

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-301004  
(P2005-301004A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

|                            |               |             |
|----------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int. Cl. <sup>7</sup> | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>G02B</b> 1/11           | G02B 1/10 A   | 2K009       |
| <b>B32B</b> 7/02           | B32B 7/02 103 | 4F100       |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

|           |                              |          |   |
|-----------|------------------------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2004-118377 (P2004-118377) | (71) 出願人 | 504146338<br>鈴木 誠一<br>東京都江東区豊洲1-3-18-501    |
| (22) 出願日  | 平成16年4月13日 (2004.4.13)       | (71) 出願人 | 591064508<br>御国色素株式会社<br>兵庫県姫路市御国野町国分寺138-1 |
|           |                              | (71) 出願人 | 000206473<br>大倉工業株式会社<br>香川県丸亀市中津町1515番地    |
|           |                              | (74) 代理人 | 100102314<br>弁理士 須藤 阿佐子                     |
|           |                              | (74) 代理人 | 100123984<br>弁理士 須藤 晃伸                      |
|           |                              | (72) 発明者 | 鈴木 誠一<br>東京都江東区豊洲1-3-18-501                 |

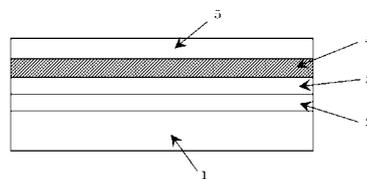
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止フィルム

(57) 【要約】

【課題】 塗工法で製造しているにもかかわらず最低反射率が低く、広い波長領域で反射率が低いという優れた反射防止性を有するばかりでなく、膜強度が強く、膜の密着性に優れた安価な反射防止フィルムを提供すること。

【解決手段】 透明基材フィルム上に、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、及び低屈折率層をこの順に塗工した反射防止フィルムにおいて、当該反射防止フィルムの反射スペクトルが、最低反射率0.5%以下であって、反射率1.0%以下の波長領域が連続して200nm以上あり、且つ波長500nmから600nmの範囲において、任意の3nm幅の波長領域を選択した場合の領域内の最大反射率と最小反射率とを結ぶ直線の傾きが0.25%/10nm~-0.25%/10nmであり、しかも当該反射防止フィルムの表面抵抗率が1.0E+10 / 以下であることを特徴とする反射防止フィルム。



【選択図】 図1

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

透明基材フィルム上に、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、及び低屈折率層をこの順に塗工した反射防止フィルムにおいて、当該反射防止フィルムの反射スペクトルが、最低反射率 0.5% 以下であって、反射率 1.0% 以下の波長領域が連続して 200 nm 以上あり、且つ波長 500 nm から 600 nm の範囲において、任意の 3 nm 幅の波長領域を選択した場合の領域内の最大反射率と最小反射率とを結ぶ直線の傾きが 0.25% / 10 nm ~ - 0.25% / 10 nm であり、しかも当該反射防止フィルムの表面抵抗率が  $1.0 \times 10^{-4}$  Ω以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

## 【請求項 2】

中屈折率層の屈折率が 1.58 ~ 1.73、膜厚が 60 ~ 90 nm であることを特徴とする請求項 1 記載の反射防止フィルム。

10

## 【請求項 3】

中屈折率層が ITO 微粒子を含有していることを特徴とする請求項 1、又は 2 記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 4】

高屈折率層の屈折率が 1.75 ~ 1.90、膜厚が 70 ~ 110 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 5】

高屈折率層が、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnS$ 、 $CeO_2$ 、 $SiO$ 、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$  及び  $Ti_2O_5$  から選ばれる金属酸化物微粒子の 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

20

## 【請求項 6】

低屈折率層の屈折率が 1.36 ~ 1.44、膜厚が 80 ~ 120 nm であることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

## 【請求項 7】

低屈折率層が、下記一般式 (1) で示される有機珪素化合物、もしくはこの重合体のいずれかからなる組成物と、平均粒子径が 5 nm ~ 200 nm で屈折率 1.34 ~ 1.44 の中空シリカ微粒子とからなるコーティング液を塗工してなるものであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の反射防止フィルム。

30



但し、R、R' : アルキル基、アリル基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基

n = 0、1、2 または 3 の置換数

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は透明基材フィルム上にハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、及び低屈折率層を塗工して得られる広い波長領域で反射率が低い多層反射防止フィルムに関するものである。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、ディスプレイの画像表示面に反射防止機能を付与するために、ディスプレイに反射防止膜を直接コーティングしていた。しかしながら、ディスプレイの平面化などに伴って、最近では透明基材フィルム上に反射防止層を設けた反射防止フィルムをディスプレイのデバイス表面や保護用の前面板に直接貼る方法が一般的になっている。

## 【0003】

このような透明基材フィルム上に反射防止層を形成する方法は、気相法と塗工法に大別される。気相法としては真空蒸着法、スパッタリング法等の物理的方法と CVD 法等の化学的方法とがあり、高屈折率層の屈折率が 1.9 以上、低屈折率層の屈折率が 1.40 以

50

下のものも容易に得られるので最低反射率の小さい反射防止フィルムが得られるという利点を有している。しかしながら、気相法は概して製造コストが高く、量産性に劣るという問題点があった。また、気相法によって薄膜を製造する方法では、薄膜の広い面積のものを製造するのが困難であるという問題もあった。

【0004】

一方、塗工法としてはロールコート法、グラビアコート法、バーコーター法やスクリーン印刷法等がある。この方法の場合、反射防止フィルムの生産性が高いため安価であるという利点を有している。しかしながら、最低反射率が高い、反射防止効果の劣る反射防止フィルムしか得られないという問題があった。更に、膜強度が弱いために傷がつき易く、また膜の密着性が弱く剥離し易い等、機能、品質に劣るという問題点もあった。

10

【0005】

塗工法で得られる反射防止フィルムに、可視光のより広い波長領域において低い反射率を付与する方法として中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層からなる多層の反射防止フィルムが知られている（特許文献1参照）。この場合、高屈折率層の屈折率は高い方が、低屈折率層の屈折率は低い方が反射率は低くなるという特性を示す。しかしながら、これらの層を形成する塗工液を透明基材フィルムへ塗工する方法では、実用上十分な反射防止特性と膜強度を備えたものはなかった。

【特許文献1】特開昭63-139302号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0006】

すなわち、高屈折率層用の塗工液は、バインダーにバインダーより高屈折率の微粒子を配合して屈折率を高くしているが、バインダーの比率が多くなると高屈折率層の屈折率が低くなって十分な反射防止性が得られなくなり、逆にバインダーが少ないと膜強度が低下し、実用に耐えなくなる。また、低屈折率層用の塗工液は、バインダーへバインダーより低屈折率の微粒子を配合して屈折率を低くしているが、バインダーの比率が多くなると屈折率が高くなって十分な反射防止性が得られなくなり、逆にバインダーが少ないと膜強度が低下し、実用に耐えなくなる。

【0007】

また、透明基材フィルム上へハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層を塗工形成した場合、各層の屈折率とその厚さが適切でないと、最低反射率が高くなり、広い波長領域において反射率を低くすることができず、反射スペクトルが図1に示すようなリップルと呼ばれるさざ波状を呈し、反射防止フィルムとしての適切な特性を示さない。したがって、リップルの小さいすなわち反射スペクトルが滑らかで上下方向への急激な変動のない反射防止フィルムが要望されている。

30

【0008】

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであって、塗工法で製造しているにもかかわらず最低反射率が低く、広い波長領域で反射率が低いという優れた反射防止性を有するばかりでなく、膜強度が強く、膜の密着性に優れた安価な反射防止フィルムを提供することを課題とする。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

即ち、本発明は、以下の(1)～(7)の反射防止フィルムに関する。

(1)透明基材フィルム上に、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、及び低屈折率層をこの順に塗工した反射防止フィルムにおいて、当該反射防止フィルムの反射スペクトルが、最低反射率0.5%以下であって、反射率1.0%以下の波長領域が連続して200nm以上あり、且つ波長500nmから600nmの範囲において、任意の3nm幅の波長領域を選択した場合の領域内の最大反射率と最小反射率とを結ぶ直線の傾きが0.25%/10nm～0.25%/10nmであり、しかも当該反射防止フィルムの表面抵抗率が $1.0E+10$  / 以下であることを特徴とする反射防止フィルム。

50

(2) 中屈折率層の屈折率が 1.58 ~ 1.73、膜厚が 60 ~ 90 nm であることを特徴とする (1) 記載の反射防止フィルム。

(3) 中屈折率層が ITO 微粒子を含有していることを特徴とする (1)、又は (2) 記載の反射防止フィルム。

(4) 高屈折率層の屈折率が 1.75 ~ 1.90、膜厚が 70 ~ 110 nm であることを特徴とする (1) 乃至 (3) のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(5) 高屈折率層が、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnS$ 、 $CeO_2$ 、 $SiO$ 、 $TiO$ 、 $Ti_2O_3$  及び  $Ti_2O_5$  から選ばれる金属酸化物微粒子の 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする (1) 乃至 (4) のいずれかに記載の反射防止フィルム。

(6) 低屈折率層の屈折率が 1.36 ~ 1.44、膜厚が 80 ~ 120 nm であることを特徴とする (1) 乃至 (5) のいずれかに記載の反射防止フィルム。 10

(7) 低屈折率層が、下記一般式 (I) で示される有機珪素化合物、もしくはこの重合体のいずれかからなる組成物と、平均粒子径が 5 nm ~ 200 nm で屈折率 1.34 ~ 1.44 の中空シリカ微粒子とからなるコーティング液を塗工してなるものであることを特徴とする (1) 乃至 (6) のいずれかに記載の反射防止フィルム。



但し、R、R' : アルキル基、アリル基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基

n = 0、1、2 または 3 の置換数

の反射防止フィルム。

#### 【発明の効果】

20

#### 【0010】

本発明は広い波長領域で反射率が低い多層反射防止フィルムを提供することができる。

本発明の反射防止フィルムは、最低反射率が 0.5% 以下で、広い波長領域で反射率が低いという反射防止フィルムとしての優れた特性を有するばかりでなく、膜強度にも優れた、帯電防止性をも有する。このような効果を有する反射防止フィルムは、所定の屈折率、および所定厚さのハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、及び低屈折率層をこの順に塗工することにより安価に製造することができる。さらに、上記反射防止フィルムを用いた液晶ディスプレイやプラズマディスプレイ等の表示装置は、外光の反射によるコントラスト低下や像の写り込みを防止するという優れた性能を有する。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

30

#### 【0011】

以下に、本発明を更に詳細に説明する。図 1 は、本発明の反射防止フィルムの断面を模式的に示した一例である。そして、本発明の反射防止フィルムは、透明基材フィルム 1 上に、ハードコート層 2、中屈折率層 3、高屈折率層 4、及び低屈折率層 5 がこの順序で積層された構成をしている。

#### 【0012】

本発明において、上記透明基材フィルム 1 としては、透明性のあるフィルムであればいずれのフィルムでもよく、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、アセテートブチレートセルロースフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリアクリルフィルム、ポリウレタンフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリブチレンテレフタレートフィルム、ポリカーボネートフィルム、ポリスルホンフィルム、環状ポリオレフィンフィルム、トリメチルペンテンフィルム、ポリエーテルケトンフィルム、(メタ)アクリロニトリルフィルム等が挙げられる。またその厚みも特段限定されるものではなく 8 μm ~ 1000 μm 程度のものを使用することができる。

40

#### 【0013】

上記透明基材フィルム 1 の表面に形成するハードコート層 2 としては、塗工して硬化させた後、硬くて優れた透明性を有するものであれば特段限定されるものではない。塗工液に使用される樹脂成分としては、例えばメラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキッド系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等の有機系樹脂や、オルガノアルコキシシラン系、ケイ酸塩系等の無機系樹脂から適宜選択することができ、中で

50

も前記透明基材フィルムが熱により変形しないように、常温で塗膜を硬化できるアクリル系の紫外線硬化性樹脂が好適に用いられる。

【0014】

アクリル系の紫外線硬化性樹脂としては、例えば、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート、アルキルアクリレート等を挙げることができ、速硬性による生産性の向上、省資源・省エネルギー、安全性、および外観性、耐摩耗性等の理由からこれらが好適に用いられる。さらに、屈折率を調節するための無機微粒子、光開始剤、分散剤等を添加することができる。

【0015】

さて、反射防止フィルムにおいて、ハードコート層の屈折率は反射スペクトルの形状に大きく影響する。すなわち、透明基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率との差が大きい場合は、リップルと呼ばれるさざ波状の反射スペクトルとなり好ましくない。本発明では、波長500nmから600nmの範囲において、任意の3nm幅の波長領域を選択した場合の領域内の最大反射率と最小反射率とを結ぶ直線の傾きが0.25%/10nm $\sim$ 0.25%/10nmであることが必須であるが、これは反射スペクトルのリップルが小さいか、もしくはリップルがない平滑で上下方向への急激な変動のない反射スペクトル曲線であることを意味している。反射スペクトルを上述したように平滑な曲線とするには、ハードコート層の屈折率と透明基材フィルムの屈折率との差を0.03以下、好ましくは0.02以下とする必要がある。

【0016】

このハードコート層2は、上述した樹脂成分、および無機微粒子や各種添加剤を適当な溶剤に溶解又は分散させて塗工液とし、この塗工液を前記透明基材フィルムに直接塗工して硬化させるか、或いは離型フィルムに塗工して硬化させた後、適当な接着剤を用いて前記透明基材フィルムに転写させて形成することもできる。塗工方法は特に限定されるものではなく、ロールコーター法、バーコーター法、ダイコーター法等通常の方法で塗工することができる。ハードコート層2の硬化には超高圧水銀灯、高圧水銀灯、低圧水銀灯、カーボンアーク、キセノンアーク、メタルハライドランプ等の光線から発する紫外線等が利用できる。

【0017】

このようにして得られたハードコート層2の膜厚は通常2 $\sim$ 10 $\mu$ mが好ましい。ハードコート層の膜厚が2 $\mu$ m以下の場合にはハードコート層の性能が充分発揮できないので好ましくなく、10 $\mu$ m以上になるとハードコート層を塗布したフィルムがカールしやすくなるので好ましくない。

【0018】

次に、本発明の中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層を形成する塗工液について詳述する。

本発明の中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層を形成する塗工液に使用する樹脂成分としては、例えばメラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、アルキッド系樹脂、エポキシ系樹脂、フッ素系樹脂、アクリル系樹脂、アクリルシリコン系樹脂等の有機系樹脂、オルガ

【0019】

これらのうち中屈折率層、および高屈折率層を形成する塗工液のバインダーとしてはアクリル系の紫外線硬化性樹脂、またはオルガノアルコキシシラン系、ケイ酸塩系等の無機バインダーが好ましい。アクリル系の紫外線硬化性樹脂としては、例えば、ポリエステルアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエーテルアクリレート、エポキシアクリレート、ポリブタジエンアクリレート、シリコンアクリレート、アルキルアクリレート等を挙げることができる。

【0020】

また、低屈折率層を形成する塗工液のバインダーとしては、屈折率の低いバインダーが

10

20

30

40

50

好ましく、具体的には、フッ素系樹脂、またはオルガノアルコキシシラン系、ケイ酸塩系等の無機バインダーが好ましい。

#### 【0021】

次に本発明の中屈折率層3、高屈折率層4、低屈折率層5の各層に用いられる塗工液について詳述する。

まず、本発明の反射防止フィルムにおいては、中屈折率層3の屈折率が1.58~1.73であることが好ましい。このような屈折率を有する塗工液を製造するには、上記バインダーに、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnS$ 、 $CeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_2O_5$ 、 $ZnO$ 、或いは導電性を有するITO（酸化インジウムに錫を添加したもの）やATO（酸化錫にアンチモンを添加したもの）等の金属酸化物微粒子を適宜組合せて配合し、所定の屈折率に調整するのが好ましい。中屈折率層の屈折率が1.58以下の場合には反射スペクトルの形状がV字型となって、低反射率を示す波長領域が狭くなるので好ましくない。また、その屈折率が1.73以上の場合にはW型の反射スペクトルとなり、同様に低反射率を示す波長領域が狭くなる、すなわち200nm未満となるので好ましくない。

10

#### 【0022】

これら金属酸化物微粒子の平均粒子径は、100nm以下、さらには50nm以下が好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒子径が100nmを超えると光の散乱が起こり、反射防止フィルムの透明性が低下するので好ましくない。さらに該塗工液には、これら金属酸化物微粒子を塗工液中へ安定に分散させておくための分散剤、バインダーを硬化させるための硬化剤を添加するのが好ましい。

20

#### 【0023】

本発明の反射防止フィルムにおいては表面抵抗率が $1.0E+10$  / 以下であることが必須であり、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層のいずれの層に帯電防止性を付与しても差し支えないが、特に、ハードコート層及び/又は中屈折率層3に帯電防止性を付与するのが好ましく、これらの層にITOやATO等の導電性金属酸化物微粒子を配合するのが好ましい。この場合、中屈折率層3はハードコート層に比べ膜厚が薄いためこれらの高価な導電性金属酸化物微粒子の使用量が少なくすむことから、中屈折率層3にはITO、ATO等の金属酸化物微粒子を配合するのが好ましい。さらに優れた静電防止効果を得るためには、中屈折率層3にITO微粒子を配合するのがより好ましい。

30

#### 【0024】

中屈折率層3の屈折率を調整するために配合する金属酸化物微粒子の配合割合は、バインダーと金属酸化物微粒子との合計量に対して95重量%以下が好ましい。金属酸化物微粒子の配合割合が95重量%を超えると、バインダーが不足し、ハードコート層と中屈折率層との密着性が悪くなり、さらにはバインダー不足により金属酸化物微粒子が欠落しやすくなるため好ましくない。また、金属酸化物微粒子としてITOを用いる場合、バインダーと金属酸化物微粒子との合計量に対するITOの配合割合は40~95重量%、さらには60~85重量%が好ましい。ITOの配合割合がこの値を下回ると、表面抵抗率が $1.0E+10$  / 以上となるので好ましくない。

#### 【0025】

また、本発明の反射防止フィルムにおける高屈折率層4の屈折率は1.75~1.90が好ましい。このような屈折率を有する塗工液を製造するには、上記バインダーへ、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnS$ 、 $CeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $Ti_2O_3$ 、 $Ti_2O_5$ 、導電性を有するITO、ATO等の金属酸化物微粒子を単独で、あるいは適宜組合せて配合し、所定の屈折率に調整するのが好ましい。高屈折率層の屈折率を1.75~1.90とすると、最低反射率0.5%以下で、反射率1.0%以下の波長領域が200nm以上である反射防止フィルムを得やすいので好ましい。

40

#### 【0026】

これら金属酸化物微粒子の平均粒子径は、中屈折率層用塗工液の場合と同様、100nm以下、さらには50nm以下が好ましい。金属酸化物微粒子の平均粒子径が100nm

50

を越えると光の散乱が起こり、反射防止フィルムの透明性が低下するので好ましくない。さらに該塗工液には、これら金属酸化物微粒子を塗工液中へ安定に分散させておくための分散剤、バインダーを硬化させるための硬化剤を添加するのが好ましい。

【0027】

高屈折率層用塗工剤中のバインダーと屈折率を調整するための金属酸化物微粒子との配合割合は、バインダー樹脂と金属酸化物微粒子との合計量に対して金属酸化物微粒子95重量%以下が好ましい。金属酸化物微粒子の配合割合が95重量%を超えると、バインダー樹脂が不足し、中屈折率層と高屈折率層との密着性が悪くなるため好ましくない。しかしながら、金属酸化物微粒子はバインダーより屈折率が高いため、高屈折率層の屈折率を高くするために、金属酸化物微粒子の配合量は、中屈折率層と高屈折率層との密着性が悪くならない範囲で多いほうが好ましい。金属酸化物微粒子の配合割合は、バインダーと金属酸化物微粒子との合計量に対して50~95重量%、さらには60~85重量%が好ましい。

10

【0028】

本発明の低屈折率層5の屈折率は1.36~1.44が好ましい。このような屈折率を有する塗工液は、バインダーとして屈折率の低いフッ素系樹脂、またはオルガノアルコキシシラン系、ケイ酸塩系等の無機バインダー、屈折率を下げるためにSiO<sub>2</sub>、中空シリカ、フッ化マグネシウム等の無機微粒子を用いることができ、無機微粒子を適宜組合せて所定の屈折率に調整するのが好ましい。低屈折率層の屈折率を1.36~1.44とすれば、最低反射率0.5%以下で、且つ反射率1.0%以下の波長領域が200nm以上である反射防止フィルムを得やすいので好ましい。

20

【0029】

これら無機微粒子の平均粒子径は、中屈折率層用塗工液の場合と同様、100nm以下、さらには50nm以下が好ましい。無機微粒子の平均粒子径が100nmを超えると光の散乱が起こり、反射防止フィルムの透明性が低下するので好ましくない。さらに該塗工液には、これら無機微粒子を塗工液中へ安定に分散させておくための分散剤、バインダーを硬化させるための硬化剤を添加するのが好ましい。

本発明の低屈折率層5の好ましい例は、低屈折率層が、下記一般式(1)で示される有機珪素化合物、もしくはこの重合体のいずれかからなる組成物と、平均粒子径が5nm~200nmで屈折率1.34~1.44の中空シリカ微粒子とからなるコーティング液を塗工してなるものである。

30



但し、R、R'：アルキル基、アリル基、ビニル基、アクリル基等の炭化水素基

n = 0、1、2または3の置換数

【0030】

低屈折率層用塗工剤中のバインダーと屈折率を調整するための無機微粒子との配合割合は、バインダーと無機微粒子との合計量に対して90重量%以下が好ましい。無機微粒子の配合割合が90重量%を超えると、バインダーが不足し、高屈折率層と低屈折率層との密着性が悪くなるため好ましくない。しかしながら、無機微粒子はバインダーより屈折率が低いので、低屈折率層の屈折率を低くするために、無機微粒子の配合量は、高屈折率層と低屈折率層との密着性が悪くならない範囲で多いほうが好ましい。バインダーと無機微粒子との合計量に対する無機微粒子の割合は60~90重量%、さらには70~85重量%が好ましい。

40

【0031】

本発明の反射防止膜は、透明基材フィルム上へ、ハードコート層、中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層をこの順に塗工するのであるが、塗工液の濡れ性を良くするために、透明基材フィルム表面、ハードコート層表面、中屈折率層表面、および高屈折率層表面を塗工前に表面処理しておくのが好ましい。表面処理方法としては、コロナ処理、グロー放電処理、UV処理、EB処理、プラズマ処理、エキシマレーザー処理、またはアルカリ処理等があり、コストと効果の面からコロナ処理、プラズマ処理、エキシマレーザー処

50

理が好ましい。

【0032】

なお、ハードコート層、中屈折率層3、高屈折率層4、および低屈折率層5の塗工方法としては、ロールコーター、バーコーター、ダイコーター等が使用でき、塗工して、乾燥した後、加熱硬化、もしくは紫外線照射硬化することによって塗膜を形成することができる。乾燥、および加熱硬化の温度は、150以下、さらには120以下で行うのが好ましい。

【0033】

反射防止フィルムの反射防止性能は、各層の屈折率の設定も重要であるが、各層の厚みも重要である。すなわち、中屈折率層の屈折率は1.58~1.73、膜厚は60~90nmが好ましく、高屈折率層の屈折率は1.75~1.90、膜厚は70~110nmが好ましく、低屈折率層の屈折率は1.36~1.44、膜厚は80~120nmが好ましい。

10

【0034】

本発明を詳細に説明するために、以下に実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0035】

透明基材フィルムとして、厚さ80 $\mu$ m、屈折率1.49のトリアセチルセルロースフィルムを用いた。

20

【0036】

<ハードコート層用塗工液Aの調製>

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物225重量部、光重合開始剤(商品名:イルガキュアー187、チバスペシャリティーケミカルズ株製)9.0重量部、光増感剤(商品名:カヤキュアーDETX、日本化薬株製)6.0重量部、コロイダルシリカ(平均粒子径40 $\mu$ m)75重量部を685重量部のイソプロピルアルコール/エタノール=70/30質量%の混合溶剤に溶解した。この溶液を2.5 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過し、30%濃度、屈折率1.50のハードコート層用塗工液Aを得た。

【0037】

<ハードコート層用塗工液Bの調製>

ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートとの混合物300重量部、光重合開始剤(商品名:イルガキュアー187、チバスペシャリティーケミカルズ株製)9.0重量部、光増感剤(商品名:カヤキュアーDETX、日本化薬株製)6.0重量部を685重量部のイソプロピルアルコール/エタノール=70/30質量%の混合溶剤に溶解した。この溶液を2.5 $\mu$ mのポリプロピレン製フィルターでろ過し、30%濃度、屈折率1.53のハードコート層用塗工液Bを得た。

30

【0038】

<中屈折率層用塗工液Aの調製>

ITO微粒子(商品名:パストランITO、三井金属株製)300重量部、分散剤(商品名:フローレンWK-10、共栄社化学株製)30重量部、イソプロピルアルコール670重量部をダイノミルで分散し、遠心分離機により粗大粒子を除去、平均粒子径50nmの分散液を得た。これにウレタンアクリレート(ダイセル・ユーシービー株製)37.5重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート37.5重量部そして光重合開始剤(商品名:イルガキュアー184、チバスペシャリティーケミカルズ株製)3.8重量部を加え、イソプロピルアルコール/エタノール=70/30質量%の混合溶剤で5%濃度、屈折率1.65の中屈折率層用塗工液Aを得た。

40

【0039】

<中屈折率層用塗工液Bの調製>

ITO微粒子(商品名:パストランITO、三井金属株製)230重量部、分散剤(商

50

品名：フローレンWK-10、共栄社化学株製) 30重量部、イソプロピルアルコール670重量部をダイノミルで分散し、遠心分離機により粗大粒子を除去、平均粒子径50nmの分散液を得た。これにウレタンアクリレート(ダイセル・ユーシービー株製)107.5重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート37.5重量部そして光重合開始剤(商品名：イルガキュアー184、チバスペシャリティケミカルズ株製)3.8重量部を加え、イソプロピルアルコール/エタノール=70/30質量%の混合溶剤で5%濃度、屈折率1.56の中屈折率層用塗工液Bを得た。

#### 【0040】

<高屈折率層用塗工剤の調製>

酸化チタン(商品名：酸化チタンTTO51(C)、石原テクノ株製)250重量部、分散剤(商品名：フローレンWK-10、共栄社化学株製)50重量部、イソプロピルアルコール700重量部をダイノミルで分散し、遠心分離機により粗大粒子を除去、平均粒子径40nmの分散液を得た。これにウレタンアクリレート(ダイセル・ユーシービー株製)32.5重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート30.0重量部そして光重合開始剤(商品名：イルガキュアー184、チバスペシャリティケミカルズ株製)3.2重量部を加え、イソプロピルアルコール/エタノール=70/30質量%の混合溶剤で5%濃度、屈折率1.80の高屈折率層用塗工液を得た。

10

#### 【0041】

<低屈折率層用塗工液Aの調整>

テトラメトキシシラン152重量部にメタノール412部を加え、さらに水18重量部及び0.01Nの塩酸18重量部を混合、これを25の高温槽中で2時間攪拌し、シリカバインダーを得た。それに対し平均粒子径60nm屈折率1.36の中空シリカを用い、中空シリカ/シリカバインダー(縮合化合物換算)が固形分基準で重量比が80/20になるように添加し、メタノールで希釈、全固形分が2%濃度、屈折率1.40の低屈折率層用塗工液Aを得た。

20

#### 【0042】

<低屈折率層用塗工液Bの調整>

テトラメトキシシラン152重量部にメタノール412部を加え、さらに水18重量部及び0.01Nの塩酸18重量部を混合し、これを25の高温槽中で2時間攪拌後、メタノールで希釈し、全固形分が2%濃度、屈折率1.46の低屈折率層用塗工液Bを得た。

30

#### 【0043】

<本発明の反射防止フィルムの製造>

トリアセチルセルロースフィルム上に、マイクログラビアを用いてハードコート層用塗工液Aを塗工し、80で乾燥後、紫外線を照射し、厚さ6 $\mu$ mのハードコート層を形成した。次いで、このハードコート層上に、マイクログラビアを用いて中屈折率層用塗工液Aを塗工し、80で乾燥後、紫外線を照射し、厚さ75nm、屈折率1.65の中屈折率層を形成後、中屈折率層上にコロナ放電処理を行い、表面接触角を20 $^{\circ}$ とした。

#### 【0044】

上記中屈折率層上に、マイクログラビア法を用いて高屈折率層用塗工液Aを塗工し、80で乾燥後、紫外線を照射し、厚さ95nm、屈折率1.80の高屈折率層を形成し、さらに、高屈折率層上に、マイクログラビア法を用いて低屈折率層用塗工液Aを塗工し、120で乾燥、厚さ95nm、屈折率1.40よりなる反射防止フィルムを製造した。得られたフィルムの各層の厚さ、屈折率、最低反射率、反射率1.0%以下の波長領域、反射スペクトルの傾き、表面抵抗率、密着性を表1に、反射スペクトルを図1に示す。

40

#### 【0045】

本発明において、反射防止フィルムの各特性は以下の方法で測定し評価した。

#### フィルムの各層の厚さ及び屈折率

薄膜測定装置F-20(松下インターテクノ製)を用いて反射防止フィルムの各層の厚さ及び屈折率を測定した。

50

### 表面抵抗率

超高抵抗計 R 8 3 4 0 A (アドバンテスト製) を用いて、20 50% RH の雰囲気  
下で反射防止フィルムの表面抵抗率を測定した。

【0046】

### 反射率

分光光度計 UV - 2 4 5 0 (島津製作所製) を用い、360 ~ 800 nm の波長領域に  
おける反射角 12° の反射スペクトルを測定し、下記の項目について評価した。

(1) 最低反射率

上記反射スペクトルにおける最低の反射率

(2) 反射率 1.0% 以下の波長領域

上記反射スペクトルにおいて連続して反射率が 1.0% 以下を示す波長領域 (nm) で  
ある。

(3) 反射スペクトルの最大傾き、最小傾き

上記反射スペクトルにおいて、波長 500 nm から 600 nm の範囲における任意の 3  
nm 幅の波長領域を選択した場合の領域内の最大反射率と最小反射率とを結ぶ直線の傾き  
を測定して、その最大値を最大傾き、最小値を最小傾きとした。

【0047】

### 密着性 (基盤目テープ剥離試験)

反射防止フィルムに密着させたセロハンテープを剥離し、100 マスの内、剥離しない  
マス目の数で表した。

【比較例 1】

【0048】

実施例 1 の中屈折率層用塗工剤 A の代わりに中屈折率用塗工剤 B を用いた以外は実施例  
1 と同様にして反射防止フィルムを製造した。実施例 1 と同様にして測定し得られたフィ  
ルムの各層の厚さ、屈折率、最低反射率、反射率 1.0% 以下の波長領域、反射スペク  
トルの傾き、表面抵抗率、密着性を表 1 に併せて示す。

【比較例 2】

【0049】

実施例 1 のハードコート用塗工剤 A の代わりにハードコート用塗工剤 B を用いた以外は  
実施例 1 と同様にして反射防止フィルムを得た。実施例 1 と同様にして測定し得られたフ  
ィルムの各層の厚さ、屈折率、最低反射率、反射率 1.0% 以下の波長領域、反射スペク  
トルの傾き、表面抵抗率、密着性を表 1 に併せて示す。

【比較例 3】

【0050】

実施例 1 の低屈折率剤用塗工剤 A の代わりに低屈折率用塗工剤 B を用いた以外は実施例  
1 と同様にして反射防止フィルムを得た。実施例 1 と同様にして測定し得られたフィ  
ルムの各層の厚さ、屈折率、最低反射率、反射率 1.0% 以下の波長領域、反射スペク  
トルの傾き、表面抵抗率、密着性を表 1 に併せて示す。

【0051】

10

20

30

【表 1】

|                            |                     | 実施例 1       | 比較例 1       | 比較例 2       | 比較例 3       |
|----------------------------|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| ハードコート層                    | 屈折率                 | 1.50        | 1.50        | 1.53        | 1.50        |
|                            | 厚さ( $\mu\text{m}$ ) | 6.0         | 6.0         | 6.0         | 6.0         |
| 中屈折層                       | 屈折率                 | 1.65        | 1.56        | 1.65        | 1.65        |
|                            | 厚さ(nm)              | 75          | 75          | 75          | 75          |
| 高屈折率層                      | 屈折率                 | 1.80        | 1.80        | 1.80        | 1.80        |
|                            | 厚さ(nm)              | 95          | 95          | 95          | 95          |
| 低屈折率層                      | 屈折率                 | 1.40        | 1.40        | 1.40        | 1.46        |
|                            | 厚さ(nm)              | 95          | 93          | 95          | 95          |
| 最低反射率 (%)                  |                     | 0.30        | 0.02        | 0.30        | 0.65        |
| 反射率 1.0%以下の波長領域 (nm)       |                     | 280         | 175         | 230         | 235         |
| 反射率曲線の傾き (%/10nm)          | 最大                  | 0.11        | 0.19        | 0.35        | 0.24        |
|                            | 最小                  | -0.12       | -0.30       | -0.50       | -0.25       |
| 表面抵抗率 ( $\Omega/\square$ ) |                     | 1.8E+8      | 8.7E+9      | 2.2E+8      | 2.3E+8      |
| 密着性 (基盤目テープ剥離試験)           |                     | 100/<br>100 | 100/<br>100 | 100/<br>100 | 100/<br>100 |

10

## 【0052】

表 1 の結果から明らかなように、中屈折率層、高屈折率層、および低屈折率層、各層の屈折率と厚さを所定の範囲にすれば最低反射率を 0.5% 以下、反射率 1.0% 以下の波長領域が 200 nm 以上ある広い波長領域で反射率が低く、密着性も良好な反射防止フィルムが得られ、透明基材フィルムの屈折率とハードコート層の屈折率の差を小さくすると滑らかな曲線を有する反射スペクトルの反射防止フィルムを製造できることがわかる。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0053】

本発明の反射防止フィルムは、塗工法で製造されるため安価であり、且つ最低反射率が小さく、広い波長領域で反射率が低く、反射防止層の密着性も良好な極めて優れた特性を有するため、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ等の反射防止フィルムとして有用である。

30

## 【図面の簡単な説明】

## 【0054】

【図 1】本発明の反射防止フィルムの実施の形態を示す模式的な断面図である。

【図 2】実施例 1 で得られた反射防止フィルムの反射スペクトルであり、反射スペクトルの傾き、および反射率 1.0% 以下の波長領域を示す図である。

【図 3】反射スペクトルの傾きの求め方を示す拡大図である。

## 【符号の説明】

## 【0055】

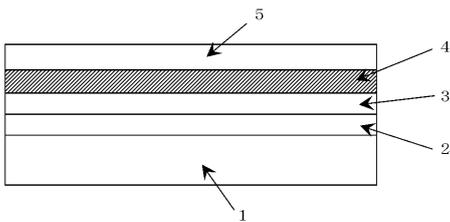
- 1 透明基材フィルム
- 2 ハードコート層
- 3 中屈折率層
- 4 高屈折率層
- 5 低屈折率層
- 6 反射スペクトル
- 7 反射スペクトルの最大傾き
- 8 反射スペクトルの最小傾き
- 9 反射率 1.0% 以下の波長領域
- 10 選択した波長領域内の最大反射率
- 11 選択した波長領域内の最小反射率
- 12 3 nm

40

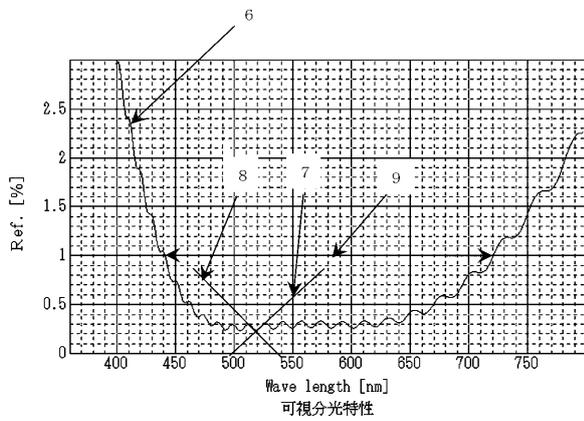
50

1 3 任意の 3 n m 幅の波長領域を選択した場合の領域内の最大反射率と最小反射率とを結ぶ直線の傾き

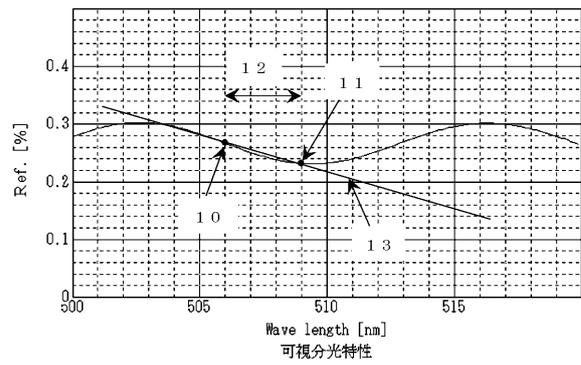
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



## フロントページの続き

(72)発明者 安良田 悟  
兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 0 1 御国色素株式会社内

(72)発明者 久保田 豊  
兵庫県姫路市御国野町国分寺 1 0 1 御国色素株式会社内

(72)発明者 田中 治  
香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地 大倉工業株式会社内

(72)発明者 吾妻 俊良  
香川県丸亀市中津町 1 5 1 5 番地 大倉工業株式会社内

Fターム(参考) 2K009 AA06 AA15 BB14 BB24 BB28 CC03 CC09 CC24 CC42 DD02  
DD05 DD17  
4F100 AA20 AA20D AA21D AA25D AA27D AA33C AH06E AJ06 AK25 AL05E  
AT00A BA05 BA07 BA10A BA10E BA25 DE01E EH46 EH462 EJ54  
EJ542 EJ86 EJ862 GB41 JK01 JK12B JL11 JM01E JM02B JM02E  
JN01A JN06 JN18C JN18D JN18E YY00C YY00D YY00E