

(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2005-248043

(P2005-248043A)

(43) 公開日 平成17年9月15日(2005.9.15)

(51) Int.Cl.⁷

C09D 4/02
B05D 1/26
B05D 5/06
C09D 5/00
C09D 7/12

F I

C09D 4/02
 B05D 1/26
 B05D 5/06
 C09D 5/00
 C09D 7/12

テーマコード (参考)

4D075
 4J038

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2004-61566 (P2004-61566)

(22) 出願日 平成16年3月5日 (2004.3.5)

(71) 出願人 000135184

株式会社ニデック

愛知県蒲郡市栄町7番9号

(72) 発明者 吉見 博

愛知県蒲郡市拾石町前浜34番地14 株

式会社ニデック拾石工場内

(72) 発明者 杉浦 三二

愛知県蒲郡市拾石町前浜34番地14 株

式会社ニデック拾石工場内

(72) 発明者 鎌田 健一

京都府乙訓郡大山崎町字円明寺小字北浦2

番地の7、2-303

最終頁に続く

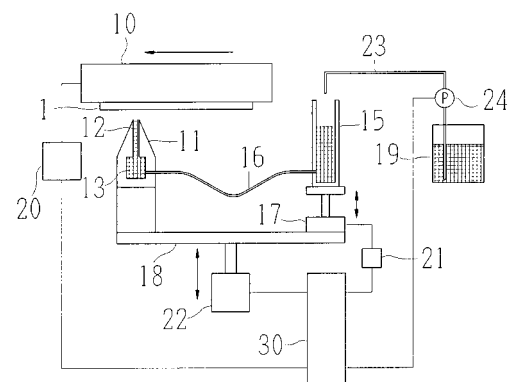
(54) 【発明の名称】 反射防止膜用組成物及び該組成物を用いた塗工方法

(57) 【要約】

【課題】 塗工速度を抑えることなく塗工ギャップを広げることのできる反射防止膜用組成物及び該組成物を用いた塗工方法を提供する。

【解決手段】 塗工ノズルと基板との間に間隙を有しつつ該塗工ノズル先端から出る塗工液を基板に接液させた状態にて相対的に基板を移動させることによって基板上に薄膜を形成する塗工方法において、塗工速度を1m/min以上5m/min以下とするとともに塗工時における間隙を400μm以上600μm以下として基板に塗工を行う場合に、塗工時に用いる塗工液に含有する溶媒の蒸気圧を0.3kPa以上3.5kPa以下、且つ溶媒の粘度を0.5mPa・s以上2.5mPa・s以下とする。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ダイコート法を用いて塗工ギャップを $400\text{ }\mu\text{m}$ 以上且つ塗工速度 3 m/min 以上の塗工速度にて薄膜を形成するのに適した反射防止膜用組成物において、該反射防止膜用組成物は少なくともUV硬化樹脂と、金属酸化物と、硬化剤と、1種類以上の溶媒とを含有するとともに、該含有している1種類以上からなる溶媒の $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ における蒸気圧が 0.3 kPa 以上 3.5 kPa 以下、且つ前記含有している溶媒の $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ における粘度が $0.3\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2.6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であることを特徴とする反射防止膜用組成物。

【請求項 2】

請求項 1 の反射防止膜用組成物において、前記溶媒は極性溶媒であることを特徴とする反射防止膜用組成物。 10

【請求項 3】

請求項 2 の反射防止用組成物において、前記溶媒はアルコール類またはケトン類、またはエステル類であることを特徴とする反射防止膜用組成物。

【請求項 4】

請求項 3 の反射防止膜用組成物において、前記UV硬化樹脂としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを用いることを特徴とする反射防止膜用組成物。

【請求項 5】

塗工ノズルと基板との間に間隙を有しつつ該塗工ノズル先端から出る塗工液を基板に接液させた状態にて相対的に基板を移動させることによって基板上に薄膜を形成する塗工方法において、塗工速度を 1 m/min 以上 5 m/min 以下とするとともに塗工時における前記間隙を $400\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下として前記基板に塗工を行う場合に、該塗工時に用いる前記塗工液に含有する溶媒の蒸気圧を 0.3 kPa 以上 3.5 kPa 以下、且つ溶媒の粘度を $0.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $2.5\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下とすることを特徴とする塗工方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ダイコート法を用いて基板上に反射防止膜を形成する際に使用する反射防止膜用組成物及び該反射防止用組成物を用いた塗工方法に関する。 30

【背景技術】

【0002】

近年、細隙を有したノズルを用いて、毛細管現象を利用したダイコート法による成膜方法が検討されている。この成膜方法では、塗工時にノズルをシート状または板状の基板近傍に位置させ、ノズルに設けられた細隙から塗工液を基板に接液させるとともに、ノズルと基板との間に間隙（以下、塗工ギャップと記す）を形成しながら基板表面に塗工液を塗工するものである（特許文献 1 参照）。 40

【特許文献 1】特開 2001-62370 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

近年、反射防止膜を形成させる基板は、ガラス基板に代わり、プラスチック等の樹脂基板が多くなっている。このような樹脂基板は軽量化や取り扱いの容易さ等、ガラス基板に対して有利な点が多いが、樹脂の特性上、ガラス基板に比べ基板の厚さムラが発生しやすい。このためノズルと基板との間の塗工ギャップが狭いとノズルが基板に接触しやすくなり、塗工に影響を及ぼしてしまう。また、ノズルと基板との接触を避けるために塗工ギャップを広くすることも可能であるが、塗工ギャップが広いと塗工液の接液状態が切れやすくなる。このため、塗工ギャップを広くしつつ塗工速度を上げることは困難であった。 50

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、塗工速度を抑えることなく塗工ギャップを広げることのできる反射防止膜用組成物及び該組成物を用いた塗工方法を提供することを技術課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0004】

(1) ダイコート法を用いて塗工ギャップを400 μ m以上且つ塗工速度3m/min以上の塗工速度にて薄膜を形成するのに適した反射防止膜用組成物において、該反射防止膜用組成物は少なくともUV硬化樹脂と、金属酸化物と、硬化剤と、1種類以上の溶媒とを含有するとともに、該含有している1種類以上からなる溶媒の20℃における蒸気圧が0.3kPa以上3.5kPa以下、且つ前記含有している溶媒の20℃における粘度が0.3mPa $\cdot$ s以上2.6mPa $\cdot$ s以下であることを特徴とする。 10

(2) (1)の反射防止膜用組成物において、前記溶媒は極性溶媒であることを特徴とする。

(3) (2)の反射防止用組成物において、前記溶媒はアルコール類またはケトン類、またはエステル類であることを特徴とする。

(4) (3)の反射防止膜用組成物において、前記UV硬化樹脂としてジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを用いることを特徴とする。

(5) 塗工ノズルと基板との間に間隙を有しつつ該塗工ノズル先端から出る塗工液を基板に接液させた状態にて相対的に基板を移動させることによって基板上に薄膜を形成する塗工方法において、塗工速度を1m/min以上5m/min以下とするとともに塗工時における前記間隙を400 μ m以上600 μ m以下として前記基板に塗工を行う場合に、該塗工時に用いる前記塗工液に含有する溶媒の蒸気圧を0.3kPa以上3.5kPa以下、且つ溶媒の粘度を0.5mPa $\cdot$ s以上2.5mPa $\cdot$ s以下とすることを特徴とする。 20

【発明の効果】

【0005】

本発明によれば、塗工装置と基板との接触を抑制するとともに塗工速度を抑えることなく反射防止膜を基板に形成することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の実施の形態について図面を基に説明する。図1は本実施の形態で示すダイコート法を用いた塗工装置により製造される光学薄膜付透明基板の概略構成を示す図である。図1に示す光学薄膜付透明基板は、2層の薄膜層から構成され反射防止効果を有するものである。 30

【0007】

1は透明の基板(基材)である。使用する基板の屈折率は1.48~1.70程度のものを使用する。具体的に、基板材料としてはガラス、プラスチック(例えば、ポリカーボネイト樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、アクリル樹脂等)が用いられ、光学的に透明であれば特に限定されない。なお、ここで言う基板とは、板状の基板以外にもシート状の基材も含むものとしている。

【0008】

2は基板1上に積層され、基板1の屈折率よりも高い屈折率をもつ第1薄膜層である。第1薄膜層2に使用される材料は、使用する基板1に応じて適宜選択されるが、屈折率1.50~2.50程度の範囲のものが使用される。具体的に第1薄膜層2の主成分には、ZrO₂(屈折率1.9)や、TiO₂(屈折率2.2)等の金属酸化物が挙げられる。また、第1薄膜層2の膜厚は、所望する反射防止効果が得られるために必要な膜厚であればよい。例えば $\lambda=500$ nm~600nm程度の波長において反射率が最小になるように膜厚を設定する場合には、光学膜厚(nd)は好ましくは100nm~200nm程度、さらに好ましくは、125nm~200nm程度であれば良い。 40

【0009】

3は第1薄膜層2上に積層され、第1薄膜層2の屈折率よりも低い屈折率をもつ第2薄 50

膜層である。第2薄膜層3に使用される材料は、屈折率1.35～1.60程度の範囲のものが使用される。具体的に第2薄膜層3の主成分にはSiO₂（屈折率1.46）等の金属酸化物が挙げられる。また、第2薄膜層3の膜厚は、所望する反射防止効果が得られるために必要な膜厚であればよい。例えば500nm～600nm程度の波長において反射率が最小になるように膜厚を設定する場合には、光学膜厚（nd）は好ましくは100nm～200nm程度、さらに好ましくは、100nm～150nm程度であれば良い。

また、本実施形態では、基板上に2層の薄膜を形成して反射防止効果を得るものとして、これに限るものではなく、所望する光学特性が得られるように適宜積層する薄膜層の数を決定すればよい。また、基板上に形成する膜厚は上記に示した膜厚に限るものではなく、所望する光学特性に応じて適宜決定すればよい。

10

【0010】

図2は本実施の形態で用いる反射防止膜用組成物を塗工液として用いた塗工装置を側方から見たときの概略図を示す。

10は下面に複数の吸引孔を有した移動台であり、この吸引孔からの吸引によって基板1を移動台10の下面に保持するようになっている。移動台10はモータ等からなる駆動手段20によって、塗工装置の前後方向（紙面右から左）に駆動可能となっている。11は塗工ノズルであり、基板1の横幅と同じか、それよりも長く塗工装置の左右方向に延びている。塗工ノズル11の先端には、ノズル11内部に向かって形成されている細隙12が設けられており、後述する反射防止膜用組成物（以下、塗工液と記す）が、この細隙12を経て基板1に塗工されるようになっている。13は細隙12に繋がる液溜部である。

20

【0011】

図2に示す15は、液溜部13に供給管16を介して塗工液を供給する液供給部である。液供給部15は、駆動手段21によって上下動する載置台17上に固定保持されている。また、塗工ノズル11及び液供給部15を載置する載置台17は、駆動手段22によって上下動する台18上に固定保持されている。

【0012】

図2に示す19は塗工液を貯蔵する液貯蔵部である。液貯蔵部19には液供給部15に塗工液を送るための供給管23が接続されており、ポンプ24の駆動により液貯蔵部19内に貯蔵された塗工液が液供給部15に送られるようになっている。なお、液供給部15内の塗工液の量は、液供給部15に溜まっている塗工液の液面高さを検出する図示なきセ

30

ンサによって検出され、この検出結果に基に液貯蔵部19から塗工液の供給が行われるため、常に基準量以上の液量が確保される。

30は塗工装置の駆動制御を行う制御部であり、駆動手段20～22、ポンプ24等が接続されている。

【0013】

次に、本実施形態で用いる反射防止膜用組成物について説明する。

本実施形態における反射防止膜用組成物は、UV（紫外線）硬化樹脂、金属酸化物、硬化剤（重合開始剤）、溶媒からなる。UV硬化樹脂としては、その化学構造に架橋点を複数有する樹脂が用いられ、例えば多官能アクリレート、多官能メタクリレートや多官能ウレタンアクリレート等が好適に用いられる。具体的に多官能アクリレートとしては、ジペンタ

40

エリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、ペンタエリスリトールテトラアクリレートやペンタエリスリトールトリアクリレート等が挙げられる。また、多官能メタクリレートとしては、トリメチロールプロパントリメタクリレート、グリセリンジメタクリレート、等が挙げられる。また、多官能ウレタンアクリレートとしては、ヘ[○]ンタエリスリトールトリアクリレートトリレンジ[○]イソシアネートウレタンホ[○]リマーや、ヘ[○]ンタエリスリトールトリアクリレートイソホロンジ[○]イソシアネートウレタンホ[○]リマー等が挙げられる。また、この他にもグリシジルメタクリレート等の単官能モノマーを適宜加えても良い。単官能モノマーは反応性希釈剤として用いられる。このようなUV硬化樹脂は反射防止膜用組成物全体において、好ましくは0.1重量%以上10.0重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以上5.0重量%以下程度、配合することができる。

50

【0014】

また、屈折率調整剤として用いる金属酸化物は、高屈折率用材料としては TiO_2 ゾルや ZrO_2 スラリー（その他として、 ITO 、 ATO 、 ZnO 、 SnO_2 、 CeO の各スラリー）を用いることができる。また、低屈折率用材料としては、 SiO_2 ゾルを用いることができる。このような金属酸化物は、反射防止膜用組成物全体において、好ましくは0.5重量%以上10.0重量%以下、さらに好ましくは1.0重量%以上5.0重量%以下程度配合することができる。金属酸化物の含有量をこのような範囲内にすることにより、膜設計時に設定した各薄膜層の屈折率にすることができる。

硬化剤（重合開始剤）としては、アミノケトン系の光重合開始剤を好適に用いることができる。具体的には2-メチル-1[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノフ[°]ロハ[°]ン-1-オン等を挙げることができる。なお硬化剤は、UV硬化樹脂を完全に重合、硬化させることができるだけの量が配合されていればよい。

10

【0015】

本実施形態の反射防止膜用組成物に用いる溶媒は、基板上に塗膜後、蒸発させて除去することになる。このため、生産効率の観点からはできるだけ早く除去するためには、溶媒の蒸気圧が高い（言い換えると沸点は低い）方が好ましい。しかしながら本発明者らは、溶媒の蒸気圧が高すぎると、塗工が不安定になり、また、溶媒の蒸気圧が低い場合には、塗工は安定して行うことができるが、乾燥ムラが顕著になることを見出した。本発明者らは鋭意研究の結果、本実施形態の反射防止膜用組成物（塗工液）に用いる溶媒の蒸気圧は、好ましくは0.3kPa以上3.5kPa以下、さらに好ましくは0.5kPa以上3.0kPa以下であることが判明した。溶媒の蒸気圧が0.3kPa未満の場合、溶媒の除去に時間がかかるとともに、乾燥ムラが生じる。また、溶媒の蒸気圧が3.5kPaを超えると、塗工時に流れ方向に沿ってスジが発生し易くなる。

20

【0016】

また、溶媒の粘度は、20℃において好ましくは0.3mPa・s以上2.6mPa・s以下であり、さらに好ましくは0.5mPa・s以上2.5mPa・s以下である。溶媒の粘度が2.6mPa・sを超えると、塗工ノズルの細隙12を塗工液が毛細管現象によって昇り難くなり、塗工ギャップを400μm以上600μm以下程度、塗工速度を3m/min以上5m/min以下として塗工を行った場合に、塗工液が基板の移動に追従できず、途中で切れてしまう可能性がある。

30

具体的には、例えば極性溶媒としては、n-ブタノール、イソブタノール、イソプロピルアルコール、エチルセロソルブ等のアルコール類、メチルイソブチルケトン（MIBK）等のケトン類、フ[°]ロヒ[°]レンク[°]リコールモノメチルエーテル等のエーテル類、酢酸ブチル等のエステル類、非極性溶媒としてはトルエン、キシレン等を好適に用いることができる。

【0017】

このような溶媒を用いて上述した蒸気圧及び粘度の範囲内となるように、溶媒を単体または混合して用いればよい。なお、上述した溶媒以外の溶媒であっても、単体または2種類以上を混合することにより、混合溶媒の蒸気圧及び粘度が上述した範囲であれば好適に用いることができる。このような溶媒は、反射防止膜用組成物全体に対して、好ましくは80重量%以上99.9重量%以下、さらに好ましくは90重量%以上99重量%以下である。

40

【0018】

上述した材料を用いて反射防止膜用組成物を得る場合には、所定量の溶媒中にUV硬化樹脂を適量入れて所定時間攪拌し、得られた混合液中にさらに硬化剤を適量入れた後、所定時間攪拌する。この混合液にさらに金属酸化物（ゾルまたはスラリー）を適量を入れ攪拌した後、ろ過（例えば、0.5μmのガラスフィルタ）をして粒径の大きなものを除外することにより、反射防止膜用組成物の完成となる。

【0019】

次に、前述した塗工装置及び反射防止膜用組成物（塗工液）を用いて基板に薄膜を形成

50

する方法を以下に説明する。

基板1は予め超音波等を用いてドライクリーニングが行われ、表面の塵等が取り除かれた後、移動台10の吸引により、塗工予定面が下側に向いた状態にて移動台10に固定保持される。制御部30は、塗工ノズル11の先端と液供給部15の液面とが所定の位置関係となるように駆動手段21、22を駆動させて載置台14及び17を上下動させる。塗工時における塗工ノズル11の先端の高さ位置に対して、液供給部15の液面高さが若干低くなるように、載置台14及び載置台17の高さ位置を調整することにより、塗工ノズル11の液溜部13内の塗工液は、毛細管現象によって細隙11を通り、塗工ノズル11の先端まで上昇する。

【0020】

次に、制御部30は駆動手段22を駆動させて台18を上昇させ、塗工ノズル11と液供給部15とを一体的に上昇させる。制御部30は移動台10に吸着されている基板1の下面（塗工開始位置）に塗工ノズル11の先端に表れている塗工液を接液させた後、所望する膜厚が得られるように基板1の塗工面と塗工ノズル11先端との間隔（塗工ギャップ）を調整する。本実施形態では塗工ギャップを400 μ m以上600 μ m以下程度にする。この程度の塗工ギャップを有していれば、基板1の肉厚精度のバラツキによる基板1と塗工ノズル11との接触を避けることができる。

【0021】

基板1下面への塗工液の接液後、制御部30は駆動手段20を用いて移動台10を塗工開始位置から塗工終了位置へ移動させる。このときの塗工速度は、例えば3.0m/min以上5.0m/minの範囲で、所望する薄膜の膜厚が得られる塗工速度に設定する。塗工速度が3.0m/min未満（例えば1m/min）であっても良いが、生産効率は低下する。また、5.0m/minより速い速度の場合、本実施形態で設定する塗工ギャップの範囲では、塗工液が液切れすることなく追従するのが困難となる。

【0022】

図4に示すように、移動台10が所定速度（例えば3m/min）で移動することにより、塗工ノズル11の先端の塗工液は、基板1の下面に所定の厚さをもって塗工されることとなる。なお、基板1に塗工される塗工液は、細隙12の形状によって生じる毛細管現象によって液溜部13から塗工ノズル11先端に常に一定量が供給され、液溜部13は液供給部15から塗工液が供給管16を介して常に供給されている。

【0023】

塗工開始位置から塗工終了位置まで移動台10が移動したら、制御部30は駆動手段22を用いて台18を下降させて基材1の下面から塗工液を離液させる。塗工液の離液後、基板1を図示なき減圧機内に入れ、所定時間減圧することにより、塗工液に用いた溶媒を完全に蒸発（除去）させる。溶媒除去後、基材1表面に紫外線を所定時間照射し、塗膜を硬化処理して、第1薄膜層の形成完了となる。基板1上に第1薄膜層を形成後、塗工液を第2薄膜層（低屈折率層）用の塗工液に変えて同様の操作を行い、第2薄膜層を形成し、反射防止膜を基板1上に形成する。

【0024】

次に、具体的な実施例等について以下に説明する。

実施例1～10、比較例1～6では、高屈折率用の反射防止膜用組成物（塗工液）について示す。

【0025】

<実施例1>

実施例1に用いる塗工液は、溶媒としてn-ブタノールを全体の76.5重量%、及びメチルイソブチルケトン（MIBK）を全体の20重量%とし、UV硬化樹脂であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）を全体の0.78重量%、及びグリシジルメタクリレートを全体の0.09重量%、硬化剤であるイルガキュア907（チハ[®]スヘ[®]シャルティケミカルス[®]（株）製 含有量5重量%-イソフ[®]ロビ[®]ルアルコール溶液）を0.04重量%、ZrO₂スラリーを2.59重量%として、十分に攪拌し、高屈折率用の塗工液とした。

得られた塗工液を図2に示した塗工装置の液貯蔵部19に入れた後、ポンプ24、供給管23を用いて液貯蔵部19から液供給部15に所定量入れる。なお、液供給部15に入れた塗工液は、供給管16を介して塗工ノズル11の液溜部13に供給される。

図2に示した塗工装置において、塗工速度3.5m/min、塗工ギャップは500μmとなるように調節し、前述した塗工方法にてプラスチック基板に塗工を行った。塗工の際に塗工ノズル11と基板1との接触や、塗工液が塗工中に液切れすることはなかった。塗工済の基板を減圧機に入れ、20秒かけて10Paまで減圧して溶媒を除去した。溶媒除去後、基材を減圧機から取り出し、紫外線照射を行って硬化処理した。

得られた薄膜付基板を(株)島津製作所製 分光光度計 UV-2400PCにて測定し、得られたピーク波長より光学膜厚を求めたところ、 $nd=190\text{nm}$ となり、所望する膜厚が得られていた。また、厚さムラや乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表1に示す。表1では、基板1上に形成された薄膜を目視にて観察し、乾燥ムラ等による外観不良がなければ○、外観不良が生じていれば×とした。また、塗工開始から塗工終了まで液が途中で切れずに追従できていれば○、液切れが生じていれば×とした。なお、表1中の組成物における各材料の数値はすべて重量%、また、表1中の蒸気圧及び粘度は、溶媒の添加比率を基に20℃における混合溶媒の粘度の値(ただし、少数点以下第3位を四捨五入)を表している。

10

【0026】

<実施例2>

実施例1の組成に対し、溶媒をn-ブタノール66.5重量%、メチルイソブチルケトン(MIBK)を30重量%とした以外は、全て実施例1と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例1同様の条件にて基板1上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例1同様に求めたところ190nmであり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表1に示す。

20

【0027】

<実施例3>

実施例1の組成に対し、溶媒をn-ブタノール46.5重量%、メチルイソブチルケトン(MIBK)50重量%とした以外は、全て実施例1と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例1同様の条件にて基板1上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例1同様に求めたところ190nmであり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表1に示す。

30

【0028】

<実施例4>

実施例1の組成に対し、溶媒をメチルイソブチルケトン(MIBK)96.5重量%とした以外は、全て実施例1と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例1同様の条件にて基板1上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例1同様に求めたところ190nmであり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表1に示す。

40

【0029】

<実施例5>

実施例1の組成に対し、溶媒をn-ブタノール76.5重量%、酢酸ブチル20重量%とした以外は、全て実施例1と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例1同様の条件にて基板1上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例1同様に求めたところ190nmであり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表1に示す。

【0030】

50

<実施例 6>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 46.5 重量%、酢酸ブチル 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 1 に示す。

【0031】

<実施例 7>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を酢酸ブチル 96.5 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 1 に示す。

【0032】

<実施例 8>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 46.5 重量%、フ°ロヒ°レンク°リコールモノメチルエーテル 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 1 に示す。

【0033】

<実施例 9>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 46.5 重量%、トルエン 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 1 に示す。

【0034】

<実施例 10>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 46.5 重量%、キシレン 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 1 に示す。

【0035】

<比較例 1>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 96.5 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 1 に示す。

【0036】

<比較例 2>

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 86.5 重量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) を 10 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止

膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 1 に示す。

【0037】

＜比較例 3＞

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 86.5 重量%、酢酸ブチル 10 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 1 に示す。

10

【0038】

＜比較例 4＞

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 46.5 重量%、ジアセトンアルコール 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。しかしながら、乾燥ムラおよび液切れが発生した。以上の結果を表 1 に示す。

20

【0039】

＜比較例 5＞

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 46.5 重量%、イソプロピルアルコール（IPA） 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 1 に示す。

【0040】

＜比較例 6＞

実施例 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 46.5 重量%、メタノール 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 と同条件とし、高屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 同様の条件にて基板 1 上に高屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 190nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れは発生しなかったものの乾燥ムラ等による外観不良が発生した。以上の結果を表 1 に示す。

30

【0041】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
DPHA	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78	0.78
ライトエステル	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09
光重合開始剤	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
ZrO ₂	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59	2.59
n-ブタノール	76.5	66.5	46.5	-	76.5	46.5	-	46.5	46.5	46.5	96.5	86.5	86.5	46.5	46.5	46.5
MIBK	20	30	50	96.5	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
酢酸ブチル	-	-	-	-	20	50	96.5	-	-	-	-	-	10	-	-	-
ジアセトンアルコール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
IPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
メタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
プロピレングリコールモノ メチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
トルエン	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
キシレン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
外観評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
追従性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	○
蒸気圧(kPa)	0.91	1.07	1.38	2.1	0.83	1.19	1.73	0.91	1.77	0.76	0.6	0.76	0.72	0.37	2.57	6.66
溶媒の平均粘度(mPa・s)	2.45	2.2	1.7	0.54	2.49	1.8	0.73	2.35	1.73	1.76	2.95	2.7	2.72	2.92	2.67	1.73

次に、低屈折率用の反射防止膜用組成物の実施例等として、実施例 11～実施例 20、及び比較例 7～比較例 12 を以下に挙げる。

【0043】

＜実施例 11＞

実施例 7 に用いる塗工液は、溶媒として n -ブタノールを全体の 77 重量%、及びメチルイソブチルケトン (MIBK) を全体の 20 重量%とし、UV 硬化樹脂であるジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (DPHA) を全体の 1.32 重量%、及びグリシジルメタクリレート (GMA) を全体の 0.15 重量%、硬化剤であるイルガキュア 907 (チハ[®] スヘ[®] シャルティケミカルス[®] (株) 製 含有量 5 重量%-イソフ[®] ロヒ[®] ルアルコール溶液) を全体の 0.07 重量%、 SiO_2 ゾルを 1.46 重量%として、十分に攪拌し、低屈折率用の塗工液とした。

10

実施例 1 の塗工液を用いて第 1 薄膜層を形成したプラスチック基板上に、前述した塗工装置を使用して本実施例 (実施例 7) の塗工液を塗工した。塗工条件は、塗工速度 3.0 m/min、塗工ギャップは 500 μm とした。塗工済の基板を減圧機に入れ、20 秒かけて 10 Pa まで減圧して溶媒を除去した。溶媒除去後、基材を減圧機から取り出し、紫外線照射を行って硬化処理した。このような工程を経ることにより、図 1 に示すような高屈折率層となる第 1 薄膜層と低屈折率層となる第 2 薄膜層からなる反射防止膜を基板上に形成した。低屈折率層となる第 2 薄膜層の光学膜厚は 120nm となり、所望する膜厚が得られていた。

また、波長 550nm における反射率は 0.5% であり、厚さムラや乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。表 2 では、基板 1 上に形成された薄膜を目視にて観察し、乾燥ムラ等による外観不良がなければ○、外観不良が生じていれば×とした。また、塗工開始から塗工終了まで液が途中で切れずに追従できていれば○、液切れが生じていれば×とした。なお、表 2 中の組成物における各材料の数値はすべて重量%、また、表 2 中の蒸気圧及び粘度は、溶媒の添加比率を基に 20℃における混合溶媒の値 (ただし、少数点以下第 3 位を四捨五入) を表している。

20

【0044】

＜実施例 12＞

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 67 重量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) 30 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

30

【0045】

＜実施例 13＞

実施例 11 の組成に対し、溶媒をメチルイソブチルケトン (MIBK) を 97 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

40

【0046】

＜実施例 14＞

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 67 重量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) 30 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0047】

50

<実施例 15>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 77 重量%、酢酸ブチル 20 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0048】

<実施例 16>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 47 重量%、酢酸ブチル 50 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0049】

<実施例 17>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を酢酸ブチル 97 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0050】

<実施例 18>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 47 重量%、フ°ロヒ°レンク°リコールモノメチルエーテル 50 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0051】

<実施例 9>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 47 重量%、トルエン 50 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0052】

<実施例 10>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 47 重量%、キシレン 50 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 11 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 11 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れ、外観不良は見当たらなかった。以上の結果を表 2 に示す。

【0053】

<比較例 7>

実施例 11 の組成に対し、溶媒を n-ブタノール 97 重量%とした以外は、全て実施例 11 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成

物を用いて、実施例 1 1 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 2 に示す。

【0054】

<比較例 8>

実施例 1 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 87 重量%、メチルイソブチルケトン (MIBK) 10 重量%とした以外は、全て実施例 1 1 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 1 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 2 に示す。

10

【0055】

<比較例 9>

実施例 1 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 87 重量%、酢酸ブチル 10 重量%とした以外は、全て実施例 1 1 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 1 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 2 に示す。

20

【0056】

<比較例 10>

実施例 1 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 47 重量%、ジアセトンアルコール 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 1 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 1 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。しかしながら、乾燥ムラおよび液切れが発生した。以上の結果を表 2 に示す。

【0057】

<比較例 11>

実施例 1 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 47 重量%、イソプロピルアルコール 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 1 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 1 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、乾燥ムラ等による外観不良は見当たらなかったものの、液切れが発生した。以上の結果を表 2 に示す。

30

【0058】

<比較例 12>

実施例 1 1 の組成に対し、溶媒を n -ブタノール 47 重量%、メタノール 50 重量%とした以外は、全て実施例 1 1 と同条件とし、低屈折率用の反射防止膜用組成物を得た。得られた反射防止膜用組成物を用いて、実施例 1 1 同様の条件にて基板 1 上に低屈折率を有する薄膜を形成した。得られた薄膜の光学膜厚 nd を実施例 1 同様に求めたところ 120nm であり、所望する膜厚が得られていた。また、液切れは発生しなかったものの乾燥ムラ等による外観不良が発生した。以上の結果を表 2 に示す。

40

【0059】

【表 2】

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12
DPHA	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32	1.32
ライトエステル	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
光重合開始剤	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
SiO ₂	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
n-ブタノール	77	67	47	-	77	47	-	47	47	47	97	87	87	47	47	47
MIBK	20	30	50	97	-	-	-	-	-	-	-	10	-	-	-	-
酢酸ブチル	-	-	-	-	20	50	97	-	-	-	-	-	10	-	-	-
ジアセトンアルコール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-
IPA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-
メタノール	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50
プロピレングリコールモノ メチルエーテル	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-	-
トルエン	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-	-
キシレン	-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	-	-	-	-	-	-
外観評価	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
追従性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
溶媒の蒸気圧 (kPa)	0.91	1.06	1.37	2.1	0.83	1.18	1.73	0.91	1.76	0.75	0.6	0.75	0.75	0.37	2.56	6.63
溶媒の平均粘度 (mPa・s)	2.45	2.2	1.71	0.54	2.49	1.81	0.73	2.35	1.73	1.76	2.95	2.7	2.72	2.92	2.67	1.74

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【0060】

【図1】光学薄膜付透明基板の膜構成を示した図である。

【図2】本実施形態における塗工装置を示した概略構成図である。

【図3】塗工ノズルによる基板への塗工状態を示した図である。

【符号の説明】

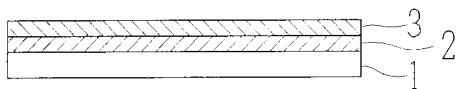
【0061】

- 1 透明基板
- 10 移動台
- 11 塗工ノズル
- 12 細隙
- 15 液供給部
- 17 載置台
- 18 台
- 20 駆動手段
- 21 駆動手段
- 22 駆動手段
- 30 制御部

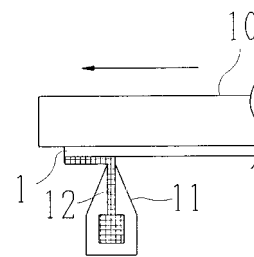
10

20

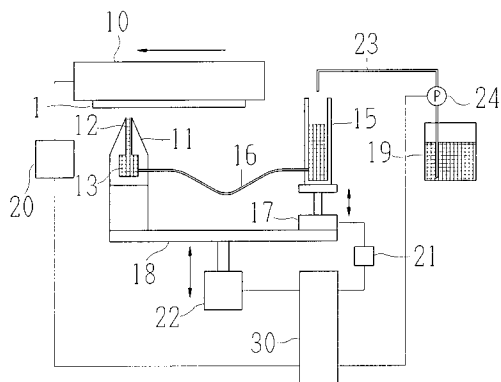
【図1】



【図3】



【図2】



フロントページの続き(51)Int.Cl.⁷

C O 9 D 201/00

F I

C O 9 D 201/00

テーマコード (参考)

Fターム(参考) 4D075 AC02 AC73 AC84 AC88 AC94 AC95 AC96 CB03 DA06 DB13
DB43 DB48 DB50 DC24 EA21 EB22 EC02 EC30 EC52
4J038 FA121 FA281 HA216 HA446 JA05 JA19 JA25 JA26 JA33 JA56
JB08 KA03 KA04 KA06 KA07 MA15 NA19 PA17 PC08