

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7321463号

(P7321463)

(45)発行日 令和5年8月7日(2023.8.7)

(24)登録日 令和5年7月28日(2023.7.28)

(51)国際特許分類

F I

G 0 2 B 1/111(2015.01)

G 0 2 B 1/111

B 3 2 B 7/023(2019.01)

B 3 2 B 7/023

G 0 2 B 1/14 (2015.01)

G 0 2 B 1/14

G 0 2 B 1/18 (2015.01)

G 0 2 B 1/18

G 0 2 B 5/30 (2006.01)

G 0 2 B 5/30

請求項の数 14 (全23頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2020-537515(P2020-537515)

(86)(22)出願日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(65)公表番号 特表2021-509973(P2021-509973
A)

(43)公表日 令和3年4月8日(2021.4.8)

(86)国際出願番号 PCT/KR2019/013680

(87)国際公開番号 WO2020/080859

(87)国際公開日 令和2年4月23日(2020.4.23)

審査請求日 令和2年7月6日(2020.7.6)

審査番号 不服2022-7054(P2022-7054/J1)

審査請求日 令和4年5月11日(2022.5.11)

(31)優先権主張番号 10-2018-0123703

(32)優先日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

最終頁に続く

(73)特許権者 500239823

エルジー・ケム・リミテッド

大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ
ンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8

(74)代理人 100110364

弁理士 実広 信哉

(74)代理人 100122161

弁理士 渡部 崇

(72)発明者 ジンソク・ビョン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ソ・ヨン・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 反射防止フィルム、偏光板およびディスプレイ装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

低透湿性高分子フィルム；ハードコート層；および低屈折層を含み、

前記低透湿性高分子フィルムは、30～40 の温度および90～100%相対湿度の
条件で50g/m²・day以下の透湿率を有し、

前記低屈折層は、550nmの波長で1.2～1.8の屈折率を示し、

前記低屈折層は、バインダー樹脂、および前記バインダー樹脂に分散した無機微粒子を
含み、前記無機微粒子は、0.5～100nmの平均直径を有するソリッド型無機ナノ粒
子および1～200nmの平均直径を有する中空型無機ナノ粒子を含み、前記低透湿性高分子フィルムは、一方向の引張強度に対する前記一方向と垂直方向の引
張強度の比は2.3～5であり、

前記低透湿性高分子フィルムは、二軸延伸フィルムであり、

透過(Transmission)モードのX線回折(XRD)により得られた回折像
を、17～18°の2θ値で方位角スキャン(Azimuthal Scan)して算出
された方位角分布曲線(Azimuthal Angle Distribution C
urve)において、ピーク間の間隔の平均が160～200°である、反射防止フィル
ム。

【請求項 2】

前記方位角分布曲線において、3個以上のピーク間の間隔の平均が160～200°で
ある、請求項1に記載の反射防止フィルム。

10

20

【請求項 3】

前記バインダー樹脂は、光重合性化合物の（共）重合体を含む、請求項 1 又は 2 に記載の反射防止フィルム。

【請求項 4】

前記バインダー樹脂は、光重合性化合物、光反応性官能基を含む含フッ素化合物および反応性官能基が 1 以上置換されたポリシルセスキオキサン（*poly silsesquioxane*）間の架橋重合体をさらに含む、請求項 1～3 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 5】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、i) 一つ以上の光反応性官能基が置換され、少なくとも一つの炭素に 1 以上のフッ素が置換された脂肪族化合物または脂環式化合物；ii) 1 以上の光反応性官能基に置換され、少なくとも一つの水素がフッ素に置換され、一つ以上の炭素がケイ素に置換されたヘテロ（*hetero*）脂肪族化合物またはヘテロ（*hetero*）脂環式化合物；iii) 一つ以上の光反応性官能基が置換され、少なくとも一つのシリコンに 1 以上のフッ素が置換されたポリジアルキルシロキサン系高分子；およびiv) 1 以上の光反応性官能基に置換され、少なくとも一つの水素がフッ素に置換されたポリエーテル化合物；からなる群より選ばれた 1 種以上を含む、請求項 4 に記載の反射防止フィルム。

10

【請求項 6】

前記ポリシルセスキオキサンに置換される反応性官能基は、アルコール、アミン、カルボン酸、エポキシド、イミド、（メタ）アクリレート、ニトリル、ノルボルネン、オレフィン、ポリエチレングリコール、チオールおよびビニル基からなる群より選ばれた 1 種以上の官能基を含む、請求項 4 または 5 に記載の反射防止フィルム。

20

【請求項 7】

前記ハードコート層は、光硬化性樹脂を含むバインダー樹脂および前記バインダー樹脂に分散した有機または無機微粒子；を含む、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 8】

前記ハードコート層のバインダー樹脂は、数平均分子量 10,000 以上の高分子量（共）重合体をさらに含む、請求項 7 に記載の反射防止フィルム。

30

【請求項 9】

前記低透湿性高分子フィルムは、
波長 550 nm で測定される厚さ方向のレターデーション（*R_th*）が 5,000 nm 以上であり、
前記一方向の引張強度は、前記一方向と垂直方向の引張強度より小さい値を有する、請求項 1～8 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 10】

前記低透湿性高分子フィルムは、ポリエチレンテレフタレートフィルムである、請求項 1～9 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 11】

前記反射防止フィルムは、380 nm～780 nm の波長帯領域で平均反射率が 2.0 % 以下である、請求項 1～10 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

40

【請求項 12】

前記反射防止フィルムは、
平均反射率偏差が 0.2 % p 以下であり、
透光率偏差が 0.2 % p 以下である、請求項 1～11 のいずれか一項に記載の反射防止フィルム。

【請求項 13】

請求項 1～12 のいずれか一項に記載の反射防止フィルムおよび偏光子を含む、偏光板。

【請求項 14】

50

請求項１～１２のいずれか一項に記載の反射防止フィルムを含む、ディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

[関連出願との相互引用]

本出願は、２０１８年１０月１７日付韓国特許出願第１０－２０１８－０１２３７０３号、２０１８年１０月１７日付韓国特許出願第１０－２０１８－０１２３７０４号、２０１９年１０月１７日付韓国特許出願第１０－２０１９－０１２８９２７号および２０１９年１０月１７日付韓国特許出願第１０－２０１９－０１２８９２８号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示されたすべての内容は本明細書の一部として含まれている。

10

【０００２】

本発明は、反射防止フィルム、偏光板およびディスプレイ装置に関する。

【背景技術】

【０００３】

一般にＰＤＰ、ＬＣＤなどの平板ディスプレイ装置には外部から入射される光の反射を最小化するための反射防止フィルムが取り付けられる。光の反射を最小化するための方法としては樹脂に無機微粒子などのフィラーを分散させて基材フィルム上にコートして凹凸を付与する方法（*anti-glare*：ＡＧコーティング）；基材フィルム上に屈折率が異なる多数の層を形成させて光の干渉を利用する方法（*anti-reflection*：ＡＲコーティング）またはこれらを混用する方法などがある。

20

【０００４】

その中で、前記ＡＧコーティングの場合、反射する光の絶対量は一般的なハードコーティングと等しい水準であるが、凹凸による光散乱を利用して目に入る光の量を減らすことによって低反射効果を得ることができる。しかし、前記ＡＧコーティングは表面凹凸によって画面の鮮明度が劣るので、最近ＡＲコーティングに対する多くの研究がなされている。

【０００５】

前記ＡＲコーティングを用いたフィルムとしては光透過性基材フィルム上にハードコート層（高屈折率層）、低反射コーティング層などが積層された多層構造のものが商用化されている。しかし、従来のＡＲコーティングを用いた反射防止フィルムはフィルムの部位別の反射率および透光率偏差が大きいという問題がある。また、上記のように多数の層を形成させる方法は各層を形成する工程を別に行うため、層間密着力（界面接着力）が弱く耐スクラッチ性が劣る短所がある。

30

【０００６】

また、従来には反射防止フィルムに含まれる低屈折層の耐スクラッチ性を向上させるためにはナノメートルサイズの多様な粒子（例えば、シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの粒子）を添加する方法が主に試みられた。しかし、上記のようにナノメートルサイズの粒子を使用する場合、低屈折層の反射率を低くし、かつ耐スクラッチ性を同時に高めることは難しい限界があり、ナノメートルのサイズの粒子によって低屈折層表面が有する防汚性が大きく低下した。

40

【０００７】

これにより、外部から入射される光の絶対反射量を減らしながらフィルムの部位別の反射率および透光率の偏差を減らし、表面の耐スクラッチ性と共に防汚性を向上させるための多くの研究がなされているが、これに伴う物性改善の程度は不十分な実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００８】

本発明は、低い反射率および透光率偏差を有し、かつ高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができる反射防止フィルムを提供する。

50

【0009】

また、本発明は、前記反射防止フィルムを含む偏光板を提供する。

【0010】

また、本発明は、前記反射防止フィルムを含み、高い画面の鮮明度を提供するディスプレイ装置を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本明細書では、低透湿性高分子フィルム；ハードコート層；および低屈折層を含み、透過 (Transmission) モードのX線回折 (XRD) により得られた回折像を、 $17 \sim 18^\circ$ の 2θ 値で方位角スキャン (Azimuthal Scan) して算出された方位角分布曲線 (Azimuthal Angle Distribution Curve) において、ピーク間の間隔の平均が $160 \sim 200^\circ$ である反射防止フィルムが提供される。

10

【0012】

また、本明細書では、前記反射防止フィルムを含む偏光板が提供される。

【0013】

また、本明細書では、前記反射防止フィルムを含むディスプレイ装置が提供され得る。

【0014】

以下、発明の具体的な実施形態による反射防止フィルム、それを含む偏光板およびディスプレイ装置についてより詳細に説明する。

20

【0015】

本明細書において、低屈折層は低い屈折率を有する層を意味し、例えば、 550nm の波長で約 $1.2 \sim 1.8$ の屈折率を示す層を意味する。

【0016】

また、ピークは、特定測定量 x と y に対して、 x の値を変化させ、それに対して y 値を記録した時、 y の値が最大値 (または極値) が示される場合、その部分を意味する。この時、最大値は周辺部で最も大きい値を意味し、極値は瞬間変化率 (instantaneous rate of change) が 0 の値を意味する。

【0017】

また、中空型無機粒子とは、無機粒子の表面および / または内部に空の空間が存在する形態の粒子を意味する。

30

【0018】

また、(メタ)アクリレート [(Meth)acrylate] は、アクリレート (acrylate) およびメタアクリレート (Methacrylate) を両方とも含む意味である。

【0019】

また、(共)重合体は、共重合体 (co-polymer) および単独重合体 (homopolymer) を両方ともを含む意味である。

【0020】

また、含フッ素化合物は、化合物のうち少なくとも1個以上のフッ素元素が含まれた化合物を意味する。

40

【0021】

また、光重合性化合物は、光の照射によって、例えば可視光線または紫外照射によって重合された高分子化合物を通称する。

【0022】

発明の一実施形態によれば、低透湿性高分子フィルム；ハードコート層；および低屈折層を含み、透過 (Transmission) モードのX線回折 (XRD) により得られた回折像を、 $17 \sim 18^\circ$ の 2θ 値で方位角スキャン (Azimuthal Scan) して算出された方位角分布曲線 (Azimuthal Angle Distribution Curve) において、ピーク間の間隔の平均が $160 \sim 200^\circ$ である反射防止

50

フィルムが提供され得る。前記ピーク間の間隔の平均は、 $0 \sim 360^\circ$ 範囲での方位角分布曲線においてピーク間の間隔の算術平均を意味する。

【0023】

そこで、本発明者らは反射防止フィルムに関する研究を行って、透過モードのX線回折によって得られた回折像を、 $17 \sim 18^\circ$ の 2θ 値で方位角スキャン (Azimuthal Scan) して算出された方位角分布曲線において、ピーク間の間隔の平均が $160 \sim 200^\circ$ である反射防止フィルムは、反射防止フィルムの全体で類似の反射率および透光率が示されて反射率および透光率の偏差が少ないだけでなく、高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を有することを実験により確認して発明を完成した。

10

【0024】

前記反射防止フィルムは、フィルム全般に反射率および透光率の偏差が少なくディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができながらも優れた耐スクラッチ性および高い防汚性を有してディスプレイ装置または偏光板の製造工程などに大きな制限なしに容易に適用可能である。

【0025】

前記X線回折像は、X線照射モードのうち透過モードを利用して得ることができ、具体的には、前記測定対象にX線が入射された後測定対象の結晶内の原子層によって散乱されてX線回折像を得ることができる。このようなX線回折像により材料の結晶構造を確認し、定性分析が可能になる。

20

【0026】

また、前記一実施形態による反射防止フィルムから得られたX線回折像から、 $17 \sim 18^\circ$ の 2θ 値で方位角スキャン (Azimuthal Scan) して方位角分布曲線を算出することができる。

【0027】

前記一実施形態によるハードコートフィルムから算出された方位角分布曲線では、ピーク間の間隔の平均が $160 \sim 200^\circ$ 、 $165 \sim 195^\circ$ 、 $170 \sim 190^\circ$ または $175 \sim 185^\circ$ であり得る。

【0028】

また、前記方位角分布曲線において3個以上のピークが示され、3個以上のピーク間の間隔の平均が $160 \sim 200^\circ$ 、 $165 \sim 195^\circ$ 、 $170 \sim 190^\circ$ または $175 \sim 185^\circ$ であり得る。この時、前記ピーク間の間隔の平均は、 $0 \sim 360^\circ$ 範囲での方位角分布曲線におけるピーク間の間隔の算術平均である。

30

【0029】

前記ピーク間の間隔の平均が上述した範囲を満足することにより、反射防止フィルムのすべての部分で類似の反射率および透光率が示され、低い反射率および透光率偏差を有する反射防止フィルムを実現することができ、スクラッチまたは防汚性の向上も共に実現することができる。

【0030】

一方、前記 θ は入射角であり、入射角とは、X線が特定結晶面に照射される時、結晶面とX線がなす角度を意味し、前記回折ピークとは、 $x-y$ 平面での横軸 (x 軸) が入射されるX線の入射角の2倍 (2θ) 値であり、 $x-y$ 平面での縦軸 (y 軸) が回折強度であるグラフ上で、横軸 (x 軸) である入射されるX線の入射角の2倍 (2θ) 値が陽の方向に増加するに従って、縦軸 (y 軸) の回折強度に対する横軸 (x 軸) のX線の入射角の2倍 (2θ) 値の1次微分値 (接線の傾き、 dy/dx) が陽の値から陰の値に変わる、1次微分値 (接線の傾き、 dy/dx) が0である地点を意味する。

40

【0031】

一方、前記回折ピークは、方位角分布曲線において半値全幅 (Full Width at Half Maximum) が 5° 以上であるものを意味する。 5° 未満の半値全幅を有するピークはノイズに該当する。

50

【0032】

前記方位角分布曲線においてピーク間の間隔の平均は、前記低透湿性高分子フィルム内の高分子の結晶状態および高分子の結晶方向の均一性に起因したものであり得る。

【0033】

具体的には、低透湿性高分子フィルム内の高分子結晶は、透過 (Transmission) モード X 線回折 (XRD) パターンで観察され、より具体的には、前記低透湿性高分子フィルム内に (010) 結晶面は $17 \sim 18^\circ$ の 2θ 値でピークで示される。

【0034】

また、前記低透湿性高分子フィルム内の高分子結晶方向の均一性は、 $17 \sim 18^\circ$ の 2θ 値で方位角スキャン (Azimuthal scan) して算出された方位角分布曲線において、ピーク間の間隔で示され、例えば、前記ピーク間の間隔は $160^\circ \sim 200^\circ$ であり得る。

10

【0035】

前記低屈折層は、バインダー樹脂、および前記バインダー樹脂に分散した無機ナノ粒子を含み得る。

【0036】

一方、前記バインダー樹脂は、光重合性化合物の (共) 重合体を含み得る。前記バインダー樹脂を形成する光重合性化合物は (メタ) アクリレートまたはビニル基を含む単量体またはオリゴマーを含み得る。具体的には、前記光重合性化合物は (メタ) アクリレートまたはビニル基を 1 以上、または 2 以上、または 3 以上含む単量体またはオリゴマーを含み得る。

20

【0037】

前記 (メタ) アクリレートを含む単量体またはオリゴマーの具体的な例としては、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、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、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ (メタ) アクリレート、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンポリエトキシトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサエチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたはこれらの 2 種以上の混合物、またはウレタン変性アクリレートオリゴマー、エポキシドアクリレートオリゴマー、エーテルアクリレートオリゴマー、デンドリックアクリレートオリゴマー、またはこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。この時、前記オリゴマーの分子量は $1,000 \sim 10,000$ であり得る。

30

【0038】

前記ビニル基を含む単量体またはオリゴマーの具体的な例としては、ジビニルベンゼン、スチレンまたはパラメチルスチレンが挙げられる。

【0039】

前記バインダー樹脂のうち前記光重合性化合物に由来した部分の含有量は大きく限定されるものではないが、最終的に製造される低屈折層や反射防止フィルムの機械的物性などを考慮して前記光重合性化合物の含有量は 10 重量% ~ 80 重量%、15 ~ 70 重量%、20 ~ 60 重量%、または 30 ~ 50 重量% であり得る。前記光重合性化合物の含有量が 10 重量% 未満であれば低屈折層の耐スクラッチ性および防汚性が大きく低下し得、80 重量% 超えると反射率が増加する問題が発生し得る。

40

【0040】

一方、前記バインダー樹脂は、光重合性化合物、光反応性官能基を含む含フッ素化合物および反応性官能基が 1 以上置換されたポリシルセスキオキサン (polysilsesquioxane) 間の架橋重合体をさらに含み得る。

【0041】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物に含まれるフッ素元素の特性によって、前記

50

反射防止フィルムは液体や有機物質に対して相互作用エネルギーが低くなり、これにより、前記反射防止フィルムに転写する汚染物質の量を大きく減らすことができるだけでなく転写した汚染物質が表面に残留する現象を防止することができ、前記汚染物質自体を容易に除去できる特性を有する。

【0042】

また、前記低屈折層および反射防止フィルム形成の過程において、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物に含まれた反応性官能基が架橋作用をし、これにより、前記低屈折層および反射防止フィルムが有する物理的耐久性、耐スクラッチ性および熱的安全性を高めることができる。

【0043】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物には1以上の光反応性官能基が含まれるかまたは置換され、前記光反応性官能基は光の照射によって、例えば可視光線または紫外照射によって重合反応に参加できる官能基を意味する。前記光反応性官能基は光の照射によって重合反応に参加できると知られている多様な官能基を含み得、その具体的な例としては(メタ)アクリレート基、エポキシド基、ビニル基(Vinyl)またはチオール基(Thiol)が挙げられる。

【0044】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、2,000~200,000または5,000~100,000の重量平均分子量(GPC法によって測定したポリスチレン換算の重量平均分子量)を有し得る。

【0045】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物の重量平均分子量が小さすぎると、前記含フッ素化合物が前記低屈折層の表面に均一でかつ効果的に配列されず内部に位置することになるが、これにより、前記低屈折層および反射防止フィルムの表面が有する防汚性が低下し、前記低屈折層および反射防止フィルムの内部の架橋密度が低くなり、全体的な強度や耐スクラッチ性などの機械的物性が低下し得る。また、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物の重量平均分子量が高すぎると、前記低屈折層および反射防止フィルムのヘイズが高まったり光透過度が低くなり、前記低屈折層および反射防止フィルムの強度も低下し得る。

【0046】

具体的には、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、i)一つ以上の光反応性官能基が置換され、少なくとも一つの炭素に1以上のフッ素が置換された脂肪族化合物または脂環式化合物；ii)1以上の光反応性官能基に置換され、少なくとも一つの水素がフッ素に置換され、一つ以上の炭素がケイ素に置換されたヘテロ(hetero)脂肪族化合物またはヘテロ(hetero)脂環式化合物；iii)一つ以上の光反応性官能基が置換され、少なくとも一つのシリコンに1以上のフッ素が置換されたポリジアルキルシロキサン系高分子(例えば、ポリジメチルシロキサン系高分子)；iv)1以上の光反応性官能基に置換され、少なくとも一つの水素がフッ素に置換されたポリエーテル化合物からなる群より選ばれた1種以上を含み得る。

【0047】

前記架橋重合体は、前記光重合性化合物に由来した部分100重量部に対して前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物に由来した部分1~300重量部、2~250重量部、3~200重量部、5~190重量部または10~180重量部を含み得る。前記光重合性化合物に対して前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物が過量に添加される場合、前記低屈折層が十分な耐久性や耐スクラッチ性を有し得ない。また、前記光重合性化合物に対して前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物の量が小さすぎると、前記低屈折層が十分な防汚性や耐スクラッチ性などの機械的物性を有し得ない。

【0048】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、ケイ素またはケイ素化合物をさらに含み得る。すなわち、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物は、選択的に内部にケイ素ま

10

20

30

40

50

たはケイ素化合物を含有し得、具体的には前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物のうちケイ素の含有量は0.1重量%～20重量%であり得る。

【0049】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物それぞれに含まれるケイ素またはケイ素化合物の含有量も通常知られている分析方法、例えばICP[Inductively Coupled Plasma]分析方法により確認することができる。

【0050】

前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物に含まれるケイ素は、前記実施形態の低屈折層に含まれる他の成分との相容性を高めることができ、これにより、最終的に製造される低屈折層にヘイズ(haze)が発生することを防止して透明度を高める役割をすることができ、さらに最終的に製造される低屈折層や反射防止フィルムの表面のスリップ性を向上させて耐スクラッチ性を高めることができる。

10

【0051】

一方、前記光反応性官能基を含む含フッ素化合物のうちケイ素の含有量が大きすぎると、前記低屈折層や反射防止フィルムが十分な透光度や反射防止性能を有することができず、表面の防汚性も低下し得る。

【0052】

一方、前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサンは、表面に反応性官能基が存在して前記低屈折層の機械的物性、例えば耐スクラッチ性を高めることができ、従来に知られているシリカ、アルミナ、ゼオライトなどの微細粒子を使用する場合とは異なり、前記低屈折層の耐アルカリ性を向上させることができ、かつ平均反射率や色相などの外観特性を向上させることができる。

20

【0053】

前記ポリシルセスキオキサンは $(RSiO_{1.5})_n$ で表し、(このとき、 n は4～30または8～20)、ランダム、ラダー型、ケージおよび部分的なケージなどの多様な構造を有し得る。例えば、前記低屈折層および反射防止フィルムの物性および品質を高めるために、前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサンに反応性官能基が1以上置換され、ケージ(cage)構造を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane)を使用し得る。

30

【0054】

また、例えば、前記官能基が1以上置換されてケージ(cage)構造を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサンは分子のうちシリコン8～20個を含み得る。

【0055】

また、前記ケージ(cage)構造を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサンのシリコンのうち少なくとも1個以上には反応性官能基が置換され、反応性官能基が置換されなかったシリコンには上述した非反応性官能基が置換され得る。

【0056】

前記ケージ(cage)構造を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサンのシリコンのうち少なくとも1個に反応性官能基が置換されることにより、前記低屈折層および前記バインダー樹脂の機械的物性を向上させ得、さらに残りのシリコンに非反応性官能基が置換されることにより、分子構造的に立体的な障害(Steric hindrance)が現れてシロキサン結合($-Si-O-$)が外部に露出する頻度や確率を大きく低下し、前記低屈折層および前記バインダー樹脂の耐アルカリ性を向上させることができる。

40

【0057】

前記ポリシルセスキオキサンに置換される反応性官能基は、アルコール、アミン、カルボン酸、エポキシド、イミド、(メタ)アクリレート、ニトリル、ノルボルネン、オレフィン[アリル(allyl)、シクロアルケニル(cycloalkenyl)またはビニルジメチルシリルなど]、ポリエチレングリコール、チオールおよびビニル基からなる群より選ばれた1種以上の官能基を含み得、例えば、エポキシドまたは(メタ)アクリレー

50

トであり得る。

【 0 0 5 8 】

前記反応性官能基のより具体的な例としては(メタ)アクリレート、炭素数1~20のアルキル(メタ)アクリレート、炭素数3~20のシクロアルキル(cycloalkyl)エポキシド、炭素数1~10のアルキルシクロアルカン(cycloalkane)エポキシドが挙げられる。前記アルキル(メタ)アクリレートは、(メタ)アクリレートと結合しなかった「アルキル」の他の一部分が結合位置である意味であり、前記シクロアルキルエポキシドはエポキシドと結合しなかった「シクロアルキル」の他の部分が結合位置である意味であり、アルキルシクロアルカン(cycloalkane)エポキシドは、シクロアルカン(cycloalkane)エポキシドと結合しなかった「アルキル」の他の部分が結合位置である意味である。

10

【 0 0 5 9 】

一方、前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサンは、上述した反応性官能基以外に炭素数1~20の直鎖または分枝鎖のアルキル基、炭素数6~20のシクロヘキシル基および炭素数6~20のアリール基からなる群より選ばれた1種以上の未反応性官能基を1以上さらに含み得る。このように前記ポリシルセスキオキサンに反応性官能基と未反応性官能基が表面に置換されることにより、前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサンでシロキサン結合(-Si-O-)が分子内部に位置し、外部に露出しなくなり前記低屈折層および反射防止フィルムの耐アルカリ性および耐スクラッチ性をより高めることができる。

20

【 0 0 6 0 】

このような反応性官能基が1以上置換され、ケージ(cage)構造を有する多面体オリゴマーシルセスキオキサン(Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POSS)の例としては、TMP Diol Isobutyl POSS、Cyclohexanediol Isobutyl POSS、1,2-Propanediol Isobutyl POSS、Octa(3-hydroxy-3-methylbutyldimethylsiloxy)POSSなどアルコールが1以上置換されたPOSS; Aminopropyl Isobutyl POSS、Aminopropyl Isooctyl POSS、Aminoethylaminopropyl Isobutyl POSS、N-Phenylaminopropyl POSS、N-Methylaminopropyl Isobutyl POSS、OctaAmmonium POSS、AminophenylCyclohexyl POSS、Aminophenyl Isobutyl POSSなどアミンが1以上置換されたPOSS; Maleamic Acid-Cyclohexyl POSS、Maleamic Acid-Isobutyl POSS、Octa Maleamic Acid POSSなどカルボン酸が1以上置換されたPOSS; EpoxyCyclohexyl Isobutyl POSS、Epoxycyclohexyl POSS、Glycidyl POSS、Glycidyl Ethyl POSS、Glycidyl Isobutyl POSS、Glycidyl Isooctyl POSSなどエポキシドが1以上置換されたPOSS; POSS Maleimide Cyclohexyl、POSS Maleimide Isobutylなどイミドが1以上置換されたPOSS; Acrylo Isobutyl POSS、(Meth)acryl Isobutyl POSS、(Meth)acrylate Cyclohexyl POSS、(Meth)acrylate Isobutyl POSS、(Meth)acrylate Ethyl POSS、(Meth)acryl Ethyl POSS、(Meth)acrylate Isooctyl POSS、(Meth)acryl Isooctyl POSS、(Meth)acryl Phenyl POSS、(Meth)acryl POSS、Acrylo POSSなど(メタ)アクリレートが1以上置換されたPOSS; Cyanopropyl Isobutyl POSSなどのニトリル基が1以上置換されたPOSS; Norborne nylethyl Ethyl POSS、Norbornenylethyl Isobu

30

40

50

tyl POSS、Norbornenylethyl Disilanoisobutyl POSS、Trisnorbornenyl Isobutyl POSSなどノルボルネン基が1以上置換されたPOSS；Allyl Isobutyl POSS、MonoVinyl Isobutyl POSS、OctaCyclohexenyl dimethylsilyl POSS、OctaVinyl dimethylsilyl POSS、OctaVinyl POSSなどビニル基が1以上置換されたPOSS；Allyl Isobutyl POSS、MonoVinyl Isobutyl POSS、OctaCyclohexenyl dimethylsilyl POSS、OctaVinyl dimethylsilyl POSS、OctaVinyl POSSなどのオレフィンが1以上置換されたPOSS；炭素数5～30のPEGが置換されたPOSS；または Mercaptopropyl Isobutyl POSSまたはMercaptopropyl Isooctyl POSSなどのチオール基が1以上置換されたPOSS；などが挙げられる。

10

【0061】

前記光重合性化合物、光反応性官能基を含む含フッ素化合物および反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサン（polysilsesquioxane）間の架橋重合体は前記光重合性化合物100重量部に対して前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサン0.5～60重量部、1.5～45重量部、3～40重量部、または5～30重量部を含み得る。

【0062】

20

前記バインダー樹脂のうち光重合性化合物に由来した部分に対して前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサンに由来した部分の含有量が小さすぎる場合、前記低屈折層の耐スクラッチ性を十分に確保することが難しい。また、前記バインダー樹脂のうち光重合性化合物に由来した部分に対して前記反応性官能基が1以上置換されたポリシルセスキオキサンに由来した部分の含有量が大きすぎる場合にも、前記低屈折層や反射防止フィルムの透明度が低下し得、スクラッチ性がかえって低下し得る。

【0063】

一方、前記無機微粒子は、ナノメートルまたはマイクロメートル単位の直径を有する無機粒子を意味する。

【0064】

30

具体的には、前記無機微粒子は、ソリッド型無機ナノ粒子および/または中空型無機ナノ粒子を含み得る。

【0065】

前記ソリッド型無機ナノ粒子は、100nm以下の平均直径を有し、その内部に空の空間が存在しない形態の粒子を意味する。

【0066】

また、前記中空型無機ナノ粒子は、200nm以下の平均直径を有し、その表面および/または内部に空の空間が存在する形態の粒子を意味する。

【0067】

前記ソリッド型無機ナノ粒子は、0.5～100nm、1～80nm、2～70nmまたは5～60nmの平均直径を有し得る。

40

【0068】

前記中空型無機ナノ粒子は、1～200nm、10～150nm、20～130nm、30～110nmまたは40～100nmの平均直径を有し得る。

【0069】

一方、前記ソリッド型無機ナノ粒子および前記中空型無機ナノ粒子それぞれは、表面に（メタ）アクリレート基、エポキシド基、ビニル基（Vinyl）およびチオール基（Thiol）からなる群より選ばれた1種以上の反応性官能基を含有し得る。前記ソリッド型無機ナノ粒子および前記中空型無機ナノ粒子それぞれが表面に上述した反応性官能基を含有することによって、前記低屈折層は、より高い架橋度を有し得、これにより、さらに

50

向上した耐スクラッチ性および防汚性を確保することができる。

【 0 0 7 0 】

前記中空型無機ナノ粒子としては、その表面がフッ素系化合物でコートされたものを単独で使用したり、フッ素系化合物で表面がコートされていない中空型無機ナノ粒子と混合して使用し得る。前記中空型無機ナノ粒子の表面をフッ素系化合物でコートすると、表面エネルギーをより低くすることができ、これにより、前記低屈折層の耐久性や耐スクラッチ性をより高めることができる。

【 0 0 7 1 】

前記中空型無機ナノ粒子の表面にフッ素系化合物をコートする方法として、通常知られている粒子のコーティング方法や重合方法などを大きな制限なしに用いることができ、例えば、前記中空型無機ナノ粒子およびフッ素系化合物を水と触媒の存在下でゾル-ゲル反応させて加水分解および縮合反応により前記中空型無機ナノ粒子の表面にフッ素系化合物を結合させ得る。

10

【 0 0 7 2 】

前記中空型無機ナノ粒子の具体的な例としては、中空シリカ粒子が挙げられる。前記中空シリカは有機溶媒により容易に分散するために表面に置換された所定の官能基を含み得る。前記中空シリカ粒子の表面に置換可能な有機官能基の例は大きく限定されるものではなく、例えば(メタ)アクリレート基、ビニル基、ヒドロキシ基、アミン基、アリル基(allyl)、エポキシ基、イソシアネート基、アミン基、またはフッ素などが前記中空シリカ表面に置換され得る。

20

【 0 0 7 3 】

前記低屈折層のバインダー樹脂は、前記光重合性化合物 1 0 0 重量部に対して前記無機微粒子 1 0 ~ 6 0 0 重量部、2 0 ~ 5 5 0 重量部、5 0 ~ 5 0 0 重量部、1 0 0 ~ 4 0 0 重量部または 1 5 0 ~ 3 5 0 重量部を含み得る。前記無機微粒子が過量に添加される場合、バインダーの含有量の低下によってコーティング膜の耐スクラッチ性や耐摩耗性が低下し得る。

【 0 0 7 4 】

一方、前記低屈折層は、光重合性化合物、反応性官能基を含む含フッ素化合物、反応性官能基が 1 以上置換されたポリシルセスキオキサンおよび前記無機微粒子を含む光硬化性コーティング組成物を前記低透湿性高分子フィルム上に塗布して塗布された結果物を光硬化することによって得られる。

30

【 0 0 7 5 】

また、前記光硬化性コーティング組成物は光開始剤をさらに含み得る。これにより、上述した光硬化性コーティング組成物から製造される低屈折層には前記光重合開始剤が残留する。

【 0 0 7 6 】

前記光重合開始剤としては光硬化性樹脂組成物に使用できると知られている化合物であれば大きな制限なしに使用可能であり、具体的にはベンゾフェノン系化合物、アセトフェノン系化合物、非イミダゾール系化合物、トリアジン系化合物、オキシム系化合物またはこれらの 2 種以上の混合物を使用し得る。

40

【 0 0 7 7 】

前記光重合性化合物 1 0 0 重量部に対して、前記光重合開始剤は 1 ~ 1 0 0 重量部、5 ~ 9 0 重量部、1 0 ~ 8 0 重量部、2 0 ~ 7 0 重量部または 3 0 ~ 6 0 重量部の含有量で使用し得る。前記光重合開始剤の量が小さすぎると、前記光硬化性コーティング組成物の光硬化段階で未硬化されて残留する物質が発生し得る。前記光重合開始剤の量が多すぎると、未反応開始剤が不純物として残留したり架橋密度が低くなり製造されるフィルムの機械的物性が低下したり反射率が非常に高くなり得る。

【 0 0 7 8 】

また、前記光硬化性コーティング組成物は有機溶媒をさらに含み得る。前記有機溶媒の非制限的な例としては、ケトン類、アルコール類、アセート類およびエーテル類、また

50

はこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

このような有機溶媒の具体的な例としては、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセチルアセトンまたはイソブチルケトンなどのケトン類；メタノール、エタノール、n - プロパノール、i - プロパノール、n - ブタノール、i - ブタノール、または t - ブタノールなどのアルコール類；酢酸エチル、i - プロピルアセテート、またはポリエチレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのアセテート類；テトラヒドロフランまたはプロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類；またはこれらの 2 種以上の混合物が挙げられる。

【 0 0 8 0 】

前記有機溶媒は前記光硬化性コーティング組成物に含まれる各成分を混合する時期に添加されたり各成分が有機溶媒に分散または混合された状態で添加されて前記光硬化性コーティング組成物に含まれ得る。前記光硬化性コーティング組成物のうち有機溶媒の含有量が小さすぎると、前記光硬化性コーティング組成物の流れ性が低下して最終的に製造されるフィルムに縞模様が生じるなど不良が発生し得る。また、前記有機溶媒の過量添加時固形分含有量が低くなり、コーティングおよび成膜が十分でなくフィルムの物性や表面特性が低下し得、乾燥および硬化過程で不良が発生し得る。これにより、前記光硬化性コーティング組成物は含まれる成分の全体固形分の濃度が 1 重量 % ~ 5 0 重量 %、または 2 ~ 2 0 重量 % になるように有機溶媒を含み得る。

【 0 0 8 1 】

一方、前記光硬化性コーティング組成物を塗布するのに通常用いられる方法および装置を格別な制限なしに用いることができ、例えば、Meyer bar などのバーコート法、グラビアコーティング法、2 roll reverseコーティング法、vacuum slot dieコーティング法、2 rollコーティング法などを用いることができる。

【 0 0 8 2 】

前記光硬化性コーティング組成物を光硬化させる段階では 2 0 0 ~ 4 0 0 nm 波長の紫外線または可視光線を照射し、照射時の露光量は 1 0 0 ~ 4 , 0 0 0 m J / c m ² であり得る。露光時間も特に限定されるものではなく、用いられる露光装置、照射光線の波長または露光量に応じて適宜変化させることができる。

【 0 0 8 3 】

また、前記光硬化性コーティング組成物を光硬化させる段階では窒素大気の状態を適用するために窒素パージなどを行い得る。

【 0 0 8 4 】

一方、前記ハードコート層は、通常知られているハードコート層を大きな制限なしに用い得る。

【 0 0 8 5 】

前記ハードコート層の一例として、光硬化性樹脂を含むバインダー樹脂；および前記バインダー樹脂に分散した有機または無機微粒子を含むハードコート層が挙げられる。

【 0 0 8 6 】

前記ハードコート層に含まれる光硬化性樹脂は、紫外線などの光が照射されると重合反応を起こし得る光硬化性化合物の重合体として、当業界における通常のものであり得る。具体的には、前記光硬化性樹脂は、ウレタンアクリレートオリゴマー、エポキシジアクリレートオリゴマー、ポリエステルアクリレート、およびポリエーテルアクリレートからなる反応性アクリレートオリゴマー群；およびジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチレンプロピルトリアクリレート、プロポキシレイテッドグリセロールトリアクリレート、トリメチルプロパンエトキシトリアクリレート、1 , 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、プロポキシレイテッドグリセロールトリアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、およびエチレングリコールジアクリレートからなる多官能性アクリレート単量体群より選ばれる 1 種

10

20

30

40

50

以上を含み得る。

【 0 0 8 7 】

前記有機または無機微粒子は粒径の具体的に限定されるものではないが、例えば、有機微粒子は $1 \sim 10 \mu\text{m}$ の粒径を有し得、前記無機粒子は $1 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 、または $1 \text{ nm} \sim 300 \text{ nm}$ の粒径を有し得る。前記有機または無機微粒子の粒径は体積平均粒径と定義される。

【 0 0 8 8 】

また、前記ハードコート層に含まれる有機または無機微粒子の具体的な例は限定されるものではないが、例えば、前記有機または無機微粒子は、アクリル系樹脂、スチレン樹脂、エポキシ樹脂およびナイロン樹脂からなる有機微粒子であるか酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ジルコニウムおよび酸化亜鉛からなる無機微粒子であり得る。

10

【 0 0 8 9 】

前記ハードコート層のバインダー樹脂は、数平均分子量 $10,000$ 以上、 $13,000$ 以上、 $15,000 \sim 100,000$ または $20,000 \sim 80,000$ の高分子量（共）重合体をさらに含み得る。前記高分子量（共）重合体はセルロース系ポリマー、アクリル系ポリマー、スチレン系ポリマー、エポキシ系ポリマー、ナイロン系ポリマー、ウレタン系ポリマー、およびポリオレフィン系ポリマーからなる群で選ばれる 1 種以上であり得る。

【 0 0 9 0 】

20

一方、前記ハードコート層のまた他の一例として、光硬化性樹脂の有機高分子樹脂；および前記有機高分子樹脂に分散した帯電防止剤を含むハードコート層が挙げられる。

【 0 0 9 1 】

前記帯電防止剤は、四級アンモニウム塩化合物；ピリジニウム塩；1～3 個のアミノ基を有する陽イオン性化合物；スルホン酸塩基、硫酸エステル塩基、リン酸エステル塩基、ホスホン酸塩基などの陰イオン性化合物；アミノ酸系またはアミノ硫酸エステル系化合物などの両性化合物；イミノアルコール系化合物、グリセリン系化合物、ポリエチレングリコール系化合物などの非イオン性化合物；スズまたはチタニウムなどを含む金属アルコキシド化合物などの有機金属化合物；前記有機金属化合物のアセチルアセトナート塩などの金属キレート化合物；このような化合物の 2 種以上の反応物または高分子化物；このような化合物の 2 種以上の混合物であり得る。ここで、前記四級アンモニウム塩化合物は分子内に 1 個以上の四級アンモニウム塩基を有する化合物であり得、低分子形または高分子型を制限なしに使用することができる。

30

【 0 0 9 2 】

また、前記帯電防止剤としては導電性高分子と金属酸化物微粒子も使用し得る。前記導電性高分子としては、芳香族共役系ポリ（パラフェニレン）、ヘテロ環式共役系のポリピロール、ポリチオフェン、脂肪族共役系のポリアセチレン、ヘテロ原子を含有した共役系のポリアニリン、混合形態共役系のポリ（フェニレンビニレン）、分子中に複数の共役鎖を有する共役系である複鎖状共役系化合物、共役高分子鎖を飽和高分子にグラフトまたはブロック共重合させた導電性複合体などがある。また、前記金属酸化物微粒子としては酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化セリウム、インジウムスズ酸化物、酸化インジウム、酸化アルミニウム、アンチモンドーピングされた酸化スズ、アルミニウムドーピングされた酸化亜鉛などが挙げられる。

40

【 0 0 9 3 】

前記光重合性樹脂の有機高分子樹脂；および前記有機高分子樹脂に分散した帯電防止剤を含むハードコート層はアルコキシシラン系オリゴマーおよび金属アルコキシド系オリゴマーからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物をさらに含み得る。

【 0 0 9 4 】

前記アルコキシシラン系化合物は当業界における通常のものであり得るが、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、メチルトリ

50

メトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、グリシドキシプロピルトリメトキシシランおよびグリシドキシプロピルトリエトキシシランからなる群より選ばれる１種以上の化合物であり得る。

【００９５】

また、前記金属アルコキシド系オリゴマーは、金属アルコキシド系化合物および水を含む組成物のゾル-ゲル反応により製造することができる。前記ゾル-ゲル反応は前述したアルコキシシラン系オリゴマーの製造方法に準ずる方法で行うことができる。ただし、前記金属アルコキシド系化合物は、水と急激に反応し得るので、前記金属アルコキシド系化合物を有機溶媒に希釈した後水をゆっくりドロップする方法で前記ゾル-ゲル反応を行う。この時、反応効率などを勘案し、水に対する金属アルコキシド化合物のモル比（金属イオン基準）は３～１７０である範囲内で調整するものであり得る。

10

【００９６】

ここで、前記金属アルコキシド系化合物は、チタニウムテトラ-イソプロポキシド、ジルコニウムイソプロポキシドおよびアルミニウムイソプロポキシドからなる群より選ばれる１種以上の化合物であり得る。

【００９７】

一方、前記低透湿性高分子フィルムは、光透過度が９０％以上であり、ヘイズ１％以下である透明フィルムであり得る。

【００９８】

前記低透湿性高分子フィルムは、フィルムにより水蒸気圧が高いところから低いところへ湿気が移動する透湿現象がほとんど発生しない低透湿特性を有する高分子フィルムであり、例えば、前記低透湿性高分子フィルムは、３０～４０の温度および９０～１００％相対湿度の条件で透湿率が５０ｇ／ｍ^２・ｄａｙ以下、３０ｇ／ｍ^２・ｄａｙ以下、２０ｇ／ｍ^２・ｄａｙ以下または１５ｇ／ｍ^２・ｄａｙ以下であり得る。前記低透湿性高分子フィルムの透湿率が１０ｇ／ｍ^２・ｄａｙを超えると反射防止フィルム内に湿気が透湿され、高温環境で前記反射防止フィルムを適用したディスプレイの劣化現象が発生し得る。

20

【００９９】

上述したように、前記方位角分布曲線におけるピーク間の間隔の平均は、前記低透湿性高分子フィルム内の高分子の結晶状態および高分子の結晶方向の均一性に起因したものであり得る。

30

【０１００】

また、前記低透湿性高分子フィルム内の高分子結晶の整列程度は、低透湿性高分子フィルムの製造過程での延伸比、延伸温度、延伸後の冷却速度および工程温度などに関連し、例えば、高温では低透湿性高分子フィルム内高分子結晶の整列程度にばらつきがあり得、これを防止するために工程温度を１００以下に制御することができる。

【０１０１】

また、前記低透湿性高分子フィルム内の高分子結晶の整列程度は、前記低透湿性高分子フィルムの一方向および前記一方向と垂直方向との間の引張強度比と関連する。

【０１０２】

具体的には、前記低透湿性高分子フィルムは、一方向および前記一方向と垂直方向に相異なる引張強度の値が示され、例えば、一方向の引張強度に対する前記一方向と垂直方向の引張強度の比は２以上、２．１～２０、２．２～１０または２．３～５であり得る。この時、前記一方向の引張強度は、前記一方向と垂直方向の引張強度より小さい値を有する。前記引張強度の比が２未満であれば反射防止フィルムの部位別の反射率および透光率偏差が大きく、可視光線の干渉によるレインボー現象が発生し得る。

40

【０１０３】

前記一方向の引張強度は、前記低透湿性高分子フィルムのＭＤ（Machine Direction）またはＴＤ（Transverse Direction）方向での引張強度であり得、具体的には３０Ｍｐａ～１Ｇｐａ、４０Ｍｐａ～９００Ｍｐａ、または５０Ｍｐａ～８００Ｍｐａであり得る。

50

【0104】

前記一方向と垂直である引張強度は、前記低透湿性高分子フィルムのMDまたはTD方向での引張強度であり得、具体的には30Mpa～1Gpa、40Mpa～900Mpa、または50Mpa～800Mpaであり得る。

【0105】

具体的には、前記低透湿性高分子フィルムは、波長550nmで測定される厚さ方向のレターデーション(Rth)が5,000nm以上、7,000～50,000nm、または8,000～40,000nmであり得る。このような低透湿性高分子フィルムの具体的な例としては一軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムまたは二軸延伸ポリエチレンテレフタレートフィルムが挙げられる。

10

【0106】

前記低透湿性高分子フィルムの厚さ方向のレターデーション(Rth)が10,000nm未満であれば、反射防止フィルムの部位別の反射率および透光率偏差が大きく、可視光線の干渉によるレインボー現象が発生し得る。

【0107】

厚さ方向のレターデーションは通常知られている測定方法および測定装置により確認することができる。例えば、厚さ方向のレターデーションの測定装置としてはAXOMETRICS社製の商品名「エクソスケン(AxoScan)」などが挙げられる。

【0108】

例えば、厚さ方向のレターデーションの測定条件では、前記光透過性基材フィルムに対して屈折率(589nm)値を前記測定装置に入力した後、温度:25、湿度:40%の条件下、波長590nmの光を用いて光透過性基材フィルムの厚さ方向のレターデーションを測定し、求めた厚さ方向のレターデーション測定値(測定装置の自動測定(自動計算)による測定値)に基づいて、フィルムの厚さ10μm当たりレターデーション値に換算することによって求める。また、測定試料の光透過性基材のサイズは、測定器のステージの測光部(直径:約1cm)より大きければ良いので、特に制限されないが、縦:76mm、横52mm、厚さ13μmの大きさであり得る。

20

【0109】

また、厚さ方向のレターデーションの測定に用いる「前記光透過性基材の屈折率(589nm)」の値は、レターデーションの測定対象となるフィルムを形成する光透過性基材と同じ種類の樹脂フィルムを含む未延伸フィルムを形成した後、このような未延伸フィルムを測定試料として使用し(また、測定対象となるフィルムが未延伸フィルムである場合には、そのフィルムをそのまま測定試料として使用する)、測定装置として屈折率測定装置(株式会社アタゴ社製の商品名「NAR-1T SOLID」)を用いて、589nmの光源を用いて、23の温度条件で測定試料の面内の方向(厚さ方向とは垂直方向)の589nmの光に対する屈折率を測定して求める。

30

【0110】

また、前記低透湿性高分子基材の素材は、トリアセチルセルロース、シクロオレフィン重合体、ポリアクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレートなどであり得る。また、前記基材フィルムの厚さは生産性を考慮して10～300μmであり得るが、これに限定するものではない。

40

【0111】

前記一実施形態の反射防止フィルムは、低い反射率を示して高い透光度および優れた光学特性を実現することができる。具体的には、前記反射防止フィルムは、380nm～780nmの可視光線波長領域で平均反射率が2.0%以下、1.6%以下、1.2%以下、0.05%～0.9%、0.10%～0.70%、または0.2%～0.5%の平均反射率を有し得る。

【0112】

また、前記一実施形態の反射防止フィルムは、低い反射率偏差および透光率偏差を示して優れた光学特性を実現することができる。具体的には、前記反射防止フィルムの平均反

50

射率偏差は、 $0.2\% p$ 以下、 $0.01 \sim 0.15\% p$ または $0.01 \sim 0.1\% p$ であり得る。また、前記反射防止フィルムの透光率偏差は、 $0.2\% p$ 以下、 $0.01 \sim 0.15\% p$ または $0.01 \sim 0.1\% p$ であり得る。

【0113】

前記平均反射率偏差は、前記反射防止フィルムから選ばれた2個以上の特定の部分（ポイント）の $380 \sim 780 \text{ nm}$ の可視光線波長帯領域での平均反射率と、前記平均反射率の平均値との間の差（絶対値）を意味する。前記平均反射率偏差を算出する方法としては、具体的には、1）反射防止フィルム内に2個以上のポイント選定し、2）前記2個以上のポイントで平均反射率をそれぞれ測定し、3）2）段階で測定した平均反射率の算術平均を計算し、および4）各ポイントの平均反射率と3）段階の算術平均との差（絶対値）を計算し、最終的に2個以上の平均反射率の偏差を算出する。この時、2個以上の前記平均反射率の偏差のうち最も大きい値を有する平均反射率偏差は $0.2\% p$ 以下であり得る。

10

【0114】

一方、前記透光率偏差は前記反射防止フィルムから選ばれた2個以上の特定の部分（ポイント）の透光率と、前記透光率の平均値との間の差（絶対値）を意味し、平均反射率を測定する代わりに透光率を測定する点を除いては、前記平均反射率偏差を算出する方法と同様の方法により透光率偏差を算出することができる。この時、2個以上の前記透光率偏差のうち最も大きい値は有する透光率偏差は $0.2\% p$ 以下であり得る。

【0115】

発明の他の実施形態によれば、前記反射防止フィルムを含む偏光板が提供され得る。前記偏光板は偏光子と前記偏光子の少なくとも一面に形成された反射防止フィルムを含み得る。

20

【0116】

前記偏光子の材料および製造方法は、特に限定せず、当該技術分野に知られている通常の方法および製造方法を用いることができる。例えば、前記偏光子はポリビニルアルコール系偏光子であり得る。

【0117】

前記偏光子と前記反射防止フィルムは、水系接着剤または非水系接着剤などの接着剤によって合紙され得る。

【0118】

発明のまた他の実施形態によれば、上述した反射防止フィルムを含むディスプレイ装置が提供され得る。前記ディスプレイ装置の具体的な例は限定されるものではなく、例えば、液晶表示装置（Liquid Crystal Display）、プラズマディスプレイ装置、有機発光ダイオード装置（Organic Light Emitting Diodes）などの装置であり得る。

30

【0119】

一つの一例として、前記ディスプレイ装置は互いに対向する1対の偏光板；前記1対の偏光板の間に順次積層された薄膜トランジスタ、カラーフィルターおよび液晶セル；およびバックライトユニットを含む液晶ディスプレイ装置であり得る。

【0120】

前記ディスプレイ装置で前記反射防止フィルムは、ディスプレイパネルの観測者側またはバックライト側の最外郭の表面に備えられる。

40

【0121】

前記反射防止フィルムを含むディスプレイ装置は、1対の偏光板のうち相対的にバックライトユニットと距離が遠い偏光板の一面に反射防止フィルムが位置し得る。

【0122】

また、前記ディスプレイ装置は、ディスプレイパネル、前記パネルの少なくとも一面に備えられた偏光子および前記偏光子のパネルと接する反対側面に備えられた反射防止フィルムを含み得る。

【発明の効果】

50

【 0 1 2 3 】

本発明によれば、低い反射率および透光率偏差を有し、かつ高い耐スクラッチ性および防汚性を同時に実現することができ、ディスプレイ装置の画面の鮮明度を高めることができる反射防止フィルム、前記反射防止フィルムを含む偏光板、および前記反射防止フィルムを含むディスプレイ装置を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 4 】

【図 1】実施例 1 の反射防止フィルムの透過モード回折像である。

【図 2】実施例 1 の反射防止フィルムの透過モード回折像である。

【図 3】実施例 1 の反射防止フィルムから算出された方位角分布曲線を示す図である。

10

【図 4】比較例 1 の反射防止フィルムから算出された方位角分布曲線を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【 0 1 2 5 】

発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するだけであり、本発明の内容は下記の実施例によって限定されない。

【 0 1 2 6 】

製造例 1：ハードコート層形成用コート液の製造

下記表 1 に記載された成分を混合してハードコート層形成用コート液（B 1、B 2 および B 3）を製造した。

【 0 1 2 7 】

20

【表 1】

(単位: g)	B1	B2	B3
DPHA	—	6.237	—
PETA	16.421	10.728	13.413
UA-306T	3.079	2.069	6.114
8BR-500	6.158	6.537	6.114
IRG-184	1.026	1.023	1.026
Tego-270	0.051	0.051	0.051
BYK350	0.051	0.051	0.051
2-butanol	25.92	32.80	36.10
IPA	45.92	38.80	35.70
XX-103BQ(2.0 μ m 1.515)	0.318	0.460	0.600
XX-113BQ(2.0 μ m 1.555)	0.708	0.563	0.300
MA-ST(メタノール中 に30%)	0.342	0.682	0.542

30

40

50

【0128】

D P H A : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

P E T A : ペンタエリスリトールトリアクリレート

U A - 3 0 6 T : ウレタンアクリレートとしてトルエンジイソシアネートとペンタエリスリトールアクリレートの反応物 (K y o e i s h a 社製)

8 B R - 5 0 0 : 光硬化型ウレタンアクリレートポリマー (M w 2 0 0 , 0 0 0 , T a i s e i F i n e C h e m i c a l 社製)

I R G - 1 8 4 : 開始剤 (I r g a c u r e 1 8 4 , C i b a 社製)

T e g o - 2 7 0 : T e g o 社のレベリング剤

B Y K 3 5 0 : B Y K 社のレベリング剤

10

I P A イソプロピルアルコール

X X - 1 0 3 B Q (2 . 0 μ m 1 . 5 1 5) : ポリスチレンとポリメチルメタクリレートの共重合粒子 (S e k i s u i P l a s t i c 社製)

X X - 1 1 3 B Q (2 . 0 μ m 1 . 5 5 5) : ポリスチレンとポリメチルメタクリレートの共重合粒子 (S e k i s u i P l a s t i c 社製)

M A - S T (3 0 % i n M e O H) : 大きさ 1 0 ~ 1 5 n m のナノシリカ粒子がメチルアルコールに分散した分散液 (N i s s a n C h e m i c a l 社製)

【0129】

製造例 2 - 1 : 低屈折層形成用コート液 (C 1) の製造

トリメチロールプロパントリアクリレート (T M P T A) 1 0 0 g 、中空型シリカナノ粒子 (直径範囲 : 約 4 2 n m ~ 6 6 n m 、 J S C c a t a l y s t a n d c h e m i c a l s 社製) 2 8 3 g 、ソリッド型シリカナノ粒子 (直径範囲 : 約 1 2 n m ~ 1 9 n m) 5 9 g 、第 1 含フッ素化合物 (X - 7 1 - 1 2 0 3 M 、 S h i n E t s u 社製) 1 1 5 g 、第 2 含フッ素化合物 (R S - 5 3 7 , D I C 社製) 1 5 . 5 g および開始剤 (I r g a c u r e 1 2 7 , C i b a 社製) 1 0 g を、MIBK (m e t h y l i s o b u t y l k e t o n e) 溶媒に固形分濃度 3 重量% になるように希釈して低屈折層形成用コート液 (光硬化性コーティング組成物) を製造した。

20

【0130】

製造例 2 - 2 : 低屈折層形成用コート液 (C 2) の製造

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (D P H A) 1 0 0 g 、中空型シリカナノ粒子 (直径範囲 : 約 5 1 n m ~ 7 2 n m 、 J S C c a t a l y s t a n d c h e m i c a l s 社製) 1 4 3 g 、ソリッド型シリカナノ粒子 (直径範囲 : 約 1 2 n m ~ 1 9 n m) 2 9 g 、含フッ素化合物 (R S - 5 3 7 , D I C 社製) 5 6 g および開始剤 (I r g a c u r e 1 2 7 , C i b a 社製) 3 . 1 g を、MIBK (m e t h y l i s o b u t y l k e t o n e) 溶媒に固形分濃度 3 . 5 重量% になるように希釈して低屈折層形成用コート液 (光硬化性コーティング組成物) を製造した。

30

【0131】

< 実施例および比較例 : 反射防止フィルムの製造 >

下記表 2 に記載されたそれぞれの低透湿性高分子フィルム (厚さ 8 0 μ m) 上に前記製造されたハードコート層形成用コート液 (B 1 , B 2 , B 3) それぞれを # 1 2 番 m a y e r b a r でコートした後 6 0 の温度で 2 分乾燥し、UV 硬化してハードコート層 (コーティング厚さは 5 μ m) を形成した。UV ランプは H b u l b を用い、窒素の雰囲気下で硬化反応を行った。硬化時照射された UV 光量は 1 0 0 m J / c m ² である。

40

【0132】

前記ハードコート層上に前記低屈折層形成用コート液 (C 1 , C 2) を # 4 m a y e r b a r で厚さが約 1 1 0 ~ 1 2 0 n m になるようにコートし、4 0 の温度で 1 分間乾燥および硬化した。前記硬化時には窒素ページ下で前記乾燥されたコート液に 2 5 2 m J / c m ² の紫外線を照射した。

【0133】

50

【表 2】

	反射防止フィルム		
	引張強度比	ハードコート層	低屈折層
実施例1	3.9	コート液 (B1)	コート液 (C1)
実施例2	3.6	コート液 (B2)	コート液 (C1)
実施例3	4.2	コート液 (B2)	コート液 (C1)
実施例4	2.5	コート液 (B3)	コート液 (C1)
実施例5	2.3	コート液 (B1)	コート液 (C2)
比較例1	1.0	コート液 (B3)	コート液 (C1)
比較例2	1.5	コート液 (B2)	コート液 (C1)
比較例3	1.2	コート液 (B2)	コート液 (C1)
比較例4	1.9	コート液 (B1)	コート液 (C2)
比較例 5	1.7	コート液 (B1)	コート液 (C2)

*引張強度比：低透湿性高分子フィルムにおいて、より小さい値を有する一方向の引張強度に対するより大きい値を有する前記一方向と垂直方向の引張強度の比率

【0134】

評価

1. 透過モードのX線回折 (XRD) の評価

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムに対して $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ (横 * 縦) の大きさでサンプルを準備した後、 1.54 の波長の $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ 線を照射して測定した。

【0135】

具体的には、前記サンプル 10 枚を重ねて支持台に固定した後、ゴニオメータセンター (goniometer center) にあるように位置させた。この時、前記それぞれのサンプルの高透湿性高分子フィルムにおいて引張強度がより低い一方向および引張強度がより高い前記一方向の垂直方向が互いに一致するようにサンプルを積層させた。

【0136】

測定装置は $\text{Bruker AXS D8 Discover XRD}$ であり、使用電圧および電流はそれぞれ 50 Kv および $1000\text{ }\mu\text{A}$ であり、用いたオプティクス (optics) および検出器 (detector) は次のとおりである。

- Primary (incident beam) optics: beam collimator (0.3 mm)
- Secondary (diffracted beam) optics: none
- VANTEC-500 (2D detector)

【0137】

$2\theta = 17.6^\circ$ 付近で低透湿性高分子フィルム内の (010) 結晶面が測定されるように θ を 0° 、検出器を 24° に固定した後、 ψ を 0° から 90° まで 30° 間隔で 2400 秒ずつ 4 フレーム (frame) で測定し、ビームコリメータ (beam collimator) は 0.3 mm の大きさを用いた。前記 $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ 線による X 線回折イメージの変換および解釈は Bruker の DIFFRAC.EVA プログラムを用いて行い、wedge cursor を用いて 2θ 値が 17.25° から 18.25° 領域に対

して 2 θ - i n t e g r a t i o n して 1 D - パターンに変換した。

【 0 1 3 8 】

各 ψ 位置別の測定および変換されたパターンを実際の測定された χ 値に合わせて各 30°、60°、90° ずつシフト (s h i f t) させた後併合し、 $\chi = 0^\circ$ で得たデータ (d a t a) 内の極値が $\gamma = 0^\circ$ に位置するようにパターンをシフト (s h i f t) させて方位角分布曲線を得た。

【 0 1 3 9 】

この方位角分布曲線において、X 軸は γ (d e g r e e) であり、0° は延伸軸がサンプルステージに垂直である時の位置であり、Y 軸は (0 1 0) 面の積分強度 (i n t e g r a t e d i n t e n s i t y) であり、方位角分布曲線に示されたピーク間の間隔を測定し、算術平均の値を求め、その結果を下記表 3 に示した。

10

【 0 1 4 0 】

一方、図 1 および 2 は実施例 1 の反射防止フィルムの透過モード回折像である。特に、図 1 および 2 は実施例 1 の反射防止フィルムが 90° 回転して撮像されたものである。図 3 は実施例 1 の反射防止フィルムから算出された方位角分布曲線を示す図であり、図 4 は比較例 1 の反射防止フィルムから算出された方位角分布曲線を示す図である。

【 0 1 4 1 】

2 . 平均反射率の評価

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムの裏面 (ハードコート層が形成されなかった低透湿性高分子フィルムの一面) を暗色処理した後に、S o l i d s p e c 3 7 0 0 (S H I M A D Z U) 装備の反射率 (R e f l e c t a n c e) モードを用いて 3 8 0 ~ 7 8 0 n m 波長領域で平均反射率を測定し、その結果を下記表 3 に記載した。

20

【 0 1 4 2 】

3 . 平均反射率の偏差評価

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムに対して任意のポイントを 20 個を選定し、それぞれのポイントに対して前記 2 . 平均反射率の評価方法で平均反射率を測定した。その後、測定された 20 個のポイントの平均反射率の算術平均値を求めた。その後、各ポイントで平均反射率と前記算術平均値との間の差 (絶対値) を平均反射率偏差と定義し、各 20 個のポイントでそれぞれ平均反射率偏差を計算した。20 個の平均反射率偏差のうち最も大きい値を有する平均反射率偏差を下記表 3 に記載した。

30

【 0 1 4 3 】

4 . 透光率偏差の評価

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムに対して任意のポイントを 20 個の選定し、それぞれのポイントに対して透光率を測定した。

【 0 1 4 4 】

具体的には、前記反射防止フィルムを S o l i d s p e c 3 7 0 0 (S H I M A D Z U) 装備の透過率 (T r a n s m i t t a n c e) モードを用いて 3 8 0 ~ 7 8 0 n m 波長領域で平均透光率を測定した。

【 0 1 4 5 】

その後、測定された 20 個のポイントの透光率の算術平均値を求めた。その後、各ポイントで透光率と前記算術平均値との間の差 (絶対値) を透光率偏差と定義し、各 20 個のポイントで透光率偏差を計算した。20 個の透光率偏差のうち最も大きい値を有する透光率偏差を下記表 3 に記載した。

40

【 0 1 4 6 】

5 . 透湿度の評価

実施例および比較例で得られた反射防止フィルムの透湿度は 3 8 ° の温度および 1 0 0 % 相対湿度下で M O C O N t e s t 装備 (P E R M A T R A N - W 、 M O D E L 3 / 6 1) を用いて測定した。

【 0 1 4 7 】

50

【表 3】

	ピーク間の 間隔の平均 (°)	平均反射率(%)	平均反射率偏差 (%p)	透光率偏差 (%p)	透湿度 (g/m ² ·day)
実施例1	173	1.05	0.04	0.02	10.61
実施例2	181	1.13	0.11	0.09	11.18
実施例3	195	1.12	0.07	0.08	10.44
実施例4	169	1.07	0.16	0.11	12.21
実施例5	177	1.6	0.03	0.15	11.81
比較例1	103.3	1.13	0.35	0.22	12.35
比較例2	79.8	1.04	0.26	0.23	10.54
比較例3	46.5	0.99	0.28	0.3	11.38
比較例4	50.6	1.55	0.25	0.28	11.25
比較例5	52.1	1.5	0.35	0.32	10.91

【0148】

前記表3によれば、実施例1～4はピーク間の間隔の平均が160～200°を満足し、また、比較例1～4に比べて平均反射率偏差および透光率偏差が顕著に低いことが確認した。

10

20

30

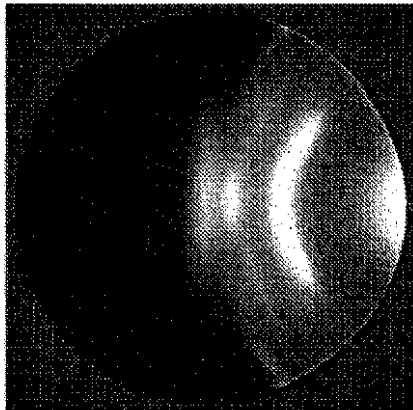
40

50

【図面】

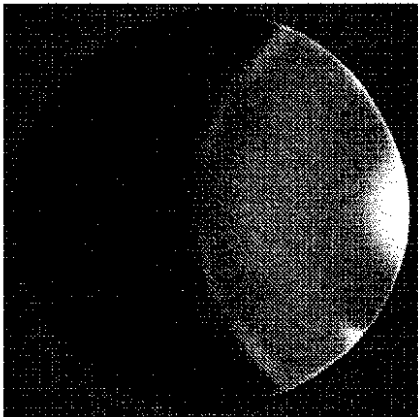
【図 1】

【図 1】



【図 2】

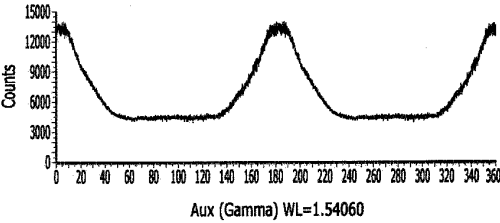
【図 2】



10

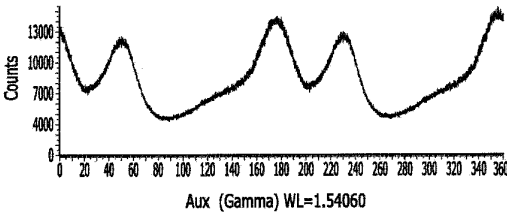
【図 3】

【図 3】



【図 4】

【図 4】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
G 0 2 F 1/1335(2006.01) G 0 2 F 1/1335
 G 0 2 F 1/1335 5 1 0

(31)優先権主張番号 10-2018-0123704

(32)優先日 平成30年10月17日(2018.10.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2019-0128927

(32)優先日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

(31)優先権主張番号 10-2019-0128928

(32)優先日 令和1年10月17日(2019.10.17)

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

早期審査対象出願

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ヨンレ・チャン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ジョン・ヒョン・ソ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 クワンソク・ソ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク

合議体

審判長 杉山 輝和

審判官 井口 猶二

審判官 清水 康司

(56)参考文献 特表 2 0 1 8 - 5 2 5 6 6 7 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 7 / 1 4 2 0 3 5 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 0 9 / 0 3 8 1 4 2 (W O , A 1)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 5 7 6 6 3 (W O , A 1)

佐々木靖、村田浩一、鈴木利武、超複屈折フィルム「COSMOSHINE SRF」の開発と応用展開、第 1 1 7 回プラスチックフィルム研究会講演要旨集、日本、2 0 1 8 年 7 月 5 日発行、3 ~ 5 頁

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

G02B 1/10-1/18

G02B 5/30

B32B 1/00-43/00

G02F 1/1335

G02F 1/13363