

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5789951号  
(P5789951)

(45) 発行日 平成27年10月7日(2015.10.7)

(24) 登録日 平成27年8月14日(2015.8.14)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 1/111 (2015.01)

G O 2 B 1/111

G O 2 B 1/14 (2015.01)

G O 2 B 1/14

G O 2 B 5/30 (2006.01)

G O 2 B 5/30

G O 2 F 1/1335 (2006.01)

G O 2 F 1/1335

B 3 2 B 7/02 (2006.01)

G O 2 F 1/1335 5 1 0

請求項の数 8 (全 25 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2010-231721 (P2010-231721)  
 (22) 出願日 平成22年10月14日(2010.10.14)  
 (65) 公開番号 特開2011-102977 (P2011-102977A)  
 (43) 公開日 平成23年5月26日(2011.5.26)  
 審査請求日 平成25年8月8日(2013.8.8)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-239685 (P2009-239685)  
 (32) 優先日 平成21年10月16日(2009.10.16)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

前置審査

(73) 特許権者 000002897  
 大日本印刷株式会社  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 (74) 代理人 100104499  
 弁理士 岸本 達人  
 (72) 発明者 秋山 健太郎  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内  
 (72) 発明者 篠原 誠司  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内  
 (72) 発明者 嶋野 絵美  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号  
 大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学フィルム及びディスプレイパネル

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

光透過性基材の一面側に、膜厚  $d$  の低屈折率層を備える光学フィルムであって、当該低屈折率層は、平均1次粒径が  $30 \sim 100 \text{ nm}$  の中空粒子及び分散平均粒径が  $5 \sim 20 \text{ nm}$ 、且つ、当該膜厚  $d$  の半分以下である中実粒子を含み、前記中空粒子の平均1次粒径と前記中実粒子の分散平均粒径の比(平均1次粒径/分散平均粒径)が  $2.0$  以上であって、当該低屈折率層の膜厚方向の断面、且つ、層平面方向の幅  $500 \text{ nm}$  の領域において、少なくとも1個の当該中空粒子が、当該低屈折率層の硬化した樹脂に被覆されて当該低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面に接しており、当該中実粒子が、当該中空粒子の接している部分以外の当該界面の  $50\%$  以上の範囲を占め、且つ、当該界面から膜厚方向の当該中実粒子の分散平均粒径2個分までの深さに、偏在していることを特徴とする、光学フィルム。

【請求項2】

前記偏在している中実粒子の割合が、前記領域に存在する中実粒子の全量の  $40 \sim 100\%$  であることを特徴とする、前記請求項1に記載の光学フィルム。

【請求項3】

前記低屈折率層の膜厚が  $80 \sim 120 \text{ nm}$  であることを特徴とする、前記請求項1又は2に記載の光学フィルム。

【請求項4】

前記中実粒子の含有量が、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、5～20質量%であり、且つ、前記中空粒子の含有量が、前記低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、30～70質量%であることを特徴とする、前記請求項1乃至3のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項5】

前記中空粒子及び前記中実粒子を少なくとも含む低屈折率層用組成物を、前記光透過性基材に塗布して、前記低屈折率層を形成したことを特徴とする、前記請求項1乃至4のいずれか一項に記載の光学フィルム。

【請求項6】

前記請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光学フィルムを備えることを特徴とする偏光板。

【請求項7】

前記請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光学フィルムを含むことを特徴とするディスプレイパネル。

【請求項8】

背面側部材の視聴者側に、前記請求項1乃至5のいずれか1項に記載の光学フィルムを配置したことを特徴とするディスプレイ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、液晶ディスプレイ（LCD）、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイ（PDP）、有機エレクトロルミネッセンス（有機EL）、電子ペーパー端末等のディスプレイ（画像表示装置）の前面に設置される光学フィルム、当該光学フィルムを備えた偏光板、当該光学フィルム又は偏光板を備えたディスプレイパネル、及び、当該光学フィルム、当該偏光板又は当該ディスプレイパネルを備えたディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

例えば、テレビ、パソコン、携帯電話、GPS（グローバルポジショニングシステム）、カーナビゲーション、ペンタブレット、CAD（コンピュータ支援設計）、小型ゲーム機、ポータブルオーディオ等のディスプレイの画像表示面は、蛍光灯や太陽光等の外部光源から照射された光線による反射を少なくし、その視認性を高めることが求められる。このため、従来から、透明な物体の表面を屈折率の低い透明皮膜（低屈折率層）で被覆することにより反射性が小さくなるという現象を利用した反射防止膜をディスプレイの表示面に設けることにより、表示面の反射性を低減させて視認性を向上させることが行われている。

このような低屈折率化のために、屈折率が1である空気を低屈折率層内部に含有させる方法があり、例えば、特許文献1では、粒子内部が多孔質又は空洞である中空粒子を用いて屈折率層の低屈折率化を図っている。

【0003】

また、このような中空粒子を含む低屈折率層は、中空粒子が低屈折率化には有効であるが、中空粒子が多孔質又は空洞の内部を有するため硬度が低く、低屈折率層自体の硬度及び耐擦傷性が低いという問題があった。特に硬度や耐擦傷性が低いと、表面に尖ったものが接触した際に傷が生じ易く、傷が生じてしまうと反射防止膜の視認性の低下や外観の劣化につながる。

【0004】

特許文献1では、この問題に対して、内部が多孔質でも空洞でもなく、中空粒子よりも硬度に優れた中実粒子を用い、さらに中空粒子と中実粒子の表面を類似の構造を有する架橋形成基で修飾することにより、架橋された中空粒子と中実粒子とが低屈折率層内で均一、且つ、密に充填し、架橋することにより低屈折率層（反射防止積層体）の耐擦傷性を向上させ得ることを提案している。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 0 5 】

しかし、特許文献 1 のような反射防止積層体は、良好な反射防止性は得られるが、中空粒子と中実粒子が低屈折率層内において均一、且つ、密に充填するため、中実粒子の使用量が多くなってしまい、コストの増大や、密着性の低下などの問題があった。

## 【 0 0 0 6 】

また、さらに、高い反射防止性を有しながらも、硬度及び耐擦傷性に優れた光学フィルム（反射防止積層体）が要求されている。

## 【 先行技術文献 】

## 【 特許文献 】

## 【 0 0 0 7 】

10

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 8 - 1 0 7 7 9 2 号公報

## 【 発明の概要 】

## 【 発明が解決しようとする課題 】

## 【 0 0 0 8 】

本発明は上記問題点を解決するためになされたものであり、高い反射防止性を有しながらも、硬度及び耐擦傷性に優れ、密着性にも優れた低屈折率層を備えた低コストな光学フィルム、当該光学フィルムを用いた偏光板及びディスプレイパネル、並びに、当該光学フィルム偏光板又はディスプレイパネルを用いたディスプレイを提供することを目的とする。

## 【 課題を解決するための手段 】

20

## 【 0 0 0 9 】

本発明者らが鋭意検討した結果、低屈折率層の基材とは反対側の界面（空気界面側）の一定範囲を中実粒子が占めることにより、少ない中実粒子の含有量で優れた硬度及び耐擦傷性が得られ、また、中空粒子も当該界面及び低屈折率層内部に存在することにより、低屈折率層の屈折率が低減し、高い反射防止性を有する低コストな光学フィルムが得られることを見出し、本発明を完成させるに至った。

## 【 0 0 1 0 】

すなわち、上記問題点を解決する本発明に係る光学フィルムは、光透過性基材の一面側に、膜厚  $d$  の低屈折率層を備える光学フィルムであって、

当該低屈折率層は、平均 1 次粒径が  $30 \sim 100 \text{ nm}$  の中空粒子及び分散平均粒径が  $5 \sim 20 \text{ nm}$ 、且つ、当該膜厚  $d$  の半分以下である中実粒子を含み、

30

前記中空粒子の平均 1 次粒径と前記中実粒子の分散平均粒径の比（平均 1 次粒径 / 分散平均粒径）が  $2.0$  以上であって、

当該低屈折率層の膜厚方向の断面、且つ、層平面方向の幅  $500 \text{ nm}$  の領域において、少なくとも 1 個の当該中空粒子が、当該低屈折率層の硬化した樹脂に被覆されて当該低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面に接しており、

当該中実粒子が、当該中空粒子の接している部分以外の当該界面の  $50\%$  以上の範囲を占め、且つ、当該界面から膜厚方向の当該中実粒子の分散平均粒径 2 個分までの深さに、偏在していることを特徴とする。

## 【 0 0 1 1 】

40

中空粒子が硬化した樹脂に被覆されて界面に接して存在していることにより、低屈折率層の良好な耐擦傷性を確保しつつ、中空粒子の含有する空気により低屈折率層の反射率が低減される。

また、中実粒子の分散平均粒径が膜厚  $d$  の半分以下であることにより、低屈折率層の耐擦傷性を高める。そして、中空粒子が接している部分以外の当該界面において、中実粒子が  $50\%$  以上の範囲を占め、且つ、中実粒子の分散平均粒径 2 個分までの深さに偏在していることにより、少ない中実粒子の含有量で低屈折率層の耐擦傷性を効率的に向上させることができる。

なお、中空粒子とは、外殻層に囲まれた内部が多孔質又は空洞であり、粒子内部に空気を含む粒子である。

50

中実粒子とは、内部が多孔質でも空洞でもない粒子である。

分散平均粒径とは、凝集していない粒子の場合はその１次粒径の平均を意味し、粒子の凝集体の場合にはその凝集体の粒径の平均（平均２次粒径）を意味する。

そして、上記粒子の平均粒径とは、硬化膜の断面の透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）写真により観察される粒子２０個の平均値を意味する。平均１次粒径とは、このように観察された粒子が凝集して連なっているような場合であっても、その凝集体の粒径ではなく、粒子１個１個の平均粒径のことを意味する。つまり、本発明の平均１次粒径、分散平均粒径とも、断面ＴＥＭ観察の結果、観察された粒子の粒径を測定して得られる値になる。

#### 【００１２】

本発明に係る光学フィルムにおいては、前記偏在している中実粒子の割合が、前記領域に存在する中実粒子の全量の４０～１００％であることが、効率的に低屈折率層の耐擦傷性を高められる点から好ましい。

10

#### 【００１３】

本発明に係る光学フィルムにおいては、前記中空粒子の平均１次粒径と前記中実粒子の分散平均粒径の比（平均１次粒径／分散平均粒径）が２．０以上であり、前記中空粒子の平均１次粒径が３０～１００ｎｍ、且つ、前記中実粒子の分散平均粒径が５～２０ｎｍであることにより、低屈折率層の界面の耐擦傷性を向上させ易い。

#### 【００１４】

本発明に係る光学フィルムにおいては、前記低屈折率層の膜厚が８０～１２０ｎｍであることが好ましい。

20

#### 【００１５】

本発明に係る光学フィルムの好適な実施形態においては、前記中実粒子の含有量が、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、５～２０質量％であり、且つ、前記中空粒子の含有量が、前記低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、３０～７０質量％であることが好ましい。

#### 【００１６】

本発明に係る光学フィルムの好適な実施形態においては、前記中空粒子及び前記中実粒子を少なくとも含む低屈折率層用組成物を、前記光透過性基材に塗布して、前記低屈折率層を形成したことが好ましい。

#### 【００１７】

本発明に係る偏光板は、上記本発明の光学フィルムを備えることを特徴とする。

30

また、本発明に係るディスプレイパネルは、上記本発明の光学フィルムを含むことを特徴とする。

また、本発明に係るディスプレイは、背面側部材の視聴者側に、上記本発明の光学フィルムを備えることを特徴とする。

#### 【発明の効果】

#### 【００１８】

少なくとも一部の中空粒子が硬化した樹脂に被覆されて低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面に接して存在することにより、低屈折率層の良好な耐擦傷性を確保しつつ、中空粒子の含有する空気により低屈折率層の反射率が低減される。また、中実粒子の分散平均粒径が膜厚ｄの半分以下で、中空粒子が存在している部分以外の当該界面において、中実粒子が５０％以上の範囲を占め、且つ、中実粒子の分散平均粒径２個分までの深さに偏在していることにより、少ない中実粒子の含有量で低屈折率層の耐擦傷性を効率的に向上させることができる。これらを総合することにより、高い反射防止性を有しながらも、硬度及び耐擦傷性に優れ、密着性にも優れた低屈折率層を備えた低コストな光学フィルムが得られる。

40

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【００１９】

【図１】図１は、本発明に係る光学フィルムの層構成の一例を示した模式図である。

【図２】図２は、本発明に係る光学フィルムの低屈折率層の膜厚方向の断面、且つ、層平

50

面方向の幅 500 nm の領域における粒子の分布の一例を示した模式図である。

【図 3】図 3 は、本発明に係る光学フィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

【図 4】図 4 は、本発明に係る光学フィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

【図 5】図 5 は、本発明に係る光学フィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

【図 6】図 6 は、実施例 2 の光学フィルムの膜厚方向の断面の TEM 写真である。

【図 7】図 7 は、図 6 の写真の低屈折率層における粒子の分布の様子を模式的に示した図である。

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明に係る光学フィルム、偏光板、ディスプレイパネル及びディスプレイについて説明する。

【0021】

本発明において、(メタ)アクリレートは、アクリレート及び/又はメタクリレートを表す。

また、本発明の光には、可視及び非可視領域の波長の電磁波だけでなく、電子線のような粒子線、及び、電磁波と粒子線を総称する放射線又は電離放射線が含まれる。

本発明において、「ハードコート層」とは、JIS K 5600-5-4 (1999) に規定する鉛筆硬度試験 (4.9 N 荷重) で、「H」以上の硬度を示すものをいう。

なお、フィルムとシートの JIS-K 6900 での定義では、シートとは薄く一般にその厚さが長さ及び幅の割りには小さい平らな製品をいい、フィルムとは長さ及び幅に比べて厚さが極めて小さく、最大厚さが任意に限定されている薄い平らな製品で、通例、ロールの形で供給されるものをいう。従って、シートの中でも厚さの特に薄いものがフィルムであるといえるが、シートとフィルムの境界は定かではなく、明確に区別しにくいので、本発明では、厚みの厚いもの、および薄いものの両方の意味を含めて、「フィルム」と定義する。

本発明において樹脂とは、モノマーやオリゴマーの他、ポリマーを含む概念であり、硬化後に HC 層やその他の機能層のマトリクスとなる成分を意味する。

本発明において、分子量とは、分子量分布を有する場合には、THF 溶剤におけるゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) により測定したポリスチレン換算値である重量平均分子量を意味し、分子量分布を有しない場合には、化合物そのものの分子量を意味する。

本発明において、粒子の平均粒径とは、硬化膜の断面の透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真により観察される粒子 20 個の平均値を意味する。平均 1 次粒径も、分散平均粒径もこの定義に従う。

【0022】

以下、本発明に係る光学フィルム及びその製造方法について説明する。

【0023】

(光学フィルム)

本発明に係る光学フィルムは、光透過性基材の一面側に、膜厚 d の低屈折率層を備える光学フィルムであって、

当該低屈折率層は、平均 1 次粒径が 10 ~ 100 nm の中空粒子及び分散平均粒径が 1 ~ 20 nm、且つ、当該膜厚 d の半分以下である中実粒子を含み、

当該低屈折率層の膜厚方向の断面、且つ、層平面方向の幅 500 nm の領域において、少なくとも 1 個の当該中空粒子が、当該低屈折率層の硬化した樹脂に被覆されて当該低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面に接しており、

当該中実粒子が、当該中空粒子の接している部分以外の当該界面の 50 % 以上の範囲を占め、且つ、当該界面から膜厚方向の当該中実粒子の分散平均粒径 2 個分までの深さに、偏在していることを特徴とする。

【0024】

図 1 は、本発明に係る光学フィルムの層構成の一例を示した模式図である。

光透過性基材 10 の一面側に、光透過性基材側から順に、ハードコート層 30 及び低屈

10

20

30

40

50

折率層 20 が設けられている。

【0025】

図2は、本発明に係る光学フィルムの低屈折率層の膜厚方向の断面、且つ、層平面方向の幅500nmの領域における粒子の分布の一例を示したTEM断面観察写真の模式図である。

低屈折率層の領域21では、少なくとも1個の中空粒子50が低屈折率層の硬化した樹脂に被覆されて界面40に接している。ここで、「樹脂に被覆されて界面に接している」とは、中空粒子が、極めて薄い樹脂層を介して空気界面と接触していることを意味する。

また、中実粒子70は、中空粒子50が接している部分60以外の界面40の50%以上の範囲を占め、且つ、界面40から膜厚方向において、中実粒子の分散平均粒径2個分までの深さ（符号80）に偏在している。「中空粒子50が接している部分60」とは、TEM断面観察を実施した時に、幅方向500nmに延びる直線上の領域において、空気界面に接している各中空粒子50が占める部分が投影された領域から、空気界面に接している中空粒子50と空気界面に接している中実粒子70が重なり合っている部分が投影された領域を差し引くことによって残った領域を意味する。

図2において具体的には、「500nm - (部分60 × 3)」の界面を意味する。この例では、全て同じ粒径であった場合を示している。観察断面における粒径は、その時に断面に見えている粒子の直径にすぎず、平均粒径とは異なる。

なお、説明の簡略化のために、図2において膜厚方向と層平面方向の縮尺を変えて模式的に示してある。

【0026】

中空粒子が硬化した樹脂に被覆されて低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面（以下、特に断らない限り、界面は低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面を指すものとする。）に接して存在していることにより、硬化した樹脂に被覆されずに界面から中空粒子が突出している場合に比べて、良好な耐擦傷性を確保しつつ、中空粒子の含有する空気により低屈折率層の反射率が低減される。

また、中空粒子が接している部分以外の界面において、中実粒子が接している部分が50%以上の範囲を占め、且つ、中実粒子の分散平均粒径2個分までの深さに偏在していることにより、少ない中実粒子の含有量で低屈折率層の耐擦傷性を効率的に向上させることができる。

なお、この中実粒子が占める範囲は、分散平均粒径2個分までの深さ（例えば、図2では符号80で示される深さ）の面積における範囲ではなく、中空粒子が接している部分以外の空気界面における占有範囲（例えば、図2では、「500nm - (部分60 × 3) - (部分90 × 2)」）である。

すなわち「中実粒子が接している部分」とは、TEM断面観察を実施した時に、幅方向500nmに延びる直線上の領域において、空気界面に接している中実粒子70が占める部分が投影された領域から、空気界面に接している中空粒子50と空気界面に接している中実粒子70が重なり合っている部分が投影された領域を差し引くことによって残った領域を意味する。

また、上記「部分90」とは、中空粒子も中実粒子もどちらも存在しない界面における樹脂部分である。

そして、中実粒子はこの範囲を占め、且つ、分散平均粒径2個分の深さ80までに偏在していれば良く、図2に示すように深さ80よりも光透過性基材側の界面100側に中実粒子が存在していても良い。

同様に、中空粒子も界面に少なくとも1個が硬化した樹脂に被覆されて接していれば良く、図2に示すように領域21の中実粒子70の占めている部分以外では均一に分散していても良い。

また、本発明においては、このような粒子の分布を有する領域が低屈折率層において少なくとも1つ存在すれば良い。

【0027】

本発明に係る光学フィルムにおいては、前記偏在している中実粒子の割合が、前記領域に存在する中実粒子の全量の40～100%であることが好ましい。この範囲であれば少ない中実粒子の使用量で効率的に低屈折率層の耐擦傷性を高められる。さらに、前記偏在している中実粒子の割合が、前記領域に存在する中実粒子の全量の60～100%であることが好ましい。

例えば、図2では、偏在している中実粒子の割合は、分散平均粒径2個分までの深さに12個、光透過性基材側の界面付近に7個存在していることから、 $12 / (12 + 7) \times 100 = 63\%$ となる。

#### 【0028】

本発明に係る光学フィルムにおいては、前記低屈折率層の前記界面のJIS B 0601 - 1998に規定する最大高さRyが0.050 μm以下であることが、良好な耐擦傷性が得られる点から好ましい。

低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面をスチールウール等で引っ掻かれ、擦れるとき、当該界面の上記最大高さRyが0.050 μmよりも大きいと、スチールウールのような引っ掻いたものがその凹凸に引っ掛かり、界面の傷となり易い。

これに対して、上記のように最大高さRyを0.050 μm以下とすることで、スチールウール等が引っ掛かり難くなり、界面に傷が生じ難くなる。

最大高さRyは、小さければ小さいほど耐擦傷性や光学特性に有効であり、0.050 μm以下であることが好ましく、0.010 μm以下であることがより好ましく、その最小値は0.005 μm程度が好ましい。

なお、JIS B 0601 - 1998にあるように、Ryを求める場合には、傷とみなされるような並外れて高い山及び低い谷がない部分から上記領域を選択する。

#### 【0029】

以下、本発明に係る光学フィルムの必須の構成要素である光透過性基材及び低屈折率層並びに必要に応じ適宜設けることができるその他の層について説明する。

#### 【0030】

##### (光透過性基材)

本発明の光透過性基材は、光学積層体の光透過性基材として用い得る物性を満たすものであれば特に限定されることはなく、従来公知のハードコートフィルムや光学フィルムに用いられているトリアセチルセルロース(TAC)、ポリエチレンテレフタレート(PET)又はシクロオレフィンポリマー等を適宜選択して用いることができる。

可視光域380～780 nmにおける光透過性基材の平均光透過率は50%以上が好ましく、より好ましくは70%以上、特に好ましくは85%以上である。なお、光透過率の測定は、紫外可視分光光度計(例えば、(株)島津製作所製のUV-3100PC)を用い、室温、大気中で測定した値を用いる。

また、光透過性基材にけん化処理やプライマー層を設ける等の表面処理が施されていても良い。また、帯電防止剤等の添加剤が添加されていても良い。

光透過性基材の厚さは特に限定されず、通常30～200 μm程度であり、好ましくは40～200 μmである。

#### 【0031】

##### (低屈折率層)

低屈折率層は、少なくとも中空粒子、中実粒子及びバインダー成分を含む低屈折率層用硬化性樹脂組成物(以下、単に「低屈折率層用組成物」ともいうことがある。)の硬化物からなる層である。低屈折率層は、光学フィルムの当該低屈折率層よりも光透過性基材側に隣接するハードコート層や高屈折率層等の層よりも屈折率が低く、この隣接する層との屈折率差により光学フィルムの表面反射を低減するはたらきを有する。

低屈折率層の屈折率は、光学フィルムの要求される性能や光透過性基材側に隣接する層の屈折率に応じて適宜調節すれば良い。例えば、低屈折率層の屈折率は、1.45以下であることが好ましい。

低屈折率層の膜厚d(nm)は、要求される性能に応じて適宜調節すれば良く、下記式

10

20

30

40

50

(I)を満たすものであることが好ましい。

$$d = m / (4n) \cdots (I)$$

(上記式(I)中、nは低屈折率層の屈折率を表し、mは正の奇数を表し、 $\lambda$ は波長である。)

式(I)において、mは、1であることが好ましく、 $\lambda$ は、480～580 nmであることが好ましい。 $d$ が上記範囲の場合に、膜厚は80～120 nmであることが好ましい。

#### 【0032】

低屈折率層における中空粒子及び中実粒子の分布は、上述した通りなので、ここでの説明は省略する。

#### 【0033】

以下、硬化して低屈折率層となる低屈折率層用組成物の必須成分である中空粒子、中実粒子及びバインダー成分、並びに、必要に応じて適宜含まれていても良いその他の成分について説明する。

#### 【0034】

(中空粒子)

中空粒子は、外殻層を有し、外殻層に囲まれた内部が多孔質組織又は空洞である粒子である。この外殻層の厚さは、1～30 nmであり、好ましくは2～20 nmである。当該多孔質組織及び空洞には屈折率が1である空気が含まれており、中空粒子を低屈折率層に含有させることにより、低屈折率層の屈折率を低減することができる。

中空粒子の空隙率は、10～80%である。また、この中空粒子は、図6のようなTEM断面観察により、外殻部分が低屈折率層用組成物よりも濃い黒い濃度に観察できる。外殻層の黒い部分とは異なる内部が空洞部分である。本発明における平均1次粒径は、例えば、この外殻層で囲まれた部分の、最大径を20個測定した平均値である。

#### 【0035】

中空粒子としては、従来公知の反射防止フィルムに用いられている中空粒子を用いることができる。例えば、特許文献1に記載の金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物及び金属フッ化物等の無機系中空粒子、中空ポリマー粒子等の有機系の粒子を使用することができる。生産性や強度等の点から無機系粒子であることが好ましい。さらに好ましくは、屈折率が1.20～1.40と低い中空シリカ粒子であることが低屈折率層の屈折率低減の点から好ましい。

本発明で用いる中空粒子は、低屈折率層用組成物の硬化物である低屈折率層において、平均1次粒径が10～100 nmである。中空粒子の平均1次粒径が10 nm未満であると、後述する中実粒子が上述したような界面における分布を形成し難くなる。また、中空粒子の平均1次粒径が100 nmを超えると界面の凹凸が大きくなり、耐擦傷性が低下する。

本発明において、中空粒子の平均1次粒径は10～100 nmである。

また、中空粒子の平均1次粒径は後述する中実粒子の分散平均粒径よりも大きいことが、上述したような界面における分布を形成し易くなる点から好ましい。具体的には、中空粒子の平均1次粒径が30～100 nm、且つ、後述する中実粒子の分散平均粒径が5～20 nmであることが好ましい。

#### 【0036】

中空粒子の含有量は、低屈折率層の厚さや要求される耐擦傷性等に応じて適宜調節すれば良い。中空粒子の含有量は、例えば、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、20～80質量%であることが好ましく、30～70質量%であることがより好ましい。

#### 【0037】

(中実粒子)

本発明において、中実粒子は粒子内部が多孔質でもなく空洞でもない粒子をいう。空隙を有しないため中空粒子に比べ、外部から粒子にかかる圧力(外圧)で潰れにくく、耐圧

10

20

30

40

50



性に優れる。そのため、当該中実粒子を低屈折率層に含有させることにより、低屈折率層の硬度及び耐擦傷性を向上しやすくなる。

中実粒子の場合、上記した中空粒子とは異なって、図6のような断面TEM観察した折、粒子になんらかの孔や空洞は観察できない粒子である。空洞などが存在しないため、屈折率は、中空粒子よりも高く、 $1.42 \sim 1.46$ である。又、粒子は、非結晶状態であっても、結晶状態であってもよい。

#### 【0038】

中実粒子としては、従来公知の反射防止フィルムやハードコートフィルム等に用いられている中実粒子を用いることができる。例えば、特許文献1に記載の金属酸化物、金属窒化物、金属硫化物及び金属フッ化物等の無機系中実粒子を用いることができる。

10

本発明で用いる中実粒子は、低屈折率層用組成物の硬化物である低屈折率層において、分散平均粒径が、 $1 \sim 20 \text{ nm}$ 、且つ、低屈折率層の膜厚 $d$ の半分以下であればよい。したがって、凝集していない1次粒径が $1 \sim 20 \text{ nm}$ の中実粒子であっても良いし、凝集したものであってもその凝集体の粒径が $1 \sim 20 \text{ nm}$ であれば良い。

中実粒子の分散平均粒径が $1 \text{ nm}$ 以上であれば硬度や耐擦傷性の向上に寄与し得る。中実粒子の分散平均粒径が $20 \text{ nm}$ よりも大きくなると、中実粒子が上述したような界面における分布を形成し難くなるため、 $20 \text{ nm}$ 以下とする。また、中実粒子の分散平均粒径が低屈折率層の膜厚の半分以上を超えると、界面の平滑性が低くなり、低屈折率層の耐擦傷性が低下してしまう。

中実粒子の分散平均粒径は $5 \sim 20 \text{ nm}$ であることが好ましい。

20

中実シリカ粒子の市販品としては、例えば、日産化学工業(株)製の商品名MIBK-ST(平均1次粒径 $12 \text{ nm}$ )及びMIBK-ST-ZL(平均1次粒径 $88 \text{ nm}$ )並びに日揮触媒化成工業(株)製の商品名OSCALシリーズ(平均1次粒径 $7 \sim 100 \text{ nm}$ )等が挙げられる。

#### 【0039】

本発明に係る光学フィルムにおいては、中空粒子の平均1次粒径と中実粒子の分散平均粒径の比(平均1次粒径/分散平均粒径)が $2.0$ 以上であることが、低屈折率層の界面の耐擦傷性を向上させ易い点から好ましい。この範囲であることにより、中実粒子が、上述したような界面における分布をより形成し易くなる。これは、中空粒子同士の間を中実粒子が通りぬけやすくなるためであると推察している。

30

当該比は、下限値が $2.5$ 以上であることが好ましい。

#### 【0040】

中実粒子の含有量は、低屈折率層の厚さや要求される耐擦傷性等に応じて適宜調節すれば良い。中実粒子の含有量は、例えば、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、 $1 \sim 30$ 質量%であることが好ましく、 $5 \sim 20$ 質量%であることがより好ましい。また、中実粒子の含有量が、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、 $5 \sim 20$ 質量%であり、且つ、中空粒子の含有量が、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、 $30 \sim 70$ 質量%であることが、上述したような界面における分布を形成し易くなる点から好ましい。

#### 【0041】

40

(粒子の表面処理)

上記中空粒子及び中実粒子は、その粒子表面をカップリング剤等の架橋形成可能な光硬化性基を有する有機基で被覆されていることが好ましい。この光硬化性基により、当該中空粒子及び中実粒子が、同種又は異種の粒子間及び後述するバインダー成分との間で架橋形成可能となり、低屈折率層の耐擦傷性が向上する。また、当該有機基で粒子表面を被覆されていることにより、粒子同士の凝集が抑制され、大き過ぎる凝集体による界面での凹凸が生じ難くなり、界面の平滑性を確保することができる。

架橋形成可能な光硬化性基としては、好ましくは電離放射線硬化性不飽和基である。その具体例としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和結合及びエポキシ基等が挙げられる。

50

## 【0042】

用いるカップリング剤としては、対象物に架橋形成基を導入するために用いられる従来公知のカップリング剤を用いて良く、例えば、3（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3（メタ）アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3（メタ）アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、2（メタ）アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2（メタ）アクリロキシプロピルトリエトキシシラン等を挙げることができる。

## 【0043】

その他、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン及び2-（パーフルオロヘキシル）エチルトリメトキシシラン等の含フッ素系のカップリング剤を用いて中実粒子を被覆することにより、低屈折率層の屈折率をより低減し易くなり、且つ、当該被覆された中実粒子が上述したような界面における分布を形成し易くなるという利点がある。

10

中空粒子及び中実粒子の架橋形成基による被覆方法は従来公知の方法を用いることができる。例えば、特許文献1の表面修飾中空シリカ微粒子Aの調製方法を用いることができる。

## 【0044】

また、中実粒子の場合は、特開2009-108123号公報記載のシリカ微粒子が鎖状に連結し、当該連結したシリカ微粒子がシランカップリング剤で表面処理された粒子（反応性異型シリカ微粒子）も用いることができる。

20

このような反応性中実シリカ粒子の市販品としては、例えば、日揮触媒化成（株）製の商品名DP1039SIV（平均1次粒径20nm、平均連結数3.5個、平均2次粒径55nm、光硬化性基はメタクリロイル基）が挙げられる。

## 【0045】

（バインダー成分）

バインダー成分は、光硬化性基を有し、光照射により硬化して低屈折率層のマトリクスとなる成分である。光硬化性基は上記粒子の表面処理において挙げたものであれば良い。

低屈折率層用組成物に含まれるバインダー成分は特に限定されず、従来公知の反射防止フィルムやハードコートフィルムのバインダー成分を用いることができる。バインダー成分は1種単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせ用いても良い。

30

## 【0046】

バインダー成分としては、例えば、1分子中に光硬化性基を2個以上有する多官能モノマーが挙げられる。多官能モノマーとしては、例えば、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ヘキサ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンヘキサ（メタ）アクリレート及びポリエステルトリアクリレート並びにこれらの変性体が挙げられる。

なお、変性体としては、EO（エチレンオキサイド）変性体、PO（プロピレンオキサイド）変性体、CL（カプロラクトン）変性体及びイソシアヌル酸変性体等が挙げられる。

40

上記多官能モノマーにおいて、硬化反応性の点から、光硬化性基はメタクリロイル基よりもアクリロイル基が好ましい。

多官能モノマーとしては、特にペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（DPHA）、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（PETTA）、トリメチロールプロパントリアクリレート（TMPTA）、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート（DPPA）、イソシアヌル酸EO変性トリアクリレート及びポリエステルトリアクリレート等が好ましく用いられる。

## 【0047】

上記多官能モノマー以外にも、ポリマー類も適宜用いられる。例えば、特開2008-

50

165040号公報記載のポリアルキレンオキシド鎖含有ポリマー(A)等を用いることができる。また、単官能モノマーも適宜用いることができる。

【0048】

この他、低屈折率層の屈折率を低減するために、フッ素含有バインダー成分が好適に用いられる。

フッ素含有バインダーとしては、例えば、シリコーン含有フッ化ビニリデン共重合体が挙げられる。このシリコーン含有フッ化ビニリデン共重合体は、具体的には、フッ化ビニリデンと、ヘキサフルオロプロピレンとを含有するモノマー組成物を原料とした共重合により得られるもので、フッ素含有割合が60～70%であるフッ素含有共重合体100部と、エチレン性不飽和基を有する重合性化合物80～150部とからなるものである。

10

【0049】

シリコーン含有フッ化ビニリデン共重合体は、モノマー組成物における各成分の割合が、フッ化ビニリデンが30～90%、好ましくは40～80%、特に好ましくは40～70%であり、ヘキサフルオロプロピレンが5～50%、好ましくは10～50%、特に好ましくは15～45%である。このモノマー組成物は、さらにテトラフルオロエチレンを0～40%、好ましくは0～35%、特に好ましくは10～30%含有するものであってもよい。

【0050】

シリコーン含有フッ化ビニリデン共重合体は、他の共重合体成分が、例えば、20%以下、好ましくは10%以下の範囲で含有されたものであってもよく、このような他の共重合成分の具体例として、フルオロエチレン、トリフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレン、1,2-ジクロロ-1,2-ジフルオロエチレン、2-ブロモ-3,3,3-トリフルオロエチレン、3-ブロモ-3,3-ジフルオロプロピレン、3,3,3-トリフルオロプロピレン、1,1,2-トリクロロ-3,3,3-トリフルオロプロピレン及び-トリフルオロメタクリル酸等のフッ素原子を有する重合性モノマーを例示することができる。

20

【0051】

以上のようなモノマー組成物から得られるフッ素含有共重合体のフッ素含有割合は、好ましくは、62～70%、特に好ましくは64～68%である。フッ素含有割合が、このような62～70%であることにより、フッ素含有重合体は、溶剤に対して良好な溶解性を有する。そして、低屈折率層用組成物は、このようなフッ素含有重合体を成分として含有することにより、光透過性基材に対して優れた密着性を有し、高い透明性と低い屈折率を有すると共に低屈折率層の耐擦傷性を高めることができる。

30

【0052】

このフッ素含有共重合体は、その分子量が5,000～200,000であることが好ましく、10,000～100,000であることがより好ましい。この範囲であることにより低屈折率層用組成物の塗布性が良好となる。フッ素含有共重合体は、それ自体の屈折率が1.45以下、特に1.42以下、更に1.40以下であるものが好ましい。

【0053】

バインダー成分の含有量は、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、10～70質量%であることが好ましく、20～60質量%であることがより好ましい。

40

【0054】

(低屈折率層用硬化性樹脂組成物のその他の成分)

低屈折率層用組成物には、上記中空粒子、中実粒子及びバインダー成分の他、必要に応じて適宜、溶剤、重合開始剤、レベリング剤、帯電防止剤及び抗菌剤等が含まれていても良い。以下、低屈折率層用組成物に含まれていても良いその他の成分について説明する。

【0055】

(溶剤)

バインダー成分を比較的多量に用いる場合には、バインダー成分中のモノマー及び/又はオリゴマーが、液状媒体としても機能し得るので、溶剤を用いなくても低屈折率層用組

50



ン系の両方を含む共重合体であっても良い。

レベリング剤の市販品としては、例えば、D I C (株)製のメガファックシリーズ(商品名M C F 3 5 0 - 5)等の電離放射線硬化性基を有しないレベリング剤、信越化学工業(株)製の商品名X 2 2 - 1 6 3 A及びX 2 2 - 1 6 4 E等の電離放射線硬化性基を有するレベリング剤を挙げることができる。

レベリング剤を用いる場合、その含有量は、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して0.1～10質量%で用いることが好ましい。

#### 【0060】

(抗菌剤)

抗菌剤としては、一般に市販されている工業用抗菌剤が使用できる。工業用抗菌剤には有機系抗菌剤と無機系抗菌剤があり、どちらを用いても良い。

無機系抗菌剤としては、例えば、東亜合成(株)製の商品名ノバロンA G 3 3 0、A G 0 2 0、A G 3 0 0及びA G 1 1 0 0等が挙げられる。

有機系抗菌剤としては、例えば、新中村化学工業(株)製の商品名N KエコノマーA D P - 5 1、A D P - 3 3、A L、A L - 4 G、A L - 8 G、A L - 1 2 G、M L、M L - 4 G、M L - 8 G及びM L - 1 2 G並びに日華化学(株)製の商品名B Z B E H S (X 8 1 2 9)、B Z B E H P (X 8 1 2 8)及びA L 0 0 G T等が挙げられる。

抗菌剤を用いる場合、その含有量は、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、0.001～10質量%であることが好ましい。

#### 【0061】

(その他の層)

本発明に係る光学フィルムの好適な実施形態においては、光透過性基材と低屈折率層との間に、さらに、ハードコート層、高屈折率層、中屈折率層、帯電防止層及び防眩層からなる群より選ばれる1種以上の層が設けられている層構成とすることも可能である。

また、本発明に係る光学フィルムの他の好適な実施形態においては、前記低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面に、さらに防汚層が設けられている層構成とすることも可能である。

このような層構成とすることにより、本発明に係る光学フィルムに硬度や帯電防止性、防眩性及び防汚性の付与並びに本発明に係る光学フィルムの反射防止性の向上が可能となる。

#### 【0062】

図3は、本発明に係る光学フィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

光透過性基材10の一面側に、光透過性基材側から順に、高屈折率層110及び低屈折率層20が設けられている。

図4は、本発明に係る光学フィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

光透過性基材10の一面側に、光透過性基材側から順に、中屈折率層120、高屈折率層110及び低屈折率層20が設けられている。

図5は、本発明に係る光学フィルムの層構成の他の一例を示した模式図である。

光透過性基材10の一面側に、光透過性基材側から順に、帯電防止層130、ハードコート層30、低屈折率層20及び防汚層140が設けられている。

#### 【0063】

以下、必要に応じて設けることができるハードコート層、高屈折率層、中屈折率層、帯電防止層及び防汚層等のその他の層について説明する。

#### 【0064】

(ハードコート層)

ハードコート層は、J I S K 5 6 0 0 - 5 - 4 (1999)に規定する鉛筆硬度試験(4.9N荷重)で、「H」以上の硬度を示す層であって、本発明に係る光学フィルムの硬度を高めるはたらきを有する。

ハードコート層は、従来公知のハードコート層を用いて良く、バインダー成分のみを含む組成物の硬化物からなるものであっても良いし、その他、上記低屈折率層用組成物で挙

10

20

30

40

50

げた架橋形成基で表面修飾された中実シリカ粒子（反応性シリカ微粒子）や重合開始剤等が組成物に含まれていても良い。

ハードコート層のバインダー成分は従来公知のハードコート層のバインダー成分を用いることができ、例えば、上記低屈折率層用組成物で挙げたものを用いることができる。

ハードコート層の膜厚は適宜調節すれば良く、例えば、1～20 μmであれば良い。

#### 【0065】

（高屈折率層及び中屈折率層）

高屈折率層及び中屈折率層は、本発明に係る光学フィルムの反射率を調整するために設けられる層であって、高屈折率層は低屈折率層の光透過性基材側に隣接して設けられる層であり、中屈折率層は高屈折率層の光透過性基材側に隣接して設けられる層である。

高屈折率層及び中屈折率層は通常、バインダー成分と屈折率調整用の粒子とを主に含有する。バインダー成分としては、低屈折率層用組成物で挙げたものを用いることができる。

屈折率調整用の粒子としては、例えば、粒子径が100 nm以下の微粒子を挙げることができる。このような微粒子としては、酸化亜鉛（屈折率：1.90）、チタニア（屈折率：2.3～2.7）、セリア（屈折率：1.95）、スズドープ酸化インジウム（屈折率：1.95）、アンチモンドープ酸化スズ（屈折率：1.80）、イットリア（屈折率：1.87）、ジルコニア（屈折率：2.0）からなる群から選ばれた1種以上を挙げることができる。

高屈折率層は具体的には、1.50～2.80の屈折率であることが好ましい。

中屈折率層は高屈折率層よりも屈折率が低く、1.50～2.00の屈折率であることが好ましい。膜厚は、10～300 nmであることが好ましい。求める光学特性によって屈折率及び膜厚を適宜設定する。

#### 【0066】

（帯電防止層）

帯電防止層は、静電気の発生を抑えてゴミの付着を防止したり、液晶ディスプレイなどに組みこまれた際の外部からの静電気障害を防止するはたらきを有する層である。

帯電防止層は、帯電防止剤とバインダー成分を含む組成物の硬化物からなる。帯電防止層の膜厚は、適宜調節すればよく、30 nm～3 μmであることが好ましい。

帯電防止層の性能としては光学フィルム形成後の表面抵抗が $10^{12}$  Ω以下となることが好ましい。なお、表面抵抗値は、三菱油化（株）製のハイレスター HT-210を用いて測定することができる。

帯電防止剤は従来公知のものを用いることができ、低屈折率層用組成物で挙げたものを用いることができる。

帯電防止剤の含有量は、帯電防止層用組成物の全固形分の合計質量に対して1～30質量％であることが好ましい。

硬化して帯電防止層を形成するバインダー成分としては、従来公知の帯電防止層のバインダー成分を用いればよく、例えば、低屈折率層用組成物で挙げたものを用いることができる。

#### 【0067】

（防汚層）

光学フィルム最表面の汚れ防止を目的として、光学フィルムの光透過性基材とは反対側の最表面に防汚層を設けることができる。防汚層により、光学フィルムに対して防汚性を付与し、耐擦傷性をさらに高めることが可能となる。

防汚層は、防汚剤とバインダー成分を含む防汚層用組成物の硬化物からなる。

防汚剤としては、低屈折率層用組成物で挙げたレベリング剤を用いることができる。

防汚剤の含有量は、防汚層用組成物の全固形分の合計質量に対して1～30質量％であることが好ましい。

硬化して防汚層を形成するバインダー成分としては、従来公知のバインダー成分を用いればよく、例えば、低屈折率層用組成物で挙げたものを用いることができる。

防汚層の膜厚は、適宜調整すればよいが、低屈折率層の反射防止機能を維持できる膜厚が好ましく、1～30nmである。

#### 【0068】

(光学フィルムの製造方法)

本発明の光学フィルムの製造方法は、光透過性基材の一面側に、上記低屈折率層用組成物を塗布して、光照射し硬化させて低屈折率層を形成する工程を含む。

低屈折率層用組成物は、光透過性基材上に直接塗布されても良いし、光透過性基材上に形成された上記ハードコート層や帯電防止層等のその他の層上に塗布されても良い。また、その他の層を設ける場合は、帯電防止層等のその他の層の組成物と同時に塗布しても良い。

10

#### 【0069】

低屈折率層用組成物は、通常、溶剤にバインダー成分、中空粒子及び中実粒子の他、重合開始剤等を一般的な調製法に従って、混合し分散処理することにより調製される。混合分散には、ペイントシェーカー又はビーズミル等を用いることができる。バインダー成分が流動性を有する場合には、溶剤を用いなくとも低屈折率層用組成物を基材に塗布することができるため、適宜、必要に応じて溶剤を用いればよい。

#### 【0070】

塗布方法は、従来公知の方法を用いれば良く、特に限定されず、スピンコート法、ディップ法、スプレー法、スライドコート法、バーコート法、ロールコーター法、メニスカスコーター法、フレキソ印刷法、スクリーン印刷法及びピードコーター法等の各種方法を用いることができる。

20

#### 【0071】

光照射には、主に、紫外線、可視光、電子線、電離放射線等が使用される。紫外線硬化の場合には、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等を使用する。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として、50～500mJ/cm<sup>2</sup>程度である。

光照射は、低屈折率層用組成物表面の酸素阻害を防ぐ点から、窒素雰囲気下、例えば、酸素濃度1000ppm以下で行うことが好ましい。

光照射に加えて、加熱する場合は、通常40～120の温度にて処理する。

30

低屈折率層用組成物の塗布後、光照射を行う前に、乾燥を行うことが好ましい。乾燥方法としては、例えば、減圧乾燥又は加熱乾燥、更にはこれらの乾燥を組み合わせる方法等が挙げられる。例えば、低屈折率層用組成物の溶剤としてメチルエチルケトンを用いる場合は、30～150、好ましくは35～100の温度で、20秒～3分、好ましくは30秒～1分の時間で乾燥工程を行うことができる。この温度であれば塗膜からの溶剤の揮発の速さと中実粒子の界面側への移動の速さが適度となる。

#### 【0072】

(その他の層の形成)

光透過性基材上にその他の層を形成する場合は、低屈折率層用組成物を塗布する前にその他の層の組成物を塗布し、光照射及び/又は加熱してその他の層を形成すればよい。

40

#### 【0073】

(偏光板)

次に、本発明の偏光板について説明する。本発明の偏光板は、偏光膜と該偏光膜の両面を保護する2枚の保護フィルムを有する偏光板であって、該保護フィルムの少なくとも一方が前記本発明の光学フィルムであることを特徴とする。

光学フィルムの光透過性基材が、必要に応じてポリビニルアルコールからなる接着剤層等を介して偏光膜に接着しており、偏光膜の保護フィルムとなり、偏光膜のもう一方の側にも保護フィルムを有する構成が好ましい。もう一方の保護フィルムの偏光膜と反対側の面には粘着剤層を有していても良い。

本発明の光学フィルムを偏光板用保護フィルムとして用いることにより、耐擦傷性、密

50

着性に優れた反射防止機能を有する偏光板が作製でき、コスト削減、表示装置の薄手化などが可能となる。

【 0 0 7 4 】

( ディスプレイパネルとディスプレイ )

本発明に係るディスプレイパネルは、本発明の光学フィルムを備えてなるものである。また、上記本発明の光学フィルムを備える偏光板を同様に用いる場合も、ディスプレイパネルが得られる。

ディスプレイは、ディスプレイの視聴者側部材のディスプレイパネルと、駆動部を含む背面側部材からなる。液晶ディスプレイを例に説明すると、ディスプレイパネルとは、液晶材を閉じ込めた 2 枚のガラス板 ( 例えば、カラーフィルタ基板とアレイ基板 ) と偏光板および本発明のような反射防止性等を備えた光学フィルム等からなる部材で、背面側部材とは、バックライトと呼ばれる光源や、LCD を制御する駆動回路、光源を制御する回路およびシャーン等からなる部材である。この場合の液晶ディスプレイ層構成の 1 例としては、導光板や拡散フィルムなどを含むバックライト部があり、その上方に偏光板、アレイ基板、液晶層、カラーフィルタ基板、偏光板、光学フィルムの順に積層されてなるものである。

背面側部材の視聴者側に、上記本発明の光学フィルム、上記偏光板、又は、上記ディスプレイパネルを配置することにより、ディスプレイ ( 画像表示装置 ) を構成することができる。例えば、上記光学フィルムの光透過性基材側に、背面側部材が配置される。

ディスプレイとしては、背面側部材の相違 ( 画像再生のための駆動原理などの相違 ) によって、LCD、PDP、ELD ( 有機 EL、無機 EL )、CRT、SED ( 表面電界ディスプレイ ) 等が挙げられ、或いは、ディスプレイの用途の相違によって、テレビジョン、コンピュータモニター、タッチパネル、電子ペーパー等が挙げられる。

【 0 0 7 5 】

上記ディスプレイの代表的な例である LCD は、透過性表示体と、それを背面から照射する光源装置とを備えてなるものである。上記ディスプレイが LCD の場合、この透過性表示体の表面に、本発明の光学フィルムや当該光学フィルムを備える偏光板が配置されてなるものである。

【 0 0 7 6 】

上記ディスプレイの他の一例である PDP は、表面ガラス基板と当該表面ガラス基板に対向して間に放電ガスが封入されて配置された背面ガラス基板とを備えてなるものである。上記ディスプレイが PDP の場合、表面ガラス基板の表面又はその前面板 ( ガラス基板又はフィルム基板 ) に上記光学フィルムを備えるものでもある。

【 0 0 7 7 】

上記ディスプレイは、電圧をかけると発光する硫化亜鉛、ジアミン類物質等の発光体をガラス基板に蒸着し、基板にかける電圧を制御して表示を行う ELD 装置又は電気信号を光に変換し、人間の目に見える像を発生させる CRT などのディスプレイであっても良い。この場合、ELD 装置又は CRT の最表面又はその前面板の表面に上記ハードコートフィルムを備えるものである。

【 実施例 】

【 0 0 7 8 】

以下、実施例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。なお、分散液など、硬化する前のインキ組成物中に用いられる各微粒子の平均 1 次粒径とは、原材料の粒径であり、硬化膜中の平均粒径とは異なるものになる。

【 0 0 7 9 】

中空シリカ粒子 ( 1 ) として、日揮触媒化成工業 ( 株 ) 製の中空シリカ分散液 ( 平均 1 次粒径 60 nm、イソプロパノール分散液 ( 固形分 20 質量 % ) ) を用いた。

中空シリカ粒子 ( 2 ) として、日揮触媒化成工業 ( 株 ) 製の中空シリカ分散液 ( 平均 1 次粒径 50 nm、イソプロパノール分散液 ( 固形分 20 質量 % ) ) を用いた。



中実シリカ粒子(1)として、日産化学工業(株)製の商品名MIBK-ST(平均1次粒径12nm、メチルイソブチルケトン分散液(固形分30質量%))を用いた。

中実シリカ粒子(2)として、日揮触媒化成(株)製の商品名OSCAL(平均1次粒径7nm、イソプロパノール分散液(固形分20質量%))を用いた。

中実シリカ粒子(3)として、日揮触媒化成(株)製の商品名OSCAL(平均1次粒径17nm、イソプロパノール分散液(固形分20質量%))を用いた。

中実シリカ粒子(4)として、日産化学工業(株)製の商品名MIBK-ST-ZL(平均1次粒径88nm、メチルイソブチルケトン分散液(固形分30質量%))を用いた。

中実シリカ粒子(5)として、日産化学工業(株)製の商品名MIBK-ST-L(平均1次粒径44nm、メチルイソブチルケトン分散液(固形分30質量%))を用いた。

バインダー成分(1)として、ペンタエリスリトールトリアクリレートを用いた。

バインダー成分(2)として、日本合成化学工業(株)製の商品名UV1700-Bを用いた。

重合開始剤として、チバ・ジャパン(株)製の商品名イルガキュア(Irg)184を用いた。

レベリング剤として、信越化学工業(株)製の電離放射線硬化性基を有するレベリング剤である商品名X-22-164Eを用いた。

光透過性基材として、富士フイルム(株)製のTAC基材、商品名TF80UL(厚さ80μm)を用いた。

#### 【0080】

各化合物の略語はそれぞれ、以下の通りである。

PETA:ペンタエリスリトールトリアクリレート

MIBK:メチルイソブチルケトン

MEK:メチルエチルケトン

IPA:イソプロパノール

PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテル

TAC:トリアセチルセルロース

Irg184:イルガキュア184(1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン)

#### 【0081】

(表面処理中空シリカ粒子(1)の調製)

中空シリカ粒子(1)の分散液を、ロータリーエバポレーターを用いてIPAからMIBKに溶媒置換を行い、中空シリカ粒子20質量%の分散液を得た。このMIBK分散液100質量%に3メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを5質量%添加し、50で1時間加熱処理することにより、表面処理された中空シリカ粒子(1)の20質量%のMIBK分散液を得た。

#### 【0082】

(表面処理中空シリカ粒子(2)の調製)

上記表面処理中空シリカ粒子(1)の調製において、中空シリカ粒子(1)に代えて、中空シリカ粒子(2)を用いた以外は同様に表面処理を行い、表面処理された中空シリカ粒子(2)の20質量%のMIBK分散液を得た。

#### 【0083】

(表面処理中実シリカ粒子(1)の調製)

中実シリカ粒子(1)の分散液100質量%に3メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシランを5質量%添加し、50で1時間加熱処理することにより、表面処理された中実シリカ粒子(1)の20重量%のMIBK分散液を得た。

#### 【0084】

(表面処理中実シリカ粒子(2)の調製)

上記表面処理中実シリカ粒子(1)の調製において、中実シリカ粒子(1)に代えて、

10

20

30

40

50

中実シリカ粒子（２）を用いた以外は同様に表面処理を行い、表面処理された中実シリカ粒子（２）の２０質量％のＭＩＢＫ分散液を得た。

【００８５】

（表面処理中実シリカ粒子（３）の調製）

上記表面処理中実シリカ粒子（１）の調製において、中実シリカ粒子（１）に代えて、中実シリカ粒子（３）を用いた以外は同様に表面処理を行い、表面処理された中実シリカ粒子（３）の２０質量％のＭＩＢＫ分散液を得た。

【００８６】

（表面処理中実シリカ粒子（４）の調製）

上記表面処理中実シリカ粒子（１）の調製において、中実シリカ粒子（１）に代えて、中実シリカ粒子（４）を用いた以外は同様に表面処理を行い、表面処理された中実シリカ粒子（４）の２０質量％のＭＩＢＫ分散液を得た。

【００８７】

（表面処理中実シリカ粒子（５）の調製）

上記表面処理中実シリカ粒子（１）の調製において、中実シリカ粒子（１）に代えて、中実シリカ粒子（５）を用いた以外は同様に表面処理を行い、表面処理された中実シリカ粒子（５）の２０質量％のＭＩＢＫ分散液を得た。

【００８８】

（低屈折率層用硬化性樹脂組成物の調製）

それぞれ、下記に示す組成の成分を配合して、低屈折率層用硬化性樹脂組成物１～４を調製した。

【００８９】

（低屈折率層用硬化性樹脂組成物１）

表面処理中空シリカ粒子（１）分散液：８．４質量部（固形分１．７質量部）

表面処理中実シリカ粒子（１）：１．４質量部（固形分０．４質量部）

PETA：１．７質量部

Irg184：０．１質量部

X-22-164E：０．１質量部

MIBK：５９．５質量部

PGME：２８．８質量部

【００９０】

（低屈折率層用硬化性樹脂組成物２）

表面処理中空シリカ粒子（２）分散液：１０．８質量部（固形分２．２質量部）

表面処理中実シリカ粒子（１）：１．１質量部（固形分０．３質量部）

PETA：１．３質量部

Irg184：０．１質量部

X-22-164E：０．１質量部

MIBK：５７．８質量部

PGME：２８．８質量部

【００９１】

（低屈折率層用硬化性樹脂組成物３）

表面処理中空シリカ粒子（１）分散液：８．４質量部（固形分１．７質量部）

表面処理中実シリカ粒子（２）：１．４質量部（固形分０．４質量部）

PETA：１．７質量部

Irg184：０．１質量部

X-22-164E：０．１質量部

MIBK：５９．５質量部

PGME：２８．８質量部

【００９２】

（低屈折率層用硬化性樹脂組成物４）

10

20

30

40

50

表面处理中空シリカ粒子(2)分散液: 10.8質量部(固形分2.2質量部)

表面处理中実シリカ粒子(3): 1.1質量部(固形分0.3質量部)

PETA: 1.3質量部

Irg 184: 0.1質量部

X-22-164E: 0.1質量部

MIBK: 57.8質量部

PGME: 28.8質量部

#### 【0093】

(低屈折率層用硬化性樹脂組成物5)

表面处理中空シリカ粒子(1)分散液: 8.4質量部(固形分1.7質量部)

10

PETA: 2.1質量部

Irg 184: 0.1質量部

X-22-164E: 0.1質量部

MIBK: 60.5質量部

PGME: 28.8質量部

#### 【0094】

(低屈折率層用硬化性樹脂組成物6)

表面处理中空シリカ粒子(1)分散液: 8.4質量部(固形分1.7質量部)

表面处理中実シリカ粒子(4): 1.1質量部(固形分0.3質量部)

20

PETA: 1.3質量部

Irg 184: 0.1質量部

X-22-164E: 0.1質量部

MIBK: 57.8質量部

PGME: 28.8質量部

#### 【0095】

(低屈折率層用硬化性樹脂組成物7)

表面处理中空シリカ粒子(1)分散液: 8.4質量部(固形分1.7質量部)

表面处理中実シリカ粒子(5): 1.4質量部(固形分0.4質量部)

PETA: 1.7質量部

Irg 184: 0.1質量部

30

X-22-164E: 0.1質量部

MIBK: 59.5質量部

PGME: 28.8質量部

#### 【0096】

(低屈折率層用硬化性樹脂組成物8)

表面处理中空シリカ粒子(1)分散液: 8.4質量部(固形分1.7質量部)

表面处理中実シリカ粒子(1): 1.4質量部(固形分0.4質量部)

PETA: 1.7質量部

Irg 184: 0.1質量部

40

X-22-164E: 0.1質量部

MIBK: 88.3質量部

#### 【0097】

(低屈折率層用硬化性樹脂組成物9)

表面处理中空シリカ粒子(1)分散液: 8.4質量部(固形分1.7質量部)

表面处理中実シリカ粒子(1): 4.2質量部(固形分1.3質量部)

PETA: 0.8質量部

Irg 184: 0.1質量部

X-22-164E: 0.1質量部

MIBK: 57.6質量部

PGME: 28.8質量部

50

## 【 0 0 9 8 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物の調製)

下記に示す組成の成分を配合して、ハードコート層用硬化性樹脂組成物を調製した。

## 【 0 0 9 9 】

(ハードコート層用硬化性樹脂組成物)

表面処理中実シリカ粒子(1): 25質量部(固形分0.3質量部)

UV1700-B: 25質量部

Irg184: 0.2質量部

MEK: 49.8質量部

## 【 0 1 0 0 】

(光学フィルムの作製)

(実施例1)

TAC基材(TF80UL)の一面側に、上記ハードコート層用硬化性樹脂組成物をバーコーティングし、温度70の熱オープン中で60秒間乾燥し、塗膜中の溶剤を蒸発させ、窒素雰囲気下、フュージョンUVシステムズ・ジャパン(株)の紫外線照射装置(光源Hバルブ)を用いて、紫外線を積算光量が200mJ/cm<sup>2</sup>になるように照射して塗膜を硬化させ、ハードコート層を形成した。

次いで、ハードコート層上に、上記低屈折率層用硬化性樹脂組成物1をバーコーティングし、ハードコート層と同様に紫外線照射を行い、低屈折率層を形成し、光学フィルムを得た。

なお、低屈折率層の膜厚は、島津製作所(株)製の分光光度計(UV-3100PC)を用いて測定した反射率の極小値が波長550nm付近になるように設定した。

## 【 0 1 0 1 】

(実施例2~4並びに比較例1~5)

実施例1において、低屈折率層用硬化性樹脂組成物1をそれぞれ、下記表1に示す低屈折率層用硬化性樹脂組成物に代えた以外は実施例1と同様にして、光学フィルムを得た。

ただし、比較例2では、中実シリカ粒子の分散平均粒径が低屈折率層の膜厚の半分を超えた。

比較例3では、中空シリカと中実シリカの平均粒径比が小さく耐擦傷性が劣り、比較例4では、中実シリカが表層付近に偏在せず、膜内に均一になって耐擦傷性が劣り、比較例5では、粒子が中実シリカを過剰にしてしまったので膜が硬いがもろくなったため密着性が悪くなっている。

実施例1~4並びに比較例1~5の低屈折率層の膜厚は、上記分光光度計によって測定した反射率が極小となった部分の反射率と波長から算出すると、全て約100nmであった。

## 【 0 1 0 2 】

## 【表1】

表1

	低屈折率層用 組成物番号	中空シリカ 粒径(nm)	中実シリカ 粒径(nm)	平均粒径の比 (中空/中実)
実施例1	1	60	12	5.0
実施例2	2	50	12	4.2
実施例3	3	60	7	11.7
実施例4	4	50	17	2.9
比較例1	5	60	-	-
比較例2	6	60	88	0.7
比較例3	7	60	44	1.3
比較例4	8	60	12	5.0
比較例5	9	60	12	5.0

## 【 0 1 0 3 】

(光学フィルムの評価)

上記実施例及び比較例の光学フィルムについて、それぞれ下記に示すように最低反射率、耐擦傷性、鉛筆硬度、密着性、及び、界面の最大高さ( Ry )について測定を行った。

中実粒子が界面を占める割合については、光学フィルムの断面TEM写真観察を実施し、上述した計算方法によって、算出した。

また、実施例2で得られた光学フィルムの膜厚方向の断面のTEM写真及びその低屈折率層における粒子の分布の様子を模式的に示した図を、それぞれ図6及び7に示す。本発明においては、図6のように、低屈折率層の500nm領域の横幅全体が完全に観察できる倍率でTEM写真撮影する。

【0104】

10

(反射率の測定)

島津製作所(株)製分光光度計(UV-3100PC)を用いて、入射角と反射角がそれぞれ、5°のときの最低反射率を測定した。

【0105】

(耐擦傷性の評価)

#0000のスチールウールを用い、荷重を変えて光学フィルム表面を10往復したときの傷の有無を目視により確認した。評価基準は以下の通りとした。

：傷がないもの

×：傷が多数(10本以上)認められるもの

耐擦傷性試験の加重は、4.9N加重と9.8N加重で実施し、この両方において傷がないもの： になる場合が良好とした。

20

【0106】

(鉛筆硬度の測定)

上記実施例及び比較例の光学フィルムについて、温度25℃、相対湿度60%の条件で2時間調湿した後、JIS K5600-5-4(1999)に規定する鉛筆硬度試験(4.9N荷重)を行い、傷のつかなかった最も高い硬度を求めた。

【0107】

(密着性の測定)

上記実施例及び比較例の光学フィルムについて、1mm角で合計100目の碁盤目を入れ、ニチバン(株)製工業用24mmセロテープ(登録商標)を用いて5回連続剥離試験を行い評価した。評価基準は以下の通りとした。

30

：剥離のないもの

×：剥離が認められる

【0108】

## 【 表 2 】

表2	最低反射率 (%)	耐擦傷性		鉛筆 硬度	密着	Ry ( $\times 10^{-3} \mu\text{m}$ )	中実粒子が 界面を占める割合	分散平均粒径2個分まで の深さに存在する 中実粒子の割合
		4.9N	9.8N					
実施例1	1.1	○	○	4H	○	9.4	100%	65%
実施例2	1.1	○	○	4H	○	8.9	100%	72%
実施例3	1.1	○	○	4H	○	9.2	100%	74%
実施例4	1.2	○	○	4H	○	9.6	100%	61%
比較例1	1.2	×	×	3H	○	20.1	0%	—
比較例2	1.4	×	×	3H	○	54.7	71%	100
比較例3	1.3	○	×	3H	○	12.3	20%	100
比較例4	1.1	○	×	3H	○	10.1	44%	37%
比較例5	1.2	○	×	3H	×	13.3	100%	34%

## 【 0 1 0 9 】

(結果のまとめ)

表1より、実施例では、最低反射率が低く、耐擦傷性及び硬度ともに良好であったことに加えて、密着性についても良好な結果が得られた。また、最大高さRyも低く、中実粒子が界面を占める割合も高かった。

図6の実施例2の低屈折率層の断面写真及びその模式図の図7から、中実粒子が断面の層平面方向500nmの範囲において、中空粒子が接している部分以外では100%の範囲を占めていることがわかる。

しかし、比較例1～5では、耐擦傷性は不十分な結果となり、硬度も低かった。比較例

10

20

30

40

50

5ではさらに密着性も低下した。これは、比較例1では、中実シリカが含まれていないためと考えられ、比較例2では、中実粒子が界面の50%以上を占めるものの、中実粒子の分散平均粒径が大きく、低屈折率層の界面の凹凸が大きくなり、界面の平滑性が低下したためと考えられる。比較例3では中実粒子の粒径が大きいため、中実粒子が界面を占める割合が小さくなったためであると考えられる。比較例4では、中実シリカが表層付近に偏在せず、膜内に均一になってしまい、中実粒子が界面を占める割合が小さくなったためであると考えられる。比較例5では粒子が過剰に存在することで脆くなってしまったためと考えられる。

【符号の説明】

【0110】

10

1、2、3、4 光学フィルム

10 光透過性基材

20 低屈折率層

21 領域

30 ハードコート層

40 低屈折率層の光透過性基材とは反対側の界面

50 中空粒子

60 中空粒子が接している部分

70 中実粒子

80 中実粒子の分散粒径2個分の深さ

20

90 界面の中実粒子が占めていない部分

100 低屈折率層の光透過性基材側の界面

110 高屈折率層

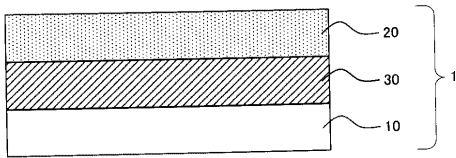
120 中屈折率層

130 帯電防止層

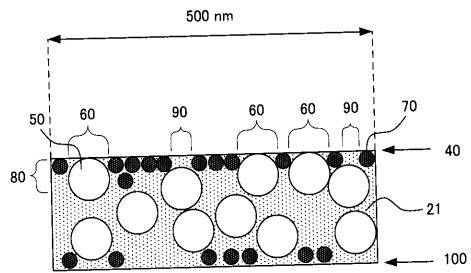
140 防汚層

150 中空粒子が接している部分以外の界面の中実粒子が占める範囲

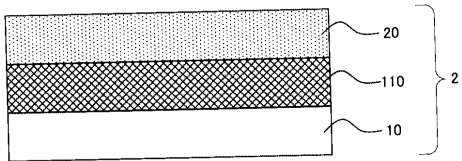
【図 1】



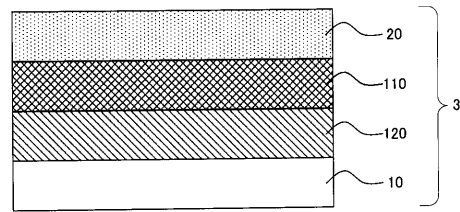
【図 2】



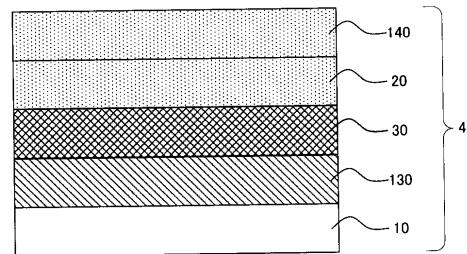
【図 3】



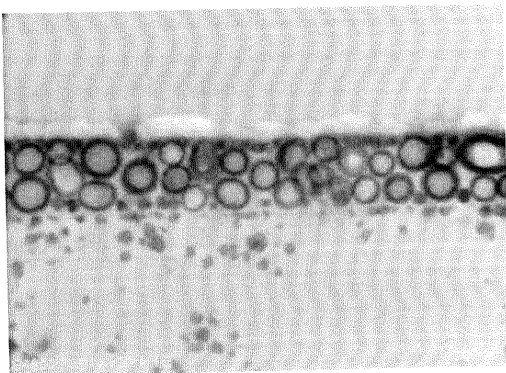
【図 4】



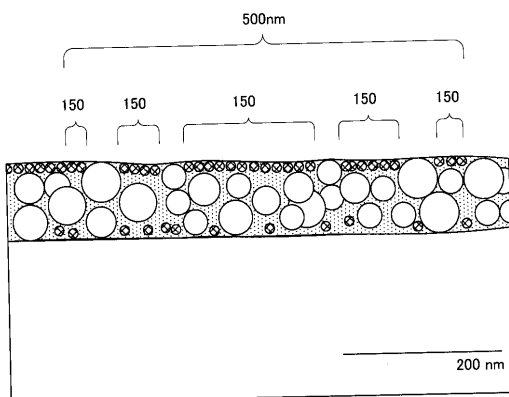
【図 5】



【図 6】



【図 7】





## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**B 3 2 B 5/14 (2006.01)** B 3 2 B 7/02 1 0 3  
 B 3 2 B 5/14

(72)発明者 中村 啓志  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内  
 (72)発明者 用木 麻友  
 東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号 大日本印刷株式会社内

審査官 薄井 義明

(56)参考文献 特開 2 0 0 8 - 1 0 7 7 9 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 2 1 7 2 5 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 3 - 3 2 2 7 0 3 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 9 / 0 2 2 6 3 9 ( WO , A 1 )  
 特開平 0 7 - 1 5 9 6 0 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 4 - 2 7 2 1 9 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 0 2 5 0 7 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 1 3 3 3 8 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 7 - 3 2 2 7 7 9 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 8 - 3 1 0 2 8 6 ( J P , A )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 3 1 1 8 6 8 ( US , A 1 )  
 特開 2 0 1 1 - 0 8 8 7 8 7 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 1 - 1 3 3 8 4 2 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 0 - 2 4 1 0 1 8 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 0 8 6 3 6 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 9 - 0 5 3 6 9 1 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 8 / 0 4 1 6 8 1 ( WO , A 1 )  
 米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 0 2 7 1 2 6 ( US , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 G 0 2 B 1 / 1 1 1  
 G 0 2 B 1 / 1 4