

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-70858  
(P2019-70858A)

(43) 公開日 令和1年5月9日(2019.5.9)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G02B 1/111 (2015.01)</b>	G02B 1/111	2K009
<b>B32B 27/18 (2006.01)</b>	B32B 27/18	4F100
<b>B32B 7/023 (2019.01)</b>	B32B 7/02 103	
<b>B32B 27/30 (2006.01)</b>	B32B 27/30 D	

審査請求 有 請求項の数 17 O L 外国語出願 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2019-17798 (P2019-17798)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(22) 出願日	平成31年2月4日 (2019.2.4)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(62) 分割の表示	特願2018-518713 (P2018-518713) の分割	(74) 代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
原出願日	平成29年3月9日 (2017.3.9)	(74) 代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(31) 優先権主張番号	10-2016-0028468	(72) 発明者	ジン・ソク・ピョン
(32) 優先日	平成28年3月9日 (2016.3.9)		大韓民国・テジョン・34122・ユソ -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ ム・リサーチ・パーク
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0029336		
(32) 優先日	平成28年3月11日 (2016.3.11)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2016-0030395		
(32) 優先日	平成28年3月14日 (2016.3.14)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

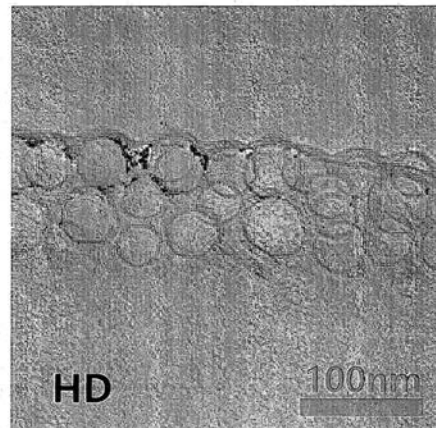
(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム

(57) 【要約】

【課題】低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができる反射防止フィルムを提供すること。

【解決手段】本発明は、X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度のlog値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上のピークを示す、反射防止フィルムに関する。

【選択図】図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で 1 個以上のピークを示す、反射防止フィルム。

## 【請求項 2】

前記 X 線照射による小角散乱は、 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  (横  $\times$  縦) の大きさの反射防止フィルムに対して、 $0.63 \sim 1.54$  の波長の X 線を  $4 \text{ m}$  の距離から照射して測定する、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 3】

前記散乱ベクトルは、下記一般式 1 で定義される、請求項 1 に記載の反射防止フィルム

## [一般式 1]

$$q = 4 \sin \theta / \lambda$$

前記一般式 1 において、 $q$  は、散乱ベクトルであり、 $\theta$  は、散乱角度の  $1/2$  値であり、 $\lambda$  は、照射された X 線の波長である。

## 【請求項 4】

前記反射防止フィルムは、 $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$  の可視光線波長帯領域で  $0.7\%$  以下の平均反射率を示す、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 5】

前記反射防止フィルムは、ハードコート層；およびバインダー樹脂と前記バインダー樹脂に分散した中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含む低屈折層；を含む、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 6】

前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面近くにソリッド状無機ナノ粒子が中空状無機ナノ粒子より多く分布する、請求項 5 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 7】

前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層全体厚さの  $50\%$  以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の  $70$  体積%以上が存在する、請求項 6 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 8】

前記中空状無機ナノ粒子全体中の  $30$  体積%以上が、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体より、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層の厚さ方向により遠い距離に存在する、請求項 6 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 9】

前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの  $30\%$  以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の  $70$  体積%以上が存在する、請求項 6 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 10】

前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの  $30\%$  超過の領域に前記中空状無機ナノ粒子全体中の  $70$  体積%以上が存在する、請求項 9 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 11】

前記低屈折層は、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の  $70$  体積%以上が含まれている第 1 層と、前記中空状無機ナノ粒子全体中の  $70$  体積%以上が含まれている第 2 層とを含み、

前記第 1 層が、第 2 層に比べて、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面により近く位置する、請求項 6 に記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 12】

前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の  $70$  体積%以上が含まれている第 1 層は、前記ハ

10

20

30

40

50

ードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層全体厚さの50%以内に位置する、請求項11に記載の反射防止フィルム。

【請求項13】

前記ソリッド状無機ナノ粒子が、前記中空状無機ナノ粒子に比べて $0.50\text{ g/cm}^3$ 以上高い密度を有する、請求項5に記載の反射防止フィルム。

【請求項14】

前記ソリッド状無機ナノ粒子および前記中空状無機ナノ粒子それぞれは、表面に(メタ)アクリレート基、エポキシド基、ビニル基(Vinyl)、およびチオール基(Thiol)からなる群より選択された1種以上の反応性官能基を含有する、請求項5に記載の反射防止フィルム。

10

【請求項15】

前記低屈折層に含まれるバインダー樹脂は、光重合性化合物の(共)重合体および光反応性官能基を含む含フッ素化合物の間の架橋(共)重合体を含む、請求項5に記載の反射防止フィルム。

【請求項16】

前記低屈折層は、前記光重合性化合物の(共)重合体100重量部対比、前記中空状無機ナノ粒子10~400重量部および前記ソリッド状無機ナノ粒子10~400重量部を含む、請求項5に記載の反射防止フィルム。

【請求項17】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物はそれぞれ、2,000~200,000の重量平均分子量を有する、請求項15に記載の反射防止フィルム。

20

【請求項18】

前記バインダー樹脂は、前記光重合性化合物の(共)重合体100重量部に対して、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物を20~300重量部含む、請求項15に記載の反射防止フィルム。

【請求項19】

前記ハードコート層は、光硬化性樹脂を含むバインダー樹脂および前記バインダー樹脂に分散した有機または無機微粒子；を含む、請求項5に記載の反射防止フィルム。

【請求項20】

前記有機微粒子は、1~10 $\mu\text{m}$ の粒径を有し、  
前記無機微粒子は、1nm~500nmの粒径を有する、請求項19に記載の反射防止フィルム。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互参照

本出願は、2016年3月9日付の韓国特許出願第10-2016-0028468号、2016年3月11日付の韓国特許出願第10-2016-0029336号、2016年3月14日付の韓国特許出願第10-2016-0030395号、および2017年3月9日付の韓国特許出願第10-2017-0029959号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれる。

40

【0002】

本発明は、反射防止フィルムに関し、より詳しくは、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができる反射防止フィルムに関する。

【背景技術】

【0003】

一般に、PDP、LCDなどの平板ディスプレイ装置には、外部から入射する光の反射を最小化するための反射防止フィルムが装着される。

50

## 【0004】

光の反射を最小化するための方法としては、樹脂に無機微粒子などのフィラーを分散させて基材フィルム上にコーティングし、凹凸を付与する方法 (anti-glare: AGコーティング); 基材フィルム上に屈折率が異なる多数の層を形成させて光の干渉を利用する方法 (anti-reflection: ARコーティング)、またはこれらを混用する方法などがある。

## 【0005】

そのうち、前記AGコーティングの場合、反射する光の絶対量は、一般的なハードコートと同等の水準であるが、凹凸を通した光の散乱を利用して目に入る光の量を低減することによって低反射効果を得ることができる。しかし、前記AGコーティングは表面凹凸によって画面の鮮明度が落ちるため、最近ではARコーティングに対する多くの研究がなされている。

10

## 【0006】

前記ARコーティングを利用したフィルムとしては、基材フィルム上にハードコート層 (高屈折率層)、低反射コーティング層などが積層された多層構造のものが商用化されている。しかし、前記のように多数の層を形成させる方法は、各層を形成する工程を別途に行うことによって、層間密着力 (界面接着力) が弱く耐スクラッチ性が低下するという欠点がある。

## 【0007】

また、従来は、反射防止フィルムに含まれる低屈折層の耐スクラッチ性を向上させるためには、ナノメートルサイズの多様な粒子 (例えば、シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの粒子) を添加する方法が主に試みられた。しかし、前記のようなナノメートルサイズの粒子を用いる場合、低屈折層の反射率を低下させながら耐スクラッチ性を同時に高めにくい限界があり、ナノメートルサイズの粒子によって低屈折層の表面が有する防汚性が大きく低下した。

20

## 【0008】

これにより、外部から入射する光の絶対反射量を低減し、表面の耐スクラッチ性と共に防汚性を向上させるための多くの研究がなされているが、それによる物性改善の程度が不十分である。

## 【発明の概要】

30

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

本発明は、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができる反射防止フィルムを提供する。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

本明細書では、X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上のピークを示す、反射防止フィルムが提供される。

40

## 【0011】

以下、発明の具体的な実現例による反射防止フィルムに関してより詳細に説明する。

## 【0012】

本明細書において、光重合性化合物は、光が照射されると、例えば、可視光線または紫外線が照射されると、重合反応を起こす化合物を通称する。

## 【0013】

また、含フッ素化合物は、化合物のうちの少なくとも1個以上のフッ素元素が含まれている化合物を意味する。

## 【0014】

さらに、(メタ)アクリル [(Meth)acryl] は、アクリル (acryl) お

50

よびメタクリル (M e t h a c r y l) の両方ともを含む意味である。

【0015】

また、(共)重合体は、共重合体 (c o - p o l y m e r) および単独重合体 (h o m o - p o l y m e r) の両方ともを含む意味である。

【0016】

さらに、中空シリカ粒子 (s i l i c a h o l l o w p a r t i c l e s) とは、ケイ素化合物または有機ケイ素化合物から導出されるシリカ粒子であって、前記シリカ粒子の表面および/または内部に空き空間が存在する形態の粒子を意味する。

【0017】

発明の一実現例によれば、X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上のピークを示す、反射防止フィルムが提供できる。

10

【0018】

そこで、本発明者らは、反射防止フィルムに関する研究を進行させて、X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上のピークを示す条件を満足する反射防止フィルムは、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現できる点を実験を通して確認して、発明を完成した。

【0019】

20

具体的には、反射防止フィルムが、X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上の散乱強度の  $\log$  値のピークを示せるか否かは、前記反射防止フィルムの内部構造、例えば、反射防止フィルムに含まれる有機または無機粒子間の平均的距離に関する。

【0020】

X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上のピークを示す条件を満足する反射防止フィルムは最適化された屈折率値を維持することができ、これにより、前記反射防止フィルムは低い反射率を実現することができる。

30

【0021】

例えば、前記X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフで  $0.0758 \text{ nm}^{-1}$  未満の散乱ベクトルでピークを示す場合、前記反射防止フィルムに含まれる有機または無機粒子間の距離が過度に遠くなるなどの理由から、前記反射防止フィルムの屈折率が高くなり、これにより、反射率も非常に高くなり得る。

【0022】

一方、前記X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフで  $0.1256 \text{ nm}^{-1}$  超過の散乱ベクトルでピークが最初に現れる場合、前記反射防止フィルムに含まれる有機または無機粒子間の距離が過度に小さくなって、前記反射防止フィルムの粗さが高くなり、耐スクラッチ性と防汚性が低下することがある。

40

【0023】

前記ピーク (p e a k) は、「X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフ」において、前記散乱強度の  $\log$  値が上に膨らんで現れる極値である。このような極値または変曲点は、前記反射防止フィルムに含まれる有機または無機粒子の配列によって散乱が極大化される地点であり得る。

【0024】

上述のように、前記実現例の反射防止フィルムは、X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル ( $q_{\text{max}}$ ) で1個以上のピークを示すことができる。より

50

具体的には、前記実現例の反射防止フィルムに対するX線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度のlog値のグラフにおいて、前記 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル( $q_{\text{max}}$ )の範囲は、前記散乱ベクトルに対する散乱強度のlog値のピークが最初に現れる地点であり得る。

【0025】

前記X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルは、下記一般式1で定義される。

【0026】

[一般式1]

$$q = 4 \sin \theta / \lambda$$

10

【0027】

前記一般式1において、 $q$ は、散乱ベクトルであり、 $\theta$ は、散乱角度の1/2値であり、 $\lambda$ は、照射されたX線の波長である。

【0028】

具体的には、前記X線照射による小角散乱は、透過モードまたは斜入射X線小角散乱を意味し、例えば、 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$  (横×縦)の大きさの反射防止フィルムに対して、 $0.63 \sim 1.54$ の波長のX線を4mの距離から照射して測定することができる。

【0029】

例えば、X線小角散乱分析(SAXS、Small Angle X-ray Scattering)は、Pohang加速器4Cビームラインで試料にX線を透過させて散乱ベクトル( $q$ )に応じた散乱強度を測定して行われる。より具体的には、前記小角散乱の測定は、検出器(Detector)と約4m離れた位置に試料を置いてX線を入射して測定することができ、垂直の大きさが $0.023 \text{ mm}$ 、水平の大きさが $0.3 \text{ mm}$ のX線を用い、検出器としては2D mar CCDを用いることができる。また、散乱して出る2D回折パターンをイメージとして得て、これをStandard試料を通して得られたsample-to-detector距離を用いてcalibrationし、circular averageを通して散乱ベクトル( $q$ )に応じた散乱強度を換算することができる。

20

【0030】

一方、前記反射防止フィルムに対するX線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度のlog値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル( $q_{\text{max}}$ )で1個以上のピークを示す条件は、前記反射防止フィルムの特性である反射防止フィルムに含まれる成分、光学特性、表面特性および内部特性などを調節して達成することができる。

30

【0031】

例えば、前記反射防止フィルムは、ハードコート層；およびバインダー樹脂と前記バインダー樹脂に分散した中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含む低屈折層；を含むことができる。

【0032】

具体的には、前記反射防止フィルムにおいて、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面近くにソリッド状無機ナノ粒子が中空状無機ナノ粒子より多く分布し得る。

40

【0033】

従来は、反射防止フィルムの耐スクラッチ性を高めるために無機粒子を過剰添加したが、反射防止フィルムの耐スクラッチ性を高めるのに限界があり、むしろ反射率と防汚性が低下する問題点があった。

【0034】

これに対し、前記反射防止フィルムに含まれる低屈折層内で中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子が互いに区分可能に分布させる場合、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができる。

【0035】

50

具体的には、前記反射防止フィルムの低屈折層のうち、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面近くにソリッド状無機ナノ粒子を主に分布させ、前記界面の反対面側には中空状無機ナノ粒子を主に分布させる場合、従来無機粒子を用いて得られていた実際の反射率に比べてより低い反射率を達成することができ、また、前記低屈折層が大きく向上した耐スクラッチ性および防汚性を共に実現することができる。

【0036】

上述のように、前記反射防止フィルムに対するX線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度のlog値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル( $q_{\text{max}}$ )で1個以上のピークを示す条件を満足することによって、フィルムは、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができる。

10

【0037】

上述のように、前記低屈折層は、バインダー樹脂と前記バインダー樹脂に分散した中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含み、前記ハードコート層の一面に形成されるが、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上は、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層全体厚さの50%以内に存在し得る。

【0038】

「前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が特定領域に存在する」とは、前記低屈折層の断面において、前記ソリッド状無機ナノ粒子が前記特定領域に大部分存在するとの意味で定義され、具体的には、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上は、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体の体積を測定して確認可能である。

20

【0039】

前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子が特定の領域に存在するか否かは、それぞれの中空状無機ナノ粒子またはソリッド状無機ナノ粒子が前記特定の領域内に粒子として存在するか否かで決定し、前記特定領域の境界面にわたって存在する粒子は除いて決定する。

【0040】

また、上述のように、前記低屈折層において、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面の反対面側には中空状無機ナノ粒子が主に分布し得るが、具体的には、前記中空状無機ナノ粒子全体中の30体積%以上、50体積%以上、または70体積%以上が、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体より、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層の厚さ方向により遠い距離に存在し得る。

30

【0041】

より具体的には、前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの30%以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が存在し得る。また、前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの30%超過の領域に前記中空状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が存在し得る。

【0042】

前記反射防止フィルムの低屈折層のうち、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面近くにソリッド状無機ナノ粒子を主に分布させ、前記界面の反対面側には中空状無機ナノ粒子を主に分布させることによって、前記低屈折層内に互いに屈折率が異なる2つ以上の部分または2つ以上の層が形成され、これにより、前記反射防止フィルムの反射率が低くなり得る。

40

【0043】

前記低屈折層において、前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子の特異的分布は、後述の特定の製造方法において、前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子の間の密度の差を調節し、前記2種のナノ粒子を含む低屈折層形成用光硬化性樹脂組成物を乾燥温度を調節することにより得られる。

【0044】

具体的には、前記ソリッド状無機ナノ粒子が、前記中空状無機ナノ粒子に比べて0.5

50

0 g / c m <sup>3</sup> 以上高い密度を有することができ、また、前記ソリッド状無機ナノ粒子および前記中空状無機ナノ粒子の間の密度の差は、0 . 5 0 g / c m <sup>3</sup> ~ 1 . 5 0 g / c m <sup>3</sup>、または0 . 6 0 g / c m <sup>3</sup> ~ 1 . 0 0 g / c m <sup>3</sup> であってもよい。このような密度の差によって、前記ハードコート層上に形成される低屈折層において、前記ソリッド状無機ナノ粒子がハードコート層側により近い側に位置し得る。ただし、後述の製造方法や実施例などから確認されるように、前記2種の粒子間の密度の差にもかかわらず、所定の乾燥温度および時間を作用してこそ、上述した低屈折層内における粒子の分布様相を実現することができる。

【0045】

前記反射防止フィルムの低屈折層のうち、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面近くにソリッド状無機ナノ粒子を主に分布させ、前記界面の反対面側には中空状無機ナノ粒子を主に分布させる場合、従来無機粒子を用いて得られていた反射率より低い反射率を実現することができる。具体的には、前記反射防止フィルムは、380 nm ~ 780 nmの可視光線波長帯領域で0.7%以下、または0.50 ~ 0.7%、または0.60% ~ 0.70%、または0.62% ~ 0.67%の平均反射率を示すことができる。

10

【0046】

一方、前記実現例の反射防止フィルムにおいて、前記低屈折層は、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が含まれている第1層と、前記中空状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が含まれている第2層とを含むことができ、前記第1層が、第2層に比べて、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面により近く位置し得る。

20

【0047】

上述のように、前記反射防止フィルムの低屈折層では、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面近くにソリッド状無機ナノ粒子が主に分布し、前記界面の反対面側には中空状無機ナノ粒子が主に分布するが、前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子それぞれの主に分布する領域が低屈折層内で可視的に確認される独立した層を形成することができる。

【0048】

また、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が含まれている第1層は、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層全体厚さの50%以内に位置し得る。より具体的には、前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの30%以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が含まれている第1層が存在し得る。

30

【0049】

さらに、上述のように、前記低屈折層において、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面の反対面側には中空状無機ナノ粒子が主に分布し得るが、具体的には、前記中空状無機ナノ粒子全体中の30体積%以上、または50体積%以上、または70体積%以上が、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体より、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層の厚さ方向により遠い距離に存在し得る。これにより、上述のように、前記第1層が、第2層に比べて、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面により近く位置し得る。

40

【0050】

また、上述のように、前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子それぞれが主に分布する領域である第1層および第2層それぞれが低屈折層内に存在する点を可視的に確認可能である。例えば、透過電子顕微鏡 [Transmission Electron Microscope] または走査電子顕微鏡 [Scanning Electron Microscope] などを用いて第1層および第2層それぞれが低屈折層内に存在する点を可視的に確認することができ、また、低屈折層内で第1層および第2層それぞれに分布するソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子の比率も確認可能である。

【0051】

50

一方、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が含まれている第1層、および前記中空状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が含まれている第2層それぞれは、1つの層内で共通した光学特性を共有することができ、これにより、1つの層と定義される。

【0052】

より具体的には、前記第1層および第2層それぞれは、楕円偏光法 (ellipsometry) で測定した偏極の楕円率を前記一般式1のコーシーモデル (Cauchy model) で最適化 (fitting) した時、特定のコーシーパラメータA、BおよびCを有し、これにより、第1層および第2層は互いに区分可能である。また、前記楕円偏光法 (ellipsometry) で測定した偏極の楕円率を下記一般式1のコーシーモデル (Cauchy model) で最適化 (fitting) により前記第1層および第2層の厚さも導出できるため、前記低屈折層内における第1層および第2層の定義が可能になる。

10

【0053】

【数1】

[一般式1]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

20

【0054】

前記一般式1において、 $n(\lambda)$  は、波長における屈折率 (refractive index) であり、 $\lambda$  は、300nm ~ 1800nmの範囲であり、A、BおよびCは、コーシーパラメータである。

【0055】

一方、前記楕円偏光法 (ellipsometry) で測定した偏極の楕円率を前記一般式1のコーシーモデル (Cauchy model) で最適化 (fitting) した時に導出されるコーシーパラメータA、BおよびCは、1つの層内における平均値であってよい。これにより、前記第1層および第2層の間に界面が存在する場合、前記第1層および第2層が有するコーシーパラメータA、BおよびCの重なる領域が存在し得る。ただし、この場合にも、前記第1層および第2層それぞれが有するコーシーパラメータA、BおよびCの平均値を満足する領域に応じて、前記第1層および第2層の厚さおよび位置が特定される。

30

【0056】

例えば、前記低屈折層に含まれている第1層に対して、楕円偏光法 (ellipsometry) で測定した偏極の楕円率を下記一般式1のコーシーモデル (Cauchy model) で最適化 (fitting) した時、下記Aは1.0 ~ 1.65、Bは0.0010 ~ 0.0350、Cは0 ~  $1 \times 10^{-3}$  の条件を満足することができ、また、前記低屈折層に含まれている第1層に対して、前記Aは1.30 ~ 1.55、または1.40 ~ 1.52、または1.491 ~ 1.511、かつ、前記Bは0 ~ 0.005、または0 ~ 0.00580、または0 ~ 0.00573、かつ、前記Cは0 ~  $1 \times 10^{-3}$ 、または0 ~  $5.0 \times 10^{-4}$ 、または0 ~  $4.1352 \times 10^{-4}$  の条件を満足することができる。

40

【0057】

また、前記低屈折層に含まれている第2層に対して、楕円偏光法 (ellipsometry) で測定した偏極の楕円率を下記一般式1のコーシーモデル (Cauchy model) で最適化 (fitting) した時、前記Aは1.0 ~ 1.50、Bは0 ~ 0.

50

007、Cは $0 \sim 1 \times 10^{-3}$ の条件を満足することができ、また、前記低屈折層に含まれている第2層に対して、前記Aは $1.10 \sim 1.40$ 、または $1.20 \sim 1.35$ 、または $1.211 \sim 1.349$ 、かつ、前記Bは $0 \sim 0.007$ 、または $0 \sim 0.00550$ 、または $0 \sim 0.00513$ 、かつ、前記Cは $0 \sim 1 \times 10^{-3}$ 、または $0 \sim 5.0 \times 10^{-4}$ 、または $0 \sim 4.8685 \times 10^{-4}$ の条件を満足することができる。

【0058】

一方、上述した実現例の反射防止フィルムにおいて、前記低屈折層に含まれる第1層と第2層は、異なる範囲の屈折率を有することができる。

【0059】

より具体的には、前記低屈折層に含まれる第1層は、550nmにおいて、 $1.420 \sim 1.600$ 、または $1.450 \sim 1.550$ 、または $1.480 \sim 1.520$ 、または $1.491 \sim 1.511$ の屈折率を有することができる。また、前記低屈折層に含まれる第2層は、550nmにおいて、 $1.200 \sim 1.410$ 、または $1.210 \sim 1.400$ 、または $1.211 \sim 1.375$ の屈折率を有することができる。

10

【0060】

上述した屈折率の測定は、通常知られた方法を使用することができ、例えば、前記低屈折層に含まれる第1層と第2層それぞれに対して、380nm～1,000nmの波長で測定された楕円偏光とCauchyモデルを用いて、550nmにおける屈折率を計算して決定することができる。

【0061】

前記ソリッド状無機ナノ粒子は、100nm以下の最大直径を有し、その内部に空き空間が存在しない形態の粒子を意味する。

20

【0062】

また、前記中空状無機ナノ粒子は、200nm以下の最大直径を有し、その表面および/または内部に空き空間が存在する形態の粒子を意味する。

【0063】

前記ソリッド状無機ナノ粒子は、 $0.5 \sim 100$ nm、または $1 \sim 30$ nmの直径を有することができる。

【0064】

前記中空状無機ナノ粒子は、 $1 \sim 200$ nm、または $10 \sim 100$ nmの直径を有することができる。

30

【0065】

前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子の直径は、粒子断面で確認される最長直径を意味することができる。

【0066】

一方、前記ソリッド状無機ナノ粒子および前記中空状無機ナノ粒子それぞれは、表面に(メタ)アクリレート基、エポキシド基、ビニル基(Vinyl)、およびチオール基(Thiol)からなる群より選択された1種以上の反応性官能基を含有することができる。前記ソリッド状無機ナノ粒子および前記中空状無機ナノ粒子それぞれが表面に上述した反応性官能基を含有することによって、前記低屈折層は、より高い架橋度を有することができる、これによって、より向上した耐スクラッチ性および防汚性を確保することができる。

40

【0067】

一方、上述した低屈折層は、光重合性化合物、光反応性官能基を含む含フッ素化合物、中空状無機ナノ粒子、ソリッド状無機ナノ粒子、および光開始剤を含む光硬化性コーティング組成物から製造できる。

【0068】

これにより、前記低屈折層に含まれるバインダー樹脂は、光重合性化合物の(共)重合体および光反応性官能基を含む含フッ素化合物の間の架橋(共)重合体を含むことができる。

50

## 【0069】

前記実現例の光硬化性コーティング組成物に含まれる光重合性化合物は、製造される低屈折層のバインダー樹脂の基材を形成することができる。具体的には、前記光重合性化合物は、(メタ)アクリレートまたはビニル基を含む単量体またはオリゴマーを含むことができる。より具体的には、前記光重合性化合物は、(メタ)アクリレートまたはビニル基を1以上、または2以上、または3以上含む単量体またはオリゴマーを含むことができる。

## 【0070】

前記(メタ)アクリレートを含む単量体またはオリゴマーの具体例としては、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ(メタ)アクリレート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサエチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、またはこれらの2種以上の混合物や、またはウレタン変性アクリレートオリゴマー、エポキシドアクリレートオリゴマー、エーテルアクリレートオリゴマー、デンドリティックアクリレートオリゴマー、またはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。この時、前記オリゴマーの分子量は、1,000~10,000であることが好ましい。

10

20

## 【0071】

前記ビニル基を含む単量体またはオリゴマーの具体例としては、ジビニルベンゼン、スチレン、またはパラメチルスチレンが挙げられる。

## 【0072】

前記光硬化性コーティング組成物中の前記光重合性化合物の含有量が大きく限定されるものではないが、最終的に製造される低屈折層や反射防止フィルムの機械的物性などを考慮して、前記光硬化性コーティング組成物の固形分中の前記光重合性化合物の含有量は、5重量%~80重量%であってもよい。前記光硬化性コーティング組成物の固形分は、前記光硬化性コーティング組成物中の液状の成分、例えば、後述のように選択的に含まれる有機溶媒などの成分を除いた固体の成分のみを意味する。

30

## 【0073】

一方、前記光重合性化合物は、上述した単量体またはオリゴマーのほか、フッ素系(メタ)アクリレート系単量体またはオリゴマーをさらに含んでもよい。前記フッ素系(メタ)アクリレート系単量体またはオリゴマーをさらに含む場合、前記(メタ)アクリレートまたはビニル基を含む単量体またはオリゴマーに対する前記フッ素系(メタ)アクリレート系単量体またはオリゴマーの重量比は、0.1%~10%であってもよい。

## 【0074】

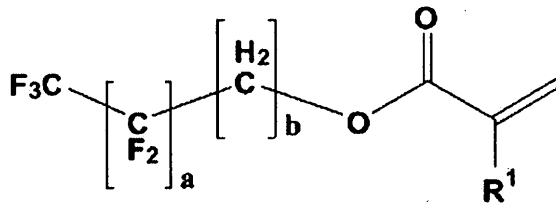
前記フッ素系(メタ)アクリレート系単量体またはオリゴマーの具体例としては、下記化学式1~5からなる群より選択される1種以上の化合物が挙げられる。

40

## 【0075】

【化 1】

[化学式 1]



10

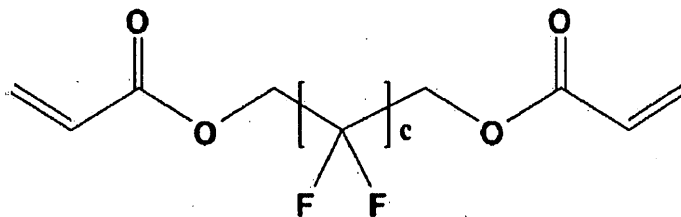
【0076】

前記化学式 1 において、 $R^1$  は、水素基または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基であり、 $a$  は、0 ~ 7 の整数であり、 $b$  は、1 ~ 3 の整数である。

【0077】

【化 2】

[化学式 2]



20

【0078】

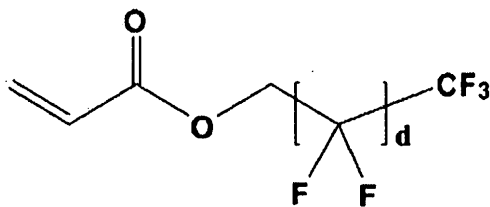
前記化学式 2 において、 $c$  は、1 ~ 10 の整数である。

30

【0079】

【化 3】

[化学式 3]



40

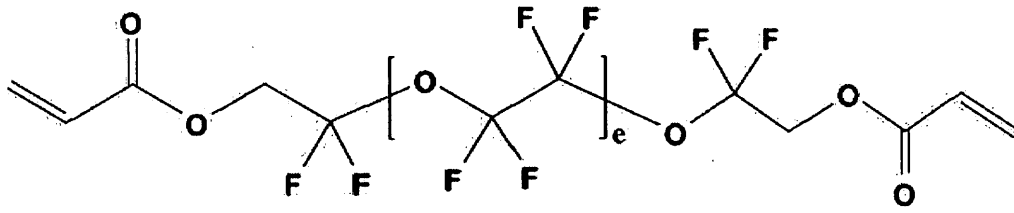
【0080】

前記化学式 3 において、 $d$  は、1 ~ 11 の整数である。

【0081】

## 【化 4】

[化学式 4]



10

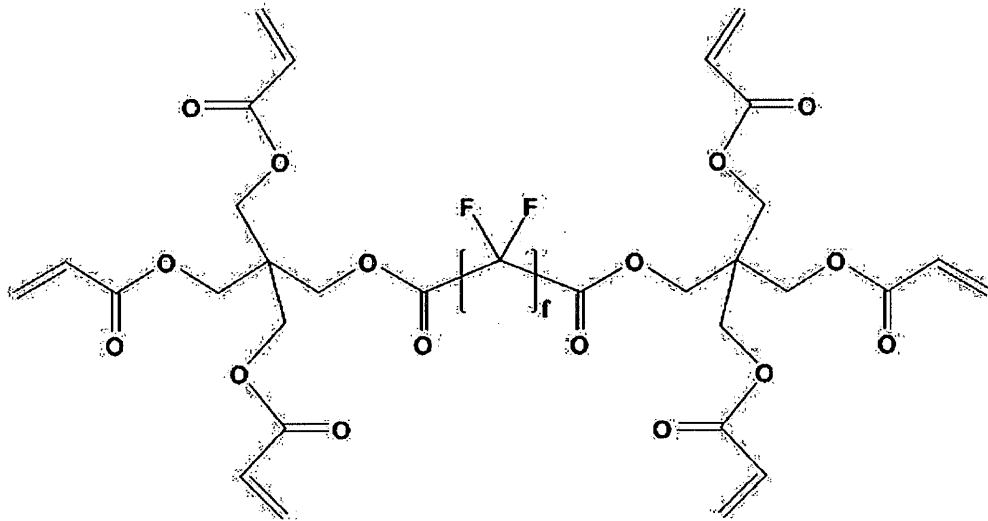
## 【0082】

前記化学式 4 において、 $e$  は、1 ~ 5 の整数である。

## 【0083】

## 【化 5】

[化学式 5]



20

30

## 【0084】

前記化学式 5 において、 $f$  は、4 ~ 10 の整数である。

## 【0085】

一方、前記低屈折層には、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物に由来する部分が含まれる。

40

## 【0086】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物には 1 以上の光反応性官能基が含まれているかまたは置換されていてもよいし、前記光反応性官能基は、光の照射によって、例えば、可視光線または紫外線の照射によって重合反応に参加できる官能基を意味する。前記光反応性官能基は、光の照射によって重合反応に参加できると知られた多様な官能基を含むことができ、その具体例としては、(メタ)アクリレート基、エポキシド基、ビニル基 (Vinyl)、またはチオール基 (Thiol) が挙げられる。

## 【0087】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物それぞれは、2,000 ~ 200,000、好ましくは 5,000 ~ 100,000 の重量平均分子量 (GPC 法によって測定したポ

50

リスチレン換算の重量平均分子量)を有することができる。

【0088】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物の重量平均分子量が小さすぎると、前記光硬化性コーティング組成物において、含フッ素化合物が表面に均一で効果的に配列できずに最終的に製造される低屈折層の内部に位置するが、これにより、前記低屈折層の表面が有する防汚性が低下し、前記低屈折層の架橋密度が低くなって、全体的な強度や耐スクラッチ性などの機械的物性が低下することがある。

【0089】

また、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物の重量平均分子量が高すぎると、前記光硬化性コーティング組成物で他の成分との相溶性が低くなり得、これにより、最終的に製造される低屈折層のヘイズが高くなったり、光透過度が低くなり得、前記低屈折層の強度も低下することがある。

10

【0090】

具体的には、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、i) 1つ以上の光反応性官能基が置換され、少なくとも1つの炭素に1以上のフッ素が置換された脂肪族化合物または脂肪族環化合物；ii) 1以上の光反応性官能基で置換され、少なくとも1つの水素がフッ素に置換され、1つ以上の炭素がケイ素に置換されたヘテロ(hetero)脂肪族化合物またはヘテロ(hetero)脂肪族環化合物；iii) 1つ以上の光反応性官能基が置換され、少なくとも1つのシリコンに1以上のフッ素が置換されたポリジアルキルシロキサン系高分子(例えば、ポリジメチルシロキサン系高分子)；iv) 1以上の光反応性官能基で置換され、少なくとも1つの水素がフッ素に置換されたポリエーテル化合物、または前記i)~iv)のうちの2以上の混合物、またはこれらの共重合体が挙げられる。

20

【0091】

前記光硬化性コーティング組成物は、前記光重合性化合物100重量部に対して、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物20~300重量部を含むことができる。

【0092】

前記光重合性化合物対比、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物が過剰に添加される場合、前記実現例の光硬化性コーティング組成物のコーティング性が低下したり、前記光硬化性コーティング組成物から得られた低屈折層が十分な耐久性や耐スクラッチ性を有しないことがある。また、前記光重合性化合物対比、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物の量が小さすぎると、前記光硬化性コーティング組成物から得られた低屈折層が十分な防汚性や耐スクラッチ性などの機械的物性を有しないことがある。

30

【0093】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、ケイ素またはケイ素化合物をさらに含んでもよい。つまり、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、選択的に内部にケイ素またはケイ素化合物を含有することができ、具体的には、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物中のケイ素の含有量は、0.1重量%~20重量%であってもよい。

【0094】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物に含まれるケイ素は、前記実現例の光硬化性コーティング組成物に含まれる他の成分との相溶性を高めることができ、これにより、最終的に製造される屈折層にヘイズ(haze)が発生するのを防止して透明度を高める役割を果たすことができる。一方、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物中のケイ素の含有量が過度に大きくなると、前記光硬化性コーティング組成物に含まれている他の成分と前記含フッ素化合物との間の相溶性がむしろ低下し、これにより、最終的に製造される低屈折層や反射防止フィルムが十分な透光度や反射防止性能を有することができず、表面の防汚性も低下することがある。

40

【0095】

前記低屈折層は、前記光重合性化合物の(共)重合体100重量部対比、前記中空状無機ナノ粒子10~400重量部および前記ソリッド状無機ナノ粒子10~400重量部を

50

含むことができる。

【0096】

前記低屈折層中の前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子の含有量が多すぎる場合、前記低屈折層の製造過程で前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子の間の相分離が十分に起こらずに混在して反射率が高くなり得、表面凹凸が過度に発生して防汚性が低下することがある。また、前記低屈折層中の前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子の含有量が小さすぎる場合、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から近い領域に前記ソリッド状無機ナノ粒子中に多数位置しにくいことがあり、前記低屈折層の反射率は非常に高くなり得る。

【0097】

前記低屈折層は、1 nm ~ 300 nm、または50 nm ~ 200 nmの厚さを有することができる。

【0098】

一方、前記ハードコート層としては、通常知られたハードコート層を大きな制限なく使用することができる。

【0099】

前記ハードコート層の一例として、光硬化性樹脂を含むバインダー樹脂および前記バインダー樹脂に分散した有機または無機微粒子；を含むハードコート層が挙げられる。

【0100】

前記ハードコート層に含まれる光硬化型樹脂は、紫外線などの光が照射されると、重合反応を起こし得る光硬化型化合物の重合体であって、当業界における通常のものであってもよい。具体的には、前記光硬化性樹脂は、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシドアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレート、およびポリエーテルアクリレートからなる反応性アクリレートオリゴマー群；およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチレンプロピルトリアクリレート、プロポキシ化グリセロールトリアクリレート、トリメチルプロパンエトキシトリアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、プロポキシ化グリセロールトリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、およびエチレングリコールジアクリレートからなる多官能性アクリレート単量体群より選択される1種以上を含むことができる。

【0101】

前記有機または無機微粒子は、粒径が具体的に限定されるものではないが、例えば、有機微粒子は、1 ~ 10 μmの粒径を有し、前記無機粒子は、1 nm ~ 500 nm、または1 nm ~ 300 nmの粒径を有することができる。前記有機または無機微粒子は、粒径は体積平均粒径で定義される。

【0102】

また、前記ハードコートフィルムに含まれる有機または無機微粒子の具体例が限定されるものではないが、例えば、前記有機または無機微粒子は、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂、エポキシド樹脂、およびナイロン樹脂からなる有機微粒子であるか、酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ジルコニウム、および酸化亜鉛からなる無機微粒子であってもよい。

【0103】

前記ハードコート層のバインダー樹脂は、重量平均分子量10,000以上の高分子量(共)重合体をさらに含んでもよい。

【0104】

前記高分子量(共)重合体は、セルロース系ポリマー、アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、エポキシド系ポリマー、ナイロン系ポリマー、ウレタン系ポリマー、およびポリオレフィン系ポリマーからなる群より選択される1種以上であってもよい。

【0105】

10

20

30

40

50

一方、前記ハードコートフィルムその他の例として、光硬化性樹脂のバインダー樹脂；および前記バインダー樹脂に分散した帯電防止剤を含むハードコートフィルムが挙げられる。

【0106】

前記ハードコート層に含まれる光硬化型樹脂は、紫外線などの光が照射されると、重合反応を起こし得る光硬化型化合物の重合体であって、当業界における通常のものであってもよい。ただし、好ましくは、前記光硬化型化合物は、多官能性（メタ）アクリレート系単量体またはオリゴマーであってよく、この時、（メタ）アクリレート系官能基の数は2～10、好ましくは2～8、より好ましくは2～7であるのが、ハードコート層の物性確保の側面でも有利である。より好ましくは、前記光硬化型化合物は、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、およびトリメチロールプロパンポリエトキシトリ（メタ）アクリレートからなる群より選択される1種以上であってよい。

10

【0107】

前記帯電防止剤は、4級アンモニウム塩化合物；ピリジニウム塩；1～3個のアミノ基を有する陽イオン性化合物；スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基、ホスホン酸塩基などの陰イオン性化合物；アミノ酸系またはアミノ硫酸エステル系化合物などの両性化合物；イミノアルコール系化合物、グリセリン系化合物、ポリエチレングリコール系化合物などの非イオン性化合物；スズまたはチタンを含む金属アルコキシド化合物などの有機金属化合物；前記有機金属化合物のアセチルアセトナート塩などの金属キレート化合物；これら化合物の2種以上の反応物または高分子化物；これら化合物の2種以上の混合物であってよい。ここで、前記4級アンモニウム塩化合物は、分子内に1個以上の4級アンモニウム塩基を有する化合物であってよいし、低分子型または高分子型を制限なく使用することができる。

20

【0108】

また、前記帯電防止剤としては、導電性高分子と金属酸化物微粒子も使用可能である。前記導電性高分子としては、芳香族共役系ポリ（パラフェニレン）、ヘテロ環式共役系のポリピロール、ポリチオフェン、脂肪族共役系のポリアセチレン、ヘテロ原子を含む共役系のポリアニリン、混合型共役系のポリ（フェニレンビニレン）、分子中に複数の共役鎖を有する共役系の複鎖状共役系化合物、共役高分子鎖を飽和高分子にグラフトまたはブロック共重合させた導電性複合体などがある。さらに、前記金属酸化物微粒子としては、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、インジウムスズ酸化物、酸化インジウム、酸化アルミニウム、アンチモンドーピングされた酸化スズ、アルミニウムドーピングされた酸化亜鉛などが挙げられる。

30

【0109】

前記光硬化性樹脂のバインダー樹脂；および前記バインダー樹脂に分散した帯電防止剤を含むハードコートフィルムは、アルコキシシラン系オリゴマーおよび金属アルコキシド系オリゴマーからなる群より選択される1種以上の化合物をさらに含んでもよい。

40

【0110】

前記アルコキシシラン系化合物は、当業界における通常のものであってもよいが、好ましくは、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、およびグリシドキシプロピルトリエトキシシランからなる群より選択される1種以上の化合物であってよい。

【0111】

また、前記金属アルコキシド系オリゴマーは、金属アルコキシド系化合物および水を含

50

む組成物のゾル - ゲル反応により製造することができる。前記ゾル - ゲル反応は、上述したアルコキシシラン系オリゴマーの製造方法に準ずる方法で行うことができる。

【0112】

ただし、前記金属アルコキシド系化合物は、水と急激に反応し得るため、前記金属アルコキシド系化合物を有機溶媒に希釈した後、水をゆっくりドロップする方法で前記ゾル - ゲル反応を行うことができる。この時、反応効率などを勘案して、水に対する金属アルコキシド化合物のモル比（金属イオン基準）は、3 ~ 170の範囲内で調節することが好ましい。

【0113】

ここで、前記金属アルコキシド系化合物は、チタンテトラ - イソプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシド、およびアルミニウムイソプロポキシドからなる群より選択される1種以上の化合物であってもよい。

10

【0114】

前記ハードコート層は、0.1 μm ~ 100 μmの厚さを有することができる。

【0115】

前記ハードコート層の他の一面に結合された基材をさらに含んでもよい。前記基材の具体的な種類や厚さは大きく限定されるものではなく、低屈折層または反射防止フィルムの製造に使用されると知られた基材を大きな制限なく使用することができる。

【0116】

一方、前記実現例の反射防止フィルムは、光硬化型化合物またはその（共）重合体、光反応性官能基を含む含フッ素化合物、光開始剤、中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含む低屈折層形成用樹脂組成物をハードコート層上に塗布し、35 ~ 100、または40 ~ 80の温度で乾燥する段階；および前記樹脂組成物の乾燥物を光硬化する段階；を含む反射防止フィルムの製造方法により提供できる。

20

【0117】

具体的には、前記反射防止フィルムの製造方法により提供される反射防止フィルムは、低屈折層内で中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子が互いに区分可能に分布させ、これにより、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができる。

【0118】

より詳しくは、前記反射防止フィルムは、ハードコート層；および前記ハードコート層の一面に形成され、バインダー樹脂と前記バインダー樹脂に分散した中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含む低屈折層；を含み、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層全体厚さの50%以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が存在し得る。

30

【0119】

また、前記中空状無機ナノ粒子全体中の30体積%以上が、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体より、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層の厚さ方向により遠い距離に存在し得る。

【0120】

さらに、前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの30%以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が存在し得る。また、前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの30%超過の領域に前記中空状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が存在し得る。

40

【0121】

さらに、前記反射防止フィルムの製造方法により提供される反射防止フィルムにおいて、前記低屈折層は、前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70重量%以上が含まれている第1層と、前記中空状無機ナノ粒子全体中の70重量%以上が含まれている第2層とを含むことができ、前記第1層が、第2層に比べて、前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面により近く位置し得る。

50

## 【0122】

前記低屈折層は、光硬化型化合物またはその（共）重合体、光反応性官能基を含む含フッ素化合物、光開始剤、中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含む低屈折層形成用樹脂組成物をハードコート層上に塗布し、35 ~ 100、または40 ~ 80の温度で乾燥することにより形成される。

## 【0123】

前記ハードコート層上に塗布された低屈折層形成用樹脂組成物を乾燥する温度が35未満であれば、前記形成される低屈折層の有する防汚性が大きく低下することがある。また、前記ハードコート層上に塗布された低屈折層形成用樹脂組成物を乾燥する温度が100超過であれば、前記低屈折層の製造過程で前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子の間の相分離が十分に起こらずに混在して、前記低屈折層の耐スクラッチ性および防汚性が低下するだけでなく、反射率も非常に高くなり得る。

10

## 【0124】

前記ハードコート層上に塗布された低屈折層形成用樹脂組成物を乾燥する過程で、前記乾燥温度と共に前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子の間の密度の差を調節することによって、上述した特性を有する低屈折層を形成することができる。前記ソリッド状無機ナノ粒子が、前記中空状無機ナノ粒子に比べて0.50 g/cm<sup>3</sup>以上高い密度を有することができ、このような密度の差によって、前記ハードコート層上に形成される低屈折層で前記ソリッド状無機ナノ粒子がハードコート層側により近い側に位置し得る。

20

## 【0125】

具体的には、前記ソリッド状無機ナノ粒子は、2.00 g/cm<sup>3</sup> ~ 4.00 g/cm<sup>3</sup>の密度を有し、前記中空状無機ナノ粒子は、1.50 g/cm<sup>3</sup> ~ 3.50 g/cm<sup>3</sup>の密度を有することができる。

## 【0126】

一方、前記ハードコート層上に塗布された低屈折層形成用樹脂組成物を35 ~ 100の温度で乾燥する段階は、10秒 ~ 5分間、または30秒 ~ 4分間行われる。

## 【0127】

前記乾燥時間が短すぎる場合、上述した前記ソリッド状無機ナノ粒子および中空状無機ナノ粒子の間の相分離現象が十分に起こらないことがある。これに対し、前記乾燥時間が長すぎる場合、前記形成される低屈折層がハードコート層を侵食し得る。

30

## 【0128】

一方、前記低屈折層は、光硬化型化合物またはその（共）重合体、光反応性官能基を含む含フッ素化合物、中空状無機ナノ粒子、ソリッド状無機ナノ粒子、および光開始剤を含む光硬化性コーティング組成物から製造できる。

## 【0129】

前記低屈折層は、前記光硬化性コーティング組成物を所定の基材上に塗布し、塗布された結果物を光硬化することにより得られる。前記基材の具体的な種類や厚さは大きく限定されるものではなく、低屈折層または反射防止フィルムの製造に使用されると知られた基材を大きな制限なく使用することができる。

40

## 【0130】

前記光硬化性コーティング組成物を塗布するのに通常使用される方法および装置を格別な制限なく使用可能であり、例えば、Meyer barなどのバーコーティング法、グラビアコーティング法、2roll reverseコーティング法、vacuum slot dieコーティング法、2rollコーティング法などを使用することができる。

## 【0131】

前記低屈折層は、1 nm ~ 300 nm、または50 nm ~ 200 nmの厚さを有することができる。これにより、前記所定の基材上に塗布される前記光硬化性コーティング組成物の厚さは、約1 nm ~ 300 nm、または50 nm ~ 200 nmであってもよい。

50

## 【0132】

前記光硬化性コーティング組成物を光硬化させる段階では、200～400nmの波長の紫外線または可視光線を照射することができ、照射時の露光量は100～4,000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。露光時間も特に限定されるものではなく、使用される露光装置、照射光線の波長または露光量に応じて適宜変化させることができる。

## 【0133】

また、前記光硬化性コーティング組成物を光硬化させる段階では、窒素大気条件を適用するために、窒素パージングなどを行うことができる。

## 【0134】

前記光硬化型化合物、中空状無機ナノ粒子、ソリッド状無機ナノ粒子、および光反応性官能基を含む含フッ素化合物に関する具体的な内容は、前記一実現例の反射防止フィルムに関して上述した内容を含む。

10

## 【0135】

前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子それぞれは、所定の分散媒に分散したコロイド状に組成物に含まれる。前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含むそれぞれのコロイド状は、分散媒として有機溶媒を含むことができる。

## 【0136】

前記光硬化性コーティング組成物中の前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子それぞれの含有量範囲や前記光硬化性コーティング組成物の粘度などを考慮して、前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子それぞれのコロイド状中の含有量が決定可能であり、例えば、前記コロイド状中の前記中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子それぞれの固形分含有量は、5重量%～60重量%であってもよい。

20

## 【0137】

ここで、前記分散媒中の有機溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ブタノールなどのアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；酢酸エチル、酢酸ブチル、ガンマブチロラクトンなどのエステル類；テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサンなどのエーテル類；またはこれらの混合物が含まれる。

## 【0138】

前記光重合開始剤としては、光硬化性樹脂組成物に使用できると知られた化合物であれば大きな制限なく使用可能であり、具体的には、ベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、ピイミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、オキシム系化合物、またはこれらの2種以上の混合物を使用することができる。

30

## 【0139】

前記光重合性化合物100重量部に対して、前記光重合開始剤は1～100重量部の含有量で使用できる。前記光重合開始剤の量が小さすぎると、前記光硬化性コーティング組成物の光硬化段階で未硬化残留する物質が発生することがある。前記光重合開始剤の量が多すぎると、未反応開始剤が不純物として残留したり、架橋密度が低くなって、製造されるフィルムの機械的物性が低下したり、反射率が非常に高くなり得る。

40

## 【0140】

一方、前記光硬化性コーティング組成物は、有機溶媒をさらに含んでもよい。

## 【0141】

前記有機溶媒の非制限的な例を挙げると、ケトン類、アルコール類、アセテート類およびエーテル類、またはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

## 【0142】

このような有機溶媒の具体例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトン、またはイソブチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、ジアセトンアルコール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、またはt-ブタノールなどのアルコール類；エチルアセテート、i-プロピ

50

ルアセテート、またはポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアセテート類；テトラヒドロフランまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類；またはこれらの2種以上の混合物が挙げられる。

【0143】

前記有機溶媒は、前記光硬化性コーティング組成物に含まれる各成分を混合する時期に添加されるか、各成分が有機溶媒に分散または混合された状態で添加されることによって、前記光硬化性コーティング組成物に含まれる。前記光硬化性コーティング組成物中の有機溶媒の含有量が小さすぎると、前記光硬化性コーティング組成物の流れ性が低下して、最終的に製造されるフィルムに縞模様が生じるなどの不良が発生することがある。また、前記有機溶媒の過剰添加時、固形分含有量が低くなって、コーティングおよび成膜が十分になくてフィルムの物性や表面特性が低下し、乾燥および硬化過程で不良が発生することがある。これにより、前記光硬化性コーティング組成物は、含まれる成分の全体固形分の濃度が1重量%～50重量%、または2～20重量%となるように有機溶媒を含むことができる。

10

【0144】

前記ハードコート層は、反射防止フィルムに使用できると知られた材質であれば大きな制限なく使用可能である。

【0145】

前記ハードコート層の形成に使用される成分に関しては、前記一実現例の反射防止フィルムに関して上述した通りである。

20

【0146】

前記ハードコート層形成用高分子樹脂組成物を塗布するのに通常使用される方法および装置を格別の制限なく使用可能であり、例えば、Meyer barなどのパーコーティング法、グラビアコーティング法、2roll reverseコーティング法、vacuum slot dieコーティング法、2rollコーティング法などを使用することができる。

【0147】

前記ハードコート層形成用高分子樹脂組成物を光硬化させる段階では、200～400nmの波長の紫外線または可視光線を照射することができ、照射時の露光量は100～4,000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましい。露光時間も特に限定されるものではなく、使用される露光装置、照射光線の波長または露光量に応じて適宜変化させることができる。また、前記ハードコート層形成用高分子樹脂組成物を光硬化させる段階では、窒素大気条件を適用するために、窒素パージングなどを行うことができる。

30

【発明の効果】

【0148】

本発明によれば、低い反射率および高い透光率を有しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができる反射防止フィルムおよび前記反射防止フィルムの製造方法が提供可能である。

【図面の簡単な説明】

【0149】

40

【図1】実施例1の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図2】実施例2の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図3】実施例3の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図4】実施例4の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図5】実施例5の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図6】実施例6の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図7】比較例1の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図8】比較例2の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図9】比較例3の反射防止フィルムの断面TEM写真を示すものである。

【図10】実施例1の反射防止フィルムに対してX線を照射して得られた小角散乱で定義

50

される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 1】実施例 2 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 2】実施例 3 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 3】実施例 4 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 4】実施例 5 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 5】実施例 6 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 6】比較例 1 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 7】比較例 2 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【図 1 8】比較例 3 の反射防止フィルムに対して X 線を照射して得られた小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフを示すものである。

【発明を実施するための形態】

【0150】

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるものではない。

【0151】

< 製造例 >

製造例：ハードコートフィルムの製造

K Y O E I S H A 社の塩タイプの帯電防止ハードコート液（固形分 50 重量%、製品名：L J D - 1 0 0 0）をトリアセチルセルロースフィルムに # 1 0 m a y e r b a r でコーティングし、90 で 1 分間乾燥した後、 $150 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の紫外線を照射して、約 5 ~ 6  $\mu\text{m}$  の厚さを有するハードコートフィルムを製造した。

【0152】

< 実施例 1 ~ 5 : 反射防止フィルムの製造 >

実施例 1 ~ 4

( 1 ) 低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物の製造

ペンタエリスリトールトリアクリレート ( P E T A ) 1 0 0 重量部に対して、中空状シリカナノ粒子（直径：約 5 0 ~ 6 0  $\text{nm}$ 、密度： $1.96 \text{ g} / \text{cm}^3$ 、J S C c a t a l y s t a n d c h e m i c a l s 社製品）2 8 1 重量部、ソリッド状シリカナノ粒子（直径：約 1 2  $\text{nm}$ 、密度： $2.65 \text{ g} / \text{cm}^3$ ）6 3 重量部、第 1 含フッ素化合物（X - 7 1 - 1 2 0 3 M、S h i n E t s u 社）1 3 1 重量部、第 2 含フッ素化合物（R S - 5 3 7、D I C 社）1 9 重量部、開始剤（I r g a c u r e 1 2 7、C i b a 社）3 1 重量部を、M I B K ( m e t h y l i s o b u t y l k e t o n e ) 溶媒に固形分濃度 3 重量%となるように希釈した。

【0153】

( 2 ) 低屈折層および反射防止フィルムの製造

前記製造例のハードコートフィルム上に、前記得られた光硬化性コーティング組成物を # 4 m a y e r b a r で厚さが約 1 1 0 ~ 1 2 0  $\text{nm}$  となるようにコーティングし、下記表 1 の温度および時間で乾燥および硬化した。前記硬化時には、窒素パージング下、前記乾燥したコーティング物に  $252 \text{ mJ} / \text{cm}^2$  の紫外線を照射した。

【0154】

実施例 5

( 1 ) 低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物の製造

トリメチロールプロパントリアクリレート ( T M P T A ) 1 0 0 重量部に対して、中空

10

20

30

40

50

状シリカナノ粒子（直径：約50～60nm、密度：1.96g/cm<sup>3</sup>、JSC catalyst and chemicals社製品）268重量部、ソリッド状シリカナノ粒子（直径：約12nm、密度：2.65g/cm<sup>3</sup>）55重量部、第1含フッ素化合物（X-71-1203M、ShinEtsu社）144重量部、第2含フッ素化合物（RS-537、DIC社）21重量部、開始剤（Irgacure127、Ciba社）31重量部を、MIBK（methyl isobutyl ketone）溶媒に固形分濃度3重量%となるように希釈した。

【0155】

（2）低屈折層および反射防止フィルムの製造

前記製造例のハードコートフィルム上に、前記得られた光硬化性コーティング組成物を#4mayer barで厚さが約110～120nmとなるようにコーティングし、下記表1の温度および時間で乾燥および硬化した。前記硬化時には、窒素バージング下、前記乾燥したコーティング物に252mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。

【0156】

【表1】

[表1]

	乾燥温度	乾燥時間
実施例1	40℃	1分
実施例2	60℃	1分
実施例3	80℃	1分
実施例4	60℃	2分
実施例5	60℃	3分

【0157】

実施例6

（1）ハードコート層（HD2）の製造

ペンタエリスリトールトリアクリレート30g、高分子量共重合体（BEAMSET371、Arakawa社、Epoxy Acrylate、分子量40,000）2.5g、メチルエチルケトン20g、およびレベリング剤（Tegowet270）0.5gを均一に混合した後に、屈折率が1.525の微粒子としてアクリル-スチレン共重合体（体積平均粒径：2μm、製造会社：Sekisui Plastic）2gを添加して、ハードコート組成物を製造した。

【0158】

こうして得られたハードコート組成物をトリアセチルセルロースフィルムに#10mayer barでコーティングし、90℃で1分間乾燥した。前記乾燥物に150mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して、5μmの厚さを有するハードコート層を製造した。

【0159】

（2）低屈折層および反射防止フィルムの製造

ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）100重量部に対して、中空状シリカナノ粒子（直径：約50～60nm、密度：1.96g/cm<sup>3</sup>、JGC catalyst and chemicals社製品）135重量部、ソリッド状シリカナノ粒子（直径：約12nm、密度：2.65g/cm<sup>3</sup>）88重量部、第1含フッ素化合物（X-71-1203M、ShinEtsu社）38重量部、第2含フッ素化合物（RS-537、DIC社）11重量部、開始剤（Irgacure127、Ciba社）7重量部を、メチルイソブチルケトン（MIBK）：ジアセトンアルコール（DAA）：イソプロピルアルコールを3：3：4の重量比で混合した溶媒に固形分濃度3重量%となるように希釈して、低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物を製造した。

## 【0160】

前記製造されたハードコート層（HD2）上に、前記得られた低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物を#4mayer barで厚さが約110～120nmとなるようにコーティングし、60の温度で1分間乾燥および硬化した。前記硬化時には、窒素パージング下、前記乾燥したコーティング物に252mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した。

## 【0161】

<比較例：反射防止フィルムの製造>

## 比較例1

前記低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物を塗布し、常温（25）で乾燥した点を除いて、実施例1と同様の方法で反射防止フィルムを製造した。

10

## 【0162】

## 比較例2

前記実施例1で用いたソリッド状シリカナノ粒子63重量部をペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）63重量部に代替した点を除いて、前記実施例1と同様の方法で低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物を製造し、実施例1と同様の方法で反射防止フィルムを製造した。

## 【0163】

## 比較例3

前記低屈折層製造用光硬化性コーティング組成物を塗布し、140で乾燥した点を除いて、実施例5と同様の方法で反射防止フィルムを製造した。

20

## 【0164】

<実験例：反射防止フィルムの物性の測定>

前記実施例および比較例で得られた反射防止フィルムに対して、次の項目の実験を施した。

## 【0165】

## 1．反射防止フィルムの平均反射率の測定

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムが可視光線領域（380～780nm）で示す平均反射率を、Solidspec3700（SHIMADZU）装備を用いて測定した。

## 【0166】

## 2．防汚性の測定

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムの表面に黒ネームペンで5cmの長さの直線を描き、無塵布を用いて擦った時の消される回数を確認して、防汚性を測定した。

30

## 【0167】

<測定基準>

O：消された時点が10回以下

：消された時点が11回～20回

X：消された時点が20回超過

## 【0168】

## 3．耐スクラッチ性の測定

前記スチールウールに荷重をかけて27rpmの速度で10回往復し、実施例および比較例で得られた反射防止フィルムの表面を擦った。肉眼で観察される1cm以下のスクラッチ1個以下が観察される最大荷重を測定した。

40

## 【0169】

## 4．屈折率の測定

前記実施例で得られた低屈折層のうち、相分離された領域に対して380nm～1,000nmの波長で測定された楕円偏光とCauchyモデルを用いて、550nmにおける屈折率を計算した。

## 【0170】

具体的には、前記実施例それぞれで得られた低屈折層に対して、J．A．Woollam

50

m Co.M-2000の装置を用いて、70°の入射角を適用し、380nm~1000nmの波長範囲で線偏光を測定した。前記測定された線偏光測定データ(Ellipsometry data(、))を、Complete EASE softwareを用いて、前記低屈折層の第1、第2層(Layer 1、Layer 2)に対して、下記一般式1のコーシーモデル(Cauchy model)でMSEが3以下となるように最適化(fitting)した。

【0171】

【数2】

[一般式1]

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

10

【0172】

前記一般式1において、 $n(\lambda)$ は、波長における屈折率(refractive index)であり、 $\lambda$ は、300nm~1800nmの範囲であり、A、BおよびCは、コーシーパラメータである。

20

【0173】

5. X線照射による小角散乱で散乱ベクトルに応じた散乱強度の測定

実施例および比較例それぞれの反射防止フィルムから得られた1cm×1cm(横×縦)の試験片に対して、1.54Åの波長のX線を4mの距離から照射して、散乱ベクトルおよび散乱強度を測定することができる。

【0174】

具体的には、前記散乱角度は、Pohang加速器4Cビームラインで試料にX線を透過させて散乱ベクトル(q)に応じた散乱強度を測定した。より具体的には、前記小角散乱の測定は、検出器(Detector)と約4m離れた位置に試料を置いてX線を入射して測定し、垂直の大きさが0.023mm、水平の大きさが0.3mmのX線を用い、検出器としては2D mar CCDを用いた。そして、散乱して出る2D回折パターンをイメージとして得て、これをStandard試料を通して得られたsample-to-detector距離を用いてcalibrationし、circular averageを通して散乱ベクトル(q)に応じた散乱強度を換算した。

30

【0175】

[一般式1]

$$q = 4\pi \sin \theta / \lambda$$

【0176】

前記一般式1において、qは、散乱ベクトルであり、 $\theta$ は、散乱角度の1/2値であり、 $\lambda$ は、照射されたX線の波長である。

40

【0177】

そして、前記測定結果に基づいてX線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度のlog値のグラフにおいて、最初のピークが出る散乱ベクトルの値( $q_{max}$ )を求めた。

【0178】

## 【表 2】

[表 2]

	平均反射率 (%)	耐スクラッチ性 (g)	防汚性	相分離の有 無	$q_{\max}$ ( $\text{nm}^{-1}$ )
実施例1	0.63	500	0	0	0.12
実施例2	0.62	500	0	0	0.121
実施例3	0.67	500	0	0	0.119
実施例4	0.64	500	0	0	0.12
実施例5	0.65	500	0	0	0.12
実施例6	0.67	500	0	0	0.106
比較例1	0.78	150	X	X	0.0739
比較例2	0.8	200	△	X	0.0127
比較例3	0.75	200	X	X	0.0722

10

## 【0179】

## 【表 3】

[表 3]

屈折率	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
第1領域	1.502	1.505	1.498	1.491	1.511	1.505
第2領域	1.35	1.349	1.321	1.346	1.211	1.375

20

## 【0180】

前記表 2 および図 10 ~ 15 から確認されるように、実施例 1 ~ 6 の反射防止フィルムは、X 線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトルで 1 個以上のピークを示し、また、前記表 2 に示されているように、可視光線領域で  $0.70\%$  以下の低い反射率を示しかつ、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現できる点が確認された。

30

## 【0181】

また、図 1 ~ 6 に示されているように、実施例 1 ~ 6 の反射防止フィルムの低屈折層では、中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子が相分離されており、前記ソリッド状無機ナノ粒子が前記反射防止フィルムのハードコート層および前記低屈折層の間の界面側に大部分存在して集中しており、前記中空状無機ナノ粒子はハードコート層から遠い側に大部分存在して集中している点が確認される。

## 【0182】

さらに、前記表 3 に示されているように、実施例の低屈折層において、中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子が相分離されて区分される第 1 領域および第 2 領域は、異なる範囲の屈折率を示し、具体的には、ソリッド状無機ナノ粒子が主に分布する第 1 領域は、 $1.420$  以上の屈折率を示し、中空状無機ナノ粒子が主に分布する第 2 領域は、 $1.400$  以下の屈折率を示す点が確認された。

40

## 【0183】

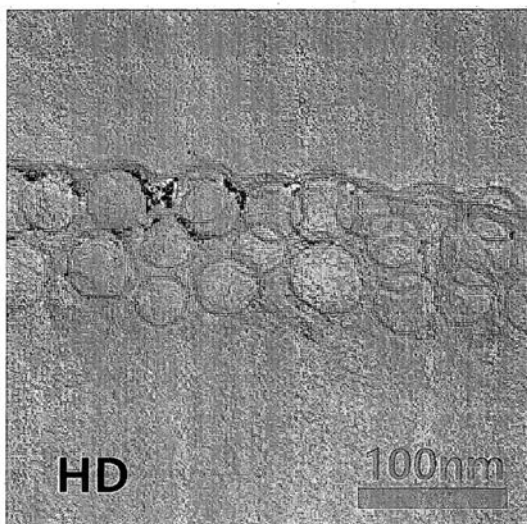
これに対し、前記表 2 および図 16 ~ 18 から確認されるように、比較例 1 ~ 3 の反射防止フィルムに対する X 線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の  $\log$  値のグラフでは、 $0.0758 \sim 0.1256 \text{ nm}^{-1}$  の散乱ベクトル範囲でピークが現れず、このような比較例 1 ~ 3 の反射防止フィルムは、それぞれ相対的に高い反射率と共に、低い耐スクラッチ性および防汚性を示す点が確認された。

50

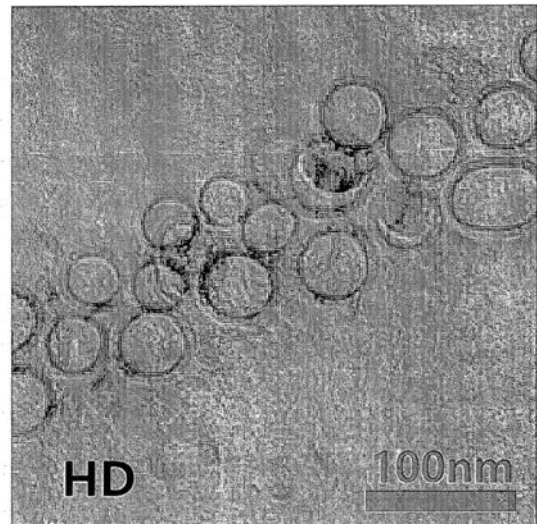
## 【 0 1 8 4 】

また、図7および9に示されているように、比較例1～3の反射防止フィルムの低屈折層では、中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子が相分離されずに混在している点を確認される。

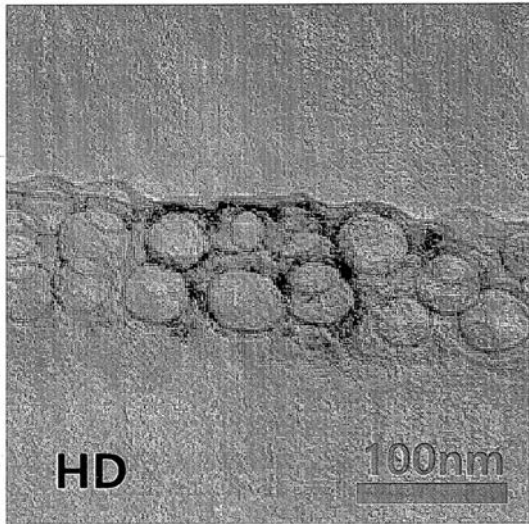
【 図 1 】



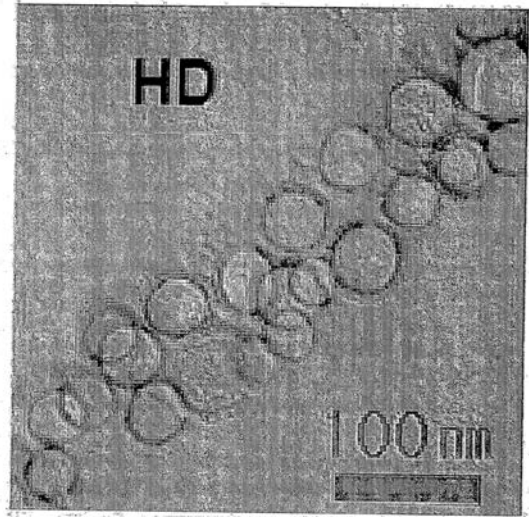
【 図 2 】



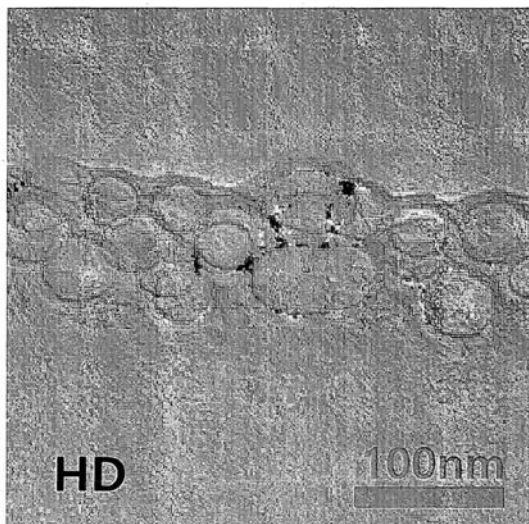
【 図 3 】



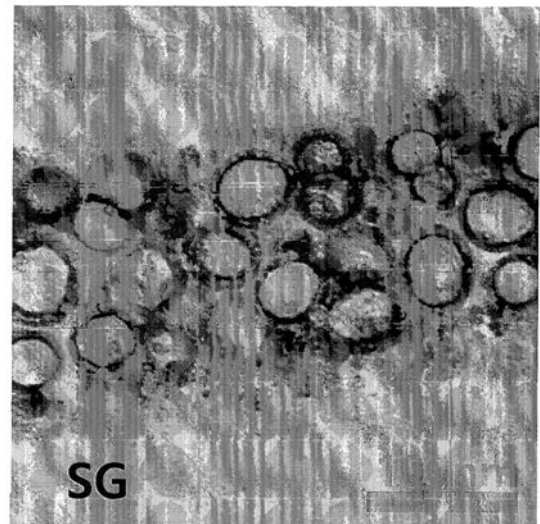
【 図 4 】



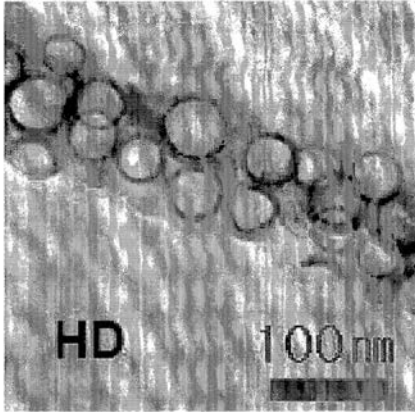
【 図 5 】



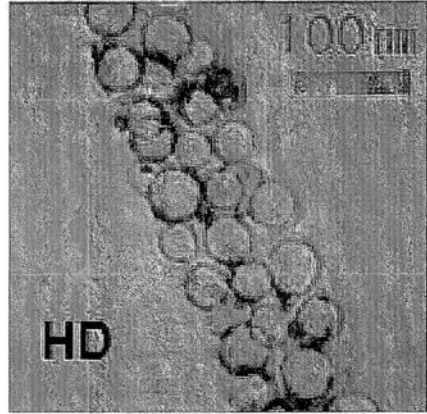
【 図 6 】



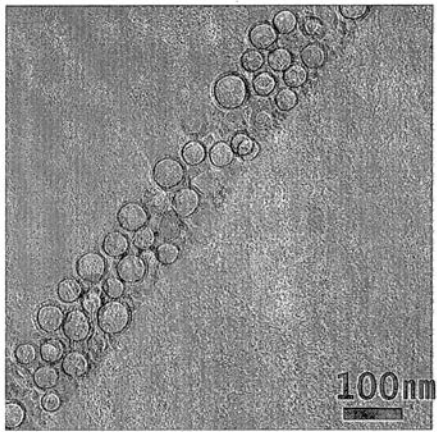
【 図 7 】



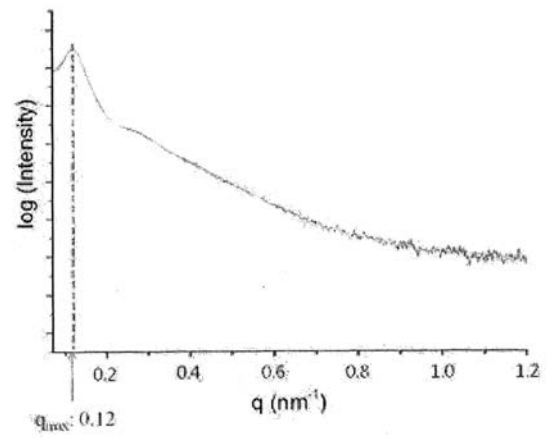
【 図 8 】



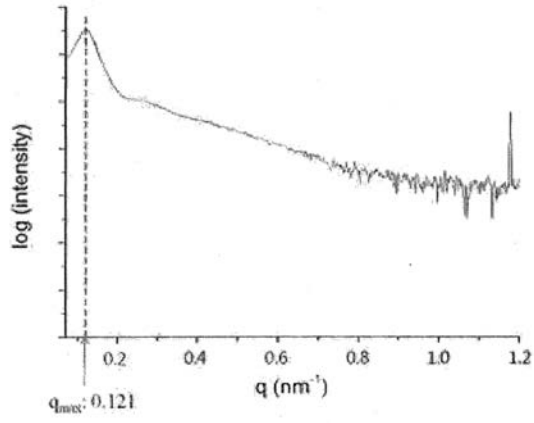
【 図 9 】



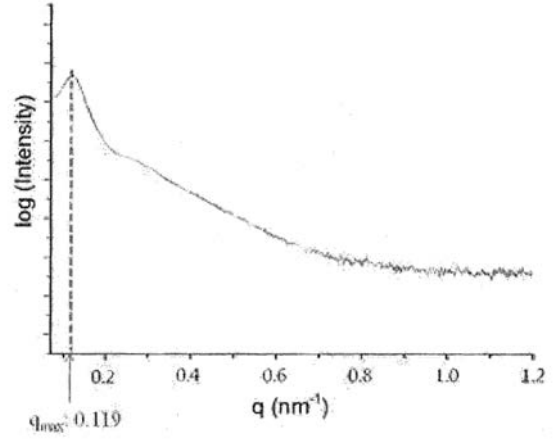
【 図 10 】



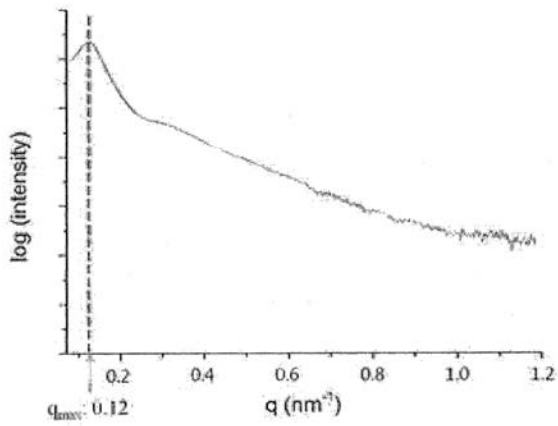
【 図 1 1 】



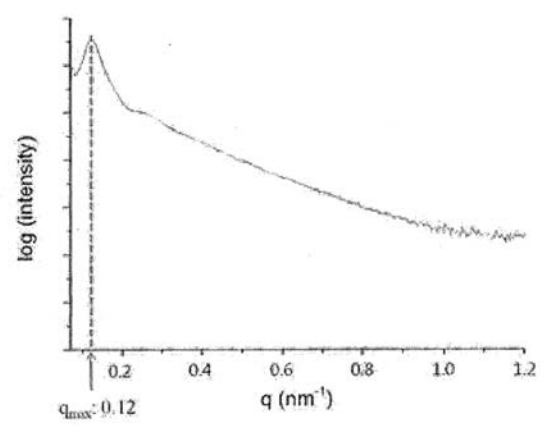
【 図 1 2 】



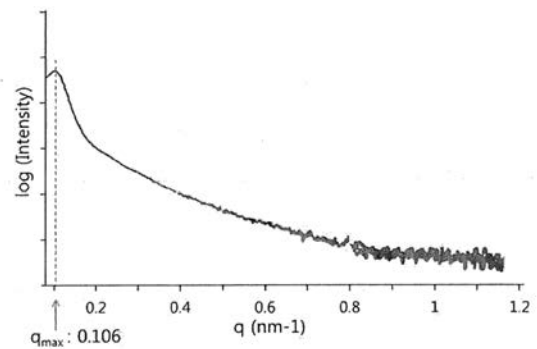
【 図 1 3 】



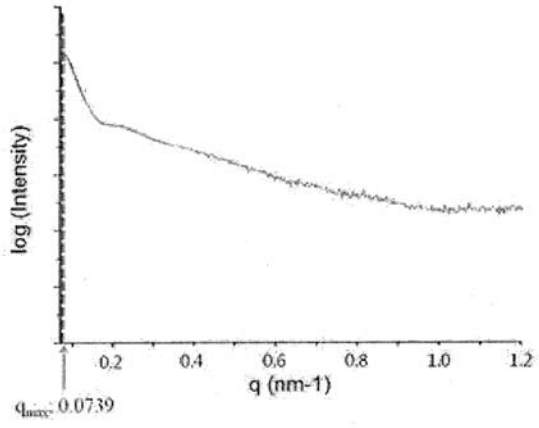
【 図 1 4 】



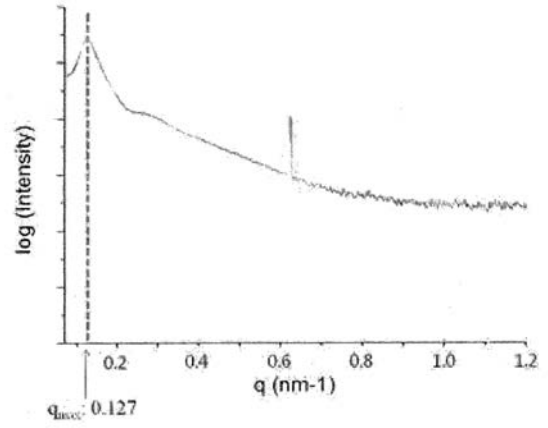
【 図 1 5 】



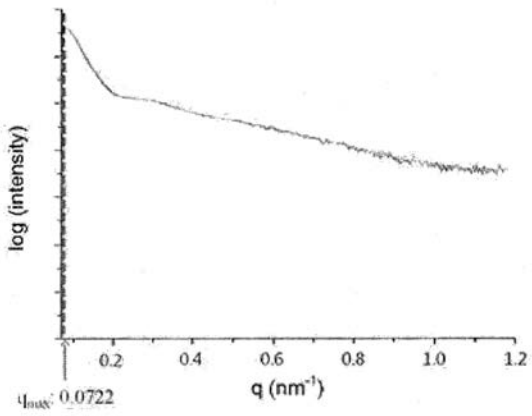
【 図 1 6 】



【 図 1 7 】



【 図 1 8 】



## 【手続補正書】

【提出日】平成31年2月5日(2019.2.5)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

ハードコート層；およびバインダー樹脂と前記バインダー樹脂に分散した中空状無機ナノ粒子およびソリッド状無機ナノ粒子を含む低屈折層；を含み、

前記ハードコート層および前記低屈折層の間の界面から前記低屈折層全体厚さの50%以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の70体積%以上が存在し、

前記ソリッド状無機ナノ粒子が、前記中空状無機ナノ粒子に比べて $0.50\text{ g/cm}^3$ 以上高い密度を有し、

X線照射による小角散乱で定義される散乱ベクトルに対する散乱強度の $\log$ 値のグラフにおいて、 $0.0758 \sim 0.1256\text{ nm}^{-1}$ の散乱ベクトル( $q_{\text{max}}$ )で1個以上のピークを示す、反射防止フィルム。

【請求項2】

前記X線照射による小角散乱は、 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ (横×縦)の大きさの反射防止フィルムに対して、 $0.63 \sim 1.54$ の波長のX線を4mの距離から照射して測定する、請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項3】

前記散乱ベクトルは、下記一般式1で定義される、請求項1に記載の反射防止フィルム：

[一般式1]

$$q = 4 \sin \theta / \lambda$$

前記一般式1において、 $q$ は、散乱ベクトルであり、 $\theta$ は、散乱角度の $1/2$ 値であり、 $\lambda$ は、照射されたX線の波長である。

【請求項4】

前記反射防止フィルムは、 $380\text{ nm} \sim 780\text{ nm}$ の可視光線波長帯領域で $0.7\%$ 以下の平均反射率を示す、請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項5】

前記ソリッド状無機ナノ粒子は、 $2.00\text{ g/cm}^3 \sim 4.00\text{ g/cm}^3$ の密度を有し、

前記中空状無機ナノ粒子は、 $1.50\text{ g/cm}^3 \sim 3.50\text{ g/cm}^3$ の密度を有する、請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項6】

前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの $30\%$ 以内に前記ソリッド状無機ナノ粒子全体中の $70$ 体積%以上が存在する、請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項7】

前記ハードコート層と前記低屈折層との界面から前記低屈折層全体厚さの $30\%$ 超過の領域に前記中空状無機ナノ粒子全体中の $70$ 体積%以上が存在する、請求項6に記載の反射防止フィルム。

【請求項8】

前記低屈折層は、 $550\text{ nm}$ で $1.420$ 以上の屈折率を示す第1領域および $550\text{ nm}$ で $1.400$ 以下の屈折率を示す第2領域を含む、請求項1に記載の反射防止フィルム

。

【請求項9】

前記第 1 領域が、第 2 領域に比べて、前記ハードコーティング層および前記低屈折層の間の界面により近く位置する、請求項 8 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】

前記低屈折層は、前記中空状無機ナノ粒子を前記ソリッド状無機ナノ粒子に比べてより高い重量で含む、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 11】

前記ソリッド状無機ナノ粒子および前記中空状無機ナノ粒子それぞれは、表面に（メタ）アクリレート基、エポキシド基、ビニル基（Vinyl）、およびチオール基（Thiol）からなる群より選択された 1 種以上の反応性官能基を含有する、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 12】

前記低屈折層に含まれるバインダー樹脂は、光重合性化合物の（共）重合体および光反応性官能基を含む含フッ素化合物の間の架橋（共）重合体を含む、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 13】

前記低屈折層は、前記光重合性化合物の（共）重合体 100 重量部対比、前記中空状無機ナノ粒子 10 ~ 400 重量部および前記ソリッド状無機ナノ粒子 10 ~ 400 重量部を含む、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 14】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物はそれぞれ、2,000 ~ 200,000 の重量平均分子量を有する、請求項 12 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 15】

前記バインダー樹脂は、前記光重合性化合物の（共）重合体 100 重量部に対して、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物を 20 ~ 300 重量部含む、請求項 12 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 16】

前記ハードコート層は、光硬化性樹脂を含むバインダー樹脂および前記バインダー樹脂に分散した有機または無機微粒子；を含む、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 17】

前記有機微粒子は、1 ~ 10  $\mu\text{m}$  の粒径を有し、

前記無機微粒子は、1 nm ~ 500 nm の粒径を有する、請求項 16 に記載の反射防止フィルム。

## フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10-2017-0029959

(32)優先日 平成29年3月9日(2017.3.9)

(33)優先権主張国 韓国(KR)

(72)発明者 チョン・キュ・イ

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

(72)発明者 ブ・キョン・キム

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

(72)発明者 ソク・フン・チャン

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

(72)発明者 ヨン・レ・チャン

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ  
・パーク

Fターム(参考) 2K009 AA04 AA15 BB28 CC06 CC09 CC24 DD02 DD05 DD06 EE05

4F100 AA01A AA01B AA20 AK01A AK01B AK17B AK25B AK53B AR00A BA02

BA10A BA44 DE01A DE01B EJ54 GB41 JA07B JA13B JB14A JB14B

JK09 JK12A JL06 JN06B JN18B YY00A YY00B

【外国語明細書】

2019070858000001.pdf