

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5553746号  
(P5553746)

(45) 発行日 平成26年7月16日(2014.7.16)

(24) 登録日 平成26年6月6日(2014.6.6)

(51) Int.Cl. F I  
**C03C 17/36 (2006.01)** C O 3 C 17/36

請求項の数 15 (全 14 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2010-500200 (P2010-500200)                  (86) (22) 出願日 平成20年3月17日 (2008.3.17)                  (65) 公表番号 特表2010-521410 (P2010-521410A)                  (43) 公表日 平成22年6月24日 (2010.6.24)                  (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/053166                  (87) 国際公開番号 W02008/113786                  (87) 国際公開日 平成20年9月25日 (2008.9.25)                  審査請求日 平成23年2月23日 (2011.2.23)                  (31) 優先権主張番号 07104429.1                  (32) 優先日 平成19年3月19日 (2007.3.19)                  (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)</p> <p>前置審査</p>	<p>(73) 特許権者 510191919                  エージーシー グラス ユーロップ                  ベルギー, ビーイー 1348 ルーヴ                  ァンラーヌーヴ, アヴェニュー ジャ                  ン モネ 4</p> <p>(74) 代理人 100103816                  弁理士 風早 信昭</p> <p>(74) 代理人 100120927                  弁理士 浅野 典子</p> <p>(72) 発明者 デポー, ジャン-ミシェル                  ベルギー, ペー6040 ジュメット,                  2, リュドゥルアウロレ, エー                  ジーシー フラット グラス ユーロップ                  エスエーセントレ アル &amp; デー</p> <p style="text-align: right;">最終頁に続く</p>
--	--

(54) 【発明の名称】 低放射率の板ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

真空蒸着技術（スパッタリング）を使用して薄層の集成体で被覆された板ガラスであって、真空蒸着技術（スパッタリング）は可視領域において高い透過率を保持しながら赤外線に対する反射特性を板ガラスに与え、層の特性、特に赤外領域における反射に関する特性は、この板ガラスが曲げ／強化のような熱処理を受けるときに実質的に変化されず、板ガラスは一つ以上の銀ベースの層及び誘電体層を含み、少なくとも一つの銀ベース層に対して下にあるその少なくとも一つの誘電体層は酸化チタンベースの又はオキシ窒化チタンベースの層、例えば  $TiMO_x$  又は  $TiMO_xNy$  であり、式中、Mは、Zr, Nb, Hf, Ta, Nd, V, Ce, W, Mo, La, Yからなる群に属する金属（単数又は複数）又はケイ素であり、酸化チタンベースの又はオキシ窒化チタンベースの層におけるチタンと結合する金属（単数又は複数）又はケイ素の原子割合  $M/Ti$  は10%以上であり、酸化チタンベースの又はオキシ窒化チタンベースの層は6nm以上の厚さを有すること、及び銀ベースの層の下に純粋な酸化チタンからなる層を有さないことを特徴とする板ガラス。

【請求項2】

オキシ窒化チタンベースの層における  $N_2/O_2$  の割合は30%以下であることを特徴とする請求項1に記載の板ガラス。

【請求項3】

酸化チタンベースの又はオキシ窒化チタンベースの層の組成に含まれる金属（単数又は

複数)又はケイ素は、問題の層が2.2より大きい屈折率を有するような割合及び態様で選択されることを特徴とする請求項1又は2に記載の板ガラス。

【請求項4】

最大10nmの厚さを有する酸化亜鉛ベースの層が少なくとも一つの銀ベースの層の下にそれと接触して位置されることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の板ガラス。

【請求項5】

酸化亜鉛ベースの層はZnO, ZnAlO<sub>2</sub>, ZnSnO<sub>2</sub>又はZnMgO<sub>2</sub>の層であり、層中のAl/Zn, Sn/Zn又はMg/Znの原子割合は15%以下であることを特徴とする請求項4に記載の板ガラス。

10

【請求項6】

少なくとも一つの銀ベースの層は少なくとも一つのTiO<sub>2</sub>チタンベースのバリアー層又はNiCrO<sub>v</sub>層又はこれらの両方によって被覆されることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の板ガラス。

【請求項7】

TiO<sub>2</sub>及び/又はNiCrO<sub>v</sub>層(単数又は複数)は合計で10nm以下の厚さを有し、これらの層の各々は個々に6nm以下の厚さを有することを特徴とする請求項6に記載の板ガラス。

【請求項8】

80～160mg/m<sup>2</sup>の範囲の量で単一の銀ベースの層を含むことを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の板ガラス。

20

【請求項9】

650より高い温度で少なくとも3分間の熱処理後、銀ベースの層(単数又は複数)の性質は、

$$Q_x < 5.0$$

であり、Qはmg/m<sup>2</sup>で表示され、 $Q_x$ は垂直放射率であることを特徴とする請求項8に記載の板ガラス。

【請求項10】

以下の層集成体を含むことを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の板ガラス：

ガラス/TiMO<sub>x</sub>又はTiMO<sub>x</sub>Ny/ZnO又はZnAlO<sub>2</sub>又はZnSnO<sub>2</sub>又はZnMgO<sub>2</sub>/Ag/バリアー/誘電体II。

30

【請求項11】

ガラスとTiMO<sub>x</sub>又はTiMO<sub>x</sub>Ny層の間及び/又はこの層の上でZnO又はZnAlO<sub>2</sub>又はZnSnO<sub>2</sub>又はZnMgO<sub>2</sub>層の下に位置される一つ以上の誘電体層をさらに含むことを特徴とする請求項10に記載の板ガラス。

【請求項12】

以下の構造の一つに従っていることを特徴とする請求項11に記載の板ガラス：

- ガラス/誘電体/TiMO<sub>x</sub>又はTiMO<sub>x</sub>Ny/ZnO又はZnAlO<sub>2</sub>又はZnSnO<sub>2</sub>又はZnMgO<sub>2</sub>/Ag/バリアー/誘電体II,

- ガラス/TiMO<sub>x</sub>又はTiMO<sub>x</sub>Ny/誘電体/ZnO又はZnAlO<sub>2</sub>又はZnSnO<sub>2</sub>又はZnMgO<sub>2</sub>/Ag/バリアー/誘電体II,

40

- ガラス/誘電体/TiMO<sub>x</sub>又はTiMO<sub>x</sub>Ny/誘電体/ZnO又はZnAlO<sub>2</sub>又はZnSnO<sub>2</sub>又はZnMgO<sub>2</sub>/Ag/バリアー/誘電体II,

但し、この最後の構造の追加の誘電体層は同一であるか又は異なる。

【請求項13】

追加の誘電体層(単数又は複数)に30～70重量%の範囲の割合のZn/Snを有する少なくとも一つの亜鉛及び錫の混合酸化物ベースの層が含まれていることを特徴とする請求項12に記載の板ガラス。

【請求項14】

少なくとも二つの銀ベースの層を含み、これらの層の各々は以下の層の少なくとも一つ

50

の集成体を有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の板ガラス：

$TiMO_x$  又は  $TiMO_xNy$  /  $ZnO$  又は  $ZnAlO_z$  又は  $ZnSnO_z$  又は  $ZnMgO_z$ 。

【請求項 15】

$TiMO_x$  又は  $TiMO_xNy$  層に加えて、一つ以上の追加の誘電体層がこの  $TiMO_x$  又は  $TiMO_xNy$  層の上及び / 又は下に設けられていることを特徴とする請求項 13 に記載の板ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低放射率の板ガラスユニット、換言すれば、極めて広い部分の赤外線を反射し、可視波長の光線を通過させることができる板ガラスユニットに関する。より正確には、本発明は、熱強化及び / 又は曲げ操作のような強い熱処理を受けるときに光エネルギー特性を保持又は改良する低放射率の板ガラスユニットに関する。

【背景技術】

【0002】

高い光透過率を有する低放射率の板ガラスユニットは伝統的に、薄い金属層、特に銀ベースの層をガラスシート上に適用することによって得られ、前記層は誘電体タイプの保護層によって、起こりうる様々な変化から保護される。

【0003】

層は「スパッタリング」のような蒸着技術によって適用され、層の材料はイオン化粒子によって衝突されたターゲットから得られ、イオン化粒子はターゲットから脱離し、それは次いでおそらく雰囲気成分と反応した後、基板を形成するガラスシート上に蒸着される。

【0004】

単一の銀層の配置を持つ伝統的なベース構造は以下の通りである：

ガラス / 誘電体 I / Ag / バリヤー / 誘電体 II

【0005】

このタイプの構造では、バリヤー層は本質的には、誘電体 II 層の適用中の起こりうる分解から金属銀層を保護するために与えられる。これは特に、金属銀層がいわゆる「反応」技術を使用して蒸着され、そこでは蒸着は、蒸着される金属と反応する雰囲気、特に酸化又は窒化雰囲気で金属ターゲットを使用して行なわれる。

【0006】

誘電体 I 及び II は幾つかの機能を持つ。それらは、可視波長の反射を減少することができる結果として光透過率を増大することができる干渉フィルターを形成することが必要である。それらはまた、可視における反射部分ができるだけ強い色中性をもたらすように、特に反射がこの点に関して顧客の好みに従うために紫色相をもたらさないように使用される。さらに、誘電体層の選択又は誘電体層のシステムは、反射の色中性が板ガラスに関して入射の角度の最も広い範囲について得られるようなものである。

【0007】

これらの純粋な光学的機能に加えて、誘電体層は、特性が最適化される金属層の形成にできるだけ導かなければならない。同じ量の蒸着される金属に対して、層は実際には、誘電体、特に誘電体 I と接触して形成される方法に依存してかなり高い放射率をもたらすことができる。米国特許第 5 1 1 0 6 6 2 号は、この点に関して、金属層のすぐ下の薄い厚さの酸化亜鉛層の使用が集成体の特性を特に放射率に関して実質的に改良することができることを教示する。この改良は、蒸着された金属層とのかなり均一な界面を与えるこの亜鉛層の構造からもたらされるようであり、これは良く制御された構造の金属層の生長のためになる。

【0008】

多数の用途の場合において、層システムを持つ板ガラスユニットは、曲げ / 強化のよう

10

20

30

40

50

な熱処理に耐えることができなければならない。層システムはこれらの処理の変化を受けることができる。これらの処理は、600 に達し、さらには600 を越えさえする温度に数分間、板ガラスを供する。条件に依存して、これらの変化は、銀ベースの層の結晶構造の転移であるように見えるものによって、ある特性、特に放射率を改良することができる。しかし、これは層の集成体の極めて特別な選択を要求する。しかしながら、これらの板ガラスユニットの所望の基本的特性の一つ又は複数の劣化が一般に観察される。これは例えば放射率、反射の色、又は“くもり”の外観に関するものである。

【0009】

使用されるシステムは、層の材料及びこれらの集成体におけるそれらの配置に関する難しい選択の結果である。なぜならば特性を改良するための特徴を変更することは他の特性にマイナスの影響を与えやすいからである。

10

【0010】

さらに、絶縁性能に関する要求は常に高い。0.04未満の放射率を有する板ガラスユニット（強化可能又は不可能）は最近まで規則に従っていたが、最も厳しい規則は、板ガラスユニットが0.038を越えない放射率を持つことを現在要求する。あるいはこれらの規則の条件によれば、二つの4mm厚のガラスシートから構成され、層システムが位置3であり、シート間の空間が90%アルゴン及び10%乾燥空気である絶縁板ガラスについての係数uは以下の通りである。

$$u = 1.1 \text{ W/m}^2$$

【0011】

20

これらの熱的性能を達成するためには、使用される既知の方法は銀の層（単数又は複数）の厚さを増大することからなる。この変更を行なって他は変化させないシステムを用いることによって、反射における色の中性が失われることが知られている。変性された板ガラスユニットは紫色の反射を与える。

【0012】

層システムによって形成された干渉システムにおいて特定の中性を保持するために、銀の下に位置された層に対応する光路が同時に増大されなければならないことが知られている。この方法は、他の特性、特に光透過率又はくもり形成に影響を与えない。

【0013】

好ましい光透過率と好ましい中性の間の最良の妥協を得るために、層の銀の下に高い屈折率を有する層を使用して、これらの誘電体層の厚さの増加及びそれから生じる欠点を制限することもまた知られている。

30

【0014】

この条件に合致する層のうち、酸化チタンは、比較的低いコストに加えて、好ましい光透過率及び高い化学安定性の利点を持つ。酸化チタン層の使用はこの理由のために有利であるように見える。これは、それらが層の形成後に熱処理を受けていない板ガラスユニットに使用されるときに実際に当てはまる。それゆえ、これらの板ガラスユニットでは、システムは適度な厚さの酸化チタン層を持つことが多い。

【0015】

試験結果から、本発明者は、銀層の下に位置されるものうちチタン層の挿入が、板ガラスが曲げ/強化のような熱処理を受けた後、この層の特性の劣化を起こすことを見出した。この劣化は、銀層がチタン層と接触していないときであって起こることを見出した。

40

【0016】

本発明者によって企図されたメカニズムの研究は完了していないが、この変化は最初に蒸着された層のシステムの構造の置換と関連しているように見える。熱処理は銀層とそれに接触する層の界面の乱れをもたらすだろう。

【0017】

隣接する層の変性からもたらされうるこの変性はまた、銀と直接接触していない層によって間接的に起こりうる。第一のケースは、銀が載っている層が極めて顕著な柱状構造か

50

ら生じるもののような不規則な界面を持つものである。このタイプの構造は例えば過剰に厚い酸化亜鉛層に見出されうるが、それとは対照的に、上で示したように、薄い厚さの層は好ましい特性を持つ銀層の生長にとって極めて有利である。

【0018】

干渉システムにおいて反射防止層の役割を果たすために特定の厚さを必ず持つ酸化チタン層の存在が、曲げ/強化のような熱処理を受けるときにこのシステムの構造の再配置に導くことが、十分に分析されなかった理由のためであるように思える。

【0019】

酸化チタンは層が形成される条件によって様々な構造で利用可能であることが知られている。様々な要因がこの層の構造に影響する条件において明らかにされた。スパッタリングが実施される雰囲気の種類、特にこの雰囲気の酸素の濃度が役割を果たす。蒸着が達成されるスピードは別の予め認識された要因である。ケースごとに、層の性質の研究は、酸化チタンが非晶質であるか又はルチル型であるか又はさらにアナターゼ型であるかを示す。これはこれらの異なる型の混合物の形でのかなりの数のケースである。

【0020】

また、層が置かれる条件がそれらの構造の漸進的な変性に導きうるということが知られている。本発明者は、熱処理を受けた酸化チタン層が、それらの上に直接的に又は直接的にではなく位置される層の特性の変化の原因であるように見えるそれらの構造の変性を受けることを見出した。

【発明の概要】

【0021】

それゆえ、本発明の目的は、少なくとも一つの酸化チタンベースの層を含むシステムにおいて、この層の構造が曲げ/強化のような熱処理を受けたときに本質的に変化しないままであることを確実にする手段を提案することである。

【0022】

本発明の別の目的は、少なくとも一つの銀ベースの層を含み、その下にこれらの処理を受けたときであっても構造を実質的に保持する特性を持つ酸化チタン又はオキシ窒化チタンベースの層が位置される層のシステムを提案することである。

【0023】

本発明の別の目的は、赤外線に対して選択的に反射性の少なくとも一つの銀層、及び前記銀層の上下に位置される非反射性の誘電体層を含む、層の集成体を含む板ガラスユニットを提案することであり、銀層の下に位置される少なくとも一つの層はこれらの処理を受けたときであっても構造を実質的に保持する特性を有する酸化チタンベースの層である。

【0024】

本発明の目的はまた、上述の層のシステムを含む強化された及び/又は曲げられた板ガラスユニットを提案することである。

【0025】

本発明者は、これらの目的が少なくとも部分的に  $TiMO_x$  又は  $TiMO_xNy$  の酸化チタン又はオキシ窒化チタンに基づいて層を形成することによって達成されることができるとを示した。上記式中、Mは金属(単数又は複数)又はケイ素であり、これらの金属又はケイ素は、層の構造を変性してそれを曲げ/強化のような熱処理に対して実際に敏感でないようにするよう量で導入されている。

【0026】

問題の熱処理から生じる結晶構造の変化が特に層の界面で変性を起こすという知見から考えて、本発明者はこれらの変性を、これらの酸化チタンベースの層の上に位置される銀層の特性の変化と関連する。

【0027】

有利には、本発明者はまた、問題の層に対する所望の特性のそれ自身の貢献に依存して酸化チタン又はオキシ窒化チタンベースの層の組成に含まれる金属(単数又は複数)又はケイ素を選択することを提案する。特に、本発明によれば、金属を使用し、その酸化物又

10

20

30

40

50

はオキシ窒化物は同時に可視波長における良好な透明性並びに比較的高い屈折率を与えることが有利である。

【0028】

ケイ素に加えて、酸化チタンベースの層におけるチタンと組み合わされる金属のうち、Zr, Ta, Nb, V, Nd, Ce, Hf, W, Mo, La, Al, Yからなる群の一つ以上の金属が本発明に従って有利に使用されることができる。

【0029】

好ましい金属は最も高い屈折率を有する酸化物とのものであるので、Zr, Ta, Nbの単独又は混合物、特にZrが最も頻繁に使用される。追加の金属の選択は、TiMO<sub>x</sub>酸化物又はTiMO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>オキシ窒化物が2.2より高い、有利には2.3より高い屈折率を有するようにすることが好ましい。

10

【0030】

酸化チタン又はオキシ窒化チタンベースの層における金属又はケイ素は、得られる蒸着物が有意な寸法の規則的な結晶構造の形成を妨害する金属酸化物又はケイ素の完全な混合に効果的に対応するように所望の組成に対応する金属又はケイ素ターゲット、又はセラミックターゲットから導入されることが有利である。

【0031】

特に酸化物の場合の蒸着は酸化雰囲気において行なわれることが好ましい。セラミックターゲットの場合には、雰囲気は中性、特にアルゴンであることができ、又はわずかに酸化していることができる。金属又はケイ素ターゲットの場合には、雰囲気は酸化している。

20

【0032】

オキシ窒化物は窒素含有雰囲気中で蒸着される。知られているように、チタンは窒素より酸素と容易に反応する。これらのオキシ窒化物の形成のために、蒸着雰囲気中の窒素の割合は比較的に有意なものでなければならない。指標として、もし蒸着が酸素と窒素を同時に含有する雰囲気における金属陰極に基づいて実施されるなら、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>の比率はオキシ窒化物において有意な量の窒素を持つために2より高いことが有利であるだろう。この割合は、10%より多いオキシ窒化物中の窒素含有量を得るために3~4に達することができる。

【0033】

オキシ窒化チタンにおける窒素の存在は、追加の金属又はケイ素のそのように、熱処理時の酸化チタンの構造転移を困難にする傾向がある。しかしながら、オキシ窒化チタンにおける窒素は層の吸光係数を増大させることができる。換言すれば、光透過率をわずかに減少させ、くもりの形成を助けることができる。これらの理由のため、窒素の存在は、特性を最適化するために適切に制御されなければならない。

30

【0034】

一般に、変性されたオキシ窒化チタンにおける窒素の存在は通常、N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>の比率で30%を越えず、好ましくは25%未満、特に好ましくは20%未満である。

【0035】

追加の金属又はケイ素の含有量が増加するにつれて、酸化チタンの構造中の「無秩序」もまた増加し、それゆえ酸化チタンは曲げ/強化のような熱処理の作用下で変化可能なネットワークを形成しにくくなる。逆に、追加の金属又はケイ素の高い割合の使用は、酸化チタンが最も高い屈折率を持つときに集成体の屈折率を減少する傾向を持つ。

40

【0036】

有意な安定化効果を得るために、追加の金属又はケイ素の含有量は混合物中のTiに対して少なくとも10原子%である。それは15%より高いことが好ましく、20%より高いことが好ましい。

【0037】

層の酸化チタンベースの特性をできるだけ保持するために、追加の金属又はケイ素の原子割合は最大60%であることが好ましく、50%を越えないことが好ましい。

50

## 【0038】

これらの光路における有意な変性のために、 $TiMO_x$ 又は $TiMO_xNy$ 層の厚さは少なくとも6nmであることが有利であり、好ましくは少なくとも8nmであり、特に好ましくは少なくとも10nmである。

## 【0039】

本発明によれば、特に電気伝導性又は低放射率に対して良好な特性に導く銀ベースの層の形成のためになるために本発明に従って使用される $TiMO_x$ 又は $TiMO_xNy$ 層に加えて銀ベースの層(単数又は複数)の下に限定された厚さの酸化亜鉛ベースの層を蒸着することが有利である。酸化亜鉛ベースの層は、その厚さが柱形態で発展しないようにすることで銀ベース層の生長のためになる。

10

## 【0040】

酸化亜鉛ベースの層は低い量で「ドーピング」要素を含むことができる。これらの要素は特にAl, Sn又はMgである。それらは15%未満、好ましくは10%未満の原子量で存在させることが有利である。

## 【0041】

特に好ましい層は3%~6%のSnを含有する酸化亜鉛から形成される。

## 【0042】

酸化亜鉛ベースの層の厚さは10nm未満、好ましくは8nm未満であることが有利である。

## 【0043】

伝統的に、銀ベースの層はバリアー又は犠牲層によって保護されることが有利である。この層の役割は主に、これらの銀ベースの層上に重ね合わされた誘電体層の形成時に銀ベースの層の劣化を防止することである。このため、バリアー層は、銀を劣化させやすい雰囲気中で反応する金属から形成される。

20

## 【0044】

最も頻繁に使用されるバリアー層は伝統的に、このタイプの保護を可能にし、集成体の光学特性を有意に低下しないものである。極めて薄い厚さの金属層は、光透過率を低下しないように使用される。さらに、これらの層は、形成された集成体においてそれらが透明誘電体中にできるだけ深く転移され、転移が特にこれらのバリアー層の上に位置された層の反応性蒸着時に起こるような条件で使用されることが好ましい。

30

## 【0045】

これらのバリアー層を形成するために好ましい金属及び合金は特にTi, Zn, Sn, Zr, Cr及びNiCrである。好ましい成分はTi及びNiCr合金であり、後者の合金の場合、80/20に近い割合で形成される。チタンベースのバリアーは、いったん酸化されたら、それらが極めて低い光吸収を与える。NiCrベースのバリアーは、それらの酸化度が比較的正確に制御されることができるという利点を持つ。これらの少なくとも部分的に酸化されたバリアーは $TiO_w$ (式中、 $w \geq 2$ )又はNiCrO<sub>v</sub>タイプのものである。

## 【0046】

それらのそれぞれの利点のため、Ti及びNiCr合金バリアーの組み合わせはまた、特に有利である。好ましい選択は、そのとき、銀ベースの層と接触してNiCrバリアーを蒸着し、その上にTiバリアーを重ねることである。

40

## 【0047】

あらゆる場合において、バリアー(単数又は複数)は極めて薄い厚さを持つことが好ましい。まとめると、それらは有利には10nm未満、好ましくは8nm未満である。個別には、バリアー層の各々は6nm以下の厚さを持つ。

## 【0048】

特に光透過率及び特に反射の色の中性の制御のために意図された干渉フィルターを形成する層の集成体の組成は、おそらく、 $TiMO_x$ 又は $TiMO_xNy$ 層の下に又はこの上に又はさらにこの上下に位置される追加の誘電体層を含む。

50

## 【 0 0 4 9 】

好ましい追加の誘電体層には、少なくとも一つの酸化亜鉛層又は30～70%の範囲のZn/Sn, Zn/Al, Zn/Mgの原子割合の亜鉛と錫、アルミニウム又はマグネシウムの酸化物の混合物が含まれる。

## 【 0 0 5 0 】

これらの追加の層の厚さは特に、選択された銀層の厚さに対応する干渉フィルターを形成するために光路を満足すべき値で設定するようにTiO<sub>x</sub>又はTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>層のそれによって制御される。

## 【 0 0 5 1 】

本発明による層集成体は、熱処理後に得られることができる銀層の量の点で注目に値する。所定の放射率に対して、この量はこの放射率を達成するために必要な銀の量によって表現される。この量が少ないほど、銀層は良好になる。

10

## 【 0 0 5 2 】

単一の銀ベースの層の場合には、本発明による板ガラスユニットに対する含有量は80～160mg/m<sup>2</sup>、好ましくは100～140mg/m<sup>2</sup>にあることが有利である。

## 【 0 0 5 3 】

本発明による板ガラスユニットは、650以上の温度で少なくとも3分間の熱処理後に銀層(単数又は複数)の量が、mg/m<sup>2</sup>で表現される単位面積あたりの銀の質量と垂直放射率(Q<sub>x</sub>)の積が5未満、好ましくは4.8未満、特に好ましくは4.6未満であるようなものであることが有利である。

20

## 【 図面の簡単な説明 】

## 【 0 0 5 4 】

本発明は、図面を参照して以下に詳細に記載される。

【 図 1 】 図 1 は、赤外線を反射する層を含む層集成体を含む本発明による板ガラスを示す。

【 図 2 】 図 2 は、赤外線を反射する層を含む別の層集成体を含む本発明による板ガラスを示す。

【 図 3 】 図 3 は、赤外線を反射する二つの層を含む層集成体を含む本発明による板ガラスを示す。

## 【 発明を実施するための形態 】

30

## 【 0 0 5 5 】

図 1 は、赤外線を反射する銀ベースの層 4 を含む層のシステムを含むガラスシート 1 の概略的断面図である。もし必要なら、銀ベースの層はその結晶構造又はその耐久性のためになる金属を「ドーピング」されることができる。知られているように、かかる金属は例えばパラジウム、プラチナ、ニッケル又はケイ素である。

## 【 0 0 5 6 】

銀のいずれかの側に、誘電体層は干渉フィルターを形成し、集成体の形成中、続いて板ガラスの使用期間中に銀を保護する。

## 【 0 0 5 7 】

本発明によれば、少なくとも一つの誘電体層 2 はチタンの混合された酸化物又は混合されたオキシ窒化物及びTiO<sub>x</sub>又はTiO<sub>x</sub>N<sub>y</sub>タイプの別の金属又はケイ素から形成される。

40

## 【 0 0 5 8 】

集成体が強い熱処理を受けるとき、銀の下にある層 4 は同様の伝統的なTiO<sub>2</sub>ベースの層の挙動とは対照的にその構造を実質的に保持しなければならない。

## 【 0 0 5 9 】

Zn, Al又はMgのようなドーピング金属をおそらく含有する比較的薄い酸化亜鉛ベースの層 3 は銀ベースの層と直接接触して蒸着されることが有利である。この層は銀ベースの層の構造の生長のためになる。この層 3 は、銀ベースの層と組み合わせて本質的なフィルター特性を与える誘電体層 2 又は 6 と比較して相対的に薄いので、銀ベースの層に近

50



いこの層3は、かかる変化が特に熱処理時に起こるときに下にある層の再構成を妨げない。銀ベースの層が変化しないことを確実にするために、本発明の教示に従って層2がそれぞれ、その構造においていかなる有意な変性も持たないことが必要である。

【0060】

伝統的に、薄い厚さのバリアー層5は、続いて蒸着される層の蒸着時に銀の酸化を防止するために銀の上に配置される。表示されたケースでは、最外誘電体層は干渉フィルターを完成する厚い層6である。

【0061】

図2に示された構造は上記のものと類似する。同じ層には図1と同じ参照符号が与えられる。前に記載した層に加えて、この構造は、表面層7、及びガラスシート1と接触して配置された第二誘電体8を含む。

10

【0062】

誘電体6の主要な性質は干渉フィルターの形成を助けることであるので、これらの誘電体の選択はそれらの光学特性：屈折率、透明性などに依存する。これらの誘電体は、板ガラスユニットの適用において層集成体の良好な耐性を確実にする機械特性を全て持たない。特に、層は貯蔵又は輸送時に生じうるスクラッチに対して十分な耐性を必ずしも持つわけではない。

【0063】

この理由のため、光学特性に極めて少ししか貢献しない極めて耐性のある層を表面に蒸着することによって層集成体を保護することが知られている。好ましい層は例えば酸化チタンから作られる。これらの層の厚さは、所望の機械特性を与えるのに好ましいものに制限される。

20

【0064】

誘電体層8は集成体の光学特性の形成に貢献する。それは一般的に比較的厚い。この層はまた、熱処理によって簡単になったガラスシート1からのイオンの移行に対して集成体を保護することを助ける。

【0065】

この使用のための伝統的な層は特に亜鉛及び錫の混合酸化物層である。これらの混合酸化物は、製造するのに比較的都合が良いという利点を持ち、好ましい光学特性を持つのに加えて、例えば厚い層において酸化亜鉛の柱状構造の特徴の形成なしに好ましい均一な構造を持つ。

30

【0066】

層の配列は、示されたもの、即ちTiOM<sub>x</sub>又はTiOM<sub>x</sub>Nyベースの層2より低い屈折率を有する厚い層8である必要はない。層の配列は逆転されることができ、例えば層2をガラスと接触させ、層8によって被覆することができる。

【0067】

追加の層を集成体に含ませることもできる。図2に示された構造から考えると、例えば層2と層3の間に層を加えることができる。この層は、例えば層8と同じ性質を持つが、異なってもよい。

【0068】

同じように、層6は層6の上又は下に位置される別の誘電体層に接合されることができる。

40

【0069】

バリアー層5は、単一であることができ、又はそれ自体複数の層から構成されることができる。特に、示されたように、これは第一NiCr酸化物層及び酸化チタン層を含む集成体であることができる。

【0070】

図3は、二つの銀ベースの層4及び4を有する構造を概略的に示す。二つの銀層の使用は従来技術においてよく知られている。蒸着される多数の層によって導入される複雑さによる高いコストにもかかわらず、二つの銀層の存在は、板ガラスユニットの放射率を改

50

良しながら、反射における色の中性をより良好に制御することができる。

【0071】

同じ理由のため、三つの銀層を与えることもできる。それ以外に、追加の銀層の利益は対応するシステムの複雑さに照らして一般的にほとんど有意性がない。

【0072】

上述のような追加の層(2, 3, 4, 5, 6)に対して、図3は、特に電導性及び放射率に関して最良の品質を与えるための適切な構造を持つ銀層の形成のためになる層(2及び3)、上に重ねられる層の蒸着時に可能な劣化から銀ベースの層(4)を保護する一つ以上のパリヤー層(5)、及びフィルターを完成するための一つ以上の誘電体層(6)を含む集成体を示す。

10

【0073】

図2に関して上で示したように、本質的な光学機能を持つ層の配列は、使用される層の数と同様に変更されることができる。

【実施例】

【0074】

本発明の実施例として、TiO<sub>m</sub>x又はTiO<sub>m</sub>xNy酸化物又はオキシ窒化物層を有する又は有さない層のシステムを、それらの放射率及びそれらの反射における中性の両方で比較した。

【0075】

比較例：

20

以下のシステムは比較のためのベースとして使用され、ガラスから出発したものである：

ZnSnO(50/50)/ZnSnO(90/10)/Ag/TiO<sub>w</sub>/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiO<sub>2</sub>

280                  80                  120 50                  80                  235                  60

【0076】

層の厚さは誘電体に対してオングストロームで、銀に対してmg/m<sup>2</sup>で表示される。

【0077】

蒸着物は誘電体のために金属ターゲットから酸化雰囲気中で、そして銀層及びTiO<sub>w</sub>誘電体層のために中性雰囲気(アルゴン)で作られた。

30

【0078】

同様の層の集成体の蒸着は、第一層ZnSnO(50/50)を180オングストロームに減らし、酸化チタンから作られたセラミックターゲットから軽い酸化雰囲気中この層の上に100オングストロームの層を蒸着することによって行なわれる。結果として、このシステムの構造は以下の通りである：

ZnSnO(50/50)/TiO<sub>2</sub>/(ZnSnO(90/10)/Ag/TiO<sub>w</sub>/...

180                  100                  80                  120 50

40

【0079】

システムは、予熱されたオープンでかつ空気の雰囲気中で650の3分間の熱処理に供された。垂直放射率、くもり及びCIE-LABシステムを使用する反射における色の測定は以下の表に示される：

	放射率	くもり	L*	a*	b*
参考	0.040	4	42.62	-0.65	-8.08
TiO <sub>2</sub> 有り	0.073	4	42.94	-1.23	-6.32

## 【 0 0 8 0 】

これらの結果は、銀の下のTiO<sub>2</sub>層の挿入がこの層の放射率（従って、電気伝導性）に有意な変化を起こすことを示す。この変化は、これが熱処理に供されるときにTiO<sub>2</sub>層の結晶学的性質の変性の原因になる。

10

## 【 0 0 8 1 】

実施例 1 :

本発明によれば、手順は同じであるが、TiO<sub>2</sub>の100オングストロームの層をチタンとジルコニウムの混合酸化物から作られた同じ厚さの層で置換する。この層は、50重量%のTiO<sub>2</sub>、46重量%のZrO<sub>2</sub>及び4重量%のYOを含むセラミックターゲットから軽い酸化雰囲気中で蒸着される。即ち、層の得られた構造は以下の通りである :

ZnSn(50/50)/TiZrYOx/ZnSnO(90/10)/Ag/TiOw/ZnSnO(90/10)/...

180            100            80            120 50            80

20

## 【 0 0 8 2 】

試験の結果は以下の表に与えられる :

	放射率	くもり	L*	a*	b*
TiZrYO (50% Zr)	0.038	1.5	40.18	2.6	-4.3

30

## 【 0 0 8 3 】

前の比較例とは対照的に、これらの条件における銀の性質（ $Q \times = 4.56$ ）は高屈折率のTiZrYO層の挿入によって変わらず、放射率は比較的制限された量の銀にもかかわらず極めて低いままである。

## 【 0 0 8 4 】

実施例 2 :

同様の試験が実施されたが、チタン及びジルコニウムの混合酸化物の蒸着のために使用されるターゲットを置換する。ジルコニウムの割合は25重量%に低下させられ、この減少をチタンの割合で補償する。同じ試験条件後の結果は以下の表に示される :

40

	放射率	くもり	L*	a*	b*
TiZrYO (25% Zr)	0.041		40.83	0.97	-5.31

## 【 0 0 8 5 】

上記より低い割合で変性された層を用いると、高い屈折率を有するこの層が、板ガラス

50

が熱処理を受けるとき、放射率の性質を実質的に変化しないことがさらに見出された。

【 0 0 8 6 】

実施例 3 :

実施例 1 と類似した試験が実施されたが、今回、チタン及びジルコニウムベース ( 5 0 % ) の層が窒素雰囲気中で蒸着される。セラミックターゲットを使用すると、これらの条件で得られた蒸着物は大部分が層の組成物に侵入するターゲットの酸素を有するオキシ窒化物である。

【 0 0 8 7 】

この試験の結果は以下の通りである :

	放射率	くもり	L*	a*	b*
TiZrYO (50% Zr)	0.041	2	42.45	1.8	-7.3

10

【 0 0 8 8 】

上記のように、混合された T i 及び Z r オキシ窒化物の層の挿入が熱的試験に対する良好な耐性を示すことが見出される。銀層の性質は実質的に変わらない。

【 0 0 8 9 】

実施例 4 :

この試験では、混合された酸化物ベースの層はまた、窒素雰囲気中で蒸着される。セラミックターゲットはチタン及びケイ素 ( 8 重量 % ) の混合物から得られる。

【 0 0 9 0 】

結果は以下の表に示される :

	放射率	くもり	L*	a*	b*
TiSiO (8% Si)	0.041	3.5	42.54	1.38	-8.3

20

30

【 0 0 9 1 】

実施例 5 :

手順は前の実施例の通りであるが、今回、チタン及びニオブの混合酸化物の 1 0 0 層が使用され、他の層は上で示した通りである。混合酸化物層は、30重量%の N b <sub>2</sub> O <sub>5</sub> を含有する酸化物 N b <sub>2</sub> O <sub>5</sub> と酸化チタンのセラミックターゲットから軽い酸化雰囲気中で蒸着される。

【 0 0 9 2 】

結果は以下の表に与えられる :

	放射率	くもり	L*	a*	b*
TiNbO	0.043	2.0	40.74	-0.45	-3.41

40

【 0 0 9 3 】

チタン及びニオブの混合酸化物の層は、チタン及びジルコニウムのそののように、熱的試験で極めて安定している。銀層は良好な特性を保持し、反射における色は極めて中性である。

【 0 0 9 4 】

実施例 6 :

50

二つの相補的な試験がチタンとニオブの同じ混合酸化物で実施されるが、銀の下に酸化亜鉛ベースの層はなかった。第一のシステムはガラスから出発して以下のように構成される：

ZnSnO(50/50)/TiNbOx/Ag/TiOx/ZnSnO(90/10)/ZnSnO(50/50)/TiO<sub>2</sub>

250            100   120 50        80                    235        60

【 0 0 9 5 】

第二のシステムは同じ組成を持つが、チタン及びニオブの混合酸化物の層は 1 0 0 の代わりに 8 0 の厚さを持つ。

【 0 0 9 6 】

結果は以下の表に示される：

TiNbO	放射率	くもり	L*	a*	b*
(a)	0.042	2.0	40.74	-0.5	-4.72
(b)	0.041	2.0	41.22	-0.49	-6.16

20

【 0 0 9 7 】

これらの結果が示すように、問題の実施例では、銀の下の酸化亜鉛ベースの層の存在は、銀層の性能又は反射における色の特性に実質的に影響を与える熱処理なしで省略されることができる。

【 図 1 】

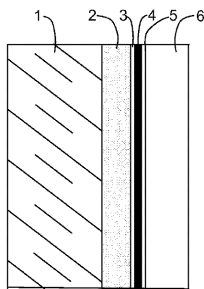


Fig. 1

【 図 3 】

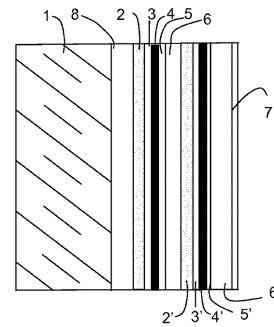


Fig. 3

【 図 2 】

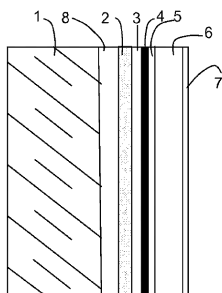


Fig. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 ディ ステファノ, ガエタン  
ベルギー, ベ - 6 0 4 0 ジュメット, 2, リュ ドゥ ルアウロレ, エージーシー フ  
ラット グラス ユーロッパ エスエー - セントレ アール & デー

審査官 山崎 直也

(56)参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 9 7 5 1 3 ( W O , A 1 )  
特開 2 0 0 4 - 0 5 8 5 9 2 ( J P , A )  
特表 2 0 0 5 - 5 1 6 8 1 8 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 3 C 1 5 / 0 0 - 2 3 / 0 0