

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4208051号
(P4208051)

(45) 発行日 平成21年1月14日(2009.1.14)

(24) 登録日 平成20年10月31日(2008.10.31)

(51) Int.Cl.	F 1
CO 1 B 13/32	(2006.01) CO 1 B 13/32
CO 1 B 13/18	(2006.01) CO 1 B 13/18
CO 1 G 23/047	(2006.01) CO 1 G 23/047
CO 1 G 23/053	(2006.01) CO 1 G 23/053
CO 1 B 33/12	(2006.01) CO 1 B 33/12 C

請求項の数 1 (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願2003-83916 (P2003-83916)
(22) 出願日	平成15年3月25日 (2003.3.25)
(65) 公開番号	特開2004-292191 (P2004-292191A)
(43) 公開日	平成16年10月21日 (2004.10.21)

審査請求日 平成18年1月25日 (2006.1.25)

前置審査

(73) 特許権者	504180239 国立大学法人信州大学 長野県松本市旭三丁目1番1号
(73) 特許権者	000227180 日置電機株式会社 長野県上田市小泉81番地
(74) 代理人	100074675 弁理士 柳川 泰男
(72) 発明者	村上 泰 長野県上田市常田3-15-1 信州大学 繊維学部内
(72) 発明者	原野 正幸 長野県上田市大字小泉字桜町81番地 日 置電機株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】高屈折率金属酸化物薄膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属アルコキシドをアルコール溶媒中で、弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシルアミン誘導体の塩及びアセトアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工程、該ゾルの薄膜を形成する工程、そして該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる、透明でかつ、内部に微細な空隙を含む非晶質金属酸化物薄膜であって、屈折率($\eta = 500 \text{ nm}$ の光の屈折率)が1.8以上であり、微細空隙全体の80体積%以上を占める微細空隙の直径が5nm以下である非晶質金属酸化物薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高い屈折率を示す透明非晶質金属酸化物薄膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

低屈折率を示す二酸化ケイ素の薄膜および高屈折率を示す二酸化チタンや酸化アルミニウムなどの金属酸化物の薄膜は、各種光学製品の多層反射膜、反射防止膜、フォトニック結晶などの用途に利用されている。

【0003】

透明金属酸化物薄膜は従来、蒸着法あるいはスパッタリング法に代表される気相堆積法を

を利用して製造されていた。しかし、気相堆積法による透明金属酸化物薄膜の製造方法は、製造装置が複雑なこと、そして製造のための操作には細かい調整が必要で、また比較的長い操作時間が必要であるところから、工業的に有利な製法とはいえない。

【0004】

このため、気相堆積法に代わる薄膜の製造方法として、ゾル・ゲル法が開発された。ゾル・ゲル法は、溶媒中に溶解させた金属アルコキシドを加水分解し、次いで縮合重合させることからなる金属酸化物の製造方法であって、簡易な製造設備で比較的短時間の製造工程にて高品質の金属酸化物薄膜が得られることから、特に光学製品の表面に形成する光学的薄膜の製造法として多用されるようになっている。

【0005】

非特許文献1には、無反射コーティング膜を、二酸化チタン(TiO_2)の薄膜と二酸化ケイ素(SiO_2)の薄膜とを交互にゾル・ゲル法を用いて積層させることにより、反射率を顕著に減少させる反射防止膜が得られることの記載がある。

【0006】

非特許文献2には、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウムなどのナノメートルサイズの微粒子、いわゆる超微粒子を薄膜として用いて形成した反射防止膜が記載されている。

【0007】

非特許文献3には、有機エレクトロルミネッセンス(EL)からの外部への光の取り出し効率を高めるためにシリカエアロゲル薄膜を利用することの説明がある。このシリカエアロゲル薄膜では、用いるシリカエアロゲルの密度を変えることにより、その屈折率を1.10～1.01の範囲で調節できると記載されている。

【0008】

非特許文献4には、高濃度のアルコキシドから生成させた二酸化チタンゲルの中にモールドを浸漬させ、乾燥と焼成を行なう方法を利用してフォトニック結晶を製造する技術が紹介されている。

【0009】

【非特許文献1】

「ゾル・ゲル法の応用」作花済夫著、アグネ承風社1997年発行

【非特許文献2】

「超微粒子を用いた反射防止膜」、O plus E、第24巻、11号、1231～1235(2002年11月)

【非特許文献3】

「エアロゲルを用いた発光の取り出し効率の向上」、(社)応用物理学会、有機分子・バイオエレクトロニクス分科会第9回講習会(2001)「次世代有機ELへの挑戦：高効率化、長寿命化、フルカラー化と駆動方式」のテキスト

【非特許文献4】

Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 41 (2002), pp. L291-L293.

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

気相堆積法に代わる工業的に有利な薄膜製造法として開発されたゾル・ゲル法を利用するにより、比較的簡易な製造装置と製造工程により、高品質な光学薄膜として利用可能な金属酸化物薄膜が得られるようになっている。しかしながら、これまでに知られているゾル・ゲル法に従う方法では、二酸化ケイ素薄膜であっても、屈折率が充分に低い光学用薄膜が得られていない。同様に、これまでに知られているゾル・ゲル法に従う方法では、二酸化チタン薄膜や酸化アルミニウム薄膜であっても充分に屈折率が高い光学薄膜が得られていない。

【0011】

なお、二酸化ケイ素薄膜は、エアロゲル法を利用することにより、所望の低屈折率を示す

10

20

30

40

50

光学用の薄膜として製造できるようになったと報告されているが、このエアロゲル法による薄膜の製造法は工業的に利用できる製造法としては、未だ充分な検討がされていない。

【0012】

上記のように、これまでに知られているゾル・ゲル法による光学薄膜の製造、そしてエアロゲル法による光学薄膜の製造は、工業的な製造の面において充分満足できるレベルに到達していない。さらに、これらの方法で製造された光学薄膜については、充分な物理的強度や表面硬度が得られないという問題がある。すなわち、エレクトロルミネッセンス(E-L)素子、特に有機エレクトロルミネッセンス素子、光学レンズ、CRTなどのディスプレイなどの光学製品の表面に形成される反射防止膜は、人間の手や外部機材と接触することが多いことから、高い耐傷性が必要とされている。しかし、内部に多数の気泡を存在させることにより屈折率を調整する方法である、ゾル・ゲル法やエアロゲル法により得られる光学薄膜は、その気泡の存在により充分高い耐傷性を持ちにくいという問題がある。また、同じ理由から、薄膜の耐屈曲性などの物理的強度や耐熱性が低いという問題もある。

10

【0013】

本発明は、高屈折率と高い耐傷性とを示す非晶質金属酸化物薄膜を提供することを、その目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、金属アルコキシドをアルコール溶媒中で、弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシリルアミン誘導体の塩及びアセトアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工程、該ゾルの薄膜を形成する工程、そして該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる、透明でかつ、内部に微細な空隙を含む非晶質金属酸化物薄膜であって、屈折率(=500nmの光の屈折率)が1.8以上であり、微細空隙全体の80体積%以上を占める微細空隙の直径が5nm以下である非晶質金属酸化物薄膜の製造方法にある。

20

【0015】

本発明の方法で製造される非晶質金属酸化物薄膜の好ましい態様を次に記載する。

(1) 微細空隙全体の80体積%以上を占める微細空隙の直径が2nm以下である。

(2) 微細空隙全体の90体積%以上を占める微細空隙の直径が2nm以下である。

(3) 金属酸化物が、チタンの酸化物、ジルコニウムの酸化物、アルミニウムの酸化物、タンタルの酸化物、ハフニウムの酸化物、ニオブの酸化物、および希土類金属の酸化物からなる群から選ばれる少なくとも一つの金属酸化物である。

30

【0016】

(4) 薄膜の膜厚が10nm乃至20μmの範囲にある。

【0017】

本発明の方法で製造される高屈折率金属酸化物薄膜において、微細空隙全体の体積、および特定の直径の微細空隙の割合(体積%)は、下記の方法によって測定した値を意味する。

まず、窒素吸着装置により、特定の直径当りの質量当りの細孔容積を求める。これに、密度測定装置により求めた密度を乗じると、特定の直径当りの体積当りの細孔容積が求められる。これを百分率表示としたものが、特定の直径当りの微細空隙の割合になる。

40

【0018】

【発明の実施の形態】

次に、本発明の非晶質高屈折率金属酸化物薄膜の製法を説明し、さらに前記薄膜を利用する光学薄膜である、多層反射膜、反射防止膜、そしてフォトニック結晶について説明する。

【0019】

[非晶質高屈折率金属酸化物薄膜]

高屈折率金属酸化物薄膜は、例えば、チタンの酸化物、ジルコニウムの酸化物、アルミニウムの酸化物、タンタルの酸化物、ハフニウムの酸化物、ニオブの酸化物、および希土

50

類金属の酸化物を代表とする金属酸化物もしくはその混合物から形成される。安定な金属のアルコキシドを得ることができ、その金属の酸化物自体が高屈折率を示す金属の酸化物であれば、上記の金属の酸化物に限定されない。

【0020】

次に、高屈折率金属酸化物薄膜を、その代表例であるチタンの酸化物（二酸化チタン）を例にして、詳しく説明する。

本発明の方法で製造される高屈折率二酸化チタン薄膜は、従来知られているゾル・ゲル法によって得られる二酸化チタン薄膜に比べて、内部に含まれている空隙（気泡）がナノメートルレベルのサイズであって、顕著に小さい空隙であることを主な特徴としている。すなわち、本発明の方法で製造される二酸化チタン薄膜には、薄膜中に多数の空隙が非常に微細な空隙として存在しているため、この二酸化チタン薄膜は、高い透明性を示すのみではなく、所望の高い屈折率と高い機械的強度（特に、高い耐傷性および高い耐屈曲性）、そして耐熱性（耐熱変形性）を示すようになる。10

【0021】

このような二酸化チタン薄膜は、チタンアルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドラジン塩酸塩誘導体、ヒドロキシリアルアミン誘導体及びアセトアミジン誘導体からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と、水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工程、該ゾルを薄膜状に形成する工程、そして該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる工業的に容易に実施出来る方法を利用して製造することができる。20

【0022】

チタンアルコキシドをアルコール溶媒中で加水分解させ、縮合重合させてゾルを得たのち、このゾルを薄膜状に形成し、次いで該ゾル薄膜を加熱焼成する工程からなる二酸化チタン薄膜の製法は、ゾル・ゲル法による二酸化チタン薄膜の製法として既に知られ、実用化されている。20

【0023】

ゾル・ゲル法による二酸化チタン薄膜の製造法では、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ-n-プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ-n-ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラ-t-ブトキシチタンなどのテトラアルコキシチタン、或はその誘導体を、メタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノールなどの低級脂肪族アルコール溶媒に溶解させ、これに水を加えて、室温にて、そして所望により加温しながら、攪拌混合することにより、テトラアルコキシチタンあるいはその誘導体の少なくとも一部が加水分解し、ついでその加水分解物間の縮合重合反応が生起し、縮合重合物が生成する。そして、その縮合重合の進展が充分でない状態である低粘度のゾルの状態にて、これを薄膜状に成形する。30

【0024】

本発明に従う非晶質二酸化チタン薄膜の製造に際しては、チタンアルコキシドの加水分解と縮合重合に際して、弱酸と弱塩基との塩、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシリアルアミン誘導体の塩、及びアセトアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物（塩触媒、縮合重合反応促進剤）を存在させる。弱酸と弱塩基との塩の例としては、カルボン酸アンモニウム（例、酢酸アンモニウム、ギ酸アンモニウム）、炭酸アンモニウム、及び炭酸水素アンモニウムを挙げることができる。また、ヒドラジン塩酸塩誘導体、ヒドロキシリアルアミン誘導体の塩及びアセトアミジン誘導体の塩については、前述のように、特開2000-26849号公報に記載があり、本発明においても、該公報に記載の化合物を用いることができる。40

【0025】

本発明に従う非晶質二酸化チタン薄膜の製造において、チタンアルコキシドの加水分解と縮合重合に際して縮合重合反応促進剤を存在させることにより、チタンアルコキシドの加水分解物の縮合重合が促進され、一次元方向に高分子鎖が伸びて長鎖の重合体が生成するよりも、三次元方向に高分子鎖が伸びるマトリックス構造が優先的に生成しやすくなる50

ものと考えられる。そして、この三次元方向に高分子鎖が優先的に伸びるマトリックス構造の形成により、生成する縮合重合物中に形成される空隙が分子オーダーの微細な空隙となるものと推定される。

【0026】

チタンアルコキシドの加水分解と縮合重合により得られたゾルは、次いで薄膜状に成形される。ゾルの薄膜の成形は、たとえば、ゾルを基板上に、スピンドルコートなどの方法で均一に塗布するか、あるいはゾル中に基板を浸漬した後、引き上げるディップコート法などの公知の方法を利用して行なうことができる。用いる基板は、酸素ガス存在下のプラズマ処理などの表面処理を施しておくことが望ましい。

【0027】

ゾル薄膜は次いで、加熱焼成されて、本発明の目的物である非晶質二酸化チタン薄膜とされる。加熱焼成は、通常、100～1100の範囲の温度で行なわれる。なお、先のゾル形成時の攪拌混合の温度と攪拌時間などの条件を変えることにより、あるいはこの加熱焼成の温度を選択することにより、生成する非晶質二酸化チタン薄膜の空隙率を調整することができ、また同時に屈折率も調整できる。

【0028】

[反射防止膜]

反射防止膜は、基板の上に、前述の本発明の方法で製造された高屈折率の非晶質金属酸化物薄膜（例、二酸化チタン薄膜）を、反射対象とする光の波長（ λ ）の $(\lambda / 4) \times n$ （nは、1以上の整数）に相当する厚みもしくはその近傍の厚みにて形成することによって得ることができる。なお、この高屈折率の非晶質金属酸化物薄膜に、二酸化ケイ素薄膜などの低屈折率金属酸化物薄膜を積層することによって、広い波長領域の光の反射を効果的に防止できるため、このような構成も好ましい。

【0029】

なお、高屈折率非晶質金属酸化物薄膜からなる反射防止膜、そして高屈折率非晶質金属酸化物薄膜からなる薄膜に低屈折率非晶質金属酸化物薄膜を積層して反射防止膜を形成する技術は公知であり、本発明に従う反射防止膜の形成に際しても、それらの公知技術を利用することが出来る。

【0030】

[多層反射膜]

多層反射膜は、低屈折率を示す非晶質二酸化ケイ素薄膜と高屈折率の非晶質金属酸化物薄膜とが交互に基板上に積層された構成からなる多層反射膜であり、そのような多層反射膜の基本構成は既に知られている。

【0031】

そして、本発明の方法で製造された高屈折率の非晶質金属酸化物薄膜を多層反射膜を構成する高屈折率薄膜として有利に用いることができる。

低屈折率を示す非晶質二酸化ケイ素薄膜としては、透明でかつ内部に多数の微細空隙を含む非晶質二酸化ケイ素薄膜であって、屈折率（ $n = 500 \text{ nm}$ の光の屈折率）が1.01乃至1.40の範囲にあり、微細空隙全体の80体積%以上を占める微細空隙の直径が5nm以下である非晶質二酸化ケイ素薄膜を用いることが好ましい。

【0032】

[フォトニック結晶]

フォトニック結晶は、レーザ発振素子の導波路などとして利用される光学材料であって、本発明の高屈折率金属酸化物非晶質薄膜の製造法を利用することにより、所望の特性を示すフォトニック結晶を製造することができる。

【0033】

具体的には、前記の高屈折率の非晶質金属酸化物薄膜を用いるフォトニック結晶は、チタンアルコキシドなどの金属アルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシリルアミン誘導体の塩及びアセトアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工

10

20

30

40

50

程、そしてこのゾルを基板表面に塗布し、この塗布膜からゲル状の薄膜を得る工程、所定の凹凸パターンと対称形の凹凸パターンを表面に持つ鋳型の該凹凸パターンを上記基板上のゲル状薄膜に重ね合わせる工程、重ね合せたゲル状薄膜と鋳型とを加熱焼成する工程、次いで焼成物を鋳型から離脱させる工程からなる方法によって製造することができる。

【0034】

この製法について、次に、添付図面の第1図を参照しながら説明する。

まず、金属アルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシルアミン誘導体の塩及びアセトアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る。このゾルの調製は、前述の方法に従って実施することができる。

次に、このゾルを基板11の表面にスピンドルコート法などを利用して塗布し、ゾル塗布層を得る。このゾル塗布層12は、時間の経過と共に高粘度のゲル層13に変化する。次に、このゲル層13と、別に用意した、表面に導波路のパターンと逆のパターンを有するモールド14とを重ね合せる。次いで、この積層体を加熱焼成すると、基板11に所定の導波路パターンを有する金属酸化物薄膜15が形成される。その後、モールドを取り外すことにより、目的のフォトニック結晶がえられる。

【0035】

あるいは、前記の高屈折率の非晶質金属酸化物薄膜を用いるフォトニック結晶は、金属アルコキシドをアルコール溶媒中で、ヒドラジン誘導体の塩、ヒドロキシルアミン誘導体の塩及びアセトアミジン誘導体の塩からなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物と水との存在下にて加水分解させ、縮合重合させてゾルを得る工程、そしてこのゾルを所定の凹凸パターンと対称形の凹凸パターンを表面に持つ鋳型の該凹凸パターン表面上に膜状に塗布し加熱焼成する工程、そして焼成物を鋳型から離脱させる工程からなる製造方法によつても製造することができる。

【0036】

【実施例】

[参考例1] - 低屈折率二酸化ケイ素非晶質薄膜の製造

窒素気流下で、テトラメトキシケイ素(12.5ミリモル)とヒドロキシアセトン(加水分解促進剤、12.5ミリモル)とを、溶媒(62.5ミリモルのイオン交換水を含むメタノール、16.15mL)に添加して、混合した。これと並行して、酢酸アンモニウム(1.25ミリモル)を、溶媒(メタノール、5mL)に添加して、混合した。次に、これらの二種類の混合溶液を合わせ、25で24時間混合して、混合物ゾルを得た。

【0037】

この混合物ゾルをスピンドルコートを用いてシリコン基板上に塗布して、均一な塗膜を形成した。次いで、この混合ゾル塗膜を300で2時間、加熱焼成して、膜厚が130nmの二酸化ケイ素非晶質薄膜を得た。この二酸化ケイ素薄膜の屈折率(500nm)は、1.16であった。また、この二酸化ケイ素薄膜は、多数の微細空隙を含んでおり、空隙率は、80%であり、その微細空隙全体の90体積%以上を占める微細空隙の直径が2nm以下であった。そして、この二酸化ケイ素薄膜の表面は高い耐傷性を示した。

【0038】

[実施例1] - 高屈折率二酸化チタン非晶質薄膜の製造

窒素気流下で、テトラ-n-ブトキシチタン(12.5ミリモル)とジエチレングリコール(加水分解抑制剤、25ミリモル)とを、溶媒(n-ブタノール、7.36mL)に添加して、混合した。これと並行して、イオン交換水(反応開始剤、25ミリモル)とヒドラジン-塩酸塩(塩触媒、0.125ミリモル)とを、溶媒(n-ブタノール、10mL)に添加して、混合した。次に、これらの二種類の混合溶液を合わせ、25に調整したインキュベータ内で2時間攪拌混合して、混合物ゾルを得た。

【0039】

この混合物ゾルをスピンドルコートを用いてシリコン基板上に塗布して、均一な塗膜を形成した。次いで、この混合ゾル塗膜を200で1時間、加熱焼成して、膜厚が125nm

10

20

30

40

50

の二酸化チタン非晶質薄膜を得た。この二酸化チタン薄膜の屈折率(500 nm)は、2.1であった。また、この二酸化チタン薄膜は、微細空隙を含んでおり、その微細空隙全体の90体積%以上を占める微細空隙の直径が2 nm以下であった。そして、この二酸化チタン薄膜の表面は高い耐傷性を示した。

【0040】

[参考例2] - 多層反射膜の製造

ガラス基板の上に、参考例1に記載の方法(ただし、焼成温度を200に変えた)により、膜厚が125 nmの二酸化ケイ素非晶質薄膜を形成した。次に、この非晶質薄膜上に、実施例1に記載の方法(ただし、焼成温度を700に変えた)により膜厚が70 nmの二酸化チタン非晶質薄膜を形成した。これらの操作を繰り返すことにより、ガラス基板上に、二酸化チタン非晶質薄膜(上層)と二酸化ケイ素非晶質薄膜(下層)とからなる積層体四対(合計8層)が積層形成された多層膜を得た。この多層膜の反射率(波長700 nm)は、94.36%という高い反射率であった。

【0041】

[参考例3] - フォトニック結晶の製造

実施例1に記載の方法によってテトラ-n-ブトキシチタンから得た混合物ゾルから、図1に示す方法を利用して導波路パターンを持つフォトニック結晶を得た。すなわち、混合物ゾルを基板(シリコン製)11の表面にスピンドルコート法により塗布し、ゾル塗布層を得た。このゾル塗布層12を2時間放置して、高粘度のゲル層13に変えた。次に、このゲル層13と、別に用意した、表面に導波路のパターンと逆のパターンを有するエラストマー製モールド(ダウコーニングアジア(株)製のシルポット184W/Cを用いて作成されたエラストマーモールド(回折格子領域1 mm × 1 mmで、周期600 nmのライン/スペースからなるモールド)14とを重ね合せて、この積層体を加熱焼成して、基板11に所定の導波路パターンを有する二酸化チタン薄膜15を形成した。そして、そののち、モールドを取り外すことにより、目的の二酸化チタン薄膜からなるフォトニック結晶を得た。

【0042】

【発明の効果】

本発明によって、高い屈折率と高い機械的強度そして高い耐熱性を示す非晶質金属酸化物(例、二酸化チタン、酸化アルミニウム)薄膜を提供することができる。この非晶質薄膜は多層反射膜を作成するための材料として有効に利用することができる。また、高い屈折率と高い機械的強度そして高い耐熱性を示す非晶質金属酸化物薄膜は、反射防止膜の材料として、あるいはフォトニック結晶の材料としても有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の高屈折率薄膜を用いるフォトニック結晶の製造方法の各工程を説明する図である。

【符号の説明】

11 基板

12 ゾル塗布層

13 ゲル層

14 モールド

15 フォトニック結晶

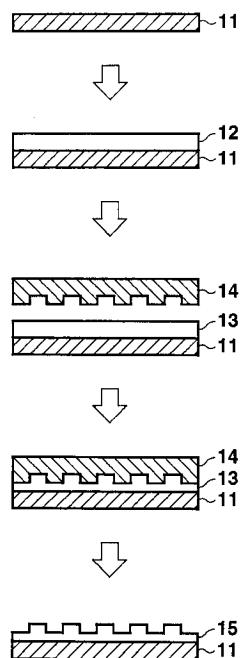
10

20

30

40

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 高須 芳雄
長野県上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内
(72)発明者 谷口 彰雄
長野県上田市常田3-15-1 信州大学繊維学部内

審査官 井上 信

(56)参考文献 特開平3-261047(JP,A)
特開平11-322338(JP,A)
特開2000-26849(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/11