(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2012/128227 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 5/08 (2006.01) *F24J 2/10* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/056926

(22) 国際出願日: 2012 年 3 月 16 日(16.03.2012)

(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 2011-064449 2011 年 3 月 23 日(23.03.2011) 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 東京都千代田区丸の内一丁目５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): 満居 暢子(MITSUI, Yoko) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 川浪 壮平(KAWANAMI, Sohei) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 山田 和夫(YAMADA, Kazuo) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 竹田 諭司(TAKEDA, Satoshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 亀山 恭行(KAMEYAMA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５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.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４階 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

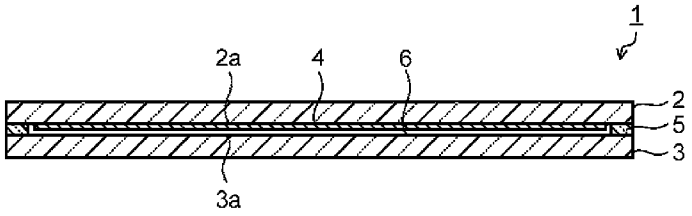
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) **Title**: REFLECTIVE MIRROR

(54) 発明の名称 : 反射鏡

[図1]



(57) **Abstract**: Provided is a reflective mirror that has excellent water resistance, and that enables improved reflectivity and a reduction in production costs. A reflective mirror (1) comprises the following: a first glass substrate (2) having a first surface (2a); a reflective film (4) formed on the first surface (2a) of the first glass substrate (2); a second glass substrate (3) having a second surface (3a) opposing the first surface (2a) and disposed with a predetermined gap between the second glass substrate (3) and the first glass substrate (2); and a sealing glass layer (5) formed between the first glass substrate (2) and the second glass substrate (3) so as to seal the reflective film (4) in an airtight manner. The Pd concentration in the first surface (2a) of the first glass substrate (2) is set to 0.15at% or less.

(57) 要約: 耐水性に優れ、かつ反射率を向上させつつ、製造コストを低減することを可能にした反射鏡を提供する。 反射鏡１は、第１の表面２ａを有する第１のガラス基板２と、第１のガラス基板２の第１の表面２ａに形成された反射膜４と、第１の表面２ａと対向する第２の表面３ａを有し、第１のガラス基板２と所定の間隙をもって配置された第２のガラス基板３と、反射膜４を気密封止するように、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間に形成された封着ガラス層５とを具備する。第１のガラス基板２の第１の表面２ａにおけるＰｄ濃度は０．１５原子数%以下とされている。

WO 2012/128227 A1

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

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明　細　書

発明の名称 ： 反射鏡

技術分野

[0001] 本発明は、反射鏡に関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽光を集光して得られる熱エネルギーを利用する装置やシステムが注目されており、太陽光集熱器や太陽光集光システムの開発および実用化が進められている。例えば、太陽光を集光し、その熱エネルギーにより高温および高圧の蒸気を発生させ、その蒸気を用いてタービンを駆動する太陽熱発電システム等が検討されている。太陽光集熱器や太陽光集光システム等においては、一般的に太陽光の集光効率を高めるために、反射鏡が用いられている。反射鏡は、ガラス基板等の透明基板上にアルミニウムや銀等の金属薄膜を反射膜としてコーティングすることにより作製される。

[0003] 透明基板上に金属薄膜をコーティングした反射鏡は、表面の金属薄膜が環境雰囲気中の水分や酸素等により劣化しやすいという問題を有している。このような金属薄膜を保護するために、金属薄膜上にアクリル樹脂やエポキシ樹脂等からなる保護膜を形成した反射鏡が知られている。しかしながら、樹脂による保護膜は耐水性が不充分であるため、屋外に設置した際に長期間にわたって金属薄膜の劣化を防ぐことは難しい。

[0004] 特許文献１には、合わせガラス鏡の全周縁に沿ってシリコーンシーラント等からなる弾性シール剤を被覆した反射鏡が記載されている。特許文献２には、ガラス基板上に銀鏡膜と銅等からなる金属保護膜と裏止め塗膜とを順に積層すると共に、これらの積層膜の端縁にアクリルシリコーン樹脂からなる被膜を形成した反射鏡が記載されている。しかし、シリコーンシーラントやアクリルシリコーン樹脂等の水バリア性は完全ではなく、長期間にわたって耐水性を維持することは難しい。また、金属保護膜は非常に薄いことから、熱膨張等により徐々にクラックが入りやすく、信頼性に乏しいという難点を

有している。

[0005] さらに、銀膜等の金属薄膜をガラス基板上に形成するにあたって、水分の侵入による銀膜の劣化や剥離等を抑制するために、ガラス基板上にパラジウム化合物を含有する溶液による活性化処理によってパラジウム（Ｐｄ）を銀膜の下地として被着し、これによりガラス基板と銀膜との密着性を高めることが行われている。しかしながら、下地層としてのパラジウムは非常に高価であるため、反射鏡の製造コストを増加させる原因となっている。また、下地層としてパラジウムを被着させると、銀膜自体の反射率を低下させるため、反射鏡の性能を低下させる要因ともなっている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本特開昭５８－０６０７０２号公報

特許文献2：日本特開２００６－２１９６０７号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、耐水性に優れ、かつ反射率を向上させつつ、製造コストを低減することを可能にした反射鏡を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明の反射鏡は、第１の表面を有する第１のガラス基板と、前記第１のガラス基板の前記第１の表面に形成された反射膜と、前記第１の表面と対向する第２の表面を有し、前記第１のガラス基板と所定の間隙をもって配置された第２のガラス基板と、前記反射膜を気密封止するように、前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との周辺部に、かつ前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間に形成された封着ガラス層とを具備し、前記第１のガラス基板の前記第１の表面におけるＰｄ濃度が０．１５原子数％（atomic percent）以下であることを特徴としている。

発明の効果

[0009] 本発明の反射鏡は、第１のガラス基板と第２のガラス基板との間を耐水性に優れる封着ガラス層で気密封止しているため、反射膜の水分等による劣化を長期間にわたって抑制できる。従って、反射膜の下地としてのＰｄ濃度を低減した場合においても、反射膜の劣化や剥離等を抑制できる。本発明によれば、優れた反射率を長期間にわたって維持することが可能な反射鏡を低コストで提供できる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]第１の実施形態による反射鏡の構成を示す断面図である。

[図2]第２の実施形態による反射鏡の構成を示す断面図である。

[図3]Ｘ線光電子分光法によるガラス基板の表面から深さ方向への元素（Ｐｄ、Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ｎａ、Ｏ）の濃度測定結果の一例を示す図である。

[図4]図３におけるパラジウムの濃度測定結果を拡大して示す図である。

[図5]図１に示す反射鏡のガラス基板と封着ガラス層との界面近傍を拡大して示す断面図である。

[図6]図５に示す反射鏡のガラス基板と封着ガラス層との界面近傍に生成された反応層の幅方向の断面を模式的に示す図である。

[図7]実施例１の反射鏡のガラス基板と封着ガラス層との界面近傍に生成された反応層痕を測定した結果を示す図である。

[図8]実施例２の反射鏡のガラス基板と封着ガラス層との界面近傍に生成された反応層痕を測定した結果を示す図である。

[図9]第１の実施形態による反射鏡の製造工程の一例を示す断面図である。

[図10]第１の実施形態による反射鏡の製造工程の他の例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。図１は第１の実施形態による反射鏡の構成を示す断面図であり、図２は第２の実施形態による反射鏡の構成を示す断面図である。これらの図に示す反射鏡１は、第１の表面２ａを有する第１のガラス基板２と、第２の表面３ａを

有する第２のガラス基板３とを具備している。第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とは、第１の表面２ａと第２の表面３ａとが対向するように、所定の間隙をもって積層配置されている。

[0012] 第１の実施形態による反射鏡１は、第１のガラス基板２の表面２ａに形成された反射膜４を有している。反射膜４は、銀、銀合金（Ａｇ－Ｐｔ合金、Ａｇ－Ｐｄ合金等）、アルミニウム等の金属からなる。このような金属からなる反射膜（金属反射膜）４は、蒸着法、スパッタリング法、ＣＶＤ法、イオンプレーティング法、イオンビーム照射法、スプレーコート法等の各種薄膜形成法により形成できる。

[0013] 反射膜４は、第１のガラス基板２の表面２ａのみに限らず、第２のガラス基板３の表面３ａに形成してもよい。第２の実施形態による反射鏡１は、第１のガラス基板２の表面２ａに形成された第１の反射膜４Ａと、第２のガラス基板３の表面３ａに形成された第２の反射膜４Ｂとを有している。第２のガラス基板３の表面３ａにも反射膜４Ｂを形成することによって、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３の両面を反射面として使用できる。例えば、まず反射面として使用した第１のガラス基板２の外表面が傷つき、乱反射や吸収により反射率が低下した場合に、反射鏡１を反転させ、第２のガラス基板３を反射面として使用することによって、反射鏡１の寿命をさらに延ばすことが可能となる。

[0014] 第１のガラス基板２の外周領域と第２のガラス基板３の外周領域との間には、その全周に渡り、反射膜４、または反射膜４Ａおよび４Ｂ（以下、反射膜４、反射膜４Ａおよび４Ｂを含め、反射膜４と称することもある。）を気密封止するように封着ガラス層５が形成されている。すなわち、反射鏡４は、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着ガラス層５とで構成されたガラスパッケージの気密空間６内に位置されている。封着ガラス層５は、必須成分として低融点ガラスを含んでおり、また後に詳述するように、任意成分として熱膨張調整材や電磁波吸収材等の無機充填材を含んでいてもよい。封着ガラス層５は、必須成分としての低融点ガラスと任意成分としての無

機充填材と含む封着ガラス材料の溶融固化体からなる。

[0015] 封着ガラス層５は実質的に無機材料のみで構成されているため、従来の有機材料による封止材に比べて気密性に優れ、かつ反射膜４の劣化原因となる水分等の侵入を長期間にわたって阻止できる。これは封着ガラス層５で反射膜４の劣化や剥離等を抑制できることを意味する。従って、従来のように、反射膜４の耐久性向上のために、反射膜４の下地としてパラジウム（Ｐｄ）を被着することなく、反射膜４の第１のガラス基板２、第２のガラス基板３に対する密着性を長期間にわたって維持することが可能となる。また、反射膜４の形成時における均質性の向上（ムラの抑制等）のために、触媒としてパラジウムを被着する場合においても、その量は極微量とすることができる。つまり、反射膜４の密着性の向上等を考慮することなく、反射膜４をムラのなく形成することが可能な量のパラジウムを被着すればよい。

[0016] このため、実施形態の反射鏡１においては、反射膜４（または４Ａ）の形成面となる第１のガラス基板２の表面２ａのパラジウム（Ｐｄ）濃度、また第２のガラス基板３にも反射膜４Ｂを形成する場合には第２のガラス基板２の表面３ａのパラジウム（Ｐｄ）濃度を、０．１５原子数％以下としている。ここにおいて、パラジウム（Ｐｄ）濃度が、０．１５原子数％以下とは、パラジウム（Ｐｄ）濃度が、０．００原子数％の場合も含む。ガラス基板２、またはガラス基板２および３の表面２ａ、または表面２ａおよび３ａのＰｄ濃度を０．１５原子数％以下とすることによって、反射膜１の製造コストを低減できる。さらに、パラジウムによる反射膜４の反射率の低下を抑制することが可能となる。従って、優れた反射率を長期間にわたって維持することが可能な反射鏡１を提供でき、さらにそのような反射鏡１の製造コストを低減することが可能となる。

[0017] ここで、前記したガラス基板の表面のＰｄ濃度は、以下のようにして求めた値を示す。すなわち、ガラス基板の表面におけるＰｄ濃度の測定は、Ａｒイオンビームによるスパッタエッチングを併用したＸ線光電子分光法（ＸＰＳ）を用い、表面からの深さ方向分析により行う。より具体的には、Ｐｄ、

Ａｇ、Ｓｎ、Ｓｉ、Ｎａ、Ｏの元素の深さ方向分析を行い、図３に示すような深さ方向の濃度グラフを作成する。次いで、図４に拡大して示すように、Ｐｄ３ｄのＸＰＳピーク強度が最大となる点（図４のＡ点）における濃度をＰｄ濃度（原子数％）とする。

[0018] ここで、各元素の測定は以下のエネルギー範囲で実施する。Ｐｄ３ｄは３３０～３４８ｅＶ、Ａｇ３ｄは３６４～３８０ｅＶ、Ｓｎ３ｄ５／２は４８０～５００ｅＶ、Ｓｉ２ｐは９５～１１０ｅＶ、Ｎａ１ｓは１０６６～１０８２ｅＶ、Ｏ１ｓは５２５～５４０ｅＶとする。定量は、アルバック・ファイ社製ＰＨＩ　ＭｕｌｔｉＰａｋデータ解析用ソフトウェアＴＭ　Ｖｅｒ．８．２（商品名）を用いて行った。定量には、Ｓｈｉｒｌｅｙ法を用いてバックグラウンドを差し引き、５ポイントＳａｖｉｔｚｋｙ－Ｇｏｌａｙスムージングを３回繰り返したスペクトルを用いた。

[0019] 上記した手法では、Ａｒイオンビームによるスパッタエッチング時間が表面からの深さ、つまり膜厚に対応する。スパッタエッチング時間から膜厚への換算は、膜厚が既知でかつ同じ組成の標準試料を用いて作成した検量線より求めた。すなわち、SiO_2換算で０．５ｎｍ／ｍｉｎとして算出した。使用したＸＰＳ分光装置はファイ社製５５００型であり、モノクロメータで単色化したＸ線ＡｌＫα線をＸ線源とした。また、Ｘ線光電子の検出角は４５°であり、帯電補正のために電子シャワーを照射して測定を実施した。測定条件は、パスエネルギー：１１７．４ｅＶ、ステップエネルギー：０．５ｅＶとし、エネルギー分解能はＡｇ３ｄ５／２の半値幅で１．７０ｅＶで行った。Ａｒスパッタリングは、加速エネルギー１ｋＶにて３×３mm^2の領域に対して実施した。

[0020] さらに、反射膜４の表面には、耐久性を向上させるための金属膜や樹脂膜からなる保護膜等が形成されていなくてもよい。すなわち、反射膜４は第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着ガラス層５とで気密封止された空間６内に露出している。反射膜４の表面に保護膜等が形成されていなくても、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着ガラス層５とで構成さ

れたガラスパッケージは気密封止性に優れている。したがって、反射膜の下地としてＰｄ濃度を低減した場合においても、反射膜４の劣化や剥離等を抑制できる。さらに、反射膜４上への保護膜の形成を省くことによっても、反射鏡１の製造コストを低減できる。なお、後述するようにガラスパッケージによる気密空間６には、樹脂等を充填してもよい。このような場合において、反射膜４の気密空間６への露出は、充填物を除いて、反射膜４上に他の膜や部材等が存在していないことを意味する。

[0021] 次に、この実施形態の反射鏡１を構成する各部材や詳細構造等について述べる。第１及び第２のガラス基板２、３は、各種公知の組成を有するソーダライムガラス、無アルカリガラス、化学強化ガラス、物理強化ガラス等で構成される。ソーダライムガラスは８０～９０（×１０$^{-7}$／℃）程度の熱膨張係数を有している。無アルカリガラスは３５～４０（×１０$^{-7}$／℃）程度の熱膨張係数を有している。高い反射率を得るという観点からソーダライムガラスは、透明度が高い白板ガラス（高透過ガラス）が好ましい。ここでいう白板ガラス（高透過ガラス）とは、可視光透過率が普通のソーダライムガラスよりも高く、９０％以上の可視光透過率を有するガラスであり、例えば、普通のソーダライムガラスに対し鉄分をFe_2O_3として０．０６％以下としたガラスである。ソーダライムガラスを化学強化や物理強化した強化ガラスは、反射鏡１の強度や信頼性等を高める上で好ましい。強化ガラスはソーダライムガラス以外のガラスを化学強化や物理強化したものであってもよい。

上記した数値範囲を示す「～」とは、特段の定めがない限り、その前後に記載された数値を下限値及び上限値として含む意味で使用され、以下本明細書において「～」は、同様の意味をもって使用される。

[0022] 第１及び第２のガラス基板２、３の厚さは０．０３～５ｍｍの範囲であることが好ましい。ガラス基板２、３の厚さが０．０３ｍｍ未満であると、反射鏡１の強度や信頼性が不充分になるおそれがある。一方、ガラス基板２、３の厚さが５ｍｍを超えると、反射鏡１が重くなるだけでなく、ガラス基板自体の吸収により反射率も低下するおそれがある。反射鏡１の反射率や重さ

を考慮すると、ガラス基板２、３の厚さは薄い方が望ましく、具体的には０．０３～２．８ｍｍがより好ましく、さらに好ましくは０．０３～１．１ｍｍである。反射鏡１の強度を考慮すると、ガラス基板２、３の厚さは厚い方が望ましく、具体的には０．０７～５ｍｍがより好ましく、さらに好ましくは１．１～５ｍｍである。

[0023] 第１及び第２のガラス基板２、３の厚さは、反射膜４の形成箇所によっても適宜に調整することが好ましい。すなわち、第１のガラス基板２の表面２ａのみに反射膜４を形成する場合、第１のガラス基板２の厚さは０．０３～０．７ｍｍが好ましく、第２のガラス基板３の厚さは０．７～５ｍｍが好ましい。これによって、反射鏡１の反射率を高めつつ、強度の向上を図ることができる。第１のガラス基板２の表面２ａと第２のガラス基板３の表面３ａの両方に反射膜４を形成する場合、反射鏡１の反射率と強度とを考慮して、第１及び第２のガラス基板２、３の厚さは０．５５～２．８ｍｍが好ましい。

[0024] 図１及び図２に示す反射鏡１は、平板形状のガラス基板２、３を有している。ガラス基板２、３の形状はこれに限られるものではなく、湾曲形状を有していてもよい。湾曲形状を有するガラス基板を用いた反射鏡は、例えばトラフ型太陽光発電のような曲面鏡で太陽光を集光させる方式に好適である。これ以外にも、太陽光を集光させる場合に湾曲形状を有するガラス基板を用いた反射鏡は有効である。

[0025] 第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着ガラス層５とで構成されたガラスパッケージの内部空間（すなわち、気密空間）６は、空気が充填された状態であってもよい。しかし、空気中の酸素と反射膜４との反応、またガラス基板２、３と封着ガラス層５との接合界面に対する空気中の酸素の影響等を抑制する上で、気密空間６は真空（例えば１００Ｐａ以下）としたり、また窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガスを充填することが好ましい。さらに、反射鏡４の強度を高めるために、気密空間６に樹脂を充填してもよい。

[0026] 第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間の間隙は、気密空間６内に充填された充填物中の酸素と反射膜４との反応や熱膨張等の影響を低減するために、反射膜４やその配置に悪影響を及ぼさない範囲で狭いことが好ましい。第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間隔は、５００μｍ以下が好ましく、１００μｍ以下がさらに好ましく、１０μｍ以下が特に好ましい。このような間隔（すなわち、厚さ）を有する気密空間６内には、強度の向上のためにスペーサを配置してもよい。スペーサは、封着工程を焼成炉で反射鏡１全体を加熱する場合には、耐熱性を有するアルミナやシリカ等のセラミックスペーサが好ましい。後述するように、封着工程に電磁波による局所加熱を適用する場合には、樹脂やプラスチックからなるスペーサを用いてもよい。

[0027] 第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との界面には、図５の拡大図に示すように、封着時に生じる反応層（すなわち、ガラス基板２、３と封着ガラス層５との反応層）７が形成されていることが好ましい。反応層７は、第１及び第２のガラス基板２、３の封着ガラス層と接する領域において、第１及び第２のガラス基板２、３のそれぞれの表層からその内部に向って生成していることが好ましく、特に、反応層７は、ガラス基板２、３の封着ガラス層５と接する界面領域において、前記第１及び第２のガラス基板の表面からの最大深さが３０ｎｍ以上となるように生成していることが望ましい。

[0028] 反応層７は第１及び第２のガラス基板２、３の構成元素と封着ガラス層５の構成元素との混合層である。このような反応層７を第１及び第２のガラス基板２、３の表面層に生成すると共に、その最大深さを３０ｎｍ以上とすることによって、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着状態が強固にできる。また、封着ガラス層５により封止されたガラス基板２、３の間を良好な気密構造とすることもできる。反応層７の最大深さが３０ｎｍ未満であると、接着強度や気密性を高める効果を十分に得ることができないおそれがある。反応層７の最大深さは５０ｎｍ以上がより好ましく、さ

らに好ましくは１５０ｎｍ以上である。反応層７の最大深さの上限値は、特に制限されないが、３０００ｎｍ以下が好ましく、２０００ｎｍ以下がより好ましく、さらに５００ｎｍ以下が好ましい。

[0029] さらに、反応層７は、その幅方向の断面において、封着ガラス層５の両端部付近より中心部付近が第１及び第２のガラス基板２、３の内部に向けて凸状に突出した形状を有することが好ましい。言い換えると、反応層７は第１及び第２のガラス基板２、３の内部への深さが封着ガラス層５の両端部側より中心部付近の方が深い凹状の形状を有することが好ましい。このような形状を有する反応層７によれば、第１及び第２のガラス基板２、３と反応層７との界面に生じる応力が反応層７全体に分散するため、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着強度をより一層高めることが可能となる。反応層の深さが一様であると、残留応力が反応層の側面や底面等に集中するおそれがある。反応層７の形状は図５に示すような断面が略円弧状の形状に限らず、突出部分が複数存在するような形状であってもよい。

[0030] 上記した反応層７の具体的な形状としては、図６に示すように、反応層７の最大深さＤ１が封着ガラス層５の端部付近における深さＤ２に対して１．１倍以上（すなわち、Ｄ１／Ｄ２≧１．１）の突形状（すなわち、ガラス基板側に突出した形状であって、図６において下向きの突形状）であることが好ましい。ここで、反応層７の端部付近の深さＤ２は、反応層７の端部から最大深さＤ１となる位置までの距離をＬ１としたとき、端部から距離Ｌ１の１／１０の距離Ｌ２（Ｌ２＝１／１０×Ｌ１）の位置における深さを示すものとする。また、突出部分が複数（例えば２つ）存在する場合には、最大深さＤ１とその位置の最寄りの端部から最大深さＤ１となる位置までの距離Ｌ１の１／１０の距離Ｌ２の位置における深さＤ２とに基づいてＤ１／Ｄ２を求めるものとする。前記Ｌ１は、反応層７の幅方向、すなわち図５におけるＡ方向の長さを示す。なお、Ｄ１／Ｄ２の値が５００を超えると、反応層の深さが一様であるときと同じく応力の集中が起こりやすくなるため、Ｄ１／Ｄ２の値は、５００以下が望ましい。

[0031] 封着ガラス層５の端部付近における深さＤ２に対する最大深さＤ１の比（Ｄ１／Ｄ２）が１．１以上の反応層７によれば、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着強度をより一層高めることができると共に、第１及び第２のガラス基板２、３と反応層７との界面における応力の分散効果を再現性よく得ることが可能となる。すなわち、Ｄ１／Ｄ２の比を１．１以上とすることによって、反応層７の形成量を増加させつつ、反応層７の形状を第１及び第２のガラス基板２、３内により突出させた形状とすることができる。従って、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着強度の向上効果と第１及び第２のガラス基板２、３と反応層７との界面における応力の分散効果をより向上させることが可能となる。Ｄ１／Ｄ２の比は２．０以上であることがより好ましい。

[0032] また、反応層７の形成量に関しては、その幅方向の断面積が５０μｍ^{2}以上であることが好ましい。反応層７の断面積を５０μｍ^{2}以上することによって、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５とをより強固に接着することができる。反応層７の断面積は１００μｍ^{2}以上であることがより好ましい。反応層７の断面積は、例えば反応層７の形状（例えば、深さを深くする等）により増加させることができる。なお、反応層７の断面積は封着ガラス層５の幅（線幅）を広くしても増加させることができ、これも第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着強度を高める手段として挙げられる。

[0033] 反応層の生成は、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着界面近傍のＦＥ－ＥＰＭＡ線組成分析により確認することができるが、実用的な方法として以下に示す方法が挙げられる。ここでは、反応層７の形状（深さ、断面積、Ｄ１／Ｄ２比等）に関しては以下に示す方法で測定した値を示すものとする。

[0034] まず、封着した反射鏡１の一部を研磨しやすいように切り出して試料とする。この試料から一方のガラス基板を研磨して除去する。封着ガラス層５の強度が低くて封着ガラス層５内で剥離する場合、ガラス基板の研磨工程を省

くことができる。次いで、一方のガラス基板を除去した試料をエッチング液に浸漬して封着ガラス層５を除去する。エッチング液には、ガラス基板のガラスは溶解しないが、封着ガラス層５の構成元素を溶解することが可能な酸液を使用する。例えば、封着ガラス層５に低融点ガラスとしてビスマス系ガラスを用いた場合には、例えば３０％硝酸水溶液を使用する。反応層７は第１及び第２のガラス基板２、３の構成元素と封着ガラス層５の構成元素の混合層であるため、封着ガラス層５の除去と同時に反応層７も除去される。

[0035] このようにして、反応層７の形成跡が凹状部として残存するガラス基板を作製する。このような凹状部を有するガラス基板の表面形状を表面粗さ計で測定することによって、反応層７の形成跡である凹状部の形状、すなわち反応層７の形状を測定、評価することができる。図７～８は後述する実施例１～２で作製した反射鏡１におけるガラス基板の反応層７の表面形状を測定した結果を示す図である。これらの図に示すように、第１及び第２のガラス基板２、３から反応層７を溶解除去した後、第１及び第２のガラス基板２、３の表面形状を表面粗さ計で測定することで、反応層７の形状を評価することができる。

[0036] 封着ガラス層５は、前述したように必須成分である低融点ガラスと任意成分である無機充填材とを含む封着ガラス材料の溶融固化体からなる。封着ガラス材料の組合せや配合量等は、第１及び第２のガラス基板２、３と相性や、それぞれの特性等を考慮して選定される。封着ガラス材料は少なくとも低融点ガラスを含み、その含有量は６０～１００体積％とすることが好ましい。任意成分である無機充填材の含有量は０～４０体積％とすることが好ましい。低融点ガラスの含有量が６０体積％未満であると、封着時の封着ガラス材料の流動性が低下し、良好な封着ができないおそれがある。低融点ガラスの含有量は６５体積％以上とすることがより好ましい。上限値は特に限定されないが、ガラス基板２、３に対する熱膨張率の調整等を考慮して９７体積％以下、さらに９０体積％以下とすることが好ましい。

[0037] 低融点ガラスとしては、例えば錫－リン酸系ガラス、ビスマス系ガラス、

バナジウム系ガラス、鉛系ガラス、シリカホウ酸アルカリガラス等が用いられる。これらのうち、ガラス基板２、３に対する接着性やその信頼性（たとえば、接着信頼性や気密封止性）、さらには環境や人体に対する影響等を考慮して、ビスマス系ガラスを使用することが好ましい。

[0038] 低融点ガラスとしてのビスマス系ガラスは、下記酸化物換算表記の質量百分率、または質量百万分率、で７０～９０％のBi_2O_3、１～２０％のＺｎＯ、２～１２％のB_2O_3、及び１０～１０００ｐｐｍのNa_2Oを含有する組成を有することが好ましい。Bi_2O_3、ＺｎＯ、及びB_2O_3の３成分で形成されるガラスは、透明でガラス転移点が低い等の特性を有することから、封着ガラス材料の低融点ガラスに好適である。

[0039] 上記した３成分による封着ガラスでは、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との間に十分な反応層７を生成することができないおそれがある。従って、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着界面に十分な反応層７を形成するためには、低融点ガラス中に拡散しやすい元素、具体的には１価のアルカリ金属元素を含有させることが好ましい。特に、上記した範囲の微量のNa_2Oをビスマス系ガラスに含有させることが効果的であり、好ましい。このように、Bi_2O_3、ＺｎＯ、及びB_2O_3の３成分で形成されるビスマス系ガラスに適量のNa_2Oを含有させた４成分系の低融点ガラスを使用することによって、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着界面に反応層７が生成されやすくなる。

[0040] 上述した４成分で形成されるビスマス系ガラスにおいて、Bi_2O_3はガラスの網目を形成する成分であり、封着ガラス中に７０～９０質量％の範囲で含有させることが好ましい。Bi_2O_3の含有量が７０質量％未満であると低融点ガラスの軟化温度が高くなる。Bi_2O_3の含有量が９０質量％を超えるとガラス化しにくくなり、ガラスの製造が困難になると共に、熱膨張係数が高くなりすぎる傾向がある。封着温度等を考慮して、Bi_2O_3の含有量は７８～８７質量％の範囲とすることがより好ましい。

[0041] ＺｎＯは、熱膨張係数や軟化温度を下げる成分であり、低融点ガラス中に

１～２０質量％の範囲で含有させることが好ましい。ＺｎＯの含有量が１質量％未満であるとガラス化が困難になる。ＺｎＯの含有量が２０質量％を超えると低融点ガラス成形時の安定性が低下し、失透が発生しやすくなって、ガラスが得られないおそれがある。ガラス製造の安定性等を考慮して、ＺｎＯの含有量は７～１２質量％の範囲とすることがより好ましい。

[0042] B_2O_3は、ガラス骨格を形成してガラス化が可能になる範囲を広げる成分であり、低融点ガラス中に２～１２質量％の範囲で含有させることが好ましい。B_2O_3の含有量が２質量％未満であるとガラス化が困難になる。B_2O_3の含有量が１２質量％を超えると軟化点が高くなる。ガラスの安定性や封着温度等を考慮して、B_2O_3の含有量は５～１０質量％の範囲とすることがより好ましい。

[0043] Na_2Oは、第１及び第２のガラス基板２、３に対する封着ガラス材料層８の低融点ガラスの反応性を高める成分であり、低融点ガラスに質量割合で１０～１０００ｐｐｍの範囲で含有させることが好ましい。Na_2Oの含有量が１０ｐｐｍ未満であると反応層７の生成効率を十分に高めることができない。Na_2Oの含有量が１０００ｐｐｍを超えるとガラスの安定性が損なわれ、失透が発生しやすくなる。第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着強度の向上効果、ガラスの安定性等を考慮して、Na_2Oの含有量は質量割合で１００～１０００ｐｐｍの範囲とすることがより好ましい。

[0044] 上記したNa_2Oと同様に、Li_2OやK_2Oも第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との接着界面に反応層７を形成させる成分として機能する。ただし、これらのアルカリ金属酸化物のうちでも、特にガラス基板２、３との反応性に優れるNa_2Oが効果的であることから、ビスマス系ガラスはNa_2Oを含むことが好ましい。なお、Na_2Oの一部は、Li_2OおよびK_2Oからなる群から選ばれる少なくとも１種で置換してもよい。Li_2OやK_2OによるNa_2Oの置換量は、接着界面における反応層７の形成性等を考慮して、Na_2O量の５０質量％以下とすることが好ましい。

[0045] 上述した４成分で形成されるビスマス系ガラスはガラス転移点が低く、封

着材料に適したものであるが、Al_2O_3、CeO_2、SiO_2、Ag_2O、WO_3、MoO_3、Nb_2O_3、Ta_2O_5、Ga_2O_3、Sb_2O_3、Cs_2O、CaO、SrO、BaO、P_2O_5、SnO_x（xは1または2である）等の任意成分を含有していてもよい。ただし、任意成分の含有量が多すぎるとガラスが不安定となって失透が発生したり、ガラス転移点や軟化点が上昇するおそれがあるため、任意成分の合計含有量は10質量%以下とすることが好ましい。任意成分の合計含有量の下限値は特に限定されるものではない。ビスマス系ガラスには、添加目的に基づいて有効量の任意成分を配合することができる。

[0046] 上記した任意成分のうち、Al_2O_3、SiO_2、CaO、SrO、BaO等はガラスの安定化に寄与する成分であり、その含有量は0～7質量%の範囲とすることが好ましい。中でもBaOは安定化の寄与に優れているので、0.1～7質量%の範囲で第5成分として含有させることもできる。Cs_2Oはガラスの軟化温度を下げる効果を有し、CeO_2はガラスの流動性を安定化させる効果を有する。Ag_2O、WO_3、MoO_3、Nb_2O_3、Ta_2O_5、Ga_2O_3、Sb_2O_3、P_2O_5、SnO_x等はガラスの粘性や熱膨張係数等を調整する成分として含有させることができる。これら各成分の含有量は任意成分の合計含有量が10質量%を超えない範囲（0質量%を含む）内において、適宜に設定することができる。

[0047] 封着ガラス材料に任意成分として配合される無機充填材としては、熱膨張調整材や電磁波吸収材等が挙げられる。熱膨張調整材は、第1及び第2のガラス基板2、3と封着ガラス層5との熱膨張係数を近似させるものである。一般的に低融点ガラスの熱膨張係数は第1及び第2のガラス基板2、3のそれより大きいため、第1及び第2のガラス基板2、3より熱膨張係数が小さい無機充填材（すなわち、低膨張充填材）が用いられる場合が多い。

[0048] このような無機充填材としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、コージェライト、リン酸ジルコニウム系化合物、ソーダライムガラス、及び硼珪酸ガラスからなる群から選ばれる少なくとも1種を用いる

ことが好ましい。リン酸ジルコニウム系化合物としては、$(ZrO)_2P_2O_7$、$NaZr_2(PO_4)_3$、$KZr_2(PO_4)_3$、$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$、$NbZr(PO_4)_3$、$Zr_2(WO_3)(PO_4)_2$、これらの複合化合物が挙げられる。無機充填材の含有量は０～４０質量％が好ましい。無機充填材の含有量が４０体積％を超えると封着ガラス材料の溶融時の流動性が低下し、良好に封着を行うことができないおそれがある。無機充填材の含有量の好ましい下限値は３体積％以上であり、より好ましくは１０体積％以上である。

[0049] 電磁波吸収材は、封着ガラス材料にレーザ光や赤外線等の電磁波を照射して加熱する場合に、封着ガラス材料による電磁波の吸収能を高める充填材である。封着ガラス材料の加熱に通常の焼成炉を用いる場合や、低融点ガラス自体が電磁波吸収能を有する場合には、添加しなくてもよい。電磁波吸収材としては、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｎｉ、及びＣｕからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属又は前記金属を含む酸化物等の化合物の少なくとも１種が用いられる。これら以外の顔料であってもよい。電磁波吸収材の含有量は０～４０体積％の範囲とすることが好ましい。電磁波吸収材の含有量が４０体積％を超えると封着ガラス材料の溶融時の流動性が低下し、良好に封着を行うことができないおそれがある。電磁波吸収材の含有量は２５体積％以下がより好ましく、さらに好ましくは２０体積％以下である。

[0050] この実施形態の反射鏡１は、例えば以下のようにして作製される。まず、焼成炉を使用した反射鏡１の製造工程について、図９を参照して述べる。まず、図９（ａ）に示すように、第１のガラス基板２の表面２ａに反射膜４を形成する。反射膜４は、封着ガラス層５が形成される領域を除く所望の形状に形成してもよいし、あるいは表面２ａの全面に形成した後、封着ガラス層５が形成される領域をトリミングして所望の形状としてもよい。

[0051] 次に、図９（ｂ）に示すように、第２のガラス基板３の表面３ａの外周領域（封止領域）に封着ガラス材料層８を形成する。封着ガラス材料層８は、封着ガラス材料の必須成分である低融点ガラスと任意成分である無機充填材とを、ビヒクルと混合して封着ガラス材料ペーストを調製し、これを第２の

ガラス基板３の外周領域（封止領域）に塗布した後に乾燥及び焼成することにより形成される。

[0052] ビヒクルは、バインダ成分である樹脂を溶剤に溶解したものである。ビヒクル用の樹脂としては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、オキシエチルセルロース、ベンジルセルロース、プロピルセルロース、ニトロセルロース等のセルロース系樹脂、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、ブチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート等のアクリル系モノマーの１種以上を重合して得られるアクリル系樹脂等の有機樹脂が用いられる。溶剤としては、セルロース系樹脂の場合はターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等が、アクリル系樹脂の場合はメチルエチルケトン、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等が用いられる。

[0053] 封着ガラス材料ペーストの粘度は、ガラス基板３に塗布する装置に対応した粘度に合わせればよく、樹脂と溶剤の割合や封着ガラス材料の成分とビヒクルの割合により調整できる。なお、樹脂は焼成時に消失する成分である。封着ガラス材料ペーストには、消泡剤や分散剤のようにガラスペーストで公知の添加物を加えてもよい。これらの添加物も通常焼成時に消失する成分である。封着ガラス材料ペーストの調製には、撹拌翼を備えた回転式の混合機やロールミル、ボールミル等を用いた公知の方法が適用できる。

[0054] 図９（ｂ）に示すように、封着ガラス材料ペーストを第２のガラス基板３の外周領域に、全周に渡って塗布し、これを乾燥させて封着ガラス材料ペーストの塗布膜を形成する。封着ガラス材料ペーストは、例えばスクリーン印刷やグラビア印刷等の印刷法を適用して外周領域に塗布したり、あるいはディスペンサ等を用いて外周領域に沿って塗布する。塗布膜の幅は、強度を保つために０．５～２０ｍｍとすることが好ましい。塗布膜の厚さは、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との気密空間の厚さに応じて設定され、

次工程の乾燥工程や仮焼成工程における膜の収縮を考慮して設定することが好ましい。例えば、塗布膜の厚さは、封着後の封着ガラス層の厚さが、１～５０μｍとなるように、設定される。

[0055] 封着ガラス材料ペーストの塗布膜は、例えば６０～１５０℃の温度で３０秒～１０分間乾燥させ、塗布膜内の溶剤を除去することが好ましい。続いて、焼成炉で低融点ガラスのガラス転移点より３０℃以上低い温度に加熱し、塗布膜内のバインダ成分等を除去した後、低融点ガラスの軟化点以上の温度（例えば低融点ガラスの軟化点より１０～１００℃高い温度）に加熱し、封着ガラス材料を第２のガラス基板３に焼き付けることによって、第２のガラス基板３の外周領域に枠状の封着ガラス材料層８を形成する。本明細書において、ガラス転移点は示差熱分析（ＤＴＡ）の第１変曲点の温度で定義され、ガラス軟化点は示差熱分析（ＤＴＡ）の第４変曲点の温度で定義される。

[0056] 次に、図９（ｃ）に示すように、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とを、反射膜４を有する表面２ａと封着ガラス材料層８を有する表面３ａとが対向するように積層する。この後、図９（ｄ）に示すように、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との積層体を焼成炉内に配置し、低融点ガラスの軟化点以上の温度、例えば軟化点Ｔ（℃）に対して（Ｔ＋１０℃）以上で（Ｔ＋１００℃）以下の温度に加熱することによって、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間を気密封止する封着ガラス層５を形成する。

[0057] 焼成時の雰囲気は、反射膜４の劣化を抑制するために、真空、あるいは窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。第１のガラス基板２と第２のガラス基板３と封着ガラス層５とで気密封止される空間６内の状態は、焼成時の雰囲気に応じて決定される。また、気密空間６内にスペーサを設置する場合には、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とを積層する際にスペーサを配置する。

[0058] 第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との積層体を焼成する際に、第１及び第２のガラス基板２、３と封着ガラス層５との界面に反応層７が形成

される。反応層７の形成状態は、封着ガラス材料層８中の低融点ガラスの組成、焼成温度、封着用ガラス材料層８と第１のガラス基板２との密着性等に依存する。反応層７をより深く形成するためには、低融点ガラスとしてビスマス系、鉛系、シリカホウ酸アルカリ系を使用することが好ましく、さらに環境面や耐水性の面からビスマス系ガラスを使用することがより好ましい。焼成温度は高い温度ほど反応層７の形成が進みやすいが、ガラス基板２、３の変形を考慮するとガラス基板２、３のガラス転移点以下であることが好ましい。 密着性は耐熱クリップや重り等で荷重を加えることにより向上させることができる。

[0059] 次に、レーザ光等の電磁波を用いた反射鏡１の製造工程について、図１０を参照して述べる。まず、図１０（ａ）に示すように、第１のガラス基板２の表面２ａに反射膜４を形成する。反射膜４の形成工程は、焼成炉を用いた製造工程と同様である。次に、図１０（ｂ）に示すように、第２のガラス基板３の表面３ａの外周領域（封止領域）に封着ガラス材料層８を形成する。封着ガラス材料層８の形成工程は、封着ガラス材料に電磁波吸収材を含ませることを除いて、焼成炉を用いた製造工程と同様にして実施される。

[0060] 次に、図１０（ｃ）に示すように、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とを、反射膜４を有する表面２ａと封着ガラス材料層８を有する表面３ａとが対向するように積層する。次いで、図１０（ｄ）に示すように、第２のガラス基板３（または第１のガラス基板２）を通して封着ガラス材料層８にレーザ光や赤外線等の電磁波９を照射する。電磁波９としてレーザ光を使用する場合、レーザ光は封着ガラス材料層８に沿って走査しながら照射される。レーザ光は特に限定されず、半導体レーザ、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、ＹＡＧレーザ、ＨｅＮｅレーザ等からのレーザ光が使用される。電磁波９として赤外線を使用する場合には、例えば封着ガラス材料層８の形成部位以外をＡｇ等の赤外線反射膜等でマスキングし、封着ガラス材料層８に赤外線を選択的に照射することが好ましい。

[0061] 電磁波９としてレーザ光を使用した場合、封着ガラス材料層８は、それに

沿って走査されるレーザ光が照射された部分から順に溶融し、レーザ光の照射終了と共に急冷固化されて第１のガラス基板２に固着する。そして、封着ガラス材料層８の全周にわたってレーザ光を照射することで、図１０（ｅ）に示すように第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間を、その全周に渡って封止する封着ガラス層５が形成される。電磁波１０として赤外線を使用した場合、封着ガラス材料層８は赤外線の照射に基づいて溶融し、赤外線の照射終了と共に急冷固化されて第１のガラス基板２に固着する。図１０（ｅ）に示すように、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３との間を、その全周に渡って封止する封着ガラス層５が形成される。

[0062] レーザ光や赤外線等の電磁波９による封着ガラス材料層８の加熱温度は、低融点ガラスの軟化点以上とする。電磁波９による局所加熱を適用した場合、ガラス基板２、３の温度は封着ガラス材料層８の温度より低いため、焼成炉を用いた製造工程より封着ガラス材料層８の加熱温度を高く設定することができる。加熱温度は、例えば低融点ガラスの軟化点Ｔ（℃）に対して（Ｔ＋２００℃）以上で（Ｔ＋８００℃）以下の温度とすることが好ましい。このような加熱温度を適用することで、反応層７が生成しやすくなる。

[0063] 電磁波９による局所加熱時において、封着ガラス材料層８の熱はガラス基板２、３を通して外部に放散されることになるが、封着ガラス材料層９の中心付近は端部付近に比べて熱の伝達効率が低い。このため、熱が逃げにくい封着ガラス材料層９の中心付近において、ガラス基板２、３と低融点ガラスとの反応が進行しやすい。従って、レーザ光や赤外線による局所加熱を適用した場合には、図５や図６に示したような形状を有する反応層７が生成されやすい。さらに、電磁波９としてレーザ光を使用する場合には、強度分布が突状のレーザ光を使用することが好ましく、これにより反応層７も凹状部の形状となりやすい。

[0064] 電磁波９の照射時の雰囲気は、反射膜４の劣化を抑制するために、真空、あるいは窒素ガスやアルゴンガス等の不活性ガス雰囲気とすることが好ましい。このような雰囲気中で電磁波９を照射することによって、第１のガラス

基板２と第２のガラス基板３と封着ガラス層５とで気密封止される空間６内は、真空状態、もしくは不活性ガスが充填された状態となる。空間６内に樹脂を充填する場合には、封着ガラス材料層８の内側に樹脂を塗布した第２のガラス基板３と第１のガラス基板２とを積層し、この状態で電磁波９を照射すればよい。また、空間６内にスペーサを設置する場合には、第１のガラス基板２と第２のガラス基板３とを積層する際にスペーサを配置する。

実施例

[0065] 次に、本発明の具体的な実施例及びその評価結果について述べる。なお、以下の説明は本発明を限定するものではく、本発明の趣旨に沿った形での改変が可能である。

[0066] （実施例１）

低融点ガラスとして、以下の酸化物換算表記の質量百分率で、Bi_2O_3 ８３．２%、B_2O_3 ５．６%、ＺｎＯ １０．７%、Al_2O_3 ０．５%の組成を有し、さらに質量百万分率で１００ｐｐｍのNa_2Oを含み、平均粒径（D_{50}）が１．０μｍのビスマス系ガラスフリット（軟化点：４１０℃）と、無機充填材（低膨張充填材）として平均粒径（D_{50}）が４．３μｍのコージェライト粉末とを用意した。

[0067] 粒度分布は、レーザ回折・散乱法を用いた粒度分析計（日機装社製、マイクロトラックＨＲＡ）を用いて測定した。測定条件は、測定モード：ＨＲＡ－ＦＲＡモード、Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｔｒａｎｓｐａｒｅｎｃｙ：ｙｅｓ、Ｓｐｈｅｒｉｃａｌ Ｐａｒｔｉｃｌｅｓ：ｎｏ、Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ ｉｎｄｅｘ：１．７５、Ｆｌｕｉｄ Ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ ｉｎｄｅｘ：１．３３とした。

[0068] 上述したビスマス系ガラスフリット６７．５体積%とコージェライト粉末３２．５体積%とを混合して封着ガラス材料を調製した。この封着ガラス材料８３質量%を、樹脂バインダ成分としてのエチルセルロース５質量%を２，２，４－トリメチル－１，３ペンタンジオールモノイソブチレート９５質量%に溶解して作製したビヒクル１７質量%と混合して封着材料ペーストを

調製した。

[0069] 次に、ソーダライムガラスからなる第２のガラス基板（寸法：１００ｍｍ×１００ｍｍ×２．８ｍｍ）を用意し、このガラス基板の外周領域の全周に封着ガラス材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布し塗布膜を得た後、１２０℃×１０分の条件で乾燥させて、封着ガラス材料層を形成した。封着ガラス材料ペーストの印刷パターンは、線幅が０．５ｍｍの額縁状パターンとし、塗布膜の内側のガラス基板の領域の寸法は７０ｍｍ×７０ｍｍとし、コーナー部の曲率半径Ｒは２ｍｍとした。続いて、塗布膜を３００℃×３０分の条件で加熱し、樹脂バインダ成分を除去した後、４８０℃×１０分の条件で焼成することによって、膜厚が１５μｍの封着ガラス材料層を形成した。

[0070] 次に、第１のガラス基板（第２のガラス基板と同組成、同形状のソーダライムガラスからなる基板）の表面に、反射膜として銀薄膜をスプレーコート法により形成した。銀薄膜は、その周縁部が前記第２のガラス基板に形成された封着ガラス材料層の内側に配置されるように（すなわち、封着ガラス材料層に重ならないように）、銀薄膜の周縁部を３０％硝酸水溶液を用いてトリミング処理した。ここで、第１のガラス基板の表面には、銀薄膜形成に当たっての触媒として、パラジウム化合物を含有する溶液による活性化処理によってパラジウムを被着しなかった。従って、第１のガラス基板の表面のＰｄ濃度を前述した方法にしたがって測定したところ、検出限界（０．１０原子数％）以下であることが確認された。

[0071] 上述した封着ガラス材料層を有する第２のガラス基板と銀薄膜を有する第１のガラス基板とを、封着ガラス材料層と銀薄膜とが対向面となるように積層し、耐熱クリップで第２のガラス基板と第１のガラス基板とを挟み込み、２枚のガラス基板を密着させた状態で焼成炉に投入した。そして、窒素ガス雰囲気中にて４８０℃×１０分の条件で焼成することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着し、封着ガラス層を得た。このようにして得た反射鏡の特性を評価した。

[0072] 得られた反射鏡の封着ガラス層の状態を観察したところ、未接着の箇所や

クラック等の接着不良は見られず、十分な接着が得られていることが確認された。また、反射鏡の高温高湿試験（８５℃、８５％、１０００時間）を実施したところ、反射率の変化はほとんど認められなかった。高温高湿試験後においても、封着ガラス層の状態は安定しており、銀薄膜に剥離や劣化等は見られなかった。さらに、ガラス基板と封着ガラス層との界面における反応層の形成状態を前述した方法にしたがって測定したところ、図７に示すように、およそ５０～６０ｎｍの範囲の深さの反応層が形成されていることが確認された。

[0073] （実施例２）

以下の酸化物換算表記の質量百分率でBi_2O_3　８３．２％、B_2O_3　５．６％、ＺｎＯ　１０．７％、Al_2O_3　０．５％の組成を有し、さらに質量百万分率で１５０ｐｐｍのNa_2Oを含み、平均粒径（D_{50}）が１．０μｍのビスマス系ガラスフリット（軟化点：４１０℃）と、無機充填材（低膨張填材）として平均粒径（D_{50}）が４．３μｍのコージェライト粉末と、Fe_2O_3－ＣｕＯ－ＭｎＯ－Al_2O_3の組成を有し、平均粒径（D_{50}）が１．２μｍの電磁波吸収材とを用意した。

[0074] 上述したビスマス系ガラスフリット６６．８体積％とコージェライト粉末３２．２体積％と電磁波吸収材１．０体積％とを混合して封着ガラス材料を調製した。この封着ガラス材料８３質量％を、樹脂バインダ成分としてのエチルセルロース５質量％を２，２，４－トリメチルー１，３ペンタンジオールモノイソブチレート９５質量％に溶解して作製したビヒクル１７質量％と混合して封着材料ペーストを調製した。

[0075] 次に、ソーダライムガラスからなる第２のガラス基板（寸法：１００ｍｍ×１００ｍｍ×２．８ｍｍ）を用意し、このガラス基板の外周領域の全周に封着ガラス材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布し、塗布膜を得た後、１２０℃×１０分の条件で乾燥させて、封着ガラス材料層を形成した。封着ガラス材料ペーストの印刷パターンは、線幅が０．５ｍｍの額縁状パターンとし、塗布膜の内側のガラス基板の領域の寸法は７０ｍｍ×７０ｍｍとし、コ

ーナー部の曲率半径Ｒは２ｍｍとした。続いて、塗布膜を３００℃×３０分の条件で加熱し、樹脂バインダ成分を除去した後、４８０℃×１０分の条件で焼成することによって、膜厚が１５μｍの封着ガラス材料層を形成した。

[0076] 次に、第１のガラス基板（第２のガラス基板と同組成、同形状のソーダライムガラスからなる基板）の表面に、反射膜として銀薄膜をスプレーコート法により形成した。銀薄膜は、その周縁部が前記第２のガラス基板に形成された封着ガラス材料層の内側に配置されるように（すなわち、封着ガラス材料層に重ならないように）、銀薄膜の周縁部を３０％硝酸水溶液を用いてトリミング処理した。ここで、第１のガラス基板の表面には、銀薄膜形成に当たっての触媒として、パラジウム化合物を含有する溶液による活性化処理によってパラジウムを微量被着した。従って、第１のガラス基板の表面のＰｄ濃度を前述した方法にしたがって測定したところ、０．１３原子数％であることが確認された。

[0077] 上述した封着ガラス材料層を有する第２のガラス基板と銀薄膜を有する第１のガラス基板とを、封着ガラス材料層と銀薄膜とが対向面となるように積層した。次いで、第２のガラス基板上から０．２５ＭＰａの圧力を加えた状態で、第２のガラス基板を通して封着ガラス料層に対して、波長８０８ｎｍ、出力７０Ｗ、スポット径３．０ｍｍ、のレーザ光（半導体レーザ）を４ｍｍ／秒の走査速度で照射し、封着ガラス材料層を溶融並びに急冷固化することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着し、封着ガラス層を得た。レーザ光を照射した際の封着ガラス材料層の加熱温度（放射温度計で測定）は６２０℃であった。このようにして得た反射鏡の特性を評価した。

[0078] 得られた反射鏡の封着ガラス層の状態を観察したところ、未接着の箇所やクラック等の接着不良は見られず、十分な接着が得られていることが確認された。また、反射鏡の高温高湿試験（８５℃、８５％、１０００時間）を実施したところ、反射率の変化はほとんど認められなかった。高温高湿試験後においても、封着ガラス層の状態は安定しており、銀薄膜に剥離や劣化等は

見られなかった。さらに、ガラス基板と封着ガラス層との界面における反応層の形成状態を前述した方法にしたがって測定したところ、図８に示すように、最大深さが、およそ７０～１５０ｎｍの反応層が形成されていることが確認された。

[0079] （比較例１）

ソーダライムガラスからなるガラス基板（寸法：１００ｍｍ×１００ｍｍ×４ｍｍ）の表面に、反射膜として銀薄膜をスプレーコート法により成膜した。続いて、銀薄膜上に銅薄膜をおよそ０．０３μｍの厚さでスプレーコートし、さらにエポキシ系樹脂保護膜を４５μｍの厚さでコートすることによって、反射鏡を作製した。銀薄膜を成膜するに当たって、ガラス基板の表面に触媒として、パラジウム化合物を含有する溶液による活性化処理によってパラジウムを被着した。従って、ガラス基板の表面のＰｄ濃度を前述した方法にしたがって測定したところ、０．２０原子数％であった。

[0080] 得られた反射鏡の高温高湿試験（８５℃、８５％）を実施し、反射率の変化を確認したところ、２４０時間経過時点でおよそ１０～１５％の反射率の低下が３５０ｎｍ～１０００ｎｍの波長帯で確認された。このように、銀薄膜の触媒としてガラス基板の表面にパラジウムを被着しても、樹脂保護膜では銀薄膜の劣化を抑制することができない。

[0081] （比較例２）

ソーダライムガラスからなるガラス基板（寸法：１００ｍｍ×１００ｍｍ×４ｍｍ）の表面に、反射膜として銀薄膜をスプレーコート法により成膜した。銀薄膜を成膜したガラス基板とソーダライムガラスからなるガラス基板（寸法：１００ｍｍ×１００ｍｍ×２．８ｍｍ）とで、厚さが０．３８ｍｍのポリビニルブチラール膜を挟み込み、１２０℃×４０分の条件で加熱することによって、合わせガラス形態の反射鏡を作製した。銀薄膜を成膜するに当たって、比較例１と同様にガラス基板の表面に触媒として、パラジウム化合物を含有する溶液による活性化処理によってパラジウムを被着した。従って、ガラス基板の表面のＰｄ濃度を前述した方法にしたがって測定したとこ

ろ、０．２２原子数％であった。

[0082] 得られた合わせガラス反射鏡の高温高湿試験（８５℃、８５％）を実施し、反射率の変化を確認したところ、２４０時間経過時点でおよそ１０～１２％の反射率の低下が３５０ｎｍ～１０００ｎｍの波長帯で確認された。銀薄膜の触媒としてガラス基板の表面にパラジウムを被着しても、合わせガラスでは銀薄膜の劣化を抑制することができない。

本明細書において、第一のガラス基板および第二のガラス基板という表現を用いて本発明の反射鏡の構成を説明したが、これらの説明において、第一のガラス基板を第二のガラス基板に、また第二のガラス基板を第一のガラス基板に置き換えてもよく、本発明は同様である。

産業上の利用可能性

[0083] 本発明によれば、反射膜を形成するに当たり、ガラス基板表面をパラジウム金属処理を施すことなしでも、耐水性に優れ、反射膜の水分等による劣化を長期間にわたって抑制でき、かつ反射率の低下が少ない反射鏡を安価に得ることができる。かかる反射鏡は、太陽光集熱器や太陽光集光システム等において使用される反射鏡として有用である。

なお、２０１１年３月２３日に出願された日本特許出願２０１１－０６４４４９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、本発明の開示として取り入れるものである。

符号の説明

[0084] １…反射鏡、２…第１のガラス基板、３…第２のガラス基板、４…反射膜、５…封着ガラス層、６…気密空間、７…反応層、８…封着ガラス材料層、９…電磁波。

請求の範囲

[請求項1] 第１の表面を有する第１のガラス基板と、

前記第１のガラス基板の前記第１の表面に形成された反射膜と、

前記第１の表面と対向する第２の表面を有し、前記第１のガラス基板と所定の間隙をもって配置された第２のガラス基板と、

前記反射膜を気密封止するように、前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との周辺部に、かつ前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間に形成された封着ガラス層とを具備し、

前記第１のガラス基板の前記第１の表面におけるＰｄ濃度が０．１５原子数％以下であることを特徴とする反射鏡。

[請求項2] さらに、前記第２のガラス基板の前記第２の表面に形成された反射膜を具備し、

前記第２のガラス基板の前記第２の表面におけるＰｄ濃度が０．１５原子数以下であることを特徴とする請求項１に記載の反射鏡。

[請求項3] 前記反射膜は、前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板と前記封着ガラス層とで気密封止された空間に露出していることを特徴とする請求項１又は２に記載の反射鏡。

[請求項4] 前記第１のガラス基板の前記第１の表面と前記封着ガラス層との界面、および前記第２のガラス基板の前記第２の表面と前記封着ガラス層との界面に、封着時に生じる反応層が形成されていることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか１項に記載の反射鏡。

[請求項5] 前記反応層は、第１及び第２のガラス基板の封着ガラス層と接する領域において、第１及び第２のガラス基板のそれぞれの表層からその内部に向って生成しており、かつ前記第１及び第２のガラス基板の表面からの最大深さが３０ｎｍ以上であることを特徴とする請求項４に記載の反射鏡。

[請求項6] 前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間の間隔が５００μｍ以下であることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか１項に

記載の反射鏡。

[請求項7] 前記第１のガラス基板及び前記第２のガラス基板は、平板形状又は湾曲形状を有することを特徴とする請求項１乃至６のいずれか１項に記載の反射鏡。

[請求項8] 前記第１のガラス基板及び前記第２のガラス基板の厚さが０．０３～５ｍｍの範囲であることを特徴とする請求項１乃至７のいずれか１項に記載の反射鏡。

[請求項9] 前記第１のガラス基板及び前記第２のガラス基板は、無アルカリガラス、ソーダライムガラス、化学強化ガラス、及び物理強化ガラスからなる群から選ばれる同種又は異種のガラスからなることを特徴とする請求項１乃至８のいずれか１項に記載の反射鏡。

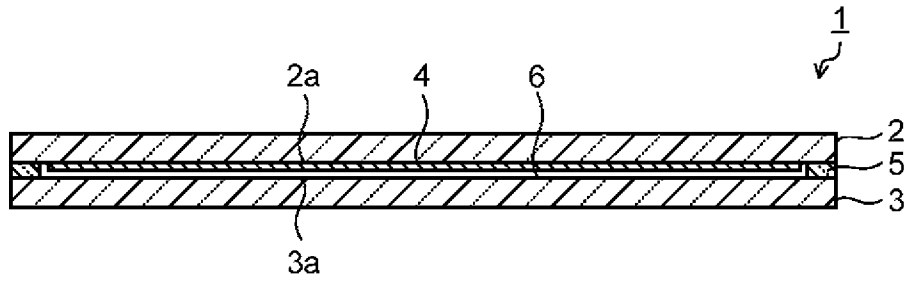
[請求項10] 前記封着ガラス層は低融点ガラスを含有することを特徴とする請求項１乃至９のいずれか１項に記載の反射鏡。

[請求項11] 前記封着ガラス層は、さらに無機充填材を含有することを特徴とする請求項１０記載の反射鏡。

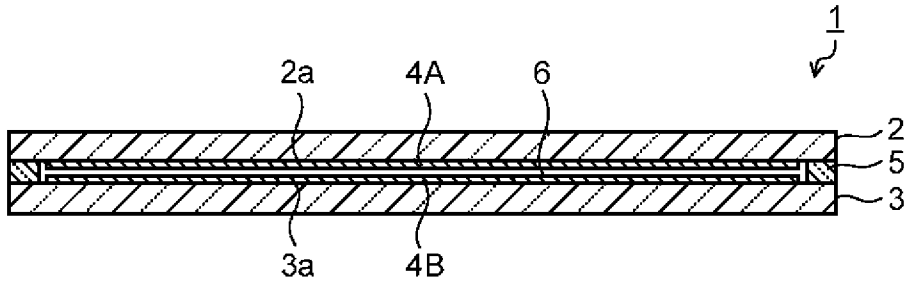
[請求項12] 前記無機充填材は、熱膨張調整材及び電磁波吸収材からなる群から選ばれる少なくとも１種であることを特徴とする請求項１１に記載の反射鏡。

[請求項13] 前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板と前記封着ガラス層とで気密封止された空間は、空気、不活性ガス、及び樹脂からなる群から選ばれる少なくとも１種が充填されているか、あるいは真空とされていることを特徴とする請求項１乃至１２のいずれか１項に記載の反射鏡。

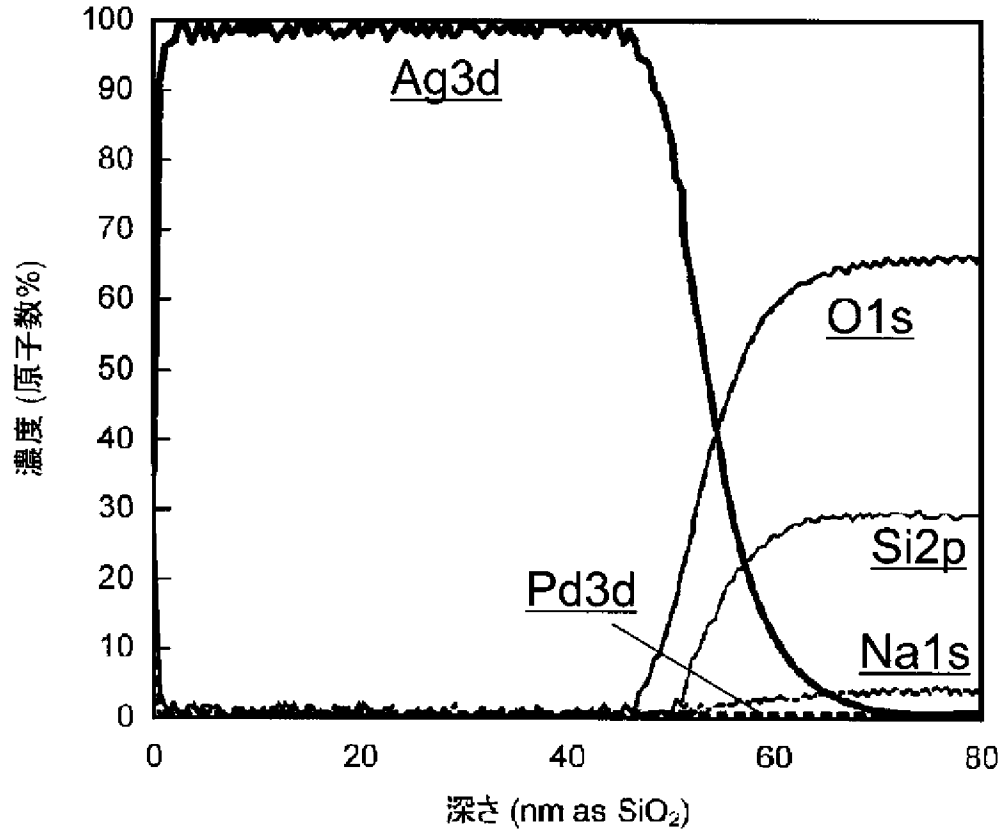
[図1]


1
2a
4
6
2
5
3
3a

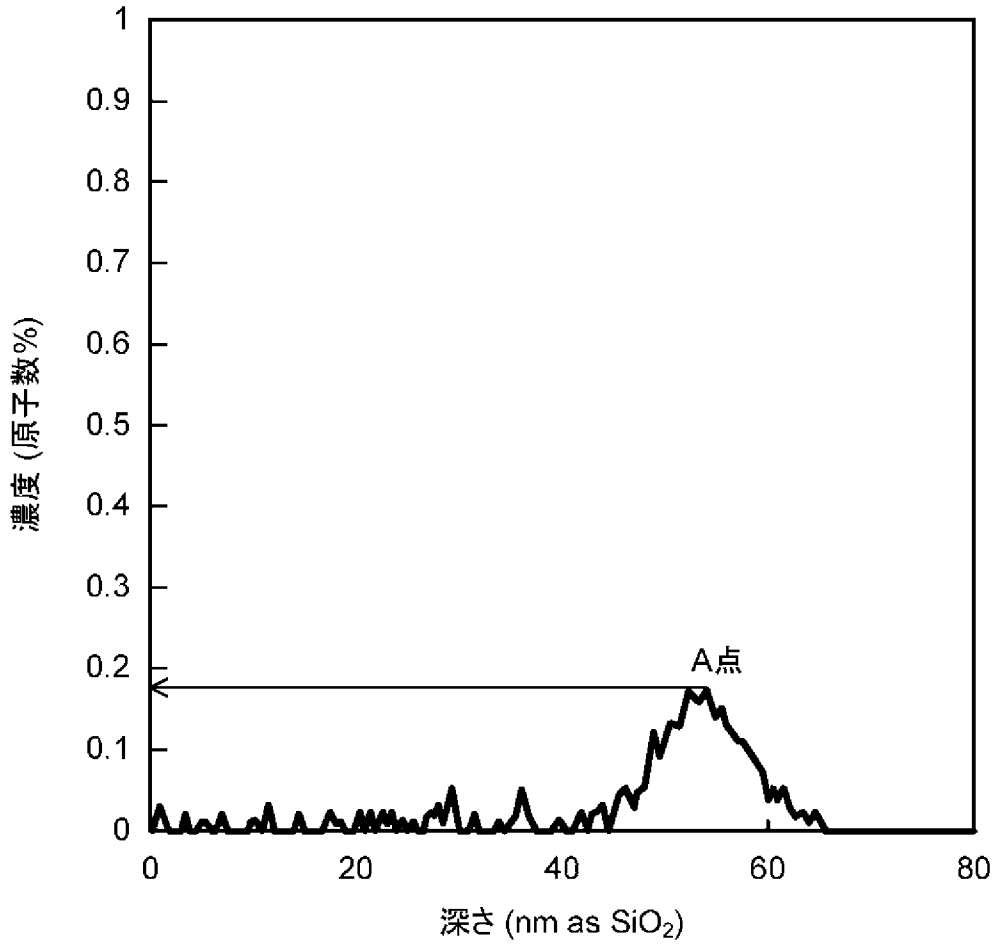
[図2]


1
2a
4A
6
2
5
3
3a
4B

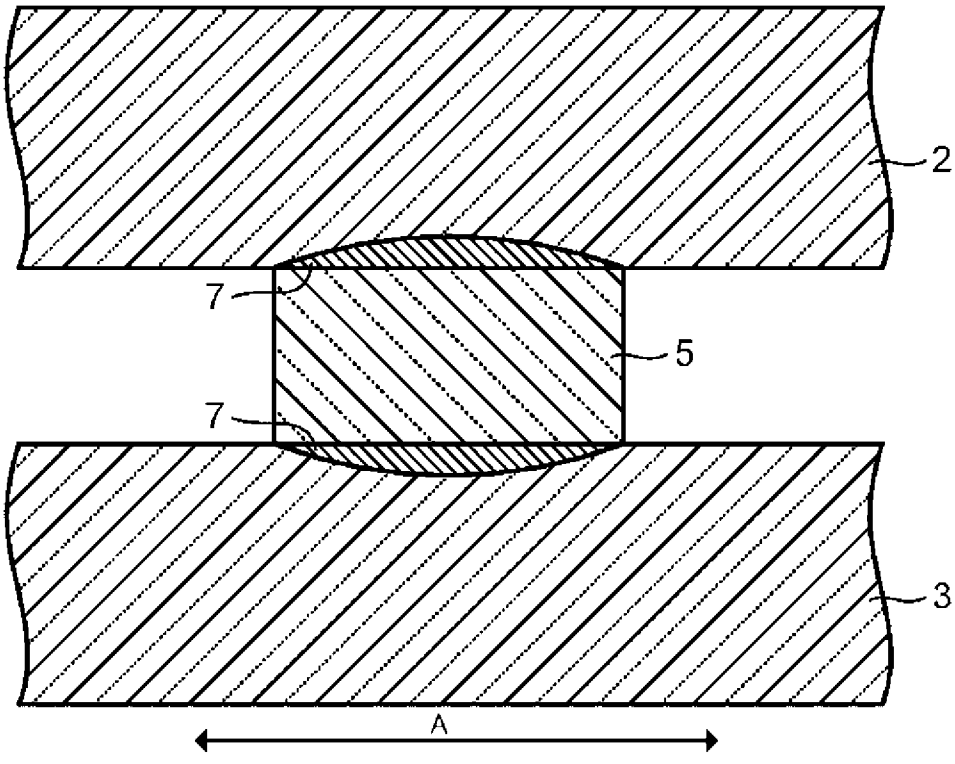
[図3]


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
濃度 (原子数%)
Ag3d
O1s
Si2p
Pd3d
Na1s
0
20
40
60
80
深さ (nm as SiO2)

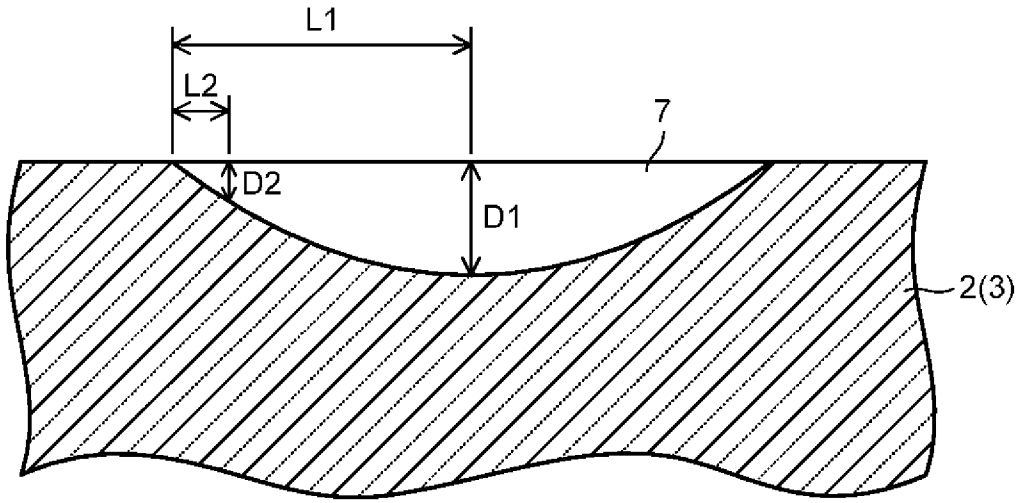
[図4]


1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
濃度 (原子数%)
A点
0
20
40
60
80
深さ (nm as SiO2)

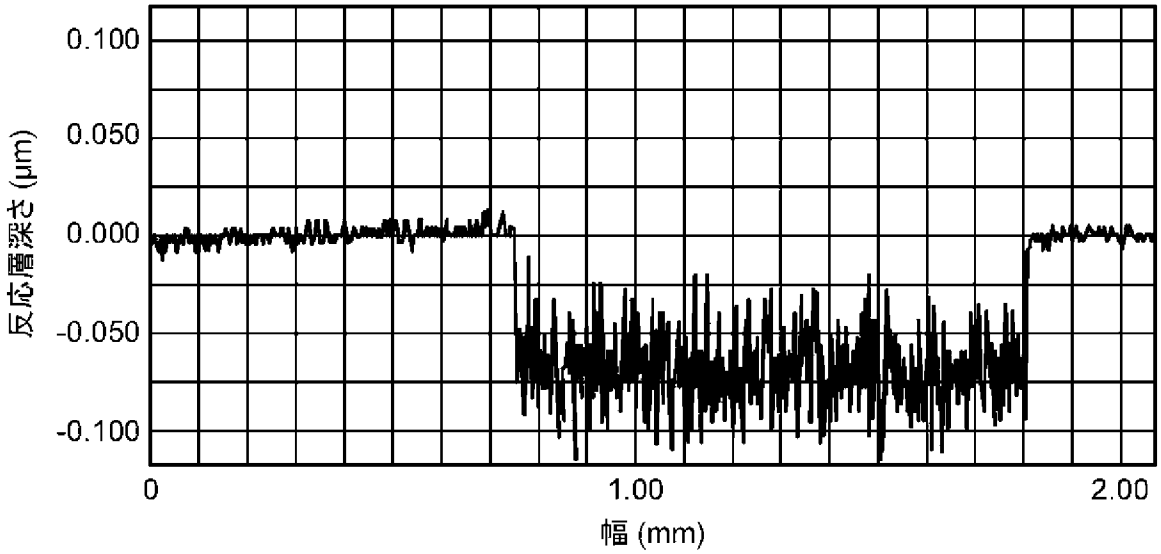
[図5]


2
7
5
7
3
A

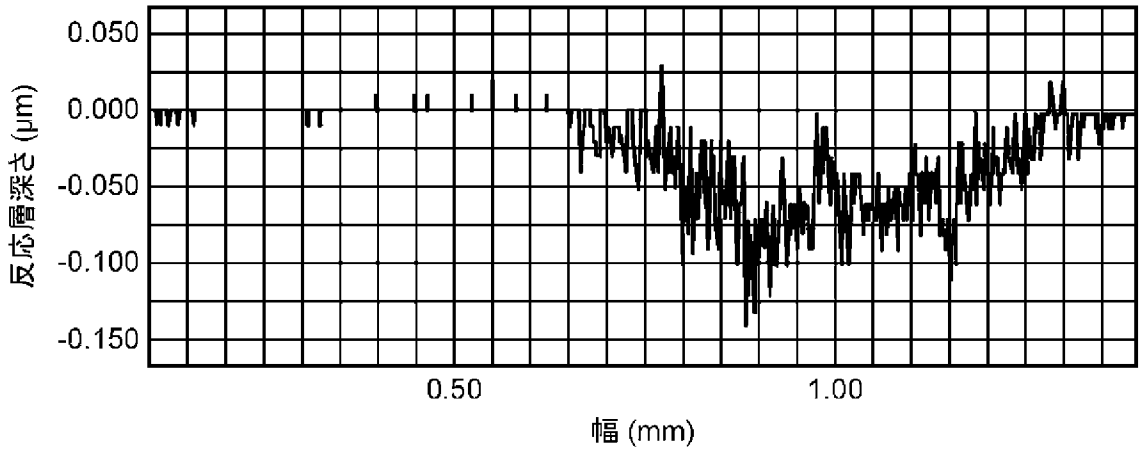
[図6]


L1
L2
7
D2
D1
2(3)

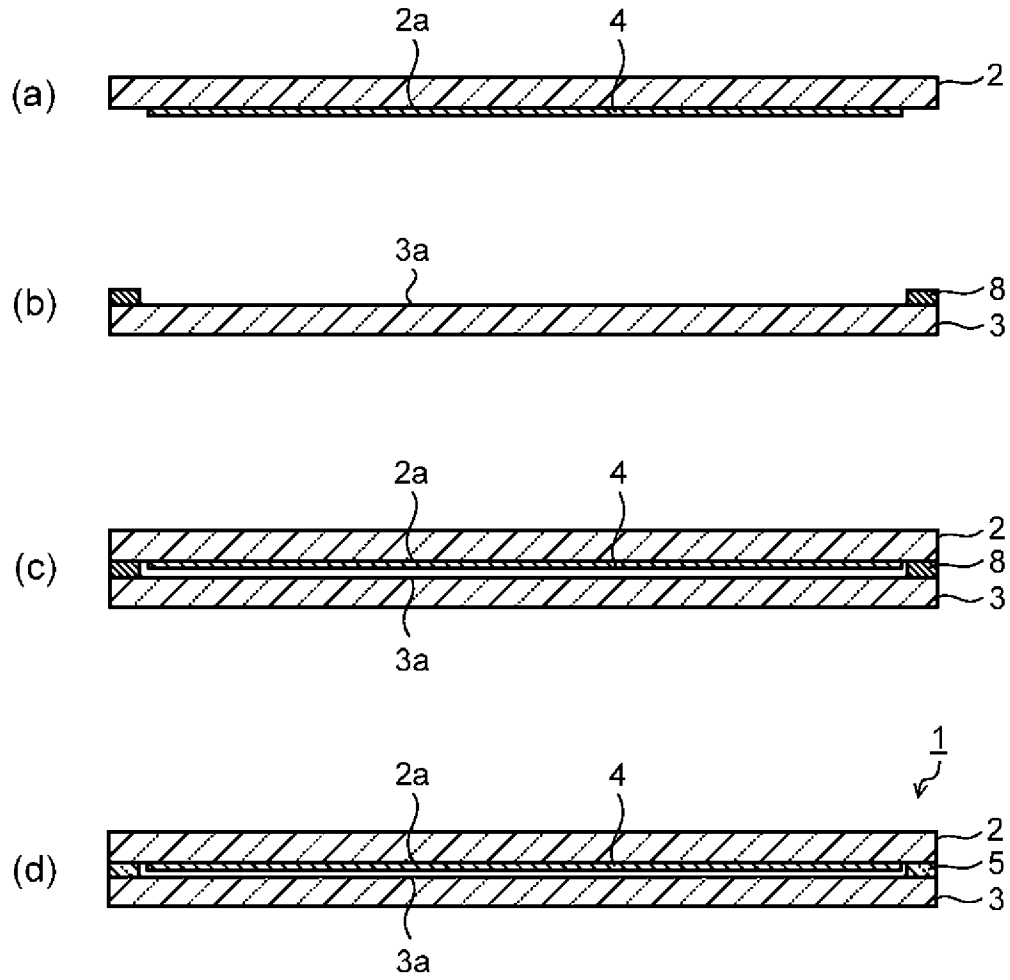
[図7]


0.100
0.050
0.000
-0.050
-0.100
反応層深さ (μm)
0
1.00
2.00
幅 (mm)

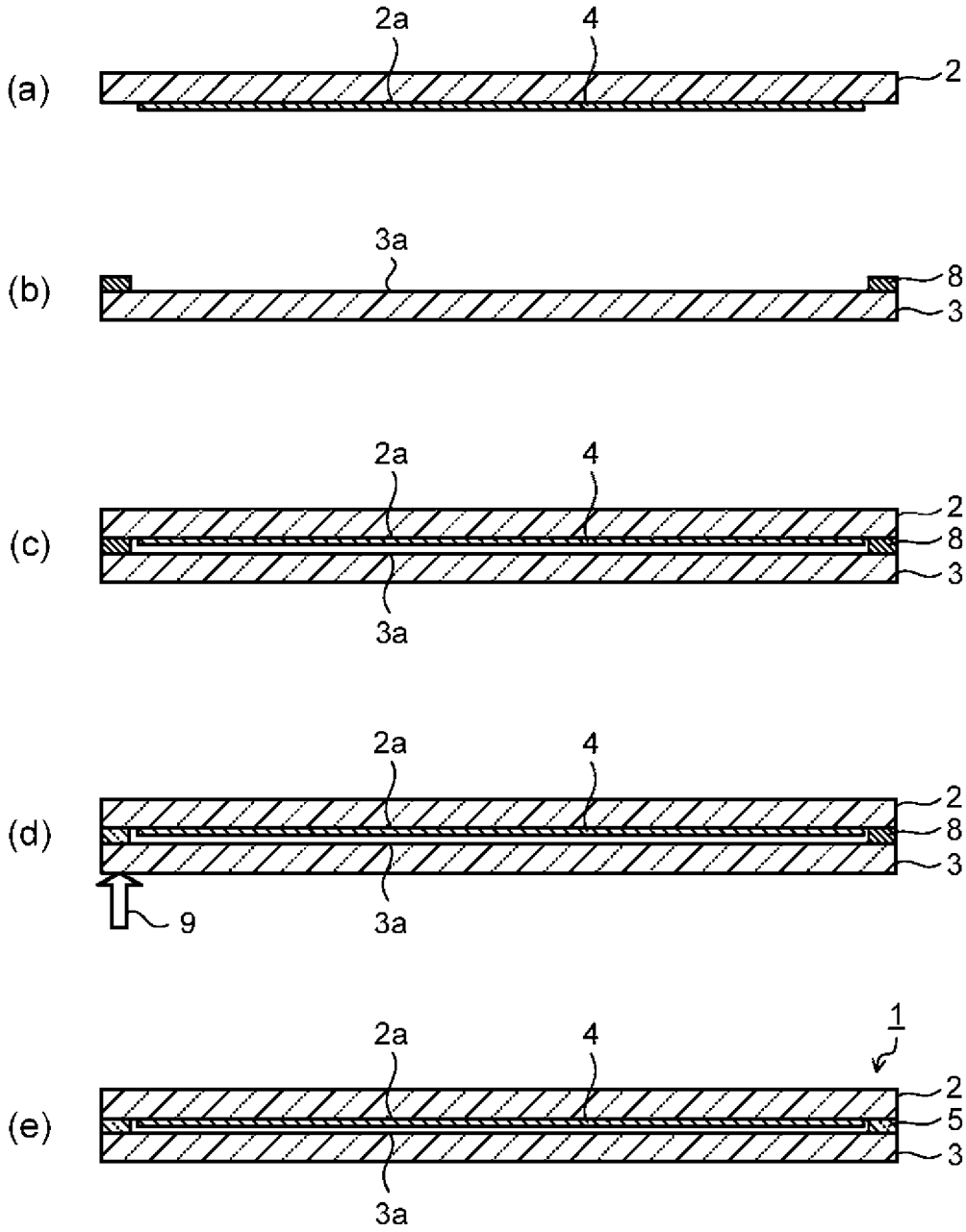
[図8]


0.050
0.000
-0.050
-0.100
-0.150
反応層深さ (μm)
0.50
1.00
幅 (mm)

[図9]



[図10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056926

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B5/08(2006.01)i, *F24J2/10*(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, F24J2/10

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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.
A	JP 58-60702 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 11 April 1983 (11.04.1983), claims (Family: none)	1-13
A	JP 61-36703 A (The United States of America), 21 February 1986 (21.02.1986), entire text; all drawings & US 4780372 A & US 4963012 A & FR 2568021 A & FR 2568021 A1	1-13

☒ 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	Date of mailing of the international search report
05 April, 2012 (05.04.12)	17 April, 2012 (17.04.12)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2012/056926

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-266334 A (The United States of America), 26 November 1986 (26.11.1986), page 7, lower left column, line 10 to page 8, upper left column, line 19; fig. 16 to 19 & US 4547432 A & GB 2162546 A & DE 3527260 A & FR 2574067 A & CA 1243273 A &IT 1187698 B & IT 8521655 D0	1-13
A	JP 2006-219607 A (Central Glass Co., Ltd.), 24 August 2006 (24.08.2006), claims; fig. 1 & CN 1680503 A	1-13
A	JP 6-186407 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 08 July 1994 (08.07.1994), paragraph [0007] (Family: none)	1-13
A	JP 2002-129259 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 09 May 2002 (09.05.2002), paragraph [0044] (Family: none)	1-13
A	JP 2006-106720 A (Hitachi Metals, Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), paragraph [0005] (Family: none)	1-13

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１２／０５６９２６

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, F24J2/10(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, F24J2/10

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	１９７１－２０１２年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１２年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１２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	関連する請求項の番号
A	JP 58-60702 A（日本板硝子株式会社）1983.04.11，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-13
A	JP 61-36703 A（アメリカ合衆国）1986.02.21，全文、全図 & US 4780372 A & US 4963012 A & FR 2568021 A & FR 2568021 A1	1-13
A	JP 61-266334 A（アメリカ合衆国）1986.11.26，第７頁左下欄第１０行～第８頁左上欄第１９行、ＦＩＧ．１６－１９ & US 4547432 A & GB 2162546 A & DE 3527260 A & FR 2574067 A & CA 1243273 A &	1-13

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　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の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 ０５．０４．２０１２	国際調査報告の発送日 １７．０４．２０１２
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　２Ｏ　４４６５ 中村　理弘 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

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	関連する請求項の番号
	IT 1187698 B & IT 8521655 D0	
A	JP 2006-219607 A（セントラル硝子株式会社）2006.08.24，特許請求の範囲、図１ & CN 1680503 A	１－１３
A	JP 6-186407 A（松下電工株式会社）1994.07.08，【０００７】（ファミリーなし）	１－１３
A	JP 2002-129259 A（株式会社フルヤ金属）2002.05.09，【００４４】（ファミリーなし）	１－１３
A	JP 2006-106720 A（日立金属株式会社）2006.04.20，【０００５】（ファミリーなし）	１－１３