

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 896 077**

51 Int. Cl.:

C03C 17/34 (2006.01)

G02B 1/115 (2015.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.11.2016 PCT/JP2016/085428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.06.2017 WO17094725**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2016 E 16870662 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.10.2021 EP 3385236**

54 Título: **Placa de vidrio con película antirreflectante**

30 Prioridad:

03.12.2015 JP 2015236620

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

23.02.2022

73 Titular/es:

**AGC INC. (100.0%)
5-1, Marunouchi 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo 100-8405, JP**

72 Inventor/es:

**KAWAHARA, HIROTOMO;
SUZUKI, KENICHI y
AOMINE, NOBUTAKA**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 896 077 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Placa de vidrio con película antirreflectante

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

10 **Técnica anterior**

Dado que una lámina de vidrio con una película antirreflectante tiene una transmitancia elevada, puede esperarse su aplicación en diversos campos. La lámina de vidrio con una película antirreflectante se configura disponiendo una película laminada sobre al menos una superficie de una lámina de vidrio. Mediante una selección adecuada de las capas respectivas que configuran la película laminada se puede obtener un efecto reductor de la reflexión de la luz y, por lo tanto, se puede obtener una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene una transmitancia elevada.

En tal lámina de vidrio con una película antirreflectante, por ejemplo, en el caso en el que se efectúa un calentamiento en una etapa de reforzamiento o en una etapa de procesamiento posterior de la lámina de vidrio tras la formación de la película antirreflectante, surgen problemas de un cambio del tono de color de la película antirreflectante, una disminución de la transmitancia, un aumento de la turbidez y similares. Por tanto, existe el problema de que es difícil obtener una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tenga un rendimiento del aspecto preferente.

Por ejemplo, en la literatura de patente 1 se describe cómo suprimir la aparición de grietas en el momento del calentamiento mediante el uso de una película monocapa de una capa de oxinitruro de titanio, una película laminada que contiene una capa de oxinitruro de titanio y una capa de óxido de zirconio, o una película laminada que contiene una capa de oxinitruro de titanio y una capa de óxido de zirconio, como película de alto índice de refracción sobre una lámina de vidrio.

Sin embargo, para su uso adicional en diversas aplicaciones de uso en el futuro, se desea una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tenga un mejor rendimiento del aspecto que antes.

LISTA DE DOCUMENTOS CITADOS

35 **LITERATURA DE PATENTE**

Literatura de patente 1: WO2006/080502

El documento WO 2015/093322 A1 divulga una película laminada con una estructura de 4 capas.

40 **Sumario de la invención**

Problema técnico

45 Un objetivo es proporcionar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene un buen rendimiento del aspecto, incluso cuando el calentamiento se efectúa en un estado en el que la película está unida, y que se puede usar de manera adecuada en diversas aplicaciones de uso.

50 **Solución al problema**

La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una realización de la presente invención contiene una lámina de vidrio de acuerdo con la reivindicación 1.

55 **Efectos ventajosos de la invención**

Se puede proporcionar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene un buen rendimiento del aspecto, incluso cuando el calentamiento se efectúa en un estado en el que la película está unida, y que se puede usar de manera adecuada en diversas aplicaciones de uso.

60 **Breve descripción de las figuras**

[La figura 1] es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una primera realización de la presente invención.

[La figura 2] es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una segunda realización de la presente invención.

[La figura 3] es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película

antirreflectante de acuerdo con una tercera realización de la presente invención.

[La figura 4] es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una cuarta realización de la presente invención.

5 [La figura 5] es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una quinta realización de la presente invención.

[La figura 6] es una vista transversal que ilustra esquemáticamente un laminado de vidrio de acuerdo con una sexta realización de la presente invención.

Descripción de las realizaciones

10

A continuación se explicarán con detalle realizaciones de la presente invención con referencia a las figuras.

(Primera realización)

15 La figura 1 es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una primera realización de la presente invención. Con referencia a la figura 1, se describirá brevemente la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la primera realización de la presente invención.

20 Tal como se ilustra en la figura 1, la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la primera realización de la presente invención está configurada por una lámina de vidrio 10, una primera capa transparente de alto índice de refracción 20, una primera capa transparente de bajo índice de refracción 30, una segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 y una segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50. Las capas principales que se proporcionarán sobre la lámina de vidrio 10 son las cuatro capas anteriores, aunque se puede proporcionar otra capa en un intervalo en el que no se aleje de la esencia de la presente invención. Mediante el laminado alternativo de las capas transparentes de alto índice de refracción y las capas transparentes de bajo índice de refracción descritas anteriormente, se puede obtener un efecto como el de una película antirreflectante.

25 En la presente descripción, el término "transparente" significa un estado en el que el coeficiente de extinción a una longitud de onda de 400 nm es 0,01 o menor. Al usar una película que es transparente, se puede aumentar la transmitancia de luz visible y también se puede mantener adecuadamente el tono de color de una luz transmitida, de modo que este uso es preferente. En el caso en el que el coeficiente de extinción a una longitud de onda de 400 nm llegue a ser mayor que 0,01, la transmitancia de luz visible recibe una influencia que no se puede ignorar y surge también el problema de que la luz transmitida es de color amarillo.

30 Asimismo, en las láminas de vidrio con una película antirreflectante en las realizaciones segunda a cuarta que se describirán a continuación, además de en la presente realización, la turbidez después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos es del 0,4 % o menor y la reflectancia de luz visible (Rv) medida desde el lado de la película antirreflectante es del 1,0 % o menor basada en la norma JIS R 3106. En este caso, la expresión "calentamiento a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos" significa el caso en el que el calentamiento se efectúa a cualquier temperatura que varía entre 600 °C y 700 °C durante 15 minutos. La temperatura puede ser constante durante 15 minutos o se puede variar la temperatura en el intervalo de 600 °C a 700 °C.

35 Como realización más preferente, la reflectancia de luz visible (Rv) es del 0,5 % o menor, la turbidez es del 0,3 % o menor y/o el cambio de color ΔE después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos es 5 o menor, más preferentemente 2 o menor.

La reflectancia de luz visible se puede medir, por ejemplo, sometiendo la superficie de la lámina de vidrio sobre la que no está situada la película antirreflectante a un tratamiento antirreflectante (tratamiento de rugosidad superficial).

50 La lámina de vidrio 10 está compuesta, por ejemplo, por un vidrio sin álcali, un vidrio sódico-cálcico, un vidrio de aluminosilicato o similar y puede estar reforzada. El método de reforzamiento no está limitado y puede ser un reforzamiento físico o un reforzamiento químico. El espesor de la lámina de vidrio 10 se puede conseguir mediante un ajuste apropiado en aproximadamente 0,2 a 5 mm. En el caso de una lámina de vidrio que es un vidrio sódico-cálcico y que está reforzada químicamente, esta contiene, en términos de % en masa basado en los óxidos, de un 60 % a un 75 % de SiO₂, de un 2 % a un 12 % de Al₂O₃, de un 2 % a un 11 % de MgO, de un 0 % a un 10 % de CaO, de un 0 % a un 3 % de SrO, de un 0 % a un 3 % de BaO, de un 10 % a un 18 % de Na₂O, de un 0 % a un 8 % de K₂O y de un 0 % a un 4 % de ZrO₂ (el total de los componentes anteriores es del 100 % o menor y, generalmente, del 95 % o mayor). En el caso de una lámina de vidrio que es un vidrio de aluminosilicato y que está reforzada químicamente, esta contiene, en términos de % en moles basado en los óxidos, de un 61 % a un 70 % de SiO₂, de un 1 % a un 18 % de Al₂O₃, de un 0 % a un 15 % de MgO, de un 0 % a un 5 % de CaO, de un 0 % a un 1 % de SrO, de un 0 % a un 1 % de BaO, de un 8 % a un 18 % de Na₂O, de un 0 % a un 6 % de K₂O, de un 0 % a un 4 % de ZrO₂ y de un 0 % a un 8 % de B₂O₃.

65 La primera capa transparente de alto índice de refracción 20 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO₂ dopado con ZrO₂. La cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 27 % a un 50 % en moles y el índice de refracción de la primera capa transparente de alto índice

de refracción 20 es 2,25 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 está preferentemente en el intervalo de 5 nm a 40 nm. Más preferentemente, la cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 30 % a un 40 % en moles. Controlando la cantidad de dopado de óxido de zirconio entre un 30 % y un 40 % en moles, es posible formar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene, además, un buen aspecto incluso cuando se calienta.

La primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 está compuesta principalmente por un óxido de silicio que es, más específicamente, SiO_2 . La primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 tiene un índice de refracción que es menor que los de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 y la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 que están dispuestas por encima y por debajo de la capa 30. La primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 tiene, por ejemplo, un índice de refracción que varía de 1,4 a 1,8 a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 está preferentemente en el intervalo de 5 nm a 50 nm. En la presente solicitud, la expresión "compuesta principalmente por un material A" significa que la capa en cuestión contiene el material A en una cantidad de al menos un 50 % en moles. Estas capas se pueden formar usando un método de pulverización iónica, un método de CVD (deposición química de vapor), un método de deposición de vapor o similares.

La segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con ZrO_2 . La cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 27 % a un 50 % en moles y el índice de refracción de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 es 2,25 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 está preferentemente en el intervalo de 30 nm a 130 nm. Como en el caso de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20, más preferentemente, la cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 30 % a un 40 % en moles. En el caso de dopado con un óxido de zirconio, es preferente usar la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 con una cantidad de dopado igual a la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 descrita anteriormente, aunque se puede usar una capa que tenga una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20. Al usar la capa que tiene una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20, apenas se generan grietas debidas a la tensión, incluso en el momento del curvado mediante calentamiento de la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la primera realización de la presente invención y, por tanto, la placa de vidrio se puede usar de manera adecuada como vidrio curvado, de modo que este uso es preferente.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 está compuesta por un óxido de silicio o un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio que es, más específicamente, por ejemplo, SiO_2 dopado con ZrO_2 . La capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 muestra buena resistencia a los álcalis. Por lo tanto, en la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la presente realización, la capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 dispuesta como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 presenta una función como película protectora frente a los álcalis. De acuerdo con esto, incluso cuando la lámina de vidrio con una película antirreflectante de la presente realización entra en contacto con agua que contiene un componente alcalino, el deterioro de la película antirreflectante se puede suprimir significativamente.

Como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 se puede usar una película de SiO_2 sin usar un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio. Incluso con esta configuración, es posible realizar una película antirreflectante que tenga un buen rendimiento del aspecto incluso después de una etapa de calentamiento, que es un fin de la presente invención. Sin embargo, dado que una capa compuesta principalmente por un óxido de silicio tiene la propiedad de una escasa resistencia a los álcalis, se usa más preferentemente un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio en el caso de un uso en un entorno en el que se requiere resistencia a los álcalis.

La cantidad de dopado de óxido de zirconio en la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 es de un 5 % a un 50 % en moles, más preferentemente de un 8 % a un 20 % en moles. Con el dopado de óxido de zirconio en este intervalo, se mejora la resistencia a los álcalis. Además, la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene, más preferentemente, una concentración promedio de hidrógeno C_{av} inferior a un 10 % en átomos. Controlando la concentración de hidrógeno de esta manera, se mejora aún más la función de protección de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50.

En este caso, la concentración promedio de hidrógeno C_{av} de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 significa un valor medido mediante un método ERDA de alta resolución (Análisis de detección de retroceso elástico de alta resolución o *High Resolution Elastic Recoil Detection Analysis*: HR-ERDA). A continuación se describirán los detalles del método de evaluación de la concentración promedio de hidrógeno C_{av} mediante el método HR-ERDA.

Para la medición de la concentración de hidrógeno se usó un dispositivo de análisis RBS de alta resolución (HRBS500: fabricado por Kobe Steel, Ltd.) y el análisis se efectuó mediante el método HR-ERDA.

Los parámetros establecidos en la medición son los siguientes:

Energía del ion incidente: 480 keV

Especie iónica: N⁺

Ángulo de dispersión establecido: 30°

Ángulo de incidencia: 70° con respecto a una línea normal sobre una superficie de la muestra

Corriente: aproximadamente 2 nA

Cantidad de irradiación: aproximadamente 1,6 µC.

De manera ocasional, para evitar la carga estática en la medición, en cada muestra antes de la medición se formaron aproximadamente 5 nm de una película de carbono sobre la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50.

Para evitar la influencia de la película de carbono, la concentración de hidrógeno se calculó como una concentración promedio de hidrógeno C_{av} promediando los valores en un intervalo de profundidad de 15 nm a 20 nm en los resultados de la medición (un gráfico que muestra una relación entre la profundidad desde la superficie y la intensidad del hidrógeno).

La capa de SiO₂ dopado con ZrO₂ que tiene una concentración promedio de hidrógeno C_{av} inferior a un 10 % en átomos se puede formar, por ejemplo, reduciendo suficientemente la concentración de hidrógeno en la atmósfera en el momento de la formación de la película mediante un método de pulverización iónica o similar.

Ejemplos de métodos para reducir suficientemente la concentración de hidrógeno en la atmósfera de formación de la película, incluyen un método de calentamiento de la cámara de formación de película antes de la formación de la película para evacuar suficientemente el agua y subproductos tales como los compuestos de hidrocarburos absorbidos sobre la superficie de las paredes de la cámara de formación de película, un método de disposición de una trampa fría que absorbe el agua y los subproductos en la cámara de formación de película, un método de calentamiento de los materiales de base previo para desgasificar suficientemente el agua y los subproductos contenidos en los materiales de base y similares.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene un índice de refracción que es menor que los de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 y la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 que están dispuestas por debajo. La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene, por ejemplo, un índice de refracción que varía de 1,4 a 1,8 a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 está preferentemente en el intervalo de 65 nm a 120 nm.

En la presente realización, como primera capa transparente de alto índice de refracción 20, se usa un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio, específicamente TiO₂ dopado con ZrO₂. Dado que un óxido de titanio se contrae durante el proceso de cristalización cuando se realiza un tratamiento térmico y, por tanto, se generan grietas y turbidez que deterioran el aspecto, es difícil aplicarlo a un sustrato que se va a someter a un tratamiento térmico. Por otro lado, en el caso en el que se dopa con un óxido de zirconio, es posible evitar la generación de grietas y turbidez incluso cuando se realiza un tratamiento térmico después de la formación de la película. En la presente realización, dado que se dopa con óxido de zirconio la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 que está próxima a la lámina de vidrio 10, es posible formar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tenga además un buen rendimiento del aspecto incluso después de calentarla. Además, puesto que la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 está dopada también con un óxido de zirconio, es posible formar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene un buen rendimiento del aspecto de manera más estable.

En la presente realización, la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio y la primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 está compuesta por un óxido de silicio que no está dopado con un óxido de zirconio. Al adoptar esta combinación, el cambio de color ΔE después del calentamiento se puede suprimir fácilmente en comparación con el caso en el que se usa un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio como primera capa transparente de bajo índice de refracción 30, de modo que esta realización es preferente.

La figura 2 es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante. Se describirá la lámina de vidrio con una película antirreflectante con referencia a la figura 2.

Tal como se ilustra en la figura 2, la lámina de vidrio con una película antirreflectante está configurada también por una primera capa transparente de alto índice de refracción 70, una primera capa transparente de bajo índice de refracción 30, una segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 y una segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50, que están situadas sobre una lámina de vidrio 60, o por encima de ella, como en la primera realización anteriormente descrita. En este caso, dado que se pueden usar las mismas películas que en la primera realización anteriormente descrita como primera capa transparente de bajo índice de refracción y como segunda capa transparente de bajo índice de refracción, se usan los mismos números de referencia y símbolos. Como lámina de vidrio 60 se puede usar la misma que en la primera realización anteriormente descrita y, por lo tanto, se omite en este caso la descripción de esta.

La primera capa transparente de alto índice de refracción 70 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de silicio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con SiO_2 . La cantidad de dopado de óxido de silicio es de un 12 % a un 30 % en moles y el índice de refracción es 2,10 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70 está preferentemente en el intervalo de 5 nm a 40 nm.

La primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 está compuesta principalmente por un óxido de silicio que es, más específicamente, SiO_2 . La primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 tiene un índice de refracción que es menor que los de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70 y la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 que están dispuestas por encima y por debajo. La primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 tiene, por ejemplo, un índice de refracción que varía de 1,4 a 1,8 a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 está preferentemente en el intervalo de 5 nm a 50 nm.

La segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 está compuesta, por ejemplo, por un óxido de titanio o un óxido de titanio dopado con un óxido de silicio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con SiO_2 . La segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 puede no estar dopada con un óxido de silicio, aunque es más preferente una capa dopada con un óxido de silicio en vista del rendimiento del aspecto después del calentamiento. En el caso de un dopado con un óxido de silicio, la cantidad de dopado de óxido de silicio es de un 12 % a un 30 % en moles y el índice de refracción de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 es 2,10 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 está preferentemente en el intervalo de 30 nm a 130 nm. En el caso de dopado con un óxido de silicio, es preferente usar la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 con una cantidad de dopado igual a la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70 descrita anteriormente, aunque se puede usar una capa que tenga una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70. Al usar la capa que tiene una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70, apenas se generan grietas debidas a la tensión, incluso en el momento del curvado mediante calentamiento de la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la segunda realización de la presente invención y, por tanto, la placa de vidrio se puede usar de manera adecuada como vidrio curvado, de modo que este uso es preferente.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 está compuesta, por ejemplo, por un óxido de silicio o un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio y, más específicamente, está compuesta por SiO_2 dopado con ZrO_2 . La capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 muestra buena resistencia a los álcalis. Por lo tanto, en la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la presente realización, la capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 dispuesta como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 presenta una función como película protectora frente a los álcalis. De acuerdo con esto, incluso cuando la lámina de vidrio con una película antirreflectante entra en contacto con agua que contiene un componente alcalino, el deterioro de la película antirreflectante se puede suprimir significativamente.

Como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 se puede usar una película de SiO_2 sin usar un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio. Incluso con esta configuración, es posible realizar una película antirreflectante que tenga un buen rendimiento del aspecto incluso después de una etapa de calentamiento, que es un fin de la presente invención. Sin embargo, dado que una capa compuesta principalmente por un óxido de silicio tiene la propiedad de una escasa resistencia a los álcalis, se usa más preferentemente un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio en el caso de un uso en un entorno en el que se requiere resistencia a los álcalis.

La cantidad de dopado de óxido de zirconio en la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 es de un 5 % a un 50 % en moles y, más preferentemente, de un 8 % a un 20 % en moles. Con el dopado de óxido de zirconio en este intervalo, se mejora la resistencia a los álcalis. Además, la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene, más preferentemente, una concentración promedio de hidrógeno C_{av} inferior a un 10 % en átomos. Controlando la concentración de hidrógeno de esta manera, se mejora aún más la función de protección de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene un índice de refracción que es menor que los de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70 y la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 que están dispuestas por debajo. La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene, por ejemplo, un índice de refracción que varía de 1,4 a 1,8 a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 está preferentemente en el intervalo de 65 nm a 120 nm.

Como primera capa transparente de alto índice de refracción 70, se usa un óxido de titanio dopado con un óxido de silicio, específicamente TiO_2 dopado con SiO_2 . Dado que un óxido de titanio se contrae durante el proceso de cristalización cuando se realiza un tratamiento térmico y, por tanto, se generan grietas que deterioran el aspecto, es difícil aplicarlo a un sustrato que se va a someter a un tratamiento térmico. Por otro lado, en el caso en el que se dopa con un óxido de silicio, es posible evitar la generación de grietas incluso cuando se realiza un tratamiento térmico después de la formación de la película. Dado que se dopa con óxido de silicio la primera capa transparente de alto

índice de refracción 70 que está próxima a la lámina de vidrio 10, es posible formar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tenga un buen rendimiento del aspecto incluso después de calentarla. Además, en el caso en el que la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 está dopada también con un óxido de silicio, es posible formar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene un buen rendimiento del aspecto de manera más estable.

La primera capa transparente de alto índice de refracción 70 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de silicio y la primera capa transparente de bajo índice de refracción 30 está compuesta por un óxido de silicio que no está dopado con un óxido de zirconio. Al adoptar esta combinación, el cambio de color ΔE después del calentamiento se puede suprimir fácilmente en comparación con el caso en el que se usa un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio como primera capa transparente de bajo índice de refracción 30, de modo que esta realización es preferente.

(Segunda realización)

La figura 3 es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una segunda realización de la presente invención. Se describirá la lámina de vidrio con una película antirreflectante con referencia a la figura 3, de acuerdo con la segunda realización de la presente invención.

Tal como se ilustra en la figura 3, la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la segunda realización de la presente invención está configurada también por una primera capa transparente de alto índice de refracción 20, una primera capa transparente de bajo índice de refracción 110, una segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 y una segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50, que están situadas sobre una lámina de vidrio 100, o por encima de ella, como en la primera realización anteriormente descrita. En este caso, dado que se pueden usar las mismas películas que en la primera realización anteriormente descrita como primera capa transparente de alto índice de refracción, como segunda capa transparente de alto índice de refracción y como segunda capa transparente de bajo índice de refracción, se usan los mismos números de referencia y símbolos. Como lámina de vidrio 100 se puede usar la misma que en la primera realización anteriormente descrita y, por lo tanto, se omite en este caso la descripción de esta.

La primera capa transparente de alto índice de refracción 20 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con ZrO_2 . La cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 27 % a un 50 % en moles y el índice de refracción de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 es 2,25 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 está preferentemente en el intervalo de 5 nm a 40 nm. Más preferentemente, la cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 30 % a un 40 % en moles. Controlando la cantidad de dopado de óxido de zirconio entre un 30 % y un 40 % en moles, es posible formar una lámina de vidrio con una película antirreflectante que tiene, además, un buen aspecto incluso cuando se calienta.

La primera capa transparente de bajo índice de refracción 110 está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio y, más específicamente, está compuesta por SiO_2 dopado con ZrO_2 . La cantidad de dopado de óxido de zirconio en la primera capa transparente de bajo índice de refracción 110 es de un 5 % a un 50 % en moles y, más preferentemente, de un 8 % a un 20 % en moles. Con el dopado de óxido de zirconio en este intervalo, se mejora la resistencia a los álcalis.

La segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con ZrO_2 . La cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 27 % a un 50 % en moles y el índice de refracción de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 es 2,25 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 está preferentemente en el intervalo de 30 nm a 130 nm. Como en el caso de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20, más preferentemente, la cantidad de dopado de óxido de zirconio es de un 30 % a un 40 % en moles. En el caso de dopado con un óxido de zirconio, es preferente usar la segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 con una cantidad de dopado igual a la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20 descrita anteriormente, aunque se puede usar una capa que tenga una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20. Al usar la capa que tiene una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 20, apenas se generan grietas debidas a la tensión, incluso en el momento del curvado mediante calentamiento de la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la tercera realización de la presente invención y, por tanto, la placa de vidrio se puede usar de manera adecuada como vidrio curvado, de modo que este uso es preferente.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio que es, más específicamente, SiO_2 dopado con ZrO_2 . La capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 muestra buena resistencia a los álcalis. Por lo tanto, en la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la presente realización, la capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 dispuesta como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 presenta una función como película protectora frente a los álcalis. De acuerdo con esto, incluso cuando la lámina de vidrio con una película antirreflectante de la presente realización entra en contacto con agua que contiene

un componente alcalino, el deterioro de la película antirreflectante se puede suprimir significativamente.

La cantidad de dopado de óxido de zirconio en la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 es de un 5 % a un 50 % en moles, más preferentemente de un 8 % a un 20 % en moles. Con el dopado de óxido de zirconio en este intervalo, se mejora la resistencia a los álcalis. Además, la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene, más preferentemente, una concentración promedio de hidrógeno C_{av} inferior a un 10 % en átomos. Controlando la concentración de hidrógeno de esta manera, se mejora aún más la función de protección de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50.

En la presente realización, como primera capa transparente de bajo índice de refracción 110, se usa un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio como en el caso de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50. Al usar el óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio como primera capa transparente de bajo índice de refracción 110, se puede mejorar la resistencia química en comparación con el caso en el que se usa un óxido de silicio que no está dopado con un óxido de zirconio como primera capa transparente de bajo índice de refracción 110, de modo que la presente realización es preferente. Dado que se dopan con zirconio todas las capas, es posible su uso en diversos entornos.

La figura 4 es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante. Se describirá la lámina de vidrio con una película antirreflectante con referencia a la figura 4.

Tal como se ilustra en la figura 4, la lámina de vidrio con una película antirreflectante está configurada también por una primera capa transparente de alto índice de refracción 70, una primera capa transparente de bajo índice de refracción 130, una segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 y una segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50, que están situadas sobre una lámina de vidrio 120, o por encima de ella, como en la segunda realización anteriormente descrita. En este caso, dado que se pueden usar las mismas películas que en la primera realización anteriormente descrita como primera capa transparente de alto índice de refracción, como segunda capa transparente de alto índice de refracción y como segunda capa transparente de bajo índice de refracción, se usan los mismos números de referencia y símbolos. Como lámina de vidrio 120 se puede usar la misma que en la primera realización anteriormente descrita y, por lo tanto, se omite en este caso la descripción de esta.

La primera capa transparente de alto índice de refracción 70 está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de silicio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con SiO_2 . La cantidad de dopado de óxido de silicio es de un 12 % a un 30 % en moles y el índice de refracción es 2,10 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70 está preferentemente en el intervalo de 5 nm a 40 nm.

La primera capa transparente de bajo índice de refracción 130 está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio y, más específicamente, está compuesta por SiO_2 dopado con ZrO_2 . La cantidad de dopado de óxido de zirconio en la primera capa transparente de bajo índice de refracción 130 es de un 5 % a un 50 % en moles y, más preferentemente, de un 8 % a un 20 % en moles. Con el dopado de óxido de zirconio en este intervalo, se mejora la resistencia a los álcalis.

La segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 está compuesta, por ejemplo, por un óxido de titanio o un óxido de titanio dopado con un óxido de silicio que es, más específicamente, por ejemplo, TiO_2 dopado con SiO_2 . La segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 puede no estar dopada con un óxido de silicio, aunque es más preferente una capa dopada con un óxido de silicio en vista del rendimiento del aspecto después del calentamiento. En el caso de un dopado con un óxido de silicio, la cantidad de dopado de óxido de silicio es de un 12 % a un 30 % en moles y el índice de refracción de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 es 2,10 o mayor a una longitud de onda de 630 nm. El espesor de la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 está preferentemente en el intervalo de 30 nm a 130 nm. En el caso de dopado con un óxido de silicio, es preferente usar la segunda capa transparente de alto índice de refracción 80 con una cantidad de dopado igual a la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70 descrita anteriormente, aunque se puede usar una capa que tenga una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70. Al usar la capa que tiene una cantidad de dopado mayor que la de la primera capa transparente de alto índice de refracción 70, apenas se generan grietas debidas a la tensión, incluso en el momento del curvado mediante calentamiento de la lámina de vidrio con una película antirreflectante y, por tanto, la placa de vidrio se puede usar de manera adecuada como vidrio curvado, de modo que este uso es preferente.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio y, más específicamente, está compuesta por SiO_2 dopado con ZrO_2 . La capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 muestra buena resistencia a los álcalis. Por lo tanto, en la lámina de vidrio con una película antirreflectante, la capa de SiO_2 dopado con ZrO_2 dispuesta como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 presenta una función como película protectora frente a los álcalis. De acuerdo con esto, incluso cuando la lámina de vidrio con una película antirreflectante de la presente realización entra en contacto con agua que contiene un componente alcalino, el deterioro de la película antirreflectante se puede suprimir significativamente.

La cantidad de dopado de óxido de zirconio en la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 es de un 5 % a un 50 % en moles y, más preferentemente, de un 8 % a un 20 % en moles. Con el dopado de óxido de zirconio en este intervalo, se mejora la resistencia a los álcalis. Además, la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 tiene, más preferentemente, una concentración promedio de hidrógeno C_{av} inferior a un 10 % en átomos.

Controlando la concentración de hidrógeno de esta manera, se mejora aún más la función de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50 de protección frente al agua que contiene un componente alcalino.

Como primera capa transparente de bajo índice de refracción 130 se usa un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio, que es el mismo que en el caso de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50. Al usar el

óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio como primera capa transparente de bajo índice de refracción 130, se puede mejorar la resistencia química en comparación con el caso en el que se usa un óxido de silicio que no está dopado con un óxido de zirconio como primera capa transparente de bajo índice de refracción 130, de modo que la presente realización es preferente. Dado que se dopan con zirconio todas las capas, es posible su uso en diversos entornos.

(Tercera realización)

La figura 5 es una vista transversal que ilustra esquemáticamente una lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una tercera realización de la presente invención. Se describirá la lámina de vidrio con una película antirreflectante con referencia a la figura 5, de acuerdo con la tercera realización de la presente invención.

Tal como se ilustra en la figura 5, una diferencia entre la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la tercera realización y las láminas de vidrio con una película antirreflectante descritas anteriormente de acuerdo con la primera a la segunda realizaciones es que se proporciona una película antirreflectante sobre ambas superficies de la lámina de vidrio 140. Como lámina de vidrio 140 se puede usar la misma que en la primera realización anteriormente descrita y, por lo tanto, se omite en este caso la descripción de esta. Dado que se pueden usar las mismas películas que en la primera a la segunda realizaciones descritas anteriormente como primera capa transparente de alto índice de refracción 20, como primera capa transparente de bajo índice de refracción 30, como segunda capa transparente de alto índice de refracción 40 y como segunda capa transparente de bajo índice de refracción 50, que se proporcionan sobre ambas superficies de la lámina de vidrio 140, o por encima de ellas, se usan los mismos números de referencia y símbolos. En la figura 5, se utilizan convenientemente los mismos números de referencia y símbolos que en las películas de la primera realización, si bien no se limitan a estos.

En la lámina de vidrio con una película antirreflectante de la presente realización, la turbidez después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos es del 0,4 % o menor y la reflectancia de luz visible (R_v), medida, basada en la norma JIS R 3106, es del 2,0 % o menor en ambos lados. En este caso, la expresión "calentamiento a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos" significa un caso en el que el calentamiento se efectúa a cualquier temperatura que varía entre 600 °C y 700 °C durante 15 minutos. La temperatura puede ser constante durante 15 minutos o se puede variar la temperatura en el intervalo de 600 °C a 700 °C.

Como realización más preferente, la reflectancia de luz visible (R_v) es del 1,0 % o menor, la turbidez es del 0,3 % o menor y/o el cambio de color ΔE después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos es 5 o menor, más preferentemente 2 o menor.

En el caso en el que la película antirreflectante está situada sobre ambas superficies de la lámina de vidrio como en la tercera realización, se puede obtener una baja reflectancia de luz visible desde cualquiera de los dos lados. Por ejemplo, la lámina de vidrio se puede usar adecuadamente en aplicaciones de uso en las que se requiere una baja reflectancia de luz visible desde cualquiera de los dos lados, por ejemplo, el caso del uso como vidrio de ventana de edificios y, dado que el rendimiento del aspecto es bueno incluso cuando se calienta, se puede usar de forma adecuada también en el caso en el que se requiere un procesamiento de reforzamiento y/o curvado.

(Cuarta realización)

La figura 6 es una vista transversal que ilustra esquemáticamente un laminado de vidrio de acuerdo con una cuarta realización de la presente invención. Con referencia a la figura 6, se describirá el laminado de vidrio de acuerdo con la cuarta realización de la presente invención.

Tal como se ilustra en la figura 6, la sexta realización es un laminado de vidrio en el que las láminas de vidrio con una película antirreflectante descritas anteriormente de acuerdo con la primera a la segunda realizaciones están laminadas con una película intermedia 150. En la figura 6, la lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la primera realización está convenientemente laminada, si bien no se limitan a esta. Como película intermedia 150 se puede usar una película utilizada para laminados de vidrio convencionales.

En el caso en el que se usa el laminado de vidrio como en la presente realización, dado que la película antirreflectante no está expuesta al exterior, la película es difícil de deteriorar, de modo que esta realización es preferente.

Ejemplos

A continuación se describirán ejemplos de la presente invención. En la siguiente explicación, el ejemplo 1 es un ejemplo de trabajo y el resto de los ejemplos son ejemplos comparativos.

(Ejemplo 1)

Se formó una película laminada sobre una superficie de una lámina de vidrio mediante el siguiente método para fabricar una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

En primer lugar, se preparó un sustrato de vidrio (vidrio sódico-cálcico) con una longitud de 50 mm, una anchura de 50 mm y un espesor de 3 mm.

A continuación, se formó una película laminada sobre una superficie del sustrato de vidrio mediante un método de pulverización iónica. La película laminada tiene la siguiente configuración de capas desde el lado próximo al sustrato de vidrio:

Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 35,3 % en moles de ZrO_2

Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2

Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 35,3 % en moles de ZrO_2

Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2

La primera capa transparente de alto índice de refracción se formó mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$ (oxígeno: 40 % en volumen) usando un blanco de Ti dopado con un 30 % en átomos de Zr como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

La primera capa transparente de bajo índice de refracción se formó mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$ (oxígeno: 60 % en volumen) usando un blanco de Si como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

La segunda capa transparente de alto índice de refracción se formó mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$ (oxígeno: 40 % en volumen) usando un blanco de Ti dopado con un 30 % en átomos de Zr como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

La segunda capa transparente de bajo índice de refracción se formó mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$ (oxígeno: 60 % en volumen) usando un blanco de Si dopado con un 10 % en átomos de Zr como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

Se efectuó un tratamiento antirreflectante (tratamiento de rugosidad superficial) sobre la superficie del lado de la lámina de vidrio sobre el que no estaba dispuesta la película laminada.

(Ejemplo 2)

Se fabricó una lámina de vidrio con una película antirreflectante mediante el mismo método que en el ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 2, la película laminada tenía la siguiente configuración de capas:

Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 35,3 % en moles de ZrO_2

Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2

Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 35,3 % en moles de ZrO_2

Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2

(Ejemplo 3)

Se fabricó una lámina de vidrio con una película antirreflectante mediante el mismo método que en el ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 3, la película laminada tenía la siguiente configuración de capas:

Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 20,2 % en moles de SiO_2

Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2

Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 20,2 % en moles de SiO_2

Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2

La primera y la segunda capas transparentes de alto índice de refracción se formaron mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de $\text{Ar} + \text{O}_2$ (oxígeno: 12 % en volumen) usando un blanco de TiO_x ($x < 2$) dopado con un 8 % en masa de Si como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

(Ejemplo 4)

Se fabricó una lámina de vidrio con una película antirreflectante mediante el mismo método que en el ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 4, la película laminada tenía la siguiente configuración de capas:

- 5 Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 26,2 % en moles de ZrO_2
Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2
Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 26,2 % en moles de ZrO_2
Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2
- 10 La primera y la segunda capas transparentes de alto índice de refracción se formaron mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de Ar + O₂ (oxígeno: 40 % en volumen) usando un blanco de Ti dopado con un 20 % en átomos de Zr como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

(Ejemplo 5)

- 15 Se fabricó una lámina de vidrio con una película antirreflectante mediante el mismo método que en el ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 5, la película laminada tenía la siguiente configuración de capas:

- 20 Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 10,4 % en moles de SiO_2
Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2
Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 10,4 % en moles de SiO_2
Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: estructura laminada de capa de SiO_2 y capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2
- 25 La primera y la segunda capas transparentes de alto índice de refracción se formaron mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de Ar + O₂ (oxígeno: 12 % en volumen) usando un blanco de TiO_x ($x < 2$) dopado con un 3 % en masa de Si como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

(Ejemplo 6)

- 30 Se fabricó una lámina de vidrio con una película antirreflectante mediante el mismo método que en el ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 6, la película laminada tenía la siguiente configuración de capas:

- 35 Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2
Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2
Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2
Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2
- 40 La primera y la segunda capas transparentes de alto índice de refracción se formaron mediante un método de pulverización iónica en atmósfera de Ar + O₂ (oxígeno: 8 % en volumen) usando un blanco de TiO_x ($x < 2$) como blanco. La presión de la pulverización iónica se estableció en 0,37 Pa.

(Ejemplo 7)

- 45 Se fabricó una lámina de vidrio con una película antirreflectante mediante el mismo método que en el ejemplo 1. Sin embargo, en el ejemplo 7, la película laminada tenía la siguiente configuración de capas:

- 50 Primera capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2
Primera capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2
Segunda capa transparente de alto índice de refracción: capa de TiO_2 dopado con un 35,3 % en moles de ZrO_2
Segunda capa transparente de bajo índice de refracción: capa de SiO_2 dopado con un 10,0 % en moles de ZrO_2

(Ejemplo 8)

- 55 Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 1 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 1, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

(Ejemplo 9)

- 60 Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 2 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 2, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

65

(Ejemplo 10)

Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 3 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 3, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

5 (Ejemplo 11)

Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 4 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 4, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

10 (Ejemplo 12)

Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 5 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 5, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

15 (Ejemplo 13)

Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 6 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 6, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

20 (Ejemplo 14)

Se formó una película laminada que tenía la misma configuración que en el ejemplo 7 sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio mediante el mismo método que en el ejemplo 7, fabricando así una lámina de vidrio con una película antirreflectante.

25 En la fabricación de las láminas de vidrio con una película antirreflectante de los ejemplos 1 a 14, se utilizó el mismo aparato de formación de película y la formación de película se inició después de evacuar totalmente el aparato de formación de película.

La siguiente tabla 1 resume las configuraciones de capas de las láminas de vidrio con una película antirreflectante de los ejemplos 1 a 14.

35

[Tabla 1]

		Primera capa de alto índice de refracción	Primera capa de bajo índice de refracción	Segunda capa de alto índice de refracción	Segunda capa de bajo índice de refracción
Ej. 1	material de la película	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (35,3 % en moles)	SiO ₂	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (35,3 % en moles)	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	11,8 nm	32,9 nm	104,8 nm	83 nm
Ej. 2	material de la película	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (35,3 % en moles)	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (35,3 % en moles)	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	10,7 nm	36,4 nm	104 nm	83 nm
Ej. 3	material de la película	TiO ₂ dopado con SiO ₂ (20,2 % en moles)	SiO ₂	TiO ₂ dopado con SiO ₂ (20,2 % en moles)	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	13,8 nm	36,8 nm	122 nm	79,5 nm
Ej. 4	material de la película	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (26,2 % en moles)	SiO ₂	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (26,2 % en moles)	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	11,8 nm	35 nm	105 nm	84,3 nm
Ej. 5	material de la película	TiO ₂ dopado con SiO ₂ (10,4 % en moles)	SiO ₂	TiO ₂ dopado con SiO ₂ (10,4 % en moles)	SiO ₂ /SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	13,5 nm	35 nm	113,5 nm	35,3 nm/51 nm
Ej. 6	material de la película	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	13,1 nm	35 nm	113,5 nm	85,3 nm

(continuación)

		Primera capa de alto índice de refracción	Primera capa de bajo índice de refracción	Segunda capa de alto índice de refracción	Segunda capa de bajo índice de refracción
Ej. 7	material de la película	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂ dopado con ZrO ₂ (35,3 % en moles)	SiO ₂ dopado con ZrO ₂ (10,0 % en moles)
	espesor	11 nm	33,5 nm	104,3 nm	83,3 nm

(Evaluación)

- 5 Para las láminas de vidrio con una película antirreflectante de los ejemplos 1 a 14 y las posteriores a la cocción a 675 °C durante 15 minutos, se llevaron a cabo las siguientes evaluaciones.

(Reflectancia de luz visible: R_v)

- 10 Se puede decir que cuanto menor es la reflectancia de luz visible, R_v, de la lámina de vidrio con una película antirreflectante, mejor es la característica de baja reflexión.

- 15 En el caso en el que se formó una película laminada solamente sobre una superficie principal como en las láminas de vidrio con una película antirreflectante de los ejemplos 1 a 7, se aplicó una luz desde el lado en el que estaba situada la película antirreflectante en un estado en el que la otra superficie había sido sometida a un tratamiento de rugosidad superficial y la medición se efectuó basándose en la norma JIS R 3106. En el caso de los ejemplos 8 a 14 en los que la película antirreflectante estaba situada sobre ambas superficies principales de la lámina de vidrio, la medición se efectuó sin un tratamiento adicional.

- 20 (Tono de color de la luz transmitida: L*, a*, b*)

- 25 El tono de color de la luz transmitida a través de la lámina de vidrio con una película antirreflectante se puede evaluar midiendo un color transmitido de la lámina de vidrio con una película antirreflectante utilizando un dispositivo espectrométrico común. Más específicamente, la evaluación se puede llevar a cabo calculando el sistema de color CIE 1976 L*: a*: b* sobre la base de espectros ópticos medidos con un dispositivo de medición que tiene un detector de esfera integrador. En el caso en el que se formó una película laminada solamente sobre una superficie principal como en las láminas de vidrio con una película antirreflectante de los ejemplos 1 a 7, se midió una luz transmitida de una luz que entró por el lado sobre el que estaba situada la película antirreflectante.

- 30 (Diferencia de color antes y después de la cocción: ΔE)

- 35 Para calcular la diferencia de color ΔE antes y después de la cocción, en primer lugar se calculan las cantidades de cambio ΔL*, Δa* y Δb* de L*, a* y b* antes y después de la cocción. Posteriormente, se puede calcular ΔE calculando la raíz cuadrada de la suma de los valores al cuadrado de los valores respectivos de ΔL*, Δa* y Δb*.

- (Turbidez de la luz transmitida: H_z)

- 40 En el caso en el que se formó una película laminada solamente sobre una superficie principal como en las láminas de vidrio con una película antirreflectante de los ejemplos 1 a 7, se midió la turbidez de una luz que entró por el lado sobre el que estaba situada la película antirreflectante utilizando un turbidímetro HZ-2 fabricado por Suga Test Instruments Co., Ltd.

- 45 La tabla 2 muestra los resultados de la evaluación de los ejemplos 1 a 7 y la tabla 3 muestra los resultados de la evaluación de los ejemplos 8 a 14.

[Tabla 2]

Tabla 2

	L*		a*	b*	ΔE	R _v (%)	H _z (%)
Ej. 1	antes de calentar	3,33	-1,54	-7,00	0,58	0,34	0,02
	después de calentar	2,88	-1,89	-6,88		0,29	0,09
Ej. 2	antes de calentar	3,34	-1,78	-7,94	1,74	0,34	0,05
	después de calentar	2,76	-0,77	-9,24		0,27	0,10
Ej. 3	antes de calentar	7,32	-3,59	-0,97	4,66	0,80	0,01
	después de calentar	6,13	-7,89	-2,35		0,65	0,02
Ej. 4	antes de calentar	2,69	-2,14	-6,57	5,53	0,27	0,01
	después de calentar	2,21	-1,81	-1,07		0,24	1,5
Ej. 5	antes de calentar	3,06	-2,36	-5,66	5,13	0,31	0,02
	después de calentar	3,38	-4,76	-1,13		0,36	1,01

(continuación)

	L*		a*	b*	ΔE	Rv (%)	Hz (%)
Ej. 6	antes de calentar	3,06	-1,70	-6,52	6,78	0,32	0,01
	después de calentar	3,54	-4,61	-0,41		0,38	0,47
Ej. 7	antes de calentar	3,80	-3,05	-6,97	4,04	0,39	0,02
	después de calentar	4,04	-5,64	-3,87		0,42	0,46

Tabla 3

Tabla 3							
	L*		a*	b*	ΔE	Rv (%)	Hz (%)
Ej. 8	antes de calentar	6,84	-3,17	-11,51	1,31	0,71	0,03
	después de calentar	5,75	-3,85	-11,76		0,58	0,10
Ej. 9	antes de calentar	6,83	-3,60	-12,69	3,29	0,69	0,05
	después de calentar	5,59	-1,69	-15,06		0,55	0,07
Ej. 10	antes de calentar	14,43	-4,81	-1,49	9,02	1,78	0,01
	después de calentar	11,79	-13,18	-3,56		1,32	0,01
Ej. 11	antes de calentar	6,03	-4,23	-11,53	10,38	0,60	0,01
	después de calentar	3,61	-4,48	-1,43		0,38	1,56
Ej. 12	antes de calentar	7,37	-4,68	-9,93	9,16	0,76	0,02
	después de calentar	7,17	-9,56	-2,19		0,77	1,18
Ej. 13	antes de calentar	5,98	-3,96	-10,80	11,52	0,61	0,05
	después de calentar	7,29	-9,16	-0,61		0,79	0,46
Ej. 14	antes de calentar	7,88	-6,10	-10,89	6,77	0,82	0,06
	después de calentar	8,30	-11,30	-6,57		0,87	0,43

- 5 Como se desprende de la tabla 2, es posible suprimir la reflectancia de luz visible Rv y la turbidez después del tratamiento de calentamiento (cocción) mediante la selección adecuada de los materiales de la primera capa transparente de alto índice de refracción y de la primera capa transparente de bajo índice de refracción como en las realizaciones descritas anteriormente. Además, se encontró igualmente que ΔE también se puede mantener bajo.
- 10 Tal como se muestra en la tabla 3, se encontró que, también en el caso en el que se proporcionó la película antirreflectante sobre ambas superficies principales, se observaba la misma tendencia que en la tabla 2.

Si bien la presente invención se ha descrito con detalle y con referencia a realizaciones específicas de esta, para un experto en la técnica será evidente que se pueden efectuar en ella diversos cambios y modificaciones sin alejarse del alcance de esta. La presente solicitud se basa en la solicitud de patente japonesa N.º 2015-236620 presentada el 3 de diciembre de 2015.

- 15

LISTA DE SÍMBOLOS DE REFERENCIA

10, 60, 100, 120, 140	Lámina de vidrio
20, 70	Primera capa transparente de alto índice de refracción
30, 110	Primera capa transparente de bajo índice de refracción
40, 80	Segunda capa transparente de alto índice de refracción
50, 130	Segunda capa transparente de bajo índice de refracción
150	Película intermedia

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de vidrio con una película antirreflectante, que comprende:

- 5 una lámina de vidrio,
una primera capa transparente de alto índice de refracción, situada sobre la lámina de vidrio,
una primera capa transparente de bajo índice de refracción, situada sobre la primera capa transparente de alto índice de refracción,
10 una segunda capa transparente de alto índice de refracción, situada sobre la primera capa transparente de bajo índice de refracción, y
una segunda capa transparente de bajo índice de refracción, situada sobre la segunda capa transparente de alto índice de refracción,
15 que tiene una turbidez después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos que es del 0,4 % o menor, y
que tiene una reflectancia de luz visible medida por un lado de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción, basada en la norma JIS R 3106, que es del 1,0 % o menor;
20 en la que la primera capa transparente de alto índice de refracción está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio en una concentración de un 27 % a un 50 % en moles y el índice de refracción de la primera capa transparente de alto índice de refracción es 2,25 o mayor a una longitud de onda de 630 nm;
la segunda capa transparente de alto índice de refracción está compuesta por un óxido de titanio dopado con un óxido de zirconio en una concentración de un 27 % a un 50 % en moles y el índice de refracción de la segunda capa transparente de alto índice de refracción es 2,25 o mayor a una longitud de onda de 630 nm;
25 la primera capa transparente de bajo índice de refracción está compuesta principalmente por un óxido de silicio y la primera capa transparente de bajo índice de refracción tiene un índice de refracción que es menor que los de la primera capa transparente de alto índice de refracción y que los de la segunda capa transparente de alto índice de refracción; y
la segunda capa transparente de bajo índice de refracción está compuesta por un óxido de silicio o por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio.
30

2. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la primera y la segunda capas transparentes de bajo índice de refracción están compuestas principalmente por un óxido de silicio.

- 35 3. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que la primera capa transparente de alto índice de refracción está compuesta por el óxido de titanio dopado con el óxido de zirconio en una concentración de un 30 % a un 40 % en moles.

- 40 4. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la segunda capa transparente de alto índice de refracción comprende el mismo elemento dopado que en la primera capa transparente de alto índice de refracción y una cantidad del elemento es mayor que en la primera capa transparente de alto índice de refracción.

- 45 5. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que tiene un cambio de color ΔE entre antes y después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos que es 5 o menor.

- 50 6. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la reivindicación 5, que tiene un cambio de color ΔE entre antes y después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos que es 2 o menor.

7. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la segunda capa transparente de bajo índice de refracción está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio en una cantidad de un 5 % a un 50 % en moles.
55

8. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con la reivindicación 7, en la que la segunda capa transparente de bajo índice de refracción está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio y tiene una concentración promedio de hidrógeno C_{av} , medida mediante el siguiente método, que es inferior a un 10 % en átomos:
60 el método de medición de la concentración promedio de hidrógeno C_{av} de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción comprende medir una concentración de hidrógeno en un intervalo de profundidad de 15 nm a 20 nm mediante un método ERDA de alta resolución en un estado, en el que se forman 5 nm de una película de carbono sobre la segunda capa transparente de bajo índice de refracción, y promediar los valores obtenidos para obtener la concentración promedio de hidrógeno C_{av} .
65

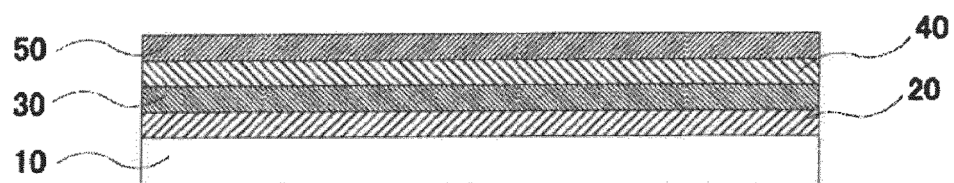
9. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en la que la primera capa transparente de bajo índice de refracción no está dopada con un óxido de zirconio.

5 10. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con las reivindicaciones 7 u 8, en la que la primera capa transparente de bajo índice de refracción está compuesta por un óxido de silicio dopado con un óxido de zirconio en una cantidad de un 5 % a un 50 % en moles.

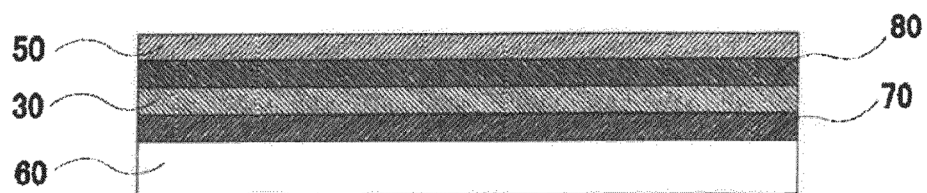
10 11. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende la primera capa transparente de alto índice de refracción, la primera capa transparente de bajo índice de refracción, la segunda capa transparente de alto índice de refracción y la segunda capa transparente de bajo índice de refracción proporcionadas sobre ambas superficies de la lámina de vidrio, que tiene una turbidez después de calentar a una temperatura de 600 °C a 700 °C durante 15 minutos que es del 0,4 % o menor, y
15 que tiene una reflectancia de luz visible medida por un lado de la segunda capa transparente de bajo índice de refracción, basada en la norma JIS R 3106, que es del 2,0 % o menor.

20 12. La lámina de vidrio con una película antirreflectante de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que la primera capa transparente de bajo índice de refracción está compuesta por un óxido de silicio que no está dopado con un óxido de zirconio.

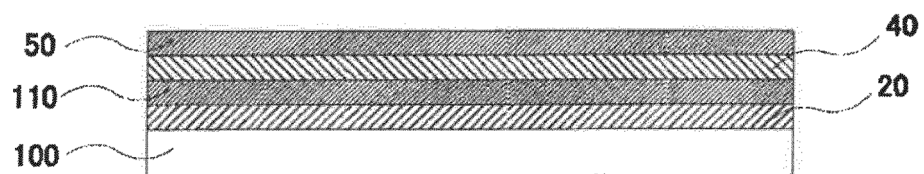
[FIG. 1]



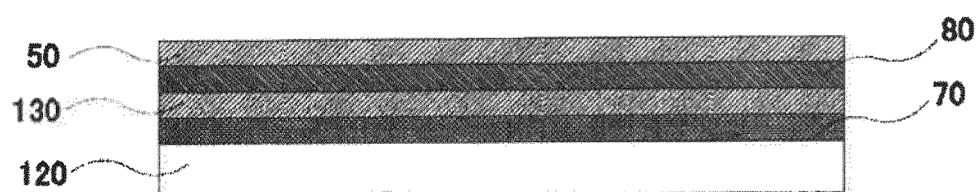
[FIG. 2]



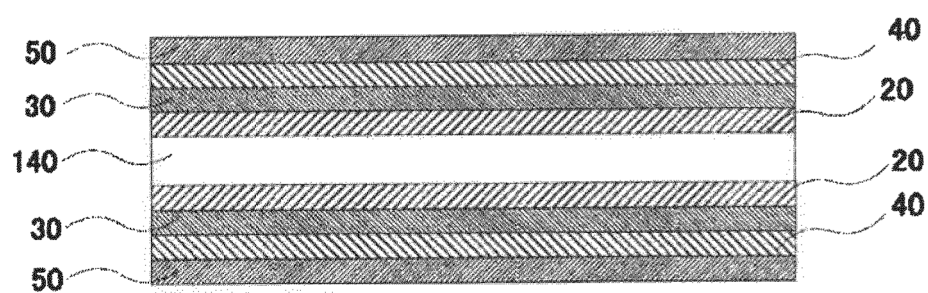
[FIG. 3]



[FIG. 4]



[FIG. 5]



[FIG. 6]

