

(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 12 月 8 日(08.12.2011)

PCT

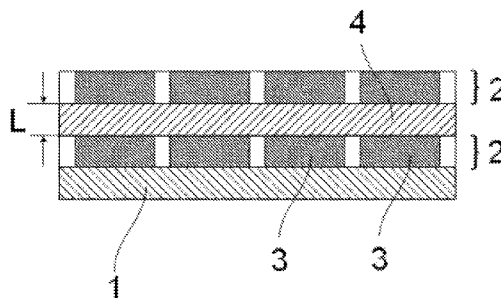
(10) 国際公開番号
WO 2011/152147 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/26 (2006.01) G02B 5/28 (2006.01)
C03C 17/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/059764
- (22) 国際出願日: 2011 年 4 月 20 日(20.04.2011)
- (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 2010-127684 2010 年 6 月 3 日(03.06.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 白田 真也 (HAKUTA, Shinya) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 谷 武晴 (TANI, Takeharu) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 清都 尚治 (KIYOTO, Naoharu) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外 (HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2 - 2 - 1 3 新宿 TR ビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 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, 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))

(54) Title: HEAT RAY SHIELDING MATERIAL

(54) 発明の名称: 熱線遮蔽材

[図4]



(57) Abstract: Disclosed is a heat ray shielding material comprising a layer containing at least two layers of metal particles, which contain at least one type of metal particle, and a transparent dielectric layer having at least one layer, said hot wire shielding material having a structure in which the layer containing the metal particles and the dielectric layer are alternately laminated. The optical thickness (nd) of at least one of the dielectric layers satisfies formula (1) below with respect to the wavelength ($\lambda 1$) at which reflectance is at a minimum value. $\{(2m+1) \times (\lambda 1/4)\} - \{(\lambda 1/4) \times 0.25\} < nd < \{(2m+1) \times (\lambda 1/4)\} + \{(\lambda 1/4) \times 0.25\}$ Formula (1) In formula (1): m represents an integer of 0 or higher; $\lambda 1$ represents the wavelength at which reflectance is at a minimum value; n represents the refractive index of the dielectric layer; and d represents the thickness of the dielectric layer (nm).

(57) 要約: 本発明は、少なくとも 1 種の金属粒子を含有する少なくとも 2 層の金属粒子含有層と、少なくとも 1 層の透明な誘電体層と、を有し、前記金属粒子含有層と前記誘電体層との交互積層構造である熱線遮蔽材であって、前記誘電体層の少なくとも 1 層の光学厚み (nd) が、反射率が極小値となる波長 $\lambda 1$ に対して以下の式 (1) を満たす。 $\{(2m+1) \times (\lambda 1/4)\} - \{(\lambda 1/4) \times 0.25\} < nd < \{(2m+1) \times (\lambda 1/4)\} + \{(\lambda 1/4) \times 0.25\}$ 式 (1) ただし、前記式 (1) において、 m は、0 以上の整数を表し、 $\lambda 1$ は、反射率が極小値となる波長を表し、 n は、誘電体層の屈折率を表し、 d は、誘電体層の厚み (nm) を表す。



WO 2011/152147 A1

明 細 書

発明の名称： 熱線遮蔽材

技術分野

[0001] 本発明は、近赤外線などの赤外線反射率及び可視光線透過性に優れた熱線遮蔽材に関する。

背景技術

[0002] 近年、二酸化炭素削減のための省エネルギー施策の一つとして、自動車や建物の窓に対する熱線遮蔽性付与材料が開発されている。熱線遮蔽性（日射熱取得率）の観点からは、吸収した光の室内への再放射（吸収した日射エネルギーの約 1 / 3 量）がある熱線吸収型より、再放射がない熱線反射型が好ましく、様々な提案がなされている。

[0003] 例えば、金属 A g 薄膜は、その反射率の高さから、熱線反射材料として一般に使用されている。

しかしながら、金属 A g 薄膜は、可視光や熱線だけでなく電波も反射してしまうため、可視光透過性及び電波透過性が低いという問題があった。

[0004] このため、例えば、可視光透過性を上げるために、A g と Z n O 多層膜を利用した L o w - E ガラス（例えば、旭硝子株式会社製）が提案され、広く建物に採用されている。

しかしながら、前記 L o w - E ガラスは、ガラス表面に金属 A g 薄膜が形成されているため、電波透過性が低いという問題があった。

[0005] このような問題を解決するため、例えば、電波透過性を付与した島状 A g 粒子付きガラスが提案されている。蒸着により製膜した A g 薄膜をアニールすることにより、粒状 A g を形成したガラスが提案されている（特許文献 1 参照）。

しかしながら、この提案では、アニールにより粒状 A g を形成しているため、粒子サイズや形状、面積率を制御することが難しく、熱線の反射波長や帯域の制御や可視光透過率の向上が難しいという問題があった。

[0006] また、赤外線遮蔽フィルタとして、A_g 平板粒子を用いたフィルタが提案されている（特許文献 2 ～ 6 参照）。

しかしながら、これらの提案は、いずれもプラズマディスプレイパネルに用いることを意図したものであり、また、赤外域の波長光の吸収能を向上させるために体積の小さな粒子を用いており、熱線を遮蔽する材料（熱線を反射する材料）として A_g 平板粒子を用いるものではなかった。

[0007] このため、例えば、波長 λ の光に実質的に透明な透明薄膜層と金属層との周期的な交互積層構造を有し、波長 λ の光を選択的に反射する反射膜（特許文献 7 参照）、第 1 ガラスと第 2 ガラスとの間に赤外線遮蔽性微粒子を介在させることで赤外領域の波長を反射するガラスが提案されている（特許文献 8 参照）。

しかしながら、これらの提案は、反射させたい波長と近い波長をも反射してしまうので、特定の波長のみを反射させることができないという問題があった。このため、赤外領域に近い可視光線をも反射してしまい、鏡のようになってしまうという問題があった。また、これらの提案では、反射させたい波長を選択することができないという問題もあった。

[0008] このように、近赤外線などの赤外線反射率及び可視光線透過性に優れた熱線遮蔽材の速やかな開発が強く求められているのが現状である。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献 1：特許第 3 4 5 4 4 2 2 号公報

特許文献 2：特開 2 0 0 7 - 1 0 8 5 3 6 号公報

特許文献 3：特開 2 0 0 7 - 1 7 8 9 1 5 号公報

特許文献 4：特開 2 0 0 7 - 1 3 8 2 4 9 号公報

特許文献 5：特開 2 0 0 7 - 1 3 8 2 5 0 号公報

特許文献 6：特開 2 0 0 7 - 1 5 4 2 9 2 号公報

特許文献 7：特開 2 0 0 8 - 8 9 8 2 1 号公報

特許文献 8：国際公開 2 0 0 7 / 0 2 0 7 9 1 号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] 本発明は、従来における前記諸問題を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、近赤外線などの赤外線反射率及び可視光線透過性に優れた熱線遮蔽材を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
- < 1 > 少なくとも 1 種の金属粒子を含有する少なくとも 2 層の金属粒子含有層と、少なくとも 1 層の透明な誘電体層と、を有し、前記金属粒子含有層と前記誘電体層との交互積層構造である熱線遮蔽材であって、前記誘電体層の少なくとも 1 層の光学厚み ($n d$) が、反射率が極小値となる波長 λ_1 に対して以下の式 (1) を満たすことを特徴とする熱線遮蔽材である。

$$\{ (2m+1) \times (\lambda_1 / 4) \} - \{ (\lambda_1 / 4) \times 0.25 \} < n d < \{ (2m+1) \times (\lambda_1 / 4) \} + \{ (\lambda_1 / 4) \times 0.25 \}$$

式 (1)

ただし、前記式 (1) において、 m は、0 以上の整数を表し、 λ_1 は、反射率が極小値となる波長を表し、 n は、誘電体層の屈折率を表し、 d は、誘電体層の厚み ($n m$) を表す。

< 2 > 金属粒子が、略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかの金属平板粒子を 60 個数%以上有する前記< 1 >に記載の熱線遮蔽材である。

< 3 > 複数の金属粒子含有層の反射率のうち、日射の進入方向に最も近い金属粒子含有層が最も大きい前記< 1 >から< 2 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 4 > 式 (1) 中の m が、0 である前記< 1 >から< 3 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 5 > 金属粒子が、少なくとも銀を含む前記< 1 >から< 4 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 6 > 金属粒子が、高屈折率材料で被覆されている前記< 1 >から< 5 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 7 > 熱線遮蔽材の日射熱取得率が、70%以下である前記< 1 >から< 6 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 8 > 反射率が極小値となる波長 λ_1 が、380nm～780nmである前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 9 > 金属粒子含有層の透過率が、600nm～2,000nmの波長の範囲で極小値となる前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 10 > 熱線遮蔽材の可視光線透過率が、60%以上である前記< 1 >から< 9 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

< 11 > 誘電体層の厚みが、5nm～5,000nmである前記< 1 >から< 10 >のいずれかに記載の熱線遮蔽材である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、従来における前記諸問題を解決し、前記目的を達成することができ、近赤外線などの赤外線反射率及び可視光線透過性に優れた熱線遮蔽材を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1A]図1Aは、本発明の熱線遮蔽材に含まれる平板粒子の形状の一例を示した概略斜視図であって、略円盤形状の平板粒子である。

[図1B]図1Bは、本発明の熱線遮蔽材に含まれる平板粒子の形状の一例を示した概略斜視図であって、略六角形状の平板粒子である。

[図2]図2は、本発明の熱線遮蔽材において、平板粒子の配置の態様の一例を示した概略平面図である。

[図3A]図3Aは、本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の一例を示した概略断面図であって、最も理想的な存在状態である。

[図3B]図3Bは、本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子を含む金属粒

子含有層の存在状態の一例を示した概略断面図であって、基板の平面と平板粒子の平面とのなす角度（ θ ）を説明する図である。

[図3C] 図3 Cは、本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の一例を示した概略断面図であって、金属粒子含有層の熱線遮蔽材の深さ方向における存在領域を示す図である。

[図4] 図4は、本発明の熱線遮蔽材の一例を示す概略断面図である。

[図5] 図5は、実施例1で得られた熱線遮蔽材のSEM写真であって、20,000倍で観察したものである。

[図6A] 図6 Aは、実施例4で得られた熱線遮蔽材の分光スペクトルを示すグラフである。

[図6B] 図6 Bは、比較例6で得られた熱線遮蔽材の分光スペクトルを示すグラフである。

[図6C] 図6 Cは、実施例1で得られた熱線遮蔽材の分光スペクトルを示すグラフである。

[図6D] 図6 Dは、比較例3で得られた熱線遮蔽材の分光スペクトルを示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] （熱線遮蔽材）

本発明の熱線遮蔽材は、少なくとも1種の金属粒子を含有する金属粒子含有層と、透明な誘電体層とを有し、必要に応じて更にその他の部材を有してなる。

また、本発明の熱線遮蔽材は、少なくとも2層の前記金属粒子含有層と、少なくとも1層の前記誘電体層との交互積層構造である。

[0015] ＜金属粒子含有層＞

前記金属粒子含有層は、少なくとも1種の金属粒子を含有する層であって、基板上に形成されるものであれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0016] ー金属粒子ー

前記金属粒子としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、金属平板粒子、粒状、立方体状、六面体状、八面体状、ロッド状などが挙げられる。これらの中でも、金属の平板粒子（以下、「金属平板粒子」と称することもある。）が特に好ましい。

前記金属粒子含有層において、金属粒子の存在形態としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、基板平面に対して略水平に偏在している存在形態が好ましい。このような存在形態としては、例えば、基板と金属粒子とが略接触する形態、基板と金属粒子とが熱線遮蔽材の深さ方向に一定の距離で配置されている形態などが挙げられる。

前記金属粒子の大きさとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、500 nm以下の平均円相当径を有するものなどが挙げられる。

前記金属粒子の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱線（近赤外線）の反射率が高いという点で、銀、金、アルミニウム、銅、ロジウム、ニッケル、白金が好適である。これらの中でも、前記金属粒子は、銀を含むことが特に好ましい。

[0017] ー金属平板粒子ー

前記金属平板粒子としては、2つの平板面からなる粒子（図1A及び図1B参照）であれば特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、略六角形状、略円盤形状、略三角形状などが挙げられる。これらの中でも、可視光透過率が高い点で、略六角形状、略円盤形状が特に好ましい。また、前記金属平板粒子は、バインダーで被覆されたものであってもよい。

前記平板面とは、例えば、図1A及び図1Bに示したような直径が含まれる面を意味する。

前記略円盤形状としては、透過型電子顕微鏡（TEM）で金属平板粒子を平板面の上方（平板面側）から観察した際に、角が無く、丸い形状であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記略六角形状としては、透過型電子顕微鏡（TEM）で金属平板粒子を平板面の上方（平板面側）から観察した際に、略六角形状であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、六角形状の角が鋭角のものでも、鈍っているものでもよいが、可視光域の吸収を軽減し得る点で、角が鈍っているものであることが好ましい。角の鈍りの程度としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

[0018] 前記金属粒子含有層に存在する金属粒子のうち、略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかの金属平板粒子の含有量としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、金属粒子の全個数に対して、60個数%以上が好ましく、65個数%以上がより好ましく、70個数%以上が特に好ましい。前記金属平板粒子の割合が、60個数%未満であると、可視光線透過率が低くなってしまうことがある。

前記略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかの金属平板粒子の含有量は、例えば、透過型電子顕微鏡（TEM）や走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することにより求めることができる。

[0019] [面配向]

本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子は、その平板面が基板の表面に対して所定の範囲で面配向することを一態様とする。

前記金属平板粒子は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱線反射率を高める点で基板平面に対して略水平に偏在していることが好ましい。

前記面配向としては、金属平板粒子の平板面と、基板の表面とが、所定の範囲内で略平行になっている態様であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、面配向の角度が、 $0^{\circ} \sim \pm 30^{\circ}$ であることが好ましく、 $0^{\circ} \sim \pm 20^{\circ}$ であることがより好ましい。

[0020] ここで、図3A～図3Cは、本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子を含む金属粒子含有層の存在状態の一例を示した概略断面図である。図3Aは、金属粒子含有層2中における金属平板粒子3の最も理想的な存在状態を

示す。図 3 B は、基板 1 の平面と金属平板粒子 3 の平板面とのなす角度 ($\pm \theta$) を説明する図である。図 3 C は、金属粒子含有層 2 の熱線遮蔽材の深さ方向における存在領域を示すものである。

図 3 B において、基板 1 の表面と、金属平板粒子 3 の平板面又は平板面の延長線とのなす角度 ($\pm \theta$) は、前記面配向における所定の範囲に対応する。即ち、面配向とは、熱線遮蔽材の断面を観察した際、図 3 B に示す傾角 ($\pm \theta$) が小さい状態をいい、特に、図 3 A は、基板 1 の表面と金属平板粒子 3 の平板面とが接している状態、即ち、 θ が 0° である状態を示す。基板 1 の表面に対する金属平板粒子 3 の平板面の面配向の角度、即ち図 3 B における θ が $\pm 30^\circ$ を超えると、熱線遮蔽材の所定の波長（例えば、可視光域長波長側から近赤外光領域）の反射率が低下してしまったり、ヘイズが大きくなってしまふことがある。

[0021] 前記金属粒子の存在領域の厚み（粒子存在域厚み $f(\lambda)$ ）としては、金属粒子周囲の平均屈折率を n としたときに、共鳴反射率を大きくする観点から、 $2,500/(4n) \text{ nm}$ 以下が好ましく、 $700/(4n) \text{ nm}$ 以下がより好ましく、 $400/(4n) \text{ nm}$ 以下が特に好ましい。

前記厚みが、 $2,500/(4n) \text{ nm}$ を超えると、ヘイズが大きくなり、熱線遮蔽材の上側（基板と反対側）と下側（基板側）のそれぞれの金属粒子含有層の界面での反射波の位相により反射波の振幅が強めあう効果が小さくなってしまい、共鳴波長での反射率が大きく下がることもある。

[0022] [面配向の評価]

前記基板の表面に対して金属平板粒子の平板面が面配向しているかどうかの評価としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、適当な断面切片を作製し、この切片における基板及び金属平板粒子を観察して評価する方法であってもよい。具体的には、熱線遮蔽材を、ミクロトーム、集束イオンビーム（FIB）を用いて熱線遮蔽材の断面サンプル又は断面切片サンプルを作製し、これを、各種顕微鏡（例えば、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM）等）を用いて観察して得た画像から評価す

る方法などが挙げられる。

[0023] 本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子を被覆するバインダーが水で膨潤する場合は、液体窒素で凍結した状態の試料を、ミクロトームに装着されたダイヤモンドカッターで切断することで、前記断面サンプル又は断面切片サンプルを作製してもよい。また、熱線遮蔽材において金属平板粒子を被覆するバインダーが水で膨潤しない場合は、前記断面サンプル又は断面切片サンプルを作製してもよい。

[0024] 前記作製した断面サンプル又は断面切片サンプルの観察としては、サンプルにおいて基板の表面に対して金属平板粒子の平板面が面配向しているかどうかを確認し得るものであれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、F E - S E M、T E M、光学顕微鏡などを用いた観察が挙げられる。前記断面サンプルの場合は、F E - S E Mにより、前記断面切片サンプルの場合は、T E Mにより観察を行ってもよい。F E - S E Mで評価する場合は、金属平板粒子の形状と傾角（図3Bの $\pm \theta$ ）が明瞭に判断できる空間分解能を有することが好ましい。

[0025] [平均円相当径及び平均円相当径の粒度分布]

前記金属平板粒子の平均円相当径としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、10 nm ~ 5,000 nmが好ましく、30 nm ~ 1,000 nmがより好ましく、70 nm ~ 500 nmが特に好ましい。

前記平均円相当径が、10 nm未満であると、アスペクト比が小さくなり、形状が球状となる傾向があり、また、透過スペクトルのピーク波長が500 nm以下になることがあり、5,000 nmを超えると、ヘイズ（散乱）が大きくなり、基板の透明性が損なわれてしまうことがある。

ここで、前記平均円相当径とは、T E Mで金属粒子を観察して得た画像から任意に選んだ200個の金属平板粒子の主平面直径（最大長さ）の平均値を意味する。

前記金属粒子含有層としては、前記金属粒子含有層中に平均円相当径が異

なる２種以上の金属粒子を含有することができ、この場合、金属粒子の平均円相当径のピークが２つ以上、即ち２つの平均円相当径を有していてもよい。

[0026] 本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子の粒度分布における変動係数としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、３０％以下が好ましく、１０％以下がより好ましい。

前記変動係数が、３０％を超えると、熱線遮蔽材における熱線の反射波長域がブロードになることがある。

ここで、前記金属平板粒子の粒度分布における変動係数は、例えば、前記の通り得た２００個の金属平板粒子の粒子径の分布範囲をプロットし、粒度分布の標準偏差を求め、前記の通り得た主平面直径（最大長さ）の平均値（平均円相当径）で割った値（％）である。

[0027] [アスペクト比]

前記金属平板粒子のアスペクト比としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、可視光域長波長側から近赤外光領域での反射率が高くなる点から、２～８０が好ましく、４～６０がより好ましい。

前記アスペクト比が、２未満であると、反射波長が６００nmより小さくなり、８０を超えると、反射波長が２，０００nmより長くなり、十分な熱線反射能が得られないことがある。

前記アスペクト比は、金属平板粒子の平均円相当径を金属平板粒子の平均粒子厚みで除算した値を意味する。平均粒子厚みは、金属平板粒子の平板面間距離に相当し、例えば、図１Ａ及び図１Ｂに示す通りであり、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ）により測定することができる。

前記ＡＦＭによる平均粒子厚みの測定方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、ガラス基板に金属平板粒子を含有する粒子分散液を滴下し、乾燥させて、粒子１個の厚みを測定する方法などが挙げられる。

[0028] [金属平板粒子の存在範囲]

本発明の熱線遮蔽材において、図3Cに示すように、金属粒子含有層2における金属平板粒子3を構成する金属のプラズモン共鳴波長を λ とし、金属粒子含有層2における媒質の屈折率を n とすると、前記金属粒子含有層2が、熱線遮蔽材の水平面からの深さ方向において、 $(\lambda/n)/4$ の範囲で存在することが好ましい。この範囲外であると、熱線遮蔽材の上側（基板と反対側）と下側（基板側）のそれぞれの金属粒子含有層の界面での反射波の位相により反射波の振幅が強めあう効果が小さくなってしまい、可視光透過率及び熱線最大反射率が低下してしまうことがある。

[0029] 前記金属粒子含有層における金属平板粒子を構成する金属のプラズモン共鳴波長として λ は、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、熱線反射性能を付与する点から、 $400\text{ nm} \sim 2,500\text{ nm}$ が好ましく、可視光域のヘイズ（散乱性）を低くする点及び可視光透過率を付与する点から、 $700\text{ nm} \sim 2,500\text{ nm}$ がより好ましい。

前記金属粒子含有層における媒質としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリアクリレート樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゼラチンやセルロース等の天然高分子などの高分子、二酸化珪素、酸化アルミニウム等の無機物などが挙げられる。

前記媒質の屈折率 n としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1.4 \sim 1.7$ が好ましい。

[0030] [金属平板粒子の面積率]

前記熱線遮蔽材を上側から見た時の基板の面積 A に対する金属平板粒子の面積の合計値 B の割合である面積率 $[(B/A) \times 100]$ が、 15% 以上が好ましく、 20% 以上がより好ましい。

前記面積率が、 15% 未満であると、熱線の最大反射率が低下してしまい、遮熱効果が十分に得られないことがある。

ここで、前記面積率は、例えば、熱線遮蔽材基板を上側からSEM観察で得られた画像や、AFM（原子間力顕微鏡）観察で得られた画像を画像処理することにより測定することができる。

[0031] [金属平板粒子の水平方向の平均粒子間距離]

前記金属粒子含有層における水平方向に隣接する金属平板粒子の平均粒子間距離は、可視光線透過率の点で、不均一（ランダム）であることが好ましい。ランダムでない場合、即ち、均一であると、可視光線の回折が起こり、透過率が低下してしまうことがある。

[0032] ここで、前記金属平板粒子の水平方向の平均粒子間距離とは、隣り合う2つの粒子の粒子間距離の平均値を意味する。また、前記平均粒子間距離がランダムであるとは、「100個以上の金属平板粒子が含まれるSEM画像を二値化した際の輝度値の2次元自己相関を取ったときに、原点以外に有意な極大点を持たない」ことを意味する。

[0033] [隣接する金属粒子含有層間距離]

本発明の熱線遮蔽材において、金属平板粒子は、図3A～図3C及び図4に示すように、金属平板粒子を含む金属粒子含有層の形態で配置される。

本発明の熱線遮蔽材としては、図4に示すように、少なくとも2層の金属粒子含有層で構成されている必要がある。本発明の熱線遮蔽材は、図4に示すように複数の金属粒子含有層で構成されているので、遮熱性能を付与したい波長帯域に応じた遮蔽性能を付与することが可能となる点で有利である。

複数の金属粒子含有層を設ける際に、前記金属粒子含有層同士のコヒーレントな光学干渉の大きな影響を抑制し、独立の金属粒子含有層として扱うためには各金属粒子含有層同士の距離を15 μ m以上離すことが好ましく、30 μ m以上離すことがより好ましく、100 μ m以上離すことが特に好ましい。

前記距離が、15 μ m未満であると、金属粒子含有層同士の干渉ピークのピッチ幅が金属平板粒子を含む金属粒子含有層の共鳴ピーク半値幅（約300nm～400nm）の1/10より大きくなり、反射スペクトルに影響が

出ることがある。

ここで、前記隣接する金属粒子含有層間距離 L は、図4において、金属粒子含有層間の距離を示す。前記隣接する金属粒子含有層間距離は、例えば、熱線遮蔽材の断面試料をSEM観察した画像より測定することができる。

[0034] [金属平板粒子の合成方法]

前記金属平板粒子の合成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、化学還元法、光化学還元法、電気化学還元法等の液相法などが挙げられる。これらの中でも、形状とサイズ制御性の点で、化学還元法、光化学還元法などの液相法が好ましく、略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかを合成し得る方法がより好ましい。六角形又は三角形の金属平板粒子を合成後、例えば、硝酸、亜硫酸ナトリウムなどの銀を溶解する溶解種によるエッチング処理、又は加熱によるエージング処理を行うことにより、六角形又は三角形の金属平板粒子の角を鈍らせて、略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかの金属平板粒子を得てもよい。

[0035] 前記金属平板粒子の合成方法としては、前記方法の他、予めフィルムやガラス等の透明基材の表面に種晶を固定後、平板状に金属Agなどを結晶成長させてもよい。

[0036] 本発明の熱線遮蔽材において、前記金属平板粒子は、所望の特性を付与するために、更なる処理を施されてもよい。前記更なる処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、高屈折率シェル層の形成、分散剤、酸化防止剤などの各種添加剤を添加することなどが挙げられる。

[0037] ー高屈折率材料ー

前記金属平板粒子は、可視光域透明性を更に高めるために、可視光域透明性が高い高屈折率材料で被覆し、高屈折率シェル層を形成するようにしてもよい。

[0038] 前記高屈折率材料の屈折率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜

選択することができるが、1.6以上が好ましく、1.8以上がより好ましく、2.0以上が特に好ましい。

前記屈折率が、1.6未満であると、ガラス中やゼラチン中など屈折率1.5程度の媒質中にある場合、周囲の媒質との屈折率段差がほとんどなくなり、高屈折率シェル層の目的である、可視光でのAR効果やヘイズの抑制効果が小さくなること、また、屈折率段差が小さいほど必要なシェル厚みが大きくなり金属平板微粒子層1層内の面密度を大きくできないことがある。前記屈折率は、例えば、分光エリプソメトリー法（ウーラム製VASE）で測定することができる。

[0039] 前記高屈折率材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、 Al_2O_3 、 TiO_x 、 BaTiO_3 、 ZnO 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 NbO_x などが挙げられる。前記 x は、1以上3以下の整数を表す。これらは、1種単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0040] 前記被覆する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、Langmuir、2000年、16巻、p. 2731-2735に報告されているようにテトラブトキシチタンを加水分解することにより銀などの金属平板粒子の表面に TiO_x 層を形成する方法であってもよい。

[0041] また、前記金属平板粒子に直接高屈折率材料を被覆することが困難な場合は、前記の通り金属平板粒子を合成した後、適宜 SiO_2 やポリマーのシェル層を形成し、更に、前記高屈折率材料上に前記金属酸化物層を形成してもよい。前記 TiO_x を高屈折率金属酸化物層の材料として用いる場合には、 TiO_x が光触媒活性を有することから、金属平板粒子を分散するマトリクスを劣化させてしまう懸念があるため、目的に応じて金属平板粒子に TiO_x 層を形成した後、適宜 SiO_2 層を形成してもよい。

[0042] ー各種添加物の添加ー

本発明の熱線遮蔽材において、前記金属平板粒子には、該金属平板粒子を構成する銀等の金属の酸化を防止するために、メルカプトテトラゾールやア

スコルビン酸のような酸化防止剤が吸着されていてもよい。また、酸化防止を目的として、N i 等の酸化犠牲層が金属平板粒子の表面に形成されていてもよい。また、酸素を遮断することを目的として、S i O₂等の金属酸化物膜で被覆されていてもよい。

[0043] 前記金属平板粒子は、分散性付与を目的として、N原子、S原子、P原子を含む低分子量分散剤、例えば、4級アンモニウム塩、アミン類、高分子量分散剤等の分散剤を添加されてもよい。

[0044] 前記金属粒子含有層の厚みとしては、金属粒子周囲の平均屈折率を n としたときに、共鳴反射率を大きくする観点から $2,500/(4n)$ nm以下が好ましく、可視光のヘイズを小さくする観点から $700/(4n)$ nm以下がより好ましく、 $400/(4n)$ nm以下が特に好ましい。

前記厚みが、 $2,500/(4n)$ nmを超えると、ヘイズが大きくなることもあり、熱線遮蔽材の上側と下側のそれぞれの金属粒子含有層の界面での反射波の位相により反射波の振幅が強めあう効果が小さくなってしまい、共鳴波長での反射率が大きく下がることもある。

[0045] 本発明の熱線遮蔽材は、前記金属粒子含有層と前記誘電体層とを交互に積層した構造である。前記金属粒子含有層の層数としては、前記誘電体層を介して2以上である。

前記層数が、2未満であると、金属粒子含有層同士の光学干渉が得られず、可視光反射抑制効果を得ることができないことがある。

[0046] 各前記金属粒子含有層の反射率としては、日射の進入方向に最も近い金属粒子含有層を最も大きくし、日射の進入方向に最も遠い金属粒子含有層にかけて順に小さくなる構成とすることが好ましい。前記反射率は、日射の進入方向に最も近い金属粒子含有層（第一層）が最も大きく反映され、深くなるにつれて、前記第一層の吸収により届く日射量が低減し、反射特性が余り反映されなくなる。このような構成にすることで、複合された金属粒子含有層の赤外線反射率をより大きくすることができるという点で有利である。

[0047] 前記日射の進入方向に最も近い金属粒子含有層のプラズモン共鳴ピーク波

長の反射率（ピーク反射率）としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、30%以上が好ましく、40%以上がより好ましく、50%以上が特に好ましい。

前記反射率が、30%未満であると、赤外線遮蔽性を十分に得られないことがある。

前記反射率は、例えば、紫外可視近赤外分光機（日本分光株式会社製、V-670）で測定することができる。

[0048] 前記金属粒子含有層の透過率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、600nm～2,500nmの波長の範囲で極小値となることが好ましく、600nm～2,000nmがより好ましく、700nm～2,000nmが更に好ましく、780nm～1,800nmが特に好ましい。

前記波長が、600nm未満であると、可視光を遮蔽するので、暗くなったり、色がついたりすることがあり、2,500nmを超えると、太陽光成分が小さいために、十分な遮熱特性が得られないことがある。

[0049] <誘電体層>

前記誘電体層としては、可視光領域で透明であれば材料などは特に限定されない。

前記材料としては、無機化合物、有機化合物などが挙げられる。

前記無機化合物としては、例えば、シリカ、石英、ガラス、窒化シリコン、チタニア、アルミナ、窒化アルミニウム、酸化亜鉛、酸化ゲルマニウム、酸化ジルコニウム、酸化ニオブ、酸化モリブデン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化タンタル、酸化タングステン、酸化鉛、ダイヤモンド、窒化ホウ素、窒化炭素、アルミ酸窒化物、シリコン酸窒化物などが挙げられる。

前記有機化合物としては、例えば、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、メチルスチレン樹脂、アクリロニトリルブタジエンスチレン（ABS）樹脂、アクリロニトリルスチレン（AS

）樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリオキセタン、ナイロン6、ナイロン66、ポリ塩化ビニル、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリアクリレート、三酢酸セルロース、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、環状ポリオレフィン、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、シクロヘキサジエン系ポリマー、非晶ポリエステル樹脂、透明ポリイミド、透明ポリウレタン、透明フッ素樹脂、熱可塑性エラストマー、ポリ乳酸などが挙げられる。

[0050] 前記誘電体層の屈折率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、1.0～10.0が好ましく、1.05～5.0がより好ましく、1.1～4.0が特に好ましい。

前記屈折率が、1.0未満であると、薄膜として均一な誘電体層を得ることが困難になることがあり、10.0を超えると、前記誘電体層の必要な平均厚みが10nm程度となり均一な膜の形成が難しくなることがある。前記屈折率は、例えば、分光エリプソメトリー法（ウーラム製VASE）で測定することができる。

[0051] 前記誘電体層としては、400nm～700nmの範囲に吸収を持たないことが好ましく、380nm～2,500nmの範囲に吸収を持たないことがより好ましい。

前記誘電体層が、400nm～700nmの範囲に吸収を持つと、可視光を吸収し、色味・可視光透過率に悪影響をもたらすことがあり、380nm～2,500nmの範囲に吸収を持つと、遮熱を反射でなく吸収で行うことになるため、遮熱特性を小さくすることがある。

[0052] 前記誘電体層の光学厚みとしては、反射率が極小値となる波長 λ_1 に対して決定され、具体的には、以下の式（1）より決定される光学厚みの範囲を有する誘電体層を少なくとも1層有することが好ましい。

以下の式（1）により決定される光学厚み nd を有することで、波長 λ_1 の光の反射率を光学干渉により抑制するという点で有利である。

$$\{(2m+1) \times (\lambda_1/4)\} - \{(\lambda_1/4) \times 0.25\} < nd$$

$$< \{ (2m+1) \times (\lambda_1/4) \} + \{ (\lambda_1/4) \times 0.25 \}$$

式(1)

ただし、前記式(1)において、 m は、0以上の整数を表し、 λ_1 は、反射率が極小値となる波長を表し、 n は、誘電体層の屈折率を表し、 d は、誘電体層の厚み(nm)を表す。この n と d との積 nd は、光学厚みという。

[0053] 前記式(1)中の nd としては、 m が0の場合は、 $\{ (2m+1) \times (\lambda_1/4) \}$ を中心として $(\lambda_1/4)$ の $\pm 25\%$ の範囲内であり、 $\pm 10\%$ がより好ましく、 $\pm 5\%$ が特に好ましい。

[0054] 前記誘電体層の少なくとも1層の光学厚みが前記式(1)を満たしていれば、他の誘電体層の光学厚みは、特に限定されないが、前記式(1)中の m が、0であることが好ましい。

前記式(1)中の m を0とすることで、反射率を抑制できる波長幅が広がり、斜め入射光に対しても色味・反射率の変化が小さい熱線遮熱材が得られるという点で有利である。

[0055] 反射率が極小値となる波長 λ_1 としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ が好ましく、 $400\text{ nm} \sim 700\text{ nm}$ がより好ましい。

前記波長 λ_1 が、 380 nm 未満であると、紫外領域となり、 780 nm を超えると、赤外領域となるため、ともに人間の目に見えない領域となる。

[0056] 前記誘電体層の厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $5\text{ nm} \sim 5,000\text{ nm}$ が好ましく、 $10\text{ nm} \sim 3,000\text{ nm}$ がより好ましく、 $20\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ が特に好ましい。

前記厚みが、 5 nm 未満であると、誘電体層として均一な膜を形成することが難しいことがあり、 $5,000\text{ nm}$ を超えると、2層間での光学干渉効果が小さくなることがある。

[0057] 前記誘電体層の形成方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、屈折率 n の物質を厚みが d となるように層を配置して形成する方法などが挙げられる。成膜方法としては、特に制限はなく

、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、緻密に厚みの制御が可能である蒸着法（真空蒸着以外に、イオンアシスト蒸着、イオンプレーティング蒸着、イオンビームスパッタ蒸着等を含む）、CVD法などで積層することが好ましい。

[0058] <その他の部材>

前記その他の部材としては、例えば、基板、保護層などが挙げられる。

[0059] ー基板ー

前記基板としては、光学的に透明な基板であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、可視光線透過率が、70%以上が好ましく、80%以上がより好ましい。また、近赤外線域の透過率が高いものなどが挙げられる。

前記基板の材料としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、白板ガラス、青板ガラス等のガラス材料、ポリエチレンテレフタレート（PET）、トリアセチルセルロース（TAC）などが挙げられる。

[0060] ー保護層ー

本発明の熱線遮蔽材において、基板との密着性を向上させたり、機械強度的に保護するため、保護層を有することが好ましい。

前記保護層としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、例えば、バインダー、界面活性剤、及び粘度調整剤を含有し、更に必要に応じてその他の成分を含有してなる。

[0061] ーバインダーー

前記バインダーとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、可視光透明性や日射透明性が高い方が好ましく、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールなどが挙げられる。なお、バインダーが熱線を吸収すると、金属平板粒子による反射効果が弱まってしまうことから、熱線源と金属平板粒子との間に中間層を形成する場合は、780nm～1,500nmの領域に吸収を持たない材料を選択し

たり、保護層の厚みを薄くすることが好ましい。

- [0062] 前記バインダーの厚みとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 $1\text{ nm} \sim 10,000\text{ nm}$ が好ましく、 $3\text{ nm} \sim 1,000\text{ nm}$ がより好ましく、 $5\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ が特に好ましい。

前記厚みが、 1 nm 未満であると、金属粒子含有層を保護できないことがあり、 $10,000\text{ nm}$ を超えると、バインダー中の金属微粒子や、バインダー—誘電体層界面の反射等により、金属微粒子の波長選択反射効果が干渉により打ち消しあうことがある。

- [0063] 本発明の熱線遮蔽材の可視光線反射率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、前記バインダーがガラス基板や保護層で挟まれた状態において、 15% 以下が好ましく、 10% 以下がより好ましく、 8% 以下が特に好ましい。

前記可視光線反射率が、 15% を超えると、反射光の映り込みがガラス板に比べて目立って大きくなることがある。ガラス基板や保護層の両面反射率が 7.8% 程度あるため、誘電体層と金属粒子含有層とを合わせた熱線遮蔽部の可視光線反射率に言い換えると、 7.2% 以下が好ましく、 2.2% 以下がより好ましく、 0.2% 以下が特に好ましい。

前記可視光線反射率は、例えば、JIS-R3106:1998「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射取得率の試験方法」に記載の方法に従って測定することができる。

- [0064] 本発明の熱線遮蔽材の可視光線透過率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、 60% 以上が好ましく、 65% 以上がより好ましく、 70% 以上が特に好ましい。

前記可視光線透過率が、 60% 未満であると、例えば自動車用ガラスや建物用ガラスとして用いた時に、外部が見にくくなることがある。

前記可視光線透過率は、JIS-R3106:1998「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に記載の方法によって測定することができる。

[0065] 本発明の熱線遮蔽材の日射熱取得率としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、70%以下が好ましく、50%以下がより好ましく、40%以下が特に好ましい。

前記日射熱取得率が、70%を超えると、熱の遮蔽効果が小さく、遮熱性が十分でないことがある。

前記日射熱取得率は、JIS-R3106:1998「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に記載の方法によって測定することができる。

[0066] 本発明の熱線遮蔽材のヘイズとしては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができるが、20%以下が好ましく、10%以下がより好ましく、5%以下が特に好ましい。

前記ヘイズが20%を超えると、例えば自動車用ガラスや建物用ガラスとして用いた時に、外部が見にくくなったり、安全上好ましくないことがある。

前記ヘイズは、例えば、JIS K7136、JIS K7361-1にしたがって測定することができる。

[0067] [熱線遮蔽材の製造方法]

前記熱線遮蔽材の製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、基板上に、前記金属粒子を有する分散液を、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、バーコーター、グラビアコーター等による塗布や、LB膜法、自己組織化法、スプレー塗布などの方法で面配向させる方法が挙げられる。

[0068] また、前記金属粒子の基板表面への吸着性や面配向性を高めるために、静電的な相互作用を利用して、面配向させる方法であってもよい。具体的には、前記金属粒子の表面が負に帯電している場合（例えば、クエン酸等の負帯電性の媒質に分散した状態）は、基板の表面を正に帯電（例えば、アミノ基等で基板表面を修飾）させておき、静電的に面配向性を高めることにより、面配向させる方法であってもよい。また、前記金属粒子の表面が親水性であ

る場合は、基板の表面をブロックコポリマーや μ コンタクトスタンプ法などにより、親疎水の海島構造を形成しておき、親疎水性相互作用を利用して面配向性と金属平板粒子の粒子間距離とを制御してもよい。

[0069] なお、面配向を促進するために、前記金属粒子を塗布後、カレンダーローラーやラミローラー等の圧着ローラーを通すことにより促進させてもよい。

[0070] 上記方法により金属粒子含有層を形成させた後、該金属粒子含有層上に誘電体層を形成（積層）させる。

前記誘電体層の形成方法としては、例えば、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、バーコーター、グラビアコーター等による塗布や、LB膜法、自己組織化法、スプレー塗布などの方法などが挙げられる。

[0071] 前記誘電体層を形成後、再度、金属粒子含有層を上記した方法と同様の方法により該誘電体層上に形成させる。なお、必要に応じて、積層を繰り返す。

[0072] [熱線遮蔽材の使用態様]

本発明の熱線遮蔽材は、熱線（近赤外線）を選択的に反射又は吸収するために使用される態様であれば、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択すればよく、例えば、乗り物用ガラスやフィルム、建材用ガラスやフィルム、農業用フィルムなどが挙げられる。これらの中でも、省エネルギー効果の点で、乗り物用ガラスやフィルム、建材用ガラスやフィルムであることが好ましい。

なお、本発明において、熱線（近赤外線）とは、太陽光に約50%含まれる近赤外線（780nm～2,500nm）を意味する。

[0073] 前記ガラスの製造方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、前記のようにして製造した熱線遮蔽材に、更に接着層を形成し、自動車等の乗り物用ガラスや建材用ガラスに貼合せたり、合せガラスに用いるPVBやEVA中間膜に挟み込んで用いることができる。また、粒子／バインダー層のみをPVBやEVA中間膜に転写し、基材を剥離除去した状態で使用してもよい。

実施例

[0074] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0075] (実施例 1)

<熱線遮蔽材の作製>

ー金属平板粒子の合成ー

2. 5 mMのクエン酸ナトリウム水溶液 50 ml に 0. 5 g/l のポリスチレンスルホン酸水溶液を 2. 5 ml 添加し、35℃まで加熱した。この溶液に 10 mMの水素化ほう素ナトリウム水溶液を 3 ml 添加し、0. 5 mMの硝酸銀水溶液 50 ml を 20 ml/min で攪拌しながら添加した。この溶液を 30 分間攪拌し、種溶液を作製した。

2. 5 mMのクエン酸ナトリウム水溶液 132. 7 ml にイオン交換水 127. 6 ml を添加し、35℃まで加熱した。この溶液に 10 mMのアスコルビン酸水溶液を 2 ml 添加し、前記種溶液を 42. 4 ml 添加し、0. 5 mMの硝酸銀水溶液 79. 6 ml を 10 ml/min で攪拌しながら添加した。30 分間攪拌した後、0. 35 Mのヒドロキノンスルホン酸カリウム水溶液を 71. 1 ml 添加し、7%ゼラチン水溶液を 200 g 添加した。この溶液に、0. 25 Mの亜硫酸ナトリウム水溶液 107 ml と 0. 47 Mの硝酸銀水溶液 107 ml とを混合してできた白色沈殿物混合液を添加した。前記白色沈殿物混合液を添加した後すぐに 0. 08 Mの NaOH 水溶液 72 ml を添加した。このとき pH が 10 を超えないように添加速度を調節しながら NaOH 水溶液を添加した。これを 300 分間攪拌し、銀平板粒子分散液を得た。

この銀平板粒子分散液中には、平均円相当径 170 nm の銀の六角平板粒子（以下、銀六角平板粒子と称する）が生成していることを確認した。また、原子間力顕微鏡（Nanocute II、セイコーインスツル社製）で、銀六角平板粒子の厚みを測定したところ、平均 10 nm であり、アスペクト比が 17. 0 の銀六角平板粒子が生成していることが分かった。

[0076] ー金属粒子含有層（第1層）の作製ー

前記銀平板粒子分散液 16 ml に 1 N の NaOH を 0.75 ml 添加し、イオン交換水 24 ml 添加し、遠心分離器（コクサン社製、H-200N、アンプルローターBN）で 5,000 rpm 5 分間遠心分離を行い、銀六角平板粒子を沈殿させた。遠心分離後の上澄み液を捨て、水を 6 ml 添加し、沈殿した銀六角平板粒子を再分散させた。この分散液に 2 質量%の水メタノール溶液（水：メタノール＝1：1（質量比））を 1.6 ml 添加し塗布液を作製した。この塗布液をワイヤー塗布バー No. 14（R. D. S Webster N. Y. 社製）を用いて PET フィルム上に塗布し、乾燥させて、表面に銀六角平板粒子が固定されたフィルムを得た。

得られた PET フィルムに厚み 20 nm になるようにカーボン薄膜を蒸着した後、SEM 観察（日立製作所製、FE-SEM、S-4300、2 kV、2 万倍）したところ、PET フィルム上に銀六角平板粒子が凝集なく固定されていた。

[0077] ー誘電体層（第1層）の作製ー

金属粒子含有層（第1層）上に電子ビーム蒸着（アルバック社製、EBX-8C）により誘電体層として SiO₂ を蒸着した。この際、水晶振動子（アルバックテクノ社製、金 5 MHz __ CR5G1）の値により、SiO₂ の厚みを 80 nm に調整して蒸着した。

[0078] ー金属粒子含有層（第2層）の作製ー

誘電体層である SiO₂ 上に、「金属平板粒子の合成」と同様の方法で銀平板微粒子分散液を得、「金属粒子含有層（第1層）の作製」と同様の方法で銀六角平板粒子を固定することで金属粒子含有層（第2層）を作製した。

金属粒子含有層（第2層）に厚み 20 nm になるようにカーボン薄膜を蒸着した後、SEM 観察したところ、誘電体層上に銀六角平板粒子が凝集なく固定されていた。以上により、実施例 1 の熱線遮蔽材を作製した。

[0079] （評価）

次に、得られた金属粒子及び熱線遮蔽材について、以下のようにして諸特

性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2 に示す。なお、本実施例において、 λ_1 （反射率が極小となる波長）は、500 nm（緑色）であった。

[0080] <金属粒子の評価>

—平板粒子の割合、平均円相当径、変動係数—

銀平板粒子の形状均一性は、観察した SEM 画像から任意に抽出した 200 個の粒子の形状を、略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかの粒子を A、涙型などの不定形状の粒子を B として画像解析を行い、A に該当する粒子個数の割合（個数%）を求めた。

また、同様に A に該当する粒子 100 個の粒子径をデジタルノギスで測定し、その平均値を平均円相当径とし、円相当径の標準偏差を平均円相当径で割った変動係数（%）を求めた。

[0081] —誘電体層の厚み（二層間距離）—

アルゴンイオンビームを照射するイオンミリング加工で実施例 1 の熱線遮蔽材を切断し、熱線遮蔽材の垂直方向断面試料を作製した。この垂直方向断面試料を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察することで誘導体層の厚み d を求めた。

[0082] —平均粒子厚み—

得られた金属平板粒子を含む分散液を、ガラス基板上に滴下して乾燥し、金属平板粒子 1 個の厚みを、原子間力顕微鏡（AFM）（Nanoscope III、セイコーインスツル社製）を用いて測定した。なお、AFM を用いた測定条件としては、自己検知型センサー、DFM モード、測定範囲は 5 μm 、走査速度は 180 秒/1 フレーム、データ点数は 256×256 とした。

[0083] —アスペクト比—

得られた金属平板粒子の平均円相当径及び平均粒子厚みから、平均円相当径を平均粒子厚みで除算して、アスペクト比を算出した。

[0084] —面積率—

得られた熱線遮蔽材について、走査型電子顕微鏡（SEM）で観察して得た SEM 画像を 2 値化し、熱線遮蔽材を上から見た時の基板の面積 A に対す

る金属平板粒子の面積の合計値 B の割合である面積率 $[(B/A) \times 100]$ を求めた。

[0085] ー誘電体層の屈折率ー

Si 基板上に誘電体層と同一成分である SiO_2 を形成し、分光エリプソメトリー法により波長 500 nm における SiO_2 の屈折率を測定した。

[0086] ー誘電体層の光学厚み (nd) ー

前記「誘電体層の厚み (二層間距離)」で測定した誘電体層の厚み d と、前記「誘電体層の屈折率」で測定した屈折率 n とから、光学厚み (nd) の値を求めた。

また、求めた光学厚みが前記式 (1) の範囲内に入るかを確認した。なお、前記式 (1) 中、 m を 0 又は 60 とし、 λ_1 を 500 nm として求めた。

[0087] ー nd/λ_1 ー

前記「誘電体層の厚み (二層間距離)」で測定した誘電体層の厚み d と、前記「誘電体層の屈折率」で測定した屈折率 n とから、波長 λ_1 を 500 nm として nd/λ_1 を規格した値を求めた。

[0088] <熱線遮蔽材の評価>

ー可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトルー

得られた熱線遮蔽材の透過スペクトル及び反射スペクトルは、自動車用ガラスの評価規格である JIS R 3106 に準じて評価した。

透過及び反射スペクトルは、紫外可視近赤外分光機 (日本分光株式会社製、V-670) を用いて評価した。評価には、絶対反射率測定ユニット (ARV-474、日本分光株式会社製) を用い、入射光は 45° 偏光板を通し、無偏光と見なせる入射光とした。

図 6C は、実施例 1 のスペクトルであり、表面の基板の反射を除いて、金属粒子含有層のみを算出したスペクトルである。これらのスペクトルから、ピーク反射率、最大反射波長を求めた。

[0089] ー日射熱取得率・可視光線透過率・可視光線反射率ー

日射熱取得率・可視光線透過率・可視光線反射率は、 JIS-R 3106

： 1998「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射取得率の試験方法」に記載の方法によって、300nm～2,100nmまで測定した。測定結果よりJIS-R3106に従って算定した。このとき、入射光側から熱線遮蔽材の深さ方向に対して金属粒子含有層（第1層）、誘電体層（SiO₂層）、金属粒子含有層（第2層）の順に熱線遮蔽材が配置された向きで測定を行った。

また、測定結果から得られる光学反射スペクトルより、反射最大値を求めて最大反射波長とした。そのときの反射率を最大反射率（ピーク反射率）とした。

[0090] ー表面抵抗ー

表面抵抗測定装置（ロレスタ、三菱化学アナリティック株式会社製）を用いて、前記の通りに得た熱線遮蔽材の表面抵抗（ $\Omega/\square$ ）を測定した。

[0091] ー金属粒子含有層の極小透過率ー

透過率のスペクトルを表記したときに、透過率に下凸部の極小値が現れる。その極小値を取るときの波長の金属粒子含有層の透過率を極小透過率とした。

[0092] ー金属粒子含有層のピーク反射率ー

金属粒子含有層が2層以上含まれた熱線遮蔽材について、各金属粒子含有層（第1層）のみの特性を知るために、各金属粒子含有層（第1層）のみのサンプルを作製した。具体的には、金属粒子含有層（第1層）について以下のように測定し、金属粒子含有層（第2層）についても同様の方法で評価した。

前記「金属平板粒子の合成」と同様の方法で銀平板微粒子分散液を得、前記「金属粒子含有層（第1層）の作製」と同様の方法で表面に銀六角平板粒子が固定された金属粒子含有層（第1層）のみのフィルムを得た。

このフィルムを、前記「可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトル」及び前記「日射熱取得率・可視光線透過率・可視光線反射率」と同様の光学測定方法を用いて測定し、最大反射率を求め、各金属粒子含有層のピーク反

射率とした。

[0093] (比較例 1、2、実施例 6)

実施例 1 において、誘電体層として SiO_2 の蒸着の厚みを表 1-1 にしたがって調製したこと以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

[0094] (比較例 3)

実施例 1 において、誘電体層と金属粒子含有層 (第 2 層) を形成させなかった以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

また、可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトルの測定結果を図 6 D に示す。図 6 D は、比較例 3 のスペクトルであり、表面の基板の反射を除いて、金属粒子含有層のみを算出したスペクトルである。

[0095] (実施例 2)

実施例 1 において、金属粒子含有層 (第 1 層) 及び金属粒子含有層 (第 2 層) の作製における水 6 ml の添加を水 4 ml の添加に代えた以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

[0096] (比較例 4、5、実施例 7)

実施例 2 において、 SiO_2 蒸着の厚みを表 1-1 にしたがって調製したこと以外は、実施例 2 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

[0097] (比較例 6)

比較例 3 において、水 6 ml の添加を水 4 ml の添加に代えた以外は、比較例 3 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒

子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

また、可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトルの測定結果を図 6 B に示す。図 6 B は、比較例 6 のスペクトルであり、表面の基板の反射を除いて、金属粒子含有層のみを算出したスペクトルである。

[0098] (実施例 3)

実施例 1 において、金属粒子含有層（第 1 層）及び金属粒子含有層（第 2 層）の金属平板粒子の合成における 2.5 mM のクエン酸ナトリウム水溶液 132.7 ml の添加を 2.5 mM のクエン酸ナトリウム水溶液 255.2 ml の添加にした以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

[0099] (比較例 7, 8)

実施例 3 において、SiO₂ 蒸着の厚みを表 1-1 にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 3 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

[0100] (比較例 9)

比較例 3 において、金属粒子含有層（第 1 層）及び金属粒子含有層（第 2 層）の金属平板粒子の合成における 2.5 mM のクエン酸ナトリウム水溶液 132.7 ml の添加を 2.5 mM のクエン酸ナトリウム水溶液 255.2 ml の添加に代えた以外は、比較例 3 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ~ 表 3-2 に示す。

[0101] (実施例 4)

実施例 1 において、金属粒子含有層（第 1 層）の作製における水 6 ml の添加を水 4 ml の添加に代え、金属粒子含有層（第 2 層）の作製における水 6 ml の添加を水 11 ml の添加に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にし

て熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ～表 3-2 に示す。

また、可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトルの測定結果を図 6 A に示す。図 6 A は、実施例 4 のスペクトルであり、表面の基板の反射を除いて、金属粒子含有層のみを算出したスペクトルである。

[0102] (比較例 10)

実施例 4 において、 SiO_2 蒸着の厚みを表 1-1 にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 4 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ～表 3-2 に示す。

[0103] (比較例 11)

比較例 3 において、金属粒子含有層（第 1 層）の作製における水 6 ml の添加を水 4 ml の添加に代え、金属粒子含有層（第 2 層）の作製における水 6 ml の添加を水 11 ml の添加に代えたこと以外は、比較例 3 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ～表 3-2 に示す。

[0104] (実施例 5)

実施例 1 において、金属粒子含有層（第 1 層）の作製における水 6 ml の添加を水 11 ml の添加に代え、金属粒子含有層（第 2 層）の作製における水 6 ml の添加を水 4 ml の添加に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ～表 3-2 に示す。

[0105] (比較例 12、13)

実施例 5 において、 SiO_2 蒸着の厚みを表 1-1 にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 5 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ～表 3-2 に示す。

[0106] (実施例 8)

実施例 1 において、金属粒子含有層（第 1 層）及び金属粒子含有層（第 2 層）の作製における 0.08M の NaOH 水溶液 72ml の添加を 0.17M の NaOH 水溶液 72ml の添加に代えたこと以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2 に示す。

[0107]（比較例 14、15）

実施例 8 において、SiO₂ 蒸着の厚みを表 1-2 にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 8 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2 に示す。

[0108]（実施例 9）

実施例 8 において、金属粒子含有層（第 1 層）及び金属粒子含有層（第 2 層）の作製におけるイオン交換水 127.6ml の添加をイオン交換水 87.1ml の添加に代えたこと以外は、実施例 8 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2 に示す。

[0109]（比較例 16、17）

実施例 9 において、SiO₂ 蒸着の厚みを表 1-2 にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 9 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2 に示す。

[0110]（実施例 10）

実施例 1 において、金属粒子含有層（第 2 層）の金属平板粒子の合成における 2.5mM のクエン酸ナトリウム水溶液 132.7ml の添加を 2.5mM のクエン酸ナトリウム水溶液 255.2ml の添加にした以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2 に示す。

[0111] (比較例 18、19)

実施例 10において、 SiO_2 蒸着の厚みを表 1-2にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 10と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2に示す。

[0112] (実施例 11)

実施例 1において、金属粒子含有層（第 1 層）の金属平板粒子の合成における 2.5 mM のクエン酸ナトリウム水溶液 132.7 ml の添加を 2.5 mM のクエン酸ナトリウム水溶液 255.2 ml の添加にした以外は、実施例 1と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2に示す。

[0113] (比較例 20、21)

実施例 11において、 SiO_2 蒸着の厚みを表 1-2にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 11と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2に示す。

[0114] (実施例 12)

実施例 1において、 SiO_2 を ZrO_2 とした以外は、実施例 1と同様に熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2に示す。

[0115] (比較例 22～25)

実施例 12において、 ZrO_2 蒸着の厚みを表 1-2にしたがって厚みを調整したこと以外は、実施例 12と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1～表 3-2に示す。

[0116] (実施例 13)

実施例 1において、金属粒子含有層（第 1 層）及び金属粒子含有層（第 2

層)に含まれる銀平板粒子分散液を、希硝酸を添加後、80℃で1時間加熱するエージング処理を行った以外は、実施例1と同様にして熱線遮蔽材を作製した。エージング処理後の粒子をTEM観察した結果、六角形の角が鈍り、略円盤形状に変化したことを確認した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例1と同様にして諸特性を評価した。結果を表1-1～表3-2に示す。

[0117] (比較例26～28)

実施例13において、誘電体層としてSiO₂の蒸着の厚みを表1-2にしたがって調製したこと以外は、実施例13と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例1と同様にして諸特性を評価した。結果を表1-1～表3-2に示す。

[0118] (実施例14)

実施例1において、以下に示すように、金属粒子含有層(第1層)及び金属粒子含有層(第2層)中の銀六角平板粒子を高屈折率材料であるTiO₂で被覆させTiO₂シェルを形成させた以外は、実施例1と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例1と同様にして諸特性を評価した。結果を表1-1～表3-2に示す。なお、TiO₂の屈折率を分光エリプソメトリー法(ウーラム製VASE)で測定したところ、屈折率は2.2であった。

—TiO₂シェルの形成—

TiO₂シェルの形成は、文献(Langmuir、2000年、16巻、p. 2731-2735)を参考に実施した。銀六角平板粒子分散液に、テトラエトキシチタン2mL、アセチルアセトン2.5mL、及びジメチルアミン0.1mLを添加し、5時間攪拌することにより、TiO₂シェルで被覆された銀六角平板粒子を得た。この銀六角平板粒子の断面をSEMで観察したところ、TiO₂シェルの厚みは30nmであった。

[0119] (比較例29、30)

実施例14において、誘電体層としてSiO₂の蒸着の厚みを表1-2にし

たがって調製したこと以外は、実施例 1 4 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 1-1 ～表 3-2 に示す。

[0120] [表1-1]

	金属粒子含有層(第1層)				金属粒子含有層(第2層)				誘電体層の厚みd (nm)
	金属粒子の平均円相当径 (nm)	金属粒子の平均厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	金属粒子の平均円相当径 (nm)	金属粒子の平均厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	
実施例1	170	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例1	170	10	6	41	170	10	6	41	40
比較例2	170	10	6	41	170	10	6	41	160
比較例3	170	10	6	41	—	—	—	—	—
実施例2	170	10	4	49	170	10	4	49	80
比較例4	170	10	4	49	170	10	4	49	40
比較例5	170	10	4	49	170	10	4	49	160
比較例6	170	10	4	49	—	—	—	—	—
実施例3	115	10	6	41	115	10	6	41	80
比較例7	115	10	6	41	115	10	6	41	40
比較例8	115	10	6	41	115	10	6	41	160
比較例9	115	10	6	41	—	—	—	—	—
実施例4	170	10	4	49	170	10	11	29	80
比較例10	170	10	4	49	170	10	11	29	40
比較例11	170	10	4	49	170	10	11	29	160
実施例5	170	10	11	29	170	10	4	49	80
比較例12	170	10	11	29	170	10	4	49	40
比較例13	170	10	11	29	170	10	4	49	160
実施例7	170	10	4	49	170	10	4	49	10,080
実施例6	170	10	6	41	170	10	6	41	10,080

[表1-2]

	金属粒子含有層(第1層)				金属粒子含有層(第2層)				誘電体層の厚みd (nm)
	金属粒子の平均円相当径 (nm)	金属粒子の平均厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	金属粒子の平均円相当径 (nm)	金属粒子の平均厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	
実施例8	145	13	6	41	145	13	6	41	80
比較例14	145	13	6	41	145	13	6	41	40
比較例15	145	13	6	41	145	13	6	41	160
実施例9	210	18	6	41	210	18	6	41	80
比較例16	210	18	6	41	210	18	6	41	40
比較例17	210	18	6	41	210	18	6	41	160
実施例10	170	10	6	41	115	10	6	41	80
比較例18	170	10	6	41	115	10	6	41	40
比較例19	170	10	6	41	115	10	6	41	160
実施例11	115	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例20	115	10	6	41	170	10	6	41	40
比較例21	115	10	6	41	170	10	6	41	160
実施例12	170	10	6	41	170	10	6	41	60
比較例22	170	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例23	170	10	6	41	170	10	6	41	40
比較例24	170	10	6	41	170	10	6	41	120
比較例25	170	10	6	41	170	10	6	41	160
実施例13	170	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例26	170	10	6	41	170	10	6	41	40
比較例27	170	10	6	41	170	10	6	41	160
比較例28	170	10	6	41	—	—	—	—	—
実施例14	170	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例29	170	10	6	41	170	10	6	41	160
比較例30	170	10	6	41	—	—	—	—	—

[0121]

[表2-1]

	金属粒子含有層(第1層)					
	形状	平板粒子 の割合 (個数%)	平均 円相当径 (nm)	平均粒子 厚み (nm)	アスペクト比	粒度分布の 変動係数
実施例1	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例1	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例2	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例3	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例2	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例4	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例5	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例6	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例3	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例7	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例8	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例9	略六角形	89	115	10	11.5	9%
実施例4	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例10	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例11	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例5	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例12	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例13	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例8	略六角形	88	145	13	11.2	10%
比較例14	略六角形	88	145	13	11.2	10%
比較例15	略六角形	88	145	13	11.2	10%
実施例9	略六角形	90	210	18	11.7	9%
比較例16	略六角形	90	210	18	11.7	9%
比較例17	略六角形	90	210	18	11.7	9%
実施例10	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例18	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例19	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例11	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例20	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例21	略六角形	89	115	10	11.5	9%
実施例12	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例22	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例23	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例24	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例25	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例13	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例26	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例27	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例28	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
実施例14	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例29	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例30	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
実施例7	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例6	略六角形	91	170	10	17.0	8%

[表2-2]

	金属粒子含有層(第2層)					
	形状	平板粒子 の割合 (個数%)	平均 円相当径 (nm)	平均粒子 厚み (nm)	アスペクト比	粒度分布の 変動係数
実施例1	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例1	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例2	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例3	-	-	-	-	-	-
実施例2	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例4	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例5	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例6	-	-	-	-	-	-
実施例3	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例7	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例8	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例9	-	-	-	-	-	-
実施例4	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例10	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例11	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例5	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例12	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例13	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例8	略六角形	88	145	13	11.2	10%
比較例14	略六角形	88	145	13	11.2	10%
比較例15	略六角形	88	145	13	11.2	10%
実施例9	略六角形	90	210	18	11.7	9%
比較例16	略六角形	90	210	18	11.7	9%
比較例17	略六角形	90	210	18	11.7	9%
実施例10	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例18	略六角形	89	115	10	11.5	9%
比較例19	略六角形	89	115	10	11.5	9%
実施例11	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例20	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例21	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例12	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例22	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例23	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例24	略六角形	91	170	10	17.0	8%
比較例25	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例13	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例26	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例27	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例28	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
実施例14	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例29	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例30	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
実施例7	略六角形	91	170	10	17.0	8%
実施例6	略六角形	91	170	10	17.0	8%

[0122]

[表3-1]

	誘電体層						ピーク 反射率 (%)	最大 反射 波長 (nm)	第1層 ピーク 反射率 (%)	第2層 ピーク 反射率 (%)	可視 光反 射率 (%)	日射 熱取 得率 (%)	可視 光線 透過率 (%)	表面 抵抗 ($\Omega/\square$)	極小 透過率 (%)
	屈折 率	nd/ $\lambda 1$	m	A	光学厚み nd(nm)	B									
実施例1	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	60	1,050	60	60	8	55	74	9.9×10^{12}	5
比較例1	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	59	1,050	60	60	15	49	64	9.9×10^{12}	6
比較例2	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	56	1,050	60	60	19	58	72	9.9×10^{12}	7
比較例3	1.5	—	0	93.75	—	156.25	60	1,050	60	—	11	63	79	9.9×10^{12}	8
実施例6	1.5	30.24	60	15093.75	15120	15156.25	66	1,050	60	60	14	53	69	9.9×10^{12}	4
実施例2	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	75	1,050	75	75	8	49	66	9.9×10^{12}	4
比較例4	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	78	1,050	75	75	19	44	55	9.9×10^{12}	3
比較例5	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	70	1,050	75	75	23	54	67	9.9×10^{12}	4
比較例6	1.5	—	0	93.75	—	156.25	75	1,050	75	—	13	59	75	9.9×10^{12}	4
実施例7	1.5	30.24	60	15093.75	15120	15156.25	80	1,050	75	75	17	47	61	9.9×10^{12}	3
実施例3	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	50	835	50	50	8	54	64	9.9×10^{12}	9
比較例7	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	51	835	50	50	16	50	55	9.9×10^{12}	10
比較例8	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	50	835	50	50	20	57	66	9.9×10^{12}	10
比較例9	1.5	—	0	93.75	—	156.25	50	835	50	—	13	63	75	9.9×10^{12}	12
実施例4	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	74	1,050	75	50	8	53	72	9.9×10^{12}	4
比較例10	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	77	1,050	75	50	16	50	64	9.9×10^{12}	3
比較例11	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	71	1,050	75	50	19	57	72	9.9×10^{12}	4
実施例5	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	57	950	50	75	9	55	71	9.9×10^{12}	8
比較例12	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	60	950	50	75	16	51	64	9.9×10^{12}	9
比較例13	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	54	950	50	75	20	58	72	9.9×10^{12}	9

表中、「A」は、 $\{ (2m+1) \times (\lambda 1/4) \} - \{ (\lambda 1/4) \times 0.25 \}$ を表す。

表中、「B」は、 $\{ (2m+1) \times (\lambda 1/4) \} + \{ (\lambda 1/4) \times 0.25 \}$ を表す。

表中、実施例6～実施例7は、mが60であり、その他は全てmが0である。

[表3-2]

	誘電体層						ピーク 反射率 (%)	最大 反射 波長 (nm)	第1層	第2層	可視 光反 射率 (%)	日射 熱取 得率 (%)	可視 光線 透過率 (%)	表面 抵抗 ($\Omega/\square$)	極小 透過 率 (%)
	屈折率	nd/ $\lambda 1$	m	A	光学 厚み nd (nm)	B			ピーク 反射率 (%)	ピーク 反射率 (%)					
実施例8	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	71	820	63	63	15	43	49	9.9×10^{12}	5
比較例14	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	64	820	63	63	24	41	40	9.9×10^{12}	7
比較例15	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	73	820	63	63	32	42	50	9.9×10^{12}	5
実施例9	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	79	850	66	66	12	43	52	9.9×10^{12}	3
比較例16	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	78	850	66	66	24	38	40	9.9×10^{12}	3
比較例17	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	79	850	66	66	34	45	54	9.9×10^{12}	3
実施例10	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	68	1,000	60	50	8	53	68	9.9×10^{12}	6
比較例18	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	74	1,000	60	50	16	48	60	9.9×10^{12}	5
比較例19	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	62	1,000	60	50	20	56	69	9.9×10^{12}	7
実施例11	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	50	850	50	60	8	54	68	9.9×10^{12}	8
比較例20	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	54	850	50	60	16	50	60	9.9×10^{12}	8
比較例21	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	49	850	50	60	21	56	69	9.9×10^{12}	8
実施例12	2	0.24	0	93.75	120	156.25	64	1,200	60	60	8	61	78	9.9×10^{12}	7
比較例22	2	0.32	0	93.75	160	156.25	62	1,200	60	60	11	63	79	9.9×10^{12}	7
比較例23	2	0.16	0	93.75	80	156.25	64	1,200	60	60	10	59	75	9.9×10^{12}	7
比較例24	2	0.48	0	93.75	240	156.25	58	1,200	60	60	18	64	74	9.9×10^{12}	8
比較例25	2	0.64	0	93.75	320	156.25	54	1,200	60	60	11	63	72	9.9×10^{12}	8
実施例13	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	61	1,050	60	60	8	53	74	9.9×10^{12}	8
比較例26	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	60	1,050	60	60	15	48	64	9.9×10^{12}	8
比較例27	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	56	1,050	60	60	20	58	72	9.9×10^{12}	8
比較例28	1.5	-	0	93.75	-	156.25	60	1,050	60	-	11	62	79	9.9×10^{12}	9
実施例14	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	61	900	60	60	8	48	70	9.9×10^{12}	8
比較例29	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	60	900	60	60	15	50	71	9.9×10^{12}	8
比較例30	-	-	0	93.75	-	156.25	56	900	60	-	10	55	75	9.9×10^{12}	9

表中、「A」は、 $\{(2m+1) \times (\lambda 1/4)\} - \{(\lambda 1/4) \times 0.25\}$ を表す (mは0を表す)。

表中、「B」は、 $\{(2m+1) \times (\lambda 1/4)\} + \{(\lambda 1/4) \times 0.25\}$ を表す (mは0を表す)。

[0123] 表1-1～表3-2より、誘導体層の光学厚みが前記式(1)を満たすことで、反射波長選択性及び反射帯域選択性が高く、可視光線透過性及び電波透過性に優れていることがわかる。

また、図6Cに示すように、実施例1の可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトルから、可視光透過率が74.2%、日射熱取得率が55.6%、可視光反射率が9.8%、及び金属粒子含有層の可視光反射率が3.1%であった。一方、図6Bに示すように、比較例6の可視光透過スペクトル及び熱線反射スペクトルから、可視光透過率が75.2%、日射熱取得率が58.8%、可視光反射率が14.6%、及び金属粒子含有層の可視光反射率が8.2%であり、可視光反射率だけでなく、金属粒子含有層の可視光反射

率も抑制されていることがわかる。

[0124] (実施例 15)

実施例 1 において、以下に示すように、金属粒子含有層（第 2 層）、誘電体層（第 2 層）、及び金属粒子含有層（第 3 層）を作製した以外は、実施例 1 と同様にして熱線遮蔽材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 4-1～表 7 に示す。

—金属粒子含有層（第 2 層）の作製—

誘電体層（第 1 層）である SiO_2 上に、「金属平板粒子の合成」と同様の方法で銀平板微粒子分散液を得、「金属粒子含有層（第 1 層）の作製」と同様の方法で銀六角平板粒子を固定することで金属粒子含有層（第 2 層）を作製した。

—誘電体層（第 2 層）の作製—

金属粒子含有層（第 2 層）上に電子ビーム蒸着（アルバック社製 EBX-8C）により誘電体層として SiO_2 を蒸着した。この際、水晶振動子（アルバックテクノ社製金 5 MHz-CR5G1）の値により、 SiO_2 の厚みを 80 nm に調整して蒸着した。

—金属粒子含有層（第 3 層）の作製—

誘電体層（第 2 層）である SiO_2 上に、「金属平板粒子の合成」と同様の方法で銀平板微粒子分散液を得、「金属粒子含有層（第 2 層）の作製」と同様の方法で銀六角平板粒子を固定することで金属粒子含有層（第 3 層）を作製した。

金属粒子含有層（第 3 層）に厚み 20 nm になるようにカーボン薄膜を蒸着した後、SEM 観察したところ、誘電体層上に銀六角平板粒子が凝集なく固定されていた。以上により、実施例 1 の熱線遮蔽材を作製した。

[0125] (比較例 31、32)

実施例 15 において、誘電体層として SiO_2 の蒸着の厚みを表 4-1～表 4-3 にしたがって調製したこと以外は、実施例 15 と同様にして熱線遮蔽

材を作製した。得られた熱線遮蔽材及び金属粒子について、実施例 1 と同様にして諸特性を評価した。結果を表 4-1～表 7 に示す。

[0126] [表4-1]

	金属粒子含有層(第1層)					
	形状	平板粒子の割合 (個数%)	平均円相当径 (nm)	平均粒子厚み (nm)	アスペクト比	粒度分布の変動係数
実施例15	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例31	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例32	略円盤状	91	170	10	17.0	8%

[表4-2]

	金属粒子含有層(第2層)					
	形状	平板粒子の割合 (個数%)	平均円相当径 (nm)	平均粒子厚み (nm)	アスペクト比	粒度分布の変動係数
実施例15	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例31	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例32	略円盤状	91	170	10	17.0	8%

[表4-3]

	金属粒子含有層(第3層)					
	形状	平板粒子の割合 (個数%)	平均円相当径 (nm)	平均粒子厚み (nm)	アスペクト比	粒度分布の変動係数
実施例15	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例31	略円盤状	91	170	10	17.0	8%
比較例32	略円盤状	91	170	10	17.0	8%

[0127] [表5-1]

	金属粒子含有層(第1層)				金属粒子含有層(第2層)				誘電体層 (第1層) の厚み d(nm)
	金属粒子の平均円相当径 (nm)	金属粒子の平均厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	金属粒子の平均円相当径 (nm)	金属粒子の平均厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	
実施例15	170	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例31	170	10	6	41	170	10	6	41	40
比較例32	170	10	6	41	170	10	6	41	160

[表5-2]

	金属粒子含有層(第2層)				金属粒子含有層(第3層)				誘電体層 (第2層) の厚み d(nm)
	金属粒子 の平均円 相当径 (nm)	金属粒子 の平均 厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	金属粒子 の平均円 相当径 (nm)	金属粒子 の平均 厚み (nm)	水添加量 (ml)	面積率 (%)	
実施例15	170	10	6	41	170	10	6	41	80
比較例31	170	10	6	41	170	10	6	41	40
比較例32	170	10	6	41	170	10	6	41	160

[0128] [表6]

	誘電体層(第1層)						誘電体層(第2層)					
	屈折率	nd/λ1	m	A	光学厚み (nm)	B	屈折率	nd/λ1	m	A	光学厚み (nm)	B
実施例15	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25	1.5	0.24	0	93.75	120	156.25
比較例31	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25	1.5	0.12	0	93.75	60	156.25
比較例32	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25	1.5	0.48	0	93.75	240	156.25

表中、「A」は、 $\{(2m+1) \times (\lambda_1/4)\} - \{(\lambda_1/4) \times 0.25\}$ を表す (mは0を表す)。

表中、「B」は、 $\{(2m+1) \times (\lambda_1/4)\} + \{(\lambda_1/4) \times 0.25\}$ を表す (mは0を表す)。

[表7]

	ピーク 反射率 (%)	最大反 射波長 (nm)	第1層 ピーク 反射率 (%)	第2層 ピーク 反射率 (%)	第3層 ピーク 反射率 (%)	可視光 反射率 (%)	日射熱 取得率 (%)	可視光 線透過率 (%)	表面抵抗 (Ω/□)	極小値
実施例15	66	1,050	60	60	60	8	53	74	9.9×10^{12}	2
比較例31	63	1,050	60	60	60	15	48	64	9.9×10^{12}	3
比較例32	56	1,050	60	60	60	20	58	72	9.9×10^{12}	4

[0129] 表4-1～表7より、誘導体層の光学厚みが前記式(1)を満たすことで、反射波長選択性及び反射帯域選択性が高く、可視光線透過性及び電波透過性に優れていることがわかる。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の熱線遮蔽材は、近赤外線などの赤外線反射率、可視光線透過性及び電波透過性に優れているので、例えば自動車、バス等の乗り物用ガラス、建材用ガラスなど、熱線の透過を防止することの求められる種々の部材として好適に利用可能である。

符号の説明

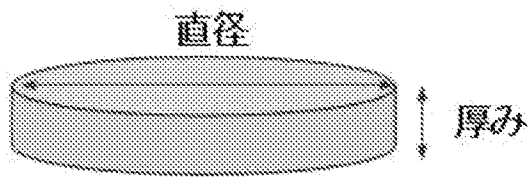
[0131]	1	基板
	2	金属粒子含有層
	3	金属平板粒子
	4	誘電体層

請求の範囲

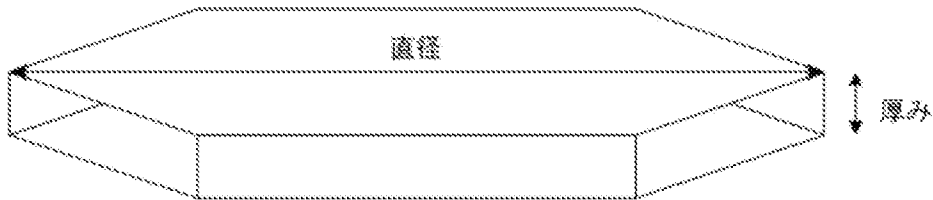
- [請求項1] 少なくとも1種の金属粒子を含有する少なくとも2層の金属粒子含有層と、少なくとも1層の透明な誘電体層と、を有し、前記金属粒子含有層と前記誘電体層との交互積層構造である熱線遮蔽材であって、
- 前記誘電体層の少なくとも1層の光学厚み（ nd ）が、反射率が極小値となる波長 λ_1 に対して以下の式（1）を満たすことを特徴とする熱線遮蔽材。
- $$\{(2m+1) \times (\lambda_1/4)\} - \{(\lambda_1/4) \times 0.25\} < nd < \{(2m+1) \times (\lambda_1/4)\} + \{(\lambda_1/4) \times 0.25\} \quad \text{式(1)}$$
- ただし、前記式（1）において、 m は、0以上の整数を表し、 λ_1 は、反射率が極小値となる波長を表し、 n は、誘電体層の屈折率を表し、 d は、誘電体層の厚み（ nm ）を表す。
- [請求項2] 金属粒子が、略六角形状及び略円盤形状の少なくともいずれかの金属平板粒子を60個数%以上有する請求項1に記載の熱線遮蔽材。
- [請求項3] 複数の金属粒子含有層の反射率のうち、日射の進入方向に最も近い金属粒子含有層が最も大きい請求項1から2のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項4] 式（1）中の m が、0である請求項1から3のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項5] 金属粒子が、少なくとも銀を含む請求項1から4のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項6] 金属粒子が、高屈折率材料で被覆されている請求項1から5のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項7] 熱線遮蔽材の日射熱取得率が、70%以下である請求項1から6のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項8] 反射率が極小値となる波長 λ_1 が、380nm～780nmである請求項1から7のいずれかに記載の熱線遮蔽材。

- [請求項9] 金属粒子含有層の透過率が、600 nm～2,000 nmの波長の範囲で極小値となる請求項1から8のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項10] 熱線遮蔽材の可視光線透過率が、60%以上である請求項1から9のいずれかに記載の熱線遮蔽材。
- [請求項11] 誘電体層の厚みが、5 nm～5,000 nmである請求項1から10のいずれかに記載の熱線遮蔽材。

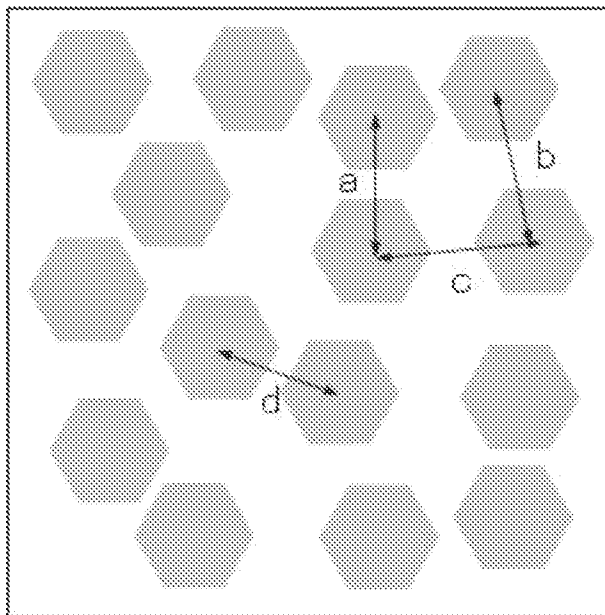
[図1A]



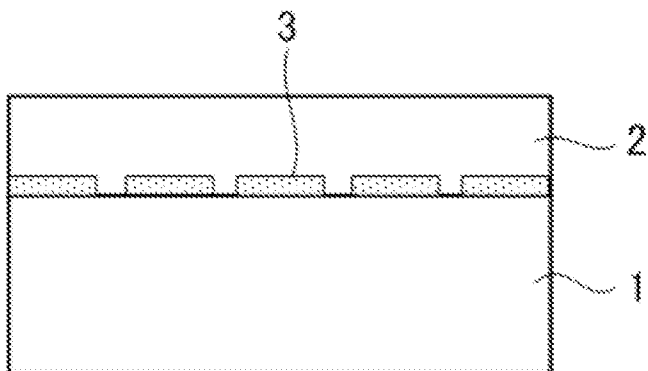
[図1B]



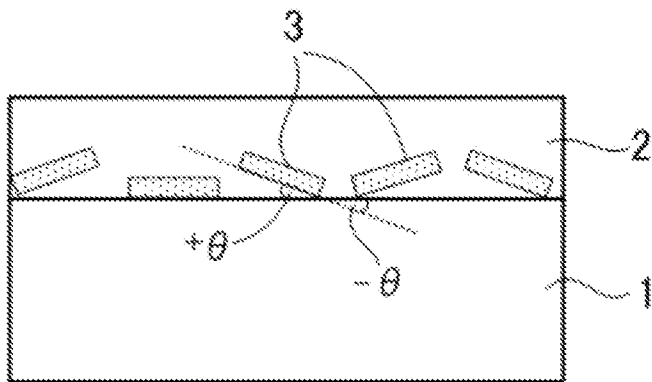
[図2]



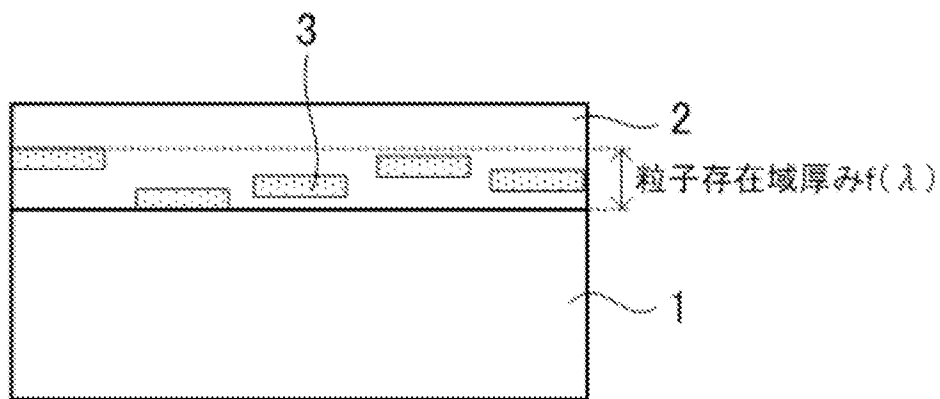
[図3A]



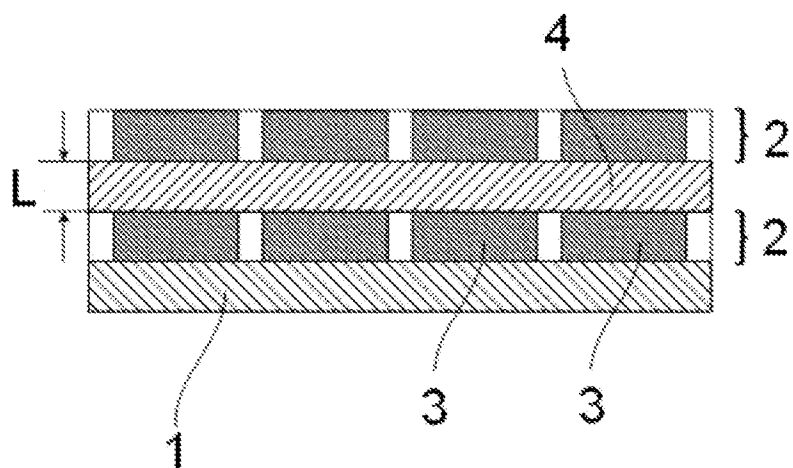
[図3B]



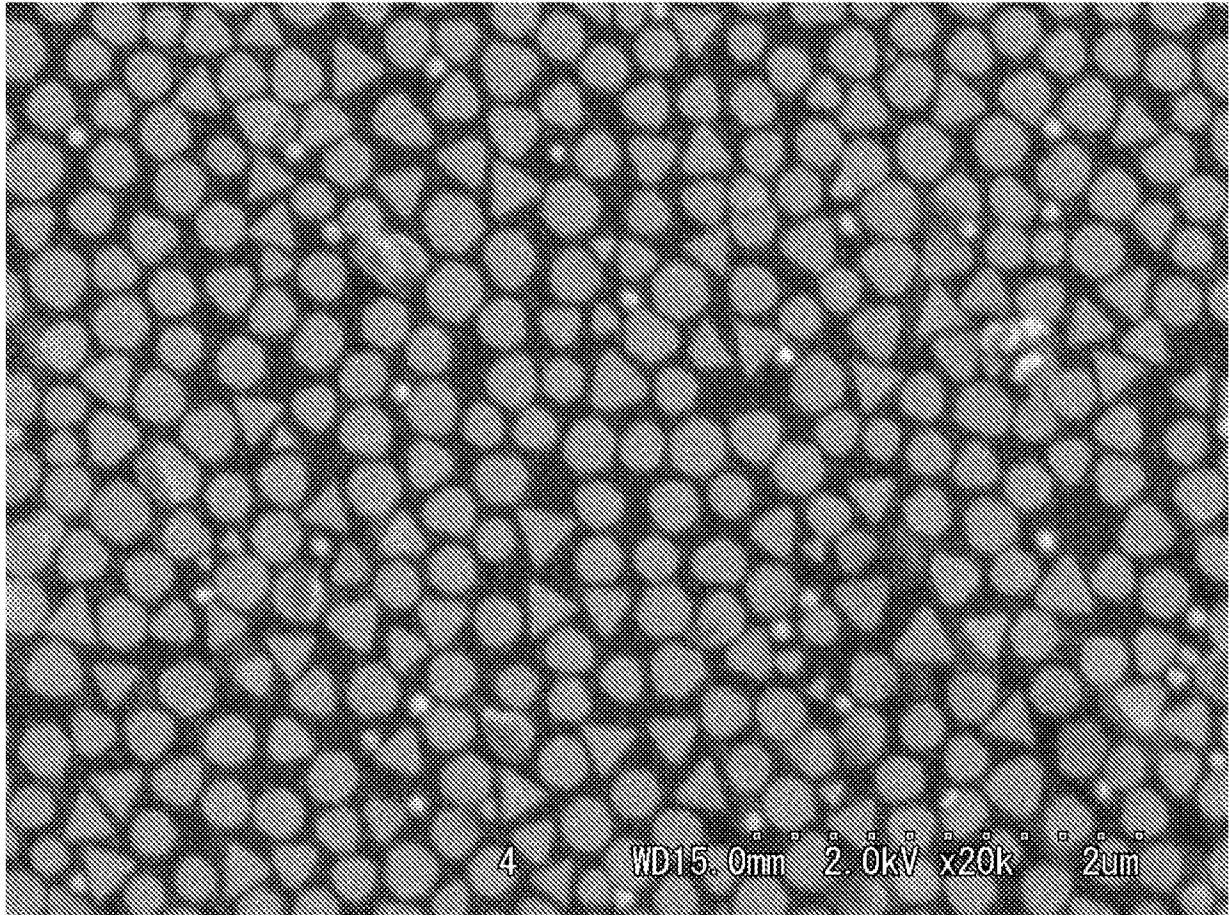
[図3C]



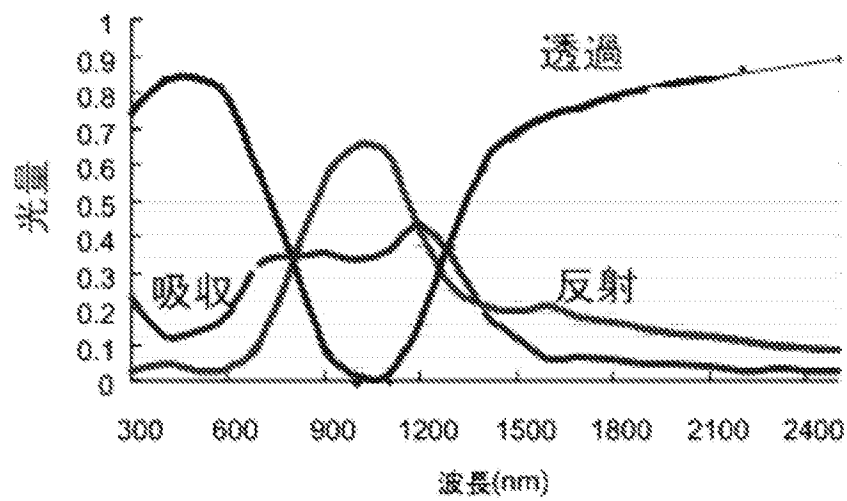
[図4]



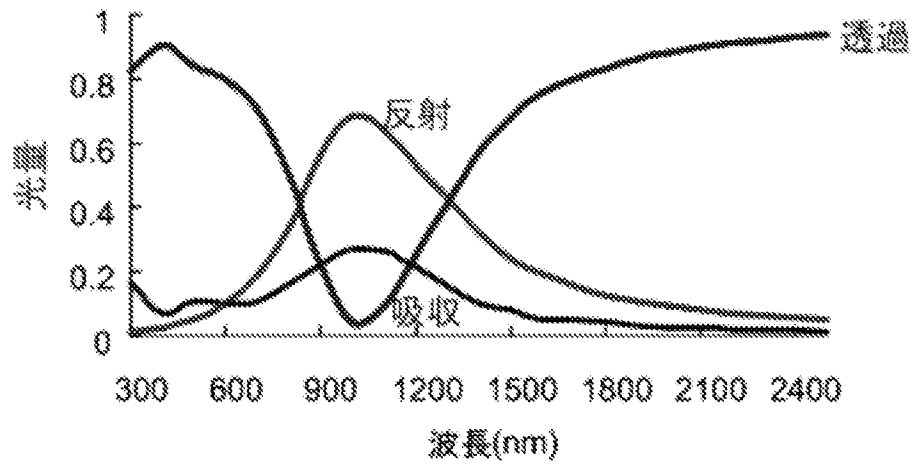
[図5]



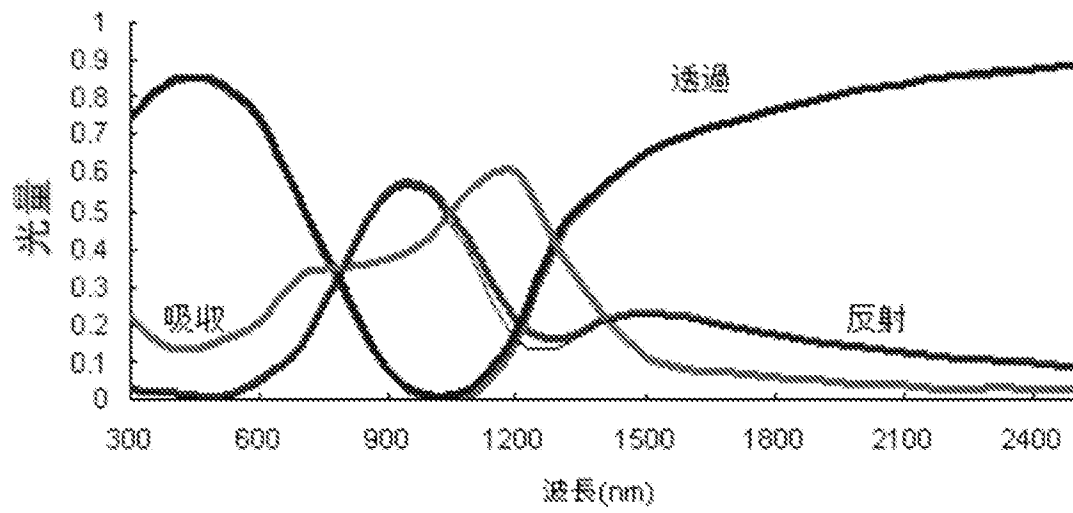
[図6A]



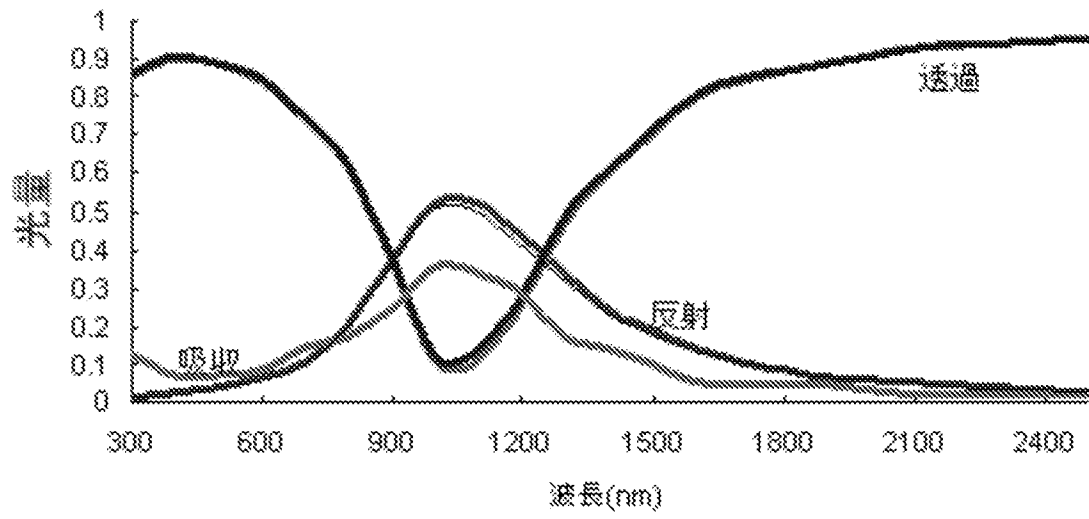
[図6B]



[図6C]



[図6D]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059764

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/26(2006.01) i, C03C17/36(2006.01) i, G02B5/28(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)

G02B5/26, G02B5/28, C03C17/36, B29D9/00, B32B1/00-35/00

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 2007-108536 A (Fujifilm Corp.), 26 April 2007 (26.04.2007), paragraphs [0076] to [0081] & US 2009/0159858 A1 & WO 2007/043364 A1 & CN 101288005 A	1-11
A	JP 4-357025 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 10 December 1992 (10.12.1992), paragraphs [0002] to [0004] & US 5419969 A & EP 488048 A1 & DE 69122046 C & SG 46590 A & CA 2056524 A & ES 2094181 T & KR 10-0187963 B & SG 43266 A & ES 2095271 T & KR 10-0158213 B	1-11

☒ 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
08 July, 2011 (08.07.11)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/059764

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 2001-310407 A (Teijin Ltd.), 06 November 2001 (06.11.2001), paragraphs [0001], [0007] (Family: none)	1-11
A	JP 2002-55626 A (Bridgestone Corp.), 20 February 2002 (20.02.2002), paragraph [0012] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B5/26(2006.01)i, C03C17/36(2006.01)i, G02B5/28(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（I P C））

Int.Cl. G02B5/26, G02B5/28, C03C17/36, B29D9/00, B32B1/00-35/00

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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	J P 2 0 0 7 - 1 0 8 5 3 6 A （富士フイルム株式会社）2 0 0 7 . 0 4 . 2 6、段落【0 0 7 6】乃至【0 0 8 1】 & U S 2 0 0 9 / 0 1 5 9 8 5 8 A 1 & W O 2 0 0 7 / 0 4 3 3 6 4 A 1 & C N 1 0 1 2 8 8 0 0 5 A	1 - 1 1

☒ 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

0 8 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 9 . 0 7 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

中山 佳美

2 0

3 9 1 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

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	J P 4-357025 A (旭硝子株式会社) 1992. 12. 10、 段落【0002】乃至【0004】 & US 5419969 A & EP 488048 A1 & DE 69122046 C & SG 46590 A & CA 2056524 A & ES 2094181 T & KR 10-0187963 B & SG 43266 A & ES 2095271 T & KR 10-0158213 B	1-11
A	J P 2001-310407 A (帝人株式会社) 2001. 11. 06、段落【0001】、【0007】 ファミリーなし	1-11
A	J P 2002-55626 A (株式会社ブリヂストン) 2002. 02. 20、段落【0012】 ファミリーなし	1-11