(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월18일
(11) 등록번호 10-2731218
(24) 등록일자 2024년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/18 (2015.01) *B32B 3/30* (2006.01)
B32B 7/023 (2019.01) *C23C 14/06* (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) *C23C 14/10* (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01) *C23C 14/58* (2006.01)
G02B 1/11 (2015.01) *G02B 1/113* (2015.01)
G02B 1/14 (2015.01)
(52) CPC특허분류
G02B 1/18 (2020.05)
B32B 3/30 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7044278
(22) 출원일자(국제) 2021년09월08일
심사청구일자 2022년12월16일
(85) 번역문제출일자 2022년12월16일
(65) 공개번호 10-2023-0008227
(43) 공개일자 2023년01월13일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/032978
(87) 국제공개번호 WO 2022/054827
국제공개일자 2022년03월17일
(30) 우선권주장
JP-P-2020-151806 2020년09월10일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000308846 A*
JP2006220733 A*
KR1020110025146 A*
KR1020200037413 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
데쿠세리아루즈 가부시키가이샤
일본국 도치기켄 시모츠케시 시모츠보야마 1724
(72) 발명자
고바야시 도모아키
일본국 도치기켄 시모츠케시 시모츠보야마 1724 데쿠세리아루즈 가부시키가이샤 나이
황 전
일본국 도치기켄 시모츠케시 시모츠보야마 1724 데쿠세리아루즈 가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 남배인

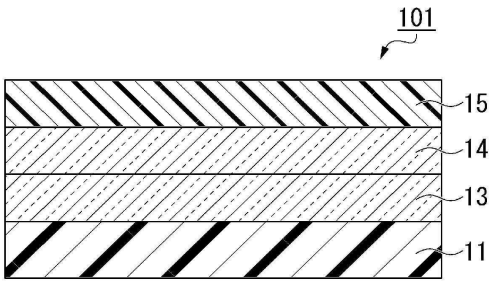
(54) 발명의 명칭 **광학 적층체, 물품, 광학 적층체의 제조 방법**

(57) 요 약

이 광학 적층체 (101) 는, 플라스틱 필름 (11) 과, 밀착층 (13) 과, 광학 기능층 (14) 과, 방오층 (15) 이 순서대로 적층되어 이루어지는 광학 적층체로서, 방오층 (15) 은, 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지고, 방오층 (15) 의 막두께가 2.5 ㎚ 이상이고, 수증기 투과율이 1.5 g/(㎡ · 1 day) 이하이고, 액온 55 ℃, 농도

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



0.1 mol/L 의 수산화나트륨 수용액에 4 시간 접촉시킨 후의 정반사광을 고려에 넣은 (SCI) 반사색의 색상 변화 △E 값이 10 미만이다.

(52) CPC특허분류
B32B 7/023 (2019.01)
C23C 14/06 (2013.01)
C23C 14/08 (2013.01)
C23C 14/10 (2013.01)
C23C 14/22 (2013.01)
C23C 14/58 (2013.01)
G02B 1/11 (2013.01)
G02B 1/113 (2020.05)
G02B 1/14 (2020.05)

(72) 발명자
스즈키 가츠토시
일본국 도치기켄 시모츠케시 시모츠보야마 1724 데쿠세리아루즈 가부시키가이샤 나이
스즈키 츠구토
일본국 도치기켄 시모츠케시 시모츠보야마 1724 데쿠세리아루즈 가부시키가이샤 나이

기부시 유코
일본국 도치기켄 시모츠케시 시모츠보야마 1724 데쿠세리아루즈 가부시키가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

플라스틱 필름과, 밀착층과, 광학 기능층과, 방오층이 순서대로 적층되어 이루어지는 광학 적층체로서,

상기 방오층은, 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지고,

상기 방오층의 막두께가 2.5 ㎚ 이상이고,

수증기 투과율이 1.5 g/(㎡·1 day) 이하이고,

액온 55 ℃, 농도 0.1 mol/L 의 수산화나트륨 수용액에 4 시간 접촉시키기 전후에서의, 정반사광을 고려에 넣은 (SCI) 반사색의 색상 변화 △E 값이 10 미만인, 광학 적층체.

청구항 2

플라스틱 필름과, 밀착층과, 광학 기능층과, 방오층이 순서대로 적층되어 이루어지는 광학 적층체로서,

상기 방오층은, 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지고,

상기 방오층의 막두께가 2.5 ㎚ 이상이고,

수증기 투과율이 1.5 g/(㎡·1 day) 이하이고,

액온 55 ℃, 농도 0.1 mol/L 의 수산화나트륨 수용액에 4 시간 접촉시키기 전후에서의, 형광 X 선 분석법 (XRF) 을 사용하여 측정된 불소의 잔존율이 85 % 이상인, 광학 적층체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

하기 식 (1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 5 ~ 35 %, 또는 하기 식 (2) 로 나타내는 요소의 평균 길이의 변화율이 7 ~ 70 % 인, 광학 적층체 ;

표면 조도의 변화율 (%) = ((Ra2/Ra1) - 1) × 100 (%)···식 (1)

(식 (1) 중, Ra1 은 광학 기능층의 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타내고, Ra2 는 광학 기능층의 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타낸다.)

요소의 평균 길이의 변화율 (%) = ((RSm2/RSm1) - 1) × 100 (%)···식 (2)

(식 (2) 중, RSm1 은 광학 기능층의 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타내고, RSm2 는 광학 기능층의 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타낸다.)

단, Ra2 는 3 ㎚ 이상 10 ㎚ 이하이고, Rsm2 는 55 ㎚ 이상 90 ㎚ 이하이다.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤이즈가 2 % 이하이고,

웨이스트를 4000 회 왕복시키는 찰상성 시험 전후의 물에 대한 접촉각차가 12° 이하인, 광학 적층체.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤이즈가 2 % 이하이고,

JIS L0849 에 준거한 스틸 울을 사용한 마찰 시험기를 사용하여, 마찰 전과 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 물에 대한 접촉각차가 12° 이하인, 광학 적층체.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤이즈가 2 % 이하이고,

마찰 전과 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 정반사광을 고려에 넣은 (SCI) 반사색의 변화량 (ΔE 값) 이 3.0 이하인, 광학 적층체.

청구항 7

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤이즈가 2 % 이하이고,

불소계 용제 중에 있어서 40 KHz, 240 W 의 초음파를 10 분 조사하여 세정한 후의 XRF 에 의한 방오층 중의 불소 원자의 잔존량이 70 % 이상인, 광학 적층체.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

헤이즈가 2 % 초과이고,

웨이스트를 4000 회 왕복시키는 찰상성 시험 전후의 물에 대한 접촉각차가 7° 이하인, 광학 적층체.

청구항 9

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

형광 X 선 분석법 (XRF) 을 사용하여 측정된 불소의 초기량이 0.03 이상인, 광학 적층체.

청구항 10

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광학 기능층은, 반사 방지층 및 선택 반사층에서 선택되는 어느 1 종을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 11

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광학 기능층이 저굴절률층을 구비하는, 광학 적층체.

청구항 12

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 광학 기능층이, 저굴절률층과 고굴절률층이 교대로 적층된 적층체로 이루어지는 광학 적층체.

청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 방오층이, 상기 저굴절률층에 접하여 형성되어 있는, 광학 적층체.

청구항 14

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 밀착층이 금속 또는 금속의 산화물을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 15

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 밀착층 및 상기 광학 기능층이 스퍼터링에 의해 형성된 것인, 광학 적층체.

청구항 16

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 방오성 재료가 불소계 유기 화합물을 포함하는, 광학 적층체.

청구항 17

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 플라스틱 필름과 상기 밀착층 사이에, 추가로 하드 코트층을 구비하는, 광학 적층체.

청구항 18

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 광학 적층체를 구비하는, 물품.

청구항 19

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 광학 적층체의 제조 방법으로서,

0.5 Pa 미만의 진공도로 저굴절률층을 성막하는 공정과, 1.0 Pa 미만의 진공도로 고굴절률층을 성막하는 공정을 교대로 갖는 광학 기능층의 성막 공정과,

상기 광학 기능층의 표면을 글로 방전으로 표면 처리하는 글로 방전 처리 공정과,

상기 광학 기능층의 일면측에, 진공 증착에 의해 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지는 상기 방오층을 형성하는 방오층 형성 공정을 갖는, 광학 적층체의 제조 방법.

청구항 20

제 19 항에 있어서,

스퍼터링에 의해 상기 광학 기능층을 형성하는 광학 기능층 형성 공정을 갖고,

상기 광학 기능층 형성 공정과 상기 방오층 형성 공정을, 감압하에서 연속해서 실시하는 것을 특징으로 하는 광학 적층체의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 표면에 방오층을 갖는 광학 적층체, 및 이것을 구비한 물품, 광학 적층체의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 본원은 2020년 9월 10일에 일본에 출원된 일본 특허출원 2020-151806호에 기초하여 우선권을 주장하고, 그 내용을 여기에 원용한다.

배 경 기 술

[0003] 예를 들어, 플랫 패널 디스플레이 (FPD), 터치 패널, 태양 전지 등에 있어서는, 광학 적층체로서, 표면의 반사 방지용으로 여러 가지 반사 방지 필름이 사용되고 있다.

[0004] 종래, 반사 방지 필름으로서, 투명 기판 상에 고굴절률층과 저굴절률층을 순차 적층한 다층막을 구비한 반사 방지 필름이 제안되어 있다. 이러한 반사 방지 필름의 최외면에는, 일반적으로, 표면의 보호, 방오를 목적으로 하여, 방오층 (표면 보호층) 이 형성되어 있다.

[0005] 최근, 반사 방지 필름 (광학 적층체) 은, 스마트폰, 각종 조작 기기의 터치 패널에 다용되고 있다. 이에 따

라, 광학 적층체의 내마모성을 향상시키는 것이 요구되고 있다.

[0006] 예를 들어, 특허문헌 1 에는, 방오층의 구성 재료에 포함되는 불소량을 특정한 범위로 함으로써, 내마모성을 향상시킨 투명 기판 적층체가 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 2 에는, 방오층을 형성하기 전에, 피처리 기재 상의 적어도 편면을 전처리하고, 이 전처리한 표면에 방오층을 성막하는 방오층의 형성 방법이 기재되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 전처리가, 고주파 방전 플라즈마법, 전자 빔법, 이온 빔법, 증착법, 스퍼터링법, 알칼리 처리법, 산 처리법, 코로나 처리법, 대기압 글로 방전 플라즈마법 중 어느 것인 것이 기재되어 있다.

[0008] 특허문헌 3 에는, 증착에 의해 기판 표면에 반사 방지막을 형성 후, 산소 혹은 아르곤을 도입하여 플라즈마 처리를 실시하고, 그 후, 불소 함유 유기 규소 화합물을 진공 증착하여 방오층을 형성하는, 방오성 광학 물품의 제조 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2019/078313호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2006-175438호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2005-301208호

(특허문헌 0004) 일본 특허공보 제6542970호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 그러나, 특허문헌 1 에 기재되어 있는 투명 기판 적층체는, 마찰을 반복하면, 내마모성에 기여하는 미반응물이 문질러져 제거되어 버려, 높은 내마모성을 유지할 수 없다는 과제가 있었다. 반복 마찰에 대해서도 높은 내마모성을 유지할 수 있는 방오층을 구비한 광학 적층체가 요구되고 있었다.

[0011] 본 발명은 상기 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 내구성이 우수한 방오층을 구비한 광학 적층체, 및 이것을 구비한 물품, 광학 적층체의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위해서, 이 발명은 이하의 수단을 제안하고 있다.

[0013] (1) 본 발명의 제 1 양태에 관련된 광학 적층체는, 플라스틱 필름과, 밀착층과, 광학 기능층과, 방오층이 순서대로 적층되어 이루어지는 광학 적층체로서, 상기 방오층은, 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지고, 상기 방오층의 막두께가 2.5 ㎚ 이상이고, 수증기 투과율이 1.5 g/(㎡ · 1 day) 이하이고, 액온 55 ℃, 농도 0.1 mol/L 의 수산화나트륨 수용액에 4 시간 접촉시킨 후의 정반사광을 고려에 넣은 (SCI) 반사색 색상 변화 △E 값이 10 미만이다.

[0014] (2) 본 발명의 제 2 양태에 관련된 광학 적층체는, 플라스틱 필름과, 밀착층과, 광학 기능층과, 방오층이 순서대로 적층되어 이루어지는 광학 적층체로서, 상기 방오층은, 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지고, 상기 방오층의 막두께가 2.5 ㎚ 이상이고, 수증기 투과율이 1.5 g/(㎡ · 1 day) 이하이고, 액온 55 ℃, 농도 0.1 mol/L 의 수산화나트륨 수용액에 4 시간 접촉시킨 후에, 형광 X 선 분석법 (XRF) 을 사용하여 측정된 불소의 잔존율이 85 % 이상이다.

[0015] (3) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 하기 식 (1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 5 ~ 35 %, 또는 하기 식 (2) 로 나타내는 요소의 평균 길이의 변화율이 7 ~ 70 % 여도 된다 ;

[0016] 표면 조도의 변화율 (%) = ((Ra2/Ra1) - 1) × 100 (%) · · · 식 (1)

[0017] (식 (1) 중, Ra1 은 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나

타내고, Ra2 는 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타낸다.)

[0018] 요소의 평균 길이의 변화율 (%) = ((RSm2/RSm1) - 1) × 100 (%) · · · 식 (2)

[0019] (식 (2) 중, RSm1 은 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타내고, RSm2 는 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 방오층의 광학 적층체의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타낸다.)

[0020] 단, Ra2 는 3 nm 이상 10 nm 이하이고, Rsm2 는 55 nm 이상 90 nm 이하이다.

[0021] (4) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 헤이즈가 2 % 이하이고, 웨이스트를 4000 회 왕복시키는 찰상성 시험 전후의 물에 대한 접촉각차가 12° 이하여도 된다.

[0022] (5) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 헤이즈가 2 % 이하이고, JIS L0849 에 준거한 스틸 울을 사용한 마찰 시험기를 사용하여, 마찰 전과 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 물에 대한 접촉각차가 12° 이하여도 된다.

[0023] (6) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 헤이즈가 2 % 이하이고, 마찰 전과 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 정반사광을 고려에 넣은 (SCI) 반사색의 변화량 (ΔE 값) 이 3.0 이하여도 된다.

[0024] (7) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 불소계 용제 중에 있어서 40 KHz, 240 W 의 초음파를 10 분 조사하여 세정한 후의 XRF 에 의한 방오층 중의 불소 원자의 잔존량이 70 % 이상이어도 된다.

[0025] (8) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 헤이즈가 2 % 초과이고, 웨이스트를 4000 회 왕복시키는 찰상성 시험 전후의 물에 대한 접촉각차가 7° 이하여도 된다.

[0026] (9) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 형광 X 선 분석법 (XRF) 을 사용하여 측정된 불소의 초기량이 0.03 이상이어도 된다.

[0027] (10) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 광학 기능층은, 반사 방지층 및 선택 반사층에서 선택되는 어느 1 종을 포함해도 된다.

[0028] (11) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 광학 기능층이 저굴절률층을 구비해도 된다.

[0029] (12) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 광학 기능층이 저굴절률층과 고굴절률층이 교대로 적층된 적층체로 이루어져도 된다.

[0030] (13) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 방오층이 상기 저굴절률층에 접하여 형성되어 있어도 된다.

[0031] (14) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 밀착층이 금속 또는 금속의 산화물을 포함해도 된다.

[0032] (15) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 밀착층 및 상기 광학 기능층이 스퍼터링에 의해 형성된 것이어도 된다.

[0033] (16) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 방오성 재료가 불소계 유기 화합물을 포함해도 된다.

[0034] (17) 상기 양태에 관련된 광학 적층체는, 상기 투명 기재와 상기 밀착층 사이에, 추가로 하드 코트층을 구비해도 된다.

[0035] (18) 본 발명의 제 4 양태에 관련된 물품은, 상기 양태에 관련된 광학 적층체를 구비해도 된다.

[0036] (19) 본 발명의 제 5 양태에 관련된 광학 적층체의 제조 방법은, 상기 양태에 관련된 광학 적층체의 제조 방법으로서, 0.5 Pa 미만의 진공도로 저굴절률층을 성막하는 공정과, 1.0 Pa 미만의 진공도로 고굴절률층을 성막하는 공정을 교대로 갖는 광학 기능층의 성막 공정과, 상기 광학 기능층의 표면을 글로 방전으로 표면 처리하는 글로 방전 처리 공정과, 상기 광학 기능층의 일면측에, 진공 증착에 의해 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어지는 상기 방오층을 형성하는 방오층 형성 공정을 갖는다.

[0037] (20) 상기 양태에 관련된 광학 적층체의 제조 방법은, 스퍼터링에 의해 상기 광학 기능층을 형성하는 광학 기능층 형성 공정을 갖고, 상기 광학 기능층 형성 공정과 상기 방오층 형성 공정을 감압하에서 연속해서 실시해도 된다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 의하면, 내구성이 우수한 방오층을 구비한 광학 적층체, 및 이것을 구비한 물품, 광학 적층체의 제조 방법을 제공하는 것이 가능해진다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1 은, 본 실시형태의 광학 적층체의 일례를 나타낸 단면도이다.

도 2 는, 본 실시형태의 광학 적층체의 다른 예를 나타낸 단면도이다.

도 3 은, 본 실시형태의 광학 적층체의 다른 예를 나타낸 단면도이다.

도 4 는, 본 실시형태의 광학 적층체의 제조 방법에 사용할 수 있는 제조 장치의 일례를 설명하기 위한 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 실시형태에 대해, 도면을 적절히 참조하면서 상세하게 설명한다. 이하의 설명에서 사용하는 도면은, 본 발명의 특징을 알기 쉽게 하기 위해서 편의상 특징이 되는 부분을 확대하여 나타내고 있는 경우가 있고, 각 구성 요소의 치수 비율 등은 실제와는 상이한 경우가 있다. 이하의 설명에 있어서 예시되는 재질, 치수 등은 일례로서, 본 발명은 그것들에 한정되는 것은 아니며, 그 효과를 발휘하는 범위에서 적절히 변경하여 실시하는 것이 가능하다.

[0041] [광학 적층체]

[0042] 도 1 은, 본 실시형태의 광학 적층체의 일례를 설명하기 위한 단면도이다.

[0043] 도 1 에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태의 광학 적층체 (101) 는, 투명 기재 (11) 와, 밀착층 (13) 과, 광학 기능층 (14) 과, 방오층 (15) 이 순서대로 적층되어 이루어지는 것이다.

[0044] 밀착층 (13) 은, 밀착을 발현시키는 층이다.

[0045] 광학 기능층 (14) 은, 광학 기능을 발현시키는 층이다. 광학 기능이란, 광의 성질인 반사와 투과, 굴절을 컨트롤하는 기능이고, 예를 들어, 반사 방지 기능, 선택 반사 기능, 렌즈 기능 등을 들 수 있다.

[0046] 광학 기능층 (14) 은, 반사 방지층 및 선택 반사층에서 선택되는 어느 1 종을 포함하는 것이 바람직하다. 반사 방지층, 선택 반사층으로는, 공지된 것을 사용할 수 있다. 반사 방지층, 선택 반사층은, 모두 단층이어도 되고, 복수의 층의 적층체여도 된다.

[0047] 도 2 는, 본 실시형태의 광학 적층체의 다른 예를 나타낸 단면도이다.

[0048] 도 2 에 나타내는 광학 적층체 (102) 는, 투명 기재 (11) 와, 하드 코트층 (12) 과, 밀착층 (13) 과, 광학 기능층 (14) 과, 방오층 (15) 이 순서대로 적층되어 이루어지는 것이다.

[0049] 밀착층 (13) 은, 밀착을 발현시키는 층이다.

[0050] 광학 기능층 (14) 은, 광학 기능을 발현시키는 층이다. 광학 기능이란, 광의 성질인 반사와 투과, 굴절을 컨트롤하는 기능이고, 예를 들어, 반사 방지 기능, 선택 반사 기능, 렌즈 기능 등을 들 수 있다.

[0051] 광학 기능층 (14) 은, 반사 방지층 및 선택 반사층에서 선택되는 어느 1 종을 포함하는 것이 바람직하다. 반사 방지층 및 선택 반사층으로는, 공지된 것을 사용할 수 있다. 반사 방지층, 선택 반사층은, 모두 단층이어도 되고, 복수의 층의 적층체여도 된다.

[0052] 도 3 은, 본 실시형태의 광학 적층체의 다른 예를 나타낸 단면도이다.

[0053] 도 3 에 나타내는 광학 적층체 (101) 는, 도 2 에 나타내는 광학 적층체 (102) 에 있어서의 광학 기능층 (14) 으로서, 반사 방지층이 형성되어 있는 것이다. 광학 기능층 (14) (반사 방지층) 은, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 저굴절률층 (14b) 과 고굴절률층 (14a) 이 교대로 적층된 적층체로 이루어진다. 도 2 에 나타내는 광학 기능층 (14) 은, 투명 기재 (11) 측으로부터 순서대로, 하드 코트층 (12), 밀착층 (13), 고굴절률층 (14a), 저굴절률층 (14b), 고굴절률층 (14a), 저굴절률층 (14b), 방오층 (15) 이 이 순서로 적층된 것이다. 따라서, 방오층 (15) 은, 광학 기능층 (14) 이 갖는 저굴절률층 (14b) 에 접하고 있다.

[0054] 투명 기재 (11) 는, 가시광역의 광을 투과 가능한 투명 재료로 형성되면 된다. 예를 들어, 투명 기재 (11)

로서, 플라스틱 필름이 바람직하게 사용된다. 플라스틱 필름의 구성 재료의 구체예로는, 폴리에스테르계 수지, 아세테이트계 수지, 폴리에테르술폰계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리이미드계 수지, 폴리올레핀계 수지, (메트)아크릴계 수지, 폴리염화비닐계 수지, 폴리염화비닐리덴계 수지, 폴리스티렌계 수지, 폴리비닐알코올계 수지, 폴리아릴레이트계 수지, 폴리페닐렌술파이드계 수지를 들 수 있다.

[0055] 또한, 본 발명에서 말하는 「투명 재료」 란, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 사용 파장역의 광의 투과율이 80 % 이상의 재료인 것을 말한다.

[0056] 또, 본 실시형태에 있어서 「(메트)아크릴」 은, 메타크릴 및 아크릴을 의미한다.

[0057] 광학 특성을 현저하게 저해하지 않는 한, 투명 기재 (11) 에는 보강 재료가 포함되어 있어도 된다. 보강 재료는, 예를 들어, 셀룰로오스 나노 파이버, 나노 실리카 등이다. 특히, 폴리에스테르계 수지, 아세테이트계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리올레핀계 수지가, 보강 재료로서, 바람직하게 사용된다. 구체적으로는, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 기재가, 보강 재료로서, 바람직하게 사용된다.

[0058] 또, 투명 기재 (11) 에는, 무기 기재인 유리 필름을 사용할 수도 있다.

[0059] 플라스틱 필름이 TAC 기재이면, 그 일면측에 하드 코트층 (12) 을 형성했을 때, 하드 코트층 (12) 을 구성하는 성분의 일부가 침투하여 이루어지는 침투층이 형성된다. 그 결과, 투명 기재 (11) 와 하드 코트층 (12) 의 밀착성이 양호해짐과 함께, 서로의 층간의 굴절률차에서 기인한 간섭 무늬의 발생을 억제할 수 있다.

[0060] 투명 기재 (11) 는, 광학적 기능 및/또는 물리적 기능이 부여된 필름이어도 된다. 광학적 및/또는 물리적인 기능을 갖는 필름의 예로는, 편광판, 위상차 보상 필름, 열선 차단 필름, 투명 도전 필름, 휘도 향상 필름, 배리어성 향상 필름 등을 들 수 있다.

[0061] 투명 기재 (11) 의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 25 ㎛ 이상인 것이 바람직하다. 투명 기재 (11) 의 막두께는, 40 ㎛ 이상인 것이 보다 바람직하다.

[0062] 투명 기재 (11) 의 두께가 25 ㎛ 이상이면, 기재 자체의 강성이 확보되어, 광학 적층체 (10) 에 응력이 가해져도 주름이 잘 발생하지 않게 된다. 또, 투명 기재 (11) 의 두께가 25 ㎛ 이상이면, 투명 기재 (11) 상에 하드 코트층 (12) 을 연속적으로 형성해도, 주름이 잘 발생하지 않아 제조상의 염려가 적어 바람직하다. 투명 기재 (11) 의 두께가 40 ㎛ 이상이면, 보다 한층 주름이 잘 발생하지 않아, 바람직하다.

[0063] 제조시에 있어서, 롤로 실시하는 경우, 투명 기재 (11) 의 두께는, 1000 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 600 ㎛ 이하인 것이 보다 바람직하다. 투명 기재 (11) 의 두께가 1000 ㎛ 이하이면, 제조 도중의 광학 적층체 (10) 및 제조 후의 광학 적층체 (10) 를 롤상으로 권부하기 쉬워, 효율적으로 광학 적층체 (10) 를 제조할 수 있다. 또, 투명 기재 (11) 의 두께가 1000 ㎛ 이하이면, 광학 적층체 (10) 의 박막화, 경량화가 가능해진다. 투명 기재 (11) 의 두께가 600 ㎛ 이하이면, 보다 효율적으로 광학 적층체 (10) 를 제조할 수 있음과 함께, 보다 더 나은 박막화, 경량화가 가능해져, 바람직하다.

[0064] 투명 기재 (11) 는, 표면에 미리 스퍼터링, 코로나 방전, 자외선 조사, 전자선 조사, 화성, 산화 등의 에칭 처리 및/또는 하도 처리가 실시되어 있어도 된다. 이들 처리가 미리 실시되어 있음으로써, 투명 기재 (11) 상에 형성되는 하드 코트층 (12) 과의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또, 투명 기재 (11) 상에 하드 코트층 (12) 을 형성하기 전에, 필요에 따라, 투명 기재 (11) 의 표면에 대해 용제 세정, 초음파 세정 등을 실시함으로써, 투명 기재 (11) 의 표면을 제진, 청정화시켜 두는 것도 바람직하다.

[0065] 하드 코트층 (12) 으로는, 공지된 것을 사용할 수 있다. 하드 코트층 (12) 은, 바인더 수지만으로 이루어지는 것이어도 되고, 바인더 수지와 함께, 투명성을 저해하지 않는 범위에서 필러를 포함하는 것이어도 된다. 필러로는, 유기물로 이루어지는 것을 사용해도 되고, 무기물로 이루어지는 것을 사용해도 되고, 유기물 및 무기물로 이루어지는 것을 사용해도 된다.

[0066] 하드 코트층 (12) 에 사용되는 바인더 수지로는, 투명성의 것이 바람직하고, 예를 들어, 자외선, 전자선에 의해 경화되는 수지인 전리 방사선 경화형 수지, 열가소성 수지, 열경화성 수지 등을 사용할 수 있다.

[0067] 하드 코트층 (12) 의 바인더 수지에 사용하는 전리 방사선 경화형 수지로는, 에틸(메트)아크릴레이트, 에틸헥실(메트)아크릴레이트, 스티렌, 메틸스티렌, N-비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0068] 또, 2 이상의 불포화 결합을 갖는 전리 방사선 경화형 수지인 화합물로는, 예를 들어, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디프로필렌

글리콜디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨옥타(메트)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨데카(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산트리(메트)아크릴레이트, 이소시아누르산디(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르트리(메트)아크릴레이트, 폴리에스테르디(메트)아크릴레이트, 비스페놀디(메트)아크릴레이트, 디글리세린테트라(메트)아크릴레이트, 아다만틸디(메트)아크릴레이트, 이소보로닐디(메트)아크릴레이트, 디시클로펜탄디(메트)아크릴레이트, 트리시클로데칸디(메트)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메트)아크릴레이트 등의 다관능 화합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트 (PETA), 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 (DPHA) 및 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트 (PETTA) 가 바람직하게 사용된다. 또한, 「(메트)아크릴레이트」 는, 메타크릴레이트 및 아크릴레이트를 가리키는 것이다. 또, 전리 방사선 경화형 수지로서, 상기 서술한 화합물을 PO (프로필렌옥사이드), EO (에틸렌옥사이드), CL (카프로락톤) 등으로 변성한 것도 사용할 수 있다.

[0069] 하드 코트층 (12) 의 바인더 수지에 사용하는 열가소성 수지로는, 예를 들어, 스티렌계 수지, (메트)아크릴계 수지, 아세트산비닐계 수지, 비닐에테르계 수지, 할로겐 함유 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리카보네이트계 수지, 폴리에스테르계 수지, 폴리아미드계 수지, 셀룰로오스 유도체, 실리콘계 수지 및 고무 또는 엘라스토머 등을 들 수 있다. 상기 열가소성 수지는, 비결정성이고, 또한 유기 용매 (특히 복수의 폴리머, 경화성 화합물을 용해 가능한 공통 용매) 에 가용인 것이 바람직하다. 특히, 투명성 및 내후성이라는 관점에서, 스티렌계 수지, (메트)아크릴계 수지, 지환식 올레핀계 수지, 폴리에스테르계 수지, 셀룰로오스 유도체 (셀룰로오스에스테르류 등) 등이 바람직하다.

[0070] 하드 코트층 (12) 의 바인더 수지에 사용하는 열경화성 수지로는, 예를 들어, 페놀 수지, 우레아 수지, 디알릴프탈레이트 수지, 멜라민 수지, 구아나민 수지, 불포화 폴리에스테르 수지, 폴리우레탄 수지, 에폭시 수지, 아미노알키드 수지, 멜라민-우레아 공축합 수지, 규소 수지, 폴리실록산 수지 (바구니상, 래더상 등의 이른바 실세스퀴옥산 등을 포함한다) 등을 들 수 있다.

[0071] 하드 코트층 (12) 은, 유기 수지와 무기 재료를 포함하고 있어도 되고, 유기 무기 하이브리드 재료여도 된다. 일례로는, 졸 겔법으로 형성된 것을 들 수 있다. 무기 재료로는, 예를 들어, 실리카, 알루미나, 지르코니아, 티타니아를 들 수 있다. 유기 재료로는, 예를 들어, 아크릴 수지를 들 수 있다.

[0072] 하드 코트층 (12) 에 포함되는 필러는, 방현성, 후술하는 광학 기능층 (14) 과의 밀착성, 안티 블로킹성의 관점에서, 광학 적층체 (10) 의 용도에 따라 여러 가지 것을 선택할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들어, 실리카 (Si 의 산화물) 입자, 알루미나 (산화알루미늄) 입자, 유기 미립자 등 공지된 것을 사용할 수 있다.

[0073] 하드 코트층 (12) 은, 예를 들어, 바인더 수지와, 필러로서의 실리카 입자 및/또는 알루미나 입자를 포함하는 것이어도 된다. 하드 코트층 (12) 중에, 필러로서 실리카 입자 및/또는 알루미나 입자가 분산되어 있음으로써, 하드 코트층 (12) 의 표면에 미세한 요철을 형성할 수 있다. 이들 실리카 입자 및/또는 알루미나 입자는, 하드 코트층 (12) 의 광학 기능층 (14) 측의 표면에 노출되어 있어도 된다. 이 경우, 하드 코트층 (12) 의 바인더 수지와, 광학 기능층 (14) 이 강하게 접합된다. 이 때문에, 하드 코트층 (12) 과 광학 기능층 (14) 의 밀착성이 향상되어, 하드 코트층 (12) 의 경도가 높아짐과 함께, 광학 적층체 (10) 의 내찰상성이 양호해진다.

[0074] 하드 코트층 (12) 의 필러의 평균 입자경은, 예를 들어, 800 ㎚ 이하, 바람직하게는 780 ㎚ 이하, 더욱 바람직하게는 100 ㎚ 이하이다. 당해 사이즈의 필러로서 예를 들어, 실리카 입자, 알루미나 입자 등이 바람직하게 사용된다. 필러의 입자경을 당해 범위 내로 하면, 광학 적층체 (10) 전체의 헤이즈값은 2 % 이하가 된다. 헤이즈가 2 % 이하인 광학 적층체 (10) 는 투명도가 높고, 이른바 클리어형의 반사 방지 필름이 된다.

[0075] 하드 코트층 (12) 의 필러의 평균 입자경은, 예를 들어, 0.5 ㎛ 이상이어도 된다. 당해 사이즈의 필러로서 예를 들어, 아크릴 수지 등의 유기 미립자가 바람직하게 사용된다. 필러의 입자경을 당해 범위 내로 하면, 광학 적층체 (10) 전체의 헤이즈값은 2 % 초과가 된다. 헤이즈가 2 % 초과인 광학 적층체 (10) 는 방현성을 갖고, 이른바 안티글레어 (AG) 형의 반사 방지 필름이 된다. 이 경우에 있어서도, 필러의 평균 입자경은, 10 ㎛ 이하인 것이 바람직하고, 5 ㎛ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3 ㎛ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0076] 하드 코트층 (12) 에 함유되는 필러로서, 하드 코트층 (12) 에 강인성을 부여하기 위해서, 광학 특성을 저해하지 않는 범위에서, 각종 보강재를 사용할 수 있다. 보강재로는, 예를 들어, 셀룰로오스 나노 파이버를 들 수 있다.

[0077] 하드 코트층 (12) 의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 0.5 ㎛ 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 ㎛ 이상이다. 하드 코트층 (12) 의 두께는, 100 ㎛ 이하인 것이 바람직하다. 하드 코트층 (12) 의 두께가 0.5 ㎛ 이상이면, 충분한 경도가 얻어지기 때문에, 제조상의 긁힌 흠집이 잘 발생하지 않게 된다. 또, 하드 코트층 (12) 의 두께가 100 ㎛ 이하이면, 광학 적층체 (10) 의 박막화, 경량화가 가능해진다. 또, 하드 코트층 (12) 의 두께가 100 ㎛ 이하이면, 제조 도중의 광학 적층체 (10) 가 구부러졌을 때에 발생하는 하드 코트층 (12) 의 마이크로 크랙이 잘 발생하지 않아, 생산성이 양호해진다.

[0078] 하드 코트층 (12) 은, 단일의 층이어도 되고, 복수의 층이 적층된 것이어도 된다. 또, 하드 코트층 (12) 에는, 예를 들어, 자외선 흡수 성능, 대전 방지 성능, 굴절률 조정 기능, 경도 조정 기능 등 공지된 기능이 추가로 부여되어 있어도 된다.

[0079] 또, 하드 코트층 (12) 에 부여되는 기능은, 단일의 하드 코트층 중에 부여되어 있어도 되고, 복수의 층으로 분할하여 부여되어 있어도 된다.

[0080] 밀착층 (13) 은, 유기막인 투명 기재 (11) 또는 하드 코트층 (12) 과, 무기막인 광학 기능층 (14) 의 밀착을 양호하게 하기 위해서 형성하는 층이다. 도 3 에 나타내는 광학 적층체 (10) 에서는, 하드 코트층 (12) 과 광학 기능층 (14) 사이에, 밀착층 (13) 이 구비되어 있다. 밀착층 (13) 은, 하드 코트층 (12) 과 광학 기능층 (14) 을 밀착시키는 기능을 갖는다. 밀착층 (13) 은, 산소 결손 상태의 금속 산화물 혹은 금속으로 이루어지는 것임이 바람직하다. 산소 결손 상태의 금속 산화물이란, 화학량론 조성보다 산소수가 부족한 상태의 금속 산화물을 말한다. 산소 결손 상태의 금속 산화물로는, 예를 들어, SiOx, AlOx, TiOx, ZrOx, CeOx, MgOx, ZnOx, TaOx, SbOx, SnOx, MnOx 등을 들 수 있다. 또, 금속으로는, Si, Al, Ti, Zr, Ce, Mg, Zn, Ta, Sb, Sn, Mn, In 등을 들 수 있다. 밀착층 (13) 은, 예를 들어, SiOx 에 있어서의 x 가 0 을 초과하고 2.0 미만인 것이어도 된다. 또, 밀착층은 복수종의 금속 또는 금속 산화물의 혼합물로 형성되어 있어도 된다.

[0081] 밀착층의 두께는, 투명성과 광학 기능층의 밀착성을 유지하고, 양호한 광학 특성을 얻는 관점에서, 0 ㎚ 초과 20 ㎚ 이하인 것이 바람직하고, 1 ㎚ 이상 10 ㎚ 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0082] 광학 기능층 (14) 은, 반사 방지 기능을 발현시키는 적층체이다. 도 3 에 나타내는 광학 기능층 (14) 은, 밀착층 (13) 측으로부터 순서대로 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 이 교대로 적층된 합계 4 층의 적층체이다. 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 의 층수는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 고굴절률층 (14a) 및 저굴절률층 (14b) 의 층수는, 임의의 층수로 할 수 있다.

[0083] 도 3 에 나타내는 광학 적층체 (10) 에서는, 광학 기능층 (14) 이, 저굴절률층 (14b) 과 고굴절률층 (14a) 이 교대로 적층된 적층체로 이루어지는 것이기 때문에, 방오층 (15) 측으로부터 입사한 광이 광학 기능층 (14) 에 의해 확산된다. 따라서, 방오층 (15) 측으로부터 입사한 광이, 일방향으로 반사되는 것을 방지하는 반사 방지 기능이 얻어진다.

[0084] 저굴절률층 (14b) 은, 예를 들어, 금속의 산화물을 포함한다. 저굴절률층 (14b) 은, 입수의 용이함과 비용의 점에서 Si 의 산화물을 포함해도 되고, SiO_2 (Si 의 산화물) 등을 주성분으로 한 층인 것이 바람직하다. SiO_2 단층막은, 무색 투명하다. 본 실시형태에 있어서, 저굴절률층 (14b) 의 주성분이란, 저굴절률층 (14b) 중에 50 질량% 이상 포함되는 성분인 것을 의미한다.

[0085] 저굴절률층 (14b) 이 Si 의 산화물을 주성분으로 한 층인 경우, 50 질량% 미만의 다른 원소를 포함해도 된다. Si 의 산화물과는 다른 원소의 함유량은, 바람직하게는 10 % 이하이다. 다른 원소로는, 예를 들어, 내구성 향상의 목적으로 Na, 경도 향상의 목적으로 Zr, Al, 또 N, 내알칼리성 향상의 목적으로, Zr, Al 을 함유할 수 있다.

[0086] 저굴절률층 (14b) 의 굴절률은, 바람직하게는 1.20 ~ 1.60 이고, 보다 바람직하게는 1.30 ~ 1.50 이다. 저굴절률층 (14b) 에 사용되는 유전체로는, 불화마그네슘 (MgF_2, 굴절률 1.38) 등을 들 수 있다.

[0087] 고굴절률층 (14a) 의 굴절률은, 바람직하게는 2.00 ~ 2.60 이고, 보다 바람직하게는 2.10 ~ 2.45 이다. 고굴절률층 (14a) 에 사용되는 유전체로는, 오산화니오브 (Nb_2O_5, 굴절률 2.33), 산화티탄 (TiO_2, 굴절률 2.33

~ 2.55), 산화텅스텐 (WO_3, 굴절률 2.2), 산화세륨 (CeO_2, 굴절률 2.2), 오산화탄탈 (Ta_2O_5, 굴절률 2.16), 산화아연 (ZnO, 굴절률 2.1), 산화인듐주석 (ITO, 굴절률 2.06), 산화지르코늄 (ZrO_2, 굴절률 2.2) 등을 들 수 있다.

[0088] 고굴절률층 (14a) 에 도전 특성을 부여하고자 하는 경우, 예를 들어, ITO, 산화인듐산화아연 (IZO) 을 선택할 수 있다.

[0089] 광학 기능층 (14) 은, 예를 들어, 고굴절률층 (14a) 으로서 오산화니오브 (Nb_2O_5, 굴절률 2.33) 로 이루어지는 것을 사용하고, 저굴절률층 (14b) 으로서 SiO_2 로 이루어지는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0090] 저굴절률층 (14b) 의 막두께는, 1 ㎚ 이상 200 ㎚ 이하의 범위이면 되고, 반사 방지 기능을 필요로 하는 파장역에 따라 적절히 선택된다.

[0091] 고굴절률층 (14a) 의 막두께는, 예를 들어, 1 ㎚ 이상 200 ㎚ 이하이면 되고, 반사 방지 기능을 필요로 하는 파장역에 따라 적절히 선택된다.

[0092] 고굴절률층 (14a) 및 저굴절률층 (14b) 의 막두께는, 각각 광학 기능층 (14) 의 설계에 따라 적절히 선택할 수 있다.

[0093] 예를 들어, 밀착층 (13) 측으로부터 순서대로, 5 ~ 50 ㎚ 의 고굴절률층 (14a), 10 ~ 80 ㎚ 의 저굴절률층 (14b), 20 ~ 200 ㎚ 의 고굴절률층 (14a), 50 ~ 200 ㎚ 의 저굴절률층 (14b) 으로 할 수 있다.

[0094] 광학 기능층 (14) 을 형성하고 있는 층 중, 방오층 (15) 측에는, 저굴절률층 (14b) 이 배치되어 있다. 광학 기능층 (14) 의 저굴절률층 (14b) 이 방오층 (15) 과 접하고 있는 경우, 광학 기능층 (14) 의 반사 방지 성능이 양호해지기 때문에, 바람직하다.

[0095] 방오층 (15) 은, 광학 기능층 (14) 의 최외면에 형성되고, 광학 기능층 (14) 의 오손을 방지한다. 또, 방오층 (15) 은, 터치 패널 등에 적용할 때, 내마모성에 의해 광학 기능층 (14) 의 손모 (損耗) 를 억제한다.

[0096] 본 실시형태의 방오층 (15) 은, 방오성 재료를 증착시킨 증착막으로 이루어진다. 본 실시형태에서는, 방오층 (15) 은, 광학 기능층 (14) 을 구성하는 저굴절률층 (14b) 의 일면에, 방오성 재료로서 불소계 유기 화합물을 진공 증착함으로써 형성된다. 본 실시형태에서는, 방오성 재료가, 불소계 유기 화합물을 포함하기 때문에, 보다 한층 내마찰성 및 내알칼리성이 양호한 광학 적층체 (10) 가 된다.

[0097] 방오층 (15) 을 구성하는 불소계 유기 화합물로는, 불소 변성 유기기와, 반응성 실릴기 (예를 들어, 알콕시실란) 로 이루어지는 화합물이 바람직하게 사용된다. 시판품으로는, 옵툴 DSX (다이킨 주식회사 제조), KY-100 시리즈 (신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 등을 들 수 있다.

[0098] 방오층 (15) 을 구성하는 불소계 유기 화합물로서, 불소계 유기 화합물로는, 불소 변성 유기기와, 반응성 실릴기 (예를 들어, 알콕시실란) 로 이루어지는 화합물을 사용하고, 방오층 (15) 에 접하는 광학 기능층 (14) 의 저굴절률층 (14b) 으로서, SiO_2 로 이루어지는 것을 사용한 경우, 불소계 유기 화합물의 골격인 실란올기와 SiO_2 사이에서 실록산 결합이 형성된다. 이 때문에, 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 의 밀착성이 양호해져, 바람직하다.

[0099] 방오층 (15) 의 광학 두께는, 1 ㎚ 이상, 20 ㎚ 이하의 범위이면 되고, 바람직하게는 2.5 ㎚ 이상, 10 ㎚ 이하의 범위이다. 방오층 (15) 의 두께가 1 ㎚ 이상이면, 광학 적층체 (10) 를 터치 패널 용도 등에 적용했을 때, 내마모성을 충분히 확보할 수 있다. 또 방오층 (15) 의 두께가 3 ㎚ 이상이면, 광학 적층체 (10) 의 내액성 등이 향상된다. 또, 방오층 (15) 의 두께가 20 ㎚ 이하이면, 증착에 필요로 하는 시간이 단시간에 끝나, 효율적으로 제조할 수 있다.

[0100] 방오층 (15) 의 표면 조도 Ra 는, 광학 적층체의 용도나 구성에 따라 상이하다. 예를 들어 방현 기능을 갖지 않는 투명한 반사 방지층 (클리어형의 반사 방지 필름) 인 경우에는, 방오층 (15) 의 표면 조도 Ra 는, 예를 들어 3 ㎚ 이상인 것 바람직하고, 5 ㎚ 이상이 더욱 바람직하다. 상한은 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 내찰상성의 점에서는 10 ㎚ 이하인 것이 바람직하다. 한편, 방현 기능을 갖는 반사 방지층 (AG 형의 반사 방지 필름) 인 경우에는, 예를 들어 10 ㎚ 이상인 것이 바람직하고, 30 ㎚ 이상인 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는 방오층 (15) 의 표면 조도 Ra 는, 광학 기능층 (14) 의 표면 조도를 반영한다. 또한, 내찰상성 시험 등의 시험을 실시하기 전의 값이다.

[0101] 방오층 (15) 은, 광학 적층체의 용도나 구성에 따라 상이하다. 예를 들어, 광학 적층체가 방현 기능을 갖는 반사 방지층 (AG 형의 반사 방지 필름) 인 경우에는, 방오층 (15) 의 요소의 평균 길이 RSm 은, 예를 들어, 55 ㎚ 이상인 것이 바람직하고, 90 ㎚ 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서 말하는 방오층의 요소의 평균 길이 RSm 은, 광학 기능층 (14) 의 요소의 평균 길이를 반영한다. 또한, 여기서 말하는 방오층 (15) 의 요소의 평균 길이 RSm 은, 내찰상성 시험을 실시하기 전의 값이다.

[0102] 방오층 (15) 은, 필요에 따라, 광 안정제, 자외선 흡수제, 착색제, 대전 방지제, 활제, 레벨링제, 소포제, 산화 방지제, 난연제, 적외선 흡수제, 계면 활성제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다.

[0103] 증착에 의해 형성된 방오층 (15) 은, 광학 기능층 (14) 과 화학 결합의 형성이나 광학 기능층의 조도에 의한 앵커 효과에 의해 강고하게 결합하여, 공극이 적고 치밀하다. 이로써, 본 실시형태의 방오층 (15) 은, 방오성 재료의 도포 등 종래의 방법에 의해 형성된 방오층과는 달리, 양호한 특성을 나타낸다.

[0104] 예를 들어, 본 실시형태의 클리어형의 광학 적층체 (10) 의 방오층 (15) 은, 이하의 특성을 갖는다.

[0105] (1) 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시키는 것에 의한 찰상성 시험 후의 물에 대한 접촉각차가 12° 이하이다.

[0106] (2) 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시키는 것에 의한 찰상성 시험 후의 물에 대한 접촉각이 109° 이상이다.

[0107] (3) 웨이스트 (부직포 와이퍼) 를 4000 회 왕복시키는 것에 의한 찰상성 시험 후의 물에 대한 접촉각이 100° 이상이다.

[0108] (4) 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시키는 것에 의한 찰상성 시험 전후의 SCI (Specular Component Include, 정반사광을 고려에 넣은 반사색의 측정 방법) 에 의한 하기 식 (3) 으로 나타내는 $L^*a^*b^*$ 값의 변화량 (ΔE 값) 이 3.0 이하이다.

수학식 1

[0109] $$\Delta E=\Delta(L^*a^*b^*)=\sqrt{(L1^*-L0^*)^2+(a1^*-a0^*)^2+(b1^*-b0^*)^2} \quad \cdots \text{식 (3)}$$

[0110] (식 (3) 중, $L0^*$, $a0^*$, $b0^*$ 는, 찰상성 시험 전의 값이고, $L1^*$, $a1^*$, $b1^*$ 는, 찰상성 시험 후의 값이다.)

[0111] (5) 스틸 울을 500 회 수평 왕복 운동시키는 것에 의한 찰상성 시험 전후의 SCE (Specular Component Exclude, 정반사광을 고려에 넣지 않은 반사색의 측정법) 에 의한 하기 식 (4) 로 나타내는 $L^*a^*b^*$ 값의 변화량 (ΔE 값) 이 0.5 이하이다.

수학식 2

[0112] $$\Delta E=\Delta(L^*a^*b^*)=\sqrt{(L1^*-L0^*)^2+(a1^*-a0^*)^2+(b1^*-b0^*)^2} \quad \cdots \text{식 (4)}$$

[0113] (식 (4) 중, $L0^*$, $a0^*$, $b0^*$ 는, 찰상성 시험 전의 값이고, $L1^*$, $a1^*$, $b1^*$ 는, 찰상성 시험 후의 값이다.)

[0114] (6) 농도 0.1 mol/L 의 NaOH 용액 (액온 55 ℃) 에 4 시간 침지 후의 형광 X 선 분석법 (XRF) 에 의해 측정한 불소 잔존율이 85 % 이상이다.

[0115] (7) 웨이스트 (부직포 와이퍼) 를 4000 회 왕복시키는 것에 의한 찰상성 시험 전후의 물에 대한 접촉각차가 12° 이하이다.

[0116] (8) 불소계 용제 중에서 40 KHz, 240 W 로 10 분간 초음파를 인가한 후의 형광 X 선 분석법 (XRF) 에 의해 측정한 불소 잔존율이 70 % 이상이다.

[0117] (9) 수증기 투과율이 1.5 g/(㎡ · 1 day) 이하이다.

[0118] 또 예를 들어, 본 실시형태의 AG 형의 광학 적층체 (10) 의 방오층 (15) 은, 이하의 특성을 갖는다.

[0119] (1) 웨이스트 (부직포 와이퍼) 를 4000 회 왕복시키는 것에 의한 찰상성 시험 전후의 물에 대한 접촉각차가 7° 이하이다.

[0120] (2) 농도 0.1 mol/L 의 NaOH 용액 (액온 55 ℃) 에 4 시간 침지 후의 상기 식 (2) 로 나타내는 $L^*a^*b^*$ 값의 변화량 (ΔE 값) 이 5.0 이하이다.

[0121] (3) 농도 0.1 mol/L 의 NaOH 용액 (액온 55 ℃) 에 4 시간 침지 후의 형광 X 선 분석법 (XRF) 에 의해 측정한 불소 잔존율이 90 % 이상이다.

[0122] (4) 불소계 용제 중에서 40 KHz, 240 W 로 10 분간 초음파를 인가한 후의 형광 X 선 분석법 (XRF) 에 의해 측정한 불소 잔존율이 75 % 이상이다.

[0123] (5) 수증기 투과율이 1.5 g/(㎡ · 1 day) 이하이다.

[0124] 증착에 의해 형성한 본 실시형태의 방오층 (15) 을 구비한 광학 적층체 (10) 는, 도포에 의해 형성한 방오층과 비교하여, 공극이 적고 치밀하게 형성되어 있다. 또, 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 에서는, 방오층 (15) 이, 방오층 (15) 과 접하는 저굴절률층 (14b) 에 대해 강고하게 접합되어 있다. 따라서, 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 는, 가시광 투과성이 우수하고, 반복 마찰에 대해 높은 내마모성을 유지할 수 있음과 함께, 내알칼리성에 대해서도 높은 내성을 유지할 수 있다.

[0125] [광학 적층체의 제조 방법]

[0126] 도 3 에 나타내는 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 는, 예를 들어, 이하에 나타내는 방법에 의해 제조할 수 있다.

[0127] 본 실시형태에서는, 광학 적층체 (10) 의 제조 방법의 일례로서, 롤상으로 권부된 투명 기재 (11) 를 사용하여 광학 적층체 (10) 를 제조하는 경우를 예로 들어 설명한다.

[0128] 먼저, 롤상으로 권부된 투명 기재 (11) 를 권출한다. 그리고, 공지된 방법에 의해 투명 기재 (11) 상에 하드 코트층 (12) 이 되는 재료를 포함하는 슬러리를 도포하고, 하드 코트층 (12) 이 되는 재료에 대응하는 공지된 방법에 의해 경화시킨다. 이에 따라, 하드 코트층 (12) 을 형성한다 (하드 코트층 형성 공정). 그 후, 표면에 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를, 공지된 방법에 의해 롤상으로 권취한다.

[0129] 다음으로, 하드 코트층 (12) 상에, 밀착층 (13) 을 형성하는 밀착층 형성 공정, 및 광학 기능층 (14) 을 형성하는 광학 기능층 형성 공정을 실시한다. 그 후, 광학 기능층 (14) 상에 방오층 (15) 을 형성하는 방오층 형성 공정을 실시한다. 본 실시형태에서는, 광학 기능층 형성 공정 전에, 하드 코트층 (12) 의 표면을 처리하는 제 1 표면 처리 공정을 실시하고 나서, 밀착층 형성 공정 및 광학 기능층 형성 공정을 실시하는 것이 바람직하다. 또, 본 실시형태에서는, 광학 기능층 형성 공정 후에, 광학 기능층 (14) 의 표면을 처리하는 제 2 표면 처리 공정을 실시하고 나서, 방오층 형성 공정을 실시하는 것이 바람직하다.

[0130] 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 의 제조 방법에 있어서, 제 1 표면 처리 공정과 밀착층 형성 공정과 광학 기능층 형성 공정과 제 2 표면 처리 공정과 방오층 형성 공정은, 제조 도중의 광학 적층체를 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 실시하는 것이 바람직하다. 제 1 표면 처리 공정과 밀착층 형성 공정과 광학 기능층 형성 공정과 제 2 표면 처리 공정과 방오층 형성 공정을, 제조 도중의 광학 적층체를 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 실시하는 경우, 예를 들어, 스퍼터링 장치로서 특허문헌 4 에 기재된 박막 형성 장치를 구비한 장치 등을 사용할 수 있다.

[0131] 본 실시형태의 광학 적층체의 제조 방법에 사용할 수 있는 제조 장치로는, 구체적으로는, 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 를 들 수 있다.

[0132] 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 는, 롤 권출 장치 (4) 와, 전처리 장치 (2A) 와, 스퍼터링 장치 (1) 와, 전처리 장치 (2B) 와, 증착 장치 (3) 와, 롤 권취 장치 (5) 를 구비하고 있다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 이들 장치 (4, 2A, 1, 2B, 3, 5) 는, 이 순서로 연결되어 있다. 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 는, 롤로부터 기재를 권출하고, 연결된 장치 (도 4 에서는, 전처리 장치 (2A), 스퍼터링 장치 (1), 전처리 장치 (2B), 증착 장치 (3)) 를 연속해서 통과시킨 후에 권취함으로써, 기재 상에 복수층을 연속적으로 형성하는 롤 투 롤 방식의 제조 장치이다.

[0133] 롤 투 롤 방식의 제조 장치를 사용하여 광학 적층체 (10) 를 제조하는 경우, 제조 도중의 광학 적층체 (10) 의

반송 속도 (라인 스피드) 는, 적절히 설정할 수 있다. 반송 속도는, 예를 들어, 0.5 ~ 20 m/min 으로 하는 것이 바람직하고, 0.5 ~ 10 m/min 으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0134] <롤 권출 장치>

[0135] 도 4 에 나타내는 롤 권출 장치 (4) 는, 내부가 소정의 감압 분위기로 된 챔버 (34) 와, 챔버 (34) 내의 기체를 배출하여 감압 분위기로 하는 1 개 또는 복수의 진공 펌프 (21) (도 4 에 있어서는 1 개) 와, 챔버 (34) 내에 설치된 권출 롤 (23) 및 가이드 롤 (22) 을 갖는다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 챔버 (34) 는, 스퍼터링 장치 (1) 의 챔버 (31) 와 전처리 장치 (2A) 를 통해서 연결되어 있다.

[0136] 권출 롤 (23) 에는, 표면에 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 가 권부되어 있다. 권출 롤 (23) 은, 소정의 반송 속도로, 표면에 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를 전처리 장치 (2A) 에 공급한다.

[0137] <전처리 장치 (2A)>

[0138] 도 4 에 나타내는 전처리 장치 (2A) 는, 내부가 소정의 감압 분위기로 된 챔버 (32) 와, 캔 롤 (26) 과, 복수 (도 4 에서는 2 개) 의 가이드 롤 (22) 과, 플라즈마 방전 장치 (42) 를 갖는다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 캔 롤 (26) 과, 가이드 롤 (22) 과, 플라즈마 방전 장치 (42) 는, 챔버 (32) 내에 설치되어 있다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 챔버 (32) 는, 스퍼터링 장치 (1) 의 챔버 (31) 와 연결되어 있다.

[0139] 캔 롤 (26) 및 가이드 롤 (22) 은, 소정의 반송 속도로, 롤 권출 장치 (4) 로부터 보내진 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를 반송하고, 하드 코트층 (12) 의 표면이 처리된 투명 기재 (11) 를 스퍼터링 장치 (1) 에 내보낸다.

[0140] 플라즈마 방전 장치 (42) 는, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 캔 롤 (26) 의 외주면과 소정의 간격으로 이간되어 대향 배치되어 있다. 플라즈마 방전 장치 (42) 는, 기체를 글로 방전에 의해 전리시킨다. 기체로는, 저렴하고 또한 불활성이며 광학 특성에 영향을 미치지 않는 것이 바람직하고, 예를 들어, 아르곤 가스, 산소 가스, 질소 가스, 헬륨 가스 등을 사용할 수 있다. 본 실시형태에서는, 기체로서, 아르곤 가스 또는 산소 가스를 사용하는 것이 바람직하다.

[0141] <스퍼터링 장치>

[0142] 도 4 에 나타내는 스퍼터링 장치 (1) 는, 내부가 소정의 감압 분위기로 된 챔버 (31) 와, 챔버 (31) 내의 기체를 배출하여 감압 분위기로 하는 1 개 또는 복수의 진공 펌프 (21) (도 4 에 있어서는 2 개) 와, 성막 롤 (25) 과, 복수 (도 4 에서는 2 개) 의 가이드 롤 (22) 과, 복수 (도 4 에 나타내는 예에서는 4 개) 의 성막부 (41) 를 갖는다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 성막 롤 (25) 과, 가이드 롤 (22) 과, 성막부 (41) 는, 챔버 (31) 내에 설치되어 있다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 챔버 (31) 는, 전처리 장치 (2B) 의 챔버 (32) 와 연결되어 있다.

[0143] 성막 롤 (25) 및 가이드 롤 (22) 은, 소정의 반송 속도로, 전처리 장치 (2A) 로부터 보내진 표면이 처리된 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를 반송하고, 하드 코트층 (12) 상에, 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 이 형성된 투명 기재 (11) 를 전처리 장치 (2B) 에 공급한다.

[0144] 도 4 에 나타내는 스퍼터링 장치 (1) 에서는, 성막 롤 (25) 상을 주행하는 투명 기재 (11) 의 하드 코트층 (12) 상에, 스퍼터링에 의해 밀착층 (13) 이 적층되고, 그 위에 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 이 교대로 적층되어, 광학 기능층 (14) 이 형성된다.

[0145] 성막부 (41) 는, 도 4 에 나타내는 바와 같이, 성막 롤 (25) 의 외주면과 소정의 간격으로 이간되어 대향 배치되고, 성막 롤 (25) 을 둘러싸도록 복수 형성되어 있다. 성막부 (41) 의 수는, 밀착층 (13) 과, 광학 기능층 (14) 을 형성하고 있는 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 의 합계 적층수에 따라 결정된다. 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 을 형성하고 있는 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 의 합계 적층수가 많기 때문에, 인접하는 성막부 (41) 간의 거리를 확보하기 어려운 경우에는, 챔버 (31) 내에 성막 롤 (25) 을 복수 형성하고, 각 성막 롤 (25) 의 주위에 성막부 (41) 를 배치해도 된다. 성막 롤 (25) 을 복수 형성하는 경우, 필요에 따라 추가로 가이드 롤 (22) 을 설치해도 된다. 성막 롤 (25) 과 성막부 (41) 가 형성된 챔버 (31) 를 복수대 연결해도 된다. 또, 인접하는 성막부 (41) 간의 거리를 확보하기 쉽게 하기 위해서, 성막 롤 (25) 의 직경을 적절히 변경해도 된다.

[0146] 각 성막부 (41) 에는, 각각 소정의 타깃 (도시 생략) 이 설치되어 있다. 타깃으로는, 공지된 구조에 의해, 전압이 인가되게 되어 있다. 본 실시형태에서는, 타깃의 근방에, 타깃에 소정의 반응성 가스 및 캐리어 가스를 소정의 유량으로 공급하는 가스 공급부 (도시 생략) 와, 타깃의 표면에 자장을 형성하는 공지된 자장 발생원 (도시 생략) 이 형성되어 있다.

[0147] 타깃의 재료, 및 반응성 가스의 종류 및 유량은, 성막부 (41) 와 성막 롤 (25) 사이를 통과함으로써 투명 기재 (11) 상에 형성되는 밀착층 (13), 고굴절률층 (14a), 저굴절률층 (14b) 의 조성에 따라 적절히 결정된다. 예를 들어, SiO_2 로 이루어지는 층을 형성하는 경우, 타깃으로서 Si 를 사용하고, 반응성 가스로서 O_2 를 사용한다. 또, 예를 들어, Nb_2O_5 로 이루어지는 층을 형성하는 경우, 타깃으로서 Nb 를 사용하고, 반응성 가스로서 O_2 를 사용한다. 저굴절률층 (14b) 은, 0.5 Pa 미만의 진공도로 성막하는 것이 바람직하고, 고굴절률층 (14a) 은, 1.0 Pa 미만의 진공도로 성막하는 것이 바람직하다. 이들 층을 당해 진공도로 성막하면, 광학 기능층 (14) 이 치밀해져, 수증기 투과율이 저하되고, 내구성 등이 향상된다.

[0148] 본 실시형태에서는, 성막 속도의 고속화의 관점에서, 스퍼터법으로서, 마그네트론 스퍼터법을 사용하는 것이 바람직하다.

[0149] 또한, 스퍼터법은, 마그네트론 스퍼터법에 한정되는 것은 아니며, 직류 글로 방전 또는 고주파에 의해 발생시킨 플라즈마를 이용하는 2 극 스퍼터 방식, 열음극을 부가하는 3 극 스퍼터 방식 등을 사용해도 된다.

[0150] 스퍼터링 장치 (1) 는, 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 이 되는 각 층을 성막한 후에, 광학 특성을 측정하는 측정부로서의 광학 모니터 (도시 생략) 를 구비한다. 이로써, 형성된 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 의 품질을 확인할 수 있다. 스퍼터링 장치 (1) 가, 예를 들어, 2 개 이상의 챔버를 갖는 경우, 각 챔버 내에 광학 모니터를 설치하는 것이 바람직하다.

[0151] 광학 모니터 (도시 생략) 로는, 예를 들어, 폭 방향으로 스캔 가능한 광학 헤드에 의해, 하드 코트층 (12) 상에 형성된 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 의 폭 방향의 광학 특성을 측정하는 것을 들 수 있다. 이와 같은 광학 모니터가 구비되어 있는 경우, 예를 들어, 광학 특성으로서 반사율의 피크 파장을 측정하고, 광학 두께로 환산함으로써, 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 의 폭 방향의 광학 두께 분포를 측정할 수 있다. 광학 모니터를 사용하여 광학 특성을 측정함으로써, 실시간으로 스퍼터 조건을 조정하면서, 최적인 광학 특성을 갖는 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 을 구비하는 광학 적층체 (10) 를 형성할 수 있다.

[0152] <전처리 장치 (2B)>

[0153] 도 4 에 나타내는 전처리 장치 (2B) 는, 내부가 소정의 감압 분위기로 된 챔버 (32) 와, 캔 롤 (26) 과, 복수 (도 4 에서는 2 개) 의 가이드 롤 (22) 과, 플라즈마 방전 장치 (42) 를 갖는다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 캔 롤 (26) 과, 가이드 롤 (22) 과, 플라즈마 방전 장치 (42) 는, 챔버 (32) 내에 설치되어 있다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 챔버 (32) 는, 증착 장치 (3) 의 챔버 (33) 와 연결되어 있다.

[0154] 캔 롤 (26) 및 가이드 롤 (22) 은, 소정의 반송 속도로, 스퍼터링 장치 (1) 로부터 보내진 광학 기능층 (14) 까지의 각 층이 형성된 투명 기재 (11) 를 반송하고, 광학 기능층 (14) 의 표면이 처리된 투명 기재 (11) 를 증착 장치 (3) 에 내보낸다.

[0155] 플라즈마 방전 장치 (42) 로는, 예를 들어, 전처리 장치 (2A) 와 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0156] <증착 장치>

[0157] 도 4 에 나타내는 증착 장치 (3) 는, 내부가 소정의 감압 분위기로 된 챔버 (33) 와, 챔버 (33) 내의 기체를 배출하여 감압 분위기로 하는 1 개 또는 복수의 진공 펌프 (21) (도 4 에 있어서는 1 개) 와, 복수 (도 4 에서는 4 개) 의 가이드 롤 (22) 과, 증착원 (43) 과, 가열 장치 (53) 를 갖는다. 도 4 에 나타내는 바와 같이, 가이드 롤 (22) 과, 증착원 (43) 은, 챔버 (33) 내에 설치되어 있다. 챔버 (33) 는, 롤 권취 장치 (5) 의 챔버 (35) 와 연결되어 있다.

[0158] 증착원 (43) 은, 인접하는 2 개의 가이드 롤 (22) 사이를 대략 수평으로 반송하고 있는, 광학 기능층 (14) 의 표면이 처리된 투명 기재 (11) 와, 대향하여 배치되어 있다. 증착원 (43) 은, 방오층 (15) 이 되는 재료로 이루어지는 증발 가스를, 광학 기능층 (14) 상에 공급한다. 증착원 (43) 의 방향은, 임의로 설정할 수 있다.

[0159] 가열 장치 (53) 는, 방오층 (15) 이 되는 재료를 증기압 온도로 가열한다. 가열 장치 (53) 로는, 저항 가열 방식, 히터 가열 방식, 유도 가열 방식, 전자빔 방식으로 가열하는 것 등을 사용할 수 있다. 저항 가열 방식에서는, 방오층 (15) 이 되는 방오성 재료를 수용하는 용기를 저항체로 하여 통전 가열한다. 히터 가열 방식에서는, 용기의 외주에 배치한 히터로 용기를 가열한다. 유도 가열 방식에서는, 외부에 설치한 유도 코일로부터 전자 유도 작용에 의해 용기 또는 방오성 재료를 가열한다.

[0160] 도 4 에 나타내는 증착 장치 (3) 는, 증착원 (43) 에서 증발시킨 증착 재료를 소정의 위치로 유도하는 안내판 (도시 생략) 과, 증착에 의해 형성된 방오층 (15) 의 두께를 관찰하는 막후계 (도시 생략) 와, 챔버 (33) 내의 압력을 측정하는 진공압계 (도시 생략) 와, 전원 장치 (도시 생략) 를 구비하고 있다.

[0161] 안내판은, 증발시킨 증착 재료를, 원하는 위치로 유도할 수 있으면 어떠한 형상이어도 된다. 안내판은, 필요하지 않으면 구비하지 않아도 지장없다.

[0162] 진공압계로는, 예를 들어, 이온 게이지 등을 사용할 수 있다.

[0163] 전원 장치로는, 예를 들어, 고주파 전원 등을 들 수 있다.

[0164] <롤 권취 장치>

[0165] 도 4 에 나타내는 롤 권취 장치 (5) 는, 내부가 소정의 감압 분위기로 된 챔버 (35) 와, 챔버 (35) 내의 기체를 배출하여 감압 분위기로 하는 1 개 또는 복수의 진공 펌프 (21) (도 4 에 있어서는 1 개) 와, 챔버 (35) 내에 설치된 권취 롤 (24) 및 가이드 롤 (22) 을 갖는다.

[0166] 권취 롤 (24) 에는, 표면에 방오층 (15) 까지의 각 층이 형성된 투명 기재 (11) (광학 적층체 (10)) 가 권부되어 있다. 권취 롤 (24) 및 가이드 롤 (22) 은, 소정의 권취 속도로, 광학 적층체 (10) 를 권취한다.

[0167] 필요에 따라, 캐리어 필름도 사용해도 된다.

[0168] 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 에 구비되어 있는 진공 펌프 (21) 로는, 예를 들어, 드라이 펌프, 오일 회전 펌프, 터보 분자 펌프, 오일 확산 펌프, 크라이오 펌프, 스퍼터 이온 펌프, 게터 펌프 등을 사용할 수 있다. 진공 펌프 (21) 는, 각 챔버 (31, 32, 33, 34, 35) 에 있어서, 원하는 감압 상태를 만들어 내기 위해서 적절히 선택하거나, 혹은 조합하여 사용할 수 있다.

[0169] 진공 펌프 (21) 는, 스퍼터링 장치 (1) 의 챔버 (31) 와 증착 장치 (3) 의 챔버 (33) 의 쌍방을 원하는 감압 상태로 유지할 수 있으면 되고, 제조 장치 (20) 에 있어서의 진공 펌프 (21) 의 설치 위치 및 수는 특별히 한정되지 않는다. 또, 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 에서는, 롤 권출 장치 (4) 와 전처리 장치 (2A) 와 스퍼터링 장치 (1) 와 전처리 장치 (2B) 와 증착 장치 (3) 와 롤 권취 장치 (5) 가 연결되어 있다. 이 때문에, 진공 펌프 (21) 는, 챔버 (31, 32, 33, 34, 35) 에 각각 설치되어 있어도 되고, 스퍼터링 장치 (1) 의 챔버 (31) 와 증착 장치 (3) 의 챔버 (33) 의 쌍방을 원하는 감압 상태로 유지할 수 있다면, 챔버 (31, 32, 33, 34, 35) 중, 일부의 챔버에만 설치되어 있어도 된다.

[0170] 다음으로, 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 를 사용하여, 제 1 표면 처리 공정과 밀착층 형성 공정 및 광학 기능층 형성 공정과 제 2 표면 처리 공정과 방오층 형성 공정을, 제조 도중의 광학 적층체 (10) 를 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 실시하는 방법에 대해 설명한다.

[0171] 먼저, 롤 권출 장치 (4) 의 챔버 (34) 내에, 표면에 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 가 권부된 권출 롤 (23) 을 설치한다. 그리고, 권출 롤 (23) 및 가이드 롤 (22) 을 회전시켜, 소정의 반송 속도로, 표면에 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를, 전처리 장치 (2A) 에 내보낸다.

[0172] 다음으로, 전처리 장치 (2A) 의 챔버 (32) 내에서, 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 이 형성되는 표면에 대한 전처리로서, 제 1 표면 처리 공정을 실시한다. 본 실시형태에서는, 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 에 대해 제 1 표면 처리 공정을 실시한다.

[0173] 제 1 표면 처리 공정에서는, 캔 롤 (26) 및 가이드 롤 (22) 을 회전시켜, 소정의 반송 속도로, 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를 반송하면서, 캔 롤 (26) 상을 주행하는 하드 코트층 (12) 의 표면을 처리한다.

[0174] 하드 코트층 (12) 의 표면 처리 방법으로는, 예를 들어, 글로 방전 처리, 플라즈마 처리, 이온 에칭, 알칼리 처리 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 대면적 처리가 가능하기 때문에, 글로 방전 처리를 사용하는 것이

바람직하다. 글로 방전 처리는, 예를 들어, 0.1 ~ 10 kwh 의 처리 강도로 실시할 수 있다.

[0175] 하드 코트층 (12) 의 표면에 대해, 글로 방전 처리를 실시함으로써, 하드 코트층 (12) 의 표면이 나노 레벨로 조면화 (粗面化) 됨과 함께, 하드 코트층 (12) 의 표면에 존재하는 결합력이 약한 물질이 제거된다. 그 결과, 하드 코트층 (12) 과, 하드 코트층 (12) 상에 형성되는 광학 기능층 (14) 의 밀착성이 양호해진다.

[0176] 다음으로, 스퍼터링 장치 (1) 의 챔버 (31) 내에서, 밀착층 형성 공정 및 광학 기능층 형성 공정을 실시한다.

구체적으로는, 성막 롤 (25) 및 가이드 롤 (22) 을 회전시켜, 소정의 반송 속도로, 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 를 반송하면서, 성막 롤 (25) 상을 주행하는 하드 코트층 (12) 상에, 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 을 형성한다.

[0177] 본 실시형태에서는, 각 성막부 (41) 에 설치하는 타깃의 재료, 또는 가스 공급부로부터 공급하는 반응성 가스의 종류 및 유량을 변화시켜 스퍼터링함으로써, 밀착층 (13) 을 형성하고, 그 위에 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 을 교대로 적층한다. 즉, 밀착층 형성 공정과 광학 기능층 형성 공정은, 스퍼터링 장치 (1) 내에서 연속해서 실시된다. 이에 따라, 밀착층 (13) 과 반사 방지층인 광학 기능층 (14) 을 형성한다.

[0178] 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 은, 각각 소정의 진공도 이하의 조건으로 성막한다. 구체적으로는, 고굴절률층 (14a) 을 1.0 Pa 미만의 진공도로 성막하고, 저굴절률층 (14b) 을 0.5 Pa 미만의 진공도로 성막한다.

[0179] 밀착층 (13) 으로서 SiOx 막을 성막하는 경우, 실리콘 타깃을 사용하여, 산소 가스와 아르곤 가스의 혼합 가스 분위기에 의한 반응성 스퍼터링에 의해 형성하는 것이 바람직하다.

[0180] 밀착층 (13) 과 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 을 스퍼터링에 의해 연속해서 적층하는 경우, 밀착층 (13) 의 성막시와 고굴절률층 (14a) 의 성막시와 저굴절률층 (14b) 의 성막시에서 타깃의 재료를 바꾸어 성막해도 된다. 또, 예를 들어, 1 종류의 재료를 타깃으로서 사용하고, 스퍼터링시의 산소 (반응성 가스) 유량을 바꿈으로써, 타깃 재료로 이루어지는 층과 타깃 재료의 산화물로 이루어지는 층을 교대로 형성하여, 밀착층 (13) 과 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 으로 해도 된다.

[0181] 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 을 형성하기 위한 스퍼터링시의 압력은, 스퍼터하는 금속에 따라 상이하지만, 2 Pa 이하여도 되고, 1 Pa 이하인 것이 바람직하고, 0.6 Pa 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.2 Pa 이하인 것이 특히 바람직하다. 스퍼터링시의 압력이 1 Pa 이하인 감압하의 상태이면, 성막 분자의 평균 자유 공정이 길어져, 성막 분자의 에너지가 높은 채로 적층되기 때문에, 치밀하고 보다 양호한 막질이 된다. 고굴절률층과 저굴절률층의 스퍼터링시의 압력은, 상이한 편이 바람직하다. 성막종마다 평균 자유 공정이 상이하기 때문이다. 성막종마다 압력을 바꿈으로써, 보다 치밀한 막을 성막할 수 있다.

[0182] 그 후, 하드 코트층 (12) 상에 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 이 형성된 투명 기재 (11) 를, 성막 롤 (25) 및 가이드 롤 (22) 의 회전에 의해, 전처리 장치 (2B) 에 내보낸다.

[0183] 다음으로, 전처리 장치 (2B) 의 챔버 (32) 내에서, 방오층 (15) 이 형성되는 표면에 대한 전처리로서, 제 2 표면 처리 공정을 실시한다. 본 실시형태에서는, 광학 기능층 형성 공정에 의해 얻어진 광학 기능층 (14) 이 형성된 투명 기재 (11) 를, 대기에 접촉시키는 일 없이, 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 제 2 표면 처리 공정을 실시한다.

[0184] 제 2 표면 처리 공정에서는, 캔 롤 (26) 및 가이드 롤 (22) 을 회전시켜, 소정의 반송 속도로, 광학 기능층 (14) 까지의 각 층이 형성된 투명 기재 (11) 를 반송하면서, 캔 롤 (26) 상을 주행하는 광학 기능층 (14) 의 표면에, 방전 처리를 실시한다.

[0185] 광학 기능층 (14) 의 표면 처리 방법으로는, 예를 들어, 글로 방전 처리, 플라즈마 처리, 이온 에칭, 알칼리 처리 등을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 대면적 처리가 가능하기 때문에, 글로 방전 처리를 사용하는 것이 바람직하다.

[0186] 광학 기능층 (14) 의 표면에 방전 처리를 실시하면, 광학 기능층 (14) 의 표면이 에칭되어, 광학 기능층 (14) 의 표면 상태가 변화한다. 광학 기능층 (14) 의 표면 상태는, 표면 조도 Ra 또는 요소의 평균 길이 RSm 으로 나타낸다. 예를 들어, 광학 기능층 (14) 의 헤이즈가 2.0 이하인 클리어형의 반사 방지 필름인 경우에는, 광학 기능층 (14) 의 표면 상태는 표면 조도 Ra 로 정의하기 쉽다. 또 예를 들어, 광학 기능층 (14) 의 헤이즈가 2.0 초과인 AG 형의 반사 방지 필름인 경우에는, 광학 기능층 (14) 의 표면 상태는 요소의 평균 길이 RSm 으로 정의하기 쉽다. 광학 기능층의 표면 조도나 요소의 평균 길이는, 방오층 형성 후의 표면

조도 Ra 나 요소의 평균 길이 RSm 으로 평가할 수 있다. 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 은, JIS B0601 (ISO4287) 에 준거하여 측정된다.

[0187] 글로 방전 처리시의 적산 출력은, 130 W·min/㎡ 이상 2000 W·min/㎡ 이하인 것이 바람직하다. 글로 방전 처리의 적산 출력에 의해, 광학 기능층 (14) 의 표면 상태가 변화한다. 본 실시형태에 있어서, 적산 출력이란, 방전 처리시에, 광학 기능층 (14) 에 조사된 글로 방전 출력과 조사 시간의 곱을, 단위 면적당으로 나눈 값이다.

[0188] 방전 처리의 조건은 적절히 설정할 수 있다. 방전 처리의 조건을 적절히 설정함으로써, 광학 기능층 (14) 과, 그 위에 형성되는 방오층 (15) 의 밀착성이 양호해져, 보다 한층 내마찰성 및 내알칼리성이 양호한 광학 적층체 (10) 가 얻어진다.

[0189] 방전 처리 후의 광학 기능층 (14) 의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 은, 광학 기능층 (14) 의 아래에 형성되어 있는 하드 코트층 (12) 의 표면 조도 및 요소의 평균 길이 RSm 에 따라 상이하다.

[0190] 또, 방전 처리 후의 광학 기능층 (14) 의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 은, 광학 기능층 (14) 의 위에 형성되는 방오층 (15) 의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 에 영향을 미친다. 따라서, 방오층 형성 후의 표면 조도 Ra 나 요소의 평균 길이 RSm 으로 광학 기능층의 표면 조도 Ra 나 요소의 평균 길이 RSm 을 평가하는 경우에는, 방전 처리 이외의 조건을 갖추어 비교할 필요가 있다.

[0191] 제 2 표면 처리 공정에서는 예를 들어, 하기 (식 1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 5 ~ 35 % 가 되도록 광학 기능층의 표면을 처리한다. 특히 클리어형의 반사 방지 필름인 경우에 이 조건으로 광학 기능층의 표면을 처리한다.

[0192] 표면 조도의 변화율 (%) = ((Ra2/Ra1) - 1) × 100 (%)···식 (1)

[0193] (식 (1) 중, Ra1 은 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타내고, Ra2 는 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타낸다.)

[0194] 제 2 표면 처리 공정은, (식 1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 5 % ~ 35 % 가 되도록 실시하는 것이 바람직하고, 10 ~ 30 % 가 되도록 실시하는 것이 보다 바람직하다. (식 1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 5 % 이상이면, 제 2 표면 처리 공정을 실시하는 것에 의한 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 의 밀착성 향상 효과가 현저해진다. 또, (식 1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 35 % 이하이면, 내구성 시험에 제공한 후의 광학 특성을 유지할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0195] 또 제 2 표면 처리 공정에서는, 하기 식으로 나타내는 요소의 평균 길이의 변화율이 7 ~ 65 % 가 되도록, 광학 기능층의 표면을 처리한다. 특히 AG 형의 반사 방지 필름의 경우에 이 조건으로 광학 기능층의 표면을 처리한다. 예를 들어, 방전 처리시의 적산 출력은, 요소의 평균 길이에 영향을 미치는 파라미터의 하나이다.

[0196] 요소의 평균 길이의 변화율 (%) = ((RSm2/RSm1) - 1) × 100 (%) …식 (2)

[0197] (식 (2) 중, RSm1 은 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타내고, RSm2 는 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타낸다.)

[0198] 제 2 표면 처리 공정은, 식 (2) 로 나타내는 요소의 평균 길이 (RSm) 의 변화율이 7 ~ 70 % 가 되도록 실시하는 것이 바람직하고, 10 ~ 65 % 가 되도록 실시하는 것이 더욱 바람직하다. 식 (2) 로 나타내는 요소의 평균 길이의 변화율이 상기 범위 내이면, 제 2 표면 처리 공정을 실시하는 것에 의한 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 의 밀착성 향상 효과가 현저해진다. 또, 식 (2) 로 나타내는 요소의 평균 길이의 변화율이 소정값 이하이면, 내구성 시험에 제공한 후의 광학 특성을 유지할 수 있는 점에서 바람직하다.

[0199] 본 실시형태에 있어서, 방오층 (15) 의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이는, 원자간력 현미경 (AFM : Atomic Force Microscope) 을 사용하여, 측정할 수 있다. 표면 조도 Ra 는, 방오층 (15) 의 표면의 면적 1 μm^2 의 범위에서 측정하고, 요소의 평균 길이 RSm 은, 방오층 (15) 의 표면의 면적 0.5 μm^2 의 범위에서 측정한다.

[0200] 그 후, 광학 기능층 (14) 의 표면이 처리된 투명 기재 (11) 를, 캔 롤 (26) 및 가이드 롤 (22) 의 회전에 의해, 증착 장치 (3) 에 내보낸다.

[0201] 다음으로, 증착 장치 (3) 의 챔버 (33) 내에서, 방오층 형성 공정을 실시한다. 본 실시형태에서는, 제 2 표면 처리 공정에 의해 얻어진 광학 기능층 (14) 의 표면이 처리된 투명 기재 (11) 를, 대기에 접촉시키는 일 없이, 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 방오층 형성 공정을 실시한다.

[0202] 방오층 형성 공정에서는, 가이드 롤 (22) 을 회전시켜, 소정의 반송 속도로, 광학 기능층 (14) 의 표면이 처리된 투명 기재 (11) 를 반송하면서, 광학 기능층 (14) 의 표면에 증착원 (43) 을 증착한다.

[0203] 본 실시형태에서는, 예를 들어, 방오층 (15) 이 되는 불소계 유기 화합물로 이루어지는 방오성 재료를, 가열 장치 (53) 에 의해 증기압 온도로 가열하고, 얻어진 증발 가스를 감압 환경하에 있어서 증착원 (43) 으로부터 공급하여, 표면이 처리된 광학 기능층 (14) 에 부착시켜, 방오층 (15) 을 진공 증착에 의해 형성한다.

[0204] 방오층 (15) 의 진공 증착을 실시할 때의 압력은, 예를 들어, 0.05 Pa 이하인 것이 바람직하고, 0.01 Pa 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.001 Pa 이하인 것이 특히 바람직하다. 진공 증착을 실시할 때의 압력이 0.05 Pa 이하의 감압하의 상태이면, 성막 분자의 평균 자유 공정이 길고, 증착 에너지가 높아지기 때문에, 치밀하고 보다 양호한 방오층 (15) 이 얻어진다.

[0205] 이상의 방법에 의해, 스퍼터링에 의해 형성된 밀착층 (13) 및 광학 기능층 (14) 상에, 진공 증착에 의해 방오층 (15) 이 형성된 광학 적층체 (10) 가 얻어진다. 성막 후의 방오층 (15) 은, 형광 X 선 분석법 (XRF) 을 사용하여 측정한 불소의 초기량이 0.03 이상인 것이 바람직하다.

[0206] 그 후, 방오층 (15) 까지의 각 층이 형성된 투명 기재 (11) (광학 적층체 (10)) 를, 가이드 롤 (22) 의 회전에 의해, 롤 권취 장치 (5) 에 내보낸다.

[0207] 그리고, 롤 권취 장치 (5) 의 챔버 (35) 내에서, 권취 롤 (24) 및 가이드 롤 (22) 의 회전에 의해, 광학 적층체 (10) 를 권취 롤 (24) 에 권부한다.

[0208] 본 실시형태에서는, 광학 기능층 형성 공정과 방오층 형성 공정을, 감압하에서 연속해서 실시하는 것이 바람직하다. 특히, 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 를 사용하는 본 실시형태의 제조 방법과 같이, 광학 적층체 (10) 를 롤 투 롤 방식으로 권중체 (卷重體) 로 하여 연속적으로 제조하는 경우에는, 광학 기능층 형성 공정과 방오층 형성 공정을, 감압 상태를 유지한 채로 인라인으로 연속해서 실시하는 것이 보다 바람직하다. 인라인이란, 광학 기능층 형성 공정에 있어서 형성한 광학 기능층 (14) 을 대기에 접촉시키는 일 없이, 방오층 형성 공정을 실시하는 것을 의미한다. 광학 기능층 형성 공정과 방오층 형성 공정을 감압하에서 연속해서 실시함으로써, 방오층 (15) 을 형성하기 전에, 광학 기능층 형성 공정에 있어서 형성한 광학 기능층 (14) 상에, 자연 산화막이 생성되는 것이 억제된다. 또, 롤을 권취할 때의 이물질 등의 컨태미네이션이 광학 기능층 (14) 상에 부착되어, 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 의 밀착성을 저해하는 것을 방지할 수 있다. 따라서, 광학 기능층 형성 공정 후, 광학 기능층 (14) 까지의 각 층이 형성된 투명 기재 (11) 를 감압 상태의 챔버로부터 취출하고, 그 후, 다시 챔버 내에 설치하여 감압하에서 방오층 형성 공정을 실시하는 경우 (후술하는 실시예 4 의 경우) 와 비교하여, 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 의 밀착성이 양호하고, 투명성이 우수한 광학 적층체가 얻어진다.

[0209] 또, 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 가 갖는 방오층 (15) 은, 증착막이기 때문에, 예를 들어, 도포법에 의해 형성한 방오막과 비교하여, 높은 내마모성이 얻어진다. 이것은, 이하에 나타내는 이유에 의한 것으로 추정된다. 즉, 도포법에 의해 형성한 방오막 중에는, 도료에 포함되어 있는 용제에서 기인하는 공극이 존재하고 있다. 이에 대해, 증착막에는, 용제에서 기인하는 공극이 존재하지 않는다. 이 때문에, 증착막은, 도포법에 의해 형성한 방오막과 비교하여, 고밀도이고, 높은 내마모성이나 내알칼리성이 얻어지는 것으로 추정된다.

[0210] 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 의 제조 방법은, 밀착층 (13) 을 형성하는 밀착층 형성 공정과, 고굴절률층 (14a) 과 저굴절률층 (14b) 을 교대로 적층함으로써 광학 기능층 (14) 을 형성하는 광학 기능층 형성 공정과, 광학 기능층 (14) 의 표면을 처리하는 제 2 표면 처리 공정과, 표면 처리된 광학 기능층 (14) 상에 방오층 (15) 을 형성하는 방오층 형성 공정을 포함한다. 이 때문에, 광학 기능층 (14) 과, 광학 기능층 (14) 상에 형성된 방오층 (15) 의 밀착성이 양호하고, 보다 한층 마찰성 및 내알칼리성이 양호한 것이 된다.

[0211] 특히, 제 2 표면 처리 공정에 있어서, 식 (1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율이 5 ~ 35 % 가 되도록, 광학 기능층의 표면을 처리했을 경우, 광학 기능층 (14) 의 표면이 적절한 조도로 변화하고, 또한, 에칭됨으로써 표면이 활성화되기 때문에, 광학 기능층 (14) 상에 형성되는 방오층 (15) 과의 반응성이 향상되기 때문에 바람직하다.

[0212] 또, 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 의 제조 방법에서는, 롤 투 롤 방식으로 광학 적층체 (10) 를 연속해서 형성할 수 있고, 또한, 고정밀도로 막두께를 컨트롤할 수 있기 때문에, 광학 기능층 형성 공정에 있어서, 스퍼터링에 의해 광학 기능층 (14) 을 형성하는 것이 바람직하다.

[0213] 본 실시형태에 있어서, 제 1 표면 처리 공정과 광학 기능층 형성 공정과 제 2 표면 처리 공정과 방오층 형성 공정을, 제조 도중의 광학 적층체를 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 실시하는 경우, 각 제조 공정에 지장이 없는 범위이면, 예를 들어, 스퍼터링 장치와 증착 장치에서, 챔버 내의 감압 조건이 상이해도 상관없다.

[0214] 본 실시형태에 있어서는, 밀착층 형성 공정, 광학 기능층 형성 공정, 방오층 형성 공정 중 어느 1 개 이상의 공정에 있어서, 시간 경과적으로 성막 결과를 측정기에 의해 측정하고, 그 결과를 후공정에 해당하는 제조 공정의 조건으로 피드백하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 광학 적층체 전체의 특성을 최적화하기 쉬워져, 광학 적층체의 면내에서의 특성을 균일하게 할 수 있다. 또, 측정기에 의해 동일 공정에 있어서의 제조 조건의 피드백을 실시할 수도 있다. 이 경우, 그 공정에서 성막된 층이, 균일하고 안정적인 특성을 갖는 것이 된다.

[0215] 본 실시형태에 있어서는, 광학 기능층 형성 공정과 방오층 형성 공정 사이에 제 2 표면 처리 공정을 실시하는 경우를 예로 들어 설명했지만, 제 2 표면 처리 공정은 필요에 따라 실시하면 되고, 실시하지 않아도 된다. 제 2 표면 처리 공정을 실시하지 않는 경우에 있어서도, 광학 기능층 형성 공정과 방오층 형성 공정을, 감압하에서 연속해서 실시하는 것이 바람직하다.

[0216] 또 본 실시형태에 있어서의 제조 방법에서는, 광학 기능층을 소정의 진공도 이하의 조건으로 성막한다. 그 때문에, 광학 기능층 (14) 이 치밀해져, 수증기 투과율이 저하되고, 내마찰성 및 내알칼리성이 향상된다. 또한, 방오층의 막두께가 소정의 두께 이상임으로써, 충분한 내찰상성 및 내알칼리성을 확보할 수 있다.

[0217] 본 실시형태에 있어서는, 전처리 장치 (2A) 와, 스퍼터링 장치 (1) 와, 전처리 장치 (2B) 와, 증착 장치 (3) 와, 롤 권출 장치 (4) 와, 롤 권취 장치 (5) 를 구비하고 있는 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 를 사용하여, 롤 투 롤 방식으로 광학 적층체 (10) 를 연속적으로 제조하는 경우를 예로 들어 설명했지만, 광학 적층체 (10) 를 제조하는 제조 장치는, 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 에 한정되지 않는다.

[0218] 예를 들어, 전처리 장치 (2A) 및 전처리 장치 (2B) 를 포함하지 않고, 롤 권출 장치 (4) 와, 스퍼터링 장치 (1) 와, 증착 장치 (3) 와, 롤 권취 장치 (5) 가, 이 순서로 연결된 제조 장치를 사용해도 된다.

[0219] 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 에는, 증착 장치 (3) 의 챔버 (33) 와 전처리 장치 (2B) 의 챔버 (32) 사이에, 방오층 (15) 이 형성되는 광학 기능층 (14) 의 표면을 세정하기 위한 전처리실 (도시 생략) 이 형성되어 있어도 된다.

[0220] 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 에는, 증착 장치 (3) 의 챔버 (33) 와 롤 권취 장치 (5) 의 챔버 (35) 사이에, 방오층 (15) 까지의 각 층이 형성된 투명 기재 (11) 의 냉각 및/또는 검사를 실시하기 위한 후처리실 (도시 생략) 이 형성되어 있어도 된다.

[0221] 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 에는, 롤 권출 장치 (4) 와 스퍼터링 장치 (1) 사이에, 투명 기재 (11) 의 표면에 하드 코트층 (12) 을 형성하기 위한 하드 코트층 형성 장치가 형성되어 있어도 된다. 이 경우, 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 뿐만 아니라, 하드 코트층 (12) 도, 롤 투 롤 방식으로 연속적으로 제조할 수 있어, 바람직하다.

[0222] 본 실시형태에 있어서는, 스퍼터링 장치를 사용하여 광학 기능층 형성 공정을 실시하고, 증착 장치를 사용하여 방오층 형성 공정을 실시하는 경우를 예로 들어 설명했지만, 제 2 표면 처리 공정을 실시하지 않는 경우에는, 광학 기능층 형성 공정과 방오층 형성 공정을 동일한 장치 (1 개의 챔버 내) 에서 실시해도 된다.

[0223] 본 실시형태의 광학 적층체 (10) 에 있어서, 투명 기재의 광학 기능층 등이 형성된 면과 대향하는 면에, 필요에 따라 각종 층을 형성해도 된다. 예를 들어, 다른 부재와의 접착에 사용되는 점착제층이 형성되어 있어도 된다. 또, 이 점착제층을 개재하여 다른 광학 필름이 형성되어 있어도 된다. 다른 광학 필름으로는, 예를 들어 편광 필름, 위상차 보상 필름, 1/2 파장판, 1/4 파장판으로서 기능하는 필름 등을 들 수 있다.

[0224] 또, 투명 기재의 대향하는 면에, 반사 방지, 선택 반사, 방현, 편광, 위상차 보상, 시야각 보상 또는 확대, 도광, 확산, 휘도 향상, 색상 조정, 도전 등의 기능을 갖는 층이 직접 형성되어 있어도 된다.

[0225] 또, 광학 적층체의 형상은, 평활한 형상이어도 되고, 모스아이, 방현 기능을 발현하는 나노 오더의 요철 구조를 갖는 형상이어도 된다. 또, 렌즈, 프리즘 등의 마이크로 내지 밀리 오더의 기하학 형상이어도 된다. 형

상은, 예를 들어, 포토리소그래피와 에칭의 조합, 형상 전사, 열 프레스 등에 의해 형성할 수 있다. 본 실시형태에 있어서는, 증착 등에 의해 성막하기 때문에, 기재에 예를 들어 요철 형상이 있는 경우에도, 그 요철 형상을 유지할 수 있다.

[0226] 본 실시형태의 물품은, 예를 들어 액정 표시 패널, 유기 EL 표시 패널 등, 화상 표시부의 표시면에 상기 서술한 광학 적층체 (10) 를 형성한 것이다. 이로써, 예를 들어, 스마트폰이나 조작 기기의 터치 패널 표시부에 대해, 높은 내마모성 및 내알칼리성을 부여할 수 있고, 내구성이 우수한, 실사용에 바람직한 화상 표시 장치를 실현할 수 있다.

[0227] 또, 물품으로는 화상 표시 장치에 한정되지 않고, 예를 들어 본 실시형태의 광학 적층체가 표면에 형성된 창유리나 고글, 태양 전지의 수광면, 스마트폰의 화면이나 퍼스널 컴퓨터의 디스플레이, 정보 입력 단말, 태블릿 단말, AR (확장 현실) 디바이스, VR (가상 현실) 디바이스, 전광 표시판, 유리 테이블 표면, 유기기, 항공기나 전철 등의 운행 지원 장치, 네비게이션 시스템, 계기반, 광학 센서의 표면 등 광학 적층체 (10) 가 적용 가능한 것이면, 어떠한 것이어도 된다.

[0228] 이상, 본 발명의 실시형태를 설명했지만, 이 실시형태는, 예로서 제시한 것이고, 발명의 범위를 한정하는 것은 의도하고 있지 않다. 이 실시형태는, 그 밖의 여러 가지 형태로 실시되는 것이 가능하고, 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위에서, 여러 가지 생략, 치환, 변경을 실시할 수 있다. 이들 실시형태나 그 변형은, 발명의 범위나 요지에 포함되는 것과 동일하게, 특허청구의 범위에 기재된 발명과 그 균등한 범위에 포함되는 것이다.

[0229] 예를 들어, 하드 코트층 (12) 대신에, 안티글레어층을 형성하거나, 유연성을 갖는 소프트 코트층 등, 필요에 따라 임의의 기능층을 부가하거나 할 수 있다. 이들은 적층되어 있어도 된다.

[0230] 실시예

[0231] 본 발명의 효과를 검증하였다.

[0232] 또한, 이하의 실시예 및 비교예에서 제조되는 광학 적층체는, 반사 방지 필름으로서 기능하는 일례이고, 본 발명의 취지는 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0233] (실시예 1)

[0234] 먼저, 평균 입경 50 ㎚ 의 실리카 입자 (필러) 의 함유량이 수지 조성물 (바인더 수지) 의 고형분 전체에 대하여, 28 질량% 인 광 경화성의 수지 조성물을 준비하였다. 수지 조성물은, 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실리카 입자, 아크릴레이트, 레벨링제, 및 광 중합 개시제를 용제에 용해시켜 조제하였다.

[0235] [표 1]

	품명	메이커	구조	배합비
아크릴레이트	CN968	사토머	우레탄아크릴레이트 올리고머	8%
	SR444	사토머	펜타에리트리톨 트리아크릴레이트	7%
	SR610	사토머	폴리에틸렌글리콜 (600) 디아크릴레이트	11%
실리카 입자	IPA-ST-L	닛산 화학	입경 40~50nm 실리카 졸 (고형분 30%、IPA 용매)	37%
개시제	Irgacure 184	BASF	개시제	2%
용제	PGMA		프로필렌글리콜모노메틸 에테르아세테이트	30%
	아세트산 부틸			5%
합계				100%
레벨링제	BYK377	BYK	폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산	상기 합계 100 중량부당 0.01 중량부

[0236]

[0237] SR610 : 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 사슬의 평균 분자량 600

[0238] CN968 : 폴리에스테르 골격을 갖는 6 관능 지방족 우레탄아크릴레이트

[0239] Irgacure184 : 1-하이드록시-시클로헥실-페닐-케톤

[0240] <하드 코트층 형성 공정>

[0241] 투명 기재 (11) 로서 두께 80 ㎛, 길이 3900 m 의 롤상의 TAC 필름을 준비하고, TAC 필름 상에 표 1 에 나타내는 광 경화성의 수지 조성물을 그라비어 코터에 의해 도포하고, 광을 조사하여 경화시켜, 두께 5 ㎛ 의 하드 코트층 (12) 을 형성하였다.

[0242] 다음으로, 롤 투 롤 방식으로, 이하에 나타내는 방법에 의해, 하드 코트층 (12) 이 형성된 투명 기재 (11) 상에, 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 과 방오층 (15) 을 이 순서로 연속적으로 제조하여, 실시예 1 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 제조하였다.

[0243] 제조 장치로는, 도 4 에 나타내는 제조 장치 (20) 를 사용하였다. 또, 라인 스피드는 2 m/min 으로 하였다. 제 1 표면 처리 공정과 밀착층 형성 공정과 광학 기능층 형성 공정과 제 2 표면 처리 공정과 방오층 형성 공정을, 제조 도중의 광학 적층체를 감압하의 상태로 유지한 채로 연속해서 실시하였다.

[0244] <제 1 표면 처리 공정>

[0245] 다음으로, 하드 코트층 (12) 에 대해, 글로 방전 처리의 처리 강도를 4000 W·min/m^2 로 하여, 글로 방전 처리를 실시하였다.

[0246] <밀착층 형성 공정 및 광학 기능층 형성 공정>

[0247] 밀착층 형성 공정에서는, SiO_x 층을 밀착층 (13) 으로 하여, 압력 0.5 Pa 미만의 조건으로 성막하였다. 성막은, Si 타깃을 사용하여, 챔버 내에 산소를 도입하여 실시하였다. 산소량은, 플라즈마 발광 모니터링으로 제어하였다. Si 원소가 산화되면서 성막됨으로써, SiO_x 로 이루어지는 밀착층을 형성하였다. 밀착층의 두께는 5 ㎚ 로 하였다. 이어서, 고굴절률층과 저굴절률층을 교대로 2 층씩 성막하였다. 고굴절률층은, Nb 타깃을 사용하여, 챔버 내에 산소를 도입하여 실시하였다. 챔버 내의 압력은 1.0 Pa 이하로 하였다. Nb 원소가 산화되면서 성막됨으로써, Nb_2O_5 로 이루어지는 고굴절률층을 형성하였다. 저굴절률층은, 밀착층과 동일하게, Si 타깃을 사용하여, 챔버 내에 산소를 도입하여 실시하였다. 챔버 내의 압력은 0.5 Pa 미만으로 하였다. Si 원소가 산화되면서 성막됨으로써, SiO_2 로 이루어지는 저굴절률층을 형성하였다.

[0248] <제 2 표면 처리 공정>

[0249] 광학 기능층 (14) 의 표면에 글로 방전 처리를 실시하였다. 글로 방전 처리의 적산 출력은 321 W·min/㎡ 였다.

[0250] <방오층 형성 공정>

[0251] 다음으로, 광학 기능층 (14) 상에, 증착 챔버 내 압력 0.01 Pa 이하, 증착 온도 230 ℃, 라인 스피드 2.0 m/min, 불소를 갖는 유기 화합물인 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 (KY-1901, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 로 이루어지는 방오층 (15) 을 증착에 의해 형성하였다. 얻어진 방오층 (15) 의 광학 막두께를 표 2 에 나타낸다.

[0252] 그 후, 롤상으로 권취하여, 실시예 1 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다.

[0253] [표 2]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
투명 기재	종류	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름
하드 코트	막두께(㎛)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	막두께(㎛)	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	필러 입자경 (㎛)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
스퍼터 전공도	저굴절률층 성막 압력	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa이상 1Pa미만	0.5Pa 미만
	고굴절률층 성막 압력	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만
방진 처리	유무	있음	있음	있음	있음	있음	없음	없음	없음	있음	있음
	출력(kW)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7	-	-	-	0.3	0.3
	적산 출력 ($W \cdot min/m^2$)	321	321	326	321	755	0	0	0	326	326
방오층		KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901
방오층 형성 방법		증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)	증착	증착	도포	도포	증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)
막두께(nm)		5.0	4.0	3.0	5.0	5.0	7.0	10.0	5.0	5.0	2.0
방오층Ra(nm)		7.2	7.1	7	7.4	7.8	2.3	4.0	6.2	8.9	6.8
Ra변화율		16.1%	14.5%	12.9%	19.4%	25.8%	-	-	-	43.5%	9.7%
헤이즈(Hz)		0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
수증기 투과율		0.2	0.1	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	2	0.3
초기 상태	접촉각 (°) 순수	119	120	120	118	120	114	114	120	117	114
	접촉각 (°) 올레산	84	81	81	77	77	76	-	80	-	-
	접촉각 (°) n-헥사데칸	73	72	71	72	73	65	66	72	-	-
	접촉각 (°) 디요오도메탄	93	92	88	89	89	88	92	87	-	-
	ESCA 불소량	210520	212168	193200	219113	201131	200218	219912	220770	-	-
	XRF 불소량	0.0473	0.0402	0.0396	0.0588	0.0505	0.0597	0.0666	0.0570	0.0565	0.0250

[0254]

[0255] (실시예 2)

[0256] 방오층 (15) 의 광학 막두께가 4 ㎚ 가 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 2 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다.

[0257] (실시예 3)

[0258] 방오층 (15) 의 광학 막두께가 3 ㎚, 적산 출력이 326 W·min/㎡ 가 되도록 한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 실시예 3 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다.

[0259] (실시예 4)

[0260] 실시예 1 과 동일하게 하여 광학 기능층 형성 공정까지 실시한 후, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 권취하여 제조 장치로부터 취출하고, 대기 중에서, 30 일간, 온도 25 ℃, 습도 55 % 의 환경하에서 정치 (靜置) 시켰다. 그 후, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 제조 장치에 설치하여 권출하고, 실시예 1 과 동일하게 하여, 제 2 표면 처리 공정

및 방오층 형성 공정을 실시함으로써, 광학 기능층 (14) 상에 방오층 (15) 을 형성하고, 롤상으로 권취하였다. 이상의 공정에 의해, 실시예 4 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 제작하였다.

[0261] 실시예 4 의 광학 적층체의 방오층 (15) 의 광학 막두께를 표 2 에 나타낸다.

[0262] (실시예 5)

[0263] 광학 기능층 (14) 의 표면에 대한 제 2 표면 처리의 조건을 변경한 점이 실시예 4 와 상이하다.

[0264] 글로 방전 처리의 출력을 0.7 kW 로 하고, 적산 출력을 755 W·min/㎡ 로 하였다.

[0265] (비교예 1, 2)

[0266] 실시예 1 과 동일하게 하여 광학 기능층 형성 공정까지 실시한 후, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 권취하여 제조 장치로부터 취출하고, 롤 투 롤 방식의 도포 장치 (코터) 에 설치하였다. 그 후, 대기압하에서, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 권출하고, 라인 스피드 20 m/min 으로, 그라비어 코터를 사용하여 광학 기능층 (14) 의 SiO_2 막 (저굴절률층) 상에 방오제를 도포하였다.

[0267] 방오제로는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 (KY-1901, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 을, 불소 용제 (플루오리너트 FC-3283 : 스리엠 재팬 주식회사 제조) 를 사용하여 농도 0.1 질량% 로 희석시킨 것을 사용하였다. 방오제는, 건조 후의 두께가 표 2 에 나타내는 막두께가 되도록 도포하였다.

[0268] (비교예 3)

[0269] 제 1 표면 처리 공정 (하드 코트층의 표면의 글로 방전 처리) 및 제 2 표면 처리 공정 (광학 기능층의 표면의 글로 방전 처리) 을 실시하지 않았던 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 3 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다. 또한, 비교예 3 의 방오층의 표면 조도 Ra 를, 실시예 1 ~ 5, 비교예 4, 5 의 방오층의 표면 조도의 변화율의 산출 기준이 되는 Ra1 로 하였다.

[0270] (비교예 4)

[0271] 저굴절률층을 성막할 때의 압력을 0.5 Pa 이상 1.0 Pa 미만으로 하고, 고굴절률층을 성막할 때의 압력을 1.0 Pa 미만으로 한 점 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 4 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다.

[0272] (비교예 5)

[0273] 방오층의 막두께를 2.0 ㎚ 로 한 점 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 4 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다.

[0274] (실시예 6 ~ 8)

[0275] 실시예 6 ~ 8 은, 하드 코트의 구성을 바꾼 점이 실시예 1 과 상이하다. 실시예 6 ~ 8 에서는, 하드 코트층 형성 공정을 실시하지 않고, 하드 코트층을 갖는 시판품 (다이닛폰 인쇄 주식회사 제조) 의 필름을 사용하였다. 하드 코트층은, 평균 입자경 2 ㎛ 의 필러를 갖는 아크릴계 수지 조성물의 경화물이다. 하드 코트층의 막두께는 3 ㎛ 였다. 당해 하드 코트층은 두께 80 ㎛ 의 TAC (투명 기재) 상에 적층되어 있었다. 그리고, 당해 하드 코트층에 대해, 제 1 표면 처리 공정, 밀착층 형성 공정, 광학 기능층 형성 공정, 제 2 표면 처리 공정 및 방오층 형성 공정을 순서대로 실시하였다.

[0276] 실시예 6 은, 제 2 표면 처리 공정을 1.0 kW 의 출력으로 실시하고, 적산 출력은 1086 W·min/㎡ 로 하였다. 또 실시예 6 은, 방오층의 막두께를 5.0 ㎚ 로 하였다.

[0277] 실시예 7 은, 제 2 표면 처리 공정을 1.5 kW 의 출력으로 실시한 점이 실시예 6 과 상이하고, 적산 출력은 1629 W·min/㎡ 로 하였다.

[0278] 실시예 8 은, 방오층의 막두께를 4.0 ㎚ 로 한 점이 실시예 6 과 상이하다.

[0279] (실시예 9 ~ 12)

[0280] 실시예 9 ~ 12 는, 하드 코트의 구성을 바꾼 점이 실시예 1 과 상이하다. 실시예 9 ~ 12 에서는, 하드 코트층 형성 공정을 실시하지 않고, 하드 코트층을 갖는 시판품 (다이닛폰 인쇄 주식회사 제조) 의 필름을 사용하였다. 하드 코트층은, 평균 입자경 2 ㎛ 의 필러를 갖는 아크릴계 수지 조성물의 경화물이다. 하드 코

트층의 막두께는 5 ㎛ 였다. 당해 하드 코트층은 두께 60 ㎛ 의 TAC (투명 기재) 상에 적층되어 있었다.
그리고, 당해 하드 코트층에 대해, 제 1 표면 처리 공정, 밀착층 형성 공정, 광학 기능층 형성 공정, 제 2 표면 처리 공정 및 방오층 형성 공정을 순서대로 실시하였다.

[0281] 실시예 9 는, 제 2 표면 처리 공정을 1.0 kW 의 출력으로 실시하고, 적산 출력은 1086 W·min/㎡ 로 하였다.
또 실시예 9 는, 방오층의 막두께를 5.0 ㎚ 로 하였다.

[0282] 실시예 10 은, 제 2 표면 처리 공정을 1.5 kW 의 출력으로 실시한 점이 실시예 9 와 상이하고, 적산 출력은 1629 W·min/㎡ 로 하였다.

[0283] 실시예 11 은, 제 2 표면 처리 공정을 0.5 kW 의 출력으로 실시한 점이 실시예 9 와 상이하고, 적산 출력은 543 W·min/㎡ 로 하였다.

[0284] 실시예 12 는, 방오층의 막두께를 4.0 ㎚ 로 한 점이 실시예 9 와 상이하다.

[0285] (비교예 6)

[0286] 제 1 표면 처리 공정 (하드 코트층의 표면의 글로 방전 처리) 및 제 2 표면 처리 공정 (광학 기능층의 표면의 글로 방전 처리) 을 실시하지 않았던 것 이외에는, 실시예 6 과 동일하게 하여, 비교예 6 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다. 또한, 비교예 6 의 방오층의 요소의 평균 길이 RSm 은, 실시예 6 ~ 8 의 방오층의 요소의 평균 길이 RSm 의 변화율의 산출 기준 RSm1 로 하였다.

[0287] (비교예 7)

[0288] 실시예 7 과 동일하게 하여 광학 기능층 형성 공정까지 실시한 후, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 권취하여 제조 장치로부터 취출하고, 롤 투 롤 방식의 도포 장치 (코터) 에 설치하였다. 그 후, 대기압하에서, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 의 형성된 TAC 필름을 권출하고, 라인 스피드 20 m/min 으로, 그라비어 코터를 사용하여 광학 기능층 (14) 의 SiO_2 막 (저굴절률층) 상에 방오제를 도포하였다.

[0289] 방오제로는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 (KY-1901, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 을, 불소 용제 (플루오리너트 FC-3283 : 스리엠 재팬 주식회사 제조) 를 사용하여 농도 0.1 질량% 로 희석시킨 것을 사용하였다. 방오제는, 건조 후의 두께가 표 3A, 표 3B 에 나타내는 막두께가 되도록 도포하였다.

[0290] (비교예 8)

[0291] 제 1 표면 처리 공정 (하드 코트층의 표면의 글로 방전 처리) 및 제 2 표면 처리 공정 (광학 기능층의 표면의 글로 방전 처리) 을 실시하지 않았던 것 이외에는, 실시예 9 와 동일하게 하여, 비교예 8 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다. 또한, 비교예 8 의 방오층의 요소의 평균 길이 RSm 은, 실시예 9 ~ 12 의 방오층의 요소의 평균 길이 RSm 의 변화율의 산출 기준 RSm1 로 하였다.

[0292] (비교예 9)

[0293] 실시예 9 와 동일하게 하여 광학 기능층 형성 공정까지 실시한 후, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 권취하여 제조 장치로부터 취출하고, 롤 투 롤 방식의 도포 장치 (코터) 에 설치하였다. 그 후, 대기압하에서, 하드 코트층 (12) 과 밀착층 (13) 과 광학 기능층 (14) 이 형성된 TAC 필름을 권출하고, 라인 스피드 20 m/min 으로, 그라비어 코터를 사용하여 광학 기능층 (14) 의 SiO_2 막 (저굴절률층) 상에 방오제를 도포하였다.

[0294] 방오제로는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 (KY-1901, 신에츠 화학 공업 주식회사 제조) 을, 불소 용제 (플루오리너트 FC-3283 : 스리엠 재팬 주식회사 제조) 를 사용하여 농도 0.1 질량% 로 희석시킨 것을 사용하였다. 방오제는, 건조 후의 두께가 표 3A, 표 3B 에 나타내는 막두께가 되도록 도포하였다.

[0295] (비교예 10)

[0296] 저굴절률층을 성막할 때의 압력을 0.5 Pa 이상 1.0 Pa 미만으로 하고, 고굴절률층을 성막할 때의 압력을 1.0 Pa 미만으로 한 점 이외에는, 실시예 6 과 동일하게 하여, 비교예 10 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 를 얻었다.

[0297] (비교예 11)

[0298] 방오층의 막두께를 2.0 ㎚ 로 한 점 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 비교예 11 의 광학 적층체 (반사 방

지 필름) 를 얻었다.

[0299] [표 3A]

			실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
투명 기재		종류	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름
		막두께(㎛)	80	80	80	60	60	60	60
하드 코트		막두께(㎛)	3	3	3	5	5	5	5
		필러 입자경 (㎛)	2	2	2	2	2	2	2
스퍼터 진공도		저굴절률층 성막 압력	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만
		고굴절률층 성막 압력	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만
방전 처리		유무	있음	있음	있음	있음	있음	있음	있음
		출력(kW)	1.0	1.5	1.0	1.0	1.5	0.5	1.0
		적산 출력 ($W \cdot min/m^2$)	1086	1629	1086	1086	1629	543	1086
방오층			KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901
방오층 형성 방법			증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)	증착 (연속)
막두께 (nm)			5.0	5.0	4.0	5.0	5.0	5.0	4.0
헤이즈 (Hz)			4%	4%	4%	10%	10%	10%	10%
수증기 투과율			0.3	0.2	0.3	0.1	0.2	0.3	0.1
요소의 평균 길이 RSm(nm)			59.2	76.8	59.2	60.9	86.2	62.1	60.9
RSm변화율			11.5%	44.6%	11.5%	14.0%	61.4%	16.3%	14.0%
초기 상태	접촉각 (°)	순수	116.7	117.7	117.0	117.0	116.3	116.9	117.3
		올레산	77	78	77	80	80	79	78
		n-헥사데칸	68	71	71	72	71	72	70
		디요오도메탄	91	92	90	89	91	91	90
	XRF	불소량	0.465	0.0480	0.0410	0.0506	0.0478	0.0522	0.0456

[0300]

[0301] [표 3B]

			비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
투명 기재		종류	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름	TAC 필름
		막두께(㎛)	80	80	60	60	80	80
하드 코트		막두께(㎛)	3	3	5	5	3	3
		필러 입자경 (㎛)	2	2	2	2	2	2
스퍼터 진공도		저굴절률층 성막 압력	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa 미만	0.5Pa이상 1Pa미만	0.5Pa 미만
		고굴절률층 성막 압력	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만	1.0Pa 미만
방전 처리		유무	없음	없음	없음	없음	있음	있음
		출력(kW)	-	-	-	-	1.0	1.0
		적산 출력 ($W \cdot min/m^2$)	0	0	0	0	1086	1086
방오층			KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901	KY1901
방오층 형성 방법			증착 (연속)	도포	증착 (연속)	도포	증착 (연속)	증착 (연속)
막두께 (nm)			4.0	5.0	4.0	5.0	5.0	2.0
헤이즈 (Hz)			10%	4%	4%	10%	4%	4%
수증기 투과율			0.2	0.3	0.2	0.2	2	0.2
요소의 평균 길이 RSm(nm)			53.1	53.1	53.4	53.4	-	-
RSm변화율			-	-	-	-	-	-
초기 상태	접촉각 (°)	순수	116.3	115.4	116.3	114	114	114
		올레산	77	79	77	77	-	-
		n-헥사데칸	71	72	71	69	-	-
		디요오도메탄	90	92	89	90	-	-
	XRF	불소량	0.0419	0.0531	0.0438	0.0593	0.0512	0.0231

[0302]

[0303] (방오층의 표면 조도 Ra)

[0304] 얻어진 실시예 1 ~ 5, 비교예 1 ~ 5 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 에 있어서의 표면 조도 Ra 는, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0305] 광학 적층체를 권취한 각 롤의 길이 방향 중앙의 위치 또한 롤 폭 방향 중앙의 위치로부터, 50 ㎜ × 50 ㎜ 의 측정 샘플을 잘라내었다. 샘플의 표면을 원자간력 현미경 (AFM : Atomic Force Microscope)(상품명 SPA400, NanoNaviII ; 히타치 주식회사 제조) 을 사용하여 관찰하고, 면적 1 $㎛^2$ 의 범위에 있어서의 표면 조도 Ra 를 측정하였다. 측정은 샘플 상의 3 개 지점에서 실시하고, 그 평균값을 측정값으로 하였다.

[0306] 또, 하기 식 (1) 로 나타내는 표면 조도의 변화율을 표 2 에 나타낸다.

[0307] 표면 조도의 변화율 (%) = ((Ra2/Ra1) - 1) × 100 (%)・・・식 (1)

[0308] (식 (1) 중, Ra1 은 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타내고, Ra2 는 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 표면 조도 (Ra) 를 나타낸다.)

[0309] (방오층의 요소의 평균 길이 RSm)

[0310] 얻어진 실시예 6 ~ 12, 비교예 6 ~ 12 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 에 있어서의 요소의 평균 길이 RSm 은, 이하의 방법으로 측정하였다.

[0311] 광학 적층체를 권취한 각 롤의 길이 방향 중앙의 위치 또한 롤 폭 방향 중앙의 위치로부터, 50 ㎜ × 50 ㎜ 의 측정 샘플을 잘라내었다. 샘플의 표면을 원자간력 현미경 (AFM : Atomic Force Microscope)(상품명

SPA400, NanoNaviII ; 히타치 주식회사 제조) 을 사용하여 측정하고, 하드 코트층에 포함되는 방현 기능을 발현하기 위한 필러의 영향을 받지 않는 상면에서 보았을 때의 직선을 3 개 지점 선정하고, 당해 3 개 지점의 직선에 있어서의 실제의 요철로부터 요소의 평균 길이 RSm 을 산출하였다.

[0312] 또, 이들 실시예 및 비교예에서는, 하기 식 (2) 로 나타내는 요소의 평균 길이의 변화율을 측정하였다.

[0313] 요소의 평균 길이의 변화율 (%) = ((RSm2/RSm1) - 1) × 100 (%)···식 (2)

[0314] (식 (2) 중, RSm1 은 표면 처리를 실시하지 않고 방오층을 형성한 광학 적층체의 방오층의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타내고, RSm2 는 표면을 처리한 후에 방오층을 형성한 방오층의 광학 적층체의 요소의 평균 길이 (RSm) 를 나타낸다.)

[0315] 방오층의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 은, 그 아래의 광학 기능층의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 의 영향을 받는다. 특히, 증착에 의해 형성된 방오층에서는, 도포법에 의해 형성한 방오층과 같이 도료에 포함되어 있는 용제에서 기인하는 공극이 존재하지 않고, 고밀도로 형성되기 때문에, 도포법에 의해 형성한 방오층에 비해 그 아래의 광학 기능층의 표면 조도 Ra 및 요소의 평균 길이 RSm 의 영향이 크다. 광학 기능층의 표면에 대해 글로 방전 처리를 실시하면, 그 영향을 받아 방오층의 표면 상태가 변화하고 있는 것으로 생각된다. 실시예 1 과 실시예 4 의 표면 조도의 차는, 제 2 표면 처리까지의 사이에 감압을 해제한 영향이 있는 것으로 생각된다. 또, 실시예 1 과 비교예 3 의 표면 조도의 차는 글로 방전 처리의 유무에서 기인한다.

[0316] (수증기 투과율)

[0317] 실시예 및 비교예에 있어서의 수증기 투과율은 이하의 조건으로 측정하였다.

[0318] 100 ㎜ × 100 ㎜ 로 잘라낸 광학 적층체를, 수증기 투과율 측정 장치 (상품명 PERMATRAN-W3/34 ; MOCON 사 제조) 에 세트하고, JIS7129 (ISO15106-2) 에 준한 적외선 센서법으로 40 ℃, 상대습도 90 % 의 조건하에서 계속해서 측정하고, 24 시간 후의 측정값을 수증기 투과율로 하였다.

[0319] 또, 실시예 1 ~ 12, 비교예 1 ~ 12 의 광학 적층체 (반사 방지 필름) 에 대해, 각각 특성을 조사하였다. 그 결과를 이하의 표에 나타낸다. 실시예 1 ~ 12, 비교예 1 ~ 12 의 특성 측정에 사용한 시험편은, 광학 적층체를 권취한 롤의 길이 방향 대략 중앙 부근으로부터 잘라낸 것이다. 또한, 비교예 5, 11 은, 초기의 불소량이 적고, 내구성에 관한 시험은 실시하지 않았다.

[0320] [표 4]

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
웨이스트 찰상성 시험	순수 접촉각(°)	0회 왕복	119	120	120	118	120	114	114	120	-	-
		500회 왕복	119	120	117	118	121	114	114	120	-	-
		1000회 왕복	119	116	114	118	120	112	114	113	-	-
		2000회 왕복	119	114	111	116	119	101	111	104	-	-
		4000회 왕복	118	111	108	115	119	94	97	98	-	-
		접촉각차	1	9	12	3	1	20	17	22	-	-
	ESCA 불소량	시험 전	210520	212168	193200	295495	254545	200218	219912	220770	-	-
		시험 후	209810	192600	186486	200770	208930	160583	171766	154836	-	-
		잔존율	99.7%	90.8%	96.5%	67.9%	82.1%	80.2%	78.1%	70.1%	-	-
내 알칼리 시험	색상 변화	ΔE값(SCI)	2.0	2.3	3.6	7.7	1.8	36.7	19.0	29.5	-	24.4
	XRF 불소량	시험 전	0.0473	0.0402	0.0396	0.0588	0.0505	0.0579	0.0666	0.0570	0.0565	0.025
		시험 후	0.043	0.0382	0.0377	0.0508	0.0469	0.0100	0.0435	0.0108	0.028	0.0145
		잔존율	90.9%	95.0%	95.2%	86.4%	92.9%	17.3%	65.3%	18.9%	49.6%	58.10%

[0321]

[0322] [표 5]

			실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
웨이스트 찰상성 시험	순수 접촉각 (°)	0회 왕복	118	117	118	115	121	117	117	118	117	117	118	–	–
		500회 왕복	118	118	116	121	121	119	119	115	115	119	117	–	–
		1000회 왕복	113	114	114	121	121	119	118	114	115	117	116	–	–
		2000회 왕복	113	114	115	119	121	116	114	113	114	114	115	–	–
		4000회 왕복	110	114	114	115	121	115	111	110	112	114	115	–	–
		접촉각차	8	3	4	0	0	2	6	8	5	3	3	–	–
	ESCA 불소량	시험 전	232500	240000	205000	253000	239000	261000	228000	209500	265500	219000	296500	–	–
		시험 후	191382	198522	199338	200562	213006	205050	192810	191178	194850	197706	201174	–	–
		잔존율	82.31%	82.72%	97.24%	79.27%	89.12%	78.56%	84.57%	91.25%	73.39%	90.28%	67.85%	–	–
내 알칼리 시험	색상 변화	ΔE값 (SCI)	3.3	1.2	3.0	3.1	2.0	2.3	2.7	20.8	25.1	34.8	23.4	–	–
	XRF 불소량	시험 전	0.0465	0.0480	0.0410	0.0506	0.0478	0.0522	0.0456	0.0419	0.0531	0.0438	0.0593	0.0512	0.0231
		시험 후	0.043262	0.047056	0.038438	0.047317	0.0460	0.0498	0.043076	0.021531	0.02189	0.007913	0.026831	0.0277	0.0105
		잔존율	93.0%	98.0%	93.8%	93.5%	96.1%	95.4%	94.5%	51.4%	41.2%	18.1%	45.2%	54.1%	45.5%

[0323]

[0324] [표 6]

			실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4	비교예5
스틸울 찰상성 시험	순수 접촉각 (°)	0회 왕복	120	118	121	115	117	113	114	117	-	-
		250회 왕복	115	-	-	110	110	103	87	105	-	-
		500회 왕복	112	109	109	110	109	98	87	99	-	-
		접촉각차 (0회와500회)	8	9	12	5	8	14	27	18	-	-
	색상 변화	ΔE값(SCI)	2.4	1.8	1.4	2.7	2.5	3.5	3.8	3.9	-	-
		ΔE값(SCE)	0.5	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	2.4	0.6	-	-
펜 슬라이딩 시험	흠집의 유무		없음	없음	없음	있음	있음	있음	있음	있음	-	-

[0325]

[0326] [표 7]

			실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
스틸울 찰상성 시험	순수 접촉각 (°)	0회 왕복	117.2	116.5	116.5	117.0	116.3	116.9	117.3	115.5	115.4	116.3	114.4	-	-
		100회 왕복	96.1	96.3	94.2	107.0	108.2	102.6	97.8	92.1	100.0	98.3	97.0	-	-
	색상 변화	접촉각차 (0회와100회)	21.1	20.2	22.3	10.0	8.1	14.3	19.5	23.4	15.4	18.0	17.4	-	-
		ΔE값(SCI)	1.8	1.66	1.12	0.51	1.52	1.11	1.32	1.81	1.78	0.97	1.16	-	-
펜 슬라이딩 시험	흠집의 유무		없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	있음	있음	-	-

[0327]

[0328] [표 8]

			실시예 1	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3
초음파 세정	XRF 불소량	세정 전	0.0474	0.0591	0.0579	0.0666	0.0570
		세정 후	0.0406	0.0467	0.0363	0.0265	0.0347
		잔존율	85.7%	79.0%	62.7%	39.8%	60.9%

[0329]

[0330] [표 9A]

			실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
초음파 세정	XRF 불소량	세정 전	0.0465	0.0480	0.0410	0.0506	0.0478	0.0522	0.0456
		세정 후	0.0394	0.0371	0.0361	0.0432	0.0415	0.0405	0.0389
		잔존율	84.7%	77.3%	88.0%	85.4%	86.8%	77.6%	85.3%

[0331]

[0332] [표 9B]

			비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10	비교예 11
초음파 세정	XRF 불소량	세정 전	0.0419	0.0531	0.0438	0.0593	-	-
		세정 후	0.0344	0.0337	0.0376	0.0339	-	-
		잔존율	82.1%	63.5%	85.8%	57.2%	-	-

[0333]

[0334] (1) 접촉각(방오성)

[0335] (1-1) 순수에 대한 접촉각 측정 시험

[0336] 전자동 접촉각계 DM-700 (쿄와 계면 화학 주식회사 제조) 을 사용하여, 이하의 조건으로 타원 피팅법에 의해 측정하였다. 증류수를 유리 시린지에 넣고, 그 선단에 스테인리스제의 바늘을 장착하고, 광학 적층체 (시험편) 에 순수를 적하하였다.

[0337] 순수의 적하량 : 2.0 μL

[0338] 측정 온도 : 25 ℃

[0339] 순수를 적하하고 4 초 경과 후의 접촉각을, 시험편 표면의 임의의 6 개 지점에서 측정하고, 그 평균값을 순수 접촉각으로 하였다.

[0340] (1-2) 올레산, n-헥사데칸, 디요오도메탄 (시약) 에 대한 접촉각 측정 시험

[0341] 전자동 접촉각계 DM-700 (쿄와 계면 화학 주식회사 제조) 을 사용하여, 이하의 조건으로 타원 피팅법에 의해 측정하였다. 상기의 각 시약을 유리 시린지에 넣고, 그 선단에 스테인리스제의 바늘을 장착하고, 광학 적층체 (시험편) 에 각 시약을 각각 적하하였다.

[0342] 각 시약의 적하량 : 2.0 μL

[0343] 측정 온도 : 25 ℃

[0344] 각 시약을 적하하고 4 초 경과 후의 접촉각을, 시험편 표면의 임의의 10 개 지점에서 측정하고, 그 평균값을 올레산, n-헥사데칸, 디요오도메탄의 각각의 접촉각으로 하였다.

[0345] (2) 불소량 측정 시험

[0346] 광학 적층체 (시험편) 의 불소량 (cps : 단위 시간당 카운트수) 을 측정하였다 (세정 전 불소량 (초기 상태의 불소량)).

[0347] 불소량의 측정에는, X 선 광전자 분광 측정기 (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis, ESCA) (PHI5000 VersaProb*eIII, 알백·파이 주식회사 제조), 및 형광 X 선 분석법 (X-ray fluorescence analysis, XRF) (EDX-8000, 주식회사 시마즈 제작소 제조) 을 사용하였다. X 선 광전자 분광 측정기 및 형광 X 선 분석법에 의해 구한 불소값 (cps) 은, 초기 상태는 n = 3, 내알칼리 시험 후에는 n = 15 측정하여 얻은 결과로부터 산출한 평균값이다.

[0348] (3) 내알칼리성 시험

[0349] 광학 적층체 (시험편) 의 광학 특성을 측정하였다 (처리 전 샘플).

[0350] 다음으로, 농도 0.1 mol/L 의 수산화나트륨 수용액 (시약) 을 조정하였다.

[0351] 그리고, 광학 적층체 (시험편) 에, 내경 38 ㎜ 의 원통상 부재를 밀착시키고, 그 중에 시약을 적하하고, 유리판으로 상면 개구에 덮개를 하였다. 그리고, 액온 55 ℃ 로 유지하고 4 시간 정치후, 각 시험편을 증류수로 세정하고, 처리 후 샘플을 얻었다.

[0352] (3-1) 광학 특성 측정 (색상 변화)

[0353] 상기 서술한 처리 전 샘플 및 처리 후 샘플의 이면을 투명 테이프로 흑색 아크릴판에 첩착 (貼着) 하여, 이면 반사를 없앴다. 그리고, 광학 특성을 측정하였다

[0354] 광학 측정에는, 적분구 분광 측색계 (SP-64 : X-rite 주식회사 제조) 를 사용하였다. 설정은, D65 광원, 10

° 로 하고, 처리 전 샘플 및 처리 후 샘플의 SCI (Specular Component Include, 정반사광을 고려에 넣은 반사색의 측정 방법) 에 의한 상기 식 (2) 로 나타내는 $L^*a^*b^*$ (CIE1976 에 준거) 값의 변화량인 ΔE 값을 산출하였다. 또한, 상기 식 (2) 중에 있어서의 $L0^*$, $a0^*$, $b0^*$ 로서, 처리 전 샘플의 값을 대입하고, $L1^*$, $a1^*$, $b1^*$ 로 하여, 수산화나트륨 수용액에 접촉시킨 후의 처리 후 샘플의 값을 대입하였다.

[0355] (3-2) 알칼리 용액에 의한 불소 잔류량 측정 시험

[0356] 상기 서술한 (2) 의 시험과 동일하게 하여, ESCA 또는 XRF 를 사용하여 알칼리 용액에 의한 처리 후 샘플의 불소량 (cps) 을 측정하고, 처리 후 샘플의 불소의 잔존율 (%) 을 산출하였다.

[0357] (4) 스틸 울을 사용한 찰상성 시험

[0358] JIS L0849 에 준거한 마찰 시험기 I 형을 사용하여, 광학 적층체 (시험편) 의 표면을 따라, 마찰체를 수평 왕복 운동시켜, 시험편을 얻었다.

[0359] 마찰체로서 스틸 울 (본스타 주식회사 제조 #0000 번) 을 사용하였다. 시험 설정은, 하중 1000 g/㎠, 스트로크 75 ㎜, 속도 7 ㎜/s 로 하였다. 표 6, 7 에 마찰체의 수평 왕복 횟수를 나타낸다.

[0360] (4-1) 접촉각

[0361] 상기 서술한 (1-1) 의 시험과 동일하게 하여, 마찰 후의 시험편의 접촉각을 측정하고, 마찰 전과 500 회 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 시험편의 접촉각차를 구하였다. 시험은 마찰 후 30 분 이내에 실시하였다.

[0362] (4-2) 광학 특성 측정 (색상 변화)

[0363] 상기 서술한 (3-1) 의 시험과 동일하게 하여, 마찰 전과 500 회 (실시예 6 ~ 12 및 비교예 4 ~ 7 은 100 회) 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 시험편의 SCI 에 의한 $\Delta L^*a^*b^*$ 값의 변화량인 ΔE 값을 산출하였다.

[0364] 또, 상기 서술한 (3-1) 의 시험과 동일하게 하여, 마찰 전과 500 회 (실시예 6 ~ 12 및 비교예 4 ~ 7 은 100 회) 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 시험편의 SCE (Specular Component Exclude, 정반사광을 고려에 넣지 않은 반사색의 측정법) 에 의한 상기 식 (3) 으로 나타내는 $L^*a^*b^*$ 값의 변화량인 ΔE 값을 산출하였다.

[0365] (5) 웨이스트 (부직포 와이퍼) 를 사용한 찰상성 시험

[0366] 마찰체로서 웨이스트 (부직포 와이퍼) (벰코트 린트 프리 CT-8, 아사히 화성 공업 주식회사 제조) 를 사용한 것 이외에는, 스틸 울을 사용한 찰상성 시험과 동일하게 하여 찰상성 시험을 실시하였다. 시험 설정은, 하중 250 g/㎠, 스트로크 25 ㎜, 속도 50 ㎜/s 로 하였다. 표 4, 표 5 에 마찰체의 수평 왕복 운동 횟수를 나타낸다.

[0367] (5-1) 접촉각

[0368] 상기 서술한 (1-1) 의 시험과 동일하게 하여, 마찰 후의 시험편의 접촉각을 측정하고, 마찰 전과 4000 회 수평 왕복 운동시킨 마찰 후의 시험편의 접촉각차를 구하였다. 시험은 마찰 후 30 분 이내에 실시하였다.

[0369] (5-2) 불소 잔류량 측정 시험

[0370] 상기 서술한 (2) 의 시험과 동일하게 하여, ESCA 를 사용하여 웨이스트를 사용한 수평 왕복 운동을 4000 회 실시한 후의 처리 후 샘플의 불소량 (cps) 을 측정하고, 처리 후 샘플의 불소의 잔존율 (%) 을 산출하였다.

[0371] (6) 초음파 세정 시험

[0372] 불소계 용제 (플루오리너트 FC-3283 : 스리엠 재팬 주식회사 제조) 를 용기에 넣고, 광학 적층체 (시험편) 를 침지시키고, 초음파 세정기 (USK-5R, 애즈원사 제조) 를 사용하여, 40 KHz, 240 W 로 10 분간 초음파를 인가하였다. 그 후, 상기 불소계 용제를 사용하여 시험편을 씻어내었다.

[0373] 상기 서술한 (2) 의 시험과 동일하게 하여, XRF 를 사용하여 초음파 세정 후 샘플의 불소량 (cps) 을 측정하고, 세정 후 샘플의 불소의 잔존율 (%) 을 산출하였다.

[0374] (7) 펜 슬라이딩 시험

[0375] 마찰체로서 스타일러스 펜용 펜 끝 (Bamboo Sketch/Bamboo Tip 용 교환용 심 (미디엄 타입) 주식회사 와콤

제조) 을 사용하여, 250 g 의 하중을 가하여 20000 왕복 슬라이딩시킨 후의 흠집의 유무를 확인하였다.

[0376] 〔도포로 형성한 방오층에 대한 증착으로 형성한 방오층의 우위성〕

[0377] 실시예 1 ~ 4 의 광학 적층체는, 비교예 1 및 2 와 비교하여, 웨이스트 (부직포 와이퍼) 를 사용한 찰상성 시험에서의 접촉각차가 작았다. 실시예 1 의 광학 적층체는, 비교예 1 및 2 와 비교하여, 웨이스트 (부직포 와이퍼) 를 사용한 찰상성 시험에서의 불소의 잔류율이 높았다.

[0378] 실시예 1 ~ 4 의 광학 적층체는, 비교예 1 및 2 와 비교하여, 내알칼리성 시험에서의 색상 변화가 작고, 불소의 잔류율이 높았다.

[0379] 표 2 에 나타내는 결과에 의하면, 방오성을 나타내는 접촉각의 측정에서는, 올레산, n-헥사데칸, 디요오도메탄에 대해, 도포에 의해 형성한 방오층 (비교예 2) 보다, 증착에 의해 형성한 방오층 (실시예 1) 의 우위성이 확인되었다.

[0380] 또, 알칼리 용액이나 물리적인 마찰에 의해서도, 실시예 1 쪽이, 비교예 2 보다 광학 특성의 변화를 보다 억제할 수 있는 것이 확인되었다.

[0381] 실시예 1 ~ 4 의 광학 적층체는, 웨이스트 내찰상성 시험에 있어서, 접촉각차가 15° 이하로 변화가 적고, 초기의 특성을 유지할 수 있어, 양호하였다. 또, 실시예 1 ~ 4 의 광학 적층체는, 내알칼리 시험에 있어서의 색상 변화 ΔE 가 10 이하로 작고, 양호하였다. 실시예 1 의 광학 적층체는, 스틸 울 내찰상성 시험에 있어서, 접촉각차가 15° 이하로 변화가 적고, 초기의 특성을 유지할 수 있어, 양호하였다.

[0382] 또 초음파 세정 시험에 있어서, 실시예 1, 4 는 모두 불소의 잔류율은 70 % 이상으로 높았지만, 비교예 1, 2 에서는 불소의 잔류율은 62.7 %, 39.8 % 로 낮았다.

[0383] 〔글로 방전 처리의 효과〕

[0384] 웨이스트 내찰상성 시험에 있어서, 실시예 1 ~ 4 의 광학 적층체는 모두 접촉각차가 12° 이하로 변화가 작고, 초기의 특성을 유지할 수 있어 양호했지만, 비교예 3 에서는 접촉각차는 22° 로 변화가 컸다.

[0385] 또, 내알칼리성 시험에 있어서, 실시예 1 ~ 4 의 광학 적층체는 모두 색상 변화 ΔE(SCI) 가 10 미만으로 작고, 불소의 잔류율도 85 % 이상으로 높았지만, 비교예 3 에서는 색상 변화 ΔE(SCI) 는 29.5 로 크고, 불소의 잔류율도 18.9 % 로 낮았다.

[0386] 스틸 울 내찰상성 시험에 있어서, 실시예 1 ~ 3 의 광학 적층체는 모두 접촉각차가 12° 이하로 변화가 작고, 색상 변화 ΔE(SCI) 도 2.4 이하로 작고, 초기의 특성을 유지할 수 있어 양호했지만, 비교예 3 에서는 접촉각차는 18° 로 변화가 크고, 색상 변화 ΔE(SCI) 도 3.9 로 컸다.

[0387] 초음파 세정 시험에 있어서, 실시예 1, 4 는 모두 불소의 잔류율은 70 % 이상으로 높았지만, 비교예 3 에서는 불소의 잔류율은 60.9 % 로 낮았다.

[0388] 이상의 글로 방전 처리의 효과 즉, 내마모성 및 내알칼리성의 향상은, 광학 기능층 (14) 표면이 적절한 조도로 조면화되어, 표면에 존재하는 결합력이 약한 물질이 제거됨으로써, 광학 기능층과 방오층의 밀착성이 향상된 결과에 의한다. 내알칼리성 시험에 있어서, 색상 변화가 현저하게 억제된 것은 광학 기능층의 최상면의 SiO_2 층에 대한 알칼리 성분의 침입이 방지된 결과인 것으로 추측되고, 이것은 방오층을 구성하는 분자가 고밀도로 광학 기능층에 화학 결합하고 있기 때문으로 추측된다. 더욱 고찰을 진행시키면, 실시예 1 ~ 4 의 방오층의 표면 조도 Ra 와 표면 조도의 변화율 RSm 이 방오층을 구성하는 분자의 화학 결합의 고밀도화에 적합할 가능성도 있다.

[0389] 〔광학 기능층의 성막 조건의 효과〕

[0390] 비교예 4 는, 실시예 1 과 비교하여, 수증기 투과율이 높고, 내알칼리 시험 후의 불소의 잔존율이 낮았다. 비교예 10 도 실시예 6 과 비교하면 동일한 경향이 있었다.

[0391] 즉, 광학 기능층의 성막시의 압력을 조정하면, 광학 기능층 자체가 치밀해져, 수증기 등을 투과하기 어렵게 되어 있다고 생각된다. 또 광학 기능층 자체가 치밀해짐으로써, 내구성이 향상되어 있다고 생각된다.

[0392] 상기 서술한 바와 같이, 광학 기능층의 성막시의 압력을 조정하여, 광학 기능층의 표면을 처리하고, 방오층을 증착으로, 또한, 소정의 막두께 이상으로 성막하면, 각 층이 치밀해지고, 또한, 다른 층과의 밀착성이 높아지기

때문에, 원하는 특성을 나타내는 광학 적층체가 얻어진다.

[0393] 〔AG 형에 있어서의 도포로 형성한 방오층에 대한 증착으로 형성한 방오층의 우위성〕

[0394] 표 5 에 나타내는 결과에 의하면, 하드 코트층의 막두께가 3 ㎛ 인 경우로 비교하면, 실시예 6 ~ 8 의 광학 적층체는, 비교예 7 과 비교하여, 내알칼리성 시험에서의 색상 변화 ΔE(SCI) 가 10 미만으로 작고, 불소의 잔존율도 85 % 이상으로 높았다. 하드 코트층의 두께가 5 ㎛ 의 경우인, 실시예 9 ~ 12 와 비교예 9 의 대비에서도 동일한 결과였다.

[0395] 또, 펜 슬라이딩 시험에 있어서는, 도포에 의해 형성한 방오층과 비교하여, 흠집이 발생하기 쉬움이 상이하고, 증착법에 의해 형성한 것에서는 흠집이 발생하지 않는다.

[0396] 〔AG 형에 있어서의 글로 방전 처리의 효과〕

[0397] 글로 방전 처리의 효과도, 하드 코트층의 두께가 5 ㎛ 인 경우, 실시예 9 내지 12 와 비교예 8 을 비교하면, RSm 이 55 ㎚ ~ 90 ㎚ 이면, 내알칼리성 시험에서의 색상 변화 ΔE(SCI) 가 10 미만으로 작고, 불소의 잔존율도 85 % 이상으로 높아, 양호하였다. 하드 코트층의 두께가 3 ㎛ 인 경우, 실시예 6 ~ 8 과 비교예 6 의 대비에서도 동일한 결과였다.

[0398] [방오층의 막두께의 영향]

[0399] 실시예 6 ~ 8 의 광학 적층체는, 방오층의 막두께가 2.5 ㎚ 이상이고, 2 ㎚ 인 비교예 11 과 비교하면, 내알칼리성 시험에서의 불소 잔존율이 높고, 양호한 결과가 되었다.

부호의 설명

[0400] 10, 101, 102 : 광학 적층체

11 : 투명 기재

12 : 하드 코트층

13 : 밀착층

14 : 광학 기능층

14a : 고굴절률층

14b : 저굴절률층

15 : 방오층

20 : 제조 장치

1 : 스퍼터링 장치

2A, 2B : 전처리 장치

3 : 증착 장치

4 : 롤 권출 장치

5 : 롤 권취 장치

20 : 제조 장치

21 : 진공 펌프

22 : 가이드 롤

23 : 권출 롤

24 : 권취 롤

25 : 성막 롤

26 : 캔 롤

31, 32, 33, 34, 35 : 챔버

41 : 성막부

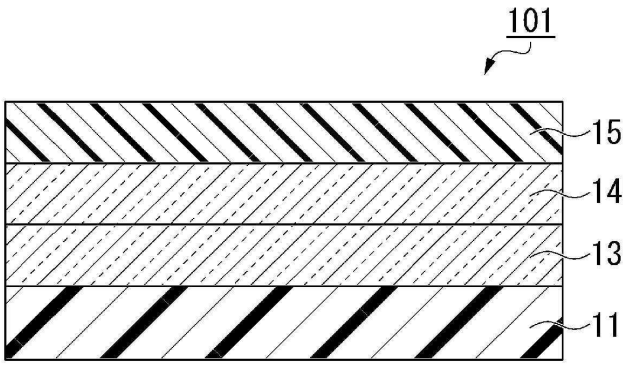
42 : 플라즈마 방전 장치

43 : 증착원

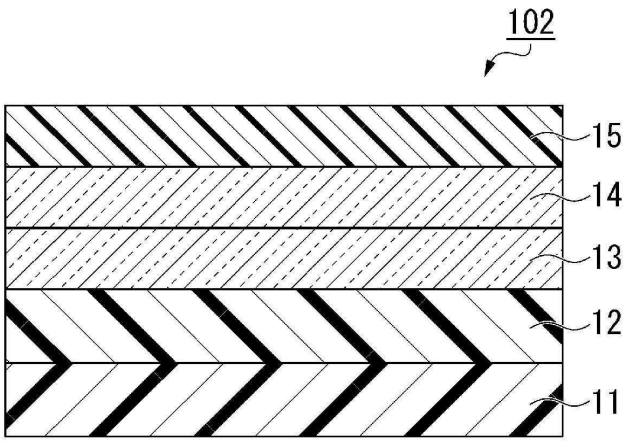
53 : 가열 장치

도면

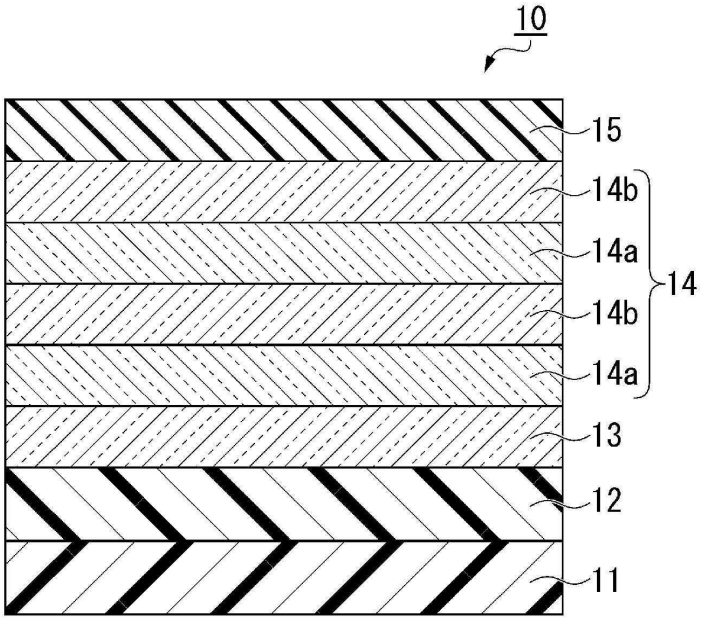
도면1



도면2



도면3



도면4

