

(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
2019年10月3日(03.10.2019)



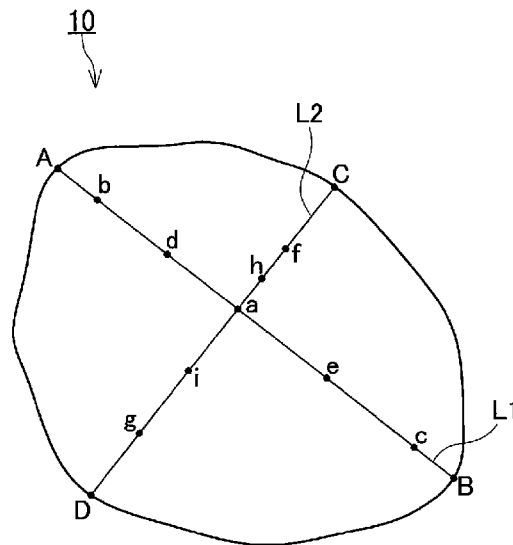
(10) 国際公開番号

WO 2019/189109 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 17/25 (2006.01) *C09D 1/00* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) *C09D 7/20* (2018.01)
C03C 17/34 (2006.01) *C09D 183/02* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/012737
- (22) 国際出願日: 2019年3月26日(26.03.2019)
- (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 2018-058969 2018年3月26日(26.03.2018) JP
- (71) 出願人: 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP];
〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山本 透(YAMAMOTO Toru); 〒1086321
東京都港区三田三丁目5番27号 日本板硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 鎌田 耕一(KAMADA Koichi); 〒5300047
大阪府大阪市北区西天満4丁目3番25号
梅田プラザビル別館8階 Osaka (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, 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, IR, IS, JO, JP, 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,

(54) Title: SUBSTRATE WITH THIN FILM AND PRODUCTION METHOD THEREOF

(54) 発明の名称: 薄膜付き基材及びその製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a substrate with a thin film having a beautiful appearance. This substrate with a thin film is provided with a substrate and a thin film containing SiO_2 as a main component and covering at least a part of the substrate surface. The thin film has a physical film thickness of 5 nm to 500 nm. There are two points where ΔE^* is 2 or less on the surface of the thin film. ΔE^* is a value determined on the basis of the difference ΔL^* of the L^* value in the $L^*a^*b^*$ color system, the difference Δa^* of the a^* value and the difference Δb^* of the b^* value between the two points from the following equation (1). (1): $\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, 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、優れた美感を有する薄膜付き基材を提供する。本発明による薄膜付き基材は、基材と、 SiO_2 を主成分として含み、基材の表面の少なくとも一部を被覆する薄膜と、を備える。薄膜の物理膜厚は、5 nm以上500 nm以下である。薄膜の表面に、 ΔE^* が2以下である2点が存在する。ここで、 ΔE^* は、上述の2点での、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値の差 ΔL^* 、 a^* 値の差 Δa^* 及び b^* 値の差 Δb^* に基づいて、以下の式(1)で求められる値である。 $\Delta E^* = \{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2\}^{1/2}$ (1)

明 細 書

発明の名称： 薄膜付き基材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、薄膜付き基材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] ガラス、セラミックなどの基材の表面には、その基材の用途における機能改善を目的として、薄膜が形成される。例えば、基材に十分な耐久性を付与するために、シリカを主成分とする薄膜が基材の表面に形成される。

[0003] シリカ（ SiO_2 ）を主成分として含む薄膜は、例えば、いわゆるゾルゲル法によって、加水分解性シリコン化合物を加水分解及び縮重合することにより製造できる。加水分解性シリコン化合物は、例えば、シリコンアルコキシドである。シリカを主成分として含む薄膜は、例えば、ナトリウムのケイ酸塩及び／又はカリウムのケイ酸塩の水溶液とリチウムケイ酸塩の水溶液との混合物を基材に塗布し、得られた塗膜を乾燥させ、さらに加熱処理することによって製造することもできる（例えば、特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平7-18202号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかし、シリカを主成分とする薄膜を含む薄膜付き基材は、特に、薄膜の被着面が比較的なめらかな場合、とりわけ、薄膜の被着面の算術平均粗さ R_a が 100nm 未満の場合には、美感の観点から改良の余地を有する。

[0006] そこで本発明は、優れた美感を有する薄膜付き基材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者は、鋭意検討した結果、薄膜の表面における ΔE^* を適切に調節す

ることによって、シリカを主成分とする薄膜を含む薄膜付き基材の美感が向上することを見出した。

[0008] 本発明は、

基材と、

SiO_2 を主成分として含み、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する薄膜と、

を備え、

前記薄膜の物理膜厚が5 nm以上500 nm以下であり、

前記薄膜の表面に、 ΔE^* が2以下である2点が存在する、薄膜付き基材を提供する。

ここで、 ΔE^* は、前記2点での、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値の差 ΔL^* 、 a^* 値の差 Δa^* 及び b^* 値の差 Δb^* に基づいて、以下の式(1)で求められる値である。

$$\Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2} \quad (1)$$

発明の効果

[0009] 本発明によれば、優れた美感を有する薄膜付き基材を提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]薄膜の表面において、複数の測定点を選択する方法の一例を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明の詳細を説明するが、以下の説明は、本発明を特定の実施形態に制限する趣旨ではない。

[0012] (薄膜付き基材)

本実施形態の薄膜付き基材は、基材及び薄膜を備える。基材の形状は、特に限定されないが、例えば板状である。薄膜は、基材の表面の少なくとも一部を被覆している。薄膜は、基材の主表面(最も広い面積を有する表面)を部分的に被覆していてもよく、基材の主表面全体を被覆していてもよい。薄膜は、基材に直接接していてもよく、他の膜を介して基材に接していてもよ

い。他の膜は、例えば、後述する被膜である。薄膜は、例えば、外部雰囲気（典型的には空気）に接している。

[0013] 薄膜は、 SiO_2 を主成分として含む。なお、本明細書において、「薄膜が SiO_2 を主成分として含む」とは、薄膜における SiO_2 の含有率が50wt%以上であることを意味する。 SiO_2 の含有率は、好ましくは80wt%以上であり、より好ましくは90wt%以上であり、例えば98wt%以下である。別の好ましい態様では、 SiO_2 の含有率は、95wt%以上であり、さらに好ましくは99wt%以上であり、特に好ましくは薄膜が実質的に SiO_2 からなってもよい。薄膜は、例えば、 SiO_2 を主成分として含む単層の膜である。薄膜の物理膜厚は、5nm以上500nm以下である。

[0014] 本実施形態の薄膜付き基材において、薄膜の表面には、 ΔE^* が2以下である2点が存在する。ここで、 ΔE^* は、当該2点での、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値の差 ΔL^* 、 a^* 値の差 Δa^* 及び b^* 値の差 Δb^* に基づいて、以下の式（1）で求められる値である。

$$\Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2} \quad (1)$$

[0015] 本実施形態の薄膜付き基材において、薄膜の表面に設定した所定の測定点から選ばれる2点での ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が2以下であってもよい。薄膜の表面における ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、例えば、次のように特定することができる。まず、薄膜の表面について、任意の数（少なくとも5点）の測定点を分光測色計によって測定する。これにより、各測定点での反射光の L^* 値、 a^* 値及び b^* 値を得る。 L^* 値、 a^* 値及び b^* 値は、 $L^*a^*b^*$ 表色系に基づいている。分光測色計による測定は、SCI（Specular Component Include）方式である。SCI方式によれば、測定点の表面状態の影響を受けずに、測定点の L^* 値、 a^* 値及び b^* 値を得ることができる。複数の測定点は、互いに重ならないように選択される。複数の測定点は、例えば、互いに、少なくとも10mm以上離れているように設定するのが好ましい。さらに、複数の測定点のうち、最も離れている2点の距離は、20cm以上になるように設定するのが好ましい。

[0016] 複数の測定点を選択する方法は、特に限定されない。以下では、図1を参照して、複数の測定点を選択する方法の一例を説明する。図1は、薄膜10の表面の平面図である。まず、薄膜10の外周縁上に位置し、かつ、その間の距離が最大となる2点を点A及び点Bと定義する。点A及び点Bのそれぞれは、仮想直線L1と薄膜10の外周縁との交点である。次に、仮想直線L1に直交する直線であって、当該直線と薄膜10の外周縁との2つの交点の間の距離が最大となる直線を仮想直線L2と定義する。薄膜10が平面視で正方形である場合、仮想直線L1及びL2は、それぞれ、薄膜10の外周縁の対角線に相当する。仮想直線L2と薄膜10の外周縁との2つの交点を点C及び点Dと定義する。仮想直線L1と仮想直線L2との交点を点aと定義する。仮想直線L1の上に位置し、かつ、点Aからの距離が、点Aと点Bとの間の距離の10%である点を点bと定義する。仮想直線L1の上に位置し、かつ、点Bからの距離が、点Aと点Bとの間の距離の10%である点を点cと定義する。点a及び点bを結ぶ線分の中点を点dと定義する。点a及び点cを結ぶ線分の中点を点eと定義する。仮想直線L2の上に位置し、かつ、点Cからの距離が、点Cと点Dとの間の距離の20%である点を点fと定義する。仮想直線L2の上に位置し、かつ、点Dからの距離が、点Cと点Dとの間の距離の20%である点を点gと定義する。点a及び点fを結ぶ線分の中点を点hと定義する。点a及び点gを結ぶ線分の中点を点iと定義する。点a～点iのうちの少なくとも5点を測定点として選択する。例えば、点a, b, c, d, e, f, g, h及びiの9点を測定点として選択してもよく、点a, b, e, f及びiの5点を測定点として選択してもよい。

[0017] なお、上記の例では、仮想直線L1に直交する直線として、仮想直線L2を定義している。しかし、仮想直線L2は、仮想直線L1に直交していなくてもよい。例えば、薄膜10が平面視で四角形（凹四角形でない四角形）である場合、仮想直線L1と交差する薄膜10の外周縁の対角線を仮想直線L2として定義してもよい。

[0018] 次に、複数の測定点から選択される2点の ΔE^* を式(1)により算出する

。複数の測定点から選択される2点について、全ての組み合わせで ΔE^* の算出を行う。得られた ΔE^* のうち、最も大きい値の ΔE^* を最大値 $\Delta E^*_{\max}$ とみなす。

[0019] 薄膜の表面における ΔE^* は、薄膜の反射色調の色ムラの程度を示している。 ΔE^* 、特に最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が2以下であれば、反射色調の色ムラが十分に抑制されている。薄膜の反射色調の色ムラの原因の1つとしては、薄膜付き基材全体で、薄膜付き基材の膜厚の均一性が低いことが挙げられる。薄膜の反射色調の色ムラは、薄膜の被着面（基材の表面又は他の膜の表面）が比較的なめらかな場合に目立つ傾向がある。本実施形態の薄膜付き基材は、例えば、被着面の算術平均粗さ R_a が100nm未満の場合でも、薄膜の反射色調の色ムラが十分に抑制されており、優れた美感を有している。

[0020] 最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、1.5以下、特に1以下であることが好ましい。最大値 $\Delta E^*_{\max}$ がこの程度に低いとき、薄膜付き基材は、特に優れた美感を有する。最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、0.05以上であることが好ましい。最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が0.05以上であるとき、薄膜の膜厚は、わずかにばらついていることがある。言い換えると、薄膜の表面に、わずかに凹凸が形成されていることがある。このとき、2枚の薄膜付き基材を不用意に重ねた場合でも、2枚の薄膜付き基材が互いに強く密着することを抑制できる。これにより、容易に、2枚の薄膜付き基材を互いに引き離すことができる。2枚の薄膜付き基材が互いに強く密着した場合には、2枚の薄膜付き基材を互いに引き離すときに、薄膜が物理的なダメージを受けることがある。このとき、薄膜が傷付くだけでなく、薄膜又は基材が破損することもある。最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、0.2以上であることがより好ましく、0.3以上であることがさらに好ましい。薄膜の表面から2点のみを選択して求めた ΔE^* も、最大値 $\Delta E^*_{\max}$ について述べた上記範囲にあることが好ましい。薄膜の表面の任意の2点の ΔE^* が2以下、さらには上記範囲にあることがより好ましい。

[0021] (基材)

基材は、例えば、透明基材である。透明基材としては、例えば、ガラス基

材が挙げられる。ガラス基材としては、例えば、ガラス板が挙げられる。ガラス板は、フロート板ガラスであってもよく、型板ガラスであってもよい。フロート板ガラスの表面は、優れた平滑性を有している。そのため、薄膜がフロート板ガラスの表面上に設けられた場合、薄膜は、特に平滑な表面を有する。フロート板ガラスの表面の算術平均粗さ R_a は、好ましくは 1 nm 以下であり、より好ましくは 0.5 nm 以下である。算術平均粗さ R_a は、JIS B0601:2013に規定された値である。

[0022] 型板ガラスの表面は、肉眼で確認できるサイズの巨視的な凹凸を有する。巨視的な凹凸とは、平均間隔 R_{Sm} がミリメートルオーダー程度の凹凸のことである。平均間隔 R_{Sm} は、粗さ曲線が平均線と交差する点から求めた山谷一周期の間隔の平均値を意味する。巨視的な凹凸は、粗さ曲線における評価長さをセンチメートルオーダーに設定した場合に確認できる。型板ガラスの表面における凹凸の平均間隔 R_{Sm} は、 0.3 mm 以上、 0.4 mm 以上又は 0.45 mm 以上であってもよい。平均間隔 R_{Sm} は、 2.5 mm 以下、 2.1 mm 以下、 2.0 mm 以下又は 1.5 mm 以下であってもよい。型板ガラス板の表面の凹凸は、上記範囲の平均間隔 R_{Sm} とともに、 $0.5\text{ }\mu\text{ m}$ $\sim$ $10\text{ }\mu\text{ m}$ 、特に $1\text{ }\mu\text{ m}$ $\sim$ $8\text{ }\mu\text{ m}$ の最大高さ R_z を有することが好ましい。平均間隔 R_{Sm} 及び最大高さ R_z は、JIS B0601:2013に規定された値である。なお、型板ガラスであっても、例えば、粗さ曲線における評価長さが数百 nm である表面粗さ測定では、数 nm 以下（例えば、 1 nm 以下）の算術平均粗さ R_a を有することがある。すなわち、型板ガラスの表面は、微視的には、優れた平滑性を有することがある。評価長さが数百 nm である表面粗さ測定としては、例えば、原子間力顕微鏡（AFM）観察が挙げられる。

[0023] ガラス板の組成は、従来の型板ガラス、建築用板ガラス、自動車用板ガラスなどの組成と同じであってもよい。ガラス板における酸化鉄の含有率は、 Fe_2O_3 に換算して、 $0.06\text{ wt}\%$ 以下又は $0.02\text{ wt}\%$ 以下であってもよい。酸化鉄は、代表的な着色成分である。ガラス板が着色ガラスである場

合、ガラス板における酸化鉄の含有率は、0.3 wt %以上1.5 wt %以下であってもよい。

[0024] 薄膜によって被覆された基材の表面の面積は、特に限定されないが、例えば、0.01 m²以上、好ましくは0.1 m²以上、特に1 m²以上である。このように、基材の表面の面積が大きい場合であっても、本実施形態の薄膜付き基材では、薄膜の表面における ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が2以下である。薄膜によって被覆された基材の表面の面積は、10 m²以下であってもよい。

[0025] (薄膜)

薄膜の物理膜厚は、5 nm以上500 nm以下であれば、特に限定されない。第1の例では、薄膜の物理膜厚は、10 nm以上100 nm以下であり、好ましくは15 nm以上80 nm以下であり、より好ましくは20 nm以上39 nm以下である。第1の例の物理膜厚を有する薄膜は、基材を薄膜で被覆したときの反射色調の変化を抑制することに適している。第2の例では、薄膜の物理膜厚は、40 nm以上250 nm以下であり、好ましくは50 nm以上200 nm以下であり、より好ましくは50 nm以上150 nm以下、さらに好ましくは80 nm以上120 nm以下である。第2の例の物理膜厚を有する薄膜も、基材を薄膜で被覆したときの反射色調の変化を抑制することに適している。特に、第2の例の物理膜厚を有する薄膜は、フッ素含有酸化スズで形成された透明導電層を有するガラス板を薄膜で被覆したときの反射色調の変化を抑制することに適している。

[0026] 薄膜の組成は、SiO₂を主成分として含んでいれば、特に限定されない。薄膜は、アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つをさらに含んでいてもよい。アルミニウム化合物及びジルコニウム化合物は、その添加量によっては、薄膜の表面の2点における ΔE^* を低減させることがある。

[0027] アルミニウム化合物は、例えば、酸化アルミニウム(Al₂O₃)を含む。アルミニウム化合物は、例えば、薄膜を形成するためのコーティング液に添加されたアルミニウム化合物の前駆体に由来する。薄膜におけるアルミニウム

化合物の含有率は、 Al_2O_3 に換算して、2 wt %以上7 wt %以下であることが好ましく、4 wt %以上7 wt %以下であることがより好ましい。薄膜において、 Al_2O_3 に換算したアルミニウム化合物は、 SiO_2 に換算したシリカ成分100質量部に対して、2質量部以上10質量部以下であることが好ましい。薄膜にアルミニウム化合物を添加すると、 SiO_2 を主成分とする薄膜の耐候性（例えば、塩水に対する耐久性）が改善する傾向を示す。

[0028] ジルコニウム化合物は、例えば、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）を含む。ジルコニウム化合物は、例えば、薄膜を形成するためのコーティング液に添加されたジルコニウム化合物の前駆体に由来する。薄膜におけるジルコニウム化合物の含有率は、 ZrO_2 に換算して、2 wt %以上7 wt %以下であることが好ましく、4 wt %以上7 wt %以下であることがより好ましい。薄膜において、 ZrO_2 に換算したジルコニウム化合物は、 SiO_2 に換算したシリカ成分100質量部に対して、2質量部以上10質量部以下であることが好ましい。薄膜にジルコニウム化合物を添加すると、 SiO_2 を主成分とする薄膜の耐アルカリ性が改善する傾向を示す。

[0029] 薄膜は、シリカ微粒子などの微粒子を含まないことが好ましい。微粒子を含まない薄膜は、膜厚の均一性が高く、美感に問題が生じやすいため、本発明を適用することに適している。薄膜は、例えば、空隙を有さない緻密な膜である。

[0030] （被膜）

本実施形態の薄膜付き基材は、被膜をさらに備えていてもよい。被膜は、例えば、透明導電層を含む。被膜は、基材の表面と薄膜との間に配置されている、又は、薄膜が被覆している基材の表面と反対側の基材の表面に配置されている。言い換えると、被膜は、基材（例えばガラス板）の少なくとも一方の主表面に配置されている。被膜は、基材の主表面を部分的に被覆していてもよく、基材の主表面全体を被覆していてもよい。被膜は、基材及び薄膜のそれぞれに直接接していてもよい。被膜は、基材の両方の主表面に配置されていてもよい。

[0031] 被膜の表面の算術平均粗さ R_a は、例えば、10 nm以上20 nm以下であることが好ましく、13 nm以上17 nm以下がより好ましい。被膜の上に設けられている薄膜の表面の算術平均粗さ R_a は、例えば、2 nm以上10 nm以下であることが好ましく、6 nm以上10 nm以下であってもよい、2 nm以上6 nm以下であってもよい。

[0032] 被膜は、透明導電層と共に、下地層をさらに含んでいてもよい。下地層及び透明導電層は、基材の主表面側から、この順で積層されていてもよい。言い換えると、下地層は、基材と透明導電層との間に配置されていてもよい。下地層は、基材及び透明導電層のそれぞれに直接接していてもよい。透明導電層は、薄膜に直接接していてもよい。

[0033] 下地層の第1の例としては、酸炭化ケイ素 ($SiOC$) を主成分として含み、かつ、20 nm以上120 nm以下の厚さを有する層が挙げられる。第1の例の下地層は、実質的に酸炭化ケイ素からなってもよい。本明細書において、「下地層が実質的に酸炭化ケイ素からなる」とは、下地層における酸炭化ケイ素の含有率が90 wt %以上であることをいう。第1の例の下地層は、30 nm以上100 nm以下の厚さを有することが好ましく、30 nm以上60 nm以下の厚さを有することがより好ましい。

[0034] 下地層の第2の例としては、実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第1下地層と、実質的に SiO_2 からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、からなる下地層が挙げられる。第2の例において、第1下地層及び第2下地層は、例えば、基材の主表面側から、この順で積層されている。第2の例の下地層において、第1下地層は、10 nm以上70 nm以下の厚さを有することが好ましく、12 nm以上40 nm以下の厚さを有することがより好ましい。第2の例の下地層において、第2下地層は、10 nm以上70 nm以下の厚さを有することが好ましく、12 nm以上40 nm以下の厚さを有することがより好ましい。

[0035] 下地層の第3の例としては、実質的に SiO_2 からなり、かつ、10 nm以

上30nm以下の厚さを有する第1下地層と、実質的に酸化スズからなり、かつ、10nm以上90nm以下の厚さを有する第2下地層と、実質的にSiO₂からなり、かつ、10nm以上90nm以下の厚さを有する第3下地層と、からなる下地層が挙げられる。第3の例において、第1下地層、第2下地層及び第3下地層は、例えば、基材の主表面側から、この順で積層されている。第3の例の下地層において、第1下地層は、10nm以上20nm以下の厚さを有することが好ましい。第3の例の下地層において、第2下地層は、10nm以上70nm以下の厚さを有することが好ましく、12nm以上40nm以下の厚さを有することがより好ましい。第3の例の下地層において、第3下地層は、10nm以上70nm以下の厚さを有することが好ましく、12nm以上40nm以下の厚さを有することがより好ましい。

[0036] 透明導電層の第1の例としては、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、200nm以上400nm以下の厚さを有する層が挙げられる。第1の例では、被膜は低放射膜（Low-E（Low Emissivity）膜）として機能する。第1の例の透明導電層は、300nm以上400nm以下の厚さを有することが好ましい。第1の例の透明導電層が用いられる場合、下地層は、2層構造（例えば、第2の例の下地層）を有することが好ましい。被膜が第1の例の透明導電層を含むとき、薄膜は、10nm以上100nm以下の物理膜厚を有することが好ましい。

[0037] 透明導電層の第2の例としては、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、400nm以上800nm以下の厚さを有する層が挙げられる。第2の例では、被膜は透明導電膜として機能する。第2の例の透明導電層は、500nm以上700nm以下の厚さを有することが好ましい。第2の例の透明導電層が用いられる場合、下地層は、2層構造（例えば、第2の例の下地層）を有することが好ましい。被膜が第2の例の透明導電層を含むとき、薄膜は、40nm以上250nm以下の物理膜厚を有することが好ましい。

[0038] 透明導電層の第3の例としては、実質的にアンチモン含有酸化スズからなり、かつ、100nm以上300nm以下の厚さを有する第1透明導電層と

、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、150nm以上400nm以下の厚さを有する第2透明導電層とを含む透明導電層が挙げられる。第3の例の透明導電層は、第1透明導電層及び第2透明導電層からなっているてもよい。第3の例において、第1透明導電層及び第2透明導電層は、例えば、基材の主表面側から、この順で積層されている。第3の例では、被膜は低放射膜として機能する。第3の例の透明導電層において、第1透明導電層は、150nm以上200nm以下の厚さを有することが好ましい。第3の例の透明導電層において、第2透明導電層は、200nm以上300nm以下の厚さを有することが好ましい。第3の例の透明導電層が用いられる場合、下地層は、2層構造（例えば、第2の例の下地層）を有することが好ましい。被膜が第3の例の透明導電層を含むとき、薄膜は、10nm以上100nm以下の物理膜厚を有することが好ましい。

[0039] 被膜が低放射膜として機能するとき、被膜の上に薄膜を配置すると、被膜を有する基材のヘイズ値が低下する傾向がある。被膜を有する基材としては、例えば低放射膜付きガラス板が挙げられる。低放射膜付きガラス板において、ガラス板は、薄膜側の表面とは反対側の表面上に、他の低放射膜を有しているてもよい。他の低放射膜は、誘電体層と、銀を主成分として含む層と、別の誘電体層とがこの順に積層された積層体を含む膜であってもよい。

[0040] 被膜の上に薄膜を配置すると、被膜の表面（例えば、透明導電層の表面）の算術平均粗さ R_a よりも薄膜の表面の算術平均粗さ R_a が小さくなる傾向がある。被膜の上に薄膜を配置すると、被膜を有する基材のヘイズ値が低下する傾向もある。薄膜の表面の算術平均粗さ R_a を小さくすること、及び、薄膜によって、被膜を有する基材のヘイズ値を低下させることは、被膜の透明導電層が上述の第1の例、第2の例及び第3の例のいずれであっても行うことができる。

[0041] 被膜が低放射膜として機能するとき、本実施形態の薄膜付き基材（例えば、薄膜を備えた低放射膜付きガラス板）は、屋内と屋外とを仕切る窓ガラスとして利用できる。このとき、薄膜付き基材は、単独で、薄膜が基材よりも

屋内側に位置するように用いられてもよい。薄膜付き基材は、薄膜が基材よりも外側になるように他のガラス板と貼り合わされることによって、合わせガラスとして用いられてもよい。合わせガラスは、例えば、単独で、薄膜付き基材の薄膜が基材よりも屋内側に位置するように用いられる。薄膜付き基材は、他のガラス板を含む複層ガラスの一部として用いられてもよい。複層ガラスは、例えば、空気層を含む。複層ガラスにおいて、薄膜付き基材の薄膜は、例えば、基材よりも空気層とは反対側に位置する。複層ガラスは、例えば、薄膜付き基材が他のガラス板よりも屋内側に位置するように用いられる。

[0042] 被膜が透明導電膜として機能するとき、本実施形態の薄膜付き基材（例えば、薄膜を備えた透明導電膜付きガラス板）は、調理用オーブンの前面扉の赤外線反射ガラスとして利用できる。このとき、薄膜付き基材は、薄膜が基材よりも調理用オーブンの庫内側に位置するように用いることができる。透明導電膜に通電することによって、薄膜を備えた透明導電膜付きガラス板のガラス板を加熱することもできる。すなわち、薄膜を備えた透明導電膜付きガラス板は、低いヘイズ率を有し、かつ、その表面が絶縁性を示す発熱体として利用できる。

[0043] （薄膜付き基材の製造方法）

次に、本実施形態の薄膜付き基材の製造方法を説明する。

[0044] 本発明は、基材と、 SiO_2 を主成分として含み、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する薄膜と、を備えた薄膜付き基材の製造方法であって、

前記薄膜を形成するためのコーティング液を前記基材の上に塗布し、液膜を作製する塗布工程と、

前記液膜を硬化させるために、前記液膜を乾燥させる乾燥工程と、をこの順で含み、

前記コーティング液は、シリコンアルコキシド及び／又はその加水分解生成物、並びに、有機溶媒を含み、

前記乾燥工程において、前記基材が到達する最高温度が、 800°C 以下で

あり、かつ、前記基材の温度が60℃以上である時間が2秒以上である、薄膜付き基材の製造方法を提供する。

[0045] 塗布工程において、コーティング液は、シリコンアルコキシド及び／又はその加水分解生成物、並びに、有機溶媒を含む。シリコンアルコキシドは、例えば、一般式 $\text{Si}(\text{OR})_n\text{X}_{4-n}$ で表される。nは、1～4の整数である。nは、好ましくは2～4の整数である。ORは、アルコキシ基を表している。Rは、それぞれ独立して、炭素数が1～4の炭化水素基である。言い換えると、シリコンアルコキシドにおいて、Si原子に結合しているアルコキシ基の炭素数が1～4である。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基及びブトキシ基が挙げられる。Xは、加水分解性を有さない官能基を表している。シリコンアルコキシドにおいて、Si原子には、加水分解性を有さない官能基が0～2つ結合していてもよい。Xは、それぞれ独立して、炭素数1～6の炭化水素基であってもよい。炭素数1～6の炭化水素基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ペンチル基及びフェニル基が挙げられる。シリコンアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン及びフェニルトリエトキシシランが挙げられる。

[0046] コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率は、 SiO_2 換算で、好ましくは0.1～7wt%である。コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率は、 SiO_2 換算で、6wt%以下、5wt%以下、4wt%以下、3wt%以下、2wt%以下、1.5wt%以下又は1wt%以下であってもよい。コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率は、 SiO_2 換算で、0.5wt%以上であってもよい。

[0047] 本発明は、その別の側面から、基材と、 SiO_2 を主成分として含み、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する薄膜と、を備えた薄膜付き基材の製造方法であって、

前記薄膜を形成するためのコーティング液を前記基材の上に塗布し、液膜を作製する塗布工程と、

前記液膜を硬化させるために、前記液膜を乾燥させる乾燥工程と、をこの順で含み、

前記コーティング液は、シリコンアルコキシド及び／又はその加水分解生成物、並びに、有機溶媒を含み、

前記コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率は、 SiO_2 換算で、7 wt %以下である、薄膜付き基材の製造方法を提供する。

[0048] コーティング液に含まれる有機溶媒は、シリコンアルコキシド及び／又はその加水分解生成物を溶解できるものであれば特に限定されない。有機溶媒は、好ましくは、炭素数1～4の第1級アルコールを含む。炭素数1～4の第1級アルコールは、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール及びブタノールからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。有機溶媒は、炭素数1～4の第1級アルコール以外の他のアルコール類を含んでいてもよい。

[0049] コーティング液がシリコンアルコキシドを含むとき、コーティング液は、水及び触媒をさらに含むことが好ましい。コーティング液における水の量は、シリコンアルコキシドの加水分解に必要な水のモル数に対して、1～40当量が好ましく、1～10当量がより好ましく、2～5当量がさらに好ましい。

[0050] 触媒は、加水分解触媒として機能するものであれば特に限定されない。加水分解触媒は、酸であってもよく、塩基であってもよい。加水分解触媒は、酸であることが好ましい。酸は、無機酸であってもよく、有機酸であってもよい。酸の沸点は、300℃以下であることが好ましい。酸としては、例えば、塩酸及び硝酸が挙げられる。コーティング液における酸の含有率は、例えば、0.001～0.3 wt %、好ましくは0.001～0.03 wt %、より好ましくは0.002～0.02 wt %である。

[0051] コーティング液は、アルミニウム化合物の前駆体及びジルコニウム化合物

の前駆体からなる群より選ばれる少なくとも1つをさらに含んでもよい。アルミニウム化合物の前駆体は、例えば、ハロゲン化アルミニウム及び硝酸アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。アルミニウム化合物の前駆体は、好ましくは、ハロゲン化アルミニウムである。ハロゲン化アルミニウムは、好ましくは、塩化アルミニウムである。ジルコニウム化合物の前駆体は、例えば、オキシ塩化ジルコニウム及びオキシ硝酸ジルコニウムからなる群より選ばれる少なくとも1つを含む。

[0052] 塗布工程では、コーティング液を基材の上に塗布する。コーティング液は、基材に直接塗布されてもよく、基材の表面に配置された被膜に塗布されてもよい。コーティング液を基材の上に塗布する方法としては、特に限定されないが、スプレーコート法、フローコート法、ロールコート法、スピンコート法、スロットダイコート法及びバーコート法を例示できる。スプレーコート法は、量産性の点で優れている。ロールコート法は、量産性に加えて、得られる薄膜の外観の均一性の点で優れている。そのため、コーティング液を基材の上に塗布する方法は、ロールコート法であることが好ましい。なお、基材、又は、被膜を有する基材としては、市販のものを用いることができる。被膜を有する基材は、例えば、オンラインCVD法により基材に被膜を設けることによって作製することもできる。

[0053] コーティング液を基材の上に塗布することによって、液膜が得られる。液膜の厚さは、特に限定されないが、例えば、数 μm ～数十 μm である。

[0054] 次に、液膜を乾燥することによって、薄膜付き基材が得られる。乾燥工程において、基材が到達する最高温度は、800℃以下である。乾燥工程において、好ましくは、基材の温度が60℃以上である時間は、2秒以上である。好ましい別の態様では、基材の温度が100℃以上である時間が30秒以上であってもよく、基材の温度が200℃以上である時間が10秒以上であってもよく、基材の温度が200℃以上である時間が30秒以上であってもよく、基材の温度が280℃以上である時間が30秒以上であってもよく、基材の温度が300℃以上である時間が30秒以上であってもよい。乾燥工

程は、基材を加熱成形する工程、又は、風冷強化のために基材を加熱する工程を兼ねてもよい。

[0055] 乾燥工程は、例えば、熱風乾燥によって実施される。乾燥工程は、所定の温度に設定された加熱炉中に、液膜が作製された基材を所定の時間保持することによって実施されてもよい。なお、得られる薄膜の組成は、コーティング液の固形分の組成と実質的に同じである。

[0056] 本実施形態の薄膜付き基材の製造方法によれば、表面における ΔE^* 、特に最大値 $\Delta E_{\max}^*$ が 2 以下である薄膜が得られる。

[0057] なお、本実施形態の薄膜付き基材の製造方法において、コーティング液は、塩素イオンを含まないことが好ましい。コーティング液が塩素イオンを含む場合、コーティング液を用いて作製した薄膜の外観の均一性が低下することがある。これは、塩素イオンによってコーティング液の反応速度が加速され、局所的に膜厚や組成の不均一が生じるためであると推測される。また、コーティング液を塗布した後に揮発した塩素が製造設備の金属部分を劣化させるおそれもある。塩素イオンを含まないコーティング液を用いることで、こうした不具合を回避することができる。

実施例

[0058] 以下、実施例及び比較例により、本発明をさらに詳細に説明する。

[0059] (実施例 1)

テトラエトキシシラン（正珪酸エチル、多摩化学工業株式会社製）35 g、エタノール 53 g、水 11 g、1 規定の塩酸 1 g を混合・攪拌し、原料液を作製した。原料液におけるシリカ成分の固形分の含有率は、 SiO_2 換算で、10 wt % であった。次に、原料液をエタノールで希釈した。さらに、希釈された原料液に塩化アルミニウムを添加することによって、コーティング液を作製した。コーティング液には、得られた薄膜において、 SiO_2 に換算したシリカ成分 100 質量部に対する、 Al_2O_3 に換算したアルミニウム化合物が 5 質量部になるように、塩化アルミニウムが含まれていた。コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率は、 SiO_2 換算で、0.5 wt %

であった。

[0060] 被膜を備える基材として、 $300 \times 300 \times 3$ mmの低放射膜付きガラス（Energy Advantage、日本板硝子社製）を用いた。低放射膜付きガラスは、厚さ3 mmのフロートガラス板の一方の主平面に、実質的に酸化スズからなる第1下地層、実質的に SiO_2 からなる第2下地層、及び、実質的にフッ素含有酸化スズからなる透明導電層がこの順に積層されたものである。

[0061] 次に、前述のコーティング液をロールコーター（光陽化学工業）に供給し、前述の低放射膜付きガラスの被膜を有する面に塗布した。低放射膜付きガラスとしては、あらかじめ、よく洗浄し、乾燥させたものを用いた。コーティング液が塗布された低放射膜付きガラスを遠赤ヒータ乾燥炉にて乾燥させることによって、実施例1の薄膜付き基材を得た。実施例1の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、40 nmであった。薄膜の平均膜厚は、薄膜の断面について、5か所を走査型電子顕微鏡（S-4700、日立ハイテック社製）で観察することによって算出した。

[0062] （実施例2）

コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率を SiO_2 換算で、1.5 wt %に調節したことを除き、実施例1と同じ方法によって、実施例2の薄膜付き基材を得た。実施例2の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、80 nmであった。

[0063] （実施例3）

コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率を SiO_2 換算で、4 wt %に調節したことを除き、実施例1と同じ方法によって、実施例3の薄膜付き基材を得た。実施例3の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、120 nmであった。

[0064] （実施例4）

原料液に塩化アルミニウムを添加しなかったこと、及び、コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率を SiO_2 換算で、4 wt %に調節したことを除き、実施例1と同じ方法によって、実施例4の薄膜付き基材を得た。

。実施例4の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、120nmであった。

[0065] (実施例5)

塩化アルミニウムに代えてオキシ塩化ジルコニウムを原料液に添加したこと、及び、コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率を SiO_2 換算で、2wt%に調節したことを除き、実施例1と同じ方法によって、実施例5の薄膜付き基材を得た。実施例5のコーティング液には、得られた薄膜において、 SiO_2 に換算したシリカ成分100質量部に対する、 ZrO_2 に換算したジルコニウム化合物が3質量部になるように、オキシ塩化ジルコニウムが含まれていた。実施例5の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、60nmであった。

[0066] (実施例6)

塩酸に代えて硝酸を用いて原料液を作製したこと、塩化アルミニウムに代えてオキシ硝酸ジルコニウムを原料液に添加したこと、及び、コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率を SiO_2 換算で、3wt%に調節したことを除き、実施例1と同じ方法によって、実施例6の薄膜付き基材を得た。実施例6のコーティング液には、得られた薄膜において、 SiO_2 に換算したシリカ成分100質量部に対する、 ZrO_2 に換算したジルコニウム化合物が5質量部になるように、オキシ硝酸ジルコニウムが含まれていた。実施例6の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、90nmであった。

[0067] (比較例1)

コーティング液におけるシリカ成分の固形分の含有率を SiO_2 換算で、8wt%に調節したことを除き、実施例1と同じ方法によって、比較例1の薄膜付き基材を得た。比較例1の薄膜付き基材の薄膜の平均膜厚は、120nmであった。

[0068] (L^* 値、 a^* 値及び b^* 値の測定)

実施例1の薄膜付き基材の薄膜の表面について、図1を参照して説明した測定点の選択方法に基づいて選択された9点(点a～点i)の測定点を分光測色計CM-2500d(コニカミノルタ社製)によって測定した。なお、実

施例 1 の薄膜付き基材の薄膜は、平面視で正方形であったため、仮想直線 L 1 及び L 2 は、それぞれ、薄膜の外周縁の対角線であった。分光測色計の測定径 ϕ は、8 mm であった。分光測色計の光源は、D 65 光源であった。分光測色計の観察視野は、 2° であった。分光測色計による測定は、SC1 方式によって行った。各測定点は、互いに、少なくとも 64 mm 以上離れていた。複数の測定点のうち、最も離れている 2 点の距離は、34 cm であった。このようにして、各測定点での L^* 値、 a^* 値及び b^* 値を測定した。

[0069] 次に、複数の測定点から選択される 2 点について、全ての組み合わせで ΔE^* を式 (1) により算出した。得られた ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、0.35 であった。

[0070] 実施例 1 と同じ方法で、実施例 2～6 及び比較例 1 のそれぞれの薄膜付き基材の薄膜の表面における ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ を求めた。結果を表 1 に示す。

[0071] [表 1]

	添加剤	シリカ成分 100 質量部 に対する添加剤由来の 化合物量 (質量部)	コーティング液 におけるシリカ 成分の固形分 含有率 (wt %)	平均膜厚 (nm)	$\Delta E^*_{\max}$
実施例 1	塩化 アルミニウム	5	0.5	40	0.35
実施例 2	塩化 アルミニウム	5	1.5	80	0.41
実施例 3	塩化 アルミニウム	5	4	120	0.44
実施例 4	—	—	4	120	0.53
実施例 5	オキシ塩化 ジルコニウム	3	2	60	0.38
実施例 6	オキシ硝酸 ジルコニウム	5	3	90	0.42
比較例 1	塩化 アルミニウム	5	8	120	4.23

[0072] 以上のとおり、実施例 1～6 の薄膜付き基材において、薄膜の表面における ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、いずれも 2 以下であった。実施例 1～6 の薄膜付き基材からは、優れた美感を看取することができた。これに対して、比較例

1 の薄膜付き基材において、薄膜の表面における ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ は、2 を上回った。比較例 1 の薄膜付き基材からは、実施例 1 ～ 6 の薄膜付き基材ほどの美感を看取することができなかった。

産業上の利用可能性

[0073] 本発明によれば、優れた美感を有する薄膜付き基材を提供できる。

請求の範囲

[請求項1]

基材と、
 SiO_2 を主成分として含み、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する薄膜と、
 を備え、
 前記薄膜の物理膜厚が5 nm以上500 nm以下であり、
 前記薄膜の表面に、 ΔE^* が2以下である2点が存在する、薄膜付き基材。
 ここで、 ΔE^* は、前記2点での、 $L^*a^*b^*$ 表色系における L^* 値の差 ΔL^* 、 a^* 値の差 Δa^* 及び b^* 値の差 Δb^* に基づいて、以下の式（1）で求められる値である。

$$\Delta E^* = \{ (\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \}^{1/2} \quad (1)$$

[請求項2]

前記薄膜の前記表面に設定した測定点から選ばれる2点での ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が2以下である、請求項1に記載の薄膜付き基材。

ただし、前記測定点は、以下のように設定する。まず、前記薄膜の外周縁上に位置し、かつ、その間の距離が最大となる2点を点A及び点Bと定義する。前記点A及び前記点Bのそれぞれを通過する直線を仮想直線L1と定義する。前記仮想直線L1に直交する直線であって、当該直線と前記薄膜の前記外周縁との2つの交点の間の距離が最大となる直線を仮想直線L2と定義する。前記仮想直線L2と前記薄膜の外周縁との2つの交点を点C及び点Dと定義する。前記仮想直線L1と前記仮想直線L2との交点を点aと定義する。前記仮想直線L1の上に位置し、かつ、前記点Aからの距離が、前記点Aと前記点Bとの間の距離の10%である点を点bと定義する。前記仮想直線L1の上に位置し、かつ、前記点Bからの距離が、前記点Aと前記点Bとの間の距離の10%である点を点cと定義する。前記点a及び前記点bを結ぶ線分の中点を点dと定義する。前記点a及び前記点cを結ぶ線分の中点を点eと定義する。前記仮想直線L2の上に位置し、かつ、

前記点Cからの距離が、前記点Cと前記点Dとの間の距離の20%である点を点fと定義する。前記仮想直線L2の上に位置し、かつ、前記点Dからの距離が、前記点Cと前記点Dとの間の距離の20%である点を点gと定義する。前記点a及び前記点fを結ぶ線分の中点を点hと定義する。前記点a及び前記点gを結ぶ線分の中点を点iと定義する。前記点a～前記点iの9点を前記測定点として選択する。

[請求項3] 前記薄膜の前記表面の任意の2点での ΔE^* の最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が2以下である、請求項1に記載の薄膜付き基材。

[請求項4] 前記最大値 $\Delta E^*_{\max}$ が0.05以上1以下である、請求項2又は3に記載の薄膜付き基材。

[請求項5] 前記薄膜がアルミニウム化合物をさらに含み、
前記薄膜における前記アルミニウム化合物の含有率が、 Al_2O_3 に換算して、2wt%以上7wt%以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項6] 前記薄膜がジルコニウム化合物をさらに含み、
前記薄膜における前記ジルコニウム化合物の含有率が、 ZrO_2 に換算して、2wt%以上7wt%以下である、請求項1～5のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項7] 前記薄膜は、実質的に SiO_2 からなる、請求項1～6のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項8] 前記薄膜の前記物理膜厚が10nm以上100nm以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項9] 前記薄膜の前記物理膜厚が40nm以上250nm以下である、請求項1～7のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項10] 前記基材がガラス板である、請求項1～9のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項11] 前記基材の前記表面と前記薄膜との間に配置された、又は、前記表面と反対側の前記基材の表面に配置された被膜をさらに備え、

前記被膜が透明導電層を含む、請求項10に記載の薄膜付き基材。

[請求項12] 前記被膜の表面の算術平均粗さ R_a が10 nm以上20 nm以下であり、

前記薄膜の前記表面の算術平均粗さ R_a が2 nm以上10 nm以下である、請求項11に記載の薄膜付き基材。

[請求項13] 前記被膜は、下地層をさらに含み、
前記下地層及び前記透明導電層は、前記ガラス板の前記主表面側から、この順で積層されている、請求項11又は12に記載の薄膜付き基材。

[請求項14] 前記下地層は、酸炭化ケイ素を主成分として含み、かつ、20 nm以上120 nm以下の厚さを有する層である、請求項13に記載の薄膜付き基材。

[請求項15] 前記下地層は、
実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第1下地層と、
実質的に SiO_2 からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、からなる、請求項13に記載の薄膜付き基材。

[請求項16] 前記下地層は、
実質的に SiO_2 からなり、かつ、10 nm以上30 nm以下の厚さを有する第1下地層と、
実質的に酸化スズからなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第2下地層と、
実質的に SiO_2 からなり、かつ、10 nm以上90 nm以下の厚さを有する第3下地層と、からなる、請求項13に記載の薄膜付き基材。

[請求項17] 前記被膜が低放射膜であり、
前記透明導電層は、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、

200 nm以上400 nm以下の厚さを有する層である、請求項13～16のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項18] 前記被膜が透明導電膜であり、
前記透明導電層は、実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、400 nm以上800 nm以下の厚さを有する層である、請求項13～16のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項19] 前記被膜が低放射膜であり、
前記透明導電層は、
実質的にアンチモン含有酸化スズからなり、かつ、100 nm以上300 nm以下の厚さを有する第1透明導電層と、
実質的にフッ素含有酸化スズからなり、かつ、150 nm以上400 nm以下の厚さを有する第2透明導電層と、を含む、請求項13～16のいずれか1項に記載の薄膜付き基材。

[請求項20] 基材と、 SiO_2 を主成分として含み、前記基材の表面の少なくとも一部を被覆する薄膜と、を備えた薄膜付き基材の製造方法であって、
前記薄膜を形成するためのコーティング液を前記基材の上に塗布し、液膜を作製する塗布工程と、
前記液膜を硬化させるために、前記液膜を乾燥させる乾燥工程と、をこの順で含み、
前記コーティング液は、シリコンアルコキシド及び／又はその加水分解生成物、並びに、有機溶媒を含み、
前記乾燥工程において、前記基材が到達する最高温度が、800℃以下であり、かつ、前記基材の温度が60℃以上である時間が2秒以上である、薄膜付き基材の製造方法。

[請求項21] 前記有機溶媒は、炭素数1～4の第1級アルコールを含む、請求項20に記載の薄膜付き基材の製造方法。

[請求項22] 前記シリコンアルコキシドにおいて、

S i 原子に結合しているアルコキシ基の炭素数が1～4であり、
前記S i 原子には、加水分解性を有さない官能基が0～2つ結合している、請求項20又は21に記載の薄膜付き基材の製造方法。

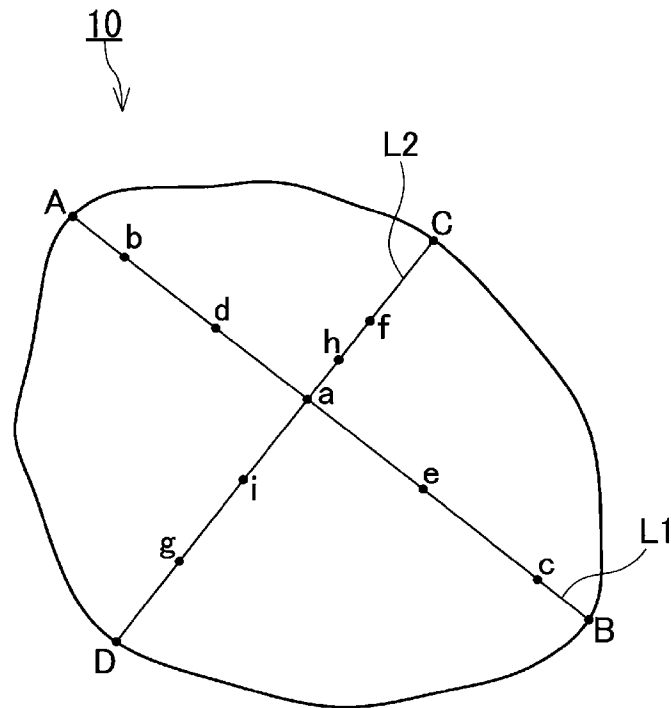
[請求項23] 前記コーティング液は、アルミニウム化合物の前駆体をさらに含む、請求項20～22のいずれか1項に記載の薄膜付き基材の製造方法。

[請求項24] 前記アルミニウム化合物の前駆体は、ハロゲン化アルミニウムを含む、請求項23に記載の薄膜付き基材の製造方法。

[請求項25] 前記コーティング液は、ジルコニウム化合物の前駆体をさらに含む、請求項20～24のいずれか1項に記載の薄膜付き基材の製造方法。

[請求項26] 前記ジルコニウム化合物の前駆体は、オキシ塩化ジルコニウムを含む、請求項25に記載の薄膜付き基材の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. C03C17/25 (2006.01) i, B32B7/023 (2019.01) i, C03C17/34 (2006.01) i, C09D1/00 (2006.01) i, C09D7/20 (2018.01) i, C09D183/02 (2006.01) i

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)

Int.Cl. C03C17/25, B32B7/023, C03C17/34, C09D1/00, C09D7/20, C09D183/02

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	1971-2019
Registered utility model specifications of Japan	1996-2019
Published registered utility model applications of Japan	1994-2019

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 Y	JP 2016-185886 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 27 October 2016, paragraphs [0033], [0040], [0046]-[0059] (Family: none)	1-11, 20-26 12-19
X	JP 2017-119595 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 06 July 2017, paragraphs [0066], [0077] & US 2017/0184762 A1, paragraphs [0097]-[0100], table 1 & DE 102016015508 A	1-4, 8-10

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 05.06.2019	Date of mailing of the international search report 18.06.2019
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/012737

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2005/050675 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 02 June 2005, paragraphs [0019]-[0021], [0043]- [0046] & US 2007/0026240 A1, paragraphs [0026]-[0028], [0049]-[0053] & EP 1686595 A1 & CN 1864235 A	12-19
A	JP 9-165232 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 24 June 1997, paragraphs [0001], [0008], [0015], [0035]- [0040] (Family: none)	1-26
A	WO 02/004376 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 17 January 2002 & US 2004/0005466 A1 & EP 1300374 A1	1-26
A	JP 2015-164798 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 17 September 2015, paragraphs [0053], [0054] (Family: none)	1-26
A	JP 2012-230200 A (DAICEL CORPORATION) 22 November 2012, paragraph [0043] (Family: none)	1-26

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C03C17/25(2006.01)i, B32B7/023(2019.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C09D1/00(2006.01)i, C09D7/20(2018.01)i, C09D183/02(2006.01)i

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））

Int.Cl. C03C17/25, B32B7/023, C03C17/34, C09D1/00, C09D7/20, C09D183/02

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	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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 Y	JP 2016-185886 A（日本板硝子株式会社）2016.10.27, 段落 [0033], [0040], [0046]-[0059]（ファミリーなし）	1-11, 20-26 12-19
X	JP 2017-119595 A（旭硝子株式会社）2017.07.06, 段落[0066], [0077] & US 2017/0184762 A1, [0097]-[0100], TABLE1 & DE 102016015508 A	1-4, 8-10

☑ 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矛盾するものではなく、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

05.06.2019

国際調査報告の発送日

18.06.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

田中 永一

4 T

9539

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

C (続き) . 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
Y	WO 2005/050675 A1 (日本板硝子株式会社) 2005. 06. 02, 段落[0019]-[0021], [0043]-[0046] & US 2007/0026240 A1, [0026]-[0028], [0049]-[0053] & EP 1686595 A1 & CN 1864235 A	12-19
A	JP 9-165232 A (セントラル硝子株式会社) 1997. 06. 24, 段落[0001], [0008], [0015], [0035]-[0040] (ファミリーなし)	1-26
A	WO 02/004376 A1 (日本板硝子株式会社) 2002. 01. 17, & US 2004/0005466 A1 & EP 1300374 A1	1-26
A	JP 2015-164798 A (東レ株式会社) 2015. 09. 17, 段落[0053]-[0054] (ファミリーなし)	1-26
A	JP 2012-230200 A (株式会社ダイセル) 2012. 11. 22, 段落[0043] (フ ァミリーなし)	1-26