

(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



(10) 国際公開番号

WO 2011/111697 A1

PCT

(43) 国際公開日
2011 年 9 月 15 日(15.09.2011)

(51) 国際特許分類:

C25D 11/04 (2006.01) C25D 11/12 (2006.01)
B29C 33/38 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
B29C 59/02 (2006.01)

(74) 代理人: 奥田 誠司(OKUDA Seiji); 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜一丁目 8 番 16 号 大阪証券取引所ビル 10 階 奥田国際特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055364

(22) 国際出願日: 2011 年 3 月 8 日(08.03.2011)

(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 2010-052304 2010 年 3 月 9 日(09.03.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について):
シャープ株式会社(SHARP KABUSHIKI KAISHA)
[JP/JP]; 〒5458522 大阪府大阪市阿倍野区長池町
2 2 番 2 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中松 健一郎(NAKAMATSU Kenichiro). 林 秀和(HAYASHI Hidekazu). 箕浦 潔(MINOURA Kiyoshi). 石動 彰信(ISURUGI Akinobu).

(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.

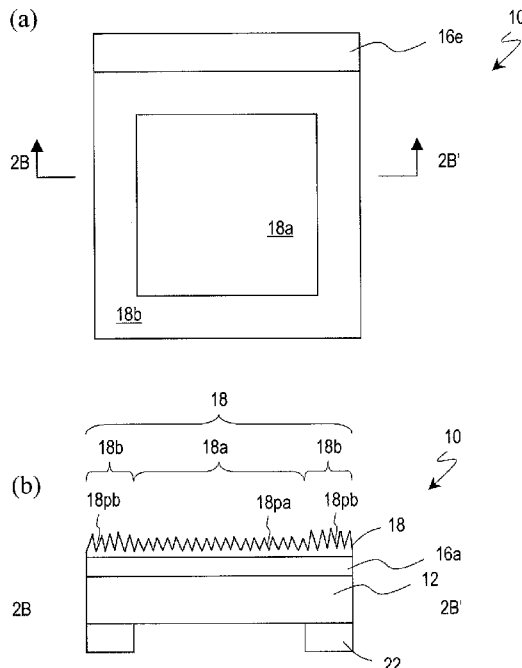
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,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

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR FORMING ANODIZED LAYER, METHOD FOR PRODUCING MOLD AND METHOD FOR PRODUCING ANTIREFLECTIVE FILM

(54) 発明の名称: 陽極酸化層の形成方法、型の製造方法および反射防止膜の製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is a method for forming an anodized layer that includes a step (a) for preparing an aluminum film (16) formed on a first main surface of a base (12) and a step (b) for forming a porous alumina layer (18) having a plurality of micro concavities (18pa, 18pb) by anodizing the surface of the aluminum film (16). In step (a), a low heat conducting member (22) having a prescribed pattern is provided on a second main surface on the reverse side of the base (12) from the first main surface. According to this method, a porous alumina layer with regions having microstructures that are different from each other provided in a prescribed pattern can be formed.

(57) 要約: 本発明の陽極酸化層の形成方法は、支持体 (12) の第 1 主面上に形成されたアルミニウム膜 (16) を用意する工程 a と、アルミニウム膜 (16) の表面を陽極酸化することによって複数の微細な凹部 (18pa、18pb) を有するポーラスアルミナ層 (18) を形成する工程 b とを包含し、工程 a において、支持体 (12) の第 1 主面とは反対側の第 2 主面上には所定のパターンを有する低熱伝導部材 (22) が設けられている。本発明によると、微細な構造が互いに異なる領域を所定のパターンで備えるポーラスアルミナ層を形成することができる。

WO 2011/111697 A1



(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 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

陽極酸化層の形成方法、型の製造方法および反射防止膜の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、陽極酸化層の形成方法、型の製造方法および型に関する。ここでいう「型」は、種々の加工方法（スタンピングやキャストイング）に用いられる型を包含し、スタンパということもある。また、印刷（ナノプリントを含む）にも用いられ得る。

背景技術

[0002] テレビや携帯電話などに用いられる表示装置やカメラレンズなどの光学素子には、通常、表面反射を低減して光の透過量を高めるために反射防止技術が施されている。例えば、空気とガラスとの界面を光が入射する場合のように屈折率が異なる媒体の界面を光が通過する場合、フレネル反射などによって光の透過量が低減し、視認性が低下するからである。

[0003] 近年、反射防止技術として、凹凸の周期が可視光（ $\lambda = 380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ ）の波長以下に制御された微細な凹凸パターンを基板表面に形成する方法が注目されている（特許文献 1 から 4 を参照）。反射防止機能を発現する凹凸パターンを構成する凸部の 2 次元的な大きさは 10 nm 以上 500 nm 未満である。

[0004] この方法は、いわゆるモスアイ（M o t h e y e、蛾の目）構造の原理を利用したものであり、基板に入射した光に対する屈折率を凹凸の深さ方向に沿って入射媒体の屈折率から基板の屈折率まで連続的に変化させることによって反射を防止したい波長域の反射を抑えている。

[0005] モスアイ構造は、広い波長域にわたって入射角依存性の小さい反射防止作用を発揮できるほか、多くの材料に適用でき、凹凸パターンを基板に直接形成できるなどの利点を有している。その結果、低コストで高性能の反射防止膜（または反射防止表面）を提供できる。

- [0006] モスアイ構造の製造方法として、アルミニウムを陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナ層を用いる方法が注目されている（特許文献2から4）。
- [0007] ここで、アルミニウムを陽極酸化することによって得られる陽極酸化ポーラスアルミナ層について簡単に説明する。従来から、陽極酸化を利用した多孔質構造体の製造方法は、規則正しく配列されたナノオーダーの円柱状の細孔（微細な凹部）を形成できる簡易な方法として注目されてきた。硫酸、蔞酸、または蔞酸等の酸性電解液またはアルカリ性電解液中に基材を浸漬し、これを陽極として電圧を印加すると、基材の表面で酸化と溶解が同時に進行し、その表面に細孔を有する酸化膜を形成することができる。この円柱状の細孔は、酸化膜に対して垂直に配向し、一定の条件下（電圧、電解液の種類、温度等）では自己組織的な規則性を示すため、各種機能材料への応用が期待されている。
- [0008] 特定の条件下で形成されたポーラスアルミナ層は、層面に垂直な方向から見たときに、ほぼ正六角形のセルが二次元的に最も高密度で充填された配列をとっている。それぞれのセルはその中央に細孔を有しており、細孔の配列は周期性を有している。セルは局所的な皮膜の溶解および成長の結果形成されるものであり、バリア層と呼ばれる細孔底部で、皮膜の溶解と成長とが同時に進行する。このとき、セルのサイズすなわち、隣接する細孔の間隔（中心間距離）は、バリア層の厚さのほぼ2倍に相当し、陽極酸化時の電圧にほぼ比例することが知られている。また、細孔の直径は、電解液の種類、濃度、温度等に依存するものの、通常、セルのサイズ（膜面に垂直な方向からみたときのセルの最長対角線の長さ）の1/3程度であることが知られている。このようなポーラスアルミナの細孔は、特定の条件下では高い規則性を有する（周期性を有する）配列、また、条件によってはある程度規則性の乱れた配列、あるいは不規則（周期性を有しない）な配列を形成する。
- [0009] 特許文献2は、陽極酸化ポーラスアルミナ層を表面に有するスタンプを用いて、反射防止膜（反射防止表面）を形成する方法を開示している。

- [0010] また、特許文献3に、アルミニウムの陽極酸化と孔径拡大処理を繰り返すことによって、連続的に細孔径が変化するテーパ形状の凹部を形成する技術が開示されている。
- [0011] 本出願人は、特許文献4に、微細な凹部が階段状の側面を有するアルミナ層を用いて反射防止膜を形成する技術を開示している。
- [0012] 陽極酸化ポーラスアルミナ層を利用することによって、モスアイ構造を表面に形成するための型（以下、「モスアイ用型」という。）を容易に製造することができる。特に、特許文献2および4に記載されているように、アルミニウムの陽極酸化層の表面をそのまま型として利用すると、製造コストを低減する効果大きい。モスアイ構造を形成することができるモスアイ用型の表面の構造を「反転されたモスアイ構造」ということにする。
- [0013] モスアイ用型を用いた反射防止膜の製造方法としては、光硬化性樹脂を用いる方法が知られている。まず、基板上に光硬化性樹脂を付与する。続いて、離型処理を施したモスアイ用型の凹凸表面を真空中で光硬化性樹脂に押圧する。その後、光硬化性樹脂を凹凸構造中に充填する。続いて、凹凸構造中の光硬化性樹脂に紫外線を照射し、光硬化性樹脂を硬化する。その後、基板からモスアイ用型を分離することによって、モスアイ用型の凹凸構造が転写された光硬化性樹脂の硬化物層が基板の表面に形成される。光硬化性樹脂を用いた反射防止膜の製造方法は、例えば特許文献4に記載されている。

先行技術文献

特許文献

- [0014] 特許文献1：特表2001-517319号公報
特許文献2：特表2003-531962号公報
特許文献3：特開2005-156695号公報
特許文献4：国際公開第2006/059686号
特許文献5：特開平8-144097号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0015] 従来から知られているように、ポーラスアルミナ層の構造は、陽極酸化を行う際の電解液の温度に依存する。また、陽極酸化の際に発生するジュール熱によって、アルミニウム基材および電解液の温度が変動する。従って、均一な構造のポーラスアルミナ層を形成するためには、温度を精密に制御することが重要である。例えば、特許文献5には、電解液の温度制御とは独立に、アルミニウム基材を直接冷却し、温度制御する方法が開示されている。
- [0016] 本発明は、ポーラスアルミナ層の構造が陽極酸化の際の温度に依存することを利用し、微細な構造（例えば細孔の深さ）が互いに異なる領域を所定のパターンで備えるポーラスアルミナ層を形成する新規な陽極酸化層の形成方法を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

- [0017] 本発明の陽極酸化層の形成方法は、支持体の第1主面上に形成されたアルミニウム膜を用意する工程であって、前記支持体の前記第1主面とは反対側の第2主面上に、所定のパターンを有する低熱伝導部材が設けられている、工程（a）と、前記アルミニウム膜の表面を陽極酸化することによって複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程（b）とを包含する。前記工程（a）において、前記支持体の前記第1主面上にアルミニウム膜を形成する工程と、前記支持体の前記第2主面上に前記低熱伝導部材を設ける工程とは、いずれを先にしてもよい。
- [0018] ある実施形態において、前記工程（b）の後に、前記ポーラスアルミナ層を、エッチング液に接触させることによって、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の微細な凹部を拡大させる工程（c）と、前記工程（c）の後に、さらに陽極酸化することによって、前記複数の微細な凹部を成長させる工程（d）とを包含する。
- [0019] ある実施形態において、前記所定のパターンは情報を表している。前記所定のパターンは、文字、図形若しくは記号又はこれらの結合を含む。
- [0020] ある実施形態において、前記工程（a）は、基材と前記基材の表面に形成

された無機下地層とを有し、前記無機下地層の表面が前記第 1 主面である前記支持体を用意する工程と、前記無機下地層の上にアルミニウム層を形成する工程と、前記アルミニウム層の表面に自然酸化膜を形成する工程と、前記自然酸化膜の表面に前記アルミニウム膜を形成する工程を包含する。前記無機下地層と前記アルミニウム層との間に酸化アルミニウム層を形成する工程をさらに包含することが好ましい。

[0021] ある実施形態において、前記工程 (a) は、基材と前記基材の表面に形成された無機下地層とを有し、前記無機下地層の表面が前記第 1 主面である前記支持体を用意する工程と、前記無機下地層の上にアルミニウムを含有する緩衝層を形成する工程と、前記緩衝層の表面に前記アルミニウム膜を形成する工程を包含する。前記緩衝層は、アルミニウムと、酸素または窒素とを含み、前記アルミニウムの含有率が前記無機下地層側よりも前記ポーラスアルミナ層側において高いプロファイルを有することが好ましい。

[0022] 本発明の型の製造方法は、反転されたモスアイ構造を表面に有する型の製造方法であって、上記のいずれかの陽極酸化層の形成方法で、表面の法線方向から見たときの 2 次元的な大きさが 10 nm 以上 500 nm 未満の複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程を包含する。

[0023] 本発明の反射防止膜の製造方法は、上記の製造方法で製造された型と、被加工物とを用意する工程と、前記型と前記被加工物の表面との間に紫外線硬化樹脂を付与した状態で、前記型を介して前記紫外線硬化樹脂に紫外線を照射することによって前記紫外線硬化樹脂を硬化する工程とを包含する。

[0024] 本発明の製造方法によって製造された反射防止膜は、膜の表面の法線方向から見たときの 2 次元的な大きさが 10 nm 以上 500 nm 未満の複数の微細な凸部によって、前記所定のパターンが形成されている。前記所定のパターンは、前記微細な凸部の構造 (高さ) の違いに起因する、可視光領域の分光反射率の違いによって、肉眼で視認され得る。

発明の効果

[0025] 本発明によると、微細な構造 (例えば細孔の深さ) が互いに異なる領域を

所定のパターンで備えるポーラスアルミナ層を形成する新規な陽極酸化層の形成方法が提供される。この陽極酸化層は、例えば、反射防止膜を製造するための型として用いることができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] (a) および (b) は、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法において、陽極酸化工程に供せられるアルミニウム膜の状態を模式的に示す図であり、(a) は平面図、(b) は (a) 中の 1 B - 1 B' 線に沿った断面である。

[図2] (a) および (b) は、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法によって形成されたポーラスアルミナ層 18 を有するモスアイ用型 10 を模式的に示す図であり、(a) は平面図、(b) は (a) 中の 2 B - 2 B' 線に沿った断面である。

[図3] 実験例で用いた被処理体の模式的な断面図である。

[図4] モスアイ用型 10 のポーラスアルミナ層 18 の断面 SEM 像であり、(a) は、ガラス基板 12 の裏側に低熱伝導部材 22 を設けた領域に対応する領域 18 b の断面であり、(b) は、ガラス基板 12 の裏側に低熱伝導部材 22 を設けていない領域に対応する領域 18 a の断面である。

[図5] (a) および (b) は、本発明による実施形態のモスアイ用型 10 を用いて作製した反射防止膜の断面 SEM 像を示す図であり、(a)、(b) は、それぞれ、図 4 (a)、図 4 (b) に示した領域に対応する。

[図6] 本発明による実施形態のモスアイ用型 10 を用いて作製した反射防止膜の分光反射率の測定結果を示すグラフである。

[図7] (a) ~ (c) はそれぞれ、ガラス基板、PET 基板、TAC 基板上に形成したポーラスアルミナ層を有するモスアイ用型を用いて、形成された反射防止膜の断面 SEM 像を示す図である。

[図8] (a) ~ (c) はそれぞれ、ガラス基板、PET 基板、TAC 基板上に堆積したアルミニウム膜の表面の SEM 像を示す図である。

発明を実施するための形態

- [0027] 以下、図面を参照して、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法を説明するが、本発明は例示する実施形態に限定されない。
- [0028] 本発明者は、ポーラスアルミナ層の構造が陽極酸化の際の温度に依存することに着目し、この現象を積極的に利用することによって、微細な構造（例えば微細な凹部の深さ）が互いに異なる領域を所定のパターンで備えるポーラスアルミナ層を形成する方法を想到するに至った。すなわち、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法によると、微細な構造（例えば微細な凹部の深さ）が互いに異なる領域を所定のパターンで備えるポーラスアルミナ層を形成することができる。以下では、反射防止膜の型として用いることができる陽極酸化層の形成方法を例に、本発明による実施形態を説明する。
- [0029] 本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法は、支持体の第1主面上に形成されたアルミニウム膜を用意する工程と、アルミニウム膜の表面を陽極酸化することによって複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程とを包含する。ここで、支持体の第1主面とは反対側の第2主面上に所定のパターンを有する低熱伝導部材が設けられた状態で陽極酸化を行う。そうすると、微細な構造（例えば微細な凹部の深さ）が他の領域と異なる領域が低熱伝導部材のパターンに従って形成されたポーラスアルミナ層が得られる。
- [0030] 図1および図2を参照して、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法を詳細に説明する。
- [0031] 図1（a）および（b）は、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法において、陽極酸化工程に供せられるアルミニウム膜の状態を模式的に示す図であり、図1（a）は平面図、図1（b）は図1（a）中の1B-1B'線に沿った断面図である。
- [0032] 図1（a）および（b）に示すように、アルミニウム膜16は、被処理体10aの支持体12上に形成された状態で、陽極酸化工程に供せられる。すなわち、アルミニウム膜16は、支持体12の第1主面（表側）上に形成されている。支持体12は、例えば、ガラス基板またはプラスチック基板であ

る。

[0033] 支持体 12 の第 1 主面とは反対側の第 2 主面（裏側）上には、所定のパターンを有する低熱伝導部材 22 が設けられている。ここでは、矩形の支持体 12 の周辺に額縁状のパターンを有する低熱伝導部材 22 が設けられている。低熱伝導部材 22 は、陽極酸化時に発生するジュール熱が電解液に放出される速度を遅くできる部材であればよく、支持体 12 と同様に、絶縁性を有する材料（例えば、ガラスやプラスチック）によって形成されている。

[0034] なお、アルミニウム膜 16 の上端には、電極取り出し部 16 e が設けられている。この部分は、電解液に接触せず、陽極酸化のための外部電源の正極に接続される。電極の取り出し方法については、本出願人による PCT/J P 2010/000937 号に記載の方法を採用することが好ましい。

[0035] この被処理体 10 a を所定の電解液に浸漬した状態で、アルミニウム膜 16 の表面を陽極酸化することによって複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する。このとき、陽極酸化の進行とともにジュール熱が発生する。ジュール熱はアルミニウム膜 16 および形成されたポーラスアルミナ層から、電解液に伝達されるとともに、支持体 12 を介して電解液に伝達される。

[0036] ここで、支持体 12 の裏側に設けられた低熱伝導部材 22 は、支持体 12 の表側から発生したジュール熱が支持体 12 を介して支持体 12 の裏側の電解液へと伝導するのを妨げるように作用する。従って、支持体 12 の低熱伝導部材 22 が設けられた領域には、熱が溜まりやすくなり、その結果、支持体 12 の低熱伝導部材 22 が設けられた領域はその他の領域よりも温度が高くなる。

[0037] そうすると、支持体 12 の低熱伝導部材 22 が設けられた領域に対応する領域にあるアルミニウム膜 16（またはポーラスアルミナ層）の温度も当然に、他の領域にあるアルミニウム膜 16 の温度よりも高くなる。ポーラスアルミナ層の構造は、陽極酸化時の温度（電解液の温度）にも依存するので、低熱伝導部材 22 によって形成された温度分布のパターンに従って、構造の

異なるポーラスアルミナ層が形成される。

[0038] 例えば、上述の特許文献2または4に記載されているように、アルミニウム膜の表面を陽極酸化することによってポーラスアルミナ層を形成する工程の後に、ポーラスアルミナ層をエッチング液に接触させることによってポーラスアルミナ層の微細な凹部を拡大させる工程および、さらに陽極酸化することによってポーラスアルミナ層の微細な凹部を成長させる工程を行うことによって、反射防止膜を形成するためのモスアイ用型として好適に用いられるポーラスアルミナ層を形成することができる。例えば、陽極酸化工程とエッチング工程とを交互に複数回（例えば5回：陽極酸化を5回とエッチングを4回）繰り返すことによって、図2（a）および（b）に示すモスアイ用型10を得ることができる。

[0039] 図2（a）および（b）は、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法によって形成されたポーラスアルミナ層18を有するモスアイ用型10を模式的に示す図であり、図2（a）は平面図、図2（b）は図2（a）中の2B-2B'線に沿った断面図である。

[0040] モスアイ用型10は、図2（b）に示すように、アルミニウム膜16の表面の一部が陽極酸化されることによって形成されたポーラスアルミナ層18を有する。ポーラスアルミナ層18の下側（支持体12側）には、アルミニウム層16aが残っている。なお、ポーラスアルミナ層18は、微細な凹部を有するポーラス層と、その下側（アルミニウム層16a側）に形成されるバリア層とを含む。

[0041] ポーラスアルミナ層18は、電解液の種類、印加された電圧、および温度に応じた微細な構造を有している。この微細な構造は、微細な凹部の深さおよび直径、隣接する微細な凹部間の間隔（微細な凹部が規則的に配列されている場合はピッチ）によって特徴付けられる。上述したように、電解液の温度を一定に保っても、支持体12および低熱伝導部材22によって、陽極酸化が進行するアルミニウム膜16およびポーラスアルミナ層18に温度分布が形成される結果、ポーラスアルミナ層18は、例えば深さの互いに異なる

第1凹部18paと第2凹部18pbとを有することになる。ここでは、支持体12の裏側に低熱伝導部材22を設けた領域に対応する領域18bには、他の領域18aに形成された第1凹部18paよりも深い第2凹部18pbが形成されている。別途、陽極酸化の電解液の温度の違いによるポーラスアルミナ層の生成速度（厚さ／秒）を求め、その結果から、低熱伝導部材22を設けることによってどの程度の温度差が形成されたかを見積もったところ、その差は約3℃であった。

[0042] このように、支持体12の裏側に所定のパターンを有する低熱伝導部材22を設けるだけで、ポーラスアルミナ層18の他の領域18aと微細な構造が異なる領域18bを、低熱伝導部材22のパターンに対応して形成することができる。従って、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法によると、低熱伝導部材22のパターンを変えるだけで、任意のパターンで、領域18bを形成することができる。例えば、所定のパターンは、文字、図形若しくは記号又はこれらの結合を含むパターンを形成することによって、情報を表すことができる。

[0043] ポーラスアルミナ層18を有する型10を用いて反射防止膜を形成すると、後に、実験例を示して説明するように、所定のパターンは、微細な凸部の構造（高さ）の違いに起因する可視光領域の分光反射率の違いによって、肉眼で視認され得る。従って、所定のパターンが表す情報は、反射防止膜を観察する人間によって認識される。例えば、会社の名称を表す文字や、ロゴやマーク、あるいは、製造ロット番号を示す数字や記号などの製品の管理情報を表すことができる。

[0044] なお、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法では、ガラス基板やプラスチック基板などの支持体の上にアルミニウム膜を形成するので、支持体とアルミニウム膜との密着性が十分でないと、陽極酸化工程および／またはエッチング工程において、さらにはこれらを交互に繰り返すことによって、アルミニウム膜が剥離することがある。そこで、ガラスまたはプラスチックで形成された基材の表面に、無機下地層と、アルミニウムを含有する緩衝

層とをこの順で形成した後、緩衝層の表面にアルミニウム膜を形成することが好ましい。無機下地層は、例えばガラス基板からアルカリ金属が溶出することを防止する作用をも有する。無機下地層は、二酸化シリコン層または酸化チタン層であることが好ましく、無機下地層の厚さは100nm以上200nm以下であることが好ましい。また、緩衝層としては、国際公開第2010/116728号に記載されている緩衝層のように、アルミニウムの含有率が無機下地層側よりもポーラスアルミナ層側において高いプロファイルを有するものが好ましい。緩衝層の厚さは100nm以上200nm以下であることが好ましい。参考のために、国際公開第2010/116728号の開示内容の全てを本明細書に援用する。

[0045] さらに、緩衝層の上に一旦アルミニウム膜を形成し、このアルミニウム膜の表面を自然酸化させた後、自然酸化膜の表面にアルミニウム膜を形成することが好ましい。例えば、アルミニウム膜のみの場合には、アルミニウム膜を構成する結晶粒間の隙間にエッチング液が浸透し、ピンホールが形成されてしまうことがある。自然酸化膜を形成することによって、アルミニウム膜にピンホールが発生することを抑制できるとともに、密着性を向上させることができる。

[0046] また、陽極酸化を均一に行うためには、電解液の温度分布が重要である。すなわち、低熱伝導部材を設けないときには、全面に亘って均一なモスアイ構造を有するポーラスアルミナ層が形成される必要がある。本発明者が、対角65インチのガラス基板を用いて種々実験した結果、基材の上端が電解液の液面から20cmよりも深い場合には、電解液中の温度分布（液面近くが上昇する）の影響を受けず、全面に均一なモスアイ構造が形成されることがわかった。このように、電界液の液面から20cm以上深いところで陽極酸化を行うと、特開平10-324998号公報や、特開平8-144097号公報に記載されているような、特別な装置を用いることなく、全面に亘って均一なモスアイ構造を有するポーラスアルミナ層を形成することができる。

[0047] 以下に、実験例を示して、本発明による実施形態の陽極酸化層の形成方法を説明する。

[0048] 実験例では、基材として、ガラス基板やプラスチック基板を用いた。プラスチック基板としては、ポリエチレンテレフタレート（PET）基板、トリアセチルセルロース（TAC）基板を用いた。ここで用いた基板の大きさは、 $1\text{ m} \times 1.6\text{ m}$ の大型基板であり、ガラス基板の厚さは 2.8 mm 、PET基板の厚さは $188\text{ }\mu\text{m}$ 、TAC基板の厚さは $80\text{ }\mu\text{m}$ であった。PET基板およびTAC基板はフィルム状であり、そのままでは、電解液やエッチング液中での液の対流により基板が曲がってしまうなどの変形が起こる。そこで、これらのプラスチック基板（フィルム）を、フジコピアン社製の両面フィックスフィルム（「FIXFILM」はフジコピアン株式会社の登録商標）を用いて上記ガラス基板に貼り付けた状態で用いた。フィックスフィルムを用いると、接着剤（粘着剤を含む）を用いることなく、プラスチック基板をガラス基板などの平滑な表面に、取り外し可能なように貼り付けることができる。

[0049] 図3に、実験例で用いた被処理体の模式的な断面図を示す。図3に示すように、基材12s上に、無機下地層13、緩衝層14a、下地アルミニウム層14bおよび自然酸化膜14cを形成した後に、アルミニウム膜16を形成した。ここで、基材12sと無機下地層13とをまとめて支持体12という。

[0050] 例えば、ガラス基板12s上に、厚さが 150 nm の SiO_2 層13をスパッタ法で形成する。

[0051] 次に、無機下地層13の上に、厚さが 300 nm の酸化アルミニウム層14aをスパッタ法で形成する。スパッタの条件は、B. G. 真空度： $1 \times 10^{-5}\text{ Torr}$ 、雰囲気ガス：Ar、スパッタ時の真空度： $1 \times 10^{-3}\text{ Torr}$ 、Alターゲット純度：99.999%とした。Alターゲットの純度は99.99%以上であればよい。なお、 1 Torr は、 $1.33322 \times 10^{-1}\text{ kPa}$ である。酸化アルミニウム層14aの形成の過程で、酸素濃度を

徐々に下げることによって、アルミニウムの含有率が無機下地層側よりもポーラスアルミナ層側において高いプロファイルを有する酸化アルミニウム層 14 a を形成する。尚、酸化アルミニウム層 14 a は耐酸性の高い絶縁体であればよく、例えば窒化アルミニウム層を用いることもできる。

[0052] さらに、酸化アルミニウム層 14 a の上に、厚さが 200 nm のアルミニウム層 14 b を形成し、その表面を自然酸化させることによって、厚さが 10 nm 程度の自然酸化膜 14 c を形成する。酸化アルミニウム層 14 a、アルミニウム層 14 b および自然酸化膜 14 c をまとめて、アルミニウム含有下地層 14 ということがある。

[0053] 自然酸化膜 14 c の上に厚さが 800 nm のアルミニウム膜 16 をスパッタ法で形成する。

[0054] その後、アルミニウム膜 16 に対して陽極酸化とエッチングとを繰り返すことによってポーラスアルミナ層 18 を形成する。

[0055] 図 1 に示したようなパターンを有するアクリル板を低熱伝導部材 22 として、図 3 に示した支持体 12 の裏面に貼り付けた。このようにして得られた被処理体 10 a に対し、以下の手順で陽極酸化工程およびエッチング工程を行った。

[0056] 0.025 mol/L (リットル) の磷酸水溶液を用いて、印加電圧 80 V で 37 秒間陽極酸化を行う。純水に浸漬させることにより水洗した後、1 mol/L の磷酸水溶液を用いて 29 分間エッチングを行い、再度水洗を行った。このサイクルを 4 回繰り返し、最後に陽極酸化をもう一度行った。なお、電解液の設定温度は 18℃ とし、被処理体 10 a の上端が電解液の液面から 20 cm 以上深い位置にセットした状態で陽極酸化を行った。被処理体 10 a のアルミニウム膜 16 側の表面温度は、4 回目の陽極酸化時でも 23℃ であり、そのときの電解液の温度 20℃ と大差なかった。予備的な検討において、液面から 5 cm の深さに位置する被処理体 10 a のアルミニウム膜 16 側の表面温度は、2 回目の陽極酸化時に約 40℃ に達していたのに対し、液面から 20 cm 以上深い位置では液温とほぼ等しいことを確認した。な

お、エッチング液の温度は、4回のエッチング工程において、いずれも約27°Cであった。

[0057] また、電解浴から水洗浴、水洗浴からエッチング浴、およびエッチング浴から水洗浴への被処理体10aの搬送は、それぞれの液が被処理体10aに付着したまま（乾燥することなく）行った。このようにすることで、被処理体10aの表面に、溶剤のミストが付着することを防止できる。プロセス中に種々の溶剤を用いているので異なる種類の溶剤が付着すると取れないことがある。

[0058] 上述のようにして得られたモスアイ用型10（図2参照）のポーラスアルミナ層18の断面SEM像を図4（a）および（b）に示す。図4（a）は、ポーラスアルミナ層18の、ガラス基板12の裏側に低熱伝導部材（アクリル板）22を設けた領域に対応する領域18bの断面、図4（b）は、ポーラスアルミナ層18の、ガラス基板12の裏側に低熱伝導部材（アクリル板）22を設けていない領域に対応する領域18aの断面を示している。

[0059] 図4（a）に示されている細孔（図2（b）の凹部18pb）の深さの平均は510nmであり、図4（b）に示されている細孔（図2（b）の凹部18pa）の深さの平均は410nmであった。細孔の直径は、いずれも約180nmであり、有意な差異は認められなかった。

[0060] 図5（a）、図5（b）に、上述のモスアイ用型10を用いて作製した反射防止膜の断面SEM像を示す。図5（a）、図5（b）は、それぞれ、図4（a）、図4（b）に示した領域に対応する。反射防止膜は、以下のようにして作製した。

[0061] TACフィルム（厚さ75μm）の上に紫外線硬化樹脂（厚さ40μm）を付与した。その後、モスアイ用型10とTACフィルムの表面との間に紫外線硬化樹脂が充填されるようにモスアイ用型10を押し付けた。この状態で、TACフィルムを介して紫外線を照射することによって紫外線硬化樹脂を硬化した。紫外線硬化樹脂には株式会社DNPファインケミカル社製のアクリル系の樹脂を用いた。

- [0062] 反射防止膜の図 5 (a) に示した凸部の高さの平均は約 290 nm であり、図 5 (b) に示した凸部の高さの平均は約 200 nm であった。反射防止膜の凸部の高さが、モスアイ用型の凹部の深さよりも小さくなるのは、紫外線硬化樹脂の硬化収縮および細孔内に樹脂が十分に充填されないことによる。離型剤を最適化する、および／または、モスアイ用型を押し付ける圧力を高めることによって、モスアイ用型の凹部の形状および大きさを反映させた凸部を有する反射防止膜を形成することができる。
- [0063] この様に、ガラス基板 12 の裏面に所定のパターンのアクリル基板 22 を設けるだけで、その後、従来と同様に、陽極酸化およびエッチング工程を行うことによって、細孔の深さが互いに異なる領域を所定のパターンで備えるポーラスアルミナ層を形成することができる。また、そのようなポーラスアルミナ層を有するモスアイ用型を用いて反射防止膜を作製すれば、所定のパターンで凸部の構造が異なる領域を有する反射防止膜を得ることができる。このパターンは、わずかな色の違いから、肉眼で視認され得る。
- [0064] 図 6 に、上記の反射防止膜の分光反射率の測定結果を示す。図 6 には、図 5 (a) に示した領域に対応する領域（図 2 の領域 18 b が転写された領域）についての測定結果と、図 5 (b) に示した領域に対応する領域（図 2 の領域 18 a が転写された領域）についての測定結果を併せて示している。分光反射率の測定には、コニカミノルタ社製の分光測色計（CM-2600d）を用いた。ここで、反射光には、正反射光だけでなく、反射防止膜による散乱光なども含まれており、縦軸の反射率は正反射率よりも大きい値となっている。
- [0065] 図 6 からわかるように、2つの領域で、可視光領域の分光反射率が異なっている。モスアイ用型 10 の領域 18 b が転写された領域の分光反射率は、480 nm 付近で、モスアイ用型 10 の領域 18 a が転写された領域の分光反射率よりも大きい。反射防止膜を黒色のアクリル樹脂板に貼り付けて肉眼で観察すると、モスアイ用型 10 の領域 18 b が転写された領域は黄緑色に色付いて見え、モスアイ用型 10 の領域 18 a が転写された領域は赤く色付

いて見える。また、何れの領域の反射率も 0.4%以下であり、十分に反射防止膜として機能する。ポーラスアルミナ層の微細な構造、例えば細孔の深さ、細孔の直径、隣接細孔間隔（中心間距離）、細孔の配列の規則性の程度は、電解液の種類、濃度、温度や、印加電圧の大きさ、印加時間などによって変わるので、必要に応じて調整すればよい。反射防止膜を作るためのモスアイ用型 10 のポーラスアルミナ層 18 は、2 次元的な大きさ（細孔の直径）が 10 nm 以上 500 nm 以下、隣接細孔間隔も 10 nm 以上 500 nm 以下、細孔の深さは 100 nm 以上 500 nm 以下で、細孔の分布に規則性がないものが好ましい。

[0066] 但し、上記の説明から明らかなように、ポーラスアルミナ層の微細な構造は、陽極酸化時の被処理体 10a の放熱性の影響を受ける。従って、電解液や印加電圧を同じにしても、支持体 12 を構成する材料の熱伝導率が異なれば、得られるポーラスアルミナ層の微細な構造が異なる。

[0067] 以下に、図 3 に示した被処理体 10a の支持体 12 として、ガラス基板、PET 基板、TAC 基板を用いて、上記の実験例と同じ条件で、陽極酸化工程およびエッチング工程を行うことによって、ポーラスアルミナ層を形成した結果を説明する。以下に例示するように、基材の種類、すなわち基材の熱伝導性（放熱性）によって、形成されるポーラスアルミナ層の微細な構造が異なるので、所望する微細構造によって、電解液の種類、濃度、温度や、印加電圧の大きさ、印加時間などの陽極酸化条件だけでなく、基材の種類を適宜選択する必要がある。

[0068] 図 7 (a) ~ (c) は、それぞれ、ガラス基板、PET 基板、TAC 基板上に形成したポーラスアルミナ層を有するモスアイ用型を用いて、上述の方法で得られた反射防止膜の断面 SEM 像を示す図である。

[0069] 反射防止膜の凸部の高さは、ガラス基板を有する型を用いた場合は約 200 nm、PET 基板を用いた場合は約 230 nm、TAC 基板を用いた場合は約 360 nm であった。ガラス、PET、および TAC の熱伝導率は、室温（25℃）付近において、それぞれ、1.0、0.20~0.33、0

17~0.33W/m・Kである。熱伝導率の小さい基材を有する型ほど、その型を用いて形成された反射防止膜の凸部の高さが大きい傾向が認められる。すなわち、基材の熱伝導率が小さいほど、陽極酸化時に発生するジュール熱が基材表面に溜まり易く、電解反応が促進される結果、細孔の深いポーラスアルミナ層が形成されたと考えられる。

[0070] また、基材の種類が異なると、基材上に堆積されたアルミニウム膜の形態も異なる。図8(a)~(c)は、それぞれ、ガラス基板、PET基板、TAC基板上に堆積したアルミニウム膜の表面のSEM像を示す図である。アルミニウム膜の成膜条件は、B.G. 真空度： 1×10^{-5} Torr、雰囲気ガス：Ar、スパッタ時の真空度： 1×10^{-3} Torr、Alターゲット純度：99.999%でいずれも同じであり、膜厚はいずれも1000nmであった。

[0071] 図8(a)から分かるように、ガラス基板を用いた場合、結晶粒が比較的緻密に凝集した形態を有しており、多少のばらつきはあるものの、結晶粒の大きさもほぼ揃っている。図8(b)から分かるように、PET基板を用いた場合、結晶粒の間に比較的多くの孔（黒い小さな点として観察される）が形成されている。また、結晶粒の形や大きさのばらつきも大きく、表面が荒れていることが分かる。図8(c)からわかるように、TAC基材を用いた場合には、ガラス基板を用いたときのアルミニウム膜に近い形態を有するアルミニウム膜が得られている。若干、TAC基材を用いた場合の方が、結晶粒の間の孔が多い。

[0072] このように、アルミニウム膜の形態が異なると、陽極酸化時の放熱性も異なると考えられるので、アルミニウム膜の形態もポーラスアルミナ層の微細構造に影響を与えていると考えられる。従って、所望する微細構造に応じて、予め基材の種類がポーラスアルミナ層の微細構造に与える影響を把握しておくことが好ましい。

[0073] 上記の実施形態では、絶縁性を有する基材上に形成されたアルミニウム膜を用いた例を説明したが、本発明の実施形態はこれに限られず、種々の支持

体上に形成されたアルミニウム膜を用いることができる。支持体の形状は、基板に限られず、円筒であってもよい。また支持体の材料は、絶縁性を有していなくてもよく、少なくともアルミニウム膜と接する表面（第１主面）が絶縁性を有していればよい。例えば、金属材料（例えば、ステンレス鋼）で形成された本体部の表面に絶縁膜を形成したものを支持体とし、絶縁膜上にアルミニウム膜を形成すればよい。絶縁膜は、無機酸化物や無機窒化物などの無機絶縁膜であってもよいし、有機絶縁膜であってもよい。

[0074] 但し、ステンレス鋼などの金属材料は、絶縁材料に比べて熱伝導率が高いので、支持体の裏面（第２主面）に絶縁性部材を設けても、陽極酸化時に支持体の表面に形成される温度分布は小さい。金属で形成される本体部の厚さが大きいほどこの傾向は強い。従って、一般に、支持体は絶縁体で形成することが好ましく、電解液（および必要に応じてエッチング液）に対する耐性を有しているものを用いることが好ましい。支持体の大きさや形成するパターンの大きさや精密さ（線幅）などによっては、金属材料の本体部を有する支持体を用いてもよい。

産業上の利用可能性

[0075] 本発明は、種々の用途に用いられる陽極酸化ポーラスアルミナ層の形成に用いられる。

符号の説明

- [0076]
- １０ モスアイ用型
 - １０a 被処理体
 - １２ 支持体
 - １６ アルミニウム膜
 - １６e 電極取り出し部
 - １８ ポーラスアルミナ層
 - ２２ 低熱伝導部材

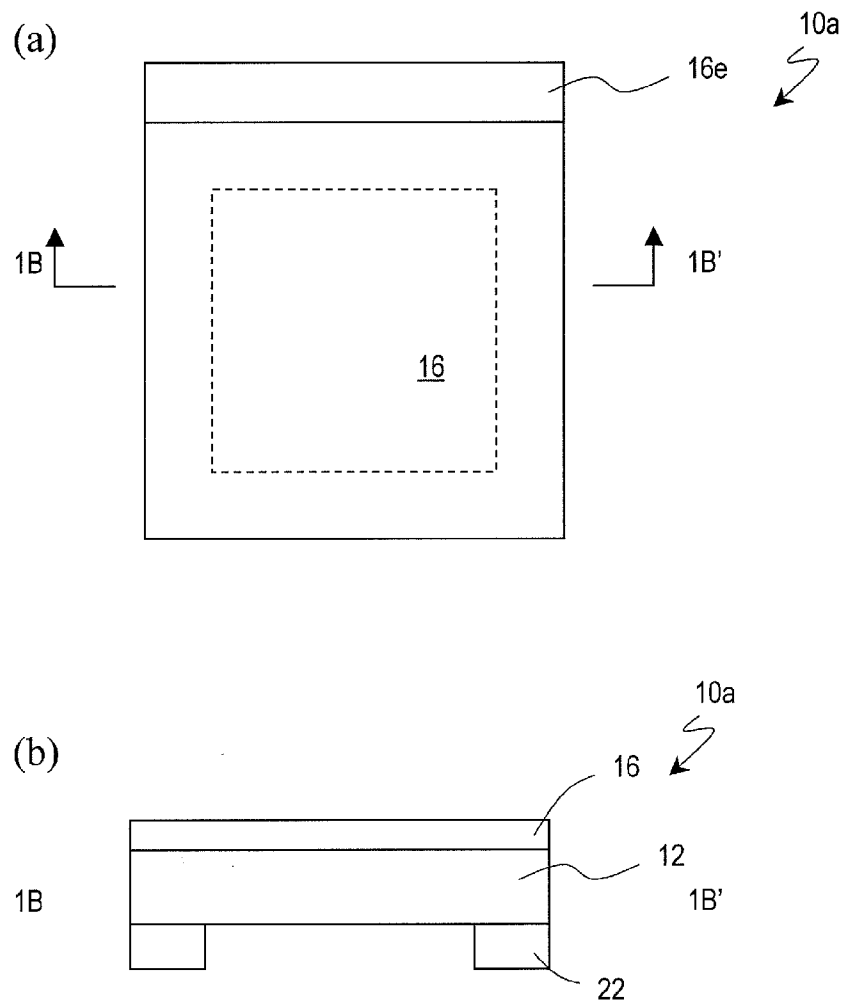
請求の範囲

- [請求項1] 支持体の第1主面上に形成されたアルミニウム膜を用意する工程であって、前記支持体の前記第1主面とは反対側の第2主面上には所定のパターンを有する低熱伝導部材が設けられている、工程(a)と、前記アルミニウム膜の表面を陽極酸化することによって複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程(b)とを包含する陽極酸化層の形成方法。
- [請求項2] 前記工程(b)の後に、前記ポーラスアルミナ層を、エッチング液に接触させることによって、前記ポーラスアルミナ層の前記複数の微細な凹部を拡大させる工程(c)と、
前記工程(c)の後に、さらに陽極酸化することによって、前記複数の微細な凹部を成長させる工程(d)とを包含する、請求項1に記載の陽極酸化層の形成方法。
- [請求項3] 前記所定のパターンは情報を表している、請求項1または2に記載の陽極酸化層の形成方法。
- [請求項4] 前記工程(a)は、
基材と前記基材の表面に形成された無機下地層とを有し、前記無機下地層の表面が前記第1主面である前記支持体を用意する工程と、
前記無機下地層の上にアルミニウム層を形成する工程と、
前記アルミニウム層の表面に自然酸化膜を形成する工程と、
前記自然酸化膜の表面に前記アルミニウム膜を形成する工程を包含する、請求項1から3のいずれかに記載の陽極酸化層の形成方法。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれかに記載の陽極酸化層の形成方法で、表面の法線方向から見たときの2次元的な大きさが10nm以上500nm未満の複数の微細な凹部を有するポーラスアルミナ層を形成する工程を包含する、反転されたモスアイ構造を表面に有する型の製造方法。
- [請求項6] 請求項5に記載の製造方法で製造された型と、被加工物とを用意す

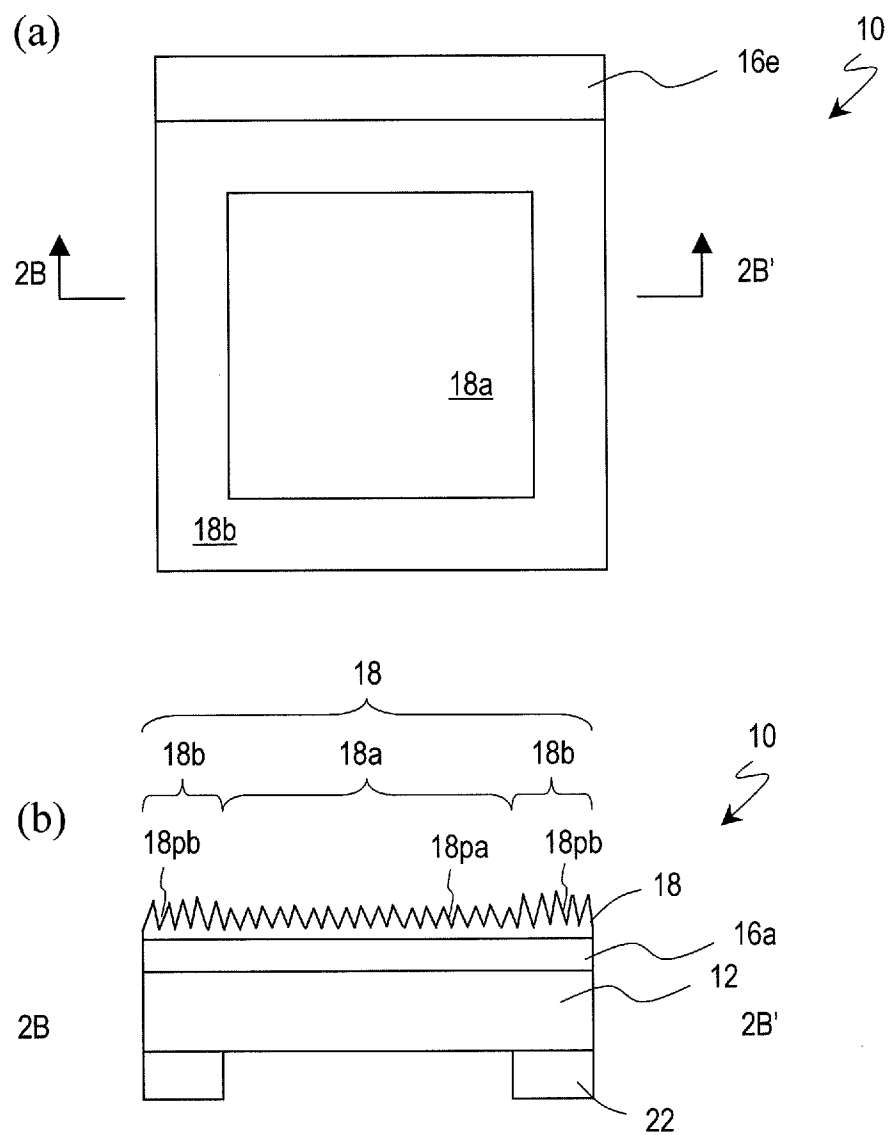
る工程と、

前記型と前記被加工物の表面との間に紫外線硬化樹脂を付与した状態で、前記型を介して前記紫外線硬化樹脂に紫外線を照射することによって前記紫外線硬化樹脂を硬化する工程とを包含する、反射防止膜の製造方法。

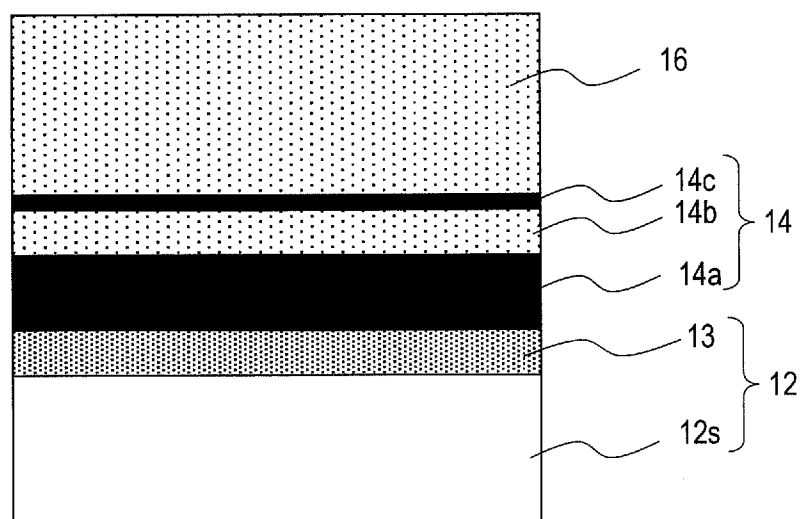
[図1]



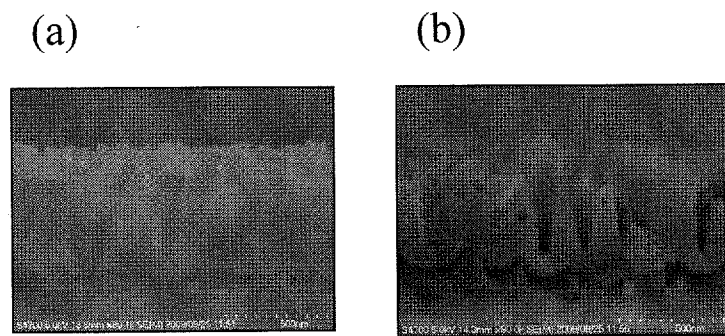
[図2]



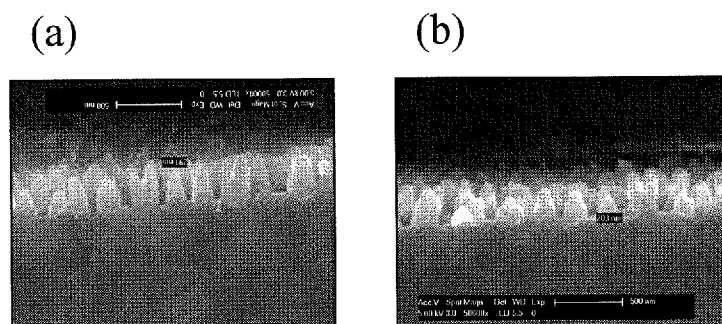
[図3]



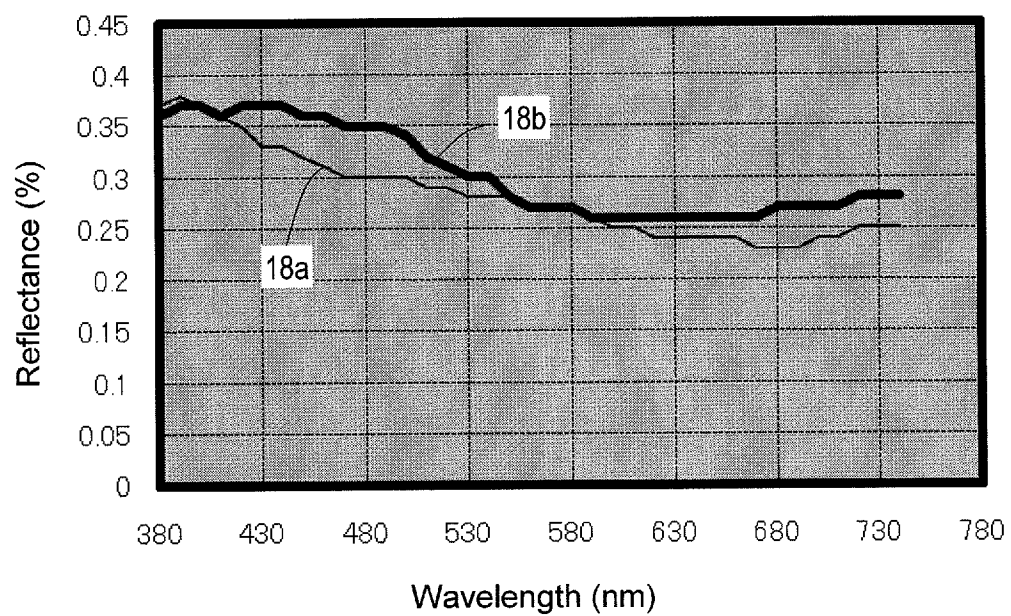
[図4]



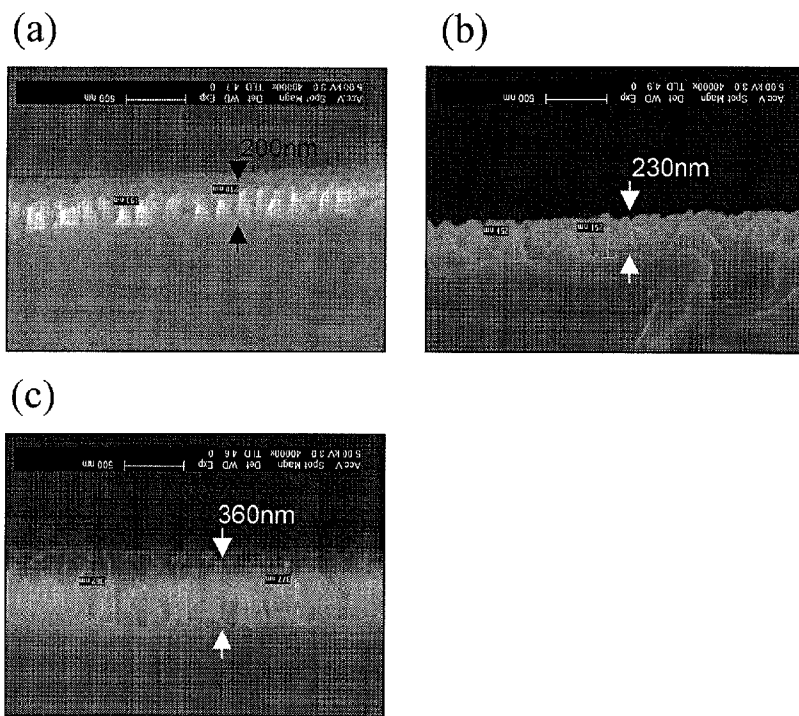
[図5]



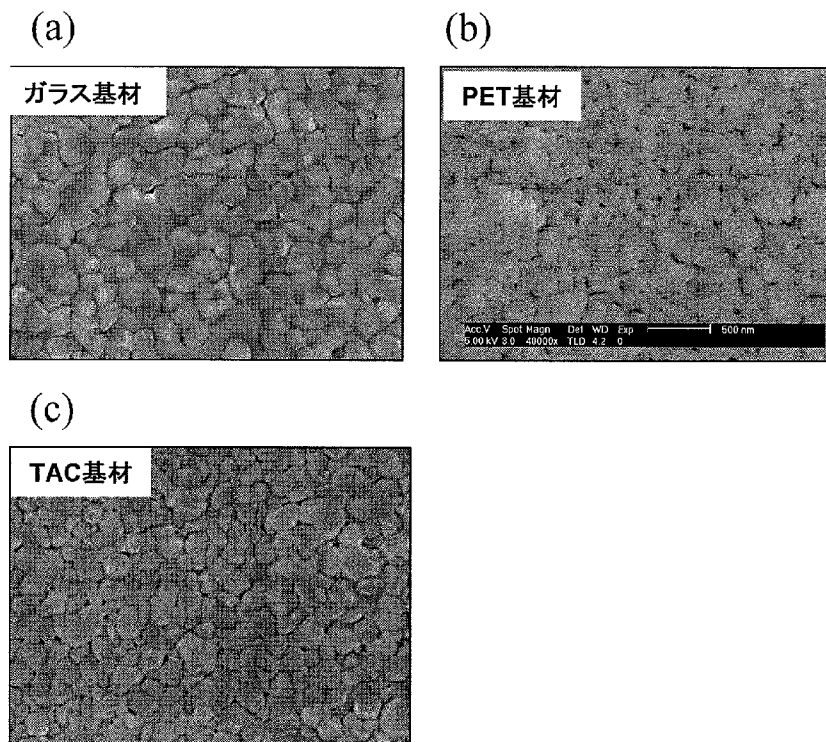
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055364

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C25D11/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C25D11/12(2006.01)i, G02B1/11(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)

C25D11/04, B29C33/38, B29C59/02, C25D11/12, G02B1/11

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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.
A	JP 2003-531962 A (Alcove Surfaces GmbH), 28 October 2003 (28.10.2003), & DE 10020877 C1 & WO 2001/083198 A1 & AU 5632301 A & CA 2407209 A & NO 20025117 A & BR 110378 A & EP 1289734 A & CN 1437528 A & US 2003/0205475 A1 & AT 270954 T & PL 358199 A & DE 50102858 D & US 2004/0163441 A1 & DK 1289734 T & PT 1289734 E & ES 2222993 T & JP 2008-248388 A & JP 2009-41116 A & JP 2009-52147 A & JP 2009-191368 A	1-6
A	JP 2005-156695 A (Kanagawa Academy of Science and Technology), 16 June 2005 (16.06.2005), (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2011 (06.06.11)

Date of mailing of the international search report
14 June, 2011 (14.06.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C25D11/04(2006.01)i, B29C33/38(2006.01)i, B29C59/02(2006.01)i, C25D11/12(2006.01)i, G02B1/11(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 (I P C))

Int.Cl. C25D11/04, B29C33/38, B29C59/02, C25D11/12, G02B1/11

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
A	JP 2003-531962 A (アルコーブ サーフィシーズ ゲーエムベーハー) 2003. 10. 28, & DE 10020877 C1 & WO 2001/083198 A1 & AU 5632301 A & CA 2407209 A & NO 20025117 A & BR 110378 A & EP 1289734 A & CN 1437528 A & US 2003/0205475 A1 & AT 270954 T & PL 358199 A & DE 50102858 D & US 2004/0163441 A1 & DK 1289734 T & PT 1289734 E & ES 2222993 T & JP 2008-248388 A & JP 2009-41116 A & JP 2009-52147 A & JP 2009-191368 A	1-6

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 6 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

瀧口 博史

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 2 5

4 E

3 0 3 2

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
A	JP 2005-156695 A (財団法人神奈川科学技術アカデミー) 2005.06.16, (ファミリーなし)	1-6