

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号

特開2023-98166

(P2023-98166A)

(43)公開日 令和5年7月10日(2023.7.10)

(51)国際特許分類		F I		テーマコード(参考)	
C 0 3 C	17/34 (2006.01)	C 0 3 C	17/34	Z	2 H 1 4 8
B 3 2 B	9/00 (2006.01)	B 3 2 B	9/00	A	4 F 1 0 0
B 3 2 B	9/04 (2006.01)	B 3 2 B	9/04		4 G 0 5 9
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023		
B 3 2 B	17/06 (2006.01)	B 3 2 B	17/06		

審査請求 有 請求項の数 15 O L (全30頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-214755(P2021-214755)
 (22)出願日 令和3年12月28日(2021.12.28)
 (11)特許番号 特許第7283530号(P7283530)
 (45)特許公報発行日 令和5年5月30日(2023.5.30)

(71)出願人 000000044
 A G C 株式会社
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 (74)代理人 110002000
 弁理士法人栄光事務所
 (72)発明者 立川 卓
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 A G C 株式会社内
 (72)発明者 関 淳志
 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
 A G C 株式会社内

F ターム(参考) 2H148 CA05 CA12 FA05 FA12
 FA24
 4F100 AA16D AA20D AA20E A
 A21D

最終頁に続く

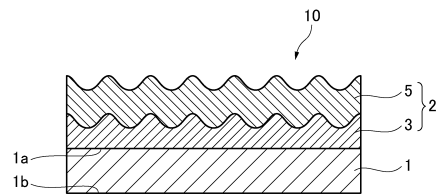
(54)【発明の名称】 積層膜付き基材

(57)【要約】

【課題】断熱性と遮熱性を備え、車両用途に適した外観色調を有する積層膜付き基材を提供すること。

【解決手段】主材と前記主材上に配置される積層膜とを備えた積層膜付き基材であって、前記主材は相互に対向する第1の面及び第2の面を有し、前記主材の前記第1の面に前記積層膜が設置され、前記積層膜は、前記主材に近い側から、熱線吸収層と赤外線反射層を有し、前記熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、前記熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が11.5mol%以下であり、前記赤外線反射層の厚みが200nm以上である積層膜付き基材とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

主材と前記主材上に配置される積層膜とを備えた積層膜付き基材であって、
前記主材は相互に対向する第 1 の面及び第 2 の面を有し、前記主材の前記第 1 の面に前記積層膜が設置され、

前記積層膜は、前記主材に近い側から、熱線吸収層と赤外線反射層を有し、

前記熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、前記熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が $11.5 \text{ mol} \%$ 以下であり、前記赤外線反射層の厚みが 200 nm 以上である積層膜付き基材。

【請求項 2】

前記赤外線反射層が、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム、ガリウムドープ酸化亜鉛及びアルミニウムドープ酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも 1 つのドープ型金属酸化物の膜を備える、請求項 1 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 3】

前記赤外線反射層がフッ素ドープ酸化スズ膜を備え、前記赤外線反射層に含まれるフッ素濃度が $0.01 \sim 10 \text{ mol} \%$ である、請求項 1 又は 2 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 4】

前記熱線吸収層の膜厚が 300 nm 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 5】

前記積層膜付き基材の標準 A 光源に基づく可視光透過率が 30% 未満である、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 6】

前記赤外線反射層側表面の放射率が 0.25 未満である、請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 7】

入射角 10 度で D 65 光源の光を入射したときの $L^* a^* b^*$ 表色系における反射色の色座標 a^* が 2.5 以下である、請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 8】

入射角 10 度で D 65 光源の光を入射したときの $L^* a^* b^*$ 表色系における反射色の色座標 b^* が 2.5 以下である、請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 9】

前記積層膜付き基材の移動度が $25 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 10】

前記積層膜付き基材のキャリア密度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上である、請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 11】

前記主材がガラスである、請求項 1 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 12】

前記熱線吸収層及び前記赤外線反射層が熱 CVD 法により形成されている、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 13】

前記積層膜がさらに光学調整層を有し、前記光学調整層は、前記主材と前記熱線吸収層との間に配置される、請求項 1 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 14】

前記光学調整層が、 SiOC 膜、 $\text{SiOC} / \text{SiO}_2$ 積層膜、 $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 積層膜及び $\text{SnO}_2 / \text{SiO}_2$ 積層膜からなる群から選択される少なくとも 1 つの膜を備える、請求項 13 に記載の積層膜付き基材。

10

20

30

40

50

【請求項 15】

前記光学調整層が SiO₂ 膜を備える、請求項 14 に記載の積層膜付き基材。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層膜付き基材に関し、更に詳しくは、車両や建築物、その他構造物の断熱に使用するのに適した積層膜付き基材に関する。

【背景技術】

【0002】

薄膜付きガラス基材や薄膜付きフィルム等の膜付き基材は、主材となるガラスやフィルムに機能性膜を積層することにより各種要求特性を満たす素材として種々の分野に汎用されている。

【0003】

例えば、車両や建築物に使用される窓ガラス等において、近年の省エネルギー意識の高まりから、断熱性や遮熱性が付与された低放射ガラス（Low-E ガラス）が用いられている。低放射ガラスは、ガラス基板上に金属酸化物等からなる機能層を 1 層あるいは複数層積層することにより構成され、機能層として、例えば、熱線反射層、熱線吸収層、可視光反射層、可視光吸収層、光学調整層等を備えている。

【0004】

このような低放射ガラスとして、例えば、特許文献 1 には、ガラス基板の表面に、金属酸化物系薄膜として、少なくともアンチモンを含有したアンチモン含有・酸化スズ系薄膜と、フッ素を含有したフッ素含有・酸化スズ系薄膜とを含む低放射ガラスが記載されている。また、特許文献 2 には、(a) ガラス基板と、(b) 前記ガラス基板に被着されたアンチモンドープ酸化スズコーティングと、(c) 前記アンチモンドープ酸化スズコーティングに被着されたフッ素ドープ酸化スズコーティングとを含み、コーティングの厚さが、コーティングガラス製品が 1.3 以上の選択性となる公称厚さ 3 mm の透明なガラス基板における可視光透過率（基準光源 C）と全ソーラーエネルギー透過率（エアマス 1.5 の場合）との間の差を有するように選択されるコーティングガラス製品が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2001 - 199744 号公報

【特許文献 2】特表 2003 - 535004 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1、2 に記載されるような低放射ガラスは、表層のフッ素ドープ酸化スズ層により断熱性を得ている。フッ素ドープ酸化スズ層の厚みを調整することにより使用環境に適した断熱効果を得ることができる。

一方で、低放射ガラスのようなガラス積層体は、機能性膜による光の干渉効果によって色合いが変化する。車両の窓ガラスの色調においては、赤色、橙色、黄色等は警告色であるので保護色である青味のある色相が好まれる傾向があり、外観色調に優れる低放射ガラスが求められていた。

【0007】

そこで、本発明は、断熱性と遮熱性を備え、車両用途に適した外観色調を有する積層膜付き基材を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意取り組んだところ、主材上に熱線吸収層と赤外線反射層を備えた積層膜付き基材において、熱線吸収層が所定濃度のアンチモンを含有

するアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、かつ赤外線反射層を所定厚みとすることで上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。

【0009】

本発明は、下記(1)～(15)に関するものである。

(1) 主材と前記主材上に配置される積層膜とを備えた積層膜付き基材であって、前記主材は相互に対向する第1の面及び第2の面を有し、前記主材の前記第1の面に前記積層膜が設置され、前記積層膜は、前記主材に近い側から、熱線吸収層と赤外線反射層を有し、前記熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、前記熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が11.5mol%以下であり、前記赤外線反射層の厚みが200nm以上である積層膜付き基材。

10

(2) 前記赤外線反射層が、フッ素ドーパ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、スズドーパ酸化インジウム、ガリウムドーパ酸化亜鉛及びアルミニウムドーパ酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つのドーパ型金属酸化物の膜を備える、前記(1)に記載の積層膜付き基材。

(3) 前記赤外線反射層がフッ素ドーパ酸化スズ膜を備え、前記赤外線反射層に含まれるフッ素濃度が0.01～10mol%である、前記(1)又は(2)に記載の積層膜付き基材。

(4) 前記熱線吸収層の膜厚が300nm以上である、前記(1)～(3)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(5) 前記積層膜付き基材の標準A光源に基づく可視光透過率が30%未満である、前記(1)～(4)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

20

(6) 前記赤外線反射層側表面の放射率が0.25未満である、前記(1)～(5)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(7) 入射角10度でD65光源の光を入射したときのL*a*b*表色系における反射色の色座標a*が2.5以下である、前記(1)～(6)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(8) 入射角10度でD65光源の光を入射したときのL*a*b*表色系における反射色の色座標b*が2.5以下である、前記(1)～(7)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(9) 前記積層膜付き基材の移動度が $25\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 以上である、前記(1)～(8)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

30

(10) 前記積層膜付き基材のキャリア密度が $1 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以上である、前記(1)～(9)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(11) 前記主材がガラスである、前記(1)～(10)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(12) 前記熱線吸収層及び前記赤外線反射層が熱CVD法により形成されている、前記(1)～(11)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

(13) 前記積層膜がさらに光学調整層を有し、前記光学調整層は、前記主材と前記熱線吸収層との間に配置される、前記(1)～(12)のいずれか1つに記載の積層膜付き基材。

40

(14) 前記光学調整層が、SiOC膜、SiOC/SiO₂積層膜、TiO₂/SiO₂積層膜及びSnO₂/SiO₂積層膜からなる群から選択される少なくとも1つの膜を備える、前記(13)に記載の積層膜付き基材。

(15) 前記光学調整層がSiOC膜を備える、前記(14)に記載の積層膜付き基材。

【発明の効果】

【0010】

本発明の積層膜付き基材は、優れた断熱性と遮熱性を有し、さらに青味を呈した基材を提供できる。よって、本発明の積層膜付き基材を車両のルーフガラスに使用した際には外観に優れ、車体に高級感を与えることができる。

【図面の簡単な説明】

50

【0011】

【図1】本発明の積層膜付き基材の一実施形態の構成を説明するための積層膜付き基材の断面図である。

【図2】本発明の積層膜付き基材の他の実施形態の構成を説明するための積層膜付き基材の断面図である。

【図3】本発明の積層膜付き基材の製造方法の一例を模式的に示したフロー図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明について説明するが、以下の説明における例示によって本発明は限定されない。

10

【0013】

図1は、本発明の積層膜付き基材の構成を説明するための断面図である。

図1に示したように、本発明の積層膜付き基材10は、主材1と該主材1上に配置される積層膜2とを備えている。主材は相互に対向する第1の面1a及び第2の面1bを有し、主材1の第1の面1aに積層膜2が設置されている。積層膜2は、主材1に近い側から、熱線吸収層3と赤外線反射層5を有する。

以下、各層について説明する。

【0014】

(主材)

主材1は、積層膜付き基材10の骨格となり、自己支持性を有するものである。

20

主材を構成する材料としては、例えば、ガラス、樹脂等が挙げられる。

【0015】

ガラスとしては、例えば、ソーダライムシリケートガラス、アルミノシリケートガラス、ポレートガラス、リチウムアルミノシリケートガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。

【0016】

樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。ポリオレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン(低密度、中密度、高密度)、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリブテン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

30

【0017】

これらの中でも、本発明の積層膜付き基材には、主材としてガラスが好適に使用できる。

【0018】

主材は、積層膜付き基材の使用用途や使用目的に応じて、透明、半透明、不透明のいずれも選択できる。また、主材は、無色であっても、着色がされていてもよい。

【0019】

主材の形状は特に限定されず、板状、フィルム状、シート状等が挙げられ、使用用途に応じて任意の形状が可能である。例えば、車両用部材、建築用部材に使用するためには板状であるのが好ましい。

40

【0020】

主材の大きさは特に限定されず、積層膜付き基材の使用用途や使用目的に応じて適宜調整すればよい。

例えば、積層膜付き基材を車両に利用する場合、主材はガラス板を用い、ガラス板の厚みは1~5mm、ガラス板の主面の面積は0.5~5m²であるのが好ましい。また、積層膜付き基材を建築物に利用する場合、主材はガラス板を用い、ガラス基板の厚みは4~8mm、ガラス板の主面の面積は0.5~10m²であるのが好ましい。

【0021】

(熱線吸収層)

50

熱線吸収層3は、日射熱を反射して、積層膜付き基材に遮熱性を与える層であり、結晶性を有している。

【0022】

熱線吸収層を形成する材料としては、例えば、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タンタル等の金属酸化物が挙げられる。また、熱線吸収層を形成する金属酸化物は、他の元素（不純物元素）をドーブしたドーブ型金属酸化物であってもよい。熱線吸収層をドーブ型金属酸化物により形成することで、熱線吸収層にも所望の機能を付与できる。

【0023】

ドーブ型金属酸化物にドーブさせる不純物元素としては、例えば、アンチモン、フッ素、スズ、カリウム、アルミニウム、タンタル、ニオブ、窒素、ホウ素、インジウム等が挙げられる。

【0024】

熱線吸収層の形成にドーブ型金属酸化物を用いる場合、ドーブされる不純物元素の濃度は30mol%以下であるのが好ましい。不純物元素の濃度が30mol%以下であると、ドーブ前の結晶構造を維持できる。不純物元素の濃度は、30mol%以下であるのが好ましく、25mol%以下がより好ましく、20mol%以下がさらに好ましい。

【0025】

本発明では、熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ（ATO、SnO₂にSbを添加した金属酸化物）からなる膜を備える。アンチモンドープ酸化スズ膜は、基材の内部に伝わる熱の量を小さくして、積層膜付き基材に優れた遮熱性を与えることができる。

なお、熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度は11.5mol%以下である。熱線吸収層中のアンチモン濃度が11.5mol%以下であると、積層膜付き基材の色調を青色傾向に保ちつつ、遮熱性を発現できる。熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度は、11mol%以下であるのが好ましく、10.5mol%以下がより好ましく、10mol%以下がさらに好ましい。また、熱線吸収性の観点から、熱線吸収層中のアンチモン濃度は3mol%以上であるのが好ましく、4mol%以上がより好ましく、5mol%以上がさらに好ましい。

【0026】

なお、熱線吸収層の組成やドーブされる不純物元素の濃度は、X線光電子分光法（XPS）や二次イオン質量分析法（SIMS）により同定できる。

例えば、アンチモン（Sb）濃度は、X線光電子分光法（XPS）による深さ方向の分析を行い、SbとSnの強度比から調べられる。フッ素（F）濃度は、二次イオン質量分析法（SIMS）による深さ方向の分析を行い、FとSnの強度比から調べられる。なお、SIMSについては、濃度既知のフッ素添加錫SnO₂を測定し、F/Snの強度比から濃度に変換する係数を求める必要がある。

【0027】

熱線吸収層は、1層の膜からなるものであってもよいし、材料や金属含有量等が異なる2層以上の膜からなるものであってもよい。中でも、熱線吸収層がアンチモンドープ酸化スズ膜からなるのが好ましい。

【0028】

本発明において、熱線吸収層の厚みは300nm以上であるのが好ましい。熱線吸収層の厚みが300nm以上であると、積層膜付き基材に十分な遮熱性を与えることができる。また、熱線吸収層中で結晶粒をある程度大きく成長させることができるので、赤外線反射層を製膜する際に赤外線反射層における結晶粒径を成長させやすくなる。

熱線吸収層の厚みは、350nm以上であるのがより好ましく、400nm以上がさらに好ましい。また、熱線吸収層の厚みは、表面平坦性の観点から、1000nm以下であるのが好ましく、900nm以下がより好ましく、800nm以下がさらに好ましい。

【0029】

熱線吸収層の厚みは、X線光電子分光測定による深さ方向の分析等により測定できる。

10

20

30

40

50

なお、熱線吸収層は、金属酸化物の結晶粒により成膜されるので、主材側とは反対側の面に凹凸形状を有する。よって、熱線吸収層の「厚み」は場所によって異なるが、本発明においては測定領域における熱線吸収層の平均厚みを表すものとする。

【0030】

熱線吸収層における結晶粒の大きさは、30～1500nmであるのが好ましい。結晶粒の大きさが30nm以上であると、熱線吸収層上に製膜される赤外線反射層の結晶粒形を十分に大きくでき、結果的に優れた断熱性を得ることができる。

結晶粒の大きさは、30nm以上であるのが好ましく、50nm以上がより好ましく、80nm以上がさらに好ましく、また、結晶粒形は大きいほど良いため、特に上限値はないが、一般的に1500nm以下であるのが好ましく、1200nm以下がより好ましく、1000nm以下がさらに好ましい。

10

【0031】

なお、結晶粒の大きさは、積層膜付き基材を厚み方向に切断した断面を、走査型電子顕微鏡(SEM)観察することで測定できる。

【0032】

(赤外線反射層)

赤外線反射層5は、赤外線を反射し、積層膜付き基材に断熱性を付与する層であり、結晶性を有している。

【0033】

赤外線反射層を形成する材料としては、例えば、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化タンタル及び酸化ニオブからなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物に他の元素(不純物元素)をドーブしたドーブ型金属酸化物が挙げられる。

20

ドーブさせる不純物元素としては、例えば、フッ素、アンチモン、スズ、カリウム、アルミニウム、タンタル、ニオブ、窒素、ホウ素、インジウム等が挙げられる。

【0034】

具体的なドーブ型金属酸化物としては、例えば、フッ素ドーブ酸化スズ(FTO、SnO₂にFを添加した金属酸化物)、アンチモンドーブ酸化スズ(ATO、SnO₂にSbを添加した金属酸化物)、スズドーブ酸化インジウム(ITO、In₂O₃にSnを添加した金属酸化物)、ガリウムドーブ酸化亜鉛(GZO、ZnOにGaを添加した金属酸化物)、アルミニウムドーブ酸化亜鉛(AZO、ZnOにAlを添加した金属酸化物)、タンタルドーブ酸化スズ(SnO₂にTaを添加した金属酸化物)、ニオブドーブ酸化スズ(SnO₂にNbを添加した金属酸化物)、タンタルドーブ酸化チタン(TiにTaを添加した金属酸化物)、ニオブドーブ酸化チタン(TiにNbを添加した金属酸化物)、アルミニウムドーブ酸化スズ(SnO₂にAlを添加した金属酸化物)、フッ素ドーブ酸化チタン(TiにFを添加した金属酸化物)、窒素ドーブ酸化チタン(TiにNを添加した金属酸化物)等が挙げられる。

30

【0035】

中でも、赤外線反射層が、酸化スズ、酸化インジウム及び酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つの金属酸化物に他の元素をドーブしたドーブ型金属酸化物からなる膜を備えるのが好ましく、他の元素は、フッ素、アンチモン、スズ、ガリウム及びアルミニウムからなる群から選択される少なくとも1つであるのが好ましい。

40

具体的に、赤外線反射層が、フッ素ドーブ酸化スズ(FTO)、アンチモンドーブ酸化スズ(ATO)、スズドーブ酸化インジウム(ITO)、ガリウムドーブ酸化亜鉛(GZO)及びアルミニウムドーブ酸化亜鉛(AZO)からなる群から選択される少なくとも1つのドーブ型金属酸化物の膜を備えるのがより好ましく、より高い断熱性を得るという観点から、フッ素ドーブ酸化スズ(FTO)膜を備えるのがさらに好ましい。

【0036】

赤外線反射層は、1層の膜からなるものであってもよいし、材料や元素含有量等が異なる2層以上の膜からなるものであってもよい。

【0037】

50

赤外線反射層に含まれる不純物元素の含有量は、その濃度が0.01~20mol%であるのが好ましい。赤外線反射層に含まれる不純物元素の濃度が0.01mol%以上であると、断熱効果を発現でき、20mol%以下であると良好な結晶性を維持できる。

赤外線反射層に含まれる不純物元素の濃度は、0.01mol%以上であるのが好ましく、0.1mol%以上がより好ましく、0.5mol%以上がさらに好ましく、また10mol%以下であるのがより好ましく、8mol%以下がさらに好ましく、5mol%以下が特に好ましい。

なお、不純物元素の濃度は、赤外線反射層中に複数の不純物元素を含む場合は、その総量である。

【0038】

10

なお、赤外線反射層の組成や不純物元素の濃度は、上記したように、X線光電子分光法(XPS)や二次イオン質量分析法(SIMS)により同定できる。

【0039】

本発明において、赤外線反射層の厚みは、200nm以上とする。赤外線反射層の厚みが200nm以上であると、積層膜付き基材における断熱性能が向上する。

赤外線反射層の厚みは、205nm以上であるのが好ましく、210nm以上がより好ましく、215nm以上がさらに好ましい。また、赤外線反射層の厚みの上限は、本発明の効果を奏する限り特に限定されないが、主材の可視光域における透過性を確保する観点から、1000nm以下であるのが好ましく、750nm以下がより好ましく、400nm以下がさらに好ましい。

20

【0040】

赤外線反射層の厚みは、X線光電子分光測定による深さ方向分析等により測定できる。

赤外線反射層が異種材料の複層で構成される場合、赤外線反射層の「厚み」は、各層の厚みの合計で表される。

なお、赤外線反射層は、金属酸化物の結晶粒により成膜され、赤外線反射層が積層される熱線吸収層の表面は凹凸形状であるので、層の表面(すなわち、熱線吸収層側表面と該熱線吸収層とは反対側の表面)に凹凸形状を有する。よって、赤外線反射層の「厚み」は場所によって異なるが、本発明においては測定領域における赤外線反射層の平均厚みを表すものとする。

【0041】

30

赤外線反射層における結晶粒の大きさは、30nm以上であるのが好ましい。結晶粒の大きさが30nm以上であると、電子の粒界散乱が小さくなり、電気伝導性が高くなり、放射率が低くなるため、本発明の所望の効果が得られやすい。

結晶粒の大きさは、30nm以上であるのが好ましく、50nm以上がより好ましく、80nm以上がさらに好ましく、また、結晶粒形は大きいほど良いため、特に上限値はないが、一般的に1000nm以下であるのが好ましく、800nm以下がより好ましく、500nm以下がさらに好ましい。

【0042】

なお、結晶粒の大きさの測定は、上記と同様に、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により測定できる。

40

【0043】

また、赤外線反射層の表面の算術平均粗さRaは、30nm以下が好ましく、25nm以下がより好ましい。

【0044】

なお、熱線吸収層と赤外線反射層は、同じ種類の金属酸化物を含んで形成されるのが好ましい。熱線吸収層に含まれる金属酸化物と赤外線反射層に含まれる金属酸化物が同じ種類であると、赤外線反射層を形成する際に結晶粒の成長が途切れることがなく、赤外線反射層における結晶粒を大きく成長させることができる。例えば、熱線吸収層を構成する金属酸化物が酸化スズである場合、赤外線反射層はドーブ型酸化スズ膜であるのが好ましい。

50

【0045】

本発明の積層膜付き基材は、熱線吸収層がアンチモンドープ酸化スズ（ATO）膜からなり、赤外線反射層がフッ素ドープ酸化スズ（FTO）膜からなるのが好ましい。この構成において、赤外線反射層に含まれるフッ素濃度は、0.01～10mol%であるのが好ましい。赤外線反射層に含まれるフッ素濃度が0.01mol%以上であると、十分な断熱効果を発現でき、10mol%以下であると赤外線反射層の移動度が高くなり、優れた断熱性を発現できる。

赤外線反射層に含まれるフッ素の濃度は、0.01mol%以上であるのが好ましく、0.2mol%以上がより好ましく、0.5mol%以上がさらに好ましく、また8.5mol%以下であるのがより好ましく、7mol%以下がさらに好ましく、6mol%以下が特に好ましい。 10

【0046】

本発明において、赤外線反射層と熱線吸収層の厚みの合計は、500～1500nmであるのが好ましい。各層の合計が500nm以上であると、赤外線反射層における結晶粒を十分に成長させることができ、2000nm以下であると、積層膜付き基材の厚みが厚くなり過ぎることがない。

赤外線反射層と熱線吸収層の厚みの合計は、550nm以上であるのがより好ましく、600nm以上がさらに好ましく、650nm以上が特に好ましく、また、2000nm以下であるのがより好ましく、1500nm以下がさらに好ましく、1100nm以下が特に好ましい。 20

【0047】

（光学調整層）

本発明の積層膜付き基材は、図2に示すように、積層膜2がさらに光学調整層7を有していてもよい。積層膜付き基材20が光学調整層7を備える場合、光学調整層7は、主材1と熱線吸収層3との間に配置されるのが好ましい。

【0048】

光学調整層を構成する材料としては、例えば、炭化酸化ケイ素（SiOC）、酸化ケイ素（SiO₂）、酸化チタン（TiO₂）、酸化スズ（SnO₂）、窒化酸化ケイ素（SiON）等が挙げられる。光学調整層は1層からなるものであってもよいし、2層以上の膜からなるものであってもよい。また、上記材料いずれか2つ以上の混合物であってもよい。 30

【0049】

具体的に、光学調整層としては、SiOC膜、主材側からSiOC膜及びSiO₂膜の順に積層されるSiOC/SiO₂積層膜、主材側からTiO₂膜及びSiO₂膜の順に積層されるTiO₂/SiO₂積層膜、主材側からSnO₂膜及びSiO₂膜の順に積層されるSnO₂/SiO₂積層膜等が挙げられる。

中でも、アルカリバリア性の観点から、光学調整層にはケイ素が含まれることが好ましく、SiOC膜、SiOC/SiO₂積層膜、TiO₂/SiO₂積層膜及びSnO₂/SiO₂積層膜からなる群から選択される少なくとも1つの膜を有するのがより好ましく、SiOC膜を備えているのがさらに好ましい。 40

【0050】

光学調整層全体に含まれるケイ素の量は、5～40mol%の範囲であるのが好ましく、10～33mol%がより好ましい。

【0051】

光学調整層の厚みは、10～100nmであるのが好ましい。光学調整層の厚みが10nm以上であると、主材表面を一樣に被覆することができ、100nm以下であると、光学調整層内で新たな光干渉が発生するのを抑制し、光学調整層として所望の効果を発揮できる。

光学調整層の厚みは、20nm以上であるのがより好ましく、25nm以上がさらに好ましく、30nm以上が特に好ましく、また、100nm以下であるのが好ましく、90 50

nm以下がより好ましく、80nm以下がさらに好ましい。

【0052】

なお、光学調整層が異種材料の複層で構成される場合、光学調整層の「厚み」は、各層の厚みの合計で表される。

【0053】

(その他の層)

本発明の積層膜付き基材には、本発明の効果を損なわない範囲において、その他の層を備えていてもよい。

その他の層としては、オーバーコート層等が挙げられる。

【0054】

(積層膜付き基材の物性)

本発明の積層膜付き基材は、入射角10度でD65光源の光を入射したときの L^* a^* b^* 表色系における反射色の色座標 a^* が2.5以下であるのが好ましい。 L^* a^* b^* 表色系では、色彩と彩度を a^* 及び b^* で表し、 a^* が大きい(+ a^*)と赤方向、 a^* が小さい(- a^*)と緑方向、そして、 b^* が大きい(+ b^*)と黄方向、 b^* が小さい(- b^*)と青方向を示す。すなわち、 a^* 及び b^* がそれぞれ小さくなるほど青みを呈する色になる。赤色、橙色、黄色等の警告色に対し、青色は保護色であるので、車両の窓ガラス等への適用に好適である。

【0055】

a^* 値が2.5以下であると、積層膜付き基材が青みを帯びるようになる。 a^* 値は、積層膜付き基材の発色をより青色に近づけるといふ観点から、2.4以下であるのがより好ましく、2.3以下がさらに好ましく、2.0以下が特に好ましい。また、緑色や青色を呈していても、発色が強すぎると外観上の美観が損なわれるため、 a^* 値は-2.0以上であるのが好ましく、-1.0以上がより好ましい。

【0056】

また、本発明の積層膜付き基材は、入射角10度でD65光源の光を入射したときの L^* a^* b^* 表色系における反射色の色座標 b^* が2.5以下であるのが好ましい。 b^* 値が2.5以下であると、積層膜付き基材が青みを帯びるようになる。 b^* 値は、積層膜付き基材の発色をより青色に近づけるといふ観点から、2.4以下であるのがより好ましく、2.0以下がさらに好ましく、1.2以下が特に好ましく、1.0以下が最も好ましい。また、緑色や青色を呈していても、発色が強すぎると外観上の美観が損なわれるため、 b^* 値は-2.0以上であるのが好ましく、-1.0以上がより好ましい。

【0057】

また、本発明の積層膜付き基材は、入射角10度でD65光源の光を入射したときの L^* a^* b^* 表色系における反射色の色座標 L^* が30.0~40.0であるのが好ましい。 L^* は明度を表し、濃色性が求められる積層膜付き基材では、明度も低いものが好まれる傾向がある。 L^* 値は、39.0以下であるのがより好ましく、38.5以下がさらに好ましく、38.0以下が特に好ましい。また、下限値は、30.0以上であるのが好ましく、32.0以上がより好ましく、34.0以上がさらに好ましい。

【0058】

a^* 値、 b^* 値及び L^* 値は、紫外可視分光高度計や色度計により測定でき、これらの計測器を用いて入射角10度でD65光源の光を照射したときの値を測定する。

【0059】

また、積層膜付き基材は、標準A光源に基づく可視光透過率(T_{va} 、以下「A光源透過率」ともいう。)が30%未満であるのが好ましい。A光源透過率(T_{va})が30%未満であると、十分な熱線吸収性を得ることができる。

A光源透過率(T_{va})は、25%以下であるのが好ましく、20%以下がより好ましく、16%以下がさらに好ましく、また下限値は特に限定されないが、1%以上であるのが好ましく、2%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましい。

【0060】

10

20

30

40

50

A光源透過率 (Tva) は、市販の分光光度計 (例えば、PerkinElmer社製「Lambda 1050」等) を用いて測定できる。

【0061】

また、積層膜付き基材の日射透過率 (Te) は25%以下であるのが好ましい。日射透過率 (Te) が25%以下であると、十分な熱線吸収性を得ることができる。

日射透過率 (Te) は、25%以下であるのが好ましく、20%以下がより好ましく、15%以下がさらに好ましく、また、下限値は特にないが、1%以上であるのが好ましく、2%以上がより好ましく、5%以上がさらに好ましい。

【0062】

日射透過率 (Te) は、市販の分光光度計 (例えば、PerkinElmer社製「Lambda 1050」等) を用いて測定できる。 10

【0063】

また、積層膜付き基材は、赤外線反射層側の表面の放射率 (En) が0.25未満であるのが好ましい。赤外線反射層側表面の放射率 (En) が0.25未満であると、優れた断熱性を得られる。

放射率 (En) は、0.22以下であるのがより好ましく、0.20以下がさらに好ましく、0.15以下が特に好ましい。また、放射率は低いほど断熱性に優れるため放射率の下限は特に限定されないが、0.01以上であるのが好ましく、0.02以上がより好ましく、0.05以上がさらに好ましい。

【0064】

放射率は、物体が熱放射で放出する光のエネルギー (放射輝度) を、同温の黒体が放出する光 (黒体放射) のエネルギーを1としたときの比である。積層膜付き基材の赤外線反射層側の放射率は、JIS R3106 (2019) に記載の方法で、市販の放射率計 (例えば、Devices & Services社製「Emissometer model AE1」) を用いて測定できる。 20

【0065】

また、積層膜付き基材のシート抵抗の値は、30 / (ohm / square) 以下であるのが好ましい。放射率とシート抵抗は相関があり、シート抵抗の値が30 / 以下であると、電気が流れやすいため放射率が低くなり、よって優れた断熱性を得られる。

シート抵抗の値は、30 / 以下であるのが好ましく、25 / 以下がより好ましく、20 / 以下がさらに好ましい。また、シート抵抗の値が低いほど電気が流れやすくなり放射率が低くなるため、シート抵抗の値の下限は特に限定されないが、1 / 以上であるのが好ましく、20 / 以上がより好ましく、3 / 以上がさらに好ましい。 30

【0066】

シート抵抗の値は、ホール効果測定により測定できる。

【0067】

また、積層膜付き基材の移動度は、25 cm² / Vs 以上であるのが好ましい。移動度が高いほど優れた電気伝導性を持ち、結果的に断熱性が向上する。移動度が25 cm² / Vs 以上であると、優れた断熱性を得ることができる。 40

移動度は、27 cm² / Vs 以上であるのがより好ましく、30 cm² / Vs 以上がさらに好ましく、35 cm² / Vs 以上が特に好ましい。また、移動度は高ければ高いほどよいため上限は特に限定されないが、100 cm² / Vs 以下であるのが好ましく、90 cm² / Vs 以下がより好ましく、80 cm² / Vs 以下がさらに好ましい。

【0068】

移動度は、ホール効果測定により測定できる。

【0069】

また、積層膜付き基材のキャリア密度は、1 × 10¹⁹ / cm³ 以上であるのが好ましい。キャリア密度とは、物質中の単位体積あたりの自由電子あるいは正孔の数のことをいう。積層膜付き基材のキャリア密度が1 × 10¹⁹ / cm³ 以上であると、優れた断熱性 50

を得ることができる。

積層膜付き基材のキャリア密度は、 $2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であるのがより好ましく、 $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上がさらに好ましく、 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上が特に好ましい。また、キャリア密度は高ければ高いほどよいため上限は特に限定されないが、 $1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ 以下であるのが好ましく、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下がさらに好ましい。

【0070】

また、積層膜付き基材は、赤外線反射層のキャリア密度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であるのが好ましい。赤外線反射層のキャリア密度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であると、優れた断熱性を得ることができる。

10

赤外線反射層のキャリア密度は、 $2 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上であるのがより好ましく、 $5 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上がさらに好ましく、 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以上が特に好ましい。また、キャリア密度は高ければ高いほどよいため上限は特に限定されないが、 $1 \times 10^{22} / \text{cm}^3$ 以下であるのが好ましく、 $1 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ 以下がより好ましく、 $5 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下がさらに好ましい。

【0071】

積層膜付き基材及び赤外線反射層のキャリア密度は、ホール効果測定により測定できる。

【0072】

また、積層膜付き基材は、ヘイズ(Haze)が10%以下であるのが好ましい。ヘイズ(Haze)が10%以下であると、積層膜付き基材において白濁が視認されるのを抑制し、美観に優れた積層膜付き基材を得られる。

20

ヘイズ(Haze)は9%以下であるのがより好ましく、7%以下がさらに好ましく、5%以下が特に好ましい。また、ヘイズ(Haze)は小さいほど好ましいため、下限は特に限定されない。

【0073】

ヘイズ(Haze)は、市販の測定器(例えば、スガ試験機株式会社製ヘイズメーター「HZ-V3」等)を用いて測定できる。

【0074】

(積層膜付き基材の製造方法)

30

次に、図3を参照して、本発明の積層膜付き基材の製造方法の一例について説明する。

なお、ここでは、一例として、図1に示した積層膜付き基材10を例に、その製造方法について説明する。

【0075】

図3は、積層膜付き基材10の製造方法のフローの一例を概略的に示している。

図3に示したように、本発明の積層膜付き基材の製造方法は、

(a)主材の第1の面に、熱線吸収層を設置するステップ(ステップS1)と、

(b)熱線吸収層の上に、赤外線反射層を設置するステップ(ステップS2)と、

を有する。

【0076】

40

(ステップS1)

まず、主材が準備される。前述のように、主材の種類は特に限られない。例えば、主材がガラス板である場合は、ソーダライムシリケート系の高透過ガラスであってもよい。

【0077】

ステップS1では、主材の第1の面に、熱線吸収層を形成する。

【0078】

熱線吸収層は、化学気相成膜(CVD)法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、およびスプレー法等、各種成膜方法を用いて形成できる。中でも、優れた熱線吸収性を得るためには、SbがSnサイトを置換し、結晶構造の中に取り込まれる必要があり、そのためには高温プロセスである必要があるため、熱CVD法で形成されるのが好ましい

50

。さらに、大気圧CVD法で形成することができると、大掛かりな真空装置が不要となり、さらに生産性を高めることができる。

【0079】

熱線吸収層は、上記したように、例えば、酸化スズ、酸化インジウム、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化スズ(ATO)、フッ素ドープ酸化スズ(FTO)、スズドープ酸化インジウム(ITO)、ガリウムドープ酸化亜鉛(GZO)、アルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)等、各種薄膜材料を用いて構成できる。

本発明においては、熱線吸収層として少なくともアンチモンドープ酸化スズ(ATO)膜を備える。

【0080】

例えば、赤外線反射層をフッ素ドープ酸化スズ(FTO)で構成し、熱線吸収層をアンチモンドープ酸化スズ(ATO)で構成し、各層を熱CVD法によって成膜する場合を説明する。

熱線吸収層は、原料として、無機系または有機系のスズ化合物と、アンチモン化合物との混合物が使用される。

【0081】

スズ化合物としては、モノブチルティントリクロライド($C_4H_9SnCl_3$)および四塩化スズ($SnCl_4$)などが挙げられる。スズ化合物としては、特に有機系のスズ化合物が好ましい。スズ化合物として無機系のスズ化合物を使用した場合、結晶粒の成長速度が速く、表面の凹凸が激しくなりやすい。

【0082】

アンチモン化合物としては、三塩化アンチモン($SbCl_3$)および五塩化アンチモン($SbCl_5$)などが挙げられる。アンチモン化合物としては、特に三塩化アンチモンが好ましい。例えば、三塩化アンチモンは、原料ガス中の水と激しく反応し、気相中で三酸化アンチモン(Sb_2O_3)および五酸化アンチモン(Sb_2O_5)の粒子クラスタを生成する。従って、それらの粒子クラスタを膜に含有させることにより、表面の凹凸の程度を制御できる。

【0083】

熱線吸収層の成膜において、原料ガスは、予め混合してから、搬送されてもよい。あるいは、原料ガスは、被成膜対象である主材の表面上で混合してもよい。原料物質が液体の場合は、バブリング法や気化装置などを用いて、原料物質を気化させてガス状としてもよい。

【0084】

原料ガス中のスズ化合物1molに対する水の量は、5~50molとすることが好ましい。

水の量が5mol未満であると、形成する膜の抵抗値が増大しやすく、結果としてアンチモンによる熱線吸収機能が低下しやすくなる。また、核生成の起点が少なくなり、結果として結晶粒が大きく成長しやすく、表面の凹凸が激しくなりやすい。一方、水の量が50mol超であると、水の量の増加にともない、原料ガス容量が増大し、原料ガスの流速が高まることにより、着膜効率が低下するおそれがある。また、核生成の起点が多くなり、結果として結晶粒が小さく成長しやすく、表面がフラットになりやすい。

【0085】

原料ガスが酸素を含有する場合、原料ガス中のスズ化合物1molに対する酸素の量は、0mol超40mol以下とすることが好ましく、4~40molとすることがより好ましい。酸素の量が少な過ぎると、生成する膜の抵抗値が増大する場合があるので、4mol以上であるのがより好ましい。一方、酸素の量が40mol超であると、原料ガス容量が増大し、原料ガスの流速が高まることにより着膜効率が低下するおそれがある。

【0086】

熱線吸収層を形成する際の主材の温度は、主材がガラス板である場合、500~650であるのが好ましい。

10

20

30

40

50

ガラスの温度が500未満であると、熱線吸収層の形成速度が低下することがある。また、原料ガスの分解により生成した前駆体は、ガラスおよび熱線吸収層の表面で反応する速度よりも、ガラスおよび熱線吸収層の表面を拡散する速度の方が大きくなる。その結果、より多くの前駆体がガラスおよび熱線吸収層の表面の凹凸に流れ込み、表面がフラットになる傾向にある。一方、ガラスの温度が650超であると、ガラスの粘性が低い状態で成膜が実施されるため、ガラスが室温まで降温される過程で、反りが生じるおそれがある。また前記前駆体が、ガラスおよび熱線吸収層の表面を拡散する速度よりも、ガラスおよび熱線吸収層の表面で反応する速度の方が大きくなる。その結果、ガラスおよび熱線吸収層表面の凹凸に前駆体があまり流れ込まなくなり、表面の凹凸が大きくなる傾向にある。

10

【0087】

主材が樹脂の場合は、熱線吸収層を形成する際の主材の温度は、30~400であるのが好ましい。

【0088】

本発明においては、熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が11.5mol%以下となるようにする。熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度は、使用するスズ化合物に対するアンチモン化合物の使用量を調整する、製膜時の温度を変える、スズ化合物に対する水や酸素の比を変える等により調整できる。

【0089】

(ステップS2)

次に、熱線吸収層の上に、赤外線反射層を形成する。

20

【0090】

赤外線反射層も熱線吸収層と同様に、例えば、化学気相成膜(CVD)法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、およびスプレー法等、各種成膜方法を用いて形成できる。中でも、優れた断熱性を得るためには結晶粒径が大きな赤外線反射層を形成し、移動度を高くするのが好ましいため、熱CVD法で形成されるのが好ましい。

【0091】

赤外線反射層は、上記したように、例えば、フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)、アンチモンドーパ酸化スズ(ATO)、スズドーパ酸化インジウム(ITO)、ガリウムドーパ酸化亜鉛(GZO)、アルミニウムドーパ酸化亜鉛(AZO)等、各種薄膜材料を用いて構成できる。

30

【0092】

赤外線反射層が、例えば、フッ素ドーパ酸化スズ(FTO)またはアンチモンドーパ酸化スズ(ATO)で構成される場合、赤外線反射層の表面の凹凸を大きくでき、色調を所定の範囲に調整しやすい。

【0093】

赤外線反射層が、例えば、アルミニウムドーパ酸化亜鉛(AZO)またはガリウムドーパ酸化亜鉛(GZO)で構成される場合、結晶配向が揃いやすく、表面がフラットになりやすい。

【0094】

また、スズドーパ酸化インジウム(ITO)は、赤外線を反射する機能が強く、100nm前後の膜厚帯で使用されることが多い。従って、赤外線反射層がスズドーパ酸化インジウム(ITO)で構成された場合は、反射色の色調を所定の範囲に調整することが難しくなることがあり、結晶粒の成長が不十分になり、表面がフラットになりやすい。また、ITOは希少金属であるInを用いているため、高価になりやすい。また、一般的にITOは熱CVD法よりも低温でスパッタ法で作られるため、耐久性の観点からもFTOのほうが望ましい。

40

【0095】

例えば、赤外線反射層をフッ素ドーパ酸化スズ層(FTO)で構成し、熱CVD法によって成膜する場合、原料として、無機系または有機系のスズ化合物と、フッ素化合物との

50

混合物が使用される。

【0096】

スズ化合物としては、上記したように、モノブチルティントリクロライド ($C_4H_9SnCl_3$) および四塩化スズ ($SnCl_4$) などが挙げられる。スズ化合物としては、特に有機系のスズ化合物が好ましい。スズ化合物として、無機系のスズ化合物を使用した場合、結晶粒の成長速度が速く、表面の凹凸が激しくなりやすい。

【0097】

フッ素化合物としては、フッ化水素およびトリフルオロ酢酸などが挙げられる。

【0098】

赤外線反射層の成膜において、原料ガスは、予め混合してから、搬送されてもよい。あるいは、原料ガスは、被成膜対象（具体的に、熱線吸収層）の表面上で混合してもよい。原料物質が液体の場合は、バブリング法や気化装置などを用いて、原料物質を気化させてガス状としてもよい。

【0099】

原料ガス中のスズ化合物 1 mol に対する水の量は、5 ~ 50 mol とすることが好ましい。

水の量が 5 mol 未満であると、形成する膜の抵抗値が増大しやすく、結果として赤外線反射機能が低下しやすくなる。また、核生成の起点が少なくなり、結果として結晶粒が大きく成長しやすく、表面の凹凸が激しくなりやすい。一方、水の量が 50 mol 超であると、水の量の増加にともない、原料ガス容量が増大し、原料ガスの流速が高まることにより、着膜効率が低下するおそれがある。また、核生成の起点が多くなり、結果として結晶粒が小さく成長しやすく、表面がフラットになりやすい。

【0100】

原料ガスが酸素を含有する場合、原料ガス中のスズ化合物 1 mol に対する酸素の量は、0 mol 超 40 mol 以下とすることが好ましく、4 ~ 40 mol とすることがより好ましい。酸素の量が 4 mol 未満であると、生成する膜の抵抗値が増大する場合がある。一方、酸素の量が 40 mol 超であると、原料ガス容量が増大し、原料ガスの流速が高まることにより着膜効率が低下するおそれがある。

【0101】

赤外線反射層の成膜において、原料ガス中のスズ化合物 1 mol に対するフッ素化合物の量は、0.1 ~ 1.2 mol とすることが好ましい。フッ素化合物の量が 0.1 mol 未満である場合や 1.2 mol 超である場合、形成する膜の抵抗値が増大しやすくなる。

【0102】

赤外線反射層を形成する際の温度は、主材としてガラス板を用いた場合、500 ~ 650 であることが好ましい。

処理温度が 500 未満であると、赤外線反射層の形成速度が低下することがある。また、原料ガスの分解により生成した前駆体は、ガラスおよび赤外線反射層の表面で反応する速度よりも、ガラスおよび赤外線反射層の表面を拡散する速度の方が大きくなる。その結果、より多くの前駆体がガラスおよび赤外線反射層の表面の凹凸に流れ込み、表面がフラットになる傾向にある。一方、処理温度が 650 超であると、ガラスの粘性が低い状態で成膜が実施されるため、ガラスが室温まで降温される過程で、反りが生じるおそれがある。また前記前駆体が、ガラスおよび赤外線反射層の表面を拡散する速度よりも、ガラスおよび赤外線反射層の表面で反応する速度の方が大きくなる。その結果、ガラスおよび赤外線反射層表面の凹凸に前駆体があまり流れ込まなくなり、表面の凹凸が大きくなる傾向にある。

【0103】

主材が樹脂の場合は、赤外線反射層を形成する際の処理温度は、30 ~ 400 であるのが好ましい。

【0104】

なお、ステップ S 1 およびステップ S 2 は、フロート設備でガラスを作製する過程で、

オンライン法によって実施されてもよい。あるいは、オフライン法により、フロート法で製造されたガラス基板を再加熱して、成膜を実施してもよい。

【0105】

(その他のステップ)

本発明において、主材と熱線吸収層の間に光学調整層を設ける場合は、ステップS1の前に主材の第1の面に光学調整層を配置する。

【0106】

光学調整層も熱線吸収層や赤外線反射層と同様に、化学気相成膜(CVD)法、電子ビーム蒸着法、真空蒸着法、スパッタ法、化学メッキ法、湿式塗布法およびスプレー法等、各種成膜方法を用いて形成できる。ステップS1およびステップS2と同様の方法で行うのが好ましい。

【0107】

光学調整層は、上記したように、例えば、SiOC、SiO₂、TiO₂、SnO₂等、各種薄膜材料を用いて構成できる。

また、光学調整層は、1層からなるものであってもよいし、2層以上を積層してもよい。

【0108】

例えば、光学調整層が炭酸化ケイ素(SiOC)層を含む場合、光学調整層は、大気圧CVD法によって成膜されてもよい。この場合、原料としては、例えば、モノシラン(SiH₄)、エチレン及び二酸化炭素を含む混合ガスを用いることができる。このような炭素含有ガスを用いた場合、膜状のケイ素化合物とともに、粒子状のケイ素化合物が形成しやすくなり、ヘイズ率を高めることができる。

原料ガスは、予め混合してから主材の第1の面上に搬送してもよい。あるいは、原料ガスは、主材の第1の面上で混合してもよい。

【0109】

また、例えば、光学調整層が酸化ケイ素(SiO₂)層を含む場合、原料としては、例えば、モノシラン(SiH₄)、テトラエトキシシラン、および酸素などの混合ガスを用いることができる。

【0110】

また、例えば、光学調整層が酸化チタン(TiO₂)層を含む場合、原料としては、例えば、オルトチタン酸テトライソプロピル(TTIP)、四塩化チタン等が挙げられる。中でも、オルトチタン酸テトライソプロピル(TTIP)がより好ましい。

【0111】

光学調整層を形成する際の主材の温度は、500~900 であることが好ましい。主材の温度が500 未満あるいは900 超であると、膜の形成速度が低下しやすくなる。

【0112】

例えば、光学調整層としてSiO_xC_yからなる層(以下、SiO_xC_y層ともいう)をCVD法で成膜する方法について説明する。

CVD法において、例えば温度500~800 に加熱されたガラス基板と気体原料とを反応させ、前記ガラス基板上にSiO_xC_y層を形成することが好ましい。

ガラス基板の温度は、CVD法の反応速度を向上させる観点から500 以上が好ましく、600 以上がより好ましく、700 以上がさらに好ましい。また、ガラス基板の温度は、ガラス軟化の観点から800 以下がより好ましく、760 以下がさらに好ましい。

【0113】

気体原料はケイ素含有物質、酸化剤及び不飽和炭化水素を含むことが好ましい。

【0114】

ケイ素含有物質としては、モノシラン(SiH₄)、ジシラン(Si₂H₆)、ジクロロシラン(SiH₂Cl₂)、三酸化シラン(SiHCl₃)等のシラン類、テトラメチ

ルシラン ($(\text{CH}_3)_4\text{Si}$) 等のアルキル化シラン、四フッ化ケイ素 (SiF_4)、四塩化ケイ素 (SiCl_4) 等が挙げられ、シラン類が好ましく、モノシランがより好ましい。

【0115】

酸化剤としては二酸化炭素 (CO_2)、一酸化炭素 (CO)、酸素 (O_2)、水蒸気 (H_2O) 等の酸素元素を含む化合物が挙げられ、二酸化炭素が好ましい。

【0116】

不飽和炭化水素としてはエチレン系不飽和炭化水素 (オレフィン)、アセチレン系不飽和炭化水素、芳香族化合物等が挙げられ、常温常圧で気体である化合物が好適である。

不飽和炭化水素としては、オレフィンが好ましく、炭素数 2 ~ 4 のオレフィンがより好ましく、エチレンがさらに好ましい。 10

【0117】

気体原料の混合比を調節することで、 SiO_xC_y 層における SiO_xC_y の組成を調節できる。

具体的には、ケイ素含有物質に対する酸化剤の体積比は、8.5 以上が好ましく、12 以上がより好ましく、20 以上がさらに好ましい。また、ケイ素含有物質に対する酸化剤の体積比は、50 以下が好ましい。

【0118】

ケイ素含有物質に対する不飽和炭化水素の体積比は、0.5 以上が好ましく、1.0 以上がより好ましい。また、ケイ素含有物質に対する不飽和炭化水素の体積比は、3.5 以下が好ましく、2.7 以下がより好ましい。 20

【0119】

SiO_xC_y の組成は、上述の酸化剤と不飽和炭化水素とが相互に作用することで変化する。したがって、 SiO_xC_y の組成を好ましい範囲に調整するには、ケイ素含有物質に対する酸化剤の体積比及び不飽和炭化水素の体積比は、両方の組み合わせが重要であり、両方ともを上述の好ましい範囲とすることが好ましい。

【0120】

SiO_xC_y 層の厚さは十分な被覆性の点から 10 nm 以上が好ましく、20 nm 以上がより好ましく、25 nm 以上がさらに好ましい。また、 SiO_xC_y 層による光の吸収を抑制する観点からは、厚さは 90 nm 以下が好ましく、80 nm 以下がより好ましく、70 nm 以下がさらに好ましい。 SiO_xC_y 層の厚さは、原料の種類、原料ガス濃度、ガラスリボン又はガラス基板への原料ガスの吹き付け流速、基板温度、コーティングビーム構造由来の反応ガス滞留時間等により制御できる。 30

【0121】

また、本発明においてオーバーコート層を設ける場合は、ステップ S2 の後に赤外線反射層の表面にオーバーコート層を配置する。

【0122】

オーバーコート層は、例えば、湿式法により形成される。

【0123】

この場合、まず、オーバーコート層用のコーティング溶液が調製される。 40

【0124】

コーティング溶液は、金属酸化物の前駆体、有機溶媒、および水を含む。また、コーティング溶液には、粒子および/または固形物が添加されてもよい。粒子の組成は、金属酸化物の前駆体と同じであっても、異なってもよい。

【0125】

次に、コーティング溶液が積層膜付き基材の赤外線反射層の上に塗布される。

塗布の方法は、特に限られず、スピンコート法などの一般的な手段が使用されてもよい。

【0126】

次に、コーティング溶液が設置された積層膜付き基材が大気中で加熱処理される。 50

加熱処理の温度は、例えば、80～650の範囲である。また、加熱時間は、例えば、5分～360分の範囲である。

【0127】

加熱処理は、熱風循環炉またはIRヒーター炉等、一般的な装置を用いて実施されてもよい。またUV硬化処理、またはマイクロ波処理等により、コーティング溶液から、オーバーコート層が形成されてもよい。

【0128】

これにより、赤外線反射層の上に、オーバーコート層を形成することができる。

【0129】

なお、上記加熱処理は、必ずしもこの段階で実施する必要はない。すなわち、別の段階で実施される加熱工程を利用して、コーティング溶液を加熱してもよい。

【0130】

このような工程により、本発明の積層膜付き基材を製造することができる。

【0131】

本発明の積層膜付き基材の製造方法には、さらに、主材を風冷強化あるいは化学強化する工程（強化工程）が含まれてもよい。この強化工程は、例えば、ステップS1の前や、積層膜付き基材を製造した後等、いかなる順番で実施されてもよい。

強化工程を実施することにより、主材がガラス板である場合は、ガラス板、さらには得られる積層膜付き基材の強度を高めることができる。

【0132】

また、主材に積層膜を配置した後などに、得られた積層膜付き基材に対して曲げ加工を実施してもよい。あるいは、ガラス板を主材とした積層膜付き基材から合わせガラスを製造する場合、ガラス板側の表面別のガラス基板を貼り合わせる工程が実施されてもよい。

【0133】

この他にも各種変更が可能であることは、当業者には明らかである。

【0134】

本発明の積層膜付き基材は、例えば、車両の窓ガラス（フロントガラス、リアガラス、サイドガラス、ルーフガラス等）、建築物の窓ガラス等に使用でき、特に車両のルーフガラスに好適である。

【実施例】

【0135】

以下、本発明を実施例により詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下で作製した例について、例1～9、21～28は実施例であり、例10～20は比較例である。

【0136】

< 試験例1 >

試験例1では、例1～15の積層膜付き基材を作製した。試験例1で行った測定は以下のとおりである。

【0137】

（各層の厚みの測定）

積層膜付き基材を厚み方向に切断し、断面を走査型電子顕微鏡（SEM、株式会社日立製作所製「SU70」）により観察した。

熱線吸収層や赤外線反射層の界面がSEM観察により確認できる場合は、SEM画像から直接各層の膜厚を調べた。界面に凹凸を有する場合は、最も低い谷と最も高い山の各水平ラインの中間ラインを目安としながら各層の膜厚を導出した。観察倍率は、低すぎると膜厚計測の精度が不十分になってしまう一方、高すぎると局所的な凹凸を見てしまい、各層の膜厚を正しく導出出来ない恐れがある為、適した範囲が存在する。よって、観察条件の目安として、電子銃1.5kV、ワーキングディスタンス2.4mm、倍率5万倍を採用した。

熱線吸収層と赤外線反射層の界面がSEM観察により確認できない場合は、SEM画像

10

20

30

40

50

から熱線吸収層及び赤外線反射層の膜厚の和を調べた後、X線光電子分光法(XPS)による深さ方向の分析を用い、熱線吸収層及び赤外線反射層の膜厚の比を調べた。深さ方向分析は、真空度 10^{-6} PaのXPSチャンバー内でArスパッタを用いて膜をエッチングしながらXPS測定を行った。X線の照射面積は $100\mu\text{m}$ 、X線の照射角度は 45deg .に固定した。本例における熱線吸収層は、ATO(アンチモンドープ酸化スズ)膜であるので、XPSによる深さ方向分析により得られるSbのモル比がエッチング時間に対して増加し始める点(時間)と増加し終わり傾きがおおよそゼロになる点(時間)の中間点を熱線吸収層と赤外線反射層の界面と据えた。また、本例における光学調整層は、SiOC膜であるので、SnとSiのモル比が同じ値を示すクロスポイントを熱線吸収層と光学調整層の界面と据えた。この方法によれば、予め単層膜品で測定しておいた熱線吸収層と赤外線反射層のエッチングレートを参考にしながら、各層の膜厚を再現性高く導出可能である。各原子のモル比導出においては、ULVAC社製ソフトウェアPHIMULTIPACを用いて、X線ピーク強度から組成を計算した。XPS分析条件として、 $O1s$ 、 $Si2p$ 、 $Sn3d5$ 、 $Sb3d3$ 軌道の電子情報を参照したが、 $O1s$ は $Sb3d5$ のピーク出現位置と重なっている為、各原子のモル比の導出においては、原理に則り $Sb3d3$ ピーク強度の1.5倍を $O1s$ のピーク強度より差し引くことで校正を行った。

10

XPSは、ULVAC-PHI社製「PHI 5000 Versa Probe」を用いた。

【0138】

20

(アンチモン(Sb)濃度の測定)

アンチモン濃度は、X線光電子分光測定(XPS)による深さ方向の分析を行い、SbとSnの強度比から調べた。XPSは、ULVAC-PHI社製「PHI 5000 Versa Probe」を用いた。XPSの分析方法は、各層厚みを評価する際と同様である。

【0139】

(L^* 、 a^* 、 b^* の測定)

分光測色計(コニカミノルタ株式会社製「CM-2500d」)を用いて、入射角 10 度でD65光源の光を入射したときの積層膜付き基材の色度測定を実施した。

【0140】

30

(シート抵抗値の測定)

積層膜付き基材を 1cm 角に切断し、Hall測定器(Nanometrics製「HL 5500 PC」)によりシート抵抗値を測定した。

【0141】

(透過率の測定)

PerkinElmer社製「Lambda 1050」を用いて測定した透過スペクトルから、積層膜付き基材の標準A光源に基づく可視光透過率(Tva)及び日射透過率(Te)を計算した。TeはJIS R3106(2019)の定義に基づき計算した。Tvaは標準A光源の定義に基づき計算した。

【0142】

40

(放射率の測定)

積層膜付き基材の赤外線反射層側の放射率を、JIS R3106(2019)に記載の方法で、Devices & Services社製「Emissometer model AE1」を用いて測定した。

【0143】

(ヘイズ(Haze)の測定)

積層膜付き基材のヘイズ(Haze)は、スガ試験機株式会社製ヘイズメーター「HZ-V3」を用いて測定した。

【0144】

(移動度の測定)

50

積層膜付き基材を1 cm角に切断し、Hall測定器(Nanometrics製「HL 5500 PC」)により、積層膜付き基板において電気が流れる層(熱線吸収層及び赤外線反射層)の移動度を測定(Vander Pauw法)した。

【0145】

(キャリア密度の測定)

積層膜付き基材を1 cm角に切断し、Hall測定器(Nanometrics製「HL 5500 PC」)により、積層膜付き基板において電気が流れる層(熱線吸収層及び赤外線反射層)のシートキャリア密度($1/cm^2$)を測定(Vander Pauw法)し、熱線吸収層及び赤外線反射層の膜厚和で除することで、積層膜付き基板において電気が流れる部分(熱線吸収層及び赤外線反射層)のキャリア密度($1/cm^3$)を導出した。

10

【0146】

(例1)

以下の方法により、積層膜付き基材を作製した。

まず、厚みが2.1 mmのガラス基板(ソーダライムシリケートガラス:AGC株式会社製)を準備した。

次に、このガラス基板の上に、光学調整層として、SiOC層を熱CVD法により成膜した。原料ガスとして、モノシラン、エチレン、二酸化炭素を使用し、キャリアガスとして窒素を使用した。SiOC層の目標厚みは、70 nmとした。

【0147】

20

次に、SiOC層の上に熱線吸収層を形成した。熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ($SnO_2:Sb,ATO$)とし、熱CVD法により成膜した。原料ガスとして、モノブチルティントリクロライド($C_4H_9SnCl_3,MBTC$)、三塩化アンチモン($SbCl_3$)、水、空気、塩化水素を使用し、キャリアガスとして窒素を使用した。熱線吸収層の目標厚みは、520 nmとした。

【0148】

次に、熱線吸収層の上に、赤外線反射層を形成した。赤外線反射層は、フッ素ドーパされた酸化スズ層($SnO_2:F,FTO$)とし、熱CVD法により成膜した。原料ガスとして、モノブチルティントリクロライド($C_4H_9SnCl_3,MBTC$)、水、空気、トリフルオロ酢酸(FTO)、硝酸を使用し、キャリアガスとして窒素を使用した。赤外線反射層の目標厚みは、200 nmとした。

30

これにより、積層膜付き基材が得られた。

【0149】

(例2~15)

例1と同様の方法により、表1に記載の層構成を有する積層膜付き基材を作製した。なお、アンチモン濃度はモノブチルティントリクロライド(MBTC)の比率を調整することにより調整した。

【0150】

各例の積層膜付き基材の測定結果を表1に示す。

【0151】

40

【表 1】

例	Glass (mm)	SiOC (nm)	ATO (nm)	FTO (nm)	Sb濃度 (mol%)	反射色			シート抵抗 (Ω/\square)	A光源透過率 Tva (%)	日射透過率 Te (%)	放射率En	Haze (%)	移動度 (cm^2/Vs)	キャリア密度 (cm^{-3})
						L*	a*	b*							
例1	2.1	70	514	206	8.9	31.7	-3.5	-6.0	14.8	14.9	14.1	0.11	3.3	40.3	1.60×10^{20}
例2	2.1	70	504	244	9.0	33.9	-5.0	-1.5	13.5	14.1	13.5	0.10	3.2	39.5	1.73×10^{20}
例3	2.1	70	521	244	9.1	34.3	-2.8	-0.2	13.4	14.3	13.7	0.10	3.5	39.2	1.73×10^{20}
例4	2.1	70	514	246	8.5	33.9	-2.7	-0.8	12.9	16.2	14.7	0.10	3.7	38.9	1.79×10^{20}
例5	2.1	70	498	249	7.9	34.3	-2.7	-0.9	12.5	18.3	15.9	0.10	3.7	37.4	1.91×10^{20}
例6	2.1	70	509	258	8.9	34.6	-1.8	-0.1	12.9	15.3	14.5	0.11	3.0	38.9	1.80×10^{20}
例7	2.1	70	556	259	8.6	34.4	-1.5	-0.2	18.3	13.7	12.5	0.15	4.4	26.2	1.70×10^{20}
例8	2.1	70	346	275	11.2	38.6	0.5	1.0	23.2	20.3	22.4	0.19	1.3	29.7	1.62×10^{20}
例9	2.1	70	539	281	8.0	33.9	0.7	-0.8	12.0	16.6	14.6	0.09	4.4	35.1	1.91×10^{20}
例10	2.1	70	511	156	9.1	33.5	4.8	0.4	17.6	14.1	13.8	0.13	3.3	40.6	1.45×10^{20}
例11	2.1	70	506	188	9.0	31.8	2.7	-4.9	16.3	14.7	14.0	0.12	3.3	40.3	1.56×10^{20}
例12	2.1	70	386	193	13.6	33.0	2.6	-12.8	28.6	9.0	16.1	0.23	0.9	32.9	1.35×10^{20}
例13	2.1	70	469	286	11.6	37.7	5.5	0.9	21.8	10.0	12.9	0.18	2.4	30.7	1.38×10^{20}
例14	2.1	70	491	294	13.0	37.5	12.0	-4.7	24.2	5.0	10.2	0.19	1.9	30.2	1.17×10^{20}
例15	2.1	70	471	307	12.6	35.4	9.7	-6.6	14.8	6.1	10.8	0.13	1.8	37.2	1.57×10^{20}

表1

10

20

30

40

【0152】

表1の結果より、例1～例9はいずれも、 a^* 、 b^* の値が2.5以下であり、色調が青味を呈することがわかった。そしていずれの例も放射率が0.25未満であって、優れた断熱性と遮熱性を備えていることがわかった。

【0153】

<試験例2>

試験例2では、異なる膜厚のFTO膜を備えた例16～28の積層膜付き基材について、反射色の色座標を光学シミュレーションを用いて評価した。なお、評価は正確なシミュレーションが可能な反射色の色座標 L^* 値及び a^* 値について行った。

50

光学シミュレーションは、実験的に導出したATO膜とFTO膜の光学定数（屈折率と消衰係数）から、フレネルの公式を用いて反射スペクトルを計算した。得られた反射スペクトルから、JIS（JIS Z 8781-4：2013）の定義に基づいて、 a^* 値を計算した。ATO膜とFTO膜の光学定数は、ATO膜とFTO膜をガラス基板上に成膜し、分光エリプソメータ「J.A. Woollam社製「M-2000 DI」（装置名）を用いて分光エリプソメトリーを測定し、解析ソフト「J.A. Woollam社製VASE 32を用いて導出した。

【0154】

結果を表2に示す。

【0155】

【表2】

表2

	Glass (mm)	SiOC (nm)	ATO (nm)	FTO (nm)	Sb濃度 (mol%)	反射色	
						L	a
例16	2.1	70	345.7	150.6	11.2	36.5	3.2
例17	2.1	70	345.7	160.6	11.2	35.3	5.7
例18	2.1	70	345.7	170.6	11.2	34.1	7.1
例19	2.1	70	345.7	180.6	11.2	33.3	7.0
例20	2.1	70	345.7	190.6	11.2	33.0	5.1
例21	2.1	70	345.7	200.6	11.2	33.3	1.7
例22	2.1	70	345.7	210.6	11.2	34.0	-2.3
例23	2.1	70	345.7	220.6	11.2	35.0	-5.7
例24	2.1	70	345.7	230.6	11.2	36.0	-7.8
例25	2.1	70	345.7	240.6	11.2	36.8	-8.1
例26	2.1	70	345.7	250.6	11.2	37.3	-6.8
例27	2.1	70	345.7	260.6	11.2	37.5	-4.0
例28	2.1	70	345.7	275.2	11.2	37.2	1.1

【0156】

表2の結果より、FTO膜の膜厚が200nm以上で a^* 値は2.5以下となり、色調が青味を呈することが見込まれる。

【符号の説明】

【0157】

- 1 主材
- 1 a 第1の面
- 1 b 第2の面
- 2 積層膜
- 3 熱線吸収層
- 5 赤外線反射層
- 7 光学調整層
- 10、20 積層膜付き基材

10

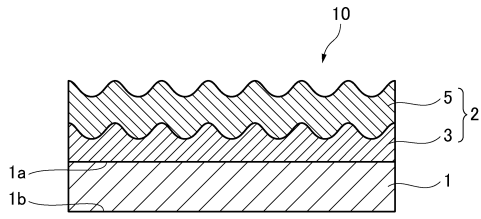
20

30

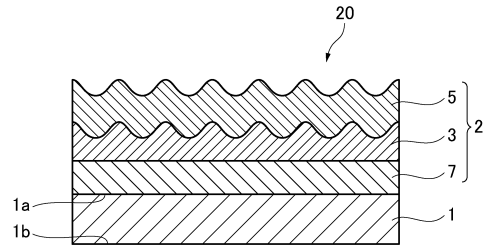
40

50

【 図 面 】
【 図 1 】

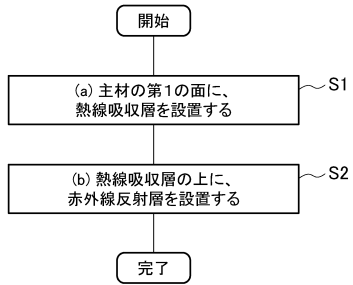


【 図 2 】



10

【 図 3 】



20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和4年7月22日(2022.7.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

主材と前記主材上に配置される積層膜とを備えた積層膜付き基材であって、
前記主材は相互に対向する第1の面及び第2の面を有し、前記主材の前記第1の面に前記積層膜が設置され、

前記積層膜は、前記主材に近い側から、熱線吸収層と赤外線反射層を有し、

前記熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、前記熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が $11.5 \text{ mol} \%$ 以下であり、前記熱線吸収層の膜厚が 300 nm 以上であり、

前記赤外線反射層の厚みが 200 nm 以上であり、

前記積層膜付き基材の標準A光源に基づく可視光透過率が 25% 以下である積層膜付き基材。

【請求項2】

前記赤外線反射層が、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム、ガリウムドープ酸化亜鉛及びアルミニウムドープ酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つのドープ型金属酸化物の膜を備える、請求項1に記載の積層膜付き基材。

【請求項3】

前記赤外線反射層がフッ素ドープ酸化スズ膜を備え、前記赤外線反射層に含まれるフッ素濃度が $0.01 \sim 10 \text{ mol} \%$ である、請求項1又は2に記載の積層膜付き基材。

【請求項4】

前記赤外線反射層側表面の放射率が 0.25 未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項5】

入射角 10 度でD65光源の光を入射したときの $L^* a^* b^*$ 表色系における反射色の色座標 a^* が 2.5 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項6】

入射角 10 度でD65光源の光を入射したときの $L^* a^* b^*$ 表色系における反射色の色座標 b^* が 2.5 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項7】

前記積層膜付き基材の移動度が $25 \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ 以上である、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項8】

前記積層膜付き基材のキャリア密度が $1 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ 以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項9】

前記主材がガラスである、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項10】

前記積層膜がさらに光学調整層を有し、前記光学調整層は、前記主材と前記熱線吸収層との間に配置される、請求項1～9のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項11】

前記光学調整層が、 SiOC 膜、 $\text{SiOC} / \text{SiO}_2$ 積層膜、 $\text{TiO}_2 / \text{SiO}_2$ 積層膜及び $\text{SnO}_2 / \text{SiO}_2$ 積層膜からなる群から選択される少なくとも1つの膜を備える

10

20

30

40

50

、請求項 1 0 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 1 2】

前記光学調整層が S i O C 膜を備える、請求項 1 1 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 1 3】

請求項 1 ~ 1 2 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材の製造方法であって、

前記熱線吸収層及び前記赤外線反射層を熱 C V D 法により形成する、積層膜付き基材の製造方法。

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和4年10月21日(2022.10.21)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

主材と前記主材上に配置される積層膜とを備えた積層膜付き基材であって、
前記主材は相互に対向する第1の面及び第2の面を有し、前記主材の前記第1の面に前記積層膜が設置され、

前記積層膜は、前記主材に近い側から、熱線吸収層と赤外線反射層を有し、

前記熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、前記熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が11.5mol%以下であり、前記熱線吸収層の膜厚が345.7nm以上であり、

前記赤外線反射層の厚みが200nm以上であり、

前記積層膜付き基材の標準A光源に基づく可視光透過率が25%以下である積層膜付き基材。

【請求項2】

前記赤外線反射層が、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム、ガリウムドープ酸化亜鉛及びアルミニウムドープ酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つのドープ型金属酸化物の膜を備える、請求項1に記載の積層膜付き基材。

【請求項3】

前記赤外線反射層がフッ素ドープ酸化スズ膜を備え、前記赤外線反射層に含まれるフッ素濃度が0.01~10mol%である、請求項1又は2に記載の積層膜付き基材。

【請求項4】

前記赤外線反射層側表面の放射率が0.25未満である、請求項1~3のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項5】

前記赤外線反射層側表面の放射率が0.15未満である、請求項1~3のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項6】

入射角10度でD65光源の光を入射したときのL*a*b*表色系における反射色の色座標a*が2.5以下である、請求項1~5のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項7】

入射角10度でD65光源の光を入射したときのL*a*b*表色系における反射色の色座標b*が2.5以下である、請求項1~6のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項8】

前記積層膜付き基材の移動度が25cm²/Vs以上である、請求項1~7のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項9】

前記積層膜付き基材のキャリア密度が1×10¹⁹/cm³以上である、請求項1~8のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項10】

前記主材がガラスである、請求項1~9のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項11】

前記主材が透明である、請求項1~10のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項12】

10

20

30

40

50

前記積層膜がさらに光学調整層を有し、前記光学調整層は、前記主材と前記熱線吸収層との間に配置される、請求項 1 ~ 1.1 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 1.3】

前記光学調整層が、SiOC 膜、SiOC/SiO₂ 積層膜、TiO₂/SiO₂ 積層膜及びSnO₂/SiO₂ 積層膜からなる群から選択される少なくとも 1 つの膜を備える、請求項 1.2 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 1.4】

前記光学調整層が SiOC 膜を備える、請求項 1.3 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 1.5】

請求項 1 ~ 1.4 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材の製造方法であって、前記熱線吸収層及び前記赤外線反射層を熱 CVD 法により形成する、積層膜付き基材の製造方法。

10

20

30

40

50

【手続補正書】

【提出日】令和5年2月15日(2023.2.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

主材と前記主材上に配置される積層膜とを備えた積層膜付き基材であって、
前記主材は相互に対向する第1の面及び第2の面を有し、前記主材の前記第1の面に前記積層膜が設置され、

前記積層膜は、前記主材に近い側から、熱線吸収層と赤外線反射層を有し、

前記熱線吸収層はアンチモンドープ酸化スズ膜を備え、前記熱線吸収層に含まれるアンチモン濃度が $9.1\text{mol}\%$ 以下であり、前記熱線吸収層の膜厚が 498nm 以上であり

、前記赤外線反射層の厚みが 200nm 以上であり、

前記積層膜付き基材の標準A光源に基づく可視光透過率が 25% 以下である積層膜付き基材。

【請求項2】

前記赤外線反射層が、フッ素ドープ酸化スズ、アンチモンドープ酸化スズ、スズドープ酸化インジウム、ガリウムドープ酸化亜鉛及びアルミニウムドープ酸化亜鉛からなる群から選択される少なくとも1つのドープ型金属酸化物の膜を備える、請求項1に記載の積層膜付き基材。

【請求項3】

前記赤外線反射層がフッ素ドープ酸化スズ膜を備え、前記赤外線反射層に含まれるフッ素濃度が $0.01\sim 10\text{mol}\%$ である、請求項1又は2に記載の積層膜付き基材。

【請求項4】

前記赤外線反射層側表面の放射率が 0.25 未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項5】

前記赤外線反射層側表面の放射率が 0.15 未満である、請求項1～3のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項6】

入射角 10 度でD65光源の光を入射したときの $L^*a^*b^*$ 表色系における反射色の色座標 a^* が 2.5 以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項7】

入射角 10 度でD65光源の光を入射したときの $L^*a^*b^*$ 表色系における反射色の色座標 b^* が 2.5 以下である、請求項1～6のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項8】

前記積層膜付き基材の移動度が $25\text{cm}^2/\text{Vs}$ 以上である、請求項1～7のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項9】

前記積層膜付き基材のキャリア密度が $1\times 10^{19}/\text{cm}^3$ 以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項10】

前記主材がガラスである、請求項1～9のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項11】

前記主材が透明である、請求項1～10のいずれか1項に記載の積層膜付き基材。

【請求項12】

10

20

30

40

50

前記積層膜がさらに光学調整層を有し、前記光学調整層は、前記主材と前記熱線吸収層との間に配置される、請求項 1 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材。

【請求項 13】

前記光学調整層が、SiOC 膜、SiOC/SiO₂ 積層膜、TiO₂/SiO₂ 積層膜及びSnO₂/SiO₂ 積層膜からなる群から選択される少なくとも 1 つの膜を備える、請求項 12 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 14】

前記光学調整層が SiOC 膜を備える、請求項 13 に記載の積層膜付き基材。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の積層膜付き基材の製造方法であって、
前記熱線吸収層及び前記赤外線反射層を熱 CVD 法により形成する、積層膜付き基材の製造方法。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

テーマコード (参考)

G 0 2 B 5/22 (2006.01)

G 0 2 B 5/22

G 0 2 B 5/26 (2006.01)

G 0 2 B 5/26

F ターム (参考)

AA25C AA28B AA28C AA28D AG00A BA03 BA04 BA05 BA07 BA10A

BA10C GB07 JD10B JD10C JJ05B JL10C JN01 JN02 JN06C YY00B YY00C

4G059 AA01 AC06 AC07 EA02 EA03 EA04 EA05 EA11 EB01 GA02

GA04 GA12