

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年12月13日 (13.12.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/142003 A1

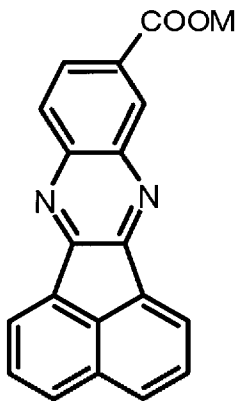
- (51) 国際特許分類:  
G02B 5/30 (2006.01) G02F 1/13363 (2006.01)  
G02F 1/1335 (2006.01)
- (74) 代理人: 大中 実, 外(OHNAKA, Minoru et al.); 〒5420081 大阪府大阪市中央区南船場2丁目3番6号 大阪北辰ビル4階 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/060124
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (22) 国際出願日: 2007年5月17日 (17.05.2007)
- (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2006-159579 2006年6月8日 (08.06.2006) JP
- (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, MT, 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).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番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): 宮▲ザキ▼ 順三 (MIYAZAKI, Junzo) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 松田 祥一 (MATSUDA, Shoichi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 長塚 辰樹 (NAGATSUKA, Tatsuki) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

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: BIREFRINGENT FILM, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF, AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 複屈折フィルム、及びその製造方法、及びその用途



(57) Abstract: Disclosed is a birefringent film which has an optical indicatrix satisfying the following relationship:  $n_z > n_x = n_y$  and which comprises at least one polycyclic compound having a -COOM group [wherein M represents a counter ion]. The polycyclic compound may be an acenaphtho[1,2-b]quinoxaline derivative represented by the general formula (I). The birefringent film shows a high refractive index in the thickness-wise direction and can be made into a thin film, because the polycyclic compound is contained in the film.

(57) 要約: 本発明の複屈折フィルムは、屈折率楕円体が  $n_z > n_x = n_y$  の関係を満足し、-COOM基 (ここで、Mは対イオンを表す。) を含む、少なくとも1種の多環式化合物を含有しているものである。この多環式化合物は、例えば、一般式 (I) で表されるアセナフト [1, 2-b] キノキサリン誘導体が含まれる。本発明の複屈折フィルムは、上記多環式化合物を含有することにより、厚み方向の屈折率が高く、且つ薄

型に形成することができる。

WO 2007/142003 A1

## 明 細 書

複屈折フィルム、及びその製造方法、及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、 $-COOM$ 基を含む、少なくとも1種の多環式化合物を含有してなり、3次元的に屈折率が制御された、薄型の複屈折フィルム、及びその製造方法、及びその用途に関する。

背景技術

[0002] 液晶表示装置(以下、LCDという場合がある)は、液晶分子の電気光学特性を利用して、文字や画像を表示する素子であり、携帯電話やノートパソコン、液晶テレビ等に広く普及している。しかし、LCDは、光学異方性を持った液晶分子を利用するため、ある一方向には優れた表示特性を示していても、他の方向では、画面が暗くなったり、不鮮明になったりするといった課題がある。かかるLCDの視野角等を改善するため、LCDには複屈折フィルムが具備されている。

該複屈折フィルムの一つとして、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足するものが開示されている(例えば、特許文献1参照)。このような屈折率の関係を有する複屈折フィルムは、基板の上にホメオトロピック配向性側鎖型液晶ポリマーを塗布し、次いで当該側鎖型液晶ポリマーを液晶状態においてホメオトロピック配向させ、その配向状態を維持した状態で固定化することによって作製される。しかしながら、市場からは、さらなる薄型のLCDが切望されている。そのためにさらに薄型の複屈折フィルムが求められている。

特許文献1:特開2006-011369号公報

発明の開示

[0003] 本発明の目的は、3次元的に屈折率が制御された薄型の複屈折フィルムを提供することである。

[0004] 本発明の複屈折フィルムは、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、 $-COOM$ 基(Mは、対イオンを表す)を含む、少なくとも1種の多環式化合物を含有してなる。

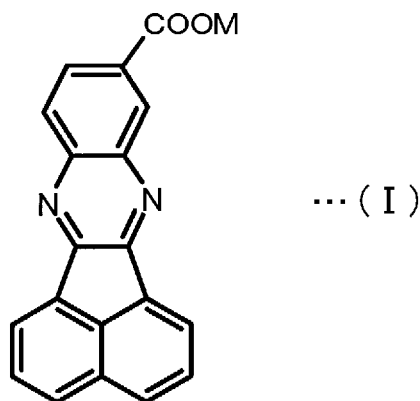
[0005] 本発明の複屈折フィルムは、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、且つ、厚み方向の複屈折率が高いため、従来の複屈折フィルムに比べて、薄い厚みで、所望の位相差値を得ることができる。

[0006] 好ましい実施形態においては、上記複屈折フィルムの波長590nmにおける厚み方向の複屈折率( $\Delta n[590]$ )が、 $-0.05$ 以下である。

[0007] 好ましい実施形態においては、上記複屈折フィルムの厚みが、 $0.2 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ である。

[0008] 好ましい実施形態においては、上記複屈折フィルムが、下記式(I)で示されるアセナフト[1, 2-b]キノキサリン誘導体を含む。ただし、式(I)中、Mは、対イオンを表す。

[0009] [化1]



[0010] 好ましい実施形態においては、上記複屈折フィルムの波長590nmにおける厚み方向の位相差値( $R_{th}[590]$ )が、 $-300\text{nm} \sim -10\text{nm}$ である。

[0011] 本発明の別の局面によれば、積層フィルムが提供される。この積層フィルムは、上記複屈折フィルムと基材とを少なくとも備える。

[0012] 本発明の別の局面によれば、複屈折フィルムの製造方法が提供される。この製造方法は、次の(1)～(3)の工程を含む。

(1)  $-\text{COOM}$ 基を含む、少なくとも1種之多環式化合物(Mは、対イオンを表す)と、溶媒とを含有し、ネマチック液晶相を示す溶液を調製する工程、

(2) 少なくとも一方の表面が、親水化された基材を準備する工程、

(3) 上記工程(2)で準備した基材の親水化処理された表面に、上記工程(1)で調製

した溶液を塗工し、乾燥させる工程。

[0013] 本発明の複屈折フィルムの製造方法は、基材に塗工して乾燥するという生産性に優れた方法で、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、薄型の複屈折フィルムを作製することができる。

[0014] 好ましい実施形態においては、上記親水化処理は、コロナ処理、プラズマ処理、アルカリ処理、又はアンカーコート処理の少なくとも何れか1つの処理である。

[0015] 好ましい実施形態においては、上記基材が、ガラス基板又は高分子フィルムである。

[0016] 本発明の別の局面によれば、偏光板が提供される。上記偏光板は、上記複屈折フィルムと、偏光子とを少なくとも備える。

発明を実施するための最良の形態

[0017] ≪1. 本発明の複屈折フィルムの概要≫

本発明の複屈折フィルムは、屈折率楕円体は $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、 $-COOM$ 基を含む、少なくとも1種の多環式化合物を含有してなる。ここで、 $M$ は対イオンを表す。上記 $-COOM$ 基は、カルボン酸基又はカルボン酸塩を表す。

[0018] 本明細書において、「複屈折フィルム」とは、厚み方向に複屈折を示すものをいい、波長590nmにおける複屈折率が、 $1 \times 10^{-4}$ 以上であるものを包含する。「 $n_z > n_x = n_y$ 」とは、複屈折フィルムの面内において屈折率の最大となる方向(すなわち遅相軸方向)の屈折率を $n_x$ 、面内において遅相軸方向と直交する方向(すなわち、進相軸方向)の屈折率を $n_y$ 、厚み方向の屈折率を $n_z$ 、とした場合の複屈折フィルムの光学的な異方性を示す。

[0019] 本発明において、「 $n_x = n_y$ 」とは、 $n_x$ と $n_y$ が完全に同一である場合だけでなく、実質的に同一である場合を包含する。なお、「 $n_x = n_y$ が実質的に同一である場合」とは、例えば、後述する面内の位相差値( $Re[590]$ )が10nm未満である。

[0020] 上記多環式化合物は、分子構造中に、芳香族及び／又は複素環を2つ以上有する有機化合物であり、好ましくは芳香族及び／又は複素環を3個～8個有する有機化合物であり、さらに好ましくは芳香族及び／又は複素環を4個～6個有する有機化合物である。このような多環式化合物を用いれば、可視光の領域で吸収がないか又

は小さい、透明な複屈折フィルムを得ることができる。

[0021] このような複屈折フィルムは、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、且つ、高い厚み方向の複屈折率を示すため、従来の複屈折フィルムに比べて、薄い厚みで所望の位相差値を得ることができる。本発明者等の推定によれば、本発明の複屈折フィルムが、高い複屈折性を示す理由は、次のように推察する。すなわち、-COOM基を含む多環式化合物が、溶液中で会合体を形成し易く、この会合体を形成した状態の秩序性が高いために、かかる溶液から形成されたフィルムも高い配向性を示すものと考えられる。本発明において、多環式化合物に含まれる-COOM基の、複屈折フィルムに及ぼす作用の1つは、多環式化合物の溶媒に対する溶解性を向上させ、ソルベントキャスト法による成膜を可能にすることであり、もう1つは、3次元的に屈折率を制御し、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足する屈折率楕円体を得ることである。

[0022] 本発明の複屈折フィルムの波長590nmにおける厚み方向の複屈折率( $\Delta n[590] = n_x - n_z$ )は、好ましくは-0.05以下であり、さらに好ましくは-0.2~-0.08であり、特に好ましくは-0.16~-0.1である。なお、上記 $\Delta n[590]$ は、多環式化合物の分子構造により、上記範囲に、適宜、調整することができる。本発明によれば、-COOM基を含む多環式化合物を用いることによって、このような高い厚み方向の複屈折率(絶対値)を満足する複屈折フィルムを初めて得ることができた。

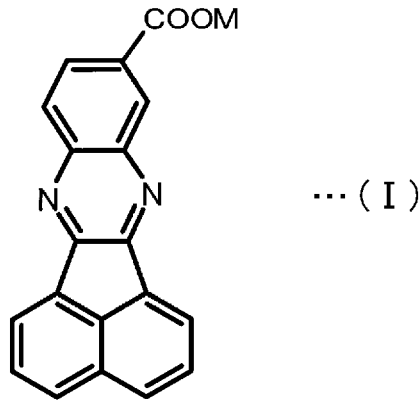
[0023] 上記複屈折フィルムの厚みは、好ましくは $0.2 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは $0.25 \mu\text{m} \sim 1.8 \mu\text{m}$ であり、特に好ましくは $0.3 \mu\text{m} \sim 1.7 \mu\text{m}$ である。上記多環式化合物を用いることにより、前記のような薄型の複屈折フィルムを作製できる。かかる厚みの複屈折フィルムを、例えば、液晶パネルの光学部材として用いることにより、液晶表示装置の薄型化に貢献できる。

[0024] <<2. 多環式化合物>>

本発明に用いられる多環式化合物は、-COOM基を含むものであれば、任意の適切な多環式化合物が用いられ得る。上記多環式化合物は、好ましくは、溶液状態で液晶相を呈するものである(すなわち、リオトロピック液晶)。上記液晶相は配向性に優れるという点で、好ましくは、ネマチック液晶相である。

[0025] 上記複屈折フィルムは、好ましくは、多環式化合物として、下記一般式(I)で表されるアセナフト[1, 2-b]キノキサリン誘導体を含む。式(I)中、Mは対イオンを表す。

[0026] [化2]

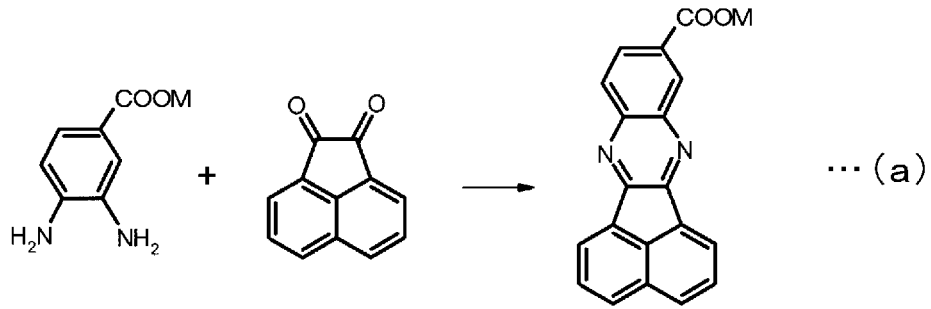


[0027] このような多環式化合物は、溶液中で、安定な液晶相を形成することができる。該多環式化合物を含む溶液からのソルベントキャスト法によって、高い厚み方向の複屈折率を有し、可視光の領域で吸収がないか又は小さい、透明な複屈折フィルムを作製することができる。

[0028] 上記一般式(I)中、Mは、対イオンである。該Mは、好ましくは、水素原子、アルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子、金属イオン、又は置換若しくは無置換のアモニウムイオンである。上記金属イオンとしては、例えば、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ 等があげられる。例えば、本発明の複屈折フィルムが、上記多環式化合物と水とを含む水溶液から形成される場合、上記Mは、当初、水への溶解性を向上させる基を選択しておき、成膜後は、フィルムの耐水性を高めるために、水に不溶性又は難溶性の基に置換することもできる。

上記一般式(I)で表されるアセナフト[1, 2-b]キノキサリン誘導体は、下記反応式(a)のように、ベンゼン-1, 2-ジアミンのカルボキシ基誘導体と、アセナフテンキノンを縮合重合させて得ることができる。

[0029] [化3]



[0030] ≪3. 複屈折フィルムの諸物性≫

上記複屈折フィルムの波長590nmにおける透過率は、好ましくは85%以上であり、さらに好ましくは90%以上である。

[0031] 上記複屈折フィルムのRth[590]は、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足する範囲で、適切な値に設定され得る。上記複屈折フィルムの波長590nmにおける厚み方向の位相差値(Rth[590])は、 $-300\text{nm} \sim -10\text{nm}$ であり、さらに好ましくは $-270\text{nm} \sim -30\text{nm}$ であり、特に好ましくは $-250\text{nm} \sim -50\text{nm}$ である。本明細書において、厚み方向の位相差値(Rth[ $\lambda$ ])は、 $23^\circ\text{C}$ で波長 $\lambda$  (nm)における厚み方向の位相差値をいう。Rth[ $\lambda$ ]は、フィルムの厚みを $d$  (nm)としたとき、 $Rth[\lambda] = (n_x - n_z) \times d$ によって求めることができる。

[0032] 上記複屈折フィルムの波長590nmにおける面内の位相差値(Re[590])は、 $10\text{nm}$ 未満である。本明細書において、面内の位相差値(Re[ $\lambda$ ])は、 $23^\circ\text{C}$ で波長 $\lambda$  (nm)における面内の位相差値をいう。Re[ $\lambda$ ]は、フィルムの厚みを $d$  (nm)としたとき、 $Re[\lambda] = (n_x - n_y) \times d$ によって求めることができる。

[0033] 上記複屈折フィルムの波長分散値(D)は、好ましくは、 $1.01$ 以上であり、さらに好ましくは $1.02 \sim 1.1$ であり、最も好ましくは、 $1.03 \sim 1.07$ である。本明細書において、波長分散値(D)は、式; $D = R(40)[450] / R(40)[550]$ から算出される値である。該 $R(40)[\lambda]$ は、 $23^\circ\text{C}$ で波長 $\lambda$  nmにおいて、複屈折フィルムの遅相軸に対して直角方向に $40^\circ$  傾斜させて測定した位相差値である。

従来の複屈折フィルムでは、このような急峻な波長依存性を示すものは得られていなかった。本発明の複屈折フィルムは、短波長の光で測定した位相差値が、長波長の光で測定した位相差値よりも十分に大きい。このように、急峻な位相差の波長依存

性を示すことも、本発明の複屈折フィルムの特徴である。

[0034] ≪4. 複屈折フィルムの製法≫

1つの実施形態において、本発明の複屈折フィルムは、次の(1)～(3)の工程を含む方法により作製される。

[0035] (1)  $-COOM$ 基を含む、少なくとも1種の多環式化合物(Mは、対イオンを表す)と、溶媒とを含有し、ネマチック液晶相を示す溶液を調製する工程、

(2) 少なくとも一方の表面が、親水化処理された基材を準備する工程、

(3) 上記工程(2)で準備した基材の親水化された表面に、上記工程(1)で調製した溶液を塗工し、乾燥させる工程。

[0036] このような製法によれば、複屈折フィルムと基材とを少なくとも備える積層フィルムを得ることができる。

[0037] 上記工程(1)で用いられる $-COOM$ 基を含む多環式化合物(Mは、対イオンを表す)は、上述したものから適宜、適切なものが選択され得る。多環式化合物としては、好ましくは、上記一般式(I)で表されるアセナフト[1, 2-b]キノキサリン誘導体が用いられる。

[0038] 上記溶媒は、上記多環式化合物を溶解して、ネマチック液晶相を発現させるために用いられる。上記溶媒は、任意の適切なものが選択され得る。上記溶媒は、例えば、水などの無機溶剤であってもよいし、有機溶剤であってもよい。有機溶剤としては、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、脂肪族および芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アミド類、セロソルブ類などが挙げられる。具体的には、上記有機溶媒としては、例えば、n-ブタノール、2-ブタノール、シクロヘキサノール、イソプロピルアルコール、t-ブチルアルコール、グリセリン、エチレングリコール、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ペンタノン、2-ヘキサノン、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、アニソール、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、n-ヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロホルム、ジクロロメタン、ジクロロエタン、ジメチルホルムアルデヒド、ジメチルアセトアミド、メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどがあげられる。これらの溶媒は、1種単独で、又は2種類以上を混合して用いることができる。

- [0039] 溶媒は、特に好ましくは、水である。上記水の電気伝導率は、好ましくは $20 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であり、さらに好ましくは $0.001 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ であり、特に好ましくは $0.01 \mu\text{S}/\text{cm} \sim 5 \mu\text{S}/\text{cm}$ である。上記水の電気伝導率の下限値は、 $0 \mu\text{S}/\text{cm}$ である。水の電気伝導率を上記の範囲にすることによって、高い厚み方向の複屈折率を有する複屈折フィルムを得られ得る。
- [0040] 上記溶液の多環性化合物の濃度は、用いる多環式化合物の種類によって、ネマチック液晶相を示す範囲に適宜、調製され得る。上記溶液の多環性化合物の濃度は、好ましくは、5重量%～30重量%であり、さらに好ましくは、7重量%～20重量%であり、特に好ましくは9重量%～15重量%である。溶液の濃度を上記範囲とすることによって、該溶液は、安定な液晶状態を形成し得る。上記ネマチック液晶相は、偏光顕微鏡で観察される液晶相の光学模様によって、確認、識別することができる。
- [0041] 上記溶液は、任意の適切な添加剤をさらに含有し得る。上記添加剤としては、例えば、界面活性剤、可塑剤、熱安定剤、光安定剤、滑剤、抗酸化剤、紫外線吸収剤、難燃剤、着色剤、帯電防止剤、相溶化剤、架橋剤、および増粘剤などが挙げられる。上記添加剤の添加量は、好ましくは、溶液100重量部に対して、0を超え10重量部以下である。
- [0042] 上記工程(2)における「親水化処理」とは、基材の水の接触角を低下させる処理をいう。上記親水化処理は、多環性化合物を塗工する基材表面のぬれ性、塗工性を向上させるために行われる。上記親水化処理は、基材の $23^{\circ}\text{C}$ における水の接触角を、処理前に比べて、好ましくは10%以上低下させる処理であり、さらに好ましくは15%～80%低下させる処理であり、特に好ましくは20%～70%低下させる処理である。なお、この低下させる割合(%)は、式： $\{(\text{処理前の接触角} - \text{処理後の接触角}) / \text{処理前の接触角}\} \times 100$ により求められる。
- [0043] さらに、上記親水化処理は、基材の $23^{\circ}\text{C}$ における水の接触角を、処理前に比べて、好ましくは、 $5^{\circ}$ 以上低下させる処理であり、さらに好ましくは、 $10^{\circ} \sim 65^{\circ}$ 低下させる処理であり、特に好ましくは $20^{\circ} \sim 65^{\circ}$ 低下させる処理である。
- [0044] さらに、上記親水化処理は、基材の $23^{\circ}\text{C}$ における水の接触角を、好ましくは $5^{\circ} \sim 60^{\circ}$ とする処理であり、さらに好ましくは $5^{\circ} \sim 50^{\circ}$ とする処理であり、特に好ましく

は5° ~45° とする処理である。基材の水の接触角を上記範囲とすることによって、高い厚み方向の複屈折率を示し、且つ、厚みバラツキの小さい複屈折フィルムを得られ得る。

[0045] さらに、上記親水化処理は、適切な方法が採用され得る。上記親水化処理としては、例えば、乾式処理でもよく、湿式処理でもよい。乾式処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、及びグロー放電処理などの放電処理；火炎処理；オゾン処理；UVオゾン処理；紫外線処理や電子線処理などの電離活性線処理などが挙げられる。湿式処理としては、例えば、水やアセトンなどの溶媒を用いた超音波処理；アルカリ処理；アンカーコート処理などが挙げられる。これらの親水化処理は、単独で行ってもよいし、2つ以上を組み合わせて行ってもよい。

[0046] 好ましくは、上記親水化処理は、コロナ処理、プラズマ処理、アルカリ処理、又はアンカーコート処理である。かかる親水化処理であれば、高い配向性を有し、且つ、厚みバラツキの小さい複屈折フィルムを得ることができる。上記親水化処理の条件、例えば、処理時間や強度などは、基材の水の接触角が上記の範囲となるように、適宜、適切に調整され得る。

[0047] 上記コロナ処理は、代表的には、コロナ放電内へ、基材を通過させることによって、基材表面を改質する処理である。該コロナ放電は、接地された誘電体ロールと絶縁された電極との間に高周波、高電圧を印加することにより、電極間の空気が絶縁破壊してイオン化し発生する。上記プラズマ処理は、代表的には、低温プラズマ内へ、基材を通過させることによって、基材表面を改質する処理である。該低温プラズマは、低圧の不活性ガスや酸素、ハロゲンガスなど無機気体中でグロー放電を起こすと、気体分子の一部がイオン化して発生する。上記超音波処理は、代表的には、水や有機溶媒中に基材を浸漬させて超音波をあてることにより、基材表面の汚染物を除去し、基材のぬれ性を改善する処理である。上記アルカリ処理は、代表的には、塩基性物質を水又は有機溶剤に溶解したアルカリ処理液に、基材を浸漬することによって、基材表面を改質する処理である。上記アンカーコート処理は、代表的には、基材表面にアンカーコート剤を塗工する処理である。

[0048] 本発明に用いられる基材は、上記多環性化合物と溶媒とを含有する溶液を、均一

に流延するために用いられる。上記基材は、任意の適切なものが選択され得る。上記基材としては、例えば、ガラス基材、石英基板、高分子フィルム、プラスチック基板、アルミや鉄などの金属板、セラミック基板、シリコンウエハーなどが挙げられる。上記基材は、好ましくは、ガラス基材又は高分子フィルムである。

[0049] 上記ガラス基板としては、任意の適切なものが選択され得る。好ましくは、上記ガラス基板は、液晶セルに用いられるものである。液晶セルに用いられるガラス基板は、例えば、アルカリ成分を含むソーダ石灰(青板)ガラス、又は低アルカリ硼砂酸ガラスなどが挙げられる。上記ガラス基板は、市販のものをそのまま用いてもよい。市販のガラス基板としては、例えば、コーニング社製のガラスコード:1373、旭硝子(株)製のガラスコード:AN635、NHテクノグラス(株)製のガラスコード:NA-35などが挙げられる。

[0050] 上記高分子フィルムを形成する樹脂としては、任意の適切なものが選択され得る。好ましくは、上記高分子フィルムは熱可塑性樹脂含有する。上記熱可塑性樹脂としては、ポリオレフィン系樹脂、シクロオレフィン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、スチレン系樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリ酢酸ビニル、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリエーテルエーテルケトン系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂などが挙げられる。上記の熱可塑性樹脂は、単独で、または2種以上を組み合わせ用いられる。また、上記の熱可塑性樹脂は、任意の適切なポリマー変性を行ってから用いることもできる。上記ポリマー変性としては、例えば、共重合、架橋、分子末端、立体規則性などの変性が挙げられる。

[0051] 本発明に用いられる基材は、好ましくは、セルロース系樹脂を含有する高分子フィルムである。多環性化合物のぬれ性に優れ、高い厚み方向の複屈折率を有し、且つ、厚みバラツキの小さい複屈折フィルムが得られ得るからである。

[0052] 上記セルロース系樹脂は、任意の適切なものが採用され得る。上記セルロース系樹脂は、好ましくは、セルロースの水酸基の一部または全部がアセチル基、プロピオン基及び/又はブチル基で置換された、セルロース有機酸エステルまたはセルロ

ース混合有機酸エステルである。上記セルロース有機酸エステルとしては、例えば、セルロースアセテート、セルロースプロピオネート、セルロースブチレート等が挙げられる。上記セルロース混合有機酸としては、例えば、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート等が挙げられる。上記セルロース系樹脂は、例えば、特開2001-188128号公報[0040]～[0041]に記載の方法により得ることができる。

- [0053] 本発明に用いられる基材は、市販の高分子フィルムをそのまま用いることもできる。あるいは、市販の高分子フィルムに延伸処理及び／又は収縮処理などの二次的加工を施したものをを用いることもできる。市販のセルロース系樹脂を含有する高分子フィルムとしては、例えば、富士写真フィルム(株)製のフジタックシリーズ(商品名:ZRF80S、TD80UF、TDY-80UL)、コニカミノルタオプト(株)社製の商品名「KC8UX2M」などが挙げられる。
- [0054] 上記基材の厚みは、好ましくは、 $20\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ である、基材の厚みを上記の範囲とすることによって、基材のハンドリング性や塗工性が優れる。
- [0055] 上記工程(3)における、溶液の塗工速度は、好ましくは $50\text{mm}/\text{秒}$ 以上であり、さらに好ましくは $100\text{mm}/\text{秒}$ 以上である。塗工速度を上記の範囲とすることによって、高い厚み方向の複屈折率を有し、且つ、厚みバラツキの小さい複屈折フィルムが得られ得る。
- [0056] 上記溶液を基材の表面に塗工する方法としては、適宜、適切なコータを用いた塗工方式が採用され得る。上記コータとしては、例えば、リバースロールコータ、正回転ロールコータ、グラビアロールコータ、ナイフコータ、ロッドコータ、スロットダイコータ、スロットオリフィスコータ、カーテンコータ、ファウンテンコータ、エアドクタコータ、キスコータ、ディップコータ、ビードコータ、ブレードコータ、キャストコータ、スプレーコータ、スピコータ、押出コータ、ホットメルトコータなどが挙げられる。上記コータは、好ましくは、リバースロールコータ、正回転ロールコータ、グラビアコータ、ロッドコータ、スロットダイコータ、スロットオリフィスコータ、カーテンコータ、及びファウンテンコータである。
- [0057] 上記溶液を乾燥させる方法は、適宜、適切な方法が採用され得る。乾燥方法は、

例えば、熱風又は冷風が循環する空気循環式恒温オーブン、マイクロ波もしくは遠赤外線などを利用したヒーター、温度調節用に加熱されたロール、ヒートパイプロール、又は金属ベルトなどの乾燥手段が挙げられる。

- [0058] 上記溶液を乾燥させる温度は、上記溶液の等方相転移温度以下であり、低温から高温へ徐々に昇温して乾燥させることが好ましい。上記乾燥温度は、好ましくは10℃～80℃であり、さらに好ましくは20℃～60℃である。上記の温度範囲であれば厚みバラツキの小さい複屈折フィルムを得ることができる。
- [0059] 上記溶液を乾燥させる時間は、乾燥温度や溶媒の種類によって、適宜、選択され得る。厚みのバラツキの小さい複屈折フィルムを得るためには、乾燥時間は、例えば、1分～30分であり、好ましくは1分～10分である。溶液を乾燥することにより、基材の表面に、複屈折フィルムが積層された、積層体(積層フィルム)が得られる。
- [0060] 本発明の複屈折フィルムの製造方法は、好ましくは、上記工程(1)～(3)の後に、工程(4)をさらに含む：
- (4) 上記工程(3)で得られた複屈折フィルムに、アルミニウム塩、バリウム塩、鉛塩、クロム塩、ストロンチウム塩、及び分子内に2個以上のアミノ基を有する化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物塩を含む溶液を接触させる工程。
- [0061] 本発明において、上記工程(4)は、得られる複屈折フィルムを、水に対して、不溶化又は難溶化させるために行われる。上記化合物塩としては、例えば、塩化アルミニウム、塩化バリウム、塩化鉛、塩化クロム、塩化ストロンチウム、4, 4'-テトラメチルジアミノフェニルメタン塩酸塩、2, 2'-ジピリジル塩酸塩、4, 4'-ジピリジル塩酸塩、メラミン塩酸塩、テトラアミノピリミジン塩酸塩などが挙げられる。このような化合物であれば、耐水性に優れた複屈折フィルムが得られ得る。
- [0062] 上記の化合物塩を含む溶液の、化合物塩の濃度は、好ましくは3重量%～40重量%であり、特に好ましくは、5重量%～30重量%である。複屈折フィルムを上記範囲の濃度の化合物塩を含む溶液と接触させることによって、耐久性に優れたものが得られ得る。
- [0063] 上記工程(3)で得られた複屈折フィルムを、上記化合物を含む溶液と接触させる方法としては、任意の方法を採用できる。該方法としては、例えば、(i) 当該複屈折フィ

ルムの表面に上記化合物塩を含む溶液を塗工する方法、(ii)当該複屈折フィルムを上記化合物塩を含む溶液に浸漬する方法などが挙げられる。これらの方法が採用される場合、得られた複屈折フィルムは、水又は任意の溶剤で残存溶液(化合物塩を含む溶液)を洗浄することが好ましい。さらにこれを乾燥することで、基材と複屈折フィルムとの界面の密着性に優れた積層体を得られ得る。

[0064] <<5. 複屈折フィルムの用途>>

本発明の複屈折フィルムの用途は、特に制限はないが、代表的には、液晶表示装置の $\lambda/4$ 板、 $\lambda/2$ 板、視野角拡大フィルム、フラットパネルディスプレイ用反射防止フィルムなどが挙げられる。1つの実施形態においては、上記複屈折フィルムは、偏光子と積層して、偏光板として用いてもよい。以下、この偏光板について説明する。

[0065] <<6. 本発明の偏光板>>

本発明の偏光板は、上記複屈折フィルムと偏光子とを少なくとも備える。上記偏光板は、複屈折フィルムと基材とを少なくとも備える積層フィルムを含んでいてもよいし、他の複屈折フィルムや、任意の保護層を含んでいてもよい。実用的には、上記偏光板の、構成部材の間には、任意の適切な接着層が設けられ、偏光子と各構成部材とが粘着される。

[0066] 上記偏光子としては、自然光又は偏光を直線偏光に変換するものであれば、適切なものが採用され得る。上記偏光子は、好ましくは、ヨウ素又は二色性染料を含有するポリビニルアルコール系樹脂を主成分とする延伸フィルムである。上記偏光子の厚みは、通常、 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ である。

[0067] 上記接着剤は、隣り合う部材の面と面とを接合し、実用上十分な接着力と接着時間で、一体化させるのであれば、任意の適切なものが選択され得る。上記接着層を形成する材料としては、例えば、接着剤、粘着剤、アンカーコート剤が挙げられる。上記接着層は、被着体の表面にアンカーコート剤層が形成され、その上に接着剤層または粘着剤層が形成されたような多層構造であってもよい。或いは、上記接着層は、肉眼的に認知できないような薄い層(ヘアーラインともいう)であってもよい。上記偏光板において、偏光子の一方の側に配置された接着層と他方の側に配置された接着層

は、それぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。

### 実施例

[0068] 本発明について、実施例および比較例を用いて更に説明する。なお、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例で用いた各分析方法は、以下の通りである。

#### (1) 厚みの測定方法:

厚みが10  $\mu$  m未満の場合、薄膜用分光光度計[大塚電子(株)製 製品名「瞬間マルチ測定システム MCPD-2000」]を用いて測定した。厚みが10  $\mu$  m以上の場合、アンリツ製デジタルマイクロメーター「KC-351C型」を使用して測定した。

#### (2) 透過率(T[590])、厚み方向の複屈折率( $\Delta n$ [590])、位相差値( $Re[\lambda]$ 、 $Rt h[\lambda]$ )、波長分散値(D) ( $R(40)[450]/R(40)[550]$ )の測定方法:

王子計測機器(株)製 商品名「KOBRA21-ADH」を用いて、23°Cで測定した。なお、平均屈折率は、アッペ屈折率計[アタゴ(株)製 製品名「DR-M4」]を用いて測定した値を用いた。

#### (3) 電気伝導率の測定方法:

濃度を0.05重量%に調製した水溶液で、溶液電導率計[京都電子工業(株)製、製品名「CM-117」]の電極を洗浄した後、電極に接続された1cm<sup>3</sup>の容器に試料をみたくして、表示された電気伝導率が一定の値を示したところを、測定値とした。

#### (4) 水の接触角の測定方法:

固液界面解析装置[協和界面科学(株)製 製品名「Drop Master300」]を用いて、基材に液を滴下した後、5秒間経過した後の接触角を測定した。測定条件は、静的接触角測定である。水は、超純水を用い、液滴は0.5  $\mu$  lとした。それぞれの基材について、繰り返し回数10回の平均値を測定値とした。

### [0069] [合成例1]

#### <アセナフト[1, 2-b]キノキサリン-9-カルボン酸の合成>

500mLのジメチルホルムアルデヒドを、精製した10gのアセナフテンキノンと84gの3, 4-ジアミノ安息香酸の混合物に添加した。反応物を、室温で21時間攪拌し続けた。沈殿物をろ過して、粗組成物を得た。この粗組成物は、熱したジメチルホルムアミ

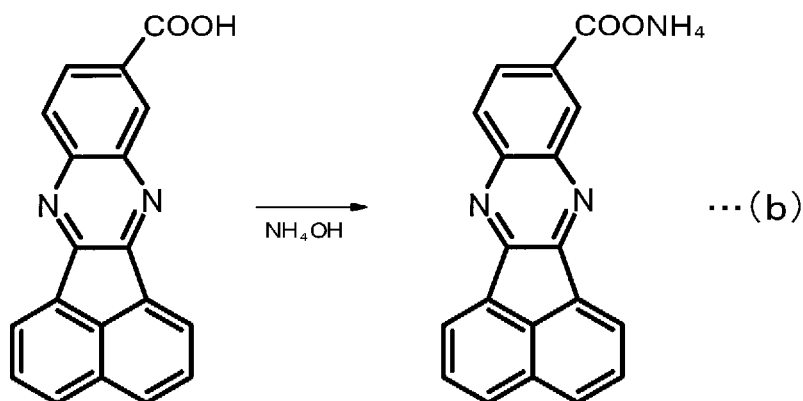
ドに溶解して、再度、ろ過し、ジメチルホルムアミド及び水で洗浄して精製した。

[0070] [合成例2]

＜アセナフト[1, 2-b]キノキサリン-9-カルボン酸アンモニウムの合成＞

下記の反応経路(b)に示すように、上記精製したアセナフト[1, 2-b]キノキサリン-9-カルボン酸を、2リットルの純水(電気伝導率:1.7  $\mu$ S/cm)に溶解し、さらに水酸化アンモニウムを加えて、酸を水酸化アンモニウムで中和した。得られた水溶液は、供給タンクに入れ、日東電工(株)製の逆浸透膜フィルター[商品名「NTR-7430」]を備えた3連平膜評価装置を用いて、精製した。次に、この精製した水溶液を、ロータリーエバポレーターを用いて、水溶液中の多環性化合物の濃度が13.3重量%となるように調整した。ここで得られた水溶液を、偏光顕微鏡観察すると、23°Cでネマチック液晶相を示した。

[0071] [化4]



[0072] [実施例1]

厚み80  $\mu$ mのトリアセチルセルロースを主成分とする高分子フィルム[富士写真フィルム(株)製 商品名「ZRF80S」]を、水酸化ナトリウムを溶解させた水溶液に浸漬し、その表面にアルカリ処理(鹼化処理ともいう)を施した。上記高分子フィルムの23°Cにおける水の接触角は、処理前は64.6°であり、処理後は26.5°であった。次に、上記高分子フィルムのアルカリ処理した表面に、上記合成例2で得られた水溶液を、バーコーター[BUSCHMAN社製 商品名「mayer rot HS1.5」]を用いて、乾燥後の厚みが0.35  $\mu$ mとなるように塗工した。該塗工膜を、23°Cの恒温室内で塗工表面に風を吹き付けながら乾燥させた後、さらに40°Cの空気循環式乾燥オーブン

内で3分間乾燥させた。その結果、トリアセチルセルロースを主成分とする高分子フィルムの表面に、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を示す複屈折フィルムAを形成した。この複屈折フィルムAの特性を表1に示す。

[0073] [表1]

	複屈折フィルム					
	A	B	C	D	E	F
厚み(μm)	0.35	0.45	0.61	0.85	1.5	1.6
Δn[590]	-0.15	-0.14	-0.14	-0.13	-0.11	-0.15
T[590](%)	90	90	90	90	90	90
Rth[590](nm)	-53	-65	-85	-110	-160	-240
Re[590](nm)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
R(40)[450]/R(40)[550]	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05

[0074] [実施例2]

上記合成例2で得られた水溶液を、乾燥後の厚みが0.45μmとなるように塗工したこと以外は、実施例1と同様の方法で、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を示す複屈折フィルムBを得た。この複屈折フィルムBの特性を表1に示した。

[0075] [実施例3]

上記合成例2で得られた水溶液を、乾燥後の厚みが0.61μmとなるように塗工したこと以外は、実施例1と同様の方法で、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を示す複屈折フィルムCを得た。この複屈折フィルムCの特性を表1に示した。

[0076] [実施例4]

上記合成例2で得られた水溶液を、乾燥後の厚みが0.85μmとなるように塗工したこと以外は、実施例1と同様の方法で、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を示す複屈折フィルムDを得た。この複屈折フィルムDの特性を表1に示した。

[0077] [実施例5]

上記合成例2で得られた水溶液を、乾燥後の厚みが1.5μmとなるように塗工したこと以外は、実施例1と同様の方法で、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を示す複屈折フィルムEを得た。この複屈折フィルムEの特性を表1に示した。

[0078] [実施例6]

上記合成例2で得られた水溶液を、乾燥後の厚みが1.6μmとなるように塗工した

こと以外は、実施例1と同様の方法で、 $n_z > n_x = n_y$ の関係を示す複屈折フィルムFを得た。この複屈折フィルムFの特性を表1に示した。

[0079] [評価]

実施例1～実施例5で示すように、 $-COOM$ 基を含む、少なくとも多環式化合物と、溶媒とを含む溶液を基材表面に塗工することによって、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、且つ、高い厚み方向の複屈折率を示す複屈折フィルムを得ることができた。これらの複屈折フィルムは、従来の複屈折フィルムに比べて、薄い厚みで、所定の位相差値を得ることができる。

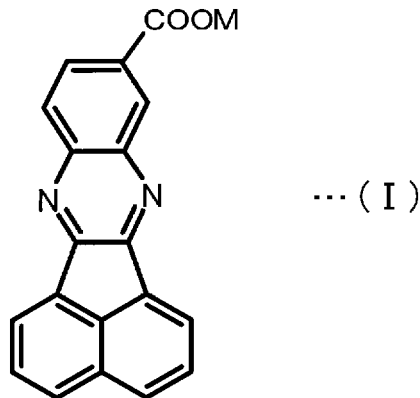
産業上の利用可能性

[0080] 以上のように、本発明の複屈折フィルムは、屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満足し、高い厚み方向の複屈折率を示すため、例えば、液晶表示装置に用いる場合には、表示特性の向上と、薄型化に大きく貢献することができる。

## 請求の範囲

- [1] 屈折率楕円体が $n_z > n_x = n_y$ の関係を満たし、 $-COOM$ 基を含む、少なくとも1種の多環式化合物を含有してなる、複屈折フィルム。  
(上記Mは、対イオンを表す。)
- [2] 前記複屈折フィルムの波長590nmにおける厚み方向の複屈折率( $\Delta n[590]$ )が、 $-0.05$ 以下である、請求項1に記載の複屈折フィルム。
- [3] 前記複屈折フィルムの厚みが、 $0.2 \mu m \sim 2.0 \mu m$ である、請求項1又は2に記載の複屈折フィルム。
- [4] 前記多環式化合物が、下記一般式(I)で表されるアセナフト[1, 2-b]キノキサリン誘導体を含む、請求項1から3のいずれかに記載の複屈折フィルム。  
(式(I)中、Mは対イオンを表す。)

[化1]



- [5] 前記複屈折フィルムの波長590nmにおける厚み方向の位相差値( $R_{th}[590]$ )が、 $-300nm \sim -10nm$ である、請求項1から4のいずれかに記載の複屈折フィルム。
- [6] 請求項1から5のいずれかに記載の複屈折フィルムと基材とを少なくとも備える、積層フィルム。
- [7] 次の(1)～(3)の工程を含む、複屈折フィルムの製造方法：  
(1)  $-COOM$ 基を含む、少なくとも1種の多環式化合物(Mは、対イオンを表す)と、溶媒とを含有し、ネマチック液晶相を示す溶液を調製する工程、  
(2) 少なくとも一方の表面が親水性処理された基材を準備する工程、  
(3) 上記工程(2)で準備した基材の親水性処理された表面に、上記工程(1)で調製

した溶液を塗工し、乾燥させる工程。

- [8] 前記親水化処理は、コロナ処理、プラズマ処理、アルカリ処理、又はアンカーコート処理である、請求項7に記載の複屈折フィルムの製造方法。
- [9] 前記基材が、ガラス基板又は高分子フィルムである、請求項7又は8に記載の複屈折フィルムの製造方法。
- [10] 請求項1から5のいずれかに記載の複屈折フィルムと、偏光子とを少なくとも備える、偏光板。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/060124

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)n, G02F1/13363(2006.01)n

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)

G02B5/30, G02F1/1335, G02F1/13363

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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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.
X A	JP 2001-91746 A (Nippon Mitsubishi Oil Corp.), 06 April, 2001 (06.04.01), Claims 1 to 3; Par. Nos. [0001] to [0010] (Family: none)	1-3,5-10 4
Y A	JP 2006-71966 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claim 2; Par. Nos. [0029] to [0034] (Family: none)	1-3,5-10 4
Y A	JP 8-27284 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 30 January, 1996 (30.01.96), Claims 1 to 4; Par. No. [0046] & US 5635105 A	1-3,5-10 4

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  
15 June, 2007 (15.06.07)

Date of mailing of the international search report  
26 June, 2007 (26.06.07)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2007/060124

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2005/051926 A1 (OPTIVA, INC.), 09 June, 2005 (09.06.05), Full text; all drawings & US 2005/0109986 A1	4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)n, G02F1/13363(2006.01)n		
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. G02B5/30, G02F1/1335, G02F1/13363		
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 1971-2007年 日本国実用新案登録公報 1996-2007年 日本国登録実用新案公報 1994-2007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
X A	JP 2001-91746 A (日石三菱株式会社) 2001.04.06, [請求項1]-[請求項3], [0001]-[0010] (ファミリー無し)	1-3, 5-10 4
Y A	JP 2006-71966 A (富士写真フイルム株式会社) 2006.03.16, [請求項2], [0029]-[0034] (ファミリー無し)	1-3, 5-10 4
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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 15.06.2007	国際調査報告の発送日 26.06.2007	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 渡邊 勇 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 3012

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
Y A	JP 8-27284 A (富士写真フイルム株式会社) 1996.01.30, [請求項 1]-[請求項 4], [0046] & US 5635105 A	1-3, 5-10 4
A	WO 2005/051926 A1 (OPTIVA, INC.) 2005.06.09, 全文全図 & US 2005/0109986 A1	4