(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
2024年2月8日(08.02.2024)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2024/029459 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 17/34 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2023/027748

(22) 国際出願日： 2023年7月28日(28.07.2023)

(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 2022-123521 2022年8月2日(02.08.2022) 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: 藤本 大輝 (**FUJIMOTO Hiroki**); 〒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). 川本 泰 (**KAWAMOTO Yasushi**); 〒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). 南屋 祐幸 (**MINAMIYA Yuukou**); 〒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: 家入 健 (**IEIRI Takeshi**); 〒2210835 神奈川県横浜市神奈川区鶴屋町三丁目３３番８ アーバンセンター横浜ウエスト５階 響国際特許事務所 Kanagawa (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, CV, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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,

(54) **Title:** GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称： ガラス物品

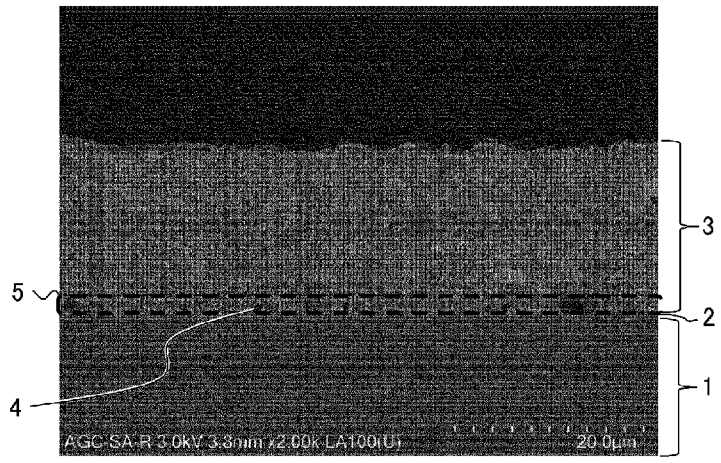


Fig.2

(57) **Abstract:** Provided is a glass article which, even after having been shaped with heating at a high temperature and thereafter used over a long period, can be inhibited from suffering the peeling or blushing of layers disposed on the glass base and is excellent in terms of the adhesion of the layers and appearance. The glass article comprises a glass base (1) and, disposed thereover in the following order, a coating film (2) and a shielding layer (3), wherein an interfacial portion (5) between the coating film (2) and the shielding layer (3) has a porosity of 24% or less. The shielding layer (3) has a Bi/Si ratio of preferably 3.9 or higher. The coating film (2) is preferably a dry-process coating film. The glass article can be used as automotive window glasses.

WO 2024/029459 A1

［続葉有］

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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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：高温での加熱成形後、長期間使用した後であっても、ガラス基板上に配された各層の剥離や白化の発生が抑制できる、各層の密着性および外観に優れたガラス物品を提供する。ガラス基板（１）上に、コーティング膜（２）と、遮蔽層（３）とを、この順に有し、前記コーティング膜（２）と、前記遮蔽層（３）との界面部分（５）における空孔率は、２４％以下であるガラス物品。前記遮蔽層（３）中のＢｉ／Ｓｉ比は、３．９以上であることが好ましい。前記コーティング膜（２）は、ドライコーティング膜であることが好ましい。当該ガラス物品は、自動車用窓ガラスとして使用できる。

明　細　書

発明の名称 ： ガラス物品

技術分野

[0001] 本開示は、ガラス物品、特に車両用ガラス物品に関する。

背景技術

[0002] 車両や建築物の窓ガラスをはじめとしたガラス物品は、その用途に応じて、ガラス基板の表面を様々な材料でコーティングすることで、所望の特性が付与されている。

[0003] 特許文献１には、基板上に、低放射（Low Emissivity）コーティング膜と、黒色顔料およびガラスフリット等が付与された遮蔽層とが配されたガラス物品が開示されている。遮蔽層は、通常、車両用ガラス物品(例えば、自動車用窓ガラス)の周縁部に設けられ、太陽光による接着剤の劣化防止、意匠性の向上等の目的で設けられる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第２０２１／１０７７０７号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 特許文献１に記載の構成のガラス物品を、所望の用途に応じて、高温（例えば、６００℃以上）で成形すると、以下の現象が生じる場合があった。すなわち、ガラス基板上に配された各層（例えば、遮蔽層）が剥離する場合や、加熱成形過程で形成される空孔の影響でガラス物品の表面が白く見え（白化し）、外観が損なわれる場合があった。また、当該ガラス物品は、高温での加熱成形直後に層剥離が見られない場合であっても、長期間繰り返し使用する中で層剥離が生じる場合があった。

[0006] 本開示は、上記課題を鑑みてなされたものであり、高温での加熱成形後、長期間使用した後であっても、ガラス基板上に配された各層の剥離や白化の

発生が抑制できる、各層の密着性および外観に優れたガラス物品の提供を目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本開示に係るガラス物品は、ガラス基板上に、コーティング膜と、遮蔽層とを、この順に有し、前記コーティング膜と、前記遮蔽層との界面部分における空孔率は、２４％以下である。

前記ガラス物品は、前記コーティング膜と、前記遮蔽層との界面部分における空孔の最長長さが、２．５μｍ以下であっても良い。

上記いずれかのガラス物品は、前記遮蔽層中のＢｉ／Ｓｉ比が、３．９以上であっても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記遮蔽層中のＢｉ／Ｓｉ比は、４．７以上であっても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記遮蔽層を構成する結晶成分の溶融開始温度は６００℃以上であっても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記コーティング膜は、ドライコーティング膜であっても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記ドライコーティング膜は、熱線反射コーティング膜、低放射コーティング膜、低反射コーティング膜およびｐ偏光反射コーティング膜から選ばれる膜であっても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記ガラス基板上に配される空孔は、他の部分と比較して、前記コーティング膜と前記遮蔽層との界面部分に集まって存在していても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記ガラス基板上に配される空孔は、不均一な形状を有しても良い。

上記いずれかのガラス物品において、前記ガラス基板に対して垂直に切断した際の前記空孔の断面形状は、扁平形状、多角形状または不整形状であっても良い。

上記いずれかのガラス物品は、自動車用窓ガラスとして使用されても良い

。

発明の効果

[0008] 本開示によれば、高温での加熱成形後、長期間使用した後であっても、ガラス基板上に配された各層の剥離や白化の発生が抑制できる、各層の密着性および外観に優れたガラス物品が提供される。

図面の簡単な説明

[0009] [図1A]本開示に係るガラス物品の一実施形態における、概略断面図である。

[図1B]本開示に係るガラス物品の一実施形態における、概略平面図である。

[図2]例３で作製した本開示に係るガラス物品の断面ＳＥＭ画像例である。

[図3]例８で作製したガラス物品の断面ＳＥＭ画像例である。

発明を実施するための形態

[0010] 本明細書において、数値範囲を示す「～」は、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含むことを意味する。

本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0011] 上述したように、特許文献１に記載の構成のガラス物品を高温で加熱成形すると、ガラス基板上に配された各層、例えば、コーティング膜と遮蔽層との界面が剥離したり、成形過程で発生する空孔によってガラス物品の表面に白化が生じたりする場合があった。また、加熱成形直後に層剥離が見られない場合であっても、一定期間経過後に層剥離が発生する場合があった。

[0012] 本発明者らは、加熱成形（及び必要に応じてそれに続く冷却）操作による、または、使用過程におけるこれらの剥離や、白化の発生は、以下のことに起因すると推測した。即ち、コーティング膜の形成過程においてコーティング膜に含まれる気体（ガス）が加熱時に脱気し、コーティング膜と遮蔽層との界面に滞留することによって、最終的に空孔（ボイド）が形成される。そ

して、生じた空孔により界面接着性の低下が起こり、層の剥離が発生し、さらに、生じた空孔によって光が散乱し、遮蔽層が配置されていない側の面からガラス物品を観察すると、白く見える現象（白化）が発生すると推測した。

[0013] 本発明者らは、鋭意検討の結果、前記コーティング膜と、前記遮蔽層との界面部分における空孔率を特定の範囲とすることで、加熱成形時または一定期間経過後の層の剥離や、白化の発生を抑制できることを見出した。

[0014] 以下に、本開示に係るガラス物品（以下、「本ガラス物品」とも記す）の実施形態について、図面を参照しつつ詳しく説明するが、本開示はこの実施形態に限定されるものではない。また、本開示の要旨を逸脱しない範囲において、任意に変形して実施できる。

[0015] ＜ガラス物品＞

本ガラス物品は、自動車等の車両用ガラス、特に自動車用窓ガラスとして好適に用いることができ、車体前部、後部、側部、天井部のいずれの位置にも使用できる。また、本ガラス物品は、車両以外の用途、例えば、建築物等に関しても制限なく用いることができる。また、本ガラス物品は、以下に示す構成をその少なくとも一部に有していればよく、例えば、１枚のガラス基板を含む１枚ガラスとして使用してもよく、複数枚のガラス基板を含む合わせガラスとして使用してもよい。本ガラス物品の製造方法は特に限定されないが、後述するように、例えば、従来公知のフロート法を用いて製造できる。

[0016] 本ガラス物品は、図１Ａに示すように、ガラス基板１上に、コーティング膜２と、遮蔽層３とをこの順に有する。上述したように、ガラス基板の一方の面の少なくとも一部分上にこれらの層が順次積層されていればよく、ガラス物品を構成するガラス基板全体にこれらの層が積層されていてもよいし、積層されていなくてもよい。例えば、ガラス基板全体に、コーティング膜２が配され、図１Ｂに示すように、そのコーティング膜上のガラス基板の周縁部となる位置に額縁状の遮蔽層３が配されていてもよい。また、本開示の効

果が得られる範囲で、各層の間に他の層、例えば、色調を調整する色調調整層、断熱膜層、ＵＶカット膜層等を有していてもよい。しかしながら、耐剥離性および耐白化性の観点から、本ガラス物品は、ガラス基板１と、コーティング膜２と、遮蔽層３とから構成されることが好ましい。なお、図１Ａおよび図１Ｂはそれぞれ、本ガラス物品の一実施形態における概略図であり、図１Ａは、その概略断面図を示し、図１Ｂは、遮蔽層３側から見た際のその概略平面図を示す。

[0017] 本ガラス物品では、図２に示すように、コーティング膜２と、遮蔽層３との界面部分５における空孔４の存在割合（空孔率）が、２４％以下である。空孔率が２４％以下であれば、加熱成形後の各層の密着性（以下、初期密着性と称する場合がある）および一定期間使用後の密着性（以下、長期密着性と称する場合がある）に優れるとともに、ガラス物品の白化を抑制できる。また、初期密着性および長期密着性の観点から、前記空孔率は２２％以下であることが好ましく、１５％以下であることがより好ましく、１０％以下であることがさらに好ましい。また、上記界面部分における空孔率は、０．５％以上であることが好ましい。空孔率が０．５％以上であれば、界面部分に存在する極微小な空孔により光が散乱し、遮蔽層部分での日射エネルギーの吸収が、上記空孔が存在しない場合と比較して小さくなり、ガラス温度上昇を抑制しやすくなる。その結果、ガラス接触等によるやけどリスクをより低くすることができ、車内快適性を一層向上できる。また、同様の観点から、上記界面部分における空孔率は、１．０％以上であることがより好ましい。なお、図２は、後述する例３で作製した本開示に係るガラス物品の断面ＳＥＭ画像例である。

[0018] 空孔率を測定する、コーティング膜２と遮蔽層３との界面部分５の範囲は、コーティング膜２と遮蔽層３との界面近傍であればコーティング膜および遮蔽層の厚みに応じて適宜設定できる。本実施形態では、上記界面部分５を、コーティング膜２の表面から遮蔽層側に向かって、２．５μｍの厚みの範囲として、空孔率の測定を行っている。なお、空孔率の具体的な測定方法に

関しては後述する。

[0019] このように特定の空孔率を備えた本ガラス物品は、優れた耐剥離性および耐白化性を有し、コーティング膜と遮蔽層との密着力に優れ、空孔に起因する層剥離や白化の発生を抑制でき、優れた外観を有することができる。したがって、本ガラス物品を、例えば、高温（例えば、６００～７５０℃）で、車両用に湾曲形状に成形する場合であっても、ガラス基板上の各層の剥離や白化の発生を容易に回避できる。

[0020] なお、コーティング膜と遮蔽層との界面部分５における空孔４の最長長さは、２．５μｍ以下であることが好ましい。空孔の最長長さが２．５μｍ以下であれば、初期密着性および長期密着性に優れる。また、同様の観点から、空孔の最長長さは１．５μｍ以下であることがより好ましい。また、空孔の最長長さは、０．３μｍ以上であることが好ましい。空孔の最長長さが０．３μｍ以上であれば、界面部分に存在する極微小な空孔により光が散乱し、遮蔽層部分での日射エネルギーの吸収が、上記空孔が存在しない場合と比較して小さくなり、ガラス温度上昇を抑制しやすくなる。その結果、ガラス接触等によるやけどリスクをより低くすることができ、車内快適性を一層向上できる。また、同様の観点から、空孔の最長長さは０．５μｍ以上であることがより好ましい。空孔の最長長さの具体的な測定方法に関しては後述する。

[0021] 上述した界面部分における空孔率および空孔の最長長さは、例えば、コーティング膜の製造条件（例えば、プロセスガスの配合・種類）や遮蔽層の元素組成、遮蔽層に含有するフリットの種類、焼成条件（例えば、昇温速度）等を変更することで、調節できる。

[0022] 図２に示すように、本ガラス物品では、ガラス基板１上に配される空孔４が、ガラス物品の他の部分と比較して、コーティング膜と遮蔽層との間の界面部分５（コーティング膜表面から遮蔽層側に向かって２．５μｍの厚み部分）に集まって存在している。具体的には、ガラス基板上に配される空孔のうち、好ましくは３０％以上、より好ましくは５０％以上、さらに好ましく

は７０％以上の空孔が、上記コーティング膜と遮蔽層との間の界面部分に集まって存在している。これは、以下によるものと考えられる。すなわち、コーティング膜（例えば、ドライコーティング膜）を形成する際、コーティング膜中にトラップされたガス（例えば、ドライコーティングにおけるプロセスガス：Ａｒなどの不活性ガス）が高温での加熱成形時にコーティング膜から脱気される。そして、加熱成形により遮蔽層形成用材料が溶融することで、コーティング膜と遮蔽層との間の界面近傍に当該ガスが滞留し、最終的にその部分に空孔が形成されるためだと考えられる。

なお、界面部分における上記空孔の存在割合（存在比率）は、後述する空孔率および空孔の最長長さを測定する際に用いる任意の３か所の断面ＳＥＭ画像から算出することができ、当該３か所から得られる空孔の存在比率の平均値を用いる。

[0023] なお、図２に示すように、本ガラス物品のガラス基板上には、多数の空孔４が形成され得るが、これらの空孔は不均一な形状をしていてもよい。具体的には、ガラス基板１に対して垂直に切断した際の空孔４の断面形状が、扁平形状、多角形状、不整形状など様々な形状をしていてもよい。なお、ここで、不整形状とは、円形、楕円形、多角形などの規則的な形状ではなく、不規則で歪な形状を意味するものである。このように、ガラス基板上に形成される空孔の形状は特に限定されず、歪な形状であってもよく、上記空孔率が特定の範囲内であればよい。

[0024] ［ガラス基板］

ガラス基板（ガラス板）は、従来公知のものを適宜使用でき、例えば、熱線吸収ガラス、クリアガラス、ソーダ石灰（ソーダライム）ガラス、石英ガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリグラス、グリーンガラス、ＵＶグリーンガラスなどを用いることができる。しかしながら、本ガラス物品を車両用ガラスとして使用する際には、ガラス基板は、当該車両を使用する国の安全規格に沿った可視光線透過率を有することが求められ、その他の用途に用いる場合には、その用途において必要となる特性を有することが求められる。

このため、ガラス基板は、求められる特性を実現できるよう、組成を適宜調整することが好ましい。ガラス基板の組成としては、酸化物基準の質量％表示で、例えば、以下のものを挙げることができる。なお、ガラス基板の組成は、蛍光Ｘ線分析により特定できる。

シリカ（SiO_2）：７０～７３質量％、

アルミナ（Al_2O_3）：０．６～２．４質量％、

ライム（ＣａＯ）：７～１２質量％、

マグネシア（ＭｇＯ）：１．０～４．５質量％、

R_2O：１３～１５質量％（Ｒはアルカリ金属、例えば、ＮａやＫ）、

Fe_2O_3に換算した全酸化鉄（Ｔ－Fe_2O_3）：０～１．５質量％。

[0025] なお、ガラス基板は、実質的に透明であってもよいし、色合いが付与、すなわち、着色されていてもよい。また、ガラス基板は、必要に応じて強化処理を行ったものも使用できる。強化処理としては、化学強化処理であってもよいし、物理強化処理（風冷強化処理）であってもよい。

[0026] また、ガラス基板の形状は、所望の用途に応じた形状に成形可能なものであれば特に限定されないが、例えば、矩形状であることができる。本ガラス物品の成形形状としては、湾曲形状が挙げられ、湾曲の形態は特に限定されないが、例えば、図１Ａに示す紙面上下方向に湾曲した形状とすることができる。なお、本ガラス物品は、コーティング膜および遮蔽層が配されたガラス基板を成形する前のもの、並びに、当該ガラス基板を所望の形状に成形した後のものをいずれも含むものである。したがって、本ガラス物品が有するガラス基板は、成形前の例えば矩形状のガラス基板であってもよいし、成形後の例えば湾曲形状のガラス基板であってもよい。なお、本ガラス物品の成形は、例えば、遮蔽層の焼成時に、焼成曲げと呼ばれる、加熱による曲げ加工によって、ガラス基板に曲面を形成することで行われてもよい。また、本ガラス物品の成形は、ガラス基板上に遮蔽層などを形成した後に、別途、焼成曲げを行ってもよいし、遮蔽層などを形成した後に、一度仮焼きを行った後に、焼成曲げを行ってもよい。このように、本ガラス物品の成形時期は適

宜選択できる。

[0027] ガラス基板の厚みは、目的に応じて設定すればよく、特に限定されない。例えば、車両のうち、自動車に用いる場合には、ガラス基板の厚みは、例えば、０．２～５．０ｍｍであり、好ましくは０．３～３．０ｍｍである。

自動車でも特にフロントガラスやルーフガラスに用いる場合の合わせガラスであって、自動車に取り付けたときに車外側に位置するガラス基板の厚みは、耐飛び石性能等の強度の観点から、１．１ｍｍ以上が好ましく、１．８ｍｍ以上がより好ましい。また、合わせガラスの軽量化の観点から、ガラス基板の厚みは、３．０ｍｍ以下が好ましく、２．８ｍｍ以下がより好ましい。当該合わせガラスであって、自動車に取り付けたときに車内側に位置するガラス基板の厚みは、ハンドリング性の点から、０．３ｍｍ以上が好ましく、合わせガラスの軽量化の観点から、２．３ｍｍ以下が好ましい。また、本ガラス物品は、１枚ガラスとしてだけではなく、合わせガラスとしても好適に使用でき、様々な用途に使用できる。なお、合わせガラスに用いられる２枚のガラス基板の厚みは同じであってもよいし、異なっていてもよい。

[0028] ガラス基板は、従来公知の方法（例えば、フロート法、フュージョン法及びロールアウト法）で適宜製造することができ、その製造方法は特に限定されない。なお、ガラス基板として、市販品を使用してもよい。

[0029] ［コーティング膜］

本ガラス物品では、ガラス基板１と、遮蔽層３との間にコーティング膜２が配される。

ガラス基板上にコーティング膜を積層させる方法は特に限定されない。しかしながら、本開示の優れた効果をより活かす観点から、本実施形態におけるコーティング膜は、気相成長法を使用して真空中で薄膜を形成するドライコーティングを用いたドライコーティング膜であることが好ましい。

[0030] ドライコーティングとしては、真空蒸着やスパッタリングを含む物理的な成膜方式である物理気相成長法（ＰＶＤ：Ｐｈｙｓｉｃａｌ Ｖａｐｏｒ Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）と、化学的な成膜方式である化学気相成長法（ＣＶ

Ｄ：Ｃｈｅｍｉｃａｌ　Ｖａｐｏｒ　Ｄｅｐｏｓｉｔｉｏｎ）とを含む。

[0031] ＰＶＤ法は、主に高真空（１０$^{-1}$～１０$^{-5}$Ｐａ）の状態において、薄膜となる成膜物質を加熱、スパッタリング、イオンビーム照射、レーザー照射などで粒子（原子および分子）の状態に蒸発および飛散させ、基材表面に付着および堆積させる方法である。

真空蒸着とは、真空中で金属や金属酸化物などの成膜材料を加熱して、溶融および蒸発または昇華させて、基材表面に蒸発、昇華した粒子（原子および分子）を付着および堆積させて薄膜を形成する技術である。

また、スパッタリングとは、真空中で不活性ガス（主に、Ａｒ）を導入、ターゲット（例えば、プレート状の成膜材料）にマイナスの電圧を印加してグロー放電を発生させ、不活性ガス原子をイオン化し、高速でターゲットの表面にガスイオンを衝突させて激しく叩き、ターゲットを構成する成膜材料の粒子（原子および分子）を激しく弾き出し、勢いよく基材表面に付着および堆積させ薄膜を形成する技術である。スパッタリング法では、高融点金属や合金など、真空蒸着法では困難な材料でも、成膜が可能で、広範囲な成膜材料に対応できる。

[0032] 一方、ＣＶＤ法は、大気圧～中真空（１００～１０$^{-1}$Ｐａ）の状態において、ガス状の気体原料を送り込み、熱、プラズマ、光などのエネルギーを与えて化学反応を励起および促進して薄膜や微粒子を合成し、基材表面に吸着および堆積させる方法である。

[0033] この中でも、本開示の優れた効果をより活かす観点から、ドライコーティング膜としては、熱線反射コーティング膜、低放射コーティング膜（Ｌｏｗ－Ｅ膜）、低反射コーティング膜およびｐ偏光反射コーティング膜から選ばれる膜を用いることが好ましい。各膜の構成方法としては、従来公知の方法を適宜使用できる。

[0034] 熱線反射コーティング膜は、１層以上から構成されることができ、例えば、複数層（１０層～１８層など）で構成できる。具体的に、熱線反射コーティング膜は、誘電体層、機能層およびバリア層を含むことができる。例えば

、熱線反射コーティング膜は、ガラス基板側から、第１の誘電体層、機能層、バリア層および第２の誘電体層の順で構成できる。

なお、前記機能層は、Ａｇ、Ａｕ、Ｃｕ、ＡｌおよびＰｔのうちのいずれか、もしくはそれらの組み合わせから構成できる。これらの中でも、前記機能層としては、Ａｕ、Ｃｕ、ＡｌおよびＰｔのうちのいずれか、もしくはそれらの組み合わせから構成されることが好ましい。前記誘電体層および前記バリア層は、それぞれ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｓｎ、Ｓｉ、ＡｌおよびＮｉのうちのいずれか、もしくはそれらの組み合わせから構成できる。なお、誘電体層およびバリア層は、これら元素の酸化物、窒化物もしくは酸窒化物から構成されてもよい。

[0035] 低放射コーティング膜は、１層以上から構成されることができ、例えば、複数層（２層～６層など）で構成できる。具体的に、低放射コーティング膜は、誘電体層および機能層を含むことができる。なお、誘電体層および機能層はそれぞれ１層で構成されていてもよいし、複数層で構成されていてもよい。例えば、低放射コーティング膜は、ガラス基板側から、第１の誘電体層、機能層および第２の誘電体層の順で構成できる。また、当該構成において、第１の誘電体層、機能層および第２の誘電体層がそれぞれ１層で構成されていてもよいし、複数層で構成されていてもよい。なお、前記機能層は、Ｉｎ、Ｓｎ、Ａｌ、Ｎｉ、ＣｒおよびＦのいずれか、もしくはそれらの組み合わせから構成できる。

なお、機能層は、これらの元素の酸化物、窒化物もしくは酸窒化物で構成されてもよい。

前記誘電体層は、Ｓｉ、Ｃ、Ｔｉ、Ｚｒ、ＮｂおよびＡｌのいずれか、もしくはそれらの組み合わせから構成できる。なお、誘電体層は、これらの元素の酸化物、窒化物もしくは酸窒化物で構成されてもよい。

[0036] 低反射コーティング膜は、１層以上から構成されることができ、例えば、複数層（２層など）で構成できる。例えば、低反射コーティング膜は、ガラス基板側から、高屈折層および低屈折層の順で構成できる。なお、前記低屈

折層はＳｉから構成でき、前記高屈折層はＴｉから構成できる。これらの屈折層はいずれも、これらの元素の酸化物、窒化物もしくは酸窒化物で構成されてもよい。

[0037] ｐ偏光反射コーティング膜は、１層以上から構成されることができ、例えば、複数層（２層など）で構成できる。例えば、ｐ偏光反射コーティング膜は、ガラス基板側から、高屈折層および低屈折層の順で構成できる。各層はＡｕ、Ａｇ、Ｃｕ、Ｓｉ、Ａｌ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｓｎ、Ｎｂ、Ｎｉ、Ｉｎ、Ｃｅ、Ｗ、Ｍｏ、Ｓｂ、ＢｉおよびＴｉのいずれか、もしくはそれらの組み合わせから構成できる。なお、ｐ偏光反射コーティング膜は、これらの元素の酸化物、窒化物もしくは酸窒化物で構成されてもよい。

[0038] コーティング膜を構成する成分（元素）は特に限定されないが、このように、例えば、Ａｇ，Ａｕ，Ｃｕ，Ｐｔ，Ｎｉ，Ｆ，Ｃ，Ｉｎ，Ｓｎ，Ｔｉ，Ｎｂ，Ｔａ，Ｚｎ，Ａｌ，Ｉｎ，Ｓｉ，Ｃｒ，ＢおよびＺｒ，ならびに、これらの窒化物、酸化物、酸窒化物を含むことができる。また、これらの成分を複数種以上組み合わせて含むこともできる。コーティング膜の組成は、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＥＭ－ＥＤＸ）を用いて特定できる。その際の加速電圧は適宜設定できるが、より精度の高い測定を行う観点から、５～２５ｋｅＶであることが好ましく、１５～２０ｋｅＶであることがより好ましい。

[0039] また、本ガラス物品において、前記コーティング膜は、ガラス基板の一方の面の少なくとも一部分上に設けられていればよい。したがって、当該コーティング膜は、ガラス基板に接していてもよいし、ガラス基板とコーティング膜との間に他の層を配して、ガラス基板とコーティング膜とが直接接していなくてもよい。

[0040] コーティング膜の厚みは特に限定されないが、優れた各種性能を付与する観点から、合計の厚みが２５～５００ｎｍであることが好ましく、５０～４５０ｎｍであることがより好ましく、１００～４００ｎｍであることがさらに好ましい。

[0041] ［遮蔽層］

遮蔽層は、ガラス基板の一方の面の少なくとも一部分上、具体的には、コーティング膜の少なくとも一部分上に配されていればよいが、本ガラス物品を車両用ガラス物品として用いる際には、ガラス基板の周縁部を被覆するように設けられることが好ましい。この遮蔽層によって、車体への取付け部材や電装品の端子などが車外から視認できないようにしている。

なお、遮蔽層の形状は、例えば、額縁状、帯状、ドット状等、様々な形状とすることができる。図１Ｂでは、ガラス基板の周縁部上、より具体的には、コーティング膜２の周縁部上に、額縁状の遮蔽層３が設けられている。なお、前記遮蔽層は、例えば、ガラス基板の端縁から特定の領域を被覆するように設けることができる。より具体的には、遮蔽層は、ガラス基板の端縁から少なくとも３０ｍｍ以内（例えば、端縁から５０ｍｍ以内）の部分を被覆できる。

[0042] 遮蔽層は、結晶成分を含み、さらに、顔料および添加剤（例えば、樹脂）などを含むことができる。遮蔽層には、加熱成形時にコーティング膜と遮蔽層との界面部分に滞留したガスを拡散（脱ガス）させ、空孔の発生を抑制する観点から、結晶成分の溶融開始温度（融点）が高いものを用いることが好ましい。具体的には、結晶成分の溶融開始温度が６００℃以上であることが好ましい。当該温度が６００℃以上であれば、高温での粘性が小さいため、コーティング膜と遮蔽層との界面部分に滞留したガスの拡散を活発化させることができ、結果的に空孔の形成を容易に防ぐことができる。したがって、空孔において光が散乱することでガラス物品の表面が白く見える白化の発生を容易に防ぐことができる。さらに、空孔の形成を抑制することで、空孔に起因する界面密着性の低下も防ぐことができ、コーティング膜と遮蔽層との線膨張係数の違いに起因する層剥離を防ぐこともできる。

[0043] また、空孔の形成を抑制し、白化を防ぐ観点から、遮蔽層の樹脂分解（燃焼）完了温度は低いことが好ましく、具体的には、４００℃以下であることが好ましい。

[0044] 遮蔽層を構成する成分（元素）は特に限定されないが、例えば、以下の元素を含むことができる：Ｓｉ，Ｂｉ，Ｏ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｃ，Ｂ，Ａｌ，Ｌｉ，Ｎａ，Ｋ，Ｍｇ，Ｃａ，Ｂａ，Ｓｒ，Ｚｎ，Ｔｉ，Ｃｅ，Ｚｒ，Ｃｕ，Ｃｒ，Ｍｎ，Ｃｏ。

[0045] 上記空孔の形成および白化の発生を防ぐ観点から、遮蔽層中の組成を調整することが好ましい。具体的には、上記溶融開始温度を高める働きがあるＳｉ（ケイ素）と、上記溶融開始温度を低くする働きがあるＢｉ（ビスマス）との組成比、すなわち、前記遮蔽層中のＢｉ／Ｓｉ比（質量%比）を３．９以上とすることが好ましい。当該Ｂｉ／Ｓｉ比が３．９以上であれば、空孔を形成するガスの脱気が促進され、空孔率が低減し、ガラス物品表面の白化を抑制できる。さらに、同様の観点から、当該Ｂｉ／Ｓｉ比は、４．４以上がより好ましく、４．７以上がさらに好ましく、５．２以上が一層好ましく、６．３以上が特に好ましい。

[0046] また、遮蔽層の組成は、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＥＭ－ＥＤＸ）を用いて特定できる。その際の加速電圧は適宜設定できるが、より精度の高い測定を行う観点から、５～２５ｋｅＶであることが好ましく、１５～２０ｋｅＶであることがより好ましい。

[0047] 前記遮蔽層（例えば、黒セラミックス層）は、遮蔽層形成用材料（セラミックペースト）を、ガラス基板上、より具体的には、コーティング膜上の所望の位置（例えば、周縁部上）にコートし、高温で加熱し、焼結させることにより形成できる焼成層である。焼成温度は適宜設定できるが、例えば、５００～７００℃（具体的には、６００℃以上）とすることができる。

焼成前の遮蔽層形成用材料は、フリット（遮蔽層としたときの結晶成分に相当）と、顔料（例えば、耐熱性黒色顔料）と、必要に応じて、顔料を分散させるための（有機）ビヒクル、導電性金属、還元剤、分散性界面活性剤、流動性修飾剤、流動性補助剤、接着促進剤、安定化剤、着色剤等の添加剤を含むことができる。なお、遮蔽層形成用材料として、市販品を使用することもできる。遮蔽層を焼成層とすることにより、ガラス基板上に遮蔽層が接合

される。

[0048] 上記フリットは、例えば、SiO_2、Bi_2O_3、Cr_2O_3、Cs_2O、Na_2O、B_2O_3、ZnO、TiO_2、La_2O_3、Nb_2O_5、MnO_2、CeO_2、MoO_3、WO_3、F、Al_2O_3、BaO、MgO、CaO、K_2O等の成分を１種以上含むことができる。なお、高い融点範囲を有するフリットは、優れた化学的耐性と、比較的低い熱膨張係数を有することが知られている。

フリット中のSiO_2はガラスのネットワークを形成し、結晶化成分でもある。また、化学的、熱的、機械的特性も制御し、フリットの融点を高くする性質を有する。SiO_2は、SiO_2単独でなく、例えば$Bi_4Si_3O_{12}$のような複合物として含んでいても構わない。耐白化性向上の観点から、遮蔽層中のSiO_2含有量は、１０質量％以上が好ましく、１３質量％以上がより好ましい。また、焼結性の維持の観点から、遮蔽層中のSiO_2含有量は、３０質量％以下が好ましく、２８質量％以下がより好ましい。

一方、フリット中のBi_2O_3は、ガラスのネットワークを形成する成分であり、融点を下げる性質を有する。耐白化性向上の観点から、遮蔽層中のBi_2O_3含有量は、６０質量％以下が好ましく、５５質量％以下がより好ましい。また、流動性の観点から、遮蔽層中のBi_2O_3含有量は、４０質量％以上が好ましく、４３質量％以上がより好ましい。

[0049] 当該フリットは、遮蔽層とした際に、焼成前の原料段階（遮蔽層形成用材料）とは異なる結晶形態を有していてもよいし、有していなくてもよい。また、遮蔽層における結晶成分は、１種類のフリットから構成されていてもよいし、複数種類のフリットが例えば焼成により融合することによって構成されていてもよい。

[0050] また、フリットは、従来公知の手法で製造できる。例えば、所望の組成に応じた出発原料を混合した後、所望の温度及び時間で溶融させ、必要に応じて水等を用いた冷却を行い、所望の組成を有するフリットを製造できる。フリットは、必要に応じて、公知の粉砕技術を使用して、所望の粒子サイズ（例えば、１～８μｍ）へと粉砕できる。なお、フリットとして市販品を用い

ることもできる。

[0051] 遮蔽層形成用材料中のフリットの含有量は、適宜設定できるが、良好な焼結性を得る観点から、６０質量％以上が好ましく、６５質量％以上がより好ましく、７０質量％以上がさらに好ましい。一方、ガラス強度を維持する観点から、遮蔽層形成用材料中のフリットの含有量は９９質量％以下が好ましく、９８質量％以下がより好ましく、９６質量％以下がさらに好ましい。

なお、本明細書における遮蔽層形成用材料中の含有量とは、遮蔽層形成用材料を構成する成分のうち、無機成分全量中の含有量を意味し、有機成分の含有量は加味しない。そのため、遮蔽層形成用材料中のフリット含有量は、遮蔽層形成用材料中に含まれるフィラーなどの含有量を除いた量である。

[0052] 上記顔料としては、従来公知のものを適宜使用できるが、例えば、コランダム－ヘマタイト、カンラン石、プリデライト、パイクロール、ルチル、スピネル等の複合無機顔料の１種以上に由来したものを使用できる。顔料としては、例えば、銅（Ｃｕ）、クロム（Ｃｒ）、鉄（Ｆｅ）、コバルト（Ｃｏ）、ニッケル（Ｎｉ）、マンガン（Ｍｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、マグネシウム（Ｍｇ）、亜鉛（Ｚｎ）、ジルコニウム（Ｚｒ）、ニオブ（Ｎｂ）、イットリウム（Ｙ）、タングステン（Ｗ）、アンチモン（Ｓｂ）及びカルシウム（Ｃａ）等を含有する金属酸化物顔料（スピネル顔料）を用いることができる。これらの黒いスピネル顔料は、自動車産業で好適に用いることができ、建築、家庭器具及び飲料産業等の他の業種においては、顔料として他の色を生じる他の金属酸化物顔料を適宜用いることができる。

[0053] なお、スピネル構造は、Ｘが通常、ほぼ同一のイオン半径を有するO^{2-}またはF^{-}である一般式AB_2X_4を有する一般的な顔料構造である。ここで、Ａ及びＢは、標準的なスピネル格子における四面体及び八面体サイトを表す。スピネル構造は、第一列遷移元素を含む多くの異なる元素から形成でき、したがって、多くの無機顔料の構造となる。スピネル化合物の多くは、立方晶空間群を有するが、ゆがんだスピネル構造は、正方相をとることができ、時々斜方相をとることができる。

[0054] 金属酸化物顔料のより具体的な例としては、$CuO \cdot CrO_3$、$CuCr_2O_4$、（Ｃｏ，Ｆｅ）（Ｆｅ，Ｃｒ）$_2O_4$、$MnCr_2O_4$、ＮｉＭｎＣｒＦｅ、ＣｕＣｒＭｎＯ及び、これらの顔料を、改変剤を用いて改変させたもの等を挙げることができる。ここで、顔料の性能は、原材料、合成技術及び条件、並びに、焼成後処理などにより決定され得る。顔料は従来公知の方法、例えば、特表２０１９－５０９９５９号公報に記載の方法により合成してもよいし、市販品を購入してもよい。

顔料は、例えば、目的の金属を含有する微小金属酸化物または塩を化合し、か焼することによって、所望の顔料を形成できる。その際、当該微小金属酸化物のサイズは、適宜設定できるが、好ましくは１ｎｍ～１０μｍ、より好ましくは１０ｎｍ～１μｍ、さらに好ましくは５０～５００ｎｍである。

[0055] さらに、顔料として、希土類マンガン酸化物顔料に由来したものも使用できる。例えば、（ＹｘＭｎ）Ｏｙ、（ＬａｘＭｎ）Ｏｙ、（ＣｅｘＭｎ）Ｏｙ、（ＰｒｘＭｎ）Ｏｙ、（ＮｄｘＭｎ）Ｏｙを用いることができる。ここで、上記化学式中、ｘは、０．０１～９９であることが好ましく、０．０８～１２であることがより好ましく、０．２５～４であることがさらに好ましい。また、上記化学式中、ｙは、電気的中性を維持するのに必要とされる酸素原子の個数であり、ｘ＋１～２ｘ＋２であることが好ましい。当該顔料としては、具体的には、$CeMnO_3$、$PrMnO_3$、$NdMnO_3$、及びこれらの顔料を、改変剤を用いて改変させたもの等を挙げることができる。なお、希土類マンガン酸化物顔料は、灰チタン石結晶構造または斜方結晶構造を有することが好ましい。希土類マンガン酸化物顔料を用いることで、高い赤外反射率が得られ、発熱特性が低減できる。さらに、顔料にコバルト材料が含まれておらず、酸性雨などの酸性溶液でも６価クロムが生成されて溶出しない。

[0056] 遮蔽層形成用材料中の顔料の含有量は、適宜設定できるが、所望する色調を得る観点から、０．１質量％以上が好ましく、１質量％以上がより好ましく、２質量％以上がさらに好ましく、５質量％以上が特に好ましい。また、

遮蔽層の焼結性を維持する観点から、顔料の含有量は、５０質量％以下が好ましく、３０質量％以下がより好ましく、２５質量％以下がさらに好ましく、１５質量％以下が特に好ましい。

[0057] 上記フリット及び顔料を分散及び懸濁させる有機ビヒクルとしては、例えば、植物油、鉱油、低分子量の石油溜分、トリデシルアルコール、合成樹脂及び天然樹脂等を挙げることができる。

導電性金属としては、例えば、銀（銀粒子）を用いることができる。

還元剤としては、例えば、ケイ素金属を用いることができる。

分散性界面活性剤は、不活性微粒子無機顔料が使用される際に、顔料が濡れるのを補助する役割を担う。分散性界面活性剤は、通常、顔料に親和性を有する基を備えたブロックコポリマーを含有し、さらに必要に応じて溶剤（例えば、キシレン、酢酸ブチル、酢酸メトキシプロピル）を含有する。分散性界面活性剤は、従来公知のものを適宜使用でき、例えば、Ｄｉｓｐｅｒｂｙｋ１６２（商品名、ＢｙｋＣｈｅｍｉｅ製）を使用できる。

流動性修飾剤は、粘度を調整するために使用され、従来公知のものを適宜使用でき、例えば、Ｖｉｓｃｏｂｙｋシリーズ（ＢｙｋＣｈｅｍｉｅ製）を使用できる。

流動性補助剤は、粘度と流動性を調整するために使用される添加剤であり、従来公知のものを使用でき、例えば、ＡｄｄｉｔｏｌＶＸＷ６３８８（商品名、ＵＣＢ　Ｓｕｒｆａｃｅ　Ｓｐｅｃｉａｌｉｔｙ製）を使用できる。

接着促進剤は、遮蔽層を設ける層（コーティング膜）との適合性を改善するために使用するものであり、使用するコーティング膜の組成に応じて適宜選択できる。

安定化剤としては、例えば、光安定化剤や、ＵＶ遮蔽剤を使用できる。

なお、これらの添加剤の配合量は適宜設定でき、特に限定されない。

[0058] 遮蔽層（フリットや顔料、添加剤などを含む遮蔽層全体）の組成は、酸化物基準の質量％表示で、例えば、以下のものとすることができる。なお、遮蔽層の組成は、焼成前の遮蔽層形成用材料の組成と同じと見なすことができ

る。

Bi_2O_3：４０～６０質量%、

SiO_2：１５～３０質量%、

Cr_2O_3：５～２５質量%、

ＣｕＯ：３～８質量%、

MnO_2：３～６質量%、

Al_2O_3：０．２～４質量%、

ＭｇＯ：０～２質量%、

ＣａＯ：０～３質量%、

ＢａＯ：０～８質量%

Na_2O：０～５質量%、

K_2O：０～３質量%、

TiO_2：０～５質量%、

ＺｎＯ：０～８質量%。

[0059] 遮蔽層の厚みは、紫外線透過率、耐酸性、耐候性、隠蔽性、ガラス強度、コストに影響を及ぼす。紫外線透過率、耐酸性、耐候性、隠蔽性などの観点から、遮蔽層の厚みは、５μｍ以上が好ましく、８μｍ以上がより好ましく、１０μｍ以上がさらに好ましい。また、ガラス強度やコストの観点から、遮蔽層の厚みは、３０μｍ以下が好ましく、２０μｍ以下がより好ましく、１５μｍ以下がさらに好ましい。遮蔽層の厚みは、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）を用いて特定できる。

[0060] 遮蔽層の焼成条件は、本発明の効果が得られる範囲、言い換えると、上述した空孔率が２４%以下を満たす範囲で適宜設定でき、例えば、自動車ガラス成形プロセスで（遮蔽層形成用材料を付与した）被処理物を搬送する際の焼成速度（搬送速度）（ｍｍ／ｓ）及び焼成温度（℃）、焼成中に焼成温度を変更する場合はその温度プロファイル等を調整できる。例えば、焼成時間は３～３０分（好ましくは４～２０分）、焼成温度は５５０～７３０℃（好ましくは５８０～７１０℃、より好ましくは６００～７１０℃）とすること

ができる。

[0061] ＜ガラス物品の製造方法＞

本ガラス物品を製造する方法は、特に限定されないが、例えば、以下の工程を含む製造方法により製造できる。

・ガラス基板を用意する工程（基板用意工程）。

・ガラス基板上に、コーティング膜を形成する工程（コーティング膜形成工程）。

・コーティング膜上に、遮蔽層を形成する工程（遮蔽層形成工程）。

[0062] 前記基板用意工程（基板作製工程）は、ガラス原料を溶融してスズ浴に流し込む工程（溶融工程）と、溶融されたガラス原料を徐冷する工程（徐冷工程）とを含むことができる。

[0063] 前記遮蔽層形成工程は、例えば、以下の工程を含むことができる。

・遮蔽層形成用材料を用意する工程（遮蔽層形成用材料用意工程）。

・コーティング膜上に、前記遮蔽層形成用材料を塗布する工程（塗布工程）。

・前記コーティング膜上に塗布された前記遮蔽層形成用材料を焼結する工程（焼結工程）。

[0064] また、上記製造方法は、以下の工程を含むことができる。

・コーティング膜と、遮蔽層とがこの順に配されたガラス基板を、所望の形状に加熱成形する工程（加熱成形工程）。

・加熱成形した前記ガラス基板を冷却する工程（冷却工程）。

これらの工程は順次行われてもよいし、複数の工程（例えば、遮蔽層形成工程（具体的には焼結工程）と加熱成形工程）が並行して行われてもよい。

以下に上記製造方法について詳しく説明する。

[0065] まず、例えば矩形状のガラス基板（ガラス板）を用意する（基板用意工程）。この際、ガラス基板は、市販品を購入して使用してもよいが、例えば、以下の方法により作製できる。すなわち、所望のガラス組成となるように配合したガラス原料を、所定の温度で加熱し溶融ガラスを得る。次いで、得ら

れた溶融ガラスを溶融スズで満たしたスズ浴に流し込み（溶融工程）、板状のガラスリボンを成形し、徐冷することにより（徐冷工程）、ガラス基板を得る。この際、得られたガラスリボンに加工処理（例えば、SO_2処理や洗浄処理）を施してもよい。なお、ガラス基板の成形は、上記溶融工程及び徐冷工程のいずれでも行うことができる。また、ガラス基板を作製する際には、適宜所望のサイズに切断できる。例えば、車両用ガラスを自動車用フロントガラスとする場合には、（５００～１３００ｍｍ）×（１２００～１７００ｍｍ）×（１．６～２．５ｍｍ）のガラス基板を用意する。ガラス基板は１枚であっても、２枚以上のガラスが貼り合わされた合わせガラスであってもよい。

[0066] 次に、ガラス基板の一方の面の少なくとも一部分上、例えば、ガラス基板の一方の面全体に、コーティング膜を形成する（コーティング膜形成工程）。コーティング膜の形成条件は作製するコーティング膜の種類によって適宜選択できる。例えば、コーティング膜として、低放射コーティング膜（Ｌｏｗ－Ｅ膜）を形成する場合には、プロセスガスとして、Ａｒガス、O_2ガスおよびN_2ガスのうちのいずれか、もしくはそれらの混合ガスを使用して、スパッタリングにより形成する。

[0067] 次に、コーティング膜の少なくとも一部分上、例えば、コーティング膜の周縁部上に額縁状の遮蔽層を形成する（遮蔽層形成工程）。具体的には、遮蔽層形成用材料（例えば、セラミックカラーペースト）を、コーティング膜が形成されたガラス基板の少なくとも一部の領域に塗布し（塗布工程）、必要に応じて乾燥させる。遮蔽層形成用材料の塗布方法としては、特に限定されないが、例えば、スクリーン印刷法、インクジェット法、電子印刷等を用いることができる。具体的には、＃１５０～＃２５０メッシュのスクリーンで当該ガラス基板上に印刷することが好ましい。

[0068] なお、遮蔽層形成用材料は、市販品を使用してもよいし、または、別途調製してもよい（遮蔽層形成用材料用意工程）。遮蔽層形成用材料は、例えば、上述した所望のフリット及び顔料を有機ビヒクル中に分散させることで調

製できる。

[0069] 次いで、得られた当該ガラス基板を、例えばＩＲ炉などの焼成炉を用いて、所定の温度に加熱して、当該ガラス基板上に遮蔽層形成用材料を焼結させる（焼結工程）。加熱（焼成）温度は、特に限定されないが、例えば、５００～７３０℃（好ましくは５５０～７００℃）である。また、焼成速度（搬送速度）も特に限定されないが、好ましくは５～３０ｍｍ／ｓである。さらに、加熱時間は、例えば、３～３０分（好ましくは４～２０分）とする。以上より、当該ガラス基板上に、遮蔽層が形成される。

[0070] なお、遮蔽層形成用材料におけるガラスフリットは各種特性を出すため、１種のフリットを用いても、２種以上のフリットを混合して用いてもよい。さらに同じ組成のフリットで粒径の異なる２種以上を適時混合して使用しても構わない。フリットの融点は、空孔率を低くする観点から、６００℃以上が好ましく、６３０℃以上がより好ましい。また、フリットの融点は、ガラスへの密着性の観点から、７００℃以下が好ましく、６８０℃以下がより好ましい。

２種以上のフリットを混合して使用する場合には、それぞれのフリットのうち１種以上が上記範囲内の軟化点であることが好ましく、全てのフリットの軟化点が上記範囲であることがより好ましい。

[0071] 続いて、コーティング膜と、遮蔽層とがこの順に配されたガラス基板を、所望の形状に加熱成形し（加熱成形工程）、必要に応じて冷却操作を行う（冷却工程）。なお、当該ガラス基板を上記焼結工程における加熱温度に保持した状態で、自重曲げ成形またはプレス曲げ成形を行い、所望の形状に成形させてもよい。すなわち、当該加熱成形工程と、上記焼結工程とを並行して行ってもよい。

プレス曲げ成形では、例えば、所望の自動車用窓ガラスの形状に応じて、プレス装置（加熱プレス装置）によってガラス板を曲げ加工する。自重曲げ成形では、自重曲げ装置によって、当該ガラス基板を曲げ加工する。さらに、自動車用窓ガラスに必要とされる安全基準に応じて、風冷強化などを行っ

てもよい。

[0072] 以上より得られる本ガラス物品は、耐久性に優れ、ガラス基板上の各層の剥離や白化の発生を抑制でき、優れた外観を有する。また、本ガラス物品は、ウィスカー状耐火物を使用しておらず、遮蔽層形成用材料の低温焼結性と、ガラス物品の高い板強度とを両立できる。

実施例

[0073] 以下に複数の例を用いて本開示をさらに詳しく説明するが、本開示はこれらの例に限定されるものではない。なお、例１～例７は、本ガラス物品に関する実施例であり、例８～例１０は比較例である。また、図２および図３のそれぞれに、例３および例８で作製したガラス物品の部分断面ＳＥＭ画像を示す。

[0074] ［例１］

（例１－１）ガラス基板の用意およびコーティング膜の作製

ガラス基板の一方の面に、スパッタリング装置を用いて、低放射コーティング膜を形成した。具体的には、まず、厚さ２．１ｍｍのガラス基板（商品名：ＦＧＹ１、ＡＧＣ株式会社製）を準備した。次に、スパッタリング法により、このガラス基板の表面にジルコニアを含む酸化チタン層を製膜した。成膜にはジルコニア量３５質量％のジルコニアドープチタニアターゲットを使用し、膜厚は１０ｎｍを目標とした。次に、スパッタリング法により、シリカ層を製膜した。膜厚は、３５ｎｍを目標とした。次に、スパッタリング法により、ＩＴＯ（酸化インジウムスズ）層を製膜した。膜厚は１２０ｎｍを目標とした。次に、シリカ層を製膜した。膜厚は、７０ｎｍを目標とした。次に、スパッタリング法により、得られたガラス基板の表面にジルコニアを含むシリカ層を製膜した。成膜にはジルコニア量１０質量％のジルコニアドープシリカターゲットを使用し、膜厚は２０ｎｍを目標とした。以上の工程により、コーティング膜付きガラス基板が得られた。なお、各層の成膜時には、ＡｒやＯ$_2$、もしくはその混合ガスを使用した。

[0075] （例１－２）遮蔽層の作製

上記ガラス基板上、具体的には、コーティング膜の周縁部上に、表１に示す元素組成（質量％）の遮蔽層を作製した。具体的には、当該元素組成を有する遮蔽層形成用材料を、コーティング膜の周縁部上に、＃１５０～＃２５０メッシュのスクリーン印刷法で印刷して乾燥させた。続いて、焼成炉（ＩＲ炉）を用いて、以下の焼成条件Ａで焼成を行い、遮蔽層形成用材料をこのガラス基板上に焼結させ、図１Ｂに示すような額縁状の遮蔽層を形成した。遮蔽層の厚みは、１５μｍであった。このようにして、ガラス基板上に、コーティング膜と、遮蔽層とを、この順に有するガラス物品を作製した。

・焼成条件Ａ

温度６３０℃までは３℃／秒で温度を上昇させ、６３０℃に到達後は焼成温度を６３０℃で維持し、焼成（加熱）合計時間を２４０秒とした。

[0076] ［例２～例１０］

例２～例１０では、遮蔽層の元素組成（質量％）を表１に示す通りにし、また、焼成条件を表２に示す焼成条件とした以外は、例１と同様にして、ガラス物品を作製し、後述する評価方法に基づき評価を行い、各物性値を測定した。なお、例６に記載の遮蔽層の具体的な元素組成（質量％）は、以下の通りであった。Ｂｉ：３６．１、Ｓｉ：８．２、Ｏ：２９．１、Ｃｒ：１２．４、Ｃｕ：５．５、Ｍｎ：４、Ｎａ：１．２、Ａｌ：０．６、Ｔｉ：０．４、Ｋ：０．２、Ｃ：２．３（合計１００）。

また、表２に示す各焼成条件の詳細は以下の通りである。

・焼成条件ＡＡ

温度３００℃までは２℃／秒で温度を上昇させ、３００℃に到達後は、３．７℃／秒で温度を上昇させ、６３０℃に到達後は焼成温度を６３０℃で維持し、焼成（加熱）合計時間を２４０秒とした。

・焼成条件Ｂ

温度６３０℃までは４．５℃／秒で温度を上昇させ、６３０℃に到達後は焼成温度を６３０℃で維持し、焼成（加熱）合計時間を２４０秒とした。

[0077] ＜物性値測定方法＞

得られたガラス物品の各物性値の測定方法は以下の通りである。

[0078] ［空孔率］

ガラス基板上に積層される、コーティング膜と遮蔽層との界面部分の空孔率を以下の方法に基づき測定した。すなわち、得られたガラス物品における、ガラス基板表面に対して垂直に切断した際の切断面のうち無作為に選んだ３か所に関して、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）（商品名：ＴＭ４０００ＰＩｕｓ、株式会社日立製作所製）を用いて、倍率：２０００倍の画像をそれぞれ取得した。続いて、市販の画像解析ソフト（商品名：ＷｉｎＲｏｏＦ２０１８、三谷商事株式会社製）を用いて、取得した３か所の断面ＳＥＭ画像に対して画像処理を行い、コントラストの差から黒く見える空孔（ボイド）の割合を求めた。具体的には、断面ＳＥＭ画像において、コーティング膜と遮蔽層との間の界面から遮蔽層側に２．５μｍの厚み、およびガラス基板の任意の部分における幅６０μｍの範囲における断面積中の合計空孔断面積の割合を求めた。そして、３か所における空孔割合の平均値を求め、これを空孔率（％）とした。各例の結果を表２に示す。

なお、例１～例１０では、ガラス基板上に形成される空孔のうち７０％以上が上記界面部分に存在していた。

[0079] ［空孔最長長さ］

上述した空孔率を測定する際に、取得した３か所の断面ＳＥＭ画像に存在する各空孔のガラス基板表面に平行な長さを測定し、最も長い空孔の長さを、空孔最長長さ（μｍ）とした。各例の結果を表２に示す。

[0080] ［遮蔽層組成］

各例のガラス物品に使用した遮蔽層の元素組成を以下の方法により特定した。すなわち、試料（遮蔽層）表面を、エネルギー分散型Ｘ線分光法（ＳＥＭ－ＥＤＸ）により測定し、各成分（元素）組成（質量％）を定量化した。その際、走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ）として、商品名：ＴＭ４０００ＰＩｕｓ、株式会社日立製作所製を使用し、ＥＤＸとしては、商品名：ＡＺｔｅｃＯｎｅ、オックスフォードインストゥルメンツ社製を使用した。各例の結果

を表１に示す。

[0081] ［SiO_2含有量］

各例のガラス物品に使用した遮蔽層に含まれるSiO_2含有量（質量％）をＳＥＭ－ＥＤＸにより測定した。各例の結果を表２に示す。

[0082] ［Ｂｉ／Ｓｉ比］

上記ＳＥＭ－ＥＤＸで特定した遮蔽層組成に基づき、各例の遮蔽層におけるＢｉ／Ｓｉ質量％比を算出した。各例の結果を表２に示す。

[0083] ＜評価方法＞

得られたガラス物品を以下の評価方法を用いて評価した。

[0084] ［初期密着性および長期密着性評価］

各例で作製したガラス物品に対して、ＪＩＳ　Ｋ５４００に記載の碁盤の目試験（クロスカット試験）に準拠した方法で、付着性の評価を行った（初期密着性）。また、別途、各例で作製したガラス物品を、高温環境（温度：８０℃）に３０分保管した後、低温環境（温度：－３０℃）に３０分保管するサイクル（これを１サイクルとする）を、１００サイクルおよび５００サイクルそれぞれ実施した（冷熱試験）。そして、冷熱試験を経たガラス物品に対して、同様に上述した碁盤の目試験を行った（長期密着性）。作製直後のガラス物品および冷熱試験（上記１００サイクルおよび５００サイクル）後のガラス物品に対する碁盤の目試験の結果を、ＪＩＳ　Ｋ５４００に記載の評価基準に基づき、１０／８／６／４／２／０点の６段階で評価した。各例の評価結果を表２に示す。

[0085] ［結晶成分の溶融開始温度の評価］

上述した例１および例８に使用した遮蔽層に用いた結晶成分（フリット）の溶融開始温度を、熱重量示差熱分析装置（ＴＧ－ＤＴＡ）（商品名：Ｑ６５０、ＴＡ　Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社製）を用いて、８００℃まで１０℃／分で昇温させて測定した。その結果、例１のフリットの溶融開始温度は６１０℃であり、表２に示すように、空孔率が低く、白化が生じなかった。一方、例８のフリットの溶融開始温度は５８０℃であり、表２に示すように、

空孔率が高く、白化が生じた。

[0086] ［白化評価］

各例のガラス物品(特に遮蔽層部分)の白化程度を以下の評価基準に基づき、評価した。

評価結果を表２に示す。

・評価基準

３：蛍光灯下および高輝度ＬＥＤハンドライトのいずれで観察しても、ガラス物品表面に空孔が確認されず、当該表面が白く見える部分が存在しない。

２：蛍光灯下では確認できないが、高輝度ＬＥＤハンドライトを使用すると、ガラス物品表面に空孔が確認され、当該空孔部で光が散乱し白くみえる。

１：蛍光灯下でもガラス物品表面において空孔が確認され、当該空孔部分で光が散乱し白くみえる。

なお、その色調についてＣＩＥ　１９７６（Ｌ＊ａ＊ｂ＊）色空間（ＣＩＥＬＡＢ）における明度指数Ｌ＊値をＪＩＳ　Ｚ　８７２２（２０００年）に準拠して測定した。色彩色差計は、コニカミノルタ社製、ＣＲ－４００を用い、光源をＣＩＥ標準補助イルミナント光源Ｃ、測定径を８ｍｍに設定して測定した。例４のガラス物品表面のＬ値は２５であり、例７のガラス物品表面のＬ値は２４であった。

[0087] [表1]

表1

元素	例1,2	例3	例4,8	例5	例6	例7	例9	例10
Bi	40.8	37.3	39	40.2	36.1	38.3	29.6	50.8
Si	6.5	7.2	10.5	8.6	8.2	9.9	8.4	3.6
Others	52.7	55.5	50.5	51.2	55.7	51.8	62	45.6
Total	100	100	100	100	100	100	100	100

[表2]

表2

	空孔率（%）	空孔最長長さ（μm）	SiO_2含有量	Bi/Si（質量%比）	焼成条件	評価結果			
						初期密着性	100サイクル密着性	500サイクル密着性	白化
例1	0	0	15.9	6.3	A	10	10	10	3
例2	10	1.7	15.9	6.3	B	10	10	10	3
例3	15	2.5	17.2	5.2	AA	10	10	10	3
例4	20	1.5	25.1	3.7	A	10	10	10	2
例5	22	6.0	20.9	4.7	B	8	6	6	2
例6	24	2.5	19.2	4.4	A	10	8	6	2
例7	24	2.5	23.6	3.9	A	10	8	6	2
例8	25	6.0	25.1	3.7	B	8	6	2	1
例9	30	2.0	20.3	3.5	B	10	6	2	1
例10	60	>20	8.7	14.1	B	10	6	2	1

[0088] 以上より、特定の空孔率を備えた本ガラス物品は、優れた耐剥離性および耐白化性を有し、コーティング膜と遮蔽層との密着力に優れ、空孔に起因する層剥離や白化の発生を抑制でき、優れた外観を有することが分かる。

[0089] この出願は、２０２２年８月２日に出願された日本出願特願２０２２－１２３５２１を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

符号の説明

[0090] 1 ガラス基板

2 コーティング膜

3 遮蔽層

4 空孔

5 コーティング膜と遮蔽層との界面部分

請求の範囲

[請求項1] ガラス基板上に、コーティング膜と、遮蔽層とを、この順に有し、

前記コーティング膜と、前記遮蔽層との界面部分における空孔率は、２４％以下である、

ことを特徴とするガラス物品。

[請求項2] 前記コーティング膜と、前記遮蔽層との界面部分における空孔の最長長さが、２．５μｍ以下である、請求項１に記載のガラス物品。

[請求項3] 前記遮蔽層中のＢｉ／Ｓｉ比が、３．９以上である、請求項１に記載のガラス物品。

[請求項4] 前記遮蔽層中のＢｉ／Ｓｉ比が、３．９以上である、請求項２に記載のガラス物品。

[請求項5] 前記遮蔽層中のＢｉ／Ｓｉ比が、４．７以上である、請求項３または４に記載のガラス物品。

[請求項6] 前記遮蔽層を構成する結晶成分の溶融開始温度が６００℃以上である、請求項３または４に記載のガラス物品。

[請求項7] 前記コーティング膜が、ドライコーティング膜である、請求項１～４のいずれか一項に記載のガラス物品。

[請求項8] 前記ドライコーティング膜が、熱線反射コーティング膜、低放射コーティング膜、低反射コーティング膜およびｐ偏光反射コーティング膜から選ばれる膜である、請求項７に記載のガラス物品。

[請求項9] 前記ガラス基板上に配される空孔が、他の部分と比較して、前記コーティング膜と前記遮蔽層との界面部分に集まって存在している、請求項７に記載のガラス物品。

[請求項10] 前記ガラス基板上に配される空孔が、不均一な形状を有する、請求項７に記載のガラス物品。

[請求項11] 前記ガラス基板に対して垂直に切断した際の前記空孔の断面形状が、扁平形状、多角形状または不整形状である、請求項１０に記載のガラス物品。

[請求項12] 自動車用窓ガラスとして使用される、請求項１～４のいずれか一項に記載のガラス物品。

[請求項13] 自動車用窓ガラスとして使用される、請求項７に記載のガラス物品。

[図1A]

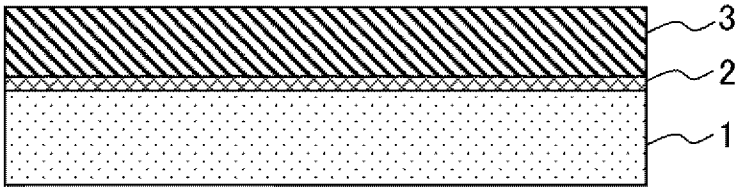


Fig.1A

[図1B]

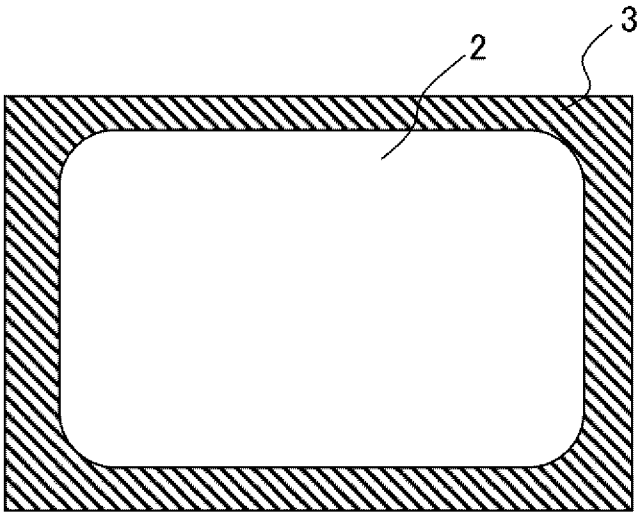


Fig.1B

[図2]

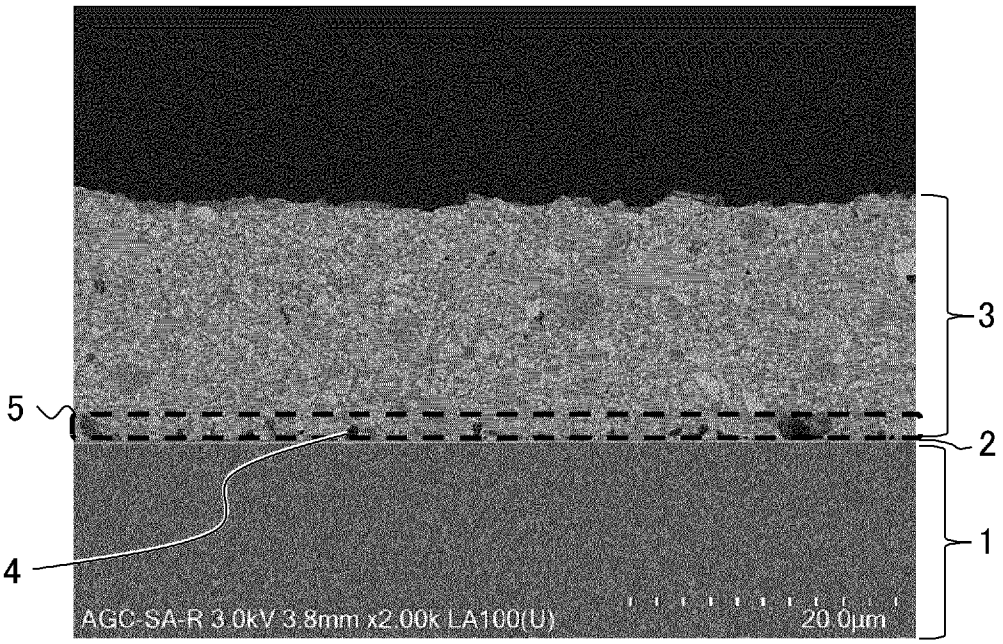


Fig.2

[図3]

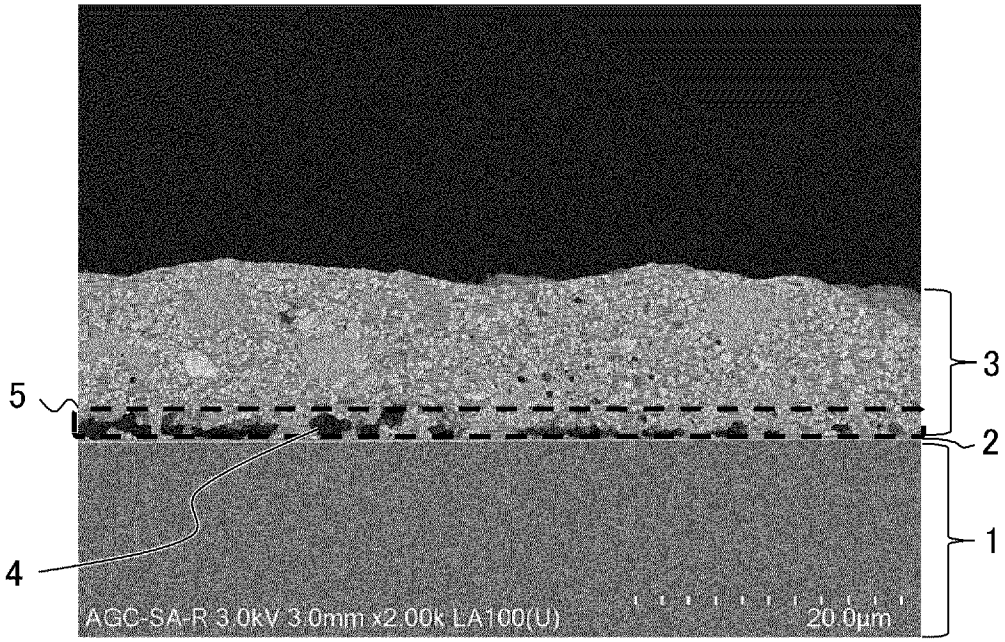


Fig.3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2023/027748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C 17/34(2006.01)i
FI: C03C17/34 Z

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

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 1971-2023
Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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	WO 2022/050066 A1 (AGC INC.) 10 March 2022 (2022-03-10) paragraphs [0002]-[0007], [0073]-[0094], fig. 1, 2	1-2, 7-13
Y		3-6
Y	WO 2021/107707 A1 (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 03 June 2021 (2021-06-03) examples 1-5	3-6
A	JP 2019-533630 A (PILKINGTON GROUP LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21) paragraphs [0068]-[0084], fig. 1-8	1-13

☐ 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
02 October 2023	**17 October 2023**
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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2023/027748

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2022/050066 A1	10 March 2022	CN 116096592 A	
WO 2021/107707 A1	03 June 2021	US 2022/0371944 A1 examples 1-5 KR 10-2021-0067331 A CN 114364642 A	
JP 2019-533630 A	21 November 2019	US 2019/0261463 A1 paragraphs [0083]-[0099], fig. 1-8 WO 2018/073567 A1 CN 109983839 A	

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2023/027748

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
FI: C03C17/34 Z

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

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	１９７１－２０２３年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２３年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２３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	WO 2022/050066 A1 (ＡＧＣ株式会社) 10.03.2022 (2022-03-10) [0002]-[0007], [0073]-[0094], 図1-2	1-2, 7-13
Y		3-6
Y	WO 2021/107707 A1 (SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE) 03.06.2021 (2021-06-03) Example 1-5	3-6
A	JP 2019-533630 A (ピルキントン　グループ　リミテッド) 21.11.2019 (2019-11-21) [0068]-[0084], 図1-8	1-13

☐ 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
02.10.2023	17.10.2023

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）
酒井　英夫 4T 9631
電話番号 03-3581-1101 内線 3465

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/JP2023/027748

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2022/050066 A1	10.03.2022	CN 116096592 A	
WO 2021/107707 A1	03.06.2021	US 2022/0371944 A1 Example 1-5 KR 10-2021-0067331 A CN 114364642 A	
JP 2019-533630 A	21.11.2019	US 2019/0261463 A1 [0083]-[0099], 図1-8 WO 2018/073567 A1 CN 109983839 A	