(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3549896号
(P3549896)
(45)発行日　平成16年8月4日(2004.8.4)　(24)登録日　平成16年4月30日(2004.4.30)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G02B 5/08	G02B	5/08	C
B60R 1/04	B60R	1/04	A
C03C 17/09	C03C	17/09	
C03C 17/36	C03C	17/36	
C23C 14/06	C23C	14/06	N

請求項の数 12　(全 8 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平9-504526
(86)(22)出願日　平成8年6月25日(1996.6.25)
(65)公表番号　特表2000-501194(P2000-501194A)
(43)公表日　平成12年2月2日(2000.2.2)
(86)国際出願番号　PCT/US1996/010880
(87)国際公開番号　WO1997/001775
(87)国際公開日　平成9年1月16日(1997.1.16)
審査請求日　平成12年3月27日(2000.3.27)
(31)優先権主張番号　08/496,906
(32)優先日　平成7年6月29日(1995.6.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　502058127
カーディナル・シージー・カンパニー
ＣＡＲＤＩＮＡＬ　ＣＧ　ＣＯＭＰＡＮＹ
アメリカ合衆国５５３４４ミネソタ州エデン・プレーリー、プレーリー・センター・ドライブ７７５番、スウィート２００
(74)代理人　100077517
弁理士　石田　敬
(74)代理人　100092624
弁理士　鶴田　準一
(74)代理人　100087871
弁理士　福本　積
(74)代理人　100082898
弁理士　西山　雅也

最終頁に続く

(54)【発明の名称】曲げ可能なミラーおよび製造法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
熱を加えたときに塑性流動を起こすことができる平らな基材（12）および前記基材（12）の表面上に形成されたスパッタ蒸着された反射性コーティング（28）を含む熱成形可能なミラー（10）であって、前記ミラー（10）は、前記反射性コーティングに対して有意な損傷を与えることなく、昇温において成形可能であり、前記反射性コーティング（28）は、
a.ベース層（14）よりも前記基材から離れた位置にあり、且つ、反射性金属膜のスパッタ蒸着により形成された反射層（16）、および、
b.前記ベース層（14）または前記反射層（16）よりも前記基材（12）から離れた位置にあり、加熱曲げ成形時にミラーの反射率を50%未満に低下させることのないように十分に酸素透過を抑制する、耐久性保護層（18）、
を含み、
前記ベース層（14）が珪素膜およびステンレススチール膜（22,24）で形成された層を含む、スパッタ蒸着されたベース層であり、前記珪素膜（22）は前記ステンレススチール膜（24）よりも前記基材（12）に近いことを特徴とする、熱成形可能なミラー（10）。
【請求項２】
前記耐久性保護層（18）が窒化珪素、酸化アルミニウムまたは酸化珪素を含む、請求項１記載のミラー。
【請求項３】
前記反射層（16）がスパッタ蒸着されたチタンまたはアルミニウムである、請求項１又は

２記載のミラー。
【請求項４】
前記反射層（16）が100～250Åの厚さを有するスパッタ蒸着されたチタン金属である、請求項１又は２記載のミラー。
【請求項５】
前記チタン膜（16）が約225Å以下の厚さである、請求項４記載のミラー。
【請求項６】
前記珪素膜（22）が、300～1500Åの厚さを有する、請求項１～５のいずれか１項記載のミラー。
【請求項７】
前記珪素膜（22）と前記反射層（16）の間に、50～250Åの厚さを有する、スパッタ蒸着されたステンレススチール膜を含む、請求項１～６のいずれか１項記載のミラー。
【請求項８】
前記基材（12）がガラスである、請求項１～７のいずれか１項記載のミラー。
【請求項９】
それぞれの膜が、約４％以下の透過率および約50％以上の反射率を反射性コーティングに与える厚さを有する、請求項１～８のいずれか１項記載のミラー。
【請求項１０】
基材が塑性変形することができる温度に請求項１～９のいずれか１項記載のミラー（10）を加熱する工程、その温度で前記ミラー（10）を所望の曲面形状に曲げる工程、および前記曲面形状を維持しながら前記ミラー（10）を冷却する工程を含む、曲面ミラーを製造するための方法。
【請求項１１】
少なくとも50％の反射率を有し、且つ、曲面基材（12）および前記基材（12）の表面上にあるスパッタ蒸着された反射性コーティング（28）を含む、熱成形された曲面ミラー（10）であって、前記反射性コーティング（28）は、
a.ベース層（14）よりも前記基材から離れた位置にあり、且つ、反射性金属膜のスパッタ蒸着により形成された反射層（16）、および、
b.前記ベース層（14）または前記反射層（16）よりも前記基材（12）から離れた位置にあり、加熱曲げ成形時にミラーの反射率を50％未満に低下させることのないように十分に酸素透過を抑制する、耐久性保護層（18）、
を含み、
前記ベース層（14）が珪素膜およびステンレススチール膜（22,24）で形成された層を含む、スパッタ蒸着されたベース層であり、前記珪素膜（22）は前記ステンレススチール膜（24）よりも前記基材（12）に近いことを特徴とする、熱成形された曲面ミラー（10）。
【請求項１２】
少なくとも50％の反射率を有し、且つ、曲面基材（12）および前記基材（12）の表面上にあるスパッタ蒸着された反射性コーティング（28）を含む、熱成形された曲面ミラー（10）であって、前記基材は前記反射性コーティングを適用した後に熱成形により曲げられたものであり、
前記反射性コーティング（28）は、
a.珪素膜およびステンレススチール膜（22,24）で形成された層を含む、スパッタ蒸着されたベース層（14）、ここで、前記珪素膜（22）は前記ステンレススチール膜（24）よりも前記基材（12）に近い、
b.前記ベース層（14）よりも前記基材から離れた位置にあり、且つ、反射性金属膜のスパッタ蒸着により形成された反射層（16）、および、
c.前記ベース層（14）または前記反射層（16）よりも前記基材（12）から離れた位置にあり、加熱曲げ成形時にミラーの反射率を50％未満に低下させることのないように十分に酸素透過を抑制する、耐久性保護層（18）、
を含み、

前記耐久性保護層（18）が窒化珪素、酸化アルミニウムまたは酸化珪素を含むことを特徴とする、熱成形された曲面ミラー（10）。

【発明の詳細な説明】

発明の分野

本発明はミラーに関し、そしてより詳細には、後に所望の曲線形状にヒートベンド可能な平らな基材を用いて形成されたミラーに関する。

発明の背景

曲面ミラーは自動車用のバックミラー、望遠鏡用の反射表面、等として一般に用いられている。曲面ミラーは、最初にガラスシートまたは他のシート状基材を所望の曲線形状に成形し、そして次に、基材の一面またはその反対面に反射性コーティングを適用することにより一般に形成される。例えば、観測者の楽しいゆがんた反射を提供するためにカーニバルにおいて用いられるタイプの曲面ミラーは、所望の形状にガラスシートを成形し、そしてその後、金属銀および保護塗料オーバーコートを片側表面上にコーティングすることにより製造できる。

ミラーは、Chapinの米国特許第4,166,018号に記載されるようなマグネトロンスパッタリング技術を用いても製造できる。このタイプのミラーは反射層としてクロムまたは銀を使用できる。曲面ミラーがマグネトロンスパッタリング法を用いて製造されるときに、ミラーのためのガラス基材は、最初に、通常２以上のミラーを製造するサイズで所望のように曲げられる。曲げられたガラスピースは、曲面ガラスバッチタイプ洗浄器中で洗浄されるか、または、オンライン洗浄装置中でキャリヤー上で洗浄された後に、それらを適切なキャリアー上に載せ、そしてマグネトロンスパッタリングによりコーティングされる。基材の曲率のために、このように製造した反射性コーティングは均一でなかった。製造法自体は、マグネトロンスパッタリング装置を通過するキャリアー上に複数の小さいガラス基材を手で配置する必要があり、一度スパッタリング操作が終わると、得られた個々のミラーピースを各々キャリアーから手で取り出す必要があるので、労が多く、時間がかかるものである。

これらの問題を避けるために、最初に、平らなガラスシートまたは他の基材上に反射性コーティングをスパッタ蒸着してミラーを形成し、そしてその後、所望のようにミラーを曲げ、そして切断することは望ましいであろう。しかし、クロムを、例えば、反射性金属として用いる通常の反射層で平らなガラスシートをコーティングし、そしてその後、ヒートベンドするときに問題がある。一度、コーティングしたシートを基材の永久変形－即ち、塑性流動を起こさせるために十分な温度（ガラスでは約1110～1130°F）に加熱し、そしてガラスを曲げると、コーティングはピットと呼ばれる欠陥を生じる傾向がある。ピットは殆ど反射性を有しない、視覚的に検知可能な小さい円形状の欠陥として見える。ピットの発生の理由は完全には理解されていないが、曲げ操作の間に、反射層を形成している１層以上の反射性スパッタ蒸着膜中に生じる圧力に関係しているものと信じられる。

発明の要旨

本発明は、反射性コーティングに有意な損傷を及ぼすことなく、昇温において曲面ガラスに成形することができる熱成形可能なミラーに関する。反射性コーティングは３層を備える。第一層はスパッタ蒸着したベース層であり、それは、珪素膜からなる層、または、珪素膜およびステンレススチール膜からなる層を含み、珪素膜はステンレススチール膜よりも基材の近くにある。第二層は反射層であり、それはベース層よりも基材から離れた位置にある。それはチタンまたはアルミニウムのような反射性金属膜のスパッタ蒸着により形成され、チタンが好ましい。第三層は保護膜であり、それは、反射層よりも基材から離れた位置にあり、保護膜はミラーの反射率が加熱曲げ加工時に50％未満に低下しないように十分な酸素透過の抑制を行う。第三層は、好ましくは、スパッタ蒸着した窒化珪素、スパッタ蒸着した酸化アルミニウムまたはスパッタ蒸着した二酸化珪素を含み、これらの中で、窒化珪素が好ましい。

本発明の熱成形可能なミラーは、反射性コーティングの層が蒸着される温度より高い温度で熱成形されるときに、原子の拡散および／または構造転位が種々のスパッタ膜の間で起

こり、曲げたミラー製品の反射特性を変えることがある。しかし、本発明の熱成形可能なミラーは、このように加熱および曲げに付されたときに、その重要なミラーの光学特性（低い透過率、高い反射率）をおおかた保持し、そして好ましくは完全に保持する。
この為、別の態様において、本発明は、上記のタイプの熱成形可能なミラーを用意すること、および、基材が塑性変形を起こすことができる温度（例えば、ガラス基材の場合にはガラス転移温度）に前記ミラーを付し、その温度において、平らなミラーを所望の曲面形状に曲げて曲面ミラーを製造すること、および、その曲面形状を維持しながら曲面ミラーを冷却することにより製造される曲面ミラーに関する。得られる曲面ミラーは、望ましくは、曲面ミラーを構成した熱成形可能な平らなミラーの反射率の少なくとも約100％を保持し、そして透過率の約150％を越えない。
本発明の曲面ミラーは、望ましくは、少なくとも50％の半球反射率（hemispherical reflectance）（200～2600nmの波長範囲にわたって、反射率計および積分球を用いて測定）および約4.0％以下の透過率を示す。本明細書中の「反射率」は、おおよそ人間の目と同様のディテクターセル（CIE標準順応視曲線（CIE standard photopic curve））および積分球を用いて、25°±5°の入射角で2854°Kのフィラメント温度でタングステンランプを用いて反射率計を用いて測定される。ミラー製品の良好な光学特性に加えて、膜の積層は平らな状態および曲げた状態の両方の状態で物理的および化学的に耐久性であるべきである。
【図面の簡単な説明】
図１は本発明の熱成形可能なミラーの分解断面略図である。
図２は本発明の別の態様の分解部分断面略図である。
図３は加熱曲げ加工装置の使用を示す略図である。
好ましい態様の詳細な説明
図１は本発明の熱成形可能なミラー10を示し、ここで、平らなシート状の基材12はガラスである。ガラスは好ましい基材であるが、加熱されたときに塑性流動を起こすことができる他の基材、例えば、プラスティック（例えば、ポリメチルメタクリレート）および金属（例えば、アルミニウム）が使用されてもよい。順に、ベース層14、反射層16および保護層18が基材の平らな表面20の上にスパッタ蒸着されており、反射性コーティングを形成している。図１の態様において、ベース層14は基材の平らな表面20上に直接スパッタ蒸着されている。ベース層は、Chapinの米国特許第4,166,018号に記載されるタイプのマグネトロンスパッタリング技術を用いてガラス表面上にスパッタ蒸着された珪素の膜22を含み、この教示を参照により本明細書中に取り入れる。「スパッタ蒸着」、「スパッタ蒸着された」等は本明細書中において使用され、マグネトロンスパッタリングにより製造されるタイプのコーティングを指す。マグネトロンスパッタリング技術は当業界において周知である。
珪素膜22は約3mTでアルゴン雰囲気下で珪素ターゲットから蒸着されうることは理解されるであろう。珪素膜22は実質的に厚さは様々であってよいが、望ましくは、約300Å～約1500Åである。400Åの厚さの珪素膜は良好な結果を提供した。次の説明に固執するつもりはないが、珪素層は熱成形可能なミラーを曲げるときに反射性コーティング中に生じる物理応力を減じる傾向があるようである。しかし、より厚い珪素膜を使用すると、曲げたミラーの反射率を低下させることがあり、その為、珪素膜の厚さを制御するのにある程度注意しなければならない。
図１に示すように、ベース層14は珪素膜22の上に付着したステンレススチール膜24を含む。ステンレススチール膜24は反射性コーティングの透過率を低下させ、そして反射率を挙げるように機能する。ステンレススチール層24の厚さはなかり様々であってよいが、好ましくは約50Å～約250Åの範囲であり、ステンレススチール層が約225Åを越えない厚さであるときに最も良好な結果が得られる。ステンレススチール膜24の更なる目的は、下層の珪素膜22と、次に適用される反射性金属膜16との間の反応を抑制することである。例えば、ステンレススチール層24がないと、珪素膜22とチタン膜16との間の反応は珪素化チタンを生成し、それは反射性コーティングの反射率を低下させうる。

図１を再び参照すると、ベース層14の上に反射層16がある。層16は、望ましくは反射性金属膜のスパッタ蒸着により形成され；チタンおよびアルミニウム金属は層16のために使用されうる反射性金属の典型的なものであり、チタンは好ましい金属である。反射層16の厚さは少なくとも50％の反射率（200～2600nmの波長範囲にわたって、屈折率計および積分球を用いて測定された半球反射率）および約4.0％を越えない透過率を有するミラーを提供するような厚さであるべきである。反射は層16の外側表面26から主として起こる。上記の通り、下層のステンレススチール層は反射性に寄与する。好ましくは、反射層16は100Å～250Åの厚さを有するスパッタ蒸着したチタン金属であり、約175Åの厚さが良好な結果を与える。

図１において18で示しているのは保護層であり、それは金属反射層16の上に直接的にスパッタ蒸着されるものであり、保護層は、曲げの間に下層の金属層に酸素が透過することを抑制する、物理的および化学的に耐久性の材料の層である。保護層は、望ましくは、加熱曲げ成形の間に50％未満に反射率が低下することを防止するために十分に酸素透過性を抑制する。窒化珪素または酸化アルミニウムの膜は保護層として、または保護層の中で使用されてよく、二酸化珪素の膜も使用できると考えられる。スパッタ蒸着した窒化珪素膜は好ましく、そして約50～約150Åの範囲の厚さであってよく、約100Åの範囲の厚さが好ましい。

ここで図２を参照すると、反射性コーティング30はガラスシート12の平らな表面20の上に描かれており、反射性コーティングの層は図１の層と同一であるが、図１のステンレススチール層24がない。即ち、図２のベース層14はスパッタ蒸着した珪素の膜であり、反射層16はチタンまたはアルミニウムのような反射性金属のスパッタ蒸着膜であり、そして保護層18は窒化珪素または酸化アルミニウムの膜を含む。

スパッタされた材料の他の追加の層が、ベース層、反射層および保護層の間またはいずれかの面の上に配置されてもよいことは理解されるであろう。但し、このような追加の層は、ミラーが加熱成形に付されるときに、反射性コーティングの障害となるピット形成または他の欠陥の形成に寄与しない。例えば、ステンレススチールは透過率を更に低下させるために基材に追加されてもよい。薄いアルミニウムまたは銀の膜は透過率を上げる目的で反射層の上または下に追加されてもよい。しかし、好ましくは、それぞれのベース層、反射層および保護層は隣接しており、即ち、それらの間に中間層を含まずに形成される。この為、ベース層14は、好ましくはガラスまたは他の基材の平らな表面20上に直接形成され、そして、ベース層14が珪素膜およびステンレススチール膜、22、24でできている場合に、これの膜は望ましくは珪素膜22の上に直接スパッタ蒸着されたステンレススチール膜24でてきている。反射性金属膜16は、望ましくは、ベース層14の露出表面上に直接的に、チタンまたはアルミニウムのスパッタ蒸着により形成される。同様に、保護層18は、望ましくは、反射層16の上に直接的にスパッタ蒸着される。

図３は曲面ガラスシートの熱成形に有用な熱金型を示す。このタイプの金型は、例えば、曲面の自動車風防および曲面ガラスシートであって、自動車バックミラーとしての使用のためのミラー表面を後に提供するもの、等の形成のためにこの目的で一般に使用されている。金型は凹型上側表面42を有する雌型40および下向きの凸型表面46を有する雄型44からなる。使用時に、金型部分はガラスの軟化温度に加熱され、そして図１との関係で記載されるような熱曲げ成形可能なミラーを、その反射性コーティング28を下に向けて雌型部材の表面上に置く。平らなガラスシートがその軟化点にまで加熱されると、金型の上側表面42の形状に下向きに撓む。雌型部分44を、ガラスシートの他方の表面に対して下向きに押し、表面42に対するガラスシートの滑らかな形状を確保するように作用する。一度、曲げが完了すると、金型をミラー10のガラス転移点より低い温度に冷却し、金型部品を分離し、そして曲げられたミラーを取り出す。金型操作温度は一般に1110～1130°Fの範囲である。

本発明のミラーの反射性コーティングは、曲げの前および後に、実質的に耐久性を示すべきである。即ち、コーティングは、摩擦、極端な高温および低温、湿分、並びに、溶剤、例えば、アルコールおよび塩スプレーに対して耐性を示すべきである。摩擦に対する耐性

は、1kgの荷重で、メタノール洗浄したコーティングされた表面を100回往復させて通常の鉛筆消しゴム（Blaisdell（商標）＃536Tまたは同等物）をスライドさせることにより測定できる。合格するためには、コーティングは有意な膜損失または反射率損失を示さないべきである。スパッタ蒸着膜積層の基材に対する付着性は、MIL－Ｃ－48497Aに記載されるように、感圧接着剤テープでコーティングを剥がそうとすることにより試験できる。アルコールに対する耐性は、手の圧力で、イソプロパノール－浸漬したきれな布でコーティング上の特定の領域を摩擦することにより試験できる。塩プレー試験はASTM　Ｂ－117に記載されており、そして240時間続けられる。湿分に対する耐性を試験するためには、コーティングされた試料を、45℃および98～100％相対湿度に維持された湿分チャンバー内に500時間暴露する。上記の試験の各々の後に、試験したコーティングを視覚的に評価して、欠陥を検知する。

例１

市販のマグネトロンスパッタリングラインを用いて、平らなガラスシートの上側のきれいな表面を連続のゾーンにおいて様々なターゲットからスパッタリングに付し、ガラスシートの移動速度および種々のマグネトロンスパッタリング装置に送られる電力は種々のスパッタリング膜の所望の厚さを提供するようなものであった。ガラスシートが最初に通る３つの領域は珪素ターゲットおよびアルゴン雰囲気を有し、約400Åの厚さを有する珪素膜のスパッタ蒸着を行った。シートは、その後、ステンレススチールターゲットから約175Åの厚さにステンレススチールをスパッタリングする領域を通った。ステンレススチールの領域の次に、ガラスシートはアルゴン雰囲気中のチタンターゲットの領域を通過し、そしてチタン金属がステンレススチール表面上に約200Åの厚さまでスパッタリングされた。最後に、チタンの領域を出た後、ガラスシートを、窒素雰囲気中に珪素ターゲットがある２つの連続の領域に通し、窒化珪素を約100Åの最終厚さにまでスパッタ蒸着した。得られた熱成形可能なミラーの透過率、反射率およびカラー特性を測定し、そして、その後、約1130°Fの温度で、上記の曲げ成形手順に付した。得られた曲面ミラーを金型から取り出したときに、ミラーをコーティング欠陥に関して調べ、そして反射率、透過率、カラーおよび耐久性試験にも付した。曇りまたは他の物理的欠陥は観測されなかった。曲げ成形の前と後での反射率は57％であり、曲げたミラーの透過率は2.2％であり、そして曲げた膜の反射色座標（Hunter,L,a,b System,Illuminant D 65）はａ＝1.22およびｂ＝5.80であった。仕上製品の分析はステンレススチール層から珪素層への鉄およびクロムのある程度の拡散で珪素化物の生成を示したが、ミラーに対する悪影響はなかった。

例２

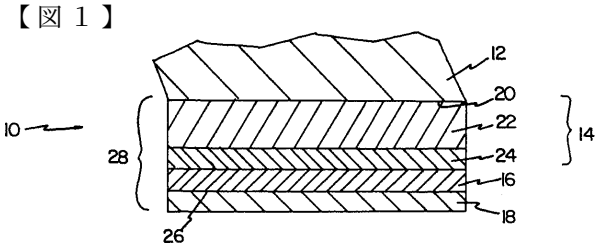
熱成形可能なミラーを例１と実質的に同一の様式で形成したが、ステンレススチールスパッタリング領域をなくした。このように得られたミラーの反射性コーティングは、約960Åの厚さの珪素膜からなるベース層、約125Åの厚さのチタン金属の反射層および約100Åの厚さの窒化珪素の保護層からなった。ミラーは例１に関して上記に記載したように曲げることにより熱成形し、そして反射率、透過率およびカラー特性を曲げ成形の前と後に測定した。曲げられたミラーは、ピット形成および他の欠陥に関しても調べた。視覚的な欠陥または曇りは曲げの前と後で認められなかった。曲げの前と後で50％の反射率が得られ、そして曲げの後の透過率は3.8％と測定された。曲げられた製品はａ＝－0.45、ｂ＝2.38の反射色座標を示した。

熱成形法の前後でどのような化学変化が起こったかを調べるために、例２から得られた曲げられたミラーの反射性コーティングをオージェ電子分光器（AES）を用いて分析した。珪素膜は隣接のチタン金属膜と反応し、珪素化チタンの層を生じ、そして反射性コーティングの反射率を低下させたことが判った。図１に示した反射性コーティング中に用いられるステンレススチール膜の１つの目的は、珪素膜およびチタン膜の間の反応を防止するためのそれらの膜の間のバリアとして作用させることである。珪素膜とチタン膜との間の反応にも係わらず、例２で得られた曲面ミラーは欠陥を実質的に含まず、そして高度に反射性のままであることが判った。

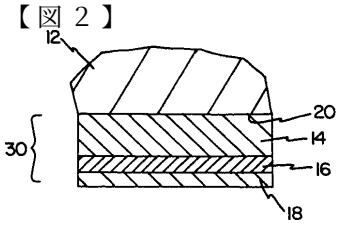
本発明の好ましい態様を記載してきたが、様々な変更および調整は本発明の精神および添

付の請求の範囲を逸脱することなくなされうることが理解されるべきである。

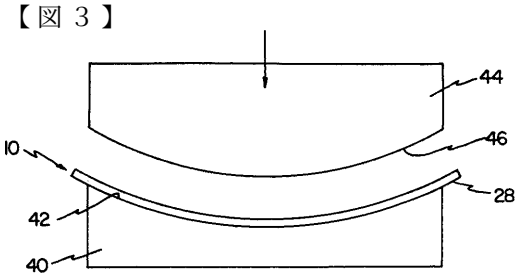
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]		FI		
Ｃ２３Ｃ	14/34	Ｃ２３Ｃ	14/34	Ｎ
Ｇ０２Ｂ	5/10	Ｇ０２Ｂ	5/10	Ａ

(74)代理人　100081330
弁理士　樋口　外治
(72)発明者　クリスコ，アネッテ　ジェイ.
アメリカ合衆国，ウィスコンシン　５３５８８，スプリング　グリーン，トラビス　ストリート　８２３
(72)発明者　ホフマン，ウェイン　エル.
アメリカ合衆国，ウィスコンシン　５３５８８，スプリング　グリーン，ローリング　リッジ　イー　４９８０
(72)発明者　マックスウェル，スコット　エー.
アメリカ合衆国，ウィスコンシン　５３５５６，ローン　ロック，ブランチ　ロード　イー　２８８２

審査官　横井　康真

(56)参考文献　特開平０１－２７９２０１（ＪＰ，Ａ）
特開平０３－１９１３０１（ＪＰ，Ａ）
特開昭６４－０５６３４３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－００５３１０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－３２３１０９（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－０８０４４１（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－１８３７８７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５０－１０９１８５（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－２６６３３４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G02B　5/00-5/136
B60R　1/00-1/04
B60R　1/08-1/12
C23C 14/00-14/58