

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7185100号
(P7185100)

(45)発行日 令和4年12月6日(2022.12.6)

(24)登録日 令和4年11月28日(2022.11.28)

(51)国際特許分類

F I

B 3 2 B 9/00 (2006.01)

B 3 2 B 9/00 A

B 3 2 B 7/023(2019.01)

B 3 2 B 7/023

B 3 2 B 27/00 (2006.01)

B 3 2 B 27/00 1 0 1

G 0 2 B 1/18 (2015.01)

G 0 2 B 1/18

G 0 2 B 1/113(2015.01)

G 0 2 B 1/113

請求項の数 7 (全22頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-536370(P2022-536370)

(86)(22)出願日 令和3年7月13日(2021.7.13)

(86)国際出願番号 PCT/JP2021/026244

(87)国際公開番号 WO2022/014566

(87)国際公開日 令和4年1月20日(2022.1.20)

審査請求日 令和4年7月7日(2022.7.7)

(31)優先権主張番号 特願2020-120131(P2020-120131)

(32)優先日 令和2年7月13日(2020.7.13)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

早期審査対象出願

(73)特許権者 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(74)代理人 100103517

弁理士 岡本 寛之

(74)代理人 100149607

弁理士 宇田 新一

(72)発明者 宮本 幸大

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(72)発明者 伊藤 帆奈美

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

東電工株式会社内

(72)発明者 梨木 智剛

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層体

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、防汚層とを厚み方向一方側に向かって順に備え、

前記防汚層が、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、
微小角入射X線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定において、ラメラ構造に帰属される波数 $2\text{ nm}^{-1} \sim 10\text{ nm}^{-1}$ にピークを有し、

前記基材の厚みが、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、下記試験により測定される前記防汚層の積分強度比が、 0.0020 以下であり、

前記基材および前記防汚層の間に、さらに、密着層を備え、

前記密着層は、二酸化ケイ素を含む層であることを特徴とする、積層体。

10

試験：防汚層について、微小角入射X線回折法における面内回折（インプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（インプレーン回折積分強度）を測定する。別途、防汚層について、微小角入射X線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（アウトオブプレーン回折積分強度）を測定する。得られたインプレーン回折積分強度およびアウトオブプレーン回折積分強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度に対するインプレーン回折積分強度の積分強度比（インプレーン回折積分強度／アウトオブプレーン回折積分強度）を算出する。

【請求項2】

前記防汚層は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物が、シロ

20

キサン結合を介して、前記密着層に形成されていることを特徴とする、請求項 1 に記載の積層体。

【請求項 3】

前記基材と前記密着層との間に、さらに、プライマー層を備えることを特徴とする、請求項 2 に記載の積層体。

【請求項 4】

基材と、防汚層とを厚み方向一方側に向かって順に備え、
前記防汚層が、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、
微小角入射 X 線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定において、ラメラ構造に帰属される波数 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ にピークを有し、
前記基材の厚みが、 $1 \mu\text{m}$ 以上 $200 \mu\text{m}$ 以下であり、
下記試験により測定される前記防汚層の積分強度比が、 0.0020 以下であり、
前記基材および前記防汚層の間に、さらに、反射防止層を備え、
前記反射防止層の厚み方向一方向は、二酸化ケイ素を含む層であることを特徴とする、積層体。

10

試験：防汚層について、微小角入射 X 線回折法における面内回折（インプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（インプレーン回折積分強度）を測定する。別途、防汚層について、微小角入射 X 線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（アウトオブプレーン回折積分強度）を測定する。得られたインプレーン回折積分強度およびアウトオブプレーン回折積分強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度に対するインプレーン回折積分強度の積分強度比（インプレーン回折積分強度 / アウトオブプレーン回折積分強度）を算出する。

20

【請求項 5】

前記反射防止層は、互いに異なる屈折率を有する 2 以上の層からなることを特徴とする、請求項 4 に記載の積層体。

【請求項 6】

前記反射防止層は、金属、金属酸化物、金属窒化物からなる群から選択される 1 種を含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の積層体。

【請求項 7】

前記基材および前記反射防止層の間に、さらに、プライマー層を備えることを特徴とする、請求項 4 ～ 6 のいずれか一つに記載の積層体。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、積層体に関し、詳しくは、防汚層を備える積層体に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、フィルム基材の表面や光学レンズなどの光学部品の表面に、手垢、指紋などの汚れの付着を防止する観点から、防汚層を形成することが知られている。

40

【0003】

このような防汚層の形成方法として、例えば、被処理基材の表面に防汚性物質の薄膜を真空蒸着法によって形成する防汚性薄膜の形成方法が提案されている（例えば、特許文献 1 参照。）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開平 11 - 71665 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 5 】

一方、防汚層に付着した汚れを拭き取ると、防汚層の防汚性が低下するという不具合がある。

【 0 0 0 6 】

本発明は、防汚層に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層の防汚性の低下を抑制できる積層体を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明 [1] は、基材と、防汚層とを厚み方向一方側に向かって順に備え、

前記防汚層が、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、
微小角入射 X 線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定において、ラメラ構造に帰属される波数 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ にピークを有し、下記試験により測定される前記防汚層の積分強度比が、 0.0035 以下である、積層体である。

試験：防汚層について、微小角入射 X 線回折法における面内回折（インプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（インプレーン回折積分強度）を測定する。別途、防汚層について、微小角入射 X 線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度（アウトオブプレーン回折積分強度）を測定する。得られたインプレーン回折積分強度およびアウトオブプレーン回折積分強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度に対するインプレーン回折積分強度の積分強度比（インプレーン回折積分強度 / アウトオブプレーン回折積分強度）を算出する。

【 0 0 0 8 】

本発明 [2] は、前記基材および前記防汚層の間に、さらに、密着層を備える、請求項上記 [1] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 0 9 】

本発明 [3] は、前記密着層は、二酸化ケイ素を含む層である、上記 [2] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 0 】

本発明 [4] は、前記防汚層は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物が、シロキサン結合を介して、前記密着層に形成されている、上記 [3] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 1 】

本発明 [5] は、前記基材と前記密着層との間に、さらに、プライマー層を備える、上記 [3] または [4] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 2 】

本発明 [6] は、前記基材および前記防汚層の間に、さらに、反射防止層を備える、上記 [1] または [2] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 3 】

本発明 [7] は、前記反射防止層は、互いに異なる屈折率を有する 2 以上の層からなる、上記 [6] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 4 】

本発明 [8] は、前記反射防止層は、金属、金属酸化物、金属窒化物からなる群から選択される 1 種を含む、上記 [7] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 5 】

本発明 [9] は、前記反射防止層の厚み方向一方向は、二酸化ケイ素を含む層である、上記 [7] または [8] に記載の積層体を含んでいる。

【 0 0 1 6 】

本発明 [10] は、前記基材および前記反射防止層の間に、さらに、プライマー層を備える、上記 [6] ~ [9] のいずれか一つに記載の積層体を含んでいる。

【発明の効果】

【 0 0 1 7 】

本発明の積層体における防汚層は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含む。また、防汚層は、微小角入射 X 線回折法における面外回折（アウトオブプレーン）測定において、ラメラ構造に帰属される所定のピークを有する。また、防汚層において、所定の試験により測定される積分強度比が、所定の範囲である。そのため、防汚層に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層の防汚性の低下を抑制できる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 8 】

【図 1】図 1 は、本発明の積層体の第 1 実施形態の断面図を示す。

【図 2】図 2 A および図 2 B は、本発明の積層体の第 1 実施形態の製造方法の一実施形態を示し、図 2 A は、基材を準備する第 1 工程を示し、図 2 B は、基材に、防汚層を配置する第 2 工程を示す。

【図 3】図 3 は、本発明の積層体の第 2 実施形態の断面図を示す。

【図 4】図 4 A ~ 図 4 C は、本発明の積層体の第 2 実施形態の製造方法の一実施形態を示し、図 4 A は、基材を準備する第 3 工程を示し、図 4 B は、基材に、反射防止層を配置する第 4 工程を示し、図 4 C は、反射防止層に、防汚層を配置する第 5 工程を示す。

【図 5】図 5 は、本発明の積層体の第 1 実施形態の変形例（基材および防汚層の間に、さらに、密着層を備える積層体）の断面図を示す。

【図 6】図 6 は、実施例 1 の面内回折（インプレーン）測定の結果およびフィッティングの結果を示す。

【図 7】図 7 は、実施例 1 の面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果およびフィッティングの結果を示す。

【図 8】図 8 は、比較例 1 の面内回折（インプレーン）測定の結果およびフィッティングの結果を示す。

【図 9】図 9 は、比較例 1 の面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果およびフィッティングの結果を示す。

【図 10】図 10 は、実施例 1 の面内回折（インプレーン）測定におけるフィッティングの結果（バックグラウンド曲線およびガウス曲線）を示す。

【図 11】図 11 は、実施例 1 の面外回折（アウトオブプレーン）測定におけるフィッティングの結果（バックグラウンド曲線およびガウス曲線）を示す。

【図 12】図 12 は、比較例 1 の面内回折（インプレーン）測定におけるフィッティングの結果（バックグラウンド曲線およびガウス曲線）を示す。

【図 13】図 13 は、比較例 1 の面外回折（アウトオブプレーン）測定におけるフィッティングの結果（バックグラウンド曲線およびガウス曲線）を示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 9 】

1. 第 1 実施形態

図 1 を参照して、本発明の積層体の第 1 実施形態を説明する。

【 0 0 2 0 】

図 1 において、紙面上下方向は、上下方向（厚み方向）であって、紙面上側が、上側（厚み方向一方側）、紙面下側が、下側（厚み方向他方側）である。また、紙面左右方向および奥行き方向は、上下方向に直交する面方向である。具体的には、各図の方向矢印に準拠する。

【 0 0 2 1 】

1 - 1. 積層体

積層体 1 は、所定の厚みを有するフィルム形状（シート形状を含む）を有し、厚み方向と直交する面方向に延び、平坦な上面および平坦な下面を有する。

【 0 0 2 2 】

図 1 に示すように、積層体 1 は、基材 2 と、防汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。積層体 1 は、より具体的には、基材 2 と、基材 2 の上面（厚み方向一方面）に

10

20

30

40

50

直接配置される防汚層 3 とを備える。

【 0 0 2 3 】

積層体 1 の厚みは、例えば、300 μm 以下、好ましくは、200 μm 以下であり、また、例えば、10 μm 以上、好ましくは、30 μm 以上である。

【 0 0 2 4 】

1 - 2 . 基材

基材 2 は、防汚層 3 によって、防汚性を付与される被処理体である。

【 0 0 2 5 】

基材 2 は、フィルム形状を有する。基材 2 は、可撓性を有する。基材 2 は、防汚層 3 の下面に接触するように、防汚層 3 の下面全面に、配置されている。

【 0 0 2 6 】

基材 2 としては、例えば、高分子フィルムが挙げられる。高分子フィルムの材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル樹脂、例えば、ポリメタクリレートなどの(メタ)アクリル樹脂、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、シクロオレフィンポリマーなどのオレフィン樹脂、例えば、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、メラミン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、例えば、トリアセチルセルロースなどのセルロース樹脂、ポリスチレン樹脂などが挙げられ、好ましくは、セルロース樹脂、より好ましくは、トリアセチルセルロースが挙げられる。

【 0 0 2 7 】

基材 2 の厚みは、例えば、1 μm 以上、好ましくは、5 μm 以上、より好ましくは、10 μm 以上であり、また、例えば、200 μm 以下、好ましくは、150 μm 以下、より好ましくは、100 μm 以下である。

【 0 0 2 8 】

基材 2 の厚みは、ダイヤルゲージ (P E A C O C K 社製、「D G - 2 0 5」) を用いて測定することができる。

【 0 0 2 9 】

また、基材 2 には、必要により、耐擦傷性を付与する観点から、ハードコート処理などの表面処理を施すことができる。

【 0 0 3 0 】

また、基材 2 には、目的および用途に応じて、防眩性を付与することができる。

【 0 0 3 1 】

1 - 3 . 防汚層

防汚層 3 は、基材 2 の厚み方向一方側に対して、垢、指紋などの汚れの付着を防止するための層である。

【 0 0 3 2 】

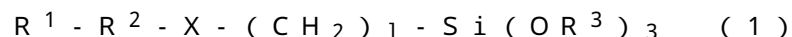
防汚層 3 は、薄膜形状を有する。防汚層 3 は、基材 2 の上面全面に、基材 2 の上面に接触するように、配置されている。

【 0 0 3 3 】

防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物から形成されている。換言すれば、防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、好ましくは、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物からなる。

【 0 0 3 4 】

パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物としては、例えば、下記一般式 (1) に示される化合物などが挙げられる。



(上記式 (1) において、 R^1 は、1 つ以上の水素原子がフッ素原子によって置換されたフッ化アルキル基を示し、 R^2 は、パーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造を少なくとも 1 つ含む構造を示し、 R^3 は、炭素数 1 以上 4 以下アルキル基を示し、1 は、1 以

10

20

30

40

50

上の整数を示す。)

R^1 は、1つ以上の水素がフッ素原子によって置換された、直鎖状又は分岐状のフッ化アルキル基(炭素数1以上20以下)を示し、好ましくは、アルキル基の水素原子のすべてをフッ素原子に置換したパーフルオロアルキル基を示す。

【0035】

R^2 は、パーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造を少なくとも1つ含む構造を示し、好ましくは、パーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造を2つ含む構造を示す。

【0036】

パーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造としては、例えば、 $-(OC_nF_{2n})_m-$ (m は1以上50以下の整数を示し、 n は、1以上20以下の整数を示す。以下同様。)などの直鎖状のパーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造、例えば、 $-(OC(CF_3)_2)_m-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)_m-$ などの分岐状のパーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造が挙げられ、好ましくは、直鎖状のパーフルオロポリエーテル基の繰り返し構造、より好ましくは、 $-(OCF_2)_m-$ 、 $-(OC_2F_4)_m-$ が挙げられる。

【0037】

R^3 は、炭素数1以上4以下アルキル基を示し、好ましくは、メチル基を示す。

【0038】

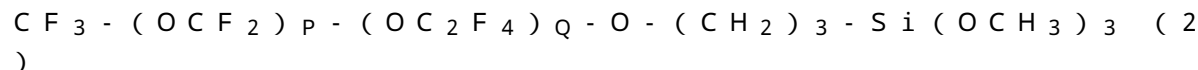
X は、エーテル基、カルボニル基、アミノ基、またはアミド基を表し、好ましくはエーテル基を表す。

【0039】

l は、1以上、また、20以下、好ましくは、10以下、より好ましくは、5以下の整数を示す。 l は、さらに好ましくは、3を示す。

【0040】

このようなパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物のうち、好ましくは、下記一般式(2)に示される化合物が挙げられる。



(上記式(2)において、 P は、1以上50以下の整数を示し、 Q は、1以上50以下の整数を示す。)

パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物は、市販品を用いることもでき、具体的には、オブツールUD509(上記一般式(2)で示されるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物、ダイキン工業社製)、オブツールUD120(ダイキン工業株式会社製)などが挙げられる。

【0041】

パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物は、単独使用または2種以上併用することができる。

【0042】

防汚層3は、後述する方法により形成される。

【0043】

防汚層3の厚みは、例えば、1nm以上、好ましくは、5nm以上であり、また、例えば、30nm以下、好ましくは、20nm以下、より好ましくは、15nm以下である。

【0044】

防汚層3の厚みは、蛍光X線(リガク製 ZXS Primus II)で測定することができる。

【0045】

防汚層3は、微小角入射X線回折法における面外回折(アウトオブプレーン)測定において、ラメラ構造に帰属される波数 $2nm^{-1} \sim 10nm^{-1}$ にピークを有する。また、防汚層3は、後述する試験により測定される積分強度比が、0.0035以下、好ましくは、0.0030以下、より好ましくは、0.0020以下、さらに好ましくは、0.0010以下である。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 6 】

1 - 4 . 積層体の製造方法

図 2 A および図 2 B を参照して、積層体 1 の製造方法を説明する。

【 0 0 4 7 】

積層体 1 の製造方法の製造方法は、基材 2 を準備する第 1 工程と、基材 2 に、防汚層 3 を配置する第 2 工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、ロールトゥロール方式で、順に配置する。

【 0 0 4 8 】

第 1 工程では、図 2 A に示すように、基材 2 を準備する。

【 0 0 4 9 】

第 2 工程では、図 2 B に示すように、基材 2 に、防汚層 3 を配置する。具体的には、基材 2 の厚み方向一方向に、防汚層 3 を配置する。

【 0 0 5 0 】

基材 2 に防汚層 3 を配置するには、まず、基材 2 の表面に、基材 2 および防汚層 3 の密着性の向上の観点から、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、ケン化処理などの表面処理を施す。好ましくは、基材 2 の表面に、プラズマ処理を施す。プラズマ処理において、プラズマ処理強度 (W) およびガスの種類を適宜調整することにより、防汚層 3 の密着性の向上することができる。また、プラズマ処理強度 (W) を大きくしすぎないことで、基材 2 の表面凹凸が大きくなることを抑制することは、後述する積分強度比を所定の範囲に調整する観点から、好ましい場合がある。

【 0 0 5 1 】

そして、基材 2 に防汚層 3 を配置する方法としては、例えば、真空蒸着法、ウェットコーティング法などが挙げられ、好ましくは、後述する積分強度比を所定の範囲に調整する観点から、真空蒸着法が挙げられる。

【 0 0 5 2 】

真空蒸着法は、真空チャンバー内に蒸着源 (パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物) および基材 2 を対向配置し、蒸着源を加熱し、蒸発または昇華させて、蒸発または昇華した蒸着源を基材 2 の表面に堆積させる。

【 0 0 5 3 】

真空蒸着法において、後述する積分強度比を所定の範囲に調整する観点から、蒸着源 (るつぽ) の温度は、例えば、200 以上、好ましくは、220 以上、より好ましくは、240 以上、また、例えば、330 以下、好ましくは、300 以下、より好ましくは、280 以下である。

【 0 0 5 4 】

これにより、基材 2 の厚み方向一方向に防汚層 3 を配置し、基材 2 と、防汚層 3 とを厚み方向一方向側に向かって順に備える積層体 1 が製造される。

【 0 0 5 5 】

1 - 5 . 作用効果

防汚層 3 は、微小角入射 X 線回折法における面外回折 (アウトオブプレーン) 測定において、波数 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ にピーク (ラメラ構造に帰属されるピーク) を有する。また、防汚層 3 は、後述する試験により測定される積分強度比が、0.0035 以下、好ましくは、0.0030 以下、より好ましくは、0.0020 以下、さらに好ましくは、0.0010 以下である。

【 0 0 5 6 】

詳しくは、試験では、防汚層 3 について、微小角入射 X 線回折法における面内回折 (インプレーン) 測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度 (インプレーン回折積分強度) を測定する。別途、防汚層 3 について、微小角入射 X 線回折法における面外回折 (アウトオブプレーン) 測定により、ラメラ構造に帰属されるピークの積分強度 (アウトオブプレーン回折積分強度) を測定する。得られたインプレーン回折積分強度およびア

10

20

30

40

50

ウトオブプレーン回折強度に基づき、アウトオブプレーン回折積分強度に対するインプレーン回折積分強度の積分強度比（インプレーン回折積分強度 / アウトオブプレーン回折積分強度）を算出する。

【 0 0 5 7 】

アウトオブプレーン回折積分強度は、ラメラが基材 2 に対して垂直に配向した構造に起因する回折ピークの積分強度である。ラメラが基材 2 に対して垂直に配向すると、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物も基材 2 に対して、垂直に配向するため、その末端に位置するアルコキシシランが、基材 2 に接触しやすくなる。

【 0 0 5 8 】

また、インプレーン回折積分強度は、ラメラが基材 2 に対して平行に配向した構造に起因する回折ピーク（波数 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ にピーク）の積分強度である。ラメラが基材 2 に対して平行に配向すると、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物も基材 2 に対して、平行に配向するため、その末端に位置するアルコキシシランが、基材 2 に接触しにくくなる。

【 0 0 5 9 】

そのため、上記の積分強度比が、小さくなるほど、ラメラが基材 2 に対して垂直に配向した構造が、ラメラが基材 2 に対して平行に配向した構造に対して、相対的に大きくなるので、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物の末端に位置するアルコキシシランが基材 2 に接触する割合が増加する。

【 0 0 6 0 】

そして、具体的には、積分強度比が、0.0035 以下であれば、防汚層 3 に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層 3 の防汚性の低下を抑制できる（防汚耐久性に優れる）。

【 0 0 6 1 】

また、アウトオブプレーン回折積分強度が、インプレーン回折積分強度よりも相対的に大きいということは、面外方向に積層されているラメラが多いということになる。ラメラが面外方向に整列している方が、末端のフルオロ基が表面に効率的に出ているということになり、優れた撥水性が得られる。

【 0 0 6 2 】

なお、面内回折（インプレーン）測定（インプレーン回折積分強度）および面外回折（アウトオブプレーン）測定（アウトオブプレーン回折積分強度）の測定方法については、後述する実施例において詳述する。

【 0 0 6 3 】

また、微小角入射 X 線回折法における面内回折（インプレーン）測定では、パーフルオロポリエーテル基の面内方向における周期配列性由来のピーク（ピーク A 4（後述））が、波数 $1.5 \text{ nm}^{-1} \sim 2.0 \text{ nm}^{-1}$ の間に観測される。

【 0 0 6 4 】

2. 第 2 実施形態

図 3 を参照して、本発明の積層体の第 2 実施形態を説明する。

【 0 0 6 5 】

なお、第 2 実施形態において、第 1 実施形態と同様の部材および工程については、同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、第 2 実施形態は、特記する以外、第 1 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、第 1 実施形態および第 2 実施形態を適宜組み合わせることができる。

【 0 0 6 6 】

2 - 1 . 積層体

図 3 に示すように、積層体 1 は、基材 2 と、プライマー層 4 と、反射防止層 5 と、防汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。積層体 1 は、より具体的には、基材 2 と、基材 2 の上面（厚み方向一方向）に直接配置されるプライマー層 4 と、プライマー層 4 の上面（厚み方向一方向）に直接配置される反射防止層 5 と、反射防止層 5 の上面（厚み

10

20

30

40

50

方向一方向)に直接配置される防汚層3とを備える。

【0067】

積層体1の厚みは、例えば、250 μm以下、好ましくは、200 μm以下であり、また、例えば、10 μm以上、好ましくは、20 μm以上である。

【0068】

2-2. 基材

基材2は、積層体1の機械強度を確保するための基材である。

【0069】

基材2は、プライマー層4の下面に接触するように、プライマー層4の下面全面に、配置されている。

【0070】

基材2としては、第1実施形態における基材2と同様の基材が挙げられ、好ましくは、セルロース樹脂、ポリエステル樹脂、より好ましくは、トリアセチルセルロース、ポリエチレンテレフタレートが挙げられる。

【0071】

基材2の厚みは、第1実施形態における基材2の厚みと同様である。

【0072】

2-3. プライマー層

プライマー層4は、基材2と密着層11との密着を図るための層である。

【0073】

プライマー層4は、反射防止層5の下面に接触するように、反射防止層5の下面全面に、配置されている。

【0074】

プライマー層4の材料としては、好ましくは、酸化シリコン(SiO_x)(x は、1.2以上1.9以下)、インジウムスズ酸化物(ITO)が挙げられる。

【0075】

プライマー層4は、後述する方法により形成される。

【0076】

2-4. 反射防止層

反射防止層5は、外光の反射を抑制するための層である。

【0077】

反射防止層5は、フィルム形状を有する。反射防止層5は、防汚層3の下面に接触するように、防汚層3の下面全面に、配置されている。

【0078】

反射防止層5は、互いに異なる屈折率を有する2以上の層からなる。

【0079】

反射防止層5が、互いに異なる屈折率を有する2以上の層からなれば、外光の反射を抑制することができる。

【0080】

好ましくは、反射防止層5は、相対的に屈折率の高い高屈折率層と、相対的に屈折率の低い低屈折率層とを厚み方向一方側に向かって交互に備える。

【0081】

反射防止層5(具体的には、高屈折率層および低屈折率層)は、後述する金属、後述する合金、後述する金属酸化物、後述する金属窒化物、後述する金属フッ化物からなる群から選択される1種を含み、好ましくは、後述する金属、後述する金属酸化物、後述する金属窒化物からなる群から選択される1種を含む。

【0082】

以下の説明では、反射防止層5が、第1高屈折率層6と、第1低屈折率層7と、第2高屈折率層8と、第2低屈折率層9とを厚み方向一方側に向かって順に備える場合について説明する。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 3 】

低屈折率層（第 1 低屈折率層 7 および第 2 低屈折率層 9）の材料としては、例えば、波長 550 nm における屈折率が 1.6 以下の低屈折率材料が挙げられる。

【 0 0 8 4 】

低屈折率材料としては、例えば、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、フッ化マグネシウムなどが挙げられ、好ましくは、二酸化ケイ素が挙げられる。つまり、好ましくは、第 1 低屈折率層 7 および第 2 低屈折率層 9 の材料が、ともに二酸化ケイ素である。

【 0 0 8 5 】

とりわけ、第 2 低屈折率層 9 の材料は、防汚層 3 との密着の観点から、二酸化ケイ素が選択される。換言すれば、反射防止層 5 の厚み方向一方向（防汚層 3 の下面と接する面）は、二酸化ケイ素を含む層が選択される。詳しくは後述するが、第 2 低屈折率層 9 の材料が二酸化ケイ素であれば（好ましくは、第 2 低屈折率層 9 が二酸化ケイ素からなると）、防汚耐久性をより一層向上させることができる。

10

【 0 0 8 6 】

高屈折率層（第 1 高屈折率層 6 および第 2 高屈折率層 8）の材料としては、例えば、波長 550 nm における屈折率が 1.9 以上の高屈折材料が挙げられ、具体的には、酸化チタン、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）、酸化ジルコニウム、スズドープ酸化インジウム（ITO）、アンチモンドープ酸化スズ（ATO）などが挙げられ、好ましくは、酸化ニオブが挙げられる。つまり、好ましくは、第 1 高屈折率層 6 の材料および第 2 高屈折率層 8 の材料が、ともに酸化ニオブである。

20

【 0 0 8 7 】

第 1 高屈折率層 6 の厚みは、例えば、1 nm 以上、好ましくは、5 nm 以上であり、また、例えば、30 nm 以下、好ましくは、20 nm 以下である。

【 0 0 8 8 】

第 1 低屈折率層 7 の厚みは、例えば、10 nm 以上、好ましくは、20 nm 以上であり、また、例えば、50 nm 以下、好ましくは、30 nm 以下である。

【 0 0 8 9 】

第 1 高屈折率層 6 の厚みに対する第 1 低屈折率層 7 の厚みの比（第 1 低屈折率層 7 の厚み / 第 1 高屈折率層 6 の厚み）は、例えば、0.8 以上、好ましくは、1.0 以上であり、また、例えば、1.0 以下、好ましくは、5 以下である。

30

【 0 0 9 0 】

第 2 高屈折率層 8 の厚みは、例えば、50 nm 以上、好ましくは、80 nm 以上であり、また、例えば、200 nm 以下、好ましくは、150 nm 以下である。

【 0 0 9 1 】

第 2 低屈折率層 9 の厚みは、例えば、60 nm 以上、好ましくは、80 nm 以上であり、また、例えば、150 nm 以下、好ましくは、100 nm 以下である。

【 0 0 9 2 】

第 2 高屈折率層 8 の厚みに対する第 2 低屈折率層 9 の厚みの比（第 2 低屈折率層 9 の厚み / 第 2 高屈折率層 8 の厚み）は、例えば、0.5 以上、好ましくは、0.7 以上であり、また、例えば、2.0 以下である。

40

【 0 0 9 3 】

第 1 高屈折率層 6 の厚みに対する第 2 高屈折率層 8 の厚みの比（第 2 高屈折率層 8 の厚み / 第 1 高屈折率層 6 の厚み）は、例えば、2 以上、好ましくは、7 以上であり、また、例えば、15 以下、好ましくは、10 以下である。

【 0 0 9 4 】

第 1 低屈折率層 7 の厚みに対する第 2 低屈折率層 9 の厚みの比（第 2 低屈折率層 9 の厚み / 第 1 低屈折率層 7 の厚み）は、例えば、1 以上、好ましくは、3 以上であり、また、例えば、10 以下、好ましくは、8 以下である。

【 0 0 9 5 】

反射防止層 5 は、後述する方法により形成される。

50

【0096】

反射防止層5の厚みは、例えば、100nm以上、好ましくは、150nm以上であり、また、例えば、300nm以下、好ましくは、250nm以下である。

【0097】

反射防止層5の厚みは、断面TEM観察により測定する事ができる。

【0098】

2-5. 防汚層

防汚層3は、薄膜形状を有する。防汚層3は、反射防止層5の上面全面に、反射防止層5の上面に接触するように、配置されている。

【0099】

防汚層3は、上記したパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物（好ましくは、上記一般式(2)で示されるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物）から形成されている。換言すれば、防汚層3は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物を含み、好ましくは、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物からなる。

【0100】

防汚層3は、後述する方法により形成される。

【0101】

防汚層3の厚みは、第1実施形態における防汚層3の厚みと同様である。

【0102】

2-6. 積層体の製造方法

図4A～図4Cを参照して、積層体1の製造方法を説明する。

【0103】

積層体1の製造方法の製造方法は、基材2を準備する第3工程と、基材2に、プライマー層4および反射防止層5を配置する第4工程と、反射防止層5に、防汚層3を配置する第5工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、ロールトゥロール方式で、順に配置する。

【0104】

第3工程では、図4Aに示すように、基材2を準備する。

【0105】

第4工程では、図4Bに示すように、基材2に、反射防止層5を配置する。具体的には、基材2の厚み方向一方向に、プライマー層4および反射防止層5を配置する。

【0106】

より具体的には、基材2に、プライマー層4と、第1高屈折率層6と、第1低屈折率層7と、第2高屈折率層8と、第2低屈折率層9とを厚み方向一方側に向かって順に配置する。

【0107】

つまり、この方法では、第4工程は、基材2にプライマー層4を配置するプライマー層配置工程と、プライマー層4に第1高屈折率層6を配置する第1高屈折率層配置工程と、第1高屈折率層6に第1低屈折率層7を配置する第1低屈折率層配置工程と、第1低屈折率層7に第2高屈折率層8を配置する第2高屈折率層配置工程と、第2高屈折率層8に第2低屈折率層9を配置する第2低屈折率層配置工程とを備える。また、この製造方法では、各層を、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、ラミネート法、めっき法、イオンプレATING法、好ましくは、スパッタリング法で、順に配置する。

【0108】

以下、スパッタリング法で各層を順に配置する方法について詳述する。

【0109】

この方法では、まず、基材2の表面に、基材2およびプライマー層4の密着性の向上の観点から、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレイム処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、ケン化処理などの表面処理を施す。好ましくは、基材2の表面に、プ

10

20

30

40

50

ラズマ処理を施す。

【0110】

そして、スパッタリング法では、真空チャンバー内にターゲット（各層（プライマー層4と、第1高屈折率層6と、第1低屈折率層7と、第2高屈折率層8と、第2低屈折率層9との材料）および基材2を対向配置し、ガスを供給するとともに電源から電圧を印加することによりガスイオンを加速しターゲットに照射させて、ターゲット表面からターゲット材料をはじき出して、そのターゲット材料を基材2の表面に各層を順に堆積させる。

【0111】

ガスとしては、例えば、Arなどの不活性ガスが挙げられる。また、必要に応じて、酸素ガスなどの反応性ガスを併用することができる。反応性ガスを併用する場合において、反応性ガスの流量比（sccm）は特に限定しないが、スパッタガスおよび反応性ガスの合計流量比に対して、例えば、0.1流量%以上100流量%以下である。

10

【0112】

スパッタリング時の気圧は、例えば、0.1Pa以上であり、また、例えば、1.0Pa以下、好ましくは、0.7Pa以下である。

【0113】

電源は、例えば、DC電源、AC電源、MF電源およびRF電源のいずれであってもよく、また、これらの組み合わせであってもよい。

【0114】

これにより、基材2の厚み方向一方向に、プライマー層4および反射防止層5を配置する。

20

【0115】

第5工程では、図4Cに示すように、反射防止層5に、防汚層3を配置する。具体的には、反射防止層5の厚み方向一方向に、防汚層3を配置する。

【0116】

反射防止層5に防汚層3を配置する方法としては、例えば、真空蒸着法、ウェットコーティング法などが挙げられ、好ましくは、後述する積分強度比を所定の範囲に調整する観点から、真空蒸着法が挙げられる。

【0117】

真空蒸着法は、真空チャンバー内に蒸着源（パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物）および反射防止層5を対向配置し、蒸着源を加熱し、蒸発または昇華させて、蒸発または昇華した蒸着源を反射防止層5の表面に堆積させる。

30

【0118】

真空蒸着法において、蒸着源（るつぼ）の温度は、例えば、200℃以上、好ましくは、220℃以上、より好ましくは、240℃以上、また、例えば、330℃以下、好ましくは、300℃以下、より好ましくは、280℃以下である。

【0119】

これにより、反射防止層5の厚み方向一方向に防汚層3を配置し、基材2と、反射防止層5と、防汚層3とを厚み方向一方側に向かって順に備える積層体1が製造される。

【0120】

2-7. 作用効果

積層体1は、基材2および防汚層3の間に、反射防止層5を備える。そのため、外光の反射を抑制することができる。

40

【0121】

また、反射防止層5の厚み方向一方向が、二酸化ケイ素を含む層である場合には、換言すれば、防汚層3の下面に、二酸化ケイ素を含む層（例えば、二酸化ケイ素からなる第2低屈折率層9）が直接配置されている場合には、防汚層3のパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物における加水分解基（上記式（1）における-（OR₃））の加水分解の過程で生ずるシラノール基と、二酸化ケイ素におけるケイ素とが、脱水縮合反応する。換言すれば、防汚層3は、パーフルオロポリエーテル基を有するアルコキ

50

シシラン化合物が、シロキサン結合を介して、反射防止層 5 に形成される。これにより、防汚耐久性をより一層向上させることができる。

【 0 1 2 2 】

4 . 変形例

変形例において、第 1 実施形態および第 2 実施形態と同様の部材および工程については、同一の参照符号を付し、その詳細な説明を省略する。また、変形例は、特記する以外、第 1 実施形態および第 2 実施形態と同様の作用効果を奏することができる。さらに、第 1 実施形態、第 2 実施形態およびその変形例を適宜組み合わせることができる。

【 0 1 2 3 】

第 1 実施形態では、積層体 1 は、基材 2 と防汚層 3 とを備えたが、図 5 に示すように、
基材 2 および防汚層 3 の間に、さらに、プライマー層 4 および密着層 1 1 を備えることも
できる。

10

【 0 1 2 4 】

詳しくは、基材 2 および防汚層 3 の間に、密着層 1 1 を備え、基材 2 および密着層 1 1
の間にプライマー層 4 を備えることもできる。

【 0 1 2 5 】

つまり、このような場合には、積層体 1 は、基材 2 とプライマー層 4 と密着層 1 1 と防
汚層 3 とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

【 0 1 2 6 】

密着層 1 1 は、防汚層 3 と密着する層である。

20

【 0 1 2 7 】

密着層 1 1 の材料としては、好ましくは、二酸化ケイ素 (SiO_2) が挙げられる。換
言すれば、好ましくは、密着層 1 1 の材料は、少なくとも、二酸化ケイ素 (SiO_2) を
含む。より好ましくは、密着層 1 1 は、二酸化ケイ素 (SiO_2) からなる。

【 0 1 2 8 】

密着層 1 1 の材料が、二酸化ケイ素 (SiO_2) であれば、防汚層 3 のパーフルオロポ
リエーテル基を有するアルコキシシシラン化合物における加水分解基 (上記式 (1) におけ
る - (OR_3)) の加水分解の過程で生ずるシラノール基と、二酸化ケイ素におけるケイ
素とが、脱水縮合反応する。換言すれば、防汚層 3 は、パーフルオロポリエーテル基を有
するアルコキシシシラン化合物が、シロキサン結合を介して、密着層 1 1 に形成される。こ
れにより、防汚耐久性をより一層向上させることができる。

30

【 0 1 2 9 】

密着層 1 1 は、例えば、スパッタリング法、プラズマ CVD 法、真空蒸着法などによっ
て形成される。

【 0 1 3 0 】

第 2 実施形態では、反射防止層 5 は、相対的に屈折率の高い高屈折率層を 2 層備えると
ともに、相対的に屈折率の低い低屈折率層を 2 層備えたが、高屈折率層および低屈折率層
の数は、特に限定されない。

【実施例】

【 0 1 3 1 】

以下に実施例および比較例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。なお、本発明は
、何ら実施例および比較例に限定されない。また、以下の記載において用いられる配合割
合 (含有割合) 、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するた
めの形態」において記載されている、それらに対応する配合割合 (含有割合) 、物性値、パ
ラメータなど該当記載の上限値 (「以下」、「未満」として定義されている数値) または
下限値 (「以上」、「超過」として定義されている数値) に代替することができる。

40

【 0 1 3 2 】

1 . 積層体の製造

実施例 1

基材として、トリアセチルセルロース (TAC) フィルム (厚さ 80 μm) を準備した

50

。基材（ＴＡＣフィルム）の厚み方向一方向に、ハードコート層を配置した。具体的には、紫外線硬化性アクリル系樹脂組成物（ＤＩＣ製、商品名「ＧＲＡＮＤＩＣ ＰＣ－１０７０」、波長４０５ｎｍにおける屈折率：１．５５）に、樹脂成分１００質量部に対するシリカ粒子の量が２５質量部となるように、オルガノシリカゾル（日産化学社製「ＭＥＫ－ＳＴ－Ｌ」、シリカ粒子（無機フィラー）の平均一次粒子径：５０ｎｍ、シリカ粒子の粒子径分布：３０ｎｍ～１３０ｎｍ、固形分３０質量％）を添加して混合し、ハードコート組成物を調製した。トリアセチルセルロース（ＴＡＣ）の厚み方向一方向に、ハードコート組成物を、乾燥後の厚みが６μｍとなるように塗布し、８０℃で３分間乾燥した。その後、高圧水銀ランプを用いて、積算光量２００ｍＪ／ｃｍ^２の紫外線を照射し、塗布層を硬化させハードコート層を形成した。

10

【０１３３】

そして、ハードコート層が形成されたトリアセチルセルロースフィルムを、ロールトゥール方式のスパッタ成膜装置に導入し、フィルムを走行させながら、ハードコート層形成面にボンバード処理（Ａｒガスによるプラズマ処理、１００Ｗ）した後、スパッタリング法により、基材（ハードコート層）の厚み方向一方向に、厚み３．５ｎｍのＩＴＯ層（プライマー層）、厚み１２ｎｍのＮｂ_２Ｏ_５層（第１高屈折率層）、厚み２８ｎｍのＳｉＯ_２層（第１低屈折率層）、厚み１００ｎｍのＮｂ_２Ｏ_５層（第２高屈折率層）および厚み８５ｎｍのＳｉＯ_２（第２低屈折率層）を順に配置した。これにより、基材の厚み方向一方向に、プライマー層、第１高屈折率層と、第１低屈折率層と、第２高屈折率層と、第２低屈折率層とを厚み方向一方側に向かって順に備える反射防止層を配置した。

20

【０１３４】

次いで、反射防止層の厚み方向一方向を、酸素ガスによるプラズマ処理（１００Ｗ）した後、オプツールＵＤ５０９（上記一般式（２）で示されるパーフルオロポリエーテル基を有するアルコキシシラン化合物、ダイキン工業社製）を蒸着源とする真空蒸着法により、反射防止層の厚み方向一方向に、厚み７ｎｍの防汚層を配置した。

【０１３５】

なお、真空蒸着法において、蒸着源（るつぼ）の温度は、２６０℃であった。

【０１３６】

これにより、積層体を製造した。

【０１３７】

比較例１

反射防止層の厚み方向一方向に、オプツールＵＤ５０９を、グラビアコーターで塗工厚み８μｍになるように塗工した後、乾燥温度６０℃で６０秒加熱処理することにより、反射防止層の厚み方向一方向に厚み７ｎｍの防汚層を配置した以外は、実施例１と同様の手順で、積層体を製造した。

30

【０１３８】

実施例２

実施例１と同様の手順で、積層体を製造した。

【０１３９】

但し、防汚層を形成する工程において、反射防止層の厚み方向一方向を、アルゴンガスによるプラズマ処理（１００Ｗ）した後、オプツールＵＤ１２０（ダイキン工業株式会社製）を蒸着源とする真空蒸着法により、反射防止層の厚み方向一方向に、厚み７ｎｍの防汚層を配置した。

40

【０１４０】

比較例２

実施例１と同様の手順で、積層体を製造した。

但し、真空蒸着法において、蒸着源（るつぼ）の温度を１９０℃に変更した。

【０１４１】

比較例３

実施例１と同様の手順で、積層体を製造した。

50

【 0 1 4 2 】

但し、防汚層を形成する工程において、反射防止層の厚み方向一方面を、アルゴンガスによるプラズマ処理（４５００Ｗ）した後、オブツールUD１２０（ダイキン工業株式会社製）を蒸着源とする真空蒸着法により、反射防止層の厚み方向一方面に、厚み７ｎｍの防汚層を配置した。

【 0 1 4 3 】

２．評価

（微小角入射Ｘ線回折測定）

各実施例および各比較例の積層体の防汚層について、以下の条件に基づき、微小角入射Ｘ線回折法により、面内回折（インプレーン）測定、および、面外回折（アウトオブプレーン）測定を実施した。

10

【 0 1 4 4 】

実施例１の面内回折（インプレーン）測定の結果を、図６に示し、実施例１の面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果を、図７に示し、比較例１の面内回折（インプレーン）測定の結果を、図８に示し、比較例１の面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果を、図９に示す。

【 0 1 4 5 】

<測定条件>

実験施設：あいちシンクロトロン光センター

実験ステーション：BL8S1

入射エネルギー：１４．４ｋｅＶ

ビームサイズ：５００μｍ（横幅）×４０μｍ（縦）

試料角：入射光に対して０．１度

検出器：２次元検出器 PILATUS

試料設置方法：薄く塗布したグリスにて平面試料台上に固定

20

以下、得られた面内回折（インプレーン）測定および面外回折（アウトオブプレーン）測定の結果から、アウトオブプレーン回折積分強度およびインプレーン回折積分強度を算出した。算出方法は、アウトオブプレーン回折積分強度およびインプレーン回折積分強度を画一的に算出する観点から、フィッティング法を用いた。その方法について、詳述する。

【 0 1 4 6 】

30

まず、面内回折（インプレーン）測定において得られた結果（以下、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）とする。）に対し、下記式（３）に基づき、フィッティングを実施した。詳しくは、実測データ（面内回折（インプレーン）測定）が、バックグラウンドと、ピークA１～A４（図１０および図１２参照）との総和であると仮定して、フィッティングを実施した。なお、全試料間で高波長２４ｎｍ⁻¹のバックグラウンドが一致するよう規格化した。

【 0 1 4 7 】

【数１】

$$f(q) = \text{background} + \sum_{n=1}^4 A_n \exp\left(-\ln(2) \frac{(q - q_{A_n})^2}{(\Delta q_{A_n}/2)^2}\right) \cdots (3)$$

40

【 0 1 4 8 】

（式（３）において、 q は、散乱ベクトル（波数）（ $= 4 \sin \theta / \lambda$ ）／ nm^{-1} （ θ は、ブラッグ角を示し、 λ は、X線の波長を示す。）を示し、 A_n は、ピーク強度（ n は、１～４の整数であり、 A_1 は、ピークA１のピーク強度を示し、 A_2 は、ピークA２

50

のピーク強度を示し、 A_3 は、ピークA3のピーク強度を示し、 A_4 は、ピークA4のピーク強度を示す。)を示し、 q_{A_n} は、重心位置(q_{A_1} は、ピークA1の重心位置を示し、 q_{A_2} は、ピークA2の重心位置を示し、 q_{A_3} は、ピークA3の重心位置を示し、 q_{A_4} は、ピークA4の重心位置を示す。)を示し、 q_{A_n} は、半値全幅(q_{A_1} は、ピークA1の半値全幅を示し、 q_{A_2} は、ピークA2の半値全幅を示し、 q_{A_3} は、ピークA3の半値全幅を示し、 q_{A_4} は、ピークA4の半値全幅を示す。)を示す。

【0149】

フィッティングの結果を、図10(実施例1)および図12(比較例1)に示す。

【0150】

また、フィッティングの結果を、実測データ(面内回折(インプレーン)測定)とともに、図6および図8に併記する。

10

【0151】

図6および図8によれば、実測データ(面内回折(インプレーン)測定)とフィッティング結果とがよく一致していることがわかる。

【0152】

このことから、仮定通り、実測データ(面内回折(インプレーン)測定)を、バックグラウンドと、ピークA1~A4との総和として示すことができるとわかる。

【0153】

そして、ラメラが基材2に対して平行に配向した構造に起因する回折ピークA1($2\text{ nm}^{-1} \sim 10\text{ nm}^{-1}$ にピーク)の積分強度(インプレーン回折積分強度)を、下記式(4)に基づき算出した。その結果を表1に示す。

20

【0154】

インプレーン回折積分強度 = ピーク強度(A_1) × 半値全幅(q_{A_1}) (4)

【0155】

次いで、面外回折(アウトオブプレーン)測定において得られた結果(以下、実測データ(面外回折(アウトオブプレーン)測定)とする。)に対し、下記式(5)に基づき、フィッティングを実施した。詳しくは、実測データ(面外回折(アウトオブプレーン)測定)が、バックグラウンドと、ピークB1~B3(図11および図13参照)との総和であると仮定して、フィッティングを実施した。なお、全試料間で高波長 24 nm^{-1} のバックグラウンドが一致するよう規格化した。

30

【0156】

【数2】

$$f(q) = \text{background} + \sum_{n=1}^3 B_n \exp\left(-\ln(2) \frac{(q - q_{B_n})^2}{(\Delta q_{B_n}/2)^2}\right) \dots (5)$$

40

【0157】

(式(5)において、 q は、散乱ベクトル($= 4 \sin \theta / \lambda$) / nm^{-1} (θ は、ブラッグ角を示し、 λ は、X線の波長を示す。)を示し、 B_n は、ピーク強度(n は、1~3の整数であり、 B_1 は、ピークB1のピーク強度を示し、 B_2 は、ピークB2のピーク強度を示し、 B_3 は、ピークB3のピーク強度を示す。)を示し、 q_{B_n} は、重心位置(q_{B_1} は、ピークB1の重心位置を示し、 q_{B_2} は、ピークB2の重心位置を示し、 q_{B_3} は、ピークB3の重心位置を示す。)を示し、 q_{B_n} は、半値全幅(q_{B_1} は、ピークB1の半値全幅を示し、 q_{B_2} は、ピークB2の半値全幅を示し、 q_{B_3} は、ピークB3の半値全幅を示す。)を示す。

【0158】

50

フィッティング結果の内訳として得られたバックグラウンド曲線とガウス曲線を図 1 1 (実施例) および図 1 3 に示す。

【 0 1 5 9 】

また、フィッティングの結果を、実測データ (面外回折 (アウトオブプレーン) 測定) とともに、図 7 および図 9 に併記する。

【 0 1 6 0 】

図 7 および図 9 によれば、実測データ (面外回折 (アウトオブプレーン) 測定) とフィッティング結果とがよく一致していることがわかる。

【 0 1 6 1 】

このことから、仮定通り、実測データ (面外回折 (アウトオブプレーン) 測定) を、バックグラウンドと、ピーク B 1 ~ B 3 との総和として示すことができる。とわかる。

10

【 0 1 6 2 】

そして、ラメラが基材 2 に対して垂直に配向した構造に起因する回折ピーク B 1 ($2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ にピーク) の積分強度 (アウトオブプレーン回折積分強度) を、下記式 (6) に基づき算出した。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 3 】

アウトオブプレーン回折積分強度 = ピーク強度 (B_1) \times 半値全幅 (q_{B_1}) (6)

【 0 1 6 4 】

以上より、得られたインプレーン回折積分強度およびアウトオブプレーン回折積分強度に基づき、インプレーン回折積分強度に対するアウトオブプレーン回折積分強度の積分強度比 (インプレーン回折積分強度 / アウトオブプレーン回折積分強度) を算出した。その結果を表 1 に示す。

20

【 0 1 6 5 】

(防汚耐久性)

各実施例および各比較例の積層体の防汚層について、協和界面科学社製 D M o - 5 0 1 を用いて、以下の条件に基づき、防汚層の純水に対する接触角 (初期接触角と称する場合がある。) を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 6 】

<測定条件>

液滴量: $2 \mu\text{l}$

温度: 25

湿度: 40%

30

次いで、各実施例および各比較例の積層体の防汚層について、以下の条件に基づき、消しゴム摺動試験を実施した後、上記した方法と同様の手順で、水接触角 (消しゴム摺動試験後の接触角と称する場合がある。) を測定した。その結果を表 1 に示す。

【 0 1 6 7 】

そして、下記式 (7) に基づき、接触角の変化量を算出した。その結果を表 1 に示す。接触角の変化量が小さいほど、防汚耐久性に優れると評価した。

【 0 1 6 8 】

接触角の変化量 = 初期接触角 - 消しゴム摺動試験後の接触角 (7)

40

【 0 1 6 9 】

<消しゴム摺動試験>

M i n o a n 社製の消しゴム (6 mm)

摺動距離: 片道 100 mm

摺動速度: $100 \text{ mm} / \text{秒}$

荷重: $1 \text{ kg} / 6 \text{ mm}$

回数: 3000 回

【 0 1 7 0 】

3. 考察

積分強度比が、 0.0035 以下である実施例 1 ~ 実施例 2 の水接触角の変化量は、積

50

分強度比が 0.0035 を超過する比較例 1 ～ 比較例 3 の水接触角の変化量に比べて小さい。このことから、積分強度比が 0.0035 以下であれば、防汚層に付着した汚れを拭き取った後でも、防汚層の防汚性の低下を抑制できるとわかる。

【 0 1 7 1 】

【表 1】

表 1

実施例・ 比較例 No.	アウトオブプレーン 回折積分強度	インプレーン 回折積分強度	積分強度比 (インプレーン 回折積分強度 ／アウトオブプレーン 回折積分強度)	防汚耐久性		
				初期接触角 (°)	消しゴム 摺動試験 後の接触角 (°)	接触角の 変化量 (°)
実施例 1	3558.6	7	0.00197	116	92	24
比較例 1	3432.9	16.2	0.00472	111	70	41
実施例 2	2457.8	0	0	117	103	14
比較例 2	1571.8	6.1	0.00388	114	75	39
比較例 3	1754	16.9	0.00964	117	70	47

【 0 1 7 2 】

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記請求の範囲に含まれるものである。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 3 】

本発明の積層体は、例えば、例えば、防汚層付き反射防止フィルム、防汚層付き透明導電性フィルム、および、防汚層付き電磁波遮蔽フィルムにおいて、好適に用いられる。

【符号の説明】

【 0 1 7 4 】

- 1 積層体
- 2 基材
- 3 防汚層
- 4 プライマー層
- 5 反射防止層

10

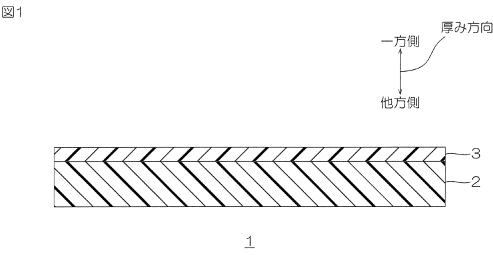
20

30

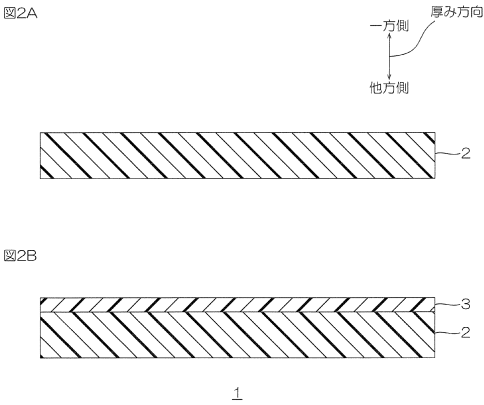
40

50

【図面】
【図 1】

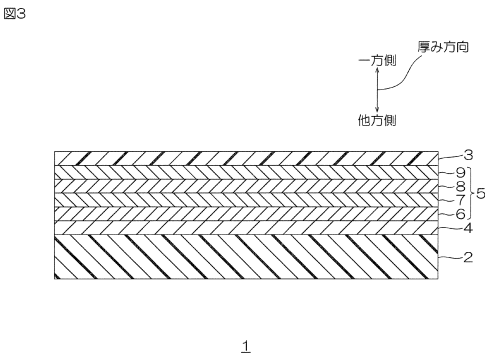


【図 2】

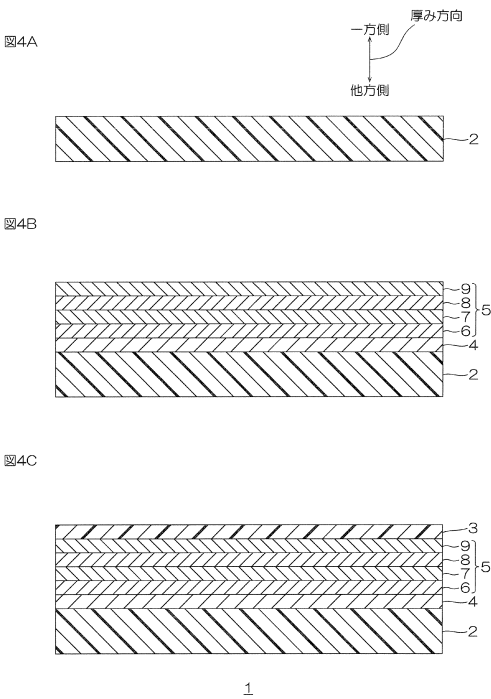


10

【図 3】



【図 4】



20

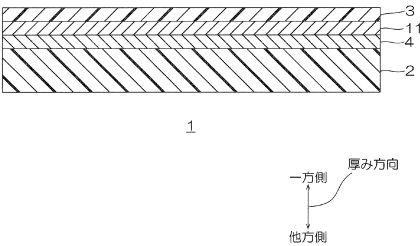
30

40

50

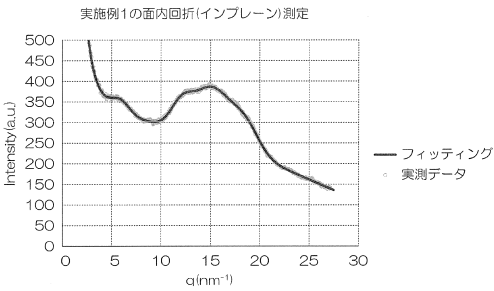
【図 5】

図5



【図 6】

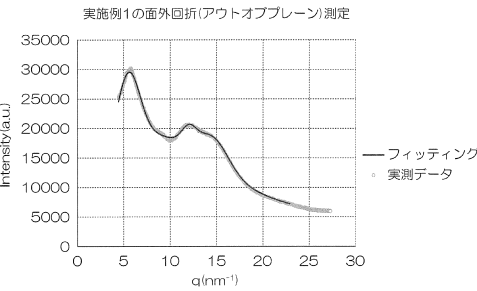
図6



10

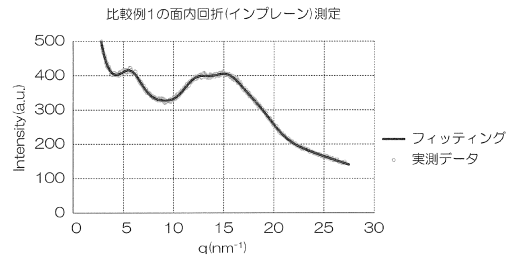
【図 7】

図7



【図 8】

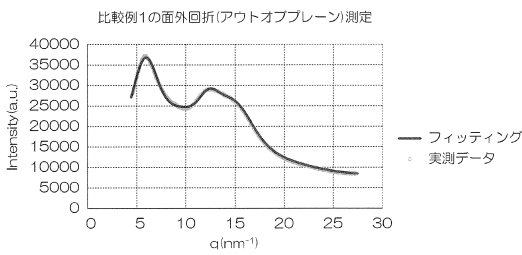
図8



20

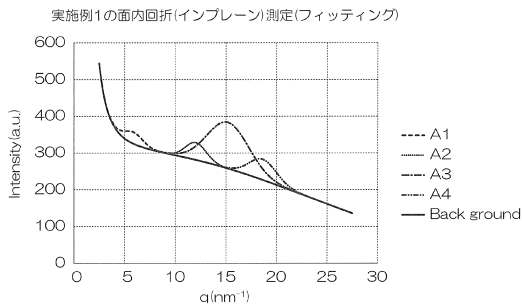
【図 9】

図9



【図 10】

図10



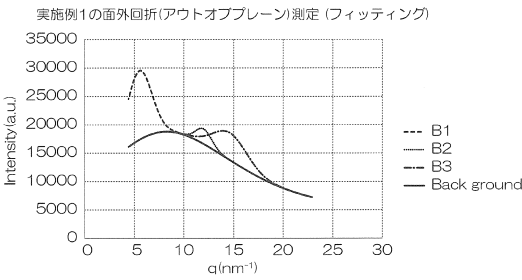
30

40

50

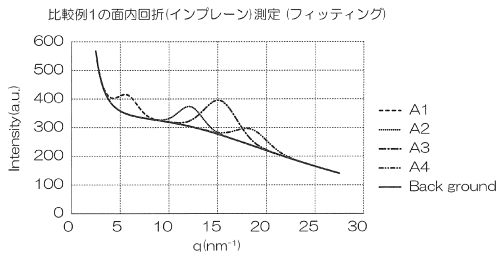
【図 1 1】

図11



【図 1 2】

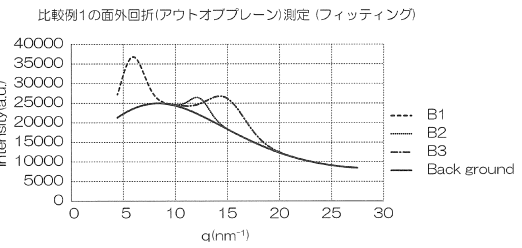
図12



10

【図 1 3】

図13



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 2 3 C 14/06 (2006.01)

C 2 3 C 14/06

Q

C 2 3 C 14/10 (2006.01)

C 2 3 C 14/10

東電工株式会社内

審査官 増田 亮子

(56)参考文献

特開 2 0 0 5 - 3 0 1 2 0 8 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 1 0 4 8 9 1 (U S , A 1)

特開 2 0 1 8 - 0 0 4 9 2 1 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 0 7 3 2 0 (J P , A)

特開 2 0 0 9 - 2 5 1 0 0 8 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0

G 0 2 B 1 / 1 8

G 0 2 B 1 / 1 1 3

C 2 3 C 1 4 / 0 0 - 1 4 / 5 8