

(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
2014 年 1 月 16 日(16.01.2014)



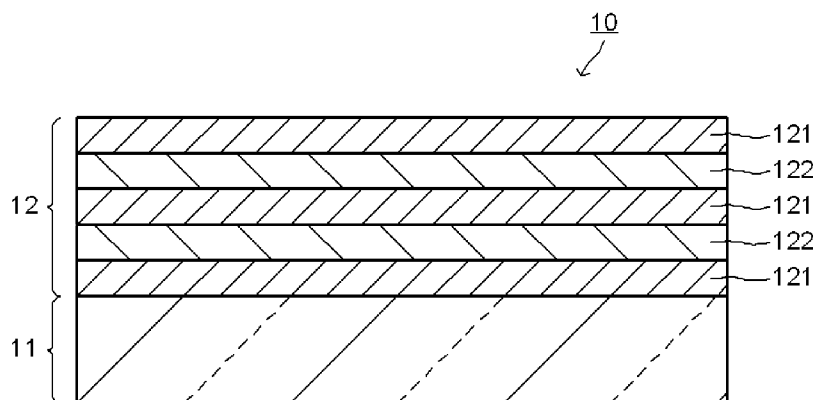
(10) 国際公開番号

WO 2014/010401 A1

- (51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) C03C 27/12 (2006.01)
B60J 1/00 (2006.01) G02B 5/28 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067285
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 24 日(24.06.2013)
- (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 2012-153498 2012 年 7 月 9 日(09.07.2012) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 見矢木 崇平 (MIYAGI, Takahira); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 泉名 謙治, 外 (SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町 1 7 番地 S I A 神田スクエア 4 階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: LAMINATE PRECURSOR, LAMINATE, AND LAMINATED AUTO GLASS

(54) 発明の名称: 積層体用前駆体、積層体、および自動車用合せガラス



(57) Abstract: Provided is a laminate precursor provided with an optical film precursor, which has a titanium oxide layer and with which processing with heating can be performed. The laminate precursor comprises a transparent base and an optical film precursor, which is laminated on the base, has at least one titanium oxide layer, and forms an optical film as a result of processing with heating being performed. For the titanium oxide layer, the proportion by mass of rutile titanium oxide to the sum of anatase titanium oxide plus rutile titanium oxide is 20% or more.

(57) 要約: 酸化チタン層を有する光学膜前駆体を具備するものであって、加熱を伴う加工を行うことができる積層体用前駆体を提供する。積層体用前駆体は、透明基体と、前記透明基体上に積層され、少なくとも 1 層の酸化チタン層を有し、かつ加熱を伴う加工が行われることによって光学膜となる光学膜前駆体とを有する。前記酸化チタン層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が 20% 以上である。

WO 2014/010401 A1

明 細 書

発明の名称：

積層体用前駆体、積層体、および自動車用合せガラス

技術分野

[0001] 本発明は、積層体用前駆体、積層体、および自動車用合せガラスに係り、特に、酸化チタン層を有する光学膜前駆体を具備するものであって、加熱を伴う加工を行うことのできる積層体用前駆体、および加熱を伴う加工を行って得られる積層体ならびに自動車用合せガラスに関する。

背景技術

[0002] 車両用、特に自動車用フロントガラスには、例えば、車内の温度上昇を防止するための赤外線反射膜や、ダッシュボードの写り込みを低減するための反射防止膜といった光学膜が設けられている。自動車用フロントガラス等の湾曲ガラスは、例えば、平板ガラスにスパッタリングを用いて光学膜を形成した後、この光学膜を有する平板ガラスを切断して600℃以上の高温環境下で曲げ加工を行うことにより、または平板ガラスを切断して600℃以上の高温環境下で曲げ加工を行った後、この曲げ加工が行われたものにスパッタリングを用いて光学膜を形成することにより製造されている。

[0003] これらのなかでも、生産コスト等の観点から、前者のように、平板ガラスにスパッタリングを用いて光学膜を形成した後、光学膜を有する平板ガラスを切断して600℃以上の高温環境下で曲げ加工する方法が好ましい。このような方法を採用する場合、光学膜には、耐熱性と曲げ加工に耐える加工性が求められる。光学膜の耐熱性や加工性が十分でない場合、例えば光学膜に割れが発生して白い筋状となって見える。

[0004] 高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とが交互に積層された誘電体多層膜は、設計の自由度が大きいことから光学膜として好適に用いられている。高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層との屈折率差が大きいほど、設計上の層数および全体の厚みを低減でき、設計の自由度が大きくなる。

[0005] 高屈折率誘電材料としては、例えば、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化チタン、窒化ケイ素等が挙げられ、これらのなかでも高屈折率を有する材料として酸化チタンが挙げられる。低屈折率誘電材料としては、フッ化マグネシウム、酸化ケイ素等が挙げられ、これらのなかでも耐熱性の良好な材料として酸化ケイ素が挙げられる。

[0006] しかし、高屈折率誘電材料として酸化チタンを採用した場合、曲げ加工時の加熱によって結晶構造がアモルファス構造からアナターゼ構造へと相転移し、この相転移によって体積収縮が発生する。これにより、曲げ加工時のガラスの変形に酸化チタン層を含めた光学膜が追従できず、酸化チタン層を含めた光学膜に割れが発生しやすい。

[0007] 曲げ加工時の酸化チタン層を含めた光学膜の割れを抑制する方法、すなわち酸化チタン層におけるアナターゼ構造への相転移を抑制する方法として、酸化チタン層に窒素を含有させる方法、酸化チタン層に隣接して酸化ジルコニウム層を設ける方法、酸化チタン層に窒素を含有させるとともに酸化チタン層に隣接して酸化ジルコニウム層を設ける方法が知られている（例えば、特許文献 1 参照）。また、酸化チタン層にケイ素等の添加剤を含有させる方法が知られている（例えば、特許文献 2 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：国際公開第 2006/080502 号パンフレット

特許文献 2：米国特許出願公開第 2003/0043464 号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] しかし、酸化チタン層に窒素を含有させる方法、および酸化チタン層にケイ素等の添加剤を含有させる方法等については、酸化チタン層の屈折率が低下しやすいことから、目標とする光学特性を得るために酸化チタン層の厚みを増加させる必要があるとともに、光学特性が低下しやすく、設計の自由度

が低下しやすい。

- [0010] 本発明は、上記課題を解決するためになされたものであり、酸化チタン層を具備するものであって、加熱を伴う加工を行うことができる積層体用前駆体の提供を目的とする。また、本発明は、このような積層体用前駆体に加熱を伴う加工を行って得られる積層体の提供を目的とする。さらに、本発明は、このような積層体を使用した自動車用合せガラスの提供を目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明の積層体用前駆体は、透明基体と、前記透明基体上に積層され、少なくとも1層の酸化チタン層を有し、かつ加熱を伴う加工が行われることによって光学膜となる光学膜前駆体とを有する。そして、前記酸化チタン層の少なくとも1層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が20%以上であることを特徴とする。
- [0012] 本発明の積層体は、透明基体と、前記透明基体上に積層された光学膜とを有し、前記光学膜は少なくとも1層の酸化チタン層を有し、加熱を伴う加工が行われた積層体である。そして、前記酸化チタン層の少なくとも1層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上であることを特徴とする。
- [0013] 本発明の自動車用合せガラスは、本発明の積層体を使用した自動車用合せガラスであって、ISO 13837の規格に規定される全日射透過率（ T_{ts} ）が50%以下であることを特徴とする。

発明の効果

- [0014] 本発明の積層体用前駆体は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が20%以上である。これにより、加熱を伴う加工を行ったときに、屈折率の高い酸化チタン層が得られるとともに、酸化チタン層を含めた光学膜の損傷を抑制できる。
- [0015] 本発明の積層体は、加熱を伴う加工が行われたものであって、酸化チタン層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するル

チル型酸化チタンの質量での割合が10%以上である。これにより、酸化チタン層の屈折率が高くなるとともに、酸化チタン層を含めた光学膜の損傷も抑制される。従って、酸化チタン層の厚みを低減するとともに所望の光学特性を得ることができ、光学膜の設計の自由度が大きくなる。

[0016] 本発明の自動車用合せガラスは、本発明の積層体を使用する。これにより、ISO 13837の規格に規定される全日射透過率(T_{t s})を50%以下にできる。

図面の簡単な説明

[0017] [図1]積層体用前駆体の一実施形態を示す断面図。

[図2]積層体の一実施形態を示す断面図。

[図3]積層体を有する合わせガラスの一実施形態を示す断面図。

[図4]積層体を有する合わせガラスの他の実施形態を示す断面図。

[図5]実施例の試験方法の説明図。

発明を実施するための形態

[0018] 以下、本発明の積層体用前駆体および積層体の実施形態について説明する。

実施形態の積層体用前駆体は、透明基体と、この透明基体上に積層された光学膜前駆体とを有し、光学膜前駆体は少なくとも1層の酸化チタン層を有する。実施形態の積層体用前駆体は、加熱を伴う加工が行われることによって積層体となるものである。実施形態の積層体用前駆体は、少なくとも1層の酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（ルチル型酸化チタン／（アナターゼ型酸化チタン＋ルチル型酸化チタン））が20%以上である。

[0019] アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合を20%以上とすることで、加熱を伴う加工、例えば加熱を伴う曲げ加工を行ったときに、酸化チタン層の屈折率を高くできるとともに、透明基体の変形に伴って発生する酸化チタン層を含めた光学膜前駆体の損傷を抑制できる。なお、以下では、アナターゼ型酸化チタンと

ルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合を単にルチル型の割合とも記す。

[0020] 従来、車両用、特に自動車用フロントガラスの曲げ加工は600℃以上に加熱して行われるが、このときに酸化チタンの結晶構造がアモルファス構造からアナターゼ構造へと相転移して体積収縮が発生するために、ガラスの変形に酸化チタン層を含めた光学膜前駆体が追従できずに、割れが発生しやすい。

[0021] 酸化チタン層にルチル型酸化チタンを存在させることで、特にルチル型酸化チタンの割合を20%以上とすることで、アモルファス構造からアナターゼ構造への相転移による体積収縮を有効に低減し、酸化チタン層を含めた光学膜前駆体の割れを抑制できる。

[0022] ここで、ルチル型の割合が20%未満の場合、ルチル型の割合が少なすぎるために、アモルファス構造からアナターゼ構造への相転移による体積収縮を有効に低減できず、酸化チタン層を含めた光学膜前駆体の割れを抑制できない。すなわち、加熱を伴う加工中、通常、ルチル型の割合は低下する。加熱を伴う加工前におけるルチル型の割合が20%未満であると、加熱を伴う加工中、ルチル型の割合が過度に低下するおそれがある。

[0023] なお、酸化チタン層の全体におけるルチル型酸化チタンの質量での割合は、必ずしも制限されない。すなわち、酸化チタン層としては、各層がルチル型酸化チタンを少なくとも含むものであって、かつアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が20%以上であればよい。このようなものであれば、酸化チタン層の全体におけるルチル型酸化チタンの質量での割合に関係なく、上記効果を得ることができる。ここで、酸化チタン層に含まれるルチル型酸化チタンおよびアナターゼ型酸化チタン以外のものとしては、基本的にはアモルファス構造の酸化チタンである。

[0024] ルチル型の割合は、アモルファス構造からアナターゼ構造への相転移による体積収縮を効果的に低減し、酸化チタン層を含めた光学膜前駆体の割れを

抑制する観点から、23%以上が好ましく、25%以上がより好ましい。ルチル型の割合は、基本的には大きい方が好ましく、その上限値は必ずしも制限されないが、生産性等の観点から、95%が好ましく、90%がより好ましい。なお、酸化チタン層におけるルチル型の割合は、酸化チタン層の成膜時の圧力や透明基体11の温度の調整により行うことができる。

[0025] 酸化チタン層におけるルチル型の割合は、X線回折装置による結晶構造の観察により決定される。具体的には、X線回折装置により得られた回折スペクトルにおいて、アナターゼ型酸化チタンの(101)面の回折ピークの積分強度 I_A 、ルチル型酸化チタンの(110)面の回折ピークの積分強度 I_R をそれぞれ計算し、得られた積分強度から以下の式によって算出される。

$$R = \{1 - I / (1 + 1.265 I_R / I_A)\} \times 100$$

すなわち、Rは、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（ルチル型酸化チタン／（アナターゼ型酸化チタン＋ルチル型酸化チタン））である。

[0026] 実施形態の積層体は、透明基体と、この透明基体上に積層された光学膜とを有し、光学膜は少なくとも1層の酸化チタン層を有する。実施形態の積層体は、加熱を伴う加工、例えば加熱を伴う曲げ加工が行われたものである。実施形態の積層体は、少なくとも1層の酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（ルチル型酸化チタン／（アナターゼ型酸化チタン＋ルチル型酸化チタン））が10%以上である。

[0027] 実施形態の積層体は、上記した実施形態の積層体用前駆体に対して加熱を伴う加工を行って好適に製造されるものである。加熱を伴う加工後においても、ルチル型の割合が10%以上となっているものであれば、酸化チタン層の屈折率が高くなるとともに、透明基体の変形に伴う酸化チタン層の割れも抑制されている。

[0028] ここで、加熱を伴う加工後のルチル型の割合が10%未満の場合、ルチル

型の割合が少なすぎるために、加熱を伴う加工中、アモルファス構造からアナターゼ構造への相転移による体積収縮が有効に低減されないおそれがあり、酸化チタン層を含めた光学膜に割れが発生しやすい。

[0029] なお、加熱を伴う加工後の酸化チタン層の全体におけるルチル型酸化チタンの質量での割合は、必ずしも制限されない。すなわち、加熱を伴う加工後の酸化チタン層としては、各層がルチル型酸化チタンを少なくとも含むものであって、かつアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上であればよい。このようなものであれば、酸化チタン層の全体におけるルチル型酸化チタンの質量での割合に関係なく、上記効果を得ることができる。ここで、酸化チタン層に含まれるルチル型酸化チタンおよびアナターゼ型酸化チタン以外のものとしては、基本的にはアモルファス構造の酸化チタンである。

[0030] 加熱を伴う加工後のルチル型の割合は、酸化チタン層を含めた光学膜の割れを抑制する観点から、13%以上が好ましく、15%以上がより好ましい。加熱を伴う加工後のルチル型の割合は、基本的には大きい方が好ましく、その上限値は必ずしも制限されないが、生産性等の観点から、90%が好ましく、80%がより好ましい。なお、加熱を伴う加工後の酸化チタン層におけるルチル型の割合は、加熱を伴う加工前、すなわち積層体用前駆体におけるルチル型の割合の調整により行うことができる。

[0031] 図1は、積層体用前駆体の一実施形態を示す断面図である。

積層体用前駆体10は、加熱を伴う加工が行われることによって積層体となるものであって、透明基体11と、この透明基体11に積層された光学膜前駆体12とを有する。光学膜前駆体12は、例えば、誘電体多層膜であって、高屈折率誘電体層121と低屈折率誘電体層122とが交互に積層された交互積層構造を有する。このうち、高屈折率誘電体層121の少なくとも1層が、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が20%以上である酸化チタン層とされている。

- [0032] 透明基体 1 1 としては、特に制限されず、例えば、車両用、特に自動車用の窓ガラスや通常使用されているフロートガラス板、またはロールアウト法によって製造されたソーダ石灰ガラス等の無機質の透明性があるガラス板を使用できる。ガラス板には、クリアガラス、高透過ガラス等の無色のもの、熱線吸収ガラス等の緑、その他所望の色に着色されたものともに使用できるが、可視光透過率を考慮すると、クリアガラス、高透過ガラス等の無色ガラスが好ましい。また、風冷強化ガラス、化学強化ガラス等の各種強化ガラスも使用できる。さらには、ホウケイ酸塩ガラス、低膨張ガラス、ゼロ膨張ガラス、低膨張結晶化ガラス、ゼロ膨張結晶化ガラス等の各種ガラスを用いることができる。
- [0033] 透明基体 1 1 としては、光学膜前駆体 1 2 の成膜の容易さから平板状のガラス板が好ましい。すなわち、透明基体 1 1 としては、加熱を伴う加工、例えば加熱を伴う曲げ加工が行われておらず、光学膜前駆体 1 2 の成膜後に高温環境下で曲げ加工が行われるものが好ましい。透明基体 1 1 の幾何学的厚さは、必ずしも制限されないが、例えば 1 ~ 2 0 mm が好ましい。
- [0034] 光学膜前駆体 1 2 としては、例えば、車内温度の上昇を防止するための赤外線反射膜、ダッシュボードの写り込みを低減するための反射防止膜が挙げられる。
- [0035] 光学膜前駆体 1 2 としての赤外線反射膜は、必ずしも制限されないが、高屈折率誘電体層 1 2 1 と低屈折率誘電体層 1 2 2 とを合計した層数が 5 以上である誘電体多層膜が好ましい。例えば、赤外線反射膜としては、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とを交互に積層した合計 $(2n + 1)$ 層 ($n \geq 2$) の誘電体多層膜であり、透明基体上に高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層／高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層／高屈折率誘電体層の順に積層した 5 層の誘電体多層膜、透明基体上に高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層／高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層／高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層／高屈折率誘電体層の順に積層した 7 層の誘電体多層膜などが挙げられる。高屈折率誘電体層 1 2 1 と低屈折率誘電体層 1 2 2 との合計した層数

を5以上とすることで、可視光透過率や近赤外線領域における反射率を高くできる。高屈折率誘電体層121と低屈折率誘電体層122との合計した層数は、光学特性等と生産性とを両立させる観点から、13以下が好ましい。

[0036] 赤外線反射膜に複数の高屈折率誘電体層121が存在する場合、少なくとも1層の高屈折率誘電体層121がルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層であればよいが、全ての高屈折率誘電体層121がルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層であることがより好ましい。

[0037] 高屈折率誘電体層121としてルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層以外の誘電体層を併用する場合、屈折率（波長550nmでの屈折率、以下同様）が1.90以上の高屈折率誘電材料からなるものが好ましい。このような誘電体層としては、各種の金属酸化物層が挙げられる。

[0038] 金属酸化物層としては、亜鉛、スズ、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、およびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を主成分とするものが挙げられる。なお、上記した誘電体多層膜において、少なくとも1層の高屈折率誘電体層121はルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層である。

[0039] 低屈折率誘電体層122は、屈折率が1.5以下、好ましくは1.2～1.5の低屈折率誘電材料からなるものが好ましい。このような誘電体層としては、例えば、酸化シリコン、フッ化マグネシウム等の低屈折率の誘電体材料の中から選ばれる少なくとも1種からなるものが好ましい。

[0040] 高屈折率誘電体層121の幾何学的厚さ（以下、単に厚さと記す）は、必ずしも制限されないが、90～120nmが好ましく、90～115nmがより好ましい。低屈折率誘電体層122の厚さは、必ずしも制限されないが、150～190nmが好ましく、155～185nmがより好ましい。このような厚さとすることで、可視光透過率や赤外線反射率を高くできる。

[0041] なお、高屈折率誘電体層121が複数存在する場合において、その最上層となるものの厚さについては、5～30nmが好ましく、6～25nmがより好ましい。また、低屈折率誘電体層122が複数存在する場合において、

その最上層となるものの厚さについては、8～50 nmが好ましく、10～45 nmがより好ましい。このようなものとする事で、表面の色調を、刺激色を帯びない中間的な色調にできる。

[0042] 光学膜前駆体12としての反射防止膜は、必ずしも制限されないが、高屈折率誘電体層121と低屈折率誘電体層122とを合計した層数が2以上である誘電体多層膜が好ましい。例えば、反射防止膜としては、高屈折率誘電体層と低屈折率誘電体層とを交互に積層した合計(2n)層($n \geq 1$)の誘電体多層膜であり、透明基体上に高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層の順に積層した2層の誘電体多層膜、透明基体上に高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層／高屈折率誘電体層／低屈折率誘電体層の順に積層した4層の誘電体多層膜などが挙げられる。高屈折率誘電体層121と低屈折率誘電体層122との合計した層数は、光学特性等と生産性とを両立させる観点から、10以下が好ましい。

[0043] 反射防止膜に複数の高屈折率誘電体層121が存在する場合、少なくとも1層の高屈折率誘電体層121がルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層であればよいが、より好ましくは全ての高屈折率誘電体層121がルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層である。反射防止膜におけるルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層以外の高屈折率誘電体層121、低屈折率誘電体層122は、赤外線反射膜の場合と同様の構成材料から構成できる。

[0044] 反射防止膜における高屈折率誘電体層121の厚さは、必ずしも制限されないが、80～120 nmが好ましく、90～110 nmがより好ましい。反射防止膜における低屈折率誘電体層122の厚さは、必ずしも制限されないが、80～120 nmが好ましく、90～110 nmがより好ましい。なお、高屈折率誘電体層121が複数存在する場合において、その最下層となるものの厚さについては、5～30 nmが好ましく、6～25 nmがより好ましい。また、低屈折率誘電体層122が複数存在する場合において、その最上層となるものの厚さについては、10～50 nmが好ましく、15～4

5 nmがより好ましい。

[0045] 光学膜前駆体 12 としての赤外線反射膜としては、必ずしも誘電体多層膜からなる赤外線反射膜に限られず、例えば、高屈折率誘電体層と金属層とを交互に積層する多層膜であってもよい。例えば、赤外線反射膜としては、高屈折率誘電体層と金属層とを交互に積層した合計 $(2n + 1)$ 層 ($n \geq 1$) の多層膜であり、透明基体上に高屈折率誘電体層／金属層／高屈折率誘電体層の順に積層した 3 層の多層膜、透明基体上に高屈折率誘電体層／金属層／高屈折率誘電体層／金属層／高屈折率誘電体層の順に積層した 5 層の多層膜などが挙げられる。高屈折率誘電体層と金属層との合計した層数は、3 以上が好ましい。また、高屈折率誘電体層と金属層との合計した層数は、19 以下が好ましく、9 以下がより好ましい。

[0046] 高屈折率誘電体層と金属層とを有する多層膜であって、高屈折率誘電体層が複数層ある場合については、少なくとも 1 層の高屈折率誘電体層がアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が 20% 以上である酸化チタン層である。複数の高屈折率誘電体層が存在する場合、少なくとも 1 層の高屈折率誘電体層がルチル型の割合が 20% 以上である酸化チタン層であればよく、全ての高屈折率誘電体層がルチル型の割合が 20% 以上である酸化チタン層であってもよい。

[0047] 高屈折率誘電体層として、ルチル型の割合が 20% 以上である酸化チタン層以外の酸化物層を併用する場合、屈折率が 1.90 以上の高屈折率材料からなる酸化物層が好ましい。このような酸化物層としては、各種の金属酸化物層が挙げられる。

[0048] 例えば、高屈折率材料からなる金属酸化物層としては、スズ、亜鉛、ニオブ、タンタル、ジルコニウム、インジウム、およびハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の酸化物を主成分とするものが挙げられる。また、金属酸化物層としては、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が 20% 未満である酸化チタン層であってもよい。なお、少なくとも 1 層の酸化物層はルチ

ル型の割合が20%以上である酸化チタン層である。

[0049] 金属層は、銀を主成分とするものであり、銀のみからなるもの、または銀を主成分とする合金からなるものとすることができる。金属層における銀以外の構成成分は、例えばパラジウム、金、銅等であり、これら銀以外の構成成分の含有量は合計で0.3～10原子%が好ましい。

[0050] 高屈折率誘電体層や金属層の厚さは、全体の層数や各層の構成材料によっても異なるが、例えば各高屈折率誘電体層は5～100nmが好ましく、各金属層は5～20nmが好ましく、全ての高屈折率誘電体層と金属層とを合わせた全体の層厚は50～400nmが好ましく、150～300nmが好ましい。

[0051] 積層体用前駆体10は、従来公知の製造方法を用いて製造できるが、例えば透明基体11上にスパッタリング法もしくはプラズマCVD法により光学膜前駆体12を成膜して製造することが好ましい。スパッタリング法としては、例えば、DC（直流）マグネトロンスパッタリング方式、AC（交流）マグネトロンスパッタリング方式、高周波マグネトロンスパッタリング方式が挙げられる。中でも、プロセスが安定しており、大面積への成膜が容易であるという利点があることから、DCマグネトロンスパッタリング方式、ACマグネトロンスパッタリング方式が好ましい。

[0052] このうちルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層は、例えば、ターゲットとして TiO_x （ $1 < x < 2$ ）を用いて、スパッタガスとしてアルゴンと酸素とを含有するガスを用いて、スパッタリングを行って成膜できる。この際、透明基体11の温度と、成膜装置内の圧力とを調整することで、ルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層を成膜できる。

[0053] 例えば、成膜時の透明基体11の温度を150℃以上250℃未満とする場合、成膜装置内の圧力を1.0mTorr以上2.0mTorr未満とすることで、ルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層を成膜できる。

[0054] また、成膜時の透明基体11の温度を250℃以上350℃未満とする場合、成膜装置内の圧力を1.0mTorr以上3.0mTorr未満とする

ことで、ルチル型の割合が20%以上である酸化チタン層を成膜できる。

[0055] 積層体用前駆体10は、加熱を伴う加工、例えば加熱を伴う曲げ加工を行って積層体とされる。加熱を伴う曲げ加工は、透明基体がガラス板の場合、例えば600℃以上の高温環境下で行うことができる。積層体は、車両用、特に自動車用フロントガラスの構成部材として好適に用いられるが、必ずしもこのような用途に制限されない。例えば、自動車用サイドガラスまたはリアガラスであってもよいし、鉄道車両用、さらには、航空機用、建築用であってもよい。

[0056] 図2は、積層体の一実施形態を示す断面図である。

積層体20は、上記したような積層体用前駆体10に対して加熱を伴う加工、例えば加熱を伴う曲げ加工を行うことによって好適に製造されるものである。以下では、積層体用前駆体10における部材と同一部分の部材については、同一の符号を付して説明する。

[0057] 積層体20は、例えば加熱を伴う曲げ加工が行われることによって、湾曲形状を有するものとされている。積層体20は、図1に示すような積層体用前駆体10と同様、透明基体11と、該透明基体11に積層された光学膜12とを有する。光学膜12は、例えば、誘電体多層膜であって、高屈折率誘電体層121と低屈折率誘電体層122との交互積層構造を有する。このうち、少なくとも1層の高屈折率誘電体層121が、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上である酸化チタン層とされている。

[0058] 積層体20における酸化チタン層は、例えば波長500nmにおける屈折率が2.6以上であることが好ましい。

[0059] 図3は、積層体20の使用例を示したものであり、車両用、特に自動車用フロントガラスとしての赤外線反射膜を有する合わせガラスへの使用例を示したものである。合わせガラス30は、ガラス板を透明基体11とする積層体20の光学膜12側にポリビニルブチラル（PVB）等の中間膜13を介して他の透明基体（ガラス板）14が貼り合わされている。積層体20は

、光学膜 12 として赤外線反射膜を有しており、例えば、光学膜 12 側が凹状となるような湾曲形状とされ、光学膜 12 側が車内側となるように設けられる。他の透明基体 14 としては、積層体 20 の透明基体 11 と同様のものを使用できる。また、合わせガラス 30 は、ISO 13837 の規格により定められる全日射透過率 (T t s) が 50 % 以下であることが好ましく、45 % 以下がより好ましい。全日射透過率 (T t s) は、その他の特性とのバランスから、通常、40 % 以上が好ましい。

[0060] 合わせガラス 30 は、例えば、以下のようにして製造できる。まず、湾曲していない平板状の積層体用前駆体 10 の光学膜前駆体 12 上に離型剤を塗布し、この上に他の湾曲していない平板状の透明基体 14 を重ね合わせた後、全体を曲げ加工用の成型型上に載置する。成型型は、例えば積層体用前駆体 10 の周縁部を下側から支持する形状を有する。この状態では、積層体用前駆体 10 および他の透明基体 14 は、いずれも湾曲していない平板状となっている。

[0061] 次に、積層体用前駆体 10 および他の透明基体 14 の周縁部を成型型によって下側から支持した状態で 600 °C 以上に加熱して軟化させ、積層体用前駆体 10 および他の透明基体 14 を自重曲げにより曲げ加工する。なお、自重曲げによる曲げ加工の代わりに、プレス曲げによる曲げ加工を行ってもよい。この結果、積層体用前駆体 10 および他の透明基体 14 は、製品形状と同様な湾曲形状となる。また、光学膜前駆体 12 が加熱されて光学膜 12 となり、結果として積層体用前駆体 10 が積層体 20 となる。その後、積層体 20 および他の透明基体 14 を冷却して分離した後、洗浄して離型剤を除去する。

[0062] 離型剤の除去後、積層体 20 の光学膜 12 上に、可撓性の PVB 等の中間膜 13 を重ね合わせ、さらに他の透明基体 14 を重ね合わせて、熱圧着を行う。このようにして、合わせガラス 30 を製造することができる。なお、積層体用前駆体 10、他の透明基体 14 は、必ずしも両者を重ね合わせて曲げ加工を行う必要はなく、それぞれ単板で自重曲げやプレス曲げにより曲げ加

工を行ってもよい。

[0063] 図4は、積層体20の他の使用例を示したものであり、車両用、特に自動車用フロントガラスとしての反射防止膜を有する合わせガラスを示したものである。合わせガラス40は、ガラス板を透明基体11とする積層体20の透明基体11側にPVB等の中間膜13を介して他の透明基体（ガラス板）14が貼り合わされている。積層体20は、光学膜12として反射防止膜を有しており、例えば、光学膜12側が凹状となるような湾曲形状とされ、光学膜12側が車内側となるように設けられる。このような合わせガラス40についても、基本的に上記した合わせガラス30の製造方法と同様にして曲げ加工を行って製造できる。

平板状の透明基体14面に離型剤を塗布し、この離型剤上に積層体前駆体10を光学膜12が上面となるように重ね合わせた後、全体を曲げ加工用の成形型上に載置する。成形型は、例えば透明基体14の周縁部を下側から支持する形状を有する。この状態では、積層体前駆体10および他の透明基体14は、いずれも湾曲していない平板状となっている。次いで、積層体用前駆体10および他の透明基体14の周縁部を成形型によって下側から支持した状態で600℃以上に加熱して軟化させ、積層体用前駆体10および他の透明基体14を自重曲げにより曲げ加工する。なお、自重曲げによる曲げ加工の代わりに、プレス曲げによる曲げ加工を行ってもよい。この結果、積層体用前駆体10および他の透明基体14は、製品形状と同様な湾曲形状となる。この際、同時に実施形態の製造方法における熱処理工程が行われて、前駆体層の酸化チタンが相転移されて、ルチル型酸化チタンから主としてなる酸化チタン層が得られ、結果として積層体10が得られる。その後、積層体10および他の透明基体14を冷却して分離した後、洗浄して離型剤を除去する。離型剤の除去後、透明基体14上に、可撓性のPVB等の中間膜13を重ね合わせ、さらに積層体10の透明基体11を重ね合わせて、熱圧着を行う。このようにして、合わせガラス40を製造することができる。なお、積層体用前駆体10、他の透明基体14は、必ずしも両者を重ね合わせて曲

げ加工を行う必要はなく、それぞれ単板で自重曲げやプレス曲げにより曲げ加工を行ってもよい。

- [0064] 以上、積層体用前駆体 10 および積層体 20 の実施形態について説明したが、積層体用前駆体 10 および積層体 20 は、必ずしも自動車用フロントガラスに限られず、自動車用サイドガラスまたはリアガラスであってもよいし、鉄道車両用、さらには、航空機用、建築用であってもよく、少なくとも加熱を伴う加工が行われるものであればよい。

実施例

- [0065] 次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。

なお、以下の説明は本発明を限定するものではなく、本発明の趣旨に沿った形での改変が可能である。

- [0066] (実施例 1)

成膜装置の真空槽内に TiO_x ($1 < x < 2$ 、AGC セラミックス社製：TXO) ターゲットをスパッタターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を $1.3 \times 10^{-3} Pa$ 以下となるまで排気した。ついで、スパッタガスとして、アルゴンガス $388 sccm$ と酸素ガス $12 sccm$ との混合ガスを導入した。この際、真空槽内の圧力が $2.2 Torr$ の圧力となるように可変バルブの開度を調整した。この状態で、透明基体であるガラス板 ($100 mm \times 200 mm \times 2 mm$) をハロゲンヒータを用いて $300^\circ C$ となるまで加熱した。続いて、DC パルス電源を用いて、 TiO_x ターゲットに電圧を印加してスパッタリングを行い、 TiO_x ターゲットの下を通るようにガラス板を搬送し、幾何学的厚さが $100 nm$ である酸化チタン (TiO_2) 層を成膜し、積層体用前駆体を製造した。

- [0067] (実施例 2～6、比較例 1～7)

表 1 に示すように、成膜装置の真空槽内の圧力を調整するとともに、透明基体であるガラス板の成膜時の温度を調整した以外は実施例 1 と同様にして酸化チタン (TiO_2) 層を成膜し、実施例 2～6、および比較例 1～7 の積層体用前駆体を製造した。

[0068] このようにして得られた実施例および比較例の積層体用前駆体について、以下に示すようにして結晶構造の評価を行い、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（R）を求めた。結果を表1に示す。

[0069] 結晶構造の評価は、X線回折装置（RINT-2000、リガク社製）を用いて行った。X線源は、管電流200mA、管電圧20kV、CuK α 線を使用した。入射角度 ω を1.0度に固定して、20～40度の範囲で測定した。得られた回折スペクトルについて、解析ソフト（JADE6.0）を用いて、バックグラウンドの除去、回折ピークサーチを実施し、アナターゼ型酸化チタンの（101）面の回折ピークの積分強度 I_A 、ルチル型酸化チタンの（110）面の回折ピークの積分強度 I_R をそれぞれ計算した。得られた積分強度から以下の式によって質量割合を算出した。

$$R = \{1 - 1 / (1 + 1.265 I_R / I_A)\} \times 100$$

表1において、上記積層体用前駆体の I_A および I_R 、ならびに上記積層体用前駆体のRは、焼成前の欄において示している。

[0070] 次に、実施例および比較例の積層体用前駆体を100mm×100mmの大きさに切断し、小型のベルト炉で熱処理を行って積層体とした。熱処理条件は、設定温度700℃、熱処理時間15分間とした。

[0071] このようにして得られた実施例および比較例の積層体について、上記方法により結晶構造の評価を行って、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（R）を求めた。この積層体用前駆体の焼成前（熱処理前）と焼成後（熱処理後）の結果を表1の「質量割合」の欄に示す。ここにおいて、焼成前の質量割合は、積層体用前駆体の前記質量割合を示し、焼成後の質量割合は積層体の前記質量割合を示す。

[0072] また、光学顕微鏡を用いて、酸化チタン層における割れの有無を観察した。なお、観察により、何らかの割れが確認されたものを割れが有るものとした。また、ヘイズメータ（スガ試験機社製、商品名：HZ-2）を用いて、

D 6 5 光源でのヘイズ値を測定した。また、分光エリプソメーター（ジェー・エー・ウーラムジャパン株式会社、M-2000）を用いて、酸化チタン層の屈折率を算出した。結果を表 1 にまとめて示す。

[0073]

[表1]

	基板 温度 [℃]	成膜 圧力 [Torr]	回折ピーク積分強度						質量割合		屈折率 (500nm)	割れ	へいず
			焼成前			焼成後			焼成前	焼成後			
			アタターゼ型 (101)面	ルチル型 (110)面	アタターゼ型 (101)面	ルチル型 (110)面							
実施例1	300	2.2	100	37	100	18.9	31.9	19.3	2.63	無	無	0.1	
実施例2	300	2.6	100	31.7	100	20.5	28.6	20.6	2.61	無	無	0.2	
実施例3	240	1.2	100	95	100	33.2	54.6	29.6	2.67	無	無	0.2	
実施例4	240	1.5	100	92.5	100	30	51.1	27.5	2.64	無	無	0.2	
実施例5	240	1.8	100	98.3	100	25.6	55.4	24.5	2.64	無	無	0.2	
実施例6	300	1.4	19.3	100	82.1	100	86.7	60.6	2.69	無	無	0.1	
比較例1	300	3.0	100	0	100	7	0	81	2.58	有	有	1.1	
比較例2	300	4.0	100	0	100	0	0	0.0	2.55	有	有	1.4	
比較例3	300	5.0	0	0	100	0	77.7777	0.0	2.54	有	有	2.1	
比較例4	300	7.0	0	0	100	0	77.7777	0.0	2.51	有	有	1.7	
比較例5	240	2.2	0	0	100	4.1	77.7777	4.9	2.57	有	有	1.4	
比較例6	240	2.6	0	0	100	3.3	77.7777	4.0	2.56	有	有	1.5	
比較例7	240	3.0	0	0	100	0	77.7777	0.0	2.58	有	有	2.3	

[0074] 表1から明らかなように、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタン

とルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（質量割合）が20%以上である実施例の積層体用前駆体については、いずれも熱処理によって、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上である積層体を得られることが確認されるとともに、割れやヘイズの発生が有効に抑制されることが確認された。

[0075] 一方、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合（質量割合）が20%未満、あるいはアモルファス型酸化チタンである比較例の積層体用前駆体については、いずれも熱処理によって、酸化チタン層におけるアナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%未満の積層体しか得られないことが確認されるとともに、割れやヘイズが発生することが確認された。

[0076] （実施例11～16、比較例11～17）

透明基体であるガラス板（100mm×200mm×2mm t）上に、誘電体多層膜からなる赤外線反射膜としての光学膜前駆体として、ガラス板側から順に、酸化チタン（ TiO_2 ）層（110nm）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）層（170nm）、酸化チタン（ TiO_2 ）層（110nm）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）層（30nm）、および酸化チタン（ TiO_2 ）層（10nm）を成膜し、実施例11～16、および比較例11～17の積層体用前駆体を製造した。

[0077] ここで、実施例11～16の酸化チタン層は、それぞれ実施例1～6の酸化チタン層と同条件として成膜した。また、比較例11～17の酸化チタン層は、それぞれ比較例1～7の酸化チタン層と同条件として成膜した。なお、実施例および比較例の全ての酸化ケイ素層は、成膜装置の真空槽内にシターゲットをスパッタターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を $1.3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以下となるまで排気し、ついで、スパッタガスとして、アルゴンガス280sccmと酸素ガス120sccmとの混合ガスを導入し、

この際、真空槽内の圧力が3.0 Torrの圧力となるように可変バルブの開度を調整し続いて、DCパルス電源を用いて、Siターゲットに電圧を印加してスパッタリングを行い、Siターゲットの下を通るようにガラス板を搬送することにより成膜した。

[0078] (実施例21～26、比較例21～27)

厚さ2mmのUVグリーンガラス板(100mm×200mm×2mm)上に、誘電体多層膜からなる反射防止膜としての光学膜前駆体として、ガラス板側から順に、酸化チタン(TiO₂)層(10nm)、酸化ケイ素(SiO₂)層(30nm)、酸化チタン(TiO₂)層(95nm)、および酸化ケイ素(SiO₂)層(95nm)を成膜し、実施例21～26、および比較例21～27の積層体用前駆体を製造した。

[0079] ここで、実施例21～26の酸化チタン層は、それぞれ実施例1～6の酸化チタン層と同条件として成膜した。また、比較例21～27の酸化チタン層は、それぞれ比較例1～7の酸化チタン層と同条件として成膜した。なお、実施例および比較例の全ての酸化ケイ素層は、膜装置の真空槽内にSiターゲットをスパッタターゲットとしてカソード上に設置し、真空槽を1.3×10⁻³Pa以下となるまで排気し、ついで、スパッタガスとして、アルゴンガス280sccmと酸素ガス120sccmとの混合ガスを導入し、この際、真空槽内の圧力が3.0 Torrの圧力となるように可変バルブの開度を調整し、続いて、DCパルス電源を用いて、Siターゲットに電圧を印加してスパッタリングを行い、Siターゲットの下を通るようにガラス板を搬送することにより成膜した。

[0080] このようにして得られた実施例11～16、21～26、比較例11～17、21～27の積層体用前駆体について、図5に示すように積層体用前駆体10と他の透明基体14(ガラス板、100mm×200mm×2mm)とを離型剤15(巴工業社製、商品名:セラトム)を介して重ね合わせて、両端部を固定治具16により上下を挟むようにして固定した。

[0081] その後、650℃に加熱した状態で、他の透明基体14の中央部に圧子1

7（半径30mm、質量300g）を載せて3分間の曲げ加工を行った。このようにして積層体用前駆体に対して加熱および曲げ加工を行って積層体とした後、他の透明基体と分離し、離型剤を除去する洗浄を行ってから、実施例1と同様にして、積層体の光学膜の割れの観察およびヘイズ値の測定を行った。なお、割れの観察およびヘイズ値の測定は、いずれも圧子17が直接接触した部分の外周部、すなわち直接接触していない部分であって、かつ積層体用前駆体のガラス板が曲げ加工された部分において行った。

[0082] この結果、実施例11～16、21～26の積層体用前駆体については、いずれも割れやヘイズの発生が抑制されていることが確認された。一方、比較例11～17、21～27の積層体用前駆体については、いずれも割れやヘイズの発生が確認された。

[0083] 実施例11～16、比較例11～17の積層体用前駆体を100mm×100mmの大きさに切断し、小型のベルト炉で熱処理を行って積層体とした。熱処理条件は、設定温度700℃、熱処理時間15分間とした。積層体と、赤外線遮蔽粒子としてITO微粒子とフタロシアニン色素を分散含有するPVB（ポリビニルブチラル）からなる中間膜と、厚さ2mmのUVグリーンガラス板とを、ガラス板/光学膜/中間膜/UVグリーンガラスの順に重ね合わせて真空バッグに入れ、内部の圧力が約100kPa以下となるように脱気しつつ120℃で30分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を135℃、圧力を1.3MPaとして60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした。

[0084] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長300～2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、ISO 13837の規格に従い全日射透過率T_{ts}（%）を求めた。

[0085] 実施例21～26、比較例21～27の積層体用前駆体を100mm×100mmの大きさに切断し、小型のベルト炉で熱処理を行って積層体とした。熱処理条件は、設定温度700℃、熱処理時間15分間とした。積層体と

、赤外線遮蔽粒子としてITO微粒子とフタロシアニン色素を分散含有するPVB（ポリビニルブチラル）からなる中間膜と、厚さ2mmのUVグリーンガラス板とを、UVグリーンガラス/中間膜/UVグリーンガラス/光学膜の順に重ね合わせて真空バッグに入れ、内部の圧力が約100kPa以下となるように脱気しつつ120℃で30分間加熱して予備圧着体とし、さらにこの予備圧着体をオートクレーブに入れ、温度を135℃、圧力を1.3MPaとして60分間の加熱加圧を行って合わせガラスとした。

[0086] この合わせガラスについて、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、商品名：U4100）により波長300～2500nmの範囲の透過率および反射率を測定し、ISO 13837の規格に従い全日射透過率T_{t s}（%）を求めた。

[0087] 実施例11～16および21～26、比較例11～17および21～27における割れおよびヘイズの発生状況および合せガラスT_{t s}（%）のそれぞれの結果をまとめて表2に示す。

[0088]

[表2]

	TiO ₂ 層	割れ	ヘイズ'	合せガラスのTts[%]
実施例11	実施例1	無	0.5	48.1
実施例12	実施例2	無	0.5	47.6
実施例13	実施例3	無	0.6	47.5
実施例14	実施例4	無	0.5	47.5
実施例15	実施例5	無	0.5	47.4
実施例16	実施例6	無	0.4	47.2
比較例11	比較例1	有	1.9	49.2
比較例12	比較例2	有	2.4	49.5
比較例13	比較例3	有	2.9	50.2
比較例14	比較例4	有	3.7	51.1
比較例15	比較例5	有	2.4	48.9
比較例16	比較例6	有	2.5	49.2
比較例17	比較例7	有	2.7	49.9
実施例21	実施例1	無	0.3	49.5
実施例22	実施例2	無	0.4	49.6
実施例23	実施例3	無	0.4	49.4
実施例24	実施例4	無	0.4	49.7
実施例25	実施例5	無	0.4	49.5
実施例26	実施例6	無	0.4	49.6
比較例21	比較例1	有	1.1	49.8
比較例22	比較例2	有	1	49.7
比較例23	比較例3	有	1.2	49.9
比較例24	比較例4	有	1.4	50
比較例25	比較例5	有	1.1	49.6
比較例26	比較例6	有	0.9	49.7
比較例27	比較例7	有	1.3	49.8

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の積層体用前駆体は、加熱を伴う加工を行ったときに、屈折率の高い酸化チタン層が得られるとともに、酸化チタン層を含めた光学膜の損傷を抑制できる。また、本発明の積層体は、積層体用前駆体を加熱を伴う加工が行われたものであって、酸化チタン層の屈折率が高くなるとともに、酸化チタン層を含めた光学膜の損傷も抑制される。従って、酸化チタン層の厚みを低減するとともに所望の光学特性を得ることができ、光学膜の設計の自由度が大きくなる。かかる酸化チタン層を有する積層体は、反射防止膜、赤外線反射膜等の光学コーティング用として有用である。

なお、2012年7月9日に出願された日本特許出願2012-153498号の明細書、特許請求の範囲、図面および要約書の全内容をここに引用

し、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

[0090] 10…積層体用前駆体、11…透明基体、12…光学膜前駆体または光学膜、13…中間膜、14…透明基体、15…離型剤、16…固定治具、17…圧子、30、40…合わせガラス、121…高屈折率誘電体層、122…低屈折率誘電体層

請求の範囲

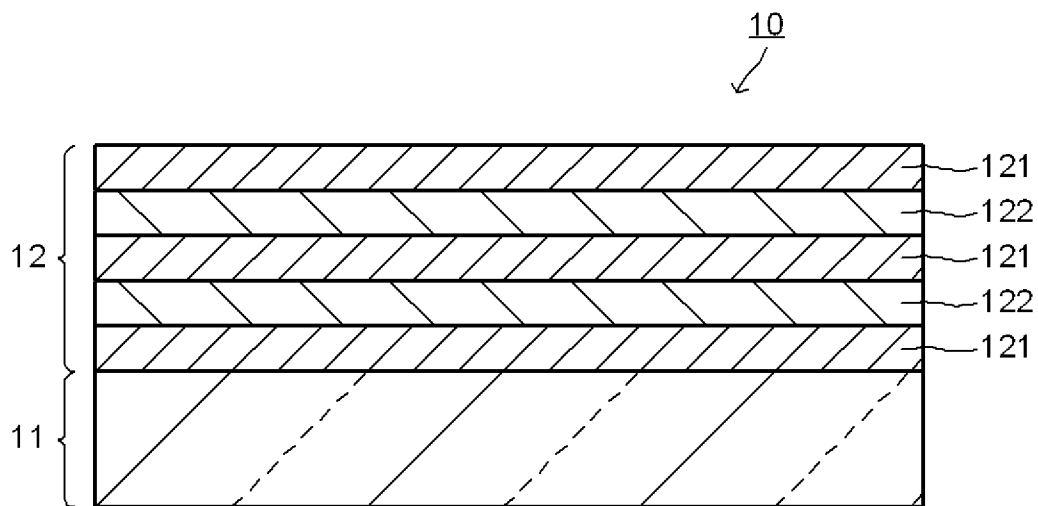
- [請求項1] 透明基体と、前記透明基体上に積層され、少なくとも1層の酸化チタン層を有し、かつ加熱を伴う加工が行われることによって光学膜となる光学膜前駆体とを有する積層体用前駆体であって、
- 前記酸化チタン層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が20%以上であることを特徴とする積層体用前駆体。
- [請求項2] 透明基体と、前記透明基体上に積層された光学膜とを有し、前記光学膜は少なくとも1層の酸化チタン層を有し、加熱を伴う加工が行われた積層体であって、
- 前記酸化チタン層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上であることを特徴とする積層体。
- [請求項3] 前記酸化チタン層は、波長500nmにおける屈折率が2.6以上である請求項2に記載の積層体。
- [請求項4] 前記光学膜は、高屈折率誘電層と低屈折率誘電層との交互積層構造を有する誘電体多層膜であり、前記高屈折率誘電層の少なくとも1層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上の酸化チタン層からなる請求項2または3に記載の積層体。
- [請求項5] 前記光学膜は、高屈折率誘電層と金属層との交互積層構造を有する多層膜であり、前記高屈折率誘電層の少なくとも1層は、アナターゼ型酸化チタンとルチル型酸化チタンとの合計量に対するルチル型酸化チタンの質量での割合が10%以上の酸化チタン層からなる請求項2または3に記載の積層体。
- [請求項6] 前記光学膜は、赤外線反射膜である請求項2乃至5のいずれか1項に記載の積層体。
- [請求項7] 前記光学膜は、反射防止膜である請求項2乃至4のいずれか1項に

記載の積層体。

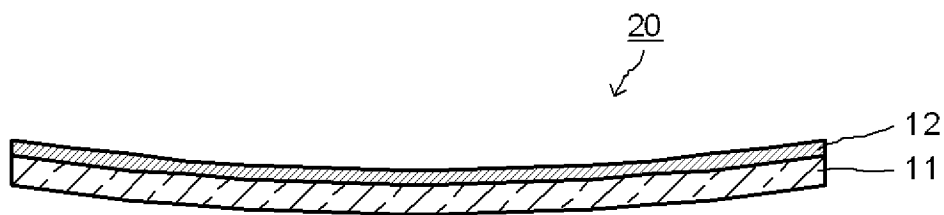
[請求項8] 前記積層体は、自動車用ガラスに用いられる請求項2乃至7のいずれか1項に記載の積層体。

[請求項9] ISO 13837の規格に規定される全日射透過率（ T_{ts} ）が50%以下である、請求項2乃至8のいずれか1項に記載の積層体を使用した自動車用合せガラス。

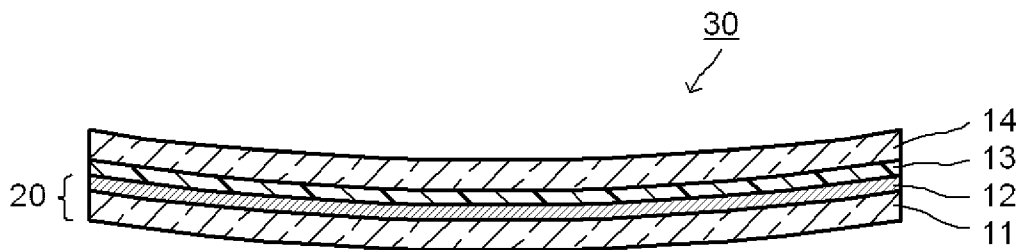
[図1]



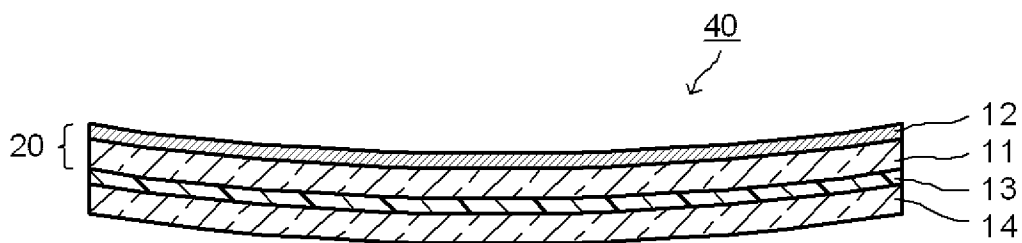
[図2]



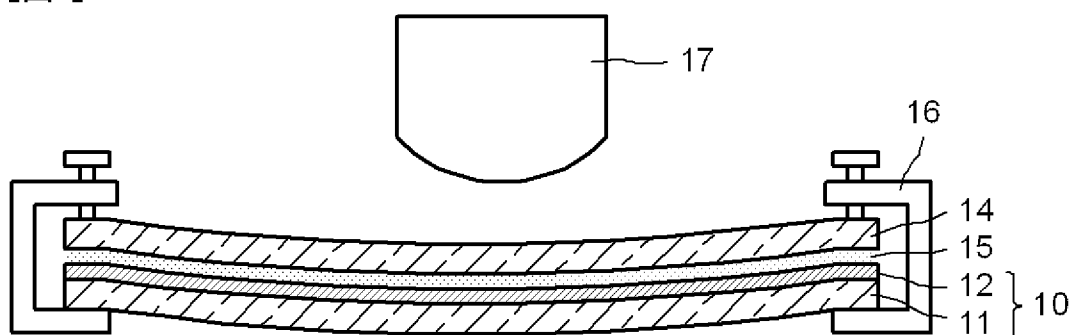
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067285

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B32B9/00(2006.01)i, B60J1/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

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)

B32B9/00, B60J1/00, C03C27/12, G02B5/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	JP 58-137809 A (Fujitsu Ltd.), 16 August 1983 (16.08.1983), claims; fig. 2 (Family: none)	1-4 6-9 5
Y A	JP 2008-37667 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), claims; paragraphs [0115], [0116], [0127] to [0129] (Family: none)	6-9 1-5
A	JP 2-191330 A (Taiyo Yuden Co., Ltd.), 27 July 1990 (27.07.1990), claims (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2013 (09.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067285

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-103003 A (Oji Paper Co., Ltd.), 11 April 2000 (11.04.2000), claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B32B9/00(2006.01)i, B60J1/00(2006.01)i, C03C27/12(2006.01)i, G02B5/28(2006.01)i

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（I P C））

Int.Cl. B32B9/00, B60J1/00, C03C27/12, G02B5/28

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y A	JP 58-137809 A（富士通株式会社）1983.08.16, 特許請求の範囲, 第2図（ファミリーなし）	1-4 6-9 5
Y A	JP 2008-37667 A（旭硝子株式会社）2008.02.21, 特許請求の範囲, 【0115】, 【0116】, 【0127】 - 【0129】（ファミリーなし）	6-9 1-5
A	JP 2-191330 A（太陽誘電株式会社）1990.07.27, 特許請求の範囲 （ファミリーなし）	1-9

☒ 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

0 9 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

横田 晃一

4 S

4 5 1 8

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 7 4

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 請求項の番号
A	JP 2000-103003 A (王子製紙株式会社) 2000. 04. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9