

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第6部門第2区分
 【発行日】平成27年7月23日(2015.7.23)

【公開番号】特開2014-6443(P2014-6443A)
 【公開日】平成26年1月16日(2014.1.16)
 【年通号数】公開・登録公報2014-002
 【出願番号】特願2012-143396(P2012-143396)
 【国際特許分類】

G 0 2 B 1/11 (2015.01)

H 0 1 L 31/04 (2014.01)

【F I】

G 0 2 B 1/10 A

H 0 1 L 31/04 F

H 0 1 L 31/04 Z

【手続補正書】

【提出日】平成27年6月1日(2015.6.1)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材上に形成された高屈折率層と、該高屈折率層上に形成された低屈折率層とからなる反射防止膜付基材の製造方法であって、(a)基材上に、塩基性窒素化合物を1～1000ppm含む、屈折率が1.50～2.40の金属酸化物粒子の分散液を塗布する工程、(b)前記塩基性窒素化合物の沸点未満の温度で前記分散液の分散媒を除去する工程、(c)低屈折率層形成成分分散液を塗布する工程、(d)前記低屈折率層形成成分分散液の分散媒を除去する工程、(e)前記基材を120～700で加熱する工程、を順に備える反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項2】

前記低屈折率層形成成分がシリカ前駆体または、シリカ前駆体およびシリカゾルであることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項3】

前記シリカ前駆体が有機ケイ素化合物の部分加水分解物、加水分解物、加水分解縮重合物、ポリシラザン、ポリシラン、酸性珪酸液から撰ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項4】

前記低屈折率層形成成分分散液の濃度が、固形分として0.5～10重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項5】

前記塩基性窒素化合物の沸点が40～250の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項6】

前記金属酸化物微粒子がTiO₂、ZrO₂、Al₂O₃、ZnO、SnO₂、Sb₂O₅、In₂O₃、Nb₂O₅から撰ばれる1種以上の金属酸化物、これらの混合物、複合酸化物からなることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項 7】

前記金属酸化物粒子の平均粒子径が5～100nmの範囲にあることを特徴とする請求項6に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項 8】

前記塩基性窒素化合物を含む金属酸化物粒子分散液中の金属酸化物微粒子の濃度が固形分として0.5～20重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項 9】

前記塩基性窒素化合物を含む金属酸化物粒子分散液がさらにマトリックス形成成分を含み、マトリックス形成成分の濃度が固形分として0.1～4重量%の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項 10】

前記基材が表面に凹凸を有し、表面粗さ(Ra)が30nm～1μmの範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項 11】

前記基材がガラス基材であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付基材の製造方法。

【請求項 12】

請求項1～11のいずれかに記載の製造方法によって得られてなり、基材と、高屈折率層と、低屈折率層とが、積層されてなることを特徴とする反射防止膜付基材。

【請求項 13】

前記高屈折率層の平均厚みが50～200nmの範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の反射防止膜付基材。

【請求項 14】

前記低屈折率層の平均厚みが30～200nmの範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の反射防止膜付基材。

【請求項 15】

反射防止膜付基材の鉛筆硬度が7H以上であることを特徴とする請求項12に記載の反射防止膜付基材。

【請求項 16】

請求項12～15のいずれかに記載の反射防止膜付基材を前面に備えた光電気セル。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

このような状況のもと、本発明者らは、上記問題点を解決すべく鋭意検討した結果、基材上に、酸化チタン微粒子（高屈折率の金属酸化物微粒子）と塩基性窒素化合物を含む分散液を塗布し、乾燥し、ついで、シリカ前駆体を含む低屈折率層形成成分分散液を塗布し、ついで加熱したところ、得られる反射防止膜の硬度が著しく向上することを見出して本発明を完成するに至った。

具体的には、この反射防止膜付基材は、基材上に、塩基性窒素化合物を1～1000ppm含む、屈折率が1.50～2.40の金属酸化物粒子の分散液を塗布する工程、塩基性窒素化合物の沸点未満の温度で分散媒を除去する工程、低屈折率層形成成分分散液を塗布する工程、前記低屈折率層形成成分分散液の分散媒を除去し、ついで、120～700で加熱する工程を備えた製造方法によって得られる。

この製造方法によって作成された、基材上に形成された高屈折率層と、該高屈折率層上に形成された低屈折率層とが、積層されている反射防止膜付基材は、光電気セルの前面に使用することができる。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

ここで、表面に凹凸を有する低屈折率層の平均厚みは、反射防止膜（高屈折率層と低屈折率層）付基材重量から高屈折率層付基材の重量を減じ、これを低屈折率層の比重で除して求めることができる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

反射防止膜の硬度（鉛筆硬度）は 7 H 以上、さらには 8 H 以上であることが好ましい。

反射防止膜の硬度（鉛筆硬度）が 6 H 以下の場合、電子デバイス、太陽電池として長期に使用した際に傷が入り、光透過率が不十分となる場合がある。このため、太陽電池に使用した場合は、光電変換効率が徐々に低下する場合がある。

〔反射防止膜付基材〕

本発明の反射防止膜付基材は、前記製造方法によって得られてなり、前記基材と、高屈折率層と、低屈折率層とが、積層されてなる。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0088

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0088】

前記電極層（1）上、または必要に応じて設ける酸化チタン薄膜（1）上に多孔質金属酸化物半導体膜が形成されている。多孔質金属酸化物半導体膜（1）は、平均細孔径が 10 ~ 40 nm の範囲にあり、細孔容積が 0.25 ~ 0.8 ml / g の範囲にあればよい。多孔質金属酸化物半導体としては、特に制限はなく、酸化チタン、酸化ランタン、酸化ジルコニウム、酸化ニオブウム、酸化タングステン、酸化ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化インジウム の 1 種または 2 種以上の金属酸化物からなることが好ましい。なかでも結晶性の酸化チタン、たとえば、アナターズ型酸化チタン、ブルッカイト型酸化チタン、ルチル型酸化チタンは好適に用いることができる。また、多孔質金属酸化物半導体膜（1）の膜厚は 0.1 ~ 50 μm の範囲にあることが好ましい。