

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年4月4日(04.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/064969 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 1/115 (2015.01) *C23C 14/10* (2006.01)
B32B 7/02 (2006.01) *G02B 1/14* (2015.01)
B32B 9/00 (2006.01) *G02B 5/30* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) *G02F 1/1335* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/030156

(22) 国際出願日: 2018年8月10日(10.08.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

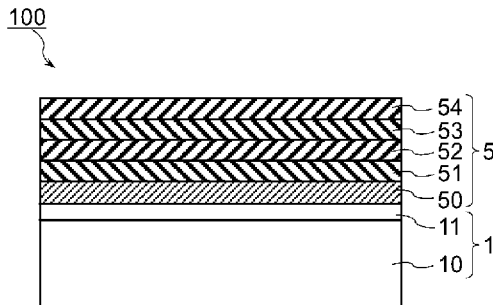
(30) 優先権データ:
特願 2017-188384 2017年9月28日(28.09.2017) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 宮本 幸大 (MIYAMOTO, Kodai); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 山崎 由佳 (YAMAZAKI, Yuka); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 金谷 実 (KANATANI, Minoru); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 梨木 智剛 (NASHIKI, Tomotake); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積 1 丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(54) Title: ANTI-REFLECTION FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND POLARIZING PLATE WITH ANTI-REFLECTION LAYER

(54) 発明の名称: 反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに反射防止層付き偏光板



(57) Abstract: This anti-reflection film (100) comprises an anti-reflection layer (5), which is composed of a plurality of thin films having different refractive indexes, on one main surface of a transparent film substrate (1). The anti-reflection layer comprises a primer layer (50) that is in contact with the transparent film substrate. The primer layer has an argon content of 0.5% by atom or less. The primer layer (50) is, for example, a silicon oxide layer. It is preferable that the anti-reflection film has a water vapor permeability of 1 g/m²·24h or less. A polarizing plate (101) with an anti-reflection layer according to the present invention comprises the above-described anti-reflection film (100) on a polarizer (8).

(57) 要約: 反射防止フィルム (100) は、透明フィルム基材 (1) の一方の主面に、屈折率が異なる複数の薄膜からなる反射防止層 (5) を備える。反射防止層は、透明フィルム基材に接するプライマー層 (50) を含む。プライマー層は、アルゴンの含有量が 0.5 原子% 以下である。プライマー層 (50) は、例えば酸化シリコン層である。反射防止フィルムの透湿度は、1 g / m² · 24 h 以下が好ましい。反射防止層付き偏光板 (101) は、偏光子 (8) 上に上記の反射防止フィルム (100) を備える。

(74) 代理人: 新宅 将人, 外 (SHINTAKU, Masato et al.); 〒5410054 大阪府大阪市中心区南本町 4 丁目 5 - 7 東亜ビル いざなぎ国際特許事務所 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに反射防止層付き偏光板 技術分野

[0001] 本発明は、透明フィルム上に複数の薄膜からなる反射防止層を備える反射防止フィルム、およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 液晶ディスプレイや有機ELディスプレイ等の画像表示装置の視認側表面には、外光の反射や像の映り込みによる画質低下の防止、コントラスト向上等を目的として、反射防止フィルムが使用されている。反射防止フィルムは、透明フィルム上に、屈折率の異なる複数の薄膜の積層体からなる反射防止層を備える。

[0003] 反射防止フィルムの一形態として、反射防止層付き偏光板が挙げられる。偏光板の表面に反射防止フィルムを貼り合わせたり、偏光子の表面に保護フィルムとして反射防止フィルムを貼り合わせるにより、反射防止層付き偏光板が得られる。偏光板の表面に反射防止層を形成してもよい。

[0004] 反射防止層に水蒸気バリア性を持たせる試みがいくつか知られている。例えば、特許文献1では、スパッタ法によりITOとSiO₂の交互積層膜を形成し、その上にプラズマCVD法により酸化シリコン膜を形成することにより、水蒸気バリア性を高めている。特許文献2では、高屈折率の窒化シリコン膜を設けることにより、反射防止フィルムの低透湿化を図っている。特許文献3には、反射防止層の最外層（フィルム基材から最も離れた層）の密度と透湿度の間に高い相関があることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2000-338305号公報

特許文献2：特開2003-139907号公報

特許文献3：特開2009-109850号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 偏光板の表面に水蒸気バリア性を有する反射防止層を設けることにより、高湿度環境下での偏光子の劣化が抑制され、耐久性が向上する。近年、ディスプレイにさらなる高湿耐久性が要求されるようになり、従来よりも水蒸気バリア性の高い（低透湿度の）反射防止フィルムが必要となっている。上記に鑑み、本発明は、水蒸気バリア性に優れる反射防止フィルムの提供を目的とする

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明の反射防止フィルムは、透明フィルム基材の一方の主面に、屈折率が異なる複数の薄膜からなる反射防止層を備える。反射防止層は、透明フィルム基材に接するプライマー層を含む。プライマー層上には、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層されていることが好ましい。反射防止フィルムの透湿度は、 $1\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下が好ましい。
- [0008] プライマー層のアルゴン含有量は0.01～0.5原子%以下が好ましい。プライマー層は、好ましくは酸化シリコン層である。プライマー層はスパッタ法により形成されることが好ましい。反射防止層を構成するプライマー層上の薄膜もスパッタ法により形成されることが好ましい。
- [0009] さらに、本発明は、偏光子の一方の面に、上記の反射防止フィルムを備える反射防止層付き偏光板に関する。

発明の効果

- [0010] 本発明の反射防止フィルムはバスバリア性に優れ、低透湿度である反射防止層付き偏光板を表面に備えるディスプレイが高湿環境に曝された場合でも、偏光子への水分の侵入量が小さいため、偏光子の劣化を抑制できる。

図面の簡単な説明

- [0011] [図1]反射防止フィルムの一形態を模式的に示す断面図である。

[図2]反射防止層付き偏光板の一形態を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] [反射防止フィルムの構成]

図1は、一実施形態にかかる反射防止フィルムの構成を模式的に示す断面図である。反射防止フィルム100は、透明フィルム基材1に接して反射防止層5を備える。反射防止層は、2層以上の薄膜の積層体であり、図1に示す反射防止層5は、透明フィルム基材1と接する面にプライマー層50を備え、その上に高屈折率層51、53と低屈折率層52、54とが交互に積層されている。

[0013] 反射防止層5の透湿度は、 $1\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下が好ましく、 $0.7\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下がより好ましく、 $0.5\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下がさらに好ましい。反射防止層の透湿度を小さくすることにより、水分の侵入を防止して、水分に起因する偏光子等の劣化を抑制できる。後に詳述する通り、プライマー層に含まれるアルゴン量が少ない場合に、反射防止フィルムの透湿度が小さくなる傾向がある。

[0014] <透明フィルム基材>

透明フィルム基材1は、可撓性の透明フィルム10を含む。透明フィルム10の反射防止層5形成面側には、ハードコート層11が設けられていることが好ましい。

[0015] (透明フィルム)

透明フィルム10の可視光透過率は、好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上である。透明フィルム10の厚みは特に限定されないが、強度や取扱性等の作業性、薄層性等の観点から、 $5 \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 程度が好ましく、 $10 \sim 250\text{ }\mu\text{m}$ がより好ましく、 $20 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$ がさらに好ましい。

[0016] 透明フィルム10を構成する樹脂材料としては、例えば、透明性、機械強度、および熱安定性に優れる熱可塑性樹脂が挙げられる。このような熱可塑性樹脂の具体例としては、トリアセチルセルロース等のセルロース系樹脂、

ポリエステル系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、環状ポリオレフィン系樹脂（ノルボルネン系樹脂）、ポリアリレート系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、およびこれらの混合物が挙げられる。

[0017] （ハードコート層）

透明フィルム 10 の表面にハードコート層 11 が設けられることにより、反射防止フィルムの硬度や弾性率等の機械特性を向上できる。ハードコート層 11 は、表面の硬度が高く、耐擦傷性に優れるものが好ましい。ハードコート層 11 は、例えば、透明フィルム 10 上に、硬化性樹脂を含有する溶液を塗布することにより形成できる。

[0018] 硬化性樹脂としては、熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、電子線硬化型樹脂等が挙げられる。硬化性樹脂の種類としてはポリエステル系、アクリル系、ウレタン系、アクリルウレタン系、アミド系、シリコーン系、シリケート系、エポキシ系、メラミン系、オキセタン系、アクリルウレタン系等の各種の樹脂があげられる。これら硬化性樹脂は、一種または二種以上を、適宜に選択して使用できる。

[0019] これらの中でも、硬度が高く、紫外線硬化が可能で生産性に優れることから、アクリル系樹脂、アクリルウレタン系樹脂、およびエポキシ系樹脂が好ましく、中でもアクリルウレタン系樹脂が好ましい。紫外線硬化型樹脂には、紫外線硬化型のモノマー、オリゴマー、ポリマー等が含まれる。好ましく用いられる紫外線硬化型樹脂は、例えば紫外線重合性の官能基を有するもの、中でも当該官能基を 2 個以上、特に 3～6 個有するアクリル系のモノマーやオリゴマーを成分として含むものが挙げられる。

[0020] 反射防止フィルムに防眩性およびギラツキ防止性を持たせるために、ハードコート層 11 は防眩性を有していてもよい。防眩性ハードコート層としては、例えば、上記の硬化性樹脂マトリクス中に、微粒子を分散させたものが挙げられる。樹脂マトリクス中に分散させる微粒子としては、シリカ、アル

ミナ、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、酸化アンチモン等の各種金属酸化物微粒子、ガラス微粒子、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリルースチレン共重合体、ベンゾグアナミン、メラミン、ポリカーボネート等の各種透明ポリマーからなる架橋又は未架橋の有機系微粒子、シリコン系微粒子等の透明性を有するものを特に制限なく使用できる。

[0021] ハードコート層 11 は、例えば、透明フィルム 10 上に、硬化性樹脂を含有する溶液を塗布することにより形成できる。ハードコート層を形成するための溶液には、紫外線重合開始剤が配合されていることが好ましい。微粒子を含む防眩性ハードコート層を形成するためには、硬化性樹脂に加えて上記の微粒子を含有する溶液を透明フィルム上に塗布することが好ましい。溶液中には、レベリング剤、チクソトロピー剤、帯電防止剤等の添加剤を含有させてもよい。

[0022] ハードコート層 11 の厚みは特に限定されないが、高い硬度を実現するためには、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。塗布による形成の容易性を考慮すると、ハードコート層の厚みは $15\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $10\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0023] 透明フィルム基材 1 の反射防止層 5 形成面側の表面の算術平均粗さ R_a は、 $1.0\ \text{nm}$ 以下が好ましい。透明フィルム 10 上にハードコート層 11 が形成されている場合は、ハードコート層 11 の算術平均粗さ R_a が、透明フィルム 10 の反射防止層 5 形成面側の表面の算術平均粗さとなる。算術平均粗さ R_a は、原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた $1\ \mu\text{m}$ 四方の観察像から求められる。

[0024] 上記のように、塗布によりハードコート層 11 を形成すれば、透明フィルム基材 1 の表面の算術平均粗さを小さくできる。透明フィルム基材 1 の表面が平滑であれば、反射防止層 5 のピンホール等の欠陥を抑制できるため、より低透湿の反射防止フィルムが得られる。

[0025] (表面処理)

透明フィルム基材 1 の表面には、反射防止層 5 との密着性向上等の目的で、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、ケン化処理、カップリング剤による処理等の表面改質処理が行われてもよい。

[0026] <反射防止層>

透明フィルム基材 1 上に反射防止層 5 を設けることにより反射防止フィルムが形成される。反射防止層 5 は、透明フィルム基材 1 と接する面にプライマー層 50 を備え、その上に、高屈折率層および低屈折率層を備える。一般に、反射防止層は、入射光と反射光の逆転した位相が互いに打ち消し合うように、薄膜の光学膜厚（屈折率と厚みの積）が調整される。反射防止層を、屈折率の異なる複数の薄膜の多層積層体とすることにより、可視光の広帯域の波長範囲において、反射率を小さくできる。

[0027] 反射防止層 5 を構成する薄膜の材料としては、金属の酸化物、窒化物、フッ化物等が挙げられる。プライマー層 50 の材料としては、酸化シリコンが好ましい。プライマー層 50 は、膜中のアルゴンの含有量が 0.5 原子%以下である。低屈折率層 52, 54 は、例えば屈折率が 1.6 以下、好ましくは 1.5 以下である。低屈折率材料としては、酸化シリコン、フッ化マグネシウム等が挙げられる。高屈折率層 51, 53 は、例えば屈折率が 1.9 以上、好ましくは 2.0 以上である。高屈折率材料としては、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム、酸化インジウムスズ（ITO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）等が挙げられる。低屈折率層と高屈折率層に加えて、屈折率 1.6～1.9 程度の中屈折率層として、例えば、酸化チタンや、上記低屈折率材料と高屈折率材料の混合物からなる薄膜が設けられていてもよい。

[0028] 反射防止層 5 を構成する薄膜の成膜方法は特に限定されず、ウェットコーティング法、ドライコーティング法のいずれでもよい。膜厚が均一な薄膜を形成できることから、真空蒸着、CVD、スパッタ、電子線蒸等のドライコーティング法が好ましい。中でも、膜厚の均一性に優れ、かつガスバリア性

の高い緻密な膜を形成しやすいことから、スパッタ法が好ましい。特に、低透湿の反射防止フィルムを得るためには、プライマー層50として、酸化シリコンをスパッタ法により成膜することが好ましい。

[0029] スパッタ法では、ロールトゥーロール方式により、長尺のフィルム基材を一方向（長手方向）に搬送しながら、複数の薄膜を連続成膜できるため、反射防止フィルムの生産性を向上できる。反射防止フィルムの生産性を向上するためには、反射防止層5を構成する全ての薄膜をスパッタ法により成膜することが好ましい。スパッタ法では、アルゴン等の不活性ガス、および必要に応じて酸素等の反応性ガスをチャンバー内に導入しながら成膜が行われる。

[0030] スパッタ法による酸化物層の成膜は、酸化物ターゲットを用いる方法、および金属ターゲットを用いた反応性スパッタのいずれでも実施できる。酸化物ターゲットを用いて、酸化シリコン等の絶縁性の酸化物を成膜するためには、RF放電が必要である。高レートで金属酸化物を成膜するためには、金属ターゲットを用いた反応性DCスパッタが好ましい。

[0031] （プライマー層）

プライマー層50は、膜中のアルゴン量が0.5原子%以下であり、好ましくは0.4原子%以下である。スパッタ膜中のアルゴン量が0.5原子%以下であることにより、透湿度が低減し、反射防止フィルムによる水蒸気バリア性が向上する傾向がある。プライマー層の膜中アルゴン量低減により反射防止層が低透湿となる理由は定かではないが、1つの要因として、原子半径の大きいアルゴンがプライマー層に存在すると、プライマー層およびその上に形成される薄膜に水蒸気等の気体のパスが形成されやすいことが関連していると考えられる。

[0032] 上述のように、スパッタ成膜ではプロセスガスとしてアルゴンを用い、高エネルギーのアルゴンをターゲットに衝突させてターゲットから材料を弾き出し、ターゲットから弾き出されたスパッタ粒子を基材上に着膜させることにより、成膜が行われる。アルゴン等の不活性ガスは一般には成膜には関与

しないが、イオン化したアルゴンは反応性が高いため、プロセスガスとしてのアルゴンの一部が、スパッタ成膜中に不可避免的に膜中に取り込まれる。

[0033] 希ガスであるアルゴンは、シリコンや酸素に比べて原子径が大きいので、膜中に取り込まれたアルゴンは、酸化シリコンのSi-O結合ネットワークの形成を阻害し、原子レベルの空隙を形成する要因となり得る。フィルム基材1に接して最初に成膜されるプライマー層50にアルゴンの混入に起因する空隙が形成されると、その上に高屈折率層51, 53や低屈折率層52, 54をスパッタ成膜した際に、空隙が厚み方向に柱状成長しやすく、これが水蒸気等の気体のパスとなり、透湿度が高くなると考えられる。これに対して、プライマー層50に取り込まれるアルゴン量を低減させることにより、水蒸気のパスとなる空隙の生成が抑制され、水蒸気バリア性に優れる低透湿度の反射防止層が形成されることが考えられる。

[0034] プライマー層50に含まれるアルゴン量は小さいほど好ましいが、プロセスガスとしてアルゴンを用いたスパッタ成膜により得られる膜は、通常0.01原子%以上のアルゴン含有している。プライマー層中のアルゴン含有量は、0.05原子%以上、または0.1原子%以上でもよい。膜中のアルゴン量はラザフォード後方散乱(RBS)法により測定され、酸化シリコン膜中のアルゴン量は、シリコン、酸素およびアルゴンの含有量の合計を100原子%とした算出値である。

[0035] プライマー層へのアルゴンの混入を抑制する方法として、成膜時のプロセス圧力を小さくすることにより平均自由行程を増大させ、アルゴンの散乱を促進することが好ましい。プライマー層50成膜時のプロセス圧力は、0.05~2Pa程度が好ましく、0.07~1Pa程度がより好ましく、0.1~0.5Paがさらに好ましく、0.1~0.3Paが特に好ましい。プライマー層50成膜時の成膜室への酸素導入量は、体積比で、アルゴン導入量の0.1~10%程度が好ましく、0.5~5%程度がより好ましく、1~3%程度がさらに好ましい。

[0036] スパッタ成膜時にアルゴンに加えて酸素を導入してSi-O結合ネットワ

ークの形成を促進することにより、膜中へのアルゴンの混入が抑制される傾向がある。一方、フィルム基材 1 と反射防止層 5 との密着性を向上させるために、プライマー層 50 は、酸素量が化学量論組成未満であることが好ましい。プライマー層 50 の膜厚は、透明フィルム基材 1 の透明性を損なわない程度であればよく、例えば 1 ~ 10 nm 程度である。

[0037] (プライマー層上の薄膜)

プライマー層 50 上に形成される薄膜の種類は特に限定されない。広い波長範囲にわたって反射率を低減する観点から、高屈折率層と屈折率を交互に設けることが好ましい。空気界面での反射を低減するために、反射防止層 5 の最外層（フィルム基材 1 から最も離れた層）として設けられる薄膜 54 は、低屈折率層であることが好ましい。低屈折率層および高屈折率層の材料としては、上記のように酸化物が好ましい。中でも、高屈折率層としての酸化ニオブ (Nb_2O_5) 薄膜 51, 53 と、低屈折率層としての酸化シリコン (SiO_2) 薄膜 52, 54 とを交互に積層することが好ましい。

[0038] プライマー層上への低屈折率層および高屈折率層のスパッタ成膜は、成膜モードが遷移領域となるように酸素導入量を制御することが好ましい。例えば、放電のプラズマ発光強度を検知して、成膜室へのガス導入量を制御するプラズマエミッションモニタリング方式 (PEM 方式) では、プラズマ発光強度に基づいて、酸素導入量へのフィードバックが行われる。PEM により酸素導入量を制御することにより、ロールトゥーロール方式で薄膜を成膜する場合に、成膜レートを一定に保つことができるため、薄膜の膜厚が均一となり、反射防止特性に優れる反射防止フィルムが得られる。幅方向に複数のプラズマ発光測定ポイントを設け、それぞれ独立に PEM による酸素導入量の制御を行うことにより、幅方向の品質の均一性も向上できる。

[0039] <反射防止層上への付加層>

反射防止フィルムは、反射防止層 5 の表面に付加的な機能層が設けられていてもよい。反射防止フィルムはディスプレイの最表面に配置されるため、外部環境からの汚染（指紋、手垢、埃等）の影響を受けやすい。特に、反射

防止層 5 の最表面に設けられる SiO_2 等の低屈折率層 5 4 は濡れ性が良く、指紋や手垢等の汚染物質が付着しやすい。外部環境からの汚染防止や、付着した汚染物質の除去を容易とする等の目的で、反射防止層上に防汚層（不図示）が設けられていてもよい。

[0040] 防汚層は、反射防止層 5 の最表面の低屈折率層 5 4 との屈折率差が小さいことが好ましい。防汚層の屈折率は、1.6 以下が好ましく、1.55 以下がより好ましい。防汚層の材料としては、フッ素基含有のシラン系化合物や、フッ素基含有の有機化合物等が好ましい。防汚層は、リバーコート法、ダイコート法、グラビアコート法等のウエット法や、CVD 法等のドライ法等により形成できる。防汚層の厚みは、通常、1～100 nm 程度であり、好ましくは 2～50 nm、より好ましくは 3～30 nm である。

[0041] [反射防止層付き偏光板]

反射防止フィルムは、例えばディスプレイの表面に配置して用いられる。図 2 に示すように、反射防止フィルム 100 を偏光子 8 と積層した反射防止層付き偏光板をディスプレイの表面に貼り合わせてもよい。図 2 に示す反射防止層付き偏光板 101 では、透明フィルム基材 1 の反射防止層 5 形成面と反対側の主面に、偏光子 8 の一方の面が貼り合わせられている。偏光子 8 の他方の面には、透明フィルム 9 が貼り合わせられている。この構成においては、フィルム基材 1 が、反射防止層 5 形成のための基材としての機能と、偏光子 8 の保護フィルムとしての機能を兼ね備えている。反射防止フィルムの作製においては、偏光子 8 とフィルム基材 1 とを貼り合わせて偏光板を作製し、偏光板のフィルム基材 1 上に反射防止層 5 を形成してもよい。

[0042] 偏光子 8 としては、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性高分子フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて一軸延伸したもの、ポリビニルアルコールの脱水処理物やポリ塩化ビニルの脱塩酸処理物等のポリエーテル系配向フィルム等が挙げられる。

[0043] 中でも、高い偏光度を有することから、ポリビニルアルコールや、部分ホルマール化ポリビニルアルコール等のポリビニルアルコール系フィルムに、ヨウ素や二色性染料等の二色性物質を吸着させて所定方向に配向させたポリビニルアルコール（PVA）系偏光子が好ましい。例えば、ポリビニルアルコール系フィルムに、ヨウ素染色および延伸を施すことにより、PVA系偏光子が得られる。PVA系偏光子として、厚みが10 μ m以下の薄型の偏光子を用いることもできる。薄型の偏光子としては、例えば、特開昭51-069644号公報、特開2000-338329号公報、WO2010/100917号パンフレット、特許第4691205号明細書、特許第4751481号明細書等に記載されている薄型偏光膜を挙げることができる。このような薄型偏光子は、例えば、PVA系樹脂層と延伸用樹脂基材とを積層体の状態で延伸する工程と、ヨウ素染色する工程とを含む製法により得られる。

[0044] 透明フィルム9としては、透明フィルム10の材料として前述したものと同様の材料が好ましく用いられる。なお、透明フィルム9の材料と透明フィルム10の材料は、同一でもよく、異なってもよい。

[0045] 偏光子と透明フィルムとの貼り合わせには、接着剤を用いることが好ましい。接着剤としては、アクリル系重合体、シリコン系ポリマー、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリビニルエーテル、酢酸ビニル／塩化ビニルコポリマー、変性ポリオレフィン、エポキシ系ポリマー、フッ素系ポリマー、ゴム系ポリマー等をベースポリマーとするものを適宜に選択して用いることができる。PVA系偏光子の接着には、ポリビニルアルコール系の接着剤が好ましく用いられる。

[0046] 本発明の反射防止フィルムおよび反射防止層付き偏光板は、液晶表示装置や有機EL表示装置等のディスプレイに用いられる。特に、ディスプレイの最表面層として用いた場合に反射防止によるディスプレイの視認性向上に寄与する。所定のプライマー層50を備える低透湿の反射防止フィルム100が、偏光子8の表面に設けられることにより、外部環境から偏光子8への水

分の侵入を抑制できる。そのため、ディスプレイが高温環境に曝された場合にも、偏光子の劣化による黄変や退色が生じ難く、表示特性の変化を抑制できる。

実施例

[0047] 以下に、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0048] [ハードコート層付きフィルムの作製]

紫外線硬化型アクリル系樹脂（D I C製、商品名「GRAND I C P C - 1 0 7 0」、屈折率：1.52）100重量部（固形分）と、無機フィラーとしてのナノシリカ粒子50重量部とを混合して、ハードコート層形成用組成物を調製した。この組成物を、厚み100 μ mのセルローストリアセートフィルム（富士フィルム製、商品名「フジタック」）の片面に、乾燥後の厚みが5 μ mとなるように塗布し、80℃で3分間乾燥した。その後、高圧水銀ランプを用いて、積算光量200mJ/cm²の紫外線を照射し、塗布層を硬化させハードコート層を形成した。

[0049] [実施例1]

ハードコート層が形成されたトリアセチルセルロースフィルムを、ロールトゥートル方式のスパッタ成膜装置に導入し、フィルムを走行させながら、防眩性ハードコート層形成面にボンバード処理（Arガスによるプラズマ処理）を行った後、プライマー層として、3.5nmの酸化シリコン層を成膜し、その上に、12nmのNb₂O₅層、28nmのSiO₂層、100nmのNb₂O₅層および85nmのSiO₂層を順に成膜して、反射防止フィルムを作製した。

[0050] ボンバード処理は圧力1.5Paにて実施した。プライマー層としての酸化シリコン層は、基板温度-8℃、アルゴン流量300sccm、酸素流量4.5sccm、圧力0.2Paで、Siターゲットに0.5W/cm²の電力を印加してDCスパッタ成膜を行った。SiO₂層の成膜にはSiターゲット、Nb₂O₅層の成膜にはNbターゲットを用い、基板温度-8℃、アルゴ

ン流量400 sccm、圧力0.25 Paで成膜を行った。SiO₂層の成膜およびNb₂O₅層の成膜においては、プラズマ発光モニタリング（PEM）制御により、成膜モードが遷移領域を維持するように導入する酸素量を調整した。

[0051] [実施例2および比較例1]

プライマー層のスパッタ成膜条件を表1に示すように変更し、比較例1では、酸素を導入せずにプライマー層を成膜した。また、比較例1では、アルゴン流量1200 sccm、圧力0.45 Paに変更した。それ以外は、実施例1と同様に反射防止フィルムを作製した。

[0052] [反射防止フィルムの評価]

(透湿度)

JIS K 7129:2008 附属書Bに準じて、温度40℃、湿度90%RHの雰囲気中で反射防止フィルムの透湿度を測定した。フィルム基材の透湿度が、反射防止層の透湿度に比べて十分に大きいため、反射防止フィルム全体の透湿度が反射防止層の透湿度に等しいとみなした。

[0053] (薄膜の膜密度および組成)

反射防止層を構成する薄膜の膜密度および組成は、ラザフォード後方散乱（RBS）法により測定した。膜密度の算出においては、断面の透過型電子顕微鏡（TEM）観察から求めた膜厚を用いた、元素組成は、それぞれの薄膜の膜厚の中央における元素組成に基づいて、金属（シリコンまたはニオブ）、酸素およびアルゴンの含有量の合計を100原子%として算出した。

[0054] [反射防止層付き偏光板の作製および耐久性評価]

偏光子の一方の面に、実施例および比較例の反射防止フィルムを貼り合わせ、偏光子の他方の面に、ラクトン環構造を有する変性アクリル系ポリマーからなる厚み30 μmの透明フィルムを貼り合わせて、反射防止層付き偏光板を作製した。偏光子としては、平均重合度2700、厚み75 μmのポリビニルアルコールフィルムを、ヨウ素染色しながら6倍に延伸したPVA系偏光子を用いた。PVA系偏光子と透明フィルムとの接着には、アセトアセ

チル基を含有するポリビニルアルコール樹脂（平均重合度 1200，ケン化度 98.5 モル%，アセトアセチル化度 5 モル%）とメチロールメラミンとを重量比 3：1 で含有する水溶液からなる接着剤を用い、ロール貼合機で貼り合わせた後、オープン内で加熱乾燥させた。

[0055] 得られた反射防止層付き偏光板を、60℃90%RHの恒温恒湿槽に投入し、72時間後に取り出した。バックライト上に市販の偏光板を載置し、透過光の色度 b^* の加熱加湿試験前後での変化量 Δb^* を求めた。

[0056] 実施例および比較例の反射防止層の各層の膜特性、プライマー層の成膜条件、反射防止フィルムの透湿度、ならびに反射防止層付き偏光板の加熱加湿試験前後の透過光 b^* の変化量を表 1 に示す。

[0057] [表1]

				実施例1	実施例2	比較例1
SiO ₂ 層 (85nm)	膜特性	膜密度(g/cm ³)		2.26	2.30	2.31
		組成 (原子%)	Si	31.1	31.0	31.3
			Ar	1.5	1.2	1.4
Nb ₂ O ₅ 層 (100nm)	膜特性	膜密度(g/cm ³)		4.53	4.54	4.36
		組成 (原子%)	Nb	28.2	28.5	27.2
			Ar	1.5	1.7	1.1
SiO ₂ 層 (28nm)	膜特性	膜密度(g/cm ³)		2.34	2.46	2.43
		組成 (原子%)	Si	31.6	31.4	32.2
			Ar	1.6	1.1	1.5
Nb ₂ O ₅ 層 (12nm)	膜特性	膜密度(g/cm ³)		4.40	4.78	4.37
		組成 (原子%)	Nb	27.2	27.6	27.3
			Ar	1.2	1.0	0.6
プライマー層 (3.5nm)	成膜条件	ガス流量 (sccm)	Ar	300	300	800
			O ₂	4.5	6.3	0
		圧力(Pa)		0.2	0.2	0.35
		基板温度(°C)		-8	-8	-8
		パワー密度(W/cm ²)		0.5	0.5	0.5
	膜特性	膜密度(g/cm ³)		2.08	2.14	2.19
		組成 (原子%)	Si	31.1	30.6	35.3
			Ar	0.5	0.3	0.7
透湿度(g／m ² ・24h)				0.2	0.3	2.3
加熱加湿試験 Δ b*				0.13	0.26	1.63

[0058] 表 1 に示すように、実施例 1 および実施例 2 の反射防止フィルムは、比較

例 1 に比べて透湿度が小さく、反射防止層付き偏光板の加熱加湿試験前後の色度差が小さく、良好な耐久性を示した。最外層である SiO_2 層（膜厚 85 nm）の膜密度には、実施例と比較例で明確な差はみられなかった。

[0059] Nb_2O_5 は SiO_2 に比べて透湿度が大きいいため、 SiO_2 と Nb_2O_5 の交互積層体膜では、 SiO_2 膜の水分の透過が律速であり、透湿度は主に SiO_2 膜の特性に左右される。比較例 1 では、 Nb_2O_5 層の成膜圧力が小さいため実施例 1 および実施例 2 に比べて Nb_2O_5 層の膜密度が小さくなる傾向がみられたが、 Nb_2O_5 層の膜密度の差は透湿度の変化にはほとんど影響していないと考えられる。

[0060] 実施例 1, 2 と比較例 1 とは、プライマー層の成膜条件が相違しており、酸素を導入しながら低アルゴン導入量（低圧）で成膜を行った実施例 1, 2 では、比較例 1 に比べて膜中のアルゴン量に変化していた。この結果から、実施例においては、プライマー層に含まれるアルゴン量が低減したことにより、反射防止膜の水蒸気バリア性が向上（透湿度が低下）し、反射防止層付き偏光板の耐久性が向上したと考えられる。

符号の説明

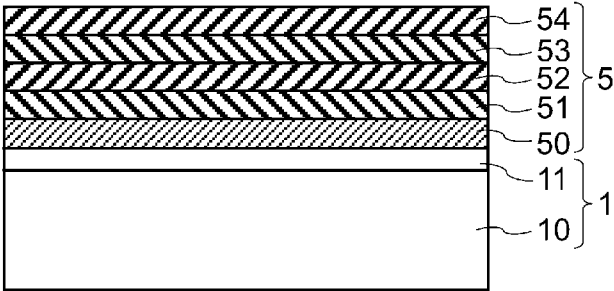
- [0061]
- | | |
|----------------|------------|
| 1 | 透明フィルム基材 |
| 10 | 透明フィルム |
| 11 | ハードコート層 |
| 5 | 反射防止層 |
| 50 | プライマー層 |
| 51, 52, 53, 54 | 薄膜 |
| 8 | 偏光子 |
| 9 | 透明フィルム |
| 100 | 反射防止フィルム |
| 101 | 反射防止層付き偏光板 |

請求の範囲

- [請求項1] 透明フィルム基材の一方の主面に、屈折率が異なる複数の薄膜からなる反射防止層を備える反射防止フィルムであって、
前記反射防止層は、前記透明フィルム基材に接するプライマー層を含み、
前記プライマー層は、アルゴンの含有量が0.01～0.5原子%以下である、反射防止フィルム。
- [請求項2] 前記プライマー層が酸化シリコン層である、請求項1に記載の反射防止フィルム。
- [請求項3] 前記反射防止層は、前記プライマー層上に、高屈折率層と低屈折率層とを交互に備える、請求項2に記載の反射防止フィルム。
- [請求項4] 前記高屈折率層が酸化ニオブ層であり、前記低屈折率層が酸化シリコン層であり、前記プライマー層の酸化シリコンの酸素量が、前記低屈折率層の酸化シリコンの酸素量よりも少ない、請求項3に記載の反射防止フィルム。
- [請求項5] 透湿度が $1\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ h}$ 以下である、請求項1～4のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。
- [請求項6] 前記透明フィルム基材は、前記プライマー層に接する面にハードコート層を備える、請求項1～5のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。
- [請求項7] 偏光子の一方の面に、請求項1～6のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを備える反射防止層付き偏光板。
- [請求項8] 請求項1～6のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを製造する方法であって、
前記プライマー層が、スパッタ法により成膜される、反射防止フィルムの製造方法。
- [請求項9] 前記反射防止層を構成するすべての薄膜がスパッタ法により成膜される、請求項8に記載の反射防止フィルムの製造方法。

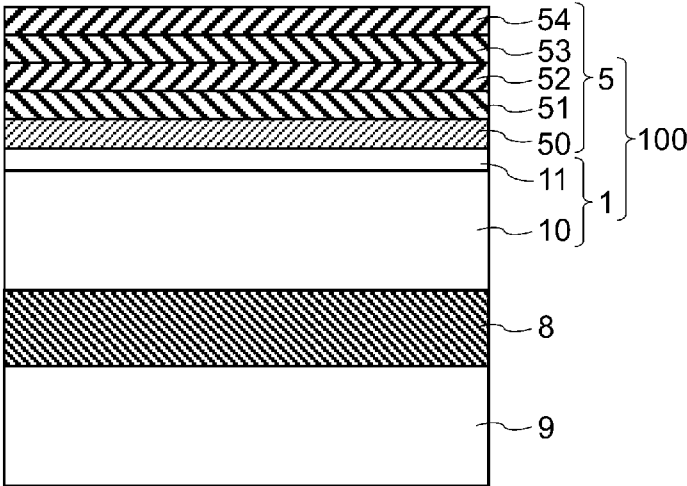
[図1]

100



[図2]

101



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02B1/115 (2015.01) i, B32B7/02 (2006.01) i, B32B9/00 (2006.01) i, C23C14/08 (2006.01) i, C23C14/10 (2006.01) i, G02B1/14 (2015.01) i, G02B5/30 (2006.01) i, G02F1/1335 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G02B1/115, B32B7/02, B32B9/00, C23C14/08, C23C14/10, G02B1/14, G02B5/30, G02F1/1335

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-321302 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 05	1-3
Y	November 2002, paragraphs [0005], [0006], [0028]-	4-7
A	[0030], [0042], [0052]-[0056] & US 2004/0114067 A1, paragraphs [0067]-[0071], [0085] & WO 2002/061471 A1 & EP 1357405 A1 & CN 1489711 A & KR 10-2003-0075153 A	8-9
Y	JP 2011-69995 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 07 April 2011, paragraphs [0004], [0036]-[0041], [0047], [0055], [0056], [0067], [0074] (Family: none)	4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
31.10.2018

Date of mailing of the international search report
13.11.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/030156

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-220304 A (OHMI, Tadahiro, CANON KABUSHIKI KAISHA) 30 August 1996, paragraphs [0040]-[0043] & US 5981075 A, column 6, line 40 to column 7, line 16 & US 2002/0106830 A1 & US 2002/0006713 A1	1-9

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B1/115(2015.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/10(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i, G02B5/30(2006.01)i, G02F1/1335(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B1/115, B32B7/02, B32B9/00, C23C14/08, C23C14/10, G02B1/14, G02B5/30, G02F1/1335

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-321302 A（日本ゼオン株式会社）2002.11.05,	1-3
Y	[0005]-[0006]、[0028]-[0030]、[0042]、[0052]-[0056]	4-7
A	& US 2004/0114067 A1, [0067]-[0071]、[0085]	8-9
	& WO 2002/061471 A1 & EP 1357405 A1 & CN 1489711 A & KR 10-2003-0075153 A	
Y	JP 2011-69995 A（凸版印刷株式会社）2011.04.07, [0004]、 [0036]-[0041]、[0047]、[0055]-[0056]、[0067]、[0074]（ファミリーなし）	4-7

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

31.10.2018

国際調査報告の発送日

13.11.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

山▲崎▼ 和子

20

6005

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 8-220304 A (大見忠弘、キヤノン株式会社) 1996. 08. 30, [0040]-[0043] & US 5981075 A, 第 6 欄第 40 行-第 7 欄第 16 行 & US 2002/0106830 A1 & US 2002/0006713 A1	1-9