

(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
2017年6月8日(08.06.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/094725 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 17/34 (2006.01) G02B 1/115 (2015.01)
 - (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/085428
 - (22) 国際出願日: 2016年11月29日(29.11.2016)
 - (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 2015-236620 2015年12月3日(03.12.2015) 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: 河原 弘朋 (KAWAHARA Hiroto); 〒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). 鈴木 賢一 (SUZUKI Kenichi); 〒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). 青峰 信孝 (AOMINE Nobutaka); 〒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: 特許業務法人栄光特許事務所 (EIKOH PATENT FIRM, P.C.); 〒1050003 東京都港区西新
 - (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))

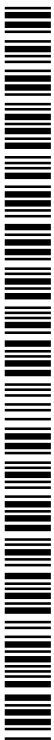
(54) Title: GLASS PLATE WITH ANTIREFLECTION FILM

(54) 発明の名称: 反射防止膜付きガラス板



(57) Abstract: The invention relates to a glass plate with an antireflection film characterized by: being equipped with a glass plate, a first transparent, high-refractive-index layer provided on the glass plate, a first transparent, low-refractive-index layer provided on the first transparent, high-refractive-index layer, a second transparent, high-refractive-index layer provided on the first transparent, low-refractive-index layer, and a second transparent, low-refractive-index layer provided on the second transparent, high-refractive-index layer; having a haze of 0.4% or less after heating for 15 minutes at 600-700°C, and having visible light reflectance of 1.0% or less measured from the side of the second transparent, low-refractive-index layer on the basis of JIS R3106 .

(57) 要約: ガラス板と、前記ガラス板上に設けられた第1の透明高屈折率層と、前記第1の透明高屈折率層上に設けられた第1の透明低屈折率層と、前記第1の透明低屈折率層上に設けられた第2の透明高屈折率層と、前記第2の透明高屈折率層上に設けられた第2の透明低屈折率層とを備え、600°C~700°Cで15分加熱した後のヘイズが0.4%以下かつ、JIS R 3106に基づいて、前記第2の透明低屈折率層の側から測定される可視光反射率が1.0%以下であることを特徴とする反射防止膜付きガラス板に関する。



WO 2017/094725 A1

明 細 書

発明の名称：反射防止膜付きガラス板

技術分野

[0001] 本発明は、反射防止膜付きガラス板に関する。

背景技術

[0002] 反射防止膜付きガラス板は、高い透過性を有するため、様々な分野への応用が期待出来る。この反射防止膜付きガラス板は、ガラス板の少なくとも一方の表面に積層膜を配置することにより構成される。この積層膜を構成する各層を適正に選定することにより、光の反射低減効果が得られ、これにより高い透過性を有する反射防止膜付きガラス板を得ることができる。

[0003] このような反射防止膜が付いたガラス板において、例えば、反射防止膜の成膜後にガラス板の強化工程や後の加工工程にて加熱を経る場合、反射防止膜の色味が変化してしまったり、透過率が低下してしまったり、ヘイズが増加してしまったりする等の問題が生じ、好ましい外観性能を有する反射防止膜付きガラス板を得ることが困難であるという問題がある。

[0004] 例えば、特許文献1には、ガラス板の上に、高屈折率膜として酸化チタン層の単層膜、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜、または酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜を用いることで、加熱をした際のクラックの発生を抑制することが記載されている。

[0005] しかし、今後更に様々な用途に使用されるには、従来以上に外観性能が良好な反射防止膜付きガラス板が求められている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：国際公開第2006/080502号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 膜が付いた状態で加熱をしても外観性能が良く、様々な用途に好適に使用

可能である反射防止膜付きガラス板を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の一態様に係る反射防止膜付きガラス板は、ガラス板と、前記ガラス板上に設けられた第1の透明高屈折率層と、前記第1の透明高屈折率層上に設けられた第1の透明低屈折率層と、前記第1の透明低屈折率層上に設けられた第2の透明高屈折率層と、前記第2の透明高屈折率層上に設けられた第2の透明低屈折率層とを備え、600℃～700℃で15分加熱した後のヘイズが0.4%以下かつ、JIS R 3106に基づいて、前記第2の透明低屈折率層の側から測定される可視光反射率が1.0%以下であることを特徴とする。

発明の効果

[0009] 膜が付いた状態で加熱をしても外観性能が良く、様々な用途に好適に使用可能である反射防止膜付きガラス板を提供することが出来る。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の第1の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。

[図2]本発明の第2の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。

[図3]本発明の第3の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。

[図4]本発明の第4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。

[図5]本発明の第5の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。

[図6]本発明の第6の実施形態に係る合わせガラスを模式的に示した断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面を参照して、本発明の実施形態について詳しく説明する。

[0012] (第1の実施形態)

図1は本発明の第1の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。図1を参照して、本発明の第1の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板について、簡単に説明する。

[0013] 図1に示すように、本発明の第1の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板は、ガラス板10と、第1の透明高屈折率層20と、第1の透明低屈折率層30と、第2の透明高屈折率層40と、第2の透明低屈折率層50とで構成される。ガラス板10の上に設けられる主要な層は以上の4層だが、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で適宜別の層を設けても構わない。前記した透明高屈折率膜と透明低屈折率膜とを交互に積層することで反射防止膜としての効果を得ることが出来る。

[0014] 本明細書において、透明とは波長400nmにおける消衰係数が0.01以下の状態であることをいう。透明である膜を使用することにより、可視光透過率を高くするとともに透過光の色調を良好に保つことが出来るため好ましい。波長400nmにおける消衰係数が0.01超となると可視光透過率が無視出来ない影響を受けるとともに、透過光が黄色味を帯びてくる問題が生じる。

[0015] なお、本実施形態に加え、以下に記載する第2～4の実施形態における反射防止膜付きガラス板も、600℃～700℃で15分加熱した後のヘイズが0.4%以下かつ、JIS R 3106に基づいて、反射防止膜の側から測定される可視光反射率(Rv)が1.0%以下である。ここで、「600℃～700℃で15分加熱した」とは、600℃～700℃の範囲におけるいずれかの温度で15分加熱した場合のことを指す。15分間一定の温度でも構わないし、600℃～700℃の範囲内で温度変化させても構わない。

[0016] また、より好ましい形態としては、可視光反射率(Rv)が0.5%以下のもの、ヘイズが0.3%以下であるものや、600℃～700℃で15分

加熱した後の色変化 ΔE が5以下となるものであり、より好ましくは2以下となるものである。

[0017] 可視光反射率は、例えば、ガラス板の反射防止膜が設けられていない方の面を反射防止処理（粗表面化処理）することで測定することができる。

[0018] ガラス板10は、例えば、無アルカリガラス、ソーダライムガラス、およびアルミノシリケートガラス等からなり、強化されていても構わない。強化手段は問わず、物理強化であっても化学強化であってもよい。ガラス板10の厚さは0.2~5mm程度で適宜調整して実施して構わない。ソーダライムガラスで化学強化を行うガラス板の場合、酸化物基準の質量百分率表示で SiO_2 を60~75%、 Al_2O_3 を2~12%、 MgO を2~11%、 CaO を0~10%、 SrO を0~3%、 BaO を0~3%、 Na_2O を10~18%、 K_2O を0~8%、 ZrO_2 を0~4%含有している（以上の成分の合計は100%以下であり、また通常95%以上である）。また、アルミノシリケートガラスで化学強化を行うガラス板の場合、酸化物基準のモル百分率表示で SiO_2 を61~70%、 Al_2O_3 を1~18%、 MgO を0~15%、 CaO を0~5%、 SrO を0~1%、 BaO を0~1%、 Na_2O を8~18%、 K_2O を0~6%、 ZrO_2 を0~4%、 B_2O_3 を0~8%含有している。

[0019] 第1の透明高屈折率層20は、ジルコニウム酸化物がドーピングされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 ZrO_2 がドーピングされた TiO_2 である。ジルコニウム酸化物のドーピング量は27~50モル%であり、第1の透明高屈折率層20の屈折率は波長630nmで2.25以上である。第1の透明高屈折率層20の厚さは、5nm~40nmの範囲であることが好ましい。なお、より好ましくはジルコニウム酸化物のドーピング量は30~40モル%である。ジルコニウム酸化物のドーピング量を30~40モル%にすることにより、加熱をしてもより外観性能の良い反射防止膜付きガラス板とすることが出来る。

[0020] 第1の透明低屈折率層30はシリコン酸化物を主体とし、より具体的には SiO_2 である。第1の透明低屈折率層30は上下に配置される第1の透明高

屈折率層 20 および第 2 の透明高屈折率層 40 よりも小さな屈折率を有する。第 1 の透明低屈折率層 30 は、例えば、波長 630 nm で 1.4 ~ 1.8 の範囲の屈折率を有している。第 1 の透明低屈折率層 30 の厚さは、5 nm ~ 50 nm の範囲であることが好ましい。なお、本願において、「材料 A を主体とする」とは、対象とする層が材料 A を少なくとも 50 モル%以上含むことを意味する。これらの層はスパッタリング法や CVD (Chemical Vapor Deposition) 法、蒸着法等を用いて形成することが出来る。

[0021] 第 2 の透明高屈折率層 40 は、例えば、チタン酸化物やジルコニウム酸化物がドーパされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 ZrO_2 がドーパされた TiO_2 である。第 2 の透明高屈折率層 40 はジルコニウム酸化物がドーパされていなくても構わないが、ジルコニウム酸化物がドーパされている方が、加熱後の外観性能の点でより好ましい。ジルコニウム酸化物がドーパされている場合、ジルコニウム酸化物のドーパ量は 27 ~ 50 モル%であり、第 2 の透明高屈折率層 40 の屈折率は波長 630 nm で 2.25 以上である。第 2 の透明高屈折率層 40 の厚さは、30 nm ~ 130 nm の範囲であることが好ましい。また、第 1 の透明高屈折率層 20 と同様に、より好ましくはジルコニウム酸化物のドーパ量は 30 ~ 40 モル%である。ジルコニウム酸化物がドーパされている場合、第 2 の透明高屈折率層 40 は前記した第 1 の透明高屈折率層 20 と同じドーパ量のものを使用することが好ましいが、第 1 の透明高屈折率層 20 よりもドーパ量の多いものを用いても構わない。第 1 の透明高屈折率層 20 よりもドーパ量の多いものを用いることにより、本発明の第 1 の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を熱によって曲げた際にも応力によるクラックが入り難くなり、曲げガラスに好適に用いることが出来るため好ましい。

[0022] 第 2 の透明低屈折率層 50 は、例えば、シリコン酸化物やジルコニウム酸化物がドーパされたシリコン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 ZrO_2 がドーパされた SiO_2 からなる。 ZrO_2 ドープ SiO_2 層は、アルカリに対して良好な耐性を示す。従って、本実施形態による反射防止膜付きガラ

ス板では、第2の透明低屈折率層50として配置された ZrO_2 ドープ SiO_2 層が、アルカリに対する保護膜としての機能を示すようになる。このため、本実施形態の反射防止膜付きガラス板がアルカリ成分を含む水分と接触しても、反射防止膜が劣化することを有意に抑制することができる。

[0023] なお、第2の透明低屈折率層50にはジルコニウム酸化物がドープされたシリコン酸化物を使用せず、 SiO_2 膜を使用しても構わない。この構成であっても本願発明の目的とする加熱工程を経ても外観性能が良い反射防止膜を実現することが出来る。しかし、シリコン酸化物を主体とする層は、アルカリに対する耐性が劣るという特性があるため、アルカリ耐性が必要な環境下で使用する場合には、ジルコニウム酸化物がドープされたシリコン酸化物を用いる方がより好ましい。

[0024] 第2の透明低屈折率層50のジルコニウム酸化物のドープ量は5～50モル%、より好ましくは8～20モル%である。ジルコニウム酸化物をこの範囲でドープすることによってアルカリ耐性が向上する。また、第2の透明低屈折率層50は平均水素濃度 C_{av} が10原子%未満であることがより好ましい。水素濃度をこのように制御することで、第2の透明低屈折率層50による保護機能がよりいっそう向上する。

[0025] ここで、第2の透明低屈折率層50の平均水素濃度 C_{av} は、高分解能ERDA (High Resolution Elastic Recoil Detection Analysis: HR-ERDA) 法により測定された値を意味する。なお、HR-ERDA法により平均水素濃度 C_{av} を評価する方法の詳細について以下に示す。

[0026] 水素濃度の測定には、高分解能RBS分析装置 (HRBS500: 神戸製鋼所製) を使用し、HR-ERDA法により分析した。

[0027] 測定の際の設定パラメータは、以下の通りである:

入射イオンのエネルギー: 480 keV

イオン種: N^+

設定散乱角: 30°

入射角：サンプル表面の法線に対して70°

電流：約2 nA

照射量：約1.6 μ C。

- [0028] なお、測定時の帯電防止のため、各サンプルにおいて、測定前に、第2の透明低屈折率層50の上にカーボン膜を約5 nm成膜した。
- [0029] 水素濃度は、カーボン膜の影響を避けるため、測定結果（表面からの深さと水素強度の関係を示すグラフ）において、深さ15 nm～20 nmの範囲の値を平均し、平均水素濃度 C_{av} として算出した。
- [0030] 平均水素濃度 C_{av} が10原子%未満の ZrO_2 ドープ SiO_2 層は、例えば、スパッタリング法等で成膜する際に、雰囲気内の水素濃度を十分に低くすることなどにより、形成することができる。
- [0031] 成膜雰囲気内の水素濃度を十分に低くする手段としては、例えば、成膜室を成膜前にベーキングして、成膜室の壁面に吸着した水分および炭化水素化合物のような副生成物を十分排気しておくこと、成膜室に水分および副生成物を吸着するコールドトラップを配置すること、ならびに基材を事前加熱して基材中に含まれる水分および副生成物を十分脱ガスしておくこと等が挙げられる。
- [0032] 第2の透明低屈折率層50は下に配置される第1の透明高屈折率層20および第2の透明高屈折率層40よりも小さな屈折率を有する。第2の透明低屈折率層50は、例えば、波長630 nmで1.4～1.8の範囲の屈折率を有している。第2の透明低屈折率層50の厚さは、65 nm～120 nmの範囲であることが好ましい。
- [0033] 本実施形態では、第1の透明高屈折率層20にジルコニウム酸化物がドーパされたチタン酸化物、具体的には ZrO_2 がドーパされた TiO_2 を使用している。酸化チタンは熱処理を実施すると、結晶化が進行して収縮することでクラックやヘイズが発生し、外観が悪化するため熱処理を伴うような基板には適用することが難しい。一方で、ジルコニウム酸化物をドーパすることで成膜後に熱処理を受けてもクラックやヘイズが発生しないようにすることが

出来る。本実施形態では、ガラス板 10 に近い第 1 の透明高屈折率層 20 にジルコニウム酸化物をドーピングしているため、加熱をしてもより外観性能の良い反射防止膜付きガラス板とすることが出来る。加えて、第 2 の透明高屈折率層 40 にもジルコニウム酸化物をドーピングすることで、より安定的に外観性能の良い反射防止膜付きガラス板とすることが出来る。

[0034] 本実施形態では、第 1 の透明高屈折率層 20 をジルコニウム酸化物がドーピングされたチタン酸化物とし、第 1 の透明低屈折率層 30 をジルコニウム酸化物がドーピングされていないシリコン酸化物としている。この組み合わせにすることによって、第 1 の透明低屈折率層 30 にジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物を使用する場合と比較して、加熱した後の色変化 ΔE を抑えやすくすることが出来るため好ましい。

[0035] (第 2 の実施形態)

図 2 は本発明の第 2 の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。図 2 を参照して、本発明の第 2 の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板について説明する。

[0036] 図 2 に示すように、第 2 の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板も前記した第 1 の実施形態と同様に、ガラス板 60 上に設けられた第 1 の透明高屈折率層 70 と、第 1 の透明低屈折率層 30 と、第 2 の透明高屈折率層 80 と、第 2 の透明低屈折率層 50 とで構成される。ここで、第 1 の透明低屈折率層および第 2 の透明低屈折率層は前記した第 1 の実施形態と同じ膜を使用することが出来るため、同じ符号を使用する。ガラス板 60 は前記した第 1 の実施形態と同じものを使用することが出来るのでここでの説明は省略する。

[0037] 第 1 の透明高屈折率層 70 は、シリコン酸化物がドーピングされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 SiO_2 がドーピングされた TiO_2 である。シリコン酸化物のドーピング量は 12 ~ 30 モル% であり、屈折率は波長 630 nm で 2.10 以上である。第 1 の透明高屈折率層 70 の厚さは、5 nm ~ 40 nm の範囲であることが好ましい。

[0038] 第 1 の透明低屈折率層 30 はシリコン酸化物を主体とし、より具体的には

SiO_2 である。第1の透明低屈折率層30は上下に配置される第1の透明高屈折率層70および第2の透明高屈折率層80よりも小さな屈折率を有する。第1の透明低屈折率層30は、例えば、波長630nmで1.4~1.8の範囲の屈折率を有している。第1の透明低屈折率層30の厚さは、5nm~50nmの範囲であることが好ましい。

[0039] 第2の透明高屈折率層80は、例えば、チタン酸化物やシリコン酸化物がドーパされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 SiO_2 がドーパされた TiO_2 である。第2の透明高屈折率層80はシリコン酸化物がドーパされていなくても構わないが、シリコン酸化物がドーパされている方が、加熱後の外観性能の点でより好ましい。シリコン酸化物がドーパされている場合、シリコン酸化物のドーパ量は12~30モル%であり、第2の透明高屈折率層80の屈折率は波長630nmで2.10以上である。第2の透明高屈折率層80の厚さは、30nm~130nmの範囲であることが好ましい。シリコン酸化物がドーパされている場合、第2の透明高屈折率層80は前記した第1の透明高屈折率層70と同じドーパ量のものを使用する事が好ましいが、第1の透明高屈折率層70よりもドーパ量の多いものを用いても構わない。第1の透明高屈折率層70よりもドーパ量の多いものを用いることにより、本発明の第2の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を熱によって曲げた際にも応力によるクラックが入り難くなり曲げガラスに好適に用いることが出来るため好ましい。

[0040] 第2の透明低屈折率層50は、例えば、シリコン酸化物やジルコニウム酸化物がドーパされたシリコン酸化物からなり、より具体的には ZrO_2 がドーパされた SiO_2 からなる。 ZrO_2 ドーパ SiO_2 層は、アルカリに対して良好な耐性を示す。従って、本実施形態による反射防止膜付きガラス板では、第2の透明低屈折率層50として配置された ZrO_2 ドーパ SiO_2 層が、アルカリに対する保護膜としての機能を示すようになる。このため、本実施形態の反射防止膜付きガラス板がアルカリ成分を含む水分と接触しても、反射防止膜が劣化することを有意に抑制することができる。

- [0041] なお、第2の透明低屈折率層50にはジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物を使用せず、 SiO_2 膜を使用しても構わない。この構成であっても本願発明の目的とする加熱工程を経ても外観性能が良い反射防止膜を実現することが出来る。しかし、シリコン酸化物を主体とする層は、アルカリに対する耐性が劣るという特性があるため、アルカリ耐性が必要な環境下で使用する場合には、ジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物を用いる方がより好ましい。
- [0042] 第2の透明低屈折率層50のジルコニウム酸化物のドーピング量は5～50モル%、より好ましくは8～20モル%である。ジルコニウム酸化物をこの範囲でドーピングすることによってアルカリ耐性が向上する。また、第2の透明低屈折率層50は平均水素濃度 C_{av} が10原子%未満であることがより好ましい。水素濃度をこのように制御することで、第2の透明低屈折率層50による保護機能がよりいっそう向上する。
- [0043] 第2の透明低屈折率層50は下に配置される第1の透明高屈折率層70および第2の透明高屈折率層80よりも小さな屈折率を有する。第2の透明低屈折率層50は、例えば、波長630nmで1.4～1.8の範囲の屈折率を有している。第2の透明低屈折率層50の厚さは、65nm～120nmの範囲であることが好ましい。
- [0044] 本実施形態では、第1の透明高屈折率層70にシリコン酸化物がドーピングされたチタン酸化物、具体的には SiO_2 がドーピングされた TiO_2 を使用している。酸化チタンは熱処理を実施すると、結晶化が進行して収縮することでクラックが発生し、外観が悪化するため熱処理を伴うような基板には適用することが難しい。一方で、シリコン酸化物をドーピングすることで成膜後に熱処理を受けてもクラックが発生しないようにすることが出来る。本実施形態では、ガラス板10に近い第1の透明高屈折率層70にシリコン酸化物をドーピングしているため、加熱をしてもより外観性能の良い反射防止膜付きガラス板とすることが出来る。加えて、第2の透明高屈折率層80にもシリコン酸化物をドーピングすることで、より安定的に外観性能の良い反射防止膜付きガラス板と

することが出来る。

[0045] 本実施形態では、第1の透明高屈折率層70をシリコン酸化物がドーパされたチタン酸化物とし、第1の透明低屈折率層30をジルコニウム酸化物がドーパされていないシリコン酸化物としている。この組み合わせにすることによって、第1の透明低屈折率層30にジルコニウム酸化物がドーパされたシリコン酸化物を使用する場合と比較して、加熱した後の色変化 ΔE を抑えやすくすることが出来るため好ましい。

[0046] (第3の実施形態)

図3は本発明の第3の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。図3を参照して、本発明の第3の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板について説明する。

[0047] 図3に示すように、第2の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板も前記した第1の実施形態と同様に、ガラス板100上に設けられた第1の透明高屈折率層20と、第1の透明低屈折率層110と、第2の透明高屈折率層40と、第2の透明低屈折率層50とで構成される。ここで、第1の透明高屈折率層、第2の透明高屈折率層および第2の透明低屈折率層は前記した第1の実施形態と同じ膜を使用することが出来るため、同じ符号を使用する。ガラス板100は前記した第1の実施形態と同じものを使用することが出来るのでここでの説明は省略する。

[0048] 第1の透明高屈折率層20は、ジルコニウム酸化物がドーパされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 ZrO_2 がドーパされた TiO_2 である。ジルコニウム酸化物のドーパ量は27~50モル%であり、第1の透明高屈折率層20の屈折率は波長630nmで2.25以上である。第1の透明高屈折率層20の厚さは、5nm~40nmの範囲であることが好ましい。なお、より好ましくはジルコニウム酸化物のドーパ量は30~40モル%である。ジルコニウム酸化物のドーパ量を30~40モル%にすることにより、加熱をしてもより外観性能の良い反射防止膜付きガラス板とすることが出来る。

- [0049] 第1の透明低屈折率層110はジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物からなり、より具体的には ZrO_2 がドーピングされた SiO_2 からなる。第1の透明低屈折率層110のジルコニウム酸化物のドーピング量は5~50モル%、より好ましくは8~20モル%である。ジルコニウム酸化物をこの範囲でドーピングすることによってアルカリ耐性が向上する。
- [0050] 第2の透明高屈折率層40は、例えば、チタン酸化物やジルコニウム酸化物がドーピングされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 ZrO_2 がドーピングされた TiO_2 である。第2の透明高屈折率層40はジルコニウム酸化物がドーピングされていなくても構わないが、ジルコニウム酸化物がドーピングされている方が、加熱後の外観性能の点でより好ましい。ジルコニウム酸化物がドーピングされている場合、ジルコニウム酸化物のドーピング量は27~50モル%であり、第2の透明高屈折率層40の屈折率は波長630nmで2.25以上である。第2の透明高屈折率層40の厚さは、30nm~130nmの範囲であることが好ましい。また、第1の透明高屈折率層20と同様に、より好ましくはジルコニウム酸化物のドーピング量は30~40モル%である。ジルコニウム酸化物がドーピングされている場合、第2の透明高屈折率層40は前記した第1の透明高屈折率層20と同じドーピング量のもを使用することが好ましいが、第1の透明高屈折率層20よりもドーピング量の多いものを用いても構わない。第1の透明高屈折率層20よりもドーピング量の多いものを用いることにより、本発明の第3の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を熱によって曲げた際にも応力によるクラックが入り難くなり曲げガラスに好適に用いることが出来るため好ましい。
- [0051] 第2の透明低屈折率層50はジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物からなり、より具体的には ZrO_2 がドーピングされた SiO_2 からなる。 ZrO_2 ドーピング SiO_2 層は、アルカリに対して良好な耐性を示す。従って、本実施形態による反射防止膜付きガラス板では、第2の透明低屈折率層50として配置された ZrO_2 ドーピング SiO_2 層が、アルカリに対する保護膜としての機能を示すようになる。このため、本実施形態の反射防止膜付きガラス板がア

ルカリ成分を含む水分と接触しても、反射防止膜が劣化することを有意に抑制することができる。

[0052] 第2の透明低屈折率層50のジルコニウム酸化物のドーピング量は5～50モル%、より好ましくは8～20モル%である。ジルコニウム酸化物をこの範囲でドーピングすることによってアルカリ耐性が向上する。また、第2の透明低屈折率層50は平均水素濃度 C_{av} が10原子%未満であることがより好ましい。水素濃度をこのように制御することで、第2の透明低屈折率層50による保護機能がよりいっそう向上する。

[0053] 本実施形態では、第1の透明低屈折率層110に第2の透明低屈折率層50と同じジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物を用いている。第1の透明低屈折率層110にジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物を用いることにより、第1の透明低屈折率層110にジルコニウム酸化物がドーピングされていないシリコン酸化物を使用する場合と比較して、耐薬品性を向上させることが出来るため好ましい。全ての層にジルコニウムがドーピングされていることにより様々な環境で使用することが出来る。

[0054] (第4の実施形態)

図4は本発明の第4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。図4を参照して、本発明の第4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板について説明する。

[0055] 図4に示すように、第4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板も前記した第2の実施形態と同様に、ガラス板120上に設けられた第1の透明高屈折率層70と、第1の透明低屈折率層130と、第2の透明高屈折率層80と、第2の透明低屈折率層50とで構成される。ここで、第1の透明高屈折率層、第2の透明高屈折率層および第2の透明低屈折率層は前記した第1の実施形態と同じ膜を使用することが出来るため、同じ符号を使用する。ガラス板120は前記した第1の実施形態と同じものを使用することが出来るのでここでの説明は省略する。

[0056] 第1の透明高屈折率層70は、シリコン酸化物がドーピングされたチタン酸化

物からなり、より具体的には、例えば、 SiO_2 がドーピングされた TiO_2 である。シリコン酸化物のドーピング量は12～30モル%であり、屈折率は波長630nmで2.10以上である。第1の透明高屈折率層70の厚さは、5nm～40nmの範囲であることが好ましい。

[0057] 第1の透明低屈折率層130はジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物からなり、より具体的には ZrO_2 がドーピングされた SiO_2 からなる。第1の透明低屈折率層130のジルコニウム酸化物のドーピング量は5～50モル%、より好ましくは8～20モル%である。ジルコニウム酸化物をこの範囲でドーピングされることによってアルカリ耐性が向上する。

[0058] 第2の透明高屈折率層80は、例えば、チタン酸化物やシリコン酸化物がドーピングされたチタン酸化物からなり、より具体的には、例えば、 SiO_2 がドーピングされた TiO_2 である。第2の透明高屈折率層80はシリコン酸化物がドーピングされていなくても構わないが、シリコン酸化物がドーピングされている方が、加熱後の外観性能の点でより好ましい。シリコン酸化物がドーピングされている場合、シリコン酸化物のドーピング量は12～30モル%であり、第2の透明高屈折率層80の屈折率は波長630nmで2.10以上である。第2の透明高屈折率層80の厚さは、30nm～130nmの範囲であることが好ましい。シリコン酸化物がドーピングされている場合、第2の透明高屈折率層80は前記した第1の透明高屈折率層70と同じドーピング量のもを使用することが好ましいが、第1の透明高屈折率層70よりもドーピング量の多いものを用いても構わない。第1の透明高屈折率層70よりもドーピング量の多いものを用いることにより、本発明の第4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を熱によって曲げた際にも応力によるクラックが入り難くなり曲げガラスに好適に用いることが出来るため好ましい。

[0059] 第2の透明低屈折率層50はジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物からなり、より具体的には ZrO_2 がドーピングされた SiO_2 からなる。 ZrO_2 ドーピング SiO_2 層は、アルカリに対して良好な耐性を示す。従って、本実施形態による反射防止膜付きガラス板では、第2の透明低屈折率層50とし

て配置された ZrO_2 ドーパ SiO_2 層が、アルカリに対する保護膜としての機能を示すようになる。このため、本実施形態の反射防止膜付きガラス板がアルカリ成分を含む水分と接触しても、反射防止膜が劣化することを有意に抑制することができる。

[0060] 第2の透明低屈折率層50のジルコニウム酸化物のドーパ量は5～50モル%、より好ましくは8～20モル%である。ジルコニウム酸化物をこの範囲でドーパされることによってアルカリ耐性が向上する。また、第2の透明低屈折率層50は平均水素濃度 C_{av} が10原子%未満であることがより好ましい。水素濃度をこのように制御することで、第2の透明低屈折率層50によるアルカリ成分を含む水分に対する保護機能がよりいっそう向上する。

[0061] 本実施形態では、第1の透明低屈折率層130に第2の透明低屈折率層50と同じジルコニウム酸化物がドーパされたシリコン酸化物を用いている。第1の透明低屈折率層130にジルコニウム酸化物がドーパされたシリコン酸化物を用いることにより、第1の透明低屈折率層130にジルコニウム酸化物がドーパされていないシリコン酸化物を使用する場合と比較して、耐薬品性が向上させることが出来るため好ましい。全ての層にジルコニウムがドーパされていることにより様々な環境で使用することが出来る。

[0062] (第5の実施形態)

図5は本発明の第5の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を模式的に示した断面図である。図5を参照して、本発明の第5の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板について説明する。

[0063] 図5に示すように、第5の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板が前記した第1～4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板と異なる点は、ガラス板140の両面に反射防止膜が設けられている点である。ガラス板140は前記した第1の実施形態と同じものを使用することが出来るのでここでの説明は省略する。ガラス板140の両面に設けられている第1の透明高屈折率層20と、第1の透明低屈折率層30と、第2の透明高屈折率層40と、第2の透明低屈折率層50とは前記した第1～4の実施形態と同じ膜を使用

することが出来るため、同じ符号を使用する。図5では便宜的に第1の実施形態の膜と同じ符号を用いているが、それに限らない。

[0064] 本実施形態における反射防止膜付きガラス板は、600℃～700℃で15分加熱した後のヘイズが0.4%以下かつ、JIS R 3106に基づいて測定される可視光反射率(Rv)がどちらの側からも2.0%以下である。ここで、「600℃～700℃で15分加熱した」とは、600℃～700℃の範囲におけるいずれかの温度で15分加熱した場合のことを指す。15分間一定の温度でも構わないし、600℃～700℃の範囲内で温度変化させても構わない。

[0065] また、より好ましい形態としては、可視光反射率(Rv)が1.0%以下のもの、ヘイズが0.3%以下であるものや、600℃～700℃で15分加熱した後の色変化ΔEが5以下となるものであり、より好ましくは2以下となるものである。

[0066] 第5の実施形態のように反射防止膜をガラス板の両面に設けることでいずれの側からでも低い可視光反射率を実現することが出来る。例えば、建築物の窓ガラスに使用する場合等のいずれの側からも低い可視光反射率が求められる用途に好適に用いることができ、加熱をしても外観性能が良好なため、強化や曲げ加工が求められる場合にも好適に使用出来る。

[0067] (第6の実施形態)

図6は本発明の第6の実施形態に係る合わせガラスを模式的に示した断面図である。図6を参照して、本発明の第6の実施形態に係る合わせガラスについて説明する。

[0068] 図6に示すように、第6の実施形態は前記した第1～4の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を中間膜150によって張り合わせた合わせガラスである。図6では便宜的に第1の実施形態に係る反射防止膜付きガラス板を張り合わせているが、それに限らない。中間膜150には、公知の合わせガラスに用いられるものを使用することが出来る。

[0069] 本実施形態のように合わせガラスにすることで、反射防止膜が外部に露出

しないので膜が劣化し難くなるため好ましい。

実施例

[0070] 次に、本発明の実施例について説明する。なお、以下の説明において、例1～例3、例8～10が実施例であり、例4～例7、例11～14が比較例である。

[0071] (例1)

以下の方法で、ガラス板の一方の表面に積層膜を成膜して、反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0072] まず、縦50mm×横50mm×厚さ3mmのガラス基板（ソーダライムガラス）を準備した。

[0073] 次に、スパッタリング法により、このガラス基板の一方の表面に積層膜を形成した。積層膜は、ガラス基板に近い側から、以下の層構成を有する：

第1の透明高屈折率層：35.3mol%ZrO₂ドーパTiO₂層

第1の透明低屈折率層：SiO₂層

第2の透明高屈折率層：35.3mol%ZrO₂ドーパTiO₂層

第2の透明低屈折率層：10.0mol%ZrO₂ドーパSiO₂層

[0074] 第1の透明高屈折率層は、ターゲットとして30原子%のZrがドーパされたTiターゲットを使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素40体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37Paとした。

[0075] 第1の透明低屈折率層は、ターゲットとしてSiターゲットを使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素60体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37Paとした。

[0076] 第2の透明高屈折率層は、ターゲットとして30原子%のZrがドーパされたTiターゲットを使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素40体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37Paとした。

[0077] 第2の透明低屈折率層は、ターゲットとして10原子%のZrがドーパさ

れたSiターゲットを使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素60体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37Paとした。

[0078] なお、ガラス板の積層膜が配置されていない側の表面には、反射防止処理（粗表面化処理）を行った。

[0079] （例2）

例1と同様の方法で、反射防止膜付きガラス板を作製した。ただし、この例2では、積層膜は、以下の層構成とした：

第1の透明高屈折率層：35.3mol%ZrO₂ドープTiO₂層

第1の透明低屈折率層：10.0mol%ZrO₂ドープSiO₂層

第2の透明高屈折率層：35.3mol%ZrO₂ドープTiO₂層

第2の透明低屈折率層：10.0mol%ZrO₂ドープSiO₂層

[0080] （例3）

例1と同様の方法で、反射防止膜付きガラス板を作製した。ただし、この例3では、積層膜は、以下の層構成とした：

第1の透明高屈折率層：20.2mol%SiO₂ドープTiO₂層

第1の透明低屈折率層：SiO₂層

第2の透明高屈折率層：20.2mol%SiO₂ドープTiO₂層

第2の透明低屈折率層：10.0mol%ZrO₂ドープSiO₂層

[0081] 第1および第2の透明高屈折率層は、ターゲットとして、8質量%のSiがドープされたTiO_xターゲット（x<2）を使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素12体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37Paとした。

[0082] （例4）

例1と同様の方法で、反射防止膜付きガラス板を作製した。ただし、この例4では、積層膜は、以下の層構成とした：

第1の透明高屈折率層：26.2mol%ZrO₂ドープTiO₂層

第1の透明低屈折率層：SiO₂層

第2の透明高屈折率層：26.2 mol% ZrO₂ドープTiO₂層

第2の透明低屈折率層：10.0 mol% ZrO₂ドープSiO₂層

第1および第2の透明高屈折率層は、ターゲットとして20原子%のZrがドープされたTiターゲットを使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素40体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37 Paとした。

[0083] (例5)

例1と同様の方法で、反射防止膜付きガラス板を作製した。ただし、この例5では、積層膜は、以下の層構成とした：

第1の透明高屈折率層：10.4 mol% SiO₂ドープTiO₂層

第1の透明低屈折率層：SiO₂層

第2の透明高屈折率層：10.4 mol% SiO₂ドープTiO₂層

第2の透明低屈折率層：SiO₂層と10.0 mol% ZrO₂ドープSiO₂層との積層構造

[0084] 第1および第2の透明高屈折率層は、ターゲットとして、3質量%のSiがドープされたTiO_xターゲット（ $x < 2$ ）を使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素12体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37 Paとした。

[0085] (例6)

例1と同様の方法で、反射防止膜付きガラス板を作製した。ただし、この例6では、積層膜は、以下の層構成とした：

第1の透明高屈折率層：TiO₂層

第1の透明低屈折率層：SiO₂層

第2の透明高屈折率層：TiO₂層

第2の透明低屈折率層：10.0 mol% ZrO₂ドープSiO₂層

[0086] 第1および第2の透明高屈折率層は、ターゲットとして、TiO_xターゲット（ $x < 2$ ）を使用し、Ar+O₂雰囲気（酸素8体積%）下でのスパッタリング法により成膜した。スパッタリング圧力は、0.37 Paとした。

[0087] (例7)

例1と同様の方法で、反射防止膜付きガラス板を作製した。ただし、この例7では、積層膜は、以下の層構成とした：

第1の透明高屈折率層：TiO₂層

第1の透明低屈折率層：SiO₂層

第2の透明高屈折率層：35.3mol%ZrO₂ドープTiO₂層

第2の透明低屈折率層：10.0mol%ZrO₂ドープSiO₂層

[0088] (例8)

例1と同様の方法で、例1と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0089] (例9)

例2と同様の方法で、例2と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0090] (例10)

例3と同様の方法で、例3と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0091] (例11)

例4と同様の方法で、例4と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0092] (例12)

例5と同様の方法で、例5と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0093] (例13)

例6と同様の方法で、例6と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0094] (例14)

例7と同様の方法で、例7と同じ構成の積層膜をガラス板の両主面に成膜することで反射防止膜付きガラス板を作製した。

[0095] 例1～例14の反射防止膜付きガラス板の作製においては、同様の成膜装置を使用し、該成膜装置を十分に排気してから成膜を開始した。

[0096] 以下の表1には、例1～例14の反射防止膜付きガラス板の層構成をまとめて示した。

[0097]

[表1]

	第1の高屈折率層		第1の低屈折率層		第2の高屈折率層		第2の低屈折率層	
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ
例1	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (35.3mol%)	11.8nm	SiO ₂	32.9nm	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (35.3mol%)	104.8nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	83nm
例2	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (35.3mol%)	10.7nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	36.4nm	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (35.3mol%)	104nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	83nm
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ
例3	SiO ₂ ドープTiO ₂ (20.2mol%)	13.8nm	SiO ₂	36.8nm	SiO ₂ ドープTiO ₂ (20.2mol%)	122nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	79.5nm
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ
例4	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (26.2mol%)	11.8nm	SiO ₂	35nm	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (26.2mol%)	105nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	84.3nm
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ
例5	SiO ₂ ドープTiO ₂ (10.4mol%)	13.5nm	SiO ₂	35nm	SiO ₂ ドープTiO ₂ (10.4mol%)	113.5nm	SiO ₂ /ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	35.3nm/51nm
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ
例6	TiO ₂	13.1nm	SiO ₂	35nm	TiO ₂	113.5nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	85.3nm
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ
例7	TiO ₂	11nm	SiO ₂	33.5nm	ZrO ₂ ドープTiO ₂ (35.3mol%)	104.3nm	ZrO ₂ ドープSiO ₂ (10.0mol%)	83.3nm
	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ	膜材料	厚さ

表1

[0098] (評価)

例 1 ~ 14 の反射防止膜付きガラス板と、それらを 675℃で 15 分間焼成を行ったものについて下記の評価を実施した。

[0099] (可視光反射率 : R_v)

反射防止膜付きガラス板の可視光反射率 R_v は、低いほど低反射特性が良いと言える。

[0100] 例 1 ~ 7 の反射防止膜付きガラス板のように一方の主面のみに積層膜が形成されている場合、もう一方の表面を粗表面化処理した状態において、反射防止膜が設けられた側から光を照射し、JIS R 3106 に基づいて測定した。ガラス板の両主面に反射防止膜が設けられた例 8 ~ 14 の場合にはそのまま測定した。

[0101] (透過光の色調 : L^* 、 a^* 、 b^*)

反射防止膜付きガラス板の透過光の色調は、一般的な分光測定装置を用いて、反射防止膜付きガラス板の透過色を測定することにより評価することができる。より具体的には、積分球ディテクタを有する測定装置によって測定される分光スペクトルをもとに CIE 1976 L^* : a^* : b^* 表色系を計算することにより評価することができる。例 1 ~ 7 の反射防止膜付きガラス板のように一方の主面のみに積層膜が形成されている場合、反射防止膜が設けられている側から入射した光の透過光を測定した。

[0102] (焼成前後の色差 : ΔE)

焼成前後の色差 ΔE を算出するためにまず、焼成前後での L^* 、 a^* 、 b^* の変化量 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* を算出する。続いて、 ΔL^* 、 Δa^* 、 Δb^* それぞれの値を 2 乗した値の和の平方根を計算することによって算出することが出来る。

[0103] (透過光のヘイズ : H_z)

例 1 ~ 7 の反射防止膜付きガラス板のように一方の主面のみに積層膜が形成されている場合、反射防止膜が設けられている側から入射した光のヘイズをスガ試験機株式会社製ヘイズメーター HZ-2 を用いて測定した。

[0104] 例1～7の評価結果を表2に、例8～14の評価結果を表3に示す。

[0105] [表2]

表2

		L*	a*	b*	ΔE	Rv (%)	Hz (%)
例1	加熱前	3.33	-1.54	-7.00	0.58	0.34	0.02
	加熱後	2.88	-1.89	-6.88		0.29	0.09
例2	加熱前	3.34	-1.78	-7.94	1.74	0.34	0.05
	加熱後	2.76	-0.77	-9.24		0.27	0.10
例3	加熱前	7.32	-3.59	-0.97	4.66	0.80	0.01
	加熱後	6.13	-7.89	-2.35		0.65	0.02
例4	加熱前	2.69	-2.14	-6.57	5.53	0.27	0.01
	加熱後	2.21	-1.81	-1.07		0.24	1.5
例5	加熱前	3.06	-2.36	-5.66	5.13	0.31	0.02
	加熱後	3.38	-4.76	-1.13		0.36	1.01
例6	加熱前	3.06	-1.70	-6.52	6.78	0.32	0.01
	加熱後	3.54	-4.61	-0.41		0.38	0.47
例7	加熱前	3.80	-3.05	-6.97	4.04	0.39	0.02
	加熱後	4.04	-5.64	-3.87		0.42	0.46

[表3]

表3

		L*	a*	b*	ΔE	Rv (%)	Hz (%)
例8	加熱前	6.84	-3.17	-11.51	1.31	0.71	0.03
	加熱後	5.75	-3.85	-11.76		0.58	0.10
例9	加熱前	6.83	-3.60	-12.69	3.29	0.69	0.05
	加熱後	5.59	-1.69	-15.06		0.55	0.07
例10	加熱前	14.43	-4.81	-1.49	9.02	1.78	0.01
	加熱後	11.79	-13.18	-3.56		1.32	0.01
例11	加熱前	6.03	-4.23	-11.53	10.38	0.60	0.01
	加熱後	3.61	-4.48	-1.43		0.38	1.56
例12	加熱前	7.37	-4.68	-9.93	9.16	0.76	0.02
	加熱後	7.17	-9.56	-2.19		0.77	1.18
例13	加熱前	5.98	-3.96	-10.80	11.52	0.61	0.05
	加熱後	7.29	-9.16	-0.61		0.79	0.46
例14	加熱前	7.88	-6.10	-10.89	6.77	0.82	0.06
	加熱後	8.30	-11.30	-6.57		0.87	0.43

[0106] 表2から明らかなように、第1の透明高屈折率層上と第1の透明低屈折率層の材料を前記した実施形態のように適切に選択することによって、加熱処理（焼成）後の可視光反射率Rvおよびヘイズを抑えることが可能となる。また、さらに ΔE も低く抑えることが出来ることも分かった。

[0107] 表3に示すように、反射防止膜を両主面に設けた場合も表2と同様の傾向が見られることが分かった。

[0108] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神

と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2015年12月3日出願の日本特許出願（特願2015-236620号）、に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

[0109]	10、60、100、120、140	ガラス板
	20、70	第1の透明高屈折率層
	30、110	第1の透明低屈折率層
	40、80	第2の透明高屈折率層
	50、130	第2の透明低屈折率層
	150	中間膜

請求の範囲

- [請求項1] ガラス板と、
前記ガラス板上に設けられた第1の透明高屈折率層と、
前記第1の透明高屈折率層上に設けられた第1の透明低屈折率層と、
、
前記第1の透明低屈折率層上に設けられた第2の透明高屈折率層と、
、
前記第2の透明高屈折率層上に設けられた第2の透明低屈折率層と
を備え、
600℃～700℃で15分加熱した後のヘイズが0.4%以下かつ、JIS R 3106に基づいて、前記第2の透明低屈折率層の側から測定される可視光反射率が1.0%以下であることを特徴とする反射防止膜付きガラス板。
- [請求項2] 前記第1の透明高屈折率層は、ジルコニウム酸化物が27～50モル%の濃度でドーパされたチタン酸化物からなり、前記第1および第2の透明低屈折率層は、シリコン酸化物を主体とすることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付きガラス板。
- [請求項3] 前記第1の透明高屈折率層は、ジルコニウム酸化物が30～40モル%の濃度でドーパされたチタン酸化物からなることを特徴とする請求項2に記載の反射防止膜付きガラス板。
- [請求項4] 前記第1の透明高屈折率層は、シリコン酸化物が12～30モル%の濃度でドーパされたチタン酸化物からなり、前記第1および第2の透明低屈折率層は、シリコン酸化物を主体とすることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付きガラス板。
- [請求項5] 前記第2の透明高屈折率層は、前記第1の透明高屈折率層と同じ材料の膜で構成されていることを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の反射防止膜付きガラス板。
- [請求項6] 前記第2の透明高屈折率層は、前記第1の透明高屈折率層と同じ元

素がドーピングされており、その量が前記第1の透明高屈折率層よりも多いことを特徴とする請求項2～4のいずれかに記載の反射防止膜付きガラス板。

[請求項7] 600℃～700℃で15分加熱した前後での色変化 ΔE が5以下であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の反射防止膜付きガラス板。

[請求項8] 600℃～700℃で15分加熱した前後での色変化 ΔE が2以下であることを特徴とする請求項7に記載の反射防止膜付きガラス板。

[請求項9] 前記第2の透明低屈折率層はジルコニウム酸化物が5～50モル%ドーピングされたシリコン酸化物からなることを特徴とする請求項1～8のいずれかに記載の反射防止膜付きガラス板。

[請求項10] 前記第2の透明低屈折率層はジルコニウム酸化物がドーピングされたシリコン酸化物で構成され、以下の方法で測定される平均水素濃度 C_{av} が10原子%未満であることを特徴とする請求項9に記載の反射防止膜付きガラス板

前記第2の透明低屈折率層の平均水素濃度 C_{av} の測定方法；

前記第2の透明低屈折率層上にカーボン膜を5nm成膜した状態で、高分解能ERDA法により、深さ15nm～20nmの範囲で水素濃度を測定し、得られた値を平均することにより、平均水素濃度 C_{av} を算出する。

[請求項11] 前記第1の透明低屈折率層はジルコニウム酸化物がドーピングされていないことを特徴とする請求項9または10に記載の反射防止膜付きガラス板。

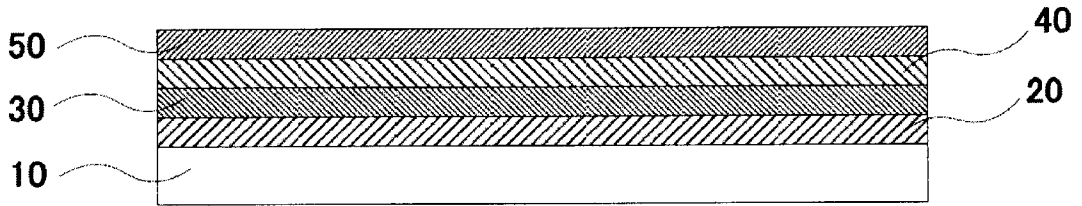
[請求項12] 前記第1の透明低屈折率層はジルコニウム酸化物が5～50モル%ドーピングされたシリコン酸化物からなることを特徴とする請求項9または10に記載の反射防止膜付きガラス板。

[請求項13] 前記ガラス板の両面に前記第1の透明高屈折率層、前記第1の透明低屈折率層、前記第2の透明高屈折率層、前記第2の透明低屈折率層

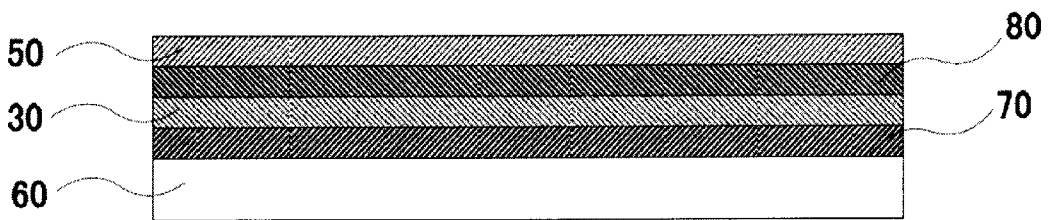
を備え、

600℃～700℃で15分加熱した後のヘイズが0.4%以下かつ、JIS R 3106に基づいて、前記第2の透明低屈折率層の側から測定される可視光反射率が2.0%以下であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の反射防止膜付きガラス板。

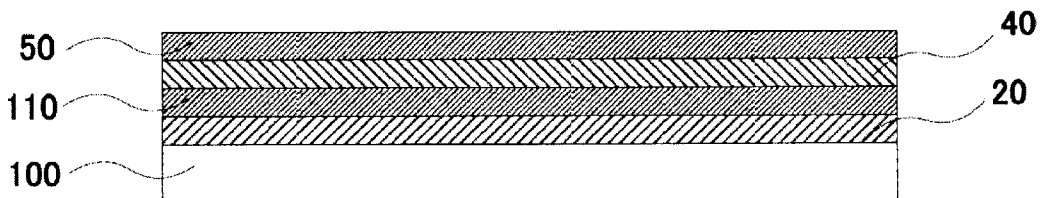
[図1]



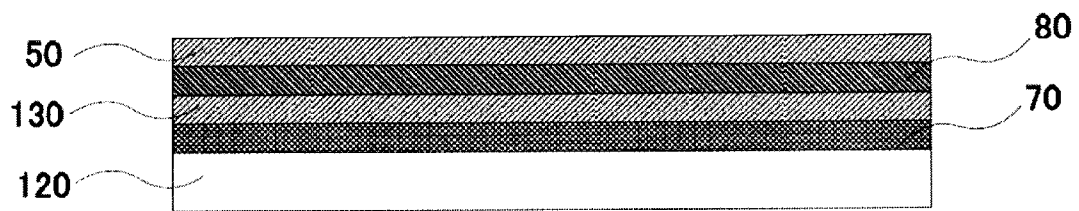
[図2]



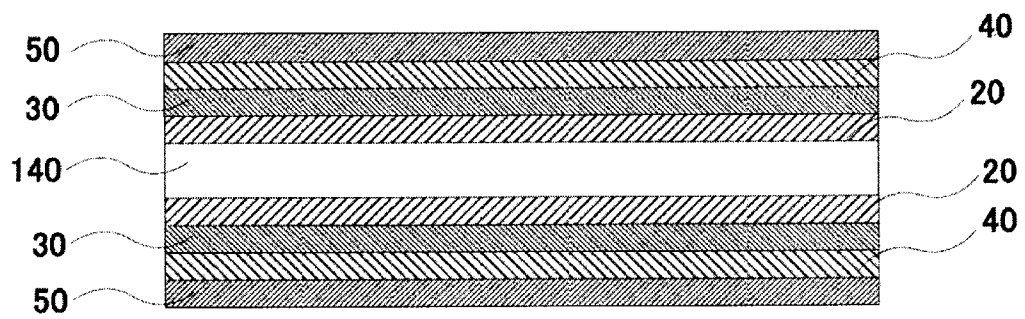
[図3]



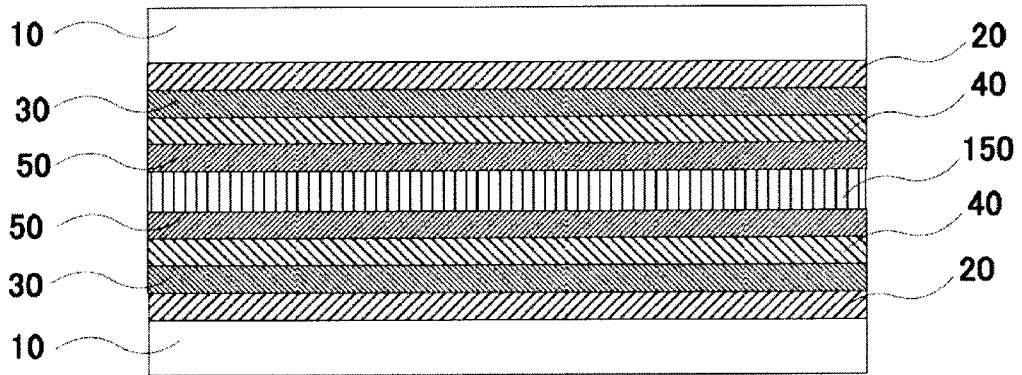
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/085428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C17/34(2006.01)i, G02B1/115(2015.01)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)
C03C17/34, G02B1/115

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
DWPI (Thomson Innovation)

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	WO 2015/093322 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 June 2015 (25.06.2015), paragraphs [0001], [0006] to [0009], [0027] to [0028], [0065], [0070], [0074], [0086] to [0089], [0091] to [0099]; examples; tables 1, 2; paragraphs [0233] to [0237]; fig. 4 & EP 3085673 A1 paragraphs [0001], [0006] to [0009], [0027] to [0028], [0064], [0069], [0073], [0085] to [0088], [0090] to [0098]; Embodiments; tables 1, 2; paragraphs [0230] to [0233]; fig. 4 & CN 105814003 A	1, 7-9, 11-13 2-9, 12 10

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 10 February 2017 (10.02.17)	Date of mailing of the international search report 21 February 2017 (21.02.17)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/085428

C (Continuation). 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 2005-531814 A (Saint-Gobain Glass France), 20 October 2005 (20.10.2005), claims; paragraphs [0001], [0003], [0008], [0016], [0020] to [0021], [0026]; examples; paragraphs [0047], [0058]; table 3 & US 2006/0165963 A1 paragraphs [0001], [0003], [0008], [0021], [0033] to [0034], [0046]; examples; paragraph [0088] & WO 2004/005210 A2 & EP 1519902 A1 & FR 2841894 A1 & CA 2491401 A & BR 312249 A & PL 373867 A & CN 1665753 A & AU 2003264684 A & KR 10-1015155 B1	1, 4-8, 11, 13 2-9, 12 10
Y	JP 05-264804 A (Canon Inc.), 15 October 1993 (15.10.1993), claims; paragraphs [0006] to [0007], [0013] to [0014], [0018]; examples; fig. 5 & US 5578536 A column 2, lines 5 to 20; column 3, lines 42 to 57; column 4, lines 21 to 26; examples; fig. 5 & EP 562421 A2 & DE 69312540 T2 & CN 1082202 A	2, 3, 5, 6
Y	WO 2015/052494 A1 (Pilkington Group Ltd.), 16 April 2015 (16.04.2015), page 23, lines 18 to 27 & JP 2016-534960 A & US 2016/0257611 A1 & GB 2518899 A & EP 3055264 A1 & CN 105636919 A	7, 8
P,A	WO 2016/167127 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 20 October 2016 (20.10.2016), claims (Family: none)	10
A	WO 2013/176132 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 November 2013 (28.11.2013), paragraph [0093] & US 2015/0103399 A1 & EP 2857370 A1	1-13
A	JP 2009-531262 A (Pilkington Group Ltd.), 03 September 2009 (03.09.2009), paragraphs [0051], [0101], [0103] & US 2009/0047509 A1 & WO 2007/113259 A2 page 10, line 30 to page 11, line 4; page 23, lines 15 to 26; page 24, lines 3 to 5 & EP 2010459 A1 & KR 10-2008-0109899 A & CN 101437771 A & IT RM20060181 A1	1-13

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C03C17/34(2006.01)i, G02B1/115(2015.01)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 (IPC))

Int.Cl. C03C17/34, G02B1/115

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

DWPI (Thomson Innovation)

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	WO 2015/093322 A1 (旭硝子株式会社) 2015.06.25, [0001], [0006]-[0009], [0027]-[0028], [0065], [0070], [0074], [0086]-[0089], [0091]-[0099], 実施例, 表 1, 2 [0233]-[0237], 図 4 & EP 3085673 A1, [0001], [0006]-[0009], [0027]-[0028], [0064], [0069], [0073], [0085]-[0088], [0090]-[0098], Embodiments, Table 1, 2, [0230]-[0233], FIG. 4 & CN 105814003 A	1, 7-9, 11-13 2-9, 12 10

☑ 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

10.02.2017

国際調査報告の発送日

21.02.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
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)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T

3442

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
X Y A	JP 2005-531814 A (サンゴバン グラス フランス) 2005. 10. 20, 特許請求の範囲、[0001], [0003], [0008], [0016], [0020]-[0021], [0026], 実施例, [0047], [0058], 表 3 & US 2006/0165963 A1, [0001], [0003], [0008], [0021], [0033]-[0034], [0046], EXAMPLES, [0088] & WO 2004/005210 A2 & EP 1519902 A1 & FR 2841894 A1 & CA 2491401 A & BR 312249 A & PL 373867 A & CN 1665753 A & AU 2003264684 A & KR 10-1015155 B1	1, 4-8, 11, 13 2-9, 12 10
Y	JP 05-264804 A (キヤノン株式会社) 1993. 10. 15, 特許請求の範囲、[0006]-[0007], [0013]-[0014], [0018], 実施例、図 5 & US 5578536 A, 第 2 欄第 5-20 行, 第 3 欄第 42-57 行, 第 4 欄第 21-26 行, EXAMPLES, FIG. 5 & EP 562421 A2 & DE 69312540 T2 & CN 1082202 A	2, 3, 5, 6
Y	WO 2015/052494 A1 (PILKINGTON GROUP LIMITED) 2015. 04. 16, 第 23 頁第 18-27 行 & JP 2016-534960 A & US 2016/0257611 A1 & GB 2518899 A & EP 3055264 A1 & CN 105636919 A	7, 8
P, A	WO 2016/167127 A1 (旭硝子株式会社) 2016. 10. 20, 請求の範囲 (ファミリーなし)	10
A	WO 2013/176132 A1 (旭硝子株式会社) 2013. 11. 28, [0093] & US 2015/0103399 A1 & EP 2857370 A1	1-13
A	JP 2009-531262 A (ピルキントン グループ リミテッド) 2009. 09. 03, [0051], [0101], [0103] & US 2009/0047509 A1 & WO 2007/113259 A2, 第 10 頁第 30 行-第 11 頁第 4 行, 第 23 頁第 15-26 行, 第 24 頁第 3-5 行 & EP 2010459 A1 & KR 10-2008-0109899 A & CN 101437771 A & IT RM20060181 A1	1-13