが可能となり、建物の外観品質の向上へ寄与する窓ガラス板を提供できる。

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 2 0 】

【 図 1 】 本発明の低放射ガラスの一実施形態を表す断面模式図である。

【 図 2 】 実施例及び比較例の、透過光の $a^*$ と $b^*$ をプロットした図である。

20

【 図 3 】 実施例及び比較例の、膜面反射の反射光の $a^*$ と $b^*$ をプロットした図である。

【 図 4 】 実施例及び比較例の、ガラス面反射の反射光の $a^*$ と $b^*$ をプロットした図である。

## 【 発明を実施するための形態 】

## 【 0 0 2 1 】

1：用語の説明

## 【 0 0 2 2 】

(光学特性)

本明細書において、以下の各種光学特性は、いずれも自記分光光度計(日立製作所製、U-4000)を用いて測定した結果を用いた。

30

## 【 0 0 2 3 】

(可視光透過率、可視光反射率)

本明細書における「可視光透過率」及び「可視光反射率(以下「反射率」と記載することもある)」は、ガラス板の厚みが3mmの時の、JIS R 3106(1998)に準拠する方法で算出した。

## 【 0 0 2 4 】

(グレー色調)

本明細書における「グレー色調」は、目視による外観がグレー色を呈することを指すものとする。ただし、目視観察の結果を具体的に数値化するのは困難である為、本明細書では、以下の「透過光の光学特性」及び「反射光の光学特性」が所定の数値内に入るものを「グレー色調」とした。

40

## 【 0 0 2 5 】

(透過光の光学特性)

本明細書におけるグレー色調は、透過光の可視光透過率が65%以下であり、透過色がグレー色となる。透過光の「グレー色」とは、ガラス板の厚みが3mmの時の、JIS Z 8781-4に準拠して算出した低放射ガラスの透過色をCIE  $L^* a^* b^*$ 色度座標図で表した値において、 $a^*$ が-4以上、0以下、 $b^*$ が-4以上、1以下の範囲内にあることを指すものとする。また、好ましくは可視光透過率が55～65%、 $a^*$ が-3以上、0以下、 $b^*$ が-3以上、0以下としてもよい。

## 【 0 0 2 6 】

50

## ( 反射光の光学特性 )

本明細書におけるグレー色調を得るための、反射光の可視光反射率は20%未満であり、反射色はニュートラル～青色となる。また、反射光は非成膜面であるガラス板面側の反射（以下、「ガラス面反射」と記載することもある）及び低放射膜面側の反射（以下、「膜面反射」と記載することもある）の両方を評価し、本明細書のグレー色調においては、ガラス面反射及び膜面反射のどちらの反射色も、ニュートラル～青色となる。上記の「ニュートラル～青色」とは、ガラス板の厚みが3mmの時の、JIS Z 8781-4に準拠して算出したそれぞれの反射色を、CIE L\* a\* b\* 色度座標図で表した値において、a\* が - 5以上、0以下、及びb\* が - 20以上、0以下であることを指すものとする。また、好ましくは、ガラス面反射においてa\* が - 3以上、0以下、及びb\* が - 10以上、- 5以下、膜面反射においてa\* が - 4以上、0以下、及びb\* が - 15以上、- 5以下の範囲内であるとしてもよい。

10

## 【0027】

## ( 物理膜厚 )

物理膜厚とは、一般的に用いられる膜厚と同じ意味であり、単なる薄膜の厚さである。本明細書においては、低放射膜作製時と同様の成膜条件で作製した単層膜の膜厚と基材の搬送速度との積から、該単層膜を作製する際の成膜速度を求め、該成膜速度を用いて低放射膜の該当する層の膜厚を算出した値である。

## 【0028】

## ( 光学膜厚 )

20

光学膜厚とは、物理膜厚と屈折率の積で表される値であり、本明細書においては低放射膜作製時と同様の成膜条件で作製した単層膜の波長550nmにおける屈折率と膜厚との積から算出した値である。本発明における該屈折率は、単層膜の透過率と反射率とを測定し、得られた値から光学シミュレーション(Reflectance-transmittance法)によって算出した。

## 【0029】

## ( 膜の記載 )

本明細書において「ZnAl」とは、ZnにAlを混合した膜を示しており、ZnとAlが1:1で混合する事を示すものではない。Alの含有量は適宜選択されるが、例えば1~10wt%としてもよい。また、ZnAlが酸化された膜を「ZnAlO」と記載するが、これもZn:Al:Oが1:1:1になることを示すものではない。

30

## 【0030】

また、「NiCr」とは、NiとCrを主として含む合金膜を示しており、NiとCrが1:1で混合する事を示すものではない。上記成分の含有量は適宜選択されればよいが、例えばNiの含有量を55~85wt%、Crの含有量を10~25wt%としてもよい。また、Feなどの他の元素を含んでも良い。

## 【0031】

また、「ステンレス鋼」とは、Fe、Cr、及びNiが混合したものを特に指し、以下「SUS」と記載することもある。上記の3成分の含有量は適宜選択されればよいが、例えばFeを50~80wt%、Crを10~25wt%、Niを0~20wt%含有するとしてもよい。また、MnやMoなどの他の元素を含んでも良い。

40

## 【0032】

また、「ZnSn」とは、ZnにSnを混合した膜を示しており、ZnとSnが1:1で混合する事を示すものではない。Snの含有量は適宜選択されるが、例えば30~70wt%としてもよい。また、ZnSnが酸化された膜を「ZnSnO」と記載するが、これもZn:Sn:Oが1:1:1になることを示すものではない。

## 【0033】

## ( 光吸収層 )

本明細書における「光吸収層」とは、該光吸収層単層の可視光吸収率が20~30%の層である。通常、本発明のような低放射ガラスの場合、低放射膜内の特定の層のみの光学

50

特性を測定するのは容易ではないため、本明細書では以下の方法で算出した可視光吸収率を「光吸収層単層の可視光吸収率」とした。

【0034】

まず、厚み3mmのソーダライムガラス板上に、ガラス板/光吸収層/任意の誘電体層をこの順で形成し、JIS R3106(1998)に準拠する方法で可視光吸収率Aを算出した。次に、上記と同様のガラス板、及び任意の誘電体層を、ガラス板上に、ガラス板/任意の誘電体層の順に形成し、可視光吸収率Bを算出した。次に、可視光吸収率A - 可視光吸収率Bを算出し、得られた値を光吸収層の可視光吸収率とした。

【0035】

なお、上記の光吸収層は、作製する低放射膜と同様の種類及び膜厚とする。また、光吸収層の上に形成する任意の誘電体層は、作製する低放射膜において光吸収層の上に形成する誘電体層と同様の種類及び同等の膜厚を用いればよい。本発明者らが検討を行ったところ、光吸収層の上に形成する誘電体層の膜厚が変わっても、光吸収層の可視光吸収率に大きな変化が見られないことがわかった。これは、光吸収層の上に誘電体層が形成される初期段階では、該光吸収層が表面側から酸化や酸窒化されるものの、誘電体層がある程度形成された後は、光吸収層の酸化や酸窒化がさらに膜厚方向へ進むことはない為であると考えられる。

【0036】

2：低放射ガラスの各構成

本発明は、ガラス板表面に、Ag層を1層有する低放射膜が形成された、透過色がグレー色調を呈するグレー色調低放射ガラスにおいて、該低放射膜が、ガラス板表面から順に、第1誘電体層、Ag層、第2誘電体層、光吸収層、及び第3誘電体層、が積層されたものであり、該第1誘電体層の光学膜厚が45～80nm、該Ag層の物理膜厚が7～10nm、該第2誘電体層と該第3誘電体層の光学膜厚の合計が75～110nm、及び該第2誘電体層と該第3誘電体層の膜厚の合計値に対する、該第2誘電体層の膜厚が18～55%であることを特徴とするグレー色調低放射ガラスである。

【0037】

本発明の好適な実施形態の1つを図1に示した。以下に各構成について説明する。

【0038】

(ガラス板G)

使用するガラス板Gは特に限定されるものではないが、例えば、通常使用されているソーダ石灰ガラス、無アルカリガラス、高透過ガラス、風冷強化ガラス、化学強化ガラス、網入りガラス、線入りガラス、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を用いることが可能である。

【0039】

上記のガラス板Gの他に、樹脂等の透明基板を用いてもよく、例えばポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂等が挙げられる。

【0040】

ガラス板Gの厚みは特に限定するものではないが、一般的に建築用窓ガラスとして使用される3～19mmとしてもよい。

【0041】

(誘電体層)

誘電体層11、12、13はAl、Si、Ti、Zn、In、及びSnからなる群から選ばれる少なくとも1つを含む酸化物、窒化物、又は酸窒化物の透明な薄膜であることが好ましい。当該誘電体層の第1層11、第2層12、第3層13は低放射膜の反射色や透過色を調整するものであり、各膜厚を特定の範囲内とすることにより所望の低放射ガラスを得ることが可能となる。また、各層は2種類以上の膜が積層したものでよい。

【0042】

(第1誘電体層11)

10

20

30

40

50

第1誘電体層11は、ガラス板GとAg層2との間に形成される層であり、光学膜厚を45~80nmとする。45nm未満だとガラス面側の反射率が高くなり過ぎることや膜面側の反射色の青色味が強くなり過ぎることがあり、また、80nmを超えると反射色が赤色味を呈するようになる。好ましくは下限値を60nm以上、上限値を80nm以下としてもよい。また、該第1誘電体層11として酸化亜鉛構造を有する膜を用い、当該膜の直上にAg層2を形成すると、該Ag層2の結晶性が向上するため好ましい。

【0043】

(第2誘電体層12、第3誘電体層13)

第2誘電体層12及び第3誘電体層13は、Ag層2の上に形成される層であり、該第2誘電体層12と該第3誘電体層13との間に光吸収層4を形成することによって、透過色をグレー色とすることが可能となる。また、第2誘電体層12と第3誘電体層13の光学膜厚の合計値、及び当該合計値に対する第2誘電体層の膜厚の比率を特定の範囲内とすることによって、所望の反射色を得る事が可能となった。

【0044】

本発明では、第2誘電体層12と第3誘電体層13の光学膜厚の合計を75~110nmとする。75nm未満だと反射色が赤色味を帯びることがあり、さらに斜めから見た場合に反射色の赤色味が強く生じ易くなる。また、110nmを超えると透過色が黄色味を帯びたりガラス面側の反射率が高くなり過ぎたりして、好ましくない外観となることがある。好ましくは下限値を80nm以上、上限値を100nm以下としてもよい。また、本発明では、第2誘電体層12と第3誘電体層13の膜厚の合計値に対する、第2誘電体層12の膜厚を18~55%とする。18%未満、又は55%を超えると膜面側やガラス面側の反射色が赤色味を帯びることがある。好ましくは下限値を20%以上、上限値を45%以下としてもよい。

【0045】

また、第3誘電体層13には、耐湿性や物理的・化学的耐久性に優れた材料を用いるのが好ましい。中でも誘電体層13のガラス板Gから最も遠い層(以下、「最上層」と記載することもある)には、物理的・化学的耐久性を有する層を配置することが好ましい。例えば、耐湿性に優れたZnSnO層と物理的・化学的耐久性に優れたTiO<sub>2</sub>の積層構造等を用いるのが好ましい。

【0046】

(Ag層2)

Ag層2は赤外線を反射する機能を有する層であり、本発明においてAg層2は1層である。該Ag層2は、Ag膜又はAgを主成分とするAg合金膜である。該Ag合金膜としては、例えばパラジウム、金、白金、ニッケル、銅等の金属をそれぞれ5wt%以下の範囲内で含むものとしてもよい。

【0047】

本発明では、Ag層2の物理膜厚を7~10nmとする。7nm未満だと膜厚が薄くなり過ぎて膜質の低下や膜の不連続性が生じ易くなったり、赤外線の反射性能が不十分になったりすることがある。また、10nmを超えると反射色が赤色味や青色味を強く呈することがある。

【0048】

(バリア層3)

一般的に、バリア層とはAg層の直上に形成されるものであり、さらに上層に誘電体層等を形成する際、Ag層が酸素ガス等の反応性ガスによって劣化するのを抑制するものである。通常、バリア層は形成時にAg層を劣化させないようにする為、金属膜や合金膜が用いられる。金属膜や合金膜は可視光を吸収するものが多いが、該バリア層の直上に他の誘電体層を形成すると、この時使用する酸素や窒素を含むガスに起因して酸化や酸窒化され、可視光の吸収量を小さくすることが可能となる。従って、一般的には、ZnAl、Ti、NiCr、Nb及びステンレス鋼等をAg層上に形成し、後の誘電体層を形成する工程で十分に酸化や酸窒化させ、可視光吸収率を極力小さくした層が用いられている。

10

20

30

40

50

## 【0049】

本発明においても、上記のようなバリア層を用いるのが好ましい。用いる場合、バリア層3はAg層2の直上に形成する。また、本発明者らが検討を行った結果、バリア層3の可視光の吸収が大きいと、透過色がグレー色にならなかったり、反射色が色味を強く呈してしまったりして、所望の低放射ガラスにならないことがわかった。従って、バリア層3は低放射膜の全層を形成後に極力可視光を吸収しないことが望ましい。なお、Ag層2の直上の層を形成する際に、Ag層2を劣化させるようなガスを使用しない場合は、バリア層3を用いなくともよい。

## 【0050】

使用するバリア層3としては、前述したように一般的に利用されている膜を用いればよい。使用する膜の種類や成膜条件によって、十分に酸化や酸窒化可能な膜厚が異なるが、例えばZnAlは1.5~3.5nm、Tiは1.0~2.5nm、NiCrは1.0~2.0nm、Nbは1.0~2.0nm、及びステンレス鋼は1.5~2.5nmとしてもよい。

## 【0051】

(光吸収層4)

光吸収層4は、第2誘電体層12と第3誘電体層13との間に形成される層である。本発明は、光吸収層4を第2誘電体層12と第3誘電体層13との間に形成することによって、透過光の可視光透過率を65%以下、及び透過色をグレー色とすることを可能としたものである。

## 【0052】

本明細書における光吸収層4は、前述した測定方法で得られる単層での可視光吸収率が20~30%となるものを用いた。また、バリア層3よりも可視光吸収率が高い膜であるとしてもよい。なお、本明細書では前述したように光吸収層4の可視光吸収率を算出したが、可視光吸収率の測定は必ずしも本手法である必要はない。

## 【0053】

光吸収層4としては、可視域での消衰係数が1以上の材料を用いるのが好ましい。また、前述したバリア層3と同様に金属膜や合金膜を用いるのがより好ましく、例えばTi、NiCr、Nb、及びステンレス鋼からなる群から選ばれる少なくとも1つを有するとしてもよい。金属膜や合金膜は、該光吸収層4の上層に誘電体層(例えば第3誘電体層13等)を形成する際、酸素や窒素を含むガスを用いると光吸収層4の表面が酸化や酸窒化され、可視光透過率が上昇する。そのため、光吸収層4は完全に酸化や酸窒化されないよう膜厚を厚くするのが望ましい。好適な膜厚は使用する膜の種類によって適宜選択されればよく、例えば前述したバリア層3を超える膜厚にすればよいが、例えば、光吸収層4がTiを有するものであり、該光吸収層4の物理膜厚が3~8nmであるのが好ましい。

## 【0054】

(低放射膜)

得られる低放射膜は、ガラス板Gの表面に第1誘電体層11を有するように形成するのが望ましい。また、各種性能を損ねない程度であれば、ガラス板Gと低放射膜との間、低放射膜の各層間、又は低放射膜の最上層に、任意の層を形成してもよい。

## 【0055】

3：低放射ガラスの製造方法

以下に本発明の低放射ガラスの製造方法の一例を説明する。なお、本発明は以下に限定するものではない。

## 【0056】

本発明の低放射ガラスの低放射膜はスパッタリング法、電子ビーム蒸着法やイオンプレーティング法等で形成されることが好ましいが、生産性、均一性を確保しやすいという点でスパッタリング法が適している。

## 【0057】

スパッタリング法による低放射膜の形成は、各層の材料となるスパッタリングターゲッ

10

20

30

40

50

トが設置された装置内を、ガラス板を搬送させながら行う。この時、装置内に設けられている膜形成を行う真空チャンパー内にはスパッタリング時に用いる雰囲気ガスが導入されており、ターゲットに負の電位を印加することにより装置内にプラズマを発生させてスパッタリングを行う。

【0058】

また、所望の膜厚を得る方法はスパッタリング装置の形式によって異なるため特に限定しないが、ターゲットへの投入電力や導入ガス条件の調整により、成膜速度を変化させることで膜厚を制御する方法や、基板の搬送速度を調整することで膜厚を制御する方法などが広く用いられている。

【0059】

前記各誘電体層を形成する場合、使用するターゲットはセラミックターゲット、金属ターゲット、どちらを用いても構わない。いずれにおいても使用する雰囲気ガスのガス条件は特に限定するものでなく、例えばArガス、O<sub>2</sub>ガス、及びN<sub>2</sub>ガス等から目的とする膜に従ってガス種、混合比を適宜決めれば良い。また、真空チャンパーに導入するガスとして、Arガス、O<sub>2</sub>ガス、N<sub>2</sub>ガス以外の任意の第3成分を含んでも良い。

【0060】

また、前記のバリア層を用いる場合は、第2誘電体層を形成する際にバリア層を酸化や酸窒化可能なように、O<sub>2</sub>ガス、N<sub>2</sub>ガス、CO<sub>2</sub>ガス等の反応性ガス雰囲気中で成膜するのが好ましい。

【0061】

Ag層を形成する場合、使用するターゲットにはAgターゲット又はAg合金ターゲットを用いる。この時導入する雰囲気ガスにはArガスを用いるのが好ましいが、Ag膜の光学特性を損なわない程度であれば異なる種類のガスを混合してもよい。

【0062】

バリア層を形成する場合、使用するターゲットは適宜選択すればよく、導入する雰囲気ガスにはAr等の不活性ガスを用いればよい。またこの時、バリア層は後工程で酸化や酸窒化が可能な程度の膜厚にする。

【0063】

光吸収層を形成する場合、使用するターゲットは適宜選択すればよく、導入する雰囲気ガスにはAr等の不活性ガスを用いればよい。また、好ましくは可視域での消衰係数が1以上の材料のターゲットを用いるのが好ましく、例えばTi、NiCr、Nb、及びステンレス鋼からなる群から選ばれる少なくとも1つを有するとしてもよい。また、光吸収層を形成する際、酸素等の反応性ガスを用いると、酸化や酸窒化された膜となり、可視光吸収率が小さくなってしまう場合があることから、Ar等の不活性ガスを用いるのが望ましい。

【0064】

光吸収層は、光吸収層に用いる材料と、後の第3誘電体層形成時に使用するガスとの組み合わせによっては、層表面が酸化や酸窒化されることがある。酸化や酸窒化が生じると前述したように可視光吸収性能を損なってしまうことから、酸化や酸窒化される材料を用いる場合は、第3誘電体層形成後にも酸化や酸窒化されない部分が十分残る程度の膜厚とするのが望ましい。例えば、光吸収層がTiの場合は、該光吸収層4の物理膜厚を3~8nmとするのが好ましい。

【0065】

プラズマ発生源には直流電源、交流電源、及び交流と直流を重畳した電源等、いずれも用いられるが、誘電体層を形成する際に異常放電が生じやすい場合は、直流電源にパルス印加した電源又は交流電源を用いるのが好ましい。

【0066】

4：複層ガラス

また本発明の低放射ガラスを、建物用の単板や合せガラスとして使用してもよいが、複層ガラスとして使用すると低放射膜を保護することが可能であり、かつ高い断熱性を示す

10

20

30

40

50

ため建物用の窓ガラスとして好ましい。すなわち本発明の好適な実施形態のひとつは、前述したグレー色調低放射ガラスと、ガラス板とを、中空層を介して一体化させた複層ガラスである。当該複層ガラスは外観がグレー色調であることから、壁面に対して調和し建物の外観品質を向上させることが可能である。

**【0067】**

複層ガラスとして用いる場合、低放射ガラスの低放射膜が形成された面を他のガラス板と中空層を形成するように所定間隔を隔て対向させ、周辺部をスペーサーやシール材で封止する。該中空層はAr、He、Ne、Kr、Xe等の不活性ガス、乾燥空気、N<sub>2</sub>等が封入されるものであり、通常は乾燥空気を用いるが、より断熱性能や遮音性能を向上させることを目的としてArガスやNeガスなどを用いてもよい。

10

**【0068】**

前記スペーサーは内部に乾燥剤を有し、少なくとも2枚のガラス板間にブチルゴムやシリコーン等のシール材を介して固定されるものであり、軽量のアルミ材や樹脂材が用いられる。当該スペーサー、低放射ガラス、及びガラス板で囲まれた部分が中空層であり、該中空層の厚みや封入する気体の種類によって、複層ガラスの断熱性を変化させることが可能である。

**【実施例】****【0069】**

本発明の実施例及び比較例を以下に記載する。なお、本発明は以下の様態に限定されるものではない。

20

**【0070】**

いずれの実施例及び比較例も、厚み3mmのソーダライムガラス上に、マグネトロンスパッタリング装置を用いて成膜を行った。また、いずれの実施例及び比較例においてもガラス板及び膜は非加熱とし、成膜時にスパッタリングに由来してガラス板温度が上昇する場合を除いて、特に加熱は行わなかった。

**【0071】**

各層はガラス板の搬送速度を調整する事により表1に記載した膜厚を得た。また、上記の搬送速度は、予め膜の種類ごとに単層膜を形成し成膜速度を求めておき、この成膜速度を使用して算出した。なお、表1、2、及び4の記載において、誘電体層は光学膜厚、Ag層、バリア層及び光吸収層は物理膜厚で記載した。また、表1において、第1誘電体層をD<sub>1</sub>、第2誘電体層をD<sub>2</sub>、第3誘電体層をD<sub>3</sub>、Ag層をAg、バリア層をB、光吸収層をA、及び $D_2 / (D_2 + D_3) \times 100$ で表されるD<sub>2</sub>の比率を比率(%)と記載した。

30

**【0072】**

(実施例1~11、比較例1~7)

まず、ガラス板を基材ホルダーに保持させ、各真空チャンバー内に所望のターゲットを設置した。該ターゲットは裏側にマグネットが配置されている。次に、真空チャンバー内を真空ポンプによって排気した。

**【0073】**

次に、第1誘電体層をガラス板上に成膜した。ターゲットにはAlが2wt%添加されたZn(以下ZnAlと記載することもある)ターゲットを用い、ZnAlターゲットへ電源ケーブルを通じてDC電源より1100Wの電力を投入した。この時、真空ポンプを連続的に稼働させながら、真空チャンバー内にアルゴンガスを20sccm、酸素ガスを40sccmで導入し、圧力を0.4Paになるよう調節した。以上よりZnAlO膜を得た。

40

**【0074】**

次に、ZnAlO膜の上にAg層を成膜した。ターゲットにAgターゲット、真空チャンバー内の雰囲気ガスはアルゴンガスを45sccmで導入し、圧力は0.3Paに調節した。また、DC電源より投入する電力は300Wとした。以上よりAg膜を得た。

**【0075】**

50

次に、A g 膜の上にバリア層を成膜した。ターゲットに Z n A l ターゲット、真空チャンパー内の雰囲気ガスはアルゴンガスを 1 0 0 s c c m で導入し、圧力は 0 . 7 P a に調節した。また、D C 電源より投入する電力は 4 5 0 W とした。以上より Z n A l 膜を得た。

【 0 0 7 6 】

次に、バリア層の上に第 2 誘電体層として Z n A l O 膜を成膜した。所望の膜厚を得る為に搬送速度を調整した他は、成膜条件を第 1 誘電体層と同様とした。

【 0 0 7 7 】

次に、第 2 誘電体層の上に光吸収層として T i 膜を成膜した。ターゲットに T i ターゲット、真空チャンパー内の雰囲気ガスはアルゴンガスを 8 0 s c c m で導入し、圧力は 0 . 6 P a に調節した。また、D C 電源より投入する電力は 3 3 0 W とした。以上より T i 膜を得た。

10

【 0 0 7 8 】

次に、光吸収層の上に第 3 誘電体層としてまず Z n S n O 膜を成膜した。ターゲットに S n が 5 0 w t % 添加された Z n ( 以下「 Z n S n 」と記載することもある ) ターゲット、真空チャンパー内の雰囲気ガスはアルゴンガスを 1 0 s c c m 、酸素ガスを 5 0 s c c m で導入し、圧力は 0 . 4 P a に調節した。また、D C 電源により投入する電力は 1 1 0 0 W とした。以上より Z n S n O 膜を得た。

【 0 0 7 9 】

次に、最上層として Z n S n O 膜の上に、 T i O <sub>2</sub> 膜を成膜した。ターゲットに T i ターゲット、真空チャンパー内の雰囲気ガスはアルゴンガスを 4 0 s c c m 、酸素ガスを 4 0 s c c m で導入し、圧力を 0 . 5 P a になるよう調節した。また、 2 0 k H z のパルスを加した D C 電源により投入する電力は 3 0 5 0 W とした。以上より T i O <sub>2</sub> 膜を得た。

20

【 0 0 8 0 】

上記の方法と同様の方法で、各層の膜厚を表 1 に記載した通りとし、実施例 1 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 7 のサンプルを得た。

【 0 0 8 1 】

【表 1】

	膜厚 (nm)								比率 (%)
	D <sub>1</sub>	A <sub>g</sub>	B	D <sub>2</sub>	A	D <sub>3</sub>		D <sub>2</sub> + D <sub>3</sub>	
実施例 1	70	8.6	1.7	24	4.7	32	30	86	28
実施例 2	70	7.0	1.7	28	4.7	32	30	90	31
実施例 3	70	9.8	1.7	28	4.7	32	30	90	31
実施例 4	70	8.6	1.7	26	3.6	30	30	86	30
実施例 5	70	8.6	1.7	28	6.0	32	30	90	31
実施例 6	70	8.6	1.7	18	4.7	42	30	90	20
実施例 7	70	8.6	1.7	46	4.7	20	25	91	51
実施例 8	70	8.6	1.7	24	4.7	24	30	78	31
実施例 9	70	8.6	1.7	30	4.7	40	30	100	30
実施例 10	50	8.6	1.7	28	4.7	32	30	90	31
実施例 11	77	8.6	1.7	28	4.7	32	30	90	31
比較例 1	70	11.0	1.7	28	4.7	32	30	90	31
比較例 2	70	8.6	1.7	14	4.7	46	30	90	16
比較例 3	70	8.6	1.7	50	4.7	20	20	90	56
比較例 4	70	8.6	1.7	20	4.7	20	30	70	29
比較例 5	70	8.6	1.7	34	4.7	48	30	112	30
比較例 6	40	8.6	1.7	28	4.7	32	30	90	31
比較例 7	84	8.6	1.7	28	4.7	32	30	90	31

10

20

## 【0082】

(各種光学特性の測定)

得られた各サンプルについて、以下の各種光学特性を測定した。測定はいずれも自記分光光度計(日立製作所製、U-4000)を用いた。また、得られた結果について、表2、3に記載した。

## 【0083】

(可視光透過率、可視光反射率)

可視光透過率及び可視光反射率は、JIS R3106(1998)に準拠する方法で算出した。

## 【0084】

(透過色、反射色)

透過色及び反射色は、JIS Z8781-4に準拠して、a\*及びb\*の値を算出した。また、反射色については、膜面反射とガラス面反射についてそれぞれa\*及びb\*を求めた。

40

## 【0085】

(光吸収層の確認)

実施例4、5、7、及び比較例5で用いた光吸収層について、可視光吸収率を以下の方法で算出した。まず、厚み3mmのソーダライムガラス板上に、ガラス板/光吸収層/第3誘電体層をこの順でサンプルを形成し、JIS R3106(1998)に準拠する方法で可視光吸収率Aを算出した。ただし、上記実施例及び比較例では第3誘電体層として2層を積層している。本検討においては、光吸収層と接触している膜のみを「第3誘電体

50

層」として用いることにした。次に、上記と同様のガラス板、及び第3誘電体層を、ガラス板上に、ガラス板/該第3誘電体層の順に形成し、可視光吸収率Bを算出した。次に、可視光吸収率A - 可視光吸収率Bを算出し、得られた値を光吸収層の可視光吸収率とした。なお、上記の光吸収層、第3誘電体層は、各実施例及び比較例と同様の種類及び膜厚とした。

【0086】

次に、比較例2、3で用いたバリア層についても、上記と同様の手法で可視光吸収率を算出した。この時、ガラス板/バリア層/第2誘電体層の順でサンプルを形成した。以上の結果を表2に示した。

【0087】

【表2】

10

		膜構成 ( )内は膜厚 nm	可視光吸収率 (%)
光吸収層	実施例4	Ti(3.6)/ZnSnO(30)	20.4
	実施例5	Ti(6)/ZnSnO(32)	28.5
	実施例7	Ti(4.7)/ZnSnO(20)	24.4
	比較例5	Ti(4.7)/ZnSnO(48)	24.5
バリア層	比較例2	AZ(1.7)/ZnAlO(14)	5.8
	比較例3	AZ(1.7)/ZnAlO(50)	5.5

20

【0088】

実施例及び比較例の中で、実施例4の光吸収層は最も膜厚が薄く、実施例5の光吸収層は最も膜厚が厚い。どちらの場合も可視光吸収率が20~30%の範囲内となった。また、実施例7と比較例5は光吸収層は同じ厚みだが、上に形成した第3誘電体層の膜厚が2倍以上異なる。どちらも可視光吸収率は同程度であり、上に形成する第3誘電体層の膜厚の影響は大きくないことがわかった。

30

【0089】

また、参考例としてバリア層の可視光吸収率を測定したところ、可視光吸収率は6%未満となった。また、上に形成する第2誘電体層の厚みが変わっても、前述した光吸収層の場合と同様、可視光吸収率に大きな差はないことがわかった。

【0090】

【表 3】

	透過光			反射光（膜面）			反射光（ガラス面）		
	透過率 （%）	a *	b *	反射率 （%）	a *	b *	反射率 （%）	a *	b *
実施例 1	59.2	-1.3	-1.7	4.8	-2.0	-11.8	16.0	-1.9	-8.1
実施例 2	61.2	-1.4	-1.3	6.5	-2.8	-5.2	13.5	-2.1	-8.1
実施例 3	58.7	-2.0	-0.3	4.0	-0.1	-17.6	16.4	-0.7	-9.2
実施例 4	64.8	-1.6	-0.2	4.8	-1.8	-13.1	12.3	-1.4	-10.5
実施例 5	55.3	-1.9	-1.5	4.9	-1.0	-9.0	16.7	-1.0	-7.7
実施例 6	61.9	-1.8	-0.4	4.3	-0.1	-15.0	15.7	-2.1	-10.1
実施例 7	57.0	-1.7	-0.7	6.2	-3.3	-10.2	13.1	-0.2	-5.5
実施例 8	60.3	-1.7	-1.5	5.1	-0.9	-6.7	11.2	-0.1	-8.6
実施例 9	59.4	-1.8	0.2	5.5	-1.8	-15.8	18.5	-2.2	-8.4
実施例 10	57.4	-1.1	-0.4	5.4	-3.0	-17.9	18.4	-2.6	-8.9
実施例 11	60.7	-2.1	-0.2	4.7	-0.2	-11.3	13.8	-0.3	-10.4
比較例 1	57.1	-2.3	0.1	3.4	2.3	-22.6	18.1	-0.2	-8.9
比較例 2	62.6	-1.8	-0.2	4.1	0.6	-16.4	16.0	-2.4	-10.3
比較例 3	56.5	-1.8	-0.9	6.4	-3.4	-9.4	12.1	0.3	-3.9
比較例 4	60.4	-1.7	-2.0	5.7	-0.1	-3.2	9.2	0.9	-7.8
比較例 5	58.0	-1.9	1.1	7.1	-1.8	-17.3	22.7	-2.9	-6.6
比較例 6	56.0	-1.0	0.3	5.5	-2.5	-21.3	20.3	-2.6	-10.1
比較例 7	61.3	-2.5	0.5	4.4	1.9	-11.1	13.0	0.9	-12.6

10

20

30

## 【0091】

(比較例 8 ~ 15)

各層の積層順及び各膜厚を表 4 に記載した通りとした他は、実施例 1 と同様の方法で低放射ガラスを得た。なお、光吸収層を形成した位置は、比較例 8、12 では第 1 誘電体層とガラス板との間、比較例 9、13 では第 1 誘電体層を 2 層として該第 1 誘電体層の 2 層の間、比較例 10、14 では第 1 誘電体層と Ag 層との間、及び比較例 11、15 では Ag 層と第 2 誘電体層との間とした。

## 【0092】

比較例 8 ~ 15 について、前述した光学特性の測定方法と同様の方法で、可視光透過率、可視光反射率、及び透過光と反射光の色を求めた。得られた結果を表 5 に記載した。

40

## 【0093】

【表 4】

	膜構成 ( )内は膜厚 nm
比較例 8	Ti (4.7)/ZnAlO(70)/Ag(8.6)/ZnAl(1.7)/ZnAlO(28)/ZnSnO(32)/TiO <sub>2</sub> (30)
比較例 9	ZnAlO(50)/Ti(4.7)/ZnAlO(20)/Ag(8.6)/ZnAl(1.7)/ZnAlO(28)/ZnSnO(32)/TiO <sub>2</sub> (30)
比較例 10	ZnAlO(70)/Ti(4.7)/Ag(8.6)/ZnAl(1.7)/ZnAlO(28)/ZnSnO(32)/TiO <sub>2</sub> (30)
比較例 11	ZnAlO(70)/Ag(8.6)/Ti(5.5)/ZnAlO(28)/ZnSnO(32)/TiO <sub>2</sub> (30)
比較例 12	Ti(4.3)/ZnAlO(68)/Ag(7.6)/ZnAl(1.7)/ZnAlO(16)/ZnSnO(20)/TiO <sub>2</sub> (12)
比較例 13	ZnAlO(72)/Ti(3.4)/ZnAlO(24)/Ag(7.6)/ZnAl(1.7)/ZnSnO(24)/TiO <sub>2</sub> (12)
比較例 14	ZnAlO(32)/Ti(5.0)/Ag(8.2)/ZnAl(1.7)/ZnAlO(28)/ZnSnO(32)/TiO <sub>2</sub> (30)
比較例 15	ZnAlO(62)/Ag(8.0)/Ti(6.2)/ZnAlO(24)/ZnSnO(20)/TiO <sub>2</sub> (30)

10

【0094】

【表 5】

	透過光			反射光 (膜面)			反射光 (ガラス面)		
	透過率 (%)	a *	b *	反射率 (%)	a *	b *	反射率 (%)	a *	b *
比較例 8	59.5	-1.9	7.7	6.5	3.8	-32.7	10.3	-6.9	8.6
比較例 9	65.7	-3.1	4.4	3.3	15.4	-34.2	12.8	-6.6	-4.1
比較例 10	68.3	-2.9	2.0	2.9	13.6	-27.7	12.6	-4.4	-9.7
比較例 11	64.9	-2.5	1.0	3.8	3.5	-22.5	16.3	-3.8	-10.5
比較例 12	61.3	-3.1	-1.8	6.6	11.9	14.9	7.5	-3.5	-14.1
比較例 13	61.6	-1.3	-3.9	17.8	-0.1	9.5	5.8	-0.9	-5.1
比較例 14	62.7	-2.1	4.5	3.9	7.8	-31.9	18.9	-4.9	-14.0
比較例 15	62.3	-1.6	-1.7	3.9	2.8	-8.5	12.9	-1.9	-12.1

20

30

【0095】

実施例 1 ~ 11、及び比較例 1 ~ 15 の各光学特性について、図 2 に透過光の a \* と b \* をプロットした図、図 3 に膜面反射の a \* と b \* をプロットした図、図 4 にガラス面反射の a \* と b \* をプロットした図、をそれぞれ示した。図 2 ~ 4 より、実施例 1 ~ 11 は、いずれもグレー色調を示す数値の範囲内であることがわかった。また、いずれの実施例も可視光透過率は 65 % 以下であり、グレー色調を示す数値の範囲内となった。さらに、膜面反射の可視光反射率が 7 % 以下、ガラス面反射の可視光反射率が 19 % 以下であり、目視観察においてもギラつき等を生じないものだった。

40

【0096】

一方で、Ag 層が 11 nm である比較例 1 は、膜面反射の反射色の a \* が赤色味を呈する値となり、また、b \* が濃い青色味を呈する値となり、本発明の目的には適さないものとなった。また、第 2 誘電体層の膜厚の比率が請求項 1 の範囲外である比較例 2、3 は、膜面反射又はガラス面反射の反射色が赤色味を帯びた。また、第 2 誘電体層と第 3 誘電体層の膜厚の合計値が請求項 1 の範囲外となる比較例 4、5 は、ガラス面反射の反射色が赤

50

色味を帯びたり、透過色が黄色味を帯びたりしてガラス面反射率が高くなった。また、第1誘電体層の膜厚が請求項1の範囲外となる比較例6、7は、膜面反射の反射光の青色味が濃くなりガラス面反射率が高くなってしまい、膜面反射及びガラス面反射において、赤色味を呈してしまうものとなった。

【0097】

比較例8～11は、低放射膜のうちで光吸収層を形成する位置を変えた例であるが、いずれの比較例においてもグレー色調が得られなかった。また、比較例12～15は、光吸収層を比較例8～11と同様の位置に形成した低放射膜において、グレー色調に近付ける為に各層の膜厚を変えた例である。しかし、いずれの場合もグレー色調を得る事が出来なかった。

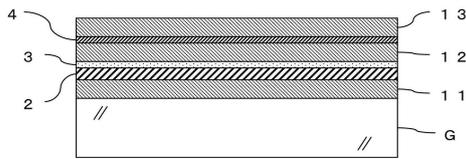
10

【符号の説明】

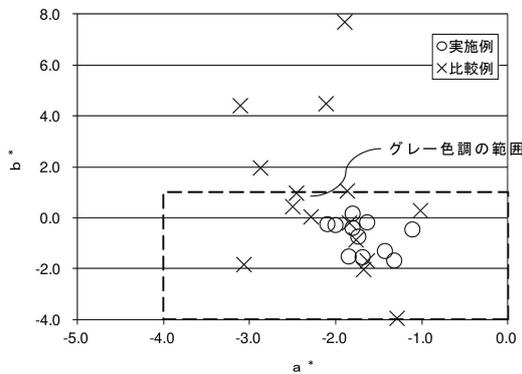
【0098】

G：ガラス板、2：Ag層、3：バリア層、4：光吸収層、11：第1誘電体層、12：第2誘電体層、13：第3誘電体層

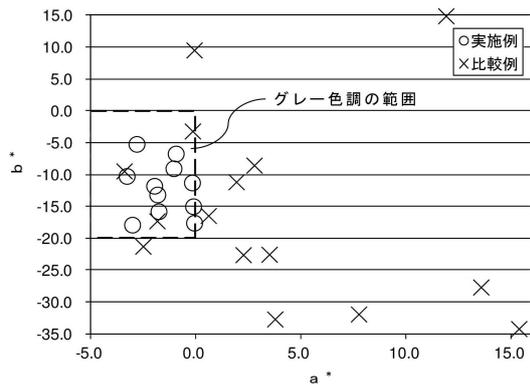
【図1】



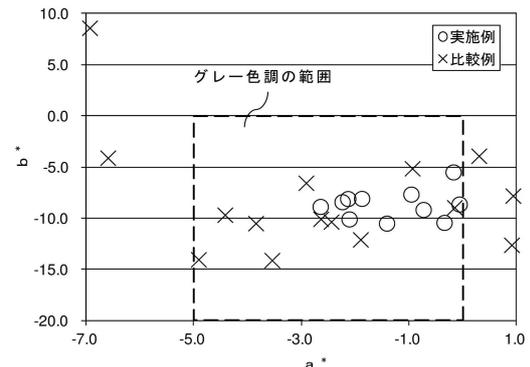
【図2】



【図3】



【図4】



---

フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>E 0 4 B</i>	<i>1/76</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>E 0 4 B</i>	<i>1/76</i>	<i>5 0 0 A</i>
<i>E 0 6 B</i>	<i>5/00</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>E 0 4 B</i>	<i>1/76</i>	<i>1 0 0 D</i>
			<i>E 0 6 B</i>	<i>5/00</i>	<i>B</i>

(56) 参考文献 特表 2 0 1 5 - 5 2 6 3 7 0 ( J P , A )  
米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 2 6 1 4 4 2 ( U S , A 1 )

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0  
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0  
G 0 2 B 5 / 2 2 , 5 / 2 6  
E 0 4 B 1 / 7 6  
E 0 6 B 5 / 0 0