

(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  
2011 年 3 月 24 日(24.03.2011)



(10) 国際公開番号  
**WO 2011/033976 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G02B 1/11* (2006.01) *B32B 7/02* (2006.01)  
*B05D 5/06* (2006.01) *B32B 27/20* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/065411
- (22) 国際出願日: 2010 年 9 月 8 日(08.09.2010)
- (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 2009-217096 2009 年 9 月 18 日(18.09.2009) JP  
特願 2009-217097 2009 年 9 月 18 日(18.09.2009) JP  
特願 2009-217098 2009 年 9 月 18 日(18.09.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東  
レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP];  
〒1038666 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 1 番  
1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石田 康之  
(ISHIDA, Yasuyuki) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津  
市園山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀  
事業場内 Shiga (JP). 阿部 悠 (ABE, Yu) [JP/JP]; 〒

5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号 東  
レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 甲斐倫子  
(KAI, Michiko) [JP/JP]; 〒5208558 滋賀県大津市園  
山 1 丁目 1 番 1 号 東レ株式会社 滋賀事業  
場内 Shiga (JP). 三村尚 (MIMURA, Takashi) [JP/JP];  
〒5208558 滋賀県大津市園山 1 丁目 1 番 1 号  
東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).

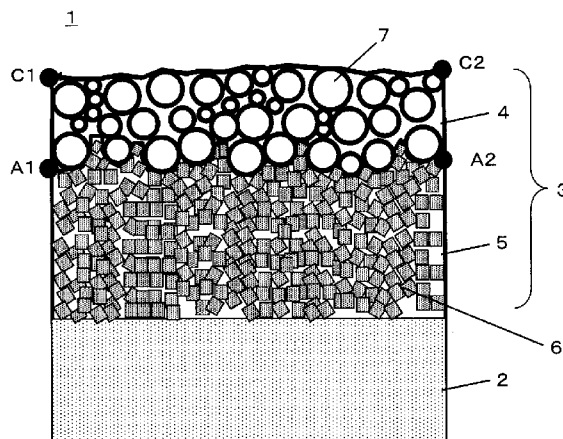
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保  
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,  
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO,  
CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS,  
JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR,  
LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH,  
PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ  
(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

[続葉有]

(54) Title: REFLECTION PREVENTION MEMBER AND MANUFACTURE METHOD FOR THE SAME

(54) 発明の名称: 反射防止部材、およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a reflection prevention member which has a reflection prevention layer including two adjacent layers of different refractive index on at least a first surface of a supporting substrate. These two adjacent layers of different refractive index are a first layer and a second layer from the side which is remote from the supporting substrate. The reflection prevention layer contains two or more types of particles of different constituent elements and one or more type of binder. The reflection prevention member has a ratio (b/a), of the length (a) of a line segment (A1A2) joining A1 and A2 and the length (b) of the line obtained by projecting the line segment (A1A2) onto the interface of the first layer and the second layer in the direction perpendicular to the first surface of the support substrate, which is greater than 1.10 but less than 1.45, when two arbitrary points having a straight-line distance on the interface between the first layer and the second layer of at least 500 nm are taken as A1 and A2. A reflection prevention member is thus provided having both characteristics of adhesion, abrasion resistance, wear resistance and suppression of interference irregularity, and characteristics of low reflectivity and high transparency.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2011/033976 A1



GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, 添付公開書類:

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,  
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,  
SN, TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明は、支持基材の少なくとも第 1 の面に、屈折率の異なる 2 つの隣接する層を含む反射防止層を有し、これら屈折率の異なる 2 つの隣接する層が、前記支持基材から遠い側より第 1 層および第 2 層であり、前記反射防止層が、構成元素が異なる 2 種類以上の粒子と 1 種類以上のバインダーとを含み、前記第 1 層と第 2 層との界面上の直線距離が 500 nm 以上の任意の 2 点を A 1、A 2 としたとき、この A 1 と A 2 とを結ぶ線分 A 1 A 2 の長さ a と、この線分 A 1 A 2 を前記支持基材の第 1 の面に垂直な方向に、前記第 1 層と第 2 層との界面上へ投影した線の長さ b との比  $b/a$  が、1.10 より大きく 1.45 未満の反射防止部材である。本発明により、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性および干渉ムラ抑制の特性と、低反射率および高透明性の特性とを両立した反射防止部材が提供される。

## 明 細 書

**発明の名称：** 反射防止部材、およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、反射防止部材、および反射防止部材の製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 反射防止フィルムに代表される反射防止部材は、陰極管表示装置（C R T）、プラズマディスプレイパネル（P D P）、液晶表示装置（L C D）のような画像表示装置の最表面に配置される。反射防止部材は、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、光学干渉の原理を用いて反射率を低減する。

[0003] 耐擦傷性や耐摩耗性を向上させた反射防止部材として、以下の反射防止部材が提案されている。

[0004] 多官能（メタ）アクリル系化合物：フッ素系界面活性剤＝99.9：0.1～90：10（質量比）の割合で含んだ塗膜を硬化させ、その硬化した層を最表面に有する反射防止フィルムが提案されている（特許文献1）。

[0005] 基材上に、導電性無機超微粒子と放射線硬化型樹脂とを含む樹脂組成物の硬化物であるハードコート層と、中空シリカ微粒子を含む低屈折率層とを順次積層した反射防止材料が提案されている。このハードコート層を構成する樹脂組成物は、その少なくとも一つの樹脂の質量平均分子量が8000以上150000以下である（特許文献2）。

[0006] また、反射防止部材の製造工程の簡略化のため、以下の製造方法が提案されている。

[0007] バインダー樹脂中に低屈折率微粒子と中ないし高屈折率微粒子とが分散されているコーティング組成物を1回塗工することで、反射防止層を形成する方法が提案されている。この方法では、低屈折率微粒子としてフッ素系化合物により処理されているシリカ微粒子を用いている。比重の差により反射防止層の上部ないし中間部に低屈折率微粒子が多く存在し、中間部ないし下部

に中ないし高屈折率微粒子が多く存在する（特許文献３）。

[0008] 塗料組成物を支持基材の少なくとも片面に１回だけ塗布し乾燥することで、屈折率の異なる２つの層を有する反射防止フィルムを製造する方法が提案されている。この塗料組成物は２種類以上の無機粒子と金属キレート化合物とを含み、少なくとも１種類の無機粒子がフッ素化合物により表面処理された無機粒子であることを特徴としている（特許文献４）。

[0009] また、反射防止部材を構成する層の層間界面の機能に着目したものとして、以下の反射防止部材が提案されている。

[0010] 隣接する第一の透明層と第二の透明層とを有し、第一の透明層と第二の透明層の屈折率が異なり、第一の透明層と第二の透明層との接触界面が光散乱性界面である光学フィルムが提案されている。第一の透明層と第二の透明層との接触界面が光散乱性界面であることによって、干渉縞の発生が抑制され光学フィルムになる（特許文献５）。

[0011] フィルムの表面に、透明導電層、高屈折率ハードコート層および低屈折率ハードコート層をこの順に設けた反射防止フィルムが提案されている。この反射防止フィルムでは、透明導電層と高屈折率ハードコート層との界面の表面粗さよりも、高屈折率ハードコート層と低屈折率ハードコート層との界面の表面粗さを小さくし、かつ、高屈折率ハードコート層および／または低屈折率ハードコート層が、有機および／または無機ハイブリッドハードコート材により形成されている（特許文献６）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0012] 特許文献１：特開２００８－１２２６０３号公報

特許文献２：特開２００７－２７１９５４号公報

特許文献３：特開２００７－２７２１３２号公報

特許文献４：特開２００９－０５８９５４号公報

特許文献５：特開２００５－１０７００５号公報

特許文献６：特開２００４－２５８２０９号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0013] 本発明の課題は、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性および干渉ムラ抑制の特性と、低反射率および高透明性の特性とを両立した反射防止部材を提供することである。
- [0014] 上記課題に対し前述の従来技術は次のような状況にある。特許文献1と特許文献2の反射防止部材は、耐擦傷性を得るために $2.5\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下のハードコート層を必要とする。また、基材上にハードコート層を含めて2回あるいは3回の塗布により複数の層を形成している。そのため、材料費、工程数の両面において、製造工程の簡略化に適した反射防止部材ではない。
- [0015] 特許文献1では、フッ素系界面活性剤の添加による表面エネルギーの低下と、多官能アクリレートの添加による架橋密度アップにより、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性の特性と、低反射率および高透明性の特性を両立しようとしている。しかしながら、その効果は不十分である。また、フッ素系界面活性剤が反射防止層に化学的な結合で固定されていないので、フッ素系界面活性剤が反射防止フィルムの他の面へ転写する弊害も多い。また、特許文献1では、干渉ムラ抑制に対する対策は示されていない。
- [0016] 特許文献2の反射防止材料の耐摩耗性は、反射防止材料の低屈折率層面を荷重 $1\text{Kg}$ で $100$ 往復させる程度のものである。これは、現在必要とされている複数回の清掃を想定した耐摩耗性に比べると劣っている。
- [0017] 特許文献3の反射防止層は、1回の塗工により反射防止層を形成する低屈折率層と高屈折率層とが得られている。特許文献3には、低屈折率層と高屈折率層の界面が明瞭ではなく渾然一体となっているため、明確な界面をもった反射防止層と比べて、各屈折率層間の剥離の問題は解消されると記載されている。しかし、渾然一体とした明瞭でない界面のため、反射率、透明性の低下が予想される。
- [0018] 特許文献4には、2つの屈折率の異なる2層の界面が明確であると記載さ

れている。しかし、その界面の詳細な構造については記載されていない。

[0019] 特許文献5と特許文献6では、反射防止部材を構成する層の層間界面の機能に着目しているが、その目的は干渉縞の防止と白味の防止である。さらに低屈折率層と高屈折率層に相当する2つの層の界面の粗さが粗い。この粗さでは干渉ムラの抑制には効果があるが、光散乱性界面であるため透明性は劣る。

### 課題を解決するための手段

[0020] 上記課題を解決するために本発明の反射防止部材は以下の構成を有する。  
つまり、支持基材の少なくとも第1の面に、屈折率の異なる2つの隣接する層を含む反射防止層を有し、これら屈折率の異なる2つの隣接する層が、前記支持基材から遠い側より第1層および第2層であり、

前記反射防止層が、構成元素が異なる2種類以上の粒子と1種類以上のバインダーとを含み、

前記第1層と第2層との界面上の直線距離が500nm以上の任意の2点をA1、A2としたとき、このA1とA2とを結ぶ線分A1A2の長さaと、この線分A1A2を前記支持基材の第1の面に垂直な方向に、前記第1層と第2層との界面上へ投影した線の長さbとの比 $b/a$ が、1.10より大きく1.45未満の反射防止部材である。

### 発明の効果

[0021] 本発明によれば、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性および干渉ムラ抑制の特性と、低反射率および高透明性の特性とを両立する反射防止部材を提供できる。

### 図面の簡単な説明

[0022] [図1] 図1は、本発明の反射防止部材の一つの態様の概略断面図である。

[図2] 図2は、図1の反射防止部材の第1層と第2層との界面の形状、および反射防止層の表面の形状を示す概略図である。

[図3] 図3は、本発明とは異なる反射防止部材の一つの態様の概略断面図である。

[図4] 図4は、図3の反射防止部材の第1層と第2層との界面の形状、および反射防止層の表面の形状を示す概略図である。

### 発明を実施するための形態

[0023] 具体的な形態を説明する前に、発明のメカニズムについて説明する。先ず、従来技術が前述の課題を達成できない理由を考察する。

[0024] 先ず、密着性、耐擦傷性および耐摩耗性について考察する。複数の層から構成される塗工製品において、密着性、耐擦傷性および耐摩耗性に影響する因子のひとつに層間界面の密着力がある。特許文献1と特許文献2の反射防止部材は、複数回の塗工により反射防止層が形成されている。そのため、塗工時に液膜表面が液膜の表面張力により平滑になり、各層間の界面が平滑になるため、物理的な観点での密着力が弱くなる。さらに、各層間には共有結合のような化学結合がないため、化学的な観点での密着力も弱くなる。その結果、反射防止部材の表面に応力がかかったとき、層間界面の破壊が起こっていると考えられる。

[0025] また、特許文献4の反射防止部材は、1回の塗工で2つの層を形成しているので、層間界面に共有結合のような化学結合がある。そのため、特許文献1や特許文献2の反射防止部材に比べて、化学的な観点からの密着力は向上すると考えられる。しかしながら、本発明者らが特許文献4の実施例を追試したところ、この手法で得られる界面の構造は、本発明により得られる界面よりも平滑であり、物理的な観点での密着力は十分ではないと考えられる。さらに、この手法では耐摩耗性を高めるために反射防止層と支持基材の間にハードコート層を設けている。反射防止層とハードコート層の間には化学結合を有さない別の層間界面ができていたので、この部分での層間界面の破壊も発生する。

[0026] 次いで、干渉ムラと透明性の両立について考察する。干渉ムラは、反射防止層の厚み変化が目視できる長周期で現れることにより、干渉効果にズレが生じ、反射色の変化が目視されることが考えられる。この反射防止層の厚み変化の原因としては、塗工工程での液膜の揺らぎに起因する膜厚変化、乾燥工程

での乾燥速度むらに起因する膜厚変化、および基材の厚みばらつきがある。特許文献5の反射防止部材は、界面を光散乱性により干渉効果のズレを解決している。しかしながら、光散乱性になることにより、透明性が大幅に低下してしまう。

[0027] このように、従来技術では本願の課題のすべてを達成することはできない。次に、本発明が前述の課題を解決できる理由を述べる。

[0028] 本発明者らは、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性および干渉ムラ抑制の特性と、低反射率および高透明性の特性との両方を達成する方法として、反射防止層内部の界面に着目した。そして、その界面を特定の構造にすることによって、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性および干渉ムラの特性と、低反射率および高透明性の特性とを両立できることを見出した。

[0029] すなわち、反射防止層中の屈折率の異なる2つの隣接する層の界面を、反射防止性能や透明性に影響が出ない範囲で微細に入り組ませることにより、物理的な観点での層間の密着力を確保した。

[0030] また本発明の反射防止部材は、反射防止層中の第1層と第2層とのなす界面が微細に入り組むことにより、第1層の膜厚が面方向で変化している。この膜厚変化により干渉効果のズレを吸収することができ、干渉ムラを抑えられる。このとき界面が微細に入り組む量（界面の谷の底から界面の山の頂点までの高さ）が光の波長に比べて十分に短いため、光散乱性が発生せず、透明性には影響を及ぼさない。

[0031] 以下、本発明の実施の形態について具体的に述べる。

[0032] [反射防止部材]

本発明の反射防止部材は、支持基材の少なくとも片面に、屈折率の異なる2つの隣接する層を含む反射防止機能を有する層、つまり反射防止層が形成された部材である。支持基材がプラスチックフィルムの場合には一般に反射防止フィルムと呼ばれる。その必要性や要求される性能などは特開昭59-50401号公報に記載されている。つまり、支持基材上に屈折率差が0.03以上の隣接する2つ以上の層が積層されていることが好ましい。屈折率

差は0.05以上がさらに好ましい。また、屈折率差は5.0以下であることが好ましい。この屈折率差とは、隣接する層間の屈折率を相対的に比較した値である。相対的に屈折率が低い層を低屈折率層と呼び、相対的に屈折率が高い層を高屈折率層と呼ぶ。そして、支持基材から遠い側が低屈折率層であり、支持基材に近い側が高屈折率層であることが好ましい。

[0033] 高屈折率層が、高屈折率の機能に加えて耐傷性も付与されている場合には、高屈折率層ではなく、一般に高屈折率ハードコート層と呼ぶ。高屈折率ハードコート層は、支持基材と低屈折率層との接着を強化する機能も有することが好ましい。高屈折率ハードコート層の強度は、1 kg 荷重の鉛筆硬度でH以上であることが好ましい。鉛筆硬度は2H以上がさらに好ましく、3H以上が特に好ましい。鉛筆硬度の上限については、強度が高い分には問題はないが、現実的には9H程度が上限である。

[0034] 反射防止部材は、分光測定において最低反射率が0%以上1.0%以下であることが好ましい。最低反射率は0%以上0.7%以下がさらに好ましく、0%以上0.6%以下が特に好ましく、0%以上0.5%以下が最も好ましい。

[0035] 反射防止部材は透明性が高いことが望ましい。透明性が低いと画像表示装置として用いた場合、画像彩度の低下などによる画質低下が生じるために好ましくない。反射防止部材の透明性の評価にはヘイズ値を用いることができる。ヘイズはJIS K 7136 (2000)に規定された透明性材料の濁りの指標である。ヘイズは小さいほど透明性が高いことを示す。反射防止部材のヘイズ値としては2.0%以下が好ましい。ヘイズ値は1.8%以下がさらに好ましく、1.5%以下が特に好ましい。ヘイズ値が小さいほど透明性の点で良好であるものの、0%とすることは困難であり、現実的な下限値は0.01%程度と思われる。ヘイズ値が2.0%を越えると、画像劣化が生じる可能性が高くなる。

[0036] 反射防止部材には、反射防止層の他に、易接着層、防湿層、帯電防止層、シールド層、下塗り層、ハードコート層、保護層などを設けてもよい。シー

ルド層は、電磁波や赤外線を遮蔽するために設けられる。

[0037] PDPなどの各種画像表示装置の視認側表面に反射防止部材を設けることで、反射防止性に優れた画像表示装置が提供される。このとき、反射防止部材の支持基材側を画像表示装置側に向けて、反射防止部材を設けることが重要である。

[0038] 図1に本発明の反射防止部材の構成を示す。反射防止部材1は、支持基材2の少なくとも第1の面に、屈折率の異なる隣接する2つの層を含む反射防止層3が積層されている。隣接する2つの層は、支持基材2から遠い側より第1層4、第2層5である。なお反射防止層においては、第1層の屈折率が第2層の屈折率よりも低いことが好ましい。つまり第1層が低屈折率層であり、第2層が高屈折率層であることが好ましい。

[0039] [反射防止層]

本発明における反射防止層には、第1の形態と第2の形態がある。第2の形態の特徴は第1の形態の好ましい特徴でもある。また、第1の形態の特徴は第2の形態の好ましい特徴でもある。

[0040] [反射防止層の第1の形態]

本発明における反射防止層の第1の形態は構成元素の異なる2種類以上の粒子と1種類以上のバインダーとを含んでいる。

[0041] 第1層と第2層の間の界面は特徴的な形状を有している。この特徴的な形状を説明するため、図1、2に示すような長さaと長さbを定義する。

・長さa、長さbの定義：

(1) 第1層と第2層との界面上の、直線距離が500nm以上の2点をA1、A2とする。

(2) A1とA2とを結ぶ線分A1A2の長さを長さaとする。

(3) 線分A1A2を、支持基材の第1の面8に垂直な方向に、第1層と第2層との界面上へ投影した線の長さを長さbとする。

[0042] この反射防止層によれば、密着性、耐擦傷性、耐摩耗性および干渉ムラ抑制の特性と、低反射率および高透明性の特性とを両立する反射防止部材が提

供できる。

[0043] 反射防止層は、長さ  $a$  と長さ  $b$  の比  $b/a$  が、 $1.10$  より大きく  $1.45$  未満である。 $b/a$  の下限は  $1.15$  以上が好ましい。 $b/a$  の上限は  $1.35$  以下が好ましい。 $b/a$  の上限と下限とは任意に組み合わせることができる。 $b/a$  が  $1.10$  以下になると、第 1 層と第 2 層の間の界面の状態は図 3、図 4 に示す状態になり、第 1 層と第 2 層間の界面の物理的な密着力の向上効果が小さくなり、耐擦傷性、耐磨耗性が得られなくなる。 $b/a$  が  $1.45$  以上になると光散乱性が出現することにより、透明性が低下し、反射率が高くなる。

[0044] 第 2 層に存在する粒子 6 の数平均粒子径は  $25\text{ nm}$  以下であることが好ましい。より好ましくは  $20\text{ nm}$  以下である。第 2 層に存在する粒子の数平均粒子径を  $25\text{ nm}$  以下とするで、容易に第 1 層と第 2 層との間の界面の形状を、 $b/a$  の比が  $1.10$  より大きく  $1.45$  未満を満たすようにできる。第 2 層に存在する粒子の数平均粒子径は、小さい分には問題はないが、粒子形成時の結晶核の大きさの制約を受けるため、現実的には  $1\text{ nm}$  が下限となる。

[0045] 第 1 層に存在する粒子 7 の数平均粒子径は、 $30\text{ nm}$  以上  $200\text{ nm}$  以下であることが好ましい。数平均粒子径の下限は  $40\text{ nm}$  以上がさらに好ましい。数平均粒子径の上限は  $150\text{ nm}$  以下がさらに好ましい。数平均粒子径の上限と下限とは任意に組み合わせることができる。数平均粒子径を  $30\text{ nm}$  以上にすることにより、 $b/a$  が  $1.10$  より大きく  $1.45$  未満となるように制御しやすくなる。数平均粒子径を  $200\text{ nm}$  以下にすることにより、透明性を確保し易くなる。

[0046] つまり、反射防止層が構成元素の異なる 2 種類以上の粒子を含み、第 1 層に含まれる粒子の数平均粒子径が、第 2 層に含まれる粒子の数平均粒子径よりも大きいことが好ましい。より好ましくは、第 1 層に含まれる粒子と第 2 層に含まれる粒子との構成元素が異なり、第 1 層に含まれる粒子の数平均粒子径が、第 2 層に含まれる粒子の数平均粒子径よりも大きい態様である。

[0047] 第1層の厚みは50 nm以上200 nm以下であることが好ましい。厚みの下限は70 nm以上がさらに好ましく、90 nm以上が特に好ましい。厚みの上限は150 nm以下がさらに好ましく、130 nm以下が特に好ましい。第1層の厚みの上限と下限とは任意に組み合わせることができる。第1層の厚みが50 nm未満であると、光の干渉効果が得られず反射防止効果が低下するので、画像の映り込みが大きくなることがある。また厚みが200 nmを超える場合も光の干渉効果が得られなくなるため画像の映り込みが大きくなることがある。

[0048] 第2層の厚みは、500 nm以上4000 nm以下であることが好ましい。厚みの下限は550 nm以上がさらに好ましく、600 nm以上が特に好ましい。厚みの上限は3000 nm以下がさらに好ましく、2000 nm以下が特に好ましい。第2層の厚みの上限と下限とは任意に組み合わせることができる。第2層の厚みを500 nm以上4000 nm以下にすることにより、耐擦傷性、耐摩耗性を有しつつ、カール、反射率、透明性をさらに向上させることができる。また、反射防止層自体がハードコート性を有するので、支持基材上にハードコート層を設けずに、支持基材上に直接反射防止層を形成しても、優れた耐擦傷性や耐摩耗性を得ることができる。

[0049] 次いで、反射防止層の支持基材側とは反対側の面（以下、反射防止層の表面とする）の形状の特徴を説明するため、図1に示すような長さcを定義する。

・長さcの定義： 前述の線分A1A2を、支持基材の第1の面に垂直な方向に、反射防止層の表面へ投影した線の長さを長さcとする。

[0050] 図2に長さa、長さbと、長さcの長さの関係を示す。長さcと長さbとの比 $b/c$ は、1.05より大きく1.40未満が好ましい。 $b/c$ の比は1.10より大きく1.40未満がさらに好ましい。 $b/c$ の比を1.05より大きく1.40未満にすることにより、界面の物理的な観点での密着力が確保されるため、耐擦傷性、耐摩耗性等を維持しつつ、透明性と反射防止性能を向上できる。

[0051]  $b/a$  が 1.10 より大きく 1.45 未満であり、 $b/c$  が 1.05 より大きく 1.40 未満である反射防止材料を製造する方法は特に限定されないが、例えば次の (i) や (ii) の方法がある。

(i) 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで特定の硬化条件と材料を使用して、支持基材上に 1 層分の液膜を塗工して乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。これを 2 回行い、支持基材上に屈折率の異なる 2 つの層を形成する方法。

(ii) 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで特定の硬化条件と材料を使用して、支持基材上に反射防止層を形成する塗料組成物を 1 回のみ塗工して乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。こうして支持基材上に屈折率の異なる 2 つの層を同時に形成する方法。

[0052] これら 2 つの方法のうち、(ii) の方法が好ましい。塗料組成物を 1 回のみ塗工して、自発的な層構造の形成により 2 つの層を形成することにより、第 1 層と第 2 層との界面や、反射防止層の表面を所望の粗さで作ることができる。その結果、 $b/a$  を 1.05 より大きく 1.45 未満とし、 $b/c$  を 1.05 より大きく 1.40 未満とすることができる。

[0053] なお、支持基材上に屈折率の異なる 2 つの層を形成する方法としては、下記 (iii) ~ (v) の方法もあるが、これらの方法では  $b/a$  が 1.10 より大きく 1.45 未満であり、 $b/c$  が 1.05 より大きく 1.40 未満である反射防止材料を製造するのは難しい。

(iii) 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで支持基材上に 2 層に分離した塗液を塗工して乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。こうして、支持基材上に屈折率の異なる 2 つの層を同時に形成する方法（多層同時塗工）。

(iv) 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで支持基材上に 1 層分の液膜を塗工して乾燥し、引き続きもう 1 層分の液膜を塗工して乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。こうして支持基材上に屈折率の異なる 2 つの層を形成する方法（連続逐次塗工）。

(v) 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで支持基材上に1層分の塗液を塗工し、引き続きもう1層分の塗液を塗工し、2層分まとめて乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。こうして支持基材上に屈折率の異なる2つの層を形成する方法（ウェットオンウェット塗工）。

[0054] 上記(ii)の製造方法にて、第2層の厚みを好ましい範囲にするためには、反射防止層中の第1層および第2層が、炭素数4以上のフルオロアルキル基および反応性部位を有する化合物、炭素数8以上の炭化水素基および反応性部位を有する化合物、ならびにシロキサン基および反応性部位を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物に由来する成分を含むことが好ましい。以下、炭素数4以上のフルオロアルキル基および反応性部位を有する化合物をフッ素化合物Bと、炭素数8以上の炭化水素基および反応性部位を有する化合物を長鎖炭化水素化合物Bと、シロキサン基および反応性部位を有する化合物をシリコン化合物Bとする。また、フッ素化合物B、長鎖炭化水素化合物Bおよびシリコン化合物Bからなる群より選ばれる化合物を疎水性化合物Bとする。反射防止層を形成する塗料組成物が疎水性化合物Bを含むことにより、自発的な層構造の形成が促進される。また、第2層の厚みが本発明の好ましい範囲であっても、1回の塗工、乾燥工程にて2つの層を形成することができる。

[0055] 本発明における塗料組成物は、構成元素の異なる2種類以上の粒子、バインダー原料、溶媒を含み、さらにその粒子のうち少なくとも1種類の粒子をフッ素化合物により処理されている粒子とすることが好ましい。以下、粒子の表面処理に用いるフッ素化合物をフッ素化合物Aとする。このような塗料組成物を用いることで、自発的な層構造の形成がさらに促進される。この理由は以下のように推定される。塗料組成物中の構成元素の異なる2種類以上の無機粒子は、塗料組成物中をブラウン運動により運動する。そして、気液、固液界面に到達した粒子が、表面自由エネルギー差によって、低表面エネルギー粒子は大気側へ、高表面エネルギー粒子は支持基材側へ固定される。この結果、自発的に層構造を形成する。

[0056] 反射防止層は、屈折率の異なる2つの層である第1層と第2層との間に、粒子の配列による明確な界面があることが好ましい。本発明における明確な界面とは、1つの層と他の層とが区別可能な状態をいう。区別可能な界面とは、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて断面を観察することにより判断することができる界面を表し、後述する方法に従い判断することができる。

[0057] 自発的な層構造の形成を塗工面内で均一に発生させるためには、支持基材の塗料組成物を塗工する側の面の表面粗さは40nm以下であることが好ましい。表面粗さは35nm以下がさらに好ましく、30nm以下が特に好ましい。

[0058] [粒子]

本発明における反射防止層は、構成元素が異なる2種類以上の粒子を含む。この粒子は無機粒子であることが好ましい。ここで無機粒子とは、無機化合物により形成された粒子のことである。

[0059] 構成元素が異なる粒子の種類としては2種以上20種以下が好ましい。粒子の種類は2種以上10種以下がさらに好ましく、2種以上3種以下が特に好ましく、2種類が最も好ましい。

[0060] ここで粒子の種類とは、粒子を構成する元素の種類によって決まる。例えば、酸化チタン（ $\text{TiO}_2$ ）と酸化チタンの酸素の一部をアニオンである窒素で置換した窒素ドーパド酸化チタン（ $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ ）とは、粒子を構成する元素が異なるために、異なる種類の粒子である。また、同一の元素、例えばZn、Oのみからなる粒子（ $\text{ZnO}$ ）であれば、その粒径が異なる粒子が複数存在しても、またZnとOとの組成比が異なっても、これらは同一種類の粒子である。また酸化数の異なるZn粒子が複数存在しても、粒子を構成する元素が同一である限りは、これらは同一種類の粒子である。また、表面処理が施されている粒子の場合は、表面処理が施される前の粒子を構成する元素の種類で判断する。

[0061] 反射防止層は、構成元素の異なる2種類以上の粒子を有していれば特に限

定されないが、第1層中に主として含まれる粒子と、第2層中に主として含まれる粒子とは、構成元素が異なっていることが好ましい。ここで、「主として含まれる粒子」とは、層中の最も含有質量が多い粒子のことである。例えば、反射防止層がフッ素化合物Aにより表面処理された無機粒子と酸化チタンとを含む場合、第1層および第2層のそれぞれが両方の粒子を含んでいてもよいが、第1層は主としてフッ素化合物Aにより表面処理された無機粒子を含み、第2層は主として酸化チタンを含むことが好ましい。なお、この例の場合では、第1層がフッ素化合物Aにより表面処理された無機粒子のみを含み、第2層が酸化チタンのみを含むことが特に好ましい。

[0062] [反射防止層の第2の形態]

本発明における反射防止層の第2の形態は、第1層の厚み方向の中心位置におけるSIMSによるフッ素原子のイオン強度を $F_L$ 、第2層の厚み方向の中心位置におけるSIMSによるフッ素原子のイオン強度を $F_H$ とすると、フッ素原子のイオン強度比( $F_L/F_H$ )が2以上150以下である。この反射防止層によれば、密着性、耐薬品性、耐候性および低反射率の特性に優れた反射防止部材を提供できる。イオン強度比( $F_L/F_H$ )は2.5以上130以下が好ましく、3以上100以下がさらに好ましい。イオン強度比( $F_L/F_H$ )を2以上150以下とすることにより、第2層にも第1層と表面エネルギーが近いフッ素原子が分布するため、第2層上に第1層を積層する際の塗工ムラが抑制できる。また第2層と第1層との層間密着性、耐薬品性が向上し、さらに耐候性、反射防止性が向上する。

[0063] イオン強度比( $F_L/F_H$ )が2より小さい場合には、第2層にフッ素原子を過剰に含むため界面での結合力が低下し、第1層と第2層の層間の密着性の低下を引き起こし、層間密着性、耐薬品性、耐候性が低下することがある。イオン強度比( $F_L/F_H$ )が150より大きい場合には、反射防止性は得られるものの、第2層に含まれるフッ素原子の量が少なくなるため、フッ素原子を多く含む第1層と第2層の層間の密着性の低下を引き起こし、層間密着性、耐薬品性、耐候性が低下することがある。なお、第1層および第2層

のそれぞれを構成する全成分の合計を100質量%とした際に、疎水性化合物Bとしてフッ素化合物Bを用い、これに由来する成分をそれぞれの層に5質量%以上50質量%以下含めることで、イオン強度比( $F_L/F_H$ )を2以上150以下に制御できる。

[0064] また、第2層の厚み方向の中心位置におけるSIMSによる酸素原子のイオン強度を $O_H$ とすると、 $F_H \geq O_H$ であることが好ましい。反射防止層に金属酸化物や半金属酸化物などの粒子を含むことで、 $F_H \geq O_H$ に制御できる。より好ましい制御方法は、反射防止層にフッ素処理により表面処理された無機粒子と、フッ素処理による表面処理がされていない他の無機粒子との2種の無機粒子を含ませ、他の無機粒子を金属酸化物や半金属酸化物などの酸素原子を含む粒子とし、さらにこの2種の無機粒子の含有比率を、(フッ素処理により表面処理された無機粒子の含有量/他の無機粒子の含有量)の質量比で1/30以上1/1以下にする方法である。

[0065] [塗料組成物]

以下、反射防止層を形成する塗料組成物について説明するが、本発明の反射防止部材は、この塗料組成物を用いる製造方法には限定されず、高屈折率層を形成後、さらに低屈折率層を構成するための塗料組成物を塗工・硬化させる方法などによっても製造することができる。

[0066] 反射防止層を形成する好ましい塗料組成物は、第1層の構成成分と、第2の構成成分とが混合されている。この塗料組成物を支持基材上に1回のみ塗工することによって、屈折率の異なる第1層と第2層とで構成された反射防止層を支持基材上に形成することができる。その結果、反射防止性の良好な反射防止部材となる。

[0067] 塗料組成物は、構成元素が異なる2種類以上の無機粒子を含むことが好ましい。そしてこの2種類以上の無機粒子の少なくとも1種類の無機粒子が、フッ素化合物Aにより表面処理された無機粒子であることが好ましい。以下、フッ素化合物Aにより表面処理された無機粒子をフッ素処理無機粒子とする。

## [0068] [塗料組成物の粘度]

塗料組成物は、その粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) が  $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下であることが好ましい。粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) がこの範囲内であると、塗料組成物を支持基材上に1回のみ塗工することで、屈折率差の大きい2つの層で構成された反射防止層を得られ易くなる。粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) が  $10 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  より大きい場合、塗料組成物を塗工乾燥させる過程において、有機溶媒の揮発に伴い固形分濃度が上昇し、流動性が低下すると同時に、フッ素処理無機粒子同士の粒子間相互作用が大きくなったり、フッ素処理無機粒子同士が凝集体を形成したりして、フッ素処理無機粒子の空気側（最表面層）への移動が困難となる。その結果、屈折率差の大きい2つの層が得られず、反射防止性が低下することがある。粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) が  $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  よりも小さい場合には、前述の過程においてフッ素処理無機粒子同士の粒子間相互作用の抑制、フッ素処理無機粒子同士の凝集体形成は抑制できるものの、流動性が向上しすぎるためにフッ素処理無機粒子の分離性が逆に困難となる。その結果、2つの層が混在するため、屈折率差の大きい2つの層が得られず、その結果反射防止性が低下することがある。

[0069] 粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) は  $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下がさらに好ましく、 $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $8 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下が特に好ましく、 $0.1 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以上  $7 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  以下が最も好ましい。

[0070] ここで、塗料組成物の粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) とは、せん断速度  $0.1 \text{ s}^{-1}$  における粘度  $\eta_1$  と、せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  における粘度  $\eta_2$  の粘度の差 ( $\eta_1 - \eta_2$ ) である。なお、せん断速度  $0.1 \text{ s}^{-1}$  における粘度  $\eta_1$  と、せん断速度  $10 \text{ s}^{-1}$  における粘度  $\eta_2$  は、一般的な回転レオメーターを用いて測定することができる。

[0071] ここでせん断速度とは、流体に対して与える歪み  $\gamma$  の変化速度であり、下記式で表される。

$$\gamma' = d\gamma / dt。$$

[0072] 回転レオメーターにて粘度を計る手法には、コーンアンドプレート型、プ

レートアンドプレート型、共軸円筒型の3通りが知られている。塗料組成物の粘度である $\eta_1$ と $\eta_2$ の測定は、測定結果の補正を必要としないコーンアンドプレート型、または共軸円筒型が適切である。特に、必要液量が少なく、また簡便性に優れている点からコーンアンドプレート型により得られる値が最も適切である。本発明では、コーンアンドプレート型による得られた値を用いる。

[0073] このコーンアンドプレート型は、円錐型の回転体（コーン）と静止した円板（プレート）が組み合わされたもので、円板と円錐の間の間隙角が $\delta$ となっている。円錐型の回転体と静止した円盤の間で試料をねじることにより測定を行い、円錐型の回転体を角速度 $\Omega$ で回転させ、静止円板に作用するトルク $M$ を測定する。このときの角速度 $\Omega$ からせん断速度が、トルク $M$ からせん断応力 $\sigma$ が次の式のように得られる。

$$\gamma' = (1/\delta) \Omega$$

$$\sigma = \{3/(2\pi R^3)\} M$$

さらに、粘度 $\eta$ は次の式で表わされる。

$$\eta(\gamma') = \sigma/\gamma'。$$

[0074] 塗料組成物の粘度変化( $\Delta\eta$ )を $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下とするためには、塗料組成物中の構成元素が異なる2種類以上の無機粒子における少なくとも1種類の無機粒子が、フッ素処理無機粒子であることが重要である。さらにフッ素処理無機粒子に用いられたフッ素化合物Aとは別に、塗料組成物が疎水性化合物Bを含むことが好ましい。このようにすることで、塗料組成物の粘度変化( $\Delta\eta$ )を $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下の範囲に制御することができる。

[0075] また、塗料組成物の粘度変化( $\Delta\eta$ )を $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下に制御するためには、塗料組成物が疎水性化合物Bを含み、さらにバインダー原料として1分子中に3個以上のアクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートを有する塗料組成物を使用することも好ましい。

[0076] [塗料組成物中に含まれる無機粒子]

塗料組成物は、構成元素が異なる２種類以上の無機粒子を含むことが好ましい。無機粒子の種類数としては２種類以上２０種類以下が好ましい。無機粒子の種類数は２種類以上１０種類以下がさらに好ましく、２種類以上３種類以下が特に好ましく、２種類が最も好ましい。ここで種類については、前述の通り粒子を構成する元素の種類によって決まる。

[0077] 塗料組成物中の、構成元素の異なる２種類以上の無機粒子のうち、少なくとも１種類の無機粒子が、フッ素化合物Ａにより表面処理された無機粒子、つまりフッ素処理無機粒子であることが好ましい。このフッ素処理無機粒子が第１層の構成成分として好適である。フッ素処理無機粒子は、空気側（最表面層）へ移動して第１層（低屈折率層）を形成することができる。なお、構成元素の異なる２種類以上の無機粒子の全てがフッ素処理無機粒子であるよりも、フッ素処理無機粒子と、フッ素化合物Ａによる表面処理が施されていない無機粒子の両方を含む塗料組成物を用いる方が、屈折率差の大きい２つの層を得ることができるために、反射防止性の点で好ましい。つまり、本発明の塗料組成物は、１種類以上のフッ素処理無機粒子と、１種類以上のフッ素化合物Ａによる表面処理が施されていない無機粒子とを含むことがさらに好ましい。

[0078] 先ず、フッ素処理無機粒子について説明する。フッ素処理無機粒子の構成材料となる無機粒子としては、 $\text{Si}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Ca}$ および $\text{Mg}$ からなる群より選択される少なくとも１つの元素を含む無機粒子が好ましい。さらに好ましくは、シリカ粒子（ $\text{SiO}_2$ ）、アルカリ金属フッ化物（ $\text{NaF}$ 、 $\text{KF}$ など）およびアルカリ土類金属フッ化物（ $\text{CaF}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ など）からなる群より選ばれる少なくとも１つの化合物を含む無機粒子である。耐久性、屈折率などの点からシリカ粒子が特に好ましい。なお、以下、フッ素化合物Ａにより表面処理されたシリカ粒子をフッ素処理シリカ粒子とする。

[0079] シリカ粒子とは、ケイ素化合物または有機珪素化合物の重合（縮合）体のいずれの組成物から成る粒子を指し、一般例として、 $\text{SiO}_2$ などのケイ素化合物から導出される粒子の総称である。

- [0080] フッ素処理無機粒子の構成材料である無機粒子の、表面処理される前の形状は特に限定されるものではないが、塗料組成物を用いて得られる反射防止層の屈折率の観点から、球状が好ましい。さらに、フッ素処理無機粒子の構成材料である無機粒子がシリカ粒子であり、シリカ粒子が中空や多孔質の形状であることがより好ましい。中空シリカ粒子とは、粒子の内部に空洞を有するシリカ粒子である。多孔質シリカ粒子とは、粒子の表面および内部に細孔を有するシリカ粒子である。シリカ粒子などの無機粒子の形状が多面体構造であると、この粒子を含む塗料組成物を用いて得られた反射防止層は、層中で無機粒子が隙間無く並ぶ可能性があり、画像表示装置に使用する際に必要な透明性が得られないことが考えられる。また、中空シリカ粒子や多孔質シリカ粒子などの無機粒子を用いることにより、反射防止層の一部である低屈折率層の密度を下げる効果が得られる。特にフッ素処理無機粒子の構成材料である無機粒子として、中空シリカ粒子や多孔質シリカ粒子を用いると、フッ素処理シリカ粒子が反射防止層の低屈折率層に含まれ易いので好ましい。
- [0081] フッ素処理無機粒子の、表面処理される前の数平均粒子径は1 nm以上200 nm以下であることが好ましい。数平均粒子径は20 nm以上200 nm以下がさらに好ましく、40 nm以上150 nm以下が特に好ましい。無機粒子の数平均粒子径が1 nmよりも小さくなると、第1層中の空隙密度が低下し、屈折率が上昇したり透明度が低下することがある。無機粒子の数平均粒子径が200 nmよりも大きくなると、低屈折率層の厚さが厚くなり、反射防止性能が低下することがある。
- [0082] 無機粒子に対するフッ素化合物Aによる表面処理工程は、一段階で行われてもよく、多段階で行われてもよい。また、複数の段階でフッ素化合物Aを用いても良いし、一つの段階のみでフッ素化合物Aを用いても良い。
- [0083] また無機粒子の表面処理工程にて好ましく用いられるフッ素化合物Aは、単一化合物でもよく、複数の異なる化合物を用いてもよい。
- [0084] フッ素化合物Aによる表面処理とは、無機粒子を化学的に修飾し、無機粒

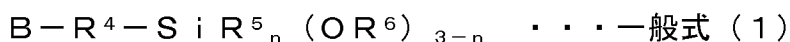
子にフッ素化合物Aを導入する工程をさす。

[0085] 無機粒子に直接フッ素化合物を導入する方法としては、1分子中にフッ素セグメントとシリルエーテル基（シリルエーテル基が加水分解されたシラノール基を含む）との両方を持つフルオロアルコキシシラン化合物を1種類以上と、開始剤とを共に攪拌する方法がある。しかし無機粒子に直接フッ素化合物を導入する場合、反応性の制御が困難になったり、塗料化後塗工時に塗工斑等が発生しやすくなったりする場合がある。

[0086] また無機粒子を化学的に修飾して、無機粒子にフルオロアルキル基を導入する方法としては、無機粒子を架橋成分にて処理し、フッ素化合物Aとつなぎ合わせる方法がある。官能基を有したフッ素化合物Aとしては、フルオロアルキルアルコール、フルオロアルキルエポキシド、フルオロアルキルハライド、フルオロアルキルアクリレート、フルオロアルキルメタクリレート、フルオロアルキルカルボキシレート（酸無水物およびエステル類を含む）、などを用いることができる。

[0087] 架橋成分とは、分子内にフッ素は無いが、フッ素化合物Aと反応可能な部位と、無機粒子と反応可能な部位を少なくとも一カ所ずつ持っている化合物を指す。無機粒子と反応可能な部位としては反応性の観点からシリルエーテルおよびシリルエーテルの加水分解物であることが好ましい。これら化合物は一般的にシランカップリング剤と呼ばれ、例としては、グリシドキシアルコキシシラン類、アミノアルコキシシラン類、アクリロイルシラン類、メタクリロイルシラン類、ビニルシラン類、メルカプトシラン類、などを用いることができる。

[0088] フッ素処理無機粒子のより好ましい形態は、無機粒子を下記一般式（1）で示される化合物で処理し、さらに下記一般式（2）で示されるフッ素化合物Aで処理した粒子である。



（上記一般式中のB、Dは反応性二重結合基を示し、 $R^4$ 、 $R^7$ は炭素数1か

ら3のアルキレン基およびそれらから導出されるエステル構造を示し、 $R^5$ 、 $R^6$ は水素または炭素数が1から4のアルキル基を示し、 $R^{f2}$ はフルオロアルキル基を示し、 $n$ は0から2の整数を示し、それぞれ側鎖を構造中に持つてもよい。）。

[0089] 反応性二重結合基とは、光または熱などのエネルギーをうけて発生したラジカルなどにより化学反応する官能基であり、具体例としては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。

[0090] 一般式(1)の具体例としては、アクリロキシエチルトリメトキシシラン、アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、アクリロキシブチルトリメトキシシラン、アクリロキシペンチルトリメトキシシラン、アクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、アクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、メタクリロキシブチルトリメトキシシラン、メタクリロキシヘキシルトリメトキシシラン、メタクリロキシヘプチルトリメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランおよびこれら化合物中のメトキシ基が他のアルコキシ基および水酸基に置換された化合物を含むものなどが挙げられる。

[0091] 一般式(2)の具体例としては、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-パーフルオロブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロデシルエチルアクリレート、2-パーフルオロ-3-メチルブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-3-メトキシブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-5-メチルヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2

ーパーフルオロー7-メチルオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ドデカフルオロヘプチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2-パーフルオロブチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロデシルエチルメタクリレート、2-パーフルオロー3-メチルブチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロー3-メチルブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロー5-メチルヘキシルエチルメタクリレート、3-パーフルオロー5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロー7-メチルオクチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロー7-メチルオクチルエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、1-トリフルオロメチルトリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレートなどが挙げられる。

[0092] 分子中にフルオロアルキル基 $R^{f2}$ を有さない一般式(1)で表される化合物を用いることにより、簡便な反応条件で、無機粒子表面を修飾することができるだけでなく、無機粒子表面に反応性を制御しやすい官能基を導入することができる。その結果、反応性二重結合およびフルオロアルキル基 $R^{f2}$ を有するフッ素化合物A(一般式(2))を、一般式(1)で示される化合物を介して、無機粒子表面で反応させることができる。

[0093] 続いて、フッ素処理無機粒子とともに塗料組成物に含まれる、フッ素化合物Aによる表面処理が施されていない無機粒子について説明する。フッ素加

工物Aによる表面処理が施されていない無機粒子は、第2層（高屈折率層）の構成成分として好適に用いられる。以下、このフッ素加工物Aによる表面処理が施されていない無機粒子を他の無機粒子とする。

[0094] 他の無機粒子は、特に限定されないが、金属や半金属の酸化物であることが好ましい。他の無機粒子は、Zr, Ti, Al, In, Zn, Sb, Sn, およびCeよりなる群から選ばれる少なくとも一つの金属や半金属の酸化物粒子であることがさらに好ましい。また他の無機粒子は第2層（高屈折率層）の構成成分として好適に用いられるので、フッ素化合物Aによる表面処理がされた無機粒子がシリカ粒子の場合は、シリカ粒子よりも屈折率が高い無機粒子が好ましい。具体的には酸化ジルコニウム（ $ZrO_2$ ）、酸化チタン（ $TiO_2$ ）、酸化アルミニウム（ $Al_2O_3$ ）、酸化インジウム（ $In_2O_3$ ）、酸化亜鉛（ $ZnO$ ）、酸化スズ（ $SnO_2$ ）、酸化アンチモン（ $Sb_2O_3$ ）およびインジウムスズ酸化物（ $In_2O_3$ ）からなる群より選ばれる少なくとも一つの金属酸化物や半金属酸化物である。特に好ましくはアンチモン含有酸化スズ（ATO）や酸化チタン（ $TiO_2$ ）である。反射防止性の点から屈折率が高い酸化チタンが最も好ましい。

[0095] 塗料組成物は、他の無機粒子を1種類以上含むことが好ましい。他の無機粒子を1種類以上5種類以下含むことがさらに好ましく、1種類含むことが特に好ましい。

[0096] 他の無機粒子の数平均粒子径は1nm以上150nm以下が好ましい。数平均粒子径は2nm以上100nm以下がさらに好ましく、2nm以上25nm以下が特に好ましく、2nm以上20nm以下が最も好ましい。他の無機粒子の数平均粒子径が1nmよりも小さくなると、他の無機粒子を主として含むこととなる層中の空隙密度が低下することにより透明度が低下することがある。他の無機粒子の数平均粒子径が150nmよりも大きくなると、高屈折率層の厚さが大きくなりすぎて良好な反射防止性能が得られにくくなる。

[0097] 他の無機粒子の屈折率は1.58以上2.80以下が好ましい。屈折率は

1. 60以上2. 50以下がさらに好ましい。無機粒子の屈折率が1. 58よりも小さくなると、第2層の屈折率が低下することがある。無機粒子の屈折率が2. 80よりも大きくなると、第2層と支持基材との屈折率差が大きくなり、良好な反射防止性能が得られなくなることがあり、また干渉模様が発生し外観が悪化することがある。

[0098] 塗料組成物中のフッ素処理無機粒子がフッ素処理シリカ粒子であり、他の無機粒子がシリカ粒子よりも屈折率が高い無機粒子である場合、支持基材上にこの塗料組成物を1回のみ塗工して続いて乾燥することで、支持基材から遠い側にフッ素処理シリカ粒子を含んだ第1層を有し、支持基材に近い側にシリカ粒子よりも屈折率が高い無機粒子を含んだ第2層を有する反射防止層を容易に形成することができる。

[0099] [疎水性化合物B]

前述のように反射防止層は、構成元素の異なる2種類以上の無機粒子に加えて、疎水性化合物Bに由来する成分を含むことが好ましい。疎水性化合物Bとは、疎水基を有する化合物であり、具体的にはフッ素化合物B、長鎖炭化水素化合物Bおよびシリコン化合物Bからなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物である。疎水性化合物Bとしては、無機粒子同士の凝集を抑制して、塗料組成物の粘度変化( $\Delta\eta$ )を0. 1mPa以上10mPa・s以下に制御しやすい点から、フッ素化合物Bが好ましい。

[0100] 塗料組成物が、フッ素化合物B等の疎水性化合物Bを含むことにより、フッ素処理無機粒子同士の凝集を抑制することができ、屈折率差の大きな2層の厚み制御が容易となり、反射防止部材が良好な反射防止性を発現することができる。

[0101] 疎水性化合物Bは、分子中に、1種以上の反応性部位を有することが好ましい。この反応性部位とは、熱または光などの外部エネルギーにより、塗料組成物中のバインダーなど他の成分と反応する部位をさす。このような反応性部位としては、反応性の観点から、アルコキシシリル基およびアルコキシシリル基が加水分解されたシラノール基や、カルボキシル基、水酸基、エポ

キシ基、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などが挙げられる。本発明における疎水性化合物B中の反応性部位とは、後述の一般式(4)においてはアクリル基( $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-$ )、一般式(5)においてはAである。疎水性化合物B中の反応性部位の数は、一つである必要はなく、複数の反応性部位を有してもよい。特に反応性、ハンドリング性の観点から、アルコキシシリル基あるいはシラノール基や、アクリロイル(メタクリロイル)基が好ましい。

[0102] また、疎水性化合物Bとして反応性部位を有する疎水性化合物Bを使用する場合には、疎水性化合物Bは、フッ素処理無機粒子を得るための表面処理に用いられるフッ素化合物Aと同一の化合物であってもよい。しかし、塗料組成物中に、フッ素化合物Aとは別に、粒子表面に結合していない疎水性化合物Bを含むことで、フッ素処理無機粒子が空気側(最表面層)へ移動し易くなり、容易に低屈折率層を形成することができるため、粒子の表面に結合していない疎水性化合物Bを含むことが好ましい。

[0103] なお、疎水性化合物Bが、塗料組成物中で粒子の表面に結合していない事は、次の分析方法により確認することができる。塗料組成物を卓上超遠心機(日立工機株式会社製:CS150NX)により遠心分離を行い(回転数30000rpm、分離時間30分)、無機粒子(フッ素処理無機粒子およびその他の無機粒子)を沈降させる。得られた上澄み液を濃縮乾固し、溶媒としてDMSO-d6(太陽日酸株式会社製、ジメチルスルホキシド-d6)を用いて再溶解する。再溶解したものを $\text{C}^{13}$ -NMR(日本電子社製/核磁気共鳴装置JNM-GX270)を用いて測定し、疎水性化合物Bの存在を確認できれば、疎水性化合物Bが無機粒子表面と結合していないことが確認できる。

[0104] [長鎖炭化水素化合物B]

長鎖炭化水素化合物Bは、疎水基として炭素数8以上の炭化水素基および反応性部位を有する化合物である。そして長鎖炭化水素化合物Bは、反応性部位を有することが好ましい。長鎖炭化水素化合物Bとしては、炭素数10

以上 30 以下の炭化水素基を有する長鎖炭化水素化合物が好ましい。長鎖炭化水素化合物 B は炭素数 12 以上 30 以下の炭化水素基を有する長鎖炭化水素化合物がさらに好ましく、炭素数 14 以上 30 以下の炭化水素基を有する長鎖炭化水素化合物が特に好ましい。炭素数が多くなるほど疎水性が高くなり、バインダー原料と分離しやすくなる。

[0105] [シリコーン化合物 B]

シリコーン化合物 B は、疎水基としてシロキサン基および反応性部位を有する化合物である。そしてシリコーン化合物 B は、反応性部位を有することが好ましい。シリコーン化合物 B は、一般式 (3)  $(- (Si (R^8) (R^9) - O)_m -)$  で示されるポリシロキサン基を有し、 $R^8$  および  $R^9$  の炭素数が 3 以上 6 以下であることが好ましい。 $R^8$  および  $R^9$  の炭素数は 4 以上 6 以下がさらに好ましく、5 以上 6 以下が特に好ましい。

[0106] [フッ素化合物 B]

フッ素化合物 B は、疎水基として炭素数 4 以上のフルオロアルキル基および反応性部位を有する化合物である。フッ素化合物 B 中のフルオロアルキル基の数は必ずしも一つである必要はなく、フッ素化合物 B は複数のフルオロアルキル基を有してもよい。なお、本発明でいうフルオロアルキル基とは、前述のフッ素化合物 A のフルオロアルキル基と同様に、アルキル基が持つ全ての水素がフッ素に置き換わった置換基であり、フッ素原子と炭素原子のみから構成される置換基であり、これがフッ素化合物 B における疎水基である。

[0107] またフッ素化合物 B が有するフルオロアルキル基  $R^{f1}$  は、炭素数 4 以上であれば使用可能である。フルオロアルキル基  $R^{f1}$  の炭素数は 4 以上 8 以下が好ましく、炭素数 4 以上 7 以下の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基  $R^{f1}$  がさらに好ましい。フルオロアルキル基  $R^{f1}$  は、塗料組成物の乾燥時のフッ素処理粒子同士の粒子間相互作用の抑制の点から、炭素数 5 以上 7 以下が特に好ましく、炭素数 6 以上 7 以下が最も好ましい。また分岐状に比べ直鎖状の方が立体障害が小さく、フッ素処理無機粒子に吸着し易い点から、直

鎖状が好ましい。フルオロアルキル基を、炭素数4以上7以下の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基 $R^{f1}$ とすることにより、粒子の分離性が高まり、屈折率の異なる2層の自発的な層形成が容易になり、反射防止性が向上する。

[0108] フッ素化合物Bは、反応性部位を有することが好ましい。フッ素化合物B中の反応性部位とは、後述の一般式(4)においてはアクリル基( $H_2C=C(R^1)-$ )、一般式(5)においてはAである。フッ素化合物B中の反応性部位の数は、一つである必要はなく、複数の反応性部位を有してもよい。特に反応性、ハンドリング性の観点から、反応性部位としてはアルコキシシリル基あるいはシラノール基や、アクリロイル(メタクリロイル)基が好ましい。

[0109] フッ素化合物Bの数平均分子量は300以上4000以下であることが好ましい。塗料組成物が、数平均分子量が300以上4000以下のフッ素化合物Bを含む場合は、フッ素化合物Bの親和力により、フッ素化合物Bがフッ素処理無機粒子表面に吸着し、フッ素処理無機粒子同士の粒子間相互作用、または凝集体の形成を抑制できる。その結果、塗料組成物の乾燥時の流動性の低下を防止し、屈折率の異なる2つの層の自発的な層形成が容易となり、良好な反射防止性を発現することができる。本発明における数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒にし、分子量既知の単分散ポリスチレンを標準物質として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフ(GPC)法により測定して求めたものである。

[0110] フッ素化合物Bは、振動式粘度計による粘度 $\eta_F$ が $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下であり、かつ表面張力 $\gamma_F$ が $6\text{ mN/m}$ 以上 $26\text{ mN/m}$ 以下であることが好ましい。粘度 $\eta_F$ は、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $90\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下がさらに好ましく、 $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $80\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下が特に好ましい。振動式粘度計による粘度 $\eta_F$ は、フッ素化合物Bを $25^\circ\text{C}$ にて測定したときの粘度を表し、音叉型振動式粘度計SV-10Aの利用により測定することができる。

- [0111] また本発明におけるフッ素化合物Bの表面張力 $\gamma_F$ は、 $6\text{ mN/m}$ 以上 $24\text{ mN/m}$ 以下がさらに好ましく、 $6\text{ mN/m}$ 以上 $22\text{ mN/m}$ 以下が特に好ましい。表面張力 $\gamma_F$ は、フッ素化合物Bを $25^\circ\text{C}$ にて測定したときの表面張力を表し、全自動表面張力計を用いて、懸滴法（ペンダント・ドロップ法）により測定することができる。
- [0112] フッ素化合物Bの振動式粘度計による粘度 $\eta_F$ および表面張力 $\gamma_F$ は、フッ素処理無機粒子表面へのフッ素化合物Bの親和力に関係する。フッ素化合物Bの粘度 $\eta_F$ が $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、表面張力が $6\text{ mN/m}$ 以上 $26\text{ mN/m}$ 以下であると、フッ素化合物Bの親和力により、フッ素化合物Bがフッ素処理無機粒子表面に吸着することができ、フッ素処理無機粒子同士の凝集体の形成を抑制できる。その結果、塗料組成物の乾燥時の流動性の低下を防止し、屈折率の異なる2層の自発的な層形成が容易となり、良好な反射防止性を発現することができる。
- [0113] 塗料組成物中のフッ素化合物Bは、1種類であってもよく2種類以上を混合して用いてもよい。またフッ素化合物Bは、フッ素化合物Aと同一の化合物であってもよい。また、塗料組成物中に紫外線などにより硬化するフッ素化合物Bを含む場合は、酸素阻害を防ぐことができることから、紫外線による硬化工程での酸素濃度はできるだけ低い方が好ましく、窒素雰囲気下（窒素パージ）で硬化する方がより好ましい。
- [0114] フッ素化合物Bのモル体積 $V_F$ は、 $200\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上 $1000\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以下であることが好ましい。モル体積 $V_F$ が $200\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上 $1000\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以下であると、フッ素化合物Bがフッ素処理無機粒子表面に吸着されやすくなり、フッ素処理無機粒子同士の粒子間相互作用、または凝集体の形成を抑制できる。その結果、塗料組成物の乾燥時の流動性の低下を防止し、屈折率の異なる2層の自発的な層形成が容易となり、良好な反射防止性を発現することができる。
- [0115] ここで、モル体積 $V_F$ とは、分子量 $M$ を密度 $\rho$ で除した量であり、 $1\text{ mol}$ の体積（ $\text{cm}^3/\text{mol}$ ）を表す。特にフッ素化合物Bのモル体積については

、化合物に含まれる基のモル体積が算出されれば、加成性が成立するため、化合物のモル体積を算出することができる。基のモル体積は、「フッ素試薬」2008カタログ（ダイキン化成製品販売株式会社）に記載されており、これに基づいて各種フッ素化合物Bのモル体積を算出することができる。

[0116] また本発明におけるフッ素化合物Bは、以下の一般式（4）のモノマー、一般式（5）のモノマー、一般式（4）のモノマーに由来するオリゴマー、および一般式（5）のモノマーに由来するオリゴマーからなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物であることがより好ましい。



（式中、 $\text{R}^1$ は水素原子またはメチル基、 $\text{R}^{\text{f}1}$ は炭素数4～7の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル基、 $\text{R}^2$ は炭素数1～10のアルキル基、 $\text{R}^3$ は炭素数1～10のアルキル基、Aは反応性部位である。）。

[0117] なおフッ素化合物Bは、特定のフルオロアルキル基を有し、さらに反応性部位を有することが好ましい。フルオロアルキル基および反応性部位を有するフッ素化合物Bは、一般式（4）のモノマーや、一般式（4）のモノマーに由来するオリゴマーについては、 $\text{R}^{\text{f}1}$ がフルオロアルキル基であり、 $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^1)-$ が反応性部位である。また、一般式（5）のモノマーや、一般式（5）のモノマーに由来するオリゴマーについては、 $\text{R}^{\text{f}1}$ がフルオロアルキル基であり、Aが反応性部位である。

[0118] 一般式（4）のモノマーの化合物の具体例としては、2, 2, 2-トリフルオロエチルアクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルアクリレート、2-パーフルオロブチルエチルアクリレート、3-パーフルオロブチルー2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロヘキシルー2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルアクリレート、3-パーフルオロオクチルー2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロデシルエチルアクリレート、2-パーフルオロ-3-メチルブチルエチ

ルアクリレート、3-パーフルオロ-3-メトキシブチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-5-メチルヘキシルエチルアクリレート、3-パーフルオロ-5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-パーフルオロ-7-メチルオクチル-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラフルオロプロピルアクリレート、オクタフルオロペンチルアクリレート、ドデカフルオロヘプチルアクリレート、ヘキサデカフルオロノニルアクリレート、ヘキサフルオロブチルアクリレート、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピルメタクリレート、2-パーフルオロブチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロデシルエチルメタクリレート、2-パーフルオロ-3-メチルブチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロ-3-メチルブチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロ-5-メチルヘキシルエチルメタクリレート、3-パーフルオロ-5-メチルヘキシル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-パーフルオロ-7-メチルオクチルエチルメタクリレート、3-パーフルオロ-7-メチルオクチルエチルメタクリレート、テトラフルオロプロピルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、オクタフルオロペンチルメタクリレート、ドデカフルオロヘプチルメタクリレート、ヘキサデカフルオロノニルメタクリレート、1-トリフルオロメチルトリフルオロエチルメタクリレート、ヘキサフルオロブチルメタクリレートなどが挙げられる。

[0119] また一般式(4)のモノマーに由来するオリゴマーの化合物としては、上記一般式(4)のモノマーを用いて、ラジカル重合などの反応により得られる、平均重合度2~10程度の化合物が例示される。

[0120] 一般式(5)のモノマーの化合物としては、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン(TSL8233、モメンティブ・パフォーマンス・マテ

リアルズ・ジャパン合同会社製）、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン（T S L 8 2 5 7、モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製）などをはじめとしたフルオロアルキル基を有するフルオロアルキルシランが例示される。

[0121] また一般式（５）のモノマーに由来するオリゴマーの化合物は、上述のフルオロアルキルシランに所定量の水を加え酸触媒の存在下にて副生するアルコールを留去しながら反応させることにより得られる化合物である。この反応により、フルオロアルキルシランの一部が加水分解し、さらにこれらが縮合反応を起こしオリゴマーが得られる。加水分解率は使用する水の量によって調節することができる。加水分解に用いる水の量は、通常シランカップリング剤に対して１．５モル倍以上である。さらに得られるオリゴマーの平均重合度は２～１０の化合物であることが好ましい。

[0122] 振動式粘度計による粘度 $\eta_F$ が $1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下、表面張力 $\gamma_F$ が $6\text{ mN/m}$ 以上 $26\text{ mN/m}$ 以下、およびモル体積 $V_F$ が $200\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以上 $1000\text{ cm}^3/\text{mol}$ 以下のフッ素化合物Ｂとするためには、炭素数４以上７以下の直鎖状または分岐状のフルオロアルキル鎖を有するのがよい。さらに前記一般式（４）のモノマー、一般式（５）のモノマー、一般式（４）のモノマーに由来するオリゴマー、および一般式（５）のモノマーに由来するオリゴマーから選ばれる少なくとも１種の化合物であることが好ましい。上記のような好ましいフッ素化合物Ｂとして、２－パーフルオロヘキシルエチル（メタ）アクリレート、２－パーフルオロオクチルエチル（メタ）アクリレート、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシランなどが例示される。

[0123] [有機溶媒]

塗料組成物は、構成元素の異なる２種類以上の無機粒子や疎水性化合物Ｂに加えて、さらに有機溶媒を含むことが好ましい。有機溶媒を含むと、フッ素処理無機粒子の粒子間相互作用を抑制し、フッ素処理無機粒子同士の凝集体の形成を抑制できる。また、塗料組成物の乾燥時の流動性の低下を防止す

ることできるため、塗料組成物を塗布した後の自発的な層形成が容易となり、良好な反射防止性を発現することができる。

[0124] 有機溶媒は、特に限定されるものではないが、通常、常圧での沸点が200℃以下の溶媒が好ましい。具体的には、水、アルコール類、ケトン類、エーテル類、エステル類、炭化水素類、アミド類、フッ素類等が用いられる。これらの内の1種を用いてもよいし、2種以上を組み合わせることもできる。具体的には、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メタノール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、特に無機粒子の安定性の点からイソプロピルアルコール、プロピレングリコールなどが特に好ましい。

[0125] アルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、イソブタノール、*n*-ブタノール、*tert*-ブタノール、エトキシエタノール、ブトキシエタノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ベンジルアルコール、フェニチルアルコール等を挙げることができる。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等を挙げることができる。エーテル類としては、例えば、ジブチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどを挙げることができる。エステル類としては、例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル等を挙げることができる。芳香族類としては、例えば、トルエン、キシレン等を挙げることができる。アミド類としては、例えば、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等を挙げることができる。

[0126] 塗料組成物は、塗料組成物中の全成分の合計を100質量%として、疎水性化合物Bを1質量%以上30質量%以下含むことが好ましい。疎水性化合物Bの含有量は2質量%以上25質量%以下がさらに好ましく、3質量%以上20質量%以下が特に好ましい。ここで塗料組成物中の全成分には、有機

溶媒、バインダー成分、その他各種添加剤も含む。

[0127] 塗料組成物が、疎水性化合物Bを1質量%以上30質量%以下含むことにより、疎水性化合物Bがフッ素処理無機粒子表面に吸着し、フッ素処理無機粒子同士の凝集体の形成を抑制できる。その結果塗料組成物の乾燥時の流動性の低下を防止し、屈折率差の大きな2層の厚み制御が容易となり、良好な反射防止性を発現することができる。また疎水性化合物Bは、塗料組成物を塗工し、乾燥させる過程における無機粒子の分散安定化に寄与するため、溶媒も含んだ全成分に対する割合が重要である。そのため、無機粒子に対する割合ではなく、全成分に対する比率で疎水性化合物Bを上記範囲で含むことが好ましい。

[0128] [塗料組成物のバインダー原料]

反射防止層は、1種類以上のバインダーを含むことが重要である。そのため反射防止部材の好適な製造方法において用いられる塗料組成物は、1種類以上のバインダー原料を含むことが好ましい。つまり、塗料組成物により得られる反射防止層中の第1層および第2層には、塗料組成物中のバインダー原料に由来するバインダーを含むことが重要である。以下、塗料組成物中に含まれるバインダーを「バインダー原料」、反射防止層中に含まれるバインダーを「バインダー」と表す。ただし、塗料組成物中のバインダー原料が、そのまま反射防止層のバインダーとして存在する場合もある。

[0129] バインダー原料としては特に限定するものではないが、製造性の観点より、熱および/または活性エネルギー線などにより硬化するバインダー原料であることが好ましい。バインダー原料は1種類であってもよく、2種類以上を混合して用いてもよい。また、前記フッ素処理無機粒子や、前記フッ素処理無機粒子以外の無機粒子を膜中に保持する観点より、分子中にアルコキシシランやアルコキシシランの加水分解物や反応性二重結合を有しているバインダー原料であることが好ましい。またUV線により硬化する場合は、酸素阻害を防ぐことができることから酸素濃度ができるだけ低い方が好ましく、窒素雰囲気下で硬化することがより好ましい。このようなバインダー原料と

しては、多官能アクリレートを用いるのが好ましい。具体的な例としては、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トリ（メタ）アクリレート、ジ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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレートヘキサンメチレンジイソシアネートウレタンポリマーなどの1分子中に、3個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートおよびその変性ポリマーを用いることができる。より好ましくは4または5個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を有する多官能アクリレートおよびその変性ポリマーである。これらの単量体は、1種または2種以上を混合して使用することができる。また、市販されている多官能アクリル系組成物としては、三菱レーヨン株式会社の商品名“ダイヤビーム”シリーズ、長瀬産業株式会社の商品名“デナコール”シリーズ、新中村株式会社の商品名“NKエステル”シリーズ、大日本インキ化学工業株式会社の商品名“UNIDIC”、東亜合成化学工業株式会社の“アロニックス”シリーズ、日本油脂株式会社の“ブレンマー”シリーズ、日本化薬株式会社の商品名“KAYARAD”シリーズ、共栄社化学株式会社の商品名“ライトエステル”シリーズなどがある。

[0130] [塗料組成物のその他成分]

塗料組成物には、さらに開始剤や硬化剤や触媒を含むことが好ましい。開始剤および触媒は、フッ素処理無機粒子であるフッ素処理シリカ粒子とバインダー原料との反応を促進したり、バインダー間の反応を促進するために用いられる。開始剤としては、塗料組成物をアニオン、カチオン、ラジカル反応等による重合、縮合または架橋反応を開始あるいは促進できるものが好ましい。

[0131] 開始剤、硬化剤および触媒は種々のものを使用できる。また、開始剤、硬化剤および触媒はそれぞれ単独で用いてもよく、複数の開始剤、硬化剤およ

び触媒を同時に用いてもよい。さらに、酸性触媒や、熱重合開始剤や光重合開始剤を併用してもよい。酸性触媒の例としては、塩酸水溶液、蟻酸、酢酸などが挙げられる。熱重合開始剤の例としては、過酸化物、アゾ化合物が挙げられる。また、光重合開始剤の例としては、アルキルフェノン系化合物、含硫黄系化合物、アシルホスフィンオキシド系化合物、アミン系化合物などが挙げられる。光重合開始剤としては、硬化性の点から、アルキルフェノン系化合物が好ましい。アルキルフェノン系化合物の具体例としては、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-フェニル)-1-ブタン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-(4-フェニル)-1-ブタン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタン、2-(ジメチルアミノ)-2-[(4-メチルフェニル)メチル]-1-[4-(4-モルフォリニル)フェニル]-1-ブタン、1-シクロヒキシルフェニルケトン、2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-エトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、などが挙げられる。

[0132] なお、開始剤および硬化剤の含有割合は、塗料組成物中のバインダー成分100質量部に対して0.001質量部から30質量部が好ましい。より好ましくは0.05質量部から20質量部であり、さら好ましくは0.1質量部から10質量部である。

[0133] その他として、塗料組成物には、さらに界面活性剤、増粘剤、レベリング剤などの添加剤を必要に応じて含めてもよい。

[0134] [塗料組成物中の各成分の含有量]

塗料組成物中のフッ素処理無機粒子と他の無機粒子との含有比率は、(フッ素処理無機粒子の含有量/他の無機粒子の含有量)の質量比が、1/30以上1/1以下であることが好ましい。

[0135] (フッ素処理無機粒子の含有量/他の無機粒子の含有量)の質量比を、1

／30以上1／1以下とすることで、得られる反射防止層の低屈折率層の厚みと高屈折率層の厚みの比を一定にすることができる。このため1回の塗工で、低屈折率層と高屈折率層の厚みを同時に、反射防止機能を有する厚みとすることが容易になる。また高屈折率層の厚みを厚くし、ハードコート機能を付与しようとする場合にも、反射防止機能を損なうことなく、1回の塗工で必要な厚みとすることができる。（フッ素処理無機粒子の含有量／他の無機粒子の含有量）の質量比は、1／29以上1／2以下がさらに好ましく、1／26以上1／3以下が特に好ましく、1／23以上1／4以下が最も好ましい。

[0136] 塗料組成物中の各成分の含有量は、塗料組成物全体を100質量%として、塗料組成物中に含まれる全ての無機粒子（フッ素化合物Aによる表面処理が施された無機粒子も含む）の合計が0.2質量%以上40質量%以下、有機溶媒が40質量%以上98質量%以下、疎水性化合物Bが0.5質量%以上30質量%以下、ならびにバインダー、開始剤、硬化剤および触媒などのその他の成分が0.1質量%以上20質量%以下であることが好ましい。各成分の含有量は、全ての無機粒子の合計が1質量%以上35質量%以下、有機溶媒が50質量%以上97質量%以下、疎水性化合物Bが1質量%以上25質量%以下、およびその他の成分が1質量%以上15質量%以下であることがさらに好ましい。

[0137] 特に好ましくは、構成元素の異なる2種類以上の無機粒子が金属酸化物粒子とフッ素処理シリカ粒子であり、これらの合計が2質量%以上30質量%以下、有機溶媒が60質量%以上95質量%以下、疎水性化合物Bが2質量%以上20質量%以下、およびその他の成分が2質量%以上10質量%以下である。

[0138] [支持基材]

反射防止部材をCRT画像表示面やレンズ表面に直接設ける場合を除き、反射防止部材は支持基材を有することが重要である。ここで、支持基材とは塗料組成物が直接塗布される部材を指す。支持基材としては、ガラス板やプ

ラスチックフィルムなどを単独で使用してもよく、ガラス板やプラスチックフィルムに反射防止層以外の各種の機能層を設けたものを使用してもよく、ガラス板やプラスチックフィルムに各種の処理が施されたものを使用してもよい。支持基材の部材としては、ガラス板よりもプラスチックフィルムの方が好ましい。プラスチックフィルムの材料の例としては、セルロースエステル（例、トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、プロピオニルセルロース、ブチリルセルロース、アセチルプロピオニルセルロース、ニトロセルロース）、ポリアミド、ポリカーボネート、ポリエステル（例、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ－1，4－シクロヘキサジメチレンテレフタレート、ポリエチレン－1，2－ジフェノキシエタン－4，4’－ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート）、ポリスチレン（例、シンジオタクチックポリスチレン）、ポリオレフィン（例、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン）、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレートおよびポリエーテルケトンなどがある。これらの中でも特にトリアセチルセルロース、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートが好ましい。

[0139] 各種の機能層とは、易接着層、ハードコート層、帯電防止層などの反射防止層以外の機能層をいう。各種の処理とは、薬品処理、機械的処理、コロナ放電処理、火焰処理、紫外線照射処理、高周波処理、グロー放電処理、活性プラズマ処理、レーザー処理、混酸処理およびオゾン酸化処理等をいう。

[0140] 本発明のより好ましい態様では、耐擦傷性に欠けるプラスチックフィルム上に、塗料組成物を1回塗工する工程を設けることにより、支持基材に反射防止性に加え耐擦傷性も付与できる。従来技術のように、支持基材上にハードコート層を設けたり、支持基材としてハードコート層を有するフィルムを使用する必要はなく、反射防止部材の支持基材として耐擦傷性が劣る材料も使用することができる。

[0141] 支持基材の塗料組成物を塗工する側の面の表面粗さは40nm以下である

のが好ましい。表面粗さは35 nm以下がさらに好ましく、30 nm以下が特に好ましい。ここで反射防止層以外の機能層を有するガラス板やプラスチックフィルムを支持基材とし、機能層の上に塗料組成物を塗工する場合、塗料組成物を塗工する側の面の表面粗さとは、機能層の表面の表面粗さではなく、機能層が積層されている側のガラス板またはプラスチックフィルムの表面粗さである。また、各種の処理が施されたガラス板やプラスチックフィルムを支持基材とし、処理が施された面に塗料組成物を塗工する場合、塗料組成物を塗工する側の面の表面粗さとは、処理が施されている側のガラス板またはプラスチックフィルムの表面粗さである。

[0142] 機能層を有するガラス板やプラスチックフィルムを支持基材として用いた場合、支持基材の塗料組成物を塗工する側の面としてはガラス板またはプラスチックフィルムの表面であっても、機能層の表面であっても特に限定されない。ただし、反射防止部材にハードコート性を付与するため、支持基材としてハードコート層を有するガラス板やプラスチックフィルムを用いる場合は、ハードコート層の表面に塗料組成物を塗工する。反射防止層と支持基材との接着性を向上させるため、支持基材として易接着層を有するガラス板やプラスチックフィルムを用いる場合は、易接着層の表面に塗料組成物を塗工する。

[0143] 支持基材の光透過率は、80%以上100%以下であることが好ましい。光透過率は86%以上100%以下がさらに好ましい。光透過率とは、光を照射した際に試料を透過する光の割合のことであり、JIS K 7361-1 (1997)に基づいて測定した値である。反射防止部材の光透過率としては値が大きいほど良好であり、値が小さいとヘイズ値が上昇し、画像劣化が生じる可能性が高くなる。ヘイズは透明材料の濁りの指標であり、JIS K 7136 (2000)に基づいて測定した値である。ヘイズは小さいほど透明性が高いことを示す。ここで、支持基材が、ガラス板やプラスチックフィルムに各種機能層が設けられた支持基材であるときは、光線透過率は各種機能層を設けた状態での値である。また、支持基材が、ガラス板やプ

ラスチックフィルムに各種処理が施された支持基材の場合は、光線透過率は各種処理が施された状態での値である。

[0144] 支持基材のヘイズは、0.01%以上2.0%以下であることが好ましい。ヘイズは0.05%以上1.0%以下がさらに好ましい。ここで、支持基材が、ガラス板やプラスチックフィルムに各種機能層が設けられた支持基材であるときは、ヘイズは各種機能層を設けた状態での値である。また、支持基材が、ガラス板やプラスチックフィルムに各種処理が施された支持基材の場合は、ヘイズは各種処理が施された状態での値である。

[0145] 支持基材の屈折率は、1.4～1.7であることが好ましい。屈折率とは、光が空気中からある物質中に進む時、その界面で進行方向の角度を変える割合のことであり、JIS K 7142（1996）に基づいて測定した値である。ここで、支持基材が、ガラス板やプラスチックフィルムに各種機能層が設けられた支持基材であるときは、屈折率は、ガラス板部分、プラスチックフィルム部分または機能層部分の個々の屈折率ではなく、支持基材全体の平均の値である。支持基材が、ガラス板やプラスチックフィルムに各種処理が施された支持基材の場合は、屈折率は、各種処理が施された状態での支持基材全体の平均の値である。

[0146] 支持基材は、赤外線吸収剤あるいは紫外線吸収剤を含んでもよい。赤外線吸収剤の含有量は、支持基材の全成分100質量%において0.01質量%以上20質量%以上であることが好ましい。より好ましくは0.05質量%以上10質量%以上である。滑り剤として、不活性無機化合物の粒子を透明支持体に含有してもよい。不活性無機化合物の例には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{BaSO}_4$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、タルクおよびカオリンが含まれる。更に、支持基材に、表面処理を実施してもよい。ここで、支持基材が、ガラス板やプラスチックフィルムに各種機能層が設けられた支持基材であるときは、赤外線吸収剤または紫外線吸収剤は、プラスチックフィルムに含んでもよいし、機能層部分に含んでもよい。

[0147] [反射防止部材の製造方法]

本発明の反射防止部材は、特定の硬化条件と材料を使用して、次の（i）または（ii）のいずれかの方法により形成することができる。このうち（ii）の方法が界面の形状、マトリクスの連続性の観点から好ましい。

（i） 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで特定の硬化条件と材料を使用して、支持基材上に1層分の液膜を塗工して乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。これを2回行い、支持基材上に屈折率の異なる2つの層を形成する方法。

（ii） 支持基材を塗工工程に搬入し、次いで特定の硬化条件と材料を使用して、支持基材上に反射防止層を形成する塗料組成物を1回のみ塗工して乾燥し、次いで支持基材を塗工工程から搬出する。こうして支持基材上に屈折率の異なる2つの層を同時に形成する方法。

[0148] （i）の方法における特定の硬化条件と材料とは、先に塗工した層（第2層）の表面を、後から塗工する第1層が膨潤させることにより、目的の凹凸構造を形成するものである。

[0149] （ii）の方法では、塗料組成物を、支持基材上に、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法などの塗工方法によって1回塗工する工程（塗工工程）を有することが重要である。そして、続いて塗工した塗料組成物を加熱などにより乾燥を行う工程（乾燥工程）により、反射防止部材を得ることができる。

[0150] （ii）の製造方法によれば、塗料組成物を、支持基材上に1回のみ塗工する工程により、支持基材上に屈折率の異なる2つの層を同時に形成することができる。

[0151] ここで、フッ素処理無機粒子、他の無機粒子および疎水性化合物Bを含む塗料組成物を使用した場合を例にとり、屈折率の異なる2つの層からなる反射防止層を同時に形成する推定メカニズムを説明する。

[0152] まず塗料組成物中では、フッ素処理無機粒子と親和性の高い疎水性化合物Bが、フッ素処理無機粒子表面に選択的に吸着し、フッ素処理無機粒子と他

の無機粒子が均一に分散した状態を保っている。この塗料組成物を支持基材上に塗工した後においても、塗工された塗料組成物は同様にフッ素処理無機粒子と他の無機粒子が均一に分散した状態を保っている。そして乾燥する工程において、フッ素処理無機粒子は、エネルギー的に安定な空気側（最表面）に移行し、最表層にフッ素処理無機粒子からなる第1層（低屈折率層）を形成する。しかし、この状態では、乾燥途中であるため揮発しきれていない溶媒が多く存在し、揮発も並行して進行している。その揮発過程において一旦形成された低屈折率層が一度破壊される。ところが、共存する低揮発性の疎水性化合物Bの存在により、溶媒が少ない状態であってもフッ素処理無機粒子はお互いに凝集することなく容易に移動する。その後、一度破壊された低屈折率層は再び配列し、再び均一な低屈折率層を形成する。そして、支持基材に近い側に、他の無機粒子を多く含む第2層（高屈折率層）を形成する。

[0153] また疎水性化合物Bを含まない場合においても、塗料組成物の粘度変化（ $\Delta\eta$ ）を $0.1\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上 $10\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以下とすることにより、フッ素処理無機粒子同士の凝集が抑制でき、疎水性化合物Bを含む場合と同様の現象が起こっていると推定している。

[0154] 上記のような反射防止層を得るためには、得られる反射防止層中から完全に溶媒を除去する事に加え、欠陥のない2つの二層に分離させるという観点からも、乾燥工程では加熱することが好ましい。乾燥工程は、（A）材料全体が乾燥する温度まで昇温する材料予熱期間、（B）塗液が動かなくなるまでの恒率乾燥期間、（C）減率乾燥期間に分けられる。（A）材料予熱期間から（B）恒率乾燥期間にかけて、溶媒の蒸発に伴い屈折率の異なる2つの層を形成する。2つの層を形成する無機粒子の移動に十分な時間を確保するため、風速が低く、できるだけ低温で乾燥することが好ましい。

[0155] この乾燥初期である（A）材料予熱期間や（B）恒率乾燥期間における風速は、 $0.1\text{ m/s}$ 以上 $10\text{ m/s}$ 以下が好ましい。風速は $0.5\text{ m/s}$ 以上 $5\text{ m/s}$ 以下がさらに好ましい。乾燥後期における（C）減率乾燥期間に

においては、残存溶媒を減らす点から、風速は  $1\text{ m/s}$  以上  $15\text{ m/s}$  以下が好ましく、温度は  $100^{\circ}\text{C}$  以上  $200^{\circ}\text{C}$  以下が好ましい。加熱温度としては、用いる溶媒の沸点およびポリマーのガラス転移温度などから決定でき、特に限定されない。乾燥工程における、加熱方式としては、熱風噴射、赤外線、マイクロ波、誘導加熱などが挙げられる。この中でも、乾燥初期である（A）材料予熱期間や（B）恒率乾燥期間においては、風速、温度の点から、塗工面に対して平行に送風する熱風乾燥が好ましい。また乾燥後期である（C）減率乾燥期間においては、汎用性、乾燥速度の点から、塗工面に対して垂直に送風する熱風乾燥であるのが好ましい。

[0156] さらに、乾燥工程後に形成された支持基材上の2層に対して、熱またはエネルギー線を照射する事により、さらに硬化を行ってもよい（硬化工程）。硬化工程において、熱で硬化する場合には、雰囲気温度は室温から  $200^{\circ}\text{C}$  であることが好ましい。溶媒の蒸発、およびシラノールなどを含む樹脂の硬化を促進するために、雰囲気温度は  $100^{\circ}\text{C}$  以上  $200^{\circ}\text{C}$  以下がさらに好ましく、 $130^{\circ}\text{C}$  以上  $200^{\circ}\text{C}$  以下が特に好ましい。 $100^{\circ}\text{C}$  以上とすることにより、残存する溶媒量が減少し、非常に短時間でシラノールなどを含む樹脂の硬化が進む。

[0157] また、エネルギー線により硬化する場合には汎用性の点から電子線（EB線）または紫外線（UV線）が好ましい。また紫外線により硬化する場合は、酸素阻害を防ぐことができることから酸素濃度ができるだけ低い方が好ましく、窒素雰囲気下（窒素パージ）で硬化するのがより好ましい。酸素濃度が高い場合には、最表面の硬化が阻害され、硬化が不十分となり、耐擦傷性、耐アルカリ性が不十分となる場合がある。また、紫外線を照射する際に用いる紫外線ランプの種類としては、例えば、放電ランプ方式、フラッシュ方式、レーザー方式、無電極ランプ方式等が挙げられる。放電ランプ方式である高圧水銀灯を用いて紫外線硬化させる場合、紫外線の照度は  $100\text{ mW/cm}^2$  以上  $3000\text{ mW/cm}^2$  以下である。紫外線の照度は  $200\text{ mW/cm}^2$  以上  $2000\text{ mW/cm}^2$  以下が好ましく、 $300\text{ mW/cm}^2$  以上  $150$

0 mW/cm<sup>2</sup>以下がさらに好ましい。紫外線の積算光量は100 mJ/cm<sup>2</sup>以上3000 mJ/cm<sup>2</sup>以下である。積算光量は200 mJ/cm<sup>2</sup>以上2000 mJ/cm<sup>2</sup>以下が好ましく、300 mJ/cm<sup>2</sup>以上1500 mJ/cm<sup>2</sup>以下がさらに好ましい。ここで、紫外線照度とは、単位面積当たりを受ける照射強度で、ランプ出力、発光スペクトル効率、発光バルブの直径、反射鏡の設計および被照射物との光源距離によって変化する。しかし、搬送スピードによって照度は変化しない。また、紫外線積算光量とは単位面積当たりを受ける照射エネルギーで、その表面に到達するフォトンの総量である。積算光量は、光源下を通過する照射速度に反比例し、照射回数とランプ灯数に比例する。硬化を熱により行う場合、乾燥工程と硬化工程とを同時におこなってもよい。

## 実施例

[0158] 次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。なお、以下の高屈折率層成分とは前述の通り第2層成分であり、低屈折率層成分とは前述の通り第1層成分である。

[0159] <製造例1>

[易接着層用塗料組成物1-1]

下記材料を混合し、易接着層用塗料組成物1-1を得た。

- ・ 水性アクリル樹脂 30.0質量部  
(ニカゾールA08 日本カーバイド工業(株)製 20質量%)
- ・ コロイダルシリカ粒子分散物 6.0質量部  
(スノーテックスOL 日産化学工業(株) 20質量% 数平均粒子径40nm)
- ・ 界面活性剤 0.1質量部  
(オルフィンEXP4051F 日信化学工業(株)製)
- ・ 水 100質量部。

[0160] [易接着層用塗料組成物1-2]

下記材料を混合し、易接着層用塗料組成物1-2を得た。

- ・水性アクリル樹脂 30.0質量部  
(ニカゾールA08 日本カーバイド工業(株)製 20質量%)
- ・コロイダルシリカ粒子分散物 1.5質量部  
(スフェリカ140 日揮触媒化成(株) 40質量% 数平均粒子径140nm)
- ・界面活性剤 0.1質量部  
(オルフィンEXP4051F 日信化学工業(株)製)
- ・水 100質量部。

[0161] [易接着層用塗料組成物1-3]

下記材料を混合し、易接着層用塗料組成物1-3を得た。

- ・水性アクリル樹脂 30.0質量部  
(ニカゾールA08 日本カーバイド工業(株)製 20質量%)
- ・コロイダルシリカ粒子分散物 3.0質量部  
(スフェリカ140 日揮触媒化成(株) 40質量% 数平均粒子径140nm)
- ・界面活性剤 0.1質量部  
(オルフィンEXP4051F 日信化学工業(株)製)
- ・水 100質量部。

[0162] [易接着層用塗料組成物1-4]

下記材料を混合し、易接着層用塗料組成物1-4を得た。

- ・水性アクリル樹脂 30.0質量部  
(ニカゾールA08 日本カーバイド工業(株)製 20質量%)
- ・コロイダルシリカ粒子分散物 3.0質量部  
(シーホスターKEP30W 日本触媒(株)製 20質量% 数平均粒子径300nm)
- ・界面活性剤 0.1質量部  
(オルフィンEXP4051F 日信化学工業(株)製)
- ・水 100質量部。

## [0163] [易接着層用塗料組成物 1-5]

下記材料を混合し、易接着層用塗料組成物 1-5 を得た。

- ・ 水性アクリル樹脂 30.0 質量部  
(ニカゾール A08 日本カーバイド工業 (株) 製 20 質量%)
- ・ コロイダルシリカ粒子分散物 10.0 質量部  
(シーホスター KEP30W 日本触媒 (株) 製 20 質量% 数平均粒子径 300 nm)
- ・ 界面活性剤 0.1 質量部  
(オルフィン EXP4051F 日信化学工業 (株) 製)
- ・ 水 100 質量部。

## [0164] [ハードコート層用塗料組成物 1-1]

下記材料を混合し、ハードコート層用塗料組成物 1-1 を得た。

- ・ ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA) 30.0 質量部
- ・ イルガキュア 907 (商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製) 1.5 質量部
- ・ メチルイソブチルケトン 73.5 質量部。

## [0165] [ハードコート層用塗料組成物 1-2]

下記材料を混合し、ハードコート層用塗料組成物 1-2 を得た。

- ・ ペンタエリスリトールトリアクリレート (PETA) 30.0 質量部
- ・ コロイダルシリカ粒子分散物 20 質量部  
(ELCOM TO-1025SIV 日揮触媒化成 (株) 30 質量% 数平均粒子径: 120 nm)
- ・ イルガキュア 907 (商品名、チバスペシャリティケミカルズ社製) 1.5 質量部
- ・ メチルイソブチルケトン 73.5 質量部。

## [0166] [高屈折率層成分 (A-8)]

下記材料を混合し、高屈率層成分 (A-8) を得た。

- ・ 二酸化チタン粒子分散物 72 質量部

(ELCOM 日揮触媒化成(株)製: 固形分30質量%、数平均粒子径8nm)

・バインダー原料A 18質量部

(EBCRYL8210: ダイセルサイテック(株) 固形分100質量%)

・2-プロパノール 1質量部

・エチレングリコールモノブチルエーテル 9質量部。

[0167] [高屈折率層成分(A-15)]

二酸化チタン粒子分散物を下記の二酸化ジルコニウム粒子分散物に変えた以外は、高屈折率層成分(A-8)と同じ材料を混合して、高屈率層成分(A-15)を得た。

・二酸化ジルコニウム粒子分散物

(ELCOM 日揮触媒化成(株)製: 固形分30質量%、数平均粒子径15nm)。

[0168] [高屈折率層成分(A-25)]

二酸化チタン粒子分散物を下記のATO粒子分散物に変えた以外は、高屈折率層成分(A-8)と同じ材料を混合して高屈率層成分(A-15)を得た。

・ATO粒子分散物

(リオデュラス 東洋インキ(株)製: 固形分30質量%、数平均粒子径25nm)。

[0169] [高屈折率層成分(B-8)]

バインダー原料Aを下記材料に変えた以外は、高屈折率層成分(A-8)と同じ材料を混合して、高屈折率層成分(B-8)を得た。

・バインダー原料B

(EBCRYL4858: ダイセルサイテック(株) 固形分100質量%)。

[0170] [高屈折率層成分(B-15)]

バインダー原料Aを下記材料に変えた以外は、高屈折率層成分（A-15）と同じ材料を混合して、高屈折率層成分（B-15）を得た。

・バインダー原料B

（EBCRYL 4858：ダイセルサイテック（株） 固形分100質量％）。

[0171] [高屈折率層成分（X）]

下記材料を混合し、高屈率層成分（X）を得た。

- ・オプスターTU4005（JSR（株）） 1.0質量部
- ・2-プロパノール 1.0質量部
- ・エチレングリコールモノブチルエーテル 0.11質量部。

[0172] [低屈折率層成分（1-a）]

中空シリカであるスルーリア（日揮触媒化成（株）製中空シリカ：固形分濃度20質量％、数平均粒子径 60nm）15gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.37gと10質量％蟻酸水溶液0.17gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。ついで、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  1.38gおよび2,2-アゾビスイソブチロニトリル0.057gを加えた後、60分間90℃にて加熱攪拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分14質量％の低屈折率層成分（1-a）とした。

[0173] [低屈折率層成分（1-b）]

中空シリカをスルーリア（日揮触媒化成（株）製中空シリカ：固形分濃度20質量％、数平均粒子径 40nm）に変えた以外は、低屈折率層成分（1-a）と同じ材料を混合し、低屈折率層成分（1-b）を得た。

[0174] [低屈折率層成分（1-c）の調整]

中空シリカをオスカル（日揮触媒化成（株）製コロイダルシリカ：固形分濃度20質量％、数平均粒子径 120nm）に変えた以外は、低屈折率層成分（1-a）と同じ材料を混合して、低屈折率層成分（1-c）を得た。

[0175] [低屈折率層成分（1-d）の調整]

中空シリカであるスルーリア（日揮触媒化成（株）製中空シリカ：固形分濃度 20 質量%、数平均粒子径 60 nm）15 g に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.37 g と 10 質量%蟻酸水溶液 0.17 g を混合し、70℃にて 1 時間攪拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分 14 質量%の低屈折率層成分（1-d）とした。

[0176] [反射防止層用塗料組成物 1-1]

下記材料を混合し反射防止層用塗料組成物 1-1 を得た。

- ・低屈折率層成分（1-a） 13 質量部
- ・高屈折率層成分（A-8） 38 質量部
- ・2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン 0.7 質量部
- ・疎水性化合物 B-1 5.1 質量部  
 $(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F})$  数平均分子量 518
- ・2-プロパノール 43.2 質量部。

[0177] [反射防止層用塗料組成物 1-2]

高屈折率層成分（A-8）を高屈折率層成分（A-15）に変えた以外は、反射防止層用塗料組成物 1-1 と同じ材料を混合して反射防止層用塗料組成物 1-2 を得た。

[0178] [反射防止層用塗料組成物 1-3]

低屈折率層成分（1-a）を低屈折率層成分（1-b）に、高屈折率層成分（A-8）を高屈折率層成分（B-15）に変えた以外は、反射防止層用塗料組成物 1-1 と同じ材料を混合して反射防止層用塗料組成物 1-3 を得た。

[0179] [反射防止層用塗料組成物 1-4]

低屈折率層成分（1-a）を低屈折率層成分（1-b）に、高屈折率層成分（A-8）を高屈折率層成分（B-8）に変えた以外は、反射防止層用塗料組成物 1-1 と同じ材料を混合して反射防止層用塗料組成物 4 を得た。

[0180] [反射防止層用塗料組成物 1-5]

下記材料を混合し、反射防止層用塗料組成物 1-5 を得た。

- ・低屈折率層成分 (1-a) 13 質量部
- ・高屈折率層成分 (B-8) 29 質量部
- ・2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  
0.55 質量部
- ・疎水性化合物 B-1 3.8 質量部  
( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  数平均分子量 518)
- ・2-プロパノール 53.6 質量部。

[0181] [反射防止層用塗料組成物 1-6]

下記材料を混合し、反射防止層用塗料組成物 1-6 を得た。

- ・低屈折率層成分 (1-a) 13 質量部
- ・高屈折率層成分 (A-8) 21 質量部
- 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  
0.40 質量部
- ・疎水性化合物 B-1 2.7 質量部  
( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  数平均分子量 518)
- ・2-プロパノール 62.9 質量部。

[0182] [反射防止層用塗料組成物 1-7]

下記材料を混合し、反射防止層用塗料組成物 1-7 を得た。

- ・低屈折率層成分 (1-a) 6 質量部
- ・高屈折率層成分 (A-8) 65 質量部
- ・2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  
1.2 質量部
- ・疎水性化合物 B-1 20 質量部  
( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  数平均分子量 518)
- ・2-プロパノール 7.8 質量部。

[0183] [反射防止層用塗料組成物 1-8]

下記材料を混合し、反射防止層用塗料組成物 1-8 を得た。

- ・低屈折率層成分（１－ａ） 5. 5 質量部
- ・高屈折率層成分（Ｂ－８） 8 5 質量部
- ・２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン  
1. 6 5 質量部
- ・疎水性化合物Ｂ－１ 3 0 質量部  
( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  数平均分子量 5 1 8)。

## [0184] [反射防止層用塗料組成物 １－９]

下記材料を混合し反射防止層用塗料組成物 １－９ を得た。

- ・低屈折率層成分（１－ａ） 1 3 質量部
- ・２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン  
0. 1 0 質量部
- ・バインダー原料Ａ 1 質量部  
( $\text{EBCRYL 8 2 1 0}$  : ダイセルサイテック（株） 固形分 1 0 0 質量％)
- ・２－プロパノール 8 5. 9 質量部。

## [0185] [反射防止層用塗料組成物 １－１０]

下記材料を混合し反射防止層用塗料組成物 １－１０ を得た。

- ・高屈折率層成分（Ａ－２５） 5 0 質量部
- ・２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン  
0. 9 質量部
- ・２－プロパノール 4 9 質量部。

## [0186] [反射防止層用塗料組成物 １－１１]

下記材料を混合し反射防止層用塗料組成物 １－１１ を得た。

- ・高屈折率層成分（Ａ－８） 3 8 質量部
- ・２－ヒドロキシ－２－メチル－１－フェニルプロパン－１－オン  
0. 3 6 質量部
- ・２－プロパノール 6 1. 6 質量部。

## [0187] [反射防止層用塗料組成物 １－１３]

下記材料を混合し反射防止層用塗料組成物 1-13 を得た。

- ・ 低屈折率層成分 (1-b) 13 質量部
- ・ 高屈折率層成分 (x) 9 質量部
- ・ 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  
0.90 質量部
- ・ 2-プロパノール 77.9 質量部。

[0188] [反射防止層用塗料組成物 1-14]

低屈折率層成分 (1-b) を低屈折率層成分 (1-c) に、高屈折率層成分 (B-15) を高屈折率層成分 (B-8) に変えた以外は、反射防止層用塗料組成物 1-3 と同じ材料を混合して反射防止層用塗料組成物 1-14 を得た。

[0189] [反射防止層用塗料組成物 1-15]

低屈折率層成分 (1-a) を低屈折率層成分 (1-d) に変えた以外は、反射防止層用塗料組成物 1-1 と同じ材料を混合して反射防止層用塗料組成物 1-15 を得た。

[0190] [反射防止層用塗料組成物 1-16]

高屈折率層成分 (A-8) を高屈折率層成分 (A-25) に、低屈折率層成分 (1-a) を低屈折率層成分 (1-b) に変えた以外は、反射防止層用塗料組成物 1-1 と同じ材料を混合して反射防止層用塗料組成物 1-16 を得た。

[0191] [反射防止層用塗料組成物 1-17]

下記材料を混合し反射防止層用塗料組成物 1-17 を得た。

- ・ 低屈折率層成分 (1-a) 13 質量部
- ・ 2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン  
0.1 質量部
- ・ バインダー原料 A 0.5 質量部

(EBCRYL 8210 : ダイセルサイテック (株) 固形分 100 質量%)

・ バインダー原料 C

0.5 質量部

(ライトアクリレート THF-A : 共栄社化学 (株) 固形分 100 質量%)

・ 2-プロパノール

85.9 質量部。

[0192] [反射防止部材の作成方法]

以下、反射防止部材の作成方法を示す。各サンプルの構成を表 1-3 にまとめる。

[0193] [支持基材 1-1]

PET 樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗工されている PET 樹脂フィルム (東レ (株) 製 ルミラー U46) を支持基材 1-1 とした。

[0194] [支持基材 1-1U]

PET 樹脂フィルム (東レ (株) 製 ルミラー T60) にコロナ処理を施した。コロナ処理面に易接着層用塗料組成物 1-1 を、バーコーター (#2) を用いて塗工した。塗工した後、下記に示す第一段階の乾燥を行い、次いで第二段階の乾燥を行った。

・ 第一段階

|      |           |
|------|-----------|
| 熱風温度 | 100℃      |
| 熱風風速 | 2 m/s     |
| 風向   | 塗工面に対して平行 |
| 乾燥時間 | 1.5 分間    |

・ 第二段階

|      |           |
|------|-----------|
| 熱風温度 | 150℃      |
| 熱風風速 | 5 m/s     |
| 風向   | 塗工面に対して垂直 |
| 乾燥時間 | 1.5 分間    |

作成した支持基材を、易接着層を有する支持基材 1-1U とした。

[0195] [支持基材 1-2U ~ 1-5U]

易接着層用塗料組成物 1-1 を別の易接着層用塗料組成物に変更する以外

は、支持基材 1-1 U と同様にして支持基材を作成した。使用した易接着層用塗料組成物と作成した支持基材の組合せは以下のとおりである。

- ・支持基材 1-2 U : 易接着層用塗料組成物 1-2
- ・支持基材 1-3 U : 易接着層用塗料組成物 1-3
- ・支持基材 1-4 U : 易接着層用塗料組成物 1-4
- ・支持基材 1-5 U : 易接着層用塗料組成物 1-5。

[0196] [支持基材 1-1 H]

PET 樹脂フィルム（東レ（株）製 ルミラー T60）にコロナ処理を施した。コロナ処理面にハードコート層用塗料組成物 1-1 を、バーコーター（＃16）を用いて塗工した。塗工した後、第一段階の乾燥を行い、次いで第二段階の乾燥を行った。

・ 第一段階

熱風温度      70℃  
熱風風速      2 m/s  
風向            塗工面に対して平行  
乾燥時間      1.5 分間

・ 第二段階

熱風温度      130℃  
熱風風速      5 m/s  
風向            塗工面に対して垂直  
乾燥時間      1.5 分間

乾燥した後、160 W/cm の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 600 W/cm<sup>2</sup>、積算光量 500 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を、酸素濃度 0.1 体積% の下で照射して硬化させた。作成した支持基材を、ハードコート層を有する支持基材 1-1 H とした。

[0197] [支持基材 1-2 H]

ハードコート層用塗料組成物 1-1 をハードコート層用塗料組成物 1-2 に変更する以外は、支持基材 1-1 H と同様にして支持基材を作成した。作

成した支持基材を支持基材 1-2Hとした。

[0198] [実施例 1-1 (反射防止部材)]

支持基材 1-1 の易接着層用塗料組成物が塗工されている面上に、反射防止層用塗料組成物 1-1 を、バーコーター (#10) を用いて塗工した。塗工した後、下記に示す第一段階の乾燥を行い、次いで第二段階の乾燥を行った。

・ 第一段階

|      |           |
|------|-----------|
| 熱風温度 | 35℃       |
| 熱風風速 | 1.5 m/s   |
| 風向   | 塗工面に対して平行 |
| 乾燥時間 | 1.5 分間    |

・ 第二段階

|      |           |
|------|-----------|
| 熱風温度 | 130℃      |
| 熱風風速 | 7 m/s     |
| 風向   | 塗工面に対して垂直 |
| 乾燥時間 | 2 分間      |

なお、熱風の風速は動静圧管による測定値を使用した。

乾燥した後、160W/cmの高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度600W/cm<sup>2</sup>、積算光量800mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を、酸素濃度0.1体積%の下で照射して硬化させた。この作成方法を作成方法 1-1 とする。作成した反射防止部材を実施例 1-1 とした。

[0199] [実施例 1-2～1-6, 1-9, 1-13～1-16、比較例 1-3～1-7 (反射防止部材)]

支持基材 1-1 を別の支持基材に変更し、反射防止層用塗料組成物 1-1 を別の反射防止層用塗料組成物に変更する以外は、実施例 1-1 と同様にして反射防止部材を作成した。なお、易接着層用塗料組成物ではなくハードコート層用塗料組成物が塗工されている支持基材を使用した場合は、ハードコート層用塗料組成物が塗工されている面に反射防止層用塗料組成物を塗工し

た。使用した支持基材と反射防止層用塗料組成物、および作成した反射防止部材の組合せは以下のとおりである。

- ・実施例 1-2 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-2
- ・実施例 1-3 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-3
- ・実施例 1-4 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-4
- ・実施例 1-5 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-5
- ・実施例 1-6 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-6
- ・実施例 1-9 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-16
- ・実施例 1-11 : 支持基材 1-1U、反射防止層用塗料組成物 1-1
- ・実施例 1-12 : 支持基材 1-2U、反射防止層用塗料組成物 1-1
- ・実施例 1-13 : 支持基材 1-3U、反射防止層用塗料組成物 1-1
- ・実施例 1-14 : 支持基材 1-4U、反射防止層用塗料組成物 1-1
- ・比較例 1-3 : 支持基材 1-1H、反射防止層用塗料組成物 1-13
- ・比較例 1-4 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-14
- ・比較例 1-5 : 支持基材 1-1、反射防止層用塗料組成物 1-15
- ・比較例 1-6 : 支持基材 1-5U、反射防止層用塗料組成物 1-1
- ・比較例 1-7 : 支持基材 1-2H、反射防止層用塗料組成物 1-1。

[0200] [実施例 1-7、1-8 (反射防止部材)]

反射防止層用塗料組成物 1-1 を別の反射防止層用塗料組成物に変更し、塗工するバーコーター（#10）を別のバーコーターに変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして反射防止部材を作成した。使用した反射防止層用塗料組成物とバーコーター、および作成した反射防止部材の組合せは以下のとおりである。

- ・実施例 1-7 : 反射防止層用塗料組成物 1-7、バーコーター（#18）
- ・実施例 1-8 : 反射防止層用塗料組成物 1-8、バーコーター（#24）。

[0201] [比較例 1-1 (反射防止部材)]

支持基材 1-1 の易接着性塗料が塗工されている面上に、反射防止層用塗料組成物 1-10 を、バーコーター（# 18）を用いて塗工した。塗工した後、下記に示す第一段階の乾燥を行い、次いで第二段階の乾燥を行った。

・ 第一段階

熱風温度      70℃  
熱風風速      3 m/s  
風向            塗工面に対して平行  
乾燥時間      1.5 分間

・ 第二段階

熱風温度      130℃  
熱風風速      7 m/s  
風向            塗工面に対して垂直  
乾燥時間      1.5 分間

乾燥した後、160 W/cm の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 600 W/cm<sup>2</sup>、積算光量 800 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を、酸素濃度 0.1 体積% の下で照射して硬化させた。

[0202]    次いで、硬化した反射防止層用塗料組成物 1-10 の面上に、反射防止層用塗料組成物 1-9 をバーコーター（# 10）を用いて塗工した。塗工した後、同じ乾燥装置にて、下記条件で乾燥を行った。

・ 第一段階

熱風温度      35℃  
熱風風速      1.5 m/s  
風向            塗工面に対して平行  
乾燥時間      1.5 分間

・ 第二段階

熱風温度      130℃  
熱風風速      7 m/s  
風向            塗工面に対して垂直

乾燥時間 2分間

乾燥した後、 $160\text{W}/\text{cm}$ の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $600\text{W}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を、酸素濃度0.1体積%の下で照射して硬化させた。この作成方法を作成方法1-2とした。作成した反射防止部材を比較例1-1とした。

[0203] [比較例1-2（反射防止部材）]

1回目の塗工時に用いる反射防止層用塗料組成物を、反射防止層用塗料組成物1-10から反射防止層用塗料組成物1-11に変更し、塗工するバーコーターを、（#18）から（#10）に変更した以外は、比較例1-1と同様にして反射防止部材を作成した。作成した反射防止部材を比較例1-2とした。

[0204] [実施例1-10（反射防止部材）]

支持基材1-1の易接着性塗料が塗工されている面上に、反射防止層用塗料組成物1-10を、バーコーター（#18）を用いて塗工した。塗工した後、下記に示す第一段階の乾燥を行い、次いで第二段階の乾燥を行った。

・ 第一段階

熱風温度  $70^{\circ}\text{C}$   
熱風風速  $3\text{m}/\text{s}$   
風向 塗工面に対して平行  
乾燥時間 1.5分間

・ 第二段階

熱風温度  $130^{\circ}\text{C}$   
熱風風速  $7\text{m}/\text{s}$   
風向 塗工面に対して垂直  
乾燥時間 1.5分間

乾燥した後、 $160\text{W}/\text{cm}$ の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 $300\text{W}/\text{cm}^2$ 、積算光量 $400\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を、酸素存在下で照射して硬化させた。

[0205] 次いで、硬化した反射防止層用塗料組成物 1-10 の面上に、反射防止層用塗料組成物 1-17 を、バーコーター（#10）を用いて塗工した。塗工した後、同じ乾燥装置にて、下記条件で乾燥を行った。

・ 第一段階

|      |           |
|------|-----------|
| 熱風温度 | 35℃       |
| 熱風風速 | 1 m/s     |
| 風向   | 塗工面に対して平行 |
| 乾燥時間 | 1 分間      |

・ 第二段階

|      |           |
|------|-----------|
| 熱風温度 | 150℃      |
| 熱風風速 | 7 m/s     |
| 風向   | 塗工面に対して垂直 |
| 乾燥時間 | 3 分間      |

乾燥した後、160W/cm の高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度 600W/cm<sup>2</sup>、積算光量 800mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を、酸素濃度 0.1 体積% の下で照射して硬化させた。この作成方法を作成方法 1-3 とした。作成した反射防止部材を実施例 1-10 とした。

[0206] [反射防止部材の評価]

作製した反射防止部材について次に示す性能評価を実施した。得られた結果を表 1-4 ~ 1-6 に示す。特に断りのある場合を除き、測定は各実施例・比較例において 1 つのサンプルについて場所を変えて 3 回測定を行い、その平均値を用いた。

[0207] [支持基材の表面粗さ Ra (nm)]

表面粗さ Ra は、表面粗さ計（SURFCORDER ET4000A：（株）小坂研究所製）を用い、JIS-B-0601：2001 に基づき、下記測定条件にて測定を行った。表面粗さ計は（株）小坂研究所製の SURFCORDER ET4000A を使用した。測定は、支持基材の反射防止

層用塗料組成物を塗工する側の面について行った。

<測定条件>

測定速度：0.1 mm/S

評価長さ：10 mm

カットオフ値 $\lambda_c$ ：0.1 mm

フィルタ：ガウシアンフィルタ低域カット。

[0208] [反射防止層中の第1層と第2層の厚み]

反射防止層中の第1層と第2層の厚みは、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定した。反射防止層の断面の超薄切片をTEMにより20万倍の倍率で撮影した。撮影した画像から、画像処理ソフト「Easy Access」を使用して各層の厚みを読み取った。合計で30箇所の厚みを測定して、その平均値を層の厚みとした。

[0209] [反射防止層中の第1層と第2層の屈折率]

反射防止層中の第1層と第2層の屈折率は、反射分光膜厚計を用いて測定した。反射分光膜厚計は大塚電子（株）製のFE-3000を使用した。反射分光膜厚計により、300～800 nmの範囲での反射率を測定した。そして、この装置に付属のソフトウェア「FE-Analysis」を用い、大塚電子（株）製「膜厚測定装置 総合カタログP6（非線形最小二乗法）」に記載の方法に従い、550 nmにおける屈折率を求めた。

この際、屈折率の波長分散の近似式として下記のCauchyの分散式を用い、最小二乗法（カーブフィッティング法）により光学定数（ $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ ）を計算し、550 nmにおける屈折率を測定した。

$$n = (C_3 / \lambda^4) + (C_2 / \lambda^2) + C_1$$

$n$ は屈折率、 $\lambda$ は波長、 $C_1$ 、 $C_2$ 、 $C_3$ は光学定数を表す。

[0210] [第1層と第2層とで形成される界面]

反射防止層中の第1層と第2層とで形成される界面の有無は、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて判断した。反射防止層の超薄切片を、TEMにより20万倍の倍率で撮影した。撮像した画像を、画像処理ソフト「Easy

「Easy Access」を使用して、ホワイトバランスを最明部と最暗部が8 bitのトーンカーブに収まるように調整した。さらに2種類の粒子が明確に見分けられるようにコントラストを調節した。

このとき1つの層と他の層との間に明確な境界を引くことができる場合を、明確な界面があるとみなした。

- ・明確な境界を引くことができる場合 : A
- ・明確な境界を引くことができない場合 : C。

[0211] [a、b、cの長さ]

前述の「第1層と第2層とで形成される界面」に引き続き、透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて以下の作業を行い、a、b、cの長さを測定した。

第1層と第2層とで形成される界面上に、直線距離が500 nm以上になるように2点A1、A2を決め、その2点を結ぶ直線の長さaを求めた。

次いで、object検出モードにて、閾値の調節によって第1層と第2層の界面を検出させ、この2点A1、A2の間の界面に沿った長さbを計測した。

さらに、A1を通り支持基材の第1の面に直交する補助線を引いた。大気と第1層とで形成される界面とこの補助線との交点をC1とした。同様に、A2を通り支持基材の第1の面に直交する補助線を引いた。大気と第1層とで形成される界面とこの補助線との交点をC2とした。この2点C1、C2の間の第1層と大気とで形成される界面に沿った長さcを、上記と同様にして計測した。

測定したa、b、cの長さから、 $b/a$ 、 $b/c$ を求めた。

[0212] [第2層に存在する粒子の数平均粒子径]

第2層に存在する粒子の数平均粒子径は透過型電子顕微鏡（TEM）を用いて測定した。前述の「第1層と第2層とで形成される界面」で区別した第2層部分を、TEMにより50万倍で観察した。画像処理ソフト「Easy Access」を用いて、観察した画面内に存在する100個の粒子の粒子径 $d_p$ を測定した。画面内に100個の粒子が存在しない場合は、同じ条件

で別の箇所を観察し、合計 100 個の粒子の粒子径  $d_p$  を測定した。ここで、粒子径  $d_p$  とは、粒子の最大の径、つまり粒子の長径である。内部に空洞を有する粒子の場合も同様に、粒子の最大の径を測定する。100 個の粒子の粒子径  $d_p$  の平均値を、第 2 層に存在する粒子の数平均粒子径とした。

[0213] [表面張力  $\gamma_F$  (mN/m)]

疎水性化合物 B の表面張力  $\gamma_F$  は、自動接触角計を用いて測定した。自動接触角計は協和界面科学（株）製の DM-501 を使用した。25℃の環境下にてテフロン（登録商標）製のシリンジより液体の化合物を押し出し、シリンジの先端に形成された液滴の形状を付属の多機能統合解析ソフト「FAMAS」で解析し、表面張力を算出した。解析に際しては、「FAMAS 取り扱い説明書」に記載の方法に従って解析した。算出に必要な化合物の密度は、25℃の環境下にて密度比重計を用いて測定した。密度比重計は、京都電子工業（株）製の DA-130N を使用した。

[0214] [振動式粘度計による粘度  $\eta_F$  (mPa/s)]

疎水性化合物 B の振動式粘度計による粘度  $\eta_F$  は、音叉型振動式粘度計を用いて測定した。音叉型振動式粘度計は（株）エー・アンド・デイ製の SV-10 を使用した。循環水ジャケットに通水し 25℃の環境下にて、「振動式粘度計取り扱い説明書」に記載の方法に従い粘度  $\eta_F$  を測定した。

[0215] [モル体積  $V_F$  (cm<sup>3</sup>/mol)]

疎水性化合物 B のうちフッ素化合物 B を使用した場合のモル体積  $V_F$  は、基のモル体積を「フッ素試薬」2008 カタログ（ダイキン化成販売（株））に基づいて算出した。

[0216] [数平均分子量]

疎水性化合物 B の数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒にし、分子量既知の単分散ポリスチレンを標準物質として用い、ゲルパーミエーションクロマトグラフを用いて測定した。ゲルパーミエーションクロマトグラフは、（株）島津製作所製の GC-2010 を使用した。数平均分子量  $M_n$  は、分子量  $M_i$  の分子数を  $N_i$  とした際に、 $M_n = \sum M_i N_i / \sum N_i$  で定義される。

[0217] [粘度変化  $\Delta \eta$ ]

反射防止層用塗料組成物のせん断粘度  $\eta_1$  および  $\eta_2$  は、回転レオメーターを用いて測定した。回転レオメーターは、ティー・エイ・インスツルメント・ジャパン（株）製の AR1000 を使用した。測定用ジオメトリーには、直径 40 mm 角度  $2^\circ$  のコーンアンドプレートを使用した。

測定は、測定温度  $25^\circ\text{C}$  で、ステップ状にせん断速度を変化させた定常流測定を行った。具体的には、せん断速度  $100\text{ s}^{-1}$  で予備せん断（30 秒間）した後、せん断速度  $1000\text{ s}^{-1}$  から  $0.01\text{ s}^{-1}$  まで、対数間隔で計 16 点（ $1000\text{ s}^{-1}$ 、 $10\text{ s}^{-1}$ 、 $0.1\text{ s}^{-1}$ 、 $0.01\text{ s}^{-1}$  の 4 点を含む 16 点）の測定を行った。このデータからせん断速度  $0.1\text{ s}^{-1}$  における粘度  $\eta_1$ （ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）、および  $10\text{ s}^{-1}$  における粘度  $\eta_2$ （ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）を求めた。そして、粘度  $\eta_1$  と粘度  $\eta_2$  の差である粘度変化  $\Delta \eta$ （ $=\eta_1 - \eta_2$ ）を求めた。

## [0218] [SIMS によるイオン強度]

SIMS のイオン強度は、米国 PHI 社製二次イオン質量分析装置 PHI 6300 を使用して測定した。一次イオン  $\text{CS}^+$  をイオンエネルギー  $3\text{ keV}$ 、一次イオン電流  $150\text{ nA}$  で、 $300\text{ }\mu\text{m} \times 600\text{ }\mu\text{m}$  の領域を走査した。その中央 9% の面積領域について、反射防止部材の第 1 層の表面から支持基材まで分析し、二次イオン強度（ $\text{counts}$ ）を測定した。

厚み方向における二次イオン強度の算出には、スパッタ速度の算出が必要であるが、このスパッタ速度は材料により異なる。そこで、TEM（透過型電子顕微鏡、日立製作所（株）製 H-9500）により予め各層の厚みを測定し、第 1 層の表面から支持基材までスパッタに要した時間からスパッタ速度を算出した。そして、横軸測定位置（スパッタ深さ）と二次イオン強度のグラフを作成して、そのグラフから厚み方向の中心位置における二次イオン強度を読み取った。

このようにして、第 1 層の厚み方向の中心位置における SIMS によるフッ素原子のイオン強度  $F_L$ 、第 2 層の厚み方向の中心位置における SIMS によ

るフッ素原子のイオン強度 $F_H$ 、第2層の厚み方向の中心位置における、SIMSによる酸素原子のイオン強度 $O_H$ を算出した。

[0219] [耐擦傷性]

反射防止層の表面に $250\text{ g/cm}^2$ 荷重となるスチールウール（#0000）を垂直にあて、 $1\text{ cm}$ の長さで10往復させた。目視される傷の本数を数えた。下記の基準で分類し、3点以上を合格とした。

- 5点： 0本
- 4点： 1本以上5本未満
- 3点： 5本以上10本未満
- 2点： 10本以上20本未満
- 1点： 20本以上。

[0220] [耐摩耗性]

本光製作所製消しゴム摩耗試験機の先端（先端部面積  $1\text{ cm}^2$ ）に、白ネル（興和（株）製）を取り付け、 $500\text{ g}$ の荷重をかけて反射防止層の表面を $5\text{ cm}$ の長さで5000回往復させた。目視される傷の本数を数えた。下記の基準で分類し、3点以上を合格とした。

- 5点： 傷なし
- 4点： 1～10本の傷
- 3点： 11～20本の傷
- 2点： 21本以上の傷
- 1点： 試験部分の反射防止層が全面剥離。

[0221] [透明性]

JIS K 7136（2000）に基づき、日本電色工業（株）製ヘイズメーターを使用してヘイズを測定した。反射防止部材を、反射防止層側から光が透過するように装置に置いて測定を行った。ヘイズ値が2%未満であれば透明性が合格とした。

[0222] [耐薬品性]

1質量%の $\text{NaOH}$ 溶液を反射防止層の表面に滴下させた。15分経過後

にガーゼを用いて拭取り作業を行った。拭取り後の表面状態を観察することにより、表面が侵されているかどうか目視で判定した。

液滴の跡がなければ評価A、跡が確認できれば評価Cとした。一つのサンプルについて場所を変えた3ヶ所について評価し、最も多い評価結果を採用した。Aであれば耐薬品性が合格とした。

[0223] [密着性]

反射防止層の表面に1mm<sup>2</sup>のクロスカットを100個入れた。常態下（23℃、相対湿度65%）で、ニチバン（株）会社製セロハンテープをその上に貼り付け、ゴムローラーを用いて、荷重19.6Nで3往復させ、押し付けた。そして、90度方向に剥離し、残存した個数により評価した。AAまたはAであれば密着性が合格とした。

- ・ 100個残った。 : AA
- ・ 80個以上99個以下残った。 : A
- ・ 50個以上79個以下残った。 : B
- ・ 49個以下残った。 : C。

[0224] [耐候性]

紫外線劣化促進試験機アイスーパーUVテスターSUV-W131（岩崎電気（株）製）を用い、下記の条件で強制紫外線照射試験を行なった。照射後に反射防止層の密着性を評価した。

「紫外線照射条件」

照度：100mW/cm<sup>2</sup>、温度：60℃、相対湿度：50%RH、照射時間：50時間

密着性は、JIS K5600-5-6（1999）に準拠した付着性（クロスカット法）を行いて評価した。密着性の評価結果を、反射防止層の劣化の指標とした。AまたはBであれば耐候性が合格とした。

- ・ 剥離なし（劣化無し） : A
- ・ 一部剥離（低度の劣化） : B
- ・ 全面剥離（劣化有り） : C。

## [0225] [反射防止性能]

(株) 島津製作所製の分光光度計UV-3100を用いて400nmから800nmの波長範囲の反射率を測定した。最低反射率（ボトム反射率）が0.8%未満であれば、反射防止性能が合格とした。

## [0226] [干渉ムラ]

支持基材の反射防止層を形成していない側の面を、つや消し黒のスプレー塗料にて均一に塗工した。この試料の反射防止層側を、斜め方向から三波長蛍光灯（FL20SS・EX-N/18（松下電器産業（株）製）の付いた電気スタンド）で照射した。その時に見える干渉縞を目視で評価した。下記の基準で分類し、3点以上を合格とした。

5点：干渉ムラが無く、きれいに見える

3点：干渉ムラが確認出来るが、使用上問題ないレベル

1点：干渉ムラが確認出来、使用上問題となるレベル。

[0227] 表1-4～1-6に反射防止部材の評価結果をまとめた。各評価項目の全てが合格の反射防止部材が、問題なく使用できる反射防止部材である。

[0228] 表1-6に示すように全ての実施例の反射防止部材は、全ての項目で合格している。

実施例1-6の反射防止部材は、第2層の厚みが好ましい範囲より薄く、耐擦傷性と耐摩耗性がやや劣っていたが、問題なく使用できる反射防止部材であった。

実施例1-8の反射防止部材は、第2層の厚みが好ましい範囲より厚く、透明性、反射防止性能がやや劣っていたが、問題なく使用できる反射防止部材であった。

実施例1-9の反射防止部材は、第2層に存在する粒子の数平均粒子径が好ましい範囲より大きく、耐摩耗性と干渉ムラがやや劣っていたが、問題なく使用できる反射防止部材であった。

好ましい製造方法とは異なる方法で製造された実施例1-10の反射防止部材は、フッ素原子のイオン強度比（FL/FH）と、b/cの値が本発明の

好ましい範囲から外れ、耐擦傷性、耐磨耗性、干渉ムラがやや劣るが、問題なく使用できる反射防止部材であった。

[0229] 比較例 1-1 から 1-3 は、 $b/a$  が 1.1 以下であるため、いずれも耐磨耗性、密着性、耐薬品性、耐候性に劣っていた。さらに、比較例 1-1 と 1-2 は、その中でも更に  $B/A$  が小さいので、干渉ムラが劣っていた。比較例 1-4 は  $b/a$  が 1.45 以上であるため、反射防止性能に劣っていた。

比較例 1-5 から 1-7 はいずれも反射防止層の中に 2 つの層が形成できていないため、反射防止性能、透明性が劣っていた。

[0230] [表1-1]

【表 1-1】

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 低屈折率層成分 | 高屈折率層成分 | バインダー原料 | 粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) |
|-----------------|---------|---------|---------|------------------------|
| 1-1             | 1-a     | A-8     | A       | 0.5                    |
| 1-2             | 1-a     | A-15    | A       | 0.5                    |
| 1-3             | 1-b     | B-15    | B       | 0.5                    |
| 1-4             | 1-b     | B-8     | B       | 0.5                    |
| 1-5             | 1-a     | B-8     | B       | 0.1                    |
| 1-6             | 1-a     | A-8     | A       | 0.1                    |
| 1-7             | 1-a     | A-8     | A       | 1                      |
| 1-8             | 1-a     | B-8     | B       | 2                      |
| 1-9             | 1-a     | —       | A       | 100                    |
| 1-10            | —       | A-25    | A       | 100                    |
| 1-11            | —       | A-8     | A       | 100                    |
| 1-13            | 1-b     | x       | —       | 100                    |
| 1-14            | 1-c     | B-8     | B       | 0.5                    |
| 1-15            | 1-d     | A-8     | A       | 0.5                    |
| 1-16            | 1-b     | A-25    | A       | 0.5                    |
| 1-17            | 1-a     | —       | A, C    | 100                    |

[0231]

[表1-2]

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 疎水性化合物Bの<br>含有量<br>(質量%) | フッ素化合物B |                |                    |               | フッ素処理無機粒子<br>／他の無機粒子<br>(質量比率) |
|-----------------|--------------------------|---------|----------------|--------------------|---------------|--------------------------------|
|                 |                          | 数平均分子量  | 粘度( $\eta_F$ ) | 表面張力( $\gamma_F$ ) | モル体積( $V_F$ ) |                                |
| 1-1             | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-2             | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-3             | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-4             | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-5             | 3.8                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/3.4                          |
| 1-6             | 2.7                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/2.5                          |
| 1-7             | 20                       | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/16.7                         |
| 1-8             | 30                       | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/24                           |
| 1-9             | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1                              |
| 1-10            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 1-11            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 1-13            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1/4.5                          |
| 1-14            | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-15            | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-16            | 5.1                      | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/4.5                          |
| 1-17            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1                              |

[0232]

[表1-3]

【表 1-3】

|          | 支持基材 | 支持基材の<br>表面粗さ (Ra)<br>(*1) | ハードコート層用<br>塗料組成物 | 易接着層用<br>塗料組成物 | 反射防止層用<br>塗料組成物 | 反射防止部材の<br>作製方法 | 支持基材上への<br>塗布回数 | 支持基材上の<br>形成層数 |
|----------|------|----------------------------|-------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| 実施例 1-1  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-2  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-2             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-3  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-3             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-4  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-4             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-5  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-5             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-6  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-6             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-7  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-7             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-8  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-8             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-9  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-16            | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-10 | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-10/1-17       | 1-3             | 2               | 2              |
| 実施例 1-11 | 1-1U | 8                          |                   | 1-1            | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-12 | 1-2U | 15                         |                   | 1-2            | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-13 | 1-3U | 22                         |                   | 1-3            | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |
| 実施例 1-14 | 1-4U | 30                         |                   | 1-4            | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |
| 比較例 1-1  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-10/1-9        | 1-2             | 2               | 2              |
| 比較例 1-2  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-11/1-9        | 1-2             | 2               | 2              |
| 比較例 1-3  | 1-1H | 3                          | 1-1               |                | 1-13            | 1-1             | 1               | 2              |
| 比較例 1-4  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-14            | 1-1             | 1               | 2              |
| 比較例 1-5  | 1-1  | 8                          |                   |                | 1-15            | 1-1             | 1               | 2              |
| 比較例 1-6  | 1-5U | 50                         |                   | 1-5            | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |
| 比較例 1-7  | 1-2H | 50                         | 1-2               |                | 1-1             | 1-1             | 1               | 2              |

(\*1) 反射防止層用塗料組成物を塗布する面の表面粗さ

[0233] [表1-4]

【表 1-4】

|          | 屈折率  |      | 各層の厚み |      |         | 第2層に存在する粒子の<br>数平均粒子径<br>(nm) |
|----------|------|------|-------|------|---------|-------------------------------|
|          | 第1層  | 第2層  | 第1層   | 第2層  | ハードコート層 |                               |
| 実施例 1-1  | 1.38 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-2  | 1.38 | 1.64 | 95    | 800  | —       | 19.2                          |
| 実施例 1-3  | 1.36 | 1.64 | 95    | 800  | —       | 19.2                          |
| 実施例 1-4  | 1.36 | 1.64 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-5  | 1.38 | 1.68 | 95    | 600  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-6  | 1.38 | 1.68 | 95    | 450  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-7  | 1.38 | 1.68 | 95    | 3500 | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-8  | 1.38 | 1.68 | 95    | 4500 | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-9  | 1.36 | 1.64 | 95    | 800  | —       | 27.9                          |
| 実施例 1-10 | 1.36 | 1.64 | 95    | 2000 | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-11 | 1.38 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-12 | 1.38 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-13 | 1.38 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 実施例 1-14 | 1.38 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 比較例 1-1  | 1.36 | 1.64 | 95    | 2000 | —       | 31                            |
| 比較例 1-2  | 1.36 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 比較例 1-3  | 1.36 | 1.64 | 95    | 200  | 2000    | 27.9                          |
| 比較例 1-4  | 1.45 | 1.68 | 95    | 800  | —       | 9.8                           |
| 比較例 1-5  | 1.56 | 1.48 | —     | —    | —       | —                             |
| 比較例 1-6  | 1.54 | 1.5  | —     | —    | —       | —                             |
| 比較例 1-7  | 1.52 | 1.52 | —     | —    | 2000    | —                             |

[0234]

[表1-5]

【表 1-5】

|          | 界面の形成 | 長さの比 |      | $F_H$ と $O_H$ の関係 | イオン強度比<br>( $F_L/F_H$ ) |
|----------|-------|------|------|-------------------|-------------------------|
|          |       | b/a  | b/c  |                   |                         |
| 実施例 1-1  | A     | 1.27 | 1.23 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-2  | A     | 1.17 | 1.09 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-3  | A     | 1.21 | 1.18 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-4  | A     | 1.35 | 1.25 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-5  | A     | 1.12 | 1.10 | $F_H \geq O_H$    | 150                     |
| 実施例 1-6  | A     | 1.11 | 1.07 | $F_H \geq O_H$    | 150                     |
| 実施例 1-7  | A     | 1.35 | 1.24 | $F_H \geq O_H$    | 40                      |
| 実施例 1-8  | A     | 1.42 | 1.35 | $F_H \geq O_H$    | 40                      |
| 実施例 1-9  | A     | 1.13 | 1.08 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-10 | A     | 1.11 | 1.05 | $F_H \geq O_H$    | 200                     |
| 実施例 1-11 | A     | 1.27 | 1.23 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-12 | A     | 1.30 | 1.24 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-13 | A     | 1.36 | 1.25 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 実施例 1-14 | A     | 1.40 | 1.30 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 比較例 1-1  | A     | 1.04 | 1.03 | $F_H < O_H$       | 200                     |
| 比較例 1-2  | A     | 1.03 | 1.02 | $F_H < O_H$       | 200                     |
| 比較例 1-3  | A     | 1.08 | 1.00 | $F_H < O_H$       | 200                     |
| 比較例 1-4  | A     | 1.50 | 1.45 | $F_H \geq O_H$    | 130                     |
| 比較例 1-5  | C     | —    | —    | $F_H < O_H$       | 1                       |
| 比較例 1-6  | C     | —    | —    | $F_H < O_H$       | 1                       |
| 比較例 1-7  | C     | —    | —    | $F_H < O_H$       | 1                       |

[0235]

[表1-6]

【表 1-6】

|          | 耐擦傷性 | 耐摩耗性 | 透明性(ヘイズ)<br>(%) | 反射防止性能<br>(%) | 干渉ムラ | 密着性 | 耐薬品性 | 耐候性 |
|----------|------|------|-----------------|---------------|------|-----|------|-----|
| 実施例 1-1  | 5    | 5    | 1.30            | 0.2           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-2  | 5    | 4    | 1.35            | 0.2           | 3    | A   | A    | B   |
| 実施例 1-3  | 4    | 4    | 1.30            | 0.2           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-4  | 5    | 4    | 1.28            | 0.4           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-5  | 4    | 3    | 1.22            | 0.3           | 3    | A   | A    | B   |
| 実施例 1-6  | 3    | 3    | 1.18            | 0.3           | 3    | A   | A    | B   |
| 実施例 1-7  | 5    | 5    | 1.70            | 0.5           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-8  | 5    | 4    | 1.85            | 0.7           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-9  | 4    | 3    | 1.30            | 0.3           | 3    | A   | A    | B   |
| 実施例 1-10 | 3    | 3    | 1.50            | 0.3           | 3    | A   | A    | B   |
| 実施例 1-11 | 5    | 5    | 1.30            | 0.2           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-12 | 5    | 5    | 1.35            | 0.3           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-13 | 5    | 5    | 1.50            | 0.5           | 5    | AA  | A    | A   |
| 実施例 1-14 | 5    | 5    | 1.95            | 0.7           | 5    | AA  | A    | A   |
| 比較例 1-1  | 3    | 2    | 1.35            | 0.3           | 1    | C   | C    | C   |
| 比較例 1-2  | 1    | 2    | 1.25            | 0.3           | 1    | C   | C    | C   |
| 比較例 1-3  | 3    | 2    | 1.65            | 0.5           | 3    | C   | C    | C   |
| 比較例 1-4  | 4    | 4    | 1.95            | 1.5           | 5    | A   | A    | A   |
| 比較例 1-5  | 3    | 3    | 5.20            | 1.2           | 5    | C   | C    | C   |
| 比較例 1-6  | 3    | 3    | 5.20            | 2.5           | 5    | C   | C    | C   |
| 比較例 1-7  | 4    | 4    | 5.20            | 2.5           | 5    | C   | C    | C   |

## [0236] &lt;製造例 2&gt;

## [高屈折率層成分 (2-a)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC (日揮触媒化成(株)製: 固形分30質量%) 6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA (日本化薬(株)製: 固形分100質量%) 1質量部を混合し、固形分濃度40質量%の高屈折率層成分(2-a)を得た。

## [0237] [高屈折率層成分 (2-b)]

アンチモン含有酸化スズ粒子を含有するオプスターTU4005 (JSR社製: 固形分30質量%) 6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA (日本化薬株(株)製: 固形分100質量%) 1質量部を混合し、固形分濃度40質量%の高屈折率層成分(2-b)を得た。

## [0238] [高屈折率層成分 (2-c)]

酸化ジルコニウム粒子を含有するTYZ67-H01 (東洋インキ(株)製: 固形分30質量%) 6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA (日本化薬(株)製: 固形分100質量%) 1質量部を混合し、固形分40質量%の高屈折率層成分(2-c)を得た。

## [0239] [高屈折率層成分 (2-d)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC (日揮触媒化成(株)製: 固形分30質量%) 6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA (日本化薬(株)製: 固形分100質量%) 1質量部を混合し、固形分濃度60質量%の高屈折率層成分(2-d)を得た。

## [0240] [高屈折率層成分 (2-e)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC (日揮触媒化成(株)製: 固形分30質量%) 6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA (日本化薬(株)製: 固形分100質量%) 1質量部を混合し、固形分濃度3.5質量%の高屈折率層成分(2-e)を得た。

## [0241] [高屈折率層成分 (2-f)]

酸化アンチモン含有酸化スズであるオプスターTU4005 (JSR社製

: 固形分 30 質量%) 6 質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA (日本化薬 (株) 製: 固形分 100 質量%) 1 質量部を混合し、固形分濃度 40 質量%の高屈率層成分 (2-f) を得た。

[0242] [低屈折率層成分 (2-a)]

中空シリカであるスルーリア 4110 (日揮触媒化成 (株) 製: 固形分濃度 20 質量%) 15 g に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.37 g と 10 質量%蟻酸水溶液 0.17 g を混合し、70°C にて 1 時間撹拌した。ついで  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  1.38 g と 2,2-アゾビスイソブチロニトリル 0.057 g を加えた後、60 分間 90°C にて加熱撹拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度 14 質量%の低屈折率層成分 (2-a) とした。

[0243] [低屈折率層成分 (2-b)]

中空シリカであるスルーリア 4110 (日揮触媒化成 (株) 製: 固形分濃度 20 質量%) 15 g に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.37 g と 10 質量%蟻酸水溶液 0.17 g を混合し、70°C にて 1 時間撹拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度 14 質量%の低屈折率層成分 (2-b) を得た。

[0244] [低屈折率層成分 (2-c)]

中空シリカであるスルーリア 4110 (日揮触媒化成 (株) 製: 固形分濃度 20 質量%) 15 g に、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度 14 質量%の低屈折率層成分 (2-c) を得た。

[0245] [低屈折率層成分 (2-d)]

中空シリカであるスルーリア 4110 (日揮触媒化成 (株) 製: 固形分濃度 20 質量%) 15 g に、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 1.37 g と 10 質量%蟻酸水溶液 0.17 g を混合し、70°C にて 1 時間撹拌した。ついで、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  1.38 g および 2,2-アゾビスイソブチロニトリル 0.057 g を加えた後、60 分間 90°C にて加熱撹拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、

固形分濃度 3.5 質量%の低屈折率層成分 (2-d) を得た。

[0246] [反射防止層用塗料組成物 2-1]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-1 を得た。

[0247] [反射防止層用塗料組成物 2-2]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-c) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、含有量が 10 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-2 とした。

[0248] [反射防止層用塗料組成物 2-3]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-b) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-3 とした。

[0249] [反射防止層用塗料組成物 2-4]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、含有量が 40 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-4 とした。

。

[0250] [反射防止層用塗料組成物 2-5]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6\text{F}$  を、含有量が 30 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-5 とした

。

[0251] [反射防止層用塗料組成物 2-6]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合し、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6\text{F}$  を、含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-6 とした。

[0252] [反射防止層用塗料組成物 2-7]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4\text{F}$  を、含有量が 30 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-7 とした

。

[0253] [反射防止層用塗料組成物 2-8]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4\text{F}$  を、含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-8 とした

。

## [0254] [反射防止層用塗料組成物 2-9]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  を、含有量が 30 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-9 とした。

## [0255] [反射防止層用塗料組成物 2-10]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  を、含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-10 とした。

## [0256] [反射防止層用塗料組成物 2-11]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  を、含有量が 25 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-11 とした。

## [0257] [反射防止層用塗料組成物 2-12]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$  の 9 量体オリゴマーを、含有量が 5 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-12 とした。

## [0258] [反射防止層用塗料組成物 2-13]

低屈折率層成分（2-a）と高屈折率層成分（2-a）をそれぞれ質量比にて1：7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ の7量体オリゴマーを、含有量が10質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-13とした。

[0259] [反射防止層用塗料組成物2-14]

低屈折率層成分（2-a）と高屈折率層成分（2-a）をそれぞれ質量比にて1：7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ の6量体オリゴマーを、含有量が15質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-14とした。

[0260] [反射防止層用塗料組成物2-15]

低屈折率層成分（2-a）と高屈折率層成分（2-a）をそれぞれ質量比にて1：7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$ の3量体オリゴマーを、含有量が20質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-15とした。

[0261] [反射防止層用塗料組成物2-16]

低屈折率層成分（2-a）と高屈折率層成分（2-a）をそれぞれ質量比にて1：7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物である $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$ を、含有量が20質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-16とした。

[0262] [反射防止層用塗料組成物2-17]

低屈折率層成分（2-a）と高屈折率層成分（2-a）をそれぞれ質量比

にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$  を、含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用 2-17 塗料組成物とした。

[0263] [反射防止層用塗料組成物 2-18]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$  を、含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-18 とした。

[0264] [反射防止層用塗料組成物 2-19]

低屈折率層成分 (2-b) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-19 とした。

[0265] [反射防止層用塗料組成物 2-20]

低屈折率層成分 (2-c) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-20 とした。

[0266] [反射防止層用塗料組成物 2-21]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-d) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらに

フッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ を、含有量が30質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-21とした。

[0267] [反射防止層用塗料組成物2-22]

低屈折率層成分(2-d)と高屈折率層成分(2-e)をそれぞれ質量比にて1:1となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ を、含有量が1質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-22とした。

[0268] [反射防止層用塗料組成物2-23]

低屈折率層成分(2-a)と高屈折率層成分(2-a)をそれぞれ質量比にて1:7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにアクリレートモノマーであるトリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート $[\text{CH}_2=\text{CHCO}-(\text{OCH}_2\text{H}_4)_n-\text{OCH}_2]_3-\text{CCH}_2\text{CH}_3$ を、含有量が44質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-23とした。

[0269] [反射防止層用塗料組成物2-24]

フッ素化合物Bを含まない以外は反射防止層用塗料組成物2-1と同様に作成し、反射防止層用塗料組成物2-24とした。

[0270] [反射防止層用塗料組成物2-25]

低屈折率層成分(2-d)と高屈折率層成分(2-e)をそれぞれ質量比にて10:1となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ を、含有量が1質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-25とした。

## [0271] [反射防止層用塗料組成物 2-26]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-f) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加し、反射防止層用塗料組成物 2-26 とした。

## [0272] [反射防止層用塗料組成物 2-27]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにシリコン化合物 B である PC-4131 (大日本インキ化学工業 (株) 製) を、含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-27 とした。

## [0273] [反射防止層用塗料組成物 2-28]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらに長鎖炭化水素化合物 B である n-デシルトリメトキシシラン (Z-6210、東レ・ダウコーニング (株) 製) を、含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-28 とした。

## [0274] [反射防止層用塗料組成物 2-29]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  とシリコン化合物 A である PC-4131 を、含有量がそれぞれ 2.5 質量% と 2.5 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 2-29 とした。

## [0275] [反射防止層用塗料組成物 2-30]

低屈折率層成分 (2-a) と高屈折率層成分 (2-a) をそれぞれ質量比

にて1 : 7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ と長鎖炭化水素化合物Bであるn-オクチルトリトリエトキシシラン(Z-6341、東レ・ダウコーニング(株)製)を、含有量がそれぞれ2.5質量%と2.5質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物2-30とした。

[0276] [反射防止層用塗料組成物2-31]

低屈折率層成分(2-a)と高屈折率層成分(2-a)をそれぞれ質量比にて1 : 7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加し、反射防止層用塗料組成物2-31とした。

[0277] [反射防止層用塗料組成物2-32]

低屈折率層成分(2-a)と高屈折率層成分(2-a)をそれぞれ質量比にて1 : 7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加し、反射防止層用塗料組成物2-32とした。

[0278] [反射防止層用塗料組成物2-33]

低屈折率層成分(2-b)と高屈折率層成分(2-a)をそれぞれ質量比にて1 : 7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加し、反射防止層用塗料組成物2-33とした。

[0279] [参考実施例2-1~2-24, 参考比較例2-1~2-9(反射防止部材)]

支持基材としてPETフィルム上に易接着性層が形成されているU46(東レフィルム加工(株)製)を用いた。この支持基材の易接着層面上に、表2-5, 2-6に記載の反射防止層用塗料組成物を、バーコーター(#10)を用いて塗工した。塗工後、100℃にて2分間乾燥し、160W/cmの高圧水銀灯ランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度600

$W/cm^2$ 、積算光量  $800 mJ/cm^2$  の紫外線を、酸素濃度 0.1 体積% の下で照射し、反射防止部材を作製した。

[0280] [反射防止部材の評価]

前記製造例 1 と同じ方法により、評価を行った。

[0281] 粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) が  $0.1 mPa \cdot s$  以上  $10 mPa \cdot s$  以下の反射防止層用塗料組成物を使用した参考実施例 2-1 ~ 2-24 の反射防止部材は、反射防止層中に界面が明確な屈折率の異なる 2 層が形成され、反射防止性、耐擦傷性、透明性に優れていた。

[0282] 粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) が  $0.1 mPa \cdot s$  未満の反射防止層用塗料組成物を使用した参考比較例 2-1 の反射防止部材は反射防止性、透明性に劣り、第 1 層と第 2 層の明確な界面が見られなかった。

粘度変化 ( $\Delta \eta$ ) が  $10 mPa \cdot s$  を越える反射防止層用塗料組成物を使用した参考比較例 2-2, 2-3, 2-6 ~ 2-9 の反射防止部材は、反射防止性、透明性に劣り、第 1 層と第 2 層の明確な界面が見られなかった。

フッ素処理無機粒子を含有しない反射防止層用塗料組成物を使用した参考比較例 2-4, 2-5, 2-9 の反射防止部材は、反射防止性、透明性に劣り、第 1 層と第 2 層の明確な界面が見られなかった。

[0283]

[表2-1]

【表 2-1】

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 低屈折率層成分 | 高屈折率層成分 | 塗料組成物の<br>粘度変化( $\Delta \eta$ )<br>( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) | 疎水性化合物Bの有無 |
|-----------------|---------|---------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| 2-1             | 2-a     | 2-a     | 0.1                                                                | フッ素化合物B    |
| 2-2             | 2-a     | 2-c     | 0.7                                                                | フッ素化合物B    |
| 2-3             | 2-a     | 2-b     | 0.1                                                                | フッ素化合物B    |
| 2-4             | 2-a     | 2-a     | 5                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-5             | 2-a     | 2-a     | 1                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-6             | 2-a     | 2-a     | 2                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-7             | 2-a     | 2-a     | 4                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-8             | 2-a     | 2-a     | 7                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-9             | 2-a     | 2-a     | 8                                                                  | 無し         |
| 2-10            | 2-a     | 2-a     | 9                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-11            | 2-a     | 2-a     | 10                                                                 | フッ素化合物B    |
| 2-12            | 2-a     | 2-a     | 10                                                                 | フッ素化合物B    |
| 2-13            | 2-a     | 2-a     | 9                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-14            | 2-a     | 2-a     | 8                                                                  | フッ素化合物B    |
| 2-15            | 2-a     | 2-a     | 7                                                                  | フッ素化合物B    |

[0284]

[表2-2]

【表2-2】

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 低屈折率層成分 | 高屈折率層成分 | 塗料組成物の<br>粘度変化 ( $\Delta \eta$ )<br>( $\text{mPa} \cdot \text{s}$ ) | 疎水性化合物Bの有無             |
|-----------------|---------|---------|---------------------------------------------------------------------|------------------------|
| 2-16            | 2-a     | 2-a     | 0.05                                                                | 無し                     |
| 2-17            | 2-a     | 2-a     | 15                                                                  | 無し                     |
| 2-18            | 2-a     | 2-a     | 100                                                                 | 無し                     |
| 2-19            | 2-b     | 2-a     | 1                                                                   | フッ素化合物B                |
| 2-20            | 2-c     | 2-a     | 1                                                                   | フッ素化合物B                |
| 2-21            | 2-a     | 2-d     | 0.3                                                                 | フッ素化合物B                |
| 2-22            | 2-d     | 2-e     | 0.2                                                                 | フッ素化合物B                |
| 2-23            | 2-a     | 2-a     | 1500                                                                | 無し                     |
| 2-24            | 2-a     | 2-a     | 10                                                                  | 無し                     |
| 2-25            | 2-d     | 2-e     | 0.7                                                                 | フッ素化合物B                |
| 2-26            | 2-a     | 2-f     | 10                                                                  | 無し                     |
| 2-27            | 2-a     | 2-a     | 8                                                                   | シリコン化合物B               |
| 2-28            | 2-a     | 2-a     | 10                                                                  | 長鎖炭化水素化合物B             |
| 2-29            | 2-a     | 2-a     | 0.1                                                                 | シリコン化合物B<br>／フッ素化合物B   |
| 2-30            | 2-a     | 2-a     | 0.2                                                                 | 長鎖炭化水素化合物B<br>／フッ素化合物B |
| 2-31            | 2-a     | 2-a     | 150                                                                 | 無し                     |
| 2-32            | 2-a     | 2-a     | 100                                                                 | 無し                     |
| 2-33            | 2-b     | 2-a     | 2000                                                                | 無し                     |

[0285]

[表2-3]

【表 2-3】

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 疎水性化合物Bの<br>含有量<br>(質量%) | フッ素化合物B |                 |                     |                | フッ素処理無機粒子/<br>他の無機粒子<br>(質量比率) |
|-----------------|--------------------------|---------|-----------------|---------------------|----------------|--------------------------------|
|                 |                          | 数平均分子量  | 粘度 ( $\eta_F$ ) | 表面張力 ( $\gamma_F$ ) | モル体積 ( $V_F$ ) |                                |
| 2-1             | 30                       | 518     | 20              | 16                  | 315            | 1/20                           |
| 2-2             | 10                       | 518     | 20              | 16                  | 315            | 1/20                           |
| 2-3             | 30                       | 518     | 20              | 16                  | 315            | 1/20                           |
| 2-4             | 40                       | 518     | 20              | 16                  | 315            | 1/20                           |
| 2-5             | 30                       | 418     | 15              | 18                  | 269            | 1/20                           |
| 2-6             | 20                       | 418     | 15              | 18                  | 269            | 1/20                           |
| 2-7             | 30                       | 318     | 5               | 24                  | 221            | 1/20                           |
| 2-8             | 20                       | 318     | 5               | 24                  | 221            | 1/20                           |
| 2-9             | —                        | —       | —               | —                   | —              | —                              |
| 2-10            | 20                       | 568     | 10              | 18                  | 350            | 1/20                           |
| 2-11            | 25                       | 468     | 10              | 18                  | 300            | 1/20                           |
| 2-12            | 5                        | 4500    | 120             | 16                  | 1200           | 1/20                           |
| 2-13            | 10                       | 4000    | 100             | 16                  | 1000           | 1/20                           |
| 2-14            | 15                       | 3100    | 80              | 17                  | 800            | 1/20                           |
| 2-15            | 20                       | 1600    | 40              | 18                  | 600            | 1/20                           |

[0286]

[表2-4]

【表 2-4】

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 疎水性化合物Bの<br>含有量<br>(質量%) | フッ素化合物B |                |                    |               | フッ素処理無機粒子/<br>他の無機粒子<br>(質量比率) |
|-----------------|--------------------------|---------|----------------|--------------------|---------------|--------------------------------|
|                 |                          | 数平均分子量  | 粘度( $\eta_F$ ) | 表面張力( $\gamma_F$ ) | モル体積( $V_F$ ) |                                |
| 2-16            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1/20                           |
| 2-17            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1/20                           |
| 2-18            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1/20                           |
| 2-19            | 30                       | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/20                           |
| 2-20            | 30                       | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/20                           |
| 2-21            | 30                       | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/30                           |
| 2-22            | 1                        | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/5                            |
| 2-23            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 2-24            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1/20                           |
| 2-25            | 1                        | 518     | 20             | 16                 | 315           | 2/1                            |
| 2-26            | —                        | —       | —              | —                  | —             | 1/20                           |
| 2-27            | 20                       | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 2-28            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 2-29            | 2.5/2.5                  | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/20                           |
| 2-30            | 2.5/2.5                  | 518     | 20             | 16                 | 315           | 1/20                           |
| 2-31            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 2-32            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |
| 2-33            | —                        | —       | —              | —                  | —             | —                              |

[0287] [表2-5]

【表2-5】

|            | 反射防止層用<br>塗料組成物 | 塗料組成物の粘度変化<br>( $\Delta\eta$ )<br>( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ) | 屈折率  |      | 各層の厚み (nm) |      | 数平均粒子径 (nm) |     |
|------------|-----------------|-----------------------------------------------------------------|------|------|------------|------|-------------|-----|
|            |                 |                                                                 | 第1層  | 第2層  | 第1層        | 第2層  | 第1層         | 第2層 |
| 参考実施例 2-1  | 2-1             | 0.1                                                             | 1.36 | 1.68 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-2  | 2-2             | 0.7                                                             | 1.36 | 1.66 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-3  | 2-3             | 0.1                                                             | 1.36 | 1.65 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-4  | 2-4             | 5                                                               | 1.37 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-5  | 2-5             | 1                                                               | 1.37 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-6  | 2-6             | 2                                                               | 1.37 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-7  | 2-7             | 4                                                               | 1.38 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-8  | 2-8             | 7                                                               | 1.38 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-9  | 2-9             | 8                                                               | 1.38 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-10 | 2-10            | 9                                                               | 1.36 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-11 | 2-11            | 10                                                              | 1.37 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-12 | 2-12            | 10                                                              | 1.39 | 1.65 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-13 | 2-13            | 9                                                               | 1.38 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-14 | 2-14            | 8                                                               | 1.38 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-15 | 2-15            | 7                                                               | 1.37 | 1.67 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-16 | 2-21            | 0.3                                                             | 1.36 | 1.68 | 95         | 3000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-17 | 2-22            | 0.2                                                             | 1.36 | 1.68 | 95         | 500  | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-18 | 2-24            | 10                                                              | 1.39 | 1.65 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-19 | 2-25            | 0.7                                                             | 1.36 | 1.66 | 95         | 250  | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-20 | 2-26            | 10                                                              | 1.39 | 1.65 | 95         | 2000 | 61          | 20  |
| 参考実施例 2-21 | 2-27            | 8                                                               | 1.38 | 1.64 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-22 | 2-28            | 10                                                              | 1.39 | 1.65 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-23 | 2-29            | 0.1                                                             | 1.36 | 1.68 | 95         | 2000 | 61          | 7   |
| 参考実施例 2-24 | 2-30            | 0.2                                                             | 1.36 | 1.68 | 95         | 2000 | 61          | 7   |

[0288]

[表2-6]

【表 2-6】

|           | 反射防止層用<br>塗料組成物 | 塗料組成物の粘度変化<br>( $\Delta \eta$ )<br>(mPa · s) | 屈折率   |       | 各層の厚み (nm) |       | 数平均粒子径 (nm) |       |
|-----------|-----------------|----------------------------------------------|-------|-------|------------|-------|-------------|-------|
|           |                 |                                              | 第 1 層 | 第 2 層 | 第 1 層      | 第 2 層 | 第 1 層       | 第 2 層 |
| 参考比較例 2-1 | 2-16            | 0.05                                         | 1.48  | 1.56  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-2 | 2-17            | 15                                           | 1.5   | 1.54  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-3 | 2-18            | 100                                          | 1.52  | 1.52  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-4 | 2-19            | 1                                            | 1.54  | 1.54  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-5 | 2-20            | 1                                            | 1.48  | 1.54  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-6 | 2-23            | 1500                                         | 1.52  | 1.52  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-7 | 2-31            | 150                                          | 1.53  | 1.54  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-8 | 2-32            | 100                                          | 1.54  | 1.53  | —          | —     | —           | —     |
| 参考比較例 2-9 | 2-33            | 2000                                         | 1.53  | 1.54  | —          | —     | —           | —     |

[0289] [表2-7]

【表 2 - 7】

|              | 反射防止性能<br>(%) | 透明性(ヘイズ)<br>(%) | 界面の形成 | 耐擦傷性 |
|--------------|---------------|-----------------|-------|------|
| 参考実施例 2 - 1  | 0.2           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 2  | 0.2           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 3  | 0.7           | 0.7             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 4  | 0.4           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 5  | 0.3           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 6  | 0.4           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 7  | 0.5           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 8  | 0.5           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 9  | 0.6           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 10 | 0.2           | 0.5             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 11 | 0.3           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 12 | 0.7           | 0.7             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 13 | 0.6           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 14 | 0.5           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 15 | 0.4           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 16 | 0.3           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 17 | 0.5           | 0.6             | A     | 3    |
| 参考実施例 2 - 18 | 0.7           | 0.7             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 19 | 0.2           | 0.5             | A     | 3    |
| 参考実施例 2 - 20 | 0.6           | 0.6             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 21 | 0.6           | 0.7             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 22 | 0.7           | 0.7             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 23 | 0.2           | 0.5             | A     | 5    |
| 参考実施例 2 - 24 | 0.2           | 0.6             | A     | 5    |

[0290] [表2-8]

【表 2 - 8】

|             | 反射防止性能<br>(%) | 透明性(ヘイズ)<br>(%) | 界面の形成 | 耐擦傷性 |
|-------------|---------------|-----------------|-------|------|
| 参考比較例 2 - 1 | 1.5           | 2.2             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 2 | 2             | 2.3             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 3 | 2.5           | 2.6             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 4 | 2.6           | 2.8             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 5 | 2.1           | 2.5             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 6 | 2.5           | 2.8             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 7 | 2.4           | 2.6             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 8 | 2.5           | 2.7             | C     | 3    |
| 参考比較例 2 - 9 | 2.3           | 2.8             | C     | 3    |

[0291] &lt;製造例 3&gt;

## [高屈折率層成分 (3-a)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC（日揮触媒化成（株）製：固形分30質量%）6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA（日本化薬（株）製：固形分100質量%）1質量部を混合し、固形分濃度40質量%の高屈折率層成分（3-a）を得た。

## [0292] [高屈折率層成分 (3-b)]

アンチモン含有酸化スズ粒子を含有するオプスターTU4005（JSR社製：固形分30質量%）6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA（日本化薬（株）製：固形分100質量%）1質量部を混合し、固形分濃度40質量%の高屈折率層成分（3-b）を得た。

## [0293] [高屈折率層成分 (3-c)]

酸化ジルコニウム粒子を含有するTYZ67-H01（東洋インキ（株）製：固形分30質量%）6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA（日本化薬（株）製：固形分100質量%）1質量部を混合し、固形分40質量%の高屈折率層成分（3-c）を得た。

## [0294] [高屈折率層成分 (3-d)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC（日揮触媒化成（株）製：固形分30質量%）6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA（日本化薬（株）製：固形分100質量%）1質量部を混合し、固形分濃度60質量%の高屈折率層成分（3-d）を得た。

## [0295] [高屈折率層成分 (3-e)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC（日揮触媒化成（株）製：固形分30質量%）6質量部と多官能アクリレートであるカヤラッドDPHA（日本化薬（株）製：固形分100質量%）1質量部を混合し、固形分濃度3.5質量%の高屈折率層成分（3-e）を得た。

## [0296] [高屈折率層成分 (3-f)]

酸化チタン粒子を含有するELCOM TO1019TIC（日揮触媒化成（株）製：固形分30質量%）6質量部と多官能アクリレートであるカヤ

ラッドDPHA（日本化薬（株）製：固形分100質量%）1質量部を混合し、固形分濃度35質量%の高屈折率層成分（3-f）を得た。

[0297] [低屈折率層成分（3-a）]

中空シリカであるスルーリア4110（日揮触媒化成（株）製：固形分濃度20質量%）15gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.37gと10質量%蟻酸水溶液0.17gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。ついで、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  1.38gおよび2,2-アゾビスイソブチロニトリル0.057gを加えた後、60分間90℃にて加熱攪拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度14質量%の低屈折率層成分（3-a）を得た。

[0298] [低屈折率層成分（3-b）]

中空シリカであるスルーリア4110（日揮触媒化成（株）製：固形分濃度20質量%）15gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.37gと10質量%蟻酸水溶液0.17gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度14質量%の低屈折率層成分（3-b）を得た。

[0299] [低屈折率層成分（3-c）]

中空シリカであるスルーリア4110（日揮触媒化成（株）製：固形分濃度20質量%）15gに、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度14質量%の低屈折率層成分（3-c）を得た。

[0300] [低屈折率層成分（3-d）]

中空シリカであるスルーリア4110（日揮触媒化成（株）製：固形分濃度20質量%）15gに、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.37gと10質量%蟻酸水溶液0.17gを混合し、70℃にて1時間攪拌した。ついで、 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  1.38gおよび2,2-アゾビスイソブチロニトリル0.057gを加えた後、60分間90℃にて加熱攪拌した。その後、イソプロピルアルコールを加え希釈し、固形分濃度3.5質量%の低屈折率層成分（3-d）を得た。

## [0301] [反射防止層用塗料組成物 3-1]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-1 とした。

## [0302] [反射防止層用塗料組成物 3-2]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-c) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 10 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-2 とした。

## [0303] [反射防止層用塗料組成物 3-3]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-b) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-3 とした。

## [0304] [反射防止層用塗料組成物 3-4]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 40 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-4 とした。

## [0305] [反射防止層用塗料組成物 3-5]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 50 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-5 とした。

## [0306] [反射防止層用塗料組成物 3-6]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合し、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_6\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-6 とした。

## [0307] [反射防止層用塗料組成物 3-7]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-7 とした。

## [0308] [反射防止層用塗料組成物 3-8]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_4\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-8 とした。

## [0309] [反射防止層用塗料組成物 3-9]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 40 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物とした。

## [0310] [反射防止層用塗料組成物 3-10]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-10 とした。

## [0311] [反射防止層用塗料組成物 3-11]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 25 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-11 とした。

## [0312] [反射防止層用塗料組成物 3-12]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$  の 9 量体オリゴマーを、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量% となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-12 とした。

## [0313] [反射防止層用塗料組成物 3-13]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$  の 7 量体オリゴマーを、塗料組成物全体に対する含有量が 10 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-13 とした。

## [0314] [反射防止層用塗料組成物 3-14]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$  の 5 量体オリゴマーを、塗料組成物全体に対する含有量が 15 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-14 とした。

## [0315] [反射防止層用塗料組成物 3-15]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OH})_3$  の 3 量体オリゴマーを、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-15 とした。

## [0316] [反射防止層用塗料組成物 3-16]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CF}_2\text{CF}_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-16 とした。

## [0317] [反射防止層用塗料組成物 3-17]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物である  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-17 とした。

## [0318] [反射防止層用塗料組成物 3-18]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加し、さらにフッ素化合物である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CF}_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 20 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-18 とした。

## [0319] [反射防止層用塗料組成物 3-19]

低屈折率層成分 (3-b) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-19 とした。

## [0320] [反射防止層用塗料組成物 3-20]

低屈折率層成分 (3-c) と高屈折率層成分 (3-a) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-20 とした。

## [0321] [反射防止層用塗料組成物 3-21]

低屈折率層成分 (3-a) と高屈折率層成分 (3-d) をそれぞれ質量比にて 1 : 7 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-21 とした。

## [0322] [反射防止層用塗料組成物 3-22]

低屈折率層成分 (3-d) と高屈折率層成分 (3-e) をそれぞれ質量比にて 1 : 1 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さらにフッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 5 質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物 3-22 とした。

## [0323] [反射防止層用塗料組成物 3-23]

フッ素化合物 B である  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$  の代わりに、アクリレートモノマーであるトリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート  $[\text{CH}_2=\text{CHCOO}-(\text{OCH}_2\text{H}_4)_n-\text{OCH}_2]_3-\text{CCH}_2\text{CH}_3$  を、塗料組成物全体に対する含有量が 30 質量%になるように添加した以外は、塗料組成物 3-1 と同じ組成で作成し、反射防止層用塗料組成物とした。

## [0324] [反射防止層用塗料組成物 3-24]

フッ素化合物を含まない以外は反射防止層用塗料組成物 3-1 と同様に作成し、反射防止層用塗料組成物 3-24 とした。

## [0325] [反射防止層用塗料組成物 3-25]

低屈折率層成分 (3-d) と高屈折率層成分 (3-e) をそれぞれ質量比にて 10 : 1 となるように混合した溶液 100 質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチルー1-フェニルプロパン-1-オンを 3 質量部添加した。さら

にフッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ を、塗料組成物全体に対する含有量が5質量%となるように添加し、反射防止層用塗料組成物3-25とした。

[0326] [反射防止層用塗料組成物3-26]

低屈折率層成分(3-a)と高屈折率層成分(3-f)をそれぞれ質量比にて1:7となるように混合した溶液100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加し、反射防止層用塗料組成物3-26とした。

[0327] [反射防止層用塗料組成物3-27]

高屈折率層成分(3-a)100質量部に、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンを3質量部添加した。さらにフッ素化合物Bである $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CF}_2)_8\text{F}$ を、高屈折率層成分に対する含有量が33質量%となるように添加し、高屈折率層成分(3-a-2)とした。また、低屈折率層成分として、低屈折率層成分(3-a)を用いた。

この高屈折率層成分(3-a-2)と低屈折率成分(3-a)の組合せを便宜的に反射防止用塗料組成物3-27とよぶ。

[0328] [参考実施例3-1~3-18、参考比較例3-1~3-8(反射防止部材)]

支持基材としてPET樹脂フィルム上に易接着性塗料が塗工されているU46(東レフィルム加工(株)製)を用いた。この支持基材の易接着塗料が塗工されている面上に、表3-2に記載の反射防止層用塗料組成物を、バーコーター(#10)を用いて塗工した。塗工後、100℃にて2分間乾燥し、160W/cmの高圧水銀灯ランプ(アイグラフィックス(株)製)を用いて、照度600W/cm<sup>2</sup>、積算光量800mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を、酸素濃度0.1体積%の下で照射し、反射防止部材を作製した。この反射防止部材の作製方法を作製方法3-1とした。

[0329] [参考実施例3-19(反射防止部材)]

支持基材としてPET樹脂フィルム上に易接着塗料が塗工されているU46（東レフィルム加工（株）製）を用いた。この支持基材の易接着塗料が塗工されている面上に、高屈折率塗料（3-a-2）をバーコーター（#4）を用いて塗工した。塗工後、100℃にて1分間乾燥し、160W/cmの高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度600W/cm<sup>2</sup>、積算光量800mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を、酸素濃度0.1体積%の下で照射した。硬化した高屈折率塗料（3-a-2）の表面に低屈折率塗料（3-a）を、バーコーター（#6）を用いて塗工した。塗工後、100℃にて1分間乾燥し、160W/cmの高圧水銀灯ランプ（アイグラフィックス（株）製）を用いて、照度600W/cm<sup>2</sup>、積算光量800mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を、酸素濃度0.1体積%の下で照射し、反射防止部材を作製した。この反射防止部材の作製方法を作製方法3-2とした。

[0330] イオン強度比 $F_L/F_H$ が2以上150以下である参考実施例3-1～3-19の反射防止部材は、反射防止層中に界面が明確な屈折率の異なる2層が形成され、反射防止性、耐候性、密着性、耐薬品性、透明性、反射防止性に優れていた。

[0331] イオン強度比 $F_L/F_H$ が2未満である参考比較例3-1～3-6の反射防止部材は、反射防止性、透明性、密着性、耐候性、耐薬品性に劣り、2層の明確な界面が見られなかった。

イオン強度比 $F_L/F_H$ が150より大きい参考比較例3-7、3-8の反射防止部材は、反射防止性、透明性、密着性、耐候性、耐薬品性に劣り、2層の明確な界面が見られなかった。

水性化合物Bに由来する成分を含まない反射防止層用塗料組成物を使用した参考比較例3-6～3-8の反射防止部材は、反射防止性、透明性、密着性、耐候性、耐薬品性に劣り、2層の明確な界面が見られなかった。

[0332]

[表3-1]

| 反射防止層用<br>塗料組成物 | 低屈折率層塗料 | 高屈折率層塗料 | フッ素化合物Bに由来する<br>成分の含有量 (*1)<br>(質量%) | フッ素化合物Bの<br>数平均分子量 |
|-----------------|---------|---------|--------------------------------------|--------------------|
| 3-1             | 3-a     | 3-a     | 30                                   | 518                |
| 3-2             | 3-a     | 3-c     | 10                                   | 518                |
| 3-3             | 3-a     | 3-b     | 30                                   | 518                |
| 3-4             | 3-a     | 3-a     | 40                                   | 518                |
| 3-5             | 3-a     | 3-a     | 50                                   | 418                |
| 3-6             | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 418                |
| 3-7             | 3-a     | 3-a     | 30                                   | 318                |
| 3-8             | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 318                |
| 3-9             | 3-a     | 3-a     | —                                    | —                  |
| 3-10            | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 568                |
| 3-11            | 3-a     | 3-a     | 25                                   | 468                |
| 3-12            | 3-a     | 3-a     | —                                    | 4500               |
| 3-13            | 3-a     | 3-a     | 10                                   | 4000               |
| 3-14            | 3-a     | 3-a     | 15                                   | 3500               |
| 3-15            | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 1600               |
| 3-16            | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 150                |
| 3-17            | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 100                |
| 3-18            | 3-a     | 3-a     | 20                                   | 154                |
| 3-19            | 3-b     | 3-a     | 30                                   | 518                |
| 3-20            | 3-c     | 3-a     | 30                                   | 518                |
| 3-21            | 3-a     | 3-d     | 30                                   | 518                |
| 3-22            | 3-d     | 3-e     | 5                                    | 518                |
| 3-23            | 3-a     | 3-a     | —                                    | —                  |
| 3-24            | 3-a     | 3-a     | —                                    | —                  |
| 3-25            | 3-d     | 3-e     | 5                                    | 518                |
| 3-26            | 3-a     | 3-f     | —                                    | —                  |
| 3-27            | 3-a     | 3-a-2   | 30                                   | 518                |

(\*1) 第1層および第2層を構成する全成分に対する、フッ素化合物Bに由来する成分の含有量 (質量%)

[0333]

[表3-2]

【表3-2】

|           | 反射防止層用<br>塗料組成物 | 反射防止部材の<br>作製方法 | $F_H$ と $O_H$ の関係 | イオン強度比<br>( $F_L/F_H$ ) | フッ素化合物Bに由来する<br>成分の含有量 (*1)<br>(質量%) |
|-----------|-----------------|-----------------|-------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| 参考実施例3-1  | 3-1             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 10                      | 30                                   |
| 参考実施例3-2  | 3-2             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 100                     | 10                                   |
| 参考実施例3-3  | 3-3             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 10                      | 30                                   |
| 参考実施例3-4  | 3-4             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 5                       | 40                                   |
| 参考実施例3-5  | 3-5             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 2                       | 50                                   |
| 参考実施例3-6  | 3-6             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 30                      | 20                                   |
| 参考実施例3-7  | 3-7             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 10                      | 30                                   |
| 参考実施例3-8  | 3-8             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 30                      | 20                                   |
| 参考実施例3-9  | 3-9             | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 10                      | —                                    |
| 参考実施例3-10 | 3-10            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 30                      | 20                                   |
| 参考実施例3-11 | 3-11            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 20                      | 25                                   |
| 参考実施例3-12 | 3-12            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 150                     | —                                    |
| 参考実施例3-13 | 3-13            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 100                     | 10                                   |
| 参考実施例3-14 | 3-14            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 50                      | 15                                   |
| 参考実施例3-15 | 3-15            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 30                      | 20                                   |
| 参考実施例3-16 | 3-21            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 30                      | 20                                   |
| 参考実施例3-17 | 3-22            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 150                     | 5                                    |
| 参考実施例3-18 | 3-25            | 3-1             | $F_H \geq O_H$    | 150                     | 5                                    |
| 参考実施例3-19 | 3-27            | 3-2             | $F_H \geq O_H$    | 10                      | 30                                   |
| 参考比較例3-1  | 3-16            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 1.5                     | —                                    |
| 参考比較例3-2  | 3-17            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 1.5                     | —                                    |
| 参考比較例3-3  | 3-18            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 1.5                     | —                                    |
| 参考比較例3-4  | 3-19            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 1.0                     | 30                                   |
| 参考比較例3-5  | 3-20            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 1.0                     | 30                                   |
| 参考比較例3-6  | 3-23            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 0.5                     | —                                    |
| 参考比較例3-7  | 3-24            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 200                     | —                                    |
| 参考比較例3-8  | 3-26            | 3-1             | $F_H < O_H$       | 200                     | —                                    |

(\*1) 第1層および第2層を構成する全成分に対する、フッ素化合物Bに由来する成分の含有量 (質量%)

[0334]

[表3-3]

| 【表3-3】     | 屈折率  |      | 数平均粒子径 (nm) |     | 各層の厚み (nm) |      |
|------------|------|------|-------------|-----|------------|------|
|            | 第1層  | 第2層  | 第1層         | 第2層 | 第1層        | 第2層  |
| 参考実施例 3-1  | 1.36 | 1.68 | 61          | 7   | 95         | 2000 |
| 参考実施例 3-2  | 1.36 | 1.64 | 61          | 20  | 100        | 2000 |
| 参考実施例 3-3  | 1.36 | 1.66 | 61          | 20  | 105        | 3500 |
| 参考実施例 3-4  | 1.37 | 1.67 | 61          | 7   | 110        | 2000 |
| 参考実施例 3-5  | 1.37 | 1.67 | 61          | 7   | 100        | 2000 |
| 参考実施例 3-6  | 1.37 | 1.67 | 61          | 7   | 95         | 2000 |
| 参考実施例 3-7  | 1.38 | 1.67 | 61          | 7   | 110        | 2000 |
| 参考実施例 3-8  | 1.38 | 1.67 | 61          | 7   | 115        | 2000 |
| 参考実施例 3-9  | 1.38 | 1.67 | 61          | 7   | 95         | 2000 |
| 参考実施例 3-10 | 1.37 | 1.67 | 61          | 7   | 95         | 2000 |
| 参考実施例 3-11 | 1.37 | 1.67 | 61          | 7   | 120        | 2000 |
| 参考実施例 3-12 | 1.39 | 1.65 | 61          | 7   | 100        | 2000 |
| 参考実施例 3-13 | 1.38 | 1.67 | 61          | 7   | 90         | 2000 |
| 参考実施例 3-14 | 1.38 | 1.67 | 61          | 7   | 100        | 2000 |
| 参考実施例 3-15 | 1.37 | 1.67 | 61          | 7   | 100        | 2000 |
| 参考実施例 3-16 | 1.37 | 1.68 | 61          | 7   | 95         | 3000 |
| 参考実施例 3-17 | 1.37 | 1.68 | 61          | 7   | 130        | 500  |
| 参考実施例 3-18 | 1.37 | 1.68 | 61          | 7   | 100        | 4000 |
| 参考実施例 3-19 | 1.36 | 1.68 | 61          | 7   | 95         | 2000 |
| 参考比較例 3-1  | 1.48 | 1.56 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-2  | 1.5  | 1.54 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-3  | 1.52 | 1.52 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-4  | 1.54 | 1.54 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-5  | 1.48 | 1.54 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-6  | 1.52 | 1.52 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-7  | 1.39 | 1.68 | —           | —   | —          | —    |
| 参考比較例 3-8  | 1.39 | 1.68 | —           | —   | —          | —    |

[0335]

[表3-4]

【表3-4】

|            | 反射防止性能<br>(%) | 透明性 (ヘイズ)<br>(%) | 界面の形成 | 耐薬品性 | 密着性 | 耐候性 | 耐擦傷性 |
|------------|---------------|------------------|-------|------|-----|-----|------|
| 参考実施例 3-1  | 0.2           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-2  | 0.2           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-3  | 0.5           | 0.7              | A     | A    | AA  | A   | 4    |
| 参考実施例 3-4  | 0.4           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-5  | 0.3           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-6  | 0.4           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-7  | 0.5           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-8  | 0.5           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-9  | 0.6           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-10 | 0.2           | 0.5              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-11 | 0.3           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-12 | 0.7           | 0.7              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-13 | 0.6           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-14 | 0.5           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-15 | 0.4           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考実施例 3-16 | 0.3           | 0.7              | A     | A    | AA  | A   | 4    |
| 参考実施例 3-17 | 0.5           | 0.5              | A     | A    | AA  | B   | 3    |
| 参考実施例 3-18 | 0.2           | 0.8              | A     | A    | AA  | A   | 5    |
| 参考実施例 3-19 | 0.2           | 0.6              | A     | A    | AA  | A   | 3    |
| 参考比較例 3-1  | 1.5           | 2.2              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-2  | 2.0           | 2.3              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-3  | 2.5           | 2.6              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-4  | 2.6           | 2.8              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-5  | 2.1           | 2.5              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-6  | 2.5           | 2.8              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-7  | 0.7           | 2.6              | C     | C    | C   | C   | 3    |
| 参考比較例 3-8  | 0.6           | 2.7              | C     | C    | C   | C   | 3    |

符号の説明

- [0336]
- 1 反射防止部材
  - 2 支持基材
  - 3 反射防止層
  - 4 低屈折率層
  - 5 高屈折率ハードコート層
  - 6 第２層に存在する粒子
  - 7 第１層に存在する粒子
  - 8 支持基材の第１の面

## 請求の範囲

- [請求項1] 支持基材の少なくとも第1の面に、屈折率の異なる2つの隣接する層を含む反射防止層を有し、これら屈折率の異なる2つの隣接する層が、前記支持基材から遠い側より第1層および第2層であり、
- 前記反射防止層が、構成元素が異なる2種類以上の粒子と1種類以上のバインダーとを含み、
- 前記第1層と第2層との界面上の直線距離が500nm以上の任意の2点をA1、A2としたとき、このA1とA2とを結ぶ線分A1A2の長さaと、この線分A1A2を、前記支持基材の第1の面に垂直な方向に、前記第1層と第2層との界面上へ投影した線の長さbとの比 $b/a$ が、1.10より大きく1.45未満である反射防止部材。
- [請求項2] 前記第2層の厚みが500nm以上4000nm以下である、請求項1の反射防止部材。
- [請求項3] 前記第2層中に存在する粒子の数平均粒子径が25nm以下である、請求項1または2の反射防止部材。
- [請求項4] 前記長さbと、前記線分A1A2を、前記支持基材の第1の面に垂直な方向に、前記反射防止層の前記支持基材側とは反対側の面へ投影した線の長さcとの比 $b/c$ が、1.05より大きく1.40未満である、請求項1から3のいずれかの反射防止部材。
- [請求項5] 前記第1層および第2層が、炭素数4以上のフルオロアルキル基および反応性部位を有する化合物、炭素数8以上の炭化水素基および反応性部位を有する化合物、ならびにシロキサン基および反応性部位を有する化合物からなる群より選ばれる少なくとも1つの化合物に由来する成分を含む、請求項1から4のいずれかの反射防止部材。
- [請求項6] 前記炭素数4以上のフルオロアルキル基および反応性部位を有する化合物の数平均分子量が、300以上4000以下である、請求項5の反射防止部材。
- [請求項7] 前記第1層の厚み方向の中心位置におけるSIMSによるフッ素原

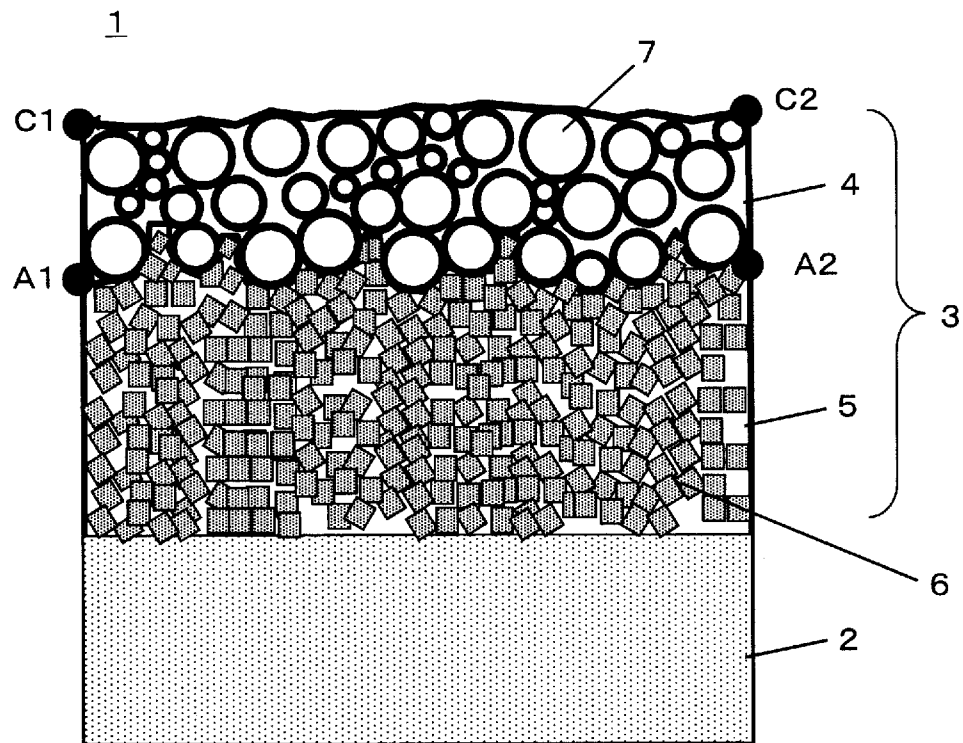
子のイオン強度  $F_L$  と、前記第 2 層の厚み方向の中心位置における S I M S によるフッ素原子のイオン強度  $F_H$  との比  $F_L / F_H$  が、2 以上 150 以下である、請求項 1 から 6 のいずれかの反射防止部材。

[請求項 8] 前記第 2 層の厚み方向の中心位置における S I M S による酸素原子のイオン強度  $O_H$  と、前記  $F_H$  との関係が、 $F_H \geq O_H$  である、請求項 7 の反射防止部材。

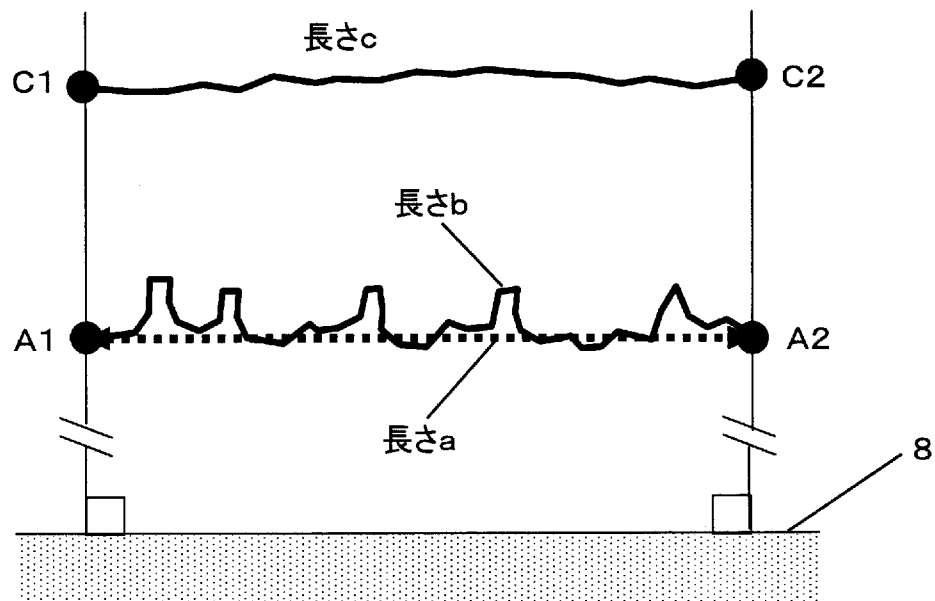
[請求項 9] 請求項 1 から 8 のいずれかの反射防止部材を製造する方法であって、前記支持基材の少なくとも第 1 の面上に、塗料組成物を 1 回のみ塗工することで、屈折率の異なる 2 つの隣接する層を含む反射防止層を形成する反射防止部材の製造方法。

[請求項 10] 前記支持基材の第 1 の面の J I S - B - 0 6 0 1 (2001 年版) で規定される表面粗さが 40 nm 以下である、請求項 9 の反射防止部材の製造方法。

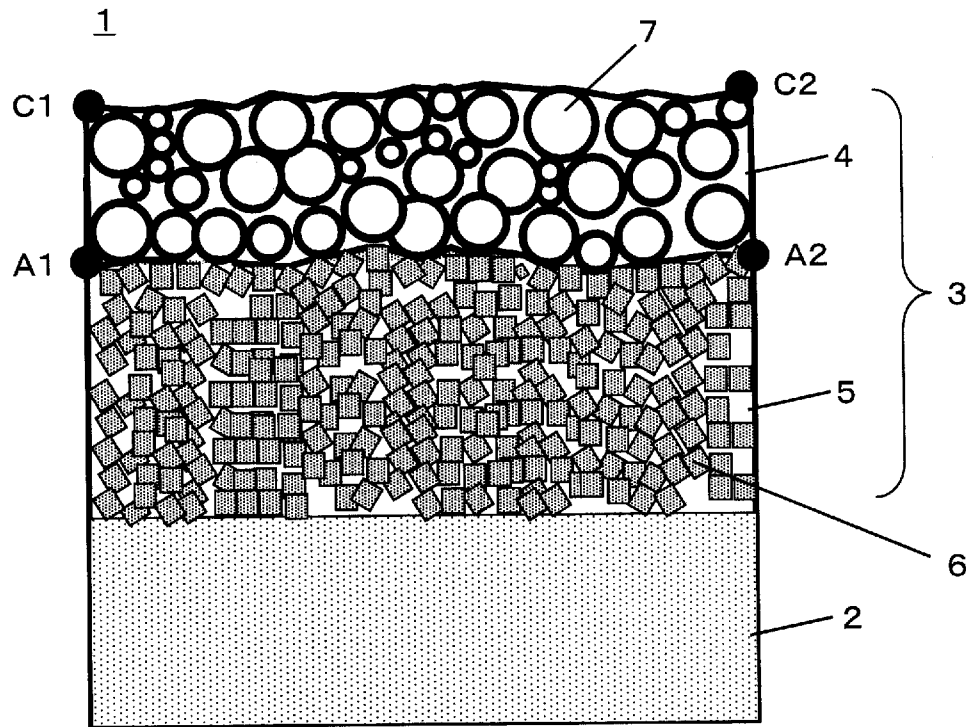
[図1]



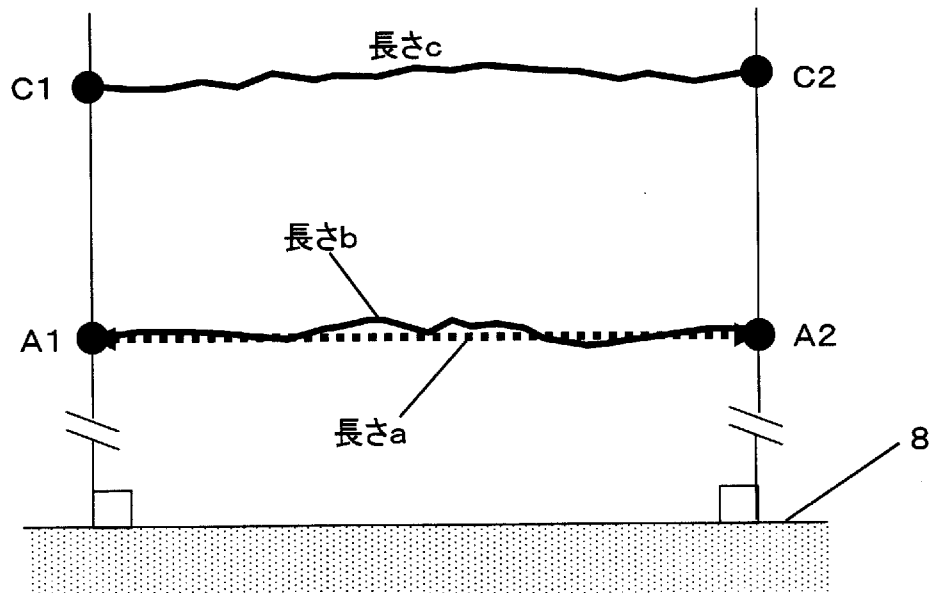
[図2]



[図3]



[図4]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065411

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/11(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/20(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)

G02B1/11, B05D5/06, B32B7/02, B32B27/20

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

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2010 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2010 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2010 |

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<br>Y    | JP 2002-311204 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>23 October 2002 (23.10.2002),<br>claims 1, 7 to 10; paragraphs [0013] to [0015];<br>examples<br>& US 2004/0114248 A1 & EP 1377852 A<br>& WO 2002/084338 A2 | 1-3<br>4-10           |
| Y         | JP 2003-215339 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>30 July 2003 (30.07.2003),<br>claim 1; paragraph [0052]; examples; table 1<br>(Family: none)                                                               | 4                     |
| A         | JP 2005-37739 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>10 February 2005 (10.02.2005),<br>claim 1; paragraph [0022]; examples<br>(Family: none)                                                                     | 1-10                  |

☒ 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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
28 September, 2010 (28.09.10)Date of mailing of the international search report  
12 October, 2010 (12.10.10)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/065411

## 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 2006-30544 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>02 February 2006 (02.02.2006),<br>claims 1 to 3, 8; paragraph [0036]; examples<br>(Family: none)                            | 1-10                  |
| A         | JP 2007-216610 A (Teijin DuPont Films Japan<br>Ltd.),<br>30 August 2007 (30.08.2007),<br>claim 1; paragraphs [0031], [0055], [0056];<br>examples; table 1<br>(Family: none) | 5-8                   |
| A         | JP 11-130715 A (Toray Industries, Inc.),<br>18 May 1999 (18.05.1999),<br>claims 1, 9 to 11; paragraph [0045]; examples<br>(Family: none)                                    | 5-8                   |
| Y         | JP 2009-198748 A (Toray Industries, Inc.),<br>03 September 2009 (03.09.2009),<br>claims 1 to 9; paragraphs [0075] to [0079];<br>examples<br>(Family: none)                  | 5-9                   |
| A         | JP 2009-75576 A (Toray Industries, Inc.),<br>09 April 2009 (09.04.2009),<br>claims 1 to 11; examples; table 1<br>(Family: none)                                             | 5-9                   |
| A         | JP 2009-58954 A (Toray Industries, Inc.),<br>19 March 2009 (19.03.2009),<br>claims 1 to 11; examples; table 1<br>(Family: none)                                             | 5-9                   |
| A         | JP 2008-70415 A (Toray Industries, Inc.),<br>27 March 2008 (27.03.2008),<br>claims 1 to 9; examples<br>(Family: none)                                                       | 5-9                   |
| A         | JP 2008-70414 A (Toray Industries, Inc.),<br>27 March 2008 (27.03.2008),<br>claims 1 to 10; examples<br>(Family: none)                                                      | 5-9                   |
| A         | JP 2002-55205 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.),<br>20 February 2002 (20.02.2002),<br>claim 1; examples; table 4; fig. 1<br>(Family: none)                                      | 5-8                   |
| A         | JP 2003-270405 A (Nitto Denko Corp.),<br>25 September 2003 (25.09.2003),<br>claim 1; paragraphs [0007] to [0009]; examples<br>(Family: none)                                | 5-8                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2010/065411

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                            | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | JP 2004-69954 A (Hitachi Metals, Ltd.),<br>04 March 2004 (04.03.2004),<br>claim 1; examples<br>(Family: none) | 10                    |

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/11(2006.01)i, B05D5/06(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B27/20(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（I P C））

Int.Cl. G02B1/11, B05D5/06, B32B7/02, B32B27/20

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 0 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 0 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| X               | JP 2002-311204 A（富士写真フイルム株式会社）<br>2002.10.23, 請求項1, 請求項7-10, 段落【0013】-             | 1-3            |
| Y               | 【0015】, 実施例<br>& US 2004/0114248 A1 & EP 1377852 A & WO 2002/084338 A2             | 4-10           |
| Y               | JP 2003-215339 A（富士写真フイルム株式会社）<br>2003.07.30, 請求項1, 段落【0052】, 実施例, 表1<br>(ファミリーなし) | 4              |

☒ 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

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 9 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

1 2 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / 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）

鈴木 雅雄

20

3493

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<br>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<br>請求項の番号 |
| A                     | JP 2005-37739 A (富士写真フイルム株式会社)<br>2005.02.10, 請求項1, 段落【0022】, 実施例 (ファミリーなし)                           | 1-10           |
| A                     | JP 2006-30544 A (富士写真フイルム株式会社)<br>2006.02.02, 請求項1-3, 請求項8, 段落【0036】, 実施例<br>(ファミリーなし)                | 1-10           |
| A                     | JP 2007-216610 A (帝人デュポンフイルム株式会社)<br>2007.08.30, 請求項1, 段落【0031】, 【0055】, 【0056】,<br>実施例, 表1 (ファミリーなし) | 5-8            |
| A                     | JP 11-130715 A (東レ株式会社)<br>1999.05.18, 請求項1, 請求項9-11, 段落【0045】, 実施例<br>(ファミリーなし)                      | 5-8            |
| Y                     | JP 2009-198748 A (東レ株式会社)<br>2009.09.03, 請求項1-9, 段落【0075】-【0079】,<br>実施例 (ファミリーなし)                    | 5-9            |
| A                     | JP 2009-75576 A (東レ株式会社)<br>2009.04.09, 請求項1-11, 実施例, 表1 (ファミリーなし)                                    | 5-9            |
| A                     | JP 2009-58954 A (東レ株式会社)<br>2009.03.19, 請求項1-11, 実施例, 表1 (ファミリーなし)                                    | 5-9            |
| A                     | JP 2008-70415 A (東レ株式会社)<br>2008.03.27, 請求項1-9, 実施例 (ファミリーなし)                                         | 5-9            |
| A                     | JP 2008-70414 A (東レ株式会社)<br>2008.03.27, 請求項1-10, 実施例 (ファミリーなし)                                        | 5-9            |
| A                     | JP 2002-55205 A (富士写真フイルム株式会社)<br>2002.02.20, 請求項1, 実施例, 表4, 図1 (ファミリーなし)                             | 5-8            |
| A                     | JP 2003-270405 A (日東電工株式会社)<br>2003.09.25, 請求項1, 段落【0007】-【0009】, 実施例<br>(ファミリーなし)                    | 5-8            |
| Y                     | JP 2004-69954 A (日立金属株式会社)<br>2004.03.04, 請求項1, 実施例 (ファミリーなし)                                         | 10             |