世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 **C03C 17/23**	**A1**	(11) 国際公開番号	**WO98/23548**
		(43) 国際公開日	1998年6月4日(04.06.98)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/04290

(22) 国際出願日 1997年11月25日(25.11.97)

(30) 優先権データ
特願平8/314614 1996年11月26日(26.11.96) JP
特願平9/280818 1997年10月14日(14.10.97) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
日本板硝子株式会社
(NIPPON SHEET GLASS COMPANY, LIMITED)[JP/JP]
〒541 大阪府大阪市中央区道修町三丁目5番11号 Osaka, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
坂口浩一(SAKAGUCHI, Koichi)[JP/JP]
中垣茂樹(NAKAGAKI, Shigeki)[JP/JP]
阪井康人(SAKAI, Yasuto)[JP/JP]
〒541 大阪府大阪市中央区道修町三丁目5番11号
日本板硝子株式会社内 Osaka, (JP)
(74) 代理人
弁理士 萩野 平, 外(HAGINO, Taira et al.)
〒107 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階
栄光特許事務所 Tokyo, (JP)

(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

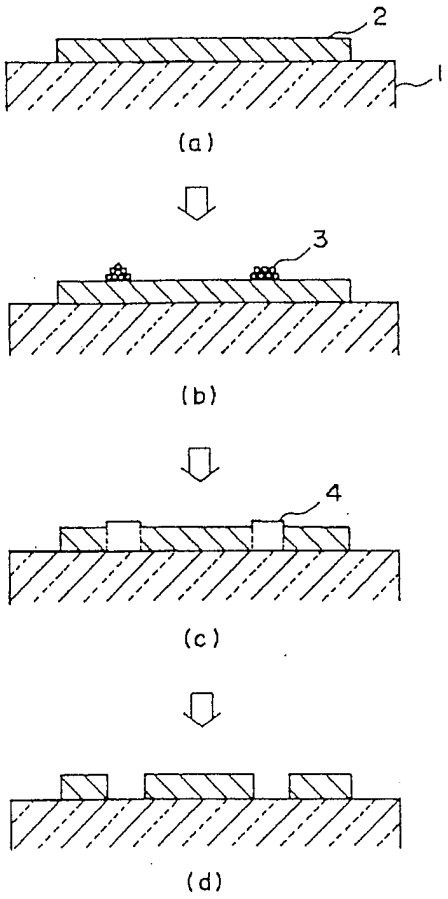
添付公開書類
国際調査報告書

(54)Title: METHOD FOR PARTLY FORMING OXIDE LAYER

(54)発明の名称 酸化物被膜を部分的に形成する方法

(57) Abstract

A method for partly forming an oxide layer efficiently without fail on the surface of a substrate, e.g., glass, which comprises forming an oxide layer over a surface of the substrate, contacting part of the oxide layer with an inorganic compound different from the oxide to dissolve that part of the layer in the inorganic compound, and removing the dissolved layer together with the inorganic compound.



（５７）要約

本発明は、基板表面に形成した酸化物被膜を、部分的に、この酸化物とは異なる無機化合物に接触させてこの無機化合物により、被膜を溶解し、この溶解された被膜成分を前記無機化合物とともに除去するものであり、酸化物被膜を効率的にかつ確実に、ガラスなどの基板の表面に部分的に形成する方法を提供する。

ＰＣＴに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード（参考情報）

AL アルバニア
AM アルメニア
AT オーストリア
AU オーストラリア
AZ アゼルバイジャン
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ
BB バルバドス
BE ベルギー
BF ブルキナ・ファソ
BG ブルガリア
BJ ベナン
BR ブラジル
BY ベラルーシ
CA カナダ
CF 中央アフリカ
CG コンゴー共和国
CH スイス
CI コートジボアール
CM カメルーン
CN 中国
CU キューバ
CY キプロス
CZ チェッコ
DE ドイツ
DK デンマーク
EE エストニア
ES スペイン
FI フィンランド
FR フランス
GA ガボン
GB 英国
GE グルジア
GH ガーナ
GM ガンビア
GN ギニア
GW ギニア・ビサオ
GR ギリシャ
HU ハンガリー
ID インドネシア
IE アイルランド
IL イスラエル
IS アイスランド
IT イタリア
JP 日本
KE ケニア
KG キルギス
KP 北朝鮮
KR 韓国
KZ カザフスタン
LC セントルシア
LI リヒテンシュタイン
LK スリランカ
LR リベリア
LS レソト
LT リトアニア
LU ルクセンブルグ
LV ラトヴィア
MC モナコ
MD モルドヴァ
MG マダガスカル
MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国
ML マリ
MN モンゴル
MR モーリタニア
MW マラウイ
MX メキシコ
NE ニジェール
NL オランダ
NO ノールウェー
NZ ニュージーランド
PL ポーランド
PT ポルトガル
RO ルーマニア
RU ロシア
SD スーダン
SE スウェーデン
SG シンガポール
SI スロヴェニア
SK スロヴァキア
SL シエラ・レオーネ
SN セネガル
SZ スワジランド
TD チャード
TG トーゴー
TJ タジキスタン
TM トルクメニスタン
TR トルコ
TT トリニダッド・トバゴ
UA ウクライナ
UG ウガンダ
US 米国
UZ ウズベキスタン
VN ヴィェトナム
YU ユーゴースラヴィア
ZW ジンバブエ

明細書

酸化物被膜を部分的に形成する方法

技術分野

本発明は、自動車、建築、各種産業機器などに用いられている酸化物被膜が形成された無機基板の技術分野に属する。さらに詳しくは、表面の必要な部分にのみ酸化物被膜を形成した無機基板の技術分野に属する。

背景技術

ガラス板やセラミック板の表面には、用途に応じて各種機能を有する酸化物被膜が形成されている。例えば、自動車・車両用、建築用のガラスには、冷房負荷の軽減などを目的としてチタン、コバルトなどの酸化物を含む熱線反射膜が多用されている。各種ディスプレイ用のガラス基板には、素子駆動の必要から酸化錫などからなる導電膜が用いられている。これら被膜は、上記各用途における必要から基板表面の一部にのみ成膜される場合も多い。

ディスプレイ用途のみならず、自動車、建築用途においても、被膜を部分的に成膜する必要が生じる場合がある。例えば、自動車のバックウィンドウに熱線反射ガラスを使用する場合には、バックウィンドウの車内側に配置したハイマウントストップランプの視認性を確保しながら車内に流入する熱線を遮蔽すべく、このランプに近接するガラス表面には被膜を形成せず、それ以外の周辺のガラス表面には被膜を形成することが要求される。

このような場合には、ガラス板にあらかじめマスキングを施してから成膜する方法や、被膜の成膜処理後にマスキングを施し、その残余の部分の膜を溶解、剥離、研磨等によって除去する方法が採用されている。

しかしながら、上記従来の方法によると、いずれにしろマスキングが必要で、複雑な工程と煩雑な操作を伴うことになり、効率的かつ確実な被膜の部分的形成が困難であった。本発明は、かかる問題を解決すべく為されたものであって、簡便、確実な方法により、被膜を基板の表面に部分的に形成する方法を提供することを目的とする。

発明の開示

上記目的は、無機基板の表面に酸化物被膜を部分的に形成する方法において、

前記無機基板の表面に、酸化物からなる被膜を形成する工程と、

除去しようとする所定範囲の被膜を、前記酸化物とは別の無機化合物に接触させてこの無機化合物により、前記所定範囲の被膜を溶解する工程と、

この溶解された前記所定範囲の被膜を前記無機化合物とともに除去する工程とからなることを特徴とする酸化物被膜を部分的に形成する方法により達成できる。

また、本発明の好ましい態様は以下の通りである。

（１）前記無機化合物は融点が５００℃以下または軟化点が５００℃以下である。

（２）前記溶解する工程が、所定範囲の酸化物被膜を前記無機化合物とともに加熱して行う工程である。

（３）前記無機化合物が、酸素を成分に含むリン化合物及び酸素を成分に含むホウ素化合物からなる群から選択される１種以上を含む。

（４）前記リン化合物がリン酸及びリン酸塩からなる群から選択される１種以上を含む、または前記ホウ素化合物がホウ酸塩を含む。

（５）前記無機化合物がガラスであり、かつP_2O_5、ＰｂＯ、B_2O_3、ＺｎＯ、及びBi_2O_3からなる群から選択される１種以上を成分として含む。

本発明で用いる無機化合物は、基本的には、被膜を構成する酸化物に接触させたとき、さらに加熱したときに被膜の酸化物を溶解するものであって、かつ無機基板の構造および物理特性を維持させるものであればよく、用いる被膜や基板の物性に応じて適宜選択することができる。被膜を溶解後、上記無機化合物を除去する方法としては、物理的手段および／または化学的手段が適用できる。例えば、物理的手段としては、払拭、吹掃等が挙げられ、化学的手段としては、溶剤による被膜の溶液化等が挙げられる。被膜の除去手段の好ましい態様としては、メチルアルコール、エチルアルコール等のアルコール類などの有機溶剤あるいは水による洗浄および乾燥などがあり、場合に応じて上記物理的手段と併用することができる。

本発明において、被膜に接触される無機化合物の存在領域に対応する除去すべ

き被膜は、その対応する領域の被膜の全てが除去されることが好ましいが、本発明は視認性を妨げない程度の被膜の残留は許容することができる。

本発明における汎用性のある無機化合物としては、融点が５００℃以下のまたは常温で液体の、酸素を成分に含むリン化合物、酸素を成分に含むホウ素化合物等を挙げることができる。好ましくは以下のような前記条件を満たすリン酸、リン酸塩、ホウ酸塩を挙げることができる。本発明におけるリン酸とは、五酸化二リンが水和してできる酸の総称を意味し、オルトリン酸（H_3PO_4、常温で液体）、ピロリン酸（$H_4P_2O_7$、常温で液体）、三リン酸（$H_5P_3O_{10}$、常温で液体）等がある。リン酸塩として具体的には、リン酸二水素ナトリウム（NaH_2PO_4）（代表的には二水和物：$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$、融点６０℃）、リン酸二水素カリウム（KH_2PO_4、融点９６℃）が挙げられる。ホウ酸塩として具体的には、ホウ酸（H_3BO_3、融点約１８５℃）等を用いることができる。

さらに軟化点が５００℃以下の無機化合物として、ガラスをあげることができる。このガラスとしては、一般的に軟化点が低い組成系（いわゆる低融点ガラスと称されているもの）が好適であり、成分としてP_2O_5、B_2O_3、ZnO、PbO、Bi_2O_3等を含むものが好ましい。具体的には、$R_2O-P_2O_5$系、$R_2O-B_2O_3$系、$PbO-B_2O_3-ZnO$系、$PbO-SiO_2-B_2O_3$系、$Bi_2O_3-ZnO-B_2O_3$系、$R_2O-ZnO-SiO_2-B_2O_3$系、$ZnO-B_2O_3$系、$R_2O-ZnO-P_2O_5$系（上記Rは、NaまたはKなどのアルカリ金属である。）などのガラス組成系を好適に使用することができる。

本発明においては、被膜を構成する酸化物と無機化合物を接触させることによって、被膜を溶解することを特徴とする。この被膜の溶解を実施するために、無機化合物を被膜の表面の一部とのみ接触させ、被膜の溶解を進行させることが好ましい。

さらに被膜を構成する酸化物と無機化合物を接触させた状態で加熱し、被膜を溶解することが好ましい。この被膜の溶解を実施するために、無機化合物を被膜の表面の一部とのみ接触させ、加熱して被膜の溶解を進行させることが更に好ましい。

無機化合物を被膜の一部と選択的に接触させる方法としては、以下の方法を例

示することができる。

（１）無機化合物を含む液体、粉末または顆粒を被膜表面の一部に載置する。

（２）無機化合物と有機溶剤、固体粉末等とを混合したペーストを被膜表面の一部に塗布する。

（３）無機化合物を溶解または分散させた溶液を被膜表面の一部に塗布し、必要に応じて被膜表面を乾燥させる。

（４）無機化合物を付着あるいは浸透させた物質を被膜表面に載置する。

これら（１）～（４）に代表される方法により、無機化合物を被膜表面の一部と接触させた後には、一般的には基板が加熱される（場合によっては、無機化合物周辺のみが加熱される）。無機化合物がもともと固体であった場合には、この加熱工程により融解させる。この融解の前に、通常は、粉末、顆粒、ペーストなどは流動化して被膜表面に付着する。

上記（２）の有機溶剤としては、特に制限されるべきものではないが、水溶性有機溶剤が好ましい。水溶性有機溶剤としては、中でも、水溶性樹脂（例えば、変性エチルセルロース樹脂、変性ポリアミド樹脂、ｎ－ビニルピロリドン等の重合体等）の１種と水溶性溶剤（例えば、オキシエチレングリコールエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールエーテル等）の１種との混合物が好ましい。この混合物の配合割合は無機化合物、固体粉末等の種類、量により適宜調整される。

無機化合物が液体状の物質の場合には、このような加熱工程によらず、あらかじめ被膜表面に選択的に接触させることができる。また、無機化合物が液体状の物質の場合には、その物質そのものを加熱しておき、被膜に直接吹き付け、滴下等の方法により、被膜を溶解することも可能である。その場合、基板も同等の温度に加熱しておくことが、熱的な破壊を防ぐ点から、特にガラス基板の場合好ましい。

上述のような加熱工程における熱効率を考慮すると、無機化合物が固体である場合、その融点は、一般的には低いことが好ましく、例えば、基板をガラス板とする場合には、少なくとも、ガラスの軟化点（粘度が４．５×１０^{7}ポアズである温度）よりも低い温度（ソーダライムガラスをガラス基板とする場合は７３５

℃以下）であることが要求される。なお、無機化合物としてガラスを用いる場合には、このガラスの軟化点が基板を構成するガラスの軟化点よりも低いことが要求される。無機化合物の融点またはガラスの軟化点は、５００℃以下が好ましく、３５０℃以下がさらに好ましいが、もっとも好ましくは省エネ及び取り扱いの容易さから２００℃以下である。

本発明で用いる無機基板は、特に限定はないが、ガラス板が好適である。ガラス板としては、特に限定されるものではなくホウ珪酸ガラス、アルミノ珪酸ガラス、各種結晶化ガラスなどの板を用いることもできるが、代表的には、ソーダ珪酸ガラス（ソーダライムシリカガラス）の板が使用される。またアルミナなどのセラミックからなる基板であってもよい。

本発明で用いる酸化物被膜としては、熱線反射膜、熱線吸収膜、着色膜、導電膜などとして機能する膜を用いることができる。さらに酸化物被膜には、前記目的に反しない範囲において酸化物以外の窒化物、炭化物、金属などを含んでいてもよい。

例えば、熱線反射膜としては、本質的に、コバルト、ニッケル、クロム、鉄、チタン、錫およびアンチモンのうち少なくとも一つを含む元素の酸化物からなる膜を挙げることができる。さらに具体的には、酸化チタンを主成分とする膜、コバルトを含む金属の酸化物を主成分とする膜、錫およびアンチモンの酸化物を主成分とする膜などを挙げることができる。熱線反射膜には、反射率低減や色調微調整のために、上記元素の他、シリコン、アルミニウム、亜鉛、銅、インジウム、ビスマス、バナジウム、マンガン、ジルコニウム等を適宜添加してもよい。

また、導電膜としては、微量成分（例えば、塩素、フッ素、アンチモン等を１種または２種以上）を添加した酸化錫からなる膜、本質的に酸化インジウムからなるまたは錫を含む酸化インジウムからなる膜、微量成分（例えば、アルミニウム）を添加した酸化亜鉛からなる膜などを挙げることができる。

酸化物からなる被膜を形成する方法としては、スパッタリング法、真空蒸着法、液相成膜法などの他、いわゆる熱分解法、すなわち、原料化合物を高温のガラス板の表面で熱分解し酸化することにより、酸化物膜を基板表面上に成膜する方法を用いることができる。熱分解法としては、金属化合物を基板表面上に塗布した

後に焼成する方法、高温に加熱された基板上に金属化合物の蒸気を送り込む法（ＣＶＤ法）、金属化合物を有機溶剤や水に溶解ないし分散させた溶液もしくは分散液を微小液滴として吹き付ける方法（スプレー法）等を用いることができる。

なお、酸化物被膜を形成する工程は、フロート製法におけるガラスリボンの表面上において被膜を形成する工程とすることが好ましい。フロート製法におけるガラスリボンの表面上に熱分解法により連続的に酸化物被膜を形成する方法は、ガラス溶融の余熱を被膜の形成に利用することができるため、生産効率上好ましい成膜方法であるが、被膜を部分的に除去してパターニングする簡便な方法が見出されていなかった。本発明は、かかる被膜について特に好適に実施できる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の実施形態の一を基板断面方向から模式的に示した図である。

図２は、本発明の別の実施形態を基板断面方向から模式的に示した図である。

図３は、本発明の自動車用バックウィンドウに適用した実施形態を、基板を平面視して正面方向から示した図である。

符号は、１： 無機基板、２，１２：酸化物被膜、３：無機化合物粉末、１３：無機化合物を含むペースト、４，１４：溶解された被膜部分、５：被膜が除去された部分、１１：ガラス板、１５：自動車用バックウィンドウである。

本発明の実施の一形態を図１により説明する。無機基板１の表面に、酸化物被膜２を形成し（ａ）、この被膜２の所定範囲に無機化合物の粉末３を載置する（ｂ）。次に、これを加熱し、粉末３を流動化させ、無機化合物が融解した状態で被膜表面に接触させる。無機化合物は被膜を溶解し、当該部分は無機化合物中に被膜の溶解した成分が混入した状態となる（ｃ）。この基板を液体に浸漬または洗浄すると、被膜の溶解した成分が混入した無機化合物が液体に溶解する。これによりこの部分の被膜が除去され、その結果、基板１の表面に部分的に被膜が形成される。

本発明の別の実施形態を図２により説明する。ガラス板１１の表面に、酸化物被膜１２を形成し（ａ）、この被膜１２の所定表面に無機化合物に有機溶剤を加えたペースト状化合物１３を載置する（ｂ）。次に、ガラス板１１を加熱し、ペ

ースト１３を流動化させ、これに含まれていた無機化合物を融解した状態で被膜表面に接触させる。無機化合物は被膜を溶解し、当該部分は無機化合物中に被膜の溶解した成分が混入した状態となる（ｃ）。それとともに、加熱されたガラス板１１に曲げ加工を施して所定の形状にする。さらに、この加熱されたガラス板１１は急冷されて表面に圧縮応力が生じ、いわゆる強化ガラスとされる。最後に、この基板を液体に浸漬または洗浄すると、被膜の溶解した成分が混入した無機化合物が液体に溶解する。これによりこの部分の被膜が除去され、その結果、成形され、強化されたガラス板１１の表面に部分的に被膜が形成される。

なお、上記の実施形態では無機化合物が常温で固体である場合を記したが、例えばリン酸等のように常温で液体の物質の場合も、加熱工程以前に無機物質が流動化している点を除けば同様である。

図２に示した本発明の一実施形態のように、無機基板をガラス板とするときには、無機化合物と被膜を溶解する際の加熱工程を利用して、ガラス板の強化および／または曲げ加工を実施することができる。このように、被膜の溶解とガラス板の二次加工とを同一の加熱工程で実施すると、生産効率上、極めて有利となる。なお、上述の強化され曲げ加工されたガラス板は、自動車用ガラスとして有用であり、特に、ハイマウントストップランプの視認のために必要な部分のみ被膜を除去すると、自動車バックウィンドウ用ガラスとして、有用となる（図３参照）。この場合の酸化物被膜としては、熱線反射膜を例示できる。

発明を実施するための最良の形態

以下に実施例により本発明を詳細に説明する。

（実施例１）

大きさが１５０ｍｍ×１５０ｍｍ、厚みが３．４ｍｍで、実体色が緑色を有するソーダライムシリカガラス（可視光透過率８１％、Ａ光源による。以下同じ。）を洗浄、乾燥して基板とした。この基板を、吊り具によって固定し、６５０℃に設定された電気炉内にて５分間保持した。その後取り出して、後述する原料液を市販のスプレーガンを用いて基板上に約１０秒間、空気圧３．０ｋｇ／ｃｍ^2、空気量９０リットル／分、噴霧量２０ミリリットル／分の条件下で吹き付けた。

この結果、熱線反射膜としてコバルト、クロムおよび鉄からなる酸化物膜が形成された。この熱線反射膜の単位面積当たりの総金属量に占めるコバルト、鉄およびクロムの重量百分率を高周波プラズマ発光分析により求めた結果、コバルト８４％、クロム１０％、鉄６％であった。前記原料液は、トルエン１００ミリリットルに対して３価のコバルトのジプロピオニルメタンを１２．５ｇ、３価の鉄のアセチルアセトナートを０．６２ｇ、クロムのアセチルアセトナートを１．８３ｇを溶解させて作製した。

次に、リン酸二水素ナトリウム（二水和物）（$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$、融点６０℃）をエチルアルコールと重量比で１対１の割合で混合したものを被膜の表面の一部５０ｍｍ×５０ｍｍの面積に、約１０μｍの厚さで塗布した。その後、２００℃の温度に保持した電気炉中で、３分間保持して有機物を蒸発させ、さらに、この熱線反射ガラスについて、同じ電気炉中で、６５０℃の温度で５分間保持した。冷却後、洗浄し塗布物を除去したところ、目視チェックでは、その部分の被膜は除去されており、部分的にガラス表面が露出した。

前記被膜が完全に除去されているかどうかを調べるために、被膜除去部と被膜残存部とについて、それぞれの可視光透過率を測定したところ、被膜除去部の可視光透過率は、被膜を形成する前の基板のソーダライムシリカガラスと同じ８１％であったのに対し、被膜残存部の可視光透過率は３１％であった。この結果より、前記被膜は完全に除去されていることが証明された。

また、上記６５０℃の加熱処理工程後、圧縮空気を吹き付けてガラス板の強化処理を実施した場合においても、上記と同じ結果が得られた。また、上記６５０℃の加熱処理工程後、曲げ加工するとともに、圧縮空気を吹き付けて急冷し、強化処理を施した場合においても、同じ結果が得られた。

なお、上記実施例１において得られたガラス表面近傍のナトリウムイオン濃度を２次イオン質量分析法（ＳＩＭＳ）により測定したところ、被膜除去部分と被膜残存部分とでは、イオン濃度が異なることが見出された。

（実施例２）

無機化合物として、リン酸二水素ナトリウムの代わりにリン酸二水素カリウム（KH_2PO_4、融点９６℃）を用いた以外は、実施例１と同様にして被膜の形成

および処理を実施したところ、実施例１と同様に熱線反射膜を部分的に形成することができた。可視光透過率は、被膜除去部について８１％、残存部について３１％であった。

（実施例３）

無機化合物としてリン酸二水素ナトリウムの代わりにホウ酸（H_3BO_3、融点約１８５℃）を用いた以外は、実施例１と同様にして、熱線反射膜を部分的に形成した。可視光透過率は、被膜除去部について８１％、残存部について３１％であった。

（実施例４）

リン酸二水素ナトリウム（二水和物）（$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$、融点６０℃）１００ｇを水２００ｇに溶解したものにエチルアルコール１００ｇを加えた。この液を充分撹拌しながらスプレーガンを用いて、実施例１と同じ熱線反射被膜に対して所定の範囲に吹き付けた。その後、実施例１と同様にパターニングを実施した。可視光透過率は、被膜除去部について８１％、残存部について３１％であった。

（実施例５）

無機化合物として、リン酸二水素ナトリウムの代わりにガラス組成が重量百分率でＰｂＯ：８１％、ＺｎＯ：４％、B_2O_3：１５％なる低融点ガラス粉末（軟化点約３００℃）を用いた以外は、実施例１と同様にして、熱線反射膜を部分的に形成した。塗布物は８５℃の温水で洗浄した。可視光透過率は、被膜除去部について８１％、残存部について３１％であった。

（実施例６）

オルトリン酸（H_3PO_4 常温で液体）、水溶性有機溶剤（ポリアミド、セルロース、及びプロピレングリコールの混合物）およびカーボン粉末を重量比で１：１：０．６５の割合で混合してペーストを作製した。このペーストを実施例１と同じ被膜の表面の一部に、約１０μｍの厚さで塗布した。その後、２００℃の温度に保持した電気炉中に５分間保持して加熱処理を行った。冷却後塗布したペースト分を洗浄して除去したところ、ペースト塗布部分は被膜が完全に除去されており、熱線反射膜を部分的に形成することができた。このガラスに実施例１と

同様に、曲げ強化炉中で６５０℃にまで加熱し、曲げ加工するとともに圧縮空気を吹き付けて急冷し、強化処理を施した。可視光透過率は、曲げ強化の有無に関わらず、被膜除去部について８１％、残存部について３１％であった。

（実施例７）

大きさが１５０ｍｍ×１５０ｍｍで、厚みが６ｍｍの無色のソーダライムシリカガラス（可視光透過率８８％）を基板とし、実施例１と同様に、後述する原料液を、基板上に約５秒間、空気圧１．５ｋｇ／ｃｍ^2、空気量５０リットル／分、噴霧量１００ミリリットル／分の条件下で吹き付けた。この結果、熱線反射膜としてコバルト、ニッケルおよび鉄からなる酸化物膜が形成された。この熱線反射膜の単位面積当たりの総金属量に占めるコバルト、ニッケルおよび鉄の重量百分率を高周波プラズマ発光分析により求めた結果、コバルト７０％、ニッケル２１％、鉄９％であった。前記原料液は、トルエン１００ミリリットルに３価のコバルトのアセチルアセトナートを２．７ｇ、２価のニッケルのジプロピオニルメタン０．６ｇ、３価の鉄のアセチルアセトナート０．３ｇを溶解させて作製した。

その後は実施例６と同様に被膜のパターニング、ガラスの曲げ強化を実施し、熱線反射膜を部分的に形成した。可視光透過率は、被膜除去部について８８％、残存部について３７％であった。

（実施例８）

ピロリン酸（$H_4P_2O_7$ 常温で液体）、実施例６と同じ水溶性有機溶剤およびカーボン粉末を重量比で１：１：０．６５の割合で混合してペーストを作製した。このペーストを用い、実施例７と同じ被膜について同様に、熱線反射膜を部分的に形成した。可視光透過率は、被膜除去部について８８％、残存部について３７％であった。

（実施例９）

大きさが１５０ｍｍ×１５０ｍｍで、厚みが６ｍｍの無色のソーダライムシリカガラス（可視光透過率８８％）を基板とし、実施例１と同様に、ジブチル錫脂肪酸（$(C_4H_9)_2Sn(OCOC_7H_{15})_2$）、トルエン、キシレン、イソプロピルアルコール、トリフェニルアンチモンを混合した溶液を原料液として、市販のスプレーガンにより基板上に吹き付けた。この結果、熱線反射膜として錫およ

びアンチモンからなる酸化物膜が形成された。

次に、ピロリン酸を３０ｍｍ×３０ｍｍ×１０ｍｍの大きさに切断した木炭の３０ｍｍ×３０ｍｍの面にくまなく付着させた。この液が付着した面が被膜に接触するように木炭を被膜面上に静置し、２００℃の温度に保持した電気炉中に５分間保持して加熱処理を行った。冷却後木炭を除去し、液分を洗浄して除去したところ、液接触部分は被膜が完全に除去されており、錫およびアンチモンの酸化物を主成分とする熱線反射膜を部分的に形成することができた。可視光透過率は、被膜除去部について８８％、残存部について６９％であった。

（実施例１０）

大きさが１５０ｍｍ×１５０ｍｍで、厚みが６ｍｍの無色のソーダライムシリカガラス（可視光透過率８８％）を基板とし、実施例１と同様に、チタニウムジノルマルプロポキシビスアセチルアセトナート、トルエン、キシレンを混合した溶液を原料液として、市販のスプレーガンにより基板上に吹き付けた。この結果、熱線反射膜としてチタンからなる酸化物膜が形成された。

次に、ピロリン酸をカーボン繊維製スポンジに浸透させ、それを被膜上に静置し、スポンジに浸透したピロリン酸と被膜とが接触するようにしながら、２００℃の温度に保持した電気炉中に５分間保持して加熱処理を行った。冷却後カーボン繊維製スポンジを除去し、液分を洗浄して除去したところスポンジ液接触部分は被膜が完全に除去されており、酸化チタンを主成分とする熱線反射膜を部分的に形成することができた。可視光透過率は、被膜除去部について８８％、残存部について６２％であった。

（実施例１１）

攪拌しているチタンイソプロポキシド１モルにアセチルアセトン２モルを滴下ロートで滴下し、この溶液を酸化チタン原液とした。また、エチルシリケート５０ｇに０．１Ｎ塩酸６ｇとエチルセロソルブ４４ｇを加え、室温で２時間撹拌し、この溶液を酸化珪素原液とした。硝酸セリウム６水和物１０ｇにエチルセロソルブを７．１６ｇ加え、撹拌しながら９０℃に昇温して１時間処理し、CeO_2固形分を２３．２％とした溶液を酸化セリウム原液とした。塩化金酸四水和物１ｇにエチルセロソルブ９．００ｇを加えたものを金微粒子原液とした。硝酸鉄九水

和物１０ｇにエチルセロソルブ１８．８ｇを加えたものを酸化鉄原液とした。

上記酸化鉄原液０．４３３ｇ、酸化チタン原液１．３１ｇ、酸化セリウム原液１．４１ｇ、酸化珪素原液０．８１５ｇをとり、これにエチルセロソルブ８．０３ｇを加え、最後に金微粒子原液３．００ｇを加えて混合撹拌し、コーティング液を作製した。

厚さが３．４ｍｍで、実体色が緑色を有するソーダライムシリカガラス（可視光透過率７４％）を洗浄、乾燥して基板とし、上記コーティング液を、この基板上に回転数１０００ｒｐｍで１５秒間スピンコーティングを行った。風乾後２５０℃で２時間熱処理し、金微粒子を析出させた。次いで、７２０℃で１０５秒間焼成を行い、膜厚２１０ｎｍの着色膜をガラス板上に形成した。

この着色膜に対して実施例６と同様にしてオルトリン酸、水溶性有機溶剤、およびカーボン粉末を混合したペーストを塗布、２５０℃に設定した炉内に５分間保持する加熱処理を施し、冷却後洗浄を行ったところ、ペースト塗布部分は着色膜が完全に除去されており、着色膜を部分的に形成することができた。可視光透過率は、被膜除去部について７４％、残存部について２７％であった。

（実施例１２）

実施例１１と同様にして原液を作製し、スピンコーティングを行い、風乾後２５０℃で２時間熱処理し、金微粒子を析出させた膜厚３１０ｎｍの着色膜をガラス板上に形成した。

この着色膜に対して実施例６と同様にオルトリン酸、水溶性有機溶剤、およびカーボン粉末を混合したペーストを塗布し、１５０℃に設定した炉内に５分間保持する加熱処理を施し、冷却後洗浄を行ったところ、ペースト塗布部分は着色膜が完全に除去されていた。このガラスに実施例１と同様の曲げ強化処理を施し、着色膜が部分的に形成された着色膜付強化曲げガラス板を得た。曲げ強化処理後の着色膜厚は２１０ｎｍであった。可視光透過率は、被膜除去部について７４％、残存部について２７％であった。

なお、実施例１１および１２で得られた着色膜の組成は、重量％で、Ａｕ：１６．１％、SiO_2：１８．２％、TiO_2：２４．２％、CeO_2：３６．６％、Fe_2O_3：４．９％であった。

（実施例１３）

厚さが３．４ｍｍで、実体色が緑色を有するソーダライムシリカガラス（可視光透過率８１％）を基板とし、実施例１と同様に、後述する原料液を、基板上に約５秒間、空気圧１．５ｋｇ／ｃｍ^2、空気量５０リットル／分、噴霧量１００ミリリットル／分の条件下で吹き付けた。この結果、熱線反射膜としてコバルト、鉄、クロムおよびニッケルからなる酸化物膜が形成された。この熱線反射膜の単位面積当たりの総金属量に占めるコバルト、鉄、クロムおよびニッケルの重量百分率を高周波プラズマ発光分析により求めた結果、コバルト５９．０％、鉄１８．５％、クロム２２．０％、ニッケル０．５％であった。前記原料液は、トルエン３００ミリリットルに対して３価のコバルトのアセチルアセトナート７．４４ｇ、２価のニッケルのジプロピオニルメタン０．５２ｇ、３価の鉄のアセチルアセトナート１．８７ｇ、クロムのアセチルアセトナート１．８３ｇを溶解させて作製した。

次に、このガラス基板を１５０℃に加熱しながら、同じく１５０℃に加熱したオルトリン酸をスプレーにて被膜面上に部分的に吹き付けた。冷却後、付着した液を洗浄し除去したところ、液が吹き付けられた部分のみ被膜が除去されており、熱線反射膜を部分的に形成することができた。その後ガラス板を曲げ強化した。可視光透過率は、被膜除去部について８１％、残存部について３６％であった。

（実施例１４）

厚さが３．４ｍｍで、実体色が緑色を有するソーダライムシリカガラス（可視光透過率８１％）を基板とし、実施例１３と同様に、後述する原料液を、基板上に約５秒間、空気圧１．５ｋｇ／ｃｍ^2 空気量５０リットル／分、噴霧量１００ミリリットル／分の条件下で吹き付けた。この結果、熱線反射膜としてコバルトおよびニッケルからなる酸化物膜が形成された。この熱線反射膜の単位面積当たりの総金属量に占めるコバルトおよびニッケルの重量百分率を高周波プラズマ発光分析により求めた結果、コバルト７３．８％、ニッケル２６．２％であった。前記原料液は、トルエン３００ミリリットルに３価のコバルトのアセチルアセトナートを７．１２ｇ、２価のニッケルのジプロピオニルメタン３．１３ｇを溶解させて作製した。

次に、このガラス基板を１５０℃に加熱しながら、同じく１５０℃に加熱したオルトリン酸を被膜面上に部分的に滴下した。冷却後、付着した液を洗浄し除去したところ、液が滴下された部分のみ被膜が除去されており、熱線反射膜を部分的に形成することができた。その後ガラス板を曲げ強化した。可視光透過率は、被膜除去部について８１％、残存部について３４％であった。

（実施例１５）

オルトリン酸を実施例１と同じ被膜の表面の一部に、約１ｍｍの厚さで塗布し、常温（２５℃）で静置したまま２４時間保持した。その後付着した液を洗浄して除去したところ、オルトリン酸の塗布部分は被膜が完全に除去されており、熱線反射膜を部分的に形成することができた。このガラスに実施例１と同様に、曲げ強化炉中で６５０℃にまで加熱し、曲げ加工するとともに圧縮空気を吹き付けて急冷し、強化処理を施した。可視光透過率は、曲げ強化の有無に関わらず、被膜除去部について８１％、残存部について３１％であった。

産業上の利用可能性

本発明によれば、無機基板に酸化物被膜を形成後、複雑な工程と煩雑な操作を伴うマスキングなしに効率的かつ確実な被膜の部分的形成が実施できる。このような被膜の部分的形成により、基板に導電性能、熱線反射性能などの機能を任意の基板表面に簡便に付加できる。

請求の範囲

1．無機基板の表面に酸化物被膜を部分的に形成する方法において、

前記無機基板の表面に、酸化物からなる被膜を形成する工程と、

除去しようとする所定範囲の被膜を、前記酸化物とは別の無機化合物に接触させてこの無機化合物により、前記所定範囲の被膜を溶解する工程と、

この溶解された前記所定範囲の被膜を前記無機化合物とともに除去する工程とからなることを特徴とする酸化物被膜を部分的に形成する方法。

2．前記無機化合物は融点が５００℃以下または軟化点が５００℃以下であることを特徴とする請求項１記載の酸化物被膜を部分的に形成する方法。

3．前記溶解する工程が、所定範囲の酸化物被膜を前記無機化合物とともに加熱して行う工程である請求項１または２に記載の酸化物被膜を部分的に形成する方法。

4．前記無機化合物が、酸素を成分に含むリン化合物及び酸素を成分に含むホウ素化合物からなる群から選択される１種以上を含む請求項１～３のいずれか１項に記載の酸化物被膜を部分的に形成する方法。

5．前記リン化合物がリン酸及びリン酸塩からなる群から選択される１種以上を含む、または前記ホウ素化合物がホウ酸塩を含む請求項４に記載の酸化物被膜を部分的に形成する方法。

6．前記無機化合物がガラスであり、かつP_2O_5、ＰｂＯ、B_2O_3、ＺｎＯ、及びBi_2O_3からなる群から選択される１種以上を成分として含む請求項１～３のいずれか１項に記載の酸化物被膜を部分的に形成する方法。

図1

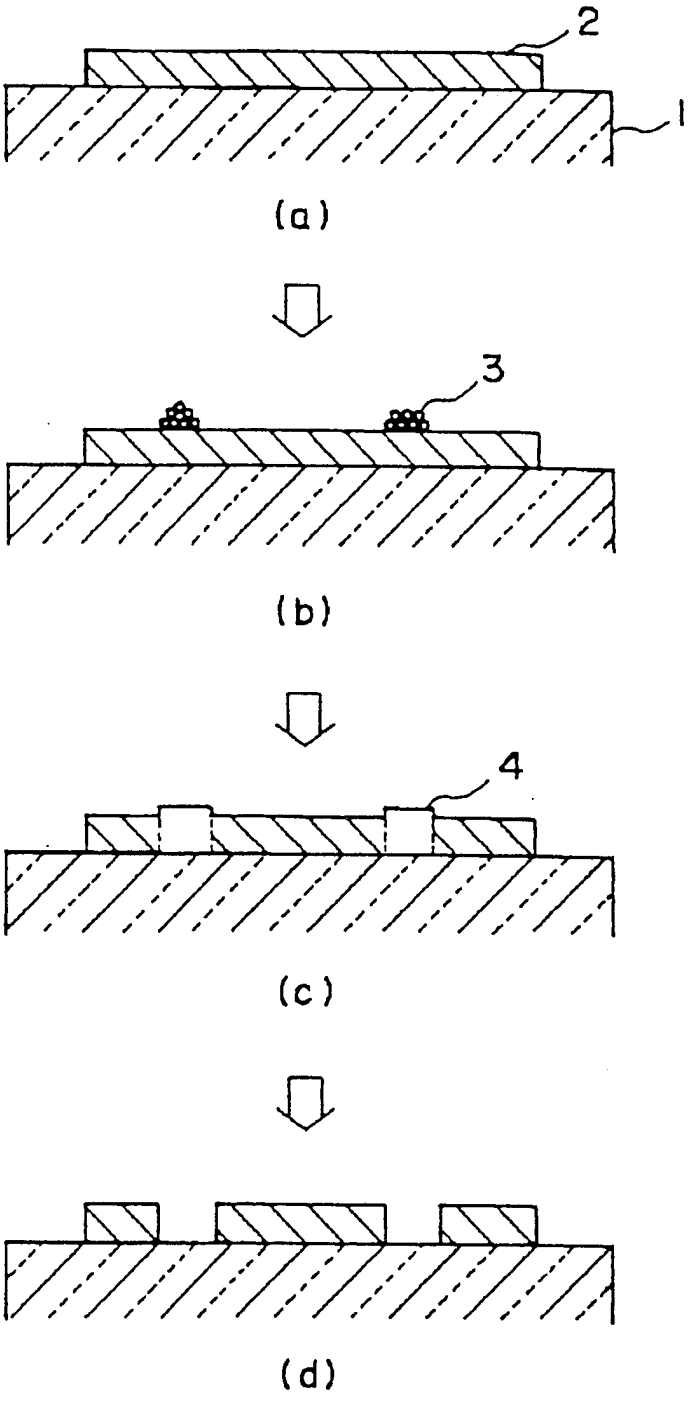


図2

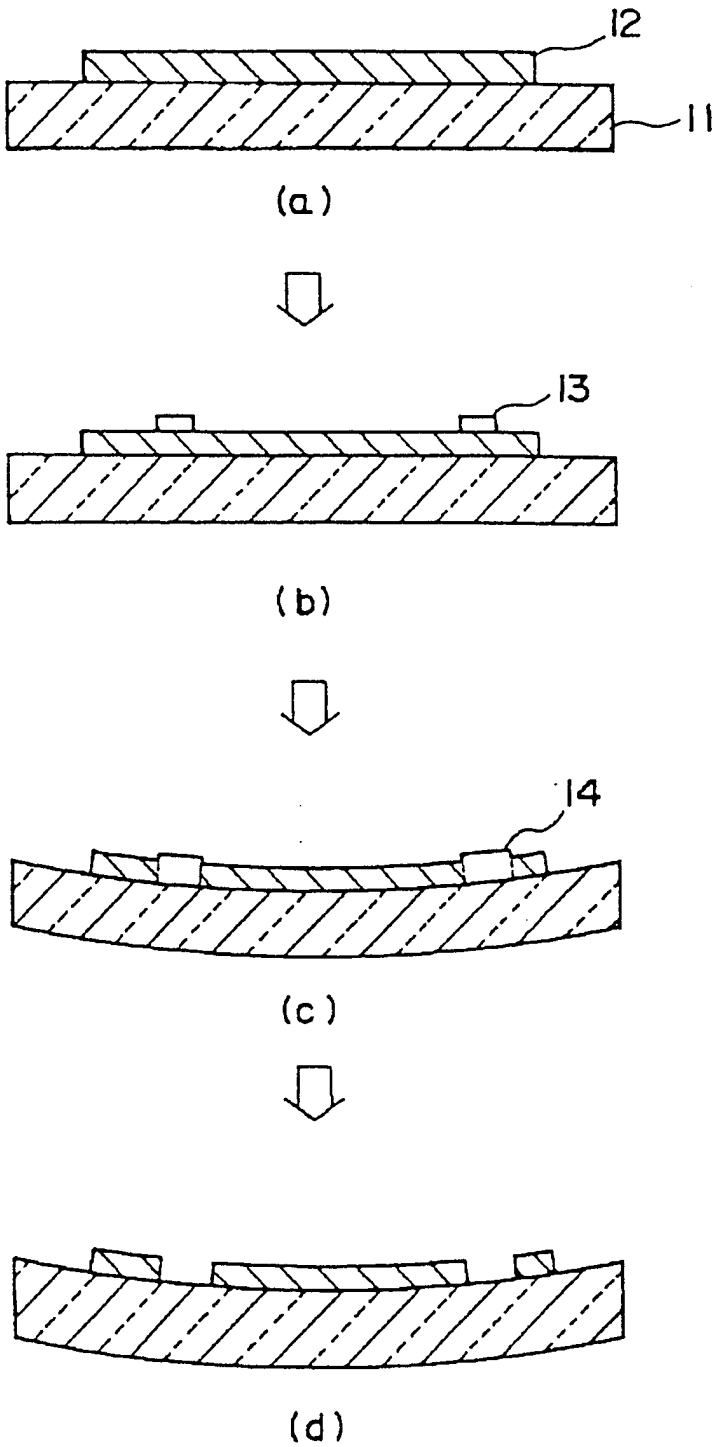
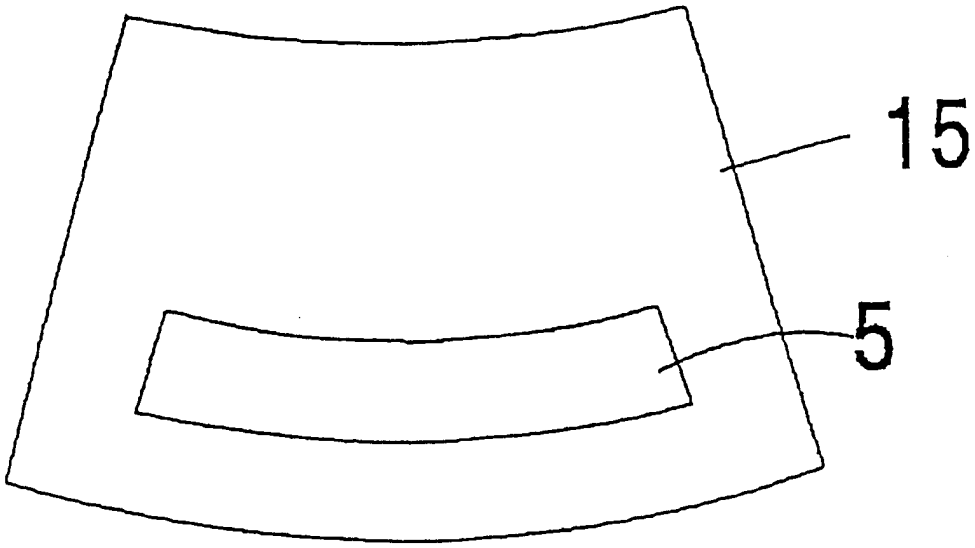


図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/04290

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C03C17/23

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^6 C03C15/00-17/44, C04B41/80-41/91

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

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.
Y	JP, 57-140339, A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), August 30, 1982 (30. 08. 82)(Family: none)	1 - 6
Y	JP, 63-112481, A (Toyota Central Research and Development Laboratories, Inc.), May 17, 1988 (17. 05. 88)(Family: none)	1 - 6

☐ 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 document 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
February 16, 1998 (16. 02. 98)	February 24, 1998 (24. 02. 98)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP97／04290

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int. Cl[6]　C03C17／23

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[6]　C03C15／00～17／44,　C04B41／80～41／91

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　　1926～1997年
日本国公開実用新案公報　1971～1997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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP, 57－140339, A（日本板硝子株式会社）30. 8月. 1982（30. 08. 82）（ファミリーなし）	1－6
Y	JP, 63－112481, A（株式会社豊田中央研究所）17. 5月. 1988（17. 05. 88）（ファミリーなし）	1－6

☐ 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」先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日
16. 02. 98	24.02.1998

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	米田　健志　印　4G　8924 電話番号　03－3581－1101　内線　3416