

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年12月14日 (14.12.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/132415 A1

- (51) 国際特許分類:
C22C 5/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/311718
- (22) 国際出願日: 2006年6月12日 (12.06.2006)
- (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2005-170871 2005年6月10日 (10.06.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 田中貴金属工業株式会社 (TANAKA KIKINZOKU KOGYO K.K.) [JP/JP]; 〒1006422 東京都千代田区丸の内2丁目7番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小幡 智和 (OBATA, Tomokazu) [JP/JP]; 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属工業株式会社 伊勢原工場内 Kanagawa (JP). 柳原 浩 (YANAGIHARA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒2591146 神奈川県伊勢原市鈴川26番地 田中貴金属工業株式会社 伊勢原工場内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 田中・岡崎アンドアソシエイツ (TANAKA AND OKAZAKI); 〒1130033 東京都文京区本郷3丁目30番10号 本郷K&Kビル 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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, 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 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SILVER ALLOY HAVING EXCELLENT REFLECTIVITY/TRANSMISSIVITY MAINTAINING CHARACTERISTICS

(54) 発明の名称: 反射率・透過率維持特性に優れた銀合金

(57) Abstract: Disclosed is a silver alloy excellent in reflectivity and transmissivity which is mainly composed of silver while containing at least one element selected from nickel, molybdenum, copper, cobalt, titanium, scandium, yttrium, manganese, silicon, iron, zirconium, niobium, tantalum, tungsten, chromium and carbon as first additional elements. Copper, titanium, zirconium, manganese and yttrium are preferable as the first additional elements, and it is further preferable to add at least one element selected from gallium, palladium and dysprosium as second additional elements. The total concentration of these additional elements is preferably 0.01-20.0 atom%.

(57) 要約: 本発明は、銀を主成分とし、第1の添加元素群としてニッケル、モリブデン、銅、コバルト、チタン、スカンジウム、イットリウム、マンガン、シリコン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、クロム、炭素を少なくとも1種含んでなる反射率及び透過率に優れた銀合金である。ここで、第1の添加元素群は、銅、チタン、ジルコニウム、マンガン、イットリウムが好ましく、更に、第2の添加元素群として、ガリウム、パラジウム、ジスプロシウムの少なくとも1種を添加するのが好ましい。また、これら添加元素濃度の合計は、0.01~20.0原子%とすることが好ましい。

WO 2006/132415 A1

明 細 書

反射率・透過率維持特性に優れた銀合金

技術分野

- [0001] 本発明は、光記録媒体、ディスプレイ等に設けられる反射膜・透過膜の構成材料として好適な銀合金に関する。特に、長期の使用においても反射率及び透過率を維持することができる銀合金に関する。

背景技術

- [0002] 銀は、貴金属の一つであり古くから装飾品、眼鏡フレーム等の装飾用材料として利用されているが、光反射率が高いことを利用して各種工業製品における反射膜(層)の構成材料としても利用されている。
- [0003] 例えば、液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の表示デバイスにおいては、光源・発光素子からの光を有効に利用するために反射率の高い銀は好適な材料である。また、ガラス、フィルム、シート等の建材に光反射機能を付与するための被覆材料としても銀は有用である。この他、照明器具の反射鏡や近年になって応用例が増加しているLED発光装置のリフレクターの反射面等照明装置への適用の可能性も期待できる。
- [0004] また、銀は、その膜厚を適宜に調整することで優れた光透過性を有することから、透過膜又は半透過反射膜としての適用の可能性もある。例えば、上記用途において、透過型・半透過型の表示デバイスへの適用や、ガラス建材において赤外線を反射させつつ可視光線を透過させる機能を付与させることも可能となる。
- [0005] 一方、銀は耐環境性に乏しく、腐食により黒色に変色して反射率・透過率を低下させるという問題がある。この腐食の要因としては、その適用される製品により詳細は異なるが、一般的には、大気中の湿度等がある。
- [0006] また、銀は熱によっても反射率・透過率が低下するという問題がある。この加熱による反射率・透過率低下の機構は定かではないが、銀薄膜を加熱した場合、薄膜に局所的な凝集が生じ、下地層が露出するという現象が生じることが確認されている。従って、表示デバイスの反射・透過膜は加熱を受ける可能性があるため、耐熱性も要求

されるところである。

- [0007] そこで、以上のような銀の耐環境性の問題に対応すべく、従来から、耐環境性を向上させた反射膜用の銀合金の開発が行われている。これらの多くは銀を主成分として、これに貴金属等の添加元素を1種又は2種以上添加するものである。

特許文献1:特開平11-134715号公報

特許文献2:特開2000-109943号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0008] これらの銀合金については、耐環境性能、耐熱性の一応の改善がみられている。しかしながら、これらの銀合金であっても使用環境下によっては全く劣化しないという訳ではない。そして、反射率・透過率の低下についてこれを完全に保証するものではなく、より高い耐環境性を有する材料が求められる。

- [0009] また、特に、表示デバイスへの利用を考慮する場合においては、入射光波長により反射率・透過率の減衰の程度が不均一となることも避けるべきである。反射率・透過率の減衰の程度が入射光波長により不均一であると、反射・透過した光の色に偏差が生じることとなるからである。即ち、反射・透過膜用の銀合金には、各波長において耐環境性に優れており、かつ広範囲の波長の光(具体的には、400~800nmの可視光領域)について反射率・透過率が均一であることが好ましい。

- [0010] 本発明は、以上のような背景の下になされたものであり、表示デバイス、建材、照明器具等で使用される反射・透過膜を形成する銀合金であって、長期の使用によっても反射率を低下させること無く機能することのできる材料を提供することを目的とする。また、広範囲の波長の光に対して高い反射率を維持できる材料を提供する。尚、本発明において、耐環境性とは、加熱雰囲気、加湿雰囲気、硫化雰囲気等、その銀合金が置かれる環境の影響による反射率及び透過率の低下を抑制する性質をいい、耐熱性、耐湿性、耐硫化性とも称することがある。

課題を解決するための手段

- [0011] かかる課題を解決すべく、本発明者等は、銀を主体としつつ、好適な添加元素の選定を行った。その結果、添加元素として、銀よりも高融点の元素である、ニッケル、

モリブデン、銅、コバルト、チタン、スカンジウム、イットリウム、マンガン、シリコン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、クロム、炭素の添加により、耐環境性の向上に著しく有用であり、反射率・透過率維持の効果があることを見出し、本発明に想到するに至った。

[0012] 本発明は、銀を主成分とし、第1の添加元素群としてニッケル、モリブデン、銅、コバルト、チタン、スカンジウム、イットリウム、マンガン、シリコン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、クロム、炭素を少なくとも1種含んでなる反射率及び透過率に優れる銀合金である。

[0013] 本発明者等の検討によれば、第1の添加元素群として挙げられる高融点の元素の中でも銅、チタン、ジルコニウム、マンガン、イットリウムを添加した銀合金において、反射・透過膜に要求される耐湿性を高い次元で保持することが確認されている。これらの元素を単独、若しくは、これらの群から2元素、3元素又はそれ以上の多元素を選択し、組合せて「第1の添加元素群」として使用することにより、反射膜の耐湿性を著しく向上させることができる。また、銅、チタン、ジルコニウム、マンガン、イットリウム以外の上記第1の添加元素も耐湿性向上にそれぞれ効果がある。

[0014] そして本発明においては第2の添加元素群として、ガリウム、ツリウム、ジスプロシウム、白金、パラジウム、マグネシウム、亜鉛、テルビウム、ガドリニウム、エルビウム、金、アルミニウム、ネオジウム、ホルミウム、錫、ビスマス、プラセオジウム、ゲルマニウム、インジウム、サマリウム、イッテルビウム、ストロンチウム、ホウ素、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、鉛、アンチモン、ハフニウム、ランタン、セリウム、ユーロピウム、カルシウム、リチウム、リンの少なくとも1種を、更に添加したものが好ましい。これらの元素は、第1の添加元素群と共に更に複合的に耐環境性の向上に作用する。

[0015] 特に、第2の添加元素群としてガリウム、パラジウム、ジスプロシウム、インジウム、錫、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ガドリニウム、エルビウム、プラセオジウム、サマリウム、ランタンを添加する銀合金は、加熱環境中において薄膜材料中で発生する凝集現象を有効に抑制することができ、好ましい合金である。

[0016] 第2の添加元素群からなる成分は、特に合金の耐熱性の向上を主目的として添加される。即ち、薄膜に要求される耐熱性を確保すべく、これらの元素を単独で、若しく

は、2元素、3元素又はそれ以上の多元素を選択して添加される。

[0017] そして添加元素濃度、即ち第1の添加元素群の濃度と第2の添加元素群の濃度との合計は、0.01～20.0原子%とするのが好ましい。0.01原子%未満の添加量では耐環境性向上の効果がなく、また添加元素濃度が20.0原子%を超えると、合金自体の反射率・透過率が悪化するからである。ここで、本発明に係る銀合金からなる薄膜を用いる商品は、実際には各種様々あり、要求される特性仕様も様々なものがある。この点、本発明は、基本的に、反射率、透過率が高いものであるが、耐環境性能が最大となった薄膜を備えることを要求する商品も多い。かかる場合の添加元素濃度の最大値は、20.0原子%である。一方、耐環境性能を重視しつつ、反射率、透過率を向上させる場合の添加元素濃度は、10.0原子%以下である。更に、反射率、透過率を最優先する場合は、添加元素濃度は5.0原子%以下である。このように、薄膜が適用される商品ごとの要求仕様を考慮して、添加元素の種類、添加量を調整することができる。

[0018] 以上説明した本発明に係る反射膜材料としての銀合金は、溶解鑄造法、焼結法により製造可能である。溶解鑄造法による製造においては特段に困難な点はなく、各原料を秤量し、熔融混合して鑄造する一般的な方法により製造可能である。また、焼結法による製造においても、特に困難な点はなく、各原料を秤量し、焼結する一般的な方法により製造可能である。

[0019] 本発明に係る銀合金は、反射膜、透過膜、半透過反射膜を使用する液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の表示デバイスへの適用に好適である。これらの用途へ適用する場合、その膜厚は用途によって最適値が選ばれる。一般的には、反射膜の場合は1000～1200 Åとするのが好ましい。透過膜の場合は、基板の透過率にもよるが、40～500 Åの範囲とするのが好ましい。また、特に高透過率を期待する場合には、50～120 Åとする。

[0020] 本発明に係る銀合金は、ガラス、フィルム、建材等の反射膜透過膜としても好適である。この場合、適宜の支持体表面に本発明に係る銀合金を蒸着又は接合することで高反射率又は高透過率のガラス、フィルム、建材等を得ることができる。支持体としては、各種組成のガラス板、各種プラスチックフィルム、プラスチックボード、セラミック

ス板、金属シートや板等があり、いわゆる新素材として登場するものも含まれる。

- [0021] そして、上記用途に対して本発明に係る銀合金からなる薄膜を形成する場合、スパッタリング法が適用可能である。従って、本発明に係る銀合金からなるスパッタリングターゲットは、好ましい特性を有する合金膜からなる液晶ディスプレイ、有機ELディスプレイ等の表示デバイスやガラス、フィルム、建材等を製造することができる。

発明の効果

- [0022] 以上説明したように、本発明に係る銀合金は、広い波長領域において耐環境性に著しく優れている為、長期使用によっても反射率・透過率の低下の少ない反射膜・透過膜・半透過膜を製造することができ、反射膜、透過膜等を備える表示デバイス、建材等の寿命を長期化できる。

発明を実施するための最良の形態

- [0023] 以下、本発明の好適な実施形態を比較例と共に説明する。ここでは、銀を主要成分とする2元系～5元系の各種の組成の銀合金を製造し、これからターゲットを製造してスパッタリング法にて薄膜を形成した。そして、この薄膜について種々の環境下での腐食試験(加速試験)を行い、腐食試験後の特性の変化について検討した。尚、本発明に係る合金は、本実施形態が対象とする、2元系～5元系の合金に限られるものではなく、それ以上の多元系のものとしても良い。商品仕様に応じて6元系以上の多元系合金も製造可能である。そして、その製造においては、特段の問題はなく量産も可能である。
- [0024] 銀合金の製造は、各金属を所定濃度になるように秤量し、高周波溶解炉中で熔融させて混合して合金とする。そして、これを鋳型に鋳込んで凝固させインゴットとし、これを鍛造、圧延、熱処理した後、成形してスパッタリングターゲットとした。また、粉末焼結法によるターゲット製造も可能である。
- [0025] 薄膜の製造は、スライドガラス基板(ホウ珪酸ガラス)及びターゲットをスパッタリング装置に設置し、装置内を 5.0×10^{-3} Paまで真空に引いた後、アルゴンガスを 5.0×10^{-1} Paまで導入した。スパッタリング条件として、直流4kWで8秒間のスパッタで膜厚1200 Åのものと、直流0.4kWで8秒間のスパッタで膜厚120 Åのものを成膜した。尚、膜厚分布は±10%以内であった。

[0026] 製造した薄膜の特性の評価・検討は、薄膜を種々の環境中に暴露する腐食試験を行い、試験前後の薄膜の特性を評価することで行なった。本実施形態では、製造した各種の銀合金薄膜について、耐環境性能を重視する組成の試験、及び、反射率・透過率を重視する組成の試験を行った。

[0027] A:耐環境性能重視の組成

耐環境性能を重視する組成についての試験として、塩水滴下試験と密着性試験を行った。銀合金薄膜を備える商品の実用性に関しては、人間の居住環境における耐久性の確保が優先される。即ち、銀薄膜を有する商品は、人が直接に手で触れる、飲食物等が付着する等の腐食要因があっても性能の劣化がなく維持されることが必要である。今回行った塩水滴下試験と密着性試験は、このような使用環境を考慮するものである。

[0028] 塩水滴下試験は、人間の汗や醤油、味噌等の調味料の付着を想定し、劣化の加速試験を行うものである。10.0%のNaCl水溶液(25℃)を作製し、スライドガラス上の成膜直後の銀合金薄膜120Å上に2~3滴滴下し、その変化を観察し耐久性能を判定するものである。評価は次の0~5段階評価で判定した。

「5」:最良・・・はがれ無し

「4」:良・・・一部はがれ

「3」:普通・・・半分はがれ

「1」:悪・・・一部残り

「0」:最悪・・・全面はがれ

[0029] 上記塩水滴下試験で、評価3以上のものについて、更に基板に対する薄膜の密着性を評価する試験を行った。密着性試験は、各組成のスライドガラス上の薄膜試料(膜厚120Å)で、下記環境に暴露後の3種類の試料について行った。

(1)成膜直後の試料

(2)成膜後、ホットプレート上で大気中、250℃で1時間加熱した加熱試験後の試料

(3)成膜後、温度100℃、湿度100%の雰囲気中に24時間暴露した加湿試験後の試料

[0030] 各試料については、基板上の薄膜に、メタルマスクの専用治具を用いてカッターナ

イフにより1mmピッチで11本の刻み線を入れてクロスカットし、1mm角のマス目を100マス(縦横10×10)形成した。そして、クロスカット部を覆うように市販のセロハンテープを貼り付け、十分に押圧して密着させた後、一気に面に直角方向に剥がした。テープを剥がした後、残ったマスの数を数え、5段階で評価した。

「5」:最良・・・はがれ無し

「4」: 良・・・一部はがれ

「3」:普通・・・半分はがれ

「1」: 悪・・・一部残り

「0」:最悪・・・全面はがれ

[0031] 以上の塩水滴下試験、密着性試験の評価結果を表1に示す。表中には比較のため純銀薄膜についての試験結果も示している。

[0032] [表1a]

	試料組成	塩水滴下試験	密着性試験		
			成膜直後	加熱試験後	加湿試験後
1	Ag-15.0Cu	5	5	5	5
2	Ag-19.0Ti	5	5	5	5
3	Ag-19.0Zr	5	5	5	5
4	Ag-16.0Mn	5	5	4	3
5	Ag-17.0Co	5	5	5	5
6	Ag-15.0Ta	5	5	5	5
7	Ag-2.0Cu-5.0Pd	5	5	4	5
8	Ag-3.0Cu-4.0Pd	5	5	5	5
9	Ag-2.8Cu-4.5Au	5	5	5	5
10	Ag-1.7Cu-1.2Ga	5	5	5	5
11	Ag-3.0Cu-3.0Ga	5	5	5	5
12	Ag-10.0Cu-4.0Ga	5	5	5	5
13	Ag-5.0Cu-5.0Sn	5	5	3	4
14	Ag-3.1Cu-6.6Zn	5	4	4	4
15	Ag-14.5Cu-5.0Al	4	5	5	5
16	Ag-2.2Cu-6.9Mg	5	5	5	4
17	Ag-3.0Cu-2.8Zr	3	5	4	5
18	Ag-5.2Cu-3.1Ti	5	5	5	5
19	Ag-8.7Cu-2.8Mn	5	4	3	4
20	Ag-3.0Cu-2.0Er	5	5	4	5
21	Ag-3.0Cu-2.0Gd	5	5	4	5
22	Ag-5.0Cu-1.5Dy	5	5	5	5
23	Ag-3.5Cu-1.4Er	5	5	5	5
24	Ag-5.3Cu-1.2Sm	4	5	4	4
25	Ag-5.1Cu-2.5La	4	5	5	5
26	Ag-3.5Cu-1.6Pr	5	5	5	5
27	Ag-3.0Cu-2.0Y	5	5	4	5
28	Ag-3.5Ti-12.5Pd	5	5	5	5
29	Ag-1.5Ti-3.5Sn	4	5	4	5
30	Ag-3.5Ti-1.4Er	5	5	5	5
31	Ag-2.5Ti-2.0Gd	5	5	5	5
32	Ag-2.9Ti-1.5Dy	4	5	5	5
33	Ag-2.5Ti-1.5Sm	3	5	4	5
34	Ag-2.5Ti-6.0Ga	5	5	5	5
35	Ag-2.5Ti-3.0Zr	4	5	5	5
36	Ag-3.0Zr-6.0Ga	5	5	5	5
37	Ag-3.3Zr-2.4Mn	4	5	3	4
38	Ag-2.6Mn-2.5Ga	5	5	4	5
39	Ag-2.0Cu-2.0Ga-6.0Al	5	5	5	5
40	Ag-1.7Cu-1.2Ga-7.0Mg	5	5	5	5
41	Ag-2.0Cu-1.8Ga-6.2Zn	5	5	5	5
42	Ag-0.15Cu-0.15Ga-4.7Pd	4	5	4	5
43	Ag-0.8Cu-1.0Ga-4.4Pd	5	5	5	5
44	Ag-1.0Cu-0.8Ga-5.0Pd	5	5	5	5
45	Ag-2.0Cu-2.0Ga-1.0Pr	5	5	5	5
46	Ag-2.0Cu-1.5Ga-1.3Er	4	5	4	5
47	Ag-5.0Cu-2.8Zr-1.0Er	5	5	4	4
48	Ag-1.7Cu-1.5Ga-1.5Dy	4	5	5	5
49	Ag-10.0Cu-2.0Mn-1.3Dy	5	5	5	4
50	Ag-1.5Cu-2.0Zr-1.5Y	4	5	5	5
51	Ag-9.0Cu-4.3Ga-1.0Y	5	5	4	5
52	Ag-2.0Cu-2.0Ga-0.8Gd	5	5	5	5
53	Ag-1.9Cu-2.5Ga-0.7La	5	5	5	4
54	Ag-1.8Cu-2.0Mn-1.0Sm	4	5	5	4
55	Ag-7.0Cu-1.7Ga-1.2Sm	5	5	4	5
56	Ag-4.7Cu-2.0Ga-1.0In-1.0Sn	5	5	4	5
57	Ag-5.0Cu-2.0Ga-0.8In-1.0Zn	5	5	5	5
58	Ag-1.5Cu-1.6Ti-2.2Mn-1.8Zr	5	5	5	5
59	Ag-8.0Cu-2.5Ti-1.7Mn-4.2Zr	5	5	5	5
60	Ag-8.8Cu-3.2Mg-1.8Ga-0.8Zr	5	5	5	5
	Ag	0	3	0	0

[0033] [表1b]

	試料組成	塩水滴下試験	密着性試験		
			成膜直後	加熱試験後	加湿試験後
61	Ag-1.7Cu-0.6Pt-0.1Li	5	5	4	5
62	Ag-1.7Cu-0.6Pt-0.1P	5	5	5	4
63	Ag-1.7Cu-0.5Pd-0.1Li	5	5	5	5
64	Ag-1.7Cu-0.5Pd-0.1P	4	5	5	5
65	Ag-1.7Cu-0.5Pd-0.1C	5	5	5	5
66	Ag-1.7Cu-0.1B-0.5Pd-0.1Ca	5	5	5	5
67	Ag-1.7Cu-0.5Pd-0.1Mg-0.1Ca	5	5	5	4
68	Ag-1.7Cu-0.5Au-0.1Ca	5	5	4	5
69	Ag-1.7Cu-0.5Au-0.1Mg	5	5	5	4
70	Ag-1.7Cu-0.6Pt	5	5	5	5
71	Ag-0.5Cu-0.6Pt	5	5	5	5
72	Ag-0.5Cu-0.5Pd	5	5	5	4
73	Ag-1.7Cu-1.0Pd	5	5	5	5
74	Ag-2.2Ti-0.5Pd	5	5	4	5
75	Ag-1.2Zr-0.5Pd	5	5	5	4
76	Ag-2.0Mn-0.5Pd	4	5	4	5
77	Ag-0.4Cu-0.5Pd-0.6Ga	4	5	3	4
78	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.5In	4	4	4	5
79	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.5Sn	5	5	4	4
80	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.8Zn	5	5	5	5
81	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.5Mg	5	5	5	5
82	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.5Al	5	5	5	5
83	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.1Bi	5	5	5	5
84	Ag-0.3Cu-0.5Pd-2.2Ti	5	5	4	5
85	Ag-0.3Cu-0.5Pd-1.2Zr	5	5	5	5
86	Ag-0.5Cu-0.5Pd-2.0Mn	4	5	4	5
87	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Dy	5	5	5	5
88	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Gd	5	5	5	5
89	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Er	5	5	5	5
90	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.4Pr	5	5	5	5
91	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Sm	5	5	4	5
92	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.4La	4	5	5	4
93	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Y	5	5	5	5
94	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Nd	5	5	5	5
95	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Yb	5	5	5	5
96	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Tb	5	5	5	5
97	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.4Ce	5	5	5	5
98	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Ho	5	5	5	5
99	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Sc	5	5	5	5
100	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Eu	5	5	5	5
101	Ag-0.2Cu-0.5Pd-0.3Tm	5	5	5	5
102	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.3Dy-0.2Ga	4	5	4	5
103	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.3Gd-0.2Ga	5	5	5	5
104	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.3Er-0.2Ga	4	5	5	5
105	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.4Pr-0.2Ga	5	5	5	5
106	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.3Sm-0.2Ga	5	5	4	4
107	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.4La-0.2Ga	5	5	5	5
108	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.3Y-0.2Ga	5	5	5	6
109	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Dy-0.2Sm	5	5	5	4
110	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Gd-0.2Dy	5	5	5	5
111	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Er-0.2La	5	5	5	5
112	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Pr-0.2Er	5	5	5	5
113	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Sm-0.2Er	5	5	5	5
114	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2La-0.2Pr	5	5	4	5
115	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Y-0.2Er	5	5	5	4
116	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Nd-0.2Er	5	5	5	5
117	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Yb-0.2Er	5	5	5	5
118	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Tb-0.2Er	5	5	5	5
119	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Ce-0.2Er	5	5	5	5
120	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Ho-0.2Pr	5	5	5	4
	Ag	0	3	0	0

[0034] [表1c]

	試料組成	塩水滴下試験	密着性試験		
			成膜直後	加熱試験後	加湿試験後
121	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Sc-0.2Pr	4	5	4	5
122	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Eu-0.2Pr	4	5	5	4
123	Ag-0.1Cu-0.5Pd-0.2Tm-0.2Pr	4	5	5	4
124	Ag-0.1Ti-1.0Li-0.1Ca	4	5	4	5
125	Ag-0.1Zr-0.1C-1.0Li	4	5	5	4
126	Ag-0.1Zr-1.0P-0.1Ca	5	5	4	4
127	Ag-0.1Mn-0.1B-1.0P	4	5	5	4
128	Ag-1.7Cu-0.1Ti-1.0Ga	5	5	5	5
129	Ag-1.7Cu-0.1Zr-1.0Ga	5	5	5	5
130	Ag-1.7Cu-0.1Mn-1.0Ga	5	5	5	5
131	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Mg	5	5	5	5
132	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Al	5	5	5	5
133	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1In	5	5	5	5
134	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Sn	5	5	5	5
135	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Zn	5	5	5	5
136	Ag-1.7Cu-0.1Ti-1.0Ga-0.1Mg	5	5	5	5
137	Ag-1.7Cu-0.1Zr-1.0Ga-0.1Mg	5	5	5	5
138	Ag-1.7Cu-0.1Mn-1.0Ga-0.1Mg	5	5	5	5
139	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Mg-0.1Al	5	5	5	5
140	Ag-1.7Cu-0.1Ti-1.0Ga-0.1Al	5	5	5	5
141	Ag-1.7Cu-0.1Ti-1.0Ga-0.1In	5	5	5	5
142	Ag-1.7Cu-0.1Ti-1.0Ga-0.1Sn	5	5	5	5
143	Ag-1.7Cu-0.1Ti-1.0Ga-0.1Zn	5	5	5	5
144	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Dy	5	5	5	5
145	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd	5	5	5	5
146	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er	5	5	5	5
147	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Pr	5	5	5	5
148	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1La	5	5	5	5
149	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Y	5	5	4	5
150	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Sm	5	5	5	4
151	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Nd	5	5	5	4
152	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Yb	5	5	5	5
153	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Tb	5	5	4	5
154	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Ce	5	5	5	5
155	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Ho	5	5	4	4
156	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Sc	4	5	5	4
157	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Eu	4	5	5	4
158	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Tm	4	5	4	5
159	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Dy-0.1Pd	5	5	5	5
160	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1Pd	5	5	5	5
161	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er-0.1Pd	5	5	5	5
162	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Pr-0.1Pd	5	5	5	5
163	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1La-0.1Pd	5	5	5	5
164	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Y-0.1Pd	4	5	4	4
165	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Sm-0.1Pd	4	5	5	4
166	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1Er	5	5	5	5
167	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1Pr	5	5	5	5
168	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er-0.1Pr	5	5	5	5
169	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1Dy	4	5	5	5
170	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1Sm	5	5	5	4
171	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1La	5	5	5	5
172	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Gd-0.1Y	5	5	4	5
173	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er-0.1Dy	5	5	5	5
174	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er-0.1Sm	4	5	5	5
175	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er-0.1La	5	5	5	5
176	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Er-0.1Y	5	5	5	4
177	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Pr-0.1Dy	5	5	5	5
178	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Pr-0.1Sm	5	5	4	5
179	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Pr-0.1La	5	5	5	5
180	Ag-1.7Cu-1.0Ga-0.1Pr-0.1Y	5	5	5	4
	Ag	0	3	0	0

[0035] [表1d]

	試料組成	塩水滴下試験	密着性試験		
			成膜直後	加熱試験後	加湿試験後
181	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Er-0.1Nd	5	5	4	5
182	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Er-0.1Yb	5	5	5	5
183	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Er-0.1Tb	5	5	4	4
184	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Er-0.1Ce	5	5	5	5
185	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Er-0.1Ho	5	5	5	4
186	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Pr-0.1Nd	5	5	4	5
187	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Pr-0.1Yb	5	5	5	5
188	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Pr-0.1Tb	5	5	5	4
189	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Pr-0.1Ce	5	5	5	5
190	Ag-1.7Cu-1.2Ga-0.1Pr-0.1Ho	5	5	5	4
191	Ag-1.7Cu-0.3Nd	4	5	5	4
192	Ag-1.7Cu-0.3Yb	5	5	5	5
193	Ag-1.7Cu-0.3Tb	4	5	4	5
194	Ag-1.7Cu-0.4Ce	5	5	5	5
195	Ag-1.7Cu-0.3Ho	4	5	4	5
196	Ag-1.7Cu-0.3Eu	3	5	4	4
197	Ag-1.7Cu-0.3Dy-0.1Li	5	5	5	5
198	Ag-1.7Cu-0.4Pr-0.1P	5	5	5	5
199	Ag-1.7Cu-0.1C-0.4La	5	5	5	5
200	Ag-1.7Cu-0.1B-0.3Y-0.1Ca	3	5	4	4
201	Ag-1.7Cu-0.3Gd-0.1Mg-0.1Ca	5	5	5	5
202	Ag-1.7Cu-0.3Sm-0.1Ca	4	5	5	4
203	Ag-1.7Cu-0.3Er-0.1Mg	5	5	5	5
204	Ag-1.7Cu-0.3Dy	5	5	5	5
205	Ag-1.7Cu-0.4Pr	5	5	5	5
206	Ag-1.7Cu-0.4La	5	5	5	5
207	Ag-1.7Cu-0.3Y	4	5	4	4
208	Ag-1.7Cu-0.3Gd	5	5	5	5
209	Ag-1.7Cu-0.3Sm	4	5	5	4
210	Ag-1.7Cu-0.3Er	5	5	5	5
211	Ag-1.7Cu-0.3Dy-0.1Ga	5	5	5	5
212	Ag-1.7Cu-0.4Pr-0.1Ga	5	5	5	5
213	Ag-1.7Cu-0.4La-0.1Ga	5	5	5	5
214	Ag-1.7Cu-0.3Y-0.1Ga	3	5	5	4
215	Ag-1.7Cu-0.3Gd-0.1Ga	5	5	5	5
216	Ag-1.7Cu-0.3Sm-0.1Ga	4	5	4	5
217	Ag-1.7Cu-0.3Er-0.1Ga	4	5	5	5
218	Ag-1.7Cu-0.2Gd-0.2Er	5	5	5	5
219	Ag-1.7Cu-0.2Gd-0.2Pr	5	5	5	5
220	Ag-1.7Cu-0.2Er-0.2Pr	5	5	5	5
221	Ag-1.7Cu-0.2Gd-0.2Dy	5	5	5	5
222	Ag-1.7Cu-0.2Gd-0.2Sm	4	5	4	5
223	Ag-1.7Cu-0.2Gd-0.2La	5	5	5	5
224	Ag-1.7Cu-0.2Gd-0.2Y	5	5	5	4
225	Ag-1.7Cu-0.2Er-0.2Dy	5	5	5	5
226	Ag-1.7Cu-0.2Er-0.2Sm	4	5	5	4
227	Ag-1.7Cu-0.2Er-0.2La	5	5	5	5
228	Ag-1.7Cu-0.2Er-0.2Y	5	5	4	5
229	Ag-1.7Cu-0.2Pr-0.2Dy	5	5	5	5
230	Ag-1.7Cu-0.2Pr-0.2Sm	5	5	4	5
231	Ag-1.7Cu-0.2Pr-0.2La	5	5	5	5
232	Ag-1.7Cu-0.2Pr-0.2Y	5	5	4	5
233	Ag-1.0Cu-0.2Gd-0.2Er-0.1Ga	5	5	5	5
234	Ag-1.0Cu-0.2Gd-0.2Pr-0.1Ga	5	5	5	5
235	Ag-1.0Cu-0.2Er-0.2Pr-0.1Ga	5	5	5	5
236	Ag-1.0Cu-0.2Gd-0.2Dy-0.1Ga	5	5	5	5
237	Ag-1.0Cu-0.2Gd-0.2Sm-0.1Ga	5	5	5	4
238	Ag-1.0Cu-0.2Gd-0.2La-0.1Ga	5	5	5	5
239	Ag-1.0Cu-0.2Gd-0.2Y-0.1Ga	5	5	4	5
240	Ag-1.0Cu-0.2Er-0.2Dy-0.1Ga	5	5	5	5
	Ag	0	3	0	0

[0036] これらの試験結果から、本実施形態で製造した銀合金薄膜は、いずれも純銀薄膜よりも塩水に対する耐久性に優れ、密着性も良好となり、高い耐環境性を有することが確認された。この耐環境性は、添加元素の濃度の上昇に伴い向上する。

[0037] B:反射率及び透過率重視の組成

次に、透過率、比抵抗を優先する組成の銀合金の評価を行った。この評価でも、スライドガラス上に成膜した薄膜試料(膜厚120 Å)をホットプレート上に載置し、大気中で250°Cで1時間加熱し、加熱後の特性を評価した(加熱試験)。また、薄膜の耐湿性を検討するための加湿試験として、薄膜を温度100°C、湿度100%の雰囲気中に暴露し、加湿後の特性を評価した。加湿試験は、暴露時間を24時間とした。

[0038] そして、腐食試験後に、反射率及び透過率を測定した。反射率の測定は、分光光度計により、成膜直後の純銀薄膜の反射率を100とし、その相対値として各種銀合金薄膜成膜後の反射率を評価した。また、透過率の測定は、同じ分光光度計により行い、薄膜を形成していない基板(ホウ珪酸ガラス)の透過率を100として、各薄膜の透過率を相対評価した。

[0039] 腐食試験前後の反射率、透過率の評価結果を表2、表3に示す。各測定値は、波長400nm、550nm、650nm(可視光領域において、青色、黄色、赤色の波長に相当する。)における値である。また、表中には比較のため純銀からなるターゲットから製造した薄膜についての試験結果も示している。

[0040] [表2]

反射率

試料組成	400nm			550nm			650nm		
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験	蒸着直後	加熱試験	加湿試験	蒸着直後	加熱試験	加湿試験
Ag-1.7Cu	83.2	77.1	78.0	93.9	90.4	97.6	96.6	95.0	98.8
Ag-1.9Mn	80.5	49.8	35.9	93.2	67.7	51.4	95.2	73.9	62.9
Ag-3.7Si	100.5	72.0	94.5	100.0	85.9	99.3	99.9	90.4	99.7
Ag-1.8Ni	95.0	86.5	94.1	98.5	93.6	98.7	98.8	94.6	99.1
Ag-1.8Co	93.5	81.4	92.9	98.2	92.0	98.6	98.7	93.9	99.3
Ag-1.2Y	100.7	45.4	98.6	100.4	61.3	100.5	100.3	67.8	100.5
Ag-1.9Fe	93.2	60.8	89.9	97.4	79.3	97.4	98.0	84.6	98.6
Ag-2.4Sc	100.1	88.6	41.6	100.5	95.6	73.8	100.6	97.5	81.9
Ag-1.2Zr	98.6	65.5	96.7	100.2	81.4	99.5	100.3	86.1	99.6
Ag-1.2Nb	88.8	92.4	93.2	98.8	99.1	99.5	99.3	99.7	100.0
Ag-1.1Mo	93.1	6.6	80.6	98.3	23.1	97.1	99.0	36.8	98.3
Ag-0.6Ta	89.1	86.5	88.4	98.9	97.4	97.2	99.5	98.8	98.1
Ag-0.8W	92.8	82.0	89.3	97.5	96.0	97.1	98.1	97.9	97.6
Ag-1.1Ni-0.8Cr	99.3	63.8	96.1	100.2	80.7	99.1	100.3	85.0	99.2
Ag-0.8Cu-0.8Ga	103.6	101.9	48.9	101.1	101.8	58.4	100.9	101.6	62.1
Ag-1.7Cu-0.7Nd	89.0	87.8	71.9	95.7	95.5	85.2	96.9	97.3	87.0
Ag-0.8Cu-0.5In	96.3	85.6	89.6	98.6	92.5	95.4	98.9	94.7	96.2
Ag-0.5Cu-0.5Au	99.8	68.6	73.6	100.3	87.8	85.7	100.3	92.8	85.9
Ag-0.5Ni-0.5In	93.2	83.6	88.4	97.2	92.3	94.8	97.8	93.6	95.2
Ag-0.5Zr-0.5In	97.9	63.3	86.8	99.2	75.7	91.4	97.9	63.3	86.8
Ag-0.5Mo-0.5In	93.6	69.8	88.6	98.9	78.4	97.5	93.6	69.8	88.6
Ag	100.0	30.5	45.9	100.0	52.5	78.4	100.0	60.5	86.0

[0041] [表3]

透過率

試料組成	400nm			550nm			650nm		
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験	蒸着直後	加熱試験	加湿試験	蒸着直後	加熱試験	加湿試験
Ag-1.7Cu	80.2	84.7	80.0	62.9	67.0	62.0	54.3	58.5	53.3
Ag-1.9Mn	76.8	85.2	74.9	61.9	69.8	59.7	53.4	61.3	50.7
Ag-3.7Si	80.4	70.3	74.5	64.7	54.4	58.8	55.1	44.8	48.8
Ag-1.8Ni	81.0	82.2	81.8	67.9	66.8	68.0	59.0	60.0	59.2
Ag-1.8Co	78.8	85.2	80.4	63.8	69.7	65.2	53.7	59.6	54.6
Ag-1.2Y	84.4	74.2	76.1	70.5	59.7	61.4	61.2	50.9	52.4
Ag-1.9Fe	81.2	71.4	74.9	67.1	57.0	60.9	57.1	47.0	49.9
Ag-2.4Sc	77.0	84.8	74.8	61.3	69.3	58.6	51.8	59.2	48.9
Ag-1.2Zr	75.2	84.2	75.8	61.2	70.8	62.0	53.2	62.0	53.1
Ag-1.2Nb	81.5	70.9	74.4	63.3	52.4	55.3	58.8	47.6	50.5
Ag-1.1Mo	80.8	77.7	74.6	64.8	62.2	58.7	55.6	52.1	48.7
Ag-0.6Ta	76.2	84.8	76.1	62.5	70.4	61.4	51.7	60.4	51.4
Ag-0.6W	75.6	85.5	76.7	62.1	71.0	61.8	52.6	62.2	53.1
Ag-1.1Ni-0.8Cr	76.3	85.5	75.7	61.6	69.6	59.4	51.2	60.0	50.0
Ag-0.8Cu-0.8Ga	81.5	81.2	80.6	67.3	65.8	65.5	58.7	57.3	56.3
Ag-1.7Cu-0.7Nd	85.0	75.1	76.7	68.5	57.4	58.6	59.0	48.9	50.2
Ag-0.8Cu-0.5In	86.2	76.5	77.9	66.2	58.4	59.1	59.7	49.9	51.1
Ag-0.5Cu-0.5Au	84.9	74.7	76.4	71.9	61.3	62.5	63.7	52.5	53.2
Ag-0.5Ni-0.5In	80.1	84.2	79.7	62.4	65.7	61.4	54.4	58.0	52.4
Ag-0.5Zr-0.5In	74.5	78.0	74.3	59.7	62.6	59.2	51.7	54.1	50.0
Ag-0.5Mo-0.5In	80.4	81.7	81.5	64.9	65.8	65.3	55.6	56.2	55.7
Ag	76.5	69.8	66.5	58.7	52.2	50.8	48.4	42.9	42.2

[0042] 本発明に係る銀合金の成膜直後の反射率は、長波長域では95%以上の高い反射率を示している。添加元素の種類、添加量の選択により最適組成を選ぶことができる。また、腐食試験では純銀薄膜は、加熱試験においてわずか数秒で白濁しその光沢を失ってしまい30%の反射率になった。加湿試験でも24時間後には一部光沢を失い白濁した。一方、本発明に係る銀合金薄膜は、加熱試験後や加湿試験後も光沢を失わず白濁することもなく高反射率を維持していることが、目視判定及び各波長の実測データからも確認された。

[0043] また、透過率の評価についても、本発明に係る銀合金からなる薄膜について、成膜直後と腐食試験後の変化率を比較してみると、全て純銀の場合の変化率よりも低く、各波長で銀合金が純銀に優れていることが確認された。また、全般的にみると、短波長域では透過率が高くなっているが、短波長400nmの透過率と長波長650nmの透過率との差をみると、純銀の場合は28%と大きく、銀合金の場合はこの値よりも小さい。このように波長による透過率低下の差が低いことは、透過光として白色光を得ようとする場合に大きな利点となる。

- [0044] ところで、本発明者等によれば、銀からなる反射膜が湿度や熱により反射率を低下させる要因として、加湿、加熱された薄膜に局所的な凝集が生じ、下地層が露出するという現象が生じることもその一つであると考えている。従って、反射率維持特性の良否を考慮すれば、この加湿、加熱時の凝集の有無を検討することが好ましいといえる。
- [0045] そこで、本実施形態では、加湿、加熱による凝集発生の有無を検討するための試験を行なった。この試験は、製造後の薄膜を、まず、室温以下(好ましくは10°C)の冷却雰囲気中に放置し(20~30分)、基板と共に薄膜を十分冷却し、これを所定の加湿環境又は加熱環境に暴露し、取出・乾燥後の薄膜の表面形態を観察するものである。加湿環境としては、温度100°C、湿度100%の雰囲気であり、この場合の暴露時間は20分間とするのが好ましい。また、加熱環境としては、250°Cの大気雰囲気であり、この場合の暴露時間は60分間とするのが好ましい。
- [0046] そして、加湿、加熱後の表面形態を観察し、加湿、加熱後に薄膜表面に生じる銀の凝集の発程度合いを評価する(尚、この凝集は、黒色の点状となって生じていることから、以下において黒点と称する。)。この際、カウントの対象とする黒点のサイズは1~10 μm のものを対象とすることが好ましい。このように評価対象を明確とすることで、評価の便宜を図ることができる。
- [0047] 黒点の発程度合いの評価は、例えば、薄膜表面の写真を撮影し、これを画像処理して黒点の面積率を算出することによっても良い。より簡便な方法として、成膜直後の銀薄膜の表面状態を基準とし(この場合、黒点はほとんど発生していない)、これに対する加湿、加熱後の表面状態を相対的に判定して数段階のレベル分けを行って評価する方法がある。
- [0048] 本実施形態では、加湿環境として、温度100°C、湿度100%の雰囲気とし、暴露時間は20分間に設定した。本実施形態での薄膜の模擬的評価では、120 Å、1200 Åの各種銀合金薄膜を製造し、これを冷却後、上記加湿環境に暴露し、その後の薄膜の表面形態を光学顕微鏡で観察した(1200 Åは加湿試験のみ行なった)。そして、成膜直後の銀薄膜の表面状態を基準として「レベル1」とし、これよりも表面状態が不良な順(黒点が多い順)で5段階評価し、レベル1~レベル5に区分して膜の特性を

判定した。表4はその結果の一部を示す。

[0049] [表4]

膜厚 : 1200 Å

レベル	試料 (at%)	
	2元系合金	3元系合金
1		
2	Ag-0.3Ni Ag-0.2Mo	Ag-1.0Ni-1.0Ga
3		
4	Ag-1.7Cu Ag-1.0Co Ag-1.0Ti Ag-1.0Sc Ag-1.0Y Ag-1.0Mn	
5	Ag-0.1B Ag-0.25Si Ag-1.7Fe Ag-1.0Zr Ag-1.0Nb Ag-0.5Ta Ag-0.5W	Ag-0.8Cu-0.5In

膜厚 : 120 Å

レベル	試料 (at%)	
	2元系合金	3元系合金
1		Ag-1.7Cu-2.0Ga
2		
3	Ag-0.2Mo	
4	Ag-1.7Cu Ag-0.3Ni	Ag-0.2Mo-2.0Ga
5		Ag-0.3Ni-2.0Ga

[0050] この試験の結果から、黒点発生抑制の観点から、銀に添加する第1の添加元素群としては、ニッケル、モリブデン、銅が好ましく、これに更に添加する第2の添加元素群としては、インジウム、ガリウムが好ましいことが考えられる。

[0051] 本実施形態では、更に、硫化雰囲気下での反射率維持特性を評価すべく硫化試験を行って試験後の反射率を評価した。硫化試験は、薄膜を0.01%硫化ナトリウム水溶液(温度25°C)に1時間浸漬した。その結果を表5に示すが、この試験結果から

、全ての波長域において、本実施形態に係る合金薄膜は耐硫化性が向上する傾向があることが確認できた。

[0052] [表5]

試料組成 (at%)	反射率					
	400nm		550nm		650nm	
	蒸着直後	試験後	蒸着直後	試験後	蒸着直後	試験後
Ag-1.70Cu	83.2	62.4	93.9	73.5	96.6	78.6
Ag-0.85Cu-0.5In	96.3	51.0	98.6	66.1	98.9	75.7
Ag-0.5Mo-0.5In	93.6	51.2	98.9	65.1	99.2	73.7
Ag-0.5Zr-0.5In	97.9	37.7	99.2	50.2	99.3	62.5
Ag-0.4Cu-0.5Au	99.8	38.8	100.3	57.5	100.3	71.5
Ag-1.7Cu-0.5Zn	95.6	38.7	98.1	54.7	98.4	68.1
Ag(比較)	100.0	31.3	100.0	39.6	100.0	53.5

[0053] また、この硫化試験後の試料については、基板に対する各薄膜の密着性を評価する試験を行った。この試験は、上記の密着性試験と同様、薄膜をクロスカットし、1mm角のマスを100マス形成した。そして、セロハンテープを貼り付け、密着させて一気に剥がした。評価の方法は上記と同様、5段階で評価した。表4は、この密着性試験の結果を示す。

[0054] [表6]

試料組成	密着性		
	蒸着直後	加熱試験	加湿試験
Ag-1.7Cu	5	5	5
Ag-1.9Mn	3	3	1
Ag-3.7Si	3	3	1
Ag-1.8Ni	5	5	5
Ag-1.8Co	5	5	5
Ag-1.2Y	5	5	3
Ag-1.9Fe	5	4	3
Ag-2.4Sc	4	4	3
Ag-1.2Zr	5	5	5
Ag-1.2Nb	5	5	5
Ag-1.1Mo	5	5	5
Ag-0.6Ta	5	5	5
Ag-0.6W	5	5	5
Ag-1.1Ni-0.8Cr	4	4	3
Ag-0.8Cu-0.8Ga	5	5	5
Ag-0.7Nd-1.7Cu	5	4	4
Ag-0.8Cu-0.5In	4	4	4
Ag-0.5Cu-0.5Au	5	5	4
Ag-0.5Ni-0.5In	5	5	5
Ag-0.5Zr-0.5In	5	5	5
Ag-0.5Mo-0.5In	5	5	5
Ag	3	0	0

[0055] この結果、純銀薄膜の場合、腐食試験後には薄膜が基板から全面剥がれが生じることがわかる。これに対し、本発明に係る銀合金の場合、密着性が大きく改善されており、特に、環境試験実施後も成膜直後と同様に全くはがれない強い密着力を得ることが可能になった。これは、コーティング材と考えた場合の長期使用を可能とするために大いに有効である。

産業上の利用可能性

[0056] 本発明は、高い反射率が要求される各種の部材の反射膜用の材料として有用である。液晶パネル用の部品では、パネル裏面側からの均一な白色光を反射することが要求される。例えば、100 μ m厚のPETフィルム(30cm×30cm)に、本発明の一例であるAg-0.8%Cu-0.8%Gaを1200 Åの厚みで形成した。成膜直後の反射率は100%以上と高反射率であり、環境試験後の劣化も少なかった。PETフィルムに

対する薄膜の密着力も十分であり、実用レベルに達していた。

- [0057] また、高輝度のLED素子やレーザー素子では、ダイオードの発光効率向上と同時に、反射材の反射効率の向上が要求されている。この点、反射膜材料を従来のアルミニウムから本発明に係る銀合金に変更することで、反射率を10%程向上させることができる。例えば、発光素子下部の凹面に、銀合金薄膜Ag-2.0%Cu-2.0%Ga-0.8%Gdを膜厚1200Åで形成した際、高い反射率を得ることができる。そして、本発明は、自動車等のヘッドランプ用、一般照明器具用の反射膜としても有用である。
- [0058] 本発明は、太陽電池の分野で有用である。各種太陽電池の中で、薄膜型太陽電池においては、一般的に透明基板上に透明前面電極層、アモルファスシリコン層多層、裏面電極層を形成してユニットとしている。これを直列並列に接続し電源として用いている。そして、透明基板を入射してきた光がアモルファスシリコン多層で形成された発電層で光電変換をするが、この時の発電効率をより一層高める為に、裏面電極での反射光をも発電に再利用したいと言う要望がある。この為、裏面電極を形成する薄膜には、各波長における高い反射率が求められた。また、数十年に及ぶ長期間の屋外での使用に耐え得る高レベルの耐環境性が求められた。この点、従来の裏面電極には、アルミニウムが用いられることが多かったが、この要求を十分に満足してはいなかった。また、純銀の使用も検討できるが、アルミニウムよりは10%程度の反射率の向上は得られたが、数十年単位の屋外環境を想定した環境試験には十分耐えられなかった。本発明によれば、これら諸問題を解決し、長期間の屋外での実用を可能にすることができる。
- [0059] 例えば、1.1mm厚のホウ珪酸ガラスからなる透明基板(30cm×30cm)に、ITO薄膜2000Åを形成して透明前面電極とし、その後アモルファスシリコンの発電層を10μm厚で形成し、本発明の一例としてAg-1.9%Cu-2.5%Ga-0.7%Laの裏面電極を1200Åの厚みで形成した。適宜、各層の間には拡散防止層、保護層を形成している。かかる構成の太陽電池は、銀合金からなる裏面電極の作用によりより効率的な発電ができると共に、長期の耐候性を有するものである。
- [0060] また、太陽電池の分野では、近年、両面型の太陽電池が検討されており、この形式

の太陽電池でも本発明は有用である。この場合、例えば、透明前面電極層として、本発明の一例としてAg-0.8%Cu-0.8%Gaを100 Åの厚みで形成し電極とすることができる。また、透過率とのバランスを考慮しつつ、200 Å位までの適用は可能である。同様に、裏面電極を全反射ではなく、透明裏面電極として両面型の太陽電池を得ることができる。

[0061] 一方、シリコン単結晶型太陽電池の電極形成においても、本発明に係る銀合金薄膜を単独で用いたり、ITO薄膜と併用し多層膜として用いる等することで、透明電極を形成することができる。

[0062] 更に、本発明は、光反射機能を有する建材の反射膜としても有用である。近年の省エネルギー対策や環境保護対策として窓ガラス等に太陽光反射機能を付与する為のガラスやフィルムが求められている。例えば、50 μm厚のPETフィルム(50cm×50cm)にAg-2.0%Cu-1.5%Ga-1.3%Erを120 Åの厚みで形成し、半透過反射フィルムとした。

[0063] 最後に、本発明は、装飾品についても有用な銀合金である。銀は、室内でも放置すると黒く変色するので、銀製の装飾品は細かい手入れが必須であった。本発明に係る銀合金(例えば、Ag-2.0%Cu-2.0%Ga-1.0%Pr)を装飾品用に金属材料として使用した場合、装飾品の変色が防止でき、長期間保持することができた。また、メガネフレーム材として、本発明に係る銀合金を使用できる。メガネフレームには実用と装飾の2面性があるが、純銀では使用中に黒く変色してしまうため実用的ではなかった。本発明に係る銀合金により、純銀と同様の金属光沢と質感を持ち、純銀とは異なり身体の汗や油脂にも長期間変色しない、耐腐食性のあるメガネフレームを実現できる。また、本発明は、装飾品のコーティング用として、プラスチック製の腕時計フレームや自動車のエンブレム等に対し、メタルの反射や質感を与えるためにも有用である。

請求の範囲

- [1] 銀を主成分とし、第1の添加元素群としてニッケル、モリブデン、銅、コバルト、チタン、スカンジウム、イットリウム、マンガン、シリコン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、クロム、炭素を少なくとも1種含んでなる反射率及び透過率に優れる銀合金。
- [2] 第1の添加元素群は、銅、チタン、ジルコニウム、マンガン、イットリウムである請求項1記載の銀合金。
- [3] 更に、第2の添加元素群として、ガリウム、ツリウム、ジスプロシウム、白金、パラジウム、マグネシウム、亜鉛、テルビウム、ガドリニウム、エルビウム、金、アルミニウム、ネオジウム、ホルミウム、錫、ビスマス、プラセオジウム、ゲルマニウム、インジウム、サマリウム、イッテルビウム、ストロンチウム、ホウ素、ロジウム、イリジウム、ルテニウム、鉛、アンチモン、ハフニウム、ランタン、セリウム、ユーロピウム、カルシウム、リチウム、リンの少なくとも1種を添加する請求項1又は請求項2記載の銀合金。
- [4] 第2の添加元素群は、ガリウム、パラジウム、ジスプロシウム、インジウム、錫、亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、ガドリニウム、エルビウム、プラセオジウム、サマリウム、ランタンの少なくとも1種である請求項3記載の銀合金。
- [5] 添加元素濃度の合計が、0.01～20.0原子%である請求項1～請求項4のいずれか1項に記載の銀合金。
- [6] 添加元素濃度の合計が、0.01～10.0原子%である請求項5記載の銀合金。
- [7] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備える表示デバイス。
- [8] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜と、該薄膜を支持する支持体からなる建材。
- [9] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備える液晶パネル。
- [10] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備えるLED素子。
- [11] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備えるレーザー

素子。

- [12] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備える照明器具
- 。
- [13] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備える太陽電池
- 。
- [14] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備えるガラス。
- [15] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる薄膜を備えるフィルム。
- [16] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなる装飾品。
- [17] 請求項1～請求項6のいずれか1項に記載の銀合金からなるターゲット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311718

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C22C5/06(2006.01) i</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>											
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C22C5/06</p> <p>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 1996-2006 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>											
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:10%;">Category*</th> <th style="width:70%;">Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th style="width:20%;">Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td align="center">A</td> <td>JP 2004-339585 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0033]; table 4 & US 2004/226818 A1 & CN 1550573 A & KR 2004-99146 A</td> <td align="center">1-17</td> </tr> <tr> <td align="center">X</td> <td>JP 2004-277780 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0055], [0056]; tables 12, 13 & US 2004/109274 A1 & CN 1507089 A & KR 2004-47686 A</td> <td align="center">1-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	JP 2004-339585 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0033]; table 4 & US 2004/226818 A1 & CN 1550573 A & KR 2004-99146 A	1-17	X	JP 2004-277780 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0055], [0056]; tables 12, 13 & US 2004/109274 A1 & CN 1507089 A & KR 2004-47686 A	1-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.									
A	JP 2004-339585 A (Kobe Steel, Ltd.), 02 December, 2004 (02.12.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0033]; table 4 & US 2004/226818 A1 & CN 1550573 A & KR 2004-99146 A	1-17									
X	JP 2004-277780 A (Furuya Metal Co., Ltd.), 07 October, 2004 (07.10.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0055], [0056]; tables 12, 13 & US 2004/109274 A1 & CN 1507089 A & KR 2004-47686 A	1-17									
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>											
<table style="width:100%;"> <tr> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </td> <td style="width:50%; vertical-align: top;"> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> </td> </tr> </table>			<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>										
<p>Date of the actual completion of the international search 10 August, 2006 (10.08.06)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 22 August, 2006 (22.08.06)</p>									
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>									
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>									

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/311718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-117587 A (Target Technology Co., L.L.C.), 19 April, 2002 (19.04.02), Claims; tables 1 to 3; Par. Nos. [0047] to [0062], [0073] to [0079]; examples & EP 1174868 A2 & US 2002/34603 A1 & WO 2002/007919 A1 & CN 1336654 A & CA 2345849 A1 & TW 531562 A	1-17
X	JP 2004-315970 A (Kobe Steel, Ltd.), 11 November, 2004 (11.11.04), Claims; Par. Nos. [0002], [0006]; table 1 (Family: none)	1-17
A	JP 2003-101052 A (Fuji Electric Co., Ltd.), 04 April, 2003 (04.04.03), Claims; example 1 (Family: none)	1-17
A	JP 7-3363 A (Mitsubishi Materials Corp.), 06 January, 1995 (06.01.95), Claims; Par. No. [0035] & US 5612133 A & DE 4414107 A1	1-17
A	JP 2004-235505 A (Shin-Etsu Handotai Co., Ltd.), 19 August, 2004 (19.08.04), Claims; Par. No. [0003] & US 2004/104395 A1	1-17

<Regarding Coverage of Search>

Since there is a description of "containing at least one element", claim 1 relates to "a silver alloy excellent in reflectivity and transmissivity" which may contain additional elements selected from a large number of elements. However, only "silver alloys excellent in reflectivity and transmissivity which are mainly composed of silver while containing at least one element selected from nickel, molybdenum, copper, cobalt, titanium, scandium, yttrium, manganese, silicon, iron, zirconium, niobium, tantalum, tungsten and chromium as first additional elements" as mentioned in tables 2-5 are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Although alloys other than the above-mentioned ones are mentioned in table 1, their "reflectivities and transmissivities" are not shown and thus table 1 fails to disclose "a silver alloy excellent in reflectivity and transmissivity" within the meaning of PCT Article 5.

This international search report therefore covers those supported and disclosed by the description, namely "silver alloys excellent in reflectivity and transmissivity which contain at least one element selected from nickel, molybdenum, copper, cobalt, titanium, scandium, yttrium, manganese, silicon, iron, zirconium, niobium, tantalum, tungsten and chromium" which are specifically mentioned in the description.

Since there is a description of "containing at least one element", claim 3 relates to "a silver alloy of claim 1 or claim 2" which may contain additional elements selected from a large number of elements. However, only "silver alloys of claim 1 or claim 2 added with at least one of gallium, gold, neodymium and indium" as mentioned in tables 2-5 are disclosed within the meaning of PCT Article 5. Although other alloys are mentioned in table 1, their "reflectivities and transmissivities" are not shown and thus table 1 fails to disclose "a silver alloy of claim 1 or claim 2", namely "a silver alloy excellent in reflectivity and transmissivity" within the meaning of PCT Article 5.

This international search report therefore covers those supported and disclosed by the description, namely "silver alloys of claim 1 or claim 2 added with at least one of gallium, gold, neodymium and indium" which are specifically mentioned in the description.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. C22C5/06(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. C22C5/06

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	1971-2006年
日本国実用新案登録公報	1996-2006年
日本国登録実用新案公報	1994-2006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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-339585 A (株式会社神戸製鋼所) 2004. 12. 02, 特許請求の 範囲、【0002】、【0033】表 4 &US 2004/226818 A1&CN 1550573 A&KR 2004-99146 A	1-17
X	JP 2004-277780 A (株式会社フルヤ金属) 2004. 10. 07, 特許請求の 範囲、【0002】【0055】【0056】表 1 2, 1 3 &US 2004/109274 A1&CN 1507089 A&KR 2004-47686 A	1-17
X	JP 2002-117587 A (ターゲット・テクノロジー・カンパニー・エル	1-17

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 10.08.2006	国際調査報告の発送日 22.08.2006
--------------------------	--------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 小川 武 電話番号 03-3581-1101 内線 3435	4K	9270
--	---	----	------

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 請求の範囲の番号
	エルシー) 2002. 04. 19, 特許請求の範囲、表 1 - 3 【0047】 ~ 【0062】、 【0073】 ~ 【0079】 実施例 &EP 1174868 A2&US 2002/34603 A1&WO 2002/007919 A1&CN 1336654 A&CA 2345849 A1&TW 531562 A	
X	JP 2004-315970 A (株式会社神戸製鋼所) 2004. 11. 11, 特許請求の 範囲 【0002】、【0006】 表 1 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 2003-101052 A (富士電機株式会社) 2003. 04. 04, 特許請求の範 囲、実施例 1 (ファミリーなし)	1-17
A	JP 7-3363 A (三菱マテリアル株式会社) 1995. 01. 06, 特許請求の範 囲、【0035】 &US 5612133 A&DE 4414107 A1	1-17
A	JP 2004-235505 A (信越半導体株式会社) 2004. 08. 19, 特許請求の 範囲、【0003】 &US 2004/104395 A1	1-17

<調査の対象について>

請求の範囲1は、「を少なくとも1種含んでなり」という記載により、多数の添加元素を選択しうる「反射率及び透過率に優れる銀合金。」である。しかしながら、PCT第5条の意味において開示されているのは、表2-5に記載された元素である、「銀を主成分とし、第1の添加元素群として、ニッケル、モリブデン、銅、コバルト、チタン、スカンジウム、イットリウム、マンガン、シリコン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、クロムを少なくとも1種含んでなる反射率及び透過率に優れる銀合金。」のみである。表1には、上記合金以外の合金の記載があるものの、「反射率及び透過率」の記載がないので、「反射率及び透過率に優れる銀合金。」が、PCT第5条の意味において開示されていない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定の「ニッケル、モリブデン、銅、コバルト、チタン、スカンジウム、イットリウム、マンガン、シリコン、鉄、ジルコニウム、ニオブ、タンタル、タングステン、クロムを少なくとも1種含む反射率及び透過率に優れる銀合金。」について行った。

請求の範囲3は、「を少なくとも1種を添加する」という記載により、多数の添加元素を選択しうる「請求項1又は請求項2記載の銀合金。」であるが、PCT第5条の意味において開示されているのは、表2-5に記載された元素である、「ガリウム、金、ネオジウム、インジウムの少なくとも1種を添加する請求項1又は請求項2記載の銀合金。」のみである。表1にも合金の記載があるものの、「反射率及び透過率」の記載がなく、「請求項1又は請求項2記載の銀合金。」、即ち、「反射率及び透過率に優れる銀合金。」が、PCT第5条の意味において開示されていない。

よって、調査は、明細書に裏付けられ、開示されている範囲、すなわち、明細書に具体的に記載されている特定の「ガリウム、金、ネオジウム、インジウムの少なくとも1種を添加する請求項1又は請求項2記載の銀合金。」について行った。