

Ag 系多層コーティング

旭硝子株式会社 板ガラスカンパニー

安藤 英一

Ag-based multi-layer coatings

Eiichi Ando

Flat Glass Company, ASAHI GLASS CO., LTD.

1. はじめに

金属は、多くの自由電子を有するために電気抵抗は低い。この性質を利用して、銅、アルミニウムなどが、配電材料として広く世の中で用いられている。更に、金属は、その自由電子に基づくプラズマ反射による高い反射性能を示す。この特性を利用して、湿式プロセスで析出させた銀膜が、ミラーとして用いられている。

一方、真空を利用した薄膜形成技術の進展とともに、Cu, Au, Ag などの金属薄膜が、可視光線に対して透明、赤外線に対して高反射である選択透過膜として、研究された^{1)~4)}。現在では、Ag の多層コーティングが、この分野の研究の中心になっている。本稿では、この Ag 多層コーティングの最大の用途である低放射 (Low-E: Low emissivity) ガラスの現状と、建築、自動車、ディスプレイへの応用に関して記述する。

2. Ag 系 Low-E ガラスの実用化

スパッタリング技術が、実用的な技術になったのは、1971 年にマグネトロンスパッタリング法が考案されてからである。この技術が、窓ガラス用の大面積 Ag 系 Low-E コーティングとして実用化されたのは、1980 年代前半である。

当初の生産装置は、6 本程度のカソードを有し、ガラス基板をスパッタターゲットの下を何度か往復させて多層膜を形成する、所謂、マルチパスモード方式であった。現在では 15 本以上のカソードを有するシングルパスモード方式 (インライン型) の生産装置が、欧米では一般的になってきた。このような大規模生産装置では、1 枚当たり 9.3 (2.54 m × 3.66 m ; 北米, 日本) ~ 19 (3.21 m × 6 m ; ヨーロッパ) m² の面積を有する平板ガラスに対して、30 ~ 60 秒のタクトで生産が行われている。

この大規模生産方式が、ヨーロッパと北米で多く採用されたので、Low-E ガラスの急激なコストダウンが実現した。結果として、これらの地域では、Low-E 膜付き複層ガラスの普及が大きく進んだ。2001 年度の Ag 系 Low-E ガラスの年間生産面積は、ヨーロッパで約 6,000 万 m², 北米で約 4,300 万 m² と推定され、合

〒230-0045 横浜市鶴見区末広町 1-1

旭硝子板ガラスカンパニー

TEL 045-503-7160

FAX 045-503-5327

E-mail: eiichi-ando@om.agc.co.jp

計で1億m²を越している。

Low-E ガラスには、スパッタリングによる Ag 系 Low-E と、板ガラス製造ライン上での常圧 CVD 技術による Low-E (通称オンライン Low-E)⁵⁾の2種類がある。世界的にみて、性能に優れる Ag 系 Low-E へのニーズが圧倒的に大きい。

3. Ag 系 Low-E ガラスの膜構成

現在、実用化されている Ag 系 Low-E ガラスには、Ag1 層系 (single silver 系：誘電体/Ag/誘電体/ガラス) と Ag2 層系 (double silver 系：誘電体/Ag/誘電体/Ag/誘電体/ガラス) がある。

Ag 膜は、放射率、光学特性、及び、電気特性を決定する重要な層である。その膜厚を厚くすると、放射率、可視光線透過率、及び、表面抵抗は減少する。Ag 層の膜厚は、通常1層当たり6~20 nm の範囲にある。Ag2 層系では、可視光線透過率の低下をそれ程伴わずに、低い表面抵抗と赤外線領域の高い反射性能 (低放射率) が実現できる⁶⁾。

誘電体膜には、光学干渉による可視光線反射率と反射色調を調整する役割、及び、Ag 膜を保護する役割がある。その膜厚は、通常、基板側と空気側の誘電体膜に関しては、15~60 nm の範囲にある。Ag2 層系の場合、その真中の誘電体膜の膜厚は、基板側や空気側の誘電体の膜厚より厚く、50~100 nm の範囲にある。

表1に、Ag 系 Low-E ガラスの膜構成の例を示す^{7),8)}。この表中では、反応性スパッタリング時に、Ag 膜が酸化されることを防ぐための薄い層 (バリア層 or 犠牲層と呼ばれる) などは、省略してある。バリア層としては、Zn, Ti, Ni-Cr などの金属が通常使用される^{7),9)}。Ag 膜として、純粋な Ag が使用されるが、湿気で誘起される Ag のマイグレーション¹⁰⁾を抑制して耐湿性を改良させるために、Ag-Pd 合金を使用している場合もある⁸⁾。

表1 Ag 系 Low-E の膜構成の例

膜構成
ZnO/Ag/ZnO/ガラス
SnO ₂ /Ag/SnO ₂ /ガラス
TiO ₂ /ZnO/Ag/ZnO/ガラス
SiN _x /ZnO/Ag/ZnO/ガラス
SiN _x /ZnO/Ag/ZnO/Ag/ZnO/ガラス
ZnSn ₄ O ₇ /Ag/ZnSn ₄ O ₇ /ガラス
ZnSn ₄ O ₇ /Ag/ZnSn ₄ O ₇ /Ag/ZnSn ₄ O ₇ /ガラス
SiN _x /Ag/SiN _x /ガラス
SiN _x /Ag/TiO ₂ /ガラス
SnSi ₂ O ₇ /ZnAl ₂ O ₃ /Ag-Pd/ZnAl ₂ O ₃ /ガラス
SnSi ₂ O ₇ /ZnAl ₂ O ₃ /Ag-Pd/ZnAl ₂ O ₃ /Ag-Pd/ZnAl ₂ O ₃ /ガラス

誘電体膜としては、可視光線領域に吸収のない透明酸化膜、ZnO, SnO₂ が使われるのが一般的である。近年では、耐久性、光学特性等の差別化の目的で、新しい膜材料の採用も始まっている。耐湿性改良のために内部応力を低減させた ZnAl_xO_y 膜¹¹⁾を使用したり、可視光線透過率向上のために TiO₂ 膜¹²⁾を使用したり、耐熱性 (風冷強化ガラス作製時の加熱温度) や耐擦傷性向上のために SiN_x 膜¹²⁾を使用したりする場合がある。

4. Ag 系 Low-E ガラス生産と反応性スパッタリング技術の進展

スパッタリングによる大面積ガラスの生産コーターでは、通常、直流スパッタリングが用いられる。従って、誘電体膜を形成するためのターゲットは、導電性である必要がある。ITO (Indium Tin Oxide) ターゲットを利用する場合もあるが、ターゲット価格の問題もあり、一般的には、Zn, Sn, Zn-Sn, Zn-Al, Ti, Si などの金属ターゲットを用いた反応性スパッタリングになる。

TiO₂ は、屈折率も高く、優れた光学膜材料である。一方、Low-E の誘電体膜として使うには、その成膜速度が遅く実用的でなかった。しかし、高い成膜速度を異常放電 (アーキング) なして実現するための技術、即ち、パルススパッタ法¹³⁾や、C-MagTM と呼ばれる円筒形マグネトロンカソード⁷⁾や、Twin-MagTM や

Dual-MagTM と呼ばれる AC スパッタ法¹⁴⁾などが実用化されるにつれ、TiO₂ 膜や SiN_x 膜を誘電体層に使用した Low-E も出現してきた。

円筒形マグネトロンカソード自体は 20 年以上前から知られていたが、回転駆動系、電気系統、冷却水を大型回転物に導入しなければならないという困難さから、生産装置としての信頼性が不足していた。近年では、信頼性も向上したので、本来の高冷却効率からくる高電力印加可能、また、ターゲット材料の浸食 (erosion) 溝が生じないので異常放電抑制に有利、更に、ターゲット利用効率が高いという利点などにより、生産装置としての実績が上がってきたようである。

Twin-Mag や Dual-Mag は、1 対のプレーナマグネトロンをカソード／アノードとして用い、30-40 kHz で駆動する交流スパッタリング技術である。従来の酸化膜の反応性スパッタリングが、金属ターゲットの表面がその酸化物で覆われた状態でスパッタリングされる、所謂 Oxide mode sputtering であるのに対し、ター

ゲット表面を金属状態に保ったまま (Metal mode sputtering)、高速で安定して酸化膜を基板上に形成できる技術である。これを実現するために、Twin-Mag や Dual-Mag は、それぞれ、酸素センサーやプラズマ発光モニター (PEM: Plasma Emission Monitor) を活用したフィードバックシステムにより、放電の遷移領域を制御している。

5. Ag 系 Low-E 付き複層ガラス

Low-E ガラスは、建築用途では、複層ガラスの形態で使われる。コーティング面は、図 1 に示すように複層ガラスの内面になるようにセットされる。表 2 に、Ag 系 Low-E 付き複層ガラスの光学特性、断熱性能を示す¹⁵⁾。Ag1 層系は、冬季の暖房負荷低減を主目的にした寒冷地向けで、通常、コーティングは #3 面 (図 1-a: 断熱型と呼ばれる) にして使われる。Ag2 層系は、夏季の冷房負荷低減も考慮した温暖地向けであり、通常、コーティングは #2

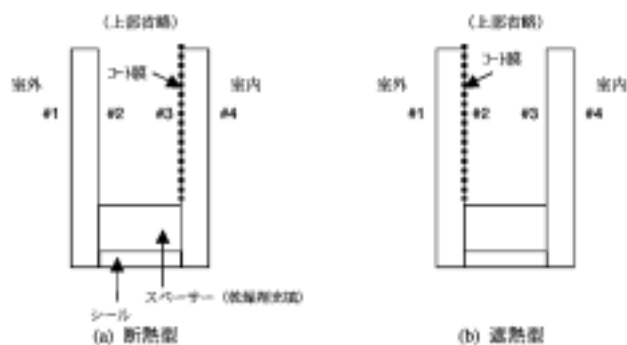


図1 Low-e 付き複層ガラスの断面構造

表2 複層ガラスの光学特性 [15]: FL3, フロート法による 3 mm 厚ガラス, A12 は空気層の厚み 12 mm, Tv は可視光透過率, Rv は可視光反射率, Te は日射透過率, Re は日射反射率, h 値は日射熱取得率, U 値は熱貫流率

名称	複層ガラス構成	Tv (%)	Rv (%)	Te (%)	Re (%)	h 値	U 値 (W/m ² ・K)
寒冷地向け	Ag 2 層 Low-E + A12 + FL3 : #2 面コーティング	66.5	13.4	35.8	33.5	0.40	1.7
寒冷地向け	FL3 + A12 + Ag 1 層 Low-E : #3 面コーティング	72.0	15.0	50.8	27.9	0.62	1.8
複層ガラス	FL3 + A12 + FL3	82.0	13.7	74.4	13.7	0.79	2.9
単層ガラス	FL3	90.2	8.2	85.8	7.8	0.88	4.0

面（図 1-b：遮熱型と呼ばれる）にして使われる。

近年の快適性向上，省エネルギーなどの意識の高まりから，1990 年代後半から，日本でも複層ガラスの新築住宅での普及率は高くなってきた¹⁶⁾。2001 年での複層ガラスの面積普及率（新築一戸建て）は，約 50%，このうちの約 20%（全体の 10%）が Low-E 付き複層ガラスと言われている¹⁷⁾。

6. 自動車用 Ag 系熱線遮断ガラス

自動車用の Ag 系多層コーティングは，1980 年代後半に，アメリカと日本で，熱線遮断ガラス（Solar control glass）として，フロント風防ガラスに実用化された。構成は，ガラス（車外）/誘電体/Ag/誘電体/中間膜/ガラス（車内）という合わせガラスであり，Ag1 層系であった。コーティングは，スパッタリング室が 1 つ，カソードが 6 つの曲げガラス用の生産装置を用いて行われた。曲げたガラスにコーティング¹⁸⁾したので，板ガラスコーターで一般的なスリットを利用したカソード間のスパッタガラスの分離が出来なかった。その結果，マルチパスモード成膜になり，生産性は高くなかった。このため，この第 1 世代の商品は大きく普及することはなかった。

1990 年代後半になり，第 2 世代とも言える Ag 系熱線遮断フロント風防ガラスのマーケットが，ヨーロッパに出現した。これは，Ag2 層系の合わせガラスで，75%以上の可視光線透過率と 45%以下の低い太陽光線エネルギー透過率を達成している。これに対応したのは，ガラスの曲げ加工温度でも劣化しない耐熱性の Ag 系多層コーティング技術（平板ガラスにコーティング後，曲げ加工）であり，もう一つは，PET フィルム上に形成した Ag 系多層コーティング技術である。これらの技術により，第 1 世代より大幅な生産コストの削減に成功している。

一方，日本のマーケットでは，自動車ガラスに対して，電波透過性能とニュートラルな反射色調の要求が強い。これらが障害となり，Ag 系熱線遮断ガラスは，一部の例外を除いて，日本の自動車用には使われていない。しかし，これに代わるものとして，ITO 粒子含有中間膜を用いた高性能熱線遮断ガラスが，2002 年に日本で実用化された¹⁹⁾。

7. PDP 用 Ag 系電磁波遮蔽ガラス^{20),21)}

Ag 系多層コーティングの透明性を維持しつつ，低抵抗性を極限まで追求した用途が，プラズマディスプレイパネル（PDP）用の電磁波遮蔽ガラスである。最近の PDP の急激な需要の増加に伴い，電磁波遮蔽ガラスの生産も拡大している。

PDP の電磁波遮蔽ガラスには，現在，スパッタによる Ag 系多層コーティング，銅箔メッシュなどがある。電磁波遮蔽性能の規格には，産業用のクラス A と民生用のクラス B がある。Ag 系多層コーティングは，Ag3 層系により，クラス A の規格を満たしている。コーティングは，自動車用熱線遮断ガラス生産と同様に，板ガラス上に直接コーティングするものと，web コーターで PET フィルム上にコーティングしてから，ガラスに貼り付けるものの 2 通りがある。

8. ま と め

Ag は，金属の中で最も導電性が高く，且つ，光学的にも吸収が少ない優れた膜材料である。一方，湿気に対する耐久性，温度に対する安定性が十分でなく，実際に使う場合には注意が必要である。しかし，近年の研究開発の成果により，これらの欠点もかなり克服されて，窓ガラスに広く使われるようになった。ディスプレイ用透明導電膜²²⁾や光ディスク用反射膜²³⁾としての研究もされている。今後の研究開発の

進展により、新しい用途が開けることを期待したい。

参考文献

- 1) H. J. Glaser, *Glass Technology*, 21 (1980) 254-261.
- 2) J. C. C. Fan, *Thin Solid Films*, 80 (1981) 125-136.
- 3) B. Karlsson, E. Valkonen, T. Karlsson, C. G. Ribbing, *Thin Solid Films*, 86 (1981) 91-98.
- 4) J. George, B. Pradeep, K. S. Joseph, *Phys. Stat. Sol., (a)* 100 (1987) 513-519.
- 5) R. J. McCurdy, *Abstracts of Presentation*, 2-nd ICCG, Saarbrücken, (1998) 26.
- 6) T. Oyama, K. Suzuki, M. Mizuhashi, *Proc. of IPAT '89, Geneva, May* (1989) 347-352.
- 7) S. Nadel, *SVC 39th Annual Technical Conference Proc.* (1996) 157-163.
- 8) E. Ando, S. Suzuki, N. Aomine, M. Miyazaki, M. Tada, *Vacuum*, 59 (2000) 792-799.
- 9) W. D. Muenz, M. Schere, *Proc. of IPAT '84*.
- 10) E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films*, 351 (1999) 308-312.
- 11) E. Ando, M. Miyazaki, *Thin Solid Films*, 392 (2001) 289-293.
- 12) J. Szczyrbowski, G. Brauer, M. Ruske, H. Schilling, A. Zmelty, *SVC 42nd Annual Technical Conference Abstracts*, Chicago (1999) 20.
- 13) K. Suzuki, *Coatings on Glass 1998*, 2nd ICCG, (1998) 24-30.
- 14) G. Brauer, J. Szczyrbowski, G. Teschner, *J. Non-Crys. Solids*, 218 (1997) 19-24.
- 15) 旭硝子板ガラス建材総合カタログ.
- 16) 板硝子協会ホームページ: <http://www.itakyo.or.jp>
- 17) 板硝子協会月報, 第 53 巻 (2002) 13.
- 18) 安藤英一, *NEW GLASS*, Vol. 7, No. 4, (1992) 295-300.
- 19) 日経ビジネス, 2002 年 8 月 26 日号 62-64.
- 20) 大崎 壽, 橘 ゆう子, 森脇 健, 技術情報協会出版, 反射防止膜の特性と最適設計・膜作製技術, 184-191.
- 21) 新宮 公, 月刊ディスプレイ, '02 年 5 月号 62-68.
- 22) Y. Kawamura, M. Miyazaki, K. Sato, Y. Akao, S. Takaki, K. Adachi, *Jap. J. Appl. Phys.*, 40 (2001) 4166-4170.
- 23) 特開 2000-285517.