

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5144302号
(P5144302)

(45) 発行日 平成25年2月13日(2013.2.13)

(24) 登録日 平成24年11月30日(2012.11.30)

(51) Int. Cl.		F I			
G 0 2 B	5/08	(2006.01)	G 0 2 B	5/08	A
B 3 2 B	9/04	(2006.01)	B 3 2 B	9/04	
			G 0 2 B	5/08	C

請求項の数 6 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2008-38859 (P2008-38859)	(73) 特許権者	000001199
(22) 出願日	平成20年2月20日 (2008.2.20)		株式会社神戸製鋼所
(65) 公開番号	特開2008-233894 (P2008-233894A)		兵庫県神戸市中央区脇浜町二丁目10番26号
(43) 公開日	平成20年10月2日 (2008.10.2)	(74) 代理人	100131750
審査請求日	平成23年2月4日 (2011.2.4)		弁理士 竹中 芳通
(31) 優先権主張番号	特願2007-39646 (P2007-39646)	(74) 代理人	100146112
(32) 優先日	平成19年2月20日 (2007.2.20)		弁理士 亀岡 誠司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(74) 代理人	100167335
			弁理士 武仲 宏典
		(74) 代理人	100164998
			弁理士 坂谷 亨
		(74) 代理人	100089196
			弁理士 梶 良之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射膜積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

照明器具または自動車のヘッドランプに用いられる反射膜積層体であって、基体上にAgを主成分としBiを0.08~2.0原子%含有すると共にTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの1種以上を合計で0.1~3.0原子%含有するAg合金からなる第1層が形成され、その上にSi、Al、Tiの1種以上の金属酸化物からなる第2層が形成されていることを特徴とする反射膜積層体。

【請求項 2】

前記第1層の厚さが200nm以上である請求項1記載の反射膜積層体。

【請求項 3】

前記第2層の厚さが2~50nmである請求項1または2記載の反射膜積層体。

【請求項 4】

前記Ag合金がAu、Pt、Pd、Rhの1種以上を合計で0.1~5原子%含有する請求項1~3のいずれかに記載の反射膜積層体。

【請求項 5】

JIS R3106 に準拠してD65光源での波長範囲380~780nmの光によって測定された可視光反射率が90%以上である請求項1~4のいずれかに記載の反射膜積層体。

【請求項 6】

前記第2層の上にプラズマ重合膜が形成されている請求項1~5のいずれかに記載の反射膜積層体。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、反射膜積層体に関する技術分野に属するものであり、特に、照明器具や自動車のヘッドランプ等に用いられる反射膜積層体に関する技術分野に属するものである。

【背景技術】**【0002】**

Ag薄膜は、膜厚が70nm程度になると、可視光の反射率が非常に高くなるため、従来より、照明器具用リフレクター、液晶ディスプレイ等の光学ミラーなどの用途に用いられている。

10

【0003】

しかしながら、Agは凝集しやすく、凝集により反射率が低下するという問題点を有していた。この凝集は、大気中のハロゲンイオンが水分と共にAg表面に吸着することにより生じるため、Agの表面に環境を遮断するために樹脂をコーティングして使用されるが、ピンホール部分からの水分やハロゲンイオンの浸入によって凝集が発生するために、Ag膜を成膜した基体表面に無数の白点や変色が生じて、意匠性、商品性を低下させる原因となっていた。

【0004】

また、上記の凝集の問題に加え、反射膜はランプにより膜が80~200 程度の高温にさらされるため、大気中の硫黄が樹脂皮膜中を拡散してきて、Ag反射膜と反応して表面が徐々に硫化されることにより黒く変色し、これにより反射率が低下するという問題点があった。

20

【0005】

なお、Agは電気接点材料や装飾膜としても使用されるため、この分野において合金化や多層膜化などにより耐硫化性の改善が試みられている。例えば、Ag薄膜上にUV硬化樹脂やアクリル系樹脂、セラミックス系の保護膜を形成することによりAg膜の劣化防止が試みられている（特開2000-106017号公報、特開2006-98856号公報参照）。しかしながら、照明器具や自動車のヘッドランプ用の反射膜のように高温にさらされるような場合には、上記の耐硫化性改善の手段を適用しても、耐硫化性は不十分であり、Ag薄膜が硫化されて反射率が低下する。

30

【特許文献1】特開2000-106017号公報

【特許文献2】特開2006-98856号公報

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0006】**

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであって、その目的は、Agの凝集および硫化が生じ難い反射膜積層体を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】**【0007】**

本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。本発明によれば上記目的を達成することができる。

40

【0008】

このようにして完成され上記目的を達成することができた本発明は、反射膜積層体に係わり、請求項1~5記載の反射膜積層体（第1~5発明に係る反射膜積層体）であり、それは次のような構成としたものである。

【0009】

即ち、請求項1記載の反射膜積層体は、照明器具または自動車のヘッドランプに用いられる基体上に用いられる反射膜積層体であって、基体上に、Agを主成分としBiを0.08~2.0原子%含有すると共にTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、Wの1種以上を合計で0.1~3.0原子%含有するAg合金からなる第1層が形成され、その上にSi、Al、Tiの1種以上の金

50

属酸化物からなる第2層が形成されていることを特徴とする反射膜積層体である〔第1発明〕。

【0010】

請求項2記載の反射膜積層体は、前記第1層の厚さが200nm以上である請求項1記載の反射膜積層体である〔第2発明〕。

【0011】

請求項3記載の反射膜積層体は、前記第2層の厚さが2～50nmである請求項1または2記載の反射膜積層体である〔第3発明〕。

【0012】

請求項4記載の反射膜積層体は、前記Ag合金がAu、Pt、Pd、Rhの1種以上を合計で0.3～5原子%含有する請求項1～3のいずれかに記載の反射膜積層体である〔第4発明〕。

10

【0013】

請求項5記載の反射膜積層体は、JIS R3106に準拠してD65光源での波長範囲380～780nmの光によって測定された可視光反射率が90%以上である請求項1～4のいずれかに記載の反射膜積層体である〔第5発明〕。請求項6記載の反射膜積層体は、前記第2層の上にプラズマ重合膜が形成されている請求項1～5のいずれかに記載の反射膜積層体である〔第6発明〕。

【発明の効果】

【0014】

本発明に係る反射膜積層体は、Agの凝集および硫化が生じ難く、このため、その耐久性の向上がはかれる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

硫黄化合物やハロゲン元素との反応を抑えるためにはAg合金膜と環境を遮断するための保護膜を成膜することが必要であるが、反射膜として使用するため、保護膜は無色透明でなければならない。無色透明の保護膜としてはシリカ、アルミナ、チタニア等の酸化膜がある。しかしながら、これらの無色透明保護膜を、単純にAgまたはAg合金薄膜上に成膜しても、ピンホールの形成が避けられず、例えば5%の硫化アンモニウム水溶液の上方に暴露して蒸発してきた硫化水素ガスに接触させる硫化試験を行うと、茶色い点状の硫化が無数に発生してしまう。

30

【0016】

そこで、本発明者らは鋭意研究し、その結果、Ag合金の組成や膜の厚さを制御することによって、その上に成膜する保護膜のピンホールを低減でき、耐硫化性、耐熱性および耐湿性を向上させ得ることを見出し、この知見に基づき本発明を完成するに至った。

【0017】

このようにして完成された本発明に係る反射膜積層体は、基体上に、Agを主成分としBiを0.1～2.0原子%含有すると共にTi、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Ge、Znの1種以上を合計で0.1～3.0原子%含有するAg合金からなる第1層（第一層）が形成され、その上にSi、Al、Tiの1種以上の金属酸化物からなる第2層（第二層）が形成されていることを特徴とするものである。

40

【0018】

本発明に係る反射膜積層体において、第1層を形成するAg合金は、Biを0.08～2.0原子%含有すると共に、Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Co、Ge、Znの1種以上（以下、Aともいう）を合計で0.1～3.0原子%含有するものである。

【0019】

Biは、0.08原子%以上の含有量で熱によるAgの結晶粒の成長やAgの凝集を抑制する効果が発現する。即ち、耐熱性が向上してAgの凝集が生じ難くなる。つまり、耐凝集性が向上する。このため、Bi含有量は0.08原子%以上とする必要がある。反射膜積層体がさらされる温度にもよるが、好ましくは0.1原子%以上、より好ましくは0.15原子%以上である。

50

ただし、Biを2.0 原子%よりも多量に添加すると、効果は飽和する一方で、全体の反射率が低下し、特に低波長の可視光の反射率が低下し、また、Agの膜が黄色くなっていくために色調的に好ましくない。このため、Bi含有量は2.0 原子%以下とする必要がある。好ましくは1.5 原子%以下、更に好ましくは1.0 原子%以下である。以上の点から、本発明に係る第1層のAg合金でのBi含有量は0.08~2.0 原子%としている。

【0020】

上記Biと共にA (Ti、V、Cr、Zr、Nb、Mo、Hf、Ta、W、Co、Ge、Znの1種以上)を合計で0.1~3.0 原子%含有することにより、硫化が生じ難くなる。つまり、耐硫化性が向上する。Aのうち、特に耐硫化性を向上させるのは、V、Cr、Mo、W、Ge、Znである。Aの合計での含有量(以下、Aの含有量ともいう)が0.1 原子%未満では耐硫化向上効果が得られない。このため、Aの含有量は0.1 原子%以上とする必要がある。好ましくは0.2 原子%以上、より好ましくは0.3 原子%以上である。一方、3.0 原子%よりも多量に添加すると反射率が低下する。このため、Aの含有量は3.0 原子%以下とする必要がある。好ましくは2.5 原子%以下、より好ましくは2.0 原子%以下である。以上の点から、本発明に係る第1層のAg合金でのAの含有量は0.1~3.0 原子%としている。なお、Aの中の元素によっては反射率に及ぼす元素含有量の影響が異なるため、Aの含有量の上限値はJIS R3106 に準拠してD65 光源での波長範囲380~780nmの光によって測定された可視光反射率が90%以上となるよう適宜調整することが望ましい。

10

【0021】

本発明に係る反射膜積層体において、第1層の上に形成する第2層は、Si、Al、Tiの1種以上の金属酸化物からなるものである。

20

【0022】

第2層は、第1層(Ag合金膜)と環境を遮断するための保護膜として作用するものであるが、無色透明でなければならない。透明酸化膜としては、Si、Al、Tiの1種以上の金属酸化物からなる酸化膜の他にも、SnO₂、ZnO等からなる酸化膜があるが、SnO₂、ZnO等からなる酸化膜はいずれも黄色などの色がついているために、光源の光色を再現できない。Si、Al、Tiの1種以上の金属酸化物からなる酸化膜は、無色透明である。以上の点から、本発明に係る第2層はSi、Al、Tiの1種以上の金属酸化物からなるものとしている。なお、この第2層の金属酸化物は、Si、Al、Tiのいずれかの酸化物に限定されず、Si、Al、Tiの2種以上の複合酸化物であってもよい。

30

【0023】

本発明に係る反射膜積層体において、第1層(Ag合金膜)の厚さは200nm以上であることが好ましい〔第2発明〕。この理由を以下説明する。Ag合金膜の膜厚が70nm程度になると、可視光の反射率が非常に高くなるため、反射性能は良好となる。また、Ag合金膜の膜厚が200nm以下の薄い場合でも、第2層の金属酸化物膜(保護膜)により、ある程度は硫化を抑えられる。即ち、5%硫化アンモニウム水溶液の上方に暴露して蒸発してきた硫化水素ガスに接触させる硫化試験を行った場合でも、ある程度は硫化を抑えられる。しかしながら、硫化試験を行った面を光学顕微鏡で100~200倍の倍率で観察すると、硫化された部分が茶色の点々となって無数に存在するのが確認され、耐硫化性が完全であるとはいえない。第1層(Ag合金膜)の厚さが200nm以上であると、上記硫化試験後も茶色の点状の硫化が観察されなくなる。このため、第1層(Ag合金膜)の厚さは200nm以上であることが好ましい。更に230nm以上であることが好ましく、250nm以上であることがより一層好ましい。

40

【0024】

第1層(Ag合金膜)の厚さの上限値は特に規定されるものではないが、材料コストの面からすると500nmとすることが好ましい。

【0025】

第2層(金属酸化物膜)の膜厚は、2~50nmであることが好ましい〔第3発明〕。この理由を以下説明する。第2層の膜厚が2nm未満の場合、ピンホールが多すぎて硫化を止め難くなる。この点から、第2層の膜厚は2nm以上であることが好ましい。より好ましくは

50

5 nm以上である。一方、50nmを超えると膜応力が大きくなり、恒温恒湿試験で割れや剥がれが発生する。また、 SiO_2 や Al_2O_3 は、目視上無色透明であるが、300nm から350nm 付近に光の吸収領域を持つ。50nmを超えると厚さになると、この波長の領域での光の吸収が大きくなり、目視上黄色味を帯びるため好ましくない。これらの点から、第2層の膜厚は50nm以下であることが好ましい。更に好ましくは40nm以下であり、より好ましくは35nm以下である。以上の点から、第2層の膜厚は2 ~ 50nmであることが好ましい。

【0026】

第1層のAg合金は、前記のようにBiおよびAを含有すると共に、Au、Pt、Pd、Rhの1種以上を合計で0.1 ~ 5原子%含有することが望ましい〔第4発明〕。Au、Pt、Pd、Rhの1種以上の添加により、化学的安定性を更に向上させることができるからである。これらの元素の含有量が合計で0.1原子%未満であると化学的安定性の向上効果が小さく、5原子%を超えるとAg合金膜のコストが高くなるばかりか、初期反射率が低下する傾向がある。従って、これらの元素の含有量は合計で0.1 ~ 5原子%とすることが好ましい。より好ましくは、0.3 ~ 3原子%である。

【0027】

本発明に係る反射膜積層体において、より耐久性を高めるためには、第2層（金属酸化物膜）の上にプラズマ重合膜を厚さ10 ~ 1000nmの範囲で積層するとよい。このとき、プラズマ重合膜は、有機シリコンを原料として形成されたものが好ましい。この有機シリコンとしては、例えば、ヘキサメチルジシロキサン、ヘキサメチルジシラザン、トリエトキシシラン等がある。この有機シリコンを原料として形成されたプラズマ重合膜は、水との塗れ性が非常に悪いので、水分やハロゲンイオンの侵入を防止することができる。また、プラズマ重合膜は、耐酸性および耐アルカリ性に優れるため、酸性雰囲気下でも、アルカリ性雰囲気下でも、反射膜積層体の特性を維持する効果がある。

【0028】

反射膜材料として一般的に使用されている材料はAlであり、その反射率はおよそ85%である。これに対し、本発明に係る反射膜積層体の反射率は高く、JIS R3106 に準拠してD65光源での波長範囲380 ~ 780nmの光によって測定された可視光反射率が90%以上となるようにすることができるので、そのようにすることが望ましい。そのような反射膜は、光源（ランプ）の消費電力を従来よりも下げても同等の明るさを得ることができたり、複数のランプを使用する場合にはランプの個数を減少させることができることから、光源のコストを低減することができる。また、従来の反射膜材料では十分な明るさを確保できなかったLED光源のリフレクタとしても好適に使用できる。

【0029】

本発明に係る反射膜積層体において、基体としては、ガラスや樹脂等よりなるものを用いることができる。これらは光源の発する熱の温度によって選択して用いるとよい。例えば、温度がおよそ180℃以上の場合はガラス、120 ~ 180℃の場合はPET-PBT材、120℃以下の場合はポリカーボネート材よりなるものを用いるとよい。また、合金スパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法を用いて本発明に係る反射膜積層体の第1層のAg合金を形成することが推奨される。

【実施例】

【0030】

本発明の実施例および比較例を以下説明する。なお、本発明はこの実施例に限定されるものではなく、本発明の趣旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも可能であり、それらはいずれも本発明の技術的範囲に含まれる。

【0031】

〔例1〕

図1に示すようなスパッタリング装置のチャンバー内に100mm × t 5mmの純AgまたはAg-Bi合金ターゲット（純AgよりなるターゲットまたはAg-Bi合金よりなるターゲット）をセットし、50mm × t 1mmのPC基板（ポリカーボネートよりなる基板）をターゲットに正対するようにセットし、チャンバー内を 1×10^{-5} torr以下となるように真空に引いた。

その後、チャンバー内にArガスを導入し、チャンバー内圧力を 2×10^{-3} Torrとなるようにし、ターゲットにDC（直流）を印加してプラズマを発生させ、DCパワー100 Wでターゲットをスパッタすることにより、PC基板上にAg薄膜またはAg合金薄膜（第1層）を成膜した。このとき、ターゲットとしては、Ag薄膜の成膜の場合には、純Agターゲットを用いた。Biを含有しないAg合金薄膜の成膜の場合には、純Agターゲット上に種々の金属チップを乗せたものを用いて成膜した。BiおよびBi以外の元素を含有するAg合金薄膜の場合には、Ag-Bi合金ターゲット上に種々の金属チップを乗せたものを用いて成膜した。なお、ターゲットとPC基板間の距離は80mmとし、PC基板を回転させながら成膜を行った。このように成膜したAg合金薄膜中の各種添加元素の添加量は、ICP 質量分析法により測定して求めた。

【0032】

次に、ターゲットをSiO₂ターゲット（SiO₂よりなるターゲット）に交換し、チャンバー内を 1×10^{-5} Torr以下となるように真空に引いた。その後、チャンバー内にArガスを導入し、チャンバー内圧力を 2×10^{-3} Torrとなるようにして、ターゲットにRF（高周波）電流を印加してプラズマを発生させ、RFパワー200 WでSiO₂ターゲットをスパッタすることにより、前記第1層（Ag薄膜またはAg合金薄膜）上にSiO₂膜（第2層）を成膜して、反射膜積層体を得た。なお、ターゲットとPC基板間の距離は80mmとし、基板を回転させながらSiO₂膜の成膜を行った。

【0033】

このようにして得られた反射膜積層体での第1層の組成および膜厚、第2層の組成および膜厚を表1に示す。これらの反射膜積層体について、JIS R3106 に準拠してD65 光源での波長範囲380 ~ 780nm の光によって可視光反射率（初期反射率）を測定し、この後、下記条件下で保持する耐硫化試験および耐熱試験を行った。

【0034】

〔耐硫化試験〕

- ・試験液組成：5% 硫化アンモニウム水溶液
- ・暴露位置：試験液の液面から3cmの高さで成膜面が液面に対向するように設置
- ・暴露時間：20分

【0035】

〔耐熱試験〕

- ・試験温度：120
- ・試験時間：1000時間

【0036】

上記耐硫化試験後の反射膜積層体について、その表面（耐硫化試験で暴露された側の表面）を光学顕微鏡で200倍に拡大して、その表面の写真を撮り、同倍率で撮影したマイクロメーターの写真的寸法で0.2mm x 0.2mm の領域（即ち、実寸で表面上の0.2mm x 0.2mm の領域）に発生した硫化点を数え、この発生点数により耐硫化性（硫化され難さの程度）を評価した。この発生点数が0（ゼロ）を、1~3個以内を、4~6個を、7個以上を×とし、3個以内（および）を合格とした。

【0037】

上記耐熱試験後の反射膜積層体について、前記初期反射率の測定の場合と同様の方法により波長範囲38~780nm の光における可視光反射率を測定し、初期反射率との差〔即ち、試験前後の反射率の差 = 初期反射率（%） - 耐熱試験後反射率（%）〕を求め、この反射率の差により耐熱性（即ち、熱によるAg凝集の起り難さの程度）を評価した。この反射率の差が3%以下を、3%超6%以下を、6%超9%以下を、9%超を×とし、6%以下（および）を合格とした。

【0038】

耐硫化試験結果（耐硫化性の評価結果）および耐熱試験結果（耐熱性の評価結果）を表1（No.1~25）に示す。耐硫化試験後の反射膜積層体表面状態（硫化状況）の光学顕微鏡写真の一部を図2~3に例示する。図2は試料番号：No.1、23（比較例）についての光学顕微鏡写真である。図3はNo.11、17（本発明の実施例）についての光学顕微鏡写真であ

10

20

30

40

50

る。

【0039】

図2～3からわかるように、比較例の場合(図2)には、黒色または褐色の硫化点が視野全体に観察される。これに対し、本発明の実施例の場合(図3)には、硫化点がほとんど観察されず、耐硫化性に優れていることが明らかである。

【0040】

表1からわかるように、No.1～10(比較例)の場合には、初期反射率は90%以上と良好であるものの、耐硫化試験では硫化点が多く発生し、耐硫化性は×の水準であって良くない。Bi濃度が0.1原子%未満の場合もしくはBiを含まない場合〔No.1～6、8～10(比較例)〕には、Bi添加による耐熱性向上効果が十分でないため、耐熱試験後の反射率の低下が大きい、耐熱性は×または の水準であって不十分である。また、MoやHfを添加してもその添加量が少ないもの〔No.9、10(比較例)〕では、耐硫化向上効果が得られておらず、耐硫化性は×の水準であって不十分である。

10

【0041】

No.22、23(比較例)の場合は、初期反射率が90%以上と良好であり、また、耐熱性が の水準であって良好であるものの、FeおよびNiは耐硫化性向上効果がないため、耐硫化性が×の水準であって不十分である。

【0042】

No.24、25(比較例)の場合は、耐硫化性および耐熱性が良好であるものの、Aの含有量が本発明での量よりも高いため、初期反射率が90%未満である。

20

【0043】

No.11～21(本発明の実施例)の場合は、初期反射率が90%以上と良好であり、また、耐硫化性が または の水準であって良好であり、更に、耐熱性も または の水準であって良好である。

【0044】

〔例2〕

前記例1と同様の方法にてPC基板上に各種組成のAg合金薄膜(第1層)を成膜し、この第1層の上に金属酸化物層(第2層)を成膜して、反射膜積層体を得た。なお、この第2層の成膜に際し、ターゲットとしては Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、または、 SnO_2 からなるものを用い、 Al_2O_3 膜、 TiO_2 膜、 ZrO_2 膜、 ZnO 膜、または、 SnO_2 膜を成膜した。

30

【0045】

このようにして得られた反射膜積層体での第1層の組成および膜厚、第2層の組成および膜厚を表2(No.26～39)に示す。これらの反射膜積層体について、前記例1と同様の方法にて初期反射率を測定し、この後、前記例1と同様の方法にて耐硫化試験および耐熱試験を行い、耐硫化性、耐熱性を評価した。この結果を表2(No.26～39)に示す。

【0046】

表2(No.26～39)からわかるように、No.34～39(比較例)の場合、第1層は本発明での組成を満たすが、第2層が ZrO_2 膜、 ZnO 膜、または、 SnO_2 膜であって本発明での組成を満たしていない。この中、No.34、35の場合、初期反射率が90%以上と良好であるものの、耐硫化性および耐熱性が×の水準であって不十分である。No.36～39の場合、初期反射率が90%未満であり、また、耐硫化性が×の水準であって不十分であり、更に、耐熱性が の水準であって不十分である。

40

【0047】

これに対し、No.26～33(本発明の実施例)の場合は、初期反射率が90%以上と良好であり、また、耐硫化性が または の水準であって良好であり、更に、耐熱性も または の水準であって良好である。

【0048】

〔例3〕

前記例1と同様の方法にてPC基板上に各種組成のAg合金薄膜(第1層)を成膜し、この第1層の上に金属酸化物層(第2層)を成膜して、反射膜積層体を得た。なお、この第2

50

層の成膜に際し、ターゲットとしては SiO_2 、 Al_2O_3 、または、 TiO_2 からなるものを用い、 SiO_2 膜、 Al_2O_3 膜、または、 TiO_2 膜を成膜した。

【0049】

このようにして得られた反射膜積層体での第1層の組成および膜厚、第2層の組成および膜厚を表3に示す。これらの反射膜積層体について、前記例1と同様の方法にて初期反射率を測定し、この後、下記条件下に保持する恒温恒湿試験を行った。

【0050】

〔恒温恒湿試験〕

- ・温度：50
- ・湿度：95RH%
- ・時間：240 時間

10

【0051】

恒温恒湿試験後の反射膜積層体について、その表面を目視観察し、恒温恒湿試験で発生した白点の個数を測定すると共に剥離の発生状況を観察した。このとき、反射膜積層体の成膜部の全面（50mm × t 1mm）を観察して白点の数が2個以内のものを十分に優れた水準にあるものとした。この結果を表3に示す。

【0052】

また、恒温恒湿試験後の反射膜積層体について、前記例1と同様の方法により反射率を測定し、初期反射率との差〔即ち、試験前後の反射率の差 = 初期反射率（%） - 耐熱試験後反射率（%）〕を求め、この反射率の差により恒温恒湿試験でのAg凝集の起り難さの程度を評価した。この反射率の差が2%以下を、2%超5%以下を、5%超8%以下を、8%超を×とし、5%以下（および）を十分に優れた水準にあるものとした。この結果を表3に示す。

20

【0053】

表3からわかるように、No.40～43の場合、白点発生がほとんどのものにおいて無く、白点発生があるものでも1または2個であり、白点発生のし難さの点において十分に優れた水準にある。恒温恒湿試験前後の反射率の差は または の水準にあり、恒温恒湿試験での反射率の低下の程度が極めて小さい。従って、No.40～43の場合、耐湿性が優れている。これに対し、No.44、45の場合、第2層の膜厚が厚くて膜応力が高かったため、恒温恒湿試験において第2層に割れや剥離が発生し、ひいては、白点発生数が多く、また、恒温恒湿試験での反射率の低下の程度が大きくなった。なお、第2層の膜厚が50nm以下のものでは、このような割れや剥離は発生せず、ひいては、白点発生数が少なく、白点発生のし難さの点において十分に優れた水準にあり、恒温恒湿試験前後の反射率の差は または の水準にあり、恒温恒湿試験での反射率の低下の程度が極めて小さい。よって、耐湿性の点をも考慮すると、第2層の厚さは60nm未満にする必要があり、50nm以下にすることが望ましい。

30

【0054】

〔例4〕

前記例1と同様の方法にてPC基板上に表1のNo.12、17と同様の組成のAg合金薄膜（第1層）を膜厚300nmで成膜し、この第1層の上に SiO_2 膜（第2層）を膜厚10nmで成膜して、反射膜積層体（2層積層型）を得た。

40

【0055】

上記反射膜積層体（2層積層体）の一部のものについて、これを図4に示すようなプラズマCVD装置のチャンバー内にセットし、チャンバー内を 1×10^{-5} torr以下となるように真空に引いた。その後、前記装置中のバブラーとチャンバー間のニードルバルブを開いてバブラー内の有機シリコンの蒸気をチャンバー内に導入し、ニードルバルブの開閉度を調整することにより、チャンバー内圧力を0.1 torrとした。その後、チャンバー内の上部電極にRFを印加し、200 Wのパワーでプラズマを発生させ、基板（前記2層積層体）上に厚さ40nmのプラズマ重合膜を形成して反射膜積層体（3層積層型）を得た。なお、上記有機シリコンとしては、ヘキサメチルジシロキサンを用いた。

50

【 0 0 5 6 】

このようにして得られた3層積層型の反射膜積層体、及び、前記2層積層型の反射膜積層体について、下記方法により耐酸性試験および耐アルカリ性試験を行った。即ち、耐酸性試験は、反射膜積層体を25%の1mass% (1wt%) 硫酸水溶液中に20分間浸漬する方法により行った。耐アルカリ性試験は、反射膜積層体を25%の1mass%水酸化カリウム水溶液中に20分間浸漬することにより行った。

【 0 0 5 7 】

耐酸性試験後および耐アルカリ性試験後の反射膜積層体の断面について走査型電子顕微鏡による観察を行った。2層積層型の反射膜積層体の場合、硫酸水溶液中でも水酸化カリウム水溶液中でも、SiO₂膜(第2層)が溶解して、Ag合金層のみの1層構造になっていることが分かった。一方、3層積層型の反射膜積層体の場合、耐酸性試験後も、耐アルカリ性試験後も、3層構造が維持されていることが分かった。従って、プラズマ重合膜の積層によって耐酸性、耐アルカリ性が著しく向上することが確認できた。

【 0 0 5 8 】

【表1】

表1

No.	Ag合金(第1層) 組成(原子%)	第2層 組成	第1層 厚さ (nm)	第2層 厚さ (nm)	初期 反射率 (%)	耐硫化 試験 結果	耐熱 試験 結果	備考
1	Ag	SiO ₂	300	10	96.2	×	×	比較例
2	Ag-1.0Ti	SiO ₂	300	10	93.6	×	×	比較例
3	Ag-1.5Zr	SiO ₂	300	10	92.8	×	×	比較例
4	Ag-1.2Ta	SiO ₂	300	10	92.2	×	×	比較例
5	Ag-2.0Ge	SiO ₂	300	10	91.8	×	×	比較例
6	Ag-0.8Zn	SiO ₂	300	10	93.2	×	×	比較例
7	Ag-0.5Bi	SiO ₂	300	10	95.8	×	○	比較例
8	Ag-0.05Bi-0.8Ti	SiO ₂	300	20	94.2	×	△	比較例
9	Ag-0.05Bi-0.05Mo	SiO ₂	300	20	95.6	×	△	比較例
10	Ag-0.05Bi-0.05Hf	SiO ₂	300	20	94.8	×	△	比較例
11	Ag-0.3Bi-1.2Ti	SiO ₂	300	10	93.9	○	○	実施例
12	Ag-0.3Bi-1.0Cr	SiO ₂	300	10	93.2	◎	◎	実施例
13	Ag-0.5Bi-0.5Nb	SiO ₂	300	10	94.0	○	○	実施例
14	Ag-0.5Bi-1.4Mo	SiO ₂	300	10	93.5	◎	○	実施例
15	Ag-0.5Bi-0.9Hf	SiO ₂	300	10	94.0	○	○	実施例
16	Ag-0.5Bi-0.3Ta	SiO ₂	250	10	93.5	◎	○	実施例
17	Ag-0.5Bi-0.8W	SiO ₂	250	10	94.7	◎	○	実施例
18	Ag-0.5Bi-1.5Zr	SiO ₂	250	20	93.1	○	○	実施例
19	Ag-1.0Bi-1.8Ta	SiO ₂	230	2	92.5	◎	○	実施例
20	Ag-1.0Bi-1.6W	SiO ₂	230	2	93.4	◎	○	実施例
21	Ag-1.0Bi-1.4Nb	SiO ₂	230	5	94.0	○	◎	実施例
22	Ag-1.0Bi-1.5Fe	SiO ₂	300	10	92.9	×	○	比較例
23	Ag-1.0Bi-0.9Ni	SiO ₂	300	10	94.0	×	○	比較例
24	Ag-1.0Bi-3.3Ti	SiO ₂	300	10	86.5	○	○	比較例
25	Ag-1.5Bi-4.5Mo	SiO ₂	300	10	86.7	○	○	比較例

【 0 0 5 9 】

【表 2】

表 2

No.	Ag 合金 (第 1 層) 組成 (原子%)	第 2 層 組成	第 1 層 厚さ (nm)	第 2 層 厚さ (nm)	初期 反射率 (%)	耐硫化 試験 結果	耐熱 試験 結果	備考
26	Ag-0.5Bi-1.2Ti	Al ₂ O ₃	300	10	94.0	○	○	実施例
27	Ag-0.5Bi-0.8V	Al ₂ O ₃	300	10	94.5	◎	◎	実施例
28	Ag-1.0Bi-1.4Mo	Al ₂ O ₃	250	5	93.3	◎	◎	実施例
29	Ag-1.0Bi-0.9Hf	Al ₂ O ₃	250	5	93.8	○	○	実施例
30	Ag-0.5Bi-1.0Cr	TiO ₂	250	10	94.0	◎	○	実施例
31	Ag-0.5Bi-1.5Zr	TiO ₂	250	10	93.4	○	○	実施例
32	Ag-1.0Bi-2.0Ta	TiO ₂	250	5	92.3	◎	○	実施例
33	Ag-1.0Bi-1.8W	TiO ₂	250	5	93.2	◎	○	実施例
34	Ag-1.0Bi-0.5Ti	ZrO ₂	250	20	94.0	×	×	比較例
35	Ag-1.0Bi-1.0Ge	ZrO ₂	250	20	93.3	×	×	比較例
36	Ag-0.5Bi-1.0Zn	ZnO	300	20	87.4	×	△	比較例
37	Ag-0.5Bi-1.4Mo	ZnO	300	20	88.2	×	△	比較例
38	Ag-0.5Bi-0.3Ta	ZnO	300	30	87.5	×	△	比較例
39	Ag-0.5Bi-1.4Nb	SnO ₂	300	30	88.0	×	△	比較例

10

20

【0060】

【表 3】

表 3

No.	Ag 合金 (第 1 層) 組成 (原子%)	第 2 層 組成	第 1 層 厚さ (nm)	第 2 層 厚さ (nm)	初期 反射率 (%)	恒温恒湿試験後		備考
						白点 (個)	反射率 (%)	
40	Ag-0.5Bi-1.5Ta-0.5Rh	SiO ₂	250	5	91.9	0	○	実施例
41	Ag-0.5Bi-0.4W-0.5Au	Al ₂ O ₃	250	10	94.8	0	◎	実施例
42	Ag-1.0Bi-1.2Cr-1.3Rh	Al ₂ O ₃	300	5	93.5	0	○	実施例
43	Ag-1.0Bi-1.4Mo-1.5Pt	TiO ₂	300	10	93.0	0	◎	実施例
44	Ag-0.5Bi-1.4Nb-0.5Au	SiO ₂	300	60	93.2	5	△	実施例
45	Ag-0.5Bi-1.0Zr-0.5Au	TiO ₂	300	60	93.8	5	△	実施例

30

【産業上の利用可能性】

【0061】

本発明に係る反射膜積層体は、Agの凝集および硫化が生じ難いので、照明器具や自動車のヘッドランプ用等の反射膜積層体として好適に用いることができ、その耐久性の向上がはかれて有用である。

40

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図 1】例 1 に係る反射膜積層体の作製 (成膜) に用いたスパッタリング装置を示す模式図である。

【図 2】比較例に係る反射膜積層体についての耐硫化試験後の表面状態を示す図である。

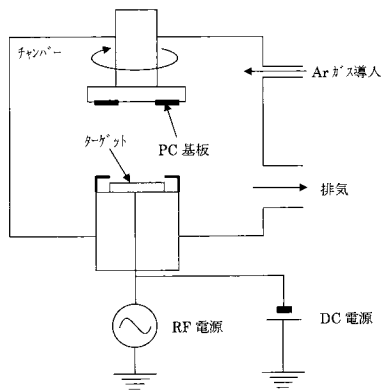
【図 3】本発明の実施例に係る反射膜積層体についての耐硫化試験後の表面状態を示す図である。

【図 4】例 4 に係るプラズマ重合膜の形成に用いたプラズマCVD 装置を示す模式図である

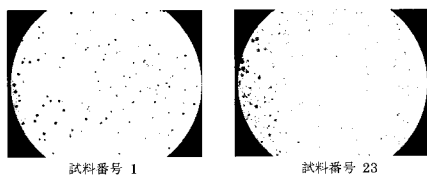
50

。

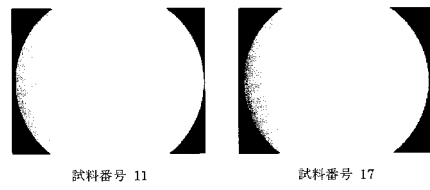
【図 1】



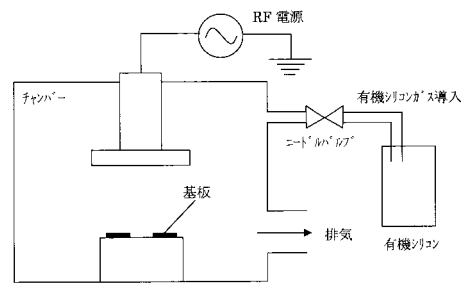
【図 2】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

(74)代理人 100104226

弁理士 須原 誠

(72)発明者 谷藤 信一

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

(72)発明者 鈴木 順

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

(72)発明者 佐藤 俊樹

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

(72)発明者 坪田 隆之

兵庫県神戸市西区高塚台 1 丁目 5 番 5 号 株式会社神戸製鋼所 神戸総合技術研究所内

審査官 池田 周士郎

(56)参考文献 特開 2005 - 048231 (JP, A)

特開 2005 - 332557 (JP, A)

特開 2001 - 296410 (JP, A)

特開平 04 - 176876 (JP, A)

特開 2003 - 034828 (JP, A)

特開 2003 - 004919 (JP, A)

特開 2006 - 037169 (JP, A)

特開 2005 - 015893 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/08