

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2022-136102
(P2022-136102A)

(43)公開日 令和4年9月15日(2022.9.15)

(51)国際特許分類		F I		
G 0 2 B	1/18 (2015.01)	G 0 2 B	1/18	
C 2 3 C	14/06 (2006.01)	C 2 3 C	14/06	Q
B 3 2 B	7/023(2019.01)	B 3 2 B	7/023	
G 0 2 B	1/11 (2015.01)	G 0 2 B	1/11	
G 0 2 B	1/14 (2015.01)	G 0 2 B	1/14	
審査請求 未請求 請求項の数 20 O L (全42頁)				
(21)出願番号	特願2022-106955(P2022-106955)	(71)出願人	000108410	
(22)出願日	令和4年7月1日(2022.7.1)		デクセリアルズ株式会社	
(62)分割の表示	特願2021-117796(P2021-117796)		栃木県下野市下坪山 1 7 2 4	
)の分割	(74)代理人	100165179	
原出願日	令和3年7月16日(2021.7.16)		弁理士 田 崎 聡	
(31)優先権主張番号	特願2020-123316(P2020-123316)	(74)代理人	100215935	
(32)優先日	令和2年7月17日(2020.7.17)		弁理士 阿部 茂輝	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100141999	
	日本国(JP)		弁理士 松本 敬一郎	
(31)優先権主張番号	特願2020-151806(P2020-151806)	(74)代理人	100142424	
(32)優先日	令和2年9月10日(2020.9.10)		弁理士 細川 文広	
(33)優先権主張国・地域又は機関		(74)代理人	100114937	
	日本国(JP)		弁理士 松本 裕幸	
		(72)発明者	小林 智明	
			栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリ	
			最終頁に続く	

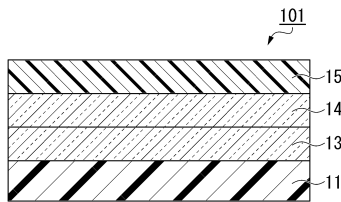
(54)【発明の名称】 光学積層体、物品、光学積層体の製造方法

(57)【要約】

【課題】耐久性に優れた防汚層を備えた光学積層体、およびこれを備えた物品、光学積層体の製造方法を提供する。

【解決手段】この光学積層体は、プラスチックフィルムと、密着層と、光学機能層と、防汚層とが順に積層されてなる光学積層体であって、前記防汚層は、防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなり、水蒸気透過率が $1.5\text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 1\text{ day})$ 以下であり、液温 55°C 、濃度 0.1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液に4時間接触させた後の正反射光を考慮に入れた(S C I)反射色の色相変化 E 値が10未満である。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチックフィルムと、密着層と、光学機能層と、防汚層とが順に積層されてなる光学積層体であって、

前記防汚層は、防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなり、

水蒸気透過率が $1.5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 1 \text{ day})$ 以下であり、

液温 55°C 、濃度 $0.1 \text{ mol} / \text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液に 4 時間接触させた後の正反射光を考慮に入れた (SCI) 反射色の色相変化 E 値が 10 未満である、光学積層体。

【請求項 2】

プラスチックフィルムと、密着層と、光学機能層と、防汚層とが順に積層されてなる光学積層体であって、

前記防汚層は、防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなり、

水蒸気透過率が $1.5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 1 \text{ day})$ 以下であり、

液温 55°C 、濃度 $0.1 \text{ mol} / \text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液に 4 時間接触させた後に、蛍光 X 線分析法 (XRF) を用いて測定されたフッ素の残存率が 85% 以上である、光学積層体。

【請求項 3】

ヘイズが、2% 以下であり、

ウェスを 4000 回往復させる擦傷性試験前後の水に対する接触角差が 12° 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の光学積層体。

【請求項 4】

ヘイズが、2% 以下であり、

JIS L0849 に準拠したスチールウールを用いた摩擦試験機を用い、摩擦前とスチールウールを 500 回水平往復運動させた摩擦後の水に対する接触角差が 12° 以下である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 5】

ヘイズが、2% 以下であり、

摩擦前とスチールウールを 500 回水平往復運動させた摩擦後の正反射光を考慮に入れた (SCI) 反射色の変化量 (E 値) が 3.0 以下である、請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 6】

ヘイズが、2% 以下であり、

フッ素系溶剤中に於いて 40 KHz、240 W の超音波を 10 分照射し洗浄した後の XRF による防汚層中のフッ素原子の残存量が 70% 以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 7】

ヘイズが、2% 超であり、

ウェスを 4000 回往復させる擦傷性試験前後の水に対する接触角差が 7° 以下である、請求項 1 又は 2 に記載の光学積層体。

【請求項 8】

前記防汚層の膜厚が、 3.0 nm 以上である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 9】

蛍光 X 線分析法 (XRF) を用いて測定されたフッ素の初期量が、0.03 以上である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 10】

前記光学機能層は、反射防止層及び選択反射層から選ばれるいずれか 1 種を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

前記光学機能層が、低屈折率層を備える、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 1 2】

前記光学機能層が、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層された積層体からなる請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 1 3】

前記防汚層が、前記低屈折率層に接して設けられている、請求項 1 1 又は 1 2 に記載の光学積層体。

【請求項 1 4】

前記密着層が、金属または金属の酸化物を含む、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の光学積層体。 10

【請求項 1 5】

前記密着層および前記光学機能層がスパッタリングによって形成されたものである、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 1 6】

前記防汚性材料が、フッ素系有機化合物を含む、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか一項に記載の光学積層体。

【請求項 1 7】

前記プラスチックフィルムと前記密着層との間に、更にハードコート層を備える、請求項 1 ~ 1 6 のいずれか一項に記載の光学積層体。 20

【請求項 1 8】

請求項 1 ~ 1 7 のいずれか一項に記載の光学積層体を備える、物品。

【請求項 1 9】

請求項 1 ~ 1 8 のいずれか一項に記載の光学積層体の製造方法であって、

0 . 5 P a 未満の真空度で低屈折率層を成膜する工程と、1 . 0 P a 未満の真空度で高屈折率層を成膜する工程と、を交互に有する光学機能層の成膜工程と、

前記光学機能層の表面をグロー放電で表面処理するグロー放電処理工程と、

前記光学機能層の一面側に、真空蒸着によって防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなる前記防汚層を形成する防汚層形成工程を有する、光学積層体の製造方法。

【請求項 2 0】

30

スパッタリングによって前記光学機能層を形成する光学機能層形成工程を有し、

前記光学機能層形成工程と前記防汚層形成工程とを、減圧下で連続して行うことを特徴とする請求項 1 9 に記載の光学積層体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、表面に防汚層を有する光学積層体、およびこれを備えた物品、光学積層体の製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

40

例えば、フラットパネルディスプレイ（F P D）、タッチパネル、太陽電池等においては、光学積層体として、表面の反射防止用に様々な反射防止フィルムが用いられている。従来、反射防止フィルムとして、透明基板上に高屈折率層と低屈折率層とを順次積層した多層膜を備えた反射防止フィルムが提案されている。こうした反射防止フィルムの最外面には、一般的に、表面の保護、防汚を目的として、防汚層（表面保護層）が形成されている。

【0 0 0 3】

近年、反射防止フィルム（光学積層体）は、スマートホン、各種操作機器のタッチパネルに多用されている。このことにより、光学積層体の耐摩耗性を向上させることが求められている。

50

例えば、特許文献 1 には、防汚層の構成材料に含まれるフッ素量を特定の範囲とすることで、耐摩耗性を向上させた透明基板積層体が開示されている。

【0004】

特許文献 2 には、防汚層を形成する前に、被処理基材上の少なくとも片面を前処理し、この前処理した表面に防汚層を成膜する防汚層の形成方法が記載されている。また、特許文献 2 には、前処理が、高周波放電プラズマ法、電子ビーム法、イオンビーム法、蒸着法、スパッタリング法、アルカリ処理法、酸処理法、コロナ処理法、大気圧グロー放電プラズマ法の何れかであることが記載されている。

【0005】

特許文献 3 には、蒸着によって基板表面に反射防止膜を形成後、酸素もしくはアルゴンを導入してプラズマ処理を行い、その後、フッ素含有有機ケイ素化合物を真空蒸着して防汚層を形成する、防汚性光学物品の製造方法が記載されている。 10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】国際公開第 2019/078313 号

【特許文献 2】特開 2006-175438 号公報

【特許文献 3】特開 2005-301208 号公報

【特許文献 4】特許第 6542970 号公報

【発明の概要】 20

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献 1 に記載されている透明基板積層体は、摩擦を繰り返すと、耐摩耗性に寄与する未反応物が擦り取られてしまい、高い耐摩耗性が維持できないという課題があった。繰り返し摩擦に対しても高い耐摩耗性が維持できる防汚層を備えた光学積層体が求められていた。

【0008】

本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、耐久性に優れた防汚層を備えた光学積層体、およびこれを備えた物品、光学積層体の製造方法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】 30

【0009】

上記課題を解決するために、この発明は以下の手段を提案している。

【0010】

(1) 本発明の第 1 態様に係る光学積層体は、プラスチックフィルムと、密着層と、光学機能層と、防汚層とが順に積層されてなる光学積層体であって、前記防汚層は、防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなり、水蒸気透過率が $1.5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 1 \text{ day})$ 以下であり、液温 55°C 、濃度 $0.1 \text{ mol} / \text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液に 4 時間接触させた後の正反射光を考慮に入れた (SCI) 反射色の色相変化 E 値が 10 未満である。

【0011】

(2) 本発明の第 2 態様に係る光学積層体は、プラスチックフィルムと、密着層と、光学機能層と、防汚層とが順に積層されてなる光学積層体であって、前記防汚層は、防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなり、水蒸気透過率が $1.5 \text{ g} / (\text{m}^2 \cdot 1 \text{ day})$ 以下であり、液温 55°C 、濃度 $0.1 \text{ mol} / \text{L}$ の水酸化ナトリウム水溶液に 4 時間接触させた後に、蛍光 X 線分析法 (XRF) を用いて測定されたフッ素の残存率が 85% 以上である。 40

【0012】

(3) 上記態様に係る光学積層体は、ヘイズが、2% 以下であり、ウェスを 4000 回往復させる擦傷性試験前後の水に対する接触角差が 12° 以下であってもよい。

【0013】

(4) 上記態様に係る光学積層体は、ヘイズが、2% 以下であり、JIS L0849 に準拠したスチールウールを用いた摩擦試験機を用い、摩擦前とスチールウールを 500 回 50

水平往復運動させた摩擦後の水に対する接触角差が 12° 以下であってもよい。

【0014】

(5) 上記態様に係る光学積層体は、ヘイズが、 2% 以下であり、摩擦前とスチールウールを500回水平往復運動させた摩擦後の正反射光を考慮に入れた(SCI)反射色の変化量(E値)が 3.0 以下であってもよい。

【0015】

(6) 上記態様に係る光学積層体は、フッ素系溶剤中に於いて40KHz、240Wの超音波を10分照射し洗浄した後のXRFによる防汚層中のフッ素原子の残存量が 70% 以上であってもよい。

【0016】

(7) 上記態様に係る光学積層体は、ヘイズが、 2% 超であり、ウェスを4000回往復させる擦傷性試験前後の水に対する接触角差が 7° 以下であってもよい。

【0017】

(8) 上記態様に係る光学積層体は、前記防汚層の膜厚が、 3.0nm 以上であってもよい。

【0018】

(9) 上記態様に係る光学積層体は、蛍光X線分析法(XRF)を用いて測定されたフッ素の初期量が、 0.03 以上であってもよい。

【0019】

(10) 上記態様に係る光学積層体は、前記光学機能層は、反射防止層及び選択反射層から選ばれるいずれか1種を含んでもよい。

(11) 上記態様に係る光学積層体は、前記光学機能層が、低屈折率層を備えてもよい。

(12) 上記態様に係る光学積層体は、前記光学機能層が、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層された積層体からなってもよい。

(13) 上記態様に係る光学積層体は、前記防汚層が、前記低屈折率層に接して設けられていてもよい。

(14) 上記態様に係る光学積層体は、前記密着層が、金属または金属の酸化物を含んでもよい。

(15) 上記態様に係る光学積層体は、前記密着層および前記光学機能層がスパッタリングによって形成されたものであってもよい。

(16) 上記態様に係る光学積層体は、前記防汚性材料が、フッ素系有機化合物を含んでもよい。

(17) 上記態様に係る光学積層体は、前記透明基材と前記密着層との間に、更にハードコート層を備えてもよい。

【0020】

(18) 本発明の第4態様に係る物品は、上記態様に係る光学積層体を備えてもよい。

【0021】

(19) 本発明の第5態様に係る光学積層体の製造方法は、上記態様に係る光学積層体の製造方法であって、 0.5Pa 未満の真空度で低屈折率層を成膜する工程と、 1.0Pa 未満の真空度で高屈折率層を成膜する工程と、を交互に有する光学機能層の成膜工程と、前記光学機能層の表面をグロー放電で表面処理するグロー放電処理工程と、前記光学機能層の一面側に、真空蒸着によって防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなる前記防汚層を形成する防汚層形成工程を有する。

【0022】

(20) 上記態様に係る光学積層体の製造方法は、スパッタリングによって前記光学機能層を形成する光学機能層形成工程を有し、前記光学機能層形成工程と前記防汚層形成工程とを、減圧下で連続して行ってもよい。

【発明の効果】

【0023】

本発明によれば、耐久性に優れた防汚層を備えた光学積層体、およびこれを備えた物品

10

20

30

40

50

、光学積層体の製造方法を提供することが可能になる。

【図面の簡単な説明】

【0024】

【図1】本実施形態の光学積層体の一例を示した断面図である。

【図2】本実施形態の光学積層体の他の例を示した断面図である。

【図3】本実施形態の光学積層体の他の例を示した断面図である。

【図4】本実施形態の光学積層体の製造方法に用いることができる製造装置の一例を説明するための概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本実施形態について、図を適宜参照しながら詳細に説明する。以下の説明で用いる図面は、本発明の特徴をわかりやすくするために便宜上特徴となる部分を拡大して示している場合があり、各構成要素の寸法比率などは実際とは異なっていることがある。以下の説明において例示される材質、寸法等は一例であって、本発明はそれらに限定されるものではなく、その効果を奏する範囲で適宜変更して実施することが可能である。

【0026】

[光学積層体]

図1は、本実施形態の光学積層体の一例を説明するための断面図である。

図1に示すように、本実施形態の光学積層体101は、透明基材11と、密着層13と、光学機能層14と、防汚層15とが順に積層されてなるものである。

密着層13は、密着を発現させる層である。

光学機能層14は、光学機能を発現させる層である。光学機能とは、光の性質である反射と透過、屈折をコントロールする機能であり、例えば、反射防止機能、選択反射機能、レンズ機能などが挙げられる。

光学機能層14は、反射防止層及び選択反射層から選ばれるいずれか1種を含むことが好ましい。反射防止層、選択反射層としては、公知のものを用いることができる。反射防止層、選択反射層は、いずれも単層であっても良く、複数の層の積層体であってもよい。

【0027】

図2は、本実施形態の光学積層体の他の例を示した断面図である。

図2に示す光学積層体102は、透明基材11と、ハードコート層12と、密着層13と、光学機能層14と、防汚層15とが順に積層されてなるものである。

密着層13は、密着を発現させる層である。

光学機能層14は、光学機能を発現させる層である。光学機能とは、光の性質である反射と透過、屈折をコントロールする機能であり、例えば、反射防止機能、選択反射機能、レンズ機能などが挙げられる。

光学機能層14は、反射防止層及び選択反射層から選ばれるいずれか1種を含むことが好ましい。反射防止層及び選択反射層としては、公知のものを用いることができる。反射防止層、選択反射層は、いずれも単層であっても良く、複数の層の積層体であってもよい。

【0028】

図3は、本実施形態の光学積層体の他の例を示した断面図である。

図3に示す光学積層体101は、図2に示す光学積層体102における光学機能層14として、反射防止層が設けられているものである。光学機能層14（反射防止層）は、図2に示すように、低屈折率層14bと高屈折率層14aとが交互に積層された積層体からなる。図2に示す光学機能層14は、透明基材11側から順に、ハードコート層12、密着層13、高屈折率層14a、低屈折率層14b、高屈折率層14a、低屈折率層14b、防汚層15がこの順に積層されたものである。したがって、防汚層15は、光学機能層14の有する低屈折率層14bに接している。

【0029】

透明基材11は、可視光域の光を透過可能な透明材料から形成されればよい。例えば、透明基材11として、プラスチックフィルムが好適に用いられる。プラスチックフィルム

10

20

30

40

50

の構成材料の具体例としては、ポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリエーテルスルホン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリオレフィン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリフェニレンサルファイド系樹脂、が挙げられる。

【0030】

なお、本発明でいう「透明材料」とは、本発明の効果を損なわない範囲で、使用波長域の光の透過率が80%以上の材料であることをいう。

また、本実施形態において「(メタ)アクリル」は、メタクリル及びアクリルを意味する。

10

【0031】

光学特性を著しく損なわない限りにおいて、透明基材11には補強材料が含まれていても良い。補強材料は、例えば、セルロースナノファイバー、ナノシリカ等である。特に、ポリエステル系樹脂、アセテート系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系樹脂が、補強材料として、好適に用いられる。具体的には、トリアセチルセルロース(TAC)基材が、補強材料として、好適に用いられる。

また、透明基材11には、無機基材であるガラスフィルムを用いることもできる。

【0032】

プラスチックフィルムがTAC基材であると、その一面側にハードコート層12を形成したとき、ハードコート層12を構成する成分の一部が浸透してなる浸透層が形成される。その結果、透明基材11とハードコート層12との密着性が良好になるとともに、互いの層間の屈折率差に起因した干渉縞の発生を抑制できる。

20

【0033】

透明基材11は、光学的機能および/または物理的機能が付与されたフィルムであっても良い。光学的および/または物理的な機能を有するフィルムの例としては、偏光板、位相差補償フィルム、熱線遮断フィルム、透明導電フィルム、輝度向上フィルム、バリア性向上フィルムなどが挙げられる。

【0034】

透明基材11の厚みは、特に限定されないが、例えば、25 μm 以上であることが好ましい。透明基材11の膜厚は、40 μm 以上であることがより好ましい。

30

透明基材11の厚みが25 μm 以上であると、基材自体の剛性が確保され、光学積層体10に応力が加わっても皺が発生し難くなる。また、透明基材11の厚みが25 μm 以上であると、透明基材11上にハードコート層12を連続的に形成しても、皺が生じにくく製造上の懸念が少なく好ましい。透明基材11の厚みが40 μm 以上であると、より一層皺が生じにくく、好ましい。

【0035】

製造時において、ロールで実施する場合、透明基材11の厚みは、1000 μm 以下であることが好ましく、600 μm 以下であることがより好ましい。透明基材11の厚みが1000 μm 以下であると、製造途中の光学積層体10および製造後の光学積層体10をロール状に巻きつけやすく、効率良く光学積層体10を製造できる。また、透明基材11の厚みが1000 μm 以下であると、光学積層体10の薄膜化、軽量化が可能となる。透明基材11の厚みが600 μm 以下であると、より効率良く光学積層体10を製造できるとともに、より一層の薄膜化、軽量化が可能となり、好ましい。

40

【0036】

透明基材11は、表面に予めスパッタリング、コロナ放電、紫外線照射、電子線照射、化成、酸化等のエッチング処理および/または下塗り処理が施されていてもよい。これらの処理が予め施されていることで、透明基材11の上に形成されるハードコート層12との密着性を向上させることができる。また、透明基材11上にハードコート層12を形成する前に、必要に応じて、透明基材11の表面に対して溶剤洗浄、超音波洗浄等を行うことにより、透明基材11の表面を除塵、清浄化させておくことも好ましい。

50

【 0 0 3 7 】

ハードコート層 1 2 としては、公知のものを用いることができる。ハードコート層 1 2 は、バインダー樹脂のみからなるものであってもよいし、バインダー樹脂とともに、透明性を損なわない範囲でフィラーを含むものであってもよい。フィラーとしては、有機物からなるものを用いてもよいし、無機物からなるものを用いてもよいし、有機物および無機物からなるものを用いてもよい。

【 0 0 3 8 】

ハードコート層 1 2 に用いられるバインダー樹脂としては、透明性のものが好ましく、例えば、紫外線、電子線により硬化する樹脂である電離放射線硬化型樹脂、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを用いることができる。

10

【 0 0 3 9 】

ハードコート層 1 2 のバインダー樹脂に用いる電離放射線硬化型樹脂としては、エチル（メタ）アクリレート、エチルヘキシル（メタ）アクリレート、スチレン、メチルスチレン、N - ビニルピロリドン等を挙げることができる。

また、2 以上の不飽和結合を有する電離放射線硬化型樹脂である化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（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、ジプロピレングリコールジ（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、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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（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、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸トリ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸ジ（メタ）アクリレート、ポリエステルトリ（メタ）アクリレート、ポリエステルジ（メタ）アクリレート、ビスフェノールジ（メタ）アクリレート、ジグリセリントテトラ（メタ）アクリレート、アダマンチルジ（メタ）アクリレート、イソボロニルジ（メタ）アクリレート、ジシクロペンタンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラ（メタ）アクリレート等の多官能化合物等を挙げることができる。なかでも、ペンタエリスリトールトリアクリレート（P E T A）、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（D P H A）及びペンタエリスリトールテトラアクリレート（P E T T A）が好適に用いられる。なお、「（メタ）アクリレート」は、メタアクリレート及びアクリレートを指すものである。また、電離放射線硬化型樹脂として、上述した化合物を P O（プロピレンオキサイド）、E O（エチレンオキサイド）、C L（カプロラクトン）等で変性したものも使用できる。

20

30

【 0 0 4 0 】

ハードコート層 1 2 のバインダー樹脂に用いる熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ビニルエーテル系樹脂、ハロゲン含有樹脂、脂環式オレフィン系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース誘導体、シリコン系樹脂及びゴム又はエラストマー等を挙げることができる。上記熱可塑性樹脂は、非結晶性で、かつ有機溶媒（特に複数のポリマー、硬化性化合物を溶解可能な共通溶媒）に可溶であることが好ましい。特に、透明性および耐候性という観点から、スチレン系樹脂、（メタ）アクリル系樹脂、脂環式オレフィン系樹脂、ポリエステル系樹脂、セルロース誘導体（セルロースエステル類等）等が好ましい。

40

【 0 0 4 1 】

ハードコート層 1 2 のバインダー樹脂に用いる熱硬化性樹脂としては、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、グアナミン樹脂、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、メラミン - 尿素共縮合樹脂、ケイ素樹脂、ポリシロキサン樹脂（かご状、ラダー状などのいわゆる

50

シルセスキオキサン等を含む)等を挙げることができる。

【0042】

ハードコート層12は、有機樹脂と無機材料を含んでいても良く、有機無機ハイブリッド材料でもよい。一例としては、ゾルゲル法で形成されたものが挙げられる。無機材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、チタニアが挙げられる。有機材料としては、例えば、アクリル樹脂が挙げられる。

ハードコート層12に含まれるフィラーは、防眩性、後述する光学機能層14との密着性、アンチブロッキング性の観点から、光学積層体10の用途に応じて種々のものを選択できる。具体的には、例えば、シリカ(Si の酸化物) 粒子、アルミナ(酸化アルミニウム) 粒子、有機微粒子など公知のものを用いることができる。

10

【0043】

ハードコート層12は、例えば、バインダー樹脂と、フィラーとしてのシリカ粒子および/またはアルミナ粒子とを含むものであってもよい。ハードコート層12中に、フィラーとしてシリカ粒子および/またはアルミナ粒子が分散されていることで、ハードコート層12の表面に微細な凹凸を形成できる。これらシリカ粒子および/またはアルミナ粒子は、ハードコート層12の光学機能層14側の表面に露出しているてもよい。この場合、ハードコート層12のバインダー樹脂と、光学機能層14とが、強く接合される。このため、ハードコート層12と光学機能層14との密着性が向上し、ハードコート層12の硬度が高くなるとともに、光学積層体10の耐擦傷性が良好となる。

【0044】

20

ハードコート層12のフィラーの平均粒子径は、例えば、800nm以下、好ましくは780nm以下、さらに好ましくは100nm以下である。当該サイズのフィラーとして、例えば、シリカ粒子、アルミナ粒子等が好適に用いられる。フィラーの粒子径が当該範囲内とすると、光学積層体10全体のヘイズ値は2%以下となる。ヘイズが2%以下の光学積層体10は透明度が高く、いわゆるクリア型の反射防止フィルムとなる。

【0045】

ハードコート層12のフィラーの平均粒子径は、例えば、0.5μm以上でもよい。当該サイズのフィラーとして、例えば、アクリル樹脂等の有機微粒子が好適に用いられる。フィラーの粒子径が当該範囲内とすると、光学積層体10全体のヘイズ値は2%超となる。ヘイズが2%超の光学積層体10は防眩性を有し、いわゆるアンチグレア(AG)型の反射防止フィルムとなる。この場合においても、フィラーの平均粒子径は、10μm以下であることが好ましく、5μm以下であることがさらに好ましく、3μm以下であることが特に好ましい。

30

ハードコート層12に含有されるフィラーとして、ハードコート層12に強靱性を付与するために、光学特性を損なわない範囲で、各種補強材を用いることができる。補強材としては、例えば、セルロースナノファイバーが挙げられる。

【0046】

ハードコート層12の厚みは、特に限定されないが、例えば、0.5μm以上であることが好ましく、より好ましくは1μm以上である。ハードコート層12の厚みは、100μm以下であることが好ましい。ハードコート層12の厚みが0.5μm以上であると、十分な硬度が得られるため、製造上のひっかき傷が発生し難くなる。また、ハードコート層12の厚みが100μm以下であると、光学積層体10の薄膜化、軽量化が可能となる。また、ハードコート層12の厚みが100μm以下であると、製造途中の光学積層体10が曲がった際に発生するハードコート層12のマイクロクラックが生じにくく、生産性が良好となる。

40

【0047】

ハードコート層12は、単一の層であってもよく、複数の層が積層されたものであってもよい。また、ハードコート層12には、例えば、紫外線吸収性能、帯電防止性能、屈折率調整機能、硬度調整機能など公知の機能が更に付与されていてもよい。

また、ハードコート層12に付与される機能は、単一のハードコート層中に付与されて

50

いてもよいし、複数の層に分割して付与されていてもよい。

【0048】

密着層13は、有機膜である透明基材11またはハードコート層12と、無機膜である光学機能層14との密着を良好にさせるために形成する層である。図3に示す光学積層体10では、ハードコート層12と光学機能層14との間に、密着層13が備えられている。密着層13は、ハードコート層12と光学機能層14とを密着させる機能を有する。密着層13は、酸素欠損状態の金属酸化物もしくは金属からなるものであることが好ましい。酸素欠損状態の金属酸化物とは、化学量論組成よりも酸素数が不足した状態の金属酸化物をいう。酸素欠損状態の金属酸化物としては、例えば、 SiO_x 、 AlO_x 、 TiO_x 、 ZrO_x 、 CeO_x 、 MgO_x 、 ZnO_x 、 TaO_x 、 SbO_x 、 SnO_x 、 MnO_x などが挙げられる。また、金属としては、Si、Al、Ti、Zr、Ce、Mg、Zn、Ta、Sb、Sn、Mn、Inなどが挙げられる。密着層13は、例えば、 SiO_x におけるxが、0を超え2.0未満であるものであってもよい。また、密着層は複数種の金属または金属酸化物の混合物から形成されていても良い。

10

密着層の厚みは、透明性と光学機能層との密着性を維持し、良好な光学特性を得る観点から、0nmを超え20nm以下であることが好ましく、1nm以上10nm以下であることが特に好ましい。

【0049】

光学機能層14は、反射防止機能を発現させる積層体である。図3に示す光学機能層14は、密着層13側から順に高屈折率層14aと低屈折率層14bとが交互に積層された合計4層の積層体である。高屈折率層14aと低屈折率層14bの層数は、特に限定されるものではなく、高屈折率層14aおよび低屈折率層14bの層数は、任意の層数とすることができる。

20

【0050】

図3に示す光学積層体10では、光学機能層14が、低屈折率層14bと高屈折率層14aとが交互に積層された積層体からなるものであるため、防汚層15側から入射した光が光学機能層14によって拡散される。したがって、防汚層15側から入射した光が、一方向に反射されることを防止する反射防止機能が得られる。

【0051】

低屈折率層14bは、例えば、金属の酸化物を含む。低屈折率層14bは、入手の容易さとコストの点からSiの酸化物を含んでもよく、 SiO_2 (Siの酸化物)等を主成分とした層であることが好ましい。 SiO_2 単層膜は、無色透明である。本実施形態において、低屈折率層14bの主成分とは、低屈折率層14b中に50質量%以上含まれる成分であることを意味する。

30

低屈折率層14bが、Siの酸化物を主成分とした層である場合、50質量%未満の別の元素を含んでも良い。Siの酸化物とは別の元素の含有量は、好ましくは10%以下である。別の元素としては、例えば、耐久性向上の目的でNa、硬度向上の目的でZr、Al、またN、耐アルカリ性向上の目的で、Zr、Alを含有できる。

【0052】

低屈折率層14bの屈折率は、好ましくは1.20~1.60であり、より好ましくは1.30~1.50である。低屈折率層14bに用いられる誘電体としては、フッ化マグネシウム (MgF_2 、屈折率1.38) などが挙げられる。

40

【0053】

高屈折率層14aの屈折率は、好ましくは2.00~2.60であり、より好ましくは2.10~2.45である。高屈折率層14aに用いられる誘電体としては、五酸化ニオブ (Nb_2O_5 、屈折率2.33)、酸化チタン (TiO_2 、屈折率2.33~2.55)、酸化タングステン (WO_3 、屈折率2.2)、酸化セリウム (CeO_2 、屈折率2.2)、五酸化タンタル (Ta_2O_5 、屈折率2.16)、酸化亜鉛 (ZnO 、屈折率2.1)、酸化インジウムスズ (ITO、屈折率2.06)、酸化ジルコニウム (ZrO_2 、屈折率2.2) などが挙げられる。

50

高屈折率層 14 a に導電特性を付与したい場合、例えば、ITO、酸化インジウム酸化亜鉛 (IZO) を選択できる。

【0054】

光学機能層 14 は、例えば、高屈折率層 14 a として五酸化ニオブ (Nb_2O_5 、屈折率 2.33) からなるものを用い、低屈折率層 14 b として SiO_2 からなるものを用いることが好ましい。

【0055】

低屈折率層 14 b の膜厚は、1 nm 以上 200 nm 以下の範囲であればよく、反射防止機能を必要とする波長域に応じて適宜選択される。

高屈折率層 14 a の膜厚は、例えば、1 nm 以上 200 nm 以下であればよく、反射防止機能を必要とする波長域に応じて適宜選択される。 10

高屈折率層 14 a および低屈折率層 14 b の膜厚は、それぞれ光学機能層 14 の設計に応じて適宜選択できる。

例えば、密着層 13 側から順に、5 ~ 50 nm の高屈折率層 14 a、10 ~ 80 nm の低屈折率層 14 b、20 ~ 200 nm の高屈折率層 14 a、50 ~ 200 nm の低屈折率層 14 b とすることができる。

【0056】

光学機能層 14 を形成している層のうち、防汚層 15 側には、低屈折率層 14 b が配置されている。光学機能層 14 の低屈折率層 14 b が防汚層 15 と接している場合、光学機能層 14 の反射防止性能が良好となるため、好ましい。 20

【0057】

防汚層 15 は、光学機能層 14 の最外面に形成され、光学機能層 14 の汚損を防止する。また、防汚層 15 は、タッチパネル等に適用する際に、耐摩耗性によって光学機能層 14 の損耗を抑制する。

本実施形態の防汚層 15 は、防汚性材料を蒸着させた蒸着膜からなる。本実施形態では、防汚層 15 は、光学機能層 14 を構成する低屈折率層 14 b の一面に、防汚性材料としてフッ素系有機化合物を真空蒸着することによって形成される。本実施形態では、防汚性材料が、フッ素系有機化合物を含むため、より一層耐摩耗性および耐アルカリ性の良好な光学積層体 10 となる。

【0058】

防汚層 15 を構成するフッ素系有機化合物としては、フッ素変性有機基と、反応性シリル基 (例えば、アルコキシシラン) とからなる化合物が好ましく用いられる。市販品としては、オプツール DSX (ダイキン株式会社製)、KY-100 シリーズ (信越化学工業株式会社製) などが挙げられる。 30

【0059】

防汚層 15 を構成するフッ素系有機化合物として、フッ素系有機化合物としては、フッ素変性有機基と、反応性シリル基 (例えば、アルコキシシラン) とからなる化合物を用い、防汚層 15 に接する光学機能層 14 の低屈折率層 14 b として、 SiO_2 からなるものを用いた場合、フッ素系有機化合物の骨格であるシラノール基と SiO_2 と間でシロキサン結合が形成される。このため、光学機能層 14 と防汚層 15 との密着性が良好となり、 40

【0060】

防汚層 15 の光学厚みは、1 nm 以上、20 nm 以下の範囲であればよく、好ましくは 3 nm 以上、10 nm 以下の範囲である。防汚層 15 の厚みが 1 nm 以上であると、光学積層体 10 をタッチパネル用途などに適用した際に、耐摩耗性を十分に確保できる。また防汚層 15 の厚みが 3 nm 以上であると、光学積層体 10 の耐液性等が向上する。また、防汚層 15 の厚みが 20 nm 以下であると、蒸着に要する時間が短時間で済み、効率よく製造できる。

【0061】

防汚層 15 の表面粗さ R_a は、光学積層体の用途や構成によって異なる。例えば防眩機 50

能を持たない透明な反射防止層（クリア型の反射防止フィルム）である場合は、防汚層 15 の表面粗さ R_a は、例えば 3 nm 以上であることが好ましい。上限は特に制限はないが、例えば耐擦傷性の点からは 9 nm 以下であることが好ましい。他方、防眩機能を持つ反射防止層（AG 型の反射防止フィルム）である場合は、例えば 10 nm 以上であることが好ましく、30 nm 以上であることがより好ましい。なお、ここでいう防汚層 15 の表面粗さ R_a は、耐擦傷性試験等の試験を行う前の値である。

【0062】

防汚層 15 の要素の平均長さ RS_m は、光学積層体の用途や構成によって異なる。例えば、光学積層体が防眩機能を持つ反射防止層（AG 型の反射防止フィルム）である場合は、防汚層 15 の要素の平均長さ RS_m は、例えば、55 nm 以上であることが好ましく、90 nm 以下であることがより好ましい。なお、ここでいう防汚層 15 の要素の平均長さ RS_m は、耐擦傷性試験を行う前の値である。

10

【0063】

防汚層 15 は、必要に応じて、光安定剤、紫外線吸収剤、着色剤、帯電防止剤、滑剤、レベリング剤、消泡剤、酸化防止剤、難燃剤、赤外線吸収剤、界面活性剤などの添加剤を含んでいてもよい。

【0064】

蒸着によって形成された防汚層 15 は、光学機能層 14 と強固に結合し、空隙が少なく緻密である。これにより、本実施形態の防汚層 15 は、防汚性材料の塗布など従来の方法によって形成された防汚層とは異なる特性を示す。

20

【0065】

例えば、本実施形態のクリア型の光学積層体 10 の防汚層 15 は、以下の特性を有する。

（１）スチールウールを 500 回水平往復運動させることによる擦傷性試験後の水に対する接触角差が 12° 以下である。

（２）スチールウールを 500 回水平往復運動させることによる擦傷性試験後の水に対する接触角が 109° 以上である。

【0066】

（３）ウェス（不織布ワイパー）を 4000 回往復させることによる擦傷性試験後の水に対する接触角が 100° 以上である。

30

（４）スチールウールを 500 回水平往復運動させることによる擦傷性試験前後の S C I（Specular Component Include、正反射光を考慮に入れた反射色の測定方法）による下記式（３）で示される $L^*a^*b^*$ 値の変化量（E 値）が、3.0 以下である。

【0067】

【数 1】

$$\Delta E = \Delta(L^*a^*b^*) = \sqrt{(L1^* - L0^*)^2 + (a1^* - a0^*)^2 + (b1^* - b0^*)^2} \quad \cdots \text{式 (3)}$$

40

（式（３）中、 $L0^*$ 、 $a0^*$ 、 $b0^*$ は、擦傷性試験前の値であり、 $L1^*$ 、 $a1^*$ 、 $b1^*$ は、擦傷性試験後の値である。）

【0068】

（５）スチールウールを 500 回水平往復運動させることによる擦傷性試験前後の S C E（Specular Component Exclude、正反射光を考慮に入れない反射色の測定法）による下記式（４）で示される $L^*a^*b^*$ 値の変化量（E 値）が、0.5 以下である。

【0069】

【数 2】

50

$$\Delta E = \Delta(L^* a^* b^*) = \sqrt{(L1^* - L0^*)^2 + (a1^* - a0^*)^2 + (b1^* - b0^*)^2} \quad \dots \text{式(4)}$$

(式(4)中、 $L0^*$ 、 $a0^*$ 、 $b0^*$ は、擦傷性試験前の値であり、 $L1^*$ 、 $a1^*$ 、 $b1^*$ は、擦傷性試験後の値である。)

【0070】

(6) 濃度 0.1 mol/L の NaOH 溶液 (液温 55) に 4 時間浸漬後の蛍光 X 線分析法 (XRF) によって測定したフッ素残存率が 85 % 以上である。

【0071】

(7) ウェス (不織布ワイパー) を 4000 回往復させることによる擦傷性試験前後の水に対する接触角差が 12 ° 以下である。

【0072】

(8) フッ素系溶剤中で 40 KHz、240 W で 10 分間超音波を印加した後の蛍光 X 線分析法 (XRF) によって測定したフッ素残存率が 70 % 以上である。

【0073】

(9) 水蒸気透過率が、1.5 g / (m² · 1 day) 以下である。

【0074】

また例えば、本実施形態の AG 型の光学積層体 10 の防汚層 15 は、以下の特性を有する。

【0075】

(1) ウェス (不織布ワイパー) を 4000 回往復させることによる擦傷性試験前後の水に対する接触角差が 7 ° 以下である。

【0076】

(2) 濃度 0.1 mol/L の NaOH 溶液 (液温 55) に 4 時間浸漬後の上記式 (2) で示される $L^* a^* b^*$ 値の変化量 (E 値) が、5.0 以下である。

【0077】

(3) 濃度 0.1 mol/L の NaOH 溶液 (液温 55) に 4 時間浸漬後の蛍光 X 線分析法 (XRF) によって測定したフッ素残存率が 90 % 以上である。

【0078】

(4) フッ素系溶剤中で 40 KHz、240 W で 10 分間超音波を印加した後の蛍光 X 線分析法 (XRF) によって測定したフッ素残存率が 75 % 以上である。

【0079】

(5) 水蒸気透過率が、1.5 g / (m² · 1 day) 以下である。

【0080】

蒸着によって形成した本実施形態の防汚層 15 を備えた光学積層体 10 は、塗布によって形成した防汚層と比較して、空隙が少なく緻密に形成されている。また、本実施形態の光学積層体 10 では、防汚層 15 が、防汚層 15 と接する低屈折率層 14b に対して強固に接合している。したがって、本実施形態の光学積層体 10 は、可視光透過性に優れ、繰り返し摩擦に対して高い耐摩耗性を維持できるとともに、耐アルカリ性に対しても高い耐性を維持できる。

【0081】

[光学積層体の製造方法]

図 3 に示す本実施形態の光学積層体 10 は、例えば、以下に示す方法により製造できる。

本実施形態では、光学積層体 10 の製造方法の一例として、ロール状に巻き付けられた透明基材 11 を用いて光学積層体 10 を製造する場合を例に挙げて説明する。

まず、ロール状に巻き付けられた透明基材 11 を巻き出す。そして、公知の方法により透明基材 11 上にハードコート層 12 となる材料を含むスラリーを塗布し、ハードコート層 12 となる材料に対応する公知の方法により硬化させる。このことにより、ハードコー

10

20

30

40

50

ト層 1 2 を形成する（ハードコート層形成工程）。その後、表面にハードコート層 1 2 の形成された透明基材 1 1 を、公知の方法によりロール状に巻き取る。

【 0 0 8 2 】

次に、ハードコート層 1 2 上に、密着層 1 3 を形成する密着層形成工程、および光学機能層 1 4 を形成する光学機能層形成工程を行う。その後、光学機能層 1 4 上に防汚層 1 5 を形成する防汚層形成工程を行う。本実施形態では、光学機能層形成工程の前に、ハードコート層 1 2 の表面を処理する第 1 表面処理工程を行ってから、密着層形成工程および光学機能層形成工程を行うことが好ましい。また、本実施形態では、光学機能層形成工程の後に、光学機能層 1 4 の表面を処理する第 2 表面処理工程を行ってから、防汚層形成工程を行うことが好ましい。

10

【 0 0 8 3 】

本実施形態の光学積層体 1 0 の製造方法において、第 1 表面処理工程と密着層形成工程と光学機能層形成工程と第 2 表面処理工程と防汚層形成工程とは、製造途中の光学積層体を減圧下の状態に維持したまま連続して行うことが好ましい。第 1 表面処理工程と密着層形成工程と光学機能層形成工程と第 2 表面処理工程と防汚層形成工程を、製造途中の光学積層体を減圧下の状態に維持したまま連続して行う場合、例えば、スパッタリング装置として特許文献 4 に記載された薄膜形成装置を備えた装置などを用いることができる。

【 0 0 8 4 】

本実施形態の光学積層体の製造方法に用いることができる製造装置としては、具体的には、図 4 に示す製造装置 2 0 が挙げられる。

20

図 4 に示す製造装置 2 0 は、ロール巻き出し装置 4 と、前処理装置 2 A と、スパッタリング装置 1 と、前処理装置 2 B と、蒸着装置 3 と、ロール巻き取り装置 5 とを備えている。図 4 に示すように、これらの装置 4、2 A、1、2 B、3、5 は、この順に連結されている。図 4 に示す製造装置 2 0 は、ロールから基材を巻き出し、連結された装置（図 4 では、前処理装置 2 A、スパッタリング装置 1、前処理装置 2 B、蒸着装置 3）を連続して通過させた後に巻き取ることにより、基材上に複数層を連続的に形成するロールトゥロール方式の製造装置である。

【 0 0 8 5 】

ロールトゥロール方式の製造装置を用いて光学積層体 1 0 を製造する場合、製造途中の光学積層体 1 0 の搬送速度（ラインスピード）は、適宜設定することができる。搬送速度は、例えば、 $0.5 \sim 20 \text{ m/min}$ とすることが好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ m/min}$ とすることがより好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

< ロール巻き出し装置 >

図 4 に示すロール巻き出し装置 4 は、内部が所定の減圧雰囲気とされたチャンバー 3 4 と、チャンバー 3 4 内の気体を排出して減圧雰囲気とする 1 つまたは複数の真空ポンプ 2 1（図 4 においては 1 つ）と、チャンバー 3 4 内に設置された巻き出しロール 2 3 およびガイドロール 2 2 を有する。図 4 に示すように、チャンバー 3 4 は、スパッタリング装置 1 のチャンバー 3 1 と前処理装置 2 A を介して連結されている。

巻き出しロール 2 3 には、表面にハードコート層 1 2 の形成された透明基材 1 1 が巻き付けられている。巻き出しロール 2 3 は、所定の搬送速度で、表面にハードコート層 1 2 の形成された透明基材 1 1 を、前処理装置 2 A に供給する。

40

【 0 0 8 7 】

< 前処理装置 2 A >

図 4 に示す前処理装置 2 A は、内部が所定の減圧雰囲気とされたチャンバー 3 2 と、キャンロール 2 6 と、複数（図 4 では 2 つ）のガイドロール 2 2 と、プラズマ放電装置 4 2 とを有する。図 4 に示すように、キャンロール 2 6 と、ガイドロール 2 2 と、プラズマ放電装置 4 2 は、チャンバー 3 2 内に設置されている。図 4 に示すように、チャンバー 3 2 は、スパッタリング装置 1 のチャンバー 3 1 と連結されている。

【 0 0 8 8 】

50

キャンロール 26 およびガイドロール 22 は、所定の搬送速度で、ロール巻き出し装置 4 から送られたハードコート層 12 が形成された透明基材 11 を搬送し、ハードコート層 12 の表面が処理された透明基材 11 をスパッタリング装置 1 に送り出す。

プラズマ放電装置 42 は、図 4 に示すように、キャンロール 26 の外周面と所定の間隔で離間して対向配置されている。プラズマ放電装置 42 は、気体をグロー放電により電離させる。気体としては、安価かつ不活性で光学特性に影響を及ぼさないものが好ましく、例えば、アルゴンガス、酸素ガス、窒素ガス、ヘリウムガス等を使用できる。本実施形態では、気体として、アルゴンガス又は酸素ガスを用いることが好ましい。

【0089】

< スパッタリング装置 >

図 4 に示すスパッタリング装置 1 は、内部が所定の減圧雰囲気とされたチャンバー 31 と、チャンバー 31 内の気体を排出して減圧雰囲気とする 1 つまたは複数の真空ポンプ 21 (図 4 においては 2 つ) と、成膜ロール 25 と、複数 (図 4 では 2 つ) のガイドロール 22 と、複数 (図 4 に示す例では 4 つ) の成膜部 41 とを有する。図 4 に示すように、成膜ロール 25 と、ガイドロール 22 と、成膜部 41 は、チャンバー 31 内に設置されている。図 4 に示すように、チャンバー 31 は、前処理装置 2B のチャンバー 32 と連結されている。

【0090】

成膜ロール 25 およびガイドロール 22 は、所定の搬送速度で、前処理装置 2A から送られた表面が処理されたハードコート層 12 の形成された透明基材 11 を搬送し、ハードコート層 12 上に、密着層 13 および光学機能層 14 の形成された透明基材 11 を前処理装置 2B に供給する。

図 4 に示すスパッタリング装置 1 では、成膜ロール 25 上を走行する透明基材 11 のハードコート層 12 上に、スパッタリングによって密着層 13 が積層され、その上に高屈折率層 14a と低屈折率層 14b が交互に積層されて、光学機能層 14 が形成される。

【0091】

成膜部 41 は、図 4 に示すように、成膜ロール 25 の外周面と所定の間隔で離間して対向配置され、成膜ロール 25 を囲むように複数設けられている。成膜部 41 の数は、密着層 13 と、光学機能層 14 を形成している高屈折率層 14a と低屈折率層 14b との合計積層数に応じて決定される。密着層 13 および光学機能層 14 を形成している高屈折率層 14a と低屈折率層 14b の合計積層数が多いために、隣接する成膜部 41 間の距離を確保しにくい場合には、チャンバー 31 内に成膜ロール 25 を複数設け、各成膜ロール 25 の周囲に成膜部 41 を配置してもよい。成膜ロール 25 を複数設ける場合、必要に応じてさらにガイドロール 22 を設置してもよい。成膜ロール 25 と成膜部 41 が設けられたチャンバー 31 を複数台連結してもよい。また、隣接する成膜部 41 間の距離を確保しやすくするために、成膜ロール 25 の直径を適宜変更してもよい。

【0092】

各成膜部 41 には、それぞれ所定のターゲット (不図示) が設置されている。ターゲットには、公知の構造により、電圧が印加されるようになっている。本実施形態では、ターゲットの近傍に、ターゲットに所定の反応性ガスおよびキャリアガスを所定の流量で供給するガス供給部 (不図示) と、ターゲットの表面に磁場を形成する公知の磁場発生源 (不図示) とが設けられている。

【0093】

ターゲットの材料、および反応性ガスの種類および流量は、成膜部 41 と成膜ロール 25 との間を通過することによって透明基材 11 上に形成される密着層 13、高屈折率層 14a、低屈折率層 14b の組成に応じて適宜決定される。例えば、 SiO_2 からなる層を形成する場合、ターゲットとして Si を用い、反応性ガスとして O_2 を用いる。また、例えば、 Nb_2O_5 からなる層を形成する場合、ターゲットとして Nb を用い、反応性ガスとして O_2 を用いる。低屈折率層 14b は、0.5 Pa 未満の真空度で成膜することが好ましく、高屈折率層 14a は、1.0 Pa 未満の真空度で成膜することが好ましい。これ

10

20

30

40

50

らの層を当該真空度で成膜すると、光学機能層 14 が緻密になり、水蒸気透過率が低下し、耐久性等が向上する。

【0094】

本実施形態では、成膜速度の高速化の観点から、スパッタ法として、マグネトロンスパッタ法を用いることが好ましい。

なお、スパッタ法は、マグネトロンスパッタ法に限定されるものではなく、直流グロー放電または高周波によって発生させたプラズマを利用する 2 極スパッタ方式、熱陰極を付加する 3 極スパッタ方式などを用いてもよい。

【0095】

スパッタリング装置 1 は、密着層 13 および光学機能層 14 となる各層を成膜した後に、光学特性を測定する測定部としての光学モニター（不図示）を備える。これにより、形成された密着層 13 および光学機能層 14 の品質を確認できる。スパッタリング装置 1 が、例えば、2 つ以上のチャンバーを有する場合、各チャンバー内に光学モニターを設置することが好ましい。

【0096】

光学モニター（不図示）としては、例えば、幅方向にスキャン可能な光学ヘッドにより、ハードコート層 12 上に形成された密着層 13 および光学機能層 14 の幅方向の光学特性を測定するものが挙げられる。このような光学モニターが備えられている場合、例えば、光学特性として反射率のピーク波長を測定し、光学厚みに換算することにより、密着層 13 および光学機能層 14 の幅方向の光学厚み分布を測定できる。光学モニターを用いて光学特性を測定することにより、リアルタイムでスパッタ条件を調整しながら、最適な光学特性を有する密着層 13 および光学機能層 14 を備える光学積層体 10 を形成できる。

【0097】

< 前処理装置 2 B >

図 4 に示す前処理装置 2 B は、内部が所定の減圧雰囲気とされたチャンバー 32 と、キャンロール 26 と、複数（図 4 では 2 つ）のガイドロール 22 と、プラズマ放電装置 42 とを有する。図 4 に示すように、キャンロール 26 と、ガイドロール 22 と、プラズマ放電装置 42 は、チャンバー 32 内に設置されている。図 4 に示すように、チャンバー 32 は、蒸着装置 3 のチャンバー 33 と連結されている。

【0098】

キャンロール 26 およびガイドロール 22 は、所定の搬送速度で、スパッタリング装置 1 から送られた光学機能層 14 までの各層が形成された透明基材 11 を搬送し、光学機能層 14 の表面が処理された透明基材 11 を蒸着装置 3 に送り出す。

プラズマ放電装置 42 としては、例えば、前処理装置 2 A と同様のものを用いることができる。

【0099】

< 蒸着装置 >

図 4 に示す蒸着装置 3 は、内部が所定の減圧雰囲気とされたチャンバー 33 と、チャンバー 33 内の気体を排出して減圧雰囲気とする 1 つまたは複数の真空ポンプ 21（図 4 においては 1 つ）と、複数（図 4 では 4 つ）のガイドロール 22 と、蒸着源 43 と、加熱装置 53 とを有する。図 4 に示すように、ガイドロール 22 と、蒸着源 43 は、チャンバー 33 内に設置されている。チャンバー 33 は、ロール巻き取り装置 5 のチャンバー 35 と連結されている。

【0100】

蒸着源 43 は、隣接する 2 つのガイドロール 22 間を略水平に搬送されている、光学機能層 14 の表面が処理された透明基材 11 と、対向して配置されている。蒸着源 43 は、防汚層 15 となる材料からなる蒸発ガスを、光学機能層 14 上に供給する。蒸着源 43 の向きは、任意に設定できる。

加熱装置 53 は、防汚層 15 となる材料を蒸気圧温度に加熱する。加熱装置 53 としては、抵抗加熱方式、ヒーター加熱方式、誘導加熱方式、電子ビーム方式で加熱するものな

10

20

30

40

50

どを用いることができる。抵抗加熱方式では、防汚層 15 となる防汚性材料を収容する容器を抵抗体として通電加熱する。ヒーター加熱方式では、容器の外周に配置したヒーターで容器を加熱する。誘導加熱方式では、外部に設置した誘導コイルから電磁誘導作用によって容器又は防汚性材料を加熱する。

【0101】

図 4 に示す蒸着装置 3 は、蒸着源 43 で蒸発させた蒸着材料を所定の位置に導く案内板（不図示）と、蒸着により形成された防汚層 15 の厚みを観察する膜厚計（不図示）と、チャンバー 33 内の圧力を測定する真空圧計（不図示）と、電源装置（不図示）とを備えている。

案内板は、蒸発させた蒸着材料を、所望の位置に導くことができれば如何なる形状であってもよい。案内板は、必要でなければ備えなくとも差し支えない。

真空圧計としては、例えば、イオンゲージなどを用いることができる。

電源装置としては、例えば、高周波電源などが挙げられる。

【0102】

< ロール巻き取り装置 >

図 4 に示すロール巻き取り装置 5 は、内部が所定の減圧雰囲気とされたチャンバー 35 と、チャンバー 35 内の気体を排出して減圧雰囲気とする 1 つまたは複数の真空ポンプ 21（図 4 においては 1 つ）と、チャンバー 35 内に設置された巻き取りロール 24 およびガイドロール 22 とを有する。

巻き取りロール 24 には、表面に防汚層 15 までの各層の形成された透明基材 11（光学積層体 10）が巻き付けられている。巻き取りロール 24 およびガイドロール 22 は、所定の巻き取り速度で、光学積層体 10 を巻き取る。

必要に応じ、キャリアフィルムも用いても良い。

【0103】

図 4 に示す製造装置 20 に備えられている真空ポンプ 21 としては、例えば、ドライポンプ、油回転ポンプ、ターボ分子ポンプ、油拡散ポンプ、クライオポンプ、スパッタイオンポンプ、ゲッターポンプなどを用いることができる。真空ポンプ 21 は、各チャンバー 31、32、33、34、35 において、所望の減圧状態を作り出すために適宜選択し、あるいは組み合わせて用いることができる。

【0104】

真空ポンプ 21 は、スパッタリング装置 1 のチャンバー 31 と蒸着装置 3 のチャンバー 33 の双方を所望の減圧状態に維持できればよく、製造装置 20 における真空ポンプ 21 の設置位置および数は特に限定されない。また、図 4 に示す製造装置 20 では、ロール巻き出し装置 4 と前処理装置 2A とスパッタリング装置 1 と前処理装置 2B と蒸着装置 3 とロール巻き取り装置 5 とが、連結されている。このため、真空ポンプ 21 は、チャンバー 31、32、33、34、35 にそれぞれ設置されていてもよいし、スパッタリング装置 1 のチャンバー 31 と蒸着装置 3 のチャンバー 33 の双方を所望の減圧状態に維持できるのであれば、チャンバー 31、32、33、34、35 のうち、一部のチャンバーにのみ設置されていてもよい。

【0105】

次に、図 4 に示す製造装置 20 を用いて、第 1 表面処理工程と密着層形成工程および光学機能層形成工程と第 2 表面処理工程と防汚層形成工程を、製造途中の光学積層体 10 を減圧下の状態に維持したまま連続して行う方法について、説明する。

まず、ロール巻き出し装置 4 のチャンバー 34 内に、表面にハードコート層 12 の形成された透明基材 11 が巻き付けられた巻き出しロール 23 を設置する。そして、巻き出しロール 23 およびガイドロール 22 を回転させて、所定の搬送速度で、表面にハードコート層 12 の形成された透明基材 11 を、前処理装置 2A に送り出す。

【0106】

次に、前処理装置 2A のチャンバー 32 内で、密着層 13 および光学機能層 14 の形成される表面に対する前処理として、第 1 表面処理工程を行う。本実施形態では、ハードコ

10

20

30

40

50

ート層 1 2 の形成された透明基材 1 1 に対して第 1 表面処理工程を行う。

第 1 表面処理工程では、キャンロール 2 6 およびガイドロール 2 2 を回転させて、所定の搬送速度で、ハードコート層 1 2 の形成された透明基材 1 1 を搬送しながら、キャンロール 2 6 上を走行するハードコート層 1 2 の表面を処理する。

【 0 1 0 7 】

ハードコート層 1 2 の表面処理方法としては、例えば、グロー放電処理、プラズマ処理、イオンエッチング、アルカリ処理などを用いることができる。これらの中でも、大面積処理が可能であるため、グロー放電処理を用いることが好ましい。グロー放電処理は、例えば、 $0.1 \sim 10 \text{ kwh}$ の処理強度で行うことができる。

ハードコート層 1 2 の表面に対して、グロー放電処理を行うことにより、ハードコート層 1 2 の表面がナノレベルで粗面化されるとともに、ハードコート層 1 2 の表面に存在する結合力の弱い物質が除去される。その結果、ハードコート層 1 2 と、ハードコート層 1 2 上に形成される光学機能層 1 4 との密着性が良好となる。

【 0 1 0 8 】

次に、スパッタリング装置 1 のチャンバー 3 1 内で、密着層形成工程および光学機能層形成工程を行う。具体的には、成膜ロール 2 5 およびガイドロール 2 2 を回転させて、所定の搬送速度で、ハードコート層 1 2 の形成された透明基材 1 1 を搬送しながら、成膜ロール 2 5 上を走行するハードコート層 1 2 上に、密着層 1 3 および光学機能層 1 4 を形成する。

【 0 1 0 9 】

本実施形態では、各成膜部 4 1 に設置するターゲットの材料、またはガス供給部から供給する反応性ガスの種類および流量を変化させてスパッタリングすることによって、密着層 1 3 を形成し、その上に高屈折率層 1 4 a と低屈折率層 1 4 b とを交互に積層する。すなわち、密着層形成工程と光学機能層形成工程は、スパッタリング装置 1 内で連続して行われる。このことにより、密着層 1 3 と反射防止層である光学機能層 1 4 とを形成する。高屈折率層 1 4 a と低屈折率層 1 4 b とは、それぞれ所定の真空度以下の条件で成膜する。具体的には、高屈折率層 1 4 a を 1.0 Pa 未満の真空度で成膜し、低屈折率層 1 4 b を 0.5 Pa 未満の真空度で成膜する。

【 0 1 1 0 】

密着層 1 3 として SiO_x 膜を成膜する場合、シリコンターゲットを用いて、酸素ガスとアルゴンガスの混合ガス雰囲気による反応性スパッタリングにより形成することが好ましい。

密着層 1 3 と高屈折率層 1 4 a と低屈折率層 1 4 b とをスパッタリングによって連続して積層する場合、密着層 1 3 の成膜時と高屈折率層 1 4 a の成膜時と低屈折率層 1 4 b の成膜時とでターゲットの材料を変えて成膜してもよい。また、例えば、1 種類の材料をターゲットとして用い、スパッタリング時の酸素（反応性ガス）流量を変えることによって、ターゲット材料からなる層とターゲット材料の酸化物からなる層とを交互に形成し、密着層 1 3 と高屈折率層 1 4 a と低屈折率層 1 4 b としても良い。

【 0 1 1 1 】

密着層 1 3 および光学機能層 1 4 を形成するためのスパッタリング時の圧力は、スパッタする金属により異なるが、 2 Pa 以下であってもよく、 1 Pa 以下であることが好ましく、 0.6 Pa 以下であることがより好ましく、 0.2 Pa 以下であることが特に好ましい。スパッタリング時の圧力が 1 Pa 以下の減圧下の状態であると、成膜分子の平均自由工程が長くなり、成膜分子のエネルギーが高いまま積層されるため、緻密でより良好な膜質となる。高屈折率層と低屈折率層のスパッタリング時の圧力は、異なっているほうが好ましい。成膜種ごとに平均自由工程が異なるためである。成膜種ごとに圧力を変えることで、より緻密な膜を成膜することができる。

【 0 1 1 2 】

その後、ハードコート層 1 2 上に密着層 1 3 および光学機能層 1 4 の形成された透明基材 1 1 を、成膜ロール 2 5 およびガイドロール 2 2 の回転によって、前処理装置 2 B に送

10

20

30

40

50

り出す。

次に、前処理装置 2 B のチャンバー 3 2 内で、防汚層 1 5 の形成される表面に対する前処理として、第 2 表面処理工程を行う。本実施形態では、光学機能層形成工程によって得られた光学機能層 1 4 の形成された透明基材 1 1 を、大気に触れさせることなく、減圧下の状態に維持したまま連続して第 2 表面処理工程を行う。

第 2 表面処理工程では、キャンロール 2 6 およびガイドロール 2 2 を回転させて、所定の搬送速度で、光学機能層 1 4 までの各層が形成された透明基材 1 1 を搬送しながら、キャンロール 2 6 上を走行する光学機能層 1 4 の表面に、放電処理を行う。

【 0 1 1 3 】

光学機能層 1 4 の表面処理方法としては、例えば、グロー放電処理、プラズマ処理、イオンエッチング、アルカリ処理などを用いることができる。これらの中でも、大面積処理が可能であるため、グロー放電処理を用いることが好ましい。

【 0 1 1 4 】

光学機能層 1 4 の表面に放電処理を行うと、光学機能層 1 4 の表面がエッチングされ、光学機能層 1 4 の表面状態が変化する。光学機能層 1 4 の表面状態は、表面粗さ R_a 又は要素の平均長さ R_{Sm} で表される。例えば、光学機能層 1 4 のヘイズが 2.0 以下のクリア型の反射防止フィルムの場合は、光学機能層 1 4 の表面状態は表面粗さ R_a で定義しやすい。また例えば、光学機能層 1 4 のヘイズが 2.0 超の AG 型の反射防止フィルムの場合は、光学機能層 1 4 の表面状態は要素の平均長さ R_{Sm} で定義しやすい。表面粗さ R_a 及び要素の平均長さ R_{Sm} は、JIS B 0601 (ISO 4287) に準拠して測定される。

【 0 1 1 5 】

グロー放電処理の際の積算出力は、 $130\text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ 以上 $2000\text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ 以下であることが好ましい。グロー放電処理の積算出力によって、光学機能層 1 4 の表面状態が変化する。本実施形態において、積算出力とは、放電処理の際に、光学機能層 1 4 に照射されたグロー放電出力と照射時間の積を、単位面積当たりで除した値である。

【 0 1 1 6 】

放電処理の条件は、適宜設定できる。放電処理の条件を適切に設定することで、光学機能層 1 4 と、その上に形成される防汚層 1 5 との密着性が良好となり、より一層耐摩擦性および耐アルカリ性の良好な光学積層体 1 0 が得られる。

放電処理後の光学機能層 1 4 の表面粗さ R_a 及び要素の平均長さ R_{Sm} は、光学機能層 1 4 の下に設けられているハードコート層 1 2 の表面粗さ及び要素の平均長さ R_{Sm} によって異なる。

また、放電処理後の光学機能層 1 4 の表面粗さ R_a 及び要素の平均長さ R_{Sm} は、光学機能層 1 4 の上に形成される防汚層 1 5 の表面粗さ R_a 及び要素の平均長さ R_{Sm} に影響する。

【 0 1 1 7 】

第 2 表面処理工程では例えば、下記 (式 1) で表される表面粗さの変化率が 1 ~ 25 % となるように、光学機能層の表面を処理する。特にクリア型の反射防止フィルムの場合にこの条件で光学機能層の表面を処理する。

表面粗さの変化率 (%) = $((R_{a2} / R_{a1}) - 1) \times 100$ (%) ・ ・ ・ 式 (1)
(式 (1) 中、 R_{a1} は表面を処理する前の光学機能層の表面粗さ (R_a) を示し、 R_{a2} は表面を処理した後の光学機能層の表面粗さ (R_a) を示す。)

【 0 1 1 8 】

第 2 表面処理工程は、(式 1) で表される表面粗さの変化率が、1 % ~ 25 % となるように行うことが好ましく、10 % ~ 20 % となるように行うことがより好ましい。(式 1) で表される表面粗さの変化率が 1 % 以上であると、第 2 表面処理工程を行うことによる光学機能層 1 4 と防汚層 1 5 との密着性向上効果が顕著となる。また、(式 1) で表される表面粗さの変化率が、25 % 以下であると、光学機能層 1 4 の厚みが適切であるため、光学機能層 1 4 上に厚みの均一な防汚層 1 5 が形成される。

【 0 1 1 9 】

また第2表面処理工程では、下記式で表される要素の平均長さの変化率が7～65%となるように、光学機能層の表面を処理する。特にAG型の反射防止フィルムの場合にこの条件で光学機能層の表面を処理する。例えば、放電処理の際の積算出力は、要素の平均長さに影響を及ぼすパラメータの一つである。

要素の平均長さの変化率(%) = ((RSm2 / RSm1) - 1) × 100 (%) ... 式(2)

(式(2)中、RSm1は表面を処理する前の光学機能層の要素の平均長さ(RSm)を示し、RSm2は表面を処理した後の光学機能層の要素の平均長さ(RSm)を示す。)

【 0 1 2 0 】

本実施形態において、光学機能層14の表面粗さRa及び要素の平均長さは、原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)を用いて、測定できる。表面粗さRaは、光学機能層14の表面の面積 $1\mu\text{m}^2$ の範囲で測定し、要素の平均長さRSmは、光学機能層14の表面の面積 $0.5\mu\text{m}^2$ の範囲で測定する。

【 0 1 2 1 】

その後、光学機能層14の表面が処理された透明基材11を、キャンロール26およびガイドロール22の回転によって、蒸着装置3に送り出す。

次に、蒸着装置3のチャンバー33内で、防汚層形成工程を行う。本実施形態では、第2表面処理工程によって得られた光学機能層14の表面が処理された透明基材11を、大気に触れさせることなく、減圧下の状態に維持したまま連続して防汚層形成工程を行う。防汚層形成工程では、ガイドロール22を回転させて、所定の搬送速度で、光学機能層14の表面が処理された透明基材11を搬送しながら、光学機能層14の表面に蒸着源43を蒸着する。

【 0 1 2 2 】

本実施形態では、例えば、防汚層15となるフッ素系有機化合物からなる防汚性材料を、加熱装置53によって蒸気圧温度に加熱し、得られた蒸発ガスを減圧環境下において蒸着源43から供給し、表面が処理された光学機能層14に付着させ、防汚層15を真空蒸着によって形成する。

防汚層15の真空蒸着を行う際の圧力は、例えば、 0.05Pa 以下であることが好ましく、 0.01Pa 以下であることがより好ましく、 0.001Pa 以下であることが特に好ましい。真空蒸着を行う際の圧力が、 0.05Pa 以下の減圧下の状態であると、成膜分子の平均自由行程が長く、蒸着エネルギーが高くなるため、緻密でより良好な防汚層15が得られる。

【 0 1 2 3 】

以上の方法により、スパッタリングによって形成された密着層13および光学機能層14上に、真空蒸着によって防汚層15が形成された光学積層体10が得られる。成膜後の防汚層15は、蛍光X線分析法(XRF)を用いて測定したフッ素の初期量が0.03以上であることが好ましい。

【 0 1 2 4 】

その後、防汚層15までの各層が形成された透明基材11(光学積層体10)を、ガイドロール22の回転によって、ロール巻き取り装置5に送り出す。

そして、ロール巻き取り装置5のチャンバー35内で、巻き取りロール24およびガイドロール22の回転によって、光学積層体10を巻き取りロール24に巻き付ける。

【 0 1 2 5 】

本実施形態では、光学機能層形成工程と防汚層形成工程とを、減圧下で連続して行うことが好ましい。特に、図4に示す製造装置20を用いる本実施形態の製造方法のように、光学積層体10をロールトゥロール方式で巻重体として連続的に製造する場合には、光学機能層形成工程と防汚層形成工程とを、減圧状態を維持したままインラインで連続して行うことがより好ましい。インラインとは、光学機能層形成工程において形成した光学機能層14を大気に触れさせることなく、防汚層形成工程を行うことを意味する。光学機能層

10

20

30

40

50

形成工程と防汚層形成工程とを減圧下で連続して行うことにより、防汚層 15 を形成する前に、光学機能層形成工程において形成した光学機能層 14 上に、自然酸化膜が生成されることが抑制される。また、ロールを巻き取る際の異物などのコンタミネーションが、光学機能層 14 上に付着して、光学機能層 14 と防汚層 15 との密着性を阻害することを防止できる。したがって、光学機能層形成工程後、光学機能層 14 までの各層の形成された透明基材 11 を減圧状態のチャンバーから取り出し、その後、再びチャンバー内に設置して減圧下で防汚層形成工程を行う場合（後述する実施例 4 の場合）と比較して、光学機能層 14 と防汚層 15 との密着性が良好で、透明性に優れる光学積層体が得られる。

【0126】

また、本実施形態の光学積層体 10 の有する防汚層 15 は、蒸着膜であるため、例えば、塗布法により形成した防汚膜と比較して、高い耐摩耗性が得られる。これは、以下に示す理由によるものと推定される。すなわち、塗布法により形成した防汚膜中には、塗料に含まれている溶剤に起因する空隙が存在している。これに対し、蒸着膜には、溶剤に起因する空隙が存在しない。このため、蒸着膜は、塗布法により形成した防汚膜と比較して、高密度であり、高い耐摩耗性や耐アルカリ性が得られるものと推定される。

【0127】

本実施形態の光学積層体 10 の製造方法は、密着層 13 を形成する密着層形成工程と、高屈折率層 14 a と低屈折率層 14 b とを交互に積層することにより光学機能層 14 を形成する光学機能層形成工程と、光学機能層 14 の表面を処理する第 2 表面処理工程と、表面処理された光学機能層 14 上に防汚層 15 を形成する防汚層形成工程とを含む。このため、光学機能層 14 と、光学機能層 14 上に形成された防汚層 15 との密着性が良好であり、より一層摩擦性および耐アルカリ性の良好なものとなる。

【0128】

特に、第 2 表面処理工程において、式 (1) で表される表面粗さの変化率が 1 ~ 25 % となるように、光学機能層の表面を処理した場合、光学機能層 14 の表面が適切な粗さに変化し、かつ、エッチングされることにより表面が活性化されるため、光学機能層 14 上に形成される防汚層 15 との反応性が向上するため好ましい。

また、本実施形態の光学積層体 10 の製造方法では、ロールトゥロール方式で光学積層体 10 を連続して形成でき、かつ、高精度で膜厚をコントロールできるため、光学機能層形成工程において、スパッタリングによって光学機能層 14 を形成することが好ましい。

【0129】

本実施形態において、第 1 表面処理工程と光学機能層形成工程と第 2 表面処理工程と防汚層形成工程を、製造途中の光学積層体を減圧下の状態に維持したまま連続して行う場合、各製造工程に支障のない範囲であれば、例えば、スパッタリング装置と蒸着装置とで、チャンバー内の減圧条件が異なっても構わない。

【0130】

本実施形態においては、密着層形成工程、光学機能層形成工程、防汚層形成工程のいずれか 1 つ以上の工程において、経時的に成膜結果を測定器により測定し、その結果を後工程にあたる製造工程の条件にフィードバックすることが好ましい。このことにより、光学積層体全体の特性を最適化しやすくなり、光学積層体の面内での特性を均一にできる。また、測定器により同一工程における製造条件のフィードバックを行うこともできる。この場合、その工程で成膜された層が、均一で安定した特性を有するものとなる。

【0131】

本実施形態においては、光学機能層形成工程と防汚層形成工程との間に第 2 表面処理工程を行う場合を例に挙げて説明したが、第 2 表面処理工程は必要に応じて行えばよく、行わなくてもよい。第 2 表面処理工程を行わない場合においても、光学機能層形成工程と防汚層形成工程とを、減圧下で連続して行うことが好ましい。

【0132】

また本実施形態における製造方法では、光学機能層を所定の真空度以下の条件で成膜する。そのため、光学機能層 14 が緻密になり、水蒸気透過率が低下し、耐摩擦性及び耐ア

10

20

30

40

50

ルカリ性が向上する。さらに、防汚層の膜厚が所定の厚み以上であることで、十分な耐擦傷性及び耐アルカリ性を確保できる。

【 0 1 3 3 】

本実施形態においては、前処理装置 2 A と、スパッタリング装置 1 と、前処理装置 2 B と、蒸着装置 3 と、ロール巻き出し装置 4 と、ロール巻き取り装置 5 とを備えている図 4 に示す製造装置 2 0 を用いて、ロールトゥロール方式で光学積層体 1 0 を連続的に製造する場合を例に挙げて説明したが、光学積層体 1 0 を製造する製造装置は、図 4 に示す製造装置 2 0 に限定されない。

例えば、前処理装置 2 A および前処理装置 2 B を含まず、ロール巻き出し装置 4 と、スパッタリング装置 1 と、蒸着装置 3 と、ロール巻き取り装置 5 とが、この順に連結された製造装置を用いてもよい。

10

【 0 1 3 4 】

図 4 に示す製造装置 2 0 には、蒸着装置 3 のチャンバー 3 3 と前処理装置 2 B のチャンバー 3 2 との間に、防汚層 1 5 の形成される光学機能層 1 4 の表面を洗浄するための前処理室（不図示）が設けられていてもよい。

図 4 に示す製造装置 2 0 には、蒸着装置 3 のチャンバー 3 3 とロール巻き取り装置 5 のチャンバー 3 5 との間に、防汚層 1 5 までの各層が形成された透明基材 1 1 の冷却および／または検査を行うための後処理室（不図示）が設けられていてもよい。

【 0 1 3 5 】

図 4 に示す製造装置 2 0 には、ロール巻き出し装置 4 とスパッタリング装置 1 との間に、透明基材 1 1 の表面にハードコート層 1 2 を形成するためのハードコート層形成装置が設けられていてもよい。この場合、光学機能層 1 4 と防汚層 1 5 だけでなく、ハードコート層 1 2 も、ロールトゥロール方式で連続的に製造でき、好ましい。

20

【 0 1 3 6 】

本実施形態においては、スパッタリング装置を用いて光学機能層形成工程を行い、蒸着装置を用いて防汚層形成工程を行う場合を例に挙げて説明したが、第 2 表面処理工程を行わない場合には、光学機能層形成工程と防汚層形成工程とを同じ装置（1 つのチャンバー内）で行ってもよい。

【 0 1 3 7 】

本実施形態の光学積層体 1 0 に於いて、透明基材の光学機能層などが形成された面と対向する面に、必要に応じて各種の層を設けてもよい。例えば、他の部材との接着に用いられる粘着剤層が設けられていても良い。また、この粘着剤層を介して他の光学フィルムが設けられていても良い。他の光学フィルムとしては、例えば偏光フィルム、位相差補償フィルム、1 / 2 波長板、1 / 4 波長板として機能するフィルムなどが挙げられる。

30

【 0 1 3 8 】

また、透明基材の対向する面に、反射防止、選択反射、防眩、偏光、位相差補償、視野角補償又は拡大、導光、拡散、輝度向上、色相調整、導電などの機能を有する層が直接形成されていても良い。

また、光学積層体の形状は、平滑な形状であってもよいし、モスアイ、防眩機能を発現するナノオーダーの凹凸構造を有する形状でもよい。また、レンズ、プリズムなどのマイクロからミリオーダーの幾何学形状であっても良い。形状は、例えば、フォトリソグラフィとエッチングの組み合わせ、形状転写、熱プレス等によって形成できる。本実施形態においては、蒸着等により成膜するため、基材に例えば凹凸形状がある場合でも、その凹凸形状を維持できる。

40

【 0 1 3 9 】

本実施形態の物品は、例えば液晶表示パネル、有機 E L 表示パネルなど、画像表示部の表示面に上述した光学積層体 1 0 を設けたものである。これにより、例えば、スマートフォンや操作機器のタッチパネル表示部に対して、高い耐摩耗性および耐アルカリ性を付与することができ、耐久性に優れた、実使用に好適な画像表示装置を実現できる。

【 0 1 4 0 】

50

また、物品としては画像表示装置に限定されず、例えば本実施形態の光学積層体が表面に設けられた窓ガラスやゴーグル、太陽電池の受光面、スマートホンの画面やパーソナルコンピュータのディスプレイ、情報入力端末、タブレット端末、AR（拡張現実）デバイス、VR（仮想現実）デバイス、電光表示板、ガラステーブル表面、遊技機、航空機や電車などの運行支援装置、ナビゲーションシステム、計器盤、光学センサーの表面など光学積層体10が適用可能なものであれば、どのようなものでもよい。

【0141】

以上、本発明の実施形態を説明したが、この実施形態は、例として提示したものであり、発明の範囲を限定することは意図していない。この実施形態は、その他の様々な形態で実施されることが可能であり、発明の要旨を逸脱しない範囲で、種々の省略、置き換え、変更を行うことができる。これら実施形態やその変形は、発明の範囲や要旨に含まれると同様に、特許請求の範囲に記載された発明とその均等の範囲に含まれるものである。

10

例えば、ハードコート層12に代えて、アンチグレア層を形成したり、柔軟性を有するソフトコート層など、必要に応じて任意の機能層を付加したりすることができる。これらは積層されていても良い。

【実施例】

【0142】

本発明の効果を検証した。

尚、以下の実施例および比較例で作成される光学積層体は、反射防止フィルムとして機能する一例であり、本発明の趣旨はこれらに限定されるものではない。

20

【0143】

（実施例1）

まず、平均粒径50nmのシリカ粒子（フィラー）の含有量が樹脂組成物（バインダー樹脂）の固形分全体に対し、28質量%である光硬化性の樹脂組成物を準備した。樹脂組成物は、表1に示すように、シリカ粒子、アクリレート、レベリング剤、及び光重合開始剤を溶剤に溶解させて調製した。

【0144】

30

40

50

【表 1】

	品名	メーカー	構造	配合比
アクリレート	CN968	サートマー	ウレタンアクリレート オリゴマー	8%
	SR444	サートマー	ペンタエリスリトール トリアクリレート	7%
	SR610	サートマー	ポリエチレングリコール (600)ジアクリレート	11%
シリカ粒子	IPA-ST-L	日産化学	粒径40～50nmシリカゾル (固形分30%、IPA溶媒)	37%
開始剤	Irgacure 184	BASF	開始剤	2%
溶剤	PGMA		プロピレングリコールモノメチル エーテルアセテート	30%
	酢酸 ブチル			5%
合計				100%
レベリング剤	BYK377	BYK	ポリエーテル変性 ポリジメチルシロキサン	上記合計 100重量部当たり 0.01重量部

10

20

【0145】

SR610：ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール鎖の平均分子量600

CN968：ポリエステル骨格を有する6官能脂肪族ウレタンアクリレート

Irgacure184：1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン

30

【0146】

<ハードコート層形成工程>

透明基材11として厚さ80μm、長さ3900mのロール状のTACフィルムを用意し、TACフィルム上に表1に示す光硬化性の樹脂組成物をグラビアコーターによって塗布し、光を照射して硬化させ、厚み5μmのハードコート層12を形成した。

【0147】

次に、ロールトゥロール方式で、以下に示す方法により、ハードコート層12の形成された透明基材11上に、密着層13と光学機能層14と防汚層15とをこの順で連続的に製造し、実施例1の光学積層体（反射防止フィルム）を作成した。

製造装置としては、図4に示す製造装置20を用いた。また、ラインスピードは2m/minとした。第1表面処理工程と密着層形成工程と光学機能層形成工程と第2表面処理工程と防汚層形成工程を、製造途中の光学積層体を減圧下の状態に維持したまま連続して行った。

40

【0148】

<第1表面処理工程>

次に、ハードコート層12に対して、グロー放電処理の処理強度を4000W・min/m²にして、グロー放電処理を行った。

【0149】

<密着層形成工程および光学機能層形成工程>

密着層形成工程では、SiO_x層を密着層13として、圧力0.5Pa未満の条件で、

50

成膜した。成膜は、Siターゲットを用いて、チャンバー内に酸素を導入して行った。酸素量は、プラズマ発光モニタリングで制御した。Si元素が酸化されながら成膜されることで、 SiO_x からなる密着層を形成した。密着層の厚みは5 nmとした。次いで、高屈折率層と低屈折率層を交互に2層ずつ成膜した。高屈折率層は、Nbターゲットを用いて、チャンバー内に酸素を導入して行った。チャンバー内の圧力は、1.0 Pa以下とした。Nb元素が酸化されながら成膜されることで、 Nb_2O_5 からなる高屈折率層を形成した。低屈折率層は、密着層と同様に、Siターゲットを用いて、チャンバー内に酸素を導入して行った。チャンバー内の圧力は、0.5 Pa未満とした。Si元素が酸化されながら成膜されることで、 SiO_2 からなる低屈折率層を形成した。

【0150】

10

< 第2表面処理工程 >

光学機能層14の表面にグロー放電処理を行った。グロー放電処理の積算出力は326 $\text{W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ であった。

【0151】

< 防汚層形成工程 >

次に、光学機能層14上に、蒸着チャンバー内圧力0.01 Pa以下、蒸着温度230、ラインスピード2.0 m / min 、フッ素を有する有機化合物であるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物（KY-1901、信越化学工業株式会社製）からなる防汚層15を蒸着によって形成した。得られた防汚層15の光学膜厚を表2に示す。

20

その後、ロール状に巻き取り、実施例1の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0152】

30

40

50

【表 2】

透明 基材	種類	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム
ハード コート	膜厚(μm)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	膜厚(μm)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	フイラー 粒子径(μm)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
スパッタ 真空度	低屈折率層 成膜圧力	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa 未満	0.5Pa以上 1Pa未満	0.5Pa 未満
	高屈折率層 成膜圧力	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満	1.0Pa 未満
放電 処理	有無	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	あり	あり
	出力(kW)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	-	-	-	0.3	0.3
	積算出力 (W・min/m ²)	326	326	326	326	760	0	0	0	326	326
防汚層		KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901
防汚層形成方法		蒸着 (連続)	蒸着 (連続)	蒸着 (連続)	蒸着	蒸着	塗布	塗布	蒸着 (連続)	蒸着 (連続)	蒸着 (連続)
膜厚(nm)		5.0	4.0	3.0	5.0	5.0	7.0	10.0	5.0	5.0	2.0
防汚層Ra(nm)		7.9	6.3	7.0	5.5	8.2	2.3	4.0	5.1	8.9	6.8
ヘイズ(Hz)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
水蒸気透過率		0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	2	0.3
初期状態	純水	120	120	120	120	120	114	114	120	117	114
	オレイン酸	84	82	80	77	77	76	78	80	-	-
	n-ヘキサデカン	73	72	71	72	71	65	66	72	-	-
	ジヨードメタン	93	92	88	90	89	88	92	87	-	-
	フッ素量 ESCA	210517	212170	193200	219113	201131	200218	219912	220770	-	-
フッ素量 XRF		0.0474	0.0400	0.0396	0.0591	0.0509	0.0597	0.0666	0.0570	0.0565	0.0250

10

20

30

40

【0153】

(実施例2)

防汚層15の光学膜厚が4nmとなるようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例2の光学積層体(反射防止フィルム)を得た。

(実施例3)

防汚層15の光学膜厚が3nmとなるようにしたこと以外は、実施例1と同様にして、実施例3の光学積層体(反射防止フィルム)を得た。

【0154】

(実施例4)

50

実施例 1 と同様にして光学機能層形成工程まで行った後、ハードコート層 1 2 と密着層 1 3 と光学機能層 1 4 の形成された T A C フィルムを巻き取って製造装置から取り出し、大気中で、30 日間、温度 25 、湿度 55 % の環境下で静置した。その後、ハードコート層 1 2 と密着層 1 3 と光学機能層 1 4 の形成された T A C フィルムを製造装置に設置して巻き出し、実施例 1 と同様にして、第 2 表面処理工程および防汚層形成工程を行うことにより、光学機能層 1 4 上に防汚層 1 5 を形成し、ロール状に巻き取った。以上の工程により、実施例 4 の光学積層体（反射防止フィルム）を作製した。

実施例 4 の光学積層体の防汚層 1 5 の光学膜厚を表 2 に示す。

【0155】

（実施例 5）

光学機能層 1 4 の表面に対する第 2 表面処理の条件を変更した点が実施例 4 と異なる。グロー放電処理の出力を 0.7 kW として、積算出力を $760 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ とした。

【0156】

（比較例 1、2）

実施例 1 と同様にして光学機能層形成工程まで行った後、ハードコート層 1 2 と密着層 1 3 と光学機能層 1 4 の形成された T A C フィルムを巻き取って製造装置から取り出し、ロールトゥロール方式の塗布装置（コーター）に設置した。その後、大気圧下で、ハードコート層 1 2 と密着層 1 3 と光学機能層 1 4 の形成された T A C フィルムを巻き出し、ラインスピード $20 \text{ m} / \text{min}$ で、グラビアコーターを用いて光学機能層 1 4 の SiO_2 膜（低屈折率層）上に防汚剤を塗布した。

【0157】

防汚剤としては、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物（KY-1901、信越化学工業株式会社製）を、フッ素溶剤（フロリナート FC-3283：スリーエムジャパン株式会社製）を用いて濃度 0.1 質量％に希釈したものをを用いた。防汚剤は、乾燥後の厚みが表 2 に示す膜厚となるように塗布した。

【0158】

（比較例 3）

第 1 表面処理工程（ハードコート層の表面のグロー放電処理）及び第 2 表面処理工程（光学機能層の表面のグロー放電処理）を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 3 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0159】

（比較例 4）

低屈折率層を成膜する際の圧力を 0.5 Pa 以上 1.0 Pa 未満とし、高屈折率層を成膜する際の圧力を 1.0 Pa 未満とした点以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0160】

（比較例 5）

防汚層の膜厚を 2.0 nm とした点以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 4 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0161】

（実施例 6～8）

実施例 6～8 は、ハードコートの構成を変えた点が実施例 1 と異なる。実施例 6～8 では、ハードコート層形成工程を行わず、市販品（大日本印刷株式会社製）のフィルムを用いた。ハードコート層は、平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ のフィラーを有するアクリル系樹脂組成物の硬化物である。ハードコート層の膜厚は $3 \mu\text{m}$ であった。当該ハードコート層を厚み $80 \mu\text{m}$ の T A C（透明基材）上に積層した。そして、当該ハードコート層に対し、第 1 表面処理工程、密着層形成工程、光学機能層形成工程、第 2 表面処理工程及び防汚層形成工程を順に行った。

【0162】

実施例 6 は、第 2 表面処理工程を 1.0 kW の出力で行い、積算出力は $1086 \text{ W} \cdot \text{m}$

10

20

30

40

50

in / m^2 とした。また実施例 6 は、防汚層の膜厚を 5.0 nm とした。

実施例 7 は、第 2 表面処理工程を 1.5 kW の出力で行った点が実施例 6 と異なり、積算出力は $1629 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ とした。

実施例 8 は、防汚層の膜厚を 4.0 nm とした点が実施例 6 と異なる。

【0163】

(実施例 9 ~ 12)

実施例 9 ~ 12 は、ハードコート層の構成を変えた点が実施例 1 と異なる。実施例 9 ~ 12 では、ハードコート層形成工程を行わず、市販品（大日本印刷株式会社製）のフィルムを用いた。ハードコート層は、平均粒子径 $2 \mu\text{m}$ のフィラーを有するアクリル系樹脂組成物の硬化物である。ハードコート層の膜厚は $5 \mu\text{m}$ であった。当該ハードコート層を厚み $60 \mu\text{m}$ の TAC（透明基材）上に積層した。そして、当該ハードコート層に対し、第 1 表面処理工程、密着層形成工程、光学機能層形成工程、第 2 表面処理工程及び防汚層形成工程を順に行った。

【0164】

実施例 9 は、第 2 表面処理工程を 1.0 kW の出力で行い、積算出力は $1086 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ とした。また実施例 9 は、防汚層の膜厚を 5.0 nm とした。

実施例 10 は、第 2 表面処理工程を 1.5 kW の出力で行った点が実施例 9 と異なり、積算出力は $1629 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ とした。

実施例 11 は、第 2 表面処理工程を 0.5 kW の出力で行った点が実施例 9 と異なり、積算出力は $543 \text{ W} \cdot \text{min} / \text{m}^2$ とした。

実施例 12 は、防汚層の膜厚を 4.0 nm とした点が実施例 9 と異なる。

【0165】

(比較例 6)

第 1 表面処理工程（ハードコート層の表面のグロー放電処理）及び第 2 表面処理工程（光学機能層の表面のグロー放電処理）を行わなかった以外は、実施例 6 と同様にして、比較例 6 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0166】

(比較例 7)

実施例 7 と同様にして光学機能層形成工程まで行った後、ハードコート層 12 と密着層 13 と光学機能層 14 の形成された TAC フィルムを巻き取って製造装置から取り出し、ロールトゥロール方式の塗布装置（コーター）に設置した。その後、大気圧下で、ハードコート層 12 と密着層 13 と光学機能層 14 の形成された TAC フィルムを巻き出し、ラインスピード $20 \text{ m} / \text{min}$ で、グラビアコーターを用いて光学機能層 14 の SiO_2 膜（低屈折率層）上に防汚剤を塗布した。

【0167】

防汚剤としては、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物（KY-1901、信越化学工業株式会社製）を、フッ素溶剤（フロリナート FC-3283：スリーエムジャパン株式会社製）を用いて濃度 $0.1 \text{ 質量}\%$ に希釈したものをを用いた。防汚剤は、乾燥後の厚みが表 3 に示す膜厚となるように塗布した。

【0168】

(比較例 8)

第 1 表面処理工程（ハードコート層の表面のグロー放電処理）及び第 2 表面処理工程（光学機能層の表面のグロー放電処理）を行わなかった以外は、実施例 9 と同様にして、比較例 8 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0169】

(比較例 9)

実施例 9 と同様にして光学機能層形成工程まで行った後、ハードコート層 12 と密着層 13 と光学機能層 14 の形成された TAC フィルムを巻き取って製造装置から取り出し、ロールトゥロール方式の塗布装置（コーター）に設置した。その後、大気圧下で、ハードコート層 12 と密着層 13 と光学機能層 14 の形成された TAC フィルムを巻き出し、ラ

インスピード 20 m/min で、グラビアコーターを用いて光学機能層 14 の SiO_2 膜（低屈折率層）上に防汚剤を塗布した。

【0170】

防汚剤としては、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物（KY-1901、信越化学工業株式会社製）を、フッ素溶剤（フロリナート FC-3283：スリーエムジャパン株式会社製）を用いて濃度 0.1 質量％に希釈したものを用了。防汚剤は、乾燥後の厚みが表 3 に示す膜厚となるように塗布した。

【0171】

（比較例 10）

低屈折率層を成膜する際の圧力を 0.5 Pa 以上 1.0 Pa 未満とし、高屈折率層を成膜する際の圧力を 1.0 Pa 未満とした点以外は、実施例 6 と同様にして、比較例 10 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0172】

（比較例 11）

防汚層の膜厚を 2.0 nm とした点以外は、実施例 1 と同様にして、比較例 11 の光学積層体（反射防止フィルム）を得た。

【0173】

10

20

30

40

50

【表 3】

透明 基材	種類	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
		TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム	TAC フィルム
ハード コート	膜厚(μm)	80	80	80	60	60	60	60	80	80	60	60	80	80
	膜厚(μm)	3	3	3	5	5	5	5	3	3	5	5	3	3
スパッタ 真空度	フィラー 粒子径(μm)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	低屈折率層 成膜圧力	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa 未滿	0.5Pa以上 1Pa未滿	0.5Pa 未滿
	高屈折率層 成膜圧力	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿	1.0Pa 未滿
放電 処理	有無	あり	あり	あり	あり	あり	あり	あり	なし	なし	なし	なし	あり	あり
	出力(kW)	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0
防汚層	積算出力 (W・min/m ²)	1086	1629	1086	1086	1629	543	1086	0	0	0	0	1086	1086
	防汚層形成方法	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 塗布	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 塗布	KY1903 蒸着 (連続)	KY1903 蒸着 (連続)
膜厚(nm)	ヘイズ(Hz)	5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	4.0	4.0	5.0	4.0	5.0	5.0	2.0
	水蒸気透過率	4%	4%	4%	10%	10%	10%	10%	10%	4%	4%	10%	4%	4%
表面荒さ	RSn(nm)	59.2	76.8	59.2	60.9	86.2	62.1	60.9	53.1	53.1	53.4	53.4	—	—
	純水	116.7	117.7	117.0	117.0	116.3	116.9	117.3	116.3	115.4	116.3	114.4	114.0	114.00
初期 状態	接 触 角 (°)	77	78	77	80	80	79	78	77	79	77	77	—	—
	ジョー ドメタン	68	71	71	72	71	72	70	71	72	71	69	—	—
XRF	フッ素量	91	92	90	89	91	91	90	90	92	89	90	—	—
		0.465	0.0480	0.0410	0.0506	0.0478	0.0522	0.0456	0.0419	0.0531	0.0438	0.0593	0.0512	0.0231

10

20

30

40

【0174】

(防汚層の表面粗さRa)

得られた実施例1～5、比較例1～5の光学積層体(反射防止フィルム)における表面粗さRaは、以下の方法で測定した。

光学積層体を巻き取った各ロールの長さ方向中央の位置かつロール幅方向中央の位置から、50mm×50mmの測定サンプルを切り出した。サンプルの表面を原子間力顕微鏡(AFM: Atomic Force Microscope)(商品名SPA400、NanoNavii I; 日立株式会社製)を用いて観察し、面積1μm²の範囲における表面粗さRaを測定した。測定はサンプル上の3か所で行い、その平均値を測定値とした。

50

【 0 1 7 5 】

(防汚層の要素の平均長さ R S m)

得られた実施例 6 ~ 1 2、比較例 6 ~ 1 2 の光学積層体 (反射防止フィルム) における要素の平均長さ R S m は、以下の方法で測定した。

光学積層体を巻き取った各ロールの長さ方向中央の位置かつロール幅方向中央の位置から、50 mm x 50 mm の測定サンプルを切り出した。サンプルの表面を原子間力顕微鏡 (A F M : Atomic Force Microscope) (商品名 S P A 4 0 0、N a n o N a v i I ; 日立株式会社製) を用いて測定し、ハードコート層に含まれる防眩機能を発現するためのフィラーの影響を受けない上面視に於ける直線を 3 か所選定し、当該 3 か所の直線に於ける実際の凹凸から要素の平均長さ R S m を算出した。

10

【 0 1 7 6 】

防汚層の表面粗さ R a 及び要素の平均長さ R S m は、その下の光学機能層の表面粗さ R a 及び要素の平均長さ R S m の影響を受ける。特に、蒸着により形成された防汚層では、塗布法により形成した防汚層のように塗料に含まれている溶剤に起因する空隙が存在せず、高密度に形成されるため、塗布法により形成した防汚層に比べてその下の光学機能層の表面粗さ R a 及び要素の平均長さ R S m の影響が大きい。光学機能層の表面に対してグロー放電処理を行うと、その影響を受けて防汚層の表面状態が変化していると考えられる。実施例 4 は実施例 1 ~ 3 に比べて表面粗さが小さいが、これは実施例 1 ~ 3 では、光学機能層及び防汚層が大気に触れることなく形成されているのに対して、実施例 4 では光学機能層が大気に触れて光学機能層の上に自然酸化膜が形成され、グロー放電処理による表面の粗面化効果が小さいためと考えられる。また、実施例 1 と比較例 3 との表面粗さの差はグロー放電処理の有無に起因する。

20

【 0 1 7 7 】

(水蒸気透過率)

実施例及び比較例における水蒸気透過率は以下の条件で測定した。

100 mm x 100 mm に切り出した光学積層体を、水蒸気透過率測定装置 (商品名 P E R M A T R A N - W 3 / 3 4 ; M O C O N 社製) にセットし、J I S 7 1 2 9 (I S O 1 5 1 0 6 - 2) に準じた赤外線センサー法にて 40、相対湿度 90 % の条件下で継続して測定し、24 時間後の測定値を水蒸気透過率とした。

【 0 1 7 8 】

また、実施例 1 ~ 1 2、比較例 1 ~ 1 2 の光学積層体 (反射防止フィルム) について、それぞれ特性を調べた。その結果を以下の表に示す。実施例 1 ~ 1 2、比較例 1 ~ 1 2 の特性測定に用いた試験片は、光学積層体を巻き取ったロールの長さ方向略中央付近から切り出したものである。なお、比較例 5、1 1 は、初期のフッ素量が少なく、耐久性に関する試験は行わなかった。

30

【 0 1 7 9 】

40

50

【 表 4 】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		120	120	120	120	120	114	114	120	-	-
ウェス 擦傷性 試験	0回往復	120	120	117	121	121	114	114	120	-	-
	500回往復	120	117	114	121	121	112	114	113	-	-
	1000回往復	120	114	111	116	119	101	111	104	-	-
	2000回往復	119	111	108	115	119	94	97	98	-	-
	4000回往復	1	9	12	5	1	20	17	22	-	-
	接触角差	211057	212170	193200	295500	254500	200218	219912	220770	-	-
ESCA フッ素 量	試験前	209800	192606	186486	200766	208926	160583	171766	154836	-	-
	試験後	99.4%	90.8%	96.5%	67.9%	82.1%	80.2%	78.1%	70.1%	-	-
	残存率	2.0	2.3	3.6	7.7	1.8	36.7	19.0	29.5	-	24.4
耐 アルカリ 試験	ΔE値(SCI)	0.0474	0.0400	0.0396	0.0591	0.0509	0.0579	0.0666	0.0570	0.0565	0.025
	試験前	0.0433	0.0387	0.0377	0.0505	0.0470	0.0100	0.0435	0.0108	0.028	0.0145
	試験後	91.4%	96.8%	95.2%	85.4%	92.3%	17.3%	65.3%	18.9%	49.6%	58.1%
	残存率										

【 0 1 8 0 】

10

20

30

40

50

【 表 5 】

		実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	比較例6	比較例7	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11
ウェス 擦傷性 試験	純水 接触角 (°)	0回往復	118	117	118	115	115	117	118	117	117	118	-	-
		500回往復	118	118	116	121	119	119	115	115	119	117	-	-
		1000回往復	113	114	114	121	119	118	114	115	117	116	-	-
		2000回往復	113	114	115	119	116	114	113	114	114	115	-	-
		4000回往復	110	114	114	115	117	111	110	112	114	115	-	-
		接触角差	7	3	4	0	-2	6	8	5	3	3	-	-
	ESCA フッ素 量	試験前	232500	240000	205000	253000	239000	228000	209500	265500	219000	296500	-	-
		試験後	191382	198522	199338	200562	213006	192810	191178	194850	197706	201174	-	-
		残存率	82.3%	82.7%	97.2%	79.3%	89.1%	84.6%	91.3%	73.4%	90.3%	67.8%	-	-
		色相 変化 ΔE値(SCI)	3.3	1.2	3.0	3.1	2.0	2.7	20.8	25.1	34.8	23.4	-	-
耐 アルカリ 試験	XRF フッ素 量	試験前	0.0465	0.0480	0.0410	0.0506	0.0478	0.0522	0.0419	0.0531	0.0438	0.0593	0.0512	0.0231
		試験後	0.043262	0.047056	0.038438	0.047317	0.0460	0.0498	0.021531	0.02189	0.007913	0.026831	0.0277	0.0105
		残存率	93.0%	98.0%	93.8%	93.5%	96.1%	94.5%	51.4%	41.2%	18.1%	45.2%	54.1%	45.5%

【 0 1 8 1 】

10

20

30

40

50

【 表 6 】

	実施例					比較例				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
スチール ウール 擦傷性 試験	0回往復	120	118	121	115	117	113	114	117	—
	250回往復	114	—	—	110	110	103	87	105	—
	500回往復	112	109	109	109	108	98	87	99	—
	接触角差 (0回と500回)	8	9	12	6	9	14	27	18	—
	ΔE値(SCI)	2.4	1.8	1.4	2.7	2.5	3.5	3.8	3.9	—
色相 変化	ΔE値(SCE)	0.5	0.2	0.2	0.18	0.21	0.12	2.4	0.6	—
	傷の有無	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	—	—
ペン 摺動 試験										

【 0 1 8 2 】

10

20

30

40

50

【 表 7 】

スチール ウール 擦傷性 試験	純水 接触角 (°)	0回往復													
		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	
		117.2	116.5	116.5	117.0	116.3	116.9	117.3	115.5	115.4	116.3	114.4	-	-	
		96.1	96.3	94.2	107.0	108.2	102.6	97.8	92.1	100.0	98.3	97.0	-	-	
ベン 摺動 試験	色相 変化	ΔE値 (SCI)	21.1	20.2	22.3	10.0	8.1	14.3	19.5	23.4	15.4	18.0	17.4	-	-
			1.8	1.66	1.12	0.51	1.52	1.11	1.32	1.81	1.78	0.97	1.16	-	-
			なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	あり	あり	あり	あり	-	-

【 0 1 8 3 】
【 表 8 】

			実施例 1	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
超音波 洗浄	XRF フッ素 量	洗浄前	0.0474	0.0591	0.0579	0.0666	0.0570
		洗浄後	0.0406	0.0467	0.0363	0.0265	0.0347
		残存率	85.7%	79.0%	62.7%	39.8%	60.9%

10

20

30

40

50

【表 9】

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	比較例 6	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11
超音波 洗浄														
	XRF													
	洗浄前	0.0465	0.0480	0.0410	0.0506	0.0478	0.0522	0.0456	0.0419	0.0531	0.0438	0.0593	—	—
	洗浄後	0.0394	0.0371	0.0361	0.0432	0.0415	0.0405	0.0389	0.0344	0.0337	0.0376	0.0339	—	—
	残存率	84.7%	77.3%	88.0%	85.4%	86.8%	77.6%	85.3%	82.1%	63.5%	85.8%	57.2%	—	—

20

30

40

(1 - 1) 純水に対する接触角測定試験

全自動接触角計DM-700（協和界面化学株式会社製）を用い、以下の条件で楕円フィッティング法によって測定した。蒸留水をガラスシリンジに入れて、その先端にステンレス製の針を取り付けて、光学積層体（試験片）に純水を滴下した。

純水の滴下量：2.0 μ L

50

純水を滴下して4秒経過後の接触角を、試験片表面の任意の6か所で測定し、その平均値を純水接触角とした。

【0186】

(1-2) オレイン酸、n-ヘキサデカン、ジヨードメタン(試薬)に対する接触角測定試験

全自動接触角計DM-700(協和界面化学株式会社製)を用い、以下の条件で楕円フィッティング法によって測定した。上記の各試薬をガラスシリンジに入れて、その先端にステンレス製の針を取り付けて、光学積層体(試験片)に各試薬をそれぞれ滴下した。

各試薬の滴下量: 2.0 μ L

測定温度: 25

10

各試薬を滴下して4秒経過後の接触角を、試験片表面の任意の10か所で測定し、その平均値をオレイン酸、n-ヘキサデカン、ジヨードメタンのそれぞれの接触角とした。

【0187】

(2) フッ素量測定試験

光学積層体(試験片)のフッ素量(cps: 単位時間当たりのカウント数)を測定した(洗浄前フッ素量(初期状態のフッ素量))。

【0188】

フッ素量の測定には、X線光電子分光測定器(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis、ESCA)(PHI5000 VersaProbe III、アルバック・ファイ株式会社製)、および蛍光X線分析法(X-ray fluorescence analysis、XRF)(EDX-8000、株式会社島津製作所製)を用いた。X線光電子分光測定器および蛍光X線分析法によって求めたフッ素値(cps)は、初期状態は $n=3$ 、耐アルカリ試験後は $n=15$ 測定して得た結果から算出した平均値である。

20

【0189】

(3) 耐アルカリ性試験

光学積層体(試験片)の光学特性を測定した(処理前サンプル)。

次に、濃度0.1 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液(試薬)を調整した。

そして、光学積層体(試験片)に、内径38mmの円筒状部材を密着させ、その中に試薬を滴下し、ガラス板で上面開口に蓋をした。そして、液温55に保って4時間静置後、各試験片を蒸留水で洗浄し、処理後サンプルを得た。

30

【0190】

(3-1) 光学特性測定(色相変化)

上述した処理前サンプルおよび処理後サンプルの裏面を透明テープで黒色アクリル板に貼着し、裏面反射を無くした。そして、光学特性を測定した。

光学測定には、積分球分光測色計(SP-64: X-rite株式会社製)を使用した。設定は、D65光源、10°とし、処理前サンプルおよび処理後サンプルのSCI(Specular Component Include、正反射光を考慮に入れた反射色の測定方法)による上記式(2)で示される $L^*a^*b^*$ (CIE1976に準拠)値の変化量であるE値を算出した。なお、上記式(2)中における L_0^* 、 a_0^* 、 b_0^* として、処理前サンプルの値を代入し、 L_1^* 、 a_1^* 、 b_1^* として、水酸化ナトリウム水溶液に接触させた後の処理後サンプルの値を代入した。

40

(3-2) アルカリ溶液によるフッ素残留量測定試験

上述した(2)の試験と同様にして、ESCA又はXRFを用いてアルカリ溶液による処理後サンプルのフッ素量(cps)を測定し、処理後サンプルのフッ素の残存率(%)を算出した。

【0191】

(4) スチールウールを用いた擦傷性試験

JIS L0849に準拠した摩擦試験機I形を用いて、光学積層体(試験片)の表面に沿って、摩擦体を水平往復運動させ、試験片を得た。

50

摩擦体としてスチールウール（ボンスター株式会社製 # 0 0 0 0 番）を用いた。試験設定は、荷重 1000 g/cm^2 、ストローク 75 mm 、速度 7 mm/s とした。表 6, 7 に摩擦体の水平往復回数を示す。

【0192】

（4-1）接触角

上述した（1-1）の試験と同様にして、摩擦後の試験片の接触角を測定し、摩擦前と 500 回水平往復運動させた摩擦後の試験片の接触角差を求めた。試験は摩擦後 30 分以内に実施した。

（4-2）光学特性測定（色相変化）

上述した（3-1）の試験と同様にして、摩擦前と 500 回（実施例 6 ~ 12 及び比較例 4 ~ 7 は 100 回）水平往復運動させた摩擦後の試験片の S C I による $L^* a^* b^*$ 値の変化量である E 値を算出した。

また、上述した（3-1）の試験と同様にして、摩擦前と 500 回（実施例 6 ~ 12 及び比較例 4 ~ 7 は 100 回）水平往復運動させた摩擦後の試験片の S C E（Specular Component Exclude、正反射光を考慮に入れない反射色の測定法）による上記式（3）で示される $L^* a^* b^*$ 値の変化量である E 値を算出した。

【0193】

（5）ウェス（不織布ワイパー）を用いた擦傷性試験

摩擦体としてウェス（不織布ワイパー）（ベンコットリントフリー CT-8、旭化成工業株式会社製）を用いたほかは、スチールウールを用いた擦傷性試験と同様にして擦傷性試験を実施した。試験設定は、荷重 250 g/cm^2 、ストローク 25 mm 、速度 50 mm/s とした。表 4、表 5 に摩擦体の水平往復運動回数を示す。

（5-1）接触角

上述した（1-1）の試験と同様にして、摩擦後の試験片の接触角を測定し、摩擦前と 4000 回水平往復運動させた摩擦後の試験片の接触角差を求めた。試験は摩擦後 30 分以内に実施した。

【0194】

（5-2）フッ素残留量測定試験

上述した（2）の試験と同様にして、E S C A を用いてウェスを用いた水平往復運動を 4000 回行った後の処理後サンプルのフッ素量（cps）を測定し、処理後サンプルのフッ素の残存率（%）を算出した。

【0195】

（6）超音波洗浄試験

フッ素系溶剤（フロリナート FC-3283：スリーエムジャパン株式会社製）を容器に入れ、光学積層体（試験片）を浸漬させて、超音波洗浄機（USK-5R、アズワン社製）を用い、 40 KHz 、 240 W で 10 分間超音波を印加した。その後、上記フッ素系溶剤を用いて試験片を洗い流した。

上述した（2）の試験と同様にして、X R F を用いて超音波洗浄後サンプルのフッ素量（cps）を測定し、洗浄後サンプルのフッ素の残存率（%）を算出した。

【0196】

（7）ペン摺動試験

摩擦体としてスタイラスペン用ペン先（Bamboo Sketch/Bamboo Tip 用替え芯（ミディウムタイプ）株式会社ワコム製）を用い、 250 g の荷重をかけて 20000 往復摺動させた後の傷の有無を確認した。

【0197】

〔塗布で形成した防汚層に対する蒸着で形成した防汚層の優位性〕

実施例 1 ~ 4 の光学積層体は、比較例 1 および 2 と比較して、ウェス（不織布ワイパー）を用いた擦傷性試験での接触角差が小さかった。実施例 1 の光学積層体は、比較例 1 および 2 と比較して、ウェス（不織布ワイパー）を用いた擦傷性試験でのフッ素の残留率が高かった。

10

20

30

40

50

実施例 1 ~ 4 の光学積層体は、比較例 1 および 2 と比較して、耐アルカリ性試験での色相変化が小さく、フッ素の残留率が高かった。

【 0 1 9 8 】

表 2 に示す結果によれば、防汚性を示す接触角の測定では、オレイン酸、n - ヘキサデカン、ジヨードメタンに対して、塗布により形成した防汚層（比較例 2）よりも、蒸着により形成した防汚層（実施例 1）の優位性が確認された。

また、アルカリ溶液や物理的な摩擦によっても、実施例 1 のほうが、比較例 2 よりも光学特性の変化をより抑制できることが確認された。

実施例 1 ~ 4 の光学積層体は、ウェス耐摺傷性試験において、接触角差が 15 ° 以下と変化が少なく、初期の特性を維持でき、良好であった。また、実施例 1 ~ 4 の光学積層体は、耐アルカリ試験における色相変化 E が 10 以下で小さく、良好であった。実施例 1 の光学積層体は、スチールウール耐摺傷性試験において、接触角差が 15 ° 以下と変化が少なく、初期の特性を維持でき、良好であった。

また超音波洗浄試験において、実施例 1、4 はいずれもフッ素の残留率は 70 % 以上と高かったが、比較例 1、2 ではフッ素の残留率は 62.7 %、39.8 % と低かった。

【 0 1 9 9 】

〔グロー放電処理の効果〕

ウェス耐摺傷性試験において、実施例 1 ~ 4 の光学積層体はいずれも接触角差が 12 ° 以下と変化が小さく、初期の特性を維持でき、良好であったが、比較例 3 では接触角差は 22 ° と変化が大きかった。

また、耐アルカリ性試験において、実施例 1 ~ 4 の光学積層体はいずれも色相変化 E (S C I) が 10 未満と小さく、フッ素の残留率も 85 % 以上と高かったが、比較例 3 では色相変化 E (S C I) は 29.5 と大きく、フッ素の残留率も 18.9 % と低かった。

【 0 2 0 0 】

スチールウール耐摺傷性試験において、実施例 1 ~ 3 の光学積層体はいずれも接触角差が 12 ° 以下と変化が小さく、色相変化 E (S C I) も 2.4 以下と小さく、初期の特性を維持でき、良好であったが、比較例 3 では接触角差は 18 ° と変化が大きく、色相変化 E (S C I) も 3.9 と大きかった。

【 0 2 0 1 】

超音波洗浄試験において、実施例 1、4 はいずれもフッ素の残留率は 70 % 以上と高かったが、比較例 3 ではフッ素の残留率は 60.9 % と低かった。

【 0 2 0 2 】

以上のグロー放電処理の効果すなわち、耐摩耗性及び耐アルカリ性の向上は、光学機能層 14 表面が適切な粗さに粗面化され、表面に存在する結合力が弱い物質が除去され、また、エッチングされることにより表面が活性化されるため、光学機能層とその上に形成される防汚層との反応性が上がり、光学機能層と防汚層との密着性が向上した結果による。耐アルカリ性試験において、色相変化が著しく抑制されたことは光学機能層の最上面の SiO₂ 層へのアルカリ成分の侵入が防止された結果であると推測され、これは防汚層を構成する分子が高密度に光学機能層に化学結合しているためと推測される。さらに考察を進めると、実施例 1 ~ 4 の防汚層の表面粗さ Ra (5.5 nm ~ 8 nm 程度) が防汚層を構成する分子の化学結合の高密度化に適している可能性もある。

【 0 2 0 3 】

〔光学機能層の成膜条件の効果〕

比較例 4 は、実施例 1 と比較して、水蒸気透過率が高く、耐アルカリ試験後のフッ素の残存率が低かった。比較例 10 も実施例 6 と比較すると同様の傾向にあった。

【 0 2 0 4 】

すなわち、光学機能層の成膜時の圧力を調整すると、光学機能層自体が緻密になり、水蒸気等を透過しにくくなっていると考えられる。また光学機能層自体が緻密になることで、耐久性が向上していると考えられる。

10

20

30

40

50

【 0 2 0 5 】

上述のように、光学機能層の成膜時の圧力を調整し、光学機能層の表面を処理し、防汚層を蒸着で、且つ、所定の膜厚以上で成膜すると、各層が緻密になり、且つ、他の層との密着性が高まるため、所望の特性を示す光学積層体が得られる。

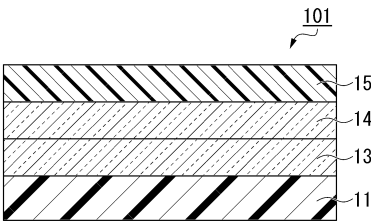
【 符号の説明 】

【 0 2 0 6 】

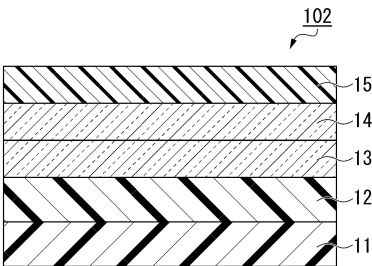
- 1 0、1 0 1、1 0 2 ... 光学積層体
- 1 1 ... 透明基材
- 1 2 ... ハードコート層
- 1 3 ... 密着層
- 1 4 ... 光学機能層
- 1 4 a ... 高屈折率層
- 1 4 b ... 低屈折率層
- 1 5 ... 防汚層
- 2 0 ... 製造装置
- 1 ... スパッタリング装置
- 2 A、2 B ... 前処理装置
- 3 ... 蒸着装置
- 4 ... ロール巻き出し装置
- 5 ... ロール巻き取り装置
- 2 0 ... 製造装置
- 2 1 ... 真空ポンプ
- 2 2 ... ガイドロール
- 2 3 ... 巻き出しロール
- 2 4 ... 巻き取りロール
- 2 5 ... 成膜ロール
- 2 6 ... キャンロール
- 3 1、3 2、3 3、3 4、3 5 ... チャンバー
- 4 1 ... 成膜部
- 4 2 ... プラズマ放電装置
- 4 3 ... 蒸着源
- 5 3 ... 加熱装置

【 図面 】

【 図 1 】



【 図 2 】



10

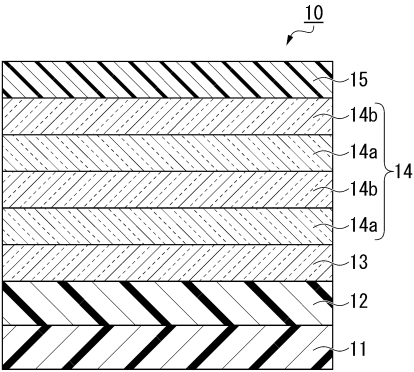
20

30

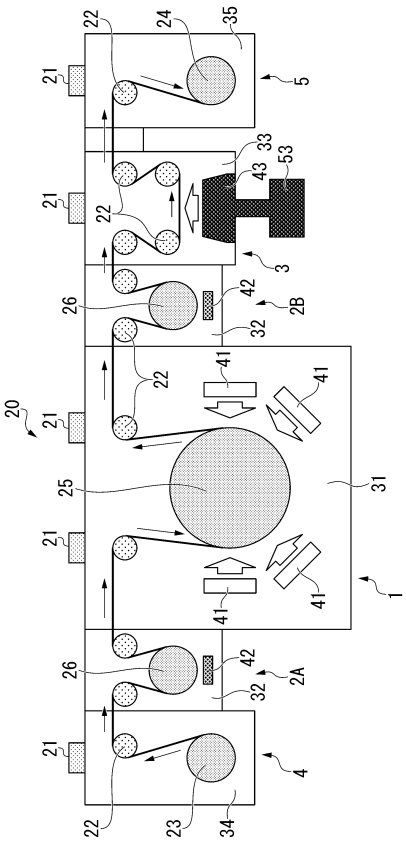
40

50

【 図 3 】



【 図 4 】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

- アルズ株式会社内
(72)発明者 黄 臻
栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内
(72)発明者 鈴木 克利
栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内
(72)発明者 鈴木 嗣人
栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内
(72)発明者 木伏 祐子
栃木県下野市下坪山 1 7 2 4 デクセリアルズ株式会社内