

反射防止用光学コーティング剤

Anti-Reflective Coating Agent

ダイキン工業株式会社 化学事業部 化学品開発部 高機能材チーム 主 事 佐藤 数行* 研 究 員 大橋 美保子
KAZUYUKI SATOH MIHOKO OHASHI

研 究 員 岸川 洋介
YOSUKE KISHIKAWA

High Performance Materials Team Fluoro-Materials R&D Dept., Chemical Div., Daikin Industries, Ltd.

化学事業部 基盤研究部 主任研究員 荒木 孝之
TAKAYUKI ARAKI

Fundamental Research Dept., Chemical Div., Daikin Industries, Ltd.

1. はじめに

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) に代表されるフッ素樹脂は耐熱性をはじめ、表面の撥水、撥油性や低摩擦性に優れるなどの特徴を有しており、各分野で幅広く用途展開している素材である。しかしながら、従来のフッ素樹脂¹⁾は結晶性のため、

- 1) 透明性が低い
- 2) 成形性や成膜性が劣る

一方、従来の非晶性フッ素樹脂はこれらの点を改善しているものの、

- 3) 機械的特性が低い
- 4) 溶剤溶解性が低い

などの理由から光学系コーティング剤への応用が少ない。

我々は上記の課題に着目し、非晶性フッ素樹脂^{2,3)}に由来する優れた特性を用いた反射防止用光学コーティング剤を開発した。本稿では、弊社開発品に関する製品特性について紹介する(以下開発品と表す)。

2. 反射防止膜材料

近年、マルチメディアの進展とともに携帯端末機の普及には著しいものがある。携帯電話やノート型パソコン、家庭用テレビ等にはディスプレイ装置が組み込まれ戸外での使用頻度も高い。ディスプレイは人間が画像を見て情報を読みとるものであるために、当然見やすさが第一の機能として求められる。しかし、実際は背景の映り込みによりコントラストが低下し、画面が見づらくなるといった状況が多々発生する。これを防ぐために、これまで視

認性低減の原因となっている画面の表面反射を抑制する工夫がなされてきた。そこでは、ほとんどのディスプレイ表面にAR (Anti-Reflective: 反射防止) 処理、またはAG (Anti-Glare: 防眩) 処理が施されている。

AG処理はディスプレイ表面に凹凸を形成し、光の散乱により反射像を散らして輪郭をぼやかせる防眩処理である。基板がプラスチックの場合にはシリカなどの無機粒子やスチレン、アクリル等の有機微粒子等が表面にコーティングされている⁴⁾が、画像の解像度が劣るために高級仕様には不向きである。

一方、AR処理は表面に光の波長程度の厚みからなる薄膜を形成し、光の干渉効果により反射率を低減するもので本稿の対象である。

また、ディスプレイへのAR処理に用いられる薄膜の形成手法としては大きく分けて湿式法と乾式法がある。表1に主な成膜方法の分類を示す。

表1 反射防止膜の主な成膜方法の分類

湿式法	塗布法	ロールコート、グラビアコート
	ゾルゲル法	スピコート、スプレー
乾式法	真空蒸着法	
	スパッタ法	
	CVD法	

乾式法はこれまで MgF_2 や SiO_2 などの無機化合物を真空蒸着やスパッタ法などの方法により処理されてきたが、基材サイズの制限や処理時間を要し、連続コーティング化が困難という課題を有している。

一方、フッ素樹脂を用いた溶液系を中心とする湿式法は、これまでいくつか提案がなされてきたものの低屈折

率性と塗膜の耐擦傷性の両立や均一塗布性などの実用特性に欠けていたが、近年、低コスト化および、品質、生産性向上の要求が高まっていることから急速に注目を集めている⁵⁾。

弊社開発品は従来の実用特性を改良したものであり、優れた低屈折率性と塗膜の耐擦傷性を兼ね備えた湿式塗布に適用可能な溶剤系のコーティング剤である。

2.1 反射防止の原理

透明なガラス基板やプラスチックフィルムの表面に低屈折率の薄膜（例、 MgF_2 ： $n_d=1.36$ ）をコーティングすると表面反射を防止することができる。図1は例として単層干渉膜の概念図を示したものである。従来、光学レンズの表面にはこのような処理が施されてきた。

一般に、光を吸収しない平滑基板を想定した場合、屈折率 n_1 の媒体1から屈折率 n_2 の媒体2に自然光が垂直入射するときの反射率 R は以下に示すフレネルの式で表される⁶⁾。

$$R = [(n_2 - n_1) / (n_2 + n_1)]^2 \quad (1)$$

(1)式から明らかなように、例えば媒体1が空気層($n_1=1.00$)の場合、媒体2の屈折率 n_2 は1.00に近い方が反射率 R は小さくなり、光の透過量も増大する。すなわち、有機系材料の屈折率は一般的に約1.50以上であるため屈折率が小さいフッ素系材料は反射防止膜材料にとって有利である。この場合、反射光の強度は基本的には上記フレネルの式を各境界面に適用し、光の干渉効果を考慮すると主に以下の2つの条件にて求められる⁷⁾。

①位相条件： $d = (1/4) \cdot (\lambda / n_2)$

②振幅条件： $n_2 = (n_1 \cdot n_3)^{1/2}$

例えば、膜厚を1/4波長（入射光 $\lambda=550\text{nm}$ 波長において薄膜の屈折率が $n_2=1.37$ の時、最適膜厚は $d=100\text{nm}$ ）にすると膜表面からの反射光と膜-基板界面からの反射光が互いに相殺的に干渉させ、振幅を打ち消し合って反射率が低減する原理である。

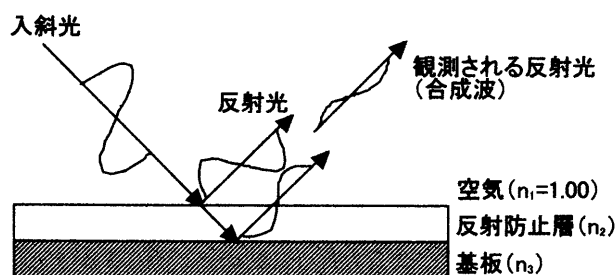


図1 反射防止の原理⁸⁾

2.2 ディスプレイ用反射防止フィルム

全世界のディスプレイ市場はCRT(Cathode Ray Tube:陰極線管)の平面化やPDP(Plasma Display Panel)、LCD(Liquid Crystal Display:液晶表示素子)などのフラットパネルディスプレイの進展により2000年で約4.5兆円、2005年にはその2倍以上に拡大すると予想されている⁹⁾。これに伴い、ディスプレイの表面層には反射防止フィルムの装着が急速に普及しつつある。

反射防止フィルムの構成は図2に示すようにポリエチレンテレフタレート(PET)やトリアセチルセルロース(TAC)などのプラスチック基材上にアクリル系ハードコート層、その上層に反射防止層が積層されており、さらに最表面層には反射防止特性に影響しない薄さ(約3nm)程度の防汚コート層が施されている¹⁰⁾。

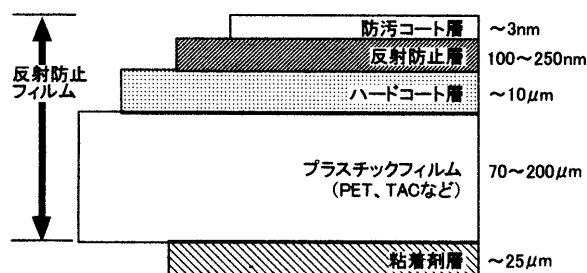


図2 一般的な反射防止フィルムの構造

3. 反射防止用光学コーティング剤

図3に示す開発品は、官能基含有フッ素モノマー/架橋基含有フッ素モノマー/密着性基含有モノマーを組合わせて分子設計された新規な非晶性フッ素樹脂を主成分としており、低屈折率性と塗膜の耐擦傷性の両立や汎用溶剤への溶解性、異種材料との密着性、さらに塗布性が最適化された新規なフッ素系光学用コーティング剤である。



図3 「反射防止用光学コーティング剤」の構造（概念図）

ディスプレイ用の反射防止フィルムは、生産性向上のために高速硬化が要求される。弊社開発品は、UV照射により短時間で成膜硬化する反射防止用光学コーティング剤である。

特徴としてはUV硬化などによる成膜化後でも、屈折率1.370～1.380の低屈折率性を維持し、高い透明性を有している。

また、硬い塗膜性や各種基材との密着性にも優れている。さらに、この光学用コーティング剤はケトン・エステル等の汎用溶剤に溶解し、施工面で従来のプロセスが使用可能である。

また、多官能モノマーとの相溶性にも富み、透明な薄膜を形成する。硬化推奨条件は250mJ/cm²以上であり、例えば窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下での処理が望ましい。

硬化手段としては、UV硬化の他、熱硬化でも成膜化は可能である。ここでは代表的なグレードの特性を表2に示す。

表2 「反射防止用光学コーティング剤」の一般特性

	開発品A	開発品B
製品グレード	高架橋タイプ	一般タイプ
固形分濃度 (%)	15	15
溶剤	メチルイソブチルケトン	メチルイソブチルケトン
粘度 (cP, 25℃)	3.6	4.0
外観 (APHA)	無色透明 (50以下)	無色透明 (50以下)
屈折率 (未硬化)	$n_D^{25}=1.368$	$n_D^{25}=1.362$

3.1 反射防止膜としての性能

図4、表3には、プラスチック基板上に約0.1μmで成膜コートした開発品Aの分光反射率、および硬化物特性を示す。

PET基板単体の場合、反射率は約5%であるが、開発品Aコーティング後はボトム値が1.0%程度まで反射率が低減することが分かる。また、アクリル基板上にコーティ

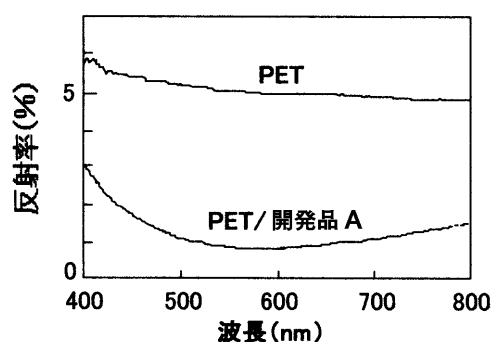


図4 開発品Aの分光反射率

表3 開発品Aの硬化物特性

	開発品A(硬化物 ^{a)})
屈折率 (n_D^{25})	1.375
最小反射率 ^{b)} (%)	1.5
光線透過率 ^{c)} (%)	96.9
密着性 ^{d)}	○
鉛筆硬度 ^{e)}	2H
ガラス転移点 ^{f)}	約80℃

a) アクリル基板上に成膜(膜厚:108nm)

b) 片面反射^{c)} 550nm

d) コットン布摩擦試験、20回ラビング後 ○:剥がれなし、△:傷入る、×:剥離する

e) 下地:アクリル基板、JIS K-5401より

f) 動的粘弾性試験より

ングした場合は、最小反射率が1.5%になるとともに優れた密着性や塗膜硬度性を発現する。

表4は開発品Aの硬化前後における溶剤溶解性を示したものである。開発品Aはフッ素樹脂中に70wt%以上の高いフッ素元素を含有しているにもかかわらず、官能基を導入したために一般的な汎用溶剤への溶解性に優れ、また硬化によって不溶化し光学用の表面改質塗膜としての機能を有している。

表4 開発品Aの溶剤溶解性

	硬化前	硬化後
アセトン	+	—
酢酸エチル	+	—
メタノール	+	—
n-ヘキサン	—	—
水	—	—

十…溶解
—…不溶

4. おわりに

以上、非晶性フッ素樹脂の特徴を有する優れた低屈折率性と塗膜の耐擦傷性を兼ね備えた反射防止用光学コーティング剤の特性を述べた。

今後、反射防止膜はディスプレイにとっての映り込み防止といった反射防止本来の機能だけでなく、帯電防止、電磁波遮断などの付加機能が付与され、また性能の信頼性向上や高機能化がますます高まっていくものと予想される。

現在、弊社開発品は反射防止剤として広く用途展開を行っているが、フッ素系材料の特徴である撥水撥油性、防汚性など他の有機材料にはない特性も期待され、高機能材料としても探索中である。

参考文献

- 1) 井原清彦, 他著, 「フッ素ポリマー」, 共立出版, p2 (1990) .
- 2) 日本化学会編, 化学総説 No.39, 「透明ポリマーの屈折率制御」, 学会出版センター, p202 (1998).
- 3) 「透明樹脂およびその光学的応用の新展開」, 東レリサーチセンター, p103 (1997).
- 4) 小倉繁太郎 監修, 「生産現場における光学薄膜の設計・作製・評価技術」, 技術情報協会, p61 (2001).
- 5) 森本佳寛, Wet方式による反射防止膜の作製と課題, MATERIAL STAGE, 創刊号, p72 (2001).
- 6) 日本化学会編, 化学総説 No.39, 「透明ポリマーの屈折率制御」, 学会出版センター, p2 (1998).
- 7) 山口重雄 著, 「屈折率」, 共立出版, p69 (2000) .
- 8) T. Ohishi et al., J.Sol-Gel. Sci. Tech., 8, p511 (1997).
- 9) 「フラットパネル・ディスプレイ2001」, 日経BP社, p46 (2000).
- 10) T. Saito et al., SID International Symposium : digest of technical papers, p28 (1995).