

(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2007-316213

(P2007-316213A)

(43) 公開日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(51) Int. Cl.		F I				テーマコード (参考)
G02B	1/11	(2006.01)	G02B	1/10	A	2K009
B32B	7/02	(2006.01)	B32B	7/02	103	4F100

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-143958 (P2006-143958)	(71) 出願人	000000033 旭化成株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号
(22) 出願日	平成18年5月24日 (2006.5.24)	(74) 代理人	100121083 弁理士 青木 宏義
		(72) 発明者	大橋 寿彦 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内
		(72) 発明者	中谷 雅行 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成株式会社内
		Fターム(参考)	2K009 AA04 AA15 BB28 CC09 CC24 CC42 DD02 DD05 DD06 EE03

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜及びそれを用いた光学部品

(57) 【要約】

【課題】優れた反射防止性能を有すると共に、優れた耐摩耗性、鉛筆硬度などの機械的強度を併せ持つ反射防止膜及びそれを用いた光学部品を提供すること。

【解決手段】本発明の反射防止膜は、少なくとも1層の低屈折率層を有する反射防止膜であって、前記低屈折率層は、少なくとも中空シリカ微粒子及び微細シリカ粒子を含み、前記中空シリカ微粒子の平均粒子径が90nm～150nmであり、前記中空シリカ微粒子の外殻の厚さが4nm～12nmであり、前記微細シリカ粒子の平均粒子径が30nm以下であることを特徴とする。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

少なくとも 1 層の低屈折率層を有する反射防止膜であって、前記低屈折率層は、少なくとも中空シリカ微粒子、微細シリカ粒子及びバインダーを含み、前記中空シリカ微粒子の平均粒子径が 90 nm ~ 150 nm であり、前記中空シリカ微粒子の外殻の厚さが 4 nm ~ 12 nm であり、前記微細シリカ粒子の平均粒子径が 30 nm 以下であり、前記バインダーの屈折率が 1.30 ~ 1.50 であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】

前記中空シリカ微粒子の表面は、反応性シラン化合物で処理されていることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止膜。

10

【請求項 3】

屈折率が 1.45 ~ 1.55 である光学基材と、前記光学基材上に設けられ、表面抵抗率が 10^{+16} / 以下であり、前記光学基材との間の屈折率差が 0.03 以内となる屈折率を有する帯電防止性ハードコート層と、前記帯電防止性ハードコート層上に設けられた請求項 1 記載の反射防止膜と、を具備することを特徴とする光学部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、少なくとも 1 層の低屈折率層を有する反射防止膜及びそれを用いた光学部品に関する。

20

【背景技術】

【0002】

光学部品、眼鏡、ディスプレイ装置などに用いられる反射防止膜は、単層又は複数層で構成されてなるものが知られている。単層の反射防止膜は残存反射率が大きくなってしまいうため、屈折率の異なる複数の層を積層した多層の反射防止膜が好ましいと考えられてきた。しかしながら、多層の反射防止膜を製造する場合には、公知の真空蒸着法、ディップコーティング法などのいずれの方法でも、単層の反射防止膜の製造に比べて工程が煩雑であるとともに生産性が低いという欠点があった。

【0003】

さらに、多層の反射防止膜は、各層で厚み誤差が生じるために、厚み誤差に起因する光学的特性のばらつきが大きくなり、その結果として色斑が生じやすいという問題があった。

30

【0004】

その後、単層であっても下記条件を満足すれば反射率の低減が可能であることが見出され、下記条件を満足する単層の反射防止膜の開発が検討されてきた。すなわち、この条件は、基板の屈折率が n_s であり、単層膜の屈折率が n であり、 $n_s > n$ である場合、反射率 R は極小値として $(n_s - n^2)^2 / (n_s + n^2)^2$ をとることを利用し、 $n^2 = n_s$ となるように単層膜の屈折率 n を $(n_s)^{1/2}$ にできる限り近づけることであり、この条件を満足することにより、反射率を低減させることができる。

【0005】

現在、反射防止膜を有する光学部材として一般に市販されているものは、その可視光域における視感度反射率が 2% 前後のものであり、視感度反射率が 2% 以下で、しかも実用的な機械強度と耐久性を有するものは少ない。このため、簡便に製造することができ、視感度反射率が 1% 以下であり、かつ、実用的な機械強度を有する反射防止膜の提供が求められている。

40

【0006】

このような反射防止膜用の低屈折率層の材料としては種々あるが、塗布法によって低屈折率層を形成できる材料としては、フッ素樹脂が一般的に知られている。(特許文献 1)。しかしながら、このようなフッ素樹脂で成膜された低屈折率層は硬度が低いという欠点がある。

50

【0007】

低屈折率を有する多孔質薄膜を成膜する方法として、シランカップリング処理した短繊維状無機微粒子及び光硬化性アクリレートなどを含む塗布液により、該短繊維状無機微粒子間に微細な空隙が形成されることで屈折率を下げる方法（特許文献2）が開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、低屈折率化のための空隙によって膜強度が低下するという問題があった。

【0008】

また、中空シリカ微粒子及びフッ素系樹脂を含む反射防止膜を形成した後、アミノ変性シリコンオイルで構成された保護層を形成することにより、低屈折率化及び耐擦過性（布を用いて 500 g/cm^2 の荷重をかけて表面を摺動した後の表面の剥離性）を向上させる方法（特許文献3）が開示されている。しかしながら、本発明者らの検討によれば、鉛筆硬度が低く、実用的な機械強度を有しているとは言い難いことが分かった。

10

【0009】

一方、中空シリカ微粒子を低屈折率層に用い、中空シリカ微粒子間の空隙に第2バインダーを充填することによって中空シリカ微粒子間の結合を補強して耐摩耗性を向上させる方法（特許文献4）が開示されている。しかしながら、この方法は本発明者の検討によると、第2バインダーが中空シリカ微粒子間の空隙の下層部には完全に充填しないため、圧力が加わると下層部での空隙の破壊が生じ、十分な機械的強度を有しているとは言えなかった。中空シリカ微粒子の製造方法としては、例えば特許文献5に詳細に記載されている。

20

【特許文献1】特開平4-355401号公報

【特許文献2】特開2001-188104号公報

【特許文献3】特開2004-117852号公報

【特許文献4】特開2004-258267号公報

【特許文献5】特開2006-21938号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明はかかる点に鑑みてなされたものであり、優れた反射防止性能を有すると共に、優れた耐摩耗性、鉛筆硬度などの機械的強度を併せ持つ反射防止膜及びそれを用いた光学部品を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明の反射防止膜は、少なくとも1層の低屈折率層を有する反射防止膜であって、前記低屈折率層は、少なくとも中空シリカ微粒子、微細シリカ粒子及びバインダーを含み、前記中空シリカ微粒子の平均粒子径が $90\text{ nm} \sim 150\text{ nm}$ であり、前記中空シリカ微粒子の外殻の厚さが $4\text{ nm} \sim 12\text{ nm}$ であり、前記微細シリカ粒子の平均粒子径が 30 nm 以下であり、前記バインダーの屈折率が $1.30 \sim 1.50$ であることを特徴とする。

【0012】

この構成によれば、低屈折率層の屈折率が 1.32 以下の低い屈折率を示し、視感度反射率が 0.5% 以下、鉛筆硬度がH以上の高い機械的強度を発揮することができる。

40

【0013】

本発明の反射防止膜においては、前記中空シリカ微粒子の表面は、反応性シラン化合物で処理されていることが好ましい。

【0014】

本発明の光学部品は、屈折率が $1.45 \sim 1.55$ である光学基材と、前記光学基材上に設けられ、表面抵抗率が $10^{+16} /$ 以下であり、前記光学基材との間の屈折率差が 0.03 以内となる屈折率を有する帯電防止性ハードコート層と、前記帯電防止性ハードコート層上に設けられた上記反射防止膜と、を具備することを特徴とする。

【発明の効果】

50

【0015】

本発明の反射防止膜は、少なくとも1層の低屈折率層を有する反射防止膜であって、前記低屈折率層は、少なくとも中空シリカ微粒子及び微細シリカ粒子を含み、前記中空シリカ微粒子の平均粒子径が90nm～150nmであり、前記中空シリカ微粒子の外殻の厚さが4nm～12nmであり、前記微細シリカ粒子の平均粒子径が30nm以下であるので、優れた反射防止性能を有すると共に、優れた耐摩耗性、鉛筆硬度などの機械的強度を併せ持つものである。この反射防止膜は、種々の表示材料の光学部品として有用であり、ディスプレイに用いることにより、外光などの映り込みに対して効果があり、視認性を高くすることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【0016】

以下、本発明について詳細に説明する。

本明細書中において反射防止膜とは、前記低屈折率層を少なくとも1層含む単層又は積層体を指す。反射防止膜において、低屈折率層は、反射防止膜の最表面に設けられていても良く、また、反射防止膜の機能を損なわない程度に後述の被覆層が低屈折率層上に設けられていても良い。

【0017】

本明細書中において低屈折率層とは、反射防止効果を発現するために設けられた1層を指す。この低屈折率層は、その下層の屈折率よりも低い屈折率を有する。本発明の反射防止膜における低屈折率層は、少なくとも中空シリカ微粒子及び微細シリカ粒子を有し、その他には例えばバインダーなどを含有する。

20

【0018】

本発明に係る反射防止膜における低屈折率層は、相対的に大きい粒子である中空シリカ微粒子と、相対的に小さい粒子であるシリカ微粒子とを混在させることにより、相対的に大きい中空シリカ微粒子と中空シリカ微粒子との間に相対的に小さいシリカ微粒子が入り込み、中空シリカ微粒子間の空隙を相当程度埋めることができるので、耐摩耗性や鉛筆硬度などの機械的強度が向上する。

【0019】

また、本発明に係る反射防止膜における低屈折率層は、空洞を有する中空シリカ微粒子を有している。このため、中空シリカ微粒子の空洞に空気が含まれ、この空気層のために低屈折率化を図ることができる。中空シリカ微粒子の空洞は、外殻によって包囲されているので、この空洞にバインダーが侵入することはない。したがって、中空シリカ微粒子においては、空洞内へのバインダーの侵入が阻止されていることにより、屈折率の増加を防止することができ、反射防止膜としての機能を実現できる。

30

【0020】

本発明においては、低屈折率層に含まれる中空シリカ微粒子の平均粒子径は、中空シリカ微粒子の強度、反射防止膜における散乱、屈折率を低減する程度などを考慮して、90nm～150nmに設定する。屈折率に関しては粒子径の3乗に相関するため、粒子径は非常に大きな要因となる。特に好ましくは、中空シリカ微粒子の平均粒子径は、95nm～130nmである。ここで、中空シリカ微粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で求めた粒子の径をいう。倍率は粒子が5個以上写真に入る倍率とし、その画面に存在するすべての粒子の外径を測定し、その平均値とした。

40

【0021】

本発明において、中空シリカ微粒子の空洞を包囲している外殻の厚みは、中空シリカ微粒子の強度、屈折率を低減する程度などを考慮して、4nm～12nmに設定する。特に好ましくは、外殻の厚みは、5nm～9nmである。中空シリカ微粒子に加熱などの処理を施して、この外殻の密度を大きくすることによって、外殻の厚みが薄くても強度の高い中空シリカ微粒子を得ることができる。なお、外殻の厚さは、透過型電子顕微鏡を観察することによって求めることができる。

【0022】

50

中空シリカ微粒子の平均粒子径が90 nm ~ 150 nmであり、外殻厚さが4 nm ~ 12 nmであることにより、中空シリカ微粒子の強度は高く、その屈折率は低いものとなる。屈折率としては、例えば1.10 ~ 1.22、特に1.10 ~ 1.20である。

【0023】

本発明の反射防止膜の低屈折率層に含まれる微細シリカ粒子とは、内部に空洞があるものでも良く、内部に空洞がないものでも良い。上述したように、微細シリカ粒子は、中空シリカ微粒子と共に用いることにより、低屈折率層の機械的強度を向上させることができる。さらに、微細シリカ粒子として中空シリカを用いることにより、低屈折率層の強度及び屈折率の両方をさらに向上させることができる。

【0024】

微細シリカ粒子としては、分散性、得られる層の表面性、機械的強度の観点から、平均粒子径が30 nm以下のものが用いられる。ここで、微細シリカ粒子の平均粒子径は、透過型電子顕微鏡で20個以上の粒子直径を測定してその平均値を用いた。

【0025】

微細シリカ粒子は、固形分の70%以上がSiO₂で構成されている。球状の微細シリカ粒子は中空シリカ微粒子との複合効果により機械強度が向上する傾向があるので、微細シリカ粒子の形状は球状のものが好ましい。

【0026】

本発明の反射防止膜において、中空シリカ微粒子と微細シリカ粒子の割合は、機械強度、屈折率、光学特性の観点から、中空シリカ微粒子100重量部に対して、微細シリカ粒子0.1 ~ 30重量部が好ましく、特に微細シリカ粒子0.5 ~ 10重量部がより好ましい。

【0027】

次に、本発明の低屈折率層に含有するバインダーについて説明する。

バインダーとしては、単独でも複数を組み合わせても良い。好ましいバインダーとしては、以下のものが挙げられる。

【0028】

(1) テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、メチルトリ-iso-プロポキシシラン、エチルトリ-iso-プロポキシシラン、ジメトキシシラン、ジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ(i-プロポキシ)シラン、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピルジ(i-プロポキシ)シラン、メトキシシラン、エトキシシラン、メチルメトキシシラン、メチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル(i-プロポキシ)シラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル(i-プロポキシ)シラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリプロピル(i-プロポキシ)シラン、メチルジエチルメトキシシラン、メチルジエチルエトキシシラン、メチルジエチル(i-プロポキシ)シラン、メチルジプロピルメトキシシラン、メチルジプロピルエトキシシラン、メチルジプロピル(i-プロポキシ)シラン、エチルジメチルエトキシシラン、エチルジメチル(i-プロポキシ)シラン、エチルジプロピルメトキシシラン、エチルジプロピルエトキシシラン、エチルジプロピル(i-プロポキシ)シラン、プロピルジメチルメトキシシラン、プロピルジメチルエトキシシラン、プロピルジメチル(i-プロポキシ)シラン、プロピルジエチルメトキシシラン、プロピルジエチルエトキシシラン、プロピルジエチル(i-プロポキシ)シラン、ビス(トリメトキシシリル)メタン

10

20

30

40

50

、ビス(トリエトキシシリル)メタン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)エタン、1,3-ビス(トリメトキシシリル)プロパン、1,3-ビス(トリエトキシシリル)プロパン、ヘキサメトキシジシロキサン、ヘキサエトキシジシロキサン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、テトラアセトキシシラン、テトラキス(トリクロロアセトキシ)シラン、テトラキス(トリフルオロアセトキシ)シラン、トリアセトキシシラン、トリス(トリクロロアセトキシ)シラン、トリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルトリアセトキシシラン、メチルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、メチルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルジアセトキシシラン、メチルビス(トリクロロアセトキシ)シラン、メチルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、ジメチルビス(トリクロロアセトキシ)シラン、ジメチルビス(トリフルオロアセトキシ)シラン、メチルアセトキシシラン、メチル(トリクロロアセトキシ)シラン、メチル(トリフルオロアセトキシ)シラン、ジメチルアセトキシシラン、ジメチル(トリクロロアセトキシ)シラン、ジメチル(トリフルオロアセトキシ)シラン、トリメチルアセトキシシラン、トリメチル(トリクロロアセトキシ)シラン、トリメチル(トリフルオロアセトキシ)シラン、テトラクロロシラン、テトラブromoシラン、テトラフルオロシラン、トリクロロシラン、トリブromoシラン、トリフルオロシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリブromoシラン、メチルトリフルオロシラン、メチルジクロロシラン、メチルジブromoシラン、メチルジフルオロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジブromoシラン、ジメチルジフルオロシラン、メチルクロロシラン、メチルブromoシラン、メチルフルオロシラン、ジメチルクロロシラン、ジメチルブromoシラン、ジメチルフルオロシラン、トリメチルクロロシラン、トリメチルブromoシラン、トリメチルフルオロシランなどの加水分解性シラン類。

【0029】

(2) 3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシド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メトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタ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アセトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリブromoシラン、3-アクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリブromoシラン、3-メタクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-グリシドキシプロピルトリクロロシラン、3-グリシドキシプロピルトリブromoシラン、3-グリシドキシプロピルトリフルオロシランなどの、同一分子内に、重合性官能基と、シリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ反応性シラン化合物。

【0030】

(3) ケイ酸、トリメチルシラノール、トリフェニルシラノール、ジメチルシランジオール、ジフェニルシランジオール、シラノール末端ポリジメチルシロキサン、シラノール末端ポリジフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルフェニルシロキサン、シラノール末端ポリメチルラダーシロキサン、シラノール末端ポリフェニルラダーシロキサン、

オクタヒドロキシオクタシルセスキオキサンなどの、シラノール基を含有するケイ素化合物。

【0031】

(4) 水ガラス、オルトケイ酸ナトリウム、オルトケイ酸カリウム、オルトケイ酸リチウム、メタケイ酸ナトリウム、メタケイ酸カリウム、メタケイ酸リチウム、オルトケイ酸テトラメチルアンモニウム、オルトケイ酸テトラプロピルアンモニウム、メタケイ酸テトラメチルアンモニウム、メタケイ酸テトラプロピルアンモニウムなどのケイ酸塩を酸やイオン交換樹脂に接触させることにより得られる活性シリカ。

【0032】

(5) ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリエーテル類；ポリアクリルアミド誘導体、ポリメタクリルアミド誘導体、ポリ(N-ビニルピロリドン)、ポリ(N-アシルエチレンイミン)などのアミド類；ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリアクリル酸誘導体、ポリメタクリル酸誘導体、ポリカプロラクトンなどのエステル類；ポリイミド類、ポリウレタン類、ポリ尿素類、ポリカーボネート類などの有機ポリマー。これら有機ポリマーの末端や主鎖中に、重合性官能基を有していても良い。

10

【0033】

(6) アルキル(メタ)アクリレート、アルキレンビス(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(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)アクリレートなどのアクリル系モノマーを重合したもの。アルキレンビスグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールトリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ビニルシクロヘキサジエポキシドなどの重合性モノマーとこれらの重合物。なお、(メタ)アクリレートとは、アクリレートとメタクリレートの両方を指す。

20

【0034】

(7) 公知の硬化性樹脂。一例を挙げると、(メタ)アクリル系UV硬化性樹脂、湿気硬化型シリコーン樹脂、熱硬化型シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、シリコーンアクリレート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂などが挙げられる。

30

【0035】

(8) 上記(1)~(7)のアルキル基や水素基はフッ素に置換することができる。フッ素に置換されたものは屈折率が小さく、光学的性能に優れている。しかしながら単独では機械的に弱い場合もあるため、無機の微粒子と混合して用いることが好ましい。

【0036】

バインダーは単独で用いても、複数を併用しても構わない。特に、(2)で列挙した同一分子内に、重合性官能基と、シリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ反応性シラン化合物や、(6)で列挙した重合性モノマー又は(2)や(6)のフッ素置換体を併用することは、機械強度の点で効果的である。

40

【0037】

重合性モノマーは、反応の形態、速度などに応じて適宜選択される。重合性モノマー又は官能基を有するものを用いる場合には、さらに添加物として重合開始剤を添加することが有効である。重合開始剤としては、熱ラジカル発生剤、光ラジカル発生剤、熱酸発生剤、光酸発生剤など公知のものを、上記の重合性官能基や重合性モノマーの反応形態に合わせて選ぶことができる。

【0038】

熱/光ラジカル発生剤の具体例としては、チバ・スペシャリティ・ケミカルズ株式会社より市販されているイルガキュア(登録商標)、ダロキュア(登録商標)と呼ばれるアセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ホスフィンオキサイド系、チタノセン系の各重合開始

50

剤、チオキサントン系重合開始剤、ジアゾ系重合開始剤、*o*-アシルオキシム系重合開始剤などが挙げられる。これらの中でもイルガキュア（登録商標）907、イルガキュア（登録商標）369、イルガキュア（登録商標）379などの分子内にアミノ基及びノ又はモルホリノ基を有する重合開始剤が特に好ましい。また、熱/光酸発生剤の具体例としては、三新化学工業株式会社より市販されているサンエイド（登録商標）S Iシリーズ、和光純薬工業株式会社より市販されているW P Iシリーズ、W P A Gシリーズ、シグマアルドリッチジャパン株式会社より市販されているP A G sシリーズに代表される、スルホニウム系、ヨードニウム系、ジアゾメタン系の各重合開始剤などが挙げられる。

【0039】

(1)や(2)で表されるシラン類は、部分加水分解・脱水縮合させて用いるのが好ましい。部分加水分解・脱水縮合反応は、加水分解性シランを水と反応させることによって行う。この場合、触媒として、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸などの酸類；アンモニア、トリアルキルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、コリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類；ジラウリン酸ジブチルスズなどのスズ化合物などを用いても良い。その場合、中空シリカ微粒子と微細シリカ粒子の存在下で加水分解・脱水縮合反応を行っても良い。

10

【0040】

バインダー量は、低屈折率層の表面性、機械的強度、屈折率、反射防止性能の観点から、中空シリカ微粒子と微細シリカ粒子を合わせた重量を1とした場合に、重量比で0.5以上5.0以下が好ましい。

20

【0041】

バインダーそのものの屈折率は、1.30~1.50が好ましく、より好ましくは1.34~1.48である。比較的低い屈折率のものを用いることによって、中空シリカ微粒子と微細シリカ粒子とを用いて非常に屈折率の低い低屈折率層を得ることができる。

【0042】

本発明における低屈折率層は、帯電防止剤、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、レベリング剤、色素、金属塩、界面活性剤、離型剤など種々の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で含有させることも可能である。

【0043】

本発明においては、平均粒径90nm~150nm及び外殻の厚さが4nm~12nmの中空シリカ微粒子と、平均粒子径が30nmである微細シリカ粒子と、バインダーとを用いることによって、低屈折率層の屈折率を1.32以下にすることができる。低屈折率層の屈折率としては、低屈折率層の下層などによっても異なるが、1.15~1.32が好ましく、特に1.20~1.30が好ましい。

30

【0044】

低屈折率層の厚みとしては、可視光領域での反射防止性能の観点から、通常、50nm~200nm、より好ましくは50nm~150nmである。低屈折率層はその屈折率によっても多少厚み依存性は異なるが、反射防止性能上ある範囲内に制御されたものが好ましい。

【0045】

本発明において、中空シリカ微粒子の表面は、反応性シラン化合物で処理されていることが好ましい。反応性シラン化合物とは、同一分子内に、重合性官能基と、シリカ粒子と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ化合物であり、この化合物で処理されていることによって、中空シリカ微粒子表面と反応性シラン化合物が共有結合するとともに、バインダーとの反応が生じるために、中空シリカ微粒子とバインダーとの密着力を向上させることができる。また、中空シリカ微粒子表面の滑り性も向上できるため、鉛筆硬度の高い低屈折率層とすることができる。前記重合性官能基としては、特に限定されることなく、ビニル基、アクリル基、メタクリル基などの不飽和二重結合やエポキシ基、水酸基などが挙げられ、これらを複数有していても構わない。

40

【0046】

50

同一分子内に重合性官能基と共有結合を形成することが可能な官能基とを併せ持つ反応性シラン化合物としては、低屈折率層のバインダーとしても用いることができる(2)記載のもの、又はこれらのアルキル基や水素基がフッ素に置換されたものを用いることができる。具体的には以下のようなものが挙げられる。

【0047】

例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシド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メトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メタ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アセトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリアセトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリアセトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリス(トリクロロアセトキシ)シラン、3-グリシドキシプロピルトリス(トリフルオロアセトキシ)シラン、3-アクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-アクリロキシプロピルトリブプロモシラン、3-アクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリクロロシラン、3-メタクリロキシプロピルトリブプロモシラン、3-メタクリロキシプロピルトリフルオロシラン、3-グリシドキシプロピルトリクロロシラン、3-グリシドキシプロピルトリブプロモシラン、3-グリシドキシプロピルトリフルオロシランなどの化合物、これらのアルキル基や水素基がフッ素に置換されたもの、及びこれらを反応させたものである。

10

20

【0048】

中空シリカ微粒子の表面を反応性シラン化合物で処理する方法としては、反応性シラン化合物のシリカ粒子と共有結合を作る官能基を、部分加水分解・脱水縮合させる方法が挙げられる。部分加水分解・脱水縮合反応は、加水分解性シランを水と反応させることによる。この場合、触媒として、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸などの酸類、アンモニア、トリアルキルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、コリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類、ジラウリン酸ジブチルスズなどのスズ化合物などを用いても良い。

30

【0049】

一方、微細シリカ粒子の表面を反応性シラン化合物で処理しても良い。その場合、中空シリカ微粒子と微細シリカ粒子の存在下で加水分解・脱水縮合反応を行うことが好ましい。

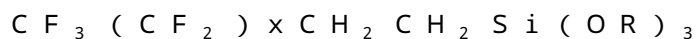
【0050】

中空シリカ微粒子の表面は 1 nm^2 あたり0.1~100個OH基を有している場合が多く、反応性シラン化合物と処理するにおいて、中空シリカ微粒子の表面の1/20以上のOH基対応分以上を反応性シラン化合物と反応させるのが好ましい。さらに、フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランと併用して処理するのも好ましい。フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランとの処理は、微細シリカ粒子と反応性シラン化合物存在下に行っても良く、それぞれ別々に行っても良い。

40

【0051】

フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランとしては、例えば、



R: -CH₃、-C₂H₅、-イロプロピル基 などのアルキル基

x: 1~10の整数

を用いることができる。フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランとの処理においては、中空シリカ微粒子の表面の1/20以上のOH基対応分以上を反応させて結合させるのが好ましい。これにより、低屈折率層の耐摩耗性をさらに向上させることができるとともに、表面の防汚性の向上、指紋の拭取り性を向上させることができる。

50

【0052】

フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランにおいては、フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランの中空シリカ微粒子との反応性の観点からはR: -CH₃が好ましく、xは3~7が好ましい。

【0053】

反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランとを中空シリカ微粒子及び/又は微細粒子と反応させる方法としては、中空シリカ微粒子及び/又は微細粒子の溶液に反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランとを混合し、これに触媒として、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、ホウ酸、ギ酸、酢酸などの酸類;アンモニア、トリアルキルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、コリン、テトラアルキルアンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ類;ジラウリン酸ジブチルスズなどのスズ化合物などを添加して、適度な温度と時間を調整することによって反応させる方法が挙げられる。また、反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランとの合計モル数を表面OH基の総量とほぼ当量モルとすることにより、反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランの中空シリカ微粒子表面での量比に対応させることができる。反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランの割合としては、10:1~1:10の範囲が好ましい。

【0054】

本発明の低屈折率層は、中空シリカ微粒子、微細シリカ粒子、バインダー及び添加物などを適当な分散媒に分散した状態で基材に塗布、硬化することにより得ることができる。用いる分散媒は、実質的に中空シリカ粒子、微細シリカ粒子及びバインダー、添加物などが安定に分散し得るものであれば限定されない。

【0055】

上記分散媒の具体例としては、水、炭素数1~6の一価アルコール、炭素数1~6の二価アルコール、グリセリンなどのアルコール類;ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類;テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ(n-プロピル)エーテル、ジイソプロピルエーテル、ジグリム、1,4-ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類;エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルカノールエーテル類;ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、乳酸エチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、炭酸ジエチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、 γ -ブチロラクトン、アセト酢酸エチルなどのエステル類;アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル(n-ブチル)ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類;アセトニトリル、プロピオニトリル、n-ブチロニトリル、イソブチロニトリルなどのニトリル類;ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどが好適に用いられる。

【0056】

より好ましい分散媒は、炭素数1~6の一価アルコール類;エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのアルカノールエーテル類;

アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチル(n-ブチル)ケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、アセチルアセトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類である。

【0057】

これらの分散媒は、本発明の目的を損なわない限りにおいて、混合したり、他の任意の溶媒又は添加物を混合しても良い。

【0058】

上記分散液を基材に塗布するにあたり、塗布性能及び基材との接着力を高めるために、公知のレベリング剤や結合助剤(カップリング剤)を添加することも有効である。

【0059】

低屈折率層を製造する際には、塗布組成物を用いて塗布する際は、中空シリカ微粒子などの無機粒子の含有量、塗布液の濃度、バインダー及び添加物の種類並びにそれらの濃度、塗布方法、塗布条件などを制御することが好ましい。例えば、中空シリカ微粒子の固形分重量を100重量部とした場合、微細シリカ粒子としては固形分重量を0.1~30重量部、反応性シラン化合物として0.1~20重量部、フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランを0.1~20重量部、バインダー成分として50~500重量部の範囲に調整することは好ましい態様である。

【0060】

塗布組成物の塗布は、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター、キャップコーターなどの公知の方法を用いて実施することができる。これらのうち、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター及びキャップコーターが好ましく用いられる。

【0061】

上記の塗布組成物を塗布した後は、分散媒を揮発させたり、反応性シラン化合物やバインダー成分を縮合、架橋させるために加熱を行うのが有効である。加熱温度と時間は基材の耐熱性によって決定される。例えば、光学基材として、プラスチック基板を用いる場合、加熱温度は50~200、時間は1秒~1時間の間から選ばれ、好ましくは80~150、10秒間~3分間の範囲である。また、上記バインダーが放射線硬化性を有する場合は、紫外線、電子線などを公知の方法によって照射する。

【0062】

本発明における反射防止膜は、上述した構成を有するので、その視感度反射率が0.5%以下、鉛筆硬度がH以上となる。視感度反射率は0.4%以下が好ましく、鉛筆硬度としては好ましくは2H以上、最も好ましくは3H以上である。視感度反射率が低いため、外光の映り込みが少なく、表示材料などでの透過光の視認性が高くなる。また、高い鉛筆硬度を有しているため、家庭での日常的な生活においても表面を傷つけることなく、実用上十分な硬度を有しているため、表示材料などに有用な反射防止膜である。このような反射防止膜は、光学基材/低屈折率層、光学基材/ハードコート層/低屈折率層、光学基材/ハードコート層/高屈折率層/低屈折率層などの構成を有する積層体とすることができる。

【0063】

光学基材としては、例えば、ガラス板や、(メタ)アクリル樹脂板、(メタ)アクリル樹脂シート、スチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体樹脂板、スチレン-(メタ)アクリル酸メチル共重合体樹脂シート、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアセテート系フィルム、延伸した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などのポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアリレート系フィルム及びポ

10

20

30

40

50

リスルフォン系フィルムなどのプラスチック板、プラスチックシート、プラスチックフィルムなどのプラスチック基板などが挙げられる。

【0064】

連続塗工により本発明の反射防止膜を製造する場合は、上記光学基材のうちのフィルム形状になっている基材が適している。具体的には、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、トリアセチルセルロース、セルロースアセテートプロピオネートなどのセルロースアセテート系フィルム、延伸した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などのポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、ノルボネン系フィルム、ポリスルホンフィルム、ポリエーテルスルホンフィルム、ポリアリレート系フィルムなどである。

10

【0065】

光学基材は、透過光の利用という観点から、ヘイズが2.0%以下であることが好ましく、1.0%以下であることがさらに好ましい。

【0066】

工業的な利用という観点からは、連続塗工によるフィルム形状のものが好ましい。このフィルム形状の反射防止膜は、反射防止機能を発揮させたい表面に粘着剤などを用いて貼ることで、表面に反射防止機能を付与することができる。反射防止機能を付与したい表面としては、ガラス面が最も多く、またアクリル樹脂面も多い。そのため、反射防止機能の観点から、光学基材のうち屈折率が1.45以上1.55以下のものが好ましく用いられる。

20

【0067】

光学基材のうち、トリアセチルセルロースフィルム（以下TACフィルムと記載）は、波長分散という観点から優れた光学特性を有しているため、本発明の反射防止膜を連続生産する上でもっとも好ましい。TACフィルムの厚さは、低屈折率層の厚みの均一性、光学基材としての取扱性という観点から25 μ m以上が好ましい。TACフィルムの厚さの上限は、光線透過率、光の利用効率の観点から200 μ mであることが好ましい。

【0068】

次に、ハードコート層について説明する。

反射防止膜の連続生産という観点から、光学基材上にはハードコート層を設けるのが好ましい。ハードコート層を設けることで、ディスプレイなどの表層を強固にすることができ、傷つきにくいものとすることができる。ハードコートとしては、JISK5400に準拠した鉛筆硬度試験で、鉛筆強度がH以上になるものが好ましく用いられ、特に2H以上のもが好ましく用いられる。一方、ディスプレイ表面の埃付着の観点から、表面抵抗率は 10^{+16} / 以下が好ましく、 10^{+14} / 以下であることがより好ましい。

30

【0069】

ハードコート層の屈折率は、用いられる光学基材の屈折率との差を0.03以内とすることにより、干渉縞の発生を抑えることができる。これは、光学基材と帯電防止性ハードコート層との間の界面からの反射が抑制されることで、可視光線領域における反射スペクトルの振幅を小さくすることができ、干渉縞の発生が抑えられるからである。

【0070】

ハードコート層として鉛筆硬度、表面抵抗、干渉縞の防止を全て満たすために、帯電防止性ハードコートとするのが好ましい。表面抵抗率としては屈折率との観点から 10^{+3} ~ 10^{+16} / のものが好ましく用いられる。

40

【0071】

光学基材の屈折率が1.45~1.55のものを用い、光学基材/ハードコート層/低屈折率層の構成にする場合、ハードコートの屈折率は、反射率の観点及び干渉縞防止という観点から1.45~1.58にするのが好ましい。この構成の場合、帯電防止機能をハードコートに設けるのは好ましい態様である。また、導電性微粒子と低屈折率の無機粒子をハードコート層に混合することにより、帯電防止機能と屈折率の調整が可能となり、鉛筆強度もH以上とすることが可能である。

50

【0072】

光学基材／ハードコート層／高屈折率層／低屈折率層の構成にする場合、ハードコート層の屈折率は、反射率の観点から1.50～1.60に調整するのが好ましい。この構成の場合は、高屈折率層に帯電防止機能を付与することもできる。

【0073】

ハードコートの代表的な材料としては、メラミン系、アクリルラジカル系、アクリルシリコン系、アルコキシシラン系が好ましく、これらのハードコート材料をマトリクスとして、これに有機及び／又は無機の微粒子を分散させたもの（以下、有機・無機粒子分散系と称する）を用いることも可能である。

【0074】

上記のハードコート材料のうち、アクリルラジカル系としては、多官能アクリレートオリゴマー、及び／又は、多官能アクリレートモノマーを重合したものが好ましい。多官能アクリレートモノマーとしては、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレートなどが挙げられる。

【0075】

多官能アクリレートオリゴマーとしては、ノボラック型やビスフェノール型エポキシ樹脂をアクリレート変性したエポキシアクリレート、ポリイソシアネートとポリオールとを反応させて得られるウレタン化合物のアクリレート変性物であるウレタンアクリレート、ポリエステル樹脂をアクリレート変性したポリエステルアクリレートなどが挙げられる。

【0076】

また、アクリルシリコン系では、シリコン樹脂上にアクリル基を共有結合により結合させたものが好ましい。

【0077】

また、アルコキシシラン系では、アルコキシシランを加水分解重縮合させることにより得られたシラノール基を有する縮合体を含んでいるものが好ましい。この場合、塗布後の熱硬化などにより、シラノール基がシロキサン結合に変換されて硬化膜が得られる。

【0078】

ハードコート層は、熱硬化や紫外線硬化、電子線硬化が行えるハードコート材料であることが好ましい。なお、ハードコート材料は、硬化方法に応じて、光重合開始剤や熱重合開始剤、添加剤、溶剤などを含んでいることが好ましい。

【0079】

上記の有機・無機粒子分散系に用いる無機粒子の例としては、二酸化ケイ素粒子、二酸化チタン粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、硫酸バリウム粒子、タルク、カオリン及び硫酸カルシウム粒子が挙げられる。有機粒子の例としては、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー、シリコン樹脂、ポリスチレン、ポリカーボネート、アクリル酸-スチレンコポリマー、ベンゾグアナミン樹脂、メラミン樹脂、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド及びポリフッ化エチレンが挙げられる。これらの粒子の平均粒子径は、0.01 μ m～5 μ mであることが好ましく、0.01 μ m～0.3 μ mであることがさらに好ましい。有機粒子、無機粒子は、各々複数種を混合して用いても構わず、有機粒子と無機粒子とを混合して用いて構わない。

【0080】

本発明の反射防止膜に用いることができる有機粒子、無機粒子は、マトリクスとして用いられるハードコート材料と化学結合していても良く、化学結合していなくても良い。上記の有機・無機粒子分散系のハードコート材料は、上記の粒子がハードコート材中に分散することでハードコート層の硬度を高くし、硬化収縮を抑える機能がある。

【0081】

無機粒子分散系の具体例としては、無機微粒子を分散させたアクリルラジカル系、無機微粒子を分散させた有機高分子系、無機微粒子を分散させたオルガノアルコキシシラン系

10

20

30

40

50

などが挙げられ、アクリル系樹脂にシリカや酸化チタン、アルミナなどを分散させたものが好ましい。また、シリカ粒子の表面にアクリロイル基などを修飾した微粒子を用いることも好ましい。

【0082】

ハードコート層には、さらに、着色剤（顔料、染料）、消泡剤、増粘剤、レベリング剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、酸化防止剤や改質用樹脂を添加しても良い。

【0083】

帯電防止性を付与するための帯電防止剤としては、界面活性剤、イオン性ポリマーなどの公知の帯電防止剤や導電性微粒子などをバインダーに分散させたものが用いられる。導電性微粒子としては、例えばインジウム、亜鉛、スズ、モリブデン、アンチモン、ガリウムなどの酸化物あるいは複合酸化物微粒子；銅、銀、ニッケル、低融点合金（ハンダなど）の金属微粒子；金属を被覆したポリマー微粒子；各種のカーボンブラック、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性ポリマー粒子；金属繊維、炭素繊維など、公知のものを用いることができる。この中でも特にITO（スズ含有酸化インジウム）粒子、ATO（スズ含有酸化アンチモン）粒子、五酸化アンチモン粒子が、高い透明性と導電性を発現させることができるので好ましい。さらに、干渉縞の防止のためには、導電性微粒子を用いる場合は、シリカ粒子など屈折率が1.50以下の低屈折率の無機粒子と合わせて用いることにより、光学基材との屈折率差を0.03以下にすることができる。また、無機粒子を用いるため鉛筆硬度も向上させることができ、シリカ粒子と五酸化アンチモン粒子の組み合わせは好ましい態様である。

【0084】

ハードコート層は表面改質処理をされていても良い。表面改質処理は、コロナ処理、deep-UV照射、エキシマランプ照射、真空プラズマ処理、常圧プラズマ処理、電子線照射などを用いての処理や、シランカップリング剤などを含有するプライマー処理などが好ましく、特にコロナ処理は工業的に好ましく用いられる。

【0085】

ハードコート層の塗工は、上記のハードコート材料に必要な応じて添加物を添加した組成物を、必要な応じて溶媒を用いて塗布溶液として透明プラスチック基板上に塗布成膜して、硬化することによって行うことができる。溶媒としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ベンジルアルコールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチルなどのエステル類；ヘキサノール、シクロヘキサノールなどの脂肪族炭化水素類；メチレンクロライド、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどのアミド類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテルなどのエーテル類の溶媒、好ましくはトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びブタノールなどを用いることができる。

【0086】

ハードコート層は、ハードコート材料を塗布し、乾燥した後に、80～150で加熱して硬化させることにより、あるいは、光や電子線を用いて硬化させることにより得ることができる。

【0087】

本発明の反射防止膜に用いることができるハードコート材料としては、市販のシリコン系ハードコート、（メタ）アクリル系ハードコート、エポキシ系ハードコート、ウレタン系ハードコート、エポキシアクリレート系ハードコート、ウレタンアクリレート系ハードコートなど、公知のものを用いることができる。具体的には、信越化学工業株式会社製

10

20

30

40

50

UV硬化型シリコンハードコート剤X-12シリーズ、GE東芝シリコン株式会社製UV硬化型シリコンハードコート剤UVHCシリーズ、熱硬化型シリコンハードコート剤SHCシリーズ、株式会社日本ダクロシャムロック製熱硬化性シリコンハードコート剤ソルガードNPシリーズ、日本化薬株式会社製UV硬化型ハードコート剤KAYANOVAFOPシリーズが好ましい。その他、ハードコート層は、多官能モノマーなどと重合開始剤とを含む塗布液を塗布し、多官能モノマーなどを重合させることによって形成できる。なお、ハードコート層の厚さは、通常 $0.1\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ に設定される。

【0088】

塗布組成物の塗布は、ディッピング、スピンコーター、ナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター、キャップコーターなどの公知の方法を用いて実施することができる。これらのうち、連続塗布が可能なナイフコーター、バーコーター、ブレードコーター、スクイズコーター、リバースロールコーター、グラビアロールコーター、スライドコーター、カーテンコーター、スプレイコーター、ダイコーター及びキャップコーターが好ましく用いられる。

10

【0089】

低屈折率層の直下に高屈折率層を設けても良い。高屈折率層としては、例えば、チタン、ジルコニウム、亜鉛、アンチモン、インジウム、スズ、セリウム、タンタル、イットリウム、ハフニウム、アルミニウム、マグネシウムなどの金属を含む酸化物又は複合酸化物などの公知の無機微粒子を、バインダーに分散させたものが用いられる。バインダーは、低屈折率層のバインダーとして上記(1)~(8)に列挙したものをを用いることができる。その中でも好ましいのは(5)に記載の有機ポリマーのうち側鎖や末端に重合性官能基を有するもの、(6)に記載の重合性モノマー、(7)に記載の硬化性樹脂である。これらバインダーの種類と量は、目的の屈折率、強度、耐光性、黄変性などによって通常用いられるものを選択できる。高屈折率層としての屈折率は $1.55 \sim 1.68$ が反射防止性能上好ましく、特に $1.57 \sim 1.65$ が好ましい。高屈折率層の厚さは、 $50\text{nm} \sim 300\text{nm}$ 、特に $120\text{nm} \sim 180\text{nm}$ が好ましい。厚さの制御により反射率の制御と、反射防止膜の色の制御も可能になる。

20

【0090】

本発明の反射防止膜は、表面に滑り性や防汚性を付与するために、被覆層を設けても良い。被覆層は、例えばフッ素樹脂、湿気硬化型シリコン樹脂、熱硬化型シリコン樹脂、二酸化ケイ素、(メタ)アクリル系樹脂、(メタ)アクリル系UV硬化性樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ノボラック樹脂、シリコンアクリレート樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリイミド樹脂、ウレタン樹脂、尿素樹脂など、公知の任意の材料で構成され得る。被覆層の膜厚は、通常、 50nm 以下、好ましくは 10nm 以下、より好ましくは 5nm 以下である。被覆層は、単層又は複数層で構成される。防汚効果を発現させるために、上記の中でも、被覆層は、フッ素樹脂、湿気硬化型シリコン樹脂及び熱硬化型シリコン樹脂で構成されることが好ましい。

30

【0091】

本発明の反射防止膜の製造方法は限定されないが、転写箔を經由して反射防止膜を製造しても良い。

40

【0092】

本発明の反射防止膜は、反射色として自然色に近いものが好ましい。反射色の表現として2度視野に基づくXYZ表色系の色度座標 x 、 y (JIS Z 8722-2000)を用いた場合、反射防止膜として $x = 0.22 \sim 0.42$ 、 $y = 0.20 \sim 0.42$ の範囲が好ましく、特に $x = 0.23 \sim 0.39$ 、 $y = 0.23 \sim 0.39$ が好ましい。視感度反射率が低く、さらにこのような自然な反射色を有するため、ディスプレイ表面に本発明の反射防止膜を用いると、透過光の色が自然な色になるとともに、外光の反射による着色もないために、どのような状態のときでも色の再現性に優れたカラー表示が可能になる。

50

【0093】

本発明の反射防止膜は、ヘイズ値においても優れており、2.0%以下、製造条件によっては1.0%以下、0.8%以下の値を提供できる。

【0094】

本発明の反射防止膜は、その断面の薄膜切片を作成し、透過型電子顕微鏡で断面写真を撮ることによって、中空シリカ微粒子及び微細シリカ粒子を観察することができる。この場合、中空シリカ微粒子は、粒子の中央付近が中空になっているため、写真では明るく見える。

【0095】

本発明の反射防止膜の好ましい態様は、光学基材としてTACフィルムを用い、この上に帯電防止性ハードコート層、中空シリカ微粒子と微細シリカ粒子とバインダーとを含む低屈折率層を順に積層した構造である。このような構造の積層体は、ガラスなどの部材と粘着材又は熱可塑性樹脂を介して接着することもできる。

【0096】

本発明の反射防止膜は、例えば、メガネレンズ、ゴーグル、コンタクトレンズなどのメガネ分野；車の窓、インパネメーター、ナビゲーションシステムなどの自動車分野；窓ガラスなどの住宅・建築分野；ハウスの光透過性フィルムやシートなどの農芸分野；太陽電池、光電池、レーザーなどのエネルギー分野；TVブラウン管、ノートパソコン、電子手帳、タッチパネル、液晶テレビ、液晶ディスプレイ、車載用テレビ、液晶ビデオ、プロジェクションテレビ、プラズマディスプレイ、プラズマアドレス液晶ディスプレイ、電解放出型ディスプレイ、有機/無機ELディスプレイ、発光ダイオードディスプレイ、光ファイバー、光ディスクなどの電子情報機器分野；照明グローブ、蛍光灯、鏡、時計などの家庭用品分野；ショーケース、額、半導体リソグラフィ、コピー機器などの業務用分野；液晶ゲーム機器、パチンコ台ガラス、ゲーム機などの娯楽分野などにおいて、映り込みの防止及び/又は光透過性の向上を必要としている非常に広範な用途に用いることができる。

【0097】

以下、本発明の効果を明確にするために行った実施例について説明する。

(各種測定方法)

(1) 反射防止膜の反射率の測定

ガラス板(NHテクノグラス社製NA35、0.70mm厚、TFT用)にアクリル系光学用粘着剤で、(光学基材)/(ハードコート)/(高屈折率層)/低屈折率層で構成された反射防止膜を貼り、ガラス板の裏面(低屈折率層がない面)の反射光をカットするため、裏面を紙やすりで荒した後に黒色インクで塗りつぶした。その後、分光光度計UV-2450/MPC2200型5°絶対反射率測定装置(島津製作所株式会社製)を用いて、波長300nm~800nmの範囲の反射率スペクトルを0.5nm間隔で測定した。

【0098】

視感度反射率については、測定した反射率スペクトルより、JIS Z8720に規定されているD65光源に対する視感度反射率を計算した。また、測定した反射率スペクトルより、反射色としてJIS Z8722に規定されているXYZ表色系の色度座標xyを計算した。干渉縞の評価として、この反射率データで最低反射率を示す近傍での隣り合う極大値と極小値の差を干渉縞の評価とし、この差が0.1%未満のものを、0.1~0.2%のものを、0.3~0.4%のものをx、それ以上のものをxxと評価した。

【0099】

(2) ヘイズの測定

日本電色工業株式会社製濁度計(曇り度計)NDH2000を用いて、JIS K7361-1に規定される方法にて測定した。

【0100】

(3) 鉛筆硬度

10

20

30

40

50

J I S S 6 0 0 6 に規定する試験用鉛筆を用いて、J I S K 5 4 0 0 に規定される鉛筆硬度の評価方法に従い、5 0 0 g 荷重における鉛筆硬度を評価した。

【 0 1 0 1 】

(4) 表面抵抗率の測定

測定装置として東亜ディーケーケー社製超絶縁計 S M - 8 2 1 0 、電極としては平板試験用電極 S M E - 8 3 1 1 を用い、J I S K 6 9 1 1 に規定される方法によって表面抵抗率を測定した。(2 0 、 6 5 R H %)

【 0 1 0 2 】

(5) 膜の屈折率の推定方法

既知のシート上にサンプルを種々の厚さに塗工し、その 3 0 0 n m ~ 8 0 0 n m の反射率を、F E 3 0 0 0 型反射分光計(大塚電子株式会社製)を用いて測定し、F E 3 0 0 0 の付属ソフトであるシミュレーションによりサンプルの屈折率を推定した。 10

【 0 1 0 3 】

(6) 粉体の屈折率の推定方法

粉体をスライドガラス上に少量置き、これに屈折率が既知の液を数滴落として粉体と混合する。この状態で混合液が透明になった場合、既知の液と粉体の屈折率が同等とみなした。

【 0 1 0 4 】

(7) 指紋拭取り性

指の指紋を反射防止膜に多めに付けて、ティッシュペーパーでの拭取り性を評価した。 20
容易に拭き取れたものを、取れにくいものの何とか取れたものを、取れないか表層の膜が剥がれてしまったものを x と評価した。

【 0 1 0 5 】

(塗工液の調整)

(ハードコート層塗工液 H C - A)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(以下、D P H A と記載する)をメチルイソブチルケトン(以下、M I B K と記載する)で希釈して固形分 3 0 重量%の溶液を調整した。この D P H A の M I B K 溶液 1 0 0 重量部に対して、これに五酸化アンチモン(触媒化成工業株式会社製、S b ₂ O ₅、粒径約 2 0 n m)の 3 0 重量% M I B K 分散液を 1 0 0 重量部混合し、さらに M I B K - S T (日産化学工業株式会社製、S i O ₂、粒径 1 0 n m ~ 1 5 n m、3 0 重量%の M I B K 分散液)を 2 0 0 重量部混合した。開始剤としてイルガキュア(商標登録) 1 8 4 3 重量部を D P H A、S b ₂ O ₅、S i O ₂ の M I B K 混合液に加えて、ハードコート層用塗工液 H C - A を調製した。このハードコート用塗工液 H C - A を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、U V 硬化させて屈折率を調べたところ 1 . 5 1 5 だった。 30

【 0 1 0 6 】

(ハードコート層塗工液 H C - B)

用いた M I B K - S T を 5 0 重量部とした以外は、ハードコート層塗工液 H C - A と同様にしてハードコート層用塗工液 H C - B を調製した。このハードコート用塗工液 H C - B を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、U V 硬化させて屈折率を調べたところ 1 . 5 4 だった。 40

【 0 1 0 7 】

(ハードコート層塗工液 H C - C)

I T O 微粒子のエタノール分散液(触媒化成工業社製「E L C O M V - 2 5 0 6」固形分 2 0 . 5 重量%) 1 2 重量部に対して、ジペンタエリスリトールヘキサメタアクリレート 1 重量部、I T O の分散助剤(燐酸エステル系) 0 . 1 重量部、開始剤としてイルガキュア(商標登録) 1 8 4 を 0 . 1 重量部用い、これらをエタノール溶媒中で混合・分散させて、固形分濃度 4 重量%のハードコート層用塗工液 H C - C を調製した。このハードコート用塗工液 H C - C を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、U V 硬化させて屈折率を調べたところ 1 . 6 5 だった。

【0108】

(ハードコート層塗工液HC-D)

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(以下、DPHAと記載する)をメチルイソブチルケトン(以下、MIBKと記載する)で希釈して固形分30重量%の溶液を調製した。このDPHAのMIBK溶液100重量部に対して、MIBK-ST(日産化学工業株式会社製、SiO₂、粒径10nm~15nm、30重量%のMIBK分散液)を45重量部混合した。開始剤としてイルガキュア(商標登録)1843重量部をDPHA、SiO₂のMIBK混合液に加えて、ハードコート層用塗工液HC-Dを調製した。このハードコート用塗工液HC-Dを屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV硬化させて屈折率を調べたところ1.515だった。

10

【0109】

(低屈折率層塗工液L-A)

中空シリカ微粒子として触媒化成工業株式会社製、平均粒径100nm、屈折率1.20、固形分20重量%のイソプロパノール(以下、IPAと記載する)分散液を用いた。この中空シリカ微粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、外殻厚み(壁厚み)はおおよそ9nmだった。微細シリカ粒子として、日産化学工業株式会社製球状シリカゾル、商品名スノーテックスST-OS、粒子径9nm、固形分20重量%の水分散液を用いた。中空シリカ微粒子のIPA分散液100重量部に対して、微細シリカ粒子の水分散液3重量部を室温で混合した。次いで、反応性シラン化合物として3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン0.6重量部を攪拌しながら滴下して混合した。次いで、フルオロアルキル(トリアルコキシ)シラン(CF₃(CF₂)₇CH₂CH₂Si(OCH₃)₃)0.6重量部を攪拌しながら滴下した後、0.1Nの硝酸水溶液を反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランに対して1モル%加え、50℃で2時間加水分解して、中空シリカ微粒子及び微細シリカ粒子を反応性シラン化合物とフルオロアルキル(トリアルコキシ)シランで処理した(処理液A)。バインダーとしてJSR社製フッ素系UV硬化タイプ「TU2085」(MIBK、固形分10重量%)を上記処理液Aに300重量部加え、低屈折率層塗工液L-Aとした。この低屈折率層塗工液L-Aを屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV硬化させて屈折率を調べたところ1.30だった。

20

【0110】

(低屈折率層塗工液L-B)

中空シリカ微粒子として平均粒径120nm、屈折率1.18の20重量%IPA分散液を用いた(特許文献5に順じて調整した)。この中空シリカ微粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、外殻厚さ(壁厚み)はおおよそ9nmだった。

30

【0111】

微細シリカ粒子の量をL-Aの1/3、反応性シラン化合物の量をL-Aの1/3、フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランの量をL-Aの1/3とした以外は、低屈折率層塗工液L-Aと同様にして低屈折率層塗工液L-Bとした。この低屈折率層塗工液L-Bを屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV硬化させて屈折率を調べたところ1.27だった。

40

【0112】

(低屈折率層塗工液L-C)

中空シリカ微粒子として平均粒径120nm、屈折率1.14の20重量%IPA分散液を用いた(特許文献5に順じて調整した)。この中空シリカ微粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、外殻厚さ(壁厚み)はおおよそ7nmだった。

【0113】

用いた中空シリカ微粒子の種類以外は、低屈折率層塗工液L-Bと同様にして低屈折率層塗工液L-Cとした。この低屈折率層塗工液L-Cを屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV硬化させて屈折率を調べたところ1.24だった。

【0114】

50

(低屈折率層塗工液 L - D)

用いたバインダーの量を低屈折率層塗工液 L - C の 1.5 倍とし、開始剤「イルガキュア 369」も同様に 1.5 倍とした以外は、低屈折率層塗工液 L - C と同様にして低屈折率層塗工液 L - D とした。この低屈折率層塗工液 L - D を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV 硬化させて屈折率を調べたところ 1.266 だった。

【0115】

(低屈折率層塗工液 L - E)

フルオロアルキル(トリアルコキシ)シランを用いなかった以外は、低屈折率層塗工液 L - A と同様にして低屈折率層塗工液 L - E とした。この低屈折率層塗工液 L - E を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV 硬化させて屈折率を調べたところ 1.30 だった。

10

【0116】

(低屈折率層塗工液 L - F)

中空シリカ微粒子として触媒化成工業株式会社製、平均粒径 60 nm、屈折率 1.30、固形分 20 重量%のイソプロパノール分散液を用いた。この中空シリカ微粒子を透過型電子顕微鏡で観察したところ、外殻厚さ(壁厚み)はおよそ 9 nm だった。

【0117】

用いた中空シリカ微粒子の種類以外は、低屈折率層塗工液 L - A と同様にして低屈折率層塗工液 L - E とした。この低屈折率層塗工液 L - E を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV 硬化させて屈折率を調べたところ 1.36 だった。

20

【0118】

(低屈折率層塗工液 L - G)

低屈折率層塗工液 L - A の操作において微細粒子を用いずに、相当する重量の水のみを加えた以外は、低屈折率層塗工液 L - A と同様にして低屈折率層塗工液 L - F とした。この低屈折率層塗工液 L - F を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV 硬化させて屈折率を調べたところ 1.30 だった。

【0119】

(低屈折率層塗工液 L - H)

微細シリカ粒子として、粒径 50 nm のシリカゾルを用いた以外は、低屈折率層塗工液 L - A と同様にして、低屈折率層塗工液 L - G とした。この低屈折率層塗工液 L - G を屈折率が既知のアクリル板に塗工、乾燥、UV 硬化させて屈折率を調べたところ 1.30 だった。

30

【0120】

(実施例 1)

(ハードコート層の形成)

光学基材として、富士写真フィルム社製の UV 吸収剤入りの TAC フィルム(厚み 80 μ) TDY80UL を使い、これにハードコート層塗工液 HC - A をバーコーターを用いて、乾燥後の厚みが 1.8 ~ 2.0 μ m になるように塗工した。バーコーターで塗工後の膜を 80 で 1 分乾燥させた後、fusion UV、光量 200 mJ / cm² で硬化させてハードコート層を形成した。

40

【0121】

(低屈折率層の形成)

ハードコート層付き光学基材に、低屈折率層塗工液 L - A を、バーコーターを用いて、塗工した。バーコーター塗工後の膜を 120 で 1 分乾燥させた後に密閉容器に入れ、容器内を窒素ガス置換し、容器内の酸素濃度を 60 ppm に保持した。これを容器ごと fusion UV、光量 1600 mJ / cm² で硬化させ、低屈折率層を形成して、反射防止膜を得た。この低屈折率層の厚さは 100 nm ~ 110 nm であった。

【0122】

(反射防止膜の評価)

得られた反射防止膜の反射率を上述した評価方法により測定した。この評価方法による

50

「視感度反射率」「XYZ表色系の色度座標x y」「干渉縞」を表1に記した。さらに、鉛筆硬度、表面抵抗率、指紋拭取り性を上述した方法により評価し、これらの結果を表1に併記した。

【0123】

(実施例2～8、比較例1～3)

光学基材として、実施例6においては東洋紡績株式会社製PETフィルム「コスモシャインA4100」(登録商標)厚さ125 μ mを用いた。それ以外は実施例1と同様にTACフィルムを用いた。これらについても表1に記した。また、ハードコート層の形成及び低屈折率層の形成については、用いる塗工液以外は操作を同様にして行った。用いた塗工液を表1に併記した。そして、得られたそれぞれの反射防止膜について、実施例1と同様の評価をし、これらの結果を表1に併記した。

10

【0124】

【表1】

	光学 基材	ハードコート層 塗工液	低屈折率層 塗工液	視感度 反射率(%)	色度座標		干渉縞	表面抵抗率 Ω/\square	鉛筆 硬度	指紋 拭取り性
					x	y				
実施例1	TAC	HC-A	L-A	0.36	0.273	0.232	Δ	10^{+12}	3H	○
実施例2	TAC	HC-A	L-B	0.23	0.366	0.265	○	10^{+12}	2H	○
実施例3	TAC	HC-A	L-C	0.13	0.377	0.219	○	10^{+12}	2H	○
実施例4	TAC	HC-A	L-D	0.21	0.375	0.266	Δ	10^{+12}	4H	○
実施例5	TAC	HC-B	L-A	0.34	0.323	0.26	$\Delta \sim \times$ (注1)	10^{+11}	3H	○
実施例6	PET	HC-C	L-A	0.49	0.256	0.205	Δ	10^{+9}	3H	○
実施例7	TAC	HC-A	L-E	0.36	0.273	0.232	Δ	10^{+12}	3H	Δ
実施例8	TAC	HC-D	L-A	0.36	0.273	0.232	Δ	∞	2H	○
比較例1	TAC	HC-A	L-F	1.05	0.283	0.281	Δ	10^{+12}	3H	○
比較例2	TAC	HC-A	L-G	0.36	0.273	0.232	Δ	10^{+12}	3B	\times (注2)
比較例3	TAC	HC-A	L-H	0.36	0.273	0.232	Δ	10^{+12}	6B	\times (注2)

注1 ; Δ と \times の間くらいだった。

注2 ; ティッシュで擦っていたら膜の剥がれが観察された。

20

【0125】

本発明は上記実施の形態に限定されず、種々変更して実施することが可能である。上記実施の形態における数値や成分についてこれに限定されず、適宜変更して実施することが可能である。その他、本発明の範囲を逸脱しない限りにおいて適宜変更して実施することが可能である。

30

【産業上の利用可能性】

【0126】

本発明の反射防止膜は、反射率が低く、機械的強度も兼ね備えたものであり、特に表示デバイスの部材として有用であり、プラズマディスプレイパネル表示装置、タッチパネルなどの表示装置、その他の表示装置の反射防止膜として期待される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20A AK42 AR00B AR00C BA02 BA03 BA05 BA10A BA10B BA25
DE01A DE04A GB41 JG03C JG04C JK09 JK12C JN06A JN18A JN18B
JN18C YY00A YY00B YY00C