

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4267455号
(P4267455)

(45) 発行日 平成21年5月27日(2009.5.27)

(24) 登録日 平成21年2月27日(2009.2.27)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 5/02 (2006.01)

G O 2 B 5/02

B

請求項の数 10 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-551574 (P2003-551574)	(73) 特許権者	000153591
(86) (22) 出願日	平成14年12月6日 (2002.12.6)		株式会社巴川製紙所
(65) 公表番号	特表2005-512145 (P2005-512145A)		東京都中央区京橋1丁目5番15号
(43) 公表日	平成17年4月28日 (2005.4.28)	(74) 代理人	100062007
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/013846		弁理士 川口 義雄
(87) 国際公開番号	W02003/050574	(74) 代理人	100114188
(87) 国際公開日	平成15年6月19日 (2003.6.19)		弁理士 小野 誠
審査請求日	平成17年11月28日 (2005.11.28)	(74) 代理人	100140523
(31) 優先権主張番号	101 61 200.1		弁理士 渡邊 千尋
(32) 優先日	平成13年12月13日 (2001.12.13)	(74) 代理人	100119253
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		弁理士 金山 賢敦
		(74) 代理人	100103920
			弁理士 大崎 勝真
		(74) 代理人	100124855
			弁理士 坪倉 道明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 拡散フィルムを製造するための複合マスク

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

特にディスプレイフィルムおよび建築用ガラスを対象とした拡散フィルムを製造するための、 $0.5\mu\text{m}$ と $10\mu\text{m}$ の間の平均粒径 d_{50} を有する吸光性顔料粒子または金属粒子を含む透明ポリマーマトリックスでコーティングされた、透明支持フィルムから本質的になる複合マスクの使用。

【請求項 2】

顔料粒子または金属粒子が $1\mu\text{m}$ と $5\mu\text{m}$ の間、好ましくは $2\mu\text{m}$ と $4\mu\text{m}$ の間の平均粒径 d_{50} を有する、請求項 1 に記載の使用。

【請求項 3】

顔料粒子が有機顔料である、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 4】

有機顔料がモノアゾ、ジスアゾ、レーキアゾ、 β -ナフトール、ナフトールAS、ベンズイミダゾロン、縮合ジスアゾ、アゾ金属錯塩顔料、またはフタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ペリノン、チアジンインディゴ、チオインディゴ、アントラノン、アントラキノン、フラバントロン、インダントロン、イソピオラントロン、ピラントロン、ジオキサジン、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリンまたはジケトピロロピロール顔料、カーボンブラック顔料またはグラファイトである、請求項 3 に記載の使用。

【請求項 5】

顔料粒子が無機顔料である、請求項 1 または 2 に記載の使用。

10

20

【請求項 6】

無機顔料が酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化鉄、酸化インジウム、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化水銀、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化スズ、二酸化ジルコニウム、硫化カドミウム、硫化モリブデン、硫化水銀、硫化銀、硫化亜鉛、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸コバルト、硫酸ストロンチウム、炭酸バリウム、炭酸鉛、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸亜鉛、クロム酸鉛、クロム酸亜鉛、酸化クロム銅、酸化アルミニウムコバルト、酸化クロムコバルト、チタン酸バリウム、ベルリンブルー、バナジン酸ビスマス、酸化チタンアンチモンクロム、マンガンバイオレット、モリブデンブルー、モリブデンレッド、硫黄系、窒化チタン、ウルトラマリンまたはタングステンブルー顔料である、請求項 5 に記載の使用。

10

【請求項 7】

金属粒子がアンチモン、ビスマス、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、鉄、金、インジウム、イリジウム、銅、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、サマリウム、セレンウム、銀、シリコン、タンタル、チタン、バナジウム、タングステン、亜鉛、スズ、ジルコニウム、青銅、真鍮または銅粒子からなる、請求項 1 または 2 に記載の使用。

【請求項 8】

ポリマーマトリックスがポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエポキシド、ポリビニルピロリドンからなり、これらのオリゴマーおよび/またはモノマー、またはこれらの混合物も含むことができる、請求項 1 から 7 の少なくとも一項に記載の使用。

20

【請求項 9】

支持フィルムがポリエステル、酢酸セルロース、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレンまたはポリメチルメタクリレートからなる、請求項 1 から 8 の少なくとも一項に記載の使用。

【請求項 10】

マトリックス中の顔料または金属粒子の体積の割合が、顔料または金属粒子を含むマトリックスの合計体積に対して、0.5 体積% ~ 10 体積% である、請求項 1 から 9 の少なくとも一項に記載の使用。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、2001 年 12 月 13 日に出願された、ドイツ優先権出願 No. 10161200.1 に記載されており、本明細書で完全に開示するように、これは参照としてここに組み込んである。

【0002】

本発明は、拡散フィルムを製造するためにこれまで使用された、フォトマスクの代替品を記載する。

【背景技術】

40

【0003】

WO94/29768 および EP-A-0671638 によれば、拡散フィルムは、感光性、透明物質（フォトポリマー、フォトナノマー）を写真面（マスク）に積層させ、この物質を後者を介して収束性 UV 放射に曝すことによって製造される。フォトポリマーまたはフォトナノマーは、感光性、透明物質の、近隣の非露出領域から露出領域に分散する、モノマーまたはナノ規模の粒子を含む。この型の物質は、例えば WO97/38333 中に記載されている。マスク自体はガラス層上の感光ゼラチンからなり、複雑なレーザーライティング法、およびその後の湿潤剤による化学的現象および固定（黒/白写真法）によって、以前に製造されている。この方法は非常に時間を消費し、高価である。ライティング法およびその後のさらなる処理によって、傷（点欠陥）を受けやすく、これが

50

最終製品（拡散フィルム）に伝わる。マスクの物質（ゼラチン）は非常に高い機械的および化学的感度を有しており、これによってマスクの耐用年数が制限される。技術的に可能である最大のマスク形態は、現在はわずかに約 $30\text{ cm} \times 40\text{ cm}$ であり、連続的なマスクは入手可能ではなく、このことが拡散フィルムを広域のディスプレイフィルムにさらに転換することを妨げている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

したがって本発明には、さほどの技術的尽力なしでさらに広い幅（例えば 0.60 m または 1.20 m ）に拡大することができ、連続的である、フォトマスクの安価な代替品を見出すという目的があった。

10

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の目的は、透明マトリックス中の微細な吸光性顔料粒子または微細な金属粒子からなる新規な複合マスクによって達成されており、これを薄いコーティングとして透明プラスチックフィルムに施している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

したがって本発明は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ と $10\text{ }\mu\text{m}$ の間、好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ と $5\text{ }\mu\text{m}$ の間、特に好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ と $4\text{ }\mu\text{m}$ の間の平均粒径 d_{50} を有する吸光性顔料粒子または金属粒子がその中に存在し、透明ポリマーマトリックスでコーティングされた、透明支持フィルムから本質的になる複合マスクに関する。

20

【0007】

適切な顔料は、拡散フィルムを製造するために使用される光、好ましくは $190 \sim 500\text{ nm}$ の波長を有する UV/VIS 光を通さないすべての微粉物質である。顔料の粒径は、製造するマスクの構造に依存する。

【0008】

適切な顔料は、前記粒径の無機および有機顔料である。適切な有機顔料は、例えばモノアゾ、ジアゾ、レーキアゾ、 β -ナフトール、ナフトール AS、ベンズイミダゾロン、縮合ジアゾ、アゾ金属複合顔料および多環顔料、例えばフタロシアニン、キナクリドン、ペリレン、ペリノン、チアジンインディゴ、チオインディゴ、アントラントロ、アントラキノ、フラバントロン、インダントロン、イソビオールアントロン、ピラントロン、ジオキサジン、キノフタロン、イソインドリノン、イソインドリンおよびジケトピロロピロール顔料、またはカーボンブラック顔料またはグラファイトなどである。

30

【0009】

適切な無機顔料は、例えば、

金属酸化物、例えば酸化アンチモン、酸化ビスマス、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化クロム、酸化コバルト、酸化鉄、酸化インジウム、酸化銅、酸化マンガン、酸化ニッケル、酸化水銀、二酸化チタン、酸化亜鉛、二酸化スズ、および二酸化ジルコニウムなど；

金属硫化物、例えば硫化カドミウム、硫化モリブデン、硫化水銀、硫化銀、および硫化亜鉛など；

40

金属硫化物、例えば硫酸バリウム、硫酸カルシウム、硫酸コバルト、および硫酸ストロンチウムなど；

金属炭酸塩、例えば炭酸バリウム、炭酸鉛、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムおよび炭酸亜鉛など；

クロム酸塩、例えばクロム酸鉛およびクロム酸亜鉛など；

および一般式 AB_2X_4 のスピネルであって、A が二価金属、例えば $Fe(II)$ 、 Zn 、 Mn 、 Co 、 Ni 、 Cu または Cd などであってよく；B が三価金属、例えば Al 、 $Fe(III)$ 、 V 、 Cr または Ti などであってよく、かつ X が元素 O、S または Se であってよいスピネル、例えば酸化クロム銅、酸化アルミニウムコバルト、および酸化ク

50

ロムコバルトなどである。

【 0 0 1 0 】

他の適切な無機顔料は、例えばチタン酸バリウム、ベルリンブルー、バナジン酸ビスマス、クロムアンチモン、酸化チタン、マンガンバイオレット、モリブデンブルー、モリブデンレッド、硫黄系、窒化チタン、ウルトラマリンまたはタングステンブルー顔料である。

【 0 0 1 1 】

適切な金属粒子は、例えば、

アンチモン、ビスマス、鉛、カドミウム、クロム、コバルト、鉄、金、インジウム、イリジウム、銅、マグネシウム、マンガン、モリブデン、ニッケル、オスミウム、パラジウム、白金、ロジウム、ルテニウム、サマリウム、セレンウム、銀、シリコン、タンタル、チタン、バナジウム、タングステン、亜鉛、スズ、ジルコニウム、または合金、青銅、真鍮または鋼などの元素である。

【 0 0 1 2 】

グラファイトおよびカーボンブラックが特に好ましい。

【 0 0 1 3 】

顔料および金属粒子は、例えば対応する顔料、粗製顔料または金属粒子の所望の微細分割に磨砕および/または篩分けすることによって、前記粒径で得られる。

【 0 0 1 4 】

適切なポリマーマトリックス形成物質は、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエポキシド、およびポリビニル-ピロリドンからなる群からのポリマーであることが好ましく、対応するオリゴマーおよび/またはモノマーを含んでもよい。

【 0 0 1 5 】

ポリマーマトリックスは、従来のプラスチック添加剤、例えば流れ調整剤、可塑剤、好ましくはポリアルキレングリコール、架橋開始剤、感光剤、抗酸化剤、および例えばケトン、エーテル、アミド、アルコールおよび水などの溶媒、なども含むことができる。

【 0 0 1 6 】

特に好ましいマトリックス物質は、水に溶けたポリビニルアルコールである。

【 0 0 1 7 】

ポリマーマトリックスの粘性係数は、 25 において 200 s^{-1} の回転速度で回転式粘度計を使用して測定して、 50 mPa s と 1000 mPa s の間、特に 100 mPa s と 500 mPa s の間の範囲であることが好ましい。

【 0 0 1 8 】

ポリマーマトリックスを調製するために、この目的に適した溶媒、例えば水、一価または多価アルコール、そのエーテルおよびエステル、例えば1個～4個の炭素原子を有するアルカノール、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノールまたはイソブタノール；二価または三価アルコール、特に2個～6個の炭素原子を有するもの、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセロール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリプロピレングリコールおよびポリプロピレングリコール；多価アルコールの低級アルキルエーテル、例えばエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルまたはモノプロピルまたはモノブチルエーテル、エチレングリコールジメチルまたはジエチルまたはジプロピルまたはジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルまたはジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルまたはモノエチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルまたはジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルまたはモノエチルまたはモノプロピルまたはモノブチルエーテル、プロピレングリコールジメチルまたはジエチルまたはジプロピルまたはジブチルエーテル

、ジブロピレングリコールモノメチルまたはモノエチルまたはモノブチルエーテル、ジブ
ロピレングリコールジメチルまたはジエチルまたはジブチルエーテルなど；環状エーテル
、テトラヒドロフラン、ジオキサランまたはジオキサンなど；エーテル、*tert*-ブチ
ルメチルエーテルまたはジエチルエーテルなど；ケトンおよびケトンアルコール、例えば
アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペン
チルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンおよびジアセトンアルコールなど；エ
ステル、例えば酢酸メチルまたはエチルまたはプロピルまたはブチル、プロピオン酸メチ
ルまたはエチルまたはプロピルまたはブチル、ブチロールアクトン、または乳酸メチルま
たはエチルなど；アミド、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドおよびN
-メチルピロリドンなど；芳香族化合物、トルエンまたはキシレンなど；塩素化炭化水素
、クロロホルムまたは塩化メチレンなど；アセトニトリル、およびこれらの混合物などに
、ポリマーを溶かす。

10

【0019】

可塑剤をポリマー溶液に加え、これによってマスクの柔軟性を増し、乾燥中のマトリッ
クスの収縮を低下させることが好ましく、その結果、望ましくない光の散乱をもたらす空
洞が、乾燥したマトリックス物質中で形成することはできない。

【0020】

特に好ましい可塑剤は、ジエチレングリコールおよびポリエチレングリコールである。

【0021】

顔料粒子または金属粒子は、ポリマーマトリックス中に均質に分散させなければならな
い。この目的のために、知られている分散助剤、例えば溶解剤、攪拌剤、配合剤および他
の従来の分散物質などを使用する。さらに、溶媒、湿潤助剤、乳化剤および分散剤、例え
ばアニオン性、カチオン性、または非イオン性界面活性剤などを追加的に使用して、使用
するフィルムコーティング法の要件に従い、マトリックスの粘度および表面張力を設定す
ることができる。

20

【0022】

マスクの光学的性質（したがって、そこから製造される拡散フィルムの性質）は、顔料
または金属の粒径によって、マスク中の顔料の体積の割合によって、およびポリマーマト
リックスの層の厚さによって調節することができる。

【0023】

マトリックス中の顔料の体積の割合は、顔料または金属粒子を含むマトリックスの合計
体積に対して、0.5体積%～10体積%、特に1体積%～5体積%であることが好まし
い。

30

【0024】

ポリマーマトリックスの層の厚さは、1～20 μm 、特に2～10 μm であることが好
ましい。

【0025】

使用される支持フィルムはプラスチックフィルムであり、これは拡散フィルムを製造す
るために使用される光に対して透過性でなければならない。ポリエステル、酢酸セルロー
ス、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリエチレンおよびポリメチルメタクリレート
から作製されたフィルムが好ましい。ポリエチレンテレフタレートから作製されたフィル
ムが特に好ましい。

40

【0026】

支持フィルムの層の厚さは、好ましくは10～200 μm 、特に20～150 μm 、特
に好ましくは30～100 μm である。

【0027】

本発明は、前記粒径の顔料または金属粒子をポリマーマトリックス溶液中に分散させる
こと、その生成した混合物で支持フィルムをコーティングすること、およびその後乾燥お
よびコーティングすることを含む、複合マスクを製造するための方法にも関する。

【0028】

50

支持フィルムのコーティングは、好ましくは0.5～5m/分の供給速度でナイフコーティング法により、市販のフィルムコーティング装置を使用して行うことができる。乾燥は、60～150の温度で行うことが有利である。

【0029】

本発明は、拡散フィルムを製造するための複合マスクの使用にも関する。この目的のために、複合マスクを感光性樹脂材料でできたフィルムに積層させ、この感光性樹脂材料を複合マスクを介してUV/VIS収束光に曝して、感光性樹脂材料の屈折率の変化を生み出し、さまざまな屈折率のマイクロドメインの形成を引き起こし、これは複合マスクのスポットパターンに対応し、これらはその後UV照射によって硬化され、生成した拡散フィルムは複合マスクから再び剥離される。この型の方法は、例えばEP-A-0 671 638に記載されている。拡散フィルムそのものを、ディスプレイフィルム（受動的導波管；視野角の増大）および建築用ガラスに使用することができる。

10

【0030】

ポリビニルアルコール混合物の調製：

a) Mowiol 18-88 (Clariant) (登録商標) の溶解：

450gの脱イオンH₂Oを、5リットルの反応器に導入した。450gのMowiol 18-88を、ゆっくり加え攪拌した（プロペラ攪拌器、約250rpm）。この混合物を、温度を80に保ちながら、反応器中において約3日間攪拌した（還流凝縮器）。

【0031】

b) PVA混合物の調製：

200gのジエチレングリコール、およびその後359gのi-PrOHを、a)に記載したように、攪拌しながら（固定型攪拌器、約250rpm）、2000gのPVA（=水に10%のMowiol 18-88を溶かしたもの）に加えた。

20

【0032】

グラファイト混合物の調製：

1.3gのTWEEN 80 (Merckからの乳化剤) を、攪拌しながら（磁気バーを有する磁気攪拌器、300～400rpm）、200gの脱イオンH₂Oに加えた。乳化剤の溶解の後、Timcaからの12.8gのグラファイトKS4をゆっくり加え（12.8gのグラファイトを約5.30分で）、同様に攪拌した。その後この混合物をさらに10分間攪拌し、次いで超音波ランスで処理した。

30

【0033】

グラファイト/ポリマーマトリックスの生成：

32.5gのグラファイト混合物を、攪拌しながら（固定型攪拌器、約250rpm）、225gのPVA混合物に加えた。37.5gのイソ-PrOH、37.5gのEtOH、および3.3gのByk 306（登録商標）を、他の成分として、攪拌しながら連続的に加えた。

【0034】

コーティング法：

グラファイト/ポリマーマトリックスを、2m/分の供給速度でナイフコーティング法により、フィルムコーティング装置（Mathis、幅600mm）を使用して、市販のポリエステルフィルム（厚さ50μm）に施し、120で乾燥させて（乾燥時間1.5分）、複合マスクを得た。

40

【0035】

複合マスクの使用：

例えばWO 94/29768中に記載されたように、複合マスクを市販の感光性樹脂材料に積層させ、マスク調節装置において2分間、UV光を照射し（冷光源反射鏡を有する水銀ランプ、350～450nm、2分、1860ftcd）、その後1分間、全体の領域をUV照射することにより固定した。これによってWO 94/29768中に記載されたように、拡散フィルム（視野角16°）が与えられ、従来のフォトマスクの手段に

50

よって製造された拡散フィルム（視野角 19° ）と比較して、これには非常に優れた光学的一致があった。

【 0 0 3 6 】

視野角を決定するために、拡散フィルムに収束光を片側（入射の垂直方向）から照射し、透過光線の強度を、光検出器を使用して角度 α の関数として測定する。ここで角度 α ($-90^\circ \leq \alpha \leq 90^\circ$) は、垂直面からの屈曲を示す。視野角は半値幅 $I/2$ に対応する。視野角が増大するほど、物質の散乱能は増大する。

フロントページの続き

- (72)発明者 原田 隆正
千葉県印西市木刈 4 - 3 5 - 1 5
- (72)発明者 北 文雄
ドイツ国、6 5 1 8 7 ・ピースバーデン、グリルパルツアーシュトラッセ・9
- (72)発明者 ツインマーマン, アンドレアス
ドイツ国、6 4 3 4 7 ・グリースハイム、イム・デュレン・コプフ・2 7 ・アー
- (72)発明者 アルテール, アンドレアス
ドイツ国、6 6 5 8 3 ・シュピーセン - エルフエルスベルク、ハオプトシュトラッセ・1 2 3
- (72)発明者 メンニヒ, マルティン
ドイツ国、6 6 2 8 7 ・クビールシート、ミッテルシュトラッセ・5
- (72)発明者 オリベイラ, ペーター・ペー
ドイツ国、6 6 1 1 1 ・ザールブリュッケン、ナウビーザー・シュトラッセ・4 0
- (72)発明者 シュミット, ヘルムート
ドイツ国、6 6 1 3 0 ・ザールブリュッケン - ギューデンゲン、イン・ケーニヒスフェルト・2 7

審査官 池田 周士郎

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 2 3 7 6 2 5 (J P , A)
特開平 8 - 1 5 5 0 6 (J P , A)
特開平 6 - 7 5 2 2 3 (J P , A)
特表平 9 - 5 0 4 8 7 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G02B 5/02