

UDC : 539.232 : 546.81'21'17 : 629.3.023.26

—技術資料—

12. 酸窒化スズを用いた自動車用反射防止膜 Antireflection Films Including SnOxNy for Automobiles

山田 朋 広*・海老澤純一*・野 田 和 良**

Tomohiro Yamada, Junichi Ebisawa and Kazuyoshi Noda

We developed transparent type antireflection films for the windshields of automobiles by reactive magnetron sputtering. The films consist of multilayers of transparent films whose stacking sequences are glass/SnOxNy/SiO₂ and glass/SnOxNy/TiO₂/SiO₂, and the reflectional color on the outside is more neutral than that of the absorptive type antireflection film (glass/TiNx/SiO₂). If SnO₂ layer that contains no N atoms is used instead of SnOxNy, the glass warps and the film cracks by the heat treatment. Conversely, if SnOxNy includes many N atoms, the adhesion strength of antireflection film is weak. So it is necessary to decide and control the sputtering condition for SnOxNy carefully.

1. 緒 言

自動車の運転中に、ダッシュボード周りがフロントガラスに映り込み、前方の視界が悪くなる、という経験をした人は多いと思われる。バスやトラックに比べ、乗用車やスポーツ車などのフロントガラスの取り付け角度は小さくなる（水平に近づく）傾向にあり、映り込みはますます強調されることになる。**Fig.1**に厚さ2mmのソーダライムガラスの視感反射率と入射角との関係を示す。入射角が大きくなる

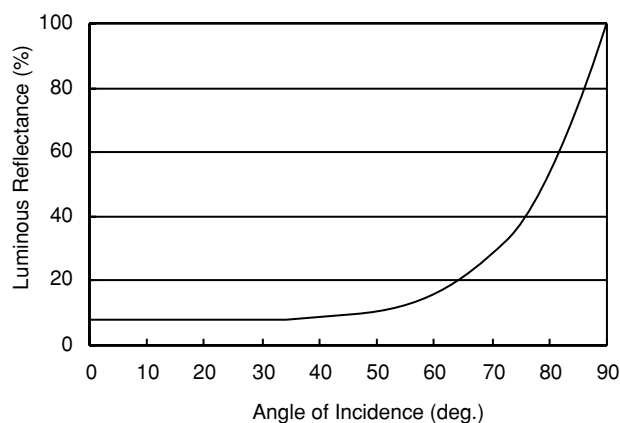


Fig. 1 Luminous reflectance of soda-lime glass.

（フロントガラスの取り付け角度が小さくなる）につれて、反射率も大きくなり、60度付近を超えると急激に増加するのがわかる。当社は、そのような映り込みを低減する自動車用の反射防止（AR：Anti-Reflection）膜を開発し、このAR膜付のフロントガラス（商標出願2003-42650「エグゼビュー」）は2000年に発売された市販車に世界で初めて採用された。

自動車用ARの利点は、視界が明瞭に保たれることによって安全性が向上することである。また、自動車メーカーにとっては、従来黒やグレーといった暗い色調が中心であった内装色に明るい色の採用が可能になるという、デザインの自由度が向上するという利点がある。

当社の自動車用AR膜はスパッタ法によって成膜しており、その膜構成は、ガラス/TiNx/SiO₂の2層膜（以下、吸収タイプという）であり、CRT用のAR膜に採用していた膜構成をフロントガラス用に調整したものである。TiNxという光吸収膜を用いることに特徴があり、総膜厚は120nm程度とそれほど厚くない⁽¹⁾。

ところで、この自動車用AR膜はフロントガラスの車内面側に成膜しているわけであるが、これを車外側から見ると反射色は薄黄色を呈しており、これをニュートラル（無色）化したほうが望ましいという要望があった。そこで、TiNxという光吸収膜を用い

*中央研究所 **自動車ガラスカンパニー

Table 1 Film Structure.

	First Layer		Second Layer		Third Layer		Total Thickness(nm)
	Film	Thickness(nm)	Film	Thickness(nm)	Film	Thickness(nm)	
2 Layers	SnOxNy	121	SiO ₂	91			212
3 Layers	SnOxNy	100	TiO ₂	17	SiO ₂	105	222

ない透明膜のみによるAR膜（以下、透明タイプという）の開発を検討した。

フロントガラスは2枚のガラスの間にポリビニルブチラルなどの中間膜が挟まれた構造をしている。フロントガラス形状への平板ガラスの切断、曲げ、2枚のガラスと中間膜との合わせという工程を経て完成するが、成膜工程は、ガラスを曲げた後ではなく切断の前に平板の状態で行うほうが生産性を高められる。曲げ工程は600℃を超える高温で行われるため、生産性の高いこの順序で製造する場合には、AR膜は耐熱性が必須ということになる。膜の剥離やクラックを防止するためには、膜厚はできるだけ薄いほうが望ましい。それは同時にコスト面からの要請でもある。もちろん、低反射性能を確保した上での話であるとは言うまでもない。

低反射性能や車外面の反射色を中心に考慮して膜構成をシミュレーションした結果、以下の2種類の候補膜構成を得た。1つ目は、ガラス基板側から数えて第1層目が膜厚104～124nmである屈折率約2.0の膜、第2層目が膜厚85～105nmであるSiO₂膜からなる2層膜、2つ目は、第1層目が膜厚70～130nmである屈折率約2.0の膜、第2層目が膜厚1～25nmであるTiO₂膜、第3層目が膜厚80～130nmであるSiO₂膜からなる3層膜である⁽²⁾。

両者に共通する第1層目の屈折率約2.0の透明膜としてSnO₂膜を検討した。しかし、このSnO₂膜は熱処理によってガラスが大きく反り、膜のクラックも発生してしまう⁽³⁾ため、成膜後に曲げを行うプロセスでは使えないことがわかった。そこで、SnO₂膜中にN原子を取り込ませ、第1層目をSnOxNy膜とすることにした。

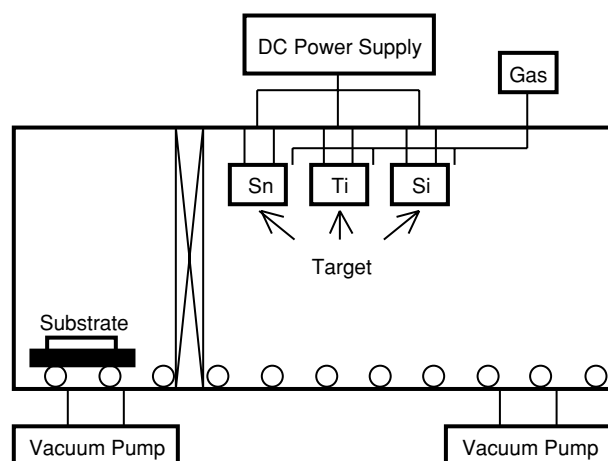


Fig. 2 Schematic diagram of the sputtering coater.

2. 実 験

Fig. 2に示すDCマグネトロンスパッタ装置を用いて2層膜および3層膜を成膜した。この装置には、5インチ×17インチのターゲットを3枚取り付けることができる。ガラス基板として、100mm×100mm×2.3mmの旭硝子社製「サングリーン」を洗浄、乾燥させたものを用いた。装置内の残留ガス圧力が 8×10^{-4} Pa以下になるまで排気した後、成膜を開始した。SnターゲットをN₂OガスでスパッタすることによってSnOxNy膜を成膜した。また、TiターゲットをArとO₂との混合ガスでスパッタすることによってTiO₂膜を成膜した。また、Bドーパの多結晶SiターゲットをArとO₂との混合ガスでスパッタすることによってSiO₂膜を成膜した。

成膜後のサンプル、中間膜、車外面側ガラス（厚さ2.3mmの旭硝子社製「UVクールグリーン」）の3者で合わせガラスを作製した。分光光度計により、分光透過率・反射率を測定した。

Table 1に成膜した2層膜、3層膜それぞれの膜構成を示す。総膜厚はTiNx膜を用いた現行の吸収タイプよりも100nm程度厚い。

3. 結 果

第1層目をSnOxNy膜としたTable 1の両サンプルでは、熱処理をしても、SnO₂膜を用いたサンプルで見られたガラスの大きな反り、膜のクラックは生じなかった。

Fig. 3に合わせ加工前サンプルの熱処理前後の分

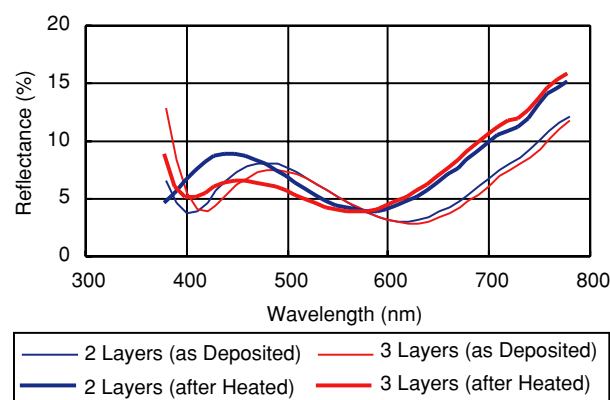


Fig. 3 Spectral reflectance before laminating process.

光反射率を示す。入射角は60度で、膜面側からの入射である。熱処理によってスペクトル形状は短波長側へ移動する。これを考慮に入れて各層の膜厚を設計する必要がある。

Table 2に合わせ加工後の視感反射率を示す。同じく入射角は60度で、膜面側からの入射である。また、A光源 2度視野における値である。この指標では、2層膜、3層膜に差はなかった。

Table 2 Luminous Reflectance after Laminating Process.

	Luminous Reflectance(%)
2 Layers	9.4
3 Layers	9.4

次に、**Fig. 4**に合わせ加工後の反射色度座標を示す。入射角は5度で、車外側ガラス面側からの入射である。また、C光源 2度視野における値である。吸収タイプのサンプルの色度座標を合わせて表示した。吸収タイプの反射色がニュートラルに対して右上方向の黄色系であるのに比べ、透明タイプでは左上方向の緑色系であり、ニュートラルに近くなっていることがわかる。また、2層膜と3層膜との比較では、3層膜のほうがよりニュートラルに近い。よって、反射色が緑色系でよい場合は2層膜、ニュートラルであることを重視する場合は3層膜を選択する

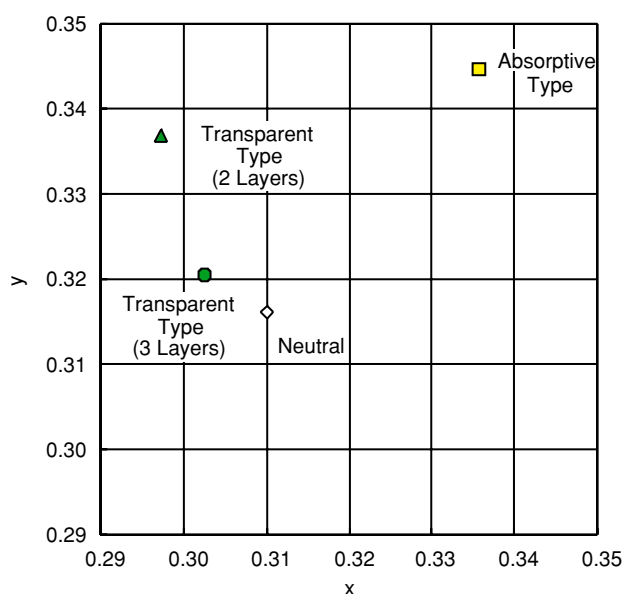


Fig. 4 Reflectional chromaticity coordinates after laminating process.

Table 3 Sputtering Conditions for SnOxNy Films.

Condition	N ₂ O(sccm)	Conductance Valve	Pressure(Pa)	Power(kW)
A	70	Open	0.36	1.5
B	100	Close	1.05	1.5

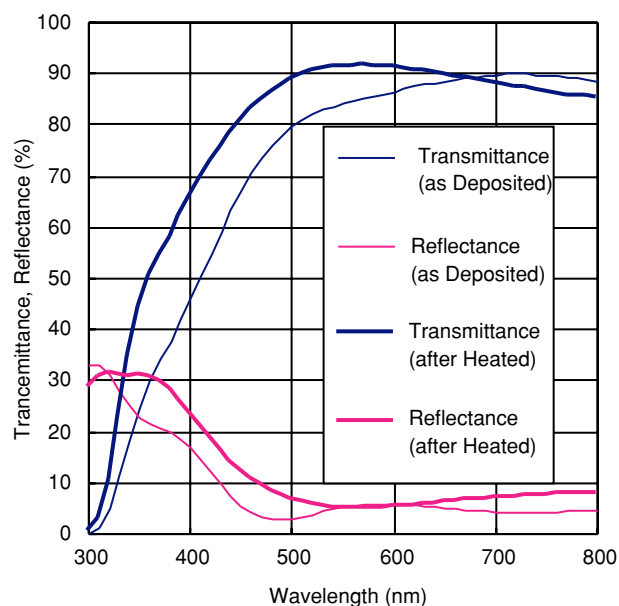


Fig. 5 Spectral transmittance and reflectance of 3 layers AR before laminating process (condition A).

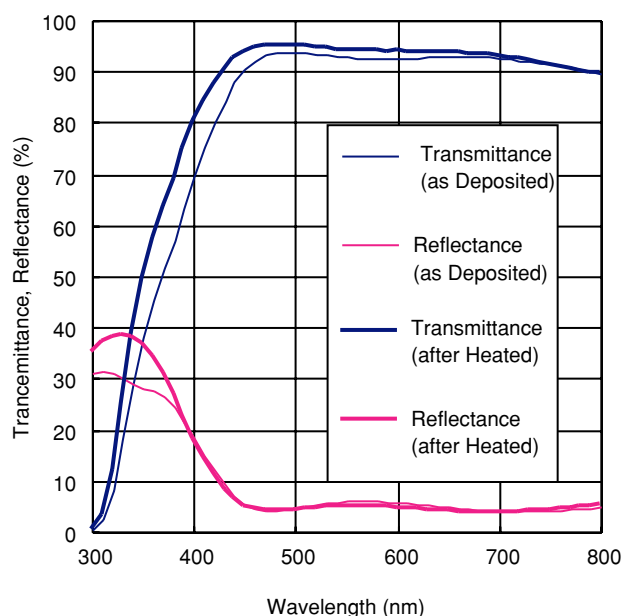


Fig. 6 Spectral transmittance and reflectance of 3 layers AR before laminating process (condition B).

ことになる。

次に、SnOxNy膜の膜質と3層膜の膜強度との関係を調べた。SnOxNy膜は、膜中に取り込まれるN量が多くなると吸収が大きくなるが、それはスパッ

タガスである N_2O の流量で調節することができる。**Table 3**に $SnOxNy$ 膜の成膜条件を示す。条件Bのほうが N_2O の流量を増やし、コンダクタンスバルブを閉じることによって成膜時の圧力を高くしている。**Fig. 5**、**Fig. 6**に条件A、条件Bの $SnOxNy$ 膜を第1層目とした3層AR膜付きサンプルの、合わせ加工前の熱処理前後の分光透過率・反射率をそれぞれ示す。透過率測定の入射角は0度（垂直入射）、反射率測定の入射角は5度である。なお、これら**Fig. 5**、**Fig. 6**のサンプルのガラス基板は、厚さ2mmのソーダライムガラスである。熱処理によって透過率は上昇するが、条件Aのほうが条件Bよりも吸収が大きい $SnOxNy$ 膜であることがわかる。

Fig. 5、**Fig. 6**の3層ARサンプルについて熱処理後に剥離試験を行った。エタノールを含ませたガーゼで強く擦ったところ、条件Bの $SnOxNy$ 膜を第1層目としたサンプルは剥離しなかったものの、条件Aの $SnOxNy$ 膜を第1層目としたサンプルに剥離が見られた。前述したように、膜中にNをまったく含まない SnO_2 膜を第1層目とした場合は、熱処理によってガラスが大きく反り、膜のクラックが発生する。逆に、Nの含有量が多すぎるとエタノール拭きで剥離が生じてしまう。このように、 $SnOxNy$ 膜の膜質によってARサンプルの耐熱性が大きく左右されるため、生産の際にはまず成膜条件を変化させて何種類かのサンプルを準備し、熱処理や剥離試験を行って、良品となる成膜条件範囲を確認しておくことが必須である。

4. 考 察

$SnOxNy$ 膜を第1層目とした場合に、反り、クラックの発生を抑えられたのは、熱処理による SnO_2 膜の結晶化、それに伴う体積変化がある程度緩和されたからではないかと思われる。**Fig. 7**に SnO_2 膜と $SnOxNy$ 膜の熱処理後のX線回折パターンを示す。 SnO_2 膜には(110)回折ピークがはっきりと現れて

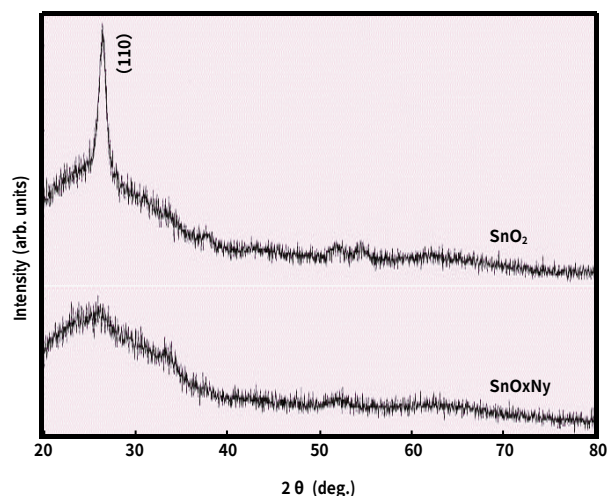


Fig. 7 XRD patterns of SnO_2 and $SnOxNy$ films (after heated).

おり、 SnO_2 膜と $SnOxNy$ 膜の結晶性には差があることがわかる。

本報告では、 $SnOxNy$ 膜成膜時のスパッタガスとして N_2O を用いた場合について述べたが、同様な効果が得られるのは N_2O ガスに限られるわけではない。例えば、 O_2 と N_2 との混合ガスでスパッタした場合にも良好な結果が得られることを確認している。

低反射性能としては、現行の吸収タイプの視感反射率が約10%であり、**Table 2**に示したように透明タイプのほうがわずかながら良い。また、車外面側反射色については、吸収タイプの薄黄色は透明タイプでは解消されており、第2層目に TiO_2 膜を挟んだ3層ARのほうが性能が良い。

透明タイプが吸収タイプに比べて不利な点といえば、総膜厚が厚く、2倍近くになっていることである。特に3層ARの場合は成膜速度が遅い TiO_2 膜を用いており、生産性が悪くなる。ただし、シミュレーションの結果得られた3層ARの膜構成は、 TiO_2 膜の膜厚が1~25nmと非常に薄い特異的な構成であり、生産性への影響は最小限に抑えられているといえる。

5. 総 括

反応性スパッタ法により、自動車用透明タイプAR膜を作製した。ガラス/ $SnOxNy$ / SiO_2 およびガラス/ $SnOxNy$ / TiO_2 / SiO_2 の膜構成で、車外面側反射色を薄黄色の吸収タイプ（ガラス/ $TiNx$ / SiO_2 ）に比べてニュートラル化させることができた。当初、第1層目として使用を検討した SnO_2 膜ではなく、膜中にNを取り込ませた $SnOxNy$ 膜を用いることにより、熱処理したときのガラスの反り、膜のクラックの抑制が可能となった。ただし、Nの取り込み量が多すぎると膜の付着力が弱くなり、熱処理後のエタノール拭き試験で剥離が発生する。このように、 $SnOxNy$ 膜中のNの含有量には適切な範囲が存在するため、成膜の際にはあらかじめ条件出しを実施して、良品が得られるガス流量や圧力などの成膜条件を決定し管理する必要がある。

—参考文献—

- (1) T.Oyama, K.Noda and Y.Katayama, *Proceedings of the 3rd ICCG*, 789 (2000).
- (2) 片山佳人, 木村幸雄, 前川三佳子, 志堂寺栄治, 野田和良, 特開2002-116303.
- (3) 野田和良, 小林周行, 郡司文明, 特開2002-97038.