(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
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111586 A1

(51) 国際特許分類:
B32B 9/00 (2006.01) *C23C 16/40* (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01) *H01L 31/04* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054808

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 2 日(02.03.2011)

(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 2010-056224 2010 年 3 月 12 日(12.03.2010) 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１２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): 木原　直人 (KIHARA, Naoto) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 中尾　卓也 (NAKAO, Takuya) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 有賀　広志(ARUGA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号　旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 志堂寺　栄治(SHIDOJI, Eiji) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２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, RO, RS, RU, 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, 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), 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)）

WO 2011/111586 A1

(54) **Title**: LAMINATE AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称 : 積層体およびその製造方法

(57) **Abstract**: Disclosed are: a laminate having excellent weather resistance, excellent moisture-proof properties, excellent interlayer adhesion properties and excellent long-term stability; and a process for producing the laminate. The laminate comprises a base material sheet comprising a fluororesin, an adhesive layer and a moisture-proof layer mainly composed of at least one inorganic compound selected from the group consisting of inorganic oxides, inorganic nitrides and inorganic oxynitrides laminated in this order, and is characterized in that the adhesive layer comprises at least one metal oxide selected from the group consisting of zirconium oxide, tantalum oxide and hafnium oxide.

(57) 要約:　耐候性、防湿性に優れ、層間の密着性およびその長期安定性にも優れた積層体およびその製造方法の提供。　フッ素樹脂を含有する基材シートと、密着層と、無機酸化物、無機窒化物および無機酸化窒化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の無機化合物を主成分とする防湿層とがこの順に積層されており、前記密着層が、酸化ジルコニウム、酸化タンタルおよび酸化ハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属酸化物からなることを特徴とする積層体。

明　細　書

発明の名称 ： 積層体およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、太陽電池モジュール用保護シートとして有用な積層体およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球環境保護の観点から、より安全性の高いクリーンなエネルギーが望まれている。将来期待されているクリーンなエネルギーの中でも特に太陽電池は、そのクリーンさ、安全性および取り扱いやすさから期待が高まっている。

太陽電池の太陽光を電気エネルギーに変換する心臓部はセルであり、該セルとしては、単結晶、多結晶またはアモルファスシリコン系の半導体から構成されているものが汎用されている。該セルは通常、複数個が直列または並列に配線され、さらに、長期間に渡ってその機能を維持するために各種材料で保護され、太陽電池モジュールとして用いられている。

[0003] 太陽電池モジュールは、一般的に、セルの太陽光が当たる側の面を強化ガラスで覆い、裏面をバックシートで封止し、セルと強化ガラスとの間の隙間、セルとバックシートとの間の隙間にそれぞれ熱可塑性樹脂（特にエチレン－酢酸ビニル重合体（以下ＥＶＡと称す。））からなる充填剤を充填した構造となっている。

太陽電池モジュールには２０～３０年程度の製品品質保証が要求されている。太陽電池モジュールは主に屋外で使用されることから、その構成材料には耐候性が求められる。強化ガラス、およびバックシートは、モジュール内部の水分による劣化を防ぐ役割を担っており、防湿性も求められる。

強化ガラスは、防湿性だけでなく、透明性、耐候性にも優れるものの、可塑性、耐衝撃性、取り扱い性等が低い。そのため、強化ガラスに代えて、樹脂シート、特に耐候性に優れたフッ素樹脂シートの適用が検討されるように

なってきた。しかし樹脂シートは、強化ガラスに比べて防湿性が低い問題がある。

[0004] 上記問題に対し、樹脂シートに、防湿層として無機酸化物の蒸着薄膜を設けることが提案されている。たとえば特許文献１では、フッ素樹脂シートと、無機酸化物の蒸着薄膜を有する樹脂シートとを積層した保護シートが提案されている。また、特許文献２では、フッ素樹脂シートの片面に無機酸化物の蒸着薄膜を設け、さらに、耐候性向上のために、防汚層および／または紫外線吸収剤層を設けた保護シートが提案されている。

しかし、前記防湿層は樹脂シートに対する密着性が悪く、該防湿層と接するように充填剤層を設けて太陽電池モジュールを構成した際に、防湿層が樹脂シートから剥離する問題がある。該剥離により樹脂シートと充填剤層との間に隙間が生じると、水分が入り込む等により、太陽電池モジュールの耐久性が低下してしまう。

[0005] 上記問題に対し、樹脂シートと無機酸化物の蒸着薄膜との間に、密着性を向上させるための層（密着層）を設けることが提案されている。たとえば特許文献３では、フッ素系樹脂基材層と無機酸化物の蒸着薄膜層との間に、アクリルポリオールおよび／またはポリエステルポリオールおよびイソシアネート化合物の複合体の混合物を含むアンカーコート層を設けることが提案されている。また、特許文献４では、基材と無機酸化物からなる蒸着層との間に、オキサゾリン基を含有する樹脂と、ポリ（メタ）アクリル酸および／またはポリ（メタ）アクリル酸とコモノマーの共重合体からなるアクリル系樹脂とを所定の比率で反応させて得られる、アミドエステル部位を有する樹脂からなる蒸着用プライマー層を設けることが提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開２０００－１３８３８７号公報

特許文献2：特開２０００－２０８７９５号公報

特許文献3：特開２００９－１５８７７８号公報

特許文献4：特開２０１０－１６２８６号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、前記密着層を設けても、フッ素樹脂シートと前記防湿膜との間の密着性の長期安定性が低い問題がある。

本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、耐候性、防湿性に優れ、層間の密着性およびその長期安定性にも優れた積層体およびその製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決する本発明は、以下の態様を有する。

［１］フッ素樹脂を含有する基材シートと、密着層と、無機酸化物、無機窒化物および無機酸化窒化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の無機化合物を主成分とする防湿層と、がこの順に積層されており、

前記密着層が、酸化ジルコニウム、酸化タンタルおよび酸化ハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属酸化物を主成分とすることを特徴とする積層体。

［２］前記フッ素樹脂が、エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体である、上記［１］に記載の積層体。

［３］前記防湿層が、前記無機化合物として、Ｓｉ化合物またはＡｌ化合物を含む、上記［１］または［２］に記載の積層体。

［４］前記防湿層が酸化アルミニウムを含む、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の積層体。

［５］可視光線透過率が８０％以上である、上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の積層体。

［６］上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の積層体を用いることを特徴とする太陽電池モジュール用保護シート。

［７］上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の積層体を製造する方法であって、

フッ素樹脂を含有する基材シートの少なくとも片面に、乾式法により前記密着層を形成する工程と、

前記密着層上に、乾式法により前記防湿層を形成する工程と、を有することを特徴とする製造方法。

［８］前記密着層または前記防湿層の形成に用いる乾式法がスパッタリング法またはプラズマ化学蒸着法である、上記［７］に記載の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、耐候性、防湿性に優れ、層間の密着性およびその長期安定性にも優れた積層体およびその製造方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の積層体は、フッ素樹脂を含有する基材シートと、密着層と、無機酸化物、無機窒化物および無機酸化窒化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の無機化合物を主成分とする防湿層とがこの順に積層されたものである。

以下、本発明についてより詳細に説明する。

[0011] ＜基材シート＞

基材シートを構成するフッ素樹脂としては、樹脂の分子構造式中にフッ素原子を含有する熱可塑性樹脂であれば特に限定されず、公知の各種の含フッ素樹脂が使用可能である。具体的には、テトラフルオロエチレン系樹脂、クロロトリフルオロエチレン系樹脂、フッ化ビニリデン系樹脂、フッ化ビニル系樹脂、これらの樹脂のいずれか２種以上の複合物等が挙げられる。これらの中でも、特に耐候性、防汚性等に優れる点から、テトラフルオロエチレン系樹脂またはクロロトリフルオロエチレン系樹脂が好ましく、テトラフルオロエチレン系樹脂が特に好ましい。

テトラフルオロエチレン系樹脂としては、具体的には、ポリテトラフルオロエチレン（ＰＴＦＥ）、テトラフルオロエチレン・ペルフルオロ（アルコキシエチレン）共重合体（ＰＦＡ）、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン・ペルフルオロ（アルコキシエチレン）共重合体（ＥＰＥ）

、テトラフルオロエチレン・ヘキサフルオロプロピレン共重合体（ＦＥＰ）、テトラフルオロエチレン・エチレン共重合体（ＥＴＦＥ）、エチレン・トリクロロフルオロエチレン共重合体（ＥＴＣＦＥ）等が挙げられる。

これらの樹脂は、それぞれ、必要に応じて、さらに、少量のコモノマー成分が共重合していてもよい。

[0012] 前記コモノマー成分としては、各樹脂を構成する他のモノマー（たとえばＥＴＦＥの場合はテトラフルオロエチレンおよびエチレン）と共重合可能なモノマーであればよく、例えば、下記の化合物が挙げられる。

$CF_2=CFCl$、$CF_2=CH_2$等の、含フッ素エチレン類；

$CF_2=CFCF_3$、$CF_2=CHCF_3$等の、含フッ素プロピレン類；

$CH_2=CHC_2F_5$、$CH_2=CHC_4F_9$、$CH_2=CFC_4F_9$、$CH_2=CF(CF_2)_3H$等の、炭素数２～１０のフルオロアルキル基を有する含フッ素アルキルエチレン類；

$CF_2=CFO(CF_2CFXO)_mR^f$（式中、R^fは炭素数１～６のペルフルオロアルキル基を示し、Ｘはフッ素原子またはトリフルオロメチル基を示し、ｍは１～５の整数を示す。）等の、ペルフルオロ（アルキルビニルエーテル）類；

$CF_2=CFOCF_2CF_2CF_2COOCH_3$や$CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_2F$などの、カルボン酸基またはスルホン酸基に変換可能な基を有するビニルエーテル類；等が挙げられる。

[0013] テトラフルオロエチレン系樹脂としては、上記のなかでも、ＰＦＡ、ＦＥＰ、ＥＴＦＥまたはＥＴＣＦＥが好ましく、特に、コスト、機械的強度、スパッタリング成膜性等の点からＥＴＦＥが好ましい。

ＥＴＦＥは、エチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位を主体とする共重合体である。ここで「単位」とは重合体を構成する繰り返し単位を意味する。

ＥＴＦＥを構成する全単位中、エチレン単位およびテトラフルオロエチレン単位の合計の含有量は、９０モル％以上が好ましく、９５モル％以上がよ

り好ましく、１００モル%であってもよい。

ＥＴＦＥ中のエチレン単位／テトラフルオロエチレン単位のモル比は、４０／６０～７０／３０が好ましく、４０／６０～６０／４０がより好ましい。

ＥＴＦＥは、必要に応じて、少量のコモノマー成分単位を有していてもよい。該コモノマー成分単位におけるコモノマー成分としては前記と同様のものが挙げられる。

コモノマー成分単位を有する場合、ＥＴＦＥを構成する全単位中のコモノマー成分単位の含有量は、０．３～１０モル%が好ましく、０．３～５モル%がより好ましい。

[0014] クロロトリフルオロエチレン系樹脂としては、たとえば前記テトラフルオロエチレン系樹脂におけるテトラフルオロエチレンをクロロトリフルオロエチレンに置換したものが挙げられる。具体的には、たとえばクロロトリフルオロエチレンホモポリマー（ＣＴＦＥ）、エチレン・クロロトリフルオロエチレン共重合体（ＥＣＴＦＥ）等が挙げられる。

[0015] 基材シートに含まれるフッ素樹脂は１種でも２種以上であってもよい。

基材シートは、フッ素樹脂のみからなるものであってもよく、フッ素樹脂と他の熱可塑性樹脂との混合樹脂からなるものであってもよい。ただし本発明の効果を考慮すると、基材シートはフッ素樹脂を主成分とすることが好ましい。基材シート中に占めるフッ素樹脂の割合は、基材シートの総質量に対し、５０質量%以上が好ましく、７０質量%以上がより好ましい。

該他の熱可塑性樹脂としては、たとえばアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ナイロン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

また、顔料、紫外線吸収剤、カーボンブラック、カーボンファイバー、炭化珪素、ガラスファイバー、マイカなどの添加剤及び充填剤などを混合した樹脂も適用できる。

[0016] 基材シートは、密着層を形成する面に、基材シートと密着層との密着性の向上のために、表面処理が施されていてもよい。表面処理としては、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されず、公知の表面処理方法のなかから適宜選択できる。具体的には、プラズマ処理、コロナ放電処理等が挙げられる。これらのうちプラズマ処理は、処理を基材シートの処理面全体に均質に行うことができること、基材シート表面への負荷が小さく、密着性の長期安定性への影響が小さいこと等から好ましい。

[0017] 基材シートの形状および大きさは、目的に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。たとえば当該積層体を太陽電池モジュール用保護シートとして用いる場合、太陽電池モジュールの形状および大きさに応じて適宜決定すればよい。

基材シートの厚さは、強度の観点からは、１０μｍ以上が好ましく、２０μｍ以上がより好ましい。該厚さの上限は、目的に応じて適宜決定すればよく、特に限定されない。たとえば該積層体を、太陽電池モジュールのセルの太陽光が当たる側に配置する保護シートとして用いる場合は、高い光透過率による発電効率向上の観点からは薄いほど好ましく、具体的には、２００μｍ以下が好ましく、６０μｍ以下がより好ましい。

[0018] ＜密着層＞

密着層は酸化ジルコニウム、酸化タンタルおよび酸化ハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属酸化物を主成分とする。ここで「主成分とする」とは、当該密着層中の前記金属酸化物の割合が９５モル%以上であることを意味する。密着層中の前記金属酸化物の割合は、１００モル%であることが好ましい。すなわち、密着層は、該金属酸化物からなることが好ましい。該密着層が基材シート上に形成されることにより、該密着層上に形成される防湿層と基材シートとの間の密着性を長期にわたって維持することができる。また、該密着層は透明性にも優れることから、積層体全体としての透明性も良好である。

[0019] 密着層は、乾式法により形成されることが好ましい。乾式法により形成さ

れる膜（蒸着膜）は、湿式法により形成される膜に比べて膜厚が均一で、前記基材シートに対する密着性も高い。

乾式法としては、物理蒸着法（ＰＶＤ法）、化学蒸着法（ＣＶＤ法）等が挙げられる。

ＰＶＤ法としては、たとえば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。これらの中でも、特にスパッタリング法は、生産性に優れ、工業的に幅広く使われているとともに、非常に緻密で、前記基材シートとの密着性が高い膜が均一な膜厚で得られるため好ましい。スパッタリング法としては、直流スパッタリング法、高周波スパッタリング法、交流スパッタリング法のいずれでも使用できる。大面積の基体に、大きな成膜速度で、効率よく成膜できる等の生産性に優れる点で、直流スパッタリング法または交流スパッタリング法が好ましい。

ＣＶＤ法としては、プラズマＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、触媒ＣＶＤ法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。これらの中でも、プラズマＣＶＤ法は、生産性に優れ、工業的に幅広く使われているとともに、非常に緻密で、前記基材シートとの密着性が高い膜が均一な膜厚で得られるため好ましい。

[0020] 密着層の具体的な形成条件は、使用する方法および材料に応じて適宜設定できる。

たとえば酸化ジルコニウム膜は、ジルコニウムターゲットを用い、酸素含有雰囲気中でのスパッタリング法により成膜して得られる。この際、間欠的な負の直流電圧をターゲットに印加する方法により、成膜時のアーキング（arcing）発生を効果的に抑制し、投入電力を増大させ、さらに大きな成膜速度を長時間維持することが可能である。このときの具体的なスパッタリング条件は、装置の種類、ターゲット組成等の諸条件によって変動するので適宜選択すればよい。一般的には１×１０$^{-4}$Ｐａ～８×１０$^{-4}$Ｐａまで真空排気後、アルゴンと酸素を０：１００～９０：１０の流量比で容器内に導入し、スパッタリングガス圧０．２～３Ｐａ、電力密度０．５～５Ｗ／ｃｍ^{2}で行うの

が好ましい。

酸化タンタル膜、または酸化ハフニウム膜は、それぞれ、ジルコニウムターゲットの代わりに、タンタルターゲット、またはハフニウムターゲットを用いる以外は上記と同様にして成膜できる。

[0021] 密着層は、単一の層からなるものであってもよく、金属酸化物の種類が異なる複数の層からなるものであってもよい。

密着層の膜厚（複数の層よりなる場合は合計の膜厚）は、基材シートとの密着性の確保の観点から、０．５ｎｍ以上が好ましい。また、光透過性の維持、基材シートの可撓性の維持および基材シートとの密着性の確保の観点から、２０ｎｍ以下が好ましく、１０ｎｍ以下が特に好ましい。

[0022] ＜防湿層＞

防湿層は、無機酸化物、無機窒化物および無機酸化窒化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の無機化合物を主成分とする。

ここで「主成分とする」とは、当該防湿層中の前記無機化合物の割合が９５モル%以上であることを意味する。防湿層中の前記無機化合物の割合は、１００モル%であることが好ましい。すなわち、防湿層は、該無機化合物からなるもの、あるいは前記無機化合物を含むものであることが好ましい。

前記無機酸化物としては、金属酸化物等が挙げられる。該金属酸化物における金属としては、アルミニウム、ケイ素、マグネシウム等が挙げられる。該酸化物としては、特に、酸化ケイ素（SiO_x、$0<x\leqq 2$）、酸化アルミニウム（AlO_x、$0<x\leqq 1.5$）が好ましい。

前記無機窒化物としては、窒化ケイ素（SiN_x、$0<x\leqq 1.3$）、窒化アルミニウム（AlN_x、$0<x\leqq 1$）等が挙げられる。

前記無機酸化窒化物としては、酸化窒化ケイ素（SiO_xN_y、$0<x<1$、$0<y<1$）等が挙げられる。

無機化合物としては、透明性、水蒸気バリア性等に優れることから、Ｓｉ化合物またはＡｌ化合物が好ましく、特に、Ｓｉ化合物としては、SiO_x（$0<x\leqq 2$）、SiN_x（$0<x\leqq 1.3$）およびSiO_xN_y（$0<x<1$、$0<$

y＜１）からなる群から選ばれる少なくとも１種が好ましく、またＡｌ化合物としてはＡｌＯ$_x$（０＜x≦１．５）が好ましい。

[0023] 防湿層は、乾式法により形成してもよく、湿式法により形成してもよいが、乾式法が好ましい。乾式法により形成される膜（蒸着膜）は、湿式法により形成される膜に比べて膜厚が均一で、前記密着層に対する密着性も高い。

乾式法としては、物理蒸着法（ＰＶＤ法）、化学蒸着法（ＣＶＤ法）等が挙げられる。

ＰＶＤ法としては、たとえば、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。これらの中でも、特にスパッタリング法は、生産性に優れ、工業的に幅広く使われているとともに、非常に緻密で、前記密着層との密着性が高い膜が均一な膜厚で得られるため好ましい。スパッタリング法としては、直流スパッタリング法、高周波スパッタリング法、交流スパッタリング法のいずれでも使用できる。大面積の基体に、大きな成膜速度で、効率よく成膜できる等の生産性に優れる点で、直流スパッタリング法または交流スパッタリング法が好ましい。

ＣＶＤ法としては、プラズマＣＶＤ法、熱ＣＶＤ法、触媒ＣＶＤ法等が挙げられ、いずれの方法を用いてもよい。これらの中でも、プラズマＣＶＤ法は、生産性に優れ、工業的に幅広く使われているとともに、非常に緻密で、前記基材シートとの密着性が高い膜が均一な膜厚で得られるため好ましい。

[0024] 防湿層の具体的な形成条件は、使用する方法および材料に応じて適宜設定できる。

たとえば酸化アルミニウム膜は、アルミニウムターゲットを用い、酸素含有雰囲気中でのスパッタリング法により成膜して得られる。この際、間欠的な負の直流電圧をターゲットに印加する方法により、成膜時のアーキング発生を効果的に抑制し、投入電力を増大させ、さらに大きな成膜速度を長時間維持することが可能である。このときの具体的なスパッタリング条件は、装置の種類、ターゲット組成等の諸条件によって変動するので適宜選択すればよい。一般的には１×１０$^{-4}$Ｐａ～８×１０$^{-4}$Ｐａまで真空排気後、アルゴ

ンと酸素を０：１００～９０：１０の流量比で容器内に導入し、スパッタリングガス圧０．２～３Ｐａ、電力密度０．５～５Ｗ／ｃｍ^{2}で行うのが好ましい。

[0025] 防湿層は、単一の層からなるものであってもよく、材質（たとえば主成分とする無機化合物）が異なる複数の層からなるものであってもよい。

防湿層の膜厚（複数の層よりなる場合は合計の膜厚）は、防湿性の観点から、１０ｎｍ以上が好ましい。また、光透過性の維持、基材シートの可撓性の維持および基材シートとの密着性の確保の観点から、５０ｎｍ以下が好ましく、３０ｎｍ以下がより好ましい。

[0026] 本発明の積層体は、上記構成を有することにより、耐候性、防湿性に優れ、各層間の密着性およびその長期安定性にも優れる。すなわち、密着層が特定の金属酸化物を主成分として含有することにより、密着層と防湿層との間、および密着層と基材シートとの間の密着性が高い。そのため積層体全体としての密着性およびその長期安定性が高い。また、該密着層は透明性が高いため、積層体全体の透明性にも優れている。

そのため、本発明の積層体は、太陽電池モジュール用保護シートとして有用である。

たとえば積層体全体としての密着性およびその長期安定性が高いため、該積層体を、防湿層側の面がＥＶＡ等の充填剤層側になるよう配置した太陽電池モジュールは、基材シートと充填剤層との間の密着強度の低下が生じにくい。

また、該積層体においては、基材シート、密着層、および防湿層のそれぞれの透明性が高く、積層体全体としての透明性が高い。そのため、該積層体は、太陽電池モジュールにおいてセルの太陽光が当たる側を保護する保護シートとして使用できる。

なお、本発明の積層体を太陽電池モジュールにおいてセルの太陽光が当たる側を保護する保護シートとして用いる場合、該積層体の可視光線透過率は、８０％以上であることが好ましく、８５％以上がより好ましく、９０％以

上がさらに好ましい。その上限は、可視光線透過率は高いほど好ましいため特に限定されないが、現実的には９８%程度である。

また、含フッ素樹脂を含有する基材シートは、耐候性、耐熱性、および耐薬品性に優れるほか、防汚性にも優れる。そのため、該積層体を、太陽電池モジュールの最外層が該基材シートとなるように配置した際に、該太陽電池モジュール表面にほこりやゴミが付着しにくいため、長期にわたって汚れによる性能の低下を防止できる。

実施例

[0027] 以下に、上記実施形態の具体例を実施例として説明する。なお、本発明は、以下の実施例に限定されるものではない。

以下の各例において用いた測定方法および評価方法は下記のとおりである。

[0028] ［可視光透過率の測定］

分光透過スペクトルを、分光器（製品名「ＵＶ－３１００ＰＣ」、Ｓｈｉｍａｄｚｕ社製）を用いて測定し、該測定値から、可視光透過率（%）をＪＩＳ　Ｒ３１０６－１９９８に基づいて算出した。

［各層の膜厚］

膜厚を分光エリプソメトリー装置（製品名「Ｍ－２０００ＤＩ」、Ｊ．Ａ．ＷＯＯＬＬＡＭ　ＪＡＰＡＮ社製）を用いて測定し、ＷＶＡＳＥ３２（Ｊ．Ａ．ＷＯＯＬＬＡＭ社製）により光学フィッティング（fitting）を行うことにより算出した。

[0029] ［密着性の評価］

実施例、および比較例で得た積層体を１０ｃｍ×１０ｃｍの大きさに裁断したものと、同サイズに裁断したＥＶＡフィルム（ブリヂストン社製Ｗ２５ＣＬ）とを、ＥＴＦＥフィルム／密着層／防湿層／ＥＶＡフィルムの順（比較例１のみＥＴＦＥフィルム／防湿層／ＥＶＡフィルムの順）となるように配置し、プレス機（旭硝子社製）にて圧力１０ｋｇｆ／ｃｍ、面積１２０ｃｍ²、温度１５０℃、時間１０分の条件で熱圧着し試験片を得た。

次に、各試験片を１ｃｍ×１０ｃｍの大きさに裁断し、オリエンテック社製テンシロン万能試験機ＲＴＣ－１３１０Ａを使用して、ＪＩＳ　Ｋ６８５４－２に準拠して、引張り速度５０ｍｍ／分で、１８０°ピーリング（Peeling）試験による密着強度（剥離接着強さ、単位：Ｎ／ｃｍ）を測定した。

密着強度の測定は、下記耐候性試験の前（初期）および後に実施した。ただし、初期の密着強度が１Ｎ／ｃｍ未満であったものについては耐候性試験を行わなかった。

耐候性試験：ＪＩＳ－Ｂ７７５３に準拠し、サンシャインカーボンアーク灯式耐候性試験機（スガ試験機社製　サンシャインウェザーメーターＳ３００）を用いて１００時間（ｈ）行った。

耐候性試験後の密着強度が５Ｎ／ｃｍ以上であるものを○とし、それ以下であるものを×とした。また、初期の密着強度が１Ｎ／ｃｍ未満であったものについても×とした。

[0030] ［実施例１］

１００μｍ厚のＥＴＦＥフィルム（商品名アフレックス、旭硝子社製）をスパッタ装置（トッキ社製）内に設置し、８×１０$^{-4}$Ｐａ程度まで真空引きした後に、Ａｒガスを４０ｓｃｃｍ、およびO_2ガスを１０ｓｃｃｍチャンバー内に導入し、０．３Ｐａにした。続いて、２００Ｗのパワーで直流電圧を印加することによりプラズマを発生させた。ジルコニウムをターゲットとし、シャッターを開閉し成膜時間を制御することにより、ＥＴＦＥフィルム上に、酸化ジルコニウム薄膜を５ｎｍ成膜した。続いてアルミニウムをターゲットとし、Ａｒガスを５０ｓｃｃｍ、およびO_2ガスを３ｓｃｃｍチャンバー内に導入し、ＤＣ電圧３２０Ｖにて放電させた。シャッターを開閉し成膜時間を制御することで酸化アルミニウム薄膜を２０ｎｍ成膜し、ＥＴＦＥフィルム／酸化ジルコニウム（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（％）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0031] ［実施例２］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにタンタルをターゲットとして使用して、酸化タンタル薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化タンタル（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（％）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0032] ［実施例３］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにハフニウムをターゲットとして使用して、酸化ハフニウム薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化ハフニウム（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（％）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0033] ［比較例１］

１００μｍ厚のＥＴＦＥフィルム（商品名アフレックス、旭硝子社製）をスパッタ装置（トッキ社製）内に設置し、８×１０$^{-4}$Ｐａ程度まで真空引きした後に、アルミニウムをターゲットとし、Ａｒガスを５０ｓｃｃｍ、およびO_2ガスを３ｓｃｃｍチャンバー内に導入し、ＤＣ電圧３２０Ｖにて放電させた。シャッターを開閉し成膜時間を制御することで酸化アルミニウム薄膜を２０ｎｍ成膜し、ＥＴＦＥフィルム／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（％）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

比較例１の積層体は、初期の密着強度が０．１Ｎ／ｃｍと弱かったため、耐候性試験は行わなかった。

また、初期の密着強度の測定後、剥離界面を蛍光Ｘ線により評価したところ、ＥＴＦＥフィルムと酸化アルミニウム薄膜との界面で剥離していた。

[0034] ［比較例２］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにステンレス鋼（ＳＵＳ３０４）を使用して、ＳＵＳ酸化物薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／ＳＵＳ酸化物（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0035] ［比較例３］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにスズーアルミニウム合金（Ｓｎ：Ａｌ＝５０質量%：５０質量%、以下、Ｓｎ－５０Ａｌと記載する。）を使用して、Ｓｎ－５０Ａｌ酸化物薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／Ｓｎ－５０Ａｌ酸化物（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0036] ［比較例４］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにスズークロム合金（Ｓｎ：Ｃｒ＝７０質量%：３０質量%、以下、Ｓｎ－３０Ｃｒと記載する。）を使用して、Ｓｎ－３０Ｃｒ酸化物薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／Ｓｎ－３０Ｃｒ酸化物（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0037] ［比較例５］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにクロムを使用して、酸化クロム薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化クロム（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0038] ［比較例６］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにニオブを使用して、酸化ニオブ薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化ニオブ（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

比較例６の積層体は、初期の密着強度が０．９Ｎ／ｃｍと弱かったため、耐候性試験は行わなかった。

[0039] ［比較例７］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにモリブデンを使用して、酸化モリブデン薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化モリブデン（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

比較例７の積層体は、初期の密着強度が０．１Ｎ／ｃｍと弱かったため、耐候性試験は行わなかった。

[0040] ［比較例８］

前記実施例１において、アルミニウムの代わりにタングステンーチタン合金（Ｗ：Ｔｉ＝９０質量%：１０質量%、以下、Ｗ－１０Ｔｉと記載する。）を使用して、Ｗ－１０Ｔｉ酸化物薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／Ｗ－１０Ｔｉ酸化物（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0041] ［実施例４］

１００μｍ厚のＥＴＦＥフィルム（商品名アフレックス、旭硝子社製）をスパッタ装置（トッキ社製）内に設置し、８×１０$^{-4}$Ｐａ程度まで真空引きした後に、Ａｒガスを５０ｓｃｍ導入し可変ベルブによりスパッタ装置内を２．６Ｐａに制御した。基板にＲＦ（高周波）を６０W印加しプラズマを発生させ、６０秒間の表面処理を行った。続いて、Ａｒガスを４０ｓｃｃｍ、およびO_2ガスを１０ｓｃｃｍチャンバー内に導入し、０．３Ｐａにした。続いて、２００Wのパワーで直流電圧を印加することによりプラズマを発生させた。ジルコニウムをターゲットとし、シャッターを開閉し成膜時間を制御することにより、ＥＴＦＥフィルム上に、酸化ジルコニウム薄膜を５ｎｍ成膜した。続いてアルミニウムをターゲットとし、Ａｒガスを５０ｓｃｃｍ、およびO_2ガスを３ｓｃｃｍチャンバー内に導入し、ＤＣ電圧３２０Ｖにて放電させた。シャッターを開閉し成膜時間を制御することで酸化アルミニウム薄膜を２０ｎｍ成膜し、ＥＴＦＥフィルム／酸化ジルコニウム（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）および密着強度（初期、および耐候性試験後）を測定した。その結果を表１に示す。

[0042] ［実施例５］

前記実施例４において、アルミニウムの代わりにタンタルをターゲットとして使用して、酸化タンタル薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化タンタル（密着層）／酸化アルミニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0043] ［実施例６］

前記実施例４において、アルミニウムの代わりにハフニウムをターゲットとして使用して、酸化ハフニウム薄膜を５ｎｍ成膜した以外は前記実施例１と同様にして、ＥＴＦＥフィルム／酸化ハフニウム（密着層）／酸化アルミ

ニウム（防湿層）からなる積層体を作製した。

該積層体について、可視光透過率（%）の測定および密着性の評価を行った。その結果を表１に示す。

[0044] [表1]

	構成	Tv (%)	密着性		
			密着強度(N／cm)		評価
			初期	耐候性試験 100h後	
実施例1	ETFE／ZrO_2／Al_2O_3	93.9	25.0	8.4	○
実施例2	ETFE／Ta_2O_5／Al_2O_3	91.9	28.9	18.5	○
実施例3	ETFE／HfO／Al_2O_3	94.5	25.0	22.0	○
比較例1	ETFE／Al_2O_3	92.3	0.1	—	×
比較例2	ETFE／SUS－Oxide／Al_2O_3	81.2	23.1	1.0	×
比較例3	ETFE／Sn－50Al Oxide／Al_2O_3	90.1	22.7	1.0	×
比較例4	ETFE／Sn－30Cr Oxide／Al_2O_3	84.4	8.4	1.0	×
比較例5	ETFE／CrO／Al_2O_3	80.3	1.6	0.3	×
比較例6	ETFE／Nb_2O_5／Al_2O_3	88.6	0.9	—	×
比較例7	ETFE／MoO／Al_2O_3	84.0	0.1	—	×
比較例8	ETFE／W－10Ti Oxide／Al_2O_3	86.3	8.8	0.6	×
実施例4	ETFE／ZrO_2／Al_2O_3	93.9	25.2	7.4	○
実施例5	ETFE／Ta_2O_5／Al_2O_3	91.9	27.4	15.3	○
実施例6	ETFE／HfO／Al_2O_3	94.5	27.4	20.2	○

[0045] 上記結果に示すとおり、実施例１～３の積層体は、密着層を設けなかった比較例１の積層体に比べて、可視光透過率（Ｔｖ）が同等以上で、高い透明性を有していた。また、初期の密着強度も大きく向上し、耐候性試験後もある程度の密着強度が維持されていた。ＥＴＦＥフィルムに表面処理を施した以外はそれぞれ実施例１～３と同じ構成の実施例４～６の積層体も、ほぼ同等の結果が得られた。

一方、比較例２～８の積層体は、いずれも、密着層を設けなかった比較例１の積層体に比べて、可視光透過率（Ｔｖ）が低く、透明性が低下していた。また、密着性の評価結果も悪く、たとえば比較例２～３は、初期の密着強度は比較的良好であるものの、耐候性試験後に密着強度が大幅に低下していた。比較例４～５、および８は、実施例１～６に比べて初期の密着強度が低く、また、耐候性試験後に密着強度が大幅に低下していた。比較例６～７は

初期の密着強度が１．０Ｎ／ｃｍに満たなかった。

産業上の利用可能性

[0046] 本発明の積層体は、耐候性、防湿性に優れ、層間の密着性およびその長期安定性にも優れており、太陽電池モジュール用保護シートとして有用である。

なお、２０１０年３月１２日に出願された日本特許出願２０１０－０５６２２４号の明細書、特許請求の範囲、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

[請求項1] フッ素樹脂を含有する基材シートと、密着層と、無機酸化物、無機窒化物および無機酸化窒化物からなる群から選ばれる少なくとも１種の無機化合物を主成分とする防湿層と、がこの順に積層されており、

前記密着層が、酸化ジルコニウム、酸化タンタルおよび酸化ハフニウムからなる群から選ばれる少なくとも１種の金属酸化物を主成分とすることを特徴とする積層体。

[請求項2] 前記フッ素樹脂が、エチレンーテトラフルオロエチレン系共重合体である、請求項１に記載の積層体。

[請求項3] 前記防湿層が、前記無機化合物として、Ｓｉ化合物またはＡｌ化合物を含む、請求項１または２に記載の積層体。

[請求項4] 前記防湿層が酸化アルミニウムを含む、請求項１～３のいずれか一項に記載の積層体。

[請求項5] 可視光線透過率が８０％以上である、請求項１～４のいずれか一項に記載の積層体。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体を用いることを特徴とする太陽電池モジュール用保護シート。

[請求項7] 請求項１～５のいずれか一項に記載の積層体を製造する方法であって、

フッ素樹脂を含有する基材シートの少なくとも片面に、乾式法により前記密着層を形成する工程と、

前記密着層上に、乾式法により前記防湿層を形成する工程と、を有することを特徴とする製造方法。

[請求項8] 前記密着層または前記防湿層の形成に用いる乾式法が、スパッタリング法またはプラズマ化学蒸着法である、請求項７に記載の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2011/054808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
B32B9/00(2006.01)i, *B32B27/30*(2006.01)i, *C23C14/08*(2006.01)i, *C23C16/40*(2006.01)i, *H01L31/04*(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)
B32B1/00-43/00, C23C14/00-16/56, H01L31/00-31/20

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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 2000-103888 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 11 April 2000 (11.04.2000), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2009-158778 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), claims; examples (Family: none)	1-8
A	JP 2010-16286 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 21 January 2010 (21.01.2010), claims; examples (Family: none)	1-8

☐ 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
23 May, 2011 (23.05.11)	31 May, 2011 (31.05.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１１／０５４８０８

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　B32B9/00(2006.01)i, B32B27/30(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C16/40(2006.01)i, H01L31/04(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.　B32B1/00-43/00, C23C14/00-16/56, H01L31/00-31/20

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	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１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 2000-103888 A (旭硝子株式会社) 2000.04.11, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	１－８
A	JP 2009-158778 A (凸版印刷株式会社) 2009.07.16, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	１－８

☑　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 ２３．０５．２０１１	国際調査報告の発送日 ３１．０５．２０１１
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）　４Ｓ　９２８０ 山　本　　昌　広 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
Ａ	JP 2010-16286 A (凸版印刷株式会社) 2010.01.21, 特許請求の範囲, 実施例 （ファミリーなし）	１－８