

(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2012-181290

(P2012-181290A)

(43) 公開日 平成24年9月20日(2012.9.20)

(51) Int.Cl.		F I				テーマコード (参考)
G 0 2 B	1/11	(2006.01)	G 0 2 B	1/10	A	2 K 0 0 9
B 0 5 D	1/26	(2006.01)	B 0 5 D	1/26	Z	4 D 0 7 5

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2011-43411 (P2011-43411)	(71) 出願人	306037311
(22) 出願日	平成23年2月28日 (2011. 2. 28)		富士フイルム株式会社
			東京都港区西麻布2丁目26番30号
		(74) 代理人	100115107
			弁理士 高松 猛
		(72) 発明者	笠井 清資
			神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地
			富士フイルム株式会社内
		Fターム(参考)	2K009 AA10 CC21 DD02
			4D075 AC06 AC93 AC94 AE13 CA13
			CA47 CB04 DB48 DC24 EA21
			EA33 EB22

(54) 【発明の名称】 反射防止膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】生産性に優れ、大面積化にも対応できる、光透過性、反射防止性、及び密着性に優れる屈折率傾斜膜を有する反射防止膜を製造する方法を提供すること。

【解決手段】基材上に、厚み方向において前記基材に最も遠い側から前記基材に最も近い側に向かって可視光領域の屈折率が1.0から2.5の範囲で連続的に大きくなる屈折率傾斜膜を有し、可視光領域の透過率が70%以上の反射防止膜の製造方法であって、屈折率が異なる少なくとも2種の有機材料をインクジェット法により前記基材上に吐出して前記屈折率傾斜膜を形成する、反射防止膜の製造方法。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材上に、厚み方向において前記基材に最も遠い側から前記基材に最も近い側に向かって可視光領域の屈折率が 1.0 から 2.5 の範囲で連続的に大きくなる屈折率傾斜膜を有し、可視光領域の透過率が 70 % 以上の反射防止膜の製造方法であって、

屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料をインクジェット法により前記基材上に吐出して前記屈折率傾斜膜を形成する、反射防止膜の製造方法。

【請求項 2】

前記屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料として、少なくとも、第 1 の有機材料と該第 1 の有機材料より高い屈折率の第 2 の有機材料を用い、

前記インクジェット法が、少なくとも第 1 のインクジェットヘッドと第 2 のインクジェットヘッドを用いるものであり、

前記第 1 の有機材料を含む第 1 のインクを第 1 のインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記第 2 の有機材料を含む第 2 のインクを第 2 のインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記第 1 のインクジェットヘッドから吐出される前記第 1 のインクの吐出量と前記第 2 のインクジェットヘッドから吐出される前記第 2 のインクの吐出量との比率を決定する制御工程と、

前記決定された比率に従って、前記第 1 のインクジェットヘッド及び前記第 2 のインクジェットヘッドの少なくとも一方から前記第 1 のインク又は前記第 2 のインクを吐出させて 1 つの層を形成する形成工程と、

前記形成工程を繰り返して前記基材上に前記層を複数層積層して前記屈折率傾斜膜を得る積層工程と、

を備え、

前記制御工程において、前記複数層の厚み方向において前記基材に近い層から遠い層に向かって、前記第 1 のインクの吐出量の比率が大きくなり、かつ前記第 2 のインクの吐出量の比率が小さくなるように前記比率を決定する、請求項 1 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 3】

前記形成工程において、前記第 1 のインクの吐出量と第 2 のインクの吐出量のうち前記比率が大きい方のインクを先に吐出させる、請求項 2 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 4】

前記形成工程において、前記第 1 のインクジェットヘッド及び前記第 2 のインクジェットヘッドのうち一方のヘッドから吐出させたインクの着弾位置に、他方のヘッドから吐出させたインクが重なって着弾するようにインクを吐出させる、請求項 2 又は 3 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 5】

前記形成工程において、前記第 1 及び第 2 のインクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴量を 0.3 ~ 100 pL とする、請求項 2 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 6】

前記形成工程において、前記第 1 及び第 2 のインクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴径を 1 ~ 300 μm とする、請求項 2 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 7】

前記形成工程において、前記第 1 のインクと第 2 のインクのうち前記比率が小さい方のインクについて、インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴径の少なくとも一方を前記比率が大きなインクより小さくする、請求項 5 又は 6 に記載の反射防止膜の製造方法。

10

20

30

40

50

【請求項 8】

前記屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料として、少なくとも、第 1 の有機材料と該第 1 の有機材料より高い屈折率の第 2 の有機材料を用い、

前記インクジェット法が、複数のインクジェットヘッドを用いるものであり、

前記第 1 の有機材料を含む第 1 のインクと前記第 2 の有機材料を含む第 2 のインクとが混合された混合インクであって、それぞれ異なる比率で混合された複数の混合インクを前記複数のインクジェットヘッドのそれぞれのインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記複数のインクジェットヘッドから 1 つのインクジェットヘッドを順に選択する選択工程であって、前記第 1 のインクの比率の低い混合インクが供給されるインクジェットヘッドから順に選択する選択工程と、

前記選択されたインクジェットヘッドから混合インクを吐出させて 1 つの層を形成する形成工程と、

前記形成工程を繰り返して前記基材上に前記層を複数層積層して前記屈折率傾斜膜を得る積層工程と、

を備える、請求項 1 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 9】

前記形成工程において、前記インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴量を 0.5 ~ 150 pL とする、請求項 8 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 10】

前記形成工程において、前記インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴径を 2 ~ 450 μm とする、請求項 8 又は 9 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 11】

前記複数層の、任意の隣り合う 2 つの層の屈折率差が 0.5 以下である、請求項 2 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 12】

前記第 1 及び第 2 のインクが、硬化型インクジェットインク組成物である、請求項 2 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の屈折率傾斜膜の作成方法。

【請求項 13】

前記第 1 及び第 2 のインクが、溶剤型インクジェットインク組成物である、請求項 2 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の屈折率傾斜膜の作成方法。

【請求項 14】

前記形成工程において吐出された層を半乾燥又は半硬化させる工程を有する、請求項 2 ~ 12 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 15】

前記形成工程において、吐出された前記第 1 のインクと前記第 2 のインクを拡散混合させる工程を有する、請求項 2 ~ 14 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明はインクジェット方式の技術を用いて、大面積化が容易な、光透過性及び基材密着性の高い屈折率傾斜膜を有する反射防止膜の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

反射防止膜は、例えば、画像表示装置やサイン媒体などにおいて、外光の反射によるコントラスト低下や像の映り込みを防止するためにディスプレイや表示面の表面に配置される。

反射防止膜は、一般的に、基材上に低屈折率層を有し、光学干渉により反射率を低減させるものであるが、更に基材と低屈折率層の間に高屈折率層を有するものや、基材と低屈折率層の間に表面凹凸による防眩効果を期待した防眩層を有するものなど、様々なものが知られている。例えば、特許文献 1 には、より高い反射防止性能を得るために、基材上に

10

20

30

40

50

屈折率の異なる層を膜厚方向で屈折率が段階的に変化するように３層以上積層した屈折率傾斜多層薄膜が記載されている。

また、特許文献２には、基材上に防眩層、高屈折率層、及び低屈折率層をこの順で有する３層構造の防眩性反射防止膜を、インクジェット法により製造できることが記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００３】

【特許文献１】特開２００７－５２３４５号公報

【特許文献２】特開２００９－１３９４６５号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００４】

しかしながら、特許文献１に記載の屈折率傾斜多層薄膜は、屈折率の異なる層をそれぞれスピンコート法で塗工して成膜することで作成されており、屈折率の変化をより連続的に近づけようとすると非常に多くの層を設けなければならないため、生産性に劣るとともに、ディスプレイや表示面の大面積化に対応するのが困難である。

特許文献２に記載の防眩層を含む防眩性反射防止膜では、乱反射による光の透過性が低下し、表示物が見えにくくなるという問題が避けられない。また、引用文献２には、屈折率の異なる２層をインクジェット法に形成することができると記載されているが、これを

20

【０００５】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、生産性に優れ、大面積化にも対応できる、光透過性、反射防止性、及び密着性に優れる屈折率傾斜膜を有する反射防止膜を製造する方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明の課題は、下記手段によって達成された。

【０００７】

30

[１]

基材上に、厚み方向において前記基材に最も遠い側から前記基材に最も近い側に向かって可視光領域の屈折率が１．０から２．５の範囲で連続的に大きくなる屈折率傾斜膜を有し、可視光領域の透過率が７０％以上の反射防止膜の製造方法であって、

屈折率が異なる少なくとも２種の有機材料をインクジェット法により前記基材上に吐出して前記屈折率傾斜膜を形成する、反射防止膜の製造方法。

[２]

前記屈折率が異なる少なくとも２種の有機材料として、少なくとも、第１の有機材料と該第１の有機材料より高い屈折率の第２の有機材料を用い、

前記インクジェット法が、少なくとも第１のインクジェットヘッドと第２のインクジェットヘッドを用いるものであり、

40

前記第１の有機材料を含む第１のインクを第１のインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記第２の有機材料を含む第２のインクを第２のインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記第１のインクジェットヘッドから吐出される前記第１のインクの吐出量と前記第２のインクジェットヘッドから吐出される前記第２のインクの吐出量との比率を決定する制御工程と、

前記決定された比率に従って、前記第１のインクジェットヘッド及び前記第２のインクジェットヘッドの少なくとも一方から前記第１のインク又は前記第２のインクを吐出させ

50

て 1 つの層を形成する形成工程と、

前記形成工程を繰り返して前記基材上に前記層を複数層積層して前記屈折率傾斜膜を得る積層工程と、

を備え、

前記制御工程において、前記複数層の厚み方向において前記基材に近い層から遠い層に向かって、前記第 1 のインクの吐出量の比率が大きくなり、かつ前記第 2 のインクの吐出量の比率が小さくなるように前記比率を決定する、上記 [1] に記載の反射防止膜の製造方法。

[3]

前記形成工程において、前記第 1 のインクの吐出量と第 2 のインクの吐出量のうち前記比率が大きい方のインクを先に吐出させる、上記 [2] に記載の反射防止膜の製造方法。

[4]

前記形成工程において、前記第 1 のインクジェットヘッド及び前記第 2 のインクジェットヘッドのうち一方のヘッドから吐出させたインクの着弾位置に、他方のヘッドから吐出させたインクが重なって着弾するようにインクを吐出させる、上記 [2] 又は [3] に記載の反射防止膜の製造方法。

[5]

前記形成工程において、前記第 1 及び第 2 のインクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴量を $0.3 \sim 100 \text{ pL}$ とする、上記 [2] ~ [4] のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

[6]

前記形成工程において、前記第 1 及び第 2 のインクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴径を $1 \sim 300 \mu\text{m}$ とする、上記 [2] ~ [5] のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

[7]

前記形成工程において、前記第 1 のインクと第 2 のインクのうち前記比率が小さい方のインクについて、インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴径及び液滴量の少なくとも一方を前記比率が大きなインクより小さくする、上記 [5] 又は [6] に記載の反射防止膜の製造方法。

[8]

前記屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料として、少なくとも、第 1 の有機材料と該第 1 の有機材料より高い屈折率の第 2 の有機材料を用い、

前記インクジェット法が、複数のインクジェットヘッドを用いるものであり、

前記第 1 の有機材料を含む第 1 のインクと前記第 2 の有機材料を含む第 2 のインクとが混合された混合インクであって、それぞれ異なる比率で混合された複数の混合インクを前記複数のインクジェットヘッドのそれぞれのインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記複数のインクジェットヘッドから 1 つのインクジェットヘッドを順に選択する選択工程であって、前記第 1 のインクの比率の低い混合インクが供給されるインクジェットヘッドから順に選択する選択工程と、

前記選択されたインクジェットヘッドから混合インクを吐出させて 1 つの層を形成する形成工程と、

前記形成工程を繰り返して前記基材上に前記層を複数層積層して前記屈折率傾斜膜を得る積層工程と、

を備える、上記 [1] に記載の反射防止膜の製造方法。

[9]

前記形成工程において、前記インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴量を $0.5 \sim 150 \text{ pL}$ とする、上記 [8] に記載の反射防止膜の製造方法。

[10]

前記形成工程において、前記インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液滴径を $2 \sim 450 \mu\text{m}$ とする、上記 [8] 又は [9] に記載の反射防止膜の製造方法。

[1 1]

前記複数層の、任意の隣り合う 2 つの層の屈折率差が 0 . 5 以下である、上記 [2] ~ [1 0] のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

[1 2]

前記第 1 及び第 2 のインクが、硬化型インクジェットインク組成物である、上記 [2] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の屈折率傾斜膜の作成方法。

[1 3]

前記第 1 及び第 2 のインクが、溶剤型インクジェットインク組成物である、上記 [2] ~ [1 1] のいずれか 1 項に記載の屈折率傾斜膜の作成方法。

[1 4]

前記形成工程において吐出された層を半乾燥又は半硬化させる工程を有する、上記 [2] ~ [1 2] のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

[1 5]

前記形成工程において、吐出された前記第 1 のインクと前記第 2 のインクを拡散混合させる工程を有する、上記 [2] ~ [1 4] のいずれか 1 項に記載の反射防止膜の製造方法。

【発明の効果】

【 0 0 0 8 】

本発明によれば、生産性に優れ、大面積化にも対応できる、光透過性、反射防止性、及び密着性に優れる屈折率傾斜膜を有する反射防止膜を製造する方法を提供することができる。また、本発明では必要な部分にのみ屈折率傾斜膜が形成可能である反射防止膜の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 0 9 】

【図 1】屈折率傾斜膜を備える反射防止膜の模式図

【図 2】屈折率傾斜膜を備える反射防止膜の模式図

【図 3】屈折率傾斜膜作成装置の全体構成図

【図 4】屈折率傾斜膜作成装置の描画部の概略図

【図 5】描画混合法による屈折率傾斜膜形成を説明するための図

【図 6】描画混合法の他の実施形態を説明するための図

【図 7】インク混合法の実施形態に係る屈折率傾斜膜作成装置の全体構成図

【図 8】インク混合法による屈折率傾斜膜形成を説明するための図

【図 9】描画混合法における各機能性インクの着弾位置を説明するための図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

本明細書において、可視光領域の屈折率は、波長 5 9 0 n m での屈折率で代表させることができる。

【 0 0 1 1 】

本発明は、基材上に、厚み方向において前記基材に最も遠い側から前記基材に最も近い側に向かって可視光領域の屈折率が 1 . 0 から 2 . 5 の範囲で連続的に大きくなる屈折率傾斜膜を有し、可視光領域の透過率が 7 0 % 以上の反射防止膜の製造方法であって、屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料をインクジェット法により前記基材上に吐出して前記屈折率傾斜膜を形成する、反射防止膜の製造方法に関する。

【 0 0 1 2 】

[反射防止膜 (屈折率傾斜膜)]

図 1 に、本発明に係る方法で形成される反射防止膜の一例を模式的に示す。

本発明に係る反射防止膜 1 は、基材 2 上に屈折率傾斜膜 3 を有する。屈折率傾斜膜 3 は、その厚み方向において基材 2 に最も遠い側 A から基材 2 に最も近い側 B に向かって (即ち、図 1 中の矢印の方向に) 、可視光領域の屈折率が 1 . 0 から 2 . 5 の範囲で連続的に

10

20

30

40

50

大きくなっている。この屈折率の変化は、 1.0 から 2.5 の範囲で変化していれば特に限定されないが、良好な反射防止機能を得る上で、好ましくは $1 \sim 2.2$ の範囲であり、また、屈折率傾斜膜 3 内での屈折率の最大値（B 側での屈折率）と最小値（A 側での屈折率）との差は、 $0.5 \sim 1.5$ であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.0$ であることがより好ましい。

ここで、「屈折率が連続的に変化する」とは、屈折率傾斜膜の厚み方向において厚み $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ の領域毎に区切った場合に、隣接する領域間の屈折率差が 0.5 以下、好ましくは 0.3 以下であることを意味する。屈折率の差が 0.6 より大きくなると、屈折率が段階的となってしまう、高い反射防止効果を得ることができない。各領域の屈折率は、各領域の塗布液を $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みになるようにガラス板に塗布し、多波長アッペ屈折計 DR-M2（アタゴ（株）製）にて測定することができる。なお、ある 2 つの隣接する領域間の屈折率差が 0 であってもよい。

【0013】

屈折率傾斜膜 3 の構成は、上記の屈折率の連続的な変化があれば、特に限定されないが、図 2 に示すような屈折率の異なる複数の層が積層した構成を好ましい例として挙げられる。

図 2 に示す反射防止膜 1a は、基材 2 上に屈折率傾斜膜 3 を有し、該屈折率傾斜膜 3 は、屈折率の異なる複数の層 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5 を有する。層 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5 は、基材 2 に最も遠い A 側の層 3-5 から基材 2 に最も近い B 側の層 3-1 に向かって（即ち、図 2 中の矢印の方向に）、可視光領域の屈折率が 1.0 から 2.5 の範囲で連続的に大きくなっている。

良好な反射防止機能を得る上で、層 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5 のうち、隣り合う 2 層の屈折率差は 0.5 以下であり、好ましくは 0.3 以下である。また、基材 2 に最も遠い A 側の層 3-5 の屈折率は $1.0 \sim 1.7$ であることが好ましく、 $1.0 \sim 1.5$ であることがより好ましい。基材 2 に最も近い B 側の層 3-1 の屈折率は $1.5 \sim 2.5$ であることが好ましく、 $1.7 \sim 2.5$ であることがより好ましい。

図 2 では、層 3-1、3-2、3-3、3-4、3-5 の 5 層を積層して屈折率傾斜膜 3 を形成しているが、積層する層の数は特に限定されない。好ましくは $4 \sim 10$ 層であり、より好ましくは $5 \sim 10$ 層である。また、各層の厚みは $10\text{ nm} \sim 5000\text{ nm}$ が好ましく、 $20\text{ nm} \sim 4000\text{ nm}$ がより好ましい。各層の厚みは実質的に等しい（厚みの誤差が $\pm 10\text{ nm}$ の範囲）であることが好ましい。

なお、層間の界面が明確でない場合には、屈折率傾斜膜 3 の厚み方向において厚み $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$ で区切った領域を「層」とみなしてもよい。

各層の屈折率は、各層と同組成の層を $3 \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の厚みになるようにガラス板に形成し、多波長アッペ屈折計 DR-M2（アタゴ（株）製）にて測定することができる。

【0014】

（光透過率）

屈折率傾斜膜は、可視光全域（ $400 \sim 700\text{ nm}$ ）の透過率が 70% 以上であることが好ましい。透過率が 70% 未満になると、表示物の視認性が悪くなる。視認性の観点から、可視光全域での透過率は 80% 以上が好ましく、 90% 以上がより好ましい。

また、本発明における反射防止膜の可視光全域（ $400 \sim 700\text{ nm}$ ）の透過率が 70% 以上である。透過率が 70% 未満になると、表示物の視認性が悪くなる。視認性の観点から、可視光全域での透過率は 80% 以上が好ましく、 90% 以上がより好ましい。

【0015】

（膜厚）

本発明における屈折率傾斜膜の膜厚は、適応物の性能、商品価値を損なわないという観点から $10\text{ nm} \sim 5000\text{ nm}$ が好ましく、 $20\text{ nm} \sim 4000\text{ nm}$ がより好ましい。

【0016】

本発明では、屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料をインクジェット法により基材上に吐出して屈折率傾斜膜を形成する。

10

20

30

40

50

以下、有機材料について説明する。

【0017】

(低屈折率有機材料)

屈折率が異なる有機材料のうち、屈折率の低い有機材料としては、特に限定されるものではないが、フッ素原子含有官能基及び珪素原子含有官能基を有する化合物などが好ましく、特に好ましくは、フッ素系化合物、及びシロキサン系化合物である。これら低屈折率有機材料の屈折率は1.0～2.0が好ましく、1.0～1.7がより好ましい。

【0018】

<フッ素系化合物>

フッ素系化合物としては含フッ素モノマー又は含フッ素ポリマーが好ましい。含フッ素モノマーはインクジェット法により基材上に吐出された後、重合させることで含フッ素ポリマーとすることができる。

10

【0019】

(含フッ素モノマー)

フッ素系化合物のうち含フッ素モノマーとしては、フルオロアルキル基を有する化合物が好ましい。該フルオロアルキル基は炭素数1～20であることが好ましく、より好ましくは炭素数1～10であり、直鎖(例えば $-CF_2CF_3$, $-CH_2CF_2CF_3$, $-CH_2(CF_2)_2CF_3$, $-CH_2(CF_2)_4H$, $-CH_2(CF_2)_8CF_3$, $-CH_2CH_2(CF_2)_4H$ 等)であっても、分岐構造(例えば $-CH(CF_3)_2$, $-CH_2CF(CF_3)_2$, $-CH(CH_3)CF_2CF_3$, $-CH(CH_3)(CF_2)_5CF_2H$ 等)であっても、脂環式構造(好ましくは5員環又は6員環、例えばパーフルオロシクロヘキシル基、パーフルオロシクロペンチル基又はこれらで置換されたアルキル基等)であっても良く、エーテル結合を有していても良い(例えば $CH_2OCH_2CF_2CF_3$, $CH_2CH_2OCH_2C_4F_8H$, $CH_2CH_2OCH_2CH_2C_8F_{17}$, $CH_2CH_2OCF_2CF_2OCF_2CF_2H$ 等)。該フルオロアルキル基は同一分子中に複数含まれていてもよい。

20

【0020】

含フッ素モノマーは、重合性基を有している。該重合性基は1つでも2つ以上でも良く、複数個ある場合は互いに同一であっても異なっても良い。好ましい重合性基の例としてはアクリロイル基、メタアクリロイル基、ビニル基、アリル基、シンナモイル基、エポキシ基、オキセタニル基、水酸基、ポリオキシアルキレン基、カルボキシル基、アミノ基などが挙げられ、アクリロイル基、メタアクリロイル基がより好ましい。

30

フッ素系化合物のフッ素原子含有量には特に制限は無いが20質量%以上であることが好ましく、30～70質量%であることが特に好ましく、40～70質量%であることが最も好ましい。

含フッ素モノマーの具体例としては、2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート、2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレートなどが好ましく挙げられる。

【0021】

40

(含フッ素ポリマー)

フッ素系化合物は、含フッ素ポリマーであってもよい。

含フッ素ポリマーとしては、前記含フッ素モノマーの重合体が好ましい。

また、含フッ素ポリマーは、少なくとも一種の含フッ素ビニルモノマーを重合して得ることも好ましい。

含フッ素ビニルモノマーとしては、フルオロオレフィン類(例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン等)、(メタ)アクリル酸の部分又は完全フッ素化アルキルエステル誘導体類(例えばビスコート6FM(商品名、大阪有機化学製)やR-2020(商品名、ダイキン製)等)、完全又は部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン

50

類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。これらの含フッ素ビニルモノマーの組成比を上げれば屈折率を下げるができるが、皮膜強度は低下する。本発明では共重合体のフッ素含率が20～60質量%となるように含フッ素ビニルモノマーを導入することが好ましく、より好ましくは25～55質量%の場合であり、特に好ましくは30～50質量%の場合である。

【0022】

含フッ素ポリマーの好ましい分子量は、重量平均分子量が5000以上50000未満であり、より好ましくは10000以上50000未満であり、更に好ましくは15000以上20000未満であり、最も好ましくは15000以上100000未満である。

含フッ素ポリマーは含フッ素モノマーとフッ素原子を含まないモノマーとのポリマーであってもよい。

含フッ素ポリマーの具体例としては、ポリ(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート)、ポリ(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピルアクリレート)、ポリ(2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート)などが好ましく挙げられる。

【0023】

<シロキサン系化合物>

シロキサン系化合物としては、シロキサン構造を有する化合物が挙げられ、ポリシロキサン化合物が好ましい。

シロキサン構造を有する化合物としては、反応性基含有ポリシロキサン{例えば“KF-100T”, “X-22-169AS”, “KF-102”, “X-22-3701IE”, “X-22-164B”, “X-22-5002”, “X-22-173B”, “X-22-174D”, “X-22-167B”, “X-22-161AS”(商品名)、以上、信越化学工業(株)製; “AK-5”, “AK-30”, “AK-32”(商品名)、以上東亜合成(株)製; 「サイラプレーンFM0725」, 「サイラプレーンFM0721」, 「サイラプレーンFM0711」, 「サイラプレーンFM7725」, (商品名)、以上チッソ(株)製等}、反応性基含有シロキサン{例えば「サイラプレーンTM0701」(商品名)、以上チッソ(株)製等}が好ましい。また、特開2003-112383号公報の表2、表3に記載のシリコン系化合物も好ましく使用できる。

【0024】

(高屈折率有機材料)

屈折率が異なる有機材料のうち、屈折率の低い有機材料としては、特に限定されるものではないが、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、メラミン系樹脂、アルキド系樹脂、シアネート系樹脂、アクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、シロキサン樹脂等の一種単独又は二種以上の組み合わせを含むことが好ましい。具体的には、ポリスチレン、ポリビニルナフタレン、ポリビニルトルエン、ポリビニルビフェニル、ポリメチルメタクリレート、ポリエチルメタクリレート、ポリベンジルメタクリレートなどが好ましい。

また、高屈折率有機材料としては、重合により上記樹脂を形成する低分子有機材料であっても良い。例としては、スチレン、ビニルトルエン、ビニルナフタレン、ビニルビフェニル、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ベンジルメタクリレートなどが好ましく挙げられる。これら高屈折率有機材料の屈折率は1.8～2.5が好ましく、2～2.5がより好ましい。

【0025】

(インク組成物)

本発明において、上記有機材料はインクジェット用インクに好適なインク組成物を構成する材料となる。インク組成物は、上記有機材料の他、光重合開始剤、溶媒、表面張力調整剤、防汚剤、耐水性付与剤、耐薬品性付与剤、界面活性剤等を含むことができる。

本発明の製造方法を用いる上では、硬化型のインク組成物(屈折率の異なる少なくとも

10

20

30

40

50

2種の有機材料として硬化性化合物を含有するインク組成物)を用いて、光重合によるインクの硬化をしながら屈折率傾斜膜を作成することもでき、硬化型インク組成物には、重合性基を有する低分子有機材料と光重合開始剤を含むことが好ましい。また、溶剤型インク組成物(屈折率の異なる少なくとも2種の有機材料として非硬化性化合物と溶剤を含有するインク組成物)を用いて、溶剤の乾燥を行いながら屈折率傾斜膜を作成することもでき、溶剤型インク組成物には、高分子有機材料と溶媒を含むことが好ましい。

【0026】

(光重合開始剤)

硬化型インク組成物には、光重合開始剤が含まれることが好ましい。光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタル類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過氧化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類などが挙げられる。光重合開始剤については、特開2008-134585号公報の段落[0141]~[0159]にも記載されており、本発明においても同様に好適に用いることができる。

「最新UV硬化技術」{(株)技術情報協会}(1991年)、p.159、及び、「紫外線硬化システム」加藤清視著(平成元年、総合技術センター発行)、p.65~148にも種々の例が記載されており本発明に有用である。

市販の光開裂型の光ラジカル重合開始剤としては、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製の「イルガキュア651」、「イルガキュア184」、「イルガキュア819」、「イルガキュア907」、「イルガキュア1870」(CGI-403/Irg184=7/3混合開始剤)、「イルガキュア500」、「イルガキュア369」、「イルガキュア1173」、「イルガキュア2959」、「イルガキュア4265」、「イルガキュア4263」、「イルガキュア127」、「OXE01」等;日本化薬(株)製の「カヤキュア-D E T X - S」、「カヤキュア-B P - 100」、「カヤキュア-B D M K」、「カヤキュア-C T X」、「カヤキュア-B M S」、「カヤキュア-2 - E A Q」、「カヤキュア-A B Q」、「カヤキュア-C P T X」、「カヤキュア-E P D」、「カヤキュア-I T X」、「カヤキュア-Q T X」、「カヤキュア-B T C」、「カヤキュア-M C A」など;サートマー社製の「Esacure(KIP100F,KB1,EB3,BP,X33,KTO46,KT37,KIP150,TZT)」、BASF製の「Lucirin TPO」等、及びそれらの組み合わせが好ましい例として挙げられる。

【0027】

光重合開始剤は、重合性基を有する有機材料100質量部に対して、0.1~15質量部の範囲で使用する事が好ましく、より好ましくは1~10質量部の範囲である。

【0028】

光重合開始剤に加えて、光増感剤を用いてもよい。光増感剤の具体例として、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-n-ブチルホスフィン、ミヒラーケトン及びチオキサントンなどを挙げることができる。更にアジド化合物、チオ尿素化合物、メルカプト化合物などの助剤を1種以上組み合わせて用いてもよい。

市販の光増感剤としては、日本化薬(株)製の「カヤキュア-(DMBI,EPA)」などが挙げられる。

【0029】

(界面活性剤)

本発明におけるインク組成物には界面活性剤を添加することもできる

界面活性剤としては特に限定はないが、フッ素系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤が好ましく、フッ素系界面活性剤がより好ましい。

【0030】

(溶媒)

溶剤型インク組成物には、高分子有機材料及び溶媒が含まれることが好ましい。溶媒と

10

20

30

40

50

しては、特に限定されないが、アルコール系溶剤、ケトン系溶剤が好ましく用いられる。具体的には、アセトン、メチルエチルケトン、2 - ペンタノン、3 - ペンタノン、2 - ヘキサン、2 - ヘプタノン、4 - ヘプタノン、メチルイソプロピルケトン、エチルイソプロピルケトン、ジイソプロピルケトン、メチルイソブチルケトン、メチル - t - ブチルケトン、ジアセチル、アセチルアセトン、アセトニルアセトン、ジアセトンアルコール、メシチルオキサイド、クロロアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、アセトフェノン、n - メチルピロリドン等をあげることができる。この中でも、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、n - メチルピロリドンが好ましい。これらの溶媒は単独で用いても、任意の混合比で混合して用いてもよい。

また、補助溶媒として、適宜、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、又はフッ素系溶剤（フッ素系アルコールなど）を用いることができる。これらの溶媒は単独で用いても、任意の混合比で混合して用いてもよい。

【0031】

（インク物性）

本発明に係るインクの粘度は、成膜時の均一性、インクジェット吐出時の安定性、インクの保存安定性の観点から、5 ~ 40 cP が好ましく、5 ~ 30 cP がより好ましく、8 ~ 20 cP が更に好ましい。

また、インクの表面張力は、成膜時の均一性、インクジェット吐出時の安定性、インクの保存安定性の観点から、10 ~ 40 mN/m が好ましく、15 ~ 35 mN/m がより好ましく、20 ~ 30 mN/m が更に好ましい。

【0032】

（基材）

次に、本発明の製造方法により作成される反射防止膜を構成する基材について説明する。

本発明における基材としては、透明な支持体であることが好ましく、透明基材フィルムがより好ましい。透明基材フィルムとしては、透明樹脂フィルム、透明樹脂板、透明樹脂シートや透明ガラスなど、特に限定は無い。透明樹脂フィルムとしては、セルロースアシレートフィルム（例えば、セルローストリアセテートフィルム（屈折率1.48）、セルロースジアセテートフィルム、セルロースアセテートブチレートフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム）、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアクリル系樹脂フィルム、ポリウレタン系樹脂フィルム、ポリエステルフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルフィルム、ポリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、（メタ）アクリルニトリルフィルムポリオレフィン、脂環式構造を有するポリマー（ノルボルネン系樹脂（アートン：商品名、JSR社製、非晶質ポリオレフィン（ゼオネックス：商品名、日本ゼオン社製））、などが挙げられる。このうちトリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレート、脂環式構造を有するポリマーが好ましく、特にトリアセチルセルロースが好ましい。

透明支持体の厚さは通常25 μm ~ 1000 μm程度のものを用いることができるが、好ましくは25 μm ~ 250 μmであり、30 μm ~ 90 μmであることがより好ましい。

透明支持体の幅は任意のものを使うことができるが、ハンドリング、得率、生産性の点から通常は100 ~ 5000 mmのものが用いられ、800 ~ 3000 mmであることが好ましく、1000 ~ 2000 mmであることが更に好ましい。透明支持体はロール形態の長尺で取り扱うことができ、通常100 m ~ 5000 m、好ましくは500 m ~ 3000 mのものである。

透明支持体の表面は平滑であることが好ましく、平均粗さRaの値が1 μm以下であることが好ましく、0.0001 ~ 0.5 μmであることが好ましく、0.001 ~ 0.1 μmであることが更に好ましい。

透明支持体については、特開2009 - 98658号公報の段落[0163] ~ [01

10

20

30

40

50

69]に記載されており、本発明においても同様である。

【0033】

(インクジェット法による屈折率傾斜膜の作成)

以下、本発明のインクジェット法による屈折率傾斜膜の作成について説明する。

本発明においては、屈折率が異なる少なくとも2種の有機材料をインクジェット法により基材上に吐出する。

【0034】

インクジェット法としては、インクジェットプリンターにより画像記録を行う方法であれば、インクジェットの記録方式に制限はなく、公知の方式、例えば静電誘引力を利用してインク組成物を吐出させる電荷制御方式、 piezo素子の振動圧力を利用するドロップオンデマンド方式(圧力パルス方式)、電気信号を音響ビームに変えインク組成物に照射して放射圧を利用してインク組成物を吐出させる音響インクジェット方式、及びインク組成物を加熱して気泡を形成し、生じた圧力を利用するサーマルインクジェット(バブルジェット(登録商標))方式等に用いられる。

10

インクの液滴の制御は主にプリントヘッドにより行われる。例えばサーマルインクジェット方式の場合、プリントヘッドの構造で打滴量を制御することが可能である。すなわち、インク室、加熱部、ノズルの大きさを変えることにより、所望のサイズで打滴することができる。またサーマルインクジェット方式であっても、加熱部やノズルの大きさが異なる複数のプリントヘッドを持たせることで、複数サイズの打滴を実現することも可能である。piezo素子を用いたドロップオンデマンド方式の場合、サーマルインクジェット方式と同様にプリントヘッドの構造上打滴量を変えることも可能であるが、piezo素子を駆動する駆動信号の波形を制御することによっても、同じ構造のプリントヘッドで複数のサイズの打滴を行うことができる。

20

【0035】

インクの基材上への吐出方法(描画方法)としては、低屈折有機材料を含有する低屈折率インク、高屈折有機材料を含有する高屈折率インクを別々のインクジェットヘッドに供給し、両者の比率を調節しながら、同時に吐出させて基材上で混合させる描画混合法が挙げられる。また、それとは別の方法としては、予め低屈折率インクと高屈折率インクとを混合させた混合インクで両者の比率が異なるものを複数種類調製したものをインクジェットヘッドに供給し、ヘッドを順番に選択して、低屈折率インクと高屈折率インクとの比率が異なる混合インクを順次吐出させて描画するインク混合法が挙げられる。

30

【0036】

(インクの調製)

後述する描画混合法に用いられる低屈折有機材料を含有する低屈折率インク、高屈折有機材料を含有する高屈折率インクの調製について説明する。

前記インクは、各材料を混合することで調製することができる。各材料を混合する際には攪拌機により攪拌してもよい。攪拌時間は特に限定されないが、通常30分~60分であり、30分~40分が好ましい。また混合する際の温度は、通常10~40度であり、20~35度が好ましい。

低屈折率インクにおける低屈折有機材料の含有率は、有効な反射防止効果発現の観点から低屈折率インクの全固形分中、70~100質量%が好ましく、80~100質量%がより好ましい。

40

高屈折率インクにおける高屈折有機材料の含有率は、有効な反射防止効果発現の観点から高屈折率インクの全固形分中、60~100質量%が好ましく、70~100質量%がより好ましい。

後述するインク混合法においては、上述のように調製したインクを混合して用いることができる。

【0037】

~描画混合法~

本発明は、基材上に、厚み方向において前記基材に最も遠い側から前記基材に最も近い

50

側に向かって可視光領域の屈折率が 1.0 から 2.5 の範囲で連続的に大きくなる屈折率傾斜膜を有し、可視光領域の透過率が 70 % 以上の反射防止膜の製造方法であって、

屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料をインクジェット法により前記基材上に吐出して屈折率傾斜膜を形成する、反射防止膜の製造方法であって、

前記屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料として、少なくとも、第 1 の有機材料と該第 1 の有機材料より高い屈折率の第 2 の有機材料を用い、

前記インクジェット法が、少なくとも第 1 のインクジェットヘッドと第 2 のインクジェットヘッドを用いるものであり、

前記第 1 の有機材料を含む第 1 のインクを第 1 のインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記第 2 の有機材料を含む第 2 のインクを第 2 のインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記第 1 のインクジェットヘッドから吐出される前記第 1 のインクの吐出量と前記第 2 のインクジェットヘッドから吐出される前記第 2 のインクの吐出量との比率を決定する制御工程と、

前記決定された比率に従って、前記第 1 のインクジェットヘッド、及び前記第 2 のインクジェットヘッドの少なくとも一方から前記第 1 のインク、又は前記第 2 のインクを吐出させて 1 つの層を形成する形成工程と、

前記形成工程を繰り返して前記基材上に前記層を複数層積層して前記屈折率傾斜膜を得る積層工程と、

を備え、

前記制御工程において、前記複数層の厚み方向において前記基材に近い層から遠い層に向かって、前記第 1 のインクの吐出量の比率が大きくなり、かつ前記第 2 のインクの吐出量の比率が小さくなるように前記比率を決定する、描画法が好ましい。

【0038】

上記描画法によれば、第 1 のインクジェットヘッドから吐出される第 1 のインクの吐出量と第 2 のインクジェットヘッドから吐出される第 2 のインクの吐出量との比率を決定し、決定された比率にしたがってインクを吐出させて 1 つの層を形成する工程を繰り返して基材上に複数の層を積層し、この複数の層が上層にいくほど前記第 1 のインクの吐出量の比率が大きい層であって前記第 2 のインクの吐出量の比率が小さい層となるようにすることで、インクジェット方式の技術を用いて屈折率傾斜膜を製造することができる。

【0039】

～描画混合法による実施形態～

【0040】

図 3 は、描画混合法に係る屈折率傾斜膜作成装置 100 の全体構成図であり、図 4 は、屈折率傾斜膜作成装置 100 の描画部 10 の概略図である。これらの図に示すように、屈折率傾斜膜作成装置 100 は、描画部 10 を含んで構成され、描画部 10 は、フラットベッドタイプのインクジェット描画装置が用いられている。詳細には、描画部 10 は、基材である透明支持体が載置されるステージ 30、ステージ 30 に載置された透明支持体を吸着保持するための吸着チャンバー 40、透明支持体 20 に向けて各インクを吐出するインクジェットヘッド 50Ln（以下、インクジェットヘッド 1）及びインクジェットヘッド 50Hn（以下、インクジェットヘッド 2）を含み構成されている。

【0041】

ステージ 30 は、透明支持体 20 の直径よりも広い幅寸法を有しており、図示しない移動機構により水平方向に自在に移動可能に構成されている。移動機構としては、例えばラックアンドピニオン機構、ボールネジ機構等を用いることができる。ステージ制御部 43（図 4 では不図示）は、移動機構を制御することにより、ステージ 30 を所望の位置に移動させることができる。

【0042】

また、ステージ 30 の透明支持体保持面には多数の吸引穴 31 が形成されている。ステ

10

20

30

40

50

ージ 30 下面には吸着チャンバー 40 が設けられており、この吸着チャンバー 40 がポンプ 41 (図 4 では不図示) で真空吸引されることによって、ステージ 30 上の透明支持体 20 が吸着保持される。また、ステージ 30 はヒータ 42 (図 4 では不図示) を備え、ヒータ 42 によりステージ 30 に吸着保持された透明支持体 20 を加熱することが可能である。

【0043】

インクジェットヘッド 1 及び 2 は、インクタンク 60Ln (以下、インクタンク 1) 及びインクタンク 60Hn (以下、インクタンク 2) から供給されるインクを透明支持体 20 の所望の位置に対して吐出するものであり、ここではピエゾ方式のアクチュエータを持つヘッドを用いている。インクジェットヘッド 1 と 2 とは、図示しない固定手段により、それぞれができるだけ近づけて配置されて固定されている。

10

【0044】

インクタンク 1 及び 2 からインクジェットヘッド 1 及び 2 に供給されるインクを、それぞれインク 1、インク 2 とする。本発明においては、インク 1 を低屈折率有機材料を含有するインク、インク 2 を高屈折率有機材料を含有するインクとする。

【0045】

〔描画混合法による屈折率傾斜膜の作製〕

このように構成された反射防止膜作成装置 100 を用いた屈折率傾斜膜の作成について、図 5 を用いて説明する。

【0046】

20

まず、窒素雰囲気中に置かれた描画部 10 のステージ 30 上に、透明支持体 20 を載置する。透明支持体 20 は、裏面がステージ 30 に接するように載置される。そして、吸着チャンバー 40 により、透明支持体 20 のステージ 30 への吸着及び加熱を行う。ここでは、透明支持体 20 を 70 に加熱することが好ましい。

【0047】

次に、吸着・加熱された透明支持体 20 上に、インクジェットヘッド 2 から供給されるインク (インク 2) を 1 層若しくは数層分積層して 24-1 を形成する。このインク 2 の積層は、図 5 (a) に示すように、移動機構によりステージ 30 を移動させながら (図では左方向に移動)、インクジェットヘッド 2 によりインク 2 を吐出する。ここでは、インクジェットヘッド 1 からはインクの吐出を行わない。

30

【0048】

このように形成したインク 2 層 24-1 を、インク 1 中の溶剤成分を完全には蒸発しない程度に乾燥 (半乾燥・半硬化) させることが好ましい。具体的には、通常に乾燥させるとき (全乾燥・全硬化) に与えるエネルギーよりも少ないエネルギーで乾燥を行う。半乾燥・半硬化状態では、インク 2 に含まれる有機材料の表面が十分に硬化していない状態となる。

すなわち、前記形成工程において吐出された層を半硬化させる工程を有することが好ましく、半硬化させるためには、例えばメタルハライドランプ使用で、積算露光量が $50 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 750 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。

また、前記形成工程において吐出された層を半乾燥させる工程を有することが好ましく、半乾燥させるためには、例えばインク吐出終了後、 $40 \sim 120$ の環境温度に一定時間保持することが好ましく、 $50 \sim 100$ の環境温度に一定時間保持することが好ましい。該保持する時間としては、 $10 \sim 120$ 秒が好ましく、 $20 \sim 90$ 秒がより好ましい。

40

【0049】

次に、半乾燥状態となったインク 2 層 24-1 の上に、インク 1 とインク 2 との混合層 24-2 を形成する。この混合層 24-2 の形成は、図 5 (b) に示すように、ステージ 30 を移動させながら、インクジェットヘッド 1 によりインク 1 を吐出し、同時にインクジェットヘッド 2 によりインク 2 を吐出して行う。このとき、インク 1 の吐出量とインク 2 の吐出量を、所望の比率に調整する。ここでは、インク 2 の吐出量が 75%、インク 1

50

の吐出量が25%となるように、インクジェットヘッド1と2の各ノズルの吐出量を調整して吐出している。なお、本明細書における、インクの「吐出量」は、各層を形成するために吐出されるインクの全量を意味する。一方、後述する、インクジェットヘッドより吐出されるインク滴の「液滴量」は1つのインク液滴の量である。

【0050】

なお、インクジェットヘッドからのインクの吐出量の比率の調整は、描画のドットピッチ密度によって調整してもよい。例えば、インクジェットヘッド1と2の各ノズルの吐出量を一定としたまま、インクを吐出するノズルの数をインクジェットヘッド1と2とで75：25となるように制御することにより、吐出量の比率の調整を行うことも可能である。

10

【0051】

インク吐出後、図5(c)に示すように、それぞれの吐出量で吐出されたインク1とインク2とを拡散混合することにより、混合層24-2が積層される。インク2の層24-1は半乾燥状態となっているため、その上に形成された混合層24-2のインクの溶媒はインク2の層24-1に受容されて、極端にぬれ広がることがない。即ち、ヒータ42による加熱温度は、インクの蒸発のしやすさにより調整する必要がある。溶剤の種類によっては、前述した70より低い温度、例えば基板の温度を50程度にして描画してもよい。

すなわち、前記形成工程において、吐出された前記第1のインクと前記第2のインクを拡散混合させる工程を有することが好ましい。拡散混合させる方法としては、一定時間保持することが基本である（時間としては数分オーダー、好ましくは0.5～5分、更に好ましくは1～4分である）が、加熱による対流を利用する方法や超音波を利用する方法なども挙げられる。

20

【0052】

また、2つのインクジェットヘッドはできるだけ近づけて配置されており、一方のインクだけが乾燥して両インクの層内での混合が不十分になることが防止されている。なお、2つのインクを同時に吐出する際、インクジェットヘッド1から吐出されるインク1の液滴とインクジェットヘッド2から吐出されるインク2の液滴とを、飛翔中に空中で衝突させ、混合させてから着弾するようにしてもよい。

【0053】

更に、詳細は後述するが、2つのインクジェットヘッドはそれぞれの幅を対象基材の幅（短い方）よりも大きく構成し、1回の走査で1つの層を形成することが好ましい。これにより、インク1とインク2とが混ざりやすくなる。

30

【0054】

また、インクの混合を促進するために、ステージ30を制御して基材である透明支持体20を超音波処理してもよい。このとき、超音波による節が発生しにくくなるように、超音波の周波数をスイープさせたり、透明支持体20の位置を変更しながら行うことが好ましい。

【0055】

このように形成した混合層24-2を、インク2の層24-1と同様に半乾燥状態にすると、混合層24-2は量の比率が25：75のインク1に含まれる有機材料とインク2に含まれる有機材料が積み重なっている状態となる。

40

【0056】

次に、混合層24-2の上に混合層24-3を形成する。この混合層24-3の形成についても、図5(d)に示すように、ステージ30を移動させながら、インクジェットヘッド1とインクジェットヘッド2とにより同時にインクを吐出する。ここでは、インク1、インク2をとともに50%の吐出量の比率で吐出している。

【0057】

混合層24-2についても半乾燥状態となっているため、その上に形成された混合層24-3のインクの溶媒は、混合層24-2に受容される。インク吐出後、図5(e)に示

50

すように、２つのインクを拡散混合することにより、混合層２４－３が積層される。

【００５８】

更に、混合層２４－３についても半乾燥させる。混合層２４－３は量の比率が５０：５０のインク２に含まれる有機材料とインク１に含まれる有機材料が積み重なっている状態となる。

【００５９】

このように、インク１とインク２の吐出量の比率を段階的に（傾斜するように）変更しながら各混合層を形成し、最後にインク１の吐出量が１００％の層を形成する。

【００６０】

全ての層の形成終了後、各層の拡散が進み、段階的に形成した層が連続的となる。その結果、図１に示すように、組成成分比が膜厚方向において、Ｂ側からＡ側にかけてインク２が１００％からインク１が１００％となる屈折率傾斜膜３が形成される。

【００６１】

このように、下の層を半乾燥状態として上の層を形成することにより、その上下の層において、拡散がある程度進むようにしておく。このとき、上下の層の界面が無くなり、完全に混合して上下層の区別が無くなるような状態とはならないようにすることが好ましい。

【００６２】

なお、各層の形成が終わったあとに、屈折率傾斜膜の機能していない領域にダミーパターンを積層し、レーザを用いた光学式変位センサ等によりダミーパターンの高さを測定してもよい。乾燥が進んでおらず、溶媒が残っている状態では、膜厚が高くなることから、ダミーパターンの高さにより乾燥状態を検出することができる。

【００６３】

以上説明したように、インクジェットヘッドを用いて屈折率傾斜膜を形成することができる。また、本実施形態の描画混合によれば、形成する層の数にかかわらず、機能性インクの種類とインクジェットヘッドの個数が少なく済むという利点がある。インク１とインク２との混合層は、それぞれのインクの混合比率が段階的に傾斜されるように形成されれば、何層積層してもよい。

【００６４】

前記形成工程において、第１のインクジェットヘッド及び第２のインクジェットヘッドから吐出する液滴の量は膜厚制御及び細線形成性の観点から、０．３～１００ｐＬとすることが好ましく、０．５～８０ｐＬがより好ましく、０．７～７０ｐＬが更に好ましい。

前記形成工程において、第１のインクジェットヘッド及び第２のインクジェットヘッドから吐出する液滴の液滴径は膜厚制御及び細線形成性の観点から１～３００μｍとすることが好ましく、５～２５０μｍがより好ましく、１０～２００μｍが更に好ましい。

更に、各層の形成工程において、第１のインクと第２のインクのうち吐出量の比率が小さい方のインクについて、インクジェットヘッドから吐出するインク滴の液適量及び液滴径の少なくとも一方を前記比率が大きなインクより小さくすることが好ましい。これにより、拡散混合する時間を短くしたり、混合の均一性を向上することができる。前記比率が小さなインク滴の液適量が０．３～６０ｐＬで、前記比率が大きなインク滴の液適量が１～１００ｐＬであることがより好ましい。

なお、インク滴の「液滴径」とは、液滴直径を意味し、インクジェット吐出時の飛翔状態写真から測定することができる。

【００６５】

また、本実施形態では、インクジェットヘッド１とインクジェットヘッド２とにおいて同時にインクを吐出して各層を形成したが、順に吐出してもよい。

【００６６】

例えば、混合層２４－２を形成する場合に、図６（ａ）に示すように、まずインクジェットヘッド２によりインク２層２４－１の上の全面にインク２を吐出する。次に、図６（ｂ）に示すように、インクジェットヘッド１によりインク１を全面に吐出する。その後、

図 6 (c) に示すように、それぞれのインクを拡散混合することで、同様に混合層 2 4 - 2 を形成することができる。

【 0 0 6 7 】

このように、それぞれのインクを順に吐出して 1 つの層を形成する場合であって、2 つのインクの吐出量に差がある場合、即ち 2 つのインクの吐出量の比率が 5 0 % ずつでない場合は、吐出量の多い方のインクを先に吐出するように構成してもよい。特に、先に吐出するインクの乾燥が激しい場合等は、量が少ないほど乾燥が早まるため、多い方のインクを先に吐出することが好ましい。これにより、2 種類のインクの混合をスムーズに進ませることができる。

【 0 0 6 8 】

更にこの場合、後から吐出することになる吐出量の少ない方のインクについては、小さい液滴（液適量が少ない又は液滴径が小さい）によってドットピッチ密度を高くして吐出してもよい。これにより、拡散混合する時間を短くすることができる。

【 0 0 6 9 】

また、先に吐出したインクを着弾させた位置に、後から吐出するインクを重ねて着弾させるようにしてもよい。特に間歇打ちを行ってドットとドットが離れている場合に、同じ位置に乾燥させる前に着弾させると、それぞれのインクの混合がしやすくなる。

【 0 0 7 0 】

例えば、混合層 2 4 - 2 を形成する際に、1 回目の走査でインクジェットヘッド 2 によりインク 2 を間歇打ちにより吐出したとする。図 9 (a) は、インク 2 層 2 4 - 1 上に着弾したインク 2 (2 4 - 2 - H n - 1) を示す。

【 0 0 7 1 】

次に、2 回目の走査でインクジェットヘッド 1 によりインク 1 を間歇打ちにより吐出する。このとき、インクジェットヘッド 1 は、図 9 (b) に示すように、吐出されたインク 1 (2 4 - 2 - L n - 1) が、1 回目の走査で着弾されているインク 2 (2 4 - 2 - H n - 1) と同じ位置に重ねて着弾するように吐出する。

【 0 0 7 2 】

更に、3 回目の走査でインクジェットヘッド 2 によりインク 2 が間歇打ちされる。図 9 (c) は、インク 2 (2 4 - 2 - H n - 1) の間に着弾されたインク 2 (2 4 - 2 - H n - 2) を示す。

【 0 0 7 3 】

その後、4 回目の走査では、インクジェットヘッド 1 により、インク 1 がインク 2 (2 4 - 2 - H n - 2) と同じ着弾位置に重ねて着弾されるように吐出される。図 9 (d) に示すように、吐出されたインク 1 (2 4 - 2 - L n - 2) が、2 回目の走査で着弾されているインク 2 (2 4 - 2 - H n - 2) と同じ位置に重ねて着弾するように吐出する。

【 0 0 7 4 】

以後同様に、インク 2 層 2 4 - 1 の全面にインクを吐出し、その後拡散混合させる。このように吐出することにより、混合層 2 4 - 2 を形成する際の拡散混合の時間を短縮することができる。

【 0 0 7 5 】

また、一方のインクの乾燥が速い場合は、そのインクを後から吐出するようにしてもよい。

【 0 0 7 6 】

また、本実施形態では、インク 1 とインク 2 の 2 つの純インクを用いて各混合層を形成したが、これらを混合したインクを併用してもよい。例えば、2 つの純インクと、インク 1 とインク 2 との混合比率が 5 0 : 5 0 の混合インクとの 3 種類のインクを同時に用いて混合層を形成することが考えられる。混合インクのみだけインクジェットヘッドの数が増加するが、混合インクは予め 2 つの純インクが十分混合されているため、インク吐出後の拡散混合に要する時間を短縮することができる。

【 0 0 7 7 】

～ インク混合法 ～

本発明は、基材上に、厚み方向において前記基材に最も遠い側から前記基材に最も近い側に向かって可視光領域の屈折率が 1.0 から 2.5 の範囲で連続的に大きくなる屈折率傾斜膜を有し、可視光領域の透過率が 70 % 以上の反射防止膜の製造方法であって、

前記屈折率が異なる少なくとも 2 種の有機材料として、少なくとも、第 1 の有機材料と該第 1 の有機材料より高い屈折率の第 2 の有機材料を用い、

前記インクジェット法が、複数のインクジェットヘッドを用いるものであり、

前記第 1 の有機材料を含む第 1 のインクと前記第 2 の有機材料を含む第 2 のインクとが混合された混合インクであって、それぞれ異なる比率で混合された複数の混合インクを前記複数のインクジェットヘッドのそれぞれのインクジェットヘッドに供給する工程と、

前記複数のインクジェットヘッドから 1 つのインクジェットヘッドを順に選択する選択工程であって、前記第 1 のインクの比率の低い混合インクが供給されるインクジェットヘッドから順に選択する選択工程と、

前記選択されたインクジェットヘッドから混合インクを吐出させて 1 つの層を形成する形成工程と、

前記形成工程を繰り返して前記基材上に前記層を複数層積層して前記屈折率傾斜膜を得る積層工程と、

を備える、描画法を用いることもできる。

【0078】

上記描画法によれば、第 1 のインクと第 2 のインクとが混合された混合インクであって、それぞれ異なる比率で混合された複数の混合インクをそれぞれのインクジェットヘッドに供給し、第 1 のインクの比率の低い混合インクが供給されるインクジェットヘッドから順に混合インクを吐出させて各層を形成し、基材上に複数の層を積層するようにしたので、インクジェット方式の技術を用いて屈折率傾斜膜を製造することができる。

【0079】

～ インク混合法による実施形態 ～

【0080】

図 7 は、第 2 の実施形態に係る屈折率傾斜膜作成装置 101 の全体構成図である。同図に示すように、本実施形態に係る屈折率傾斜膜作成装置 101 は描画部 11 を備え、描画部 11 は、5 種類のインクを貯蔵するインクタンク 60 - 1 ～ 60 - 5 と、各インクタンクからインクが供給されるインクジェットヘッド 50 - 1 ～ 50 - 5 を備えている。各インクジェットヘッド 50 - 1 ～ 50 - 5 は、各インクタンク 60 - 1 ～ 60 - 5 から供給されるインクを透明支持体 20 に対して吐出する。

【0081】

各インクタンク 60 - 1 ～ 60 - 5 から各インクジェットヘッド 50 - 1 ～ 50 - 5 に供給されるインクは、インク 1 とインク 2 との混合比率がそれぞれ 0 : 100、25 : 75、50 : 50、75 : 25、100 : 0 となっている。即ち、インクタンク 60 - 1 からはインク 2 の純インクが、インクタンク 60 - 5 からはインク 1 の純インクが、60 - 2 ～ 60 - 4 からはインク 1 とインク 2 とが所定の比率で混合された混合インクが供給される。

【0082】

〔インク混合法による屈折率傾斜膜の作成〕

描画混合法による実施形態と同様に、ステージ 30 上に透明支持体 20 を載置し、吸着及び加熱を行う。

【0083】

次に、吸着・過熱された透明支持体上に、インク 2 を 1 層若しくは数層分積層してインク 2 層 28 - 1 を形成する。このインク 2 の積層は、図 8 (a) に示すように、移動機構によりステージ 30 を移動させながら (図では左方向に移動)、インクジェットヘッド 50 - 1 により透明支持体に対してインクタンク 60 - 1 から供給されるインク (インク 1 とインク 2 との混合比率が 0 : 100 のインク) を吐出する。このとき、その他のインク

ジェットヘッド 50 - 2 ~ 50 - 5 からインクの吐出を行わない。

【0084】

したがって、このように形成されたインク 2 層 28 - 1 は、図 5 に示すインク 2 層 24 - 1 と同様の層となる。ここで、インク 2 中の溶媒が蒸発する程度に乾燥（半乾燥・半硬化）させると、インク 1 に含まれる有機材料が積み重なっている状態となる。

すなわち、前記形成工程において吐出された層を半硬化させる工程を有することが好ましく、半硬化させるためには、例えばメタルハライドランプ使用で、積算露光量が $50 \sim 1000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましく、 $100 \sim 750 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましい。

【0085】

次に、インク 2 層 28 - 1 の上に、インクジェットヘッド 50 - 2 によりインクタンク 60 - 2 から供給される混合インク（インク 1 とインク 2 との混合比率が 25 : 75 の混合インク）を吐出して、混合層 28 - 2 を形成する。

【0086】

混合層 28 - 2 の形成は、図 8 (b) に示すように、ステージ 30 を移動させながら、インクジェットヘッド 50 - 2 により混合インクを吐出する。描画混合法による実施形態と同様に、インク 2 層 28 - 1 が半乾燥状態であるため、その上に形成された混合層 28 - 2 のインクの溶媒がインク 2 層 28 - 1 に受容されて、極端にぬれ広がることがない。したがって、加熱温度はインクの蒸発のしやすさにより調整する必要がある。

【0087】

この混合層 28 - 2 についても半乾燥させることで、混合層 28 - 2 は、インク 1 に含まれる有機材料及び、インク 2 に含まれる有機材料が積み重なっている状態となる。

【0088】

更に、混合層 28 - 2 の上に、インクジェットヘッド 50 - 3（図 8 には不図示）によりインクタンク 60 - 3 から供給される混合インク（インク 1 とインク 2 との混合比率が 50 : 50 の混合インク）を吐出して、混合層 28 - 3 を形成する。

【0089】

混合層 28 - 2 が半乾燥状態であるため、その上に形成された混合層 28 - 3 のインクの溶媒は、混合層 28 - 2 に受容される。更に、混合層 28 - 3 についても半乾燥させる。

【0090】

このように、各混合インクをインク 2 の混合比率が多い順（インク 1 の混合比率が少ない順）に吐出して各混合層（28 - 2 ~ 28 - 4）を積層し、最後にインクジェットヘッド 50 - 5 によりインクタンク 60 - 5 から供給されるインク 1（インク 1 とインク 2 との混合比率が 100 : 0 のインク）を吐出して、インク 1 が 100 % の層 28 - 5（インク 1 の層）を形成する（図 8 (c)）。

【0091】

全ての層を形成終了後、図 1 に示すような組成成分比がインク 2 が 100 % からインク 1 が 100 % となる屈折率傾斜膜 3 が形成される。

【0092】

前記形成工程において、第 1 のインクジェットヘッド及び第 2 のインクジェットヘッドから吐出する液滴の量は、膜厚制御及び細線形成性の観点から、 $0.5 \sim 150 \text{ pL}$ とすることが好ましく、 $0.7 \sim 130 \text{ pL}$ がより好ましく、 $1 \sim 100 \text{ pL}$ が更に好ましい。

前記形成工程において、第 1 のインクジェットヘッド及び第 2 のインクジェットヘッドから吐出する液滴の液滴径は膜厚制御及び細線形成性の観点から $2 \sim 450 \text{ }\mu\text{m}$ とすることが好ましく、 $5 \sim 350 \text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $10 \sim 250 \text{ }\mu\text{m}$ が更に好ましい。

【0093】

以上説明したように、混合インクを用いて、屈折率傾斜膜を形成することができる。本実施形態のインク混合法によれば、インクの段階で十分に混合されているため、屈折率傾斜の変化の精度が高い屈折率傾斜膜を作成することができる。また、描画混合法による実

10

20

30

40

50

施形態と比較すると、２種類の機能性インクを拡散混合する時間が不要となるため、プロセス時間が短くて済むという利点がある。

【００９４】

本実施形態では、インク１とインク２との混合層を３層形成したが、層の数はこれに限定されるものではなく、それぞれのインクの混合比率が傾斜されるように積層できれば何層でもよい。なお、形成する層の数だけインクタンクとインクジェットヘッドを用意する必要がある。

【実施例】

【００９５】

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれによってい

10

【００９６】

<実施例１>

（硬化型インクの作成）

低屈折率インクＡ１の調製

〔化合物１〕 ２，２，３，３，４，４，４－ヘプタフルオロブチルメタクリレート（シグマ－アルドリッチ社製） ９００ｇ

イルガキュア １８４（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製） ４０ｇ

ルシリン ＴＰＯ（ＢＡＳＦ製） ６０ｇ

上記素材を３Ｌの容器へ投入し、シルバーソン高速攪拌機にて液温４０℃以下を保ち、２０分攪拌した。その後、２μｍのフィルターにて濾過し、低屈折率インクＡ１を作成した。

20

【００９７】

高屈折率インクＢ１の調製

〔化合物２〕 スチレン（東京化成（株）製） ９００ｇ

イルガキュア １８４（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製） ４０ｇ

ルシリン ＴＰＯ（ＢＡＳＦ製） ６０ｇ

上記素材を低屈折率インク作成と同様な方法にて、高屈折率インクＢ１を作成した。

【００９８】

（反射防止膜作成）

低屈折率インクＡ１及び高屈折率インクＢ１を用い透明１００μｍＰＥＴ（富士フィルム製）基材上に、下記インクジェット描画法Ａにより屈折率傾斜膜を作成した。本屈折率傾斜膜形成ＰＥＴ（膜厚１００μｍ、富士フィルム製）を用い、主機能である反射防止効果、膜の透明性、基材との密着性を評価した。

30

【００９９】

～インクジェット描画法Ａ～

インクタンク１、インクタンク２にインクＡ１、インクＢ１をそれぞれ充填した。インクジェットヘッド１、インクジェットヘッド２に供給されるインクは、それぞれインクＡ１、インクＢ１である。

はじめにインクジェットヘッド２よりインクＢ１を、インクジェットヘッドから吐出されるインク滴の液滴量を１０ｐＬ、液滴径が３０μｍとなるように制御しながら窒素ガス雰囲気中で吐出させた。ここで、インクジェットヘッド１からはインクＡ１を吐出させないでインク層１を形成した。すなわち、インクジェットヘッド２から吐出するインクＢ１の吐出量と、インクジェットヘッド１から吐出するインクＡ１の吐出量との比（質量％）をＢ１：Ａ１が１００：０である。

40

このように形成したインクＢ１層（インク層１）を、半硬化させた。具体的には、全硬化に与えるエネルギーよりも少ないエネルギー（メタルハライドランプ使用で、積算露光量１０００ｍＪ／ｃｍ^２）で硬化を行った。

次に、インクジェットヘッド２から吐出するインクＢ１の吐出量と、インクジェットヘッド１から吐出するインクＡ１の吐出量の比（質量％）Ｂ１：Ａ１を７５：２５（インク

50

層 2)、50:50(インク層 3)、25:75(インク層 4)、0:100(インク層 5)と変化させて積層と半硬化を繰り返し、最終的に全硬化(メタルハライドランプ使用で、積算露光量 5000 mJ/cm²)させ屈折率傾斜膜を作成した。

ここで、インク層 2 形成時のインクジェットヘッド 1 から吐出させるインク A 1 のインク滴の液適量は 5 pL、液滴径を 20 μm とし、インクジェットヘッド 2 から吐出させるインク B 1 のインク滴の液適量は 10 pL、液滴径を 30 μm とした。

インク層 3 形成時には、インク A 1 のインク滴の液適量は 10 pL、液滴径を 30 μm とし、インク B 1 のインク滴の液適量は 10 pL、液滴径を 30 μm とした。

インク層 4 形成時には、インク A 1 のインク滴の液適量は 10 pL、液滴径を 30 μm とし、インク B 1 のインク滴の液適量は 5 pL、液滴径を 20 μm とした。

インク層 5 形成時には、インク A 1 のインク滴の液適量は 10 pL、液滴径を 30 μm とした。

得られた屈折率傾斜膜の膜厚は 1000 nm であり、十分な乾燥により PET 側から空気側に向かって屈折率が 2.0 から 1.1 に傾斜していることを確認した。

【0100】

(反射防止膜の評価)

【0101】

< 反射防止効果 >

黒色コート紙(ライオン事務器製)上に重ね、各種光源を有す画像評価用テーブル上で、蛍光灯の映り込みを下記基準にて目視評価した。

- 4 . . . 映り込みほぼなし
- 3 . . . 映り込みが少しあるが、画像認識上許容レベル
- 2 . . . 映り込みがあり、画像認識上許容できないレベル
- 1 . . . 映り込みがあり、画像認識できないレベル

【0102】

< 透明性 >

作成したフィルムの波長 400 ~ 700 nm における可視光領域の透過率は、日本電色工業株式会社製色差・濁度測定器 COI-300A を用いて求めた。結果を下記基準にて表 1 に示す。

- 4 . . . 光透過率 90% 以上
- 3 . . . 光透過率 90% 未満、70% 以上
- 2 . . . 光透過率 70% 未満、50% 以上
- 1 . . . 光透過率 50% 未満

【0103】

< 密着性 >

作成した反射防止フィルムに対し、クロスハッチテスト(EN ISO 2409)を実施した。評価基準については、ISO 2409 に準拠し、結果は 0 ~ 5 点の点数評価で示した。

【0104】

< 実施例 2 >

(溶剤型インクの作成)

低屈折率インク C 1 の調製

[化合物 3] ポリ(2, 2, 3, 3, 4, 4, 4-ヘプタフルオロブチルメタクリレート)(シグマ-アルドリッチ社製) 300 g

n-メチルピロリドン(東京化成(株)製) 300 g

シクロヘキサノン(和光純薬(株)製) 400 g

上記素材を低屈折率インク A 作成と同様な方法にて、低屈折率インク C 1 を作成した。

【0105】

高屈折率インク D 1 の調製

[化合物 4] ポリスチレン(シグマ-アルドリッチ社製) 300 g

シクロヘキサノン（和光純薬（株）製）

700 g

上記素材を低屈折率インク A 作成と同様な方法にて、高屈折率インク D 1 を作成した。

【0106】

（反射防止膜作成）

低屈折率インク C 1 及び高屈折率インク D 1 を用い透明 100 μm PET 基材（富士フイルム製）上に、下記インクジェット描画法 B により屈折率傾斜膜を作成した。本屈折率傾斜膜形成 PET（膜厚 100 μm 、富士フイルム製）を用い、主機能である反射防止効果、膜の透明性、基材との密着性を評価した。

【0107】

～インクジェット描画法 B～

インクタンク 1、インクタンク 2 にインク C 1、インク D 1 をそれぞれ充填した。インクジェットヘッド 1、インクジェットヘッド 2 に供給されるインクは、それぞれインク C 1、インク D 1 である。

はじめにインク D 1 を、インクジェットヘッド 2 から吐出されるインク滴の液滴量を 10 pL、液滴径が 30 μm となるように制御し、吐出させた。ここで、インクジェットヘッド 1 からはインク C 1 を吐出させないでインク層 1 を形成した。すなわち、インクジェットヘッド 2 から吐出するインク D 1 の吐出量と、インクジェットヘッド 1 から吐出するインク C 1 の吐出量との比（質量％）を D 1 : C 1 が 100 : 0 である。

このように形成したインク D 1 層（インク層 1）を、半乾燥させた。具体的には、赤外ヒーターにて、40、1 分間加熱で乾燥を行った。

次に、インクジェットヘッド 2 から吐出するインク D 1 の吐出量と、インクジェットヘッド 1 から吐出するインク C 1 の吐出量の比 D 1 : C 1（質量％）を 75 : 25（インク層 2）、50 : 50（インク層 3）、25 : 75（インク層 4）、0 : 100（インク層 5）と変化させて積層と半乾燥を繰り返し、最終的に全乾燥（赤外ヒーターにて、100、3 分間加熱乾燥）させ屈折率傾斜膜を作成した。

ここで、インク層 2 形成時のインクジェットヘッド 1 から吐出させるインク A 1 のインク滴の液滴量は 5 pL、液滴径を 20 μm とし、インクジェットヘッド 2 から吐出させるインク B 1 のインク滴の液滴量は 10 pL、液滴径を 30 μm とした。

インク層 3 形成時には、インク A 1 のインク滴の液滴量は 10 pL、液滴径を 30 μm とし、インク B 1 のインク滴の液滴量は 10 pL、液滴径を 30 μm とした。

インク層 4 形成時には、インク A 1 のインク滴の液滴量は 10 pL、液滴径を 30 μm とし、インク B 1 のインク滴の液滴量は 5 pL、液滴径を 20 μm とした。

インク層 5 形成時には、インク A 1 のインク滴の液滴量は 10 pL、液滴径を 30 μm とした。

【0108】

< 実施例 3 ～ 9 >

実施例 3 ～ 9 は、実施例 1 で用いたインク A 1、B 1 の有機材料（化合物 1 及び 2）を、表 1 に記載の有機材料に置き換える以外は実施例 1 と同様な方法で低屈折率インク A 2 ～ A 6、高屈折率インク B 2、B 3 を作成し、これらを用いて反射防止膜を作成した。

得られた屈折率傾斜膜の膜厚はいずれも 1000 nm であり、十分な乾燥により PET 側から空気側に向かって屈折率が 2.0 から 1.1 に傾斜していることを確認した。得られた反射防止膜について実施例 1 と同様な方法で反射防止効果、膜の透明性、密着性を評価した。

【0109】

< 実施例 10 ～ 13 >

実施例 10 ～ 13 は、実施例 2 で用いたインク C 1、D 1 の有機材料（化合物 3 及び 4）を、表 1 に記載の有機材料に置き換える以外は実施例 2 と同様な方法で低屈折率インク C 2 ～ C 4、高屈折率インク D 2 を作成しこれらを用いて反射防止膜を作成した。

得られた屈折率傾斜膜の膜厚はいずれも 1000 nm であり、十分な乾燥により PET 側から空気側に向かって屈折率が 2.0 から 1.1 に傾斜していることを確認した。得ら

10

20

30

40

50

れた反射防止膜について実施例 1 と同様な方法で反射防止効果、膜の透明性、密着性を評価した。

【0110】

< 実施例 14 >

実施例 1 で用いたインク A 1、B 1 を混合したインク G 1 [混合比 A 1 : B 1 = 7 5 : 2 5 質量%]、G 2 [混合質量比 A 1 : B 1 = 5 0 : 5 0]、G 3 [混合質量比 A 1 : B 1 = 2 5 : 7 5] を作成し、A 1、B 1 を含めた 5 種のインクをそれぞれ計 5 個のプリントヘッドを用い、B 1 (最下層) G 3 G 2 G 1 A 1 (最上層) の順に積層し、透明 1 0 0 μm PET 基材 (富士フイルム製) 上に、下記インクジェット描画法 C により屈折率傾斜膜を作成した。得られた反射防止膜について実施例 1 と同様な方法で反射防止性、透明性、密着性を評価した。

10

【0111】

~ インクジェット描画法 C ~

インクタンク 1 ~ 5 にインク A 1、G 1、G 2、G 3、B 1 をそれぞれ充填した。インクジェットヘッド 1 ~ 5 に供給されるインクは、それぞれインク A 1、G 1、G 2、G 3、B 1 である。

はじめにインクジェットヘッド 5 よりインク B 1 を、インクジェットヘッドから吐出されるインク滴の液滴量を 1 0 p L、液滴径が 3 0 μm となるように制御しながら、窒素ガス雰囲気中で吐出させた。

このように形成したインク B 1 層を、半硬化させた。具体的には、全硬化に与えるエネルギーよりも少ないエネルギー (メタルハライドランプ使用で、積算露光量 1 0 0 0 m J / c m ²) で硬化を行った。

20

次に、インクジェットヘッド 4 から同様にインク G 3 を吐出し、インク G 3 層を積層、半硬化させた。これを、インク G 2、G 1、A 1 についても繰り返し、積層と半硬化を繰り返し、最終的に全硬化 (メタルハライドランプ使用で、積算露光量 5 0 0 0 m J / c m ²) させることで屈折率傾斜膜を作成した。

得られた屈折率傾斜膜の膜厚は 1 0 0 0 n m であり、十分な乾燥により PET 側から空気側に向かって屈折率が 2 . 0 から 1 . 1 に傾斜していることを確認した。

【0112】

< 比較例 1 >

実施例 1 で用いた低屈折率インク A 1 及び高屈折率インク B 1 を質量比 5 0 : 5 0 であらかじめ混合し、良く攪拌して混合インク E 1 を調製し、屈折率傾斜のない 1 層のみの膜を作製した (膜厚は 1 0 0 0 n m) 。すなわち、インクジェットヘッドから吐出される液滴の量を 1 0 p L、液滴径が 3 0 μm となるように制御しながら、透明な 1 0 0 μm 厚みの PET 基材 (富士フイルム製) 上に吐出させ、硬化させることで 1 層のみの膜を作製した。得られた膜を実施例 1 と同様に評価した。

30

【0113】

< 比較例 2 >

実施例 2 で用いた低屈折率インク C 1 及び高屈折率インク D 1 を質量比 5 0 : 5 0 であらかじめ混合し、良く攪拌した後、その他は実施例 1 と同様に混合インク F 1 を調製し、屈折率傾斜のない 1 層のみの膜を作製した (膜厚は 1 0 0 0 n m) 。すなわち、インクジェットヘッドから吐出される液滴の量を 1 0 p L、液滴径が 3 0 μm となるように制御しながら、透明な 1 0 0 μm 厚みの PET 基材 (富士フイルム製) 上に吐出させ、乾燥させることで 1 層のみの膜を作製した。得られた膜を実施例 1 と同様に評価した。

40

【0114】

< 比較例 3 >

実施例 1 4 で用いた低屈折率インク A 1、混合インク G 1 ~ G 3 及び高屈折率インク B 1 を、透明な 1 0 0 μm 厚みの PET 基材 (富士フイルム製) 上にバー塗布にて膜厚 5 μm になるように、B 1 (最下層) G 3 G 2 G 1 A 1 (最上層) の順に 5 層積層させた膜を形成し、反射防止膜を作製した。各層の塗布においては、下層を塗布可能なレベ

50

ルまで十分硬化した（メタルハライドランプ使用で、積算露光量 $1000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）。
得られた反射防止膜について実施例 14 と同様に評価を実施した。

【0115】

各実施例にて用いたインクの有機材料及び得られた反射防止膜の評価結果を表 1 に示す。

【0116】

【表 1】

実施例 NO.	インク種	低屈折率インクの化合物[1]、化合物[3]、 高屈折率インクの化合物[2]、及び化合物[4]	反射防止 効果	透明性	密着性
実施例 1	低屈折率インク A1/ 高屈折率インク B1	2,2,3,3,4,4,4-ヘフタルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルドリッチ製) / スチレン(東京化成機製)	4	4	0
実施例 2	低屈折率インク C1/ 高屈折率インク D1	ホリ(2,2,3,3,4,4,4-ヘフタルオロプロピル メタクリレート) (シグマ-アルドリッチ製) / ホリスチレン(シグマ-アルドリッチ製)	4	4	0
実施例 3	低屈折率インク A2/ 高屈折率インク B1	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル アクリレート (シグマ-アルドリッチ製) / スチレン(東京化成機製)	4	4	0
実施例 4	低屈折率インク A3/ 高屈折率インク B1	1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル メタクリレート (シグマ-アルドリッチ製) / スチレン(東京化成機製)	4	4	0
実施例 5	低屈折率インク A4/ 高屈折率インク B1	2,2,3,3,3-ペンタフルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルドリッチ製) / スチレン(東京化成機製)	4	4	0
実施例 6	低屈折率インク A5/ 高屈折率インク B1	FM0711 (チツソ機製) / スチレン(東京化成機製)	4	4	0
実施例 7	低屈折率インク A6/ 高屈折率インク B1	TM0701 (チツソ機製) / スチレン(東京化成機製)	3	4	0
実施例 8	低屈折率インク A1/ 高屈折率インク B2	2,2,3,3,4,4,4-ヘフタルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルドリッチ製) / メチルメタクリレート(和光純薬機製)	3	4	0
実施例 9	低屈折率インク A1/ 高屈折率インク B3	2,2,3,3,4,4,4-ヘフタルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルドリッチ製) / ビニルトルエン(東京化成機製)	4	4	0
実施例 10	低屈折率インク C2/ 高屈折率インク D1	ホリ(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル メタクリレート) (シグマ-アルドリッチ製) / ホリスチレン(シグマ-アルドリッチ製)	4	4	0

表 1

【0117】

10

20

30

40

50

【表 2】

表 1 (つづき)

実施例 NO.	インク種	低屈折率インクの化合物 [1]、化合物 [3]、 高屈折率インクの化合物 [2]、及び化合物 [4]	反射防止 効果	透明性	密着性
実施例 11	低屈折率インク C3/ 高屈折率インク D1	ホリ(2,2,3,3,3-ヘンタフルオロプロピル メタクリレート) (シグマ-アルト・リッチ製) / ホリスチレン(シグマ-アルト・リッチ製)	4	4	0
実施例 12	低屈折率インク C4/ 高屈折率インク D1	FM7725(チッソ(株)製) / ホリスチレン(シグマ-アルト・リッチ製)	3	4	0
実施例 13	低屈折率インク C1/ 高屈折率インク D2	ホリ(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロプロピル メタクリレート) (シグマ-アルト・リッチ製) / ホリメチルメタクリレート (シグマ-アルト・リッチ製)	3	4	0
実施例 14	低屈折率インク A1/ 高屈折率インク B1 混合インク G1~G3	2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルト・リッチ製) / スチレン(東京化成(株)製)	4	4	0
比較例 1	(低屈折率インク A1)+ (高屈折率インク B1) 混合インク E1	「2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルト・リッチ製)」+「スチレン(東京化成(株)製)」混合	1	3	5
比較例 2	(低屈折率インク C1)+ (高屈折率インク D1) 混合インク F1	「ホリ(2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロプロピル メタクリレート) (シグマ-アルト・リッチ製)」+「ホリスチレン(シグマ-アルト・リッチ製)」混合	1	4	4
比較例 3	低屈折率インク A1/ 高屈折率インク B1 混合インク G1~G3	2,2,3,3,4,4,4-ヘプタフルオロプロピル メタクリレート (シグマ-アルト・リッチ製) / スチレン(東京化成(株)製)	2	3	3 *層間剥 離あり

実施例 1 ~ 1 3 は反射防止効果、膜の透明性、基材密着性が良好であり、インクジェット法 A 及び B（描画混合法）により作成した傾斜機能構造を有す膜が反射防止膜形成に有効であることが示され、2 種のインクジェット法での効果の差は無く、どちらの方法でも十分な機能を有す反射防止膜形成が可能である。また、実施例 1 4 ではインクジェット法 C（インク混合法）により作成した傾斜機能構造を有す膜においても同様に反射防止効果、膜の透明性、基材密着性が良好であり、本方法においても作成した傾斜機能構造を有す膜が反射防止膜形成に有効であることが示された。

【 0 1 1 9 】

一方、比較例 1 及び 2 のように、屈折率傾斜膜ではなく、屈折率傾斜のない単一層とした場合、反射防止効果が得られず、低屈折率インクの表面エネルギーに起因すると考えられる基材密着性が悪化する。加えて、比較例 3 のようにバー塗布にて作成した傾斜積層膜では、下層を十分硬化してから塗布する必要がある、そこで生成する界面の影響で、反射防止効果が低減し、各層間での剥離による密着性低下が見られ、インクジェット法に比べ問題があることが示された。

【 符号の説明 】

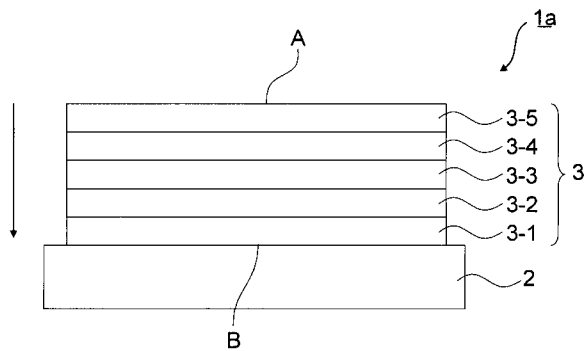
【 0 1 2 0 】

- 1 反射防止膜
- 2 基材
- 3 屈折率傾斜膜
- 1 0 描画部
- 1 0 0 屈折率傾斜膜作製装置

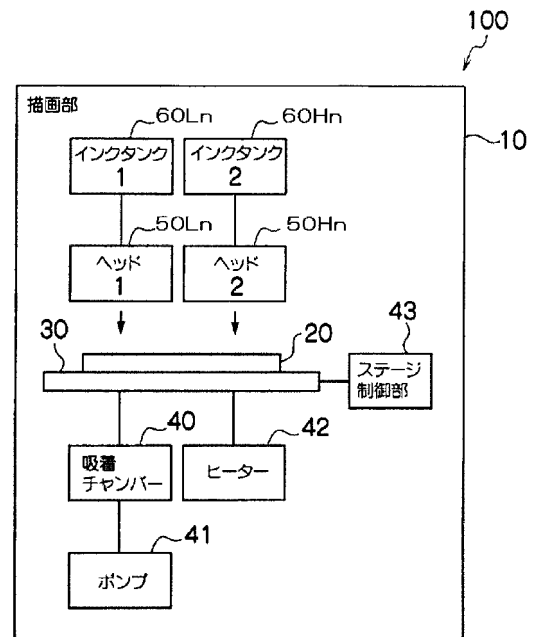
10

20

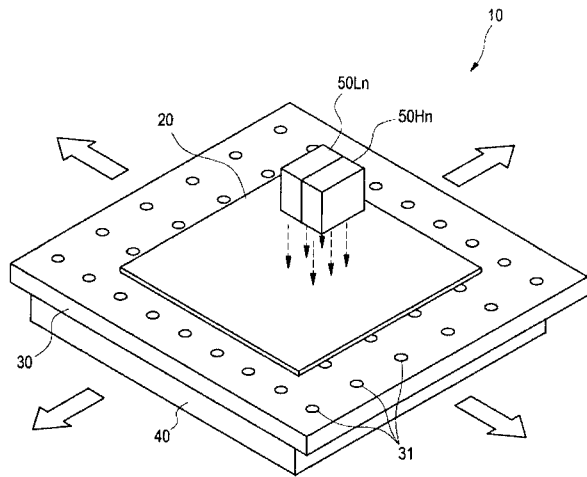
【 図 2 】



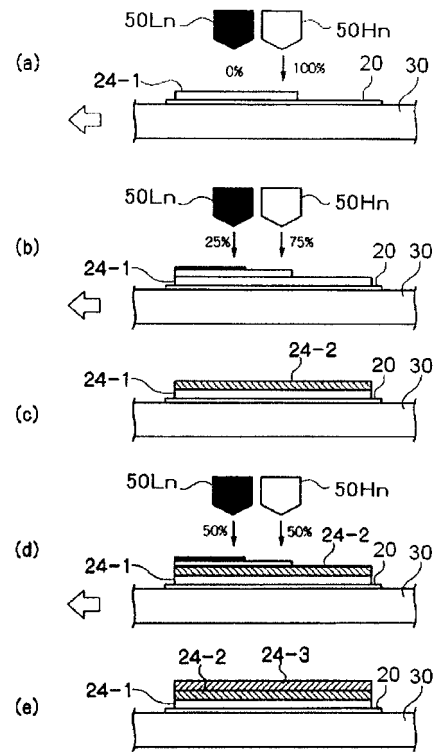
【 図 3 】



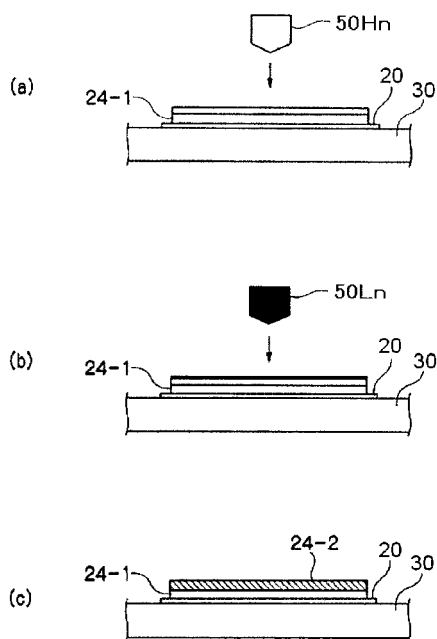
【 図 4 】



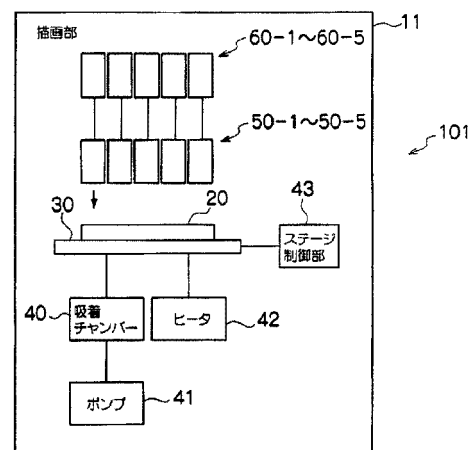
【 図 5 】



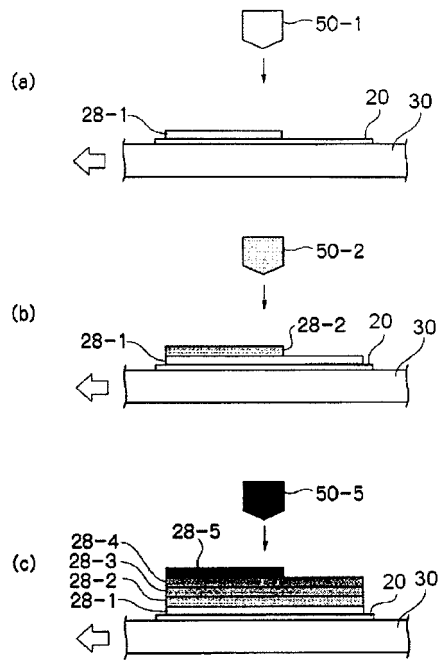
【 図 6 】



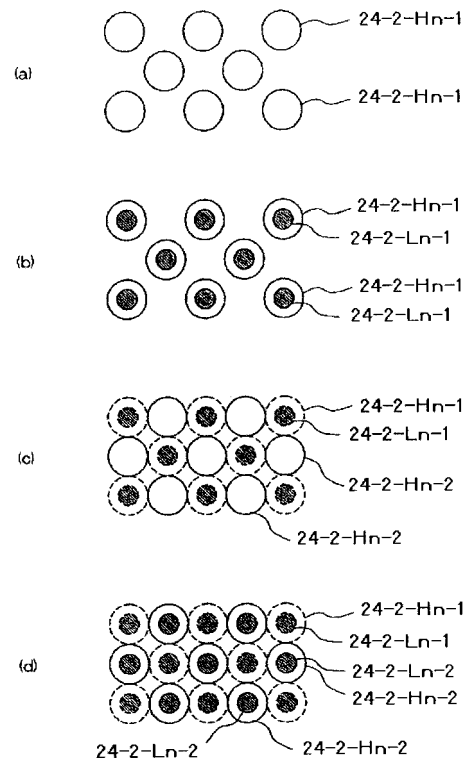
【 図 7 】



【 図 8 】



【 図 9 】



【 図 1 】

