

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4378972号  
(P4378972)

(45) 発行日 平成21年12月9日(2009.12.9)

(24) 登録日 平成21年10月2日(2009.10.2)

(51) Int.Cl. F I  
**G02B 1/11 (2006.01)** G O 2 B 1/10 A  
**B32B 7/02 (2006.01)** B 3 2 B 7/02 1 O 3  
**G02F 1/1335 (2006.01)** G O 2 F 1/1335

請求項の数 18 (全 32 頁)

(21) 出願番号 特願2003-48332(P2003-48332)  
 (22) 出願日 平成15年2月25日(2003.2.25)  
 (65) 公開番号 特開2004-258267(P2004-258267A)  
 (43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)  
 審査請求日 平成17年1月24日(2005.1.24)

(73) 特許権者 000005832  
 パナソニック電気株式会社  
 大阪府門真市大字門真1048番地  
 (74) 代理人 100087767  
 弁理士 西川 恵清  
 (74) 代理人 100085604  
 弁理士 森 厚夫  
 (72) 発明者 岸上 泰久  
 大阪府門真市大字門真1048番地松下電  
 工株式会社内  
 (72) 発明者 濱 重規  
 大阪府門真市大字門真1048番地松下電  
 工株式会社内

審査官 杉山 輝和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜、反射防止膜の製造方法、反射防止部材

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

内部に一つの空洞を有する略球形の微粒子であって前記空洞が略球形の外殻によって完全に包囲されている中空微粒子を第1バインダーで相互に結合させることによって形成される低屈折率層内の中空微粒子間の空隙に第2バインダーを充填して成り、平均粒子径がそれぞれ  $d_1, d_2, \dots, d_n$  (ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ) の中空微粒子を  $n$  種類混合して用いると共に、平均粒子径が  $d_{k-1}$  の中空微粒子と平均粒子径が  $d_k$  の中空微粒子とが  $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$  ( $k = \underline{2} \sim n, 2 \sim n$ ) の関係を有することを特徴とする反射防止膜。

【請求項2】

中空微粒子として、屈折率が  $1.2 \sim 1.45$  及び平均粒子径が  $0.5 \sim 200 \text{ nm}$  のものを用い、この中空微粒子が内部の空洞も含めて低屈折率層全体の  $40 \sim 95$  体積%を占めると共に、第1バインダー、第2バインダー及び中空微粒子間の空隙が残りの  $60 \sim 5$  体積%を占めることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜。

【請求項3】

中空微粒子内の空洞及び中空微粒子間の空隙が低屈折率層内の  $10 \sim 60$  体積%を占め、かつ、第2バインダーが中空微粒子間の空隙全体の  $40$  体積%以上を占めることを特徴とする請求項1又は2に記載の反射防止膜。

【請求項4】

中空微粒子として1種類以上のものを用いると共に、そのうち少なくとも1種類のもの

が中空シリカゾル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膜。

【請求項 5】

低屈折率層に対する第 2 バインダーの接触角が  $0 \sim 70^\circ$  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膜。

【請求項 6】

第 1 バインダーが反応性有機珪素化合物からなるもの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膜。

【請求項 7】

第 2 バインダーが反応性有機珪素化合物から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膜。

10

【請求項 8】

第 2 バインダーの分子量が  $100 \sim 5000$  であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項 9】

第 2 バインダーが硬化触媒を含有して成ることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項 10】

第 2 バインダーが含フッ素化合物を含有して成ることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の反射防止膜。

20

【請求項 11】

第 2 バインダーが含フッ素化合物を  $0.1 \sim 50$  重量%含有して成ることを特徴とする請求項 10 に記載の反射防止膜。

【請求項 12】

第 2 バインダーがシリコン化合物を含有して成ることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項 13】

第 2 バインダーがコロイダルシリカを含有して成ることを特徴とする請求項 1 乃至 12 のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項 14】

30

第 2 バインダーが、屈折率が  $1.2 \sim 1.45$  及び平均粒子径が  $0.5 \sim 100$  nm の微粒子を含有して成ることを特徴とする請求項 1 乃至 13 のいずれかに記載の反射防止膜。

【請求項 15】

第 2 バインダーが中空シリカゾルを含有して成ることを特徴とする請求項 14 に記載の反射防止膜。

【請求項 16】

内部に一つの空洞を有する略球形の微粒子であって前記空洞が略球形の外殻によって完全に包囲されている中空微粒子を含有する第 1 バインダーを透明支持体の表面に塗布し、これを乾燥させて中空微粒子を第 1 バインダーで相互に結合させることによって低屈折率層を形成した後に、この低屈折率層に第 2 バインダーを塗布することによって、低屈折率層内の中空微粒子間の空隙に第 2 バインダーを充填するものであり、平均粒子径がそれぞれ  $d_1, d_2, \dots, d_n$  (ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ) の中空微粒子を  $n$  種類混合して用いると共に、平均粒子径が  $d_{k-1}$  の中空微粒子と平均粒子径が  $d_k$  の中空微粒子とが  $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$  ( $k = \underline{2} \sim n, 2 \sim n$ ) の関係を有することを特徴とする反射防止膜の製造方法。

40

【請求項 17】

請求項 1 乃至 15 のいずれかに記載の反射防止膜を透明支持体の片面又は両面に形成して成ることを特徴とする反射防止部材。

【請求項 18】

50

透明支持体が透明樹脂フィルム又は透明樹脂板であることを特徴とする請求項17に記載の反射防止部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、低屈折率により反射を防止することができる反射防止膜、またこの反射防止膜を製造する方法、さらにこの反射防止膜を透明支持体に形成することによって得られる、ディスプレイ（CRTディスプレイ、プラズマディスプレイ、液晶ディスプレイ、プロジェクションディスプレイ、ELディスプレイ等）の表示画面表面に適用される反射防止フィルム等の反射防止部材に関するものである。

10

【0002】

【従来の技術】

反射防止膜は、陰極管表示装置（CRT）、プラズマディスプレイパネル（PDP）、液晶表示装置（LCD）、プロジェクションディスプレイ、エレクトロルミネセンスディスプレイ（ELD）等の様々な表示装置、タッチパネル、光学レンズ、眼鏡レンズ、フォトリソグラフィープロセスにおける反射防止処理、太陽電池パネル表面の反射防止処理等の様々な分野で利用されている。

【0003】

反射防止機能のためには、透明支持体の屈折率よりも低い屈折率を有する層（以下「低屈折率層」という。）を設ける必要がある。この低屈折率層を形成するための低屈折率材料としては、無機材料の場合には、 $MgF_2$ （屈折率1.38）、 $SiO_2$ （屈折率1.46）等を挙げることができ、また有機材料の場合には、パーフルオロ樹脂（屈折率1.35～1.45）及びこれを用いた微粒子を挙げることができる。通常、 $MgF_2$ による層は、真空蒸着、スパッタ等の気相法で、 $SiO_2$ による層は、真空蒸着、スパッタ等の気相法又はゾルゲル法による液相法で形成される。また、パーフルオロ樹脂による層は、液相法で形成されている。一般的に気相法による形成方法は、優れた光学的性質を有する反射防止膜が得られるものの、生産性が低く大量生産に適していない。

20

【0004】

また、例えば、ディスプレイ等の画像表示パネルの反射防止を目的として上記のような低屈折率材料を用いるにあたっては、ほとんどの場合、ガラス、フィルム等の透明支持体の表面に、透明支持体の屈折率よりも高い屈折率を有する層（以下「高屈折率層」という。）と低屈折率層の2層以上の層を形成することによって、反射防止性能を得ている。そして高屈折率層を形成するための高屈折率材料と、低屈折率材料との屈折率差が大きいほど、反射率の極小値が小さくなることが知られている。従来、透明支持体としてPETフィルム基材（屈折率1.67）を用いた場合には、低屈折率材料としてパーフルオロ樹脂（屈折率1.40）を用いても、低屈折率化の効果は不十分であり、上記の透明支持体と低屈折率層との間に高屈折率層が必要であった。しかしながら、パーフルオロ樹脂よりもさらに低い屈折率を有する材料を得ることができれば、この材料により形成される低屈折率層の1層のみで、反射防止性能を向上させることが期待できる。また反射防止性能以外に帯電防止性能、電磁波遮蔽性能等を付与させる場合には、透明支持体の表面に2層以上の層として多層反射防止層を形成することが必要になるが、この場合にもパーフルオロ樹脂よりも低い屈折率を有する材料を用いることにより、多層反射防止層の設計自由度が拡がり、より優れた反射防止性能を得ることができると期待される。

30

40

【0005】

また一方で、低屈折率層の屈折率をさらに低減させるためには、上記既存の材料を用いる以外に、低屈折率材料を構成する粒子間に空隙を形成するなどして、低屈折率層内に空隙を導入する方法が有効である。すなわち空気の屈折率は1.00であり、上記の空隙中に空気を含む低屈折率層は非常に低い屈折率を有する。従来、低屈折率層に微粒子を含ませることにより空隙を形成する方法が提案されている。特公昭60-59250号公報（特許文献1）においては、微細空孔と微粒子状無機物とを有する反射防止層が開示されてい

50

る。反射防止層は液相法により形成される。微細空孔は、層の塗布後に活性化ガス処理を行い、ガスが層から離脱することにより形成される。また、特開平2-245702号公報(特許文献2)においては、2種類の微粒子を混在させて、膜厚方向にその混合比を変化させた反射防止膜が開示されている。微粒子は、エチルシリケートの熱分解で生じた $\text{SiO}_2$ により接着している。エチルシリケートの熱分解ではエチル部分の燃焼によって、二酸化炭素と水蒸気も発生する。同公報の第1図に示されているように二酸化炭素と水蒸気が層から脱離することにより、微粒子間に空隙が生じている。また、特開平7-48527号公報(特許文献3)においては、多孔質シリカよりなる無機物微粉末とバインダーを含有する反射防止膜が開示されている。また、特開平9-288201号公報(特許文献4)においては、含フッ素ポリマーからなる微粒子が、特開平11-6902号公報(特許文献5)においては、無機微粒子の周囲にポリマーシェルが設けられている微粒子が、特開平11-326601号公報(特許文献6)においては、シリカ微粒子が、それぞれ層内で2個以上積み重ねられることにより、微粒子間に空隙を形成した反射防止膜が形成されている。

#### 【0006】

しかしながら、一般的に低屈折率層は透明支持体から最も遠い側、すなわち反射防止膜の表面側に設けられるため、低屈折率性に加え、耐摩耗性、防汚性能も併せ持つ必要がある。空隙を導入した低屈折率層の場合には、この層はポラスになり、しかも薄膜であると機械強度が低下し、その結果、耐摩耗性が低下してしまう。また、かりに空隙内に油性汚れが入り込んだ場合には、汚れ除去性が損なわれ、併せて反射防止性能も低下してしまう。従って、表面層となる低屈折率層を汚れから保護し、耐摩耗性を向上させるために、含フッ素化合物を含むオーバーコート層を低屈折率層の表面に設ける対策が一般によく講じられてきた。

#### 【0007】

しかしながら、粒子間に空隙を有する低屈折率層にオーバーコート層を設けようとする、オーバーコート層を形成するための塗布液(以下「オーバーコート材料」ともいう。)が低屈折率層内の空隙に侵入し、却って低屈折率層の屈折率が增大してしまう。そこで、特開2000-9907号公報(特許文献7)においては、オーバーコート材料が低屈折率層内の粒子間の空隙に侵入しても、この層の屈折率の上昇を抑制することができるように、比較的屈折率の低い含フッ素化合物を用いてオーバーコート層を設けようとしている。しかしながら、本発明者が研究したところ、上記構成においてオーバーコート材料の侵入に伴い、低屈折率層内の空隙が減少し、それによって屈折率が增大するケースが確認された。また一方で、特開2000-75105号公報(特許文献8)においては、上記オーバーコート材料が低屈折率層内の粒子間空隙に侵入することを抑制するために、オーバーコート材料の高分子量化や、この材料に微粒子を添加すること等が開示されている。また、特開2000-284102号公報(特許文献9)においても同様に、上記材料が特定のパーフルオロアルキルポリエーテル側鎖を有する重合体である場合に滑り性が改善されることが開示されている。また、特開2001-100003号公報(特許文献10)においては、粒子間空隙を有する低屈折率層にポリマー層を積層し、さらにその上にオーバーコート材料を用いてオーバーコート層を積層するようにしている。

#### 【0008】

しかしながら、上記粒子間に空隙を有する低屈折率層に、オーバーコート材料を塗布する従来の手法であっても、この材料が、低屈折率性を司る粒子間空隙に侵入してしまうものである。つまり、オーバーコート層により、耐摩耗性、防汚性の向上は見込めるものの、空隙の減少とともに低屈折率層の屈折率が却って増大してしまうというトレードオフの関係が生じてしまう。また、低屈折率材料の粒子間空隙をできるだけ保持した状態で、低屈折率層の表面のみに耐摩耗性、防汚性確保のためのコーティングができたとしても、このコーティングにより得られるオーバーコート層の厚みは50nm以下と非常に薄くなり、耐摩耗性、防汚性向上の効果は、ごく限定されたものとなる。

#### 【0009】

10

20

30

40

50

ところで、パーフルオロ樹脂よりも低い屈折率を有する球形の中空シリカ微粒子が、特開 2001-233611号公報(特許文献11)において開示されている。この微粒子は外殻に包囲された空洞(又はキャビティ)を有し、微粒子自体の屈折率は1.30以下にできると記載されている。そのような微粒子をマトリックス形成材料中に分散させて得られるコーティング剤組成物を塗布することにより、低屈折率の透明薄膜を形成できることが示唆されている。上述のように、中空微粒子を使用することにより低屈折率層を形成できること自体は、一般的に知られているが、そのような層を形成するために必要とされる具体的な技術事項は未だに充分ではなく、またこのような技術事項を示唆するような文献等も存在しない。

【0010】

例えば、特開2002-265866号公報(特許文献12)においては、パーフルオロポリエーテル含有有機珪素化合物中に中空シリカゾルを5~95wt%添加して得られた低屈折率膜が開示されている。一般的に中空粒子の添加量を増加させるに伴い、上記の膜の屈折率は低減することができる。しかしながら粒子充填複合材料の場合には、粒径が等しい(完全な単分散の)球状微粒子を最密充填したときの粒子の最大体積分率は、Horsfieldの充填モデルによると74体積%となり、また単純立方充填すると52体積%となる(例えば、非特許文献1参照)。通常は、微粒子の粒度分布や、逆に分散不良(2次凝集)等の影響で理論値からは変動するものの、粒子の充填量が40体積%を超えた高充填領域では、分散不良を生じやすくなり、低屈折率膜自体の耐摩耗性、均質性が損なわれてしまう。

【0011】

【特許文献1】

特公昭60-59250号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献2】

特開平2-245702号公報(特許請求の範囲、第1図等)

【特許文献3】

特開平7-48527号公報(特許請求の範囲等)

【特許文献4】

特開平9-288201号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献5】

特開平11-6902号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献6】

特開平11-326601号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献7】

特開2000-9907号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献8】

特開2000-75105号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献9】

特開2000-284102号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献10】

特開2001-100003号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献11】

特開2001-233611号公報(特許請求の範囲、図1等)

【特許文献12】

特開2002-265866号公報(特許請求の範囲、図1等)

【非特許文献1】

粉体工学便覧、粉体工学会編、日刊工業新聞社、1998年3月30日、第2版1刷発行、p.149-150

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、中空微粒子が低屈折率層内において高充填されており、中空微粒子の内部の空洞によって低屈折率を確保して反射防止を可能とし、また、中空微粒子間の空隙に第2バインダーを充填することによって中空微粒子間の結合を補強して耐摩耗性を向上することができる反射防止膜、この反射防止膜の製造方法、この反射防止膜を用いて製造される反射防止部材を提供することを目的とするものである。

【0013】

また、上記の効果に加えて、第2バインダーに含フッ素化合物や含シリコン化合物等を含むことによって防汚性を付与することができる反射防止膜、この反射防止膜の製造方法、この反射防止膜を用いて製造される反射防止部材を提供することを目的とするものである。

10

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明の請求項1に係る反射防止膜は、内部に一つの空洞1を有する略球形の微粒子であって前記空洞1が略球形の外殻9によって完全に包囲されている中空微粒子2を第1バインダー3で相互に結合させることによって形成される低屈折率層4からなる反射防止膜において、低屈折率層4内の中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6を充填して成り、平均粒子径がそれぞれ $d_1, d_2, \dots, d_n$  (ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ) の中空微粒子を $n$ 種類混合して用いると共に、平均粒子径が $d_{k-1}$ の中空微粒子と平均粒子径が $d_k$ の中空微粒子とが $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$  ( $k = \underline{2} \sim n, 2 \sim n$ ) の関係を有することを特徴とするものである。

20

【0015】

また請求項2の発明は、請求項1において、中空微粒子2として、屈折率が $1.2 \sim 1.45$ 及び平均粒子径が $0.5 \sim 200$  nmのものを用い、この中空微粒子2が内部の空洞1も含めて低屈折率層4全体の $40 \sim 95$  体積%を占めると共に、第1バインダー3、第2バインダー6及び中空微粒子2間の空隙5が残りの $60 \sim 5$  体積%を占めることを特徴とするものである。

【0016】

また請求項3の発明は、請求項1又は2において、中空微粒子2内の空洞1及び中空微粒子2間の空隙5が低屈折率層4内の $10 \sim 60$  体積%を占め、かつ、第2バインダー6が中空微粒子2間の空隙5全体の $40$  体積%以上を占めることを特徴とするものである。

30

【0017】

また請求項4の発明は、請求項1乃至3のいずれかにおいて、中空微粒子2として1種類以上のものを用いると共に、そのうち少なくとも1種類のもが中空シリカゾルであることを特徴とするものである。

【0019】

また請求項5の発明は、請求項1乃至4のいずれかにおいて、低屈折率層4に対する第2バインダー6の接触角が $0 \sim 70^\circ$ であることを特徴とするものである。

【0020】

また請求項6の発明は、請求項1乃至5のいずれかにおいて、第1バインダー3が反応性有機珪素化合物からなるものであることを特徴とするものである。

40

【0021】

また請求項7の発明は、請求項1乃至6のいずれかにおいて、第2バインダー6が反応性有機珪素化合物からなるものであることを特徴とするものである。

【0022】

また請求項8の発明は、請求項1乃至7のいずれかにおいて、第2バインダー6の分子量が $100 \sim 5000$ であることを特徴とするものである。

【0023】

また請求項9の発明は、請求項1乃至8のいずれかにおいて、第2バインダー6が硬化触媒を含有して成ることを特徴とするものである。

50

## 【0024】

また請求項10の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、第2バインダー6が含フッ素化合物を含有して成ることを特徴とするものである。

## 【0025】

また請求項11の発明は、請求項10において、第2バインダー6が含フッ素化合物を0.1～50重量%含有して成ることを特徴とするものである。

## 【0026】

また請求項12の発明は、請求項1乃至9のいずれかにおいて、第2バインダー6がシリコン化合物を含有して成ることを特徴とするものである。

## 【0027】

また請求項13の発明は、請求項1乃至12のいずれかにおいて、第2バインダー6がコロイダルシリカを含有して成ることを特徴とするものである。

## 【0028】

また請求項14の発明は、請求項1乃至13のいずれかにおいて、第2バインダー6が、屈折率が1.2～1.45及び平均粒子径が0.5～100nmの微粒子を含有して成ることを特徴とするものである。

## 【0029】

また請求項15の発明は、請求項14において、第2バインダー6が中空シリカゾルを含有して成ることを特徴とするものである。

## 【0030】

本発明の請求項16に係る反射防止膜の製造方法は、内部に一つの空洞1を有する略球形の微粒子であって前記空洞1が略球形の外殻9によって完全に包囲されている中空微粒子2を含有する第1バインダー3を透明支持体7の表面に塗布し、これを乾燥させて中空微粒子2を第1バインダー3で相互に結合させることによって低屈折率層4を形成した後に、この低屈折率層4に第2バインダー6を塗布することによって、低屈折率層4内の中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6を充填するものであり、平均粒子径がそれぞれ $d_1, d_2, \dots, d_n$  (ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ) の中空微粒子を $n$ 種類混合して用いると共に、平均粒子径が $d_{k-1}$  の中空微粒子と平均粒子径が $d_k$  の中空微粒子とが $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$  ( $k = \underline{2} \sim n, 2 \leq n$ ) の関係を有することを特徴とするものである。

## 【0031】

本発明の請求項17に係る反射防止部材は、請求項1乃至15のいずれかに記載の反射防止膜を透明支持体7の片面又は両面に形成して成ることを特徴とするものである。

## 【0032】

また請求項18の発明は、請求項17において、透明支持体7が透明樹脂フィルム又は透明樹脂板であることを特徴とするものである。

## 【0033】

## 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を説明する。

## 【0034】

図1は、本発明に係る反射防止部材の中に含まれる反射防止フィルムの1例を示す断面図である。この反射防止フィルムは、透明支持体7として透明樹脂フィルムを用い、この透明支持体7の表面にハードコート層8を介して低屈折率層4 (この低屈折率層4が本発明に係る反射防止膜に相当する) を形成することによって、製造することができる。なお、透明支持体7としては、上記の透明樹脂フィルムのほか、透明樹脂板を用いることができる。また、図1に示す反射防止部材にあっては、透明支持体7の片面にハードコート層8を介して低屈折率層4を形成するようにしているが、透明支持体7の両面にハードコート層8を介して低屈折率層4を形成するようにしてもよく、さらに、透明支持体7の表面にハードコート層8を介することなく直接、低屈折率層4を形成するようにしてもよい。以下においては、図1に基づいて説明することとする。

10

20

30

40

50

## 【0035】

まず、透明支持体7について説明する。透明支持体7としては、種々の有機高分子からなる透明樹脂フィルム又は透明樹脂板を挙げることができる。通常、光学部材として使用される有機高分子は、透明性、屈折率、ヘイズ等の光学特性、さらには耐衝撃性、耐熱性、耐久性等の諸物性の点から、ポリオレフィン系（ポリエチレン、ポリプロピレン等）、ポリエステル系（ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等）、ポリアミド系（ナイロン-6、ナイロン-66等）、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリビニルアルコール、エチレンビニルアルコール、アクリル、セルロース系（トリアセチルセルロース、ジアセチルセルロース、セロファン等）、シクロオレフィン系、あるいはこれらの有機高分子の共重合体等であり、これらの有機高分子等をフィルム状又は板状に成形することによって、透明樹脂フィルム又は透明樹脂板を製造することができる。

10

## 【0036】

また、上記の有機高分子等に、公知の添加剤、例えば、帯電防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、滑剤、着色剤、酸化防止剤、難燃剤等を含有させたものを使用して、透明支持体7を製造してもよい。

## 【0037】

さらに透明支持体7は、単層のものであっても、あるいは複数の有機高分子を積層した多層のものであってもよい。透明支持体7の厚みは、特に限定されるものではないが、70~200 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。

20

## 【0038】

次に、ハードコート層8について説明する。このハードコート層8は、低屈折率層4を形成する前に、透明支持体7の表面にハードコート材料を塗布（塗工）して、これを硬化させることによって形成されるものである。透明支持体7と低屈折率層4との間にハードコート層8を形成しておくこと、透明支持体7の表面の硬度を向上させ、鉛筆等の荷重のかかる引っ掻きによる傷を防止し、また、透明樹脂フィルムのように屈曲性のある透明支持体7を用いる場合において、この透明支持体7が屈曲したときに反射防止膜にクラックが発生するのを抑制することができ、反射防止膜の機械的強度を改善することができるものである。

## 【0039】

上記の効果を得るため、またハードコート層8自体の硬度を向上させるためには、ハードコート材料としては、反応性硬化型樹脂、すなわち熱硬化型樹脂及び/又は電離放射線硬化型樹脂を用いるのが望ましい。

30

## 【0040】

熱硬化型樹脂としては、例えば、フェノール樹脂、尿素樹脂、ジアリルフタレート樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、アミノアルキッド樹脂、珪素樹脂、ポリシロキサン樹脂等を使用することができる。必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、硬化剤、硬化促進剤、溶剤を加えた熱硬化型樹脂を使用することもできる。

## 【0041】

電離放射線硬化型樹脂としては、1分子中に2個以上の（メタ）アクリロイルオキシ基を含有する多官能性モノマーを主成分とする重合体を用いることができる。多官能性モノマーとしては、1,4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコール（メタ）アクリレート、エチレングリコール（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、3-メチルペンタンジオールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールビス（メタ）アクリロイルオキシプロピネート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、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、トリ（2-ヒドロキシエチル）イソシアネートジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール

40

50

ルテトラ(メタ)アクリレート、ノナエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラデカンエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、10-デカンジオール(メタ)アクリレート、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシジエトキシフェニル)プロパン、1,4-ビス((メタ)アクリロイルオキシメチル)シクロヘキサン、エポキシ変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。多官能性モノマーは、1種類のみを使用しても良いし、2種類以上を併用しても良い。また必要であれば単官能性モノマーと併用して共重合させることもできる。

#### 【0042】

多官能性モノマーの重合反応には、光重合開始剤を用いることが好ましい。光重合開始剤としては、例えば、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、 $\alpha$ -アミロキシムエステル、チオキサントン類等を用いることができる。このような光重合開始剤に加えて光増感剤を用いてもよい。光増感剤としては、例えば、*n*-ブチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-ブチルホスフィン、チオキサントンを用いることができる。光重合開始剤を用いる場合において、光重合反応は、透明支持体7の表面にハードコート材料を塗布して、これを乾燥させた後に、紫外線を照射することにより実施することが好ましい。

10

#### 【0043】

またハードコート層8は、透明支持体7と屈折率が近似していることが好ましい。ハードコート層8の膜厚は、1~2 $\mu$ m以上であれば十分な強度を得ることができるが、透明性、塗工精度、応力による透明樹脂フィルム等の透明支持体7のカーブ性の観点から、4~10 $\mu$ mの範囲が好ましい。

20

#### 【0044】

また、平均粒径が0.005~3 $\mu$ mの無機物あるいは有機物の微粒子(充填材)を混合分散させたハードコート材料を用いてハードコート層8を形成することも可能である。さらに、ハードコート層8の表面状態を凹凸化させることで、一般的にアンチグレアと呼ばれる光拡散性処理を施すことができる。なお、上記の充填材は、ハードコート層8の硬度を高くし、多官能性モノマーの硬化収縮を抑制する機能がある。この充填材としては、透明であれば特に限定されるものではないが、無機物の微粒子の具体例としては、二酸化珪素粒子、二酸化チタン粒子、酸化ジルコニウム粒子、酸化アルミニウム粒子、酸化錫粒子、炭酸カルシウム粒子、タルク、硫酸カルシウム粒子等を挙げることができ、また有機物の微粒子の具体例としては、メタクリル酸-メチルアクリレートコポリマー粒子、シリコン樹脂粒子、ポリスチレン粒子、ポリオレフィン粒子、メラミン粒子、ポリフッ化エチレン粒子等を挙げることができる。

30

#### 【0045】

ハードコート層8の表面には、低屈折率層4を形成する前に上記の光拡散性処理のほか、以下のような表面処理を行うことが好ましい。すなわち表面処理としては、プラズマ放電処理、コロナ処理、フレイム処理のような物理的表面処理や、カップリング剤、酸、アルカリによる化学的表面処理を挙げることができる。このような表面処理を行うことにより、ハードコート層8と低屈折率層4とのぬれ性、密着性を向上させることが可能となるのである。

#### 【0046】

次に、低屈折率層4について説明する。この低屈折率層4は、中空微粒子2を含有する第1バインダー3(これは組成物として用いるので、以下「第1コーティング剤組成物」ともいう。)をハードコート層8の表面(あるいは透明支持体7の表面)に塗布(塗工)して、これを硬化させることによって形成されるものであり、本発明においてはこの低屈折率層4の表面にさらに、第2バインダー6(これも組成物として用いることができるので、以下「第2コーティング剤組成物」ともいう。)を塗布(塗工)して、これを硬化させることによって、反射防止膜を製造するようにしている。

40

#### 【0047】

低屈折率層4は、反射を防止するためには、屈折率が1.20~1.50であることが好ましく、1.25~1.45であることが、より好ましい。低屈折率層4の屈折率を調整

50

する方法については後述する。また、低屈折率層4の厚み(d)は、低屈折率層4の屈折率をnとすると、 $nd = \lambda / 4$  (ただし、 $\lambda$  : 波長) の式を満たすものであることが好ましい。具体的には、 $d = 50 \sim 400 \text{ nm}$  であることが好ましく、 $d = 50 \sim 200 \text{ nm}$  であることが、より好ましい。

#### 【0048】

図2は、第2コーティング剤組成物を塗布する前の低屈折率層4の概略断面図を示すものであり、また図3は、第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層4(つまり、本発明に係る反射防止膜)の概略断面図を示すものである。図2に示すように低屈折率層4は、第1コーティング剤組成物の硬化物として形成されており、略球形の中空微粒子2は、低屈折率層4内において密に充填(高充填)されていると共に、第1バインダー3で相互に結合されている。このときの実際の様子を図4に示す。図4は、第2コーティング剤組成物を塗布する前の低屈折率層4の電子顕微鏡写真(撮影倍率: 10万倍)を示すものである。図4により、ハードコート層8の表面に低屈折率層4が形成され、中空微粒子2間に空隙5が存在していることが確認される。そしてこの低屈折率層4の表面に、第2コーティング剤組成物を塗布すると、第1バインダー3のみでは充填しきれなかった上記の中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6が浸透していき、図3に示すように上記の空隙5に第2バインダー6が充填されることによって、反射防止膜が製造されるのである。このときの実際の様子を図5に示す。図5は、第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層4の電子顕微鏡写真(撮影倍率: 10万倍)を示すものである。図5により、中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6が密に充填されていることが確認される。つまり、本発明に係る反射防止膜は、第1コーティング剤組成物の硬化物をベースとして、この硬化物の内部の中空微粒子2間の結合が第2バインダー6で補強された構造を有している。以下、第1コーティング剤組成物を構成する第1バインダー3及び中空微粒子2、第2コーティング剤組成物を構成する第2バインダー6について、詳細に説明する。

#### 【0049】

まず、第1バインダー3について説明する。第1バインダー3は、シリコンアルコキシド系であっても、飽和炭化水素、ポリエーテルを主鎖として有するポリマー(UV硬化型樹脂、熱硬化型樹脂)であっても良い。またその中にフッ素原子を含む単位を含有していても良い。具体的には、後述する含フッ素化合物(含フッ素界面活性剤、含フッ素ポリマー、含フッ素エーテル、含フッ素シラン化合物等)である。

#### 【0050】

上記の第1バインダー3のうちシリコンアルコキシド系のものは、 $\text{SiO}_2$ ゾルの形成に使用する珪素アルコキシドであって、その好ましい例は、 $\text{R}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$  で表される化合物である。R、R'は炭素数1~10のアルキル基を表し、 $m+n$ は4であり、 $m$ 及び $n$ はそれぞれ整数である。さらに具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-*i*so-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プトキシシラン、テトラ-*sec*-プトキシシラン、テトラ-*tert*-プトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタ-*i*so-プロポキシシラン、テトラペンタ-*n*-プロポキシシラン、テトラペンタ-*n*-プトキシシラン、テトラペンタ-*sec*-プトキシシラン、テトラペンタ-*tert*-プトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルプトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

#### 【0051】

上記珪素アルコキシドの加水分解は、この珪素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解して行う。使用する溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素

10

20

30

40

50

、あるいはこれらの混合物が挙げられる。上記珪素アルコキシドは上記溶媒中に、珪素アルコキシドが100%加水分解及び縮合したとして生じるSiO<sub>2</sub>換算で0.1重量%以上、好ましくは0.1~30重量%になるように溶解する。SiO<sub>2</sub>ゾルの濃度が0.1重量%未満であると形成されるゾル膜が所望の特性を十分に発揮できず、一方、30重量%を超えると透明均質膜の形成が困難となる。また、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、その他の有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

【0052】

また、上記の第1バインダー3のうちUV硬化型樹脂は、下記のようなバインダーポリマー及び光重合開始剤からなるものである。

【0053】

すなわちバインダーポリマーは、飽和炭化水素又はポリエーテルを主鎖として有するポリマーであり、飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーであることが好ましい。またバインダーポリマーは、架橋していることが好ましい。飽和炭化水素を主鎖として有するポリマーは、エチレン性不飽和モノマーの重合反応により得ることが好ましい。架橋しているバインダーポリマーを得るためには、2以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーを用いることが好ましい。2以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの例には、多価アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル(例、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ジクロヘキサジ(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)、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリ(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、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、1,2,3-シクロヘキサントラメタ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート)、ビニルベンゼン及びその誘導体(例、1,4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1,4-ジビニルシクロヘキサノン)、ビニルスルホン(例、ジビニルスルホン)、アクリルアミド(例、メチレンビスアクリルアミド)及びメタクリルアミドが含まれる。ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合反応により合成することが好ましい。

【0054】

2以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わり又はそれに加えて、架橋性基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基及び活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステル及びウレタンも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。また、本発明において架橋基とは、上記化合物に限らず上記官能基が分解した結果、反応性を示すものであってもよい。

【0055】

バインダーポリマーの重合反応及び架橋反応に使用する重合開始剤は、上述のように、光重合開始剤である。光重合開始剤の例には、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、アゾ化合物、過酸化物類、2,3-ジアルキルジオン化合物類、ジスルフィド化合物類、フルオロアミン化合物類や芳香族スルホニウム類がある。アセトフェノン類の例には、2,2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、1-ヒドロキシジメチルフェニルケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-4-メチルチオ-2-モルフォリノプロピオフェノン及び2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノンが含まれる。ベンゾイン類の例には、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル及びベンゾインイソプロピルエーテルが含まれる。ベンゾフェノン類の例には、ベンゾフェノン、2,4-ジクロロベンゾフェ

10

20

30

40

50

ノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン及びp-クロロベンゾフェノンが含まれる。ホスフィンオキシド類の例には、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシドが含まれる。

【0056】

また、含フッ素化合物としては、含フッ素界面活性剤、含フッ素ポリマー、含フッ素エーテルや含フッ素シラン化合物等を用いるのが好ましい。

【0057】

含フッ素界面活性剤としては、親水性部がアニオン性、カチオン性、ノニオン性及び両性のいずれでも良い。含フッ素界面活性剤では、疎水性部を構成する炭化水素の水素原子の一部又は全部がフッ素原子により置換されている。含フッ素ポリマーは、フッ素原子を含むエチレン性不飽和モノマーの重合反応により合成することが好ましい。フッ素原子を有するモノマーを重合して形成されたポリマーにおいて、モノマー単位的具体例としては、フルオロオレフィン類（例えば、フルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソール等）、(メタ)アクリル酸の部分又は完全フッ素化アルキルエステル誘導体類、完全又は部分フッ素化ビニルエーテル類、パーフルオロポリエーテル及びその誘導体等であり、これらの中から一つ又は複数のモノマーを任意の比率で組み合わせて共重合により目的のポリマーを得ることができる。また、上記含フッ素モノマーと、フッ素原子を含有しないモノマーとの共重合体を含フッ素ポリマーとして用いてもよい。併用可能なモノマー単位としては、特に限定されるものではないが、例えば、オレフィン類（エチレン、プロピレン、イソブレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tertブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。また、含フッ素ポリマー中に、滑り性付与のため、ポリオルガノシロキサンを導入することも好ましい。これは、例えば、末端にアクリル基、メタクリル基、ビニルエーテル基、スチリル基等を持つポリオルガノシロキサンと上記のモノマーとの重合によって得られる。フッ素ポリマーとしては、市販されている素材を使用することもできる。市販されているフッ素ポリマーの具体例としては、サイトップ（旭硝子社製）、テフロン（登録商標）AF（デュポン社製）、ポリフッ化ビニリデン、ルミフロン（旭硝子社製）、オプスター（JSR社製）等が挙げられる。

【0058】

含フッ素エーテルは、一般に潤滑剤として使用されている化合物である。含フッ素エーテルの例には、パーフルオロポリエーテル及びその誘導体が含まれる。具体的には、デュポン（株）製の「クライトックス」、ダイキン工業（株）製の「デムナム」、アウジモント社製の「フォンプリン」等が挙げられる。また、これらのパーフルオロポリエーテルの末端にカルボキシル基、ヒドロキシ基、アミノ基、イソシアネート基、アルコキシシリル基、エチレン性不飽和基（アクリロイル、メタクリロイル、アリル、ビニルエーテル等）を持つことも好ましい。含フッ素シラン化合物の具体例としては、パーフルオロアルキル基を含むシラン化合物、例えば、(ヘプタデカフルオロ-1,2,2,2-テトラデシル)トリエトキシシラン、市販品としては、「KBM-7803」、「KP-801M」（以上、信越化学工業（株）製）等が挙げられる。

【0059】

なお、上記の第1バインダーを構成する材料は、第2バインダーを構成する材料として使用することができる。すなわち、第1バインダーと第2バインダーとは、同じ材料で構成されていても、あるいは異なる材料で構成されていてもよい。

## 【0060】

次に、中空微粒子2について説明する。中空微粒子2は、図2や図3に示すように内部に空洞1を有する略球形の微粒子であり、この中空微粒子2自体が低屈折率（例えば、屈折率：1.20～1.45）を有している。具体例としては、中空シリカ微粒子等を挙げることができる。上記の空洞1は、略球形の外殻9によって完全に包囲されているので、この空洞1に第1バインダー3や第2バインダー6等の異物が浸入することはない。このことは、図4や図5により確認される。そしてこの空洞1が存在していることによって低屈折率化を図ることができるものであり、また空洞1内への異物の浸入が阻止されていることによって屈折率の増加を防止することができ、反射防止の効果を得ることができるものである。なお、空洞1を1つの微粒子に複数設けて形成される多孔質微粒子を、中空微粒子2と一緒に用いてもよい。

10

## 【0061】

具体的には、低屈折率層4の屈折率を低減するためには、次のようにすればよい。すなわち、低屈折率の中空微粒子2（例えば、屈折率：1.20～1.45）を第1バインダー3に添加して第1コーティング剤組成物を調製し、この第1コーティング剤組成物を用いて低屈折率層4を形成すればよいのである。そうすると、中空微粒子2によって低屈折率層4内において空洞1が確保され、この空洞1によって低屈折率化を図ることができ、反射防止膜としての機能を実現することができるものである。

## 【0062】

ここで、中空微粒子2としては、屈折率が1.2～1.45及び平均粒子径が0.5～200nmのものを用いるのが好ましい。中空微粒子2の屈折率は、低いほど好ましいが、1.2が実質上の下限であり、また1.45を超えると十分な反射防止機能を得ることができないおそれがある。また、中空微粒子2の平均粒子径が200nmよりも大きくなると、製造される反射防止膜においてレイリー散乱によって光が乱反射されて反射防止膜が白っぽく見え、その透過率が低下することがある。逆に中空微粒子2の平均粒子径が0.5nmよりも小さくなると、中空微粒子2の分散性が低下し、第1コーティング剤組成物中で凝集を生じてしまうおそれがある。

20

## 【0063】

さらに、上記の屈折率及び平均粒子径を有する中空微粒子2（内部の空洞1も含む）が、低屈折率層4全体の40～95体積%を占めていると共に、第1バインダー3、第2バインダー6及び中空微粒子2間の空隙5が、残りの60～5体積%を占めていることが好ましい（請求項2の発明）。一般的に粒径の等しい（完全な単分散の）球状微粒子を最密充填したときの微粒子の、最大体積分率は、Horsfieldの充填モデルによると、0.74となり、幾何学的な関係から、必然的に26体積%粒子間隙が生じてしまう。従って理想的には、第1コーティング剤組成物において中空微粒子2（すべての粒子径が等しいと仮定する）が74体積%を占め、第1バインダー3が残りの24体積%を占めているとき、低屈折率層4内において中空微粒子2間の空隙5はすべて第1バインダー3で置換され、高充填かつ非常に緻密な低屈折率層4が得られることになる。しかしながら実際には、中空微粒子2は粒度分布を持っており、また中空微粒子2/第1バインダー3の界面のぬれ性不足、ナノサイズの粒子径のため、第1コーティング剤組成物中で凝集等が生じている。そして実際には、第1コーティング剤組成物において中空微粒子2の添加量が40体積%以上であると、この第1コーティング剤組成物によって形成される低屈折率層4内において中空微粒子2の充填不良を生じ、第1バインダー3の未充填に起因する空隙5が中空微粒子2間に生じることになるのである。なお、中空微粒子2が40体積%未満であると、第1バインダー3によって中空微粒子2間を結合すると同時に中空微粒子2間の空隙5を埋めることはできるが、中空微粒子2の量が相対的に少ないために低屈折率化を図ることができないおそれがある。

30

40

## 【0064】

上記のように、中空微粒子2を高充填（40体積%以上）とすることによって生じた低屈折率層4内における中空微粒子2間の空隙5は、この低屈折率層4の強度、耐摩耗性能を

50

著しく低下させることとなる。すなわち、低屈折率の中空微粒子2を添加することによる従来の低屈折率層4の屈折率低減方法は、40体積%以上の中空微粒子2を用いる場合には、耐摩耗性と完全にトレードオフの関係になり、実用上利用困難なものとなる。そして本発明者は、このトレードオフの問題を解決するために、中空微粒子2を高充填する場合において、低屈折率層4の中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6を充填する方法を発明したのである。

#### 【0065】

なお、中空微粒子2(内部の空洞1も含む)が、低屈折率層4全体の95体積%を超えるような場合には、中空微粒子2間を結合する第1バインダー3等の量が相対的に少なくなり、中空微粒子2間を十分に結合して保持することができなくなるおそれがある。そのため、中空微粒子2が占める体積の上限を低屈折率層4全体の95体積%としている。そうすると、中空微粒子2が占める体積以外の体積は、低屈折率層4全体の60~5体積%となる。この体積は、第1バインダー3及び第2バインダー6のみで占められる(つまり、中空微粒子2間の空隙5が全く存在しない)のが好ましいが、実際には、中空微粒子2間の空隙5がごくわずか残っている場合がある。しかし、中空微粒子2間の大部分に第2バインダー6が存在しているので、中空微粒子2間のごくわずかの空隙5は、耐摩耗性低下の要因とはならないものである。

#### 【0066】

また、図3に示すように、第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層4において、中空微粒子2内の空洞1及び中空微粒子2間の空隙5が低屈折率層4内の10~60体積%を占め、かつ、第2バインダー6が中空微粒子2間の空隙5全体の40体積%以上(上限は100体積%未満)を占めていることが好ましい(請求項3の発明)。特に、図3に示す低屈折率層4については、中空微粒子2間の空隙5に第1、第2コーティング剤組成物が完全に充填されており、中空微粒子2内の空洞1が低屈折率層4内の10~60体積%を占めている。この空洞1によって低屈折率化の効果をさらに高く得ることができるものである。なお、図3においては上述のように、中空微粒子2間の空隙5に第1、第2コーティング剤組成物が完全に充填されているが、完全には充填されていなくてもよい。この場合には空隙5に空気が存在することとなり、このように空気が存在する空隙5によって、低屈折率化を図ることができるからである。また、図3に示す低屈折率層4については、第1、第2コーティング剤組成物が充填されている中空微粒子2間の空隙5全体の40体積%以上を第2バインダー6が占めている。このような割合で中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6を充填することによって、中空微粒子2間の結合をさらに補強して耐摩耗性を向上することができるものである。

#### 【0067】

上記のように、低屈折率層4の屈折率低減する効果は、低屈折率層4内に空気(空隙5)を含有させることによって得ることができる。しかしながら従来においては、微粒子間に空隙5を設け、そこに空気を存在させることによって屈折率低減しようとしていた。そのため微粒子間の結合が弱くなり、低屈折率層4の耐摩耗性が著しく低下するのであり、このことは確認されている。よって、従来の技術よりも、本発明のように低屈折率層4内の空隙5は、中空微粒子2や多孔質微粒子等の微粒子内部の空洞1によって形成することとし、微粒子間の空隙5は可能な限り低減するようにした方が、低屈折率化と耐摩耗性を両立する上で好ましいのである。ここで、第1コーティング剤組成物を調製するにあたって、中空微粒子2の添加量を増加させておけば、それに伴って空洞1の量も増加し、低屈折率層4内に多くの空洞1を導入することができ、屈折率をさらに低下して反射防止性能を高めることができるものである。なお、以下において「低屈折率層4内空隙5率」という用語を使用する場合があるが、これは、第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層4全体の体積に対する、中空微粒子2内の空洞1及び中空微粒子2間の空隙5が占める体積の割合を意味するものとする。

#### 【0068】

既述のように、第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層4においては、中空

10

20

30

40

50

微粒子 2 内の空洞 1 及び中空微粒子 2 間の空隙 5 が低屈折率層 4 内の 10 ~ 60 体積%を占めていること、換言すれば、低屈折率層 4 内空隙 5 率が 10 ~ 60 体積%であることが好ましいとしているが、その理由は次の通りである。すなわち、低屈折率層 4 内空隙 5 率が 10 体積%未満である場合には、屈折率低減効果を高く得ることができないおそれがあるからであり、逆に低屈折率層 4 内空隙 5 率が 60 体積%を超える場合には、空洞 1 の容積が非常に大きい中空微粒子 2 や多孔質微粒子が必要となり、これらの微粒子自身の機械的強度等が低下してしまい、実用上好ましくないからである。

【0069】

また、中空微粒子 2 間の空隙 5 のうち、第 1、第 2 コーティング剤組成物が充填されていない空隙 5 は 60 体積%未満（よって、第 1、第 2 コーティング剤組成物が充填されている空隙 5 は 40 体積%以上）であることが好ましい。このように空気が内在する空隙 5 が中空微粒子 2 間の空隙 5 全体の 60 体積%以上であると、低屈折率層 4 全体がポラスになり、耐摩耗性が低下してしまうおそれがある。

10

【0070】

また、中空微粒子 2 として 1 種類以上のものを用いると共に、そのうち少なくとも 1 種類のもので中空シリカゾル ( $\text{SiO}_2$ ) であることが好ましい（請求項 4 の発明）。その理由は、低屈折率層 4 の屈折率低減の効果をさらに高く得ることができるからである。

【0071】

中空微粒子 2 は、既述の通り、外殻 9 によって包囲された空洞 1 を有する微粒子である。また、中空微粒子 2 自体の屈折率は 1.20 ~ 1.45 であることが好ましく、この中空微粒子 2 の屈折率は特開 2001 - 233611 号公報（特許文献 11）に開示されている方法によって測定することができる。また、中空微粒子 2 の平均粒子径は 0.5 ~ 200 nm であることが好ましい。中空微粒子 2 の外殻 9 を構成する材料は、シリカのほか、金属酸化物であることも好ましい。中空微粒子 2 は、その平均粒子径に比べて外殻 9 の厚みが薄いものを用いるのが好ましく、また、低屈折率層 4 中に占める中空シリカ微粒子（内部の空洞 1 も含む）の体積が多いこと（40 体積%以上）が好ましい。このような中空微粒子 2 は、例えば、特開 2001 - 233611 号公報（特許文献 11）に開示されており、そこに開示されている中空微粒子 2 を第 1 コーティング剤組成物を調製する際に使用することができる。

20

【0072】

中空微粒子 2 の外殻 9 を構成する材料を具体的に挙げると、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}_x$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_x$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、ITO、ATO、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等の単独材料又はこれらの材料のいずれかの組み合わせの混合物の形態の材料である。また、これらの材料のいずれかの組み合わせの複合酸化物であってもよい。なお、 $\text{SiO}_x$  は、酸化雰囲気中で焼成した場合に、 $\text{SiO}_2$  となるものが好ましい。

30

【0073】

また、平均粒子径がそれぞれ  $d_1, d_2, \dots, d_n$ （ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ）の中空微粒子 2 を  $n$  種類混合して用いると共に、平均粒子径が  $d_{k-1}$  の中空微粒子 2 と平均粒子径が  $d_k$  の中空微粒子 2 とが  $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$ （ $k = \underline{2} \sim n$ ）の関係性を有する。このように、平均粒子径（粒度分布）の異なる複数種類（ $n$  種類、 $n$  は  $n - 2$  を満たす整数）の中空微粒子 2 を混合して使用する場合において、各種の中空微粒子 2 を平均粒子径の大きさの順に並べたとき、隣り合う 2 種類の中空微粒子 2 の平均粒子径  $d_k, d_{k-1}$  が上記の関係であれば、平均粒子径  $d_k$  の中空微粒子 2 が平均粒子径  $d_{k-1}$  の中空微粒子 2 間の空隙に充填され、複数種類からなる中空微粒子 2 の最大体積分率が上昇する。つまり、低屈折率層 4 内において、中空微粒子 2 間の空隙 5 が占める体積が減少する。したがって、第 1、第 2 コーティング剤組成物を充填すべき空隙 5 の量が減少することによって、未充填を防止して耐摩耗性を保持することができると共に、上記空隙 5 の代わりに中空微粒子 2 の空洞 1 が設けられることによって、屈折率のさらなる低減が可能となるものである。なお、隣り合う 2 種類の中空微粒子 2 の平均粒子径  $d_k, d_{k-1}$  が、上記の関係とは逆に  $d_k \geq 0.5 \times d_{k-1}$  という関係であれば、平均粒子径

40

50

d k の中空微粒子 2 が平均粒子径 d k - 1 の中空微粒子 2 間の空隙に充填されにくくなるおそれがある。

【 0 0 7 4 】

また、第 1 バインダー 3 が反応性有機珪素化合物（シリコンアルコキシド）からなるものであることが好ましい（請求項 6 の発明）。特に、低屈折率層 4 を構成する中空微粒子 2 として、中空シリカ微粒子を用いる場合に、反応性有機珪素化合物を第 1 バインダー 3 として用いると、中空シリカ微粒子とのぬれ性、分散性が良好となるものである。よって、作業性が向上する上に、第 1 バインダー 3 と中空微粒子 2 が均一に混ざり合うことによって、図 2 に示す低屈折率層 4 において、ある箇所の中空微粒子 2 間の結合が他の箇所の中空微粒子 2 間の結合よりも弱くなるというようなことがなくなるものである。

10

【 0 0 7 5 】

ここで、反応性有機珪素化合物は、 $\text{SiO}_2$  ゾルの形成に使用する珪素アルコキシドであって、その好ましい例は、 $\text{R}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$  で表される化合物である。R、R' は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、 $m+n$  は 4 であり、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ整数である。さらに具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - i s o - プロポキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタ - i s o - プロポキシシラン、テトラペンタ - n - プロポキシシラン、テトラペンタ - n - ブトキシシラン、テトラペンタ - s e c - ブトキシシラン、テトラペンタ - t e r t - ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルブトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

20

【 0 0 7 6 】

上記珪素アルコキシドの加水分解は、上記珪素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解して行う。使用する溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、あるいはこれらの混合物が挙げられる。上記珪素アルコキシドは上記溶媒中に、珪素アルコキシドが 100% 加水分解及び縮合したとして生じる  $\text{SiO}_2$  換算で 0.1 重量% 以上、好ましくは 0.1 ~ 30 重量% になるように溶解する。 $\text{SiO}_2$  ゾルの濃度が 0.1 重量% 未満であると形成されるゾル膜が所望の特性が十分に発揮できず、一方、30 重量% を越えると透明均質膜の形成が困難となる。また、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、その他の有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

30

【 0 0 7 7 】

また、第 2 バインダー 6 が反応性有機珪素化合物からなるものであることが好ましい（請求項 7 の発明）。特に、低屈折率層 4 を構成する中空微粒子 2 として、中空シリカ微粒子を用いる場合に、反応性有機珪素化合物を第 2 バインダー 6 として用いると、中空シリカ微粒子とのぬれ性が良好となり、中空シリカ微粒子間の空隙 5 に第 2 コーティング剤組成物が浸入しやすくなるものである。

40

【 0 0 7 8 】

ここで、反応性有機珪素化合物は、 $\text{SiO}_2$  ゾルの形成に使用する珪素アルコキシドであって、その好ましい例は、 $\text{R}_m\text{Si}(\text{OR}')_n$  で表される化合物である。R、R' は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を表し、 $m+n$  は 4 であり、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ整数である。さらに具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ - i s o - プロポキシシラン、テトラ - n - プロポキシシラン、テトラ - n - ブトキシシラン、テトラ - s e c - ブトキシシラン、テトラ - t e r t - ブトキシシラン、テトラペンタエトキシシラン、テトラペンタ - i s o - プロポキシシラン、テトラペンタ - n - プロポキシシラン、テトラペンタ - n - ブトキシシラン、テトラペンタ - s e c - ブトキシシラン、テ

50

ラペンタ - t e r t - ブトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリプロポキシシラン、メチルトリプトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルエトキシシラン、ジメチルメトキシシラン、ジメチルプロポキシシラン、ジメチルプトキシシラン、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン等が挙げられる。

【 0 0 7 9 】

上記珪素アルコキシドの加水分解は、上記珪素アルコキシドを適当な溶媒中に溶解して行う。使用する溶媒としては、例えば、メチルエチルケトン、イソプロピルアルコール、メタノール、エタノール、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸ブチル等のアルコール、ケトン、エステル類、ハロゲン化炭化水素、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、あるいはこれらの混合物が挙げられる。上記珪素アルコキシドは上記溶媒中に、珪素アルコキシドが 1 0 0 % 加水分解及び縮合したとして生じる  $S i O_2$  換算で 0 . 1 重量%以上、好ましくは 0 . 1 ~ 3 0 重量%になるように溶解する。 $S i O_2$  ゾルの濃度が 0 . 1 重量%未満であると形成されるゾル膜が所望の特性が十分に発揮できず、一方、3 0 重量%を越えると透明均質膜の形成が困難となる。また、本発明においては、以上の固形分以内であるならば、その他の有機物や無機物バインダーを併用することも可能である。

【 0 0 8 0 】

また、低屈折率層 4 に対する第 2 バインダー 6 の接触角が 0 ~ 7 0 ° であることが好ましい（請求項 5 の発明）。この接触角は、以下のものを意味する。すなわち、第 1 コーティング剤組成物をハードコート層 8 の表面（あるいは透明支持体 7 の表面）に塗布（塗工）して、これを硬化させることによって図 2 に示すような低屈折率層 4 を形成し、この低屈折率層 4 の表面に第 2 コーティング剤組成物（つまり、第 2 バインダー 6）を滴下したときに測定される接触角を意味する。そして上記の接触角が 0 ~ 7 0 ° であると、第 2 バインダー 6 が低屈折率層 4 内の中空微粒子 2 間の空隙 5 へ容易に浸入し、反射防止膜を緻密な薄膜として製造することができるものである。しかし、上記の接触角が 7 0 ° を超えると、このような効果を得るのが難しくなる。

【 0 0 8 1 】

また、第 2 バインダー 6 の分子量（重量平均分子量）が 1 0 0 ~ 5 0 0 0 であることが好ましい（請求項 8 の発明）。第 2 バインダー 6 の分子量が 1 0 0 未満であると、粘度が低下することによって空隙 5 にとどまらないおそれがあり、また硬化も難しくなるおそれがあり、逆に、第 2 バインダー 6 の分子量が 5 0 0 0 を超えると、低屈折率層 4 内の中空微粒子 2 間の空隙 5 への浸入が困難になり、反射防止膜を緻密な薄膜として製造することができないおそれがある。

【 0 0 8 2 】

また、第 2 バインダー 6 が硬化触媒（架橋剤）を含有することが好ましい（請求項 9 の発明）。これによって、第 1 コーティング剤組成物をハードコート層 8 の表面（あるいは透明支持体 7 の表面）に塗布（塗工）してこれを乾燥する際に、縮合反応が促進されて低屈折率層 4 中の架橋密度が高くなり、低屈折率層 4 の耐水性及び耐アルカリ性を向上させることができるものである。このような効果を得るためには、硬化触媒としては、金属キレート化合物（例えば、Ti キレート化合物、Zr キレート化合物等）、有機酸等を用いることができる。これらの硬化触媒のうち金属キレート化合物は、4 官能アルコキシシランを原料として第 1 コーティング剤組成物を調製する場合に用いると、特に有効である。

【 0 0 8 3 】

また、上記の硬化触媒としては、有機ジルコニウムを用いるのが好ましい。既述の効果をさらに高く得ることができるからである。有機ジルコニウムとしては、特に限定されるものではないが、例えば、一般式  $Z r O_n R^{2m} (O R^1)_p$  ( $m, p$  は 0 ~ 4 の整数、 $n$  は 0 又は 1、 $2n + m + p = 4$ ) で表される。この化学式中のアルコキシ基 ( $O R^1$ ) の官能基 ( $R^1$ ) は、1 価の炭化水素基であれば、特に限定されるものではないが、炭素数 1 ~ 8 の 1 価の炭化水素基であることが好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ペプチル基、オクチル基等のアルキル

基を例示することができる。また、 $R^2$ としては、例えば、 $C_5H_7O_2$ であるもの（アセチルアセトネート錯体）や $C_6H_9O_3$ であるもの（エチルアセトアセトネート錯体）を挙げることができる。 $R^1$ と $R^2$ としては、1つの分子中に同一あるいは異種のものが存在していてもよい。特に有機ジルコニウムとして、 $Zr(OC_4H_9)_4$ 、 $Zr(OC_4H_9)_3(C_5H_7O_2)$ 及び $Zr(OC_4H_9)_2(C_5H_7O_2)(C_6H_9O_3)$ のうち少なくともいずれかを用いると、低屈折率層4の機械的強度を一層向上させることができるものである。例えば、中空シリカ微粒子に対して（ポリ）シロキサン化合物、例えば、4官能加水分解可能アルコキシシランを縮合して得られるシリコーンレジン、割合が少ない第1コーティング剤組成物を用いて低屈折率層4を形成すると、この低屈折率層4の機械的強度は不足する場合があるが、有機ジルコニウムを添加することによって、低屈折率層4の機械的強度を向上させることができるものである。また、この第1コーティング剤組成物をハードコート層8の表面（あるいは透明支持体7の表面）に塗布（塗工）した後に、これを比較的低温（例えば、100）で熱処理をして得られる低屈折率層4は、有機ジルコニウムを添加しない場合において高温（例えば、300）で熱処理する場合と同等の強度を有する。つまり、有機ジルコニウムを添加しておけば、低温で熱処理することができ、エネルギーの消費を抑制することができるものである。

#### 【0084】

また、有機ジルコニウムの添加量は、 $ZrO_2$ 換算で第1コーティング剤組成物における固形分（例えば、4官能シリコーンアルコキシドの場合は $SiO_2$ ）全量に対して0.1～10重量%であることが好ましい。有機ジルコニウムの添加量が0.1重量%未満であると、有機ジルコニウムによる上記の効果を得ることができないおそれがあり、逆に、有機ジルコニウムの添加量が10重量%を超えると、第1コーティング剤組成物がゲル化したり、凝集等が起こったりするおそれがある。

#### 【0085】

また、低屈折率層4に防汚性を付与するために、第2バインダー6の一部又は全てを撥水性、撥油性材料に置き換えても良い。撥水性、撥油性材料としては、一般にワックス系の材料等を挙げることができるが、特に、第2バインダー6が含フッ素化合物を含有することが好ましい（請求項10の発明）。このようにしておくこと、第2コーティング剤組成物を塗布して乾燥させた後に、低屈折率層4の表面に残存する含フッ素化合物によって、低屈折率層4の表面を汚れから保護することができ、また、たとえ汚れが付着したとしてもこの汚れを容易に除去することができるものである。さらに、低屈折率層4の表面の摩擦抵抗を低減することができ、耐摩耗性向上の効果も得ることができるものである。

#### 【0086】

なお、従来においては、低屈折率層4の表面を防汚処理するにあたっては、低屈折率層4の表面に含フッ素化合物の単分子層を化学的に結合させて積層することによって行っていた。そのため、防汚性には優れていても、含フッ素化合物の単分子層自体の機械的強度、経時変化特性等に問題があった。しかし、例えば、第2バインダー6が反応性有機珪素化合物からなるものである場合（請求項7の発明）には、含フッ素化合物と反応性有機珪素化合物とが架橋反応することによって、第2バインダー6中に含フッ素化合物が取り込まれた状態で、含フッ素化合物が低屈折率層4の表面に残存することとなるので、防汚効果の経時劣化が少なく、かつ、機械的強度に優れた反射防止膜を製造することができるものである。

#### 【0087】

上記の含フッ素化合物としては、一般式 $R_mSi(OR)_{4-m}$ （ただし、 $R$ はフッ素含有置換基、 $R$ はアルキル基であり、 $m$ は置換数である）（ $m=1\sim 4$ ）で表される有機珪素化合物を用いることができる。具体的には、 $CF_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(C$

10

20

30

40

50

$H_2)_2 Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_2 Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2 Si(OCH_3)_3$ 、 $CF_3(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3CF_2(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_2(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_3(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_4(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_6(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_8(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CF_3(CF_2)_9(CH_2)_2 Si(OC_2H_5)_3$ 等を例示することができる。

10

【0088】

また、第2バインダー6が含フッ素化合物を0.1~50重量%含有することが好ましい(請求項1\_1の発明)。その理由は、防汚性をさらに高めることができるからである。しかし、含フッ素化合物が0.1質量%未満であると、含フッ素化合物による防汚効果を十分に得ることができないおそれがあり、逆に、含フッ素化合物が50重量%を超えると、第2バインダー6(例えば、反応性有機珪素化合物)中への含フッ素化合物の分散性が低下したり、第2バインダー6の硬化物の架橋密度が低下したり、低屈折率層4に対する第2バインダー6のぬれ性が低下したりすることによって、反射防止膜としての膜質や、耐摩耗性がともに低下してしまうおそれがある。

20

【0089】

第2バインダー6がシリコン化合物を含有することが好ましい(請求項1\_2の発明)。このようにしても含フッ素化合物の場合と同様に、低屈折率層4の表面を汚れから保護することができ、また、たとえ汚れが付着したとしてもこの汚れを容易に除去することができるものである。さらに、低屈折率層4の表面の摩擦抵抗を低減することができ、耐摩耗性向上の効果も得ることができるものである。

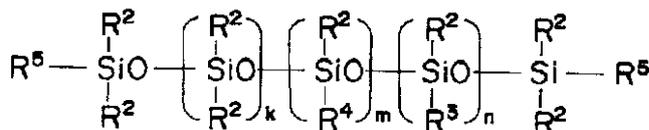
【0090】

上記のシリコン化合物としては、下記[化1]で表されるものを用いることができる。[化1]において、 $R^1$ は、炭素数2~10の2価炭化水素基であり、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等のアルキレン基、シクロヘキシレン基等のシクロアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基等を例示することができ、特にエチレン基、プロピレン基、フェニレン基が好ましい。 $R^2$ は、互いに同一又は異種の炭素数1~10の1価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基等のアラルキル基等が挙げられ、特にメチル基、エチル基、フェニル基、フェニルエチル基が好ましい。

30

【0091】

【化1】



40

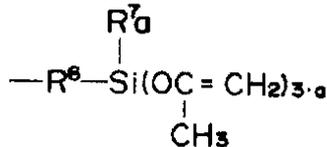
【0092】

$R^3$ は、下記[化2]で示される加水分解基である。 $R^6$ は、炭素数2~10の2価炭化水素基であり、2価炭化水素基としては、 $R^1$ と同様のものが例示される。また、 $R^7$ は、炭素数1~10の1価炭化水素基であり、 $R^2$ と同様のものが例示されるが、メチル基であることが好ましい。 $a$ は0、1又は2、好ましくは0又は1である。

【0093】

50

## 【化2】



## 【0094】

また、上記の【化1】において、 $R^4$ は、炭素数1～10の1価炭化水素基であり、 $R^2$ と同様のものを挙げることができるが、これはその炭素原子に結合した水素原子の一部又は全部がフッ素原子にて置換されていてもよく、このような置換基として、 $R^1$ と同様なものが挙げられ、トリフロロプロピル基等を例示することができる。

10

## 【0095】

さらに、 $R^5$ は、 $R^3$ 又は $R^4$ を示し、各 $R^5$ は互いに同一であっても異なってもよいが、 $n$ が0の場合、少なくとも1個の $R^5$ は $R^3$ である。 $k$ は0～100、好ましくは0～60、 $m$ は0～100、好ましくは0～60、 $n$ は0～5である。上述したように、 $n=0$ の場合、 $R^5$ の少なくとも1個は $R^3$ であり、従って上記の【化1】の化合物は、分子中に少なくとも1個の $R^3$ （加水分解性基）を含み、またフロロアルキル基を有してもよいシロキサンである。

## 【0096】

また、第2バインダー6がコロイダルシリカを含有することが好ましい（請求項13の発明）。このようにすると、低屈折率層4内の中空微粒子2間の空隙5へ第2コーティング剤組成物が浸入しやすくなるものである。そうすると、第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層4内において、中空微粒子2間の空隙5に存在していた空気が押し出されると共に、中空微粒子2間の結合が第2コーティング剤組成物によってさらに補強され、耐摩耗性が向上し、コロイダルシリカにより屈折率のさらなる低減が可能となるものである。ここで、コロイダルシリカとしては、平均粒子径が0.5～100nmのものが、特に好ましい。平均粒子径が0.5nm未満であると、中空微粒子2の分散性が低下するおそれがあり、逆に平均粒子径が100nmを超えると、中空微粒子2間の空隙5に充填されにくくなるおそれがある。

20

## 【0097】

なお、コロイダルシリカ自体は、内部に空洞1を有していなくてもよい。このようなコロイダルシリカであっても、第2バインダー6と共存させることによって、形成される反射防止膜の機械的強度を向上させることができ、さらには、表面平滑性と耐クラック性をも改善することができるからである。

30

## 【0098】

また、コロイダルシリカの形態としては、特に限定されるものではなく、例えば、粉体状の形態でもゾル状の形態でもよい。コロイダルシリカをゾル状の形態として使用する場合は、特に限定されるものではないが、例えば、水分散コロイダルシリカあるいはアルコール等の親水性の有機溶媒に分散したコロイダルシリカを使用することができる。一般にこのようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20～50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定することができる。

40

## 【0099】

ここで、水分散コロイダルシリカを使用する場合には、このコロイダルシリカ中に固形分以外として存在する水は、シラン化合物、例えば、4官能加水分解可能オルガノシランの加水分解に使用することができる。従って、この加水分解の際の水の量には、水分散性コロイダルシリカの水を加算する必要がある。水分散性コロイダルシリカは通常、水ガラスから作られるものであり、市販品を容易に入手して使用することができる。

## 【0100】

また、有機溶媒分散コロイダルシリカは、上記の水分散コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することによって容易に調製することができる。このような有機溶媒分散コロイダ

50

ルシリカも、水分散コロイダルシリカと同様に、市販品を容易に入手して使用することができる。有機溶媒分散コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、特に限定されるものではないが、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール（IPA）、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類、エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体、及びジアセトンアルコール等の親水性有機溶媒を挙げることができ、これらからなる群より選ばれる1種あるいは2種以上を使用することができる。さらに、これらの親水性有機溶媒と併用して、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム等の1種あるいは2種以上のものを使用することができる。

#### 【0101】

また、第2バインダー6が、屈折率が1.2~1.45及び平均粒子径が0.5~100nmの微粒子を含有することが好ましい（請求項14の発明）。その理由は、上記のような平均粒子径を有する微粒子であると、中空微粒子2間の空隙5に容易に充填され、中空微粒子2間の結合を補強して、耐摩耗性をさらに向上させることができるからであり、しかも屈折率が上記のように低ければ、耐摩耗性を保持した状態で、低屈折率層4全体の屈折率をさらに低減することが可能となるからである。上記の屈折率及び平均粒子径を有する微粒子としては、多孔質シリカゾル、中空シリカゾル、MgF<sub>2</sub>ゾル等を例示することができる。なお、屈折率が1.2よりも小さい微粒子は入手が困難であり、逆に、屈折率が1.45よりも大きい微粒子を用いると、低屈折率化の効果があまり期待できないおそれがある。また、微粒子の平均粒子径0.5nm未満であると、第2コーティング剤組成物中における分散性が低下するおそれがあり、逆に微粒子の平均粒子径が100nmを超えると、低屈折率層4内の中空微粒子2間の空隙5に充填するのが困難となるおそれがある。

#### 【0102】

また、第2バインダー6が中空シリカゾルを含有することが好ましい（請求項15の発明）。このようにすると、耐摩耗性をさらに向上させることができると共に、低屈折率層4全体の屈折率をさらに低減することができるものである。なお、第2コーティング剤組成物における中空シリカゾルの含有量は1~60体積%であることが好ましい。1体積%未満であると、第2コーティング剤組成物による低屈折率化の効果が少ないおそれがあり、逆に60体積%を超えると、第2コーティング剤組成物中における中空シリカゾルの分散性が悪化し、低屈折率層4内の中空微粒子2間の空隙5に充填されるのが困難となるおそれがある。

#### 【0103】

そして、本発明に係る反射防止膜を製造するにあたっては、以下のようにして行うことができる。すなわち、既述の第1コーティング剤組成物をハードコート層8（あるいは透明支持体7）の表面にワイヤーバーコーター等で塗布（塗工）する。次に、これを乾燥させて中空微粒子2を第1バインダー3で相互に結合させることによって、図2（図4）に示すような低屈折率層4を形成する。その後、この低屈折率層4の表面に第2コーティング剤組成物をワイヤーバーコーター等で塗布（塗工）する。そして、これを乾燥させることによって、図3（図5）に示すような低屈折率層4内の中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6が密に充填された反射防止膜を製造することができるものである。

#### 【0104】

このようにして得た反射防止膜にあって、内部に空洞1を有する中空微粒子2が低屈折率層4内において高充填されていることによって、低屈折率を十分に確保して反射防止を可能とするものであり、また、中空微粒子2間の空隙5に第2バインダー6を充填することによって、中空微粒子2間の結合を補強して耐摩耗性を向上することができるものである。

10

20

30

40

50

## 【0105】

なお、第1、第2コーティング剤組成物は、一般的なウェットコーティングの塗工方法で塗工することが可能で、液相法（ディップコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、ロールコーティング法、グラビアロールコーティング法、リバースコーティング法、トランスファーロールコーティング法、マイクログラビアコーティング法、キャストコーティング法、カレンダーコーティング法、ダイコーティング法等）によって、透明支持体7やハードコート層8の表面に塗布（塗工）することができる。また、第1、第2コーティング剤組成物を塗布（塗工）した後においては、加熱乾燥により、低屈折率層4中の溶剤を揮発させ、その後、加熱、加湿、紫外線照射、電子線照射等を行い、低屈折率層4を硬化させるものである。

10

## 【0106】

## 【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

## 【0107】

透明支持体（透明樹脂フィルム）及びハードコート材料として、以下のものを用いた。

## 【0108】

・透明樹脂フィルム：PETフィルム、東洋紡績（株）製「A4300」（188 $\mu$ m厚）

・ハードコート材料：アクリル系紫外線硬化型樹脂、大日精化工業（株）製「セイカビームPET-HC15」（有効成分60%）

20

そして上記の透明樹脂フィルムの表面に上記のハードコート材料をワイヤーバーコーター#10番で塗布し、これを40で1分間乾燥させた後に、UV照射（1000mJ/cm<sup>2</sup>）して硬化させることによって、ハードコート層を形成した。

## 【0109】

## （参考例1）

テトラエトキシシラン208部（「部」は「重量部」を意味する。以下同じ。）にメタノール356部を加え、さらに水18部及び0.01Nの塩酸水溶液18部を加え、これをディスパーを用いて混合することによって、混合液を得た。この混合液を25℃恒温槽中で2時間攪拌することによって、重量平均分子量を850に調整したシリコーンレジン（A）を得た。

30

## 【0110】

次に、低屈折率微粒子として中空シリカIPA（イソプロパノール）分散ゾル（固形分20重量%、平均粒子径60nm、触媒化成工業（株）製）を用い、これをシリコーンレジン（A）に加え、中空シリカ微粒子/シリコーンレジンが縮合固形物換算で体積比50/50となるように配合し、その後、全固形分が1%になるようにメタノールで希釈することによって、第1コーティング剤組成物を調製した。得られたゾル液の屈折率は1.36であった。

## 【0111】

次に、シリコーンレジン（A）を全固形分が0.5%になるようにメタノールで希釈することによって、第2コーティング剤組成物を調製した。

40

## 【0112】

そして、上記のようにして形成したハードコート層の表面に、コロナ処理を施し、まず、第1コーティング剤組成物を膜厚が約100nmになるようにワイヤーバーコーターでコーティング（塗布）した。次に、これを100、1時間の条件で乾燥させ、硬化させることによって、低屈折率層を形成した。その後、この低屈折率層の表面に第2コーティング剤組成物を固形分膜厚換算で50nmとなるようにワイヤーバーコーターでコーティング（塗布）した。そして、これを100、1時間の条件で乾燥させ、硬化させることによって、反射防止膜を製造した。

## 【0113】

## （参考例2）

50

参考例 1 において、第 1 コーティング剤組成物の中空シリカ微粒子 / シリコーンレジンが縮合固形物換算で体積比 90 / 10 となるように配合した以外は、参考例 1 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 1 4 】

( 参考例 3 )

参考例 2 において、第 2 コーティング剤組成物に熱硬化型含フッ素ポリマー ( J S R 株式会社製「 J N 7 2 1 5 」 ) を含有させ、第 2 コーティング剤組成物の全固形分に対し、0.5 重量% になるように M E K ( メチルエチルケトン ) で希釈したものを使用した以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 1 5 】

( 参考例 4 )

参考例 1 において、第 1 コーティング剤組成物中の低屈折率微粒子として中空シリカ微粒子とシリカ微粒子メタノール分散品 ( 固形分 30 重量%、平均粒子径 20 nm、日産化学 ( 株 ) 製、メタノールシリカゾル、屈折率 1.46 ) を重量比で 8 : 2 となるように混合したものを使用した以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 1 6 】

( 参考例 5 )

有機ジルコニウム成分 ( 硬化触媒 ) として  $Zr(O C_4 H_9)_3(C_5 H_7 O_2)$  をさらに用い、これを第 2 バインダーコーティング剤組成物の全固形分に対し、 $ZrO_2$  換算固形分で 10 重量% 配合した第 2 バインダーコーティング剤組成物を用いた以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 1 7 】

( 参考例 6 )

フルオロシランカップリング剤 ( 含フッ素化合物 ) として「 T S L 8 2 3 3 」 ( G E 東芝シリコーン ( 株 ) 製 ) を第 2 コーティング剤組成物の全固形分に対し、1 重量% になるように配合したものをを用いた以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 1 8 】

( 参考例 7 )

フルオロシランカップリング剤 ( 含フッ素化合物 ) として「 T S L 8 2 3 3 」 ( G E 東芝シリコーン ( 株 ) 製 ) を第 2 コーティング剤組成物の全固形分に対し、40 重量% になるように配合したものをを用いた以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 1 9 】

( 参考例 8 )

シリコーンオイル ( シリコーン化合物 ) としてメチルヒドロジェンシリコーンオイル「 T S W 8 3 1 」及び硬化触媒として上記シリコーンオイルに対し 20 重量% の硬化触媒「 C W 8 0 」 ( とともに G E 東芝シリコーン ( 株 ) 製 ) の混合物を、第 2 コーティング剤組成物の全固形分に対し、1 重量% になるように配合したものをを用いた以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 2 0 】

( 参考例 9 )

シリカ微粒子としてシリカ微粒子メタノール分散品 ( 固形分 30 重量%、平均粒子径 20 nm、日産化学 ( 株 ) 製、メタノールシリカゾル、屈折率 1.46 ) を用い、これをシリコーンレジン ( A ) に加え、シリカ微粒子 / シリコーンレジンが縮合固形物換算で体積比 50 / 50 となるように配合し、その後、全固形分が 0.5 % になるようにメタノールで希釈することによって、第 2 コーティング剤組成物を得た。このようにして得られたゾル液の屈折率は 1.36 であった。そしてこの第 2 コーティング剤組成物を用いた以外は、参考例 2 と同様にして反射防止膜を製造した。

【 0 1 2 1 】

( 参考例 10 )

低屈折率微粒子として中空シリカ I P A ( イソプロパノール ) 分散ゾル ( 固形分 20 重

10

20

30

40

50

量%、平均粒子径60nm、触媒化成工業(株)製)を用い、これをシリコーンレジン(A)に加え、中空シリカ微粒子/シリコーンレジンが縮合固形物換算で体積比50/50となるように配合し、その後、全固形分が0.5%になるようにメタノールで希釈することによって得た、第2コーティング剤組成物を用いた以外は、参考例2と同様にして反射防止膜を製造した。

【0122】

(比較例1)

参考例2における第1コーティング剤組成物のみを膜厚が約100nmになるようにワイパーコーターでコーティング(塗布)した。そしてこれを100、1時間の条件で乾燥させ、硬化させることによって、反射防止膜を製造した。

10

【0123】

(比較例2)

参考例2における中空シリカ微粒子の代わりに、通常のシリカ微粒子(内部に空洞がないもの)メタノール分散品(固形分30重量%、平均粒子径20nm、日産化学(株)製、メタノールシリカゾル)をシリカ微粒子/シリコーンレジンが縮合固形物換算で体積比90/10となるように配合した以外は、参考例2と同様にして反射防止膜を製造した。

【0124】

参考例1~10及び比較例1、2について、低屈折率層内空隙率(中空微粒子内の空洞及び中空微粒子間の空隙が占める体積の割合)を求め、さらに、この低屈折率層内空隙率に対する第2コーティング剤組成物の充填率を求めた。その結果を表1に示す。なお、上記の低屈折率層内空隙率及び第2コーティング剤組成物の充填率は、低屈折率層(反射防止膜)断面のFE-SEM観察像を用い、その面積分率から算出した。

20

【0125】

そして、参考例1~10及び比較例1、2の反射防止膜について、反射率、接触角、油性ペン拭き取り性、指紋拭き取り性、耐摩耗性(スチールウール試験)、密着性(クロスカッター試験)を評価した。その結果を表2に示す。なお、各種の物性評価方法を以下に示す。

【0126】

(a)光学特性

反射率測定:透明樹脂フィルムの表面(図1の最下面)をサンドペーパーでこすり、艶消しの黒色塗料を塗布した後、波長550nmの光の入射角5°での片面の反射率を測定した。この測定には日立製作所(株)製「U-3400」を用いた。

30

【0127】

(b)防汚性

(b)-1 接触角測定:接触角計[CA-X型:協和界面科学(株)製]を用いて、乾燥状態(20-65%RH)で直径1.8μlの液滴を針先に作り、これを低屈折率層の表面に接触させて液滴を作った。接触角とは、固体と液体が接する点における液体表面に対する接線と固体表面がなす角で、液体を含む方の角度で定義した。液体には、蒸留水を使用した。

【0128】

(b)-2 油性ペンの拭き取り性:反射防止膜の表面に付着した油性ペンをセルロース製不織布[ベンコットM-3:旭化成(株)製]で拭き取り、その取れ易さを目視判定を行った。判定基準を以下に示す。

40

【0129】

「」:油性ペンを完全に拭き取ることができる。

【0130】

「」:油性ペンの拭き取り跡が残る。

【0131】

「x」:油性ペンを拭き取ることができない。

【0132】

50

(b) - 3 指紋の拭き取り性：反射防止膜の表面に付着した指紋をセルロース製不織布〔ベンコットM - 3：旭化成（株）製〕で拭き取り、その取れ易さを目視判定を行った。判定基準を以下に示す。

【0133】

「 」：指紋を完全に拭き取ることができる。

【0134】

「 」：指紋の拭き取り跡が残る。

【0135】

「×」：指紋の拭き取り跡が拡がり、拭き取ることができない。

【0136】

10

(c) 機械強度

(c) - 1 耐摩耗性：反射防止膜の表面をスチールウール〔ボンスター#0000：日本スチールウール（株）製〕により $250\text{ g/cm}^2$ 及び $500\text{ g/cm}^2$ で10回擦り、傷の有無を目視判定を行った（スチールウール試験）。判定基準を以下に示す。

【0137】

「 」：傷を確認することができない。

【0138】

「 」：数本傷を確認できる。

【0139】

「×」：傷が多数確認できる。

20

【0140】

(c) - 2 密着性：反射防止膜の表面を1mm角100点カット後、粘着セロハンテープ〔ニチバン（株）製工業用24mm巾セロテープ（登録商標）〕による剥離の有無を目視判定を行った（クロスカットテープピール試験）。

【0141】

【表1】

	低屈折率層内空隙率(%)	微粒子間空隙に対する 第2バインダー充填率(%)
参考例1	22.5	95.0
参考例2	35.2	79.2
参考例3	35.0	78.5
参考例4	32.5	45.0
参考例5	35.8	78.8
参考例6	36.0	76.0
参考例7	36.5	74.5
参考例8	35.6	77.6
参考例9	37.8	65.3
参考例10	40.1	61.5
比較例1	40.5	10.2
比較例2	2.5	90

10

20

【 0 1 4 2 】

【 表 2 】

	光学特性	防汚性			機械強度		
	反射率 (%)	接触角 (°)	油性ペン拭き取り性	指紋拭き取り性	250g スチールウール	500g スチールウール	密着性 (クロスカットテープ試験)
参考例1	1.21	23	×	×	○	○	0/100
参考例2	0.5	20	×	×	○	△	0/100
参考例3	0.4	105	○	○	○	△	0/100
参考例4	0.7	16	×	×	○	○	0/100
参考例5	0.5	16	×	×	○	○	0/100
参考例6	0.4	104	○	○	○	△	0/100
参考例7	0.4	108	○	○	○	△	0/100
参考例8	0.5	94	○	○	○	△	0/100
参考例9	0.3	28	×	×	○	○	0/100
参考例10	0.3	30	×	×	○	△	0/100
比較例1	0.4	22	×	×	×	×	100/100
比較例2	2.8	19	×	×	○	○	0/100

## 【0143】

表1にみられるように、参考例1～10のものはいずれも低屈折率層内空隙率が高く、しかも第2バインダーの充填率が高いことが確認される。よって、参考例1～10の反射防止膜は、反射防止性能及び耐摩耗性の両方の特性に優れていると考えられる。一方、比較例1のものは低屈折率層内空隙率は高いものの、第2バインダーの充填率が低く、また、比較例2のものは第2バインダーの充填率が高いものの、低屈折率層内空隙率が低いことが確認される。つまり、比較例1の反射防止膜は耐摩耗性が悪く、比較例2の反射防止膜は反射防止性能が悪いと考えられる。

## 【0144】

上記の事項は、表2にみられるように各種物性試験によって実証された。しかも、含フッ素化合物やシリコン化合物を用いた参考例3、6～8の反射防止膜は、防汚性にも優れていることが実証された。

## 【0145】

すなわち、本発明者が研究の結果、発明した反射防止膜は、屈折率が非常に低く、耐摩耗性に優れ、低屈折率層の剥離がなく、また低屈折率層の表面に、指紋、皮脂、油性マジック、化粧品等の汚れが付着することを防止し、付着しても容易に拭き取ることが可能となるものである。そして、このような反射防止膜を用いることにより、画像表示装置等の表示面における光の反射を格段に防止することができるものと考えられる。

## 【0146】

## 【発明の効果】

上記のように本発明の請求項1に係る反射防止膜は、内部に一つの空洞を有する略球形の微粒子であって前記空洞が略球形の外殻によって完全に包囲されている中空微粒子を第1バインダーで相互に結合させることによって形成される低屈折率層内の中空微粒子間の空隙に第2バインダーを充填するので、内部に空洞を有する中空微粒子が低屈折率層内において高充填されていることによって、低屈折率を十分に確保して反射防止を可能とするものであり、また、中空微粒子間の空隙に第2バインダーを充填することによって、中空

10

20

30

40

50

微粒子間の結合を補強して耐摩耗性を向上することができるものである。

また、平均粒子径がそれぞれ  $d_1, d_2, \dots, d_n$  (ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ) の中空微粒子を  $n$  種類混合して用いると共に、平均粒子径が  $d_{k-1}$  の中空微粒子と平均粒子径が  $d_k$  の中空微粒子とが  $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$  ( $k = 2 \sim n, 2 \sim n$ ) の関係を有するので、平均粒子径  $d_k$  の中空微粒子が平均粒子径  $d_{k-1}$  の中空微粒子間の空隙に充填され、複数種類からなる中空微粒子の最大体積分率が上昇するものである。

【0147】

また請求項2の発明は、中空微粒子として、屈折率が  $1.2 \sim 1.45$  及び平均粒子径が  $0.5 \sim 200 \text{ nm}$  のものを用い、この中空微粒子が内部の空洞も含めて低屈折率層全体の  $40 \sim 95$  体積%を占めると共に、第1バインダー、第2バインダー及び中空微粒子間の空隙が残りの  $60 \sim 5$  体積%を占めるので、低屈折率化による反射防止機能をさらに高めることができると共に、耐摩耗性をさらに向上させることができるものである。

10

【0148】

また請求項3の発明は、中空微粒子内の空洞及び中空微粒子間の空隙が低屈折率層内の  $10 \sim 60$  体積%を占め、かつ、第2バインダーが中空微粒子間の空隙全体の  $40$  体積%以上を占めるので、低屈折率化による反射防止機能をさらに高めることができると共に、耐摩耗性をさらに向上させることができるものである。

【0149】

また請求項4の発明は、中空微粒子として1種類以上のものを用いると共に、そのうち少なくとも1種類のものが中空シリカゾルであるので、低屈折率層の屈折率低減の効果をさらに高く得ることができるものである。

20

【0151】

また請求項5の発明は、低屈折率層に対する第2バインダーの接触角が  $0 \sim 70^\circ$  であるので、第2バインダーが低屈折率層内の中空微粒子間の空隙へ容易に浸入し、反射防止膜を緻密な薄膜として製造することができるものである。

【0152】

また請求項6の発明は、第1バインダーが反応性有機珪素化合物からなるものであるので、中空微粒子とのぬれ性、分散性が良好となるものである。

【0153】

また請求項7の発明は、第2バインダーが反応性有機珪素化合物からなるものであるので、中空微粒子とのぬれ性が良好となり、中空微粒子間の空隙に第2バインダーが浸入しやすくなるものである。

30

【0154】

また請求項8の発明は、第2バインダーの分子量が  $100 \sim 5000$  であるので、低屈折率層内の中空微粒子間の空隙への浸入が容易になり、反射防止膜を緻密な薄膜として製造することができるものである。

【0155】

また請求項9の発明は、第2バインダーが硬化触媒を含有するので、縮合反応が促進されて低屈折率層中の架橋密度が高くなり、低屈折率層の耐水性及び耐アルカリ性を向上させることができるものである。

40

【0156】

また請求項10の発明は、第2バインダーが含フッ素化合物を含有するので、低屈折率層の表面を汚れから保護することができ、また、たとえ汚れが付着したとしてもこの汚れを容易に除去することができるものである。

【0157】

また請求項11の発明は、第2バインダーが含フッ素化合物を  $0.1 \sim 50$  重量%含有するので、防汚性をさらに高めることができるものである。

【0158】

また請求項12の発明は、第2バインダーがシリコン化合物を含有するので、低屈折率層の表面を汚れから保護することができ、また、たとえ汚れが付着したとしてもこの汚

50

れを容易に除去することができるものである。

【0159】

また請求項13の発明は、第2バインダーがコロイダルシリカを含有するので、低屈折率層内の中空微粒子間の空隙へ第2コーティング剤組成物が浸入しやすくなるものである。

【0160】

また請求項14の発明は、第2バインダーが、屈折率が1.2～1.45及び平均粒子径が0.5～100nmの微粒子を含有するので、中空微粒子間の空隙に容易に充填され、中空微粒子間の結合を補強して、耐摩耗性をさらに向上させることができると共に、耐摩耗性を保持した状態で、低屈折率層全体の屈折率をさらに低減することが可能となるものである。

10

【0161】

また請求項15の発明は、第2バインダーが中空シリカゾルを含有するので、耐摩耗性をさらに向上させることができると共に、低屈折率層全体の屈折率をさらに低減することができるものである。

【0162】

本発明の請求項16に係る反射防止膜の製造方法は、内部に一つの空洞を有する略球形の微粒子であって前記空洞が略球形の外殻によって完全に包囲されている中空微粒子を含有する第1バインダーを透明支持体の表面に塗布し、これを乾燥させて中空微粒子を第1バインダーで相互に結合させることによって低屈折率層を形成した後に、この低屈折率層に第2バインダーを塗布することによって、低屈折率層内の中空微粒子間の空隙に第2バインダーを充填するので、内部に空洞を有する中空微粒子が低屈折率層内において高充填されていることによって、低屈折率を十分に確保して反射防止を可能とするものであり、また、中空微粒子間の空隙に第2バインダーを充填することによって、中空微粒子間の結合を補強して耐摩耗性を向上させることができるものである。

20

また、平均粒子径がそれぞれ $d_1, d_2, \dots, d_n$ （ただし、 $d_1 > d_2 > \dots > d_n$ ）の中空微粒子を $n$ 種類混合して用いると共に、平均粒子径が $d_{k-1}$ の中空微粒子と平均粒子径が $d_k$ の中空微粒子とが $d_k < 0.5 \times d_{k-1}$ （ $k = \underline{2} \sim n, 2 \sim n$ ）の関係を有するので、平均粒子径 $d_k$ の中空微粒子が平均粒子径 $d_{k-1}$ の中空微粒子間の空隙に充填され、複数種類からなる中空微粒子の最大体積分率が上昇するものである。

30

【0163】

本発明の請求項17に係る反射防止部材は、請求項1乃至15のいずれかに記載の反射防止膜を透明支持体の片面又は両面に形成するので、反射防止膜として種々の用途に使用することができるものである。

【0164】

また請求項18の発明は、透明支持体が透明樹脂フィルム又は透明樹脂板であるので、反射防止膜として種々の用途に使用することができるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態の一例を示す反射防止部材の断面図である。

【図2】第2コーティング剤組成物を塗布する前の低屈折率層を示す概略断面図である。

40

【図3】第2コーティング剤組成物を塗布した後の低屈折率層（反射防止膜）を示す概略断面図である。

【図4】図2の電子顕微鏡写真（撮影倍率：10万倍）を示すものである。

【図5】図3の電子顕微鏡写真（撮影倍率：10万倍）を示すものである。

【符号の説明】

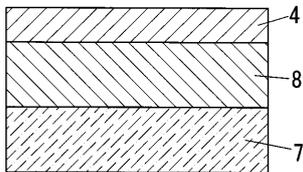
- 1 空洞
- 2 中空微粒子
- 3 第1バインダー
- 4 低屈折率層
- 5 空隙

50

- 6 第2バインダー
- 7 透明支持体

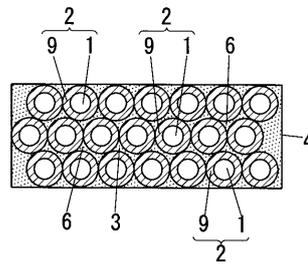
【図1】

- 4…低屈折率層
- 7…透明支持体



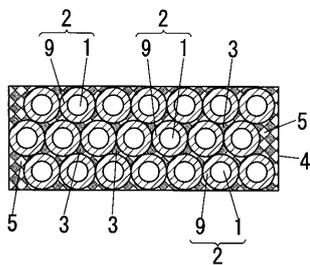
【図3】

- 1…空洞
- 2…中空微粒子
- 4…低屈折率層
- 6…第2バインダー

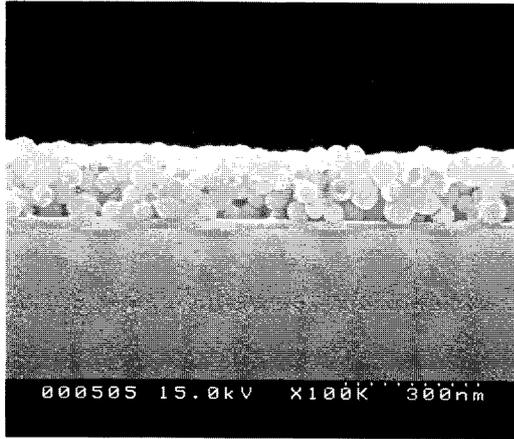


【図2】

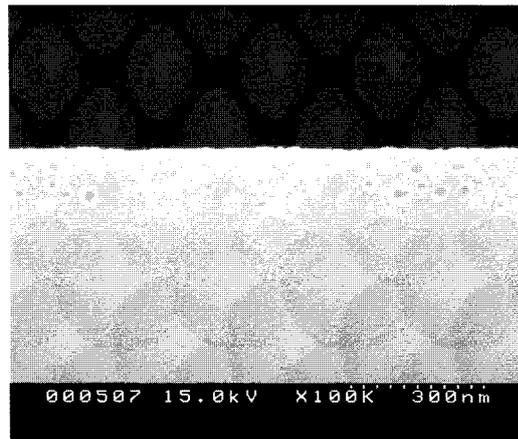
- 1…空洞
- 2…中空微粒子
- 3…第1バインダー
- 4…低屈折率層
- 5…空隙



【 図 4 】



【 図 5 】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-009907(JP,A)  
特開2001-233611(JP,A)  
特開2002-079600(JP,A)  
特開2002-131507(JP,A)  
特開2004-093773(JP,A)  
特開2000-111706(JP,A)  
特開2001-100003(JP,A)  
特開2002-343137(JP,A)  
特開平11-326601(JP,A)  
特開平10-142402(JP,A)  
特開平05-013021(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/11  
B32B 7/02  
G02F 1/1335