

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2011/024740 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 5/08 (2006.01) *G11B 7/257* (2006.01)
G11B 7/24 (2006.01) *G11B 7/258* (2006.01)
G11B 7/254 (2006.01)

人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 菊地 直人(KIKUCHI Naoto) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法人
産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/064144

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(22) 国際出願日:

2010年8月23日(23.08.2010)

(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 2009-196264 2009年8月27日(27.08.2009) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1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): 外岡 和彦(TONOOKA Kazuhiko) [JP/JP]; 〒3058568 茨城県つくば市梅園1-1-1 中央第2 独立行政法

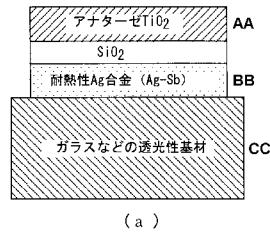
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,

[続葉有]

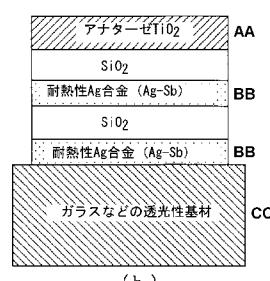
(54) Title: LIGHT REFLECTOR COMPRISING HEAT-RESISTANT SILVER ALLOY LIGHT-REFLECTING MATERIAL

(54) 発明の名称: 耐熱性銀合金光反射材を具備する光反射体

[図5]



(a)



(b)

AA ANATASE TiO₂
BB HEAT-RESISTANT Ag ALLOY (Ag-Sb)
CC LIGHT-TRANSMITTING BASE SUCH AS GLASS

(57) Abstract: Disclosed is a light reflector containing a heat-resistant silver alloy light-reflecting material, which has optical characteristics comparable to light reflectors using Ag films and is suppressed in deterioration of the optical characteristics even after being subjected to a heat treatment that is necessary for forming anatase TiO₂ which is a typical photocatalyst material. Specifically disclosed is a light reflector for infrared light or the like, which is characterized by comprising a light-reflecting layer that contains a heat-resistant Ag alloy light-reflecting material containing 1~7 wt% of Sb with the balance made up of Ag and unavoidable impurities and an additional layer that is mainly composed of a metal oxide selected from among ITO, SiO₂, SnO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅ and Al₂O₃.

(57) 要約: Ag膜利用の場合に匹敵する光学特性を有し、かつ、光触媒材料として代表的なアナターゼTiO₂の形成に必要な熱処理を経ても光学特性の劣化が少ない、耐熱性銀合金光反射材を含む光反射体を提供する。Sbを1~7wt%含有し、残部がAgおよび不可避的不純物からなる耐熱性Ag合金光反射材を含む光反射層と、ITO, SiO₂, SnO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, Al₂O₃から選択される金属酸化物を主成分とする付加層とを具備することを特徴とする赤外光等の光反射体。

WO 2011/024740 A1



BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, 添付公開書類:

SN, TD, TG).

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

明 細 書

発明の名称：耐熱性銀合金光反射材を具備する光反射体

技術分野

[0001] 本発明は、ガラスなどの基材上に膜として形成され得る、耐熱性銀合金光反射材を含む光反射層と、特定の金属酸化物を主成分とする付加層とを含む耐熱性光反射体、及び、該耐熱性光反射体等を透光性基材上に積層した日射熱反射シートに関する。

背景技術

[0002] 銀 (Ag) は、高い光反射率を有し、かつ導電性も高いので、光反射膜および導電性膜として幅広く利用されている。しかし、加熱により Ag 膜の光学特性や電気特性が劣化することが問題であり、耐熱性の向上が求められている。

[0003] Ag 膜の優れた光学特性を維持しつつ力学的および熱的性質を改善するためには合金化が有望と考えられている。特許文献 1～5 に見られるように、これまでも、耐食性などが改善された Ag 合金薄膜形成用スパッタリングターゲット材、および、このスパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜などについて多くの発明がなされた。耐熱性および耐食性の向上を意図した Ag の合金化では、Au、Pt、Pd、Ru、Ni、Mg、In、Sn、P、Zn、Y、Nd、Sb、Al など多種の元素の添加が提案されている。

[0004] 特許文献 1 に記載の技術では、導電性を低下させずに耐熱性を高めた Ag 合金として Ag に Y を 0.05～5 wt % 添加することを基本とし、この基本合金に Zn または Sb を補助的に添加した Ag 合金を報告している。実施例によれば、最適な組成は Ag-1 wt % Y-0.5 wt % Sb または Ag-1 wt % Y-0.5 wt % Zn とされる。

[0005] 特許文献 2 に記載の Ag 合金は、スパッタリングターゲット材について、高い反射率を維持しながら耐ハロゲン性、耐酸化性、耐硫化性の改善を意図

したもので、A_gに、Ge、Ga、Sbの少なくとも1種の金属0.1～4.9wt%、および、Au、Pd、Ptの少なくとも1種の金属0.1～4.9wt%を添加した組成である。

[0006] 特許文献3に記載のA_g合金は、高熱伝導率・高反射率・高耐久性を有する光情報記録媒体用の利用を意図したもので、A_gにBiまたはSbを合計で0.005～0.40wt%添加した組成である。

[0007] 特許文献4に記載のA_g合金は、液晶表示素子の光反射電極または光反射膜としての利用を意図したもので、A_gにBiまたはSbを合計で0.01～4原子%添加した組成である。

[0008] 特許文献5には、光ディスクのレーザーマーキングに適した低熱伝導率・低溶融温度・高耐食性・耐熱性を実現する合金として、BiまたはSbを合計で0.01～3原子%含有し、かつ、CuまたはGeまたはMgまたはZnを合計で3～42原子%含有することを特徴とする光情報記録A_g合金反射膜が記載されている。

[0009] しかしながら、特許文献1に記載のA_g合金は、接点材料に関するもので、硬さ、強度、伸び、結晶粗大化、導電率で示される耐熱性については検討されているものの、反射材料やその耐熱性については、全く検討されていないし、Sb単独添加の場合の耐熱性についても検討されていない。

また、特許文献2では、上記スパッタリングターゲット材を用いて形成された薄膜の反射率、耐候性、耐硫化性等は検討されているものの、A_g合金や形成薄膜の耐熱性については検討されていないし、Sb単独添加についても検討されていない。

これらの公知技術の中で、特許文献3～5の技術は高い光反射率の維持と耐熱性向上を主眼としており、本発明と同様の光反射膜の応用分野を想定している。しかしながら、特許文献3～5の実施例では耐久性試験乃至環境試験として、温度80°C、湿度90%RHの試験結果による耐久性が示されていることから、この技術が想定する耐熱温度は80°C前後と推測される。

[0010] このような反射膜については、一方で、機能層を積層し、高機能化するこ

とが検討されている。本発明者らは、独自に反射膜にアナターゼTiO₂膜等を付加することにより高機能化することを検討した。このような膜の高機能化では、機能の発現にとって熱処理が好ましい場合がしばしばあり、反射膜のAg合金は、そのような熱処理に耐える耐熱性を必要とすることが予想された。例えば、アナターゼTiO₂膜の形成に関し、非特許文献1には、光触媒機能を有するアナターゼTiO₂膜の形成にはおよそ200°Cの熱処理を要することが記載されている。それ故、TiO₂の光触媒活性を高めるには、200°Cの熱処理が必要であるが、熱処理すると、従来のAg合金反射膜では光学特性が劣化してしまうことが予見されていた。実際、光触媒機能を有するアナターゼTiO₂膜を具備するAg合金反射膜は、従来には全く存在しなかつた。

加えて、反射型液晶パネルや反射型プロジェクター、ディスプレイ用バックライト、光ディスク等においても高耐熱性のAg合金反射膜が求められている。現在、耐熱性が必要のためにアルミニウムやその合金の反射膜が使用されているが、これを耐熱性Ag合金反射材に代替することにより低い光吸収と高反射率を活かして光機能物品としての高性能化を図ることができる。

かくして、光反射膜を内部に含む光機能物品の高性能化や高機能化には、Ag合金の耐熱温度を前記公知技術の80°Cよりもはるかに高くする必要性が認識された。

[0011] 非特許文献2および非特許文献3には、従来技術におけるAg合金組成、Ag二元系合金の状態図、Ag合金の融点、冷却過程での相分離、Agを主成分とする金属間化合物等について記載されているが、Ag合金を80°Cよりもはるかに高い耐熱温度にすることについては全く記載されていない。

特許文献6には、Ag合金の凝集や硫化による反射性の低下を防止するため、Ag合金薄膜層のAg合金をAu、Pt、Pd、Bi、希土類元素から選ばれる1種以上の元素を含む耐凝集性の良い組成にするとともに、大気中のハロゲンイオンや水分が浸入してAgの凝集や変色が生じないように、Si、Al、Tiから選ばれる1種以上の金属の酸化膜或いは酸窒化膜の層と

、有機シリコン重合体膜の層を前記A g 合金薄膜層に積層すること、実施例として、A g-B i-N d 合金薄膜、S i酸化膜、及び有機シリコンプラスマ重合体膜からなる反射膜は、160°Cの恒温装置に入れても表面に全く変化がなかったこと等が記載されている。しかしながら、このような反射膜は高コストであるし、また、アナーチゼT iO₂膜の形成に必要なおよそ200°Cの耐熱性を実現することについての教示は全くなされていない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：特開昭51-46518号公報

特許文献2：特開2002-332568号公報

特許文献3：特開2004-139712号公報

特許文献4：特開2004-126497号公報

特許文献5：特開2006-294195号公報

特許文献6：特開2008-190036号公報

非特許文献

[0013] 非特許文献1：Pung Keun Song, Yukiko Irie, Shingo Ohno, Yasushi Sato and Yuzo Shigesato, “Crystallinity and Photocatalytic Activity of TiO₂ Films Deposited by Reactive Sputtering Using Various Magnetic Field Strengths” Japanese Journal of Applied Physics 43(2004) pp. L442-L445

非特許文献2：長崎 誠三，平林 真著、「二元合金状態図集」アグネ技術センター 2002年

非特許文献3：The International Centre for Diffraction Data (ICDD)
粉末X線回折データベース (PDF-2)

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0014] 以上のような従来技術を背景として、本発明では、A g 膜に代替できる耐

熱性の A_g 合金光反射材を含み、該耐熱性 A_g 合金よりもさらに高い耐熱性を有する光反射体を得ることを課題とした。より具体的には、本発明では上記のような目的の耐熱性 A_g 合金反射材を含む光反射層と、耐熱性を向上する特定の酸化物を主成分とする付加層とを含む光反射体により少なくとも 150°C以上、好ましくは 200°Cの耐熱温度を目標とした。

課題を解決するための手段

[0015] 金属材料では合金化による析出硬化、すなわち、合金母相内に他の結晶構造の相を析出させて硬度を高める方法が知られている。本発明者らは、硬化と耐熱性向上には共通の要素が多いと考え、析出硬化の手法を A_g の耐熱性向上に応用し得る可能性について検討した。具体的には、金属間化合物を内部に析出させることにより耐熱性を向上することを検討した。非特許文献 2 および非特許文献 3 によれば、A_g との金属間化合物形成が報告された元素は、Ce、Dy、Er、Eu、Gd、Ga、La、In、Nd、Pr、Sb、Sn、Sr、Tb、Ti など多数ある。A_g の優れた光学的性質をできるだけ維持するためには、A_g に対してより少ない原子比で金属間化合物が形成される組み合わせが好ましいことが想定された。そこで、これら元素の中から、A_g : Sb の原子比 = 11.5 : 1 での金属間化合物が報告されている Sb が望ましいと考えた。

[0016] 一般に、金属間化合物は硬さの利点と脆さの欠点を併せ持つので、金属間化合物の利用では硬さと脆さのバランスを図った材料組成とする必要がある。応用上好ましいのは母体金属内部に金属間化合物が析出した状態と考えられる。本発明では、A_g : Sb = 11.5 : 1 の金属間化合物の析出を意図しており、Sb の含有量がその比率未満でも前記金属間化合物が析出すると考えられる。Sb が低濃度の場合には析出する金属間化合物の密度は低いものの、ランダムな空間分布を期待できるのでパーコレーションの観点からは 1 wt %程度から効果を見込める。一方、Sb の濃度が高くなると金属間化合物の欠点である脆さの問題が現れると予測され、1 ~ 7 wt % の Sb 添加が効果的であると推測した。そのような推測は、試作した参考例や実施例から確認

することができ、さらに、最適値は3～5 wt %であることが分かった。具体的には、Sbが5 wt %を越えると可視光の吸収が大きくなり、7 wt %を越えると反射膜表面にひび割れが発生する傾向が見られた。このひび割れは金属間化合物の欠点である脆さが原因と考えられる。

このような1～7 wt %（好ましくは3～5 wt %）のSb添加したAg合金は、従来の耐熱性Ag合金よりもかなり高い150°C程度の耐熱性を示すことを本発明者は確認したが、光触媒機能層を設けるには、耐熱性が必ずしもまだ充分ではないことも明らかになった。そこで、本発明者は、この耐熱性Ag合金を超える高耐熱性を得るべく、さらに試行錯誤を重ねた試験研究過程で、この耐熱性Ag合金反射材を含む光反射層を含む光反射体に、ITO、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Al₂O₃から選択される金属酸化物を主成分とする付加層を設けることにより、耐熱性Ag合金を大きく超える耐熱性が得られることを見出した。

[0017] 本発明は、以上のような金属学的考察やその考察を裏付けるべくなされた試験研究で得られた知見に基づいてなされたもので、以下のことを特徴としている。

1. Sbを1～7 wt %含有し、残部がAgおよび不可避的不純物からなるAg合金光反射材を含む光反射層と、ITO、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Al₂O₃から選択される金属酸化物を主成分とする付加層とを具備することを特徴とする光反射体。
2. 前記光反射層に隣接して前記付加層としてのSiO₂を主成分とする層が設けられたことを特徴とする上記1に記載の光反射体。
3. 前記光反射層と前記SiO₂を主成分とする層とを交互に各2層以上具備することを特徴とする上記2に記載の光反射体。
4. 前記Ag合金光反射材が膜状であり、前記光反射層が該膜状のAg合金反射材からなることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載の光反射体。
5. 前記Ag合金光反射材が微粒子状であり、前記光反射層が該微粒子状の

A_g合金反射材を練り込んだ樹脂シートからなることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載の光反射体。

6. 前記A_g合金光反射材が微粒子状であり、前記光反射層が該微粒子状のA_g合金反射材を4wt%以上含有する塗料の塗布膜からなることを特徴とする上記1～3のいずれか1項に記載の光反射体。

7. 前記A_g合金光反射材は、Sbの含有量が3～5wt%であることを特徴とする上記1～6のいずれか1項に記載の光反射体。

8. 前記光反射層が可視光半透過性で赤外光反射性である上記1～7のいずれか1項に記載の光反射体。

9. 上記8に記載の光反射体、および、光触媒機能を有するアナターゼ型TiO₂を主成分とする層を透光性基材上に積層したシートであって、最外層が該TiO₂を主成分とする層となるように構成したことを特徴とする可視光透過性日射熱反射シート。

発明の効果

[0018] 本発明に係る耐熱性A_g合金反射材を含む光反射層と、特定の酸化物を主成分とする付加層とを具備する光反射体は、該耐熱性A_g合金を大きく上回る耐熱性の向上を達成しており、次のような効果をもたらす。

(1) A_g膜形成プロセスにおいてしばしば必要だった冷却が不要となるので、製造プロセスがより簡便になり製造コスト低減効果を有する。

(2) 耐熱性、耐久性に優れ、かつ、光に対して損失が少ない光反射膜としてA_g膜よりも高い温度まで利用可能である。

(3) 日射熱反射膜への応用において、炎天下など比較的高温な環境にて耐久性に優れる。

(4) 熱処理を経ても光学特性の劣化が少ないので、光機能膜の高性能化に有用である。例えば、日射熱反射膜形成後に、熱処理を伴うプロセスによりアナターゼTiO₂等の光触媒機能層を付加することが可能になる。この場合、透光性基材のA_g合金反射材が形成された同じ片面上に光触媒機能層をA_g合金反射材と近接して設けることもできる。

(5) アルミニウムやその合金による光反射膜を代替すると、低い光吸収と高反射率を活かして光機能物品としての高性能化を図ることができる。

(6) 10 nm前後の薄膜とすると、高導電性と可視光透過を両立するので、透明伝導膜の代替として利用可能である。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]図1は参考例1、および、従来技術による反射特性である。

[図2]図2は参考例2とその反射特性である。

[図3]図3は参考例3とその反射特性である。

[図4]図4は本発明による実施例1とその反射特性である。

[図5]図5は本発明による実施例2を示す図である。

[図6]図6は本発明による実施例3とその特性である。

[図7]図7は本発明による実施例4とその特性である。

[図8]図8は本発明による実施例5とその特性である。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明に係る光反射体を構成するA_g合金光反射材のA_g合金は、A_gの優れた光学的性質をできるだけ維持するとともに、高耐熱性とするために、S_bを1～7 wt %含有し、残部がA_gと不可避的不純物で、それ以外の成分を含有しない。

本発明に係る光反射体を構成するA_g合金光反射材において、S_b添加量は、A_gの優れた光学的性質、耐熱性、及び、強度の観点から、1～7 wt %が適当であり、好ましくは3～5 wt %であることを実験から得た。S_bが7 wt %を越えるとひび割れが生じやすくなるが、その原因是A_g—S_b金属間化合物の占める割合が高まるためと考えられる。

[0021] 本発明に係る光反射体を構成するA_g合金光反射材は、各種の形状、構造をとることができるが、望ましい形状、構造としては、例えば、膜状、微粒子状等が挙げられる。

膜状のA_g合金光反射材は、スパッタ法、真空蒸着法、電子ビーム蒸着法、レーザ蒸着法、CVD法、塗布法、スプレー法などの公知の膜形成技術を

を利用して、透光性基材上に形成することができる。塗布法やスプレー法では、後述のような耐熱性A_g合金の微粒子を内部に分散した分散液を用いて微粒子の被膜を形成した後、該被膜を熱処理し焼結して膜状とする。

膜状のA_g合金光反射材の膜厚は、限定するものではないが、通常、5～200nmが適当である。透光性の高い半透過光反射膜とする場合は、膜厚を薄くするが、通常、5～20nm程度が適当であり、また、低透光性の反射膜とする場合は、50～200nmが適当である。

膜状のA_g合金光反射材が形成される透光性基材としては、ガラス基板、プラスチック基板等が挙げられる。そのような基材の用途としては、窓ガラス、自動車用ガラス、レンズ、サングラス等が挙げられる。

このような透光性基材面上に膜状のA_g合金光反射材が形成された光反射体においては、日射熱、赤外光等の光は膜側から入射させて膜表面を反射面とすることができるし、また、光を透光性基材側から入射させて基材と膜の界面を反射面として利用することもできる。

[0022] 微粒子状のA_g合金光反射材は、球状、扁平状等、その形状は限定されない。このような微粒子状のA_g合金光反射材は、水溶液中の銀イオンとアンチモンイオンの同時還元、不活性雰囲気下での遠心噴霧法等の公知の製法により製造することができる。その寸法は、限定するものではないが、動的光散乱法粒子分布測定装置(サブミクロン粒子アナライザ)で測定される平均有効径は、一般的には、5～500nm程度であり、半透過性乃至可視光透過性とする場合は、5～20nmが適当である。

微粒子状のA_g合金光反射材は、高光反射性の顔料、充填剤等として、塗料やプラスチック材料中に練り込み等により含有させて、可視光透過性を有する、または、可視光透過性を有さない光反射塗装膜や光反射プラスチック製品等の光反射層とすることができます。微粒子状のA_g合金光反射材を塗料やプラスチック材料に含有させる場合の含有量は、一般的には4wt%以上であり、好ましくは、6～50wt%である。塗膜層やプラスチック製品を可視光透過性とするには、微粒子状のA_g合金光反射材の含有量を4～10

w t %程度に少なくするとともに、塗膜層やプラスチック製品の厚さを薄くする必要がある。

[0023] 前記耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射層を具備する光反射体は、その耐熱性向上のために、その反射面に、ITO、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Al₂O₃から選択される金属酸化物を主成分とする付加層を具備する。耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射体の耐熱性向上は、前記金属酸化物を主成分とする付加層であれば得ることができるが、特に、付加層がSiO₂である場合に著しい。このような付加層の厚さは、適宜調整できるが、通常、10～200 nmが適当である。耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射層と該付加層とは、透光性基材上に各1層、または、交互に各2層以上形成することができる。なお、前記金属酸化物を主成分とする付加層は、可視光透過性を維持したまでの反射率向上効果や反射面の保護効果も奏し得る。

[0024] 前記耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射体は、その反射面に、前記付加層を介して、光触媒機能を有する公知のアナターゼ型TiO₂等の機能層を形成することができる。機能層の厚さは、機能層の種類によって適宜調整されるが、アナターゼ型TiO₂の場合、通常、10～200 nmである。前記耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射体の反射面に、前記付加層を介して前記機能層を形成する場合、耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射層と該付加層とは、透光性基材上に各1層、または、交互に各2層以上形成することができる。

また、前記耐熱性A g 合金光反射材を含む光反射層は、透光性基材上に、ITO、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Al₂O₃から選択される金属酸化物を主成分とする付加層の1種又は複数種の基材側付加層を介して形成することもできる。このような透光性基材と耐熱性A g 合金反射材を含む光反射層との間の基材側付加層は通常10～200 nmである。この場合、耐熱性A g 合金反射材を含む光反射層は、基材側付加層との界面を反射面とすることもできるし、形成された耐熱性A g 合金反射材の表面を反射面と

し、前述のような金属酸化物を主成分とする付加層及び機能層を該表面上に形成することができる。

実施例

[0025] 本発明に係る耐熱性 A_g 合金光反射材を含む光反射体について、以下、参考例、実施例に基づき図面を参照しつつさらに具体的に説明するが、本発明はこの参考例や実施例によって何ら限定されるものではない。

なお、光学薄膜における耐熱性の問題は、加熱による反射率低下として現れるため、以下の参考例や実施例では、試作した半透過反射膜の反射特性を加熱前後で比較することにより本発明に係る A_g 合金光反射膜や該 A_g 合金光反射膜を含む光反射体を評価した。

[0026] (参考例 1)

パルスレーザ蒸着法によりガラス基板上に、A_g 合金 (A_g - 1 w t % S b) を厚さ約 16 nm 堆積し、図 1 (a) に示すような構造の半透過反射膜を具備する半透過反射体を形成した。光を膜側から入射させて膜表面からの鏡面反射条件での反射率を熱処理前後で測定したところ、図 1 (b) に示すように、大気中 150°C 1 時間の熱処理を経ても反射率特性が維持された。

[0027] 比較のために、半透過反射膜の材料を従来の A_g とした以外は参考例 1 と同様の条件とした結果を図 1 (c) に示す。大気中 150°C 1 時間の熱処理により、A_g の半透過反射膜では図に示すように大きく反射率が低下した。これらの実験結果から、A_g 膜と比較して 1 w t % S b 添加の A_g 合金光反射膜における耐熱性向上を確認した。

[0028] (参考例 2)

パルスレーザ蒸着法によりガラス基板上に、A_g 合金 (A_g - 3 w t % S b) を厚さ約 16 nm 堆積し、図 2 (a) に示すような構造の半透過反射膜を具備する半透過反射体を形成した。光を膜側から入射させて膜表面からの鏡面反射条件での反射率を熱処理前後で測定したところ、図 2 (b) に示すように、大気中 150°C 1 時間の熱処理後も反射率がほぼ維持された。

[0029] (参考例 3)

パルスレーザ蒸着法によりガラス基板上に、A g 合金（A g – 7 w t % S b）を厚さ約16 nm堆積し、図3（a）に示すような構造の反射膜を具備する反射体を形成した。光を膜側から入射させて膜表面からの鏡面反射条件での反射率を熱処理前後で測定したところ、図3（b）に示す反射率特性から分かるように、真空中150°C 1時間の熱処理後も反射率はほぼ維持された。真空中200°C 1時間の熱処理により反射率が7割程度に低下したが、従来のA g 膜よりも遙かに高い耐熱性を示した。ここで、熱処理を真空中としたのは、TiO₂膜などを真空中の膜形成プロセスにより付加する場合を想定して耐熱性を評価するためである。

[0030] (実施例1)

パルスレーザ蒸着法によりガラス基板上に、A g 合金（A g – 4 w t % S b）層、ITO（In₂O₃ – 5 w t % SnO₂）層の順に積層し、図4（a）に示すような構造の2層膜を具備する反射体を形成した。250°C 1時間の熱処理後、光を膜側から入射させて膜表面からの鏡面反射条件での反射率を測定した結果を図4（b）の実線で示す。比較のために、金属膜部分の材料のみを従来のA g とした以外は実施例1と同じ条件とした結果を図4（b）の破線で示す。なお、熱処理を真空中としたのは、TiO₂膜などを付加する真空中成膜プロセスの条件に準じたためである。実施例1のA g 合金光反射膜は、250°C 1時間の熱処理後も高い反射率を維持しており、アナターゼ型TiO₂の形成に十分な耐熱性を有することを確認した。一方、従来技術による反射膜は、特性が250°C 1時間の熱処理により破線に示すように大きく劣化した。この実施例1のA g 合金光反射膜は、参考例1～3よりも高い耐熱性を有しており、このような耐熱性の向上は、参考例1～3との比較から見て、ITOの付加層を形成したためと考えられる。

[0031] (実施例2)

実施例2として、光触媒機能を有する日射熱反射シートへの応用例を図5に示す。図5（a）はその基本構造であり、透光性基板上に、A g 合金、SnO₂、アナターゼ型TiO₂を順次積層することにより成る。各層の適当な

厚さはAg合金が9～20nm、SiO₂が10～200nm、アナターゼ型TiO₂が10～200nmである。アナターゼ型TiO₂の形成には通常熱処理を必要とするが、実施例1の結果から本実施例の日射熱反射特性は熱処理後も維持できると見込まれる。

図5（b）は日射熱反射特性を向上させるためにAg合金、SiO₂、Ag合金、SiO₂、アナターゼ型TiO₂を順次積層した5層膜とした例である。各層の厚さとしては、Ag合金が7～12nm、SiO₂が10～200nm、アナターゼ型TiO₂が10～200nmとなるように積層するのが適当である。多層膜化の利点は、可視光透過と日射熱反射の遷移特性を急峻にできることである。特性を最適化するための各層の膜厚については日射熱反射膜の設計指針をそのまま利用できる。

[0032] [表1]

光触媒機能を有する日射熱反射シートの設計例

材料	設計例1	設計例2
	各層の厚さ(nm)	各層の厚さ(nm)
TiO ₂ (表面側)	41	120
SiO ₂	10	30
耐熱性Ag合金	15	11
SiO ₂	118	108
耐熱性Ag合金	12	11
ガラス(基材)	1mm以上	1mm以上

表1に、図5（b）の構造について具体的に光触媒機能を有する日射熱反射シートを設計した例を示す。特性を最適化するための各層の膜厚については日射熱反射膜の設計指針をそのまま継承できるので、本発明により光触媒機能を有する日射熱反射膜を容易に実現可能である。設計例1は比較的薄い多層膜、設計例2は光触媒機能を重視してTiO₂層が比較的厚くなるように設計した例である。これら設計例のように使用する材料と基材が同じでも、要求する可視光透過率、遷移波長などの条件によって最適な各層の膜厚が異

なる。

[0033] (実施例 3)

実施例 3 は、本発明による耐熱性銀合金光反射材を含む光反射体の応用として、光触媒機能を有する日射熱反射シートを試作した例である。図 6 (a) に示す基本構造に沿って板ガラス (1 mm 厚) 上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、Ag 合金 ($\text{Ag} - 2 \text{wt\% Sb}$)、 SiO_2 、アナターゼ型 TiO_2 を順次積層することにより成る。これら材料の積層にはスパッタリング法を用い、表面がアナターゼ型 TiO_2 となるようにプロセス中適宜加熱を施した。アナターゼ型 TiO_2 の形成は X 線回折測定により確認し、Ag 合金の耐熱性も考慮しつつ基板温度 200°C など最適なプロセス条件を定めた。光触媒機能については、水に対する接触角の紫外光照射による変化から評価した。

図 6 (b) に示す実験結果のように、紫外光照射 (波長 365 nm 、強度 2 mW/cm^2) により接触角は 10° 以下に低下し、試料表面が明確な親水性を示すことを確認した。観測された接触角の初期値 (約 80°) は文献等で報告された値 (35° 前後) よりかなり大きいが、この差異の原因は試料表面への吸着物や汚れの影響が大きいと考えられる。日射熱反射機能については透過率および反射率の分光測定により評価し、図 6 (c) に示すように可視光透過と近赤外光反射の特性を確認した。日射熱反射にとって重要な波長 800 nm にて従来材料を用いた場合の反射率と比較したところ、従来材料では 12% 程度であった反射率を約 70% に改善できた。本実施例の光反射体は、アナターゼ型 TiO_2 形成時の約 200°C の温度だけでなく、スパッタリングによる厳しい環境にも晒されたにも拘わらず、このように高い耐熱性を示しており、参考例 1 ~ 3 や実施例 1 を併せ考慮すると、この高耐熱性は、Sb 添加 Ag 合金反射層と付加層との組み合わせによるものと考えられる。この例のように多層膜において日射熱反射機能と光触媒機能を融合するためには日射熱反射膜の耐熱性が必要となるため、本発明による耐熱性銀合金光反射材を含む光反射体の利用が最善と考えられる。

[0034] (実施例 4)

実施例4は、本発明による耐熱性銀合金光反射材を含む光反射体を用いて光触媒機能を有する日射熱反射シートを試作した例である。図7（a）に示す基本構造に沿って板ガラス（1mm厚）上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Ag 合金（ $\text{Ag}-2\text{wt\%Sb}$ ）、 SiO_2 、アナターゼ型 TiO_2 を順次積層することにより成る。これら材料の積層にはスパッタリング法を用い、表面がアナターゼ型 TiO_2 となるようにプロセス中適宜加熱を施した。アナターゼ型 TiO_2 の形成はX線回折測定により確認し、 Ag 合金の耐熱性も考慮しつつ基板温度200°Cなど最適なプロセス条件を定めた。光触媒機能については、水に対する接触角の紫外光照射による変化から評価した。図7（b）に示す実験結果のように、紫外光照射（波長365nm、強度2mW/cm²）により接触角は10度以下に低下し、試料表面が明確な親水性を示すことを確認した。観測された接触角の初期値（約80度）は文献等で報告された値（35度前後）よりかなり大きいが、この差異の原因は試料表面への吸着物や汚れの影響が大きいと考えられる。日射熱反射機能については透過率および反射率の分光測定により評価した。図7（c）に示すように、可視光透過と近赤外光反射の特性を確認した。以上の結果から本実施例4が光触媒機能を有する日射熱反射シートであることが示された。

[0035] （実施例5）

実施例5は、本発明による耐熱性銀合金光反射材を含む光反射体を用いて光触媒機能を有する日射熱反射シートを試作した例である。図8（a）に示す基本構造に沿って板ガラス（1mm厚）上に、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 Ag 合金（ $\text{Ag}-3\text{wt\%Sb}$ ）、 SiO_2 、アナターゼ型 TiO_2 を順次積層することにより成る。これら材料の積層にはスパッタリング法を用い、表面がアナターゼ型 TiO_2 となるようにプロセス中適宜加熱を施した。アナターゼ型 TiO_2 の形成はX線回折測定により確認し、 Ag 合金の耐熱性も考慮しつつ基板温度200°Cなど最適なプロセス条件を定めた。光触媒機能については、水に対する接触角の紫外光照射による変化から評価した。図8（b）に示す実験結果のように、紫外光照射（波長365nm、強度2mW/cm²）により接触角は10度以下に低下し、試料表面が明確な親水性を示すことを確認した。観測された接触角の初期値（約80度）は文献等で報告された値（35度前後）よりかなり大きいが、この差異の原因は試料表面への吸着物や汚れの影響が大きいと考えられる。日射熱反射機能については透過率および反射率の分光測定により評価した。図8（c）に示すように、可視光透過と近赤外光反射の特性を確認した。以上の結果から本実施例5が光触媒機能を有する日射熱反射シートであることが示された。

c m²) により接触角は 10 度以下に低下し、試料表面が明確な親水性を示すことを確認した。観測された接触角の初期値（約 80 度）は文献等で報告された値（35 度前後）よりかなり大きいが、この差異の原因は試料表面への吸着物や汚れの影響が大きいと考えられる。日射熱反射機能については透過率および反射率の分光測定により評価し、図 8 (c) に示すように可視光透過と近赤外光反射を確認した。以上の結果から本実施例 5 が光触媒機能を有する日射熱反射シートであることが示された。

産業上の利用可能性

[0036] 本発明に係る耐熱性 A g 合金光反射材を含む光反射層と所定の金属酸化物を主成分とする付加層とを具備する光反射体は、優れた光学特性と高耐熱性を有しているので光反射膜または半透過反射膜として極めて有用である。産業上の特に重要な利用分野は光触媒機能を有する日射熱反射シートへの応用である。A g 並みの低い光吸收特性を維持したままアナターゼ型 TiO₂ 形成に十分な耐熱性を達成したので、本発明に係る合金膜利用の日射熱反射膜以後プロセスでアナターゼ型 TiO₂ による光触媒機能を付加することが初めて可能となった。実施例 3 ~ 5 は光触媒機能を有する日射熱反射シートへの具体的な応用例である。これら試作結果によれば、高い近赤外光反射率および十分な可視光透過率、並びに紫外光照射による高い親水性を得ており、産業上の利用可能性は高い。

次に重要な利用分野は、反射型液晶パネルや反射型プロジェクター、バックライト等における反射膜としての利用である。耐熱性の要請から現在はアルミニウムやその合金の薄膜が用いられているが、本発明に係る耐熱性 A g 合金光反射材に代替することにより低い光吸收と高反射率を活かして低消費電力化と演色性の向上を図ることができる。

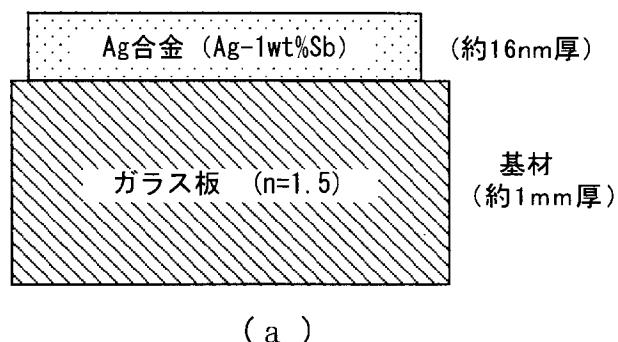
また、添加した Sb の熱伝導率 (24 W/mK) は A g の熱伝導率 (429 W/mK) よりも遥かに低いので、得られた合金膜も A g 膜より熱伝導率が低いと推定される。このように優れた光反射特性、耐熱性、および、低熱伝導率を有するので、本発明に係る耐熱性 A g 合金光反射材を含む光反射体は D

▽ D など光情報記録用の反射膜として適當である。

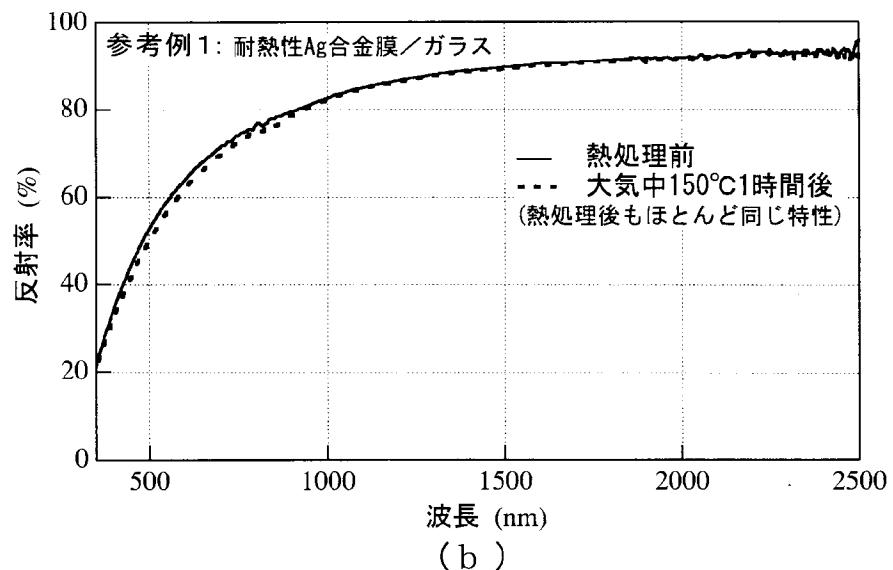
請求の範囲

- [請求項1] Sbを1～7wt%含有し、残部がAgおよび不可避的不純物からなるAg合金光反射材を含む光反射層と、ITO、SiO₂、SnO₂、Ta₂O₅、Nb₂O₅、Al₂O₃から選択される金属酸化物を主成分とする付加層とを具備することを特徴とする光反射体。
- [請求項2] 前記光反射層に隣接して前記付加層としてのSiO₂を主成分とする層が設けられたことを特徴とする請求項1に記載の光反射体。
- [請求項3] 前記光反射層と前記SiO₂を主成分とする層とを交互に各2層以上具備することを特徴とする請求項2に記載の光反射体。
- [請求項4] 前記Ag合金光反射材が膜状であり、前記光反射層が該膜状のAg合金反射材からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光反射体。
- [請求項5] 前記Ag合金光反射材が微粒子状であり、前記光反射層が該微粒子状のAg合金反射材を練り込んだ樹脂シートからなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光反射体。
- [請求項6] 前記Ag合金光反射材が微粒子状であり、前記光反射層が該微粒子状のAg合金反射材を4wt%以上含有する塗料の塗布膜からなることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光反射体。
- [請求項7] 前記Ag合金光反射材は、Sbの含有量が3～5wt%であることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の光反射体。
- [請求項8] 前記光反射層が可視光半透過性で赤外光反射性である請求項1～7のいずれか1項に記載の光反射体。
- [請求項9] 請求項8に記載の光反射体、および、光触媒機能を有するアナターゼ型TiO₂を主成分とする層を透光性基材上に積層したシートであって、最外層が該TiO₂を主成分とする層となるように構成したことを特徴とする可視光透過性日射熱反射シート。

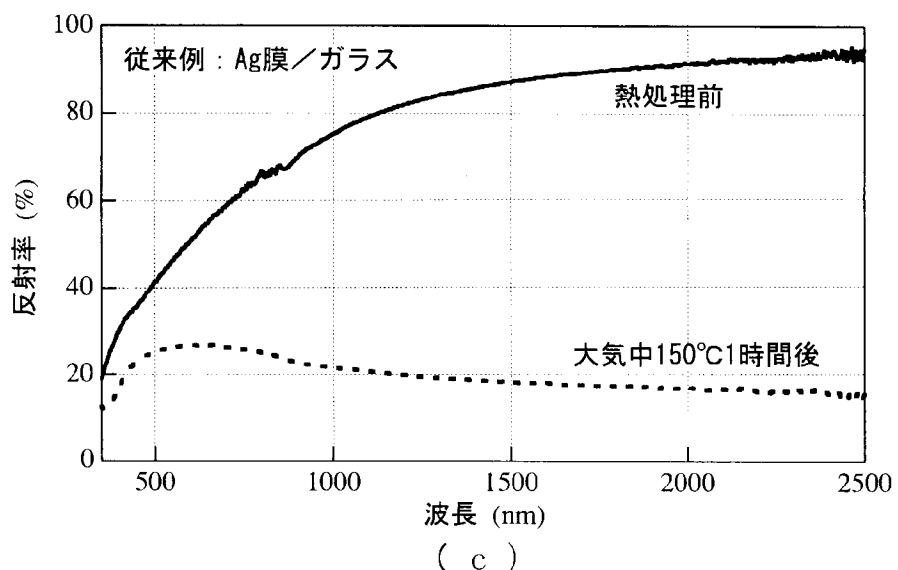
[図1]



(a)

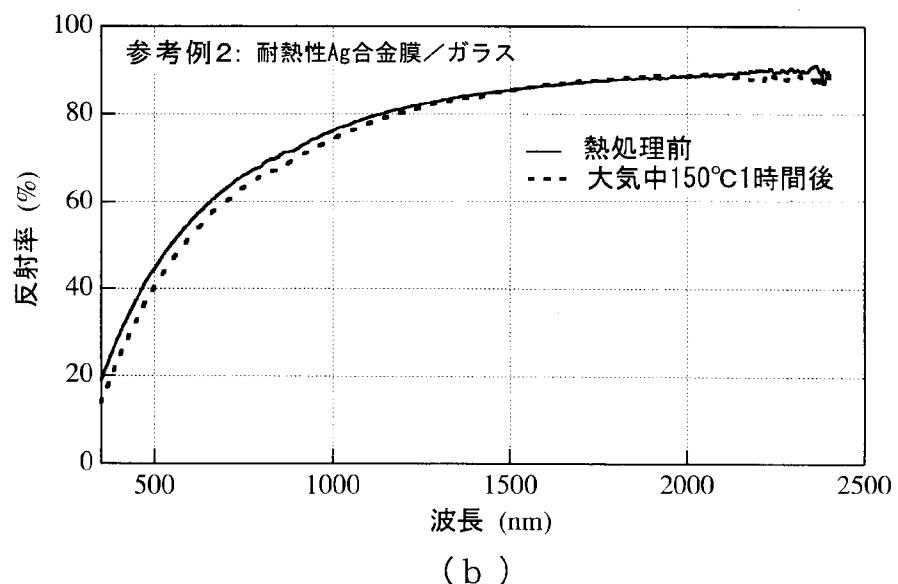
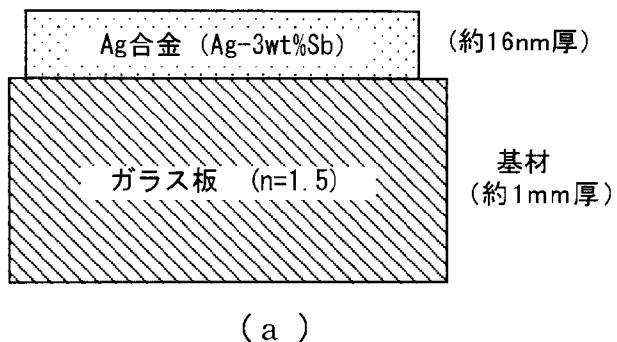


(b)

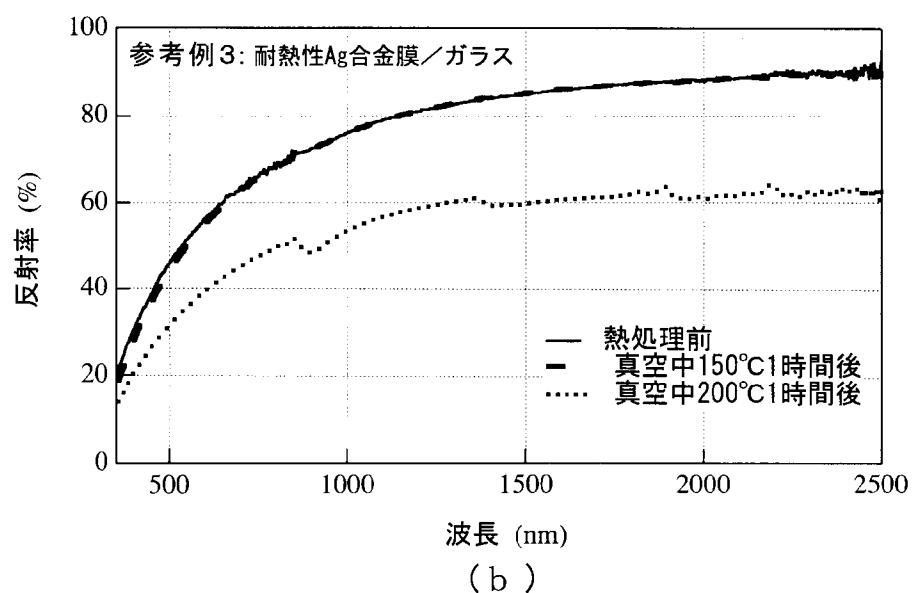
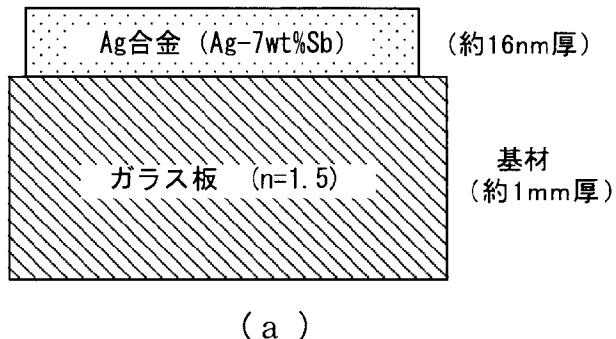


(c)

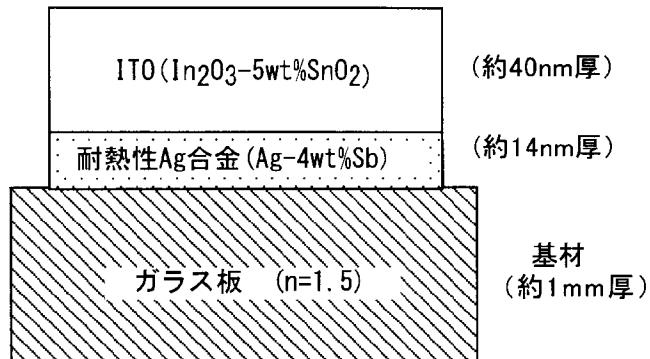
[図2]



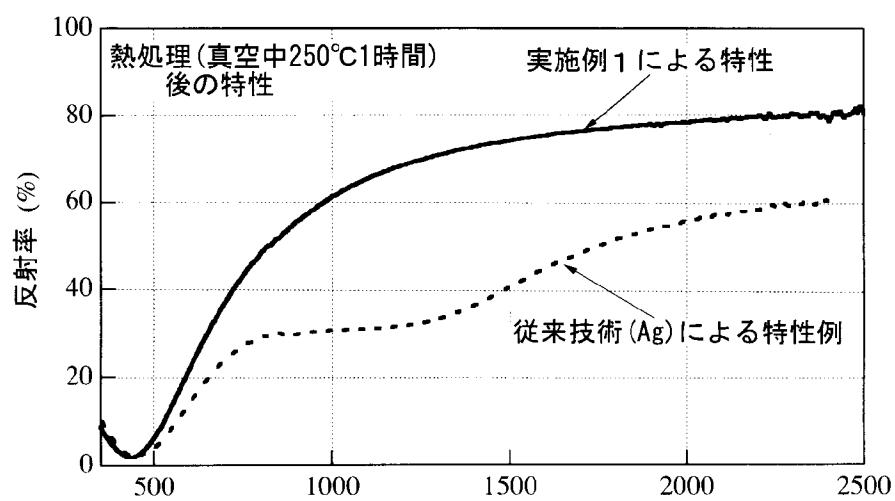
[図3]



[図4]

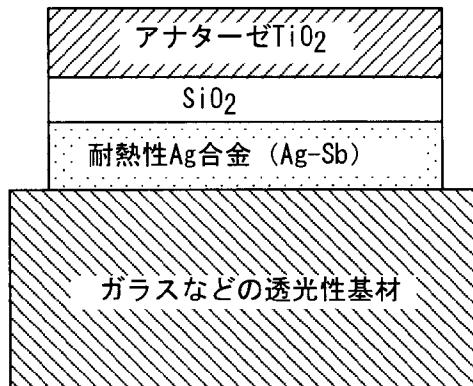


(a)

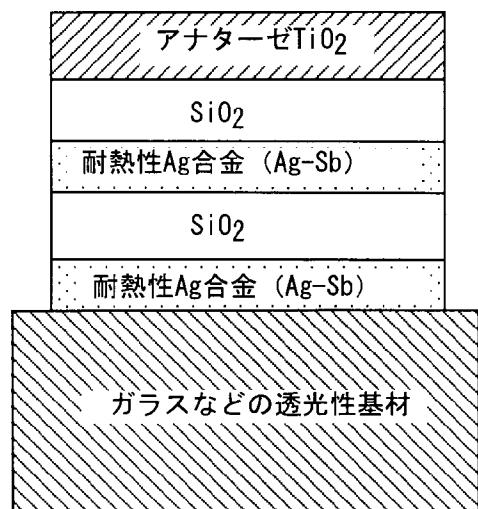


(b)

[図5]



(a)

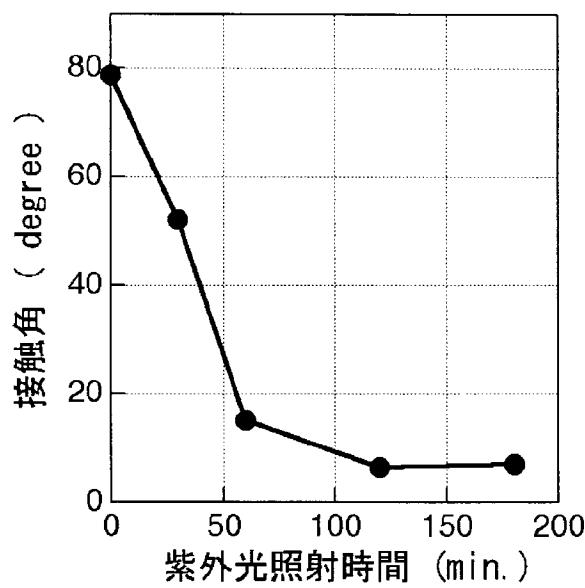


(b)

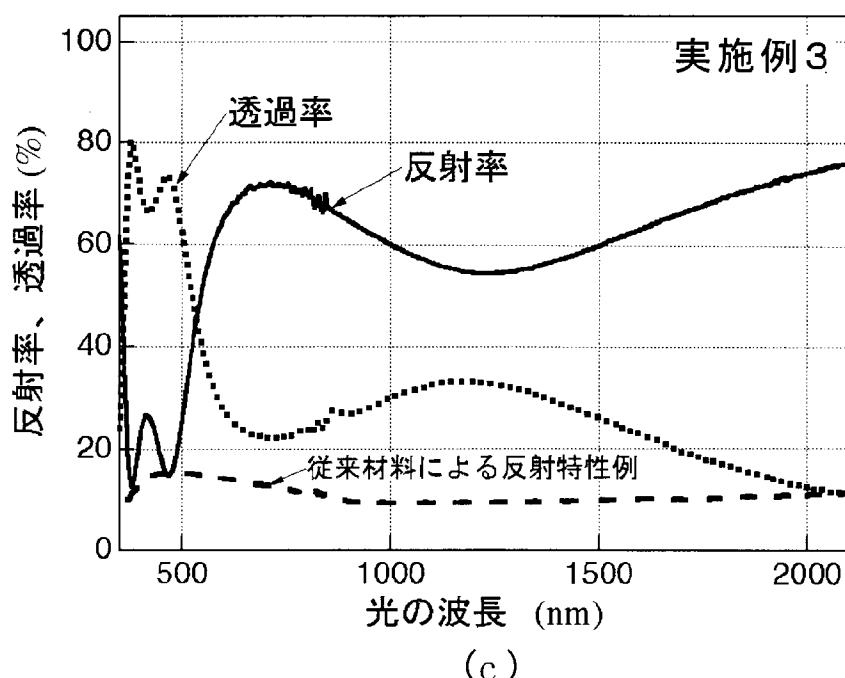
[図6]

材料	設計上の厚さ (nm)
TiO ₂ (表面側)	20
SiO ₂	90
耐熱性Ag合金	13
SiO ₂	140
TiO ₂	15
SiO ₂	20
ガラス(基材)	1mm

(a)



(b)

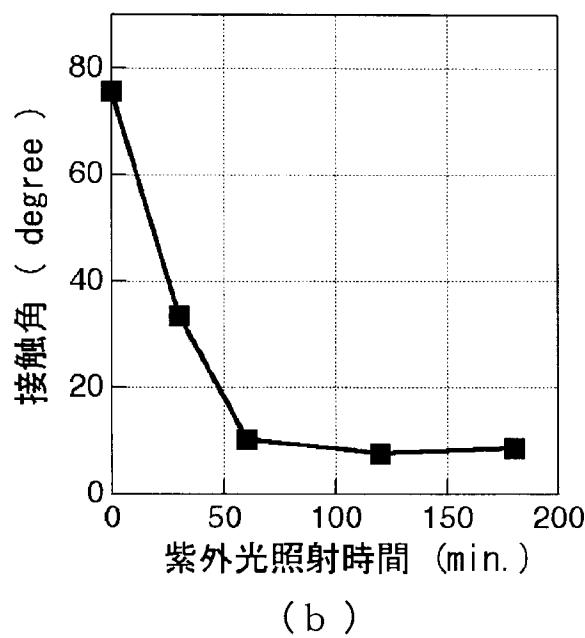


(c)

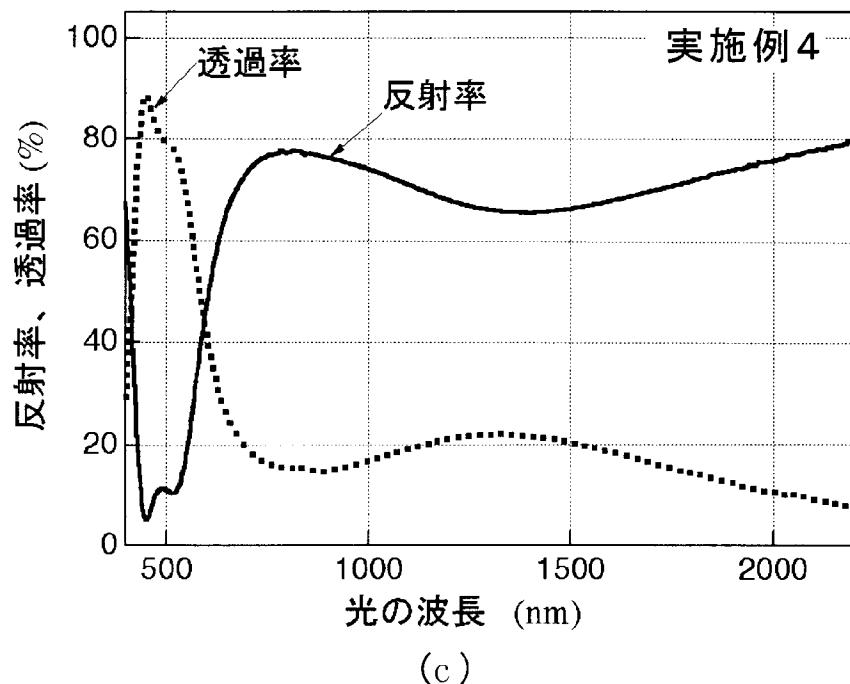
[図7]

材料	設計上の厚さ (nm)
TiO ₂ (表面側)	20
SiO ₂	180
耐熱性Ag合金	13
SiO ₂	150
TiO ₂	22
SiO ₂	30
ガラス(基材)	1mm

(a)



(b)

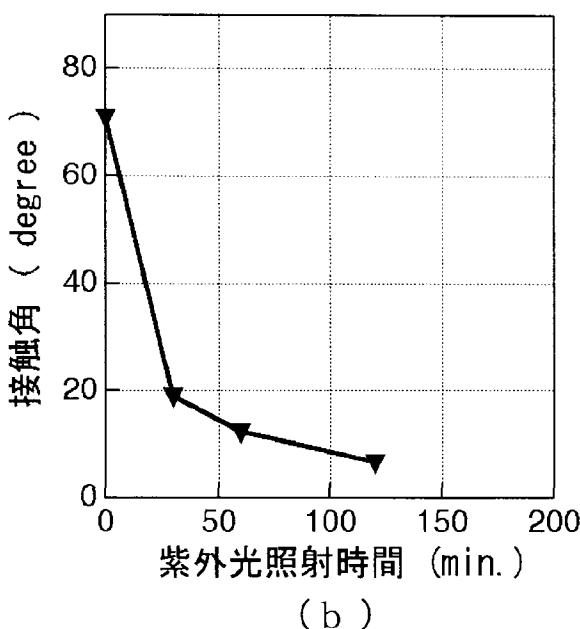


(c)

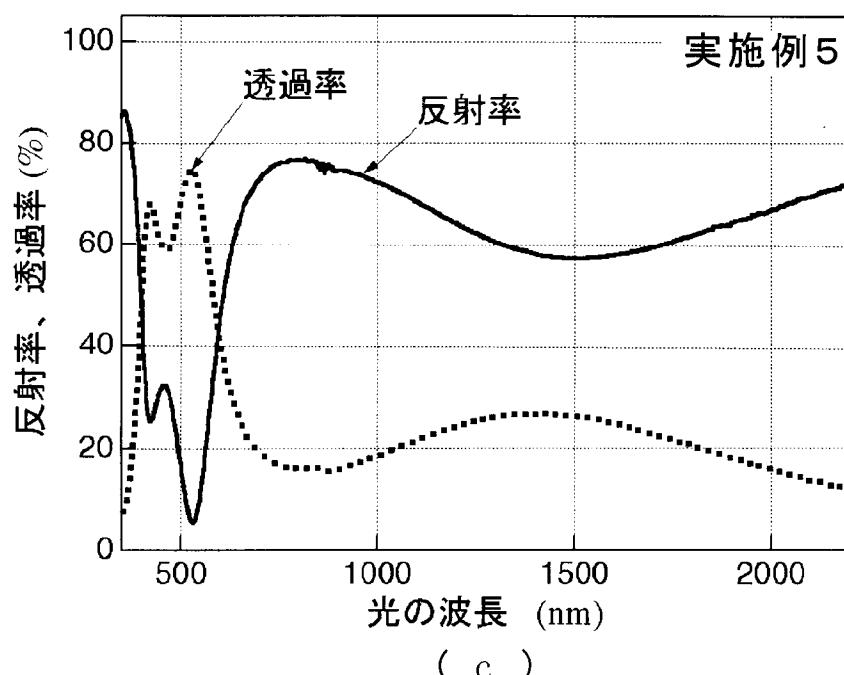
[図8]

材料	設計上の 厚さ(nm)
TiO ₂ (表面側)	25
SiO ₂	180
耐熱性Ag合金	13
SiO ₂	150
TiO ₂	22
SiO ₂	30
ガラス(基材)	1mm

(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/08(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/254(2006.01)i, G11B7/257(2006.01)i, G11B7/258(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/08, G11B7/24, G11B7/254, G11B7/257, G11B7/258

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	1922-1996	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	1996-2010
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	1971-2010	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	1994-2010

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.
Y	JP 2004-126497 A (Kobe Steel, Ltd.), 22 April 2004 (22.04.2004), entire text & US 2004/0028912 A1 & US 2006/0104853 A1 & US 2006/0154104 A1 & US 2006/0171842 A1 & US 2006/0182991 A1 & US 2008/0317993 A1 & US 2009/0061142 A1 & US 2009/0117313 A1 & DE 010336228 A & TW 263689 B & TW 265976 B & KR 10-2004-0014362 A & KR 10-2006-0021939 A & KR 10-2008-0068798 & CN 1483852 A & SG 103935 A	1-9
Y	JP 2007-121461 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 17 May 2007 (17.05.2007), claim 1; paragraph [0011] (Family: none)	1-9

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
28 October, 2010 (28.10.10)

Date of mailing of the international search report
16 November, 2010 (16.11.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064144

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 2008-164768 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 July 2008 (17.07.2008), claims; paragraphs [0018] to [0023] (Family: none)	1, 4, 7
Y	JP 2006-98856 A (Ulvac, Inc.), 13 April 2006 (13.04.2006), claims & US 2006/0068227 A1 & KR 10-2006-0051658 A & CN 1818136 A	1, 4, 7
Y	JP 2004-341068 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 02 December 2004 (02.12.2004), claim 1; paragraphs [0020] to [0023] (Family: none)	3
Y	JP 2008-1784 A (Kabushiki Kaisha Takatomo Sangyo), 10 January 2008 (10.01.2008), claims; paragraph [0023] (Family: none)	5, 6
Y	JP 2008-158120 A (Nakai Kogyo Kabushiki Kaisha), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; paragraphs [0010], [0013] (Family: none)	8, 9
Y	JP 2002-162510 A (Murakami Corp.), 07 June 2002 (07.06.2002), claims; paragraphs [0015] to [0031]; fig. 1, 2 (Family: none)	8, 9
Y	WO 2005/081021 A1 (Matsushita Electric Works, Ltd.), 01 September 2005 (01.09.2005), claims; paragraph [0033]; fig. 2, 3 & JP 4466648 B & EP 1720046 A1 & KR 10-2007-0027519 A & CN 001914524 A	9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/08(2006.01)i, G11B7/24(2006.01)i, G11B7/254(2006.01)i, G11B7/257(2006.01)i,
G11B7/258(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. G02B5/08, G11B7/24, G11B7/254, G11B7/257, G11B7/258

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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
Y	JP 2004-126497 A (株式会社神戸製鋼所) 2004.04.22, 全文 & US 2004/0028912 A1 & US 2006/0104853 A1 & US 2006/0154104 A1 & US 2006/0171842 A1 & US 2006/0182991 A1 & US 2008/0317993 A1 & US 2009/0061142 A1 & US 2009/0117313 A1 & DE 010336228 A & TW 263689 B & TW 265976 B & KR 10-2004-0014362 A & KR 10-2006-0021939 A & KR 10-2008-0068798 & CN 1483852 A & SG 103935 A	1-9

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 28.10.2010	国際調査報告の発送日 16.11.2010
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	特許序審査官（権限のある職員） 中田 誠 電話番号 03-3581-1101 内線 3271 20 8809

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 2007-121461 A (松下電工株式会社) 2007.05.17, 請求項 1, 段落【0011】(ファミリーなし)	1 - 9
Y	JP 2008-164768 A (旭硝子株式会社) 2008.07.17, 特許請求の範囲, 段落【0018】 - 【0023】(ファミリーなし)	1, 4, 7
Y	JP 2006-98856 A (株式会社アルバック) 2006.04.13, 特許請求の範囲 & US 2006/0068227 A1 & KR 10-2006-0051658 A & CN 1818136 A	1, 4, 7
Y	JP 2004-341068 A (三井化学株式会社) 2004.12.02, 請求項 1, 段落【0020】 - 【0023】(ファミリーなし)	3
Y	JP 2008-1784 A (株式会社高友産業) 2008.01.10, 特許請求の範囲, 段落【0023】(ファミリーなし)	5, 6
Y	JP 2008-158120 A (中井工業株式会社) 2008.07.10, 特許請求の範囲, 段落【0010】, 【0013】(ファミリーなし)	8, 9
Y	JP 2002-162510 A (株式会社村上開明堂) 2002.06.07, 特許請求の範囲、段落【0015】 - 【0031】図1, 図2 (ファミリーなし)	8, 9
Y	WO 2005/081021 A1 (松下電工株式会社) 2005.09.01, 特許請求の範囲, 段落【0033】図2, 図3 & JP 4466648 B & EP 1720046 A1 & KR 10-2007-0027519 A & CN 001914524 A	9