

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6825825号
(P6825825)

(45) 発行日 令和3年2月3日(2021.2.3)

(24) 登録日 令和3年1月18日(2021.1.18)

(51) Int.Cl.		F I	
G02B	1/14 (2015.01)	G02B	1/14
B32B	9/00 (2006.01)	B32B	9/00 A
B32B	7/023 (2019.01)	B32B	7/023
C23C	14/10 (2006.01)	C23C	14/10
C23C	14/20 (2006.01)	C23C	14/20 A
請求項の数 12 (全 18 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2016-105680 (P2016-105680)	(73) 特許権者	000108410 デクセリアルズ株式会社 東京都品川区大崎一丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階
(22) 出願日	平成28年5月26日(2016.5.26)	(74) 代理人	100113424 弁理士 野口 信博
(65) 公開番号	特開2016-224443 (P2016-224443A)	(72) 発明者	小野 行弘 東京都品川区大崎1丁目11番2号 ゲートシティ大崎イーストタワー8階 デクセリアルズ株式会社内
(43) 公開日	平成28年12月28日(2016.12.28)	審査官	小西 隆
審査請求日	令和1年5月15日(2019.5.15)		
(31) 優先権主張番号	特願2015-107978 (P2015-107978)		
(32) 優先日	平成27年5月27日(2015.5.27)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 積層薄膜、及び積層薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に金属酸化物粒子が露出されてなるハードコート層と、
前記ハードコート層の金属酸化物粒子露出面に成膜され、前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属からなる密着層とを備え、
前記密着層の膜厚が、前記ハードコート層表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径の50%よりも小さい積層薄膜。

【請求項2】

前記ハードコート層表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径に対する突出割合の平均値が、60%以下である請求項1記載の積層薄膜。

【請求項3】

前記ハードコート層表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径に対する突出割合の平均値が、10%以上30%以下である請求項1記載の積層薄膜。

【請求項4】

前記金属酸化物粒子の平均粒径が、20nm以上100nm以下である請求項1乃至3のいずれか1項に記載の積層薄膜。

【請求項5】

前記金属酸化物粒子の含有量が、前記ハードコート層の樹脂組成物の固形分全体に対し、20質量%以上50質量%以下である請求項1乃至4のいずれか1項に記載の積層薄膜

。

【請求項 6】

前記ハードコート層表面の算術平均粗さ Ra が、2 nm 以上 12 nm 以下である請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 項に記載の積層薄膜。

【請求項 7】

前記ハードコート層の厚みが、0.5 ~ 20 μm である請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の積層薄膜。

【請求項 8】

前記金属酸化物粒子が、SiO₂ からなり、
前記密着層が、SiO_x (0 < x < 2) からなる請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 項に記載の積層薄膜。 10

【請求項 9】

前記密着層上に高屈折率層と前記高屈折率層よりも屈折率が低い低屈折率層とが交互に積層された反射防止層をさらに備える請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 項に記載の積層薄膜。

【請求項 10】

前記ハードコート層が、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーと、2官能の(メタ)アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型樹脂を光重合させてなる請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 項に記載の積層薄膜。

【請求項 11】 20

金属酸化物粒子を含有するハードコート層の表面に、金属酸化物粒子を露出させる露出工程と、

前記ハードコート層の金属酸化物粒子露出面に、前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属からなる密着層を成膜する成膜工程とを有し、

前記密着層の膜厚が、前記ハードコート層表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径の 50% よりも小さい積層薄膜の製造方法。

【請求項 12】

前記露出工程では、グロー放電処理により金属酸化物粒子を露出させる請求項 11 記載の積層薄膜の製造方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機層と無機層との密着性に優れる積層薄膜、及び積層薄膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

積層薄膜の一例として、表面硬度が比較的高いハードコート層上にドライプロセスによる AR (Anti-Reflective) 層を形成した反射防止フィルムが挙げられる(例えば、特許文献 1 参照。)。 40

【0003】

しかしながら、ハードコート層は有機層であり、AR 層は無機層であるため、優れた密着性を得るのが困難であった。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開平 11 - 218603 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】 50

【0005】

本発明は、このような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、有機層と無機層との間の密着性が優れる積層薄膜、及び積層薄膜の製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者は、鋭意検討を行った結果、金属酸化物粒子を含有するハードコート層の表面に金属酸化物粒子を露出させ、その表面に金属酸化物粒子と同種の酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属からなる密着層を成膜することにより、有機層と無機層との間の密着性が著しく向上することを見出した。

【0007】

すなわち、本発明に係る積層薄膜は、表面に金属酸化物粒子が露出されてなるハードコート層と、前記ハードコート層の金属酸化物粒子露出面に成膜され、前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属からなる密着層とを備え、前記密着層の膜厚が、前記ハードコート層表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径の50%よりも小さいことを特徴とする。

【0008】

また、本発明に係る積層薄膜の製造方法は、金属酸化物粒子を含有するハードコート層の表面に、金属酸化物粒子を露出させる露出工程と、

前記ハードコート層の金属酸化物粒子露出面に、前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは前記金属酸化物粒子に含まれる金属と同じ金属からなる密着層を成膜する成膜工程とを有し、

前記密着層の膜厚が、前記ハードコート層表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径の50%よりも小さいことを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、密着層がハードコート層の樹脂に強く付着するとともに、露出した金属酸化物粒子にさらに強固に付着するため、優れた密着性を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】図1は、本実施の形態に係る金属酸化物粒子が露出したハードコート層を模式的に示す断面図である。

【図2】図2は、本実施の形態に係る積層薄膜を模式的に示す断面図である。

【図3】図3は、本発明を適用させた反射防止フィルムを模式的に示す断面図である。

【図4】図4は、クロスハッチ試験の評価例を示す写真であり、図4(A)は剥離が生じなかった場合、図4(B)は一部に剥離が生じた場合、図4(C)は全部に剥離が生じた場合を示す。

【図5】図5(A)は、実施例3のTEM断面の写真であり、図5(B)は、比較例1のTEM断面の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら下記順序にて詳細に説明する。

1. 積層薄膜
2. 反射防止フィルム
3. 積層薄膜の製造方法
4. 実施例

【0012】

- < 1. 積層薄膜 >

図1は、本実施の形態に係る金属酸化物粒子が露出したハードコート層を模式的に示す断面図であり、図2は、本実施の形態に係る積層薄膜を模式的に示す断面図である。本実施の形態に係る積層薄膜は、表面に金属酸化物粒子11が露出されてなるハードコート層10と、ハードコート層10の金属酸化物粒子露出面に成膜され、金属酸化物粒子11と同種の金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属酸化物粒子11と同種の金属からなる密着層12とを備える。また、密着層12上に成膜され、無機層からなる機能層20をさらに備える。このような構成によれば、密着層12がハードコート層10の樹脂に強く付着するとともに、露出した金属酸化物粒子11にさらに強固に付着するため、ハードコート層10と密着層12との密着性が向上し、積層薄膜の耐擦傷性を向上させることができる。

10

【0013】**[ハードコート層]**

ハードコート層10は、樹脂材料中に金属酸化物粒子11が分散され、表面に金属酸化物粒子11が露出されている。ハードコート層10の樹脂材料としては、例えば、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、二液混合型樹脂などが挙げられる。これらの中でも、紫外線照射により効率良くハードコート層10を形成することができる紫外線硬化型樹脂を用いることが好ましい。

【0014】

紫外線硬化型樹脂としては、例えば、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系、ポリエステル系、アミド系、シリコン系などが挙げられる。これらの中でも、例えば積層薄膜を光学用途としたときに、高い透明性が得られるアクリル系を用いることが好ましい。

20

【0015】

アクリル系の紫外線硬化型樹脂は、特に限定されることはなく、2官能、3官能以上の多官能のアクリル系のモノマー、オリゴマー、ポリマー成分などから、硬度、密着性、加工性等を鑑みて適宜選択して配合することができる。また、紫外線硬化型樹脂には、光重合開始剤を配合する。

【0016】

2官能アクリレート成分の具体例としては、ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート、ジメチロール-トリシクロデカンジアクリレート、ビスフェノールAEO変性ジアクリレート、1,9-ノナンジオールジアクリレート、1,10-デカンジオールジアクリレート、プロポキシ化ビスフェノールAジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ポリエチレングリコール(200)ジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール(400)ジアクリレート、シクロヘキサジメタノールジアクリレートなどが挙げられる。市場で入手可能な具体例としては、例えばサートマー(株)の商品名「SR610」などを挙げるができる。

30

【0017】

3官能以上アクリレート成分の具体例としては、ペンタエリストールトリアクリレート(PETA)、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピルメタクリレート、イソシアヌル酸EO変換トリアクリレート、ε-カプロラクトン変性トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、ε-カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエチル)アクリレートなどが挙げられる。市場で入手可能な具体例としては、例えばサートマーの商品名「CN968」、サートマーの商品名「SR444」などを挙げるができる。

40

【0018】

光重合開始剤の具体例としては、例えば、アルキルフェノン系光重合開始剤、アシルフォスフィンオキサイド系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤などが挙げられる。市場で入手可能な具体例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(IRGACURE184、BASFジャパン(株))などを挙げるができる。

50

【0019】

また、アクリル系の紫外線硬化型樹脂は、平滑性を向上させるためにレベリング剤を含有することが好ましい。レベリング剤の具体例としては、例えば、シリコン系レベリング剤、フッ素系レベリング剤、アクリル系レベリング剤などが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、塗膜性の観点からシリコン系レベリング剤を用いることが好ましい。市場で入手可能な具体例としては、例えばビッケミー・ジャパン(株)の商品名「BYK337」(ポリエーテル変性ポリジメチルシロキサン)などを挙げるることができる。

【0020】

また、アクリル系の紫外線硬化型樹脂に使用される溶剤は、樹脂組成物の塗布性を満足すれば特には限定されるものではないが、安全性を考慮して選ばれることが好ましい。溶剤の具体例としては、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、エチルセロソルブアセテート、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、2-ヘプタノン、シクロヘキサノン、エチルカルビトールアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルなどが挙げられ、これらの1種又は2種以上を用いることができる。これらの中でも、塗布性の観点からプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ブチルを用いることが好ましい。また、アクリル系の紫外線硬化型樹脂は、前記の他に、色相調整剤、着色剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、各種熱可塑性樹脂材料、屈折率調整樹脂、屈折率調整粒子、密着性付与樹脂等の機能性付与剤を含有することができる。

【0021】

金属酸化物粒子11は、金属酸化物が粒子状になったものであり、その平均粒径は、800nm以下であることが好ましく、より好ましくは20nm以上100nm以下であることが好ましい。金属酸化物粒子11の平均粒径が大きすぎると積層薄膜を光学用途にすることが困難となり、平均粒径が小さすぎるとハードコート層10と密着層12との密着性が低下してしまう。なお、本明細書において、平均粒径とは、BET法により測定した値をいう。

【0022】

また、金属酸化物粒子11の含有量は、ハードコート層10の樹脂組成物の固形分全体に対し、20質量%以上50質量%以下であることが好ましい。金属酸化物粒子11の含有量が少なすぎるとハードコート層10と密着層12との密着性が低下してしまい、多すぎるとハードコート層10の屈曲性などが低下してしまう。なお、樹脂組成物の固形分とは、溶剤以外の全成分であり、液状のモノマー成分も固形分に含まれる。

【0023】

金属酸化物粒子11の具体例としては、 SiO_2 (シリカ)、 Al_2O_3 (アルミナ)、 TiO_2 (チタニア)、 ZrO_2 (ジルコニア)、 CeO_2 (セリア)、 MgO (マグネシア)、 ZnO 、 Ta_2O_5 、 Sb_2O_3 、 SnO_2 、 MnO_2 などが挙げられる。これらの中でも、例えば積層薄膜を光学用途としたときに、高い透明性が得られるシリカを用いることが好ましい。市場で入手可能な具体例としては、例えば日産化学(株)の商品名「IPA-ST-L」(シリカゾル)などを挙げるができる。また、金属酸化物粒子の表面に、樹脂との密着性や親和性を高める目的で、アクリル基、エポキシ基等の官能基を導入してもよい。

【0024】

図1に示すように、ハードコート層10の表面には、金属酸化物粒子11が露出され、突出している。金属酸化物粒子11の露出方法としては、後述するようにハードコート層10の樹脂を選択的にエッチング可能であれば、特に限定されず、例えば、グロー放電処理、プラズマ処理、イオンエッチング、アルカリ処理などを用いることができる。

【0025】

ハードコート層10表面に露出された金属酸化物粒子11の平均粒径に対する突出割合

10

20

30

40

50

の平均値は、60%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以上30%以下である。金属酸化物粒子11の突出割合が大きすぎると金属酸化物粒子11が樹脂から剥がれ易くなり、ハードコート層10と密着層12との密着性が低下してしまい、突出割合が小さすぎると密着性向上の効果が得られない。

【0026】

また、ハードコート層10は、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーと、2官能の(メタ)アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型樹脂を光重合させてなることが好ましい。このような光硬化性樹脂組成物を用いることにより、優れた硬度を有するハードコート層10を得ることができる。

10

【0027】

[密着層]

密着層12は、ハードコート層10の金属酸化物粒子露出面に成膜され、金属酸化物粒子11と同種の金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属酸化物粒子11と同種の金属からなる。酸素欠損状態の金属酸化物としては、 SiO_x 、 AlO_x 、 TiO_x 、 ZrO_x 、 CeO_x 、 MgO_x 、 ZnO_x 、 TaO_x 、 SbO_x 、 SnO_x 、 MnO_x などが挙げられる。ここで、酸素欠損状態の金属酸化物とは、化学量論組成よりも酸素数が不足した状態の金属酸化物をいう。また、金属としては、Si、Al、Ti、Zr、Ce、Mg、Zn、Ta、Sb、Sn、Mnなどが挙げられる。例えば、金属酸化物粒子11が SiO_2 の場合、密着層12の SiO_x におけるxは、0以上2.0未満である。

20

【0028】

密着層12の酸化度及び膜厚は、密着層12上に成膜される機能層20に応じて適宜設計することができる。例えば、機能層20が反射防止層(A R (Anti-Reflective)層)であり、金属酸化物粒子11として SiO_2 を用いた場合、密着層12の SiO_x におけるxは、0以上1.9以下であることが好ましい。また、密着層12の膜厚は、ハードコート層10表面に露出された金属酸化物粒子11の平均粒径の50%よりも小さいことが好ましく、具体的には、1nm~50nmであることが好ましく、1nm~30nmであることがより好ましく、1nm~10nmであることがさらに好ましい。

【0029】

[機能層]

機能層20は、密着層12上に成膜された無機層である。機能層20としては、例えば、反射防止層、位相差層、偏光層などの光学層が挙げられる。このような光学層は、例えばスパッタリングにより成膜された無機層であるため、有機層に比べ熱的な寸法安定性を向上させることができる。

30

【0030】

このような構成からなる積層薄膜は、金属酸化物粒子11によりハードコート層10と密着層12とが強固に付着するため、優れた密着性を得ることができる。特に、ハードコート層10表面に露出された金属酸化物粒子の平均粒径に対する突出割合の平均値が、60%以下、より好ましくは10%以上30%以下であることにより、キセノンランプでの耐光性試験においても、優れた密着性を得ることができる。

40

【0031】

<2. 反射防止フィルム>

次に、前述した積層薄膜の一例として、反射防止フィルムについて説明する。図3は、本発明を適用させた反射防止フィルムを模式的に示す断面図である。図3に示すように、反射防止フィルムは、基材30と、表面に金属酸化物粒子11が露出されてなるハードコート層10と、ハードコート層10の金属酸化物粒子露出面に成膜され、金属酸化物粒子11と同種の酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属からなる密着層12と、反射防止層40と、防汚層50とを備える。

【0032】

基材30は、特に限定されないが、具体例としては、PET (Polyethylene terephtha

50

late)、シクロオレフィンをモノマーとする主鎖に脂環構造をもつ樹脂(COP)、環状オレフィン(例えば、ノルボルネン類)と - オレフィン(例えばエチレン)との付加重合により得られる樹脂(COC)、TAC(トリアセチルセルロース)などが挙げられる。基材30の厚みは、それが適用される光学装置の種類や性能により異なるが、通常、25~200 μm 、好ましくは40~150 μm である。

【0033】

ハードコート層10及び密着層12は、前述した積層薄膜と同様である。本発明を適用させた反射防止フィルムでは、ハードコート層10の金属酸化物粒子11が SiO_2 であり、密着層12が SiO_x (x は、0.5以上1.9以下)であることが好ましい。また、ハードコート層10の厚みは、通常、0.5~20 μm 、好ましくは1~15 μm であり、密着層の12の膜厚は10nm以下であることが好ましい。

10

【0034】

反射防止層40は、スパッタリングにより誘電体からなる高屈折率層と高屈折率層よりも屈折率が低い低屈折率層とが交互に成膜されている。高屈折率の誘電体としては Nb_2O_5 又は TiO_2 、低屈折率の誘電体としては SiO_2 が好ましく用いられる。

【0035】

防汚層50は、例えば、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物の被覆層である。パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を被覆することにより、水接触角が110度以上の撥水性を示し、防汚性を向上させることができる。

20

【0036】

このような構成からなる反射防止フィルムは、耐擦傷性に優れるため、例えばタッチパネル用積層フィルムとして好ましく利用することができる。さらに、このようなタッチパネル用積層フィルムを、液晶表示素子や有機EL表示素子などの画像表示素子に積層することにより、スマートフォンやパーソナルコンピュータの画像表示・入力装置として好ましく適用することができる。

【0037】

<3. 積層薄膜の製造方法>

本実施の形態に係る積層薄膜の製造方法は、金属酸化物粒子を含有するハードコート層の表面に、金属酸化物粒子を露出させる露出工程と、ハードコート層の金属酸化物粒子露出面に、金属酸化物粒子と同種の金属を有する酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属酸化物粒子と同種の金属からなる密着層を成膜する成膜工程とを有する。以下、露出工程、及び成膜工程について説明する。

30

【0038】

[露出工程]

先ず、例えば、金属酸化物粒子11と、ウレタン(メタ)アクリレートオリゴマーと、3官能以上の(メタ)アクリレートモノマーと、2官能の(メタ)アクリレートモノマーと、光重合開始剤とを含有する紫外線硬化型樹脂組成物をディスパーなどの攪拌機を用いて常法に従って均一に混合して調整する。

【0039】

次に、紫外線硬化型樹脂組成物を基材上に塗布する。塗布方法は、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。公知の塗布方法としては、例えば、マイクログラビアコート法、ワイヤーバーコート法、ダイレクトグラビアコート法、ダイコート法、ディップ法、スプレーコート法、リバースロールコート法、カーテンコート法、コンマコート法、ナイフコート法、スピコート法などが挙げられる。

40

【0040】

次に、基材上の紫外線硬化型樹脂組成物を乾燥、光硬化させることによりハードコート層10を形成する。乾燥条件は特に限定されるものではなく、自然乾燥であっても、乾燥湿度や乾燥時間などを調整する人工乾燥であってもよい。但し、乾燥時に塗料表面に風を当てる場合、塗膜表面に風紋が生じないようにすることが好ましい。風紋が生じると塗布

50

外観の悪化、表面性の厚みムラが生じるからである。なお、紫外線硬化型樹脂組成物を硬化させる光としては紫外線その他、ガンマ線、アルファ線、電子線等のエネルギー線を適用することができる。

【0041】

次に、ハードコート層10表面をエッチングし、図1に示すように、金属酸化物粒子11を露出させる。金属酸化物粒子11の露出方法としては、ハードコート層10の樹脂を選択的にエッチング可能であれば、特に限定されず、例えば、グロー放電処理、プラズマ処理、イオンエッチング、アルカリ処理などを用いることができる。これらの中でも、大面積処理が可能なグロー放電処理を用いることが好ましい。

【0042】

グロー放電処理は、真空に排気できる槽内に対向する2つの平板電極を配置し、該電極間を平行にフィルムが走行する処理装置にて行う。なお、本処理装置は成膜装置内に設置されていてもよい。

【0043】

処理室内を例えば0.01Pa以下の真空に排気後、雰囲気ガスを導入する。この時の処理室内の圧力は、グロー放電が維持できれば特に制限されないが、通常、0.1~100Paの範囲である。雰囲気ガスとしては、主に不活性ガスが用いられるが、水素、酸素、窒素、フッ素、塩素ガスなどでもよい。また、これらの混合されたガスでもよい。不活性ガスとしてはヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドンなどが挙げられる。これらの中でも、入手の容易さからヘリウムガス、アルゴンガスが好ましく、特に価格の面においてアルゴンガスが好ましい。

【0044】

雰囲気ガス導入後、対向する電極間に数100Vの電圧を印加することによりグロー放電が生じる。グロー放電が生じている領域をフィルムが連続的に通過することによりフィルム表面がイオン化された雰囲気ガスにより改質が行われる。

【0045】

グロー処理は放電の際のエネルギー密度(W/m^2)、及び処理時間(min)によりその強弱を示すことができる。また、連続巻き取り式装置の場合、処理時間は、処理領域の長さ(m)(電極のフィルムに沿った方向の長さ)を巻き取り速度(m/min)にて除した値となる。処理強度は、グロー放電時の電力密度(W/m^2)に処理時間を乗じたものであり、下記式で示される。

処理強度($W \cdot min/m^2$) = 電力密度(W/m^2) × 処理領域長さ(m) ÷ 送り速度(m/min)

【0046】

すなわち、投入電力・送り速度を変えることにより、処理強度の異なるフィルムを作成することができる。

【0047】

グロー放電処理の処理強度(電力×処理時間/処理面積、単位: $W \cdot min/m^2$)は、200~4150 $W \cdot min/m^2$ であることが好ましく、420~2100 $W \cdot min/m^2$ であることがより好ましい。処理強度が大きいほど、ハードコート層表面でプラズマが多く生成し、金属酸化物粒子11の突出割合が大きくなる。

【0048】

金属酸化物粒子11の平均粒径に対する突出割合の平均値は、60%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以上30%以下である。金属酸化物粒子11の突出割合が大きすぎると金属酸化物粒子11が樹脂から剥がれ易くなり、有機層と無機層との密着性が低下してしまい、突出割合が小さすぎると密着性向上の効果が得られない。

【0049】

また、エッチング後のハードコート層表面の算術平均粗さRaは、2nm以上12nm以下であることが好ましく、4nm以上8nm以下であることがより好ましい。ハードコート層表面の算術平均粗さRaが小さすぎると金属酸化物粒子11の突出割合が十分では

10

20

30

40

50

なく、算術平均粗さ R_a が大きすぎるとハードコート層 10 から金属酸化物粒子 11 が剥がれ易くなる傾向にある。

【0050】

[成膜工程]

成膜工程では、ハードコート層 10 の金属酸化物粒子露出面に、金属酸化物粒子 11 と同種の酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属からなる密着層 12 を成膜する。密着層 12 の成膜方法としては、ターゲットを用いたスパッタリングを用いることが好ましい。例えば、 SiO_x 膜を成膜する場合、シリコンターゲットを用い、酸素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気による反応性スパッタリングを用いることが好ましい。また、密着層 12 上に成膜される反射防止層、位相差層、偏光層などの機能層 20 も、スパッタリングにより成膜することができるため、生産性の向上を図ることができる。

10

【0051】

このように金属酸化物粒子を露出させたハードコート層 10 上に密着層 12 を成膜することにより、密着層 12 とハードコート層 10 の樹脂との大きい付着力に加え、密着層 12 と金属酸化物粒子 11 とのさらに大きい付着力が得られるため、優れた密着性を得ることができる。

【実施例】

【0052】

<4. 実施例>

本実施例では、反射防止フィルムを作製し、クロスハッチ試験によりハードコート層と AR 層との密着性を評価した。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

20

【0053】

<4.1 第1の実施例>

第1の実施例では、ハードコート層表面のフィラーの突出割合の密着性への影響について検証した。ハードコート層表面のフィラーの突出高さ及び突出割合の算出、ハードコート層の表面粗さ R_a の測定、及び、反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価は、次のように行った。

【0054】

[ハードコート層表面のフィラーの突出高さ及び突出割合の算出]

30

透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) を用いて、反射防止フィルムの断面を観察して、ハードコート層表面のフィラーの突出高さの最低値及び最高値を測定した。そして、フィラーの突出高さの最低値及び最高値のそれぞれに対してフィラーの平均粒径を除し、フィラーの平均粒径に対する突出割合の最低値 (%) 及び最高値 (%) を算出した。また、フィラーの平均粒径に対する突出割合の最低値 (%) 及び最高値 (%) からフィラーの平均粒径に対する突出割合の平均値 (%) を算出した。

【0055】

[ハードコート層の表面粗さ R_a の測定]

原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) を用いて、ハードコート層表面の算術平均粗さ R_a を測定した。

40

【0056】

[クロスハッチ試験の評価]

反射防止フィルムの表面に $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ のクロスハッチ (升目) を 100 個形成した。そして、初期におけるクロスハッチ面の表面状態を観察して評価した。また、アルコールワイブ摺動試験を行った後、クロスハッチ面の表面状態を観察して評価した。また、温度 90°C - Dry (低湿度) - 時間 500 h の環境投入後にアルコールワイブ摺動試験を行った後、クロスハッチ面の表面状態を観察して評価した。また、温度 60°C - 湿度 95% - 時間 500 h の環境投入後にアルコールワイブ摺動試験を行った後、クロスハッチ面の表面状態を観察して評価した。また、キセノン照射 (キセノンアークランプ、7.5 kW) - 時間 60 h の環境投入後にアルコールワイブ摺動試験を行った後、クロスハッチ面

50

の表面状態を観察した。なお、アルコールワイブ摺動試験は、クロスハッチ面に対し、エチルアルコールを塗布したワイブを荷重250g/cm²にて反射防止フィルムに押し付けて、10cmの距離を往復500回摺動させて行った。

【0057】

クロスハッチ試験の評価は、クロスハッチ面の表面状態を観察した結果、図4(A)のようにクロスハッチに剥離が生じなかった場合を、図4(B)のようにクロスハッチの一部に剥離が生じた場合を、図4(C)のようにクロスハッチの全部に剥離が生じた場合をxとした。

【0058】

[実施例1]

平均粒径50nmのシリカ粒子の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、28質量%である光硬化性の樹脂組成物を準備した。樹脂組成物は、表1に示すように、シリカ粒子、アクリレート、レベリング剤、及び光重合開始剤を溶剤に溶解させて調製した。

【0059】

【表1】

	品名	メーカー	構造	配合比
アクリレート	CN968	サトマー	ウレタンアクリレートオリゴマー	8%
	SR444	サトマー	ペンタエリスリトールアクリレート	7%
	SR610	サトマー	ポリエチレングリコール(600)ジアクリレート	11%
シリカ粒子	IPA-ST-L	日産化学	粒径40~50nmシリカゾル(固形分30%、IPA溶媒)	37%
レベリング剤	BYK377	BYK	ホリエーテル変性ホリジメチルシロキサン	0.01%
開始剤	Irgacure 184	BASF	開始剤	2%
溶剤	PGMA		プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	30%
	酢酸ブチル			5%

【0060】

基材としてPETフィルムを用い、PETフィルム上に上記光硬化性の樹脂組成物をバーコーターにて塗布した後、樹脂組成物を光重合させ、厚み5μmのハードコート層を形成した。

【0061】

次に、グロー放電処理の処理強度を8300W・min/m²にしてハードコート層の表面処理を行った。表2に、実施例1におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、及び表面粗さRaを示す。

【0062】

グロー放電処理後、スパッタリングにより厚み10nmのSiO_xからなる密着層を成膜し、密着層上にNb₂O₅膜、SiO₂膜、Nb₂O₅膜、及びSiO₂膜とからなるAR層を成膜した。さらに、AR層上にパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物からなる厚み10nmの防汚層を形成し、実施例1の反射防止フィルムを作製した。この反射防止フィルムの反射率は0.5%以下であり、水接触角は110度以上であった。表2に、実施例1における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【0063】

[実施例2]

グロー放電処理の処理強度を4200W・min/m²にしてハードコート層の表面処理を行ったこと以外は、実施例1と同様にして反射防止フィルムを作製した。表2に、実施例2におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さRa、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 6 4 】

[実施例 3]

グロー放電処理の処理強度を $2100 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、実施例 3 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 6 5 】

[実施例 4]

グロー放電処理の処理強度を $830 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、実施例 4 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

10

【 0 0 6 6 】

[実施例 5]

グロー放電処理の処理強度を $420 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、実施例 5 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 6 7 】

[実施例 6]

グロー放電処理の処理強度を $200 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、実施例 6 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

20

【 0 0 6 8 】

[実施例 7]

グロー放電処理の処理強度を $420 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと、及びグロー放電処理後、スパッタリングにより厚み 10 nm の Si からなる密着層を成膜したこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、実施例 7 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

30

【 0 0 6 9 】

[比較例 1]

グロー放電処理を行わなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、比較例 1 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 7 0 】

[比較例 2]

樹脂組成物にシリカ粒子を配合しなかったこと、及びグロー放電処理の処理強度を $830 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、比較例 2 における表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

40

【 0 0 7 1 】

[比較例 3]

グロー放電処理の処理強度を $830 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ にしてハードコート層の表面処理を行ったこと、及び密着層として SiO_2 を成膜した以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 2 に、比較例 3 におけるハードコート層表面のフィラーの突出高さ、フィラーの突出割合、表面粗さ R_a 、及び反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 7 2 】

50

【 表 2 】

	密着層	ファイラー			ファイラー突出高さ (nm)		ファイラー突出割合 (%)			AFM	クロスハッチ試験			
		種類	粒径(nm)	添加量(%)	最低値	最高値	最低値	最高値	平均値		初期	アルコールワイプ	90°C-Dry-500hr	60°C-95%-500hr
実施例1	SiOx	SiO2	50	28	25.0	35.7	50.0	71.4	60.7	10.7	○	○	○	×
実施例2	SiOx	SiO2	50	28	10.7	25.0	21.4	50.0	35.7	9.2	○	○	○	△
実施例3	SiOx	SiO2	50	28	7.1	21.4	14.2	42.8	28.5	7.3	○	○	○	○
実施例4	SiOx	SiO2	50	28	3.6	14.3	7.2	28.6	17.9	5.7	○	○	○	○
実施例5	SiOx	SiO2	50	28	2.2	10.9	4.4	21.8	10.0	4.1	○	○	○	○
実施例6	SiOx	SiO2	50	28	0.9	8.6	1.8	17.2	5.0	2.4	○	△	△	△
実施例7	Si	SiO2	50	28	2.2	10.9	4.4	21.8	10.0	4.1	○	○	○	△
比較例1	SiOx	SiO2	50	28	0	0	0	0	0	1.6	○	×	×	×
比較例2	SiOx	—	—	—	—	—	—	—	—	0.56	○	×	×	×
比較例3	SiO2	SiO2	50	28	3.6	14.3	7.2	28.6	17.9	5.7	○	×	×	×

10

20

30

40

【 0 0 7 3 】

比較例1のようにシリカ粒子を露出させなかった場合、アルコールワイプによる摺動試験において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。また、比較例2のようにシリカ粒子を配合せずに表面処理を行った場合、比較例1と同様に、アルコールワイプによる摺動試験

50

において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。また、比較例 3 のように密着層として SiO_2 を成膜した場合、比較例 1 と同様に、アルコールワイプによる摺動試験において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。

【 0 0 7 4 】

一方、実施例 1 ~ 7 のようにシリカ粒子を露出させることにより、アルコールワイプによる摺動試験において、密着性の向上が見られた。また、図 5 (A) に示す実施例 3 の TEM 断面の写真と、図 5 (B) に示す比較例 1 の TEM 断面の写真を比較すると、実施例 3 ではハードコート層と密着層との界面がシリカ粒子の露出による円弧形状であるのに対し、比較例 1 では直線状であることから、シリカ粒子の露出が密着性の向上に寄与することがわかる。

10

【 0 0 7 5 】

また、金属酸化物粒子の平均粒径に対する突出割合の平均値が 6 0 % 以下、特に 1 0 % 以上 3 0 % 以下であることにより、アルコールワイプによる摺動試験において、優れた評価結果を得ることができた。

【 0 0 7 6 】

< 4 . 2 第 2 の実施例 >

第 2 の実施例では、ハードコート層のフィラーの平均粒径、添加量の密着性への影響について検証した。また、ハードコート層のフィラーと密着層の種類の影響について検証した。また、グロー放電処理以外の表面処理方法について検討した。なお、反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価は、第 1 の実施例と同様に行った。

20

【 0 0 7 7 】

[実施例 8]

表 3 に示すように、平均粒径 1 0 0 n m のシリカ粒子 (商品名 : M E K - S T - Z 、日産化学工業株式会社) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、2 8 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 8 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 7 8 】

[実施例 9]

表 3 に示すように、平均粒径 2 0 n m のシリカ粒子 (商品名 : M E K - S T - 4 0 、日産化学工業株式会社) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、2 8 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 9 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

30

【 0 0 7 9 】

[実施例 1 0]

表 3 に示すように、平均粒径 1 0 0 n m のシリカ粒子 (商品名 : M E K - S T - Z 、日産化学工業株式会社) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、2 0 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 1 0 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 8 0 】

[実施例 1 1]

表 3 に示すように、平均粒径 2 0 n m のシリカ粒子 (商品名 : M E K - S T - 4 0 、日産化学工業株式会社) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、5 0 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 1 1 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

40

【 0 0 8 1 】

[実施例 1 2]

表 3 に示すように、平均粒径 5 0 n m のシリカ粒子 (I P A - S T - L 、日産化学 (株)) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、2 0 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 1 2 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

50

【 0 0 8 2 】

[実施例 1 3]

表 3 に示すように、平均粒径 5 0 n m のシリカ粒子 (I P A - S T - L 、日産化学 (株)) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、5 0 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 1 3 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 8 3 】

[比較例 4]

表 3 に示すように、平均粒径 5 0 n m のシリカ粒子 (I P A - S T - L 、日産化学 (株)) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、1 0 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、比較例 4 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

10

【 0 0 8 4 】

[比較例 5]

表 3 に示すように、平均粒径 1 μ m のアクリル粒子 (商品名 : S S X - 1 0 1 、積水化成工業 (株)) の含有量が、樹脂組成物の固形分全体に対し、3 質量 % である光硬化性の樹脂組成物を準備した以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、比較例 5 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 8 5 】

[比較例 6]

表 3 に示すように、グロー放電処理に代えてコロナ処理を行った以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、比較例 6 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

20

【 0 0 8 6 】

[比較例 7]

表 3 に示すように、グロー放電処理に代えて、5 % N a O H 、 2 5 、 3 0 秒間のアルカリ処理を行った以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、比較例 7 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 8 7 】

[実施例 1 4]

表 3 に示すように、グロー放電処理に代えて、5 % N a O H 、 4 5 、 2 分間のアルカリ処理を行った以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 1 4 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

30

【 0 0 8 8 】

[実施例 1 5]

表 3 に示すように、グロー放電処理に代えて、5 % N a O H 、 4 5 、 5 分間のアルカリ処理を行った以外は、実施例 4 と同様にして反射防止フィルムを作製した。表 3 に、実施例 1 5 における反射防止フィルムのクロスハッチ試験の評価を示す。

【 0 0 8 9 】

【表 3】

	密着層	ファイバー			表面処理方法	クロスハッチ試験				
		種類	粒径(nm)	添加量(%)		初期	アルコールワイプ摺動試験			
							90°C-Dry-500hr	60°C-95%-500hr	キセノン-60hr	
実施例8	SiOx	SiO ₂	100	28	グロ-放電処理	○	△	△	△	×
実施例9	SiOx	SiO ₂	20	28	グロ-放電処理	○	△	△	△	×
実施例10	SiOx	SiO ₂	100	20	グロ-放電処理	○	○	○	○	○
実施例11	SiOx	SiO ₂	20	50	グロ-放電処理	○	○	○	○	○
実施例12	SiOx	SiO ₂	50	20	グロ-放電処理	○	○	○	○	○
実施例13	SiOx	SiO ₂	50	50	グロ-放電処理	○	○	○	○	○
比較例4	SiOx	SiO ₂	50	10	グロ-放電処理	○	×	×	×	×
比較例5	SiOx	アクリル	1000	3	グロ-放電処理	○	×	×	×	×
比較例6	SiOx	SiO ₂	50	28	コロナ処理	○	×	×	×	×
比較例7	SiOx	SiO ₂	50	28	アルカリ処理(25°C,30秒)	○	×	×	×	×
実施例14	SiOx	SiO ₂	50	28	アルカリ処理(45°C,2分)	○	○	△	△	△
実施例15	SiOx	SiO ₂	50	28	アルカリ処理(45°C,5分)	○	○	△	△	×

【0090】

比較例4のようにシリカ粒子の添加量が少ない場合、アルコールワイプによる摺動試験において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。また、比較例5のようにシリカ粒子の代わりにアクリル粒子を用いた場合、比較例4と同様に、アルコールワイプによる摺動試験において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 1 】

一方、実施例 8 ~ 1 5 のように平均粒径が 2 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下のシリカ粒子を樹脂組成物の固形分全体に対し、 2 0 質量 % 以上 5 0 質量 % 以下の範囲で含有させた場合、アルコールワイプによる摺動試験において、密着性の向上が見られた。特に、実施例 1 0、 1 1 のようにシリカ粒子の含有量が、シリカ粒子の平均粒径 2 0 n m 以上 1 0 0 n m 以下に対し、樹脂組成物の固形分全体の 5 0 質量 % 以下 2 0 質量 % 以上である場合、キセノン照射（キセノンアークランプ、 7 . 5 k W） - 時間 6 0 h の環境投入後にアルコールワイプ摺動試験において、優れた密着性が得られた。

【 0 0 9 2 】

また、比較例 6 のように表面処理としてコロナ処理を行った場合、アルコールワイプによる摺動試験において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。また、比較例 7 のように表面処理として 5 % N a O H、 2 5、 3 0 秒間のアルカリ処理を行った場合も、アルコールワイプによる摺動試験において、クロスハッチの全部に剥離が生じた。

10

【 0 0 9 3 】

一方、実施例 1 4、 1 5 のように、アルカリ処理を加熱して行った場合、アルコールワイプによる摺動試験において、密着性の向上が見られた。また、アルカリ処理を加熱して行った場合、グロー放電処理を行った場合に比べて、アルコールワイプによる摺動試験の評価が悪かった。これはアルカリ処理が湿式処理であるため、ハードコート層と密着層との界面のシリカ粒子の露出による形状が直線状になってしまったためと考えられる。

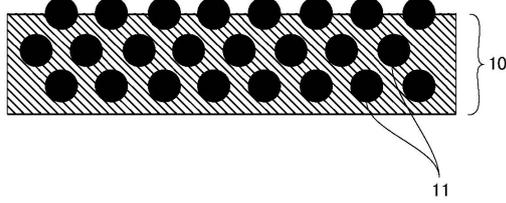
20

【 符号の説明 】

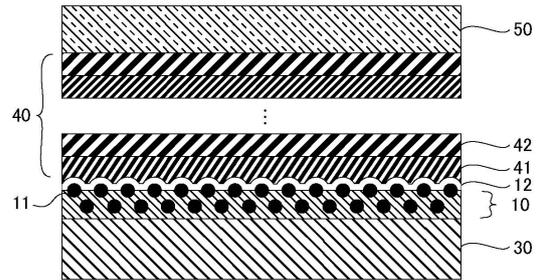
【 0 0 9 4 】

1 0 ハードコート層、 1 1 金属酸化物粒子、 1 2 密着層、 2 0 機能層、 3 0 基材、 4 0 反射防止層、 5 0 防汚層

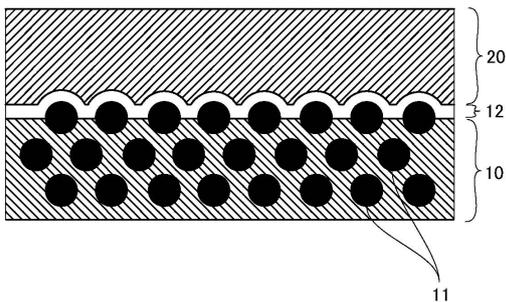
【 図 1 】



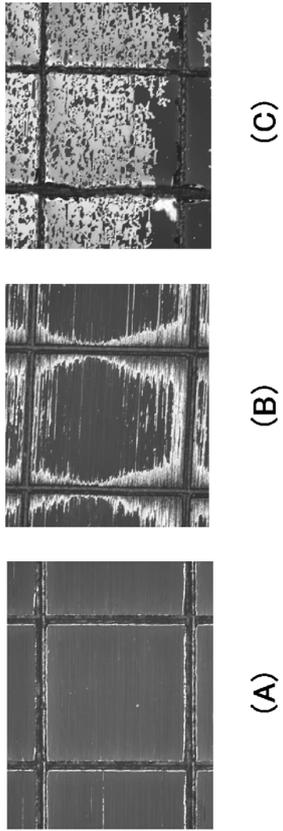
【 図 3 】



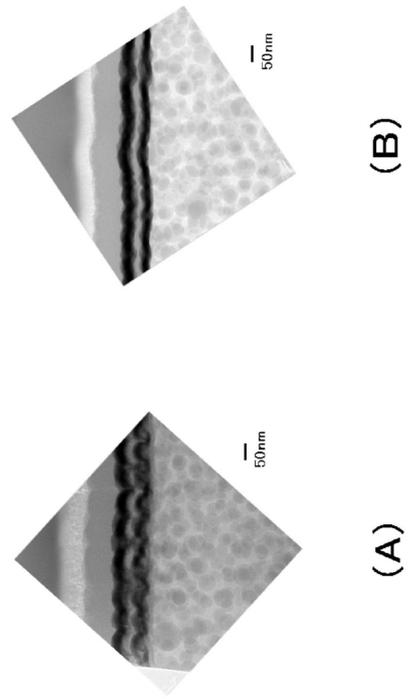
【 図 2 】



【 図 4 】



【 図 5 】



 フロントページの続き

(51) Int.Cl.			F I		
<i>C 2 3 C</i>	<i>14/08</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>14/08</i>	<i>N</i>
<i>C 2 3 C</i>	<i>14/02</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>C 2 3 C</i>	<i>14/02</i>	<i>A</i>
<i>G 0 2 B</i>	<i>1/115</i>	<i>(2015.01)</i>	<i>G 0 2 B</i>	<i>1/115</i>	
<i>B 2 9 C</i>	<i>59/14</i>	<i>(2006.01)</i>	<i>B 2 9 C</i>	<i>59/14</i>	

(56) 参考文献 国際公開第 2 0 0 6 / 0 1 9 1 8 4 (W O , A 1)
 特開 2 0 0 4 - 1 1 9 1 8 8 (J P , A)
 国際公開第 2 0 0 8 / 1 2 3 1 3 9 (W O , A 1)
 特開平 0 7 - 2 2 5 3 0 2 (J P , A)
 特開平 0 7 - 1 0 4 1 0 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 4 - 0 2 1 5 5 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 9 - 1 0 9 8 5 0 (J P , A)
 米国特許第 0 6 4 7 8 9 3 2 (U S , B 1)

(58) 調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 8