

(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
2014 年 3 月 20 日(20.03.2014)

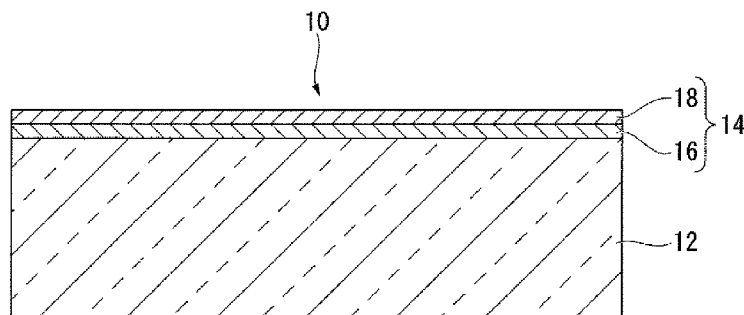


(10) 国際公開番号
WO 2014/042129 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/11 (2006.01) *C03C 17/34* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *H01L 31/042* (2014.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/074280
- (22) 国際出願日: 2013 年 9 月 9 日(09.09.2013)
- (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 2012-203497 2012 年 9 月 14 日(14.09.2012) JP
- (71) 出願人: 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: 大谷 義美 (OTANI, Yoshimi); 〒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). 本谷 敏 (MOTOTANI, Satoshi); 〒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 1 7 番地 S I A 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, BN, BR, 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, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, 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, KM, 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: PRODUCT HAVING LOW-REFLECTION FILM

(54) 発明の名称: 低反射膜を有する物品



(57) Abstract: Provided is a product having a low-reflection film having good weather resistance and durability, as well as low reflectivity, and that is capable of adequately reducing reflected colors such as red-violet and blue in particular. A product (10) having a low-reflection film, having a transparent substrate (12) and a low-reflection film (14) formed on the transparent substrate (12), the low-reflection film (14) comprising two layers including a lower layer (16) on the transparent substrate (12) side and an upper layer (18) formed on the lower layer (16), the refractive index of the lower layer (16) being 1.40-1.44, the film thickness of the lower layer (16) being 70-130 nm, the refractive index of the upper layer (18) being 1.17-1.30, and the film thickness of the upper layer (18) being 70-130 nm.

(57) 要約: 耐候性および耐久性が良好なうえ、反射率が低く、特に赤紫、青等の反射色を十分に低減できる低反射膜を有する物品を提供する。透明基材 (12) と、透明基材 (12) 上に形成された低反射膜 (14) と、を有し、低反射膜 (14) が、透明基材 (12) 側の下層 (16) と、下層 (16) の上に形成された上層 (18) の 2 層からなり、下層 (16) の屈折率が 1.40~1.44 であり、下層 (16) の膜厚が 70~130 nm であり、上層 (18) の屈折率が 1.17~1.30 であり、上層 (18) の膜厚が 70~130 nm である、低反射膜を有する物品 (10)。

WO 2014/042129 A1

明 細 書

発明の名称：低反射膜を有する物品

技術分野

[0001] 本発明は、透明基材上に低反射膜を有する物品に関する。

背景技術

[0002] 透明基材の表面に低反射膜を有する物品は、太陽電池のカバーガラス、各種ディスプレイおよびそれらの前面板、各種窓ガラス、タッチパネルのカバーガラス等として用いられている。

[0003] 低反射膜としては、たとえば、下記の低反射膜 (i) および (ii) が知られている。

(i) 中空 SiO_2 微粒子とマトリックスとを含む単層の低反射膜 (特許文献 1 参照)。

(ii) 3 層以上の薄膜層からなり、各層の屈折率が 1.0 ~ 2.5 の範囲内で最表層から透明基材に向かって段階的に大きくされた低反射膜 (特許文献 2 参照)。

[0004] しかし、低反射膜 (i) は、波長 400 ~ 1200 nm の斜めから入射する光 (すなわち、入射角の大きい光) の平均反射率が高い。また、低反射膜 (i) は、反射率を低く抑えるために空隙率を高くすると、透明基材まで水分等が浸透しやすく、耐候性が低い。特に透明基材がガラスである場合、水分によって該ガラスからアルカリが溶出して膜が劣化するため、十分な耐候性を得ることが困難である。

また、低反射膜 (ii) は、層間の界面の数が多いため、界面における層間剥離のおそれが大きく、摩耗耐久性が低い。

[0005] そこで、広い波長領域において入射角が大きい光でも反射率が低く、耐候性および耐久性が良好な低反射膜として、下記の低反射膜 (iii) が提案されている。

(iii) 透明基材側の下層および該下層の上に形成された上層の 2 層からな

り、前記下層の屈折率が1.30～1.44であり、前記上層の屈折率が1.10～1.29である低反射膜（特許文献3参照）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：日本特開2001-233611号公報

特許文献2：日本特開2007-052345号公報

特許文献3：国際公開第2012/086806号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかし、低反射膜（iii）でも、赤紫、青等の反射色を低減することは困難である。そのため、低反射膜に色むらが生じたり、付着した表面の汚れ（例えば、砂塵、指紋）が目立ったりする問題が生じることがあるうえ、低反射膜の色合いそのものが問題とされることもある。

[0008] 本発明は、耐候性および耐久性が良好なうえ、反射率が低く、特に赤紫、青等の反射色を十分に低減できる低反射膜を有する物品を提供する。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明の物品は、透明基材と、該透明基材上に形成された低反射膜と、を有し、前記低反射膜が、前記透明基材側の下層と、該下層の上に形成された上層の2層からなり、前記下層の屈折率が1.40～1.44であり、前記下層の膜厚が70～130nmであり、前記上層の屈折率が1.17～1.30であり、前記上層の膜厚が70～130nmである。

[0010] 前記下層は、独立した空孔を有し、かつ前記上層から前記透明基材にわたって連通した空孔を有さないことが好ましい。

前記下層は、 SiO_2 を主成分とする層であることが好ましい。

前記上層は、 SiO_2 を主成分とする層であることが好ましい。

前記下層は、中空 SiO_2 微粒子を含むことが好ましい。

前記上層は、中実 SiO_2 微粒子を含むことが好ましい。

前記下層の屈折率と前記上層の屈折率との差は、 $0.10 \sim 0.27$ であることが好ましい。

前記下層の空隙率は、 15 体積％未満であることが好ましい。

前記下層は、独立した空孔を有し、前記独立した空孔の平均空孔径が、 $10 \sim 100$ nmであることが好ましい。

本発明の物品では、波長 380 nmおよび 780 nmの光における 5° 入射の反射率がいずれも 0.7% 以下であり、かつ波長 380 nm ~ 780 nmの範囲の光における反射率の最大値と最小値の差が 0.5% 以下であることが好ましい。

本発明の物品は、太陽電池用カバーガラスであることが好ましい。

発明の効果

[0011] 本発明の物品は、耐候性および耐久性が良好なうえ、反射率が低く、特に赤紫、青等の反射色が十分に抑制されている。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の物品の一例を示す断面図である。

[図2]例1の物品の断面の一部の走査型電子顕微鏡写真である。

[図3]例1の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図4]例2の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図5]例3の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図6]例4の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図7]例5の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図8]例6の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図9]例7の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図10]例8の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図11]例9の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

[図12]例10の物品の反射率を測定したスペクトルチャートである。

発明を実施するための形態

[0013] 図1は、本発明の物品の一例を示す断面図である。

物品 10 は、透明基材 12 と、透明基材 12 の表面に形成された低反射膜 14 と、を有する。

[0014] (透明基材)

透明基材における透明とは、400～1200 nm の波長領域の光を平均して 80% 以上透過することを意味する。

透明基材 12 の形状としては、板、フィルム等が挙げられる。

透明基材 12 の表面には、アルカリバリア層等の低反射膜以外の層があらかじめ形成されていてもよい。

[0015] 透明基材 12 の材料としては、ガラス、樹脂等が挙げられる。

ガラスとしては、たとえば、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、アルミノケイ酸塩ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。また、ガラスとしては、フロート法等により成形された平滑なガラスであってもよく、表面に凹凸を有する型板ガラスであってもよい。また、ガラスの場合、物理強化もしくは化学強化等の表面処理がなされていてもよい。

樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、トリアセチルセルロース、ポリメタクリル酸メチル等が挙げられる。

[0016] 物品 10 が建築用または車両用の窓ガラスの場合、透明基材 12 は、酸化物基準の質量百分率表示（以下、「質量百分率表示」を単に「%」とも記載する。以下、同様。）で、下記の組成を有するソーダライムガラスが好ましい。

SiO_2 : 65～75%、

Al_2O_3 : 0～10%、

CaO : 5～15%、

MgO : 0～15%、

Na_2O : 10～20%、

K_2O : 0～3%、

Li_2O : 0～5%、

Fe_2O_3 : 0～3%、

TiO_2 : 0~5%、
 CeO_2 : 0~3%、
 BaO : 0~5%、
 SrO : 0~5%、
 B_2O_3 : 0~15%、
 ZnO : 0~5%、
 ZrO_2 : 0~5%、
 SnO_2 : 0~3%、
 SO_3 : 0~0.5%。

[0017] 透明基材12が無アルカリガラスの場合、酸化物基準の質量百分率表示で、下記の組成を有するものが好ましい。

SiO_2 : 39~70%、
 Al_2O_3 : 3~25%、
 B_2O_3 : 1~30%、
 MgO : 0~10%、
 CaO : 0~17%、
 SrO : 0~20%、
 BaO : 0~30%。

[0018] 透明基材12が混合アルカリ系ガラスの場合、酸化物基準の質量百分率表示で、下記の組成を有するものが好ましい。

SiO_2 : 50~75%、
 Al_2O_3 : 0~15%、
 $\text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{BaO} + \text{ZnO}$: 6~24%、
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$: 6~24%。

[0019] 物品10が太陽電池用カバーガラスの場合、透明基材12は、表面に凹凸をつけた梨地模様の型板ガラスが好ましい。型板ガラスとしては、通常の窓ガラス等に用いられるソーダライムガラス（いわゆる青板ガラス：若干青味を帯びたソーダライムガラスの通称名）よりも鉄の成分比が少なく、透明度

が高く、色味を帯びていない白板ガラスが好ましい。白板ガラスとは、厚みが4 mmのガラス板に対する波長400～800 nmの光の透過率が90%以上となるガラスである。

[0020] (低反射膜)

低反射膜14は、透明基材12側の下層16と、下層16の上に形成された上層18との2層からなる。

下層16の屈折率は、1.40～1.44である。また、下層16の膜厚は、70～130 nmである。上層18の屈折率は、1.17～1.30である。また、上層18の膜厚は、70～130 nmである。下層16および上層18の屈折率と膜厚がそれぞれ前記範囲内であることで、反射率が低くなり、特に赤紫、青等の反射色が十分に低減される。

[0021] なお、本発明においては、低反射膜を構成する各層の屈折率 n は、屈折率を求めたい層の単層膜を透明基材の表面に形成し、該単層膜について分光光度計で測定した波長380～780 nmの範囲内における最小反射率（いわゆるボトム反射率） R_{min} と、透明基材の屈折率 n_s とから、下式（1）によって算出する。

$$R_{min} = (n - n_s)^2 / (n + n_s)^2 \quad \cdots (1)。$$

[0022] 下層16の屈折率と上層18の屈折率との差は、0.10～0.27が好ましく、0.11～0.26が特に好ましい。屈折率の差が下限値以上であれば、入射角の大きい光の反射が十分に抑制される。屈折率の差が上限値以下であれば、下層16と上層18との界面における光の反射が十分に抑制される。

[0023] (下層)

下層16の屈折率は、1.40～1.44であり、1.40～1.43が好ましい。下層16の屈折率が前記範囲内であれば、反射率が低くなり、特に赤紫、青等の反射色が低減される。また、下層16の屈折率が下限値以上であれば、下層16の屈折率を下層16の空隙率によって調節する場合でも、下層16の空隙率を低くしやすい。これにより、透明基材12まで水分等

が浸透しにくくなり、優れた耐候性が得られる。下層 16 の屈折率が上限値以下であれば、下層 16 の空隙率が低い場合に発生する透明基材 12 の反りを抑制しやすい。

[0024] 下層 16 の屈折率は、下層 16 の空隙率の調節、特定の屈折率を有する物質の下層 16 への添加によって調節できる。たとえば、下層 16 の空隙率を高くすることにより下層 16 の屈折率を低くすることができる。また、下層 16 に屈折率の低い物質を添加することで、下層 16 の屈折率を低くすることができる。

前記屈折率の低い物質としては、たとえば、フッ化マグネシウム等のフッ素化合物が挙げられる。

[0025] 下層 16 の膜厚は、70～130 nm であり、70～120 nm が好ましく、80～120 nm が特に好ましい。下層 16 の膜厚が前記範囲内であれば、反射率が低くなり、特に赤紫、青等の反射色が低減される。また、下層 16 の膜厚が下限値以上であれば、透明基材 12 まで水分等が浸透しにくくなり、優れた耐候性が得られる。下層 16 の膜厚が上限値以下であれば、波長が400～1200 nm の光の反射率を低く抑えることができる。

下層 16 の膜厚は、実施例に記載の方法で測定される。

[0026] 下層 16 は、独立した空孔を有し、かつ上層 18 から透明基材 12 にわたって連通した空孔を有さないこと、すなわち上層 18 から透明基材 12 の間が空隙でつながっていないことが好ましい。連通化した空孔の有無は、下層の断面を走査型電子顕微鏡で観察することで確認できる。下層 16 における空孔が、上層 18 から透明基材 12 にわたって連通した空孔ではなく、ほとんどが独立した空孔であれば、透明基材 12 まで水分等が浸透しにくくなり、優れた耐候性が得られる。特に透明基材 12 がガラスの場合に、水分によってガラスからアルカリが溶出して低反射膜 14 が劣化することを抑制しやすい。

[0027] 下層 16 の空孔の平均空孔径は、10～100 nm が好ましく、20～70 nm がより好ましい。前記空孔の平均空孔径が下限値以上であれば、下層

16の屈折率を1.44以下にしやすい。空孔の平均空孔径が上限値以下であれば、透明基材12まで水分等が浸透しにくくなり、優れた耐候性が得られる。

下層の空孔の平均空孔径は、下層の断面を走査型電子顕微鏡で観察して得られる像から計測した100個の空孔の直径を平均することで求められる。

[0028] 下層16の空隙率は、透明基材12まで水分等が浸透しにくくなり、優れた耐候性が得られる点から、15体積%未満が好ましく、13体積%以下が特に好ましい。下層16の空隙率は、下層16の屈折率を1.44以下にしやすい点から、2体積%以上が好ましく、4体積%以上が特に好ましい。

空隙率は、実施例に記載の方法により算出できる。

[0029] 下層16としては、比較的屈折率が低く、化学的安定性に優れ、ガラスとの密着性に優れる点から、 SiO_2 を主成分とする層が好ましく、実質的に SiO_2 からなる層が特に好ましい。

本発明においては、 SiO_2 を主成分とする層とは、 SiO_2 の割合が層全体(100質量%)のうち90質量%以上であることを意味する。実質的に SiO_2 からなる層とは、不可避不純物を除いて SiO_2 のみから構成されている層を意味する。

[0030] 下層16は、 SiO_2 微粒子およびマトリックスから構成されていることが好ましい。

下層16に用いる SiO_2 微粒子としては、中空 SiO_2 微粒子、中実 SiO_2 微粒子が挙げられる。下層16に用いる SiO_2 微粒子としては、独立した空孔を有し、かつ上層18から透明基材12にわたって連通した空孔を有さない下層16を形成できる点から、中空 SiO_2 微粒子が好ましい。

[0031] 中空 SiO_2 微粒子は、各粒子が独立した状態で存在していてもよく、各粒子が鎖状に連結していてもよく、各粒子が凝集していてもよい。なかでも、中空 SiO_2 微粒子としては、各粒子が独立で存在している状態が、連通化した空孔の抑制の観点から好ましい。

中空 SiO_2 微粒子の平均一次粒子径は、5~150nmが好ましく、50

～100nmがより好ましい。中空SiO₂微粒子の平均一次粒子径が下限値以上であれば、低反射膜14の反射率が十分に低くなる。中空SiO₂微粒子の平均一次粒子径が上限値以下であれば、低反射膜14のヘイズが低く抑えられる。

[0032] 中実SiO₂微粒子は、各粒子が独立した状態で存在していてもよく、各粒子が鎖状に連結していてもよく、各粒子が凝集していてもよい。

中実SiO₂微粒子の平均一次粒子径は、5～150nmが好ましく、50～100nmがより好ましい。中実SiO₂微粒子の平均一次粒子径が下限値以上であれば、低反射膜14の反射率が十分に低くなる。中実SiO₂微粒子の平均一次粒子径が上限値以下であれば、低反射膜14のヘイズが低く抑えられる。

[0033] 微粒子の平均一次粒子径は、電子顕微鏡写真から100個の微粒子を無作為に選び出し、各微粒子の粒子径を測定し、100個の微粒子の粒子径を平均して求める。

[0034] マトリックスとしては、アルコキシシランの加水分解物（ゾルゲルシリカ）の焼成物、シラザンの焼成物等が挙げられる。

マトリックスとしては、アルコキシシランの加水分解物の焼成物が好ましい。

アルコキシシランの加水分解に用いる触媒としては、SiO₂微粒子の分散を妨げないものが好ましい。

[0035] アルコキシシランとしては、テトラアルコキシシラン（テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン、テトラブトキシシラン等。）、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン（パーフルオロポリエーテルトリエトキシシラン等。）、パーフルオロアルキル基を有するアルコキシシラン（パーフルオロエチルトリエトキシシラン等。）、ビニル基を有するアルコキシシラン（ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等。）、エポキシ基を有するアルコキシシラン（2-（3,4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、3-グリシ

ドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等。)、アクリロイルオキシ基を有するアルコキシシラン(3-アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン等。)等が挙げられる。

[0036] アルコキシシランの加水分解は、テトラアルコキシシランの場合、アルコキシシランの4倍モル以上の水、および触媒として酸またはアルカリを用いて行う。

酸としては、無機酸(硝酸、硫酸、塩酸等。)、有機酸(ギ酸、シュウ酸、モノクロル酢酸、ジクロル酢酸、トリクロル酢酸等。)が挙げられる。アルカリとしては、アンモニア、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等が挙げられる。触媒としては、アルコキシシランの加水分解物の長期保存性の点から、酸が好ましい。

[0037] 下層16に中空 SiO_2 微粒子を用いる場合、下層を形成するための下層用塗布液中の中空 SiO_2 微粒子の平均凝集粒子径(90%体積平均値)(d_1)に対する、中空 SiO_2 微粒子の平均一次粒子径(d_2)の比(d_2/d_1)は、0.5以上が好ましく、0.52以上が特に好ましい。前記比(d_2/d_1)が下限値以上であれば、優れた耐候性が得られ、透明基材がガラスの場合でも、水分によってガラスからアルカリが溶出して低反射膜が劣化することを抑制しやすい。

塗布液中の中空 SiO_2 微粒子の平均凝集粒子径(d_1)は、実施例に記載の方法で測定される。

[0038] 酸を触媒として得たアルコキシシランの加水分解物を用いて下層16を形成する場合、下層16は、酸濃度が50~200質量ppmの下層用塗布液で形成されることが好ましく、酸濃度が50~100質量ppmの下層用塗布液で形成されることが特に好ましい。また、前記酸濃度が下限値以上であれば、アルコキシシランの加水分解が十分に進行する。前記酸濃度が上限値以下であれば、前記比(d_2/d_1)を0.5以上にしやすい。これにより、優れた耐候性を有する低反射膜を形成でき、透明基材がガラスの場合でも

、水分によってガラスからアルカリが溶出して低反射膜が劣化することを抑制しやすい。

[0039] (上層)

上層 18 の屈折率は、 $1.17 \sim 1.30$ であり、 $1.17 \sim 1.29$ が好ましく、 $1.17 \sim 1.27$ が特に好ましい。上層 18 の屈折率が前記範囲内であれば、反射率が低くなり、特に赤紫、青等の反射色が低減される。また、上層 18 の屈折率が下限値以上であれば、上層 18 が疎になりすぎず、優れた耐久性が得られる。上層 18 の屈折率が上限値以下であれば、低反射膜 14 の反射率を低くできる。

上層 18 の屈折率は、下層 16 の屈折率と同様に、空隙率の調節、特定の屈折率を有する物質の添加によって調節できる。

[0040] 上層 18 の膜厚は、 $70 \sim 130 \text{ nm}$ であり、 $70 \sim 120 \text{ nm}$ が好ましく、 $70 \sim 110 \text{ nm}$ が特に好ましい。上層 18 の膜厚が前記範囲内であれば、反射率が低くなり、特に赤紫、青等の反射色が抑制される。また、上層 18 の膜厚が上限値以下であれば、実用的な耐摩耗性が確保できる。

上層 18 の膜厚は、実施例に記載の方法で測定される。

[0041] 上層 18 としては、比較的屈折率が低く、化学的安定性に優れ、下層 16 との密着性に優れる点から、 SiO_2 を主成分とする層が好ましく、実質的に SiO_2 からなる層が特に好ましい。

上層 18 は、 SiO_2 微粒子およびマトリックスから構成されていることが好ましい。

上層 18 に用いる SiO_2 微粒子としては、中空 SiO_2 微粒子、中実 SiO_2 微粒子が挙げられる。上層 18 に用いる SiO_2 微粒子としては、コスト面で優れる点から、中実 SiO_2 微粒子が好ましい。

[0042] 上層 18 に用いる中空 SiO_2 微粒子、中実 SiO_2 微粒子およびマトリックスとしては、たとえば、下層 16 において挙げたものと同じものが挙げられる。

[0043] (物品の製造方法)

本発明の物品の製造方法としては、たとえば、透明基材の上に、低反射膜の各層を形成するための塗布液を順次、塗布し、必要に応じて予熱し、最後に焼成する方法が挙げられる。本発明において、焼成とは、透明基材面上に塗布液を塗布することによって得られた塗布膜を加熱して硬化処理することを含むものとする。

塗布液としては、 SiO_2 微粒子の分散液とマトリックス前駆体の溶液（アルコキシシランの加水分解物の溶液、シラザンの溶液等。）との混合物等が挙げられる。

[0044] SiO_2 微粒子の分散液の分散媒としては、水、アルコール類、ケトン類、エーテル類、セロソルブ類、エステル類、グリコールエーテル類、含窒素化合物、含硫黄化合物等が挙げられる。

アルコキシシランの加水分解物の溶液の溶媒としては、水とアルコール類（メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール等。）との混合溶媒が好ましい。

[0045] 塗布液は、添加剤を含んでいてもよい。

添加剤としては、反射率を低減するためのテルペン誘導体、レベリング性向上のための界面活性剤、塗膜の耐久性向上のための金属化合物等が挙げられる。

[0046] テルペンとは、イソプレン (C_5H_8) を構成単位とする $(\text{C}_5\text{H}_8)_k$ （ただし、 k は 1 以上の整数である。）の組成の炭化水素を意味する。テルペン誘導体とは、テルペンから誘導される官能基を有するテルペン類を意味する。テルペン誘導体は、不飽和度を異にするものも包含する。

テルペン誘導体としては、テルペンアルコール（ α -テルピネオール、テルピネン 4-オール、リモネンオール、（±）シトロネロール、ミルテノール、ネロール、ボルネオール、ファルネソール、フィトール等。）、テルペンアルデヒド（シトラール、 β -シクロシトラール、ペリラアルデヒド等。）、テルペンケトン（（±）しょうのう、 β -イオノン等。）、テルペンカルボン酸（シトロネル酸、アビエチン酸等。）、テルペンエステル（酢酸テル

ピニル、酢酸メンチル等。)等が挙げられる。

[0047] 界面活性剤としては、シリコンオイル系、アクリル系等が挙げられる。

金属化合物としては、ジルコニウムキレート化合物、チタンキレート化合物、アルミニウムキレート化合物が好ましい。ジルコニウムキレート化合物としては、ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、ジルコニウムトリブトキシステアレート等が挙げられる。

[0048] 塗布液の塗布方法としては、公知のウェットコート法を採用できる。

ウェットコート法としては、スピンコート法、スプレーコート法、ディップコート法、ダイコート法、カーテンコート法、スクリーンコート法、インクジェット法、フローコート法、グラビアコート法、バーコート法、フレキシココート法、スリットコート法、ロールコート法等が挙げられる。

[0049] 下層の形成に中空 SiO_2 微粒子を用いる場合、前記比 (d_2 / d_1) が前記範囲内となるような下層用塗布液を用いることが好ましい。

アルコキシシランの加水分解物を得る際に触媒として酸を用いる場合、下層用塗布液中の酸濃度は、50～200質量ppmが好ましく、50～100質量ppmが特に好ましい。

[0050] 塗布温度は、室温～80℃が好ましく、室温～60℃がより好ましい。

焼成温度は、30℃以上が好ましく、透明基材、微粒子またはマトリックスの材料に応じて適宜決定すればよい。

[0051] たとえば、透明基材の材料が樹脂の場合、焼成温度は樹脂の耐熱温度以下になる。この場合でも、得られた物品は十分な反射防止効果を有する。

また、透明基材がガラスの場合、焼成温度は200℃以上、ガラスの軟化点温度以下が好ましい。焼成温度が200℃以上であれば、下層が緻密化して耐久性が向上する。焼成温度がガラスの軟化点温度以下（たとえば、800℃以下）であれば、低反射膜中の空孔が消失することなく、低反射膜の反射率が十分に低くなる。

[0052] (作用効果)

以上説明した本発明の物品にあっては、透明基材側から順に形成された、

屈折率が $1.40 \sim 1.44$ で膜厚が $70 \sim 130 \text{ nm}$ の下層と、屈折率が $1.17 \sim 1.30$ で膜厚が $70 \sim 130 \text{ nm}$ の上層とからなる低反射膜を有するため、反射率が低く、特に赤紫、青等の反射色が十分に低減される。人間の目は青系の色に対する感度が高く、低反射膜に青系の反射色がわずかでもあると色味を感じやすい傾向がある。しかし、本発明の物品では、低反射膜を形成する下層の屈折率および膜厚と、上層の屈折率および膜厚とがそれぞれ特定の範囲に制御されることで、人間の目で感じやすい青系の色味が高度に抑制されている。

また、本発明の物品にあっては、下層の屈折率が前記範囲であるため、下層が緻密であり、透明基材まで水分等が浸透しにくく、耐候性が良好である。

また、本発明の物品にあっては、低反射膜が2層からなるため、3層以上の低反射膜に比べ摩擦耐久性が良好である。

[0053] 本発明の物品における低反射膜の 5° 入射の光に対する波長 $380 \sim 780 \text{ nm}$ の平均反射率は、 0.7% 以下であることが好ましい。また、本発明の物品では、波長 380 nm と 780 nm の光における 5° 入射の反射率がいずれも 0.7% 以下であって、かつ波長 $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ の範囲の光における反射率の最大値（最大反射率）と最小値（最小反射率）の差が 0.5% 以下であることがより好ましく、前記差がそれぞれ 0.3% 以下であることがさらに好ましい。前記条件を満たせば人間の目で見たときに色味を感じにくい。

[0054] 本発明の物品は、車両用透明部品（たとえば、ヘッドライトカバー、サイドミラー、フロント透明基板、サイド透明基板、リア透明基板、インストルメントパネル等。）、メータ、建築窓、ショーウィンドウ、ディスプレイ（たとえば、ノート型パソコン、モニタ、LCD、PDP、ELD、CRT、PDA等。）、LCDカラーフィルタ、タッチパネル用基板、ピックアップレンズ、光学レンズ、眼鏡レンズ、カメラ部品、ビデオ部品、CCD用カバー基板、光ファイバ端面、プロジェクタ部品、複写機部品、太陽電池用カバー

ーガラス、携帯電話窓、バックライトユニット部品（たとえば、導光板、冷陰極管等。）、バックライトユニット部品液晶輝度向上フィルム（たとえば、プリズム、半透過フィルム等。）、液晶輝度向上フィルム、有機EL発光素子部品、無機EL発光素子部品、蛍光体発光素子部品、光学フィルタ、光学部品の端面、照明ランプ、照明器具のカバー、増幅レーザー光源、反射防止フィルム、偏光フィルム、農業用フィルム等として有用である。なかでも、本発明の物品は、太陽電池用カバーガラスとして特に有用である。

実施例

[0055] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の記載によつては限定されない。例1～2は実施例であり、例3～10は比較例である。

各例における各種の測定方法および各種液、および各液の調整方法は、以下の通りである。

（微粒子の平均凝集粒子径）

微粒子の平均凝集粒子径（90％体積平均値）は、動的光散乱法粒度分析計（日機装社製、マイクロトラックUPA）を用いて測定した。

[0056] （屈折率）

低反射膜の各層の屈折率 n は、以下の方法で測定した。屈折率を求めたい層の単層膜を透明基材の表面に形成し、該透明基材における該単層膜と反対側の表面に黒のビニールテープを、気泡を含まないように貼り付けた。各々の単層膜の形成は、後述する例1～10における下層と上層の形成条件と同様の条件で行った。その後、分光光度計（大塚電子社製、瞬間マルチ測光システムMCPD-3000）により、波長300～780nmの範囲で前記単層膜の反射率を測定し、ボトム反射率 R_{min} と前記透明基材の屈折率 n_s とから下式（1）によって算出した。

$$R_{min} = (n - n_s)^2 / (n + n_s)^2 \quad \cdots (1)$$

[0057] （透過率）

低反射膜を有する物品の透過率（％）は、分光光度計（日本分光社製、V

670)を用いて、波長400nm～1100nmにおける光について測定した。光の入射角度は5°とした。

下式(2)から透過率差Tdを求めた。

$$T_d = T_1 - T_2 \quad \cdots (2)$$

ただし、前記式中、T1は低反射膜を有する物品の透過率であり、T2は透明基材のみの透過率である。

[0058] (反射率)

低反射膜を有する物品の反射率(%)は、以下の方法で測定した。反射率を求めたい2層膜を透明基材の表面に形成し、該透明基材における該2層膜と反対側の表面に黒のビニールテープを、気泡を含まないように貼り付けた。その後、分光光度計(大塚電子社製、瞬間マルチ測光システムMCPD-3000)を用いて、波長380nm～780nmにおける光について測定した。光の入射角度は5°とした。

[0059] (空隙率)

低反射膜の下層の空隙率Pは、空気の屈折率を1、シリカの屈折率を1.46とし、前記式(1)によって算出した下層の屈折率nを用いて、下式(3)によって算出した。

$$P = (1.46 - n) / 0.46 \times 100 \quad \cdots (3)$$

[0060] (膜厚)

低反射膜の各層の膜厚d(nm)は、膜厚を求めたい層の屈折率nとボトム反射率Rminにおける波長λ(nm)とから下式(4)によって算出した。

$$n \times d = \lambda / 4 \quad \cdots (4)$$

[0061] (外観)

低反射膜を有する物品の外観色調を目視にて観察し、下記の基準にて評価した。

○：低反射膜の反射色がニュートラルで目立たない。

△：低反射膜の反射色がやや目立つ。

×：低反射膜の反射色がかなり目立つ。

[0062] (マトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-1$) の調製)

変性エタノール (日本アルコール販売社製、ソルミックスAP-11 (商品名)、エタノールを主剤とした混合溶媒。以下同様。) の80.4 gを攪拌しながら、これにイオン交換水の11.9 gと61質量%硝酸の0.1 gとの混合液を加え、5分間攪拌した。これに、テトラエトキシシラン (SiO₂換算固形分濃度：29質量%) の7.6 gを加え、室温で30分間攪拌し、SiO₂換算固形分濃度が2.2質量%のマトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-1$) を調製した。

なお、SiO₂換算固形分濃度は、テトラエトキシシランのすべてのSiがSiO₂に転化したときの固形分濃度である。

[0063] (マトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-2$) の調製)

変性エタノールの77.6 gを攪拌しながら、これにイオン交換水の11.9 gと61質量%硝酸の0.1 gとの混合液を加え、5分間攪拌した。これに、テトラエトキシシラン (SiO₂換算固形分濃度：29質量%) の10.4 gを加え、室温で30分間攪拌し、SiO₂換算固形分濃度が3.0質量%のマトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-2$) を調製した。

[0064] (中空SiO₂微粒子分散液 (β))

日揮触媒化成工業社製、スルーリア4110 (商品名)、SiO₂換算固形分濃度：20.5質量%、平均一次粒子径：60 nm。

[0065] (鎖状中実SiO₂微粒子分散液 (γ))

日産化学工業社製、スノーテックス OUP (商品名)、SiO₂換算固形分濃度：15.5質量%、平均一次粒子径：10~20 nm、平均凝集粒子径：40~100 nm。

[0066] (下層用塗布液 (A) の調製)

マトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-1$) をそのまま用いて、SiO₂換算固形分濃度が2.2質量%の下層用塗布液 (A) を調整した。

[0067] (下層用塗布液 (B) の調製)

マトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-1$) の 93.0 g を攪拌しながら、これに変性エタノールの 6.2 g、中空 SiO_2 微粒子分散液 (β) の 0.8 g を加え、 SiO_2 換算固形分濃度が 2.2 質量% の下層用塗布液 (B) を調製した。

[0068] (下層用塗布液 (C) および (D) の調製)

組成を表 1 に示すとおりに変更した以外は、下層用塗布液 (B) と同様にして、 SiO_2 換算固形分濃度が 2.2 質量% の下層用塗布液 (C) および (D) を調製した。

[0069] (上層用塗布液 (E) の調製)

変性エタノールの 10.8 g を攪拌しながら、これにイソブチルアルコールの 24.0 g、ジアセトンアルコールの 15.0 g、 β -ヨノンの 1.0 g、マトリックス前駆体の溶液 ($\alpha-2$) の 37.0 g、および鎖状中実 SiO_2 微粒子分散液 (γ) の 12.2 g を加え、 SiO_2 換算固形分濃度が 3.0 質量% の上層用塗布液 (E) を調製した。

[0070] (上層用塗布液 (F) ~ (H) の調製)

組成を表 1 に示すとおりに変更した以外は、上層用塗布液 (E) と同様にして、 SiO_2 換算固形分濃度が 3.0 質量% の上層用塗布液 (F) ~ (H) を調製した。

[0071]

[表1]

塗布液の種類		A	B	C	D	E	F	G	H
溶媒	ソルミックスAP-11 [g]	-	6.2	13.4	26.8	10.8	24.5	28.5	34.2
	イソブチルアルコール [g]	-	-	-	-	24.0	24.0	24.0	24.0
	ジアセトンアルコール [g]	-	-	-	-	15.0	15.0	15.0	15.0
添加剤	β -ヨノン [g]	-	-	-	-	1.0	1.0	1.0	1.0
マトリクス	マトリクス前駆体の溶液 ($\alpha-1$) [g]	100.0	93.0	85.0	70.0	-	-	-	-
	マトリクス前駆体の溶液 ($\alpha-2$) [g]	-	-	-	-	37.0	20.0	15.0	8.0
微粒子	中空SiO ₂ 微粒子分散液(β) [g]	-	0.8	1.6	3.2	-	-	-	-
	鎖状中実SiO ₂ 微粒子分散液(γ) [g]	-	-	-	-	12.2	15.5	16.5	17.8
	合計量 [g]	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
SiO ₂ 換算固形分濃度 [質量%]		2.2	2.2	2.2	2.2	3.0	3.0	3.0	3.0
$\gamma / \alpha-2(\text{SiO}_2\text{成分比})$		-	-	-	-	63/37	80/20	85/15	92/8
$\beta / \alpha-1(\text{SiO}_2\text{成分比})$		0/100	7/93	15/85	30/70	-	-	-	-

[0072] [例1]

透明基材として、型板ガラス（旭硝子社製、Solite（商品名）、低鉄分のソーダライムガラス（白板ガラス）であって、梨地模様が形成された型板ガラス。サイズ：100mm×100mm、厚さ：3.2mm、屈折率：1.46。）を用意した。該型板ガラスの梨地面の表面を酸化セリウム水

分散液で研磨し、水で酸化セリウムを洗い流した後、イオン交換水でリンスし、乾燥させた。

[0073] 前記型板ガラスを予熱炉（ＩＳＵＺＵ社製、ＶＴＲ－１１５）にて予熱し、ガラス面温が３０℃に保温された状態にて、型板ガラスの梨地表面上に、リバースロールコータ（三和精機社製）のコーティングロールによって下層用塗布液（Ｃ）を塗布した。塗布条件は、基材の搬送速度：８．５ｍ／分に対して所定の膜厚になるようにコーティングロールの回転速度、ドクターロールの回転速度を変更した。またコーティングロールと搬送ベルトとのギャップを２．９ｍｍ、コーティングロールとドクターロールとの押込み厚を０．６ｍｍとした。コーティングロールとしては、表面の硬度（ＪＩＳ－Ａ）が３０のゴム（エチレンプロピレンジエンゴム）がライニングされたゴムライニングロールを用いた。ドクターロールとしては、格子状の溝が表面に形成されたメタルロールを用いた。

塗布後の型板ガラスを予熱炉にて予熱した後、下層用塗布液（Ｃ）の塗布膜上に、同様にしてリバースロールコータによりさらに上層用塗布液（Ｇ）を塗布した。その後、大気中、５００℃で３０分間焼成し、低反射膜を有する物品を得た。

[0074] [例２～１０]

下層用塗布液と上層用塗布液の種類、および膜厚を表２に示すように変更した以外は、例１と同様にして低反射膜を有する物品を得た。なお、表２の第１段目の１～１０は、例１～例１０を示す。

例１～１０の物品について、上層と下層の屈折率および膜厚、下層の空隙率、透過率差Ｔｄ、平均反射率（波長３８０～７８０ｎｍ）、波長３８０ｎｍおよび７８０ｎｍの光の反射率、波長３８０ｎｍ～７８０ｎｍにおける最大反射率、最小反射率、最大反射率と最小反射率の差、ならびに外観の評価結果を表２に示す。また、例１の物品の断面の一部の走査型電子顕微鏡写真を図２に示す。また、例１～１０で反射率を測定して得られたスペクトルチャートを図３～１２に示す。

[0075] [表2]

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
下層	塗布液の種類									
	C	B	D	A	B	B	B	B	B	B
	1.40	1.44	1.36	1.46	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44	1.44
	13	4	22	0	4	4	4	4	4	4
上層	塗布液の種類									
	G	F	F	F	F	F	H	E	F	F
	1.19	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24	1.15	1.33	1.24	1.24
	84	104	104	104	104	104	104	104	60	140
透過率差Td [%]										
平均反射率 [%]										
380nm反射率 [%]										
780nm反射率 [%]										
最大反射率 [%]										
最小反射率 [%]										
最大反射率-最小反射率 [%]										
外観評価										
○										
×										
△										
×										

[0076] 下層および上層の屈折率と膜厚が本発明の条件を満たしている例1、2の低反射膜は、反射率が低く、特に赤紫、青等の反射色が十分に低減され、人間の目では色味を感じなかった。

一方、下層の屈折率または膜厚のいずれかが本発明の条件を満たしていない例3～6の低反射膜と、上層の膜厚が130nmよりも大きい例10の低反射膜では、赤紫、青等の反射色が十分に低減されていなかった。

また、上層の屈折率が1.17よりも小さい例7の低反射膜は、最大反射率と最小反射率の差が0.5%超であり、赤紫、青等の反射色の低減が不充分であった。また、上層の屈折率が1.30よりも大きい例8の低反射膜は780nmにおける反射率が0.7%超、上層の膜厚が70nmよりも小さい例9の低反射膜は、380nm、780nmにおける反射率が0.7%超、最大反射率と最小反射率の差が0.5%超であり、同じく赤紫、青等の反射色の低減が不充分であり、かつ十分な透過率を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0077] 本発明によれば、耐候性および耐久性が良好なうえ、反射率が低く、特に赤紫、青等の反射色が十分に抑制されている低反射膜を有する物品を提供することができ、かかる低反射膜を有する物品は、太陽電池のカバーガラス、各種ディスプレイの前面板、各種窓ガラス、タッチパネルのカバーガラス等として有用である。

なお、2012年9月14日に出願された日本特許出願2012-203497号の明細書、特許請求の範囲、図面およ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

- [0078] 10 物品
12 透明基材
14 低反射膜
16 下層
18 上層

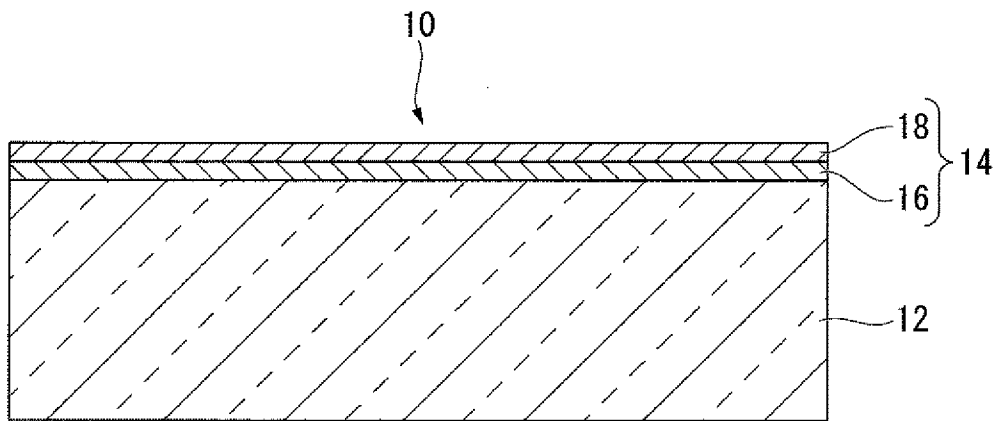
請求の範囲

- [請求項1] 透明基材と、該透明基材上に形成された低反射膜と、を有し、
前記低反射膜が、前記透明基材側の下層と、該下層の上に形成された上層の2層からなり、
前記下層の屈折率が1.40～1.44であり、
前記下層の膜厚が70～130nmであり、
前記上層の屈折率が1.17～1.30であり、
前記上層の膜厚が70～130nmである、低反射膜を有する物品。
- [請求項2] 前記下層が、独立した空孔を有し、かつ前記上層から前記透明基材にわたって連通した空孔を有さない、請求項1に記載の物品。
- [請求項3] 前記下層が、SiO₂を主成分とする層である、請求項1または2に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項4] 前記上層が、SiO₂を主成分とする層である、請求項1～3のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項5] 前記下層が、中空SiO₂微粒子を含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項6] 前記上層が、中実SiO₂微粒子を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項7] 前記下層の屈折率と前記上層の屈折率との差が、0.10～0.27である、請求項1～6のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項8] 前記下層の空隙率が、15体積%未満である、請求項1～7のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項9] 前記下層が、独立した空孔を有し、前記独立した空孔の平均空孔径が、10～100nmである、請求項1～8のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。
- [請求項10] 波長380nmおよび780nmの光における5°入射の反射率が

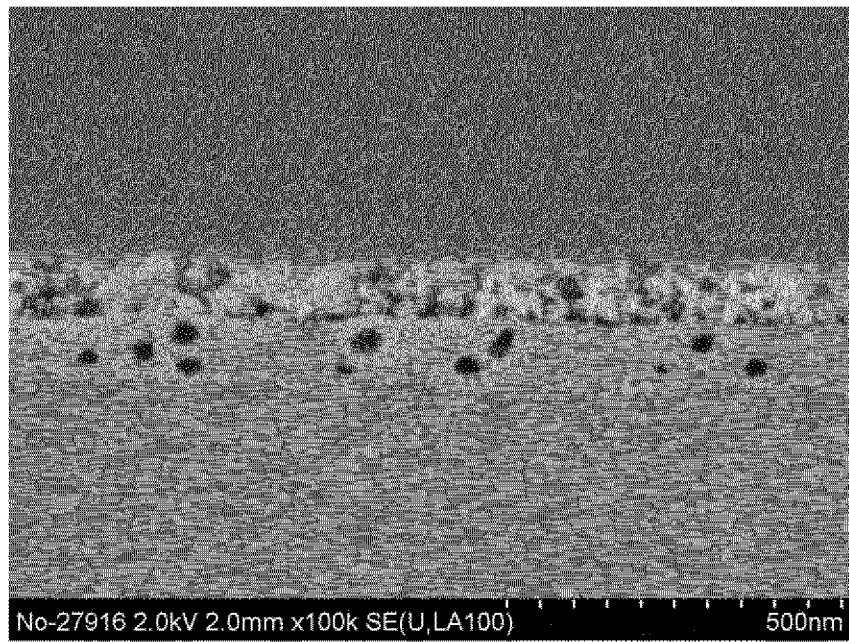
いずれも 0.7%以下であり、かつ波長 380 nm～780 nm の範囲の光における反射率の最大値と最小値の差が 0.5%以下である、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。

[請求項 11] 太陽電池用カバーガラスである、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の低反射膜を有する物品。

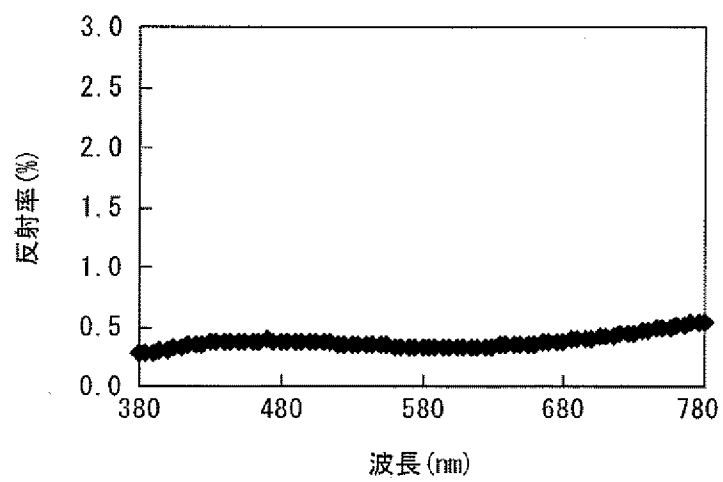
[図1]



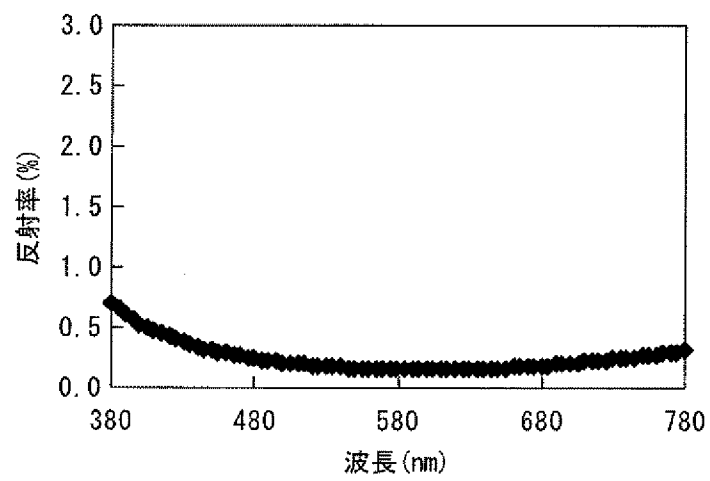
[図2]



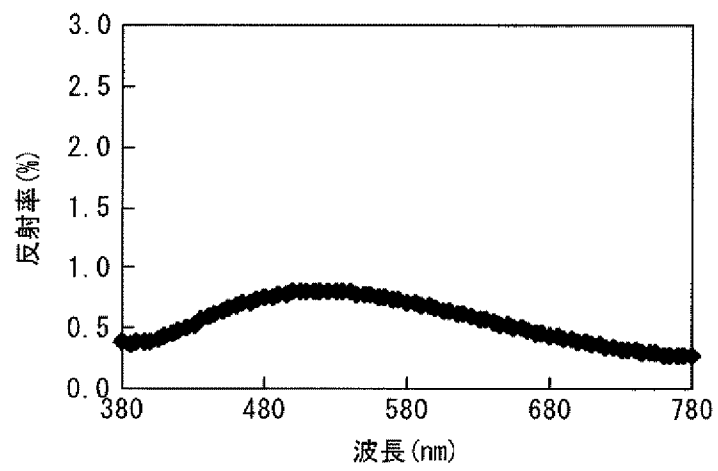
[図3]



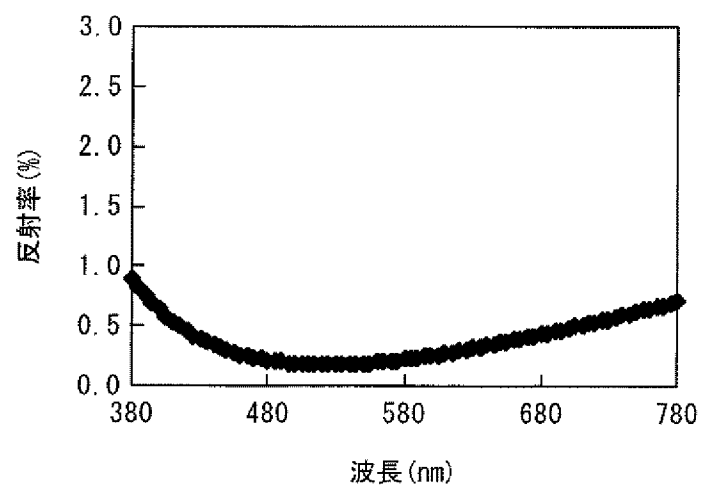
[図4]



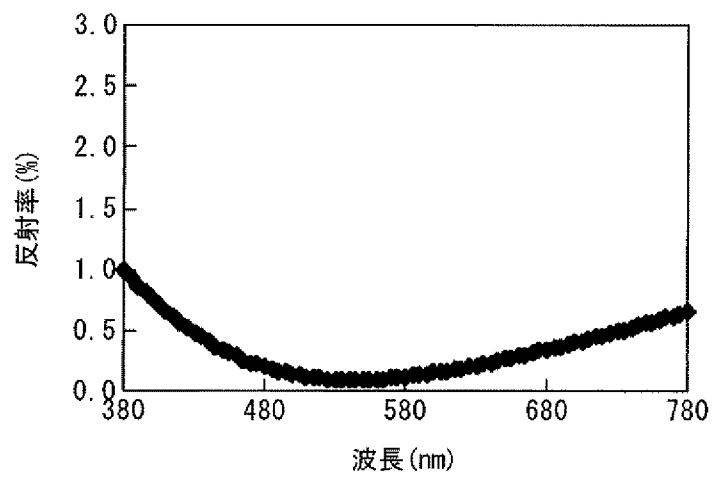
[図5]



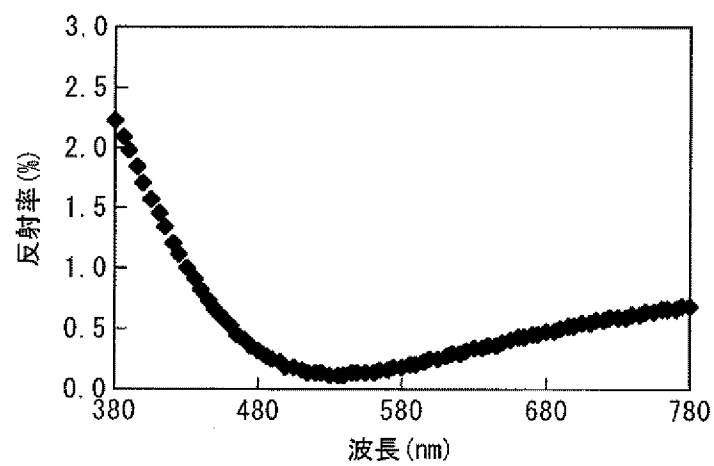
[図6]



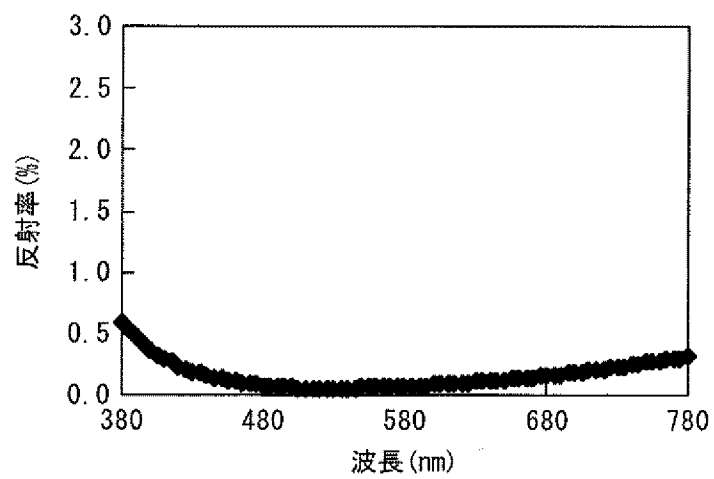
[図7]



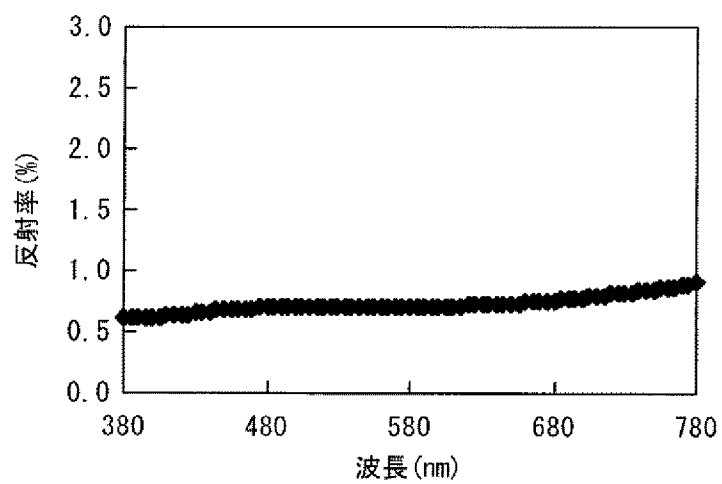
[図8]



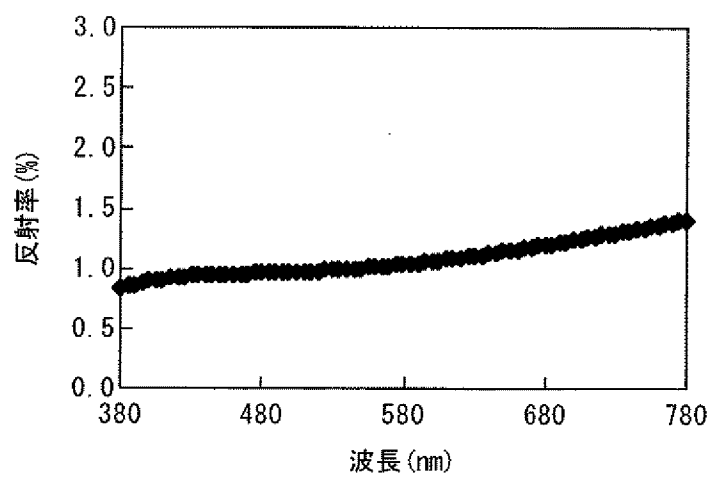
[図9]



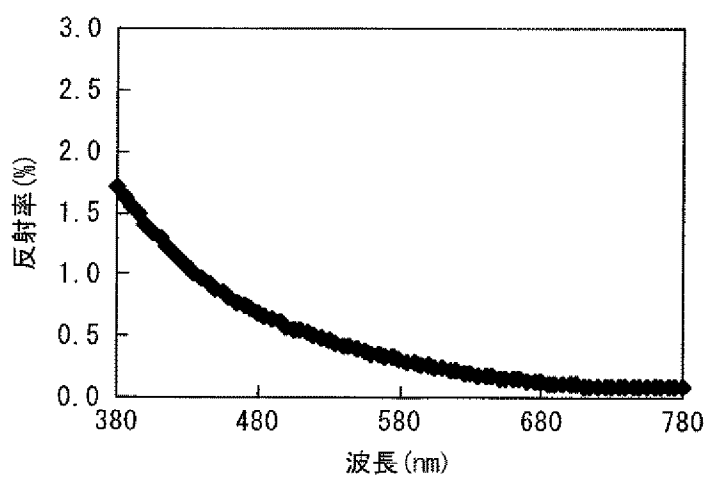
[図10]



[図11]



[図12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074280

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/11(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, H01L31/042(2014.01)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)

G02B1/11, B32B7/02, C03C17/34, H01L31/042

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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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.
X Y A	JP 2006-215542 A (Pentax Corp.), 17 August 2006 (17.08.2006), paragraphs [0018], [0020] to [0024], [0028], [0072], [0075], [0077], [0080] & US 2006/0154044 A1 & DE 102006001078 A	1, 3, 4, 7 2, 5, 8-11 6
Y	JP 2007-284622 A (Asahi Kasei Corp.), 01 November 2007 (01.11.2007), paragraphs [0075], [0082] (Family: none)	2, 5, 8-11
Y	JP 2006-335605 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 14 December 2006 (14.12.2006), paragraphs [0002], [0087], [0092], [0094], [0096], [0100] & US 2008/0241474 A1 & EP 1886972 A1 & WO 2006/129408 A1 & CN 101184695 A	2, 5, 8-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search
03 December, 2013 (03.12.13)

Date of mailing of the international search report
17 December, 2013 (17.12.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/074280

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2010-256636 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 11 November 2010 (11.11.2010), paragraphs [0069], [0070], [0079] (Family: none)	10,11
A	JP 2004-302113 A (Nikon Corp.), 28 October 2004 (28.10.2004), paragraphs [0025] to [0027], [0044] to [0054], [0070] (Family: none)	1-11
A	JP 2008-70459 A (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.), 27 March 2008 (27.03.2008), paragraphs [0012], [0038], [0110] (Family: none)	1-11
A	JP 2007-133386 A (Toray Industries, Inc.), 31 May 2007 (31.05.2007), paragraphs [0002], [0028], [0158], [0162] (Family: none)	1-11
A	WO 2009/085878 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 09 July 2009 (09.07.2009), page 19, line 7 to page 21, line 33 & US 2010/0297433 A1 & EP 2223170 A & TW 200940340 A	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. G02B1/11(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, H01L31/042(2014.01)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. G02B1/11, B32B7/02, C03C17/34, H01L31/042

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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
X	JP 2006-215542 A（ペンタックス株式会社）2006.08.17, 【0018】	1, 3, 4, 7
Y	【0020】 - 【0024】 【0028】 【0072】 【0075】 【0077】 【0080】 & US	2, 5, 8-11
A	2006/0154044 A1 & DE 102006001078 A	6
Y	JP 2007-284622 A（旭化成株式会社）2007.11.01, 【0075】 【0082】 （ファミリーなし）	2, 5, 8-11
Y	JP 2006-335605 A（旭硝子株式会社）2006.12.14, 【0002】 【0087】 【0092】 【0094】 【0096】 【0100】 & US 2008/0241474 A1 & EP 1886972 A1 & WO 2006/129408 A1 & CN 101184695 A	2, 5, 8-11

☒ 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 3 . 1 2 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 2 . 2 0 1 3

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）

竹村 真一郎

2 0

9 8 1 0

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
Y	JP 2010-256636 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2010.11.11, 【0069】【0070】【0079】 (ファミリーなし)	10, 11
A	JP 2004-302113 A (株式会社ニコン) 2004.10.28, 【0025】－【0027】 【0044】－【0054】【0070】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2008-70459 A (住友大阪セメント株式会社) 2008.03.27, 【0012】 【0038】【0110】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-133386 A (東レ株式会社) 2007.05.31, 【0002】【0028】【0158】 【0162】 (ファミリーなし)	1-11
A	WO 2009/085878 A1 (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 2009.07.09, 19 頁 7 行－21 頁 33 行 & US 2010/0297433 A1 & EP 2223170 A & TW 200940340 A	1-11