

(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
2017年7月13日(13.07.2017)



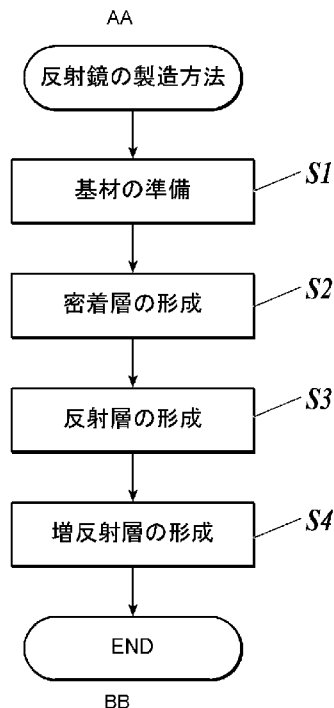
(10) 国際公開番号
WO 2017/119335 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/14 (2006.01) *G02B 5/08* (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/088675
- (22) 国際出願日: 2016年12月26日(26.12.2016)
- (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 2016-000772 2016年1月6日(06.01.2016) JP
- (71) 出願人: コニカミノルタ株式会社(KONICA MINOLTA, INC.) [JP/JP]; 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 粕谷 仁一(KASUYA, Jinichi); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 川路 宗矩(KAWAJI, Munenori); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP). 中村 新吾(NAKAMURA, Shingo); 〒1007015 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人光陽国際特許事務所(KOYO INTERNATIONAL PATENT FIRM); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番3号 東京宝塚ビル17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, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING REFLECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 反射膜の製造方法



(57) Abstract: Provided is a method for manufacturing a reflective film with which both reflectance and gas corrosion resistance can be improved. The method for manufacturing a reflective film having at least a reflective layer comprises a step (S3) for forming the reflective layer by vapor deposition with AgBi as starting material, and in the reflective layer-forming step (S3), the Bi composition ratio in the starting material is 0.01-0.8 atom%.

(57) 要約: 反射率およびガス腐食耐性の両方の向上を図ることができる反射膜の製造方法を提供する。少なくとも反射層を含む反射膜の製造方法は、AgBiを原料として蒸着し、反射層を形成する工程(S3)を有し、反射層を形成する工程(S3)では、原料のBiの組成比を0.01~0.8原子%とする。

- S1 Preparation of substrate
S2 Formation of adhesion layer
S3 Formation of reflective layer
S4 Formation of reflection-enhancing layer
AA Reflective mirror manufacturing method
BB End

WO 2017/119335 A1



ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

ロシア (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))

明 細 書

発明の名称： 反射膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は反射膜の製造方法に関し、特に反射率およびガス腐食耐性の両方の向上を図るのに好適な技術に関する。

背景技術

[0002] A g を使用した光反射膜の開発は従来から広く行われている。

特許文献 1 では、A g に、B i および／またはS bを含有させ、反射率の経時低下を抑制しようとしている（段落 0 0 1 8 ～ 0 0 2 2 ）。

特許文献 2 では、A g 膜の上に、第 2 層としてZ rなどの所定金属の酸化物膜を形成し、耐硫化性、耐熱性を向上させ、反射率の低下を抑制しようとしている（段落 0 0 2 0 ～ 0 0 2 4 ）。

[0003] ただ、特許文献 1 でも（段落 0 0 3 1 ～ 0 0 3 8 ）、特許文献 2 （段落 0 0 6 2 ～ 0 0 6 5 ）でも、スパッタリング法を用いて反射膜を製造している。

スパッタリング法を用いて反射膜を製造する場合、たとえば、図 9 に示すとおり、ポリゴンミラーのような多面体反射鏡 5 0 を製造する際に、複数の被成膜面 5 2 に同時に反射膜を形成するときは、ターゲット 6 0 から被成膜面 5 2 までの距離を近くする必要がある、被成膜面 5 2 同士で膜厚にむらが生じる。これを回避するには被成膜面 5 2 を 1 面ずつ切り替えながら成膜する必要がある生産性もよくない。

[0004] 特許文献 3 では、蒸着法を用いた反射膜の製造方法が開示されている（段落 0 0 5 8 ）。

特許文献 3 の技術では、スパッタリング法に代えて蒸着法で成膜するため、ポリゴンミラーのような多面体反射鏡を製造する場合であっても、蒸着源から被成膜面までの距離が離間し膜厚のむらの発生を抑制しうるし、被成膜面を切り替える必要もないから生産性も向上し、上記問題を解決しうると考

えられる。

[0005] 特に特許文献3では、Bi含有銀合金の反射膜52を蒸着法で形成し、腐食耐性および高い分光反射率を得ようとしている（段落0028、0058）。

特許文献3の実施例にかかる製造例1では、基材上に、密着性向上膜51（Cr膜およびCu膜）／反射膜52（Ag-Bi膜）／中間膜54（Al₂O₃膜）／反射増加膜53（ZrO₂膜、SiO₂膜、ZrO₂膜およびSiO₂膜）／撥水膜を形成した光反射鏡を製造しており、製造例2でもこれと同様の反射膜52を形成している。反射膜52の形成では、原料の蒸発材料としてAg-Bi合金を使用している（段落0071、0073、0078）。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2004-126497号公報

特許文献2：特開2011-170326号公報

特許文献3：特開2010-204380号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] しかしながら、特許文献3の製造例1、2の反射膜52の形成では、原料のAg-Bi合金においてBiの組成比が1原子%となっており（段落0071）、Biの組成比が多いため、腐食耐性は向上しうると考えられるものの、他方で反射率が低下する可能性があり、反射率および腐食耐性の両方を向上させるには、いまだ改良の余地があると考えられる。また膜中に取り込まれるBiの組成比が多くなってくると、Bi自体が膜質を弱くし密着性が低下してしまう。

したがって、本発明の主な目的は、蒸着法を用いた反射膜の製造方法であって、反射率およびガス腐食耐性の両方の向上を図ることができる反射膜の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上述した目的のうち少なくとも一つを実現するために、本発明の一側面を反映した反射膜の製造方法は、以下を有する。

少なくとも反射層を含む反射膜の製造方法において、

A g B i を原料として蒸着し、反射層を形成する工程を有し、

前記反射層を形成する工程では、前記原料の B i の組成比を 0.01 ~ 0.8 原子%とする反射膜の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明によれば、原料の B i の組成比が最適化されており、反射率およびガス腐食耐性の両方の向上を図ることができる。

図面の簡単な説明

[0010] [図1]反射鏡の概略構成を示す斜視図である。

[図2]反射膜の概略構成を示す断面図である。

[図3]反射膜の製造方法を経時的に示す概略フローチャートである。

[図4]反射層の形成方法を説明するための図である。

[図5]レーザレーダーを車両に搭載した状態を示す概略図である。

[図6]反射鏡を適用したレーザレーダーの概略構成を示す斜視図である。

[図7]A g - B i 層と C l 化抑制との関係を説明するための図である。

[図8]比較例 3 と実施例 3 の反射膜の深さ方向の組成分析結果を示す図である。

[図9]従来の製造方法（スパッタリング）の問題点を説明するための図である。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施形態について説明する。

数値範囲を示す「～」については、上限値および下限値として記載される数値も当該数値範囲に含まれる。

[0012] [反射鏡]

図 1 に示すとおり、反射鏡 10 は多面体反射鏡たるいわゆるポリゴンミラーであり、2つの四角錐を突き合わせたような態様を有している。反射鏡 10 では、台形状の反射面 12、14 が上下にそれぞれ 4 面ずつ配置され、計 8 面の反射面 12、14 が形成されている。各反射面 12、14 には反射膜 30 が形成されている（図 2 参照）。

図 2 に示すとおり、反射鏡 10 は、基材 20 と、薄膜である反射膜 30 とを備え、反射膜 30 が基材 20 の表面（各反射面 12、14）に形成されている。

[0013] 基材 20 は、反射鏡 10 のベースとなる部材であり、反射膜 30 によって被覆される平坦な光学面 21 を有する。

基材 20 は、ポリカーボネート（PC）、シクロオレフィンポリマー（COP）、アクリル樹脂（PMMA）、ポリエチレンテレフタレート（PET）などの樹脂材料で形成されている。基材 20 はこれら樹脂材料に限らず、石英、ガラス、セラミックスその他の無機材料で形成されてもよい。

[0014] 反射膜 30 は、基材 20 上に下地として形成される密着層 31 と、密着層 31 上に形成される反射層 32 と、反射層 32 上に形成される増反射層 33 とを備えている。反射層 32 は、密着層 31 と増反射層 33 との間に配置されている。

ここでは、反射膜 30 が密着層 31、反射層 32 および増反射層 33 の 3 層構造を有する形態について説明するが、反射膜 30 は反射層 32 だけで構成されてもよい。

[0015] 密着層 31 は、1 層で構成されてもよいし 2 層以上で構成されてもよい。

ここで、2 層以上とは、上側の反射層 32 に対して密着がよい材料の層と、下側の基材 20 に対して密着がよい材料の層とを意味する。

密着層 31 が 1 層構成である場合、反射層 32 と基材 20 との双方に密着がよい材料を選択する必要がある。さらに、反射層 32 の耐環境性を高めるためには、基材 20 からの水分の影響を加味しなければならない。高温高湿環境および高温乾燥環境から起こる各膜へのストレスに伴う膜浮き、クラッ

クなどを抑制する意味で、各膜の膜応力を調整して、それらのバランスが取れた状態とする必要がある。

[0016] 密着層 31 において、水分を遮断する媒質としてはいくつかあげられるが、一つは酸化アルミニウムを主とする層が好ましい。

酸化アルミニウムを主とする層とは、純粋な酸化アルミニウムのほか、酸化アルミニウムに La_2O_3 が 5 ~ 10 % 程度混合されているメルク社製の「Substance M2」や、「Substance M3」を用いる場合を含む。

密着層 31 で使用する酸化アルミニウムを主とする層を、イオンアシストを行わないで形成する場合、水分遮断効果は認められるが、材料そのものの引っ張り応力が強く、高温高湿環境での耐久性を持たせるには不向きである。そのため、イオンアシスト法を用いて膜を緻密化させ、水分遮断の効果と応力調整の効果との両立を図るのが好ましい。

様々な実験の結果、イオンアシストの出力や成膜レートといった成膜条件を層全体の膜応力との相互関係を加味しながら調整することで、高温高湿の耐性を向上させ得ることが分かった。つまり、密着層 31 の下側を構成する層として、イオンアシスト法を用いて形成された酸化アルミニウムを主とする層が好ましい。密着層 31 の上側を構成する層については、銀との密着性がよい材料として、 LaTiO_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 および SnO_2 のうち少なくとも 1 種から選択されることが好ましい。

[0017] 具体的には、密着層 31 は、基材 20 側の第 1 層 31 a と、反射層 32 側の第 2 層 31 b とを含むのがよい。

両層 31 a, 31 b は、10 ~ 200 nm 程度、より好ましくは 20 ~ 120 nm の厚みを有する。

第 1 層 31 a は、基材 20 に直接密着するとともに水分を遮断しつつも幾分透過させる緩衝層的な役割を有する薄膜層である。第 2 層 31 b は、反射層 32 と直接密着するとともに水分を確実に遮断する役割を有する薄膜層である。

基材 20 側の第 1 層 31 a は、上記のように酸化アルミニウムを主とする

層であり、イオンアシスト法を用いて形成されるのが好ましい。反射層32側の第2層31bは、上記のように LaTiO_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 および SnO_2 のうち少なくとも1種から選択される材料の層であり、イオンアシスト法を用いて形成されるのが好ましい。

[0018] なお、両層31a、31bについては、全体で膜厚10nm未満であっても密着性を向上させる効果はあるが膜厚10nm未満では薄膜の成長途中であり、膜の連続性からなる十分な水分遮断効果を発揮させるためには膜厚10nm以上とすることが好ましい。

一方、膜厚200nmを超える場合も密着性や水分遮断効果は十分あるが、一方で厚み増加にともなって基材20の表面粗さを増大させたり膜応力の影響を増加させたりするといった副作用があり、密着層という観点では、膜厚200nm以下で制御されていることが好ましい。

[0019] 反射層32は、AgとBiとの合金で形成された薄膜である。

反射層32は、AgBiを原料として蒸着され形成される層であり、特に原料のBiの組成比が0.01～0.8原子%とされ、好ましくは0.02～0.5原子%とされる。

反射層32は、数10～100nm程度、より好ましくは50～100nm程度の厚みを有する。

[0020] 増反射層33は、高屈折率材料層33aと低屈折率材料層33bとを交互に積層した誘電体多層膜であり、好ましくは最上層が低屈折率材料層33bで形成される。

高屈折率材料層33aと低屈折率材料層33bとの積層数は適宜設定される。

高屈折率材料層33aは1.8以上の屈折率を有し、低屈折率材料層33bは1.55以下の屈折率を有する。

高屈折率材料層33aの材料は、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 LaTiO_3 、 ZrO_2 およびこれらの材料の混合材料のうち少なくとも1種から選ばれる。

低屈折率材料層 33b の材料は、 SiO_2 および SiO_2 に酸化アルミニウムを混ぜた混合材料のうち少なくとも 1 種から選ばれる。

[0021] 高屈折率材料層 33a および低屈折率材料層 33b は、光学設計によって各層毎に屈折率に応じた膜厚が設定され、同じ低屈折率材料層 33b であっても厚みが異なる場合がある。

また、増反射層 33 が複数の高屈折率材料層 33a や複数の低屈折率材料層 33b で構成される場合、例えば複数の高屈折率材料層 33a を互いに異なる屈折率を有する異なる材料で形成することができる。

さらに、単一の低屈折率材料層 33b を複数種類の低屈折率材料層で構成することができ、同様に単一の高屈折率材料層 33a を複数種類の高屈折率材料層で構成することもできる。

[0022] なお、増反射層 33 では、反射層 32 に直接接触する第 1 層 33f が形成されてもよい。第 1 層 33f は酸化アルミニウムを主とする材料から構成する。反射層 32 の反射率を高めるための多層膜設計において、第 1 層 33f を高屈折率材料層 33a と反射層 32 との間に介在させると、反射性能を向上させることができる。

なお、第 1 層 33f は、1.55 以上であって 1.80 未満の屈折率を有する。反射層 32 に接する第 1 層 33f は、最上の低屈折率材料層 33b に比較して屈折率が高い点で中屈折率材料層と見ることもできるが、広義には高屈折率材料層 33a との関係で低屈折率材料層と呼ぶものとする。

[0023] [反射鏡（反射膜）の製造方法]

続いて、反射鏡 10（主に反射膜 30）の製造方法について説明する。

[0024] 図 3 に示すとおり、反射鏡 10 の製造方法は主に、

- (i) 基材 20 を準備する工程 S1 と、
 - (ii) 密着層 31 を形成する工程 S2 と、
 - (iii) 反射層 32 を形成する工程 S3 と、
 - (iv) 増反射層 33 を形成する工程 S4 と、
- を備えている。

[0025] 基材20の準備工程S1では、ポリカーボネート（PC）などの樹脂材料で形成されたベース部材を準備する。

[0026] 密着層31の形成工程S2から増反射層33の形成工程S4にかけては、単一のイオンビームアシスト蒸着装置（公知のイオンアシスト法を適用した蒸着装置）を使用し、イオンビームの有無を切り替えながら、各層を形成するのが好ましい。

[0027] 密着層31の形成工程S2では、イオンアシスト法を用いて、酸化アルミニウムを主とする材料を基材20上に蒸着し、第1層31aを形成する。

その後、イオンアシスト法を用いて、 LaTiO_3 、 CeO_2 、 Y_2O_3 および SnO_2 のうち少なくとも1種から選択される材料を第1層31a上に蒸着し、第2層31bを形成する。

密着層31の形成工程S2では、イオンビームを照射する程度を調整することで、第1層31aおよび第2層31bの緻密性または密度を調整することができる。

[0028] 反射層32の形成工程S3では、通常の蒸着法を用いて、反射層32を形成する。

ここでは、図4に示すとおり、Biの組成比が0.01～0.8原子%であるAgBiを原料として蒸着源40に充填し、蒸着源40を加熱して、Ag-Bi合金を基材20（密着層31の第2層31b）上に蒸着し、反射膜32を形成する。

原料のBiの組成比は好ましくは0.02～0.5原子%である。

[0029] 特に反射層32の形成工程S3では、原料を含む蒸着源40を予備加熱しておき、その後に予備加熱より高い温度で本加熱し蒸着するのがよい。またはこれに代えて、反射層32の形成工程S3では、蒸着源40と基材20との間に開閉自在のシャッター42を配置し、まずはシャッター42を閉じた状態で蒸着し、その後にシャッター42を開けて蒸着するのがよい。

すなわち、原料のBiはAgより融点が低く先に蒸発する。特許文献3の製造例1、2などのように、単にAg-Bi合金を蒸着させると、Biが先

に多量に蒸発して反射膜 32 中に B i が多く混入され、反射率が低下する可能性がある。

この点、蒸着源 40 を予備加熱しておけば、原料中の B i が先に多量に蒸着するのを抑制することができる。シャッター 42 の開閉を含む 2 段階の工程によっても、先に原料中の B i をシャッター 42 で遮蔽し、その後に A g と B i とを同時に蒸発させることができる。その結果、A g と B i とのバランスがとれた反射層 32 を形成することができ、反射率が低下するのを抑制することができる。

蒸着源 40 を予備加熱する場合、本加熱の加熱温度を予備加熱の加熱温度より高くするのは、成膜レートを増大させるためである。成膜レートを増大させれば、運動エネルギーが高くなり、反射膜 32 の強度を向上させることができる。

[0030] なお、上記のとおり、反射膜 30 は反射層 32 だけで構成されてもよい。

かかる場合、基材 20 の準備工程 S1 で基材 20 を準備したら、基材 20 に対し反射層 32 を直接的に形成しこれを反射鏡 10 としてもよい。

[0031] 増反射層 33 の形成工程 S4 では、通常の蒸着法を用いて、酸化アルミニウムを主とする材料を反射層 32 上に蒸着し、第 1 層 33 f を形成する。

その後、イオンアシスト法を用いて、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 $LaTiO_3$ 、 ZrO_2 およびこれらの材料の混合材料のうち少なくとも 1 種から選択される材料を第 1 層 33 f 上に蒸着し、高屈折率材料層 33 a を形成する。

その後、通常の蒸着法を用いて、 SiO_2 および SiO_2 に酸化アルミニウムを混合した混合材料のうち少なくとも 1 種から選択される材料を高屈折率材料層 33 a 上に蒸着し、低屈折率材料層 33 b を形成する。

以上の処理により、反射鏡 10 を製造することができる。

[0032] [反射鏡の用途]

反射鏡 10 はたとえば車両のレーザレーダーなどに適用しうる。

すなわち、図 5 に示すとおり、レーザレーダー LR は、車両 1 のフロント

ウィンドウ 1 a の背後、またはフロントグリル 1 b の背後に設けられている。

図 6 に示すとおり、レーザレーダー L R は主に投光系 L P S、反射鏡 1 O および受光系 R P S で構成されている。

投光系 L P S は、レーザ光束を出射するパルス式の半導体レーザ L D と、半導体レーザ L D からの発散光を平行光に変換するコリメートレンズ C L とを、備えている。投光系 L P S によれば、コリメートレンズ C L で平行とされたレーザ光を、反射鏡 1 O の反射面 1 2、1 4 により反射し、対象物 O B J 側（図 5 参照）に向かって走査投光することができる。他方、受光系 R P S は、対象物 O B J で反射され反射鏡 1 O の反射面 1 4、1 2 で反射された反射光を集光するレンズ L S と、レンズ L S により集光された光を受光するフォトダイオード P D とを、備えている。

反射鏡 1 O は軸線である回転軸 R O 回りに回転可能に保持されている。

[0033] 次に、レーザレーダー L R の測距動作について説明する。

[0034] 半導体レーザ L D からパルス状に間欠的に出射された発散光は、コリメートレンズ C L で平行光束に変換され、回転する反射鏡 1 O の反射面 1 2 の点 P 1 に入射し、ここで反射され、反射面 1 4 へ向かって進行し、更に反射面 1 4 の点 P 2 で反射して対象物 O B J 側に走査投光される。

その後、走査投光された光束のうち対象物 O B J に当たって反射したレーザ光は、再び反射鏡 1 O の反射面 1 4 の点 P 3 に入射し、ここで反射され、回転軸 R O に沿って進行し、更に反射面 1 2 の点 P 4 で反射して、レンズ L S により集光され、それぞれフォトダイオード P D の受光面で検知される。

以上の測距動作により、対象物 O B J の検出を行うことができる。

実施例

[0035] (1) サンプルの作製

蒸着装置としてオプトラン社製の G E N E R - 1 3 0 0 を用いて、基材に対し下記のとおり反射膜を形成した。基材としては、三菱エンジニアリングプラスチックス社製のポリカーボネート (P C) H - 3 0 0 0 R を用い、直

径30mmで厚さ3mmに成形したものを使用した。基材は、想定される実際の製品の被成膜面（反射面）が蒸着入射角度45度に位置するため、蒸着源に直交する面または蒸着ホルダーの支持面に対して45度傾けた状態で設置した。

比較例1～3、実施例1～8では反射膜を反射層だけで構成した。

実施例10～12では反射膜を密着層、反射層および増反射層で構成した。

各層の構成は表2および表3に示す。

[0036] (1. 1) 比較例1

Agをモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Paまで減圧した後、モリブデン製抵抗加熱ボートに通電加熱（予備加熱）し、その後抵抗加熱ボートの通電加熱条件を適宜調整しながら予備加熱より高い温度で本加熱して形成速度16.0nm/秒で蒸着し、層厚80nmのAg層（反射層）を形成した。

なお、予備加熱（条件）として、10秒で200Aまで上昇させ10秒間保持し、10秒で270Aまで上昇させ5秒間保持し、5秒で290Aまで上昇させ85秒間保持した。

[0037] (1. 2) 比較例2、3

コベルコ製KGB5 (Ag-0.005Bi) をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。それ以外は比較例1と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.005原子% (at%) であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを比較例2とした。

コベルコ製KGB1000 (Ag-Bi) をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。それ以外は比較例1と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が1原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを比較例3とした。

[0038] (1. 3) 実施例1、2

コベルコ製KGB10 (Ag-0.01Bi) をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。それ以外は比較例1と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が

0.01原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例1とした。

コベルコ製KGB800（Ag-0.8Bi）をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。それ以外は比較例1と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.8原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例2とした。

[0039] (1.4) 実施例3、4

コベルコ製KGB20（Ag-0.02Bi）をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。それ以外は比較例1と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.02原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例3とした。

コベルコ製KGB500（Ag-0.5Bi）をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。それ以外は比較例1と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.5原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例4とした。

[0040] (1.5) 実施例5、6

実施例3において予備加熱を行わなかった。それ以外は実施例3と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.02原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例5とした。

実施例4において予備加熱を行わなかった。それ以外は実施例4と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.5原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例6とした。

[0041] (1.6) 実施例7、8

実施例3において予備加熱の加熱時間（保持時間）を2倍にした。それ以外は実施例3と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.02原子%であるAg-Bi層（反射層）を形成しこれを実施例7とした。

実施例4において予備加熱の加熱時間（保持時間）を2倍にした。それ以外は実施例4と同様にして、層厚が80nmでBiの組成比が0.5原子%

である $\text{Ag}-\text{Bi}$ 層（反射層）を形成しこれを実施例 8 とした。

[0042] (1. 7) 実施例 10

メルク製 Al_2O_3 を銅製坩堝に装填した。

真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、電子銃にて加熱し、電子銃の通電加熱条件を適宜調整して形成速度 5.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 60 nm の Al_2O_3 層（密着層の第 1 層）を形成した。蒸着中は $1.5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ に達するまで O_2 を導入した。

メルク製 LaTiO_3 (Substance H4) を銅製坩堝に装填した。

真空槽を $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ まで減圧した後、電子銃にて加熱し、電子銃の通電加熱条件を適宜調整して形成速度 4.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 60 nm の LaTiO_3 層（密着層の第 2 層）を形成した。

密着層の形成では IAD (Ion Assisted Deposition) を使用した。IAD 条件は表 1 のとおりとした。

[0043] [表1]

Name	BEAM		ACC [V]	E/B [%]	Gas1	Gas2	Gas3
	Voltage [V]	Current [A]			O2 [sccm]	Ar [sccm]	Ar [sccm]
1000	1000	800	600	150	50	10	8

[0044] 表 1 中、「Voltage [V]」はイオンガンのビーム電圧を意味し、「Current [A]」はイオンガンのビーム電流を意味する。「ACC [V]」は加速電圧を意味する。「E/B [%]」はEmissionとBeamとのパワー比を意味する。Emissionとはイオンを中和するニュートライザーのパワーであり、Beamとはイオンアシストのパワーである。「Gas 1、O2 [SCCM]」、「Gas 2、Ar [SCCM]」および「Gas 3、Ar [SCCM]」は酸素やアルゴンの供給流量を示す。「Gas 2、Ar [SCCM]」はイオンガンへのアルゴンガス成分の供給量を示し、「Gas 3、Ar [SCCM]」は中和ガンへのアルゴンガスの供給量を示す。

[0045] コベルコ製KGB250 (Ag-0.25Bi) をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、モリブデン製抵抗加熱ボートに通電加熱（予備加熱）し、その後抵抗加熱ボートの通電加熱条件を適宜調整しながら予備加熱より高い温度で本加熱して形成速度 16.0 nm/秒 で蒸着し、層厚が 80 nm で Bi の組成比が 0.25 原子%である Ag-Bi 層（反射層）を形成した。

なお、予備加熱（条件）として、 10 秒で 200 A まで上昇させ 10 秒間保持し、 10 秒で 270 A まで上昇させ 5 秒間保持し、 5 秒で 290 A まで上昇させ 85 秒間保持した。

[0046] 密着層の第1層と同様にして層厚 25 nm の Al_2O_3 層（増反射層の第1層）を形成した（ここでは IAD は使用しなかった。）。

密着層の第2層と同様にして層厚 75 nm の LaTiO_3 層（増反射層の第2層）を形成した。

メルク製 SiO_2 を銅製坩堝に装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、電子銃にて加熱し、電子銃の通電加熱条件を適宜調整して形成速度 8.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 15 nm の SiO_2 層（増反射層の第3層）を形成した。

密着層の第2層、増反射層の第2層と同様にして層厚 75 nm の LaTiO_3 層（増反射層の第4層）を形成した。

増反射層の第3層と同様にして層厚 30 nm の SiO_2 層（増反射層の第5層）を形成した。

[0047] (1.8) 実施例 11

ZnS をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、抵抗加熱ボートに通電加熱し、抵抗加熱ボートの通電加熱条件を適宜調整して形成速度 4.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 40 nm の ZnS 層（密着層）を形成した。

[0048] コベルコ製KGB250 (Ag-0.25Bi) をモリブデン製抵抗加熱ボートに装

填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、モリブデン製抵抗加熱ボートに通電加熱（予備加熱）し、その後抵抗加熱ボートの通電加熱条件を適宜調整しながら予備加熱より高い温度で本加熱して形成速度 16.0 nm/秒 で蒸着し、層厚が 80 nm で Bi の組成比が 0.25 原子%である Ag-Bi 層（反射層）を形成した。

なお、予備加熱（条件）として、 10 秒で 200 A まで上昇させ 10 秒間保持し、 10 秒で 270 A まで上昇させ 5 秒間保持し、 5 秒で 290 A まで上昇させ 85 秒間保持した。

[0049] メルク製 LaTiO_3 (Substance H4) を銅製坩堝に装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、電子銃にて加熱し、電子銃の通電加熱条件を適宜調整して形成速度 4.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 1 nm の LaTiO_3 層（増反射層の第1層）を形成した。蒸着は IAD (Ion Assisted Deposition) を使用した。IAD 条件は表1のとおりとした。

[0050] 密着層と同様にして層厚 40 nm の ZnS 層（増反射層の第2層）を形成した。

[0051] (1.9) 実施例12

TiO_2 を銅製坩堝に装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、電子銃にて加熱し、電子銃の通電加熱条件を適宜調整して形成速度 5.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 20 nm の TiO_2 層（密着層の第1層）を形成した。蒸着中は 1.5×10^{-2} Pa に達するまで O_2 を導入した。蒸着は IAD (Ion Assisted Deposition) を使用した。IAD 条件は表1のとおりとした。

ZnS をモリブデン製抵抗加熱ボートに装填した。

真空槽を 1×10^{-4} Pa まで減圧した後、抵抗加熱ボートに通電加熱し、抵抗加熱ボートの通電加熱条件を適宜調整して形成速度 4.0 nm/秒 で蒸着し、層厚 40 nm の ZnS 層（密着層の第2層）を形成した。

[0052] その後、実施例10の反射層と同様の反射層を形成した。

[0053] その後、密着層の第2層と同様にして層厚40nmのZnS層（増反射層の第1層）を形成した。

密着層の第1層と同様にして層厚20nmのTiO₂層（増反射層の第2層）を形成した。

その後、実施例10の増反射層の第3層から第5層までと同様にして、層厚78nmのSiO₂層、層厚110nmのLaTiO₃層、および層厚20nmのSiO₂層を形成した。

[0054] (2) サンプルの評価

(2.1) 反射率の測定

大塚電子社製分光光度計MCPD3000を用いて、波長870nm±30nm帯域において45度で反射されるP偏光の測定を行った。

反射率の測定結果を表2および表3に示す。

表2および表3中、◎、○、△の基準は下記のとおりである。

◎；97%以上

○；95%超で97%未満

△；95%

[0055] (2.2) ガス腐食耐性の評価

ガス腐食試験として、チャンバーの内部を40℃（±1）、80%RH（±3）に保持しかつ下記ガスを充満させ、かかるチャンバーの内部にサンプルを21日間放置した。大気中には下記ガスが多く含まれ金属系はガスで劣化するためである。ガス腐食試験後の外観を目視で観察しガス腐食耐性を評価した。

ガスの種類と濃度；H₂S（0.01ppm（±0.005））、Cl₂（0.01ppm（±0.005））、NO₂（0.2ppm（±0.02））、SO₂（0.2ppm（±0.02））

評価結果を表2および表3に示す。

表2および表3中、◎、○、△、×の基準は下記のとおりである。

◎；異常なし

○；1／4程度の膜浮きが観察される

△；1／2程度の膜浮きが観察される

×；全面にわたり膜浮きが観察される

[0056] (2. 3) 密着性の評価

ニチバン製セロテープ（登録商標）CT-18をサンプルに貼り付け、その後テープを垂直に引き上げて膜剥離があるかどうかを確認し密着性を評価した。

評価結果を表2および表3に示す。

表2および表3中、◎、○、△、×の基準は下記のとおりである。

◎；膜剥離なし

○；膜の外周で3mm程度の膜剥離が確認される

△；全面の半分の面積で膜剥離が確認される

×；全面にわたり膜剥離が確認される

[0057]

[表2]

サンプル	比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2
反射層	Ag 80nm	AgBi 0.005at% 80nm	AgBi 1at% 80nm	AgBi 0.01at% 80nm	AgBi 0.8at% 80nm
基材	PC	PC	PC	PC	PC
反射率	◎	○	△	◎	○
ガス腐食 耐性	×	△	◎	○	◎
密着性	×	○	△	○	○

サンプル	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
反射層	AgBi 0.02at% 80nm	AgBi 0.5at% 80nm	AgBi 0.02at% 80nm	AgBi 0.5at% 80nm	AgBi 0.02at% 80nm	AgBi 0.5at% 80nm
予備加熱	あり	あり	なし	なし	加熱時間 2倍	加熱時間 2倍
基材	PC	PC	PC	PC	PC	PC
反射率	◎	◎	○	○	◎	◎
ガス腐食 耐性	◎	◎	◎	◎	○	○
密着性	○	○	○	○	○	○

[0058]

[表3]

サンプル	実施例10	実施例11	実施例12
増反射層	SiO ₂ 30nm	—	SiO ₂ 20nm
	LaTiO ₃ 75nm		LaTiO ₃ 110nm
	SiO ₂ 15nm		SiO ₂ 78nm
	LaTiO ₃ 75nm	ZnS 40nm	TiO ₂ 20nm
	Al ₂ O ₃ 25nm	LaTiO ₃ 1nm	ZnS 40nm
反射層	AgBi 0.25at% 80nm	AgBi 0.25at% 80nm	AgBi 0.25at% 80nm
密着層	LaTiO ₃ 60nm	ZnS 40nm	ZnS 40nm
	Al ₂ O ₃ 60nm		TiO ₂ 20nm
基材	PC	PC	PC
反射率	◎	○	◎
ガス腐食 耐性	◎	◎	◎
密着性	◎	◎	◎

[0059] (3) まとめ

表2および表3に示すとおり、比較例1～3と実施例1～8、10～12との比較から、後者の実施例1～8、10～12で良好な結果が得られた。

反射率およびガス腐食耐性の両方を向上させるうえでは、AgBiを原料として蒸着し、Biの組成比を0.01～0.8原子%とするのが有用であるのがわかる。特に実施例1～2と実施例3～4との比較から、Biの組成比を0.02～0.5原子%とするのが有用であるのがわかる。

なお、比較例 1 では、ガス腐食試験中に Cl_2 ガスが Ag と反応して凝集しガス腐食耐性が劣っていたのに対し、比較例 2～3 と実施例 1～8 とではガス腐食耐性が向上している。これは図 7 に示すとおり、 $\text{Ag}-\text{Bi}$ 層（反射層）の表層に Bi が析出し数 $\text{\AA}$ の Bi_2O_3 膜が形成され、 Cl 化が抑制されるためである。

[0060] 比較例 3 と実施例 3 とに対し XPS 測定と Ar スパッタとを繰り返し、反射膜の深さ方向の組成分析を行ったところ、図 8 に示すとおり、実施例 3 では膜厚方向において Bi の変動が少なく、 Ag と Bi とのバランスがとれた反射膜が形成されていると考えられた。

なお、図 8 の横軸については、スパッタ回数が少ないほうが反射膜の表面側を示し、スパッタ回数が多いほうが基材側を示している。

[0061] 実施例 3～4 と実施例 5～6 との比較から、反射率およびガス腐食耐性の両方を向上させるうえでは、予備加熱するのがより有用であることがわかる。

ただ、実施例 3～4 と実施例 7～8 との比較から、反射率およびガス腐食耐性の両方を向上させるうえでは、予備加熱の条件（加熱時間など）をある程度考慮する必要があることがわかる。

[0062] 特許文献 3 の製造例 1、2 などのように、密着層として Cu 膜などを形成すると、高温高湿環境下で Cu 膜が酸化し、膜剥がれが発生する可能性がある。

この点、実施例 10 のように、密着層として酸化物層を形成すると密着性に優れることがわかる。基材と反射層との密着性を向上させるうえでは、密着層として酸化物層を形成するのが有用であるのがわかる。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明は、反射率およびガス腐食耐性の両方の向上を図ることができる反射膜の製造方法を提供することに、特に好適に利用することができる。

符号の説明

[0064] 10 反射鏡

1 2、1 4 反射面

2 0 基材

3 0 反射膜

3 1 密着層

3 2 反射層

3 3 増反射層

4 0 蒸着源

4 2 シャッター

請求の範囲

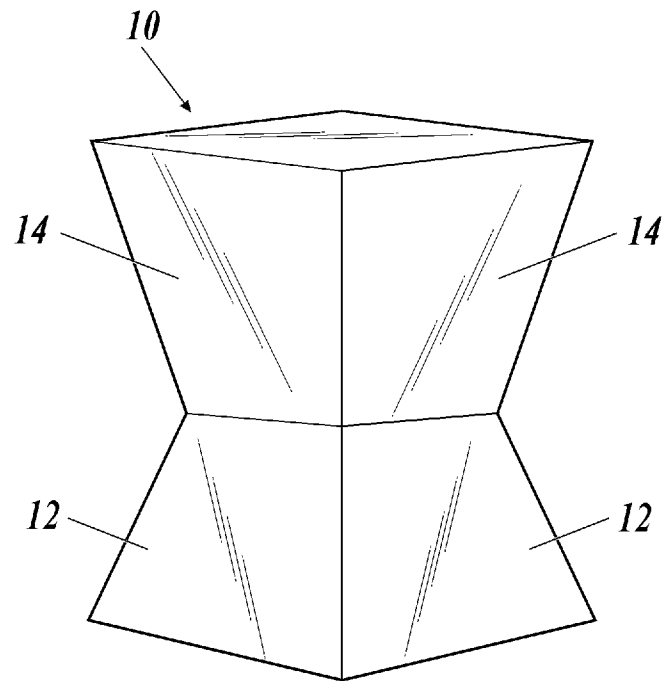
- [請求項1] 少なくとも反射層を含む反射膜の製造方法において、
 A g B i を原料として蒸着し、反射層を形成する工程を有し、
 前記反射層を形成する工程では、前記原料の B i の組成比を 0. 0
 1 ~ 0. 8 原子%とする反射膜の製造方法。
- [請求項2] 請求項 1 に記載の反射膜の製造方法において、
 前記原料の B i の組成比を 0. 0 2 ~ 0. 5 原子%とする反射膜の
 製造方法。
- [請求項3] 請求項 1 または 2 に記載の反射膜の製造方法において、
 前記原料を含む蒸着源を予備加熱する工程と、
 前記蒸着源を前記予備加熱より高い温度で本加熱する工程と、
 を有する反射膜の製造方法。
- [請求項4] 請求項 1 または 2 に記載の反射膜の製造方法において、
 前記反射層を形成する工程では、
 シャッターを閉じた状態で蒸着する第 1 の工程と、
 前記第 1 の工程の後に、前記シャッターを開けて蒸着する第 2 の工
 程と、
 を有する反射膜の製造方法。
- [請求項5] 請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の反射膜の製造方法において、
 前記反射層を形成する工程の前に密着層を形成する工程を備え、
 前記密着層を形成する工程では、
 L a T i O₃、C e O₂、Y₂O₃および S n O₂のうち少なくとも 1
 種から選択される材料の層を形成する反射膜の製造方法。
- [請求項6] 請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の反射膜の製造方法において、
 前記反射層を形成する工程の後に増反射層を形成する工程を備え、
 前記増反射層を形成する工程では、
 高屈折率材料として T i O₂、N b₂O₅、T a₂O₅、L a T i O₃
 、Z r O₂およびこれらの材料の混合材料のうち少なくとも 1 種から

選択される高屈折率材料の高屈折率材料層を形成する工程と、

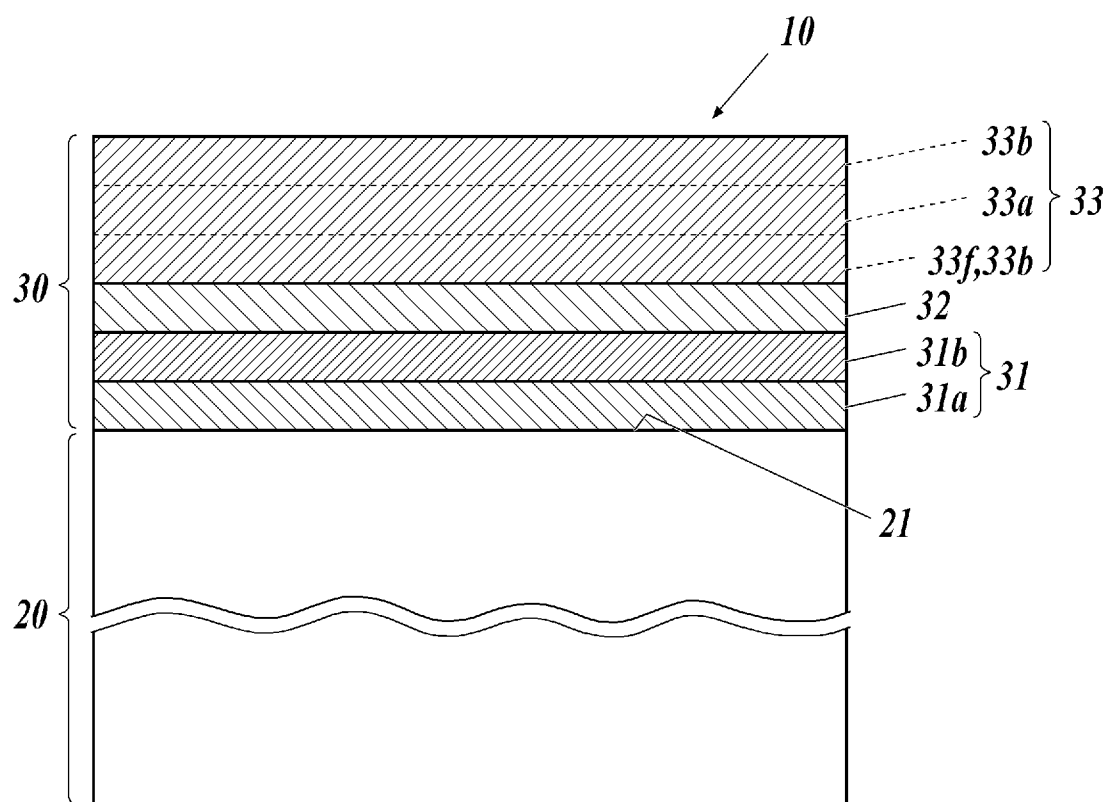
低屈折率材料として SiO_2 および SiO_2 に酸化アルミニウムを混合した混合材料のうち少なくとも 1 種から選択される低屈折率材料の低屈折率材料層を形成する工程と、

を有する反射膜の製造方法。

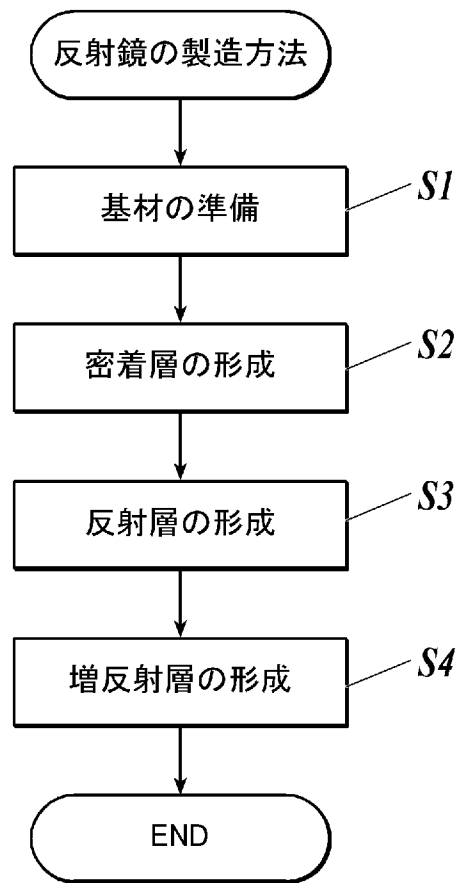
[図1]



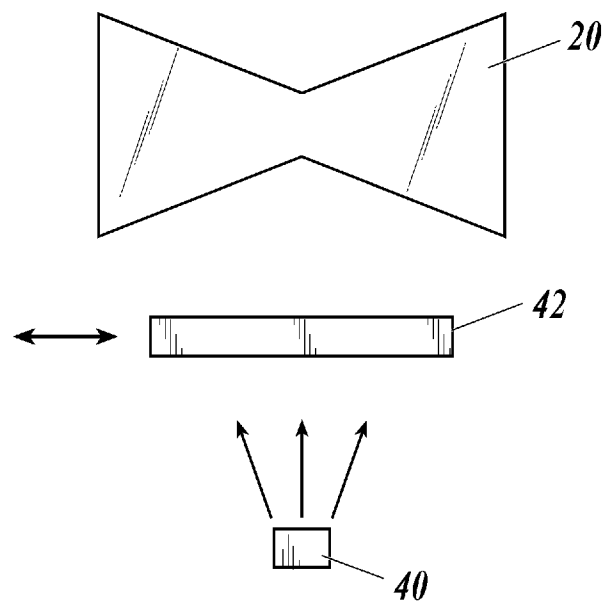
[図2]



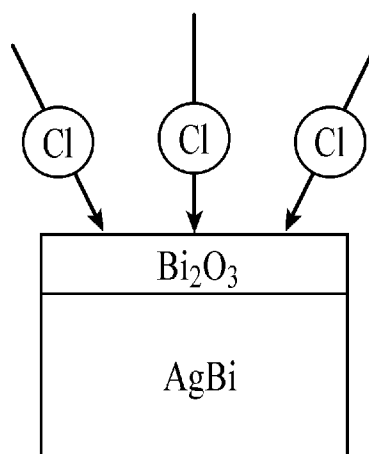
[図3]



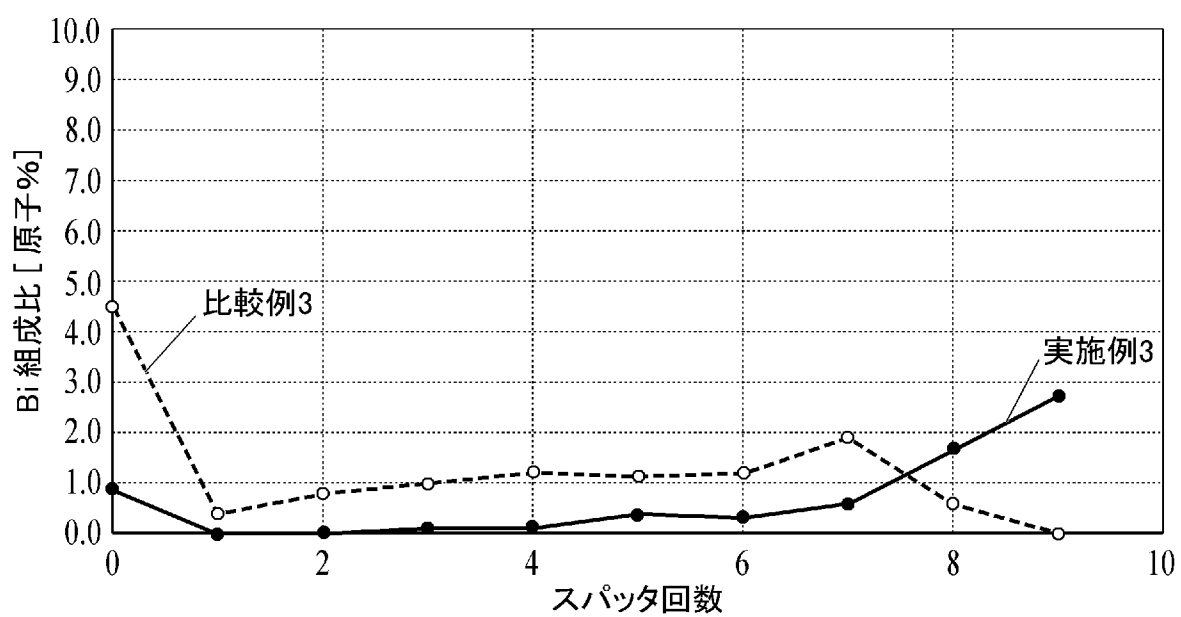
[図4]



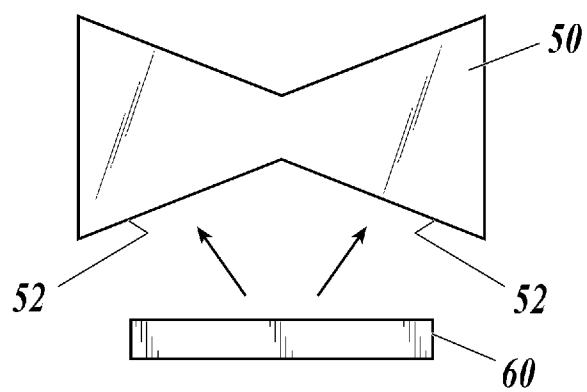
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088675

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/14(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G02B5/08(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)

C23C14/14, C23C14/06, G02B5/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

DWPI(Thomson Innovation)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2005-008983 A (W.C. Heraeus GmbH & Co. KG.), 13 January 2005 (13.01.2005), claims & US 2004/0253137 A1 claims & EP 1489193 A1 & DE 10327336 A1 & KR 10-2004-0108585 A & TW 00I316092 B	1 2-6
X Y	JP 2010-204380 A (Kyocera Optec Co., Ltd.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims; paragraphs [0002] to [0007], [0025] to [0026], [0028]; preparation example 1 (Family: none)	1,2,5,6 1,2,5,6

☒ 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
21 February 2017 (21.02.17)

Date of mailing of the international search report
07 March 2017 (07.03.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/088675

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 2004-126497 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), claims; paragraphs [0004] to [0011], [0025]; example 1; table 1 & US 2006/0154104 A1 claims; paragraphs [0023] to [0029], [0036]; example 3-2; table 14 & DE 10336228 A1 & TW 200412374 A & KR 10-2004-0014362 A & CN 1483852 A & SG 103935 A	1, 2, 5, 6
A	JP 2011-170326 A (Kobe Steel, Ltd.), 01 September 2011 (01.09.2011), the entire specification & US 2012/0287659 A1 & WO 2011/090207 A1 & EP 2530495 A1 & CN 102687044 A	1-6
A	JP 2010-225586 A (Kobe Steel, Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), the entire specification & US 2011/0220903 A1 & WO 2010/053183 A1 & CN 102165846 A & TW 201038124 A & KR 10-2011-0082561 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C14/14(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G02B5/08(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. C23C14/14, C23C14/06, G02B5/08

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	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017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)

DWPI (Thomson Innovation)

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 A	JP 2005-008983 A (ヴェー ツェー ヘレーウス ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフツング ウント コンパニー コ マンディートゲゼルシャフト) 2005.01.13, 特許請求の範囲 & US 2004/0253137 A1, claims & EP 1489193 A1 & DE 10327336 A1 & KR 10-2004-0108585 A & TW 00I316092 B	1 2-6
X Y	JP 2010-204380 A (京セラオプテック株式会社) 2010.09.16, 特許 請求の範囲, [0002]-[0007], [0025]-[0026], [0028], 製造例 1 (フ ァミリーなし)	1, 2, 5, 6 1, 2, 5, 6

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

21.02.2017

国際調査報告の発送日

07.03.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

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)

岡田 隆介

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

4G

3442

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 2004-126497 A (株式会社神戸製鋼所) 2004. 04. 22, 特許請求の範囲, [0004]-[0011], [0025], 実施例1, 表1 & US 2006/0154104 A1, claims, [0023]-[0029], [0036], EXAMPLE 3-2, TABLE 14 & DE 10336228 A1 & TW 200412374 A & KR 10-2004-0014362 A & CN 1483852 A & SG 103935 A	1, 2, 5, 6
A	JP 2011-170326 A (株式会社神戸製鋼所) 2011. 09. 01, 明細書全体 & US 2012/0287659 A1 & WO 2011/090207 A1 & EP 2530495 A1 & CN 102687044 A	1-6
A	JP 2010-225586 A (株式会社神戸製鋼所) 2010. 10. 07, 明細書全体 & US 2011/0220903 A1 & WO 2010/053183 A1 & CN 102165846 A & TW 201038124 A & KR 10-2011-0082561 A	1-6