

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2007年1月18日 (18.01.2007)

PCT

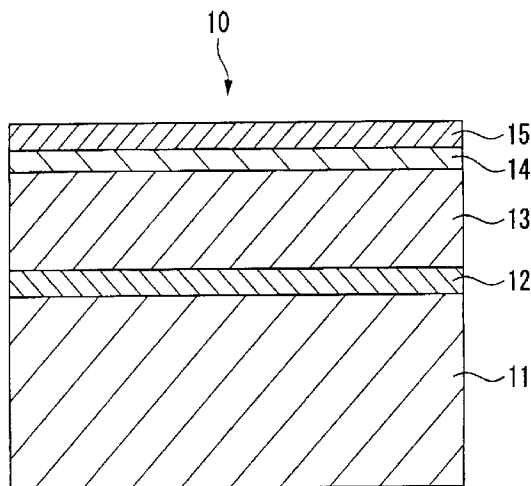
(10) 国際公開番号
WO 2007/007570 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/08 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313125
- (22) 国際出願日: 2006年6月30日 (30.06.2006)
- (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2005-201541 2005年7月11日 (11.07.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 森本 保 (MORIMOTO, Tamotsu) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目1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.); 〒1010042 東京都千代田区神田東松下町3番地 鳥本鋼業ビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY,

[続葉有]

(54) Title: REFLECTOR AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 反射鏡およびその製造方法



(57) Abstract: This invention provides a reflector, which has high reflectance in a visible light region and has excellent moisture resistance and sulfur resistance, and a process for producing the same. The reflector (10) comprises a base material (11), a silicon nitride film (14), and a silver film (13) provided between the base material (11) and the silicon nitride film (14). When the reflector (10) is placed for 100 hr in an atmosphere containing 10 ppm of hydrogen sulfide and having a temperature of 50°C and a relative humidity of 80%, the difference in luminous reflectance (chromaticity Y of tristimulus values specified in JIS Z 8701 (1982)) between before standing and after standing is not more than 10%. The process for producing a reflector (10) comprises forming a silver film (13) by sputtering and then forming a silicon nitride film (14) by chemical vapor deposition.

(57) 要約: 可視光領域での反射率が高く、耐湿性、耐硫黄性に優れる反射鏡およびその製造方法を提供する。基材11と、窒化ケイ素膜14と、基材11と窒化ケイ素膜14との間に設けら

[続葉有]



WO 2007/007570 A1



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

れた銀膜13とを有する反射鏡10であって、10ppmの硫化水素を導入し、温度50℃、相対湿度80%の雰囲気中に100時間反射鏡を放置した際、放置前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年)に規定する三刺激値の色度Y)に対する放置後の視感反射率の変化率が、10%以内である反射鏡10。また、スパッタ法により銀膜13を形成した後、化学気相成長法により窒化ケイ素膜14を形成する反射鏡10の製造方法。

明 細 書

反射鏡およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、可視光領域で高い反射率を有し、耐湿性、耐硫黄性を有する反射鏡およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来より、照明器具、携帯電話、液晶ディスプレイ等に用いられる、ガラス等の基材上に、反射膜としてアルミニウム、銀等の金属膜を製膜した反射鏡が知られている(たとえば、特許文献1)。最近では、可視光領域の全域にわたり反射率が高いことから、銀膜を有する反射鏡が主に検討されている。しかし、銀は、化学的に不安定であるため、空気中の酸素、水分、亜硫酸ガス、硫化水素等により、酸化銀、硫化銀等に変質して変色しやすいという問題がある。

[0003] この問題を解決するため、保護膜として酸化アルミニウム等の酸化物膜を銀膜上に製膜した反射鏡が開示されている(特許文献2)。しかし、該反射鏡では、銀膜の上にスパッタ等の方法により酸化アルミニウム等の酸化物膜を形成する。この場合、酸化性雰囲気下で製膜することから、銀膜表面が酸化され、十分な反射率のものが得られにくい問題がある。また、該保護膜では、空気中の酸素、水分、亜硫酸ガス、硫化水素等による銀の変質を十分に抑えることができず、反射鏡の耐湿性、耐硫黄性は、充分とはいえない。

[0004] また、保護膜として窒化アルミニウム、ダイヤモンドライクカーボン等の膜を銀膜の上に積層した反射鏡が開示されている(特許文献3)。また、保護膜としてスパッタ法によって窒化ケイ素膜を銀膜の上に製膜した反射鏡が開示されている(特許文献4)。しかし、該保護膜であっても、空気中の酸素、水分、亜硫酸ガス、硫化水素等による銀の変質を十分に抑えることができず、反射鏡の耐湿性、耐硫黄性は、充分とはいえない。

特許文献1:実開平5-73809号公報

特許文献2:特開2001-343510号公報

特許文献3:特開2001-13309号公報

特許文献4:特開2001-337210号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、可視光領域での反射率が高く、耐湿性、耐硫黄性に優れる反射鏡およびその製造方法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

[0006] 本発明の反射鏡は、基材と、窒化ケイ素膜と、基材と窒化ケイ素膜との間に設けられた銀膜とを有する反射鏡であって、10ppmの硫化水素を導入し、温度50℃、相対湿度80%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置した際、放置前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年)に規定する三刺激値の色度Y)に対する放置後の視感反射率の変化率が10%以内であることを特徴とする。

本発明の反射鏡は、温度60℃、相対湿度90%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置した際、放置前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年)に規定する三刺激値の色度Y)に対する放置後の視感反射率の変化率が5%以内であることが好ましい。

[0007] 本発明の反射鏡は、窒化ケイ素膜上に設けられた硬質炭素からなる保護膜をさらに有することが好ましい。

本発明の反射鏡は、基材と銀膜との間に設けられた酸化物からなる下地膜をさらに有することが好ましい。

前記酸化物は、 TiO_x ($1.5 \leq x < 2$)で表される酸化チタンであることが好ましい。

前記銀膜の膜厚は、60～300nmであり、前記窒化ケイ素膜の膜厚は、2～20nmであることが好ましい。

前記保護膜の膜厚は、2～20nmであることが好ましい。

前記下地膜の膜厚は、1～50nmであることが好ましい。

[0008] また、本発明は、基材と、窒化ケイ素膜と、基材と窒化ケイ素膜との間に設けられた銀膜とを有する反射鏡の製造方法において、スパッタ法により銀膜を形成した後、化学気相成長法により窒化ケイ素膜を形成することを特徴とする。

発明の効果

[0009] 本発明の反射鏡は、可視光領域での反射率が高く、耐湿性、耐硫黄性に優れる。

本発明の反射鏡の製造方法によれば、可視光領域での反射率が高く、耐湿性、耐硫黄性に優れる反射鏡を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]本発明の反射鏡の一例を示す断面図である。

符号の説明

[0011] 10 反射鏡

11 基材

12 下地膜

13 銀膜

14 窒化ケイ素膜

15 保護膜

発明を実施するための最良の形態

[0012] <反射鏡>

図1は、本発明の反射鏡の一例を示す断面図である。反射鏡10は、基材11と、該基材11上に設けられた下地膜12と、該下地膜12上に設けられた銀膜13と、該銀膜13上に設けられた窒化ケイ素膜14と、該窒化ケイ素膜14上に設けられた保護膜15とを有するものである。

[0013] (基材)

基材11の材質としては、たとえば、ガラス;ポリエチレンテレフタレート、アクリル樹脂、ポリカーボネート等のプラスチック等が挙げられる。

基材の形状は、平面、拡散面、凹面、凸面、台形等、各種の反射鏡の基材として求められる形状であればよい。

基材11としては、軽量化できる点で、プラスチックのフィルムが特に好ましい。

基材11の厚さは、平面形状である場合、30~500 μ mが好ましい。

基材11は、フィルムである場合、下地膜12、銀膜13等との密着性を向上させるた

めに、プラズマ処理等が施されていてもよい。

[0014] (下地膜)

下地膜12は、酸化物からなる膜である。下地膜を設けることにより、これに接する基材11と銀膜13との密着性を高めることができる。その結果、反射鏡10の耐湿性をさらに向上できる。

酸化物としては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化クロム、酸化ニオブ等が挙げられる。これらのうち、密着性の点から、酸化チタンが好ましく、 TiO_x ($1.5 \leq x < 2$) で表される、酸素欠損を有する酸化チタンが特に好ましい。

[0015] 下地膜12は、単層であってもよく、複数の層から構成されていてもよい。

下地膜12の膜厚は、1~50nmが好ましく、3~15nmが特に好ましい。下地膜12の膜厚が1nm未満では、基材11と銀膜13との密着性を向上させる効果が現れにくい。下地膜12の膜厚が50nmを超えると、下地膜12表面の凹凸が大きくなり、反射率が低くなったり、内部応力が高くなるため密着性が低下したりするおそれがある。

本発明における「膜厚」は、物理膜厚のことをいい、物理膜厚は、エリプソメーター、触針式段差計等により求めることができる。

[0016] (銀膜)

銀膜13は、銀または銀合金からなる膜であり、光を反射させる反射膜としての役割を果たす。反射膜を銀膜13とすることにより、反射鏡10の可視光領域の反射率を高め、入射角による反射率の依存性を低減させることができる。本発明における「可視光領域」とは、400~700nmの波長領域を意味する。また、「入射角」とは、膜面に対して垂直な線に対する角度を意味する。

[0017] 銀合金としては、銀と、金、パラジウム、スズ、ガリウム、インジウム、銅、チタンおよびビスマスからなる群から選ばれる1種以上のその他の金属とからなる合金が、銀膜13の耐久性が向上し、反射率がさらに向上するため好ましい。その他の金属としては、高温耐湿性、反射率の点から、金が特に好ましい。

銀膜13が銀合金からなる膜である場合、銀は、銀膜13における銀とその他の金属との合計(100原子%)中、90~99.8原子%が好ましい。また、その他の金属は、耐

久性の点から0.2～10原子%が好ましい。

[0018] 銀膜13の膜厚は、60～300nmが好ましく、80～200nmが特に好ましい。銀膜13の膜厚が60nm未満では、可視光領域の反射率が低下するおそれがある。銀膜13の膜厚が300nmを超えると、銀膜13表面に凹凸が発生しやすくなり、これにより光の散乱が生じてしまい、可視光領域での反射率が低下するおそれがある。

[0019] (窒化ケイ素膜)

窒化ケイ素膜14は、窒化ケイ素からなる膜であり、これに接する銀膜13の変質を抑え、その結果、反射鏡10の耐湿性、耐硫黄性を向上させる膜である。

窒化ケイ素膜14は、化学気相成長法(以下、CVD法と記す。)により製膜された窒化ケイ素膜であることが好ましい。CVD法により製膜された窒化ケイ素膜は、スパッタ法により製膜された窒化ケイ素膜に比べ、膜応力が低い、複雑形状へのカバレッジがよい、ガスバリア性能が高い等の利点を有する。この結果、反射鏡10の耐硫黄性が向上する。

[0020] 窒化ケイ素膜14の膜厚は、2～20nmが好ましく、3～15nmが特に好ましい。窒化ケイ素膜14の膜厚が2nm未満では、反射鏡10の耐湿性、耐硫黄性が不十分となるおそれがある。窒化ケイ素膜14の膜厚が20nmを超えると、窒化ケイ素膜14による着色(吸収)で反射率が低下するおそれがある。

[0021] (保護膜)

保護膜15は、反射鏡10の最表面に設けられる、硬質炭素からなる膜である。保護膜15を設けることにより、反射鏡10の耐湿性、耐硫黄性をさらに向上できる。

耐硫黄性が向上する理由としては、詳細には解明できてはいないが、以下のとおりであると考えられる。すなわち、硬質炭素中の炭素原子と硫化水素等の含硫黄分子中の硫黄原子との結合エネルギーが高いため、含硫黄分子が保護膜15表面に付着するためには多くのエネルギーが必要となる。その結果、保護膜15表面に含硫黄分子が付着しにくくなり、耐硫黄性が向上しているものと考えられる。

[0022] 硬質炭素は、ダイヤモンドライクカーボン(以下、DLCと記す。)、i-カーボン、アモルファス炭素、水素化炭素とも呼ばれており、従来より公知のものを適宜用いることができる。硬質炭素からなる膜は、表面平滑性に優れる、表面の摩擦係数が小さい、化

学的に不活性である、濡れ性が低いため汚れにくい等の保護膜として優れた特性を有している。

硬質炭素の代表的なものとしては、DLCが挙げられる。DLCとは、グラファイト構造(SP^2 軌道)とダイヤモンド構造(SP^3 軌道)とが混在したアモルファスのものをいい、ラマン分光で $1400\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の範囲にピークを有する硬質炭素である。

[0023] 硬質炭素は、硬度が増加し、反射鏡の耐擦傷性および耐候性が向上することから、水素原子を含有することが好ましい。硬質炭素中に水素原子を含有することにより、耐候性が向上する理由は不明だが、硬質炭素中に多数存在する未結合の欠陥が水素原子の添加により安定化されるためと考えられる。ただし、基材11としてフィルムを使用する場合、保護膜にはフィルムに追随する程度の柔らかさが求められる。そのため、水素原子は、硬質炭素(100原子%)中で20原子%以下が好ましい。

[0024] 炭素原子は、硬質炭素(100原子%)中で50質量%以上が好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が特に好ましい。

硬質炭素中の炭素原子と水素原子の合計は、硬質炭素(100原子%)中で95原子%以上が好ましい。硬質炭素中には、炭素原子、水素原子の他に、フッ素原子が含まれていてもよい。

[0025] 保護膜15は、反射鏡10の反射率の点から、透明な膜であることが必要である。具体的には、可視光領域での消衰係数が0.1以下が好ましく、0.08以下が特に好ましく、0.05以下が最も好ましい。本発明における「消衰係数」とは、可視光領域における複素屈折率の虚数部を意味し、分光エリプソメーターにより測定できる。

保護膜15の膜厚は、2~20nmが好ましく、4~10nmが特に好ましい。保護膜15の膜厚が2nm未満であると、窒化ケイ素膜14との密着性が向上する効果が現れにくい。保護膜15の膜厚が20nmを超えると、反射率が低くなるおそれがある。

[0026] (反射鏡の製造方法)

反射鏡10は、基材11上に、各膜を順次、スパッタ法、CVD法、イオンプレーティング法等により製膜することにより得られる。

スパッタ法は、CVD法およびイオンプレーティング法に比べて、大面積に膜が形成でき、かつ、透明な膜を形成しやすい点で好ましい。また、表面粗さを小さくできるた

め、反射率を高く保つことができる点で好ましい。

スパッタ法としては、たとえば、交流(AC)、直流(DC)、高周波(RF)によるスパッタ法が挙げられる。DCによるスパッタ法には、パルスDCスパッタ法を含む。ACスパッタ法、パルスDCスパッタ法は、異常放電を防止できる点で有効である。緻密な膜を形成できる点では、ACまたはDCによる反応性スパッタ法が好ましい。

[0027] 下地膜12は、スパッタ法により製膜されることが好ましい。雰囲気としては、酸化性ガスを実質的に含まないアルゴン等の希ガス雰囲気が好ましい。酸素等の酸化性ガスは、18体積%以下が好ましい。

下地膜12用のターゲットとしては、酸化性ガスを実質的に含まない雰囲気下で酸化物膜を製膜できる点で、酸化物ターゲットが好ましい。酸化物ターゲットとしては、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム、酸化アルミニウム、酸化クロムおよび酸化ニオブからなる群から選ばれる1種以上が挙げられる。

DCスパッタ法で下地膜12を製膜する場合、高速で製膜できる点で、酸素欠損ターゲットが好ましい。酸素欠損ターゲットとしては、たとえば、 TiO_x ($1.5 \leq x < 2.0$)として表されるものが挙げられる。

[0028] 銀膜13は、アルゴンガス雰囲気下で、銀または銀合金からなるターゲットを用いて、スパッタ法により製膜されることが好ましい。

銀ターゲットとしては、銀を95質量%以上含有するターゲットが好ましい。銀合金ターゲットとしては、銀を95~99.7質量%含有し、その他の金属を0.3~5.0質量%含有するターゲットが好ましい。

[0029] 窒化ケイ素膜14は、CVD法により製膜されることが好ましい。CVD法により窒化ケイ素膜14を製膜することにより、反射鏡10の耐硫黄性が向上する。

CVD法は、原料物質を含むガスに、熱または光によってエネルギーを与えたり、高周波でプラズマ化したりすることにより、原料物質を反応させ、反応物の膜を析出させる方法である。

原料物質としては、シランガスとアンモニアガスとの混合ガス等が挙げられる。

[0030] 保護膜15は、炭素(グラファイト)を主成分とするターゲットを用い、スパッタ法、CVD法、イオンプレーティング法等により製膜できる。硬質炭素からなる膜をアモルファ

スとすることができ、より緻密な硬質炭素からなる膜が得られることから、スパッタ法が好ましい。雰囲気としては、酸化性ガスを実質的に含まないアルゴン等の希ガス雰囲気が好ましい。酸化性ガスは、1体積%以下が好ましい。

[0031] 反射鏡10は、JIS Z 8701の規定による視感反射率が90%以上であることが好ましく、95%以上であることがより好ましく、97%以上であることが最も好ましい。これにより、反射鏡10の反射率が高くなり、プロジェクションテレビ、液晶ディスプレイ等の画像装置に用いた場合、輝度を下げることなく画像を映し出すことができる。

[0032] 反射鏡10は、温度60°C、相対湿度90%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置する、高温耐湿試験を実施した際、高温耐湿試験前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年)に規定する三刺激値の色度Y)に対する高温耐湿試験後の視感反射率の変化率が、5%以内であることが好適である。これにより、反射鏡10の耐湿性が十分に高くなる。高温耐湿試験後の視感反射率の変化率は下記式にて求められる。

$$\text{変化率(\%)} = \{1 - (\text{高温耐湿試験後の視感反射率(\%)} / \text{高温耐湿試験前の視感反射率(\%)})\} \times 100$$

[0033] 反射鏡10は、10ppmの硫化水素を導入し、温度50°C、相対湿度80%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置する、耐硫化水素試験を実施した際、耐硫化水素試験前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年)に規定する三刺激値の色度Y)に対する耐硫化水素試験後の視感反射率の変化率が、10%以内であることが好適である。これにより、反射鏡10の耐硫黄性が十分に高くなる。耐硫化水素試験後の変視感反射率の変化率は下記式にて求められる。

$$\text{変化率(\%)} = \{1 - (\text{耐硫化水素試験後の視感反射率(\%)} / \text{耐硫化水素試験前の視感反射率(\%)})\} \times 100$$

実施例

[0034] 次に、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定して解釈されるものではない。

[実施例1]

真空槽内に、基材として、アクリルハードコートを施した平坦なポリエチレンテレフタレートフィルム(厚さ:50 μm)を配置した。

ターゲットとして、 TiO_x 酸素欠損ターゲット(商品名;TXO、旭硝子セラミックス社製)、金を添加した銀合金ターゲット(金含有率1質量%、銀の含有率99質量%)を、それぞれカソード上部の基材に対向するように設置した。真空槽内を 2×10^{-5} Paまで排気した。

[0035] 真空槽内にアルゴンガスを200sccm導入し、100Wの電力を投入し、イオンビームソース(商品名;LIS-150、アドバンストエナジー社製)からイオン化されたアルゴンイオンを基材に照射し、基材の乾式洗浄を行った。

[0036] ついで、スパッタガスとしてアルゴンガスを真空槽内へ導入した。 TiO_x 酸素欠損ターゲットを用いて、DCスパッタリング法により、0.15Paの圧力で、周波数100kHz、電力密度 $0.79\text{W}/\text{cm}^2$ 、反転パルス幅1 μ 秒のパルススパッタを行い、基材上に酸化チタン膜(下地膜)を5nmの膜厚で製膜した。酸化チタン膜の成分はターゲットと同等であった。

[0037] ついで、残存ガスを排気後、スパッタガスとしてアルゴンガスを真空槽内へ導入した。金を添加した銀合金ターゲットを用いて、DCスパッタリング法により、0.15Paの圧力で、周波数100kHz、電力密度 $2.46\text{W}/\text{cm}^2$ 、反転パルス幅5 μ 秒のパルススパッタを行い、酸化チタン膜上に金を含む銀合金膜を150nmの膜厚で製膜した。銀合金膜の成分はターゲットと同等であった。

[0038] ついで、プラズマCVD装置(アルバック社製、型式:CIH-130)を用い、銀合金膜の上に、窒化ケイ素膜を製膜した。原料物質(ソースガス)としては、シランガス(SiH_4)およびアンモニアガス(NH_3)を用いた。原料物質を、 NH_3/SiH_4 の流量比20体積%で供給し、圧力100Paで、原料物質に27.12MHzの高周波を400Wで印加して、原料物質をプラズマ化し、窒化ケイ素膜を10nmの膜厚で製膜した。このときの基材の温度は80°Cとした。

得られた反射鏡について、以下の評価を行った。結果を表1~3に示す。

[0039] (1)高温耐湿試験:

反射鏡を50mm×100mmに切り出しサンプルに供した。温度60°C、相対湿度90%の雰囲気中にサンプルを100時間放置し、放置後の膜剥離および腐食の有無を確認した。

○:膜の剥離もなく、腐食の検出も見られなかった。

×:膜に剥離および/または腐食の検出が見られた。

[0040] (2) 高温試験:

反射鏡を50mm×100mmに切り出しサンプルに供した。温度85℃、相対湿度30%以下の雰囲気中にサンプルを100時間放置し、放置後の膜剥離および腐食の有無を確認した。

○:膜の剥離もなく、腐食の検出も見られなかった。

×:膜に剥離および/または腐食の検出が見られた。

[0041] (3) テープ剥離試験:

反射鏡の膜面をカッターを用いて切断し、ます目を100個形成した。接着テープ(ニチバン社製)を手の力で強く膜面に貼り付け、勢い良く剥がした後の膜面のます目の剥離の有無を確認した。全く剥離がない場合を100/100、全て剥離の場合を0/100とした。剥離試験は製膜直後、高温耐湿試験後および高温試験後に行った。

[0042] (4) 膜面反射率:

カラーアナライザー(商品名:TOPSCAN、東京電色社製)を用いて膜面側の反射率を測定し、JIS Z 8701(1982年)に規定する三刺激値の色度Yを計算により求め、視感反射率とした。測定は正反射光および拡散光の両方を測定することによりSCI方式で行った。視感反射率は製膜直後、高温耐湿試験後および高温試験後に測定した。

[0043] (5) 耐硫化水素試験:

反射鏡を50×100mmに切り出しサンプルに供した。10ppmの硫化水素を導入し、温度50℃、相対湿度80%の雰囲気中にサンプルを100時間放置し、放置後の視感反射率、膜剥離および腐食の有無を確認した。視感反射率は、(4)と同様の方法により測定した。

膜剥離および腐食の有無については、以下の基準で評価した。

○:膜の剥離もなく、腐食の検出も見られなかった。

△:膜の剥離または腐食の検出が若干見られたものの、實際上問題が生ずる程度ではなかった。

×：膜に剥離および／または腐食の検出が見られた。

[0044] [実施例2]

実施例1の窒化ケイ素膜上にDLC膜(保護膜)を製膜した。

スパッタガスとして、水素およびアルゴンガスをそれぞれ真空槽内へ導入し、水素がスパッタガス中に50体積%となるように調整した。酸素は意図的には導入していない。グラファイトターゲット(商品名:IG-15、東洋炭素社製、カーボンの含有率99.6質量%以上)を用いて、DCスパッタリング法により、0.25Paの圧力で、周波数100kHz、電力密度 $1.48\text{W}/\text{cm}^2$ 、反転パルス幅 4.5μ 秒のパルススパッタを行い、DLC膜を5nmの膜厚で製膜し、実施例2の反射鏡を得た。得られた反射鏡について、実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1～3に示す。

[0045] [比較例1]

実施例1の窒化ケイ素膜をスパッタ法で製膜した以外は、実施例1と同様にして反射鏡を得た。

スパッタガスとしてアルゴンガスに30質量%の窒素ガスを混合した混合ガスを真空槽内へ導入した。比抵抗が $0.004\Omega\cdot\text{cm}$ のボロン添加多結晶シリコンターゲットを用いて、DCスパッタリング法により、0.25Paの圧力で、周波数100kHz、電力密度 $1.48\text{W}/\text{cm}^2$ 、反転時間 1μ 秒のパルススパッタを行い、窒化ケイ素膜を15nmの膜厚で製膜した。得られた反射鏡について、実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1～3に示す。

[0046] [比較例2]

実施例1の窒化ケイ素膜の代わりに窒化アルミニウム膜を製膜した以外は、実施例1と同様にして反射鏡を得た。

スパッタガスとしてアルゴンガスに30質量%の窒素ガスを混合した混合ガスを真空槽内へ導入した。純度99.9質量%のアルミニウムターゲットを用いて、DCスパッタリング法により、0.25Paの圧力で、周波数100kHz、電力密度 $1.72\text{W}/\text{cm}^2$ 、反転時間 1μ 秒のパルススパッタを行い、窒化アルミニウム膜を15nmの膜厚で製膜した。得られた反射鏡について、実施例1と同様の方法で評価した。結果を表1～3に示す。

[0047] [表1]

	高温耐湿試験	高温試験	テープ剥離試験		
			成膜直後	高温耐湿試験後	高温試験後
実施例1	○	○	100/100	100/100	100/100
実施例2	○	○	100/100	100/100	100/100
比較例1	×	○	100/100	100/100	100/100
比較例2	×	○	100/100	85/100	100/100

[0048] [表2]

	視感反射率(%)			高温耐湿試験後 変化率(%)
	成膜直後	高温耐湿試験後	高温試験後	
実施例1	95.8	97.3	97.4	1.57
実施例2	95.3	96.4	96.8	1.15
比較例1	94.8	96.3	96.5	1.58
比較例2	95.3	96.1	96.3	0.84

[0049] [表3]

	耐硫化水素試験後	視感反射率(%)	耐硫化水素試験後 変化率(%)
		(耐硫化水素試験後)	
実施例1	○	93.1	2.82
実施例2	○	93.8	1.57
比較例1	×	84.8	10.55
比較例2	×	61.1	35.89

産業上の利用可能性

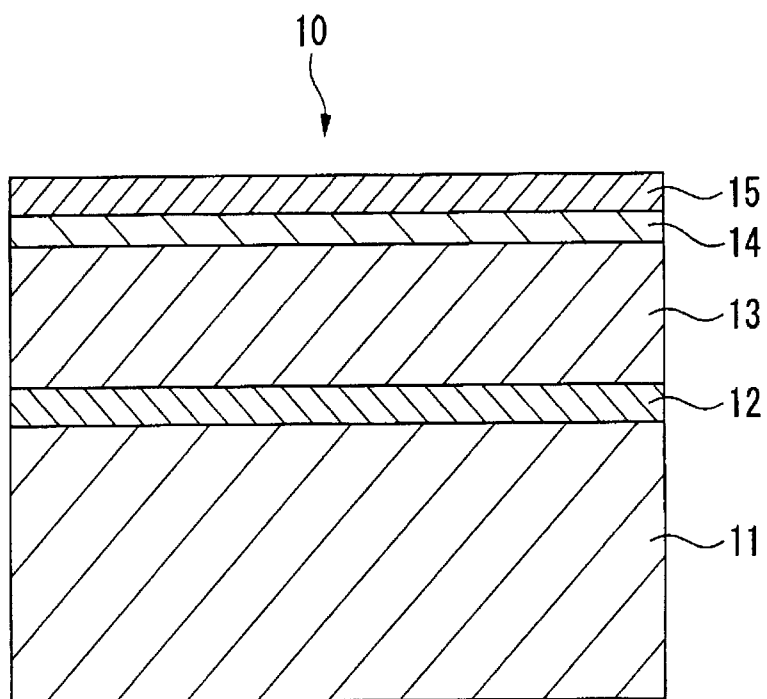
[0050] 本発明の反射鏡は、フラットパネルディスプレイ、プロジェクションテレビ、携帯電話等の表示ディスプレイ等の光源用の反射部材、特に、モバイル用パーソナルコンピュータ、携帯電話、PDA、携帯型のゲーム機器等の電子機器の表示ディスプレイの光源用の反射部材として有用である。

なお、2005年7月11日に出願された日本特許出願2005-201541号の明細書、特許請求の範囲、図面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。

請求の範囲

- [1] 基材と、
窒化ケイ素膜と、
基材と窒化ケイ素膜との間に設けられた銀膜と
を有する反射鏡であって、
10ppmの硫化水素を導入し、温度50℃、相対湿度80%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置した際、放置前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年))に規定する三刺激値の色度Y)に対する放置後の視感反射率の変化率が、10%以内である反射鏡。
- [2] 温度60℃、相対湿度90%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置した際、放置前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年))に規定する三刺激値の色度Y)に対する放置後の視感反射率の変化率が5%以内である請求項1に記載の反射鏡。
- [3] 窒化ケイ素膜上に設けられた硬質炭素からなる保護膜をさらに有する請求項1または2に記載の反射鏡。
- [4] 基材と銀膜との間に設けられた酸化物からなる下地膜をさらに有する請求項1～3のいずれかに記載の反射鏡。
- [5] 前記酸化物が、 TiO_x ($1.5 \leq x < 2$)で表される酸化チタンである請求項4に記載の反射鏡。
- [6] 前記銀膜の膜厚が、60～300nmであり、
前記窒化ケイ素膜の膜厚が、2～20nmである、請求項1～5のいずれかに記載の反射鏡。
- [7] 前記保護膜の膜厚が、2～20nmである請求項3に記載の反射鏡。
- [8] 前記下地膜の膜厚が、1～50nmである請求項4に記載の反射鏡。
- [9] 基材と、窒化ケイ素膜と、基材と窒化ケイ素膜との間に設けられた銀膜とを有する反射鏡の製造方法において、
スパッタ法により銀膜を形成した後、化学気相成長法により窒化ケイ素膜を形成することを特徴とする反射鏡の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313125

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/08 (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)

G02B5/08

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	1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2006	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2006

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	JP 6-184751 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 4 & JP 3016668 B2	1-2, 6-7, 9 3-5, 8
X Y	JP 2005-70240 A (Kabushiki Kaisha Tsujiden), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 12; Par. Nos. [0019] to [0027] & WO 2005/019880 A1	1-2, 4, 6, 8-9 3, 5, 7

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
27 September, 2006 (27.09.06)

Date of mailing of the international search report
03 October, 2006 (03.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/313125

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	JP 61-36703 A (The United States of America), 21 February, 1986 (21.02.86), Full text; all drawings; particularly, Claims; page 3, upper right column, lines 5 to 18; page 4, lower left column, lines 1 to 10 & US 4780372 A & US 4963012 A & FR 2568021 A	1-2, 6, 9 3-5, 7-8
Y	JP 2001-13309 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 19 January, 2001 (19.01.01), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 13; Par. Nos. [0010] to [0011] (Family: none)	3, 7
Y	JP 2002-55213 A (Canon Inc.), 20 February, 2002 (20.02.02), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 15 & US 2002/0008914 A1 & US 6535336 B2 & CN 1329259 A & TW 503326 A	5
Y	JP 7-286259 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 31 October, 1995 (31.10.95), Full text; all drawings; particularly, Claims 1 to 5 (Family: none)	1-9
A	JP 63-100043 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 May, 1988 (02.05.88), Full text; all drawings; particularly, Claims; page 2, upper left column, line 11 to lower left column, line 1 (Family: none)	1-9
A	JP 10-503745 A (Cardinal IG Co.), 07 April, 1998 (07.04.98), Full text; all drawings; particularly, Claims & WO 95/29883 A1 & EP 758306 A1 & EP 758306 B1 & US 5834103 A & US 6673438 B1 & US 2004/0115443 A1 & US 6942917 B2 & US 2005/0266160 A1 & MX 9605356 A1 & MX 197809 B & JP 3348245 B2	1-9

The invention of claim 1 relates to a reflector and specifies such a property that "when the reflector is placed for 100 hr in an atmosphere containing 10 ppm of hydrogen sulfide and having a temperature of 50°C and a relative humidity of 80%, the difference in luminous reflectance (chromaticity Y of tristimulus values specified in JIS Z 8701 (1982)) between before standing and after standing is not more than 10%". Claim 2 specifies a property that the difference in luminous reflectance is "not more than 5%".

However, the parameter of the difference in luminous reflectance is not a parameter commonly used in the technical field of the reflector, and, further, general solution means, which can realize a property which brings the parameter value to a predetermined value or less is not clear. Accordingly, it is difficult even in view of the common general technical knowledge at the time of filing to specify the range of the reflector specified by the above parameter. Thus, claims 1 and 2 and the claims dependent upon claim 1 do not satisfy the requirement of clearness as provided for in PCT Article 6.

Further, what is actually disclosed in the description within the meaning of PCT Article 5 is only a specific embodiment like a reflector comprising a silicon nitride film produced by plasma CVD under specific conditions described in the working example. Thus, claims 1 and 2 and the claims dependent upon claim 1 are inadequately supported within the meaning of PCT Article 6.

Accordingly, this search has been made only on reflectors of Examples 1 and 2 concretely described in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B5/08(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 (IPC)) Int.Cl. G02B5/08		
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 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006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 請求の範囲の番号
X Y	JP 6-184751 A (松下電工株式会社) 1994.07.05, 全文、全図、特に、 [請求項 1]-[請求項 4] & JP 3016668 B2	1-2, 6-7, 9 3-5, 8
X Y	JP 2005-70240 A (株式会社ツジデン) 2005.03.17, 全文、全図、特 に、[請求項 1]-[請求項 12], [0019]-[0027] & WO 2005/019880 A1	1-2, 4, 6, 8-9 3, 5, 7
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 27.09.2006	国際調査報告の発送日 03.10.2006	
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) 森内 正明 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	2V 9222

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 請求の範囲の番号
X Y	JP 61-36703 A (アメリカ合衆国) 1986.02.21, 全文、全図、特に、 特許請求の範囲、第3ページ右上欄第5行-第18行、第4ページ 左下欄第1行-第10行 & US 4780372 A & US 4963012 A & FR 2568021 A	1-2, 6, 9 3-5, 7-8
Y	JP 2001-13309 A (松下電工株式会社) 2001.01.19, 全文、全図、特 に、[請求項1]-[請求項13], [0010]-[0011] (ファミリーなし)	3, 7
Y	JP 2002-55213 A (キヤノン株式会社) 2002.02.20, 全文、全図、特 に、[請求項1]-[請求項15] & US 2002/0008914 A1 & US 6535336 B2 & CN 1329259 A & TW 503326 A	5
Y	JP 7-286259 A (旭硝子株式会社) 1995.10.31, 全文、全図、特に、 [請求項1]-[請求項5] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 63-100043 A (日本板硝子株式会社) 1988.05.02, 全文、全図、 特に、特許請求の範囲、第2ページ左上欄第11行-同左下欄第1 行 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-503745 A (カージナル アイジー カンパニー) 1998.04.07, 全文、全図、特に、特許請求の範囲 & WO 95/29883 A1 & EP 758306 A1 & EP 758306 B1 & US 5834103 A & US 6673438 B1 & US 2004/0115443 A1 & US 6942917 B2 & US 2005/0266160 A1 & MX 9605356 A1 & MX 197809 B & JP 3348245 B2	1-9

請求の範囲1は、反射鏡であって、「10ppmの硫化水素を導入し、温度50℃、相対湿度80%の雰囲気中に反射鏡を100時間放置した際、放置前の視感反射率(JIS Z 8701(1982年))に規定する三刺激値の色度Y)に対する放置後の視感反射率の変化率が、10%以内である」という特性を特定し、また、請求の範囲2は、前記視感反射率の変化率が、「5%以内である」という特性を特定している。

しかしながら、前記視感反射率の変化率というパラメータは、反射鏡という技術分野で通常用いられるパラメータではなく、また、前記パラメータの値を所定値以内にするという特性を実現する一般的な解決手段が不明であるので、出願時の技術常識を勘案しても、前記パラメータで特定される反射鏡の範囲を特定できないので、請求の範囲1、2及び請求の範囲1に従属する従属形式の請求の範囲はPCT第6条における明確性の要件に欠ける。

そして、実際にPCT第5条の意味において明細書において開示しているのは、実施例に記載された、特定条件下におけるプラズマCVDにより製造された窒化ケイ素膜を有する反射鏡のような特定の実施の形態のみであり、請求の範囲1、2及び請求の範囲1に従属する従属形式の請求の範囲はPCT第6条の意味で裏付けを欠いている。

よって、調査は、明細書に具体的に記載されている、実施例1、実施例2に記載の反射鏡に対して行った。