(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年12月8日(08.12.2022)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2022/255201 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 17/34 (2006.01)　*B32B 17/06* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01)　*C03C 27/12* (2006.01)
B32B 7/027 (2019.01)　*G02B 5/22* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)　*G02B 5/26* (2006.01)
B32B 9/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号：　PCT/JP2022/021454

(22) 国際出願日：　2022年5月25日(25.05.2022)

(25) 国際出願の言語：　日本語

(26) 国際公開の言語：　日本語

(30) 優先権データ：
特願 2021-091745　2021年5月31日(31.05.2021)　JP
特願 2021-214754　2021年12月28日(28.12.2021)　JP
特願 2021-214755　2021年12月28日(28.12.2021)　JP

(71) 出願人：ＡＧＣ株式会社(**AGC INC.**) [JP/JP]；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

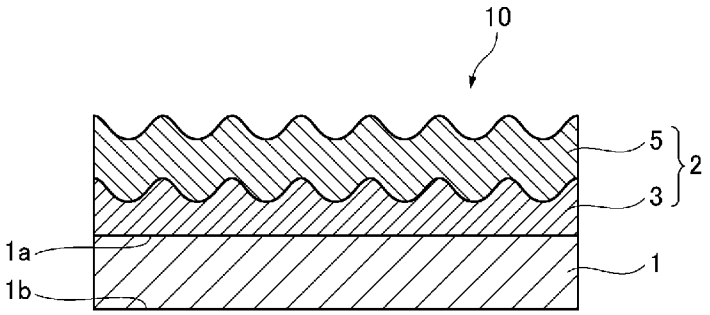
(72) 発明者：立川　卓(**TACHIKAWA Takashi**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 関 淳志(**SEKI Atsushi**)；〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人：特許業務法人栄光特許事務所(**EIKOH PATENT FIRM, P.C.**)；〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号 虎ノ門イーストビルディング１０階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能)：AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL,

(54) **Title:** SUBSTRATE WITH LAMINATED FILM

(54) 発明の名称：積層膜付き基材



(57) **Abstract:** The present invention provides a substrate with a laminated film, said substrate having heat insulation properties and heat shielding properties, and having an external color tone suitable for vehicle applications. This substrate with a laminated film comprises a primary material and a laminated film disposed on the primary material. The primary material has a first surface and a second surface facing each other. The laminated film is disposed on the first surface of the primary material, and, from the side near the primary material, the laminated film has a heat-absorbing layer and an infrared-reflecting layer. The heat-absorbing layer is provided with an antimony-doped tin oxide film, and the antimony concentration included in the heat-absorbing layer is not more than 11.5 mol%, and the thickness of the infrared-reflecting layer is at least 200 nm.

WO 2022/255201 A1

[続葉有]

CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：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。本発明の積層膜付き基材は、主材と前記主材上に配置される積層膜とを備え、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。

明　細　書

発明の名称 ： 積層膜付き基材

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１３以上の選択性となる公称厚さ３ｍｍ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：日本国特開２００１－１９９７４４号公報

特許文献2：日本国特表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。そして、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、下記構成からなる。

（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。

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られる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]図１は、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]図２は、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]図３は、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。

尚、本明細書において、「質量」は「重量」と同義である。

[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。

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、ボレートガラス、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。

[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。

[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０．５～５ｍ^{2}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、ガラス板の厚みは４～８ｍｍ、ガラス板の主面の面積は０．５～１０ｍ^{2}であるのが好ましい。

[0021]（熱線吸収層）

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）をドープしたドープ型金属酸化物であってもよい。熱線吸収層をドープ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] ドープ型金属酸化物にドープ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プ型金属酸化物を用いる場合、ドープ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、ドープ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、SnO_2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られる。

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プ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SnO_2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られる。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。

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が得られる。

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。

[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）をドープしたドープ型金属酸化物が挙げられる。

ドープ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] 具体的なドープ型金属酸化物としては、例えば、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ、SnO_2にＦを添加した金属酸化物）、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ、SnO_2にＳｂを添加した金属酸化物）、スズドープ酸化インジウム（ＩＴＯ、In_2O_3にＳｎを添加した金属酸化物）、ガリウムドープ酸化亜鉛（ＧＺＯ、ＺｎＯにＧａを添加した金属酸化物）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ、ＺｎＯにＡｌを添加した金属酸化物）、タンタルドープ酸化スズ（SnO_2にＴａを添加した金属酸化物）、ニオブドープ酸化スズ（SnO_2にＮｂを添加した金属酸化物）、タンタルドープ酸化チタン（ＴｉにＴａを添加した金属酸化物）、ニオブドープ酸化チタン（ＴｉにＮｂを添加した金属酸化物）、アルミニウムドープ酸化スズ（SnO_2にＡｌを添加した金属酸化物）、フッ素ドープ酸化チタン（ＴｉにＦを添加した金属酸化物）、窒素ドープ酸化チタン（ＴｉにＮを添加した金属酸化物）等が挙げられる。

[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プしたドープ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。

具体的に、赤外線反射層が、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ）、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）及びアルミニウムドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ）からなる群から選択される少なくとも１つのドープ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、フッ素ドープ酸化スズ（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] 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] 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。

[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] 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。

[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プ型酸化スズ膜であるのが好ましい。

[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。

[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。

[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（SiO_2）、酸化チタン（TiO_2）、酸化スズ（SnO_2）、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。

[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SiO_2膜の順に積層されるＳｉＯＣ／SiO_2積層膜、主材側からTiO_2膜及びSiO_2膜の順に積層されるTiO_2／SiO_2積層膜、主材側からSnO_2膜及びSiO_2膜の順に積層されるSnO_2／SiO_2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／SiO_2積層膜、TiO_2／SiO_2積層膜及びSnO_2／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。

[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、主材表面を一様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、９０ｎｍ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う観点から、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－２０以上であるのが好ましく、－１０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う観点から、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－２０以上であるのが好ましく、－１０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光源に基づく透過率（Ｔｖａ、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（Ｔｖａ）が３０％未満であると、十分な熱線吸収性が得られる。

Ａ光源透過率（Ｔｖａ）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] 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、十分な熱線吸収性が得られる。

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。

[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。

[0065] また、積層膜付き基材のシート抵抗の値は、３０Ω／□（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３０Ω／□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、３０Ω／□以下であるのが好ましく、２５Ω／□以下がより好ましく、２０Ω／□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、１Ω／□以上であるのが好ましく、２Ω／□以上がより好ましく、３Ω／□以上がさらに好ましい。

[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、２５ｃｍ^2／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２５ｃｍ^2／Ｖｓ以上であると、優れた断熱性が得られる。

移動度は、２７ｃｍ^2／Ｖｓ以上であるのがより好ましく、３０ｃｍ^2／Ｖｓ以上がさらに好ましく、３５ｃｍ^2／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、１００ｃｍ^2／Ｖｓ以下であるのが好ましく、９０ｃｍ^2／Ｖｓ以下がより好ましく、８０ｃｍ^2／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、１×１０^{19}／ｃｍ^{3}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１×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上であると、優れた断熱性が得られる。

積層膜付き基材のキャリア密度は、２×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上であるのがより好ましく、５×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上がさらに好ましく、１×１０^{20}／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、１×１０^{22}／ｃｍ^{3}以下であるのが好ましく、１×１０^{21}／ｃｍ^{3}以下がより好ましく、５×１０^{20}／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１×１０^{19}／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１×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上であると、優れた断熱性が得られる。

赤外線反射層のキャリア密度は、２×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上であるのがより好ましく、５×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上がさらに好ましく、１×１０^{20}／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、１×１０^{22}／ｃｍ^{3}以下であるのが好ましく、１×１０^{21}／ｃｍ^{3}以下がより好ましく、５×１０^{20}／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。

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ーズメーター「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）

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] （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、電子ビーム蒸層法、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。さらに、大気圧ＣＶＤ法で形成できると、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。

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。

[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、３０～４

００℃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。

[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、電子ビーム蒸層法、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、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ）、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。

[0092] 赤外線反射層が、例えば、フッ素ドープ酸化スズ（ＦＴＯ）またはアンチモンドープ酸化スズ（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、アルミニウムドープ酸化亜鉛（ＡＺＯ）またはガリウムドープ酸化亜鉛（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、スズドープ酸化インジウム（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プ酸化インジウム（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。

[0095] 例えば、赤外線反射層をフッ素ドープ酸化スズ層（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。

[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、４～４０

ｍｏｌとすることがより好ましい。酸素の量が４ｍｏｌ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。

[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１ｍｏｌに対するフッ素化合物の量は、０．１～１．２ｍｏｌとすることが好ましい。フッ素化合物の量が０．１ｍｏｌ未満である場合や１．２ｍｏｌ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Ｓ１およびステップＳ２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、電子ビーム蒸層法、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、SiO_2、TiO_2、SnO_2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、光学調整層が炭化酸化ケイ素（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（SiH_4）、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（SiO_2）層を含む場合、原料としては、例えば、モノシラン（SiH_4）、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（TiO_2）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板と気体原料とを反応させ、前記ガラス板上にSiO_xC_y層を形成することが好ましい。

ガラス板の温度は、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（SiH_4）、ジシラン（Si_2H_6）、ジクロロシラン（SiH_2Cl_2）、三酸化シラン（$SiHCl_3$）等のシラン類、テトラメチルシラン（$(CH_3)_4Si$）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。

[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。

[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１０ｎｍ以上が好ましく、２０ｎｍ以上がより好ましく、２５ｎｍ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９０ｎｍ以下が好ましく、８０ｎｍ以下がより好ましく、７０ｎｍ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。

[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。

[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、異なっていてもよい。

[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。

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、さらには得らえ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、ガラス板側の表面に別のガラス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。

[0135] 以上のとおり、本明細書には次の構成が開示されている。

＜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。

＜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、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、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。

＜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２５ｃｍ^2／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。

＜１０＞前記積層膜付き基材のキャリア密度が１×１０^{19}／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。

＜１４＞前記光学調整層が、ＳｉＯＣ膜、ＳｉＯＣ／SiO_2積層膜、TiO_2／SiO_2積層膜及びSnO_2／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、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。

実施例

[0136] 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。

[0137] ＜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。

[0138] （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「ＳＵ　７０」）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１００μｍφ、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　ＰＨＩ　ＭＵＬＴＩＰＡＣ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及び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なった。

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

[0139] （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。

[0140]（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。

[0141]（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。

[0142]（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光源に基づく透過率（Ｔｖａ、Ａ光源透過率）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。

[0143]（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。

[0144]（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ーズメーター「ＨＺ－Ｖ３」を用いて測定した。

[0145]（移動度の測定）

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、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（Ｖａｎ　ｄｅｒ　Ｐａｕｗ法）した。

[0146] （キャリア密度の測定）

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、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（Ｖａｎ　ｄｅｒ　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。

[0147] （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２．１ｍｍ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、７０ｎｍとした。

[0148] 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、５２０ｍとした。

[0149] 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、フッ素ドープされた酸化スズ層（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、２００ｎｍとした。

これにより、積層膜付き基材が得られた。

[0150] （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。

[0151] 各例の積層膜付き基材の測定結果を表１に示す。

[0152]

[表1]

表1

	Glass (mm)	SiOC (nm)	ATO (nm)	FTO (nm)	Sb濃度 (mol%)	反射色			シート抵抗 (Ω／□)	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}

[0153] 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。

[0154] ＜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。

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ー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ＷＶＡＳＥ　３２を用いて導出した。

[0155] 結果を表２に示す。

[0156]

[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

[0157] 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。

[0158] 本発明を詳細にまた特定の実施形態を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は、２０２１年５月３１日出願の日本特許出願（特願２０２１－０９１７４５）並びに２０２１年１２月２８日出願の日本特許出願（特願２０２１－２１４７５４及び特願２０２１－２１４７５５）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0159] １ 主材

１ａ 第１の面

１ｂ 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

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、前記赤外線反射層の厚みが２００ｎｍ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０．０１～１０ｍｏｌ％である、請求項１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３００ｎｍ以上である、請求項１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光源に基づく透過率が３０％未満である、請求項１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ａ＊が２．５以下である、請求項１に記載の積層膜付き基材。

[請求項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、請求項１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２５ｃｍ^{2}／Ｖｓ以上である、請求項１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１×１０^{19}／ｃｍ^{3}以上である、請求項１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。

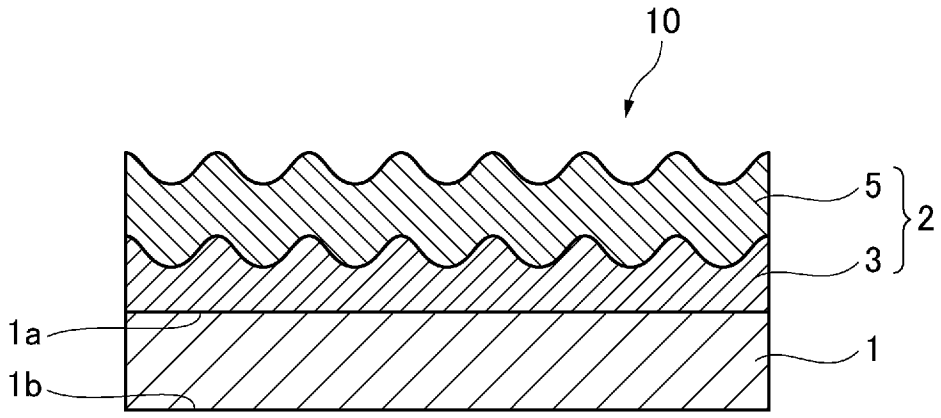
[請求項12] 前記熱線吸収層及び前記赤外線反射層が熱ＣＶＤ法により形成されている、請求項１に記載の積層膜付き基材。

[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。

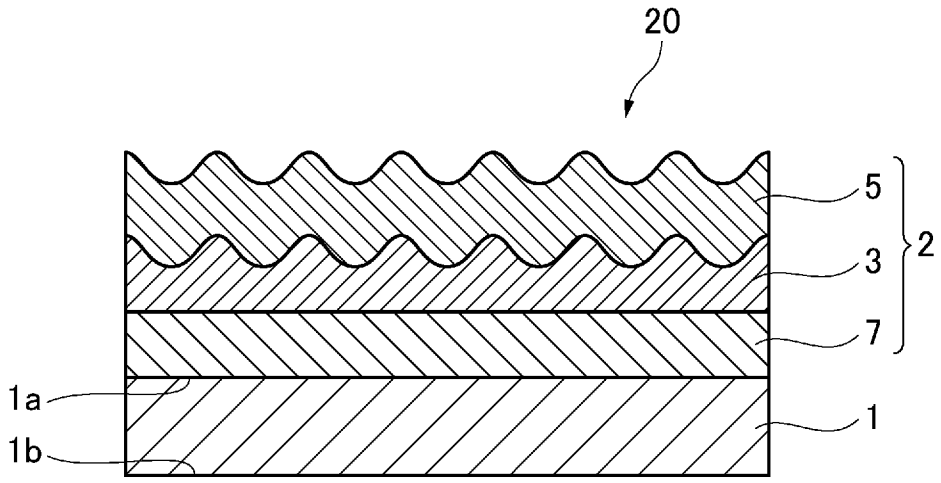
[請求項14] 前記光学調整層が、ＳｉＯＣ膜、ＳｉＯＣ／ＳｉO_2積層膜、ＴｉO_2／ＳｉO_2積層膜及びＳｎO_2／ＳｉO_2積層膜からなる群から選択される少なくとも１つの膜を備える、請求項１３に記載の積層膜付き基材。

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

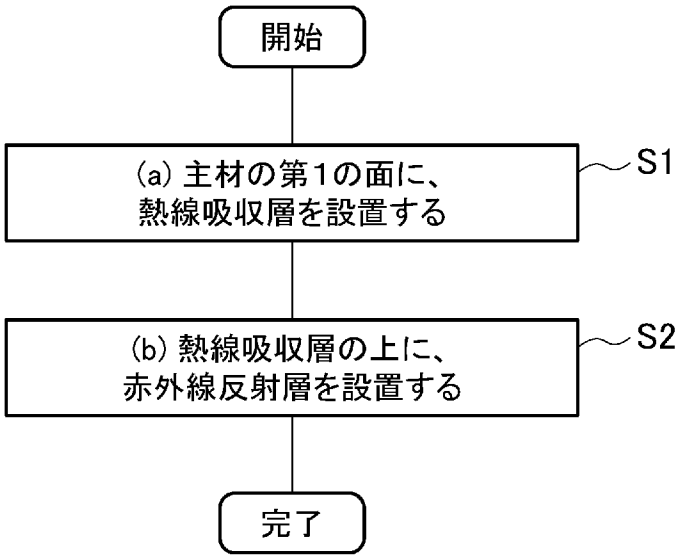
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2022/021454

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/34(2006.01)i; ***B32B 7/023***(2019.01)i; ***B32B 7/027***(2019.01)i; ***B32B 9/00***(2006.01)i; ***B32B 9/04***(2006.01)i; ***B32B 17/06***(2006.01)i; ***C03C 27/12***(2006.01)i; ***G02B 5/22***(2006.01)i; ***G02B 5/26***(2006.01)i
FI: C03C17/34 Z; B32B7/023; B32B7/027; B32B9/00 A; B32B9/04; B32B17/06; C03C27/12 L; G02B5/22; G02B5/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C17/34; B32B7/023; B32B7/027; B32B9/00; B32B9/04; B32B17/06; C03C27/12; G02B5/22; G02B5/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-103648 A (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.) 11 April 2000 (2000-04-11) paragraphs [0001], [0036], examples 1-21, 25, 28	1-12
Y	paragraphs [0001], [0036], examples 1-21, 25, 28	13-15
X	JP 2001-199744 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 24 July 2001 (2001-07-24) paragraphs [0083]-[0090], [0099]-[0105]	1-3, 6-14
Y	paragraphs [0083]-[0090], [0099]-[0105]	13-14
X	CN 103539365 A (HEYUAN QIBANG SILICON INDUSTRY CO., LTD.) 29 January 2014 (2014-01-29) paragraphs [0012]-[0017]	1-3, 6-15
Y	paragraphs [0012]-[0017]	13-15
X	JP 2003-535004 A (LIBBEY-OWENS-FORD CO.) 25 November 2003 (2003-11-25) paragraphs [0021], [0022], [0038], [0043], examples 7, 8, 14-17	1-4, 6-14
Y	paragraphs [0021], [0022], [0038], [0043], examples 7, 8, 14-17	13-14

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
01 July 2022	**02 August 2022**
Name and mailing address of the ISA/JP **Japan Patent Office (ISA/JP)** **3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915** **Japan**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2006/0141265 A1 (RUSSO, David A.) 29 June 2006 (2006-06-29) paragraphs [0040], [0059], fig. 1	1-3, 6-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2022/021454

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2000-103648 A	11 April 2000	US 6218018 B1 column 1, lines 5-16, column 10, line 51 to column 11, line 27, examples 1-21, 25, 28 EP 983972 A2 KR 10-2000-0017438 A CN 1263874 A	
JP 2001-199744 A	24 July 2001	US 6447921 B1 column 12, line 7 to column 15, line 27, column 17, line 20 to column 18, line 48 EP 1038849 A1	
CN 103539365 A	29 January 2014	(Family: none)	
JP 2003-535004 A	25 November 2003	US 6858306 B1 column 3, line 61 to column 4, line 18, column 6, line 65 to column 7, line 13, column 7, line 66 to column 8, line 13 WO 2001/010790 A1 CN 1399616 A KR 10-0691575 B1	
US 2006/0141265 A1	29 June 2006	WO 2006/071288 A2 paragraphs [0037], [0056], fig. 1	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2022/021454

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C 17/34(2006.01)i; B32B 7/023(2019.01)i; B32B 7/027(2019.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 9/04(2006.01)i; B32B 17/06(2006.01)i; C03C 27/12(2006.01)i; G02B 5/22(2006.01)i; G02B 5/26(2006.01)i
FI: C03C17/34 Z; B32B7/023; B32B7/027; B32B9/00 A; B32B9/04; B32B17/06; C03C27/12 L; G02B5/22; G02B5/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C03C17/34; B32B7/023; B32B7/027; B32B9/00; B32B9/04; B32B17/06; C03C27/12; G02B5/22; G02B5/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２２年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2000-103648 A (エルフ・アトケム・ノース・アメリカ・インコーポレイテッド) 11.04.2000 (2000-04-11) [0001], [0036], 例1-21, 25, 28	1-12
Y	[0001], [0036], 例1-21, 25, 28	13-15
X	JP 2001-199744 A (日本板硝子株式会社) 24.07.2001 (2001-07-24) [0083]-[0090], [0099]-[0105]	1-3,6-14
Y	[0083]-[0090], [0099]-[0105]	13-14
X	CN 103539365 A (河源旗浜硅業有限公司) 29.01.2014 (2014-01-29) [0012]-[0017]	1-3, 6-15
Y	[0012]-[0017]	13-15

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
01.07.2022	02.08.2022

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
和瀬田　芳正 4T 2929
電話番号 03-3581-1101 内線 3409

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 2003-535004 A (リビーーオーウェンズーフォード・カンパニー) 25.11.2003 (2003-11-25) [0021]-[0022], [0038], [0043], 例7-8, 14-17	1-4, 6-14
Y	[0021]-[0022], [0038], [0043], 例7-8, 14-17	13-14
X	US 2006/0141265 A1 (David A. Russo) 29.06.2006 (2006-06-29) [0040], [0059], Fig.1	1-3, 6-15

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2022/021454

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2000-103648 A	11.04.2000	US 6218018 B1 1欄5-16行，10欄51行-11欄27行，例1-21，25，28 EP 983972 A2 KR 10-2000-0017438 A CN 1263874 A	
JP 2001-199744 A	24.07.2001	US 6447921 B1 12欄7行-15欄27行，17欄20行-18欄48行 EP 1038849 A1	
CN 103539365 A	29.01.2014	（ファミリーなし）	
JP 2003-535004 A	25.11.2003	US 6858306 B1 3欄61行-4欄18行，6欄65行-7欄13行，7欄66行-8欄13行 WO 2001/010790 A1 CN 1399616 A KR 10-0691575 B1	
US 2006/0141265 A1	29.06.2006	WO 2006/071288 A2 [0037]，[0056]，Fig.1	