

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-16607
(P2014-16607A)

(43) 公開日 平成26年1月30日(2014.1.30)

(51) Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)		
G02B	1/11	(2006.01)	G02B	1/10	A	2K009		
B32B	3/26	(2006.01)	B32B	3/26	A	4F100		
B32B	9/00	(2006.01)	B32B	9/00	A			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 30 頁)

(21) 出願番号 特願2013-121782 (P2013-121782)
 (22) 出願日 平成25年6月10日 (2013.6.10)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-133650 (P2012-133650)
 (32) 優先日 平成24年6月13日 (2012.6.13)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000120010
 宇部エクシモ株式会社
 東京都中央区日本橋富沢町9番19号
 (74) 代理人 100080850
 弁理士 中村 静男
 (72) 発明者 小林 章洋
 東京都中央区日本橋富沢町9番19号 宇
 部日東化成株式会社内
 (72) 発明者 中野 達也
 東京都中央区日本橋富沢町9番19号 宇
 部日東化成株式会社内
 (72) 発明者 高田 隆久
 東京都中央区日本橋富沢町9番19号 宇
 部日東化成株式会社内

最終頁に続く

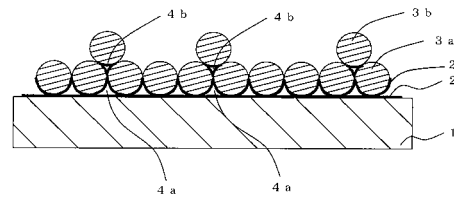
(54) 【発明の名称】 反射防止材料

(57) 【要約】

【課題】 1回の塗工で作製可能なコーティング膜でからなり、光学波長の低波長領域(400nm)および長波長領域(800nm)での反射率が、それぞれ例えば3.5%以下と低く、かつ反射率の最小値が例えば0.8%以下であり、そのピーク位置が460~720nmとなる反射防止性能を有し、そのヘーズ値を基材からの変化を例えば1.5%以下とすることができるとともに、ガーゼ摺動試験(1000g/cm²、100往復)における摺動耐久性を充分満たす反射防止材料を提供する。

【解決手段】 透光性を有する基材表面の少なくとも一部に設けてなるバインダー、シリカ粒子、空気溜りからなるコーティング膜からなり、バインダー/シリカ粒子の比率が質量比で3/97~20/80であると共に、前記バインダーは重合性官能基を有する化合物の重合処理物であり、かつ前記シリカ粒子は表面に重合性官能基を有しているシリカ粒子の重合処理物であることを特徴とする反射防止材料である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性を有する基材表面の少なくとも一部に設けてなるバインダー、シリカ粒子、空気溜りからなるコーティング膜からなり、バインダー/シリカ粒子の比率が質量比で 3 / 97 ~ 20 / 80 であると共に、前記バインダーは重合性官能基を有する化合物の重合処理物であり、かつ前記シリカ粒子は表面に重合性官能基を有しているシリカ粒子の重合処理物であることを特徴とする反射防止材料。

【請求項 2】

前項記載のバインダーが、重合性官能基を少なくとも1つ含有する化合物 (a) の重合処理物、または前記化合物 (a) と重合性官能基を少なくとも1つ含有する含フッ素有機高分子化合物 (b) との混合物の重合処理物を含み、かつ前項記載のシリカ粒子が、重合性官能基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で表面処理されてなるシリカ粒子の重合処理物である請求項 1 に記載の反射防止材料。

10

【請求項 3】

前項記載のシリカ粒子が基材表面から 2 層で配列しており、基材側である 1 層目はシリカ粒子が敷き詰められていると共に、前記基材と前記シリカ粒子間に前記空気溜りを有しており、かつ 2 層目のシリカ粒子は前記 1 層目のシリカ粒子の一部を覆っていると共に、前記 1 層目のシリカ粒子と前記 2 層目のシリカ粒子間に前記空気溜りを有する請求項 1 または 2 に記載の反射防止材料。

【請求項 4】

コーティング膜において、2 層目のシリカ粒子数は、1 層目のシリカ粒子数に対して 10 ~ 90 % の存在比率で配列してなる請求項 3 に記載の反射防止材料。

20

【請求項 5】

基材から 1 層目のシリカ粒子の上端までの距離 H 1 と、前記基材から 2 層目のシリカ粒子の上端までの距離 H 2 が下記式 (2) を満たす請求項 3 または 4 に記載の反射防止材料。

$$1.5 \leq H2 / H1 \leq 2.1 \dots (2)$$

【請求項 6】

表面処理前のシリカ粒子の平均粒径が 60 ~ 150 nm であるとと共に、その粒度分布の変動係数 CV 値が 35 % 以下である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止材料。

30

【請求項 7】

基材の裏面を黒色化した場合の反射波形において、400 nm および 800 nm における反射率が、それぞれ 3.5 % 以下であって、反射率の最小値が 0.8 % 以下であり、かつそのピーク位置が 460 ~ 720 nm の領域にある請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の反射防止材料。

【請求項 8】

ヘーズ値が、下記式 (4) を満たす請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の反射防止材料。

$$\text{反射防止フィルムのヘーズ値} - \text{透光性を有する基材のヘーズ値} \leq 1.5 \dots (4)$$

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止性能に優れ、機械的強度にも優れた反射防止材料に関する。

【背景技術】

【0002】

各種ディスプレイ、レンズ、ショーウィンドーなどの空気と接する界面 (表面) では、太陽光や照明等が表面で反射することによる視認性の低下が問題点となっていた。反射を減らすための方法としては、膜表面での反射光と、膜と基材の界面での反射光とが干渉によって打ち消し合うように、屈折率の異なる数層の膜を積層する方法が知られている。こ

50

これらの反射防止膜は、通常、スパッタリング、蒸着、コーティング等の方法で製造され、単層膜や2層、3層から6層以上積層された多層膜が開発されている。

【0003】

反射防止膜が2層膜もしくはそれ以上の多層膜構造である場合、各膜の屈折率及び膜厚の設定は、系統立てられた手法が確立されていないので、一般的には反射光をベクトル的に取り扱うベクトル法、あるいは複雑なマトリクス法等に基づき反射光の位相条件及び振幅条件を所望の如く満たすよう試行錯誤が行われ、それら条件に合わせた屈折率および膜厚を有する膜を順次積層する方法が用いられる。

【0004】

一方、単層の反射防止膜として最も一般的なものは、フッ化マグネシウム (MgF_2 屈折率 $n = 1.38$) や二酸化ケイ素 (SiO_2 屈折率 $n = 1.46$) の膜を形成するものである。支持体上に膜厚 $0.1 \mu m$ 程度の単層膜を設けることにより、該支持体の表面反射率を減少させることが可能である。

10

【0005】

ここで、支持体上に形成された単層膜の最小反射率は下記の式(1)により計算される。

【0006】

$$R_{min} = \left[\frac{(n_1^2 - n_0 n_2)}{(n_1^2 + n_0 n_2)} \right]^2 \dots (1)$$

n_0 : 空気の屈折率、 n_1 : 膜の屈折率、 n_2 : 支持体の屈折率であり、空気の屈折率 $n_0 = 1$ 、支持体をPETフィルム ($n_2 = 1.63$) としたとき、 $n_1^2 - n_0 n_2 = n_1^2 - 1.63$ から $n_1^2 = 1.63$ (膜の屈折率: $n_1 = 1.28$) で反射率 $R_{min} = 0$ が期待できる。

20

【0007】

屈折率の小さな材料としては空気 ($n = 1$) があげられる。膜の屈折率を下げる手段として、シリカを中空構造や多孔質構造にしたり (例えば、特許文献1、2参照)、ナノサイズの気泡を膜中に形成する (例えば、特許文献3参照) などの方法で膜中に空気層を形成し膜の屈折率を低下させる方法が提案されている。

【0008】

また、最近では膜に空気層を導入する方法として、フィルムの表面に微細凹凸構造を形成する方法が広く検討されている。この方法によれば、微細凹凸構造が形成された表面の層全体の屈折率が、空気と微細凹凸構造を形成する材料との体積比により決定されるため、大幅に屈折率を下げる事が可能になり、積層数が少なくても反射率を低下させることができる。例えば角錐状の凸部が膜全体に連続的に形成された反射防止膜が提案されている (例えば、特許文献4参照)。特許文献4に記載のように、角錐状の凸部 (微細凹凸構造) が形成された反射防止膜は、膜面方向に切断した時の断面積が連続的に変化し、空気から基板まで徐々に屈折率が增大していくため、有効な反射防止の手段となる。また、この反射防止膜は、他の方法では置き換えられない優れた光学性能を示す。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

40

【特許文献1】特開2007-164154号公報

【特許文献2】特開2009-54352号公報

【特許文献3】特開平11-281802号公報

【特許文献4】特開昭63-75702号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

しかしながら、前記のベクトル法あるいは複雑なマトリクス法等に基づき設計された屈折率、膜厚で制御された積層体を作製するには、コーティング法では膜厚のコントロールが難しいことから、スパッタリング、蒸着により行う必要がある。したがって閉鎖系の中

50

で行わなければならない、大面積基材への成膜が困難であり生産性も低い。

【0011】

一方、特許文献1に記載された中空構造のシリカ粒子を透明樹脂マトリックス中に分散させた膜や、特許文献2に記載された空気層を有するシリカ粒子および/または多孔質シリカ粒子は、コーティングにより成膜が可能であるため生産性は高いが、膜中に空気層が均一に分布しているため、一定の屈折率を有する膜が得られると考えられる。屈折率が決まることで上式(1)より反射率の最小値 R_{min} が決定し、次いで膜厚から、そのピーク波長が決定する。一般的に反射率の最小値は人間の目がもっとも感じやすい波長550nm前後にそのピーク位置がくるよう設計される。そのため、光学波長の低波長側(400nm)、長波長側(800nm)で反射率が増加し、色目(青または赤~黄)が目立つようになる(後述のシミュレーション-1参照)といった問題が生じる。

10

【0012】

一方、特許文献3に記載されたナノサイズの気泡を膜中に形成する方法や特許文献4に記載された微細凹凸構造が形成された表面を形成する方法では、基材から膜の表面にかけて空隙率が段階的に増加することで屈折率を連続的に変化させ、全光学波長領域において優れた反射防止性能を示すことが示されており、膜中における屈折率の傾斜構造が光学特性において有効な手段であることが示されている。しかしながら、特許文献3では粒径10nm以下のシリカ粒子を凝集させるとともに、その粒子間の隙間を空隙に使ったナノサイズの気泡含有率が異なる複数の塗料を調製するとともに、それを順次重ね塗ることで反射防止膜を作製する。各層の膜厚は用いるシリカ粒子の粒径に比べて充分厚いため、各層の表面は平滑であり、また塗料を複数用意する必要があることや、順次重ね塗るため生産性が悪いなどの問題がある。また特許文献4では、光学部品の作製等に利用される高度な技術により微細パターンを有する型を作製し、この型を用い、さらに精度の高いプレス装置を利用して熱、圧力、光硬化技術により基板へ形状を転写することで、ナノサイズの表面形状を付与された材料を得ている。しかしながら、型作製や生産性から、非常にコスト高であり大面積での作製は困難であると共にその形状からディスプレイ表面など機械的特性が必要な用途へは適用が難しいと考えられる。

20

【0013】

本発明は、このような状況下になされたものであり、1回の塗工で作製可能なコーティング膜からなり、光学波長の低波長領域(400nm)および長波長領域(800nm)での反射率が、それぞれ例えば3.5%以下と低く、かつ反射率の最小値が例えば0.8%以下であり、そのピーク位置が460~720nmとなる反射防止性能を有し、そのヘーズ値を基材からの変化を例えば1.5%以下とすることができるとともに、ガーゼ摺動試験(1000g/cm²、100往復)における摺動耐久性を充分満たす反射防止材料を提供することを目的とするものである。

30

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、下記の知見を得た。

【0015】

まず、コーティング膜の屈折率を下げるために、シリカ粒子とバインダーと空気溜りから構成される膜構造とすることに着目した。そしてこの膜構造を形成するために、前記シリカ粒子を基材表面から2層で配列し、基材表面に1層目のシリカ粒子を敷き詰めると同時に、2層目のシリカ粒子を、前記1層目のシリカ粒子の一部を覆うように、1層目のシリカ粒子数に対して、好ましくは10~90%の存在比率で配列させる構造とし、また、バインダーとシリカ粒子の比率を、好ましくは質量比で3/97~20/80の範囲とすることで、シリカ粒子と基材との間、および1層目のシリカ粒子と2層目のシリカ粒子との間に空気溜りを有する構造とし、さらに、基材から1層目のシリカ粒子上端までの距離H1、基材から2層目シリカ粒子上端までの距離H2としたときH2/H1が、好ましくは1.5以上2.1以下となるよう積層させた。

40

【0016】

50

また、コーティング膜の強度を上げるために、重合性官能基を有するシリカ粒子と、バインダー成分として重合性官能基を有する化合物を用いることで、該重合性官能基を有する化合物の重合処理時に、シリカ粒子表面の重合性官能基が重合性官能基を有する化合物の結合ネットワークに取り込まれるようにした。

【0017】

このような構造により、シリカ粒子同士が強固に結合すると共に、基材側から屈折率が傾斜的に増加 低下、さらに増加 低下を繰り返す2段階の屈折率傾斜構造を有するとともに、膜全体としては屈折率がゆっくりと低下していく膜となり、前記目的に適合し得る反射防止材料が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

10

【0018】

すなわち、本発明は、

(1) 透光性を有する基材表面の少なくとも一部に設けてなるバインダー、シリカ粒子、空気溜りからなるコーティング膜でからなり、バインダー/シリカ粒子の比率が質量比で3/97~20/80であると共に、前記バインダーは重合性官能基を有する化合物の重合処理物であり、かつ前記シリカ粒子は表面に重合性官能基を有しているシリカ粒子の重合処理物であることを特徴とする反射防止材料、

(2) 前項記載のバインダーが、重合性官能基を少なくとも1つ含有する化合物(a)の重合処理物、または前記化合物(a)と重合性官能基を少なくとも1つ含有する含フッ素有機高分子化合物(b)との混合物の重合処理物を含み、かつ前項記載のシリカ粒子が、重合性官能基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で表面処理されてなるシリカ粒子の重合処理物である上記(1)項に記載の反射防止材料、

20

(3) 前項記載のシリカ粒子が基材表面から2層で配列しており、基材側である1層目はシリカ粒子が敷き詰められていると共に、前記基材と前記シリカ粒子間に前記空気溜りを有しており、かつ2層目のシリカ粒子は前記1層目のシリカ粒子の一部を覆っていると共に、前記1層目のシリカ粒子と前記2層目のシリカ粒子間に前記空気溜りを有する上記(1)または(2)項に記載の反射防止材料、

(4) コーティング膜において、2層目のシリカ粒子数は、1層目のシリカ粒子数に対して10~90%の存在比率で配列してなる上記(3)項に記載の反射防止材料、

(5) 基材から1層目のシリカ粒子の上端までの距離H1と、前記基材から2層目のシリカ粒子の上端までの距離H2が下記式(2)を満たす上記(3)または(4)項に記載の反射防止材料、

30

$$1.5 \leq H2 / H1 \leq 2.1 \dots (2)$$

(6) 表面処理前のシリカ粒子の平均粒径が60~150nmであると共に、その粒度分布の変動係数CV値が35%以下である上記(1)~(5)項のいずれか1項に記載の反射防止材料、

(7) 基材の裏面を黒色化した場合の反射波形において、400nmおよび800nmにおける反射率が、それぞれ3.5%以下であって、反射率の最小値が0.8%以下であり、かつそのピーク位置が460~720nmの領域にある上記(1)~(6)項のいずれか1項に記載の反射防止材料、および

40

(8) ヘーズ値が、下記式(4)を満たす上記(1)~(6)項のいずれか1項に記載の反射防止材料、

$$\text{反射防止フィルムのヘーズ値} - \text{透光性を有する基材のヘーズ値} \leq 1.5 \dots (4)$$

を提供するものである。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、1回の塗工で作製可能なコーティング膜からなり、光学波長の低波長領域(400nm)および長波長領域(800nm)での反射率が、それぞれ例えば3.5%以下と低く、かつ反射率の最小値が例えば0.8%以下であり、そのピーク位置が460~720nmとなる反射防止性能を有し、そのヘーズ値を基材からの変化を例えば1

50

． 5 % 以下とすることができるとともに、ガーゼ摺動試験（ 1000 g/cm^2 、 100 往復）における摺動耐久性を充分満たす反射防止材料を提供することができる。このようにして得られた反射防止材料の用途としては、有機 EL、液晶、プラズマ表示パネル等の表示素子や、ディスプレイ装置の表示部、建造物又は自動車のガラス窓、交通標識の表面層等が挙げられる。また、偽造防止対策となるレリーフホログラムを構成する反射防止層が挙げられる。レリーフホログラムは、反射層と反射防止層とを備えて構成されており、例えばカード、紙幣、商品券等に設けられる。また、各種光学物品が挙げられ、光学物品としては、光源としての有機 EL 素子、LED 素子、フロントライト等が挙げられる。また、発電効率を向上させる用途、すなわち各種太陽電池パネルが挙げられる。更に、光学物品としては、偏光板、回折格子、波長フィルター、導光板、光拡散フィルム、サブ波長

10

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の反射防止材料の一例の構成を示す模式断面図である。

【図2】シミュレーション1における反射スペクトル図である。

【図3】シミュレーション2における実証結果を示す反射スペクトル図である。

【図4】シミュレーション2における実証結果を示すコーティング膜の走査型電子顕微鏡画像である。

【図5】シミュレーション3における、1層目のシリカ粒子および2層目のシリカ粒子の各高さを示す説明図である。

20

【図6】シミュレーション3における屈折率のグラフである。

【図7】シミュレーション3における反射スペクトル図である。

【図8】参考例1における1層目の積層状態を示す走査型電子顕微鏡画像である。

【図9】参考例2における2層目の積層状態を示す走査型電子顕微鏡画像である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

以下、本発明の反射防止材料について詳細に説明する。

[反射防止材料の構造]

本発明の反射防止材料は、透光性を有する基材表面の少なくとも一部に設けてなるバインダー、シリカ粒子、空気溜りからなるコーティング膜からなり、バインダー/シリカ粒子の比率が質量比で $3/97 \sim 20/80$ であると共に、前記バインダーは重合性官能基を有する化合物の重合処理物であり、かつ前記シリカ粒子は表面に重合性官能基を有しているシリカ粒子の重合処理物であることを特徴とする。

30

【0022】

さらに、当該反射防止材料は、前記のシリカ粒子が基材表面から2層で配列しており、基材側である1層目は粒子が敷き詰められていると共に、前記基材と前記シリカ粒子間に前記空気溜りを有しており、かつ2層目のシリカ粒子は前記1層目のシリカ粒子の一部を覆っていると共に、前記1層目のシリカ粒子と前記2層目のシリカ粒子間に前記空気溜りを有することが肝要であり、またコーティング膜において、2層目のシリカ粒子数は1層目のシリカ粒子数に対して、 $10 \sim 90\%$ の存在比率で配列してなることが好ましい。

40

(透光性を有する基材)

本発明の反射防止材料において、支持体として用いられる透光性を有する基材（以下、透光性基材と称することがある。）としては、JIS K 7136に準拠して測定される全光線透過率が 30% 以上の光学用プラスチック、およびガラス、セラミックスを使用することができる。このようなプラスチックとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、セロファン、ジアセチルセルロース、トリアセチルセルロース、アセチルセルロースブチレート、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチ

50

ルペンテン、ポリスルホン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリイミド、フッ素樹脂、ポリアミド、アクリル樹脂、ノルボルネン系樹脂、シクロオレフィン樹脂等のプラスチックフィルム、シート、又は射出成型や圧縮成型による成型品を挙げることができる。また、ガラスとしては、J I S R 3 2 0 2 に定められるフロート板ガラス、磨き板ガラス、すり板ガラス、または石英ガラス等を挙げることができる。セラミックスとしてはアルミナや P L Z T (チタン酸ジルコン酸ランタン鉛)、イットリア、スピネルなどの酸化物系のほか、窒化物、炭化物及び硫化物系セラミックスなどを挙げることができる。

【0023】

これらの基材の厚さは特に制限はなく、状況に応じて適宜選定される。また、当該基材がプラスチック製の場合には、その表面に設けられる層との密着性を向上させる目的で、所望により片面又は両面に、酸化法や凹凸化法などにより表面処理を施すことができる。上記酸化法としては、例えばコロナ放電処理、プラズマ処理、クロム酸処理(湿式)、火炎処理、熱風処理、オゾン・紫外線照射処理などが挙げられ、また、凹凸化法としては、例えばサンドブラスト法、溶剤処理法などが挙げられる。これらの表面処理法は基材として用いられるプラスチックの種類に応じて適宜選ばれる。

10

【0024】

前記基材の表面に、前述した本発明の反射防止材料用コーティング液を、従来公知の方法、例えばディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、バーコート法、ナイフコート法、ロールコート法、ブレードコート法、ダイコート法、グラビアコート法などにより塗工したのち、自然乾燥または加熱乾燥、また必要に応じて光を照射することにより、本発明の反射防止材料が基材上に形成される。

20

(バインダー)

本発明の反射防止材料におけるコーティング膜を構成するバインダーは、重合性官能基を少なくとも1つ含有する化合物(a)の重合処理物、または前記化合物(a)と重合性官能基を少なくとも1つ含有する含フッ素有機高分子化合物(b)との混合物の重合処理物を含むものであるのが好ましい。

【0025】

バインダーの原料である重合性官能基含有化合物(a)としては、紫外線硬化型樹脂、熱硬化型樹脂があげられる。紫外線硬化型樹脂としては、エポキシアクリレート系、エポキシ化油アクリレート系、ウレタンアクリレート系、ポリエステルウレタンアクリレート系、ポリエーテルウレタンアクリレート系、不飽和ポリエステル系、ポリエステルアクリレート系、ポリエーテルアクリレート系、ビニル/アクリレート系、ポリエン/チオール系、シリコンアクリレート系、ポリブタジエンアクリレート系、ポリスチルエチルメタクリレート系、ポリカーボネートジアクリレート系などがあげられ、これらのフッ素化物であってもよく、不飽和二重結合をもつアクリロイル基($\text{CH}_2 = \text{CHCO} -$)やメタクロイル基($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CO} -$)、アリル基($\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 -$)、ビニル基($\text{CH}_2 = \text{CH} -$)などの官能基を有していればよい。また、これらを複数組み合わせ用いてもよい。更に、これらの樹脂及び単量体の使用に際しては、樹脂及び単量体に応じて光開始剤を用いることができる。

30

40

【0026】

また、熱硬化型樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、アルキッド樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミド-イミド樹脂、ビニルエステル樹脂、ポリエステル-イミド樹脂、ポリイミド樹脂、ポリベンゾチアゾール樹脂などの熱硬化性樹脂を挙げることができ、これらのフッ素化物であってもよい。これらの樹脂及び単量体は単独でも、二種以上組み合わせてもよい。また、同一分子内に異なる反応機構により硬化するような樹脂及び単量体も使用することができる。更に、これらの樹脂及び単量体の使用に際しては、樹脂及び単量体に応じて硬化触媒を用いることができる。

【0027】

50

重合性官能基含有化合物 (a) のなかで、硬化速度、安定性、入手し易さの観点から、特にアクリロイル基又はメタクリロイル基を 1 分子当り 1 個又は 2 個以上持つものやビニル基 ($\text{CH}_2 = \text{CH} -$) などをもつ紫外線硬化型樹脂が好ましい。アクリロイル基又はメタクリロイル基を 1 分子当り 1 個又は 2 個以上持つものやビニル基 ($\text{CH}_2 = \text{CH} -$) などをもつ公知の紫外線硬化型樹脂として、たとえば、アリルアクリレート、アリルメタクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタクリレート、ブトキシエチルアクリレート、ブトキシメタクリレート、ブトキシエチルメタクリレート、ブタンジオールモノアクリレート、ブトキシトリエチレングリコールアクリレート、*t*-ブチルアミノエチルメタクリレート、カプロラクトンアクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-シアノエチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ジシクロペンタニルメタクリレート、脂環式変性ネオペンチルグリコールアクリレート、2,3-ジブromoプロピルアクリレート、2,3-ジブromoプロピルメタクリレート、ジシクロペンテニルアクリレート、ジシクロペンテニロキシエチルアクリレート、ジシクロペンテニロキシエチルメタクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジエチルアミノエチルメタクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルアクリレート、*N,N*-ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジペンタエリスリトールポリアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2(2-エトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、グリセロールメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、ヘプタデカフロロデシルアクリレート、ヘプタデカフロロデシルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルアクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-メタクリロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、イソボニルアクリレート、イソボニルメタクリレート、イソデシルアクリレート、イソデシルメタクリレート、イソオクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、 α -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-メトキシエチルアクリレート、メトキシジエチレングリコールメタクリレート、メトキシトリエチレングリコールアクリレート、メトキシトリエチレングリコールメタクリレート、メトキシテトラエチレングリコールメタクリレート、メトキシポリエチレングリコールメタクリレート、メトキシジブropilengリコールアクリレート、メトキシ化シクロデカトリエンアクリレート、モルホリンアクリレート、ノニルフェニルポリエチレングリコールアクリレート、ノニルフェノキシポリブropilengリコールアクリレート、オクタフロロペンチルアクリレート、オクタフロロペンチルメタクリレート、オクチルアクリレート、フェノキシヒドロキシプロピルアクリレート、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレート、フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート、EO (「EO」はエチレンオキシドを意味する。以下、同様) 変性フェノキシ化りん酸アクリレート、EO 変性フェノキシ化りん酸メタクリレート、フェニルメタクリレート、EO 変性りん酸アクリレート、EO 変性りん酸メタクリレート、EO 変性ブトキシ化りん酸アクリレート、EO 変性ブトキシ化りん酸メタクリレート、EO 変性オクトキシ化りん酸アクリレート、EO 変性オクトキシ化りん酸メタクリレート、EO 変性フタル酸アクリレート、EO 変性フタル酸メタクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、ポリブropilengリコールメタクリレート、ポリエチレングリコール/ポリブropilengリコールメタクリレート、ポリエチレングリコール/ポリブropilengリコールメタクリレート、ステアリルアクリレート、ステアリルメタクリレート、EO 変性コハク酸アクリレート、EO 変性コハク酸メタクリレート、スルホン酸ソーダエトキシアクリレート、スルホン酸ソーダエトキシメタクリレート、テトラフロロプロピルアクリレート、テトラフロロプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフルルアクリレート、テトラヒドロフルフルルメタクリレート、カプロラクタン変性テトラヒドロフル

フリルアクリレート、トリフロロエチルアクリレート、トリフロロエチルメタクリレート、
 ビニルアセテート、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルピロリドン、スチレン、ア
 リル化シクロヘキシルジアクリレート、アリル化イソシアヌレート、ビス(アクリロキシ
 ネオペンチルグリコール)アジペート、EO変性ビスフェノールAジアクリレート、EO
 変性ビスフェノールSジアクリレート、ビスフェノールAジメタクリレート、EO変性ビ
 スフェノールAジメタクリレート、EO変性ビスフェノールFジアクリレート、1,4-
 ブタンジオ-ルジアクリレート、1,4-ブタンジオ-ルジメタクリレート、1,3-ブ
 チレングリコールジメタクリレート、ジシクロペンタニルジアクリレート、ジエチレング
 リコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリスリト
 ールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、
 アルキル変性ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、アルキル変性ジペンタエリス
 リトールテトラアクリレート、アクリル変性ジペンタエリスリトールトリアクリレート、
 カプロラクトン変性ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジトリメチロールプロ
 パンテトラアクリレート、ECH(「ECH」はエチルシクロヘキサンを意味する。以下
 、同様)変性エチレングリコールジアクリレート、エチレングリールジメタクリレート、
 ECH変性エチレングリコールジメタクリレート、グリセロールアクリレート/メタクリ
 レート、グリセロールジメタクリレート、ECH変性グリセロールトリアクリレート、1
 ,6-ヘキサジオールジアクリレート、ECH変性1,6-ヘキサジオールジアクリ
 レート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、長鎖脂肪族ジアクリレート、長鎖
 脂肪族ジメタクリレート、メトキシ化シクロヘキシルジアクリレート、ネオペンチルグリ
 コールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ヒドロキシピバリン
 酸ネオペンチルグリコールジアクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシピバリン酸ネ
 オペンチルグリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタ
 エリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ステ
 アリン酸変性ペンタエリスリトールジアクリレート、EO変性リン酸トリアクリレート、
 EO変性リン酸ジアクリレート、EO変性リン酸ジメタクリレート、ECH変性フタル酸
 ジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメ
 タクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジ
 メタクリレート、EHC変性プロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリ
 コールジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、テトラプロモビス
 フェノールAジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレング
 リコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジビニルエーテル、トリグリセロ
 ールジアクリレート、ネオペンチルグリコール変性トリメチロールプロパンジアクリレート
 、トリメチロールプロパントリアクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリアク
 リレート、PO(「PO」はプロピレンオキシドを意味する。)変性トリメチロールプロ
 パントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、EHC変性トリメ
 チロールプロパントリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリス
 (アクリロキシエチル)イソシアヌレート、カプロラクトン変性トリス(アクリロキシエ
 チル)イソシアヌレート、トリス(メタクリロキシエチル)イソシアヌレート、またはそ
 のフッ素化物などがあり、これらは1種または2種以上を組み合わせる用いることができ
 る。これらの中で、多官能アクリレートまたは多官能メタクリレートが好ましく、3官能
 アクリレートまたは3官能メタクリレートがより好ましく、トリメチロールプロパントリ
 アクリレートまたはトリメチロールプロパントリメタクリレートがさらに好ましい。

【0028】

バインダー原料として、前記の重合性官能基含有化合物(a)とともに用いられる重合
 性官能基を少なくとも1つ含有する含フッ素有機高分子化合物としては、WO 2012
 /074076号公報に記載された、分子内に2個以上のラジカル重合性二重結合(例え
 ばビニル基又は(メタ)アクリル基)を有するモノマーと、分子内にフルオロアルキル基
 と分子内に1個以上のラジカル重合性二重結合(例えばビニル基又は(メタ)アクリル基
)とを有するモノマーと、フェノール基と分子内に1個以上のラジカル重合性二重結合(

例えばビニル基又は(メタ)アクリル基)とを有するモノマーとを重合開始剤の存在下で重合させることにより得られる含フッ素高分岐ポリマー、特開2010-196044号公報に記載された、フッ素化アルキル基を有するラジカル重合性不飽和単量体と、水酸基、イソシアネート基、エポキシ基、カルボキシル基から選ばれた反応性基を有するラジカル重合性不飽和単量体とを共重合させて得られた共重合体に、前記反応性基と反応して結合を形成する官能基とラジカル重合性不飽和基とを有する化合物を反応させることにより得られる含フッ素ラジカル重合性共重合体などが挙げられる。

【0029】

重合性官能基を含有する化合物(a)と重合性官能基を含有する含フッ素有機高分子化合物(b)との配合割合は、化合物(a)100質量部に対して化合物(b)が0~300質量部であるのが好ましく、20~100質量部であるのがより好ましく、30~70質量部であるのが特に好ましい。

10

【0030】

以上、バインダーの原料である重合性官能基を含有する化合物(a)および重合性官能基を含有する含フッ素有機高分子化合物(b)について説明してきたが、本発明によれば、前記化合物(a)または前記化合物(a)および前記化合物(b)との混合物を、反射防止材料の形成の過程で紫外線照射、加熱等の手段により重合(架橋)処理することにより、反射防止材料中にバインダーが形成される。

【0031】

前記紫外線照射時において、必要に応じて用いられる光開始剤(増感剤)としては4-フェノキシジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-ジクロロアセトフェノン、4-t-ブチル-トリクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オンなどのアセトフェノン系、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタールなどのベンゾイン系、ベンゾフェノン、ベンゾイン安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、3,3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3,3'-4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、チオキサントン、2-クロルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2,4-ジクロルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、などのチオキサントン系などのほか、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキサイド、メチルフェニルグリオキシレート、ベンジル、9,10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、ジベンスベロン、2-エチルアンスラキノン、4,4"-ジエチルイソフタエロン、ヨードニウム(4-メチルフェニル)[4-(2-メチルプロピル)フェニル]-ヘキサフルオロフォスフェートなど公知の光開始剤をはじめ、紫外線により重合反応を引き起こすものでもよい。

20

30

40

【0032】

また、本発明においてバインダーには、必要に応じ、他の機能付与を目的として導電性高分子(帯電防止)、ナノサイズの酸化スズ(帯電防止)、ITO(帯電防止)、ATO(帯電防止)などの粒子、さらには屈折率制御を目的としてナノサイズのフッ化マグネシウム、アルミナ、酸化チタン、酸化ジルコニウム等の粒子を一部加えても良いし、後述のシリカ粒子を固定することができれば無機系の材料を使うこともできる。

(シリカ粒子)

本発明の反射防止材料においては、コーティング膜を構成する成分として、前述したバ

50

インダーと共に、表面に重合性官能基を有するシリカ粒子が用いられる。

【0033】

この表面に重合性官能基を有するシリカ粒子は、アクリロイル基またはメタクリロイル基、ビニル基、エポキシ基からなる群から選ばれる重合性官能基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤で処理することにより得ることができる。

【0034】

前記の重合性官能基を少なくとも1つ有するシランカップリング剤としては、例えばビニルトリス(-メトキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリメトキシシラン、2-メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、2-アクリロキシエチルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシランなどを挙げることができる。これらのシランカップリング剤は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらのシランカップリング剤の中で、特に3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランおよび3-アクリロキシプロピルトリメトキシシランが、得られるコーティング剤の性能の観点から好適である。

<シリカ粒子の表面処理方法>

次に、前記のシランカップリング剤によるシリカ粒子表面の処理方法の例について説明する。

【0035】

シランカップリング剤として側鎖に重合性官能基を有する3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランを、シリカ粒子に対してその表面を60%被覆するように処理した。

シランカップリング剤の最小被覆面積

Stuart-brieglebの分子モデルを用いることで、計算することができる。その際の計算式は、下記に示される。

【0036】

最小被覆面積 (m^2 / g) = $78.3 \times 1000 / \text{シランカップリング剤の分子量}$

平均粒径90nmの水分散シリカ粒子スラリー500g(固形分濃度16質量%)に対して、イソプロピルアルコール500gを加え、次いで3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン4.6gを添加したのち、30にて4時間攪拌し表面処理を行った。

【0037】

90nmシリカ粒子の表面積 = $2.5 \times 10^{-14} \text{m}^2 / \text{個}$

90nmシリカ粒子の体積 = $3.8 \times 10^{-16} \text{cm}^3 / \text{個}$

シリカ粒子の密度 = $2.2 \text{g} / \text{cm}^3$

シリカ粒子の質量 = 80g

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン分子量 = 248.4

シリカ粒子の総表面積 (m^2) = $80 \text{g} / \text{シリカ粒子の密度} (\text{g} / \text{cm}^3) / 90 \text{nm}$
シリカ粒子の体積 ($\text{cm}^3 / \text{個}$) \times 90nmシリカ粒子の表面積 ($\text{m}^2 / \text{個}$)

= $[80 / 2.2 / (3.8 \times 10^{-16})] \times 2.5 \times 10^{-14}$

= 2.4×10^{-3}

3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン必要量 (g)

= シリカ粒子の総表面積 (m^2) \times 60% / 最小被覆面積 (m^2 / g)

= $2.4 \times 10^{-3} \times 60 / 100 / (78.3 \times 1000 / 248.4)$

= 4.6

表面処理反応の確認は、メチルイソブチルケトン20gにスラリー0.2gを添加することで行った。表面処理が不十分な場合、シリカ粒子は凝集し沈殿する。一方、表面処理反応が進行した場合、シリカ粒子はメチルイソブチルケトン中で安定に分散する。

【0038】

なお、シランカップリング剤によるシリカ粒子の表面処理方法の具体例としては、後述

の調製例 6 に記載する方法が挙げられている。

【 0 0 3 9 】

本発明の反射防止材料においてコーティング膜を構成する成分として用いられるシリカ粒子は粒子間の隙間を空気溜りに使うため、単分散で球状が好ましく、またその粒径は膜の反射波形ピーク波長、透明性に影響を与える。重合処理前の平均粒径は 60 ~ 150 nm が好ましく、80 ~ 120 nm がより好ましい。

【 0 0 4 0 】

さらに、当該重合処理前のシリカ粒子における、下記式で表される粒度分布の変動係数 CV 値は、シリカ粒子が積層されたコーティング膜厚のばらつきを小さくする観点から、35% 以下が好ましく、30% 以下がより好ましく、20% 以下がさらに好ましい。

10

【 0 0 4 1 】

$$CV \text{ 値 } (\%) = [\text{標準偏差} / \text{平均粒径}] \times 100$$

なお、重合処理前のシリカ粒子の平均粒径および粒度分布の変動係数 CV 値は、以下に示す方法に従って測定した値である。

< シリカ粒子の平均粒径の測定方法 >

シリカ粒子濃度が 1 質量% になるようにイソプロピルアルコール (IPA) で希釈した後、シリカ粒子液を電子顕微鏡用試料台に 1 滴垂らし乾燥させサンプルを作製した。このサンプルを走査型電子顕微鏡にて 50,000 倍にて観察し、電子顕微鏡画像から画像処理ソフトを用いて得られた画像からシリカ粒子の平均粒径を計算した。

< シリカ粒子の CV 値の測定方法 >

20

シリカ粒子濃度が 1 質量% になるように IPA で希釈した後、シリカ粒子液を電子顕微鏡用試料台に 1 滴垂らし乾燥させサンプルを作製した。このサンプルを走査型電子顕微鏡にて 50,000 倍にて観察し、電子顕微鏡画像から画像処理ソフトを用いて得られた画像からシリカ粒子の平均粒径と標準偏差を計算した後、CV 値を前記の式によって計算した。

(空気溜り)

本発明の反射防止材料におけるコーティング膜には、前述したバインダーおよびシリカ粒子と共に、膜の屈折率を低下させるために、空気溜りが存在することが必要である。

【 0 0 4 2 】

図 1 は、本発明の反射防止材料の一例の構成を示す模式断面図であって、透光性基材 1 表面に、バインダー層 2 を介して、1 層目のシリカ粒子 3 a が敷き詰められていると共に、2 層目のシリカ粒子 3 b が、1 層目のシリカ粒子 3 a の一部を覆うように配列されている。

30

【 0 0 4 3 】

そして、透光性基材 1 上のバインダー層 2 と、1 層目のシリカ粒子 3 a との間に空気溜り 4 a が存在し、1 層目のシリカ粒子 3 a と、2 層目のシリカ粒子 3 b との間に空気溜り 4 b が存在する。バインダーは少なくとも、基材表面とシリカ粒子との接点、およびシリカ粒子とシリカ粒子との接点に存在していることが肝要である。

【 0 0 4 4 】

球体 (シリカ粒子) が最密充填されたとき、それが占める空間の割合 (充填率) は約 74% であるため、本発明の反射防止材料におけるコーティング膜の空隙率の最大値は約 26% となる。その空隙を前記バインダー成分が埋めていくことから、前記バインダーの量は少ないほど空隙率が増加するため好ましいが、少なすぎるとシリカ粒子の脱落が起こる。従ってバインダーとシリカ粒子との質量比率 (バインダー / 粒子質量比) は 3 / 97 から 20 / 80 とすることを要し、5 / 95 から 20 / 80 が好ましく、5 / 95 から 15 / 85 がさらに好ましい。

40

【 0 0 4 5 】

2 層目のシリカ粒子数が 1 層目のシリカ粒子数に対して多すぎたり、少なすぎると、シリカ粒子が 2 層または単層積層した均一膜のようになり、400、800 nm における反射率の低下が充分ではなくなる。1 層目のシリカ粒子数に対して 2 層目のシリカ粒子数の

50

比率は10～90%が好ましく、20～80%がより好ましく、40～60%がさらに好ましい。なお、1層目のシリカ粒子数に対する2層目のシリカ粒子数の比率は、1層目が完全に粒子で敷き詰った状態でサンプルの走査型電子顕微鏡画像(50,000倍)から画像処理ソフトを用いて計算した1層目のシリカ粒子数をX1とし、2層目を配列させたサンプルを同じように測定したときの値をX2として、 $(X2/X1) \times 100(\%)$ として算出した。

【0046】

本発明の反射防止材料におけるコーティング膜において、2層目のシリカ粒子が積層している状態の確認方法としては、以下の方法が用いられる。すなわち、走査型電子顕微鏡による断面観察(50,000～80,000倍)を行ったのち、基材を下、反射防止層を上となるよう写真を配置して、基材と平行な線を複数本引く。次いで1層目のシリカ粒子上端と重なる平行線を選び、基材からの距離H1を計測する。同様に2層目のシリカ粒子に対しても基材からの距離H2を計測し、 $H2/H1$ を計算する。 $H2/H1$ の値は1.5～2.1が好ましく、粒径のバラ付きが小さく、かつ1層目が綺麗に敷き詰った状態であれば1.7～1.9がより好ましい。

10

【0047】

本発明の反射防止材料においては、基材の裏面を黒色化した場合の反射波形において、400nmおよび800nmにおける反射率が、それぞれ3.5%以下であって、反射率の最小値が0.8%以下であり、かつそのピーク位置が460～720nmの領域にあるものが好ましく、また、ヘーズ値が下記式(4)を満たすものが好ましい。

20

【0048】

反射防止フィルムのヘーズ値 - 透光性を有する基材のヘーズ値 $1.5 \dots (4)$
次に、本発明の反射防止材料について、以下に示すシミュレーションを行い、より詳しく説明する。

[シミュレーション1]

前記の特許文献1に記載された中空構造のシリカ粒子を透明樹脂マトリックス中に分散させた膜や、特許文献2に記載された空気層を有するシリカ粒子および/または多孔質シリカ粒子を含むコーティング膜は、膜中の空気層が均一に分布しているため、一定の屈折率を有すると考えられる。

【0049】

そこで、シミュレーション条件として、透光性基材の屈折率(n) = 1.63、膜の厚み(d) = 110nm、膜の屈折率(n) = 1.30とし、かつ透光性基材の裏面反射がないとした場合、波長と反射率との関係(反射スペクトル)は、図2に示すようになる。すなわち、光学波長の低波長側(400nm)、長波長側(800nm)で反射率が増加し、色目(青または赤～黄)が目立つようになる。

30

[シミュレーション2]

シリコンアルコキシドバインダーと平均粒径84nmシリカ粒子(宇部日東化成社製、「ハイプレシカ」、CV値 = 18%)を質量比5/95で調製した塗料を2層目のシリカ粒子数が1層目のシリカ粒子数に対して50%となるよう塗布厚を調整すると共に、透光性基材の裏面は黒色化処理するものとして、シミュレーションを行った。

40

【0050】

このシミュレーションから、シリカ粒子径を80nm前後、2層目のシリカ粒子数を1層目に対して50%程度積層した構造で光学波長の低波長領域(400nm)、長波長領域(800nm)での反射率が3.5%以下、且つ反射率の最小値が0.8%以下であり、そのピーク位置が460～720nmとなる反射防止性能を有する膜が得られることが計算された。

【0051】

実証の結果を以下に示す。

【0052】

$R_{min} = 0.10\%$ 、ピーク波長 = 564nm(裏面黒色化処理)、ヘーズ値 0.7

50

% (基材のみ 0.9%)

400nm 反射率 = 0.97%、800nm 反射率 = 0.88%

1層目のみ敷き詰めたときのシリカ粒子数 762、2層目のシリカ粒子数 427、 $(427 / 762) \times 100 = 56$ (%)

シリカ粒子数：走査型電子顕微鏡画像 (50,000倍) を画像処理ソフト Mac-VIEW、マウンテック社にて計測

なお、実証の結果の反射スペクトル (FILMETRICS社製、分光光度計「F20」で測定) を図3に示すと共に、得られた反射防止材料におけるコーティング膜の走査型電子顕微鏡 (JSM-6700F、日本電子社製) 画像を図4に示す。

[シミュレーション3]

図5は、基材から、1層目のシリカ粒子および2層目のシリカ粒子の各高さを示す説明図であって、 $h = 3.64r$ (r = シリカ粒子の半径)、 $0 < h_1 < 1.64r$ 、 $1.64r < h_2 < 2.00r$ 、 $2.00r < h_3 < 3.64r$ の関係を満たす場合、基材からの高さ h と各高さにおける断面形状から屈折率を計算すると、屈折率は図6で示すグラフとなり、本構造で屈折率をシミュレーションすると、反射スペクトルは、図7に示すようになる。

【実施例】

【0053】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0054】

なお、各例で得られた反射防止材料は、以下に示す方法に従って評価した。

(1) 400nm および 800nm における反射率の測定

サンプル裏面に粘着剤付き黒色PETフィルム (くっきりミエール、巴川製紙所社製) をラミネートしサンプルとした。

【0055】

50mm x 50mm に切り出したサンプルを用いて、反射波形を分光光度計 (F20、FILMETRICS社製) により測定し、400nm および 800nm における反射率 (R) を測定した。

【0056】

各反射率 R に対して以下の式に従い 11 段階で評価した。

【0057】

10点 $0 < R < 0.3$

9点 $0.3 < R < 0.6$

8点 $0.6 < R < 0.9$

7点 $0.9 < R < 1.2$

6点 $1.2 < R < 1.5$

5点 $1.5 < R < 1.8$

4点 $1.8 < R < 2.1$

3点 $2.1 < R < 2.4$

2点 $2.4 < R < 2.7$

1点 $2.7 < R < 3.0$

0点 $3.0 < R$

(2) ボトムピークにおける反射率および波長測定

サンプル裏面に粘着剤付き黒色PETフィルム (くっきりミエール、巴川製紙所社製) をラミネートしサンプルとした。

【0058】

50mm x 50mm に切り出したサンプルを用いて、反射波形を分光光度計 (F20、FILMETRICS社製) により測定し、ボトムピークにおける反射率 (R_{min}) およびその波長 (d) を測定した。

10

20

30

40

50

【0059】

反射率 R_{min} に対して以下の式に従い11段階で評価した。

【0060】

10点	0	$R_{min} < 0.1$
9点	0.1	$R_{min} < 0.2$
8点	0.2	$R_{min} < 0.3$
7点	0.3	$R_{min} < 0.4$
6点	0.4	$R_{min} < 0.5$
5点	0.5	$R_{min} < 0.6$
4点	0.6	$R_{min} < 0.7$
3点	0.7	$R_{min} < 0.8$
2点	0.8	$R_{min} < 0.9$
1点	0.9	$R_{min} < 1.0$
0点	1.0	R_{min} 、またはピークが複数ある（基材由来の干渉波形（例えばハードコート層付PETフィルム）は除く）、または可視光領域（400～800nm）に存在しない時波長 d に対して以下の式に従い11段階で評価した。

10

【0061】

10点	550	$d < 570$	
9点	540	$d < 550$ 、 570	$d < 580$
8点	530	$d < 540$ 、 580	$d < 590$
7点	520	$d < 530$ 、 590	$d < 600$
6点	510	$d < 520$ 、 600	$d < 610$
5点	500	$d < 510$ 、 610	$d < 620$
4点	490	$d < 500$ 、 620	$d < 630$
3点	480	$d < 490$ 、 630	$d < 640$
2点	470	$d < 480$ 、 640	$d < 650$
1点	460	$d < 470$ 、 650	$d < 660$
0点	$d < 460$ 、 660	d 、またはピークが複数ある（基材由来の干渉波形（例えばハードコート層付PETフィルム）は除く）、または可視光領域（400～800nm）に存在しない時	

20

30

(3) Hz測定

50mm×50mmに切り出したサンプルおよび未処理の基材を準備した。

【0062】

ヘーズメーター（NDH2000、JISK7361-1、日本電色工業社製）を用いて各サンプルのヘーズ値を測定し、以下の式により Hz を算出した。

【0063】

$Hz = \frac{\text{サンプルのヘーズ値}}{\text{基材のヘーズ値}}$
Hz に対して以下の式に従い11段階で評価した。

【0064】

10点	0	$Hz < 0.2$
9点	0.2	$Hz < 0.4$
8点	0.4	$Hz < 0.6$
7点	0.6	$Hz < 0.8$
6点	0.8	$Hz < 1.0$
5点	1.0	$Hz < 1.2$
4点	1.2	$Hz < 1.4$
3点	1.4	$Hz < 1.6$
2点	1.6	$Hz < 1.8$
1点	1.8	$Hz < 2.0$
0点	2.0	Hz

40

50

(4) 摺動耐久性

40 mm × 80 mmに切り出したサンプルを準備した。10 mm × 20 mm (2.0 cm²) のステンレス製治具にガーゼ(白十字製、ガーゼタイプI)を固定し、2,000 gの加重(1,000 g/cm²)をかけながら、ストローク長60 mmで100往復の摺動試験を行った。摺動試験後のサンプルを目視で評価した。

【0065】

- A: 傷無し
- B: 10本未満の傷
- C: 10本以上の傷または剥離

(5) 総合判定

(1)、(2)、(3)各評価点の平均値と(4)の結果から総合判定を行った。

【0066】

- : 6.0 (1)~(3)の平均値、かつ、(4)の判定がA
- : 6.0 (1)~(3)の平均値、かつ、(4)の判定がB
- x: (1)~(3)の平均値 < 6.0
- x: (4)の判定がC

【0067】

(6) 接触角の測定

接触角計(エルマ販売社製、G-1-1000)を用いて、蒸留水(和光純薬社製)に対する接触角を測定した。

【0068】

調製例1 バインダー成分-1(B-1)の調製

重合性官能基を含有する化合物(a)であるトリメチロールプロパントリメタクリレート(新中村化学工業製、TMPT)25.00gをエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル75.00gと混合して、固形分濃度25質量%のバインダー液[(B)-1成分]を調製した。

調製例2 バインダー成分-2(B-2)の調製

重合性官能基を含有する化合物(a)であるジペンタエリスリトールポリアクリレート(新中村化学工業製、A-9550)25.00gをエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル75.00gと混合して、固形分濃度25質量%のバインダー液[(B)-2成分]を調製した。

調製例3 バインダー成分-3(B-3)の調製

重合性官能基を含有する化合物(a)であるウレタンアクリレート(日本合成化学製、UV-7600B)25.00gをエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル75.00gと混合して、固形分濃度25質量%のバインダー液[(B)-3成分]を調製した。

調製例4 バインダー成分-4(B-4)の調製

重合性官能基を含有する化合物(a)であるトリメチロールプロパントリメタクリレート(新中村化学工業製、TMPT)12.50gと、重合性官能基を含有する含フッ素有機高分子化合物(b)であるハイパーテックFA-200(日産化学工業製)12.50gにエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル75.00gを混合して、固形分濃度25質量%のバインダー液[(B)-4成分]を調製した。

調製例5 バインダー成分-5(B-5)の調製

重合性官能基を含有する化合物(a)であるトリメチロールプロパントリメタクリレート(新中村化学工業製、TMPT)12.50gと、重合性官能基を含有する含フッ素有機高分子化合物(b)であるメガファックRS-75(DIC製)(固形分濃度40%)31.25gにエチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル56.25gを混合して、固形分濃度25質量%のバインダー液[(B)-5成分]を調製した。

調製例6 シリカ粒子スラリー(S-1)の調製

水に分散した固形分濃度16質量%のシリカ粒子スラリー(宇部日東化成社製、ハイプレシカ)500gに対して、イソプロピルアルコール(IPA)500gを添加した。そこ

10

20

30

40

50

に、シランカップリング剤 3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン (M P T M S) 5 . 1 g を添加し、30 にて4時間攪拌した。得られた反応溶液にエチレングリコールモノ - t - ブチルエーテル (E T B) 400 g を添加し、エバポレーターにて水、I P A を溜去した。残渣法による固形分濃度測定後、E T B を添加することで固形分濃度 16 質量%の E T B 溶液を得た。

【0069】

また、表1に示す処方に従って、シリカ粒子スラリー (S - 2) ~ (S - 9) を調製した。

【0070】

【表1】

表1

種類	シリカ粒子		表面処理剤		被覆率 (%)	16質量%水分分散スラリー	IPA (g)	表面処理剤 (g)
	平均粒径(nm)	CV値(%)	種類	分子量				
S-1	82	15	MPTMS	248.4	60	500	500	5.1
S-2	63	17	MPTMS	248.4	60	500	500	6.6
S-3	138	22	MPTMS	248.4	60	500	500	3.0
S-4	82	15	MPTMS	248.4	10	500	500	0.8
S-5	82	15	MPTMS	248.4	95	500	500	8.0
S-6	81	32	MPTMS	248.4	60	500	500	5.1
S-7	82	15	APTMS	234.3	60	500	500	4.8
S-8	82	15	VTMS	148.2	60	500	500	3.0
S-9	82	15	無	—	0	500	500	0.0

(注) MPTMS:3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン
APTMS:3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン
VTMS :ビニルトリメトキシシラン
IPA :イソプロピルアルコール

なお、平均粒径およびCV値は、下記の方法に従って測定した。

< 平均粒径の測定 >

表面処理前のシリカ粒子スラリーを1質量%にI P Aで希釈した後、電子顕微鏡用試料台に1滴垂らし乾燥させサンプルを作製した。走査型電子顕微鏡 (J S M - 6 7 0 0 F 、日本電子社製) にて50,000倍にて観察した。

【0071】

電子顕微鏡画像から画像処理ソフト (M a c - V i e w 、マウンテック社製) を用いて得られた画像からシリカ粒子の平均粒径を計算した。結果を表1に示す。

< C V 値の測定 >

表面処理前のシリカ粒子スラリーを1質量%にI P Aで希釈した後、電子顕微鏡用試料台に1滴垂らし乾燥させサンプルを作製した。走査型電子顕微鏡 (J S M - 6 7 0 0 F 、日本電子社製) にて50,000倍にて観察した。

【0072】

電子顕微鏡画像から画像処理ソフト (M a c - V i e w 、マウンテック社製) を用いて得られた画像からシリカ粒子の平均粒径と標準偏差を計算した後、C V 値を以下の式によって計算した。結果を表1に示す

$$C V 値 (\%) = (標準偏差 / 平均粒径) \times 100$$

調製例7 塗工液の調整

以下の手順で塗工液 (P - 1 ~ P - 19) を調製した。

【0073】

I P A (イソプロピルアルコール) 、 M E K (メチルエチルケトン) 、テトラヒドロフルフリルアルコール (T H F A) および E T B (エチレングリコール - t - ブチルエーテル) を表2に示す割合で含む混合溶液を攪拌しながら、表2に示す種類と量のバインダー

10

20

30

40

50

成分および、シリカ粒子スラリーおよび光重合開始剤を、この順で添加して、塗工液（P - 1 ~ P - 19）を調製した。

【 0 0 7 4 】

【表 2】

表2

塗工液種類	パ/粒比	濃度(質量%)	全液 [g]	バインダー		シリカ粒子		開始剤		溶媒 [g]					
				種類	(質量%)	種類	(質量%)	種類	[g]	種類	[g]	IPA	MEK	ETB	THFA
P-1	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-2	3/97	2.06	1000	B-1	25	2.47	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.82	218.54	300.00	253.16	100.00
P-3	5/95	2.11	1000	B-1	25	4.21	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.84	218.08	300.00	251.86	100.00
P-4	20/80	2.50	1000	B-1	25	20.00	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	1.00	213.90	300.00	240.10	100.00
P-5	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-2	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-6	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-3	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-7	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-4	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-8	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-5	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	111.84	300.00	353.38	100.00
P-9	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-6	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-10	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-7	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-11	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-8	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-12	10/90	2.22	1000	B-2	25	8.89	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-13	10/90	2.22	1000	B-3	25	8.89	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-14	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-1	18	125.00	イルガキュア184	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-15	2/98	2.04	1000	B-1	25	1.63	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.82	218.77	300.00	253.78	100.00
P-16	25/75	2.67	1000	B-1	25	26.67	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	1.07	212.13	300.00	235.13	100.00
P-17	10/90	2.22	1000	B-1	25	8.89	S-9	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-18	10/90	2.22	1000	B-4	25	8.89	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00
P-19	10/90	2.22	1000	B-5	25	8.89	S-1	18	125.00	ダロキユア1173	0.89	216.84	300.00	248.38	100.00

(注) パ/粒比:バインダー/シリカ粒子質量比

IPA : イソプロピルアルコール

MEK : メチルエチルケトン

ETB : エチレンジグリコール-tert-ブチルエーテル

THFA : テトラヒドロフルフルアルコール

ダロキユア 1173:長瀬産業社製 光重合開始剤

イルガキュア184: BASF社製 光重合開始剤

参考例 1 1層目のシリカ粒子の配列検討

反射防止材料の作製方法および積層状態の確認方法として、1層目のシリカ粒子の配列検討を行った。この参考例はパーコート法による反射防止材料の作製方法、および積層状態の確認方法であるが、他のコーティング方法（例えば、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、スリットコート法、スプレーコート法、ディップコート法）による反射防止材料の作製方法、および積層状態の確認方法も同様に行うことができる。

【0076】

コロナ処理（50 dyne/cm）を行ったA5サイズのPETフィルム（コスモシャインA4100/100 μ mのPET面、東洋紡製）を用い、コロナ処理面に表2に示す塗工液P-1をバーNo（塗工液の液膜厚み）を替えながらパーコート法で塗布し、次いで120 オープンにて1分間乾燥したのち、高圧水銀ランプ（積算光量500mJ/cm²）を照射した。得られたフィルムを走査型電子顕微鏡（JSM-6700F、日本電子社製）にて50,000倍で観察し積層状態を観察した。

10

【0077】

図8に、1層目のシリカ粒子の積層状態の走査型電子顕微鏡画像を示す。図8において、（a）及び（b）はシリカ粒子の不足状態を示し、（c）は基材上にシリカ粒子が敷き詰められた状態を示す。

【0078】

本検討により、塗工液P-1を1層敷き詰めることができる塗工条件を決定した。ただし、バーの番手だけで最適な塗工条件が見つからない場合は濃度を調整することで対応した。また、1層敷き詰めることができたサンプルの走査型電子顕微鏡画像から画像処理ソフト（Mac-View、マウンテック社製）を用いて面内のシリカ粒子数を計算した。各塗工液の1層敷き詰った状態でのシリカ粒子数を表3に示す。

20

【0079】

【表 3】

表3

塗工液	1層敷き詰った状態での粒子数 (個)
P-1	763
P-2	771
P-3	782
P-4	786
P-5	1437
P-6	253
P-7	771
P-8	758
P-9	814
P-10	760
P-11	772
P-12	771
P-13	789
P-14	768
P-15	759
P-16	781
P-17	767
P-18	781
P-19	774

10

20

30

【0080】

参考例 2 2層目のシリカ粒子の配列検討

前記「1層目のシリカ粒子の配列検討」から得られた塗工条件に対して、目的の積層状態となるようパーNo. または濃度を調整することで塗工した。

【0081】

その結果、1層塗工がパーNo. 5で作製可能であり、1.6層(2層目のシリカ粒子数を1層目のシリカ粒子数に対して60%)を作りたいときはパーNo. 8とすればよいことが分かった。

【0082】

また、1層塗工がパーNo. 5で作製可能であり、1.3層(2層目のシリカ粒子数を1層目のシリカ粒子数に対して30%)を作りたいときはパーNo. 7、濃度0.93倍(希釈後濃度1.86質量%(IPA希釈))とすればよいことが分かった。

40

【0083】

得られたフィルムを走査型電子顕微鏡(JSM-6700F、日本電子社製)にて50,000倍で観察した。この走査型電子顕微鏡画像を図9に示す。また、積層塗工サンプルの電子顕微鏡画像から画像処理ソフト(Mac-View、マウンテック社製)を用いて2層目のシリカ粒子数を計算した。

<積層状態の計算>

画像処理ソフト(Mac-View、マウンテック社製)によって得られた1層目、2

50

層目のシリカ粒子数から1層目のシリカ粒子数に対する2層目のシリカ粒子数比率を計算した。

【0084】

積層状態 = (2層目のシリカ粒子数 / 1層目のシリカ粒子数) × 100

実施例 1

ハードコート層付きPETフィルム(以下:HC付PET)(基材:コスモシャインA4100、塗工面=易接着面、東洋紡製、HC材料:紫外線硬化樹脂(日本合成化学社製、紫光UV-1700B)、光重合開始剤(長瀬産業社製、ダロキュア1173)、硬化後厚み3μm)を準備した。HC面にコロナ処理(50dyne/cm)を行った後、表2に示す塗工液P-1を2層目のシリカ粒子数が1層目のシリカ粒子数に対して50%となるようパーコート法で塗布した。120オープンにて1分間乾燥した後、高圧水銀ランプ(積算光量500mJ/cm²、アイミニグランテージ、アイグラフィックス製)を照射することで反射防止材料を作製した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

10

実施例 2

2層目のシリカ粒子数が1層目のシリカ粒子数に対して15%に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

実施例 3

2層目のシリカ粒子数が1層目のシリカ粒子数に対して85%に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

20

実施例 4

塗工液をP-2に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

実施例 5

塗工液をP-3に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

30

実施例 6

塗工液をP-4に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

実施例 7

塗工液をP-5に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

実施例 8

塗工液をP-6に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

40

実施例 9

塗工液をP-7に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

実施例 10

塗工液をP-8に替えた以外は実施例1と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表4に、得られた反射防止材料の評価結果を表5、表6に示す。

50

実施例 1 1

塗工液を P - 9 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

実施例 1 2

塗工液を P - 1 0 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

実施例 1 3

塗工液を P - 1 1 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

10

実施例 1 4

塗工液を P - 1 2 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

実施例 1 5

塗工液を P - 1 3 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

20

実施例 1 6

塗工液を P - 1 4 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

実施例 1 7

塗工液を P - 1 8 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

実施例 1 8

塗工液を P - 1 9 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

30

比較例 1

塗工液を P - 1 5 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

比較例 2

塗工液を P - 1 6 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

40

比較例 3

塗工液を P - 1 7 に替えた以外は実施例 1 と同様の操作を実施した。用いられた塗工液およびシリカ粒子スラリーの種類を表 4 に、得られた反射防止材料の評価結果を表 5、表 6 に示す。

【 0 0 8 5 】

【表 4】

表4

実施例、比較例	塗工液の種類	シリカ粒子スラリーの種類
実施例1	P-1	S-1
実施例2	P-1	S-1
実施例3	P-1	S-1
実施例4	P-2	S-1
実施例5	P-3	S-1
実施例6	P-4	S-1
実施例7	P-5	S-2
実施例8	P-6	S-3
実施例9	P-7	S-4
実施例10	P-8	S-5
実施例11	P-9	S-6
実施例12	P-10	S-7
実施例13	P-11	S-8
実施例14	P-12	S-1
実施例15	P-13	S-1
実施例16	P-14	S-1
実施例17	P-18	S-1
実施例18	P-19	S-1
比較例1	P-15	S-1
比較例2	P-16	S-1
比較例3	P-17	S-9

10

20

【 0 0 8 6 】

【表 5】

表5

	塗工液	基材	積層状態		反射率		ボトムピーク		Δ Hz(%)	
			粒子数比(%)		400nm(%)	800nm(%)	反射率(%)	波長(nm)		
			設定	実測						
実施例1	P-1	HC付PET	50	55	1.74	1.24	1.36	0.28	573	0.08
実施例2	P-1	HC付PET	15	12	1.84	0.88	1.86	0.3	542	0.14
実施例3	P-1	HC付PET	85	89	1.86	1.68	0.78	0.34	591	0.16
実施例4	P-2	HC付PET	50	52	1.74	0.84	1.03	0.15	564	0.08
実施例5	P-3	HC付PET	50	52	1.9	0.9	1.08	0.18	558	0.1
実施例6	P-4	HC付PET	50	46	1.78	1.72	1.68	0.68	560	0.19
実施例7	P-5	HC付PET	50	42	1.82	1.04	1.42	0.3	530	0.09
実施例8	P-6	HC付PET	50	53	1.71	1.48	1.24	0.31	578	0.08
実施例9	P-7	HC付PET	50	55	1.72	1.4	1.22	0.29	561	0.1
実施例10	P-8	HC付PET	50	58	1.88	1.22	1.36	0.32	552	0.07
実施例11	P-9	HC付PET	50	57	1.76	1.48	1.29	0.33	571	0.12
実施例12	P-10	HC付PET	50	52	1.8	1.28	1.53	0.28	548	0.07
実施例13	P-11	HC付PET	50	44	1.91	1.18	1.48	0.34	535	0.09
実施例14	P-12	HC付PET	50	53	1.78	1.48	1.22	0.3	580	0.11
実施例15	P-13	HC付PET	50	57	1.83	1.34	1.38	0.32	562	0.06
実施例16	P-14	HC付PET	50	51	1.88	1.22	1.46	0.29	528	0.09
実施例17	P-18	HC付PET	50	53	1.85	1.14	1.44	0.22	544	0.04
実施例18	P-19	HC付PET	50	47	1.78	1.32	1.36	0.23	556	0.03
比較例1	P-15	HC付PET	50	53	1.89	1.63	1.32	0.31	535	0.08
比較例2	P-16	HC付PET	50	凝集	—	—	—	—	—	—
比較例3	P-17	HC付PET	50	48	1.76	1.36	1.22	0.32	554	0.08

(注) HC付PET：ハードコート層付きPETフィルム

10

20

30

40

【表 6】

表 6

	光学特性評価点						機械特性評価点	総合判定
	反射率		ポトムピーク		ΔHz (点)	平均 (点)		
	400nm (点)	800nm (点)	反射率 (点)	波長 (点)				
実施例 1	6	6	8	9	10	7.8	◎	
実施例 2	8	4	7	9	10	7.6	◎	
実施例 3	5	8	7	7	10	7.4	◎	
実施例 4	8	7	9	10	10	8.8	○	
実施例 5	7	7	9	10	10	8.6	◎	
実施例 6	5	5	4	10	10	6.8	◎	
実施例 7	7	6	7	8	10	7.6	◎	
実施例 8	6	6	7	9	10	7.6	◎	
実施例 9	6	6	8	10	10	8	◎	
実施例 10	6	6	7	10	10	7.8	◎	
実施例 11	6	6	7	9	10	7.6	◎	
実施例 12	6	5	8	9	10	7.6	◎	
実施例 13	7	6	7	8	10	7.6	◎	
実施例 14	6	6	7	8	10	7.4	◎	
実施例 15	6	6	7	10	10	7.8	◎	
実施例 16	6	6	8	7	10	7.4	◎	
実施例 17	7	6	8	9	10	8	◎	
実施例 18	6	6	8	10	10	8	◎	
比較例 1	5	6	7	8	10	7.2	x	
比較例 2	—	—	—	—	—	—	x	
比較例 3	6	6	7	10	10	7.8	x	

10

20

30

40

50

【 0 0 8 8 】

表 5、表 6 より、実施例 1 ~ 18 で得られた反射防止材料は、光学波長の低波長領域（400 nm）および長波長領域（800 nm）での反射率が、それぞれ 3.5% 以下と低く、かつ反射率の最小値が 0.8% 以下であり、そのピーク位置が 460 ~ 720 nm となる反射防止性能を有し、そのヘーズ値を基材からの変化を 1.5% 以下とすることができるとともに、ガーゼ摺動試験（1000 g / cm²、100 往復）における摺動耐久性

を充分満たすことが明らかである。

【0089】

実施例1、17、18においては、得られた反射防止材料について水接触角を測定し、その結果を表7に示す。バインダー成分として実施例1で用いていないフッ素化物を実施例17、18で使用することで、水接触角が大幅に大きくなり、撥水性を示す反射防止材料が得られた。このような高撥水性材料は防汚性や耐指紋性の効果が期待できる。

【0090】

【表7】

表7

	水接触角 (°)
実施例1	50
実施例17	127
実施例18	124

10

【産業上の利用可能性】

【0091】

本発明の反射防止材料は、1回の塗工で作製可能なコーティング膜からなり、光学波長の低波長領域(400nm)および長波長領域(800nm)での反射率が、それぞれ例えば3.5%以下と低く、かつ反射率の最小値が例えば0.8%以下であり、そのピーク位置が460~720nmとなる反射防止性能を有し、そのヘーズ値を基材からの変化を例えば1.5%以下とすることができるとともに、摺動耐久性に優れた反射防止材料である。

20

【符号の説明】

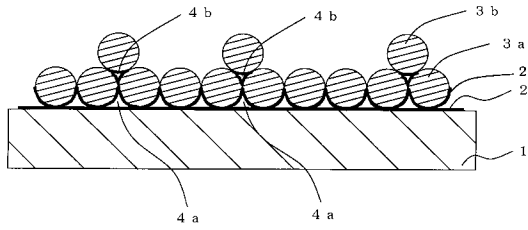
【0092】

図1において、各符号の意味は下記のとおりである。

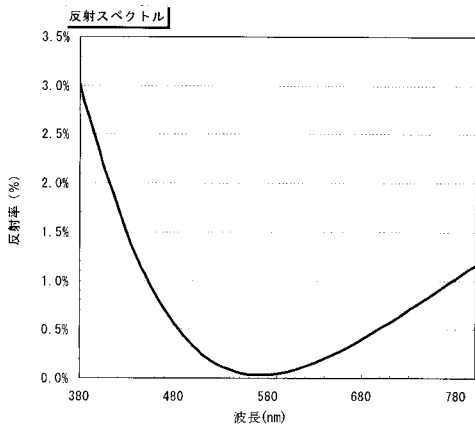
- 1 透光性基材
- 2 バインダー層
- 3 a 1層目のシリカ粒子
- 3 b 2層目のシリカ粒子
- 4 a バインダー層2と1層目のシリカ粒子3 aとの間に存在する空気溜り
- 4 b 1層目のシリカ粒子3 aと2層目のシリカ粒子3 bとの間に存在する空気溜り

30

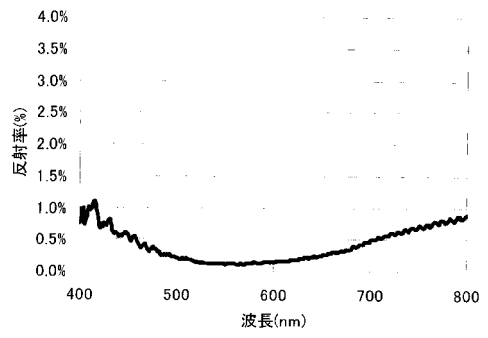
【図1】



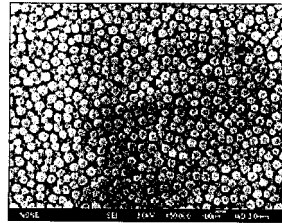
【図2】



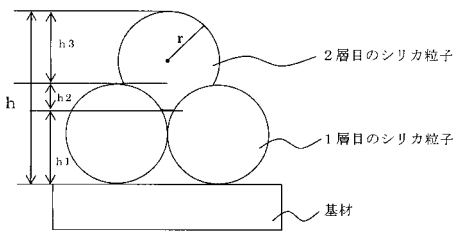
【図3】



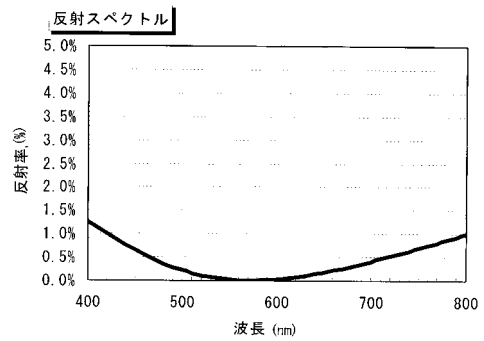
【図4】



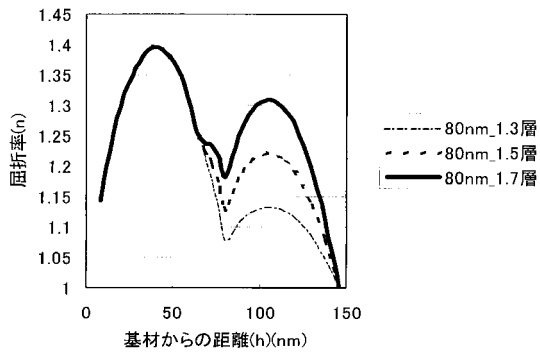
【図5】



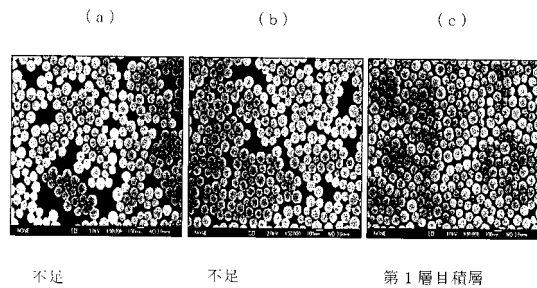
【図7】



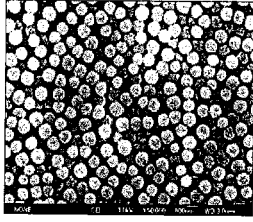
【図6】



【図8】



【 図 9 】



第2層口積層

フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 AA04 AA05 BB24 CC09 CC24 DD02 DD05
4F100 AA20B AA20C AK01B AK01C AK17B AK17C AK42 AT00A BA02 EH46B
EH46C EJ54 EJ55 EJ86 JB14 JN01A YY00B YY00C