



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월14일

(11) 등록번호 10-2522232

(24) 등록일자 2023년04월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G02B 1/18 (2015.01) C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/10 (2006.01)
C23C 14/12 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) G02B 1/10 (2015.01)
G02B 1/113 (2015.01) G02B 1/115 (2015.01)

(52) CPC특허분류

G02B 1/18 (2020.05)
C23C 14/024 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-7045621

(22) 출원일자(국제) 2021년07월13일

심사청구일자 2022년12월26일

(85) 번역문제출일자 2022년12월26일

(65) 공개번호 10-2023-0009994

(43) 공개일자 2023년01월17일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/026253

(87) 국제공개번호 WO 2022/014575

국제공개일자 2022년01월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2020-120131 2020년07월13일 일본(JP)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

JP2005301208 A

JP2009139530 A

JP2018004921 A

US20070104891 A1

(73) 특허권자

닛토덴코 가부시카이사

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자

미야모토 코다이

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛

토텐코 가부시카이사 나이

나시키 도모타케

일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛

토텐코 가부시카이사 나이

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

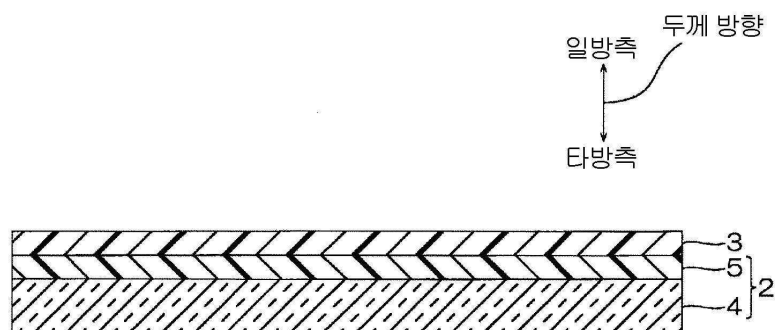
심사관 : 윤영진

(54) 발명의 명칭 적층체

(57) 요약

적층체는, 기재층과 방오층을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유한다. 소정의 제 1 시험에 의해 측정되는 방오층의 제 1 적분 강도 비가 0.78 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 14/086 (2013.01)
C23C 14/10 (2013.01)
C23C 14/12 (2013.01)
C23C 14/24 (2013.01)
C23C 14/34 (2013.01)
G02B 1/10 (2013.01)
G02B 1/113 (2020.05)
G02B 1/115 (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2020-146144	2020년08월31일	일본(JP)
JP-P-2020-166844	2020년10월01일	일본(JP)
JP-P-2020-166847	2020년10월01일	일본(JP)
JP-P-2020-190465	2020년11월16일	일본(JP)
JP-P-2020-190468	2020년11월16일	일본(JP)
JP-P-2020-190466	2020년11월16일	일본(JP)
JP-P-2020-191680	2020년11월18일	일본(JP)
JP-P-2021-015315	2021년02월02일	일본(JP)

명세서

청구범위

청구항 1

기재층과, 방오층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고,
 상기 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고,
 하기 제 1 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 제 1 적분 강도비가 0.78 이하이고,
 상기 방오층의 두께 방향 타방면에, 프라이머층을 구비하고,
 상기 프라이머층은 이산화규소를 함유하는 층인, 적층체.

제 1 시험 : 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (제 1 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 별도로, 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 측정에 의해, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크의 적분 강도 (제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 얻어진 제 1 인플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 제 1 인플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 1 적분 강도비 (제 1 인플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.

청구항 2

기재층과, 방오층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고,
 상기 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고,
 하기 제 1 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 제 1 적분 강도비가 0.78 이하이고,
 상기 기재층 및 상기 방오층 사이에, 추가로 밀착층 및 반사 방지층을 구비하고,
 상기 반사 방지층의 두께 방향 일방면은, 이산화규소를 함유하는 층인, 적층체.

제 1 시험 : 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (제 1 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 별도로, 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 측정에 의해, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크의 적분 강도 (제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 얻어진 제 1 인플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 제 1 인플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 1 적분 강도비 (제 1 인플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
 하기 제 2 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 제 2 적분 강도비가 50 이하인, 적층체.

제 2 시험 : 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 2 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 상기 제 1 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 3 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 1 인플레인 회절 적분 강도) 가 220 을 초과하는, 적층체.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 상기 프라이머 층에 형성되어 있는, 적층체.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 반사 방지층은, 서로 상이한 굴절률을 갖는 2 이상의 층으로 이루어지는, 적층체.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 반사 방지층은, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 함유하는, 적층체.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적층체에 관한 것으로, 상세하게는, 방오층을 구비하는 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래, 필름 기재의 표면이나 광학 필름 등의 광학 부품의 표면에, 손때, 지문 등의 오염의 부착을 방지하는 관점에서, 방오층을 형성하는 것이 알려져 있다.

[0003] 이와 같은 방오층을 구비하는 광학 필름으로서, 예를 들어, 필름 기재와, 반사 방지층과, 방오층을 순서대로 구비하는 반사 방지 필름이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2020-52221호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 한편, 방오층에 부착된 오염을 닦아내면, 방오층의 방오성이 저하된다는 문제가 있다.

[0006] 본 발명은, 방오층에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층의 방오성의 저하를 억제할 수 있는 적층체를 제공하

는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명 [1] 은, 기재층과, 방오층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고, 상기 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고, 하기 제 1 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 제 1 적분 강도비가 0.78 이하인, 적층체이다.
- [0008] 제 1 시험 : 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (제 1 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 별도로, 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 측정에 의해, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크의 적분 강도 (제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 얻어진 제 1 인플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 제 1 인플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 1 적분 강도비 (제 1 인플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.
- [0009] 본 발명 [2] 는, 하기 제 2 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 제 2 적분 강도비가 50 이하인, 상기 [1] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0010] 제 2 시험 : 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 2 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.
- [0011] 본 발명 [3] 은, 상기 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 상기 제 1 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 3 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 1 인플레인 회절 적분 강도) 가 220 을 초과하는, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0012] 본 발명 [4] 는, 상기 방오층의 두께 방향 타방면에, 프라이머층을 구비하는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0013] 본 발명 [5] 는, 상기 프라이머층은 이산화규소를 함유하는 층인, 상기 [4] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0014] 본 발명 [6] 은, 상기 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 상기 프라이머층에 형성되어 있는, 상기 [5] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0015] 본 발명 [7] 은, 상기 기재층 및 상기 방오층 사이에, 추가로 밀착층 및 반사 방지층을 구비하는, 상기 [1] ~ [3] 중 어느 하나에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0016] 본 발명 [8] 은, 상기 반사 방지층은, 서로 상이한 굴절률을 갖는 2 이상의 층으로 이루어지는, 상기 [7] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0017] 본 발명 [9] 는, 상기 반사 방지층은, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 함유하는, 상기 [8] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0018] 본 발명 [10] 은, 상기 반사 방지층의 두께 방향 일방면은, 이산화규소를 함유하는 층인, 상기 [8] 또는 [9] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 적층체에 있어서의 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유한다. 또한, 방오층에 있어서, 소정의 제 1 시험에 의해 측정되는 제 1 적분 강도비가 소정값 이하이다. 그 때문에, 방오층에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층의 방오성의 저하를 억제할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1 은, 본 발명의 적층체의 제 1 실시형태의 단면도를 나타낸다.
- 도 2A ~ 도 2C 는, 본 발명의 적층체의 제 1 실시형태의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸다. 도 2A 는,

제 1 공정에 있어서, 기재를 준비하는 공정을 나타낸다. 도 2B 는, 제 1 공정에 있어서, 기재에 하드 코트층 (기능층) 을 배치하는 공정을 나타낸다. 도 2C 는, 기재층에 방오층을 배치하는 제 2 공정을 나타낸다.

도 3 은, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태의 단면도를 나타낸다.

도 4A ~ 도 4D 는, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태의 제조 방법의 일 실시형태를 나타낸다. 도 4A 는, 제 3 공정에 있어서, 기재를 준비하는 공정을 나타낸다. 도 4B 는, 제 3 공정에 있어서, 기재에 하드 코트층 (기능층) 을 배치하는 공정을 나타낸다. 도 4C 는, 기재층에 밀착층 및 광학 기능층 (반사 방지층) 을 순서대로 배치하는 제 4 공정을 나타낸다. 도 4D 는, 광학 기능층 (반사 방지층) 에 방오층을 배치하는 제 5 공정을 나타낸다.

도 5 는, 본 발명의 적층체의 제 1 실시형태의 변형예 (기재층 및 방오층 사이에, 추가로 프라이머층 및 프라이머 밀착층을 구비하는 적층체) 의 단면도를 나타낸다.

도 6 은, 실시예 2 의 면내 회절 (인플레인) 측정의 결과를 나타낸다

도 7 은, 실시예 2 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과를 나타낸다.

도 8 은, 실시예 2 의 면내 회절 (인플레인) 측정에 있어서의 피팅의 결과를 나타낸다.

도 9 는, 실시예 2 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서의 피팅의 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

1. 제 1 실시형태

도 1 을 참조하여, 본 발명의 적층체의 제 1 실시형태를 설명한다.

도 1 에 있어서, 지면 상하 방향은, 상하 방향 (두께 방향) 으로서, 지면 상측이 상측 (두께 방향 일방측), 지면 하측이 하측 (두께 방향 타방측) 이다. 또, 지면 좌우 방향 및 깊이 방향은, 상하 방향에 직교하는 면방향이다. 구체적으로는, 각 도면의 방향 화살표에 준거한다.

<적층체>

적층체 (1) 는, 소정의 두께를 갖는 필름 형상 (시트 형상을 포함한다) 을 갖는다. 적층체 (1) 는, 두께 방향과 직교하는 면방향으로 연장된다. 적층체 (1) 는, 평탄한 상면 및 평탄한 하면을 갖는다.

도 1 에 나타내는 바와 같이, 적층체 (1) 는, 기재층 (2) 과, 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 적층체 (1) 는, 보다 구체적으로는, 기재층 (2) 과, 기재층 (2) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 직접 배치되는 방오층 (3) 을 구비한다.

적층체 (1) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 80 % 이상, 바람직하게는 85 % 이상이다.

적층체 (1) 의 두께는, 예를 들어 300 μm 이하, 바람직하게는 200 μm 이하, 또, 예를 들어 10 μm 이상, 바람직하게는 30 μm 이상이다.

<기재층>

기재층 (2) 은, 적층체 (1) 의 기계 강도를 확보하기 위한 기재이다.

기재층 (2) 은, 필름 형상을 갖는다. 기재층 (2) 은, 방오층 (3) 의 하면에 접촉하도록, 방오층 (3) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.

기재층 (2) 은, 기재 (4) 및 기능층 (5) 을 구비하고 있다. 구체적으로는, 기재층 (2) 은, 기재 (4) 와 기능층 (5) 을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.

기재층 (2) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 80 % 이상, 바람직하게는 85 % 이상이다.

<기재>

기재 (4) 는, 방오층 (3) 에 의해, 방오성이 부여되는 피처리체이다.

기재 (4) 는, 필름 형상을 갖는다. 기재 (4) 는, 바람직하게는 가요성을 갖는다. 기재 (4) 는, 기능층 (5) 의 하면에 접촉하도록, 기능층 (5) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.

- [0037] 기재 (4) 로는, 예를 들어, 고분자 필름을 들 수 있다. 고분자 필름의 재료로는, 예를 들어, 폴리에스테르 수지, (메트)아크릴 수지, 올레핀 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 멜라민 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 셀룰로오스 수지, 및 폴리스티렌 수지를 들 수 있다. 폴리에스테르 수지로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 및 폴리에틸렌나프탈레이트를 들 수 있다. (메트)아크릴 수지로는, 예를 들어, 폴리메타크릴레이트를 들 수 있다. 올레핀 수지로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 및 시클로올레핀 폴리머를 들 수 있다. 셀룰로오스 수지로는, 예를 들어, 트리아세틸셀룰로오스를 들 수 있다. 고분자 필름의 재료로서, 바람직하게는 셀룰로오스 수지, 보다 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스를 들 수 있다.
- [0038] 기재 (4) 의 두께는, 예를 들어, 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상, 또, 예를 들어, 200 μm 이하, 바람직하게는 150 μm 이하, 보다 바람직하게는 100 μm 이하이다.
- [0039] 기재 (4) 의 두께는, 다이얼 게이지 (PEACOCK 사 제조, 「DG-205」) 를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0040] <기능층>
- [0041] 기능층 (5) 은, 필름 형상을 갖는다. 기능층 (5) 은, 기재 (4) 의 두께 방향 일방면에 배치되어 있다.
- [0042] 기능층 (5) 으로는, 예를 들어, 하드 코트층을 들 수 있다.
- [0043] 이와 같은 경우에는, 기재층 (2) 은, 기재 (4) 와 하드 코트층을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.
- [0044] 이하의 설명에서는, 기능층 (5) 이 하드 코트층인 경우에 대하여 설명한다.
- [0045] 하드 코트층은, 기재 (4) 에 흠집이 발생하는 것을 억제하기 위한 보호층이다.
- [0046] 하드 코트층은, 예를 들어, 하드 코트 조성물로 형성된다.
- [0047] 하드 코트 조성물은, 수지, 및 필요에 따라 입자를 함유한다. 즉, 하드 코트층은, 수지, 및 필요에 따라 입자를 함유한다.
- [0048] 수지로는, 예를 들어, 열가소성 수지 및 경화성 수지를 들 수 있다. 열가소성 수지로는, 예를 들어, 폴리오렌 수지를 들 수 있다.
- [0049] 경화성 수지로는, 예를 들어, 활성 에너지선 (예를 들어, 자외선 및 전자선) 의 조사에 의해 경화되는 활성 에너지선 경화성 수지, 및 가열에 의해 경화되는 열경화성 수지를 들 수 있다. 경화성 수지로는, 바람직하게는 활성 에너지선 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0050] 활성 에너지선 경화성 수지로는, 예를 들어, (메트)아크릴계 자외선 경화성 수지, 우레탄 수지, 멜라민 수지, 알키드 수지, 실록산계 폴리머, 및 유기 실란 축합물을 들 수 있다. 활성 에너지선 경화성 수지로는, 바람직하게는 (메트)아크릴계 자외선 경화성 수지를 들 수 있다.
- [0051] 또, 수지는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2008-88309호에 기재된 반응성 희석제를 함유할 수 있다. 구체적으로는, 수지는, 다관능 (메트)아크릴레이트를 함유할 수 있다.
- [0052] 수지는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0053] 입자로는, 예를 들어, 금속 산화물 미립자 및 유기계 미립자를 들 수 있다. 금속 산화물 미립자의 재료로는, 예를 들어, 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 산화칼슘, 산화주석, 산화인듐, 산화카드뮴, 및 산화안티몬을 들 수 있다. 유기계 미립자의 재료로는, 폴리메틸메타크릴레이트, 실리콘, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 아크릴-스티렌 공중합체, 벤조구아나민, 멜라민, 및 폴리카보네이트를 들 수 있다. 유기계 미립자로는, 바람직하게는 폴리메틸메타크릴레이트를 들 수 있다.
- [0054] 입자를 하드 코트층에 함유시키는 목적은, 예를 들어, 방현성 부여, 밀착성 향상, 경도 향상, 굴절률 조정 등이다.
- [0055] 입자는, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0056] 또, 하드 코트 조성물에는, 필요에 따라, 텍소트로피 부여제 (예를 들어, 유기 점토), 광중합 개시제, 충전제, 및 레벨링제를 적절한 비율로 배합할 수 있다. 또, 하드 코트 조성물은, 공지된 용제로 희석할 수 있다.

- [0057] 또, 하드 코트층을 형성하기 위해서는, 상세하게는 후술하지만, 하드 코트 조성물의 희석액을 기재 (4) 의 두께 방향 일방면에 도포하고, 필요에 따라 가열하여, 건조시킨다. 건조 후, 예를 들어, 활성 에너지선 조사, 또는 가열에 의해 하드 코트 조성물을 경화시킨다.
- [0058] 이로써, 하드 코트층을 형성한다.
- [0059] 하드 코트층의 두께는, 1 μm 이상, 또, 10 μm 이하, 바람직하게는 5 μm 이하이다.
- [0060] <방오층>
- [0061] 방오층 (3) 은, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방측에 대해, 때, 지문 등의 오염의 부착을 방지하기 위한 층이다.
- [0062] 방오층 (3) 은, 필름 형상을 갖는다. 방오층 (3) 은, 기재층 (2) 의 상면 전체면에, 기재층 (2) 의 상면에 접촉하도록 배치되어 있다.
- [0063] 방오층 (3) 은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물로 형성되어 있다. 바꾸어 말하면, 방오층 (3) 은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고, 바람직하게는 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물로 이루어진다.
- [0064] 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물로는, 예를 들어, 하기의 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0065]
$$\text{R}^1\text{-R}^2\text{-X-(CH}_2\text{)}_m\text{-Si(OR}^3\text{)}_3 \quad (1)$$
- [0066] 일반식 (1) 에 있어서, R^1 은, 알킬기에 있어서의 하나 이상의 수소 원자가 불소 원자로 치환된, 직사슬형 또는 분기형의 불화알킬기 (탄소수는 예를 들면 1 이상 20 이하) 를 나타내고, 바람직하게는, 알킬기의 수소 원자의 전부가 불소 원자로 치환된 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0067] R^2 는, 퍼플루오로폴리에테르 (PFPE) 기의 반복 구조를 적어도 하나 포함하는 구조를 나타내고, 바람직하게는, PFPE 기의 반복 구조를 2 개 포함하는 구조를 나타낸다. PFPE 기의 반복 구조로는, 예를 들면, 직사슬형 PFPE 기의 반복 구조, 및 분기형 PFPE 기의 반복 구조를 들 수 있다. 직사슬형 PFPE 기의 반복 구조로는, 예를 들면, $\text{-(OCF}_{2n}\text{)}_p\text{-}$ 로 나타내는 구조 (n 은, 1 이상 20 이하의 정수를 나타내고, p 는, 1 이상 50 이하의 정수를 나타낸다. 이하 동일) 를 들 수 있다. 분기형 PFPE 기의 반복 구조로는, 예를 들면, $\text{-(OC(CF}_3\text{)}_2\text{)}_p\text{-}$ 로 나타내는 구조, 및, $\text{-(OCF}_2\text{CF(CF}_3\text{)CF}_2\text{)}_p\text{-}$ 로 나타내는 구조를 들 수 있다. PFPE 기의 반복 구조로는, 바람직하게는 직사슬형 PFPE 기의 반복 구조를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 $\text{-(OCF}_2\text{)}_p\text{-}$ 및 $\text{-(OC}_2\text{F}_4\text{)}_p\text{-}$ 를 들 수 있다.
- [0068] R^3 은, 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기를 나타낸다.
- [0069] X 는, 에테르기, 카르보닐기, 아미노기, 또는 아미드기를 나타내고, 바람직하게는 에테르기를 나타낸다.
- [0070] m 은, 1 이상의 정수를 나타낸다. 또한, m 은, 바람직하게는 20 이하, 보다 바람직하게는 10 이하, 더욱 바람직하게는 5 이하의 정수를 나타낸다.
- [0071] 이와 같은 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 중, 바람직하게는, 하기의 일반식 (2) 로 나타내는 화합물이 사용된다.
- [0072]
$$\text{CF}_3\text{-(OCF}_2\text{)}_q\text{-(OC}_2\text{F}_4\text{)}_r\text{-O-(CH}_2\text{)}_3\text{-Si(OCH}_3\text{)}_3 \quad (2)$$
- [0073] 일반식 (2) 에 있어서, q 는, 1 이상 50 이하의 정수를 나타내고, r 은, 1 이상 50 이하의 정수를 나타낸다.
- [0074] 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물은, 시판품을 사용할 수도 있고, 구체적으로는, 읍틀 UD509 (상기 일반식 (2) 로 나타내는 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물, 다이킨 공업사 제조), 읍틀 UD120 (다이킨 공업 주식회사 제조), 및 KY1903-1 (신에츠 화학 제조) 를 들 수 있다.
- [0075] 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물은, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0076] 방오층 (3) 은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.

- [0077] 방오층 (3) 의 두께는, 예를 들어, 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상, 또, 예를 들어 30 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 이하, 보다 바람직하게는 15 nm 이하, 더욱 바람직하게는 10 nm 이하이다.
- [0078] 방오층 (3) 의 두께는, 형광 X 선 (리카루 제조 ZXS PrimusII) 으로 측정할 수 있다.
- [0079] 그리고, 방오층 (3) 은, 후술하는 제 1 시험에 의해 측정되는 제 1 적분 강도비가 0.78 이하, 바람직하게는 0.60 이하, 보다 바람직하게는 0.50 이하, 더욱 바람직하게는 0.40 이하, 특히 바람직하게는 0.35 이하, 가장 바람직하게는 0.30 이하이다.
- [0080] 또, 바람직하게는 방오층 (3) 은, 후술하는 제 2 시험에 의해 측정되는 방오층 (3) 의 제 2 적분 강도비가 50 이하, 바람직하게는 30 이하, 보다 바람직하게는 28 이하이다.
- [0081] 제 1 적분 강도비 및 제 2 적분 강도비는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물의 종류, 후술하는 제 2 공정에 있어서의 기재층 (2) 에 대한 표면 처리 방법 (그 표면 처리 방법이 플라즈마 처리인 경우에는, 플라즈마 처리에 사용하는 가스의 종류), 및 그 표면 처리 방법이 플라즈마 처리인 경우에 있어서의 플라즈마 처리의 출력 전력을 조정함으로써, 상기의 소정값 이하로 조정할 수 있다.
- [0082] 또한, 면내 회절 (인플레인) 측정 (인플레인 회절 적분 강도) 및 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 의 측정 방법에 대해서는, 후술하는 실시예에 있어서 상세하게 설명한다.
- [0083] 또, 방오층 (3) 의 물 접촉각은, 예를 들어, 100° 이상, 바람직하게는 105° 이상, 또 예를 들어 120° 이하이다.
- [0084] 방오층 (3) 의 물 접촉각이, 상기 하한 이상이면, 방오층 (3) 의 방오성을 향상시킬 수 있다.
- [0085] 또한, 방오층 (3) 의 물 접촉각의 측정 방법에 대해서는, 후술하는 실시예에서 상세하게 설명한다.
- [0086] <적층체의 제조 방법>
- [0087] 도 2 를 참조하여, 적층체 (1) 의 제조 방법을 설명한다.
- [0088] 적층체 (1) 의 제조 방법은, 기재층 (2) 을 준비하는 제 1 공정과, 기재층 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하는 제 2 공정을 구비한다. 또, 이 제조 방법에서는, 각 층을, 예를 들어, 롤 투 롤 방식으로 순서대로 배치한다.
- [0089] <제 1 공정>
- [0090] 제 1 공정에서는, 도 2A 에 나타내는 바와 같이, 먼저, 기재 (4) 를 준비한다.
- [0091] 이어서, 도 2B 에 나타내는 바와 같이, 기재 (4) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트 조성물의 회석액을 도포하고, 건조 후, 자외선 조사 또는 가열에 의해, 하드 코트 조성물을 경화시킨다.
- [0092] 이로써, 기재 (4) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트층 (기능층 (5)) 을 배치 (형성) 한다. 이로써, 기재층 (2) 을 준비한다.
- [0093] <제 2 공정>
- [0094] 제 2 공정에서는, 도 2C 에 나타내는 바와 같이, 기재층 (2) 에 방오층 (3) 을 배치한다. 구체적으로는, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 방오층 (3) 을 배치한다.
- [0095] 기재층 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하기 위해서는, 먼저, 기재층 (2) 의 표면에, 기재층 (2) 및 방오층 (3) 의 밀착성 향상의 관점에서, 예를 들어, 표면 처리를 실시한다. 표면 처리로는, 예를 들어, 코로나 처리, 플라즈마 처리, 프레임 처리, 오존 처리, 프라이머 처리, 글로우 처리 및 비누화 처리를 들 수 있고, 바람직하게는 플라즈마 처리를 들 수 있다.
- [0096] 플라즈마 처리로는, 예를 들어, 아르곤 가스에 의한 플라즈마 처리, 및 산소 가스에 의한 플라즈마 처리를 들 수 있고, 바람직하게는, 산소 가스에 의한 플라즈마 처리를 들 수 있다. 또한, 플라즈마 처리의 출력 전력은, 예를 들어 80 W 이상, 또한, 예를 들어 150 W 이하이다.
- [0097] 그리고, 기재층 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하는 방법으로는, 예를 들어, 드라이 코팅법 및 웨트 코팅법을 들 수 있고, 바람직하게는, 상기 제 1 적분 강도비를 소정값 이하로 조정하는 관점에서 드라이 코팅법을 들 수 있다. 드라이 코팅법으로는, 예를 들어, 진공 증착법, 스퍼터링법 및 CVD 를 들 수 있고, 바람직하게는 진공 증착법을 들 수 있다.
- [0098] 진공 증착법은, 진공 챔버 내에 증착원 (퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물) 및 기재층 (2) (기

능층 (5)) 을 대향 배치하고, 증착원을 가열하여, 증발 또는 승화시키고, 증발 또는 승화된 증착원을 기재층 (2) (기능층 (5)) 의 표면에 퇴적시킨다.

- [0099] 진공 증착법에 있어서, 증착원 (도가니) 의 온도는, 예를 들어, 200 ℃ 이상, 바람직하게는 250 ℃ 이상, 또한, 예를 들어 300 ℃ 이하이다.
- [0100] 이로써, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에 방오층 (3) 을 배치하고, 기재층 (2) 과, 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하는 적층체 (1) 가 제조된다.
- [0101] <작용 효과>
- [0102] 이 적층체 (1) 에 있어서, 방오층 (3) 은, 후술하는 제 1 시험에 의해 측정되는 제 1 적분 강도비가 0.78 이하이다.
- [0103] 상세하게는, 제 1 시험에서는, 방오층 (3) 에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조 (라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 평행하게 배향된 구조) 에 귀속되는 피크의 적분 강도 (제 1 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 별도로, 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 측정에 의해, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크의 적분 강도 (제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 얻어진 제 1 인플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 제 1 인플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 1 적분 강도비 (제 1 인플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.
- [0104] 제 1 적분 강도비는, 방오층 (3) 에 있어서, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물의 플루오로알킬기가, 주기적으로 면내 방향으로 정렬되어 있는 양 (이하, 정렬량이라고 부르는 경우가 있다) 의 지표이다. 제 1 적분 강도비가 작아지면, 정렬량이 많아지는 것을 의미한다.
- [0105] 그리고, 상기한 바와 같이, 이와 같은 제 1 적분 강도비는, 제 1 인플레인 회절 적분 강도를, 제 2 인플레인 회절 적분 강도로 나눈셈함으로써 산출된다.
- [0106] 제 2 인플레인 회절 적분 강도는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물의 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크의 적분 강도이다. 제 2 인플레인 회절 적분 강도가 커지면, 정렬량이 많아지는 것을 의미한다. 그렇다면, 이와 같은 제 2 인플레인 회절 적분 강도를, 정렬량의 지표로서 그대로 사용하는 것도 검토된다.
- [0107] 그러나, 미소각 입사 X 선 회절 측정에 있어서, 시료의 미소한 차이에 의해서 백그라운드값이 측정마다 변화하기 때문에, 제 2 인플레인 회절 적분 강도도 측정마다 변화한다. 그 때문에, 제 2 인플레인 회절 적분 강도의 절대값을, 그대로 지표로 하면, 정렬량을 확실적으로 구할 수 없다.
- [0108] 그래서, 제 1 인플레인 회절 적분 강도를, 제 2 인플레인 회절 적분 강도로 나눈셈함으로써, 제 2 인플레인 회절 적분 강도를, 제 1 인플레인 회절 적분 강도에 대한 상대값인 제 1 적분 강도비로서 나타낸다. 이것에 의해, 정렬량을 확실적으로 구할 수 있다.
- [0109] 제 1 적분 강도비가 상기 상한 이하이면, 정렬량이 많아진다. 그렇다면, 방오층 (3) 에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층 (3) 의 방오성의 저하를 억제할 수 있다 (방오 내구성이 우수하다).
- [0110] 또한, 이 적층체 (1) 에 있어서, 바람직하게는 방오층 (3) 은, 후술하는 제 2 시험에 의해 측정되는 방오층 (3) 의 제 2 적분 강도비가 50 이하이다.
- [0111] 상세하게는, 제 2 시험에서는, 방오층 (3) 에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조 (라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 수직으로 배향된 구조) 에 귀속되는 피크의 적분 강도 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 및 상기 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 2 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.
- [0112] 제 2 적분 강도비는, 방오층 (3) 에 있어서의, 정렬량의 지표이다. 제 2 적분 강도비가 작아지면, 방오층 (3) 에 있어서의, 정렬량이 많아지는 것을 의미한다.
- [0113] 제 2 적분 강도비는, 상기 제 1 적분 강도비와 동일하게, 절대값이 아니라, 상대값이다. 상세하게는, 제 2 적분 강도비는, 제 2 인플레인 회절 적분 강도를, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 대한 상대값이다. 이

것에 의해, 정렬량을 획일적으로 구할 수 있다.

- [0114] 제 2 적분 강도비가 상기 상한 이하이면, 정렬량이 많아진다. 그렇다면, 방오층 (3) 에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층 (3) 의 방오성의 저하를 한층 더 억제할 수 있다 (한층 더 방오 내구성이 우수하다).
- [0115] 또한, 이 적층체 (1) 에 있어서, 바람직하게는, 방오층 (3) 의 제 3 적분 강도비가 220 을 초과한다.
- [0116] 제 3 적분 강도비는, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 제 1 인플레인 회절 적분 강도에 대한 비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 1 인플레인 회절 적분 강도) 이다.
- [0117] 상기한 바와 같이, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도는, 라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 수직으로 배향된 구조에서 기인하는 회절 피크의 적분 강도이다. 라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 수직으로 배향되면, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물도 기재층 (2) 에 대하여 수직으로 배향되기 때문에, 그 말단에 위치하는 알콕시실란이, 기재층 (2) 에 접촉하기 쉬워진다.
- [0118] 또한, 인플레인 회절 적분 강도는, 라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 평행하게 배향된 구조에서 기인하는 회절 피크의 적분 강도이다. 라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 평행하게 배향되면, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물도 기재층 (2) 에 대하여 평행하게 배향되기 때문에, 그 말단에 위치하는 알콕시실란이, 기재층 (2) 에 접촉하기 어려워진다.
- [0119] 그 때문에, 제 3 적분 강도비가 커질수록, 라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 수직으로 배향된 구조가, 라멜라가 기재층 (2) 에 대하여 평행하게 배향된 구조에 대해서, 상대적으로 커지기 때문에, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물의 말단에 위치하는 알콕시실란이 기재층 (2) 에 접촉하는 비율이 증가한다.
- [0120] 그리고, 구체적으로는, 제 3 적분 강도비가 220 을 초과하면, 방오층 (3) 에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층 (3) 의 방오성의 저하를 한층 더 억제할 수 있다 (한층 더 방오 내구성이 우수하다).
- [0121] 또한, 상기한 라멜라 구조에 귀속되는 피크 (피크 A1, 피크 B1 (후술하는 실시예에서 상세히 설명)) 는, 파수 $0.2 \sim 1.0 \text{ \AA}^{-1}$ 의 사이에, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크 (피크 A4 (후술하는 실시예에서 상세히 설명)) 는, 파수 $1.5 \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 의 사이에 관측된다.
- [0122] 또한, 방오 내구성은, 후술하는 실시예에서 상세히 설명하는 방오 내구성 시험에 의해 평가할 수 있다. 구체적으로는, 방오 내구성 시험에 의해 얻어지는 접촉각의 변화량이, 예를 들어, 30° 이하, 바람직하게는 23° 이하, 보다 바람직하게는 15° 이하이면, 방오층 (3) 은 방오 내구성이 우수하다.
- [0123] 2. 제 2 실시형태
- [0124] 도 3 을 참조하여, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태를 설명한다.
- [0125] 또한, 제 2 실시형태에 있어서, 제 1 실시형태와 동일한 부재 및 공정에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이고, 그 상세한 설명을 생략한다. 또, 제 2 실시형태는, 특기하는 것 이외에, 제 1 실시형태와 동일한 작용 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태를 적절히 조합할 수 있다.
- [0126] <적층체>
- [0127] 도 3 에 나타내는 바와 같이, 적층체 (1) 는, 기재층 (2) 과, 밀착층 (6) 과, 광학 기능층 (7) 과, 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 적층체 (1) 는, 보다 구체적으로는, 기재층 (2) 과, 기재층 (2) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 직접 배치되는 밀착층 (6) 과, 밀착층 (6) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 직접 배치되는 광학 기능층 (7) 과, 광학 기능층 (7) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 직접 배치되는 방오층 (3) 을 구비한다.
- [0128] 적층체 (1) 의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008) 은, 예를 들어, 80 % 이상, 바람직하게는 85 % 이상이다.
- [0129] 적층체 (1) 의 두께는, 예를 들어, $250 \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $200 \mu\text{m}$ 이하, 또, 예를 들어 $10 \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $20 \mu\text{m}$ 이상이다.
- [0130] <기재층>
- [0131] 기재층 (2) 은, 적층체 (1) 의 기계 강도를 확보하기 위한 기재이다.
- [0132] 기재층 (2) 은, 필름 형상을 갖는다. 기재층 (2) 은, 광학 기능층 (7) 의 하면에 접촉하도록, 광학 기능층

(7)의 하면 전체면에 배치되어 있다.

- [0133] 기재층 (2)은, 제 1 실시형태에 있어서의 기재층 (2)과 동일하게, 기재 (4) 및 기능층 (5)을 구비하고 있다.
- [0134] 기재층 (2)의 전광선 투과율 (JIS K 7375-2008)은, 예를 들어, 80 % 이상, 바람직하게는 85 % 이상이다.
- [0135] <기재>
- [0136] 기재 (4)는, 필름 형상을 갖는다. 기재 (4)는, 바람직하게는 가요성을 갖는다. 기재 (4)는, 기능층 (5)의 하면에 접촉하도록, 기능층 (5)의 하면 전체면에 배치되어 있다.
- [0137] 기재 (4)로는, 제 1 실시형태에 있어서의 기재 (4)와 동일한 기재를 들 수 있고, 바람직하게는 셀룰로오스 수지, 보다 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스를 들 수 있다.
- [0138] 기재 (4)의 두께는, 제 1 실시형태에 있어서의 기재 (4)의 두께와 동일하다.
- [0139] <기능층>
- [0140] 기능층 (5)은, 필름 형상을 갖는다. 기능층 (5)은, 기재 (4)의 두께 방향 일방면에 배치되어 있다.
- [0141] 기능층 (5)으로는, 예를 들어, 제 1 실시형태와 동일한 하드 코트층을 들 수 있다.
- [0142] 이와 같은 경우에는, 기재층 (2)은, 기재 (4)와 하드 코트층을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.
- [0143] 하드 코트층의 두께는, 제 1 실시형태에 있어서의 하드 코트층의 두께와 동일하다.
- [0144] <밀착층>
- [0145] 밀착층 (6)은, 기재층 (2)과 광학 기능층 (7)사이의 밀착력을 확보하기 위한 층이다.
- [0146] 밀착층 (6)은, 필름 형상을 갖는다. 밀착층 (6)은, 기재층 (2)(기능층 (5))의 상면 전체면에, 기재층 (2)(기능층 (5))의 상면에 접촉하도록 배치되어 있다.
- [0147] 밀착층 (6)의 재료로는, 예를 들어, 금속을 들 수 있다. 금속으로는, 예를 들어, 인듐, 실리콘, 니켈, 크롬, 알루미늄, 주석, 금, 은, 백금, 아연, 티탄, 텅스텐, 지르코늄 및 팔라듐을 들 수 있다. 또한, 밀착층 (6)의 재료로는, 상기 금속의 2종류 이상의 합금, 및 상기 금속의 산화물도 들 수 있다.
- [0148] 밀착층 (6)의 재료로서, 밀착성 및 투명성의 관점에서, 바람직하게는 산화 실리콘(SiO_x), 및 인듐주석 산화물(ITO)을 들 수 있다. 밀착층 (6)의 재료로서 산화 실리콘이 사용되는 경우, 바람직하게는, 화학양론 조성보다 산소량이 적은 SiO_x 가 사용되고, 보다 바람직하게는, x 가 1.2 이상 1.9 이하의 SiO_x 가 사용된다. 밀착층 (6)의 재료로서, 보다 바람직하게는 인듐주석 산화물(ITO)을 들 수 있다.
- [0149] 밀착층 (6)의 두께는, 기재층 (2)과 광학 기능층 (7)사이의 밀착력의 확보, 및 밀착층 (6)의 투명성의 양립의 관점에서, 예를 들어 1 nm 이상, 또한, 예를 들어 10 nm 이하이다.
- [0150] <광학 기능층>
- [0151] 제 2 실시형태에서는, 광학 기능층 (7)은, 외광의 반사 강도를 억제하기 위한 반사 방지층이다.
- [0152] 이하의 설명에서는, 광학 기능층 (7)이 반사 방지층인 경우에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0153] 반사 방지층은, 서로 상이한 굴절률을 갖는 2 이상의 층을 갖는다. 구체적으로는, 반사 방지층은, 상대적으로 굴절률이 큰 고굴절률층과, 상대적으로 굴절률이 작은 저굴절률층을, 두께 방향으로 교대로 갖는다. 반사 방지층에서는, 거기에 포함되는 복수의 박층(고굴절률층, 저굴절률층)에 있어서의 복수의 계면에서의 반사광 간의 간섭 작용에 의해, 정미(正味)의 반사광 강도가 감소된다. 또한, 반사 방지층에서는, 각 박층의 광학 막두께(굴절률과 두께의 곱)의 조정에 의해, 반사광 강도를 감소시키는 간섭 작용을 발현시킬 수 있다. 이러한 반사 방지층은, 제 1 고굴절률층 (11)과, 제 1 저굴절률층 (12)과, 제 2 고굴절률층 (13)과, 제 2 저굴절률층 (14)을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.
- [0154] 반사 방지층(구체적으로는, 고굴절률층 및 저굴절률층)은, 바람직하게는, 금속, 합금, 금속 산화물, 금속 질화물, 및 금속 불화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 함유하고, 보다 바람직하게는, 금속, 금속 산화물, 및 금속 질화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1종을 함유한다. 이로써, 반사 방지층은, 외광의 반사 강도

를 억제할 수 있다.

- [0155] 금속으로는, 예를 들면, 규소, 니켈, 크롬, 알루미늄, 주석, 금, 은, 백금, 아연, 티탄, 텅스텐, 지르코늄, 니오브, 및 팔라듐을 들 수 있다. 합금으로는, 예를 들면, 상기 금속의 합금을 들 수 있다. 금속 산화물로는, 예를 들면, 상기 금속의 금속 산화물을 들 수 있다. 금속 질화물로는, 예를 들면, 상기 금속의 금속 질화물을 들 수 있다. 금속 불화물로는, 예를 들면, 상기 금속의 금속 불화물의 금속 질화물을 들 수 있다.
- [0156] 특히, 반사 방지층에 사용되는 재료는, 원하는 굴절률에 따라 선택된다.
- [0157] 구체적으로는, 제 1 고굴절률층 (11) 및 제 2 고굴절률층 (13) 은, 각각 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률이 바람직하게는 1.9 이상의 고굴절률 재료로 이루어진다. 고굴절률과 가시광의 저흡수성의 양립의 관점에서, 고굴절률 재료로는, 예를 들어, 산화니오브 (Nb_2O_5), 산화티탄, 산화지르코늄, 인듐주석 산화물 (ITO), 및 안티몬 도프 산화주석 (ATO) 을 들 수 있고, 바람직하게는 산화니오브를 들 수 있다. 즉, 바람직하게는, 제 1 저굴절률층 (12) 의 재료 및 제 2 저굴절률층 (14) 의 재료가 모두 산화 니오브이다.
- [0158] 제 1 저굴절률층 (12) 및 제 2 저굴절률층 (14) 은, 각각 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률이 바람직하게는 1.6 이하의 저굴절률 재료로 이루어진다. 저굴절률과 가시광의 저흡수성의 양립의 관점에서, 저굴절률 재료로는, 예를 들어, 이산화규소 (SiO_2) 및 불화마그네슘, 바람직하게는 이산화규소를 들 수 있다. 즉, 바람직하게는, 제 1 저굴절률층 (12) 의 재료 및 제 2 저굴절률층 (14) 의 재료가 모두 이산화규소이다.
- [0159] 특히, 제 2 저굴절률층 (14) 의 재료가 이산화규소이면 (바꾸어 말하면, 반사 방지층의 두께 방향 일방면이 이산화규소를 함유하는 층이면), 제 2 저굴절률층 (14) 과 방오층 (3) 사이의 밀착성이 우수하다.
- [0160] 또한, 반사 방지층에 있어서, 제 1 고굴절률층 (11) 의 두께는, 예를 들어 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상, 또한, 예를 들어 30 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 이하이다. 제 1 저굴절률층 (12) 의 두께는, 예를 들어 10 nm 이상, 바람직하게는 20 nm 이상, 또한, 예를 들어 50 nm 이하, 바람직하게는 30 nm 이하이다. 제 2 고굴절률층 (13) 의 두께는, 예를 들어 50 nm 이상, 바람직하게는 80 nm 이상, 또한, 예를 들어 200 nm 이하, 바람직하게는 150 nm 이하이다. 제 2 저굴절률층 (14) 의 두께는, 예를 들어 60 nm 이상, 바람직하게는 80 nm 이상, 또한, 예를 들어 150 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0161] 제 2 고굴절률층 (13) 의 두께에 대한 제 2 저굴절률층 (14) 의 두께의 비 (제 2 저굴절률층 (14) 의 두께/제 2 고굴절률층 (13) 의 두께) 는, 예를 들어 0.5 이상, 바람직하게는 0.7 이상, 또한 예를 들어 0.9 이하이다.
- [0162] 제 1 고굴절률층 (11) 의 두께에 대한 제 2 고굴절률층 (13) 의 두께의 비 (제 2 고굴절률층 (13) 의 두께/제 1 고굴절률층 (11) 의 두께) 는, 예를 들어 5 이상, 바람직하게는 7 이상, 또한, 예를 들어 15 이하, 바람직하게는 10 이하이다.
- [0163] 제 1 저굴절률층 (12) 의 두께에 대한 제 2 저굴절률층 (14) 의 두께의 비 (제 2 저굴절률층 (14) 의 두께/제 1 저굴절률층 (12) 의 두께) 는, 예를 들어 1 이상, 바람직하게는 3 이상, 또한 예를 들어 10 이하, 바람직하게는 8 이하이다.
- [0164] 반사 방지층은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.
- [0165] 반사 방지층의 두께는, 예를 들어 100 nm 이상, 바람직하게는 150 nm 이상, 또한, 예를 들어 300 nm 이하, 바람직하게는 250 nm 이하이다.
- [0166] 반사 방지층의 두께는, 단면 TEM 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0167] <방오층>
- [0168] 방오층 (3) 은, 필름 형상을 갖는다. 방오층 (3) 은, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 상면 전체면에, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 상면에 접촉하도록 배치되어 있다.
- [0169] 방오층 (3) 은, 상기한 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 (바람직하게는, 상기 일반식 (2) 로 나타내는 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물) 로 형성되어 있다. 바꾸어 말하면, 방오층 (3) 은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고, 바람직하게는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물로 이루어진다.
- [0170] 방오층 (3) 은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.

- [0171] 방오층 (3) 의 두께, 제 1 적분 강도비, 제 2 적분 강도비, 및 물 접촉각은, 제 1 실시형태에 있어서의 방오층 (3) 의 두께, 제 1 적분 강도비, 제 2 적분 강도비, 및 물 접촉각과 동일하다.
- [0172] 제 1 적분 강도비 및 제 2 적분 강도비는, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물의 종류, 후술하는 제 5 공정에 있어서의 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 에 대한 표면 처리 방법 (그 표면 처리 방법이 플라즈마 처리인 경우에는, 플라즈마 처리에 사용하는 가스의 종류), 및 그 표면 처리 방법이 플라즈마 처리인 경우에 있어서의 플라즈마 처리의 출력 전력을 조정함으로써, 상기한 소정값 이하로 조정할 수 있다.
- [0173] <적층체의 제조 방법>
- [0174] 도 4 를 참조하여, 적층체 (1) 의 제조 방법을 설명한다.
- [0175] 적층체 (1) 의 제조 방법은, 기재층 (2) 을 준비하는 제 3 공정과, 기재층 (2) 에, 밀착층 (6) 및 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 을 순서대로 배치하는 제 4 공정과, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 에, 방오층 (3) 을 배치하는 제 5 공정을 구비한다. 또, 이 제조 방법에서는, 각 층을, 예를 들어 롤 투 롤 방식으로 순서대로 배치한다.
- [0176] <제 3 공정>
- [0177] 제 3 공정에서는, 도 4A 에 나타내는 바와 같이, 먼저, 기재 (4) 를 준비한다.
- [0178] 이어서, 도 4B 에 나타내는 바와 같이, 기재 (4) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트 조성물의 희석액을 도포하고, 건조 후, 자외선 조사 또는 가열에 의해, 하드 코트 조성물을 경화시킨다.
- [0179] 이로써, 기재 (4) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트층 (기능층 (5)) 을 배치 (형성) 한다. 이로써, 기재층 (2) 을 준비한다.
- [0180] <제 4 공정>
- [0181] 제 4 공정에서는, 도 4C 에 나타내는 바와 같이, 기재층 (2) 에, 밀착층 (6) 및 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 을 순서대로 배치한다. 구체적으로는, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 밀착층 (6) 및 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 을 순서대로 배치한다.
- [0182] 보다 구체적으로는, 기재층 (2) 에, 밀착층 (6) 과, 제 1 고굴절률층 (11) 과, 제 1 저굴절률층 (12) 과, 제 2 고굴절률층 (13) 과, 제 2 저굴절률층 (14) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 배치한다.
- [0183] 즉, 이 방법에서는, 제 4 공정은, 기재층 (2) 에 밀착층 (6) 을 배치하는 밀착층 배치 공정과, 밀착층 (6) 에 제 1 고굴절률층 (11) 을 배치하는 제 1 고굴절률층 배치 공정과, 제 1 고굴절률층 (11) 에 제 1 저굴절률층 (12) 을 배치하는 제 1 저굴절률층 배치 공정과, 제 1 저굴절률층 (12) 에 제 2 고굴절률층 (13) 을 배치하는 제 2 고굴절률층 배치 공정과, 제 2 고굴절률층 (13) 에 제 2 저굴절률층 (14) 을 배치하는 제 2 저굴절률층 배치 공정을 구비한다. 또한, 이 제조 방법에서는, 각 층을, 예를 들어, 진공 증착법, 스퍼터링법, 라미네이트법, 도금법, 이온 플레이팅법, 바람직하게는 스퍼터링법으로 순서대로 배치한다.
- [0184] 이하, 스퍼터링법으로 각 층을 순서대로 배치하는 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0185] 이 방법에서는, 먼저, 기재층 (2) 의 표면에, 기재층 (2) 및 밀착층 (6) 의 밀착성 향상의 관점에서, 예를 들어 표면 처리를 실시한다. 표면 처리로는, 상기 제 2 공정에서 든 표면 처리를 들 수 있고, 바람직하게는 플라즈마 처리를 들 수 있다.
- [0186] 그리고, 스퍼터링법에서는, 진공 챔버 내에 타깃 (각 층 (밀착층 (6), 제 1 고굴절률층 (11), 제 1 저굴절률층 (12), 제 2 고굴절률층 (13) 및 제 2 저굴절률층 (14)) 의 재료) 및 기재층 (2) 을 대향 배치하고, 가스를 공급함과 함께 전원으로부터 전압을 인가함으로써 가스 이온을 가속하여 타깃에 조사시켜, 타깃 표면으로부터 타깃 재료를 튀어나오게 하여, 그 타깃 재료를 기재층 (2) 의 표면에 각 층을 순서대로 퇴적시킨다.
- [0187] 가스로는, 예를 들어, 불활성 가스 (예를 들어, 아르곤) 를 들 수 있다. 또, 필요에 따라, 산소 가스 등의 반응성 가스를 병용할 수 있다. 반응성 가스를 병용하는 경우에 있어서, 반응성 가스의 유량비 (sccm) 는 특별히 한정되지 않지만, 스퍼터 가스 및 반응성 가스의 합계 유량비에 대해, 예를 들어, 0.1 유량% 이상 100 유량% 이하이다.
- [0188] 스퍼터링시의 기압은, 예를 들어, 0.1 Pa 이상, 또, 예를 들어, 1.0 Pa 이하, 바람직하게는 0.7 Pa 이하이다.

- [0189] 전원은, 예를 들어, DC 전원, AC 전원, MF 전원 및 RF 전원 중 어느 것이어도 되고, 또, 이들의 조합이어도 된다.
- [0190] 이로써, 기재층 (2) 의 두께 방향 일방면에, 밀착층 (6) 및 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 을 순서대로 배치한다.
- [0191] <제 5 공정>
- [0192] 제 5 공정에서는, 도 4D 에 나타내는 바와 같이, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 에 방오층 (3) 을 배치한다. 구체적으로는, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 두께 방향 일방면에, 방오층 (3) 을 배치한다.
- [0193] 이 방법에서는, 먼저, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 표면에, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 및 방오층 (3) 의 밀착성 향상의 관점에서, 예를 들어 표면 처리를 실시한다. 표면 처리로는, 상기 제 2 공정에서 든 표면 처리를 들 수 있고, 바람직하게는 플라즈마 처리, 보다 바람직하게는 산소 가스에 의한 플라즈마 처리를 들 수 있다.
- [0194] 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 에 방오층 (3) 을 배치하는 방법으로는, 상기 제 2 공정의 기재층 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하는 방법으로서 든 방법과 동일한 방법을 들 수 있고, 바람직하게는, 상기 적분 강도비를 소정 값 이하로 조정하는 관점에서 드라이 코팅법, 보다 바람직하게는 진공 증착법을 들 수 있다.
- [0195] 진공 증착법은, 진공 챔버 내에 증착원 (퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물) 및 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 을 대향 배치하고, 증착원을 가열하여, 증발 또는 승화시켜, 증발 또는 승화된 증착원을 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 표면에 퇴적시킨다.
- [0196] 진공 증착법에 있어서, 증착원 (도가니) 의 온도는, 예를 들어, 200 ℃ 이상, 바람직하게는 250 ℃ 이상, 또한, 예를 들어 300 ℃ 이하이다.
- [0197] 이로써, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 두께 방향 일방면에 방오층 (3) 을 배치하고, 기재층 (2) 과, 밀착층 (6) 과, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 과, 방오층 (3) 을, 두께 방향 일방측을 향해서 순서대로 구비하는 적층체 (1) 가 제조된다.
- [0198] <작용 효과>
- [0199] 적층체 (1) 는, 기재층 (2) 및 방오층 (3) 의 사이에 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 을 구비한다.
- [0200] 그 때문에, 외광의 반사를 억제할 수 있다.
- [0201] 또한, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 의 두께 방향 일방면이 이산화규소를 함유하는 층인 경우에는, 바꾸어 말하면, 방오층 (3) 의 하면에, 이산화규소를 함유하는 층 (예를 들어, 이산화규소로 이루어지는 제 2 저굴절률층 (14)) 이 직접 배치되어 있는 경우에는, 방오층 (3) 의 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물에 있어서의 가수분해기 (상기 식 (1) 에 있어서의 $-(OR_3)$) 의 가수분해 과정에서 발생하는 실란올기와, 이산화규소에 있어서의 규소가, 탈수 축합 반응한다. 바꾸어 말하면, 방오층 (3) 은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 광학 기능층 (7) (반사 방지층) 에 형성된다. 이것에 의해, 방오 내구성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0202] 3. 변형예
- [0203] 변형예에 있어서, 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태와 동일한 부재 및 공정에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이고, 그 상세한 설명을 생략한다. 또한, 변형예는, 특기하는 것 이외에, 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태와 동일한 작용 효과를 발휘할 수 있다. 또한, 제 1 실시형태, 제 2 실시형태 및 그 변형예를 적절히 조합할 수 있다.
- [0204] 제 1 실시형태에서는, 적층체 (1) 는 기재층 (2) 과 방오층 (3) 을 구비했지만, 도 5 에 나타내는 바와 같이, 기재층 (2) 및 방오층 (3) 의 사이에, 추가로 프라이머층 (15) 을 구비할 수도 있다. 상세하게는, 적층체 (1) 는, 방오층 (3) 의 두께 방향 타방면에 프라이머층 (15) 을 구비할 수도 있다.
- [0205] 즉, 이와 같은 경우에는, 적층체 (1) 는, 기재층 (2) 과 프라이머층 (15) 과 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.
- [0206] 프라이머층 (15) 은, 방오층 (3) 과 밀착되는 층이다.

- [0207] 프라이머층 (15) 의 재료로는, 바람직하게는 이산화규소 (SiO_2) 를 들 수 있다. 보다 바람직하게는, 프라이머층 (15) 은, 이산화규소 (SiO_2) 로 이루어진다.
- [0208] 프라이머층 (15) 의 재료가 이산화규소 (SiO_2) 이면, 방오층 (3) 의 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물에 있어서의 가수분해기 (상기 식 (1) 에 있어서의 $-(\text{OR}_3)$) 의 가수분해의 과정에서 발생하는 실란올기와, 이산화규소에 있어서의 규소가 탈수 축합 반응한다. 바꾸어 말하면, 방오층 (3) 은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 프라이머층 (15) 에 형성된다. 이것에 의해, 방오 내구성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0209] 프라이머층 (15) 은, 예를 들어 스퍼터링법, 플라즈마 CVD 법, 진공 증착법 등에 의해 형성된다.
- [0210] 제 1 실시형태 및 제 2 실시형태에서는, 기재층 (2) 은, 기재 (4) 와, 기능층 (5) 을 두께 방향 일방향을 향하여 순서대로 구비한다. 그러나, 기재층 (2) 은, 기능층 (5) 을 구비하지 않고, 기재 (4) 로 이루어질 수도 있다.
- [0211] 제 2 실시형태에서는, 반사 방지층은, 상대적으로 굴절률이 높은 고굴절률층을 2 층 구비함과 함께, 상대적으로 굴절률이 낮은 저굴절률층을 2 층 구비한다. 그러나, 고굴절률층 및 저굴절률층의 수는 특별히 한정되지 않는다.
- [0212] **실시예**
- [0213] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어, 본 발명을 더욱 구체적으로 설명한다. 또한, 본 발명은, 하등 실시예 및 비교예에 한정되지 않는다. 또, 이하의 기재에 있어서 사용되는 배합 비율 (함유 비율), 물성값, 파라미터 등의 구체적 수치는, 상기의 「발명을 실시하기 위한 형태」에 있어서 기재되어 있는, 그것들에 대응하는 배합 비율 (함유 비율), 물성값, 파라미터 등 해당 기재의 상한값 (「이하」, 「미만」으로서 정의되어 있는 수치) 또는 하한값 (「이상」, 「초과」로서 정의되어 있는 수치) 로 대체할 수 있다.
- [0214] 1. 적층체의 제조
- [0215] 실시예 1
- [0216] <제 3 공정>
- [0217] 기재로서, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름 (두께 80 μm) 을 준비하였다.
- [0218] 이어서, 기재 (TAC 필름) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트층을 배치하였다. 구체적으로는, 먼저, 자외선 경화성 아크릴계 수지 조성물 (DIC 제조, 상품명 「GRANDIC PC-1070」, 파장 405 nm 에 있어서의 굴절률 : 1.55) 에, 수지 성분 100 중량부에 대한 실리카 입자의 양이 25 중량부가 되도록, 오르가노 실리카졸 (닛산 화학사 제조 「MEK-ST-L」, 실리카 입자 (무기 필러) 의 평균 1 차 입자경 : 50 nm, 실리카 입자의 입자경 분포 : 30 nm ~ 130 nm, 고형분 30 중량%) 을 첨가하고 혼합하여, 하드 코트 조성물을 조제하였다. 기재 (TAC 필름) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트 조성물을, 건조 후의 두께가 6 μm 가 되도록 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분간 건조하였다. 그 후, 고압 수은 램프를 사용하여, 적산 광량 200 mJ/cm^2 의 자외선을 조사하고, 도포층을 경화시켜 하드 코트층을 형성하였다. 이로써, 기재층을 준비하였다.
- [0219] <제 4 공정>
- [0220] 롤 투 롤 방식의 플라즈마 처리 장치에 의해, 기재층 (하드 코트층) 의 두께 방향 일방면을, 1.0 Pa 의 진공 분위기하에서 플라즈마 처리하였다. 이 플라즈마 처리에서는, 불활성 가스로서 아르곤 가스를 사용하고, 방전 전력을 100 W 로 하였다.
- [0221] 이어서, 기재층의 두께 방향 일방면에, 밀착층 및 반사 방지층 (광학 기능층) 을 순서대로 배치 (형성) 하였다.
- [0222] 구체적으로는, 롤 투 롤 방식의 스퍼터 성막 장치에 의해, 플라즈마 처리 후의 HC 층이 형성된 TAC 필름의 HC 층 상에, 밀착층으로서의 두께 2.0 nm 의 인듐주석 산화물 (ITO) 층과, 제 1 고굴절률층으로서의 두께 12 nm 의 Nb_2O_5 층과, 제 1 저굴절률층으로서의 두께 28 nm 의 SiO_2 층과, 제 2 고굴절률층으로서의 두께 100 nm 의 Nb_2O_5 층과, 제 2 저굴절률층으로서의 두께 85 nm 의 SiO_2 층을 순서대로 배치 (형성) 하였다.
- [0223] 밀착층의 형성에서는, ITO 타깃을 사용하고, 불활성 가스로서의 아르곤 가스와, 아르곤 가스 100 체적부에 대하

여 10 체적부의 반응성 가스로서의 산소 가스를 사용하고, 방전 전압을 350 V 로 하고, 성막실 내의 기압 (성막 기압) 을 0.4 Pa 로 하여, MFAC 스퍼터링에 의해 ITO 층을 성막하였다.

[0224] 제 1 고굴절률층의 형성에서는, Nb 타깃을 사용하였다. 또, 100 체적부의 아르곤 가스 및 5 체적부의 산소 가스를 사용하였다. 또한, 방전 전압을 415 V 로 하고, 성막 기압을 0.42 Pa 로 하고, MFAC 스퍼터링에 의해 Nb₂O₅ 층을 성막하였다.

[0225] 제 1 저굴절률층의 형성에서는, Si 타깃을 사용하였다. 또, 100 체적부의 아르곤 가스 및 30 체적부의 산소 가스를 사용하였다. 또한, 방전 전압을 350 V 로 하고, 성막 기압을 0.3 Pa 로 하여, MFAC 스퍼터링에 의해 SiO₂ 층을 성막하였다.

[0226] 제 2 고굴절률층의 형성에서는, Nb 타깃을 사용하였다. 또, 100 체적부의 아르곤 가스 및 13 체적부의 산소 가스를 사용하였다. 또한, 방전 전압을 460 V 로 하고, 성막 기압을 0.5 Pa 로 하고, MFAC 스퍼터링에 의해 Nb₂O₅ 층을 성막하였다.

[0227] 제 2 저굴절률층의 형성에서는, Si 타깃을 사용하였다. 또, 100 체적부의 아르곤 가스 및 30 체적부의 산소 가스를 사용하였다. 또한, 방전 전압을 340 V 로 하고, 성막 기압을 0.25 Pa 으로 하여, MFAC 스퍼터링에 의해 SiO₂ 층을 성막하였다.

[0228] 이상과 같이 하여, 기재층의 두께 방향 일방면에, 밀착층 및 반사 방지층을 순서대로 배치 (형성) 하였다.

[0229] <제 5 공정>

[0230] 반사 방지층의 두께 방향 일방면에, 방오층을 배치하였다.

[0231] 구체적으로는, 먼저, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에 대하여, 표면 처리로서, 산소 가스에 의한 플라즈마 처리를 실시하였다. 플라즈마 처리의 출력 전력은 100 W 였다. 이어서, 퍼플루오로폴리에테르기 함유의 알콕시실란 화합물을 증착원으로서 사용한 진공 증착법에 의해, 두께 7 nm 의 방오층을 반사 방지층의 두께 방향 일방면에 배치하였다.

[0232] 증착원은, 읍툴 UD509 (상기 일반식 (2) 로 나타내는 퍼플루오로폴리에테르기 함유 알콕시실란 화합물, 고형분 농도 20 질량 %, 다이킨 공업사 제조) 를 건조시켜 얻은 고형분이다. 또한, 진공 증착법에 있어서의 증착 원 (도가니) 의 가열 온도는 260 ℃ 로 하였다. 이것에 의해, 적층체를 얻었다.

[0233] 실시예 2

[0234] 실시예 1 과 동일한 순서에 기초하여, 적층체를 제조하였다.

[0235] 단, 제 5 공정에 있어서, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에 대하여, 표면 처리로서 산소 가스에 의한 플라즈마 처리 대신에, 아르곤 가스에 의한 플라즈마 처리로 변경하였다.

[0236] 또한, 제 5 공정에 있어서, 증착원을, 읍툴 UD120 (다이킨 공업 주식회사 제조) 으로 변경하였다.

[0237] 실시예 3

[0238] 실시예 1 과 동일한 순서에 기초하여, 적층체를 제조하였다.

[0239] 단, 제 5 공정에 있어서, 증착원을 KY1903-1 (신에츠 화학 제조) 로 변경하였다.

[0240] 비교예 1

[0241] 실시예 1 과 동일한 순서에 기초하여, 적층체를 제조하였다.

[0242] 단, 제 5 공정을 이하와 같이 변경하였다.

[0243] <제 5 공정>

[0244] 반사 방지층의 두께 방향 일방면에, 읍툴 UD509 를, 그라비아 코터로 도공 두께 8 μm 가 되도록 도공하였다. 그 후, 건조 온도 60 ℃ 에서 60 초 가열 처리하였다. 이로써, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에 두께 7 nm 의 방오층을 배치하였다.

[0245] 비교예 2

- [0246] 실시예 2 과 동일한 순서에 기초하여, 적층체를 제조하였다.
- [0247] 단, 제 5 공정에 있어서, 플라즈마 처리의 출력 전력을 4500 W 로 변경하였다.
- [0248] 2. 평가
- [0249] (미소각 입사 X 선 회절 측정)
- [0250] 각 실시예 및 각 비교예의 적층체의 방오층에 대해, 이하의 조건에 기초하여, 미소각 입사 X 선 회절법에 의해, 면내 회절 (인플레인) 측정 및 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정을 실시하였다.
- [0251] 실시예 2 의 면내 회절 (인플레인) 측정의 결과를, 도 6 에 나타낸다. 실시예 2 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과를 도 7 에 나타낸다.
- [0252] <측정 조건>
- [0253] 실험 시설 : 아이치 싱크로트론 광 센터
- [0254] 실험 스테이션 : BL8S1
- [0255] 입사 에너지 : 14.4 keV
- [0256] 빔 사이즈 : 500 μm (가로폭) $\times$ 40 μm (세로)
- [0257] 시료각 : 입사광에 대하여 0.1 도
- [0258] 검출기 : 2 차원 검출기 PILATAS
- [0259] 시료 설치 방법 : 얇게 도포한 그리스로 평면 시료대 상에 고정
- [0260] 이하, 얻어진 면내 회절 (인플레인) 측정 및 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과로부터, 인플레인 회절 적분 강도 (제 1 인플레인 회절 적분 강도 및 제 2 인플레인 회절 적분 강도) 및 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도를 산출하였다. 산출 방법은, 인플레인 회절 적분 강도 및 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도를 확률적으로 산출하는 관점에서, 피팅법을 사용하였다. 그 방법에 대해서, 실시예 2 를 예로 들어, 상세히 설명한다.
- [0261] 먼저, 면내 회절 (인플레인) 측정에 있어서 얻어진 결과 (이하, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 로 한다) 에 대해, 하기 식 (3) 에 기초하여, 피팅을 실시하였다. 상세하게는, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 가, 백그라운드와 피크 A1 ~ A4 (도 8 참조) 의 총합이라고 가정하여, 피팅을 실시하였다. 또한, 전체 시료간에서 고파장 24 nm^{-1} 의 백그라운드가 일치하도록 규격화하였다.
- [0262] 식 1
- [0263]
$$f(q) = \text{background} + \sum_{n=1}^4 A_n \exp\left(-\ln(2) \frac{(q - q_{A_n})^2}{(\Delta q_{A_n}/2)^2}\right) \cdots (3)$$
- [0264] (식 (3) 에 있어서, q 는, 산란 벡터 (파수) ($=4\pi \sin\theta/\lambda$)/ nm^{-1} (θ 는, 브래그각을 나타낸다. λ 는, X 선의 파장을 나타낸다.) 를 나타낸다. A_n 은, 피크 강도 (n 은 1 ~ 4 의 정수이다. A_1 은, 피크 A1 의 피크 강도를 나타낸다. A_2 는, 피크 A2 의 피크 강도를 나타낸다. A_3 는, 피크 A3 의 피크 강도를 나타낸다. A_4 는, 피크 A4 의 피크 강도를 나타낸다.) 를 나타낸다. q_{An} 은, 무게 중심 위치 (q_{A1} 은, 피크 A1 의 무게 중심 위치를 나타낸다. q_{A2} 는, 피크 A2 의 무게 중심 위치를 나타낸다. q_{A3} 은, 피크 A3 의 무게 중심 위치를 나타낸다. q_{A4} 는, 피크 A4 의 무게 중심 위치를 나타낸다.) 를 나타낸다. Δq_{An} 은, 반치전폭 (Δq_{A1} 은, 피크 A1 의 반치전폭을 나타낸다. Δq_{A2} 는, 피크 A2 의 반치전폭을 나타낸다. Δq_{A3} 은, 피크 A3 의 반치전폭을 나타낸다. Δq_{A4} 는, 피크 A4 의 반치전폭을 나타낸다.) 을 나타낸다.)
- [0265] 또한, 피크 A1 및 피크 B1 은, 라멜라 적층 구조를 나타내는 피크이고, 무게 중심 위치는, 0.2 $\text{\AA}^{-1}$ 이상 1.0 $\text{\AA}^{-1}$ 이하이다. 또, 피크 A4 는, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크이

고, 무게 중심 위치는, $1.5 \text{ \AA}^{-1}$ 이상 $2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 이하이다.

[0266] 피팅의 결과를, 도 8 (실시예 2) 에 나타낸다.

[0267] 또한, 피팅의 결과를, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 와 함께, 도 6 에 병기한다.

[0268] 도 6 에 따르면, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 와 피팅 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

[0269] 이것으로부터, 가정한 대로, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 를, 백그라운드와 피크 A1 ~ A4 의 총합으로서 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0270] 그리고, 라멜라가 기재층에 대해 평행하게 배향한 구조에 귀속되는 회절 피크 A1 의 적분 강도 (제 1 인플레인 회절 적분 강도) 를, 하기 식 (4) 에 기초하여 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0271] 제 1 인플레인 회절 적분 강도 = 피크 강도 (A_1) $\times$ 반치전폭 (Δq_{A1}) (4)

[0272] 또, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크 A4 의 적분 강도 (제 2 인플레인 회절 적분 강도) 를, 하기 식 (5) 에 기초하여 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0273] 제 2 인플레인 회절 적분 강도 = 피크 강도 (A_4) $\times$ 반치전폭 (Δq_{A4}) (5)

[0274] 이어서, 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서 얻어진 결과 (이하, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 로 한다) 에 대하여, 하기 식 (6) 에 기초하여, 피팅을 실시하였다. 상세하게는, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 가, 백그라운드와 피크 B1 ~ B3 (도 9 참조) 의 총합이라고 가정하여, 피팅을 실시하였다. 또한, 전체 시료간에서 고파장 24 nm^{-1} 의 백그라운드가 일치하도록 규격화하였다.

[0275] 식 2

[0276]
$$f(q) = \text{background} + \sum_{n=1}^3 B_n \exp\left(-\ln(2) \frac{(q - q_{Bn})^2}{(\Delta q_{Bn}/2)^2}\right) \dots (6)$$

[0277] (식 (6) 에 있어서, q 는, 산란 벡터 ($=4\pi \sin\theta/\lambda$)/ nm^{-1} (θ 는, 브래그각을 나타낸다. λ 는, X 선의 파장을 나타낸다.) 를 나타내고, B_n 은, 피크 강도 (n 은, 1 ~ 3 의 정수이다. B_1 은, 피크 B1 의 피크 강도를 나타낸다. B_2 는, 피크 B2 의 피크 강도를 나타낸다. B_3 은, 피크 B3 의 피크 강도를 나타낸다.) 를 나타낸다. q_{Bn} 은, 무게 중심 위치 (q_{B1} 은, 피크 B1 의 무게 중심 위치를 나타낸다. q_{B2} 는, 피크 B2 의 무게 중심 위치를 나타낸다. q_{B3} 은, 피크 B3 의 무게 중심 위치를 나타낸다.) 를 나타낸다. Δq_{Bn} 은, 반치전폭 (Δq_{B1} 은, 피크 B1 의 반치전폭을 나타낸다. Δq_{B2} 는, 피크 B2 의 반치전폭을 나타낸다. Δq_{B3} 은, 피크 B3 의 반치전폭을 나타낸다.) 을 나타낸다.)

[0278] 피팅의 결과를, 도 9 (실시예 2) 에 나타낸다.

[0279] 또한, 피팅의 결과를, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 와 함께, 도 7 에 병기한다.

[0280] 도 7 에 따르면, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 와 피팅 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

[0281] 이것으로부터, 가정한 대로, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 를, 백그라운드와 피크 B1 ~ B3 의 총합으로서 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0282] 그리고, 라멜라가 기재층에 대해 수직으로 배향한 구조에서 기인하는 회절 피크 B1 의 적분 강도 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를, 하기 식 (7) 에 기초하여 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0283] 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 = 피크 강도 (B_1) $\times$ 반치전폭 (Δq_{B1}) (7)

[0284] 이상으로부터, 제 1 인플레인 회절 적분 강도, 제 2 인플레인 회절 적분 강도 및 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 제 1 인플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레인 회절 적분 강도에 대한 제 1 적분 강도비

(제 1 인플레이션 회절 적분 강도/제 2 인플레이션 회절 적분 강도), 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의, 제 2 인플레이션 회절 적분 강도에 대한 제 2 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도/제 2 인플레이션 회절 적분 강도), 및 제 1 인플레이션 회절 적분 강도의, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 대한 제 3 적분 강도비 (제 1 인플레이션 회절 적분 강도/아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0285] (방오 내구성)

[0286] 각 실시예 및 각 비교예의 적층체의 방오층에 대해, 교와 계면 과학사 제조 DMO-501 을 사용하여, 이하의 조건에 기초하여, 방오층의 순수에 대한 접촉각 (초기 접촉각이라고 부르는 경우가 있다) 을 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0287] <측정 조건>

[0288] 액적량 : 2 μ l

[0289] 온도 : 25 $^{\circ}$ C

[0290] 습도 : 40 %

[0291] 이어서, 각 실시예 및 각 비교예의 적층체의 방오층에 대해, 이하의 조건에 기초하여, 지우개 슬라이딩 시험을 실시한 후, 상기한 방법과 동일한 순서로, 물 접촉각 (지우개 슬라이딩 시험 후의 접촉각이라고 부르는 경우가 있다) 을 측정하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0292] 그리고, 하기 식 (8) 에 기초하여, 접촉각의 변화량을 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0293] 접촉각의 변화량이 작을수록, 방오 내구성이 우수하다고 평가하였다.

[0294] 접촉각의 변화량 = 초기 접촉각 - 지우개 슬라이딩 시험 후의 접촉각 (8)

[0295] (지우개 슬라이딩 시험)

[0296] Minoan 사 제조의 지우개 (Φ 6 mm)

[0297] 슬라이딩 거리 : 편도 100 mm

[0298] 슬라이딩 속도 : 100 mm/초

[0299] 하중 : 1 kg/6 mm Φ

[0300] 슬라이딩 횟수 : 3000 회

표 1

실시예 • 비교예 No.		실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2
제 5 공 정	증착원	음플 UD509	음플 UD120	KY1903-1	음플 UD509	음플 UD120
	표면 처리	산소 가스에 의한 플라즈마 처리	아르곤 가스에 의한 플라즈마 처리	산소 가스에 의한 플라즈마 처리	—	아르곤 가스에 의한 플라즈마 처리
	플라즈마 처리의 출력 전력 (W)	100	100	100	—	4500
	제 1 인플레인 회절 적분 강도	7	19.1	7.9	16.2	16.9
	제 2 인플레인 회절 적분 강도	17.9	55.5	64.4	20.6	19.6
미소각 입사 X 선 회절 측정	아웃 오브 플레인 회절 적분 강도	3558.6	1894.8	1918.7	3432.9	1754
	제 1 적분 강도비 (제 1 인플레인 회절 적분 강도 / 제 2 인플레인 회절 적분 강도)	0.39	0.34	0.12	0.79	0.86
	제 2 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 / 제 2 인플레인 회절 적분 강도)	198.8	34.1	29.8	166.6	89.5
	제 3 적분 강도비 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 / 제 1 인플레인 회절 적분 강도)	508.4	99.2	242.9	211.9	103.8
	초기 접촉각 (°)	116	115	116	110	117
방오 내구성	지우개 슬라이딩 시험 후의 접촉각 (°)	92	95	91	70	70
	접촉각의 변화량 (°)	24	20	25	40	47

[0301]

[0302]

또한, 상기 발명은 본 발명의 예시의 실시형태로서 제공했지만, 이것은 단순한 예시에 지나지 않고, 한정적으로 해석해서는 안된다. 당해 기술 분야의 당업자에 의해 분명한 본 발명의 변형예는, 후기하는 청구범위에 포함되는 것이다.

산업상 이용가능성

[0304]

본 발명의 적층체는, 예를 들어, 방오층이 형성된 반사 방지 필름, 방오층이 형성된 투명 도전성 필름, 및 방오층이 형성된 전자과 차폐 필름에 있어서, 바람직하게 사용된다.

부호의 설명

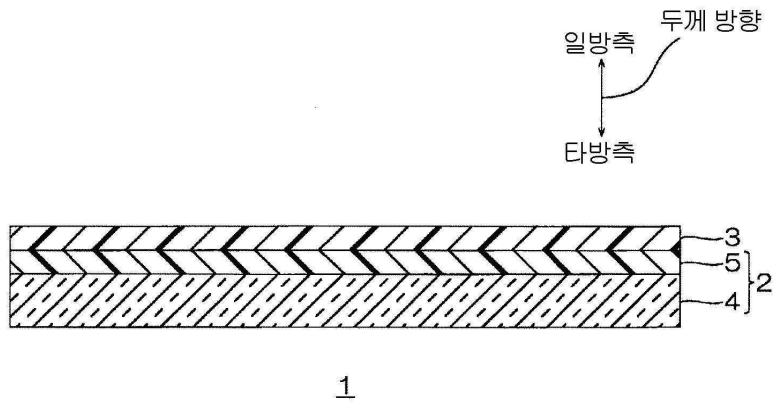
[0305]

- 1 : 적층체
- 2 : 기재층
- 3 : 방오층
- 6 : 밀착층

15 : 프라이머층

도면

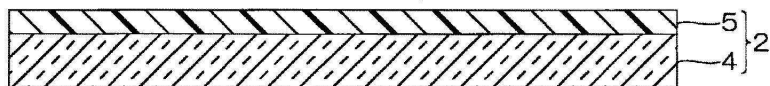
도면1



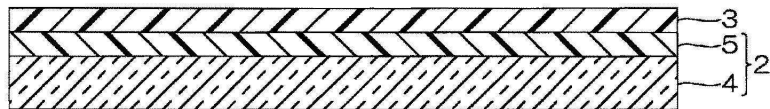
도면2



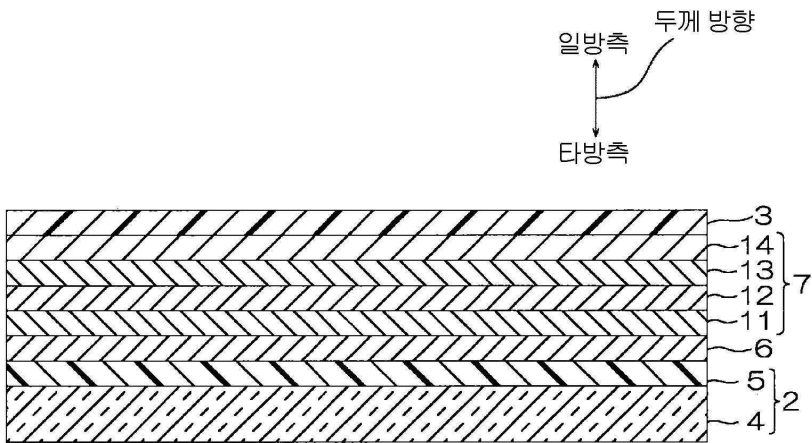
도2B



도2C

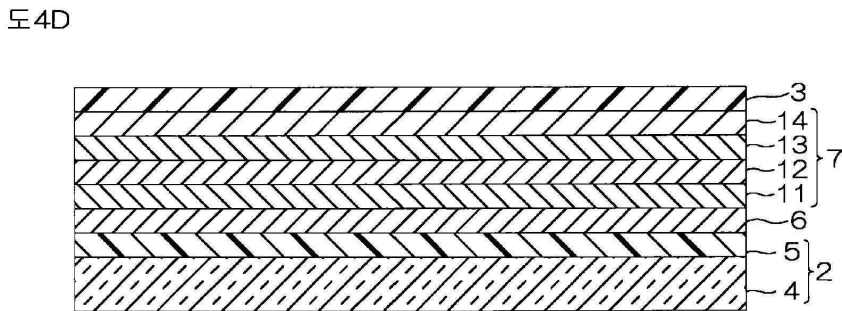
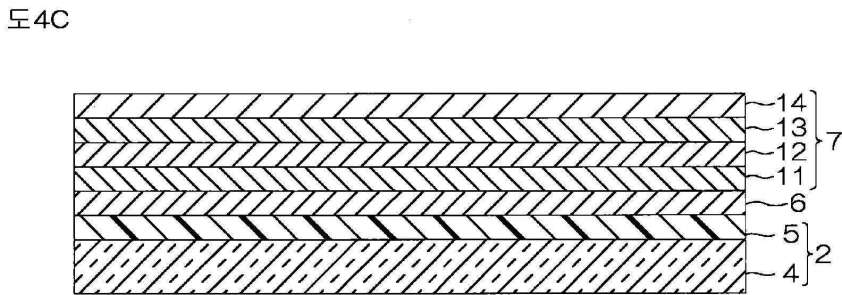
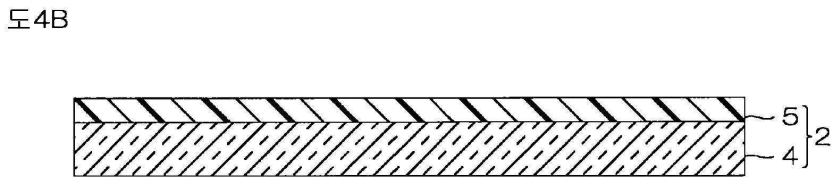


도면3

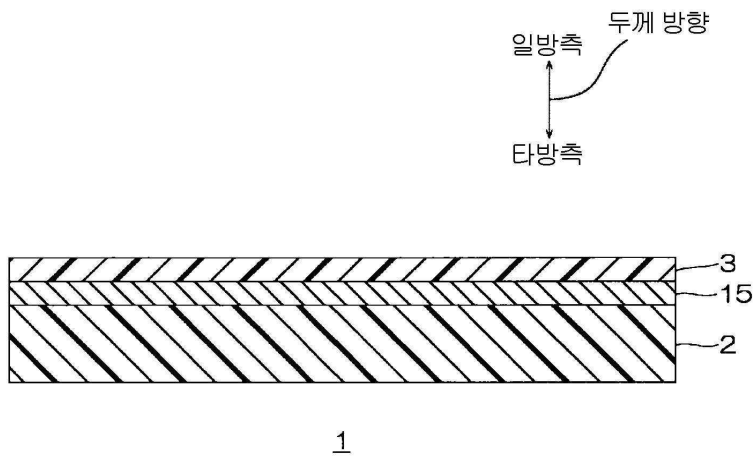


1

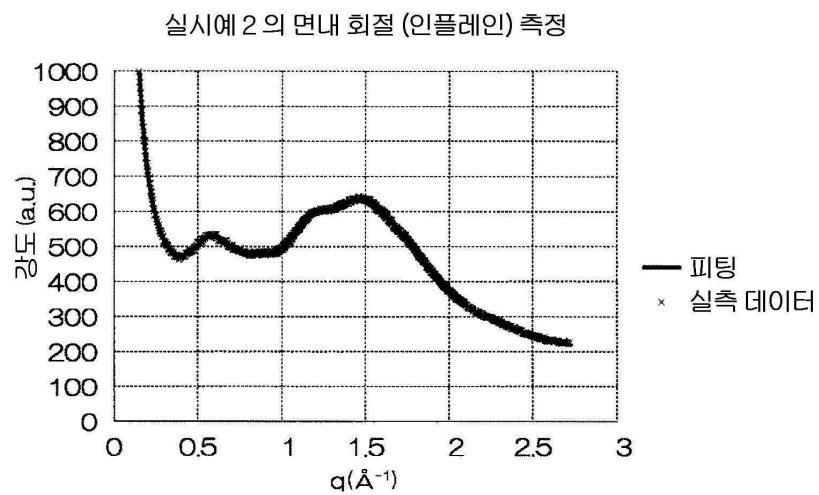
도면4



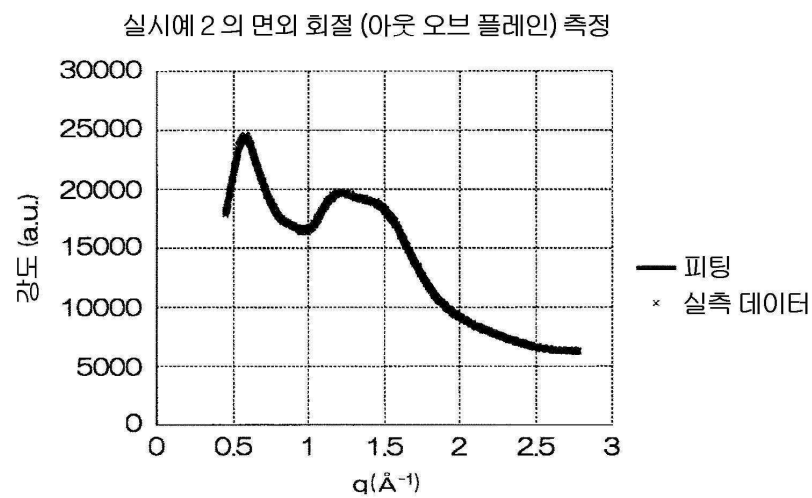
도면5



도면6

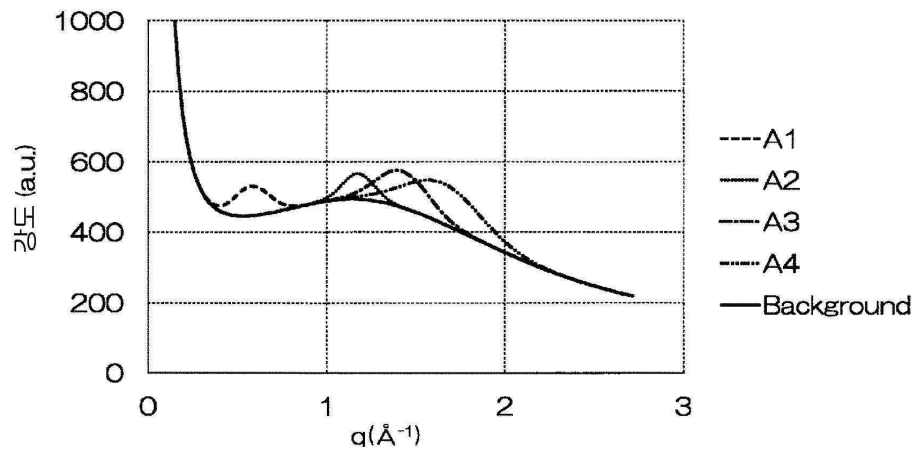


도면7



도면8

실시에 2의 면내 회절 (인플레인) 측정 (피팅)



도면9

실시에 2의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정 (피팅)

