

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5262110号
(P5262110)

(45) 発行日 平成25年8月14日(2013.8.14)

(24) 登録日 平成25年5月10日(2013.5.10)

(51) Int.Cl. F 1
G 0 2 B 1/11 (2006.01) G 0 2 B 1/10 A

請求項の数 10 (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2007-500632 (P2007-500632)	(73) 特許権者	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
(86) (22) 出願日	平成18年1月30日(2006.1.30)	(74) 代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂
(86) 国際出願番号	PCT/JP2006/301471	(74) 代理人	100090217 弁理士 三和 晴子
(87) 国際公開番号	W02006/080502	(72) 発明者	矢尾板 和也 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
(87) 国際公開日	平成18年8月3日(2006.8.3)	(72) 発明者	片山 佳人 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内
審査請求日	平成20年12月19日(2008.12.19)		
(31) 優先権主張番号	特願2005-23769 (P2005-23769)		
(32) 優先日	平成17年1月31日(2005.1.31)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜付き基体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、

前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、

互いに隣接した酸化チタン層と、幾何学的厚さが10~40nmである酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(b)または

互いに隣接した酸窒化チタン層と、幾何学的厚さが10~40nmである酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)

である、ことを特徴とする反射防止膜付き基体。

【請求項2】

透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、

前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、

酸化チタン層と、幾何学的厚さが5~50nmである酸化ジルコニウム層との積層膜(b1)または

酸窒化チタン層と、幾何学的厚さが5~50nmである酸化ジルコニウム層との積層膜(c1)

である、ことを特徴とする反射防止膜付き基体。

【請求項 3】

前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも 1 層が、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜 (c 1) である、請求項 2 に記載の反射防止膜付き基体。

【請求項 4】

透明基体と、屈折率が 1.90 以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が 1.56 以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に 4 層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、

前記反射防止膜が、透明基体側から、屈折率が 1.90 以上の高屈折率材料からなる被膜、酸化ケイ素の単層膜、酸化チタン層と幾何学的厚さが 5 ~ 50 nm である酸化ジルコニウム層との積層膜 (c 1)、酸化ケイ素の単層膜がこの順に積層された反射防止膜であることを特徴とする反射防止膜付き基体。

10

【請求項 5】

前記屈折率が 1.90 以上の高屈折率材料からなる被膜が酸化チタン層の単層膜である請求項 4 に記載の反射防止膜付き基体。

【請求項 6】

入射角 60° で前記反射防止膜側から入射した光の前記反射防止膜面での反射が、可視光反射率として 6% 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

【請求項 7】

前記酸化チタン層におけるチタンに対する窒素の量が、0.1 ~ 80 at% である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

20

【請求項 8】

熱処理前における前記酸化チタン層におけるチタンに対する窒素の量が、2 ~ 40 at% である請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

【請求項 9】

熱処理後における前記酸化チタン層におけるチタンに対する窒素の量が、0.1 ~ 20 at% である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の反射防止膜付き基体を加熱炉内に搬入し曲げ成形温度まで加熱する加熱工程と、所望の形状に曲げ成形する工程とを有する反射防止膜付き基体の加工方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止膜付き基体に関する。

【背景技術】

【0002】

自動車のウインドシールドガラス (フロントガラス) は、可視光の透過率が高いこと、反射率が低いこと等が求められている。このような特性を満たす低反射ガラスの反射防止膜として、酸化チタン層と酸化ケイ素層との積層膜が用いられている。また、近年、ウインドシールドガラスの上にアンテナを設置することを考慮して、上記特性に加えて、電磁波を遮蔽しないことも求められている。

40

しかしながら、酸化チタン層と酸化ケイ素層との積層膜は、膜抵抗率が低いため、電磁波を遮蔽してしまう。

これに対して、可視光の透過率が高く、反射率が低く、膜抵抗率が高い反射防止膜として、酸化チタン層と酸化ケイ素層との積層膜が知られている。

しかしながら、反射防止膜として酸化チタン層と酸化ケイ素層との積層膜を有するガラス板は、曲げ加工や強化加工をする際、熱処理によって該積層膜にクラックが発生するという問題を有していた。

【発明の開示】

50

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

したがって、本発明は、可視光の透過率が高く、反射率が低く、膜抵抗率が高く、熱処理を受けてもクラックが発生しない反射防止膜付き基体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】

【0004】

本発明者は、上記目的を達成すべく、酸化チタン層と酸化ケイ素層との積層膜について鋭意研究した結果、この積層膜が熱処理を受けた場合にクラックが発生するのは、熱処理時に酸化チタン層の結晶化が進行して収縮するためであることを見出した。

本発明者は、更に、鋭意研究を続けた結果、酸化チタン層に窒素を含有させる手法、もしくは酸化チタン層に隣接して酸化ジルコニウム層を設ける手法、またはこれらを併用する手法により、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できることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】

即ち、本発明の要旨は、以下のとおりである。

[1] 透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、酸窒化チタン層の単層膜(a)、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(b)または酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)である、ことを特徴とする反射防止膜付き基体。

[2] 透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、酸窒化チタン層の単層膜(a)、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(b1)または酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(c1)である、ことを特徴とする反射防止膜付き基体。

[3] 前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(c1)である、前記[2]に記載の反射防止膜付き基体。

[4] 透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に4層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、前記反射防止膜が、透明基体側から、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜、酸化ケイ素の単層膜、酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(c1)、酸化ケイ素の単層膜がこの順に積層された反射防止膜であることを特徴とする反射防止膜付き基体。

[5] 前記屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜が酸化チタン層の単層膜である前記[4]に記載の反射防止膜付き基体。

[6] 入射角60°で前記反射防止膜側から入射した光の前記反射防止膜面での反射が、可視光反射率として6%以下である前記[1]~[5]のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

[7] 前記酸窒化チタン層におけるチタンに対する窒素の量が、0.1~80at%である前記[1]~[6]のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

[8] 熱処理前における前記酸窒化チタン層におけるチタンに対する窒素の量が、2~40at%である前記[1]~[7]のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

[9] 熱処理後における前記酸窒化チタン層におけるチタンに対する窒素の量が、0.1~20at%である前記[1]~[8]のいずれかに記載の反射防止膜付き基体。

[10] 前記[1]~[9]のいずれかに記載の反射防止膜付き基体を加熱炉内に搬入し曲げ成形温度まで加熱する加熱工程と、所望の形状に曲げ成形する工程とを有する反射防止膜付き基体の加工方法。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 6 】

本発明の反射防止膜付き基体は、可視光の透過率が高く、反射率が低く、膜抵抗率が高く、熱処理を受けても反射防止膜にクラックが発生しない。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 0 7 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の反射防止膜付き基体は、透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、酸窒化チタン層の単層膜(a)、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(b)または酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)である、反射防止膜付き基体である。好ましくは、本発明の反射防止膜付き基体は、透明基体と、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを前記透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜とを有する反射防止膜付き基体であって、前記高屈折率材料からなる被膜の少なくとも1層が、酸窒化チタン層の単層膜(a)、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(b1)または酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(c1)である、反射防止膜付き基体である。

10

【 0 0 0 8 】

本発明の反射防止膜付き基体は、入射角60°で反射防止膜側から入射した光の反射防止膜面での反射が、可視光反射率として6%以下であることが好ましい。上記範囲であると、反射防止性能が十分となる。

20

【 0 0 0 9 】

本発明に用いられる透明基体は、無色透明の材料に限られず、透過率が本発明の目的を損なわない範囲で、着色している材料も用いることができる。特に、ガラスが好ましい。

【 0 0 1 0 】

ガラスは、特に限定されず、例えば、透明または着色のフロートガラス(フロート法で製造されたガラス)、着色させた熱線吸収ガラスが挙げられる。また、強化ガラスを用いることもできる。具体的には、ソーダライムガラスに鉄イオン等の着色成分を含有させた熱線吸収ガラスが好適に用いられる。

30

【 0 0 1 1 】

本発明の反射防止膜付き基体は、他の任意の基板と組み合わせても使用できる。例えば、透明基体としてガラス板を用いて作製した本発明の反射防止膜付き基体と、もう一枚のガラス板とをポリビニルブチラル等の中間膜を挟んで積層した合わせガラスとして使用できる。この合わせガラスは自動車のフロントガラスとして適当である。

【 0 0 1 2 】

本発明の反射防止膜付き基体は、上述した透明基体上に、屈折率が1.90以上の高屈折率材料からなる被膜と屈折率が1.56以下の低屈折率材料からなる被膜とを透明基体側からこの順に偶数層積層してなる反射防止膜を有する。

【 0 0 1 3 】

本発明において、高屈折率材料とは、屈折率が1.90以上の材料を意味し、低屈折率材料とは、屈折率が1.56以下の材料を意味する。

40

積層される高屈折率材料からなる被膜および低屈折率材料からなる被膜は、合計で、2層、4層、6層または8層であるのが好ましく、2層、4層または6層であるのがより好ましく、4層であるのがとりわけ好ましい。

【 0 0 1 4 】

高屈折率材料からなる被膜は、その少なくとも1層が、酸窒化チタン層の単層膜(a)、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(b)または酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)である。このように、酸化チタン層に窒素を含有させたり、酸化チタン層に隣接して酸化ジルコニウム層を設けたりすることによって、熱処

50

理時のクラックが防止される。以下、上記 (a) ~ (c) の各膜について説明する。

【 0 0 1 5 】

< 酸窒化チタン層の単層膜 (a) >

酸窒化チタン層の単層膜 (a) は、酸窒化チタン (TiO_xN_y) 層のみからなる膜である。酸窒化チタン層は、酸化チタン層に比べて、熱処理時に結晶化が進行しにくい。このため、クラックの発生を抑制することができる。

酸窒化チタン (TiO_xN_y) 層は、チタンに対する窒素の量が 0 . 1 ~ 8 0 a t % であるのが好ましい。チタンに対する窒素の量が上記範囲であると、クラックの発生を抑制する効果がより大きくなる。クラックの発生を抑制する効果をさらに大きくするためには、熱処理前におけるチタンに対する窒素の量が 2 ~ 4 0 a t % であることが好ましく、 3 ~ 4 0 a t % であることが特に好ましい。

10

【 0 0 1 6 】

また、反射率、透過率等の光学特性をより良好にするためには、熱処理後におけるチタンに対する窒素の量が 0 . 1 ~ 2 0 a t % であるのが好ましく、 0 . 1 ~ 1 0 a t % であるのが特に好ましく、 0 . 1 ~ 5 a t % であるのがとりわけ好ましい。

なお、本発明においては、酸窒化チタン層の組成 (チタンに対する窒素の量) は、X線光電子分光法 (X P S) 、 E S C A 等により分析することができる。

【 0 0 1 7 】

酸窒化チタン層における酸素と窒素との割合 (具体的には x および y の値) は、直接測定することが困難である。しかし、チタンに対する窒素の量が測定により求まること、 (x + y) の値がおおよそ 1 . 8 ~ 2 . 1 の値をとると考えられること、から、おおよその値を推測できる。たとえば、チタンに対する窒素の量が 0 . 1 a t % である場合、y の値を固定すると、x = 1 . 7 9 9 ~ 2 . 0 9 9 、 y = 0 . 0 0 1 になると考えられる。

20

【 0 0 1 8 】

例として、前記の酸窒化チタン層の好ましい組成における x および y の値を表 1 に示す。この値は前記と同じ前提に基づき、y の値を固定して算出した値として記載する。

【 0 0 1 9 】

【表 1】

チタンに対する窒素の量 (a t %)	x	y
0 . 1	1 . 7 9 9 ~ 2 . 0 9 9	0 . 0 0 1
2	1 . 7 8 ~ 2 . 0 8	0 . 0 2
3	1 . 7 7 ~ 2 . 0 7	0 . 0 3
5	1 . 7 5 ~ 2 . 0 5	0 . 0 5
1 0	1 . 7 0 ~ 2 . 0 0	0 . 1 0
4 0	1 . 4 0 ~ 1 . 7 0	0 . 4 0
8 0	1 . 0 0 ~ 1 . 3 0	0 . 8 0

30

【 0 0 2 0 】

熱処理は、通常の曲げ加工や強化加工において採用される条件によって行うことができ、 5 5 0 ~ 7 0 0 の温度範囲で、好ましくは 6 0 0 ~ 7 0 0 の温度範囲で、行うことができる。具体的には、例えば、設定温度 6 5 0 、熱処理時間 1 5 分間の条件で行われる。

40

【 0 0 2 1 】

酸窒化チタン層は、幾何学的厚さが、 5 ~ 1 6 0 n m であるのが好ましく、 4 0 ~ 1 4 0 n m であるのがより好ましい。上記範囲であると、反射防止膜の反射防止効果が大きくなり、また、クラックが入りにくいというえ、基体の反りも低減できる。さらに、酸窒化チタン層の幾何学的厚さが 8 0 ~ 1 2 0 n m であると、反射防止膜付き基体の反射色が透明基体の反射色とほぼ同等となるため、とりわけ好ましい。

酸窒化チタン層の製造方法については、後述する。

50

【 0 0 2 2 】

<酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜 (b) >

酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜 (b) は、1層以上の酸化チタン層と1層以上の酸化ジルコニウム層とを含む積層膜である。積層膜 (b) に含まれる酸化チタン層は1層または2層であることが好ましく、積層膜 (b) に含まれる酸化ジルコニウム層は1層または2層であることが好ましい。また、積層膜 (b) に含まれる酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とは隣接して積層されていることが好ましい。

【 0 0 2 3 】

酸化ジルコニウム層は、成膜時に大部分が単斜晶化する。また、酸化ジルコニウム層は酸化チタン層と結晶格子の大きさが同程度であり、格子マッチングがおきやすい。そして、このような酸化ジルコニウム層が隣接することによって、熱処理時に酸化チタン層の内部で格子が再配列して結晶化することが抑制されるため、熱処理時に収縮が起こりにくいのであると考えられる。または、成膜時に酸化チタン層がある程度配列した構造を持つことにより、酸化チタンの再配列が起こりにくい (すなわち、結晶化しにくい) という点も考えられる。このため、酸化チタン層のクラックの発生を抑制することができる。

10

【 0 0 2 4 】

積層膜 (b) の構造は、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とが隣接して積層されていれば特に限定されず、例えば下記の構造が挙げられる。

酸化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜 (b 1)、

酸化チタン層と酸化ジルコニウム層と酸化チタン層との積層膜、

酸化ジルコニウム層と酸化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜、

酸化チタン層と酸化ジルコニウム層と酸化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜。

20

【 0 0 2 5 】

これらのうち、積層膜 (b 1) が好ましい。積層膜 (b 1) は、酸化チタン (TiO_2) 層と酸化ジルコニウム (ZrO_2) 層とが隣接して積層されている膜である。積層膜 (b 1) は、少ない層数でクラックの発生を抑制できるので、経済的に優れており、実用上有用である。

【 0 0 2 6 】

より具体的には、下記構造が挙げられる。

透明基体側から ZrO_2 / TiO_2 からなる2層構造、

透明基体側から $TiO_2 / ZrO_2 / TiO_2$ からなる3層構造、

透明基体側から $ZrO_2 / TiO_2 / ZrO_2$ からなる3層構造、

透明基体側から $ZrO_2 / TiO_2 / ZrO_2 / TiO_2$ からなる4層構造。

30

【 0 0 2 7 】

酸化チタン層の透明基体側に酸化ジルコニウム層を有する構造 (例えば、[透明基体側] ZrO_2 / TiO_2 [膜面側] の2層構造)、2層の酸化チタン層の間に酸化ジルコニウム層を有する構造 (例えば、[透明基体側] $ZrO_2 / TiO_2 / ZrO_2 / TiO_2$ [膜面側] からなる4層構造、[透明基体側] $TiO_2 / ZrO_2 / TiO_2$ [膜面側] からなる3層構造) が、クラック発生の抑制の点で、好ましい。

【 0 0 2 8 】

その他に、透明基体側から $ZrO_2 / TiO_2 / ZrO_2 / TiO_2$ からなる4層構造も好ましい。その4層膜の合計厚さを高屈折率材料からなる被膜の全体の厚さとする、酸化チタン層と酸化ジルコニウム層とからなる2層構造と比べて、酸化チタン層の1層あたりの厚さを薄くすることができ、この点からもクラックの発生が抑制される。

40

【 0 0 2 9 】

積層膜 (b) は、反射率、透過率、膜抵抗値等の特性に影響を及ぼさない限り、本発明の目的を損なわない範囲で、高屈折率材料からなる他の層を有していてもよい。積層膜 (b) が有していてもよい高屈折率材料からなる他の層としては、酸化チタン層、酸化亜鉛層、酸化タンタル層、酸化ジルコニウム層、酸化ニオブ層、窒化ケイ素層、窒化ジルコニウム層、窒化アルミニウム層等が使用できる。

50

【0030】

積層膜(b)は、幾何学的厚さが、40～160nmであるのが好ましく、50～140nmであるのがより好ましい。上記範囲であると、反射防止膜の反射防止効果が大きくなり、また、クラックが入りにくいというえ、基体の反りも低減できる。さらに、積層膜(b)の幾何学的厚さが80～130nmであると、反射防止膜付き基体の反射色が透明基体の反射色と同等になるため、とりわけ好ましい。

【0031】

積層膜(b)が ZrO_2/TiO_2 からなる2層構造の場合、酸化チタン層は、積層膜(b)の幾何学的厚さを超えない範囲で30～150nmであるのが好ましく、70nm～120nmであることが特に好ましい。

10

【0032】

また、 $TiO_2/ZrO_2/TiO_2$ からなる3層構造および $ZrO_2/TiO_2/ZrO_2/TiO_2$ からなる4層構造の場合、各酸化チタン層が10～80nmであるのが好ましい。また、各酸化チタン層の幾何学的厚さが30～60nmであると、反射防止膜付き基体の反射色が透明基体の反射色と同等になるため、とりわけ好ましい。

【0033】

酸化ジルコニウム層は、幾何学的厚さが、5～50nmであるのが好ましく、10～40nmであるのがより好ましい。

【0034】

酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さが5nm以上であると、成膜時に結晶化する部分がより多くなり、酸化チタン層のクラックの発生をより効果的に抑制することができる。

20

酸化ジルコニウム層の屈折率は、酸化チタン層の屈折率に比べて小さい。そのため、積層膜(b)の屈折率は、酸化チタン層の単層膜に比べて小さくなる。酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さが50nm以下であると、積層膜(b)の屈折率が十分に高くなる。

【0035】

また、酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さが50nm以下であると、酸化ジルコニウム層自体が大きな応力を持って熱処理時にクラックを生じる可能性を、効果的に抑制することができる。

【0036】

積層膜(b)は、酸化チタン層、酸化ジルコニウム層、および、必要により反射率、透過率、膜抵抗値等の特性に影響を及ぼさない限り他の高屈折率材料からなる層を積層して得ることができる。この高屈折率層からなる層としては、酸化チタン層、酸化亜鉛層、酸化 tantalum 層、酸化ジルコニウム層、酸化ニオブ層、窒化ケイ素層、窒化ジルコニウム層、窒化アルミニウム層等が挙げられる。各層の製造方法については、後述する。

30

【0037】

<酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)>

酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)は、1層以上の酸窒化チタン層と1層以上の酸化ジルコニウム層とを含む積層膜である。積層膜(c)に含まれる酸窒化チタン層は1層または2層であることが好ましく、層膜(c)に含まれる酸化ジルコニウム層は1層または2層であることが好ましい。また、積層膜(c)に含まれる酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とは隣接して積層されていることが好ましい。

40

【0038】

積層膜(c)は、上述した単層膜(a)の効果と積層膜(b)の効果とを併せ持つため、クラックの発生をより効果的に抑制することができる。

積層膜(c)の酸窒化チタン(TiO_xN_y)層におけるチタンに対する窒素の量は、前記(a)の酸窒化チタン(TiO_xN_y)層の単層膜におけるチタンに対する窒素の量と同様である。xおよびyの値についても同様である。

積層膜(c)の構造は、酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とが隣接して積層されていれば特に限定されず、例えば下記の構造が挙げられる。

【0039】

50

酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜 (c1)、
 酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層と酸窒化チタン層との積層膜、
 酸化ジルコニウム層と酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜、
 酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層と酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層の積層膜

これらのうち、積層膜 (c1) が好ましい。酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜 (c1) は、酸窒化チタン (TiO_xN_y) 層と酸化ジルコニウム (ZrO_2) 層とが隣接して積層されている膜である。

【0040】

より具体的には下記構造が挙げられる。

透明基体側から ZrO_2/TiO_xN_y からなる 2 層構造 (c1-1)、
 透明基体側から $TiO_xN_y/ZrO_2/TiO_xN_y$ からなる 3 層構造、
 透明基体側から $ZrO_2/TiO_xN_y/ZrO_2$ からなる 3 層構造、
 透明基体側から $ZrO_2/TiO_xN_y/ZrO_2/TiO_xN_y$ からなる 4 層構造。

【0041】

中でも、酸窒化チタン層の透明基体側に酸化ジルコニウム層を有する構造 (例えば、[透明基体側] ZrO_2/TiO_xN_y [膜面側] の 2 層構造)、2 層の酸窒化チタン層の間に酸化ジルコニウム層を有する構造 [例えば、 $ZrO_2/TiO_xN_y/ZrO_2/TiO_xN_y$ からなる 4 層構造] が、クラック発生の抑制の点で好ましく、[透明基体側] ZrO_2/TiO_xN_y [膜面側] の 2 層構造 (積層膜 (c1-1)) がとりわけ好ましい。

【0042】

積層膜 (c) は、幾何学的厚さが、40 ~ 160 nm であるのが好ましく、50 ~ 140 nm であるのがより好ましい。上記範囲であると、反射防止膜の反射防止効果が大きくなり、また、クラックが入りにくいというえ、基体の反りも低減できる。さらに、積層膜 (c) の幾何学的厚さが 80 ~ 130 nm であると、反射防止膜付き基体の反射色が透明基体の反射色と同等になるため、とりわけ好ましい。

【0043】

積層膜 (c) が ZrO_2/TiO_xN_y からなる 2 層構造の場合、酸窒化チタン層の厚さは、積層膜 (c) の幾何学的厚さを超えない範囲で 30 ~ 150 nm であるのが好ましく、70 ~ 120 nm であることが特に好ましい。

【0044】

また、 $TiO_xN_y/ZrO_2/TiO_xN_y$ からなる 3 層構造の場合、 $ZrO_2/TiO_xN_y/ZrO_2/TiO_xN_y$ からなる 4 層構造、各酸窒化チタン層が 10 ~ 80 nm であるのが好ましい。また、各酸窒化チタン層の幾何学的厚さが 30 ~ 60 nm であると、反射防止膜付き基体の反射色が透明基体の反射色と同等になるため、とりわけ好ましい。

【0045】

酸化ジルコニウム層は、幾何学的厚さが、5 ~ 50 nm であるのが好ましく、10 ~ 40 nm であるのがより好ましい。

酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さが 5 nm 以上であると、成膜時に結晶化する部分がより多くなり、酸窒化チタン層のクラックの発生をより効果的に抑制することができる。

【0046】

酸化ジルコニウム層の屈折率は、酸窒化チタン層の屈折率に比べて小さい。そのため、積層膜 (c) の屈折率は、酸窒化チタン層の単層膜に比べて小さくなる。酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さが 50 nm 以下であると、積層膜 (c) の屈折率が十分に高くなる。

【0047】

また、酸化ジルコニウム層の幾何学的厚さが 50 nm 以下であると、酸化ジルコニウム層自体が大きな応力を持って熱処理時にクラックを生じる可能性を、効果的に抑制することができる。

【0048】

積層膜 (c1-1) においては、 TiO_xN_y 層の幾何学的厚さは、70 ~ 120 nm

10

20

30

40

50

であることが好ましく、90～110 nmであることが特に好ましい。ZrO₂層の幾何学的厚さは、5～50 nmであることが好ましい。ZrO₂層の幾何学的厚さが小さすぎると、反射防止膜の耐摩耗性が低下する可能性があるため、8～30 nmであることが特に好ましい。TiO_xN_yの幾何学的厚さおよびZrO₂層の幾何学的厚さが前記の範囲を満たしていれば、反射防止効果やクラック発生防止効果は十分なものとなる。これらの効果に加えて、熱処理時における反射防止膜付き基体の反りを抑制するためには、ZrO₂層の幾何学的厚さとTiO_xN_yの幾何学的厚さとの比は、各々の層の幾何学的厚さが前記範囲を満たす範囲において、ZrO₂層/TiO_xN_y層として1/(4～14)であることが好ましい。

【0049】

また、積層膜(c)は、反射率、透過率、膜抵抗値等の特性に影響を及ぼさない限り、本発明の目的を損なわない範囲で、高屈折率材料からなる他の層を有していてもよい。高屈折率材料からなる他の層としては、酸化チタン層、酸化亜鉛層、酸化タンタル層、酸化ジルコニウム層、酸化ニオブ層、窒化ケイ素層、窒化ジルコニウム層、窒化アルミニウム層等が挙げられる。中でも、酸化チタン層が好ましい。

【0050】

酸化チタン層を有する積層膜(c)の構造としては、例えば、TiO₂/ZrO₂/TiO_xN_yからなる3層構造、ZrO₂/TiO₂/ZrO₂/TiO_xN_yからなる4層構造、ZrO₂/TiO_xN_y/ZrO₂/TiO₂からなる4層構造が挙げられる。

【0051】

TiO₂/ZrO₂/TiO_xN_yからなる3層構造の場合、各酸窒化チタン層および酸化チタン層が10～80 nmであるのが好ましい。ZrO₂/TiO₂/ZrO₂/TiO_xN_yからなる4層構造およびZrO₂/TiO_xN_y/ZrO₂/TiO₂からなる4層構造の場合も、各酸窒化チタン層および酸化チタン層が10～80 nmであるのが好ましい。また、各酸窒化チタン層および酸化チタン層の幾何学的厚さが30～60 nmであると、反射防止膜付き基体の反射色が透明基体の反射色と同等になるため、とりわけ好ましい。

なお、各層の製造方法については後述する。

【0052】

本発明では、高屈折率材料からなる被膜としては、前記(a)～(c)のうち、酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層とを含む積層膜(c)が好ましく、酸窒化チタン層と酸化ジルコニウム層との積層膜(c1)が特に好ましく、基体側からZrO₂層/TiO_xN_y層なる2層構造(c1-1)がとりわけ好ましい。

【0053】

本発明においては、高屈折率材料からなる被膜は、少なくとも1層が上述した(a)～(c)のいずれかであればよい。即ち、高屈折率材料からなる被膜が2層以上ある場合、上述した(a)～(c)以外の層を有していてもよい。ただし、この場合は、透明基体から最も遠い高屈折率材料からなる被膜が上述した(a)～(c)のいずれかであることが好ましい。

【0054】

上述した(a)～(c)以外の層は、特に限定されず、従来公知の層を用いることができる。例えば、酸化チタン層、酸化亜鉛層、酸化タンタル層、酸化ジルコニウム層、酸化ニオブ層、窒化ケイ素層、窒化ジルコニウム層、窒化アルミニウム層が挙げられる。中でも、酸化チタン層が好ましい。

【0055】

本発明では、基体に積層される高屈折率材料からなる被膜および低屈折率材料からなる被膜の合計の総数は4層であることが好ましいことから、3層目に相当する高屈折率材料からなる被膜が前記(a)～(c)のいずれかであり、1層目に相当する高屈折率材料が前記従来公知の高屈折率材料からなる層であることが好ましい。

【0056】

上述した(a)～(c)以外の高屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さは、該被膜が

10

20

30

40

50

酸化チタン層、酸化亜鉛層、酸化タンタル層、酸化ジルコニウム層、酸化ニオブ層である場合は5～200nmであるのが好ましく、5～100nmであるのがより好ましく、5～60nmであるのがとりわけ好ましい。また、該被膜が窒化ケイ素層、窒化ジルコニウム層、窒化アルミニウム層である場合は5～160nmが好ましく、5～100nmがより好ましく、5～60nmがとりわけ好ましい。上記範囲であると、反射防止膜の反射防止効果が大きくなり、また、クラックが入りにくいというえ、基体の反りも低減できる。

【0057】

高屈折率材料からなる被膜の屈折率は、1.90以上であればよいが、2.00～2.60であるのが好ましく、2.20～2.60であるのがより好ましい。

低屈折率材料からなる被膜は、特に限定されず、従来公知の層を用いることができる。例えば、酸化ケイ素(SiO₂)層が好ましい。

10

【0058】

低屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さは、5～220nmであるのが好ましく、20～140nmであるのがより好ましい。上記範囲であると、反射防止効果が大きくなり、また、クラックが入りにくいというえ、基体の反りも低減できる。

低屈折率材料からなる被膜の屈折率は、1.56以下であればよいが、1.45以上であるのが好ましい。

【0059】

本発明において、高屈折率材料からなる被膜と低屈折率からなる被膜との合計の総数が4層以上である場合、複数存在する高屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さは同等の厚さとしてもよく、差があってもよい。これは、複数存在する低屈折率からなる被膜についても同様である。

20

【0060】

複数存在する被膜の幾何学的厚さに差がある場合の例を示すと、合計総数が4層である場合、1層目の高屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さを5～20nm、2層目の低屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さを20～60nm、3層目の高屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さを70～130nm、4層目の低屈折率材料からなる被膜の幾何学的厚さを80～120nmとする例が挙げられる。

【0061】

本発明の反射防止膜付き基体は、上述した透明基体上に、上述した高屈折率材料からなる被膜と上述した低屈折率材料からなる被膜とを、前記透明基体側からこの順に偶数層積層することにより反射防止膜を形成させて、得ることができる。

30

【0062】

以下、各層の製造方法について説明する。

酸窒化チタン層、酸化チタン層、酸化ジルコニウム層および必要により積層される他の高屈折率材料からなる層、ならびに、低屈折率材料からなる被膜を構成する層の製造方法は、特に限定されず、従来公知の方法を用いることができるが、いずれもスパッタリング法で成膜するのが好ましい。

【0063】

スパッタリング法は、例えば、DC(直流)スパッタリング方式、AC(交流)スパッタリング方式、高周波スパッタリング方式、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ので、DCマグネトロンスパッタリング法、ACマグネトロンスパッタリング法が好ましい。

40

【0064】

酸窒化チタン層の製造においては、例えば、ターゲットとしてTiO_x(1<x<2)を用い、スパッタガスとして窒素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

酸化チタン層の製造においては、例えば、ターゲットとしてTiO_x(1<x<2)を用い、スパッタガスとして酸素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタ

50

リング法を行う方法が好適に挙げられる。

【0065】

酸化ジルコニウム層の製造においては、例えば、ターゲットとしてジルコニウムを用い、スパッタガスとして酸素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

【0066】

酸化ケイ素層の製造においては、例えば、ターゲットとして炭化ケイ素(SiC)を用い、スパッタガスとして酸素原子を含むガスを含有するガスを用いて、反応性スパッタリング法を行う方法が好適に挙げられる。

【0067】

ターゲットには、Al、Si、Zn等公知のドーパントを本発明の特徴を損なわない範囲でドーブしてもよい。この場合、ドーパントの量は、ターゲットに含まれる全金属原子に対して20at%以下とすることが好ましい。

【0068】

窒素原子を含むガスを含有するガスは、窒素原子を含むガスを含有するものであれば特に限定されず、例えば、窒素原子を含むガス、窒素原子を含むガスと不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。

【0069】

窒素原子を含むガスとしては、例えば、窒素ガス(N₂)、N₂O、NO、NO₂、NH₃が挙げられる。

不活性ガスとしては、例えば、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスが挙げられる。中でも、経済性および放電のしやすさの点から、アルゴンが好ましい。

【0070】

これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

酸素原子を含むガスを含有するガスは、酸素原子を含むガスを含有するものであれば特に限定されず、例えば、酸素原子を含むガス、酸素原子を含むガスと不活性ガスとの混合ガスが挙げられる。

【0071】

酸素原子を含むガスとしては、例えば、酸素ガス(O₂)、二酸化炭素ガス(CO₂)が挙げられる。

不活性ガスについては、上記と同様である。

これらは、単独でまたは2種以上を混合して用いられる。

スパッタリングの条件は、成膜する膜の種類、厚さ等により適宜決定されうる。また、スパッタガスの全圧は、グロー放電が安定に行われる圧力であればよい。

【0072】

本発明の反射防止膜付き基体の好適な実施態様(1)~(4)を以下に列挙する。中でも、実施態様(1)~(3)が好ましく、実施態様(2)がとりわけ好ましい。以下、透明基体をGで表し、高屈折率材料からなる被膜をH、低屈折率材料からなる被膜をLとし、それぞれの透明基体側からの積層順序を添え字で表す。

【0073】

(1) G/H₁/L₁で表され、H₁が上述した(a)、(b)または(c)である、2層からなる反射防止膜を有する透明基体。

(2) G/H₁/L₁/H₂/L₂で表され、H₂が上述した(a)、(b)または(c)である、4層からなる反射防止膜を有する透明基体。

(3) G/H₁/L₁/H₂/L₂/H₃/L₃で表され、H₃が上述した(a)、(b)または(c)である、6層からなる反射防止膜を有する透明基体。

(4) G/H₁/L₁/H₂/L₂/H₃/L₃/H₄/L₄で表され、H₄が上述した(a)、(b)または(c)である、8層からなる反射防止膜を有する透明基体。

【0074】

10

20

30

40

50

実施態様(2)につき、より具体的に好適な例を以下に列挙する。(2-1)においては $ZrO_2/TiO_2/ZrO_2/TiO_2$ が、(2-2)においては $TiO_2/ZrO_2/TiO_2$ が、(2-3)においては ZrO_2/TiO_2 が、(2-4)においては ZrO_2/TiO_xN_y が、(2-5)においては TiO_xN_y が、前記の H_2 に相当する。

(2-1) $G/TiO_2/SiO_2/ZrO_2/TiO_2/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$

(2-2) $G/TiO_2/SiO_2/TiO_2/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$

(2-3) $G/TiO_2/SiO_2/ZrO_2/TiO_2/SiO_2$

(2-4) $G/TiO_2/SiO_2/ZrO_2/TiO_xN_y/SiO_2$

(2-5) $G/TiO_2/SiO_2/TiO_xN_y/SiO_2$

本発明の反射防止膜付き基体は、用途を特に限定されず、広範な用途に用いることができる。例えば、自動車のウインドシールドガラスやルーフガラス、各種ディスプレイ用ガラス、建築用ガラス、太陽電池用カバーガラス等に好適に用いられ、自動車のウインドシールドに特に好適である。

【0075】

自動車のウインドシールド等の曲面を有する物品は、本発明の反射防止膜付き基体を加熱炉内に搬入し、曲げ成形温度まで加熱する加熱工程と所望の形状に曲げ成形する工程とを行うことによって得ることができる。曲げ成形は、600~700 程度の温度範囲(好ましくは650~700)で行うことができる。

【実施例】

【0076】

以下に実施例を示して本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらに限られるものではない。以下に示す例のうち、例1~14は実施例であり、例15および例16は比較例である。

【0077】

(反射防止膜付きガラス基体の製造)

ガラス基体として、熱線吸収ガラス(サングリーン、旭硝子社製、厚さ2mm、2.3mm。以下「VFL」という。)および無色透明ガラス(旭硝子社製、厚さ2.3mm。以下「FL」という。)を使用し、その上に後述するようにして各層を形成させ、以下に示される構成を有する例1~15の反射防止膜付きガラス基体を得た。

なお、以下に示される構成中、各層の形成は、左から順に行った。また、各層の幾何学的厚さをかっこ内に示した。

【0078】

たとえば、例1では、VFL上に TiO_2 層を形成させ、つぎに TiO_2 層の上に SiO_2 層を形成させ、つぎに SiO_2 層の上に ZrO_2 層を形成させ、 ZrO_2 層の上に TiO_2 層を形成させ、 TiO_2 層の上に SiO_2 層を形成させた。このように、基体の上に、各層を左から順に連続して形成させた。また、VFL自体を例16とした。

【0079】

例1: VFL(2mm)/ TiO_2 (12nm)/ SiO_2 (41nm)/ ZrO_2 (20nm)/ TiO_2 (109nm)/ SiO_2 (111nm)

例2: VFL(2mm)/ TiO_2 (12nm)/ SiO_2 (41nm)/ ZrO_2 (15nm)/ TiO_2 (45nm)/ ZrO_2 (15nm)/ TiO_2 (40nm)/ SiO_2 (119nm)

例3: VFL(2mm)/ TiO_2 (12nm)/ SiO_2 (39nm)/ TiO_2 (45nm)/ ZrO_2 (20nm)/ TiO_2 (40nm)/ SiO_2 (94nm)

例4: VFL(2mm)/ TiO_2 (13nm)/ SiO_2 (44nm)/ TiO_xN_y (120nm)/ SiO_2 (112nm)

例5: VFL(2mm)/ TiO_2 (10nm)/ SiO_2 (32nm)/ ZrO_2 (20nm)/ TiO_xN_y (100nm)/ SiO_2 (107nm)

例6: VFL(2mm)/ TiO_2 (12nm)/ SiO_2 (39nm)/ TiO_xN_y (113nm)/ SiO_2 (106nm)

- 例7：VFL(2mm)/TiO₂(11nm)/SiO₂(35nm)/ZrO₂(20nm)/TiO_xN_y(106nm)/SiO₂(108nm)
- 例8：VFL(2.3mm)/TiO₂(7.5nm)/SiO₂(30nm)/ZrO₂(10nm)/TiO_xN_y(97nm)/SiO₂(97nm)
- 例9：FL(2.3mm)/TiO₂(7nm)/SiO₂(29nm)/ZrO₂(19nm)/TiO_xN_y(103nm)/SiO₂(99nm)
- 例10：FL(2.3mm)/TiO₂(8nm)/SiO₂(32nm)/ZrO₂(16nm)/TiO_xN_y(98nm)/SiO₂(100nm)
- 例11：FL(2.3mm)/TiO₂(8nm)/SiO₂(32nm)/ZrO₂(30nm)/TiO_xN_y(98nm)/SiO₂(100nm)
- 例12：FL(2.3mm)/TiO₂(8nm)/SiO₂(32nm)/ZrO₂(8nm)/TiO_xN_y(98nm)/SiO₂(100nm)
- 例13：FL(2.3mm)/TiO₂(8nm)/SiO₂(32nm)/TiO_xN_y(98nm)/SiO₂(100nm)
- 例14：VFL(2.3mm)/TiO₂(8nm)/SiO₂(27nm)/ZrO₂(20nm)/TiO_xN_y(97nm)/SiO₂(91nm)
- 例15：VFL(2mm)/TiO₂(13nm)/SiO₂(43nm)/TiO₂(120nm)/SiO₂(112nm)
- 例16：VFL(2mm)

例1~7および例15に関して、各層の形成は、以下のようにして行った。

【0080】

<TiO₂層>

真空槽内にTiO_x(1<x<2)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た。ついで、スパッタガスとしてアルゴンガス96sccmと酸素ガス4sccmとの混合ガスを導入した。このとき、圧力は5.7×10⁻¹Paとなった。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、TiO₂層を形成させた。

<SiO₂層>

真空槽内にSiC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た。ついで、スパッタガスとして酸素ガス100sccmを導入した。このとき、圧力は5.1×10⁻¹Paとなった。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、SiO₂層を形成させた。

<ZrO₂層>

真空槽内にZr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た。ついで、スパッタガスとして酸素ガス60sccmを導入した。このとき、圧力は3.3×10⁻¹Paとなった。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、ZrO₂層を形成させた。

<TiO_xN_y層>

真空槽内にTiO_x(1<x<2)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た。ついで、スパッタガスとしてアルゴンガスと窒素ガスとの混合ガスを導入した。このとき、圧力は5.7×10⁻¹Paとなった。この状態で、DCパルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、TiO_xN_y層を形成させた。なお、例4および例5におけるスパッタガスとしては、アルゴンガス90sccmと窒素ガス10sccmとの混合ガスを用い、例6および例7におけるスパッタガスとしては、アルゴンガス80sccmと窒素ガス20sccmとの混合ガスを用いた。

【0081】

例8~13に関して、各層の形成は、以下のようにして行った。

< T i O₂層 >

真空槽内にT i 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 2.7×10^{-3} P a 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と酸素ガスを 5 0 : 5 0 (モル比) の割合で、圧力が 4.0×10^{-1} P a となるまで導入した。この状態で、D C パルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、T i O₂層を形成させた。

< S i O₂層 >

真空槽内に多結晶S i 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 2.7×10^{-3} P a 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と酸素ガスとの混合ガス [混合比 = 6 0 : 4 0 (モル比)] を、圧力が 4.0×10^{-1} P a となるまで導入した。この状態で、A C 電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、S i O₂層を形成させた。

< Z r O₂層 >

真空槽内にZ r 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 2.7×10^{-3} P a 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と酸素ガスとの混合ガス [混合比 = 7 0 : 3 0 (モル比)] を、 6.7×10^{-1} P a となるまで導入した。この状態で、D C パルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、Z r O₂層を形成させた。

< T i O_xN_y層 >

真空槽内にT i O_x (1 < x < 2) 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 2.7×10^{-3} P a 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と酸素ガスと窒素ガスとの混合ガス [混合比 = 7 5 : 1 0 : 1 5 (モル比)] の割合で導入した。このとき、圧力は 6.7×10^{-1} P a となった。この状態で、D C パルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、T i O_xN_y層を形成させた。

【 0 0 8 2 】

例 1 4 に関して、各層の形成は、以下のように行った。

< T i O₂層 >

真空槽内にT i O_x (1 < x < 2) 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 2.0×10^{-3} P a 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と酸素ガスを 9 3 : 7 (モル比) の割合で、圧力が 4.3×10^{-1} P a となるまで導入した。この状態で、A C 電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、T i O₂層を形成させた。

< S i O₂層 >

真空槽内に多結晶S i A l (S i : A l = 9 0 : 1 0 (w t %)) 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 2.0×10^{-3} P a 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と酸素ガスとの混合ガス [混合比 = 5 2 : 4 8 (モル比)] を、圧力が 4.3×10^{-1} P a となるまで導入した。この状態で、A C 電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、S i O₂層を形成させた。

< Z r O₂層 >

真空槽内にZ r 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 2.0×10^{-3} P a 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と酸素ガスとの混合ガス [混合比 = 7 0 : 3 0 (モル比)] を、 3.0×10^{-1} P a となるまで導入した。この状態で、D C パルス電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、Z r O₂層を形成させた。

< T i O_xN_y層 >

真空槽内にT i O_x (1 < x < 2) 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 2.0×10^{-3} P a 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と酸素ガスと窒素ガスとの混合ガス [混合比 = 9 3 : 3 . 5 : 3 . 5

(モル比)]の割合で導入した。このとき、圧力は $4.2 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ となった。この状態で、AC電源を用いて反応性スパッタリング法を行い、真空槽内に設置した被処理体の上に、 TiO_xN_y 層を形成させた。

【0083】

以下、各層を構成する材料の屈折率を表2に示す。この値は波長550nmにおける値である。

【0084】

【表2】

	例1～7、例15	例8～14
TiO_2	2.49	2.43
SiO_2	1.46	1.48
ZrO_2	2.06	2.04
TiO_xN_y	2.44	2.39

10

【0085】

(反射防止膜付きガラス基体の熱処理)

上記で得られた例1～15の反射防止膜付きガラス基体ならびに例16のVFLを、それぞれ100mm×100mmの大きさに切断し、小型のベルト炉で熱処理を行った。熱処理の条件は、設定温度650、熱処理時間15分間であった。

20

(反射防止膜付きガラス基体の性状)

(1) TiO_xN_y 層の組成

上記で得られた例4～14の反射防止膜付きガラス基体の TiO_xN_y 層について、ESCAにより、チタンに対する窒素の量を測定した。また、xとyの値を前記の前提により求めた。表中ではチタンに対する窒素の量をN/Ti(at%)と表記する。

【0086】

なお、例4～7については、ガラス基体上に TiO_xN_y 層のみを形成したサンプルについて測定した。 TiO_xN_y 層のみを形成した構成であっても、チタンに対する窒素の量は、反射防止膜付き基体において測定する場合と変わらないと考えられる。

【0087】

【表3】

	熱処理前			熱処理後		
	N/Ti(at%)	x	y	N/Ti(at%)	x	y
例4、5	13.1	1.669～1.969	0.131	9.2	1.708～2.008	0.092
例6、7	16.2	1.638～1.938	0.162	0.8	1.792～2.092	0.008
例8～13	7.7	1.723～2.023	0.077	—	—	—
例14	4.6	1.754～2.154	0.046	4.0	1.760～2.060	0.040

30

【0088】

(2) 光学特性

上記で得られた例1～15の反射防止膜付きガラス基体ならびに例16のVFLについて、以下の各光学特性を求めた。なお、例1～7の光学特性の結果は、VFLおよび各層の厚さおよび屈折率からシミュレーションにより求めた値である。結果を表4に示す。

40

【0089】

(i) 反射防止膜の反射率(Rv)

反射率としては、可視光反射率Rvを用い、反射防止膜面側から入射した光が反射防止膜面で反射する値とした。即ち、反射防止膜のみの反射率を求めた。JIS R 3106に準じ、光源はD65光源とし、入射角は60°とした。

なお、例16においては、熱処理後のVFLの反射率を求めた。

(ii) 透過率(Tv)

50

透過率としては、視感透過率 T_v を用いた。JIS R 3106 に準じ、光源は A 光源とし、入射角は 0° とした。

(iii) 色味 (反射色)

色味としては、ガラス面側からの値 (x, y) とした。光源は D65 光源とし、入射角は 60° とした。

【0090】

(3) 膜抵抗値

熱処理後の反射防止膜付きガラス基体について、2 探針抵抗計 (ハイレスタ IP、三菱油化社製) を用いて、反射防止膜の膜抵抗値を測定した。例 16 においては、上記と同様に、熱処理後の VFL について測定した。結果を表 4 に示す。

【0091】

(4) クラック

熱処理後の反射防止膜付きガラス基体について、光学顕微鏡により、反射防止膜のクラックの発生の有無を目視により観察した。結果を表 4 に示す。

【0092】

(5) 基体の反り

熱処理後の反射防止膜付きガラス基体について、デジタルノギスを用い、膜面を内側とした反りの凹み量を、ガラス基体の対角線の交点において測定した。結果を表 4 に示す。

【0093】

(6) 耐摩耗性

熱処理後の反射防止膜付きガラス基体について、テーバー磨耗試験機を用い、膜面を回転磨耗輪で擦り、試験後の膜剥離の状態を観察した。膜剥離がないものについては、試験前後のヘイズ率を測定し、 $H\%$ (試験前後のヘイズ率の差) を求めた。結果を表 4 に示す。なお、テーバー試験の条件は、荷重 $2.45\text{N} \times 500$ 回転とした。ヘイズ値が小さいほど耐摩耗性に優れることを示す。実用上、 5% 以下が好ましく、 3% 以下であるのが特に好ましい。

【0094】

【表 4】

	R_v (%)	T_v (%)	色味 (x, y)	膜抵抗値	クラック	反り (mm)	耐摩耗性 ($\Delta H\%$)
例 1	3.463	88.103	(0.308, 0.326)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 2	3.116	88.272	(0.306, 0.321)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 3	3.535	87.548	(0.305, 0.324)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 4	3.352	86.858	(0.306, 0.325)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 5	3.404	87.458	(0.310, 0.329)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 6	3.324	88.284	(0.307, 0.325)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 7	3.485	88.361	(0.310, 0.328)	$>1\text{T}\Omega$	なし	—	—
例 8	3.342	86.589	(0.309, 0.326)	$>1\text{T}\Omega$	なし	0.5	<1.0
例 9	3.658	93.506	(0.311, 0.327)	$>1\text{T}\Omega$	なし	0.5	<1.0
例 10	4.238	93.971	(0.314, 0.327)	$>1\text{T}\Omega$	なし	0.5	1.18
例 11	4.630	94.426	(0.317, 0.331)	$>1\text{T}\Omega$	なし	1.0	0.98
例 12	4.022	93.948	(0.316, 0.322)	$>1\text{T}\Omega$	なし	0.5	1.41
例 13	3.925	94.064	(0.314, 0.322)	$>1\text{T}\Omega$	なし	1.0	6.23
例 14	4.328	87.695	(0.310, 0.330)	$>1\text{T}\Omega$	なし	0.5	—
例 15	3.363	88.136	(0.305, 0.323)	$>1\text{T}\Omega$	あり	—	—
例 16	9.232	85.746	(0.308, 0.330)	$>1\text{T}\Omega$	—	—	—

【0095】

第 4 表から明らかなように、本発明の反射防止膜付きガラス基体 (例 1 ~ 14) は、高

10

20

30

40

50

抵抗値を示し、また、熱処理によるクラックの発生がなかった。また、光学特性は、低反射率かつ高透過率であり、色味は、反射防止膜を形成していないガラス基体自体とほぼ同じであった。

これに対し、高屈折率材料からなる被膜がすべて酸化チタン層の単層である場合（例 15）は、熱処理によるクラックの発生があった。

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明の反射防止膜付基体の透明基体としてガラス板を用いれば、ガラス板を曲げ加工するために、ガラス板を 630 ~ 700 に加熱するという熱処理を行っても反射防止膜にクラックが発生せず、着色もしないという効果が得られる。また、ガラス板を強化加工するために、ガラス板を 550 ~ 700 に加熱した際にも同様な効果が得られる。

10

本発明の反射防止膜付き基体は、自動車のウインドシールド用ガラス用の低反射ガラスとして、また、建築用、各種産業用の低反射ガラスとして有用である。

なお、2005年1月31日に出願された日本特許出願2005-023769号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

フロントページの続き

(72)発明者 木村 幸雄

神奈川県愛甲郡愛川町角田字小沢上原4 2 6 番1 旭硝子株式会社内

審査官 井海田 隆

(56)参考文献 特表平05 - 503372 (JP, A)
特開2004 - 093914 (JP, A)
特開2002 - 116303 (JP, A)
特開2003 - 215304 (JP, A)
特開2004 - 255635 (JP, A)
特開2005 - 250124 (JP, A)
国際公開第2005 / 059602 (WO, A1)
特開2002 - 286872 (JP, A)
特開平04 - 191801 (JP, A)
特表2002 - 516410 (JP, A)
特開2003 - 114302 (JP, A)
特開平05 - 053002 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1 / 11