

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6040936号
(P6040936)

(45) 発行日 平成28年12月7日(2016.12.7)

(24) 登録日 平成28年11月18日(2016.11.18)

(51) Int.Cl. F I
GO2B 1/111 (2015.01) GO2B 1/111
GO2B 1/18 (2015.01) GO2B 1/18

請求項の数 2 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2013-515183 (P2013-515183)	(73) 特許権者	000002897
(86) (22) 出願日	平成24年5月16日 (2012.5.16)		大日本印刷株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/062538		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02012/157682	(74) 代理人	100078732
(87) 国際公開日	平成24年11月22日 (2012.11.22)		弁理士 大谷 保
審査請求日	平成27年3月10日 (2015.3.10)	(74) 代理人	100119666
(31) 優先権主張番号	特願2011-109550 (P2011-109550)		弁理士 平澤 賢一
(32) 優先日	平成23年5月16日 (2011.5.16)	(72) 発明者	篠原 誠司
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(31) 優先権主張番号	特願2012-3485 (P2012-3485)		大日本印刷株式会社内
(32) 優先日	平成24年1月11日 (2012.1.11)	(72) 発明者	林 真理子
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムの製造方法、反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

以下の工程(1)~(3)を順に含む、少なくとも透明基材、低屈折率層、及び防汚層を順に有し、該防汚層側からX線光電子分光法(XPS)により測定したフッ素原子/炭素原子比が0.6~1.0であり、かつケイ素原子/炭素原子比が0.25未満であり、該防汚層の平均面粗さ(Ra')が10nm以下である反射防止フィルムの製造方法。
 工程(1) 含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を少なくとも含有する低屈折率層形成用組成物を透明基材上に塗布して塗膜を形成する工程
 工程(2) 該塗膜を低屈折率相と防汚相とに相分離させる工程
 工程(3) 該低屈折率相と該防汚相とを加熱して、又は該低屈折率相と該防汚相とに電離放射線を照射して、低屈折率層と該低屈折率層の全面を覆う防汚層とを形成する工程

【請求項2】

含フッ素化合物が、反応性基を有するシラン単位、及びパーフルオロポリエーテル基を有するシラン単位を有するものである請求項1に記載の反射防止フィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は反射防止フィルムの製造方法、反射防止フィルム、偏光板、及び画像表示装置に関する。

【背景技術】

【 0 0 0 2 】

従来、液晶ディスプレイ（LCD）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、陰極管表示装置（CRT）などのディスプレイの表面には、高い表面硬度、あるいは白熱灯、蛍光灯などの外部光源から照射された光線による反射を防止する反射防止特性を付与するために反射防止フィルムが設けられている。通常、反射防止フィルムは、透明基材上にハードコート層と低屈折率層とが積層した構成を有するものであり、該低屈折率層は、反射防止に寄与するためには、より低屈折率であることが好ましい。また、低反射率を達成するための方法としては、例えば、前記ハードコート層の上に中屈折率層、高屈折率層などの屈折率のより高い層を薄膜にして積層した上に、さらに前記の低屈折率層を形成する方法が知られている。また、例えば特許文献1には、屈折率制御層に特定の微粒子を含有させた反射防止フィルムが開示されている。

10

【 0 0 0 3 】

ところで、反射防止フィルムに要求される性能として、上記のようなディスプレイの表面の耐擦傷性、あるいは指紋や皮脂、マジックなどにより汚れにくく、かつこれらの汚れが付着しても拭取りやすい、すなわち防汚性が挙げられる。反射防止フィルムに防汚性を付与する手法として、含フッ素防汚剤などの防汚剤を用いる手法がある（例えば特許文献1）。しかし、特許文献1では、防汚剤を含む組成物の白濁に起因する性能低下などを抑制するため、該組成物中の各成分との相溶性を向上させる、すなわち重量平均分子量5000未満程度と低分子量の含フッ素防汚剤を使用する必要があり、得られる防汚性は十分とはいえなかった。

20

【 0 0 0 4 】

防汚性を付与する手法として、その表面に設けられる防汚層において、パーフルオロアルキル基などを有する含フッ素化合物を用いることでケイ素元素、炭素元素、及びフッ素元素との関係において特定量のフッ素原子を存在させる手法も提案されている（例えば特許文献2）。特許文献2で用いられるような、パーフルオロアルキル基などを有する含フッ素化合物は、防汚性に優れる材料であるものの、防汚層を形成する他の材料、例えばバインダー樹脂との相溶性が悪いことが知られており、該含フッ素化合物を含む樹脂組成物を塗布して防汚層を形成しようとする、安定した防汚層の形成が困難になったり、あるいは白化してしまうという問題を生じる場合もあった。

30

【 0 0 0 5 】

この点、特許文献2では、他の成分との相溶性が著しく悪くなるため、塗工面にハジキやムラを生じたり、白化したりと悪影響を及ぼすことがないように、ケイ素元素、炭素元素、及びフッ素元素との関係において特定量のフッ素原子を存在させて、一定の相溶性を得ることにより防汚層を形成し、安定した防汚層の形成や白化の発生を抑えようとしている（特許文献2、段落〔0039〕）。

近年では上記のようなディスプレイの高性能化に伴い、反射防止フィルムも高性能化が求められており、とりわけ白化に対する要求が高くなっている。従来は、白化といえ一見して判別できるような、フィルムの透明性を低下させる程度の白化であり、そのような白化を低減させることが求められてきた。しかし、近年においては、従来の白化に加えて、一見すると高い透明性を有していると思わせるフィルムにおいて、当業者がようやく視認できる程度の、これまで問われることのなかった微かな白化の抑制が求められるようになっており、特許文献2によっては塗膜面が均一で一様ではなく若干歪む場合があるなど十分に対応しきれない場合があった。

40

【 0 0 0 6 】

また、フィルムに防汚性を付与する手法として、反射防止層を設けた透明フィルム基材上に、パーフルオロポリエーテル基含有シランカップリング剤を蒸着して防汚層を形成する手法が提案されている（例えば特許文献3）。この特許文献3に記載される手法は、上記のようにパーフルオロアルキル基などを有する含フッ素化合物が、一般的に防汚層を形成する他の材料との相溶性が悪く、該含フッ素化合物を含む樹脂組成物として塗布して防汚層を形成することが困難であることから、他の材料を用いずに層を形成しうる蒸着とい

50

う手法を用いて、該含フッ素化合物からなる防汚層を製膜しようとしたものである。しかし、層の形成に蒸着を用いることから、バインダー樹脂などの他の材料を用いることができず、防汚層の層強度や透明フィルム基材との密着性が悪くなってしまいうため数回の拭取りによって防汚層がフィルムから剥離し防汚性が著しく低下してしまう、さらには数百度という高温下で蒸着を行う必要があることから、透明フィルム基材が加熱により収縮してしまう、あるいは流通前の製品に対して行う加速劣化試験における高温蒸着によって熱ダメージを受けていた基材自身が分解してしまう、といった問題があった。

防汚層は、その厚さをnmオーダー程度と非常に薄くすることが一般的であり、優れた防汚性に加えて、微かな白化の発生を抑制する必要がある、これを同時に満足させるには、防汚層を形成する成分として互いに相溶性を有するものを用いながら、さらに開発をしていかなければ達成しえないと考えられてきた。

10

【0007】

【特許文献1】特開2010-152311号公報

【特許文献2】国際公開第2008/38714号パンフレット

【特許文献3】特開2001-188102号公報

【図面の簡単な説明】

【0008】

【図1】本発明の反射防止フィルムの断面を示す模式図である。

【図2】本発明の反射防止フィルムの断面を示す模式図である。

【図3】本発明の反射防止フィルムの断面を示す模式図である。

20

【図4】実施例1で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【図5】実施例2で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【図6】実施例3で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【図7】実施例4で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【図8】実施例5で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

30

【図9】比較例1で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【図10】比較例2で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【図11】比較例3で得られた反射防止フィルムの表面の原子間力顕微鏡による形状像及び位相像である。

【符号の説明】

【0009】

1. 反射防止フィルム
2. 透明基材
3. 低屈折率層
4. ハードコート層
5. 中屈折率層
6. 高屈折率層
7. 中高屈折率層
8. 防汚層

40

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明は、このような状況下で、優れた反射防止特性を有し、優れた耐擦傷性、及び防

50

汚性を有し、かつこれまで問われることのなかった微かな白化の発生が抑制された反射防止フィルムを容易に製造しうる製造方法、反射防止フィルム、ならびに該フィルムを用いた偏光板及び画像表示装置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】

【0011】

本発明者らは、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特許文献2の手法により防汚層を形成したところ、その表面において、防汚層を形成する組成物の硬化物が偏在する、あるいは円状や楕円状の穴が偏在し、基材などの下層が露出してしまっている海島構造が見受けられる場合があり、当該構造の発生が安定した防汚層の形成を阻害し、さらにはこれまで問われることのなかった微かな白化を発現させることを見出した。すなわち、特許文献2に開示される手法は、特定量のフッ素原子を存在させて、一定の相溶性を得ることにより、防汚層の形成の容易さは向上させたものの、反射防止フィルムのより高性能化が求められている状況下においては、防汚層が均一で一様に形成しているか否か、海島構造が発生し、微かな白化が生じているのか否か、についての更なる検討の余地があった。

10

そこで、本発明者らは、従来のように相溶性の向上を図ることではなく、あえて相溶性が悪いフッ素原子を多く含む特定の含フッ素化合物を含む低屈折率層形成用組成物を用い、かつ該組成物を塗布した後に相分離させるという手法を採用し、フィルムの表面全体を該組成物で覆うように層を形成することにより、上記のような海島構造の発生が抑えられた平均面粗さが小さい均一で一様な低屈折率層を得ることができ、前記課題を解決し得る

20

ことを見出した。
更に、フッ素原子の含有量が多い含フッ素化合物は防汚性に優れるものの、相溶性が悪いため、樹脂組成物に含有して用いることは従来考えもしないことであったが、本願発明において該含フッ素化合物を用いることができるようになり、極めて優れた防汚性を得ることが可能となった。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【0012】

すなわち、本発明は、

〔1〕以下の工程(1)～(3)を順に含む、少なくとも透明基材、低屈折率層、及び防汚層を順に有し、該防汚層側からX線光電子分光法(XPS)により測定したフッ素原子/炭素原子比が0.6～1.0であり、かつケイ素原子/炭素原子比が0.25未満であり、該防汚層の平均面粗さ(Ra')が10nm以下である反射防止フィルムの製造方法

30

、
工程(1)含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を少なくとも含有する低屈折率層形成用組成物を透明基材上に塗布して塗膜を形成する工程

工程(2)該塗膜を低屈折率相と防汚相とに相分離させる工程

工程(3)該低屈折率相と該防汚相とを加熱して、又は該低屈折率相と該防汚相とに電離放射線を照射して、低屈折率層と該低屈折率層の全面を覆う防汚層とを形成する工程

〔2〕上記〔1〕に記載の反射防止フィルムの製造方法により製造される反射防止フィルム、

〔3〕偏光膜の少なくとも片面に反射防止フィルムを有し、該反射防止フィルムが上記〔2〕に記載の反射防止フィルムである、偏光板、及び

40

〔4〕反射防止フィルム、又は偏光膜の少なくとも片面に反射防止フィルムを有する偏光板をディスプレイの最表面に有し、該反射防止フィルムが上記〔2〕に記載の反射防止フィルムである、画像表示装置、
を提供するものである。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、優れた反射防止特性を有し、優れた耐擦傷性、及び防汚性を有し、かつこれまで問われることのなかった微かな白化の発生が抑制された反射防止フィルムが容易に得られ、ならびに該反射防止フィルムを用いた偏光板、及び画像表示装置を得ること

50

ができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

[反射防止フィルムの製造方法]

本発明の反射防止フィルムの製造方法は、工程(1)含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を少なくとも含有する低屈折率層形成用組成物を透明基材上に塗布して塗膜を形成する工程、工程(2)該塗膜を低屈折率相と防汚相とに相分離させる工程、及び工程(3)該低屈折率相と該防汚相とを加熱して、又は該低屈折率相と該防汚相とに電離放射線を照射して、低屈折率層と該低屈折率層の全面を覆う防汚層とを形成する工程を順に含み、少なくとも透明基材、低屈折率層、及び防汚層を順に有し、該防汚層側からX線光電子分光法(XPS)により測定したフッ素原子/炭素原子比が0.6~1.0であり、かつケイ素原子/炭素原子比が0.25未満であり、該防汚層の平均面粗さ(Ra')が10nm以下である反射防止フィルムを製造する方法である。

工程(2)で形成する低屈折率相及び防汚相は、低屈折率層形成用組成物を塗布した塗膜内に形成する相であり、低屈折率層形成用組成物中のバインダー樹脂は未硬化の状態にあり、また、該組成物中に好ましく含まれる溶剤は相分離を完了する程度に蒸発した状態にある。一方、これらの相は、工程(3)を経ることにより、該層中ではバインダー樹脂は硬化した状態となり、溶剤は蒸発してその大半は存在していない、低屈折率層及び防汚層となる。そこで、本発明においては、塗膜中に存在する状態を低屈折率相、防汚相と称し、工程(3)を経ることで各々低屈折率層、防汚層と称することとする。なお、本発明において、未硬化の状態とは低屈折率層形成用組成物が物理的に流動性を有する状態、すなわち粘度を測定しうる状態であることをいい、硬化した状態とは低屈折率層形成用組成物が物理的に流動性を有しない状態、すなわち粘度を測定しえない状態であることをいう。

以下、各工程について説明する。

【0015】

(工程(1))

工程(1)は、含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を少なくとも含有する低屈折率層形成用組成物を透明基材上に塗布して塗膜を形成する、塗膜形成工程である。

本発明において、塗膜形成工程は、好ましくは、透明基材を準備し、これとは別に、低屈折率層形成用組成物を調製し、該透明基材に該低屈折率層形成用組成物を塗布することにより行われる。

【0016】

(低屈折率層形成用組成物の調製)

低屈折率層形成用組成物は、後述する含フッ素化合物、微粒子、バインダー樹脂、及び好ましく用いられる含フッ素ポリマーや各種添加剤などを、均質に混合して、必要に応じて溶剤に溶解させて調製する。

該低屈折率層形成用組成物は、生産性を考慮すると溶剤に溶解させた液状であることが好ましい。液状の低屈折率層形成用組成物の粘度は、後述の塗工方式により、透明基材の表面に塗膜を形成し得る粘度であればよく、特に制限はない。

【0017】

(塗膜の形成)

塗膜の形成は、上記のようにして調製された低屈折率層形成用組成物を、透明基材の表面に、硬化後の厚さが後述する所定の厚さとなるように、グラビアコート、バーコート、ロールコート、リバースロールコート、コンマコート、ダイコートなどの公知の方式、好ましくはグラビアコート、ダイコートにより塗布して行う。

次に、透明基材、及び低屈折率層形成用組成物を形成する各成分について説明する。

【0018】

(透明基材)

本発明で用いられる透明基材は、一般的に反射防止膜の基材として用いられる透明なも

10

20

30

40

50

のであれば特に限定されないが、好ましくはプラスチックフィルム、プラスチックシートなどを用途に応じて適宜選択することができる。

【0019】

このようなプラスチックフィルム又はプラスチックシートとしては、各種の合成樹脂からなるものが挙げられる。合成樹脂としては、ポリエチレン樹脂、エチレン オレフィン共重合体、ポリプロピレン樹脂、ポリメチルペンテン樹脂、ポリブテン樹脂、エチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン共重合体、オレフィン系熱可塑性エラストマー、あるいはこれらの混合物などの直鎖状又は環状のポリオレフィン樹脂；ポリエチレンテレフタレート樹脂（PET）、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリエチレンナフタレート-イソフタレート共重合樹脂、ポリエステル系熱可塑性エラストマーなどのポリエステル樹脂；ポリ（メタ）アクリル酸メチル樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸エチル樹脂、ポリ（メタ）アクリル酸ブチル樹脂などのアクリル樹脂；ナイロン6又はナイロン66などで代表されるポリアミド樹脂；トリアセチルセルロース樹脂（TAC）、ジアセチルセルロース、アセテートブチレートセルロース、セロファンなどのセルロース系樹脂；ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセンなどのシクロオレフィンから得られるシクロポリオレフィン樹脂；ポリスチレン樹脂；ポリカーボネート樹脂；ポリアリレート樹脂；又はポリイミド樹脂などが挙げられる。

10

【0020】

透明基材としては、上記したプラスチックフィルム、プラスチックシートのなかから単独で、又は2種以上を選んで混合物として用いることができるが、機械的強度の観点からはポリエチレンテレフタレート樹脂やアクリル樹脂が好ましく、光学的異方性の観点からはトリアセチルセルロース樹脂やシクロポリオレフィンが好ましい。

20

透明基材の厚さについては特に制限はないが、通常5～1000μm程度であり、耐久性やハンドリング性を考慮すると、15～80μmが好ましく、20～60μmがより好ましい。

【0021】

（低屈折率層形成用組成物）

本発明において用いられる低屈折率層形成用組成物は、含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を含有する樹脂組成物である。以下、各成分について説明する。

【0022】

（含フッ素化合物）

低屈折率層形成用組成物は、本発明の反射防止フィルムに防汚層を形成する目的で、含フッ素化合物を含む。本発明で用いられる含フッ素化合物としては、反応性基及びパーフルオロポリエーテル基を有する化合物が好ましく、なかでも反応性基を有するシラン単位、及びパーフルオロポリエーテル基を有するシラン単位を含む化合物が好ましく挙げられる。本発明において、含フッ素化合物が反応性基を有することで、組成物中の他の成分と結合しやすくなるため、より強固な層を形成することが可能となり、結果として薄く、耐擦傷性に優れた層が得られる。なお、本発明において反射防止フィルム最表面の耐擦傷性が優れるとは、最表面の層がその下層との密着性にも同時に優れていることをいう。すなわち、低屈折率層形成用組成物中の含フッ素化合物が、低屈折率相及び防汚相に該防汚相により多量となるように存在し、後述する工程（3）において硬化する際に、各相に含まれる該含フッ素化合物中の反応性基同士が反応することにより、低屈折率層と防汚層との非常に優れた密着性が得られる。さらに、該含フッ素化合物の反応性基とバインダー樹脂の反応性基との反応や、バインダー樹脂自体の硬化により、防汚層の密着性が更に向上し、かつ硬度が高くなり、総合的に耐擦傷性が非常に優れた層となる。

30

40

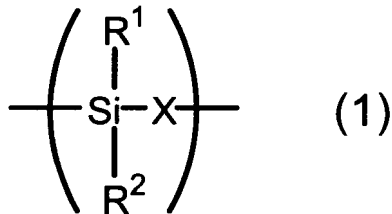
また、上記のようなシラン単位を含む化合物は、低屈折率相に含まれる微粒子と親和性を有するため、低屈折率相の表面に防汚相が形成する際に、該表面の全面にわたって濡れ性を付与することができ、また溶剤が相中からほぼ蒸発した状態においても濡れ性を保持できるので、該表面の全面に均一で様な防汚層を得る点で重要である。さらに、このような化合物は柔軟であるため、滑り性が向上するので、耐擦傷性に優れた層が得られる。

50

そして、親和性を有することから、継続して安定的に濡れ性が得られるため、溶剤が蒸発するときにハジキを生じたり、海島構造が生じたり、これらに起因した微かな白化の発生を抑えることが可能となる。さらに、シラン単位とパーフルオロエーテル基を同一分子内に有する含フッ素化合物を用いることで、シラン単位とパーフルオロポリエーテルとの相分離を抑制し、より一層、均一で様な表面が得られやすくなる。ここで、シラン単位は、以下の一般式(1)で示される単位である。

【0023】

【化1】



10

【0024】

式(1)において、Xは単結合又は酸素原子を示し、R¹及びR²は一価の有機基を示し、かつR¹及びR²の少なくとも一方は、反応性基又はパーフルオロポリエーテル基を含む一価の有機基である。本発明で用いられる含フッ素化合物は、例えばR¹が反応性基を含む一価の有機基であるシラン単位とR¹がパーフルオロポリエーテル基を含む一価の有機基であり、かつR²がパーフルオロポリエーテル基を含む一価の有機基であるシラン単位を有するものであってもよい。また、複数のシラン単位において、R¹、R²及びXは独立である、すなわち本発明の含フッ素化合物は少なくとも反応性基を有するシラン単位、及びパーフルオロポリエーテル基を有するシラン単位を有していれば、多種のシラン単位を有するものであってもよい。

20

【0025】

本発明において、これらのシラン単位は、シロキサン骨格を有する単位であることが好ましい。すなわち、上記式(1)においてXが酸素原子であることが好ましい。含フッ素化合物がシロキサン骨格を有することで、前述したように低屈折率層に含まれる微粒子との親和性が良好となるために、均一で様な、かつ優れた防汚性を有する防汚層が得られ、微かな白化が発現しにくくなる。

30

【0026】

含フッ素化合物の重量平均分子量(GPC法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量)は、5,000以上が好ましく、より好ましくは5,000~100,000であり、さらに好ましくは5,000~50,000である。含フッ素化合物の重量平均分子量が5,000以上であれば優れた防汚性が得られ、100,000以下であれば有機溶剤への良好な溶解性が得られるので均一で様な表面が得られやすくなる。

【0027】

反応性基としては、(メタ)アクリロイル基、ビニル基などのエチレン性不飽和二重結合基を有する反応性基や、エポキシ基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基などが好ましく挙げられ、これらのなかでも(メタ)アクリロイル基、ビニル基などのエチレン性不飽和二重結合基を有する反応性基が好ましい。反応性基が上記の基であると、低屈折率層形成用組成物中の他の成分と結合しやすくなるため、上記のように低屈折率層と防汚層との密着性がより強固な層の形成が可能となり、薄くて耐擦傷性に優れた層が得られるので好ましい。

40

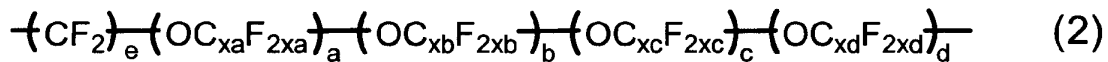
【0028】

パーフルオロポリエーテル基としては、例えば下記一般式(2)で示されるものが好ましく挙げられる。

50

【0029】

【化2】



【0030】

式(2)中、 $a \sim e$ は0～50の整数であり、同じでも異なってもよい。 $a \sim d$ は式(2)で示されるパーフルオロポリエーテル基の重量平均分子量が200～6000の範囲内となるような整数であることが好ましく、 e は0～2であることが好ましい。また、 x_a 、 x_b 、 x_c 、及び x_d は1～4の整数であり、同じでも異なってもよい。 x_a 、 x_b 、 x_c 、及び x_d が3及び4のときは、 $-\text{C}_{x_a}\text{F}_{2x_a}$ 、 $-\text{C}_{x_b}\text{F}_{2x_b}$ 、 $-\text{C}_{x_c}\text{F}_{2x_c}$ 、及び $-\text{C}_{x_d}\text{F}_{2x_d}$ は、直鎖状でも枝分かれ状であってもよい。

10

【0031】

含フッ素化合物中のフッ素原子の含有量は、5～80質量部が好ましく、10～70質量部がより好ましく、さらに好ましくは20～60質量部である。含フッ素化合物中のフッ素原子の含有量が5質量部以上であると優れた防汚性が得られ、80質量部以下であると溶剤への良好な溶解性が得られるので均一で一様な表面が得られやすくなる。

【0032】

含フッ素化合物の固形分の含有量は、低屈折率層形成用組成物中の後述する微粒子とバインダー樹脂(含フッ素モノマー、及び含フッ素ポリマーを用いる場合はこれらも含む)との合計量(固形分)100質量部に対して、5～30質量部であることが好ましい。なお、含フッ素化合物、微粒子、及びバインダー樹脂は市販品で入手可能であるが、溶剤に含有する形で販売されていることが一般的である。その場合、これらの固形分の量は市販品の全体量より溶剤を除いた量となる。また、例えば光重合開始剤は組成物中に含まれる任意の固形分の一つであるが、含フッ素化合物の含有量の算出には用いない。

20

含フッ素化合物の含有量が5質量部以上であると含フッ素化合物で表面全面を均一で一様な防汚層で覆うことができるので、海島構造が発現することなく、微かな白化も生じない。また、30質量部以下であると、塗膜面が平坦ではなく、凹凸が表れるなどの塗膜面の荒れを生じることがなく均一で一様な防汚層が得られ、また微かな白化を生じることなく、優れた耐擦傷性が得られる。すなわち、含フッ素化合物の含有量を上記の範囲内とすることにより、平均面粗さ(R_a')が10nm以下という均一で一様であり、平滑な防汚層が得られる。

30

これと同様の理由から、含フッ素化合物の含有量は、5～20質量部がより好ましく、5～15質量部、最大含有量としては10質量部がさらに好ましい。最大含有量を10質量部とすることにより、後述する平均面粗さ(R_a')をさらに5nm以下とすることが可能となり、より一層滑らかな表面となり耐擦傷性も良好にすることができる。

【0033】

(微粒子)

低屈折率層形成用組成物は、微粒子を含有する。微粒子は、層の屈折率を低下させるため、すなわち反射防止特性を向上させる目的で用いられるものである。

40

微粒子としては、無機系、有機系のいずれであっても制限なく用いることができ、反射防止特性をより向上させ、かつ良好な表面硬度を確保する観点から、材質の点からはシリカ微粒子、フッ化マグネシウム微粒子などが好ましく挙げられ、形状の点からは球状であり、かつそれ自身が空隙を有する微粒子が好ましく用いられる。また、空隙を有する場合には、通常バインダー樹脂の硬化膜よりも高屈折率であるアルミナ微粒子を用いることも可能である。

これらのなかでも、材質の点からは、湿熱への耐久性などを考慮するとシリカ微粒子が好ましい。本発明において、低屈折率層の全面に防汚層が被覆するように形成するには、これらの層を形成する材料の組み合わせが重要な条件の一つとなる。微粒子は低屈折率層

50

の表面全面においてほぼ細密充填された状態で存在するため、該低屈折率層の表面の性状は微粒子の影響を受ける傾向にある。低屈折率層に含まれる微粒子と、防汚層を形成する材料との親和性は高いほど、防汚層は該低屈折率層の全面に覆うように形成しやすくなる。これは、低屈折率相から防汚相が相分離する際に、該防汚相が低屈折率相の表面の全面に濡れ性を有し、かつ工程(3)が完了するまで濡れ性を保持できるようになるからである。このような観点から、微粒子がシリカを材料とするシリカ微粒子であり、含フッ素化合物がシラン単位、さらにはシロキサン単位を有する、すなわちシリカ原子を含む含フッ素化合物であるという組み合わせが特に好ましい。

【0034】

それ自身が空隙を有する微粒子は、微細な空隙を外部や内部に有しており、例えば屈折率1.0の空気などの気体が充填されているので、それ自身の屈折率が低いという特徴を有している。このような空隙を有する微粒子としては、無機系あるいは有機系の多孔質微粒子、中空微粒子などが挙げられ、例えば多孔質シリカ、中空シリカ微粒子や、アクリル樹脂などが用いられた多孔質ポリマー微粒子や中空ポリマー微粒子が好ましく挙げられる。無機系の微粒子としては、特開2001-233611号公報で開示される技術を用いて調製した空隙を有するシリカ微粒子が、有機系の微粒子としては、特開2002-80503号公報で開示される技術を用いて調製した中空ポリマー微粒子などが好ましい一例として挙げられる。

上記のような空隙を有するシリカ、あるいは多孔質シリカは、その屈折率が1.20~1.44程度であり、屈折率が1.45程度である一般的なシリカ微粒子よりも屈折率が低いため、低屈折率層の低屈折率化の観点から好ましい。

【0035】

また、微粒子としては、その形態、構造、凝集状態、膜内部での分散状態により、内部及び/又は表面の少なくとも一部にナノポラス構造の形成が可能な微粒子も好ましく挙げられる。

このような微粒子としては、上記したシリカの微粒子や、比表面積を大きくすることを目的として製造され、充填用カラム及び表面の多孔質部に各種化学物質を吸収させる除放材、触媒固定用に使用される多孔質微粒子、又は断熱材や低誘電材に用いられることを目的とする中空微粒子の分散体や凝集体などが挙げられる。具体例としては、例えば「Nipasil(商品名)」、「Nipgel(商品名)」:日本シリカ工業株式会社製や、「コロイダルシリカUPシリーズ(商品名)」:日産化学工業株式会社などが挙げられる。

【0036】

微粒子の一次粒子の平均粒径は、5~200nmが好ましく、5~100nmがより好ましく、10~80nmがさらに好ましい。微粒子の平均粒径が5nm以上であると優れた屈折率低下効果が得られ、200nm以下であると低屈折率層3の透明性を損なうことがなく、良好な微粒子の分散状態が得られる。また、本発明においては、平均粒径が上記範囲内であれば、微粒子が鎖状に連なって形成されていてもよい。ここで、微粒子の一次粒子の平均粒径は、反射防止フィルムの断面を、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて任意の三視野分の観察を行い、該断面に存在する任意の20個の粒子(三視野分で合計60個の粒子)の直径を写真上で実測し、平均粒径とした。

【0037】

また、本発明で用いられる微粒子は、表面処理されたものが好ましい。表面処理としては、シランカップリング剤を用いた表面処理が好ましく挙げられ、なかでも(メタ)アクリロイル基を有するシランカップリング剤を用いた表面処理が好ましい。微粒子に表面処理を施すことにより、後述するバインダー樹脂との親和性が向上し、微粒子の分散が均一となり、微粒子同士の凝集が生じにくくなるので、大粒子化による低屈折率層の透明化の低下や、低屈折率層形成用組成物の塗布性、該組成物の塗膜強度の低下が抑制される。また、シランカップリング剤が(メタ)アクリロイル基を有した場合、該シランカップリング剤は電離放射線硬化性を有するため、後述するバインダー樹脂と容易に反応するので、低屈折率層形成用組成物の塗膜中において、微粒子がバインダー樹脂に固定される。すな

10

20

30

40

50

わち、微粒子がバインダー樹脂中で架橋剤としての機能を有することになる。これにより、該塗膜全体の引き締め効果が得られ、バインダー樹脂が本来有する柔軟性を残したまま、低屈折率層に優れた表面硬度を付与することが可能となる。従って、低屈折率層がそれ自体の柔軟性をいかして変形することにより、外部衝撃に対する吸収力や、復元力を有するため、傷の発生が抑制されて、耐擦傷性に優れた高い表面硬度を有するものとなる。

【0038】

本発明において好ましく用いられるシランカップリング剤としては、3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - (メタ) アクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、2 - (メタ) アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2 - (メタ) アクリロキシプロピルトリエトキシシランなどを例示することができる。

10

【0039】

低屈折率層における微粒子の含有量は、10 ~ 95 質量% が好ましく、20 ~ 90 質量% がより好ましく、30 ~ 90 質量% がさらに好ましい。ここで、低屈折率層における微粒子の含有量は、低屈折率層用組成物の全固形分、すなわち、含フッ素化合物、微粒子、及びバインダー樹脂に加えて任意で用いられる含フッ素ポリマー、含フッ素モノマーや、重合開始剤などの添加剤の合計量（該組成物に含まれる溶剤以外の化合物全ての合計量）における微粒子の含有量と同義である。微粒子の含有量が10 質量% 以上であると上記の微粒子を用いる効果が十分に得られ、95 % 以下であると防汚層の平均面粗さ（ R_a ）を低減することができ、また微粒子同士の隙間を樹脂で良好に埋めることができるので、優れた表面硬度が得られる。

20

【0040】

また、本発明においては、耐擦傷性を向上させる目的で空隙を有さない中実微粒子を同時に用いることができる。該中実微粒子の一次粒子の平均粒径は、1 ~ 200 nm が好ましく、1 ~ 100 nm がより好ましく、5 ~ 20 nm がさらに好ましい。1 nm 以下であると表面硬度向上への寄与が小さく、200 nm 以上であると、低屈折率層の透明性を損ない、良好な微粒子の分散状態が得られにくい。

中実粒子の含有量は、低屈折率層の要求される耐擦傷性、屈折率等に応じて適宜調節すれば良い。例えば、低屈折率層用組成物の全固形分の合計質量に対して、1 ~ 30 質量% であることが好ましく、5 ~ 20 質量% であることがより好ましい。

30

上記空隙を有する微粒子と同様に表面処理を行っていることが耐擦傷性・透明性の観点から望ましい。

【0041】

中実粒子としては、従来公知の反射防止フィルムやハードコートフィルム等に用いられている中実粒子を用いることができる。市販品としては、例えば、日産化学工業（株）製の商品名 M I B K - S T（平均一次粒径：12 nm）及び M I B K - S T - Z L（平均一次粒径：88 nm）、あるいは日揮触媒化成工業（株）製の商品名 O S C A L シリーズ（平均一次粒径：7 ~ 100 nm）などが好ましく挙げられる。

【0042】

（バインダー樹脂）

低屈折率層形成用組成物は、成膜性や膜強度などの観点から、バインダー樹脂を含有する。バインダー樹脂としては、上記した含フッ素化合物、微粒子をはじめとし、必要に応じて加えられるその他の成分などを低屈折率層の層中に、加熱あるいは紫外線、電子線などの電離放射線を照射することにより硬化することで固定化できる樹脂が好ましく挙げられる。また、本発明においては、上記の含フッ素化合物を効率的に相分離させて、低屈折率層を完全に覆う防汚層が得られるように、該含フッ素化合物との相溶性が低い樹脂が好ましい。

40

より具体的には、バインダー樹脂としては、例えば、メラミン系、ユリア系、エポキシ系、ケトン系、ジアリルフタレート系、不飽和ポリエステル系、及びフェノール系などの

50

熱硬化性樹脂、あるいは電離放射線硬化性樹脂が好ましく挙げられる。なかでも、電離放射線硬化性樹脂が好ましい。

【0043】

電離放射線硬化性樹脂とは、電磁波または荷電粒子線の中で分子を重合させ得るエネルギー量子を有するもの、すなわち、紫外線又は電子線などを照射することにより、硬化する樹脂をいう。具体的には、従来電離放射線硬化性の樹脂として慣用されている重合性モノマー及び重合性オリゴマー（ないしはプレポリマー）の中から適宜選択して用いることができる。

【0044】

重合性モノマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つ（メタ）アクリレート単量体が好適であり、なかでも多官能性（メタ）アクリレートモノマーが好ましい。

多官能性（メタ）アクリレートモノマーとしては、分子内にエチレン性不飽和結合を2個以上有する（メタ）アクリレートモノマーであればよく、特に制限はない。具体的にはエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアレート、ジシクロペンタニルジ（メタ）アクリレート、イソシアヌレートジ（メタ）アクリレートなどの2官能の（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、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレートなどの3官能の（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）アクリレートなどの4官能以上の（メタ）アクリレート；上記した多官能性（メタ）アクリレートモノマーのエチレンオキシド変性品、カプロラクトン変性品、プロピオン酸変性品などが好ましく挙げられる。

これらのなかでも、優れた耐擦傷性が得られる観点から、3官能以上の（メタ）アクリレートが好ましい。これらの多官能性（メタ）アクリレートモノマーは1種を単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。より具体的には、本発明において防汚性、耐擦傷性（密着性）、微かな白化防止性など目的の効果を好ましく得ることができるのは、トリメチロールプロパントリ（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、トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレートなどの3官能の（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）アクリレートなどの4官能以上の（メタ）アクリレートが好ましく、特に好ましいのはペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートである。

【0045】

本発明においては、上記した多官能性（メタ）アクリレートモノマーとともに、その粘度を低下させるなどの目的で、単官能性（メタ）アクリレートモノマーを、本発明の目的を損なわない範囲で適宜併用することができる。また、粘度を増加させることによる塗布適正調整と硬化収縮によるカール防止のために、下記の重合性オリゴマーやポリマーを使用することができる。

【0046】

次に、重合性オリゴマーとしては、分子中にラジカル重合性不飽和基を持つオリゴマー、例えば、エポキシ（メタ）アクリレート系、ウレタン（メタ）アクリレート系、ポリエステル（メタ）アクリレート系、ポリエーテル（メタ）アクリレート系のオリゴマーなどが挙げられる。

【0047】

また、本発明においては、例えばメタクリル酸メチルとグリシジルメタクリレートとをあらかじめ重合し共重合体を得て、次いで該共重合体のグリシジル基とメタクリル酸やアクリル酸のカルボキシル基とを縮合させることで得られる反応性ポリマーを用いることも

10

20

30

40

50

できる。このような反応性ポリマーは市販品として入手可能であり、市販品としては例えば「マクロモノマー（商品名）」：東亜合成株式会社製などが挙げられる。

【0048】

本発明においては、電離放射線硬化性樹脂として紫外線硬化性樹脂や電子線硬化性樹脂を好ましく用いることができる。

【0049】

電離放射線硬化性樹脂として紫外線硬化性樹脂を用いる場合には、光重合開始剤を、該紫外線硬化性樹脂100質量部に対して、0.5～10質量部程度添加することが好ましく、1～5質量部の添加がより好ましい。光重合開始剤としては、従来慣用されているものから適宜選択することができ、特に限定されず、例えば、分子中にラジカル重合性不飽和基を有する重合性モノマーや重合性オリゴマーに対しては、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾイン系、ケタール系、アントラキノン系、ジスルフィド系、チオキサントン系、チウラム系、フルオロアミン系などの光重合開始剤が挙げられる。これらは、いずれか一方を単独で、又は、両方を組み合わせて用いることができる。これらの光重合開始剤は市販品として入手可能であり、例えば、「イルガキュア184（商品名）」、「イルガキュア907（商品名）」、「イルガキュア127（商品名）」（いずれもチバスペシャリティーケミカルズ（株）製）などが挙げられる。

【0050】

バインダー樹脂の含有量は、低屈折率層形成用組成物中の全固形分100質量部に対して、0.5～20質量部であることが好ましく、より好ましくは1～15質量部である。バインダー樹脂の含有量が上記範囲内であると、優れた耐擦傷性が得られ、含フッ素化合物を効率的に相分離させることができる。

【0051】

（含フッ素ポリマー）

本発明で用いられる低屈折率層形成用組成物は、屈折率を低下させる観点から、含フッ素ポリマーを含むことが好ましい。含フッ素ポリマーとしては、例えば（メタ）アクリル酸の部分及び完全フッ素化アルキル、アルケニル、アリールエステル類、完全又は部分フッ素化ビニルエーテル類、完全又は部分フッ素化ビニルエステル類、完全又は部分フッ素化ビニルケトン類などが好ましく挙げられる。

また、含フッ素ポリマーとしては、フッ素のほかにケイ素を含むものが好ましく、例えば、共重合体にシリコン成分を含有させたシリコン含有フッ化ビニリデン共重合体が好ましく挙げられる。この場合のシリコン成分としては、（ポリ）ジメチルシロキサン、（ポリ）ジエチルシロキサン、（ポリ）ジフェニルシロキサン、（ポリ）メチルフェニルシロキサン、アルキル変性（ポリ）ジメチルシロキサン、アゾ基含有（ポリ）ジメチルシロキサンや、ジメチルシリコン、フェニルメチルシリコン、アルキル・アラルキル変性シリコン、フルオロシリコン、ポリエーテル変性シリコン、脂肪酸エステル変性シリコン、メチル水素シリコン、シラノール基含有シリコン、アルコキシ基含有シリコン、フェノール基含有シリコン、メタクリル変性シリコン、アクリル変性シリコン、アミノ変性シリコン、カルボン酸変性シリコン、カルビノール変性シリコン、エポキシ変性シリコン、メルカプト変性シリコン、フッ素変性シリコン、ポリエーテル変性シリコンなどが挙げられる。なかでも、ジメチルシロキサン構造を有するものが好ましい。

【0052】

また、上記したほか、分子中に少なくとも1個のイソシアナト基、及びフッ素を有する化合物と、アミノ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基などのイソシアナト基と反応する官能基を分子中に少なくとも1個有する化合物とを反応させて得られる化合物；含フッ素ポリエーテルポリオール、含フッ素アルキルポリオール、含フッ素ポリエステルポリオール、含フッ素 - カプロラクトン変性ポリオールなどの含フッ素ポリオールと、イソシアナト基を有する化合物とを反応させて得られる化合物なども、含フッ素ポリマーとして用いることができる。

10

20

30

40

50

【0053】

含フッ素ポリマーは、その屈折率が1.37～1.45であることが好ましい。該屈折率が1.37以上であると溶剤への良好な溶解性が得られるので、取扱いが容易である。また1.45以下であると、形成する低屈折率層の屈折率を所望の範囲まで低減させることができる。

【0054】

このような含フッ素ポリマーは、市販品として入手可能であり、例えば、JSR社製のオプスターTU2181-6、オプスターTU2181-7、オプスターTU2202、オプスターJN35、オプスターTU2224、ダイキン工業社製のオプツールAR110、オプツールAR100などが好ましく挙げられる。

10

【0055】

含フッ素ポリマーの含有量は、低屈折率層形成用組成物中の全固形分100質量部に対して、1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは5～25質量部である。含フッ素ポリマーの含有量が上記範囲内であると、効率的に屈折率を低下させることができる。

【0056】

(含フッ素モノマー)

本発明で用いられる低屈折率層形成用組成物は、屈折率を低下させる観点から、含フッ素モノマーを含むことが好ましい。含フッ素モノマーは、効率よく硬化して低屈折率層を形成し、かつ優れた硬度が得られる観点から、1分子中に反応性官能基を2以上有することが好ましい。このような含フッ素モノマーとしては、ペンタエリスリトール骨格を有する含フッ素モノマー、ジペンタエリスリトール骨格を有する含フッ素モノマー、トリメチロールプロパン骨格を有する含フッ素モノマー、シクロヘキシル骨格を有する含フッ素モノマー、直鎖状骨格を有する含フッ素モノマーなどが好ましく挙げられる。これらのなかでも、ペンタエリスリトール骨格を有する化合物であることが好ましい。

20

【0057】

含フッ素モノマーは、屈折率が1.35～1.48であることが好ましく、より好ましくは1.37～1.45である。含フッ素モノマーの屈折率が1.35以上であると溶剤への良好な溶解性が得られるので、取扱いが容易である。また1.48以下であると、形成する低屈折率層の屈折率を所望の範囲まで低減させることができる。

30

【0058】

このような含フッ素モノマーは、市販品として入手可能であり、例えば、共栄社化学株式会社製のペンタエリスリトール骨格を有するLINC3A、シクロヘキシル骨格を有するLINC102AなどのLINCシリーズなどが好ましく挙げられる。

【0059】

含フッ素モノマーの含有量は、低屈折率層形成用組成物中の全固形分100質量部に対して、1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは3～20質量部である。含フッ素モノマーの含有量が上記範囲内であると、効率的に屈折率を低下させることができる。

【0060】

(各種添加剤)

本発明で用いられる低屈折率層形成用組成物には、所望される物性に応じて、各種添加剤が配合される。添加剤としては、例えば耐候性改善剤、耐摩耗性向上剤、重合禁止剤、架橋剤、赤外線吸収剤、接着性向上剤、酸化防止剤、レベリング剤、チクソ性付与剤、カップリング剤、可塑剤、消泡剤、充填剤、溶剤などが好ましく挙げられる。

40

【0061】

(溶剤)

また、低屈折率層形成用組成物に好ましく用いられる溶剤としては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール(IPA)などのアルコール類；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン

50

類；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類；ハロゲン化炭化水素類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノエチルエーテルなどのグリコールエーテル類、あるいはこれらの混合物などが好ましく挙げられる。これらのなかでも、含フッ素化合物と親和性が高いケトン類、グリコールエーテル類が好ましく、特に好ましい溶剤は、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートである。これらを単独または混合して用いることによって、組成物中の各化合物の分散性を維持でき、かつ相分離工程（２）において低屈折率相と防汚相との相分離を好ましく完了させることができる。

10

また、ケトン類やグリコールエーテル類以外の溶剤を用いる場合には、ケトン類またはグリコールエーテル類を全溶剤量の少なくとも５０％以上、好ましくは７０％以上含有することが好ましい。特にケトン類を用いた場合、低屈折率層形成用組成物の塗布性が向上し、該組成物の塗布後における溶剤の蒸発速度が適度であるため乾燥むらが生じにくく、また溶剤の蒸発に伴い、効率的に含フッ素化合物を相分離させることができるので、均一で大きな面積塗膜（防汚層）を容易に得ることができる。

【 0 0 6 2 】

溶剤の量は、各成分を均一に溶解、分散することができ、組成物の調製後の保存時に凝集しないように、かつ塗布時に希薄すぎないような濃度となるように適宜調整する。低屈折率層形成用組成物中の溶剤の含有量は、５０～９９．５質量％が好ましく、７０～９８質量％とすることが好ましい。このような含有量とすることで、特に分散安定性に優れ、かつ長期保存に適した組成物が得られる。なお、低屈折率層形成用組成物に用いられる溶剤は、該組成物を塗布した後になされる乾燥や硬化により蒸発するので、低屈折率層中にはほとんど存在しない。

20

【 0 0 6 3 】

（工程（２））

工程（２）は、上記の工程（１）で形成した塗膜を低屈折率相と防汚相とに相分離させる工程である。相分離を促進する方法としては、例えば、塗膜を空气中で加熱する方法、蒸気中やオートクレーブ内などで保持する方法などの加熱する方法が好ましく挙げられる。また、加熱などを行うことなく相分離するまで単に放置してもよい。

30

本発明においては、低屈折率層形成用組成物を塗布した後、かつ該組成物中のバインダー樹脂を硬化させる前に、この工程で上記のような加熱、あるいは単に放置することにより、該組成物中の含フッ素化合物が塗膜の最表面側（透明基材とは反対側）に浮き出しやすくなる。その結果、低屈折率層形成用組成物の塗膜中において、含フッ素化合物の含有量が相対的に多い防汚性を発現する防汚相と、含フッ素化合物の含有量が相対的に少ない低屈折率性を発現する低屈折率相とに相分離し、最表面側に形成した防汚相を加熱して、あるいは電離放射線を照射して、低屈折率層の全面を覆うような防汚層を形成することで、優れた防汚性が得られる。すなわち、本発明においては、低屈折率層形成用組成物を塗布して塗膜を形成すると、該塗膜内で二つの相に分離して、該塗膜は低屈折率相と防汚相とを有しており、後述する工程（３）を経ることで、二つの相は各々低屈折率層と防汚層とを形成する、さらに言い換えれば、防汚層を有する低屈折率層が形成するというようにもいえる。

40

上記のような加熱、あるいは単に放置する時間は、含フッ素化合物が塗膜の最表面側に浮き出る時間程度であればよく、通常１～３０秒程度である。

【 0 0 6 4 】

また、上記のような加熱、あるいは単に放置により、低屈折率層形成用組成物に好ましく含まれる溶剤を蒸発させることもでき、該溶剤の蒸発を目的として、積極的に乾燥することもできる。この場合の乾燥の温度条件は、２０～１２０の範囲が好ましく、４０～

50

100 であることがより好ましく、乾燥時間は10～180秒間が好ましく、15～90秒間がより好ましい。乾燥温度の上限温度は、使用する透明基材の材料によって適宜選択される。一方、下限温度の20 は、含フッ素化合物を速やかに、かつ確実に最表面に相分離させて防汚層を形成する観点から、好ましく選定される。また、安定して防汚相を相分離させて、防汚層を形成する観点から、40 以上がより好ましく選定される。

【0065】

(工程(3))

工程(3)は、相分離させた後の塗膜を加熱して、又は塗膜に電離放射線を照射して、該塗膜中の低屈折率相と防汚相とを各々低屈折率層と防汚層とにする工程である。ここで、低屈折率層は該層中に微粒子が存在することから反射防止特性を有する層であり、また防汚層は該層中に含フッ素化合物が存在することから防汚性を有する層である。本明細書においては、便宜上、含フッ素化合物を相対的に少なく含む層はより優れた反射防止特性を有することから低屈折率層(加熱や電離放射線を照射する前は低屈折率相)と称し、含フッ素化合物を相対的に多く含む層はより優れた防汚性を有することから防汚層(加熱や電離放射線を照射する前は防汚相)と称するものである。

10

【0066】

塗膜を加熱するか、電離放射線を照射するかは、低屈折率層形成用組成物に含まれるバインダー樹脂によって選択される。バインダー樹脂として熱硬化性樹脂を採用する場合は、加熱工程が選択される。加熱条件としては、使用する熱硬化性樹脂の硬化温度にあわせて適宜設定が可能であり、例えば、60～100 とすることができる。

20

【0067】

また、バインダー樹脂として電離放射線硬化性樹脂を採用する場合は、塗膜に電離放射線を照射すればよい。上記塗膜を硬化させる際に、電離放射線として電子線を用いる場合、その加速電圧については、用いる樹脂や層の厚みに応じて適宜選定し得るが、通常加速電圧70～300kV程度で塗膜を硬化させることが好ましい。

なお、電子線の照射においては、加速電圧が高いほど透過能力が増加するため、基材として電子線により劣化する基材を使用する場合には、電子線の透過深さと塗膜の厚みとが実質的に等しくなるように、加速電圧を選定することにより、基材への余分の電子線の照射を抑制することができ、過剰電子線による基材の劣化を最小限にとどめることができる。

30

【0068】

照射線量は、低屈折率層における硬化性樹脂の架橋密度が飽和する量が好ましく、通常5～300kGy(0.5～30Mrad)、好ましくは10～50kGy(1～5Mrad)の範囲で選定される。

さらに、電子線源としては、特に制限はなく、例えばコックロフトワルトン型、バンデグラフト型、共振変圧器型、絶縁コア変圧器型、あるいは直線型、ダイナミトロン型、高周波型などの各種電子線加速器を用いることができる。

【0069】

電離放射線として紫外線を用いる場合には、例えば超高圧水銀燈、高圧水銀燈、低圧水銀燈、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプなどから発する紫外線などを用いる。エネルギー線源の照射量は、紫外線波長365nmでの積算露光量として50～500mJ/cm²程度が好ましい。

40

【0070】

紫外線の照射は、低屈折率層用樹脂組成物の表面の酸素阻害を防ぐ観点から、窒素雰囲気下、例えば酸素濃度1000ppm以下の雰囲気下で行うことが好ましい。本発明においては、相分離したのちに、低屈折率相及び防汚相を安定にすばやく硬化できるという点で、紫外線照射が最も好ましい。

なお、工程(3)の硬化により、溶剤はほぼ完全に蒸発、乾燥し、層中にはほとんど存在しなくなる。溶剤は、工程(2)においてほとんど蒸発するが、工程(2)の終了時点で層中に残留している溶剤は、工程(3)においてほぼ完全に蒸発すると考えられる。

50

【 0 0 7 1 】

[反射防止フィルム]

本発明の反射防止フィルムは、上記の本発明の製造方法により得られ、より具体的には、少なくとも透明基材、低屈折率層、及び該低屈折率層の全面を覆う防汚層を順に有し、該低屈折率層と該防汚層とが含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を含有する低屈折率層形成用組成物を用いてなり、該防汚層側からX線光電子分光法(XPS)により測定したフッ素原子/炭素原子比が0.6~1.0であり、かつケイ素原子/炭素原子比が0.25未満であり、該防汚層の平均面粗さ(Ra')が10nm以下であることを特徴とするものである。

【 0 0 7 2 】

本発明の反射防止フィルムについて、図1~3を用いて説明する。図1は、本発明の反射防止フィルムの断面を示した模式図であり、図2及び3は、本発明の反射防止フィルムの好ましい層構成を例にとって、その断面を示した模式図である。図1に示される反射防止フィルム1は、透明基材2上に低屈折率層3、及び防汚層8を有している。図2に示される反射防止フィルム1は、透明基材2上に、ハードコート層4、中高屈折率層7、及び低屈折率層3を順に有しており、また図3に示される反射防止フィルム1は、透明基材2上に、ハードコート層4、中屈折率層5、高屈折率層6、低屈折率層3、及び防汚層8を順に有している。本発明の反射防止フィルム1の層構成は、透明基材2上に低屈折率層3、及び防汚層8を順に有していれば特に制限されることはなく、例えば、透明基材/低屈折率層/防汚層、透明基材/ハードコート層/低屈折率層/防汚層、透明基材/ハードコート層/中屈折率層/高屈折率層/低屈折率層/防汚層、透明基材/ハードコート層/高屈折率層/中屈折率層/低屈折率層/防汚層、透明基材/中高屈折率層/低屈折率層/防汚層などの層構成が好ましく挙げられる。また、図示はしていないが、低屈折率層よりも透明基材側に、後述する帯電防止層等の機能層をさらに有していてもよい。

【 0 0 7 3 】

(低屈折率層3及び防汚層8)

低屈折率層3及び防汚層8は、含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を含有する低屈折率層形成用組成物を用いてなる層である。これらの層は、上記の本発明の反射防止フィルムの製造方法により形成される層、すなわち、該低屈折率層形成用組成物を透明基材上に塗布して塗膜を形成し、該塗膜を相分離させることにより、該塗膜中に二つの相として低屈折率相と防汚相とを形成し、これらの塗膜を加熱、あるいは電離放射線を照射することにより、各々低屈折率層3と防汚層8として形成される層である。そして、該低屈折率層3中に含まれる含フッ素化合物の含有量は、該防汚層8に含まれる含フッ素化合物の含有量に比べて相対的に少なく、また逆に含フッ素化合物の含有量が相対的に多い防汚層8は、防汚性をより強く発現する層となることは、上記の通りである。

【 0 0 7 4 】

(低屈折率層3)

低屈折率層3は、その屈折率が直下に設けられる層の屈折率をNとし、空気の屈折率を1としたときに $N^{1/2}$ の層であることが最も好ましく、例えば、該低屈折率層3の直下の層が汎用の多官能(メタ)アクリル系の電離放射線硬化性樹脂を用いて形成したハードコート層である場合、該ハードコート層のNが1.49~1.53であることを考慮すると、これよりも0.01はNの低い、屈折率が1.48~1.52の層であることが好ましい。また、屈折率は低ければ低いほど好ましいが、反射防止特性と表面硬度とのバランスを考慮すると、1.25~1.45がより好ましく、1.25~1.35がさらに好ましい。この屈折率は、微粒子の種類、及びその含有量、あるいは含フッ素化合物の使用量などによって、容易に制御が可能である。

【 0 0 7 5 】

また、最も反射防止効果を得るために、低屈折率層3の膜厚と屈折率とは、以下の数式(I)から算出される関係を満足することが好ましい。

$$d_A = m / (4 n_A) \quad (I)$$

10

20

30

40

50

数式(Ⅰ)中、 n_A は低屈折率層の屈折率を表し、 m は正の奇数を表し、好ましくは1(空気)を表し、 λ は波長であり、好ましくは480~580nmの範囲の値である。よって、本発明においては、上記の数式(Ⅰ)において $m=1$ とし、かつ λ を人間が最も眩しさを感じる波長である480~580nmとした、以下の数式(Ⅱ)から算出される屈折率及び膜厚であることが、低屈折率化を図る観点から好ましい。

$$120 < n_A d_A < 145 \quad (\text{Ⅱ})$$

屈折率が上記したような好ましい範囲、1.25~1.45である場合には、膜厚は、およそ80nm~120nmであることが好ましい。しかしながら、屈折率が下層よりも低いことで反射防止効果は得られるため、膜厚はこの範囲を外れるような120nm~1μm程度でもよい。本発明では、低屈折率層及び防汚層の合計の厚さが上記範囲であることが好ましい。

10

【0076】

(防汚層8)

防汚層8は、平均面粗さ(Ra')が10nm以下という、低屈折率層3の上の全面に均一で様に覆うように存在し、本発明の反射防止フィルムに防汚性を付与する層である。

【0077】

該防汚層8の平均面粗さ(Ra')は10nm以下の層であり、均一で様な層である。また、防汚層8の平均面粗さ(Ra')は、0.1~10nmであることが好ましく、より好ましくは0.1~7nmであり、さらに好ましくは耐擦傷性が最も向上する0.1~5nmである。ここで、平均面粗さ(Ra')は、JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さ(Ra)を、測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現し、次式で与えられる数値である。例えば、平均面粗さ(Ra')は、原子間力顕微鏡(AFM)により表面形状を観察し、得られた画像を付属の解析用ソフトウェア(例えば、SPIwinなど)を用いて画像解析を行って得ればよい。

20

【0078】

【数1】

$$Ra' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X,Y) - Z_0| dXdY$$

30

Ra' : 平均面粗さ (nm)

S_0 : 測定面が理想的にフラット ($|X_R - X_L| \times |Y_T - Y_B|$) であるとしたときの面積

$F(X,Y)$: 測定点 (X,Y)における高さ

X : X座標

Y : Y座標

40

$X_L \sim X_R$: 測定面の X座標の範囲

$Y_B \sim Y_T$: 測定面の Y座標の範囲

Z_0 : 測定面内の平均高さ

【0079】

防汚層8の平均面粗さは上記のように非常に小さく均一で一様であり、優れた耐擦傷性、及び防汚性を有し、更に優れた反射防止特性をも有するため、本発明の反射防止フィルムの最表面に設けられることが好ましい。

50

【 0 0 8 0 】

防汚層 8 の均一で一様な状態は、この平均面粗さ (R a ') だけでなく、原子間力顕微鏡 (A F M) による観察によって具体的に確認することができる。すなわち、防汚層 8 は、原子間力顕微鏡 (A F M) で観察すると、その形状像及び位相像において、低屈折率層形成用組成物の硬化物が偏在することなく、あるいは該硬化物による防汚層に円状や楕円状の穴が偏在し、低屈折率層や透明基材などの下層が露出してしまっている、すなわち海島構造を呈することなく、反射防止フィルム 1 の全面にわたって形成している状態となっている。

【 0 0 8 1 】

防汚層 8 側から X 線光電子分光法 (X P S) により測定したフッ素原子 / 炭素原子比は 0 . 6 ~ 1 . 0 であり、かつケイ素原子 / 炭素原子比は 0 . 2 5 未満であることを要する。ここで、フッ素原子 / 炭素原子比、ケイ素原子 / 炭素原子比は、反射防止フィルムの防汚層側から X 線光電子分光法 (X P S) によって測定した、フッ素原子、炭素原子、及びケイ素原子の組成比より算出した値である。

本発明では、防汚層 8 におけるフッ素原子が一定以上で存在し、かつケイ素原子が一定以下で存在することにより、すなわち、所定の含フッ素化合物を所定量で用いることにより、優れた防汚性が発現し、また微かな白化することがない反射防止フィルムを得ることができる。また、全面にわたって均一で一様に防汚層が形成しているため、全面にわたって上記の原子比を有することにより、より優れた防汚性が得られ、微かな白化の発生を低減することができる。

このような観点から、フッ素原子 / 炭素原子比が 0 . 7 ~ 1 . 0 であることがより好ましく、かつケイ素原子 / 炭素原子比が 0 . 0 1 ~ 0 . 2 であることがより好ましい。フッ素原子 / 炭素原子比が 0 . 6 未満であると、防汚性が不十分となってしまう。一方、1 . 0 よりも大きくなると、これを達成するために用いる剤、すなわち含フッ素化合物の取扱いが著しく困難となってしまう。また、ケイ素原子 / 炭素原子比が 0 . 2 5 以上となると、防汚性が不十分となってしまうことから、本発明においては当該比率を 0 . 2 5 未満とするが、このような範囲とすることで、滑り性が向上するため優れた耐擦傷性が期待できる。

【 0 0 8 2 】

原子間力顕微鏡 (A F M) により海島構造が確認される場合や、その一部に凸部が観察されるような、平均面粗さが本発明で規定する範囲外にある荒い面である場合、防汚層側から X 線光電子分光法 (X P S) によって測定した原子比は、上記のような原子比の範囲内とはならない。すなわち、低屈折率層形成用組成物を塗布して得られた塗膜において、低屈折率相と防汚相とに相分離すること、さらには低屈折率層上に防汚層が均一で一様な層として形成していることは、本発明で規定する上記の原子比が測定され、防汚層が均一で一様な層であることは原子間力顕微鏡 (A F M) による測定によっても、確認されることである。よって、防汚層が本発明で規定される平均面粗さと原子比を有することで、優れた防汚性に加え、耐擦傷性も得られ、かつ微かな白化も発現しない反射防止フィルムが得られるといえる。本発明においては、上記の原子間力顕微鏡 (A F M) による平均面粗さ (R a ') 測定や形状像及び位相像観察、さらには X 線光電子分光法 (X P S) によって測定した原子比によって、本発明の製造方法により製造された反射防止フィルムであるか、あるいは本発明の反射防止フィルムであるか否かの評価方法として用いることができる。低屈折率層上の防汚層の存在を T E M 断面観察によっても観察できる場合もあるが、極めて薄い層であることを考慮すると、上記の評価方法が有効である。なお、化学蒸着法 (C V D)、物理蒸着法 (P V D) などの蒸着法で防汚層を形成した場合には、本発明の製造方法と異なり、防汚層と低屈折率層とが各層の材料の有する反応性基によって反応しないため、密着性が弱いことから耐擦傷性が弱くなる。つまり耐擦傷性評価によって、製造方法の違いを確認することができる。ここで、耐擦傷性評価は、スチールウール (日本スチールウール株式会社製 ポンスター # 0 0 0 0) に 3 0 0 g / c m ² 以上の荷重をかけて反射防止フィルムの表面を 1 0 往復摩擦し、該表面にできる傷の数を目視することによ

10

20

30

40

50

るものである。

【0083】

低屈折率層及び防汚層におけるケイ素原子は、 SiO_2 、あるいはC-Si-Oの形態で存在しており、本発明においては、 SiO_2 に由来するケイ素原子を無機ケイ素原子と称し、C-Si-Oに由来するケイ素原子を有機ケイ素原子と称する。すなわち、本発明において、低屈折率層及び防汚層におけるケイ素原子は、有機ケイ素原子と無機ケイ素原子を有している。

無機ケイ素原子、及び有機ケイ素原子は、結合エネルギーが異なるため、 $\text{Si}2p$ スペクトルにおいて分かれて出てくると考えられる。ピーク分離解析により、高結合エネルギー側の103~104eV付近のピークを無機ケイ素原子、低結合エネルギー側の101~102eV付近にピークを有機ケイ素原子とした。上記のケイ素原子/炭素原子比におけるケイ素原子は、無機ケイ素原子と有機ケイ素原子との合計量としたものである。

本発明において、防汚層側からX線光電子分光法(XPS)によって測定した有機ケイ素原子/炭素原子比は0.07以下であることが好ましく、より好ましくは0.01~0.07であり、さらに好ましくは0.02~0.06である。また、無機ケイ素原子/炭素原子比が0.2以下であることが好ましく、より好ましくは0.05~0.2であり、さらに好ましくは0.08~0.18である。有機ケイ素原子/炭素原子比、無機ケイ素原子/炭素原子比が上記範囲内であると、優れた耐擦傷性と防汚性が発現し、また微かな白化することがない反射防止フィルムを得ることができる。

【0084】

本発明においては、上記の原子比を満たすことにより、従来のような含フッ素化合物の相溶性の向上を図ることがないまま、低屈折率層形成用組成物を用いて低屈折率層の表面全体を相分離という手法を用いて覆うように防汚層を形成することにより、該防汚層は上記のような海島構造の発生が抑えられた、平均面粗さが小さい均一で一様な層となる。

また、含フッ素化合物と、微粒子及びバインダー樹脂とを組み合わせた低屈折率層形成用組成物を用いることで、均一で一様な防汚層8が得られるだけでなく、結果として優れた反射防止特性を有し、優れた耐擦傷性、及び防汚性を有し、かつ微かな白化の発生が抑制された反射防止フィルムを得ることも可能となる。

【0085】

平滑な面であれば、防汚層を形成するような有機化合物によりヘキサデカンの接触角が90°を超えることは理論上生じえない。よって、接触角及び転落角は、測定液体としてヘキサデカンを用い、各々市販の接触角計、転落角計により測定することができる。

本発明の反射防止フィルム1は、その最表面を防汚層8とした場合、表面のヘキサデカンに対する接触角が好ましくは55~90°、より好ましくは60~90°であり、かつ表面のヘキサデカンに対する転落角が好ましくは1~25°、より好ましくは1~20°であり、その最表面は均一で一様、すなわち防汚層8は平滑な構造を有している。防汚層8に含まれる含フッ素化合物が表面を覆っていることで、接触角及び転落角は上記の範囲となっており、一方、海島構造を形成してしまうことにより表面を均一で一様に覆えなくなると接触角及び転落角は上記の範囲から外れてしまう。

【0086】

低屈折率層3及び防汚層8の合計の厚さは、その所望する屈折率により異なるが、可視光領域における反射率を低減する観点から、上記したように80~120nm程度が好ましい。また、より好ましくは100~120nmである。

防汚層8のみの厚さは、1~3nmの範囲内であると推測される。上述したX線光電子分光法(XPS)による分析の際に、低屈折率層中の微粒子に含まれる原子も検出されており、X線光電子分光法(XPS)で得られる情報の深さが1~3nmであることを考慮すると、1~3nmの範囲内であると推測するのが妥当だからである。

【0087】

(ハードコート層4)

本発明の反射防止フィルム1は、反射防止フィルム1に耐擦傷性などの表面硬度の性能

10

20

30

40

50

を向上させる目的で、ハードコート層4を有することができる。ここで、ハードコートとは、JIS 5600-5-4:1999で規定される鉛筆硬度試験で「H」以上の硬度を示す性能のことをいう。

ハードコート層は、電離放射線硬化性樹脂を架橋硬化させて得られるものが好ましい。ハードコート層4を形成する電離放射線硬化性樹脂は、上記した低屈折率層形成用組成物中のバインダー樹脂に用いられる電離放射線硬化性樹脂のなかから適宜選択して用いられる。電離放射線硬化性樹脂が紫外線硬化性樹脂の場合に用いられる光重合開始剤も、先に例示したものの中から適宜選定して用いられる。また、上記した低屈折率層形成用組成物に用いられる各種添加剤も、同様に使用可能である。

【0088】

ハードコート層4は、硬化後の膜厚が0.1~100 μm の範囲にあることが好ましく、0.8~20 μm の範囲がより好ましく、1~8 μm の範囲がさらに好ましく、特に1.5~4 μm の範囲が好ましい。膜厚が上記範囲内であれば、十分なハードコート性能が得られ、外部からの衝撃に対して割れにくくなる。また、本発明においては、ハードコート層4が、下記に説明するような中屈折率層5または高屈折率層6の機能を兼ね備えるもの、あるいは帯電防止層の機能を兼ね備えるものであってもよい。

【0089】

(中屈折率層5及び高屈折率層6)

本発明の反射防止フィルム1は、反射防止性能を向上させる目的で、中屈折率層5及び高屈折率層6を好ましく有することができる。ここで、中屈折率層5及び高屈折率層6は、反射防止フィルム1の態様として上記したように、中屈折率層5及び高屈折率層6は同時に設けられる必要はなく、例えば図2に示されるように中高屈折率層7として一層で設けられていてもよい。

中屈折率層5、高屈折率層6あるいは中高屈折率層7(以下、これらの屈折率層ということがある。)の屈折率は、好ましくは1.5~2.00の範囲内で任意に設定することができる。すなわち、中屈折率層5は、少なくとも上記した低屈折率層3よりも屈折率が高く、高屈折率層6よりも屈折率が低いものであり、屈折率の高低は相対的なものである。中屈折率層5及び高屈折率層6の屈折率は上記したように相対的なものであるが、通常中屈折率層5の屈折率は1.5~1.8の範囲であり、高屈折率層6の屈折率は1.6~2.0の範囲であることが好ましい。

【0090】

これら屈折率層は、例えば、バインダー樹脂と、粒子径100nm以下であり、所定の屈折率を有する微粒子とにより形成することができる。このような所定の屈折率を有する微粒子の具体例(カッコ内は屈折率を示す)としては、ZnO(1.90)、TiO₂(2.3~2.7)、CeO₂(1.95)、酸化インジウム錫(略称;ITO;1.95)、アンチモンドープ酸化錫(略称ATO;1.80)、Y₂O₃(1.87)、ZrO₂(2.0)が挙げられる。また、バインダー樹脂としては、上記したバインダー樹脂のなかから適宜選択して用いられる。

【0091】

微粒子の屈折率はバインダー樹脂単体の硬化膜の屈折率よりも高いものが好ましい。これらの屈折率層の屈折率は微粒子の含有率によって一般に定まることから、微粒子の添加量が多い程、屈折率層の屈折率は高くなる。よって、バインダー樹脂と、微粒子との添加比率を調整することにより、所定の屈折率を有する屈折率層を形成することが可能である。微粒子が導電性を有するものであれば、このような微粒子を用いて形成された屈折率層は帯電防止性を兼ね備えたものとなる。これらの屈折率層は、化学蒸着法(CVD)、物理蒸着法(PVD)などの蒸着法により形成したチタニア又はジルコニアのような屈折率の高い無機酸化物の蒸着膜とし、あるいは、チタニアのような屈折率の高い無機酸化物微粒子を適宜バインダー樹脂に分散させた樹脂組成物を用いた樹脂の硬化膜とすることができる。

【0092】

これら屈折率層の膜厚は10～300nmの範囲が好ましく、30～200nmの範囲であることがより好ましい。上記の屈折率層（中屈折率層、高屈折率層）は透明基材2に直接設けてもよいが、透明基材2にハードコート層4を設け、ハードコート層4と低屈折率層3との間に設けることが好ましい。

【0093】

（帯電防止層）

本発明の反射防止フィルム1は、帯電防止効果により、ホコリの付着防止、あるいは本発明の反射防止フィルムを画像表示装置に用いた場合の導電性や電磁波シールド効果を得る観点から、帯電防止層を好ましく有することができる。帯電防止層は、透明基材2と低屈折率層3との間に設けることが好ましく、上記したハードコート層4、中屈折率層5、あるいは高屈折率層6が設けられる場合は、低屈折率層3を最表面に設け、かつ該低屈折率層3に接するように設けることが好ましい。

10

【0094】

帯電防止層としては特に限定されず、例えば、樹脂と帯電防止剤とを含有する帯電防止層用組成物により形成されてなるものが好ましく挙げられる。

帯電防止剤としては特に限定されず、例えば、第4級アンモニウム塩、ピリジニウム塩、第1～第3アミノ基などのカチオン性化合物；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アニオン性化合物；アミノ酸系、アミノ硫酸エステル系などの両性化合物；アミノアルコール系、グリセリン系、ポリエチレングリコール系などのノニオン性化合物；スズ及びチタンのアルコキシドのような有機金属化合物；該有機金属化合物のアセチルアセトナート塩のような金属キレート化合物などが好ましく挙げられる。上記に列記した化合物を高分子量化した化合物も使用することができる。

20

【0095】

帯電防止剤としては、第3級アミノ基、第4級アンモニウム基又は金属キレート部を有し、かつ、電離放射線により重合可能なモノマー又はオリゴマー又は官能基を有するカップリング剤のような有機金属化合物などの重合性化合物も好ましく挙げられる。これらの帯電防止剤は、イオン性液体であってよい。

【0096】

帯電防止剤としては、導電性ポリマーも好ましく挙げることができる。導電性ポリマーとしては特に限定されず、例えば、芳香族共役系のポリ（パラフェニレン）、複素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、含ヘテロ原子共役系のポリアニリン、混合型共役系のポリ（フェニレンビニレン）、分子中に複数の共役鎖を持つ共役系である複鎖型共役系、前述の共役高分子鎖を飽和高分子にグラフト又はブロック共重した高分子である導電性複合体などが挙げられる。

30

【0097】

帯電防止剤としては、導電性金属酸化物微粒子も好ましく挙げることができる。導電性金属酸化物微粒子としては特に限定されず、例えば、ZnO（屈折率1.90、以下、カッコ内の値はすべて屈折率を表すものである。）、Sb₂O₂（1.71）、SnO₂（1.997）、CeO₂（1.95）、酸化インジウム錫（略称ITO；1.95）、In₂O₃（2.00）、Al₂O₃（1.63）、アンチモンドープ酸化錫（略称ATO；2.0）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（略称AZO；2.0）などが挙げられる。

40

【0098】

帯電防止層用組成物中の帯電防止剤の含有量としては、上記帯電防止剤を含有することの効果の十分に享有できるとともに、上述した本発明により製造される光学積層体に得られる効果を阻害しない範囲で、適宜配合されることが好ましい。

帯電防止層における樹脂、すなわち帯電防止層用組成物に用いられる樹脂としては特に限定されず、例えば、上述したハードコート層において説明した樹脂と同様の紫外線若しくは電子線により硬化する樹脂である電離放射線硬化型樹脂、電離放射線硬化型樹脂と溶剤乾燥型樹脂との混合物、又は、熱硬化型樹脂などが挙げられる。

帯電防止層は、上述した各材料を用いて調製した帯電防止層用組成物を、上記光透過性

50

基材などの上に塗布して形成した塗膜を、必要に応じて乾燥し、電離放射線照射又は加熱などにより硬化させることで形成することができる。

【0099】

[偏光板]

本発明の偏光板は、偏光膜の少なくとも片面に反射防止フィルムを有し、該反射防止フィルムが上記の本発明の製造方法により得られたもの、すなわち、少なくとも透明基材、低屈折率層、及び該低屈折率層の全面を覆う防汚層を順に有し、該低屈折率層と該防汚層とが含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を含有する低屈折率層形成用組成物を用いてなり、該防汚層側からX線光電子分光法(XPS)により測定したフッ素原子/炭素原子比が0.6~1.0であり、かつケイ素原子/炭素原子比が0.25未満であり、該防汚層の平均面粗さ(Ra')が10nm以下であることを特徴とするものである。このような構成とすることで、本発明の偏光板は、物理強度、耐光性に優れた反射防止機能を有するものとなり、また大幅なコスト削減、表示装置の薄手化が可能となる。

10

【0100】

通常、偏光板は偏光膜の両面に保護フィルムを設けるが、本発明の偏光板は、その少なくとも一方に、本発明の反射防止フィルムを設けるものである。本発明においては、偏光膜の一方の面、あるいは両方の面に本発明の反射防止フィルムを設けることができる。一方の面に設ける場合は、液晶表示画面の視野角特性を改良する観点から、他方の面には光学異方層を含む光学補償層を有する光学補償フィルム(位相差フィルム)であることが好ましい。

20

【0101】

本発明の反射防止フィルムを保護フィルムとして用いる場合は、透明支持体として、トリアセチルセルロースフィルムを用いることが特に好ましい。この場合、反射防止フィルムを用いた保護フィルムの透明支持体は、必要に応じてポリビニルアルコールからなる接着剤層などを介して偏光膜に接着していることが好ましい。また、上記したように該偏光膜のもう一方の側にも保護フィルム、好ましく上記した光学補償フィルム(位相差フィルム)を有する構成が好ましい。もう一方の保護フィルムの偏光膜と反対側の面には粘着剤層を有していてもよい。このような構成とすることで、本発明の偏光板は、液晶表示装置の明室でのコントラスト、上下左右の視野角を改善することができる。

【0102】

[画像表示装置]

本発明の画像表示装置は、反射防止フィルム、又は偏光膜の少なくとも片面に反射防止フィルムを有する偏光板をディスプレイの最表面に有し、該反射防止フィルムが上記の本発明の製造方法により得られたもの、すなわち、少なくとも透明基材、低屈折率層、及び該低屈折率層の全面を覆う防汚層を順に有し、該低屈折率層と該防汚層とが含フッ素化合物、微粒子及びバインダー樹脂を含有する低屈折率層形成用組成物を用いてなり、該防汚層側からX線光電子分光法(XPS)により測定したフッ素原子/炭素原子比が0.6~1.0であり、かつケイ素原子/炭素原子比が0.25未満であり、該防汚層の平均面粗さ(Ra')が10nm以下であることを特徴とするものである。

30

ディスプレイとしては、例えば、液晶ディスプレイ(LCD)、プラズマディスプレイパネル(PDP)、陰極管表示装置(CRT)、無機及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ、背面投写型ディスプレイ、蛍光表示管(VFD)、タッチパネル、モバイルPC、電子ペーパーなどのディスプレイなどが好ましく挙げられる。また、画像表示装置としては、これらのディスプレイを備えた装置、例えば、パソコン、携帯情報端末、ゲーム機、デジタルカメラ、デジタルビデオカメラなどが好ましく挙げられる。

40

【実施例】

【0103】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明するが、本発明は、この例によってなんら限定されるものではない。

【0104】

50

(評価方法)

1. 最低反射率(反射防止特性の評価)

各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムについて、該フィルムの裏面反射を防止するための黒色テープを透明基材の低屈折率層を設けない側に貼り、低屈折率層の面から、5度の正反射測定装置を備えた分光光度計(「UV-2550(型番)」:島津製作所(株)製)を用いて反射率を測定し、波長域380~780nmにおける最小値を最低反射率とした。最低反射率が小さいほど、反射防止フィルムは優れた反射防止特性を有することを示す。

2. 塗布面の評価

低屈折率層が形成されていない側のフィルム表面に黒色テープを貼り、低屈折率層が形成されている面から、三波長ランプにて目視で観察し、結果を下記の基準にて評価した。

: 低屈折率層の面は均一で一様であった。

: 低屈折率層の面は上記の の評価と比較すると、かすかな歪みが観察された。

x : 低屈折率層の面はわずかに白色を呈していた。

3. 表面の耐擦傷性及び密着性の評価

各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムについて、スチールウール(日本スチールウール株式会社製 ボンスター#0000)に300g/cm²の荷重をかけて10往復摩擦して、目視した結果を下記の基準で評価した。傷が少なければ少ないほど、耐擦傷性及び低屈折率層と防汚層との密着性に優れることを示す。

: 全く傷がつかなかった

: 傷の本数が1~5本であった

x : 傷の本数が6本以上であった

4. 防汚性の評価

(1) 指紋に対する防汚性

各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムの表面に指紋を付着させて後、ベンコットM-3(旭化成株式会社製)で拭取り、拭取りやすさを目視で確認し、下記の基準で評価した。

: 指紋が容易に拭取れた

: 指紋が拭取れる

x : 指紋が拭取れない

(2) 各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムの表面に油性マジックで描いた際の状態と、布で拭取った後の状態を目視で確認し、下記の基準で評価した。

: インクが球状にはじかれ、拭取りが容易であった

: インクがはじかれ、線が細くなっており、拭取りが容易であった

x : 拭取り後にインクの跡が残った

5. 低屈折率層のX線光電子分光による原子比の測定

各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムの表面(防汚層)を、X線光電子分光(XPS)により分析し、含フッ素化合物がどの程度相分離して防汚層を形成しているのかの指標となる原子比を以下の方法により得た。

使用装置は、XPS装置(「ESCALAB 220i-XL(型番)」,サーモフィッシャーサイエンティフィック社製)であり、X線出力:10kV・16mA(160W)、レンズ:Large Area XL(磁場レンズ)、アパーチャ開度:F.O.V.=open, A.A.=open、測定領域:700µm、光電子取込角度:90度(試料法線上にインプットレンズを配置)、帯電中和:電子中和銃+4(V)・0.08(mA)、中和補助用金属マスク使用にて分析を行った。この測定により得られた、反射防止フィルムの表面の炭素原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子、及びケイ素原子の原子組成を用いて、フッ素原子/炭素原子比、及びケイ素原子/炭素原子比を算出した。さらに、ケイ素原子については、Si2pスペクトルのピーク分離解析により、103~104eV付近にピークが検出される無機ケイ素成分(SiO₂)と、101~102eV付近にピークが検出される有機ケイ素成分(C-Si-O)とに分けて、原子組成を測定

10

20

30

40

50

し、無機ケイ素原子/炭素原子比、及び有機ケイ素原子/炭素原子比を算出した。

6. 表面状態の評価（接触角及び転落角の測定）

各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムについて、測定液体としてヘキサデカンを用い、測定器（「DM-500（型番）」、協和界面科学株式会社製）を用いて各々接触角及び転落角を測定した。液滴の量は2 µlとした。

7. 表面状態の評価（原子間力顕微鏡による表面観察の評価）

各実施例及び比較例で得られた反射防止フィルムの表面を、原子間力顕微鏡（AFM）（「L-trace（型番）」、エスアイアイ・ナノテクノロジー株式会社製）を用いてダイナミックフォースモードで走査振動数：0.4～1.0 Hz、走査範囲：3 µmで形状像及び位相像を観察した。カンチレバーは「OMCL-AC160TS-C2（型番）」（ケイエスオリンパス株式会社製、バネ定数：42 N/m）を用いた。ここで、観察に用いるカンチレバーは探針汚染による分解能低下がないように常に新品のものを使用した。また観察時における磨耗劣化を防ぐために、分解能を犠牲にしない範囲でできる限り探針にかかる負荷が小さい条件で行い、分解能512ピクセル×256ピクセルで観察することで行った。観察後付属のソフトウェアによりデータの傾斜を補正した。

この表面観察により、低屈折率層の表面全面に相分離して防汚層が形成している場合は、均一で一様な状態を確認でき、一方、表面全面に相分離して防汚層が形成していない場合は、表面は相分離した部分と相分離していない部分とによるむら模様が海島模様として確認できる。ここで、均一で一様な状態であれば、目視しても微かな白化や塗布面の荒れはなく、良好に低屈折率層及び防汚層が形成しているといえる。

：防汚層は均一で一様であった

：防汚層に海島構造はなかったが、上記の の評価と比較すると、かすかな歪みが観察された。

×：防汚層は海島構造を呈しており、目視で微かな白化や塗布面の荒れが観察された

8. 平均面粗さ（Ra'）の測定

上記の原子間力顕微鏡（AFM）により表面形状を観察し、解析用ソフトウェア（SPIwin）を用いて画像解析して、平均面粗さ（Ra'）を得た。

【0105】

調製例1：低屈折率層形成用組成物1の調製

下記組成の成分を下記の質量比で混合して、低屈折率層形成用組成物1を調製した。

低屈折率層形成用組成物1

ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）：0.10質量部

含フッ素化合物^{*1}：1.23質量部

中空シリカ粒子分散液^{*2}：6.69質量部

中実シリカ粒子分散液^{*3}：0.74質量部

含フッ素ポリマー^{*4}：2.79質量部

含フッ素モノマー^{*5}：2.23質量部

光重合開始剤^{*6}：0.08質量部

メチルイソブチルケトン：57.03質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：29.1質量部

*1, 「X-71-1203M（商品名）」：信越化学株式会社製、20質量%溶液（溶剤：メチルイソブチルケトン、光硬化性反応基：（メタ）アクリロイル基、反応性を有するシラン単位、及びパーフルオロポリエーテル基を有するシラン単位を有する含フッ素化合物）

*2, 分散液中の中空シリカ粒子含有量は20質量%であり、溶剤（メチルイソブチルケトン）含有量は80質量%である。また、中空シリカ粒子の平均粒径は60 nmであり、表面処理により光硬化性反応基を有している。

*3, 「MIBK-SD（商品名）」、平均一次粒径：12 nm、固形分：30質量%、溶剤：メチルイソブチルケトン、中実シリカ粒子は、表面処理により光硬化性反応基であるメタクリロイル基を有している。

* 4, 「オプスター J N 3 5 (商品名)」, J S R 社製, 2 0 質量% 溶液 (溶剤: メチルイソブチルケトン)

* 5, 「L I N C 3 A (商品名)」: 共栄社化学株式会社製, ペンタエリスリトール骨格を有する含フッ素モノマー, 2 0 質量% 溶液 (溶剤: メチルイソブチルケトン)

* 6, 「イルガキュア 1 2 7 (商品名)」: チバススペシャルティケミカルズ (株) 製
【 0 1 0 6 】

調製例 2: ハードコート層形成用組成物 1 の調製

下記組成の成分を下記の質量比で混合して、ハードコート層形成用組成物 1 を調製した。

ハードコート層形成用組成物 1

ウレタンアクリレート^{*7}: 1 5 質量部

イソシアヌル酸 E O 変性トリアクリレート^{*8}: 1 5 質量部

重合開始剤^{*9}: 2 質量部

メチルエチルケトン: 7 0 質量部

* 7, 「U V 1 7 0 0 B (商品名)」, 日本合成化学株式会社製

* 8, 「M 3 1 5 (商品名)」, 東亜合成株式会社製

* 9, 「イルガキュア 1 8 4 (商品名)」: チバススペシャルティケミカルズ (株) 製

【 0 1 0 7 】

実施例 1

厚さ 8 0 μ m のトリアセチルセルロース (T A C) 樹脂フィルム上に、ハードコート層形成用組成物 1 をパーコーティングし、5 0 、1 分の乾燥を行い、溶剤を除去した後、紫外線照射装置 (フュージョン U V システム ジャパン株式会社製 光源 H バルブ) を用いて、照射線量 3 0 m J / c m² で紫外線照射を行い硬化させて、厚さ約 1 0 μ m のハードコート層を得た。

次に、得られたハードコート層上に、調製例 1 で調製した低屈折率層形成用組成物 1 をパーコーティングして塗膜を形成し (工程 (1))、5 0 、1 分の加熱処理を施して塗膜を低屈折率相と防汚相とに相分離させ、かつ溶剤を除去した後 (工程 (2))、照射線量 2 0 0 m J / c m² で紫外線照射を行い硬化させて、低屈折率層と防汚層とを形成し (工程 (3))、透明基材、ハードコート層、低屈折率層、及び防汚層を有する反射防止フィルムを得た。硬化の際に溶剤はほぼ完全に蒸発しており、また低屈折率層と防汚層の厚さの合計は約 1 0 0 n m であった。また、X 線光電子分光法 (X P S) による原子比の測定の際、低屈折率層中の微粒子に含まれる原子も検出された。X 線光電子分光法 (X P S) 防汚層の厚さは 1 ~ 3 n m であることを考慮すると、得られた防汚層の厚さは 1 ~ 3 n m の範囲内にあると推測される。

得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 1 表に示す。また、原子間力顕微鏡 (形状像及び位相像) を図 4 に示す。

【 0 1 0 8 】

実施例 2

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 2 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 1 表に示す。また、原子間力顕微鏡像 (形状像及び位相像) を図 5 に示す。

【 0 1 0 9 】

低屈折率層形成用組成物 2

ペンタエリスリトールトリアクリレート (P E T A): 1 . 3 2 質量部

含フッ素化合物^{*1}: 1 . 3 2 質量部

中空シリカ粒子分散液^{*2}: 6 . 6 1 質量部

光重合開始剤^{*6}: 0 . 0 7 質量部

メチルイソブチルケトン: 6 1 . 0 3 質量部

プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 2 9 . 1 質量部

【 0 1 1 0 】

実施例 3

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 3 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 1 表に示す。また、原子間力顕微鏡像（形状像及び位相像）を図 6 に示す。

【 0 1 1 1 】

低屈折率層形成用組成物 3

ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）：0.12 質量部
 含フッ素化合物^{*1}：2.07 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}：6.28 質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3}：0.7 質量部
 含フッ素ポリマー^{*4}：2.62 質量部
 含フッ素モノマー^{*5}：2.09 質量部
 光重合開始剤^{*6}：0.07 質量部
 メチルイソブチルケトン：56.96 質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：29.1 質量部

10

【 0 1 1 2 】

調製例 3：高屈折率層形成用組成物の調製例

ルチル型酸化チタン（「TTO51（C）（商品名）」、石原産業株式会社製、一次粒径：0.01～0.03 μm）：10 質量部、アニオン性基含有分散剤（「ディスパービック 163（商品名）」、ビッケミー・ジャパン社製）：2 質量部、及びメチルイソブチルケトン：4.8 質量部をマヨネーズ瓶に入れて混合し混合物を作製した。得られた混合物に対し、その約 4 倍量のジルコニアビーズ（0.3 mm）を用いてペイントシェーカーで 10 時間の攪拌を行って、高屈折率層形成用組成物を調製した。

20

【 0 1 1 3 】

調製例 4：中屈折率層形成用組成物の調製例

上記の高屈折率層形成用組成物の調製例において、ルチル型酸化チタンをアンチモンドープ酸化錫（「SN-100P（商品名）」、石原産業株式会社製）とし、アニオン性基含有分散剤を「ディスパービック 111（商品名）」（ビッケミー・ジャパン社製）とした以外は、高屈折率層形成用組成物の調製例と同様にして中屈折率層形成用組成物を調製した。

30

【 0 1 1 4 】

実施例 4

厚さ 80 μm のトリアセチルセルロース（TAC）樹脂フィルム上に、上記のハードコート層形成用組成物 1 をパーコーティングし、50℃、1 分の乾燥を行い、溶剤を除去した後、紫外線照射装置（フュージョン UV システム ジャパン株式会社製 光源 H バルブ）を用いて、照射線量 30 mJ/cm² で紫外線照射を行い硬化させて、厚さ約 10 μm のハードコート層を得た。

得られたハードコート層上に、調製例 4 で得られた中屈折率層形成用組成物をパーコーティングし、照射線量 200 mJ/cm² で紫外線照射を行い硬化させて、厚さ約 120 nm の高屈折率層を形成し、調製例 3 で得られた高屈折率層形成用組成物をパーコーティングし、照射線量 200 mJ/cm² で紫外線照射を行い硬化させて、厚さ約 60 nm の高屈折率層を形成した。次いで、下記低屈折率層形成用組成物 4 をパーコーティングして塗膜を形成し（工程（1））、50℃、1 分の加熱処理を施して塗膜を低屈折率相と防汚相とに相分離させ、かつ溶剤を除去した後（工程（2））、照射線量 200 mJ/cm² で紫外線照射を行い硬化させて、低屈折率層と防汚層とを形成し（工程（3））、透明基材、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層、及び防汚層を有する反射防止フィルムを得た。硬化の際に溶剤はほぼ完全に蒸発しており、また低屈折率層と防汚層の厚さの合計は約 100 nm であった。また、X 線光電子分光法（XPS）による原子比

40

50

の測定の際、低屈折率層中の微粒子に含まれる原子も検出された。X線光電子分光法(XPS)防汚層の厚さは1~3nmであることを考慮すると、得られた防汚層の厚さは1~3nmの範囲内にあると推測される。

得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第1表に示す。また、原子間力顕微鏡像(形状像及び位相像)を図7に示す。

【0115】

低屈折率層形成用組成物4

ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA): 0.32質量部
 含フッ素化合物^{*1}: 0.71質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}: 6.42質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3}: 1.43質量部
 含フッ素ポリマー^{*4}: 3.21質量部
 含フッ素モノマー^{*5}: 0.54質量部
 光重合開始剤^{*6}: 0.07質量部
 メチルイソブチルケトン: 58.2質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 29.1質量部

10

【0116】

実施例5

実施例1において、低屈折率層形成用組成物1を下記の低屈折率層形成用組成物5にかえる以外は、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第1表に示す。また、原子間力顕微鏡像(形状像及び位相像)を図8に示す。

20

【0117】

低屈折率層形成用組成物5

ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA): 0.10質量部
 含フッ素化合物^{*10}: 1.23質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}: 6.69質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3}: 0.74質量部
 含フッ素ポリマー^{*4}: 2.79質量部
 含フッ素モノマー^{*5}: 2.23質量部
 光重合開始剤^{*6}: 0.08質量部
 メチルイソブチルケトン: 57.04質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 29.1質量部

30

*10, 「X-71-1205(商品名)」: 信越化学株式会社製, 20質量%溶液(溶剤: メチルイソブチルケトン及びメチルエチルケトンの混合物, 光硬化性反応基: (メタ)アクリロイル基、反応性を有するシラン単位、及びパーフルオロポリエーテル基を有するシラン単位を有する含フッ素化合物)

【0118】

実施例6

実施例1において、低屈折率層形成用組成物1を下記の低屈折率層形成用組成物6にかえる以外は、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第1表に示す。

40

【0119】

低屈折率層形成用組成物6

ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート(DPHA): 1.32質量部
 含フッ素化合物^{*1}: 1.32質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}: 6.61質量部
 光重合開始剤^{*6}: 0.07質量部
 メチルイソブチルケトン: 61.03質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート: 29.1質量部

50

【 0 1 2 0 】

実施例 7

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 7 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 1 表に示す。

【 0 1 2 1 】

低屈折率層形成用組成物 7

ペンタエリスリトールトリアクリレート (P E T A) : 0 . 1 0 質量部
 含フッ素化合物^{*1} : 2 . 9 3 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2} : 5 . 8 6 質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3} : 0 . 6 5 質量部
 含フッ素ポリマー^{*4} : 2 . 4 4 質量部
 含フッ素モノマー^{*5} : 1 . 9 5 質量部
 光重合開始剤^{*6} : 0 . 0 7 質量部
 メチルイソブチルケトン : 5 6 . 8 9 質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 2 9 . 1 質量部

10

【 0 1 2 2 】

実施例 8

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 8 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 1 表に示す。

20

【 0 1 2 3 】

低屈折率層形成用組成物 8

ペンタエリスリトールトリアクリレート (P E T A) : 1 . 3 2 質量部
 含フッ素化合物^{*1} : 1 . 3 2 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2} : 6 . 6 1 質量部
 光重合開始剤^{*6} : 0 . 0 7 質量部
 メチルイソブチルケトン : 6 1 . 0 3 質量部
 トルエン : 2 9 . 1 質量部

30

【 0 1 2 4 】

実施例 9

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 9 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 1 表に示す。

【 0 1 2 5 】

低屈折率層形成用組成物 9

ペンタエリスリトールトリアクリレート (P E T A) : 0 . 1 1 質量部
 含フッ素化合物^{*11} : 0 . 2 5 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2} : 6 . 6 9 質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3} : 0 . 7 4 質量部
 含フッ素ポリマー^{*12} : 2 . 7 9 質量部
 含フッ素モノマー^{*5} : 2 . 2 3 質量部
 光重合開始剤^{*6} : 0 . 0 8 質量部
 メチルイソブチルケトン : 5 8 . 0 1 質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート : 2 9 . 1 質量部

40

* 1 1 , 「 5 1 0 1 X (商品名) 」 : ソルベイススペシャルティポリマーズジャパン株式会社製, 両末端 4 官能メタクリレート変性パーフルオロポリエーテル化合物であり、シラン単位を有しない含フッ素化合物である。)

* 1 2 , 「 オプスター T U 2 2 2 4 (商品名) 」 , J S R 社製, 2 0 質量% 溶液 (溶剤 : メチルイソブチルケトン)

50

【 0 1 2 6 】

比較例 1

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 1 0 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 2 表に示す。また、原子間力顕微鏡像（形状像及び位相像）を図 9 に示す。

【 0 1 2 7 】

低屈折率層形成用組成物 1 0

ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）：0.12 質量部
 含フッ素化合物^{*1}：0.52 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}：7.04 質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3}：0.78 質量部
 含フッ素ポリマー^{*4}：2.93 質量部
 含フッ素モノマー^{*5}：2.35 質量部
 光重合開始剤^{*6}：0.08 質量部
 メチルイソブチルケトン：57.09 質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：29.1 質量部

10

【 0 1 2 8 】

比較例 2

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 1 1 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 2 表に示す。また、原子間力顕微鏡像（形状像及び位相像）を図 1 0 に示す。

20

【 0 1 2 9 】

低屈折率層形成用組成物 1 1

ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）：0.09 質量部
 含フッ素化合物^{*1}：3.79 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}：5.44 質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3}：0.6 質量部
 含フッ素ポリマー^{*4}：2.27 質量部
 含フッ素モノマー^{*5}：1.81 質量部
 光重合開始剤^{*6}：0.06 質量部
 メチルイソブチルケトン：56.82 質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：29.1 質量部

30

【 0 1 3 0 】

比較例 3

実施例 1 において、低屈折率層形成用組成物 1 を下記の低屈折率層形成用組成物 1 2 にかえる以外は、実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第 2 表に示す。また、原子間力顕微鏡像（形状像及び位相像）を図 1 1 に示す。

40

【 0 1 3 1 】

低屈折率層形成用組成物 1 2

ペンタエリスリトールトリアクリレート（PETA）：0.32 質量部
 中空シリカ粒子分散液^{*2}：6.42 質量部
 中実シリカ粒子分散液^{*3}：1.43 質量部
 含フッ素ポリマー^{*4}：3.21 質量部
 含フッ素モノマー^{*5}：0.54 質量部
 光重合開始剤^{*6}：0.07 質量部
 メチルイソブチルケトン：58.2 質量部
 プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート：29.1 質量部

50

【0132】

比較例4

実施例1において、低屈折率層形成用組成物1を下記の低屈折率層形成用組成物13にかえる以外は、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第2表に示す。

【0133】

低屈折率層形成用組成物13

- ペンタエリスリトールトリアクリレート(PETA) : 2.64質量部
- 含フッ素化合物*1 : 1.32質量部
- 光重合開始剤*6 : 0.07質量部
- メチルイソブチルケトン : 95.42質量部

10

【0134】

比較例5

実施例1で用いた含フッ素化合物をメタキシレンヘキサフロライドで希釈した固形分濃度3質量%の溶液を防汚膜蒸着源として準備した。

幅：500mm、厚さ：80μm、長さ：500mのトリアセチルセルロース(TAC)樹脂フィルム上に、ハードコート層形成用組成物1をグラビアコーティングし、下記の低屈折率層形成用組成物13をグラビアコーティングし、70、1分の乾燥を行い、溶剤を除去した後、照射線量200mJ/cm²で紫外線照射を行い硬化させて、厚さ約10μmのハードコート層と厚さ約100nmの低屈折率層を形成し、透明基材/ハードコート層/低屈折率層を有する積層体を得た。

20

次いで、巻き取り式蒸着装置に、上記の防汚膜蒸着源と積層体とをセットして、1e⁻⁴Torr以下に真空排気した後、該積層体を走行速度5m/分で巻き取りを開始し、該防汚膜蒸着源を非接触加熱式のランプヒーターで蒸発させて、該積層体の低屈折率層側に防汚膜を形成して反射防止フィルムを得た。得られた反射防止フィルムについて、上記の評価方法により評価した結果を第2表に示す。

【0135】

【表1】

30

第1表

		実施例								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9
含フッ素化合物含有量 *1		9.2	10.0	16.5	5.1	9.2	10.0	25.0	10.0	9.3
最低反射率(%)		0.6	1.0	0.6	0.3	0.6	0.9	0.6	1.0	0.6
塗布面		○	○	○	○	○	△	△	○	△
耐擦傷性		○	○	△	△	○	△	△	△	△
防汚性	指紋	○	○	○	○	○	○	○	△	△
	マジック	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	○	○
原子比 (原子%)	フッ素/炭素	0.97	0.78	0.96	0.92	0.94	0.78	0.95	0.78	0.94
	ケイ素/炭素	0.20	0.14	0.18	0.17	0.19	0.14	0.19	0.14	0.19
	無機ケイ素/炭素	0.16	0.10	0.14	0.13	0.16	0.10	0.14	0.10	0.16
	有機ケイ素/炭素	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	炭素	34.4	38.5	34.7	36.0	35.1	38.4	34.9	38.7	41.2
	窒素	0.9	0.7	0.8	0.8	0.8	0.7	0.8	0.7	2.2
	酸素	24.9	25.3	24.7	23.7	24.4	25.3	24.8	25.0	25.2
	フッ素	33.2	30.0	33.4	33.2	32.9	30.0	33.3	30.0	22.0
	ケイ素	6.7	5.5	6.4	6.2	6.8	5.4	6.6	5.6	9.5
	無機ケイ素	5.4	4.0	5.0	4.6	5.5	4.0	5.0	4.0	7.1
有機ケイ素	1.3	1.5	1.4	1.6	1.3	1.5	1.4	1.5	2.4	
表面の評価	接触角(°)	67	65	66	65	63	63	67	63	61
	転落角(°)	15	15	14	20	10	19	14	20	37
	表面状態の評価	○	○	○	○	○	○	△	○	△
	平均面粗さ(nm)	4.06	1.36	4.49	5.38	2.7	4.20	8.95	4.87	6.48

40

* 1 , バインダー樹脂(含フッ素モノマー、及び含フッ素ポリマーを用いる場合はこれらも含む)及び微粒子の合計量100質量部(固形分)に対する含フッ素化合物の量(質量

50

部)である。ここで、固形分には重合開始剤は含まれない。

【0136】

【表2】

第2表

		比較例				
		1	2	3	4	5
含フッ素化合物含有量 *1		3.7	35.0	—	10	—
最低反射率(%)		0.6	0.4	0.6	—	0.6
塗布面		×	×	○	—	○
耐擦傷性		○	×	○	—	×
防汚性	指紋	△	×	×	—	○
	マジック	○	◎	×	—	◎
原子比 (原子%)	フッ素/炭素	0.91	0.96	0.20	—	0.98
	ケイ素/炭素	0.31	0.17	0.40	—	0.19
	無機ケイ素/炭素	0.22	0.13	0.24	—	0.14
	有機ケイ素/炭素	0.08	0.04	0.16	—	0.04
	炭素	32.6	35.0	42.0	—	35.0
	窒素	0.8	0.7	0.8	—	0.7
	酸素	26.9	24.8	31.6	—	25.5
	フッ素	29.7	33.6	8.4	—	34.6
	ケイ素	10.0	5.9	17.2	—	6.6
		無機ケイ素	7.3	4.6	10.4	—
	有機ケイ素	2.7	1.3	6.8	—	1.4
表面の評価	接触角(°)	64	65	50	—	67
	転落角(°)	33	11	60	—	14
	表面状態の評価	×	×	○	—	△
	平均面粗さ(nm)	4.07	15.2	3.45	—	8.95

*1, バインダー樹脂(含フッ素モノマー、及び含フッ素ポリマーを用いる場合はこれらも含む)及び微粒子の合計量100質量部(固形分)に対する含フッ素化合物の量(質量部)である。ここで、固形分には重合開始剤は含まれない。

【0137】

実施例1~5で得られた反射防止フィルムは、全ての評価において優れており、優れた反射防止特性を有し、優れた耐擦傷性、及び防汚性を有し、かつ白化することがなく、接触角及び転落角の結果から均一で様な表面を有するものであった。また、実施例1~5については、平均面粗さ、あるいは原子間力顕微鏡の観察結果からも、均一で様な表面を有するものであり、防汚層が低屈折率層の上の全面を覆うように均一で様に形成していることが確認された。

バインダー樹脂をPETAからDPHAにした実施例6では、概ね良好な物性が得られたが、塗布面は概ね均一で様なものの若干荒れ、また若干耐擦傷性が低下した。また、DPHAをトリメチロールプロパンリアクリレート(TMPTA)、及びペンタエリスリトールテトラアクリレート(PETTA)にかえて反射防止フィルムを作製したところ、実施例6とほぼ同等の結果が得られることが確認された。含フッ素化合物の含有量が多い実施例7では、概ね良好な物性が得られたが、表面状態は概ね均一で様なものの若干荒れ、また若干耐擦傷性が低下した。溶剤としてグリコールエーテル類をトルエンにかえた実施例8では、微粒子の分散性に若干の影響があったと推測され、若干耐擦傷性が低下したものの、概ね良好な結果が得られた。この結果から、溶剤としてケトン類、グリコールエーテル類を用いることが良好であることが確認された。また、含フッ素化合物として特許文献2で用いられる材料を用いた実施例9では、防汚層に海島構造がなく、微かな白化のない良好なものが得られたが、塗膜面の平滑性が若干劣り微かな歪みが確認

された。このことから、含フッ素化合物はシラン単位を有していることが好ましいことが確認された。

また、実施例で得られた反射防止フィルムにおいて、低屈折率層と防汚層の厚さの合計は約100nmであり、防汚層の厚さは1～3nmの範囲内にあると推測される。

【0138】

一方、含フッ素化合物の含有量が少ない比較例1では、反射防止特性は実施例と同等であったものの、ケイ素成分が多いため、防汚性の点で十分ではなく、白化も確認された。また転落角が33°と均一で一様な表面を有しているとはいえ、原子間力顕微鏡による観察結果から海島構造が確認された。この海島構造は、含フッ素シラン化合物が少ないために、低屈折率層の最表面を覆いきれずに均一で一様な防汚層が形成せずに、発生したものと考えられ、これが微かな白化の要因になったと考えられる。含フッ素化合物を過剰に含む比較例2では、低屈折率層全体で過剰な相分離が生じてしまい、低屈折率層の表面全体が著しく荒れ、均一で一様な防汚層は形成しなかった。この荒れは、過剰な含フッ素化合物が低屈折率層中の微粒子の突出部をきっかけとして凹凸が生じ、結果として層の表面全体に発生するものと考えられる。また、平均面粗さが大きく、防汚層に含まれる含フッ素化合物の量が多いため、該防汚層が柔らかくなくなり、防汚性の評価の際に拭取りすると、傷が入ってしまった。また、含フッ素化合物を含まず、フッ素原子/炭素原子比が0.6よりも小さい比較例3では、均一な表面が得られたものの、フッ素の量が少ないために、防汚性が十分ではなかった。比較例4は、微粒子を用いなかった例であるが、バインダー樹脂と含フッ素化合物との相溶性の悪さに起因して塗膜乾燥時に塗膜全体が白く

10


20

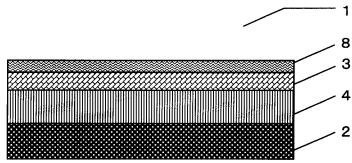
【産業上の利用可能性】


【0139】

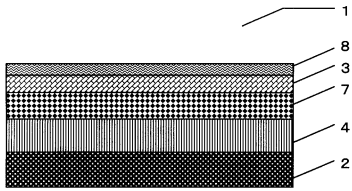
本発明によれば、優れた反射防止特性を有し、優れた耐擦傷性、及び防汚性を有し、かつこれまで問われることのなかった微かな白化の発生が抑制された反射防止フィルムを容易に製造することができる。得られた反射防止フィルムは、偏光板、画像表示装置に好適に設けられる。


30

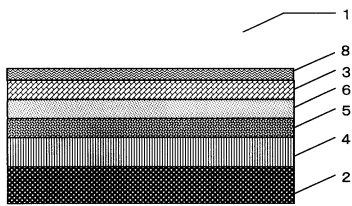
【 1】



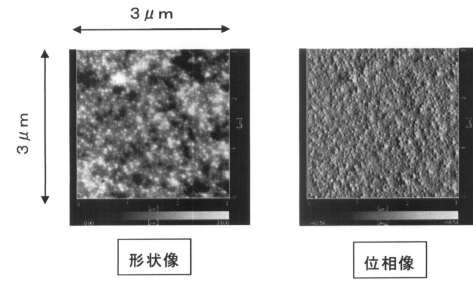
【 2】



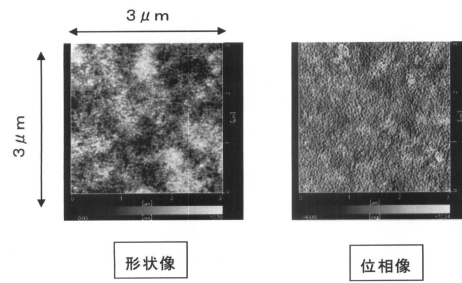
【 3】




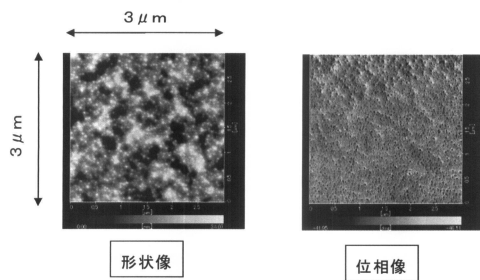
【 4】




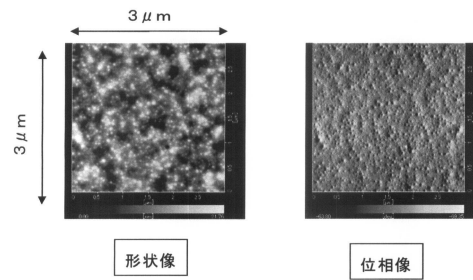
【 5】




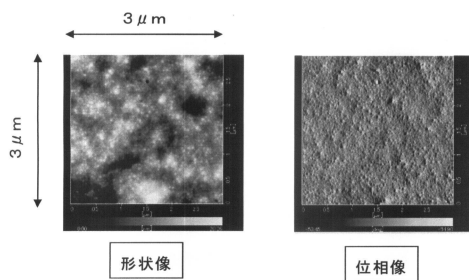
【 6】



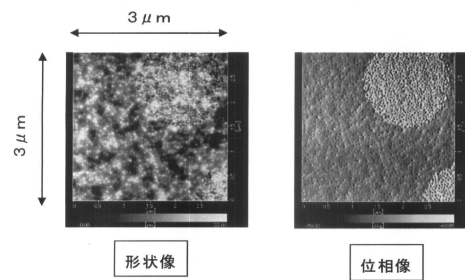
【 8】



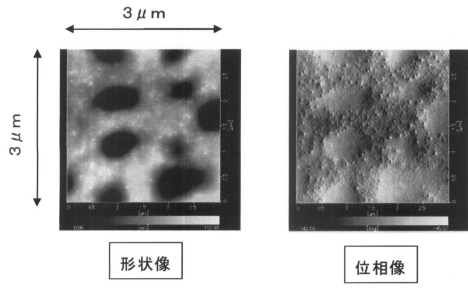
【 7】



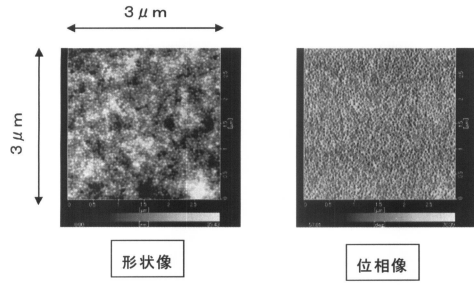
【 9】



【 1 0】



【 1 1】



フロントページの続き

(72)発明者 秋山 健太郎

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号 大日本印刷株式会社内

審査官 廣田 健介

(56)参考文献 特開2002-277604(JP,A)

国際公開第2008/038714(WO,A1)

特開2008-146021(JP,A)

特開2010-085983(JP,A)

特開2010-083047(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/10 - 1/18

G02B 5/30

G02F 1/1335