

(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2009-113476

(P2009-113476A)

(43) 公開日 平成21年5月28日(2009.5.28)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
B 3 2 B 15/08 (2006.01)	B 3 2 B 15/08 D	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/16 (2006.01)	B 3 2 B 5/16	4 F 2 0 6
B 2 9 C 45/14 (2006.01)	B 2 9 C 45/14	

審査請求 未請求 請求項の数 27 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号	特願2008-247876 (P2008-247876)	(71) 出願人	000004455 日立化成工業株式会社
(22) 出願日	平成20年9月26日 (2008.9.26)		東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2007-270051 (P2007-270051)	(72) 発明者	高根 信明
(32) 優先日	平成19年10月17日 (2007.10.17)		茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	川村 智巳
			茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	西村 正人
			茨城県つくば市和台48 日立化成工業株式会社内
		(72) 発明者	田中 和彦
			茨城県神栖市砂山5番地1 日立化成工業株式会社内

最終頁に続く

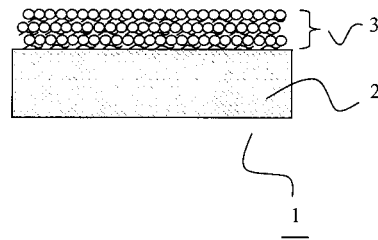
(54) 【発明の名称】 無機薄膜転写材及びその製造方法並びに無機薄膜付き成形品及びその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 物品の表面に機能性微粒子層を埋没、転写させることにより十分な膜強度が得られる機能性微粒子膜を形成することができる無機薄膜転写材及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 仮支持体2上に、微粒子同士の間隙を有して吸着されている微粒子積層膜3を含む無機薄膜転写材1。仮支持体を(1)イオン性の表面電荷を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液からなるイオン性物質液に浸漬する工程と(2)上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する微粒子の分散液または上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する高分子電解質の溶液に浸漬する工程とを交互に行い、しかも微粒子の分散液への浸漬と高分子電解質溶液への浸漬を交互に行うことにより製造できる。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

仮支持体上に、微粒子同士の間空隙を有して吸着されている微粒子積層膜を含む無機薄膜転写材。

【請求項 2】

微粒子積層膜の空隙率が 40% 以上 80% 以下である請求項 1 記載の無機薄膜転写材。

【請求項 3】

微粒子が、無機酸化物である請求項 1 又は 2 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

【請求項 4】

無機酸化物が、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、亜鉛、錫、セリウム及びマグネシウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物からなるものである請求項 3 記載の無機薄膜転写材。

【請求項 5】

微粒子の平均一次粒子径が、2 ~ 500 nm の範囲内である、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

【請求項 6】

微粒子が、表面または内部に空孔構造を有するものであることを特徴とする、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

【請求項 7】

前記の微粒子積層膜が、無機微粒子と高分子電解質が交互に積層して得られ、微粒子間に空隙構造を有するものである請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

【請求項 8】

前記の微粒子積層膜は、屈折率が異なる微粒子積層膜が複数層積層された、多層膜からなることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

【請求項 9】

無機薄膜が反射防止膜である請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

【請求項 10】

仮支持体を (1) イオン性の表面電荷を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液からなるイオン性物質液に浸漬する工程と (2) 上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する微粒子の分散液または上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する高分子電解質の溶液に浸漬する工程とを交互に行い、しかも微粒子の分散液への浸漬と高分子電解質溶液への浸漬を交互に行うことにより仮支持体上に微粒子積層膜を形成することを特徴とする無機薄膜転写材の製造方法。

【請求項 11】

浸漬する工程の各々のすぐ後にリンスする工程を含む請求項 10 記載の無機薄膜転写材の製造方法。

【請求項 12】

シート状の仮支持体がロール状に巻き取られているものを引き出し、(1) イオン性の表面電荷を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液からなるイオン性物質液に浸漬する工程と (2) 上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する微粒子の分散液または上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する高分子電解質の溶液に浸漬する工程とを交互に行い、しかも微粒子の分散液への浸漬と高分子電解質溶液への浸漬を交互に行う工程を連続的に行うことによりシート状の仮支持体上に微粒子積層膜を形成することを特徴とする請求項 10 又は 11 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の製造方法。

【請求項 13】

微粒子積層膜の空隙率が 40% 以上 80% 以下である請求項 10 ~ 12 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の製造方法。

【請求項 14】

10

20

30

40

50

無機薄膜が反射防止膜である請求項 10 ~ 13 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の製造方法。

【請求項 15】

成形品の表面に微粒子積層膜を成形品の構成材料が微粒子間に入り込むように埋没させてなる無機薄膜付き成形品。

【請求項 16】

成形体の表面が永久支持層である請求項 15 記載の無機薄膜付き成形品。

【請求項 17】

永久支持層が、熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂または活性エネルギー線硬化樹脂からなる請求項 16 項記載の無機薄膜付き成形品。

【請求項 18】

微粒子が、無機酸化物である請求項 15 ~ 17 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品。

【請求項 19】

無機酸化物が、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、亜鉛、錫、セリウム及びマグネシウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物からなるものである請求項 18 記載の無機薄膜付き成形品。

【請求項 20】

微粒子の平均一次粒子径が、2 ~ 500 nm の範囲内である、請求項 15 ~ 19 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品。

【請求項 21】

微粒子が、表面または内部に空孔構造を有するものであることを特徴とする、請求項 15 ~ 20 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品。

【請求項 22】

成形体の表面に請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の微粒子積層膜を転写することにより、前記成形体表面に微粒子積層膜を埋没させることを特徴とする無機薄膜付き成形品の製造法。

【請求項 23】

成形体が、その表面に永久支持層を有するものである請求項 22 記載の無機薄膜付き成形品の製造法。

【請求項 24】

永久支持層が、熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂または活性エネルギー線硬化樹脂である請求項 23 記載の無機薄膜付き成形品の製造法。

【請求項 25】

無機薄膜転写材を射出成形金型内に挟み込み、前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜側に溶融材料を射出することにより成形体を形成すると同時に、該成形体の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させ、その後、仮支持体を剥離することを特徴とする請求項 22 記載の無機薄膜付き成形品の製造方法。

【請求項 26】

無機薄膜転写材の微粒子積層膜側を成形体に重ねて熱圧着することにより、成形体の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させ、その後、仮支持体を剥離することを特徴とする請求項 22 記載の無機薄膜付き成形品の製造方法。

【請求項 27】

無機薄膜転写材の微粒子積層膜側を成形体上に形成した永久支持層に重ねて、加熱、圧着又は活性光線の照射を行うことにより、成形体上に形成した永久支持層の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させ、その後、仮支持体を剥離することを特徴とする請求項 23 又は 24 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

10

20

30

40

50

本発明は、無機薄膜転写材とその製造方法及びこの無機薄膜転写材を用いた無機薄膜付き成形品並びにその製造方法に関し、更に詳しくは、プラスチック製、ガラス製等の成形品に無機薄膜を形成することのできる無機薄膜転写材とその製造方法並びに無機薄膜付き成形品及びその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

プラスチックに代表される有機材料は、無機材料と比べて成形性・量産性・柔軟性・軽量などの長所があるため、日用雑貨から産業分野まで幅広く大量に使用されている。しかし、プラスチックでも、機械的強度、光学特性、耐熱性・寸法精度・物質透過性などが改善できれば、さらにその価値が増し、また、無機材料に置き換えて使用できる。近年、プラスチック材料は、これを無機材料と複合化することによりプラスチック材料単体では不可能な用途に応用することができるようになるが、その複合化技術として、無機薄膜をプラスチック成形品表面に形成する技術が進歩してきた。

10

【0003】

従来の無機薄膜形成技術は、ドライプロセスを利用したものが主たる薄膜形成方法であった。その例としては、化学的気相成長法(CVD)、熱CVD、プラズマCVD(PCVD)、光CVD、CVDの無機薄膜応用例、物理的気相成長法(PVD)、真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティングなどが挙げられる。

【0004】

一方、ウエットプロセスを利用した無機薄膜形成法も提案されてきている。そのような例としては、塗布方法を利用した薄膜形成方法があり、スプレー法、吹きつけ法、溶射法、ウエット・オン・ウエット法、液相析出法、メッキ法、ゾルゲル法、LB法、微粒子利用法、塗布方法などが挙げられる。

20

【0005】

このような無機薄膜の用途、応用分野は、産業用だけでなく、医療用などにも広がっている。なかでも、フラットパネル型ディスプレイ用の反射防止膜が注目される。

【0006】

例えば、現在一般的に行われている反射防止膜の製造方法は、真空蒸着やスパッタ法のようなドライ法、あるいはゾルゲル法や塗布法のようなウエット法である。近年、価格面の要求からドライ法に代わるウエット法の反射防止処理が主流となっている。

30

【0007】

一方、ウエット法でありながら、ナノメートルスケールの薄膜を形成する方法として、交互積層法が提案されている。交互積層法は、G. Decherらによって1992年に発表された有機薄膜を形成する方法であり、正電荷を有するポリマー電解質(ポリカチオン)と負電荷を有するポリマー電解質(ポリアニオン)の水溶液に、基材を交互に浸漬することで基板上に静電的引力によって吸着したポリカチオンとポリアニオンの組が積層して複合膜(交互積層膜)が得られるものである。

【0008】

この交互積層法を利用した無機薄膜の製造法として、Y. Lvovらは、シリカやチタニア、セリアの各微粒子分散液を用いて、微粒子の表面電荷と反対電荷を有するポリマー電解質を交互積層法で積層する方法を報告している(非特許文献1参照)。この報告によると、負の表面電荷を有するシリカの微粒子とその反対電荷を持つポリカチオンであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PDDA)またはポリエチレンイミン(PEI)などとを交互に積層することで、シリカ微粒子とポリマー電解質が交互に積層された微粒子積層薄膜を形成することが可能である。

40

【0009】

このような交互積層法を用いて形成された無機薄膜からなる反射防止膜が提案されているが、膜の強度が弱いために、物理的な摩擦などによる膜の損傷、剥離が容易に起こり、ディスプレイなどの最表面への適用には適さなかった。

そこで、交互積層法で形成した単層の微粒子膜(無機膜)を、粘着性の透明樹脂に付着

50

させる、または溶融性のある透明樹脂と融着させ、接着させる方法（特許文献1参照）、または、基材上に交互積層法で形成した微粒子積層膜の上面に透明基板を付着させて、基材を取り除くことで、微粒子積層膜を転写することで光学機能材を作製する方法が提案されている。（特許文献2参照）

【0010】

一方、微粒子を用いた膜強度の高い反射防止膜を得る方法として、まず離型フィルムに機能性微粒子層を形成し、最終的に反射防止膜を形成する透明プラスチック基材に、硬化前のハードコート樹脂層を形成して、機能性微粒子層とハードコート樹脂層の双方が面するように圧着し、機能性微粒子層をハードコート樹脂層に埋没させて、ハードコート樹脂層を硬化（活性光線などにより）させ、離型フィルムを剥がすことによって、膜強度の高い反射防止膜を得る方法（特許文献3参照）、また、機能性超微粒子層、例えば、低屈折率超微粒子層又は高屈折率超微粒子層を、ハードコート層に埋没させて透明機能性膜を得る方法（特許文献4参照）が提案されている。

10

【0011】

【特許文献1】特開2002-6108号公報

【特許文献2】特開2002-361767号公報

【特許文献3】特開平7-156326号公報

【特許文献4】特開平7-225302号公報

【非特許文献1】ラングミュア（Langmuir）、第13巻、1997年、6195-6203頁

20

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

しかし、特許文献1や特許文献2の発明は機能性微粒子膜の片方の面が、透明樹脂層に完全に埋没されておらず、十分な膜強度を得ることは困難であった。また、表面の微粒子と微粒子との空間に脂などが入り込むと、屈折率が変化して、光学機能が劣化するという課題があった。

【0013】

また、特許文献3や特許文献4の方法では、機能性超微粒子層（例えば、低屈折率超微粒子層、高屈折率超微粒子層）の形成方法は、超微粒子の分散液自体、又は、超微粒子にバインダー樹脂と混ぜた超微粒子の分散液を塗布する方法により、超微粒子膜を形成する方法であったため、十分な膜強度を得ることは困難であった。バインダー樹脂と混ぜた超微粒子層は、また、空隙を有しておらず、ハードコート樹脂層を、超微粒子層の超微粒子間の空隙に樹脂が入り込むように、樹脂層を、超微粒子層を埋没させることは困難であり、十分な膜強度を得ることは難しいという問題がある。また、超微粒子に混ぜて塗布するバインダー樹脂自体が、ハードコート樹脂と同じ素材の場合でも、界面が発生するためにその密着強度を得るために、表面処理などの工程が必要となることがある。

30

【0014】

本発明は、上記の問題に鑑みなされたもので、物品の表面に機能性微粒子層を埋没、転写させることにより十分な膜強度が得られる機能性微粒子膜を形成することができる無機薄膜転写材及びその製造方法並びにこの無機薄膜付き成形品及びその製造方法を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、次のものに関する。

1. 仮支持体上に、微粒子同士の間空隙を有して吸着されている微粒子積層膜を含む無機薄膜転写材。
2. 微粒子積層膜の空隙率が40%以上80%以下である項1記載の無機薄膜転写材。
3. 微粒子が、無機酸化物である項1又は2のいずれかに記載の無機薄膜転写材。
4. 無機酸化物が、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、亜鉛、錫

50

、セリウム及びマグネシウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物からなるものである項 3 記載の無機薄膜転写材。

5 . 微粒子の平均一次粒子径が、2 ~ 500 nm の範囲内である、項 1 ~ 4 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

6 . 微粒子が、表面または内部に空孔構造を有するものであることを特徴とする、項 1 ~ 5 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

7 . 前記の微粒子積層膜が、無機微粒子と高分子電解質が交互に積層して得られ、微粒子間に空隙構造を有するものである項 1 ~ 6 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

8 . 前記の微粒子積層膜は、屈折率が異なる微粒子積層膜が複数層積層された、多層膜からなることを特徴とする項 1 ~ 7 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

9 . 無機薄膜が反射防止膜である項 1 ~ 8 のいずれかに記載の無機薄膜転写材。

10 . 仮支持体を (1) イオン性の表面電荷を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液からなるイオン性物質液に浸漬する工程と (2) 上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する微粒子の分散液または上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する高分子電解質の溶液に浸漬する工程とを交互に行い、しかも微粒子の分散液への浸漬と高分子電解質溶液への浸漬を交互に行うことにより仮支持体上に微粒子積層膜を形成することを特徴とする無機薄膜転写材の製造方法。

11 . 浸漬する工程の各々のすぐ後にリンスする工程を含む項 10 記載の無機薄膜転写材の製造方法。

12 . シート状の仮支持体がロール状に巻き取られているものを引き出し、(1) イオン性の表面電荷を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液からなるイオン性物質液に浸漬する工程と (2) 上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する微粒子の分散液または上記微粒子の表面電荷又は高分子電解質の電荷と反対符号の表面電荷又は電荷を有する高分子電解質の溶液に浸漬する工程とを交互に行い、しかも微粒子の分散液への浸漬と高分子電解質溶液への浸漬を交互に行う工程を連続的に行うことによりシート状の仮支持体上に微粒子積層膜を形成することを特徴とする項 10 又は 11 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の製造方法。

13 . 微粒子積層膜の空隙率が 40 % 以上 80 % 以下である項 10 ~ 12 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の製造方法。

14 . 無機薄膜が反射防止膜である項 10 ~ 13 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の製造方法。

15 . 成形品の表面に微粒子積層膜を成形品の構成材料が微粒子間に入り込むように埋没させてなる無機薄膜付き成形品。

16 . 成形体の表面が永久支持層である項 15 記載の無機薄膜付き成形品。

17 . 永久支持層が、熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂または活性エネルギー線硬化樹脂からなる項 16 項記載の無機薄膜付き成形品。

18 . 微粒子が、無機酸化物である項 15 ~ 17 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品。

19 . 無機酸化物が、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、亜鉛、錫、セリウム及びマグネシウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物からなるものである項 18 記載の無機薄膜付き成形品。

20 . 微粒子の平均一次粒子径が、2 ~ 500 nm の範囲内である、項 15 ~ 19 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品。

21 . 微粒子が、表面または内部に空孔構造を有するものであることを特徴とする、項 15 ~ 20 のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品。

22 . 成形体の表面に項 1 ~ 9 のいずれかに記載の無機薄膜転写材の微粒子積層膜を転写することにより、前記成形体表面に微粒子積層膜を埋没させることを特徴とする無機薄膜付き成形品の製造法。

23 . 成形体が、その表面に永久支持層を有するものである項 22 記載の無機薄膜付き

10

20

30

40

50

成形品の製造法。

24. 永久支持層が、熱可塑性樹脂、熱硬化樹脂または活性エネルギー線硬化樹脂である項23記載の無機薄膜付き成形品の製造法。

25. 無機薄膜転写材を射出成形金型内に挟み込み、前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜側に溶融材料を射出することにより成形体を形成すると同時に、該成形体の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させ、その後、仮支持体を剥離することを特徴とする項22記載の無機薄膜付き成形品の製造方法。

26. 無機薄膜転写材の微粒子積層膜側を成形体に重ねて熱圧着することにより、成形体の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させ、その後、仮支持体を剥離することを特徴とする項22記載の無機薄膜付き成形品の製造方法。

27. 無機薄膜転写材の微粒子積層膜側を成形体上に形成した永久支持層に重ねて、加熱、圧着又は活性光線の照射を行うことにより、成形体上に形成した永久支持層の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させ、その後、仮支持体を剥離することを特徴とする項23又は24のいずれかに記載の無機薄膜付き成形品の製造方法。

【発明の効果】

【0016】

本発明に係る無機薄膜転写材により、成形品の表面に無機薄膜が容易に形成できる。いわゆる、ドライプロセスを利用した薄膜形成方法を用いる必要がない。上記の無機薄膜を構成する微粒子積層膜は従来の機能性微粒子に比べ、十分な空隙を有しているため、成形品表面への転写により、成形品表面材料が微粒子積層膜の空隙に入り込み、微粒子間を結着させるために、本発明に係る無機薄膜転写材用いる無機膜付き成形品の製造法により得られる無機薄膜成形品は、成形品表面で十分な膜強度を有する。その結果、各種成形品の表面に、加工コスト、生産性に優れ、光学特性、外観性、耐久性にも優れた無機薄膜を形成することができる。このような無機薄膜転写材を容易に製造することができ、また、この無機薄膜転写材を用いた表面特性に優れた成形品がえられ、しかも、それを容易に製造することができる。本発明の無機薄膜付き成形品は、微粒子積層膜の空隙に成形品の構成材料の一部が入り込み、微粒子積層膜が成形品表面に埋没されているために、密着性や機械特性、膜強度に優れた無機薄膜を有する成形品である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

本発明の無機薄膜は、ハードコート膜、ガスバリア膜、透明蒸着、ハイブリッド膜、光反射膜、光反射防止膜、導電膜、帯電防止膜、制電膜、透明導電膜、電磁波遮蔽膜、印刷用紙用薄膜、磁気テープ用フェライト膜、光触媒・親水・防汚・防曇・撥水膜、光触媒膜、親水親油性膜、撥水性膜、農業用防曇膜、遮断膜、近赤外線遮断膜、紫外線防御膜、透明断熱膜、抗菌・防臭膜等の機能を有する膜、炭素系薄膜、ダイヤモンド薄膜、ダイヤモンド状炭素膜等の素材膜、医療用膜生体骨用膜、人工血管膜、人工臓器用膜などの医療用途膜、多孔質膜などに応用される。

【0018】

また、適応される工業製品の分野としては、センサ、記録・記憶、光ディスク、光磁気ディスク、磁気テープ、光テープ、記録紙、太陽電池、ディスプレイ、フィルムLCD、PDP、タッチパネル、反射防止フィルム、光学部品、透明光学部品、光導波路部材、機械部材、粘着ラベルなどが挙げられる。

【0019】

中でも、近年、ブラウン管(Cathode-Ray Tube: CRT)をはじめ、液晶ディスプレイ(Liquid Crystal Display: LCD)、プラズマディスプレイパネル(Plasma Display Panel: PDP)、エレクトロルミネッセンスディスプレイパネル(Electroluminescent Display Panel: ELP)、エレクトロクロミックディスプレイ(Electrochemical Chromic Display: ECD)等、ディスプレイ分野、特にフラットパネル型ディスプレイの分野においては、その進歩は目ざましく、屋内のみ

10

20

30

40

50

ならず携帯電話、携帯用情報端末等の移動端末の普及に伴い、屋外でも使用されるようになってきた。

これらのディスプレイにおいては、特に屋外で使用する場合の表示画面の視認性を高めるために、反射防止膜が必須となっており、従来よりもさらに優れた反射防止効果を持ち、耐久性にも優れた光学薄膜を各種ディスプレイの表面に設けることが必要とされている。本発明における無機薄膜は、このような反射防止膜として特に有用である。

【0020】

無機薄膜転写材を構成する仮支持体は、その材料は特に限定されるものではないが、変形又は屈曲可能なプラスチックによるフィルムが適当である。

例えば、ポリエステル、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリイミド、ポリエーテルスルホン、ポリスルホン、ポリビニルアセタール、ポリエーテルケトン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリアクリル酸メチル、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリウレタン等の延伸又は未延伸の透明プラスチックフィルム等が挙げられる。

【0021】

仮支持体自体は、微粒子積層膜を仮支持体から剥離した際に仮支持体に微粒子積層膜が全く残らないような離型性を有しているか、離型性が付与されたものであれば、仮支持体として使用することができる。離型性が付与されたものは、例えば、ワックス類、高級脂肪酸の塩又はエステル類、フッ化アルキル化合物、ポリビニルアルコール、低分子量ポリエチレン等の離型剤が添加される等である。カップリング剤などの表面改質剤を用いても良い。

【0022】

仮支持体の厚さは、特に限定されるものではないが、通常4～150 μm の範囲、好ましくは12～100 μm の範囲、さらに好ましくは20～50 μm の範囲のものを用いるのが、しわや亀裂などのない無機薄膜転写材の製造が容易となる点から好ましい。

【0023】

無機薄膜転写材を構成する微粒子積層膜の膜厚は特に限定しないが、光学薄膜として利用する場合には、50～150nmが好ましい。また、微粒子積層膜の屈折率は、1.20～2.00が好ましい。例えば、屈折率が異なる微粒子積層膜が複数層積層された、多層膜であれば、反射防止膜や反射膜、光学フィルター、半透過半反射膜として利用できる。

【0024】

微粒子積層膜中に含まれる無機微粒子としては、フッ化マグネシウム(MgF_2)、フッ化アルミニウム(AlF_3)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化ナトリウム(NaF)、シリカ(SiO_2)、酸化アルミニウム(Al_2O_3)、酸化ジルコニア(ZrO_2)、酸化チタン(TiO_2)、酸化ニオブ(Nb_2O_5)、インジウムスズ酸化物(ITO)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化スズ(SnO_2)、セリア(CeO_2)、酸化イットリウム(Y_2O_3)、酸化ビスマス(Bi_2O_3)などが挙げられる。これらの微粒子から選択された1種類もしくは、2種以上の金属酸化物微粒子の混合物を組み合わせて用いることができる。

【0025】

透明な薄膜を得るためには、ケイ素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、ニオブ、亜鉛、錫、セリウム及びマグネシウムからなる群より選択される少なくとも一種の元素を含む酸化物を用いると好ましい。

【0026】

これらの無機微粒子の表面にイオン性、または反応性の官能基を付加しても良い。代表的なものとしては、アミノ基、カルボキシル基、カルボニル基、エポキシ基、フェノール基、メルカプト基、メタクリル基、ポリエーテル基などがあげられる。

【0027】

空隙を得るためには、基本となる無機微粒子が、数珠状に連なった粒子形状を持つもの

10

20

30

40

50

がより好ましい。市販されているものとしては、スノーテックスPSないしスノーテックスUPシリーズ（日産化学工業製）や、ファインカタロイドF120（触媒化成工業製）で、パールネックレス状シリカゾルがある。

【0028】

ここで述べる空隙とは、微粒子と微粒子との間にできる空間のことを示しており、転写する過程で、成形体または永久支持層の構成材料が入り込むことができる空間のことである。成形品表面に上記の微粒子積層膜からなる無機薄膜が、その空隙に成形品の一部または成形品の表面に形成された永久支持層が入り込むようにして、無機薄膜が成形品表面に埋没して、成形品と一体化することにより、無機薄膜という観点からは、その密着性や耐擦傷性など機械的特性が向上する。好ましい空隙率の範囲は、40%以上80%以下である。空隙率が小さすぎると、成形品の一部または成形品の表面に形成された永久支持層が空隙への入り込みが不十分になる傾向があり、粒子間の結着が不十分になる傾向がある。また、空隙率が大きすぎると、膜としての形状を留めておくことが困難となる傾向があり、膜強度の観点から空隙率は60%以下であることがより好ましい。なお、均一な球状の粒子が理想的に最密充填されたときの空隙率は26%（面心立方格子構造）である。

10

【0029】

本発明において、このような空隙を有する微粒子積層膜を生成するためには、交互積層法を用いることが好ましい。この方法によると、形成される微粒子積層膜の空隙率を制御しやすいので、成形品の一部または成形品の表面に形成された永久支持層が空隙に十分入り込んだあとの、屈折率が予想しやすく、すなわち、空隙が成型品の屈折率で置換された値となるので、光学的な薄膜設計が容易である。

20

【0030】

空隙率の調整は、微粒子積層膜の作製時に使用する微粒子分散液のpHを調整する方法（pHを3～9に調整すると空隙率は比較的大きく、それ以外の範囲では空隙率が比較的小さくなるように制御される）等、微粒子の表面電位を調整することにより行うことができる。微粒子の表面電位の制御方法は、特開2006-301125号公報、特開2006-297680号公報、特開2006-301124号公報に記載の方法を用いることができる。

【0031】

なお、特許文献3に開示されるように、微粒子分散液と樹脂を混ぜて仮支持体に塗布して形成される薄膜を転写する方法では、成形品の一部または成形品の表面に形成された永久支持層が空隙に十分入り込むことができないために、粒子間を結着することが困難であった。また、特許文献4に開示されるように、微粒子分散ゾルを仮支持体に直接塗布して形成される薄膜を転写する方法では、空隙率を40%以上にするのは困難であった。

30

【0032】

無機微粒子が、内部に中空または、多孔質構造を有することは、低屈性率の無機薄膜を作製する上で好ましい。成形品の一部または成形品の表面に形成された永久支持層が粒子間の空隙に十分入り込んで、微粒子との密着性や耐擦傷性などの機械的特性を向上させながら、微粒子自体の内部の空隙によって、低屈折率化された無機薄膜が形成できる。

【0033】

無機微粒子の平均1次粒子径は、2～500nmが好ましく、さらに好ましくは10～50nmである。その理由は、無機微粒子の平均1次粒子径が小さすぎると、空隙を有して吸着することが困難になるためであり、無機微粒子の平均1次粒子径が500nmを越えると、水分散が困難であるため、分散液中で無機微粒子が沈殿しやすくなる傾向がある。また、ミー散乱のために生起する膜の白化を抑制する観点からは、無機微粒子の平均1次粒子径は50nm以下であることがより好ましい。

40

【0034】

微粒子積層膜中に含まれる高分子電解質（ポリアニオン又はポリカチオン）としては、電荷を有する官能基を主鎖または側鎖に持つ高分子を用いることができる。この場合、ポリアニオンとしては、一般的に、スルホン酸、硫酸、カルボン酸など負電荷を帯びること

50

のできる官能基を有するものであり、たとえば、ポリスチレンスルホン酸（PSS）、ポリビニル硫酸（PVS）、デキストラン硫酸、コンドロイチン硫酸、ポリアクリル酸（PAA）、ポリメタクリル酸（PMA）、ポリマレイン酸、ポリフマル酸などが用いられる。また、ポリカチオンとしては、一般に、4級アンモニウム基、アミノ基などの正電荷を帯びることのできる官能基を有するもの、たとえば、ポリエチレンイミン（PEI）、ポリアリルアミン塩酸塩（PAH）、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド（PDDA）、ポリビニルピリジン（PVP）、ポリリジンなどを用いることができる。これらの有機高分子イオンは、いずれも水溶性あるいは水と有機溶媒との混合液に可溶なものである。

【0035】

微粒子積層膜は、微粒子同士の間空隙を有しており、それらは微粒子同士、または微粒子とポリカチオン又はポリアニオンとの間に作用する分子間力、水素結合、共有結合、イオン結合などにより、吸着若しくは結合している。仮支持体との間の接着力は、転写に際し、剥離を妨げない程度のものである。仮支持体に対するピール強度が、 $0.1\text{ N}/10\text{ mm}$ 以上 $10\text{ N}/10\text{ mm}$ 以下の範囲の粘着力を有する粘着テープで容易に剥がせることが望ましい。転写する工程で、仮支持体から容易に剥がすことができ、成形体や成形体表面に形成された永久支持層に埋没させやすいからである。

【0036】

そのような微粒子積層膜は、交互積層法によって形成することができる。まず、仮支持体は、そのまま用いるか、または離型処理を行って用いる。また、高分子電解質や微粒子を仮支持体表面に吸着させるために、仮支持体表面に表面電荷を効率よく導入する方法としては、強電解質ポリマーであるPDDA又はPEIとPSSの交互積層膜をあらかじめ仮支持体に形成する方法がある。

【0037】

上記の交互積層法は、次のようにして行うことができる。

仮支持体を高分子電解質溶液（ポリカチオンまたはポリアニオン）と無機微粒子分散溶液に交互に浸し、微粒子積層膜を仮支持体に作製する。

仮支持体の表面電荷がマイナスであれば、はじめにカチオン性の溶液に浸漬する。逆に、仮支持体の表面電荷がプラスであれば、はじめにアニオン性の溶液に浸漬する。浸漬時間はポリマーや微粒子、積層したい膜厚によって適宜調整する。微粒子積層膜が、適当な膜厚になるまで、高分子電解質溶液と無機微粒子分散溶液への浸漬を交互に繰り返す。反対電荷を有する溶液又は分散液に浸漬する前に溶媒のみによる洗浄によって余剰の溶液を洗い流す工程（リンス工程）を経ることが好ましい。微粒子積層膜が、適当な膜厚になるまで、高分子電解質溶液と無機微粒子分散溶液への浸漬を交互に繰り返す。また、積層された高分子電解質や微粒子が膜を形成しているが、互いに静電的に吸着しているために、このリンス工程で剥離することはない。また、リンス工程は、反対電荷の溶液に、静電的に吸着していない高分子電解質または微粒子、言い換えれば、分子間力などの弱い結合によって吸着しており、脱離しやすいものを次の作業又は工程に持ち込むことを防ぐために、リンス工程は、行った方が好ましい。反対電荷を有する物質を次の作業又は工程に持ち込むことによって溶液内でカチオン、アニオンが混ざり、沈殿を起こすことがある。高分子電解質溶液への浸漬後にリンス工程を行うことによって、微粒子の間に入り込んだ余分の高分子電解質を取り除く効果がある。

【0038】

上記の交互積層法において、高分子電解質又は微粒子の層の形成は、これらを含む溶液又は分散液の仮支持体への浸漬により行う場合を説明したが、このような場合に限らず、上記の溶液又は分散液が、仮支持体に接触して膜を形成することができる方法であればよい。具体的には、スプレー、キャスト、バーコートなどを用いて、仮支持体上に液膜を形成することができる。これらの場合も、その後、リンスすることで余分の高分子電解質または無機微粒子を洗い流すという工程を行うことが上記と同様の意味で好ましい。

【0039】

高分子電解質の濃度は、溶媒に対する高分子電解質の溶解度及びによって適宜決定されるが、適正な濃度よりも高濃度であると、リンス工程で余剰の溶液を洗い流しにくくなるために、空隙を埋めてしまう。また低濃度すぎると、吸着する仮支持体の面積に対して、溶質である高分子電解質の量が十分でないため、交互積層による膜形成ができない。

高分子電解質の濃度及び無機微粒子の濃度は、それぞれ、0.00001重量%以上30重量%以下の範囲から適宜選択することが好ましく、0.001重量%以上20重量%以下がさらに好ましく、0.01重量%以上10重量%以下が特に好ましい。高分子電解質溶液及び無機微粒子分散液による浸漬時間は、それぞれ、1秒間以上120分間以下の間で適宜選択することが好ましく、10秒間以上300秒間以下の範囲であることがより好ましい。

形成された、微粒子積層膜の中に含まれる、高分子電解質の比率は、1重量%以下であり、微粒子間の空隙を埋めるものではない。

【0040】

また、シート状の仮支持体がロール状に巻き取られているものを引き出し、イオン性を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液に浸漬する工程と、次いでリンスする工程、そのイオン性物質の電荷または表面電荷と反対電荷のイオン性を有する微粒子の分散液または高分子電解質溶液に浸漬する工程と、次いでリンスする工程、これらを交互に繰り返す工程を連続的に行う交互積層法によっても無機薄膜転写材を製造することができる。この方法は、長尺のフィルム基材を仮支持体とする場合には好適に用いることができる。

【0041】

本発明の無機薄膜転写材を用いて、無機薄膜を形成する成形品としては、樹脂、ガラス、シリコンなどの半導体、金属、無機酸化物等全ての固体品に適用できる。形状はフィルム、シート、板、曲面を有する形状、筒状、糸状、などである。成形品のフィルム状又はシート状の材料としては、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、トリアセチルセルロース、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、ポリエーテルサルホン、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアセタール、ポリメタクリル酸メチル、ポリカーボネート、ポリウレタンなどの熱可塑性樹脂や、ガラス基板などが用いられる。表面に樹脂膜や無機膜がコートされているものも含まれる。例えば、片面に易接着処理をされたポリエステルフィルム、特に、易接着ポリエチレンテレフタレート（易接着PET）フィルムが好適に使用できる。

【0042】

成形品の射出成形用の樹脂としては、上記導光板の表面、光学レンズ、各種計器の表示部、自動車、電車等の窓ガラス等を構成し得るものであれば、その材料は特に限定されるものではなく、例えば、アクリル系樹脂、スチレン系樹脂（ABS樹脂、AS樹脂、ポリフェニレンオキシドスチレン共重合体等）、ポリオレフィン系樹脂（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリカーボネート樹脂等が挙げられる。

なお、射出成形金型は、樹脂成形品を製造する際に、通常使用されるものであれば、どのようなものでも利用することができる。

【0043】

無機薄膜が反射防止膜である場合、成形品として透明基材を用い、この表面に無機薄膜を形成したものは、それ自体、反射防止材料として、応用範囲が広い。また、LCDディスプレイに用いる偏光板に反射防止機能を有する無機薄膜を形成してもよい。例えば、ワープロ、コンピュータ、テレビ、ディスプレイパネル、携帯電話等の各種のディスプレイの前面板、液晶表示装置等に用いる導光板の表面、透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付きめがねレンズ、カメラのファインダーレンズ等の光学レンズ、各種計器の表示部、自動車、電車等の窓ガラス等が挙げられる。なお、これらの成形品は、樹脂以外の材料、例えば、ガラス等により形成されている場合であっても、樹脂と同様の効果を発揮することができる。

【0044】

10

20

30

40

50

成形品の表面に、微粒子積層膜が転写される永久支持層を形成してもよい。形成される永久支持層の材料としては、熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂、光硬化性樹脂などの樹脂材料や、ゾルゲル法で形成される無機薄膜など、本発明の微粒子積層膜を埋没させることができるものであればよい。永久支持層は、機械的特性を向上させる目的で、ハードコート材として用いられるような材料が好ましい。

【0045】

無機薄膜転写材の無機薄膜が転写される成形体表面は、転写のために無機薄膜転写材の無機薄膜が成形体表面に接する時には、無機薄膜の空隙中に成形品の材料が入り込むことができる程度に流動性を有していることが好ましい。上記の成形体表面は、無機薄膜がその表面に埋め込まれた後、固化できるものである。

成形体表面の無機薄膜が転写される面は、それが固体状であっても、加熱や加圧により、流動、変形することで、微粒子積層膜が埋没することができればよい。成形体表面の無機薄膜が転写される面は、転写する温度での粘度が、 $1\text{ mP}\cdot\text{s}$ 以上 $500,000\text{ mP}\cdot\text{s}$ 以下の範囲であることが好ましい。

【0046】

永久支持層は、特にそれがハードコート材である場合、微粒子積層膜を埋没させるためには、転写のために無機薄膜転写材の無機薄膜が成形体表面に接する時には、液状であり、後に固化（硬化を包含する）できるものであって、その構成材料としては、熱硬化性モノマー若しくは光硬化性モノマー又はそれらのオリゴマー若しくはポリマーと熱硬化性モノマー若しくは光硬化性モノマーとの混合物に熱重合開始剤または光重合開始剤等を配合してなる液状物、熱可塑性樹脂、ゾルゲル等が挙げられる。

交互積層法で形成された微粒子積層膜は、どちらかといえば空隙率が高い方であるため、ある程度粘度の高い表面であっても、微粒子を埋没させやすい。

【0047】

ハードコート材としては、紫外線硬化性モノマーやそのオリゴマー、ポリマーと該モノマーとの混合物に光重合開始剤等を配合してなる液状物が好適に挙げられる。さらに、架橋剤成分が含まれていてもよい。

【0048】

上記の熱硬化性モノマーまたは光硬化性モノマーとしては、（メタ）アクリレート系モノマーが好ましく、更に、短時間で光硬化できる点から、アクリレート系モノマーを含むことがより好ましい。そのようなアクリレート系モノマーの例としては、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ペンチルアクリレート、*n*-ヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、ステアシルアクリレート等が挙げられるが、*n*-ブチルアクリレート、イソオクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチルアクリレートが好ましく、2-エチルヘキシルアクリレートが特に好ましい。メタクリレート系モノマーとしては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、*n*-ペンチルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*n*-オクチルメタクリレート、イソオクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、ステアシルメタクリレート等がまた、これらの（メタ）アクリレート系モノマーは2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0049】

これらの（メタ）アクリレート系モノマーに加えて、極性基を有する（メタ）アクリレート系モノマーを適宜使用することにより吸湿時の白濁を抑制することができる。このための極性基を有する（メタ）アクリレート系モノマーとしては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-ヒドロキシプロピルアクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、1-ヒドロキシブチルアクリレート等の水酸基含有アクリレート、ジエチレングリコールやトリエチレングリコール等のポリエチレングリコールモノアクリレー

10

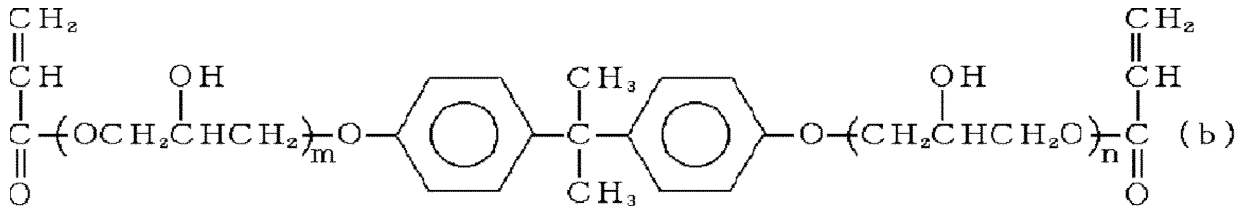
20

30

40

50

【化 2】



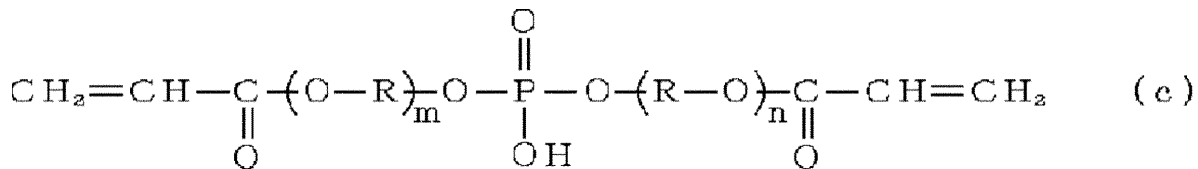
(ただし、式中、m及びnはそれぞれ独立に、1～10の整数を示す。)で示されるビスフェノールAのエピクロルヒドリン変性物とアクリル酸の付加エステル化物、これらのアクリロイル基をメタクリロイル基にかえた化合物。

10

【0054】

一般式(c)

【化 3】



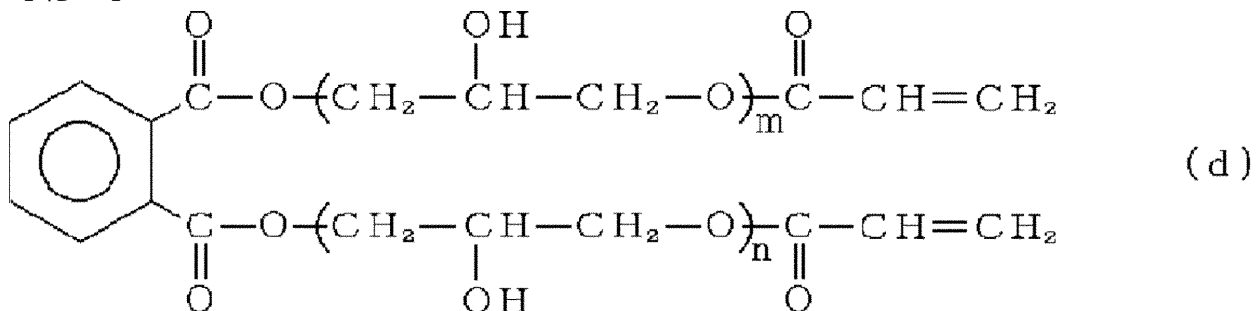
(ただし、式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、m及びnはそれぞれ独立に、1～20の整数を示す。)で示されるリン酸のアルキレンオキシド付加物のジアクリレート化合物、これらのアクリロイル基をメタクリロイル基にかえた化合物。

20

【0055】

一般式(d)

【化 4】



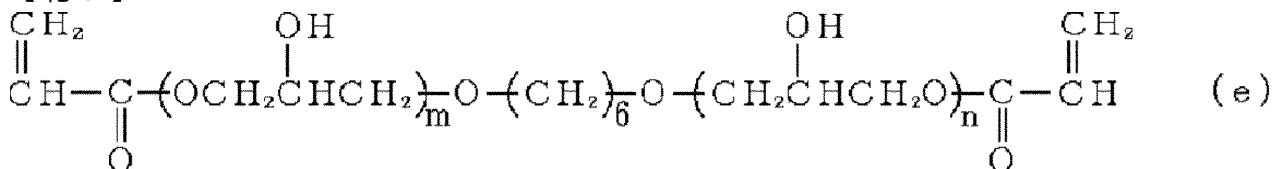
30

(ただし、式中、m及びnはそれぞれ独立に、1～10の整数を示す。)で示されるフタル酸のエピクロリン変性物とアクリル酸の付加エステル化物、これらのアクリロイル基をメタクリロイル基にかえた化合物。

【0056】

一般式(e)

【化 5】



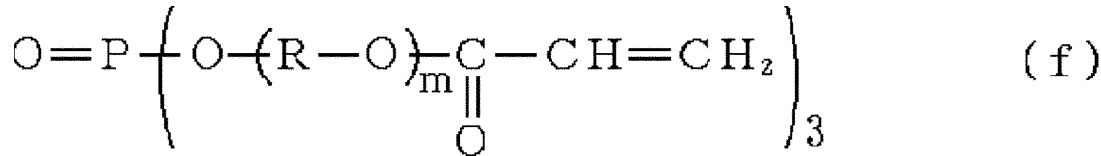
40

(ただし、式中、m及びnはそれぞれ独立に、1～20の整数を示す。)で示される1,6-ヘキサジオールのエピクロリン変性物とアクリル酸の付加エステル化物(アクリロイル基を一分子中に2個有するもの)、これらのアクリロイル基をメタクリロイル基にかえた化合物。

【0057】

一般式(f)

【化6】



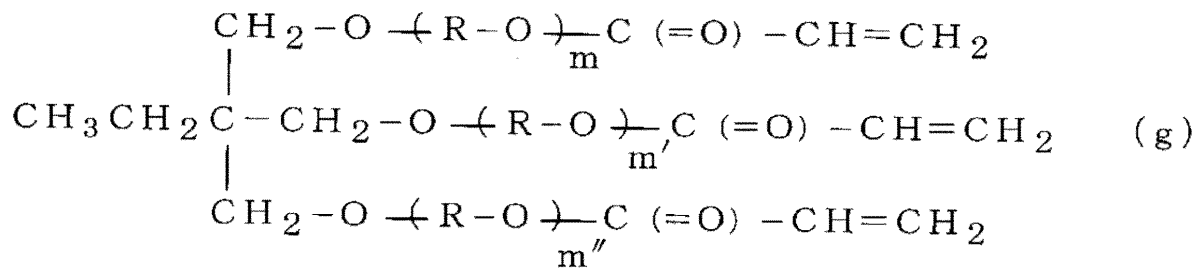
(ただし、式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、3個のmはそれぞれ独立に、1～20の整数を示す。)で示されるリン酸のアルキレンオキシド付加物のトリアクリレート化合物、これらのアクリロイル基をメタクリロイル基にかえた化合物。

【0058】

一般式(g)

10

【化7】



20

(ただし、式中、Rはエチレン基又はプロピレン基を示し、m、m'及びm''はそれぞれ独立に、1～20の整数を示す。)で示されるトリメチロールプロパンのアルキレンオキシド付加物のトリアクリレート化合物、これらのアクリロイル基をメタクリロイル基にかえた化合物。

【0059】

上記の熱または光硬化性モノマーと共に使用される重合開始剤としては、熱重合開始剤、レドックス触媒、光重合開始剤等、通常のラジカル重合に使用できるものはいずれも使用することができる。重合開始剤は、単量体の総量に対して0.01～10重量%の範囲で使用されることが好ましい。

熱重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、ジ-t-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、1,1-t-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン等の有機過酸化物、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビス-4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサノン-1-カルボニトリル、アゾジベンゾイル等のアゾ化合物などがあり、レドックス触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の水溶性触媒及び過酸化物あるいは過硫酸塩と還元剤の組み合わせがある。

30

【0060】

上記の光重合開始剤としては、例えば、紫外線等の光線に感度を有するものが使用される。例えば、ベンゾフェノン、N,N-テトラメチル-4,4'-ジアミノベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)等が挙げられるが、樹脂組成物を着色させないものとしては1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン等の-ヒドロキシアルキルフェノン系化合物、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサ

40

50

イド等のアシルフォスフィンオキサイド系化合物、オリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)及びこれらを組み合わせたものが好ましい。また特に厚いシートを作製するためにはビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-フェニルフォスフィンオキサイド、ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-トリメチル-ペンチルフォスフィンオキサイド、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルフォスフィンオキサイド等のアシルフォスフィンオキサイド系化合物を含む光重合開始剤が好ましい。また、シートの臭気を減らすためにはオリゴ(2-ヒドロキシ-2-メチル-1-(4-(1-メチルビニル)フェニル)プロパノン)が好ましい。これらの光重合開始剤の好ましい配合量は、単量体の総量に対して0.5~2重量%であり、複数を組み合わせて使用しても良い。さらに、光重合開始剤を用いるときには、ベンゾフェノンやナフタレン等の光増感剤を必要に応じて添加することができる。さらに、分子量調整剤として、メルカプタン系化合物、チオグリコール、四塩化炭素、メチルスチレンダイマー等を必要に応じて添加することができる。

10

【0061】

永久支持層の膜厚は、例えば0.5~5.0 μm 程度が好適である。永久支持層は、ロールコートやスピンコート、ディップコートなどの公知の方法により塗布し、最終的には固体化(硬化を包含する)させて形成することができる。

【0062】

この反射防止膜形成用転写材料を成形品の表面に転写すると、この成形品の表面に優れた反射防止膜を形成することができる。さらに、本実施形態では、蒸着法やスパッタ法などの気相法ではなく、塗布法により形成するため、低コストでの転写材の製造が可能となる。

20

【0063】

図1は、本発明の無機薄膜転写材の一例を模式的に示す断面図である。無機薄膜転写材1は、仮支持体2の表面上に微粒子積層膜3が形成されている。微粒子積層膜3は、無機微粒子と高分子電解質を含み、無機微粒子は層をなしており、このような層が複数積層されており(図面では3層として表示)、各層間に高分子電解質が存在する。

図2は、本発明の無機薄膜付き成形品の一例を示す断面図であり、この無機薄膜付き成形品4は、成形品の構成材料であるプラスチック5の表面付近に上記の微粒子積層膜(無機薄膜)3を埋没させて微粒子転写層6を形成したものである。この微粒子転写層6の微粒子間空隙には、成形品の構成材料であるプラスチック5が入り込んでおり、表面は、上記微粒子積層膜3と構成材料5が一体となって複合化していると言ってよい。

30

【0064】

この無機薄膜付き成形品は、例えば、前記の無機薄膜転写材1を射出成形金型内に挟み込み、この無機薄膜転写材の微粒子積層膜3側に成形品用の溶融樹脂を射出することにより、樹脂成形品を形成すると同時に、この樹脂成形品の表面に前記無機薄膜転写材の微粒子積層膜を埋没させる。成形完了後、型内から成形品を取り出し、仮支持体2を剥離することにより、無機薄膜付き成形品が得られる。

このように、成形品の表面に、無機薄膜を付与することができる。この際、本発明の転写材を使用することにより、溶融樹脂が金型内に射出されても熱により無機薄膜が変形することがなく、また、微粒子積層膜と成形体との密着性が高いため剥離することもなく、優れた無機薄膜を成形品の表面に形成することができる。

40

【0065】

図3は、無機薄膜付き成形品の製造法の一例を示す断面図である。無機薄膜転写材1と成形品前駆体7を準備する(図3(a))。無機薄膜転写材1は、仮支持体2上に微粒子積層膜3を形成したものである。成形品前駆体7は、樹脂成形品8の表面に永久支持層8(ただし、未硬化)8が積層されている。永久支持層8は、加熱又は活性光線の照射により硬化可能な樹脂からなる。ついで、無機薄膜転写材1と成形品前駆体7とを微粒子積層膜3と永久支持層8(ただし、未硬化。硬化前の前駆体である。)とが接するようにして重ねる。この重ねた状態で、仮支持体3側から圧力をかけ、さらに加熱及び(又は)活性

50

光線の照射を行う。この時、硬化を完全に行っても、部分的に行っても良い。この時点で、部分的に又は完全に硬化された永久支持層 8 に微粒子積層膜 3 が埋没された状態で、微粒子転写層 6 が形成されている（図 3（b））。その後、仮支持体 3 を剥離する。先に、部分的に硬化された永久支持層 8 は、ついで、必要に応じて、さらに硬化を進める。このようにして、無機薄膜付き成形品が得られる（図 3（c））。

上記における効果の程度は、仮支持体 3 が容易に剥離でき、且つ剥離した際に無機薄膜や永久支持層 8 が仮支持体 3 に残らない条件とすることが好ましい。

【0066】

永久支持層の硬化度（硬化率）は、加熱及び（又は）活性光線の照射に伴って、硬化反応を起こす官能基が、反応によって消失する様子を赤外吸収スペクトルによって観察することで測定できる。

例えば、重合性不飽和結合を含むモノマーである場合は、赤外線吸収スペクトルにおける、波数 1630 cm^{-1} 付近に観察される、エチレン性二重結合の吸収を観察することで算出できる。その強度の初期値と消失後の値を 100 と 0 に規格化することで、硬化途中の硬化率（部分硬化の硬化度）を算出することができる（「樹脂の硬化度・硬化挙動の測定と評価方法」サイエンスアンドテクノロジー社、2007年7月13日発行）。

また、熱硬化型の場合は、DSC（示差走査熱分析）を用いて測定することができる。DSC（示差走査熱量測定法）は、測定温度範囲内で、発熱、吸熱の無い標準試料との温度差をたえず打ち消すように熱量を供給または除去するゼロ位法を測定原理とするものであり、測定装置が市販されておりそれを用いて測定できる。熱硬化型接着剤の反応は、発熱反応であり、一定の昇温速度で試料を昇温していくと、試料が反応し熱量が発生する。その発熱量をチャートに出力し、ベースラインを基準として発熱曲線とベースラインで囲まれた面積を求め、これを発熱量とする。室温から 200 まで $5\sim 10$ /分の昇温速度で測定し、上記した発熱量を求める。これらは、全自動で行なうものもあり、それを使用すると容易に行なうことができる。つぎに、支持体に永久支持層を塗布し、乾燥して得た発熱量は、つぎのようにして求める。まず、25 で真空乾燥器を用いて溶剤を乾燥させた未架橋・未硬化の永久支持層の全発熱量を測定し、これを A（J/g）とする。つぎに、塗工、乾燥した永久支持層の発熱量を測定し、これを B とする。永久支持層の硬化率 C（%）（加熱、乾燥により発熱を終えた状態）は、つぎの数 1 で与えられる。

【0067】

【数 1】

$$C(\%) = [(A - B) / A] \times 100$$

【0068】

永久支持層は、転写のために無機薄膜転写材の無機薄膜が成形体表面に接する時には、転写が円滑に行われるように未硬化であることが好ましい。ここで、未硬化とは硬化率が 0 又はほぼ 0 を意味する。また、永久支持層に無機薄膜が転写された後、その硬化率を 74% 以上にすることが、膜に十分な硬度を確保する上で好ましい。

【0069】

このようにして、樹脂成形品の表面に無機薄膜を付与することができる。

仮支持体上からの加圧及び加熱は、例えば、シリコンゴムロールを用いて行うことができる。この場合、シリコンゴムロール表面は 15 以上 250 以下程度の温度、 1 kg/cm^2 以上 20 kg/cm^2 以下程度の圧力が適当である。

【0070】

長尺のフィルム基材を仮支持体として該仮支持体上に微粒子積層膜が形成されロール状に巻かれてなる無機薄膜転写材を用いた、両面に無機薄膜が付いている無機薄膜付き成形品の連続的製法の一実施例について図 4 を用いて説明する。

図 4 において、401 は連続的に成形された樹脂製のシートであり、411、412 は該樹脂製シート 401 表面に永久支持層 402 をコーティングするためのコーティングヘッドである。永久支持層 402（未硬化）がコーティングされた樹脂製シート 401 を、

10

20

30

40

50

無機薄膜転写材 4 2 1、4 2 2 と接合し、プレスロール 4 3 1、4 3 2 によりプレス圧力を調整することで膜厚をコントロールしながら永久支持層 4 0 2 と無機薄膜転写材 4 2 1、4 2 2 とが接するようにして重ねる。前記永久支持層 4 0 2 は、活性光線の照射により硬化可能な樹脂からなり、無機薄膜転写材 4 2 1、4 2 2 は、該永久支持層 4 0 2 と接する面に微粒子積層膜が形成されている。無機薄膜転写材 4 2 1、4 2 2 が重ねられた樹脂製シート 4 0 1 を活性光線照射装置 4 4 1、4 4 2 により、活性光線の照射を行う。活性光線の照射量は、仮支持体 3 が容易に剥離でき、且つ剥離した際に無機薄膜や永久支持層 8 が仮支持体 3 に残らない条件とする。次いで、活性光線が照射量された樹脂製シート 4 0 1 から、プレスロール 4 6 1、4 6 2 を通じ、仮支持体 4 5 1、4 5 2 を剥離する。仮支持体 4 5 1、4 5 2 を剥がすことで得られた、無機薄膜付き成形品 4 0 3 に、活性光線照射装置 4 7 1、4 7 2 を用いて活性光線の照射を行い、永久支持層 4 0 2 の硬化度をすすめる。この時点で、永久支持層 4 0 2 の硬化率が 7 4 % 以上になっていることが好ましい。このようにして、加工コストや生産性に優れた無機薄膜付き成形品を得ることができる。なお、永久支持層 4 0 2 は、加熱により硬化可能な樹脂でも良く、このとき、永久支持層 4 0 2 の硬化は加熱によって行なわれる。また、無機薄膜を形成する面が片面で良い場合は、片面にのみ永久支持体をコーティングして無機薄膜を形成しても良い。

10

20

30

40

50

【0071】

本発明における無機薄膜付き成形品は、無機薄膜が成形品表面に、微粒子積層膜の空隙に成形品の構成材料が入り込むように埋没しているため、無機薄膜の熱による変形が起こりにくく、また、剥離することもなく、無機薄膜により成形品の表面に好適に機能を付加することができる。

【実施例1】

【0072】

1. PETフィルム

片面に易接着層とよばれる極性基を付与された樹脂層があるPETフィルム(A4100、東洋紡績(株)製、屈折率1.65、100mm×100mm×125μm厚)を用いた。

【0073】

2. 無機薄膜転写材の作製(仮支持体上への微粒子積層膜の形成)

微粒子として、BET法で測定した平均一次粒子径が7.5nmの数珠状シリカ微粒子を用いた。シリカ水分散液1.0重量%(スノーテックス(ST)OUP、日産化学工業(株)製、シリカゾル)を微粒子分散液として用い、PDDAを高分子電解質として用いた。溶液としては0.3重量%のPDDA水溶液と1.0重量%の微粒子分散液を調製した。微粒子分散液のpHは未調整で4であり、PDDA水溶液のpHは9に調製した。上記のPETフィルム(仮支持体)を、PDDA水溶液に1分間浸漬し、リンス用の超純水に3分間浸漬する工程(ア)、微粒子分散液に1分間浸漬した後、リンス用の超純水に3分間浸漬する工程(イ)をこの順に施した。この工程(ア)1回と工程(イ)1回を順に行うのを1サイクルとし、このサイクルを3回(微粒子交互積層回数)行い、仮支持体表面に微粒子積層膜を形成して、無機薄膜転写材を作製した。

この無機薄膜転写材における微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.27、95nm及び49%であった。

【0074】

(微粒子積層膜の剥離性)

この微粒子積層膜の密着力を測るため、粘着テープ(No.31B、ポリエステル粘着テープ、日東電工(株)製)を貼り付けて、剥がしたところ、微粒子積層膜は、容易に仮支持体から剥離し、粘着テープ側に移った。

なお、この粘着テープのPETフィルムに対するピール強度は6N/19mm(3N/10mm)であった。ピール強度の測定方法は、テンシロン(定速伸張型引張試験機、(株)オリエンテック製、RTM-10、温度:室温、試験方法:T型剥離、剥離速度:0.2m/min)を用いて、剥離した時の荷重を剥離強度として評価したものである。

【 0 0 7 5 】

3 . 微粒子積層膜が転写された成形品の作製〔成形品（永久支持層）への微粒子積層膜の転写〕

成形品として、上記のPETフィルムを用いた。また、永久支持層の材料として光硬化性のハードコート樹脂（日立化成工業（株）製、ヒタロイド7902）を用いた。このハードコート樹脂97重量部と光重合開始剤（1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン）3重量部とを混ぜた光硬化性樹脂を用いた。

上記成形品（PETフィルム）の易接着層がある面上にアプリケーションを用いて光硬化性樹脂を厚さ30 μ mに塗工した。ついで、光硬化性樹脂の塗膜を有する成形品と上記の無機薄膜転写材とを光硬化性樹脂の塗膜面と易接着層のない面上に形成された微粒子積層膜とが向かい合わせになるように配置して、貼り合わせた。貼り合わせはロールラミネータ（ラミーコーポレーション社製LMP-350EX）を用いて、ロール荷重3kg/cm²、送り速度0.5m/min、温度20の条件で行なった。この温度における、ハードコート樹脂の粘度は、9,000mP・sであった（粘度は、E形粘度計（たとえば、東京計器（株）製TV-33が使用できる）により測定した、温度25における粘度。以下同様）。以上の工程は、紫外線が遮断された雰囲気下に行った。

この貼り合わせ物に紫外線露光装置（オーク（株）製、HMW-6N-4）を用いて2000mJ/cm²の紫外線を微粒子積層膜側から照射して光硬化性樹脂層を硬化させた。このときの硬化率は70%であった。

次いで、PETフィルム同士を剥離した。無機薄膜を形成していたPETフィルム（仮支持体）から微粒子積層膜が剥離していることを確認した。すなわち、微粒子積層膜はPETフィルム上の部分硬化した光硬化性樹脂層（ハードコート層）に転写されていた。光硬化性樹脂層（ハードコート層）の硬化率を高めるために、追加で3000mJ/cm²の紫外線を微粒子積層膜側から照射した。このとき硬化率は74%であった。

このようにして、微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。この成形品において、微粒子積層膜が転写されて形成された層（以下、「微粒子転写層」という）は、ハードコート層の最表面に位置し、微粒子積層膜はハードコート層に埋没している。得られた微粒子積層膜が転写された成形品（PETフィルム）において、微粒子転写層の厚みは90nmであった。この微粒子転写層を含むハードコート層全体の厚みは10 μ mであった。

【 0 0 7 6 】

上記微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.49、95nm及び4%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。

また、上記微粒子転写層の鉛筆硬度は4Hであった。また、耐スチールウール性は、「無傷」であった。また、追加の3000mJ/cm²の紫外線を照射する前の微粒子転写層の鉛筆硬度は2Hであった。

【 0 0 7 7 】

（透過率と表面反射率の測定）

微粒子積層膜が転写された成形品（PETフィルム）の透過スペクトルを可視紫外分光光度計（日本分光（株）製、V-570）にて測定したところ、波長400～800nmでの最大の透過率は92%であった。また、微粒子積層膜が転写された成形品（PETフィルム）のハードコート層を形成していない面に黒い粘着テープ（ニチバン（株）製、VT-196）を気泡が残らないように貼り付け、ハードコート層表面の表面反射率のスペクトルを瞬間測光分光光度計（フィルメトリクス（株）製、F20）にて測定した。波長400～800nmでの最小の表面反射率は3.6%であった。微粒子積層膜が転写されていないハードコート層のみの透過率は91%、表面反射率は4.5%であることから、上記の微粒子転写層は減反射膜として機能することがわかった。

【 実施例 2 】

【 0 0 7 8 】

微粒子として、BET法で測定した平均一次粒子径が15nmの導電性アンチモン酸亜

10

20

30

40

50

鉛微粒子が分散したアンチモン酸亜鉛水分散液 1 重量% (セルナックス C X Z 3 3 0 H - F 2、日産化学工業(株)製、酸化亜鉛ゾル)を微粒子分散液として用いたこと、微粒子交互積層回数を 6 回としたこと以外は実施例 1 に準じて無機薄膜転写材を作製した。微粒子積層膜の屈折率と膜厚、空隙率を測定したところ、それぞれ 1.57、80 nm、40%であった。この微粒子積層膜は粘着テープ(NO. 31 B、ポリエステル粘着テープ、日東電工製)によって容易に仮支持体から剥離した。

この無機薄膜転写材を用い、実施例 1 に準じて、微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.7、80 nm 及び 6%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。

また、微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)の微粒子転写層の鉛筆硬度は 3 H であり、耐スチールウール性は「無傷」であった。

微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)の透過スペクトルを実施例 1 と同様に測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最小の透過率は 86%であった。実施例 1 と同様にハードコート層表面の表面反射スペクトルを測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最大の表面反射率は 9%であった。

【実施例 3】

【0079】

実施例 1 で得られた無機薄膜転写材のシリカ微粒子積層膜の上に実施例 2 の無機薄膜転写材の作製法に準じて酸化亜鉛微粒子積層膜を形成することで、仮支持体上に 2 種類の微粒子積層膜を有する無機薄膜転写材を作製した。シリカ微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.27、95 nm 及び 49%であり、酸化亜鉛微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.57、80 nm 及び 40%であった。

この 2 種類の微粒子積層膜を有する無機薄膜転写材を用い、実施例 1 に準じて、微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。シリカ微粒子積層膜に基づく微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.49、95 nm 及び 4%であり、酸化亜鉛微粒子積層膜に基づく微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.7、80 nm 及び 6%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。

また、微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)の微粒子転写層の鉛筆硬度は 3 H であり、耐スチールウール性は「無傷」であった。

微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)の透過スペクトルを実施例 1 と同様に測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最大の透過率は 94.5%であった。実施例 1 と同様にハードコート層表面の表面反射スペクトルを測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最小の表面反射率は 0.9%であった。微粒子積層膜が転写されていないハードコート層の透過率は 91%、表面反射率は 4.5%であることから、本実施例における微粒子転写層は優れた反射防止膜として機能することがわかった。

【実施例 4】

【0080】

実施例 3 で作製した無機薄膜転写材を使用した。シリカ微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率は、前記したとおり、それぞれ 1.27、95 nm 及び 49%であり、酸化亜鉛微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率は、前記したとおり、それぞれ 1.57、80 nm 及び 40%であった。

この無機薄膜転写材を使用して成形品(永久支持層)への微粒子積層膜の転写工程において、ロールラミネータの送り速度を 1.3 m/min としたこと以外は、実施例 3 に準じて行い、微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。微粒子転写層を含むハードコート層の厚みは 20 µm であった。シリカ微粒子積層膜に基づく微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.49、95 nm 及び 4%であり、酸化亜鉛微粒子積層膜に基づく微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞ

れ 1.7、80 nm 及び 6 % であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。

また、微粒子積層膜が転写された成形品 (PET フィルム) の微粒子転写層の鉛筆硬度は 4 H であり、耐スチールウール性は「無傷」であった。

微粒子積層膜が転写された成形品 (PET フィルム) の透過スペクトルを実施例 1 と同様に測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最大の透過率は 94.5 % であった。実施例 1 と同様にハードコート層表面の表面反射スペクトルを測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最小の表面反射率は 0.9 % であった。微粒子積層膜が転写されていないハードコート層の透過率は 91 %、表面反射率は 4.5 % であることから、本実施例における微粒子転写層は優れた反射防止膜として機能することがわかった。

10

【実施例 5】

【0081】

実施例 3 に準じて、微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。ただし、上記成形品 (PET フィルム) と無機薄膜転写材の貼り合わせ物に紫外線露光装置 (オーク (株) 製、HMW-6N-4) を用いて 1000 mJ/cm^2 の紫外線を照射して未硬化の光硬化性樹脂層を硬化させ、このときの硬化率を 62 % とし、その後、微粒子積層膜が転写された PET フィルム上の部分硬化した光硬化性樹脂層 (ハードコート層) の硬化率を高めるために、追加で 4000 mJ/cm^2 で紫外線を照射して露光を行うことで、第 2 度目の硬化処理を施し、光硬化性樹脂層を完全に硬化させた。ハードコート層の赤外線吸収スペクトルの 1635 cm^{-1} の吸収が消失しており、硬化率が 74 % であることを確認した。

20

得られた微粒子積層膜が転写された成形品において、微粒子転写層は、ハードコート層の最表面に位置し、微粒子積層膜はハードコート層に埋没していた。

上記微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、シリカ微粒子積層膜に基づく微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率は、1.49、95 nm 及び 4 % であり、酸化亜鉛微粒子積層膜に基づく微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率は、1.7、80 nm 及び 6 % であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。

また、微粒子積層膜が転写された成形品 (PET フィルム) の微粒子転写層の鉛筆硬度は 3 H であり、耐スチールウール性は「無傷」であった。

30

上記の微粒子積層膜が転写された成形品 (PET フィルム) の透過スペクトルを可視紫外分光光度計 (日本分光 (株) 製、V-570) にて測定したところ、波長 400 ~ 800 nm での最大の透過率は 94.5 % であった。前記微粒子積層膜が転写された成形品 (PET フィルム) のハードコート層を形成していない面に黒い粘着テープ (ニチバン (株) 製、VT-196) を気泡が残らないように貼り付け、ハードコート層表面の表面反射率のスペクトルを瞬間測光分光光度計 (フィルメトリクス (株) 製、F20) にて測定した。波長 400 ~ 800 nm での最小の表面反射率は 0.9 % であった。微粒子積層膜が転写されていないハードコート層の透過率は 91 %、表面反射率は 4.5 % であることから、本実施例における微粒子転写層は優れた反射防止膜として機能することがわかった。

40

【実施例 6】

【0082】

シリカ水分散液 0.5 重量 % (スノーテックス (ST) OUP、日産化学工業 (株) 製、シリカゾル) を微粒子分散液として用い、PDDA を高分子電解質として 0.003 重量 %、微粒子分散液の pH は未調整で 4.4 であり、PDDA 水溶液の pH は未調整で 5.5 であること、サイクルを 6 回 (微粒子交互積層回数) としたこと以外、実施例 1 と同様に無機薄膜転写材を作製した。この無機薄膜転写材における微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.18、95 nm 及び 6.4 % であった。

また、引き続き、実施例 1 と同様に、微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。この微粒子積層膜が転写された成形品の微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ 1.49、95 nm 及び 4 % であった。

50

転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。また、上記微粒子転写層の鉛筆硬度は4Hであり、耐スチールウール性は、「無傷」であった。

【実施例7】

【0083】

シリカ水分散液0.5重量%（スルーリア、日揮触媒化成（株）製、中空シリカゾル）を微粒子分散液として用い、PDDAを高分子電解質として0.003重量%、微粒子分散液のpHは未調整で4.4であり、PDDA水溶液のpHは未調整で5.5であること、サイクルを6回（微粒子交互積層回数）としたこと以外、実施例1と同様にして無機薄膜転写材を作製した。この無機薄膜転写材における微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.12、95nm及び77%であった。

さらに、引き続き、実施例1と同様にして微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。この微粒子積層膜が転写された成形品の微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.42、95nm及び2%であった。

転写前の微粒子積層膜の屈折率に比べて微粒子転写層の屈折率が増加しており、空隙に樹脂が充填されていることが分かる。また、上記微粒子転写層の鉛筆硬度は4Hであった。また、耐スチールウール性は、「無傷」であった。

【0084】

（比較例1）

1. PETフィルム

片面に易接着層とよばれる極

性基を付与された樹脂層があるPETフィルム（A4100、東洋紡績（株）製、屈折率1.65、100mm×100mm×125μm厚）を用いた（実施例1に同じ）。

2. 無機薄膜転写材の作製（仮支持体上への微粒子積層膜の形成）

微粒子として、BET法で測定した平均一次粒子径が21.5nmの数珠状シリカ微粒子をイソプロパノール（IPA）に分散させたシリカ分散液（IPA-ST-PSM、日産化学工業（株）製、シリカゾル）を微粒子分散液として用いた。微粒子分散液としては1.0重量%の微粒子分散液を調製した。この微粒子分散液99部に実施例1に準じて得た光硬化性樹脂2重量部を混ぜて微粒子-樹脂混合液を得た。この微粒子-樹脂混合液を上記PETフィルムの易接着層がない面上にアプリケータを用いて厚さ0.1μmに塗工した。塗膜を形成したPETフィルムを乾燥機（ヤマト科学製）により110℃で1時間の熱処理を行い、無機薄膜転写材を作製した。微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.47、0.1μm及び9%であった。

3. 微粒子積層膜が転写された成形品の作製〔成形品（永久支持層）への微粒子積層膜の転写〕

上記の無機薄膜転写材を用いて、実施例1に準じて微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.5、0.1μm及び3%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率と膜厚、空隙率とはほとんど変化がなく、転写前から空隙が埋まっていたことがわかった。

また、微粒子積層膜が転写された成形品（PETフィルム）のハードコート層表面の鉛筆硬度試験を実施例1と同様に行った結果は2Hであった。

ハードコート層表面の耐スチールウール試験を実施例1と同様に行なった結果、表面に傷がついた。

【0085】

（比較例2）

比較例1と同じシリカ分散液（IPA-ST-PSM、日産化学工業（株）製、シリカゾル）を使用し、この微粒子分散液99重量部に実施例1に準じて得た光硬化性樹脂1重量部を混ぜて微粒子-樹脂混合溶媒を得た。この微粒子-樹脂混合溶媒を用い、比較例1に準じて無機薄膜転写材を作製した。微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.44、0.1μm及び15%であった。

この無機薄膜転写材を用いて、実施例1に準じて微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.5、0.1 μm 及び3%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率と膜厚、空隙率と大きな変化は見られず、転写前から空隙が埋まっていることがわかった。

また、微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)のハードコート層表面の鉛筆硬度試験を実施例1と同様に行った結果は2Hであった。

ハードコート層表面の耐スチールウール試験を実施例1と同様に行なった結果、傷がついた。

【0086】

(比較例3)

微粒子として、BET法で測定した平均一次粒子径が21.5nmの球状シリカ微粒子をイソプロパノール(IPA)に分散させたシリカ分散液(IPA-ST、日産化学工業(株)製、シリカゾル)を4.0重量%の微粒子分散液に調製した。微粒子-樹脂混合溶媒の代わりにこの微粒子分散液を用い、比較例1に準じて無機薄膜転写材を作製した。微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.34、0.13 μm 及び33%であった。

この無機薄膜転写材を用いて、実施例1に準じて微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.5、0.1 μm 及び3%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率と膜厚、空隙率と大きな変化は見られず、転写前から空隙が埋まっていることがわかった。

また、微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)のハードコート層表面の鉛筆硬度試験を実施例1と同様に行った結果は2Hであった。

ハードコート層表面の耐スチールウール試験を実施例1と同様に行なった結果、傷がついた。

【0087】

(比較例4)

微粒子として、BET法で測定した平均一次粒子径が21.5nmの球状シリカ微粒子をイソプロパノール(IPA)に分散させたシリカ分散液(IPA-ST、日産化学工業(株)製、シリカゾル)を5.0重量%の微粒子分散液に調製した。

微粒子-樹脂混合溶媒の代わりにこの微粒子分散液を用い、比較例1に準じて無機薄膜転写材を作製した。微粒子積層膜の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.32、0.13 μm 及び38%であった。

この無機薄膜転写材を用いて、実施例1に準じて微粒子積層膜が転写された成形品を作製した。微粒子転写層の屈折率、膜厚及び空隙率を測定したところ、それぞれ1.5、0.1 μm 及び3%であった。転写前の微粒子積層膜の屈折率と膜厚、空隙率と大きな変化は見られず、転写前から空隙が埋まっていることがわかった。

また、微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)のハードコート層表面の鉛筆硬度試験を実施例1と同様に行った結果は2Hであった。

ハードコート層表面の耐スチールウール試験を実施例1と同様に行なった結果、傷がついた。

【0088】

前記した種々の測定法及び評価法を次に示す。

(鉛筆硬度の測定)

鉛筆硬度は、JIS規格(JIS-K-5400-1990)に準拠して次のように測定した。

まず、試料に対して45°の角度で固定された鉛筆に、試料を押し付けた。鉛筆が試料に加える荷重は1.00 \pm 0.05kgとした。試料に付着した鉛筆の粉をエアブローし、残った鉛筆の粉はプラスチック消しゴム(PE01、トンボ鉛筆製)を押し付けて取り除いた。膜表面にわずかに食い込むような傷が見えたときに、「擦り傷が付いた」と判別した。5回の試験で2回以上膜に擦り傷が認められた時の鉛筆の濃度記号を、その試料

10

20

30

40

50

の鉛筆硬度とした。例えば、2Hの鉛筆で擦り傷が2回つき、Hの鉛筆で擦り傷が1回つく試料の鉛筆硬度はHである。

【0089】

(耐スチールウール性の評価)

微粒子積層膜が転写された成形品(PETフィルム)のハードコート層表面をスチールウール(日本スチールウール社製、#0000)に300gの荷重をかけて、ストローク幅25mm、速度25mm/secで10回往復摩擦したあとの表面を目視で観察し、傷の有無を評価した。なお、スチールウールは約10mmにまとめ、表面が均一になるように切断、摩擦して表面状態が均一になったものを使用した。

【0090】

(表面反射率の測定と屈折率の評価)

PETフィルム(A4100、東洋紡績(株)製、屈折率1.65、100mm×100mm×125μm厚)の裏面の反射を無視できるように、裏面に黒い粘着テープ(ニチバン(株)製)を気泡が残らないように貼り付け、瞬間測光分光光度計(フィルメトリクス(株)製、F20)にて表面の反射スペクトルを測定し、反射率分光法及びカーブフィット法を組み合わせた解析プログラムにより屈折率を求めた。その結果、PETフィルムの屈折率 $n_{s,u,b}$ は波長400~800nmでは1.70~1.63であった。

【0091】

(微粒子積層膜付きガラス基板の表面反射率の測定)

実施例1に記述したように、微粒子転写層付き樹脂層が形成していない面に黒い粘着テープ(ニチバン(株)製、VT-196)を気泡が残らないように貼り付け、微粒子転写層付き樹脂層が形成された片面の表面反射率のスペクトルを瞬間測光分光光度計(フィルメトリクス(株)製、F20)にて測定した。実施例1記載のシリカ微粒子転写層が最表面に位置する光硬化樹脂層の波長400~800nmでの表面反射率の最小値は3.6%、実施例3記載の酸化亜鉛微粒子転写層が最表面に位置する光硬化樹脂層の波長400~800nmでの表面反射率の最大値は9%であった。

【0092】

(微粒子積層膜の屈折率と膜厚の決定)

反射率分光法及びカーブフィット法を組み合わせた瞬間測光分光光度計(フィルメトリクス(株)製、F20)の解析プログラムにより、表面反射率のスペクトルから微粒子積層膜の屈折率と膜厚を求めた。

実施例1記載のシリカ微粒子積層膜が転写された微粒子転写層の屈折率は1.5、膜厚は95nmであり、実施例2記載の酸化亜鉛微粒子積層膜が転写された微粒子転写層の屈折率は1.7、膜厚は80nmであることがわかった。

【0093】

(微粒子積層膜の空隙率の決定)

本発明の微粒子積層膜では微粒子の間の隙間は、空気である。すなわち、走査型電子顕微鏡による表面及び、断面観察によって、孔が観測できることから、シリカ微粒子積層膜の見かけの屈折率がシリカより低い場合、屈折率を下けているのは、孔に存在する空気であることが分かる。この仮定から、微粒子積層膜中の空隙率 ρ_0 は次式より求めることができる。

【0094】

【数2】

$$\rho_0 = 1 - \frac{n_c^2 - n_0^2}{n_p^2 - n_0^2}$$

(ただし、式中、 n_p は微粒子を構成する物質の屈折率、 n_0 は空気の屈折率=1.0を

10

20

30

40

50

示す。)

以上より、実施例 1 記載のシリカ微粒子積層膜の空隙率が 49% であることがわかった。

【0095】

(2種類)の微粒子積層膜の屈折率と膜厚の決定)

1種類目の微粒子積層膜を形成した時に瞬間測光分光光度計(フィルメトリクス(株)製、F20)にて表面反射率スペクトルを測定し、1種類目の微粒子積層膜の屈折率と膜厚を求めた。2種類目の微粒子積層膜を形成した後に、瞬間測光分光光度計(フィルメトリクス(株)製、F20)にて表面反射率スペクトルを測定し、1種類目の屈折率と膜厚を固定値として2種類目の微粒子積層膜の屈折率と膜厚を求めることができる。

10

【0096】

(2種類)の微粒子積層膜を転写した微粒子転写層の屈折率と膜厚の決定)

2種類)の微粒子積層膜を転写した微粒子転写層の表面反射率スペクトルを瞬間測光分光光度計(フィルメトリクス(株)製、F20)にて測定し、転写する前の2種類)の微粒子積層膜のそれぞれの膜厚を固定値として、2種類)の微粒子積層膜に基づくそれぞれの微粒子転写層の屈折率を求めることができる。

【0097】

(ハードコート)の硬化度の測定方法と算出方法)

FT-IR(バイオラッド・ラボラトリー製、FT-IR、FTS-6000)に同社製赤外顕微システムUMA-500を装備し、測定モードは顕微全反射赤外吸収測定(分解能4cm⁻¹、積算回数128回)で赤外吸収スペクトルの測定を行った。硬化前のハードコートにおいて、1635cm⁻¹付近に、ビニル基のC=C伸縮振動バンド由来のピーク、1408cm⁻¹付近に、ビニル基のC-H面内対称変角振動バンド由来のピーク、808cm⁻¹付近に、ビニル基のC-H面外変角振動バンドに起因するピークを確認した。紫外線照射後のハードコートは、C=C伸縮振動バンド、C-H面内対称変角振動バンド、C-H面外変角振動バンドの各吸収強度が相対的に減少することを確認した。また、1724cm⁻¹に観察されるC=O伸縮振動由来のピークを内部標準ピークとした。硬化度の算出式は、各波数位置のピークの面積強度を一定の波数範囲で積分した値を、A₁₇₂₄、A₁₆₃₅、A₁₄₀₈、A₈₀₈とし、硬化前と後の積分値を(A₁₇₂₄)前、(A₁₇₂₄)後、(A₁₆₃₅)前、(A₁₆₃₅)後、(A₁₄₀₈)前、(A₁₄₀₈)後、(A₈₀₈)前、(A₈₀₈)後とし、下記式から算出した。尚、内部標準に用いたA₁₇₂₄の積分値は、波数範囲1650~1780cm⁻¹で求めた。

20

30

【0098】

【表1】

表1 波数位置、波数範囲及び算出式

波数位置 (cm ⁻¹)	波数範囲 (cm ⁻¹)	算出式
1635	1590~1650	100 × [(A ₁₆₃₅)前 / (A ₁₇₂₄)前 - (A ₁₆₃₅)後 / (A ₁₇₂₄)後] / [(A ₁₆₃₅)前 / (A ₁₇₂₄)前]
1408	1360~1427	100 × [(A ₁₄₀₈)前 / (A ₁₇₂₄)前 - (A ₁₄₀₈)後 / (A ₁₇₂₄)後] / [(A ₁₄₀₈)前 / (A ₁₇₂₄)前]
808	783~824	100 × [(A ₈₀₈)前 / (A ₁₇₂₄)前 - (A ₈₀₈)後 / (A ₁₇₂₄)後] / [(A ₈₀₈)前 / (A ₁₇₂₄)前]

40

【図面の簡単な説明】

【0099】

【図1】本発明の無機薄膜転写材の一例を模式的に示す断面図。

【図2】本発明の無機薄膜付き成形品の一例を示す断面図。

【図3】無機薄膜付き成形品の製造法の一例を示す断面図。

50

【図4】無機薄膜付き成形品の連続的製法の一例を示す模式図。

【符号の説明】

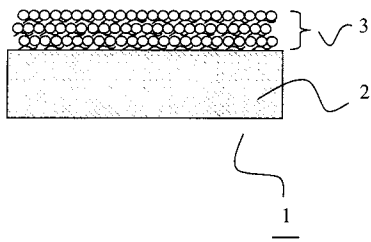
【0100】

- 1：無機薄膜転写材
- 2：仮支持体
- 3：微粒子積層膜
- 4：無機薄膜付き成形品
- 5：プラスチック
- 6：微粒子転写層
- 7：成形品前駆体
- 8：樹脂成形品
- 9：永久支持層
- 401：連続的に成形された樹脂製シート
- 402：永久支持体
- 403：無機薄膜付き成形品
- 411、412：コーティングヘッド
- 421、422：無機薄膜転写材
- 431、432、461、462：プレスロール
- 441、442、471、472：活性光線照射装置
- 451、452：剥離した仮支持体

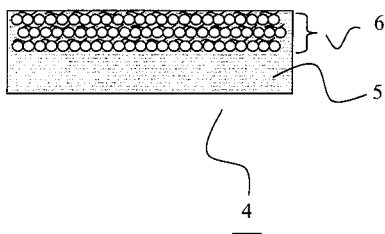
10

20

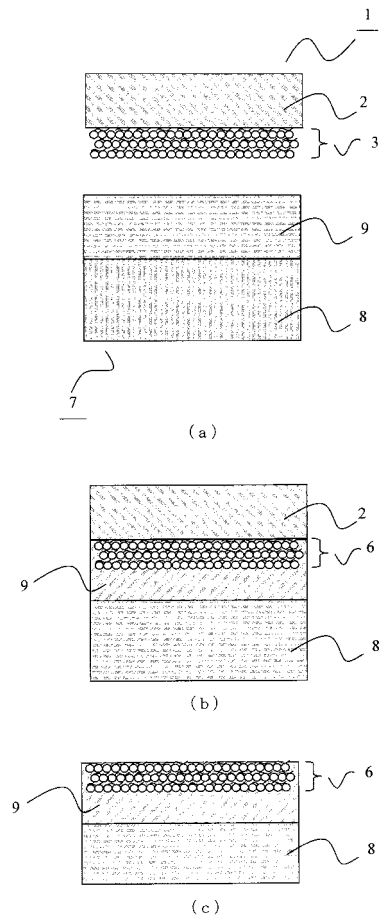
【図1】



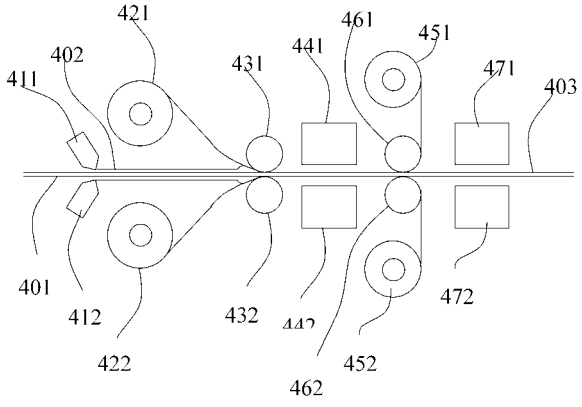
【図2】



【図3】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA01B AA01C AA17B AA17C AA18B AA18C AA19B AA19C AA20B AA20C
AA21B AA21C AA25B AA25C AA27B AA27C AA28B AA28C AK01A AK01B
AK01C AT00A BA02 BA03 BA07 BA10A BA10C BA26 DE01B DE01C
EC042 EH362 EJ91A GB41 JB13A JB14A JB16A JK01 JL02 JN06B
JN06C JN18B JN18C YY00B YY00C
4F206 AD02 AD05 AD10 AD17 AD27 AR12 JA07 JB13