

(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2017-173761

(P2017-173761A)

(43) 公開日 平成29年9月28日(2017.9.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>GO2B</b> 1/118 (2015.01)	GO2B 1/118	2H149
<b>GO2B</b> 5/30 (2006.01)	GO2B 5/30	2H291
<b>GO2B</b> 1/14 (2015.01)	GO2B 1/14	2K009
<b>GO2F</b> 1/1335 (2006.01)	GO2F 1/1335 510	4F100
<b>GO9F</b> 9/00 (2006.01)	GO9F 9/00 313	5G435
審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 31 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2016-62746 (P2016-62746)  
 (22) 出願日 平成28年3月25日 (2016. 3. 25)

(71) 出願人 306037311  
 富士フイルム株式会社  
 東京都港区西麻布2丁目26番30号  
 (74) 代理人 110002505  
 特許業務法人航栄特許事務所  
 (74) 代理人 100115107  
 弁理士 高松 猛  
 (74) 代理人 100151194  
 弁理士 尾澤 俊之  
 (72) 発明者 柴田 直也  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内  
 (72) 発明者 朝日 美帆  
 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士フイルム株式会社内

最終頁に続く

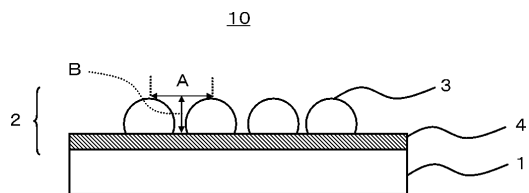
(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムの製造方法、反射防止フィルム、偏光板、カバーガラス、及び画像表示装置

(57) 【要約】

【課題】 フィルムの厚み方向の力に対する耐久性が高く、かつフィルム表面に平行な方向の力に対する耐久性が高い反射防止フィルムの製造方法、上記反射防止フィルム、上記反射防止フィルムを含む偏光板、カバーガラス、及び画像表示装置を提供すること。

【解決手段】 平均一次粒径が150nm以上250nm以下、押し込み硬度が400MPa以上、かつ表面のヒドロキシル基量が1.00より大きい金属酸化物粒子を準備する工程と、バインダー樹脂形成用重合性化合物と上記金属酸化物粒子とを含有する反射防止層形成用組成物を、基材上に塗布する工程と、上記基材側の界面とは反対側の表面上に上記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する反射防止層を形成する工程とを含む、反射防止フィルムの製造方法、上記製造方法により製造された反射防止フィルム、上記反射防止フィルムを含む偏光板、カバーガラス、及び画像表示装置。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

平均一次粒径が 150 nm 以上 250 nm 以下、押し込み硬度が 400 MPa 以上、かつ表面のヒドロキシル基量が 1.00 より大きい金属酸化物粒子を準備する工程と、

バインダー樹脂形成用重合性化合物と前記金属酸化物粒子とを含有する反射防止層形成用組成物を、基材上に塗布する工程と、

前記基材側の界面とは反対側の表面に前記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する反射防止層を形成する工程とを含む、

反射防止フィルムの製造方法。

10

## 【請求項 2】

前記金属酸化物粒子を準備する工程が、焼成シリカを、熱水処理、アルカリ処理、又はシラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾する工程である請求項 1 に記載の反射防止フィルムの製造方法。

## 【請求項 3】

前記反射防止層の凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離 A と、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離 B との比である  $B/A$  が 0.5 以上である請求項 1 又は 2 に記載の反射防止フィルムの製造方法。

## 【請求項 4】

前記バインダー樹脂形成用重合性化合物が、下記化合物 (A) を含む請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

20

(A) (メタ)アクリロイル基以外の反応性基を有し、かつ分子量 400 未満の化合物

## 【請求項 5】

前記バインダー樹脂形成用重合性化合物が、下記化合物 (B) 及び下記化合物 (C) の少なくとも 1 種を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

(B) 1 分子中に 3 個以上の重合性基を有し、かつ前記重合性基は (メタ)アクリロイル基、並びに、水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される (メタ)アクリロイル基以外の重合性基から選択される、重量平均分子量 400 以上の化合物

30

(C) (メタ)アクリロイル基と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも 1 種が直接結合したケイ素原子とを有する、重量平均分子量 300 以上 1000 以下の化合物

## 【請求項 6】

前記金属酸化物粒子の表面に、不飽和二重結合を有する基を付与する工程を含み、

前記反射防止層形成用組成物が、表面に前記不飽和二重結合を有する基が付与された前記金属酸化物粒子を用いて調製される請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

## 【請求項 7】

前記基材上に、ハードコート層を形成する工程を含み、

40

前記反射防止層は、前記ハードコート層上に前記反射防止層形成用組成物を塗布して形成される請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

## 【請求項 8】

基材と、バインダー樹脂及び平均一次粒径が 150 nm 以上 250 nm 以下の金属酸化物粒子を含有する反射防止層とを有する反射防止フィルムであって、

前記反射防止層は前記基材側の界面とは反対側の表面に前記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有し、

前記金属酸化物粒子の押し込み硬度は 400 MPa 以上であり、

前記反射防止層の前記基材側の界面とは反対側の表面を、スチールウールを用いて荷重 300 g で 20 回往復させる耐擦傷性試験の前後の反射率変化量が 0.3% 以下である、

50

反射防止フィルム。

【請求項 9】

前記反射防止層の凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離 A と、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離 B との比である  $B / A$  が 0.5 以上である請求項 8 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】

前記バインダー樹脂が、下記化合物 (A) に由来する構造を含む請求項 8 又は 9 に記載の反射防止フィルム。

(A) (メタ)アクリロイル基以外の反応性基を有し、かつ分子量 400 未満の化合物

【請求項 11】

前記バインダー樹脂が、下記化合物 (B) に由来する構造及び下記化合物 (C) に由来する構造の少なくとも 1 種を含む請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

(B) 1 分子中に 3 個以上の重合性基を有し、かつ前記重合性基は (メタ)アクリロイル基、並びに、水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される (メタ)アクリロイル基以外の重合性基から選択される、重量平均分子量 400 以上の化合物

(C) (メタ)アクリロイル基と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも 1 種が直接結合したケイ素原子とを有する、重量平均分子量 300 以上 1000 以下の化合物

【請求項 12】

偏光子と、前記偏光子を保護する少なくとも 1 枚の保護フィルムとを有する偏光板であって、前記保護フィルムの少なくとも 1 枚が請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムである偏光板。

【請求項 13】

請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムを保護フィルムとして有するカバーガラス。

【請求項 14】

請求項 8 ~ 11 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム、又は請求項 12 に記載の偏光板を有する画像表示装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、反射防止フィルムの製造方法、反射防止フィルム、偏光板、カバーガラス、及び画像表示装置に関する。

【背景技術】

【0002】

陰極線管 (CRT) を利用した表示装置、プラズマディスプレイパネル (PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ (ELD)、蛍光表示ディスプレイ (VFD)、フィールドエミッションディスプレイ (FED)、及び液晶ディスプレイ (LCD) のような画像表示装置では、表示面での外光の反射によるコントラスト低下及び像の映り込みを防止するために反射防止フィルムを設けることがある。また、ショールームのガラス表面など、画像表示装置以外でも反射防止フィルムにより反射防止機能を付与する場合がある。

【0003】

反射防止フィルムとして、基材表面に周期が可視光の波長以下の微細な凹凸形状を有する反射防止フィルム、いわゆるモスアイ (moth eye) 構造を有する反射防止フィルムが知られている。モスアイ構造により、擬似的に空気から基材の内部のバルク材料に向かって屈折率が連続的に変化する屈折率傾斜層を作り出し、光の反射を防止することができる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 4 】

モスアイ構造を有する反射防止フィルムとして、特許文献 1 には、ヒドロキシシル基を有するバインダー樹脂と、表面のヒドロキシシル基量が  $1.00 \times 10^{-1}$  以下であり、かつ押し込み硬度が 400 MPa 以上である金属酸化物粒子とを含むモスアイ構造を有する反射防止フィルムが記載されており、この反射防止フィルムにより、モスアイ構造の厚み方向の圧力に対する耐久性を向上させることが記載されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 5 】

【 特許文献 1 】 国際公開 2015 / 152308 号

10

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 6 】

上記特許文献 1 に記載された反射防止フィルムは、モスアイ構造の厚み方向の圧力に対して良好な耐久性を有するものである。

しかしながら、特に近年では反射防止フィルムの使用環境及び使用形態が多様化しており、本発明者らは新たな観点の課題として、フィルム表面に平行な方向の力に対する耐久性を更に向上させることを検討した。

## 【 0 0 0 7 】

すなわち、本発明の課題は、フィルムの厚み方向の力に対する耐久性が高く、かつフィルム表面に平行な方向の力に対する耐久性が高い反射防止フィルムの製造方法、上記反射防止フィルム、上記反射防止フィルムを含む偏光板、カバーガラス、及び画像表示装置を提供することにある。

20

## 【 課題を解決するための手段 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明者らは、鋭意検討の結果、モスアイ構造を形成する粒子として、表面のヒドロキシシル基量が 1.00 より大きく、かつ押し込み硬度が 400 MPa 以上である金属酸化物粒子を用いることにより、上記課題を解決できることを見出した。

すなわち、本発明は下記構成である。

## 【 0 0 0 9 】

30

## &lt; 1 &gt;

平均一次粒径が 150 nm 以上 250 nm 以下、押し込み硬度が 400 MPa 以上、かつ表面のヒドロキシシル基量が 1.00 より大きい金属酸化物粒子を準備する工程と、

バインダー樹脂形成用重合性化合物と上記金属酸化物粒子とを含有する反射防止層形成用組成物を、基材上に塗布する工程と、

上記基材側の界面とは反対側の表面に上記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する反射防止層を形成する工程と

を含む、

反射防止フィルムの製造方法。

40

## &lt; 2 &gt;

上記金属酸化物粒子を準備する工程が、焼成シリカを、熱水処理、アルカリ処理、又はシラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾する工程である < 1 > に記載の反射防止フィルムの製造方法。

## &lt; 3 &gt;

上記反射防止層の凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離 A と、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離 B との比である  $B/A$  が 0.5 以上である < 1 > 又は < 2 > に記載の反射防止フィルムの製造方法。

## &lt; 4 &gt;

上記バインダー樹脂形成用重合性化合物が、下記化合物 (A) を含む < 1 > ~ < 3 > のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

50

(A) (メタ)アクリロイル基以外の反応性基を有し、かつ分子量400未満の化合物  
< 5 >

上記バインダー樹脂形成用重合性化合物が、下記化合物(B)及び下記化合物(C)の少なくとも1種を含む< 1 > ~ < 4 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

(B) 1分子中に3個以上の重合性基を有し、かつ上記重合性基は(メタ)アクリロイル基、並びに、水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される(メタ)アクリロイル基以外の重合性基から選択される、重量平均分子量400以上の化合物

(C) (メタ)アクリロイル基と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子とを有する、重量平均分子量300以上1000以下の化合物

< 6 >

上記金属酸化物粒子の表面に、不飽和二重結合を有する基を付与する工程を含み、

上記反射防止層形成用組成物が、表面に上記不飽和二重結合を有する基が付与された上記金属酸化物粒子を用いて調製される< 1 > ~ < 5 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

< 7 >

上記基材上に、ハードコート層を形成する工程を含み、

上記反射防止層は、上記ハードコート層上に上記反射防止層形成用組成物を塗布して形成される< 1 > ~ < 6 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

< 8 >

基材と、バインダー樹脂及び平均一次粒径が150nm以上250nm以下の金属酸化物粒子を含有する反射防止層とを有する反射防止フィルムであって、

上記反射防止層は上記基材側の界面とは反対側の表面に上記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有し、

上記金属酸化物粒子の押し込み硬度は400MPa以上であり、

上記反射防止層の上記基材側の界面とは反対側の表面を、スチールウールを用いて荷重300gで20回往復させる耐擦傷性試験の前後の反射率変化量が0.3%以下である、反射防止フィルム。

< 9 >

上記反射防止層の凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離Aと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Bとの比である $B/A$ が0.5以上である< 8 >に記載の反射防止フィルム。

< 10 >

上記バインダー樹脂が、下記化合物(A)に由来する構造を含む< 8 >又は< 9 >に記載の反射防止フィルム。

(A) (メタ)アクリロイル基以外の反応性基を有し、かつ分子量400未満の化合物  
< 11 >

上記バインダー樹脂が、下記化合物(B)に由来する構造及び下記化合物(C)に由来する構造の少なくとも1種を含む< 8 > ~ < 10 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

(B) 1分子中に3個以上の重合性基を有し、かつ上記重合性基は(メタ)アクリロイル基、並びに、水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される(メタ)アクリロイル基以外の重合性基から選択される、重量平均分子量400以上の化合物

(C) (メタ)アクリロイル基と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子とを有する、重量平均分子量300以上1000以下の化合物

< 12 >

10

20

30

40

50

偏光子と、上記偏光子を保護する少なくとも1枚の保護フィルムとを有する偏光板であって、上記保護フィルムの少なくとも1枚が< 8 > ~ < 1 1 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルムである偏光板。

< 1 3 >

< 8 > ~ < 1 1 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを保護フィルムとして有するカバーガラス。

< 1 4 >

< 8 > ~ < 1 1 >のいずれか1項に記載の反射防止フィルム、又は< 1 2 >に記載の偏光板を有する画像表示装置。

【発明の効果】

10

【0010】

本発明によれば、フィルムの厚み方向の力に対する耐久性が高く、かつフィルム表面に平行な方向の力に対する耐久性が高い反射防止フィルムの製造方法、上記反射防止フィルム、上記反射防止フィルムを含む偏光板、カバーガラス、及び画像表示装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の反射防止フィルムの一例を示す断面模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

20

[反射防止フィルムの製造方法]

本発明の反射防止フィルムの製造方法は、

平均一次粒径が150nm以上250nm以下、押し込み硬度が400MPa以上、かつ表面のヒドロキシル基量が1.00より大きい金属酸化物粒子を準備する工程と、

バインダー樹脂形成用重合性化合物と上記金属酸化物粒子とを含有する反射防止層形成用組成物を、基材上に塗布する工程と、

上記基材側の界面とは反対側の表面に上記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する反射防止層を形成する工程と

を含む、

反射防止フィルムの製造方法である。

30

【0013】

(金属酸化物粒子)

反射防止層のモスアイ構造を形成する金属酸化物粒子について説明する。

反射防止層は、平均一次粒径が150nm以上250nm以下であり、表面のヒドロキシル基量が1.00より大きく、押し込み硬度が400MPa以上である金属酸化物粒子を用いて形成される。

【0014】

金属酸化物粒子は、平均一次粒径が150nm以上250nm以下であり、さらに平均一次粒径の分散度(CV値)が10%以下である金属酸化物粒子を好適に用いることが出来る。

40

【0015】

金属酸化物粒子の平均一次粒径は、体積累積の50%粒径を指す。より詳細には、金属酸化物粒子の一次粒子200個をSEM(走査型電子顕微鏡)観察により適切な倍率(5000倍程度)で観察し、それぞれの直径を測長してその体積を算出し、その体積累積の50%粒径を平均一次粒径とする。粒子が球形でない場合には、長径と短径の平均値をその一次粒子の直径とみなす。このとき、観察し易いように、試料にはカーボン蒸着、エッチング処理などを適宜施してよい。

【0016】

CV値は、

$CV値 = ([平均一次粒径の標準偏差] / [平均粒径]) \times 100$

50

によって計算して求めることができる値（単位：％）であり、小さいほど平均一次粒径がそろっていることを意味する。金属酸化物粒子の標準偏差は、上記の方法で測長した一次粒子200個のそれぞれの直径から算出する。平均一次粒径の異なる複数種の粒子の混合物の場合も、粒子全体としてのCV値を算出する。

平均一次粒径が150nm以上であることによりモスアイ構造の反射防止層として機能でき、250nm以下であることにより金属酸化物粒子が規則的に配列することによるBragg回折が可視光領域で起こりにくいため、これに由来する発色（着色）現象を示さない。よって、CV値が小さいほど粒子凝集が起こりにくく、着色がないまま低反射率で高透過率のモスアイ構造の反射防止層を形成できるため好ましい。平均一次粒径は、160nm以上230nm以下が好ましく、160nm以上200nm以下がより好ましい。CV値としては、0.1～10％が好ましく、0.1～5％がより好ましい。

CV値を小さく出来るという理由から、金属酸化物粒子として、一次粒径が150nm以上250nm以下の金属酸化物粒子のみを含有することが好ましく、一次粒径が160nm以上230nm以下の金属酸化物粒子のみを含有することがより好ましく、一次粒径が160nm以上200nm以下の金属酸化物粒子のみを含有することが更に好ましい。

#### 【0017】

金属酸化物粒子の押し込み硬度は400MPa以上であり、450MPa以上であることが好ましく、500MPa以上であることがより好ましい。金属酸化物粒子の押し込み硬度が400MPa以上であるとモスアイ構造の厚み方向の力に対する耐久性が高くなるため好ましい。また、脆くて割れやすくないようにするために金属酸化物粒子の押し込み硬度は1000MPa以下であることが好ましい。

金属酸化物粒子の押し込み硬度は、ナノインデント等によって測定することが出来る。具体的な測定手法としては、金属酸化物粒子をそれ自身より硬い基板（ガラス板、石英板等）に、基板の表面に直交する方向に金属酸化物粒子が複数重ならないように並べて、ダイヤモンド圧子で押し込んで測定することができる。この際、粒子が動かないように、樹脂などで固定することが好ましい。ただし、樹脂で固定する場合には粒子の一部が露出するように調節して行う。また、トライポインデントにより押し込み位置を特定することが好ましい。

本発明においても、基板上に粒子を並べ、測定値に影響を及ぼさない様に微量の硬化性樹脂を用いて粒子同士を結着又は固定させた試料を作成し、その試料に対し圧子による測定方法を適用して金属酸化物粒子の押し込み硬度を求めた。

#### 【0018】

金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル基量は、3.00以上であることが好ましい。また、金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル基量の上限は特に限定されないが、10.00以下であることが好ましく、8.00以下であることがより好ましい。

#### 【0019】

本発明において、金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル基量を次のように定義する。ヒドロキシル基量は、固体 $^{29}\text{Si}$  NMR ( $^{29}\text{Si}$  CP/MAS) で測定する。なお、NMRはNuclear Magnetic Resonanceの略語であり、CPはCross Polarizationの略語であり、MASはMagic Angle Spinningの略語である。金属酸化物粒子の表面の金属元素Mがn個のヒドロキシル基と結合しているもののシグナル強度を $Q_n$ としたとき金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル基量は、存在する $Q_n \times n \times R$ （粒子半径（単位nm：））の総和とする。例えば、金属酸化物粒子がシリカ粒子（粒子半径Rとする）の場合は、中性酸素4原子と結合したケイ素（シグナル強度 $Q_0$ ）、中性酸素3原子とヒドロキシル基1つに結合したケイ素（シグナル強度 $Q_1$ ）、中性酸素2原子とヒドロキシル基2つに結合したケイ素（シグナル強度 $Q_2$ ）が存在し、金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル基量は、 $(Q_1 \times 1 + Q_2 \times 2) \times R$ である。本発明においては、測定条件のズレを補正するため、外部標準にTSP（テトラメチルシラン）の測定を粒子と同重量で行い、そのシグナル強度 $T_0$ で割った値をヒドロキシル基量とした。シリカ粒子の場合は、シグナル強度 $Q_2$ を与えるシグ

ナルは - 9 1 ~ - 9 4 p p m、シグナル強度 Q 1 を与えるシグナルは - 1 0 0 ~ - 1 0 2 p p m、シグナル強度 Q 0 を与えるシグナルは - 1 0 9 ~ - 1 1 1 p p m、シグナル強度 T 0 を与えるシグナルは 0 ~ 2 p p m の化学シフトを有する。

【 0 0 2 0 】

上記平均一次粒径、押し込み硬度および表面のヒドロキシル基量を有する金属酸化物粒子は、シリカ粒子、チタニア粒子、ジルコニア粒子、五酸化アンチモン粒子などから調製することができるが、多くのバインダーと屈折率が近いためヘイズを発生しにくく、かつモスアイ構造が形成し易い観点からシリカ粒子から調製されるのが好ましい。

【 0 0 2 1 】

金属酸化物粒子は、押し込み硬度が大きく硬い粒子であるという理由から、焼成シリカ粒子から調製されることが特に好ましい。

焼成シリカ粒子は、加水分解が可能なシリコン化合物を水と触媒とを含む有機溶媒中で加水分解、縮合させることによってシリカ粒子を得た後、シリカ粒子を焼成するという公知の技術により製造することができ、たとえば特開 2 0 0 3 - 1 7 6 1 2 1 号公報、特開 2 0 0 8 - 1 3 7 8 5 4 号公報などを参照することができる。

焼成シリカ粒子を製造する原料のシリコン化合物としては特に限定されないが、テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルビニルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン等のクロロシラン化合物；テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、トリメトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、3 - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3 - クロロプロピルトリメトキシシラン、3 - メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3 - ( 2 - アミノエチルアミノ ) プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3 - クロロプロピルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン等のアルコキシシラン化合物；テトラアセトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、ジフェニルジアセトキシシラン、トリメチルアセトキシシラン等のアシロキシシラン化合物；ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、トリメチルシラノール等のシラノール化合物；等が挙げられる。上記例示のシラン化合物のうち、アルコキシシラン化合物が、より入手し易く、かつ、得られる焼成シリカ粒子に不純物としてハロゲン原子が含まれることが無いので特に好ましい。本発明にかかる焼成シリカ粒子の好ましい形態としては、ハロゲン原子の含有量が実質的に 0 % であり、ハロゲン原子が検出されないことが好ましい。

焼成温度は特に限定されないが、800 ~ 1300 が好ましく、1000 ~ 1200 がより好ましい。

【 0 0 2 2 】

金属酸化物粒子は、上記の通り焼成することにより硬くなるが、粒子表面のヒドロキシル基量は小さくなる。一方、本発明者らは、金属酸化物粒子のヒドロキシル基量を 1 . 0 0 よりも大きい粒子を使用して反射防止フィルムを作成すると、金属酸化物粒子の近傍に存在するバインダー樹脂と金属酸化物粒子との界面の結合力が高くなり、フィルム表面に対して平行な方向の力に対する耐久性が優れたものとなることを見出した。

【 0 0 2 3 】

表面のヒドロキシル基量が 1 . 0 0 より大きく、かつ押し込み硬度が 4 0 0 M P a 以上である金属酸化物粒子は、焼成シリカを表面処理して調製するのが好ましく、焼成シリカを、熱水処理、アルカリ処理、又は、シラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾して調製するのがより好ましい。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

## &lt; 表面処理 &gt;

焼成シリカ粒子を表面処理することにより、表面のヒドロキシル基量を増やすことができる。表面処理方法としては、焼成シリカ粒子表面を溶解し、シラノール基を生成させる方法、又は焼成シリカ粒子表面に粒子形成時と同様にシラン化合物の縮合を行なう方法が好ましく、具体的には熱水処理、アルカリ処理、又は、シラン化合物の加水分解物又は縮合物による表面修飾が好ましい。

## 【 0 0 2 5 】

熱水処理された焼成シリカ粒子は、焼成シリカ粒子を熱水処理することにより得ることができる。

10

## 【 0 0 2 6 】

## 熱水処理

本明細書において熱水とは室温（20）から水の沸点の間の任意の温度の水のことである。

熱水による処理を行う場合には、焼成後のシリカ粒子を水に浸漬し、室温（20）から水の沸点の間の任意の温度で静置あるいは攪拌しながら放置すればよいが、低温の場合には長時間を要するため、熱水の温度は50以上であることが好ましい。熱水による処理は好ましい方法であるが、更に、オートクレーブのような加圧状態で加熱できる装置を用いれば、温度100、圧力101325 Paよりも高い高温高圧にすることにより更に処理時間を短くすることができるため、より好ましい。また、シリカ粒子に水蒸気を吹き付ける方法、又は高温（好ましくは150以上）の水蒸気雰囲気中でシリカ粒子を流動させる方法など、工業的に可能な方法ならいつでも好ましく用いることができる。

20

## 【 0 0 2 7 】

アルカリ処理された焼成シリカ粒子は、焼成シリカ粒子をアルカリ処理することにより得ることができる。

## 【 0 0 2 8 】

## アルカリ処理

アルカリ処理とは焼成シリカ粒子にアルカリ水溶液を接触させることを指す。アルカリ処理を行う場合には、焼成シリカ粒子をアルカリ水溶液に浸漬し、15～80の温度で静置あるいは攪拌しながら放置すればよい。使用する水溶液としては、アルカリ性を示すものであればよく、水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属の水酸化物、水酸化カルシウムなどのアルカリ土類金属の水酸化物、及びアンモニア又はアミンなどの水溶液が挙げられる。アルカリが揮発、分解、又は飛散することに加え、不純物の混入を防止することができ、洗浄の必要がないことから、アンモニア又はアミンを使用することが特に好ましい。アルカリの濃度は焼成シリカ粒子を溶解する範囲であればよく、0.1%以上が好ましく、反応を速めるために加温してもよい。また、アンモニアガスなど、気体を焼成シリカ粒子に吹き付ける方法でもよい。

30

## 【 0 0 2 9 】

シラン化合物の加水分解物又は縮合物により表面修飾された焼成シリカ粒子は、焼成シリカ粒子の表面でシラン化合物の加水分解又は縮合を行うことにより得ることができる。

40

## 【 0 0 3 0 】

## シラン化合物の加水分解物又は縮合物による表面修飾

粒子の表面でシラン化合物を加水分解又は縮合する場合には、用いるシラン化合物は、焼成シリカ粒子表面で更に酸素原子とケイ素原子が3次元のネットワークを形成できればよく、例えば、特許第3863085号公報に記載されているシラン化合物を用いることができる。

シラン化合物としては、より入手し易く、かつ、得られる焼成シリカ粒子に不純物としてハロゲン原子が含まれることがないことから、アルコキシシラン化合物を用いることが特に好ましい。本発明の焼成シリカ粒子としては、ハロゲン原子の含有量が実質的に0%であり、ハロゲン原子が検出されないことが好ましい。

50

## 【0031】

また、本発明において用いられる金属酸化物粒子は、バインダー樹脂との結着性を付与し、膜強度を向上させる観点から、表面に不飽和二重結合を有する基を有することが好ましく、表面に(メタ)アクリロイル基を有する粒子であることがより好ましい。

すなわち、本発明の反射防止フィルムの製造方法は、金属酸化物粒子の表面に、不飽和二重結合を有する基を付与する工程を含み、反射防止層形成用組成物が、表面に不飽和二重結合を有する基が付与された金属酸化物粒子を用いて調製されることが好ましい。

金属酸化物粒子の表面に不飽和二重結合を有する基を付与するためには、不飽和二重結合を有する基及び粒子表面との反応性を有する官能基を有する化合物で、粒子の表面を修飾することが好ましい。

特に、(メタ)アクリロイル基を有する化合物で表面修飾された焼成シリカ粒子を用いることで、反射防止層を形成するための組成物中での分散性向上、膜強度向上、凝集防止などの効果が期待できる。表面処理方法の具体例及びその好ましい例は、特開2007-298974号公報の[0119]~[0147]の記載を参照できる。

なお、表面に不飽和二重結合を有する基が付与された金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル基量は1.00以下であってもよい。

## 【0032】

金属酸化物粒子の形状は、球形が最も好ましいが、不定形等の球形以外であっても問題無い。

## 【0033】

金属酸化物粒子としては市販されている粒子を焼成して用いてもよい。具体的な例としては、スノーテックスMP-2040(平均一次粒径200nm、日産化学工業(株)製シリカ)、シーホスターKE-P10(平均一次粒径150nm、日本触媒(株)製アモルファスシリカ)、シーホスターKE-P20(平均一次粒径200nm、日本触媒(株)製アモルファスシリカ)、ASF-P-20(平均一次粒径200nm、日本電気化学工業(株)製アルミナ)などを好ましく用いることができる。さらに、本発明の金属酸化物粒子の要件を満たすものであれば、市販されている粒子をそのまま用いても良い。

## 【0034】

(バインダー樹脂形成用重合性化合物)

反射防止層形成用組成物は、バインダー樹脂形成用重合性化合物を含有する。

バインダー樹脂形成用重合性化合物を硬化させることで、反射防止層のバインダー樹脂を形成することができる。

## 【0035】

<化合物(A)>

バインダー樹脂形成用重合性化合物は、下記化合物(A)を含むことが好ましい。

(A)(メタ)アクリロイル基以外の反応性基を有し、かつ分子量400未満の化合物(A)は、(メタ)アクリロイル基を有さないことが好ましい。

化合物(A)は、25℃では基材に浸透しにくく、加熱時に基材に浸透しやすい化合物であることが好ましい。

化合物(A)は、(メタ)アクリロイル基以外の反応性基として、基材(基材がハードコート層等の機能層を有する場合は機能層)を構成する化合物と反応する基を有することが好ましく、具体的には、エポキシ基、アミノ基、ポロン酸基、ポロン酸エステル基、オキシラニル基、オキセタニル基、水酸基、カルボキシル基、及びイソシアネート基等が挙げられる。

化合物(A)の分子量は100以上400未満が好ましく、200以上350以下がより好ましい。

化合物(A)は(メタ)アクリロイル基以外の反応性基を1個以上有することが好ましい。

化合物(A)の具体例としては、セロキサイド2021P、セロキサイド2081、エポリドGT-301、エポリドGT-401、EHPE3150CE(以上、ダイセ

10

20

30

40

50

ル化学工業（株）製）、OXT-121、OXT-221、OX-SQ、PNOX-1009（以上、東亜合成（株）製）、KBM-303、KBM-402、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-4803（以上、信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0036】

また、バインダー樹脂は、下記（B）に由来する構造及び下記（C）に由来する構造の少なくとも1種を含むことが好ましく、両方含むことがさらに好ましい。

（B）1分子中に3個以上の重合性基を有し、かつ上記重合性基は（メタ）アクリロイル基、並びに、水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される（メタ）アクリロイル基以外の重合性基から選択される、重量平均分子量400

10

以上の化合物  
（C）（メタ）アクリロイル基と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子とを有する、重量平均分子量300以上1000以下の化合物

【0037】

<化合物（B）>

化合物（B）について説明する。

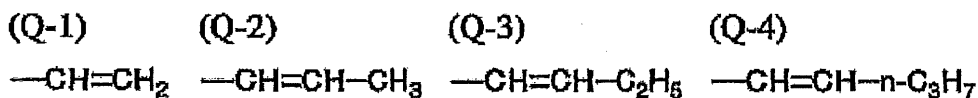
化合物（B）は、1分子中に3個以上の重合性基を有し、かつ上記重合性基は（メタ）アクリロイル基、並びに、水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される（メタ）アクリロイル基以外の重合性基から選択される、重量平均分子量400以上の化合物である。

20

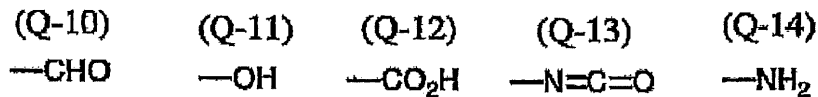
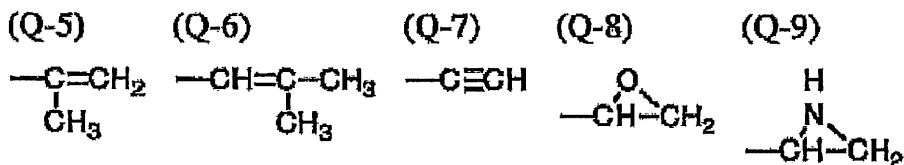
水素原子、炭素原子、窒素原子及び酸素原子から選ばれる原子のみから構成される（メタ）アクリロイル基以外の重合性基の具体例としては下記式（Q-1）～（Q-14）のいずれかで表される基が挙げられるが、これらに限定されない。

【0038】

【化1】



30



40

【0039】

化合物（B）が有する重合性基としては、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【0040】

化合物（B）は基材に浸透しにくい化合物であることが好ましい。

化合物（B）の分子量は400～1000000が好ましく、1000～500000がより好ましい。

化合物（B）は、（分子量/ラジカル反応性基量）で表される官能基当量が、1000以下であることが好ましく、500以下であることがより好ましく、200以下であることが更に好ましい。

50

化合物(B)の具体例としては、KAYARAD DPHA、同DPHA-2C、同PET-30、同TMPTA、同TPA-320、同TPA-330、同RP-1040、同T-1420、同D-310、同DPCA-20、同DPCA-30、同DPCA-60、同GPO-303(日本化薬(株)製)、NKエステルA-TMPT、A-TMMT、A-TMM3、A-TMM3L、A-9550(新中村化学工業(株)製)、V#3PA、V#400、V#36095D、V#1000、V#1080、ビスコート#802(大阪有機化学工業(株)製)等のポリオールと(メタ)アクリル酸のエステル化物、Sirius-501、SUBARU-501(大阪有機化学工業(株)製)等の dendritic 型多官能アクリレートを挙げることができる。また紫光UV-1400B、同UV-1700B、同UV-6300B、同UV-7550B、同UV-7600B、同UV-7605B、同UV-7610B、同UV-7620EA、同UV-7630B、同UV-7640B、同UV-6630B、同UV-7000B、同UV-7510B、同UV-7461TE、同UV-3000B、同UV-3200B、同UV-3210EA、同UV-3310EA、同UV-3310B、同UV-3500BA、同UV-3520TL、同UV-3700B、同UV-6100B、同UV-6640B、同UV-2000B、同UV-2010B、同UV-2250EA、同UV-2750B(日本合成化学(株)製)、UL-503LN(共栄社化学(株)製)、ユニディック17-806、同17-813、同V-4030、同V-4000BA(大日本インキ化学工業(株)製)、EB-1290K、EB-220、EB-5129、EB-1830、EB-4858(ダイセルUCB(株)製)、ハイコープAU-2010、同AU-2020((株)トクシキ製)、アロニックスM-1960(東亜合成(株)製)、アートレジンUN-3320HA、UN-3320HC、UN-3320HS、UN-904(根上工業(株)製)、NKオリゴU-4HA、U-15HA(新中村化学工業(株)製)などの3官能以上のウレタンアクリレート化合物、アロニックスM-8100、M-8030、M-9050(東亜合成(株)製)、KRM-8307(ダイセルサイテック(株)製)などの3官能以上のポリエステル化合物なども好適に使用することができる。

10

20

30

40

50

#### 【0041】

重量平均分子量は、下記装置、カラムを使用し、下記条件で測定したGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)により、溶媒THF(テトラヒドロフラン)、示差屈折計検出によるポリスチレン換算で表した値である。

[装置名] TOSOH HLC-8220GPC

[カラム] TOSOH TSKgel Super HZM-H  
(4.6mm×15cm)を3本接続して使用。

[カラム温度] 25

[試料濃度] 0.1質量%

[流速] 0.35ml/min

[校正曲線] TOSOH製TSK標準ポリスチレン Mw=2800000~1050までの7サンプルによる校正曲線を使用。

#### 【0042】

反射防止層形成用組成物中の全固形分に対する(B)の含有量は、1.0質量%以上70.0質量%以下が好ましく、2.5質量%以上42.0質量%以下がより好ましく、6.0質量%以上20.0質量%以下が更に好ましい。

#### 【0043】

<化合物(C)>

化合物(C)について説明する。

化合物(C)は、(メタ)アクリロイル基と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子とを有する、重量平均分子量300以上1000以下の化合物である。

#### 【0044】

化合物(C)の加水分解可能な基は、好ましくはアルコキシ基であり、炭素数1~3の

アルコキシ基が好ましく、メトキシ基が最も好ましい。

【0045】

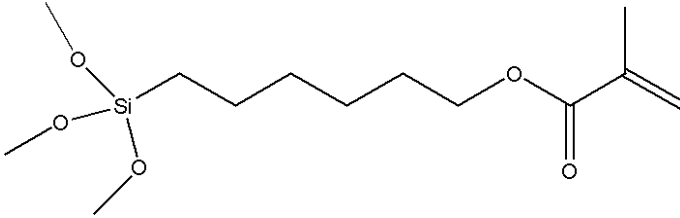
同一分子中の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基及び加水分解可能な基の両方が反応し易い観点から、化合物(C)は、(メタ)アクリロイル基中のカルボニル基を構成する炭素原子と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子との間に、炭素原子を4つ以上有する化合物であることが好ましい。

化合物(C)における、(メタ)アクリロイル基中のカルボニル基を構成する炭素原子と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子との間の炭素原子の数は4以上12以下がより好ましく、6以上10以下が更に好ましい。

このような化合物の具体例としては、以下が挙げられる。

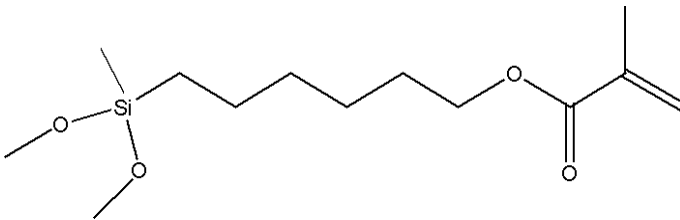
【0046】

【化2】



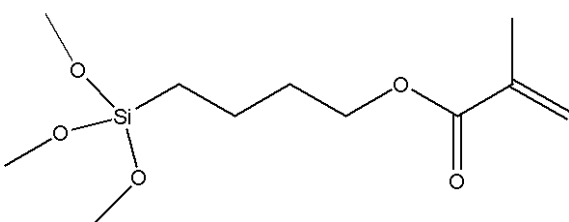
【0047】

【化3】



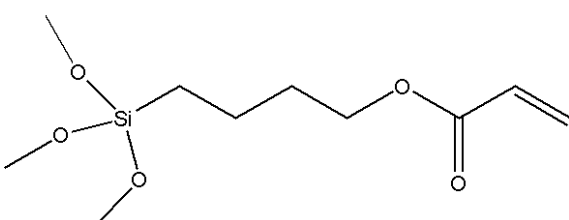
【0048】

【化4】



【0049】

【化5】



【0050】

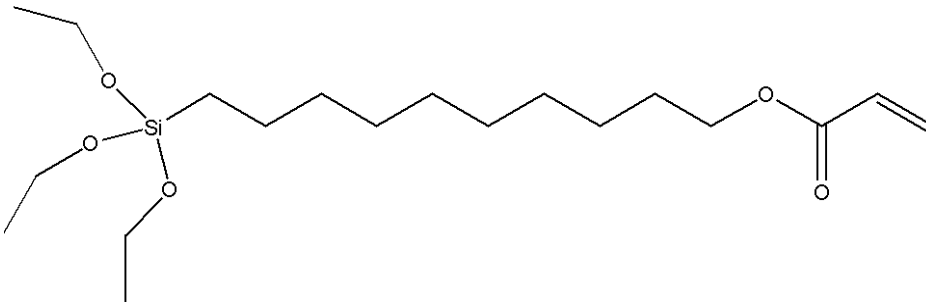
10

20

30

40

## 【化6】



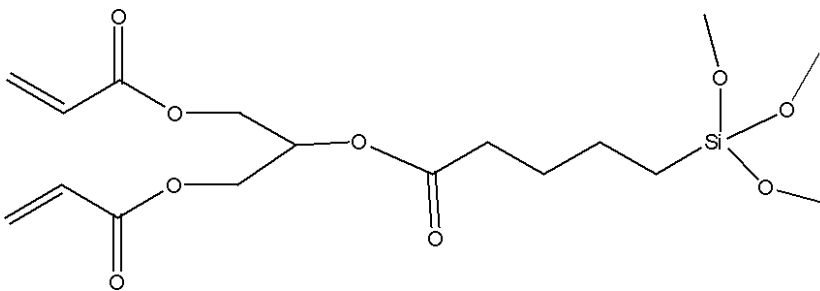
## 【0051】

1分子中の(メタ)アクリロイル基1個以上を化合物(B)と反応させる観点から、化合物(C)のヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子の数に対する(メタ)アクリロイル基の数の比は1.1以上3.0以下であることが好ましい。

このような化合物の具体例としては、以下が挙げられる。

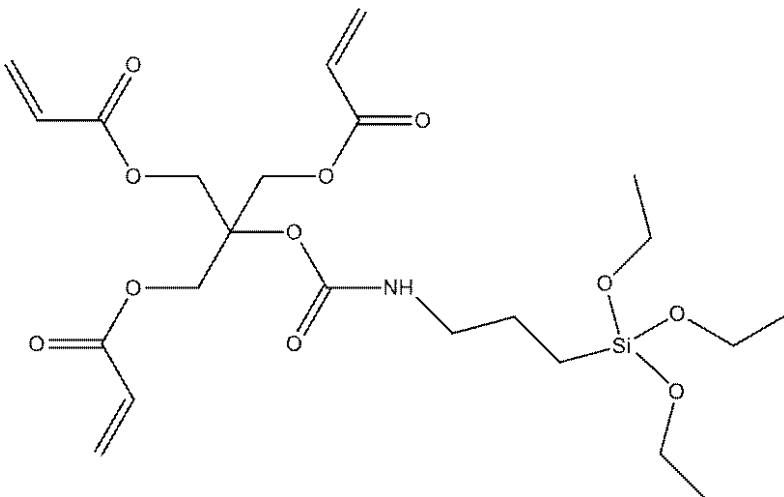
## 【0052】

## 【化7】



## 【0053】

## 【化8】



## 【0054】

バインダーの膜強度を確保する観点から、化合物(C)は、(メタ)アクリロイル基中のカルボニル基を構成する炭素原子と、ヒドロキシル基及び加水分解可能な基の少なくとも1種が直接結合したケイ素原子との間に、ウレタン結合を有する化合物であることが好ましい。

このような化合物の具体例としては、以下が挙げられる。

## 【0055】

10

20

30

40



## 【0057】

化合物(C)の分子量は300以上1000以下であり、300以上800以下が好ましく、300以上600以下がより好ましい。化合物(C)の分子量が300以上1000以下であると同一分子中の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基及び加水分解可能な基の両方が反応し易く、かつモスアイ形状を得られやすい観点で好ましい。

## 【0058】

化合物(C)中の(メタ)アクリロイル基の数は、1分子中に1~8個が好ましく、2~4個がより好ましい。

## 【0059】

反射防止層形成用組成物中の全固形分に対する(C)の含有量は、1.0質量%以上70.0質量%以下が好ましく、2.5質量%以上42.0質量%以下がより好ましく、6.0質量%以上20.0質量%以下が更に好ましい。

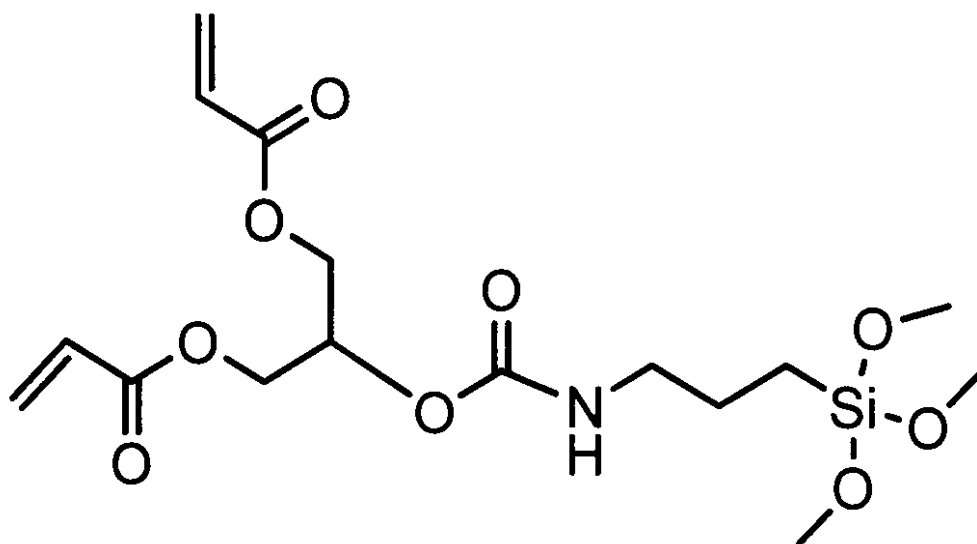
10

## 【0060】

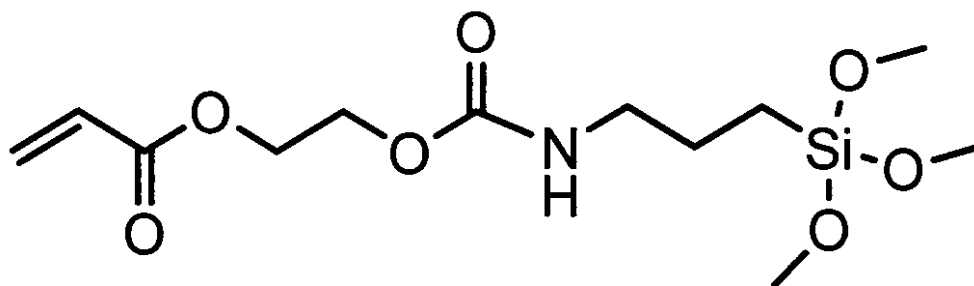
化合物(C)の具体例を以下にも示すが、本発明はこれらに限定されない。

## 【0061】

## 【化11】



20

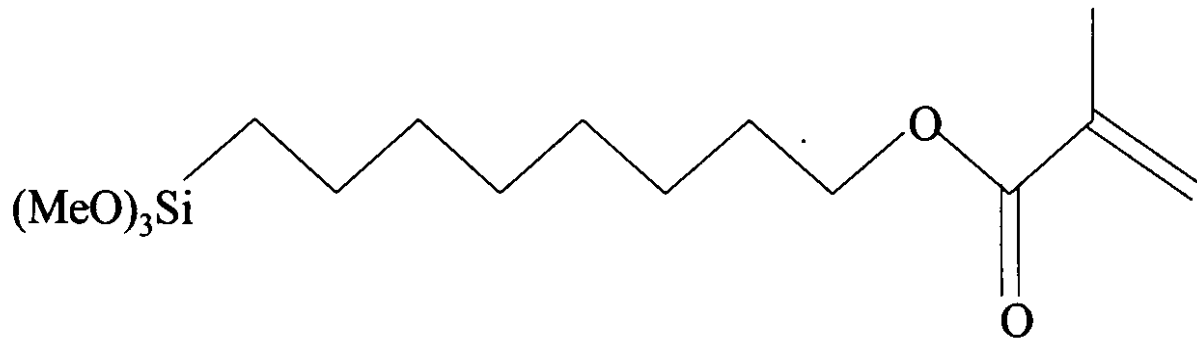


30

40

## 【0062】

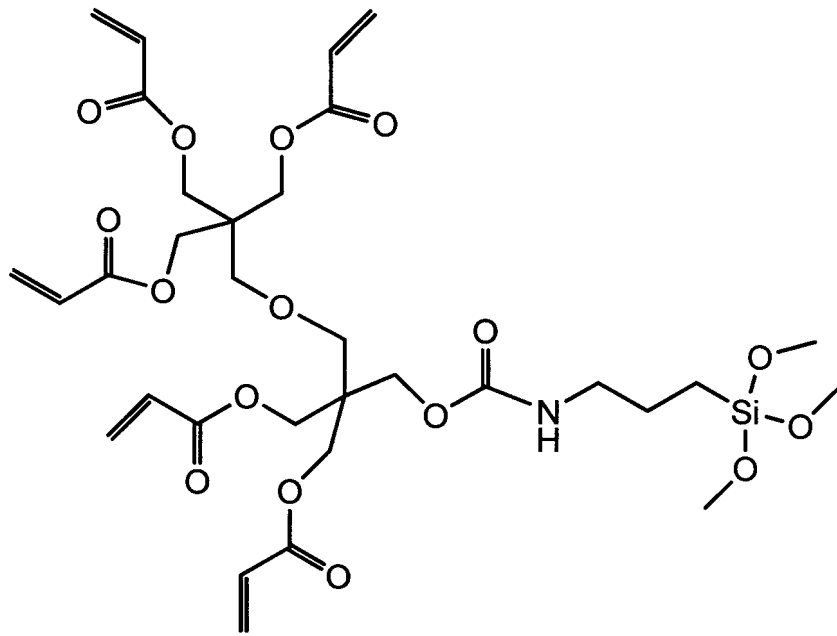
【化 1 2】



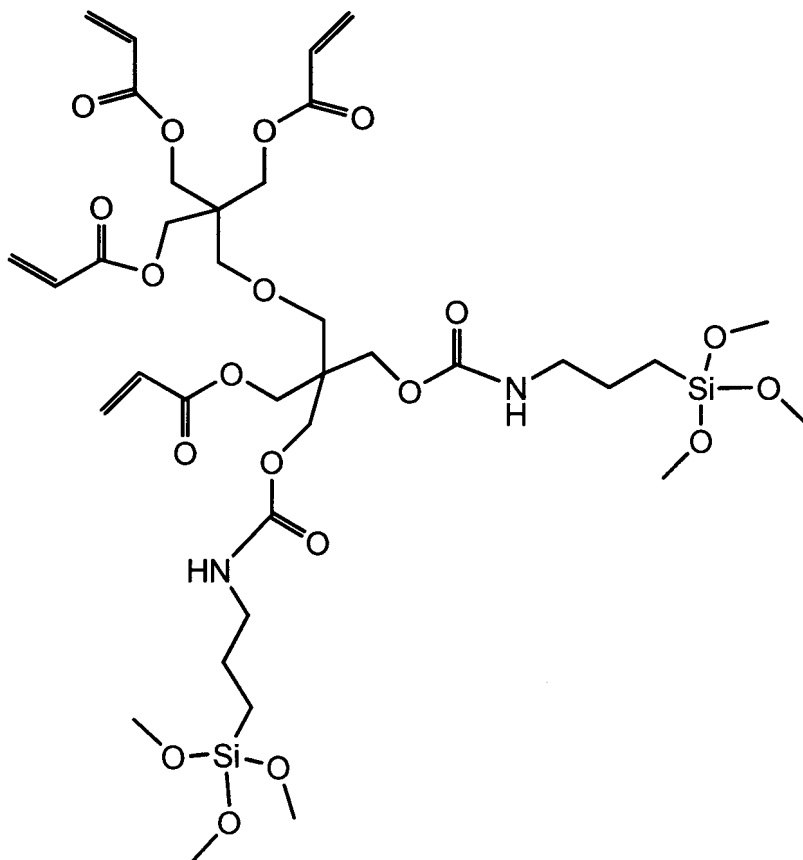
10

【 0 0 6 3】

## 【化 1 3】



10



20

30

40

## 【0064】

金属酸化物粒子とバインダーを強固に密着させ、かつバインダー強度の確保の観点から、前述の第二の態様であってかつバインダー樹脂形成用化合物として(C)を含まない態様以外の場合は、(B)の含有量と(C)の含有量の和に対する(C)の含有量の質量比が0.1以上0.9以下であることが好ましく、0.2以上0.8以下であることがより好ましく、0.3以上0.7以下であることがさらに好ましく、0.4以上0.6以下であることが特に好ましい。

50

## 【 0 0 6 5 】

反射防止層形成用組成物は、更に、溶媒、重合開始剤、粒子の分散剤、レベリング剤、防汚剤等を含んでいてもよい。

溶媒としては、金属酸化物粒子と極性が近い物を選ぶのが分散性を向上させる観点で好ましい。具体的には、アルコール系の溶剤が好ましく、メタノール、エタノール、2-プロパノール、1-プロパノール、ブタノールなどが挙げられる。これらの溶剤は、分散性を著しく悪化させない範囲で複数種混ぜて用いてもかまわない。

金属酸化物粒子の分散剤は、金属酸化物粒子同士の凝集力を低下させることにより、金属酸化物粒子を均一に配置させ易くすることができる。分散剤としては、特に限定されないが、硫酸塩、リン酸塩などのアニオン性化合物、脂肪族アミン塩、四級アンモニウム塩などのカチオン性化合物、非イオン性化合物、高分子化合物が好ましく、吸着基と立体反発基それぞれの選択の自由度が高いため高分子化合物がより好ましい。分散剤としては市販品を用いることもできる。例えば、ビッケミー・ジャパン(株)製のDISPERBYK160、DISPERBYK161、DISPERBYK162、DISPERBYK163、DISPERBYK164、DISPERBYK166、DISPERBYK167、DISPERBYK171、DISPERBYK180、DISPERBYK182、DISPERBYK2000、DISPERBYK2001、DISPERBYK2164、Bykumen、BYK-2009、BYK-P104、BYK-P104S、BYK-220S、Anti-Terra203、Anti-Terra204、Anti-Terra205(以上商品名)などが挙げられる。

レベリング剤は、塗布液の表面張力を低下させることにより、塗布後の液を安定させ粒子及びバインダー樹脂を均一に配置させ易くすることができる。例えば、特開2004-331812号公報、特開2004-163610号公報に記載の化合物等を用いることができる。

防汚剤は、モスアイ構造に撥水撥油性を付与することにより、汚れ及び指紋の付着を抑制することができる。例えば、特開2012-88699号公報に記載の化合物等を用いることができる。

## 【 0 0 6 6 】

(重合開始剤)

バインダー樹脂形成用重合性化合物が光重合性化合物である場合は、反射防止層形成用組成物は光重合開始剤を含むことが好ましい。

光重合開始剤としては、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類、芳香族スルホニウム類、ロフィンダイマー類、オニウム塩類、ボレート塩類、活性エステル類、活性ハロゲン類、無機錯体、クマリン類などが挙げられる。光重合開始剤の具体例、及び好ましい態様、市販品などは、特開2009-098658号公報の段落[0133]~[0151]に記載されており、本発明においても同様に好適に用いることができる。

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

## 【 0 0 6 7 】

反射防止層形成用組成物の塗布方法としては、特に限定されず公知の方法を用いることができる。例えば、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、ダイコート法等が挙げられる。

## 【 0 0 6 8 】

均一に塗布しやすい観点から、反射防止層形成用組成物の固形分濃度は、10質量%以上80質量%以下であることが好ましく、20質量%以上60質量%以下であることがよ

10

20

30

40

50

り好ましい。

【0069】

(その他の添加物)

反射防止層形成用組成物には、前述の金属酸化物粒子とは別の微粒子を含有してもよい。この場合は、モスアイ構造の形を阻害しないために、金属酸化物粒子よりも小さいことが必要である。上記別の微粒子としては、平均一次粒径が50nm以上120nm未満の粒子であれば、金属酸化物粒子同士の凝集を抑制し、反射率、ヘイズを低減させる場合もあるため好ましい。上記別の微粒子の具体的な例としては、例えば、オルガノシリカゾルIPA-ST、IPA-ST-L、IPA-ST-ZL、MEK-ST、MEK-ST-L、MEK-ST-ZL、MEK-AC-4130Y、MEK-AC-5140Z、スルーリア2320、4320、5320、(以上、日産化学(株)社製未焼成シリカ粒子分散液)、シーホスターKE-P10((株)日本触媒社製未焼成シリカ粒子)、XX-242S(積水化成工業(株)社製架橋ポリメタクリル酸メチル粒子)などが挙げられる。

10

【0070】

[反射防止フィルム]

本発明の反射防止フィルムは、

基材と、バインダー樹脂及び平均一次粒径が150nm以上250nm以下の金属酸化物粒子を含有する反射防止層とを有する反射防止フィルムであって、

上記反射防止層は上記基材側の界面とは反対側の表面に上記金属酸化物粒子により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有し、

20

上記金属酸化物粒子の押し込み硬度は400MPa以上であり、

上記反射防止層の上記基材側の界面とは反対側の表面を、スチールウールを用いて荷重300gで20回往復させる耐擦傷性試験の前後の反射率変化量が0.3%以下である、反射防止フィルムである。

【0071】

平均一次粒径が150nm以上250nm以下の金属酸化物粒子については前述したものと同様である。

【0072】

バインダー樹脂は、バインダー樹脂形成用重合性化合物を重合することによって得られる樹脂であることが好ましく、バインダー樹脂形成用重合性化合物については前述したものと同様である。

30

バインダー樹脂が、上記化合物(B)に由来する構造及び上記化合物(C)に由来する構造の少なくとも1種を含むことが好ましい。

(B)に由来する構造とは、化合物(B)を重合させて得られる構造であることが好ましく、(C)に由来する構造とは、化合物(C)を重合させて得られる構造であることが好ましい。

【0073】

本発明の反射防止フィルムの好ましい実施形態の一例を図1に示す。

図1の反射防止フィルム10は、基材1と反射防止層2とを有する。反射防止層2は、基材1と反対側の表面に金属酸化物粒子3により形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する。

40

反射防止層2は、金属酸化物粒子3と、バインダー樹脂4とを含んでなる。

【0074】

(モスアイ構造)

反射防止層の基材とは反対側の表面は、金属酸化物粒子によって形成された凹凸形状からなるモスアイ構造を有する。

ここで、モスアイ構造とは、光の反射を抑制するための物質(材料)の加工された表面であって、周期的な微細構造パターンをもった構造のことを指す。特に、可視光の反射を抑制する目的の場合には、780nm未満の周期の微細構造パターンをもった構造のこと

50

を指す。微細構造パターンの周期が380nm未満であると、反射光の色味がなくなり好ましい。また、周期が100nm以上であると波長380nmの光が微細構造パターンを認識でき、反射防止性に優れるため好ましい。モスアイ構造の有無は、走査型電子顕微鏡(SEM)、原子間力顕微鏡(AFM)等により表面形状を観察し、上記微細構造パターンが出来ているかどうか調べることによって確認することができる。

#### 【0075】

本発明の反射防止フィルムの反射防止層の凹凸形状は、隣り合う凸部の頂点間の距離Aと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Bとの比である $B/A$ が0.5以上であることが好ましい。 $B/A$ が0.5以上であると、凸部同士の距離に対して凹部の深さが大きくなり、空気から反射防止層内部にかけてより緩やかに屈折率が変化する屈折率傾斜層を作ることができるため、反射率をより低減できる。

$B/A$ は、硬化後の反射防止層におけるバインダー樹脂と金属酸化物粒子の体積比により制御することができる。そのため、バインダー樹脂と金属酸化物粒子の配合比を適切に設計することが重要である。また、バインダー樹脂がモスアイ構造を作製する工程の中で基材に浸透したり、揮発したりすることにより反射防止層におけるバインダー樹脂と金属酸化物粒子の体積比が反射防止層形成用組成物中の配合比と異なる場合もあるため、基材とのマッチングを適切に設定することも重要である。

更に、 $B/A$ を0.5以上にし、反射率を低減させるためには凸部を形成する金属酸化物粒子は均一に、高い充填率で敷き詰められていることが好ましい。また充填率が高すぎないことも重要であり、充填率が高すぎると隣り合う粒子同士が接触して凹凸構造の $B/A$ を小さくしてしまうためである。上記観点から、凸部を形成する金属酸化物粒子の含有量は、反射防止層全体で均一になるように調整されるのが好ましい。充填率は、SEMなどにより表面から凸部を形成する金属酸化物粒子を観察したときの最も表面側に位置した粒子の面積占有率として測定することができ、20%~95%が好ましく、30~80%がより好ましく、40~70%が更に好ましい。

#### 【0076】

隣り合う凸部の頂点間の距離Aと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Bとの比である $B/A$ の測定方法について、以下に、より具体的に説明する。

$B/A$ は、反射防止フィルムの断面SEM観察により測定することができる。反射防止フィルム試料をマイクロームで切削して断面を出し、適切な倍率(5000倍程度)でSEM観察する。観察し易いように、試料にはカーボン蒸着、エッチング等適切な処理を施してもよい。 $B/A$ は、空気と試料が作る界面において、隣り合う凸部の頂点間の距離をA、隣り合う凸部の頂点を含み基材面と垂直な面内にて、隣り合う凸部の頂点を結ぶ直線とその垂直二等分線が粒子またはバインダー樹脂に到達する点である凹部との距離をBとして、100点測長したとき、 $B/A$ の平均値として算出する。

SEM写真においては、写っているすべての凹凸について、隣り合う凸部の頂点間の距離Aと、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離Bとを正確に測長できない場合もあるが、その場合はSEM画像で手前側に写っている凸部と凹部に着目して測長すればよい。

なお、凹部は、SEM画像で測長する2つの隣り合う凸部を形成する粒子と同じ深度において測長することが必要である。より手前側に写っている粒子などまでの距離をBとして測長してしまうと、Bを小さく見積もってしまう場合があるからである。

#### 【0077】

$B/A$ は、0.5以上であることが好ましく、0.6以上であることがより好ましい。また、モスアイ構造が強固に固定化でき、耐擦傷性に優れるという観点からは、0.9以下であることが好ましい。

#### 【0078】

本発明の反射防止フィルムは、耐擦傷性試験の前後の反射率変化量が0.3%以下であり、好ましくは0.2%以下であり、より好ましくは0.1%以下である。

#### 【0079】

10

20

30

40

50

(基材)

本発明の反射防止フィルムにおける基材は、反射防止フィルムの基材として一般的に使用される透光性を有する基材であれば特に制限はないが、プラスチック基材又はガラス基材が好ましい。

プラスチック基材としては、種々用いることができ、例えば、セルロース系樹脂；セルロースアシレート（トリアセテートセルロース、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース）等、ポリエステル樹脂；ポリエチレンテレフタレート等、（メタ）アクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリカーボネート、ポリスチレン、オレフィン系樹脂等を含有する基材が挙げられ、セルロースアシレート、ポリエチレンテレフタレート、又は（メタ）アクリル系樹脂を含有する基材が好ましく、セルロースアシレートを含有する基材がより好ましい。セルロースアシレートとしては、特開2012-093723号公報に記載の基材等を好ましく用いることが出来る。

10

プラスチック基材の厚さは、通常、10 $\mu\text{m}$ ～1000 $\mu\text{m}$ 程度であるが、取り扱い性が良好で、透光性が高く、かつ十分な強度が得られるという観点から20 $\mu\text{m}$ ～200 $\mu\text{m}$ が好ましく、25 $\mu\text{m}$ ～100 $\mu\text{m}$ がより好ましい。プラスチック基材の透光性としては、可視光（特に波長380～780nm）の全光線透過率が90%以上のものが好ましい。

【0080】

(他の機能層)

本発明の反射防止フィルムは、反射防止層以外の機能層を有していてもよい。

20

たとえば、基材と反射防止層との間にハードコート層を有する態様が好ましく挙げられる。また、密着性を付与するための易接着層、帯電防止性を付与するための層等を備えていても良く、これらを複数備えていても良い。

【0081】

(ハードコート層)

ハードコート層は、硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。例えば、ハードコート層は、多官能モノマー又は多官能オリゴマーを含むハードコート層形成用組成物を基材上に塗布し、多官能モノマー又は多官能オリゴマーを架橋反応、又は、重合反応させることにより形成することで作成することが好ましい。

多官能モノマー又は多官能オリゴマーの官能基（重合性基）としては、光、電子線、放射線重合性のものが好ましく、中でも光（好ましくは紫外線）重合性官能基が好ましい。

30

光重合性官能基としては、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、スチリル基、アリル基等の不飽和の重合性官能基等が挙げられ、中でも、（メタ）アクリロイル基が好ましい。

【0082】

ハードコート層における硬化性化合物については、特開2014-240956号公報の[0021]～[0027]の記載を本発明においても参照することができる。

【0083】

ハードコート層の膜厚は、フィルムに十分な耐久性、耐衝撃性を付与する観点から、通常0.6 $\mu\text{m}$ ～50 $\mu\text{m}$ 程度であり、好ましくは5 $\mu\text{m}$ ～20 $\mu\text{m}$ である。

また、ハードコート層の強度は、鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましい。さらに、日本工業規格（JIS）K5600-5-4（1999）に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

40

ハードコート層を設けることにより、例えば鉛筆硬度試験を実施した際に、プラスチック基材（セルロースアシレート又はアクリル基材等）の傷つきをより防止することができる。

【0084】

ハードコート層が硬化性化合物を含有してなり、反射防止層の塗布時には、ハードコート層の硬化性化合物が十分に硬化しないことが好ましい。これにより、反射防止層中の化合物（A）をハードコート層に浸透させやすくなる。

50

また、反射防止層形成用組成物の化合物(A)の一部を加熱によりハードコート層に浸透させるのが好ましい。

【0085】

[偏光板]

本発明の偏光板は、偏光子と、偏光子を保護する少なくとも1枚の保護フィルムとを有する偏光板であって、保護フィルムの少なくとも1枚が本発明の反射防止フィルムである。

【0086】

偏光子には、ヨウ素系偏光子、二色性染料を用いる染料系偏光子又はポリエーテル系偏光子がある。ヨウ素系偏光子及び染料系偏光子は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを用いて製造することができる。

10

【0087】

[カバーガラス]

本発明のカバーガラスは、本発明の反射防止フィルムを保護フィルムとして有する。反射防止フィルムの基材がガラスのものであってもよいし、プラスチックフィルム基材を有する反射防止フィルムをガラス支持体上に貼り付けたものであってもよい。

【0088】

[画像表示装置]

本発明の画像表示装置は、本発明の反射防止フィルム又は偏光板を有する。

画像表示装置としては、陰極線管(CRT)を利用した表示装置、プラズマディスプレイパネル(PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイ(ELD)、蛍光表示ディスプレイ(VFD)、フィールドエミッションディスプレイ(FED)、及び液晶ディスプレイ(LCD)を挙げることができ、特に液晶表示装置が好ましい。

20

一般的に、液晶表示装置は、液晶セル及びその両側に配置された2枚の偏光板を有し、液晶セルは、2枚の電極基板の間に液晶を担持している。更に、光学異方性層が、液晶セルと一方の偏光板との間に一枚配置されるか、又は液晶セルと双方の偏光板との間に2枚配置されることもある。液晶セルは、TN(Twisted Nematic)モード、VA(Vertically Aligned)モード、OCB(Optically Compensatory Bend)モード、IPS(In-Plane Switching)モードなど様々な駆動方式の液晶セルが適用できる。

30

【実施例】

【0089】

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、試薬、物質量とその割合、操作等は本発明の趣旨から逸脱しない限り適宜変更することができる。従って、本発明の範囲は以下の具体例に制限されるものではない。

【0090】

[シリカ粒子a-1の合成]

攪拌機、滴下装置および温度計を備えた容量200Lの反応器に、メチルアルコール67.00kgと、28質量%アンモニア水(水および触媒)25.00kgとを仕込み、攪拌しながら液温を34.7に調節した。一方、滴下装置に、テトラメトキシシラン13.45kgをメチルアルコール5.59kgに溶解させた溶液を仕込んだ。反応器中の液温を34.7に保持しながら、滴下装置から上記溶液を1時間かけて滴下し、滴下終了後、さらに1時間、液温を上記温度に保持しながら攪拌することにより、テトラメトキシシランの加水分解および縮合を行い、シリカ粒子前駆体を含む分散液を得た。この分散液を、瞬間真空蒸発装置(ホソカワミクロン(株)社製クラックス・システムCVX-8B型)を用いて加熱管温度175、減圧度200torr(27kPa)の条件で気流乾燥させることにより、シリカ粒子a-1を得た。平均一次粒径は195nm、粒子径の分散度(CV値)は3.4%であった。

40

【0091】

[焼成シリカ粒子b-1の作製]

50

5 kg のシリカ粒子 a - 1 をルツボに入れ、電気炉を用いて 900 で 1 時間焼成した後、冷却して、次いで粉碎機を用いて粉碎し、分級前焼成シリカ粒子を得た。さらにジェット粉碎分級機（日本ニューマ社製 I D S - 2 型）を用いて解砕および分級を行うことにより焼成シリカ粒子 b - 1 を得た。得られた焼成シリカ粒子 b - 1 の平均一次粒径は 186 nm、粒子径の分散度（C V 値）は 3.4% であった。

【0092】

[ 焼成シリカ粒子 b - 3 の作製 ]

5 kg のシリカ粒子 a - 1 をルツボに入れ、電気炉を用いて 1050 で 1 時間焼成した後、冷却して、次いで粉碎機を用いて粉碎し、分級前焼成シリカ粒子を得た。さらにジェット粉碎分級機（日本ニューマ社製 I D S - 2 型）を用いて解砕および分級を行うことにより焼成シリカ粒子 b - 3 を得た。得られた焼成シリカ粒子 b - 3 の平均一次粒径は 185 nm 粒子径の分散度（C V 値）は 3.4% であった。

10

【0093】

[ 熱水処理された焼成シリカ粒子 d - 1 の作製 ]

焼成シリカ粒子 b - 1 を水に浸漬してオートクレーブに入れ、121 で 24 時間保持して熱水処理を行い、ついで乾燥することにより、熱水処理された焼成シリカ粒子 d - 1 を得た。焼成シリカ粒子 d - 1 の平均一次粒径は、焼成シリカ粒子 b - 1 の平均一次粒径と同じであった。

【0094】

[ アルカリ処理された焼成シリカ粒子 d - 2 の作製 ]

焼成シリカ粒子 b - 1 をアンモニアの濃度が 0.5 質量% のアンモニア水に 24 時間浸漬し、ついで乾燥することにより、アルカリ処理された焼成シリカ粒子 d - 2 を得た。焼成シリカ粒子 d - 2 の平均一次粒径は、焼成シリカ粒子 b - 1 の平均一次粒径と同じであった。

20

【0095】

[ シラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾された焼成シリカ粒子 d - 3 の作製 ]

焼成シリカ粒子 b - 1 をシリカ粒子 a - 1 の合成時と同様にして、粒子表面にてテトラメトキシシランの加水分解及び縮合を行い粒子成長させることにより、シラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾された焼成シリカ粒子 d - 3 を得た。焼成シリカ粒子 d - 3 の平均一次粒径は 190 nm であった。

30

【0096】

[ 熱水処理された焼成シリカ粒子 d - 4 の作製 ]

焼成シリカ粒子 b - 3 を水に浸漬してオートクレーブに入れ 121 で 24 時間保持して熱水処理を行い、ついで乾燥することにより、熱水処理された焼成シリカ粒子 d - 4 を得た。焼成シリカ粒子 d - 4 の平均一次粒径は、焼成シリカ粒子 b - 3 の平均一次粒径と同じであった。

【0097】

[ アルカリ処理された焼成シリカ粒子 d - 5 の作製 ]

焼成シリカ粒子 b - 3 をアンモニアの濃度が 0.5 質量% のアンモニア水に 24 時間浸漬し、ついで乾燥することにより、アルカリ処理された焼成シリカ粒子 d - 5 を得た。焼成シリカ粒子 d - 5 の平均一次粒径は、焼成シリカ粒子 b - 3 の平均一次粒径と同じであった。

40

【0098】

[ シラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾された焼成シリカ粒子 d - 6 の作製 ]

焼成シリカ粒子 b - 3 をシリカ粒子 a - 1 の合成時と同様にして、粒子表面にてテトラメトキシシランの加水分解及び縮合を行い粒子成長させることにより、シラン化合物の加水分解物若しくは縮合物により表面修飾された焼成シリカ粒子 d - 6 を得た。焼成シリカ粒子 d - 6 の平均一次粒径は 190 nm となった。

50

## 【0099】

[ シランカップリング剤処理シリカ粒子 c - 1 の作製 ]

5 kg の焼成シリカ粒子 b - 1 を、加熱ジャケットを備えた容量 20 L のヘンシェルミキサ ( 三井鉱山株式会社製 FM20J 型 ) に仕込んだ。焼成シリカ粒子 b - 1 を攪拌しているところに、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン ( 信越化学工業株式会社製 KBM5103 ) 45 g を、メチルアルコール 90 g に溶解させた溶液を滴下して混合した。その後、混合攪拌しながら 150 まで約 1 時間かけて昇温し、150 で 12 時間保持して加熱処理を行った。加熱処理では、掻き落とし装置を攪拌羽根とは逆方向に常時回転させながら、壁面付着物の掻き落としを行った。また、適宜、へらを用いて壁面付着物を掻き落とすことも行った。加熱後、冷却し、ジェット粉碎分級機を用いて解砕および分級を行い、シランカップリング剤処理シリカ粒子 c - 1 を得た。平均一次粒径は 186 nm であった。シランカップリング剤処理シリカ粒子 c - 1 の表面にはアクリロイル基が付与されている。

10

## 【0100】

[ シランカップリング剤処理シリカ粒子 c - 2 ~ c - 4 の作製 ]

焼成シリカ粒子 d - 1 ~ d - 3 に対して、上記シランカップリング剤処理シリカ粒子 c - 1 と同様の処理を行い、シランカップリング剤処理シリカ粒子 c - 2 ~ c - 4 を作製した。

## 【0101】

[ 粒子表面のヒドロキシル基量の測定 ]

固体  $^{29}\text{Si}$  NMR を用いて、次の条件でシグナル強度 Q2、Q1 を測定し、ヒドロキシル基量  $(Q1 \times 1 + Q2 \times 2) \times R / T0$  を算出した。(外部標準として TSP の測定を行い T0 とした ; R はシリカ粒子の半径)

20

測定法 :  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS

観測周波数 :  $^{29}\text{Si}$  : 59.63 MHz

スペクトル幅 : 22675.74 Hz

積算回数 : 24000 回 (TSP は 4 回)

コンタクトタイム : 5 ms

90°パルス : 4.8 μs

測定待ち時間 : 2 秒

MAS 回転数 : 3 kHz

化学シフト : Q2 は -91 ~ -94 ppm、Q1 は -100 ~ -102 ppm、T0 は 0 ~ 2 ppm

30

## 【0102】

[ シリカ粒子の押し込み硬度の測定 ]

上記各シリカ粒子 8 g、イルガキュア 184 ( BASF ジャパン ( 株 ) 社製 ) 0.3 g、KAYARAD PET30 ( 日本化薬 ( 株 ) 社製 : ペンタエリストールトリアクリレート 60% とペンタエリストールテトラアクリレート 40% の混合物 ) 7.7 g をエタノール 91 g に投入し、10 分間攪拌後、超音波分散機により 10 分間分散して 15 質量% の分散液を得た。この分散液をガラス板にウェット塗布量約 3 ml / m<sup>2</sup> で塗布し、酸素濃度が 0.1 体積% 以下の雰囲気になるように窒素パージしながら空冷メタルハライドランプで照射量 600 mJ / cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して硬化して試料を作成した。その後、ガラス板の表面に直交する方向にシリカ粒子が複数積み重なっていないことを SEM で観察した。この試料をトライポインデーター ( ハイジトロン社製 TI - 950 ) を用いて直径 1 μm のダイヤモンド圧子、押し込み荷重 0.05 mN の測定条件で粒子の押し込み硬度を測定した。

40

表面のヒドロキシル基量及び粒子の押し込み硬度の測定結果を下記表 1 に示す。

## 【0103】

( シリカ粒子の分散液作製 )

各シリカ粒子を 50 g、MEK ( メチルエチルケトン ) 200 g、直径 0.05 mm ジ

50

ルコニアビーズ 600 g を直径 12 cm の 1 L 瓶容器に入れ、ボールミル V - 2 M (入江商会) にセットし、250 回転 / 分で 10 時間分散した。

【0104】

(反射防止層形成用塗布液の調製)

シリカ粒子分散液 (シリカ粒子濃度 20 質量%)	31 g	
イルガキュア 127	0.3 g	
M1245	0.2 g	
Sirius - 501 (重量平均分子量 12000)	2.0 g	
KBM - 4803 (分子量 306)	5.5 g	
化合物 C1 (分子量 503.6)	1.0 g	10
MEK	30 g	
エタノール	30 g	

をミキシングタンクに投入し、60 分間攪拌し、15 分間超音波分散機により分散し、孔径 5 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して反射防止層形成用塗布液とした。

なお、上記シリカ粒子分散液は、表 1 に記載の各シリカ粒子を用いて上記の分散方法で作製したものである。

【0105】

それぞれ使用した化合物を以下に示す。

イルガキュア 127 : 光重合開始剤 (BASF ジャパン (株) 製)

Sirius - 501 (大阪有機化学工業 (株) 製)

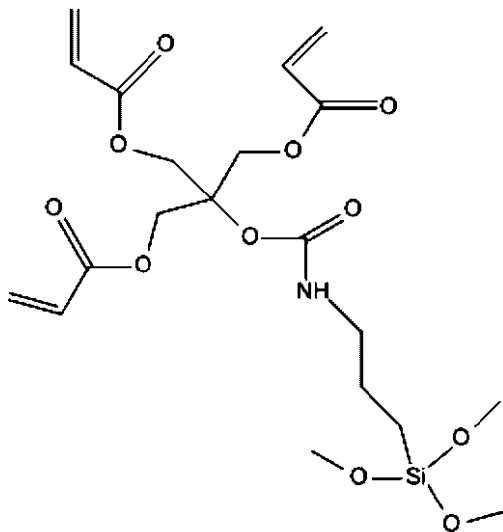
KBM - 4803 (信越化学工業 (株) 製)

M1245 : 酸発生剤 (東京化成工業 ; 2 - (4 - メトキシフェニル) - 4 , 6 - ビス (トリクロロメチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン)

【0106】

【化 14】

C1



【0107】

[化合物 C1 の合成方法]

還流冷却器、温度計を付けたフラスコに信越化学工業製 KBE - 9007 13.6 g とペンタエリスリトールトリアクリレート 16.4 g とジラウリン酸ジブチル錫 0.1 g、トルエン 70.0 g を添加し、室温 (20 ) で 12 時間攪拌した。攪拌後、メチルヒドロキノン 500 ppm を加え、減圧留去を行い上記化合物 C1 を得た。

【0108】

(ハードコート層形成用塗布液の調製)

ミキシングタンクに酢酸メチル 10.5 質量部、MEK 10.5 質量部、NK エステル

10

20

30

40

50

A - T M M T (新中村化学(株)社製) 28.82 質量部、イルガキュア 184 (B A S F ジャパン(株)製) 0.94 質量部を投入し、攪拌して、孔径 0.4  $\mu\text{m}$  のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用塗布液(固形分濃度 58 質量%)とした。

【0109】

(ハードコート層付き基材の作製)

セルローストリアセテートフィルム(T D H 6 0 U F、富士フィルム(株)製)上に、ハードコート層形成用塗布液を塗布し、窒素パージにより酸素濃度 1.0 体積%にしながらか冷メタルハライドランプで照射量 15  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射して硬化し、膜厚 6  $\mu\text{m}$  のハードコート層を形成した。このようにしてハードコート層付き基材を作製した。

10

【0110】

(反射防止フィルム A - 1 ~ A - 13 の作製)

ハードコート層付き基材のハードコート層上に、下記表 1 に示すシリカ粒子を含む反射防止層形成用塗布液をグラビアコーターを用いてウェット塗布量約 2.8  $\text{ml}/\text{m}^2$  で塗布し、120 で 5 分間乾燥した後、酸素濃度が 0.1 体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながらか冷メタルハライドランプで照射量 600  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  の紫外線を照射して硬化し、反射防止層を形成した。このようにして反射防止フィルム A - 1 ~ A - 13 を作製した。

【0111】

(反射防止フィルムの評価)

以下の方法により反射防止フィルムの諸特性の評価を行った。結果を表 1 に併せて示す。

20

【0112】

(B/A)

反射防止フィルム試料をマイクロトームで切削して断面を出し、断面にカーボン蒸着後 10 分間エッチング処理した。走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて 5000 倍で 20 視野観察、撮影した。得られた画像で、空気と試料が作る界面において、隣り合う凸部の頂点間の距離 A、隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離 B を 100 点測長し、B/A の平均値として算出した。

30

【0113】

(鉛筆硬度)

反射防止フィルム試料を温度 25、相対湿度 60% で 3 時間調湿した後、J I S K 5600-5-4(1999)に記載の鉛筆硬度試験を行い、直後に評価を行った。試験後に鉛筆の引っ掻いた跡が見えない鉛筆の硬さを表 1 に示した。

【0114】

(反射率)

反射防止フィルムの裏面(セルローストリアセテートフィルム側)をサンドペーパーで粗面化した後に黒色インクで処理し、裏面反射をなくした状態で、分光光度計 V - 550 (日本分光(株)製)にアダプター A R V - 474 を装着して、380 ~ 780  $\text{nm}$  の波長領域において、入射角 5°における積分反射率を測定し、平均反射率を算出した。

40

【0115】

(耐擦傷性)

反射防止フィルムの反射防止層表面に、ラビングテスターを用いて以下の条件でこすりテストを行った後、上記反射率の測定方法と同様にして、こすりテスト後の反射防止フィルムの平均反射率を算出し、こすりテスト前の反射防止フィルムの平均反射率との差を求めて、耐擦傷性(フィルム表面に平行な方向の力に対する耐久性)の指標とした。

評価環境条件: 25、相対湿度 60%

こすり材: スチールウール(日本スチールウール(株)製、グレード No. 0000)

試料と接触するテスターのこすり先端部(1  $\text{cm} \times 1 \text{cm}$ )に巻いて、バンド固定

移動距離(片道): 13  $\text{cm}$ 、

50

こすり速度：13 cm / 秒、  
荷重：300 g / cm<sup>2</sup>、  
先端部接触面積：1 cm × 1 cm、  
こすり回数：20 往復

【0116】

【表 1】

反射防止 フィルム	シリカ粒子			凹凸形状 B/A	評価結果			備考
	種類	押し込み 硬度	表面の ヒドロキシル基量		鉛筆 硬度	反射率	耐擦傷性 (反射率変化量)	
A-1	a-1	300MPa	2.90	0.60	H	1.20%	0.8%	比較例
A-2	b-1	400MPa	0.28	0.60	2H	1.10%	0.4%	比較例
A-3	d-1	400MPa	2.20	0.60	2H	1.10%	0.2%	実施例
A-4	d-2	400MPa	1.50	0.60	2H	1.20%	0.3%	実施例
A-5	d-3	400MPa	3.00	0.60	2H	1.10%	0.1%	実施例
A-6	b-3	500MPa	0.03	0.60	3H	1.10%	0.5%	比較例
A-7	d-4	500MPa	2.00	0.60	3H	1.20%	0.2%	実施例
A-8	d-5	500MPa	1.25	0.60	3H	1.10%	0.3%	実施例
A-9	d-6	500MPa	2.80	0.60	3H	1.30%	0.1%	実施例
A-10	c-1	400MPa	0.28*	0.60	2H	1.10%	0.6%	比較例
A-11	c-2	400MPa	2.20*	0.60	2H	1.20%	0.2%	実施例
A-12	c-3	400MPa	1.50*	0.60	2H	1.10%	0.3%	実施例
A-13	c-4	400MPa	3.00*	0.60	2H	1.30%	0.1%	実施例

\*c-1～c-4の金属酸化物粒子の表面のヒドロキシル量はシリカカップリング処理前の値。

上記表 1 に示すように、本発明の実施例の反射防止フィルムは、反射率が低く、フィルムの厚み方向の力に対する耐久性（鉛筆硬度）が高いと共に、フィルム表面に水平平行の力が印加された場合の耐擦傷性が優れており、擦傷による反射率変化を少なくすることができた。

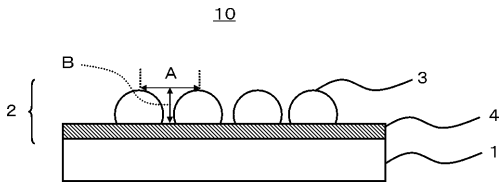
【符号の説明】

【 0 1 1 8 】

- 1 基材
- 2 反射防止層
- 3 金属酸化物粒子
- 4 バインダー樹脂
- 10 反射防止フィルム
- A 隣り合う凸部の頂点間の距離
- B 隣り合う凸部の頂点間の中心と凹部との距離

10

【 図 1 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>B 3 2 B</b>	<b>27/20</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 27/20	Z
<b>B 3 2 B</b>	<b>7/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 3 2 B 7/02	1 0 3

(72)発明者 高田 勝之

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA01 AB15 BA02 CA02 EA12  
2H291 FA22X FA40X FA94X FB04 FB12 FC33 GA22 LA02  
2K009 AA01 AA15 CC03 CC09 CC24 CC42 DD01  
4F100 AA17A AA17C AA20A AK01A AK25A AR00D AR00E AT00B BA03 BA04  
BA05 BA07 BA10B BA10C BA10E DD01C DE01A DE01C EH46 EJ08  
EJ54 EJ64A GB41 JA07A JK12 JK12A JK12D JN06 JN06A JN10  
JN10E YY00A YY00C  
5G435 AA14 BB02 BB05 BB06 BB12 FF06 HH04