



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104118994 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 29

(21) 申请号 201410147780. 2

(22) 申请日 2014. 04. 14

(30) 优先权数据

2013-090615 2013. 04. 23 JP

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 藤井健辅

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司
31100

代理人 冯雅

(51) Int. Cl.

G03C 17/34 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页 附图7页

(54) 发明名称

两面带低反射膜的玻璃基板及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供适合在显示装置等的覆盖玻璃的两面上形成低反射膜、且在外周部没有色差的层叠体的制造方法。层叠体的制造方法是在玻璃基板的两面上形成有低反射膜的层叠体的制造方法,其特征是,在上述玻璃基板的一个面上通过印刷形成有遮光部;在上述玻璃基板的形成有上述遮光部的面上通过干式成膜法整面形成低反射膜后,在上述玻璃基板的没有形成上述遮光部的面上通过干式成膜法整面形成低反射膜,从而在玻璃基板的两面上形成有低反射膜。

1. 一种层叠体的制造方法,它是在玻璃基板的两面上形成有低反射膜的层叠体的制造方法,其特征在于,

在所述玻璃基板的一个面的外周部通过印刷形成有遮光部;

在所述玻璃基板的形成有所述遮光部的面上通过干式成膜法整面形成低反射膜后,在所述玻璃基板的没有形成所述遮光部的面上通过干式成膜法整面形成低反射膜,从而在玻璃基板两面形成有低反射膜。

2. 如权利要求1所述的层叠体的制造方法,其特征在于,对所述玻璃基板预先实施化学强化处理。

3. 如权利要求1或2所述的层叠体的制造方法,其特征在于,在所述玻璃基板的没有形成所述遮光部的面的低反射膜上形成防污膜。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述反射膜是将由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜交替层叠而得的层叠膜。

5. 如权利要求4所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述层叠膜中,所述高折射率材料是氧化铌或氧化钽,所述低折射率材料是氧化硅。

6. 如权利要求4所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述层叠膜中,所述高折射率材料是氮化硅,所述低折射率材料包含Si和Sn的混合氧化物、Si和Zr的混合氧化物、Si和Al的混合氧化物中的任一种。

7. 如权利要求4~6中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述层叠膜通过将由所述高折射率材料构成的膜和由所述低折射率材料构成的膜交替层叠2层以上6层以下而成。

8. 如权利要求1~7中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述反射膜通过溅射法成膜。

9. 如权利要求3~8中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述防污膜由含氟有机硅化合物构成。

10. 如权利要求9所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述含氟有机硅化合物具有选自多氟聚醚基、多氟亚烷基及多氟烷基的一个以上的基团。

11. 如权利要求3~10中任一项所述的层叠体的制造方法,其特征在于,所述防污膜通过真空蒸镀法成膜。

12. 一种层叠体,其特征在于,通过权利要求1~11中任一项所述的方法制得,在玻璃基板的两面上形成有低反射膜。

两面带低反射膜的玻璃基板及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及在两面形成有低反射膜的玻璃基板的制造方法。更具体而言,涉及在两面形成有低反射膜的化学强化玻璃基板、及其制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,对于平板型PC(Personal Computer:个人电脑)和智能手机(以下也称为“智能手机等”)等移动设备、或者液晶电视和触摸屏等显示装置(以下,本说明书中将它们统称为“显示装置等”),使用用于提高作为显示器的显示面的保护和美观的覆盖玻璃(保护玻璃)的情况逐渐增多。

[0003] 这些覆盖玻璃使用在两面形成有低反射膜的玻璃基板。藉此,可抑制显示装置等的显示面上的光反射,能够进一步提高显示的视觉可见性。

[0004] 专利文献 1、2 公开了在玻璃基板的两面同时形成低反射膜的方法。图 1、2 是这些现有的低反射膜的成膜步骤,是表示两面同时成膜的示意图,图 1 表示实施成膜时的状态,图 2 表示成膜后的状态。

[0005] 这些方法中,由于成膜时保持的原因,在玻璃基板的外周部无法形成低反射膜,所以在准备尺寸比制品大的玻璃基板、在比制品尺寸更靠外侧的位置保持基板、并在两面形成低反射膜后,按照规定的尺寸切割,得到作为制品的玻璃基板。图 3 是表示通过上述两面同时成膜所制造的两面带低反射膜的玻璃基板的切割线的例子的示意图。

[0006] 另外,专利文献 1、2 所述的方法中,低反射膜的成膜使用溅射法。溅射法、蒸镀法等干式成膜法相对于涂布法等湿式成膜法,在以下特性方面有优点:通过将多种折射率等物性不同的膜层叠进行多层化,能实现低反射化;膜的硬度大、耐擦伤性优异等。此外,如果采用干式成膜法,与湿式成膜法相比还有膜厚的控制性良好、能稳定成膜等制法上的优点。

[0007] 为了减少由薄型设计引起的差别化及移动造成的负担,要求上述的显示装置等轻量化和薄型化。因此,要求用于显示面的保护用的覆盖玻璃也薄。同时为了确保覆盖玻璃的强度,还使用通过化学强化处理在玻璃表面形成压缩应力层的经强化了了的覆盖玻璃(参照专利文献 3)。另外,专利文献 3 中,通过化学强化处理在玻璃表面形成有压缩应力层,但有时也通过物理强化处理在玻璃表面形成压缩应力层。

[0008] 但是,经强化了了的玻璃基板在形成压缩应力层后难以切割成所需的尺寸,所以首先切割成所需的制品尺寸后,实施物理强化处理或化学强化处理,然后进行低反射膜的成膜。该低反射膜的成膜中,进行整面成膜的情况下,从保持基板的观点考虑,无法采用如专利文献 1、2 所记载的那样的两面同时成膜的方法,需要采用通过干式成膜法在一个表面形成低反射膜后,使玻璃基板翻转,在玻璃基板的另一个表面形成低反射膜的步骤。

[0009] 图 4 是表示现有的逐个单面形成低反射膜时的步骤的示意图,表示实施单面成膜时的状态。图 4 中,在玻璃基板 10 的一个面(图中、左侧面)的外周部通过印刷形成有遮光部 20。在用保持夹具 50 保持玻璃基板 10 的非显示面侧、即、形成有遮光部 20 的面的状态下,自作为显示装置等的覆盖玻璃使用时的显示面侧、即无遮光部的面侧形成低反射膜。

图 5 表示在玻璃基板 10 的显示面侧形成低反射膜 30a 后的状态。接着,如图 6 所示,使玻璃基板 10 翻转,在形成有遮光部 20 的玻璃基板 10 的非显示面侧整面形成低反射膜。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献 1 :日本专利第 3768547 号说明书

[0013] 专利文献 2 :日本专利第 3254782 号说明书

[0014] 专利文献 3 :日本专利特开 2013-006755 号公报

发明内容

[0015] 发明所要解决的技术问题

[0016] 通过上述的干式成膜法,在玻璃基板的单面逐个形成低反射膜的步骤中,玻璃基板的显示面侧、即作为覆盖玻璃使用时的显示面是能够直接可见的面,所以显示面侧的低反射膜必须是尽可能没有混入气孔或异物等的低反射膜。为此,认为在成膜工序中,排除在被成膜装置的内部污染的基板表面上成膜的风险是有效的,理想的是准备经清洗的洁净的基板,首先在显示面侧成膜,然后在非显示面侧成膜。

[0017] 但是,通过该步骤在基板两面形成低反射膜的情况下,很明显在显示面侧的低反射膜的外周部产生色差。

[0018] 本发明的目的是为了解决上述的现有技术的问题,提供一种适合在显示装置等的覆盖玻璃的两面上形成低反射膜且在外周部无色差的层叠体的制造方法。

[0019] 解决技术问题所采用的技术方案

[0020] 为了达到上述目的,本发明提供一种层叠体的制造方法,它是在玻璃基板的两面上形成有低反射膜的层叠体的制造方法,其特征是,在上述玻璃基板的一个面的外周部通过印刷形成有遮光部;在上述玻璃基板的形成有上述遮光部的面上通过干式成膜法整面形成低反射膜后,在上述玻璃基板的没有形成上述遮光部的面上通过干式成膜法整面形成低反射膜,从而在玻璃基板两面形成有低反射膜。

[0021] 本发明的层叠体的制造方法中,可以对上述玻璃基板预先实施化学强化处理。

[0022] 本发明的层叠体的制造方法中,可以在没有形成上述玻璃基板的上述遮光部的面的低反射膜上形成防污膜。

[0023] 本发明的层叠体的制造方法中,上述反射膜是将由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜交替层叠而得的层叠膜。

[0024] 上述层叠膜中,上述高折射率材料较好是氧化铌或氧化钽,上述低折射率材料较好是氧化硅。

[0025] 此外,上述层叠膜中,上述高折射率材料较好是氮化硅,上述低折射率材料较好是包含 Si 和 Sn 的混合氧化物、Si 和 Zr 的混合氧化物、Si 和 Al 的混合氧化物中的任一种。

[0026] 上述层叠膜较好是通过将由上述高折射率材料构成的膜和由上述低折射率材料构成的膜交替层叠 2 层以上 6 层以下而成。

[0027] 本发明的层叠体的制造方法中,上述反射膜较好是通过溅射法成膜。

[0028] 本发明的层叠体的制造方法中,上述防污膜较好是由含氟有机硅化合物构成。

[0029] 上述含氟有机硅化合物较好是具有选自多氟聚醚基、多氟亚烷基及多氟烷基的一

个以上的基团。

[0030] 本发明的层叠体的制造方法中,上述防污膜较好是通过真空蒸镀法成膜。

[0031] 此外,本发明提供一种由本发明的方法制造的、在玻璃基板的两面上形成有低反射膜的层叠体。

[0032] 发明的效果

[0033] 由本发明所得的两面带低反射膜的玻璃基板的低反射特性良好,玻璃基板强度高、且在显示面的外周部无色差。因此,适合作为显示装置等的覆盖玻璃。

附图说明

[0034] 图 1 是表示现有的低反射膜的成膜步骤(两面同时成膜)的示意图,表示实施成膜时的状态。

[0035] 图 2 是表示现有的低反射膜的成膜步骤(两面同时成膜)的示意图,表示成膜后的状态。

[0036] 图 3 是表示由现有的方法(两面同时成膜)制造的两面带低反射膜的玻璃基板的切割线的例子的示意图。

[0037] 图 4 是表示现有的低反射膜的成膜步骤(单面逐个成膜)的示意图,表示实施单面成膜时的状态。

[0038] 图 5 是表示现有的低反射膜的成膜步骤(单面逐个成膜)的示意图,表示单面成膜后的状态。

[0039] 图 6 是表示现有的低反射膜的成膜步骤(单面逐个成膜)的示意图,表示实施背面成膜时的状态。

[0040] 图 7 是表示由现有的方法(单面逐个成膜)制造的两面带低反射膜的玻璃基板的示意图。

[0041] 图 8 是从低反射膜 30a 侧观察图 7 的两面带低反射膜的玻璃基板时的示意图。

[0042] 图 9 是表示采用本发明的方法的低反射膜的成膜步骤的示意图,表示实施单面成膜时的状态。

[0043] 图 10 是表示采用本发明的方法的低反射膜的成膜步骤的示意图,表示单面成膜后的状态。

[0044] 图 11 是表示采用本发明的方法的低反射膜的成膜步骤的示意图,表示实施背面成膜时的状态。

[0045] 图 12 是表示由本发明的方法制造的两面带低反射膜的玻璃基板的示意图。

[0046] 图 13 是从低反射膜 30b 侧观察图 13 的两面带低反射膜的玻璃基板时的示意图。

[0047] 符号的说明

[0048] 10: 玻璃基板

[0049] 20: 遮光部

[0050] 30、30a、30b: 低反射膜

[0051] 40: 绕后粒子

[0052] 50: 保持夹具

[0053] 80: 色差

具体实施方式

[0054] 下面参照附图对本发明进行说明。

[0055] 首先示出实现本发明的经过。

[0056] 本申请发明人对于在低反射膜的外周部产生色差的理由进行了认真研究,结果发现其原因是:使用干式成膜法在一个表面形成低反射膜时,发生膜材料迂回至玻璃基板的背面侧,纳米级尺寸(以下也称为纳米级)的粒子附着在基板背面侧的外周部,产生散射光。此外,将这样迂回至基板的背面侧的粒子也称为“绕后粒子(日文:裏まわり粒子)”。

[0057] 玻璃基板的显示面侧是能够直接可见的重要的面,所以通常尽可能以使显示面和基板保持夹具不接触的方式对玻璃基板的保持手段进行设计,在此基础上,首先进行在显示面侧的整面成膜。

[0058] 例如,保持玻璃基板的非显示面侧(图5),在显示面侧形成低反射膜后,确认在形成有遮光部20的玻璃基板10的非显示面的外周部附着有纳米级粒子40a(图6)。可知该粒子40a是如下粒子:图4所示的步骤中,在玻璃基板10的显示面侧形成低反射膜时,成膜材料的一部分迂回至玻璃基板10的背面侧、即形成有遮光部20的玻璃基板10的非显示面侧,附着在玻璃基板10的非显示面的外周部的粒子。

[0059] 但是,图6中,附着在玻璃基板10的非显示面的外周部的纳米级粒子40a在作为下一工序的在非显示面侧形成低反射膜时,在该粒子40a上也形成低反射膜30b,所以不会成为问题。图7是表示由现有的方法(单面逐个成膜)制造的两面带低反射膜的玻璃基板的示意图。

[0060] 接着,在玻璃基板10的非显示面侧形成低反射膜时,也同样发生成膜材料迂回至上述的玻璃基板10的背面侧的情况。图7的纳米级粒子40b是如下的粒子:成膜材料的一部分迂回至玻璃基板10的背面侧、即玻璃基板10的显示面侧,附着在之前形成在玻璃基板10的显示面侧的低反射膜30a的外周部上的粒子。

[0061] 其结果是,附着在之前形成的低反射膜30a上的纳米级粒子40b产生散射光,如图8所示,在玻璃基板10的显示面的外周部明显产生了色差80。另外,色差80大多在自玻璃基板10的端面起10mm左右的范围的基板外周部产生。

[0062] 与此相对,本发明的层叠体的制造方法中,如图9所示,在用保持夹具50保持玻璃基板10的显示面侧的状态下,首先在作为显示装置等的覆盖玻璃使用时的非显示面侧、即形成有遮光部20的面侧整面形成低反射膜,接着在显示面侧整面形成低反射膜。图10表示在玻璃基板10的非显示面侧形成低反射膜30a后的状态。

[0063] 此时,确认在玻璃基板10的背面侧、即显示面的外周部附着有纳米级粒子40a(图11)。该粒子40a是如下粒子:图9、图10所示的步骤中,在玻璃基板10的非显示面侧形成低反射膜时,成膜材料的一部分迂回至玻璃基板10的背面侧、即玻璃基板10的显示面侧,附着在玻璃基板10的显示面的外周部的粒子。

[0064] 接着,如图11所示,使玻璃基板10翻转,在玻璃基板10的显示面侧整面形成低反射膜。即、在用保持夹具50保持之前的步骤中形成有低反射膜30a的玻璃基板10的非显示面侧的状态下,在玻璃基板10的显示面侧形成低反射膜。

[0065] 其结果是,在显示面侧形成低反射膜时,在该粒子40a上也形成低反射膜30b,之

前附着在玻璃基板 10 的显示面的外周部的纳米级粒子 40a 被捕获至低反射膜中,不会成为问题。图 12 是表示由本发明的方法制造的两面带低反射膜的玻璃基板的示意图。

[0066] 如图 12 所示,在玻璃基板 10 的显示面形成低反射膜 30b 时,也发生成膜材料迂回至玻璃基板 10 的背面侧、玻璃基板 10 的非显示面侧,纳米级粒子 40b 附着于玻璃基板 10 的非显示面的外周部。

[0067] 该情况下,纳米级粒子 40b 处于附着在之前形成的低反射膜 30a 上的状态,但是由于是在玻璃基板 10 的非显示面侧,所以粒子 40b 即使产生散乱光,从显示面也不可见,如图 13 所示,在玻璃基板 10 的显示面的外周部不会产生色差。

[0068] 玻璃基板 10 的形成有遮光部 20 的面在将该玻璃基板作为移动设备和显示装置的覆盖玻璃使用时,成为非显示面(与显示面相对的背面)。通过在非显示面形成遮光部 20,可以使移动设备和显示装置等的布线部从显示面侧观察时不可见,此外通过采用具有遮光部的设计,可提高外观设计性。另外,图示的形态中,在玻璃基板的外周部以外框状(日文:外枠状)形成有遮光部,但是遮光部可以仅形成于非显示面的一部分,遮光部的形状也不一定局限于外框状。例如,根据作为移动设备和显示装置的设计,可以仅在一部分的边、或仅在边的一部分形成遮光部。

[0069] 遮光部的形成可采用印刷法。例如,从生产成本和印刷精度的观点考虑,优选使用丝网印刷或喷墨印刷。

[0070] 作为玻璃基板的保持手段,只要是能应对整面成膜的保持手段即可,可使用各种夹具,但优选使用例如现有文献日本专利特开 2012-89837 号所述的玻璃基板保持手段作为夹具。

[0071] 此外,只要不对在玻璃基板 10 的显示面侧整面形成低反射膜产生不良影响,也可以通过其他手段、例如使用静电卡盘、双面粘胶带等粘合物的固定来保持玻璃基板。关于该方面,在玻璃基板的非显示面侧整面形成低反射膜时也同样。

[0072] 以下,对本发明的层叠体的制造方法进行进一步说明。

[0073] 玻璃基板

[0074] 本发明中,在层叠体的制造中,优选使用预先实施了化学强化处理的玻璃基板。但是,层叠体的制造中也可以使用没有实施化学强化处理的玻璃基板。

[0075] 实施了化学强化处理的玻璃板基板中,通过离子交换,基板表面的离子半径小的碱金属离子(代表性的是 Li 离子、Na 离子)与离子半径更大的碱金属离子(代表性的是 K 离子)交换。藉此,在基板表面形成压缩应力层。

[0076] 因而,玻璃基板由含有碱金属成分的玻璃构成,可例举例如钠钙玻璃、铝硅酸盐玻璃、铝硼硅酸盐玻璃、锂铝硅酸盐玻璃等。其中,从价格以及实施化学强化处理时的强化特性的观点考虑,优选铝硅酸盐玻璃或钠钙玻璃。

[0077] 此外,层叠体的制造中使用的玻璃基板优选满足以下所示的条件。

[0078] 即、层叠体的制造中使用的玻璃基板的表面压缩应力(以下也称为 CS)优选为 400MPa 以上且 1200MPa 以下,更优选 700MPa 以上且 900MPa 以下。如果 CS 在 400Pa 以上,则作为实用上的强度是足够的。此外,如果 CS 在 1200MPa 以下,则可耐受自身的压缩应力,没有自然破坏的担心。作为显示装置等的覆盖玻璃使用时,CS 特别优选为 700MPa 以上且 850MPa 以下。

[0079] 还有,层叠体的制造中使用的玻璃基板的应力层的深度(以下也称为DOL)优选为 $15 \sim 50 \mu\text{m}$,更优选为 $20 \sim 40 \mu\text{m}$ 。如果DOL为 $15 \mu\text{m}$ 以上,则即使使用玻璃割刀等锐利的夹具也不会有容易损伤而破坏的担心。此外,如果DOL在 $40 \mu\text{m}$ 以下,则可耐受基板自身的压缩应力,没有自然破坏的担心。作为显示装置等的覆盖玻璃使用时,DOL特别优选为 $25 \mu\text{m}$ 以上且 $35 \mu\text{m}$ 以下。

[0080] 此外,层叠体的制造中使用的玻璃基板的尺寸可根据层叠体的用途适当选择。作为移动设备的覆盖玻璃使用时,尺寸为 $30\text{mm} \times 50\text{mm} \sim 300 \times 400\text{mm}$ 、且厚度为 $0.1 \sim 2.5\text{mm}$;作为显示装置的覆盖玻璃使用时,尺寸为 $50\text{mm} \times 100\text{mm} \sim 2000 \times 1500\text{mm}$ 、且厚度为 $0.5 \sim 4\text{mm}$ 。

[0081] 低反射膜

[0082] 对低反射膜的材料没有特别限定,只要是能抑制光反射的材料即可,可使用各种材料。例如,作为低反射膜,可采用将由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜层叠而得的结构。这里所说的由高折射率材料构成的膜是由波长 550nm 处的折射率为1.9以上的材料构成的膜,由低折射率材料构成的膜是指由波长 550nm 处的折射率为1.6以下的材料构成的膜。

[0083] 由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜是指,可以是每一种各有1层的形态,也可以是各有2层以上的结构。由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜各有2层以上的情况下,优选将由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜交替层叠而得的层叠膜。

[0084] 特别是为了提高防反射性能,低反射膜优选多层层叠而得的层叠体,例如优选该层叠体整体上层叠2层以上6层以下的层,更优选层叠2层以上4层以下的层。这里的层叠体优选如上所述将由高折射率材料构成的膜和由低折射率材料构成的膜层叠而得的层叠体,由高折射率材料构成的膜、由低折射率材料构成的膜的各层数合计而得的层数优选在上述范围内。

[0085] 对由高折射率材料构成的膜、由低折射率材料构成的膜的材料没有特别限定,可考虑所需的防反射的程度和生产性等进行选择。作为由高折射率材料构成的膜的构成材料,例如可优选使用选自氮化硅、铟氧化物、锡氧化物、铌氧化物、钛氧化物、锆氧化物、铈氧化物、钽氧化物、铝氧化物、锌氧化物等金属氧化物的一种以上。作为由低折射率材料构成的膜的构成材料,可优选使用选自二氧化硅(SiO_2)、包含Si和Sn的混合氧化物的材料、包含Si和Zr的混合氧化物的材料、包含Si和Al的混合氧化物的材料的一种以上。

[0086] 作为由高折射率材料构成的膜,从生产性和折射率的程度考虑,优选由选自氧化铌层或氧化钽层中的任一种构成。该情况下,由低折射率材料构成的膜较好是由二氧化硅构成。

[0087] 此外,从膜材料的硬度和表面粗糙度的观点考虑,由高折射率材料构成的膜优选由氮化硅构成,由低折射率材料构成的膜优选由包含Si和Sn的混合氧化物的材料、包含Si和Zr的混合氧化物的材料、包含Si和Al的混合氧化物的材料中的任一种构成。

[0088] 本发明的层叠体的制造方法中,作为形成低反射膜的方法,使用干式成膜法。只要是干式成膜法就没有特别限定,可使用溅射法、蒸镀法、离子电镀法等各种干式成膜法。但是,从膜厚的稳定性和生产性的观点考虑,优选使用溅射法。作为溅射法,可使用例如脉冲

溅射法、AC 溅射法、数字溅射法等各种溅射法。

[0089] 将由本发明的方法制造的层叠体作为显示装置等的覆盖玻璃使用时,优选在玻璃基板的显示面侧的低反射膜上(图 12 所示的层叠体的低反射膜 30b 上)形成防污膜。作为防污膜的成膜法,可使用真空蒸镀法、离子束辅助蒸镀法、离子电镀法、溅射法、等离子体 CVD 法等干式法,旋涂法、浸涂法、铸涂法、狭缝涂布法、喷雾法等湿式法中的任一种。但是,从耐擦伤性的观点考虑,优选使用干式成膜法。

[0090] 另外,在玻璃基板的显示面侧的低反射膜上形成防污膜的情况下,如图 11 所示,在用保持夹具 50 保持在之前的步骤中形成了低反射膜 30a 的玻璃基板 10 的非显示面侧的状态下,在玻璃基板 10 的显示面侧的低反射膜 30b 上形成防污膜。

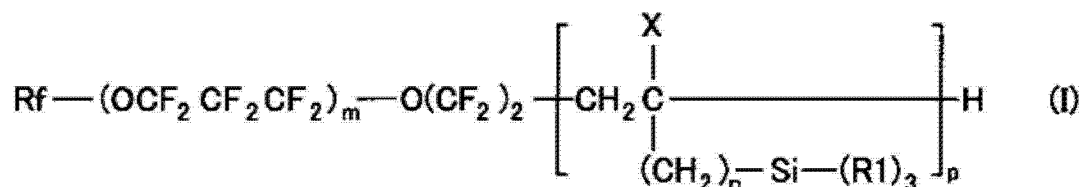
[0091] 防污膜的构成材料可从能赋予防污性、拒水性、拒油性的材料中适当选择。具体可例举例如含氟有机硅化合物。作为含氟有机硅化合物,只要是赋予防污性、拒水性和拒油性的含氟有机硅化合物就可以无限定地使用。

[0092] 作为这样的含氟有机硅化合物,例如优选使用具有选自多氟聚醚基、多氟亚烷基及多氟烷基的一个以上的基团的含氟有机硅化合物。另外,多氟聚醚基是具有多氟亚烷基和醚性氧原子交替键合而成的结构的 2 价基团。

[0093] 作为具有选自该多氟聚醚基、多氟亚烷基及多氟烷基的 1 个以上的基团的含氟有机硅化合物的具体例,可例举以下述通式 (I) ~ (V) 表示的化合物等。

[0094] [化 1]

[0095]



[0096] 式中,Rf 是碳数 1 ~ 16 的直链状的多氟烷基(作为烷基,例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等),X 是氢原子或碳数 1 ~ 5 的低级烷基(例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等),R1 是能水解的基团(例如氨基、烷氧基等)或卤原子(例如氟、氯、溴、碘等),m 是 1 ~ 50、优选 1 ~ 30 的整数,n 是 0 ~ 2、优选 1 ~ 2 的整数,p 是 1 ~ 10、优选 1 ~ 8 的整数。

[0097] $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ (II)

[0098] 这里,q 是 1 以上、优选 2 ~ 20 的整数。

[0099] 作为以通式 (II) 表示的化合物,可例示例如 n-三氟(1,1,2,2-四氢)丙基硅氮烷($n\text{-CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$)、n-七氟(1,1,2,2-四氢)戊基硅氮烷($n\text{-C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$)等。

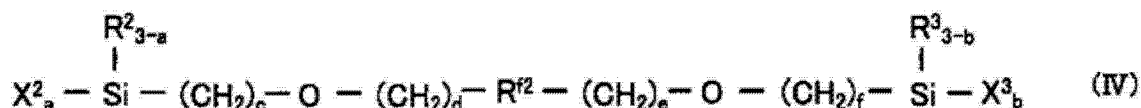
[0100] $\text{C}_q\text{F}_{2q'+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (III)

[0101] 这里,q' 是 1 以上、优选 1 ~ 20 的整数。

[0102] 作为以通式 (III) 表示的化合物,可例示 2-(全氟辛基)乙基三甲氧基硅烷($n\text{-C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$)等。

[0103] [化 2]

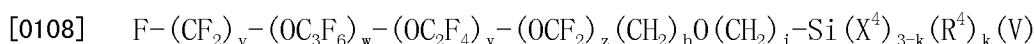
[0104]



[0105] 式 (IV) 中, R^{f2} 是以 $-(\text{OC}_3\text{F}_6)_s-(\text{OC}_2\text{F}_4)_t-(\text{OCF}_2)_u-$ (s, t, u 分别独立地为 0 ~ 200 的整数) 表示的 2 价的直链状多氟聚醚基; R^2, R^3 分别独立地为碳原子数 1 ~ 8 的一价烃基 (例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基等)。 X^2, X^3 独立地为能水解的基团 (例如氨基、烷氧基、酰氧基、链烯氧基、异氰酸酯基等) 或卤原子 (例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等); d, e 独立地为 1 ~ 2 的整数; c, f 独立地为 1 ~ 5 (优选 1 ~ 2) 的整数; a 及 b 独立地为 2 或 3。

[0106] 化合物 (IV) 所具有的 R^{f2} 中, $s+t+u$ 优选为 20 ~ 300, 更优选 25 ~ 100。此外, 作为 R^2, R^3 , 更优选甲基、乙基、丁基。作为以 X^2, X^3 表示的水解性基团, 更优选碳数 1 ~ 6 的烷氧基, 特别优选甲氧基、乙氧基。此外, a 及 b 分别优选为 3。

[0107] [化 3]



[0109] 式 (V) 中, v 是 1 ~ 3 的整数; w, y, z 分别独立地为 0 ~ 200 的整数; h 是 1 或 2; i 是 2 ~ 20 的整数; X^4 是水解性基团; R^4 是碳数 1 ~ 22 的直链或分枝的烃基; k 是 0 ~ 2 的整数。 $w+y+z$ 优选为 20 ~ 300, 更优选 25 ~ 100。此外, i 更优选为 2 ~ 10。 X^4 优选为碳数 1 ~ 6 的烷氧基, 更优选为甲氧基、乙氧基。作为 R^4 , 更优选为碳数 1 ~ 10 的烷基。

[0110] 此外, 作为市售的具有选自多氟聚醚基、多氟亚烷基及全氟烷基的 1 个以上的基团的含氟有机硅化合物, 优选使用 KP-801 (商品名, 信越化学工业株式会社 (信越化学工业株式会社) 制)、KY178 (商品名, 信越化学工业株式会社制)、KY-130 (商品名, 信越化学工业株式会社制)、KY185 (商品名, 信越化学工业株式会社制)、OPT00L (オプツール, 注册商标) DSX 及 OPT00L (注册商标) AES (均为商品名, 大金工业株式会社 (ダイキン工業株式会社) 制) 等。

[0111] 另外, 为了抑制因与空气中的水分反应而引起的劣化等, 通常含氟有机硅化合物与氟类溶剂等溶剂混合而保存, 但如果直接以包含这些溶剂的状态供于成膜工序, 有时会对所得的薄膜的耐久性等产生不良影响。

[0112] 所以, 按照后述的步骤, 在通过真空蒸镀法形成防污膜的情况下, 优选使用在用加热容器进行加热前预先进行了溶剂除去处理的含氟有机硅化合物。此外, 优选使用没有用溶剂稀释 (未添加溶剂) 的含氟有机硅化合物。例如, 作为含氟有机硅化合物溶液中所含的溶剂的浓度, 优选 1 摩尔% 以下的溶剂浓度, 更优选 0.2 摩尔% 以下。特别优选使用不含溶剂的含氟有机硅化合物。

[0113] 另外, 作为保存上述含氟有机硅化合物时使用的溶剂, 可例举例如多氟己烷、六氟代间二甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{CF}_3)_2$)、氢氟聚醚、HFE7200/7100 (商品名, 住友 3M 株式会社 (住友スリーエム社) 制, HFE7200 表示 $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}_2\text{H}_5$, HFE7100 表示 $\text{C}_4\text{F}_9\text{OCH}_3$) 等。

[0114] 从包含氟类溶剂的含氟有机硅化合物溶液除去溶剂的处理可通过例如对装有含氟有机硅化合物溶液的容器抽真空来进行。

[0115] 对于进行抽真空的时间, 由于随排气管线、真空泵等的排气能力、溶液的量等而变

化,所以对其无限制,可通过例如抽真空约 10 小时以上来实施。

[0116] 如上所述,本发明的层叠体的制造方法中,作为防污膜的成膜法,可使用真空蒸镀法、离子束辅助蒸镀法、离子电镀法、溅射法、等离子体 CVD 法等干式法,旋涂法、浸涂法、铸涂法、狭缝涂布法、喷雾法等湿式法中的任一种。但是,从耐擦伤性的观点考虑,优选使用干式成膜法。用上述例示的含氟有机硅化合物形成防污膜的情况下,优选使用真空蒸镀法。

[0117] 使用真空蒸镀法的情况下,上述溶剂的除去处理也可通过向形成防污膜的成膜装置的加热容器中导入含氟有机硅化合物溶液后,在升温前于室温对加热容器内部抽真空来实施。此外,也可以在导入加热容器之前预先用蒸发器等实施溶剂除去。

[0118] 但是,如上所述,溶剂含量少或不含溶剂的含氟有机硅化合物与含有溶剂的含氟有机硅化合物相比,由于与大气接触而更容易劣化。

[0119] 因此,溶剂含量少(或不含)的含氟有机硅化合物的保管容器,优选使用将容器内用氮气等惰性气体置换、密闭的保管容器,使操作时在大气中的暴露、接触时间变短。

[0120] 具体而言,优选在将保管容器开封后立即将含氟有机硅化合物导入形成防污膜的成膜装置的加热容器。接着,导入后,优选对加热容器内部抽真空或用氮气、稀有气体等惰性气体置换,除去加热容器内所含的大气(空气)。更优选在不与大气接触的情况下从保管容器(贮藏容器)导入本制造装置的加热容器的方式、例如贮藏容器和加热容器通过带泵的管道连接。

[0121] 接着,优选将含氟有机硅化合物导入加热容器后,将容器内以真空或惰性气体置换,然后立即开始用于成膜的加热。

[0122] 本发明中,对在玻璃基板的显示面侧的低反射膜上形成的防污膜的膜厚没有特别限定,但优选 2 ~ 20nm,更优选 2 ~ 15nm,进一步优选 2 ~ 10nm。如果膜厚在 2nm 以上,则形成防污膜均匀地覆盖在低反射膜面上的状态,从耐磨擦性的观点来看,成为耐用的物品。此外,如果膜厚在 20nm 以下,则可避开基板表面的反应位点和未反应的防污膜分子附着于基板上的状态,作为层叠体的雾度等光学特性良好。

[0123] (层叠体)

[0124] 通过本发明的方法制造的层叠体,在玻璃基板的两面形成有低反射膜,所以可抑制在作为显示装置等的覆盖玻璃使用时的显示面上的光反射。

[0125] 所以,按照后述的实施例所述的步骤测定的目视反射率(日文:視感反射率)在 3% 以下,优选 2% 以下,更优选 1% 以下。

[0126] 所以,按照后述的实施例所述的步骤测定的目视透射率在 93% 以上,优选 95% 以上,更优选 96% 以上。

[0127] 另外,在玻璃基板的显示面侧的低反射膜上形成防污膜时也满足上述的目视反射率和目视透射率。

[0128] 实施例

[0129] 以下,用例子对本发明进行更详细的说明。但是,本发明并不局限于这些例子。例 1 ~ 例 4 是实施例,例 5 ~ 例 6 是比较例。

[0130] (例 1)

[0131] 按照以下的步骤,制造在玻璃基板的两面上整面形成有低反射膜的两面带低反射膜的基板。

[0132] 作为玻璃基板,使用实施了化学强化处理的玻璃基板(旭硝子株式会社制,Dragontrail(注册商标))。

[0133] 该强化基板的尺寸为600mm×400mm、厚度为2mm,且化学强化的程度是CS为730MPa、DOL为30 μ m。

[0134] 在玻璃基板的一个面的外周部通过丝网印刷以外框状形成遮光部,将形成有该遮光部的一侧的面作为玻璃基板的非显示面。具体而言,在玻璃基板的一个面的四边的外周部,以2cm宽度按照以下的步骤以黑框状实施印刷,形成遮光部。首先,使用油墨(帝国油墨制造株式会社(帝国インキ製造株式会社)制,GLSHF(产品名))、利用丝网印刷机以5 μ m的厚度进行涂布。然后,用干燥机于150℃保持10分钟,使其干燥。接着,使用油墨(帝国油墨制造株式会社制,GLSHF(产品名))、利用丝网印刷机在干燥后的第一层上以5 μ m的厚度进行涂布。然后,用干燥机于150℃保持40分钟时间,使其干燥。由此,在玻璃基板的一个面上的外周部形成遮光部。

[0135] 接着,如图9所示,在用保持夹具50保持玻璃基板10的显示面侧的状态下,在形成有遮光部20的玻璃基板10的非显示面上通过以下的步骤整面形成低反射膜。

[0136] 首先,一边导入氩气中混合有10体积%的氧气的混合气体,一边使用氧化铌靶(AGC陶瓷株式会社(AGCセラミックス株式会社)制,商品名NBO靶(NBOターゲット)),在压力0.3Pa、频率20kHz、功率密度3.8W/cm²、反相脉冲宽度5 μ sec的条件下进行脉冲溅射,在一个面上,作为由高折射率材料构成的膜,整面形成厚度14nm的由氧化铌(Nb₂O₅,以下也称为氧化铌(niobia))构成的膜。

[0137] 接着,一边导入氩气中混合有40体积%的氧气的混合气体,一边使用硅靶,在压力0.3Pa、频率20kHz、功率密度3.8W/cm²、反相脉冲宽度5 μ sec的条件下以脉冲宽度5 μ sec的条件进行脉冲溅射,在氧化铌(niobia)膜上,作为由低折射率材料构成的膜,整面形成厚度30nm的由二氧化硅(SiO₂,以下也称为二氧化硅(silica))构成的膜。

[0138] 接着,一边导入氩气中混合有10体积%的氧气的混合气体,一边使用氧化铌靶(AGC陶瓷株式会社制,商品名NBO靶),在压力0.3Pa、频率20kHz、功率密度3.8W/cm²、反相脉冲宽度5 μ sec的条件下进行脉冲溅射,在二氧化硅(silica)膜上,作为由高折射率材料构成的膜,整面形成厚度110nm的由氧化铌(niobia)构成的膜。

[0139] 接着,一边导入氩气中混合有40体积%的氧气的混合气体,一边使用硅靶,在压力0.3Pa、频率20kHz、功率密度3.8W/cm²、反相脉冲宽度5 μ sec的条件下以脉冲宽度5 μ sec的条件进行脉冲溅射,在氧化铌(niobia)膜上,作为由低折射率材料构成的膜,整面形成厚度80nm的由二氧化硅(silica)构成的膜。

[0140] 由此,整面形成了氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计4层交替层叠而得的低反射膜。

[0141] 然后,如图11所示,使玻璃基板10翻转,在用保持夹具50保持玻璃基板10的显示面侧的状态下,在形成有外框20的玻璃基板10的非显示面上,通过与上述相同的步骤,整面形成氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计4层交替层叠而得的低反射膜。

[0142] 由此,得到在玻璃基板的两面整面形成有低反射膜的层叠体。

[0143] (例2)

[0144] 本例中,除了将第四层的二氧化硅(silica)膜的厚度制成85nm以外,通过与例1

同样的步骤,在玻璃基板的两面(显示面、非显示面)上整面形成了氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计4层交替层叠而得的低反射膜。

[0145] 接着,通过以下的步骤在玻璃基板的显示面侧的低反射膜上形成防污膜。

[0146] 首先,作为蒸镀材料的含氟有机硅化合物,向加热容器内导入 KY185(商品名,信越化学工业株式会社制)。然后,用真空泵对加热容器内脱气10小时以上,进行溶液中的溶剂除去,制得含氟有机硅化合物被膜形成用的组合物。

[0147] 接着,将装有上述含氟有机硅化合物被膜形成用的组合物的加热容器加热至270℃。达到270℃后,到温度稳定为止保持该状态10分钟。

[0148] 接着,对于设置在真空室内的、在玻璃基板的两面整面形成有低反射膜的层叠体的显示面侧的低反射膜,从与装有含氟有机硅化合物被膜形成用的组合物的加热容器连接的喷嘴供给含氟有机硅化合物被膜形成用的组合物,进行成膜。

[0149] 成膜时,一边利用设置在真空室内的石英晶体谐振器测定膜厚,一边进行成膜直至显示面侧的低反射膜上形成的含氟有机硅化合物膜的膜厚达到7nm。

[0150] 在含氟有机硅化合物膜达到7nm的时刻停止从喷嘴供给原料,然后从真空室取出制得的层叠体。

[0151] 对于所取出的层叠体,以使膜面朝上的方式设置在加热板上,在大气中于100℃热处理60分钟。

[0152] 由此,得到在玻璃基板的两面形成低反射膜、还在显示面侧制成了防污层的层叠体。

[0153] (例3)

[0154] 本例中,除了将第一层的氧化铌(niobia)膜的厚度制为13nm、将第二层的二氧化硅(silica)膜的厚度制为35nm、将第三层的氧化铌(niobia)膜的厚度制为120nm、将第四层的二氧化硅(silica)膜的厚度制为80nm以外,通过例1同样的步骤,在玻璃基板的两面(显示面、非显示面)上整面形成氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计4层交替层叠而得的低反射膜。

[0155] 接着,作为蒸镀材料的含氟有机硅化合物,除了使用 OPTOOL(注册商标)DSX(大金工业株式会社制)代替 KY185(商品名,信越化学工业株式会社制)以外,通过例2同样的步骤,在显示面侧的低反射膜上形成防污膜。

[0156] (例4)

[0157] 本例中,除了将第一层的氧化铌(niobia)膜的厚度制为13nm、将第二层的二氧化硅(silica)膜的厚度制为35nm、将第三层的氧化铌(niobia)膜的厚度制为120nm、将第四层的二氧化硅(silica)膜的厚度制为80nm以外,通过例1同样的步骤,在玻璃基板的两面(显示面、非显示面)上整面形成氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计4层交替层叠而得的低反射膜。

[0158] 接着,作为蒸镀材料的含氟有机硅化合物,除了使用 KY178(商品名,信越化学工业株式会社制)代替 KY185(商品名,信越化学工业株式会社制)以外,通过例2同样的步骤,在显示面侧的低反射膜上形成防污膜。

[0159] (例5)

[0160] 如图4所示,在用保持夹具50保持玻璃基板10的形成有外框20的非显示面侧的

状态下,在玻璃基板的显示面侧形成低反射膜后,如图 6 所示,使玻璃基板 10 翻转,在用保持夹具 50 保持玻璃基板 10 的显示面侧的状态下,在形成有外框 20 的玻璃基板 10 的非显示面侧形成低反射膜,除此以外,通过与例 1 同样的步骤,在玻璃基板的两面(显示面、非显示面)上整面形成氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计 4 层交替层叠而得的低反射膜。

[0161] (例 6)

[0162] 本例中,除了将第一层的氧化铌(niobia)膜的厚度制为 13nm、将第二层的二氧化硅(silica)膜的厚度制为 35nm、将第三层的氧化铌(niobia)膜的厚度制为 120nm、将第四层的二氧化硅(silica)膜的厚度制为 80nm 以外,通过与例 5 同样的步骤,在玻璃基板的两面(显示面、非显示面)上整面形成氧化铌(niobia)膜和二氧化硅(silica)膜共计 4 层交替层叠而得的低反射膜。

[0163] 接着,通过与例 3 同样的步骤,作为蒸镀材料的含氟有机硅化合物,使用 OPTOOL(注册商标)DSX(大金工业株式会社制),在显示面侧的低反射膜上形成防污膜。

[0164] 对于通过上述的步骤得到的层叠体,实施以下的评价。

[0165] (目视透射率)

[0166] 使用分光光度计(岛津制作所株式会社(島津製作所)制,装置名:SolidSpec-3700),测定层叠体的分光透射率,根据该分光透射率算出 JISZ8701 中所规定的刺激值 Y。接着,将该刺激值 Y 作为目视透射率。

[0167] (目视反射率)

[0168] 使用分光光度计(岛津制作所株式会社制,型号:SolidSpec-3700),测定层叠体的反射率,根据该反射率算出目视反射率(JIS Z8701:1999 中规定的反射的刺激值 Y)。

[0169] (反射的色差)

[0170] 在荧光灯下(1500Lx)从显示面侧观察层叠体时,将可观察到基板的端部变色的评价为×,不能观察到端部变色的评价为○。

[0171] (水接触角)

[0172] 利用接触角测定仪(协和界面科学株式会社(協和界面科学)制;PCA-1)进行测定。具体而言,用注射器将 1 μL 纯水滴加在成膜后的基板上,根据液滴的映像利用 3 点法算出接触角。

[0173] 结果示于下表。

[0174] [表 1]

[0175]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6
低反射膜(氧化铌/二氧化硅/氧化铌/二氧化硅)	第一层	14nm	14nm	13nm	13nm	14nm	13nm
	第二层	30nm	30nm	35nm	35nm	30nm	35nm
	第三层	110nm	110nm	120nm	120nm	110nm	120nm
	第四层	80nm	85nm	80nm	80nm	80nm	80nm
防污膜		—	KY185	OPT00L DSX	KY178	—	OPT00L DSX
成膜顺序		非显示面	非显示面	非显示面	非显示面	显示面	显示面
目视反射率		0.60%	0.20%	0.30%	0.30%	0.60%	0.30%
目视透射率		98.50%	99.10%	99.00%	99.00%	99.10%	99.00%
端部的色差		○	○	○	○	×	×
水接触角		20°	110°	109°	112°	20°	110°

[0176] 从表 1 可知,所有的例子中,目视反射率和目视透射率的结果都为良好。但是,在自显示面侧形成有低反射膜的例 5、6 中,在层叠体的显示面的端部确认到了色差。

[0177] 此外,在显示面侧的低反射膜上形成有防污膜的例 2 ~ 4、例 6 中,水接触角高,确认了拒水性的效果。

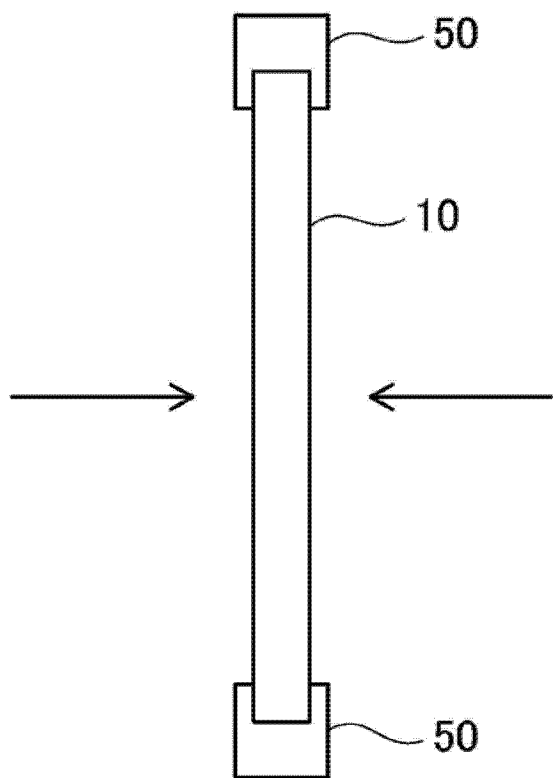


图 1

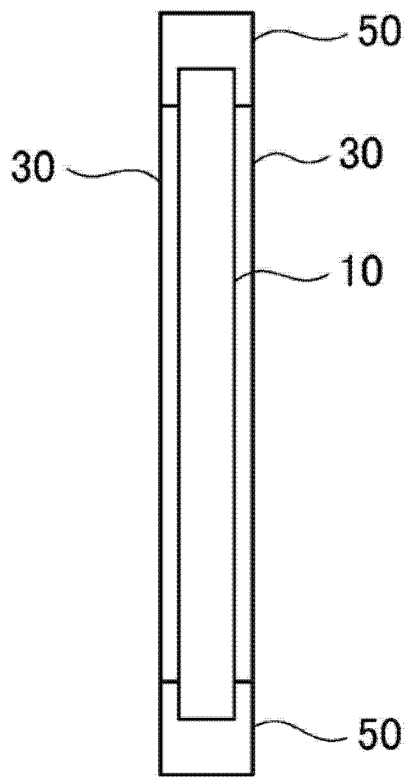


图 2

10(30)

图 3

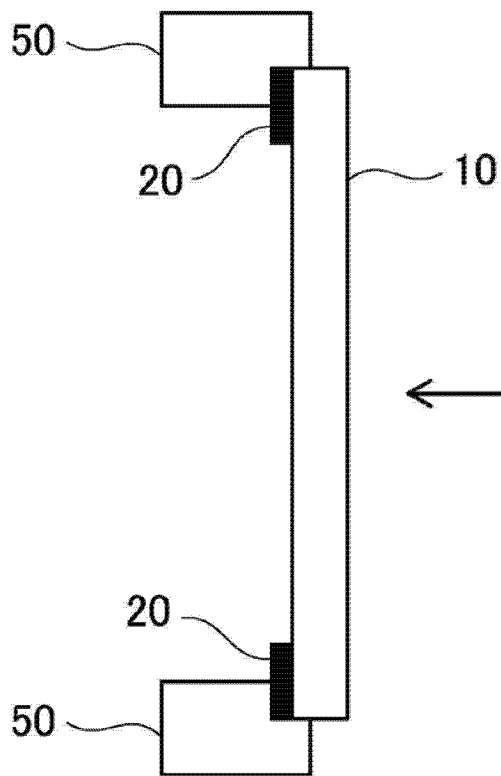


图 4

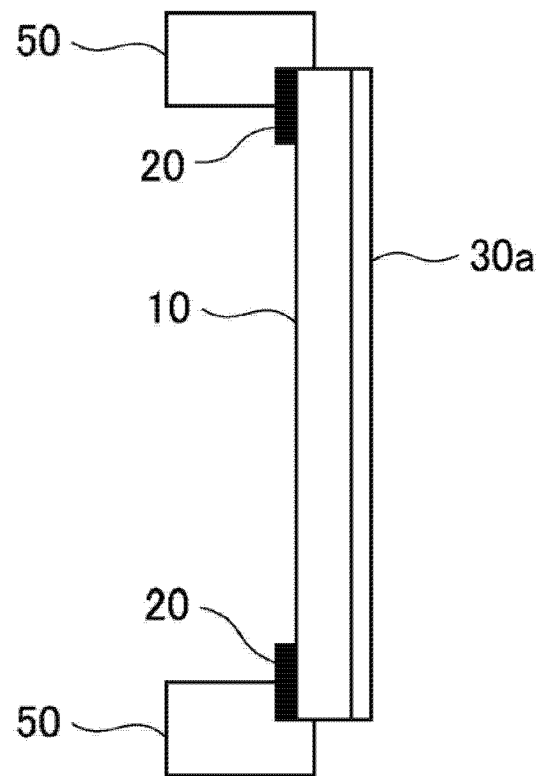


图 5

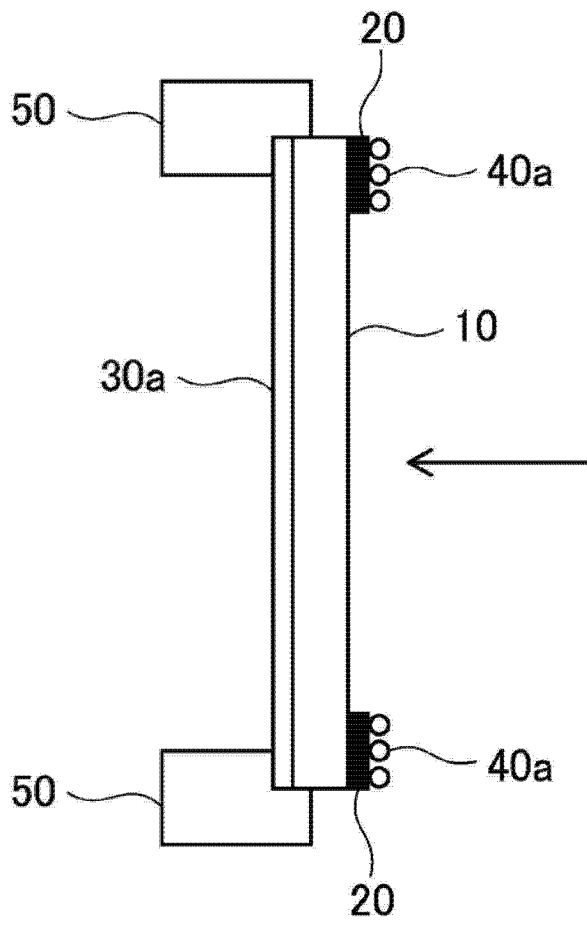


图 6

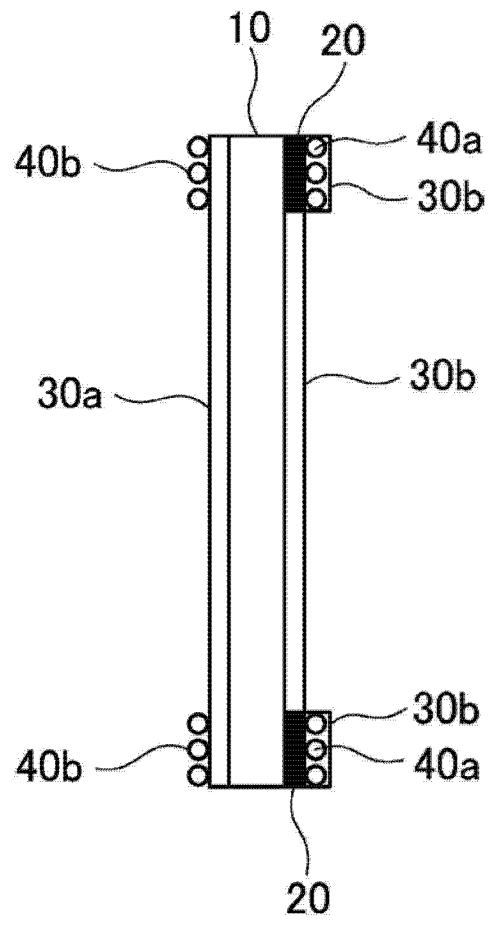


图 7

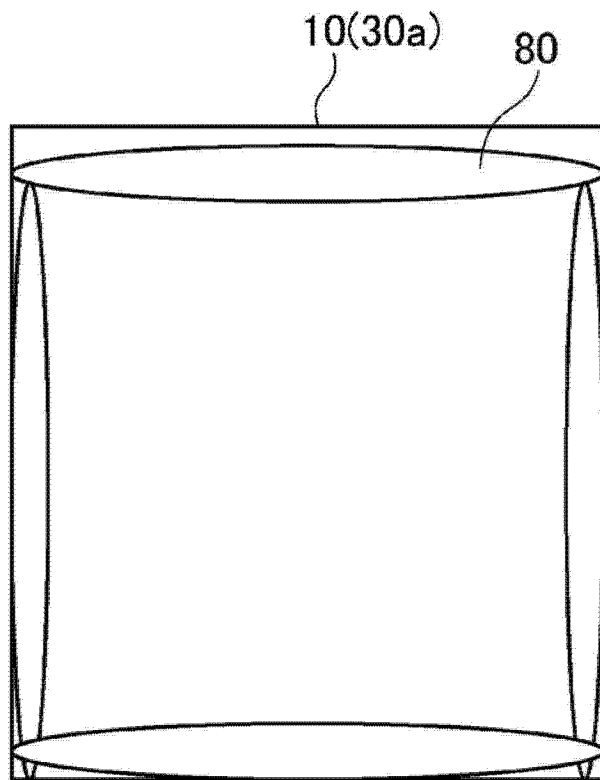


图 8

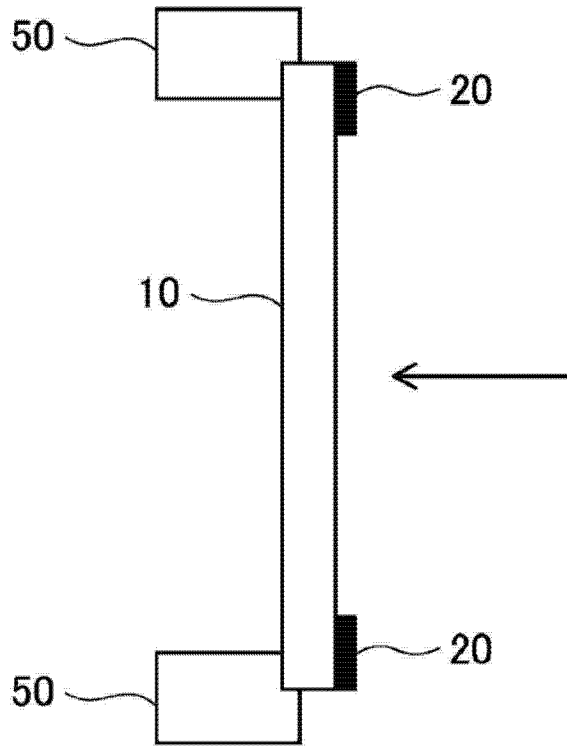


图 9

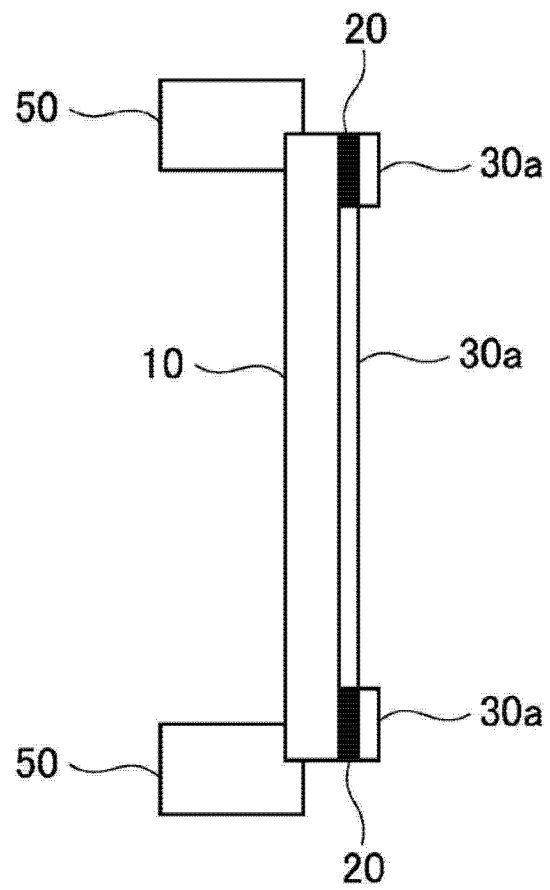


图 10

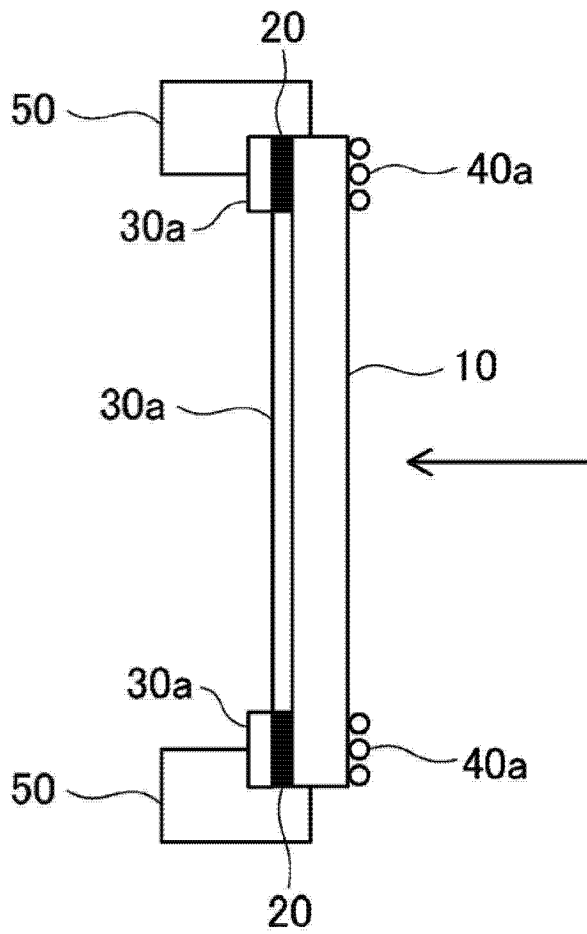


图 11

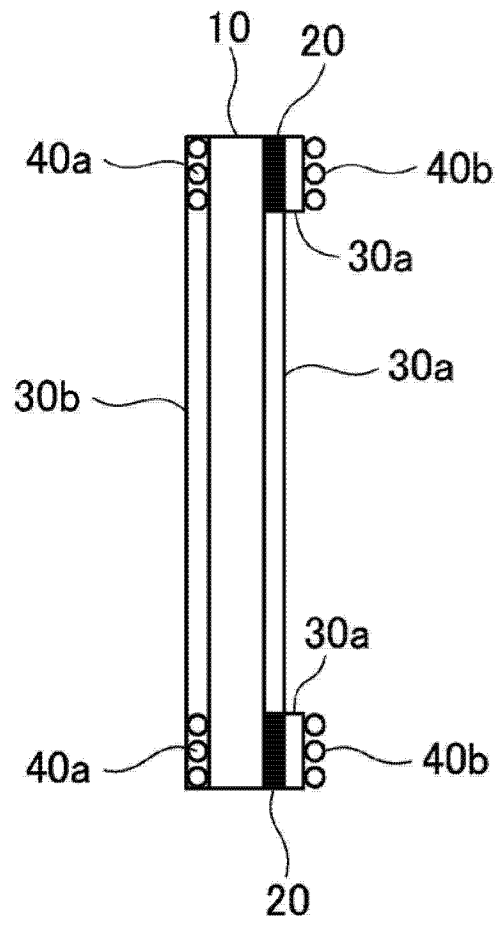


图 12

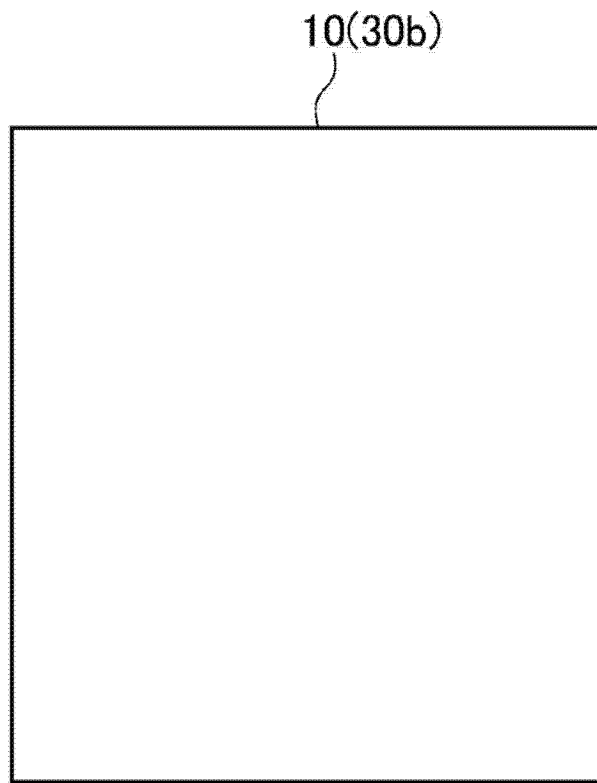


图 13