

(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2012-189802

(P2012-189802A)

(43) 公開日 平成24年10月4日(2012.10.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/11 (2006.01)	G02B 1/10 A	2H149
G02B 1/10 (2006.01)	G02B 1/10 Z	2H191
G02B 5/30 (2006.01)	G02B 5/30	2K009
B32B 27/18 (2006.01)	B32B 27/18 Z	4F100
G02F 1/1335 (2006.01)	G02F 1/1335	5G435
審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 54 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2011-53223 (P2011-53223)
 (22) 出願日 平成23年3月10日 (2011. 3. 10)

(71) 出願人 303046314
 旭化成ケミカルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100133307
 弁理士 西本 博之
 (74) 代理人 100140578
 弁理士 沖田 英樹
 (72) 発明者 秋元 光代
 岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成
 ケミカルズ株式会社内
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板及び表示装置

(57) 【要約】

【課題】良好な外観を有し、反射が抑制された反射防止フィルムを提供すること。

【解決手段】フィルム状の支持体と、

(A) 空隙率が5～80%である無機酸化物粒子、及び

(B) ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が2.3以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマー、を備えた、成膜性を有する有機－無機複合体を含み、前記支持体の一方の面側に設けられた低屈折率層と、を備える、反射防止フィルム。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

フィルム状の支持体と、

(A) 空隙率が 5～80%である無機酸化物粒子、及び

(B) ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が 2.3 以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマー、を備えた、成膜性を有する有機－無機複合体を含み、前記支持体の一方の面側に設けられた低屈折率層と、を備える、反射防止フィルム。

【請求項 2】

最小反射率が 0～2%である、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

10

【請求項 3】

全光線透過率が 86～100%である、請求項 1 又は 2 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】

ヘーズが 0～3%である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】

前記低屈折率層の水接触角が 65°以上である、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 6】

前記低屈折率層の油接触角が 10°以上である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

20

【請求項 7】

前記低屈折率層の屈折率が 1.05～1.4である、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】

前記低屈折率層の鉛筆硬度が HB 以上である、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 9】

前記支持体が、ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム又はポリカーボネートフィルムである、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

30

【請求項 10】

前記有機－無機複合体における、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量が 95 質量%以上である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 11】

前記有機－無機複合体の銅含有量が、当該有機－無機複合体の全質量を基準として 0.2 質量%以下である、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 12】

前記有機－無機複合体のフッ素含有量が、当該有機－無機複合体の全質量を基準として 0.1～60 質量%である、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

40

【請求項 13】

前記有機－無機複合体が、リビングラジカル重合により得られる、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 14】

前記無機酸化物粒子が中空シリカ粒子である、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 15】

前記無機酸化物粒子の含有量が、当該有機－無機複合体の全質量を基準として 30～85 質量%である、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 16】

50

前記ラジカル重合性モノマーが、スチレン類、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーを含む、請求項１～１５のいずれか１項に記載の反射防止フィルム。

【請求項１７】

前記ポリマーが、熱可塑性ポリマーである、請求項１～１６のいずれか１項に記載の反射防止フィルム。

【請求項１８】

前記ポリマーの分子量の分散度が１．０～１．９である、請求項１～１７のいずれか１項に記載の反射防止フィルム。

【請求項１９】

前記支持体の上に、ハードコート層を備え、更にその上に前記低屈折率層を備える、請求項１～１８のいずれか１項に記載の反射防止フィルム。

【請求項２０】

前記支持体又は前記ハードコート層の上に、高屈折率層を備え、更にその上に前記低屈折率層を備える、請求項１～１９のいずれか１項に記載の反射防止フィルム。

【請求項２１】

前記支持体又は前記ハードコート層の上に、中屈折率層、その上に前記高屈折率層を備え、更にその上に前記低屈折率層を備える、請求項２０に記載の反射防止フィルム。

【請求項２２】

請求項１～２１のいずれか１項に記載の反射防止フィルムを備える、偏光板。

【請求項２３】

請求項１～２１のいずれか１項に記載の反射防止フィルム、又は請求項２２に記載の偏光板を備える、表示装置。

【請求項２４】

前記有機－無機複合体を成形することにより前記低屈折率層を形成する、請求項１～２１のいずれか１項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【請求項２５】

前記有機－無機複合体を含むコーティング材をコーティングすることにより前記低屈折率層を形成する、請求項１～２１のいずれか１項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、成膜性を有する有機－無機複合体を含む反射防止フィルムに関する。また、本発明は、前記反射防止フィルムを用いた、偏光板及び表示装置に関する。

【背景技術】

【０００２】

一般に、陰極管表示装置（ＣＲＴ）、プラズマディスプレイ（ＰＤＰ）、エレクトロルミネッセンスディスプレイ（ＥＬＤ）や液晶表示装置（ＬＣＤ）等の表示装置（ディスプレイ）には、外光の反射によるコントラスト低下や、像の映り込み防止のために、反射防止膜が設けられている。

【０００３】

反射防止の手段としては、防眩処理（以下、「ＡＧ処理」ともいう。）と、反射防止処理（以下、「ＡＲ処理」ともいう。）に大別される。

ＡＧ処理とは、反射防止膜表面に数μｍの凹凸を形成し、光の散乱を利用して反射を抑制する方法である。ＡＧ処理は、反射率は抑制できるものの、μｍオーダーの凹凸があるため、透明性の維持が難しい。

他方、ＡＲ処理とは、光学干渉の原理に基づき、屈折率の異なる薄膜を積層することで、入射光と反射光が打ち消し合うことを利用し、反射率を抑制する方法である。一般的には、透明基材上に、直接又は他の層を介して、下層よりも屈折率の低い低屈折率層を形成することで得られる。

10

20

30

40

50

【0004】

従来、上記低屈折率層を形成するために、フッ素を含有する硬化性材料や、更に中空シリカを配合する方法が試みられており、特許文献1には、硬化性樹脂とフッ素含有アクリル樹脂微粒子を含有する防眩性フィルム、特許文献2には、フッ素含有硬化性塗液と中空シリカゾルを混合し、UV硬化させた減反射材の記載がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】再表2008-105117号公報

【特許文献2】特開2008-115329号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、良好な外観を有し、反射が抑制された反射防止フィルムを提供することを目的とする。本発明はまた、上記反射防止フィルムを用いた偏光板及び表示装置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】

【0007】

本発明は、以下のものに関する。

[1]

20

フィルム状の支持体と、

(A) 空隙率が5～80%である無機酸化物粒子、及び

(B) ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が2.3以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマー、を備えた、成膜性を有する有機-無機複合体を含み、前記支持体の一方の面側に設けられた低屈折率層と、を備える、反射防止フィルム。

[2]

最小反射率が0～2%である、[1]に記載の反射防止フィルム。

[3]

全光線透過率が86～100%である、[1]又は[2]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

30

[4]

ヘーズが0～3%である、[1]～[3]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[5]

前記低屈折率層の水接触角が65°以上である、[1]～[4]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[6]

前記低屈折率層の油接触角が10°以上である、[1]～[5]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[7]

40

前記低屈折率層の屈折率が1.05～1.4である、[1]～[6]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[8]

前記低屈折率層の鉛筆硬度がHB以上である、[1]～[7]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[9]

前記支持体が、ポリエチレンテレフタレートフィルム、トリアセチルセルロースフィルム又はポリカーボネートフィルムである、[1]～[8]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[10]

50

前記有機－無機複合体における、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量が95質量%以上である、[1]～[9]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[11]

前記有機－無機複合体の銅含有量が、当該有機－無機複合体の全質量を基準として0.2質量%以下である、[1]～[10]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[12]

前記有機－無機複合体のフッ素含有量が、当該有機－無機複合体の全質量を基準として0.1～60質量%である、[1]～[11]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[13]

前記有機－無機複合体が、リビングラジカル重合により得られる、[1]～[12]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[14]

前記無機酸化物粒子が中空シリカ粒子である、[1]～[13]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[15]

前記無機酸化物粒子の含有量が、当該有機－無機複合体の全質量を基準として30～85質量%である、[1]～[14]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[16]

前記ラジカル重合性モノマーが、スチレン類、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも1種のモノマーを含む、[1]～[15]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[17]

前記ポリマーが、熱可塑性ポリマーである、[1]～[16]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[18]

前記ポリマーの分子量の分散度が1.0～1.9である、[1]～[17]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[19]

前記支持体の上に、ハードコート層を備え、更にその上に前記低屈折率層を備える、[1]～[18]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[20]

前記支持体又は前記ハードコート層の上に、高屈折率層を備え、更にその上に前記低屈折率層を備える、[1]～[19]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム。

[21]

前記支持体又は前記ハードコート層の上に、中屈折率層、その上に前記高屈折率層を備え、更にその上に前記低屈折率層を備える、[20]に記載の反射防止フィルム。

[22]

[1]～[21]のいずれか1項に記載の反射防止フィルムを備える、偏光板。

[23]

[1]～[21]のいずれか1項に記載の反射防止フィルム、又は[22]に記載の偏光板を備える、表示装置。

[24]

前記有機－無機複合体を成形することにより前記低屈折率層を形成する、[1]～[21]のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

[25]

前記有機－無機複合体を含むコーティング材をコーティングすることにより前記低屈折率層を形成する、[1]～[21]のいずれか1項に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0008】

本発明によれば、良好な外観を有し、反射が抑制された反射防止フィルムと、それを用いた偏光板及び表示装置が提供される。

【0009】

本発明の反射防止フィルムは、透明性に優れ、無機酸化物粒子に直接ポリマーをグラフトした有機－無機複合体のみで、反射防止膜が成膜可能であるという点で、特許文献1の手法のように、硬化性樹脂とフッ素含有アクリル樹脂微粒子を硬化させて得られる、防眩性フィルムに比べ、有利である。

【0010】

また、特許文献2には、フッ素含有硬化性塗液と中空シリカゾルを混合し、UV硬化させた減反射材の記載があるが、変性した中空シリカのみでは成膜不能であり、フッ素含有硬化性塗液が必須とされている。その結果、得られる減反射材には熱可塑性が無く、成形加工ができないことや、中空シリカの分散が不均一になるため、最終商品の品質を損なう結果となるという点でも、特許文献2の方法は本発明とは異なる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】無機酸化物粒子の最大長及び最小幅の算出方法を示す模式図である。

【図2】本実施の形態に係る反射防止フィルムの模式断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明を実施するための形態（以下、本実施の形態）について詳細に説明する。なお、本発明は、本実施の形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

【0013】

本実施の形態の反射防止フィルムは、
フィルム状の支持体と、

（A）空隙率が5～80％である無機酸化物粒子、及び

（B）ラジカル重合性モノマーの重合により形成され、分子量の分散度が2.3以下であり、前記無機酸化物粒子に結合しているポリマー、を備えた、成膜性を有する有機－無機複合体を含む低屈折率層とから構成される。

【0014】

〔支持体〕

本実施の形態に係る支持体は、特に限定されるものではないが、偏光板や表示装置等への適用を考慮すると、全光線透過率が90％以上であり、且つ、ヘーズが2％以下である、透明性の支持体の使用が好ましい。

【0015】

本実施の形態に係る支持体の厚みは、特に限定されるものではないが、強度と重さとのバランスを考慮すると、好ましくは20 μ m～1mm、より好ましくは30 μ m～200 μ m、更に好ましくは40～120 μ mである。

【0016】

本実施の形態に係る支持体の材質は、特に限定されるものではないが、軽量で破損しにくいことから、樹脂製のフィルムを選択することが好ましい。中でも、光学特性に優れるという観点から、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、トリアセチルセルロース（TAC）フィルム、ポリカーボネート（PC）フィルムが好ましく、より好ましくは、PETフィルム、TACフィルムである。

【0017】

〔有機－無機複合体〕

本実施の形態の有機－無機複合体は、（A）空隙率が5～80％である無機酸化物粒子と、（B）ラジカル重合性モノマーの重合により形成されるポリマーとから構成される。この有機－無機複合体は、好ましくは、それ単独で成膜性を有する。ここでいう「成膜性

10

20

30

40

50

」とは、モノマー等の他のバインダー成分と混合されることなく、単独で膜、特には反射防止膜、を形成できる性質を意味する。

【0018】

〔(A) 空隙率が5～80%である無機酸化物粒子〕

無機酸化物粒子は、炭素以外の元素の酸化物である、無機酸化物から形成された粒子であれば、特に限定されるものではない。コーティング膜や成形体の透明性と屈折率制御の容易性の観点から、無機酸化物粒子は、中空粒子が好ましい。中空シリカ粒子又は多孔性シリカ粒子がさらに好ましい。これらの中でも、屈折率制御の観点から、中空シリカ粒子が好ましい。2種以上の無機酸化物粒子を組み合わせることも可能である。

【0019】

無機酸化物粒子の空隙率は、好ましくは5～80%である。空隙率が5%未満であると、屈折率制御効果が小さく、80%を超えると粒子の強度が低くなり、成形体等に加工した際に破損の可能性がある。一方、空隙率が5～80%であることにより、屈折率制御に優れ、見栄えのよい成形体を得ることができる。同様の観点から、この空隙率は、より好ましくは10～60%、更に好ましくは15～40%である。空隙率は「空隙率(%) = (空隙部分の体積) / (粒子全体の体積) × 100」で表され、空隙率の測定方法については後述の実施例において詳細に説明される。

【0020】

無機酸化物粒子の大きさは特に限定されるものではないが、無機酸化物粒子の平均粒径(粒子の外径の平均値)、は好ましくは1～200nmである。平均粒径が200nmより大きいと、有機-無機複合体を光学材料として使用したときに、光の散乱などの問題が発生し易くなる傾向があり、1nm未満であると、無機酸化物粒子を構成する物質固有の特性が変化する可能性がある。同様の観点から、無機酸化物粒子の平均粒径はより好ましくは2～100nm、更に好ましくは10～70nmである。特に、反射防止フィルム、偏光板、表示装置等に透明性が要求される場合には、粒子の大きさが、レイリー散乱領域に入る必要があるため、無機酸化物粒子の平均粒径が2～70nmであることが好ましく、10～60nmであることが更に好ましい。無機酸化物粒子の平均粒径の測定方法は後述の実施例において詳細に説明される。

【0021】

無機酸化物粒子の円形度は、0.5～1であることが好ましい。円形度が0.5～1であることにより、膜厚が薄いフィルムであっても、均一性を維持しやすい傾向にある。同様の観点から、この円形度は、より好ましくは0.7～1、更に好ましくは0.85～1である。円形度の測定方法については後述の実施例において詳細に説明される。

【0022】

無機酸化物粒子の最大長L及び最小幅Dは、特に限定されるものではないが、 $L/D \leq 2$ を満たすことが好ましい。 L/D が2より小さい場合、より優れた光学特性が得られる傾向にある。 L/D はより好ましくは1～1.5、更に好ましくは1～1.2である。 L/D の測定方法については後述の実施例において詳細に説明される。

【0023】

無機酸化物粒子の形状や結晶形は、上記空隙率の範囲を満たすものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、球状、結晶状、鱗片状、柱状、管状、繊維状、中空状、多孔質状等、様々な形状であってよい。中でも、屈折率制御の観点から、管状粒子、中空粒子、多孔質粒子が好ましく、特に好ましくは、中空粒子である。中空粒子の中でも、入手のし易さの観点から、中空シリカ粒子が好ましい。

【0024】

上記中空粒子の外殻厚みは特に限定されるものではないが、屈折率と成膜性のバランスの観点から、好ましくは1～30nm、更に好ましくは5～20nm、特に好ましくは7～12nmである。

【0025】

無機酸化物粒子の屈折率は、特に限定されるものではないが、屈折率制御効果が得られ

10

20

30

40

50

やすいことから、1.05～1.4程度であることが好ましい。屈折率設計と成膜性のバランスの観点からは、無機酸化物粒子の屈折率は、より好ましくは1.1～1.35、更に好ましくは1.15～1.3である。

【0026】

有機－無機複合体のガラス転移温度（以下、「T_g」ともいう。）は、特に限定されるものではないが、べたつきを抑制しつつ、良好な成膜性を付与できる傾向にあるという理由から、－10～180℃であることが好ましく、より好ましくは0～160℃、更に好ましくは20～150℃、特に好ましくは40～120℃である。

【0027】

有機－無機複合体のハロゲン含有量とは、有機－無機複合体に含まれる臭素及び塩素の合計量を指す。このハロゲン含有量は特に限定されるものではないが、成膜性が良好になりやすいという理由から、当該有機－無機複合体の全質量を基準として、0.001～5質量％であることが好ましく、より好ましくは、0.01～2質量％、更に好ましくは0.1～1質量％である。

【0028】

有機－無機複合体の銅含有量は、特に限定されるものではないが、着色を抑制するため、0.2質量％以下であることが好ましく、より好ましくは0.05質量％以下、更に好ましくは0.02質量％以下、特に好ましくは0.005質量％以下である。

【0029】

有機－無機複合体におけるフッ素含有量は、特に限定されるものではないが、汎用有機溶媒への分散性と、屈折率制御効果、撥水／撥油性、透明性とのバランスを考慮すると、当該有機－無機複合体の全質量を基準として0.1～60質量％であることが好ましく、より好ましくは1～50質量％、更に好ましくは、5～40質量％である。

【0030】

有機－無機複合体における無機酸化物粒子の含有量は、特に限定されるものではないが、屈折率制御の観点から、好ましくは2～96質量％、より好ましくは5～90質量％、更に好ましくは10～87質量％、特に好ましくは30～85質量％である。また、屈折率制御と成膜性や成形性の観点から、無機酸化物粒子の含有量は、有機－無機複合体の全体積を基準として好ましくは1～94体積％、より好ましくは5～85体積％、更に好ましくは7～83体積％、特に好ましくは23～80体積％である。

【0031】

〔（B）ポリマー〕

有機－無機複合体を構成するポリマーは、無機酸化物粒子の表面にカップリング剤（（C）重合開始基を有するカップリング剤）を介して共有結合により結合している。このポリマーは、1種又は2種以上のラジカル重合性モノマーをモノマー単位として含んでいる。有機－無機複合体は、異なるモノマー単位から構成される複数種のポリマーを含有している。

【0032】

上記ポリマーの重合形態は、特に限定されるものではないが、例えば、ホモポリマー、周期共重合ポリマー、ブロック共重合ポリマー、ランダム共重合ポリマー、グラジエント共重合ポリマー、テーパー共重合ポリマー又はグラフト共重合ポリマーが挙げられる。中でも、T_gや屈折率等の物性制御の観点から、共重合ポリマーが好ましい。

【0033】

上記ポリマーは、熱分解抑制の観点から、アクリル酸エステルと、メタクリル酸エステルとの共重合ポリマーであることが好ましい。また上記ポリマーは、成形性や加工性に優れることから、熱可塑性ポリマーであることが望ましい。ここでいう、熱可塑性ポリマーとは、T_g又は融点まで加熱することで軟化し、成形が可能なポリマーを指し、熱可塑性を持たない硬化性ポリマーとは、明確に区別される。ただし、一部に硬化性ポリマー（架橋性ポリマー）が共重合されたものであっても、熱可塑性ポリマーが主体であり、全体として熱可塑性を呈するものは、熱可塑性ポリマーとみなすことができる。

【0034】

ラジカル重合性のモノマーは、原子移動ラジカル重合（以下、「ATRP」ともいう。）
 ）、又は可逆的付加・脱離連鎖移動重合（以下、「RAFT」ともいう）で重合可能であることが好ましい。

【0035】

上記モノマーとしては、例えば、エチレン、「ブター-1, 3-ジエン、2-メチルブター-1, 3-ジエン、2-クロロブター-1, 3-ジエンのようなジエン類」、「スチレン、 α -メチルスチレン、4-メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アセトキシスチレン、4-クロロメチルスチレン2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロスチレン、4-アミノスチレンなどのスチレン類」、「アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸tert-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸オクタデシル、アクリル酸ベンジル、アクリル酸トリメチルシリル、アクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸2, 2, 3, 3, 1-テトラフルオロプロピル、アクリル酸1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル、アクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル、アクリル酸1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル、アクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、アクリル酸1H, 1H-ヘプタフルオロブチルなどのアクリル酸エステル類」、「メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸tert-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸オクチル、メタクリル酸オクタデシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸トリメチルシリル、メタクリル酸2-(ジメチルアミノ)エチル、メタクリル酸2-(ジエチルアミノ)エチル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシル、メタクリル酸1H, 1H, 3H-ヘキサフルオロブチル、メタクリル酸2, 2, 3, 3, 1-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸1H, 1H, 5H-オクタフルオロペンチル、メタクリル酸1H, 1H, 7H-ドデカフルオロペンチルなどのメタクリル酸エステル類」、「アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-シクロプロピルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどの(メタ)アクリル酸誘導体」、「酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、安息香酸ビニル、酪酸ビニルのようなビニルエステル類」、「ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類」、「ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、ビニルケトン類、N-ビニルピロール、N-ビニルカルバゾル、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドンなどのN-ビニル化合物」、「アリルアルコール、塩化アリル、酢酸アリル、塩化ビニル、塩化ビニリデンのようなアリル化合物」、「フッ化ビニル、フッ化ビニリデンなどのフッ素アルキル基を有する化合物」、「アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジル等の官能性モノマー類」が挙げられる。中でも、コーティング膜や成形体の透明性を特に重視する場合は、スチレン類、アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルを選択することが好ましい。

【0036】

上記モノマーの中でも、屈折率制御や撥水性／撥油性の付与の観点から、フッ素を含有するモノマーを少なくとも1種以上選択することが好ましく、入手が容易であることから、アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸2, 2, 3, 3, 1-テトラフルオロプロピル、アクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、アクリル酸1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 3, 3, 1-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル、及びメタクリル酸1, 1, 1, 3, 3, 3, 1-ヘキサフルオロイソプロピルが更に好ましい。

【0037】

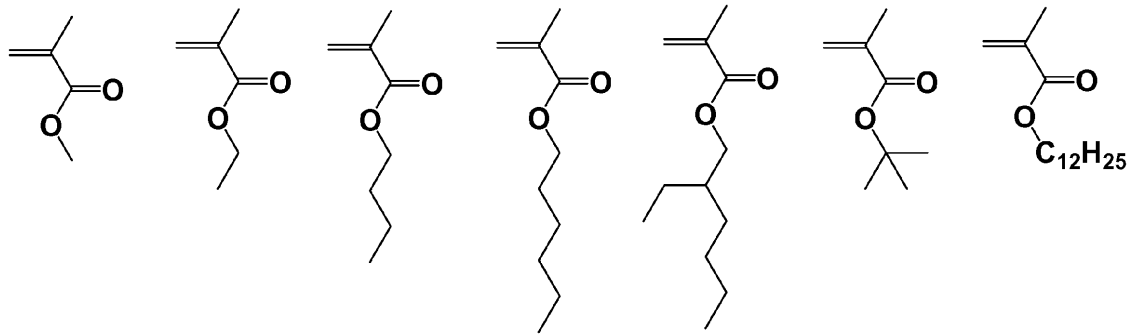
またフッ素を含有しないモノマーとしては、入手が容易であることから、スチレン類、

アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルからなる群より選択される少なくとも１種のモノマーの使用が好ましく、中でも、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル及びメタクリル酸ブチルから選ばれるモノマーが好ましい。

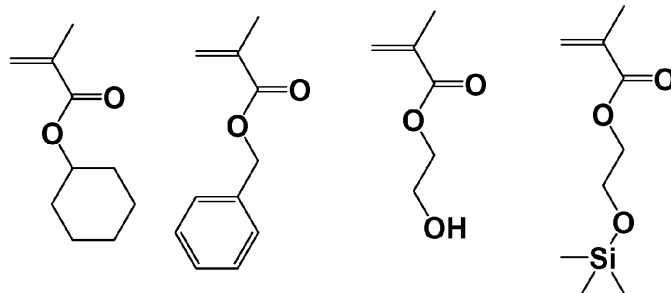
【００３８】

以下に、好ましいモノマーの具体例を化学式で示す。

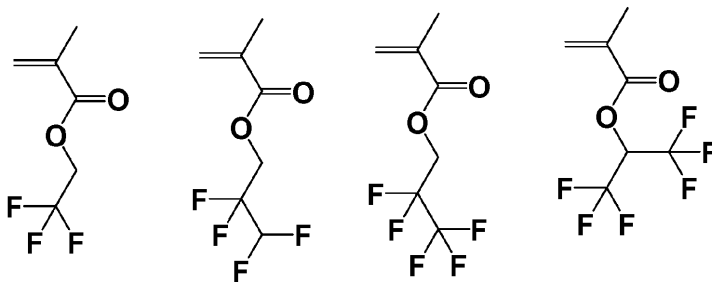
【化１】



10



20

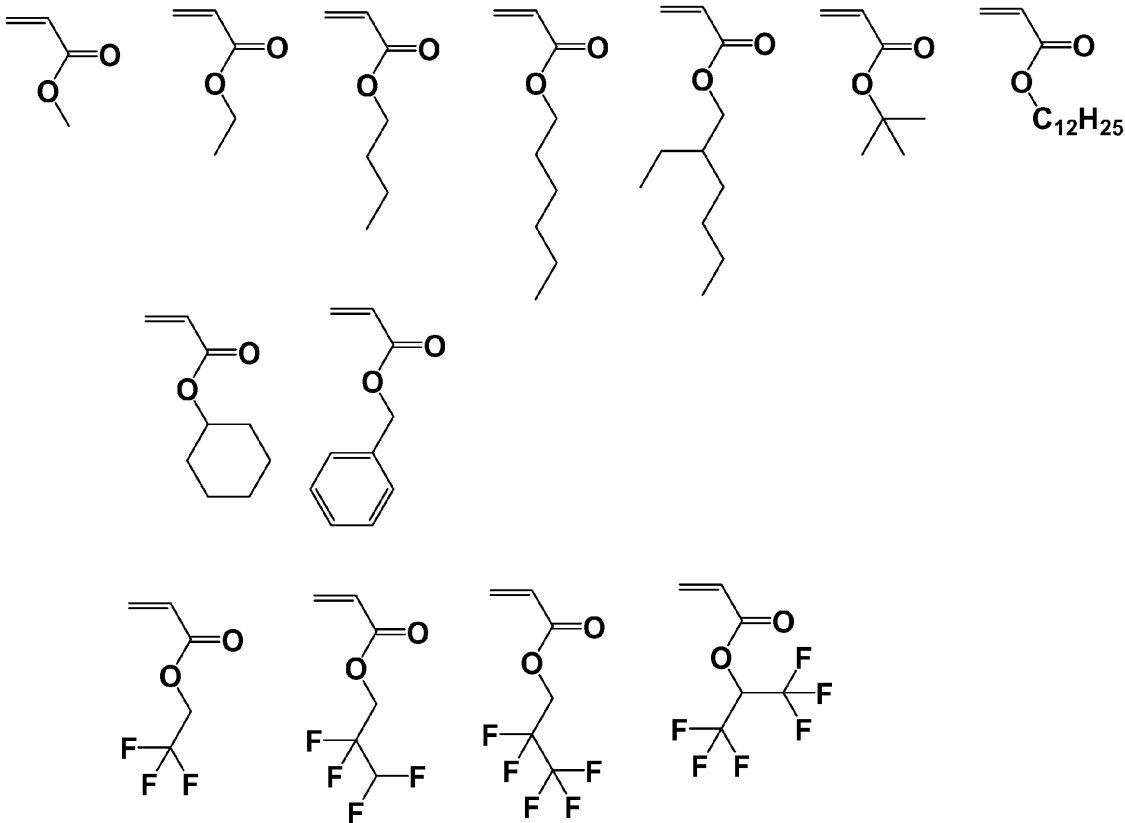


30

メタクリル酸エステル

【００３９】

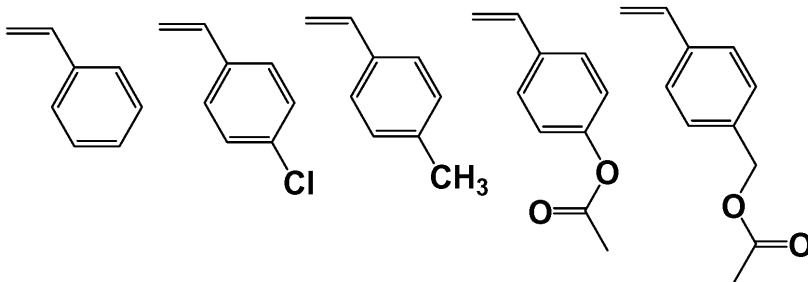
【化 2】



アクリル酸エステル

【0040】

【化 3】



スチレン類

【0041】

上記ポリマーの形状は、特に限定されるものではないが、例えば、鎖状、分岐鎖状、ラダー型、スター型が挙げられる。その他、任意の置換基等を導入し、分散性や相溶性を向上させることも可能である。

【0042】

上記ポリマーの分子量は、特に限定されるものではないが、その数平均分子量（以下、「 M_n 」ともいう。）は、好ましくは $500 \sim 500000 \text{ g/mol}$ 、より好ましくは $5000 \sim 200000 \text{ g/mol}$ 、更に好ましくは $10000 \sim 100000 \text{ g/mol}$ である。 M_n が 500 g/mol 未満であると、無機酸化物粒子の凝集が起こり易くなる傾向があり、 500000 g/mol を超えると、無機酸化物としての特性が発現されにくくなったり、有機-無機複合体の他の物質との相溶性が低下したりする傾向がある。

【0043】

上記ポリマーの分子量の分散度は、質量平均分子量（以下、「 M_w 」ともいう。）と M_n より、下記式により求められる。

$$\text{分子量の分散度} = M_w / M_n$$

ここでいうM_n及びM_wは、後述の実施例において詳細に説明されるように、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）により測定される、ポリメタクリル酸メチル換算の値である。

【0044】

本実施の形態において、分子量の分散度は2.3以下である。分子量の分散度が2.3以下であることにより、無機酸化物粒子の凝集が効果的に抑制される。分散性の観点からは、ポリマーの分子量（鎖長）が揃っていること、つまり、分子量の分散度が1に近い値であることが好ましい。係る観点から、分子量の分散度は、好ましくは1.0～1.9、更に好ましくは1.0～1.7、特に好ましくは1.0～1.5である。

【0045】

本実施の形態における、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量は、後述の方法で求められ、透明性維持の観点から、その量は好ましくは50質量%以上、より好ましくは70質量%以上、更に好ましくは95質量%以上、特に好ましくは97質量%以上である。無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量が50質量%未満であると、反射防止膜を形成した際に、フリーポリマーが有機-無機複合体間の空洞を埋めるため、所望の屈折率よりも、屈折率が高くなる傾向がある。

【0046】

〔（C）重合開始基を有するカップリング剤〕

本実施の形態における（C）カップリング剤は、無機酸化物粒子表面と、上述のポリマーとを連結するために用いられる化合物である。このカップリング剤は、重合開始基と、無機酸化物粒子表面と反応して結合を生成する官能基とを有する化合物であれば、特に限定されるものではない。このときの無機酸化物粒子表面は、無機酸化物そのものから形成されていてもよいし、表面処理されていてもよい。ここでいう表面処理とは、化学反応、熱処理、光照射、プラズマ照射、放射線照射等により、無機酸化物粒子表面を官能基により修飾することである。

【0047】

カップリング剤を、無機酸化物粒子表面と結合させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、無機酸化物粒子表面の水酸基とカップリング剤とを反応させる方法や、無機酸化物粒子表面の表面処理により導入された官能基とカップリング剤とを反応させる方法がある。無機酸化物粒子に結合したカップリング剤に、更にカップリング剤を反応させて、複数のカップリング剤を連結することも可能である。また、カップリング剤の種類によっては、水や触媒を併用してもよい。

【0048】

カップリング剤が有する官能基は、特に制限はないが、例えば無機酸化物粒子表面の水酸基との反応により結合を生成する場合には、リン酸基、カルボキシ基、酸ハライド基、酸無水物基、イソシアネート基、グリシジル基、クロロシリル基、アルコキシシリル基、シラノール基、アミノ基、ホスホニウム基及びスルホニウム基等が挙げられる。中でも、反応性と、酸残存量や着色とのバランスの観点から、好ましいのは、イソシアネート基、クロロシリル基、アルコキシシリル基及びシラノール基であり、更に好ましくは、クロロシリル基及びアルコキシシリル基である。中でも、反応性の観点から、クロロシリル基が特に好ましい。

【0049】

カップリング剤の官能基数は、特に限定されるものではないが、副生成物の除去が容易であることから、一官能又は二官能であることが好ましく、特に好ましくは一官能である。

【0050】

カップリング剤が有する重合開始基は、重合開始能を有する官能基であれば、特に限定されるものではない。例えば、後述のニトロキシド媒介ラジカル重合（以下、「NMP」ともいう。）、原子移動ラジカル重合（以下、「ATRP」ともいう。）、可逆的付加・脱離連鎖移動重合（以下、「RAFT」ともいう。）に用いられる重合開始基が挙げられ

10

20

30

40

50

る。

【0051】

NMPにおける重合開始基は、ニトロキシド基が結合している基であれば、特に限定されるものではない。

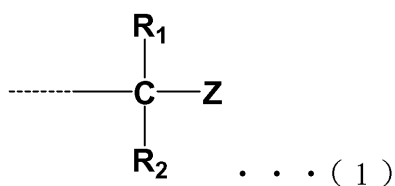
【0052】

ATRPにおける重合開始基は、典型的には、ハロゲン原子を含む基である。ハロゲン原子の結合解離エネルギーが低いことが好ましい。例えば、3級炭素原子に結合したハロゲン原子、ビニル基、ビニリデン基及びフェニル基等の不飽和炭素－炭素結合に隣接する炭素原子に結合したハロゲン原子、カルボニル基、シアノ基及びスルホニル基等のヘテロ原子含有共役性基に直接結合するか又はこれらに隣接する原子に結合したハロゲン原子が導入された基が、好ましい構造として挙げられる。より具体的には、下記一般式（1）で表される有機ハロゲン化物基、及び、一般式（2）で表されるハロゲン化スルホニル基が好適である。

10

【0053】

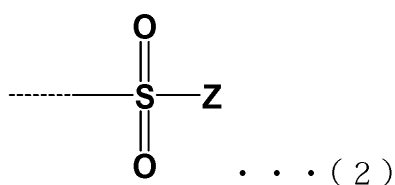
【化4】



20

【0054】

【化5】



【0055】

式（1）及び（2）中、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に水素原子、置換基を有していてもよい炭素数1～20のアルキル基、置換基を有していてもよいアリル基、置換基を有していてもよい炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基、又は置換基を有していてもよいアルキルアリール基を示し、Zはハロゲン原子を示す。

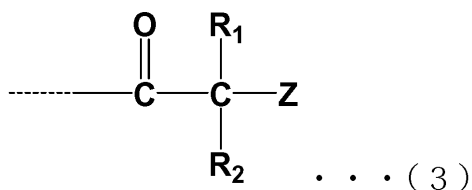
30

【0056】

式（1）の重合開始基は、下記一般式（3）に示されるように、カルボニル基を有するものであってもよい。式（3）中、 R_1 、 R_2 及び Z は、式（1）中の R_1 、 R_2 及び Z と同義である。

【0057】

【化6】

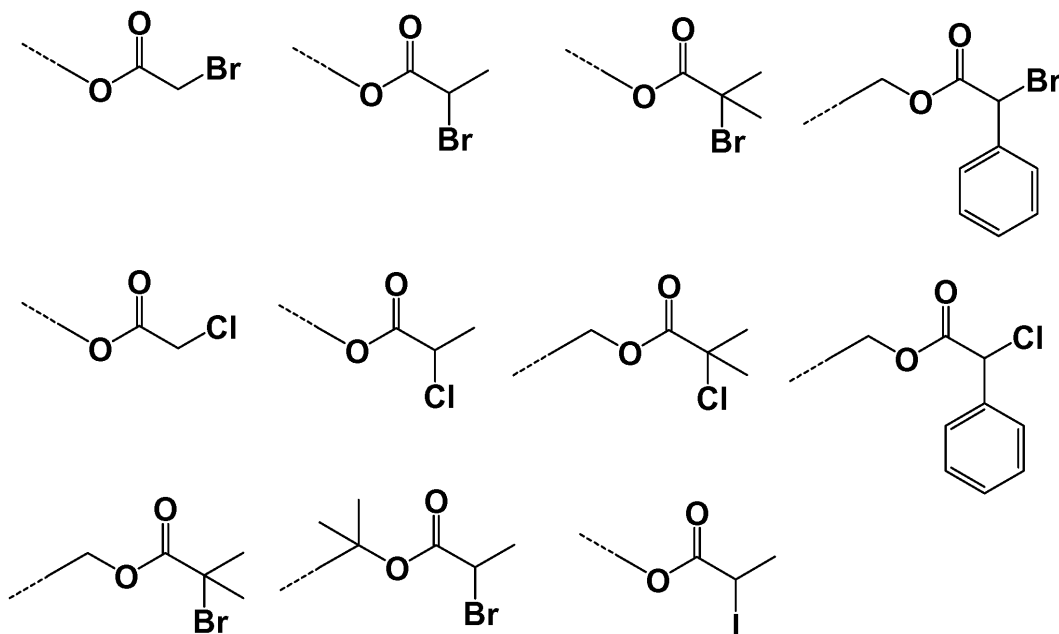


40

【0058】

式（3）の重合開始基の具体例を下記化学式に示す。

【化 7】



10

【0059】

R A F Tにおける重合開始基は、R A F T剤として機能するイオウ原子を含有する基であれば、特に限定されるものではない。そのような重合開始基の例としては、トリチオカーボネート、ジチオエステル、チオアミド、チオカルバメート、ジチオカルバメート、チオウラン、チオ尿素、ジチオオキサミド、チオケトン及びトリスルフィドが挙げられる。

20

【0060】

好適なカップリング剤の具体例としては、以下のようなシラン化合物がある。

- ・ 3-（2-プロモイソブチロキシ）プロピルジメチルクロロシラン（C a s 番号：370870-81-8）
- ・ プロピオン酸，2-プロモ-2-メチルー，3-（ジクロロメチルシリル）プロピルエステル（C a s 番号：1057260-39-5）
- ・ プロピオン酸，2-プロモ-2-メチルー，3-（トリクロロシリル）プロピルエステル（C a s 番号：688359-84-4）
- ・ 3-（メトキシジメチルシリルプロピル）-2-プロモ-2-メチルプロピオネート（C a s 番号：531505-27-8）
- ・ 3-（ジメトキシメチルシリルプロピル）-2-プロモ-2-メチルプロピオネート（C a s 番号：1186667-60-6）
- ・ 3-（トリメトキシシリルプロピル）-2-プロモ-2-メチルプロピオネート（C a s 番号：314021-97-1）
- ・ （3-（2-プロモイソブチリル）プロピル）ジメチルエトキシシラン（C a s 番号：265119-86-6）
- ・ （3-（2-プロモイソブチリル）プロピル）メチルジエトキシシラン（C a s 番号：1186667-65-1）
- ・ プロピオン酸，2-プロモ-2-メチルー，3-（トリエトキシシリル）プロピルエステル（C a s 番号：880339-31-1）
- ・ プロピオン酸，2-プロモ-，3-（クロロジメチルシリル）プロピルエステル（C a s 番号：438001-36-6）
- ・ プロピオン酸，2-プロモ-，3-（トリクロロシリル）プロピルエステル（C a s 番号：663174-64-9）
- ・ プロピオン酸，2-プロモ-，3-（メトキシジメチルシリル）プロピルエステル（C a s 番号：861807-46-7）
- ・ （3-（2-プロモプロピオニル）プロピル）ジメチルエトキシシラン（C a s 番号：

30

40

50

2 6 5 1 1 9 - 8 5 - 5)

・ (3 - (2 - プロモプロピオニル) プロピル) トリエトキシシラン (C a s 番号 : 1 2 3 3 5 1 3 - 0 6 - 8)

【 0 0 6 1 】

〔有機－無機複合体の製造方法〕

本実施の形態に係る有機－無機複合体は、例えば、無機酸化物粒子と重合開始基を有するカップリング剤とを反応させて表面改質無機酸化物粒子を製造する工程と、重合開始基により開始されるリビングラジカル重合により、無機酸化物粒子に結合しているポリマーを形成させる工程と、を備える方法により得ることができる。

【 0 0 6 2 】

無機酸化物粒子とカップリング剤との反応により、無機酸化物粒子の表面にカップリング剤が導入された表面改質無機酸化物粒子が得られる。無機酸化物粒子とカップリング剤との反応は、これらが分散又は溶解する反応液中で行うことができる。必要により反応液を加熱してもよい。

【 0 0 6 3 】

表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量とは、表面改質無機酸化物粒子中に含まれる臭素と塩素の合計量を示す。このハロゲン含有量は、特に限定されるものではないが、成膜性維持の観点から、0.02～10質量%であることが好ましく、さらに好ましくは0.1～4質量%、さらに好ましくは0.3～2質量%、特に好ましくは0.5～1.5質量%である。

【 0 0 6 4 】

生成するポリマーの分子量の分散度を小さくすることができる点で、リビングラジカル重合（以下、「LRP」ともいう。）を選択することが好ましい。LRPとしては、NMP、ATRP及びRAFTがある。この中でも、重合開始剤の汎用度、適用可能なモノマーの種類の多さ、重合温度等の点から、ATRPが特に好ましい。

【 0 0 6 5 】

ラジカル重合の方式は特に限定されず、例えば、塊状重合法又は溶液重合法を選択できる。更に、生産性や安全性の観点から、懸濁重合、乳化重合、分散重合、シード重合等の方式を採用してもよい。

【 0 0 6 6 】

重合温度は、特に限定されるものではなく、重合方法やモノマー種に応じ、適宜、選択することができる。例えばATRPやRAFTの場合、重合温度は好ましくは－50℃～200℃、更に好ましくは0℃～150℃、特に好ましくは20℃～130℃である。モノマーがアクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを含む場合、50～130℃で重合を行うと、比較的短時間で精密重合することができる。

【 0 0 6 7 】

重合反応は、無溶媒で行っても、溶媒存在下で行ってもよい。溶媒を使用する場合、表面改質無機酸化物粒子の分散性と、重合触媒の溶解性とが良好な溶媒が好ましい。溶媒は単独で用いても、複数種を組み合わせ使用してもよい。

【 0 0 6 8 】

溶媒の使用量は、特に限定されるものではないが、例えば、モノマー100質量部に対し、0～2000質量部が好ましく、より好ましくは0～1000質量部である。溶媒量が少ないと、反応速度が大きい傾向にあり有利であるが、モノマー種や重合条件によっては、重合溶液粘度が高くなる傾向にある。また、溶媒量が多いと、重合溶液粘度が低くなるが、反応速度が低下するため、適宜、配合比率を調整するのが好ましい。

【 0 0 6 9 】

重合反応は、無触媒で行っても、触媒を使用して行ってもよいが、生産性の観点から、触媒を使用することが好ましい。触媒の種類は、特に限定されるものではないが、重合方法やモノマー種等により、任意の触媒を適宜、使用すればよい。例えば、ATRPの場合、触媒の種類は、一般的に知られている各種のものの中から、重合方式等に応じて適宜選

10

20

30

40

50

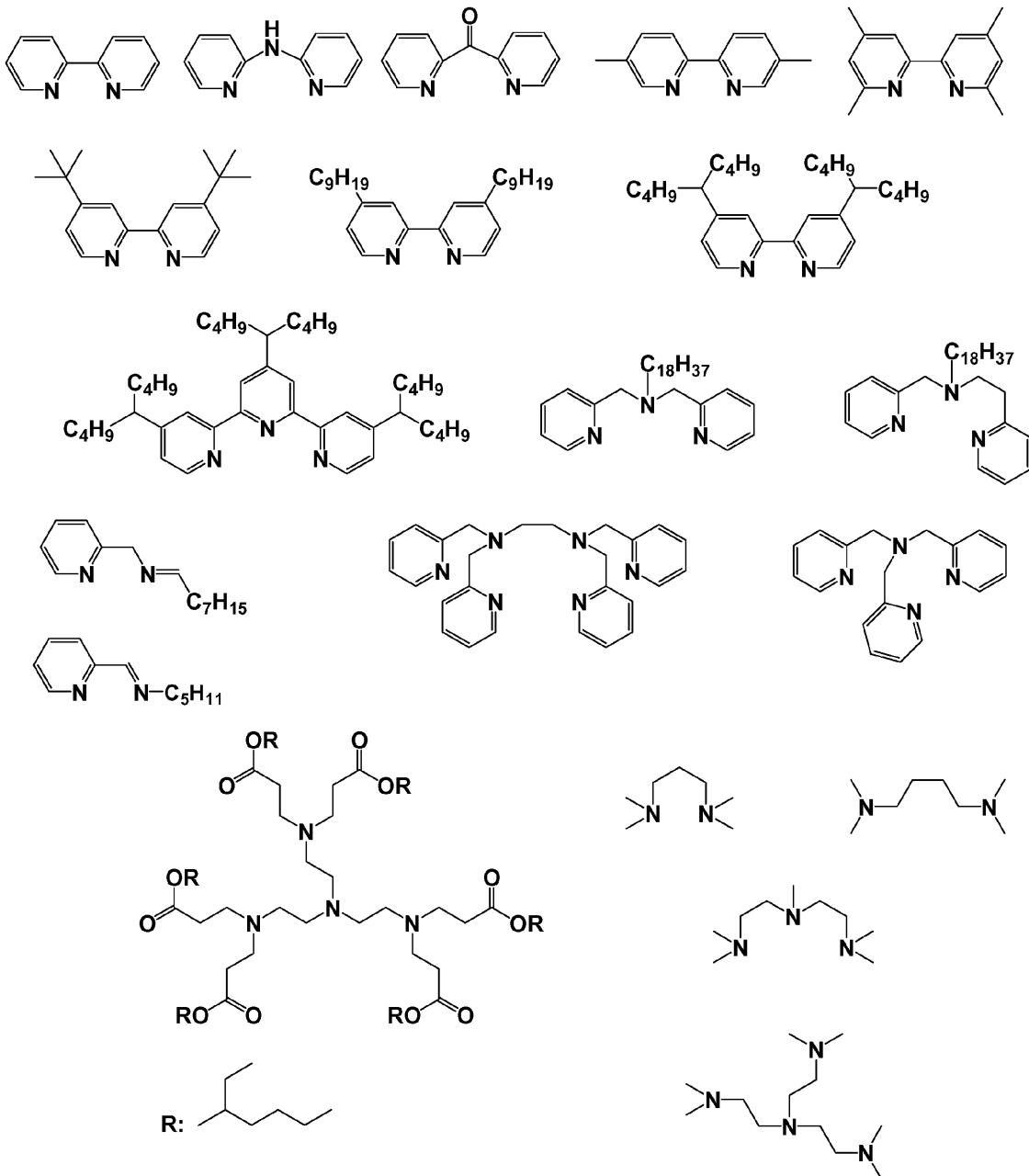
択すればよい。具体的には、例えば、 $\text{Cu}(0)$ 、 Cu^+ 、 Cu^{2+} 、 Fe^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ru^{2+} 又は Ru^{3+} を含む金属触媒を使用できる。中でも、分子量や分子量分布の高度な制御を達成する為には、特に Cu^+ を含む1価の銅化合物及び0価の銅が好ましい。その具体例としては、 $\text{Cu}(0)$ 、 CuCl 、 CuBr 等が挙げられる。これらは、単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよい。更に、1価の銅化合物に加え、 CuCl_2 、 CuBr_2 、 CuO 等の、少量の2価の銅化合物を組み合わせて使用しても良い。これらの、触媒の使用量は、重合開始基1モルに対して、通常0.01～100モル、好ましくは0.01～50モル、更に好ましくは0.01～10モルである。

【0070】

金属触媒は、通常、有機配位子と併用される。金属への配位原子としては、例えば、窒素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子等が挙げられる。中でも、窒素原子、リン原子が好ましい。有機配位子の具体例としては、2,2'-ビピリジン及びその誘導体、1,10-フェナントロリン及びその誘導体、テトラメチルエチレンジアミン、N,N,N',N"-ペンタメチルジエチレントリアミン（以下、「PMDETA」ともいう。）
10、トリス（ジメチルアミノエチル）アミン（以下、「Me6TREN」ともいう。）
、トリス（2-ピリジルメチル）アミン、トリフェニルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類の重合を行う場合は、PMDETA、Me6TREN、2,2'-ビピリジン及びその誘導体の1つである4,4'-ジ（5-ノニル）-2,2'-ジピリジン（以下、「dNbpy」ともいう。）が好
20ましい。有機配位子の具体例を下記化学式に示す。

【0071】

【化 8】



10

20

30

【0072】

金属触媒と有機配位子とは、別々に添加して重合系中で混合してもよいし、予め混合してからそれらを重合系中へ添加してもよい。特に、銅化合物を使用する場合は、前者の方法が好ましい。

【0073】

重合反応において、上記に加え、添加剤を必要に応じて使用することができる。添加剤の種類としては、特に限定されるものではないが、例えば、分散剤・安定剤、乳化剤（界面活性剤）等が挙げられる。

【0074】

分散剤・安定剤は、その機能を有するものであれば特に限定されるものではないが、ポリヒドロキシスチレン、ポリスチレンスルホン酸、ビニルフェノール（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン（メタ）アクリル酸エステル共重合体、スチレン-ビニルフェノール（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のポリスチレン誘導体；ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポチエチル（メタ）アクリレート、ポリブチル（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリル酸誘導体

40

50

；ポリメチルビニルエーテル、ポリエチルビニルエーテル、ポリブチルビニルエーテル、ポリイソブチルビニルエーテル等のポリビニルアルキルエーテル誘導体；セルロース、メチルセルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース等のセルロース誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリ酢酸ビニル等のポリ酢酸ビニル誘導体；ポリビニルピリジン、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリ－２－メチル－２－オキサゾリン等の含窒素ポリマー誘導体；ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等のポリハロゲン化ビニル誘導体；ポリジメチルシロキサン等のポリシロキサン誘導体等の各種疎水性又は親水性の分散剤、安定剤が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。

10

【００７５】

乳化剤（界面活性剤）は、その機能を有するものであれば、特に限定されるものではないが、ラウリル硫酸ナトリウムなどのアルキル硫酸エステル塩、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムなどのアルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、脂肪酸塩、アルキルリン酸塩、アルキルスルホコハク酸塩等のアニオン系乳化剤；アルキルアミン塩、第四級アンモニウム塩、アルキルベタイン、アミノオキサイド等のカチオン系乳化剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルア릴エーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル等のノニオン系乳化剤等が挙げられる。これらは単独で使用してもよいし、複数を組み合わせて使用してもよい。

20

【００７６】

〔反射防止フィルム〕

本実施の形態の反射防止フィルムは、フィルム状の支持体と、支持体の一方の面側に設けられた後述の低屈折率層とを備える。本実施の形態の反射防止フィルムは、反射抑制の観点から、その最小反射率は０～２．３％であることが好ましく、０～２％であることがより好ましく、０～１．５％であることがさらに好ましく、０～１％であることがさらに好ましく、０～０．５％であることが特に好ましい。最小反射率が２．３を超えると、映り込み抑制効果が目視では判断しにくくなる傾向にある。

30

【００７７】

本実施の形態の反射防止フィルムは、優れた透明性と光学特性を有しており、その指標である、全光線透過率は、特に限定されるものではないが、好ましくは８６～１００％、より好ましくは８８～１００％、更に好ましくは９０～１００％である。同様に、ヘーズの値は、特に限定されるものではないが、好ましくは０～５％、より好ましくは０～３％、更に好ましくは０～２％である。

【００７８】

本実施の形態の反射防止フィルムにおける上記低屈折率層の水接触角は、撥水性の指標であり、その値は特に限定されるものではないが、好ましくは６５°以上、より好ましくは７５°以上、さらに好ましくは８０°以上、さらにより好ましくは９０°以上である。接触角が６５°以上であると、水性の汚れに対し、付着抑制効果や、良好な拭き取り性を発現しやすい。

40

【００７９】

本実施の形態の反射防止フィルムにおける上記低屈折率層の油接触角は、撥油性の指標であり、その値は特に限定されるものではないが、好ましくは１０°以上、より好ましくは２０°以上、さらに好ましくは３０°以上、さらにより好ましくは４５°以上、特に好ましくは６０°以上である。接触角が１０°以上であると、油性の汚れに対し、付着抑制効果が発現しやすい。特に接触角が６０°以上であると、油性マジックのインクを弾くため、膜の上に字が正常に書けなくなり、その痕跡も容易に拭き取れるようになる。

【００８０】

50

本実施の形態の反射防止フィルムは、上記要件を満たすものであれば、特に限定されるものではないが、支持体と低屈折率層の他に、ハードコート層、高屈折率層、中屈折率層等を、光学干渉によって反射率が減少するように屈折率、膜厚、層の数、層順等を考慮して、適宜選択し、組み合わせて積層することが好ましい。

【0081】

本実施の形態の反射防止フィルムの好ましい積層例を以下に示し、その模式断面図を図2に示す。一般的に、支持体及びハードコート層を除いた、「低屈折率層」、「高屈折率層+低屈折率層」、「中屈折率層+高屈折率層+低屈折率層」を、反射防止膜という。この反射防止膜の膜厚は、特に限定されるものではないが、好ましくは50nm~1μm、より好ましくは80nm~500nm、更に好ましくは100~300nmである。50nm未満であると、強度の維持が難しくなる傾向にあり、1μmを超えると、反射防止フィルムを表示装置に組み込んだ際に、商品の重量が重くなる傾向にある。

- (1) 支持体/低屈折率層(図2(a)に相当)
- (2) 支持体/ハードコート層/低屈折率層(図2(b)に相当)
- (3) 支持体/高屈折率層/低屈折率層(図2(c)に相当)
- (4) 支持体/ハードコート層/高屈折率層/低屈折率層(図2(d)に相当)
- (5) 支持体/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層(図2(e)に相当)
- (6) 支持体/ハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層(図2(f)に相当)

ここで、

低屈折率層：支持体の屈折率及びハードコート層の屈折率のいずれよりも低い屈折率を有する層、

高屈折率層：支持体の屈折率及びハードコート層の屈折率のいずれよりも高い屈折率を有する層、

中屈折率層：支持体の屈折率及びハードコート層の屈折率のいずれよりも高く、かつ高屈折率層の屈折率よりも低い屈折率を有する層、
である。

【0082】

[低屈折率層]

本実施の形態の低屈折率層は、上述の有機-無機複合体を含む。本実施の形態の低屈折率層は、後述の方法で成形するか、コーティング材をコーティングすることで製造できる。また、これらの方法を組み合わせて、製造することも可能である。

【0083】

本実施の形態の低屈折率層の屈折率は、特に限定されるものではないが、好ましくは1.05~1.4、より好ましくは1.05~1.37、更に好ましくは1.05~1.35、特に好ましくは1.05~1.28である。特に、屈折率が1.28以下であると、高屈折率層を設けなくても、反射率の低い反射防止フィルムが設計できるため、製造コストを抑制できる。

【0084】

本実施の形態の低屈折率層に含まれる無機酸化物粒子は、光学特性の観点から、偏りや塊が無く、均一に分散していることが好ましい。

【0085】

本実施の形態の低屈折率層の硬度は、特に限定されるものではないが、その鉛筆硬度は、好ましくはHB以上、さらに好ましくはF以上である。

【0086】

本実施の形態に係る低屈折率層の厚みは、特に限定されるものではないが、50~300nmであることが好ましく、より好ましくは50~250nm、更に好ましくは80~200nm、特に好ましくは100~120nmである。50nm未満であると強度が維持できない可能性があり、300nmを超えると、光の干渉により反射抑制効果に影響が出る可能性がある。また膜厚の設計を行うために、光の干渉作用を利用した「λ/4則」

を利用し、効果的な膜厚を算出することも可能である。

【0087】

また反射抑制効果を更に高めるために、低屈折率層を複数設けて多層構造としても良い。その場合は、各層の膜厚を合計したものが、上記の好ましい膜厚になるようにすれば良い。

【0088】

また前記低屈折率層の上に、厚さ0.5～20nmの被膜を形成させることで、防汚性を向上させることも可能である。この被膜の厚みは、1～10nmが好ましく、更に好ましくは2～5nm、更に好ましくは、2.5～3.5nmである。厚みが20nmを超えると、反射率への影響が大きくなり、0.5nm未満であると、防汚効果が小さくなる。

10

【0089】

[高屈折率層]

本実施の形態に係る高屈折率層は、上記要件を満たすものであれば、特に限定されるものではないが、高い屈折率と良好な耐候性を有する点で、 ZrO_2 、 TiO_2 、 $BaTiO_3$ 等の無機酸化物粒子を含有するものが好ましい。またその膜厚は特に限定されるものではないが、好ましくは50nm～30μm、より好ましくは50nm～3μm、更に好ましくは60～500nmである。

【0090】

また反射抑制効果を更に高めるために、高屈折率層を複数設けて多層構造としても良い。その場合は、各層の膜厚を合計したものが、上記の好ましい膜厚になるようにすれば良い。

20

【0091】

[中屈折率層]

本実施の形態に係る中屈折率層は、上記要件を満たすものであれば、特に限定されるものではないが、その膜厚は、好ましくは50nm～30μm、より好ましくは50nm～3μm、更に好ましくは60～500nmである。

【0092】

また反射抑制効果を更に高めるために、中屈折率層を複数設けて多層構造としても良い。その場合は、各層の膜厚を合計したものが、上記の好ましい膜厚になるようにすれば良い。

30

【0093】

[ハードコート層]

本実施の形態に係るハードコート層は、鉛筆硬度がH以上のものであれば、特に限定されるものではないが、好ましくは2H以上、より好ましくは3H以上、更に好ましくは4H以上である。鉛筆硬度がH未満であると、支持体の強度を補強することが難しくなる。

【0094】

またその膜厚は、特に限定されるものではないが、500nm～50μmが好ましく、更に好ましくは1～50μm、更に好ましくは2～10μmである。500nm未満であると強度が発現しにくくなり、50μmを超えると、表示装置の部品として組み込んだ際に、製品重量が重くなるからである。

40

【0095】

[反射防止フィルムの製造方法]

本実施の形態の反射防止フィルムの製造方法は、特に限定されるものではないが、好ましい具体例を、以下に示す。これらの製造方法は、単独でも、組み合わせて使用することも可能である。

【0096】

(製法1：低屈折率層が成形により得られる反射防止フィルムの製造方法)

本実施の形態に係る低屈折率層は、上述の有機－無機複合体を所定の形状に成形し、製造することができる。成形方法は特に限定されないが、通常は、温度、圧力、光（可視光、紫外線、赤外線、近赤外線等）、電子線、プラズマ、衝撃波等の刺激を、有機－無機複

50

合体に与え、所望の形状に成形するのが一般的である。例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、キャスト成形等、一般のポリマー材料の成形法を採用することができる。また、その形状も、何ら限定されるものではなく、例えば、ブロック状、ペレット状、板状、フィルム状等、様々な形態をとり得る。また成形時に、溶媒、添加剤、可塑剤、油脂、乳化剤（界面活性剤）、カップリング剤、酸、アルカリ、モノマー、オリゴマー、ポリマー、顔料、染料、香料、色素、火薬・爆薬、肥料、医薬品、医薬品添加物、医薬部外品、食品、食品添加物、調味料、無機粒子、硬化剤、硬化促進剤、酸発生剤、カチオン発生剤等を加えて成形用組成物を準備し、これを成形することは、何ら制限されない。

【0097】

本実施の形態の反射防止フィルムは、成形で得られた上記低屈折率層を、支持体、ハードコート層、高屈折率層等の上に、接着することで製造することができる。また、支持体、ハードコート層、高屈折率層等の上で、前記有機－無機複合体を成形しながら、一体成形し、反射防止フィルムを得ることも可能である。

【0098】

（製法2：低屈折率層がコーティングにより得られる反射防止フィルムの製造方法）

本実施の形態の低屈折率層は、有機－無機複合体を含むコーティング材を、コーティングし、製造することができる。

【0099】

（a）コーティング材

本実施の形態に係るコーティング材は、上述の有機－無機複合体を含み、低屈折率層を形成するために用いられる材料である。コーティング材の形態は、液体でも固体でもよく、溶媒、添加剤、可塑剤、油脂、乳化剤（界面活性剤）、カップリング剤、酸、アルカリ、モノマー、オリゴマー、ポリマー、顔料、染料、香料、色素等の有機－無機複合体以外の物質を含んでいてもよい。

【0100】

後述のとおりコーティングの手法は、特に限定されるものではないが、大面積にコーティング可能であることや設備コストの抑制が可能であるため、ウエットコート法を採用することが望ましい。そのためには、コーティング材は、上述の有機－無機複合体を溶媒に分散させた液体であることが好ましい。

【0101】

ここで使用する溶媒は、特に限定されるものではないが、上述の有機－無機複合体の分散性が良好で、比較的安全性が高く、汎用的な有機溶媒が好ましい。これらの溶媒は、単独で用いても、複数を混合して使用しても構わない。成膜性と安全性の観点から、有機溶媒の蒸発速度は、酢酸ブチルを100とした場合に、好ましくは20～600、更に好ましくは50～200である。同様の観点から、有機溶媒の沸点は好ましくは75～200℃、更に好ましくは90～180℃である。

【0102】

有機溶媒の具体例としては、メチルイソブチルケトン（MIBK）、メチルエチルケトン（MEK）等のケトン類、トルエン、アニソール等のベンゼン環を含む化合物、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、酢酸2－メトキシ－1－メチルエチル（PGMEA）等が挙げられる。

【0103】

コーティング材における固形分濃度は、特に限定されるものではないが、分散性と成膜性のバランスから、コーティング材全体質量を基準として、好ましくは1～70質量%、更に好ましくは5～50質量%、特に好ましくは10～20質量%である。固形分濃度は、有機－無機複合体をそのまま直接希釈して調整してもよいし、希薄溶液をエバポレーター等で濃縮して調製してもよい。

【0104】

（b）コーティング方法

本実施の形態に係る低屈折率層のコーティング方法は、上述のコーティング材を、後述

10

20

30

40

50

の手法でコーティングする方法であれば、特に限定されるものではないが、一般的には、支持体〔例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルム（以下、「PETフィルム」ともいう。）、トリアセチルセルロースフィルム（以下、「TACフィルム」ともいう。）、ポリカーボネートフィルム（以下、「PCフィルム」ともいう。）、ガラス、金属、シリコンウエハ、LED、半導体、CD、DVD等〕、ハードコート層、高屈折率層、中屈折率層等の上に、コーティング材をコーティングし、乾燥させることで、数nm～数cmの厚みの反射防止膜を、形成させ、反射防止フィルムを製造する方法である。

【0105】

コーティングの手法としては、「蒸着、スパッタリング、イオンプレーディング等のドライコーティング法」や、「印刷、スリットコート、バーコート、カーテンコート、ワイヤーバーコート、アプリケーション塗工、スピンコート、ブレードコート、エアナイフコート、グラビアコート、マイクログラビアコート、ロールコート、リバーズロールコート、スプレーコート、ディップコート、ダイコート、フローコート、押し出しコート等のウェットコーティング法」等が、一般的に知られている。また上述の方法以外に、「フィルム成形、ラミネート成形、射出成形、ブロー成形、圧縮成形、回転成形、押出成形、延伸成形等の成形加工法」を応用し、低屈折率層を形成する手法もある。これらの手法は、単独でも、複数を組み合わせて使用することも可能である。

【0106】

〔偏光板〕

一般的な偏光板とは、特定方向に偏光、又は偏波した光だけに限って通過させる板を指す。本実施の形態の偏光板は、本発明の反射防止フィルムを備える偏光板であれば、特に限定されるものではないが、偏光子の表面と裏面の両面に設置される、2枚の保護フィルムのうち、少なくとも1枚に、前記反射防止フィルムを用いたものであることが、好ましい。前記反射防止フィルムが、保護フィルムを兼ねることで、偏光板の製造コストを低減することが可能であり、前記反射防止フィルムを偏光板の最表層に設置すると、外光の映り込みが抑制された偏光板を、製造することができる。

【0107】

前記反射防止フィルムを、偏光子の保護フィルムの片側として使用する場合は、支持体の裏側（反射防止膜が設置されない側）の面を、アルカリで、鹼化処理する必要がある。鹼化処理の手法は、特に限定されるものではないが、具体的には、以下の2つの方法が例示できる。

（1）支持体に、反射防止膜を形成後、アルカリ液中に1回以上浸漬し、全体を鹼化処理する。

（2）支持体に、反射防止膜を形成する前、又は、形成した後に、支持体の裏側（反射防止膜が設置されない側）の面に、アルカリ液を塗布し、加熱、水洗、中和等の処理を施すことで、支持体の裏面のみを鹼化処理する。

【0108】

上記（1）の方法は、TACフィルム等の支持体と、同じ工程で処理できるという点では優れているが、反射防止膜等が鹼化処理により劣化する可能性があるため、品質的には、上記（2）の方法を選択する方が好ましい。

【0109】

本実施の形態に係る偏光子は、特に限定されるものではないが、具体例としては、ヨウ素系偏光子、二色系染料を用いる染料偏光子、ポリエーテル系偏光子等が挙げられる。ヨウ素系偏光子や染料偏光子は、一般的に、一般に、延伸前又は後にポリビニルアルコール（以下、PVAという。）フィルムを染色することによって製造される。一般には、ポリ酢酸ビニルを鹼化することによって得られたPVAを使用するが、改質PVAを使用することも可能である。PVAフィルムの染色は、任意の手段、例えば、ヨウ素-ヨウ化カリウム水溶液中に浸漬させるか、ヨウ素溶液又は染色溶液を、スプレッドコート又は噴霧することによって実施できる。PVAフィルムの延伸時には、PVAを架橋結合するための添加剤（例：ホウ酸化合物）を、使用することが好ましい。

【0110】

[表示装置]

一般的な表示装置とは、コンピュータ、テレビ、携帯電話、ワードプロセッサ等の機器から出力される、静止画、動画、文字等の画像信号を表示する装置であり、一般的には、ディスプレイ、モニター等と呼ばれている。

【0111】

本実施の形態の表示装置とは、本発明の反射防止フィルムを備える表示装置であれば、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、液晶表示装置（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、有機ELディスプレイ（ELD）や陰極管表示装置（CRT）、表面電界ディスプレイ（SED）等の表示装置が好ましく、中でも液晶表示装置（LCD）が特に好ましい。

10

【0112】

液晶表示装置（LCD）の種類は、特に限定されるものではないが、透過型、反射型又は半透過型が好ましく用いられる。

【0113】

本発明の反射防止フィルムに、透明な支持体を使用した場合、支持体側を表示装置の画像表示面に接着して用いることができる。また、液晶表示装置（LCD）に用いる場合は、上記偏光板形態に加工した後、液晶セルの表面に、本発明の反射防止フィルムが最表面になるように設けて使用することができる。

20

【0114】

[液晶表示装置（LCD）]

本実施の形態の液晶表示装置（LCD）の形態は、特に限定されるものではないが、液晶セル及びその両側に配置された2枚の偏光板を有し、液晶セルは、2枚の電極基板の間に液晶を担持しているものが好ましい。更に光学異方性層が、液晶セルと一方の偏光板との間に1枚配置されるか、又は液晶セルと双方の偏光板との間に2枚配置されていても良い。

【0115】

本発明の反射防止フィルムを、液晶表示装置（LCD）の偏光子の表面保護フィルムの片側として用いる場合は、液晶セルが、ツイステッドネマチックモード（TNモード）、スーパーツイステッドネマチックモード（STNモード）、バーティカルアライメントモード（VAモード）、インプレインスイッチングモード（IPSモード）、オブティカリコンペンセイテッドベンドセルモード（OCBモード）であることが好ましい。

30

【0116】

(TNモード)

TNモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に水平配向し、さらに60°～120°にねじれ配向している。TNモードの液晶セルは、カラーTF-T液晶表示装置として最も多く利用されている。

【0117】

(STNモード)

STNモードの液晶セルでは、電圧無印加時において液晶分子の並びのねじれ角が、180°～270°にねじれ配向し、これにより印加電圧の僅かな差によって大きな配向変化を実現できる。

40

【0118】

(VAモード)

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。VAモードの液晶セルには、次の(1)～(4)が含まれる。

(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル

(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル

50

(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-A SMモード) の液晶セル

(4) SURVIVALモードの液晶セル

【0119】

(IPSモード)

IPSモードの液晶セルは、ネマチック液晶に横電界をかけてスイッチングする方式である。

【0120】

(OCBモード)

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に (対称的に) 配向させるベンド配向モードの液晶セルである。棒状液晶性分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。

【0121】

[プラズマディスプレイパネル (PDP)]

本実施の形態のプラズマディスプレイパネル (PDP) は、一般に、ガス、ガラス基板、電極、電極リード材料、厚膜印刷材料、蛍光体により構成される。ガラス基板は、前面ガラス基板と後面ガラス基板の2枚である。2枚のガラス基板には電極と絶縁層を形成する。後面ガラス基板には、さらに蛍光体層を形成する。2枚のガラス基板を組み立てて、その間にガスを封入する。

【0122】

またプラズマディスプレイパネル (PDP) の前面に、前面板を配置することがある。前面板はプラズマディスプレイパネルを保護するために十分な強度を備えていることが好ましい。前面板は、プラズマディスプレイパネルと隙間を置いて使用することもできるし、プラズマディスプレイ本体に直貼りして使用することもできる。

【0123】

プラズマディスプレイパネル (PDP) のようなディスプレイ装置では、光学フィルターとして、本発明の反射防止フィルムをディスプレイ表面に直接貼り付けることができる。また、ディスプレイの前に前面板が設けられている場合は、前面板の表側 (外側) 又は裏側 (ディスプレイ側) に光学フィルターとしての反射防止フィルムを貼り付けることもできる。

【0124】

[タッチパネル]

本発明の反射防止フィルムは、例えば、特開2002-48913号公報等に記載されるタッチパネルなどに応用することが可能である。

【0125】

[有機ELディスプレイ (ELD)]

本発明の反射防止フィルムは、有機EL素子等の保護フィルムとして用いることができる。

【0126】

本実施の形態に係る反射防止フィルム、偏光板及び表示装置の用途は、特に限定されるものではないが、ディスプレイ、モニター、タッチパネル、コンピュータ、テレビ、携帯電話、テレビ電話、電子書籍、ゲーム機等の玩具、カーナビゲーションシステム、電子看板、電子表示板、太陽電池、メガネレンズ、カメラレンズ等に、好適に利用できる。

【0127】

本実施の形態に係る、反射防止フィルム、偏光板及び表示材料は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で、各種有機樹脂、着色剤、レベリング剤、滑剤、界面活性剤、シリコーン系化合物、反応性希釈剤、非反応性希釈剤、酸化防止剤、光安定剤等を含含有していてもよい。また、一般に樹脂用の添加剤 (可塑剤、難燃剤、安定剤、帯電防止剤、耐衝撃強化剤、発泡剤、抗菌・防カビ剤、フィラー、防曇剤、架橋剤等) として供される物質を、配合し

10

20

30

40

50

ても差し支えない。他の物質が含まれていてもよい。他の物質としては、溶剤、油脂、油脂加工品、天然樹脂、合成樹脂、顔料、染料、色素、剥離剤、防腐剤、接着剤、脱臭剤、凝集剤、洗浄剤、脱臭剤、pH調整剤、感光材料、インク、電極、めっき液、触媒、樹脂改質剤、可塑剤、柔軟剤、農薬、殺虫剤、殺菌剤、医薬品原料、乳化剤・界面活性剤、防錆剤、金属化合物、フィラー、化粧品・医薬品原料、脱水剤、乾燥剤、不凍液、吸着剤、着色剤、ゴム、発泡剤、着色剤、研磨剤、離型剤、凝集剤、消泡剤、硬化剤、還元剤、フラックス剤、皮膜処理剤、鋳物原料、鉱物、酸・アルカリ、ショット剤、酸化防止剤、表面被覆剤、添加剤、酸化剤、火薬類、燃料、漂白剤、発光素子、香料、コンクリート、繊維（カーボンファイバー、アラミド繊維、ガラス繊維等）、ガラス、金属、賦形剤、崩壊剤、結合剤、流動化剤、ゲル化剤、安定剤、保存剤、緩衝剤、懸濁化剤、粘稠剤等が挙げられる。

10

【実施例】

【0128】

以下に本実施の形態をより具体的に説明した実施例を例示する。ただし、本発明はその要旨を超えない限りにおいて以下の実施例に限定されるものではない。

【0129】

実施例及び比較例における物性の評価は以下の手順で行った。

【0130】

＜無機酸化物粒子の空隙率、平均粒径、中空粒子の外殻厚み＞

〔平均粒径〕

20

（１）0.1gの有機－無機複合体と、9.9gのクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）をサンプル瓶にはかりとり、そこに回転子を入れた。内容物をスターラーで30分間攪拌した後、30分間超音波処理を施して、サンプル溶液を得た。

（２）上記サンプル溶液を、グリッド（応研商事株式会社製、「STEM100Cuグリッド」）に滴下し、風乾させて、有機－無機複合体の膜を形成させた。

（３）グリッド上の有機－無機複合体を、高分解能走査透過電子顕微鏡（以下、「HR-STEM」ともいう。）（株式会社日立製作所製、「HD-2300A」）の透過モードで観察し、撮影を行った。ただし、粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。

（４）撮影されたHR-STEM像を、画像解析ソフト（旭化成エンジニアリング株式会社製、「A像くん」）によって処理し、粒子200個について、各々の粒子の外径の円相当径を求めた。本明細書において、「円相当径」とは、粒子の面積と等しい面積を有する円の直径を指す。

30

（５）200個の粒子の円相当径のうち、上位5%及び下位5%の数値を除去し、残り90%の平均値を求め、その値を「無機酸化物粒子の平均粒径」とした。

【0131】

〔中空粒子の外殻厚み〕

（６）次いで、上記（１）～（３）と同様の方法で得られた、HR-STEM像を、上記画像解析ソフトによって処理し、中空粒子200個について、各々の中空粒子の内径の円相当径を求めた。本明細書において、「円相当径」とは、粒子の面積と等しい面積を有する円の直径を指す。

40

（７）200個の粒子の円相当径のうち、上位5%及び下位5%の数値を除去し、残り90%の平均値を求め、その値を「中空粒子の平均内径」とした。

（８）上記で求めた、無機酸化物粒子の平均粒径と、中空粒子の平均内径より、中空粒子の外殻厚みを以下の式に従って、算出した。

中空粒子の外殻厚み＝（無機酸化物粒子の平均粒径－中空粒子の平均内径）／2・・・（６）

【0132】

〔空隙率〕

無機酸化物粒子の形態を、HR-STEMで観察し、無機酸化物粒子に空隙が観察され

50

ない場合は、空隙率 0 %とした。また、無機酸化物粒子に空隙が観察された場合は、下記式に従って、無機酸化物粒子の空隙率 (%) を算出した。

空隙率 (%) = (無機酸化物粒子中の空隙部分の体積) / (無機酸化物粒子全体の体積) × 100

具体的には、中空粒子の場合の空隙率は、以下の手順で求めた。

[中空粒子の空隙率]

(9) 上記中空粒子の平均内径から、以下の式に従って、中空粒子の内腔半径 a を求めた。

中空粒子の内腔半径 a = 中空粒子の平均内径 / 2 …… (7)

(10) 上記無機酸化物粒子の平均粒径から、以下の式に従って、無機酸化物粒子の半径 b を求めた。 10

無機酸化物粒子の半径 b = 無機酸化物粒子の平均粒径 / 2 …… (8)

(11) 上記 (9) ~ (10) で求めた、中空粒子の内腔半径 a、及び、無機酸化物粒子の半径 b を、以下の式に代入し、無機酸化物粒子の空隙率を求めた。

空隙率 (%) = (4 π a³ / 3) / (4 π b³ / 3) × 100 …… (9)

【0133】

<無機酸化物粒子の円形度>

(1) 0.1 g の有機-無機複合体と、9.9 g のクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）をサンプル瓶にはかりとり、そこに回転子を入れた。内容物をスターラーで 30 分間攪拌した後、30 分間超音波処理を施して、サンプル溶液を得た。 20

(2) 上記サンプル溶液を、グリッド（応研商事株式会社製、「STEM100Cu グリッド」）に滴下し、風乾させて、有機-無機複合体の膜を形成させた。

(3) グリッド上の有機-無機複合体を、HR-STEM の透過モードで観察し、撮影を行った。ただし、無機酸化物粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。

(4) 撮影された HR-STEM 像を、上記画像解析ソフトによって処理し、無機酸化物粒子（粒子の外径）の「円相当径」と「周囲長」を算出した。算出された円相当径及び周囲長に基づき、下記式に従って、無機酸化物粒子 200 個各々の円形度を求めた。円形度が 0.5 以上である場合を「A」、円形度が 0.5 未満の場合を「B」と判定した。

円形度 = (円相当径から求めた円周長) / (周囲長) …… (10)

ここで、(円相当径から求めた円周長) = (円相当径) × π である。 30

(5) 200 個の無機酸化物粒子の円形度のうち、上位 5 % 及び下位 5 % の数値を除去し、残り 90 % の平均値を求め、その値を無機酸化物粒子の円形度とした。

【0134】

<無機酸化物粒子の L/D>

(1) 0.1 g の有機-無機複合体と、9.9 g のクロロホルム（和光純薬工業株式会社製）をサンプル瓶にはかりとり、そこに回転子を入れた。内容物をスターラーで 30 分間攪拌した後、30 分間超音波処理を施して、サンプル溶液を得た。

(2) 上記サンプル溶液を、グリッド（応研商事株式会社製、「STEM100Cu グリッド」）に滴下し、風乾させて、有機-無機複合体の膜を形成させた。

(3) グリッド上の有機-無機複合体を、HR-STEM の透過モードで観察し、撮影を行った。ただし、無機酸化物粒子の大きさや形状に応じ、任意の測定倍率を選択した。 40

(4) 上記 HR-STEM 像を、上記画像解析ソフトによって処理し、無機酸化物粒子 200 個各々の外径の、「最大長」及び「最小幅」を算出した。図 1 は、各無機酸化物粒子の最大長及び最小幅の算出方法を示す模式図である。図 1 に示されるように、「最大長」とは、HR-STEM 像における無機酸化物粒子の周上の任意の 2 点間の距離の最大値を指し、「最小幅」とは、無機酸化物粒子が最大長を示す方向に対して垂直な方向における無機酸化物粒子の幅を指す。

(5) 求められた最大長 L 及び最小幅 D を下記式に代入して、無機酸化物粒子 200 個各々の L/D を求めた。

L/D = (最大長) / (最小幅) …… (11) 50

(6) 200個の無機酸化物粒子のL/Dのうち、上位5%及び下位5%の数値を除去し、残り90%の平均値を求め、その値を無機酸化物粒子のL/Dとした。

【0135】

＜無機酸化物粒子の屈折率＞

無機酸化物粒子の屈折率は、標準屈折液（Cargill社製）を使用して、以下の方法により求めた。ただし、所望の屈折率の標準屈折液が入手できない場合は、屈折率既知の試薬で代用した。

(1) 無機酸化物粒子の分散液をエバポレーターに採り、分散媒を蒸発させた。

(2) これを120℃の真空乾燥機で乾燥し、粉末にした。

(3) 屈折率既知の標準屈折液を、2～3滴ガラス板上に滴下し、これに上記粉末を混合した。

(4) 上記(3)の操作を種々の標準屈折液で行い、混合液が透明になったときの標準屈折液の屈折率を無機酸化物粒子の屈折率とした。

【0136】

＜表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量の測定＞

表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量を、燃焼処理及びそれに続くイオンクロマトグラフ法により、以下の手順で求めた。

(1) サンプルを酸素気流中で、石英燃焼管を使用して燃焼させ、発生したガスを、吸収液（3%過酸化水素水）に吸収させた。

(2) 吸収液を適宜希釈し、吸収液中の臭素イオンと塩素イオンの量を、イオンクロマトグラフ（Dai-ichi社製、「ICS-2000」）で、測定した。

(3) 測定された臭素イオン及び塩素イオンの合計量から、表面改質無機酸化物粒子の質量に対する、臭素イオン及び塩素イオンの合計量を、ハロゲン含有量として求めた。

【0137】

＜ポリマーの比重＞

ASTM D792に準じて測定した。

【0138】

＜ポリマーの分子量及び分子量の分散度＞

ポリマーの分子量及び分子量の分散度を、「分解法」又は「添加法」により求めた。成膜性有機－無機複合体が、トルエンに対して易分散の場合は「分解法」で測定を行い、難溶性の場合は「添加法」で測定した。

【0139】

[分解法]

(前処理)

無機酸化物粒子に結合したポリマーの分子量測定のための前処理として、以下の手順に従って、有機－無機複合体に対してふっ化水素酸処理（以下、「HF処理」ともいう。）を施した。

(1) テフロン（登録商標）製回転子を入れたテフロン（登録商標）製、又は、任意の樹脂製容器に、2mLのトルエン（和光純薬工業株式会社製）と、15mgの相間移動触媒（Aldrich社製、「Alquat 336」）を加え、攪拌して、相間移動触媒がトルエンに溶解した溶液を得た。

(2) 溶液に有機－無機複合体のサンプル200mgを加え、攪拌により溶解させた。

(3) 得られた溶液に、更に、2mLのふっ化水素酸（和光純薬工業株式会社製、濃度：46～48%）を加え、室温で24時間攪拌して、無機酸化物粒子からポリマーを分離した。

(4) 上記溶液を、炭酸カルシウム（和光純薬工業株式会社製）の水溶液によって中和した。この時、相分離が悪い場合は、さらにトルエン2mLを加えて遠心分離した溶液を使用してもよい。

【0140】

(分子量測定)

10

20

30

40

50

上記前処理で得られたサンプル溶液について、下記の条件によりゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）の測定を行った。測定結果から、ポリメタクリル酸メチルスタンダード（創和科学株式会社製）を用いて作成した検量線に基づいて、メインピークのポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量（ M_n ）及び質量平均分子量（ M_w ）を求めた。

- ・装置：東ソー株式会社製、「HLC-8220GPC」
- ・検出器：RI検出器
- ・移動相：テトラヒドロフラン
- ・流量：0.35mL/分
- ・カラム：東ソー株式会社製の「TSKgel GMHXL」を2本連結したものをを用いた。 10
- ・カラム温度：40℃

【0141】

（分子量の分散度）

ポリメタクリル酸メチル換算の数平均分子量（ M_n ）及び質量平均分子量（ M_w ）を以下の式に代入して、ポリマーの分子量の分散度を求めた。分子量の分散度が1.9以下である場合を「A」、分子量の分散度が1.9を超える場合を「B」と判定した。

$$\text{分子量の分散度} = M_w / M_n \quad \dots (12)$$

【0142】

〔添加法〕 20

以下の方法で前処理を行い、「分子量測定」と「分子量の分散度」は、上述の「分解法」と同様の方法で求めた。

（前処理）

以下の手順に従って、無機酸化物粒子に結合したポリマーの「分子量」と「分子量の分散度」を求めた。分子量測定用サンプルとして、実施例とは別に、重合開始剤を添加した状態で有機－無機複合体を合成し、重合開始剤の添加により副生するポリマーを測定し、これを無機酸化物粒子に結合したポリマーの「分子量」と「分子量の分散度」とみなした。

（1）分子量測定用サンプルの合成

（1-1）実施例と同様の方法で、有機－無機複合体の原料を配合した。 30

（1-2）上記溶液に、モノマー：重合開始剤＝100：（0.01～0.25）（mol比）となるように、重合開始剤を外割で加えた。重合開始剤は、実施例の重合液中の臭素含有量に対し、約10～20%の臭素含有量となるように配合した。

・重合開始剤：2-ブロモイソ酪酸エチル（EBIB）：Aldrich社製

（1-3）上記溶液に触媒溶液を加え、実施例と同様の方法で、測定用サンプル（有機－無機複合体と副生ポリマーの混合物）を重合した。

（1-4）フラスコを氷浴に浸して速やかに冷却してから、ヘキサンに投入して攪拌し、静置した。その後、上澄み液を廃棄した。

（1-5）残った沈殿物に、ヘキサンを再び加えて静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を更に8回繰り返し、残った沈殿物を、実施例と同様の方法で乾燥した。 40

（2）上記（1）で得られた、分子量測定用サンプル1gに、10mLの溶媒（例えば、MIBK）を加え、24時間攪拌した。

（3）上記溶液に適量のTHFを加え、更に1時間攪拌した溶液を、遠心分離した。

（4）上述の「分解法」と同様の方法で、遠心分離後の上澄み液を測定し、「分子量」と「分子量の分散度」を求めた。

【0143】

＜有機－無機複合体の「無機酸化物粒子に結合しているポリマー」の量＞

（1）サンプル瓶に10gの有機－無機複合体をはかりとり、MIBKを加えて100mLとした後、回転子を入れて、内容物をスターラーで24時間攪拌した。

（2）別のサンプル瓶に、10mLの上記溶液をはかりとり、THFを加えて100mL 50

に希釈後、回転子を入れて、内容物をスターラーで、更に24時間攪拌した。

(3) 上記溶液を遠沈管に移し、遠心分離機で、6600rpmで30分間処理した。

(4) 遠心分離後の上澄み液について、下記の条件によりゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)の測定を行い、有機-無機複合体におけるフリーポリマーを測定した。測定結果から、ポリメタクリル酸メチルスタンダード(創和科学株式会社製)を用いて作成した検量線に基づいて、メインピークのポリメタクリル酸メチル換算の、ピークトップ分子量(Mp)を求めた。

- ・装置：東ソー株式会社製、「HLC-8220GPC」
- ・検出器：RI検出器
- ・移動相：テトラヒドロフラン
- ・流量：0.35mL/分
- ・カラム：東ソー株式会社製の「TSKgel GMHXL」を2本連結したものをを用いた。
- ・カラム温度：40℃

(5) 上記で得られた、Mp>800のピークを、フリーポリマーとして定量した。定量の際には、Mpが最も近い「定量標準物質」を下記から選択して検量線を作成し、定量標準物質換算で、有機-無機複合体中のフリーポリマーの量(質量%)を算出した。またピークが複数ある場合は、それらの合計量を求め、フリーポリマーの量(質量%)とした。

(5-1) 定量標準物質：ポリメタクリル酸メチル(創和科学株式会社製)

- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA850(Mp=860)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA2K(Mp=2,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA7K(Mp=7,500)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA11K(Mp=11,800)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA21K(Mp=20,850)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA30K(Mp=33,500)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA45K(Mp=46,300)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA85K(Mp=87,800)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA110K(Mp=107,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA135K(Mp=130,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA135K(Mp=130,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA190K(Mp=185,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA225K(Mp=240,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA320K(Mp=322,000)」
- ・ポリメタクリル酸メチル「PMMA680K(Mp=670,000)」

(6) 有機-無機複合体中のポリマー量(無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマーの量)の測定

熱重量測定装置により、以下の条件で有機-無機複合体を加熱したときの質量減量(質量%)をn=3で測定し、その平均値を「有機-無機複合体中のポリマー量(無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマー)」とした。

- ・装置：株式会社島津製作所、「TGA-50」
- ・雰囲気：1%酸素含有窒素気流
- ・試料容器：アルミパン
- ・温度プログラム：25℃スタート→20℃/分で昇温→500℃に到達→500℃で1時間保持

(7) 上記で得られた「フリーポリマーの量(質量%)」と、「有機-無機複合体中のポリマー量(無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマーの量)(質量%)」から、下記式に従って「無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量(質量%)」を算出した。

$$\text{無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量(質量\%)} = (A - B) / A \times 100$$

・ (13)

ここで、A：有機－無機複合体中のポリマー量（無機酸化物粒子に結合しているポリマー及びフリーポリマーの量）（質量％）、B：フリーポリマーの量（質量％）である。

【0144】

＜有機－無機複合体のT_gの測定＞

示差走査熱量測定装置（DSC）により、以下の条件で有機－無機複合体のT_gを求めた。

- ・装置：PerkinElmer社製、「Diamond DSC」
- ・温度プログラム：－40℃スタート→20分間保持→20℃／分で昇温→200℃

【0145】

＜有機－無機複合体のハロゲン含有量の測定＞

有機－無機複合体のハロゲン含有量は、前述の「表面改質無機酸化物粒子のハロゲン含有量の測定」と同様の方法で求めた。

【0146】

＜有機－無機複合体の銅含有量の測定＞

酸分解及びそれに続くICP発光分析法により、以下の手順で、銅含有量を求めた。

- （1）サンプルを、硫酸（和光純薬工業株式会社製）、硝酸（和光純薬工業株式会社製）、フッ化水素酸（和光純薬工業株式会社製）で分解した。
- （2）更に、硝酸（1＋2）で加温溶解を行った。
- （3）上記溶液を希釈し、ICP発光分析装置（株式会社島津製作所製、「ICPS－8100」）で測定した。

【0147】

＜有機－無機複合体のフッ素含有量の測定＞

燃焼処理及びそれに続くイオンクロマトグラフ法により、以下の手順で、フッ素含有量を求めた。

- （1）サンプルを酸素気流下で、石英燃焼管を使用して燃焼させた。このとき、サンプルは必要に応じ、溶解及び／又は希釈してから使用してもよい。
- （2）燃焼により発生したガスを、氷冷した吸収液（0.2％NaOH水溶液）に吸収させた。
- （3）吸収液を適宜希釈し、吸収液中のフッ素イオンの量を、イオンクロマトグラフ（Daiionex社製、「ICS－2000」）で、測定した。測定されたフッ素イオンの量から、有機－無機複合体の質量に対するフッ素イオンの量をフッ素含有量として求めた。

【0148】

＜有機－無機複合体の無機酸化物粒子含有量の測定＞

熱重量測定装置により、以下の条件で有機－無機複合体を加熱したときの質量減量を求めた。

- ・装置：株式会社島津製作所、「TGA－50」
- ・雰囲気：1％酸素含有窒素気流
- ・試料容器：アルミパン
- ・温度プログラム：25℃スタート→20℃／分で昇温→500℃に到達→500℃で1時間保持

測定をn＝3で行い、それらの平均値を有機－無機複合体の無機酸化物粒子含有量とした。質量％及び体積％の値を下記のように算出した。

（1）質量％

測定された質量減量（質量％）を以下の式に代入し、無機酸化物粒子の含有量（質量％）を算出した。

$$\text{無機酸化物粒子含有量（質量％）} = 100 - \text{質量減量（質量％）}$$

（2）体積％

（2－1）ポリマーの質量と体積の算出

測定された質量減量（mg）を、ポリマーの質量（mg）とみなし、その値を下記式に代入して、ポリマーの体積（μL）を算出した。

ポリマーの体積 (μL) = {ポリマーの質量 (mg)} / {ポリマーの比重}

(2-2) 無機酸化物粒子の質量と体積の算出

測定された質量減量 (mg) を下記式に代入して、無機酸化物粒子の質量 (mg) を算出した。

無機酸化物粒子の質量 (mg) = 試料量 (mg) - 質量減量 (mg)

無機酸化物粒子の質量を下記式に代入して、無機酸化物粒子の体積 (μL) を算出した。

無機酸化物粒子の体積 (μL) = {無機酸化物粒子の質量 (mg)} / {無機酸化物粒子の密度 (g/cm³)}

(2-3) 無機酸化物粒子含有量 (体積%) の算出

上記のようにして得られた値を下記式に代入して、無機酸化物粒子含有量 (体積%) を算出した。

【数 1】

$$\text{無機酸化物粒子含有量 (体積\%)} = \frac{\text{無機酸化物粒子の体積 (\mu\text{L})} \times 100}{\text{無機酸化物粒子の体積 (\mu\text{L})} + \text{ポリマーの体積 (\mu\text{L})}$$

・・・(14)

【0149】

<コーティング材の作製>

有機-無機複合体に、任意の溶媒を加え、室温で24時間攪拌処理を行い、有機-無機複合体の溶媒分散液を調製したものを、コーティング材とした。なお、必要に応じ、超音波処理やエバポレーターによる濃縮処理を加えた。

【0150】

<コーティング材の固形分濃度>

以下の手順で、コーティング材の固形分濃度を求めた。

(1) 秤量瓶に、コーティング材をはかりとり、内容物の質量 (質量A) を記録した。

(2) 内容物の流動性が無くなるまで、窒素気流下で、上記秤量瓶を風乾した。

(3) 上記秤量瓶を、105℃、真空下で、24時間乾燥させた後、デシケータ内で室温まで冷却した。

(4) 秤量瓶の質量をはかり、内容物の質量 (質量B) を記録した。

(5) 以下の式により、固形分を求めた。

$$\text{固形分 (質量\%)} = (\text{質量B}) / (\text{質量A}) \times 100$$

【0151】

<低屈折率層の評価>

以下の手順で、評価用の低屈折率層サンプルを作製し、評価した。

(1) 上述のコーティング材を、適量、はかりとる。

(2) 支持体 (PETフィルム) の上に、(1) のコーティング材を載せ、速やかにバーコーターで塗工し、1時間風乾した。

・PETフィルム：東洋紡績株式会社製、「コスモシャインA4100」（厚み100μm、全光線透過率90%、ヘーズ0.9%）

(3) 更に100℃の防爆型送風乾燥機で、1時間乾燥し、厚み約2μmの低屈折率層を得た。ただしバーコーターは、所望の膜厚になるように、適宜選択した。

(4) 1時間風乾後、100℃の防爆型送風乾燥機で、1時間乾燥し、支持体上に形成された低屈折率層を、以下の条件で測定した。

(5) 以下の条件で、低屈折率層の屈折率を測定した。

・装置：Metricon社製、「MODEL 2010 PRISM COUPLER」

・モード：シングルフィルムモード

・測定波長：633nm

(6) 低屈折率層の鉛筆硬度を、電動鉛筆引っかかり硬度試験機（株式会社安田精機製作所製）を使用し、荷重500gで、「JIS K5600-5-4：塗料一般試験方法—第

10

20

30

40

50

5部：塗膜の機械的性質－第4節：引っかかり硬度（鉛筆法）」に準じて測定した。

（7）支持体上に形成された、低屈折率層の超薄切片を作製し、断面をHR－STEMの走査モードで観察し、低屈折率層中の粒子の分散性を評価した。粒子が均一に分散している場合を合格（「A」）と判定し、粒子が不均一である場合を不合格（「B」）と判定した。ただし、測定倍率は、形状に応じ、任意の倍率を選択した。

【0152】

＜コーティングによる反射防止フィルムの作製＞

乾燥後の低屈折率層の厚みが約110nmとなる条件を選択し、以下の手順で、反射防止フィルム（図2（a）に相当する）を作製した。

（1）上述のコーティング材を、適量、はかりとった。

（2）支持体（PETフィルム又はTACフィルム）の上に、（1）のコーティング材を載せ、速やかにワイヤーコーターで塗工し、1時間風乾した。ただしコーターは、所望の膜厚になるように、適宜選択した。

・PETフィルム：東洋紡績株式会社製、「コスモシャインA4100」（厚み100μm、全光線透過率90%、ヘーズ0.9%）

・TACフィルム：富士フィルム株式会社製（厚み80μm、全光線透過率93%、ヘーズ0.7%）

（3）更に100℃の防爆型送風乾燥機で1時間乾燥し、支持体の上に低屈折率層が形成された、反射防止フィルムを得た。

【0153】

＜成形による反射防止フィルムの作製＞

低屈折率層の厚みが約110nmとなる条件を選択し、以下の手順で、反射防止フィルム（図2（a）に相当する）を作製した。

（1）SUS製鏡面板に、アルミ板を載せ、更にカプトンフィルムを載せた。

（2）上記カプトンフィルムの上に、支持体（PETフィルム又はPCフィルム）の上に、有機－無機複合体を載せた。

・PCフィルム：旭化成ケミカルズ株式会社製のPCを、厚み100μmのフィルムに加工したもの

（3）その上に、カプトンフィルム、アルミ板、SUS製鏡面板を載せた。

（4）上記、SUS製鏡面板で挟んだサンプルを、圧縮成形機を用いて、以下の条件で有機－無機複合体を真空熱プレスで成形することで、支持体上に低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

・装置：株式会社神藤金属工業所製、「SFV-30」

・温度：100～255℃、ただし、特に問題が無い場合は、150℃で成形した。

【0154】

＜反射防止フィルムの外観＞

上記反射防止フィルムを目視により観察し、粒子の凝集が実質的に見られない場合を合格（「A」）と判定し、粒子の凝集が見られた場合を不合格（「B」）と判定した。

【0155】

＜反射防止フィルムの映り込み＞

下記手順で、反射防止フィルムに対する映り込みを評価した。

（1）上記反射防止フィルムの支持体の裏面を、紙やすりで軽く擦った後、つや消しの黒色スプレーで塗装した。

（2）反射防止フィルムの表面（反射防止膜側）から蛍光灯の光を照射し、基準に対する映り込みが少ない場合を合格（「A」）と判定し、映り込みが同等以上の場合を不合格（「B」）と判定した。

【0156】

＜反射防止フィルムの最小反射率の測定＞

分光光度計を使用し、最小反射率を、下記手順で測定した。

（1）反射防止フィルムの支持体の裏面を、紙やすりで軽く擦った後、つや消しの黒色ス

10

20

30

40

50

プレーで塗装した。

(2) 下記分光光度計で、波長 380～700 nm の範囲で、反射率を測定した。

- ・装置：日立製作所株式会社製、「U-3410」：大型試料室積分球を付き
- ・基準：アルミ蒸着膜における反射率を 100% とした。

(3) 波長 450～650 nm の中で、最も低い反射率を、最小反射率とした。

【0157】

<全光線透過率及びヘーズの測定>

ヘーズメーター（日本電色工業株式会社製、「NDH 5000W」）を使用し、「JIS K 7105：プラスチックの光学的特性試験方法」に準じて、全光線透過率とヘーズを測定した。

10

【0158】

<接触角の測定>

接触角計（協和界面科学株式会社製）を使用し、液滴法で、反射防止フィルムにおける上記低屈折率層の水接触角（水に対する接触角）と、油接触角（n-ヘキサデカンに対する接触角）を測定した。

【0159】

<原材料>

実施例及び比較例で使用した原材料の内容を以下の(1)～(8)に示す。

(1) 無機酸化物粒子溶液

(1-1) 中空シリカ粒子溶液-1

20

- ・製造メーカー：日揮触媒化成株式会社製
- ・20質量%中空シリカ粒子/MIBK溶液
- ・平均粒径48nm、外殻厚み8.5nm
- ・空隙率：27%

- ・無機酸化物粒子の屈折率：1.30

(1-2) 中空シリカ粒子溶液-2

- ・製造メーカー：日揮触媒化成株式会社製
- ・中空シリカ粒子含有量：20質量%
- ・20質量%中空シリカ粒子/MIBK溶液
- ・平均粒径64nm、外殻厚み9nm
- ・空隙率：37%

30

- ・無機酸化物粒子の屈折率：1.25

(1-3) 中空シリカ粒子溶液-3

- ・製造メーカー：日揮触媒化成株式会社製
- ・中空シリカ粒子含有量：20質量%
- ・20質量%中空シリカ粒子/イソプロピルアルコール溶液
- ・平均粒径60nm、外殻厚み10nm
- ・空隙率：30%

- ・無機酸化物粒子の屈折率：1.31

(1-4) SiO₂ 溶液

40

- ・商品名：日産化学工業株式会社製、「MIBK-ST」
- ・SiO₂ 含有量：31質量%
- ・空隙率：0%
- ・屈折率：1.45

【0160】

(2) シラン化合物

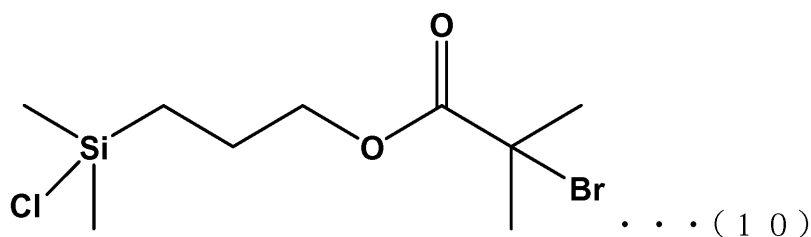
(2-1) 3-(2-プロモイソブチロキシ)プロピルジメチルクロロシラン（以下、「BPS」ともいう。）

公知の方法（特開2006-063042号公報等）を参考に、下記化学式(10)で表されるBPSを合成した。

50

【0161】

【化9】



【0162】

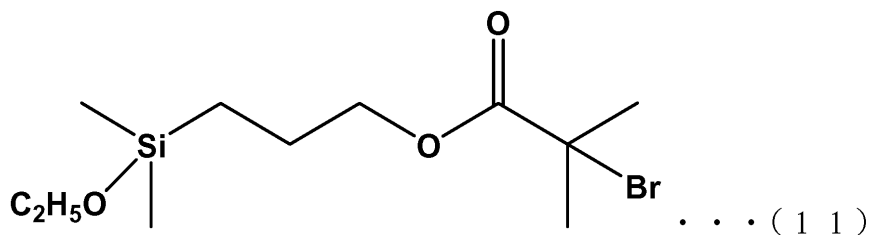
10

(2-2) (3-(2-ブロモイソブチリル) プロピル) ジメチルエトキシシラン (以下、「BIDS」ともいう。)

公知の方法 (特開2006-257308号公報) に従って、下記化学式(11)で表されるBIDSを合成した。

【0163】

【化10】



20

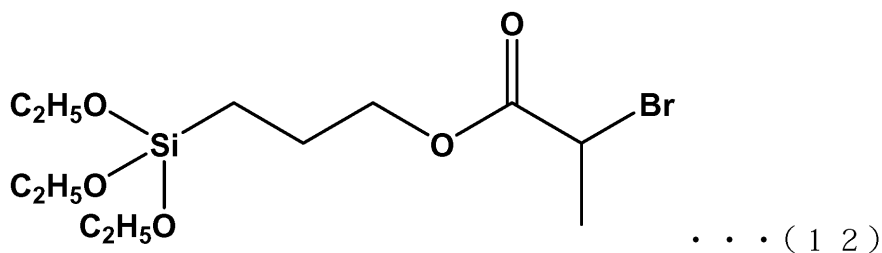
【0164】

(2-3) (3-(2-ブロモプロピオニル) プロピル) トリエトキシシラン (以下、「BPSH」ともいう。)

公知の方法 (特開2006-257308号公報) に従って、下記化学式(12)で表されるBPSHを合成した。

【0165】

【化11】



30

【0166】

(2-3) 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン (以下、「HMDS」ともいう。) : 東京化成工業株式会社製

40

(3) 触媒

(3-1) 臭化銅 (I) (CuBr) : 和光純薬工業株式会社製

(3-2) 臭化銅 (II) (CuBr₂) : 和光純薬工業株式会社製

(4) 配位子

(4-1) N, N, N', N'', N'''-ペンタメチルジエチレントリアミン (以下、「PMDETA」ともいう。) : Aldrich社製

(4-2) 4, 4'-ジ (5-ノニル) -2, 2'-ジピリジン (以下、「dNbpy」ともいう。) : Aldrich社製

(5) モノマー

以下のモノマーは全て、アルミナカラムを通じて重合禁止剤を除去した後、1時間以上

50

窒素バブリングして、脱酸素処理を行ってから使用した。アルミナカラムが使用できない場合は、蒸留等の公知の方法で、重合禁止剤を除去してもよい。

(5-1) メタクリル酸メチル (以下、「MMA」ともいう。) : 東京化成工業株式会社製

(5-2) アクリル酸エチル (以下、「EA」ともいう。) : 東京化成工業株式会社製

(5-3) アクリル酸 n-ブチル (以下、「nBA」ともいう。) : 東京化成工業株式会社製

(5-4) メタクリル酸 2, 2, 2-トリフルオロエチル (以下、「TFEMA」ともいう。) : 東京化成工業株式会社製

(5-5) メタクリル酸 2, 2, 3, 3, 3-ペンタフルオロプロピル (以下、「PFPMMA」ともいう。) : 関東化学株式会社製 10

(5-6) メタクリル酸 1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロピル (以下、「HFIMA」ともいう。) : 関東化学株式会社製

(5-7) メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル (以下、「HEMA」ともいう。) : 関東化学株式会社製

(6) 溶剤等

(6-1) メタノール : 和光純薬工業株式会社製

(6-2) メチルイソブチルケトン (以下、「MIBK」ともいう。) : 和光純薬工業株式会社製

(6-3) メチルエチルケトン (以下、「MEK」ともいう。) : 和光純薬工業株式会社製 20

(6-4) テトラヒドロフラン (以下、「THF」ともいう。) : 和光純薬工業株式会社製

(6-5) ヘキサン : 和光純薬工業株式会社製

(6-6) トルエン : 和光純薬工業株式会社製

(6-7) シクロヘキサノン : 和光純薬工業株式会社製

(7) メタノール-水混合溶液

(7-1) メタノール-水混合溶液-1 : 77容量%のメタノールと、23容量%のイオン交換水とを含む混合溶液

(7-2) メタノール-水混合溶液-2 : 80容量%のメタノールと、20容量%のイオン交換水とを含む混合溶液 30

(8) 重合開始剤

(8-1) 2-ブロモイソ酪酸エチル (以下、「EBIB」ともいう。) : Aldrich社製

(9) 水酸化ナトリウム (以下、「NaOH」ともいう。) : 和光純薬工業株式会社製

【0167】

<表面改質無機酸化物粒子-1の合成(BPS改質中空シリカ粒子-1の合成)>

以下の手順に従って、BPS改質中空シリカ粒子-1(BPSが表面に結合した、中空シリカ粒子)を合成した。

(1) 冷却管を接続し、回転子を入れた二口フラスコの内部を、窒素置換した。 40

(2) 窒素下で、フラスコ内に86容量%の中空シリカ粒子溶液-1(平均粒径48nm)を導入し、更に、7容量%のBPSを導入し、攪拌を開始した。

(3) 上記フラスコを85℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら36時間反応を行った。

(4) 反応液を室温まで冷却した後、窒素下で7容量%のHMDSを導入した。

(5) 室温で2時間攪拌後、80℃で8時間攪拌して反応を行い、反応液を室温まで冷却した。

(6) 反応液を遠沈管に移し、遠心分離機(株式会社久保田製作所製、型式:7700)を用いて、10000rpm、10℃で、30分間、遠心分離を行った。

(7) 遠沈管内の上澄み液をメタノール-水混合溶液-1に投入し、混合した。

(8) 上記溶液を遠沈管に移し、上記遠心分離機を用いて、10000rpm、10℃で 50

、90分間、遠心分離を行った。

(9) 遠心分離で得られた沈殿物に、少量のTHFを加えて攪拌し、溶解した。

(10) 上記溶液をヘキサンに投入して攪拌し、静置した後、上澄み液を廃棄した。

(11) 残った沈殿物にヘキサンを加えて攪拌し、静置した後、上澄み液を廃棄した。更にこの操作を10回繰り返した。

(12) 上記沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晚風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

(13) 上記固形物を、80℃、真空下で、24時間乾燥させて、BPS改質中空シリカ粒子-1(BPSが表面に結合した、中空シリカ粒子)を得た。

(14) BPS改質中空シリカ粒子-1のハロゲン含有量は1.0質量%であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

10

【0168】

＜表面改質無機酸化物粒子-2の合成(BPS改質中空シリカ粒子-2の合成)＞

中空シリカ粒子溶液-1(平均粒径48nm)を89容量%、BPSを3.5容量%、HMDsを7.5容量%に、配合量を変更し、上記表面改質無機酸化物粒子-1の合成と同様の方法で、BPS改質中空シリカ粒子-2(BPSが表面に結合した、中空シリカ粒子)を合成した。BPS改質中空シリカ粒子-2のハロゲン含有量は、0.6質量%であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

【0169】

＜表面改質無機酸化物粒子-3の合成(BPS改質中空シリカ粒子-3の合成)＞

20

中空シリカ粒子溶液-1(平均粒径48nm)を、中空シリカ粒子溶液-2(平均粒径64nm)に変更した以外は、上記表面改質無機酸化物粒子-1の合成と同様の方法で、BPS改質中空シリカ粒子-3(BPSが表面に結合した、中空シリカ粒子)を合成した。BPS改質中空シリカ粒子-3のハロゲン含有量は、1.2質量%であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

【0170】

＜表面改質無機酸化物粒子-4の合成(BIDS改質中空シリカ粒子-4の合成)＞

以下の手順に従って、BIDS改質中空シリカ粒子-4(BIDSが表面に結合した、中空シリカ粒子)を合成した。

30

(1) 冷却管を接続し、回転子を入れた二口フラスコの内部を、窒素置換した。

(2) 窒素下で、フラスコ内に85容量%の中空シリカ粒子溶液-1(平均粒径48nm)を導入し、更に、15容量%のBIDSを導入し、攪拌を開始した。

(3) 上記フラスコを85℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら36時間反応を行った。

(4) 反応液を室温まで冷却した後、反応液を遠沈管に移し、上記遠心分離機を用いて、10000rpm、10℃で、1時間、遠心分離した後、ヘキサンに投入し、攪拌した。

(5) 上記溶液を静置後、上記遠心分離機で、任意の回転数で遠心分離を行い、上澄み液を廃棄した。

(6) 残った沈殿物に、再度、ヘキサンを加え、(5)の操作を行った。

(7) 更に、上記(5)～(6)の操作を10回繰り返した。

(8) 上記沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晚風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

40

(9) 上記固形物を、80℃、真空下で、24時間乾燥させて、BIDS改質中空シリカ粒子を得た。

(10) BIDS改質中空シリカ粒子のハロゲン含有量は、0.4質量%であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

【0171】

＜表面改質無機酸化物粒子-5の合成(BPS改質シリカ粒子の合成)＞

以下の手順に従って、BPS改質シリカ粒子(BPSが表面に結合した、シリカ粒子)を合成した。

(1) 冷却管を接続し、回転子を入れた二口フラスコの内部を、窒素置換した。

50

(2) 窒素下で、フラスコ内に 88 容量%の SiO_2 溶液を導入し、更に、2 容量%の BPS を導入し、攪拌を開始した。

(3) 上記フラスコを 85℃のオイルバスに浸し、攪拌しながら 36 時間反応を行った。

(4) 反応液を室温まで冷却した後、窒素下で 10 容量%の HMDS を導入した。

(5) 室温で 2 時間攪拌後、80℃で 8 時間攪拌して反応を行い、反応液を室温まで冷却した。

(6) 反応液を遠沈管に移し、遠心分離機（株式会社久保田製作所製、型式：7700）を用いて、10000 rpm、10℃で、30 分間、遠心分離を行った。

(7) 遠沈管内の上澄み液をメタノール-水混合溶液-2 に投入、混合し、静置後、上澄み液を廃棄した。

10

(8) 沈殿物に窒素を吹き込み、残留する液体を揮発させた後、少量の THF を加え、攪拌により沈殿物を THF に溶解させた。

(9) 上記溶液をメタノールに投入して攪拌し、静置した後、上澄み液を廃棄した。

(10) 残った沈殿物にメタノールを加えて攪拌し、静置した後、上澄み液を廃棄した。更にこの操作を 10 回繰り返した。

(11) 上記沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晩風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

(12) 上記固形物を、80℃、真空下で、24 時間乾燥させて、BPS 改質シリカ粒子を得た。

(13) BPS 改質シリカ粒子のハロゲン含有量は、1.6 質量%であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

20

【0172】

[製造例 1]

有機-無機複合体 A を、表 1 の配合に従って、以下の手順で製造した。各成分の濃度は、全成分の合計量を基準とした数値である。得られた有機-無機複合体 A の評価結果を表 2 に示す。

(1) 回転子を入れたシュレンクフラスコに、CuBr 及び CuBr_2 を加え、フラスコ内部を真空処理してから窒素置換する操作を 3 回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した後、少量の MIBK を窒素下で導入し、攪拌した。

(2) 上記溶液に、PMDETA を加え、60℃で攪拌したものを、触媒溶液とした。

30

(3) 冷却管を接続し、回転子を入れた別のシュレンクフラスコに、BIDS 改質中空シリカ粒子を投入した。

(4) シュレンクフラスコに冷却管を接続し、フラスコ内部を真空処理してから窒素置換する操作を 3 回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した。

(5) フラスコに、窒素下で残りの溶媒 (MIBK) を導入し、超音波洗浄機で 10 分間処理した後、更にモノマー (TFEMA、nBA) を導入し、90℃のオイルバスに浸し、攪拌した。

(6) 更に、上記で調製した触媒溶液を、窒素下で導入後、反応液を 25 分間攪拌し、重合反応を行った。

(7) フラスコを氷浴に浸して速やかに冷却してから、メタノール（メタノールのみで固形分が析出しにくい場合は、更に水を加えても良い。）に投入して攪拌し、沈殿物が沈みにくい場合は、遠心分離で分離して、静置した。

40

(8) 静置後、上澄み液を廃棄した後、残った沈殿物に、メタノールを再び加えて静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を更に 8 回繰り返した。

(9) 残った沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晩風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

(10) 上記固形物を、真空下、80℃で 24 時間乾燥させて、有機-無機複合体 A を得た。

(11) 有機-無機複合体 A の Tg を上述の方法で測定したところ、39℃であった。

(12) 有機-無機複合体 A のハロゲン含有量を、上述の方法で測定したところ、0.2

50

質量%であった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

(13) 有機-無機複合体Aの銅含有量を、上述の方法で測定したところ、0.009質量%であった。

(14) 有機-無機複合体Aのフッ素含有量を、上述の方法で測定したところ、11質量%であった。

(15) 有機-無機複合体Aを構成するポリマーの数平均分子量(Mn)及び質量平均分子量(Mw)を上述の方法で測定したところ、 $Mn = 53,000$ 、 $Mw = 85,900$ 、 $Mw/Mn = 1.62 (\leq 2.3)$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

(16) 有機-無機複合体Aのフリーポリマー量を測定したところ2質量%であり、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量は98質量%であった。

(17) 有機-無機複合体Aの無機酸化物粒子の平均粒径を求めたところ、48nmであった。

(18) 有機-無機複合体Aの無機酸化物粒子(中空SiO₂)の空隙率は27%、外殻厚みは、8.5nmであった。

(19) 有機-無機複合体Aの無機酸化物粒子の円形度を求めたところ、円形度は0.95であった。

(20) 有機-無機複合体Aの無機酸化物粒子のL/Dを求めたところ、 $L/D = 1.06$ であった。

(21) 有機-無機複合体Aの無機酸化物粒子含有量を上述の方法で測定したところ、無機酸化物粒子含有量は、50質量%及び42体積%であった。

【0173】

[実施例1]

製造例1に記載の有機-無機複合体Aを使用し、下記の手順に従い、コーティング材、低屈折率層、反射防止フィルム(図2(a)に相当する)を作製し、評価した結果を表3に示す。

(1) 約10質量%となるように、有機-無機複合体AとMIBKを混合し、超音波処理を1時間施して、上述の方法でコーティング材を得た。

(2) 上記コーティング材を使用して、上記の方法でパーコーターを用いて、評価用の低屈折率層を作製し、屈折率を測定したところ、1.37であった。

(3) 上述の方法で、支持体上に形成された低屈折率層の断面の超薄切片を作製し、粒子の分散性を評価したところ、粒子が均一に分散しており、合格(「A」)と判断した。

(4) 更に、上述の方法で測定した、低屈折率層の鉛筆硬度はHであり、比較例6のpMMAのコーティング膜の鉛筆硬度(F)と比較しても、十分な強度であった。

(5) 上記コーティング材を使用し、低屈折率層の厚みが約110nmになるように、上述の方法で、ワイヤーコーターを用いて、TACフィルムに塗工、乾燥し、反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

(6) 反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ1.2%であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準のpMMAの反射防止フィルム(比較例6)よりも映り込みが少なく、合格(「A」)と判断した。

(7) 反射防止フィルムの全光線透過率とヘーズを、上述の方法で測定したところ、全光線透過率は91%、ヘーズは0.5%であった。

(8) 上述の方法で、反射防止フィルムにおける低屈折率層の接触角を評価した結果、水接触角は98°、油接触角は46°であった。

【0174】

[製造例2]

有機-無機複合体Bを、表1の配合に従って、重合反応条件を、90℃、50分とした以外は実施例1と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機-無機複合体Bの評価

10

20

30

40

50

結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体 B を構成するポリマーの分子量を測定したところ、 $M_n = 13,800$ 、 $M_w = 25,500$ 、 $M_w/M_n = 1.85$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

【0175】

[実施例 2]

製造例 2 に記載の有機－無機複合体 B を使用し、以下の方法で、コーティング材、低屈折率層、反射防止フィルムを作製し、評価した結果を表 3 に示す。

次に以下の方法で、TAC フィルム上にハードコート層を形成し、更にその上に低屈折率層を積層することで、反射防止フィルム（図 2（b）に相当する）を作製した。

（1）100 g のウレタンアクリレートオリゴマー（日本合成化学工業株式会社製、「紫光 UV-1700B」）に、100 g の MEK を混合した。

（2）更に光重合開始剤として、5 g の 1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン（BAS F ジャパン株式会社製、「イルガキュア 184」）と、1 g の 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オン（BAS F ジャパン株式会社製、「イルガキュア 907」）を加えて混合し、ハードコート液とした。

（3）TAC フィルム上に、上記ハードコート液をバーコーターで塗工し、90℃の送風乾燥機で 2 分間乾燥した。更に紫外線硬化装置（セイエンジニアリング株式会社製）を使用して、空気下で、積算光量 500 mJ/cm² で UV 照射し、厚み約 5 μm のハードコート層を形成した。

（4）上記ハードコート層の上に、実施例 1 と同様の方法で、低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

（5）得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

（6）反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.9% であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0176】

[製造例 3]

有機－無機複合体 C を、表 1 の配合に従って、重合反応条件を、75℃、5 分とした以外は実施例 1 と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体 C の評価結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体 C を構成するポリマーの分子量を測定したところ、 $M_n = 11,900$ 、 $M_w = 20,500$ 、 $M_w/M_n = 1.72$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

【0177】

[実施例 3]

製造例 3 に記載の有機－無機複合体 C を使用し、超音波処理の時間を 30 分とした以外は、実施例 1 と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。また実施例 2 と同様の方法で、TAC フィルム上にハードコート層を形成し、更にその上に低屈折率層を積層することで、反射防止フィルム（図 2（b）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。

得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.8% であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0178】

〔製造例 4〕

有機－無機複合体 D を、表 1 の配合に従って、重合反応条件を、60℃、18 時間とした以外は実施例 1 と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体 D の評価結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体 D を構成するポリマーの分子量を測定したところ、 $M_n = 123,500$ 、 $M_w = 210,000$ 、 $M_w/M_n = 1.70$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

【0179】

〔実施例 4〕

製造例 4 に記載の有機－無機複合体 D を使用し、実施例 1 と同様の方法で調製し、コーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。また実施例 2 と同様の方法で、TAC フィルム上にハードコート層を形成し、更にその上に低屈折率層を積層することで、反射防止フィルム（図 2（b）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。

得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

反射防止フィルムの最低反射率を、上述の方法で測定したところ 1.0% であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0180】

〔製造例 5〕

有機－無機複合体 E を、表 1 の配合に従って、重合反応条件を、75℃、25 時間とした以外は実施例 1 と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体 E の評価結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体 E を構成するポリマーの分子量を測定したところ、 $M_n = 15,200$ 、 $M_w = 21,700$ 、 $M_w/M_n = 1.43$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

【0181】

〔実施例 5〕

製造例 5 に記載の有機－無機複合体 E を使用し、実施例 3 と同様の方法で、コーティング材と評価用の低屈折率層を作製し、評価した。また支持体を PET フィルムとした以外は、実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した。評価結果を表 3 に示す。

得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.5% 以下であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0182】

〔製造例 6〕

有機－無機複合体 F を、表 1 の配合に従って、重合反応条件を、60℃、20 時間とした以外は実施例 1 と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機－無機複合体 F の評価結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機－無機複合体 F を構成するポリマーの分子量を測定したところ、 $M_n = 12,800$ 、 $M_w = 16,000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

【0183】

〔実施例 6〕

製造例 6 に記載の有機－無機複合体 F を使用し、実施例 3 と同様の方法で、コーティング材と評価用の低屈折率層を作製し、評価した。また実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した。評価結果を表 3 に示す。

得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.5 % 以下であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の p MMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0184】

〔実施例 7〕

製造例 1 の有機－無機複合体 A を使用し、支持体（PET フィルム）の上に、成形により低屈折率層を形成し、上述の方法で反射防止フィルムを作製し、評価した。評価結果を表 3 に示す。

得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 1.6 % であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の p MMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0185】

〔実施例 8〕

支持体を PC フィルムに変更した以外は、実施例 7 と同様の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した。評価結果を表 3 に示す。

得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 1.1 % であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の p MMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0186】

〔実施例 9〕

実施例 1 のコーティング材を使用し、以下の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した結果を表 3 に示す。

TAC フィルム上に高屈折率層を形成し、更にその上に低屈折率層を積層することで、反射防止フィルム（図 2（c）に相当する）を作製した。

（1）TAC フィルム上に、高屈折率コーティング材（JSR 株式会社製、「オブスター KZ6666」：屈折率 1.74）をワイヤーコーターで塗工し、90℃の送風乾燥機で 2 分間乾燥した。

（2）更に紫外線硬化装置（セイエンジニアリング株式会社製）を使用して、空気下で、積算光量 1 J/cm^2 で UV 照射し、支持体上に、厚み約 120 nm の高屈折率層を形成した。

（3）高屈折率層の上に、実施例 1 のコーティング材を使用し、実施例 1 と同様の方法で、低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

（4）得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

（5）反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.5 % 以下であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の p MMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0187】

〔実施例 10〕

実施例 1 のコーティング材を使用し、以下の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した結果を表 3 に示す。

TAC フィルム上に高屈折率層を形成し、更にその上に低屈折率層を積層することで、反射防止フィルム（図 2（c）に相当する）を作製した。

（1）実施例 2 と同様の方法で、TAC フィルムの上にハードコート層を作製し、その上に、実施例 9 と同様の方法で、高屈折率層を作製した。

（2）高屈折率層の上に、実施例 1 のコーティング材を使用し、実施例 1 と同様の方法で、低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

（3）得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

（4）反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.5% 以下であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0188】

[実施例 11]

実施例 1 のコーティング材を使用し、以下の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した結果を表 3 に示す。

（1）TAC フィルム上に、中屈折率コーティング材（JSR 株式会社製、「オプスター TU4106」：屈折率 1.57）をワイヤーコーターで塗工し、90℃の送風乾燥機で 2 分間乾燥した。

（2）更に紫外線硬化装置（セイエンジニアリング株式会社製）を使用して、空気下で、積算光量 $1 \text{ J} / \text{cm}^2$ で UV 照射し、支持体上に、厚み約 60 nm の中屈折率層を形成した。

（3）中屈折率層の上に、実施例 9 と同様の方法で、高屈折率層を形成した。

（4）更にその上に、実施例 1 のコーティング材を使用し、実施例 1 と同様の方法で、低屈折率層を形成し、反射防止フィルム（図 2（e）に相当する）を作製した。

（5）得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

（6）反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.5% 以下であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0189】

[実施例 12]

実施例 3 のコーティング材を使用し、以下の方法で、反射防止フィルムを作製し、評価した結果を表 3 に示す。

TAC フィルム上にハードコート層、中屈折率層、高屈折率層を形成し、更にその上に低屈折率層を積層することで、反射防止フィルム（図 2（f）に相当する）を作製した。

（1）実施例 2 と同様の方法で、TAC フィルムの上にハードコート層を作製し、その上に、実施例 11 と同様の方法で、中屈折率層と高屈折率層を作製した。

（2）高屈折率層の上に、実施例 3 のコーティング材を使用し、実施例 3 と同様の方法で、低屈折率層を形成し、反射防止フィルムを作製した。

（3）得られた反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、粒子の凝集は見られず、透明性を維持していた。

（4）反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ 0.5% 以下であり、反射防止効果を有することがわかった。更に映り込みを評価したところ、基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）よりも映り込みが少なく、合格（「A」）と判断した。

【0190】

〔実施例 13〕

実施例 1 の反射防止フィルムを使用して、以下の手順で偏光板を作製し、液晶表示装置（LCD）に組み込んで、評価を行った。

〔偏光子の作製〕

（１）ヨウ素 0.63 質量％、ヨウ化－カリウム 9.44 質量％、イオン交換水 89.93 質量％（合計で 100 質量％）を混合し、ヨウ素－ヨウ化カリウム水溶液を作製した。

（２）ポリビニルアルコールフィルム（株式会社クラレ製）を、上記ヨウ素－ヨウ化カリウム水溶液に 5 分間浸漬した。

（３）上記フィルムを、4 質量％ホウ酸水溶液中で、4.4 倍に縦軸方向に一軸延伸し、緊張状態を保った状態で乾燥し、偏光子を得た。

10

〔反射防止フィルムの鹼化処理〕

（１）1.5 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を調製し、さらに 50℃に温度調節したものを、鹼化液とした。

（２）実施例 1 の反射防止フィルムの支持体の裏面（反射防止膜が形成されていない面）を、上記鹼化液を使用して、鹼化処理した後、イオン交換水で十分に洗浄した。

（３）更に鹼化処理した面を、0.005 mol/L 硫酸水溶液で洗浄後、イオン交換水で十分に洗浄し、100℃で 10 分間乾燥させた。

〔偏光板の作製〕

（１）上記偏光子の片面と、上記反射防止フィルムの鹼化処理した面を、ポリビニルアルコール系接着剤を使用して、貼りあわせた。

20

（２）更に偏光子のもう片方の面と、片面を鹼化処理した TAC フィルムの鹼化処理した面を、ポリビニルアルコール系接着剤を使用して、貼りあわせ、偏光子の両面が保護された偏光板を得た。

〔液晶表示装置（LCD）への組み込み〕

（１）評価用に、「液晶表示装置（LCD）、透過型 TN モード：液晶セルとバックライトの間に、偏光分離フィルム（住友 3M 株式会社製、「DBFF」）を有するもの」搭載のノートパソコンを準備した。

（２）液晶表示装置（LCD）の視認側の偏光板を取り外し、代わりに、上記偏光板を反射防止膜側が最表面となるように、貼り換えた。

（３）上記液晶表示装置（LCD）を作動させたところ、比較例 9 と比較して、背景の映り込みが極めて低く、画像品位の非常に高い、表示装置が得られた。

30

【0191】

〔実施例 14〕

実施例 10 の反射防止フィルムを使用して、実施例 13 と同様の方法で、偏光板を作製し、液晶表示装置（LCD）に組み込んで、評価を行った。上記液晶表示装置（LCD）を作動させたところ、比較例 9 と比較して、背景の映り込みが極めて低く、画像品位の非常に高い、表示装置が得られた。

【0192】

〔実施例 15〕

実施例 6 の反射防止フィルムの支持体の裏面（反射防止膜が形成されていない面）を、有機 EL 表示装置（ELD）の表面のガラス面に、粘着剤を介して貼りあわせた。装置を作動させたところ、比較例 11 に比較して、画面の反射が顕著に抑制された、視認性の高い表示装置が得られた。

40

【0193】

〔比較製造例 1〕

表 1 の配合に従って、以下の手順で、無機酸化物粒子を配合せずに重合反応を行い、p(TFEMA-co-BA)を合成した。得られた p(TFEMA-co-BA)を、製造例 1 と同様の方法で評価した。評価結果を表 2 に示す。

（１）回転子を入れたシュレンクフラスコに、CuBr 及び CuBr₂を加え、フラスコ内部を真空処理してから窒素置換する操作を 3 回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した後

50

、少量のMIBKを窒素下で導入し、攪拌した。

(2) 上記溶液に、PMDETAを加え、60℃で攪拌したものを、触媒溶液とした。

(3) 回転子を入れたシュレンクフラスコを、内部を真空処理してから窒素置換する操作を3回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した後、少量のMIBKとEBIBを窒素下で導入し、攪拌したものを、重合開始剤溶液とした。

(4) 回転子を入れた、別のシュレンクフラスコに、冷却管を接続し、フラスコ内部を真空処理してから窒素置換する操作を3回繰り返して、フラスコ内を脱酸素した。

(5) フラスコに、窒素下で残りの溶媒とモノマーを導入し、90℃のオイルバスに浸し、攪拌した。

(6) 更に、上記で調製した触媒溶液と重合開始剤溶液を、窒素下で導入後、反応液を1時間攪拌し、重合反応を行った。

(7) フラスコを氷浴に浸して速やかに冷却してから、メタノールに投入して攪拌し、静置した。その後、上澄み液を廃棄した。

(8) 残った沈殿物に、メタノールを再び加えて静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を更に8回繰り返した。

(9) 残った沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晩風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

(10) 上記固形物を、真空下、80℃で24時間乾燥させて、p(TFEMA-co-B A)を得た。

(11) 更に、実施例1と同じ手順で評価を行った。ただし、p(TFEMA-co-B A)の分子量は、HF処理を省略し、GPCで測定した。その結果、 $M_n = 48,000$ 、 $M_w = 12,000$ 、 $M_w/M_n = 1.25$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が形成されていることがわかった。

【0194】

[比較例1]

実施例1に記載の有機-無機複合体Aの代わりに、比較製造例1のp(TFEMA-co-B A)を使用して、実施例1と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例1と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の屈折率は1.43であり、目的の屈折率は得られなかった。また鉛筆硬度は2Bであり、強度が維持できなかった。

更に実施例1と同様の方法で、反射防止フィルム(図2(a)に相当する)を作製した。評価結果を表3に示す。

反射防止フィルムの最小反射率を、上述の方法で測定したところ2.9%であり、反射防止効果不十分であった。更に映り込みを評価したが、目視では基準のpMMAの反射防止フィルムと(比較例6)の差がわからなかった。

上記より、総合判定は不合格(「B」)と判断した。

【0195】

[比較製造例2]

(1) 上記、BPS改質中空シリカ粒子-1と、比較製造例1で得られたp(TFEMA-co-B A)を、50:50の質量比で混合したものと、回転子を、還流管を接続した丸底フラスコに入れた。

(2) 更に、窒素下で、適量のTHFを加え、60℃で30分間、攪拌した。

(3) 上記溶液を、室温まで冷却後、メタノールに投入して攪拌し、静置した。その後、上澄み液を廃棄した。

(4) 残った沈殿物に、メタノールを再び加えて静置し、上澄み液を廃棄した。この操作を更に8回繰り返した。

(5) 残った沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晩風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

(6) 上記固形物を、真空下、80℃で24時間乾燥させて、有機-無機複合体αを得た。

10

20

30

40

50

(7) 有機-無機複合体 α の無機酸化物粒子の平均粒径、無機酸化物粒子（中空シリカ粒子）の空隙率、外殻厚み、円形度、 L/D を測定しようと試みたが、凝集により、測定不能であった。ただし、実施例 1 と同じ BPS 改質シリカ粒子-1 を使用していることから、同等の形状であると推定される。

(8) 有機-無機複合体 α の Tg を上述の方法で測定したところ、 $15 \sim 34^\circ\text{C}$ の間でバラつきがあり、正確な値が得られなかった。

(9) 有機-無機複合体 α のハロゲン含有量を、上述の方法で測定したところ、 $0.2 \sim 0.8$ 質量% の間でバラつきがあり、正確な値が得られなかった。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

(9) 有機-無機複合体 α のフッ素含有量を、上述の方法で測定したところ、 $10 \sim 23$ 質量% の間でバラつきがあり、正確な値が得られなかった。

(11) 有機-無機複合体 α の無機酸化物粒子含有量を、上述の方法で測定したところ、無機酸化物粒子含有量が、 $43 \sim 60$ 質量% でばらついており、正確な値が求められなかった。

【0196】

[比較例 2]

実施例 1 に記載の有機-無機複合体 A の代わりに、比較製造例 2 の有機-無機複合体 α を使用して、実施例 1 と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の屈折率は $1.37 \sim 1.41$ の間でバラつきがあり、正確な屈折率は得られなかった。得られた低屈折率層の超薄切片を作製し、断面を観察したところ、複数の無機酸化物粒子からなる塊が点在していることがわかった。更に無機酸化物粒子は低屈折率層の表面に多く、支持体との界面付近には少なく、無機酸化物粒子の分布が不均一であり、不合格（「B」）であった。また鉛筆硬度は B~HB の間でバラつきがあった。

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム（図 2（a）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。

反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、部分的に粒子の凝集が見られ、不合格（「B」）であった。最小反射率を、上述の方法で測定したところ $2.2 \sim 3.2\%$ の間でバラつきがあり、正確な評価ができなかった。反射防止効果不十分であった。更に映り込みを評価したが、目視では基準の pMMA の反射防止フィルム（比較例 6）との差がわからなかった。

上記より、総合判定は不合格（「B」）と判断した。

【0197】

[比較製造例 3]

有機-無機複合体 β を、表 1 の配合に従って、BPS 改質中空シリカ粒子-1 を BPS 改質シリカ粒子に変更し、重合時間を、15 分とした以外は、製造例 1 と同様の方法で、製造し、評価した。得られた有機-無機複合体 β の評価結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機-無機複合体 β を構成するポリマーの数平均分子量 (M_n) 及び質量平均分子量 (M_w) を上述の方法で測定したところ、 $M_n = 11,800$ 、 $M_w = 19,500$ 、 $M_w/M_n = 1.65$ であり、鎖長が揃ったポリマー鎖が無機酸化物粒子に結合していることがわかった。

【0198】

[比較例 3]

実施例 1 に記載の有機-無機複合体 A の代わりに、比較製造例 3 の有機-無機複合体 β を使用して、実施例 1 と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の屈折率は 1.44 であり、一般的な有機ポリマーと同等の屈折率であった。

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム（図 2（a）に相当する）を作製した

。評価結果を表 3 に示す。最小反射率を、上述の方法で測定したところ 3. 2 %であり、反射防止効果不十分であった。更に映り込みを評価したが、目視では基準の p MMA の反射防止フィルム（比較例 6）との差がわからなかった。

上記より、総合判定は不合格（「B」）と判断した。

【0199】

[比較製造例 4]

以下の手順に従って、有機－無機複合体 γ を製造し、製造例 1 と同様の方法で評価した。得られた有機－無機複合体 γ の評価結果を表 2 に示す。

（1）冷却管を接続し、回転子を入れた二口フラスコの内部を、窒素置換した。

（2）窒素下で、フラスコ内に 92. 4 質量%の中空シリカ粒子溶液－3（平均粒径 60 nm）を導入し、更に、5. 6 質量%の B P S H と、0. 3 質量%のイソプロポキシアルミニウムエチルアセテートを加え、攪拌混合した。

（3）次に 1. 7 質量%のイオン交換水を導入し、60℃で、10時間、攪拌した。

（4）反応液を室温まで冷却した後、反応液を遠沈管に移し、遠心分離機を用いて、1000 rpm、10℃で、1時間、遠心分離した後、上澄み液を廃棄した。

（5）残った沈殿物に、シクロヘキサノンを加えて精製を行い、この操作を 5 回繰り返した。

（6）精製後、シクロヘキサノンを追加して、固形分濃度を 30 質量%としたものを、中空シリカ粒子溶液－4とした。

（7）シュレンクフラスコに、7. 8 質量%の上記中空シリカ粒子溶液－4、12. 9 質量%のトルエン、0. 3 質量%の Cu Br、1. 6 質量%の d N b p y を導入し、攪拌混合した。

（8）上記容器を密閉後、冷却脱気と窒素置換を 3 回繰り返し、容器内を窒素置換した。

（9）更に窒素下で、77. 5 質量%の MMA を導入し、60℃で、8時間反応した。

（10）上記溶液を室温まで冷却後、ヘキサンを投入し、静置後、上澄み液を廃棄した。更に、この操作を 3 回繰り返し、精製を行った。

（11）残った沈殿物に窒素を吹きこみながら、一晚風乾することにより、液体を揮発させ、固形物を得た。

（12）上記固形物を、真空下、80℃で 24 時間乾燥させて、有機－無機複合体 γ を得たが、緑～茶色に着色していた。

（13）有機－無機複合体 γ の T g を上述の方法で測定したところ、101℃であった。

（14）有機－無機複合体 γ のハロゲン含有量を、上述の方法で測定したところ、0. 06 質量%であり、塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

（15）有機－無機複合体 γ の銅含有量を、上述の方法で測定したところ、0. 93 質量%と非常に高く、これが着色の原因と推定された。

（16）有機－無機複合体 γ を構成するポリマーの数平均分子量（Mn）及び質量平均分子量（Mw）を上述の方法で測定したところ、メインピークが 2 つの山に分かれて観測された。Mn = 108, 200、Mw = 296, 500、Mw/Mn = 2. 74 であり、ポリマー鎖長の揃ったポリマーが重合されていないことがわかった。更に、Mn > 1000000 以上の部分に、カップリング剤の加水分解縮合物と思われる高分子量体の大きなピークが発現した。

（17）有機－無機複合体 γ における、無機酸化物粒子に結合しているポリマーの量は、58～92 質量%の間でバラつき、正確な値が得られなかった。

（18）有機－無機複合体 γ の無機酸化物粒子の平均粒径を求めたところ、60 nm であった。

（19）有機－無機複合体 γ の無機酸化物粒子（中空 SiO₂）の空隙率は 30 %、外殻厚みは、10 nm であった。

（20）有機－無機複合体 γ の無機酸化物粒子の円形度を求めたところ、円形度は 0. 94 であった。

(21) 有機-無機複合体 γ の無機酸化物粒子の L/D を求めたところ、 $L/D = 1.12$ であった。

(22) 有機-無機複合体 γ の無機酸化物粒子含有量を、上述の方法で測定したところ、無機酸化物粒子含有量は 10 質量% 及び 7 体積% であった。

【0200】

[比較例 4]

実施例 1 に記載の有機-無機複合体 A の代わりに、比較製造例 4 の有機-無機複合体 γ を使用して、実施例 1 と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の屈折率は 1.47 であり、中空 SiO_2 を含有しているにも関わらず、一般的なポリマーと同程度の屈折率であった。得られた低屈折率層の超薄切片を作製し、断面を観察したところ、複数個の無機酸化物粒子からなる塊が確認された。

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム (図 2 (a) に相当する) を作製した。評価結果を表 3 に示す。

反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、外観を目視で確認したところ、やや粒子の凝集が見られ、微白濁を呈しており、黄~褐色の着色が見られたため、不合格 (「B」) とした。最小反射率を、上述の方法で測定したところ 3.9% であり、反射防止効果不十分であった。更に映り込みを評価したが、目視では基準の pMMA の反射防止フィルム (比較例 6) との差がわからなかった。更に、全光線透過率は 90~92%、ヘーズは 0.5~3.8% とバラつきが見られた。

上記より、総合判定は不合格 (「B」) と判断した。

【0201】

[比較製造例 5]

モノマーとして MMA の代わりに HEMA を使用し、溶媒としてトルエンの代わりに MEK を使用し、重合温度を 70℃ とした以外は、比較製造例 4 と同じ方法で、有機-無機複合体 δ を製造し、実施例 1 と同様の方法で評価した。得られた有機-無機複合体 δ の評価結果を表 2 に示す。塩素は検出されなかったため、臭素含有量をハロゲン含有量として示した。

有機-無機複合体 δ を構成するポリマーの分子量を測定したところ、 $M_n = 120,900$ 、 $M_w = 354,200$ 、 $M_w/M_n = 2.93$ であり、ポリマー鎖長の揃ったポリマーが重合されていないことがわかった。更に、 $M_n > 1,000,000$ 以上の部分に、カップリング剤の加水分解縮合物と思われる高分子量体の大きなピークが発現した。

有機-無機複合体 δ を、以下に示す溶媒に各々分散させ、コーティング材を作製し、コーティング膜を作製したが、コーティング膜は全て白濁し、測定ができなかった。

- ・アセトン (和光純薬工業株式会社製)
- ・MEK (和光純薬工業株式会社製)
- ・MIBK (和光純薬工業株式会社製)
- ・MIBK:MEK 混合溶媒 (1:3~3:1、比率は mol 比)
- ・トルエン (和光純薬工業株式会社製)
- ・アニソール (和光純薬工業株式会社製)
- ・酢酸ブチル (和光純薬工業株式会社製)
- ・酢酸 2-メトキシ-1-メチルエチル (和光純薬工業株式会社製)

【0202】

[比較例 5]

実施例 1 に記載の有機-無機複合体 A の代わりに、比較製造例 5 の有機-無機複合体 δ を使用して、実施例 1 と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の外観は、凝集があり、屈折率や鉛筆硬度は測定不能であった。得られた低屈折率層の超薄切片を作製し、断面を観察したところ、無機粒子の大きな塊が、多数確認された。

10

20

30

40

50

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム（図 2（a）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。

反射防止フィルムの外観を目視で確認したところ、外観を目視で確認したところ、大きな凝集が見られ、正確な評価ができなかった。

上記より、総合判定は不合格（「B」）と判断した。

【0203】

[比較例 6]

実施例 1 に記載の有機－無機複合体 A の代わりに、ポリ（メタクリル酸メチル）（Aldrich 社製、以下、「pMMA」ともいう。）を使用し、実施例 1 と同様の方法でコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の屈折率は 1.49 であった。

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム（図 2（a）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。最小反射率を、上述の方法で測定したところ 4.1% であり、反射防止効果不十分であった。

上記より、総合判定は不合格（「B」）と判断した。

【0204】

[比較例 7]

実施例 1 に記載の有機－無機複合体 A の代わりに、上述の「中空シリカ粒子溶液－1」を使用し、実施例 1 と同様の方法で、固形分約 10 質量%のコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の透明性が不十分であり、表面に軽く触れると、粉状のものが剥離した。また屈折率は測定不能であり、鉛筆硬度は 7B 未満と、非常に脆い膜であった。

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム（図 2（a）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。外観は透明性が不十分であり、表面に軽く触れると、粉状のものが剥離したため、顕微鏡（株式会社キーエンス製）を使用して、100 倍で観察したところ、全面にひび割れが発生しており、正常に成膜できていないことがわかった。

上記より、総合判定は不合格（「B」）と判断した。

【0205】

[比較例 8]

実施例 1 に記載の有機－無機複合体 A の代わりに、上述の「表面改質無機酸化物－1（BPS 改質中空シリカ粒子－1）」を使用し、実施例 1 と同様の方法で、固形分約 10 質量%のコーティング材を得た。更に実施例 1 と同様の方法で、評価用の低屈折率層を作製し、評価した。

低屈折率層の透明性が不十分であり、表面に軽く触れると、粉状のものが剥離した。また屈折率は測定不能であり、鉛筆硬度は 7B 未満と、非常に脆い膜であった。

更に実施例 1 と同様の方法で、反射防止フィルム（図 2（a）に相当する）を作製した。評価結果を表 3 に示す。外観は透明性が不十分であり、表面に軽く触れると、粉状のものが剥離したため、顕微鏡（株式会社キーエンス製）を使用して、100 倍で観察したところ、全面にひび割れが発生しており、正常に成膜できていないことがわかった。

上記より、総合判定は不合格（「B」）と判断した。

【0206】

[比較例 9]

実施例 1 の反射防止フィルムの代わりに、比較例 6 の反射防止フィルムを使用して、実施例 13 と同様の方法で偏光板を作製し、液晶表示装置（LCD）に組み込んで、評価を行った。液晶表示装置（LCD）を作動させたところ、実施例 13 と比較して、背景の映り込みが極めて高く、画像の品位の非常に悪い、表示装置が得られた。

【0207】

[比較例 10]

実施例 1 の反射防止フィルムの代わりに、比較例 1 の反射防止フィルムを使用して、実施例 13 と同様の方法で偏光板を作製し、液晶表示装置（LCD）に組み込んで、評価を行った。液晶表示装置（LCD）を作動させたところ、背景の映り込みが比較例 9 とほぼ同等であり、画像の品位が悪い、表示装置が得られた。

【0208】

[比較例 11]

実施例 6 の反射防止フィルムの代わりに、比較例 6 の反射防止フィルムを使用し、実施例 15 と同様の方法で、有機 EL 表示装置（ELD）の表面のガラス面に、粘着剤を介して貼りあわせた。装置を作動させたところ、実施例 15 に比較して、画面の反射が顕著に高く、視認性の低い表示装置が得られた。

10

【0209】

[比較例 12]

実施例 6 の反射防止フィルムの代わりに、比較例 1 の反射防止フィルムを使用し、実施例 15 と同様の方法で、有機 EL 表示装置（ELD）の表面のガラス面に、粘着剤を介して貼りあわせた。装置を作動させたところ、比較例 11 と同じような、画面の反射が顕著に高く、視認性の低い表示装置が得られた。

【0210】

【表 1】

表 1. 有機-無機複合体の原料の配合

物質名		質量比 (%)									
		製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例6	比較 製造例1	比較 製造例3	比較 製造例4	比較 製造例5
モノマー	MMA	—	—	1.2	0.4	19.5	68.3	—	—	77.5	—
	TFEMA	31.9	32.0	64.9	—	—	—	39.2	31.9	—	—
	TFEA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	nBA	36.5	36.6	—	—	—	—	51.5	36.5	—	—
	EA	—	—	2.8	—	1.4	—	—	—	—	—
	PFPMA	—	—	—	27.2	—	—	—	—	—	—
無機酸化物粒子	HFIMA	—	—	—	0.2	—	—	—	—	—	—
	HEMA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	77.5
	BPS改質中空シリカ粒子-1	—	—	3.4	2.1	—	—	—	—	—	—
	BPS改質中空シリカ粒子-2	—	—	—	—	16.5	4.4	—	—	—	—
	BPS改質中空シリカ粒子-3	—	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—
	BIDS改質中空シリカ粒子	3.8	—	—	—	—	—	—	—	—	—
溶媒	BPS改質シリカ粒子	—	—	—	—	—	—	—	3.8	—	—
	中空シリカ溶液-4	—	—	—	—	—	—	—	—	7.8	7.8
	開始剤	—	—	—	—	—	—	0.120	—	—	—
	MIBK	27.6	27.4	27.5	—	62.4	27.2	9.0	27.6	—	—
	MEK	—	—	—	70.1	—	—	—	—	—	12.9
	トルエン	—	—	—	—	—	—	—	—	12.9	—
配位子	PMDETA	0.058	0.058	0.051	0.017	0.169	0.057	0.075	0.058	—	—
	dNbpy	—	—	—	—	—	—	—	—	1.6	1.6
触媒	CuBr	0.029	0.029	0.026	0.009	0.093	0.093	0.038	0.029	0.3	0.3
	CuBr ₂	0.005	0.005	0.004	0.000	0.000	0.000	0.006	0.005	0.000	0.000
	合計	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

【0 2 1 1】

10

20

30

表 2. 有機-無機複合体の評価結果

製造例 又は 製造比較例	無機酸化物						有機-無機複合体 又は ポリマー										
	空隙率 (%)	粒径 (nm)	円形度		L/D	外殻 厚み (nm)	屈折率	無機酸化物 含有量		分子量の分散度 (Mw/Mn)	Tg (°C)	銅 含有量 (wt%)	フッ素 含有量 (wt%)	無機酸化物粒子 に結合している ポリマーの量 (wt%)			
			実測値	判定				(wt%)	(vol%)						実測値	判定	
製造例1	有機-無機複合体A	27	A	48	0.95	1.06	8.5	1.30	50	42	1.62	A	39	0.2	0.009	11	98
製造例2	有機-無機複合体B	37	A	64	0.92	1.09	9	1.25	49	44	1.85	A	35	0.6	0.011	8	99
製造例3	有機-無機複合体A	27	A	48	0.95	1.05	8.5	1.30	55	49	1.72	A	83	0.5	0.012	13	100
製造例4	有機-無機複合体B	27	A	48	0.95	1.05	8.5	1.30	9	8	1.70	A	68	0.1	0.002	36	89
製造例5	有機-無機複合体A	27	A	48	0.95	1.05	8.5	1.30	66	57	1.43	A	113	0.4	0.015	0	98
製造例6	有機-無機複合体B	27	A	48	0.95	1.05	8.5	1.30	75	67	1.25	A	118	0.4	0.011	0	98
比較製造例1		—	—	—	—	—	—	—	0	0	1.25	A	30	—	0.040	19	0
比較製造例2	有機-無機複合体α	27	A	48	注1	注1	注1	注1	注2	注2	—	A	注2	注2	0.020	注2	5
比較製造例3	有機-無機複合体β	0	B	12	—	—	—	2.20	50	39	1.65	A	35	0.8	0.018	19	98
比較製造例4	有機-無機複合体γ	30	A	60	0.94	1.12	10	1.31	10	7	注3 (2.74)	B	101	0.06	0.93	0	注2 (58-92)
比較製造例5	有機-無機複合体σ	30	A	60	0.94	1.12	10	1.31	12	8	注3 (2.93)	B	88	0.05	1.25	0	—

(注1) 測定不能、但し、実施例1と同等と推定

(注2) バラつきが大きく、信頼性無し

(注3) 高分子量体の大きなピーク有り

【表 3】

表 3. 反射防止フィルムの評価結果															
実施例 又は 比較例	コーティング材 固形分 (wt%)	低屈折率層			反射防止フィルム										総合 判定
		屈折率	鉛筆 硬度	粒子の 分散性	支持 体	積層の 方式	外観 判定	最小 反射率 (%)	映り 込み	全光線 透過率 (%)	ヘーズ (%)	水 接触角 (°)	油 接触角 (°)		
実施例1	10.2	1.37	H	A	TAC	図2(a)	A	1.2	A	91	0.5	98	46	A	
実施例2	15.2	1.34	F	A	TAC	図2(b)	A	0.9	A	91	1.2	95	43	A	
実施例3	12.0	1.33	F	A	TAC	図2(b)	A	0.8	A	92	1.2	105	36	A	
実施例4	9.5	1.40	F	A	TAC	図2(b)	A	1.0	A	91	1.6	110	63	A	
実施例5	10.9	1.28	F	A	PET	図2(a)	A	≦0.5	A	92	0.4	75	15	A	
実施例6	16.5	1.22	F	A	TAC	図2(a)	A	≦0.5	A	92	0.6	69	14	A	
実施例7	—	—	—	—	PET	図2(a)	A	1.6	A	92	0.3	95	47	A	
実施例8	—	—	—	—	PC	図2(a)	A	1.1	A	91	0.5	99	42	A	
実施例9	—	—	—	—	TAC	図2(c)	A	≦0.5	A	91	0.7	98	45	A	
実施例10	—	—	—	—	TAC	図2(c)	A	≦0.5	A	91	0.9	96	43	A	
実施例11	—	—	—	—	TAC	図2(e)	A	≦0.5	A	91	1.2	96	45	A	
実施例12	—	—	—	—	TAC	図2(f)	A	≦0.5	A	90	2.0	102	32	A	
比較例1	10.3	1.43	2B	—	TAC	図2(a)	A	2.9	B	91	0.9	90	31	B	
比較例2	10.3	注2	B-HB	B	TAC	図2(a)	B	注2	B	注2	注2	95	42	B	
比較例3	10.5	1.44	F	A	TAC	図2(a)	A	3.2	B	91	0.9	92	40	B	
比較例4	10.5	1.47	F	B	TAC	図2(a)	B	3.9	B	90-92	0.5-3.8	65	13	B	
比較例5	10.9	測定 不能	測定 不能	B	TAC	図2(a)	B	測定 不能	B	測定 不能	測定 不能	測定 不能	測定 不能	B	
比較例6	10.1	1.49	F	—	TAC	図2(a)	A	4.1	基準	90	0.3	65	14	B	
比較例7	10.5	測定 不能	<7B	—	TAC	図2(a)	B	測定 不能	測定 不能	93	7.2	測定 不能	測定 不能	B	
比較例8	10.2	測定 不能	<7B	—	TAC	図2(a)	B	測定 不能	測定 不能	93	9.1	測定 不能	測定 不能	B	

(注2)バラつきが大きく、信頼性無し

(注2)バラつきが大きく、信頼性無し

【0213】

表 3 における総合判定について、反射防止フィルムの外観が良好で、反射抑制効果が発現した場合を「A」、外観が合格でないか、反射抑制効果が発現しなかった場合を「B」と表記した。表 1～3 に示される結果から、本発明に係る有機－無機複合体を使用することで、外観と反射抑制効果に優れる反射防止フィルムが製造できることがわかった。更に本発明に係る反射防止フィルムを、偏光板や表示装置に組み込むことで、画像の品位の高い、表示装置が得られることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0214】

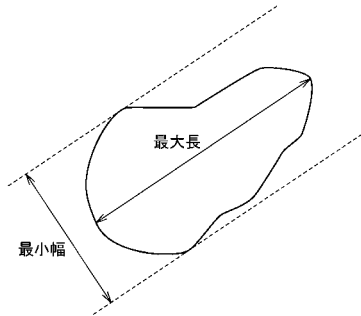
本発明の反射防止フィルムは、例えば、偏光板や表示材料として有用なものである。

【符号の説明】

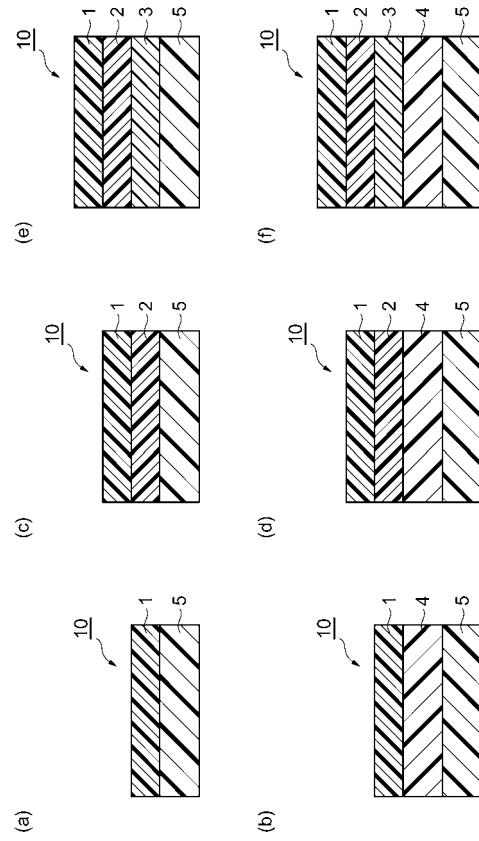
【0215】

1…低屈折率層、2…高屈折率層、3…中屈折率層、4…ハードコート層、5…支持体、10…反射防止フィルム。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I			テーマコード (参考)
G 0 9 F	9/00	(2006.01)	G 0 9 F	9/00	3 1 3	
B 3 2 B	7/02	(2006.01)	G 0 2 F	1/1335	5 1 0	
			B 3 2 B	7/02	1 0 3	

(72)発明者 田中 賢哉

岡山県倉敷市潮通3丁目13番地 旭化成ケミカルズ株式会社内

Fターム(参考) 2H149 AA04 BA02 FA02X FA03W FA63 FC02 FC03
2H191 FA22X FA40X FA94X FB02 FB12 FC25 GA22 LA02 LA03 LA21
2K009 AA04 AA05 AA06 AA15 BB24 BB28 CC09 CC21 DD02
4F100 AA17B AA20B AJ06A AK02B AK12B AK25B AK42A AK45A AT00A BA02
BA03 BA07 BA10A BA10B CC00C DD21B DE01B EH46 GB41 JB16B
JK12B JK12C JN01 JN06 JN18B YY00 YY00B
5G435 AA02 HH03 HH20 KK07 KK10