



(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **101 96 704.7**  
 (86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP01/08584**  
 (87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2002/026488**  
 (86) PCT-Anmeldetag: **28.09.2001**  
 (87) PCT-Veröffentlichungstag: **04.04.2002**  
 (45) Veröffentlichungstag  
 der Patenterteilung: **14.03.2013**

(51) Int Cl.: **B32B 15/04 (2006.01)**  
**B32B 17/06 (2006.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**2000-300744**      **29.09.2000**    **JP**

(73) Patentinhaber:  
**Nippon Sheet Glass Co., Ltd., Osaka, JP; Cardinal  
 CG Co., Eden Prairie, Minn., US**

(74) Vertreter:  
**Leyh und Kollegen, 81667, München, DE**

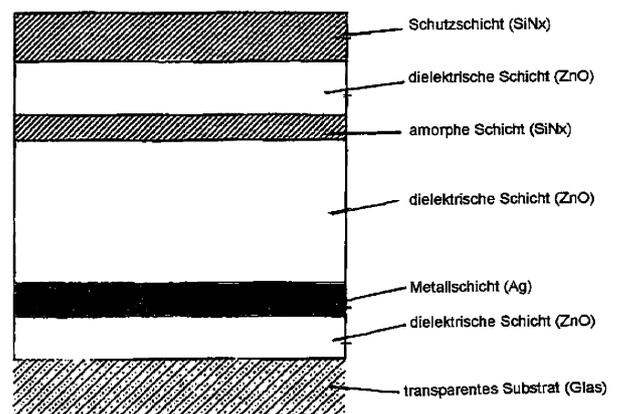
(72) Erfinder:  
**Murata, Kenji, Osaka, JP; Doshita, Kazuhiro,  
 Osaka, JP; Nakai, Hidemi, Osaka, JP**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
 gezogene Druckschriften:

<b>DE</b>	<b>39 41 026</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>195 30 331</b>	<b>A1</b>
<b>DE</b>	<b>38 86 474</b>	<b>T2</b>
<b>DE</b>	<b>691 22 046</b>	<b>T2</b>
<b>WO</b>	<b>00/ 40 402</b>	<b>A1</b>
<b>JP</b>	<b>9 071 441</b>	<b>A</b>
<b>JP</b>	<b>63- 030 212</b>	<b>A</b>
<b>JP</b>	<b>11 034 216</b>	<b>A</b>

(54) Bezeichnung: **Transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen**

(57) Hauptanspruch: Transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen, bei dem eine dielektrische Schicht und eine Metallschicht alternierend auf einem Substrat gebildet sind, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine dielektrische Schicht in einer Richtung der Filmdicke durch wenigstens eine amorphe Schicht geteilt ist, wobei die Filmdicke der amorphen Schicht von 5 nm bis 16 nm reicht und wobei die Breite des Integrals  $\beta_i$  des Peaks, der ein Maximum bei  $32^\circ \leq 2\theta$  (Beugungswinkel)  $\leq 35^\circ$  aufweist, von 0,43 bis 1,20, vorzugsweise von 0,50 bis 1,20, bei den Röntgenbeugungspeaks unter Verwendung einer CuK $\alpha$ -Linie des Erzeugnisses reicht, wobei die wenigstens eine dielektrische Schicht eine Schicht ist, die hauptsächlich Zinkoxid enthält, und der Peak, der ein Maximum bei  $32^\circ \leq 2\theta$  (Beugungswinkel)  $\leq 35^\circ$  aufweist, ein Peak ist, der abhängig von einer (002)-Beugungslinie von Zinkoxid ist.



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen, das als Sicherheitsglas, als Verbundglas, als transparente Platte, mit der die Wirkung von elektromagnetischen Wellen kontrolliert wird, als planare Wärmeeinheit, als transparente Elektrode und dergleichen verwendet wird.

## Hintergrund der Erfindung

**[0002]** Es sind geschichtete Produkte mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen bekannt, die eine Wirkung bei der Sonnenabschirmung und eine hohe thermische Isolation leisten, wie die, die in den japanischen Offenlegungsschriften JP 63-30212 A, JP 63-134232 A oder JP 63-239044 A etc. offenbart sind.

**[0003]** Ein solches transparentes geschichtetes Produkt mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen ist derart angeordnet, dass eine dielektrische Schicht und eine Metallschicht in  $(2n + 1)$ -Schichten insgesamt auf einem transparenten Substrat gebildet werden, gefolgt von der Bildung einer Schutzschicht als oberliegende Schicht. Es ist ebenfalls bekannt, dass ZnO ausgezeichnet bei der Filmbildungsgeschwindigkeit, der oben genannten dielektrischen Schicht ist und dass Ag ausgezeichnet bei der Infrarotreflexion als Metallschicht wirkt.

**[0004]** Hinsichtlich der Schutzschicht sind  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiAlO}_x\text{N}_y$  (Sialon) bekannt.

**[0005]** Bei dem oben genannten transparenten geschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringere Emissionsvermögen gibt es ein Problem, dass die Metallschicht durch Eindringen von Feuchtigkeit, Sauerstoff, Chlor und der dergleichen, in der Luft korrodiert. Bei dieser Sachlage haben die Anmelder herausgefunden, dass die oben erwähnte Feuchtigkeit und dergleichen in der Luft eine Metalloxidschicht (dielektrische Schicht) übermittelt, die über einer Metallschicht lokalisiert ist und die Metallschicht erreicht, und wie schon in der japanischen Offenlegungsschrift JP 09-71441 A vorgeschlagen wurde, dass auf der Basis der obigen Erkenntnisse, wenn eine durchschnittliche Kristallitgröße von Kristallpartikeln, die die Metalloxidschicht bilden, 20 nm oder weniger beträgt, die Metalloxidschicht undurchdringlich gemacht werden kann, wobei die oben erwähnte Korrosion verhindert werden kann und die Haltbarkeit des geschichteten Erzeugnisses verbessert wird.

**[0006]** Für das Verfahren, mit dem die Kristallitgröße der Metalloxidschicht gering gemacht werden kann, werden gemäß der Erfindung in der oben genannten JP 09-71441 A drei Verfahren vorgeschlagen. Diese sind 1) ein Verfahren, bei dem ein Zn-Target verwendet wird und der Druck eines Sputtergases hoch ist, 2) ein Verfahren, bei dem ein Zn-Target verwendet wird und gasförmiger Stickstoff mit gasförmigem Sauerstoff, das ein Sputtergas ist, gemischt wird, und 3) ein Verfahren, bei dem ein Al-dotiertes Zn-Target verwendet wird und das Sputtern unter Verwendung von Ar-Gas, das einige Prozent Sauerstoff enthält, durchgeführt wird. Jedoch gibt es einige Probleme bei diesen obigen Verfahren. Gemäß 1) wird der Druck in einer Sputter-Anlage instabil und wird die Filmqualität uneinheitlich, wenn der Druck des Sputtergases hoch wird; gemäß 2) wird die Sputterrate instabil und wird die Filmqualität nicht einheitlich; und gemäß 3) ist das Target zu teuer. Demgemäß sind die Vorschläge nicht immer vorteilhaft für ein Erzeugnis, das in einer großen Stückzahl produziert wird, wie dies für Fensterglas für Gebäude der Fall ist.

**[0007]** Auf der anderen Seite wird jedoch, wenn die Größe der Kristallite der Metalloxidschicht klein ist, wie es in [Fig. 10](#) gezeigt ist, ein Film gebildet, bei dem der Grad der Kristallorientierung hoch ist und zusätzlich die Unebenheit der Oberfläche groß ist. Wenn der Grad an Kristallorientierung hoch ist, richtet sich die Korngröße in Richtung der Dicke aus und über die Korngröße erreichen Komponenten, die die Metallschicht von der Außenseite her verschlechtern, insbesondere Sauerstoff, Chlor, Schwefel, Feuchtigkeit etc., die Oberfläche der Metallschicht.

**[0008]** Wenn die Unebenheit der ZnO-Schicht groß ist, ist die Unebenheit des Films, der darauf geschichtet ist, ebenfalls groß und es ergibt sich, dass die Oberflächenunebenheit des transparenten Schichterzeugnisses mit geringem Emissionsvermögen groß wird. Dies ist einer der Gründe für einen geringen Widerstand gegenüber Abrieb. Es gibt ein weiteres Problem, dass die Oberflächenunebenheit der ZnO-Schicht die Metallschicht beeinträchtigt, und wo die Grenzfläche der Metallschicht ebenfalls uneben wird, wird die freie Energie der Metalloberfläche hoch und wird weiterhin die Migration wahrscheinlich, wodurch Korrosion vorkommt.

**[0009]** Was den Weg des Eindringens der Komponenten angeht, die das Metall in einem Film verschlechtern, wird das Eindringen über die Seite des Substrats zusätzlich zu dem verfügbar, das von der Oberfläche des geschichteten Erzeugnisses möglich ist. Wenn das Eindringen von der Substratseite erfolgt, können alkalische Komponenten, wie Natriumionen und Kalziumionen, die aus dem Substrat des Metallfilms diffundieren, exemplarisch genauso wie die oben genannten Komponenten erscheinen.

**[0010]** Obwohl ein Schutzfilm, wie  $\text{SiN}_x$ ,  $\text{TiO}_2$  oder  $\text{SiAlO}_x\text{N}_y$  (Sialon), amorph ist und die Korngröße nicht in Richtung der Dicke ausgerichtet ist, wurde übrigens als Ergebnis der Experimente gefunden, dass, wenn die Kristallorientierung einer dielektrischen Schicht, die außerhalb der Metallschicht gebildet wurde, hoch ist, die Suppression der Abnahme der Wirkung der Metallschicht nicht ausreichend ist.

**[0011]** WO 2000/040 402 A1, welches Dokument als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, betrifft geschichtete Erzeugnisse mit einer  $\text{TiO}_x$ -Schicht, wie sie in den Beispielen 117 bis 121 angegeben sind. In diesen Beispielen reicht die Filmdicke der  $\text{TiO}_x$ -Schicht von 33 nm bis 66 nm. Als unterste Grenze der Schichtdicke lehrt WO 2000/040 402 A1 einen Wert von 20 nm, der bis 120 nm reichen kann. Die in WO 2000/040 402 A1 beschriebene Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass die Schichtdicken deutlich höher sind.

**[0012]** DE 691 22 046 T2 betrifft die Kristallinität von Silber in beschichteten Produkten.

**[0013]** Weiterer Stand der Technik ist in folgenden Dokumenten zu finden: DE 38 86 474 T2, DE 195 30 331 A1, DE 39 41 026 A1 und JP 11-034216 A (Abstract).

#### Offenbarung der Erfindung

**[0014]** Die Erfinder haben herausgefunden, dass die Haltbarkeit eines transparenten geschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen oder, in anderen Worten ausgedrückt, die Abnahme der Wirkung einer Metallschicht (Ag) abhängig ist von der Kristallorientierung einer dielektrischen Schicht und dass es, um die Kristallorientierung der dielektrischen Schicht in Unordnung zu bringen, um sie amorph-ähnlich (einem Zustand nahe der amorphen Form oder einer amorphen Form) zu machen, effektiv und einfach ist, eine amorphe Schicht als eine untere Schicht einzuführen und auf der Basis dieser Erkenntnis wurde die vorliegende Erfindung vollendet.

**[0015]** Auf diese Weise wird das transparente geschichtete Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß der vorliegenden Erfindung in einer solchen Anordnung hergestellt, dass ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen, bei dem eine dielektrische Schicht und eine Metallschicht alternierend auf einem Substrat gebildet werden, wenigstens eine dielektrische Schicht in Richtung der Filmdicke durch wenigstens eine amorphe Schicht geteilt ist.

**[0016]** Wenn, zum Beispiel eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht auf einer amorphen Schicht gebildet ist, wird die säulenförmige Struktur des ZnO in Unordnung gebracht, woraus sich eine amorph-ähnliche Form ergibt, und nicht nur die amorphe Schicht sondern auch die dielektrische Schicht wirken als eine Barriere, um den Eintritt von Feuchtigkeit und Gas von außen zu verhindern.

**[0017]** Außerdem ist, wenn die Oberflächenunebenheit der ZnO-Schicht klein wird, das Ergebnis, dass die Oberfläche des transparenten geschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen glatt wird und die Beständigkeit gegenüber Abreibung verbessert ist. Weiterhin wird die Grenzfläche der Metallschicht, die auf der ZnO-Schicht gebildet ist, bei der die säulenförmige Struktur in Unordnung gebracht wurde, ebenfalls eben, woraufhin freie Energie niedriger, Migration unterdrückt und Beständigkeit gegenüber Korrosion ebenfalls verbessert wird.

**[0018]** Solch ein Verfahren zur Teilung einer dielektrischen Schicht in Richtung der Filmdicke unter Verwendung einer amorphen Schicht kann einfach mit einem festen Arbeitsgang einer üblichen Vorrichtung angewendet werden und kann bei Dingen mit einer grollen Größe, wie Fensterglas für Gebäude, sehr vorteilhaft anwendbar sein.

**[0019]** Was die dielektrische Schicht angeht, die durch die amorphe Schicht als solche geteilt ist, sind beispielhaft Oxidschichten genannt, die wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Sn, Ti, In und Bi enthalten, und unter diesen ist eine Schicht, bei der Zinkoxid eine Hauptkomponente ist, vorteilhaft im Hinblick auf die Filmbildungsgeschwindigkeit etc..

**[0020]** Was die dielektrische Schicht angeht, die durch die amorphe Schicht geteilt ist, wird eine dielektrische Schicht außerhalb der Metallschicht, wie zum Beispiel der, die dem Substrat am nächsten ist, als ein Standard verwendet und eine dielektrische Schicht, die an der gegenüberliegenden Seite des Substrates angeordnet ist, wird geteilt. Weil die Verhinderung von Permeation etc. von Feuchtigkeit eine Aufgabe ist, ist es bevorzugt, dass eine dielektrische Schicht außerhalb der Metallschicht durch eine amorphe Schicht geteilt ist.

**[0021]** Wenn verschiedene Metallschichten vorliegen, stehen ein Fall, wo die äußerste dielektrische Schicht durch eine amorphe Schicht geteilt ist, ein Fall, wo die andere dielektrische Schicht durch eine amorphe Schicht geteilt ist, und ein Fall, wo beide der oben genannten Fälle ausgeführt sind, zur Verfügung. Wenn die äußerste dielektrische Schicht durch eine amorphe Schicht geteilt ist, wirken die amorphe Schicht und die dielektrische Schicht darauf als eine Barriere, um das Eindringen von Feuchtigkeit und Gas von außerhalb zu verhindern, und ist die Haltbarkeit des geschichteten Erzeugnisses verbessert. Wenn eine dielektrische Schicht anders als die, die durch eine amorphe Schicht geteilt ist, schützen die amorphe Schicht und eine darauf befindliche dielektrische Schicht eine Metallschicht, die näher an dem Substrat lokalisiert ist, vor Feuchtigkeit und Gas von außerhalb. Zusätzlich unterdrückt die amorphe Schicht das Kristallwachstum auf der dielektrischen Schicht und wird die Oberflächenunebenheit der darauf gebildeten Schicht klein, was eine Verbesserung nicht nur in Form von Beständigkeit gegenüber Abrieb und Haltbarkeit ergibt, sondern auch in Form von Glattheit der Metallschicht, die auf der amorphen Schicht gebildet wird, wobei das Emissionsvermögen des beschichteten Erzeugnisses etwas geringer wird (mit anderen Worten, die thermischen Isolationseigenschaften sind weiter verbessert) und die Durchlässigkeit von sichtbarem Licht etwas höher wird. Wenn alle dielektrischen Schichten durch amorphe Schichten geteilt sind, dann sind Haltbarkeit, Beständigkeit gegenüber Abrieb und thermische Isolationseigenschaften infolge der synergistischen Wirkungen solcher amorphen Schichten weiter verbessert.

**[0022]** Wenn eine dielektrische Schicht durch viele amorphe Schichten geteilt ist, wird die Kristallisation der dielektrischen Schicht weiter unterdrückt und sind Haltbarkeit und Beständigkeit gegenüber Abrieb und thermische Isolationseigenschaften weiter verbessert.

**[0023]** Was die oben genannte amorphe Schicht betrifft, sind hier exemplarisch Nitridschicht, Oxynitridschicht, amorphe Oxidschicht etc. genannt. Im Hinblick auf die oben genannte Nitridschicht ist die am meisten bevorzugte ein Nitrid, das wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält, ein Oxynitrid, das wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält, und ein amorphes Oxid, das wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält. Wenn eine Silikonitridschicht als amorphe Schicht verwendet wird, sind die Haltbarkeit, die Beständigkeit gegenüber Abrieb und die thermischen Isolationseigenschaften signifikant verbessert und deshalb wird Silikonitrid am meisten bevorzugt verwendet.

**[0024]** Die Filmdicke der oben genannten Metallschicht ist 5 nm bis 25 nm oder vorzugsweise 5 nm bis 16 nm, die Filmdicke der obigen dielektrischen Schicht ist 5 nm bis 50 nm und vorzugsweise 5 nm bis 30 nm; und die Filmdicke der obigen amorphen Schicht ist 3 nm bis 30 nm oder vorzugsweise 5 nm bis 20 nm.

**[0025]** Wenn die amorphe Schicht kleiner als 3 nm ist, ist es nicht ausreichend, die darauf gebildete dielektrische Schicht amorph zu machen, während, wenn diese größer als 30 nm ist, keine weitere Wirkung erreicht wird. Wenn  $\text{SiN}_x$  als amorphe Schicht verwendet wird, ist es zeitaufwändig, einen Film zu bilden, und deshalb ist es vorteilhaft, ihn 30 nm oder dünner zu machen.

**[0026]** Wenn weiterhin eine Schutzschicht, die die oben genannte amorphe Schicht umfasst, auf dem oben genannten geschichteten Erzeugnis gebildet wird, ergibt sich eine Verbesserung der Haltbarkeit, und dies wird bevorzugt. Die Filmdicke der äußersten Schutzschicht, die zugleich eine amorphe Schicht umfasst, reicht von 5 nm bis 50 nm oder vorzugsweise von 5 nm bis 30 nm.

**[0027]** Es ist ebenfalls möglich, eine Aktivschicht (Schutzschicht), die Metall, Metalloxid oder dergleichen umfasst, zur Verhinderung der Abnahme der Wirkung einer Metallschicht während der Filmbildung an einer Grenzfläche der am weitesten entfernt liegenden Stelle von dem Substrat unter den Grenzflächen zwischen der obigen Metallschicht und Metalloxidschicht einzufügen. Im Hinblick auf die speziellen Beispiele der Aktivschicht, können Ti, Zn, Zn/Sn-Legierung, Nb oder ein Oxid davon verwendet werden.

**[0028]** Was die Metallschicht betrifft, wird vorzugsweise ein Ag-Film verwendet, und zusätzlich dazu ist es auch möglich, Ag zu verwenden, das mit anderen Metallen wie Pd, Au, In, Zn, Sn, Al, Cu oder dergleichen dotiert ist. Die Kristallorientierung der dielektrischen Schicht kann quantitativ mittels Röntgenbeugung spezifiziert werden. Deshalb kann gesagt werden, dass die Kristallorientierung der Dielektrika hinreichend verloren ist, wenn die

Breite des Integrals  $\beta_i$  des Peaks, der ein Maximum bei  $32^\circ \leq 2\Theta$  (Beugungswinkel)  $\leq 35^\circ$  aufweist, von 0,43 bis 1,20 oder vorzugsweise von 0,50 bis 1,20 bei den Röntgenbeugungspeaks des transparenten geschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen beträgt, wenn die  $\text{CuK}\alpha$ -Linie verwendet wird.

[0029] Übrigens hat unter den Dielektrika der Peak, der auf einer (002) Beugungslinie von Zinkoxid basiert, ein Maximum von  $32^\circ \leq 2\Theta$  (Beugungswinkel)  $\leq 35^\circ$ .

#### Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0030] [Fig. 1](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 1;

[0031] [Fig. 2](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines modifizierten Beispiels von Beispiel 1;

[0032] [Fig. 3](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 2;

[0033] [Fig. 4](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines modifizierten Beispiels von Beispiel 2;

[0034] [Fig. 5](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 3;

[0035] [Fig. 6](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines modifizierten Beispiels von Beispiel 3;

[0036] [Fig. 7](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 4;

[0037] [Fig. 8](#) zeigt eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 5;

[0038] [Fig. 9](#) ist eine schematische Ansicht einer dielektrischen Schicht, die in eine Richtung der Filmdicke durch eine amorphe Schicht geteilt ist;

[0039] [Fig. 10](#) ist eine schematische Ansicht des Kristallwachstums der herkömmlichen dielektrischen Schicht (säulenförmige Kristallstruktur);

[0040] [Fig. 11](#) ist ein schematischer Aufbau eines Sputtering-Geräts, das für die Applikation für ein transparentes, beschichtetes Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen verwendet wird; und

[0041] [Fig. 12](#) zeigt einen Röntgenbeugungsgraphen, der eine Kristallorientierung wiedergibt.

#### Beste Ausführungsform der Erfindung

[0042] Im Folgenden werden die Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter Bezugnahme auf die beigefügten Zeichnungen näher erläutert. [Fig. 1](#) ist eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 1, während [Fig. 2](#) eine Querschnittsansicht eines modifizierten Beispiels von Beispiel 1 ist. Bei dem transparenten beschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 1 wird eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht mit einer hohen Kristallorientierung auf einer Glasplatte als ein transparentes Substrat gebildet, wird eine Ag-Schicht als Metallschicht auf der dielektrischen Schicht ausgebildet, wird eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht mit einer hohen Kristallorientierung auf der Metallschicht gebildet, wird eine  $\text{SiN}_x$ -Schicht als eine amorphe Schicht auf der dielektrischen Schicht gebildet, wird eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht, um die Kristallorientierung gering zu machen, auf der amorphen Schicht gebildet und wird eine  $\text{SiN}_x$ -Schicht als eine Schutzschicht, die eine Schutzfunktion aufweist, auf der dielektrischen Schicht gebildet.

[0043] In einem modifizierten Beispiel von Beispiel 1, wie es in [Fig. 2](#) gezeigt ist, wird eine Aktivschicht bzw. Schutzschicht ( $\text{TiO}_x$ ) auf der Metallschicht (Ag) gebildet. Diese Aktivschicht wirkt insbesondere effektiv, wenn eine dielektrische Schicht (ZnO) mittels reaktivem Sputtern gebildet wurde. Wenn eine dielektrische Schicht

(ZnO) in einer Metallschicht direkt gebildet wurde, wird deshalb beim Sputtern Ag an Sauerstoff gebunden, und sie wird wahrscheinlich verschlechtert. Deshalb wird Ti auf der Metallschicht (Ag) ausgebildet, um das beim Sputtern Ti an Sauerstoff zu binden, wobei sich  $TiO_x$  ergibt, woraufhin die Bindung von Ag an Sauerstoff verhindert wird.

**[0044]** **Fig. 3** ist eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 2, während **Fig. 4** eine Querschnittsansicht eines modifizierten Beispiels von Beispiel 2 ist. Bei dem transparenten beschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 2 werden zwei Metallschichten (Ag) gebildet und wird auf jeder der Metallschichten (Ag) eine Aktivschicht bzw. Schutzschicht ( $TiO_x$ ) gebildet. Eine dielektrische Schicht, die zwischen einer Metallschicht (Ag) an der inneren Seite (der Seite näher am Glas) und eine Metallschicht (Ag) an der äußeren Seite (der Seite am weitesten entfernt vom Glas) angeordnet ist, wird in einer zweischichtigen Struktur hergestellt, eine ZnO-Schicht wird als eine dielektrische Schicht mit einer hohen Kristallorientierung auf der Metallschicht (Ag) an der inneren Seite gebildet, eine  $SiN_x$ -Schicht wird als eine amorphe Schicht auf der dielektrischen Schicht gebildet und eine ZnO-Schicht wird als eine dielektrische Schicht, um die Kristallorientierung gering zu machen, ausgebildet. In dem modifizierten Beispiel von Beispiel 2 ist nicht auf jeder der Metallschichten (Ag) eine Aktivschicht ( $TiO_x$ ) angeordnet.

**[0045]** **Fig. 5** ist eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 3, während **Fig. 6** eine Querschnittsansicht eines modifizierten Beispiels von Beispiel 3 ist. Im Beispiel 3 ist eine Aktivschicht ( $TiO_x$ ) auf einer Metallschicht (Ag) gebildet und in seinem modifizierten Beispiel ist keine Aktivschicht ( $TiO_x$ ) vorhanden, wie im Beispiel 2. Bei dem transparenten beschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 3 sind zwei Metallschichten (Ag) und ein Dielektrikum, das zwischen einer Metallschicht (Ag) an der inneren Seite (einer Seite näher dem Glas) und einer Metallschicht (Ag) an der äußeren Seite (einer Seite am weitesten entfernt vom Glas) angeordnet ist, in einer dreischichtigen Struktur hergestellt, ist eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht mit einer hohen Kristallorientierung auf der Metallschicht (Ag) der inneren Seite gebildet, ist eine  $SiN_x$ -Schicht als eine amorphe Schicht auf der dielektrischen Schicht gebildet, ist eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht gebildet, um die Kristallorientierung auf der amorphen Schicht gering zu machen, ist eine  $SiN$ -Schicht als eine amorphe Schicht darauf ausgebildet und ist eine ZnO-Schicht auf der amorphen Schicht gebildet, um die Kristallorientierung gering zu machen.

**[0046]** **Fig. 7** ist eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 4. Bei dem transparenten beschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 4 sind zwei Metallschichten (Ag) vorhanden und jede der dielektrischen Schichten, die zwischen Glas und einer Metallschicht (Ag) an der inneren Seite (der Seite näher am Glas) und einer dielektrischen Schicht, die zwischen der Metallschicht (Ag) der inneren Seite und der Metallschicht (Ag) der äußeren Seite angeordnet sind, werden in einer zweischichtigen Struktur hergestellt. In jedem der Dielektrika mit einer zweischichtigen Struktur ist eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht mit einer hohen Kristallorientierung an der Seite nahe dem Glas gebildet, ist eine  $SiN_x$ -Schicht als eine amorphe Schicht auf der dielektrischen Schicht gebildet und ist eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht, um die Kristallorientierung gering zu machen, ausgebildet.

**[0047]** **Fig. 8** ist eine Querschnittsansicht eines transparenten beschichteten Erzeugnisses mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 5 und bei dem transparenten beschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen gemäß Beispiel 5 sind zwei Metallschichten (Ag) vorhanden und ist je eine dielektrische Schicht zwischen Glas und einer Metallschicht (Ag) an der inneren Seite angebracht, ist eine dielektrische Schicht zwischen der Metallschicht (Ag) der inneren Seite und der Metallschicht (Ag) der äußeren Seite angeordnet und ist eine dielektrische Schicht, die außerhalb der Metallschicht (Ag) auf der äußeren Seite angeordnet ist, in einer zweischichtigen Struktur hergestellt. In jedem der Dielektrika mit einer zweischichtigen Struktur ist eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht mit einer hohen Kristallorientierung an der Seite nahe dem Glas gebildet, ist eine  $SiN_x$ -Schicht als eine amorphe Schicht auf der dielektrischen Schicht gebildet und ist eine ZnO-Schicht als eine dielektrische Schicht, um die Kristallorientierung gering zu machen, ausgebildet.

**[0048]** In den Beispielen 2, 3 und 4 sind übrigens die dielektrischen Schichten (ZnO), die außerhalb der Metallschicht (Ag) an der äußeren Seite gebildet sind, keine Substanzen, die eine geringe Kristallorientierung aufweisen. Jedoch ist es möglich, dass die dielektrische Schicht (ZnO), die außerhalb der Metallschicht (Ag) an der äußeren Seite gebildet ist, eine Substanz ist, die eine geringe Kristallorientierung aufweist.

**[0049]** Im Hinblick auf die dielektrische Schicht (ZnO), die in den obigen Beispielen 1 bis 5 auf der amorphen Schicht vorhanden ist, ist die Orientierung der Kristalle in Unordnung gebracht, wie es schematisch in [Fig. 9](#) gezeigt ist, und ist die Glätte der Oberfläche verbessert. Im Folgenden werden spezifische Beispiele und Vergleichsbeispiele dargestellt.

#### Beispiel 1

**[0050]** Auf einer der Oberflächen eines handelsüblichen Floatglases mit 3 mm (Dicke) × 2500 mm × 1800 mm wurde ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer in [Fig. 1](#) gezeigten Struktur, d. h. einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/Ag/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub> mit einer sogenannten Magnetron-Sputter-Vorrichtung des In-line-Typs eines Last-Sperr-Systems (im englischen als Load-Lock-Systems bezeichnet), das fünf Sätze von Kathoden aufweist, wie es in [Fig. 11](#) gezeigt ist, schichtweise aufgetragen.

**[0051]** Die Beschichtung wurde in einer solchen Weise durchgeführt, dass eine gewaschene Glasplatte (G) zu einem Schalt-Füll-Raum (lock-load-chamber) (1) aus einer Einlassöffnung der Beschichtungsvorrichtung, wie es in [Fig. 11](#) gezeigt ist, befördert wurde, bis zu einem vorherbestimmten Druck entleert wurde und der Beschichtungskammer (2) zugeführt wurde, ein Sputtergas in die Beschichtungskammer (2) eingelassen wurde, der Druck auf einen vorherbestimmten eingestellt wurde, mit einer Absaugpumpe im Gleichgewicht gehalten wurde, der Kathode (3) Energie zugeführt wurde, um eine elektrische Entladung zu erzeugen, und ein Satz Material an jeder Elektrode gesputtert wurde.

**[0052]** In diesem Beispiel wurde das Glas, das beschichtet wurde, bei Raumtemperatur ohne irgendein besonderes Erwärmen überzogen. Im Folgenden werden die Einzelheiten der Beschichtung beschrieben.

**[0053]** Zuerst wird ein Mischgas, das Ar-Gas mit 2% Sauerstoff-Gas enthält, in eine Kammer eingeführt. Der Druck wurde auf 0,40 Pa eingestellt, Gleichstrom (30 kW) wurde der Kathode (3a) zugeführt, ein gesintertes Zinkoxidtarget (Größe: 3100 mm × 330 mm) wurde befestigt, dem 2 Massen-% Aluminium zugegeben wurden, um ein Bedampfen zu bewirken, und das Glas wurde unter der Kathode hin- und hergeführt, woraufhin ein Zinkoxidfilm, dem Aluminium zugegeben wurde, als die erste Schicht gebildet wurde.

**[0054]** Dann wurde das Gas in der Kammer auf Ar umgestellt, der Druck wurde auf 0,45 Pa eingestellt, Gleichstrom (14 kW) wurde der Kathode (3c) zugeführt, ein Silbertarget (Größe: 3100 mm × 330 mm) wurde befestigt, um das Bedampfen zu bewirken, und das Glas wurde unter der Kathode hin- und hergeführt, woraufhin ein Silberfilm als die zweite Schicht gebildet wurde.

**[0055]** Danach wurde ein Zinkoxidfilm, zu dem Aluminium gegeben wurde, als die dritte Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall der ersten Schicht gebildet.

**[0056]** Dann wurde das Gas in der Kammer auf N<sub>2</sub>-Gas umgestellt, der Druck wurde auf 0,45 Pa eingestellt, Gleichstrom (50 kW) wurde der Kathode (3e) zugeführt, ein Silikontarget (Größe: 2900 mm × 150 mm im Durchmesser), dem 10 Massen-% Aluminium zugegeben waren, wurde befestigt, um das Bedampfen zu bewirken und das Glas wurde unter der Kathode hin- und hergeführt, woraufhin ein Silikonitridfilm, dem Aluminium zugegeben war, als die vierte Schicht gebildet wurde.

**[0057]** Danach wurde ein Zinkoxidfilm, dem Aluminium zugegeben wurde, als die fünfte Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall der ersten Schicht ausgebildet und schließlich wurde ein Silikonitridfilm, dem Aluminium zugegeben war, als die sechste Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall der vierten Schicht ausgebildet.

**[0058]** Die Filmdicke wurde durch die Geschwindigkeit des Durchführens des Glases und durch die Zeit des Hin- und Herbewegens eingestellt und die erste Schicht wurde mit 10 nm hergestellt, die zweite Schicht wies 9 nm auf, die dritte Schicht war 26 nm dick, die vierte Schicht hatte 5 nm, die fünfte Schicht war 9 nm dick und die sechste Schicht wies 7 nm auf.

#### Beispiel 2

**[0059]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer in [Fig. 3](#) gezeigten Struktur, d. h. einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>, wurde auf einer der Oberflächen des glei-

chen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Beispiel 1 in der folgenden Weise überzogen.

**[0060]** Zuerst wird Sauerstoffgas in eine Kammer eingeführt, der Druck wurde auf 0,40 Pa eingestellt, Gleichstrom (55 kW) wurde der Kathode (**3b**) zugeführt, ein gesintertes Zinkoxidtarget (Größe: 3100 mm × 330 mm) wurde befestigt, um ein reaktives Bedampfen zu bewirken, und das Glas wurde unter der Kathode hin- und hergeführt, woraufhin ein Zinkoxidfilm, dem Aluminium zugegeben wurde, als die erste Schicht gebildet wurde.

**[0061]** Dann wurde das Gas in der Kammer auf Ar umgestellt, der Druck wurde auf 0,45 Pa eingestellt, Gleichstrom (8 kW) wurde der Kathode (**3c**) zugeführt, ein Silbertarget (Größe: 3100 mm × 330 mm) wurde befestigt und zur gleichen Zeit wurde Gleichstrom (8 kW) der Kathode (**3d**) zugeführt, ein Titantarget (Größe: 3100 mm × 330 mm) wurde befestigt, daraufhin wurde das Glas unter beiden Kathoden durchgeführt, woraufhin jeweils ein Silberfilm und ein Titanfilm als die zweite und die dritte Schicht gebildet wurden.

**[0062]** Danach wurde ein Zinkoxidfilm als die vierte Schicht in der gleichen Weise gebildet, wie im Fall der ersten Schicht. Während der Bildung des Oxidfilms dieser vierten Schicht, spielt der Titanfilm der dritten Schicht eine Rolle als sogenannte Aktiv- bzw. Schutzschicht, d. h. der Titanfilm seinerseits wird oxidiert, wobei die Abnahme der Wirkung des Silberfilms verhindert wird.

**[0063]** Dann wurde das Gas in der Kammer auf N<sub>2</sub>-Gas umgestellt, der Druck wurde auf 0,45 Pa eingestellt, Gleichstrom (50 kW) wurde der Kathode (**3e**) zugeführt, ein Silikontarget (Größe: 2900 mm × 150 mm im Durchmesser), dem 10 Massen-% Aluminium zugegeben waren, wurde befestigt, um das Bedampfen zu bewirken, und das Glas wurde unter der Kathode hin- und hergeführt, woraufhin ein Silikonitridfilm, dem Aluminium zugegeben war, als die fünfte Schicht gebildet wurde.

**[0064]** Danach wurde ein Zinkoxidfilm, dem Aluminium zugegeben wurde, als die sechste Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall der ersten Schicht ausgebildet; ein Silberfilm der siebten Schicht und ein Titanfilm der achten Schicht wurden nach dem gleichen Verfahren wie im Fall der zweiten und dritten Schicht gebildet; ein Zinkoxidfilm als neunte Schicht wurde nach dem gleichen Verfahren wie die erste Schicht gebildet (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der achten Schicht als Aktivschicht genauso wie die dritte Schicht oxidiert wurde); und schließlich wurde ein Silikonitridfilm, dem Aluminium zugegeben war, als die zehnte Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall der fünften Schicht ausgebildet. Die Filmdicke wurde durch die Geschwindigkeit des Durchführens des Glases und durch die Zeit des Hin- und Herbewegens eingestellt (während Energie nur für die siebte Schicht eingestellt wurde), und die erste Schicht wurde mit 13 nm hergestellt, die zweite Schicht wies 6 nm auf, die dritte Schicht war 3 nm dick, die vierte Schicht hatte 45 nm, die fünfte Schicht war 6 nm dick, die sechste Schicht wies 25 nm auf, die siebte Schicht hatte 13 nm, die achte Schicht war 3 nm dick, die neunte Schicht hatte 22 nm und die zehnte Schicht wies 8 nm auf.

### Beispiel 3

**[0065]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer in [Fig. 5](#) gezeigten Struktur, d. h. einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>, wurde auf einer der Oberflächen des gleichen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Beispiel 1 in der folgenden Weise überzogen.

**[0066]** So wird ein Zinkoxidfilm als erste Schicht, ein Silberfilm als zweite Schicht, ein Titanfilm als dritte Schicht (dies wird ein Titanoxidfilm, nachdem er als Aktivschicht gewirkt hat), ein Zinkoxidfilm als vierte Schicht, ein Silikonitridfilm als fünfte Schicht, zu der Aluminium gegeben wurde, und ein Zinkoxidfilm als sechste Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall von Beispiel 2 gebildet. Danach wird ein Silikonitridfilm als siebte Schicht, zu der Aluminium gegeben wurde, und ein Zinkoxidfilm als achte Schicht in der gleichen Weise wie im Fall der fünften und sechsten Schicht gebildet und dann werden ein Silberfilm als neunte Schicht, ein Titanfilm als zehnte Schicht, ein Zinkoxidfilm als elfte Schicht (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der zehnten Schicht als Aktivschicht genauso wie oben oxidiert wurde) und ein Silikonitridfilm als zwölfte Schicht, zu der Aluminium zugegeben wurde, durch das gleiche Verfahren wie im Fall der zweiten, der dritten, der vierten bzw. der fünften Schicht gebildet.

**[0067]** Die Filmdicke wurde durch die Geschwindigkeit des Durchführens des Glases und durch die Zeit des Hin- und Herbewegens eingestellt (während Energie auch nur für die neunte Schicht eingestellt wurde), und die erste Schicht wurde mit 19 nm hergestellt, die zweite Schicht wies 6 nm auf, die dritte Schicht war 3 nm

dick, die vierte Schicht hatte 16 nm, die fünfte Schicht war 13 nm dick, die sechste Schicht wies 17 nm auf, die siebte Schicht hatte 14 nm, die achte Schicht war 18 nm dick, die neunte Schicht hatte 13 nm, die zehnte Schicht wies 3 nm auf, die elfte Schicht betrug 11 nm und die zwölfte Schicht hatte 19 nm.

#### Beispiel 4

**[0068]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer in [Fig. 7](#) gezeigten Struktur, d. h. einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>, wurde auf einer der Oberflächen des gleichen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Beispiel 1 in der folgenden Weise überzogen.

**[0069]** So wird ein Zinkoxidfilm als erste Schicht, ein Silikonitridfilm als zweite Schicht, der Aluminium zugegeben wurde, ein Zinkoxidfilm als dritte Schicht, ein Silberfilm als vierte Schicht, ein Titanfilm als fünfte Schicht (aus dem ein Titanoxidfilm wird, nachdem er als Aktivschicht gewirkt hat), ein Zinkoxidfilm als sechste Schicht, ein Silikonitridfilm als siebte Schicht, der Aluminium zugegeben wurde, und ein Zinkoxidfilm als achte Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall von Beispiel 2 gebildet.

**[0070]** Danach wird ein Silberfilm als neunte Schicht, ein Titanfilm als zehnte Schicht, ein Zinkoxidfilm als elfte Schicht (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der zehnten Schicht als Aktivschicht genauso wie oben oxidiert wurde) und ein Silikonitridfilm als zwölfte Schicht, zu der Aluminium gegeben wurde, durch das gleiche Verfahren wie im Fall der vierten, der fünften bzw. der sechsten Schicht gebildet.

**[0071]** Die Filmdicke wurde durch die Geschwindigkeit des Durchführens des Glases und durch die Zeit des Hin- und Herbewegens eingestellt (während Energie auch nur für die neunte Schicht eingestellt wurde), und die erste Schicht wurde mit 4 nm hergestellt, die zweite Schicht wies 5 nm auf, die dritte Schicht war 4 nm dick, die vierte Schicht hatte 6 nm, die fünfte Schicht war 3 nm dick, die sechste Schicht wies 45 nm auf, die siebte Schicht hatte 6 nm, die achte Schicht war 25 nm dick, die neunte Schicht hatte 13 nm, die zehnte Schicht wies 3 nm auf, die elfte Schicht betrug 22 nm und die zwölfte Schicht hatte 8 nm.

#### Beispiel 5

**[0072]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer in [Fig. 7](#) gezeigten Struktur, d. h. einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub>, wurde auf einer der Oberflächen des gleichen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Beispiel 1 in der folgenden Weise überzogen.

**[0073]** So wird ein Zinkoxidfilm als erste Schicht, ein Silikonitridfilm als zweite Schicht, der Aluminium zugegeben wurde, ein Zinkoxidfilm als dritte Schicht, ein Silberfilm als vierte Schicht, ein Titanfilm als fünfte Schicht (aus dem ein Titanoxidfilm wird, nachdem er als Aktivschicht gewirkt hat), ein Zinkoxidfilm als sechste Schicht, ein Silikonitridfilm als siebte Schicht, der Aluminium zugegeben wurde, und ein Zinkoxidfilm als achte Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall von Beispiel 2 gebildet.

**[0074]** Danach wird ein Silberfilm als neunte Schicht, ein Titanfilm als zehnte Schicht, ein Zinkoxidfilm als elfte Schicht (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der zehnten Schicht als Aktivschicht genauso wie oben oxidiert wurde), ein Silikonitridfilm als zwölfte Schicht, zu der Aluminium gegeben wurde, ein Zinkoxidfilm als dreizehnte Schicht und ein Silikonitridfilm als vierzehnte Schicht, der Aluminium zugegeben wurde, durch das gleiche Verfahren wie im Fall der vierten, der fünften, der sechsten, der siebten bzw. achten Schicht gebildet.

**[0075]** Die Filmdicke wurde durch die Geschwindigkeit des Durchführens des Glases und durch die Zeit des Hin- und Herbewegens eingestellt (während Energie auch nur für die neunte Schicht eingestellt wurde), und die erste Schicht wurde mit 4 nm hergestellt, die zweite Schicht wies 5 nm auf, die dritte Schicht war 4 nm dick, die vierte Schicht hatte 6 nm, die fünfte Schicht war 3 nm dick, die sechste Schicht wies 45 nm auf, die siebte Schicht hatte 6 nm, die achte Schicht war 25 nm dick, die neunte Schicht hatte 13 nm, die zehnte Schicht wies 3 nm auf, die elfte Schicht betrug 10 nm, die zwölfte Schicht hatte 5 nm, die dreizehnte Schicht wies 7 nm und die vierzehnte Schicht hatte 8 nm.

## Vergleichsbeispiel 1

**[0076]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen in einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub> wurde auf einer der Oberflächen des gleichen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Beispiel 1 in der folgenden Weise schichtweise aufgetragen.

**[0077]** So wird ein Zinkoxidfilm als erste Schicht, ein Silberfilm als zweite Schicht, ein Titanfilm als dritte Schicht (aus dem ein Titanoxidfilm wird, nachdem er als Aktivschicht gewirkt hat) und ein Zinkoxidfilm als vierte Schicht durch das gleiche Verfahren wie im Fall von Beispiel 2 gebildet.

**[0078]** Danach wird ein Silberfilm als fünfte Schicht, ein Titanfilm als sechste Schicht und ein Zinkoxidfilm als siebte Schicht (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der siebten Schicht als Aktivschicht genauso wie oben oxidiert wurde) durch das gleiche Verfahren wie im Fall der zweiten, der dritten bzw. der vierten Schicht gebildet. Schließlich wurde ein Silikonitridfilm als achte Schicht, der Aluminium zugegeben war, in der gleichen Weise wie im Fall der zehnten Schicht in Beispiel 2 gebildet.

**[0079]** Die Filmdicke wurde durch die Geschwindigkeit des Durchführens des Glases und durch die Zeit des Hin- und Herbewegens eingestellt (während Energie auch nur für die fünfte Schicht eingestellt wurde), und die erste Schicht wurde mit 16 nm hergestellt, die zweite Schicht wies 6 nm auf, die dritte Schicht war 3 nm dick, die vierte Schicht hatte 74 nm, die fünfte Schicht war 13 nm dick, die sechste Schicht wies 3 nm auf, die siebte Schicht hatte 19 nm und die achte Schicht war 9 nm dick.

## Bestimmung der Eigenschaften

**[0080]** Bei den geschichteten Erzeugnissen, die so hergestellt wurden, betrug das Emissionsvermögen des Auftrags 0,090 für Beispiel 1, 0,035 für Beispiel 2, 0,030 für Beispiel 3, 0,028 für Beispiel 4, 0,026 für Beispiel 5 und 0,040 für Vergleichsbeispiel 1, während ihre spezifische Durchlässigkeit gegenüber sichtbarem Licht 83,0% für Beispiel 1, 78,1% für Beispiel 2, 78,4% für Beispiel 3, 78,6% für Beispiel 4, 78,7% für Beispiel 5 und 77,5% für Vergleichsbeispiel 1 betrug, und jedes der Erzeugnisse hatte ideale Eigenschaften als transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen.

**[0081]** Im Hinblick auf die Integralbreite  $\beta_i$  war diese 0,58 für Beispiel 1, 0,56 für Beispiel 2, 0,98 für Beispiel 3, 0,63 für Beispiel 4 und 0,68 für Beispiel 5 und für Vergleichsbeispiel 1 betrug sie 0,28.

**[0082]** Im Folgenden werden in der Tabelle die bestimmten Eigenschaften der Erzeugnisse der Beispiele 1, 2, 3, 4 und 5 und Vergleichsbeispiel 1 zusammengefasst.

Tabelle

	Vergl. bsp. 1	Bsp. 1	Bsp. 2	Bsp. 3	Bsp. 4	Bsp. 5	
Filmaufbau und Filmdicke (nm)	SiNx	7	8	19	8	8	9
	ZnO					7	
	SiNx					5	
	ZnO		22	11	22	10	19
	TiOx		3	3	3	3	3
	Ag		13	13	13	13	13
	ZnO			18			
	SiNx			14			
	ZnO	9	25	17	25	25	
	SiNx	5	8	13	6	6	
	ZnO	26	45	16	45	45	74
TiOx		3	3	3	3	3	

	Ag	9	6	6	6	6	6
	ZnO				4	4	
	SiNx				5	5	
	ZnO	10	13	19	4	4	16
	Glas	FL3	FL3	FL3	FL3	FL3	
	FL3						
entsprechende Zeichnung in der Beschreibung		Fig. 1	Fig. 3	Fig. 5	Fig. 7	Fig. 6	
Eigenschaften	Emissionsvermögen 0,040	0,090	0,035	0,030	0,028	0,026	
	sichtbares Licht 77,5	83,0	78,1	78,4	78,6	78,7	
	spez. Durchlässigkeit (%) $\beta_i$ 0,28	0,58	0,56	0,98	0,63	0,68	
	Salzwasser-Tauch-Test	o	o	o	o	o	x
	Abziehbruchlast (mN) (Peel Fracture Load)		26				13

**[0083]** Wenn eine XRD-Analyse des Auftrags mit dem  $\Theta$ -2 $\Theta$ -Verfahren unter Verwendung der CuK $\alpha$ -Linie durchgeführt wird, erscheinen Peaks bei 2 $\theta$  innerhalb eines Bereichs von 32° bis 35°, für die angenommen wird, dass sie eine Folge einer (002)-Beugungslinie von Zinkoxid sind. Die besagten Daten sind in [Fig. 12](#) exemplarisch für die Beispiele 1 und 2 und Vergleichsbeispiel 1 dargestellt. Die Beugungsdaten werden einer Korrektur bei der Ausdehnung eines Peaks von einer Peakposition in einer Standardprobe und der Separation von K $\alpha$ 1 und K $\alpha$ 2 unterworfen und dann wird eine Integralbreite ( $\beta_i$ ) berechnet, woraufhin diese jeweils mit 0,58 für Beispiel 1, 0,56 für Beispiel 2 und 0,28 für Vergleichsbeispiel 1 angegeben werden kann.

**[0084]** Um die chemische Beständigkeit des Auftrags zu untersuchen, wurde ein Salzwasser-Tauch-Test (3 Gewichts-% Lösung NaCl; 20°C) durchgeführt, woraufhin dann, wenn für 3 Stunden eingetaucht wurde, keine Änderung für alle Aufträge der Beispiele 1, 2 und 3 festgestellt wurde, während bei dem Auftrag des Vergleichsbeispiels 1 ein Nadelstich großer lumineszierender Spot durch Reflexion bei starkem Licht festgestellt wurde.

**[0085]** Um die Widerstandsfähigkeit gegenüber Anritzen zu untersuchen, wurde ein Ritztest mit einem Ritztester CSR-02, hergestellt von der Rhesca Company Limited, mit einem Diamantpresselement mit einem Frontdurchmesser von 5  $\mu$ m durchgeführt, woraufhin die Beladung für den anfänglichen Abziehbruch (peel fracture) des Auftrags 26 mN für Beispiel 2 betrug, während er bei 13 mN für Vergleichsbeispiel 1 lag.

#### Vergleichsbeispiel 2

**[0086]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/Ag/TiO $_x$ /ZnO/Ag/TiO $_x$ /ZnO/SiN $_x$  wurde auf einer der Oberflächen des gleichen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Vergleichsbeispiel 1 in der folgenden Weise schichtweise aufgetragen.

**[0087]** So wird ein Zinkoxidfilm als erste Schicht, ein Silberfilm als zweite Schicht, ein Titanfilm als dritte Schicht (aus dem ein Titanoxidfilm wird, nachdem er als Aktivschicht gewirkt hat), ein Zinkoxidfilm als vierte Schicht, ein Silberfilm als fünfte Schicht, ein Titanfilm als sechste Schicht, ein Zinkoxidfilm als siebte Schicht (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der sechsten Schicht als Aktivschicht in der gleichen Weise wie oben oxidiert wird) und ein Silikonitridfilm als achte Schicht, der Aluminium zugegeben wurde, durch das gleiche Verfahren wie im Fall von Vergleichsbeispiel 1 gebildet. Um übrigens die durchschnittliche Kristallitgröße klein zu machen,

werden die Zinkoxidfilme der ersten, vierten und siebten Schicht durch reaktives Sputtern unter Verwendung eines 1:1 Mischgas aus Stickstoff und Sauerstoff mit einem Gasdruck von 0,40 Pa gebildet.

**[0088]** Eine nicht einheitliche Farbe ergab sich bei reflektierter Farbe und indirekter Farbe in dem so hergestellten geschichteten Erzeugnis, wobei ein Problem in der Einheitlichkeit auftrat.

### Vergleichsbeispiel 3

**[0089]** Ein transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen mit einer Sandwich-Struktur aus Dielektrika/Silber/Dielektrika/Silber/Dielektrika umfassend Glas/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/Ag/TiO<sub>x</sub>/ZnO/SiN<sub>x</sub> wurde auf einer der Oberflächen des gleichen handelsüblichen Floatglases unter Verwendung der gleichen Sputter-Vorrichtung wie in Vergleichsbeispiel 1 in der folgenden Weise schichtweise aufgetragen.

**[0090]** So wird ein Zinkoxidfilm als erste Schicht, ein Silberfilm als zweite Schicht, ein Titanfilm als dritte Schicht (aus dem ein Titanoxidfilm wird, nachdem er als Aktivschicht gewirkt hat) und ein Zinkoxidfilm als vierte Schicht, ein Silberfilm als fünfte Schicht, ein Titanfilm als sechste Schicht, ein Zinkoxidfilm als siebte Schicht (zu der Zeit, zu der der Titanfilm der sechsten Schicht als eine Aktivschicht in der gleichen Weise wie oben oxidiert wurde) und ein Silikonitridfilm als achte Schicht, dem Aluminium zugegeben wurden, durch das gleiche Verfahren wie im Fall von Vergleichsbeispiel 2 gebildet. Um übrigens die durchschnittliche Kristallitgröße klein zu machen, wurde versucht, die Zinkoxidfilme der ersten, der vierten und der siebten Schicht durch reaktives Sputtern zu bilden, wobei der Druck des Sauerstoffs auf 1,0 Pa angehoben wurde. Jedoch änderte sich infolge der Bewegung des Glases die Konduktanz in einer Vakuumkammer und der Gasdruck wurde instabil.

**[0091]** Eine nicht einheitliche Farbe ergab sich bei reflektierter Farbe und indirekter Farbe in dem so hergestellten geschichteten Erzeugnis, wobei ein Problem in der Einheitlichkeit auftrat.

**[0092]** Wie es oben vollständig dargestellt ist, wurde ein Aufbau gemäß der vorliegenden Erfindung so gebildet, dass bei einem transparenten geschichteten Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen, bei dem eine dielektrische Schicht und eine Metallschicht alternativ auf einem Substrat gebildet werden, wenigstens eine dielektrische Schicht in Richtung der Filmdicke durch wenigstens eine amorphe Schicht geteilt ist und, deshalb ist es nun möglich, dass die Kristallorientierung der dielektrischen Schicht, die auf der amorphen Schicht gebildet ist, erniedrigt wird, Komponenten, die in die Metallschicht von außen über die Korngröße der Dielektrika eindringen, werden reduziert, die Abnahme der Wirkung der Metallschicht ist effektiv unterdrückt und die Haltbarkeit ist erhöht. Zusätzlich wird die Unebenheit der Oberfläche der dielektrischen Schicht kleiner und deshalb wird die Oberflächenunebenheit der darauf gebildeten Schicht ebenfalls kleiner und die Widerstandsfähigkeit gegenüber Abrieb ist verbessert. Außerdem ist die Migration als ein Ergebnis der Reduktion der Unebenheit der Metallschicht unterdrückt, wobei die Beständigkeit gegenüber Korrosion ebenfalls verbessert ist. Weiterhin ergibt sich ein Vorteil, dass, weil die Unebenheit der Metallschicht geringer ist, das Emissionsvermögen des geschichteten Erzeugnisses zum größten Teil niedriger ist oder, mit anderen Worten, thermische Isolationseigenschaften verbessert werden und die spezifische Durchlässigkeit von sichtbarem Licht größer wird.

### Industrielle Anwendbarkeit

**[0093]** Unter den transparenten geschichteten Erzeugnissen mit Sonnenabschirmungseigenschaften und hohen thermischen Isolationseigenschaften können diejenigen, die insbesondere ausgezeichnete Haltbarkeiten einer Metallschicht (Ag) aufweisen, mit der vorliegenden Erfindung bereitgestellt werden, und sie sind als Isolierdoppelglaseinheiten, als Verbundglas, als transparente Platte, mit der die Wirkung von elektromagnetischen Wellen kontrolliert wird, als planare Wärmeeinheit, als transparente Elektrode und dergleichen wirksam einsetzbar.

### Patentansprüche

1. Transparentes geschichtetes Erzeugnis mit einem Auftrag mit geringem Emissionsvermögen, bei dem eine dielektrische Schicht und eine Metallschicht alternierend auf einem Substrat gebildet sind, **dadurch gekennzeichnet**, dass wenigstens eine dielektrische Schicht in einer Richtung der Filmdicke durch wenigstens eine amorphe Schicht geteilt ist, wobei die Filmdicke der amorphen Schicht von 5 nm bis 16 nm reicht und wobei die Breite des Integrals  $\beta$  des Peaks, der ein Maximum bei  $32^\circ \leq 2\theta$  (Beugungswinkel)  $\leq 35^\circ$  aufweist, von 0,43 bis 1,20,

vorzugsweise von 0,50 bis 1,20, bei den Röntgenbeugungspeaks unter Verwendung einer CuK $\alpha$ -Linie des Erzeugnisses reicht, wobei

die wenigstens eine dielektrische Schicht eine Schicht ist, die hauptsächlich Zinkoxid enthält, und der Peak, der ein Maximum bei  $32^\circ \leq 2\Theta$  (Beugungswinkel)  $\leq 35^\circ$  aufweist, ein Peak ist, der abhängig von einer (002)-Beugungslinie von Zinkoxid ist.

2. Erzeugnis nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Schicht, die durch die amorphe Schicht geteilt ist, eine Oxidschicht ist, die wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Zn, Sn, Ti, In und Bi enthält.

3. Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass, wenn die Metallschicht, die am nächsten am Substrat ist, als Bezugsposition genommen wird, wenigstens eine der dielektrischen Schichten, die durch die amorphe Schicht geteilt ist, an der gegenüberliegenden Seite des Substrates angeordnet ist.

4. Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht eine Schicht ist und wenn die Metallschicht als Bezugsposition genommen wird, die dielektrische Schicht, die durch die amorphe Schicht geteilt ist, an der gegenüberliegenden Seite des Substrats lokalisiert ist.

5. Erzeugnis nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht zwei oder mehrere Metallschichten umfasst und wenn die Metallschicht, die am weitesten entfernt von dem Substrat ist, als Bezugsposition genommen wird, wenigstens eine der dielektrischen Schichten, die durch die amorphen Schichten geteilt sind, an derselben Seite wie die Substratseite lokalisiert ist.

6. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die amorphe Schicht wenigstens eine Schicht, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus einer Nitridschicht, einer Oxynitridschicht und einer amorphen Oxidschicht, umfasst.

7. Erzeugnis nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Nitridschicht Nitrid umfasst, das wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält.

8. Erzeugnis nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxynitridschicht eine Oxynitridschicht umfasst, die wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält.

9. Erzeugnis nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die amorphe Oxidschicht ein amorphes Oxid umfasst, die wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält.

10. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die äußerste Schicht des Erzeugnisses eine Schutzschicht ist, die ein Nitrid, ein Oxynitrid oder ein amorphes Oxid umfasst, das wenigstens ein Metall ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Si, Al, Ti und Sn enthält.

11. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine der amorphen Schichten eine Silikonitridschicht umfasst.

12. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass alle dielektrischen Schichten Schichten sind, die hauptsächlich Zinkoxid enthalten.

13. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass eine Aktiv- oder Schutzschicht zur Verhinderung der Abnahme der Wirkung der Metallschicht während der Filmbildung an einer Grenzfläche, die vom Substrat unter den Grenzflächen der Metallschicht und der Metalloxidschicht am weitesten entfernt liegt, eingefügt wird.

14. Erzeugnis nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallschicht hauptsächlich Ag umfasst.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

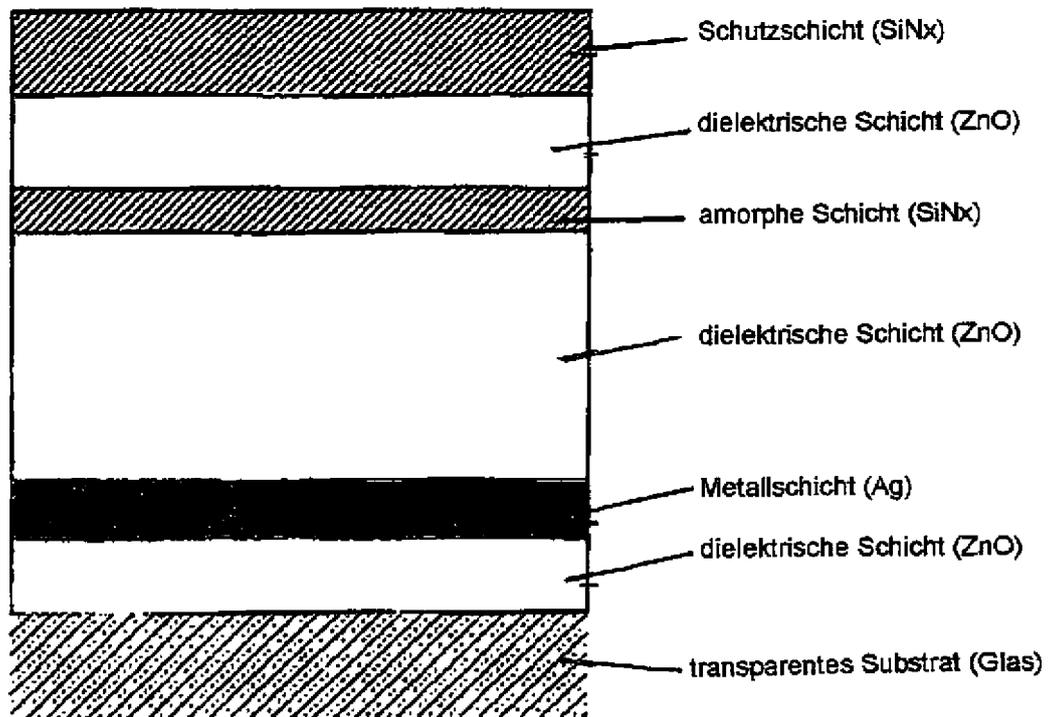


Fig. 2

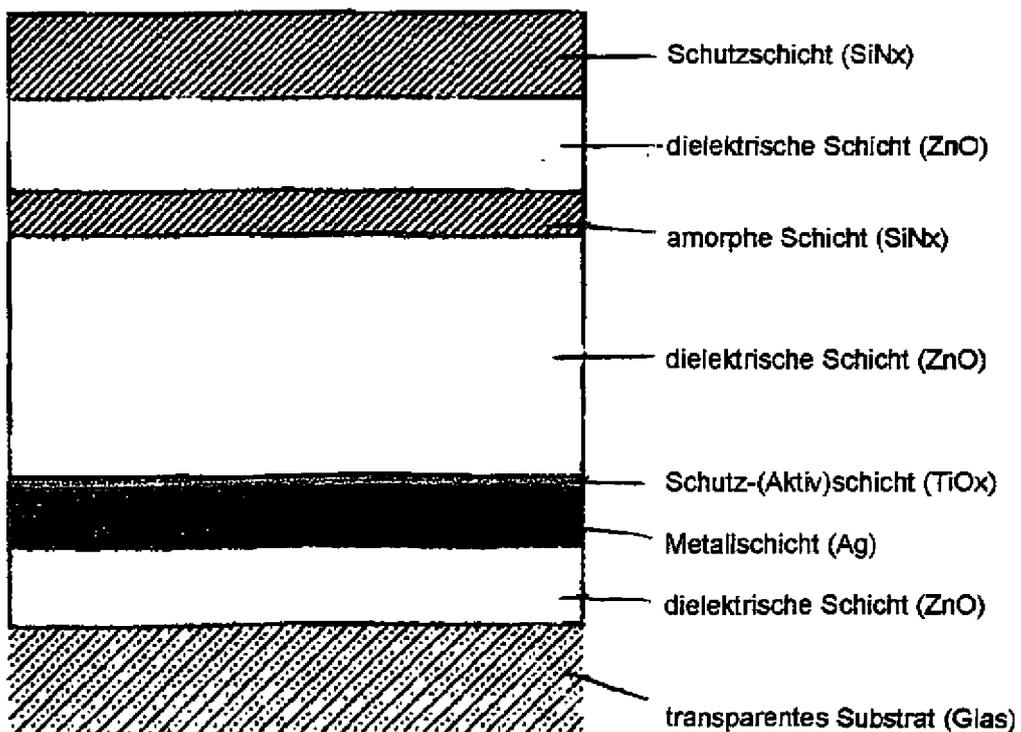




FIG. 5

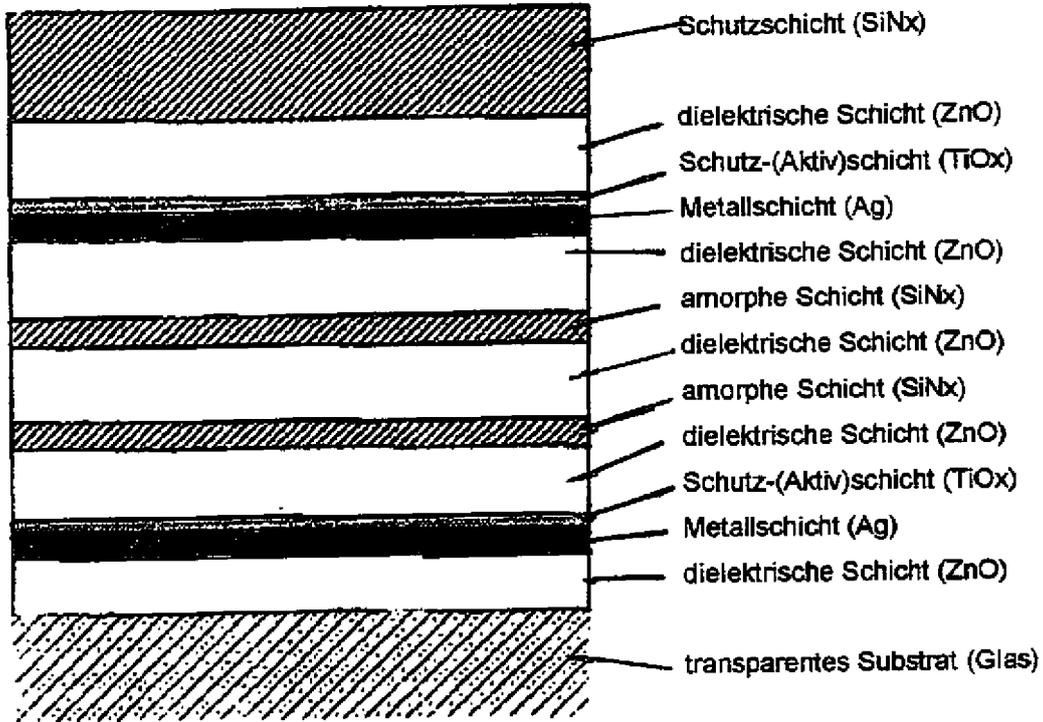


Fig. 6

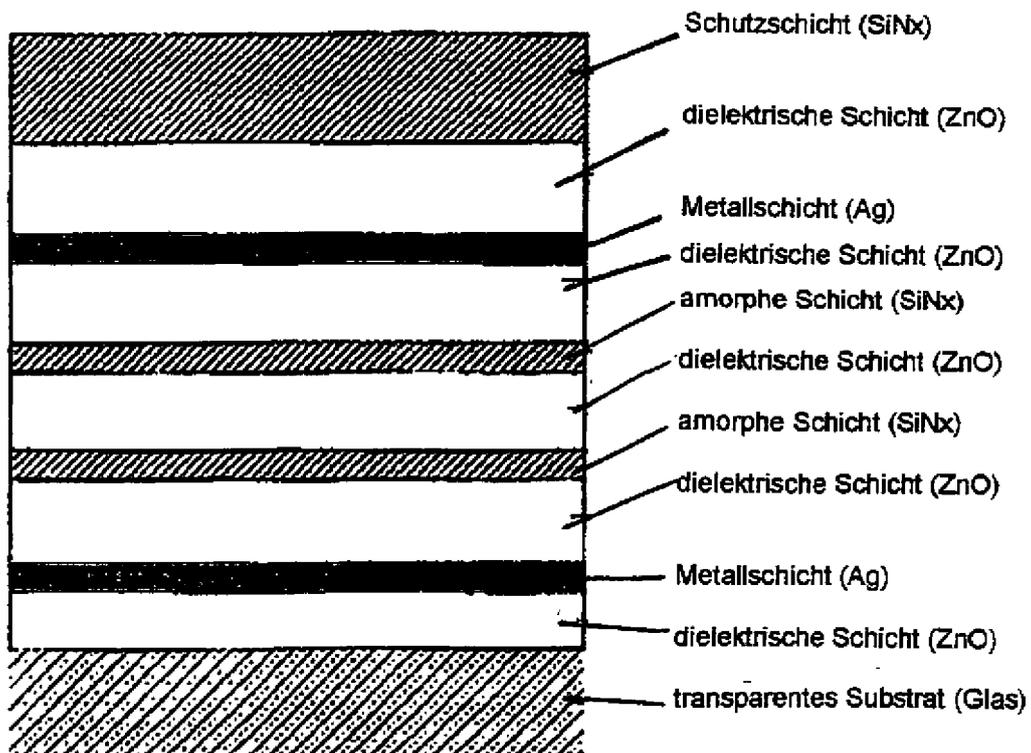


FIG. 7

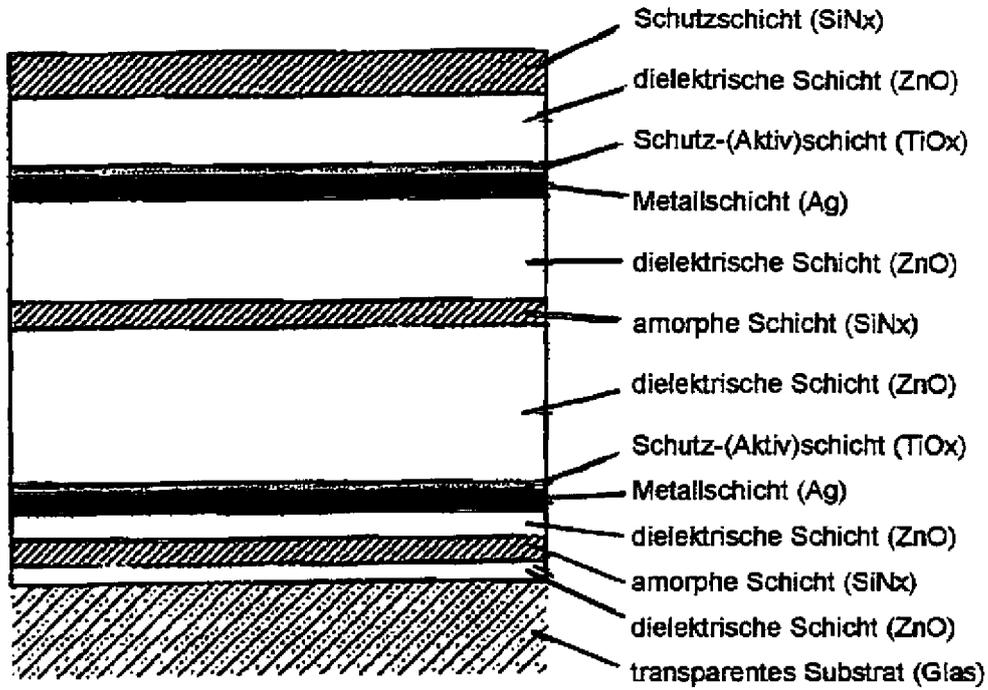


Fig. 8

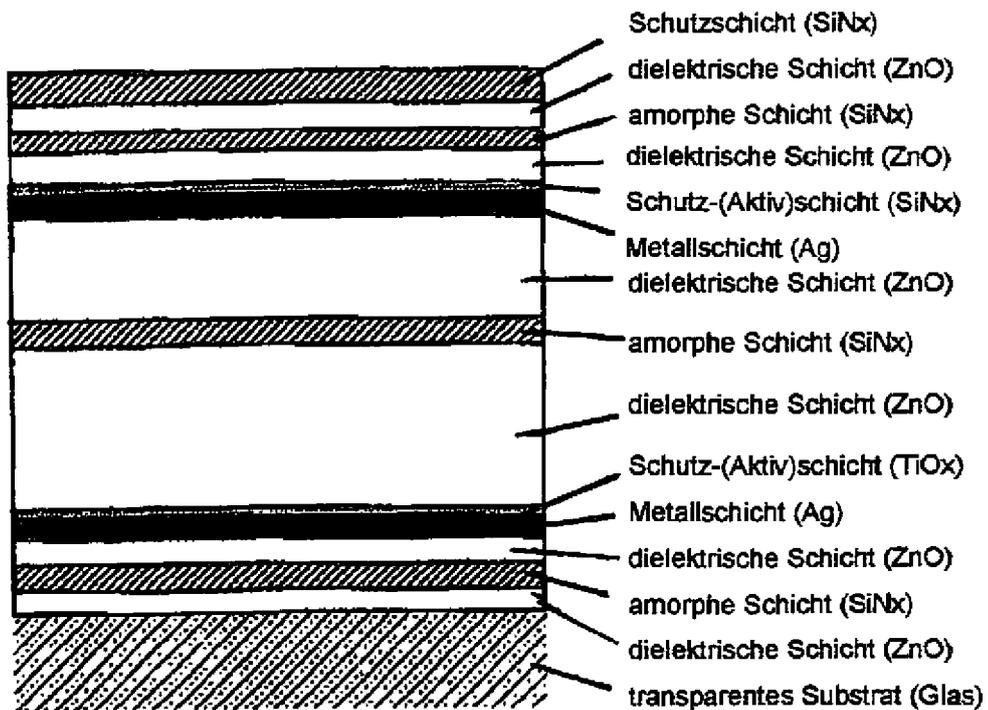


FIG. 9

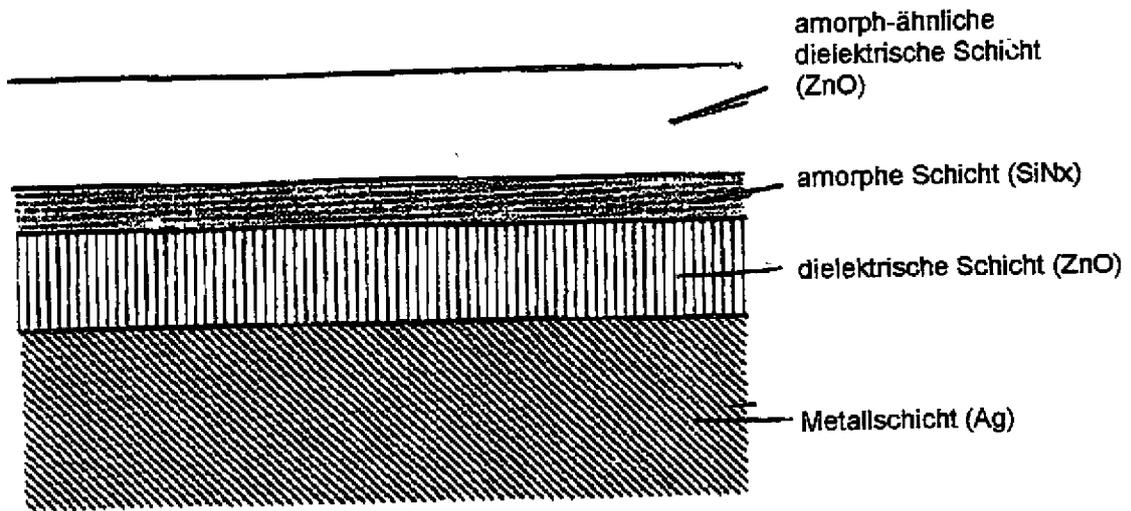


Fig. 10

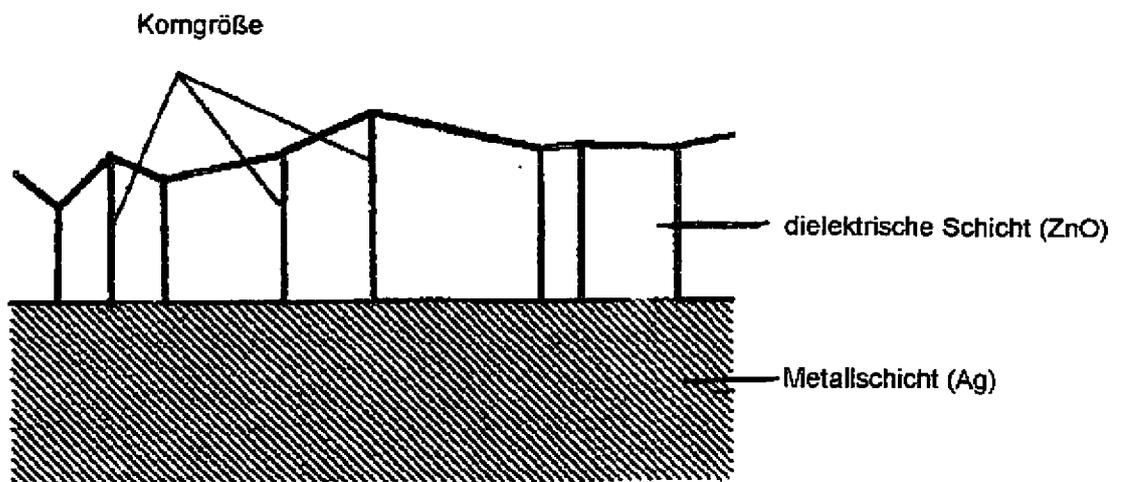


FIG. 11

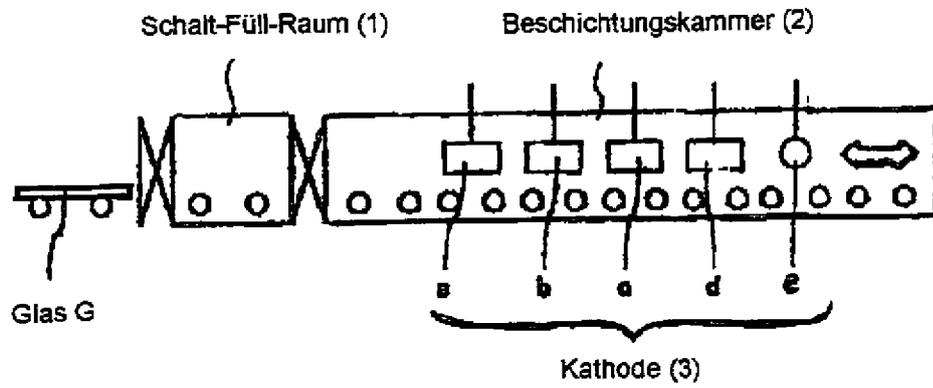


Fig. 12

