



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월05일
(11) 등록번호 10-2518575
(24) 등록일자 2023년04월03일

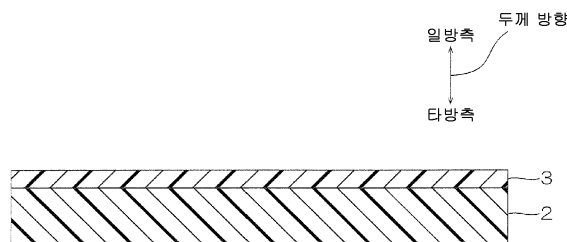
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/18 (2015.01) C23C 14/02 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01) C23C 14/10 (2006.01)
C23C 14/12 (2006.01) C23C 14/24 (2006.01)
G02B 1/113 (2015.01)
- (52) CPC특허분류
G02B 1/18 (2020.05)
C23C 14/024 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7045523
(22) 출원일자(국제) 2021년07월13일
심사청구일자 2022년12월23일
(85) 번역문제출일자 2022년12월23일
(65) 공개번호 10-2023-0009993
(43) 공개일자 2023년01월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2021/026244
(87) 국제공개번호 WO 2022/014566
국제공개일자 2022년01월20일
- (30) 우선권주장
JP-P-2020-120131 2020년07월13일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2005301208 A
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 7 항
- (73) 특허권자
닛토덴코 가부시카이사
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2
- (72) 발명자
미야모토 고다이
일본국 오사카후 이바라키시 시모호즈미 1-1-2 닛
토텐코 가부시카이사 나이
이토 호나미
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
- 심사관 : 윤영진

(54) 발명의 명칭 적층체

(57) 요약

적층체는, 기재와 방오층을, 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유한다. 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 라멜라 구조에 귀속되는 파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크를 갖는다. 소정의 시험에 의해 측정되는 방오층의 적분 강도비가 0.0035 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 14/083 (2013.01)

C23C 14/10 (2013.01)

C23C 14/12 (2013.01)

C23C 14/24 (2013.01)

G02B 1/113 (2020.05)

(56) 선행기술조사문헌

JP2007007320 A

JP2009251008 A

JP2018004921 A

US20070104891 A1

명세서

청구범위

청구항 1

기재와, 방오층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고,

상기 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고,

미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 라멜라 구조에 귀속되는 파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크를 갖고,

상기 기재의 두께가 $1 \mu\text{m}$ 이상 $200 \mu\text{m}$ 이하이고,

하기 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 적분 강도비가 0.0020 이하이며,

상기 기재 및 상기 방오층 사이에, 추가로 밀착층을 구비하고,

상기 밀착층은 이산화 규소를 함유하는 층인 것을 특징으로 하는, 적층체.

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

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 상기 밀착층에 형성되어 있는 것을 특징으로 하는, 적층체.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 기재와 상기 밀착층 사이에, 추가로 프라이머층을 구비하는 것을 특징으로 하는, 적층체.

청구항 4

기재와, 방오층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고,

상기 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고,

미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 라멜라 구조에 귀속되는 파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크를 갖고,

상기 기재의 두께가 $1 \mu\text{m}$ 이상 $200 \mu\text{m}$ 이하이고,

하기 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 적분 강도비가 0.0020 이하이며,

상기 기재 및 상기 방오층 사이에, 추가로 반사 방오층을 구비하고,

상기 반사 방오층의 두께 방향 일방측은, 이산화 규소를 함유하는 층인 것을 특징으로 하는, 적층체.

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

청구항 5

제 4 항에 있어서,

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

청구항 6

제 5 항에 있어서,

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

청구항 7

제 4 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 기재 및 상기 반사 방지층 사이에, 추가로 프라이머층을 구비하는 것을 특징으로 하는, 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 렌즈 등의 광학 부품의 표면에, 손때, 지문 등의 오염의 부착을 방지하는 관점에서, 방오층을 형성하는 것이 알려져 있다.

[0003] 이와 같은 방오층의 형성 방법으로서, 예를 들어, 피처리 기재의 표면에 방오성 물질의 박막을 진공 증착법에 의해 형성하는 방오성 박막의 형성 방법이 제안되어 있다 (예를 들어, 특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 평11-71665호

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 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 발명 [1] 은, 기재와, 방오층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하고,
- [0008] 상기 방오층이, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유하고, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 라멜라 구조에 귀속되는 파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크를 갖고, 하기 시험에 의해 측정되는 상기 방오층의 적분 강도비가 0.0035 이하인, 적층체이다.
- [0009] 시험 : 방오층에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 별도로, 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. 얻어진 인플레인 회절 적분 강도 및 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 대한 인플레인 회절 적분 강도의 적분 강도비 (인플레인 회절 적분 강도/아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.
- [0010] 본 발명 [2] 는, 상기 기재 및 상기 방오층 사이에, 추가로 밀착층을 구비하는, 상기 [1] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0011] 본 발명 [3] 은, 상기 밀착층은 이산화 규소를 함유하는 층인, 상기 [2] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0012] 본 발명 [4] 는, 상기 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 상기 프라이머층에 형성되어 있는, 상기 [3] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0013] 본 발명 [5] 는, 상기 기재와 상기 밀착층 사이에, 추가로 프라이머층을 구비하는, 상기 [3] 또는 [4] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0014] 본 발명 [6] 은, 상기 기재 및 상기 방오층 사이에, 추가로 반사 방지층을 구비하는, 상기 [1] 또는 [2] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0015] 본 발명 [7] 은, 상기 반사 방지층은, 서로 상이한 굴절률을 갖는 2 이상의 층으로 이루어지는, 상기 [6] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0016] 본 발명 [8] 은, 상기 반사 방지층은, 금속, 금속 산화물, 금속 질화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 함유하는, 상기 [7] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0017] 본 발명 [9] 는, 상기 반사 방지층의 두께 방향 일방면은, 이산화규소를 함유하는 층인, 상기 [7] 또는 [8] 에 기재된 적층체를 포함하고 있다.
- [0018] 본 발명 [10] 은, 상기 기재 및 상기 반사 방지층 사이에, 추가로 프라이머층을 구비하는, 상기 [6] ~ [9] 중 어느 하나에 기재된 적층체를 포함하고 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 적층체에 있어서의 방오층은, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물을 함유한다. 또한, 방오층은, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 라멜라 구조에 귀속되는 소정의 피크를 갖는다. 또, 방오층에 있어서, 소정의 시험에 의해 측정되는 적분 강도비가, 소정의 범위이다. 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 및 도 2B 는, 본 발명의 적층체의 제 1 실시형태의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내고, 도 2A 는, 기재를 준비하는 제 1 공정을 나타내고, 도 2B 는, 기재에 방오층을 배치하는 제 2 공정을 나타낸다.
- 도 3 은, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태의 단면도를 나타낸다.

도 4A ~ 도 4C 는, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태의 제조 방법의 일 실시형태를 나타내며, 도 4A 는, 기재를 준비하는 제 3 공정을 나타내고, 도 4B 는, 기재에 반사 방지층을 배치하는 제 4 공정을 나타내고, 도 4C 는, 반사 방지층에 방오층을 배치하는 제 5 공정을 나타낸다.

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

도 6 은, 실시예 1 의 면내 회절 (인플레인) 측정의 결과 및 피팅의 결과를 나타낸다.

도 7 은, 실시예 1 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과 및 피팅의 결과를 나타낸다.

도 8 은, 비교예 1 의 면내 회절 (인플레인) 측정의 결과 및 피팅의 결과를 나타낸다.

도 9 는, 비교예 1 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과 및 피팅의 결과를 나타낸다.

도 10 은, 실시예 1 의 면내 회절 (인플레인) 측정에 있어서의 피팅의 결과 (백그라운드 곡선 및 가우스 곡선) 를 나타낸다.

도 11 은, 실시예 1 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서의 피팅의 결과 (백그라운드 곡선 및 가우스 곡선) 를 나타낸다.

도 12 는, 비교예 1 의 면내 회절 (인플레인) 측정에 있어서의 피팅의 결과 (백그라운드 곡선 및 가우스 곡선) 를 나타낸다.

도 13 은, 비교예 1 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서의 피팅의 결과 (백그라운드 곡선 및 가우스 곡선) 를 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.

1-1. 적층체

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

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

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

1-2. 기재

기재 (2) 는, 방오층 (3) 에 의해, 방오성이 부여되는 피처리체이다.

기재 (2) 는, 필름 형상을 갖는다. 기재 (2) 는, 가요성을 갖는다. 기재 (2) 는, 방오층 (3) 의 하면에 접촉하도록, 방오층 (3) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.

기재 (2) 로는, 예를 들어, 고분자 필름을 들 수 있다. 고분자 필름의 재료로는, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스테르 수지, 예를 들어, 폴리메타크릴레이트 등의 (메트)아크릴 수지, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 시클로올레핀 폴리머 등의 올레핀 수지, 예를 들어, 폴리카보네이트 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리아릴레이트 수지, 멜라민 수지, 폴리아미드 수지, 폴리이미드 수지, 예를 들어, 트리아세틸셀룰로오스 등의 셀룰로오스 수지, 폴리스티렌 수지 등을 들 수 있고, 바람직하게는 셀룰로오스 수지, 보다 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스를 들 수 있다.

- [0032] 기재 (2) 의 두께는, 예를 들어, 1 μm 이상, 바람직하게는 5 μm 이상, 보다 바람직하게는 10 μm 이상이고, 또, 예를 들어, 200 μm 이하, 바람직하게는 150 μm 이하, 보다 바람직하게는 100 μm 이하이다.
- [0033] 기재 (2) 의 두께는, 다이얼 게이지 (PEACOCK 사 제조, 「DG-205」) 를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0034] 또, 기재 (2) 에는, 필요에 따라, 내찰상성을 부여하는 관점에서 하드 코트 처리 등의 표면 처리를 실시할 수 있다.
- [0035] 또, 기재 (2) 에는, 목적 및 용도에 따라 방현성을 부여할 수 있다.
- [0036] 1-3. 방오층
- [0037] 방오층 (3) 은, 기재 (2) 의 두께 방향 일방측에 대해, 때, 지문 등의 오염의 부착을 방지하기 위한 층이다.
- [0038] 방오층 (3) 은, 박막 형상을 갖는다. 방오층 (3) 은, 기재 (2) 의 상면 전체면에, 기재 (2) 의 상면에 접촉 하도록 배치되어 있다.
- [0039] 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.
- [0040] 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물로는, 예를 들어, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0041]
$$\text{R}^1\text{-R}^2\text{-X-(CH}_2)_1\text{-Si(OR}^3)_3 \quad (1)$$
- [0042] (상기 식 (1) 에 있어서, R^1 은, 1 개 이상의 수소 원자가 불소 원자에 의해 치환된 불화알킬기를 나타내고, R^2 는, 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조를 적어도 1 개 포함하는 구조를 나타내고, R^3 은, 탄소수 1 이상 4 이하 알킬기를 나타내고, 1 은, 1 이상의 정수를 나타낸다.)
- [0043] R^1 은, 1 개 이상의 수소가 불소 원자에 의해 치환된, 직사슬형 또는 분기형의 불화알킬기 (탄소수 1 이상 20 이하) 를 나타내고, 바람직하게는 알킬기의 수소 원자의 모두를 불소 원자로 치환한 퍼플루오로알킬기를 나타낸다.
- [0044] R^2 는, 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조를 적어도 1 개 포함하는 구조를 나타내고, 바람직하게는 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조를 2 개 포함하는 구조를 나타낸다.
- [0045] 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조로는, 예를 들어, $-(\text{OC}_n\text{F}_{2n})_m-$ (m 은 1 이상 50 이하의 정수를 나타내고, n 은 1 이상 20 이하의 정수를 나타낸다. 이하 동일.) 등의 직사슬형의 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조, 예를 들면, $-(\text{OC}(\text{CF}_3)_2)_m-$, 및 $-(\text{OCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2)_m-$ 등의 분기형의 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조를 들 수 있고, 바람직하게는 직사슬형의 퍼플루오로폴리에테르기의 반복 구조, 보다 바람직하게는 $-(\text{OCF}_2)_m-$, $-(\text{OC}_2\text{F}_4)_m-$ 을 들 수 있다.
- [0046] R^3 은, 탄소수 1 이상 4 이하 알킬기를 나타내고, 바람직하게는 메틸기를 나타낸다.
- [0047] X 는, 에테르기, 카르보닐기, 아미노기, 또는 아미드기를 나타내고, 바람직하게는 에테르기를 나타낸다.
- [0048] 1 은, 1 이상, 또한, 20 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 5 이하의 정수를 나타낸다. 1 은, 더욱 바람직하게는 3 을 나타낸다.
- [0049] 이와 같은 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물 중, 바람직하게는, 하기 일반식 (2) 로 나타내는 화합물을 들 수 있다.
- [0050]
$$\text{CF}_3-(\text{OCF}_2)_P-(\text{OC}_2\text{F}_4)_Q-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3 \quad (2)$$
- [0051] (상기 식 (2) 에 있어서, P 는, 1 이상 50 이하의 정수를 나타내고, Q 는, 1 이상 50 이하의 정수를 나타낸다.)
- [0052] 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물은, 시판품을 사용할 수도 있고, 구체적으로는, 읍툴 UD509 (상기 일반식 (2) 로 나타내는 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물, 다이킨 공업사 제조), 읍툴

UD120 (다이킨 공업 주식회사 제조) 을 들 수 있다.

- [0053] 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물은, 단독 사용 또는 2 종 이상 병용할 수 있다.
- [0054] 방오층 (3) 은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.
- [0055] 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 이하이다.
- [0056] 방오층 (3) 의 두께는, 형광 X 선 (리가쿠 제조 ZXS PrimusII) 으로 측정할 수 있다.
- [0057] 방오층 (3) 은, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 라멜라 구조에 귀속되는 파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크를 갖는다. 또, 방오층 (3) 은, 후술하는 시험에 의해 측정되는 적분 강도비가 0.0035 이하, 바람직하게는 0.0030 이하, 보다 바람직하게는 0.0020 이하, 더욱 바람직하게는 0.0010 이하이다.
- [0058] 1-4. 적층체의 제조 방법
- [0059] 도 2A 및 도 2B 를 참조하여, 적층체 (1) 의 제조 방법을 설명한다.
- [0060] 적층체 (1) 의 제조 방법은, 기재 (2) 를 준비하는 제 1 공정과, 기재 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하는 제 2 공정을 구비한다. 또, 이 제조 방법에서는, 각 층을, 예를 들어 롤 투 롤 방식으로 순서대로 배치한다.
- [0061] 제 1 공정에서는, 도 2A 에 나타내는 바와 같이, 기재 (2) 를 준비한다.
- [0062] 제 2 공정에서는, 도 2B 에 나타내는 바와 같이, 기재 (2) 에 방오층 (3) 을 배치한다. 구체적으로는, 기재 (2) 의 두께 방향 일방면에, 방오층 (3) 을 배치한다.
- [0063] 기재 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하기 위해서는, 먼저, 기재 (2) 의 표면에 기재 (2) 및 방오층 (3) 의 밀착성 향상의 관점에서, 예를 들어 코로나 처리, 플라즈마 처리, 프레임 처리, 오존 처리, 프라이머 처리, 글로 처리, 비누화 처리 등의 표면 처리를 실시한다. 바람직하게는, 기재 (2) 의 표면에 플라즈마 처리를 실시한다. 플라즈마 처리에 있어서, 플라즈마 처리 강도 (W) 및 가스의 종류를 적절히 조정함으로써, 방오층 (3) 의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 또한, 플라즈마 처리 강도 (W) 를 지나치게 크게 하지 않음으로써, 기재 (2) 의 표면 요철이 커지는 것을 억제하는 것은, 후술하는 적분 강도비를 소정의 범위로 조정하는 관점에서 바람직한 경우가 있다.
- [0064] 그리고, 기재 (2) 에 방오층 (3) 을 배치하는 방법으로는, 예를 들어, 진공 증착법, 웨트 코팅법 등을 들 수 있고, 바람직하게는 후술하는 적분 강도비를 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 진공 증착법을 들 수 있다.
- [0065] 진공 증착법은, 진공 챔버 내에 증착원 (퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물) 및 기재 (2) 를 대향 배치하고, 증착원을 가열하여, 증발 또는 승화시키고, 증발 또는 승화된 증착원을 기재 (2) 의 표면에 퇴적시킨다.
- [0066] 진공 증착법에 있어서, 후술하는 적분 강도비를 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 증착원 (도가니) 의 온도는, 예를 들어 200 ℃ 이상, 바람직하게는 220 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 240 ℃ 이상, 또한, 예를 들어 330 ℃ 이하, 바람직하게는 300 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 280 ℃ 이하이다.
- [0067] 이로써, 기재 (2) 의 두께 방향 일방면에 방오층 (3) 을 배치하여, 기재 (2) 와 방오층 (3) 을 두께 방향 일방향을 향하여 순서대로 구비하는 적층체 (1) 가 제조된다.
- [0068] 1-5 .작용 효과
- [0069] 방오층 (3) 은, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 있어서, 파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크 (라멜라 구조에 귀속되는 피크) 를 갖는다. 또, 방오층 (3) 은, 후술하는 시험에 의해 측정되는 적분 강도비가 0.0035 이하, 바람직하게는 0.0030 이하, 보다 바람직하게는 0.0020 이하, 더욱 바람직하게는 0.0010 이하이다.
- [0070] 상세하게는, 시험에서는, 방오층 (3) 에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조에 귀속되는 피크의 적분 강도 (인플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 별도로, 방오층 (3) 에 대해, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정에 의해, 라멜라 구조

에 귀속되는 피크의 적분 강도 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 측정한다. 얻어진 인플레인 회절 적분 강도 및 아웃 오브 플레인 회절 강도에 기초하여, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 대한 인플레인 회절 적분 강도의 적분 강도비 (인플레인 회절 적분 강도/아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 산출한다.

[0071] 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도는, 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 수직으로 배향된 구조에서 기인하는 회절 피크의 적분 강도이다. 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 수직으로 배향되면, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물도 기재 (2) 에 대하여 수직으로 배향되기 때문에, 그 말단에 위치하는 알콕시실란이 기재 (2) 에 접촉하기 쉬워진다.

[0072] 또한, 인플레인 회절 적분 강도는, 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 평행하게 배향된 구조에서 기인하는 회절 피크 (파수 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크) 의 적분 강도이다. 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 평행하게 배향되면, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물도 기재 (2) 에 대하여 평행하게 배향되기 때문에, 그 말단에 위치하는 알콕시실란이 기재 (2) 에 접촉하기 어려워진다.

[0073] 그 때문에, 상기의 적분 강도비가 작아질수록, 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 수직으로 배향된 구조가, 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 평행하게 배향된 구조에 대해서 상대적으로 커지기 때문에, 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물의 말단에 위치하는 알콕시실란이 기재 (2) 에 접촉하는 비율이 증가한다.

[0074] 그리고, 구체적으로는, 적분 강도비가 0.0035 이하이면, 방오층 (3) 에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층 (3) 의 방오성의 저하를 억제할 수 있다 (방오 내구성이 우수하다).

[0075] 또한, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도가 인플레인 회절 적분 강도보다 상대적으로 크다는 것은, 면외 방향으로 적층되어 있는 라멜라가 많다고 하는 것이 된다. 라멜라가 면외 방향으로 정렬되어 있는 쪽이, 말단의 플루오로기가 표면에 효율적으로 나와 있는 것이 되어, 우수한 발수성이 얻어진다.

[0076] 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.

[0077] 또한, 미소각 입사 X 선 회절법에 있어서의 면내 회절 (인플레인) 측정에서는, 퍼플루오로폴리에테르기의 면내 방향에 있어서의 주기 배열성 유래의 피크 (피크 A4 (후술)) 가, 파수 $1.5 \text{ \AA}^{-1} \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 의 사이에서 관측된다.

[0078] 2. 제 2 실시형태

[0079] 도 3 를 참조하여, 본 발명의 적층체의 제 2 실시형태를 설명한다.

[0080] 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.

[0081] 2-1. 적층체

[0082] 도 3 에 나타내는 바와 같이, 적층체 (1) 는, 기재 (2) 와, 프라이머층 (4) 과, 반사 방지층 (5) 과, 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다. 적층체 (1) 는, 보다 구체적으로는, 기재 (2) 와, 기재 (2) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 직접 배치되는 프라이머층 (4) 과, 프라이머층 (4) 의 상면 (두께 방향 타방면) 에 직접 배치되는 반사 방지층 (5) 과, 반사 방지층 (5) 의 상면 (두께 방향 일방면) 에 직접 배치되는 방오층 (3) 을 구비한다.

[0083] 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.

[0084] 2-2. 기재

[0085] 기재 (2) 는, 적층체 (1) 의 기계 강도를 확보하기 위한 기재이다.

[0086] 기재 (2) 는, 프라이머층 (4) 의 하면에 접촉하도록, 프라이머층 (4) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.

[0087] 기재 (2) 로는, 제 1 실시형태에 있어서의 기재 (2) 와 동일한 기재를 들 수 있고, 바람직하게는 셀룰로오스 수지, 폴리에스테르 수지, 보다 바람직하게는 트리아세틸셀룰로오스, 폴리에틸렌테레프탈레이트를 들 수 있다.

- [0088] 기재 (2) 의 두께는, 제 1 실시형태에 있어서의 기재 (2) 의 두께와 동일하다.
- [0089] 2-3. 프라이머 층
- [0090] 프라이머층 (4) 은, 기재 (2) 와 밀착층 (11) 의 밀착을 도모하기 위한 층이다.
- [0091] 프라이머층 (4) 은, 반사 방지층 (5) 의 하면에 접촉하도록, 반사 방지층 (5) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.
- [0092] 프라이머층 (4) 의 재료로는, 바람직하게는 산화실리콘 (SiO_x) (x 는, 1.2 이상 1.9 이하), 인듐주석 산화물 (ITO) 을 들 수 있다.
- [0093] 프라이머층 (4) 은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.
- [0094] 2-4. 반사 방지층
- [0095] 반사 방지층 (5) 은, 외광의 반사를 억제하기 위한 층이다.
- [0096] 반사 방지층 (5) 은, 필름 형상을 갖는다. 반사 방지층 (5) 은, 방오층 (3) 의 하면에 접촉하도록, 방오층 (3) 의 하면 전체면에 배치되어 있다.
- [0097] 반사 방지층 (5) 은, 서로 상이한 굴절률을 갖는 2 이상의 층으로 이루어진다.
- [0098] 반사 방지층 (5) 이, 서로 상이한 굴절률을 갖는 2 이상의 층으로 이루어지면, 외광의 반사를 억제할 수 있다.
- [0099] 바람직하게는, 반사 방지층 (5) 은, 상대적으로 굴절률이 높은 고굴절률층과, 상대적으로 굴절률이 낮은 저굴절률층을 두께 방향 일방측을 향하여 교대로 구비한다.
- [0100] 반사 방지층 (5) (구체적으로는, 고굴절률층 및 저굴절률층) 은, 후술하는 금속, 후술하는 합금, 후술하는 금속 산화물, 후술하는 금속 질화물, 후술하는 금속 불화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 함유하고, 바람직하게는, 후술하는 금속, 후술하는 금속 산화물, 후술하는 금속 질화물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 종을 함유한다.
- [0101] 이하의 설명에서는, 반사 방지층 (5) 이, 제 1 고굴절률층 (6) 과, 제 1 저굴절률층 (7) 과, 제 2 고굴절률층 (8) 과, 제 2 저굴절률층 (9) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0102] 저굴절률층 (제 1 저굴절률층 (7) 및 제 2 저굴절률층 (9)) 의 재료로는, 예를 들어, 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률이 1.6 이하인 저굴절률 재료를 들 수 있다.
- [0103] 저굴절률 재료로는, 예를 들어 이산화규소 (SiO_2), 불화마그네슘 등을 들 수 있고, 바람직하게는 이산화규소를 들 수 있다. 즉, 바람직하게는, 제 1 저굴절률층 (7) 의 재료 및 제 2 저굴절률층 (9) 의 재료가 모두 이산화규소이다.
- [0104] 특히, 제 2 저굴절률층 (9) 의 재료는, 방오층 (3) 과의 밀착의 관점에서 이산화규소가 선택된다. 바꾸어 말하면, 반사 방지층 (5) 의 두께 방향 일방면 (방오층 (3) 의 하면과 접하는 면) 은, 이산화규소를 함유하는 층이 선택된다. 상세하게는 후술하지만, 제 2 저굴절률층 (9) 의 재료가 이산화규소이면 (바람직하게는, 제 2 저굴절률층 (9) 이 이산화규소로 이루어지면), 방오 내구성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0105] 고굴절률층 (제 1 고굴절률층 (6) 및 제 2 고굴절률층 (8)) 의 재료로는, 예를 들면, 파장 550 nm 에 있어서의 굴절률이 1.9 이상인 고굴절률 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, 산화티탄, 산화니오브 (Nb_2O_5), 산화지르코늄, 주석 도프 산화인듐 (ITO), 안티몬 도프 산화주석 (ATO) 등을 들 수 있고, 바람직하게는 산화 니오브를 들 수 있다. 즉, 바람직하게는, 제 1 고굴절률층 (6) 의 재료 및 제 2 고굴절률층 (8) 의 재료가 모두 산화니오브이다.
- [0106] 제 1 고굴절률층 (6) 의 두께는, 예를 들어 1 nm 이상, 바람직하게는 5 nm 이상이고, 또한, 예를 들어 30 nm 이하, 바람직하게는 20 nm 이하이다.
- [0107] 제 1 저굴절률층 (7) 의 두께는, 예를 들어 10 nm 이상, 바람직하게는 20 nm 이상이고, 또한, 예를 들어 50 nm 이하, 바람직하게는 30 nm 이하이다.
- [0108] 제 1 고굴절률층 (6) 의 두께에 대한 제 1 고굴절률층 (7) 의 두께의 비 (제 1 고굴절률층 (7) 의 두께/제 1 고굴절률층 (6) 의 두께) 는, 예를 들어 0.8 이상, 바람직하게는 1.0 이상이고, 또한, 예를 들어 10 이하, 바람직

하께는 5 이하이다.

- [0109] 제 2 고굴절률층 (8) 의 두께는, 예를 들어 50 nm 이상, 바람직하게는 80 nm 이상이고, 또한, 예를 들어 200 nm 이하, 바람직하게는 150 nm 이하이다.
- [0110] 제 2 저굴절률층 (9) 의 두께는, 예를 들어 60 nm 이상, 바람직하게는 80 nm 이상이고, 또한, 예를 들어 150 nm 이하, 바람직하게는 100 nm 이하이다.
- [0111] 제 2 고굴절률층 (8) 의 두께에 대한 제 2 저굴절률층 (9) 의 두께의 비 (제 2 저굴절률층 (9) 의 두께/제 2 고굴절률층 (8) 의 두께) 는, 예를 들어 0.5 이상, 바람직하게는 0.7 이상이고, 또한 예를 들어 2.0 이하이다.
- [0112] 제 1 고굴절률층 (6) 의 두께에 대한 제 2 고굴절률층 (8) 의 두께의 비 (제 2 고굴절률층 (8) 의 두께/제 1 고굴절률층 (6) 의 두께) 는, 예를 들어 2 이상, 바람직하게는 7 이상이고, 또한, 예를 들어 15 이하, 바람직하게는 10 이하이다.
- [0113] 제 1 저굴절률층 (7) 의 두께에 대한 제 2 저굴절률층 (9) 의 두께의 비 (제 2 저굴절률층 (9) 의 두께/제 1 저굴절률층 (7) 의 두께) 는, 예를 들어 1 이상, 바람직하게는 3 이상이고, 또한 예를 들어 10 이하, 바람직하게는 8 이하이다.
- [0114] 반사 방지층 (5) 은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.
- [0115] 반사 방지층 (5) 의 두께는, 예를 들어 100 nm 이상, 바람직하게는 150 nm 이상이고, 또한, 예를 들어 300 nm 이하, 바람직하게는 250 nm 이하이다.
- [0116] 반사 방지층 (5) 의 두께는, 단면 TEM 관찰에 의해 측정할 수 있다.
- [0117] 2-5. 방오층
- [0118] 방오층 (3) 은, 박막 형상을 갖는다. 방오층 (3) 은, 반사 방지층 (5) 의 상면 전체면에, 반사 방지층 (5) 의 상면에 접촉하도록 배치되어 있다.
- [0119] 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.
- [0120] 방오층 (3) 은, 후술하는 방법에 의해 형성된다.
- [0121] 방오층 (3) 의 두께는, 제 1 실시형태에 있어서의 방오층 (3) 의 두께와 동일하다.
- [0122] 2-6. 적층체의 제조 방법
- [0123] 도 4A ~ 도 4C 를 참조하여, 적층체 (1) 의 제조 방법을 설명한다.
- [0124] 적층체 (1) 의 제조 방법은, 기재 (2) 를 준비하는 제 3 공정과, 기재 (2) 에 프라이머층 (4) 및 반사 방지층 (5) 을 배치하는 제 4 공정과, 반사 방지층 (5) 에 방오층 (3) 을 배치하는 제 5 공정을 구비한다. 또, 이 제조 방법에서는, 각 층을, 예를 들어 롤 투 롤 방식으로 순서대로 배치한다.
- [0125] 제 3 공정에서는, 도 4A 에 나타내는 바와 같이, 기재 (2) 를 준비한다.
- [0126] 제 4 공정에서는, 도 4B 에 나타내는 바와 같이, 기재 (2) 에 반사 방지층 (5) 을 배치한다. 구체적으로는, 기재 (2) 의 두께 방향 일방면에, 프라이머층 (4) 및 반사 방지층 (5) 을 배치한다.
- [0127] 보다 구체적으로는, 기재 (2) 에, 프라이머층 (4) 과, 제 1 고굴절률층 (6) 과, 제 1 저굴절률층 (7) 과, 제 2 고굴절률층 (8) 과, 제 2 저굴절률층 (9) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 배치한다.
- [0128] 즉, 이 방법에서는, 제 4 공정은, 기재 (2) 에 프라이머층 (4) 을 배치하는 프라이머층 배치 공정과, 프라이머층 (4) 에 제 1 고굴절률층 (6) 을 배치하는 제 1 고굴절률층 배치 공정과, 제 1 고굴절률층 (6) 에 제 1 저굴절률층 (7) 을 배치하는 제 1 저굴절률층 배치 공정과, 제 1 저굴절률층 (7) 에 제 2 고굴절률층 (8) 을 배치하는 제 2 고굴절률층 배치 공정과, 제 2 고굴절률층 (8) 에 제 2 저굴절률층 (9) 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.

- [0129] 이하, 스퍼터링법으로 각 층을 순서대로 배치하는 방법에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0130] 이 방법에서는, 먼저, 기재 (2) 의 표면에, 기재 (2) 및 프라이머층 (4) 의 밀착성의 향상의 관점에서, 예를 들어 코로나 처리, 플라즈마 처리, 프레임 처리, 오존 처리, 프라이머 처리, 글로 처리, 비누화 처리 등의 표면 처리를 실시한다. 바람직하게는, 기재 (2) 의 표면에 플라즈마 처리를 실시한다.
- [0131] 그리고, 스퍼터링법에서는, 진공 챔버 내에 타깃 (각 층 (프라이머층 (4), 제 1 고굴절률층 (6), 제 1 저굴절률층 (7), 제 2 고굴절률층 (8) 및 제 2 저굴절률층 (9)) 의 재료) 및 기재 (2) 를 대향 배치하고, 가스를 공급함과 함께 전원으로부터 전압을 인가함으로써 가스 이온을 가속하여 타깃에 조사시켜, 타깃 표면으로부터 타깃 재료를 튀어나오게 하여, 그 타깃 재료를 기재 (2) 의 표면에 각 층을 순서대로 퇴적시킨다.
- [0132] 가스로는, 예를 들어, Ar 등의 불활성 가스를 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.
- [0133] 스퍼터링시의 기압은, 예를 들어 0.1 Pa 이상이고, 또, 예를 들어 1.0 Pa 이하, 바람직하게는 0.7 Pa 이하이다.
- [0134] 전원은, 예를 들어, DC 전원, AC 전원, MF 전원 및 RF 전원 중 어느 것이어도 되고, 또, 이들의 조합이어도 된다.
- [0135] 이로써, 기재 (2) 의 두께 방향 일방면에, 프라이머층 (4) 및 반사 방지층 (5) 을 배치한다.
- [0136] 제 5 공정에서는, 도 4C 에 나타내는 바와 같이, 반사 방지층 (5) 에 방오층 (3) 을 배치한다. 구체적으로는, 반사 방지층 (5) 의 두께 방향 일방면에, 방오층 (3) 을 배치한다.
- [0137] 반사 방지층 (5) 에 방오층 (3) 을 배치하는 방법으로는, 예를 들어, 진공 증착법, 웨트 코팅법 등을 들 수 있고, 바람직하게는 후술하는 적분 강도비를 소정의 범위로 조정하는 관점에서, 진공 증착법을 들 수 있다.
- [0138] 진공 증착법은, 진공 챔버 내에 증착원 (피플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물) 및 반사 방지층 (5) 을 대향 배치하고, 증착원을 가열하여, 증발 또는 승화시켜, 증발 또는 승화된 증착원을 반사 방지층 (5) 의 표면에 퇴적시킨다.
- [0139] 진공 증착법에 있어서, 증착원 (도가니) 의 온도는, 예를 들어 200 ℃ 이상, 바람직하게는 220 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 240 ℃ 이상, 또한, 예를 들어 330 ℃ 이하, 바람직하게는 300 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 280 ℃ 이하이다.
- [0140] 이로써, 반사 방지층 (5) 의 두께 방향 일방면에 방오층 (3) 을 배치하고, 기재 (2) 와, 반사 방지층 (5) 과, 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하는 적층체 (1) 가 제조된다.
- [0141] 2-7. 작용 효과
- [0142] 적층체 (1) 는, 기재 (2) 및 방오층 (3) 의 사이에 반사 방지층 (5) 을 구비한다. 그 때문에, 외광의 반사를 억제할 수 있다.
- [0143] 또한, 반사 방지층 (5) 의 두께 방향 일방면이 이산화규소를 함유하는 층인 경우에는, 바꾸어 말하면, 방오층 (3) 의 하면에, 이산화규소를 함유하는 층 (예를 들어, 이산화규소로 이루어지는 제 2 저굴절률층 (9)) 이 직접 배치되어 있는 경우에는, 방오층 (3) 의 피플루오로폴리에테르기를 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, 피플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물이, 실록산 결합을 개재하여, 반사 방지층 (5) 에 형성된다. 이것에 의해, 방오 내구성을 한층 더 향상시킬 수 있다.
- [0144] 4. 변형예
- [0145] 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.
- [0146] 제 1 실시형태에서는, 적층체 (1) 는, 기재 (2) 와 방오층 (3) 을 구비했지만, 도 5 에 나타내는 바와 같이, 기

재 (2) 및 방오층 (3) 의 사이에, 추가로 프라이머층 (4) 및 밀착층 (11) 을 구비할 수도 있다.

[0147] 상세하게는, 기재 (2) 및 방오층 (3) 의 사이에, 밀착층 (11) 을 구비하고, 기재 (2) 및 밀착층 (11) 의 사이에 프라이머층 (4) 을 구비할 수도 있다.

[0148] 즉, 이와 같은 경우에는, 적층체 (1) 는, 기재 (2) 와 프라이머층 (4) 과 밀착층 (11) 과 방오층 (3) 을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비한다.

[0149] 밀착층 (11) 은, 방오층 (3) 과 밀착하는 층이다.

[0150] 밀착층 (11) 의 재료로는, 바람직하게는 이산화규소 (SiO_2) 를 들 수 있다. 바꾸어 말하면, 바람직하게는 밀착층 (11) 의 재료는, 적어도 이산화규소 (SiO_2) 를 함유한다. 보다 바람직하게는, 밀착층 (11) 은 이산화규소 (SiO_2) 로 이루어진다.

[0151] 프라이머층 (11) 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, 밀착층 (11) 에 형성된다. 이것에 의해, 방오 내구성을 한층 더 향상시킬 수 있다.

[0152] 밀착층 (11) 은, 예를 들면, 스퍼터링법, 플라즈마 CVD 법, 진공 증착법 등에 의해 형성된다.

[0153] 제 2 실시형태에서는, 반사 방지층 (5) 은, 상대적으로 굴절률이 높은 고굴절률층을 2 층 구비함과 함께, 상대적으로 굴절률이 낮은 저굴절률층을 2 층 구비했지만, 고굴절률층 및 저굴절률층의 수는, 특별히 한정되지 않는다.

[0154] 실시예

[0155] 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.

[0156] 1. 적층체의 제조

[0157] 실시예 1

[0158] 기재로서, 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 필름 (두께 80 μm) 을 준비하였다. 기재 (TAC 필름) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트층을 배치하였다. 구체적으로는, 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 질량%) 을 첨가하고 혼합하여, 하드 코트 조성물을 조제하였다. 트리아세틸셀룰로오스 (TAC) 의 두께 방향 일방면에, 하드 코트 조성물을, 건조 후의 두께가 6 μm 가 되도록 도포하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 분간 건조시켰다. 그 후, 고압 수은 램프를 사용하여, 적산 광량 200 mJ/cm^2 의 자외선을 조사하고, 도포층을 경화시켜 하드 코트층을 형성하였다.

[0159] 그리고, 하드 코트층이 형성된 트리아세틸셀룰로오스 필름을, 롤 투 롤 방식의 스퍼터 성막 장치에 도입하고, 필름을 주행시키면서, 하드 코트층 형성면에 보마드 처리 (Ar 가스에 의한 플라즈마 처리, 100 W) 한 후, 스퍼터링법에 의해, 기재 (하드 코트층) 의 두께 방향 일방면에, 두께 3.5 nm 의 ITO 층 (프라이머층), 두께 12 nm 의 Nb_2O_5 층 (제 1 고굴절률층), 두께 28 nm 의 SiO_2 층 (제 1 저굴절률층), 두께 100 nm 의 Nb_2O_5 층 (제 2 고굴절률층) 및 두께 85 nm 의 SiO_2 층 (제 2 저굴절률층) 을 순서대로 배치하였다. 이로써, 기재의 두께 방향 일방면에, 프라이머층, 제 1 고굴절률층과, 제 1 저굴절률층과, 제 2 고굴절률층과, 제 2 저굴절률층을 두께 방향 일방측을 향하여 순서대로 구비하는 반사 방지층을 배치하였다.

[0160] 이어서, 반사 방지층의 두께 방향 일방면을, 산소 가스에 의한 플라즈마 처리 (100 W) 한 후, 옅은 UD509 (상기

일반식 (2) 로 나타내는 퍼플루오로폴리에테르기를 갖는 알콕시실란 화합물, 다이킨 공업사 제조) 를 증착원으로 하는 진공 증착법에 의해, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에, 두께 7 nm 의 방오층을 배치하였다.

[0161] 또한, 진공 증착법에 있어서, 증착원 (도가니) 의 온도는 260 ℃ 였다.

[0162] 이로써, 적층체를 제조하였다.

[0163] 비교예 1

[0164] 반사 방지층의 두께 방향 일방면에, 읍틀 UD509 를, 그라비아 코터로 도공 두께 8 μm 가 되도록 도공한 후, 건조 온도 60 ℃ 에서 60 초 가열 처리함으로써, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에 두께 7 nm 의 방오층을 배치한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 순서로, 적층체를 제조하였다.

[0165] 실시예 2

[0166] 실시예 1 과 동일한 순서로, 적층체를 제조하였다.

[0167] 단, 방오층을 형성하는 공정에 있어서, 반사 방지층의 두께 방향 일방면을, 아르곤 가스에 의한 플라즈마 처리 (100 W) 한 후, 읍틀 UD120 (다이킨 공업 주식회사 제조) 을 증착원으로 하는 진공 증착법에 의해, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에, 두께 7 nm 의 방오층을 배치하였다.

[0168] 비교예 2

[0169] 실시예 1 과 동일한 순서로, 적층체를 제조하였다.

[0170] 단, 진공 증착법에 있어서, 증착원 (도가니) 의 온도를 190 ℃ 로 변경하였다.

[0171] 비교예 3

[0172] 실시예 1 과 동일한 순서로, 적층체를 제조하였다.

[0173] 단, 방오층을 형성하는 공정에 있어서, 반사 방지층의 두께 방향 일방면을, 아르곤 가스에 의한 플라즈마 처리 (4500 W) 한 후, 읍틀 UD120 (다이킨 공업 주식회사 제조) 을 증착원으로 하는 진공 증착법에 의해, 반사 방지층의 두께 방향 일방면에, 두께 7 nm 의 방오층을 배치하였다.

[0174] 2. 평가

[0175] (미소각 입사 X 선 회절 측정)

[0176] 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.

[0177] 실시예 1 의 면내 회절 (인플레인) 측정의 결과를 도 6 에 나타내고, 실시예 1 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과를 도 7 에 나타내고, 비교예 1 의 면내 회절 (인플레인) 측정의 결과를 도 8 에 나타내고, 비교예 1 의 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과를 도 9 에 나타낸다.

[0178] <측정 조건>

[0179] 실험 시설 : 아이치 싱크로트론 광 센터

[0180] 실험 스테이션 : BL8S1

[0181] 입사 에너지 : 14.4 keV

[0182] 빔 사이즈 : 500 μm (가로폭) \times 40 μm (세로)

[0183] 시료각 : 입사광에 대하여 0.1 도

[0184] 검출기 : 2 차원 검출기 PILATAS

[0185] 시료 설치 방법 : 얇게 도포한 그리스로 평면 시료대 상에 고정

[0186] 이하, 언어진 면내 회절 (인플레인) 측정 및 면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정의 결과로부터, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 및 인플레인 회절 적분 강도를 산출하였다. 산출 방법은, 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 및 인플레인 회절 적분 강도를 확일적으로 산출하는 관점에서, 피팅법을 사용하였다. 그 방법에 대해서, 상세히 서술한다.

[0187] 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 10 및 도 12 참조) 의 총합이라고 가정하여, 피팅을 실시하였다. 또한, 전체 시료간에서 고파장 24 nm^{-1} 의 백그라운드가 일치하도록 규격화하였다.

[0188] [수학식 1]

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

[0189]

[0190] (식 (3) 에 있어서, q 는, 산란 벡터 (파수) $(=4\pi \sin\Theta/\lambda)/\text{nm}^{-1}$ (Θ 는, 브래그각을 나타내고, λ 는, X 선의 파장을 나타낸다) 를 나타내고, A_n 은, 피크 강도 (n 은 1 ~ 4 의 정수이고, A_1 은, 피크 A1 의 피크 강도를 나타내고, A_2 는, 피크 A2 의 피크 강도를 나타내고, A_3 은, 피크 A3 의 피크 강도를 나타내고, A_4 는, 피크 A4 의 피크 강도를 나타낸다) 를 나타내고, q_{A_n} 은, 무게 중심 위치 (q_{A1} 은, 피크 A1 의 중심 위치를 나타내고, q_{A2} 는, 피크 A2 의 무게 중심 위치를 나타내고, q_{A3} 은, 피크 A3 의 무게 중심 위치를 나타내고, q_{A4} 는, 피크 A4 의 무게 중심 위치를 나타낸다) 를 나타내고, Δq_{A_n} 은, 반치전폭 (Δq_{A1} 은, 피크 A1 의 반치전폭을 나타내고, Δq_{A2} 는, 피크 A2 의 반치전폭을 나타내고, Δq_{A3} 은, 피크 A3 의 반치전폭을 나타내고, Δq_{A4} 는, 피크 A4 의 반치전폭을 나타낸다) 을 나타낸다.)

[0191] 피팅의 결과를, 도 10 (실시에 1) 및 도 12 (비교예 1) 에 나타낸다.

[0192] 또한, 피팅의 결과를, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 와 함께, 도 6 및 도 8 에 병기한다.

[0193] 도 6 및 도 8 에 따르면, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 와 피팅 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

[0194] 이것으로부터, 가정한 대로, 실측 데이터 (면내 회절 (인플레인) 측정) 를, 백그라운드와 피크 A1 ~ A4 의 총합으로서 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

[0195] 그리고, 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 평행하게 배향된 구조에서 기인하는 회절 피크 A1 ($2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크) 의 적분 강도 (인플레인 회절 적분 강도) 를, 하기 식 (4) 에 기초하여 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.

$$\text{인플레인 회절 적분 강도} = \text{피크 강도} (A_1) \times \text{반치전폭} (\Delta q_{A1}) \quad (4)$$

[0197] 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 (5) 에 기초하여, 피팅을 실시하였다. 상세하게는, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 가, 백그라운드와 피크 B1 ~ B3 (도 11 및 도 13 참조) 의 총합이라고 가정하여, 피팅을 실시하였다. 또한, 전체 시료간에서 고파장 24 nm^{-1} 의 백그라운드가 일치하도록 규격화하였다.

[0198] [수학식 2]

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

[0199]

[0200] (식 (5) 에 있어서, q 는, 산란 벡터 $(=4\pi \sin\Theta/\lambda)/\text{nm}^{-1}$ (Θ 는, 브래그각을 나타내고, λ 는, X 선의 파장을 나타낸다) 를 나타내고, B_n 은, 피크 강도 (n 은, 1 ~ 3 의 정수이고, B_1 은, 피크 B1 의 피크 강도를 나타내고, B_2 는, 피크 B2 의 피크 강도를 나타내고, B_3 은, 피크 B3 의 피크 강도를 나타낸다) 를 나타내고, q_{B_n} 은, 무게 중심 위치 (q_{B1} 은, 피크 B1 의 무게 중심 위치를 나타내고, q_{B2} 는, 피크 B2 의 무게 중심 위치를 나타내고, q_{B3} 은, 피크 B3 의 무게 중심 위치를 나타낸다) 를 나타내고, Δq_{B_n} 은, 반치전폭 (Δq_{B1} 은, 피크 B1 의 반

치전폭을 나타내고, Δq_{B2} 는, 피크 B2 의 반치전폭을 나타내고, Δq_{B3} 은, 피크 B3 의 반치전폭을 나타낸다) 를 나타낸다.)

- [0201] 피팅 결과의 내역으로서 얻어진 백그라운드 곡선과 가우스 곡선을 도 11 (실시예) 및 도 13 에 나타낸다.
- [0202] 또한, 피팅의 결과를, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 와 함께 도 7 및 도 9 에 병기한다.
- [0203] 도 7 및 도 9 에 따르면, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 와 피팅 결과가 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.
- [0204] 이것으로부터, 가정한 대로, 실측 데이터 (면외 회절 (아웃 오브 플레인) 측정) 를, 백그라운드와 피크 B1 ~ B3 의 총합으로서 나타낼 수 있음을 알 수 있다.
- [0205] 그리고, 라멜라가 기재 (2) 에 대하여 수직으로 배향된 구조에서 기인하는 회절 피크 B1 ($2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 에 피크) 의 적분 강도 (아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를, 하기 식 (6) 에 기초하여 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0206] 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 = 피크 강도 (B_1) \times 반치전폭 (Δq_{B1}) (6)
- [0207] 이상으로부터, 얻어진 인플레인 회절 적분 강도 및 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도에 기초하여, 인플레인 회절 적분 강도에 대한 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도의 적분 강도비 (인플레인 회절 적분 강도/아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) 를 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0208] (방오 내구성)
- [0209] 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.
- [0210] <측정 조건>
- [0211] 액적량 : $2 \mu\text{l}$
- [0212] 온도 : 25°C
- [0213] 습도 : 40 %
- [0214] 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.
- [0215] 그리고, 하기 식 (7) 에 기초하여, 접촉각의 변화량을 산출하였다. 그 결과를 표 1 에 나타낸다. 접촉각의 변화량이 작을수록, 방오 내구성이 우수하다고 평가하였다.
- [0216] 접촉각의 변화량 = 초기 접촉각 - 지우개 슬라이딩 시험 후의 접촉각 (7)
- [0217] <지우개 슬라이딩 시험>
- [0218] Minoan 사 제조의 지우개 ($\Phi 6 \text{ mm}$)
- [0219] 슬라이딩 거리 : 편도 100 mm
- [0220] 슬라이딩 속도 : 100 mm/초
- [0221] 하중 : 1 kg/6 mm Φ
- [0222] 횟수 : 3000 회
- [0223] 3. 고찰
- [0224] 적분 강도비가 0.0035 이하인 실시예 1 ~ 실시예 2 의 물 접촉각의 변화량은, 적분 강도비가 0.0035 를 초과하는 비교예 1 ~ 비교예 3 의 물 접촉각의 변화량에 비해 작다. 이것으로부터, 적분 강도비가 0.0035 이하이면, 방오층에 부착된 오염을 닦아낸 후에도, 방오층의 방오성의 저하를 억제할 수 있음을 알 수 있다.

표 1

| 실시예· 비교예 No. | 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도 | 인플레인 회절 적분 강도 | 적분 강도비 (인플레인 회절 적분 강도/ 아웃 오브 플레인 회절 적분 강도) | 방오 내구성 | | |
|--------------------|-----------------------|------------------|--|---------------|---------------------------------|--------------------|
| | | | | 초기 접촉각 (°) | 지우개 슬라이딩 시험 후의 접촉각 (°) | 접촉각의 변화량 (°) |
| 실시예 1 | 3558.6 | 7 | 0.00197 | 116 | 92 | 24 |
| 비교예 1 | 3432.9 | 16.2 | 0.00472 | 111 | 70 | 41 |
| 실시예 2 | 2457.8 | 0 | 0 | 117 | 103 | 14 |
| 비교예 2 | 1571.8 | 6.1 | 0.00388 | 114 | 75 | 39 |
| 비교예 3 | 1754 | 16.9 | 0.00964 | 117 | 70 | 47 |

[0225]

[0226]

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

[0228]

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

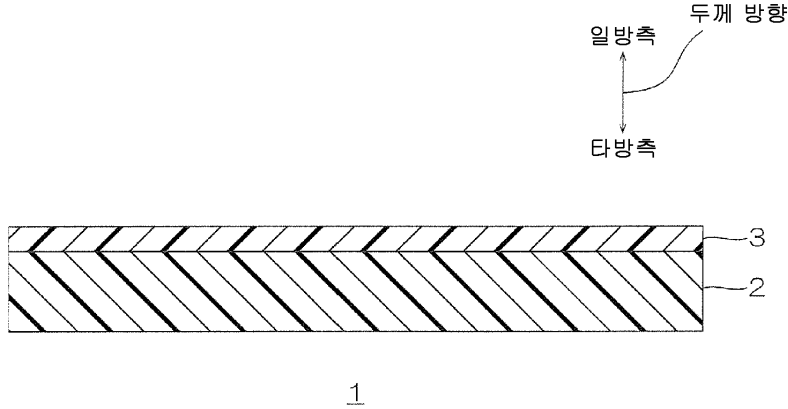
부호의 설명

[0229]

- 1 : 적층체
- 2 : 기재
- 3 : 방오층
- 4 : 프라이머층
- 5 : 반사 방지층

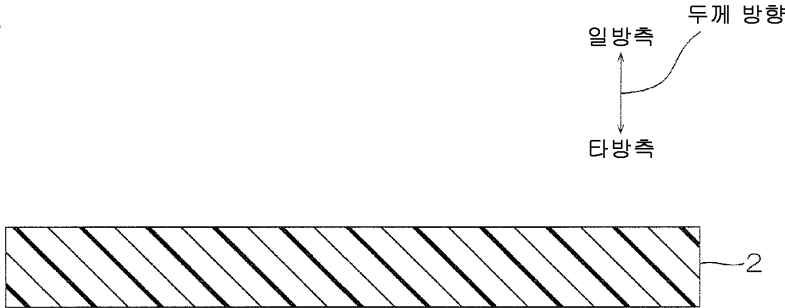
도면

도면1

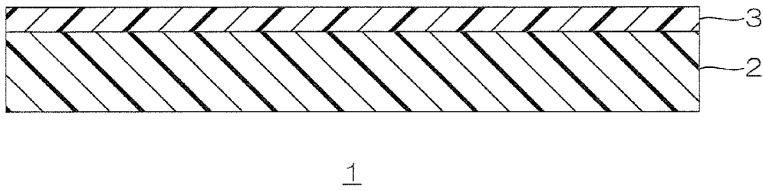


도면2

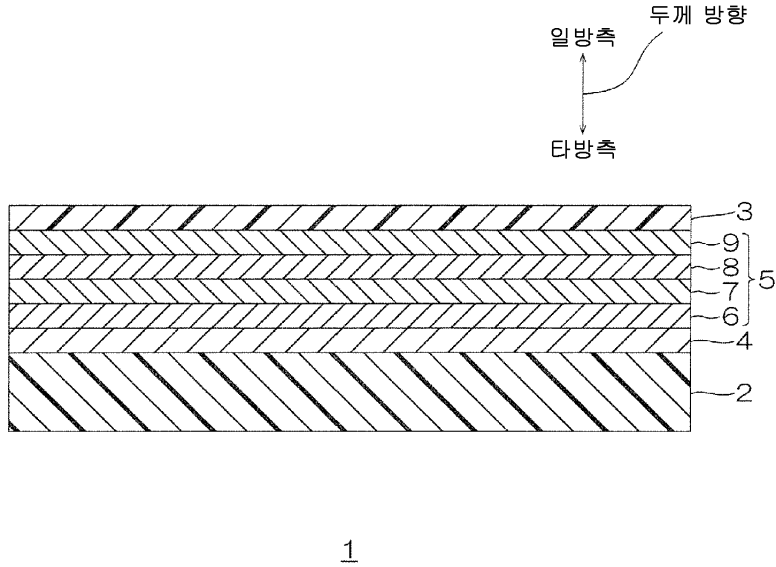
도 2A



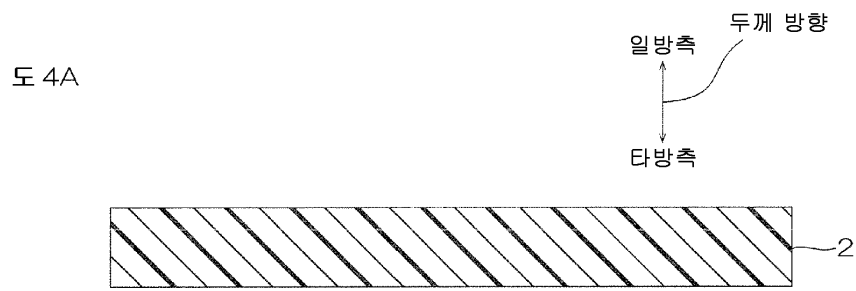
도 2B



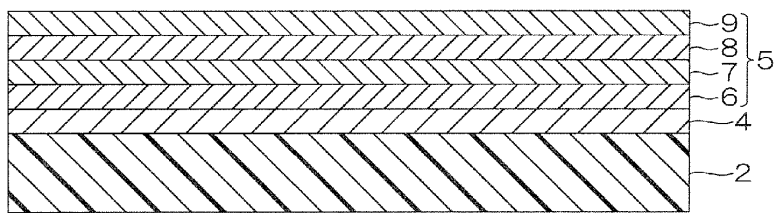
도면3



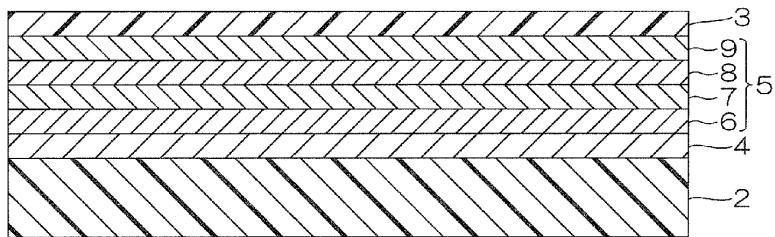
도면4



도 4B

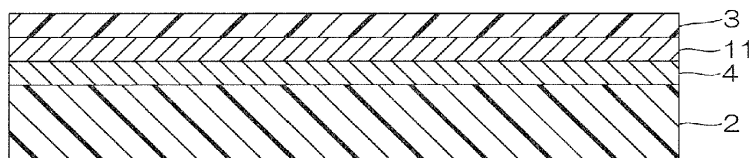


도 4C

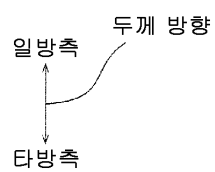


1

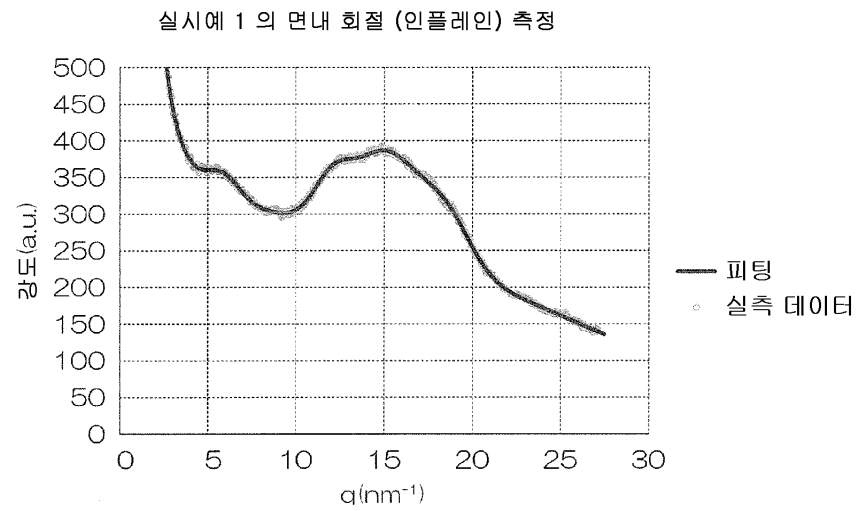
도면5



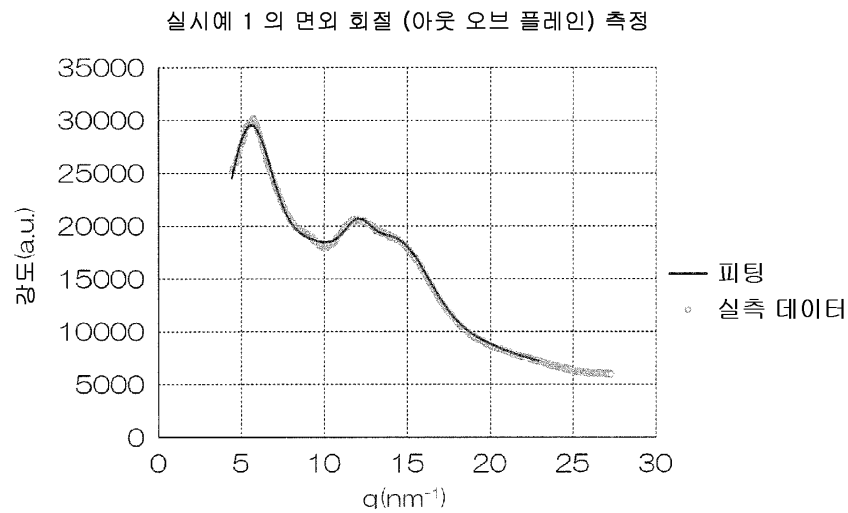
1



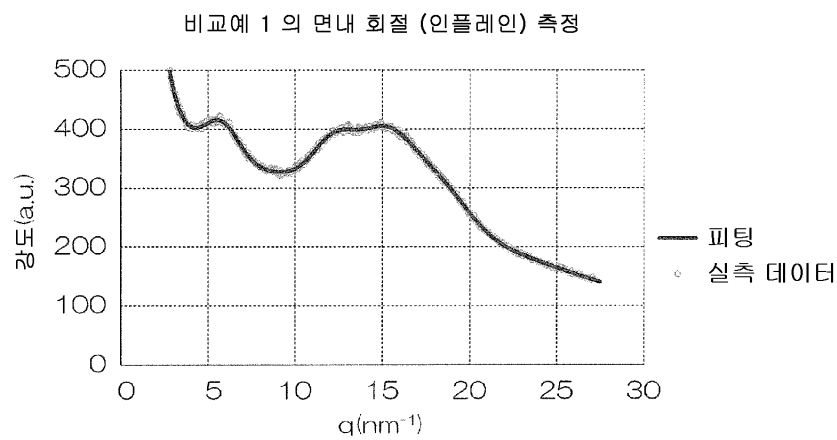
도면6



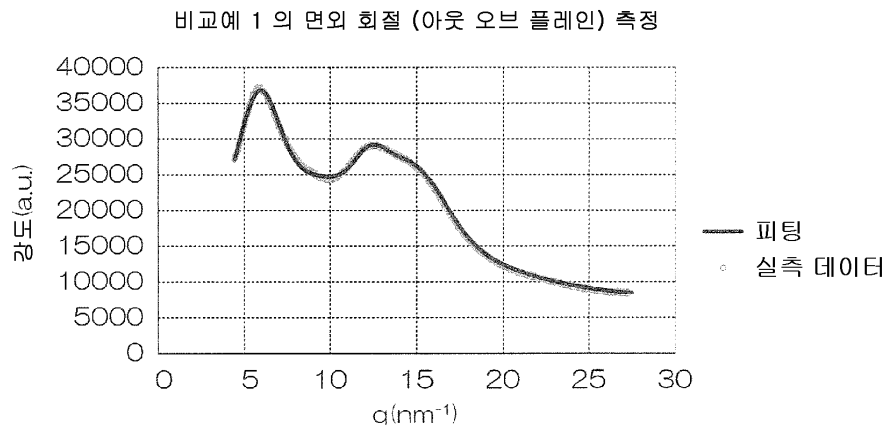
도면7



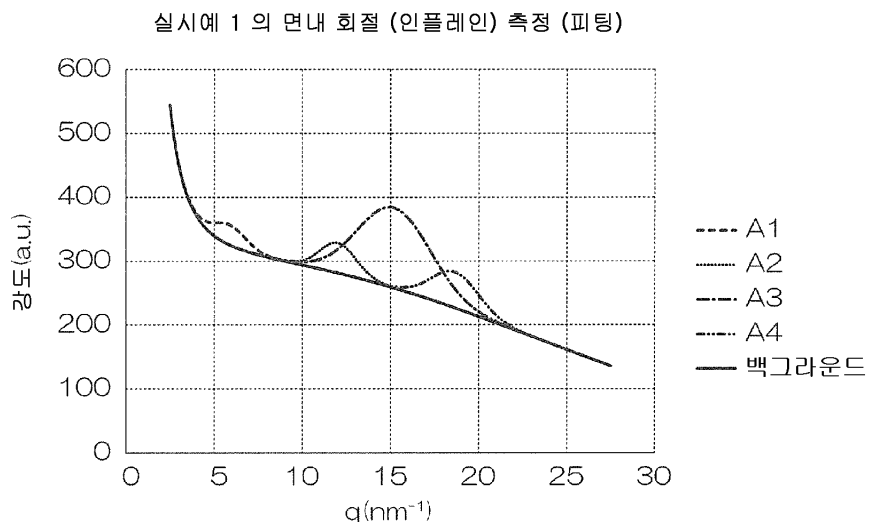
도면8



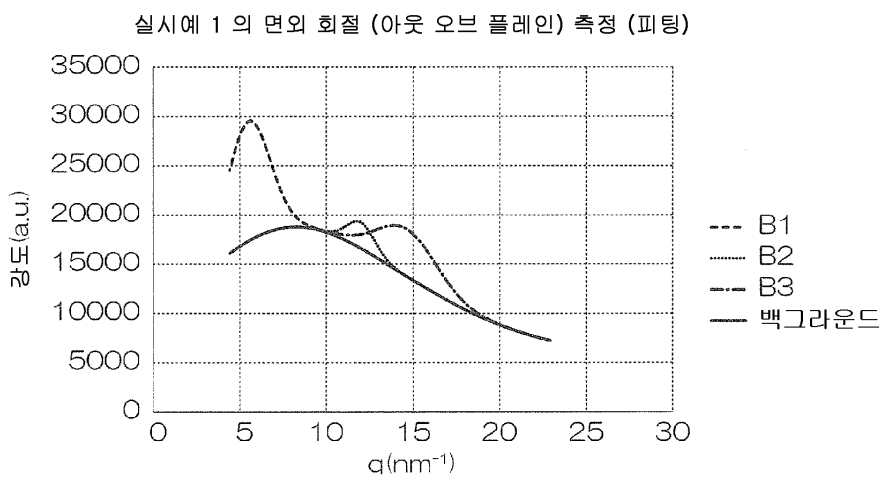
도면9



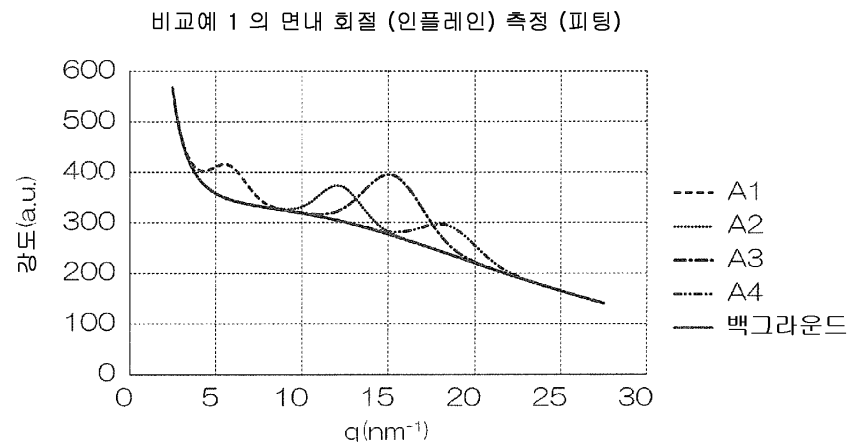
도면10



도면11



도면12



도면13

