

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7055739号

(P7055739)

(45)発行日 令和4年4月18日(2022.4.18)

(24)登録日 令和4年4月8日(2022.4.8)

(51)国際特許分類

F I

C 0 3 C 17/42 (2006.01)

C 0 3 C 17/42

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 9/00

A

B 3 2 B 17/00 (2006.01)

B 3 2 B 17/00

C 0 9 D 183/16 (2006.01)

C 0 9 D 183/16

B 6 0 J 1/00 (2006.01)

B 6 0 J 1/00

H

請求項の数 21 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-512576(P2018-512576)

(86)(22)出願日 平成28年9月9日(2016.9.9)

(65)公表番号 特表2018-535905(P2018-535905
A)

(43)公表日 平成30年12月6日(2018.12.6)

(86)国際出願番号 PCT/GB2016/052803

(87)国際公開番号 WO2017/042585

(87)国際公開日 平成29年3月16日(2017.3.16)

審査請求日 令和1年9月5日(2019.9.5)

(31)優先権主張番号 1515985.8

(32)優先日 平成27年9月9日(2015.9.9)

(33)優先権主張国・地域又は機関
英国(GB)

(73)特許権者 591229107

ピルキントン グループ リミテッド

イギリス国 ランカシャー エル40 5

ユーエフ ニアー オームスカーク レイ

ソム ホールレーン ヨーロピアン テク

ニカル センター

(74)代理人 100147485

弁理士 杉村 憲司

(74)代理人 230118913

弁理士 杉村 光嗣

(74)代理人 100195556

弁理士 柿沼 公二

(72)発明者 サイモン ジェイムス ハースト

イギリス国 チェシャー ダブリューエイ

7 1キューダブリュー ランコーン サ

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 堆積法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

自動車用及び建築用グレージングで使用するためのコーティングされたガラス基板を製造する方法であって、

i) 少なくとも1つの表面を有するガラス基板を提供することであって、前記表面には、その上に化学蒸着(CVD)によって堆積させた透明導電性酸化物のコーティングを含む透明導電性材料の層が堆積されており、前記透明導電性材料の層が5Ω/平方～400Ω/平方の範囲のシート抵抗を有する、ガラス基板を提供することと、

i i) ポリシラザンを含むコーティング組成物を提供することと、

i i i) 前記透明導電性材料の表面を前記コーティング組成物と接触させることと、

i v) 前記コーティング組成物を硬化させて、前記透明導電性材料の前記表面上に、シリカを含むコーティング層を形成することと、を含み、

前記シリカの層の堆積前の前記透明導電性酸化物のコーティングが、前記コーティングされたガラス基板の平均表面粗さ(Sa2)に比べてより大きい平均表面粗さ(Sa1)を有する、方法。

【請求項2】

前記コーティング組成物が、非プロトン性溶媒をさらに含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

前記非プロトン性溶媒が、ジブチルエーテル、セブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、1,4-ジオキサン、トルエン

、キシレン、アニソール、メシチレン、1, 2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテルを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

前記溶媒が、ジブチルエーテル、セブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、1, 4-ジオキサン、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、1, 2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテルから選択される2種以上の溶媒の混合物を含む、請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記溶媒が、ジアルキルエーテルを含む、請求項2に記載の方法。

【請求項6】

前記溶媒が、ジブチルエーテル、トルエン、キシレン、メシチレン、及び／またはそれらの混合物を含む、請求項2に記載の方法。

【請求項7】

前記透明導電性酸化物が、インジウムスズ酸化物、ドーパ酸化スズ、ドーパ酸化亜鉛、またはそれらの酸化物の2種以上の混合物を含む、請求項1～6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】

前記透明導電性酸化物が、ドーパ酸化スズ、好ましくはフッ素ドーパ酸化スズを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項9】

前記ポリシラザンが、式 $[R^1 R^2 Si - NR^3]_n$ の化合物を含み、式中 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、 n は整数である、請求項1～8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

前記ポリシラザンが、ペルヒドロポリシラザン (PHPS) またはメチルポリシラザン (MPS) を含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

【請求項11】

前記透明導電性材料の前記表面を、ディップコーティング、スピンコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、空気霧化噴霧、超音波噴霧、及び／またはスロットダイコーティングから選択される方法によって前記コーティング組成物と接触させる、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項12】

前記透明導電性材料の前記表面を、スピンコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、もしくはスロットダイコーティング、及び／またはそれらの組み合わせのいずれかによって、前記コーティング組成物と接触させる、請求項11に記載の方法。

【請求項13】

前記透明導電性材料の前記表面を前記コーティング組成物と接触させる前に、前記ガラス基板及び透明導電性材料の前記表面を清浄化することをさらに含む、請求項1～12のいずれか一項に記載の方法。

【請求項14】

清浄化が、セリアによる磨耗、アルカリ性水溶液による洗浄、脱イオン水によるすすぎ、及び／またはプラズマ処理のうちの1つ以上を含む、請求項13に記載の方法。

【請求項15】

前記透明導電性材料の前記表面上の前記コーティング組成物の硬化が、紫外線を照射することを含む、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法。

【請求項16】

前記透明導電性材料の前記表面上の前記コーティング組成物の硬化が、 $90^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱することを含み、好ましくは、前記透明導電性材料の前記表面上の前記コーティング組成物の硬化が、 $95^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱することを含み、より好ましくは、前記透明導電性材料の前記表面上の前記コーティング組成物の硬化が、 $110^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ の範囲の温度まで加熱することを含む、請求項1～15のいずれ

10

20

30

40

50

か一項に記載の方法。

【請求項 17】

前記ポリシラザンが、前記コーティング組成物中で、0.5重量%～80重量%の範囲、好ましくは0.5重量%～20重量%の範囲、より好ましくは0.5重量%～10重量%の範囲、最も好ましくは1重量%～5重量%の範囲の濃度である、請求項1～16のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 18】

前記方法が、前記シリカを含む層が、10nm～5μm、好ましくは10nm～2.5μm、または好ましくは10nm～700nm、より好ましくは10nm～600nm、さらにより好ましくは10～200nm、最も好ましくは10～150nmもしくは20～150nmの範囲の厚さに堆積されるように行われる、請求項1～17のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 19】

前記シリカを含む層が、1at%～8at%の窒素を含む、請求項1～18のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 20】

前記シリカの層の堆積前の前記透明導電性酸化物のコーティングが、前記コーティングされたガラス基板の平均表面粗さ(Sa2)に比べて少なくとも5nm大きい平均表面粗さ(Sa1)を有する、請求項1～19のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 21】

堆積されて硬化されたシリカ層の算術平均高さが、前記フッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの50%未満であり、より好ましくは、前記堆積されて硬化されたシリカ層の算術平均高さが、前記フッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの65%未満であり、最も好ましくは前記フッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの70%未満の前記フッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さのものである、請求項8に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コーティングされたガラス基板を製造するための方法と、少なくとも1つの表面上にそのようなコーティングを有するガラス基板とに関する。本発明はまた、そのようなコーティングされたガラス基板を含むグレージング、特に自動車用及び建築用グレージングにも関する。

30

【0002】

基板上に、特にガラス基板上にコーティングを使用して、基板の特性を変更することができる。スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、及び様々なプリント技術などの多くの液体ベースの方法を含むいくつかの方法を使用してコーティングを堆積させることができる。

【0003】

JPH-A-05105486（特開平05-105486）には、加熱かつ／またはUV照射してボイド、ピンホール、及びクラックのないシリカ系被膜を形成し、そのシリカ系被膜上に透明導電膜を形成することによってその後に硬化された少なくとも1種のポリシラザンを含む液体でコーティングされたガラス基板から形成された液晶表示装置を開示している。

40

【0004】

US2005/0279255 A1は、金属、プラスチック、ガラス、セラミック、木材、セメント、モルタル、レンガなどの基板の表面上にポリシラザンを含むコーティング溶液を適用して、基板に付着したシリカコーティングを形成することを開示している。

【0005】

US2015/0060444 A1は、ポリシラザンと、ガラス容器、例えばガラスボトルの外面に適用されてその外面上にシリカコーティングを形成する有機溶剤と、を含む

50

、ゾルゲル溶液を開示している。

【0006】

JPH-A-112812（特開平11-2812）は、軽量であり、高い耐熱性及び剛性を有していて、かつ白色顔料及び樹脂を含有する反射層と、環状構造を有するポリシラザンから製造されたシリカバリア層と、熱硬化性樹脂で含浸された繊維布から形成される積層板の一方の主面上に導電層と、を形成することによって作製される導電性基板を開示している。

【0007】

JPH-A-1048864（特開平10-48864）は、ゾルゲル材料またはポリシラザンを適用し、焼成してガラス層を形成し、その上に透光性導電層と、電荷発生材料を含有する電荷移動層から構成された感光層とを順次堆積させることによって製造される高い光透過率を有する光受容体を開示している。

【0008】

コーティングの堆積のための1つの他の特に有用な方法は、蒸気形態の流体前駆体が基板の表面に供給され、そこでその前駆体が反応かつ／または分解し、それによりコーティングを堆積させる化学蒸着（CVD）である。CVDの特定のタイプとしては、有機金属（MO）CVD、燃焼（C）CVD、プラズマ強化（PE）CVD、及びエアロゾル支援（AA）CVDが含まれる。

【0009】

有用なCVDコーティングは、金属酸化物、例えば酸化スズを含む。ドーパ酸化スズ（例えばフッ素ドーパ酸化スズ）、インジウムスズ酸化物、及びドーパ酸化亜鉛（例えばアルミニウムドーパ酸化亜鉛）を含むいくつかの金属酸化物は、透明導電性酸化物（TCO）コーティングを形成することができる。約1,500～1,000Ω／平方未満のシート抵抗値を有するコーティングは、一般に導電性コーティングであると考えられる。ガラス基板上の純粋な化学量論的な酸化スズのコーティングは、一般に極めて高いシート抵抗を有するはずである。場合によっては、酸化スズコーティングは、少なくとも部分的には酸化スズ中の酸素欠乏に起因して、約350～400Ω／平方のシート抵抗を有することができ、導電性を付与することができる。酸化スズの導電性を高めるために、フッ素及び他の元素をドーパントとして使用することができる。

【0010】

コーティングされたガラス板のシート抵抗を下げることで、または導電率を高めることによって、コーティングされたガラス物品の放射率はそのシート抵抗に関係するため、コーティングされたガラス物品の放射率は低減される。したがって、TCOコーティングされたガラスは、可視光の高い透過率を維持しながらガラスを通る赤外線波長の透過を制限することによって、優れた熱制御特性をグレージングに提供する低放射率ガラスとして使用することができる。

【0011】

TCOコーティングされたガラスはまた、例えば自動車のバックライト用の抵抗加熱グレージングにも使用することもできる。現在、ほとんどの加熱可能なグレージングは、加熱要素を提供するために導電性セラミックトラックを使用している。そのようなトラックはユーザに見える。自動車用グレージング用途で利用可能な電力の一般的な増加により（車両で利用可能な電圧は現在42Vまたは48Vを含む）、TCOコーティングされたガラスを使用して可視の要素を有していない加熱可能なグレージングを提供することが商業的に実現可能になっている。そのような加熱可能なグレージングは、TCOコーティングガラス（特にCVDによってコーティングされたガラス）は極めて耐久性があるため、有利なはずである。しかしながら、露出した導電性コーティングにおける短絡の危険性を低減し、また、例えば自動車用及び建築用グレージングにおいてそのようなコーティングを使用するときの安全性を高める必要性がある。

【0012】

さらに、TCOコーティングは粗い表面を有している場合があり（結果としてヘイズを導

10

20

30

40

50

く)、ＴＣＯコーティングを含む材料は比較的硬質である。建築用または自動車用グレージングのいずれかで使用されるそのような硬くて粗いコーティングと、例えば宝石で使用されるより柔らかい金属などのより柔らかい材料との接触により、より柔らかい材料が磨耗し、ＴＣＯコーティング中またはその表面上に堆積物が残ることがあり、除去または清浄化することが困難であるため、グレージングの全体的性能を損なうマークがグレージング上に残る。

【００１３】

鏡面ヘイズまたはヘイズは、コーティングされたガラスの表面の大部分を覆う乳白色または微細な斑なし模様と考えることができる。その性質は、大部分が、しかし完全にはないが、散乱性というよりはむしろ鏡面反射性のようなものである。これは、その模様が、それらの挙動に対して強力な角度成分をしばしば有し得ること、即ち、照明及び観察者の視野角が法線入射であるならば、鏡面ヘイズは顕著となる場合がある一方で、照明が４５°などの全く異なる角度に移動すると、そうとはならない場合があることを意味している。そのヘイズがコーティングされたガラス上で低くまたは均一かつランダムに分散される場合、通常は問題ではない。しかしながら、ヘイズが模様へと集中されるか、または非常に高いヘイズの領域を有する場合、ヘイズは視覚的に気を散らすものとなり、許容できない。ヘイズにおけるこれらの局所的及び／または不均一な模様は、斑点（patch）、しみ（spot）、または大きなしみ（blotch）の形態をとり得る。したがって、あらゆる自動車用及び／または建築用のグレージングは、優れた光透過率及び許容可能な低いヘイズレベルを有し、グレージングの全体的な外観を損なわないことが重要である。

【００１４】

本発明の目的は、これらの問題に対処し、最終用途の常に厳しい要求条件を満たす建築及び自動車産業の両方のためのグレージングを提供することにある。

【００１５】

第１の態様では、したがって、本発明は、コーティングされた基板を製造するための方法を提供し、その方法は、少なくとも１つの表面を有するガラス基板を提供することであって、その表面がその上に堆積された透明導電性材料の層、好ましくは透明導電性酸化物の層を有する、ガラス基板を提供することと、ポリシラザンを含むコーティング組成物を提供することと、透明導電性酸化物の表面をそのコーティング組成物と接触させることと、基板の表面上のコーティング組成物を硬化させそれによりシリカを含む層を形成することと、を含む。

【００１６】

すなわち、本発明の第１の態様に従って、コーティングされたガラス基板を製造する自動車用及び建築用グレージングで使用するための方法を提供し、その方法は、

- i) 少なくとも１つの表面を有するガラス基板を提供することであって、その表面がその上に堆積された透明導電性材料の層を有する、ガラス基板を提供することと、
- ii) ポリシラザンを含むコーティング組成物を提供することと、
- iii) その透明導電性材料の表面をコーティング組成物と接触させることと、
- iv) そのコーティング組成物を硬化させて、その透明導電性材料の表面上に、シリカを含むコーティング層を形成することと、を含む。

【００１７】

透明導電性材料は、透明導電性酸化物を含むことが好ましい。本発明の第１の態様に従って、その透明導電性酸化物は、インジウムスズ酸化物、ドーパ酸化スズ、ドーパ酸化亜鉛、またはそれらの酸化物の２種以上の混合物を含むことができる。他の可能なＴＣＯとしては、酸化スズ、酸化亜鉛、アルカリ金属（カリウム、ナトリウム、またはリチウム）スズ酸塩、スズ酸亜鉛、スズ酸カドミウム、または２種以上の酸化物の混合物が挙げられる。しかしながら、好ましい透明導電性酸化物は、ドーパ酸化スズ、より好ましくはフッ素ドーパ酸化スズを含む。

【００１８】

また、本発明の第１の態様に従って、透明導電性酸化物は、好ましくは化学蒸着（ＣＶＤ

）によって堆積させることができる。

【0019】

驚くべきことに、ポリシラザンから誘導されたシリカを含む硬化層は、透明導電性材料（TCM）上に、好ましくはTCO層上に硬質で平坦な表面を提供し、その粗さを著しく低減することから、有益である。粗さの減少はまた、基板のヘイズも減少させ、磨耗による基板のマーキングのリスクを大幅に低減する。さらに、TCMコーティングが粗い場合でも、シリカを含む層は、絶縁上層を提供する。

【0020】

一般に、シリカ層の堆積及び硬化前の透明導電性酸化物コーティングは、ISO 25178に従って測定され、かつ、そこでは算術平均高さとして定義されるように、ガラス基板に適用された硬化シリカコーティング層の平均表面粗さ（Sa2）に比べてより大きい平均表面粗さ（Sa1）を有し得る。

10

【0021】

好ましくは、シリカ層の堆積及び硬化前の透明導電性酸化物コーティングは、ガラス基板に適用された硬化シリカコーティング層の平均表面粗さ（Sa2）に比べて少なくとも5nm大きい平均表面粗さ（Sa1）を有し得る。

【0022】

より好ましくは、シリカ層の堆積及び硬化前の透明導電性酸化物コーティングは、ガラス基板に適用された硬化シリカコーティング層の平均表面粗さ（Sa2）に比べて少なくとも8nm大きい平均表面粗さ（Sa1）を有し得る。

20

【0023】

最も好ましくは、シリカ層の堆積及び硬化前の透明導電性酸化物コーティングは、ガラス基板に適用された硬化シリカコーティング層の平均表面粗さ（Sa2）に比べて少なくとも10nm大きい平均表面粗さ（Sa1）を有し得る。

【0024】

コーティング組成物は通常は溶媒を含むことができる。

【0025】

ポリシラザンに適した溶媒は、水及び反応性基を含有していない（すなわちヒドロキシル基またはアミン基を有していない）有機溶媒であってもよい。例えば、脂肪族もしくは芳香族炭化水素、ハロゲン化炭化水素、エステル、例えば酢酸エチルもしくは酢酸ブチル、ケトン、例えばアセトンもしくはメチルエチルケトン、エーテル、例えばテトラヒドロフランもしくはジブチルエーテル、ならびにモノー及びポリアルキレングリコールジアルキルエーテル（グリム）、またはそれらの溶媒の混合物。

30

【0026】

好ましくは、コーティング組成物は非プロトン性溶媒を含むことができる。より好ましい非プロトン性溶媒としては、ジブチルエーテル、セブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、1,4-ジオキサン、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、1,2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテル、またはそれらの溶媒の2種以上の混合物を挙げることができる。より好ましくは、溶媒混合物は、ジブチルエーテル、セブチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、1,4-ジオキサン、トルエン、キシレン、アニソール、メシチレン、1,2-ジメトキシベンゼン、ジフェニルエーテルから選択される2種以上の溶媒を含むことができる。好ましい溶媒はジアルキルエーテルを含む。さらに、溶媒は、好ましくは、ジブチルエーテル、トルエン、キシレン、メシチレン、及び／またはそれらの混合物を含むことができる。

40

【0027】

コーティング組成物は、例えば有機アミン、有機酸、及び金属もしくは金属塩、またはそれらの化合物の混合物から選択される触媒をさらに含むことができる。

【0028】

触媒は、存在する場合、好ましくは0.001～10%、特に0.01～6%、より好ま

50

しくは0.1～3%の量で使用することができ、存在する触媒のパーセンテージ(%)はポリシラザンの重量を基準とする。

【0029】

適切なアミン触媒の例としては、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、*n*-ペンチルアミン、ジ-*n*-ペンチルアミン、トリ-*n*-ペンチルアミン、ジシクロヘキシルアミン、アニリン、2,4-ジメチルピリジン、4,4-トリメチレンビス(1-メチルピペリジン)、1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、*N,N*-ジメチルピペラジン、シス-2,6-ジメチルピペラジン、トランス-2,5-ジメチルピペラジン、4,4-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、ステアリルアミン、1,3-ジ(4-ピペリジル)プロパン、*N,N*-ジメチルプロパノールアミン、*N,N*-ジメチルヘキサノールアミン、*N,N*-ジメチルオクタノールアミン、*N,N*-ジエチルエタノールアミン、1-ピペリジンエタノール、4-ピペリジノールを挙げることができる。

10

【0030】

好適な有機酸触媒の例としては、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸を挙げることができる。

【0031】

適切な金属及び金属化合物触媒の例としては、パラジウム、酢酸パラジウム、パラジウムアセチルアセトネート、パラジウムプロピオネート、ニッケル、ニッケルアセチルアセトネート、銀粉、銀アセチルアセトネート、白金、白金アセチルアセトネート、ルテニウム、ルテニウムアセチルアセトネート、ルテニウムカルボニル、金、銅、銅アセチルアセトネート、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムトリス(エチルアセトアセトネート)を挙げることができる。

20

【0032】

本発明の第1の態様に関連して、透明導電性酸化物の層は、 $1\Omega/\text{平方} \sim 1000\Omega/\text{平方}$ 、好ましくは $1\Omega/\text{平方} \sim 500\Omega/\text{平方}$ 、より好ましくは $1\Omega/\text{平方} \sim 400\Omega/\text{平方}$ 、最も好ましくは $5\Omega/\text{平方} \sim 400\Omega/\text{平方}$ の範囲のシート抵抗を含むことができる。

30

【0033】

TCOコーティング(特にフッ素ドーパ酸化スズコーティング)のシート抵抗は、コーティングの厚さを変化させることによって(一般にコーティングが厚くなるとシート抵抗が低くなる)、ドーパントの性質または量を変化させることによって、または堆積中のガラス基板の温度を変化させることによって、変更することができる。

【0034】

また、本発明の第1の態様に関連して、ポリシラザンは、好ましくは式($R^1R^2Si-NR^3$)_nの化合物であってもよく、式中 R^1 、 R^2 、及び R^3 はそれぞれ独立して、Hまたは $C_1 \sim C_4$ アルキルから選択され、*n*は整数である。*n*は、ポリシラザンが150～150,000g/molの範囲の数平均分子量を有するような整数であり得る。

40

【0035】

ポリシラザンは、好ましくは、 R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれがHであるペルヒドロポリシラザン(PHPS)を含んでもよい。あるいは、ポリシラザンは、 R^1 、 R^2 、及び R^3 の1つ以上がメチルであるメチルポリシラザンを含んでもよい。好ましいメチルポリシラザンは R^1 、 R^2 、及び R^3 のそれぞれがメチルである(本明細書ではMPSと称する)。

【0036】

ポリシラザンの別のタイプとしては、式($(R^4R^5Si-NR^6)_o-(R^7R^8Si-NR^9)_p$ または $[(R^4R^5Si-NR^6)-(R^7R^8Si-NR^9)]_q$)の化合物を挙げることができ、式中 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、及び R^9 はそれぞれ独立して

50

、HまたはC₁～C₄アルキルから選択され、o、p、及びqは整数である。

【0037】

o、p、及びqは、ポリシラザンが150～150,000g/molの範囲の数平均分子量を有するような整数であり得る。

【0038】

本発明の第1の態様に関連して、透明導電性材料の表面を、ディップコーティング、スピ
ンコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、空気霧化噴霧、超音波
噴霧、及び／またはスロットダイコーティングから選択される方法によって、コーティ
ング組成物と接触させることは好ましい。より好ましくは、透明導電性材料の表面を、スピ
ンコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、もしくはスロットダイ
コーティング、及び／またはそれらの組み合わせのいずれかによってコーティング組成物
と接触させる。

【0039】

コーティング品質を向上させるためには、方法が、コーティングされた表面を追加のシリ
カ組成物と接触させる前に、コーティングされたグレージングの表面を清浄化することを
さらに含むことは有益である。表面を清浄化することは、セリアによる磨耗、アルカリ性
水溶液による洗浄、脱イオン水によるすすぎ及び／またはプラズマ処理の1つ以上を含む
ことができる。清浄化は、追加のシリカ層を適用する前に捕集した可能性のあるあらゆる
不要な塵または埃を取り除く。

【0040】

ポリシラザンが透明導電性酸化物の表面と接触し、また水及び酸素（例えば湿った空気と
して）とも接触すると、ポリシラザンは反応してアンモニアの加水分解及び喪失によって
シリカを形成する。

【0041】

本発明者らは、本発明に関連して、堆積シリカの硬化ステップは、シリカ層の密度及び加
水分解／反応の速度を改善し得るので有益であることを見出した。

【0042】

基板表面上のコーティング組成物の硬化は、通常は波長200nm以下の紫外線を、数分
間～最大1時間照射することを含むことができる。代替または追加として、硬化は、加熱
及び／またはIRランプの使用によるものであってもよい。

【0043】

したがって、基板表面上のコーティング組成物の硬化は、90℃～650℃の温度範囲ま
で、または110℃～650℃の範囲で、または95℃～550℃の範囲で、または11
0℃～500℃の範囲で加熱することを含み得る。好ましくは、コーティング組成物の硬
化は130℃～550℃の範囲の温度で行うことができる。より好ましくは、コーティ
ング組成物の硬化は、150℃～500℃の範囲の温度で、または150℃～400℃の範
囲の温度で行う。しかしながら、最も好ましくは、コーティング組成物の硬化は、150
℃～350℃の範囲の温度で、または150℃～300℃の範囲の温度で行う。

【0044】

また、本発明の第1の態様に関連して、硬化温度の性質は、透明導電性材料をコーティ
ング組成物と接触させる方法に応じて、すなわち、透明導電性酸化物が、スピ
ンコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、もしくはスロットダイコーティング
、及び／またはそれらの組み合わせによって適用されるかどうかに応じて、変化させるこ
ともできる。

【0045】

スピ
ンコーティングによって透明導電性酸化物を適用するとき、シリカコーティングは、
90℃～650℃の範囲、または110℃～550℃の範囲、または300℃～550℃
の範囲の温度で、好ましくは1～2時間、より好ましくは約1時間、硬化させる。しかし
ながら、最も好ましくは、コーティング組成物の硬化は400℃～550℃の範囲の温度
で行う。そこでは、硬化方法は、約1時間の硬化に加えて、約1時間の加熱時間及び5～

10

20

30

40

50

10時間の冷却時間を含むことができる。

【0046】

スプレーコーティングによって透明導電性酸化物を適用するとき、シリカコーティングは、90℃～650℃の範囲、または110℃～550℃の範囲、または120℃～550℃の範囲の温度で、好ましくは1～2時間、より好ましくは約1時間、硬化させる。しかしながら、最も好ましくは、コーティング組成物の硬化は150℃～550℃の範囲の温度で行う。そこでは、硬化方法は、約1時間の加熱時間及び約2～3時間の冷却時間を含むことができる。また、透明導電性酸化物をスプレーコーティングによって適用するとき、シリカコーティングは、好ましくはIR及びUVランプを使用して硬化させることも好ましい。

10

【0047】

ローラーコーティングによって透明導電性酸化物を適用するとき、シリカコーティングは、90℃～400℃の範囲、または100℃～300℃の範囲、または120℃～250℃の範囲の温度で、好ましくは1～2時間、より好ましくは約1時間硬化させる。しかしながら、最も好ましくは、ローラーコーティングによって適用されたコーティング組成物の硬化は、150℃～250℃の範囲の温度で行うことができる。そこでは、硬化方法は、約1時間の加熱時間及び約2～3時間の冷却時間を含むことができる。さらに、ローラーコーティングによって適用された透明な導電性酸化物の硬化は、水銀放電ランプを使用することができる、またはその代わりに対流加熱オーブンを使用することができる。

【0048】

スロットダイコーターを使用して透明導電性酸化物を適用するとき、シリカコーティングは、90℃～400℃の範囲、または100℃～300℃の範囲、または120℃～250℃の範囲の温度で、好ましくは1～2時間、より好ましくは約1時間硬化される。しかしながら、最も好ましくは、スロットダイコーターを用いて適用されたコーティング組成物の硬化は150℃～250℃の範囲の温度で行うことができる。そこでは、硬化方法は、約1時間の加熱時間及び約2～3時間の冷却時間を含むことができる。硬化は、好ましくは、対流加熱オーブンを使用して行う。

20

【0049】

コーティング組成物中のポリシラザンの濃度は、適切なレベルに調整することができる。比較的高濃度のコーティング組成物を使用して、シリカを含む比較的厚い層を堆積させることができる。したがって、ポリシラザンは、コーティング組成物中で、0.5重量%～80重量%の範囲の濃度であり得る。

30

【0050】

好ましくは、ポリシラザンは、0.5重量%～20重量%の範囲の濃度であり得る。より好ましくは、ポリシラザンは、0.5重量%～10重量%の範囲の濃度であり得る。最も好ましくは、ポリシラザンは、1重量%～5重量%の範囲の濃度であり得る。

【0051】

さらに、本発明の第1の態様による方法は、例えば、コーティング組成物の濃度、適用される体積、適用回数、及び／または適用時間を調整することによって制御して、シリカを含む堆積層の厚さを変化させることができる。

40

【0052】

したがって、本発明の方法は、シリカを含む層が10nm～5μm、または10nm～2.5μm、または10nm～700nmの範囲の厚さに堆積されるように実施することができる。

【0053】

好ましくは、本発明の方法は、シリカを含む層が10nm～500nmの範囲の厚さに、または10nm～300nmの範囲の厚さに堆積されるように実施することができる。

【0054】

しかしながら、より好ましくは、本発明の方法は、シリカを含む層が10nm～200nmの範囲の厚さに、または10nm～150nmの範囲の厚さに堆積されるように実施す

50

ることができる。

【0055】

さらにより好ましくは、本発明の方法は、シリカを含む層が10nm～80nmの範囲の厚さに、または15nm～75nmの範囲の厚さに、または15～70nmの範囲の厚さに堆積されるように実施することができる。

【0056】

しかしながら、最も好ましくは、本発明の方法は、シリカを含む層が15nm～65nmの範囲の厚さ、または15～60nmの範囲の厚さ、または15～50nmの範囲の厚さ、または25nm～45nmの範囲の厚さに堆積されるように実施することができる。

【0057】

ローラーコーティング法を使用して実施される本発明の方法に関しては、シリカを含む層が、10nm～130nmの範囲の厚さ、または10～100nmの範囲の厚さ、または15～90nmの範囲の厚さ、または15nm～88nmの範囲の厚さに堆積されることが特に好ましい。

【0058】

スロットダイコーティング法を使用して実施される本発明の方法に関しては、シリカを含む層が、10nm～130nmの範囲の厚さ、または10～110nmの範囲の厚さ、または15～110nmの範囲の厚さ、または15nm～105nmの範囲の厚さに堆積されることが特に好ましい。

【0059】

透明導電性酸化物がスピニングコーティング、ローラーコーティング、スプレーコーティング、またはスロットダイコーティング、及び／またはそれらの組み合わせによって適用されるかいかにかかわらず、20nm～50nmの厚さも好ましい場合がある。

【0060】

シリカを含む層が、1原子%～8原子%の窒素、しばしば1原子%～6原子%の窒素、通常は1.2原子%～4.5原子%の窒素を含むような方法であり得る。窒素は、ポリシラザン前駆体から誘導することができる。

【0061】

本発明はまた、フロートガラス上での化学気相堆積によってフッ素ドーパ酸化スズの層を堆積させるステップを含む本発明の第1の態様による方法も提供し、シリカの硬化層はフッ素ドーパ酸化スズの層上に堆積され、その堆積された硬化シリカ層の算術平均高さは、フッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの50%未満であり、より好ましくはフッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの65%未満であり、最も好ましくは70%未満である。

【0062】

ガラス基板は、好ましくはフロートガラス基板であり、通常は実質的に平坦なガラス基板である。また、ガラス基板は、引き続いて、コーティング組成物が堆積された後に成形することも可能である。

【0063】

その方法は、様々なグレージングにおいて使用することができるコーティングされたガラス基板を製造する。特に、コーティングされたガラス基板は、車両用グレージングにおいて、例えば自動車、列車、水上船、航空機において、及び／または建築用グレージングにおいて、例えば窓またはドアにおいて、及び／または白物家電において、例えば冷凍庫または冷蔵庫において、及び／またはディスプレイカウンターもしくはディスプレイキャビネットにおけるガラスにおいて使用することができる。

【0064】

したがって、本発明は、第2の態様において、上記した本発明の第1の態様の特徴のそれそれによる方法によって得ることができる、透明導電性酸化物の層と、透明導電性酸化物の層上に堆積されたシリカの層と、を含む、コーティングされたガラス基板を提供する。

【0065】

上で考察したように、本発明の主な利点は、透明導電性材料(TCM)または透明導電性

10

20

30

40

50

酸化物（ＴＣＯ）でコーティングされたガラスの外部粗さを著しく低減し、その結果としてヘイズが減少し、及び／またはマーキングリスクが低下する点にあり、また、ＴＣＭまたはＴＣＯ層上に絶縁コーティングも提供する。

【００６６】

したがって、第３の態様では、本発明は、透明導電性酸化物の層と、透明導電性酸化物の層上に堆積された硬化したシリカの層とを備えるコーティングされたガラス基板を提供し、そこで、シリカの層の堆積前の透明導電性酸化物コーティングは、シリカコーティングされたガラス基板の平均表面粗さＳａに比べてより大きい平均表面粗さＳａを含み得る。

【００６７】

より好ましくは、シリカの層の堆積前の透明導電性酸化物コーティングは、平均表面粗さＳａ：シリカコーティングされたガラス基板の平均表面粗さＳａに比べて少なくとも５ｎｍ大きい、またはシリカコーティングされたガラス基板の平均表面粗さＳａに比べて少なくとも８ｎｍ大きい、またはシリカコーティングされたガラス基板の平均表面粗さＳａに比べて少なくとも５ｎｍ大きい平均表面粗さＳａを含み得る。

【００６８】

また、本発明の第３の態様に関連して、化学蒸着によって堆積されたフッ素ドーパ酸化スズの層を含むガラス基板が提供され、シリカの硬化層がフッ素ドーパ酸化スズの層上に堆積され、堆積されて硬化されたシリカ層の算術平均高さは、フッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの５０％未満であり、より好ましくはフッ素ドーパ酸化スズ層の算術平均高さの６５％未満であり、最も好ましくは７０％未満である。

【００６９】

本発明は、第４の態様において、本発明の第２または第３の態様の特徵それぞれに従うコーティングされたガラス基板を含む自動車用グレージングを提供する。

【００７０】

本発明は、第５の態様において、本発明の第２または第３の態様の特徵それぞれに従うコーティングされたガラス基板を含む建築用グレージングを提供する。

【００７１】

本発明を、単に例として、また添付の図面を参照して、説明する。

【図面の簡単な説明】

【００７２】

【図１】図１（ａ）は、実施例１の走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）であり、図１（ｂ）は実施例６の走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）である。

【図２】図２（ａ）は、実施例７の走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）であり、図２（ｂ）は実施例１１の走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）である。

【図３ａ】図実施例１２～１７（菱形－実施例１２～１４、四角－実施例１５～１７）に関する、噴霧ヘッドの下の通過回数に対する透過率のグラフである。

【図３ｂ】実施例１２～１７（菱形－実施例１２～１４、四角－実施例１５～１７）に関する、噴霧ヘッドの下の通過回数に対する透過率のグラフである。

【図４】本発明によるスプレー堆積サンプルに関する、シリカコーティング厚（ｎｍ）の関数としての表面粗さ（Ｓａ）のグラフである。

【００７３】

上記のように、図１（ａ）はスプレー堆積法を用いて調製した実施例１の走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）であり、ＰＨＰＳから誘導されたシリカを５００℃の温度で１時間硬化させる。ガラス基板を３で示し、フッ素ドーパ酸化スズコーティング層を２で示し、ＰＨＰＳのコーティング組成物から誘導された硬化シリカ層を１で示す。図１ａに見られるように、硬化シリカ層はフッ素ドーパ酸化スズコーティング層の上に平滑化層を提供する。

【００７４】

図１（ｂ）は、これもまたスプレー堆積法を用いて調製したが、１５０℃の温度で１時間硬化させた実施例６の走査型電子顕微鏡写真（ＳＥＭ）である。ガラス基板を３で示し、フッ素ドーパ酸化スズコーティング層を２で示し、ＰＨＰＳのコーティング組成物から誘

10

20

30

40

50

導された硬化シリカ層を1で示す。図1aに見られるように、硬化シリカ層はフッ素ドーブ酸化スズコーティング層の上に平滑化層を提供する。

【0075】

図2(a)はスプレー堆積法を用いて調製した実施例7の走査型電子顕微鏡写真(SEM)であり、メチルポリシラザン(MPS)から誘導されたシリカ層を150℃の温度で1時間硬化させる。ガラス基板を3で示し、フッ素ドーブ酸化スズコーティング層を2で示し、メチルポリシラザンのコーティング組成物から誘導された硬化シリカ層を1で示す。図2aに見られるように、硬化シリカ層はフッ素ドーブ酸化スズコーティング層の上に平滑化層を提供する。

【0076】

図2(b)は、スプレー堆積法を用いて調製し、500℃の温度で1時間硬化させた実施例11の走査型電子顕微鏡写真(SEM)である。ガラス基板を3で示し、フッ素ドーブ酸化スズコーティング層を2で示し、メチルポリシラザン(MPS)のより厚いコーティング組成物から誘導された硬化シリカ層を1で示す。図2bに見られるように、硬化シリカ層はフッ素ドーブ酸化スズコーティング層の上に平滑化層を提供する。

【0077】

本発明を以下の実施例によってさらに説明するが、これらに限定されるものではない。

【0078】

走査型電子顕微鏡法

走査型電子顕微鏡法(SEM)は、様々な機器倍率及び傾斜角において平面及び断面モードで作動するPhilips XL30 FEGを使用して実施した。

【0079】

電気的性質

実施例のシート抵抗は、4点プローブ(Guardian Model SRM 232)を有する表面抵抗率計を用いて測定した。各サンプルについて同じ厚さで測定を行い、3回の測定の平均をとった。

【0080】

原子間力顕微鏡

AFM(Bruker, Nanoscope Dimension Icon)を使用して平均表面粗さSa及びSqを含むサンプルの粗さを測定した(2012年公開のISO 25178-No. 2 Aerial Specification Standardに従って測定され、そこではSaは表面の算術平均高さとして定義されている)。

【0081】

基板

実施例では、フッ素ドーブ酸化スズ(外層として)でコーティングされたフロートガラスの基板を調製し、続いてジブチルエーテル中ポリシラザンを使用してシリカを含む層でコーティングした。

【0082】

コーティングされたガラス基板は、ガラス/アンドープSnO₂/SiO₂/FドーブSnO₂の形態であり、ドーブ酸化スズ層の厚さは違っていた(シート抵抗を測定することによって都合よく示されるように、コーティングが厚くなるとシート抵抗が低下する)。以下の手順により、15Ω/平方基板のドーブ酸化スズ層の堆積を説明する。他の基板は、ドーブ酸化スズコーティングの厚さを変え、それによりシート抵抗を変える同様な方法で製造した。

【0083】

フッ素ドーブ二酸化スズ層は、オンラインCVDコーティング法を使用して堆積される。これは、ガラス基板の温度が600~650℃であるフロートガラス製造法中に行われる。ジメチルスズジクロリド(DMT)の形態のスズ含有前駆体を177℃に加熱し、ヘリウム形態のキャリアガス流をDMTに通す。続いて、酸素ガスをDMT/ヘリウムに添加する同時に、無水フッ化水素(HF)の形態のフッ素含有前駆体を204℃まで加熱する

10

20

30

40

50

。追加の水を添加して気体状のHF及び水の混合物を生成する。2つのガス流を混合し、約395リットル／分の流量で高温のガラス表面に送達する。DMT対酸素対HFの比は3.6:61.3:1である。得られたフッ素ドーパ酸化スズ層の厚さは約3200Åであり、公称シート抵抗は約15Ω／平方を有する。

【0084】

シリカコーティング

シリカコーティングは、Merckから入手可能なペルヒドロポリシラザン（PHPS）またはメチルポリシラザンMPSのジブチルエーテル（DBE）中20重量%原液を使用して堆積させた。コーティング操作中、そのストック溶液を1:1～1:12の範囲の比で、DBEで希釈した。DBEを添加すると、得られるシリカコーティングの厚さが減少する。

10

【0085】

ガラス基板表面を、セリアスクラブ、2%KOH洗浄、脱イオン水すすぎ、及び空気乾燥の組み合わせを使用してコーティングする前に、清浄化した。表面から残留有機汚染物質を除去して接触角（<5°）を低下させるためにプラズマ処理も必要とされる場合がある。

【0086】

以下の比較例及び実施例では、ポリシラザンのコーティング溶液を、

- i) スピンコーティング、または
- ii) スプレーコーティング、または
- iii) ローラーコーティング、または
- iv) スロットダイコーティング

20

のいずれかによって基板表面に適用し、続いて、例えばIRランプからの熱を使用して、または200℃の範囲の温度で1時間硬化、または水銀もしくは鉄放電ランプを使用して例えば短波長UV200nmの紫外線を使用して硬化させてシリカコーティングを得た。次いで、シリカコーティングされた基板を、光学的性質、耐久性（建築用EN1096及び自動車用TSR 7503G基準）について試験し、また抵抗加熱を示すために試験した。

【0087】

スピンコーティング比較例1～8

これらの比較例は、ペルヒドロポリシラザン（PHPS）溶液の濃度の関数としてコーティング厚さを評価するために行った。

30

【0088】

様々な濃度のジブチルエーテル（DBE）中約2ml体積のPHPS溶液をフロートガラス基板に適用した。その基板を1000rpm/s～2000rpmの加速度でスピンコーティングした。続いて、その基板を500℃で1時間加熱し、それは1時間の加熱、500℃で1時間の保持時間、及び約8時間の冷却時間からなっていた。その結果を表1に示す。

【0089】

40

【表 1】

比較例	コーティング溶液中の PHP S の濃度 (重量%)	シリカ膜厚 (nm)
1	7.6	21.7
2	9.7	26.1
3	15.8	40.2
4	18.9	46.5
5	32.3	83.8
6	37.3	97.7
7	48.7	132.7
8	55.7	153.2

【0090】

スプレーコーティングされた実施例 1～20

6Ω/平方、10Ω/平方、または15Ω/平方のいずれかのシート抵抗を有する、フッ素ドープ酸化スズ (SnO₂:F) でコーティングされたガラス基板を、DBE 中 PHP S または DBE 中メチルポリシラザン (MPS) のコーティング組成物をそれぞれ濃度 7.6 重量%で使用して、0.015 インチ/0.06 mm の流体オリフィス、0.2 bar～3 bar の液体圧力範囲、及び 2.6～10 リットル/時の液体送達を有する噴霧器スプレーヘッドからのスプレー法によってコーティングした。基板は、堆積中は室温であった。堆積前に、セリアスクラブ及び脱イオン水を使用して基板を清浄化した。各通過のスプレー堆積は、2 または 3 秒間続けた。スプレーヘッドは、噴霧している間、基板の 15～38 mm 上にあった。噴霧後のシリカの硬化は、6 m/分のコンベヤー速度で近赤外線ランプ (出力 50%) を使用し、かつ、Jenton UV ランプ (波長約 200 nm、出力 90%) 及び速度 2.1 m/分のコンベヤーを用いる 8 回の UV 通過を使用して、コーティングされたガラスを様々な温度に加熱することによって、実施した (実施例 1～11)。スプレーの体積は約 260 ml であり、スプレーヘッドの分離は 10～15 cm であった。ポール間の距離は 52 cm であった。基板とヘッドの相対運動は 12 cm/分であった。

【0091】

スプレーコーティングされたすべてのサンプルは、優れたシリカコーティングを形成し、基板表面の粗さが著しく減少した。さらなる結果を以下に記載する。

【0092】

実施例 1～11

実施例 1～11 では、シート抵抗が 15Ω/平方のコーティングされたガラス基板上にシリカをスプレー堆積させた。実施例 1～6 は、ジブチルエーテル (DBE) 中ペルヒドロポリシラザン (PHP S) を用いて堆積させた。実施例 7～11 は、ジブチルエーテル (DBE) 中メチルポリシラザン (MPS) を用いて堆積させた。実施例 1～6 の分析結果を表 2 に示し、実施例 7～11 の結果を表 3 に示す。

【0093】

10

20

30

40

50

【表 2 - 1】

表 2

実施例	実際の (平均し た) SE Mによる 厚さ (nm)	1時間 硬化温 度 (°C)	I S O 9 0 5 0 T v i s (%)	ヘイズ (%)	接触角 (°)	A F M S a (nm) 5 μ m ²	A F M S q (nm) 5 μ m ²
1	170	500	85.0	0.39	43.3	0.93	1.20
2	189	500	85.2	0.41	51.3	0.82	1.02
3	156	300	84.6	0.44	82.4	0.92	1.23
4	176	300	86.7	0.46	76.7	1.25	1.68

10

【表 2 - 2】

5	106	150	84.3	0.44	102.1	1.18	1.60
6	148	150	87.3	0.36	88.2	1.06	1.47
SnO ₂ : F基板	0	0	84.4	0.95	55.8	12.94	16.13
フロート ガラス						0.25	

20

AFM S a - 原子間力顕微鏡による平均表面粗さ値

AFM S q - 原子間力顕微鏡による平均の二乗平均平方根高さ

【0094】

【表 3】

表 3

実施例	実際の (平均し た) SE Mによる 厚さ (nm)	1時間 硬化温 度 (°C)	I S O 9 0 5 0 T v i s (%)	ヘイズ (%)	接触角	A F M S a (nm) 5 μ m ²	A F M S q (nm) 5 μ m ²
7	187	150	85.8	0.38	76.7	0.64	0.95
8	195	300	87.0	0.35	88.2	0.94	1.85
9	482	300	87.6	0.33	82.4	0.67	1.19
10	187	500	86.5	0.38	82.4	0.76	1.14
11	632	500	87.6	0.39	47.1	0.36	0.67
SnO ₂ : F基板	0	0	84.4	0.95	55.8	12.94	16.13
フロートガ ラス						0.25	

30

40

【0095】

50

実施例 12～17 では、 $6\ \Omega/\text{平方}$ （実施例 12、13、及び 14）または $10\ \Omega/\text{平方}$ （実施例 15、16、17）のシート抵抗をそれぞれ有するコーティングされたガラス基板上に、1 回、2 回、または 3 回のスプレー堆積の通過にわたって、ジブチルエーテル（DBE）中ペルヒドロポリシラザン（PHPS）を使用してシリカをスプレー堆積させた。実施例 12～17 の分析結果を、シリカを含む層の窒素含量の分析及び基板に関するデータ（基板 6 及び基板 10）を含む表 4 に示す。

【0096】

【表 4】

表 4

実施例	通過 の回 数	窒素含量 (a t %)	層の厚さ (nm)	ヘイズ (% T)	シート抵抗 ($\Omega/\text{平方}$)	可視% T	可視% R
基板 6	0			1.46	6.07	81	10.1
12	1	1.6	38	1.01	6.05	80.6	10.2
13	2	2.2	58	0.81	6.28	83.1	8.4
14	3	4	88	0.68	5.80	84.2	7.1
基板 10	0			1.05	9.12	83.1	10.4
15	1	3.4	62	0.63	9.11	83.4	10.2
16	2	3.5	65	0.48	8.93	85.5	7.9
17	3	2.4	85	0.39	9.03	86.8	6.9

【0097】

電氣的に加熱可能なデモンストレータ：実施例 18、19、及び 20

$6\ \Omega/\text{平方}$ 、 $10\ \Omega/\text{平方}$ 、及び $15\ \Omega/\text{平方}$ のシート抵抗を有する基板上へのスプレー堆積によってコーティングを適用するために、ジブチルエーテル（DBE）中ペルヒドロポリシラザン（PHPS）を使用した。電氣的接触をサンプルに作り、電圧を印加した。温度プローブを使用してサンプルの温度を測定した。各実施例に関する結果を表 5 に示す。

【0098】

【表 5】

表 5

実施例	基板のシート抵抗 ($\Omega/\text{平方}$)	印加電圧 (V)	電流 (A)	温度 (°C)
18	6	42	5.1	100
		48	5.8	133
19	10	42	3.4	90
		48	3.9	105
20	15	42	2.6	54
		48	2.9	81

【0099】

ローラーコーティングされた実施例

Burckle easy-Coater RCL-M 700 Roller Coat

erを使用して、コーティング溶液の濃度及びローラー速度と方向の関数として、コーティングの厚さ及び表面粗さを評価するために、ローラーコーティングされた実施例を製造した。PHPSシリカコーティング溶液を、ドクターローラーと、適用ローラーと、シーリングエンドプレートとの間に形成される流路にポンプで注入した。その溶液は、適用ローラーをコーティングし、次いで適用ローラーは基板にその溶液を適用した。基板は、ドーパ酸化スズでコーティングされたフロートガラスであった。コーティング前に、基板は平床式洗浄機（flat-bed washing machine）で基板を清浄化した。コーティング後、サンプルを、水銀放電ランプを使用して硬化させ、かつ／または対流加熱オーブン中で、200℃で1時間熱硬化させた。その結果を表6に示す。

【0100】

【表6】

表6

実施例	シリカ前駆体	溶媒	PHPSコーティング溶液濃度 (%)	適用ローラー速度 (m/分)	適用ローラー方向	AFM Sa (nm) 5×5ミクロン	SEMによる厚さ (nm)
1	PHPS	1:1メシチレン 対トルエン	3.0	3	逆方向	10.8	21~32
2	PHPS	1:1メシチレン 対トルエン	6.7	10	順方向	7.1	20~60
3	PHPS	1:1メシチレン 対トルエン	6.7	3	順方向	8.8	33~59
4	PHPS	1:1メシチレン 対トルエン	13.4	3	順方向	6.4	19~74
5	PHPS	1:1メシチレン 対トルエン	16.0	3	順方向	6.1	12~83
6	PHPS	1:1メシチレン 対トルエン	18.0	3	順方向	4.7	16~86
	フロートガラス	—	—	—	—	0.3	—

【0101】

スロットダイコーティングされた実施例

PHPSスロットダイコーティングされた実施例を、nTact nDeavorスロットダイコーティングシステムを使用して、コーティング溶液の流量の関数としてコーティング厚さ及び粗さを評価するために製造した。コーティング溶液は、ダイ内のリザーバへと送達され、そのコーティング溶液は、ビーズを形成する狭いスロットを通してダイから

出た。ダイは基板の上に配置し、基板に沿って移動させてコーティングを形成した。基板は、フッ素ドーパ酸化スズでコーティングされたフロートガラスであり、そのフッ素ドーパ酸化スズはCVDによって適用した。PHPSでコーティングする前に、フッ素ドーパ酸化スズでコーティングされたフロートガラス基板を平床式洗浄機で清浄化した。コーティング後、サンプルを、水銀放電ランプを使用して硬化させ、かつ／または対流加熱オーブン中で、200℃で1時間熱硬化させた。その結果を表7に示す。

【0102】

【表7】

表7

実施例	シリカ前駆体	溶媒	コーティング溶液濃度 (%)	流量 (ml / 分)	スロット幅 (ミクロン)	ダイの基板に対するギャップ (ミクロン)	AFM Sa (nm) 5 × 5 ミクロン	SEMによる厚さ範囲 (nm)
1	PHPS	DBE	10.0	0.7	50	20	9.1	13~28
2	PHPS	DBE	10.0	1.5	50	40	7.9	12~53
3	PHPS	DBE	10.0	2.9	50	50	6.6	18~50
4	PHPS	DBE	10.0	5.8	50	75	4.5	16~49
5	PHPS	DBE	10.0	11.6	50	100	2.3	33~100
	フロートガラス	---	---	---	---	---	0.3	---

【0103】

マーキング抵抗性デモンストレータ、実施例1~4

フッ素ドーパ酸化スズでコーティングされたガラス基板を、ローラーコーティング及びスロットダイコーティングによってPHPSから形成されたシリカの層でオーバーコーティングした。PHPSを適用したシリカコーティングのマーキングに対する耐性を、鉛筆及びコインを使用して、適用されたシリカコーティングを手動でマーキングし、続いて、生じたマークを目視検査で評価した。その結果を表8に示す。

【0104】

10

20

30

40

50

【表 8】

表 8

実施 例	オーバーコーテ ィング法	S E Mによる厚さ範 囲 (nm)	A F M表面粗さ S a (nm)	マーキングに対する耐性
	S n O 2 : F コ ーティングのみ	0	1 3 . 6	非常に低い
	フロートガラス	0	0 . 3	—
1	スロットダイ	1 6 ~ 4 9	4 . 5	高い
2	スロットダイ	3 3 ~ 1 0 0	2 . 3	非常に高い
3	ローラー	3 3 ~ 5 9	8 . 8	高い
4	ローラー	1 6 ~ 8 6	4 . 7	非常に高い
5	スピン	1 8 ~ 2 8	2 . 4	高い
6	スピン	3 0 ~ 3 9	1 . 7	非常に低い
7	スプレー	3 4 ~ 3 8	1 2 . 3	低い
8	スプレー	3 0 ~ 3 2	1 2 . 0	低い

【 0 1 0 5 】

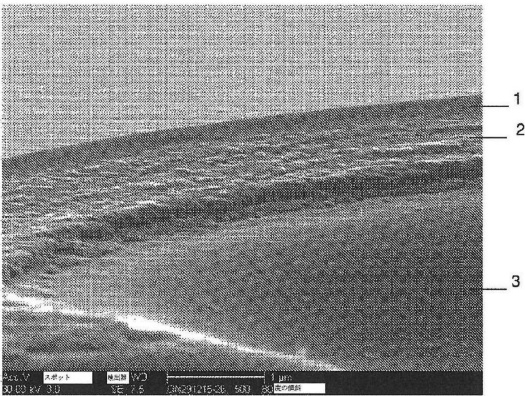
したがって、表 8 の結果から、P H P S などのポリシラザンから誘導されたシリカ層を、化学気相成長法 (C V D) によってフローティングガラスに適用されたフッ素ドーパ酸化スズ (S n O 2 : F) などの透明導電性酸化物の上に設けると、特に、シリカ層が、スロットダイ、ローラーコーティング、スプレーコーティング、またはスピコーティング法によって適用されるときには、シリカ層は、透明導電性酸化物の表面上において改良された平滑化効果を有するのみならず、さらに、シリカ層はマーキングに対する耐性のレベルを増大させる、ことが認められる。

【 0 1 0 6 】

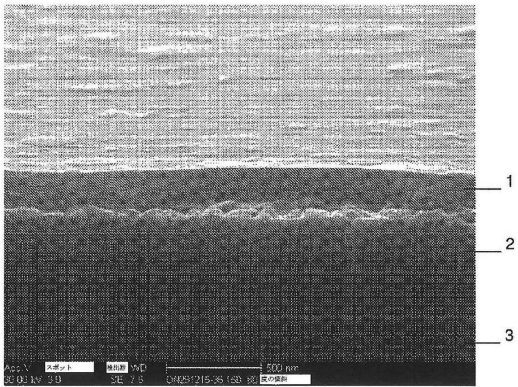
さらに、シリカ層の厚さが 1 5 ~ 1 1 0 nm であるときには、シリカ層によって、マーキングに対する改善されたレベルの耐性が提供される。

【図面】

【図 1 a】

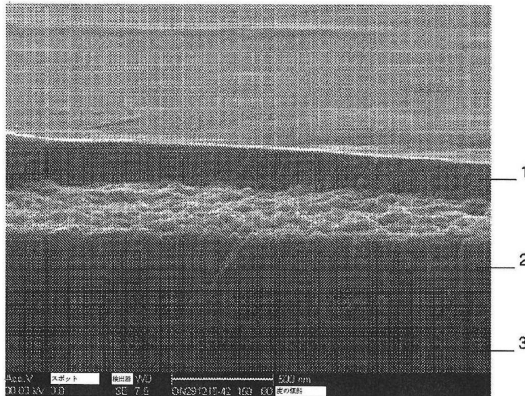


【図 1 b】

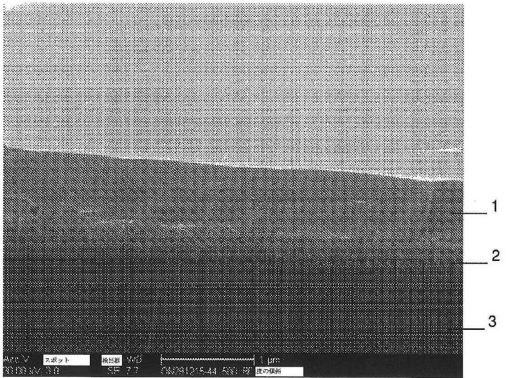


10

【図 2 a】



【図 2 b】



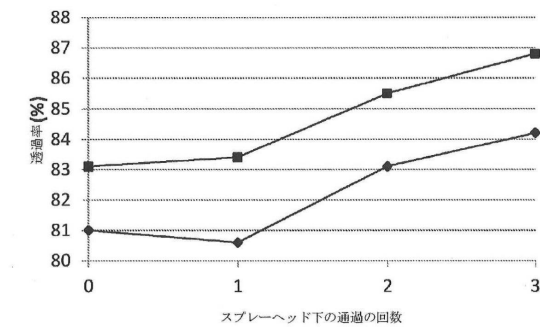
20

30

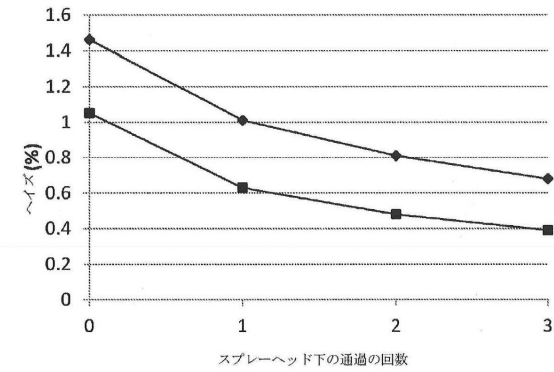
40

50

【図 3 a】

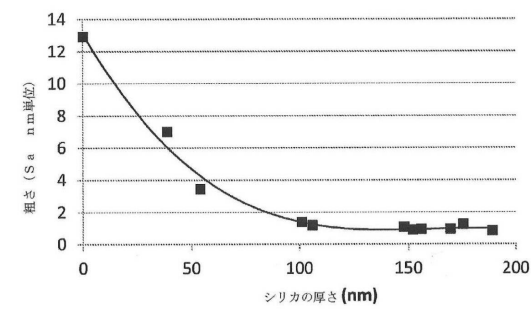


【図 3 b】



10

【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

E 0 6 B 3/70 (2006.01)**E 0 6 B** 3/70

D

C 0 9 D 7/20 (2018.01)**C 0 9 D** 7/20

ンディムーア グラストンベリー クローズ 8

(72)発明者 マーク ジョン グリン

イギリス国 マージーサイド ダブリューエイ10 5イーユー セント ヘレンズ エクレストン レ
スター ドライブ 23

(72)発明者 サイモン ポール オリバー

イギリス国 チェシャー シーエイチ3 5アールエヌ チェスター ボートン ベケズ レーン 11

審査官 須藤 英輝

(56)参考文献

特開平06-316439 (JP, A)

特開2005-194169 (JP, A)

特開平05-193995 (JP, A)

特開平06-085486 (JP, A)

特開昭62-124276 (JP, A)

特開平08-208280 (JP, A)

特開2007-246295 (JP, A)

国際公開第2011/090035 (WO, A1)

国際公開第2015/012404 (WO, A1)

特開平09-157544 (JP, A)

特開2005-029401 (JP, A)

特開平05-105486 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C03C 15/00-23/00

B32B 1/00-43/00

C09D 1/00-10/00

C09D 101/00-201/10

B60J 1/00-1/20

E06B 3/54-3/88