(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
2001年6月14日 (14.06.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/42155 A1

(51) 国際特許分類[7]: C03C 17/23, G02B 1/11

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08778

(22) 国際出願日: 2000年12月12日 (12.12.2000)

(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:
特願平11-352970
1999年12月13日 (13.12.1999) JP
特願平2000-16860
2000年1月26日 (26.01.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3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): 辻野敏文 (TSUJINO, Toshifumi) [JP/JP]. 岡本秀樹 (OKAMOTO, Hideki) [JP/JP]. 河原哲郎 (KAWAHARA, Tetsuro) [JP/JP]; 〒541-0045 大阪府大阪市中央区道修町3丁目5番11号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 松永孝義(MATSUNAGA, Takayoshi); 〒103-0027 東京都中央区日本橋3丁目15番2号 高愛ビル Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): US.

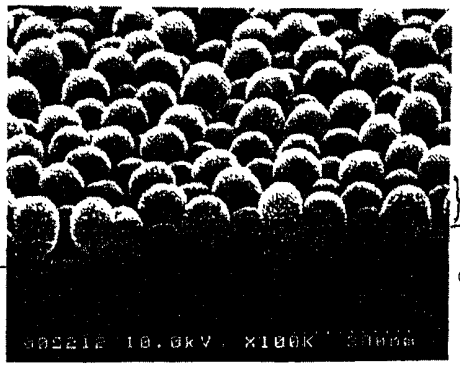
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, FR, GB, IT).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LOW-REFLECTION GLASS ARTICLE

(54) 発明の名称: 低反射ガラス物品



(57) Abstract: A finely particulate feed material comprising at least either of fine unaggregated silica particles having an average particle diameter of 40 to 1,000 nm and chain-form aggregates of fine silica particles having an average primary-particle diameter of 10 to 100 nm is mixed with a hydrolyzable metal compound, water, and a solvent to hydrolyze the metal compound in the presence of the finely particulate feed material to thereby prepare a coating fluid. The coating fluid is applied to a glass base and heated to obtain a low-reflection film comprising the fine silica particles and the binder in a ratio of from 60/40 to 95/5 by weight. The film obtained is a single-layer film having a low reflectance, excellent wearing resistance, high strength, and excellent stain removability. By coating a glass base with this low-reflection film, a low-reflection glass article can be provided.

[続葉有]

WO 01/42155 A1

(57) 要約:

平均粒径が４０～１０００ｎｍの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が１０～１００ｎｍの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子、加水分解可能な金属化合物、水および溶媒を混合し、そして前記加水分解可能な金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液をガラス基体上に被覆し、加熱処理することによりシリカ微粒子と前記バインダーを重量比が６０：４０～９５：５の割合でそれぞれ含有する低反射膜が得られる。

得られた低反射膜は、低い反射率を有し、耐摩耗性に優れて強い膜強度を有し、しかも汚れ除去性に優れた、単層の低反射膜であり、この低反射膜をガラス基体上に被覆することで低反射ガラス物品を提供できる。

明　細　書

低反射ガラス物品

技術分野

本発明は、車両用のガラス窓、建築用窓、ショーウインドウ、ディスプレイ、太陽電池用ガラス基板、太陽熱温水器用ガラス板、光学ガラス部品などの低反射ガラス物品に関するものである。

背景技術

ガラス基体の可視光反射率の低減には、ガラス基体上に膜を付与することによる低反射化が広く知られている。ガラス板上に二層以上の膜を積層して、光の干渉作用を利用して低反射化を実現する方法としては、例えば、特開平４－３５７１３４号公報記載の発明には、透明ガラス基板の少なくとも片側表面にガラス面側から第１層目として屈折率がｎ1＝１．８～１．９で、かつ膜厚が７００～９００ｵﾝｸﾞｽﾄﾛｰﾑである薄膜層を被覆し、次いで該１層目薄膜上に、第２層として屈折率がｎ２＝１．４～１．５で、かつ膜厚が１１００～１３００ｵﾝｸﾞｽﾄﾛｰﾑである薄膜層を被覆積層してなり、さらに前記表面の垂直線となす入射角が５０度～７０度の間で入射する膜面側の可視光に対し、前記薄膜被覆積層面における反射率を４．５～６．５％低減せしめて成ることを特徴とする２層膜構成の車両用反射低減ガラスが開示されている。また、特開平４－３５７１３５号公報記載の発明には３層膜からなる低反射膜を施したガラスが提案されている。

一方、ガラス上に一層の膜を設けて、該膜で反射を低減する方法としては、例えば特開昭６３－１９３１０１号公報記載の発明には、ガラス体の表面上に、SiO_2の微粒子を添加したＳｉ（ＯＲ）$_4$（Ｒはアルキル基）のアルコール溶液を塗布後、乾燥し、ガラス体表面上にSiO_2微粒子及びこれを被覆するSiO_2薄膜を付着させてなる反射防止膜が開示されている。

特開昭６２－１７０４４号公報記載の発明には、５～１００ｎｍの粒径を有するコロイダルシリカにテトラエトキシシランのような金属アルコレートを、コロ

イダルシリカ１モルに対し、金属アルコレート１モルの割合で混合し、アルコールなどの有機溶媒に溶解した混合液を加水分解し、部分縮合させたゾル溶液を光学素子表面にコーティングし、熱処理した反射防止膜が開示されている。

また、特開平１１－２９２５６８号公報記載の発明には、鎖状のシリカ微粒子およびそれに対し５～３０重量％のシリカを含有する、１１０～２５０ｎｍの厚みの低反射膜を被覆した可視光低反射ガラスが開示されている。

これらの一層の低屈折率層による低反射膜は、Optical Engineering Vol.21 No.6、(1982) Page 1039～に記載されているように、反射率の入射角依存性が小さいこと、反射率の波長依存性が小さいことにより低反射の波長帯域が広いことが知られている。

膜を積層する二層膜以上の構成からなる被覆膜をガラス基体に施す方法は、確実に可視光を低反射化できる方法であるが、干渉条件を満たすように膜厚を厳密に規定する必要があり、またコーティング回数が２回以上必要となることから、製造コストが高くなり、好ましくない。また、前記二層膜以上の膜は反射率の入射角依存性が強くなるので、設計した入射角度以外では反射率は必ずしも低くない。この点では屈折率の低い一層による低反射膜をガラス基体に施す方が上述のように低反射の波長帯域が広い。

前記特開昭６２－１７０４４号公報および前記特開昭６３－１９３１０１号公報に開示されている反射防止膜では、得られる反射防止性能は十分ではない。また、前記特開平１１－２９２５６８号公報に開示されている可視光低反射ガラスは、低い反射率を実現した単層の低反射膜であるが、往復摩耗試験のような表面を擦るような評価では膜強度が十分であるが、テーバー摩耗試験のようなさらに厳しい耐摩耗性試験では、膜強度が不十分という問題点があった。また、油汚れが付着した場合には、乾布及び湿布で拭いて汚れが取れず、反射率が上昇する問題があった。

本発明は、単層で、低い反射率を有し、耐摩耗試験などを満足する強い膜強度を有し、しかも汚れ除去性に優れた、可視光または赤外光の低反射膜を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明は、シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で６０：４０～９５：５の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、

（１）平均粒径が４０～１０００ｎｍの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が１０～１００ｎｍの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子、

（２）加水分解可能な金属化合物、

（３）水、および

（４）溶媒

を混合し、そして前記加水分解可能な金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品である。

本発明において用いられるシリカ微粒子はいかなる製法で作られたものでも良く、ゾルゲル法によりシリコンアルコキシドをアンモニア等の塩基性触媒下で反応させて合成されたシリカ微粒子や、珪酸ソーダなどを原料としたコロイダルシリカ、気相で合成されるヒュームドシリカなどが例示される。シリカ微粒子の粒径により、得られる低反射膜の構造は大きく変化する。シリカ微粒子の粒径が小さ過ぎると、低反射膜内の粒子間に生成する空孔の大きさが小さくなって毛管力が増し、付着した汚れが取れにくくなったり、空気中の水分や有機物が徐々に前記空孔に入り込むため反射率が経時的に上昇する。またシリカ微粒子同士およびシリカ微粒子とガラス基体との接着に用いられるバインダーの量は後述のようにその上限が定められているので、シリカ微粒子の粒径が小さ過ぎると、微粒子の表面積が相対的に大きくなり、その表面と反応するバインダー量が不足することになり、結果として膜の密着力が弱くなる。また、シリカ微粒子径（一次粒径）が小さ過ぎると、形成される膜表面の凹凸粗さの値または膜内部空隙率（シリカ微粒子の間の空間でバインダーが埋められていない空間の、膜体積に対する割合）は小さくなり見かけの屈折率は上昇する。

従って、（１）低反射膜の汚れが取れやすくするために、（２）膜強度を高めるために、そして（３）見かけの屈折率を、低反射膜が被覆されるガラス基体の屈折率（約１．５）の平方根値（約１．２２）に近くなるように、下げるために、シリカ微粒子（屈折率約１．４５）の一次粒径の平均値が４０ｎｍ以上であることが望ましく、５０ｎｍ以上であることがより好ましい。

またシリカ微粒子の粒径が大きすぎると、光の散乱が激しくなり、ガラス基体との密着性も弱くなる。透視性が要求される用途、すなわち、ヘイズ率が低いこと、例えば１％以下のヘイズ率が望まれる用途、例えば車両、建築の窓では、シリカ微粒子の平均粒径は５００ｎｍ以下が好ましく、３００ｎｍ以下がより好ましい。最も好ましいシリカ微粒子の平均粒径は、５０～２００ｎｍであり、さらには７０～１６０ｎｍが最も良い。

一方、透視性を必要とせず、しかもそれほど強い膜強度を必要としない用途、例えば、太陽電池用のガラス基板では、反射率を下げることにより透過率を上げることが重要である。また、前記ガラス基板に近接して設けるシリコン膜内での太陽光の吸収効率を上げるためには、シリコン膜に入射した太陽光のシリコン膜中での光路長を長くすることが有利となる。低反射膜を通過する光は直進透過光と拡散透過光に分けることができ、直進透過光の量に対する拡散透過光の量が増大するとヘイズ率が増大する。全光線透過率が同一（従って反射率が同一）である低反射膜で比較した場合、上記の光路長を長くするには、低反射膜を通過した後の光のうち、拡散透過光の量を大きくなるような低反射膜、すなわちヘイズ率が大きい低反射膜、例えば１０～８０％のヘイズ率を有する低反射膜が好ましい。この大きなヘイズ率の低反射膜には、１００ｎｍ～１０００ｎｍの平均粒径を有するシリカ微粒子を使用することが好ましい。

原料微粒子としてのシリカ微粒子の平均粒径は、１万倍～５万倍の透過電子顕微鏡により、その平面的視野の中で実際に一次粒子（凝集して鎖状二次粒子を形成している場合は個々の一次粒子）の直径（長径および短径の平均値）を実測し、下記式（１）による微粒子個数（ｎ＝１００）の数平均した値ｄとして定義する。従ってこの測定値は、コロイダルシリカなどで表示されているＢＥＴ法による粒子径とは異なる。シリカ微粒子の真球度は各微粒子の長軸長さと短軸長さの比を

１００個平均した値で表す。また、微粒子の粒度分布を表す、微粒子粒径の標準偏差は上記直径から下記の式（２）および（３）により求める。なお各式（１）～（３）においてｎ＝１００である。

$$d = \left(\sum_{i=1}^{n} d_i\right) \Big/ n \qquad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (d - d_i)^2}{n-1}} \qquad (2)$$

標準偏差＝（ｄ＋σ）／ｄ　　（３）

シリカ微粒子の真球度が１．０～１．２であれば、微粒子の充填度を高めた低反射膜が形成されて膜の機械的強度が高くなるので好ましい。より好ましい真球度は１．０～１．１である。また、粒径の揃ったシリカ微粒子を使用した方が、微粒子間の空隙を大きくすることができるので、膜の見かけの屈折率が下がり、反射率を低くできる。従ってシリカ微粒子の粒度分布を表すその粒径の標準偏差は１．０～１．５であることが好ましく、より好ましくは１．０～１．３、さらに好ましくは１．０～１．１である。

平均粒径が４０～１０００ｎｍの非凝集シリカ微粒子としては、市販品、例えば日産化学製の「スノーテックスＯＬ」、「スノーテックスＹＬ」、「スノーテックスＺＬ」や日本触媒製の「シーホスターＫＥ－Ｗ１０」、「シーホスターＫＥ－Ｗ２０」、「シーホスターＫＥ－Ｗ３０」「シーホスターＫＥ－Ｗ５０」、「シーホスターＫＥ－Ｅ７０」、「シーホスターＫＥ－Ｅ９０」などが好適である。シリカ微粒子は、溶媒に分散させたシリカ微粒子分散液が取り扱いやすく好適である。分散媒としては、水、アルコール類、セロソルブ類、グリコール類などがあり、これら分散媒に分散させたシリカ微粒子分散液が市販されている。また、シリカ微粒子粉末をこれら分散媒に分散させて使用しても良い。

微粒子が複数個凝集して凝集微粒子（二次微粒子）を形成する場合、その凝集微粒子を構成する個々の微粒子（一次微粒子）の平均粒径を平均一次粒径と定義

する。微粒子が枝分かれしない鎖状または枝分かれした鎖状に凝集した微粒子の集合体（鎖状凝集微粒子）であれば、膜形成時に各微粒子がその凝集状態を維持したまま固定されるので膜がかさ高くなり、形成される膜表面の凹凸粗さの値および膜内部空隙率は、その鎖状凝集微粒子の平均一次粒径と同一の平均粒径を有する非凝集シリカ微粒子の場合に比して、大きくなる。従って鎖状凝集シリカ微粒子としては、４０ｎｍ未満の平均一次粒径を有するものであってもよく、１０～１００ｎｍの平均一次粒径ｄを有する鎖状凝集シリカ微粒子が使用される。そして鎖状凝集シリカ微粒子は６０～５００ｎｍの平均長さ（Ｌ）、および３～２０の平均一次粒径に対する平均長さの比（Ｌ／ｄ）を有することが好ましい。この鎖状凝集シリカ微粒子の例としては、日産化学社製の「スノーテックスＯＵＰ」、「スノーテックスＵＰ」がある。

低反射膜を形成するためのコーティング液の調製は、シリカ微粒子の存在下で加水分解可能な金属化合物の加水分解を行うことによりなされ、それにより得られる膜の機械的強度が格段に向上する。シリカ微粒子の存在下で前記金属化合物を加水分解する本発明の場合には、加水分解により生じた生成物と微粒子表面に存在するシラノールとの縮合反応が加水分解とほぼ同時に起こり、従って（１）微粒子の表面の反応性がバインダー成分との縮合反応により向上し、（２）さらにその縮合反応が進むことによりシリカ微粒子表面がバインダーで被覆されていくので、バインダーがシリカ微粒子とガラス基体との接着性向上に有効に利用される。

他方、微粒子が存在しない状態で前記金属化合物の加水分解を行うと、加水分解生成物同士での縮合反応によりバインダー成分は高分子化する。この高分子化したバインダー成分とシリカ微粒子を混合してコーティング液の調製を行った場合には、（１）バインダー成分とシリカ微粒子間の縮合反応はほとんど生じないので、微粒子表面の反応性は乏しく、そして（２）シリカ微粒子表面がほとんどバインダーで被覆されていない。従って、ガラスとシリカ微粒子との接着性を前者と同様に高めようとすると、より多くのバインダー成分を必要とする。

コロイダルシリカ（平均粒径５０ｎｍ、日産化学製「スノーテックスＯＬ」）と予め加水分解したテトラエトキシシランとをそれぞれ固形分比で８０：２０で

混合し、さらに加水分解触媒、水、および溶媒を混合させて調製したコーティング液を用いて作製した膜Ｂ（比較例）と、上記コロイダルシリカとテトラエトキシシランとをそれぞれ固形分比で８０：２０で混合し、さらに加水分解触媒、水、および溶媒を混合し、２５℃で２４時間攪拌して上記コロイダルシリカ存在下でテトラエトキシシランを加水分解して調製したコーティング液を用いて作製した膜Ａ（本発明）とを、それぞれ１０万倍に拡大した電子顕微鏡（ＳＥＭ）画像で比較した。膜Ａおよび膜Ｂの端面（破断面）部分を膜平面方向から３０度上方斜めから見たＳＥＭ画像をそれぞれ図１および図２に示す。２つの膜はいずれも、シリカ微粒子がガラス基体上に積層した膜となっている。なお、図右下に１１個の白点が並んでいるが、この両端の白点の間の距離が３００ｎｍを示している。

図２（膜Ｂ）では、膜表面に隣り合って並んだ数個のシリカ微粒子の表面を覆った、かなりの厚みの膜状付着物の存在が確認できる。この膜状付着物はテトラエトキシシランから由来するバインダー成分と思われるので、図２（膜Ｂ）では、微粒子同士および微粒子と基体との接着のために有効に働くべきバイダー量が、上記の膜状付着物のために、減少していると思われる。もし接着のために有効に働くべきバイダー量を増加させるためにテトラエトキシシラン配合量を増加させると、微粒子同士の間の空隙および微粒子と基体表面との間の空隙が減少して膜の見かけ屈折率が大きくなり、反射率を低くすることが困難となる。

図１（膜Ａ）ではこのような膜状付着物はほとんど見えないかまたは存在せず、バインダー成分のすべてが各シリカ微粒子の表面を均一に覆っていて、バインダーが微粒子同士および微粒子と基体との接着のために有効に働いていると推測される。

膜Ａの調製方法を行えば、膜強度を維持したままバインダー成分の含有量を減らすことが可能となり、膜の見かけ屈折率を小さくすることができ、結果として膜強度の維持と膜の反射率の低減を両立させ得ることになる。膜Ａの方法によれば、予め加水分解したバインダーにシリカ微粒子を混合したコーティング液を使用した膜Ｂの場合に比べて、バインダー量を半分に減らしても同等の膜強度が得られる。

ここで、膜強度の判定基準はＪＩＳ－Ｒ３２１２、およびＪＩＳ－Ｒ３２２１

で規定されるテーバー摩耗試験で、ＣＳ－１０Ｆの回転ホイルを使用し、５００ｇ荷重で１０００回転（ＪＩＳ－Ｒ３２１２）または５００ｇ荷重で２００回転（ＪＩＳ－Ｒ３２２１）での膜の残存の有無およびテーバー摩耗試験前後のヘイズ率を測定した結果から判定したものである。

本発明におけるバインダーは金属酸化物からなり、ケイ素酸化物、アルミニウム酸化物、チタン酸化物、ジルコニウム酸化物およびタンタル酸化物からなる群より選ばれる少なくとも１種の金属酸化物が好ましく用いられる。低反射膜を形成するシリカ微粒子とバインダーの重量比は６０：４０～９５：５の範囲である。バインダーの量がこの範囲よりも多いと、微粒子がバインダーに埋まり、微粒子による凹凸粗さ値または膜内の空隙率が小さくなるので反射防止効果が小さくなる。また、バインダー量がこれよりも少ないと、微粒子とガラス基体間及び微粒子間の密着力が低下し、膜の機械的強度が弱くなる。反射率と膜強度とのバランスを考えれば、シリカ微粒子とバインダーの重量比は、より好ましくは６５：３５～８５：１５である。バインダーはシリカ微粒子の全表面に被覆されていることが好ましく、その被覆厚みは１～１００ｎｍでかつ前記シリカ微粒子の平均粒径の２～９％であることが好ましい。

バインダー原料となる加水分解可能な金属化合物としては、Ｓｉ、Ａｌ、Ｔｉ、Ｚｒ、Ｔａの金属アルコキシドが膜の強度や化学的安定性などから好適である。これらの金属アルコキシドの中で、シリコンテトラアルコキシド、アルミニウムトリアルコキシド、チタンテトラアルコキシドおよびジルコニウムテトラアルコキシド、特にメトキシド、エトキシド、プロポキシドおよびブトキシドが好ましく用いられる。特にバインダー成分の含有量を多くした膜では、バインダー成分の屈折率が反射率に影響を与えることになるので、屈折率の小さいシリコンアルコキシド、特にシリコンテトラアルコキシドまたはそのオリゴマーが最も好適である。また、バインダー成分はこれら金属アルコキシドの中から複数混合したものを使用しても構わない。金属アルコキシド以外でも、加水分解によりＭ（ＯＨ）ｎの反応生成物が得られれば限定されず、例えば、金属のハロゲン化物や、イソシアネート基、アシルオキシ基、アミノキシ基などを有する金属化合物が例示される。また例えばシリコンアルコキシドの一種である$R^1_nM(OR^2)_{4-n}$

で表される化合物（Mはケイ素原子、R^1はアルキル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基、メタクリロキシ基など有機官能基、R^2は例えばアルキル基、nは1～3の整数）もバインダー原料として使用できる。上記した$R^1_nM(OR^2)_{4-n}$で表される化合物を用いると、コーティング後のゲル膜に有機残基が残るので、バインダー原料全てにこれを使用すれば、熱処理後、有機残基部がナノメートル程度の微細孔となり、この微細孔径が小さいことで毛管力が増し、付着した汚れが除去しにくくなったり、汚れや水などが微細孔に入り込み反射率の経時変化を引き起こすなど問題が生じ、また膜強度も弱くなるので、前記$R^1_nM(OR^2)_{4-n}$で表される化合物は、多量に使用しない方が好ましく、例えば金属酸化物に換算して、バインダー総量に対して５０重量％以内に制限される。

低反射膜が被覆されたガラス物品のヘイズ率は、ガラス基体自体のヘイズ率と低反射膜のヘイズ率を総合したものとなるが、本発明におけるガラス基体としては、ヘイズ率ができるだけ小さな、例えばヘイズ率が０．１％以下のガラス板が用いられる。従って本発明の低反射ガラス物品のヘイズ率は低反射膜のヘイズ率とほぼ等しい。低反射膜のヘイズ率は、用途によって異なる最適な範囲に調整することが好ましい。例えば、自動車用窓では、安全性の点からヘイズ率は低いものが好ましく、低反射ガラス物品のヘイズ率としては１％以下、より好ましくは０．５％以下である。

一方、太陽電池用ガラス板では、太陽光のエネルギーを有効に利用するために、前記ガラス板に近接して設ける多結晶シリコン、単結晶シリコン、アモルファスシリコンなどの膜中を多重反射させて光路長を長くするようにすれば、入射した光を効率的に利用できるので変換効率は向上する。このためには、前述のように、拡散透過光の量が大きくなるような低反射膜、すなわちヘイズ率の大きな低反射膜が最も良い。

反射率を低下させ拡散透過させる太陽電池用ガラス板は全光線透過率（直進透過光および拡散透過光の合計の透過率）を増やすこととシリコン中の光路長を長くすることに有効でありヘイズ率が１０％以上でその効果は顕著にみられる。８０％を超えるヘイズ率となると、反射率の低下（透過率の増加）効果がほぼ無くなる。従って本発明の太陽電池用ガラス板は１０～８０％のヘイズ率を有するこ

とが好ましい。

しかし、高い全光線透過率よりも、拡散光の光量の増加が望まれる場合や正反射光の低減（反射像の映り込みの防止）などの外観が重要な場合はヘイズ率が８０％を超えてもよい。なお、大きな膜強度が要求される場合には、太陽電池用ガラス板のヘイズ率は３０％以下の範囲が目安となる。反射防止性能と光の拡散透過性を両立させる方法としては、低反射膜用コーティング液に用いる非凝集シリカ微粒子として、平均粒径が異なる２種の微粒子、すなわち、（１）平均粒径が４０～２００ｎｍの第１の非凝集シリカ微粒子　７０～９５重量％、および（２）２００ｎｍを超え３０００ｎｍ以下でかつ前記第１の非凝集シリカ微粒子の平均粒径よりも少なくとも１００ｎｍ大きい平均粒径を有する第２の非凝集シリカ微粒子　５～３０重量％を使用することがあげられる。

この非凝集シリカ微粒子を使用して得られる低反射膜において、平均粒径が４０ｎｍ～２００ｎｍの微粒子を膜上部からみた占有面積が３０～９０％となり、平均粒径が２００ｎｍ～３０００ｎｍの微粒子の占有面積が５０％以下、より好ましくは１％以上３０％以下となる。ここで、占有面積とは、ガラス面を垂直方向からみて、膜の単位面積あたりの微粒子が存在し占有している面積を指す。

微粒子が重なっている場合は、最上部にある微粒子の面積で占有面積を求める。基体上の全ての表面部分が微粒子に占有されている必要は無い。前者の微粒子占有部分では反射防止性能が得られ、後者の微粒子占有部分では光の拡散透過性能が得られる。このようにして反射率を低く保ちながらヘイズ率を３０％まで大きくすることができる。

粒径がそろった非凝集微粒子をガラス基体上に一段に並べた場合、微粒子の粒径とヘイズ率の関係を示すと、微粒子の含有量を８０重量％、バインダー量２０重量％として、粒径が２００ｎｍのみの微粒子で形成された膜ではヘイズ率は１０％程度、３００ｎｍのみでは２０％程度、５００ｎｍのみでは５５％程度、粒径が７００ｎｍの微粒子では７０％となる。粒径が９００ｎｍ以上の微粒子では、７０％を超えるヘイズ率となる。

低反射の効果があればあるほど自動車用では安全性が向上し、太陽電池基板では利用できる光のエネルギーが増すので、反射率は低い方が好ましく、膜面から

の反射率は２％以下であり、より好ましくは１％以下、さらに好ましくは０．７％以下である。

低反射膜の構造としては、表面にバインダーが被覆されたシリカ微粒子（以下単に微粒子ということがある）がガラス基体の表面をほぼ全て覆うような形状を有していることが膜の反射率を低減させるのに最も良い。全く同じ粒径の微粒子を最密充填してガラス基体上に一層敷き詰めた場合、その微粒子の上部からみた占有面積は理論的には約９０％である。微粒子を一層のみ形成させた低反射膜では、その占有面積は、５０％以上、より好ましくは７０％以上であることが低反射性能を得るのに好ましい。この占有面積が５０％未満ではガラス基体表面が露出していることによりそのガラスと空気の屈折率差による反射が強く出てくるので、反射の低減ができない。

微粒子がガラス上面に一層のみ配列した低反射膜の構造でもよく、多段に微粒子が積層した構造でも良い。一層でも、多段に積層したものでも、微粒子径に応じた空孔が、ガラス基体と微粒子との間隙または微粒子同士の間の隙間に形成され、この空孔が見かけ上の屈折率を低減させるのに有効となる。膜の真上から膜を電子顕微鏡で観察して、膜の最表面に平面的に並んでいる微粒子、及び、最表面の微粒子より下側に位置し、最表面の微粒子の隙間から僅かでも観察できる微粒子の総数は、原料微粒子として４０～５００ｎｍの平均粒径を有する非凝集シリカ微粒子を使用した場合、１μｍ×１μｍの正方形の面積中に３０～３０００個であり、これらの微粒子は４０～５００ｎｍの平均粒径を有することが好ましい。上記総数はより好ましくは１００個以上１０００個以下である。

また、原料微粒子として１００～１０００ｎｍの平均粒径を有する非凝集シリカ微粒子を使用した場合、前記微粒子の総数は、１０μｍ×１０μｍの正方形の面積の中に１０～５００００個であり、これらの微粒子は１００～１０００ｎｍの平均粒径を有することが好ましい。上記総数はより好ましくは２０個以上２５０００個以下である。

この微粒子密度は微粒子の大きさに依存し、微粒子径が大きければ数は小さくなり、微粒子径が小さければ数は多くなる。微粒子が単独にガラス基板上に担持されるよりも、微粒子が密に存在し互いにバインダーを介して接触し結合した構

造が膜強度を高める点からも望ましい。例えば、微粒子の平均粒径がＤｎｍである場合、１０μｍ×１０μｍの正方形の膜に真上から電子顕微鏡で観察される微粒子の数は5,000,000／Ｄ^2～10,000,000／Ｄ^{2}個が好ましい。

本発明の低反射膜の平均厚みについて以下に定義する。電子顕微鏡にて、５万倍に拡大して膜の横断面を観察した画像を用意する。電子顕微鏡画像の１０ｃｍ（実質２μｍ）の長さを任意に取り、膜の最も大きい凸部から順に１２カ所選び、最も大きい方から数えて３番目から１２番目までの１０カ所の凸部の基体表面からの高さの平均値を平均厚みとする。もし、使用する微粒子径が大きいかまたは微粒子がまばらに存在するために１２カ所の凸部を選べないときは、電子顕微鏡の倍率を５万倍より順次小さくして、１２カ所の凸部を選べるようにして上記方法で平均厚みを求める。

この平均厚みが９０ｎｍ以上１８０ｎｍ以下の範囲である膜が、最も可視光領域の反射率を低減する。光学厚み（ｎ・ｄ）で定義される物理厚みｄの値は、この平均厚みよりも小さく、上記平均厚み９０～１８０ｎｍに相当する物理厚みｄとしては、８０～１４０ｎｍである。これはガラス／膜の界面及び膜／空気界面間の反射光の干渉条件を満たすからである。この干渉条件は、先に述べた厚みの２ｎ－１倍（ｎは自然数）でも成立するので、３倍厚み以上の厚みでも反射率が低減するが、膜の強度の低下があり好ましくない。

一方、反射率を小さくすべき領域として可視光（４００～７８０ｎｍ）および赤外光（７８０ｎｍ～１．５μｍ）の両方にまたがる領域を考えると、低反射膜の平均厚みは９０ｎｍ以上３５０ｎｍ以下であることが好ましい。これは、物理厚みｄとしては８０ｎｍ～３００ｎｍに相当する。

特に、自動車用のウィンドシールドでは、その取り付け角（鉛直面からの傾斜角）が６０度前後となるので、その使用方法に応じた膜設計が必要となる。屈折率が１．５２のソーダライムガラスの表面反射率（裏面反射を含まない）は１２度の入射角で４．２％であるが、６０度の入射角（この入射角は自動車に取り付けられたウィンドシールドに対して水平方向からの入射光の入射角に相当する）における表面反射率は９％以上にも達する。

微粒子とバインダーからなる低反射膜は、空孔を含んだ平均屈折率からなる一

層の膜と近似されるが、ガラス－低反射膜界面の反射光と低反射膜－空気界面の反射光の干渉作用を利用して互いの反射光の光路差を半波長ずらせることにより低反射性能が実現される。低反射膜付きガラスへの入射角を大きくした場合には、この光路差は、小さくなる方向に動くので、垂直入射の反射に比べて低反射膜の光学厚み（ｎｄ）を大きくする必要がある。６０度入射での反射率を低減させるためには、光学厚みで１４０ｎｍ～２５０ｎｍ程度に設計することが好ましい。

６０度の入射角での表面反射率は、低反射膜の見かけの屈折率や光学厚みに大きく依存するが、６％以下、好ましくは５％以下、さらに好ましくは４％以下である。

本発明において、低反射膜のためのコーティング液は、シリカ微粒子、加水分解可能な金属化合物、加水分解のための触媒、水および溶媒を混合して、加水分解させる。例えば室温で１時間～２４時間攪拌して反応させるか、室温よりも高い温度、例えば４０℃～８０℃で１０分～５０分攪拌して反応させることができる。得られたコーティング液は、その後コーティング方法に応じて適当な溶媒で希釈しても構わない。

加水分解の触媒としては、酸触媒が最も有効であり、塩酸や硝酸などの鉱酸や酢酸などが例示される。酸触媒では、加水分解可能な金属化合物例えば金属アルコキシドの加水分解反応の速度に比して縮重合反応速度が小さく、加水分解反応生成物であるＭ（ＯＨ）ｎを多量に生成させるので、これがバインダーとして有効に作用するので好ましい。塩基性触媒では、加水分解反応の速度に比して縮重合反応速度が大きいので、金属アルコキシドは微粒子状の反応生成物となったり、もともと存在しているシリカ微粒子の粒径成長に使用され、その結果、金属アルコキシドのバインダーとしての作用が小さくなる。触媒の含有量はバインダーとなる金属化合物に対してモル比で０．００１～４であることが好ましい。

上記金属化合物の加水分解に必要な水の添加量は、金属化合物に対してモル比で０．１～１００が良い。水添加量がモル比で０．１より少ないと、金属化合物の加水分解の促進が充分でなく、またモル比で１００より多いと、液の安定性が低下する傾向になり好ましくない。

なお、前記金属化合物として上記クロロ基含有化合物を用いる場合には、必ず

しも触媒の添加は必要ではない。上記クロロ基含有化合物は触媒がなくても加水分解反応が可能である。しかし、付加的に酸を加えても何ら差し支えない。

上記溶媒は、実質的に上記金属化合物を溶解すれば基本的に何でも良いが、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、プロピルセロソルブ類などのセロソルブ類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコールなどのグリコール類が最も好ましい。上記溶媒に溶解させる金属化合物の濃度があまり高すぎると、分散させるシリカ微粒子の量も関係するが、膜中の上記微粒子の間に十分な空隙を生じさせることができなくなるので、２０重量％以下とすることが好ましく、１～２０重量％の濃度が好ましい。そしてコーティング液中の、シリカ微粒子の量と上記金属化合物の量（金属酸化物であるSiO_2、Al_2O_3、TiO_2、ZrO_2、Ta_2O_5にそれぞれ換算）の割合は、重量比で、６０：４０～９５：５が好ましく、より好ましくは６５：３５～８５：１５である。

本発明におけるコーティング液の好ましい原料配合比は、次の表１の通りである。

［表１］

加水分解可能な金属化合物（金属酸化物換算）	１００重量部、
平均粒径が４０～１０００ｎｍの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が１０～１００ｎｍの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子	１５０～１９００重量部、
水	５０～１００００重量部、
酸触媒	０～２００重量部、 好ましくは０．０１～２００重量部、
溶媒	１０００～５００００重量部

上記コーティング液をガラス基体に塗布し、加熱することにより、前記金属化合物加水分解物の脱水縮合反応、揮発成分の気化・燃焼が行われて、ガラス基板

上に低反射膜を形成する。

上記塗布の方法は、公知の技術を用いればよく特に限定されないが、スピンコーター、ロールコーター、スプレーコーター、カーテンコーター等の装置を用いる方法や、浸漬引き上げ法（ディップコーティング法）、流し塗り法（フローコーティング法）などの方法や、スクリーン印刷、グラビア印刷、曲面印刷などの各種印刷法が用いられる。特に高沸点溶媒を必要とするようなコーティング方法、例えばフレキソ印刷やグラビア印刷などの印刷法ではグリコール類は、有効な溶媒であり、理由は定かでないがグリコール類は微粒子の凝集を抑制し、ヘイズの少ない低反射膜を作製するには好都合な溶媒である。コーティング液中に含まれるグリコールの重量比率は５％以上８０％以下で添加すると良い。

ガラス基体によっては、上記コーティング液をはじくなどして均一に塗布できない場合があるが、これは基板表面の洗浄や表面改質を行うことで改善できる。洗浄や表面改質の方法としては、アルコール、アセトン、ヘキサンなどの有機溶媒による脱脂洗浄、アルカリや酸による洗浄、研磨剤により表面を研磨する方法、超音波洗浄、紫外線照射処理、紫外線オゾン処理、プラズマ処理などの方法が挙げられる。

塗布後の加熱処理は、シリカ微粒子およびバインダーからなる膜とガラス基体の密着性を上げるのに有効な方法である。処理温度としては最高到達温度で２００℃以上、好ましくは４００℃以上、さらに好ましくは６００℃以上、１８００℃以下である。２００℃以上でコーティング液の溶媒成分が蒸発、膜のゲル化が進み接着力が生じる。さらに４００℃以上では膜に残存した有機成分がほぼ完全に燃焼により消失する。６００℃以上では、残存した未反応のシラノール基や金属化合物の加水分解物の加水分解基の縮合反応がほぼ完了し、膜の緻密化が生じさらに膜強度が向上する。加熱時間は５秒から５時間が好ましく、３０秒～１時間がより好ましい。

本発明の低反射膜はガラス基板の一方表面または両表面に形成される。ガラス板の両表面が空気、気体のような屈折率が１に近い媒体に面して使用される場合は、この膜をガラス基板の両表面に形成させる方が高い反射防止効果が得られる。しかし、ガラス基板の一方表面がガラス基板の屈折率に近い屈折率を有する媒体

に面して使用される場合、例えば２枚のガラス板がその間にポリビニルブチラールのような透明樹脂層を介して接合される合わせガラスでは、ガラス板と透明樹脂層との界面での可視光反射は無視することができるので、低反射膜は、透明樹脂層に面するガラス板表面には形成させずに、各ガラス板の外側表面のみに形成させるだけで十分である。

本発明の低反射ガラス物品を、例えば、自動車用途に使用する場合には、低反射膜を被覆したガラス板は、更にその表面に撥水性被膜または防曇性被膜を被覆することができる。撥水性被膜を被覆することにより撥水性能が得られ、また汚れが付着した場合、汚れ除去性も更に改善できる。本発明の低反射膜の上に撥水性被膜を被覆することにより得られる撥水性は、無処理のガラス板表面を同じ撥水剤で処理した場合に比して優れた撥水性を示す。また防曇性被膜を被覆することにより防曇性能が得られ、また汚れが付着した場合、汚れ除去性も改善できる。ガラス板（合わせガラス板でもよい）の両表面に低反射膜を被覆し、その上に撥水性被膜を被覆してもよく、ガラス板の片側表面に低反射膜を被覆し、低反射膜および無処理ガラス表面の両方、またはその一方の上に撥水性被膜を被覆してもよい。

同様にガラス板（合わせガラス板でもよい）の両表面に低反射膜を被覆し、その上に防曇性被膜を被覆してもよく、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の片側表面に低反射膜を被覆し、低反射膜および無処理ガラス表面の両方またはその一方の上に防曇性被膜を被覆してもよい。

また、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の両側表面に低反射膜が被覆され、片側の前記膜の表面（車内側、屋内側）に防曇性被膜が被覆され、他方側の前記層膜面（車外側、屋外側）に撥水性被膜が被覆されていることが好ましく、また、ガラス板（合わせガラス板でもよい）の片側表面（車内側、屋内側）のみに低反射膜が被覆され、前記膜の表面に防曇性被膜が被覆され、前記ガラス基板の他方側表面（車外側、屋外側）に、撥水性被膜が被覆されていることが好ましい。低反射膜の上に、上記防曇性被膜、撥水性被膜が被覆されても、反射率はほとんど変化せず低い反射率が保たれる。

本発明における透明ガラス基体としては、屈折率が１．４７～１．５３の透明

ガラス物品、例えばソーダ石灰珪酸塩ガラス、ホウ珪酸塩ガラス、アルミノ珪酸塩ガラスなどの組成を有する、無着色のガラス板、緑色、ブロンズ色等に着色されたガラス板、または紫外線、熱線等を遮断する性能を有するガラス板、又は前記各種組成、着色、性能を備えた前記板状以外の形状を有するガラス材からなる透明ガラス基体等を使用してもよく、厚みが０．２ｍｍ～５．０ｍｍで、可視光透過率Ｙａが７０％以上で、ヘイズ率が０．１％以下のガラス板が好ましく用いられる。太陽電池パネルの前面ガラス板、太陽電池基板用ガラス板のような太陽電池用ガラス板に用いられる場合は、厚みが０．２ｍｍ～５．０ｍｍで、可視光透過率Ｙａが８５％以上、特に好ましくは９０％以上で、ヘイズ率が０．１％以下のガラス板基体が好ましく用いられる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明の一実施例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡画像である。

図２は、比較例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡画像である。

図３は、本発明の他の実施例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡画像である。

図４は、本発明の他の実施例の低反射膜の構造を示す電子顕微鏡画像である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されることはない。

以下の実施例及び比較例において、光学特性はＪＩＳ－Ｒ３１０６により、下記のように反射率、反射色調を測定し、表面粗さ、耐摩耗性、汚れ防止性を下記のようにして測定した。

膜面反射率１：ＪＩＳ－Ｚ８７２０に規定される標準の光Ａに対して、入射角１２度で膜面側から入射させた場合の反射率をＪＩＳ Ｒ ３１０６により測定し、ガラスの裏面の反射を含まない反射率である。単に「反射率」、「膜面反射率」というときは，この膜面反射率１を指す。

膜面反射率２：入射角１２度で膜面側から入射させた場合の反射率を測定し、

ガラスの裏面の反射を含む反射率である。

全光線透過率およびヘイズ率：積分球式光線透過率測定装置（スガ試験機（株）製、「ＨＧＭ－２ＤＰ」、Ｃ光源使用、膜面側から光入射）を用いて、全光線透過率および曇価（ヘイズ率）を、ＪＩＳ　Ｋ７１０５-1981（プラスチックの光学特性試験法）に記載されている曇価測定法により測定した。

反射色調（ａ，ｂ）：Ｃ光源を使用して入射角１２度で膜面から入射させ、ガラス裏面の反射光を含む反射光の反射色をＪＩＳ　Ｚ　８７２９により測定し，ハンターの色座標により求めた値である。

テーバー摩耗１：ＪＩＳ－Ｒ３２２１の規定に準じて、ＣＳ－１０Ｆの回転ホイルを使用し、５００ｇ荷重で２００回転後の膜の有無を調べた。膜が全面に残っている場合は○、部分的に残っているものを△、全く膜がない場合を×とした。括弧内にはテーバー摩耗後のヘイズ率上昇分(「［テーバー摩耗試験後のヘイズ率（％）］－［テーバー摩耗試験前のヘイズ率（％）］」の値)を示す。

テーバー摩耗２：条件が５００ｇ荷重で１０００回転後による評価である以外は、上記テーバー摩耗１と同じ。

堅牢度：乾式ネル布トラバース試験機（新東科学社製「ＨＥＩＤＯＮ－１８」、荷重５００ｇ／ｃｍ^{2}で１０００往復）による結果を試験前後のヘイズ率と全光線透過率で評価した。なお、上記のテーバー摩耗１、テーバー摩耗２、および堅牢度はいずれも膜の耐摩耗性を評価する尺度であり、耐摩耗試験としては、最も厳しいのがテーバー摩耗２であり、ついでテーバー摩耗１、堅牢度の順に緩くなっている。テーバー摩耗１およびテーバー摩耗２は、例えば自動車・建築用の窓として使用する場合の耐摩耗性の評価に適しており、堅牢度は太陽電池用ガラス板の耐摩耗性の評価に適している。

表面粗さ（Ｒａ）：　原子間力顕微鏡（ＡＦＭ、セイコー電子「ＳＰＩ３７００」）にて２μｍ×２μｍの測定範囲で表面粗さＲａを測定した。

汚れ除去性：ガラスの膜を付けた面に手の親指を押しつけて指紋を付け、呼気をかけてティッシュペーパーで拭いた。再び呼気をかけて指紋の残存状況を観察し、また指紋付け・ティッシュペーパーでのふき取りの前後で反射率が変化しているかを下記の通り判定した。

判定　○：指紋形状が見えず、反射率がふき取り前後で変化無し

△：指紋形状が見えるが、反射率がふき取り前後で変化無し

×：指紋形状が見え、反射率がふき取り前後で変化あり

［実施例１］

シリカ微粒子分散液（平均粒径５０ｎｍ、粒径の標準偏差１．４、長軸長さと短軸長さの比の平均値１．１、固形分２０％、日産化学製「スノーテックスＯＬ」）４０ｇを撹拌しながら、それにエチルセロソルブ　５２．１ｇ、濃塩酸１ｇ、テトラエトキシシラン６．９ｇを順次添加し、１２０分間撹拌した後、１２時間静置して反応させた。このゾル４ｇにエチルセロソルブ６ｇを加えて希釈し、固形分４％のコーティング液を作成した。

ソーダ石灰珪酸塩ガラス組成を有し、緑色に着色された３．４ｍｍ厚みのフロートガラス基板（屈折率＝１．５２、可視光線透過率Ｙａ＝８１．３％、全光線透過率＝８１．１％、日射透過率Ｔｇ＝６０．８％、紫外線透過率Ｔuv(iso)＝２６．９％、可視光反射率７．４％、Hunter表色系の透過色Ｌ＝９０．７，ａ＝－４．５，ｂ＝０．８、反射色Ｌ＝２７．３，ａ＝－１．３、ｂ＝－０．４）の片面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに７００℃の電気炉に２分間入れることにより平均膜厚が１２８ｎｍの低反射膜が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で６３０℃であった。得られた膜付きガラス板の膜の端面（破断面）部分を膜平面方向から３０度上方斜めから見た電子顕微鏡（１０万倍に拡大）の画像は前述の図１と同じである。

［実施例２］

実施例１で膜の平均厚みを１０５ｎｍにした以外は同様に行った。なおこの平均膜厚は可視光反射率が最小になる条件を満足するように調整した。以下の実施例３～５、比較例１～７についても平均膜厚を同様に調節した。

［実施例３］

シリカ微粒子分散液（平均粒径７０ｎｍ、粒径の標準偏差１．３、長軸長さと短軸長さの比の平均値１．１、固形分４０％、日産化学製「スノーテックスＹＬ」）２１．３ｇを撹拌しながら、それに水２１．３ｇ、エチルセロソルブ５１．３ｇ、濃塩酸１ｇ、テトラエトキシシラン５．２ｇを順次添加し、約４時間反応させた。このゾル４ｇにエチルセロソルブ６ｇを添加しコーティング液とした。実施例１で用いた基板と同じ組成で２．０ｍｍ厚みのガラス基板（可視光線透過率Ｙａ＝８５．３％、全光線透過率＝８５．４％、日射透過率Ｔｇ＝７１．０％、紫外線透過率Ｔuviso＝６１．６％、可視光反射率７．６％、Hunter表色系の透過色ａ＝－２．９，ｂ＝０．４、反射色　ａ＝－０．１、ｂ＝－０．８）を用いて成膜し、実施例１と同様の熱処理を行った。得られた膜の平均厚みは１２３ｎｍであった。得られた膜付きガラス板の膜の端面（破断面）部分を膜平面方向から３０度上方斜めから見た電子顕微鏡（１０万倍に拡大）の画像を図３に示す。

［実施例４］

シリカ微粒子分散液（平均粒径１１０ｎｍ、粒径の標準偏差１．１、長軸長さと短軸長さの比の平均値１．０３、固形分１５％、日本触媒製「シーホスターＫＥ－Ｗ１０」）５０．０ｇを撹拌しながら、それにエタノール４０．３ｇ、テトラエトキシシラン８．７ｇ、濃硝酸１．０ｇを順次添加し、３時間反応させた。固形分３％に調製しスピンコーティングにより膜を、ソーダ石灰珪酸塩ガラス組成を有し無着色透明（クリア）の２．８ｍｍ厚みのフロートガラス基板（屈折率＝１．５２、可視光線透過率Ｙａ＝８９．９％、全光線透過率＝８９．７％、日射透過率Ｔｇ＝８４．３％、紫外線透過率Ｔuviso＝６１．３％、可視光反射率８．０％、Hunter表色系の透過色Ｌ＝９４．９，ａ＝－１．０，ｂ＝０．２、反射色Ｌ＝２８．３，ａ＝－０．４、ｂ＝－０．６）の片側表面に形成した。５００℃に加熱した電気炉にコーティングしたガラスを３０分間入れて熱処理を行った。得られた膜の平均厚みは１６３ｎｍであった。得られた膜付きガラス板の膜の端面（破断面）部分を膜平面方向から３０度上方斜めから見た電子顕微鏡（１０万倍に拡大）の画像を図４に示す。

［実施例５］

鎖状凝集シリカ微粒子分散液（平均一次粒径２５ｎｍ、平均長さ１００ｎｍ、固形分１５％、日産化学製「スノーテックスＯＵＰ」、）５３．３ｇ、エタノール３８．８ｇ、３モル／Ｌの塩酸１ｇ、テトラエトキシシラン６．９ｇを混合し、１２時間反応させコーティング液を調製した。実施例１と同じガラス基板の片側表面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに６００℃の電気炉に１０分間入れることにより平均膜厚が１２０ｎｍの低反射膜が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で５９０℃であった。

上記実施例１～５における、シリカ微粒子の形態（非凝集微粒子か鎖状凝集微粒子かの区別、および２種の微粒子を混合した場合は「混合」の表記）、シリカ微粒子の寸法である平均粒径（ただし鎖状凝集シリカ微粒子については平均一次粒径）、膜中のバインダー含有量（重量％）、シリカ微粒子含有量（重量％）、最終膜厚（平均膜厚）、コーティング液の調製における、シリカ微粒子の存在下でのシリコンアルコキシドの加水分解の有無（「存在下加水分解」の有無）、膜の上方から膜を電子顕微鏡で観察して１μｍ×１μｍの正方形面積の膜面中の微粒子の数（微粒子密度）、およびガラス基板の種類（色と厚み（ｍｍ））と、得られた低反射ガラス板についての膜面反射率１、膜面反射率２、ヘイズ率（％）、反射色調a/b、テーバー摩耗１、テーバー摩耗２、表面粗さＲａ（ｎｍ）、汚れ除去性の評価結果は表２に示す。なお、反射色調から計算した反射光彩度の値［$(a^2+b^2)^{1/2}$］は、いずれの実施例も４以下であった。

[表２]

	実施例１	実施例２	実施例３	実施例４	実施例５
ｼﾘｶ微粒子	非凝集	同左	同左	同左	鎖状凝集
平均粒径	50nm	50nm	70nm	110nm	25nm
ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ量	20%	20%	15%	25%	20%
ｼﾘｶ微粒子量	80%	80%	85%	75%	80%
平均膜厚	128nm	105nm	123nm	163nm	120nm
存在下加水分解	有	有	有	有	有
微粒子密度（1μm角）	800個	750個	500個	180個	2700個
基板(色､厚みmm)	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ2.0	ｸﾘｱ2.8	ｸﾞﾘｰﾝ3.4
膜面反射率１	1.3%	0.9%	0.6%	0.3%	0.4%
膜面反射率２	4.7%	4.3%	4.0%	4.3%	3.6%
ﾍｲｽﾞ率(%)	0.1	0.2	0.1	0.2	0.1
反射色調a/b	-1.3/-3.5	-1.2/-1.1	-1.0/-1.9	-1.5/2.1	-1.1/-1.4
ﾃｰﾊﾞｰ摩耗１	○(1.3)	○(1.2)	○(1.0)	○(1.3)	○(1.9)
ﾃｰﾊﾞｰ摩耗２	○(1.8)	○(1.6)	○(1.5)	○(1.5)	○(2.4)
Ｒａ(nm)	10.1	7.8	12.5	19.6	5.8
汚れ除去性	○	○	○	○	○

実施例１～５の低反射ガラスにおいて、膜面反射率、特に膜面反射率１（裏面反射を含まない反射率）が０．３～１．３％と小さな値であり、そしてヘイズ率は０．１～０．２と小さくて透視性に優れていること、ならびに耐摩耗性および汚れ除去性も優れていることが表３からわかる。

実施例１～５の低反射ガラスを製造後、２ケ月間、屋外に放置した後にその反射率、反射色調を測定したところ、いずれの実施例も屋外放置前後の測定値の変化はなく、耐久性に優れていることがわかった。

多結晶太陽電池（57mm×28mmのモジュール３個を直列接続。特性値　Pmax(W)=0.57, Voc(V)=1.7, Isc(mA)=450　AM1.5, 100mW/cm^2, ２５℃）の前面のカバーガラスとして、実施例４で得られた低反射ガラス（低反射膜を外側にする）と実施例４で使用した低反射膜被覆前のガラス基板を使用して晴天時に発生する電流値を測定し比較した。前者の電流値は３９７ｍＡ、後者の電流値は３８７ｍＡであり、低反射ガラスの方の変換効率が約３％上昇した。

なお、実施例４で得られた低反射膜の上に撥水膜を以下のようにして被覆した。$CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$（ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、東芝シリコーン製）１ｇをエタノール９８ｇに溶解し、更に０．１規定塩酸を１．０ｇ添加し、１時間撹拌し、撥水処理剤を得た。

綿布に３ｍｌの上記撥水処理剤をつけ、これを上記の低反射ガラス板の低反射膜の表面に塗り込んだ後、過剰に付着した撥水処理剤を新しい綿布で拭き取り、撥水処理ガラスを得た。

この撥水処理ガラスについて、接触角計（ＣＡ－ＤＴ、協和界面科学製）を用いて、水滴重量２ｍｇとして静的水滴接触角を測定した。接触角の値は約１２５度であり、無処理のガラス板表面に上記と同じ方法で撥水処理して得られる接触角の値約１０５度よりも遙かに大きい値が得られ、非常に優れた撥水性を有することがわかった。また、この撥水処理をした低反射ガラスの反射防止性能および変換効率は優れていた。

また実施例１～５のすべての膜表面について、接触角計（ＣＡ－ＤＴ、協和界面科学製）を用いて、水滴重量２ｍｇとして、水の接触角を測定したところ、いずれも５度以下であり、優れた親水性を示した。

次に太陽電池用ガラス板への応用に関する実施例（実施例６～１０）を記載する。

［実施例６］

第１のシリカ微粒子分散液（平均粒径５０ｎｍ、固形分２０％、前記の日産化学製「スノーテックスＯＬ」、）３２．０ｇと第２のシリカ微粒子分散液（平均粒径３００ｎｍ、粒径の標準偏差１．１、長軸長さと短軸長さの比の平均値１．０２、固形分２０％、日本触媒製「シーホスターＫＥ－Ｗ３０」）８．０ｇを固形分比で４：１の割合として混合してシリカ微粒子分散液（平均粒径５０ｎｍ、第１のシリカ微粒子平均粒径とほぼ等しい）４０．０ｇを得た。これに、さらにエタノール５２．６ｇ、３モル／Ｌの塩酸０．５ｇ、テトラエトキシシラン６．９ｇを添加し、１２時間反応させ、コーティング液を調製した。ソーダ石灰珪酸塩ガラス組成を有し無着色透明（クリア）の４．０ｍｍ厚みのフロートガラス基板（可視光線透過率Ｙａ＝８８．５％）、全光線透過率＝８８．５％、日射透過率Ｔｇ＝７９．６％、紫外線透過率Ｔuviso＝５２．０％、可視光反射率７．７％、Hunter表色系の透過色Ｌ＝９４．３－，ａ＝－１．７，ｂ＝０．２、反射色Ｌ＝２７．８，ａ＝－０．５、ｂ＝－０．６）の表面に、上記コーティング液をスピンコート法により塗布し、さらに５００℃の電気炉に１０分間保持することによりヘイズ率が５．１％を有する低反射膜（平均膜厚２５０ｎｍ）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

［実施例７］

シリカ微粒子分散液（平均粒径５５０ｎｍ、粒径の標準偏差１．１、長軸長さと短軸長さの比の平均値１．０２、固形分２０％、日本触媒製「ＫＥ－Ｗ５０」）４０ｇを撹拌しながら、それにエチルセロソルブ　５２．１ｇ、濃塩酸１ｇ、テトラエトキシシラン６．９ｇを順次添加し、２４０分間撹拌しながら反応させてゾルを得た。このゾル３ｇにエチルセロソルブ３ｇ、ヘキシレングリコール４ｇを加えて希釈し、固形分３重量％のコーティング液を作成した。

実施例４と同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片面に上記コーティング液を用いてスピンコーティングにより成膜し、さらに７００℃の電気炉に２分間入れることによりヘイズ率が５１．７％を有する低反射膜（平均膜厚５６０ｎｍ）が被覆された低反射ガラス板が得られた。なお電気炉内加熱による最高到達温度で６３０℃であった。

［実施例８］

シリカ微粒子分散液（平均粒径７４０ｎｍ、粒径の標準偏差１．１、長軸長さと短軸長さの比の平均値１．０２、固形分２０％、日本触媒製「ＫＥ－Ｅ７０」）４０ｇを撹拌しながら、それにエチルセロソルブ　５２．１ｇ、濃塩酸１ｇ、テトラエトキシシラン６．９ｇを順次添加し、２４０分間撹拌しながら反応させた。このゾル６ｇにヘキシレングリコール４ｇを加えて希釈し、固形分６％のコーティング液を得た。実施例７と同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより成膜し、さらに７００℃の電気炉に２分間入れることによりヘイズ率が６９．５％を有する低反射膜（平均膜厚７５０ｎｍ）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

［実施例９］

シリカ微粒子分散液（平均粒径３００ｎｍ、固形分２０％、前記の日本触媒製「ＫＥ－Ｗ３０」）３５ｇを撹拌しながら、それにエチルセロソルブ　５２．１ｇ、濃塩酸１ｇ、テトラエトキシシラン１０．４ｇを順次添加し、３００分間撹拌しながら反応させた。このゾル３ｇにヘキシレングリコール４ｇを加えて希釈し、固形分３％のコーティング液を得た。実施例７と同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片面にスピンコーティングにより成膜し、さらに７００℃の電気炉に２分間入れることによりヘイズ率が１８．２％を有する低反射膜（平均膜厚３２０ｎｍ）が被覆された低反射ガラス板が得られた。

［実施例１０］

実施例４で使用した微粒子含有加水分解液（平均粒径１１０ｎｍ）１６ｇ、実施例７で使用した微粒子含有加水分解液（平均粒径５５０ｎｍ）２４ｇ、エチルセロソルブ２０ｇ、ヘキシレングリコール４０ｇを混合し、コーティング液とした。実施例６で使用したと同じガラス基板の表面に、上記コーティング液をグラビアコーティング法により塗布し、さらに５００℃の電気炉に１０分間保持することによりヘイズ率が２７．２％を有する低反射膜（平均膜厚５７０ｎｍ）が被

覆された低反射ガラス板が得られた。

実施例６～１０の低反射ガラスの反射率、反射色調は、２ヶ月後に再度測定しても変化が無く、測定値は全て測定器の誤差範囲内にあった。

上記実施例６～１０における、シリカ微粒子の形態（非凝集微粒子か鎖状凝集微粒子かの区別、および２種の微粒子を混合した場合は「混合」の表記）、シリカ微粒子の寸法（平均粒径）、膜中のバインダー含有量（重量％）、シリカ微粒子含有量（重量％）、最終膜厚（平均膜厚）、コーティング液の調製における、シリカ微粒子の存在下でのシリコンアルコキシドの加水分解の有無（「存在下加水分解」の有無）、膜の上部から膜を電子顕微鏡で観察して膜面積１００平方μｍ（１０μｍ×１０μｍ）中の微粒子の数（微粒子密度）、および基体のガラス板の種類（色と厚み（ｍｍ））と、得られた低反射ガラス板についての膜面反射率１および２、反射色調a/b、汚れ除去性、初期のヘイズ率（％）、初期の全光線透過率（％）および、堅牢度試験（５００ｇ／ｃｍ^{2}荷重で１０００回往復）後のヘイズ率（％）全光線透過率（％）の評価結果は表３に示す。なお、反射色調から計算した反射光彩度の値［（ａ^2＋ｂ^2）$^{1/2}$］は、いずれの実施例も４以下であった。表３の記載から、実施例６～８，および１０においては、得られた低反射ガラス板はガラス基板の全光線透過率よりも高い全光線透過率を有しており、実施例９においては得られた低反射ガラス板はガラス板基体の全光線透過率とほぼ等しい全光線透過率を有していることがわかる。実施例６～１０の低反射ガラスはヘイズ率が大きく、自動車、建築などの窓ガラスとしてはあまり適しないが、太陽電池用基板用ガラス板および太陽熱温水器用ガラス板として好適に使用することができる。

[表３]

	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	実施例１０
ｼﾘｶ微粒子	非凝集・混合	非凝集	同左	同左	非凝集・混合
平均粒径	50nm	550nm	740nm	300nm	160nm
ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ量	20%	20%	20%	30%	22%
ｼﾘｶ微粒子量	80%	80%	80%	70%	78%
平均膜厚	250nm	560nm	750nm	320nm	570nm
存在下加水分解	有	有	有	有	有
微粒子密度（１０μｍ角）	650個	100個	30個	300個	6500個
基板(色、厚みmm)	ｸﾘｱ4.0	ｸﾘｱ2.8	ｸﾘｱ2.8	ｸﾘｱ2.8	ｸﾘｱ4.0
膜面反射率１	0.5%	0.2%	0.2%	0.3%	0.2%
膜面反射率２	4.3%	2.6%	2.9%	3.9%	3.4%
反射色調a/b	-1.9/0	1.0/-1.3	-0.3/0.8	-0.8/-0.8	-0.1/0.9
汚れ除去性	○	○	○	○	○
初期ﾍｲｽﾞ率(%)	5.1	51.7	69.5	18.2	27.1
初期全光線透過率	91.5	91.2	90.5	89.5	91.4
堅牢度試験後					
ﾍｲｽﾞ率(%)	5.3	52.6	70.8	19.0	28.5
全光線透過率(%)	91.4	91.3	90.7	89.5	91.2

実施例６～１０では、堅牢度試験前後の膜面反射率１、２および反射色調の変化は分光光度計の測定誤差範囲内であり、光学的な厚みの変化は無いと判断できた。堅牢度試験後に、ヘイズ率は若干上昇しているが、全光線透過率はほとんど変化せず、従って微粒子による光の散乱により生じる拡散透過光の減少は無いこ

とから、強固にガラス基板に微粒子が密着していることがわかる。

［比較例１］

シリカ微粒子分散液（平均粒径５０ｎｍ、固形分２０％、前記日産化学製「スノーテックスＯＬ」）１２．５ｇにエタノール４５ｇ、テトラエトキシシラン８．６７ｇ、濃塩酸１ｇを順次添加し、２４時間攪拌して加水分解反応させた。さらにエチルセロソルブで希釈し，コーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で４：１の重量比で含有）とした。

［比較例２］

テトラメトキシシラン１５．２ｇにエタノール３６．８ｇ、３モル／Ｌの塩酸７．２ｇを混合し、１２時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解した。鎖状凝集シリカ微粒子分散液（平均一次粒径２５ｎｍ、固形分１５％、前述の日産化学製「スノーテックス－ＯＵＰ」）１６０ｇと上記加水分解液とを混合し、コーティング液を調製した。

［比較例３］

テトラエトキシシラン２１ｇに撹拌しながらエチルセルソルブ２９ｇ、１モル／Ｌの塩酸１０ｇを添加し１２時間反応させた。この反応液　３．３ｇとシリカ微粒子分散液（平均粒径５０ｎｍ、固形分２０％、前記日産化学製「スノーテックスＯＬ」、）３．３ｇの割合で混合しエチルセロソルブで希釈しコーティング液とした。

［比較例４］

シリカ微粒子分散液（平均粒径３０ｎｍ、固形分２０％、日産化学製「スノーテックスＯ」）２０ｇにエタノール７４．５３ｇ、テトラエトキシシラン３．４７ｇ、濃塩酸２ｇを順次添加し、１８時間攪拌して加水分解反応させた。　さらにエチルセロソルブで希釈しコーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で４：１の重量比で含有）とした。

［比較例５］

エタノール　７０ｇにシリカ微粒子分散液（平均粒径３０ｎｍ、固形分２０％、前記日産化学製「スノーテックスＯ」）２０ｇ、エチルシリケートの加水分解縮合液（商品名：ＨＡＳ－１０、コルコート株式会社製、ＳｉＯ２　含量１０重量％）１０ｇを順次加えコーティング液（シリカ微粒子およびエチルシリケートが、それぞれシリカ換算で４：１の重量比で含有）とした。

［比較例６］

テトラメトキシシラン８．４ｇ、エタノール５３．８ｇ、３モル／Ｌの塩酸４．５ｇを混合し、２４時間反応させた加水分解溶液を得た。さらにシリカ微粒子分散液（平均粒径５０ｎｍ、固形分２０％、前記日産化学社製「スノーテックス－ＯＬ」、）３３．３ｇを加え、さらにエチルセロソルブを加え希釈しコーティング液とした。

［比較例７］

シリカ微粒子分散液（平均粒径３０ｎｍ、固形分２０％、前記日産化学製「スノーテックス－Ｏ」）３３．３ｇにテトラメトキシシラン８．４ｇ、エタノール５７．３ｇ、３モル／Ｌの塩酸１．０ｇを混合し、１２時間反応させてテトラメトキシシランを加水分解させコーティング液を調製した。これを用いて、実施例１で使用したと同じガラス基板（緑色着色、３．４ｍｍ厚み）を用いて実施例１と同様に塗布、乾燥、熱処理して厚み１２５ｎｍのシリカ凹凸膜が各表面に形成されたガラス板を得た。

比較例１～７で作製したコーティング液を使用して、実施例１における７００℃の電気炉での２分間の加熱処理に代えて６００℃の電気炉での１０分間の加熱処理を行った以外は、実施例１で使用したと同じガラス基板（緑色着色、３．４ｍｍ厚み）を用いて、実施例１と同様にコーティング・熱処理して表４および５に示す厚みを有するシリカ凹凸膜が被覆されたガラスを得た。得られたガラス

板の評価結果を表４、５に示す。なお、表の「微粒子密度」の欄で、「判定不可」とあるのは、微粒子がバインダーに埋没し、微粒子個数が数えられないことを示している。

表４の記載から、各比較例について次のことがわかる。バインダー量が４０％を超える比較例１では膜面反射率が高くなっている。非凝集シリカ微粒子の平均粒径が４０ｎｍ未満であり、かつ「シリカ微粒子存在下加水分解」を行わない比較例２および比較例５では耐摩耗性および汚れ除去性が劣っている。「シリカ微粒子存在下加水分解」を行わない比較例３では膜面反射率が高くしかも耐摩耗性が劣っている。非凝集シリカ微粒子の平均粒径が４０ｎｍ未満である比較例４では膜面反射率特に裏面反射を含まない膜面反射率１が高くしかも汚れ除去性が劣っている。バインダー量が４０％を超えかつ「シリカ微粒子存在下加水分解」を行わない比較例６では耐摩耗性が劣っている。非凝集シリカ微粒子の平均粒径が４０ｎｍ未満でありかつバインダー量が４０％を超える比較例７では膜面反射率が高くなっている。

［表４］

	比較例１	比較例２	比較例３	比較例4
シリカ微粒子	非凝集	鎖状凝集	非凝集	同左
平均粒径	50nm	25nm	50nm	30nm
ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ量	50%	20%	33%	20%
ｼﾘｶ微粒子量	50%	80%	67%	80%
平均膜厚	125	110nm	120nm	110nm
存在下加水分解	有	無	無	有
微粒子密度（1μｍ角）	850個	2800個	650個	2500個
基板(色､厚みmm)	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ3.4

膜面反射率1(%)	2.4	0.5	1.9	1.9
膜面反射率2(%)	5.8	3.8	5.3	5.3
ﾍｲｽﾞ率 (%)	0.1	5.1	0.4	0.1
a/b	-1.2/-1.0	-1.5/-0.5	-1.4/-0.1	-1.1/-1.0
ﾃｰﾊﾞｰ摩耗1	○(1.5)	×	×	○(1.2)
ﾃｰﾊﾞｰ摩耗2	○(1.6)	×	×	○(1.4)
汚れ除去性	○	×	○	△

[表5]

	比較例5	比較例6	比較例7
シリカ微粒子	非凝集	同左	同左
平均粒径	30nm	50nm	30nm
ﾊﾞｲﾝﾀﾞｰ量	20%	67%	67%
ｼﾘｶ微粒子量	80%	33%	33%
平均膜厚	110nm	130nm	120nm
存在下加水分解	無	無	有
微粒子密度	2300	800	判定不可
基板(色、厚みmm)	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ3.4	ｸﾞﾘｰﾝ3.4
膜面反射率1(%)	1.9	1.6	3.3
膜面反射率2(%)	5.4	4.9	6.7
ﾍｲｽﾞ率 (%)	0.1	0.2	0.1
a/b	-1.2/0.1	-1.4/-0.6	-1.1/-1.0
ﾃｰﾊﾞｰ摩耗1	×	×	○(1.2)
ﾃｰﾊﾞｰ摩耗2	×	×	○(1.4)
汚れ除去性	×	○	○

［比較例８］

実施例４で使用したのと同じ組成および厚みのフロートガラス基板の片側表面を＃１００番の研磨砂でこすって表面を粗くしたスリガラスを作成した。このスリガラスをヘイズメーターにてヘイズ率と全光線透過率を測定した。ヘイズ率は８２．６％で、全光線透過率は７５．４％であった。またこのスリガラスの機械的強度は元のガラスの強度の約４０％に低下した。

［比較例９］

比較例６における＃１００番の研磨砂に代えて＃１０００番の研磨砂を使用した以外は比較例６と同様にしてスリガラスを作成し、ヘイズ率と全光線透過率を測定した。ヘイズ率は８１．４％、全光線透過率は８３．０％であった。またこのスリガラスの機械的強度は元のガラスの強度の約５０％に低下した。

産業上の利用可能性

本発明によれば、シリカ微粒子存在下で加水分解可能な金属化合物を加水分解して得られるコーティグ液を使用し、そして、比較的大きなシリカ微粒子を使用するか、または、シリカ微粒子と前記バインダーを特定の割合で使用することにより、格段に低い反射率および高い膜強度が得られ、汚れ除去性も向上し、反射率の経時変化もない。

また本発明によれば、ガラス基体を軟化点以上に加熱した場合でも、膜の収縮によるガラスの反りの発生が全くない。これは、主に収縮量がほぼ無いシリカ微粒子が膜を構成しているので、膜とガラスとの結合が少なくなり、微粒子間の接触も少なくなるためである。特に共加水分解により得られた膜では、シリカ微粒子の表面にバインダー濃度が高くなり、バインダーがガラス基体表面上で膜を形成しないのでバインダーの収縮力がガラスに作用しにくいと考えられる。従って、例えば自動車用のガラスのような曲面形状に成形する場合でも、膜の無いガラスと同様な加工が行え、製造コストを低減できる。また、太陽電池用基板や建築用窓のような用途においても、膜強度を向上させるために高い加熱処理を行ってもガラスの平坦性が維持できるので好適である。

更に本発明によれば、低反射ガラスの最表面を凹凸形状にしたことにより、二酸化珪素が持つ親水性が向上し、付着水蒸気による曇りが生じにくいガラス表面となる。水滴が付着しても、その接触角は小さく、非常に親水性の表面となるので、ほこりなどの汚れが容易に洗い流せる。水滴が残りにくいので、表面に水跡などの汚れが生じにくい防汚性を有する。

さらに、本発明による単層の低反射膜は、多層膜に比べ、製造コストが安くなるばかりでなく、その反射性能においても、広い波長領域で反射率が低く、入射角に対する反射率の上昇が小さく、且つ反射光の彩度が小さいという利点を有する。このような性能は、特に自動車用窓や太陽電池用ガラス板には有用なものである。また、反射の低下は透過率を増加させるので光を他のエネルギーに変換する太陽電池用ガラスには好適であり、使用するガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率、特に８８％以上の全光線透過率を有する低反射ガラス物品が得られる。

本発明の低反射ガラス物品は、透視性・視認性や車内反射像の映り込み防止が特に必要な自動車、鉄道などの車両の窓ガラス；建築用窓、ショーウインドウ、画像表示装置の前面ガラス板、または光学ガラス部品；太陽熱温水器の前面ガラス板；太陽電池パネルの前面ガラス板、太陽電池基板用ガラス板のような太陽電池用ガラス板；等に用いられる。

請 求 の 範 囲

1． シリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜をガラス基体上に形成した低反射ガラス物品において、前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で６０：４０～９５：５の割合でそれぞれ含有し、そして前記低反射膜は、

（１）平均粒径が４０～１０００ｎｍの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が１０～１００ｎｍの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方からなる原料微粒子、

（２）加水分解可能な金属化合物、

（３）水、および

（４）溶媒

を混合し、そして前記加水分解可能な金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱処理することにより形成されたものであることを特徴とする低反射ガラス物品。

2． 前記加水分解可能な金属化合物はケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドおよびタンタルアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも１種の金属アルコキシドであり、前記バインダーは前記金属化合物の金属の酸化物である請求項１に記載の低反射ガラス物品。

3． 前記低反射膜は、シリカ微粒子とバインダーを重量で６５：３５～８５：１５の割合でそれぞれ含有する請求項１または２に記載の低反射ガラス物品。

4． 前記コーティング液中の非凝集シリカ微粒子は１．０～１．２の長軸長さと短軸長さの比を有する請求項1～３のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

5． 前記コーティング液中の非凝集シリカ微粒子は１．０～１．５の一次粒径標準偏差を有する請求項１～４のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

6． 前記原料微粒子は４０～５００ｎｍの平均粒径を有する前記非凝集シリカ微粒子のみからなる請求項１～５のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

7． 前記原料微粒子は１００～１０００ｎｍの平均粒径を有する前記非凝集シリカ微粒子のみからなる請求項１～５のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

8． 前記原料微粒子は前記非凝集シリカ微粒子のみからなり、そして前記非凝集シリカ微粒子は、

（１）平均粒径が４０～２００ｎｍの第１の非凝集シリカ微粒子　７０～９５重量％、および

（２）２００ｎｍを超え３０００ｎｍ以下でかつ前記第１の非凝集シリカ微粒子の平均粒径よりも少なくとも１００ｎｍ大きい平均粒径を有する第２の非凝集シリカ微粒子　５～３０重量％

からなる請求項１～４のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

9． 前記低反射膜は膜上部から見て１μｍ×１μｍの正方形の中に、微粒子がその膜の表面に３０～３０００個並んで存在しており、これらの微粒子は４０～５００ｎｍの平均粒径を有する請求項６に記載の低反射ガラス物品。

１０． 前記低反射膜は膜上部から見て１０μｍ×１０μｍの正方形の中に微粒子が１０～５００００個その膜の表面に並んで存在しており、これらの微粒子は１００～１０００ｎｍの平均粒径を有する請求項７に記載の低反射ガラス物品。

１１． 前記低反射膜は膜上部から見て１０μｍ×１０μｍの正方形の中に、

４０～１０００ｎｍの平均粒径Ｄｎｍを有する微粒子がその膜の表面に5,000,000／D^2～10,000,000／D^2個並んで存在する請求項６または７に記載の低反射ガラス物品。

１２．　前記低反射膜は、膜の厚み方向の断面からみて、厚み方向に、１つの微粒子が存在するか、または２～５個の微粒子が積み重なってなる請求項１～１１のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

１３．　前記低反射膜は膜上部から見て前記第２の非凝集シリカ微粒子から由来する微粒子の表面占有面積が５０％以下である請求項８記載の低反射ガラス物品。

１４．　前記バインダーは、１～１００ｎｍでかつ前記シリカ微粒子の平均粒径の２～９％の膜厚で、前記シリカ微粒子の全表面に被覆されている請求項１～１３のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

１５．　前記低反射膜が９０ｎｍ以上３５０ｎｍ以下の平均厚みを有する請求項1～１４のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

１６．　前記低反射膜が９０ｎｍ以上１８０ｎｍ以下の平均厚みを有する請求項１～１４のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

１７．　前記加熱処理は、前記コーティング液を被覆したガラス基体が最高到達温度で２００℃以上になるように行う請求項１～１６のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

１８．　前記低反射膜はＡＦＭ（原子間力顕微鏡）で測定して３～５０ｎｍの表面平均粗さ（Ｒａ）を有する請求項１～１８のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

１９．　前記ガラス基体は板状であり、前記低反射膜は、ＪＩＳ－Ｚ８７２０に規定される標準の光Ａに対して、１２度の入射角で板状ガラス基体にその低反射膜面側から入射させて、板状ガラス基体の裏面の反射光を含まない膜面反射率で表して２％以下の膜面反射率を有する請求項1～６、９、１１、１２、および１４～１８のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

２０．　前記ガラス基体は板状であり、前記低反射ガラス物品は３０％以下のヘイズ率を有する請求項1～１９のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

２１．　前記ガラス基体は板状であり、前記低反射ガラス物品は１％以下のヘイズ率を有する請求項1～６、９、１１、１２、および１４～１９のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

２２．　前記ガラス基体は板状であり、前記低反射ガラス物品は、前記ガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率、および１０～９０％のヘイズ率を有する請求項1～５、７、８、および１０～１８のいずれか１項記載の低反射ガラス物品。

２３．　前記低反射ガラス物品が車両用窓である請求項1～６、９、１１、１２、１４～１９、および２１のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

２４．　前記低反射ガラス物品が建築用窓、ショーウインドウ、ディスプレイガラス板、または光学ガラス部品である請求項1～６、９、１１、１２、１４～１９、および２１のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

２５．　前記低反射ガラス物品が、太陽電池用ガラス板または太陽熱温水器用ガラス板である請求項1～５、７、８、１０～１８、および２０のいずれか１項に記載の低反射ガラス物品。

２６．　８５％以上の全光線透過率およびソーダライム珪酸塩ガラス組成を有するフロートガラス板上にシリカ微粒子およびバインダーからなる低反射膜を形成した低反射ガラス物品において、

前記低反射膜は前記シリカ微粒子と前記バインダーを重量比で６５：３５～９５：５の割合でそれぞれ含有し、そして前記バインダーは、１～１００ｎｍの膜厚で、前記シリカ微粒子の表面に被覆されており、そして前記ガラス基体の全光線透過率と等しいかまたはそれよりも高い全光線透過率を有することを特徴とする太陽電池用または太陽熱温水器用低反射ガラス物品。

２７．　（１）平均粒径が４０～１０００ｎｍの非凝集シリカ微粒子および平均一次粒径が１０～１００ｎｍの鎖状凝集シリカ微粒子の少なくとも一方の原料微粒子、

（２）加水分解可能な金属化合物、

（３）水、および

（４）溶媒

を、前記原料微粒子と前記金属化合物を、前記金属化合物は金属酸化物に換算して、重量比で６０：４０～９５：５の割合でそれぞれ含有するように、混合し、前記金属化合物を前記原料微粒子の存在下で加水分解して調製されたコーティング液を前記ガラス基体上に被覆し、加熱することを特徴とする被覆ガラス物品を製造する方法。

２８．　前記加水分解可能な金属化合物はケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシドおよびタンタルアルコキシドからなる群より選ばれる少なくとも１種の金属アルコキシドを含む請求項２７記載の被覆ガラス物品を製造する方法。

２９．　前記コーティング液は、前記金属化合物（金属酸化物換算）　１００重量部、前記原料微粒子　１５０～１９００重量部、前記触媒　０～２００重

量部、前記水　５０～１００００重量部、前記溶媒１０００～５００００重量部、の原料配合比を有する請求項２７または２８記載の被覆ガラス物品を製造する方法。

図1

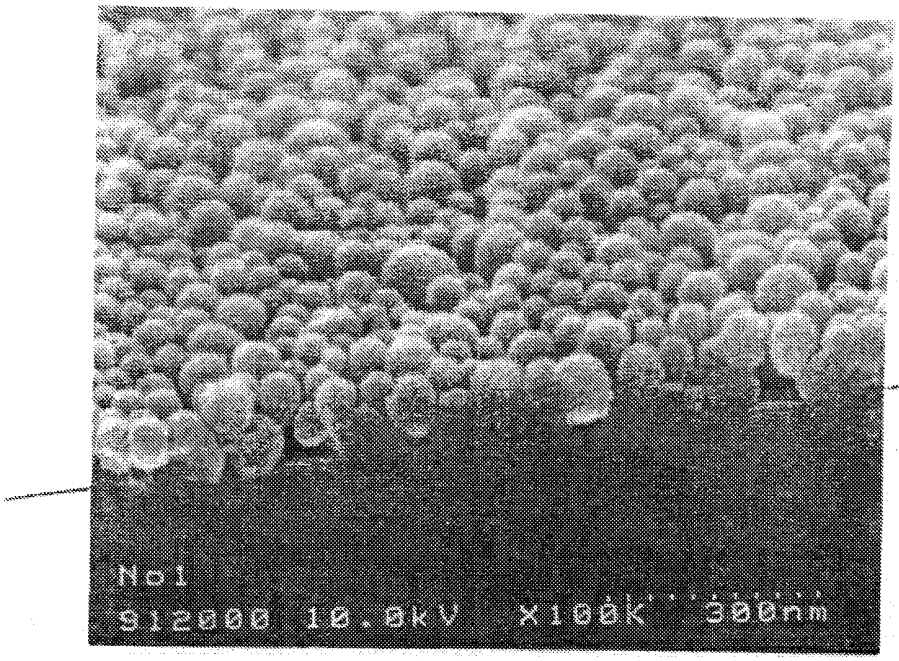

膜端面
ガラス基体
No1
912000 10.0kV X100k 300nm

図2

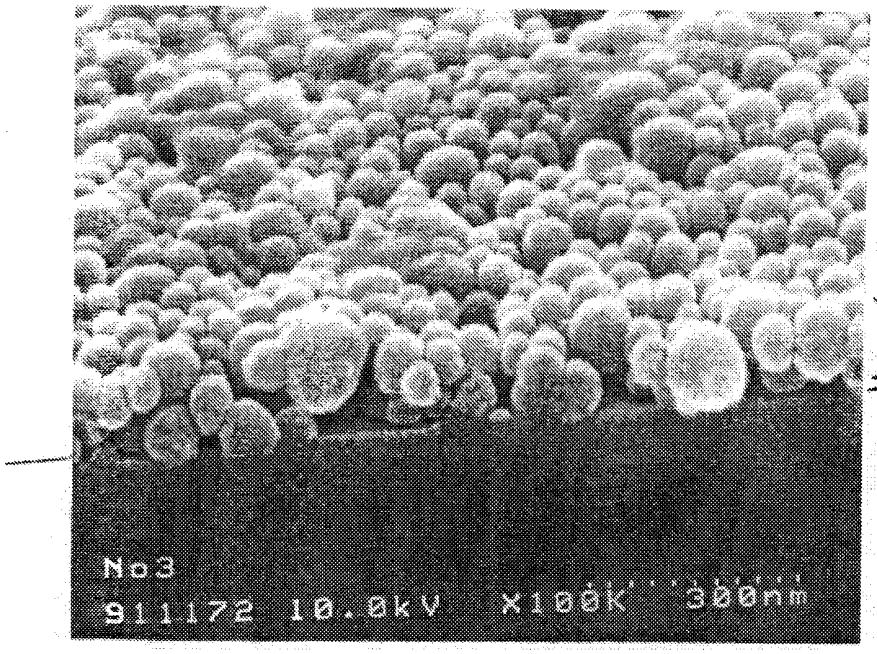

膜端面
ガラス基体
No3
911172 10.0kV X100k 300nm

図3

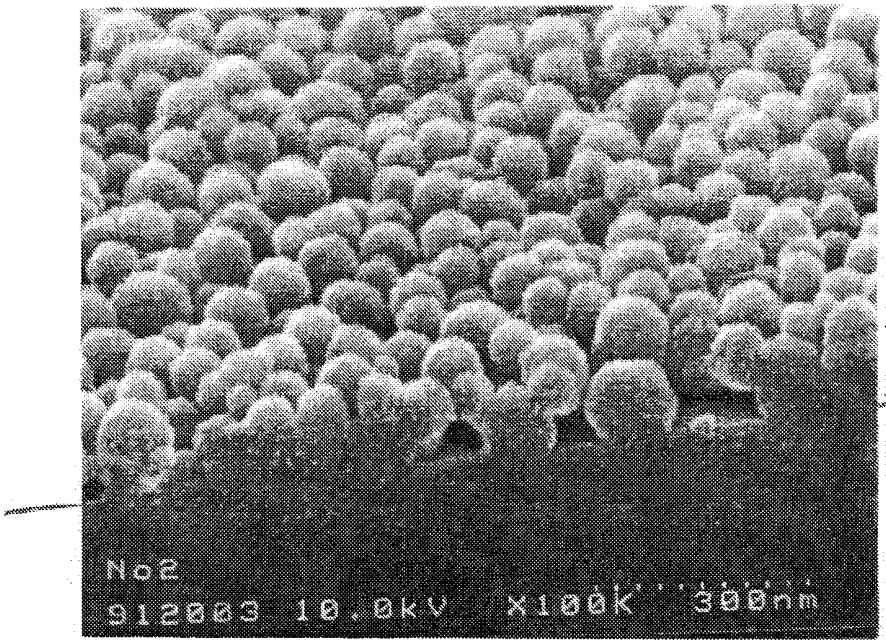
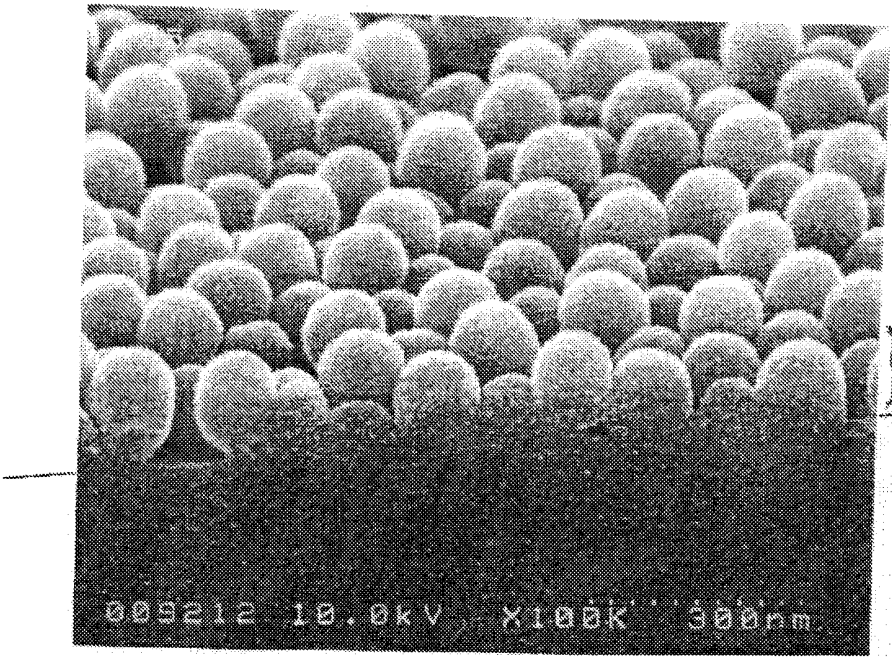

膜端面
ガラス基体
No2
912003 10.0kV X100k 300nm

図4


膜端面
ガラス基体
009212 10.0kV X100k 300nm

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/08778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl[7] C03C17/23, G02B1/11

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[7] C03C17/00-17/44, G02B1/10-1/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

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, 6-155652, A (Nitto Denko Corporation), 03 June, 1994 (03.06.94), Claims; Par. No.[0001]; working example 1 (Family: none)	1-22,24,27-29 23,25,26
X Y	JP, 11-292568, A (Nippon Sheet Glass Company, Ltd.), 26 October, 1999 (26.10.99), Claims; Par. Nos.[0001],[0014],[0023] & EP, 0974560, A1	1-3,9-23,27-29 24-26
Y	JP, 8-319110, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 December, 1996 (03.12.96), Claims; Par. No.[0002] (Family: none)	23-26
Y	JP, 9-175840, A (Central Glass Co., Ltd.), 08 July, 1997 (08.07.97), Claims; Par. No.[0001] (Family: none)	25,26
Y	JP, 10-045435, A (Central Glass Co., Ltd.), 17 February, 1998 (17.02.98), Claims; Par. No.[0002] (Family: none)	23,24

☒ 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
28 February, 2001 (28.02.01)	21 March, 2001 (21.03.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP00/08778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 11-292571, A (Central Glass Co., Ltd.), Claims; Par. No.[0001] (Family: none)	23,24
Y	JP, 8-319110, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 03 December, 1996 (03.12.96), Claims; Par. No. [0002] (Family: none)	23-26

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０８７７８

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int. Cl.[7] C03C17/23 , G02B1/11

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.[7] C03C17/00-17/44 , G02B1/10-1/12

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年-1996年
日本国公開実用新案公報	1971年-2001年
日本国登録実用新案公報	1994年-2001年
日本国実用新案登録公報	1996年-2001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
X Y	JP, 6-155652, A, (日東電工株式会社) 3.6月.1994 (03.06.94), 特許請求の範囲、第【0001】段落, 実施例１(ファミリーなし)	1-22, 24, 27-29 23, 25, 26
X Y	JP, 11-292568, A, (日本板硝子株式会社) 26.10月.1999 (26.10.99), 特許請求の範囲, 第【0001】, 【0014】, 【0023】段落&EP, 0974560, A1	1-3, 9-23, 27-29 24-26
Y	JP, 8-319110, A, (積水化学工業株式会社) 3.12月.1996 (03.12.96), 特許請求の範囲、第【0002】段落(ファミリーなし)	23-26

☒ 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	国際調査報告の発送日
28.02.01	21.03.01

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）	４Ｔ	９７２８
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	米田　健志 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１７		

国際調査報告	国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ００／０８７７８

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	関連する請求の範囲の番号
Y	JP,9-175840,A,(セントラル硝子株式会社)8.7月.1997(08.07.97),特許請求の範囲、第【0001】段落(ファミリーなし)	25,26
Y	JP,10-045435,A,(セントラル硝子株式会社)17.2月.1998(17.02.98),特許請求の範囲、第【0002】段落(ファミリーなし)	23,24
Y	JP,11-292571,A,(セントラル硝子株式会社)26.10月.1999(26.10.99),特許請求の範囲、第【0001】段落(ファミリーなし)	23,24
Y	JP,8-319110,A,(積水化学工業株式会社)3.12月.1996(03.12.96),特許請求の範囲、第【0002】段落(ファミリーなし)	23-26