



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I465498 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 12 月 21 日

(21)申請案號：099105968

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 03 月 02 日

(51)Int. Cl. : **C08J7/18 (2006.01)** **B32B27/00 (2006.01)**
B29C41/32 (2006.01) **B29C59/04 (2006.01)**
B29L7/00 (2006.01)

(30)優先權：2009/03/03 日本 2009-049898
2009/06/26 日本 2009-152262

(71)申請人：三菱麗陽股份有限公司 (日本) MITSUBISHI RAYON CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小澤覺 OZAWA, SATORU (JP)；中村雅 NAKAMURA, TADASHI (JP)；岡本英子 OKAMOTO, EIKO (JP)；小嶋克宏 KOJIMA, KATSUHIRO (JP)

(74)代理人：詹銘文；蕭錫清

(56)參考文獻：

TW 200831568A

US 2009/0004462A1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：9 共 66 頁

(54)名稱

薄膜的製造方法

METHOD OF PRODUCING FILM

(57)摘要

一種穩定製造透明薄膜的方法，其於基材薄膜表面上形成具有微細凹凸構造的硬化層。此製造方法包括：於由光的透射率在波長 190 nm ~ 310 nm 範圍內小於等於 10%、在波長 340 nm ~ 900 nm 範圍內大於等於 60% 的支持薄膜 17 所支持的基材薄膜 18 表面與表面上具有反轉微細凹凸構造的塑模 22 之間夾持活性能量線硬化性樹脂組成物 21，活性能量線硬化性樹脂組成物 21 含有吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑；自支持薄膜 17 側對活性能量線硬化性樹脂組成物 21 照射紫外線，獲得由支持薄膜 17 支持的透明薄膜 16；以及，將透明薄膜 16 與塑模 22 分離。

A method for stably manufacturing a transparent film is provided, in which a hardened layer having a micro protrusion and recess structure is formed on a surface of a base material film. The method of the invention includes the following steps: sandwiching an active energy beam-curable resin composition 21 in between a surface of a base material film 18 supported by a support film 17 with a light transmittal equal to or less than 10% within a wavelength range of 190 nm~310 nm and equal to or greater than 60% within a wavelength range of 340 nm~900 nm and a mold 22 having an inverse micro protrusion and recess structure on a surface thereof, wherein the active energy beam-curable resin composition 21 includes a photopolymerization initiator which can initiate polymerization of polymerizable compounds by absorbing light with a wavelength equal to or greater than 340 nm; irradiating the active energy beam-curable resin composition 21 from the support film 17 side by ultraviolet (UV), so as to obtain a transparent film 16 supported by the support film 17; and dividing the transparent film 16 from the mold 22.

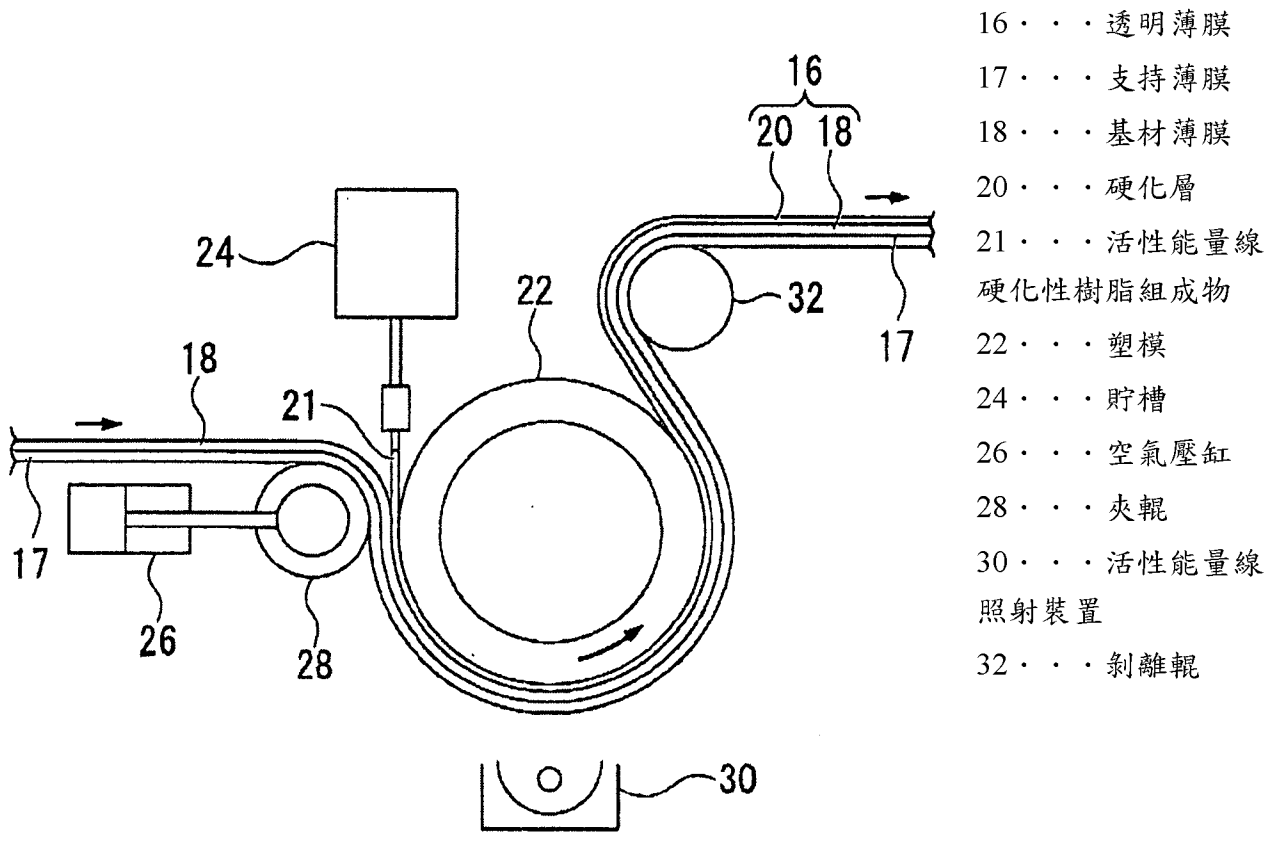


圖 7

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99/05968

C07B 7/30 (2006.01)

※申請日：99.3.2

※IPC 分類：

B27B 27/00 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

薄膜的製造方法

B27C 47/32 (2006.01)

METHOD OF PRODUCING FILM

B27C 57/14 (2006.01)

B27C 7/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

一種穩定製造透明薄膜的方法，其於基材薄膜表面上形成具有微細凹凸構造的硬化層。此製造方法包括：於由光的透射率在波長 190 nm~310 nm 範圍內小於等於 10%、在波長 340 nm~900 nm 範圍內大於等於 60%的支持薄膜 17 所支持的基材薄膜 18 表面與表面上具有反轉微細凹凸構造的塑模 22 之間夾持活性能量線硬化性樹脂組成物 21，活性能量線硬化性樹脂組成物 21 含有吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑；自支持薄膜 17 側對活性能量線硬化性樹脂組成物 21 照射紫外線，獲得由支持薄膜 17 支持的透明薄膜 16；以及，將透明薄膜 16 與塑模 22 分離。

三、英文發明摘要：

A method for stably manufacturing a transparent film is provided, in which a hardened layer having a micro protrusion and recess structure is formed on a surface of a base material film. The method of the invention includes the following steps: sandwiching an active energy beam-curable resin composition 21 in between a surface of a base material film 18 supported by a support film 17 with a light transmittal equal to or less than 10% within a wavelength range of 190 nm~310 nm and equal to or greater than 60% within a wavelength range of 340 nm~900 nm and a mold 22 having an inverse micro protrusion and recess structure on a surface thereof, wherein the active energy beam-curable resin composition 21 includes a photopolymerization initiator which can initiate polymerization of polymerizable compounds by absorbing light with a wavelength equal to or greater than 340 nm; irradiating the active energy beam-curable resin composition 21 from the support film 17 side by ultraviolet (UV), so as to obtain a transparent film 16 supported by the support film 17; and dividing the transparent film 16 from the mold 22.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 7

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

16：透明薄膜

17：支持薄膜

18：基材薄膜

20：硬化層

21：活性能量線硬化性樹脂組成物

22：塑模

24：貯槽

26：空氣壓缸

28：夾輥

30：活性能量線照射裝置

32：剝離輥

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是有關於一種表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜及其製造方法。

本申請案是基於 2009 年 3 月 3 日於日本提出申請的專利申請案 2009-049898 號及 2009 年 6 月 26 日於日本提出的專利申請案 2009-152262 號並主張其優先權，該些專利申請案所揭示的內容在此引用。

【先前技術】

近年來，已知表面上具有可見光線的波長以下的週期之微細凹凸構造的物品表現出抗反射效果、蓮花效應 (lotus effect) 等。特別是已知，被稱為蛾眼構造 (moth-eye structure) 的凹凸構造是折射率自空氣的折射率連續增大至物品材料的折射率，由此成為有效的抗反射機構。

表面上具有微細凹凸構造的物品例如可藉由將表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜形成於物品本體的表面上而獲得。表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜例如可藉由包括下述步驟 (i) ~ 步驟 (iii) 的方法來製造 (例如專利文獻 1)。

(i) 於表面上具有微細凹凸構造的 reversed 構造且上述表面經有機系脫模劑處理的塑模 (mould)、與成為透明薄膜的本體的基材薄膜之間，夾持紫外線硬化性樹脂組成物的步驟。

(ii) 對紫外線硬化性樹脂組成物照射紫外線，使上

述紫外線硬化性樹脂組成物硬化而形成具有微細凹凸構造的硬化層，獲得透明薄膜的步驟。

(iii) 將塑模與透明薄膜分離的步驟。

另外，為了提高塑模與成為其被加工材料的高分子樹脂的剝離性，一直進行如下處理：於塑模上塗佈矽油 (silicone oil)、氟系樹脂溶液等的脫模劑；或者於塑模的表面導入官能基，使該官能基與脫模劑反應，而對塑模表面進行處理 (專利文獻 2)。

然而已知，於上述 (ii) 步驟時，塑模表面的有機系脫模劑會由於所照射的紫外線而迅速劣化、分解，無法穩定地製造表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜。

特別是已知，於使用由 (甲基)丙烯酸系樹脂 ((meth)acrylic resin) 形成的薄膜 (以下稱為「丙烯酸系薄膜」) 或由三乙醯纖維素 (triacyl cellulose) 薄膜形成的薄膜 (以下稱為「TAC 薄膜」) 來作為基材薄膜時，塑模表面的有機系脫模劑的劣化、分解變顯著，無法穩定地製造表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜。

另外，表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜的製造方法例如已知有如下方法 (輥對輥 (roll-to-roll) 法)：使帶狀的基材薄膜沿著表面上具有微細凹凸構造的反轉構造且旋轉著的輥狀塑模的表面而移動，與此同時於基材薄膜的表面與輥狀塑模的表面之間夾持活性能量線硬化性樹脂組成物，對活性能量線硬化性樹脂組成物照射活性能量線而使其硬化，而形成轉印了輥狀塑模的反轉構造的硬化層，

獲得透明薄膜（例如專利文獻 3）。

將上述透明薄膜用於光學物品時、例如欲於光學物品上貼附上述薄膜時，較好的是物品本體與基材薄膜並無折射率差，即物品本體與基材薄膜是由相同的材料所形成。因此，當物品本體的材料為(甲基)丙烯酸系樹脂時，基材薄膜是使用由(甲基)丙烯酸系樹脂形成的薄膜（以下稱為「丙烯酸系薄膜」），當物品本體的材料為三乙醯纖維素時，基材薄膜是使用由三乙醯纖維素形成的薄膜（以下稱為「TAC 薄膜」）。

但是，丙烯酸系薄膜及 TAC 薄膜於使活性能量線硬化性樹脂組成物硬化時的溫度（例如 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ）下的抗拉強度小，伸度少。因此，於使用丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜作為輥對輥法的基材薄膜時，存在如下問題：形成硬化層後的基材薄膜會由於施加於基材薄膜的張力（tension）而斷裂。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本專利特開 2007-076089 號公報

[專利文獻 2]日本專利特開 2007-326367 號公報

[專利文獻 3]日本專利特開 2002-192540 號公報

【發明內容】

本發明提供一種可穩定地製造透明薄膜的方法，其於丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜等基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層。

另外，本發明提供一種可連續地製造透明薄膜而不會使其斷裂的方法，其於抗拉強度小的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層，以及儘管於抗拉強度小的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層亦無斷裂的連續的薄膜。

本發明的表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜的製造方法是製造於基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜的方法，且包括如下步驟：(I) 於藉由光的透射率在波長 190 nm~310 nm 的範圍內為小於等於 10%、在波長 340 nm~900 nm 的範圍內為大於等於 60% 的支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面，與表面上具有上述微細凹凸構造的 reversed 構造、且上述表面經有機系脫模劑處理的塑模之間，夾持活性能量線硬化性樹脂組成物，活性能量線硬化性樹脂組成物含有聚合性化合物以及吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發上述聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑；(II) 自上述支持薄膜側對上述活性能量線硬化性樹脂組成物照射紫外線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成上述硬化層，獲得藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜；以及 (III) 將藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜與上述塑模分離。

本發明的表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜的製造方法是製造於基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜的方法，其特徵在於：使藉由 70°C 下

的抗拉強度超過 40 MPa 的支持薄膜自背面側加以支持、且 70°C 下的抗拉強度為 5 MPa~40 MPa 的基材薄膜，沿著表面上具有上述微細凹凸構造的反轉構造、且旋轉著的輥狀塑模的表面移動，與此同時於上述基材薄膜的表面與輥狀塑模的表面之間夾持活性能量線硬化性樹脂組成物，對上述活性能量線硬化性樹脂組成物照射活性能量線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化，而形成轉印了上述反轉構造的上述硬化層，獲得藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜。

上述基材薄膜較好的是由(甲基)丙烯酸系樹脂或三乙醯纖維素形成的薄膜。

上述基材薄膜與上述支持薄膜的接著力較好的是 0.005 N/25 mm~50 N/25 mm。

本發明的透明薄膜是於藉由支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜，其特徵在於：上述基材薄膜的 70°C 下的抗拉強度為大於等於 5 MPa。

上述基材薄膜與上述支持薄膜的接著力較好的是 0.005 N/25 mm~50N/25 mm。

上述基材薄膜較好的是由(甲基)丙烯酸系樹脂或三乙醯纖維素形成的薄膜。

[發明的效果]

根據本發明的表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜的製造方法，可穩定地製造於(甲基)丙烯酸系樹脂或三乙醯

纖維素等的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜。

另外，根據本發明的透明薄膜的製造方法，可連續地製造於抗拉強度小的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜而不會使其斷裂。

本發明的透明薄膜是儘管於抗拉強度小的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層亦無斷裂的連續的薄膜。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

於本說明書，所謂「(甲基)丙烯酸酯((meth)acrylate)」是指丙烯酸酯(acrylate)或甲基丙烯酸酯(methacrylate)，所謂「(甲基)丙烯醯基((meth)acryl)」是指丙烯醯基(acryl)或甲基丙烯醯基(methacryl)。所謂「透明」，是指至少透過波長 400 nm~1170 nm 的光。所謂「活性能量線」，是指可見光線、紫外線、電子束、電漿(plasma)、熱線(紅外線等)等。

〈透明薄膜的製造方法〉

本發明的表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜(以下將「表面上具有微細凹凸構造的透明薄膜」簡稱為「透明薄膜」)的製造方法是製造於基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜的方法，且包括下述步

驟 (I) ~ 步驟 (III)。

(I) 於藉由光的透射率在波長 190 nm~310 nm 的範圍內為小於等於 10%、在波長 340 nm~900 nm 的範圍內為大於等於 60%的支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面，與表面上具有上述微細凹凸構造的反轉構造、且上述表面經有機系脫模劑處理的塑模之間，夾持活性能量線硬化性樹脂組成物的步驟，活性能量線硬化性樹脂組成物含有聚合性化合物以及吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發上述聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑。

(II) 自上述支持薄膜側對上述活性能量線硬化性樹脂組成物照射紫外線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成上述硬化層，獲得藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜的步驟。

(III) 將藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜與上述塑模分離的步驟。

另外，本發明的透明薄膜的製造方法是製造於基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜的方法，且使藉由支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜沿著表面上具有微細凹凸構造的反轉構造、且旋轉著的輓狀塑模的表面而移動，與此同時包括下述步驟 (IV) ~ 步驟 (VII)。

(IV) 於基材薄膜的表面與輓狀塑模的表面之間夾持活性能量線硬化性樹脂組成物的步驟。

(V) 對活性能量線硬化性樹脂組成物照射活性能量

線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化，形成轉印了反轉構造的硬化層，而獲得藉由支持薄膜自背面側加以支持的透明薄膜的步驟。

(VI) 將藉由支持薄膜加以支持的透明薄膜與輥狀塑模分離的步驟。

(VII) 視需要，自基材薄膜的背面將支持薄膜剝離的步驟。

(支持薄膜)

支持薄膜是滿足下述條件(α)及條件(β)的透明的樹脂薄膜。 (α) 光的透射率在波長 190 nm $\sim$ 310 nm 的範圍內為小於等於 10%。 (β) 光的透射率在波長 340 nm $\sim$ 900 nm 的範圍內為大於等於 60%。

若波長小於等於 310 nm 的光的透射率為小於等於 10%，則可減少使塑模表面的有機系脫模劑發生劣化、分解的波長的光(紫外線)。波長 190 nm $\sim$ 310 nm 的範圍內的光的透射率較好的是小於等於 5%。

若波長大於等於 340 nm 的光的透射率為大於等於 60%，則藉由活性能量線硬化性樹脂組成物所含的光聚合起始劑可引發聚合性化合物的聚合。波長 340 nm $\sim$ 900 nm 的範圍內光的透射率較好的是大於等於 70%。

另外，本發明的支持薄膜是 70°C 下的抗拉強度超過 40 MPa 的長條的樹脂薄膜。若支持薄膜的 70°C 下的抗拉強度超過 40 MPa，則可抑制使活性能量線硬化性樹脂組成物硬化時的溫度下的基材薄膜的斷裂。支持薄膜的 70°C 下的抗

拉強度較好的是大於等於 45 MPa，更好的是大於等於 60 MPa。

（70°C 下的抗拉強度）

各薄膜的強度是使用拉伸試驗機（例如島津製作所公司製造，AG-1S 10 kN）來算出。試驗方法的一例為，將樣品切出成寬度約 5 mm 的短條狀，以有效試驗長為 20 mm 的方式用夾頭（chuck）把持。其後，將恆溫槽（島津製作所公司製造，TCL-N220）調整成特定的溫度後，以 40 mm/min 的拉伸速度來進行測定，而獲得應力·應變曲線。

滿足上述條件的支持薄膜可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯（PolyEthylene Terephthalate，以下記作 PET）薄膜、聚碳酸酯（polycarbonate）薄膜等。另外，亦可為藉由含有吸收特定波長的紫外線的紫外線吸收劑而滿足上述條件的樹脂薄膜。

就作為支持薄膜所需求的強度、價格的方面而言，支持薄膜較好的是 PET 薄膜。支持薄膜可為單層薄膜、亦可為積層薄膜。

圖 3 中示出 PET 薄膜（東洋紡公司製造，商品名：A4300，厚度：188 μm ）的透射光譜的一例。由圖 3 表明，PET 薄膜的波長小於等於 310 nm 的光的透射率為小於等於 10%，波長大於等於 340 nm 的光的透射率為大於等於 60%。

（基材薄膜）

基材薄膜是 70°C 下的抗拉強度為大於等於 5 MPa 的長

條的樹脂薄膜。較好的是 70℃ 下的抗拉強度為 5 MPa~40 MPa 的長條的樹脂薄膜。若基材薄膜的 70℃ 下的抗拉強度為大於等於 5 MPa，則剝離了支持薄膜後的透明薄膜的強度變充分。

基材薄膜是於其背面經由黏著劑等而貼附支持薄膜，由此利用支持薄膜自背面側加以支持。

基材薄膜與支持薄膜的接著力較好的是 0.005 N/25 mm~50 N/25 mm。若接著力為大於等於 0.005 N/25 mm，則可藉由支持薄膜充分地支持基材薄膜。若接著力為小於等於 50 N/25 mm，則自基材薄膜背面的支持薄膜的剝離變容易。基材薄膜與支持薄膜的接著力更好的是 0.01 N/25 mm~10 N/25 mm。

基材薄膜與支持薄膜的接著力是如下般測定：於抗拉強度試驗 Tensilon 試驗機（例如 ORIENTEC 公司製造，Tensilon RTC-1210）中設置切成 25 mm×30 cm 的樣品，使用 10 N 的荷重元（load cell），依據 JIS Z0237，來測定基材薄膜與支持薄膜的接著力。支持薄膜的剝離後，黏著劑可附於支持薄膜側，亦可附於基材薄膜側。當於基材薄膜側附有黏著劑時，可用作附黏著劑的蛾眼（大致圓錐形狀、角錐形狀等的多個突起（凸部）以可見光線的波長以下的間隔而排列在表面上的構造）薄膜。例如，藉由在欲進行抗反射的表面、欲賦予撥水性的表面、欲賦予親水性的表面上貼附蛾眼薄膜，可容易地對表面賦予功能。

基材薄膜較好的是丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜。

圖 4 中示出丙烯酸系薄膜（三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen（註冊商標）HBK002，厚度：200 μm ）的透射光譜的一例，圖 5 中示出 TAC 薄膜（富士軟片（Fujifilm）公司製造，產品名：T80SZ，厚度：83 μm ）的透射光譜的一例。由圖 4 及圖 5 表明，丙烯酸系薄膜及 TAC 薄膜於波長小於等於 310 nm 時光的透射率亦超過 10%。

構成丙烯酸系薄膜的（甲基）丙烯酸系樹脂較好的是含有 0 wt%（重量百分比）～80 wt% 的（甲基）丙烯酸系樹脂（A）、及 20 wt%～100 wt% 的含橡膠的聚合物（B）的（甲基）丙烯酸系樹脂組成物（C）。

若含橡膠的聚合物（B）的量過少，則丙烯酸系薄膜的抗拉強度下降。另外，有與硬化層的密著性下降的傾向。

（甲基）丙烯酸系樹脂（A）是由 50 wt%～100 wt% 的來源於具有碳數 1～4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯的單元、及 0 wt%～50 wt% 的來源於可與上述單元共聚合的其他乙烯基單體的單元所形成的均聚物（homopolymer）或共聚物（copolymer）。

具有碳數 1～4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯最好的是甲基丙烯酸甲酯（methyl methacrylate）。

其他乙烯基單體例如可列舉：丙烯酸烷基酯（丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸 2-乙基己酯（2-ethylhexyl acrylate）等）、甲基丙烯酸烷基酯（甲基丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯等）、芳香族乙烯基化合物（苯乙烯

(styrene)、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯 (paramethyl styrene) 等)、乙烯基氰基化合物 (丙烯腈 (acrylonitrile)、甲基丙烯腈等) 等。

(甲基)丙烯酸系樹脂 (A) 可藉由公知的懸浮聚合法、乳化聚合法、塊狀聚合法等來製造。

(甲基)丙烯酸系樹脂 (A) 可作為三菱麗陽公司製造的 Dianal (註冊商標) BR 系列、三菱麗陽公司製造的 Acrypet (註冊商標) 而獲取。

含橡膠的聚合物 (B) 可為以二階段或二階段以上進行聚合所得的聚合物，亦可為以三階段或三階段以上進行聚合所得的聚合物，亦可為以四階段或四階段以上進行聚合所得的聚合物。含橡膠的聚合物 (B) 例如可列舉：日本專利特開 2008-208197 號公報、日本專利特開 2007-327039 號公報、日本專利特開 2006-289672 號公報等所記載的含橡膠的聚合物。

含橡膠的聚合物 (B) 的具體例可列舉下述的聚合物 (B1) ~ 聚合物 (B3)。

聚合物 (B1)：於使單體 (B1-1) 進行聚合所得的橡膠聚合物的存在下，使單體 (B1-2) 進行聚合而獲得的聚合物；上述單體 (B1-1) 是至少將具有碳數 1~8 的烷基的丙烯酸烷基酯及/或具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯以及接枝交叉劑作為構成成分而形成，上述單體 (B1-2) 是至少將具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯作為構成成分而形成。單體 (B1-1)、(B1-2) 分別可一

次性聚合，亦可分二階段或二階段以上來進行聚合。

聚合物 (B2)：於使 (1) 單體 (B2-1) 進行聚合所得的聚合物的存在下，使 (2) 單體 (B2-2) 進行聚合而獲得橡膠聚合物，於該橡膠聚合物的存在下使 (3) 單體 (B2-3) 進行聚合而獲得的聚合物；上述 (1) 單體 (B2-1) 是至少將具有碳數 1~8 的烷基的丙烯酸烷基酯及/或具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯以及接枝交叉劑作為構成成分而形成，上述 (2) 單體 (B2-2) 是至少將具有碳數 1~8 的烷基的丙烯酸烷基酯及/或具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯以及接枝交叉劑作為構成成分而形成、且與單體 (B2-1) 為不同組成，上述 (3) 單體 (B2-3) 是至少將具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯作為構成成分而形成。

聚合物 (B3)：使 (1) 單體 (B3-1) 進行聚合而獲得聚合物，於該聚合物的存在下使 (2) 單體 (B3-2) 進行聚合而獲得橡膠聚合物，於該橡膠聚合物的存在下使 (3) 單體 (B3-3) 進行聚合，進一步使 (4) 單體 (B3-4) 進行聚合而獲得的聚合物；上述 (1) 單體 (B3-1) 是至少將具有碳數 1~8 的烷基的丙烯酸烷基酯及/或具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷基酯以及接枝交叉劑作為構成成分而形成，上述 (2) 單體 (B3-2) 是至少將具有碳數 1~8 的烷基的丙烯酸烷基酯以及接枝交叉劑作為構成成分而形成，上述 (3) 單體 (B3-3) 是至少將具有碳數 1~8 的烷基的丙烯酸烷基酯及/或具有碳數 1~4 的烷基的甲基丙烯酸烷

基酯以及接枝交叉劑作為構成成分而形成，上述(4)單體(B3-4)是至少將具有碳數1~4的烷基的甲基丙烯酸烷基酯作為構成成分而形成。

含橡膠的聚合物(B)的重量平均粒徑較好的是 $0.01\text{ }\mu\text{m}\sim 0.5\text{ }\mu\text{m}$ ，就光學用丙烯酸系薄膜的透明性的方面而言，重量平均粒徑更好的是小於等於 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ ，進而更好的是小於等於 $0.15\text{ }\mu\text{m}$ 。

(甲基)丙烯酸系樹脂組成物(C)視需要亦可含有紫外線吸收劑、穩定劑、潤滑劑、加工助劑、塑化劑、耐衝擊助劑、脫模劑等。

丙烯酸系薄膜的製造方法例如可列舉公知的熔融流延法、T模(T-die)法、膨脹法(inflation method)等熔融擠壓法等，就經濟性的方面而言，較好的是T模法。

關於丙烯酸系薄膜的厚度，就薄膜物性的方面而言，較好的是 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ ，更好的是 $15\text{ }\mu\text{m}\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ ，進而更好的是 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 。

TAC薄膜可列舉光學用而市售的TAC薄膜。

關於TAC薄膜的厚度，就薄膜物性的方面而言，較好的是 $10\text{ }\mu\text{m}\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ ，更好的是 $15\text{ }\mu\text{m}\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ ，進而更好的是 $20\text{ }\mu\text{m}\sim 300\text{ }\mu\text{m}$ 。

另外，於在戶外使用本發明的透明薄膜時等，對基材薄膜亦謀求充分的耐候性。作為確認耐候性的方法，實施戶外暴露亦無妨，但更有效的是進行日光式耐候機(Sunshine Weather Meter，以下簡稱為SWOM，例如 Suga

Test Instruments 公司製造，機種名：S80) 試驗。SWOM 試驗只要進行 660 小時便足夠。此時的條件可列舉如下。

條件：BPT 黑面板溫度 $63^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ ，槽內濕度 $50\% \pm 5\%$ ，降雨 120 分鐘內 18 分鐘，循環 78 小時。

如上所述，為了抑制透明薄膜製作時的紫外線所導致的脫模劑的分解或避免基材薄膜的斷裂，例如可使用 PET 薄膜。於是，使用 PET 薄膜(三菱樹脂(股)製造的 WE97A，厚度 $38\text{ }\mu\text{m}$) 作為基材薄膜，製作於上述 PET 薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化被膜的透明薄膜，並進行 SWOM 試驗。

結果，於經過 390 小時的時刻，可目測確認到具有微細凹凸構造的硬化被膜自 PET 薄膜剝離。

進而，為了查明其原因，而對剝離面進行了分析。藉由 X 射線光電子光譜法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) (VG 公司製造 ESCA LAB220iXL)，於 200 W 單色 X 射線源 ($\text{AlK}\alpha$)、通過能量 (Pass Energy) 200 eV 的條件下，對所剝離的兩面 (具有微細凹凸構造的硬化被膜側與 PET 薄膜側) 進行測定。

結果，兩面的原子百分率一致。進而如圖 1 所示，Cl_s 光譜與 PET 類似。

另外，使用電子顯微鏡 (日本電子公司製造，JSM-7400F) 於加速電壓 3.00 kV 的條件下對兩剝離面進行觀察。結果如圖 2 所示，兩剝離面為相同形狀。

根據以上結果可推定，上述剝離要因是 PET 薄膜的凝

聚剝離。即，可以說 PET 由於耐候性試驗而劣化、脆化，發生剝離。

另一方面，使用對丙烯酸系薄膜（三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen（註冊商標）HBK003，厚度：100 μm ）的表面進行了粗面化所得的薄膜作為基材薄膜，於其上形成具有微細凹凸構造的硬化被膜而獲得透明薄膜，對該透明薄膜進行同樣的 SWOM 試驗，結果經過 660 小時後亦看不到剝離。

因此，就耐候性的觀點而言，較好的亦是使用丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜作為基材薄膜。

再者，為了使基材薄膜與具有微細凹凸構造的硬化被膜的密著性提高，較好的是對基材表面進行粗面化。基材薄膜的粗面化方法例如可列舉：磨削（blast）處理、壓花（emboss）加工、電暈（corona）處理、電漿處理等。

所謂磨削處理，是指將基材薄膜的表面削去而形成凹凸形狀的方法。磨削處理例如可列舉：對基材薄膜的表面噴附砂而將表面削去的噴砂（sand blast）、以銳角的針等來刮撓基材薄膜的表面而賦予凹凸形狀的刮劃（scratch blast）、毛紋（hair line）等。

所謂壓花加工，是指將熔融狀態的熱塑性樹脂夾入至鏡面輥與壓花輥之間，其後進行冷卻而形成凹凸形狀的方法。

所謂電暈處理，是指於放電電極-處理輥之間施加由高頻電源所供給的高頻·高電壓輸出，藉此產生電暈放電，於

電暈放電下使基材薄膜通過而進行表面改質的方法。

所謂電漿處理，是指於真空中將高頻電源等作為觸發器（trigger）而使氣體（gas）激發，形成反應性高的電漿狀態之後與基材薄膜接觸，藉此進行表面改質的方法。

作為粗面化方法，就容易增大算術平均粗糙度 R_a 的方面而言，較好的是磨削處理、壓花加工，就可形成深且緻密的凹凸形狀的方面而言，較好的是刮劃、毛紋。

粗面化後的算術平均粗糙度 R_a 較好的是 $0.06\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ ，更好的是 $0.09\ \mu\text{m} \sim 0.4\ \mu\text{m}$ 。若算術平均粗糙度 R_a 為大於等於 $0.06\ \mu\text{m}$ ，則基材薄膜的表面的凹凸足夠深，可獲得與硬化層的充分的密著性。若算術平均粗糙度 R_a 為小於等於 $0.4\ \mu\text{m}$ ，則基材薄膜的表面的凹凸不會過深，可抑制基材薄膜的強度下降。基材薄膜的最大高度 R_y 較好的是 $3.0\ \mu\text{m} \sim 8.0\ \mu\text{m}$ ，更好的是 $4.0\ \mu\text{m} \sim 8.0\ \mu\text{m}$ 。若最大高度 R_y 為大於等於 $3.0\ \mu\text{m}$ ，則與硬化層的密著性進一步提高。若最大高度 R_y 為小於等於 $8.0\ \mu\text{m}$ ，則可進一步抑制基材薄膜的強度下降。

外部霧度（haze）較好的是 $3.0\% \sim 20.0\%$ ，更好的是 $6.0\% \sim 12.0\%$ 。外部霧度是依據 JIS K7136 的規定，藉由下述式（1）而算出。

外部霧度 = 表面經粗面化後的基材薄膜的霧度 - 表面經粗面化前的基材薄膜的霧度 (1)

若外部霧度為大於等於 3.0% ，則基材薄膜的表面的凹凸足夠深，與硬化層的密著性進一步提高。若外部霧度為

小於等於 12.0%，則基材薄膜的表面的凹凸不會過深，可進一步抑制基材薄膜的強度下降。

（塑模）

塑模是於塑模本體的表面上具有與最終獲得的透明薄膜的表面的微細凹凸構造相對應的反轉構造（以下記作反轉微細凹凸構造）、且上述表面經有機系脫模劑處理的物品。

塑模本體的材料可列舉：金屬（包括表面上形成有氧化被膜的材料）、石英、玻璃、樹脂、陶瓷（ceramic）等。

塑模本體的形狀可列舉：輓狀、圓管狀、平板狀、薄片狀等。

輓狀塑模可為於圓筒狀或圓柱狀的塑模本體的表面上形成了微細凹凸構造的塑模，亦可為於平板狀或薄片狀的塑模本體的表面上形成微細凹凸構造並將其捲成圓筒狀而成的塑模。

塑模的製作方法例如可列舉下述的方法（X）或方法（Y）。就可實現塑模的大面積化、且製作簡便的方面而言，較好的是方法（X）。

（X）於由鋁形成的塑模本體的表面上，形成具有多個孔隙（凹部）的陽極氧化的氧化鋁的方法。

（Y）於塑模本體的表面上藉由微影法、電子束描畫法、雷射光干涉法等而直接形成微細凹凸構造的方法。

方法（X）較好的是包括下述步驟（a）～步驟（e）的方法。

(a) 於電解液中、恆定電壓下對鋁進行陽極氧化而形成氧化被膜的步驟。

(b) 將氧化被膜去除，形成陽極氧化的孔隙產生點的步驟。

(c) 將鋁於電解液中再次進行陽極氧化，而形成於孔隙產生點處具有孔隙的氧化被膜的步驟。

(d) 使孔隙的孔徑擴大的步驟。

(e) 反覆進行上述步驟 (c) 與步驟 (d) 的步驟。

步驟 (a)：

如圖 6 所示，對鋁 34 進行陽極氧化，而形成具有孔隙 36 的氧化被膜 38。

鋁的純度較好的是大於等於 99%，更好的是大於等於 99.5%，特別好的是大於等於 99.8%。若鋁的純度低，則有時於進行了陽極氧化時，會由於雜質的偏析而形成使可見光線散射的大小的凹凸構造，或由陽極氧化所得的孔隙的規則性下降。

電解液可列舉草酸 (oxalic acid)、硫酸等。

於使用草酸作為電解液時：

草酸的濃度較好的是小於等於 0.7 M。若草酸的濃度超過 0.7 M，則有時電流值變得過高而氧化被膜的表面變粗糙。

當化成電壓為 30 V~60 V 時，可獲得具有週期為 100 nm 的規則性高的孔隙的陽極氧化的氧化鋁。無論化成電壓是高於該範圍還是低於該範圍，均有規則性下降的傾向。

電解液的溫度較好的是小於等於 60°C ，更好的是小於等於 45°C 。若電解液的溫度超過 60°C ，則有時會引起被稱為所謂「灼燒」的現象而孔隙損壞，或者表面熔解而打亂孔隙的規則性。

於使用硫酸作為電解液時：

硫酸的濃度較好的是小於等於 0.7 M 。若硫酸的濃度超過 0.7 M ，則有時電流值變得過高而無法維持恆定電壓。

當化成電壓為 $25\text{ V}\sim 30\text{ V}$ 時，可獲得具有週期為 63 nm 的規則性高的孔隙的陽極氧化的氧化鋁。無論化成電壓是高於該範圍還是低於該範圍，均有規則性下降的傾向。

電解液的溫度較好的是小於等於 30°C ，更好的是小於等於 20°C 。若電解液的溫度超過 30°C ，則有時會引起被稱為所謂「灼燒」的現象而孔隙損壞，或者表面熔解而打亂孔隙的規則性。

步驟 (b)：

如圖 6 所示，將氧化被膜 38 暫且去除，使其成為陽極氧化的孔隙產生點 40，由此可提高孔隙的規則性。

將氧化被膜去除的方法可列舉：使該氧化被膜溶解於不使鋁溶解而選擇性地溶解氧化被膜的溶液中而將其去除的方法。此種溶液例如可列舉：鉻酸/磷酸混合液等。

步驟 (c)：

如圖 6 所示，將去除了氧化被膜的鋁 34 再次進行陽極氧化，而形成具有圓柱狀的孔隙 36 的氧化被膜 38。

陽極氧化只要在與步驟 (a) 相同的條件下進行即可。

越延長陽極氧化的時間，可獲得越深的孔隙。

步驟 (d)：

如圖 6 所示，進行使孔隙 36 的孔徑擴大的處理（以下記作孔隙徑擴大處理）。孔隙徑擴大處理是浸漬於溶解氧化被膜的溶液中，使由陽極氧化所得的孔隙的孔徑擴大的處理。此種溶液例如可列舉 5 wt% 左右的磷酸水溶液等。

越延長孔隙徑擴大處理的時間，孔隙徑變得越大。

步驟 (e)：

如圖 6 所示，反覆進行步驟 (c) 的陽極氧化與步驟 (d) 的孔隙徑擴大處理，而形成具有直徑自開口部朝深度方向連續減小的形狀的孔隙 36 的陽極氧化的氧化鋁（鋁的多孔質的氧化被膜（陽極氧化鋁，Alumite）），而獲得表面上具有反轉微細凹凸構造的塑模 22。

重複次數較好的是共計為大於等於 3 次，更好的是大於等於 5 次。若重複次數為小於等於 2 次，則孔隙的直徑非連續地減小，使用具有此種孔隙的陽極氧化的氧化鋁而製造的硬化層的反射率降低效果不充分。

孔隙 36 的形狀可列舉大致圓錐形狀、角錐形狀等。

孔隙 36 間的平均週期為可見光線的波長以下、即小於等於 400 nm。孔隙 36 間的平均週期較好的是大於等於 25 nm。

孔隙 36 的深度較好的是 100 nm~500 nm，更好的是 150 nm~400 nm。

孔隙 36 的縱橫比 (aspect ratio) (孔隙的深度/孔隙的

開口部的寬度)較好的是大於等於 1.5，更好的是大於等於 2.0。

轉印圖 6 所示的孔隙 36 而形成的硬化層 20 的表面成為所謂的蛾眼構造。

塑模 22 的表面亦可用脫模劑進行處理以使與硬化層的分離變容易。脫模劑可列舉聚矽氧樹脂、氟樹脂、氟化合物等，就脫模性優異的方面與塑模的密著性優異的方面而言，較好的是具有水解性矽烷基的氟化合物。氟化合物的市售品可列舉氟烷基矽烷 (fluoroalkyl silane)、大金工業公司製造的「Optool」系列。

(有機系脫模劑)

有機系脫模劑容易由於紫外線而發生劣化、分解，光的波長越低則劣化、分解越顯著。

有機系脫模劑可列舉聚矽氧樹脂、氟樹脂、氟化合物等，就脫模性優異的方面、與塑模的密著性優異的方面而言，較好的是具有水解性矽烷基的氟化合物。氟化合物的市售品可列舉氟烷基矽烷、大金工業公司製造的「Optool」系列等。

(活性能量線硬化性樹脂組成物)

活性能量線硬化性樹脂組成物含有聚合性化合物以及聚合起始劑。

聚合性化合物可列舉：分子中具有自由基聚合性鍵及/或陽離子聚合性鍵的單體 (monomer)、低聚物 (oligomer)、反應性聚合物等。

活性能量線硬化性樹脂組成物亦可含有非反應性的聚合物、活性能量線溶膠凝膠反應性組成物。

具有自由基聚合性鍵的單體可列舉單官能單體、多官能單體。

單官能單體可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸第二丁酯、(甲基)丙烯酸第三丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯 (lauryl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯 (tridecyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸硬脂酯 (stearyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸環己酯 (cyclohexyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸苄酯 (benzyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯 (phenoxyethyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸異冰片酯 (isobornyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯 (glycidyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸四氫糠酯 (tetrahydrofurfuryl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸烯丙酯 (allyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸 2-羥基乙酯 (2-hydroxyethyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、(甲基)丙烯酸 2-甲氧基乙酯 (2-methoxyethyl (meth)acrylate)、(甲基)丙烯酸 2-乙氧基乙酯 (2-ethoxyethyl (meth)acrylate) 等(甲基)丙烯酸酯衍生物；(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物；(甲基)丙烯醯胺 ((meth)acrylamide)、N-二甲基(甲基)丙烯醯胺、N-二乙基

(甲基)丙烯醯胺、二甲基胺基丙基(甲基)丙烯醯胺 (dimethylaminopropyl (meth)acrylamide) 等(甲基)丙烯醯胺衍生物等。該些單官能單體可單獨使用一種，亦可將兩種或兩種以上併用。

多官能單體可列舉：乙二醇二(甲基)丙烯酸酯 (ethyleneglycol di(meth)acrylate)、三丙二醇二(甲基)丙烯酸酯 (tripropyleneglycol di(meth)acrylate)、異三聚氰酸環氧乙烷改質二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯 (neopentylglycol di(meth)acrylate)、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯 (1,6-hexanediol di(meth)acrylate)、1,5-戊二醇二(甲基)丙烯酸酯 (1,5-pentanediol di(meth)acrylate)、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯 (1,3-butyleneglycol di(meth)acrylate)、聚丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基聚乙氧基苯基)丙烷 (2,2-bis(4-(meth)acryloxy polyethoxyphenyl)propane)、2,2-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基苯基)丙烷、2,2-雙(4-(3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基)丙烷、1,2-雙(3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)乙烷、1,4-雙(3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)丁烷、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯 (dimethyloltricyclodecane di(meth)acrylate)、雙酚 A 的環氧乙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、雙酚 A 的環氧丙烷加成物二(甲基)丙烯酸酯、羥基特戊酸新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯 (hydroxypivalic acid neopentylglycol

di(meth)acrylate)、二乙烯基苯 (divinyl benzene)、亞甲基雙丙烯酸醯胺 (methylene bisacrylamide) 等二官能性單體；季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯 (pentaerythritol tri(meth)acrylate)、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷環氧乙烷改質三(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷環氧丙烷改質三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷環氧乙烷改質三丙烯酸酯、異三聚氰酸環氧乙烷改質三(甲基)丙烯酸酯等三官能單體；琥珀酸 (succinic acid) /三羥甲基乙烷/丙烯酸的縮合反應混合物、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯 (dipentaerythritol hexa(meth)acrylate)、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二(三羥甲基丙烷)四丙烯酸酯、四羥甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等四官能或四官能以上的單體；二官能或二官能以上的丙烯酸胺基甲酸酯 (urethane acrylate)、二官能或二官能以上的聚酯丙烯酸酯等。該些多官能單體可單獨使用一種，亦可將兩種或兩種以上併用。

具有陽離子聚合性鍵的單體可列舉具有環氧基 (epoxy group)、氧雜環丁基 (oxetanyl group)、噁唑基 (oxazolyl group)、乙烯氧基 (vinyloxy group) 等的單體，特別好的是具有環氧基的單體。

低聚物或反應性聚合物可列舉：不飽和二羧酸與多元醇的縮合物等不飽和聚酯類；聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、多元醇(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸胺基甲酸酯、陽離子聚合型環氧化合物、側鏈上具有自由基聚合性鍵的上述單體的均聚物或共

聚物等。

非反應性的聚合物可列舉：丙烯酸系樹脂、苯乙烯系樹脂、聚胺基甲酸酯、纖維素系樹脂、聚乙烯丁醛(polyvinyl butyral)、聚酯、熱塑性彈性體等。

活性能量線溶膠凝膠反應性組成物可列舉：烷氧基矽烷化合物(alkoxy silane compound)、烷基矽酸酯化合物(alkyl silicate compound)等。

烷氧基矽烷化合物可列舉下述式(2)的化合物。



其中， R^1 、 R^2 分別表示碳數1~10的烷基， x 、 y 表示滿足 $x+y=4$ 的關係的整數。

烷氧基矽烷化合物可列舉：四甲氧基矽烷、四-異丙氧基矽烷、四-正丙氧基矽烷、四-正丁氧基矽烷、四-第二丁氧基矽烷、四-第三丁氧基矽烷、甲基三乙氧基矽烷、甲基三丙氧基矽烷、甲基三丁氧基矽烷、二甲基二甲氧基矽烷、二甲基二乙氧基矽烷、三甲基乙氧基矽烷、三甲基甲氧基矽烷、三甲基丙氧基矽烷、三甲基丁氧基矽烷等。

烷基矽酸酯化合物可列舉下述式(3)的化合物。



其中， $R^3 \sim R^6$ 分別表示碳數1~5的烷基， z 表示3~

20 的整數。

烷基矽酸酯化合物可列舉：甲基矽酸酯、乙基矽酸酯、異丙基矽酸酯、正丙基矽酸酯、正丁基矽酸酯、正戊基矽酸酯、乙醯基矽酸酯 (acetyl silicate) 等。

利用光硬化反應時，光聚合起始劑是使用吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發聚合性化合物的聚合的化合物。

吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑例如可列舉：安息香 (benzoin)、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚、苯偶醯 (benzil)、二苯甲酮 (benzophenone)、對甲氧基二苯甲酮、2,2-二乙氧基苯乙酮 (2,2-diethoxy acetophenone)、 α,α -二甲氧基- α -苯基苯乙酮、苯甲醯甲酸甲酯 (methyl phenylglyoxylate)、苯甲醯甲酸乙酯、4,4'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropane-1-on) 等羰基化合物；一硫化四甲基秋蘭姆 (tetramethylthiuram monosulfide)、二硫化四甲基秋蘭姆等硫化合物；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦 (2,4,6-trimethylbenzoyl diphenyl phosphine oxide)、苯甲醯基二乙氧基氧化膦，汽巴精化 (Ciba Specialty Chemicals) 公司製造的 Irgacure (註冊商標) 184、Irgacure 819、Irgacure 2022、Irgacure 2100 等。該些光聚合起始劑可單獨使用一種，亦可將兩種或兩種以上併用。

利用電子束硬化反應時，聚合起始劑例如可列舉：二苯甲酮、4,4-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、2,4,6-三甲基二苯甲酮、鄰苯甲醯基苯甲酸甲酯 (methyl orthobenzoyl benzoate)、4-苯基二苯甲酮；第三丁基蒽醌 (t-butyl anthraquinone)、2-乙基蒽醌；2,4-二乙基噻噸酮 (2,4-diethyl thioxanthone)、異丙基噻噸酮、2,4-二氯噻噸酮等噻噸酮；二乙氧基苯乙酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1-酮、苯偶醯二甲基縮酮 (benzil dimethyl ketal)、1-羥基環己基-苯基酮 (1-hydroxycyclohexyl-phenylketone)、2-甲基-2-嗎啉基(4-硫代甲基苯基)丙烷-1-酮 (2-methyl-2-morpholino(4-thiomethylphenyl)propane-1-on)、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮 (2-benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-butanone) 等苯乙酮；安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚、安息香異丁醚等安息香醚；2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化膦、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦等醯基氧化膦；苯甲醯甲酸甲酯 (methyl benzoylformate)、1,7-雙吡啶基庚烷 (1,7-bisacridinyl heptane)、9-苯基吡啶 (9-phenyl acridin) 等。該些聚合起始劑可單獨使用一種，亦可將兩種或兩種以上併用。

利用熱硬化反應時，熱聚合起始劑例如可列舉：過氧化甲基乙基酮 (methylethylketone peroxide)、過氧化苯甲醯 (benzoyl peroxide)、過氧化二異丙苯 (dicumyl

peroxide)、過氧化第三丁醇 (t-butyl hydroperoxide)、氫過氧化異丙苯 (Cumene hydroperoxide)、過氧化辛酸第三丁酯 (t-butyl peroxyoctoate)、過氧化苯甲酸第三丁酯、過氧化月桂醯 (lauroyl peroxide) 等有機過氧化物；偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitrile) 等偶氮系化合物；於上述有機過氧化物中組合了 N,N-二甲基苯胺 (N,N-dimethylaniline)、N,N-二甲基-對甲苯胺 (N,N-dimethyl-p-toluidine) 等胺的氧化還原 (redox) 聚合起始劑等。

相對於聚合性化合物 100 重量份，聚合起始劑的量較好的是 0.1 重量份～10 重量份。若聚合起始劑的量小於 0.1 重量份，則聚合難以進行。若聚合起始劑的量超過 10 重量份，則有時硬化層會著色，或機械強度下降。

活性能量線硬化性樹脂組成物視需要亦可含有防靜電劑、脫模劑、用以提昇防污性的氟化合物等添加劑、微粒子、以及少量的溶劑。

(疏水性材料)

為了使硬化層的蛾眼構造的表面的水接觸角為 90° 或 90° 以上，較好的是使用含有含氟化合物或聚矽氧系化合物的組成物來作為可形成疏水性材料的活性能量線硬化性樹脂組成物。

含氟化合物：

含氟化合物較好的是具有下述式 (4) 所表示的氟烷基的化合物。



其中，X 表示氟原子或氫原子；n 表示大於等於 1 的整數，較好的是 1~20，更好的是 3~10，特別好的是 4~8。

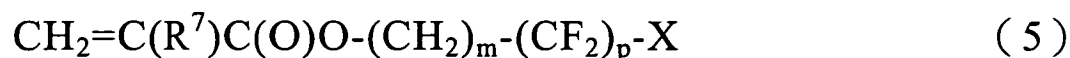
含氟化合物可列舉：含氟單體、含氟的矽烷偶合劑、含氟的界面活性劑、含氟聚合物等。

含氟單體可列舉：氟烷基取代乙烯基單體、氟烷基取代開環聚合性單體等。

氟烷基取代乙烯基單體可列舉：氟烷基取代(甲基)丙烯酸酯、氟烷基取代(甲基)丙烯醯胺、氟烷基取代乙烯基醚、氟烷基取代苯乙烯等。

氟烷基取代開環聚合性單體可列舉：氟烷基取代環氧化合物、氟烷基取代氧雜環丁烷化合物、氟烷基取代噁唑啉化合物等。

含氟單體較好的是氟烷基取代(甲基)丙烯酸酯，特別好的是下述式(5)的化合物。



其中， R^7 表示氫原子或甲基，X 表示氫原子或氟原子；m 表示 1~6 的整數，較好的是 1~3，更好的是 1 或 2；p 表示 1~20 的整數，較好的是 3~10，更好的是 4~8。

含氟的矽烷偶合劑較好的是氟烷基取代矽烷偶合劑，特別好的是下述式(6)的化合物。



R^f 表示可含有一個或一個以上的醚鍵或酯鍵的碳數 1~20 的氟取代烷基。 R^f 可列舉 3,3,3-三氟丙基、十三氟-1,1,2,2-四氫辛基 (tridecafluoro-1,1,2,2-tetrahydrooctyl)、3-三氟甲氧基丙基、3-三氟乙醯氧基丙基等。

R^8 表示碳數 1~10 的烷基。 R^8 可列舉甲基、乙基、環己基等。

Y 表示羥基或水解性基。

水解性基可列舉烷氧基、鹵素原子、 $R^9C(O)O$ (其中, R^9 表示氫原子或碳數 1~10 的烷基) 等。

烷氧基可列舉甲氧基、乙氧基、丙氧基、異丙氧基、丁氧基、異丁氧基、第三丁氧基、戊氧基、己氧基、環己氧基、庚氧基、辛氧基、2-乙基己氧基、壬氧基、癸氧基、3,7-二甲基辛氧基、月桂氧基等。

鹵素原子可列舉 Cl、Br、I 等。

$R^9C(O)O$ 可列舉 $CH_3C(O)O$ 、 $C_2H_5C(O)O$ 等。

a 、 b 、 c 表示 $a+b+c=4$ 、並且滿足 $a \geq 1$ 且 $c \geq 1$ 的整數, 較好的是 $a=1$ 、 $b=0$ 、 $c=3$ 。

含氟的矽烷偶合劑可列舉: 3,3,3-三氟丙基三甲氧基矽烷 (3,3,3-trifluoropropyl trimethoxysilane)、3,3,3-三氟丙基三乙醯氧基矽烷 (3,3,3-trifluoropropyl triacetoxysilane)、二甲基-3,3,3-三氟丙基甲氧基矽烷、十三氟-1,1,2,2-四氫辛

基三乙氧基矽烷等。

含氟的界面活性劑可列舉：含氟烷基的陰離子系界面活性劑、含氟烷基的陽離子系界面活性劑等。

含氟烷基的陰離子系界面活性劑可列舉：碳數 2~10 的氟烷基羧酸 (fluoroalkylcarboxylic acid) 或其金屬鹽、全氟辛磺醯基谷胺酸二鈉 (disodium perfluorooctane sulfonyl glutamate)、3-[ω -氟烷基($C_6 \sim C_{11}$)氧基]-1-烷基($C_3 \sim C_4$)磺酸鈉 (sodium 3-[ω -fluoroalkyl($C_6 \sim C_{11}$)oxy]-1-alkyl($C_3 \sim C_4$)sulfonate)、3-[ω -氟烷醯基($C_6 \sim C_8$)-N-乙基胺基]-1-丙磺酸鈉 (sodium 3-[ω -fluoroalkanoyl($C_6 \sim C_8$)-N-ethylamino]-1-propanesulfonate)、氟烷基($C_{11} \sim C_{20}$)羧酸或其金屬鹽、全氟烷基羧酸($C_7 \sim C_{13}$)或其金屬鹽、全氟烷基($C_4 \sim C_{12}$)磺酸或其金屬鹽、全氟辛磺酸二乙醇醯胺 (perfluorooctane sulfonic acid diethanolamide)、N-丙基-N-(2-羥基乙基)全氟辛磺醯胺 (N-propyl-N-(2-hydroxyethyl)perfluorooctane sulfonamide)、全氟烷基($C_6 \sim C_{10}$)磺醯胺丙基三甲基銨鹽 (perfluoroalkyl($C_6 \sim C_{10}$)sulfonamide propyl trimethyl ammonium salt)、全氟烷基($C_6 \sim C_{10}$)-N-乙基磺醯基甘胺酸鹽 (perfluoroalkyl($C_6 \sim C_{10}$)-N-ethylsulfonyl glycine salt)、單全氟烷基($C_6 \sim C_{16}$)乙基磷酸酯 (monoperfluoroaklyl($C_6 \sim C_{16}$)ethyl phosphate) 等。

含氟烷基的陽離子系界面活性劑可列舉：含氟烷基的

脂肪族一級、二級或三級胺酸，全氟烷基($C_6 \sim C_{10}$)磺醯胺丙基三甲基銨鹽(perfluoroalkyl($C_6 \sim C_{10}$)sulfonamide propyltrimethyl ammonium salt)等脂肪族四級銨鹽，苯二甲烴銨鹽(benzalkonium salt)，氯化苯銨松寧(benzethonium chloride)，吡啶鎗鹽(pyridinium salt)，咪唑鎗鹽(imidazolinium salt)等。

含氟聚合物可列舉：含氟烷基的單體的聚合物、含氟烷基的單體與含聚(氧化伸烷基)基的單體的共聚物、含氟烷基的單體與含交聯反應性基的單體的共聚物等。含氟的聚合物亦可為與可共聚合的其他單體的共聚物。

含氟聚合物較好的是含氟烷基的單體與含聚(氧化伸烷基)基的單體的共聚物。

聚(氧化伸烷基)基較好的是下述式(7)所表示的基團。



其中， R^{10} 表示碳數2~4的伸烷基， q 表示大於等於2的整數。 R^{10} 可列舉 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 等。

聚(氧化伸烷基)基可由相同的氧化伸烷基單元(OR^{10})構成，亦可由兩種或兩種以上的氧化伸烷基單元(OR^{10})構成。兩種或兩種以上的氧化伸烷基單元(OR^{10})的排列可為嵌段(block)，亦可為無規(random)。

聚矽氧系化合物：

聚矽氧系化合物可列舉：(甲基)丙烯酸改質聚矽氧、聚矽氧樹脂、聚矽氧系矽烷偶合劑等。

(甲基)丙烯酸改質聚矽氧可列舉聚矽氧(二)(甲基)丙烯酸酯等。

(親水性材料)

為了使硬化層的蛾眼構造的表面的水接觸角為小於等於 25° ，較好的是使用含有下述聚合性化合物的組成物來作為可形成親水性材料的活性能量線硬化性樹脂組成物。

由 10 wt%~50 wt% 的 4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯、30 wt%~80 wt% 的 2 官能或 2 官能以上的親水性(甲基)丙烯酸酯、及 0 wt%~20 wt% 的單官能單體，共計 100 wt% 所形成的聚合性化合物。

4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯可列舉：二(三羥甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇乙氧基四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇羥基五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、琥珀酸/三羥甲基乙烷/丙烯酸的莫耳比 1:2:4 的縮合反應混合物、丙烯酸胺基甲酸酯類 (Daicel-Cytec 公司製造：EBECRYL220、EBECRYL1290、EBECRYL1290K、EBECRYL5129、EBECRYL8210、EBECRYL8301、KRM8200)、聚醚丙烯酸酯類 (Daicel-Cytec 公司製造：EBECRYL81)、改質環氧丙烯酸酯類 (Daicel-Cytec 公司製造：EBECRYL3416)、聚酯丙烯酸酯類 (Daicel-Cytec 公司製造：EBECRYL450、EBECRYL657、EBECRYL800、

EBECRYL810 、 EBECRYL811 、 EBECRYL812 、 EBECRYL1830 、 EBECRYL845 、 EBECRYL846 、 EBECRYL1870) 等。該些單體可單獨使用一種，亦可將兩種或兩種以上併用。

4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯更好的是 5 官能或 5 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯。

4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯的比例較好的是 10 wt%~50 wt%，就耐水性、耐化學品性的方面而言，該比例更好的是 20 wt%~50 wt%，特別好的是 30 wt%~50 wt%。若 4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯的比例為大於等於 10 wt%，則彈性模數變高而耐擦傷性提高。若 4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯的比例為小於等於 50 wt%，則表面上不易出現小的龜裂，而不易發生外觀不良。

2 官能或 2 官能以上的親水性(甲基)丙烯酸酯可列舉：Aronix M-240、Aronix M260 (東亞合成公司製造)，NK Ester AT-20E、NK Ester ATM-35E (新中村化學公司製造) 等具有長鏈聚乙二醇的多官能丙烯酸酯；聚乙二醇二甲基丙烯酸酯等。該些單體可單獨使用一種，亦可將兩種或兩種以上併用。

聚乙二醇二甲基丙烯酸酯中，一分子內所存在的聚乙二醇鏈的平均重複單元共計較好的是 6~40，更好的是 9~30，特別好的是 12~20。若聚乙二醇鏈的平均重複單元為大於等於 6，則親水性充分，防污性提高。若聚乙二醇

鏈的平均重複單元為小於等於 40，則與 4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯的相容性變良好，活性能量線硬化性樹脂組成物不易發生分離。

2 官能或 2 官能以上的親水性(甲基)丙烯酸酯的比例較好的是 30 wt%~80 wt%，更好的是 40 wt%~70 wt%。若 2 官能或 2 官能以上的親水性(甲基)丙烯酸酯的比例為大於等於 30 wt%，則親水性充分，防污性提高。若 2 官能或 2 官能以上的親水性(甲基)丙烯酸酯的比例為小於等於 80 wt%，則彈性模數變高而耐擦傷性提高。

單官能單體較好的是親水性單官能單體。

親水性單官能單體可列舉：M-20G、M-90G、M-230G（新中村化學公司製造）等的酯基上具有聚乙二醇鏈的單官能(甲基)丙烯酸酯，(甲基)丙烯酸羥基烷基酯等的酯基上具有羥基的單官能(甲基)丙烯酸酯，單官能丙烯醯胺類，甲基丙烯醯胺丙基三甲基銨甲基硫酸鹽（methacrylamide propyl trimethyl ammonium methyl sulfate）、甲基丙烯醯氧基乙基三甲基銨甲基硫酸鹽等陽離子性單體類等。

另外，單官能單體亦可使用丙烯醯基嗎啉（acryloyl morpholine）、乙烯基吡咯烷酮（vinylpyrrolidone）等黏度調整劑，使對基材的密著性提高的丙烯醯基異氰酸酯（acryloyl isocyanate）類等密著性提昇劑等。

單官能單體的比例較好的是 0 wt%~20 wt%，更好的是 5 wt%~15 wt%。藉由使用單官能單體，構件與硬化樹脂的密著性提高。若單官能單體的比例為小於等於 20

wt%，則不會出現 4 官能或 4 官能以上的多官能(甲基)丙烯酸酯或者 2 官能或 2 官能以上的親水性(甲基)丙烯酸酯不足的情況，而充分表現出防污性或耐擦傷性。

單官能單體亦可作為將一種或者兩種或兩種以上進行(共)聚合所得的低聚合度的聚合物，以 0 重量份～35 重量份而調配於活性能量線硬化性樹脂組成物中。低聚合度的聚合物可列舉：M-230G(新中村化學公司製造)等的酯基上具有聚乙二醇鏈的單官能(甲基)丙烯酸酯類與甲基丙烯酸鹽胺丙基三甲基銨甲基硫酸鹽的 40/60 共聚合低聚物(MRC Unitec 公司製造，MG Polymer)等。

(製造裝置)

透明薄膜例如是使用圖 7 所示的製造裝置以如下方式而製造。

於表面上具有由多個凹部(省略圖示)形成的反轉微細構造的輓狀的塑模 22、與沿著塑模 22 的表面移動且藉由帶狀的支持薄膜 17 自背面側加以支持的帶狀的基材薄膜 18 之間，自貯槽(tank) 24 供給活性能量線硬化性樹脂組成物 21。

於塑模 22 與藉由空氣壓缸 26 而調整了夾持壓力的夾輓 28 之間，夾持由支持薄膜 17 所支持的基材薄膜 18 以及活性能量線硬化性樹脂組成物 21，使活性能量線硬化性樹脂組成物 21 於基材薄膜 18 與塑模 22 之間均勻地通過，與此同時填充於塑模 22 的凹部內。

於塑模 22 與基材薄膜 18 之間夾持著活性能量線硬化

性樹脂組成物 21 的狀態下，使用設置於塑模 22 的下方的活性能量線照射裝置 30，自支持薄膜 17 側對活性能量線硬化性樹脂組成物 21 照射活性能量線，使活性能量線硬化性樹脂組成物 21 硬化，由此形成轉印了塑模 22 表面的多個凹部的硬化層 20。

活性能量線照射裝置 30 較好的是高壓水銀燈、金屬鹵素燈（metal halide lamp）等，此時的光照射能量的量較好的是 $100 \text{ mJ/cm}^2 \sim 10000 \text{ mJ/cm}^2$ 。

藉由剝離輥 32，將表面上形成了硬化層 20 的基材薄膜 18 連同支持薄膜 17 一起剝離，藉此獲得由支持薄膜 17 所支持的透明薄膜 16。

視需要，自基材薄膜 18 的背面將支持薄膜 17 剝離。

（微細凹凸構造）

以如上方式而獲得的透明薄膜 16 如圖 8 所示，透明薄膜 16 具有基材薄膜 18、及形成於基材薄膜 18 的表面上且具有由多個凸部 19 構成的微細凹凸構造的硬化層 20。

多個凸部 19 較好的是形成所謂的蛾眼構造，即大致圓錐形狀、角錐形狀等的多個突起（凸部）以可見光線的波長以下的間隔而排列著。已知，蛾眼構造是折射率自空氣的折射率連續增大至材料的折射率，由此成為有效的抗反射機構。

凸部 19 間的平均週期較好的是可見光線的波長以下、即小於等於 400 nm ，更好的是小於等於 200 nm ，特別好的是小於等於 150 nm 。此處，所謂凸部 19 間的平均

週期，是指利用電子顯微鏡對硬化層 20 的剖面進行觀察，對鄰接的凸部 19 間の間隔 P（自凸部 19 的中心至鄰接的凸部 19 的中心為止的距離）測定 50 點，將該些值平均所得。

使用陽極氧化的氧化鋁的塑模形成了凸部 19 時，凸部 19 間的平均週期較好的是 100 nm 左右。

另外，就凸部 19 的形成容易性的方面而言，凸部 19 間的平均週期較好的是大於等於 25 nm。另外，就可期待藉由光的折射而取入高入射角的光的效果的方面而言，凸部 19 間的平均週期較好的是大於等於 80 nm，更好的是大於等於 130 nm，特別好的是大於等於 150 nm。入射至太陽電池中的光會由於時間或季節不同而大幅變化，因此可期待藉由光的折射而取入高入射角的光的效果的透明薄膜 16 作為太陽電池的保護板、透明電極用透明基板等的抗反射薄膜特別有用。

凸部 19 的高度 H 與凸部 19 的底部的寬度 W 之比（ H/W ）為大於等於 1.5，較好的是大於等於 2.0，更好的是大於等於 3.0。若 H/W 大於等於 1.5，則可於可見光線區域至近紅外線區域全域中將反射率抑制得較低。就凸部 19 的機械強度的方面而言， H/W 較好的是小於等於 5.0。

H 較好的是 100 nm～500 nm，更好的是 150 nm～400 nm。若凸部 19 的高度大於等於 100 nm，則反射率充分低，且反射率的波長依存性小。若凸部 19 的高度為小於等於 500 nm，則凸部 19 的機械強度變良好。

H 及 W 可藉由利用電子顯微鏡對硬化層 20 的剖面進行觀察來測定。

W 是設為凸部 19 的與周圍所形成的凹部的最底部同一平面（以下記作基準面）的寬度。

H 是設為自上述基準面至凸部 19 的最頂部為止的高度。

H/W 可藉由適當選擇表面上具有陽極氧化的氧化鋁的塑模的製造條件、填充於上述塑模的孔隙（凹部）內的活性能量線硬化性樹脂組成物的黏度（參照日本專利特開 2008-197216 號公報）等來進行調整。

硬化層 20 的折射率與基材薄膜 18 的折射率之差較好的是小於等於 0.2，更好的是小於等於 0.1，特別好的是小於等於 0.05。若折射率差為小於等於 0.2，則可抑制硬化層 20 與基材薄膜 18 的界面的反射。

已知，當表面上具有蛾眼構造時，若該表面是由疏水性的材料所形成，則藉由蓮花效應可獲得超撥水性，若該表面是由親水性的材料所形成，則可獲得超親水性。

硬化層 20 的材料為疏水性時的蛾眼構造的表面的水接觸角較好的是大於等於 90° ，更好的是大於等於 100° ，特別好的是大於等於 110° 。若水接觸角為大於等於 90° ，則水垢不易附著，故可發揮充分的防污性。另外，由於水不易附著，故可期待防止冰附著的效果。

硬化層 20 的材料為親水性時的蛾眼構造的表面的水接觸角較好的是小於等於 25° ，更好的是小於等於 23° ，特

別好的是小於等於 21° 。若水接觸角為小於等於 25° ，則表面上附著的污垢可用水沖洗，另外油污不易附著，故可發揮充分的防污性。就抑制由於硬化層 20 吸水而導致蛾眼構造變形、隨之反射率上升的方面而言，上述水接觸角較好的是大於等於 3° 。

（表面上具有微細凹凸構造的物品）

藉由將透明薄膜貼附於各種物品本體，可獲得表面上具有微細凹凸構造的物品。

物品本體較好的是，至少貼附透明薄膜的面是由與作為基材薄膜的丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜相同種類的材料或者具有相同程度的折射率的材料所構成。

表面上具有微細凹凸構造的物品可列舉：抗反射物品、撥水用途物品、細胞培養基材、親水用途物品、建材用途等。

（作用效果）

以上說明的本發明的透明薄膜的製造方法包括：(I) 於藉由光的透射率在波長 190 nm~310 nm 的範圍內為小於等於 10%以下、在波長 340 nm~900 nm 的範圍內為大於等於 60%的支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面，與表面具有上述微細凹凸構造的反轉構造、且上述表面經有機系脫模劑處理的塑模之間，夾持活性能量線硬化性樹脂組成物的步驟，活性能量線硬化性樹脂組成物含有聚合性化合物以及吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發上述聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑；(II) 自上述

支持薄膜側對上述活性能量線硬化性樹脂組成物照射紫外線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成上述硬化層，獲得藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜的步驟；以及（III）將藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜與上述塑模分離的步驟；且自支持薄膜側對活性能量線硬化性樹脂組成物照射紫外線。

因此，可在不會使照射於活性能量線硬化性樹脂組成物的、聚合性化合物的聚合所必需的波長大於等於 340 nm 的光過度減少的情況下，減少到達塑模表面的使有機系脫模劑發生劣化、分解的波長小於等於 310 nm 的光。結果，可穩定地製造於丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜等基材薄膜表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜。

進一步說明的本發明的透明薄膜的製造方法中，於藉由所謂的輥對輥法來製造於基材薄膜的表面形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜時，藉由 70°C 下的抗拉強度超過 40 MPa 的支持薄膜自背面側支持著 70°C 下的抗拉強度為 5 MPa~40 MPa 的基材薄膜，因此可連續地製造在抗拉強度小的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜而不會使其斷裂。

〈透明薄膜〉

本發明的透明薄膜是於藉由支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜。

基材薄膜是 70°C 下的抗拉強度為大於等於 5 MPa 的長

條的樹脂薄膜。較好的是 70°C 下的抗拉強度為 5 MPa~40 MPa 的長條的樹脂薄膜。基材薄膜較好的是丙烯酸系薄膜或 TAC 薄膜。

支持薄膜較好的是 70°C 下的抗拉強度超過 40 MPa 的長條的樹脂薄膜。支持薄膜較好的是 PET 薄膜。

基材薄膜與支持薄膜的接著力較好的是 0.005 N/25 mm~50 N/25 mm。

本發明的透明薄膜中，藉由支持薄膜自背面側支持著 70°C 下的抗拉強度為大於等於 5 MPa 的基材薄膜，因此儘管在抗拉強度小的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層，亦成為並無斷裂的連續薄膜。

〔實例〕

以下，藉由實例對本發明進行具體說明，但本發明不限定於該些實例。

(1) 首先，根據基材薄膜的種類，來研究紫外線對有機系脫模劑的影響如何變化。

(塑模 a)

對 50 mm 見方的鋁板 (純度 99.99%) 進行鏡面研磨。

步驟 (a):

於 4.5 wt% 草酸水溶液中，於直流為 40 V、溫度為 16°C 的條件下對上述鋁板進行 6 小時陽極氧化。

步驟 (b):

將形成了氧化被膜的鋁板於 70°C 的 6 wt% 磷酸/1.8 wt% 鉻酸混合水溶液中浸漬 6 小時，將氧化被膜去除。

步驟 (c)：

於 2.7 wt%草酸水溶液中，於直流為 40 V、溫度為 16°C 的條件下對上述鋁板進行 30 秒鐘的陽極氧化。

步驟 (d)：

將形成了氧化被膜的鋁板於 32°C 的 5 wt%磷酸水溶液中浸漬 8 分鐘，進行孔隙徑擴大處理。

步驟 (e)：

重複實施上述步驟 (c) 與步驟 (d) 共計 5 次，而獲得表面上形成了具有平均週期為 100 nm、深度為 240 nm 的大致圓錐形狀孔隙的陽極氧化的氧化鋁的平板狀塑模 a。

將塑模 a 於 Optool DSX (大金化成成品銷售公司製造) 的 0.1 wt%稀釋溶液中於室溫下浸漬 10 分鐘，然後提起。將塑模 a 風乾一晚，而獲得經有機系脫模劑處理的塑模 a。

(活性能量線硬化性樹脂組成物 A)

將琥珀酸/三羥甲基乙烷/丙烯酸の莫耳比 1:2:4 の縮合反應混合物 45 重量份、1,6-己二醇二丙烯酸酯 (大阪有機化學工業公司製造) 45 重量份、自由基聚合性矽油 (信越化學工業公司製造, X-22-1602) 10 重量份、1-羥基環己基苯基酮 (汽巴精化公司製造, Irgacure (註冊商標) 184, 於波長大於等於 340 nm の區域中具有吸收波長域) 3 重量份、以及雙(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基氧化膦 (汽巴精化公司製造, Irgacure (註冊商標) 819, 於波長大於等於 340 nm の區域中具有吸收波長域) 0.2 重量份混合，而獲得活

性能量線硬化性樹脂組成物 A。

(轉印試驗)

於經有機系脫模劑處理、視需要實施了紫外線照射處理的塑模 a 的表面，放置紫外線硬化性樹脂組成物 A，以 PET 薄膜（東洋紡公司製造，商品名：A4300，厚度：188 μm ）進行層壓（laminare），自薄膜上以 800 mJ/cm^2 的能量照射紫外線而使其硬化。其後，使薄膜與塑模剝離。

重複以上操作，重複實施直至薄膜與塑模的剝離變困難為止，將該階段的操作的重複次數作為轉印次數。

[試驗例 1]

對經有機系脫模劑處理的塑模 a 在不實施紫外線照射處理的情況下實施上述轉印試驗。結果示於表 1。

[試驗例 2]

對經有機系脫模劑處理的塑模 a 的表面隔著 PET 薄膜（東洋紡公司製造，商品名：A4300，厚度：188 μm ）以 800 mJ/cm^2 的能量來照射紫外線。重複上述照射共計 500 次。

對實施了紫外線照射處理的塑模 a 實施上述轉印試驗。結果示於表 1。

[試驗例 3]

於經有機系脫模劑處理的塑模 a 的表面放置 PET 薄膜（東洋紡公司製造，商品名：A4300，厚度：188 μm ），自薄膜上隔著 PET 薄膜（東洋紡公司製造，商品名：A4300，厚度：188 μm ）以 800 mJ/cm^2 的能量來照射紫外線。重複

上述照射共計 500 次。

對實施了紫外線照射處理的塑模 a 實施上述轉印試驗。結果示於表 1。

[試驗例 4]

於經有機系脫模劑處理的塑模 a 的表面放置丙烯酸系薄膜（三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen（註冊商標）HBK002，厚度：200 μm ），自薄膜上隔著 PET 薄膜（東洋紡公司製造，商品名：A4300，厚度：188 μm ）以 800 mJ/cm^2 的能量來照射紫外線。重複上述照射共計 500 次。

對實施了紫外線照射處理的塑模 a 實施上述轉印試驗。結果示於表 1。

[表 1]

	紫外線照射處理		轉印試驗
	有/無	薄膜	轉印次數
試驗例 1	無	—	304
試驗例 2	有	無	0
試驗例 3	有	PET	235
試驗例 4	有	丙烯酸系	0

由表 1 的結果表明，丙烯酸系薄膜幾乎無法減少紫外線，因此自丙烯酸系薄膜上實施了紫外線照射處理的塑模中，有機系脫模劑的劣化、分解顯著，與並無基材薄膜而實施了紫外線照射處理的塑模並無任何不同。

另一方面，對於自 PET 薄膜上實施了紫外線照射處理的塑模，有機系脫模劑的劣化、分解得到抑制，而為與未實施紫外線照射處理的塑模近似的狀態。

(2) 透明薄膜的製造：

然後，實施透明薄膜的製造並進行評價。

(陽極氧化的氧化鋁的孔隙)

將陽極氧化的氧化鋁的一部分削去，於剖面上蒸鍍鉑 (platinum) 1 分鐘，使用場發射型掃描電子顯微鏡 (日本電子公司製造，JSM-7400F)，於加速電壓為 3.00 kV 的條件下對剖面進行觀察，測定孔隙的間隔、孔隙的深度。各測定是分別對 50 點進行，並求出平均值。

(硬化層的凸部)

於硬化層的斷裂面上蒸鍍鉑 5 分鐘或 10 分鐘，使用場發射型掃描電子顯微鏡 (日本電子公司製造，JSM-7400F)，於加速電壓為 3.00 kV 的條件下對剖面進行觀察，測定凸部的平均間隔、凸部的高度。各測定是分別對 5 點進行，並求出平均值。

(抗拉強度)

各薄膜的 70°C 下的抗拉強度的測定中，使用拉伸試驗機 (島津製作所公司製造，AG-1S 10 kN)。將樣品切出成寬度約 5 mm 的短條狀，以有效試驗長為 20 mm 的方式用夾頭把持。其後，利用恆溫槽 (島津製作所公司製造，TCL-N220) 調整為 70°C 後，以 40 mm/min 的拉伸速度進行測定，獲得應力-應變曲線，而求出 70°C 下的抗拉強度。

(接著力)

基材薄膜與支持薄膜間的接著力的測定中，使用抗拉強度試驗 Tensilon 試驗機 (ORIENTEC 公司製造，Tensilon

RTC-1210)。設置切成 25 mm×30 cm 的透明薄膜，使用 10 N 的荷重元，依據 JIS Z0237 來測定基材薄膜與支持薄膜的接著力。

(反射率)

使用分光光度計（日立製作所公司製造，U-4000），入射角為 5°，於波長 380 nm～780 nm 的範圍內測定硬化層的表面的相對反射率。

(塑模 b)

對純度 99.9% 的鋁錠（ingot）實施鍛造處理，製作切割成直徑為 200 mm、長度為 350 mm 的無軋壓痕的平均結晶粒徑為 40 μm 的圓筒狀鋁原模，對該圓筒狀鋁原模實施拋光研磨處理後，於過氯酸/乙醇混合溶液中（體積比：1/4）對其進行電解研磨，而製成鏡面。

步驟（a）：

於 0.3 M 草酸水溶液中，於直流為 40 V、溫度為 16°C 的條件對上述鋁原模進行 30 分鐘陽極氧化。

步驟（b）：

將形成了厚度 3 μm 的氧化被膜的鋁原模浸漬於 6 wt% 磷酸/1.8 wt% 鉻酸混合水溶液中，將氧化被膜去除。

步驟（c）：

於 0.3 M 草酸水溶液中，於直流為 40 V、溫度為 16°C 的條件下對上述鋁原模進行 30 秒鐘的陽極氧化。

步驟（d）：

將形成了氧化被膜的鋁原模於 30°C 的 5 wt% 磷酸水溶

液中浸漬 8 分鐘，進行孔隙徑擴大處理。

步驟 (e)：

重複上述步驟 (c) 與步驟 (d) 共計 5 次，而獲得表面上形成了具有平均週期為 100 nm、深度為 200 nm 的大致圓錐形狀孔隙的陽極氧化的氧化鋁的輓狀塑模 b 及塑模 c。

對塑模 c 的微細凹凸構造進行目測確認，結果無法確認到晶粒界面的巨大 (macro) 凹凸。

將塑模 b 及塑模 c 於 Optool DSX (大金化成成品銷售公司製造) 的 0.1 wt% 稀釋溶液中於室溫下浸漬 10 分鐘，然後提起。將塑模 b 及塑模 c 風乾一晚，獲得經有機系脫模劑處理的塑模 b 及塑模 c。

[實例 1]

使用圖 7 所示的製造裝置來製造透明薄膜。

輓狀的塑模 22 是使用上述塑模 b。

活性能量線硬化性樹脂組成物 21 是使用上述活性能量線硬化性樹脂組成物 A。

由支持薄膜 17 所支持的基材薄膜 18 是使用了在丙烯酸系薄膜 (三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen (註冊商標) HBK002，厚度：50 μm) 的背面上貼合了 PET 薄膜 (Sun A Kaken 公司製造，商品名：SAT116，厚度：38 μm) 的薄膜。再者，丙烯酸系薄膜是使用如下薄膜：使用圖 9 所示的具備表面上具有由氧化鈦形成的凹凸形狀的刷輓 50、以及配置於刷輓 50 的前後的張力輓 52 及 54 的刮劃裝

置，一方面使刷輥 50 朝與丙烯酸系薄膜 18 的行進方向相反的方向旋轉，一方面對丙烯酸系薄膜的表面實施粗面化所得的丙烯酸系薄膜。上述裝置可藉由改變由張力輥 52、54 施加於丙烯酸系薄膜 18 的張力來調整表面粗糙度，使上述丙烯酸系薄膜的算術平均粗糙度 R_a 為 $0.134\ \mu\text{m}$ 、最大高度 R_y 為 $5.35\ \mu\text{m}$ （使用 Zygo 公司製造的掃描型白色干涉儀三維剖面儀系統（profiler system）「New View 6300」來算出）及外部霧度為 9.1%（使用 Suga Test Instruments 公司製造的依據 JIS K7136 的霧度計來進行測定）。

自支持薄膜 17 側對活性能量線硬化性樹脂組成物 A 的塗膜照射累計光量 $800\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外線，進行活性能量線硬化性樹脂組成物 A 的硬化。

可連續且穩定地製造 500 m 的透明薄膜。

所得透明薄膜的凸部間的平均週期為 100 nm，凸部的高度為 200 nm，波長 380 nm～700 nm 的反射率為 0.1%～0.3%。

藉由 SWOM 試驗來研究所得的上述透明薄膜的耐候性。

上述 SWOM 試驗是在 BPT 黑面板溫度 $63^\circ\text{C}\pm 3^\circ\text{C}$ 、槽內濕度 $50\%\pm 5\%$ 、降雨 120 分鐘內 18 分鐘、循環 78 小時的條件下實施 660 小時。

結果，並未確認到具有微細凹凸構造的硬化被膜的剝離。

[實例 2]

使用丙烯酸系的形成劑將附脫模層的 PET 薄膜貼合於丙烯酸系薄膜，且不對丙烯酸系薄膜表面實施粗面化，除此以外，與實例 1 同樣地進行透明薄膜的製造。結果，可連續且穩定地製造與實例 1 同等的透明薄膜。

[實例 3]

使用丙烯酸系薄膜（三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen（註冊商標）HBS010，厚度：200 μm ，70°C 下的抗拉強度：30 MPa）作為基材薄膜 18，於其背面貼合附黏著劑的 PET 薄膜（Sun A Kaken 公司製造，商品名：SAT-116T，厚度：38 μm ，70°C 下的抗拉強度：43 MPa）作為支持薄膜 17。基材薄膜 18 與支持薄膜 17 的接著力為 0.015 N/25 mm。再者，丙烯酸系薄膜是利用與實例 1 相同的方法對表面實施了粗面化，使算術平均粗糙度 R_a 為 0.066 μm 、最大高度 R_y 為 3.43 μm 、霧度為 3.6%。

自支持薄膜 17 側對活性能量線硬化性樹脂組成物 A 的塗膜照射累計光量 1100 mJ/cm^2 的紫外線，進行活性能量線化性樹脂組成物 A 的硬化。結果，可連續且穩定地製造 500 m 的透明薄膜。再者，所得透明薄膜的凸部間的平均週期為 100 nm，凸部的高度為 200 nm，波長 380 nm～700 nm 的反射率為 0.1%～0.3%。

[實例 4]

使用丙烯酸系薄膜（三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen（註冊商標）HBK002，厚度：50 μm ，70°C 下的

抗拉強度：30 MPa) 作為基材薄膜 18，於其背面以厚度達到 25 μm 的方式貼附帶有丙烯酸系支持薄膜 17 的黏著劑 (Sumilon 公司製造，RA600N)。對支持薄膜 17 的 70°C 下的抗拉強度進行測定，結果為 45 MPa。基材薄膜 18 與支持薄膜 17 的接著力為 0.030 N/25 mm。再者，丙烯酸系薄膜表面是與實例 1 同樣地對表面實施了粗面化。

以下，與實例 3 同樣地製造透明薄膜。結果，可連續地製造 600 m 的透明薄膜。再者，所得透明薄膜的凸部間的平均週期為 100 nm，凸部的高度為 200 nm，波長 380 nm ~ 700 nm 的反射率為 0.1% ~ 0.3%。

[比較例 1]

除了使用未由 PET 薄膜支持著丙烯酸系薄膜的背面的丙烯酸系薄膜 (三菱麗陽公司製造，商品名：Acryplen (註冊商標) HBS010，厚度：200 μm) 以外，與實例 1 同樣地嘗試製造透明薄膜，但發生了透明薄膜與塑模的剝離不良，無法製造透明薄膜。

[比較例 2]

除了不用 PET 薄膜支持丙烯酸系薄膜的背面以外，與實例 3 同樣地嘗試製造透明薄膜，但很快發生了丙烯酸系薄膜的斷裂，無法製造透明薄膜。

[比較例 3]

除了使用 PET (三菱樹脂 (股) 製造的 WE97A，厚度 38 μm) 作為基材薄膜以外，利用與實例 1 相同的方法來製造透明薄膜。透明薄膜可連續且穩定地製造。

與實例 1 同樣地進行該薄膜的 SWOM 試驗，結果目測確認到具有微細凹凸構造的硬化被膜的剝離。

[產業上的可利用性]

本發明的透明薄膜作為抗反射薄膜、撥水薄膜、親水薄膜、建材薄膜、細胞培養基材等而有用。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是於基材薄膜上具有 PET 薄膜的透明薄膜的兩剝離面的 X 射線光電子光譜 (XPS) 的 Cls 光譜。

圖 2 是於基材薄膜上具有 PET 薄膜的透明薄膜的兩剝離面的電子顯微鏡照片。

圖 3 是表示聚對苯二甲酸乙二酯薄膜的透射光譜的一例的圖表。

圖 4 是表示丙烯酸系薄膜的透射光譜的一例的圖表。

圖 5 是表示 TAC 薄膜的透射光譜的一例的圖表。

圖 6 是表示於表面上具有陽極氧化的氧化鋁的塑模的製造步驟的剖面圖。

圖 7 是表示透明薄膜的製造裝置的一例的概略構成圖。

圖 8 是表示透明薄膜的一例的剖面圖。

圖 9 是表示對丙烯酸系薄膜的表面實施粗面化的裝置

的一例的概略構成圖。

【主要元件符號說明】

16：透明薄膜

17：支持薄膜

18：基材薄膜

19：凸部（微細凹凸構造）

20：硬化層

21：活性能量線硬化性樹脂組成物

22：塑模

24：貯槽

26：空氣壓缸

28：夾輥

30：活性能量線照射裝置

32：剝離輥

34：鋁

36：孔隙（反轉構造）

38：氧化被膜

40：孔隙產生點

50：刷輥

52、54：張力輥

H：高度

P：間隔

W：寬度

七、申請專利範圍：

1. 一種透明薄膜的製造方法，其是於基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層，該方法包括：

(I) 於藉由光的透射率在波長 190 nm~310 nm 的範圍內為小於等於 10%、在波長 340 nm~900 nm 的範圍內為大於等於 60%的支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面，與表面上具有上述微細凹凸構造的 reversal 構造、且上述表面經有機系脫模劑處理的塑模之間，夾持活性能量線硬化性樹脂組成物，上述活性能量線硬化性樹脂組成物含有聚合性化合物以及吸收波長大於等於 340 nm 的光而可引發上述聚合性化合物的聚合的光聚合起始劑；

(II) 自上述支持薄膜側對上述活性能量線硬化性樹脂組成物照射紫外線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化而形成上述硬化層，獲得藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜；以及

(III) 將藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜與上述塑模分離。

2. 一種透明薄膜的製造方法，其是於基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層，其特徵在於：

使藉由 70°C 下的抗拉強度超過 40 MPa 的支持薄膜自背面側加以支持、且 70°C 下的抗拉強度為 5 MPa~40 MPa 的基材薄膜沿著表面上具有上述微細凹凸構造的 reversal 構造、且旋轉著的輥狀塑模的表面而移動，

與此同時於上述基材薄膜的表面與輥狀塑模的表面之

間夾持活性能量線硬化性樹脂組成物，

對上述活性能量線硬化性樹脂組成物照射活性能量線，使上述活性能量線硬化性樹脂組成物硬化，形成轉印了上述反轉構造的上述硬化層，而獲得藉由上述支持薄膜自背面側加以支持的上述透明薄膜。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明薄膜的製造方法，其中上述基材薄膜是由(甲基)丙烯酸系樹脂或三乙醯纖維素形成的薄膜。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之透明薄膜的製造方法，其中上述基材薄膜與上述支持薄膜的接著力為 0.005 N/25 mm～50 N/25 mm。

5. 一種透明薄膜，其是於藉由支持薄膜自背面側加以支持的基材薄膜的表面上形成了具有微細凹凸構造的硬化層的透明薄膜，其特徵在於：

上述基材薄膜的 70℃ 下的抗拉強度為大於等於 5 MPa。

6. 如申請專利範圍第 5 項所述之透明薄膜，其中上述基材薄膜與上述支持薄膜的接著力為 0.005 N/25 mm～50 N/25 mm。

7. 如申請專利範圍第 5 項或第 6 項所述之透明薄膜，其中上述基材薄膜是由(甲基)丙烯酸系樹脂或三乙醯纖維素形成的薄膜。

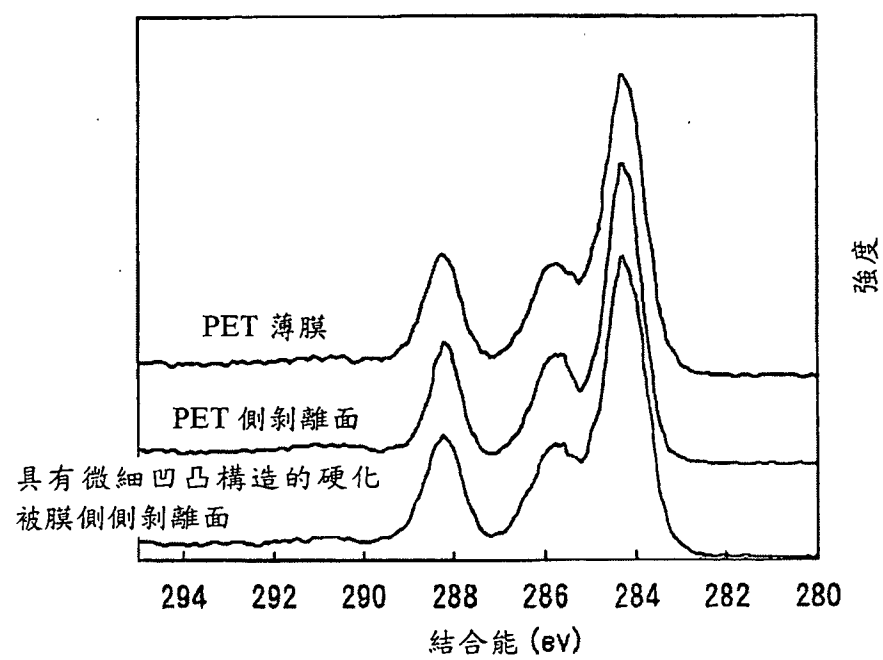
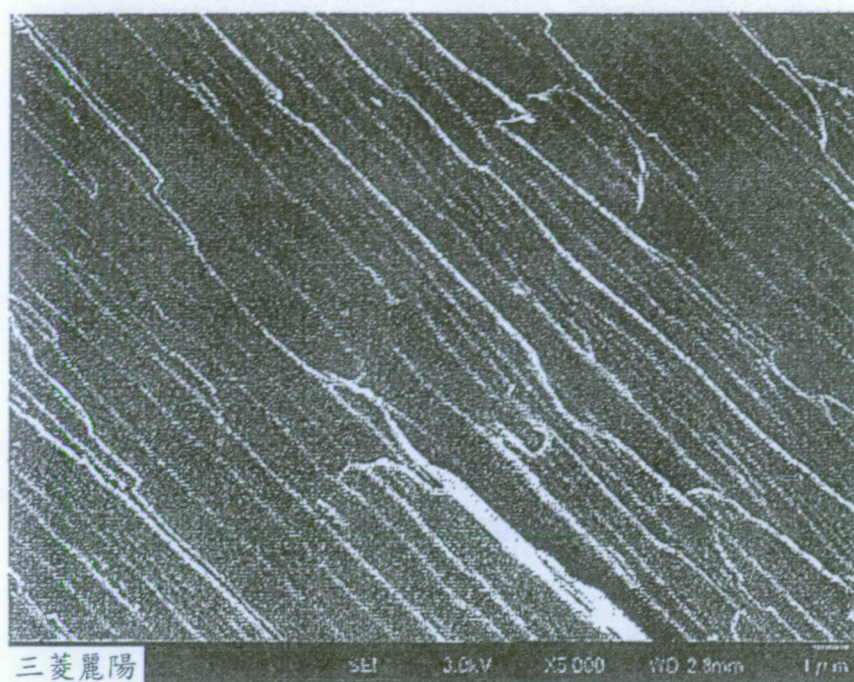
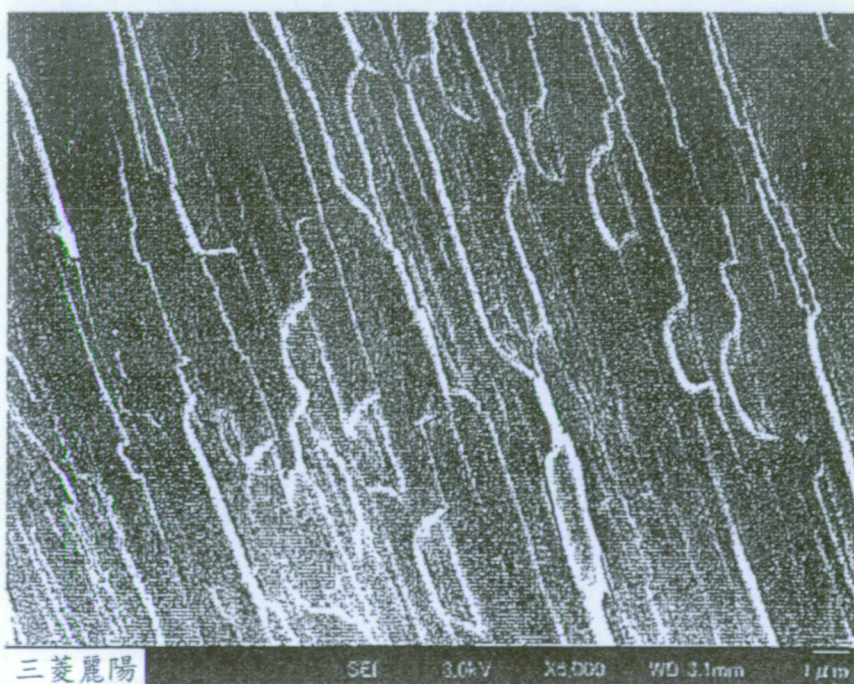


圖 1



PET 薄膜側剝離面



具有微細凹凸構造的硬化被膜側剝離面

圖 2

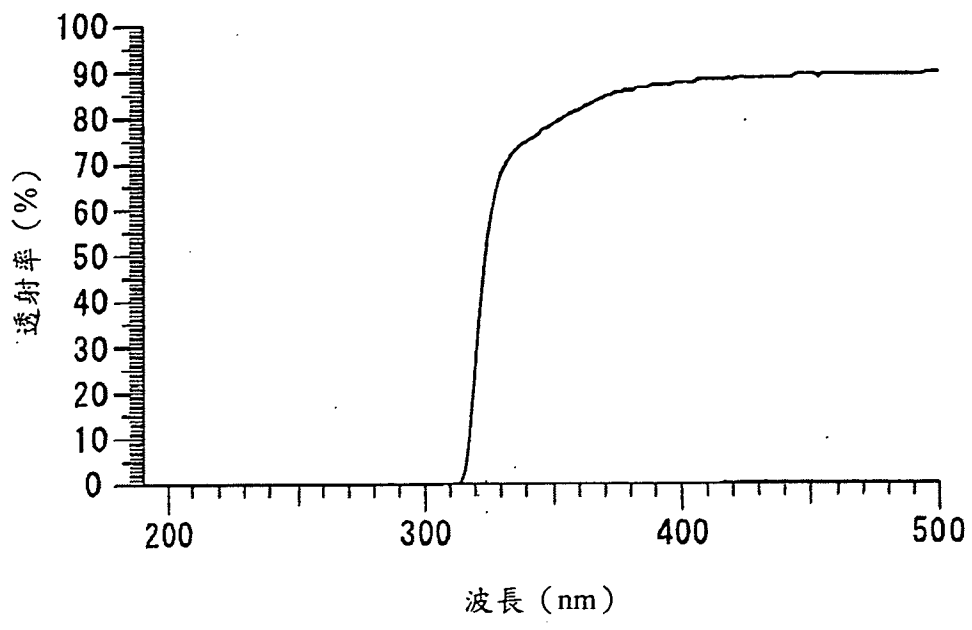


圖 3

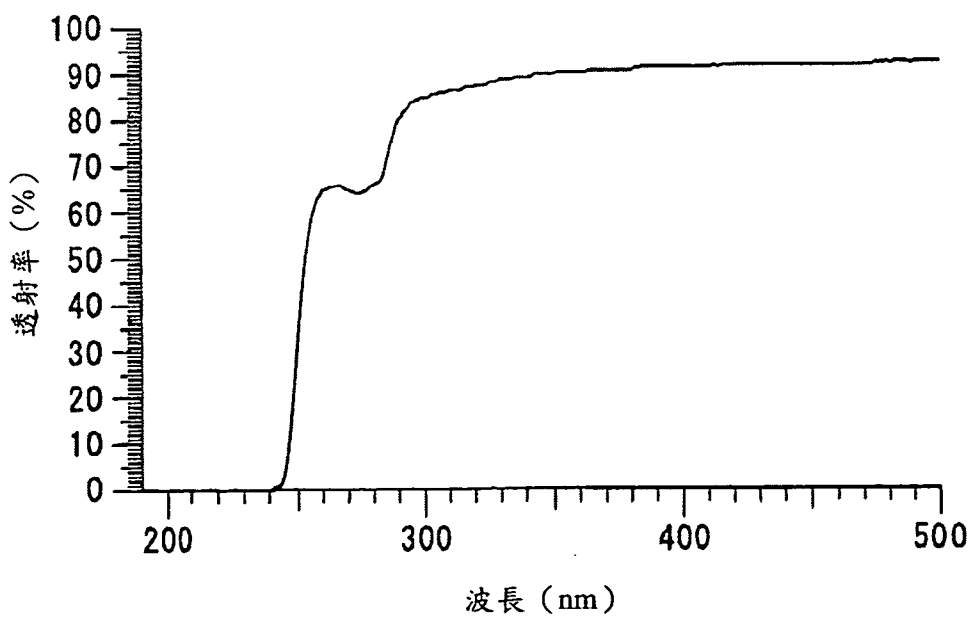


圖 4

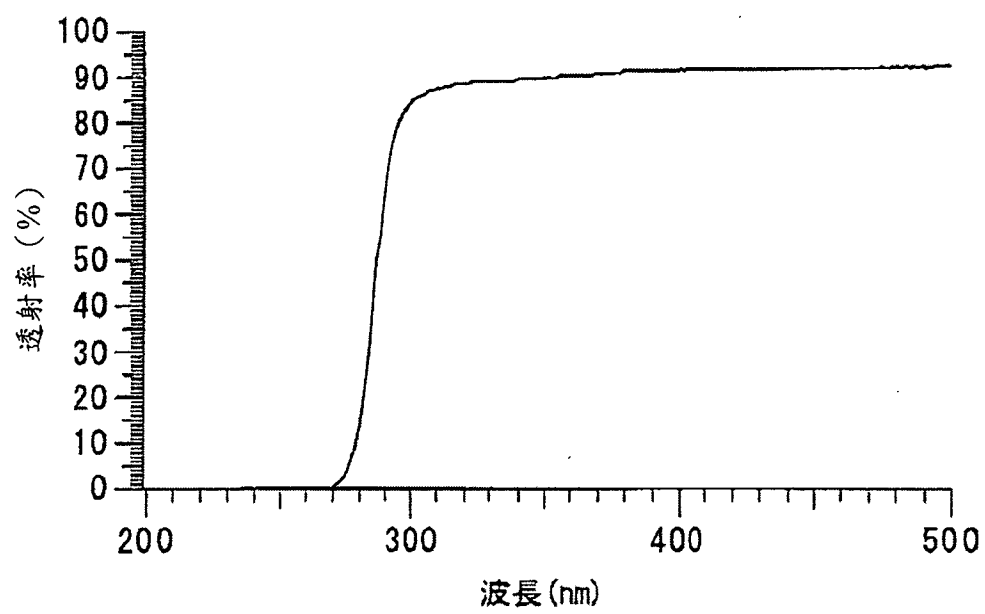


圖 5

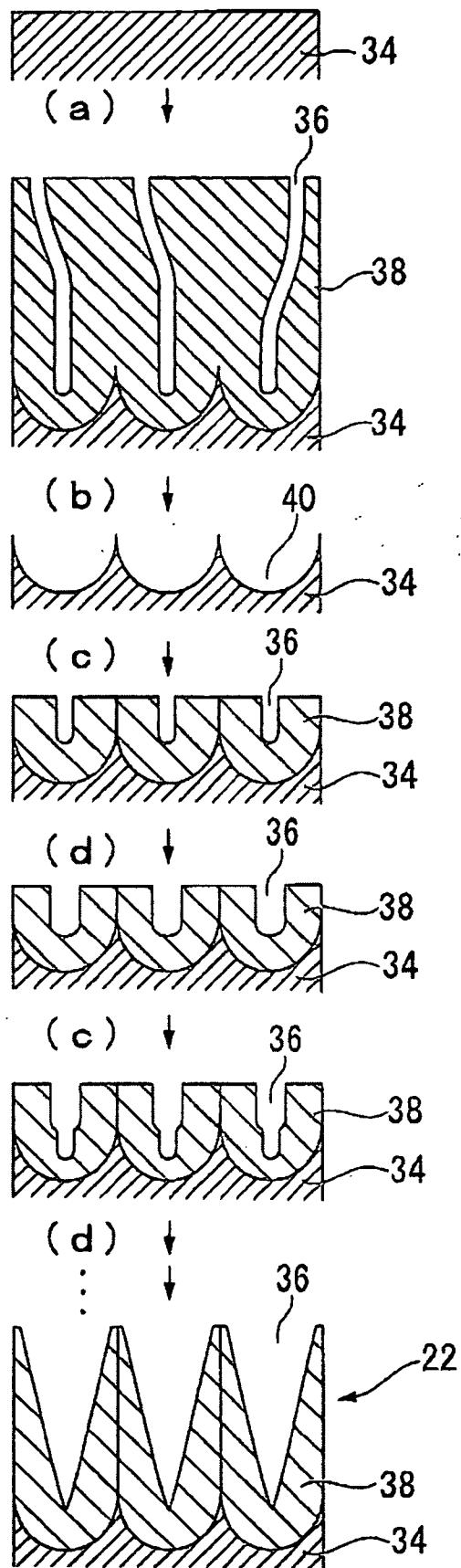


圖 6

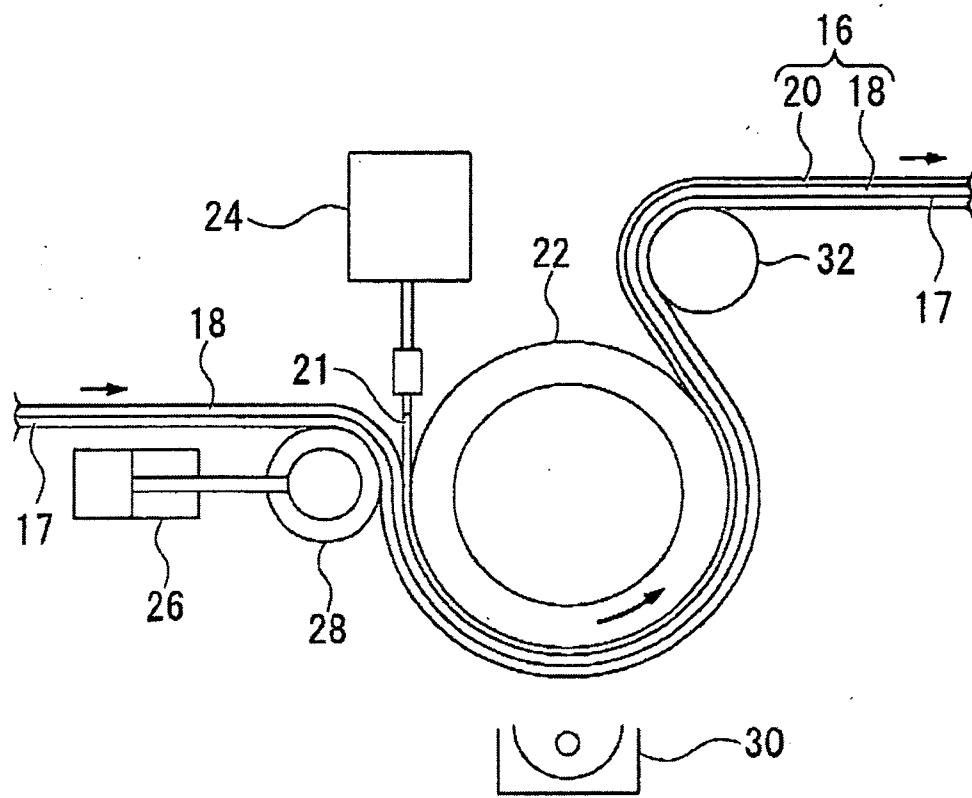


圖 7

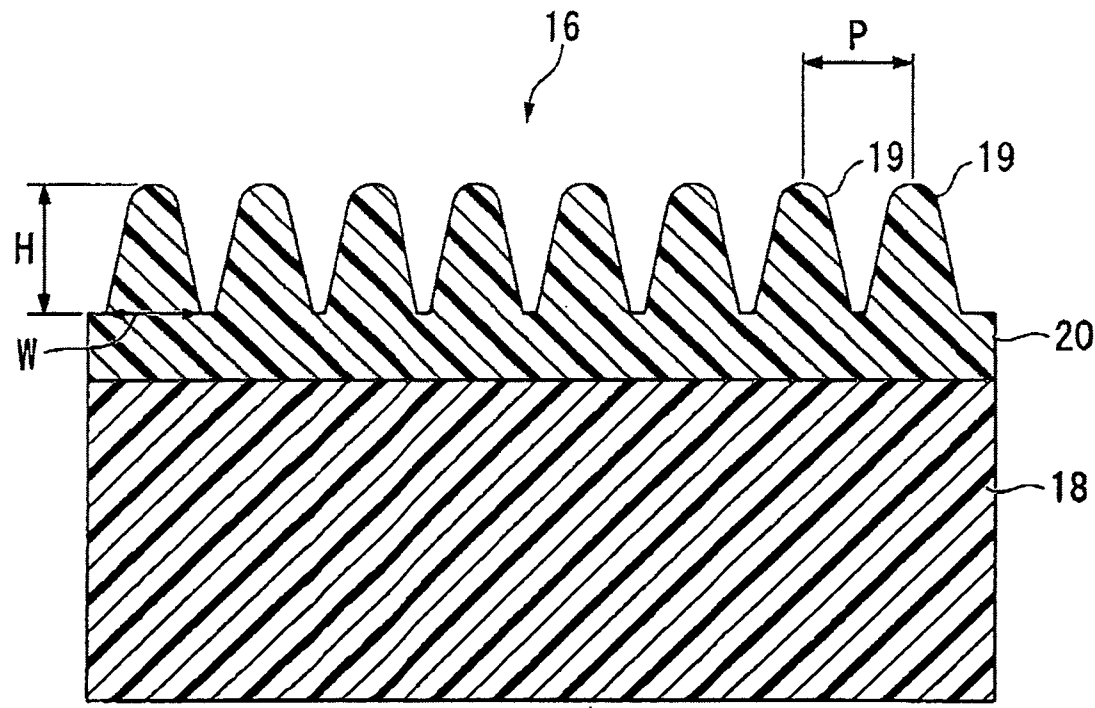


圖 8

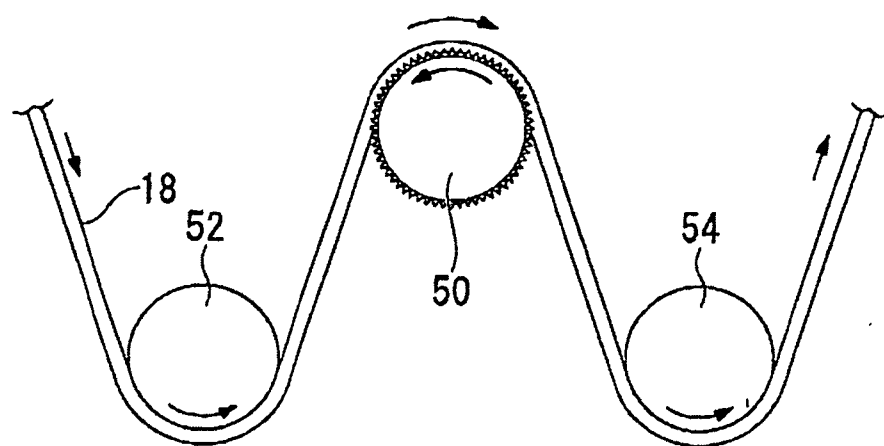


圖 9