

(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2013-205745

(P2013-205745A)

(43) 公開日 平成25年10月7日(2013.10.7)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/11 (2006.01)	G02B 1/10 A	2H191
G02F 1/1335 (2006.01)	G02F 1/1335	2K009
B32B 27/00 (2006.01)	G02F 1/1335 510	4F100
	B32B 27/00 N	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2012-76750 (P2012-76750)
 (22) 出願日 平成24年3月29日 (2012. 3. 29)

(71) 出願人 000003193
 凸版印刷株式会社
 東京都台東区台東1丁目5番1号
 (74) 代理人 110001276
 特許業務法人 小笠原特許事務所
 (72) 発明者 尾▲崎▼ 幸子
 東京都台東区台東1丁目5番1号 凸版印刷株式会社内
 Fターム(参考) 2H191 FA22X FA22Z FA40X FD07
 2K009 AA04 AA15 BB28 CC24 DD02
 DD05 EE00
 4F100 AS00D AT00A AT00E BA03 BA05
 EH56B EJ53B GB41 JK12B JN01A
 JN01E JN18C YY00B

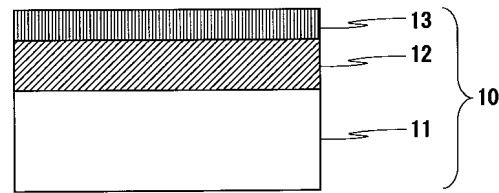
(54) 【発明の名称】 反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイ

(57) 【要約】

【課題】 酸化处理の際に保護フィルムを必要とせず、かつ酸化处理前後でハードコート層および低屈折率層の性能が劣化しない反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに該反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイを提供する。

【解決手段】 透明基材の少なくとも片面に、ハードコート層と低屈折率層とが順次積層されており、該ハードコート層の最表面からの深さ300nmにおける表面硬度が0.6~0.8GPaで、該表面硬度と最表面からの深さ50nmにおける表面硬度との比(/)が0.6~1.0であり、該ハードコート層に該低屈折率層を積層した塗膜生成物がアルカリ耐性を有する反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに該反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイ。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

透明基材の少なくとも片面に、ハードコート層と低屈折率層とが順次積層された反射防止フィルムにおいて、
前記ハードコート層の最表面からの深さ300nmにおける表面硬度が0.6~0.8GPaであり、かつ、該表面硬度と最表面からの深さ50nmにおける表面硬度との比(/)が0.6~1.0であり、
前記ハードコート層に前記低屈折率層を積層した塗膜生成物がアルカリ耐性を有することを特徴とする、反射防止フィルム。

【請求項 2】

ハードコート層の最表面からの深さ50nmから300nmの間における表面硬度が、最表面からの深さに比例して連続的に上昇することを特徴とする、請求項1に記載の反射防止フィルム。

【請求項 3】

請求項1または2に記載の反射防止フィルムを備え、該反射防止フィルムにおけるハードコート層と反対側の透明基材面側に、偏光層と第2の透明基材とを順に備えたことを特徴とする、反射防止性偏光板。

【請求項 4】

少なくとも反射防止性偏光板と、液晶セルと、第2の偏光板と、バックライトユニットとを順に備えた透過型液晶ディスプレイであって
前記反射防止性偏光板が、請求項3に記載の反射防止性偏光板であることを特徴とする、透過型液晶ディスプレイ。

【請求項 5】

透明基材の少なくとも片面に、ハードコート層と低屈折率層とが順次積層された反射防止フィルムの製造方法であって、
前記透明基材上に、電離放射線硬化型材料を含むハードコート層形成用塗液を塗布し、塗膜を形成する工程と、
前記塗膜に対して、酸素濃度が500~2000ppmとなるように電離放射線照射を行ってハードコート層を形成する工程と、
前記工程で形成されたハードコート層上に、低屈折率層を形成する工程と
を備えることを特徴とする、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、反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイに関する。さらには、例えばCRTディスプレイ、液晶ディスプレイ、プラズマディスプレイ、ELディスプレイ等の画像表示装置、またガラスやプラスチックフィルムからなるウィンドウ、光学レンズ、眼鏡等の表面に使用される反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに該反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイに関する。

【背景技術】**【0002】**

一般に、画像表示装置においては、外光が表示画面上に映りこむことによって画像を認識しづらくなるという問題がある。さらに、近年では、屋内だけでなく屋外にも画像表示装置が持ち出される機会が増加し、表示画面上への外光の映り込みや高度な耐久性がより重要な問題になっている。

【0003】

ところで、この表示画面上への映りこみは、反射率を低下させることによって解決される。そのために、屈折率の異なる層を積層した反射防止フィルムが用いられており、このような反射防止フィルムでは、層数が増加するほど反射防止性能は向上する。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 4 】

しかし、層数の増加とともにコストも上昇するため、コストを抑えつつ単層よりも良好な反射防止性能を発揮する2層または3層の積層体が反射防止フィルムとして使用されることが多い。これらの中でも、2層構成の場合、高屈折率材料を第1層として基材側に堆積し、低屈折率材料を第2層である最外層に用いた構成が一般的であり、反射防止性能が良好である。

【 0 0 0 5 】

反射防止フィルムを製造する際には、物理蒸着（PVD）法や化学蒸着（CVD）法等のドライコーティング法と、ウェットコーティング法とが知られている。ドライコーティング法の場合は、ウェットコーティング法では困難な高屈折率層の膜厚を精密に制御できるといった利点がある。

10

【 0 0 0 6 】

反射防止フィルムをディスプレイ表面に設けることにより、その反射防止性能によって、外光の反射を抑制することができ、明所でのコントラストを向上させることができる。また、同時に透過率を向上させることができることから、画像をより明るく表示可能にすることができる。さらに、バックライトの出力を抑える等の省エネ効果も期待できる。

【 0 0 0 7 】

このような反射防止フィルムにおいては、透明基材上に形成するハードコート層により、表面硬度が付与されている。ハードコート層は、一般にアクリル多官能化合物の重合体からなり、アクリル樹脂の特性により、表面硬度や耐擦傷性を有するが、絶縁性が高いために帯電しやすく、ハードコート層を設けた製品表面への埃等の付着や、帯電による走行不良等の問題を抱えている。このため、透明基材上にハードコート層と反射防止層とを備える反射防止フィルムにおいては、ハードコート層に帯電防止機能を付与方法が提案されている（例えば、特許文献1参照）。

20

【 0 0 0 8 】

ところで、このような反射防止フィルムは、そのトリアセチルセルロースフィルム（以下、TACフィルムともいう）等の透明基材の一方の面にハードコート層と反射防止層とが順に備えられており、反射防止層非形成面側に第1の偏光層と第2の透明基材とを順に備えた、画像表示装置の一部である偏光板に用いられている。この偏光板の偏光層は、主として延伸配向したポリビニルアルコールフィルムおよびその誘導体をヨウ素で染色することにより偏光機能が付与され、染色の際、ヨウ素は吸着・配向することによって偏光性能を発揮している。

30

【 0 0 0 9 】

鹼化処理の工程は、TACフィルムにハードコート層および反射防止層を積層した後に実施する場合と、予めTACフィルムに鹼化処理を行い、その後、ハードコート層および反射防止層を形成する場合とがある。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 0 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 0 0 - 3 2 1 4 2 8 号 公 報

40

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 1 】

ところが、前者のようにハードコート層および反射防止層を形成した後に鹼化処理を行う場合、ハードコート層または反射防止層がアルカリ液に侵食され、その機能が十分に発揮されないという現象が起きてしまう。また、侵食を防止するために、通常はハードコート層または反射防止層の上に保護フィルムを貼合するが、鹼化処理後に保護フィルムは除去されるため、コストが上昇してしまう。一方、後者のように予めTAVフィルムに鹼化処理を行い、その後、ハードコート層および反射防止層を形成する際に、ハードコート層を電離放射線硬化型樹脂により形成しようとする場合、ハードコート層のTACフィルム

50

に対する密着性が悪いという問題がある。

【0012】

そこで、本発明では、鹼化処理の際に保護フィルムを必要とせず、かつ鹼化処理前後でハードコート層および反射防止層の性能が劣化しない反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに該反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイ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】

【0013】

本発明の反射防止フィルムは、透明基材の少なくとも片面に、ハードコート層と低屈折率層とが順次積層されたものであり、該ハードコート層の最表面からの深さ300nmにおける表面硬度が0.6~0.8GPaであり、かつ、該表面硬度と最表面からの深さ50nmにおける表面硬度との比(/)が0.6~1.0であり、該ハードコート層に該低屈折率層を積層した塗膜生成物がアルカリ耐性を有することを特徴とする。

10

【0014】

本発明の反射防止フィルムでは、ハードコート層の最表面からの深さ50nmから300nmの間における表面硬度が、最表面からの深さに比例して連続的に上昇することが好ましい。

【0015】

また本発明の反射防止性偏光板は、前記反射防止フィルムを備え、該反射防止フィルムにおけるハードコート層と反対側の透明基材面側に、偏光層と第2の透明基材とを順に備えたことを特徴とする。

20

【0016】

また本発明の透過型液晶ディスプレイは、少なくとも反射防止性偏光板と、液晶セルと、第2の偏光板と、バックライトユニットとを順に備えており、該反射防止性偏光板が、前記反射防止性偏光板であることを特徴とする。

【0017】

さらに本発明の反射防止フィルムの製造方法は、透明基材の少なくとも片面に、ハードコート層と低屈折率層とが順次積層された前記反射防止フィルムの製造方法であり、該透明基材上に、電離放射線硬化型材料を含むハードコート層形成用塗液を塗布し、塗膜を形成する工程と、該塗膜に対して、酸素濃度が500~2000ppmとなるように電離放射線照射を行ってハードコート層を形成する工程と、該工程で形成されたハードコート層上に、低屈折率層を形成する工程とを備えることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【0018】

本発明によれば、鹼化処理の際に保護フィルムを必要とせず、かつ鹼化処理前後でハードコート層および低屈折率層の性能が劣化しない反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに該反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0019】

40

【図1】本発明の実施の形態1に係る反射防止フィルムを示す概略断面図

【図2】本発明の実施の形態2に係る、反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板を示す概略断面図

【図3】(a)および(b)は、本発明の実施の形態3に係る、反射防止フィルムを有する反射防止性偏光板を備えた透過型液晶ディスプレイを示す概略断面図

【発明を実施するための形態】

【0020】

以下、本発明の実施の形態に係る反射防止フィルムおよびその製造方法、ならびに該反射防止フィルムを備えた反射防止性偏光板および透過型液晶ディスプレイについて図面を参照して説明する。

50

【 0 0 2 1 】

(実施の形態 1)

図 1 は、本発明の一実施形態である実施の形態 1 に係る反射防止フィルムを示す概略断面図である。図 1 に示すように、本発明の実施の形態 1 に係る反射防止フィルム 1 0 は、透明基材 1 1、ハードコート層 1 2 および低屈折率層 1 3 を備えており、透明基材 1 1 上にハードコート層 1 2 および低屈折率層 1 3 が順に積層されている。このうち低屈折率層 1 3 は、最表面を形成する。

【 0 0 2 2 】

ここで、ハードコート層 1 2 を設けることにより、その表面に高い表面硬度を付与することができ、耐擦傷性に優れた反射防止フィルム 1 0 とすることができる。また、後述するように、4 級アンモニウム塩を用いてハードコート層 1 2 を形成することにより、帯電防止性をより向上させることができる。

10

【 0 0 2 3 】

まず、透明基材 1 1 について説明する。透明基材 1 1 としては、プラスチックフィルムを好適に用いることができる。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエーテルサルホン (PES)、ポリスチレン (PS)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリアリレート (PAR)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリカーボネート (PC)、ポリエチレン (PE)、ポリプロピレン (PP)、ナイロン 6 等のポリアミド (PA)、ポリイミド (PI)、トリアセチルセルロース (TAC) 等のセルロース系樹脂フィルム、ポリウレタン (PUR)、ポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系樹脂、ポリ塩化ビニル (PVC) 等のビニル化合物、ポリアクリル酸 (PMMA)、ポリアクリル酸エステル、ポリアクリロニトリル、ビニル化合物の付加重合体、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリ塩化ビニリデン等のビニリデン化合物、フッ化ビニリデン/トリフルオロエチレン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体等のビニル化合物またはフッ素系化合物の共重合体、ポリエチレンオキシド等のポリエーテル、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルブチラール等を用いることができるが、これらに限定されるものではなく、機械的強度や寸法安定性に優れるものであればよい。また、密着性を向上させるために、前処理としてコロナ処理、低温プラズマ処理等を施しておいてもよい。

20

【 0 0 2 4 】

前記プラスチックフィルムの中でも、複屈折が少なく透明性が良好であるトリアセチルセルロースフィルム (TAC フィルム) を用いることが特に好ましい。

30

【 0 0 2 5 】

次に、ハードコート層 1 2 について説明する。ハードコート層 1 2 は、前記透明基材 1 1 上に形成されるものであり、例えば紫外線硬化型材料、電子線硬化型材料等の電離放射線硬化型材料を含むハードコート層形成用塗液を透明基材 1 1 上に塗布して塗膜を形成した後、加熱乾燥により塗膜中の溶媒を揮発させ、その後、紫外線、電子線等の電離放射線を照射することにより塗膜を硬化させて形成することができる。

【 0 0 2 6 】

前記紫外線硬化型材料としては、アクリル系材料を用いることができる。アクリル系材料としては、多価アルコールの (メタ) アクリル酸エステルのような多官能の (メタ) アクリレート化合物、ジイソシアネートと多価アルコール及び (メタ) アクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン (メタ) アクリレート化合物を使用することができる。

40

【 0 0 2 7 】

なお、本明細書において「(メタ) アクリ」とは「アクリ」と「メタクリ」の両方を示している。たとえば「ウレタン (メタ) アクリレート」は「ウレタンアクリレート」と「ウレタンメタアクリレート」の両方を示している。

【 0 0 2 8 】

紫外線硬化型材料としては、例えば、ポリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレー

50

トヘキサンジオール(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(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、1、6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等が挙げられる。特に本発明では、官能基を3つ以上有する紫外線硬化型材料を用いることが好ましく、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等を用いることが好ましい。官能基が2つ以下の場合、硬度が低く、作業性が低下する恐れがある。

【0029】

アクリル系材料の中でも、所望する分子量、分子構造を設計することができ、形成されるハードコート層の物性のバランスを容易にとることが可能であるという点から、多官能のウレタンアクリレートを好適に用いることができる。ウレタンアクリレートは、多価アルコール、多価イソシアネート及び水酸基含有アクリレートを反応させることによって得られる。具体的には、UA-306H、UA-306T、UA-306L等(いずれも、共栄社化学(株)製)、UV-1700B、UV-6300B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7640B、UV-7650B等(いずれも、日本合成化学工業(株)製)、U-4HA、U-6HA、UA-100H、U-6LPA、U-15HA、UA-32P、U-324A等(いずれも、新中村化学工業(株)製)、Ebecryl-1290、Ebecryl-1290K、Ebecryl-5129等(いずれも、ダイセル・ユーシービー(株)製)、UN-3220HA、UN-3220HB、UN-3220HC、UN-3220HS等(いずれも、根上工業(株)製)を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0030】

またこれらの他にも、電離放射線硬化型材料として、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセター樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等を使用することができる。

【0031】

ハードコート層に帯電防止性能を付与するには、4級アンモニウム塩材料を用いるほか、金属粒子や金属酸化物粒子等の導電性粒子を用いることができるが、これらの導電性粒子を用いた場合には、反射防止フィルムの全光線透過率が低下する恐れがあるので、本発明では4級アンモニウム塩材料を用いることが好ましい。

【0032】

前記4級アンモニウム塩材料として、4級アンモニウム塩を官能基として分子内に含むアクリル系材料を好適に用いることができる。4級アンモニウム塩材料は、 $-N^+X^-$ の構造を示し、4級アンモニウムカチオン($-N^+$)とアニオン(X^-)とを備えることにより、ハードコート層に導電性を発現させる。なお、 X^- としては、例えば、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 F^- 、 HSO_4^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 、 $H_2PO_4^-$ 、 SO_3^- 、 OH^- 等を挙げることができる。

【0033】

4級アンモニウム塩を官能基として分子内に含むアクリル系材料としては、4級アンモニウム塩($-N^+X^-$)を官能基として分子内に含む多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステルのような単官能または多官能の(メタ)アクリレート化合物、ジイソシアネートと多価アルコール及び(メタ)アクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。

【0034】

4級アンモニウム塩を官能基として分子内に含むアクリル系材料として、具体的には、ライトエステルDQ-100(共栄社化学(株)製)等を用いることができる。

【0035】

またハードコート層形成用塗液には、炭素-炭素不飽和二重結合を備えるアミド化合物を添加してもよい。炭素-炭素不飽和二重結合を備えるアミド化合物とは、一分子内に1以上のアミド基および1以上の重合性基を有するモノマーである。具体的には、(メタ)

アクリルアミド、N - メチロール (メタ) アクリルアミド、N , N - ジメチル (メタ) アクリルアミド、N , N - ジブチル (メタ) アクリルアミド、N , N - ジオクチル (メタ) アクリルアミド、N - モノブチル (メタ) アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) アクリルアミド、N - (2 - ヒドロキシエチル) メタクリルアミド (メタ) アクリロイルモルホリン等のアクリル系化合物、N - ビニルホルムアミド、2 - プロペニルホルムアミド、N - ビニルピロリドン、N - ビニル - - カプロラクタム等のビニル系化合物が挙げられる。

【 0 0 3 6 】

さらにハードコート層形成用塗液には光重合開始剤を添加することができる。光重合開始剤としては、紫外線が照射された際にラジカルを発生するものであればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等を用いることができる。光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化型材料 1 0 0 重量部に対して、好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 重量部、さらに好ましくは 1 ~ 7 重量部である。

10

【 0 0 3 7 】

ハードコート層形成用塗液は、通常、揮発性溶媒に希釈して透明基材に塗布される。希釈溶媒には特に限定がないが、塗液の安定性、ハードコート層の濡れ性、揮発性等を考慮して、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2 - メトキシエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、N - メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等を用いることが好ましい。また、溶媒は 1 種類のみならず 2 種類以上の混合物として用いることも可能である。

20

【 0 0 3 8 】

ハードコート層形成用塗液の塗布方法としては、例えば、ロールコーター、リバーロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ナイフコーター、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、ディップコーターを用いた塗布方法を用いることができる。

30

【 0 0 3 9 】

例えば前記方法にて透明基材 1 1 上にハードコート層形成用塗液を塗布して形成された塗膜に、紫外線、電子線等の電離放射線を照射することにより塗膜を硬化させ、ハードコート層 1 2 を形成することができる。

【 0 0 4 0 】

例えば塗膜に紫外線を照射する場合、紫外線を発生する光源としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電管等を用いることができる。

【 0 0 4 1 】

塗膜に電離放射線照射を行う際には、酸素濃度が 5 0 0 ~ 2 0 0 0 p p m、好ましくは 7 0 0 ~ 1 5 0 0 p p m となるようにする。酸素濃度が 5 0 0 p p m 未満である場合、ハードコート層の表面近傍の表面硬度が不十分となる。一方、酸素濃度が 2 0 0 0 p p m を超える場合、ハードコート層の表面近傍の表面硬度が高くなり、耐鹼化性が消失してしまう。例えば N₂ ガス等の不活性ガスを導入することにより、酸素濃度を 5 0 0 ~ 2 0 0 0 p p m とすることができる。

40

【 0 0 4 2 】

かくして得られるハードコート層 1 2 の膜厚には特に限定がないが、5 ~ 1 2 μ m であることが好ましい。ハードコート層 1 2 は、透明基材 1 1 の表面硬度を向上させ、鉛筆等の荷重のかかる引っ掻きによる傷を付きにくくすることができるものであり、透明基材 1

50

1の屈曲により、後述する低屈折率層13とともにクラックが入るのが抑制され、反射防止フィルム10の機械的強度が改善される。

【0043】

ここで、反射防止フィルムと偏光層とを貼合させて偏光板とするにあたって、通常、偏光層との接着性を向上させるために、反射防止フィルムに鹼化処理を施す。鹼化処理によって、TACフィルムの表面は官能基である酸素原子と結合したアセチル基が水酸基へ変換されることになり、偏光素子との密着性が向上する。

【0044】

同時に、最表面である低屈折率層がアルカリ液からの侵食を受けてしまう。具体的には、低屈折率層成分のアルカリ液への溶出、アルカリ液の侵食によるTACフィルムとハードコート層界面との密着不良、ハードコート層と低屈折率層界面との密着不良等が挙げられる。これらにより、鹼化後に、鹼化前の反射防止フィルムの性能が維持できなくなる。

【0045】

しかし、本発明の実施の形態1に係る反射防止フィルムは、ハードコート層の表面硬度を変化させることにより耐鹼化性が付与されており、鹼化処理において低屈折率層からなる最表面に保護フィルムを貼合させる必要がないものである。

【0046】

また、保護フィルムは、鹼化処理においてアルカリ液からの侵食を防止するだけでなく、偏光板の製造工程で、基材搬送等で発生する傷等を防止する役割もある。本発明の反射防止フィルムでは、表面硬度と耐鹼化性との関係と同時に、傷等が発生しないような機械強度も重要である。

【0047】

ハードコート層の表面硬度は、ナノインデンテーション試験として測定される。本発明の反射防止フィルムでは、ハードコート層の最表面からの深さ300nmにおける表面硬度が0.6~0.8GPa、好ましくは0.62~0.70GPaであり、かつ、該表面硬度と最表面からの深さ50nmにおける表面硬度との比(/)が0.6~1.0、好ましくは0.61~0.83である。

【0048】

表面硬度が0.6GPa未満である場合、硬度不足によって機械強度が不十分となってしまう。一方、表面硬度が0.8GPaを超える場合、傷が入りやすくなったり、反射防止フィルムの柔軟性がなくなり、クラックが入りやすくなってしまう。

【0049】

また、表面硬度が0.6~0.8GPaであるにも係らず、表面硬度と最表面からの深さ50nmにおける表面硬度との比(/)が0.6未満である場合、表面近傍の硬度不足により、低屈折率層を積層する際に塗工適性がなく、ワイヤーバー等のスジがでる等面性不良になってしまう。 / が0.6以上であれば、耐鹼化性および等面性と、機械強度とを両立することができる。一方、 / が1.0を超える場合、ハードコート層内部よりも表面近傍の方が、表面硬度が高くなり、耐鹼化性がなくなってしまう。

【0050】

なお、本発明の反射防止フィルムにおいて、ハードコート層の最表面からの深さ50nmから300nmの間における表面硬度が、最表面からの深さに比例して連続的に上昇することが、ハードコート層の硬度をより十分なものとすることができるという点から好ましい。

【0051】

また、本明細書において、表面硬度は、Nanoindenter DCM(MTS社製)を用い、押し込み深さ1 μ m、温度23、相対湿度50%の条件で測定した値をいう。

【0052】

次に、低屈折率層13について説明する。低屈折率層13は、前記ハードコート層12上に形成されるものであり、低屈折率層形成用塗液をハードコート層12上に塗布して塗

10

20

30

40

50

膜を形成した後、加熱乾燥により塗膜中の溶媒を揮発させ、その後、紫外線、電子線等の電離放射線を照射することにより塗膜を硬化させて形成することができる。

【0053】

低屈折率層形成用塗液には、例えば電離放射線硬化型材料を添加することができ、該電離放射線硬化型材料としては、ハードコート層形成用塗液の場合と同様に、アクリル系材料を用いることができる。アクリル系材料としては、多価アルコールの(メタ)アクリル酸エステルのような多官能の(メタ)アクリレート化合物、ジイソシアネートと多価アルコール及び(メタ)アクリル酸のヒドロキシエステル等から合成されるような多官能のウレタン(メタ)アクリレート化合物を使用することができる。またこれらの他にも、アクリレート系の官能基を有するポリエーテル樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アルキッド樹脂、スピロアセタル樹脂、ポリブタジエン樹脂、ポリチオールポリエン樹脂等を使用することができる。

10

【0054】

アクリル系材料の中でも、所望する分子量、分子構造を設計することができ、形成されるハードコート層の物性のバランスを容易にとることが可能であるという点から、多官能のウレタンアクリレートを好適に用いることができる。ウレタンアクリレートは、多価アルコール、多価イソシアネート及び水酸基含有アクリレートを反応させることによって得られる。具体的には、UA-306H、UA-306T、UA-306L等(いずれも、共栄社化学(株)製)、UV-1700B、UV-6300B、UV-7600B、UV-7605B、UV-7640B、UV-7650B等(いずれも、日本合成化学工業(株)製)、U-4HA、U-6HA、UA-100H、U-6LPA、U-15HA、UA-32P、U-324A等(いずれも、新中村化学工業(株)製)、Ebecryl-1290、Ebecryl-1290K、Ebecryl-5129等(いずれも、ダイセル・ユーシービー(株)製)、UN-3220HA、UN-3220HB、UN-3220HC、UN-3220HS等(いずれも、根上工業(株)製)を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

20

【0055】

低屈折率層形成用塗液には、低屈折率粒子を添加することもでき、例えば、LiF、MgF、 $3\text{NaF}\cdot\text{AlF}$ または AlF (いずれも、屈折率1.4)、もしくは Na_3AlF_6 (水晶石、屈折率1.33)等の低屈折率材料からなる低屈折率粒子が挙げられる。

30

【0056】

前記低屈折率材料からなる低屈折率粒子のほかにも、粒子の内部に空隙を有する低屈折率粒子を用いることができる。粒子の内部に空隙を有する低屈折率粒子は、空隙の部分を実質的な屈折率(約1)とすることができるので、非常に低い屈折率を備える低屈折率粒子となる。具体的には、多孔質シリカ粒子、シェル(殻)構造のシリカ粒子等の粒子内部に空隙を有するシリカ粒子を好適に用いることができる。

【0057】

粒子内部に空隙を有するシリカ粒子の平均粒子径は1~100nm、さらには50~80nmであることが好ましい。平均粒子径が100nmを超える場合、レイリー散乱によって光が著しく反射され、低屈折率層が白化して反射防止フィルムの透明性が低下する恐れがある。一方、平均粒子径が1nm未満の場合、粒子の凝集による低屈折率層における粒子の不均一性等の問題が生じる恐れがある。

40

【0058】

低屈折率層形成用塗液には、撥水性能を有するシリコン系材料を添加してもよい。該シリコン系材料としては、例えば、アルキルアラルキル変性シリコンオイル、アルキル変性シリコンオイル、ポリエーテル変性シリコンオイル、アルキルポリエーテル変性シリコンオイル等を用いることが好ましい。

【0059】

また、撥水性能を有するシリコン系材料としては、フッ素を含有せず、(メタ)アクリル基を有さない有機ケイ素化合物を用いることもできる。具体的には、アルキルアルコ

50

キシラン化合物、シランシロキサン化合物、ポリエステル基を含有するシラン化合物、ポリエーテル基を有するシラン化合物、シロキサン化合物等を用いることもできる。

【0060】

さらに低屈折率層形成用塗液には、ハードコート層形成用塗液の場合と同様に、光重合開始剤を添加することができる。光重合開始剤としては、紫外線が照射された際にラジカルを発生するものであればよく、例えば、アセトフェノン類、ベンゾイン類、ベンゾフェノン類、ホスフィンオキシド類、ケタール類、アントラキノン類、チオキサントン類等を用いることができる。光重合開始剤の添加量は、電離放射線硬化型材料100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部、さらに好ましくは1~7重量部である。

【0061】

低屈折率層形成用塗液は、ハードコート層形成用塗液の場合と同様に、通常、揮発性溶媒に希釈してハードコート層に塗布される。希釈溶媒には特に限定がないが、塗液の安定性、低屈折率層の濡れ性、揮発性等を考慮して、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、ジイソプロピルエーテル等のエーテル類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ヘキシレングリコール等のグリコール類、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール等のグリコールエーテル類、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等を用いることが好ましい。また、溶媒は1種類のみならず2種類以上の混合物として用いることも可能である。

【0062】

低屈折率層形成用塗液の塗布方法としては、ハードコート層形成用塗液の場合と同様に、例えば、ロールコーター、リバースロールコーター、グラビアコーター、マイクログラビアコーター、ナイフコーター、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ダイコーター、ディップコーターを用いた塗布方法を用いることができる。

【0063】

例えば前記方法にてハードコート層12上に低屈折率層形成用塗液を塗布して形成された塗膜に、紫外線、電子線等の電離放射線を照射することにより塗膜を硬化させ、低屈折率層13を形成することができる。

【0064】

例えば塗膜に紫外線を照射する場合、紫外線を発生する光源としては、ハードコート層形成用塗液の場合と同様に、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、カーボンアーク灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、無電極放電管等を用いることができる。

【0065】

かくして得られる低屈折率層13の膜厚には特に限定がないが、95~110nmであることが好ましい。

【0066】

本発明の実施の形態1に係る反射防止フィルムでは、ハードコート層に低屈折率層を積層した塗膜生成物がアルカリ耐性を有するので、反射防止フィルムと偏光層とを貼合させて偏光板とすることにあたって、反射防止フィルムに鹼化処理を施す際に保護フィルムを必要とせず、かつ鹼化処理前後でハードコート層および低屈折率層の性能が劣化することがない。

【0067】

本発明の反射防止フィルムは、低屈折率層表面の平均視感反射率が0.4~1.5%であることが好ましい。平均視感反射率が1.5%を超える場合は、反射防止性能が低下し、外光の映り込みが発生しやすくなる恐れがある。一方、平均視感反射率が0.4%未満の場合は、高い反射防止性能を実現するために、低屈折率層に加えて高屈折率層を積層する必要が生じ、コスト高となる恐れがある。なお、全光線透過率は95%以上であること

10

20

30

40

50

が好ましい。全光線透過率が95%未満の場合は、後述する透過型液晶ディスプレイ等の画像装置の表面に設ける反射防止フィルムとして適さなくなる恐れがある。

【0068】

なお、平均視感反射率は、低屈折率層表面の分光反射率曲線から求められる。本発明の実施の形態1に係る反射防止フィルムの分光反射率曲線は、その低屈折率層と反対側の面を黒色塗料で艶消し処理した後に行われ、低屈折率層表面に対しての垂直方向から入射角度は5度に設定され、光源としてC光源を用い、2度視野の条件下で求められる。平均視感反射率は、可視光の各波長の反射率を比視感度により校正し、平均した反射率の値である。このとき、比視感度として明所視標準比視感度が用いられる。

【0069】

本発明の反射防止フィルムに帯電防止性能が付与されている場合、低屈折率層表面の表面抵抗値は $1.0 \times 10^5 \sim 1.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ であることが好ましい。なお、低屈折率層表面の表面抵抗値が $1.0 \times 10^{11} / \text{cm}^2$ 以下といった高い帯電防止性能をハードコート層に付与するにあたって、金属粒子や金属酸化物粒子といった導電性粒子を用いて帯電防止性能を有するハードコート層を形成しようとする、相当量の導電性粒子を添加する必要があり、このとき、全光線透過率が低下する恐れがある。しかしながら、例えば前記4級アンモニウム塩材料を用い、帯電防止性能を有するハードコート層を形成した場合には、良好な帯電防止性能が発現され、かつ、全光線透過率が低下することもないという利点がある。

【0070】

本発明の反射防止フィルムでは、そのヘイズ値を0.05~0.3%とすることが好ましい。ヘイズ値を0.3%以下とすることにより、明所コントラストの高い反射防止フィルムとすることができる。ヘイズが0.3%を超える場合には、散乱による透過損失によって暗所での黒表示させた際の光モレを見かけ上抑制することは可能となるが、明所での黒表示の際に散乱によって黒表示が白ボケし、コントラストが低下する恐れがある。なお、反射防止フィルムのヘイズ値は小さい方が好ましいものの、ヘイズ値が0.05%未満の反射防止フィルムを作製することは実質的に困難である。

【0071】

(実施の形態2)

図2は、実施の形態1に係る反射防止フィルムを備えた、本発明の一実施形態である実施の形態2に係る反射防止性偏光板を示す概略断面図である。

【0072】

図2に示すように、本発明の実施の形態2に係る反射防止性偏光板210は、透明基材11上にハードコート層12および低屈折率層13が順に形成された反射防止フィルム10を備え、該反射防止フィルム10におけるハードコート層12と反対側の透明基材11上に、偏光層23と第2の透明基材22とを順に備えたものである。なお、これら偏光層23および透明基材22には特に限定がなく、通常偏光板に用いられるものを適宜用いることができる。

【0073】

本発明の実施の形態2に係る反射防止性偏光板210は、ディスプレイ部材、画像装置等の一部として用いることができる。

【0074】

(実施の形態3)

図3は、反射防止フィルム10を有する反射防止性偏光板を備えた、本発明の一実施形態である実施の形態3に係る透過型液晶ディスプレイを示す概略断面図である。

【0075】

図3(a)に示す透過型液晶ディスプレイは、反射防止性偏光板200と、液晶セル30と、第2の偏光板40と、バックライトユニット50とを順に備えた透過型液晶ディスプレイである。反射防止性偏光板200は、透明基材11上にハードコート層12および低屈折率層13が順に形成された反射防止フィルム10を備え、該反射防止フィルム10

10

20

30

40

50

におけるハードコート層 1 2 と反対側の透明基材 1 1 面側に、透明基材 2 1 と偏光層 2 3 と透明基材 2 2 とが順に積層された第 1 の偏光板 2 0 を備えたものである。このとき、反射防止フィルム 1 0 側が観察側、すなわち、ディスプレイ表面となる。

【 0 0 7 6 】

図 3 (a) に示す透過型液晶ディスプレイは、反射防止フィルム 1 0 の透明基材 1 1 と、第 1 の偏光板 2 0 の透明基材 2 1 とを別々に備えるディスプレイである。

【 0 0 7 7 】

バックライトユニット 5 0 は、光源と光拡散板とを備える。液晶セル 3 0 は、一方の透明基材に電極が設けられ、もう一方の透明基材に電極およびカラーフィルタを備えており、両電極間に液晶が封入された構造となっている。液晶セル 3 0 を挟むように設けられる第 1 の偏光板 2 0、第 2 の偏光板 4 0 においては、透明基材 2 1、2 2 間に偏光層 2 3 が挟持され、透明基材 4 1、4 2 間に偏光層 4 3 が挟持された構造となっている。

10

【 0 0 7 8 】

図 3 (b) に示す透過型液晶ディスプレイは、反射防止性偏光板 2 1 0 と、液晶セル 3 0 と、第 2 の偏光板 4 0 と、バックライトユニット 5 0 とを順に備えた透過型液晶ディスプレイである。反射防止性偏光板 2 1 0 は、透明基材 1 1 上にハードコート層 1 2 および低屈折率層 1 3 が順に形成された反射防止フィルム 1 0 を備え、該反射防止フィルム 1 0 におけるハードコート層 1 2 と反対側の透明基材 1 1 上に、偏光層 2 3 と透明基材 2 2 とが順に積層された第 1 の偏光板を備えたものである。このとき、反射防止フィルム 1 0 側が観察側、すなわち、ディスプレイ表面となる。

20

【 0 0 7 9 】

図 3 (b) に示す透過型液晶ディスプレイは、反射防止フィルム 1 0 のハードコート層 1 2 が形成されていない面、すなわち、透明基材 1 1 面に、第 1 の偏光板として、偏光層 2 3 と透明基材 2 2 とがこの順に設けられたディスプレイである。

【 0 0 8 0 】

図 3 (a) に示す透過型液晶ディスプレイと同様に、バックライトユニット 5 0 は、光源と光拡散板とを備える。液晶セル 3 0 は、一方の透明基材に電極が設けられ、もう一方の透明基材に電極およびカラーフィルタを備えており、両電極間に液晶が封入された構造となっている。液晶セル 3 0 を挟むように設けられる第 1 の偏光板 (反射防止性偏光板 2 1 0 の一部)、第 2 の偏光板 4 0 においては、透明基材 2 2、1 1 間に偏光層 2 3 が挟持され、透明基材 4 1、4 2 間に偏光層 4 3 が挟持された構造となっている。

30

【 0 0 8 1 】

なお、本発明の透過型液晶ディスプレイは、他の機能性部材を備えていてもよい。他の機能性部材としては、例えば、バックライトから発せられる光を有効に使うための、拡散フィルム、プリズムシート、輝度向上フィルムや、液晶セルや偏光板の位相差を補償するための位相差フィルム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【 0 0 8 2 】

(実施例)

以下に、本発明の反射防止フィルムを実施例に基づいて説明する。

【 0 0 8 3 】

40

(実施例 1)

(1) ハードコート層の形成

4 級アンモニウム塩材料としてメタクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド (共栄社化学 (株) 製、ライトエステル D Q - 1 0 0) 2 0 重量部、N - ビニルホルムアミド (荒川化学工業 (株) 製、ビームセット 7 7 0) 3 重量部、ペンタエリスリトールテトラアクリレート 3 0 重量部、光重合開始剤 (B A S F 社製、ルチリン T P O) 5 重量部と、ウレタンアクリレート 6 0 重量部、酢酸メチル 5 0 重量部、2 - ブタノン 5 0 重量部とを混合し、ハードコート層形成用塗液を調製した。得られたハードコート層形成用塗液を T A C フィルム上に塗布して乾燥し、紫外線照射装置 (フュージョン U V システムズジャパン (株) 製、光源 H パルプ) を用いて照射線量 2 0 0 m J / m² (酸素濃度

50

1500 ppm)で紫外線照射を行い、乾燥膜厚が10 μm、ハードコート層の表面硬度が0.63 GPa、表面硬度が0.39 GPaの透明なハードコート層を形成させた。

【0084】

(2) 低屈折率層の形成

低屈折率シリカ粒子(平均粒子径50 nm)36重量部、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート1.6重量部、撥水性能を有するシリコン系材料(ビクケミー・ジャパン(株)製、BYK-UV3500)0.2重量部、光重合開始剤(BASF社製、イルガキュア184)0.2重量部、イソプロピルアルコール72.2重量部と、メチルイソブチルケトン13.8重量部とを混合し、低屈折率層形成用塗液を調製した。得られた低屈折率層形成用塗液をハードコート層の表面に塗布して乾燥し、前記紫外線照射装置を用いて照射線量360 mJ/m²で紫外線照射を行い、乾燥膜厚が100 nmの低屈折率層を形成させ、反射防止フィルムを得た。

10

【0085】

(実施例2)

ハードコート層の形成において、紫外線照射の際の酸素濃度を2000 ppmに変更し、ハードコート層の表面硬度が0.78 GPa、表面硬度が0.74 GPaとなるようにしたほかは、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。

【0086】

(比較例1)

ハードコート層の形成において、紫外線照射の際の酸素濃度を2300 ppmに変更し、ハードコート層の表面硬度が0.62 GPa、表面硬度が0.34 GPaとなるようにしたほかは、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。

20

【0087】

(比較例2)

ハードコート層の形成において、紫外線照射の際の酸素濃度を200 ppmに変更し、ハードコート層の表面硬度が0.94 GPa、表面硬度が0.87 GPaとなるようにしたほかは、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。

【0088】

(比較例3)

ハードコート層の形成において、紫外線照射の際の酸素濃度を2500 ppmに変更し、ハードコート層の表面硬度が0.62 GPa、表面硬度が0.26 GPaとなるようにしたほかは、実施例1と同様にして反射防止フィルムを得た。

30

【0089】

実施例1~2および比較例1~3で得られた反射防止フィルムについて、以下の方法で評価を行った。その結果を表1に示す。

【0090】

(耐鹼化性)

以下の方法にて得られた反射防止フィルムの外観、耐擦傷性および表面抵抗値を各々評価した。次に、50℃に加熱した1.5 N-NaOHに各反射防止フィルムを2分間浸漬させ、純水にて2分間水洗した後、乾燥して鹼化処理を施した。鹼化処理後の反射防止フィルムについて、同様にして外観、耐擦傷性および表面抵抗値を各々評価した。鹼化処理前後で、外観、耐擦傷性および表面抵抗値のいずれにおいても差が認められない場合を、少なくともいずれか1つに差が認められる場合を×とした。

40

【0091】

(1) 外観

目視にて、面性異常および低屈折率層剥がれの有無を確認した。

【0092】

(2) 耐擦傷性

反射防止フィルムの低屈折率層表面を、スチールウール(日本スチールウール(株)製

50

、ボンスター # 0000) にて荷重 200 g / cm^2 で 10 往復し、目視にて傷の本数を数え、本数に応じてランク分けをした。

A ランク : 傷 0 ~ 10 本

B ランク : 傷 11 ~ 20 本

C ランク : 傷 21 ~ 30 本

D ランク : 傷 31 ~ 40 本

E ランク : 傷 41 本以上

【 0093 】

(3) 表面抵抗値

反射防止フィルムの低屈折率層表面の表面抵抗値を、JIS K 6911 に記載の方法に準拠して測定した。

【 0094 】

【表 1】

	ハードコート層				耐蝕化性
	形成条件		表面硬度 α (GPa)	β / α	
	酸素濃度 (ppm)	紫外線照射線量 (mJ/m ²)			
実施例 1	1500	200	0.63	0.62	○
2	2000	200	0.78	0.95	○
比較例 1	2300	200	0.62	0.55	× (耐擦傷性にランク変化あり)
2	200	200	0.94	0.92	× (耐擦傷性にランク変化あり)
3	2500	200	0.62	0.42	× (低屈折率層に剥がれあり)

10

20

30

40

【0095】

表 1 に示す結果から、実施例 1 ~ 2 のように、表面硬度 が 0.6 ~ 0.8 GPa の範囲で、 β / α が 0.6 ~ 1.0 の範囲である反射防止フィルムは、蝕化処理前の外観、耐擦傷性および表面抵抗値が良好であり、かつ蝕化処理前後でこれら外観、耐擦傷性および表面抵抗値のいずれにも変化がなく、耐蝕化性に優れていることが分かる。

50

【0096】

一方、比較例1～3のように、表面硬度が0.6～0.8GPaの範囲外であるか、 ρ が0.6～1.0の範囲外である反射防止フィルムは、鹼化処理後の耐擦傷性が不十分であるか、または鹼化処理により低屈折率層剥がれが発生し、耐鹼化性に劣っていることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0097】

本発明の反射防止フィルムは、例えば、画像表示装置、またガラスやプラスチックフィルムからなるウィンドウ、光学レンズ等の表面に使用することができる。

【符号の説明】

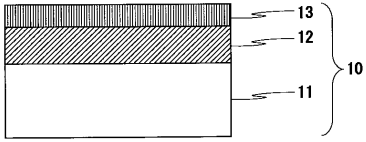
10

【0098】

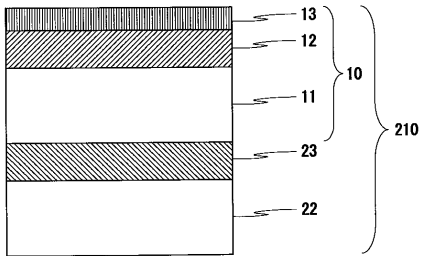
- 10 反射防止フィルム
- 11 透明基材
- 12 ハードコート層
- 13 低屈折率層
- 20 第1の偏光板
- 21 透明基材
- 22 透明基材
- 23 偏光層
- 200 反射防止性偏光板
- 210 反射防止性偏光板
- 30 液晶セル
- 40 第2の偏光板
- 41 透明基材
- 42 透明基材
- 43 偏光層
- 50 バックライトユニット

20

【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】

