

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6100684号  
(P6100684)

(45) 発行日 平成29年3月22日 (2017.3.22)

(24) 登録日 平成29年3月3日 (2017.3.3)

(51) Int. Cl.

G 0 2 B 1 / 1 1 1 (2015.01)

F I

G 0 2 B 1 / 1 1 1

請求項の数 5 (全 47 頁)

(21) 出願番号	特願2013-509162 (P2013-509162)	(73) 特許権者	505005049
(86) (22) 出願日	平成23年5月3日 (2011.5.3)		スリーエム イノベイティブ プロパティ
(65) 公表番号	特表2013-525865 (P2013-525865A)		ズ カンパニー
(43) 公表日	平成25年6月20日 (2013.6.20)		アメリカ合衆国, ミネソタ州 5 5 1 3 3
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/034897		- 3 4 2 7, セント ポール, ポスト オ
(87) 国際公開番号	W02011/140018		フィス ボックス 3 3 4 2 7, スリーエ
(87) 国際公開日	平成23年11月10日 (2011.11.10)		ム センター
審査請求日	平成26年3月18日 (2014.3.18)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	61/349, 318		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成22年5月28日 (2010.5.28)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
(31) 優先権主張番号	61/332, 231	(74) 代理人	100087413
(32) 優先日	平成22年5月7日 (2010.5.7)		弁理士 古賀 哲次
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100146466
前置審査			弁理士 高橋 正俊
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マイクロ構造化表面を含む反射防止フィルム

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

マイクロ構造化高屈折率層と、前記マイクロ構造化高屈折率層の上に配置された低屈折率表面層とを含む反射防止フィルムであって、前記低屈折率表面層が前記マイクロ構造化高屈折率層に起因する複数のマイクロ構造を含むマイクロ構造化表面を含み、前記複数のマイクロ構造が、前記マイクロ構造の少なくとも30%が少なくとも0.7度の傾斜規模を有し前記マイクロ構造の少なくとも25%が1.3度未満の傾斜規模を有するように、下記式で定義される補集合的累積傾斜規模分布を有し、

【数 1】

$$F_{cc}(\theta) = \frac{\sum_{q=\theta}^{\infty} N_G(q)}{\sum_{q=0}^{\infty} N_G(q)}$$

(式中、特定の角度  $\theta$  での  $F_{cc}$  は、以上の傾斜の割合であり、 $N_G(\theta)$  は、度による傾斜分布であり、 $\theta$  は下記式

【数 2】

$$\theta = \arctan(\nabla H(x, y)) = \arctan\left(\sqrt{\left(\frac{H(x + \Delta x, y) - H(x - \Delta x, y)}{2\Delta x}\right)^2 + \left(\frac{H(x, y + \Delta y) - H(x, y - \Delta y)}{2\Delta y}\right)^2}\right)$$

で定義され、 $H(x, y)$  は下記式

【数 3】

10

$$\nabla H(x, y) = \left( \frac{\partial H(x, y)}{\partial x}, \frac{\partial H(x, y)}{\partial y} \right) = \left( \frac{H(x + \Delta x, y) - H(x - \Delta x, y)}{2\Delta x}, \frac{H(x, y + \Delta y) - H(x, y - \Delta y)}{2\Delta y} \right)$$

で定義される。)、

前記反射防止フィルムが埋め込まれたマット粒子を含まず、前記複数のマイクロ構造が少なくとも 10 マイクロメートルでかつ 30 マイクロメートル未満の平均等価円直径を有する山を含む、反射防止フィルム。

20

【請求項 2】

前記反射防止フィルムの、透明度が 90 % 以下であり、ヘイズ値が 1 % ~ 10 % であり、平均表面粗さが少なくとも 0.05 マイクロメートルでかつ 0.14 マイクロメートル以下である、請求項 1 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】

前記反射防止フィルムの平均明所視反射率 (average photopic reflection) が、550 nm の波長において 2 % 未満である、請求項 1 又は 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】

前記マイクロ構造化高屈折率層が、屈折率が少なくとも 1.60 である重合性樹脂組成物の反応生成物を含む、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

30

【請求項 5】

前記低屈折率表面層が、

超分岐構造を有するポリマー種を含む第 1 のフリーラジカル重合性フッ素化ポリマーと

、  
TFE、VDF、及び HFP から選択される少なくとも 2 つの構成モノマーを含むと共に、硬化部位モノマーを含む少なくとも 1 つのハロゲン由来の反応性官能基を有する第 2 のフリーラジカル重合性フッ素化ポリマーと、  
を含む、請求項 1 又は 2 に記載の反射防止フィルム。

【発明の詳細な説明】

40

【背景技術】

【0001】

様々なマットフィルム (アンチグレアフィルムとも表現) が記載されている。マットフィルムは、交互に配置された高及び低屈折率層を有して製造され得る。そのようなマットフィルムは、低光沢を反射防止と組み合わせることで有し得る。しかしながら、交互に配置された高及び低屈折率層の不在下では、それらのフィルムはアンチグレアを有するが反射防止を有さないであろう。

【0002】

米国特許第 2007/0286994 号の段落 0039 に記載されているように、マット反射防止フィルムは、典型的には、等価な光沢フィルムと比較して低い透過率と高いヘ

50

イズ値とを有する。例えば、ヘイズ値は、ASTM D1003に従って測定した場合、概して少なくとも5%、6%、7%、8%、9%又は10%である。更に、ASTM D2457-03によって60°で測定した場合、光沢表面の光沢が典型的には少なくとも130であるのに対して、マット表面の光沢は120未満である。

【0003】

マットフィルムを得るためのいくつかの手法が存在する。

【0004】

例えば米国特許第6,778,240号に記載されているように、マット粒子を加えることによりマットコーティングを調製することができる。

【0005】

更に、マットな反射防止フィルムは、高及び低屈折率層をマットフィルム基材上に提供することによっても調製することができる。

【0006】

更なる別の手法では、アンチグレア又は反射防止フィルムの表面を粗面化し又はテクスチャリングして、マット表面を提供することができる。米国特許第5,820,957号によれば、「反射防止フィルムのテクスチャリングされた表面は、多数のテクスチャリング材料、表面又は方法のいずれかにより付与することができる。テクスチャリング材料又は表面の非限定的な例としては、マット仕上げを有するフィルム若しくはライナー、マイクロエンボス加工フィルム、所望のテクスチャリングパターン若しくは鋳型を含むマイクロ複製工具、スリーブ若しくはベルト、金属若しくはゴムロール等のロール、又はゴム被覆ロールが挙げられる。」

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、高屈折率層と、その高屈折率層の上に配置された低屈折率層とを含む反射防止フィルムに関する。この反射防止フィルムは、マイクロ複製工具から得ることができるマイクロ構造化表面を有する。

【0008】

いくつかの実施形態では、その少なくとも30%が少なくとも0.7度の傾斜規模であり、少なくとも25%が1.3度未満の傾斜規模であるような補集合的（以下「相補」又は「補完的」とも言う）累積傾斜規模分布を有する複数のマイクロ構造をマイクロ構造化表面が含む。

【0009】

別の実施形態では、反射防止フィルムは、90%未満の透明度と、少なくとも0.05マイクロメートル～0.14マイクロメートル以下の平均表面粗さ(Ra)によって特徴付けられる。

【0010】

別の実施形態では、反射防止フィルムは、90%未満の透明度と、少なくとも0.05マイクロメートル～1.20マイクロメートル以下の平均最大表面高さ(Rz)によって特徴付けられる。

【0011】

別の実施形態では、反射防止フィルムは、90%未満の透明度によって特徴付けられ、そのマイクロ構造化層は、平均等価直径が少なくとも5マイクロメートル～30マイクロメートル以下の山を含む。

【0012】

いくつかの実施形態では、反射防止フィルムは、埋め込まれたマット粒子を含まない。別の実施形態では、マイクロ構造の50%以下が、埋め込まれたマット粒子を含む。

【0013】

一般に、本発明の反射防止フィルムの透明度は少なくとも70%であり、ヘイズ値は10%以下である。更に、本発明の反射防止フィルムの平均明所視反射率は、500nm～

10

20

30

40

50

625 nmの範囲の波長において、2%未満である。

【0014】

いくつかの実施形態において、マイクロ構造の少なくとも30%が、少なくとも35%が、又は少なくとも40%が、1.3度未満の傾斜規模を有する。

【0015】

いくつかの実施形態において、マイクロ構造の15%未満が、又は10%未満が、又は5%未満が、4.1度以上の傾斜規模を有する。更に、マイクロ構造の少なくとも70%が少なくとも0.3度の傾斜規模を有する。

【0016】

「スパークル」の少ない、いくつかの実施形態では、マイクロ構造は、平均等価円直径（ECD）が少なくとも5マイクロメートル又は少なくとも10マイクロメートルの山を含む。更に、山の平均ECDは、一般に30マイクロメートル未満又は25マイクロメートル未満である。いくつかの実施形態において、マイクロ構造は、少なくとも5マイクロメートル又は少なくとも10マイクロメートルの平均長さを有する山を含む。更に、マイクロ構造の山の平均幅は、典型的には少なくとも5マイクロメートルである。いくつかの実施形態において、山の平均幅は、15マイクロメートル未満である。

【0017】

別の実施形態では、本明細書に記載されている反射防止フィルムを作製できる高屈折率組成物と低屈折率組成物が記載されている。

【図面の簡単な説明】

【0018】

【図1A】マットフィルムの概略側面図。

【図1B】反射防止フィルムの概略側面図。

【図2A】マイクロ構造の陥没部の概略側面図。

【図2B】マイクロ構造の突出部の概略側面図。

【図3A】規則的に配置されたマイクロ構造の概略上面図。

【図3B】不規則に配置されたマイクロ構造の概略上面図。

【図4】マイクロ構造の概略側面図。

【図5】埋め込まれたマット粒子を含むマイクロ構造部分を有する光学フィルムの概略側面図。

【図6】切削工具システムの概略側面図。

【図7A】様々なカッターの概略側面図。

【図7B】様々なカッターの概略側面図。

【図7C】様々なカッターの概略側面図。

【図7D】様々なカッターの概略側面図。

【図8A】例示的なマイクロ構造化表面（即ち、マイクロ構造化高屈折率層H1）の2次元表面プロファイル。

【図8B】図8Aの例示的なマイクロ構造化表面の3次元表面プロファイル。

【図8C】それぞれX及びY方向に沿った図8Aのマイクロ構造化表面の断面プロファイル。

【図8D】それぞれX及びY方向に沿った図8Aのマイクロ構造化表面の断面プロファイル。

【図9A】別の例示的なマイクロ構造化表面（即ち、マイクロ構造化高屈折率層H4）の2次元表面プロファイル。

【図9B】図9Aの例示的なマイクロ構造化表面の3次元表面プロファイル。

【図9C】それぞれX及びY方向に沿った図9Aのマイクロ構造化表面の断面プロファイル。

【図9D】それぞれX及びY方向に沿った図9Aのマイクロ構造化表面の断面プロファイル。

【図10A】別の例示的なマイクロ構造化表面（すなわち、反射防止フィルムの実施例F

10

20

30

40

50

10 B) の 2 次元表面プロファイル。

【図 10 B】図 10 A の例示的なマイクロ構造化表面の 3 次元表面プロファイル。

【図 10 C】図 10 A のマイクロ構造化表面を x 方向で切断した断面のプロファイル。

【図 10 D】y 方向で切断した断面のプロファイル。

【図 11】様々な例示的なマイクロ構造化表面の相補累積傾斜規模分布を示すグラフ。

【図 12】曲率の計算方法。

【発明を実施するための形態】

【0019】

本明細書には、マット（すなわちアンチグレア）フィルムと反射防止フィルムが記載されている。図 1 A を参照すると、マットフィルム 100 は、典型的には光透過性（例えば 10

【0020】

透明基材は、フィルムであってもよい。フィルム基材の厚さは、一般に、意図される使用に依存する。大部分の用途について、基材の厚さは好ましくは約 0.5 mm 未満、より好ましくは約 0.02 ~ 約 0.2 mm である。代替的に、透明フィルム基材は、光学（例えば、照射）ディスプレイであってもよく、前記ディスプレイを介して試験、画像又は他の情報が表示され得る。透明基材は、ガラス等の多種多様な非ポリマー材料、又はポリエチレンテレフタレート（PET）、（例えばビスフェノール A）ポリカーボネート、酢酸セルロース、ポリ（メチルメタクリレート）、及び例えば二軸配向ポリプロピレンのようなポリオレフィン等の様々な熱可塑性及び架橋ポリマー材料のいずれかを含むか、又はそれからなってもよく、これらは様々な光学デバイスで一般に使用されている。 20

【0021】

図 1 B の反射防止フィルムは、マイクロ構造化高屈折率層の上に配置された低屈折率表面層 80 を更に含む。図 1 B に示されているように、この反射防止フィルムの露出した低屈折率（表示）表面層は、下のマイクロ構造化高屈折率層から形成されたマイクロ構造化表面も含む。

【0022】

高屈折率層の屈折率は少なくとも約 1.60 である。高屈折率層の最大屈折率は、架橋有機材料中に分散された高屈折率無機（例えばジルコニア）ナノ粒子を有するコーティングについては、典型的には約 1.75 以下である。低屈折率層は、高屈折率層を下回る屈折率を有する。高屈折率層と低屈折率層との屈折率差は典型的には少なくとも 0.10、又は 0.15、又は 0.2 以上である。低屈折率層は、典型的には約 1.5 未満、より典型的には約 1.45 未満、及びなおより典型的には約 1.42 未満の屈折率を有する。低屈折率層の最小屈折率は一般的に、少なくとも約 1.35 である。 30

【0023】

耐久性のあるマット又は反射防止フィルムは典型的には、比較的薄い低屈折率層との組み合わせで、比較的厚い高屈折率層を含む。この高屈折率層の平均の厚み（「t」）は、典型的には少なくとも 0.5 マイクロメートル、好ましくは少なくとも 1 マイクロメートル、より好ましくは少なくとも 2 又は 3 マイクロメートルである。高屈折率層の厚みは、典型的には 15 マイクロメートル以下、より典型的には 4 又は 5 マイクロメートル以下である。低屈折率層の光学厚さは約 1/4 波長である。この厚さは典型的には 0.5 ミクロン未満、より典型的には約 0.2 ミクロン未満であり、約 90 nm ~ 110 nm である場合が多い。耐久性のある低屈折率層と共に、耐久性のある高屈折率層を採用する際、追加のハードコート層がない場合は、耐久性のある（例えば 2 層型）反射防止フィルムを搭載することができる。しかしながら、マット又は反射防止フィルムの耐久性が不要ではないときには、高屈折率層の厚みは、もっと薄くできる。 40

【0024】

いくつかの実施形態において、マイクロ構造は、陥没部であってもよい。例えば、図 2 A は、陥没したマイクロ構造 3 2 0、又はマイクロ構造キャビティを含むマイクロ構造化（例えば、マット）層 3 1 0 の概略側面図を示す。マイクロ構造化表面を形成する工具表面は、一般に、複数の陥没部を含む。マット又は反射防止フィルムのマイクロ構造は典型的には突出部である。例えば、図 2 B は、突出したマイクロ構造 3 4 0 を含むマイクロ構造化層 3 3 0 の概略側面図である。図 8 A ~ 1 0 D は、複数のマイクロ構造突出部を含む様々なマイクロ構造化表面を示す。

#### 【 0 0 2 5 】

いくつかの実施形態において、マイクロ構造は規則的なパターンを形成し得る。例えば、図 3 A は、主表面 4 1 5 に規則的なパターンを形成するマイクロ構造 4 1 0 の概略上面図である。しかしながら、典型的にはマイクロ構造は不規則なパターンを形成する。例えば、図 3 B は、不規則なパターンを形成するマイクロ構造 4 2 0 の概略上面図である。ある場合には、マイクロ構造は無作為に見える擬無作為パターンを形成し得る。

#### 【 0 0 2 6 】

（例えば、個別の）マイクロ構造は、傾斜により特徴付けることができる。図 4 は、マイクロ構造化（例えば、マット）層 1 4 0 の一部分の概略側面図である。詳細には、図 4 は、主表面 1 2 0 のマイクロ構造 1 6 0 と、対向主表面 1 4 2 と、を示す。マイクロ構造 1 6 0 は、マイクロ構造の表面全域に勾配分布を有する。例えば、マイクロ構造は、位置 5 1 0 に傾斜を有し、は、位置 5 1 0 におけるマイクロ構造表面に直交する法線 5 2 0（ $= 90^\circ$ ）と、同一位置におけるマイクロ構造表面に対して正接となる接線 5 3 0 との間の角度である。また、勾配は、接線 5 3 0 とマット層の主表面 1 4 2 との間の角度である。

#### 【 0 0 2 7 】

一般に、高屈折率層と反射防止フィルムのマイクロ構造は典型的には、高さ分布を有することができる。いくつかの実施形態において、（実施例に記載した試験方法にしたがって測定した）マイクロ構造の平均高さは、約 5 マイクロメートル以下、又は約 4 マイクロメートル以下、又は約 3 マイクロメートル以下、又は約 2 マイクロメートル以下、又は約 1 マイクロメートル以下である。平均高さは、典型的には少なくとも 0 . 1 又は 0 . 2 マイクロメートルである。

#### 【 0 0 2 8 】

いくつかの実施形態において、マイクロ構造は実質的にマット粒子（例えば、無機酸化物又はポリスチレン）を含まない。しかしながら、マット粒子が無くても、マイクロ構造 7 0 と高屈折率層は典型的には、図 1 A に示されているように、（例えばジルコニア）ナノ粒子 3 0 を含む。

#### 【 0 0 2 9 】

ナノ粒子のサイズは、可視光線の顕著な光散乱を防止するように選択される。光学又は材料特性を最適化するため及び全組成物コストを低下させるために、複数の種類の無機酸化物粒子の混合物を用いることが望ましい場合がある。表面改質コロイド状ナノ粒子は、少なくとも 1 nm 又は 5 nm の（例えば非会合の）一次粒径又は会合粒径を有する無機酸化物粒子であり得る。一次粒径又は会合粒径は一般に、100 nm 未満、75 nm 未満、又は 50 nm 未満である。典型的には、一次又は会合粒径は 40 nm、30 nm、又は 20 nm 未満である。ナノ粒子は非会合性であることが好ましい。それらの測定値は、透過電子顕微鏡（TEM）に基づき得る。表面修飾コロイド状ナノ粒子のほぼ全てを凝縮させることができる。

#### 【 0 0 3 0 】

完全凝縮ナノ粒子（シリカを例外として）の結晶化度（単離金属酸化物粒子として測定した場合は、典型的には 55 % を超え、好ましくは 60 % を超え、より好ましくは 70 % を超える。例えば、結晶化度は、約 86 % まで又はそれ以上の範囲にすることができる。結晶化度は、X 線回折法によって割り出すことができる。凝縮結晶性（例えばジルコニア）のナノ粒子は屈折率が高いが、非晶質ナノ粒子は典型的には屈折率がより低い。

10

20

30

40

50

## 【0031】

ナノ粒子のサイズが相当小さいため、それらのナノ粒子はマイクロ構造を形成しない。正しくは、マイクロ構造は、複数のナノ粒子を含む。図示されていないが、低屈折率層80は典型的には、(例えばシリカ)ナノ粒子も含む。

## 【0032】

別の実施形態では、高屈折率層のマイクロ構造の一部は、埋め込まれたマット粒子を含む。

## 【0033】

マット粒子は、典型的には、約0.25マイクロメートル(250ナノメートル)を超える、又は約0.5マイクロメートルを超える、又は約0.75マイクロメートルを超える、又は約1マイクロメートルを超える、又は約1.25マイクロメートルを超える、又は約1.5マイクロメートルを超える、又は約1.75マイクロメートルを超える、又は約2マイクロメートルを超える、平均サイズを有する。小さめのマット粒子は典型的には、比較的薄い高屈折率層を含む反射防止フィルム用である。しかしながら、高屈折率層が厚めの実施形態では、マット粒子の平均サイズは、最大5マイクロメートル又は10マイクロメートルであってよい。マット粒子の濃度は、少なくとも1又は2重量%~約5、6、7、8、9、若しくは10重量%、又は10重量%超の範囲であってよい。

## 【0034】

図5は、基材850上に配置されたマット層860を含む光学フィルム800の概略側面図である。マット層860は、基材850に付着された第1の主表面810と、重合バインダー840中に分散された複数のマット粒子830及び/又はマット粒子凝集体とを含む。マイクロ構造870のうちの相当部分、例えば少なくとも約50%、又は少なくとも約60%、又は少なくとも約70%、又は少なくとも約80%、又は少なくとも約90%には、マット粒子830又はマット粒子凝集体880が存在しない。したがって、それらのマイクロ構造は(例えば、埋め込まれた)マット粒子を含まない。(例えば、シリカ又はCaCO<sub>3</sub>)マット粒子の存在は、以下に記載するように、それらのマット粒子の存在が所望の反射防止、透明度、及び曇り度特性を提供するのに不十分であったとしても、改善された耐久性を提供し得ることが推定される。しかしながら、マット粒子のサイズが比較的大きいため、コーティング組成物中に均一に分散されたマット粒子を維持することは困難であり得る。このことは、適用されたマット粒子の濃度に変動を生じる場合があり(特にウェブコーティングの場合)、これは次にマット特性に変動を生じる。

## 【0035】

マイクロ構造の少なくとも一部分が埋め込みマット粒子又は凝集マット粒子を含む実施形態では、マット粒子の平均サイズは、典型的にはマイクロ構造の平均サイズよりも十分小さく(例えば、少なくとも約2以上の因数により)、したがって図5に示すように、マット粒子がマイクロ構造化層の重合性樹脂組成物で包囲される。

## 【0036】

マット層がマット粒子を含む場合、そのマット層の平均の厚み「t」は、粒子の平均サイズよりも少なくとも約0.5マイクロメートル、又は少なくとも約1マイクロメートル、又は少なくとも約1.5マイクロメートル、又は少なくとも約2マイクロメートル、又は少なくとも約2.5マイクロメートル、又は少なくとも約3マイクロメートル大きい。

## 【0037】

この代わりに、又はこれに加えて、低屈折率層はマット粒子を含んでもよい。

## 【0038】

マイクロ構造化表面は、任意の好適な製作方法により作製することができる。マイクロ構造は、典型的には、米国特許第5,175,030号(Luら)及び第5,183,597号(Lu)に記載されているように、重合性樹脂組成物を工具表面と接触させて成型及び硬化させることにより、工具からのマイクロ複製により製作される。工具は、任意の利用可能な製作方法、例えばエングレーピング又はダイヤモンド切削を用いることにより製作することができる。例示的なダイヤモンド切削システム及び方法は、例えば、その開

示が参照により本明細書に組み込まれる、国際出願公開第WO 00/48037号、並びに米国特許第7,350,442号及び同第7,328,638号に記載されているような高速工具サーボ(fast tool servo)(F T S)を含み及び使用し得る。

【0039】

図6は、マイクロ複製されてマイクロ構造160及びマツ層140を製造し得る工具の切削に使用され得る切削工具システム1000の概略側面図である。切削工具システム1000は、ねじ切り旋盤旋削プロセスを用い、駆動体1030によって中心軸1020の周囲を回転する、及び/又はこれに沿って移動することができるロール1010と、ロール材料を切削するためのカッター1040と、を含む。カッターは、サーボ1050に装着され、駆動体1060によってx方向に沿ってロールの中、及び/又はロール沿いに移動させることができる。一般に、カッター1040は、ロール及び中心軸1020に対して垂直に装着されてよく、刻装可能な材料であるロール1010に押し込まれるが、このとき、ロールは、中心軸の周囲を回転している。次に、カッターは、中心軸と平行に駆動されて、ねじ切りを製造する。カッター1040は、高周波かつ低変位で作動可能であり、ミクロ複製時にミクロ構造160をもたらし機構をロール内に製造する。

10

【0040】

サーボ1050は、高速工具サーボ(F T S)であり、固体圧電(P Z T)装置(P Z Tスタックと呼ばれることが多い)を含むが、このP Z Tスタックは、カッター1040の位置を迅速に調節する。F T S 1050により、カッター1040のx方向、y方向、及び/若しくはz方向、又は軸外方向での高精密かつ高速での動作が可能になる。サーボ1050は、静止位置に関して制御された動作をもたらしことができる、任意の高品質の変位サーボであってよい。幾つかの場合において、サーボ1050は、約0.1マイクロメートル以上の分解能で0~約20マイクロメートルの範囲の変位を確実にかつ繰り返しもたらしすることができる。

20

【0041】

駆動体1060は、カッター1040をx方向に沿って中心軸1020に平行に移動させることができる。幾つかの場合において、駆動体1060の変位分解能は、約0.1マイクロメートル以上、又は約0.01マイクロメートル以上である。駆動体1030によってもたらされる回転運動は、駆動体1060によってもたらされる並進運動と同期して、結果として得られるミクロ構造160の形状を正確に制御する。

30

【0042】

刻装可能な材料であるロール1010は、カッター1040によって刻装されることができる任意の材料であってよい。例示のロール材料には、銅などの金属、様々なポリマー、及び様々なガラス材料が挙げられる。

【0043】

カッター1040は任意の種類のカッターであってよく、用途において望ましい可能性がある任意の形状を有することができる。例えば、図7Aは、半径「R」の弓形切削チップ1115を有するカッター1110の概略側面図である。ある場合には、切削チップ1115の半径Rは、少なくとも約100マイクロメートル、又は少なくとも約150マイクロメートル、又は少なくとも約200マイクロメートルである。いくつかの実施形態において、切削チップの半径Rは、又は少なくとも約300マイクロメートル、又は少なくとも約400マイクロメートル、又は少なくとも約500マイクロメートル、又は少なくとも約1000マイクロメートル、又は少なくとも約1500マイクロメートル、又は少なくとも約2000マイクロメートル、又は少なくとも約2500マイクロメートル、又は少なくとも約3000マイクロメートルである。

40

【0044】

代替的に、工具のマイクロ構造化表面は、図7Bに示すようなV形切削チップ1125を有するカッター1120、図7Cに示すような、部分的に直線状の切削チップ1135を有するカッター1130、又は7Dに示すような湾曲切削チップ1145を有するカッター1140を使用して、形成されてもよい。1つの実施形態では、少なくとも約178

50



度以上の頂角 を有する V 形切削チップを使用した。

【 0 0 4 5 】

再び図 6 を参照すると、ロール材料を切削する間の、中心軸 1 0 2 0 に沿ったロール 1 0 1 0 の回転と x 方向に沿ったカッター 1 0 4 0 の移動とが、中心軸に沿ってピッチ  $P_1$  を有するねじ経路をロールの周囲に画定する。カッターがロール表面に対して垂直の方向に沿って移動してロール材料を切削する際、カッターによって切削される材料の幅は変化、つまり増減する。例えば図 7 A を参照すると、カッターによる最大侵入深さは、カッターにより切削される最大幅  $P_2$  に対応する。一般に、比  $P_2 / P_1$  は約 2 ~ 約 4 の範囲内にある。

【 0 0 4 6 】

いくつかのマイクロ構造化高屈折率層は、高屈折率のマット層を作製するための 9 個の異なるパターン化工具をマイクロ複製して作製された。高屈折率マット層のマイクロ構造化表面は、工具表面の正確な複製物であったため、マイクロ構造化高屈折率層に関する今後の説明は、逆工具表面の説明でもある。マイクロ構造化表面 H 5 及び H 5 A は同一の工具を使用したため、次に記載するように、実質的に同一の補完的累積傾斜規模分布  $F_{cc}(\quad)$  及び山の寸法特性を有する。マイクロ構造化表面 H 1 0 A 及び H 1 0 B も同一の工具を使用したため、実質的に同一の補完的累積傾斜規模分布  $F_{cc}(\quad)$  及び山の寸法特性を呈する。マイクロ構造化表面 H 2 A、H 2 B 及び H 2 C も、同一の工具を使用した。したがって、H 2 B 及び H 2 C は、H 2 A と実質的に同一の補完的累積傾斜規模分布及び山の寸法特性を有する。

【 0 0 4 7 】

例示的なマイクロ構造化高屈折率層の表面プロファイルのいくつかの例を、図 8 A ~ 9 D に示す。代表的なマイクロ構造化反射防止フィルムは、図 1 0 A ~ 1 0 D に示されている。

【 0 0 4 8 】

約 2 0 0 マイクロメートル × 2 5 0 マイクロメートル ~ 約 5 0 0 マイクロメートル × 6 0 0 マイクロメートルの面積に亘る面積を有する、製作されたサンプルの表面の代表的な部分を、原子間力顕微鏡法 ( A F M )、共焦点顕微鏡法又は位相シフト干渉法により、実施例に記載した試験方法に従って特徴付けた。

【 0 0 4 9 】

傾斜分布の  $F_{cc}(\quad)$  補完的累積傾斜規模分布は、以下の等式により定義される。

【 0 0 5 0 】

【 数 1 】

$$F_{cc}(\theta) = \frac{\sum_{q=\theta}^{\infty} N_G(q)}{\sum_{q=0}^{\infty} N_G(q)}$$

【 0 0 5 1 】

特定の角度 ( ) における  $F_{cc}$  は、 以上の傾斜の割合である。マイクロ構造化高屈折率層のマイクロ構造の  $F_{cc}(\quad)$  は、下記の表 1 に示されている。

【 0 0 5 2 】

10

20

30

40

【表 1】

表 1－マイクロ構造化高屈折率層透明度、ヘイズ値、及び累積傾斜規模の特徴

	透明度	ヘイズ	Fcc (0. 1)	Fcc (0. 3)	Fcc (0. 7)	Fcc (1. 3)	Fcc (4. 1)
比較実施例A H11	87	5. 5	97. 5	90. 8	70. 9	43. 6	7. 5
比較実施例B H1 (図8A～8D)	35	24	99. 8	99. 3	97. 3	91. 1	28. 7
H6	79. 7	1. 65	97. 3	89. 8	62. 6	22. 4	0. 0
H8	85. 3	1. 3	95. 5	83. 7	47. 6	8. 4	0. 0
H9	67. 4	3	98. 8	94. 9	78. 7	42. 9	0. 0
H2A	72. 9	8. 42	97. 7	91. 6	74. 9	53. 6	5. 7
H3	84. 6	1. 75	94. 9	81. 0	39. 5	4. 7	0. 0
H4 (図9A～9D)	81	2. 87	95. 4	82. 7	55. 5	27. 3	0. 2
H5	86	2. 47	95. 4	84. 6	56. 0	19. 0	0. 0
H5A			95. 3	84. 6	55. 9	19. 0	0. 0
H7	83. 1	1. 21	95. 9	83. 5	49. 1	9. 3	0. 0
H10A	76. 2	8. 45	97. 9	92. 1	72. 6	37. 7	0. 1
H10B (図10A～10D)	74. 9	7. 17	97. 9	92. 1	73. 1	38. 6	0. 0
H2B	72	8. 52	H2と同一				
H2C	71. 3	8. 66	H2と同一				

\* H 1 1 は、S i O<sub>2</sub> 粒子を含む市販のマットARフィルムである。

## 【 0 0 5 3 】

本明細書に開示した光学的透明度値は、B Y K - G a r d i n e r 製の H a z e - G a r d P l u s ヘイズメーターを使用して測定した。表 1 に示されているように、重合高屈折率ハードコートマイクロ構造化表面の光学的透明度は一般に、少なくとも約 6 0 % 又は 6 5 % である。いくつかの実施形態において、光学的透明度は、少なくとも 7 5 % 又は 8 0 % である。いくつかの実施形態において、透明度は、9 0 % 又は 8 9 % 又は 8 8 % 又は 8 7 % 又は 8 6 % 又は 8 5 % 以下である。後掲の表 4 に示されているように、マイクロ構造化反射防止フィルムも同様の光学的透明度を有した。

## 【 0 0 5 4 】

光学的曇り度は、典型的には、法線方向から 2 . 5 度をを超えて逸脱する透過光の、総透過光に対する比として定義される。本明細書に開示した光学的曇り度値も、A S T M D 1 0 0 3 に記載されている手順に従って、H a z e - G a r d P l u s ヘイズメーター ( B Y K - G a r d i n e r , S i l v e r S p r i n g s , M d . から入手可能 ) を使用して測定した。上記の表 1 に示されているように、重合高屈折率ハードコートマイクロ構造化表面の光学的ヘイズ値は、2 0 % 未満、好ましくは 1 5 % 未満であった。好ましい実施形態では、光学的ヘイズ値は、約 1 % 、又は 2 % 、又は 3 % ～約 1 0 % の範囲である。いくつかの実施形態では、光学的ヘイズ値は、約 1 % 、又は 2 % 、又は 3 % ～約 5 % の範囲である。後掲の表 4 に示されているように、マイクロ構造化反射防止フィルムのヘイズ値も同様であった。

## 【 0 0 5 5 】

マイクロ構造化表面は、下記の実施例に記載する試験方法に従って特徴付けた際、複数の山を含む。山の寸法的特徴は、以下の表 2 に報告する。

## 【 0 0 5 6 】

## 【表 2】

表 2—マイクロ構造化高屈折率層山の寸法の特徴

	ECD平均 マイクロメートル	長さ平均 マイクロメートル	幅平均 マイクロメートル	W/L平均	NN マイクロメートル	スパークル
比較 H11	3. 37	4. 10	3. 05	0. 82	13. 24	2
比較 H1	12. 35	18. 94	9. 23	0. 55	18. 90	1
H5	11. 29	14. 52	9. 53	0. 67	17. 25	1
H4	23. 46	50. 70	12. 15	0. 28	33. 44	2
H10A	15. 31	20. 72	12. 42	0. 61	22. 60	2
H10B	14. 7	19. 776	11. 986	0. 619	21. 34	2
H6	21. 82	28. 66	18. 18	0. 64	29. 36	3
H8	24. 38	31. 63	20. 74	0. 67	34. 37	3
H9	21. 55	29. 47	17. 43	0. 60	29. 11	3
H3	58. 23	74. 94	48. 69	0. 66	76. 34	4
H7	30. 55	41. 44	24. 82	0. 61	40. 37	4
H2A	未決定					

## 【 0 0 5 7 】

これらの寸法の特徴は、マット表面とLCD画素との相互作用を原因とする、マット表面を介して表示される画像の視覚的劣化である「スパークル」に関連することが見出された。スパークルの外観は、LCD画像上に「粒状性」を重ね合わせて、透過された像の透明度を損なう複数の特定の色の輝点として説明することができる。スパークルのレベル又は量は、マイクロ複製された構造と、LCDの画素との相対的なサイズの相違に依存する（即ち、スパークルの量はディスプレイ依存性である）。一般に、マイクロ複製構造は、スパークルを排除するためにLCD画素サイズよりも遙かに小さい必要がある。スパークルの量は、商標名「Apple iPod Touch」で入手可能な、白色状態のLCDディスプレイ（顕微鏡で測定して約159μmの画素ピッチを有する）上で、一組の物理的許容基準（異なるレベルのスパークルを有するサンプル）との視覚的比較によって評価される。等級は1～4の範囲であり、1が最少、4が最多のスパークル量である。

## 【 0 0 5 8 】

比較例H1は低スパークルであったが、このようなマイクロ構造化高屈折率層は、表1に示されているように、透明度が低く、ヘイズ値が高かった。

## 【 0 0 5 9 】

比較例H11は、実質的に全部の山がマット粒子によって形成されている市販のマットフィルムである。したがって、平均等価円直径（ECD）、平均長さ及び平均幅は、ほぼ同一である。

## 【 0 0 6 0 】

他の実施例（すなわちH1以外）によって、低反射防止性と低スパークルとの組み合わせは、山寸法の特徴が比較例H11と実質的に異なる反射防止フィルムによって得ることができることが示されている。例えば、他の全部の例示的なマイクロ構造化表面の山は、比較例H11よりも実質的に高い、少なくとも5マイクロメートル、典型的には少なくとも10マイクロメートルの平均ECDを有した。更に、H3及びH7よりも低いスパークルを有する他の実施例は、30マイクロメートル未満又は25マイクロメートル未満の平均ECD（即ち、山）を有した。他の例示的なマイクロ構造化表面の山は、5マイクロメートルを越える（即ち、H11よりも長い）、典型的には10マイクロメートルを越える、平均長さを有した。例示的なマイクロ構造化表面の山の平均幅も、少なくとも5マイク

ロメートルである。低スパークルの実施例の山の長さの平均は15マイクロメートル以下であり、いくつかの実施形態では10マイクロメートル以下であった。幅対長さの比（即ち、 $W/L$ ）は、典型的には少なくとも1.0、又は0.9、又は0.8である。いくつかの実施形態において、 $W/L$ は、少なくとも0.6である。別の実施形態では、 $W/L$ は、0.5又は0.4未満、典型的には少なくとも0.1又は0.15未満である。最近傍（即ち、NN）は、典型的には少なくとも10又は15マイクロメートルでありかつ100マイクロメートル以下である。いくつかの実施形態において、NNは、15マイクロメートル～約20マイクロメートル又は25マイクロメートルの範囲である。 $W/L$ が0.5未満である実施形態を除いて、より高いスパークルの実施形態は、典型的には少なくとも約30又は40マイクロメートルのNNを有する。

10

#### 【0061】

低屈折率層を表2のマイクロ構造化高屈折率層に付けた。マイクロ構造化反射防止フィルムの反射率（すなわち、第1の表面正反射率）は、マシン付属品MPC 3100によるか、若しくは、入射角12°、反射モード380～800nmで、Shimadzu UV-3101PC UN-VIS-NIR Scanning Spectrophotometer（日本のShimadzu Co.、及びColumbia、MDのShimadzu Scientific Instrumentsから入手可能）を用いるか、又は、RSIN及びRSEXモードを測定する（この場合の正反射は（RSIN Y-RSEX Y））UltraScan XE（Hunter Labsから入手可能）を用いて、測定された。これらの計器では、約1cm<sup>2</sup>の面積の反射率を測定する。反射曲線をプロットし、反射が最小だった波長を記録した。

20

#### 【0062】

下記の表に示されているように、スパークルが「3」以下であるマイクロ構造化表面の透明度、ヘイズ値、及び相補累積傾斜規模分布を再測定した。

#### 【0063】

##### 【表3】

表3—マイクロ構造化反射防止フィルム表面の特徴

	HIHC	ラムダ	Rphot	透明度	ヘイズ	Fcc (0.1)	Fcc (0.3)	Fcc (0.7)	Fcc (1.3)	Fcc (4.1)
比較 F11	H11	555	1.11	82.4	4.9	94.9	82.6	54.1	27.2	3.4
比較 F1	H1	487	1.51	37.7	19.5	99.7	99.0	95.8	86.6	22.2
F6	H6	536	1.42	82.1	3.30	96.0	84.7	49.8	11.1	0.0
F8	H8	548	1.32	87.0	1.72	96.4	83.6	44.4	6.7	0.0
F9	H9	559	1.67	71.2	5.04	98.0	92.0	68.9	30.8	0.0
F2A1	H2	558	2.48	80	5.4	95.3	84.2	60.4	32.9	0.6
F2A2	H2	530	1.93	78.7	5.5	98.0	92.4	75.2	48.2	7.5
F2B	H2B	644	1.33	74.0	8.94	未測定				
F2C	H2C	473	1.40	72.9	7.84	未測定				
F4	H4	614	1.57	82	3.37	93.9	78.7	46.7	18.1	0.1
F5	H5	547	1.35	87.6	4.93	94.9	81.3	44.2	8.4	0.0
F10A	H10A	518	1.57	79.3	4.07	97.3	89.7	65.2	26.0	0.0
F10B	H10B	573	1.26	77.8	3.28	96.4	88.1	63.8	26.1	0.0

30

40

#### 【0064】

反射防止フィルムの平均明所視反射率（すなわちRphot）は、上記のような分光光

50

度計で測定したところ、550nmにおいて2%未満、又は1.5%未満であった。

【0065】

傾斜規模の列に報告した各値は、それらの傾斜規模以上を有するマイクロ構造の総百分率（即ち、マイクロ構造化表面の総百分率）である。例えば、マイクロ構造化表面H6の場合、マイクロ構造の97.3%は、0.1度以上の傾斜規模であり、マイクロ構造の89.8%は、0.3度以上の傾斜規模であり、マイクロ構造の62.6%は、0.7度以上の傾斜規模であり、マイクロ構造の22.4%は、1.3度以上の傾斜規模であり、（測定した面積のうちの）マイクロ構造の0%（なし）は、4.1度以上の傾斜規模であった。逆に、マイクロ構造の62.6%が0.7度以上の傾斜規模を有したため、 $100\% - 62.6\% = 37.4\%$ が、0.7度未満の傾斜規模を有した。更に、マイクロ構造の22.4%が1.3度大きい傾斜規模を有したため、 $100\% - 22.4\% = 77.6\%$ が、1.3度未満の傾斜規模を有した。

10

【0066】

表1及び3、並びに、図11に示されているように、各マイクロ構造化表面のマイクロ構造の少なくとも90%以上は、少なくとも0.1度以上の傾斜規模であった。更に、マイクロ構造の少なくとも75%が、少なくとも0.3度の傾斜規模を有した。

【0067】

透明度が高く、ヘイズが低い好ましい高屈折率ハードコートとARマイクロ構造化表面の累積傾斜の特徴は、H1及びF1と異なっていた。F1の場合、マイクロ構造の少なくとも95.8%が、少なくとも0.7度の傾斜規模を有した。4.2%のみが0.7度未満の傾斜規模を有した。他のマイクロ構造化表面では、マイクロ構造の少なくとも30%、又は35%、又は40%、いくつかの実施形態では、少なくとも45%、又は50%、又は55%、又は60%、又は65%、又は70%、又は75%は、少なくとも0.7度の傾斜規模であった。したがって、少なくとも25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、又は70%は、0.7度未満の傾斜規模であった。

20

【0068】

この代わりに、又はこれに加えて、F1では、マイクロ構造の少なくとも86.6%は、少なくとも1.3度の傾斜規模であるという点で、好ましい反射防止マイクロ構造化表面は、F1と区別することができる。13.4%のみが1.3度未満の傾斜規模を有した。他のマイクロ構造化表面では、マイクロ構造の少なくとも25%が、1.3度未満の傾斜規模を有した。1つの実施形態では、マイクロ構造の少なくとも30%、又は35%、又は40%、又は45%は、少なくとも1.3度での傾斜規模であった。したがって、マイクロ構造の55%、又は60%、又は65%、又は70%は、1.3度未満の傾斜規模であった。別の実施形態では、マイクロ構造の少なくとも5%、又は10%、又は15%、又は20%は、少なくとも1.3度の傾斜規模であった。したがって、マイクロ構造の80%又は85%又は90%又は95%は、1.3度未満の傾斜規模を有した。

30

【0069】

この代わりに、又はこれに加えて、F1では、マイクロ構造の少なくとも約22.2%は、少なくとも4.1度の傾斜規模があったが、一方で、好ましいマイクロ構造化表面のケースでは、マイクロ構造の20%、又は15%、又は10%未満は、4.1度以上の傾斜規模がであったという点で、反射防止性マイクロ構造化表面はF1と区別できる。したがって、80%又は85%又は90%が4.1度未満の傾斜規模を有した。1つの実施形態では、マイクロ構造の5~10%が4.1度以上の傾斜規模を有した。殆どの実施形態では、マイクロ構造の5%又は4%又は3%又は2%又は1%未満が4.1度以上の傾斜規模を有した。

40

【0070】

低屈折率層をマイクロ構造化高屈折率層に付けると、透明度を最大約10%低下させることができる。ただし、その反射防止フィルムの透明度が、上記のとおり、目標範囲内であることを条件とする。いくつかの実施形態では、マイクロ構造化高屈折率層と反射防止フィルムとの間の透明度の差は、約3%、又は2%、又は1%以下である。更に、低屈折

50

率層をマイクロ構造化高屈折率層に付けると、ヘイズ値を最大 5 % 向上させることができる。いくつかの実施形態では、マイクロ構造化高屈折率層と反射防止フィルムとの間のヘイズ値の差は、約 3 %、又は 2 %、又は 1 % 以下である。

【 0 0 7 1 】

低屈折率層をマイクロ構造化高屈折率層に付けると、典型的に、マイクロ構造化表面の相補累積傾斜規模分布が変化する。図 1 1 を参照すると、マイクロ構造化反射防止フィルムの相補累積傾斜規模分布は、若干低い傾向があるものの、一般には対応するマイクロ構造化高屈折率層と同様の相補累積傾斜規模分布曲線を有する低屈折率層を更に含む。マイクロ構造化低屈折率層の相補累積傾斜規模分布は低いが、相補累積傾斜規模分布とピーク寸法の特徴は、マイクロ構造化高屈折率層に関して上で記載したような目標範囲と同じ範囲内である。いくつかの実施形態では、少なくとも 0 . 7 度の傾斜規模が、又は少なくとも 1 . 3 度の傾斜規模を有するマイクロ構造の割合は、5 %、4 %、3 %、2 %、又は 1 % 未満変化する（すなわち H 1 - F 1 の絶対値）。

10

【 0 0 7 2 】

別の実施形態では、0 . 7 度以上の傾斜を有するマイクロ構造の割合、及び少なくとも 1 . 3 度の傾斜規模を有するマイクロ構造の割合は、最大 1 0 % 上昇する場合がある。高屈折率マイクロ構造化層は、上記の所望の範囲よりも大きい傾斜規模を有するように作製でき、その傾斜規模は、低屈折率層を付けると低下することが推測される。

【 0 0 7 3 】

低屈折率層をマイクロ構造化高屈折率層に付けると、典型的に、山のマイクロ構造の寸法が若干変化する。例えば、平均等価円直径（E C D）、及び / 又は平均の長さ、及び / 又は平均幅は典型的には、1 . 5 又は 1 マイクロメートル未満変化する。いくつかの実施形態では、平均 E C D の変化は、0 . 5、0 . 4、0 . 3、又は 0 . 2 マイクロメートル以下である。平均 W / L は典型的には、0 . 5 以下変化する。山の最近（すなわち最隣接マイクロ構造間の距離は、0 . 5 マイクロメートル変化する場合があるが、典型的には、2 . 5 又は 3 マイクロメートル以下である。

20

【 0 0 7 4 】

例示的な高屈折率マイクロ構造層と A R フィルムにおいては、そのマイクロ構造は、実質的に表面全体を覆う。しかしながら、理論に束縛されるものではないが、少なくとも 0 . 7 度の傾斜規模を有するマイクロ構造は、所望のマット特性を提供すると考えられる。したがって、少なくとも 0 . 7 度の傾斜規模を有するマイクロ構造は、主表面の少なくとも約 4 0 %、又は少なくとも約 4 5 %、又は少なくとも約 5 0 %、又は少なくとも約 5 5 %、又は少なくとも約 6 0 %、又は少なくとも約 6 5 %、又は少なくとも約 7 0 % を覆う場合があるが、それでも、所望の高い透明度、低いヘイズ値、及び十分な反射防止特性をもたらすと推測される。

30

【 0 0 7 5 】

マイクロ構造化表面の複数の山は、平均高さ、平均粗さ（R a）、及び平均最大表面高さ（R z）に関連して特徴付けることもできる。

【 0 0 7 6 】

## 【表 4】

表 4－平均の高さ及び粗さ

	平均高さ (マイクロメートル)	RA (マイクロメートル)	Rz (マイクロメートル)
比較F11	0.357	0.148	2.462
比較F1	0.678	0.168	1.297
F6	0.441	0.101	0.785
F8	0.387	0.085	0.727
F9	0.549	0.137	1.067
F2A1	0.290	未測定	
F2A2	0.352	未測定	
F4	0.371	0.081	0.687
F5	0.257	0.058	0.503
F7(スパークル4)	0.375	0.097	0.727
F10A	0.381	0.089	0.714
F10B	0.660	0.090	0.790

10

20

## 【0077】

平均表面粗さ（即ち、 $R_a$ ）は、典型的には0.20マイクロメートル未満である。十分なヘイズ値があるのに併せて、透明度の高い好ましい実施形態は、 $R_a$ が0.15マイクロメートル以下である。いくつかの実施形態において、 $R_a$ は0.14又は0.13又は0.12又は0.11又は0.10マイクロメートル未満である。 $R_a$ は、典型的には少なくとも0.04又は0.05マイクロメートルである。

## 【0078】

平均最大表面高さ（即ち、 $R_z$ ）は、典型的には3マイクロメートル未満又は2.5マイクロメートル未満である。高い透明度を十分な曇り度と共に有する好ましい実施形態は、1.20マイクロメートル以下の $R_z$ を呈する。いくつかの実施形態では、 $R_z$ は1.10又は1.00マイクロメートル未満である。 $R_z$ は、典型的には少なくとも0.40又は0.50マイクロメートルである。

30

## 【0079】

マット又は反射防止フィルムの高屈折率層は典型的には、屈折率が少なくとも1.60の重合性樹脂の反応生成物のようなポリマー材を含む。この重合性樹脂は好ましくは、表面改質ナノ粒子（好ましくは少なくとも1.60の高屈折率を有する）を含む。様々なフリーラジカル重合性（例えば非フッ素化）モノマー、オリゴマー、ポリマー、及び、これらの混合物が高屈折率層の有機物質内で採用され得る。

## 【0080】

例えば、単独又は組み合わせの形のジルコニア（「 $ZrO_2$ 」）、チタニア（「 $TiO_2$ 」）、酸化アンチモン、アルミナ、酸化スズを含む様々な高屈折率粒子が知られている。混合金属酸化物が使用されてもよい。高屈折率層で用いられるジルコニアは、ナルコケミカル社（Nalco Chemical Co.）から「ナルコ（Nalco）OOSOO8」という商品名で、及びスイスのウツピル（Uzwil）のビューラー社（Buhler AG）から「ビューラー（Buhler）ジルコニアZ-WOゾル」という商品名で、入手可能である。ジルコニアナノ粒子はまた、米国特許第7,241,437号及び同第6,376,590号に記載されているように調製されてもよい。

40

## 【0081】

低屈折率表面層は、重合性低屈折率組成物の反応生成物を含む。このような低屈折率組

50

成物は好ましくは、１種以上のフリーラジカル重合性フッ素化物質と、表面改質無機ナノ粒子を含む。好ましくは屈折率が低く（例えば１．５０未満）、本明細書に記載のフリーラジカル重合性フッ素化有機物質中に分散している表面改質無機ナノ粒子。金属酸化物、金属窒化物、及び金属ハロゲン化物（例えばフッ化物）のような様々な低屈折率無機粒子が知られている。低屈折率粒子としては、コロイダルシリカ、フッ化マグネシウム、及びフッ化リチウムが挙げられる。低屈折率組成物で用いられるシリカは、N a p e r v i l l e、I l l の N a l c o C h e m i c a l C o . から「N a l c o C o l l o i d a l S i l i c a s」の商品名（１０４０、１０４２、１０５０、１０６０、２３２７、及び２３２９の製品など）で市販されている。好適なヒュームドシリカには、例えば商品名「A e r o s i l シリーズ O X - ５０」、同じく商品番号 - １３０、- １５０、及び - ２００で D e G u s s a A G ( H a n a u , G e r m a n y ) から市販されている製品が挙げられる。ヒュームドシリカはまた、C a b o t C o r p . , T u s c o l a , I l l . から商標名「C A B - O - S P E R S E ２０９５」、「C A B - O - S P E R S E A １０５」及び「C A B - O - S I L M ５」で市販されている。

#### 【００８２】

低屈折率層及び／又は高屈折率層内の（例えば無機）ナノ粒子の濃度は、典型的には少なくとも２５重量％、又は３０重量％である。低屈折率層は典型的には、５０重量％又は４０重量％以下の無機酸化物ナノ粒子を含む。高屈折率層中の無機ナノ粒子の濃度は、典型的には少なくとも４０重量％でありかつ約６０重量％又は７０重量％以下である。

#### 【００８３】

無機ナノ粒子は、好ましくは表面処理剤で処理される。シリカに対してはシランが好ましく、ケイ酸質充填剤に対しては他のものが好ましい。ジルコニアのような金属オキシドに対しては、シラン及びカルボン酸が好ましい。様々な表面処理が知られており、そのいくつかは、米国特許第２００７／０２８６９９４号に記載されている。

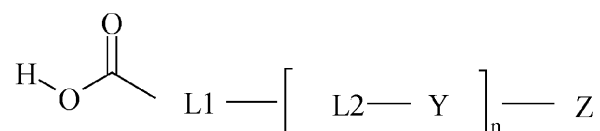
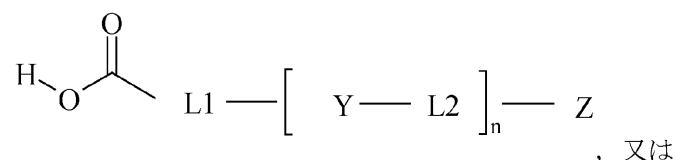
#### 【００８４】

高屈折率（例えばジルコニア）ナノ粒子は、国際公開第２０１０／０７４８６２号（参照により本明細書に組み込まれる）に記載されているように、カルボン酸末端基及び $C_3 \sim C_8$ エステル繰り返し単位、又は少なくとも１つの $C_6 \sim C_{16}$ エステル単位を含む化合物を含む表面処理剤で表面処理してもよい。

#### 【００８５】

この化合物は、典型的には、次の一般式：

#### 【化１】



（式中、

$n$  の平均は、１．１～６であり、

$L1$  は、 $C_1 \sim C_8$  のアルキル基、アリールアルキル基、又はアリール基であり、所望により１つ以上の酸素原子又はエステル基によって置換され、

$L2$  は、 $C_3 \sim C_8$  のアルキル基、アリールアルキル基、又はアリール基であり、所望により１つ以上の酸素原子によって置換され、

$Y$  は、

10

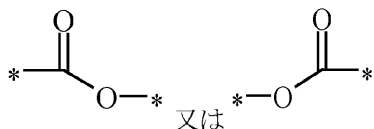
20

30

40



## 【化 2】



であり、

Zは、 $C_2 \sim C_8$ のアルキル基、エーテル基、エステル基、アルコキシ基、(メタ)アクリレート基、又はこれらの組み合わせを含む、末端基である。)を有する。

## 【0086】

10

いくつかの実施形態では、L2は $C_6 \sim C_8$ のアルキル基を含み、nの平均は1.5～2.5である。Zは、好ましくは、 $C_2 \sim C_8$ のアルキル基を含む。Zは、(メタ)アクリレート末端基を含むことが好ましい。

## 【0087】

カルボン酸末端基、及び $C_3 \sim C_8$ のエステル繰り返し単位を含む表面改質剤は、ヒドロキシポリカプロラクトン(メタ)アクリレート等のヒドロキシポリカプロラクトンを、脂肪族無水物又は芳香族無水物と反応させることから誘導することができる。このヒドロキシポリカプロラクトン化合物は、典型的には、分子の分布を有する重合混合物として入手可能である。分子の少なくとも一部分は、 $C_3 \sim C_8$ のエステル繰り返し単位を有し、即ち、nは少なくとも2である。しかしながら、この混合物はまた、nが1である分子も

20

## 【0088】

好適なヒドロキシポリカプロラクトン(メタ)アクリレート化合物は、Cognisより商標名「Pemcure 12A」で、及びSartomerより商標名「SR495」( $344\text{ g/mol}$ の分子量を有すると報告されている)で市販されている。

## 【0089】

好適な脂肪族無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水コハク酸、無水スベリン酸、及び無水グルタル酸が挙げられる。いくつかの実施形態では、脂肪族無水物は、無水

30

## 【0090】

芳香族無水物は、比較的高い屈折率を有する(例えば、少なくとも1.50の屈折率)。芳香族無水物から誘導されたもののような表面処理化合物を含有させることにより、重合性樹脂組成物全体の屈折率を上昇させることができる。好適な芳香族無水物としては、例えば、無水フタル酸が挙げられる。

## 【0091】

この代わりに、又はこれに加えて、表面処理剤は、上記のような脂肪族又は芳香族無水物と、ヒドロキシル(例えば、 $C_2 \sim C_8$ )アルキル(メタ)アクリレートとの反応により調製される(メタ)アクリレート官能性化合物を含んでもよい。

40

## 【0092】

この種類の表面改質剤の例は、コハク酸モノ-(2-アクリロイルオキシ-エチル)エステル、マレイン酸モノ-(2-アクリロイルオキシ-エチル)エステル、及びグルタル酸モノ-(2-アクリロイルオキシ-エチル)エステル、マレイン酸モノ-(4-アクリロイルオキシ-ブチル)エステル、コハク酸モノ-(4-アクリロイルオキシ-ブチル)エステル、及びグルタル酸モノ-(4-アクリロイルオキシ-ブチル)エステルである。これらの化学種は、参考として本明細書に組み込まれる、国際公開第2008/121465号に示されている。

## 【0093】

1つの実施形態では、低屈折率組成物は、フリーラジカル重合性フルオロポリマーを含

50

む。

【0094】

フルオロポリマーの1つのクラスは、テトラフルオロエチレン(「TFE」)、ヘキサフルオロプロピレン(「HFP」)、及びフッ化ビニリデン(「VDF」、「VF2」)として知られている構成モノマーから形成されている。フルオロポリマーには少なくとも2つの構成モノマー(HFP及びVDF)が含まれているのが好ましく、3つの全ての構成モノマーが様々なモル量で含まれていると更に好ましい。フルオロポリマーには、フリーラジカル重合性基が含まれている。これは、ハロゲン含有硬化部位モノマー(「CSM」)、及び/又はハロゲン化末端基を含めることによって実現できる。この代わりに、又はこれに加えて、フルオロポリマーは、そのフルオロポリマーの炭素間不飽和度を十分な値(0.5~6モルパーセント)にするいずれかの方法で脱フッ化水素化することによって、反応性を有するようにできる。

10

【0095】

反応性ハロゲン末端基を含むフルオロポリマー鎖末端部を生成させるハロゲン化連鎖移動剤を用いることによって、ハロゲン硬化部位をポリマーマイクロ構造に導入することができる。このような連鎖移動剤(「CTA」)は文献でよく知られており、典型例はBr-CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>-Br、CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>、CF<sub>2</sub>I<sub>2</sub>、CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>である。その他の典型例は、Weisgerberに付与された米国特許第4,000,356号に見出される。脱フッ化水素化のアプローチとは対照的に、共架橋ネットワークを形成する際に硬化部位モノマーを用いる利点は、形成されるポリマー層の光学的透明度について妥協しない点であり、アクリレートとフルオロポリマーとの反応では、反応するために、ポリマー骨格の不飽和度に依存しないからである。

20

【0096】

フルオロポリマーの別のクラスは、米国特許第7,615,283号(参照により本明細書に組み込まれる)に記載されているような超分岐構造を有するポリマー種を含む。

【0097】

このポリマーは、i)フッ素含有率が少なくとも25重量%である少なくとも1種のフリーラジカル重合性多官能性物質と、ii)任意で、フッ素含有率が0~25重量%未満の範囲である少なくとも1種のフリーラジカル重合性多官能性物質との反応生成物であって、多官能性物質の総量が、その重合性有機組成物の固形分(重量%)に対して少なくとも約25重量%である生成物を含む。

30

【0098】

フルオロ(メタ)アクリレートポリマー中間体溶液は、フリーラジカル重合性未反応の出発物質、オリゴマー種、及び超分岐構造を有するポリマー種の混合を含んでいると推定される。超分岐ポリマーは、構造繰返し単位が3以上の連結性を有する任意のポリマーであると定義され、この定義は超架橋ポリマーに拡大されてもよい(大員環は存在するが、はしご型ポリマー及びスピロポリマーには拡大されない)。

【0099】

低屈折率組成物を調製するために2段階のプロセスが用いられる。第1(例えば溶液)重合反応は、希釈有機溶媒条件を利用して超分岐フルオロアクリレートポリマー(例えばナノゲル)を形成する。次に、超分岐フルオロアクリレートは、実質的に100%固形分の状態での第2(例えば光)重合反応における反応物質として利用されて、架橋された(メタ)アクリレートホストの(ナノゲル)ポリマーの相互貫入網であると推定されるフッ素化架橋系を形成する。

40

【0100】

低屈折率層の調製の際に、様々なフリーラジカル重合性一官能性及び多官能性のフッ素化モノマー、オリゴマー、及びポリマーを用いてもよい。このような物質は一般的に、(ペル)フルオロポリエーテル部分、(ペル)フルオロアルキル部分及び(ペル)フルオロアルキレン部分と組み合わせた、フリーラジカル重合性部分を含む。これらの部類のそれぞれには、i)として用いることのできる(例えば少なくとも25質量%の)高フッ素含

50

有率の多官能性種がある。フッ素含有率が25重量%未満である、各クラス内の他の化学種を補助成分として用いることができる。一部の実施形態では、このような補助的なフッ素化(メタ)アクリレートモノマーによって、反応混合物内に存在している低屈折率又はその他のフッ素化物質を相溶性化するのを助けることができる。

#### 【0101】

低屈折率層及びフルオロ(メタ)アクリレートポリマーは、様々な(ペル)フルオロポリエーテル(メタ)アクリレート化合物から調製してよい。1つの好適な高フッ素含有材料は、供給元により屈折率が1.341であると報告されているとともに、「CN4000」という商品名でSartomerから市販されている(例えばペルフルオロポリエーテル)アクリレートオリゴマーである。低屈折率を考慮して、この物質のフッ素含有率は少なくとも約50重量%であると考えられる。NMR分析に基づけば、CN4000の分子量(Mn)は約1300g/molであり、CN4000は、下記の一般式：



(式中、繰り返し単位の $-[CF_2-O]_w-$ 、及び $-[CF_2CF_2O]_x-$ は、ペルフルオロ化ポリエーテル鎖の骨格の主要繰り返し単位であり、末端基Rは主に、 $H_2C=CH-CO-O(CH_2CH_2-O)_x-CH_2CF_2-$ のものである)のペルフルオロ化ポリエーテルから主になる。

#### 【0102】

本明細書に記載されているフルオロポリマー含有低屈折率組成物は好ましくは、米国特許第7,323,514号に記載されているように、少なくとも1種のアミノオルガノシランエステルカップリング剤、又はその縮合生成物を含む。好適なアミノオルガノシランエステルカップリング剤としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリメトキシシラン、(アミノエチルアミノメチル)フェネチルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、4-アミノブチルトリメトキシシラン、4-アミノブチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン-1-エタンアミン、2,2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン-1-エタンアミン、2,2-ジエトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、2,2-ジメトキシ-1-アザ-2-シラシクロペンタン、4-アミノフェニルトリメトキシシラン、及び、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシランが挙げられる。1つの好適なアミノオルガノシランエステルカップリング剤は、「A1106」という商品名で市販されている。

#### 【0103】

理論に束縛されるものではないが、アミノオルガノシランエステルカップリング剤は、低屈折率コーティング組成物の粘性を向上させ、それによって、流動に対する耐性が得られると推測される。低屈折率コーティング組成物がマイクロ構造化高屈折率の山から、その山の間の谷部又はランド層に流入すると、反射率を上昇させることができる。ヒュームドシリカも、同様に低屈折率組成物の粘性を向上させる場合がある。より分子量が高い樹脂及びより沸点が低い溶媒も、低屈折率コーティング組成物の過剰な流動に対する耐性を向上させることができる。

#### 【0104】

低屈折率組成物と、重合性高屈折率有機組成物は典型的には、少なくとも5重量%、又は10重量%の架橋剤(すなわち、少なくとも3つのメタ(アクリレート)基を有するモノマー)を含む。低屈折率組成物中の架橋剤の濃度は、一般に約30重量%又は25重量%又は20重量%以下である。高屈折率組成物中の架橋剤の濃度は、一般に約15重量%

10

20

30

40

50

以下である。

【0105】

適切な架橋剤モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート（Sartomer Company, Exton, Pa. から商標名「SR351」で市販）、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート（Sartomer Company, Exton, Pa. から商標名「SR454」で市販）、ペンタエリトリールテトラアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート（Sartomer から商標名「SR444」で市販）、ジペンタエリトリールペンタアクリレート（Sartomer から商標名「SR399」で市販）、エトキシ化ペンタエリトリールテトラアクリレート、エトキシ化ペンタエリトリールトリアクリレート（Sartomer から商標名「SR494」で市販）ジペンタエリトリールヘキサアクリレート、及びトリス（2 - ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（Sartomer から商標名「SR368」で市販）が挙げられる。いくつかの態様では、ヒダントイン部分含有マルチ - （メタ）アクリレート化合物、例えば米国特許第 4, 262, 072 号（Wendling et al.）に記載されているものが、用いられている。

10

【0106】

高屈折率重合性組成物は、典型的には、2つの（メタ）アクリレート基を有する少なくとも1種の芳香族（メタ）アクリレートモノマー（即ち、ジ（メタ）アクリレートモノマー）を含有する。

【0107】

いくつかの実施形態において、ジ（メタ）アクリレートモノマーは、ビスフェノールAから誘導される。1つの代表的なビスフェノールAエトキシ化ジアクリレートモノマーは、Sartomer から商標名「SR602」（20 において粘度 610 cps、及び Tg 2 を有すると報告されている）にて市販されている。別の代表的 - なビスフェノールAエトキシ化ジアクリレートモノマーは、Sartomer から商標名「SR601」（20 において、粘度 1080 cps、及び Tg 60 を有すると報告されている）にて市販されている。米国特許第 7, 282, 272 号に記載されているもの等、様々な他のビスフェノールAモノマーが当技術分野にて記載されている。

20

【0108】

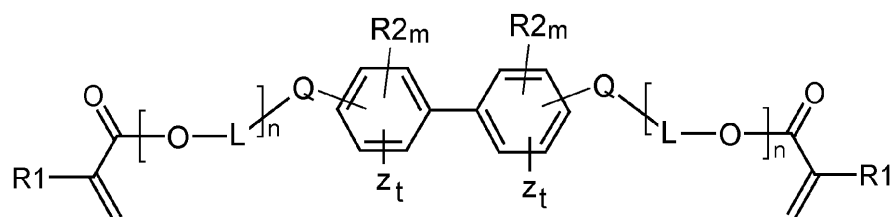
別の実施形態では、高屈折率層及びARフィルムは、ビスフェノールAから誘導されたモノマーを含まない。

30

【0109】

好適な1種の二官能性芳香族（メタ）アクリレートモノマーは、参照により本明細書に組み込まれる米国特許第 2008 / 0221291 号に記載されているビフェニルジ（メタ）アクリレートモノマーである。ビフェニルジ（メタ）アクリレートモノマーは、以下の一般式：

【化3】



40

（式中、各 R 1 は独立して H 又はメチルであり、

各 R 2 は独立して Br であり、

m は 0 ~ 4 の範囲であり、

各 Q は独立して O 又は S であり、

n は 0 ~ 10 の範囲であり、

L は 1 つ以上のヒドロキシル基により所望により置換された C 2 ~ C 12 アルキル基で

50

あり、

z は芳香環であり、及び

t は独立して 0 又は 1 である ) を有し得る。

【 0 1 1 0 】

モノマーが 2 5 において液体であるように、 $-Q[L-O]_n-C(O)C(R1)=CH_2$  基の少なくとも一方、好ましくは両方とも、オルト又はメタ位で置換されている。

【 0 1 1 1 】

このようなビフェニルジ(メタ)アクリレートモノマーは、単独で、又は、参照により本明細書に組み込まれる国際公開第 WO 2 0 0 8 / 1 1 2 4 5 2 号に記載されているもの等のトリフェニルトリ(メタ)アクリレートモノマーと組み合わせて使用されてもよい。国際公開第 WO 2 0 0 8 / 1 1 2 4 5 2 号は、高屈折率層に好適な成分としても推定されるトリフェニルモノ(メタ)アクリレート及びジ(メタ)アクリレートも記載している。

【 0 1 1 2 】

いくつかの実施形態において、二官能性芳香族(メタ)アクリレートモノマーは、4 5 0 g / モル未満の分子量を有し、かつ少なくとも 1 . 5 0、1 . 5 1、1 . 5 2、1 . 5 3、1 . 5 4、1 . 5 5、1 . 5 6、1 . 5 7 又は 1 . 5 8 の屈折率を有する芳香族モノ(メタ)アクリレートモノマーと組み合わされる。そのような反応性希釈剤は、典型的には、フェニル、ビフェニル、又はナフチル基を含む。更に、このような反応性希釈剤は、ハロゲン化されてもよく、又は非ハロゲン化(例えば非臭素化)されてもよい。ビフェニルモノ(メタ)アクリレートモノマー等の反応性希釈剤を含有させることにより、有機成分の屈折率の上昇、及び粘度の低減による重合性組成物の加工性の改善が、同時に可能になる。

【 0 1 1 3 】

芳香族モノ(メタ)アクリレート反応性希釈剤の濃度は、典型的には 1 重量% 又は 2 重量% ~ 約 1 0 重量% の範囲である。いくつかの実施形態において、高屈折率層は、9、8、7、6 又は 5 重量% 以下の反応性希釈剤を含む。過剰の反応性希釈剤が使用された場合、高屈折率層及び反射防止フィルムは、低下された鉛筆硬度を呈し得る。例えば、単官能性の反応性希釈剤の合計が約 7 重量% 以下の場合、鉛筆硬度は典型的には約 3 H ~ 4 H である。しかしながら、単官能性希釈剤の合計が 7 重量% を越える場合、鉛筆硬度は 2 H 以下に低下し得る。

【 0 1 1 4 】

好適な反応性希釈剤としては、例えば、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシ-2-メチルエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエトキシエチル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシ-2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェニルチオエチルアクリレート、2-ナフチルチオエチルアクリレート、1-ナフチルチオエチルアクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェノキシエチルアクリレート、2, 4-ジプロモフェノキシエチルアクリレート、2-プロモフェノキシエチルアクリレート、1-ナフチルオキシエチルアクリレート、2-ナフチルオキシエチルアクリレート、フェノキシ-2-メチルエチルアクリレート、フェノキシエトキシエチルアクリレート、3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2, 4-ジプロモ-6-sec-ブチルフェニルアクリレート、2, 4-ジプロモ-6-イソプロピルフェニルアクリレート、ベンジルアクリレート、フェニルアクリレート、2, 4, 6-トリプロモフェニルアクリレートが挙げられる。ペンタプロモベンジルアクリレート及びペンタプロモフェニルアクリレートなどの、他の高屈折率モノマーもまた用いることができる。

【 0 1 1 5 】

1 つの好適な希釈剤は、フェノキシエチルアクリレート(PEA)である。フェノキシエチルアクリレートは 2 つ以上の供給元から市販され、Sartomer から商標名「SR 3 3 9」で、Eternal Chemical Co. Ltd. から商標名「Ete

10

20

30

40

50

「rmer 210」で、及びToagosei Co., Ltdから商標名「TO-1166」で市販されているものを含む。ペンジルアクリレートは、Alfa Aeser Corp (Ward Hill, MA) から市販されている。

【0116】

光学ディスプレイ上の反射防止コーティング、又は光学ディスプレイで用いる反射防止フィルムを形成する方法は、光透過性基材層を準備する工程と、その基材層の上にマイクロ構造化高屈折率材を配置する工程と、この高屈折率層に結合させた、本明細書に記載の低屈折率層を配置する工程とを含んでよい。低屈折率層は、上記高屈折率物質の上記（例えば硬化済み）層の上に、上記低屈折率物質の層を適用するとともに、架橋するのに十分な紫外放射線を照射することによって提供してよい。あるいは、低屈折率コーティングを剥離ライナーに塗布し、少なくとも部分的に硬化させ、トランスファーコーティングしてもよい。更には、反射防止材を基材に直接塗布しても、代わりに、トランスファー可能な反射防止フィルムの剥離層に塗布してから、サーマルトランスファー又は放射線誘発トランスファーを用いて剥離層から基材へトランスファーしてもよい。好適なトランスファー方法が、公開済みの米国特許出願公開第2006/0147614号に記載されている。

【0117】

従来のフィルム塗布技法を用いて、低屈折率組成物と高屈折率組成物をフィルム又はディスプレイ表面基材に直接塗布することができる。有益なことに、単一の高屈折率相の上に備わっている単一の低屈折率層によって、低い反射率と優れた耐久性という組み合わせを得ることができる。

【0118】

薄いフィルムは、様々な技法、例えばディップコーティング、フォワード及びリバースロールコーティング、巻線ロッドコーティング、並びに、ダイコーティングなどを用いて適用することができる。ダイコーティング機としては、ナイフコーティング機、スロットコーティング機、スライドコーティング機、フルイドベアリングコーティング機、スライドカーテンコーティング機、ドロップダイカーテンコーティング機、及び、押出コーティング機が挙げられる。Edward Cohen及びEdgar Gutoffの「Modern Coating and Drying Technology」(VCH Publishers, NY 1992, ISBN 3-527-28246-7)、並びに、Gutoff及びCohenの「Coating and Drying Defects: Troubleshooting Operating Problems」(Wiley Interscience, NY ISBN 0-471-59810-0)などの文献に、多くのタイプのダイコーティング機が記載されている。

【0119】

低屈折率コーティングは典型的には、溶媒からコーティングし、高屈折率コーティングは一般に、溶媒を実質的に含まない。この代わりに、 $\text{SiO}_2$ のような低屈折率無機コーティングは、蒸着によって塗布してよい。

【0120】

低屈折率コーティング組成物は典型的には、オープン内で乾燥させて溶媒を除去してから、例えばHバルブ又は所望の波長で他のランプを用いて、好ましくは不活性雰囲気（酸素50 ppm未満）内で紫外線に曝露することによって硬化させる。この反応メカニズムを通じて、フリーラジカル重合性物質を架橋させる。

【0121】

マイクロ構造化高屈折率層は、例えば所望の波長でHバルブ又は他のランプを用いて、好ましくは不活性雰囲気（酸素50 ppm未満）内で紫外線に曝露することによって硬化させてよい。この反応メカニズムを通じて、フリーラジカル重合性物質を架橋させる。硬化したマイクロ構造化層を炉内で乾燥して、光開始剤の副生成物、又は、存在する場合、微量の溶媒を除去し得る。代替的に、より大量の溶媒を含有する重合性組成物をウェブ上に揚送し、乾燥した後、マイクロ複製及び硬化させてもよい。

【0122】

通常、基材は連続ウェブのロールの形状であるのが好都合だが、個々のシートにコーティングを塗布してよい。

#### 【0123】

この基材は、基材と隣接層との間の接着を改善するために、例えば、空気又は窒素コロナ、プラズマ、火炎、又は化学線のような化学処理、コロナ処理により処理できる。所望であれば、中間層接着を増大させるため、任意の結合層又はプライマーを基材及び/又はハードコート層に適用することができる。代替的に、又はそれに加えて、プライマーを適用して干渉縞を低減し、又は静電気防止特性を提供してもよい。

#### 【0124】

様々な恒久的な及び除去可能なグレード接着剤組成物が、フィルム基材の反対側に提供されてよい。感圧接着剤を使用する実施形態については、反射防止フィルム物品は典型的には除去可能な剥離ライナーを含む。ディスプレイ表面に適用する間に、反射防止フィルム物品がこのディスプレイ表面に接着することができるように剥離ライナーを取り外す。

#### 【0125】

いくつかの実施形態では、本明細書に記載されている反射防止フィルムは、耐久性を有する。ある1つの態様では、耐久性のある反射防止フィルムは、研削材、例えばスチールウールと繰り返し接触した後の引っかき傷を防ぐ。ひどい擦傷が存在していると、反射防止フィルムのヘイズ値が向上する可能性がある。1つの実施形態では、実施例の部分で更に説明されているように、スチールウール耐久性試験に従って、3.2 cmのマンドレル及び200 gの分銅を用いてスチールウールで5回、10回、15回、20回、又は、25回拭いた後の反射防止フィルムのヘイズ値の増加は1.0%未満である。

#### 【0126】

目に見える引っかき傷に抵抗性のある表面層は、必ずしもその低い表面エネルギーを保持する必要はない。反射防止フィルムは、スチールウールのような研削材と繰り返し接触した後も、その低い表面エネルギーを維持することができる。スチールウール耐久性試験に従って、直径3.2 cmのマンドレル及び1000グラムの分銅を用いて、スチールウールで5回、10回、15回、20回、又は25回拭いた後の反射防止フィルムのヘキサデカンとの前進接触角は、少なくとも45度、50度、又は60度であってよい。また、直径3.2 cmのマンドレルと200 gの分銅を用いてスチールウールで10回、50回、100回、200回、又は更に300回拭いた後の反射防止フィルムの水との静止接触角度は典型的には、少なくとも90度、95度、又は100度である。

#### 【実施例】

#### 【0127】

マイクロ構造化表面の特徴付け

以下の方法を用いて、原子間力顕微鏡法(AFM)、共焦点レーザー走査顕微鏡法(CSLM)又は位相シフト干渉法(PSI)により得た、山領域と、高さプロファイルにおける関心対象とを、約200マイクロメートル×250マイクロメートル~約500マイクロメートル×600マイクロメートルの面積に亘る範囲の面積上で、10倍の対物レンズを有するWyko Surface Profilerを使用することにより同定及び特徴付けた。この方法は、曲率上の閾値化と反復アルゴリズムとを使用して、選択を最適化する。単純な高さ閾値の代わりに曲率を使用することにより、谷内に存在する、関連した山を見つけ出すことが補助される。単一の連続したネットワークの選択を回避することが補助される場合がある。

#### 【0128】

高さプロファイルの解析に先だって、メディアンフィルターを使用してノイズを低減する。次いで、高さプロファイルの各地点に関して、最急傾斜の方向に平行な曲率(傾斜ベクトルに沿って)を計算した。この方向に直交する曲率も計算した。曲率は3つの地点を用いて計算し、以下のセクションに記載する。これら2方向の少なくとも一方にて正の曲率を有する範囲を同定することにより、山領域を同定する。他方の方向における曲率は、過度に負であってはならない。これを達成するために、これら2つの曲率上に閾値化を用

いることにより二値画像を形成した。二値画像にいくつかの標準的な画像処理関数を適用して、二値画像を浄化した。加えて、浅すぎる山領域を除去した。

【 0 1 2 9 】

メディアンフィルターのサイズと、曲率計算に使用した地点間の距離は重要である。それらが小さすぎる場合、主な山は、山上の不完全性を原因として、より小さい領域に分割され得る。それらが大きすぎる場合、関連した山を同定し得ない。これらのサイズは、山領域のサイズ又は山間の谷領域の幅のいずれか小さい方に対応するよう設定された。しかしながら、領域サイズは、メディアンフィルターのサイズと、曲率計算用の地点間の距離とに依存する。したがって、良好な山同定をもたらす、いくつかの設定条件を満足する間隔を同定するのに反復プロセスを使用した。

10

【 0 1 3 0 】

傾斜及び曲率の解析

表面プロファイルデータは、表面の高さを  $x$  及び  $y$  位置の関数として与える。本発明者らは、このデータを関数  $H(x, y)$  として表す。画像の  $x$  方向は、画像の水平方向である。画像の  $y$  方向は、画像の垂直方向である。

【 0 1 3 1 】

MATLAB を使用して、以下を計算した。

1 . 傾斜ベクトル

【数 2】

$$\nabla H(x, y) = \left( \frac{\partial H(x, y)}{\partial x}, \frac{\partial H(x, y)}{\partial y} \right) = \left( \frac{H(x + \Delta x, y) - H(x - \Delta x, y)}{2 \Delta x}, \frac{H(x, y + \Delta y) - H(x, y - \Delta y)}{2 \Delta y} \right)$$

20

2 . 傾斜 ( 度による ) 分布 -  $N_G ( )$

【数 3】

$$\theta = \arctan(|\nabla H(x, y)|) = \arctan \left( \sqrt{\left( \frac{H(x + \Delta x, y) - H(x - \Delta x, y)}{2 \Delta x} \right)^2 + \left( \frac{H(x, y + \Delta y) - H(x, y - \Delta y)}{2 \Delta y} \right)^2} \right)$$

30

3 .  $F_{CC} ( )$  - 傾斜分布の相補累積分布

【数 4】

$$F_{CC}(\theta) = \frac{\sum_{q=\theta}^{\infty} N_G(q)}{\sum_{q=0}^{\infty} N_G(q)}$$

$F_{CC} ( )$  は累積傾斜分布の補集合であり、 以上の傾斜の割合を与える。

4 .  $g$  - 曲率、傾斜ベクトルの方向における曲率 ( 逆マイクロメートル )

40

5 .  $t$  - 曲率、傾斜ベクトルを横断する方向における曲率 ( 増加マイクロメートル )

【 0 1 3 2 】

曲率

図 1 2 に示すように、傾斜計算に使用した 2 地点と中心地点とを使用して、1 地点の曲率を計算した。この解析において、曲率は、これら 3 地点で形成された三角形が内接する円の半径で 1 を除算したものと定義される。

曲率 =  $\pm 1 / R = \pm 2 * \sin ( ) / d$

式中、 は、三角形の、斜辺の反対側の角度であり、 $d$  は斜辺の長さである。曲率は、湾曲が上方に凹の場合、負であり、下方に凹の場合、正であると定義される。

【 0 1 3 3 】

50



曲率は、傾斜ベクトル方向に沿って（即ち、 $g$  - 曲率）及び傾斜ベクトルに横断する方向に沿って（即ち、 $t$  - 曲率）測定される。補間を用いて2つの終点を得る。

【0134】

山の区分

曲率プロファイルを使用して、サンプル表面上の山に関するサイズ統計を得る。曲率プロファイルの閾値化を二値画像の生成に用いて、この二値画像は山の同定に使用される。MATLABを使用して、各画素に以下の閾値化を適用して、山の同定のための二値画像を生成した。

$\max(g\text{-曲率}, t\text{-曲率}) > c0_{\max}$

$\min(g\text{-曲率}, t\text{-曲率}) > c0_{\min}$

10

式中、 $c0_{\max}$ 及び $c0_{\min}$ は、曲率のカットオフ値である。典型的には、 $c0_{\max}$ 及び $c0_{\min}$ は、以下のように指定される。

$c0_{\max} = 2 \sin(q_0) N_0 / f_{ov}$  ( $q_0$ 及び $N_0$ は、固定パラメータである)

$c0_{\min} = -c0_{\max}$

$q_0$ は、有意である最小の傾斜（度による）の推定値でなければならない。 $N_0$ は、視野の最長寸法にわたって存在するのが望ましい山領域の最小数の推定値でなければならない。 $f_{ov}$ は、視野の最長寸法の長さである。

【0135】

画像処理ツールボックスを有するMATLABを使用して、高さプロファイルを解析し、山統計を生成した。以下の連続は、山領域の特徴付けに使用したMATLABコードの工程の概略を提供する。

20

【0136】

1. 画素数が $\geq 1001 * 1001$ の場合、画素数を減少させる

-  $n_{skip} = \text{fix}(n_a * n_b / 1001 / 1001) + 1$ を計算する

・元の画像のサイズは $n_a \times n_b$ ピクセルである。

-  $n_{skip} > 1$ の場合、 $(2 * \text{fix}(n_{skip} / 2) + 1) \times (2 * \text{fix}(n_{skip} / 2) + 1)$ メディアン平均を実行する

・ $\text{fix}$ は、端数を切り捨てて一番近似の整数とする関数である。

- 全部の $n_{skip}$ 画素を各方向に保つ新しい画像を形成する（例えば、 $n_{skip} = 3$ の場合、行及び列1、4、8、11...を保つ）

30

【0137】

2.  $r = \text{round}(x / \text{pix})$

-  $x$ は、傾斜の計算で使用する刻み幅である。

-  $\text{pix}$ は画素サイズである。

-  $r$ は、画素の最近整数に四捨五入された $x$ である。

-  $x$ の初期値は、 $f_{fov} * f_{fov}$ に等しいように選択される。

・ $f_{fov}$ は、プログラムを実行する前にユーザが選択するパラメータである。

【0138】

3.  $\text{round}(f_{mx} * r) \times \text{round}(f_{my} * r)$ 画素のウィンドウサイズを用いて、メディアン平均を実行する。

40

- 領域が配向されている場合、メディアン平均は、以下に定義する一般的な領域のアスペクト比( $W/L$ )に近いアスペクト比を有するウィンドウにより行われる。ウィンドウのアスペクト比は、既定値 $rm\_aspect\_min$ を下回ってはならない。

・領域が配向されている場合、高さプロファイリングは、この配向が $x$ 軸又は $y$ 軸に沿うよう整合されたサンプルを用いて行う必要があることに留意する。

- この解析において、領域は、

・領域の平均配向角度（領域面積で加重されたもの）が15度未満、又は75度超である場合、配向されているとみなされる。

1. 配向角度は、領域に関連した楕円の長軸が $y$ 軸と形成する角度として定義す

50

る。

- ・この配向角度の標準偏差は、25度未満である。
- ・カバレッジは10%超である。
- これが第1のroundであるか又は領域が配向されていない場合、
  - ・ $f_{MX}$  及び  $f_{MY}$  を  $f_M$  に等しく設定し、
- 配向がy軸に沿っている場合、
  - ・ $f_{MX} = \text{round}(f_M * r * \text{sqrt}(\text{aspect}))$
  - ・ $f_{MY} = \text{round}(f_M * r / \text{sqrt}(\text{aspect}))$
- 配向がx軸に沿っている場合、
  - ・ $f_{MX} = \text{round}(f_M * r / \text{sqrt}(\text{aspect}))$  10
  - ・ $f_{MY} = \text{round}(f_M * r * \text{sqrt}(\text{aspect}))$
- $\text{aspect}$  = 領域面積により重み付けされた平均アスペクト比
- ・これが  $rm\_aspect\_min$  未満の場合、 $rm\_aspect\_min$  に等しく設定される。
- $f_M$  は、プログラムを実行する前に選択される固定パラメータである。
- 【0139】
- 4.傾きを除去する。
  - プロファイル全域にて、全方向における平均傾斜を効果的にゼロに等しくする。
- 【0140】 20
- 5.前述したように傾斜プロファイルを計算する。
- 【0141】
- 6.傾斜ベクトルに平行な方向(g-曲率)及び傾斜ベクトルを横断する方向(t-曲率)における曲率プロファイルを計算する。
- 【0142】
- 7.上述した曲率閾値化を用いて、二値画像を形成する。
- 【0143】
- 8.二値画像を収縮処理する。
  - 画像が収縮処理された回数を  $\text{round}(r * f_E)$  に等しくセットする。
  - $f_E$  は、プログラムの開始前に選択される固定パラメータ(典型的には 1)である。 30
- これは細線によって接続されている個別領域を分離し、小さすぎる領域を排除することを補助する。
- 【0144】
- 9.画像を膨張処理する。
  - 画像が膨張処理される回数は、典型的には、画像が収縮処理される回数と同一であるよう選択される。
- 【0145】
- 10.画像を更に膨張処理する。
  - このroundでは、画像は収縮処理される前に膨張処理される。
  - 行き止まり(cul-de-sacs)の除去、エッジの丸め、及び互いに非常に近接した領域の組み合わせを補助する。 40
- 【0146】
- 11.画像を収縮処理する。
  - 画像が収縮処理される回数は、典型的には、直前の工程で画像が膨張処理された回数と同一であるよう選択される。
- 【0147】
- 12.画像のエッジに近すぎる領域を排除する。
  - 一般的には、領域の任意の部分がエッジの  $(nerode + 2)$  以内である場合、近すぎると判断され、 $nerode$  は、工程9にて画像が収縮処理された回数である。
  - これは、視野内に部分的にのみ存在する領域を排除する。 50

## 【 0 1 4 8 】

1 3 . 各領域内の任意の穴を満たす。

## 【 0 1 4 9 】

1 4 .  $E C D$  ( 等価円直径 )  $< 2 \sin ( q_0 ) N_0 / f o v$  を有する領域を排除する

。

- $q_0$  及び  $N_0$  は、曲率カットオフ計算に使用されるパラメータである。
- これは、半径  $R$  の半球と比較して小さい領域を排除する。
- これらの領域は、領域内に  $q_0$  未満の傾斜のバリエーションを有する可能性がある

。

- これに代わって考慮される他のフィルターは、カットオフ値未満の標準偏差を傾斜内に有する領域を排除することである。

10

## 【 0 1 5 0 】

1 5 . 次いで、 $r$  に関する新しい値を計算する。

- 同定された山の数が増えたと等しい場合、 $r$  を 2 減らし、端数を切り上げる。

・ 工程 4 に進む

- 新しい  $r = \text{round} ( f_w * L_0 )$

・  $f_w$  は、プログラムの開始前に選択される固定パラメータ ( 典型的には 1 ) である。

・  $L_0$  は、表 A 1 に定義されている長さである。

- 新しい  $r$  が  $r_{MIN}$  未満の場合、 $r_{MIN}$  と等しくセットする

20

- 新しい  $r$  が  $r_{MAX}$  を越える場合、 $r_{MAX}$  と等しくセットする

- $r$  が不変又は繰り返される場合、これが選択される  $R$  の値である。工程 1 7 に進む

。

- カバレッジが因数  $K_c$  若しくはそれ以上低下した場合、又は領域の数が因数  $K_n$  若しくはそれ以上増加した場合、 $r$  の以前の値が選択される。工程 1 7 に進む。

- $r$  の値が選択されない場合、工程 4 に進む。

## 【 0 1 5 1 】

1 6 . 選択された  $r$  に関して、同定された各領域に関して以下の寸法を計算する。

- $E C D$ 、 $L$ 、 $W$  及びアスペクト比。

## 【 0 1 5 2 】

1 7 . 各寸法に関して平均及び標準偏差を計算する。

30

## 【 0 1 5 3 】

1 8 . カバレッジ及び  $NN$  ( 表 A 2 ) を計算する。

## 【 0 1 5 4 】

## 【表 5】

表 A 1. パラメータに関する定義

$\Delta x$	傾斜計算に使用される標的ステップサイズ。実際のステップサイズは、これを画素の最も近い数に変換することによって得られる。
$r$	画素の最も近い数に四捨五入された $\Delta x$
$f_W$	新しい $r = \text{round}(f_W * L_0)$
$L_0$	領域の典型的なサイズ基準を表す長さ。領域間の距離、又は領域の曲率直径のうちの最小のもの。 $L_0 = \min(W_0, W_1, D_0)$ 。
$W_0$	$W_0 = f_{W0} * W + (1 - f_{W0}) * L$
$W_1$	$W_1 = W_0 * (\text{カバレッジ}^{-1/2} - 1)$
$D_0$	曲率直径分布に関する10パーセンタイル点(10%は、この点よりも小さい)
$f_{W0}$	$W_0$ の計算に使用されるパラメータ
$f_E$	二値画像が収縮処理される回数 $= \text{round}(r * f_E)$
$f_M$	メディアン平均のためのウィンドウのサイズに影響を与えるパラメータ
$rm\_aspect\_min$	メディアン平均ウィンドウの幅対長さの比に関する下限
$fov$	視野の最長寸法の長さ
$ffov$	当初、 $\Delta x$ はユーザにより選択され、又は $ffov * fov$ に等しくセットされる。 $ffov$ の典型的な値は、0.01及び0.015である。
$c0max$	$c0max = 2 \sin(q_0) N_0 / fov$ $\max(g\text{-曲率}, t\text{-曲率})$ に関する曲率閾値
$c0min$	$c0min = -c0max$ $\min(g\text{-曲率}, t\text{-曲率})$ に関する曲率閾値
$N_0$	視野の最長寸法全域に亘って有することが望ましい、山領域の最小数の推定値
$q_0$	有意である最小傾斜(度による)の推定値
$r_{MIN}$	$r$ は、この値を下回ってはならない。
$r_{MAX}$	$r$ は、この値を上回ってはならない。
$Kc$	(新しいカバレッジ) < (古いカバレッジ) / $Kc$ の場合、停止し、 $r$ の古い値を保つ。
$Kn$	(領域の新しい数) > (領域の古い数) * $Kn$ の場合、停止し、 $r$ の古い値を保つ。

10

【0 1 5 5】

20

## 【表 6】

表 A 2 領域寸法に関する定義

ECD	領域の等価円直径(ECD)
$L$	領域と同一の、正規化された二次の中心積率を有する楕円の長軸の長さ
$W$	領域と同一の、正規化された二次の中心積率を有する楕円の短軸の長さ
アスペクト比	$W/L$
NN	1を単位面積当たりの領域の数の平方根で除算したものと等しい。この計算に、部分領域が含まれる。これは、領域が正方格子に配列された場合、領域の中心間の最近傍の距離に等しい。
カバレッジ	領域が占める全範囲を画像の全範囲で除算したものに等しい。この計算に、部分領域が含まれる。

【0 1 5 6】

寸法は、2つの高さプロファイルを平均した。

30

【0 1 5 7】

典型的なパラメータ設定は、以下の通りであった。

【0 1 5 8】

## 【表 7】

$ffov$	0.015
$f_W$	1/3
$f_M$	2/3
$f_E$	0.3
$f_{W0}$	3/4
$Kc$	1/2
$Kn$	2~4
$rmin$	2
$rmax$	50
$rm\_aspect\_min$	1/3
$N_0$	4
$q_0$	1/3~1/2

40

【0 1 5 9】

これらのパラメータ設定は、主構造(副構造ではなく)が同定されることを確実にするよう調整され得る。

【0 1 6 0】

高さ度数分布

高さデータから最小の高さ値を減算したため、最小高さはゼロである。高さ度数分布は

50

、ヒストグラムを形成することにより生成される。この分布の平均は、平均高さと呼ばれる。

【 0 1 6 1 】

粗さの評価基準

R a - 測定されたアレイ全体に亘って計算された平均粗さ。

【数 5】

$$Ra = \frac{1}{MN} \sum_{i=1}^M \sum_{k=1}^N |Z_{jk}|$$

式中、 $Z_{jk}$  = ゼロ平均の除去後の各画素の高さ。

【 0 1 6 2 】

R z は、評価範囲内の 10 個の最大の山～谷分離の平均最大表面高さである。

【数 6】

$$Rz = \frac{1}{10} [(H_1 + H_2 + \dots + H_{10}) - (L_1 + L_2 + \dots + L_{10})]$$

式中、H は山高さであり、L は谷高さであり、H 及び L は、共通の基準面を有する。

【 0 1 6 3 】

補完的累積傾斜分布に関して報告されたそれぞれの値、山寸法、及び粗さは、2つの範囲の平均に基づいていた。典型的な 17" (43.2 cm) コンピュータディスプレイのような大きいフィルムの場合、典型的には、無作為に選択された 5 ~ 10 個の範囲の平均を使用した。

【 0 1 6 4 】

高屈折率ハードコート組成物

ビフェニルジアクリレート - 2, 2' - ジエトキシビフェニルジアクリレート (DEB PDA) の合成 - 温度プローブ、窒素パージ管、オーバーヘッドスターラー、及び加熱マントルを装備した 12000 ml の 4 つ口樹脂ヘッド丸底フラスコに、2, 2' - ビフェノール (141.5 g、7.6 モル、1.0 当量)、フッ化カリウム (11.8 g、0.2 モル、0.027 当量)、炭酸エチレン (141.5 g、16.1 モル、2.11 当量) を加え、155 に加熱した。4.5 時間後、GC 分析は、0% の出発物質、0% のモノエトキシ化及び 9.4% の生成物を示した。80 に冷却し、トルエン 5.4 リットルを加え、脱イオン水 2.5 リットルを加え、15 分間混合し、相分離させた。水を除去し、再び脱イオン水 2.5 リットルで洗浄し、相分離させ、水を除去し、溶液を蒸留して、残留水及びトルエンほぼ 1.8 リットルを除去した。溶液を 50 に冷却し、シクロヘキサン 1.8 リットルを加え、CIBA Specialty Chemicals から Prostab 5198 という商品名で得た 4 - ヒドロキシ - 2, 2, 6, 6 - テトラメチル - 1 - ピペリジニルオキシ (通常 4 - ヒドロキシ TEMPO と称される) (0.52 g、0.003 モル、0.00044 当量)、フェノチアジン (0.52 g、0.0026 モル、0.00038 当量)、アクリル酸 (108.9 g、15.12 モル、2.2 当量)、メタンスルホン酸 (36.3 g、0.38 モル、0.055 当量) を加え、加熱還流した (ポット温度は、92 ~ 95 C であった)。フラスコにディーン・スターク・トラップを装備して、水を収集した。18 時間後、GC 分析は 8% のモノアクリレート中間体を示した。追加のアクリル酸 8 g を加え、更に 6 時間、合計で 24 時間還流を継続した。24 時間後、GC 分析は 3% のモノアクリレート中間体を示した。この反応物を 50 に冷却し、7% の炭酸ナトリウム 2356 mL で処理し、30 分間攪拌し、相分離させ、水性物を除去し、DI 水 2356 mL で再び洗浄し、相分離させ、水性物を除去した。トルエン/シクロヘキサン溶液 (桃色 ~ 赤色) に 4 - ヒドロキシ TEMPO (0.52 g、0.003 モル、0.00044 当量)、フェノチアジン (0.52 g、0.0026 モル、

10

20

30

40

50

0.00038当量)、アルミニウムn-ニトロソフェニルヒドロキシアミン(0.52g、0.0012モル、0.00017当量)を加え、真空濃縮して、約5000mLの溶液にした。セライトパッドで濾過し、濾液をエアパージにより50に12トール(1.59kPa)の真空で3時間真空濃縮した。得られた黄色～茶色油をロールフィルム蒸発器上で蒸留することにより更に精製する。蒸留の条件は、155でバレルを加熱、50のコンデンサ、及び1～5ミリトール(0.13～0.37kPa)であった。回収した収量は2467g(理論値の85%)であり、純度はほぼ90%DEBPDAであった。

#### 【0165】

トリフェニルトリアクリレート1,1,1-トリス(4-アクリロイルオキシエトキシフェニル)エタン(TAEPE)の合成

温度プローブ、オーバーヘッドスターラー、及び加熱マントルを装備した1000mLの3つ口丸底フラスコに、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン(200g、0.65モル、1.0当量)、フッ化カリウム(0.5g、0.0086モル、0.013当量)、炭酸エチレン(175g、2.0モル、3.05当量)を加え、165に加熱した。5時間後、GC分析は、0%の出発物質、0%のモノエトキシル化、2%のジエトキシル化、及び95%の生成物を示した。100に冷却し、トルエン750mLを加え、3000mLの3つ口丸底フラスコに移し、更にトルエン750mLを加えた。溶液を50に冷却し、4-ヒドロキシTEMPO(0.2g、0.00116モル、0.00178当量)、アクリル酸(155g、2.15モル、3.3当量)、メタンスルホン酸(10.2g、0.1モル、0.162当量)を加え、加熱還流した。フラスコにディーン・スターク・トラップを装備して、水を収集した。6時間後、GC分析は、7%のジアクリレート中間体と、85%の生成物とを示した。反応物を50に冷却し、7%の炭酸ナトリウム400mLで処理し、30分間攪拌し、相分離させ、水性物を除去し、20%の塩化ナトリウム水400mLで再び洗浄し、相分離させ、水性物を除去した。有機物をメタノール4000mLで希釈し、直径3インチ×5インチ(7.62cm×12.7cm)のシリカゲルパッド(250～400メッシュ)で濾過し、濾液をエアパージにより50に12トール(1.59kPa)の真空で3時間真空濃縮した。茶色油332g(理論値の85%)を回収し、純度はほぼ85%TAEPEであった。

#### 【0166】

ジルコニアゾルの調製

実施例で使用したZrO<sub>2</sub>ゾルは、以下の特性を有していた(米国特許第7,241,437号に記載の方法に従って測定)。

#### 【0167】

【表8】

相対強度		見掛け結晶サイズ(nm)					
立方／ 正方晶	単斜晶	(C, T) (1 1 1)	M (-1 1 1)	M (1 1 1)	平均単 斜晶サイズ	C/T(%)	加重平均X線 回折サイズ
100	6～12	7.0～8.5	3.0～6.0	4.0～11.0	4.5～8.3	89%～94%	7.0～8.4

% C / T = 一次粒径

#### 【0168】

HEAS / DCLA表面改質剤の調製

三首丸底フラスコに、温度プローブ、機械的攪拌器、及びコンデンサを取り付ける。このフラスコに、以下の試薬を投入する：無水コハク酸83.5g、Prostab 5198阻害剤0.04g、トリエチルアミン0.5g、2-ヒドロキシエチルアクリレート87.2g、及びSartomerによる、商標名「SR495」のヒドロキシ-ポリカプロラクトンアクリレート(nの平均は約2)28.7g。このフラスコを中程度の攪拌で混合し、80まで加熱して、約6時間保持する。40に冷却した後、1-メトキシ-2-プロパノール200gを加え、このフラスコを1時間混合した。この反応混合物は

、赤外線ガスクロマトグラフィー分析によって、無水コハク酸と2-ヒドロキシエチルアクリレート(すなわちH E A S)との反応生成物と、無水コハク酸とヒドロキシ-ポリカプロラクトンアクリレート(すなわちD C L A)との反応生成物との重量比81.5/18.5の混合物であることが分かった。

【0169】

H E A S表面改質剤 - は、無水コハク酸と2-ヒドロキシエチルアクリレートとの反応により生成された。

【0170】

H I H C 1の調製

ジルコニアゾル(1000g @ 45.3%固体)及び1-メトキシ-2-プロパノール476.4gを、5Lの丸底フラスコに投入した。フラスコを真空蒸留用に構成し、攪拌機、温度プローブ、therm-o-watchコントローラに取り付けた加熱マントルを装備した。ジルコニアゾル及びメトキシプロパノールを50に加熱した。H E A S/D C L A表面改質剤(1-メトキシ-2-プロパノール中、233.5g @固形分50%、H E A S/D C L Aの重量比81.5/18.5)、D E B P D A(120.5g)、日本のToagosei Co. Ltd.から市販されている2-フェニル-フェニルアクリレート(H B P A)(エチルアセテート中、50.2g @固形分46%)、Sartomerから「SR 351 LV」という商品名で入手可能な低粘性トリメチロールプロパントリアクリレート(85.3g)、及び「Prostab 5198」(0.17g)を別々に、混合しながらフラスコに入れた。Therm-o-watchを80及び80%出力に設定した。バッチ温度が80に達するまで、水及び溶媒を真空蒸留により除去した。このプロセスを6回繰り返した後、真空蒸留用に構成し、かつ加熱マントル、温度プローブ/熱電対、温度コントローラ、攪拌機、及び水蒸気を液体組成物中に組み込むための鋼管を装備した12Lの丸底フラスコ内で6個のバッチ全部を組み合わせた。この液体組成物を80に加熱し、その時点で800mL/時間の速度で水蒸気流を真空下で液体組成物中に導入した。蒸気流を用いた真空蒸留を6時間継続し、その後、蒸気流を停止した。このバッチを80で更に60分間真空蒸留した。次いで、エアパージを用いて真空を中断した。光開始剤(17.7g、「Darocure 4265」、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシドと2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-1-プロパノンとの50:50混合物)を入れ、30分間混合した。得られた生成物は、1.6288の屈折率を有する、アクリレートモノマー中のほぼ68%の表面改質ジルコニア酸化物であった。

【0171】

H I H C 2の調製

ジルコニアゾル(5000g @ 45.3%固体)及び1-メトキシ-2-プロパノール2433gを12Lの丸底フラスコに投入した。フラスコを真空蒸留用に構成し、加熱マントル、温度プローブ/熱電対、温度コントローラ、攪拌機、及び水蒸気を液体組成物中に組み込むための鋼管を装備した。ジルコニアゾル及びメトキシプロパノールを50に加熱した。H E A S表面改質剤(1056g @ 1-メトキシ-2-プロパノール中50%固体、D E B P D A(454.5g)、H B P A(197g @酢酸エチル中46%固体)、SR 351 LV(317.1g)及びProstab 5198(0.69g)を混合しながら個別にフラスコに投入した。温度コントローラを80で設定した。バッチ温度が80に達するまで、水及び溶媒を真空蒸留により除去し、この時点で800mL/時間の速度で水蒸気流を真空下で液体組成物中に導入した。蒸気流を用いた真空蒸留を6時間継続し、その後、蒸気流を停止し、バッチを80で更に60分間真空蒸留した。次いで、エアパージを用いて真空を中断した。光開始剤(Darocure 4265 87.3g)を投入し、30分間混合した。得られた生成物は、以下の性質を有する、アクリレートモノマー中のほぼ73%の表面改質ジルコニア酸化物であった。

【0172】

高屈折率ハードコートコーティング組成物3~9は、H I H C 1及びH I H C 2と

10

20

30

40

50

同一の方法で調製した。高屈折率ハードコートそれぞれの成分の（重量%固体）は、以下の通りであった。

【 0 1 7 3 】

【表 9】

	HIHC 1	HIHC 2	HIHC 3	HIHC 4	HIHC 5
ZrO <sub>2</sub> w/HEAS及びDCLA	68		70.9	68	68
ZrO <sub>2</sub> w HEASのみ		73*			
DEBPDA	15.6	12.9	16.3	15.6	15.6
HBPA	3	2.6	3.1	3	3
SR351 LV	11.1	9	7.3	11.1	11.1
Darocure 1173			2.4	2.3	
Darocure 4265	2.3	2.5			2.3
合計	100	100	100	100	100
粘度**@60°C	0.77	1.73	4.06	1.44	1.88
粘度@70°C	0.47	0.91	2.35	0.86	1.1
粘度@80°C		0.54			
屈折率@25°C	1.6288	1.645	1.6378	1.6244	1.6288

10

\* 73重量%の表面改質ZrO<sub>2</sub>は、約58重量%のZrO<sub>2</sub>及び15重量%の表面改質剤を含む。

\*\* 60mmの2degコーンを有するTA Instruments AR2000上で測定、2 /分での80 ~ 45 の温度勾配、せん断速度1 / s。粘度単位は、パスカル秒である。

20

【 0 1 7 4 】

【表 10】

	HIHC 6	HIHC 7	HIHC 8	HIHC 9
ZrO <sub>2</sub> w/HEAS及びDCLA	68	73		
ZrO <sub>2</sub> w/HEASのみ			73	71.54
DEBPDA			12.9	12.6
TAEPE			6	0
SR601	15.6	12.9		0
HBPA	3	2.6	2.6	4.6
SR351 LV	11.1	9		8.8
SR339			3	0
Darocure 1173			2.5	0
Darocure 4265	2.3	2.5		2.5
合計	100	100	100	100
粘度@60°C	3.07	3.39	3.59	1.18
粘度@70°C	1.61	1.96	1.69	0.64
粘度@80°C	0.95		0.95	0.39
屈折率@25°C	1.6198	1.6252	1.6676	1.6439

30

【 0 1 7 5 】

SR601 - ビスフェノール - Aエトキシ化ジアクリレートモノマーの商標名は、Sartomerから市販されている通りである（20 で1080cpsの粘度、及び60 のTgを有すると報告されている）。

40

【 0 1 7 6 】

Darocure 1173 - 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン光開始剤、Ciba Specialty Chemicalsから市販されている。

【 0 1 7 7 】

SR399 - Sartomerから市販されているジペンタエリトリールペンタアクリレートの商標名

50



## 【 0 1 7 8 】

マイクロ構造化高屈折率ハードコートの調製。

実施例 H 1、H 2、H 3、H 2 B、H 2 C - 1 6 0 ° F ( 7 1 ) でホットプレート上に配置することによって予熱した矩形のマイクロ複製工具 ( 幅 4 インチ ( 1 0 . 2 c m )、長さ 2 4 インチ ( 6 1 . 0 c m ) ) を使用して、ハンドスプレッドコーティングを作製した。米国 Northbrook、IL の General Binding Corporation ( G B C ) 製の「Catena 35」モデルラミネーターを 1 6 0 ° F ( 7 1 ) に予熱した ( 速度 5、積層圧「ヘビーゲージ」に設定 )。高屈折率ハードコートを 6 0 のオープン内で予熱し、Fusion Systems の UV プロセッサのスイッチを入れ、ウォームアップした ( 6 0 f p m ( 0 . 3 0 m / s )、1 0 0 % 出力、6 0 0 ワット / インチ ( 2 3 6 . 2 ワット / c m ) D バルブ、二色性反射体 )。ポリエステルフィルムのサンプルを工具の長さ ( 約 2 フィート ( 0 . 6 1 m ) ) に切った。高屈折率ハードコートを、プラスチックの使い捨てピペットを用いて工具の末端部に適用し、4 m i l ( 0 . 1 0 m m ) ( M i t s u b i s h i O 3 2 1 E 1 0 0 W 7 6 ) の下塗りポリエステルをビーズ及び工具上に配置し、ポリエステルを有する工具をラミネータに通して、工具の陥没部が高屈折率ハードコート組成物で満たされるようにコーティングをざっと工具上に拡げた。サンプルを UV プロセッサベルト上に配置し、UV 重合により硬化させた。得られた硬化コーティングは、ほぼ 3 ~ 6 マイクロメートルの厚さを有した。

10

## 【 0 1 7 9 】

## 【表 1 1】

20

	HIHC 配合物
H1	HIHC3
H2A	HIHC4
H3	HIHC1
H2B	HIHC9
H2C	HIHC8

## 【 0 1 8 0 】

ウェブコーターを使用して、4 m i l ( 0 . 1 0 m m ) P E T 基材上に他の高屈折率ハードコートコーティング ( 幅 1 8 インチ ( 4 5 . 7 c m ) ) を適用した。H 1 0 A 及び H 1 0 B を除く他の高屈折率ハードコートコーティングを、Mitsubishi から「4 m i l ( 0 . 1 0 m m ) P o l y e s t e r f i l m 0 3 2 1 E 1 0 0 W 7 6」という商品名で入手可能な下塗り P E T に、工具温度 1 7 0 ° F ( 7 7 )、ダイ温度 1 6 0 ° F ( 7 1 )、及び高屈折率ハードコートコーティング温度 1 6 0 ° F ( 7 1 ) で塗布した。3 M から「ScotchPar」という商品名で入手可能な 4 m i l ( 0 . 1 0 m m ) の非下塗りポリエステルフィルムであって、0 . 7 5 M J / c m <sup>2</sup> にコロナ処理したポリエステルフィルムに、高屈折率ハードコートコーティング H 1 0 A 及び H 1 0 B を、工具温度 1 8 0 ° F ( 8 2 )、H 1 0 A の場合ダイ温度 1 7 0 ° F ( 7 7 )、H 1 0 B の場合ダイ温度 1 8 0 ° F ( 8 2 )、及び高屈折率ハードコートコーティング温度 1 8 0 ° F ( 8 2 ) で塗布した。また、コーティングの前に、基材を約 1 5 0 ~ 1 8 0 ° F ( 6 6 ~ 8 2 ) に設定した I R ヒーターで加熱した。高屈折率ハードコートコーティングは、工具と、ニップされたフィルムとの間に樹脂の回転バンクを生成することにより流し塗布された。コーティングを、D バルブ及び二色性反射体により 5 0 ~ 1 0 0 % 出力で UV 硬化させた。得られた硬化コーティングは、ほぼ 3 ~ 6 マイクロメートルの厚さを有した。更なるプロセス条件は、以下の表に含まれる。

30

40

## 【 0 1 8 1 】

【表 1 2】

	HIHC コーティング	ニップ圧力 (psi(Mpa))	工具温度 (° F(°C))	ウェブ速度 (fpm(m/s))	樹脂 温度(° F(°C))	UV設定 (出力%)	*厚み (μM)	IR加熱器 (° F(°C))
H6	HIHC 5	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H8	HIHC 5	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H9	HIHC 5	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H4	HIHC 1	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	50	3~5	160(71)
H5	HIHC 5	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H5A	HIHC 7	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H6	HIHC 5	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H7	HIHC 5	80(0.55)	170(77)	40(0.20)	160(71)	100	4~5	160(71)
H10A	HIHC 6	80(0.55)	180(82)	25(0.13)	146(63)	100	3~5	180(82)
H10B	HIHC 2	80(0.55)	180(82)	25(0.13)	180(82)	100	4~5	180(82)

\* 概算の厚さ

## 【0182】

マイクロ構造化高屈折率ハードコートサンプルの透明度、曇り度、及び補完的累積傾斜分布を、以前に表1に記載したように特徴付けた。マイクロ構造化表面の山の寸法も、以前に表2に記載したように特徴付けた。

## 【0183】

低屈折率組成物

米国特許出願公開第2007/0286994 A1号、0117項に記載されているように、表面改質SiO<sub>2</sub>ナノ粒子(HMDS/A174)シリカを調製した。

## 【0184】

L1成分は、テトラフルオロエチレン(TFE)とビニリレンフルオリド(VDF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのフリーラジカル重合性非晶質ターポリマー、並びに、フッ素含有率が70重量%で、Oakdale、MNのDyneon LLCから「Dyneon FPO3740」として入手可能なBr及びI含有硬化部位モノマー(固形分39.41重量%)を攪拌しながら、ある量のMEKに加えて、5重量%溶液を得ることによって作製した。続いて、攪拌しながら追加のMEKを加え、FPO3740の濃度を3%に更に希釈した。次に、HMDS/A174シリカ(固形分34.38重量%)のMEK中19.9%(重量%)ブレンドを攪拌しながらFPO3740/MEKブレンドに加えた。次に、Sartomerから「SR399」として入手可能なジペンタエリトリールペンタアクリレート20%(重量%)溶液をMEKと混合したものをFPO/MEK/HMDSシリカ混合物に加えた。最後に、更なる少量のMEKを加えて、総固形分を7%(重量%)まで希釈した。この溶液に、「Esacure KB1」(Gallarate、イタリア)(固形分1.48重量%)という商品名で入手可能なある量のベンジルジメチルケタール光開始剤をMEKに10%(重量%)で事前に希釈したものを加えた。更なるMEKを加えて、固形分率を更に4%まで低下させた。

## 【0185】

国際公開第2007/146509 A1号に記載されているように、下記の構成成分を用いて超分岐フルオロアクリレート(FPA)を調製した。

## 【0186】

10

20

30

40

【表 13】

材料の説明	機能(すなわち、モノマー、溶媒、開始剤など)	典型的な投入率
2, 3, 3, 3, 4, 4, 5, 5-オクタフルオロ-1, 6-ヘキサジアクリレート	モノマー	3. 91
CN-4000アクリレート	モノマー	1. 08
バゾ(VAZO)52	反応開始剤	0. 35
イソオクチルチオグリコエート	連鎖移動剤	0. 00005
エチルアセテート	溶媒	37. 61
メチルエチルケトン	溶媒	75. 05

## 【0187】

10

国際公開第2007/146509 A1号、43ページ、10行目に記載されているように、トリ8F HDDAマイケル付加体2を調製した。

## 【0188】

L2成分-エチルアセテートに10%(重量%)で事前に溶解させたSartomer CN4000を混合ベッセルに加えることによって作製した。続いて、エチルアセテートに5%(重量%)で事前に溶解させた超分岐フルオロアクリレート(FPA)、MEKに10%(重量%)で事前に溶解させたSartomer SR399、ブチルアセテートに5%(重量%)で事前に溶解させたトリ-8F HDDAという成分を該混合ベッセルに加えた。次に、メチルイソブチルケトンに33.5%(重量%)で事前に分散させたHMDS/A174シリカ(固形分30.5重量%)を加えた。光開始剤(「Lamberti Esacure One」として入手可能なオリゴ[2-ヒドロキシ-2-メチル-1-[4-(1-メチルビニル)フェニル]プロパン])(MEKに10%で事前に溶解させた固形分3重量%)を上記の混合ベッセルに加えた。最後に、更なる溶媒を上記調合物に加えて、固形分を4%にした。この組成物(すなわち硬化済み組成物)と、コーティング組成物中に用いる溶媒の固形分の重量%は、下記の表に示されている。

20

## 【0189】

下記の表に示されているように、L1、L2、A1106、及び「Cab-O-Sil TS530」として入手可能なヒュームドシリカから各種ブレンドを作製した。

## 【0190】

L8及びL9は、MEKに10%(重量%)の濃度で事前に溶解させたDyneon FPO3740を混合ベッセルに加えることによって作製した。続いて、このFPO3740をMEK及びMIBKで更に希釈した。この混合物に、エチルアセテートに10%(重量%)で事前に溶解させたSartomer CN4000と、エチルアセテートに5%(重量%)で事前に溶解させたFPA37を上記の混合ベッセルに加える。次に、メチルイソブチルケトンに33.5%(重量%)で事前に分散させたHMDS/A174シリカと、そのままの形のSartomer SR494を該混合ベッセルに加える。最後に、MEKに10%(重量%)で事前に溶解させたLamberti Esacure Oneを該混合ベッセルに加える。L8及びL9のものとして列挙されている各成分は、下記の表に記載されている順番かつ濃度で加える。

30

## 【0191】

40

低屈折率組成物が、-アミノプロピルトリメトキシシラン(「A1106」という商品名で、Wilton、CTのMomentive Performance Materialsから入手可能)のオリゴマー化生成物も含んでいたときには、メタノールに25%(重量%)で事前に希釈したこの成分をコーティングの直前、又はコーティングの最長24時間前に、上記の調合物に攪拌しながらゆっくり加えた。更なるMEKを加えて、コーティングに備えて固形分(%)を4%に低下させた。各低屈折率コーティング組成物において、更なるMEKを加えて、各コーティング組成物の固形分が4重量%になるようにした。

## 【0192】

【表 1 4】

成分	L2	L3	L4	L5
Dyaneon FPO3740		0	27. 61	27. 65
CN4000	15. 25	14. 56	4. 59	4. 37
FPA	15. 25	14. 56	4. 59	4. 37
A1106		4. 77	3. 43	5
HMDS/A174	30. 5	29. 12	33. 3	32. 9
SR399	15. 25	14. 56	18. 38	18. 19
トリ8F HDDA	20. 5	19. 57	6. 15	5. 86
KB1		0	1. 04	1. 04
Esacure 1	3. 0	2. 86	0. 9	0. 86
合計		100	99. 99	100. 24
MEK	63. 65	63. 29	89	88. 5
EtOAc	12. 11	12. 04	3. 63	3. 61
MeOH		0. 57	0. 09	0. 6
MIBK	2. 98	2. 96	0. 89	0. 88
CHO	5. 09	5. 06	1. 53	1. 52
BuOAC	16. 156	16. 06	4. 85	4. 82
合計	99. 99	99. 98	99. 99	99. 93

10

【 0 1 9 3】

【表 1 5】

成分	L6	L7	L8	L9
Dyaneon FPO3740	19. 71	28. 46	30	30. 77
CN4000	7. 65	4. 5	5	10. 69
FPA	7. 65	4. 5	10	10. 69
A1106	2. 47	0	5	1. 99
HMDS/A174	32. 49	33. 87	33. 5	28. 84
SR494		0	15	15. 41
SR399	17. 48	18. 72	0	0
トリ8F HDDA	10. 25	6. 03	0	0
KB1	0. 74	1. 07	0	0
Esacure 1	1. 5	0. 88	1. 5	1. 59
Cab-O-Sil TS530		2	0	0
コーティング溶液中の溶媒(%)				
合計	99. 94	100. 03	100	99. 98
MEK	81. 58	89	86. 8	76. 53
EtOAc	6. 04	3. 63	9. 8	12. 47
MeOH	0. 3	0	0. 6	0. 25
MIBK	1. 49	0. 89	2. 8	10. 75
CHO	2. 54	1. 53	0	0
BuOAC	8. 06	4. 85	0	0
合計	100. 01	99. 9	100	100

20

30

【 0 1 9 4】

低屈折率組成物のマイクロ構造化高屈折率ハードコートへの塗布

40

各反射防止層「F」を称号数字の同じマイクロ構造化高屈折率層「H」から調製した。すなわち、F 1 は、低屈折率層を更に含む H 1 から調製した。同様に、F 1 1 は、低屈折率層を更に含む H 1 1 から調製した。

【 0 1 9 5】

F 1、F 2 A 1、F 2 A 2、F 3、F 1 0 A、F 2 B、及び F 2 C - 事前に調製し硬化させたそれぞれのマイクロ複製高屈折率ハードコートの 6 インチ×12 インチ(15. 2 cm×30. 5 cm)のサンプルの一端に、低屈折率コーティングのビードを使い捨てピペットで塗布することによって、ハンドスプレッドコーティング(幅4インチ(10. 2 cm))を作製し、Websterの4号の巻線ロッド(メイヤーバー)をビード、フィルムの長さ全体に張り渡して、マイクロ構造化高屈折率ハードコート上に均一な湿潤コー

50

ティングを作製した。全ての低屈折率調合物をオープン内で乾燥させ（１分、６０）、Fusion SystemsのUVプロセッサ（窒素パージ、６００ワット／インチ（２３６．２Ｗ／ｃｍ）Ｈバルブ、１００％出力）にて３０fpm（０．１５ｍ／秒）（２パス）で硬化させたところ、約１００nmの乾燥低屈折率コーティングを得た。

【０１９６】

【表１６】

	LI溶液
F1	L6
F2A1	L2
F2A2	L3
F2	L5
F10A	L7
F2B	L9
F2C	L9

10

【０１９７】

ウェブコーターを用いて、シリンジポンプ又は圧力ポットのいずれかを使用して、毎分３０フィート（０．１５ｍ／秒）のウェブ速度で別の低屈折率調合物を塗布した。圧力ポットを使用するときには、溶液をダイの前にフィルター（０．５マイクロメートル）に通した。続いて、ポリエステル基材上の硬化済み高屈折率コーティング上に、このコーティングを塗布し、約１２０°F（４９）に設定したオープンに約１分通すことによって乾燥させた。次いで、Ｈバルブ、アルミニウム反射体を備えたUVシステム１００％出力、窒素下（酸素＜５０ppm）で、このコーティングを硬化させた。更なるプロセス条件は、下記の表に示されている。

20

【０１９８】

【表１７】

	LI溶液	ポンプのタイプ	流速(mL/分)	キャリパー(nm)	コーティング幅(インチ(cm))
F6	L4	シリンジ	4.6	536	4(10.2)
F8	L4	シリンジ	4.6	548	4(10.2)
F9	L4	シリンジ	4.6	559	4(10.2)
F4	L4	シリンジ	5	614	4(10.2)
F5	L4	シリンジ	4.6	547	4(10.2)
F10B	L8	圧力ポット	12.3	537	8(20.3)

30

【０１９９】

得られた硬化済み低屈折率層の厚みは約９０～１００ナノメートルであった。

本出願では、以下の態様が提供される。

１． 高屈折率層と、前記高屈折率層の上に配置された低屈折率表面層とを含む反射防止フィルムであって、その少なくとも３０％が少なくとも０．７度の傾斜規模であり、少なくとも２５％が１．３度未満の傾斜規模であるような相補累積傾斜規模分布を有する複数のマイクロ構造を前記低屈折率層が含み、前記反射防止フィルムが、埋め込まれたマット粒子を含まない、反射防止フィルム。

40

２． 高屈折率層と、前記高屈折率層の上に配置された低屈折率表面層とを含む反射防止フィルムであって、その少なくとも２５％が少なくとも０．７度の傾斜規模であり、少なくとも４０％が１．３度未満の傾斜規模であるような相補累積傾斜規模分布を有する複数のマイクロ構造を前記低屈折率層が含み、前記マイクロ構造の５０％以下が組み込まれたマット粒子を含む、反射防止フィルム。

３． 前記マイクロ構造の少なくとも３０％が、１．３度未満の傾斜規模を有する、態様

50

1 に記載のマットフィルム。

4 . 前記マイクロ構造の少なくとも 3 5 % が、 1 . 3 度未満の傾斜規模を有する、態様 1 に記載のマットフィルム。

5 . 前記マイクロ構造の少なくとも 4 0 % が、 1 . 3 度未満の傾斜規模を有する、態様 1 に記載のマットフィルム。

6 . 前記マイクロ構造の 1 5 % 未満が 4 . 1 度以上の傾斜規模である、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

7 . 前記マイクロ構造の 5 % 未満が 4 . 1 度以上の傾斜規模である、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

8 . 前記マイクロ構造の少なくとも 7 5 % が少なくとも 0 . 3 度の傾斜規模である、態様 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

9 . 前記表面層が、平均等価円直径が少なくとも 5 マイクロメートルである山を含む、態様 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

1 0 . 前記平均等価円直径が少なくとも 1 0 マイクロメートルである、態様 9 に記載の反射防止フィルム。

1 1 . 前記平均等価円直径が 3 0 マイクロメートル未満である、態様 9 又は 1 0 に記載の反射防止フィルム。

1 2 . 前記平均等価円直径が 2 5 マイクロメートル未満である、態様 9 又は 1 0 に記載の反射防止フィルム。

1 3 . 前記マイクロ構造化表面が、平均の長さが少なくとも 5 マイクロメートルである山を含む、態様 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

1 4 . 前記山の平均の長さが少なくとも 1 0 マイクロメートルである、態様 1 3 に記載の反射防止フィルム。

1 5 . 前記マイクロ構造化表面が、平均幅が少なくとも 5 マイクロメートルである山を含む、態様 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

1 6 . 前記山の平均幅が 1 5 マイクロメートル未満である、態様 1 5 に記載の反射防止フィルム。

1 7 . 前記フィルムの平均粗さ ( R a ) が 0 . 1 4 マイクロメートル未満である、態様 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

1 8 . 前記フィルムの平均最大表面高さ ( R z ) が 1 . 2 0 マイクロメートル未満である、態様 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

1 9 . 前記反射防止フィルムの透明度が少なくとも 7 0 % である、態様 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

2 0 . 前記反射防止フィルム、前記光学フィルムのヘイズ値が 1 0 % 以下である、態様 1 ~ 1 9 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

2 1 . マイクロ構造化高屈折率層と、前記高屈折率層の上に配置された低屈折率層とを含む反射防止フィルムであって、前記反射防止フィルムの透明度が 9 0 % 以下であり、平均表面粗さが少なくとも 0 . 0 5 マイクロメートルかつ 0 . 1 4 マイクロメートル以下であり、前記反射防止フィルムが、埋め込まれたマット粒子を含まない、反射防止フィルム。

2 2 . マイクロ構造化高屈折率層と、前記高屈折率層の上に配置された低屈折率層とを含む反射防止フィルムであって、前記反射防止フィルムの透明度が 9 0 % 以下であり、平均最大表面高さが少なくとも 0 . 5 0 マイクロメートルかつ 1 . 2 0 マイクロメートル以下であり、前記反射防止フィルムが、埋め込まれたマット粒子を含まない、反射防止フィルム。

2 3 . マイクロ構造化高屈折率層と、前記高屈折率層の上に配置された低屈折率層とを含む反射防止フィルムであって、前記反射防止フィルムの透明度が 9 0 % 以下であり、平均等価直径が少なくとも 5 マイクロメートルかつ 3 0 マイクロメートル以下である山を前記マイクロ構造化層が含み、前記マイクロ構造の 5 0 % 以下が、埋め込まれたマット粒子を含む反射防止フィルム。

10

20

30

40

50

24. 前記反射防止フィルムの平均明所視反射率が、550nmの波長において2%未満である、態様1~23のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

25. 前記高屈折率層が、屈折率が少なくとも1.60である重合性樹脂組成物の反応生成物を含む、態様1~24のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

26. 前記重合性樹脂組成物が、屈折率が少なくとも1.60であるナノ粒子を含む、態様25に記載の反射防止フィルム。

27. 前記ナノ粒子がジルコニアを含む、態様26に記載の反射防止フィルム。

28. 前記ナノ粒子が、カルボン酸末端基を含む化合物で表面改質されている、態様26又は27に記載のマットフィルム。

29. 前記化合物が、C<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>エステル繰り返し単位、又は少なくとも1つのC<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>エステル単位を含む、態様26に記載の反射防止フィルム。

30. 前記表面処理剤が、i)少なくとも1種の脂肪族無水物と、ii)少なくとも1種のヒドロキシポリカプロラクトン(メタ)アクリレートと、の反応生成物を含む、態様29に記載の反射防止フィルム。

31. 前記ナノ粒子が、脂肪族無水物と、ヒドロキシC<sub>2</sub>~C<sub>8</sub>アルキル(メタ)アクリレートとの反応によって調製された化合物によって、表面改質されている、態様29又は30に記載の反射防止フィルム。

32. 前記重合性樹脂組成物が、1種以上の芳香族ジ(メタ)アクリレートモノマーを約10~約20重量%の範囲の量で含む、態様25~31のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

33. 前記重合性樹脂組成物が、少なくとも3つの(メタ)アクリレート基を有する架橋剤を約5~約15重量%含む、態様25~32のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

34. 前記重合性樹脂組成物が、芳香族モノ(メタ)アクリレートモノマーを最大で約10重量%含む、態様25~33のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

35. 前記低屈折率層が、フリーラジカル重合性フッ素化ポリマーを含む、態様1~34のいずれか一項のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

36. 前記フリーラジカル重合性フッ素化ポリマーが、超分岐構造を有するポリマー種を含む、態様35に記載の反射防止フィルム。

37. 前記フリーラジカル重合性フッ素化ポリマーが、i)フッ素含有率が少なくとも25重量%である少なくとも1種のフリーラジカル重合性多官能性物質と、ii)任意で、フッ素含有率が0~25重量%未満の範囲である少なくとも1種のフリーラジカル重合性多官能性物質との反応生成物であって、多官能性物質の総量が、前記重合性有機組成物の固形分(重量%)に対して少なくとも約25重量%である、反応生成物を含む、態様36に記載の反射防止フィルム。

38. 前記フリーラジカル重合性フッ素化ポリマーが、TFE、VDF、及びHFPから選択される少なくとも2つの構成モノマーを含むとともに、硬化部位モノマーを含む少なくとも1つのハロゲン由来の反応性官能基を有する、態様35に記載の反射防止フィルム。

39. 前記低屈折率が、フッ素含有率が少なくとも約25重量%である少なくとも1種のフリーラジカル重合性フッ素化モノマーを含む、態様35~38のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

40. 前記低屈折率層がアミノシランカップリング剤を更に含む、態様35~39のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

41. 前記低屈折率層がヒュームドシリカを更に含む、態様35~40のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

42. カルボン酸末端基、及びC<sub>3</sub>~C<sub>8</sub>エステル繰り返し単位又は少なくとも1つのC<sub>6</sub>~C<sub>16</sub>エステル単位を含む化合物で表面改質した40重量%~70重量%のジルコニアナノ粒子と、約10~約20重量%の範囲の量の、1種以上の芳香族ジ(メタ)アクリレートモノマーと、少なくとも3つの(メタ)アクリレート基を有する1重量%~15

10

20

30

40

50

重量%の架橋剤と、最大で5重量%の芳香族モノ(メタ)アクリレートモノマーと、を含む高屈折率の重合性樹脂組成物。

43. 前記芳香族モノ(メタ)アクリレートモノマーがビフェニルモノマーである、態様42に記載の高屈折率の重合性樹脂組成物。

44. 超分岐構造を有するポリマー種を含む第1のフリーラジカル重合性フッ素化ポリマーと、TFE、VDF、及びHFPから選択される少なくとも2つの構成モノマーを含むと共に、硬化部位モノマーを含む少なくとも1つのハロゲン由来の反応性官能基を有する第2のフリーラジカル重合性フッ素化ポリマーと、を含む低屈折率の重合性組成物。

45. 前記第1のフリーラジカル重合性フッ素化ポリマーが、i) フッ素含有率が少なくとも25重量%である少なくとも1種のフリーラジカル重合性多官能性物質と、ii) 任意で、フッ素含有率が0~25重量%未満の範囲である少なくとも1種のフリーラジカル重合性多官能性物質との反応生成物であって、多官能性物質の総量が、前記重合性有機組成物の固形分(重量%)に対して少なくとも約25重量%である、反応生成物を含む、態様44に記載の低屈折率の重合性組成物。

46. 前記低屈折率が、フッ素含有率が少なくとも約25重量%である少なくとも1種のフリーラジカル重合性フッ素化モノマーを更に含む、態様44又は45に記載の低屈折率の重合性組成物。

47. 前記低屈折率層がアミノシランカップリング剤を更に含む、態様44~46のいずれか一項に記載の低屈折率の重合性組成物。

48. 前記低屈折率層が表面改質シリカを更に含む、態様44~47のいずれか一項に記載の低屈折率の重合性組成物。

10

20

【図1A】

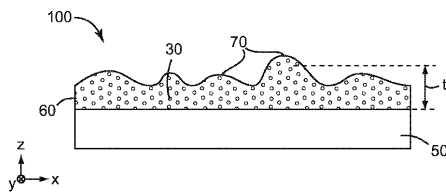


FIG. 1A

【図1B】

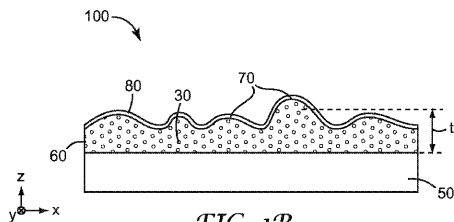


FIG. 1B

【図2A】

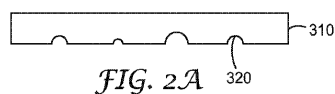


FIG. 2A

【図2B】

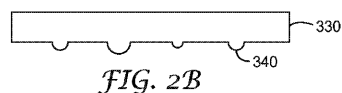


FIG. 2B

【図3A】

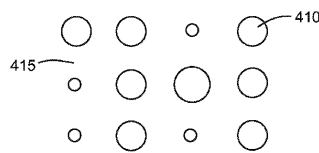


FIG. 3A

【図3B】

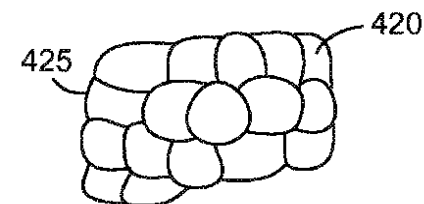


FIG. 3B

【図4】

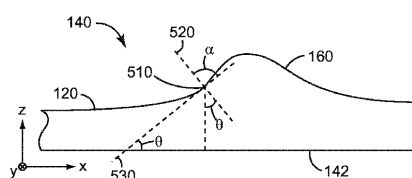


FIG. 4



【図 5】

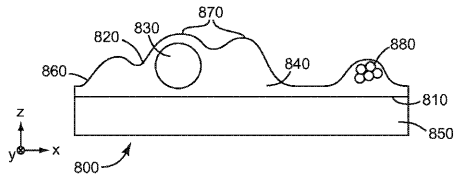


FIG. 5

【図 6】

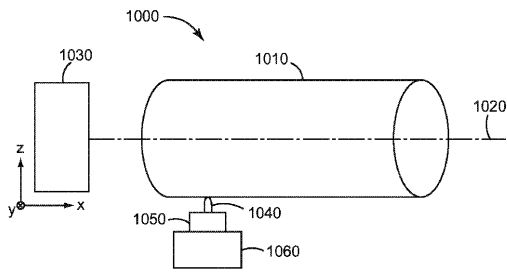


FIG. 6

【図 7 A】

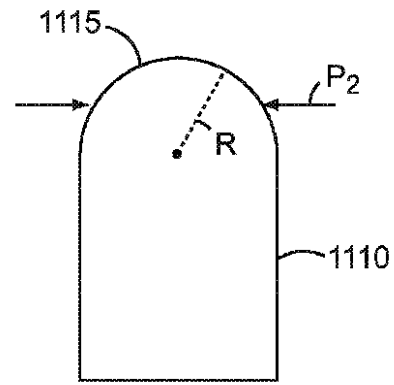


FIG. 7A

【図 7 B】

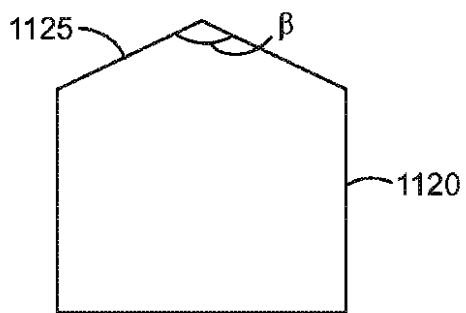


FIG. 7B

【図 7 D】

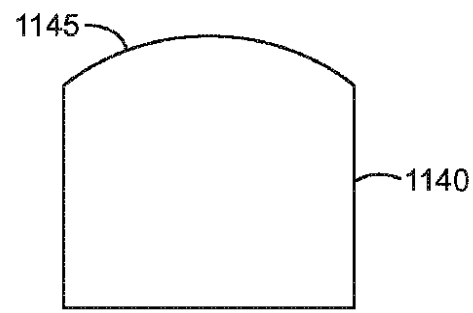


FIG. 7D

【図 7 C】

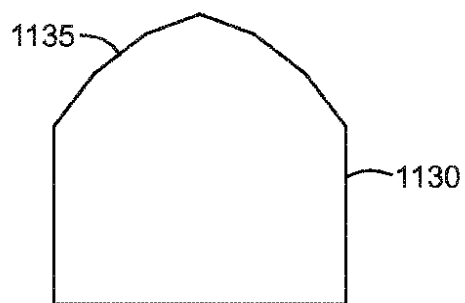


FIG. 7C

【図 8 A】

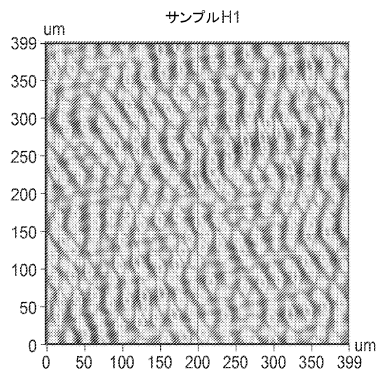


FIG. 8A

【図 8 B】

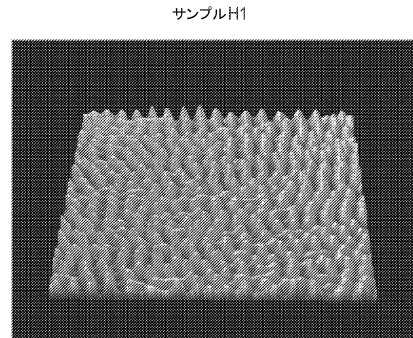


FIG. 8B

【図 8 C】

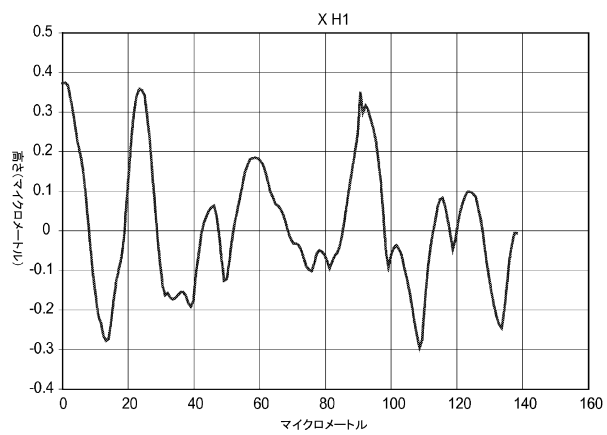


FIG. 8C

【図 8 D】

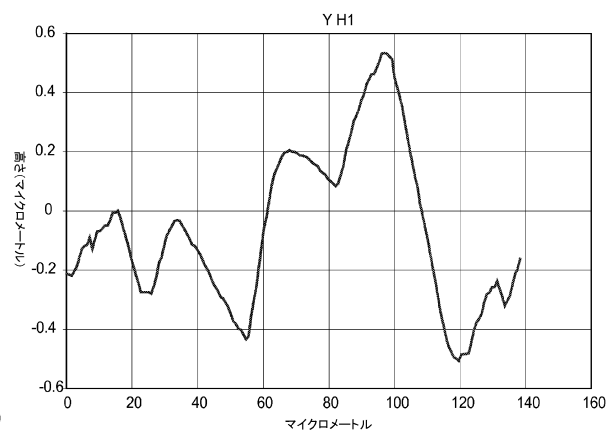


FIG. 8D

【図 9 A】

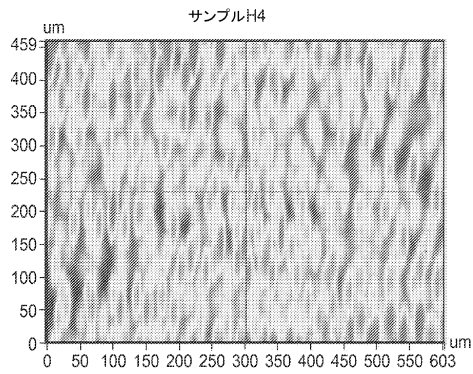


FIG. 9A

【図 9 B】

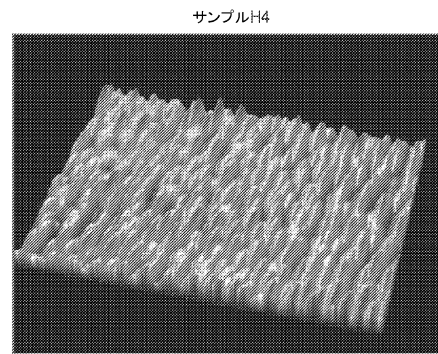


FIG. 9B

【図 9 C】

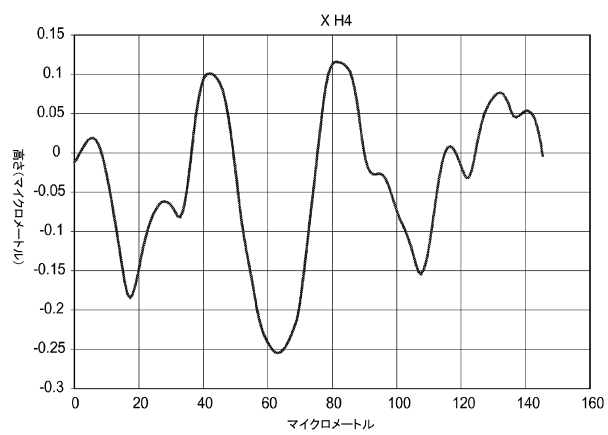


FIG. 9C

【図 9 D】

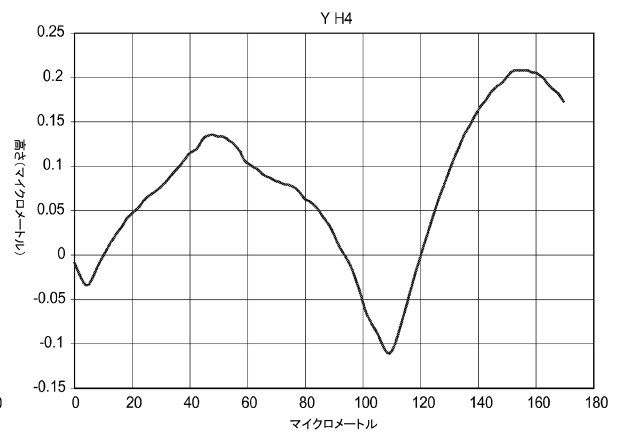


FIG. 9D

【図 10 A】

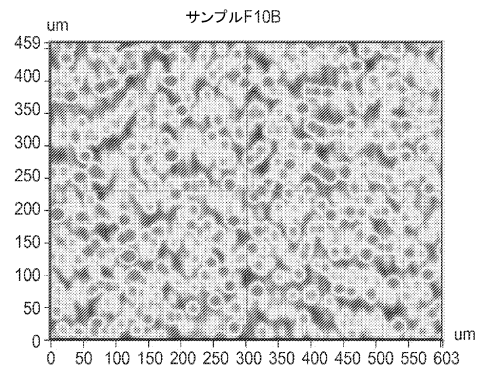


FIG. 10A

【図 10 B】

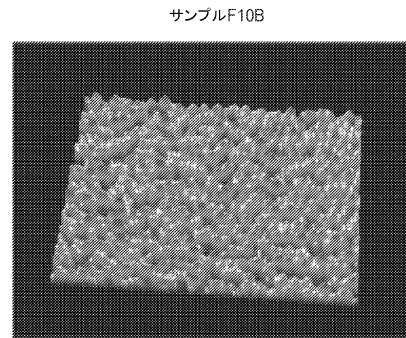


FIG. 10B

【図 10 C】

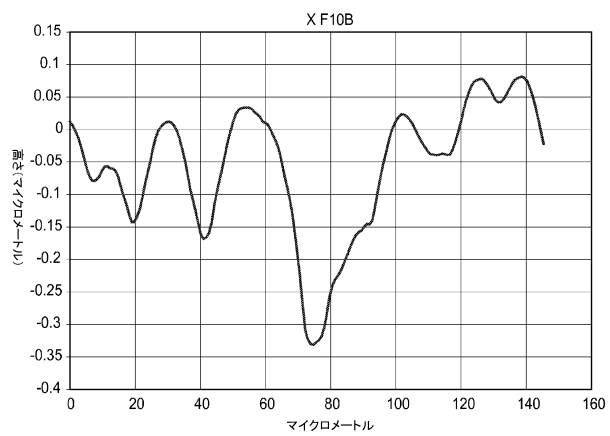


FIG. 10C

【図 10 D】

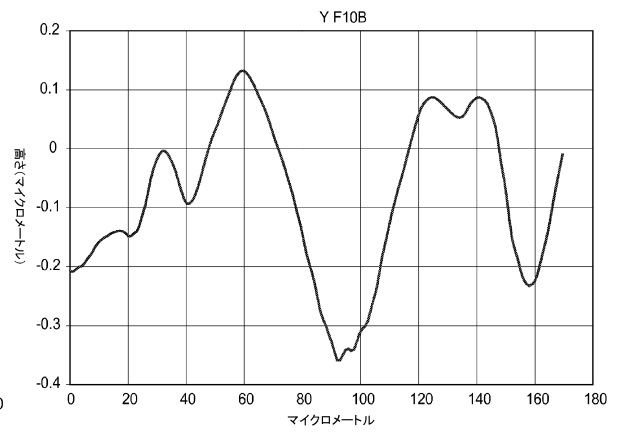


FIG. 10D

【図 1 1】

【図 1 2】

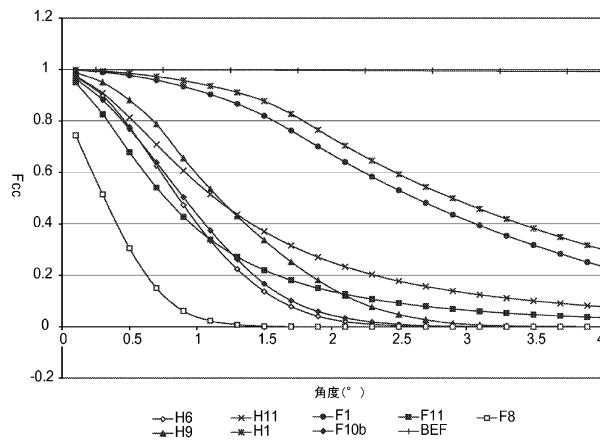


FIG. 11

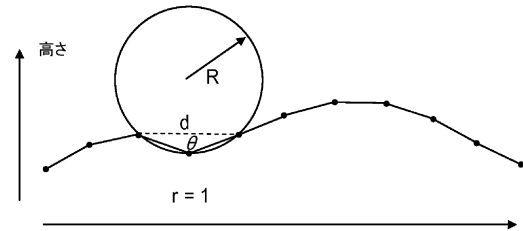


FIG. 12

## フロントページの続き

- (74)代理人 100098486  
弁理士 加藤 憲一
- (72)発明者 ウォーカー, クリストファー ピー. ジュニア  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ティーボウ, クリストファー ピー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ファム, トリ ディー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 コン, スティーブン エイチ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 アロンソン, ジョセフ ティー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 リンドストローム, カイル ジェイ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ガーラック, マイケル ケー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 トイ, ミッシェル エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 マッケンジー, トーン エル.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 レンストローム, アンソニー エム.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ヤベル, ロバート エー.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター
- (72)発明者 ジョンソン, ミッチェル エー.エフ.  
アメリカ合衆国, ミネソタ州, セント ポール, ポスト オフィス ボックス 3 3 4 2 7  
, スリーエム センター

審査官 池田 博一

- (56)参考文献 特開2010-079099(JP,A)  
特開2007-108724(JP,A)  
国際公開第2010/002562(WO,A1)  
特開2008-233870(JP,A)  
特表2011-527027(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 B      1 / 1 1 1