



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107082901 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201710071026.9

(22)申请日 2017.02.09

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107082901 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(30)优先权数据
2016-025055 2016.02.12 JP

(73)专利权人 株式会社凸版巴川光学薄膜
地址 日本东京

(72)发明人 盐谷泰佑 松井幸子

(74)专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理
有限公司 11112
代理人 张苏娜 常海涛

(51)Int.Cl.

C08J 7/04(2020.01)

C09D 4/02(2006.01)

C09D 7/61(2018.01)

C09D 7/63(2018.01)

G06F 3/041(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

审查员 吴林健

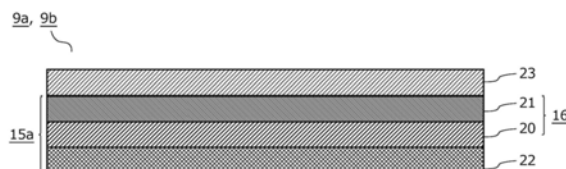
权利要求书1页 说明书17页 附图5页

(54)发明名称

透明层叠膜、具有该透明层叠膜的透明导电膜及触摸面板、以及透明层叠膜的制造方法

(57)摘要

提供具有表面平滑性及透明性优异、与透明电极层的密合性优异的折射率匹配层的透明层叠膜、具备该透明层叠膜的透明导电膜及触摸面板、以及可通过1次的湿式涂布工序来形成该折射率匹配层的透明层叠膜的制造方法。在透明基材的一个面上具有依次层叠高折射率层及低折射率层而得的折射率匹配层的透明层叠膜，其中1 μ m见方的微小区域中的算术平均粗糙度(Ra)小于0.7nm，220至280nm的光的反射率为3.3至6.5%，220至280nm的光的平均反射率的变动系数为15%以下。



1. 一种透明层叠膜的制造方法, 其为在透明基材的一个面上具有依次层叠高折射率层及低折射率层而得的折射率匹配层的透明层叠膜的制造方法, 其中,

在所述透明基材的所述一个面上, 涂布含有高折射率微粒、丙烯酸类单体、流平剂、光聚合引发剂和溶剂的折射率匹配层形成用涂液, 通过使涂膜光固化从而形成所述折射率匹配层,

所述丙烯酸类单体具有1个以上的氨基甲酸酯键、羟基、芳香环、氨基、羧基、磷酸酯中的任一者,

所述流平剂为具有由下述通式 (1) 表示的重复结构的丙烯酸聚合物:



此处, R^1 为氢或甲基, R^2 为碳原子数为1至9的聚醚或烷基,

所述流平剂的掺合量为所述涂液的0.2至1.3重量%,

所述高折射率微粒的表面通过有机链进行了改性, 该有机链具有酯键、氨基甲酸酯键、羟基、芳香环、氨基、羧基、磷酸酯中的至少一种,

所述流平剂的表面自由能小于所述高折射率微粒及所述丙烯酸类单体的表面自由能,

在所述流平剂偏向分布于所述折射率匹配层形成用涂液的涂膜表层的状态下, 通过使所述涂膜光固化, 从而形成在所述高折射率微粒偏向分布的所述高折射率层上层叠有所述低折射率层的所述折射率匹配层。

2. 根据权利要求1所述的透明层叠膜的制造方法, 其特征在于,

所述高折射率微粒为氧化锆微粒。

3. 一种透明层叠膜, 其为通过权利要求1所述的透明层叠膜的制造方法制造的透明层叠膜,

其中, 在透明基材的一个面上具有依次层叠高折射率层及低折射率层而得的折射率匹配层, 其特征在于,

1 μm 见方的微小区域中的算术平均粗糙度 (Ra) 小于0.7nm,

220至280nm的光的反射率为3.3至6.5%, 并且

220至280nm的光的平均反射率的变动系数为15%以下。

4. 根据权利要求3所述的透明层叠膜, 其特征在于,

在所述透明基材的与层叠有所述折射率匹配层的面相反的面上, 进一步具有硬质涂层, 并且

雾度小于0.5%。

5. 一种透明导电膜, 其具有根据权利要求3或4所述的透明层叠膜、以及在所述透明层叠膜的所述低折射率层上层叠的透明电极层。

6. 一种触摸面板, 其具有根据权利要求5所述的透明导电膜。

透明层叠膜、具有该透明层叠膜的透明导电膜及触摸面板、以及透明层叠膜的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在透明基材上具有折射率匹配层的透明层叠膜、透明层叠膜、具有该透明层叠膜的透明导电膜及触摸面板、以及透明层叠膜的制造方法。

背景技术

[0002] 作为电子设备的显示装置,广泛使用了将透明导电膜贴合在液晶显示面板的偏光板的表面上而构成的触摸面板。透明导电膜为在以透明基材为主体而构成的透明层叠膜上矩阵状地设置由ITO等透明导电材料构成的透明电极而得的材料。为了调整具有透明电极的区域与没有透明电极的区域的折射率差,并且使透明电极的图案难以见到,有时在透明导电膜上设置被称为折射率匹配层(以下,称为“IM层”)的光学调整层。

[0003] 特许第4666616号中记载了通过以下方式而得的透明导电膜,即,在透明基材上层叠的硬质涂层上,通过干式涂布来多次层叠高折射率层及低折射率层从而构成IM层,其后,层叠透明电极层。在特许第4666616号中,由于通过干式涂布来层叠IM层,因此,难以制作在大面积范围具有均一的IM层的透明电极膜。另外,由于需要多次进行用于形成IM层的涂布工序,因此,制造成本增加,与此同时,会有产率降低这样的问题。

[0004] 特开2003-80624号公报记载了通过湿式涂布来形成高折射率层及低折射率层的透明导电材料。即使用这种方法,也需要分别进行高折射率层和低折射率层的涂布/成膜,因此,涂布工序变长,不能从根本上改善制造成本的增加或产率的降低。此外,由于低折射率层薄至20至120nm,因此,难以控制湿式涂布中的膜厚,其结果是,会有膜厚易于变得不均一这样的问题。

[0005] 特许第5309597号中记载了这样的方法,即,使用以氟链进行了表面改性的低折射率粒子作为两种无机粒子的一种,通过两种无机粒子的表面自由能差而使低折射率粒子偏向分布在表面,从而通过一次的涂布工序来制作低折射率层及高折射率层。

[0006] 然而,在特许第5309597号的方法中,由于在低折射率层中使用了微粒,因此IM层的表面平滑性变差。此外,由于氟基的存在,使得与其他粘结剂或溶剂的相容性降低,形成海岛结构,从而易于发生表面粗糙或涂膜的白化。此外,由于表面上存在有与其他分子的相容性差的氟基,因此,也会有透明电极层的密合性降低这样的问题。

[0007] 因此,本发明的目的在于提供具有表面平滑性及透明性优异、与透明电极层的密合性优异的折射率匹配层的透明层叠膜、具备该透明层叠膜的透明导电膜及触摸面板、以及可通过1次的湿式涂布工序来形成该折射率匹配层的透明层叠膜的制造方法。

发明内容

[0008] 本发明的特征在于一种透明层叠膜,其在透明基材的一个面上具有依次层叠高折射率层及低折射率层而得的折射率匹配层,其中,1 μ m见方的微小区域中的算术平均粗糙度(Ra)小于0.7nm,220至280nm的光的反射率为3.3至6.5%,220至280nm的光的平均反射率的

变动系数为15%以下。

[0009] 另外,本发明涉及在透明基材的一个面上具有依次层叠高折射率层及低折射率层而得的折射率匹配层的透明层叠膜的制造方法,其中,在透明基材的一个面上,涂布含有高折射率微粒、丙烯酸类单体、流平剂、光聚合引发剂和溶剂的涂液,通过使涂膜光固化从而形成折射率匹配层,丙烯酸类单体具有1个以上的氨基甲酸酯键、羟基、芳香环、氨基、羧基、磷酸酯中的任一者,流平剂为具有由下述通式(1)表示的重复结构的丙烯酸聚合物:



[0011] 此处, R^1 为氢或甲基, R^2 为碳原子数为1至9的聚醚或烷基。

[0012] 根据本发明,可提供具有表面平滑性及透明性优异、与透明电极层的密合性优异的折射率匹配层的透明层叠膜、具备该透明层叠膜的透明导电膜及触摸面板、以及可通过1次的湿式涂布工序来形成该折射率匹配层的透明层叠膜的制造方法。

[0013] 参照附图,将根据以下的详细说明从而使本发明的这些及其他目的、特征、方面及优点变得更加清楚。

[0014] 附图简要说明

[0015] 图1为示出具有触摸面板的图像显示装置的构成例的截面图。

[0016] 图2为示出在图1所示的透明导电膜中使用的层叠膜的层构成的一个例子的截面图。

[0017] 图3为示出在图1所示的透明导电膜中使用的层叠膜的层构成的另一个例子的截面图。

[0018] 图4为示出根据实施例1的透明层叠膜的反射光谱的曲线图。

[0019] 图5为示出根据实施例2的透明层叠膜的反射光谱的曲线图。

[0020] 图6为示出根据比较例2的透明层叠膜的反射光谱的曲线图。

[0021] 图7为示出根据比较例7的透明层叠膜的反射光谱的曲线图。

具体实施方式

[0022] 图1为示出具有触摸面板的图像显示装置的构成例的截面图。

[0023] 图像显示装置1具有图像显示面板2、经由粘接层8贴合至图像显示面板2的触摸面板3、以及经由粘接层11贴合至触摸面板3的表面的盖板玻璃12。需要说明的是,图1中的上侧对应图像显示装置1的正面侧(可见侧),图1中下侧对应图像显示装置1的背面侧。

[0024] 图像显示面板2从图像显示装置1的背面一侧起依次具有背光4、偏光板5、液晶面板6、以及偏光板7。触摸面板3通过隔着粘接层10层叠具有透明电极的透明导电膜9a和9b从而构成。图像显示面板2的偏光板7和触摸面板3的透明导电膜9a经由仅设置在偏光板7的边缘部的粘接层8,通过气隙式贴合。上述粘接层8、10和11由(例如)透明光学粘合膜(OCA; Optical Clear Adhesive膜)构成。

[0025] 图2为示出在图1所示的透明导电膜中使用的层叠膜的层构成的一个例子的截面图。

[0026] 图2所示的透明导电膜9a和9b具有透明层叠膜15a、以及层叠在透明层叠膜15a上的透明导电层23。透明层叠膜15a具有透明基材22、和层叠在透明基材22的一个面上的折射率匹配层(IM层)16。IM层16从透明基材22的一侧起依次层叠高折射率层20及低折射率层21而构成。透明导电层23由透明导电材料形成,并且层叠在透明层叠膜15a的IM层16(低折射率层21)上。需要说明的是,虽然省略了图示,但将透明导电层23图案化为预定形状,从而形成排列成矩阵状的多个透明电极。

[0027] 透明导电层23通过使用ITO(Indium Tin Oxide)、氧化铟、氧化锌、氧化锡、氧化钛等折射率为1.7至2.2的透明导电材料而形成。透明导电层23的膜厚优选设为10至30nm。若透明导电层23的膜厚低于10nm,则透明导电层23的电阻值变得过小,从而变得不能发挥作为透明电极的功能。另一方面,若透明导电层23的膜厚超过30nm,则透明导电层23的透过率降低。

[0028] 透明导电层23的形成方法没有特别限定,可以通过溅射法、真空蒸镀法、离子电镀法、化学气相生长法(CVD法)等来成膜。通过ITO形成透明导电层23的情况下,为使ITO结晶,成膜后在100℃~200℃左右进行退火处理。

[0029] 在此,在根据本实施方式的透明层叠膜15a上,IM层16的表面的1μm见方的正方形区域的算术平均粗糙度(Ra)小于0.7nm。由于IM层16的表面的算术平均粗糙度(Ra)小于0.7nm,因而IM层16的表面平滑性优异,可提高透明电极层23的密合性。另外,透明层叠膜15a的220至280nm的光的反射率在3.3至6.5%的范围内。通过将220至280nm的光的反射率设定在3.3至6.5%的范围内,可以抑制在透明电极层23的形成后的着色。进而,在透明层叠膜15a上的多个位置上所测定的220至280nm的光的平均反射率的变动系数为15%以下。变动系数是表示IM层16的膜厚变化的指标,并定义为以下的值:先求得对于透明层叠膜15a上的多个位置的220至280nm的光的平均反射率,并将所求得多个位置的平均反射率的标准偏差除以所求得多个位置的平均值而得的值。若220至280nm的平均反射率的变动系数为15%以下,则整个透明层叠膜15a的IM层16的膜厚变得基本上均一,可以抑制透明电极层23的形成后的着色。

[0030] 以下,将详细说明透明层叠膜15a所具有的各层。

[0031] (透明基材)

[0032] 透明基材22是成为透明层叠膜15a的基体的膜,由可见光透过性优异的材料形成。作为透明基材22的形成材料,可以使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃,聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚萘二甲酸乙二醇酯等聚酯,尼龙6、尼龙66等聚酰胺,聚酰亚胺,聚芳酯,聚碳酸酯,聚丙烯酸酯,聚醚砜,聚砜等透明树脂或无机玻璃。另外,透明基材22可以是多种材料层叠而成的复合膜。透明基材的厚度没有特别限定,但优选10μm至200μm。

[0033] (IM层)

[0034] IM层16是为了减少具有透明电极的部分与没有透明电极的部分之间的光学特性的差而设置的光学调整层,通过设置IM层16,可以使透明电极的图案变得在视觉上难以识别。如上所述,IM层16从透明基材22侧起依次具有高折射率层20及低折射率层21的层构成。

[0035] 在本实施方式中,IM层16通过将含有高折射微粒、丙烯酸类单体、流平剂、光聚合

引发剂及溶剂的IM层形成用涂布液涂布在透明基材22上后再进行光固化而形成。

[0036] IM层形成用涂布液的涂布方法没有特别限定,可以采用流涂法、喷涂法、辊涂法、凹版辊涂法、气刮刀涂布法、刮板涂布法、线刮涂布法、刀涂法、反向涂布法、传递辊涂法、微型凹版涂布法、接触涂布法(キスコーティング)、流延涂布法、槽孔涂布法、压延涂布法、模涂法等公知的湿式涂布法。作为使涂布液的涂膜固化的方法,可以采用(例如)紫外线照射或电子束照射。在紫外线照射的情况下,可以使用高压汞灯、卤钨灯、氙灯、FUSION灯(フュージョンランプ)等。紫外线照射量通常约为100至800mJ/cm²。

[0037] 作为高折射率微粒,可以使用氧化锆、氧化钛、氧化铌、三氧化铋、五氧化二铋、氧化锡、ATO、氧化钨、ITO、氧化锌等金属氧化物。在这些高折射率材料当中,由于氧化锆的折射率相对较高,并且可以提高IM层16的透明性,因此更优选。高折射微粒的粒径为10至100nm。为了提高与粘结剂树脂的结合力,作为高折射率微粒,更加优选表面通过有机链进行了改性的微粒。只要改性高折射率微粒表面的有机链具有以下的化学结构即可,该化学结构为具有酯键、氨基甲酸酯键、羟基、芳香环、氨基、羧基、磷酸酯中的至少一种。在这些当中,改性高折射率微粒表面的有机链优选为具有酯键的物质,并且该酯键具有丙烯酰基。若高折射率微粒表面的有机链具有丙烯酰基,则高折射率微粒与丙烯酸类单体相结合,从而抑制从丙烯酸类单体的脱离。通过具有在此例示的化学结构,可以使高折射率微粒的表面自由能也比流平材料更大。

[0038] 丙烯酸类单体是成为粘结剂的树脂。在本实施方式中,可以使用这样的物质作为丙烯酸类单体,该物质为光固化性的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯,其具有以下化学结构,该化学结构除了酯键之外,还具有氨基甲酸酯键、羟基、芳香环、氨基、羧基、磷酸酯中的至少一种。这种情况下,可以使丙烯酸类单体的表面自由能也比流平材料更大。

[0039] 流平剂为具有以下功能的添加剂,其在涂膜形成过程中变为油滴状并向涂膜表面取向,在使来自涂膜表面的溶剂的蒸发变得均一的同时,通过降低表面张力的变化而使表面平滑化。作为流平剂,可以使用由下述通式(1)表示的丙烯酸聚合物。由下述通式(1)表示的流平剂的表面自由能比上述高折射率微粒及丙烯酸类单体都要小。



[0041] 此处,R¹为氢或甲基,R²为碳原子数为1至9的聚醚或烷基。n为15至200的整数。

[0042] 由通式(1)表示的丙烯酸聚合物的掺合量为0.2至1.3%。通过由通式(1)表示的丙烯酸聚合物的掺合量,可以调整低折射率层的厚度,随着由通式(1)表示的丙烯酸聚合物的掺合量变多,低折射率层的厚度变大。若丙烯酸聚合物的掺合量低于上述下限值,则低折射率层的厚度变得不足20nm,220至280nm的光的反射率会超出上述3.3至6.5%的范围。在这种情况下,在透明电极层23的形成之后,透明导电膜呈现出黄色,因此不优选。另一方面,若丙烯酸聚合物的配合量超出上述上限值,则低折射率层的厚度变得过大,220至280nm的光的反射率会低于上述3.3至6.5%的范围。在这种情况下,在透明电极层23的形成之后,透明导电膜呈现出蓝色,因此不优选。

[0043] 对于光聚合引发剂,只要其在紫外线照射时可产生自由基即可,可以单独或混合使用(例如)苯乙酮类、二苯甲酮类、噻吨酮类、安息香、安息香甲醚等自由基聚合引发剂、芳族重氮盐、芳族铈盐、芳族碘鎓盐、茂金属化合物等阳离子聚合引发剂。

[0044] 作为溶剂,可以单独或混合使用甲醇、乙醇、异丙醇、丁醇、2-甲氧基乙醇等醇类、丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯等酯类、二异丙醚等醚类、乙二醇、丙二醇、己二醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚乙酸酯等二醇类、乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、乙基卡必醇、丁基卡必醇等二醇醚类、己烷、庚烷、辛烷等脂族烃类、卤代烃、苯、甲苯、二甲苯等芳香烃、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺等。

[0045] 在固化前的涂膜中,将膜内的成分分离从而使涂膜表面的自由能变小。在本实施方式中,使期望偏析到表面的成分(流平材料)的表面自由能相对地较小,使期望存在于主体(バルク)内的成分(高折射率微粒、丙烯酸类单体)的表面自由能相对地较大,从而控制相分离。也就是说,若将含有表面自由能相对较高的成分以及表面自由能相对较低的成分的涂布液涂布在透明基材上,则表面自由能相对较小的流平剂向表层取向。在这种状态下,若将紫外线或电离辐射线照射到涂膜来引起光聚合反应,则折射率低的流平剂偏向分布(偏在)在表层,并在这种状态下,涂膜进行固化。其结果是,在表层侧形成折射率相对较低的低折射率层,在透明基材侧形成高折射率微粒偏向分布的高折射率层,硬化后的涂膜可以作为IM层16而发挥作用。

[0046] 另外,由于IM层形成用涂布液所含有的丙烯酸类单体及流平剂均为丙烯酸系,因此,亲和性较高,在固化时抑制了海岛结构的形成。其结果是,表面平滑性及透明性优异,并且也提高了与透明电极层23的密合性。

[0047] 图3为示出在图1所示的透明导电膜中使用的层叠膜的层构成的另一个例子的截面图。

[0048] 图3所示的层叠膜15b除了图2所示的层叠膜15a的层构成以外,还具有硬质涂层24。硬质涂层24层叠在透明基材22的另一面(与层叠有IM层16的面相对的一侧的面)上。

[0049] 硬质涂层可以通过湿式涂布法形成。例如,硬质涂层可以通过涂布含有丙烯酸酯单体和光聚合引发剂的硬质涂层形成用涂布液,并通过光聚合使涂膜固化而形成。作为丙烯酸酯单体,可以列举(例如)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰脲酸三丙烯酸酯、丙三醇三丙烯酸酯等三丙烯酸酯,季戊四醇三丙烯酸酯、二季戊四醇三丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)三丙烯酸酯等三官能的丙烯酸酯化合物,季戊四醇四丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)五丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二(三羟甲基丙烷)六丙烯酸酯等三官能以上的多官能丙烯酸酯化合物,以及这些丙烯酸酯的一部分被烷基或 ϵ -己内酯取代的多官能丙烯酸酯化合物等。

[0050] 作为上述光聚合引发剂,可以列举(例如)2,2-乙氧基苯乙酮、1-羟基环己基苯酮、二苯甲酰、安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、对氯二苯甲酮、对甲氧基二苯甲酮、米蚩酮、苯乙酮、2-氯噻吨酮等。这些可以单独或者两种以上组合使用。

[0051] 需要说明的是,通过湿式涂布法进行层形成时,通过流涂法、喷涂法、辊涂法、凹版辊涂法、气刮刀涂布法、刮板涂布法、线刮涂布法、刀涂法、反向涂布法、传递辊涂法、微型凹版涂布法、接触涂布法、流延涂布法、槽孔涂布法、压延涂布法、模涂法等公知的湿式涂布法

涂布涂布液之后,使涂膜固化。作为使涂布液的涂膜固化的方法,可以使用(例如)紫外线照射、加热等。紫外线照射的情况下,可以使用高压汞灯、卤钨灯、氙灯、FUSION灯等。紫外线照射量通常约为100至800mJ/cm²。

[0052] 通过干式涂布法进行层形成时,可以使用真空蒸镀法、溅射法、离子化蒸镀法、离子束法等物理气相生长法(PVD法)或化学气相生长法(CVD)。

[0053] 在将卷绕成卷状的透明基材22解绕并进行输送的同时,在透明基材22的一个面上连续地形成IM层16,再通过将IM层16形成后的透明基材22再次卷取的卷对卷法(ロール・ツー・ロール法),可以形成图2及图3所示的透明层叠膜15a及15b。其后,如图3所示,在设置硬质涂层24的情况下,在将卷绕的透明基材22再次解绕并进行输送的同时,在透明基材22的另一个面上形成硬质涂层24。

[0054] [实施例]

[0055] 以下,将对具体实施根据本发明的透明层叠膜的实施例进行说明。

[0056] (实施例1)

[0057] 以干燥后的膜厚成为 $2.0\mu\text{m}$ 的方式,将以下组成的IM层形成用涂布液1涂布在厚度为 $100\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个面上,并进行干燥。其后,使用紫外线照射装置,通过以 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量进行紫外线照射,从而使涂膜固化,形成了IM层。

[0058] [IM层形成用涂布液1]

[0059] ・高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份

• 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物（UA-306H，共荣社化学株式会社） 23 重量份

• 光聚合引发剂: 1-羟基-环己基-苯基-酮 (Irgacure (注册商标))

[0060] 184, BASF 社) 1.5 重量份

•流平剂：丙烯酸聚合物（TEGO（注册商标），Flow 370，Evonik 社） 0.5 重量份

• 溶剂 1: 丙二醇单甲醚 (PGME) 25 重量份

• 溶剂 2: 甲基异丁基酮 (MIBK) 25 重量份

[0061] 然后,以干燥后的膜厚成为 $1.0\mu\text{m}$ 的方式,将以下组成的硬质涂层形成用涂布液涂布在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的另一个面上,并进行干燥。其后,使用紫外线照射装置,并在 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量下进行紫外线照射,从而使涂膜固化,形成硬质涂层,得到了根据实施例1的透明层叠膜。

[0062] [硬质涂层形成用涂布液]

- 二氧化硅填料：有机硅溶胶 MEK-AC-4130Y（日産化学工業株式会社）2.5 重量份
- 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯（A-TMM-3L，新中村化学社制）44.5 重量份
- [0063] • 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社制）3 重量份
- 溶剂 1：丙酮 25 重量份
- 溶剂 2：丙二醇单甲醚（PGME）25 重量份
- [0064] （实施例2）
- [0065] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液2以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据实施例2的透明层叠膜。
- [0066] [IM层形成用涂布液2]
 - 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒）25 重量份
 - 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物（UA-306I，共荣社化学株式会社）22.5 重量份
 - 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社）1.5 重量份
- [0068] • 流平剂：丙烯酸聚合物（ポリフローNo.77，共荣社化学株式会社）1.0 重量份
- 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME）25 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK）25 重量份
- [0069] （实施例3）
- [0070] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液3以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据实施例3的透明层叠膜。
- [0071] [IM层形成用涂布液3]

- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
- 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯（ビスコート #300，大阪有機化学工業株式会社） 23 重量份
- [0072] • 光聚合引发剂：1-羟基-环己基-苯基-酮（Irgacure184，BASF 社） 1.5 重量份
- 流平剂：丙烯酸聚合物（BYK-350，BYK 社） 0.5 重量份
- 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0073] （实施例4）
- [0074] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液4以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据实施例4的透明层叠膜。
- [0075] [IM层形成用涂布液4]
 - 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
 - 丙烯酸类单体：KAYAMAR PM-2（日本化薬株式会社） 22.5 重量份
 - 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社） 1.5 重量份
 - 流平剂：丙烯酸聚合物（BYK-354，BYK 社） 1.0 重量份
- [0077] • 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0078] （实施例5）
- [0079] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液5以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据实施例5的透明层叠膜。
- [0080] [IM层形成用涂布液5]

- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
- 丙烯酸类单体：含羧酸的氨基甲酸酯丙烯酸酯低聚物（DAUA-167，共荣社化学株式会社） 22.5 重量份
- [0081] • 光聚合引发剂：1-羟基-环己基-苯基-酮（Irgacure184，BASF 社） 1.5 重量份
- 流平剂：丙烯酸聚合物（TEGO Flow 370，Evonik 社） 1.0 重量份
- 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0082] （实施例6）
- [0083] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液6以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据实施例6的透明层叠膜。
- [0084] [IM层形成用涂布液6]
 - 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
 - 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯（ビスコート#300，大阪有機化学工業株式会社） 22.5 重量份
 - [0085] • 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社） 1.5 重量份
 - 流平剂：丙烯酸聚合物（TEGO Flow 370，Evonik 社） 1.0 重量份
 - 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
 - [0086] • 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0087] （实施例7）
- [0088] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液7以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据实施例7的透明层叠膜。
- [0089] [IM层形成用涂布液7]

- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
 - 丙烯酸类单体：KAYAMAR PM-2（日本化薬株式会社） 23 重量份
 - 光聚合引发剂：1-羟基-环己基-苯基-酮（Irgacure184，BASF 社） 1.5 重量份
 - 流平剂：丙烯酸聚合物（ポリフローNo.77，共栄社化学株式会社） 0.5 重量份
 - 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
 - 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0091] （比较例1）
- [0092] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液8以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据比较例1的透明层叠膜。
- [0093] [IM层形成用涂布液8]
- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
 - 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物（UA-306H，共栄社化学株式会社） 23.45 重量份
 - 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社） 1.5 重量份
 - 流平剂：丙烯酸聚合物（TEGO Flow 370，Evonik 社） 0.05 重量份
 - 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
 - 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0095] （比较例2）
- [0096] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液9以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据比较例2的透明层叠膜。
- [0097] [IM层形成用涂布液9]

- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
 - 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯异佛尔酮二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物（UA-306I，共荣社化学株式会社） 22 重量份
 - 光聚合引发剂：1-羟基-环己基-苯基-酮（Irgacure184，BASF 社） 1.5 重量份
 - 流平剂：丙烯酸聚合物（ポリフローNo.77，共荣社化学株式会社） 1.5 重量份
 - 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
 - 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0099] （比较例3）
- [0100] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液10以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据比较例3的透明层叠膜。
- [0101] [IM层形成用涂布液10]
- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
 - 丙烯酸类单体：1,6-己二醇二丙烯酸酯（共荣社化学株式会社） 23 重量份
 - 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社） 1.5 重量份
 - 流平剂：丙烯酸聚合物（TEGO Flow 370，Evonik 社） 0.5 重量份
 - 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
 - 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0103] （比较例4）
- [0104] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液11以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据比较例4的透明层叠膜。
- [0105] [IM层形成用涂布液11]

- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
- 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯（ビスコート #300，大阪有機化学工業株式会社） 23 重量份
- [0106] • 光聚合引发剂：1-羟基-环己基-苯基-酮（Irgacure184，BASF 社） 1.5 重量份
- 流平剂：氟表面活性剂（RS-75，DIC 株式会社） 0.5 重量份
- 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0107] （比较例5）
- [0108] 除了使用以下组成的IM层形成用涂布液12以外，通过与实施例1同样的方法，制作了根据比较例5的透明层叠膜。
- [0109] [具有氟基的中空二氧化硅]
- [0110] 在比较例5中，使用具有氟基的中空二氧化硅作为流平材料。这种具有氟基的中空二氧化硅根据特许第5309597号中记载的“低折射率成分(a)的调整”方法来调整。具体而言，将2.75g的甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷和0.34g的10重量%的甲酸水溶液混合到20g的中空二氧化硅スルーリアTR-113（触媒化成工業株式会社制：固体含量为20重量%）中，在70℃下搅拌1小时。接着，在添加了2.76g的2-全氟辛基乙基丙烯酸酯以及0.115g的2,2-偶氮二异丁腈之后，在90℃下加热搅拌1小时。将所得液体用异丙醇进行稀释，并作为含有具有氟基的中空二氧化硅的流平材料。
- [0111] [IM层形成用涂布液12]
- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
- 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯（ビスコート #300，大阪有機化学工業株式会社） 23.45 重量份
- [0112] • 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社） 1.5 重量份
- 流平剂：具有氟基的中空二氧化硅 1.4 重量份
- [0113] • 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 24.3 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 24.3 重量份
- [0114] （比较例6）
- [0115] 根据比较例6的透明层叠膜为通过其他的涂布工序来形成高折射率层及低折射率层的物质。具体而言，以干燥后的膜厚成为2.0μm的方式，将以下组成的高折射率层形成用涂布液1涂布在厚度为100μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个面上，并进行干燥。其后，使

用紫外线照射装置,并在 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量下进行紫外线照射,从而使涂膜固化,形成了高折射率层。

[0116] [高折射率层形成用涂布液1]

• 高折射率微粒: 氧化锆微粒 (ジルコスター、株式会社日本触媒) 25 重量份

• 丙烯酸类单体: 季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物 (UA-306H, 共荣社化学株式会社) 23.5 重量份

[0117] • 光聚合引发剂: 1-羟基-环己基-苯基-酮 (Irgacure 184, BASF 社) 1.5 重量份

• 溶剂 1: 丙二醇单甲醚 (PGME) 25 重量份

• 溶剂 2: 甲基异丁基酮 (MIBK) 25 重量份

[0118] 然后,以干燥后的膜厚成为 22nm 的方式,将以下组成的低折射率层形成用涂布液涂布在形成的高折射率层上,并进行干燥。其后,使用紫外线照射装置,并在 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量下进行紫外线照射,从而使涂膜固化,形成了低折射率层。

[0119] [低折射率层形成用涂布液]

• 丙烯酸类单体: 丙氧基化(6)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (CD501, サートマー社) 0.9 重量份

[0120] • 光聚合引发剂: 2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦 (TPO, BASF 社) 0.1 重量份

• 溶剂 1: 乙醇 69.3 重量份

• 溶剂 2: 二丙酮醇 29.7 重量份

[0121] 然后,通过与实施例1同样的方法,在聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的另一面上形成硬质涂层,得到了根据比较例6的透明层叠膜。

[0122] (比较例7)

[0123] 根据比较例7的透明层叠膜为省略了高折射率层上的低折射率层的物质。具体而言,以干燥后的膜厚成为 $2.0\mu\text{m}$ 的方式,将以下组成的高折射率层形成用涂布液2涂布在厚度为 $100\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜的一个面上,并进行干燥。其后,使用紫外线照射装置,并在 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的照射量下进行紫外线照射,从而使涂膜固化,得到了根据比较例7的透明层叠膜。

[0124] [高折射率层形成用涂布液2]

- 高折射率微粒：氧化锆微粒（ジルコスター、株式会社日本触媒） 25 重量份
- 丙烯酸类单体：季戊四醇三丙烯酸酯六亚甲基二异氰酸酯氨基甲酸酯预聚物（UA-306H，共荣社化学株式会社） 23.5 重量份
- [0125] • 光聚合引发剂：2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基-氧化膦（TPO，BASF 社） 1.5 重量份
- 溶剂 1：丙二醇单甲醚（PGME） 25 重量份
- 溶剂 2：甲基异丁基酮（MIBK） 25 重量份
- [0126] 对于根据实施例1至7、以及比较例1至7的透明层叠膜，评价它们的220至280nm的反射率、220至280nm的光的平均反射率的变动系数、透明电极层形成后的着色的有无、IM层表面的算术平均粗糙度(Ra)、白化的有无、与透明电极层的密合性、雾度、低折射率层的膜厚。评价方法如下所示。
- [0127] [220至280nm的反射率]
- [0128] 使用分光光度计(U-4100,株式会社日立製作所),在220至280nm的波长范围内,在使波长每变化1nm的同时,测定光反射率,求得反射率的范围(最小值至最大值的范围)。
- [0129] [220至280nm的光的平均反射率的变动系数]
- [0130] 分别在通过卷对卷而制备的透明层叠膜(宽度为1550cm)的卷绕开始部分(卷内)及卷绕结束部分(卷外)以5cm的间隔在宽度方向上取得试样。接着,对于各试样,在220至280nm的波长范围内,在使波长每变化1nm的同时,测定光反射率,算出平均反射率。然后,算出多个试样的平均反射率的平均值及标准偏差,用标准偏差除以平均值,算出的值作为变动系数。
- [0131] [透明电极层形成后的着色的有无]
- [0132] 在根据实施例1至7、以及比较例1至7的透明层叠膜的IM层上,通过溅射法形成厚度为22nm的ITO膜,成膜后在150℃下进行退火处理,层叠透明电极层。在透明电极层的层叠之后,通过目视确认着色的有无。
- [0133] [IM层表面的算术平均粗糙度(Ra)]
- [0134] 使用原子力显微镜(AFM)来观察低折射率层的凹凸形状,计算出1μm见方的正方形区域中的算术平均粗糙度(Ra)。
- [0135] [白化的有无]
- [0136] 通过目视确认透明层叠膜上是否有白色的雾霭。
- [0137] [与透明电极层的密合性]
- [0138] 在根据实施例1至7、以及比较例1至7的透明层叠膜的IM层上,通过溅射法形成厚度为22nm的ITO膜,成膜后在150℃下进行退火处理,层叠透明电极层。在透明电极层的层叠之后,根据JIS K5600-5-6进行横切试验,求出未剥离而残存的透明电极层的面积的比例。
- [0139] [雾度]
- [0140] 根据JIS K 7105,使用雾度计(NDH2000,日本電色工業株式会社)测定雾度。
- [0141] [低折射率层的膜厚]

[0142] 使用分光光度计(U-4100,株式会社日立製作所)测定反射分光,并通过使用了薄膜计算软件“Essential Macleod”的模拟器来计算出低折射率层的膜厚。

[0143] 表1及表2中示出了在根据实施例1至7、以及比较例1至7的透明层叠膜的制备中使用的涂液的组成、以及上述评价项目的评价结果。

[0144] [表1]

[0145]

	氧化锆微粒		丙烯酸单体			光重合引发剂		流平剂		溶剂1		溶剂2	
	产品名	掺含量	产品名	除酯键以外还含有的官能团	掺含量	产品名	掺含量	产品名	掺含量	产品名	掺含量	产品名	掺含量
实施例1	日本触媒制的 ジルコスタ ー	25.00 重量份	共荣社化学制的 UA-306H	氨基甲酸酯	23.00 重量份	Irg184	1.50 重量份	丙烯酸聚合物 エポニツク制的 TEGO FLOW 370	0.50 重量份	PGME	25.00 重量份	MIBK	25.00 重量份
实施例2			共荣社化学制的 UA-306I	氨基甲酸酯	22.50 重量份	TPO		丙烯酸聚合物 共荣社化学制的 ポリフローNo.77	1.00 重量份				
实施例3			大阪有機化学制 的 ビスコート#300	羟基	23.00 重量份	Irg184		丙烯酸聚合物 BYK制的BYK- 350	0.50 重量份				
实施例4			日本化薬制的 KAYAMER PM-2	磷酸酯	22.50 重量份	TPO		丙烯酸聚合物 BYK制的BYK- 354	1.00 重量份				
实施例5			共荣社化学制的 DAUA-167	氨基甲酸酯、 羧基	22.50 重量份	Irg184		丙烯酸聚合物 エポニツク制的 TEGO FLOW 370	1.00 重量份				
实施例6			大阪有機化学制 的 ビスコート#300	羟基	22.50 重量份	TPO		丙烯酸聚合物 エポニツク制的 TEGO FLOW 370	1.00 重量份				
实施例7			日本化薬制的 KAYAMER PM-2	磷酸酯	23.00 重量份	Irg184		丙烯酸聚合物 共荣社化学制的 ポリフローNo.77	0.50 重量份				
比较例1			共荣社化学制的 UA-306H	氨基甲酸酯	23.45 重量份	TPO		丙烯酸聚合物 エポニツク制的 TEGO FLOW 370	0.05 重量份				
比较例2			共荣社化学制的 UA-306I	氨基甲酸酯	22.00 重量份	Irg184		丙烯酸聚合物 共荣社化学制的 ポリフローNo.77	1.50 重量份				
比较例3			共荣社化学制的 1,6-己二醇二丙 烯酸酯	无	23.00 重量份	TPO		丙烯酸聚合物 エポニツク制的 TEGO FLOW 370	0.50 重量份				
比较例4			大阪有機化学制 的 ビスコート#300	羟基	23.00 重量份	Irg184		氟表面活性剂 DIC制的RS-75	0.50 重量份				
比较例5			大阪有機化学制 的 ビスコート#300	羟基	22.10 重量份	TPO		具有氟基的中空二 氧化硅	1.40 重量份		24.30 重量份		24.30 重量份
比较例6			共荣社化学制的 UA-306H	氨基甲酸酯	23.50 重量份	Irg184		-	-		25.00 重量份		25.00 重量份
比较例7			共荣社化学制的 UA-306H	氨基甲酸酯	23.50 重量份	TPO		-	-				

[0146] [表2]

[0147]

	有无低折射率层的涂布	220-280nm 光反射率的变动幅度(%)	220-280nm 平均 光反射率的变动系数(%)	透明电极层形成后的着色	平均 算术粗糙度 Ra (nm)	白化	与透明电极层的密合性 (* /100)	雾度 (%)	低折射率层的厚度
实施例1	无	5.4-5.8	13	无	0.4	无	100	0.3	22
实施例2	无	3.8-4.4	14	无	0.6	无	100	0.3	30
实施例3	无	5.4-5.8	14	无	0.5	无	100	0.3	22
实施例4	无	3.8-4.4	13	无	0.6	无	100	0.3	30
实施例5	无	3.8-4.4	13	无	0.4	无	100	0.3	30
实施例6	无	3.8-4.4	13	无	0.6	无	100	0.3	30
实施例7	无	5.4-5.8	14	无	0.5	无	100	0.3	22
比较例1	无	6.5-7.4	13	着色成黄色	0.4	无	100	0.3	17
比较例2	无	3.0-3.3	14	着色成蓝色	0.5	无	100	0.3	36
比较例3	无	7.2-9.0	13	着色成黄色	0.4	无	100	0.3	
比较例4	无	由于白化而不能计算	由于白化而不能计算	由于白化而不能判定	1.0	有	0	1.0	
比较例5	无	由于白化而不能计算	由于白化而不能计算	由于白化而不能判定	2.0	有	50	1.0	
比较例6	有	5.4-5.8	20	无	0.5	无	100	0.4	22
比较例7	无	7.2-9.0	14	着色成黄色	0.5	无	100	0.3	

[0148] 如表2所示,实施例1至7的透明层叠膜中的每一个都具有优异的表面平滑性、透明性、与透明电极层的密合性。另外,即使在根据实施例1至7的透明层叠膜的IM层上形成透明电极层,也没有观察到着色。此外,从根据实施例1至7的透明层叠膜的评价结果可以确认,通过根据本发明的透明层叠膜的制造方法,通过1次的涂液涂布工序,可以分开制作高折射率层和低折射率层,整个透明层叠膜中膜厚的变化得到了抑制。

[0149] 与此相反,对于根据比较例1至3的透明层叠膜,它们的220至280nm的光的反射率

不在3.3至6.5%的范围,因此,在透明电极层形成后呈现出黄色或蓝色,从而不适合于透明导电膜的应用。

[0150] 另外,在比较例4及5中,由于使用了具有氟基的化合物作为添加到IM层形成用涂液的流平剂,因此,由于氟基的缘故,与丙烯酸聚合物或溶剂的相容性降低,形成了海岛结构,从而IM层表面的平滑性降低,并且生成了IM层的白化。另外,由于表面平滑性降低,与透明电极层的密合性也较差。

[0151] 此外,在比较例6中,虽然通过其他的涂布工序形成了高折射率层和低折射率层,但是由于低折射率层的膜厚薄至约22nm,因此难以控制涂布时的膜厚,膜厚的变化以及220至280nm的光的平均反射率的变动系数变得相对较大。另外,在根据比较例6的透明层叠膜的制造方法中,由于通过2次的涂布工序来形成IM层,因此,制造成本或制造效率也变得较差。

[0152] 另外,在比较例7中,由于没有设置低折射率层,因此,220至280nm的光的反射率不在3.3至6.5%的范围,在透明电极层形成后呈现出黄色,从而不适合于透明导电膜的应用。

[0153] 图4、5、6及7为示出了根据实施例1、实施例2、比较例2及比较例7的透明层叠膜的反射光谱的曲线图。在图4至7中,(a)为在200至800nm的波长范围内,绘制在使波长每变化1nm的同时所测得的反射率而得到的曲线图,(b)为(a)所示的200至300nm的范围的放大图。

[0154] 在图4及5所示的实施例1及2的透明层叠膜的反射光谱中,220至280nm的光的反射率在3.3至6.5%的范围内。与此相反,在图6所示的比较例2的透明层叠膜的反射光谱中,220至280nm的光的反射率为3.0至3.5%,该范围变得比优选的反射率更低,在图7所示的比较例7的透明层叠膜的反射光谱中,220至280nm的光的反射率为7.2至9.0%,该范围变得比优选的反射率更高。

[0155] 本发明可以用于在触摸面板中使用的透明导电膜。

[0156] 以上,虽然对本发明进行了详细的说明,但是前述的说明在各方面都仅仅是本发明的例示,而不是意在限制其范围。不言而喻,可以进行不脱离本发明的范围的各种修改或变形。

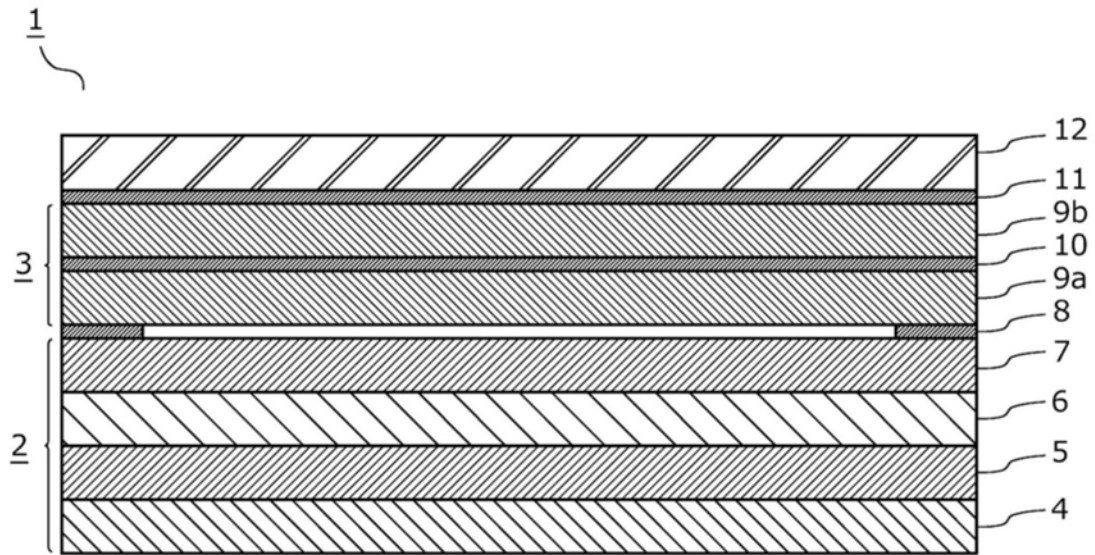


图1

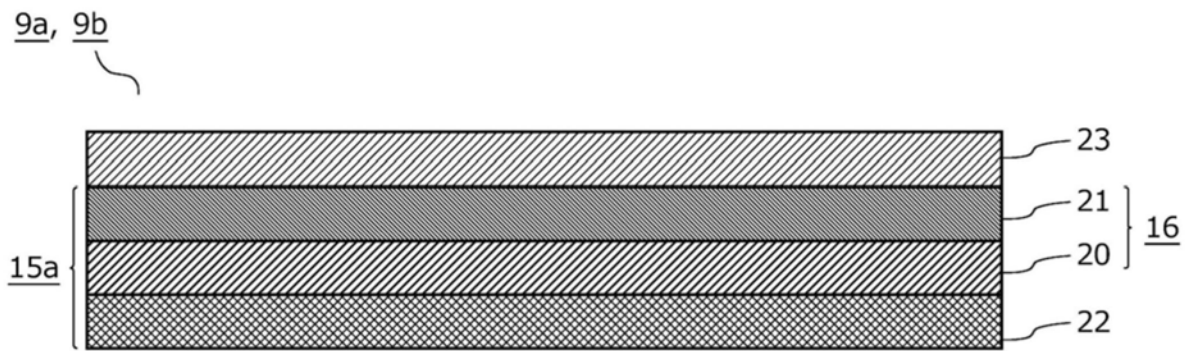


图2

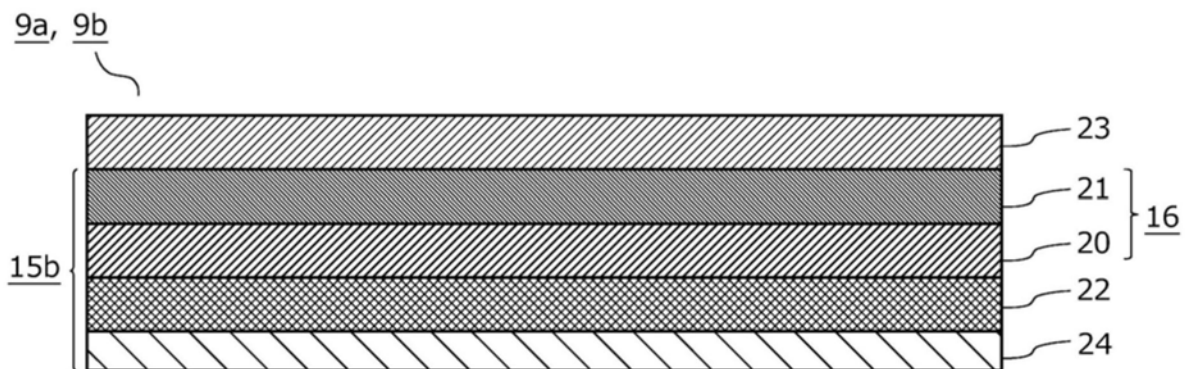
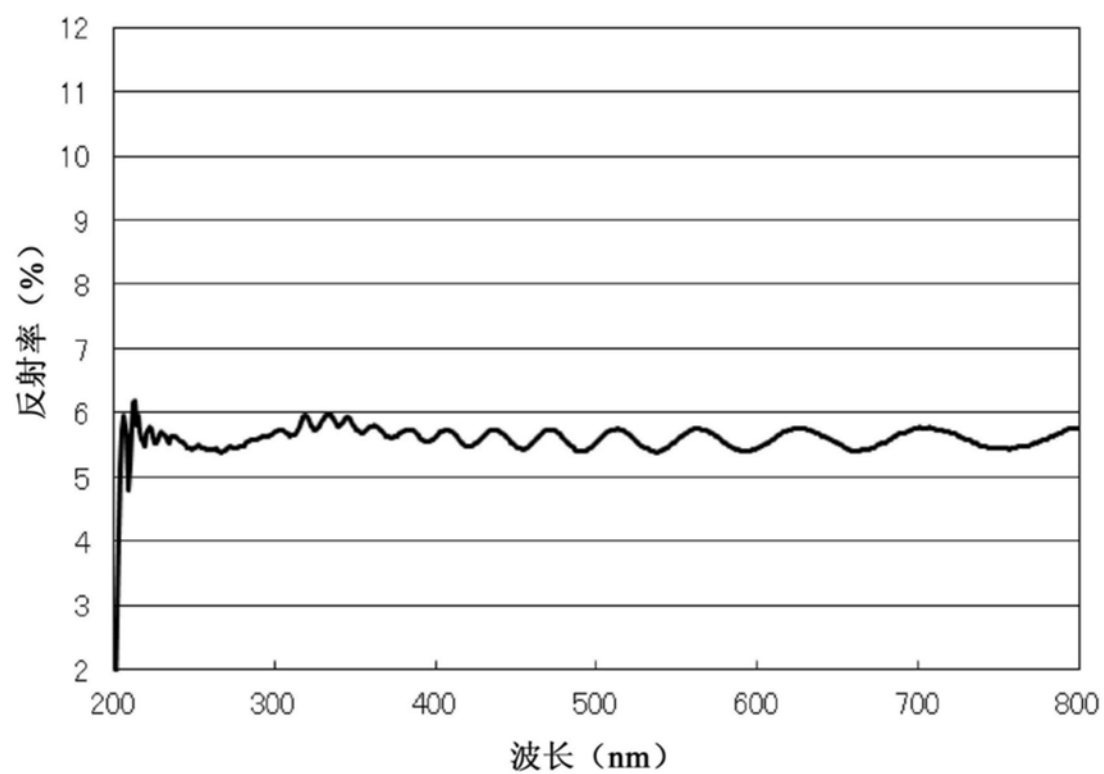


图3

(a)



(b)

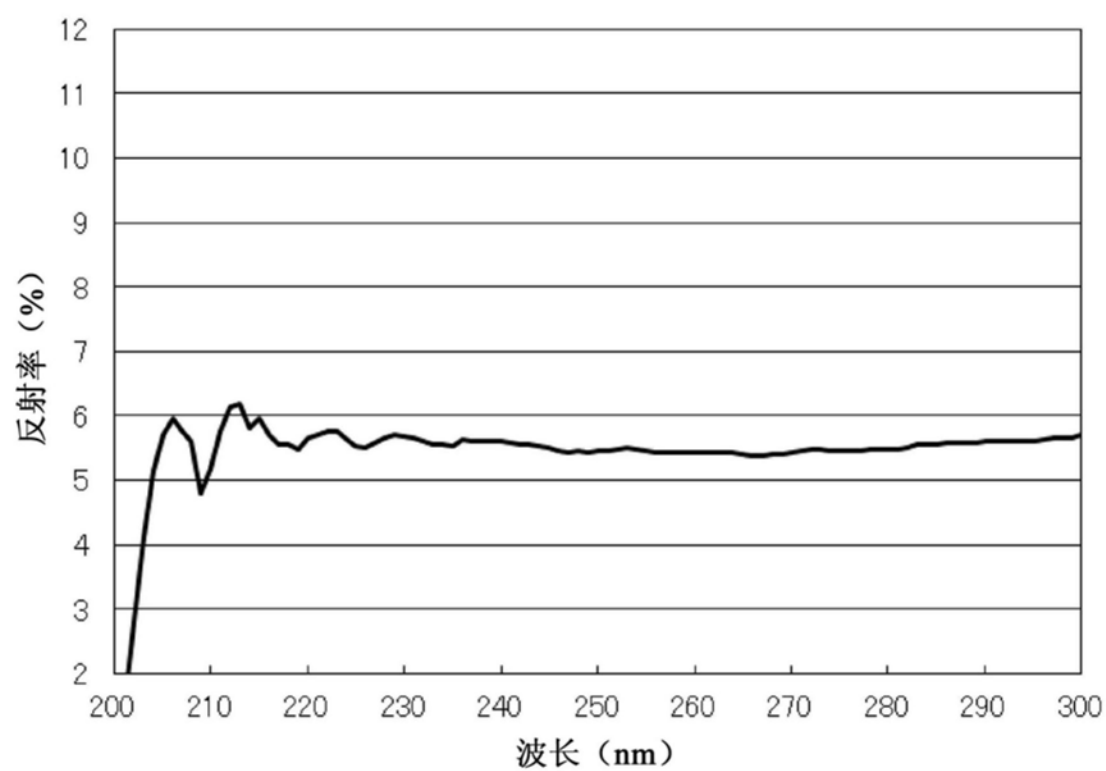


图4

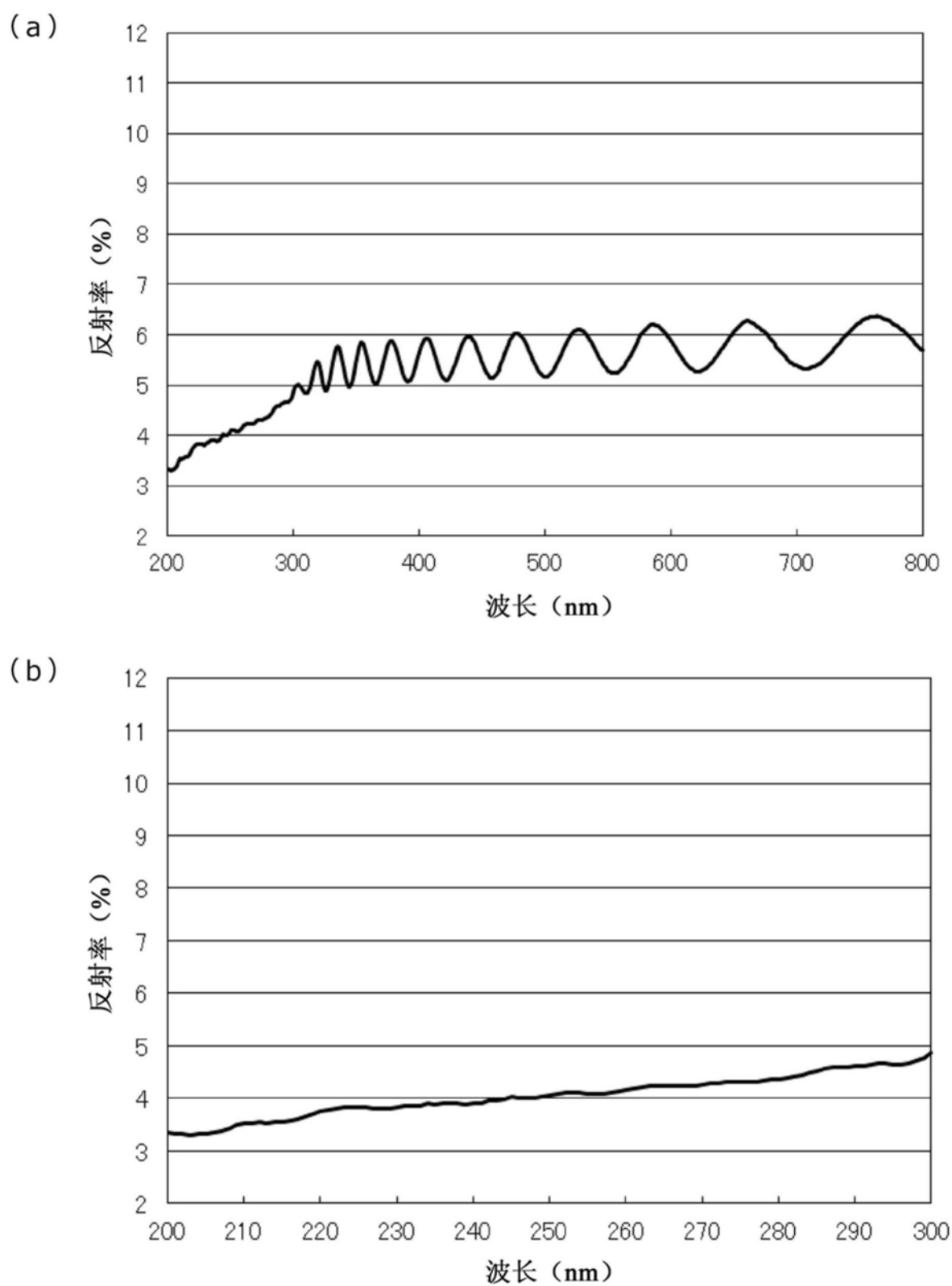
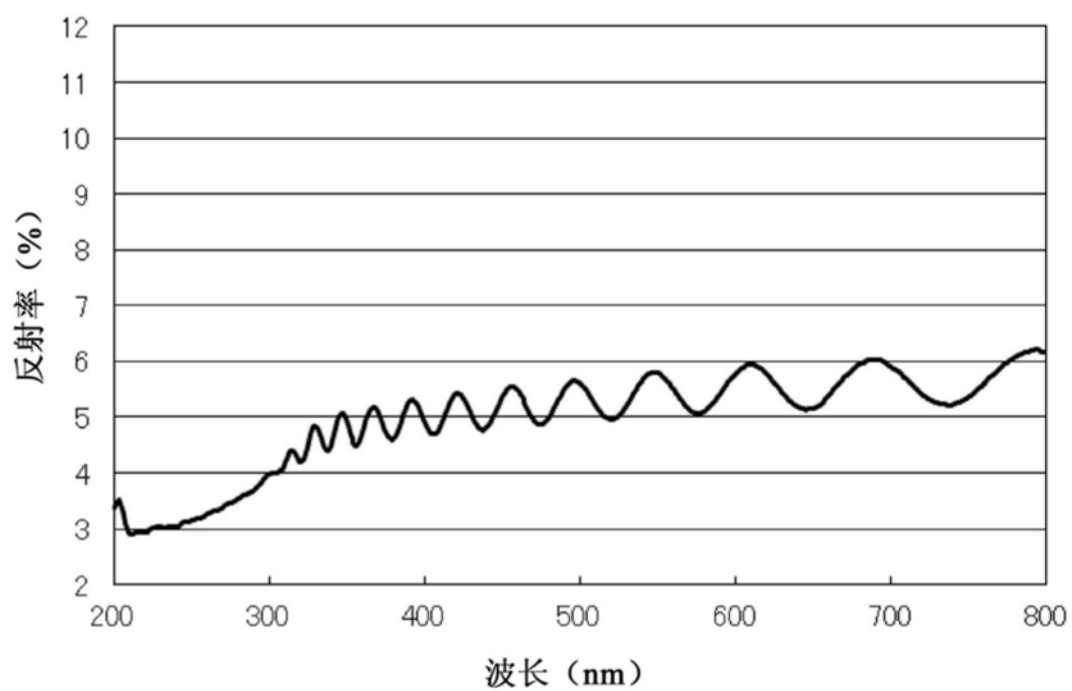


图5

(a)



(b)

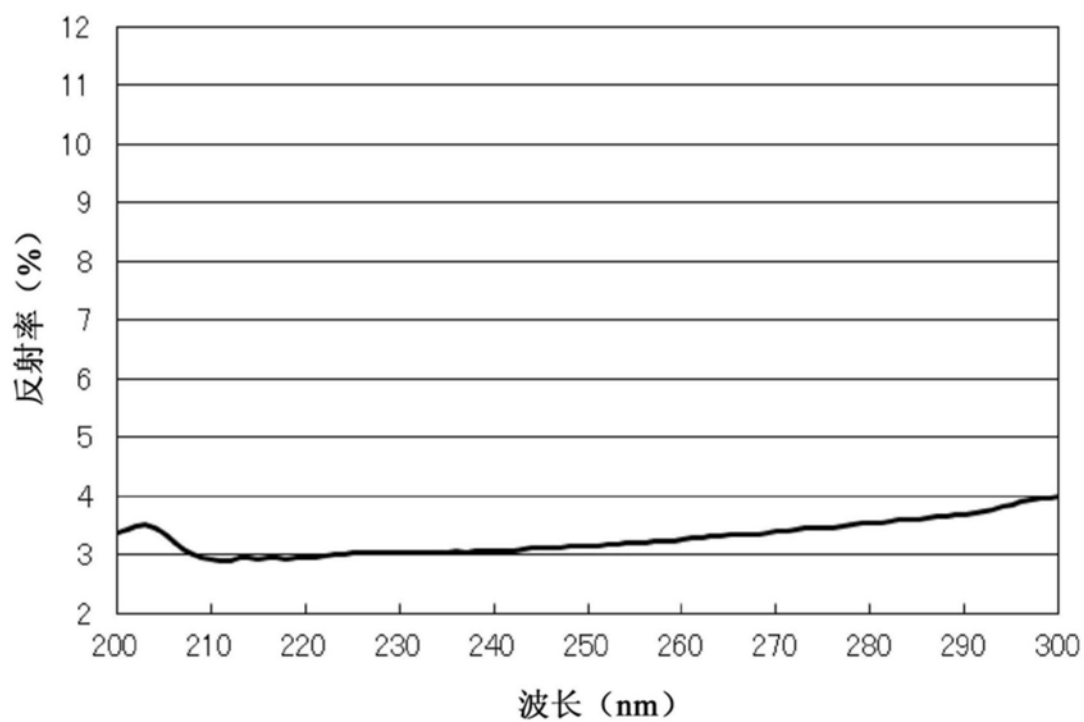
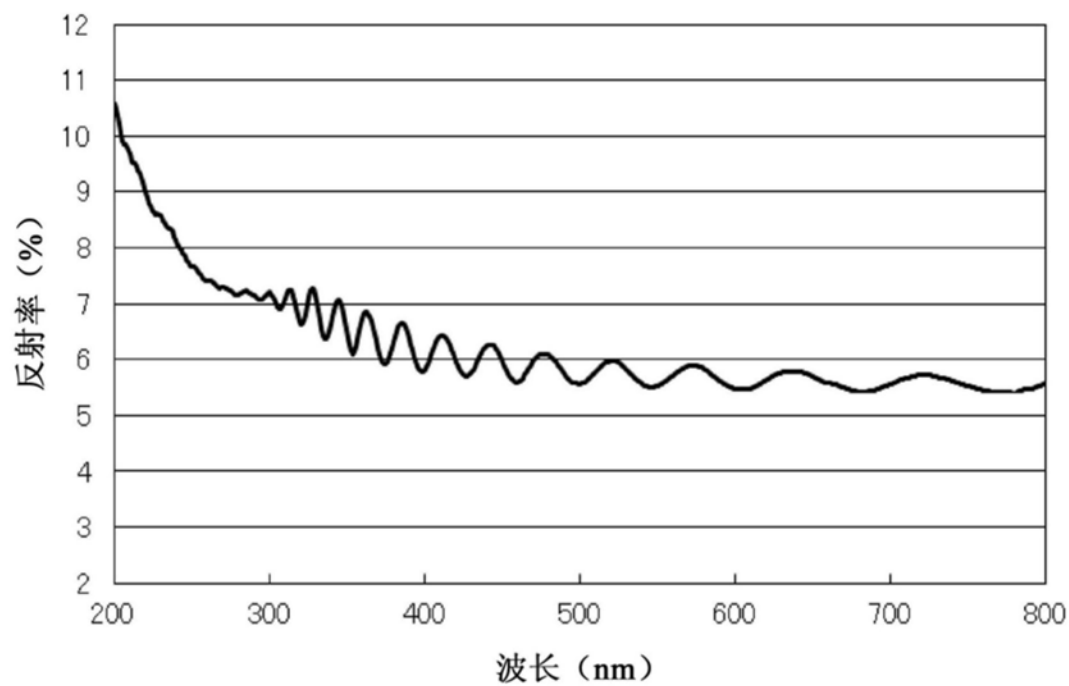


图6

(a)



(b)

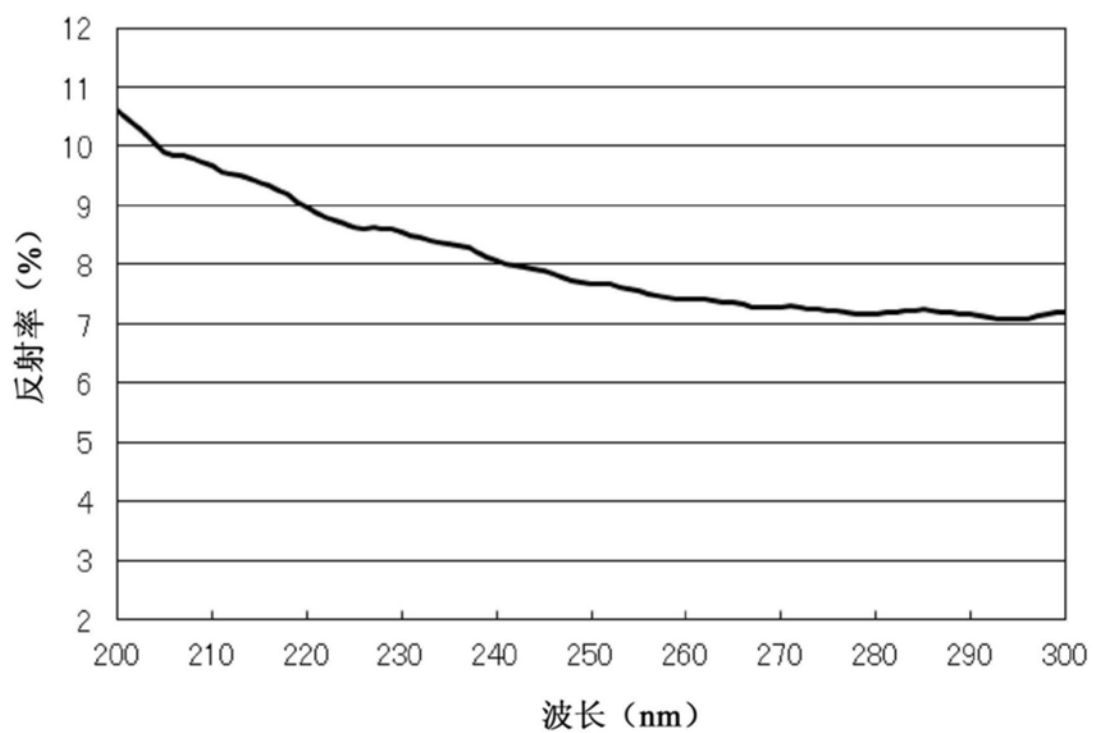


图7