



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0126663
(43) 공개일자 2014년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/23 (2006.01) *C03C 17/34* (2006.01)
C03C 17/30 (2006.01) *B32B 9/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0040581
(22) 출원일자 2014년04월04일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장 JP-P-2013-090615 2013년04월23일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가라스 가부시키가이샤
일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 5방 1고
(72) 발명자
후지이 겐스케
일본 도쿄도 지요다구 마루노우치 1쵸메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 양면 저반사막이 형성된 유리 기판, 및 그 제조 방법

(57) 요 약

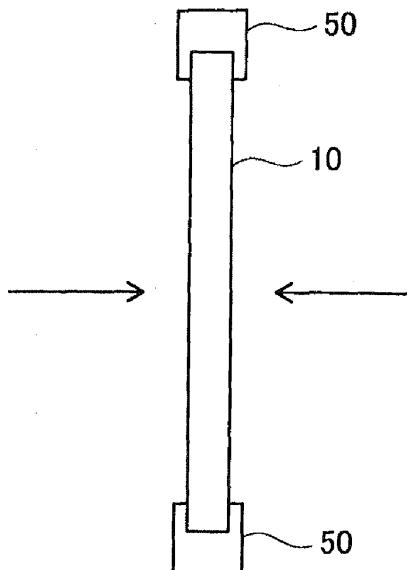
과제

디스플레이 장치 등의 커버 유리에 적합한, 양면에 저반사막이 형성되고 또한 외주부에 색 불균일이 없는 적층체의 제조 방법의 제공.

해결 수단

유리 기판에 양면에 저반사막이 형성된 적층체의 제조 방법으로서, 상기 유리 기판의 일방의 면에는 인쇄에 의해 차광부가 형성되어 있고, 상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있는 면에 건식 성막법에 의해 저반사막을 전체면 성막한 후, 상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있지 않은 면에 건식 성막법에 의해 저반사막을 전체면 성막하는 것을 특징으로 하는 유리 기판 양면에 저반사막이 형성된 적층체의 제조 방법.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유리 기판의 양면에 저반사막이 형성된 적층체의 제조 방법으로서,

상기 유리 기판의 일방의 면의 외주부에는 인쇄에 의해 차광부가 형성되어 있고,

상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있는 면에 건식 성막법에 의해 저반사막을 전체면 성막한 후, 상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있지 않은 면에 건식 성막법에 의해 저반사막을 전체면 성막하는 것을 특징으로 하는 유리 기판 양면에 저반사막이 형성된 적층체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유리 기판에 미리 화학 강화 처리가 실시되어 있는 적층체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있지 않은 면의 저반사막 상에 방오막을 성막하는 적층체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반사막이, 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 교대로 적층시킨 적층막인 적층체의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 적층막에 있어서, 상기 고굴절률 재료가 산화니오브 또는 산화탄탈이고, 상기 저굴절률 재료가 산화규소인 적층체의 제조 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 적층막에 있어서, 상기 고굴절률 재료가 질화규소이고, 상기 저굴절률 재료가 Si 와 Sn 의 혼합 산화물, Si 와 Zr 의 혼합 산화물, Si 와 Al 의 혼합 산화물 중 어느 것을 함유하는 적층체의 제조 방법.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 적층막은, 상기 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 상기 저굴절률 재료로 이루어지는 막이 교대로 2 층 이상 6 층 이하 적층되어 있는 적층체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반사막이 스퍼터링법에 의해 성막되는 적층체의 제조 방법.

청구항 9

제 3 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방오막이 불소 함유 유기 규소 화합물로 이루어지는 적층체의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 불소 함유 유기 규소 화합물은, 폴리플루오로폴리에테르기, 폴리플루오로알킬렌기 및 폴리플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 적층체의 제조 방법.

청구항 11

제 3 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방오막이 진공 증착법에 의해 성막되어 있는 적층체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된, 유리 기판의 양면에 저반사막이 형성된 적층체.

명세서

기술 분야

[0001]

본 발명은, 양면에 저반사막이 형성된 유리 기판의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 양면에 저반사막이 형성된 화학 강화 유리 기판, 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근, 태블릿형 PC (Personal Computer) 나 스마트폰 (이하, 「스마트폰 등」이라고도 한다) 등의 모바일 기기, 혹은 액정 텔레비전이나 터치 패널 등의 디스플레이 장치 (이하, 본 명세서에 있어서, 이들을 총칭하여 『디스플레이 장치 등』으로 한다)에 대해서는, 디스플레이인 표시면의 보호 그리고 미관을 높이기 위한 커버 유리 (보호 유리) 가 사용되는 경우가 많아졌다.

[0003]

이들 커버 유리에는, 양면에 저반사막이 형성된 유리 기판이 사용된다. 이로써, 디스플레이 장치 등의 표시면에서의 광의 반사를 억제할 수 있어, 표시의 시인성을 보다 높이는 것이 가능해진다.

[0004]

특허문헌 1, 2 에는, 유리 기판의 양면에 동시에 저반사막을 성막하는 방법이 개시되어 있다. 도 1, 2 는 이들 종래의 저반사막의 성막 순서인 양면 동시 성막을 나타낸 모식도로서, 도 1 은 성막 실시시의 상태, 도 2 는 성막 후의 상태를 나타내고 있다.

[0005]

이들 방법에서는, 성막시에 유지하는 형편상, 유리 기판의 외주부에는 저반사막을 성막할 수 없기 때문에, 제품보다 치수가 큰 유리 기판을 준비하고, 제품 사이즈보다 외측의 위치에서 기판을 유지하며 양면에 저반사막을 성막한 후, 소정의 치수로 절단하여, 제품으로서의 유리 기판을 얻는다. 도 3 은 상기 양면 동시 성막으로 제조된 양면 저반사막이 형성된 유리 기판의 절단선의 예를 나타낸 모식도이다.

[0006]

또한, 특허문헌 1, 2 에 기재된 방법에서는, 저반사막의 성막에 스퍼터법을 사용하고 있다. 스퍼터법, 증착법 등의 건식 성막법에는, 도포법 등의 습식 성막법에 대하여, 굴절률 등의 물성이 상이한 막을 복수 적층하여 다중화함으로써 보다 저반사화할 수 있는 점, 막의 경도가 커서 내찰상성이 우수한 점 등의 특성상의 이점이 있다. 또, 건식 성막법이면, 습식 성막법과 비교하여 막두께의 제어성이 양호하여, 안정적으로 성막할 수 있다는 제법상의 메리트도 있다.

[0007]

상기 디스플레이 장치 등에 대해서는, 박형 디자인에 의한 차이화나 이동을 위한 부담의 감소를 위해, 경량·박형화가 요구되고 있다. 그 때문에, 표시면의 보호용으로 사용되는 커버 유리도 얇게 하는 것이 요구되고 있다. 동시에 커버 유리의 강도를 확보하기 위해, 화학 강화 처리에 의해 유리 표면에 압축 응력층을 형성시켜, 강화된 커버 유리가 사용되는 경우도 있다 (특허문헌 3 참조). 또한, 특허문헌 3 에서는, 화학 강화 처리에 의해 유리 표면에 압축 응력층이 형성되어 있지만, 물리 강화 처리에 의해 유리 표면에 압축 응력층을 형성하는 경우도 있다.

[0008]

그러나, 강화된 유리 기판은, 압축 응력층의 형성 후에 원하는 치수로 절단하기 곤란한 점에서, 맨 처음에 원하

는 제품 사이즈로 절단하고 나서 물리 강화 처리 혹은 화학 강화 처리를 실시하고, 그 후, 저반사막의 성막을 실시한다. 이 저반사막의 성막에 있어서 전체면 성막을 실시하는 경우, 기판 유지의 관점에서, 특허문헌 1, 2에 기재된 것과 같은 양면 동시 성막 방법을 적용할 수 없으며, 건식 성막법을 사용하여 일방의 표면에 저반사막을 성막한 후, 유리 기판을 반전시켜 유리 기판의 타방의 표면에 저반사막을 성막하는 순서를 채용할 필요가 있다.

[0009] 도 4는 종래의 저반사막을 편면씩 성막하는 경우의 순서를 나타낸 모식도로서, 편면 성막 실시시의 상태를 나타내고 있다. 도 4에 있어서, 유리 기판(10)의 일방의 면(도면 중 좌측의 면)의 외주부에는, 인쇄에 의해 차광부(20)가 형성되어 있다. 유리 기판(10)의 비표시면측, 즉, 차광부(20)가 형성된 면을 유지지그(50)로 유지한 상태에서, 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 사용할 때의 표시면측, 즉, 차광부가 없는 면측부터 저반사막을 성막한다. 도 5는 유리 기판(10)의 표시면측에 저반사막(30a)을 성막한 후의 상태를 나타내고 있다. 다음으로, 도 6에 나타내는 바와 같이, 유리 기판(10)을 반전시켜, 차광부(20)가 형성된 유리 기판(10)의 비표시면측에 저반사막을 전체면 성막한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 일본 특허 제3768547호 명세서

(특허문헌 0002) 일본 특허 제3254782호 명세서

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2013-006755호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기 서술한 건식 성막법에 의해, 유리 기판의 편면씩 저반사막을 성막하는 순서에서는, 유리 기판의 표시면측, 즉, 커버 유리로서 사용할 때의 표시면이 직접 시인 가능한 면이기 때문에, 표시면측의 저반사막은 가능한 한 편 흘이나 이물질 등이 혼입되지 않는 막일 필요가 있다. 그러기 위해서는, 성막 공정에 있어서 성막 장치의 내부에서 오염된 기판 표면에 성막하는 리스크를 배제하는 것이 효과적이며, 세정한 청정한 기판을 준비하여, 먼저 표시면측에 성막하고 나서 비표시면측에 성막하는 것이 바람직한 것으로 생각되었다.

[0012] 그러나, 이 순서로 기판 양면에 저반사막을 성막한 경우, 표시면측의 저반사막의 외주부에서 색 불균일이 발생하는 것이 밝혀졌다.

[0013] 본 발명은, 상기한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해, 디스플레이 장치 등의 커버 유리에 적합한, 양면에 저반사막이 형성되고 또한 외주부에 색 불균일이 없는 적층체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은, 상기 목적을 달성하기 위해, 유리 기판의 양면에 저반사막이 형성된 적층체의 제조 방법으로서,

[0015] 상기 유리 기판의 일방의 면의 외주부에는 인쇄에 의해 차광부가 형성되어 있고,

[0016] 상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있는 면에 건식 성막법에 의해 저반사막을 전체면 성막한 후, 상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있지 않은 면에 건식 성막법에 의해 저반사막을 전체면 성막하는 것을 특징으로 하는 유리 기판 양면에 저반사막이 형성된 적층체의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 유리 기판에는 미리 화학 강화 처리가 실시되어 있어도 된다.

[0018] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 유리 기판의 상기 차광부가 형성되어 있지 않은 면의 저반사막 상에 방오막을 성막해도 된다.

[0019] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 반사막이, 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 교대로 적층시킨 적층막인 것이 바람직하다.

[0020] 상기 적층막에 있어서, 상기 고굴절률 재료가 산화니오브 또는 산화탄탈이고, 상기 저굴절률 재료가 산화규소인

것이 바람직하다.

[0021] 또, 상기 적층막에 있어서, 상기 고굴절률 재료가 질화규소이고, 상기 저굴절률 재료가 Si 와 Sn 의 혼합 산화물, Si 와 Zr 의 혼합 산화물, Si 와 Al 의 혼합 산화물 중 어느 것을 함유하는 것이 바람직하다.

[0022] 상기 적층막은, 상기 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 상기 저굴절률 재료로 이루어지는 막이 교대로 2 층 이상 6 층 이하 적층되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0023] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 반사막이 스퍼터링법에 의해 성막되는 것이 바람직하다.

[0024] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 방오막이 불소 함유 유기 규소 화합물로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0025] 상기 불소 함유 유기 규소 화합물은, 폴리플루오로폴리에테르기, 폴리플루오로알킬렌기 및 폴리플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 것이 바람직하다.

[0026] 본 발명의 적층체의 제조 방법에 있어서, 상기 방오막이 진공 증착법에 의해 성막되어 있는 것이 바람직하다.

[0027] 또, 본 발명은, 본 발명의 방법에 의해 제조된, 유리 기판의 양면에 저반사막이 형성된 적층체를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 의해 얻어지는 양면 저반사막이 형성된 유리 기판은, 저반사 특성이 양호하고, 유리 기판 강도가 높고, 또한 표시면의 외주부에 색 불균일이 없다. 이 때문에, 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 바람직하다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1 은 종래의 저반사막의 성막 순서 (양면 동시 성막) 를 나타낸 모식도로서, 성막 실시시의 상태를 나타내고 있다.

도 2 는 종래의 저반사막의 성막 순서 (양면 동시 성막) 를 나타낸 모식도로서, 성막 후의 상태를 나타내고 있다.

도 3 은 종래의 방법 (양면 동시 성막) 으로 제조된 양면 저반사막이 형성된 유리 기판의 절단선의 예를 나타낸 모식도이다.

도 4 는 종래의 저반사막의 성막 순서 (편면씩 성막) 를 나타낸 모식도로서, 편면 성막 실시시의 상태를 나타내고 있다.

도 5 는 종래의 저반사막의 성막 순서 (편면씩 성막) 를 나타낸 모식도로서, 편면 성막 후의 상태를 나타내고 있다.

도 6 은 종래의 저반사막의 성막 순서 (편면씩 성막) 를 나타낸 모식도로서, 이면 성막 실시시의 상태를 나타내고 있다.

도 7 은 종래의 방법 (편면씩 성막) 으로 제조된 양면 저반사막이 형성된 유리 기판을 나타낸 모식도이다.

도 8 은 도 7 의 양면 저반사막이 형성된 유리 기판을 저반사막 (30a) 측에서 본 모식도이다.

도 9 는 본 발명의 방법에서의 저반사막의 성막 순서를 나타낸 모식도로서, 편면 성막 실시시의 상태를 나타내고 있다.

도 10 은 본 발명의 방법에서의 저반사막의 성막 순서를 나타낸 모식도로서, 편면 성막 후의 상태를 나타내고 있다.

도 11 은 본 발명의 방법에서의 저반사막의 성막 순서를 나타낸 모식도로서, 이면 성막 실시시의 상태를 나타내고 있다.

도 12 는 본 발명의 방법으로 제조된 양면 저반사막이 형성된 유리 기판을 나타낸 모식도이다.

도 13 은 도 12 의 양면 저반사막이 형성된 유리 기판을 저반사막 (30b) 측에서 본 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 이하, 본 발명에 대해 도면을 참조하여 설명한다.
- [0031] 먼저 맨 처음에 본 발명에 따른 경위를 나타낸다.
- [0032] 저반사막의 외주부에 색 불균일이 발생하는 이유에 대해 본원 발명자는 예의 검토한 결과, 건식 성막법을 사용하여 일방의 표면에 저반사막을 성막할 때, 유리 기판의 이면측으로 성막 재료가 돌아 들어가는 것이 일어나, 나노미터 오더의 사이즈 (이하, 나노 사이즈라고도 한다)의 입자가 기판 이면측의 외주부에 부착되어, 산란광을 발생시키는 것이 원인임을 알아냈다. 또한, 이와 같이 기판의 이면측으로 돌아 들어간 입자를 이측 우회 입자라고도 한다.
- [0033] 유리 기판의 표시면측은 직접 시인할 수 있는 중요한 면이기 때문에, 일반적으로, 최대한 표시면과 기판 유지지그가 접촉하지 않도록 유리 기판의 유지 수단을 연구한 후, 먼저, 표시면측에 대한 전체면 성막을 실시한다.
- [0034] 예를 들어, 유리 기판의 비표시면측을 유지하고 (도 5), 표시면측에 저반사막을 성막한 결과, 차광부 (20) 가 형성된 유리 기판 (10) 의 비표시면의 외주부에 나노 사이즈의 입자 (40a) 가 부착되어 있는 것이 확인되었다 (도 6). 이 입자 (40a) 는, 도 4 에 나타내는 순서로, 유리 기판 (10) 의 표시면측에 저반사막을 성막할 때, 유리 기판 (10) 의 이면측, 즉, 차광부 (20) 가 형성된 유리 기판 (10) 의 비표시면측으로 성막 재료의 일부가 돌아 들어가, 유리 기판 (10) 의 비표시면의 외주부에 부착된 것임을 알 수 있었다.
- [0035] 단, 도 6 에 있어서, 유리 기판 (10) 의 비표시면의 외주부에 부착된 나노 사이즈의 입자 (40a) 는, 다음 공정인 비표시면측에 대한 저반사막 성막시에 그 입자 (40a) 상에도 저반사막 (30b) 이 성막되기 때문에, 문제가 되지는 않는다. 도 7 은, 종래의 방법 (편면씩 성막) 으로 제조된 양면 저반사막이 형성된 유리 기판을 나타낸 모식도이다.
- [0036] 계속해서 유리 기판 (10) 의 비표시면측에 저반사막을 성막할 때에도, 상기 서술한 유리 기판 (10) 의 이면측으로 성막 재료가 돌아 들어가는 것이 동일하게 발생한다. 도 7 의 나노 사이즈의 입자 (40b) 는, 유리 기판 (10) 의 이면측, 즉, 유리 기판 (10) 의 표시면측으로 성막 재료의 일부가 돌아 들어가, 유리 기판 (10) 의 표시면측에 앞서 성막된 저반사막 (30a) 의 외주부 상에 부착된 것이다.
- [0037] 그 결과, 앞서 성막된 저반사막 (30a) 상에 부착된 나노 사이즈의 입자 (40b) 가 산란광을 발생시켜, 도 8 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 의 표시면의 외주부에 색 불균일 (80) 을 발생시키는 것이 밝혀졌다. 또한, 색 불균일 (80) 은 유리 기판 (10) 의 단면 (端面) 에서 10 μm 정도까지의 범위의 기판 외주부에 발생하는 경우가 많다.
- [0038] 이에 대하여, 본 발명의 적층체의 제조 방법에서는, 도 9 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 의 표시면측을 유지 지그 (50) 로 유지한 상태에서, 먼저, 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 사용할 때의 비표시면측, 즉, 차광부 (20) 가 형성된 면측에 저반사막을 전체면 성막하고, 계속해서 표시면측에 저반사막을 전체면 성막 한다. 도 10 은 유리 기판 (10) 의 비표시면측에 저반사막 (30a) 을 성막한 후의 상태를 나타내고 있다.
- [0039] 이 때, 유리 기판 (10) 의 이면측, 즉, 표시면의 외주부에 나노 사이즈의 입자 (40a) 가 부착되어 있는 것이 확인되었다 (도 11). 이 입자 (40a) 는, 도 9, 도 10 에 나타내는 순서로, 유리 기판 (10) 의 비표시면측에 저반사막을 성막할 때, 유리 기판 (10) 의 이면측, 즉, 유리 기판 (10) 의 표시면측으로 성막 재료의 일부가 돌아 들어가, 유리 기판 (10) 의 표시면의 외주부에 부착된 것이다.
- [0040] 다음으로, 도 11 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 을 반전시켜, 유리 기판 (10) 의 표시면측에 저반사막을 전체면 성막한다. 즉, 앞의 순서로 저반사막 (30a) 이 성막된 유리 기판 (10) 의 비표시면측을 유지 지그 (50) 로 유지한 상태에서, 유리 기판 (10) 의 표시면측에 저반사막을 성막한다.
- [0041] 그 결과, 표시면측에 대한 저반사막 성막시에 그 입자 (40a) 상에도 저반사막 (30b) 이 성막되고, 앞서 유리 기판 (10) 의 표시면의 외주부에 부착된 나노 사이즈의 입자 (40a) 는 저반사막 중에 도입되기 때문에, 문제가 되지는 않는다. 도 12 는 본 발명의 방법으로 제조된 양면 저반사막이 형성된 유리 기판을 나타낸 모식도이다.
- [0042] 도 12 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 의 표시면에 저반사막 (30b) 을 성막할 때에도, 유리 기판 (10) 의 이면측, 유리 기판 (10) 의 비표시면측으로 성막 재료가 돌아 들어가는 것이 일어나, 유리 기판 (10) 의 비표시면의 외주부에 나노 사이즈의 입자 (40b) 가 부착된다.

[0043] 이 경우, 앞서 성막된 저반사막 (30a) 상에 나노 사이즈의 입자 (40b) 가 부착된 상태가 되는데, 유리 기판 (10) 의 비표시면측이기 때문에, 입자 (40b) 가 산란광을 발생시켰다 하더라도 표시면으로부터 시인되지는 않고, 도 13 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 의 표시면의 외주부에 색 불균일을 발생시키지 않는다.

[0044] 유리 기판 (10) 의 차광부 (20) 가 형성되어 있는 면은, 그 유리 기판을 모바일 기기나 디스플레이 장치의 커버 유리로서 사용할 때, 비표시면 (표시면에 대한 이면) 이 된다. 비표시면에 차광부 (20) 를 형성함으로써, 모바일 기기나 디스플레이 장치 등의 배선부를 표시면측으로부터는 보이지 않도록 할 수 있고, 또 차광부가 있는 디자인으로 함으로써 디자인성을 높일 수 있다. 또한, 도시된 양태에서는, 유리 기판의 외주부에 외측 프레임상으로 차광부가 형성되어 있는데, 차광부는 비표시면의 일부에만 형성되면 되며, 차광부의 형상은 반드시 외측 프레임상에 한정되지는 않는다. 예를 들어, 모바일 기기나 디스플레이 장치로서의 디자인에 따라서는, 일부의 변만 또는 변의 일부에만 형성할 수 있다.

[0045] 또한, 차광부의 형성에는, 인쇄법을 이용할 수 있다. 예를 들어 스크린 인쇄 혹은 잉크젯 인쇄를 사용하는 것이, 생산 비용이나 인쇄 정밀도의 관점에서 바람직하다.

[0046] 유리 기판의 유지 수단으로는, 전체면 성막에 대응 가능한 것이면 다양한 지그를 이용할 수 있는데, 예를 들어 선행 문헌 일본 공개특허공보 2012-89837호에 기재된 유리 기판 유지 수단이 지그로서 바람직하게 사용된다.

[0047] 또, 유리 기판 (10) 의 표시면측에 저반사막을 전체면 성막하는 데에 문제가 없는 한, 다른 수단, 예를 들어, 정전 척, 양면 테이프 등의 점착물에 의한 고정으로 유리 기판을 유지해도 된다. 이 점에 대해서는, 유리 기판의 비표시면측에 저반사막을 전체면 성막할 때에도 동일하다.

[0048] 이하, 본 발명의 적층체의 제조 방법에 대해 추가로 기재한다.

유리 기판

[0049] 본 발명에 있어서, 적층체의 제조에는, 미리 화학 강화 처리가 실시된 유리 기판을 사용하는 것이 바람직하다. 단, 화학 강화 처리가 실시되지 않은 유리 기판도 적층체의 제조에 사용할 수 있다.

[0051] 화학 강화 처리가 실시된 유리 기판에서는, 이온 교환에 의해 기판 표면의 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온 (전형적으로는 Li 이온, Na 이온) 이 이온 반경이 보다 큰 알칼리 이온 (전형적으로는 K 이온) 으로 교환되어 있다. 이로써, 기판 표면에 압축 응력층이 형성되어 있다.

[0052] 따라서, 유리 기판은 알칼리 성분을 함유하는 유리로 구성되며, 예를 들어, 소다라임 유리, 알루미노실리케이트 유리, 알루미노보로실리케이트 유리, 리튬알루미노실리케이트 유리 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 가격, 및 화학 강화 처리를 실시한 경우의 강화 특성의 관점에서, 알루미노실리케이트 유리 또는 소다라임 유리가 바람직하다.

[0053] 또, 적층체의 제조에 사용하는 유리 기판은 이하에 나타내는 조건을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0054] 즉, 적층체의 제조에 사용하는 유리 기판의 표면 압축 응력 (이하, CS 라고도 한다) 이 400 MPa 이상 1200 MPa 이하인 것이 바람직하고, 700 MPa 이상 900 MPa 이하인 것이 보다 바람직하다. CS 가 400 MPa 이상이면, 실용상의 강도로서 충분하다. 또 CS 가 1200 MPa 이하이면, 자체의 압축 응력을 견딜 수 있어, 저절로 파괴될 우려가 없다. 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 사용하는 경우에는, CS 가 700 MPa 이상 850 MPa 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0055] 또한 적층체의 제조에 사용하는 유리 기판의 응력층의 깊이 (이하, DOL 이라고도 한다) 는 15 ~ 50 μm 가 바람직하고, 20 ~ 40 μm 가 보다 바람직하다. DOL 이 15 μm 이상이면, 유리 커터 등의 예리한 지그를 사용해도 용이하게 흡집이 나서 파괴될 우려가 없다. 또 DOL 이 40 μm 이하이면, 기판 자체의 압축 응력을 견딜 수 있어, 저절로 파괴될 우려가 없다. 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 사용하는 경우에는, DOL 이 25 μm 이상, 35 μm 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0056] 또, 적층체의 제조에 사용하는 유리 기판의 치수는, 적층체의 용도에 따라 적절히 선택할 수 있다. 모바일 기기의 커버 유리로서 사용하는 경우에는, 30 $\text{mm} \times 50 \text{ mm} \sim 300 \times 400 \text{ mm}$ 이고, 두께가 0.1 ~ 2.5 mm 이며, 디스플레이 장치의 커버 유리로서 사용하는 경우에는 50 $\text{mm} \times 100 \text{ mm} \sim 2000 \times 1500 \text{ mm}$ 이고, 두께가 0.5 ~ 4 mm 이다.

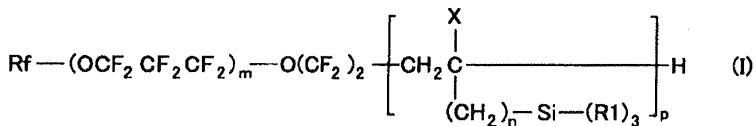
저반사막

- [0058] 저반사막의 재료는 특별히 한정되는 것이 아니며, 광의 반사를 억제할 수 있는 재료이면 각종 재료를 이용할 수 있다. 예를 들어 저반사막으로는, 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 적층한 구성으로 할 수 있다. 여기서 말하는 고굴절률 재료로 이루어지는 막이란, 파장 550 nm에서의 굴절률이 1.9 이상인 재료로 이루어지는 막이며, 저굴절률 재료로 이루어지는 막이란, 파장 550 nm에서의 굴절률이 1.6 이하인 재료로 이루어지는 막이다.
- [0059] 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막은, 각각 1 층씩 포함하는 형태여도 되지만, 각각 2 층 이상 포함하는 구성이어도 된다. 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 각각 2 층 이상 포함하는 경우에는, 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 교대로 적층시킨 적층막인 것이 바람직하다.
- [0060] 특히 반사 방지 성능을 높이기 위해서는, 저반사막은 복수의 층이 적층된 적층체인 것이 바람직하며, 예를 들어 그 적층체는 전체로 2 층 이상 6 층 이하의 층이 적층되어 있는 것이 바람직하고, 2 층 이상 4 층 이하의 층이 적층되어 있는 것이 보다 바람직하다. 여기서의 적층체는, 상기와 같이 고굴절률 재료로 이루어지는 막과 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 적층한 적층체인 것이 바람직하고, 고굴절률 재료로 이루어지는 막, 저굴절률 재료로 이루어지는 막 각각의 층수를 합계한 것이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0061] 고굴절률 재료로 이루어지는 막, 저굴절률 재료로 이루어지는 막의 재료는 특별히 한정되는 것이 아니며, 요구되는 반사 방지의 정도나 생산성 등을 고려하여 선택할 수 있다. 고굴절률 재료로 이루어지는 막을 구성하는 재료로는, 예를 들어 질화규소, 인듐 산화물, 주석 산화물, 니오브 산화물, 티탄 산화물, 지르코늄 산화물, 세륨 산화물, 탄탈 산화물, 알루미늄 산화물, 아연 산화물 등의 금속 산화물에서 선택된 1 종 이상을 바람직하게 이용할 수 있다. 저굴절률 재료로 이루어지는 막을 구성하는 재료로는, 산화규소 (SiO_2), Si 와 Sn 의 혼합 산화물을 함유하는 재료, Si 와 Zr 의 혼합 산화물을 함유하는 재료, Si 와 Al 의 혼합 산화물을 함유하는 재료에서 선택된 1 종 이상을 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0062] 고굴절률 재료로 이루어지는 막으로는 생산성이나 굴절률의 정도에서, 산화니오브충 또는 산화탄탈충에서 선택된 어느 일방으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이 경우, 저굴절률 재료로 이루어지는 막은 산화규소로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0063] 또, 막 재료의 경도와 표면 조도의 관점에서는, 고굴절률 재료로 이루어지는 막은 질화규소로 이루어지는 것이 바람직하고, 저굴절률 재료로 이루어지는 막이, Si 와 Sn 의 혼합 산화물을 함유하는 재료, Si 와 Zr 의 혼합 산화물을 함유하는 재료, Si 와 Al 의 혼합 산화물을 함유하는 재료 중 어느 것으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0064] 본 발명의 적층체의 제조법에서는, 저반사막을 성막하는 방법으로는 건식 성막법을 사용한다. 건식 성막법인 한 특별히 한정되는 것이 아니며, 스퍼터링법, 증착법, 이온 플레이팅법 등의 각종 건식 성막법을 이용할 수 있다. 단, 막두께의 안정성이나 생산성의 관점에서, 스퍼터링법의 사용이 바람직하다. 스퍼터링법으로는, 예를 들어 펄스 스퍼터링법, AC 스퍼터링법, 디지털 스퍼터링법 등의 각종 스퍼터링법을 사용할 수 있다.
- [0065] 본 발명의 방법으로 제조되는 적층체를 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 사용하는 경우, 유리 기판의 표시면측의 저반사막 상 (도 12 에 나타내는 적층체의 저반사막 (30b) 상)에 방오막을 성막하는 것이 바람직하다. 방오막의 성막법으로는, 진공 증착법, 이온빔 어시스트 증착법, 이온 플레이트법, 스퍼터법, 플라즈마 CVD 법 등의 건식법, 스핀 코트법, 딥 코트법, 캐스트법, 슬릿 코트법, 스프레이법 등의 습식법의 어느 쪽도 사용할 수 있다. 단, 내찰상성의 관점에서 건식 성막법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0066] 또한, 유리 기판의 표시면측의 저반사막 상에 방오막을 성막하는 경우에는, 도 11 에 나타내는 바와 같이, 앞의 순서로 저반사막 (30a) 이 성막된 유리 기판 (10) 의 비표시면측을 유지 지그 (50) 로 유지한 상태에서, 유리 기판 (10) 의 표시면측의 저반사막 (30b) 상에 방오막을 성막한다.
- [0067] 방오막의 구성 재료는, 방오성, 발수성, 발유성을 부여할 수 있는 재료에서 적절히 선택할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 불소 함유 유기 규소 화합물을 들 수 있다. 불소 함유 유기 규소 화합물로는, 방오성, 발수성 및 발유성을 부여하는 것이면 특별히 한정되지 않고 사용할 수 있다.
- [0068] 이와 같은 불소 함유 유기 규소 화합물로는 예를 들어, 폴리플루오로폴리에테르기, 폴리플루오로알킬렌기 및 폴리플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 불소 함유 유기 규소 화합물을 바람직하게 이용할 수 있다. 또한, 폴리플루오로폴리에테르기란, 폴리플루오로알킬렌기와 에테르성 산소 원자가

교대로 결합된 구조를 갖는 2 가의 기를 말한다.

[0069] 이 폴리플루오로폴리에테르기, 폴리플루오로알킬렌기 및 폴리플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 불소 함유 유기 규소 화합물의 구체예로는, 하기 일반식 (I) ~ (V)로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

[0070] [화학식 1]



[0071] [0072] 식 중, Rf 는 탄소수 1 ~ 16 의 직사슬형의 폴리플루오로알킬기 (알킬기로서 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등), X 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 저급 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등), R1 은 가수 분해 가능한 기 (예를 들어, 아미노기, 알콕시기 등) 또는 할로겐 원자 (예를 들어, 불소, 염소, 브롬, 요오드 등), m 은 1 ~ 50, 바람직하게는 1 ~ 30 의 정수 (整數), n 은 0 ~ 2, 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수, p 는 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 8 의 정수이다.

[0073] $\text{C}_q\text{F}_{2q+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$ (II)

[0074] 여기서, q 는 1 이상, 바람직하게는 2 ~ 20 의 정수이다.

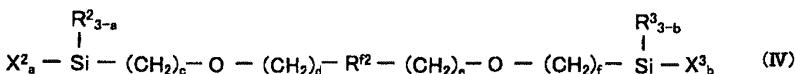
[0075] 일반식 (II)로 나타내는 화합물로는 예를 들어, n-트리플루오로(1,1,2,2-테트라하이드로)프로필실라잔($n-\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$), n-헵타플루오로(1,1,2,2-테트라하이드로)펜틸실라잔($n-\text{C}_3\text{F}_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{NH}_2)_3$) 등을 예시할 수 있다.

[0076] $\text{C}_q\text{F}_{2q'+1}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ (III)

[0077] 여기서, q' 는 1 이상, 바람직하게는 1 ~ 20 의 정수이다.

[0078] 일반식 (III)으로 나타내는 화합물로는, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸트리메톡시실란($n-\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$) 등을 예시할 수 있다.

[0079] [화학식 2]



[0080] [0081] 식 (IV) 중, R^{f2} 는 $-(\text{OC}_3\text{F}_6)_s - (\text{OC}_2\text{F}_4)_t - (\text{OCF}_2)_u$ (s, t, u 는 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수)로 나타내는 2 가의 직사슬형 폴리플루오로폴리에테르기이고, R^2 , R^3 은 각각 독립적으로 탄소 원자수 1 ~ 8 의 1 가 탄화수소 기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등)이다. X^2 , X^3 은 독립적으로 가수 분해 가능한 기 (예를 들어, 아미노기, 알콕시기, 아실옥시기, 알케닐옥시기, 이소시아네이트기 등) 또는 할로겐 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등)이고, d, e 는 독립적으로 1 ~ 2 의 정수이고, c, f 는 독립적으로 1 ~ 5 (바람직하게는 1 ~ 2) 의 정수이고, a 및 b 는 독립적으로 2 또는 3 이다.

[0082] 화합물 (IV) 가 갖는 R^{f2} 에 있어서 $s + t + u$ 는 20 ~ 300 인 것이 바람직하고, 25 ~ 100 인 것이 보다 바람직하다. 또, R^2 , R^3 으로는, 메틸기, 에틸기, 부틸기가 보다 바람직하다. X^2 , X^3 으로 나타내는 가수 분해성기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 보다 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 특히 바람직하다. 또, a 및 b 는 각각 3 이 바람직하다.

[0083] [화학식 3]

[0084] $\text{F} - (\text{CF}_2)_v - (\text{OC}_3\text{F}_6)_w - (\text{OC}_2\text{F}_4)_y - (\text{OCF}_2)_z - (\text{CH}_2)_n - \text{O} - (\text{CH}_2)_l - \text{Si}(\text{X}^4)_{3-k}(\text{R}^4)_k \quad (\text{V})$

- [0085] 식 (V) 중, v 는 1 ~ 3 의 정수이고, w , y , z 는 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이고, h 는 1 또는 2 이고, i 는 2 ~ 20 의 정수이고, X^4 는 가수 분해성기이고, R^4 는 탄소수 1 ~ 22 의 직사슬 또는 분기의 탄화수 소기이고, k 는 0 ~ 2 의 정수이다. $w + y + z$ 는 20 ~ 300 인 것이 바람직하고, 25 ~ 100 인 것이 보다 바람직하다. 또, i 는 2 ~ 10 인 것이 보다 바람직하다. X^4 는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다. R^4 로는, 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 보다 바람직하다.
- [0086] 또, 시판되고 있는 폴리플루오로폴리에테르기, 폴리플루오로알킬렌기 및 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 불소 함유 유기 규소 화합물로서, KP-801 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조), KY178 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조), KY-130 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조), KY185 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조), 옵탈 (등록 상표) DSX 및 옵탈 (등록 상표) AES (모두 상품명, 다이킨 공업 주식회사 제조) 등을 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0087] 또한, 불소 함유 유기 규소 화합물은, 대기 중의 수분과의 반응에 의한 열화 억제 등을 위해 불소계 용매 등의 용매와 혼합하여 보존되고 있는 것이 일반적이지만, 이를 용매를 함유한 채로 성막 공정에 제공하면, 얻어진 박막의 내구성 등에 악영향을 미치는 경우가 있다.
- [0088] 이 때문에, 후술하는 순서에 따라, 진공 증착법에 의해 방오막을 성막하는 경우에는, 가열 용기에서 가열을 실시하기 전에 미리 용매 제거 처리를 실시한 불소 함유 유기 규소 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 또, 용매로 희석되어 있지 않은 (용매를 첨가하고 있지 않은) 불소 함유 유기 규소 화합물을 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들어, 불소 함유 유기 규소 화합물 용액 중에 함유되는 용매의 농도로서 1 mol% 이하의 것이 바람직하고, 0.2 mol% 이하의 것이 보다 바람직하다. 용매를 함유하지 않는 불소 함유 유기 규소 화합물을 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0089] 또한, 상기 불소 함유 유기 규소 화합물을 보존할 때에 사용되고 있는 용매로는, 예를 들어, 폴리플루오로헥산, 메타자일렌헥사플루오라이드 ($C_6H_4(CF_3)_2$), 하이드로플루오로폴리에테르, HFE7200/7100 (상품명, 스미토모 3M 사 제조, HFE7200 은 $C_4F_9C_2H_5$, HFE7100 은 $C_4F_9OCH_3$ 으로 나타낸다) 등을 들 수 있다.
- [0090] 불소계 용매를 함유하는 불소 함유 유기 규소 화합물 용액으로부터의 용매 (용제)의 제거 처리는, 예를 들어 불소 함유 유기 규소 화합물 용액을 넣은 용기를 진공 배기시킴으로써 실시할 수 있다.
- [0091] 진공 배기를 실시하는 시간에 대해서는, 배기 라인, 진공 펌프 등의 배기 능력, 용액의 양 등에 따라 변화하기 때문에 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 10 시간 정도 이상 진공 배기시킴으로써 실시할 수 있다.
- [0092] 상기 서술한 바와 같이, 본 발명의 적층체의 제조법에서는, 방오막의 성막법으로는, 진공 증착법, 이온 범 어시스트 증착법, 이온 플레이트법, 스퍼터법, 플라즈마 CVD 법 등의 건식법, 스판 코트법, 딥 코트법, 캐스트법, 슬릿 코트법, 스프레이법 등의 습식법의 어느 쪽도 사용할 수 있다. 단, 내찰상성의 관점에서 건식 성막법을 사용하는 것이 바람직하다. 상기에서 예시한 불소 함유 유기 규소 화합물로 방오막을 성막하는 경우, 진공 증착법의 사용이 바람직하다.
- [0093] 진공 증착법을 사용하는 경우, 상기 용매의 제거 처리는, 방오막을 성막하는 성막 장치의 가열 용기에 불소 함유 유기 규소 화합물 용액을 도입 후, 승온시키기 전에 실온에서 가열 용기 내를 진공 배기시킴으로써 실시할 수도 있다. 또, 가열 용기에 도입하기 전에 미리 이배퍼레이터 등에 의해 용매 제거를 실시해 둘 수도 있다.
- [0094] 단, 전술한 바와 같이 용매 함유량이 적거나 또는 함유하지 않는 불소 함유 유기 규소 화합물은 용매를 함유하고 있는 것과 비교하여, 대기와 접촉함으로써 열화되기 쉽다.
- [0095] 이 때문에, 용매 함유량이 적은 (또는 함유하지 않는) 불소 함유 유기 규소 화합물의 보관 용기는 용기 종을 질소 등의 불활성 가스로 치환, 밀폐한 것을 사용하여, 취급시에는 대기에 대한 노출, 접촉 시간이 짧아지도록 하는 것이 바람직하다.
- [0096] 구체적으로는, 보관 용기를 개봉한 후에는 바로 방오막을 성막하는 성막 장치의 가열 용기에 불소 함유 유기 규소 화합물을 도입하는 것이 바람직하다. 그리고, 도입 후에는 가열 용기 내를 진공으로 하거나, 질소, 희가스 등의 불활성 가스에 의해 치환함으로써, 가열 용기 내에 함유되는 대기 (공기) 를 제거하는 것이 바람직하다. 대기와 접촉하지 않고 보관 용기 (저장 용기) 에서 본 제조 장치의 가열 용기로 도입할 수 있

도록, 예를 들어 저장 용기와 가열 용기가 밸브가 형성된 배관에 의해 접속되어 있는 것이 보다 바람직하다.

[0097] 그리고, 가열 용기에 불소 함유 유기 규소 화합물을 도입 후, 용기 내를 진공 또는 불활성 가스로 치환한 후에는, 바로 성막을 위한 가열을 개시하는 것이 바람직하다.

[0098] 본 발명에 있어서, 유리 기판의 표시면측의 저반사막 상에 성막하는 방오막의 막두께는 특별히 한정되지 않지만, 2 ~ 20 nm 인 것이 바람직하고, 2 ~ 15 nm 인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 10 nm 인 것이 더욱 바람직하다. 막두께가 2 nm 이상이면, 방오막에 의해 저반사막면 상이 균일하게 덮인 상태가 되어, 찰상 내성의 관점에서 실용할 만한 것이 된다. 또 막두께가 20 nm 이하이면, 기판 표면의 반응 사이트와 미반응의 방오막 분자가 기판에 부착된 상태를 피할 수 있어, 적층체로서의 헤이즈 등의 광학 특성이 양호하다.

[0099] (적층체)

[0100] 본 발명의 방법에 의해 제조되는 적층체는, 유리 기판의 양면에 저반사막이 성막되어 있기 때문에, 디스플레이 장치 등의 커버 유리로서 사용하는 경우의 표시면에서의 광의 반사가 억제되고 있다.

[0101] 이 때문에, 후술하는 실시예에 기재된 순서로 측정되는 시감 반사율이 3 % 이하이고, 바람직하게는 2 % 이하이고, 보다 바람직하게는 1 % 이하이다.

[0102] 이 때문에, 후술하는 실시예에 기재된 순서로 측정되는 시감 투과율이 93 % 이상이고, 바람직하게는 95 % 이상이고, 보다 바람직하게는 96 % 이상이다.

[0103] 또한, 유리 기판의 표시면측의 저반사막 상에 방오막이 성막되어 있는 경우에도 상기 시감 반사율 및 시감 투과율을 만족시킨다.

실시예

[0105] 이하에, 예를 사용하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니다. 또한, 예 1 ~ 예 4 는 실시예, 예 5 ~ 예 6 은 비교예이다.

[0106] (예 1)

[0107] 이하의 순서에 의해, 유리 기판의 양면에 저반사막이 전체면 성막된 양면 저반사막이 형성된 기판을 제조하였다.

[0108] 유리 기판으로서, 화학 강화 처리가 실시된 유리 기판 (아사히 유리 주식회사 제조의 드래곤트레일 (등록 상표)) 을 사용하였다.

[0109] 이 강화 기판은 치수가 600 mm × 400 mm, 두께 2 mm 이고, 화학 강화의 정도는 CS 가 730 MPa, DOL 이 30 μm 였다.

[0110] 유리 기판의 일방의 면의 외주부에는, 스크린 인쇄에 의해 외측 프레임상으로 차광부를 형성하고, 그 차광부가 형성된 측의 면을 유리 기판의 비표시면으로 하였다. 구체적으로는, 유리 기판의 일방의 면의 4 변의 외주부에 2 cm 폭으로 이하의 순서로 흑색 프레임상으로 인쇄를 실시하여 차광부를 형성하였다. 먼저, 잉크 (테이코쿠 잉크 제조 주식회사 제조, GLSHF (제품명)) 를 사용하여, 스크린 인쇄기에 의해 5 μm 의 두께로 도포하였다. 그 후 건조기안에서 150 °C 로 10 분간 유지하여 건조시켰다. 다음으로 잉크 (테이코쿠 잉크 제조 주식회사 제조, GLSHF (제품명)) 를 사용하여 스크린 인쇄기에 의해 건조시킨 제 1 층 상에 5 μm 의 두께로 도포하였다. 그 후 건조기안에서 150 °C 로 40 분간 유지하여 건조시켰다. 이와 같이 하여, 유리 기판의 일방의 면의 외주부에 차광부를 형성하였다.

[0111] 다음으로, 도 9 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 의 표시면측을 유지 지그 (50) 로 유지한 상태에서, 차광부 (20) 가 형성된 유리 기판 (10) 의 비표시면에 이하의 순서에 의해 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0112] 먼저, 아르곤 가스에 10 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 산화니오브 타깃 (AGC 세라믹스 주식회사 제조, 상품명 NBO 타깃) 을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건으로 펄스 스퍼터링을 실시하여, 일방의 면 상에 고굴절률 재료로 이루어지는 막으로서 두께 14 nm 의 산화니오브 (Nb₂O₅, 이하 니오비아라고도 한다) 로 이루어지는 막을 전체면 성막하였다.

[0113] 이어서, 아르곤 가스에 40 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 실리콘 타깃을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건으로 펄스 스퍼터링을 실시하여,

산화니오브 (니오비아) 막 상에 저굴절률 재료로 이루어지는 막으로서 두께 30 nm 의 산화규소 (SiO_2 , 이하 실리카라고도 한다) 로 이루어지는 막을 전체면 성막하였다.

[0114] 이어서, 아르곤 가스에 10 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 산화니오브 타깃 (AGC 세라믹스 주식회사 제조, 상품명 NBO 타깃) 을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건으로 펄스 스퍼터링을 실시하여, 산화규소 (실리카) 막 상에 고굴절률 재료로 이루어지는 막으로서 두께 110 nm 의 산화니오브 (니오비아) 로 이루어지는 막을 전체면 성막하였다.

[0115] 이어서, 아르곤 가스에 40 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 실리콘 타깃을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건으로 펄스 스퍼터링을 실시하여, 산화니오브 (니오비아) 막 상에 저굴절률 재료로 이루어지는 막으로서 두께 80 nm 의 산화규소 (실리카) 로 이루어지는 막을 전체면 성막하였다.

[0116] 이와 같이 하여, 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0117] 그 후, 도 11 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 을 반전시켜, 유리 기판 (10) 의 표시면측을 유지 지그(50) 로 유지한 상태에서, 외측 프레임상으로 차광부 (20) 가 형성된 유리 기판 (10) 의 비표시면에, 상기와 동일한 순서로 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0118] 이와 같이 하여, 유리 기판의 양면에 저반사막이 전체면 성막된 적층체를 얻었다.

[0119] (예 2)

[0120] 본 예에서는, 4 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 85 nm 로 한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 순서로 유리 기판의 양면 (표시면, 비표시면) 에 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0121] 이어서 유리 기판의 표시면측의 저반사막 상에 방오막을 이하의 순서에 의해 성막하였다.

[0122] 먼저, 증착 재료인 불소 함유 유기 규소 화합물로서, KY185 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 를 가열용기 내에 도입하였다. 그 후, 가열 용기 내를 진공 펌프로 10 시간 이상 탈기시키고 용액 중의 용매 제거를 실시하여 불소 함유 유기 규소 화합물막 형성용 조성물로 하였다.

[0123] 이어서, 상기 불소 함유 유기 규소 화합물막 형성용 조성물이 들어 있는 가열 용기를 270 °C 까지 가열하였다. 270 °C 에 도달한 후, 온도가 안정될 때까지 10 분간 그 상태를 유지하였다.

[0124] 그리고, 진공 챔버 내에 설치된, 유리 기판의 양면에 저반사막이 전체면 성막된 적층체의 표시면측의 저반사막에 대하여, 불소 함유 유기 규소 화합물막 형성용 조성물이 들어 있는 가열 용기와 접속된 노즐로부터 불소 함유 유기 규소 화합물막 형성용 조성물을 공급하여, 성막을 실시하였다.

[0125] 성막시에는, 진공 챔버 내에 설치된 수정 진동자 모니터에 의해 막두께를 측정하면서 실시하고, 표시면측의 저반사막 상에 형성된 불소 함유 유기 규소 화합물막의 막두께가 7 nm 가 될 때까지 성막을 실시하였다.

[0126] 불소 함유 유기 규소 화합물막이 7 nm 가 된 시점에서 노즐로부터 원료의 공급을 정지하고, 그 후 진공 챔버로부터 제조된 적층체를 취출하였다.

[0127] 취출된 적층체는, 핫 플레이트에 막면을 상향으로 하여 설치하고, 대기 중에서 100 °C, 60 분간 열처리를 실시하였다.

[0128] 이와 같이 하여, 유리 기판의 양면에 저반사막이 성막되고, 또한 표시면측에 방오층이 제조된 적층체를 얻었다.

[0129] (예 3)

[0130] 본 예에서는, 1 층째의 산화니오브 (니오비아) 막의 두께를 13 nm 로 하고, 2 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 35 nm 로 하고, 3 층째의 산화니오브 (니오비아) 막의 두께를 120 nm 로 하고, 4 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 80 nm 로 한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 순서로 유리 기판의 양면 (표시면, 비표시면) 에 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0131] 다음으로, 증착 재료인 불소 함유 유기 규소 화합물로서, KY185 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 대

신에 옵틀 (등록 상표) DSX (다이킨 공업 주식회사 제조) 를 사용한 것 이외에는 예 2 와 동일한 순서로 표시면 측의 저반사막 상에 방오막을 성막하였다.

[0132] (예 4)

[0133] 본 예에서는, 1 층째의 산화니오브 (니오비아) 막의 두께를 13 nm 로 하고, 2 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 35 nm 로 하고, 3 층째의 산화니오브 (니오비아) 막의 두께를 120 nm 로 하고, 4 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 80 nm 로 한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 순서로 유리 기판의 양면 (표시면, 비표시면) 에 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0134] 다음으로, 증착 재료인 불소 함유 유기 규소 화합물로서, KY185 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 대신에 KY178 (상품명, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 을 사용한 것 이외에는 예 2 와 동일한 순서로 표시면 측의 저반사막 상에 방오막을 성막하였다.

[0135] (예 5)

[0136] 도 4 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 의 외측 프레임상으로 차광부 (20) 가 형성된 비표시면 측을 유지지그 (50) 로 유지한 상태에서, 유리 기판의 표시면 측에 저반사막을 성막한 후, 도 6 에 나타내는 바와 같이, 유리 기판 (10) 을 반전시켜, 유리 기판 (10) 의 표시면 측을 유지지그 (50) 로 유지한 상태에서, 외측 프레임상으로 차광부 (20) 가 형성된 유리 기판 (10) 의 비표시면 측에 저반사막을 성막한 것 이외에는, 예 1 과 동일한 순서로 유리 기판의 양면 (표시면, 비표시면) 에 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0137] (예 6)

[0138] 본 예에서는, 1 층째의 산화니오브 (니오비아) 막의 두께를 13 nm 로 하고, 2 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 35 nm 로 하고, 3 층째의 산화니오브 (니오비아) 막의 두께를 120 nm 로 하고, 4 층째의 산화규소 (실리카) 막의 두께를 80 nm 로 한 것 이외에는, 예 5 와 동일한 순서로 유리 기판의 양면 (표시면, 비표시면) 에 산화니오브 (니오비아) 막과 산화규소 (실리카) 막이 교대로 총계 4 층 적층된 저반사막을 전체면 성막하였다.

[0139] 다음으로, 예 3 과 동일한 순서로, 증착 재료인 불소 함유 유기 규소 화합물로서, 옵틀 (등록 상표) DSX (다이킨 공업 주식회사 제조) 를 사용하여, 표시면 측의 저반사막 상에 방오막을 성막하였다.

[0140] 상기 순서로 얻어진 적층체에 대해, 이하의 평가를 실시하였다.

[0141] (시감 투과율)

[0142] 분광 광도계 (시마즈 제작소 제조, 장치명 : SolidSpec-3700) 를 사용하여 적층체의 분광 투과율을 측정하고, 그 분광 투과율로부터 JIS Z 8701 에 있어서 규정되어 있는 자극값 Y 를 산출하였다. 그리고, 이 자극값 Y 를 시감 투과율로 하였다.

[0143] (시감 반사율)

[0144] 분광 광도계 (시마즈 제작소 제조, 형식 : SolidSpec-3700) 에 의해 적층체의 반사율을 측정하고, 그 반사율로부터 시감 반사율 (JIS Z 8701 : 1999 에 있어서 규정되어 있는 반사의 자극값 Y) 을 구하였다.

[0145] (반사의 색 불균일)

[0146] 적층체를 형광등하 (1500 Lx) 에서 표시면 측에서 보았을 때, 기판의 단부 (端部) 가 변색되어 보이는 것은 ×, 보이지 않는 것은 ○ 로서 평가하였다.

[0147] (수집촉각)

[0148] 접촉각계 (쿄와 계면 과학 제조 ; PCA-1) 에 의해 측정하였다. 구체적으로는 순수를 1 μl 스포이트에 의해 성막이 완료된 기판에 적하하고, 액적의 영상으로부터 3 접법에 의해 접촉각을 구하였다.

[0149] 결과를 하기 표에 나타낸다.

표 1

		예1	예2	예3	예4	예5	예6
저반사막 (나오비아/ 실리카/나오비아 /실리카)	1층째	14nm	14nm	13nm	13nm	14nm	13nm
	2층째	30nm	30nm	35nm	35nm	30nm	35nm
	3층째	110nm	110nm	120nm	120nm	110nm	120nm
	4층째	80nm	85nm	80nm	80nm	80nm	80nm
방오막	—	KY185	옵톨 DSX	KY178	—	옵톨 DSX	
성막순	비표시면	비표시면	비표시면	비표시면	표시면	표시면	
시감 반사율	0.60%	0.20%	0.30%	0.30%	0.60%	0.30%	
시감 투과율	98.50%	99.10%	99.00%	99.00%	99.10%	99.00%	
단부의 색 불균일	○	○	○	○	×	×	
수접촉각	20°	110°	109°	112°	20°	110°	

[0150]

[0151] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 어떠한 예도 시감 반사율 및 시감 투과율은 양호한 결과였다. 단, 표시 면측부터 저반사막을 성막한 예 5, 6에서는, 적층체의 표시면의 단부에 색 불균일이 확인되었다.

[0152]

또, 표시면측의 저반사막 상에 방오막을 성막한 예 2 ~ 4, 예 6 은, 수접촉각이 높고, 발수성의 효과가 확인되었다.

부호의 설명

[0153]

10 : 유리 기판

20 : 차광부

30, 30a, 30b : 저반사막

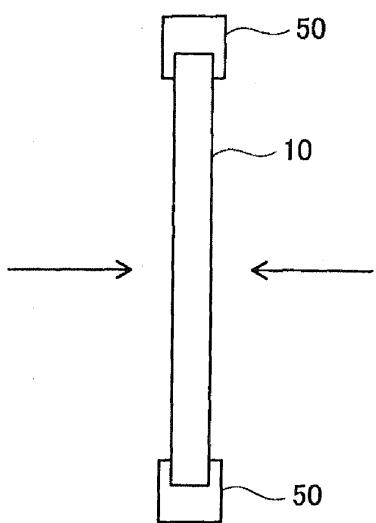
40 : 이측 우회 입자

50 : 유지 지그

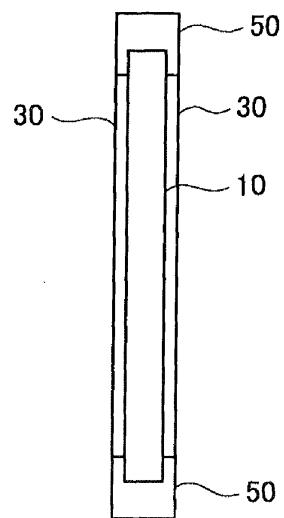
80 : 색 불균일

도면

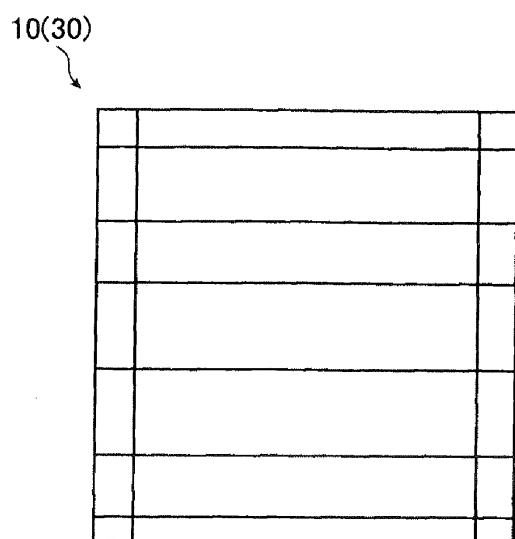
도면1



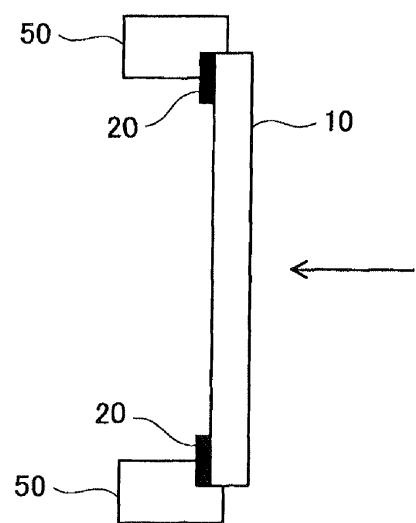
도면2



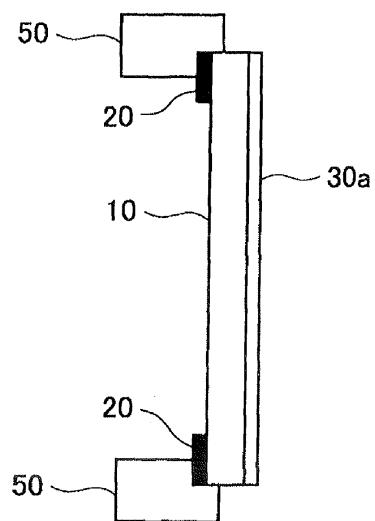
도면3



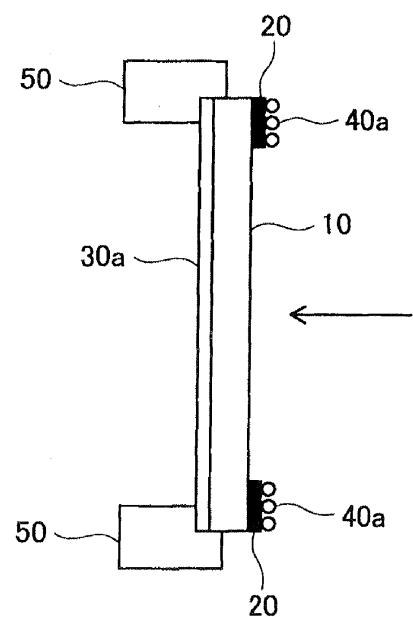
도면4



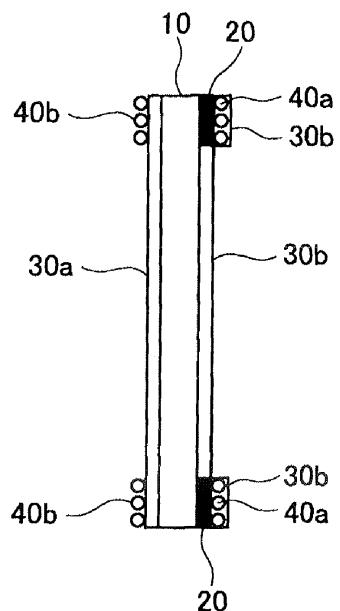
도면5



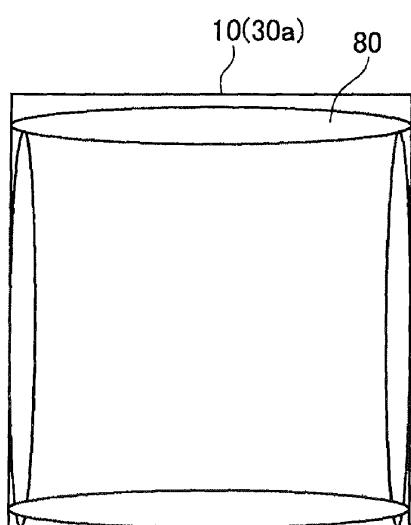
도면6



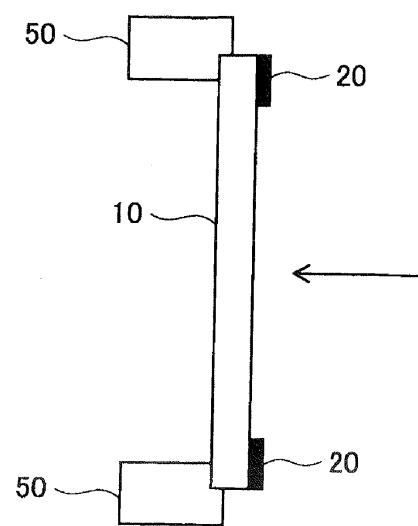
도면7



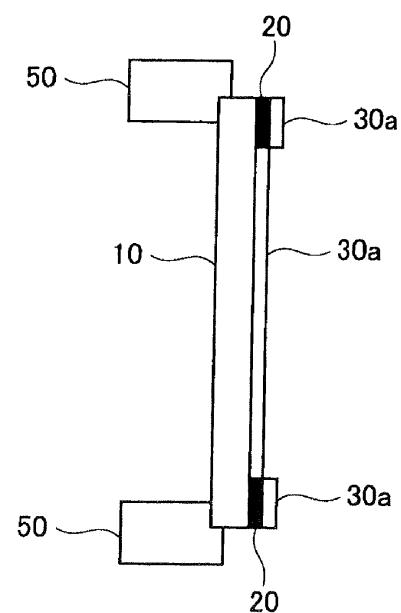
도면8



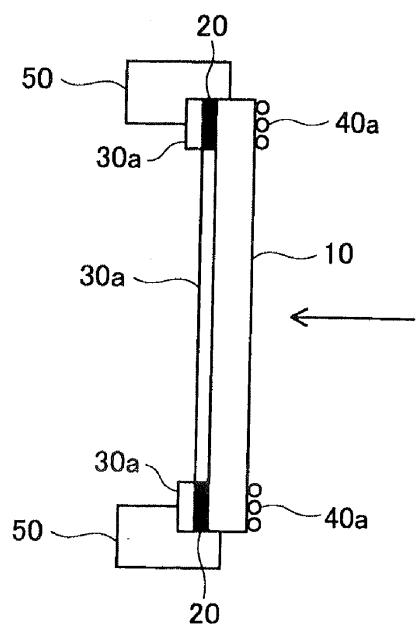
도면9



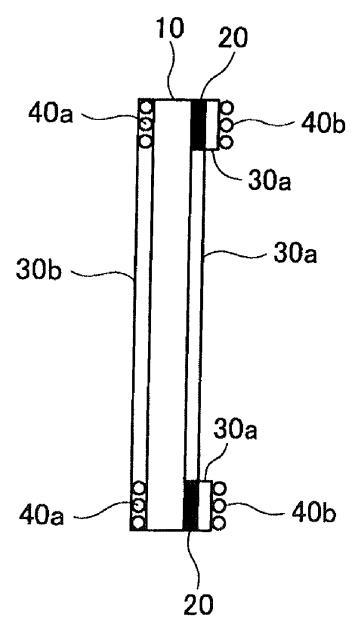
도면10



도면11



도면12



도면13

