



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118765267 A

(43) 申请公布日 2024.10.11

(21) 申请号 202380025574.1

(22) 申请日 2023.02.17

(30) 优先权数据

2022-034674 2022.03.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.05

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/005632 2023.02.17

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/171309 JA 2023.09.14

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本

(72) 发明人 安井容二

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

专利代理师 杨青 安翔

(51) Int.Cl.

G03C 17/34 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

G02B 1/14 (2006.01)

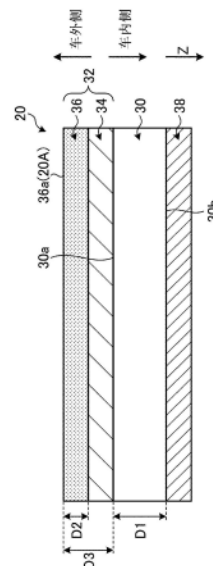
权利要求书2页 说明书20页 附图5页

(54) 发明名称

远红外线透射构件和远红外线透射构件的
制造方法

(57) 摘要

本发明的远红外线透射构件适当地透射远红外线并且提高耐刮擦性。远红外线透射构件(20)包含允许远红外线透射的基材(30)和形成在基材(30)上的第一功能膜(32),远红外线透射构件(20)的波长 $8\mu\text{m}\sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上,第一功能膜(32)的最外层(36)为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于最外层(36)的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,第一功能膜(32)的最外层(36)的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。



1. 一种远红外线透射构件,其中,所述远红外线透射构件包含允许远红外线透射的基材和形成在所述基材上的功能膜,

所述远红外线透射构件的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上,

所述功能膜的最外层为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于所述最外层的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,所述功能膜的最外层的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。

2. 如权利要求1所述的远红外线透射构件,其中,所述最外层的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光的消光系数为0.10以下。

3. 如权利要求1或权利要求2所述的远红外线透射构件,其中,所述最外层的厚度为20nm以上。

4. 如权利要求1~权利要求3中任一项所述的远红外线透射构件,其中,所述最外层的表面的算术平均粗糙度 R_a 为7.0nm以下。

5. 如权利要求1~权利要求4中任一项所述的远红外线透射构件,其中,由以下的式(3)定义的 Δa^*b^* 的值为5以下,

$$\Delta a^*b^*=(a^{*2}+b^{*2})^{0.5}\dots(3)$$

a^* 和 b^* 为使用标准光源D65作为照明光时的CIE-Lab表色系统中的反射光的色度坐标,通过使用基于JIS R3106测定的光谱反射率并基于JIS Z 8781-4进行计算。

6. 如权利要求1~权利要求5中任一项所述的远红外线透射构件,其中,所述远红外线透射构件的所述最外层的厚度相对于所述基材的厚度的比率为0.002%以上且0.030%以下。

7. 如权利要求1~权利要求6中任一项所述的远红外线透射构件,其中,所述功能膜还包含设置在所述最外层与所述基材之间的中间层。

8. 如权利要求7所述的远红外线透射构件,其中,所述中间层包含以 NiO_x 作为主成分的减反射层,相对于所述减反射层的整体,所述减反射层的 NiO_x 的含有率为50质量%以上且100质量%以下。

9. 如权利要求1~权利要求8中任一项所述的远红外线透射构件,其中,所述远红外线透射构件搭载在车辆上。

10. 如权利要求9所述的远红外线透射构件,其中,所述远红外线透射构件配置在车辆的窗构件上。

11. 如权利要求9或权利要求10所述的远红外线透射构件,其中,所述远红外线透射构件配置在车辆的立柱用外部构件上。

12. 如权利要求9~权利要求11中任一项所述的远红外线透射构件,其中,所述远红外线透射构件配置在车辆用外部构件的遮光区域内。

13. 一种远红外线透射构件的制造方法,所述远红外线透射构件的制造方法为在允许远红外线透射的基材上形成功能膜的远红外线透射构件的制造方法,其中,

所述远红外线透射构件的制造方法具有:通过利用溅射在所述基材上形成所述功能膜的最外层而制造所述远红外线透射构件的步骤,

所述远红外线透射构件的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上,

所述最外层为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于所述最外层的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,所述最外层的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。

14. 如权利要求13所述的远红外线透射构件的制造方法,其中,在形成所述最外层的步骤中,在0.30Pa以下的压力下进行所述溅射。

15. 如权利要求13或权利要求14所述的远红外线透射构件的制造方法,其中,所述溅射为后氧化溅射法。

远红外线透射构件和远红外线透射构件的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及远红外线透射构件和远红外线透射构件的制造方法。

背景技术

[0002] 例如在车辆等上安装远红外线传感器时,有时设置形成有功能膜的远红外线透射构件,该功能膜用于使远红外线适当地入射到远红外线传感器上。例如在专利文献1中记载了在基材上形成将氧化锌作为主成分且包含金属氧化物的红外线透射膜。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2017-151408号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的问题

[0007] 要求这样的远红外线透射构件适当地透射远红外线,同时提高耐刮擦性。

[0008] 本发明的目的在于提供能够适当地透射远红外线并且能够提高耐刮擦性的远红外线透射构件和远红外线透射构件的制造方法。

[0009] 用于解决问题的手段

[0010] 本公开的远红外线透射构件包含允许远红外线透射的基材和形成在所述基材上的功能膜,所述远红外线透射构件的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上,所述功能膜的最外层为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于所述最外层的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,所述功能膜的最外层的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。

[0011] 本公开的远红外线透射构件的制造方法为在允许远红外线透射的基材上形成功能膜的远红外线透射构件的制造方法,其中,所述远红外线透射构件的制造方法具有:通过利用溅射在所述基材上形成所述功能膜的最外层而制造所述远红外线透射构件的步骤,所述远红外线透射构件的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上,所述最外层为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于所述最外层的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,所述最外层的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。

[0012] 发明效果

[0013] 根据本发明,能够适当地透射远红外线并且能够提高耐刮擦性。

附图说明

[0014] 图1为表示将本实施方式的车辆用玻璃搭载在车辆上的状态的示意图。

[0015] 图2为本实施方式的车辆用玻璃的平面示意图。

[0016] 图3为沿图2的A-A线的剖视图。

[0017] 图4为沿图2的B-B截面的剖视图。

[0018] 图5为本实施方式的远红外线透射构件的剖视示意图。

[0019] 图6为说明本实施方式的远红外线透射构件的制造方法的示意图。

具体实施方式

[0020] 以下,参照附图详细地说明本发明的适当的实施方式。需要说明的是,本发明不受该实施方式限制,另外,在存在多个实施方式的情况下,也包括将各实施方式组合而构成的方式。另外,关于数值包含四舍五入的范围。

[0021] (车辆)

[0022] 图1为表示将本实施方式的车辆用玻璃搭载在车辆上的状态的示意图。如图1所示,本实施方式的车辆用玻璃1被搭载在车辆V上。车辆用玻璃1为应用于车辆V的前玻璃的窗构件。即,车辆用玻璃1被用作车辆V的前窗,换言之,被用作挡风玻璃。在车辆V的内部(车内)搭载有远红外摄像头CA1和可见光摄像头CA2。需要说明的是,车辆V的内部(车内)是指例如设置驾驶员的驾驶席的车室内。

[0023] 车辆用玻璃1、远红外摄像头CA1和可见光摄像头CA2构成本实施方式的摄像头单元100。远红外摄像头CA1为检测远红外线的摄像头,并且通过检测来自车辆V外部的远红外线而拍摄车辆V外部的热图像。可见光摄像头CA2为检测可见光的摄像头,并且通过检测来自车辆V外部的可见光而拍摄车辆V外部的图像。需要说明的是,摄像头单元100除了具有远红外摄像头CA1和可见光摄像头CA2以外,还可以还具有例如LiDAR、毫米波雷达。在此的远红外线是指例如波长 $8\mu\text{m} \sim 13\mu\text{m}$ 的波段的电磁波,可见光是指例如波长 $360\text{nm} \sim 830\text{nm}$ 的波段的电磁波。另外,在此的 $8\mu\text{m} \sim 13\mu\text{m}$ 是指 $8\mu\text{m}$ 以上且 $13\mu\text{m}$ 以下, $360\text{nm} \sim 830\text{nm}$ 是指 360nm 以上且 830nm 以下,在此后也同样。需要说明的是,可以将远红外线设定为波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的波段的电磁波。

[0024] (车辆用玻璃)

[0025] 图2为本实施方式的车辆用玻璃的平面示意图。图3为沿图2的A-A线的剖视图。图4为沿图2的B-B截面的剖视图。如图2所示,以下,将车辆用玻璃1的上缘作为上缘部1a,将车辆用玻璃1的下缘作为下缘部1b,将车辆用玻璃1的一侧的侧缘作为侧缘部1c,将车辆用玻璃1的另一侧的侧缘作为侧缘部1d。上缘部1a为在将车辆用玻璃1搭载在车辆V上时位于铅垂方向上侧的边缘部分。下缘部1b为在将车辆用玻璃1搭载在车辆V上时位于铅垂方向下侧的边缘部分。侧缘部1c为在将车辆用玻璃1搭载在车辆V上时位于一侧的侧方侧的边缘部分。侧缘部1d为在将车辆用玻璃1搭载在车辆V上时位于另一侧的侧方侧的边缘部分。

[0026] 以下,在与车辆用玻璃1的表面平行的方向中,将从上缘部1a向下缘部1b的方向设为Y方向,将从侧缘部1c向侧缘部1d的方向设为X方向。在本实施方式中,X方向与Y方向正交。将与车辆用玻璃1的表面正交的方向、即车辆用玻璃1的厚度方向设为Z方向。Z方向例如是在将车辆用玻璃1搭载在车辆V上时从车辆V的车外侧向车内侧的方向。X方向和Y方向沿着车辆用玻璃1的表面,但是例如在车辆用玻璃1的表面为曲面的情况下,也可以是在车辆用玻璃1的中心点O处与车辆用玻璃1的表面相切的方向。中心点O是指在从Z方向观察车辆用玻璃1的情况下的车辆用玻璃1的中心位置。

[0027] 在车辆用玻璃1上形成有透光区域A1和遮光区域A2。透光区域A1为从Z方向观察时占据车辆用玻璃1的中央部分的区域。透光区域A1为用于确保驾驶员的视野的区域。透光区域A1为透射可见光的区域。遮光区域A2为从Z方向观察时在透光区域A1的周围形成的区域。

遮光区域A2为阻隔可见光的区域。在遮光区域A2中的作为上缘部1a一侧的部分的遮光区域A2a内形成有远红外线透射区域B和可见光透射区域C。

[0028] 远红外线透射区域B为允许远红外线透射的区域,并且为设置远红外摄像头CA1的区域。即,远红外摄像头CA1设置于在从远红外摄像头CA1的光轴方向观察的情况下与远红外线透射区域B重叠的位置。可见光透射区域C为透射可见光的区域,并且为设置可见光摄像头CA2的区域。即,可见光摄像头CA2设置于在从可见光摄像头CA2的光轴方向观察的情况下与可见光透射区域C重叠的位置。

[0029] 由于像这样在遮光区域A2中形成有远红外线透射区域B和可见光透射区域C,因此遮光区域A2在形成有远红外线透射区域B的区域以外的区域阻隔远红外线,并且在形成有可见光透射区域C的区域以外的区域阻隔可见光。远红外线透射区域B和可见光透射区域C在周围形成有遮光区域A2a。通过像这样在周围设置遮光区域A2a,能够保护各种传感器免受太阳光的影响,因此是优选的。由于从车外看不到各种传感器的布线,因此从外观设计性的观点考虑也是优选的。

[0030] 如图3所示,车辆用玻璃1具有玻璃基体12(第一玻璃基体)、玻璃基体14(第二玻璃基体)、中间层16和遮光层18。在车辆用玻璃1中,向Z方向依次层叠有玻璃基体12、中间层16、玻璃基体14和遮光层18。玻璃基体12和玻璃基体14通过中间层16相互固定(粘接)。

[0031] 作为玻璃基体12、14,例如可以使用钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、铝硅酸盐玻璃等。中间层16为将玻璃基体12和玻璃基体14粘接的胶粘层。作为中间层16,例如可以使用聚乙烯醇缩丁醛(以下也称为PVB)改性材料、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物(EVA)类材料、聚氨酯树脂材料、氯乙烯树脂材料等。更详细而言,玻璃基体12包含一个表面12A和另一个表面12B,另一个表面12B与中间层16的一个表面16A接触并固定(粘接)在中间层16上。玻璃基体14包含一个表面14A和另一个表面14B,一个表面14A与中间层16的另一个表面16B接触并固定(粘接)在中间层16上。可见,车辆用玻璃1为玻璃基体12和玻璃基体14层叠而得到的夹层玻璃。但是,车辆用玻璃1不限于夹层玻璃,例如也可以是仅包含玻璃基体12和玻璃基体14中的一者的结构。在此情况下,也可以不设置中间层16。以下,在不区别玻璃基体12、14的情况下,记载为玻璃基体10。

[0032] 遮光层18包含一个表面18A和另一个表面18B,一个表面18A与玻璃基体14的另一个表面14B接触并被固定。遮光层18为阻隔可见光的层。作为遮光层18,例如可以使用陶瓷遮光层、遮光膜。作为陶瓷遮光层,例如可以使用黑色陶瓷层等包含以往公知的材料的陶瓷层。作为遮光膜,例如可以使用遮光聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜、遮光聚萘二甲酸乙二醇酯(PEN)膜、遮光聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)膜等。

[0033] 在本实施方式中,车辆用玻璃1的设置遮光层18的一侧为车辆V的内部侧(车内侧),车辆用玻璃1的设置玻璃基体12的一侧为车辆V的外部侧(车外侧),但不限于此,也可以遮光层18为车辆V的外部侧。在由玻璃基体12、14的夹层玻璃构成的情况下,可以在玻璃基体12与玻璃基体14之间形成遮光层18。

[0034] (遮光区域)

[0035] 遮光区域A2通过在玻璃基体10上设置遮光层18而形成。即,遮光区域A2为玻璃基体10具有遮光层18的区域。即,遮光区域A2为层叠有玻璃基体12、中间层16、玻璃基体14和遮光层18的区域。另一方面,透光区域A1为玻璃基体10不具有遮光层18的区域。即,透光区

域A1为层叠有玻璃基体12、中间层16和玻璃基体14但未层叠遮光层18的区域。

[0036] (远红外线透射区域)

[0037] 如图3所示,车辆用玻璃1形成有从Z方向上的一个表面(在此为表面12A)贯穿到另一个表面(在此为表面14B)的开口部19。在开口部19内设置有远红外线透射构件20。形成有开口部19并设置有远红外线透射构件20的区域为远红外线透射区域B。即,远红外线透射区域B为设置开口部19和配置在开口部19内的远红外线透射构件20的区域。由于遮光层18不允许远红外线透射,因此在远红外线透射区域B中未设置遮光层18。即,在远红外线透射区域B中,未设置玻璃基体12、中间层16、玻璃基体14和遮光层18,而是在所形成的开口部19中设置有远红外线透射构件20。对于远红外线透射构件20在后面进行说明。

[0038] (可见光区域)

[0039] 如图4所示,与透光区域A1一样,可见光透射区域C为在Z方向上玻璃基体10不具有遮光层18的区域。即,可见光透射区域C为层叠有玻璃基体12、中间层16和玻璃基体14但未层叠遮光层18的区域。

[0040] 如图2所示,可见光透射区域C优选设置在远红外线透射区域B的附近。具体而言,将从Z方向观察的远红外线透射区域B的中心设为中心点OB,将从Z方向观察的可见光透射区域C的中心设为中心点OC。当将从Z方向观察的情况下的远红外线透射区域B(开口部19)与可见光透射区域C之间的最短距离设为距离L时,距离L优选大于0mm且小于等于100mm,进一步优选为10mm以上且80mm以下。通过使可见光透射区域C相对于远红外线透射区域B位于该范围内的位置,能够利用远红外摄像头CA1和可见光摄像头CA2拍摄近的位置的图像,同时能够抑制可见光透射区域C中的透视畸变量,从而能够利用可见光摄像头CA2适当地拍摄图像。通过利用远红外摄像头CA1和可见光摄像头CA2拍摄近的位置的图像,能够减轻对从各个摄像头得到的数据进行运算处理时的负荷,并且电源、信号电缆的安排(取V廻し)也变得适当。

[0041] 如图2所示,可见光透射区域C和远红外线透射区域B优选位于沿X方向排列的位置。即,可见光透射区域C优选与远红外线透射区域B沿X方向排列,而不位于远红外线透射区域B的Y方向侧。通过将可见光透射区域C以与远红外线透射区域B沿X方向排列的方式配置,能够将可见光透射区域C配置在上缘部1a的附近。因此,能够适当地确保透光区域A1中的驾驶员的视野。

[0042] (远红外线透射构件)

[0043] 以下,对设置在远红外线透射区域B中的远红外线透射构件20具体地进行说明。图5为本实施方式的远红外线透射构件的剖视示意图。如图5所示,远红外线透射构件20具有基材30、形成在基材30上的作为功能膜的第一功能膜32和形成在基材30上的第二功能膜38。在本实施方式中,第一功能膜32形成在基材30的一个表面30a上。表面30a为在被搭载在车辆用玻璃1上情况下成为车外侧的面。另外,第二功能膜38形成在基材30的另一个表面30b上。表面30b为在被搭载在车辆用玻璃1上的情况下成为车内侧的面。但是,第二功能膜38不是必不可少的构成,也可以在表面30b上不设置除基材30以外的层。

[0044] 在本实施方式中,远红外线透射构件20设置在车辆V的作为窗构件的车辆用玻璃1的遮光区域A2中,但不限于此,也可以设置在车辆V的立柱用外部构件等、车辆V的任意的的外部构件上。另外,远红外线透射构件20不限于设置在车辆V上,也可以用于任意的用途。

[0045] (基材)

[0046] 基材30为能够透射远红外线的构件。基材30的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光(远红外线)的内部透射率优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为70%以上。另外,基材30的对波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光(远红外线)的平均内部透射率优选为50%以上,更优选为60%以上,进一步优选为70%以上。通过基材30的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光的内部透射率、对波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均内部透射率在该数值范围内,能够适当地透射远红外线,从而例如能够充分发挥远红外摄像头CA1的性能。需要说明的是,在此的平均内部透射率是指对该波段(在此为 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$)的各个波长的光的内部透射率的平均值。

[0047] 基材30的内部透射率为扣除入射侧和射出侧的表面反射损失后的透射率,在该技术领域是公知的,其测定也可以利用通常进行的方法。测定例如如下进行。

[0048] 准备由相同组成的基材构成且厚度不同的一对平板状试样(第一试样和第二试样)。平板状试样的两面为相互平行且进行了光学研磨的平面。将第一试样的包含表面反射损失的外部透射率设为 $T1$ 、将第二试样的包含表面反射损失的外部透射率设为 $T2$ 、将第一试样的厚度设为 $Td1$ (mm)、将第二试样的厚度设为 $Td2$ (mm),其中 $Td1 < Td2$,此时,厚度 Tdx (mm)时的内部透射率 τ 可以通过下式(1)计算。

$$[0049] \quad \tau = \exp[-Tdx \times (\ln T1 - \ln T2) / \Delta Td] \cdots (1)$$

[0050] 需要说明的是,红外线的外部透射率例如可以利用傅里叶变换型红外光谱装置(ThermoScientific公司制造,商品名:Nicolet iS10)进行测定。

[0051] 基材30的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光的折射率优选为1.5以上且4.0以下,更优选为2.0以上且4.0以下,进一步优选为2.2以上且3.5以下。另外,基材30的对波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均折射率优选为1.5以上且4.0以下,更优选为2.0以上且4.0以下,进一步优选为2.2以上且3.5以下。通过基材30的折射率、平均折射率在该数值范围内,能够适当地透射远红外线,从而例如能够充分发挥远红外摄像头CA1的性能。需要说明的是,在此的平均折射率是指对该波段(在此为 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$)的各个波长的光的折射率的平均值。折射率例如可以通过使用利用红外光谱椭偏仪(J.A.Woollam公司制造,IR-VASE-UT)得到的偏振光信息和利用傅里叶变换型红外光谱装置得到的分光透射光谱进行光学模型的拟合而确定。

[0052] 基材30的厚度 $D1$ 优选为0.5mm以上且5mm以下,更优选为1mm以上且4mm以下,进一步优选为1.5mm以上且3mm以下。通过厚度 $D1$ 在该范围内,能够确保强度,同时能够适当地透射远红外线。需要说明的是,厚度 $D1$ 也可以说是从基材30的表面30a到表面30b的Z方向上的长度。

[0053] 对基材30的材料没有特别限制,例如可以列举:Si、Ge、ZnS和硫属化物玻璃等。可以说基材30优选包含选自Si、Ge、ZnS和硫属化物玻璃的组中的至少一种材料。通过在基材30中使用这样的材料,能够适当地透射远红外线。

[0054] 硫属化物玻璃的优选的组成为如下组成,以原子%表示,含有: Ge+Ga: 7% ~ 25%、Sb: 0% ~ 35%、Bi: 0% ~ 20%、Zn: 0% ~ 20%、Sn: 0% ~ 20%、Si: 0% ~ 20%、La: 0% ~ 20%、S+Se+Te: 55% ~ 80%、Ti: 0.005% ~ 0.3%、Li+Na+K+Cs: 0% ~ 20%、F+Cl+Br+I: 0% ~ 20%。而且,该玻璃优选具有 $140^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 的玻璃化转变温度(T_g)。

[0055] 需要说明的是,作为基材30的材料,更优选使用Si、ZnS。

[0056] (第一功能膜)

[0057] 第一功能膜32形成在基材30的车外侧的表面30a上。第一功能膜32包含中间层34和最外层36。最外层36为设置在第一功能膜32中离基材30最远的部位、即在本实施方式中最靠近车外侧的层。换言之,最外层36为远红外线透射构件20的最外侧(在本实施方式中为车最外侧)的层,暴露在外部。

[0058] 中间层34为在第一功能膜32中设置在最外层36的基材30一侧(在本实施方式中为最外层36的车内侧)的层。即,中间层34设置在基材30与最外层36之间。但是,第一功能膜32也可以不包含中间层34,可以仅包含最外层36。

[0059] (最外层)

[0060] 最外层36为以 ZrO_2 作为主成分的层。这里的主成分是指相对于最外层36的整体的含有率为50质量%以上。相对于最外层36的整体,在最外层36中的 ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,优选为70质量%以上且100质量%以下,更优选为90质量%以上且100质量%以下。另外,最外层36优选为单独的 ZrO_2 ,即,除了不可避免的杂质以外, ZrO_2 的含有率为100质量%。通过 ZrO_2 的含有率在该范围内,最外层36能够适当地透射远红外线并且能够提高耐刮擦性。

[0061] 最外层36可以含有副成分,所述副成分为除了作为主成分的 ZrO_2 以外的成分。作为副成分,优选透射远红外线的氧化物,可以列举: NiO_x 、 ZnO 、 Bi_2O_3 和 CuO_x 中的至少一种。

[0062] 最外层36的厚度D2优选为20nm以上,更优选为50nm以上且300nm以下,进一步优选为100nm以上且300nm以下,最优选为150nm以上且250nm以下。需要说明的是,厚度D2可以说是从最外层36的Z方向侧的表面到与Z方向相反一侧的表面的Z方向上的长度。

[0063] 另外,最外层36的厚度D2相对于基材30的厚度D1的比率优选为0.002%以上且0.030%以下,更优选为0.005%以上且0.020%以下,进一步优选为0.008%以上且0.013%以下。

[0064] 另外,最外层36的厚度D2相对于第一功能膜32的厚度D3的比率优选为1%以上且25%以下,更优选为3%以上且25%以下,进一步优选为5%以上且25%以下,最优选为7%以上且21%以下。需要说明的是,第一功能膜32的厚度D3可以说是从第一功能膜32的Z方向侧的表面到与Z方向相反一侧的表面的Z方向上的长度。

[0065] 通过厚度D2在该范围内,能够适当地透射远红外线并且能够适当地提高耐刮擦性。

[0066] 将最外层36的与基材30相反一侧的表面称为表面36a。表面36a为暴露到外部的一侧的表面,在本实施方式中,可以说是车外侧的表面。在此情况下,最外层36的表面36a的算术平均粗糙度Ra(表面粗糙度)优选为7.0nm以下,更优选为5.0nm以下,进一步优选为4.0nm以下,最优选为3.0nm以下。通过表面36a的算术平均粗糙度Ra在该范围内,能够降低动摩擦系数和擦伤前后的表面粗糙度的变化,并且能够更适当地提高耐刮擦性。需要说明的是,算术平均粗糙度Ra是指JIS B 0601:2001规定的算术平均粗糙度Ra。

[0067] 最外层36能够透射远红外线。最外层36的对 $10\mu m$ 的波长的光的消光系数优选为0.10以下,更优选为0.05以下,进一步优选为0.04以下。消光系数例如可以通过使用利用红外光谱偏振仪(JA Woolam公司制造,IR-VASE-UT)得到的偏振光信息和利用傅里叶变换型红外光谱装置得到的分光透射光谱进行光学模型的拟合而确定。

[0068] 最外层36的对波长550nm的光(可见光)的折射率优选为2.05以上,更优选为2.05以上且2.40以下,进一步优选为2.10以上且2.30以下,特别优选为2.15以上且2.25以下。通

过最外层36的对可见光的折射率在该数值范围内,能够提高最外层36的膜的致密度,并且能够更适当地提高耐刮擦性。波长550nm的光的折射率例如可以通过使用利用光谱椭偏仪(J.A.Woollam公司制造,M-2000)得到的偏振光信息和基于JIS R3106测定的光谱透射率进行光学模型的拟合而确定。

[0069] (中间层)

[0070] 中间层34能够透射远红外线。在本实施方式的例子中,中间层34包含减反射层。在此后的说明中,对中间层34由仅一层减反射层构成的例子进行说明,但不限于此,中间层34可以由多个层层叠而构成。

[0071] (减反射层)

[0072] 中间层34中所含的减反射层为以 NiO_x 作为主成分的层。这里的主成分是指相对于减反射层的整体的含有率为50质量%以上。相对于减反射层的整体,减反射层中的 NiO_x 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,优选为70质量%以上且100质量%以下,更优选为90质量%以上且100质量%以下。另外,减反射层优选为单独的 NiO_x ,即,除了不可避免的杂质以外, NiO_x 的含有率为100质量%。通过 NiO_x 的含有率在该范围内,减反射层能够抑制远红外线的反射而适当地透射远红外线。

[0073] 需要说明的是,已知氧化镍根据镍的化合价而获得多种组成,X可以取0.5~2的范围内的任意值。另外,化合价可以不是单一的,也可以两种以上的化合价混合。在本实施方式中,作为 NiO_x ,优选使用NiO。但是,减反射层的材料不限于此,是任意的,例如可以是包含ZnS、Ge、Si、MgO、ZnO和 Bi_2O_3 中的至少一种的层。

[0074] 中间层34中所含的减反射层的厚度优选为1000nm以上且2000nm以下,更优选为1000nm以上且1500nm以下,进一步优选为1100nm以上且1300nm以下。另外,减反射层的厚度相对于最外层36的厚度D2的比率优选为75%以上且99%以下,更优选为75%以上且97%以下,进一步优选为75%以上且95%以下,最优选为79%以上且93%以下。通过减反射层的厚度在该范围内,能够抑制远红外线的反射而适当地透射远红外线。需要说明的是,减反射层的厚度也可以说是从减反射层的Z方向侧的表面到与Z方向相反一侧的表面的Z方向上的长度。

[0075] 中间层34中所含的减反射层能够透射远红外线。减反射层对10 μm 的波长的光的消光系数优选为0.05以下,更优选为0.03以下,进一步优选为0.02以下,最优选为0.01以下。通过消光系数在该范围内,能够适当地透射远红外线。

[0076] 中间层34中所含的减反射层的对波长550nm的光(可见光)的消光系数优选为0.04以上,更优选为0.06以上,进一步优选为0.08以上,最优选为0.10以上。通过减反射层的对可见光的消光系数在该数值范围,能够适当地抑制可见光的反射率分散,并且能够制成确保了外观设计性的外观。

[0077] (色相调节层)

[0078] 如上所述,中间层34也可以设置除减反射层以外的层。在此情况下,例如,中间层34可以在减反射层的最外层36一侧设置有色相调节层。即,可以说在此情况下,向车外侧按照基材30、减反射层、色相调节层、最外层36的顺序进行层叠。以下,对色相调节层具体地进行说明。

[0079] 中间层34中所含的色相调节层为用于通过减小对不同波长的可见光的反射率的差(反射率色散)来抑制远红外线透射构件20的干涉色从而确保外观设计性的层。

[0080] 中间层34中所含的色相调节层能够透射远红外线。色相调节层对10 μm 的波长的光的消光系数优选为0.4以下,更优选为0.2以下,进一步优选为0.1以下。通过消光系数在该范围内,能够适当地透射远红外线。

[0081] 在中间层34中所含的色相调节层的厚度优选为5nm以上且100nm以下,更优选为10nm以上且60nm以下,进一步优选为20nm以上且50nm以下。另外,色相调节层的厚度相对于最外层36的厚度D2的比率优选为2.5%以上且100%以下,更优选为5%以上且50%以下,进一步优选为10%以上且30%以下,最优选为10%以上且25%以下。通过色相调节层的厚度在该范围内,能够适当地透射远红外线,同时能够抑制可见光的反射分散而使远红外线透射构件20不显眼。需要说明的是,色相调节层的厚度也可以说从色相调节层的Z方向侧的表面到与Z方向相反一侧的表面的Z方向上的长度。

[0082] 在本实施方式中,在中间层34中所含的色相调节层包含第一层和设置在第一层的最外层36侧(车外侧)的第二层。

[0083] 在本实施方式中,第一层为其材料和特性与最外层36的材料和特性相同的层。其中,第一层的厚度优选为10nm以上且40nm以下,更优选为15nm以上且35nm以下,进一步优选为20nm以上且30nm以下。另外,第一层的厚度相对于最外层36的厚度D2的比率优选为1.5%以上且60%以下,更优选为3%以上且30%以下,进一步优选为6%以上且20%以下,最优选为6%以上且15%以下。

[0084] 在本实施方式中,第二层为其材料和特性与中间层34中所含的减反射层的材料和特性相同的层。其中,第二层的厚度优选为5nm以上且40nm以下,更优选为5nm以上且25nm以下,进一步优选为10nm以上且20nm以下。另外,第二层的厚度相对于最外层36的厚度D2的比率优选为1%以上且40%以下,更优选为2%以上且20%以下,进一步优选为4%以上且12%以下,最优选为4%以上且10%以下。

[0085] 需要说明的是,在本例中,色相调节层由第一层和第二层这两个层构成,但不限于此,在第一层和第二层的层叠体中也可以层叠有多个层。色相调节层优选为从基材30侧起交替地层叠2n(n为1以上的自然数)层数的第一层和第二层而得到的层。对于在色相调节层中的各层的膜厚比率,优选对波长550nm的光(可见光)的折射率低的层高。通过色相调节层的层叠顺序、层数在该范围内,能够抑制可见光的反射分散而使远红外线透射构件20不显眼。

[0086] 其中,色相调节层的构成不限于包含与最外层36相同材料的第一层和与减反射层相同材料的第二层的构成,可以是任意的构成。即,色相调节层也可以是对波长550nm的光(可见光)的折射率与最外层36和减反射层都不相同的层。色相调节层的对波长550nm的光(可见光)的折射率优选为2.2以上且2.5以下,进一步优选为2.3以上且2.4以下。通过色相调节层的对可见光的折射率在该数值范围内,能够抑制可见光的反射分散而使远红外线透射构件20不显眼。

[0087] (第二功能膜)

[0088] 设置在基材30的车内侧的表面30b上的第二功能膜38为允许远红外线透射的层。第二功能膜38的构成可以与中间层34的构成相同。即,例如在远红外线透射构件20中,可以从基材30向车内侧按照基材30、减反射层的顺序进行层叠。另外,例如在远红外线透射构件20中,也可以从基材30向车内侧按照基材30、减反射层、色相调节层(第一层、第二层)的顺

序进行层叠。

[0089] (粘附膜)

[0090] 另外,可以在中间层34与基材30之间形成有未图示的粘附层。粘附膜为使基材30与中间层34粘附的膜,换言之,是提高基材30与中间层34的胶粘力的膜。

[0091] 粘附膜的对 $10\mu\text{m}$ 的波长的光的折射率优选为1.0以上且4.3以下,更优选为1.5以上且4.3以下,进一步优选为1.5以上且3.8以下。通过折射率在该范围内,能够适当地抑制远红外线的反射。

[0092] 另外,粘附膜的厚度优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.3\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上且 $0.1\mu\text{m}$ 以下。通过粘附膜的厚度在该范围内,能够适当地抑制远红外线的反射同时能够将基材30与中间层34适当地粘附。需要说明的是,粘附膜的厚度可以说是从粘附膜的Z方向侧的表面到与Z方向相反一侧的表面的Z方向上的长度。另外,粘附膜的厚度优选比中间层34的厚度和最外层36的厚度D2薄。通过粘附膜的厚度比这些层的厚度薄,能够减小对光学性能的影响。

[0093] 粘附膜能够透射远红外线。粘附膜的对 $10\mu\text{m}$ 的波长的光的消光系数优选为0.4以下,更优选为0.2以下,进一步优选为0.1以下。通过消光系数在该范围内,能够适当地透射远红外线。

[0094] 粘附膜的材料是任意的,例如优选包含选自Si、Ge、MgO、 NiO_x 、 CuO_x 、ZnS、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、ZnO和 Bi_2O_3 的组中的至少一种材料,更优选包含 ZrO_2 的材料。粘附膜通过使用这样的材料,能够将基材30与中间层34适当地粘附。

[0095] 需要说明的是,粘附膜也可以与中间层34同样地通过溅射形成,但不限于此,例如也可以通过蒸镀形成。

[0096] (远红外线透射构件的特性)

[0097] 如上所述,远红外线透射构件20在基材30的表面30a上形成有具有最外层36的第一功能膜32。通过形成有最外层36,远红外线透射构件20能够适当地透射远红外线同时适当地提高耐刮擦性。

[0098] 远红外线透射构件20的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光的透射率优选为50%以上,更优选为65%以上,进一步优选为70%以上。另外,远红外线透射构件20的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率优选为50%以上,更优选为65%以上,进一步优选为70%以上。通过透射率、平均透射率在该范围内,能够适当地发挥作为红外线透射构件的功能。

[0099] 远红外线透射构件20的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光的反射率优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。另外,远红外线透射构件20的对波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均反射率优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为5%以下。通过反射率、平均反射率在该范围内,能够适当地发挥作为红外线透射构件的功能。需要说明的是,平均反射率是指对该波段(在此为 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$)的各个波长的光的反射率的平均值。反射率例如可以利用傅里叶变换型红外光谱装置(Thermo Scientific公司制造,Nicolet iS10)进行测定。

[0100] 远红外线透射构件20的车外侧的表面20A(即最外层36的表面36a)的压痕深度在90nm以上且110nm以下的范围内的压痕硬度优选为9.0GPa以上,更优选为10.0GPa以上,进一步优选为11.0GPa以上,特别优选为12.0GPa以上,最优选为13.0GPa以上。通过表面20A的压痕硬度在该范围内,能够适当地提高耐刮擦性。

[0101] 表面20A的压痕硬度是指使用纳米压痕仪通过纳米压痕法(连续刚度测定法)测定的压痕深度在90nm以上且110nm以下的范围内的压痕硬度(压痕硬度)。更详细而言,压痕硬度是指由测定压头从施加载荷到卸除载荷的位移-载荷曲线求出的值,并且在ISO14577中规定。

[0102] 压痕硬度能够以如下方式测定。具体而言,使用KLA公司制造的iMicro型纳米压痕仪,在测定部位的从施加载荷开始到卸除载荷的整个过程中连续地测定与压痕载荷P(mN)对应的压痕深度h(nm),从而制作P-h曲线。然后,根据所制作的P-h曲线,如下式(2)所示计算出压痕硬度H(GPa)。

$$[0103] \quad H=P/A \cdots (2)$$

[0104] 在式(2)中,P为压痕载荷(mN),A为压头的投影面积(μm^2)。

[0105] 在本实施方式中,将压痕深度为90nm以上且110nm以下的区间中的压痕硬度H作为表面20A的压痕硬度。即,在本实施方式中,可以说优选在压痕深度为90nm以上且110nm以下的整个区间中,压痕硬度H满足上述范围。

[0106] 远红外线透射构件20的 Δa^*b^* 优选为5以下,更优选为4以下,进一步优选为3以下,特别优选为2以下,最优选为1以下。 Δa^*b^* 是指由5度入射可见光反射光谱得到的CIE-Lab表色系统中的 a^*b^* 距原点坐标的距离。即, Δa^*b^* 通过下式(3)计算。通过 Δa^*b^* 在该范围内,从远红外线透射构件20反射的可见光成为中性的颜色,能够制成确保了外观设计性的外观。

$$[0107] \quad \Delta a^*b^*=(a^{*2}+b^{*2})^{0.5} \cdots (3)$$

[0108] a^* 和 b^* 为使用标准光源D65作为照明光时的CIE-Lab表色系统中的反射光的色度坐标,可以通过使用基于JIS R3106测定的光谱反射率并基于JIS Z 8781-4进行计算。

[0109] 特别是,在远红外线透射构件20具有可见光区域的消光系数根据氧化度而变化的 NiO_x 膜的情况下,能够抑制耐湿试验、耐水试验、耐热试验中的伴随 NiO_x 膜的氧化度而变化的 a^* 和 b^* 的变化。

[0110] 另外,优选如图3所示远红外线透射构件20的车外侧的表面20A与遮光区域A2的车外侧的面齐平地(连续地)形成。换言之,以远红外线透射构件20的车外侧的表面20A与玻璃基体12的表面12A连续的方式安装。通过像这样远红外线透射构件20的表面20A与玻璃基体12的表面12A连续,能够抑制刮水器的擦拭效果受损。另外,能够抑制由于存在高差而损害作为车辆V的设计性、在高差处堆积沙尘等的可能性。此外,远红外线透射构件20优选与所应用的车辆用玻璃1的曲面形状一致地成型。对远红外线透射构件20的成型方法没有特别限制,可以根据曲面形状、构件而选择研磨或模具成型。

[0111] 对远红外线透射构件20的形状没有特别限制,但是优选为与开口部19的形状一致的板状的形状。即,例如在开口部19为圆形的情况下,远红外线透射构件20优选为圆板状(圆柱状)。另外,从外观设计性的观点考虑,车外侧的远红外线透射构件20的表面形状可以加工成与玻璃基体12的外表面形状的曲率一致。此外,出于兼顾远红外摄像头CA1的视角的广角化和机械特性的提高等理由,可以将远红外线透射构件20制成透镜形状。当制成这样的结构时,即使远红外线透射构件20的面积小,也能够有效地聚焦远红外光,因此优选。在此情况下,透镜形状的远红外线透射构件20的个数优选为1个~3个,典型地优选为2个。此外,透镜形状的远红外线透射构件20特别优选预先调芯并制成模块,并且与使远红外摄像头CA1与车辆用玻璃1粘接的壳体或托架一体化。

[0112] 在本实施方式的车辆用玻璃1中,优选制成车内侧的面上的开口部19的面积小于车外侧的面上的开口部19的面积的结构,并且远红外线透射构件20的形状也与其对应地车内侧的面上的面积小于车外侧的面上的面积。通过制成这样的结构,对来自车外侧的冲击的强度提高。进一步而言,在本实施方式的车辆用玻璃1为具有玻璃基体12(车外侧)和玻璃基体14(车内侧)的夹层玻璃的情况下,开口部19通过玻璃基体12的开口部12a和玻璃基体14的开口部14a重叠而形成。在此情况下,可以使玻璃基体12的开口部12a的面积大于玻璃基体14的开口部14a的面积,并且将与玻璃基体12的开口部12a的尺寸一致的远红外线透射构件20配置在玻璃基体12的开口部12a内。

[0113] 另外,如图3所示,在远红外线透射构件20中,连接车外侧的面内的任意两个点的直线中的最长的直线的长度d1优选为80mm以下。长度d1更优选为70mm以下,进一步优选为65mm以下。另外,长度d1优选为60mm以上。另外,如图3所示,在远红外线透射区域B的开口部19中,连接车外侧的面内的任意两个点的直线中的最长的直线的长度d2优选为80mm以下。长度d2更优选为70mm以下,进一步优选为65mm以下。另外,长度d2优选为60mm以上。长度d2也可以说是连接车辆用玻璃1的车外侧的面(表面12A)上的开口部19的外周上的任意两个点的直线中的最长的直线的长度。通过远红外线透射构件20的长度d1、开口部19的长度d2在该范围内,能够抑制车辆用玻璃1的强度降低,还能够抑制开口部19周围的透视畸变量。需要说明的是,在远红外线透射构件20的车外侧的面的形状为圆形的情况下,长度d1、d2为与车外侧的表面的直径相当的长度。另外,在此的长度d1、d2是指在将车辆用玻璃1搭载在车辆V上的状态下的长度,例如在通过对玻璃进行弯曲加工而制成搭载在车辆V上的形状的情况下,长度d1、d2为在进行弯曲加工后的状态下的长度。对于除了长度d1、d2以外的尺寸、位置的说明,在没有特别说明的情况下也是同样的。

[0114] (远红外线透射构件的制造方法)

[0115] 接着,对远红外线透射构件20的制造方法进行说明。在制造远红外线透射构件20时,准备基材30,在基材30的表面上形成第一功能膜32。第一功能膜32的形成方法是任意的,但在本实施方式中,通过溅射在基材30的表面上形成第一功能膜32。即,在本实施方式的例子中,通过溅射在基材30的表面上形成中间层34。然后,通过溅射在基材30的表面上、即在此在中间层34的表面上形成最外层36。由此制造了远红外线透射构件20。通过利用溅射形成第一功能膜32,能够提高膜的粘附性。需要说明的是,在本实施方式中,通过溅射在基材30的与第一功能膜32侧相反一侧的表面上形成第二功能膜38。

[0116] 需要说明的是,溅射的方法可以是任意的,例如可以使用反应性溅射法、后氧化溅射法,优选使用后氧化溅射法。

[0117] 图6为说明本实施方式的远红外线透射构件的制造方法的示意图。在此后,虽然在基材30上直接形成最外层36的情况为例,但是在中间层34上形成最外层36的情况下,除了使用在表面上形成有最外层36的基材30以外,可以应用与此后相同的方法。

[0118] 如图6所示,在后氧化溅射法中,在第一空间SP1内配置基材30(步骤S10)。在第一空间SP1内设置有靶T,与非活性气体供给部M1连接。靶T为成为层叠在基材30上的最外层36的原料的构件。基材30以形成最外层36侧的表面30a与靶T相对的方式配置在第一空间SP1内。非活性气体供给部M1为向第一空间SP1内供给非活性气体G的装置,使第一空间SP1成为非活性气体G气氛。作为非活性气体G,可以使用氩气,但不限于此,例如也可以使用除氩气

以外的稀有气体。

[0119] 在第一空间SP1内配置基材30,然后向配置有靶T和基材30的第一空间SP1内引入非活性气体G,由此执行溅射,从而使靶T中所含的Zr层叠在基材30的表面30a上(步骤S12;层叠步骤)。具体而言,在本步骤中,在使第一空间SP1成为真空的状态下,从非活性气体供给部M1向第一空间SP1内引入非活性气体G。然后,通过对靶T施加负电压,使非活性气体G离子化,并使离子化的非活性气体G与基材30的表面碰撞。由此使靶T中所含的成分(原子、分子)、在此为靶T中所含的Zr从靶T弹出,并层叠在基材30的表面30a上。以下,将层叠在基材30的表面30a上的包含Zr的层叠体记载为层叠体36A。

[0120] 需要说明的是,从靶T弹出而以层叠体36A的形式层叠的成分不仅限于Zr,靶T中所含的其它原子、分子等成分(例如 ZrO_2)也可以从靶T弹出并以层叠体36A的形式层叠。即,层叠体36A可以说是至少包含Zr的层。

[0121] 在层叠步骤中,如上所述,在使第一空间SP1成为真空的状态下,向第一空间SP1内引入非活性气体G。这里的真空可以指例如使压力成为10Pa以下,在此后也是同样的。另外,在层叠步骤中,优选以第一空间SP1内的压力优选小于0.5Pa、更优选为0.4Pa以下、进一步优选为0.3Pa以下的方式引入非活性气体G。即,在本步骤中,优选进行设定以使得包含非活性气体G的第一空间SP1内的气压在上述范围内。通过使第一空间SP成为这样的气压,能够形成高硬度的层叠体36A,并且能够提高耐刮擦性。

[0122] 接着,将层叠有层叠体36A的基材30配置在第二空间SP2内(步骤S14)。在第二空间SP2上连接有氧气供给部M2。氧气供给部M2为供给氧气O的装置。

[0123] 在第二空间SP2内配置基材30,然后使第二空间SP2内产生氧气等离子体(等离子体状的氧气),由此使层叠在基材30上的层叠体36A氧化,从而在基材30上形成最外层36(步骤S16;氧化步骤)。具体而言,在使第二空间SP2成为真空的状态下,从氧气供给部M2向第二空间SP2内供给氧气O,使第二空间SP2内的氧气O等离子体化,从而产生氧气等离子体。在第二空间SP2内,产生的氧气等离子体与层叠在基材30上的层叠体36A接触而使层叠体36A氧化,从而在基材30上形成最外层36。即,通过氧气等离子体将层叠体36A中所含的Zr氧化,从而成为 ZrO_2 。认为由于在氧化过程中发生膜的体积膨胀而被高密度化,因此被高硬度化。由此层叠体36A成为以 ZrO_2 作为主成分的最外层36,从而在基材30上形成最外层36。需要说明的是,不仅可以产生氧气等离子体,还可以产生氧自由基、氧离子而进行氧化。

[0124] 靶T包含Zr。靶T中的相对于靶T整体的Zr的含量优选为50原子量%以上且100原子量%以下,进一步优选为60原子量%以上且100原子量%以下、70原子量%以上且100原子量%以下、80原子量%以上且100原子量%以下。通过靶T中的Zr的含量在该范围内,能够提高氧化工艺中的膜的体积膨胀率,由于膜密度变高而能够形成高硬度的最外层36,并且能够提高耐刮擦性。需要说明的是,靶T可以含有作为除Zr以外的成分的 ZrO_2 。

[0125] 在氧化步骤中,可以通过任意的的方法产生氧气等离子体,例如,可以在第二空间SP2内设置电极,并对电极施加电压,由此使第二空间SP2内的氧气O等离子体化,从而产生氧气等离子体。在此情况下,施加在电极上的功率优选为2kW以上且4kW以下,进一步优选为3kW以上且4kW以下。通过将施加功率设定在上述范围内,能够将Zr适当地氧化而形成高硬度的最外层36,并且能够提高耐刮擦性。

[0126] 在本实施方式中,也可以以重复进行步骤S10~步骤S16的处理而使最外层36逐渐

变厚的方式形成。

[0127] 需要说明的是,在本实施方式中,第一空间SP1与第二空间SP2是被隔离的不同的空间(室),在使基材30从第一空间SP1移动到第二空间SP2或者从第二空间SP2移动到第一空间SP1中的同时进行上述的层叠步骤和氧化步骤,由此形成最外层36。使基材30在第一空间SP1与第二空间SP2之间移动的方法可以是任意的,例如可以将基材30安装在能够旋转的滚筒的表面上,以在滚筒的旋转方向上排列的方式形成第一空间SP1和第二空间SP2。在此情况下,通过滚筒的旋转,基材30从第一空间SP1向第二空间SP2(或者从第二空间SP2向第一空间SP1)移动。

[0128] 另外,第一空间SP1与第二空间SP2可以是相同的空间(室)。在此情况下,可以在将基材30配置在该空间内的状态下形成真空,然后在引入非活性气体G的同时对靶T施加电压来进行溅射,然后向该空间内供给氧气等离子体,将层叠体36A氧化而形成最外层36。

[0129] 在本实施方式中,优选在规定压力 and 规定温度的条件下,通过溅射在基材30的表面上形成最外层36。这里的规定压力优选为0.5Pa以下,更优选为0.1Pa以上且0.3Pa以下,进一步优选为0.15Pa以上且0.25Pa以下。通过像这样设定溅射的条件,能够增大最外层36的折射率,能够提高压痕硬度并且能够降低算术平均粗糙度,并且能够更适当地提高耐刮擦性。需要说明的是,该规定压力也可以在形成除最外层36以外的层时应用。

[0130] (效果)

[0131] 如以上说明的那样,本实施方式的远红外线透射构件20包含允许远红外线透射的基材30和形成在基材30上的第一功能膜32(功能膜)。远红外线透射构件20的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上。第一功能膜32的最外层36为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于最外层36的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,第一功能膜32的最外层36的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。

[0132] 在此,要求远红外线透射构件适当地透射远红外线并且提高耐刮擦性。本实施方式的远红外线透射构件20由于设置有以 ZrO_2 作为主成分的最外层36,因此能够适当地透射远红外线并且能够提高耐刮擦性。进一步而言,例如类金刚石碳(DLC)等也能够提高耐刮擦性,但是DLC的成膜工艺受到限制,需要控制弹性模量等,因此成膜工序中的载荷变高。与此相对,通过如本实施方式那样使用以 ZrO_2 作为主成分的最外层36,能够降低成膜工序中的载荷,同时能够提高耐刮擦性。

[0133] 最外层36的对波长 $10\mu\text{m}$ 的光的消光系数优选为0.10以下。通过最外层36的消光系数在该范围内,能够适当地透射远红外线。

[0134] 最外层36的厚度D2优选为20nm以上。通过最外层36的厚度D2在该范围内,能够适当地透射远红外线,同时能够提高耐刮擦性。

[0135] 最外层36的表面36a的算术平均粗糙度Ra优选为7.0nm以下。通过表面粗糙度在该范围内,能够降低动摩擦系数和擦伤前后的表面粗糙度的变化,并且能够更适当地提高耐刮擦性。

[0136] 最外层36的对波长550nm的光的折射率优选为2.05以上。通过折射率在该范围内,能够提高最外层36的膜的致密度,并且能够更适当地提高耐刮擦性。为了使最外层36的对波长550nm的光的折射率成为2.05以上,提高成膜能量是有效的,具体而言,可以列举:在0.5Pa以下的压力范围内的溅射、将靶与基材30之间的距离设定为100mm以下的近距离溅

射、200°C以上的高温区域下的成膜、成膜时的离子束处理等。

[0137] 远红外线透射构件20的 Δa^*b^* 优选为5以下。通过 Δa^*b^* 在该范围内,从远红外线透射构件20反射的可见光成为中性的颜色,能够制成确保了外观设计性的外观。

[0138] 最外层36的厚度D2相对于基材30的厚度D1的比率优选为0.002%以上且0.030%以下。通过厚度D2在这样的范围内,能够适当地透射远红外线,同时能够提高耐刮擦性。

[0139] 第一功能膜32优选还包含设置在最外层36与基材30之间的中间层34。通过设置中间层34,能够适当地透射远红外线。

[0140] 中间层34优选包含减反射层。该减反射层为以 NiO_x 作为主成分的层,相对于减反射层的整体, NiO_x 的含有率优选为50质量%以上且100质量%以下。通过包含以 NiO_x 作为主成分的减反射层,能够适当地透射远红外线。

[0141] 远红外线透射构件20优选搭载在车辆上。远红外线透射构件20特别适合于车辆用途。

[0142] 远红外线透射构件20优选配置在车辆的窗构件上。远红外线透射构件20特别适合于车辆的窗构件。

[0143] 远红外线透射构件20优选配置在车辆的立柱用外部构件上。远红外线透射构件20特别适合于车辆的立柱用外部构件。

[0144] 远红外线透射构件20优选配置在车辆用外部构件的遮光区域内。远红外线透射构件20特别适合于车辆用外部构件。

[0145] 本实施方式的制造方法为在允许远红外线透射的基材30上形成第一功能膜32(功能膜)的远红外线透射构件20的制造方法,具有通过利用溅射在基材30上形成第一功能膜32的最外层36而制造远红外线透射构件20的步骤。远红外线透射构件20的波长 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的光的平均透射率为50%以上,最外层36为以 ZrO_2 作为主成分的层,相对于最外层36的整体, ZrO_2 的含有率为50质量%以上且100质量%以下,最外层36的对波长550nm的光的折射率为2.05以上。根据本制造方法,能够制造在能够适当地透射远红外线的同时能够提高耐刮擦性的远红外线透射构件20。

[0146] 在形成最外层36的步骤中,优选在0.30Pa以下的压力下进行溅射。通过在这样的低压下实施溅射,能够形成耐刮擦性优异的最外层36。

[0147] 溅射优选为后氧化溅射法。通过进行后氧化溅射,能够形成耐刮擦性优异的最外层36。

[0148] (实施例)

[0149] 以下,列举实施例对本发明具体地进行说明,但本发明不限于此。表1和表2为示出各例的远红外线透射构件的表。

(表 1)

[0150]

		例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
膜 4	膜种类	ZrO ₂									
	膜厚 nm	200									
膜 3	膜种类	NiO									
	膜厚 nm	15									
膜 2	膜种类	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂				ZnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Si
	膜厚 nm	25	200	200				200	200	200	200
膜 1	膜种类	NiO	NiO	ZnO	ZrO ₂	ZnO	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO
	膜厚 nm	1050	1050	1050	1250	1250	1250	1050	1050	1050	1050
基材	材料	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
	厚度 mm	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
工艺条件	溅射方式	后氧化 溅射	反应性溅射								
	成膜压力 (Pa)	0.21	0.24	0.24	0.24	0.24	0.30	0.24	0.28	0.24	0.27
物性值	最外层折射率	2.22	2.16	2.16	2.16	2.00	2.33	2.00	1.46	1.67	4.06
	Ra nm	2.64	3.89	2.00	7.84	2.87	7.91	3.55	3.14	1.51	4.32
	压痕硬度 (GPa)	13.5	10.0	11.1	8.5	10.7	6.8	9.2	6.1	11.2	7.3
	FIR-T %	69.2	69.3	68.6	64.7	68.7	70.3	69.4	42.3	66.7	54.1
	Δa*b*	1.7	10.7	2.5	3.8	2.9	0.1	25.0	44.9	46.4	3.6
评价结果	刮水器试验 划痕条数	0	2	0	1	206	13	68	112	55	102
	颜色变化	无	无	无	有	有	有	有	无	有	无
	煮沸试验	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	OK	OK	NG

(表 2)

[0151]

		例 11	例 12	例 2	例 13	例 14
膜 4	膜种类					
	膜厚 nm					
膜 3	膜种类					
	膜厚 nm					
膜 2	膜种类	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
	膜厚 nm	20	100	200	200	200
膜 1	膜种类	NiO	NiO	NiO	NiO	NiO
	膜厚 nm	1150	1150	1150	1150	1150
基材	材料	Si	Si	Si	Si	Si
	厚度 mm	2	2	2	2	2
工艺条件	溅射方式	反应性溅射				后氧化 溅射
	成膜压力 (Pa)	0.24	0.24	0.24	0.84	0.21
物性值	最外层折射率	2.16	2.16	2.16	2.04	2.22
	Ra nm	7.3	4.3	3.9	4.4	3.0
	压痕硬度 (GPa)	7.1	7.6	10.0	7.3	12.5
	FIR-T %	70.7	70.2	69.3	70.0	68.6
评价结果	刮水器试验 划痕条数	2	3	2	16	0
	颜色变化	有	无	无	有	无

[0152] (例1)

[0153] 如表1所示,在例1中,使用负载锁定式溅射装置(RAS-1100BII, Synchron公司制造)通过后氧化溅射法在Si(FZ等级)制的基材上依次形成作为中间层的NiO_x膜、ZrO₂膜和NiO_x

膜,在离基材最远的面上形成了作为最外层的 ZrO_2 膜。基材、 NiO_x 膜、 ZrO_2 膜的厚度如表1所示。需要说明的是,基材厚度利用数显游标卡尺(株式会社三丰公司制造,CD-15CX)进行测定。另外,功能膜的厚度利用探针式轮廓仪(Dektak XT-S,BRUKER公司制造)进行评价。

[0154] NiO_x 膜、 ZrO_2 膜的成膜条件如下所述。在表1中记载成膜条件的一部分(溅射方式和成膜压力)。

[0155] (NiO_x 成膜条件)

[0156] 靶: NiO (70质量%)+ Ni (30质量%)混合靶

[0157] 溅射气体:Ar气体(流量:150sccm)

[0158] 输入功率:6kW

[0159] 反应性气体:Ar(流量70sccm)+ O_2 (流量:10sccm)

[0160] RF功率:2kW

[0161] 基板温度:常温

[0162] 成膜压力:0.20Pa

[0163] (ZrO_2 成膜条件)

[0164] 靶:Zr靶

[0165] 溅射气体:Ar气体(流量:150sccm)

[0166] 输入功率:6kW

[0167] 反应性气体: O_2 (流量:100sccm)

[0168] RF功率:4kW

[0169] 基板温度:室温

[0170] 成膜压力:0.21Pa

[0171] (例2)

[0172] 如表1所示,在例2中,使用转盘式溅射装置通过反应性溅射法在Si(FZ等级)制的基材上依次形成了作为中间层的 NiO_x 膜和作为最外层的 ZrO_2 膜。除了如表1所示设定基材、 NiO_x 膜、 ZrO_2 膜的厚度以外,通过与例1相同的方法得到了远红外线透射构件。

[0173] NiO_x 膜、 ZrO_2 膜的成膜条件如下所述。成膜压力利用涡轮分子泵的APC阀门开度进行调节。

[0174] (NiO_x 膜成膜条件)

[0175] 靶: NiO (70质量%)+ Ni (30质量%)混合靶

[0176] 溅射气体:Ar气体(流量:120sccm)

[0177] 反应性气体: O_2 (流量:30sccm)

[0178] 输入功率:3000W

[0179] 基板温度:室温

[0180] 成膜压力:0.30Pa

[0181] (ZrO_2 膜成膜条件)

[0182] 靶:Zr靶

[0183] 溅射气体:Ar气体(流量:100sccm)

[0184] 反应性气体: O_2 (流量:50sccm)

[0185] 输入功率:3kW

- [0186] 基板温度:室温
- [0187] 成膜压力:0.24Pa
- [0188] (例3~例12)
- [0189] 在例3~例12中,除了如表1、2所示变更例2中的膜的材质、厚度以外,通过与例2相同的方法得到了远红外线透射构件。ZnO膜、SiO₂膜、Al₂O₃膜、Si膜的成膜条件如下所述。
- [0190] (ZnO膜成膜条件)
- [0191] 靶:Zn靶
- [0192] 溅射气体:Ar气体(流量:100sccm)
- [0193] 反应性气体:O₂(流量:100sccm)
- [0194] 输入功率:3000W
- [0195] 基板温度:室温
- [0196] 成膜压力:0.24Pa
- [0197] (SiO₂膜成膜条件)
- [0198] 靶:Si靶
- [0199] 溅射气体:Ar气体(流量:100sccm)
- [0200] 反应性气体:O₂(流量:100sccm)
- [0201] 输入功率:3000W
- [0202] 基板温度:室温
- [0203] 成膜压力:0.28Pa
- [0204] (Al₂O₃膜成膜条件)
- [0205] 靶:Al靶
- [0206] 溅射气体:Ar气体(流量:100sccm)
- [0207] 反应性气体:O₂(流量:100sccm)
- [0208] 输入功率:3000W
- [0209] 基板温度:室温
- [0210] 成膜压力:0.24Pa
- [0211] (Si膜成膜条件)
- [0212] 靶:Si靶
- [0213] 溅射气体:Ar气体(流量:200sccm)
- [0214] 反应性气体:无
- [0215] 输入功率:3000W
- [0216] 基板温度:室温
- [0217] 成膜压力:0.27Pa
- [0218] (例13)
- [0219] 在例13中,除了如表2所示变更例2中的NiO_x膜的厚度、ZrO₂膜的成膜条件以外,通过与例2相同的方法得到了远红外线透射构件。ZrO₂膜的成膜条件如下所述。
- [0220] (ZrO₂膜成膜条件)
- [0221] 靶:Zr靶
- [0222] 溅射气体:Ar气体(流量:100sccm)

- [0223] 反应性气体:O₂(流量:50sccm)
- [0224] 输入功率:3000W
- [0225] 基板温度:室温
- [0226] 成膜压力:0.84Pa
- [0227] (例14)
- [0228] 在例14中,除了如表2所示变更例1中的中间层的构成以外,通过与例1相同的方法得到了远红外线透射构件。
- [0229] (最外层折射率)
- [0230] 测定了各例的远红外线透射构件的物性值。
- [0231] 作为物性值,评价了远红外线透射构件的离基材最远的一侧(最外侧)的膜的对波长550nm的光的折射率。折射率通过使用利用光谱椭偏仪(J.A.Woollam公司制造,M-2000)得到的偏振光信息、基于JIS R3106测定的光谱透射率进行光学模型的拟合而确定。
- [0232] 需要说明的是,离基材最远的一侧(最外侧)的膜是指最外层,例如在例1中是指膜4,在例2中是指膜2。
- [0233] (算术平均粗糙度Ra)
- [0234] 作为物性值,基于JIS B 0601测定了远红外线透射构件的离基材最远的一侧(最外侧)的表面的算术平均粗糙度Ra。需要说明的是,离基材最远的一侧(最外侧)的表面例如在例1中是指膜4的表面,在例2中是指膜2的表面。
- [0235] (压痕硬度)
- [0236] 作为物性值,使用iMicro型纳米压痕仪(KLA公司制造)通过纳米压痕法测定了第一功能膜的膜厚方向(深度方向)上的压痕硬度。测定条件如下所述。
- [0237] ·压头:玻氏压头
- [0238] ·致动器:IF50
- [0239] ·测定方法:连续刚度测量法
- [0240] ·最大压痕载荷:50mN
- [0241] ·应变速率:0.2%/秒
- [0242] ·样品的泊松比:0.25
- [0243] ·测定点数:每1块基板15个点~20个点
- [0244] 采用压痕深度108nm下的压痕硬度的平均值作为代表值。为了将基板的影响减小到最低限度,推荐以评价膜厚的1/10以下的压痕深度进行评价。
- [0245] (波长8 μm ~12 μm 的光的平均透射率)
- [0246] 作为物性值,测定了波长8 μm ~12 μm 的光的平均透射率(FIR-T)。作为测定方法,使用傅里叶变换型红外光谱装置(ThermoScientific公司制造,商品名:Nicolet iS10)测定8 μm ~12 μm 的各个波长的光的透射率,由所测定的透射率计算出平均透射率。
- [0247] (Δa^*b^*)
- [0248] 作为物性值,测定了 Δa^*b^* 。基于JIS R3106,使用U4100(日立公司制造)测定可见光区域的反射光谱,基于JIS Z 8781-4求出对照明光使用标准光源D65时的CIE-Lab表色系统中的反射光的色度坐标L*a*b*,基于上式(3)计算出 Δa^*b^* 。
- [0249] 将各例的物性值的测定结果示于表1、2中。

[0250] (评价)

[0251] 对各例的远红外线透射构件进行了评价。作为评价,实施刮水器试验,测定了在刮水器试验中形成的划痕的条数。具体而言,在以下的条件下对离基材最远的一侧(最外侧)的表面进行了刮水器试验,然后使用光学显微镜DSX500(OLYMPUS公司制造)以倍率350倍对刮水器滑动的滑动部位进行暗视野观察。在暗视野观察中,测定了与滑动方向垂直的1.8mm的区域中的划痕的条数。

[0252] 在刮水器试验中,通过使用横移式磨损试验机在以下所示的试验条件下使离基材最远的一侧(最外侧)的表面磨损来进行。将刮水器橡胶(丰田汽车用正品,型号85214-47170)安装在横移式磨损试验机上,在刮水器与试样之间滴加粉尘溶液,在对刮水器施加接触载荷的同时进行往返运动摩擦。将刮水器宽度设定为20mm,将冲程宽度设定为40mm,将冲程数量设定为2500次往复,将载荷设定为相当于50g。粉尘溶液通过将8种JIS试验用粉体1和纯水以质量比3:100进行混合而制作,向滑动部位滴加2ml的粉尘溶液。在每500次往复时清洗基板,再次滴加粉尘溶液,由此进行合计2500次往复的往返运动摩擦。

[0253] 将刮水器试验中的划痕的数量为5条以下评价为合格,将多于5条的情况评价为不合格。如表1所示,最外层为以 ZrO_2 作为主成分的膜,最外层的对波长550nm的光的折射率为2.05以上,在相当于实施例的例1~4、11、12、14中,刮水器试验为合格,可知在能够适当地透射远红外线的同时能够提高耐刮擦性。另一方面,在相当于比较例的例5~10、13中,由于机械强度低,刮水器试验为不合格,推测为不能在适当地透射远红外线的同时提高耐刮擦性。在与比较例对应的例5、7、9中,虽然压痕硬度高达8.0GPa以上,但是可知刮水器擦伤耐性低。推测这是由于膜种类为对水与粉尘的混合系统中的粘着磨损、化学磨损的耐性低的膜种类。根据以上结果,可以说化学稳定性高且压痕硬度高的 ZrO_2 膜适合作为最外层。与比较例对应的例13由于 ZrO_2 为膜的成膜压力高且 ZrO_2 膜的对波长550nm的光的折射率低于2.05的稀疏的膜质,因此刮水器试验不合格,推测为不能在适当地透射远红外线的同时提高耐刮擦性。

[0254] (可选评价)

[0255] 作为可选评价,进行了颜色变化的评价和煮沸试验。

[0256] 在颜色变化的评价中,目视观察刮水器试验后的离基材最远的一侧的表面,并确认磨损部位整体是否发生颜色变化。在发生颜色变化的情况下,可以认为发生了微小的膜的磨损、表面粗糙度的变化,因此更优选不发生颜色变化。如表2所示,通过对例11与例2、12、14进行比较,可知当表面的算术平均粗糙度Ra小时,不发生颜色变化,能够更适当地提高耐刮擦性。

[0257] 另外,煮沸试验根据JIS R3212,通过将各例的样品在 $100^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的纯水中保持2小时来进行。在煮沸试验后,将发生膜剥离的样品或发生 $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ 的平均透射率变化为5%以上的样品评价为不合格。如与实施例对应的例1、2、11~14所示,通过将最外层制成以 ZrO_2 作为主成分的膜,煮沸试验为合格,能够改善耐水性能,可以说是更令人满意的。

[0258] 以上,对本发明的实施方式进行了说明,但是实施方式不限于该实施方式的内容。另外,在上述构成要素中包含本领域技术人员能够容易想到的要素、实质上相同的要素、所谓等同的范围的要素。此外,上述构成要素可以适当组合。此外,能够在不脱离上述实施方式的主旨的范围内进行构成要素的各种省略、置换或变更。

- [0259] 标号说明
- [0260] 1车辆用玻璃
- [0261] 10、12、14玻璃基体
- [0262] 20远红外线透射构件
- [0263] 30基材
- [0264] 32第一功能膜(功能膜)
- [0265] 34中间层
- [0266] 36最外层
- [0267] 38第二功能膜

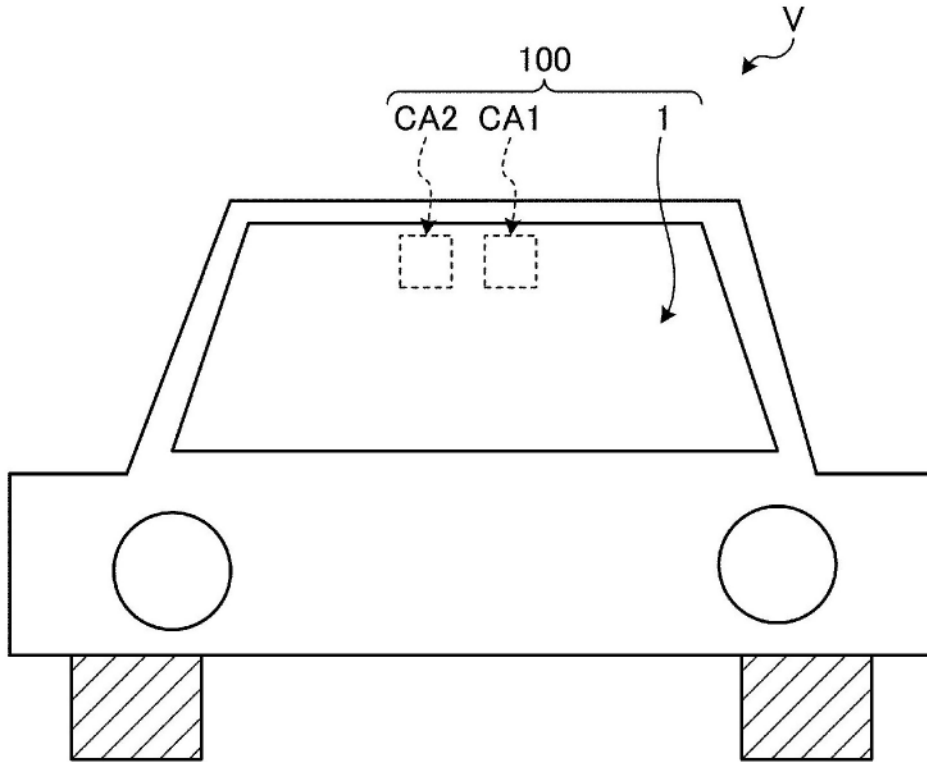


图1

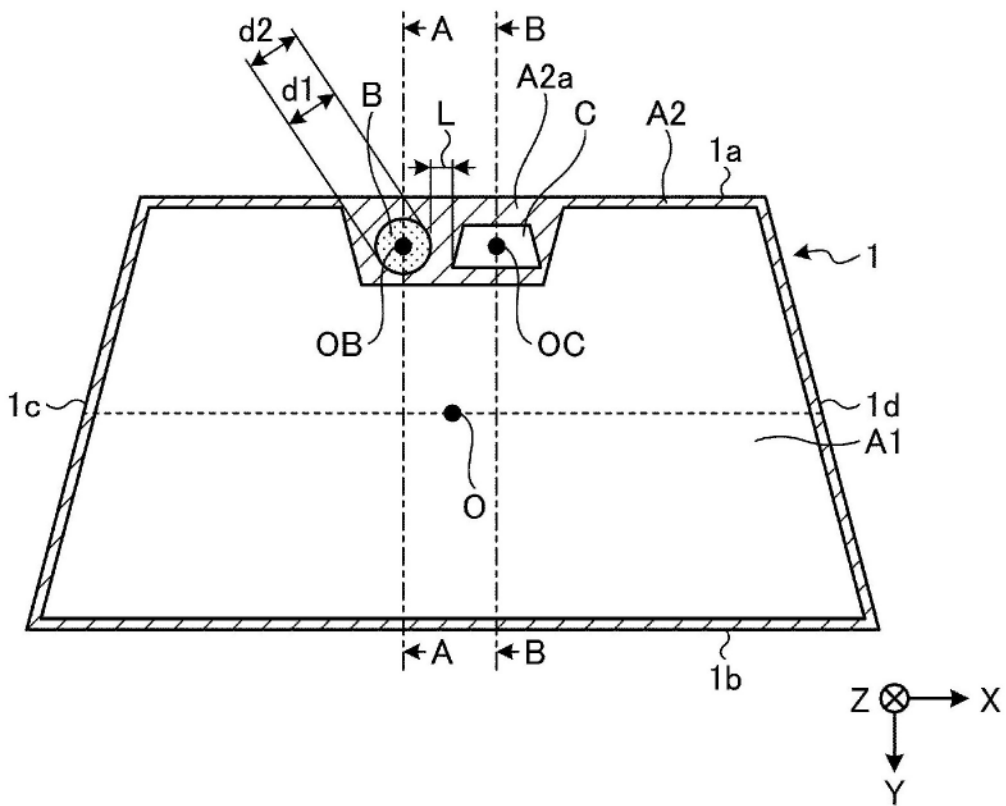


图2

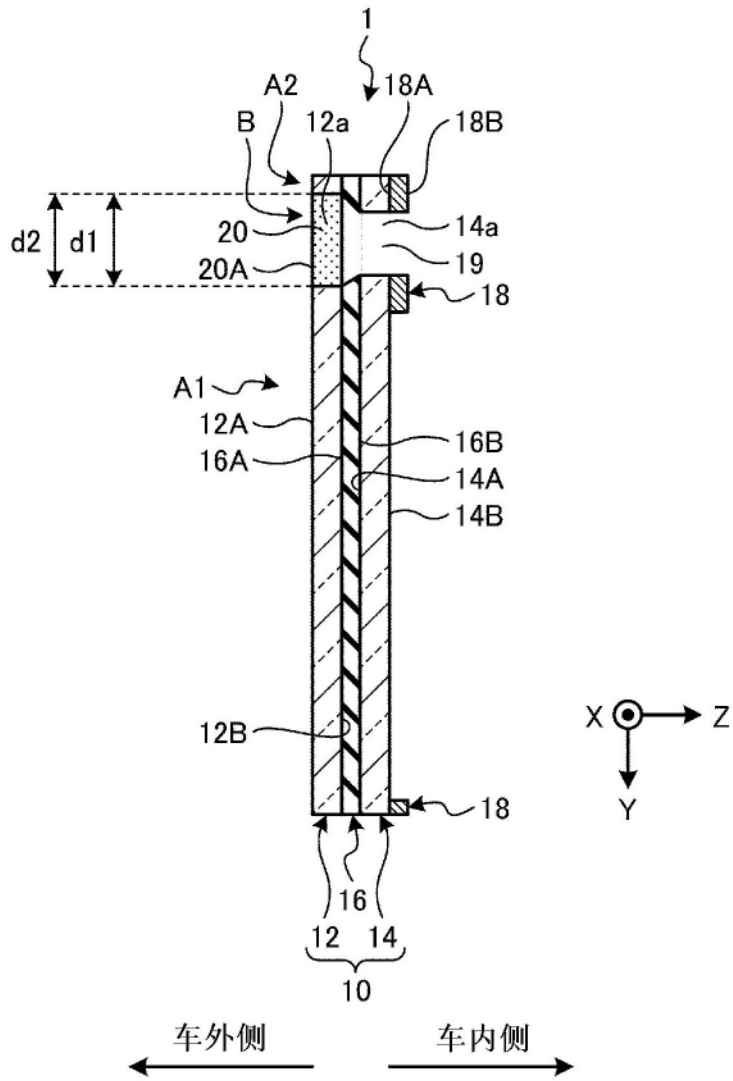


图3

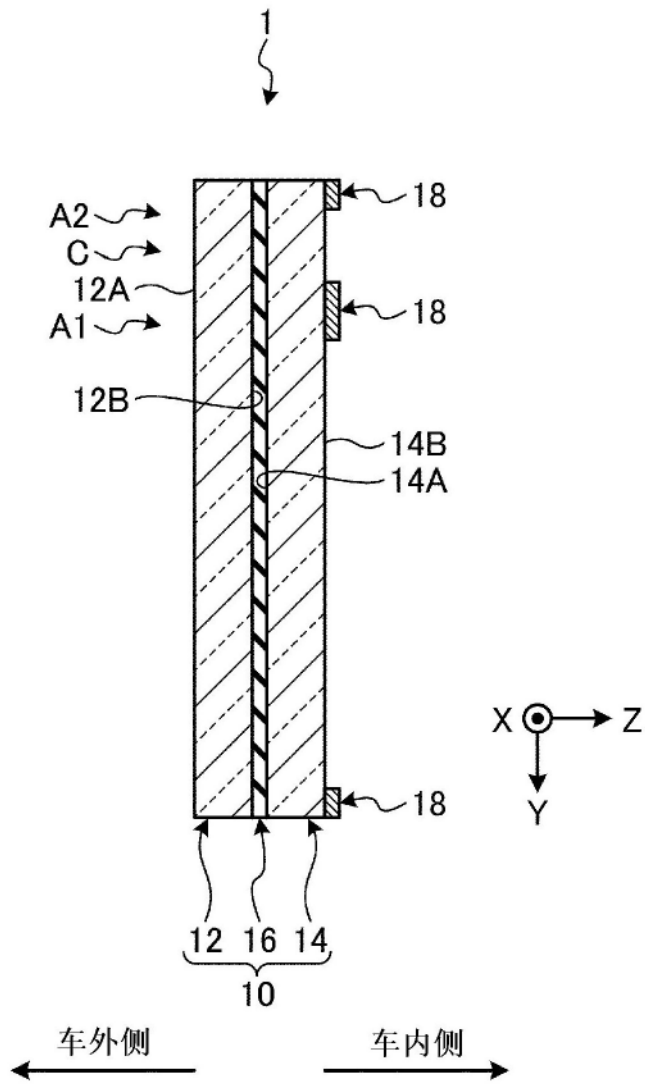


图4

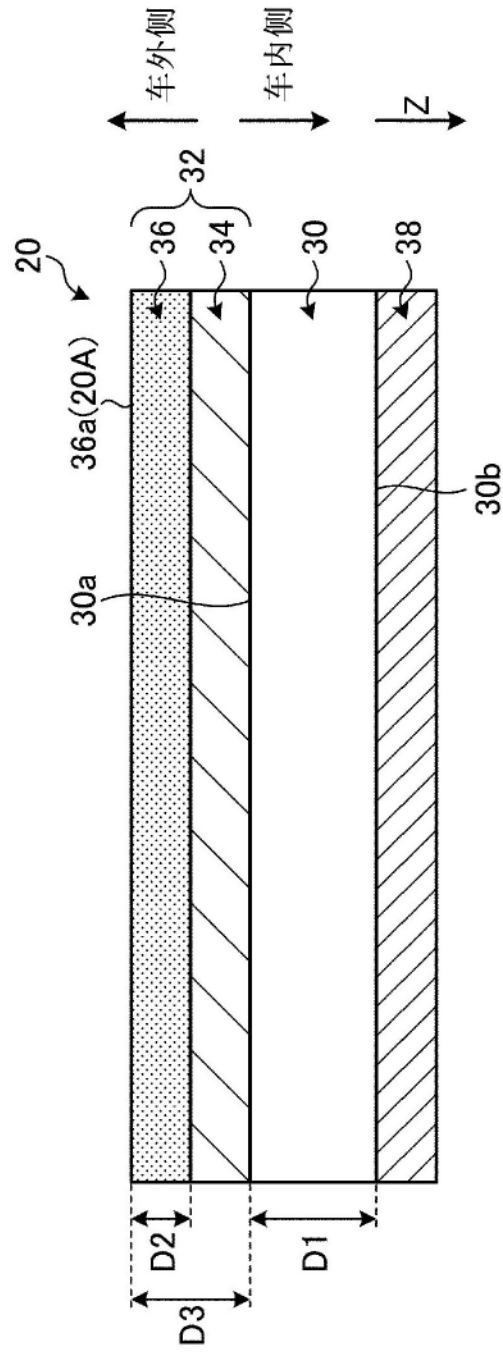


图5

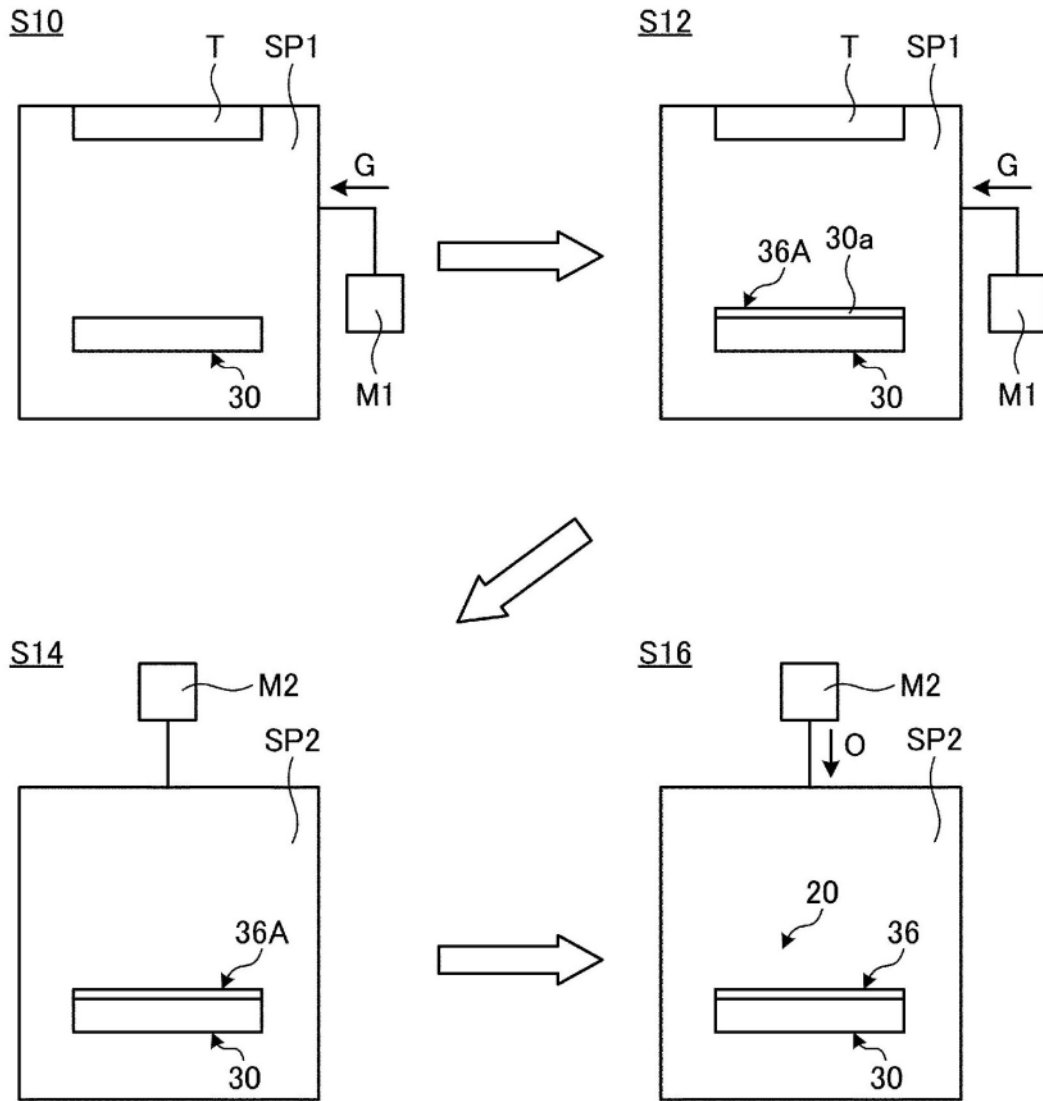


图6