

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2019年3月14日(14.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/049578 A1

(51) 国際特許分類:

G02B 1/11 (2015.01) **G02B 1/14** (2015.01)
B32B 27/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/029480

(22) 国際出願日: 2018年8月6日(06.08.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2017-172771 2017年9月8日(08.09.2017) JP
特願 2018-020018 2018年2月7日(07.02.2018) JP
特願 2018-020017 2018年2月7日(07.02.2018) JP

(71) 出願人: 株式会社ダイセル (**DAICEL CORPORATION**) [JP/JP]; 〒5300011 大阪府大阪市北区大深町3番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 榊原 隆 広 (**SAKAKIBARA, Takahiro**); 〒1088230 東京都港区港南2-1-8-1 株

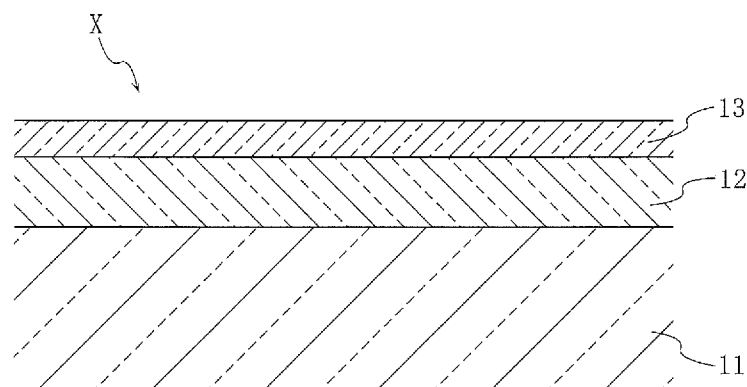
式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 梅本 浩一 (**UMEMOTO, Kouichi**); 〒1088230 東京都港区港南2-1-8-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 小嶋 良太 (**KOJIMA, Ryouta**); 〒1088230 東京都港区港南2-1-8-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP). 蔭山 宏樹 (**KAGEYAMA, Hiroki**); 〒1088230 東京都港区港南2-1-8-1 株式会社ダイセル内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人後藤特許事務所 (**GOTO & CO.**); 〒5300038 大阪府大阪市北区紅梅町2番18号 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: ANTI-REFLECTION FILM

(54) 発明の名称: 反射防止フィルム



(57) **Abstract:** This anti-reflection film (X) has a laminated structure including a base material (11), a hard coat layer (12), and an anti-reflection layer (13). The anti-reflection layer (13) includes a curable resin, low refractive index particles, and diamond nanoparticles. The anti-reflection layer (13) may also include a fluorine-containing curable compound. This anti-reflection film is suitable for achieving excellent anti-reflection properties and high scratch resistance.

(57) 要約: 本発明の反射防止フィルム(X)は、基材(11)と、ハードコート層(12)と、反射防止層(13)とを含む積層構造を有する。反射防止層(13)は、硬化性樹脂と、低屈折率粒子と、ナノダイヤモンド粒子とを含む。反射防止層(13)は、更にフッ素含有硬化性化合物を含んでもよい。このような反射防止フィルムは、高い反射防止性ととも高い耐擦傷性を実現するのに適する。

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 反射防止フィルム

技術分野

[0001] 本発明は、反射防止フィルムに関する。また、本願は、2017年9月8日付の日本出願 特願2017-172771号、2018年2月7日付の日本出願 特願2018-020017号、および2018年2月7日付の日本出願 特願2018-020018号に基づく優先権を主張し、これら出願に記載されている全ての内容を援用するものである。

背景技術

[0002] タブレットPCや各種テレビなどにおけるディスプレイの表面には、外光反射を低減するための反射防止フィルムが設けられる場合がある。反射防止フィルムは、例えば、低屈折率粒子を含む反射防止層を最表層として有する。このような反射防止フィルムに関する技術については、例えば下記の特許文献1～3に記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2009-151270号公報
特許文献2：特開2014-197135号公報
特許文献3：特開2017-40936号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 反射防止フィルムの反射防止層における低屈折率粒子の含有量が多いほど、当該反射防止層の正味の屈折率は低い傾向にあり、当該反射防止層ないし反射防止フィルムの反射防止機能を確保しやすい。しかしながら、反射防止層においては、低屈折率粒子の含有量が多いほど耐擦傷性が低下する傾向にある。従来、反射防止層ないし反射防止フィルムの耐擦傷性の向上を目的として、最表層である反射防止層に所定のシリカ粒子が配合されることがある

ものの、十分な耐擦傷性が得られない場合がある。

[0005] 本発明は、このような事情のもとで考え出されたものであり、高い反射防止性ととも高い耐擦傷性を実現するのに適した反射防止フィルムを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明により提供される反射防止フィルムは、基材と、反射防止層と、当該基材および反射防止層の間に位置するハードコート層とを含む積層構造を有する。反射防止層は、硬化性樹脂と、低屈折率粒子と、ナノダイヤモンド粒子とを含む。本発明において、低屈折率粒子とは、屈折率 $1.10 \sim 1.45$ を示す粒子をいうものとする。屈折率は、JIS K 7142に準拠して測定することができる。また、本発明において、ナノダイヤモンド粒子は、ナノダイヤモンドの一次粒子であってもよいし、ナノダイヤモンドの二次粒子であってもよい。ナノダイヤモンド一次粒子とは、粒径 10 nm 以下のナノダイヤモンドをいうものとする。

[0007] 本反射防止フィルムは、基材と、ハードコート層と、反射防止層とを含む積層構造を有するところ、上述のように、反射防止層は低屈折率粒子を構成成分に含む。このような構成は、本反射防止フィルムにおいて高い反射防止性を実現するのに適する。また、本反射防止フィルムは、上述のように、基材と反射防止層との間にハードコート層を有する。このような構成は、本反射防止フィルムにおいて高い耐擦傷性を実現するのに適する。加えて、本反射防止フィルムにおいてそのようなハードコート層と共に積層構造をなす反射防止層は、上述のようにナノダイヤモンド粒子を構成成分に含む。機械的強度の極めて高いダイヤモンドの微粒子であるナノダイヤモンド粒子を、ハードコート層と共に積層構造をなす反射防止層が含むという当該構成は、反射防止層ないし本反射防止フィルムにおいて高い耐擦傷性を実現するのに適する。以上のように、本反射防止フィルムは、高い反射防止性ととも高い耐擦傷性を実現するのに適するのである。

[0008] 反射防止層は、好ましくはフッ素含有硬化性化合物を更に含む。このよう

な構成は、反射防止層の露出面における防汚性や、撥水性、撥油性、滑り性、指紋の拭き取りやすさ等の観点から好ましい。

[0009] ナノダイヤモンド粒子は、好ましくは、シランカップリング剤を伴う表面修飾ナノダイヤモンド粒子である。シランカップリング剤は、無機材料との間で化学結合を生じることとなるケイ素含有反応性基と、当該ケイ素に結合している有機鎖とを併有する、有機ケイ素化合物である。表面修飾ナノダイヤモンド粒子のシランカップリング剤は、その反応性基にてナノダイヤモンド粒子表面との間で共有結合を生じて当該粒子に結合しうるものである。本発明において、シランカップリング剤は、好ましくは、ナノダイヤモンド粒子に結合し、且つ、(メタ)アクリロイル基またはアルキル基を含む有機鎖を有する。(メタ)アクリロイル基は、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を意味するものとする。シランカップリング剤の(メタ)アクリロイル基含有有機鎖は、好ましくは、アクリル酸プロピルおよび／またはメタクリル酸プロピルである。また、シランカップリング剤の有機鎖としてのアルキル基は、好ましくは炭素数1～18のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。これら構成は、ナノダイヤモンド粒子について反射防止層中での良好な分散状態を実現するのに適し、従って、反射防止層ひいては反射防止フィルムについて高い透明性を実現するのに適する。

[0010] ナノダイヤモンド粒子（表面修飾ナノダイヤモンド粒子である場合も含む）の粒径D50は、好ましくは100nm以下、より好ましくは30nm以下である。このような構成は、反射防止層について高い透明性を実現するうえで好適であり、従って、反射防止フィルムについて高い透明性を実現するうえで好適である。

[0011] 低屈折率粒子は、好ましくは中空シリカ粒子である。また、低屈折率粒子の平均粒子径は、好ましくは50～70nmである。これら構成は、反射防止層ないし反射防止フィルムにおいて良好な反射防止性を実現するうえで好適である。低屈折率粒子の平均粒子径とは、動的光散乱法で測定される微粒子粒径分布より得られる当該微粒子の平均粒子径をいうものとする。

- [0012] 反射防止層における低屈折率粒子とナノダイヤモンド粒子との質量比は、好ましくは99：1～84：16の範囲にある。このような構成は、本反射防止フィルムにおける反射防止性と耐擦傷性とのバランスを図るのに適する。
- [0013] 反射防止層中の硬化性樹脂は、好ましくは、(メタ)アクリロイル基含有化合物の重合物である。このような構成は、反射防止層ないし本反射防止フィルムにおいて高い耐擦傷性を実現するのに適する。また、反射防止層中の硬化性樹脂が(メタ)アクリロイル基含有化合物の重合物であり、且つ、反射防止層中のナノダイヤモンド粒子が、表面有機鎖中に(メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤を伴う表面修飾ナノダイヤモンド粒子である場合には、当該反射防止層の形成時に硬化性樹脂成分が重合する過程において表面修飾ナノダイヤモンド粒子の表面有機鎖中の(メタ)アクリロイル基と硬化性樹脂成分とを反応させやすく、従って、ナノダイヤモンド粒子について反射防止層中での良好な分散状態を実現しやすい。反射防止層中にナノダイヤモンド粒子が良好に分散することは、反射防止層ひいては反射防止フィルムについて高い透明性を実現するのに資する。
- [0014] 本発明の反射防止フィルムのヘーズは、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下、より好ましくは0.4%以下、より好ましくは0.2%以下である。本発明において、ヘーズとは、JIS K 7136に準拠して測定される値とする。本反射防止フィルムにおいて、ヘーズがこれらの程度に抑えられているという構成は、良好な透明性を確保するうえで好ましい。
- [0015] 本発明の反射防止フィルムにおける反射防止層側の視感反射率は、好ましくは0.5～2.0%の範囲、より好ましくは0.5～1.7%の範囲、より好ましくは0.5～1.5%の範囲にある。本反射防止フィルムにおいて、視感反射率がこれらの程度に抑えられているという構成は、高い反射防止性を実現するうえで好ましい。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の一の実施形態に係る反射防止フィルムの部分断面図である。

[図2]本発明に係る反射防止フィルムの反射防止層の構成成分として用いられる表面修飾ナノダイヤモンド粒子の作製方法の一例の工程図である。

発明を実施するための形態

[0017] 図1は、本発明の一の実施形態に係る反射防止フィルムXの部分断面図である。反射防止フィルムXは、基材11と、ハードコート層12と、反射防止層13とを含む積層構造を有する。反射防止フィルムXは、その積層構造中に他の層を有してもよい。このような反射防止フィルムXは、例えば、光学部材の表面での外光反射の低減のために当該表面に設けられて使用されるものである。光学部材としては、例えば、液晶ディスプレイや、有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、プラズマディスプレイなどのフラットパネルディスプレイ用の透明基板、および、タッチパネル用透明パネルが、挙げられる。

[0018] 基材11は、透明基材であり、例えば、光が透過することが可能な透明な樹脂フィルムよりなる。基材11のための透明な樹脂フィルムとしては、例えば、セルロースアセテート系フィルム、ポリエステル系フィルム、ポリカーボネート系フィルム、およびポリノルボルネン系フィルムが挙げられる。セルロースアセテート系フィルムとしては、例えば、トリアセチルセルロースフィルム、ジアセチルセルロースフィルム、セルロースアセテートプロピオネートフィルム、およびセルロースアセテートブチレートフィルムが挙げられる。ポリエステル系フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレートフィルムおよびポリエチレンナフタレートフィルムが挙げられる。基材11は、単一の樹脂フィルムから構成されてもよいし、複数の樹脂フィルムの積層構造を有してもよい。反射防止フィルムXにおいて十分な透明性を実現するという観点からは、基材11の厚さは、好ましくは400 μ m以下、より好ましくは200 μ m以下、より好ましくは100 μ m以下である。

[0019] ハードコート層12は、基材11および反射防止層13の間に位置し、少なくとも反射防止層13側表面の鉛筆硬度が例えば2H以上の硬さを有する

。ハードコート層12は、例えば、複数の(メタ)アクリロイル基を有する多官能(メタ)アクリレートのモノマーおよび／またはオリゴマーの重合物ないし硬化物を少なくとも含む。「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基および／またはメタクリロイル基を意味する。「(メタ)アクリレート」は、アクリレートおよび／またはメタクリレートを意味する。そのようなハードコート層12を形成するための組成物に含有されるモノマーやオリゴマーをなす多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、二官能(メタ)アクリレート、三官能(メタ)アクリレート、および、四官能以上の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。二官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、およびノナンジオールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。三官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、およびジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが挙げられる。四官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、およびジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレートが挙げられる。ハードコート層形成用組成物は、一種類の多官能(メタ)アクリレートを含んでもよいし、二種類以上の多官能(メタ)アクリレートを含んでもよい。ハードコート層形成用組成物中のモノマーやオリゴマーにおける多官能(メタ)アクリレートの割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは75質

量%以上である。

[0020] ハードコート層形成用組成物は、(メタ)アクリロイル基を一つ有する単官能(メタ)アクリレートを含んでもよい。そのような単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、EO変性フェノール(メタ)アクリレート、EO変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、およびEO変性2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。ハードコート層形成用組成物は、一種類の単官能(メタ)アクリレートを含んでもよいし、二種類以上の単官能(メタ)アクリレートを含んでもよい。また、ハードコート層形成用組成物は、アクリル系のオリゴマーとして、エポキシ(メタ)アクリレートや、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどを含んでもよい。

[0021] ハードコート層形成用組成物は、形成されるハードコート層12の強度や平滑性を確保するという観点から、フッ素含有硬化性化合物を含有するのが好ましい。そのようなフッ素含有硬化性化合物としては、例えば、フッ化アルキル(メタ)アクリレート、フッ化(ポリ)オキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、フッ素含有エポキシ樹脂、およびフッ素含有ウレタン樹脂が挙げられる。フッ化アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、およびトリフルオロエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。フッ化(ポリ)オキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、フルオロエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、およびフルオロプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。このようなフッ素含有硬化性化合物の市販品としては、例えば、Omnova Solutionの「Polyfox 3320」、信越化学工業株式会社の「KY-1203」、DIC株式会社の「メガファック RS-90」、および、ダイキン工業株式会社の「オプツールDSX」が挙げられる。

[0022] ハードコート層形成用組成物は、好ましくは重合開始剤を含む。重合開始

剤としては、光重合開始剤および熱重合開始剤が挙げられる。光重合開始剤としては、例えば、過酸化エステル類、その他の過酸化物類、ベンゾイン類、アセトフェノン類、シクロヘキシルフェニルケトン類、アントラキノン類、チオキサントン類、ケタール類、ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、キサントン類、およびチタノセン化合物が挙げられる。過酸化エステル類としては、例えば、3,3',4,4'-テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3,3'-ジ(t-ブチルパーオキシカルボニル)-4,4'-ジ(メトキシカルボニル)ベンゾフェノン、およびt-ブチルペルオキシベンゾエートが挙げられる。上記過酸化物類としては、例えば、t-ブチルヒドロペルオキシドおよびジ-t-ブチルペルオキシドが挙げられる。ベンゾイン類としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、およびベンゾインエチルエーテルが挙げられる。アセトフェノン類としては、例えば、アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2,2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、および1,1-ジクロロアセトフェノンが挙げられる。シクロヘキシルフェニルケトン類としては、例えば1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンが挙げられる。アントラキノン類としては、例えば、2-メチルアントラキノンおよび2-エチルアントラキノンが挙げられる。チオキサントン類としては、例えば、2,4-ジメチルチオキサントンおよび2,4-ジエチルチオキサントンが挙げられる。ケタール類としては、例えば、アセトフェノンジメチルケタールおよびベンジルジメチルケタールが挙げられる。熱重合開始剤として、例えば、アゾ化合物、有機過酸化物、および過酸化水素が挙げられる。アゾ化合物としては、例えば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、ジエチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)、およびジブチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)が挙げられる。有機過酸化物としては、例えば、ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシピバレート、および1,1-ピ

ス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンが挙げられる。

[0023] ハードコート層形成用組成物は、その塗工性等を調整するうえでは溶剤を含むのが好ましい。溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、トルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシブチルアセテート、メトキシプロピルアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシブタノール、エトキシエタノール、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、およびテトラヒドロフランが挙げられる。

[0024] ハードコート層12ないしハードコート層形成用組成物は、更に、消泡剤、光増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、レベリング剤、界面活性剤、増量剤、顔料、染料、防錆剤、帯電防止剤、可塑剤など、各種の添加剤を含んでもよい。また、ハードコート層12ないしハードコート層形成用組成物は、上述した以外の重合性成分を含んでもよい。

[0025] 反射防止フィルムXにおける透明性とハードコート層12の硬さとのバランスの観点からは、ハードコート層12の厚さは、好ましくは1～30 μm 、より好ましくは3～10 μm である。

[0026] 反射防止フィルムXにおける反射防止層13は、硬化性樹脂と、低屈折率粒子と、ナノダイヤモンド粒子とを含む。反射防止層13の正味の屈折率は、ハードコート層12の正味の屈折率より低く、例えば1.3～1.4である。屈折率の測定は、JIS K 7142に準拠して行うことができる。

[0027] 反射防止層13中の硬化性樹脂は、本実施形態では、(メタ)アクリロイル基含有化合物の重合物である。このような硬化性樹脂を形成するための成分は、好ましくは、光照射や加熱によって重合反応を進行させて硬化型アクリル樹脂を形成するためのモノマーおよび／またはオリゴマーを含む。そのようなモノマーや、オリゴマーをなすためのモノマーとしては、多官能(メタ)

アクリレートを用いることができる。多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、二官能(メタ)アクリレート、三官能(メタ)アクリレート、および四官能以上の多官能(メタ)アクリレートが挙げられる。二官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、およびノナンジオールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。三官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、トリメチロールエタントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、およびジペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレートが挙げられる。四官能以上の多官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジトリメチロールプロパンペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、およびジトリメチロールプロパンヘキサ(メタ)アクリレートが挙げられる。硬化性樹脂形成成分中のモノマーや、硬化性樹脂形成成分中のオリゴマーをなすためのモノマーとしては、一種類の多官能(メタ)アクリレートを用いてもよいし、二種類以上の多官能(メタ)アクリレートを用いてもよい。硬化性樹脂形成成分における多官能(メタ)アクリレートの割合は、好ましくは50質量%以上、より好ましくは75質量%以上である。

[0028] 硬化性樹脂形成成分は、(メタ)アクリロイル基を一つ有する単官能(メタ)アクリレートを含んでもよい。そのような単官能(メタ)アクリレートとしては、例えば、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、

EO変性フェノール(メタ)アクリレート、EO変性ノニルフェノール(メタ)アクリレート、およびEO変性2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートが挙げられる。硬化性樹脂形成成分は、一種類の単官能(メタ)アクリレートを含んでもよいし、二種類以上の単官能(メタ)アクリレートを含んでもよい。また、硬化性樹脂形成成分は、アクリル系のオリゴマーとして、エポキシ(メタ)アクリレートや、ポリエステル(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレートなどを含んでもよい。

[0029] 硬化性樹脂形成成分は、反射防止層13の強度や表面滑り性を確保するという観点から、フッ素含有硬化性化合物を含有するのが好ましい。反射防止層13の強度や表面滑り性が高いことは、反射防止層13ないし反射防止フィルムXにおいて高い耐擦傷性を実現するのに資する。反射防止層13のためのフッ素含有硬化性化合物としては、例えば、フッ化アルキル(メタ)アクリレート、フッ化(ポリ)オキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、フッ素含有エポキシ樹脂、およびフッ素含有ウレタン樹脂が挙げられる。フッ化アルキル(メタ)アクリレートとしては、例えば、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレート、およびトリフルオロエチル(メタ)アクリレートが挙げられる。フッ化(ポリ)オキシアルキレングリコールジ(メタ)アクリレートとしては、例えば、フルオロエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、およびフルオロプロピレングリコールジ(メタ)アクリレートが挙げられる。このようなフッ素含有硬化性化合物の市販品としては、例えば、Omnova Solutionの「Polyfox 3320」、信越化学工業株式会社の「KY-1203」、DIC株式会社の「メガファック RS-90」、および、ダイキン工業株式会社の「オブツールDSX」が挙げられる。

[0030] 硬化性樹脂形成成分は、好ましくは重合開始剤を含む。重合開始剤としては、ハードコート層形成用組成物中の重合開始剤として上述した各種の光重合開始剤および各種の熱重合開始剤が挙げられる。

[0031] 反射防止層13中の低屈折率粒子は、本実施形態では、屈折率1.10～1.45を示す粒子である。屈折率は、JIS K 7142に準拠して測定する

ことができる。低屈折率粒子の構成材料としては、例えば、 MgF_2 、 LiF 、 AlF 、 $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}$ 、および Na_3AlF_6 が挙げられる。また、低屈折率粒子としては、中空粒子など、粒子内部に空隙を有する粒子を用いてもよい。粒子内部に空隙を有する粒子は、構成材料部分の屈折率と空隙部分の空気の屈折率（約1）とがあいまって、正味の屈折率が低い。反射防止層13において硬さを確保しつつ効率よく低屈折率化を図るという観点からは、低屈折率粒子は中空シリカ粒子であるのが好ましい。低屈折率粒子の市販品としては、例えば、日揮触媒化成株式会社の「スルーリア4320」「スルーリア5320」および日鉄鉱業株式会社の「シリナックス」が挙げられる。

[0032] 反射防止層13中の低屈折率粒子の平均粒子径は、反射防止層13ないし反射防止フィルムXにおいて良好な反射防止性を実現するという観点からは、好ましくは50～70nmである。低屈折率粒子の平均粒子径とは、動的光散乱法で測定される微粒子粒径分布より得られる当該微粒子の平均粒子径をいうものとする。

[0033] 反射防止層13における低屈折率粒子の含有割合は、例えば10～90質量%であり、好ましくは30～70質量%である。

[0034] 反射防止層13中のナノダイヤモンド粒子は、ナノダイヤモンドの一次粒子であってもよいし、ナノダイヤモンドの二次粒子であってもよい。ナノダイヤモンド一次粒子とは、粒径10nm以下のナノダイヤモンドをいうものとする。また、ナノダイヤモンド粒子は、好ましくは、後述のように爆轟法によって生成したナノダイヤモンド粒子（爆轟法ナノダイヤモンド粒子）である。爆轟法によると、一次粒子径が10nm以下のナノダイヤモンド粒子を適切に合成することが可能である。

[0035] 反射防止層13中のナノダイヤモンド粒子は、分散安定性の観点からは、表面にシランカップリング剤が結合している表面修飾ナノダイヤモンド粒子であるのが好ましい。シランカップリング剤とは、無機材料との間で化学結合を生じることとなる、ケイ素を含む反応性基と、当該ケイ素に結合してい

る有機鎖とを併有する有機ケイ素化合物であるところ、上記表面修飾ナノダイヤモンド粒子のシランカップリング剤は、その反応性基にてナノダイヤモンド粒子の表面との間で共有結合を生じてナノダイヤモンド粒子に結合している。ナノダイヤモンド粒子に結合しているシランカップリング剤をなすこととなるシランカップリング剤の反応性基としては、シラノール基 ($-Si-OH$)、および、シラノール基を生じ得る加水分解性基が挙げられる。そのような加水分解性基としては、例えば、ケイ素に結合しているメトキシ基やエトキシ基などアルコキシシリル基、ケイ素に結合している塩素や臭素などハロシリル基、および、ケイ素に結合しているアセトキシ基が挙げられる。これら加水分解性基は、加水分解反応を経てシラノール基を生じ得る。当該シランカップリング剤のシラノール基とナノダイヤモンド表面の例えば水酸基との間での脱水縮合反応を経て、当該シランカップリング剤とナノダイヤモンド表面との間に化学結合が生じ得る。シランカップリング剤の有機鎖は、好ましくは、(メタ)アクリロイル基またはアルキル基を含む。このような構成によると、反射防止層 13 において表面修飾ナノダイヤモンド粒子の分散安定化を図りやすい。(メタ)アクリロイル基含有有機鎖は、好ましくは、アクリル酸プロピルおよび／またはメタクリル酸プロピルである。シランカップリング剤の有機鎖をなすアルキル基は、好ましくは炭素数 1～18 のアルキル基であり、より好ましくはメチル基である。このような表面修飾ナノダイヤモンド粒子におけるシランカップリング剤としては、例えば、アクリル酸 3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸 3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸 3-(メチルジメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸 3-(メチルジエトキシシリル)プロピル、メタクリル酸 3-(トリエトキシシリル)プロピル、およびトリメトキシ(メチル)シランが挙げられる。

[0036] 表面修飾ナノダイヤモンド粒子におけるシランカップリング剤がその有機鎖において(メタ)アクリロイル基を含んでいる場合、硬化性樹脂形成用の上述のモノマーやオリゴマーが重合する過程において、表面修飾ナノダイヤモンド粒子の表面有機鎖中の(メタ)アクリロイル基を当該モノマーやオリゴマ

ーと反応させて、当該ナノダイヤモンド粒子を硬化性樹脂中に取り込ませやすい。このようなシランカップリング剤としては、例えば、アクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(メチルジメトキシシリル)プロピル、メタクリル酸3-(メチルジエトキシシリル)プロピル、およびメタクリル酸3-(トリエトキシシリル)プロピル、が挙げられる。

[0037] ナノダイヤモンド粒子（表面修飾ナノダイヤモンド粒子である場合を含む）の粒径D50は、好ましくは100nm以下、より好ましくは30nm以下である。このような構成は、反射防止層13について高い透明性を実現するうえで好適であり、従って、反射防止フィルムXについて高い透明性を実現するうえで好適である。

[0038] 反射防止層13におけるナノダイヤモンド粒子の含有割合は、例えば0.1～15質量%であり、好ましくは0.5～10質量%である。また、反射防止層13における上述の低屈折率粒子とナノダイヤモンド粒子との質量比は、好ましくは99：1～84：16の範囲にある。このような構成は、反射防止フィルムXにおける反射防止性、耐擦傷性、および透明性の間のバランスを図るに適する。

[0039] 反射防止層13を形成するための組成物は、上述の硬化性樹脂形成成分、低屈折率粒子、およびナノダイヤモンド粒子に加え、塗工性等を調整するうえで溶剤を含むのが好ましい。溶剤としては、ハードコート層形成用組成物中の溶剤として上記したのと同様のものが挙げられる。

[0040] 反射防止層13ないし反射防止層形成用組成物は、更に、消泡剤、光増感剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、光安定剤、ブロッキング防止剤、レベリング剤、界面活性剤、増量剤、顔料、染料、防錆剤、帯電防止剤、可塑剤など、各種の添加剤を含んでもよい。

[0041] 反射防止層13の厚さは、例えば0.07～0.13 μm であり、好ましくは0.08～0.12 μm である。

[0042] 以上のような積層構造を有する反射防止フィルムXのヘーズは、好ましく

は1.0%以下、より好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下、より好ましくは0.4%以下、より好ましくは0.2%以下である。本実施形態において、ヘーズとは、JIS K 7136に準拠して測定される値とする。反射防止フィルムXにおいて、ヘーズがこれらの程度に抑えられているという構成は、良好な透明性を確保するうえで好ましい。

[0043] また、反射防止フィルムXにおける反射防止層13の側の視感反射率は、好ましくは0.5～2.0%の範囲、より好ましくは0.5～1.7%の範囲、より好ましくは0.5～1.5%の範囲にある。本実施形態において、視感反射率とは、JIS Z 8701に準拠して測定される値とする。反射防止フィルムXにおいて、視感反射率がこれらの程度に抑えられているという構成は、高い反射防止性を実現するうえで好ましい。

[0044] 以上のような構成を具備する反射防止フィルムXにおいて、反射防止層13は、上述のように低屈折率粒子を構成成分に含む。このような構成は、反射防止フィルムXにおいて高い反射防止性を実現するのに適する。また、反射防止フィルムXは、上述のように、基材11と反射防止層13との間にハードコート層12を有する。このような構成は、反射防止フィルムXにおいて高い耐擦傷性を実現するのに適する。加えて、反射防止フィルムXにおいてそのようなハードコート層12と共に積層構造をなす反射防止層13は、上述のようにナノダイヤモンド粒子を構成成分に含む。機械的強度の極めて高いダイヤモンドの微粒子であるナノダイヤモンド粒子を、ハードコート層12と共に積層構造をなす反射防止層13が含むという当該構成は、反射防止層13ないし反射防止フィルムXにおいて高い耐擦傷性を実現するのに適する。以上のように、反射防止フィルムXは、高い反射防止性ととも高い耐擦傷性を実現するのに適するのである。

[0045] このような反射防止フィルムXは、例えば、基材11上にハードコート層12と反射防止層13とを順次に形成することによって製造することができる。基材11上へのハードコート層12の形成においては、まず、上述のハードコート層形成用組成物を基材11上に塗布して組成物層を形成する。塗

布手段としては、例えば、バーコーター、スプレーコーター、スピンコーター、ディップコーター、ダイコーター、コンマコーター、およびグラビアコーターが挙げられる。次に、基材 11 上の組成物層を乾燥および硬化させる。これによってハードコート層 12 が形成される。ハードコート層 12 上への反射防止層 13 の形成においては、まず、上述の硬化性樹脂形成成分と低屈折率粒子とナノダイヤモンド粒子とを少なくとも含有する反射防止層形成用組成物をハードコート層 12 上に塗布して組成物層を形成する。塗布手段としては、例えば、バーコーター、スプレーコーター、スピンコーター、ディップコーター、ダイコーター、コンマコーター、およびグラビアコーターが挙げられる。次に、基材 11 上の当該組成物層を乾燥および硬化させる。これによって反射防止層 13 が形成される。例えば以上のようにして反射防止フィルム X を製造することができる。

[0046] 図 2 は、反射防止層 13 ないし反射防止層形成用組成物の構成成分として用いられうる表面修飾ナノダイヤモンド粒子の作製方法の一例の工程図である。本方法は、生成工程 S1、精製工程 S2、乾燥工程 S3、および表面修飾工程 S4 を含む。

[0047] 生成工程 S1 では、爆轟法が行われてナノダイヤモンドが生成する。まず、成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置し、容器内において大気組成の常圧の気体と使用爆薬とが共存する状態で、容器を密閉する。容器は例えば鉄製で、容器の容積は例えば 0.5 ~ 40 m³ である。爆薬としては、トリニトロトルエン (TNT) とシクロトリメチレントリニトロアミンすなわちヘキソーゲン (RDX) との混合物を使用することができる。TNT と RDX の質量比 (TNT/RDX) は、例えば 40/60 ~ 60/40 の範囲とされる。爆薬の使用量は、例えば 0.05 ~ 2.0 kg である。

[0048] 生成工程 S1 では、次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させる。爆轟とは、化学反応に伴う爆発のうち反応の生じる火炎面が音速を超えた高速で移動するものをいう。爆轟の際、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を

起こして遊離した炭素を原料として、爆発で生じた衝撃波の圧力とエネルギーの作用によってナノダイヤモンドが生成する。ナノダイヤモンドは、爆轟法により得られる生成物にて先ずは、隣接する一次粒子ないし結晶子の間がファンデルワールス力の作用に加えて結晶面間クーロン相互作用が寄与して非常に強固に集成し、凝着体をなす。

[0049] 生成工程 S 1 では、次に、室温での例えば 24 時間の放置により、容器およびその内部を降温させる。この放冷の後、容器の内壁に付着しているナノダイヤモンド粗生成物（上述のようにして生成したナノダイヤモンド粒子の凝着体および煤を含む）をヘラで掻き取る作業を行い、ナノダイヤモンド粗生成物を回収する。以上のような爆轟法によって、ナノダイヤモンド粒子の粗生成物を得ることができる。また、以上のような生成工程 S 1 を必要回数行うことによって、所望量のナノダイヤモンド粗生成物を取得することが可能である。

[0050] 精製工程 S 2 は、本実施形態では、原料たるナノダイヤモンド粗生成物に例えば水溶媒中で強酸を作用させる酸処理を含む。爆轟法で得られるナノダイヤモンド粗生成物には金属酸化物が含まれやすいところ、この金属酸化物は、爆轟法に使用される容器等に由来する Fe, Co, Ni 等の酸化物である。例えば水溶媒中で所定の強酸を作用させることにより、ナノダイヤモンド粗生成物から金属酸化物を溶解・除去することができる（酸処理）。この酸処理に用いられる強酸としては、鉱酸が好ましく、例えば、塩酸、フッ化水素酸、硫酸、硝酸、および王水が挙げられる。酸処理では、一種類の強酸を用いてもよいし、二種類以上の強酸を用いてもよい。酸処理で使用される強酸の濃度は例えば 1～50 質量%である。酸処理温度は例えば 70～150℃である。酸処理時間は例えば 0.1～24 時間である。また、酸処理は、減圧下、常圧下、または加圧下で行うことが可能である。このような酸処理の後、例えばデカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行う。沈殿液の pH が例えば 2～3 に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行うのが好ましい。

[0051] 精製工程 S 2 は、本実施形態では、酸化剤を用いてナノダイヤモンド粗生成物（精製終了前のナノダイヤモンド凝着体）からグラファイトを除去するための酸化処理を含む。爆轟法で得られるナノダイヤモンド粗生成物にはグラファイト（黒鉛）が含まれているところ、このグラファイトは、使用爆薬が部分的に不完全燃焼を起こして遊離した炭素のうちナノダイヤモンド結晶を形成しなかった炭素に由来する。例えば上記の酸処理を経た後に、例えば水溶媒中で所定の酸化剤を作用させることにより、ナノダイヤモンド粗生成物からグラファイトを除去することができる（酸化処理）。この酸化処理に用いられる酸化剤としては、例えば、硫酸、硝酸、クロム酸、無水クロム酸、二クロム酸、過マンガン酸、および過塩素酸が挙げられる。酸化処理では、一種類の酸化剤を用いてもよいし、二種類以上の酸化剤を用いてもよい。酸化処理で使用される酸化剤の濃度は例えば 3～80 質量%である。酸化処理における酸化剤の使用量は、酸化処理に付されるナノダイヤモンド粗生成物 100 質量部に対して例えば 300～500 質量部である。酸化処理温度は例えば 100～200℃である。酸化処理時間は例えば 1～50 時間である。酸化処理は、減圧下、常圧下、または加圧下で行うことが可能である。このような酸化処理の後、例えばデカンテーションまたは遠心沈降法により、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行う。水洗当初の上清液は着色しているところ、上清液が目視で透明になるまで、当該固形分の水洗を反復して行うのが好ましい。水洗を繰り返すことにより、不純物である電解質（NaCl 等）が低減ないし除去される。電解質濃度が低いことは、本方法によって得られるナノダイヤモンド粒子について高い分散性および高い分散安定性を実現するうえで好適である。

[0052] このような酸化処理の後、ナノダイヤモンドをアルカリ溶液で処理してもよい。当該アルカリ処理により、ナノダイヤモンド表面の酸性官能基（例えばカルボキシ基）を塩（例えばカルボン酸塩）に変換することが可能である。使用されるアルカリ溶液としては、水酸化ナトリウム水溶液が挙げられる。当該アルカリ処理において、アルカリ溶液濃度は、例えば 1～50 質量%

であり、処理温度は例えば70～150℃であり、処理時間は例えば0.1～24時間である。また、このようなアルカリ処理の後、ナノダイヤモンドを酸溶液で処理してもよい。当該酸処理を経ることにより、ナノダイヤモンド表面の酸性官能基の塩を再び遊離の酸性官能基に戻すことが可能である。使用される酸溶液としては、塩酸が挙げられる。当該酸処理は、室温で行ってもよく、加熱下で行ってもよい。酸化処理後のアルカリ処理や、その後の酸処理を経たナノダイヤモンドについては、例えばデカンテーションまたは遠心沈降法により、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行う。

[0053] 本方法では、次に、乾燥工程S3が行われる。本工程では、例えば、精製工程S2を経て得られるナノダイヤモンド含有溶液からエバポレーターを使用して液分を蒸発させる（蒸発乾固）。このような蒸発乾固によって生じる残留固形分を乾燥用オープン内での加熱乾燥によって更に乾燥させてもよい。このような乾燥工程S3を経ることにより、ナノダイヤモンド凝着体の粉体を得られる。

[0054] 本方法では、次に、表面修飾工程S4が行われる。表面修飾工程S4は、例えば以上のようにして得られるナノダイヤモンド凝着体に含まれるナノダイヤモンド粒子について、所定のシランカップリング剤を結合させることによって表面修飾するための工程である。表面修飾工程S4では、まず、例えば上述のようにして得られる乾燥ナノダイヤモンド（ナノダイヤモンド凝着体）と、シランカップリング剤と、溶媒とを含む混合溶液を、反応容器内で攪拌する。次に、反応容器内の混合溶液に対し、解砕メディアとしてのジルコニアビーズを添加する。ジルコニアビーズの直径は例えば15～500μmである。次に、超音波を発振し得る振動子を備える超音波発生装置を使用して、当該溶液中のナノダイヤモンドについて表面修飾処理を行う。具体的には、超音波発生装置の振動子の先端を反応容器内に挿入して前記の溶液に浸け、当該振動子から超音波を発生させる。この処理は、処理に付される溶液を例えば氷水で冷却しつつ行うのが好ましい。このような表面修飾処理の処理時間は例えば4～10時間である。本処理に供される溶液において、ナ

ノダイヤモンドの含有割合は例えば0.5～5質量%であり、シランカップリング剤の濃度は例えば5～40質量%である。溶媒としては、例えば、テトラヒドロフラン、アセトン、メチルエチルケトン、1-メトキシプロパノール、メチルイソブチルケトン、イソプロパノール、または2-ブタノールが用いられる。また、溶液中のナノダイヤモンドとシランカップリング剤との質量比は例えば2:1～1:10である。本表面修飾処理においては、超音波照射を受ける溶液内に音響効果に基づきキャビテーションが発生し、そのキャビテーション（微小気泡）崩壊時に生じるジェット噴流によって溶液内のジルコニアビーズが極めて大きな運動エネルギーを獲得する。そして、当該ジルコニアビーズが同一溶液内のナノダイヤモンド凝着体に衝撃エネルギーを与えることにより、ナノダイヤモンド凝着体からナノダイヤモンド粒子が解かれ（解砕）、解離状態にあるナノダイヤモンド粒子にシランカップリング剤が作用して結合する。この結合は、例えば、シランカップリング剤側のシラノール基とナノダイヤモンド粒子側の表面水酸基との間での脱水縮合反応を経て生ずる共有結合である。シランカップリング剤が加水分解性基を有する場合、当該反応系に含まれるわずかな水分によっても当該加水分解性基からシラノール基が生じ得る。以上のような表面修飾工程S4により、ナノダイヤモンド粒子とこれに結合したシランカップリング剤をと含む表面修飾ナノダイヤモンド粒子ないしその分散液を作製することができる。本工程を経た溶液中に未反応ナノダイヤモンド凝着体が存在する場合には、当該溶液を静置した後にその上清液を採取することにより、未反応ナノダイヤモンド凝着体の含有量の低減された表面修飾ナノダイヤモンド粒子分散液を得ることができる。また、得られる表面修飾ナノダイヤモンド粒子分散液については、表面修飾工程S4で用いた上記の溶媒を他の溶媒に変えるための溶媒置換操作を行ってもよい。

[0055] 例えば以上のようにして作製される表面修飾ナノダイヤモンド粒子分散液を、上述の硬化性樹脂形成成分および低屈折率粒子等と混合することにより、上述の反射防止層形成用組成物を調製することができる。

実施例

[0056] [表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁の分散液の作製]

以下のような過程を経て、表面修飾ナノダイヤモンド粒子の分散液（ND分散液D1）を作製した。

[0057] まず、爆轟法によるナノダイヤモンドの生成工程を行った。本工程では、まず、成形された爆薬に電気雷管が装着されたものを爆轟用の耐圧性容器の内部に設置して容器を密閉した。容器は鉄製で、容器の容積は15 m³である。爆薬としては、TNTとRDXとの混合物0.50 kgを使用した。この爆薬におけるTNTとRDXの質量比（TNT／RDX）は、50／50である。次に、電気雷管を起爆させ、容器内で爆薬を爆轟させた（爆轟法によるナノダイヤモンドの生成）。次に、室温での24時間の放置により、容器およびその内部を降温させた。この放冷の後、容器の内壁に付着しているナノダイヤモンド粗生成物（上記爆轟法で生成したナノダイヤモンド粒子の凝着体と煤を含む）をヘラで掻き取る作業を行い、ナノダイヤモンド粗生成物を回収した。

[0058] 上述のような生成工程を複数回行うことによって取得されたナノダイヤモンド粗生成物に対し、次に、精製工程の酸処理を行った。具体的には、当該ナノダイヤモンド粗生成物200 gに6 Lの10質量％塩酸を加えて得られたスラリーに対し、常圧条件での還流下で1時間の加熱処理を行った。この酸処理における加熱温度は85～100℃である。次に、冷却後、デカンテーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体と煤を含む）の水洗を行った。沈殿液のpHが低pH側から2に至るまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0059] 次に、精製工程の酸化処理を行った。具体的には、酸処理後のデカンテーションを経て得た沈殿液（ナノダイヤモンド凝着体を含む）に、6 Lの98質量％硫酸と1 Lの69質量％硝酸とを加えてスラリーとした後、このスラリーに対し、常圧条件での還流下で48時間の加熱処理を行った。この酸化処理における加熱温度は140～160℃である。次に、冷却後、デカンテ

ーションにより、固形分（ナノダイヤモンド凝着体を含む）の水洗を行った。水洗当初の上清液は着色しているところ、上清液が目視で透明になるまで、デカンテーションによる当該固形分の水洗を反復して行った。

[0060] 次に、酸化処理後のデカンテーションを経て得た沈殿液（ナノダイヤモンド凝着体を含む）について乾燥処理に付して乾燥粉体を得た（乾燥工程）。乾燥処理の手法としては、エバポレーターを使用して行う蒸発乾固を採用した。

[0061] 次に、表面修飾工程を行った。具体的には、まず、上述の乾燥工程を経て得られたナノダイヤモンド粉体0.30gを50mlサンプル瓶に量り取り、当該ナノダイヤモンド粉体と、溶媒であるテトラヒドロフラン（THF）14gと、シランカップリング剤であるアクリル酸3-(トリメトキシシリル)プロピル（東京化成工業株式会社製）1.2gとを混合した溶液を、10分間、撹拌した。次に、当該溶液に対し、ジルコニアビーズ（商品名「YTZ」，直径30μm，東ソー株式会社製）34gを添加した。次に、超音波発生装置たるホモジナイザー（商品名「超音波分散機UH-600S」，株式会社エスエムテ製）を使用して、前記の混合溶液を表面修飾処理に付した。具体的には、超音波発生装置の振動子の先端を反応容器内に挿入して前記の溶液に浸けた状態で当該振動子から超音波を発生させ、反応容器を氷水で冷やしながら当該反応容器内の前記混合溶液を8時間の超音波処理に付した。本処理において、当初は灰濁色であった溶液は、次第に、黒色化しつつ透明性を増した。これは、ナノダイヤモンド凝着体から順次にナノダイヤモンド粒子が解かれ（解砕）、解離状態にあるナノダイヤモンド粒子にシランカップリング剤が作用して結合し、そのように表面修飾のなされたナノダイヤモンド粒子がTHF溶媒中で分散安定化したためであると考えられる。8時間の表面修飾処理後のナノダイヤモンド分散液の粒径D50を後記のように動的光散乱法によって測定したところ、15nmであった。以上のようにして、表面修飾ナノダイヤモンド粒子（表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁）の分散液を作製した。

[0062] [表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₂の分散液の作製]

ND分散液D1の作製に関して上述したのと同様の生成工程から乾燥工程までを行った後、次のような表面修飾工程を経て、表面修飾ナノダイヤモンド粒子の分散液（ND分散液D2）を作製した。

[0063] 乾燥工程を経て得られたナノダイヤモンド粉体0.30gを50mlサンプル瓶に量り取り、当該ナノダイヤモンド粉体と、溶媒であるメチルイソブチルケトン（MIBK）14gと、シランカップリング剤であるトリメトキシ（メチル）シラン（東京化成工業株式会社製）0.6gとヘキサデシルトリメトキシシラン（東京化成工業株式会社製）0.6gとを混合した溶液を、10分間、攪拌した。次に、当該溶液に対し、ジルコニアビーズ（商品名「YTZ」，直径30μm，東ソー株式会社製）34gを添加した。次に、超音波発生装置たるホモジナイザー（商品名「超音波分散機UH-600S」，株式会社エスエムテ製）を使用して、前記の混合溶液を表面修飾処理に付した。具体的には、超音波発生装置の振動子の先端を反応容器内に挿入して前記の溶液に浸けた状態で当該振動子から超音波を発生させ、反応容器を氷水で冷やしながら当該反応容器内の前記混合溶液を9時間の超音波処理に付した。本処理において、当初は灰濁色であった溶液は、次第に、黒色化しつつ透明性を増した。これは、ナノダイヤモンド凝着体から順次にナノダイヤモンド粒子が解かれ（解砕）、解離状態にあるナノダイヤモンド粒子にシランカップリング剤が作用して結合し、表面がアルキル修飾のなされたナノダイヤモンド粒子がMIBK溶媒中で分散安定化したためであると考えられる。9時間の表面修飾処理後の表面修飾ナノダイヤモンドの粒径D50を後記のように動的光散乱法によって測定したところ、18nmであった。以上のようにして、表面修飾ナノダイヤモンド粒子（表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₂）の分散液を作製した。

[0064] [実施例1]

以下のようにして基材上にハードコート層および反射防止層を順次に形成し、実施例1の反射防止フィルムを作製した。

[0065] [ハードコート層の形成]

まず、六官能アクリル系UV硬化性モノマー（商品名「DPHA」、ダイセル・オルネクス株式会社製）100質量部と、三官能アクリル系UV硬化性モノマー（商品名「PETIA」、ダイセル・オルネクス株式会社製）33質量部と、セルロースアセテートプロピオネート（商品名「CAP」、EASTMAN社製）0.4質量部と、フッ素含有UV硬化性化合物（商品名「Polyfox3320」、Omnova Solution社製）0.03質量部と、光重合開始剤（商品名「イルガキュア184」、BASF社製）2.7質量部と、光重合開始剤（商品名「イルガキュア907」、BASF社製）1.3質量部と、メチルエチルケトン 187質量部と、1-ブタノール 31質量部と、1-メトキシ-2-プロパノール 93質量部とを含むハードコート層形成用組成物を調製した。次に、透明基材である厚さ60 μ mのトリアセチルセルロール（TAC）フィルム（富士フイルム株式会社製）上に、バーコーター#18を使用して当該ハードコート層形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、60℃で1分間、乾燥機を使用して当該塗膜を乾燥させた。次に、紫外線照射装置（光源は高圧水銀ランプ、ウシオ電機株式会社製）を使用して、当該塗膜付きフィルムに対して紫外線硬化処理を行った。その紫外線照射量は200mJ/cm²とした。これにより、TACフィルム上にハードコート層（ハードコート層HC₁）を形成した。すなわち、ハードコート層HC₁付きTACフィルムを作製した。ハードコート層HC₁の厚さは約6 μ mであった。

[0066] [反射防止層の形成]

表面修飾ナノダイヤモンドND₁の上記分散液を一昼夜静置した後に採取した上清液を、トルエン16mlとヘキサン4mlとの混合溶媒に滴下し（総滴下量は10ml）、滴下後の混合溶媒を遠心分離処理（遠心力20000×g、遠心時間10分間）に付して沈降した固形分（表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁）を回収した。このようにして回収した固形分にテトラヒドロフラン（THF）を加えて表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁のTHF溶液

(固形分濃度 6.5 質量%) を調製し、当該溶液について、超音波処理装置 (商品名「ASU-10」, アズワン株式会社) を使用して 10 分間の超音波処理を行った。この超音波処理後の THF 溶液中の表面修飾ナノダイヤモンド ND₁ について、粒径 D₅₀ を後記のように動的光散乱法によって測定したところ、12 nm であった。一方、この超音波処理後の THF 溶液 (表面修飾ナノダイヤモンド粒子 ND₁ を含有して固形分濃度は 6.5 質量%) と、反射防止塗料 (商品名「ELCOMP-5062」, 低屈折率粒子である中空シリカ粒子の含有割合は 1.65 質量%, 硬化性樹脂成分の含有割合は 1.35 質量%, 総固形分濃度 3 質量%, 日揮触媒化成株式会社製) と、フッ素含有硬化性化合物溶液 (商品名「KY-1203」, フッ素含有アクリル化合物, 固形分濃度 20 質量%, 信越化学工業株式会社製) とを、反射防止塗料中の中空シリカ粒子 100 質量部に対する THF 溶液の固形分が 1.82 質量部となり且つフッ素含有硬化性化合物溶液の固形分が 12.73 質量部となる量比で遮光瓶に投入し、攪とう機を使用して 1 時間の混合を行った。このようにして、表面修飾ナノダイヤモンド ND₁ の分散する反射防止層形成用組成物を調製した。次に、上記のハードコート層 HC₁ 付き TAC フィルムのハードコート層 HC₁ 上に、バーコーター #4 を使用して当該反射防止層形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、80℃で 1 分間、乾燥機を使用して当該塗膜を乾燥させた。次に、紫外線照射装置 (光源は高圧水銀ランプ, ウシオ電機株式会社製) を使用して、当該塗膜付きフィルムに対して窒素雰囲気下での紫外線硬化処理を行った。その紫外線照射量は 200 mJ/cm² とした。これにより、ハードコート層 HC₁ 付き TAC フィルムのハードコート層 HC₁ 上に反射防止層 (厚さは約 100 nm) を形成した。以上のようにして、TAC フィルムとハードコート層 HC₁ と反射防止層 (低屈折率粒子とともに表面修飾ナノダイヤモンド粒子 ND₁ を含有する) との積層構造を有する実施例 1 の反射防止フィルムを作製した。

[0067] [実施例 2]

反射防止層形成用組成物の調製にあたり、反射防止塗料 (商品名「ELC

OM P-5062」，日揮触媒化成株式会社製）中の中空シリカ粒子100質量部に対するTHF溶液（表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁を含有して固形分濃度は6.5質量％）の固形分量を1.82質量部に代えて9.09質量部とし且つフッ素含有硬化性化合物溶液（商品名「KY-1203」，信越化学工業株式会社製）の固形分量を12.73質量部に代えて13.94質量部としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例2の反射防止フィルムを作製した。

[0068] [実施例3]

反射防止層形成用組成物の調製にあたり、反射防止塗料（商品名「ELCOM P-5062」，日揮触媒化成株式会社製）中の中空シリカ粒子100質量部に対するTHF溶液（表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁を含有して固形分濃度は6.5質量％）の固形分量を1.82質量部に代えて18.18質量部とし且つフッ素含有硬化性化合物溶液（商品名「KY-1203」，信越化学工業株式会社製）の固形分量を12.73質量部に代えて15.15質量部としたこと以外は実施例1と同様にして、実施例3の反射防止フィルムを作製した。

[0069] [実施例4]

表面修飾ナノダイヤモンドND₂の上記分散液（固形分濃度は6.5質量％）と、反射防止塗料（商品名「ELCOM P-5062」，低屈折率粒子である中空シリカ粒子の含有割合は1.65質量％，硬化性樹脂成分の含有割合は1.35質量％，総固形分濃度3質量％，日揮触媒化成株式会社製）と、フッ素含有硬化性化合物溶液（商品名「KY-1203」，フッ素含有アクリル化合物，固形分濃度20質量％，信越化学工業株式会社製）とを、反射防止塗料中の中空シリカ粒子100質量部に対する上記分散液の固形分が9.09質量部となり且つフッ素含有硬化性化合物溶液の固形分が13.94質量部となる量比で遮光瓶に投入し、侵とう機を使用して1時間の混合を行った。このようにして、表面修飾ナノダイヤモンドND₂の分散する反射防止層形成用組成物を調製した。次に、上記のハードコート層HC₁付きTACフィルムの

ハードコート層HC₁上に、バーコーター#4を使用して当該反射防止層形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、80℃で1分間、乾燥機を使用して当該塗膜を乾燥させた。次に、紫外線照射装置（光源は高圧水銀ランプ、ウシオ電機株式会社製）を使用して、当該塗膜付きフィルムに対して窒素雰囲気下での紫外線硬化処理を行った。その紫外線照射量は200 mJ/cm²とした。これにより、ハードコート層HC₁付きTACフィルムのハードコート層HC₁上に反射防止層（厚さは約100 nm）を形成した。以上のようにして、TACフィルムとハードコート層HC₁と反射防止層（低屈折率粒子とともに表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₂を含有する）との積層構造を有する実施例4の反射防止フィルムを作製した。

[0070] [実施例5]

以下のようにして基材上にハードコート層および反射防止層を順次に形成し、実施例5の反射防止フィルムを作製した。

[0071] [ハードコート層の形成]

まず、ジルコニア分散アクリル系UV硬化性モノマー（商品名「NSX-401M」、光重合開始剤含有、共栄社化学株式会社製）100質量部と、メチルエチルケトン 117質量部と、1-ブタノール 23質量部と、1-メトキシ-2-プロパノール 82質量部とを含むハードコート層形成用組成物を調製した。次に、透明基材である厚さ60 μmのトリアセチルセルロール（TAC）フィルム（富士フィルム株式会社製）上に、バーコーター#18を使用して当該ハードコート層形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、60℃で1分間、乾燥機を使用して当該塗膜を乾燥させた。次に、紫外線照射装置（光源は高圧水銀ランプ、ウシオ電機株式会社製）を使用して、当該塗膜付きフィルムに対して紫外線硬化処理を行った。その紫外線照射量は200 mJ/cm²とした。これにより、TACフィルム上にハードコート層（ハードコート層HC₂）を形成した。すなわち、ハードコート層HC₂付きTACフィルムを作製した。ハードコート層HC₂の厚さは約6 μmであった。

[0072] [反射防止層の形成]

反射防止塗料（商品名「ELCOM P-5062」，低屈折率粒子である中空シリカ粒子の含有割合は1.65質量%，硬化性樹脂成分の含有割合は1.35質量%，総固形分濃度3質量%，日揮触媒化成株式会社製）と、低屈折率粒子である中空シリカ粒子の分散液（商品名「スルーリア4320」，中空シリカ粒子の含有割合ないし固形分濃度は20質量%，日揮触媒化成株式会社製）と、イソプロピルアルコール（IPA）とを、反射防止塗料中の中空シリカ粒子100質量部に対するスルーリア4320の固形分が27.80質量部となり且つIPAが79.8質量部となる量比で混合した。この混合液における、中空シリカ粒子の含有割合は1.83質量%であり、硬化性樹脂成分の含有割合は1.17質量%であり、総固形分濃度は3質量%である。そして、この混合液と、実施例1に関して上述した超音波処理後のナノダイヤモンド含有THF溶液（表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁を含有して固形分濃度は6.5質量%）と、フッ素含有硬化性化合物溶液（商品名「KY-1203」，フッ素含有アクリル化合物，固形分濃度20質量%，信越化学工業株式会社製）とを、上記混合液中の中空シリカ粒子127.8質量部に対するTHF溶液の固形分が4.92質量部となり且つフッ素含有硬化性化合物溶液の固形分が10.38質量部となる量比で遮光瓶に投入し、侵とう機を使用して1時間の混合を行った。このようにして、表面修飾ナノダイヤモンドND₁の分散する反射防止層形成用組成物を調製した。次に、上記のハードコート層HC₂付きTACフィルムのハードコート層HC₂上に、バーコーター#4を使用して当該反射防止層形成用組成物を塗布して塗膜を形成した後、80℃で1分間、乾燥機を使用して当該塗膜を乾燥させた。次に、紫外線照射装置（光源は高圧水銀ランプ，ウシオ電機株式会社製）を使用して、当該塗膜付きフィルムに対して窒素雰囲気下での紫外線硬化処理を行った。その紫外線照射量は200mJ/cm²とした。これにより、ハードコート層HC₂付きTACフィルムのハードコート層HC₂上に反射防止層（厚さは約100nm）を形成した。以上のようにして、TACフィルムとハードコート層HC₂と反射防止層（低屈折率粒子とともに表面修飾ナノダイヤモンド粒子ND₁を含有

する)との積層構造を有する実施例5の反射防止フィルムを作製した。

[0073] [比較例1]

反射防止層形成用組成物の調製にあたり、ナノダイヤモンド含有のTHF溶液を用いず且つ反射防止塗料(商品名「ELCOMP-5062」, 日揮触媒化成株式会社製)中の中空シリカ粒子100質量部に対するフッ素含有硬化性化合物溶液(商品名「KY-1203」, 信越化学工業株式会社製)の固形分量を12.73質量部に代えて12.12質量部としたこと以外は実施例1と同様にして、比較例1の反射防止フィルムを作製した。

[0074] 〈粒径D50の測定〉

表面修飾ナノダイヤモンド粒子分散液中に含まれる表面修飾ナノダイヤモンド粒子の粒径D50は、Malvern社製の装置(商品名「ゼータサイザー ナノZS」)を使用して動的光散乱法(非接触後方散乱法)によって測定された粒度分布から得られた積算値50%での粒径である。

[0075] 〈全光線透過率〉

実施例1～5および比較例1の各反射防止フィルムについて、全光線透過率測定装置(商品名「NDH-5000W」, 日本電色工業株式会社製)を使用して全光線透過率(%)を測定した。本測定は、JIS K 7105に準拠して行った。その結果を表1に掲げる。

[0076] 〈ヘーズ〉

実施例1～5および比較例1の各反射防止フィルムについて、ヘーズ測定装置(商品名「NDH-5000W」, 日本電色工業株式会社製)を使用してヘーズ(%)を測定した。本測定は、JIS K 7136に準拠して行った。その結果を表1に掲げる。

[0077] 〈視感反射率〉

実施例1～5および比較例1の各反射防止フィルムについて、反射防止層とは反対の側の表面にOCA(光学透明粘着材)を貼り合せて粘着面を形成し、この粘着面に黒色アクリル板を貼り合せて測定用サンプルを作製した。そして、実施例1～5および比較例1の各反射防止フィルムから作製された

測定用サンプルの反射防止層側表面について、反射分光光度計（商品名「UH-3900」、日立ハイテック株式会社製）を使用して視感反射率（％）を測定した。本測定は、JIS Z 8701に準拠して行った。その結果を表1に掲げる。

[0078] 〈耐擦傷性〉

実施例1～5および比較例1の各反射防止フィルムの反射防止層側表面について、耐擦傷性試験機を使用し、且つ、試験対象面上で往復動させるこすり材としてスチールウール#0000（日本スチールウール株式会社製）を用いて、耐擦傷性を調べた。本試験において、試験環境は23℃および50％RHであり、試験対象面上のこすり材の移動長さは10cmであり、試験対象面に対するこすり材の荷重は200g/cm²であり、試験対象面に対してこすり材を往復動させる回数は1000回である。本試験においては、このような条件でのこすり作業を経た各フィルムの裏面を黒マジックで塗りつぶした後、反射光を利用して、反射防止層側表面におけるこすり部分の擦傷の程度を目視で観察した。そして、注意深く観察しても全く傷が確認されない場合を優（◎）、注意深く観察すると傷が5本まで観察される場合を良（○）、および、明らかに傷があることが分かる場合を不良（×）とする評価基準に基づき、実施例1～5および比較例1の各反射防止フィルムの反射防止層側表面の耐擦傷性を評価した。その結果を表1に掲げる。

[0079] [評価]

実施例1～5の反射防止フィルムは、いずれも、94.9％以上の全光線透過率と、0.8％以下のヘーズと、1.3％以下の視感反射率とを示すとともに、優れた耐擦傷性を示した。

[0080]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1
透明基材		TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム
ハードコート層		HC ₁	HC ₁	HC ₁	HC ₁	HC ₂	HC ₁
	硬化性樹脂成分	81.82	81.82	81.82	81.82	81.82	81.82
反射防止層	ELCOM P-5062 低屈折率粒子	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	KY-1203 (フッ素含有硬化性化合物)	12.73	13.94	15.15	13.94	10.38	12.12
	スルホリア 4320 (低屈折率粒子)	—	—	—	—	27.80	—
	ナノダイヤモンド粒子	ND ₁ 1.82	ND ₁ 9.09	ND ₁ 18.18	ND ₂ 9.09	ND ₁ 4.92	—
全光線透過率 (%)	低屈折率粒子／ナノダイヤモンド*粒子	98.2/1.8	91.7/8.3	84.6/15.4	91.7/8.3	96.3/3.7	—
		95.0	95.0	94.9	95.0	95.4	95.1
ヘーズ (%)		0.2	0.2	0.2	0.2	0.8	0.2
視感反射率 (%)		1.0	1.1	1.3	1.1	0.5	1.1
耐擦傷性		◎	◎	◎	◎	◎	×

[0081] 以上のまとめとして、本発明の構成およびそのバリエーションを以下に付記として列記する。

[0082] [付記 1]

基材と、

硬化性樹脂、低屈折率粒子、およびナノダイヤモンド粒子を含む反射防止層と、

前記基材および前記反射防止層の間に位置するハードコート層と、を含む積層構造を有する反射防止フィルム。

[付記 2]

前記反射防止層は、フッ素含有硬化性化合物を更に含む、付記 1 に記載の反射防止フィルム。

[付記 3]

前記ナノダイヤモンド粒子は、シランカップリング剤を伴う表面修飾ナノダイヤモンド粒子である、付記 1 または 2 に記載の反射防止フィルム。

[付記 4]

前記シランカップリング剤は、前記ナノダイヤモンド粒子に結合し、且つ(メタ)アクリロイル基を含む有機鎖を有する、付記 3 に記載の反射防止フィルム。

[付記 5]

前記(メタ)アクリロイル基は、アクリル酸プロピルおよび／またはメタクリル酸プロピルである、付記 4 に記載の反射防止フィルム。

[付記 6]

前記シランカップリング剤は、前記ナノダイヤモンド粒子に結合し、且つアルキル基を含む有機鎖を有する、付記 3 に記載の反射防止フィルム。

[付記 7]

前記アルキル基の炭素数は 1 ～ 18 である、付記 6 に記載の反射防止フィルム。

[付記 8]

前記アルキル基はメチル基である、付記 7 に記載の反射防止フィルム。

〔付記 9〕

前記ナノダイヤモンド粒子の粒径 D 5 0 は 1 0 0 n m 以下または 3 0 n m 以下である、付記 1 から 8 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

〔付記 1 0〕

前記低屈折率粒子は中空シリカ粒子である、付記 1 から 9 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

〔付記 1 1〕

前記低屈折率粒子の平均粒子径は 5 0 ~ 7 0 n m である、付記 1 から 1 0 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

〔付記 1 2〕

前記反射防止層における前記低屈折率粒子と前記ナノダイヤモンド粒子との質量比は、9 9 : 1 ~ 8 4 : 1 6 の範囲にある、付記 1 から 1 1 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

〔付記 1 3〕

前記硬化性樹脂は、(メタ)アクリロイル基含有化合物の重合物である、付記 1 から 1 2 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

〔付記 1 4〕

ヘーズが 1 . 0 % 以下、0 . 8 % 以下、0 . 6 % 以下、0 . 4 % 以下、または 0 . 2 % 以下である、付記 1 から 1 3 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

〔付記 1 5〕

前記反射防止層側の視感反射率が 0 . 5 ~ 2 . 0 % の範囲、0 . 5 ~ 1 . 7 % の範囲、または 0 . 5 ~ 1 . 5 % の範囲にある、付記 1 から 1 4 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

符号の説明

[0083] X 反射防止フィルム

1 1 基材

1 2 ハードコート層

1 3 反射防止層

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
硬化性樹脂、低屈折率粒子、およびナノダイヤモンド粒子を含む反射防止層と、
前記基材および前記反射防止層の間に位置するハードコート層と、
を含む積層構造を有する反射防止フィルム。
- [請求項2] 前記反射防止層は、フッ素含有硬化性化合物を更に含む、請求項1
に記載の反射防止フィルム。
- [請求項3] 前記ナノダイヤモンド粒子は、シランカップリング剤を伴う表面修飾ナノダイヤモンド粒子である、請求項1または2に記載の反射防止フィルム。
- [請求項4] 前記シランカップリング剤は、前記ナノダイヤモンド粒子に結合し、
且つ(メタ)アクリロイル基を含む有機鎖を有する、請求項3に記載の反射防止フィルム。
- [請求項5] 前記(メタ)アクリロイル基は、アクリル酸プロピルおよび／またはメタクリル酸プロピルである、請求項4に記載の反射防止フィルム。
- [請求項6] 前記シランカップリング剤は、前記ナノダイヤモンド粒子に結合し、
且つアルキル基を含む有機鎖を有する、請求項3に記載の反射防止フィルム。
- [請求項7] 前記アルキル基の炭素数は1～18である、請求項6に記載の反射防止フィルム。
- [請求項8] 前記アルキル基はメチル基である、請求項7に記載の反射防止フィルム。
- [請求項9] 前記ナノダイヤモンド粒子の粒径D₅₀は30nm以下である、請求項1から8のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。
- [請求項10] 前記低屈折率粒子は中空シリカ粒子である、請求項1から9のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。
- [請求項11] 前記低屈折率粒子の平均粒子径は50～70nmである、請求項1

から 10 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

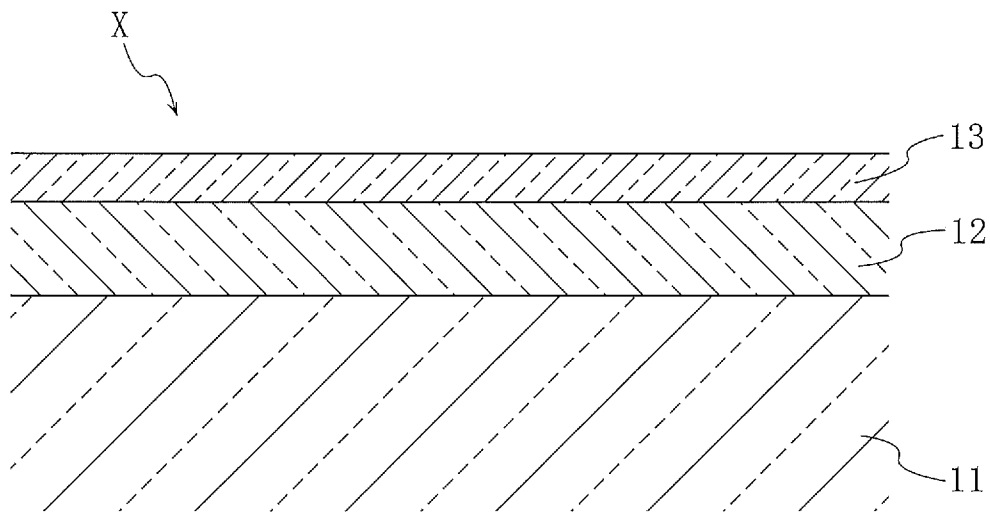
[請求項12] 前記反射防止層における前記低屈折率粒子と前記ナノダイヤモンド粒子との質量比は、99 : 1 ~ 84 : 16 の範囲にある、請求項 1 から 11 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

[請求項13] 前記硬化性樹脂は、(メタ)アクリロイル基含有化合物の重合物である、請求項 1 から 12 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

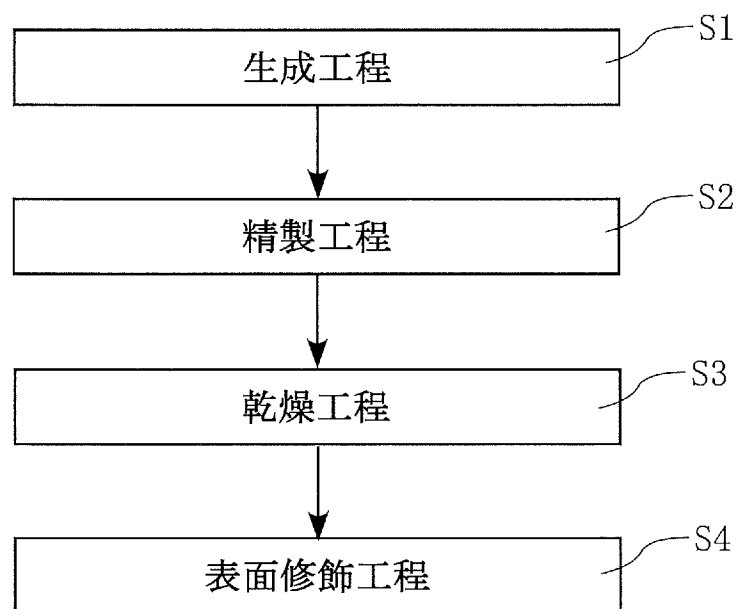
[請求項14] ヘーズが 1.0 % 以下である、請求項 1 から 13 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

[請求項15] 前記反射防止層側の視感反射率が 0.5 ~ 2.0 % の範囲にある、請求項 1 から 14 のいずれか一つに記載の反射防止フィルム。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/029480

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G02B1/111 (2015.01) i, B32B27/20 (2006.01) i, G02B1/14 (2015.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G02B1/111, B32B27/20, G02B1/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2017-083803 A (NICCA CHEMICAL CO.) 18 May 2017,	1-3, 12
Y	paragraphs [0039]-[0073], fig. 1 (Family: none)	4-11, 13-15
Y	JP 2016-089062 A (FUJIFILM CORP.) 23 May 2016,	4-8, 13
	paragraphs [0015], [0034], [0063] (Family: none)	
Y	JP 2011-132117 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 07 July	4-8, 13
	2011, paragraphs [0018], [0029] (Family: none)	
Y	WO 2009/098883 A1 (NITTO DENKO CORP.) 13 August	4-8, 13
	2009, paragraphs [0029], [0032], [0077] & JP 2009-209355 A	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19.10.2018

Date of mailing of the international search report
30.10.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/029480

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2016-196617 A (DAICEL CORP.) 24 November 2016, paragraphs [0039]-[0052], table 1, fig. 1 (Family: none)	9, 11, 14
Y	JP 2016-196616 A (DAICEL CORP.) 24 November 2016, paragraphs [0044]-[0059], table 1, fig. 1 (Family: none)	9, 11, 14
Y	WO 2006/121102 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 16 November 2006, paragraphs [0138], [0144], [0189], fig. 10 & US 2009/0046379 A1, paragraphs [0232], [0238], [0288], fig. 10 & CN 101019044 A	10
Y	WO 2016/169825 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.) 27 October 2016, fig. 3 & JP 2018-513423 A & US 2018/0136369 A1 & EP 3286584 A1 & DE 102015106368 A1 & CN 108112266 A	15
P, A	WO 2017/159253 A1 (DAICEL CORP.) 21 September 2017, entire text, all drawings & TW 201800503 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B1/111(2015.01)i, B32B27/20(2006.01)i, G02B1/14(2015.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B1/111, B32B27/20, G02B1/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2017-083803 A（日華化学株式会社）2017.05.18, [0039]-[0073], 図1 (ファミリーなし)	1-3, 12 4-11, 13-15
Y	JP 2016-089062 A（富士フイルム株式会社）2016.05.23, [0015], [0034], [0063] (ファミリーなし)	4-8, 13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19.10.2018

国際調査報告の発送日

30.10.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

小西 隆

20

4081

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-132117 A (日本化薬株式会社) 2011. 07. 07, [0018], [0029] (ファミリーなし)	4-8, 13
Y	WO 2009/098883 A1 (日東電工株式会社) 2009. 08. 13, [0029], [0032], [0077] & JP 2009-209355 A	4-8, 13
Y	JP 2016-196617 A (株式会社ダイセル) 2016. 11. 24, [0039]-[0052], [表 1], 図 1 (ファミリーなし)	9, 11, 14
Y	JP 2016-196616 A (株式会社ダイセル) 2016. 11. 24, [0044]-[0059], [表 1], 図 1 (ファミリーなし)	9, 11, 14
Y	WO 2006/121102 A1 (三洋電機株式会社) 2006. 11. 16, [0138], [0144], [0189], 図 10 & US 2009/0046379 A1 [0232], [0238], [0288], FIG. 10 & CN 101019044 A	10
Y	WO 2016/169825 A1 (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FORDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E. V.) 2016. 10. 27, FIG. 3 & JP 2018-513423 A & US 2018/0136369 A1 & EP 3286584 A1 & DE 102015106368 A1 & CN 108112266 A	15
P, A	WO 2017/159253 A1 (株式会社ダイセル) 2017. 09. 21, 全文、全図 & TW 201800503 A	1-15