(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3629108号

(P3629108)

(45)発行日　平成17年3月16日(2005.3.16)　(24)登録日　平成16年12月17日(2004.12.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G02B 1/11	G02B	1/10	A
B32B 7/02	B32B	7/02	103
G09F 9/00	G09F	9/00	313

請求項の数 6　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願平8-294241
(22)出願日　平成8年11月6日(1996.11.6)
(65)公開番号　特開平10-142403
(43)公開日　平成10年5月29日(1998.5.29)
審査請求日　平成14年10月17日(2002.10.17)

(73)特許権者　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼２１０番地
(74)代理人　100074675
弁理士　柳川　泰男
(72)発明者　安田　知一
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内
(72)発明者　山田　司
神奈川県南足柄市中沼２１０番地　富士写真フイルム株式会社内

審査官　吉野　公夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】反射防止膜およびそれを配置した表示装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

平均粒径が２００ｎｍ以下の不飽和モノマーから形成された重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも１種が構成するモノマーの２０モル％以上が多官能モノマーであり、これにより該微粒子に粒子内ボイドが形成されており、該微粒子により該層内に持ち込まれたミクロボイド量が３体積％以上、５０体積％以下であることを特徴とする低屈折率層を有する反射防止膜。

【請求項２】

該微粒子の重合体が、３５重量％ないし８０重量％のフッ素原子を含むことを特徴とする請求項１に記載の反射防止膜。

【請求項３】

該微粒子の少なくとも一種が反応性基を含有する重合体から成ることを特徴とする請求項１に記載の反射防止膜。

【請求項４】

該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする請求項１に記載の反射防止膜。

【請求項５】

表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする請求項１に記載の反射防止膜。

【請求項６】

平均粒径が２００ｎｍ以下の不飽和モノマーから形成された重合体微粒子を含む層を有し

、該微粒子の少なくとも１種が構成するモノマーの２０モル％以上が多官能モノマーであり、これにより該微粒子に粒子内ボイドが形成されており、該微粒子により該層内に持ち込まれたミクロボイド量が３体積％以上、５０体積％以下である低屈折率層を有する反射防止膜を配置したことを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、量産性、対汚染性に優れ、同時に、高い膜強度を実現する反射防止膜およびそれを配置した表示装置に関する。

【０００２】

【従来の技術】

近年、液晶表示装置の普及、大型化や野外使用化に伴い、その使用条件下でのタフネス化、例えば、反射光耐性（視認性確保）、防汚性や耐熱性の向上が求められている。表示装置の視認性向上は該装置の主機能に関わる課題であり、当然その重要性も高く、活発に視認性向上のための施策が検討されている。一般に視認性を低下させるのは外光の表面反射による景色の写り込みであり、これらに対する対処として最表面に反射防止膜を設ける方法が一般的に行われる。しかしながら、この反射防止膜はその機能発現のために最表面に設けられるため、必然的に反射防止膜の性能に対してタフネス化の観点から多くの高品質化の課題が集中してくる。例えば、極限までの反射率低下（反射率１％以下）、指紋や油脂等の付着防止や易除去性、炎天下や自動車室内のような高温環境下での諸性能の維持などである。

【０００３】

従来、可視光の波長域を全てカバーできる性能を有する広波長域／低反射率の反射防止膜としては、金属酸化物等の透明薄膜を積層させた多層膜が用いられてきた。単層膜では単色光に対しては有効であるもののある程度の波長域を有する光に対しては有効に反射防止できないのに対し、このような多層膜においては、積層数が多いほどに広い波長領域で有効な反射防止膜となるためである。しかしながら、物理蒸着法等の手段によって金属酸化物等を３層以上積層して形成するこのような反射防止膜は、予め最適に設計された各層の屈折率と膜厚との関係に従い、その膜厚を高精度に制御した物理蒸着を何回も行う必要があり、非常に高コストなものであり、かつ、広い面積の膜を得ることの非常に困難な大量製造適性に乏しいものであった。また、これらの多層蒸着型の反射防止膜では、表面の耐傷性あるいは指紋付着性等の対汚染性に乏しく、この改善のためには例えば新たに含フッ素樹脂からなる層を塗設するなどの反射防止を犠牲にしかねない加工が必須であった。

【０００４】

一方、上述のような多層膜による方法の他に、空気との界面において屈折率が徐々に変化する様な膜によって有効な反射防止効果を得る方法が従来知られている。例えば、特開平２－２４５７０２号公報には、ガラス基板とMgF_2の中間の屈折率を持つSiO_2超微粒子とMgF_2超微粒子を混合してガラス基板に塗布し、ガラス基板面から塗布膜面に向かって徐々にSiO_2の混合比を減少させてMgF_2の混合比を増加させる事により、塗布面とガラス基板との界面における屈折率変化が緩やかとなり、反射防止効果が得られる事が記載されている。

さらに、特開平５－１３０２１号公報には、MgF_2、SiO_2等の低屈折率を有する超微粒子を用いた反射防止膜において、この超微粒子が基板上に規則正しく配列されたときに最も小さな反射率が得られることが記載されている。

【０００５】

上述の各方法では確かに低反射率の表面層を設けることは可能であるが、前記特開平２－２４５７０２号公報に記載の反射防止膜は、混合比の異なる塗布膜を積み重ねて得られるため、膜の形成の煩雑さと屈折率のコントロールの困難さが問題であり、また、前記特開平５－１３０２１号公報の反射防止膜においては、最表層の超微粒子がバインダで覆われているために屈折率を緩やかに変化させる事が困難な事、焼き付け温度が高温であるため

に用いられる基材が限定される、充分な反射防止効果が得られない等の問題点を有していた。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、広範な波長領域において一様に低い反射率（反射率１％以下）を示し、同時に膜強度、耐久性、対汚れ付着性、耐熱性に優れた反射防止膜を低コストで、また、大量かつ大面積製造の適性のある方法で提供することにある。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上述の課題は下記の反射防止膜によって解決される。

（１）平均粒径が２００ｎｍ以下の不飽和モノマーから形成された重合体微粒子を含む層を有し、該微粒子の少なくとも１種が構成するモノマーの２０モル％以上が多官能モノマーであり、これにより該微粒子に粒子内ボイドが形成されており、該微粒子により該層内に持ち込まれたミクロボイド量が３体積％以上、５０体積％以下であることを特徴とする低屈折率層を有する反射防止膜。

（２）該微粒子の重合体が、３５重量％ないし８０重量％のフッ素原子を含むことを特徴とする（１）に記載の反射防止膜。

（３）該微粒子の少なくとも一種が反応性基を含有する重合体から成ることを特徴とする（１）に記載の反射防止膜。

（４）該低屈折率層がそれよりも高い屈折率を有する層の上に形成されたことを特徴とする上記（１）に記載の反射防止膜。

（５）表面がアンチグレア処理されていることを特徴とする上記（１）に記載の反射防止膜。

（６）上記（１）の反射防止膜を配置した表示装置。

【０００８】

【発明の実施の形態】

本発明の反射防止膜によって得られる優れた反射防止膜について以下に説明する。以下の説明では本発明の「モノマーの２０モル％以上が多官能モノマーであることを特徴とする重合体微粒子」を「高架橋微粒子」、この「高架橋微粒子の内部の空隙」を「粒子内ボイド」、この高架橋微粒子を製膜して得られる反射防止膜中の空隙を「ミクロボイド」と称する。

【０００９】

一般に反射防止機能を得るには基材の最表面に可能な限り屈折率の低い超薄層を設ける方法が知られている。本発明ではこの最表面層（低屈折率層）に高架橋微粒子を用いることが特徴である。

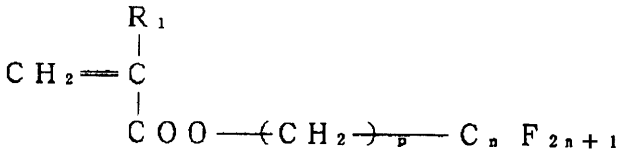
図１に、高架橋微粒子からなる反射防止膜を示す。図中で、１は粒子内ボイドがもたらした空気が膜を形成する粒子形成ポリマーやバインダー成分と混在している層（ミクロボイド含有層）であり、３は基材である。ミクロボイドは１の層中に均一に分散して存在する。また、このミクロボイド層は、反射防止を行うべき透明基材の最表面に設けられる。

【００１０】

このような低屈折率を有する微粒子層は、図１に示す単層膜だけでなく、多層膜の最上層として用いる事もできる。図２に、基材フィルム上に基材の屈折率よりも高い屈折率を有する層２を設け、さらにその上に本発明の粒子内ボイドを有する重合体微粒子を含む層を設けた反射防止膜を示す。このように多層化する事によってより広い波長領域において有効な反射防止膜を得る事は、従来の技術と同様な原理に基づくものである。例えば、特開昭５９－５０４０１号公報に示されているように、２層膜では、基材と接する第一層の膜の屈折率n_1と膜厚d_1および第一層と接する第２層の屈折率n_2と膜厚d_2が以下の関係を満たすようにする事によって、反射防止膜としての作用が最適化される。このような多層膜による反射防止条件については古くから公知である。

第１層　$m\lambda/4\times0.7<n_1 d_1<m\lambda/4\times1.3$

第２層　ｎλ／４×０．７＜n_2　d_2　＜ｎλ／４×１．３
ただし、ｍは正整数、ｎは奇の正整数である。
【００１１】
本発明においては、この高架橋微粒子により持ち込まれ、膜内に保持されるミクロボイドが均一であること、およびミクロボイドが光を散乱しない大きさであることに特徴がある。言い換えれば、該低屈折率層は微視的にはミクロボイド含有多孔質膜であるが、光学的あるいは巨視的には均一な膜とみなすことができる。このため、ミクロボイド含有膜の巨視的屈折率は、重合体を高架橋微粒子にすることによって持ち込まれる空気の体積分率に相当する分だけ低くなる。すなわち、この膜の屈折率は膜を形成しているバインダー成分の屈折率（１より大きな値を有する）と持ち込まれた空気の屈折率（１．００である）の体積平均で表されることになり、用いられたバインダー成分の屈折率より低い値を示す結果となる。
【００１２】
本発明に用いられる微粒子の粒径は２００ｎｍ以下のものである。粒子径が増大すると前方散乱が増加し、２００ｎｍを越えると散乱光に色付きが生じるため好ましくない。さらに、好ましくは、光学性能的観点と膜質的観点から７０ｎｍ以下のものであり、特に好ましいのは５０ｎｍ以下である。このような微粒子はポリマーラテックスとして製造、入手が可能である。
【００１３】
本発明の高架橋微粒子を形成するモノマー単位はポリマーの主鎖を形成する単官能モノマーと架橋構造を形成する多官能モノマーとに分類できる。単官能モノマーとしては特に制限はなく市販、または合成の重合性不飽和基を有するものを好適に使用できるが、形成される低屈折層の屈折率を望ましい屈折率まで低下させるためにはモノマーがフッ素原子を含有しているものを用いることが好ましい。これらのモノマーの具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ－２，２－ジメチル－１，３－ジオキソールなど）、下記一般式で表されるアクリル、メタクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類などであり、これらの任意のモノマーを任意の比率で組み合わせて共重合により目的のポリマーを得ることができる。
【００１４】
【化１】



式中、R_1 は水素原子、メチル基またはフッ素原子を表し、

ｐ，ｎは正の整数を表わす。

【００１５】
また、この高架橋微粒子を形成する単官能モノマーには上記の含フッ素モノマーの他にフッ素原子を含有しないモノマーを併用しても良い。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えば、オレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデンなど）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸２－エチルヘキシルなど）、メタ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、メタクリル酸ブチルなど）、スチレン誘導体（スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなど）、ビニリエーテル類（メチルビニルエーテルなど）、ビニ

ルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど）、アクリルアミド類（Ｎ－ｔｅｒｔブチルアクリルアミド、Ｎ－シクロヘキシルアクリルアミドなど）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体などを挙げることができる。

【００１６】

上記に記載した含フッ素モノマーを用いた場合に得られる重合体の屈折率は用いた全モノマー中のフッ素原子の含有量の増加に伴い低下する。

本発明の目的の反射防止膜の屈折率を充分に低くするためには、ポリマーが３５重量％ないし８０重量％のフッ素原子を含むことが好ましく、特に好ましくは４５重量％ないし７５重量％である。

【００１７】

本発明の高架橋微粒子を形成する多官能モノマーとしては特に制限はなく市販、または合成の一分子中に複数個の重合性不飽和基を有するものであればこれを好適に使用できる。また、形成される低屈折層の屈折率低下の観点から、この多官能モノマーがフッ素原子を含有しているものを用いることも好ましい。

上記の多官能モノマーの具体例としては、例えばオレフィン類（例えばブタジエン、ペンタジエン、ジビンルシクロヘキサンなど）、アクリル酸エステル類（エチレングリコールジアクリレート、１，４－シクロヘキサンジアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなど）、メタクリル酸エステル類（エチレングリコールジメタクリレート、１，２，４－シクロヘキサンテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレートなど）、スチレン誘導体（１，４－ジビニルベンゼン、４－ビニル安息香酸－２－アクリロイルエチルエステルなど）、ビニルスルホン類（ジビニルスルホンなど）、アクリルアミド類（メチレンビスアクリルアミドなど）、メタクリルアミド類などを挙げることができる。

【００１８】

本発明の高架橋重合体微粒子中の多官能モノマーの含量は２０モル％以上であれば特に制限はない。併用する単官能モノマーの種類や組み合わせにより最適な量が異なり、好ましくは全モノマー単位の３０ないし８０モル％、特に好ましいのは全モノマー単位の３５ないし５０モル％である。

上記に記載した高架橋重合体微粒子の屈折率はフッ素原子を有するモノマーを用いた場合、ポリマー中のフッ素原子の含有量の増加に伴い低下する。

本発明の目的の反射防止膜の屈折率を充分に低くするためには、ポリマーが３５重量％ないし８０重量％のフッ素原子を含むことが好ましく、特に好ましくは４５重量％ないし７５重量％である。

【００１９】

本発明に用いられる高架橋微粒子により膜中に持ち込まれるボイド量は特に制限はないが、膜内への有効な空隙導入の観点から３体積％以上、５０体積％以下であり、特に好ましいのは５体積％以上３５体積％以下のものである。

これらの粒子は乳化剤の存在下、水性媒体中で通常の乳化重合条件で容易に合成可能である。

【００２０】

本発明における反射防止膜の重合体粒子には結晶性、非晶性のいずれのものも用いる事ができる。また、本発明に用いる重合体粒子のガラス転移点（Ｔｇ）は特に制限が無く製膜時のボイド保持の観点から、Ｔｇが製膜温度以上であることが好ましい。しかしながら、Ｔｇが製膜温度より高いと粒子の融着が妨げられ連続膜が形成されず、膜強度が悪化する懸念があるため後述の併用バインダーの使用の実態に応じて融着効果とボイド保持効果をＴｇで最適な領域に調製したものを用いることが望ましい。

【００２１】

本発明に用いられる高架橋微粒子は一つの反射防止膜内に任意の２種以上の粒子を任意の割合で混合して用いても良い。また、本発明の高架橋微粒子と本発明外の低架橋または未架橋の微粒子を併用しても良い。この場合、併用する本発明外のポリマーに特に制限はな

いが通常の乳化重合で得られる粒子でも良いし、別途に調製した有機溶媒系の溶液重合により得られる水不溶性ポリマーの乳化物でも、水溶性ポリマーであっても良い（以下バインダーと称す）。本発明の高架橋微粒子と併用するバインダーの混合比率は特に制限はないが、膜質強化の観点と膜内への有効な空隙導入の観点から本発明の微粒子が３０重量％ないし９０重量％が好ましく、５０重量％ないし８０重量％が特に好ましい。

【００２２】

また、併用されるバインダーのＴｇは本発明の微粒子を形成するポリマー成分のＴｇよりも低いことが好ましい。これにより、併用するバインダーが製膜時に変形し本発明の微粒子間の結着剤の役目を果たし、充分な膜強度が期待できる。ただし、併用するバインダーのＴｇが本発明の微粒子を形成するポリマー成分のＴｇに極めて近いと本発明の微粒子が変形してミクロボイドが減少してしまうため、併用するバインダーのＴｇは本発明の粒子に比べて５℃以上低いことが好ましく、Ｔｇの幅や製膜温度のゆらぎを考慮して２０℃以上低いことが特に好ましい。

【００２３】

また、上記の併用バインダーに光や電子線の様な放射線エネルギーあるいは加熱や電磁波の様な熱エネルギーで相互に反応して架橋反応可能な官能基を導入することによっても粒子間の共有結合生成による膜強度向上ができる。架橋性基として好適に使用できるものとしては、放射線や熱により反応する官能基であれば特に限定はなく、例えば、イソシアナート基、ブロックイソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基、活性メチレン基を有する化合物のほか、ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル、ウレタンなどから選ばれる官能基を含む粒子を挙げることができる。

また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果反応性を示すものであってもよい。

使用する架橋性化合物は相互反応可能な基を導入した２種以上の化合物を併用しても良いし、ビニル基、活性メチレン基など自己架橋が可能な基を分子内に複数個有する化合物を用いても良い。

【００２４】

本発明の反射防止膜を形成する基材としては、各種のプラスチックフィルムが使用でき、セルロース誘導体（例えば、トリアセチルー（ＴＡＣ）、ジアセチルー、プロピオニルー、ブタノイルー、アセチルプロピオニルーアセテート、ニトローなど）、ポリアミド、ポリカーボネート、特公昭４８－４０４１４号に記載のポリエステル（特にポリエチレンテレフタレート、ポリ－１，４－シクロヘキサンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン１，２－ジフェノキシエタン－４，４－ジカルボキシレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなど）、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリメチルペンテン、ポリスルフォン、ポリエーテルスルフォン、ポリアリレート、ポリエーテルイミド、ポリメチルメタクリレート等のような各種透明樹脂が好ましく用いられる。

また、多層膜として用いる場合には、本発明の低屈折率層の下方に設けられる高屈折率層の素材として、以下の様なものを用いることができる。

【００２５】

有機材料としては比較的屈折率の高い被膜形成性物質、たとえばポリスチレン、ポリスチレン共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン以外の芳香環、複素環、脂環式環状基、またはフッ素以外のハロゲン基を有する各種重合体組成物、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ないしエポキシ樹脂などを硬化剤とする各種熱硬化性樹脂形成性組成物、脂環式ないしは芳香族イソシアネートおよびまたはこれらとポリオールからなるウレタン形成性組成物、および上記の化合物に２重結合を導入することにより、ラジカル硬化を可能にした各種変性樹脂またはプレポリマを含む組成物などが好ましく用いられる。

また無機系微粒子を分散させた有機材料としては一般に無機系微粒子が高屈折率を有する

ため有機材料単独で用いられる場合よりも低屈折率ものも用いられる。上記に述べた有機材料の他、アクリル系を含むビニル系共重合体、ポリエステル（アルキドを含む）系重合体、繊維素系重合体、ウレタン系重合体、およびこれらを硬化せしめる各種の硬化剤、硬化性官能基を有する組成物など透明性があり無機系微粒子を安定に分散せしめる各種の有機材料が使用可能である。さらに有機置換されたケイ素系化合物をこれに含めることができる。

【００２６】

これらのケイ素系化合物は一般式

$R^1{}_a\ R^2{}_b\ SiX_{4-(a+b)}$

（ここでR^1、R^2は各々アルキル基、アルケニル基、アリル基、またはハロゲン基、エポキシ基、アミノ基、メルカプト基、メタクリルオキシ基ないしシアノ基を有する炭化水素基。Ｘはアルコキシル、アルコキシアルコキシル、ハロゲンないしアシルオキシ基から選ばれた加水分解可能な置換基。ａ、ｂは各々０ないし２の整数でかつａ＋ｂが１または２である。）

で表される化合物ないしはその加水分解生成物である。

【００２７】

これに分散される無機化合物としてはアルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、アンチモンなどの金属元素の酸化物が好ましく用いられる。これらは微粒子状で粉末ないしは水および／またはその他の溶媒中へのコロイド状分散体として提供されるものである。これらは上記の有機材料または有機ケイ素化合物中に混合分散される。

【００２８】

被膜形成性で溶剤に分散し得るか、それ自身が液状である無機系材料としては各種元素のアルコキシド、有機酸の塩、配位性化合物と結合した配位化合物がありこれらの好適な例としては、チタンテトラエトキシド、チタンテトラ－ｉ－プロポキシド、チタンテトラ－ｎ－プロポキシド、チタンテトラ－ｎ－ブトキシド、チタンテトラ－ｓｅｃ　－ブトキシド、チタンテトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシド、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ－ｉ－プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド、アンチモントリエトキシド、アンチモントリブトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ－ｉ－プロポキシド、ジルコニウムテトラ－ｎ－プロポキシド、ジルコニウムテトラ－ｎ－ブトキシド、ジルコニウムテトラ－ｓｅｃ　－ブトキシド、ジルコニウムテトラ－ｔｅｒｔ－ブトキシドなどの金属アルコレート化合物、さらにはジ－イソプロポキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ－ブトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ジ－エトキシチタニウムビスアセチルアセトネート、ビスアセチルアセトンジルコニウム、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウムジ－ｎ－ブトキシドモノエチルアセトアセテート、アルミニウムジ－ｉ－プロポキシドモノメチルアセトアセテート、トリ－ｎ－ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテートなどのキレート化合物、さらには炭酸ジルコニールアンモニウム、あるいはジルコニウムを主成分とする活性無機ポリマなどをあげることができる。上記に述べた他に、屈折率が比較的低いが上記の化合物と併用できるものとしてとくに各種のアルキルシリケート類もしくはその加水分解物、微粒子状シリカとくにコロイド状に分散したシリカゲルが用いられる。

【００２９】

本発明の反射防止フイルムを形成する各層は一般によく知られた方法、例えばディップコート法、エアーナイフコート法、カーテンコート法、ローラーコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、或いは米国特許第２，６８１，２９４号明細書に記載のホッパーを使用するエクストルージョンコート法等により塗布することができる。また必要に応じて、米国特許第２，７６１，７９１号、３，５０８，９４７号、２，９４１，８９８号、及び３，５２６，５２８号明細書、原崎勇次著「コーティング工学」２５３頁（１９７３年朝倉書店発行）等に記載された方法により２層以上の層を同時に塗布することができる。

【００３０】

本発明の低屈折率反射防止層は、中間層としてハードコート層、防湿、帯電防止層等を設ける事もできる。ハードコート層としては、アクリル系、ウレタン系、エポキシ系のポリマーの他に、シリカ系の化合物が使用できる。

【００３１】

本発明の低屈折率反射防止膜層の表面に有機、無機化合物によって凹凸を形成し、外光を散乱させて景色等の写り込みを防ぐアンチグレア効果を付与することもできる。

また、この反射防止膜は単独であるいはアンチグレア効果を併用して液晶表示装置（ＬＣＤ）、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）、陰極管表示装置（ＣＲＴ）などの画像表示装置に適用し、外光の反射を防止することで、視認性を大幅に改良することができる。

【００３２】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【００３３】

（高架橋重合体微粒子の合成）

１）ＢＰ１の合成

冷却管と攪拌装置を取り付けた２００ｍｌ三ツ口フラスコにドデシル硫酸ナトリウム２ｇを蒸留水９０ｍｌに溶解した溶液を入れ、次いでメタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル１７．８ｇ（７０ミリモル）とジビニルベンゼン３．９ｇ（３０ミリモル）の混合溶液を加え、窒素気流下で２００ｒｐｍの速度で攪拌した。この反応容器を７５℃に加熱し、８％過硫酸ナトリウム水溶液２ｍｌを添加して１時間重合させた。更に、８％過硫酸ナトリウム水溶液２ｍｌを加えて１．５時間重合した。この反応液を室温まで冷却し、分画分子量１万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去した後、濾過にて不溶分を除去して乳白色の水溶液１９８ｇを得た。この溶液は不揮発分８．９重量％を含む平均粒子径１１４ｎｍの微細ラテックス液であった。このラテックスに含有される粒子は体積分率で約２７％の空隙を有する多孔質の球形粒子であった。粒子サイズはコールター社粒子測定装置Ｎ４を用いて動的光散乱法により評価した。粒子形状は走査型電子顕微鏡を用いて観察し、空隙率は粒子の屈折率を測定し、用いたモノマー組成から得れるポリマーの屈折率の計算値との差から空気の体積分率を逆算した。

【００３４】

２）ＢＰ２の合成

冷却管と攪拌装置を取り付けた１リットル三ツ口フラスコにドデシル硫酸ナトリウム２０ｇを蒸留水６００ｍｌに溶解した溶液を入れ、次いでメタクリル酸ヘキサフルオロイソプロピルエステル８０ｇ（０．３４モル）、メタクリル酸アリル１５ｇ（０．１２モル）とジペンタエリスリトールヘキサアクリレート１３２ｇ（０．２９モル）の混合溶液を加え、窒素気流下で２００ｒｐｍの速度で攪拌した。この反応容器を８０℃に加熱し、８％過硫酸ナトリウム水溶液１０ｍｌを添加して２時間重合させた。この間、反応液のｐＨを常に６．３～７．７の範囲に保つように３％水酸化ナトリウム水溶液を適宜加えて調整した。この反応液を室温まで冷却し、分画分子量１万のセルロース膜を用いて透析し、過剰な界面活性剤や無機塩類を除去した後、濾過にて不溶分を除去して白色の水溶液１２４４ｇを得た。この溶液は不揮発分１７．３重量％を含む平均粒子径１５４ｎｍの微細ラテックス液であった。このラテックスに含有される粒子は体積分率で約３４％の空隙を有する多孔質の球形粒子であった。粒子サイズはコールター社粒子測定装置Ｎ４を用いて動的光散乱法により評価した。粒子形状は走査型電子顕微鏡を用いて観察し、空隙率は粒子の屈折率を測定し、用いたモノマー組成から得れるポリマーの屈折率の計算値との差から空気の体積分率を逆算した。

【００３５】

本発明に用いるその他の高架橋粒子は上記の乳化重合法と同じまたはこれに準じた方法で容易に合成できた。これらの方法で合成した本発明の高架橋微粒子（ＢＰ１～ＢＰ５）を

下記の表１にまとめて示す。

【００３６】

【表１】

表１

微粒子	固形分濃度	粒子径(nm)	空隙率(k)	形状
ＢＰ１	８．９％	１１４	２７	球形、多孔質
ＢＰ２	１７．３	１５４	３４	球形、多孔質
ＢＰ３	９．５	１５６	２５	球形、多孔質
ＢＰ４	１１．２	９８	３２	球形、多孔質
ＢＰ５	１５．５	１６８	２６	球形、多孔質

高分子の化学構造

ＢＰ１：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（７０モル％）、

ＢＰ２：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（４５モル％）、
アリルメタクリレート（１６部）、
ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（３９モル％）
の共重合体

ＢＰ３：1H,1H-パーフルオロ－ｎ－オクチルメタクリレート（６５モル％）
ジビニルベンゼン（３５モル％）の共重合体

ＢＰ４：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（５０モル％）、
メタクリル酸（１０モル％）、
１，３，５－シクロヘキサントリメタノールトリメタクリレート
（２０部）の共重合体

ＢＰ５：1H,1H,2H,2H-パーフルオロデシルメタクリレート（４０モル％）、
メチルメタクリレート（２０モル％）、
ジビニルベンゼン（４０モル％）の共重合体

【００３７】

実施例１（反射防止層の塗設と性能評価）

【００３８】

上記の表１に記載のボイド微粒子を用いて表２の組成で調製した水溶液（Ｅ１～Ｅ７）をトリアセチルセルロース（以下ＴＡＣと称す）フィルム上にスピンコータを用いて塗布し、９０℃で１２０分乾燥し、膜厚１００ｎｍの低屈折率層を形成した。得られた膜（Ｘ１～Ｘ７）について屈折率、視感反射率（光波長４００ｎｍ～８００ｎｍの平均反射率値）の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を表３に示した。

【００３９】

【表２】

表２

塗布液	粒子		バインダー		備考
	種類	量	種類	量	
Ｅ１	ＢＰ１	８０	ＦＢ１	２０	本発明
Ｅ２	〃	７０	ＦＢ２	３０	〃
Ｅ３	ＢＰ２	８５	ＦＢ１	１５	〃
Ｅ４	〃	９０	ＦＢ３	１０	〃
Ｅ５	ＢＰ３	８５	ＦＢ１	１５	〃
Ｅ６	ＢＰ４	７５	〃	２５	〃
Ｅ７	ＢＰ５	９０	ＦＢ２	１０	〃
Ｆ１	ＮＰ１	８０	ＦＢ１	２０	比較例
Ｆ２	ＮＰ２	８５	ＦＢ２	１５	〃
Ｆ３	なし	－	ＦＢ１	１００	〃

＊混合比は重量％で記載

表中の化合物の化学構造

ＦＢ１：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレートのラテックス

ＦＢ２：ヘキサフルオロイソプロピルメタクリレート（７５重量％）グリシジルメタクリレート（２５重量％）の共重合体ラテックス

ＦＢ３：メチルメタクリレートの単独重合体ラテックス

ＮＰ１：メチルメタクリレート（６５モル％）、ジビニルベンゼン（３５モル％）の共重合体ラテックス

ＮＰ２：メチルメタクリレート（５０モル％）、ブチルメタクリレート（５０モル％）の共重合体ラテックス

【００４０】

【表３】

表３

番号	屈折率	反射率	表面硬度	備考
Ｘ１	１．３２	０．４％	３Ｈ	本発明
Ｘ２	１．３２	０．４	４Ｈ	〃
Ｘ３	１．３３	０．５	３Ｈ	〃
Ｘ４	１．３２	０．４	３Ｈ	〃
Ｘ５	１．３２	０．３	４Ｈ	〃
Ｘ６	１．３２	０．４	３Ｈ	〃
Ｘ７	１．３３	０．６	４Ｈ	〃
Ｙ１	１．４２	４．０	２Ｈ	比較例
Ｙ２	１．４８	４．５	Ｂ	〃
Ｙ３	１．３４	０．８	４Ｂ	〃

【００４１】
上記実施例１で用いた本発明の微粒子を表２に示すとおり本発明外の粒子（ＮＰ１、ＮＰ２）に置き換えた外は実施例１と同じにして比較サンプル溶塗布溶液（Ｆ１～Ｆ３）を調製し、同条件で製膜して比較サンプル（Ｙ１～Ｙ３）を得た。得られた膜を上記実施例２と同じ方法で膜の屈折率、視感反射率（光波長４００ｎｍ～８００ｎｍの平均反射率値）の測定およびサファイヤ針による膜強度測定を実施した。結果を表３に併せて示した。
【００４２】
実施例２（重層型反射防止フイルムの作成）
（１）第１層（ハードコート層）の塗設
９０μｍの厚みを有するＴＡＣフィルムに５重量％のジペンタエリスルトールヘキサアクリレートと光重合開始剤（商品名：イルガキュア９０７、チバガイギー社製）０．５重量％、光増感剤（商品名：カヤキュアーＤＥＴＸ、日本化薬社製）０．２重量％を含むトルエン溶液をワイヤーバーを用いて８μｍの厚さに塗布し、これを乾燥後、１００℃に加熱して１２Ｗ／ｃｍの高圧水銀灯を用いて１分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。
【００４３】
（２）第２層（高屈折率層）の塗設
別途合成したポリ（ｎ－ブチルメタクリレート－コ－メタクリル酸）ラテックス（共重合組成重量比８０：２０、平均粒子径６３ｎｍ、固形分濃度１２．５重量％：ＨＰ１）１００ｇ、酸化錫微粒子（石原産業（株）より入手の物）２５ｇを混合し、さらに、ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート６ｇ、光重合開始剤（商品名：イルガキュア９０７、チバガイギー社製）０．５ｇ、光増感剤（商品名：カヤキュアーＤＥＴＸ、日本化薬社製）０．２ｇ酢酸エチル２０ｇをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１ｇを用いて水１００ｇに乳化分散した乳化物液を混合、攪拌して塗布溶液を調製した。
この液を上記で作成した第１層の上にワイヤーバーを用いて厚さ０．１６μｍに塗布し、これを乾燥後、１００℃に加熱して１２Ｗ／ｃｍの高圧水銀灯を用いて１分間紫外線照射し架橋、その後室温まで放冷した。
【００４４】

（３）第３層（低屈折率層）の作成
ジペンタエリスルトールヘキサアクリレート６ｇ、光重合開始剤（商品名：イルガキュア９０７、チバガイギー社製）０．５ｇ、光増感剤（商品名：カヤキュアーＤＥＴＸ、日本化薬社製）０．２ｇ酢酸エチル２０ｇをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム１ｇを用いて水１００ｇに乳化分散した乳化物液と先に合成したラテックスＢＰ１　８７ｇとを混合、攪拌して、塗布溶液を調製した。
この液を上記で作成した第２層の上にワイヤーバーを用いて厚さ０．１０μｍに塗布し、これを乾燥後、１００℃に加熱して１２Ｗ／ｃｍの高圧水銀灯を用いて１分間紫外線照射し架橋した。その後室温まで放冷した。
こうして得られた第１層～第３層を塗設したフイルムは視感の表面反射率０．６％、表面硬度４Ｈ（鉛筆硬度法による）の表面物性を示すものであった（反射防止フイルム：ＡＲＦ１）。
【００４５】
ＨＰ１、ＢＰ１をそれぞれ下記の表４に示す素材とし、塗布液の固形分濃度が同じになる様に調液量を変えた外は上記例に同じ方法で反射防止フイルムＡＲＦ２～５を得た。これらのフイルムの表面性能を表４に併せて示す。
同時に第３層に使用した化合物を本発明外の粒子ＮＰ１に変え、塗布液の固形分濃度を同じになる様に調液量を変えた外は上記例に同じ方法で比較フイルムＣＦ１～ＣＦ３を得た。これらの表面性能も表４に併せて示す。
【００４６】
【表４】

表４

番号	第２層素材	第３層素材	表面反射率	表面硬度
ＡＲＦ１	ＨＰ１	ＢＰ１	０．４％	４Ｈ
ＡＲＦ２	〃	ＢＰ２	０．３	４Ｈ
ＡＲＦ３	ＨＰ２	ＢＰ２	０．３	３Ｈ
ＡＲＦ４	ＨＰ３	ＢＰ３	０．２	４Ｈ
ＡＲＦ５	ＨＰ４	ＢＰ４	０．４	３Ｈ
ＣＦ１	ＨＰ１	ＮＰ１	３．９	２Ｈ
ＣＦ２	ＨＰ１	ＮＰ２	３．７	２Ｈ
ＣＦ３	ＨＰ１	ＮＰ３	２．２	Ｈ

第２層に使用した高分子の化学構造

ＨＰ１：ｎ－ブチルメタクリレート（８０重量％）、メタクリル酸（２０重量％）の共重合体

ＨＰ２：メチルメタクリレート（６５重量％）、エチルメタクリレート（２５重量％）、アクリル酸（１０重量％）の共重

ＨＰ３：ベンジルメタクリレート（５０重量％）、メチルメタクリレート（２５重量％）、アリルメタクリレート（２０重量％）、メタクリル酸（５重量％）の共重合体

ＨＰ４：メチルメタクリレート（３５重量％）、スチレン（２０重量％）、２－β－ナフチルエチルメタクリレート（１５重量％）、グリシジルメタクリレート（１０重量％）、アリルメタクリレート（１０重量％）、アクリル酸（１０重量％）の共重合体

【００４７】

本実施例から明らかなように、本発明の反射防止膜は非常に低い反射率と広い波長領域を有する優れた反射防止性能を有するだけでなく、十分に強靱な膜強度を有していることがわかる。

【００４８】

【発明の効果】

本発明では高架橋微粒子を用いて膜を塗設することによって空隙を有する膜の製膜工程上、空隙を損なうことなく、粒子間の付着性を改良することができる。これによって反射防止膜として非常に良好な光学特性を発現し、膜強度、耐傷性等の膜物性に優れた、安価で大面積な反射防止膜を製造適性を有した形で提供することができる。

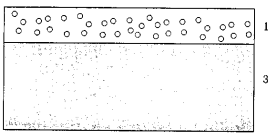
【図面の簡単な説明】

【図１】本発明の高架橋重合体微粒子から成る層による反射防止膜の断面図を示す。

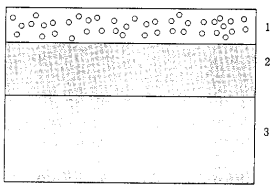
【図２】本発明の高架橋重合体微粒子から成る層と、基材よりも高い屈折率を有する層から成る反射防止膜の断面図を示す。

【符号の説明】
1　低屈折率層
2　高屈折率層
3　基材

【図１】



【図２】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０７－０９２３０５（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２４７４４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０６－３３１８０２（ＪＰ，Ａ）
特公平０３－０４２３１２（ＪＰ，Ｂ２）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
G02B 1/11