(19)日本国特許庁(JP)

# (12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7186334号
(P7186334)

(45)発行日　令和4年12月8日(2022.12.8)

(24)登録日　令和4年11月30日(2022.11.30)

| (51)国際特許分類 | | FI | | |
|---|---|---|---|---|
| B32B | 9/00 (2006.01) | B32B | 9/00 | A |
| B32B | 27/00 (2006.01) | B32B | 27/00 | 101 |
| B32B | 7/023(2019.01) | B32B | 7/023 | |
| G02B | 1/18 (2015.01) | G02B | 1/18 | |
| G02B | 1/115(2015.01) | G02B | 1/115 | |

請求項の数　5　（全24頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2022-536381(P2022-536381)
(86)(22)出願日　令和3年7月13日(2021.7.13)
(86)国際出願番号　PCT/JP2021/026255
(87)国際公開番号　WO2022/014577
(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8日(2022.7.8)
(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)
(31)優先権主張番号　特願2020-146144(P2020-146144)
(32)優先日　令和2年8月31日(2020.8.31)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2020-166844(P2020-166844)
最終頁に続く

(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　梨木 智剛
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
審査官　増田 亮子

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】

基材層と、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内回折測定により測定される前記防汚層の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の重心位置が、１．８Å$^{-1}$以下であり、

前記防汚層の厚み方向他方面に、プライマー層を備え、

前記プライマー層は、二酸化ケイ素を含む層である、積層体。

【請求項２】

基材層と、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内回折測定により測定される前記防汚層の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の重心位置が、１．８Å$^{-1}$以下であり、

前記基材層および前記防汚層の間に、さらに、密着層および反射防止層を備え、

前記反射防止層の厚み方向一方面は、二酸化ケイ素を含む層である、積層体。

【請求項３】

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、前記プライマー層に形成されている、請求項１に記載の積層体。

【請求項４】
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、請求項２に記載の積層体。
【請求項５】
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、請求項４に記載の積層体。
【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フィルム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。
【０００３】
このような防汚層を備える光学フィルムとして、例えば、フィルム基材と、反射防止層と、防汚層とを順に備える反射防止フィルムが提案されている（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２０２０－５２２２１号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
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。
【０００６】
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】
【０００７】
本発明［１］は、基材層と、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内回折測定により測定される前記防汚層の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の重心位置が、１．８$Å^{-1}$以下である、積層体である。
【０００８】
本発明［２］は、前記防汚層の厚み方向他方面に、プライマー層を備える、上記［１］に記載の積層体を含んでいる。
【０００９】
本発明［３］は、前記プライマー層は、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。
【００１０】
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、前記プライマー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。
【００１１】
本発明［５］は、前記基材層および前記防汚層の間に、さらに、密着層および反射防止層を備える、上記［１］に記載の積層体を含んでいる。

【００１２】
本発明［６］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［５］に記載の積層体を含んでいる。
【００１３】
本発明［７］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［６］に記載の積層体を含んでいる。
【００１４】
本発明［８］は、前記反射防止層の厚み方向一方面は、二酸化ケイ素を含む層である、上記［６］または［７］に記載の積層体を含んでいる。
【発明の効果】
【００１５】
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、防汚層において、微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定される防汚層の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の重心位置が、１．８Å$^{-1}$以下である。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】
【００１６】
【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２Ａ～図２Ｃ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す。図２Ａは、第１工程において、基材を準備する工程を示す。図２Ｂは、第１工程において、基材に、ハードコート層（機能層）を配置する工程を示す。図２Ｃは、基材層に、防汚層を配置する第２工程を示す。
【図３】図３Ａおよび図３Ｂは、基材層に堆積す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の説明図を示す。図３Ａは、基材層に堆積する、単数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の説明図を示す。図３Ｂは、基材層に堆積する、複数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の説明図を示す。
【図４】図４は、本発明の積層体の第２実施形態の断面図を示す。
【図５】図５Ａ～図５Ｄ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す。図５Ａは、第３工程において、基材を準備する工程を示す。図５Ｂは、第３工程において、基材に、ハードコート層（機能層）を配置する工程を示す。図５Ｃは、基材層に、密着層および光学機能層（反射防止層）を順に配置する第４工程を示す。図５Ｄは、光学機能層（反射防止層）に、防汚層を配置する第５工程を示す。
【図６】図６は、本発明の積層体の第１実施形態の変形例（基材層および防汚層の間に、さらに、プライマー層を備える積層体）の断面図を示す。
【図７】図７は、実施例２の面内回折（インプレーン）測定の結果を示す。
【図８】図８は、実施例２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を示す。
【発明を実施するための形態】
【００１７】
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。
【００１８】
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。
【００１９】
＜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）を有する。積層体１は、厚み方向と直交する面方向に延びる。積層体１は、平坦な上面および平坦な下面を有する。

【００２０】

図１に示すように、積層体１は、基材層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、基材層２と、基材層２の上面（厚み方向一方面）に直接配置される防汚層３とを備える。

【００２１】

積層体１の全光線透過率（ＪＩＳ　Ｋ　７３７５－２００８）は、例えば、８０％以上、好ましくは、８５％以上である。

【００２２】

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

【００２３】

＜基材層＞

基材層２は、積層体１の機械強度を確保するための基材である。

【００２４】

基材層２は、フィルム形状を有する。基材層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。

【００２５】

基材層２は、基材４および機能層５を備えている。具体的には、基材層２は、基材４と、機能層５とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

【００２６】

基材層２の全光線透過率（ＪＩＳ　Ｋ　７３７５－２００８）は、例えば、８０％以上、好ましくは、８５％以上である。

【００２７】

＜基材＞

基材４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。

【００２８】

基材４は、フィルム形状を有する。基材４は、好ましくは、可撓性を有する。基材４は、機能層５の下面に接触するように、機能層５の下面全面に、配置されている。

【００２９】

基材４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、ポリエステル樹脂、（メタ）アクリル樹脂、オレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルフォン樹脂、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、セルロース樹脂、および、ポリスチレン樹脂が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、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、および、ポリエチレンナフタレートが挙げられる。（メタ）アクリル樹脂としては、例えば、ポリメタクリレートが挙げられる。オレフィン樹脂としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、および、シクロオレフィンポリマーが挙げられる。セルロース樹脂としては、例えば、トリアセチルセルロースが挙げられる。高分子フィルムの材料として、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。

【００３０】

基材４の厚みは、例えば、１μｍ以上、好ましくは、５μｍ以上、より好ましくは、１０μｍ以上、また、例えば、２００μｍ以下、好ましくは、１５０μｍ以下、より好ましくは、１００μｍ以下である。

【００３１】

基材４の厚みは、ダイヤルゲージ（ＰＥＡＣＯＣＫ社製、「ＤＧ－２０５」）を用いて測定することができる。

【００３２】
＜機能層＞
機能層５は、フィルム形状を有する。機能層５は、基材４の厚み方向一方面に配置されている。
【００３３】
機能層５としては、例えば、ハードコート層が挙げられる。
【００３４】
このような場合には、基材層２は、基材４と、ハードコート層とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。
【００３５】
以下の説明では、機能層５がハードコート層である場合について、説明する。
【００３６】
ハードコート層は、基材４に傷が発生することを抑制するための保護層である。
【００３７】
ハードコート層は、例えば、ハードコート組成物から形成される。
【００３８】
ハードコート組成物は、樹脂、および、必要により、粒子を含む。つまり、ハードコート層は、樹脂、および、必要により、粒子を含む。
【００３９】
樹脂としては、例えば、熱可塑性樹脂、および、硬化性樹脂が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン樹脂が挙げられる。
【００４０】
硬化性樹脂としては、例えば、活性エネルギー線（例えば、紫外線、および、電子線）の照射により硬化する活性エネルギー線硬化性樹脂、および、加熱により硬化する熱硬化性樹脂が挙げられる。硬化性樹脂としては、好ましくは、活性エネルギー線硬化性樹脂が挙げられる。
【００４１】
活性エネルギー線硬化性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリル系紫外線硬化性樹脂、ウレタン樹脂、メラミン樹脂、アルキド樹脂、シロキサン系ポリマー、および、有機シラン縮合物が挙げられる。活性エネルギー線硬化性樹脂としては、好ましくは、（メタ）アクリル系紫外線硬化性樹脂が挙げられる。
【００４２】
また、樹脂は、例えば、特開２００８－８８３０９号公報に記載の反応性希釈剤を含むことができる。具体的には、樹脂は、多官能（メタ）アクリレートを含むことができる。
【００４３】
樹脂は、単独使用または２種以上併用できる。
【００４４】
粒子としては、例えば、金属酸化物微粒子および有機系微粒子が挙げられる。金属酸化物微粒子の材料としては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、ジルコニア、酸化カルシウム、酸化錫、酸化インジウム、酸化カドミウム、および、酸化アンチモンが挙げられる。有機系微粒子の材料としては、ポリメチルメタクリレート、シリコーン、ポリスチレン、ポリウレタン、アクリル－スチレン共重合体、ベンゾグアナミン、メラミン、および、ポリカーボネートが挙げられる。有機系微粒子としては、好ましくは、ポリメチルメタクリレートが挙げられる。
【００４５】
粒子をハードコート層に含ませる目的は、例えば、防眩性付与、密着性向上、硬度向上、屈折率調整などである。
【００４６】
粒子は、単独使用または２種以上併用できる。
【００４７】

また、ハードコート組成物には、必要により、チキソトロピー付与剤（例えば、有機粘土）、光重合開始剤、充填剤、および、レベリング剤を適宜の割合で配合することができる。また、ハードコート組成物は、公知の溶剤で希釈することができる。

【００４８】

また、ハードコート層を形成するには、詳しくは後述するが、ハードコート組成物の希釈液を基材４の厚み方向一方面に塗布し、必要により加熱して、乾燥させる。乾燥後、例えば、活性エネルギー線照射、または、加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。

【００４９】

これにより、ハードコート層を形成する。

【００５０】

ハードコート層の厚みは、１μｍ以上、また、５０μｍ以下、好ましくは、３０μｍ以下である。

【００５１】

＜防汚層＞

防汚層３は、基材層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。

【００５２】

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

【００５３】

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。

【００５４】

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、下記の一般式（１）で表される化合物が挙げられる。

$$R^1-R^2-X-(CH_2)_m-Si(OR^3)_3 \qquad (1)$$

【００５５】

一般式（１）において、$R^1$は、アルキル基における一つ以上の水素原子がフッ素原子に置換された、直鎖状または分岐状のフッ化アルキル基（炭素数は例えば１以上２０以下）を表し、好ましくは、アルキル基の水素原子のすべてがフッ素原子に置換されたパーフルオロアルキル基を表す。

【００５６】

$R^2$は、パーフルオロポリエーテル（ＰＦＰＥ）基の繰り返し構造を少なくとも一つ含む構造を表し、好ましくは、ＰＦＰＥ基の繰り返し構造を二つ含む構造を表す。ＰＦＰＥ基の繰り返し構造としては、例えば、直鎖状ＰＦＰＥ基の繰り返し構造、および、分岐状ＰＦＰＥ基の繰り返し構造が挙げられる。直鎖状ＰＦＰＥ基の繰り返し構造としては、例えば、$-(OC_nF_{2n})_p-$で表される構造（ｎは、１以上２０以下の整数を表し、ｐは、１以上５０以下の整数を表す。以下同じ）が挙げられる。分岐状ＰＦＰＥ基の繰り返し構造としては、例えば、$-(OC(CF_3)_2)_p-$で表される構造、および、$-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)_p-$で表される構造が挙げられる。ＰＦＰＥ基の繰り返し構造としては、好ましくは、直鎖状ＰＦＰＥ基の繰り返し構造が挙げられ、より好ましくは、$-(OCF_2)_p-$および$-(OC_2F_4)_p-$が挙げられる。

【００５７】

$R^3$は、炭素数１以上４以下アルキル基を表し、好ましくはメチル基を表す。

【００５８】

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。

【００５９】

ｍは、１以上の整数を表す。また、ｍは、好ましくは２０以下、より好ましくは１０以下、更に好ましくは５以下の整数を表す。

【００６０】

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、下記の一般式（２）に示される化合物が用いられる。

【００６１】

$CF_3-(OCF_2)_q-(OC_2F_4)_r-O-(CH_2)_3-Si(OCH_3)_3$ （２）

【００６２】

一般式（２）において、ｑは、１以上５０以下の整数を表し、ｒは、１以上５０以下の整数を表す。

【００６３】

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）、オプツールＵＤ１２０（ダイキン工業株式会社製）、および、ＫＹ１９０３－１（信越化学製）が挙げられる。

【００６４】

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

【００６５】

防汚層３は、後述する方法により形成される。

【００６６】

防汚層３の厚みは、例えば、１ｎｍ以上、好ましくは、５ｎｍ以上、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、さらに好ましくは、１０ｎｍ以下である。

【００６７】

防汚層３の厚みは、蛍光Ｘ線（リガク製　ＺＸＳ　ＰｒｉｍｕｓＩＩ）で測定する事ができる。

【００６８】

そして、防汚層３の、後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定される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の重心位置は、１．８$Å^{-1}$以下、好ましくは、１．７$Å^{-1}$以下、また、例えば、１．４$Å^{-1}$以上、好ましくは、１．５$Å^{-1}$以上、より好ましくは、１．６$Å^{-1}$以上、さらに好ましくは、１．６５$Å^{-1}$以上、とりわけ好ましくは、１．６７$Å^{-1}$以上、最も好ましくは、１．６８$Å^{-1}$以上である。

【００６９】

重心位置は、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の種類、後述する第２工程における基材層２に対する表面処理方法（その表面処理方法がプラズマ処理である場合には、プラズマ処理に用いるガスの種類）、および、その表面処理方法がプラズマ処理である場合におけるプラズマ処理の出力電力を調整することで、上記所定値以下に調整することができる。

【００７０】

また、後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定される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の半値全幅は、例えば、０．１$Å^{-1}$以上、また、例えば、１．０$Å^{-1}$以下である。

【００７１】

また、後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定されるラメラ積層構造を示すピークの半値全幅は、例えば、０．０$Å^{-1}$以上、また、例えば、１．０$Å^{-1}$以下である。

【００７２】

また、上記したラメラ構造を示すピーク（ピークＡ１（後述する実施例で詳述））は、波数０．２～１．０Å$^{-1}$の間に観測される。

【００７３】

後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定されるラメラ積層構造を示すピークの、後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定される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に対する強度比（後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定されるラメラ積層構造を示すピーク／後述する微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定される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）は、例えば、０以上、また、例えば、１．０以下である。

【００７４】

なお、面内回折（インプレーン）測定（半値全幅、重心位置、および、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。

【００７５】

また、防汚層３の水接触角は、例えば、１００°以上、好ましくは、１０５°以上、また、例えば、１２０°以下である。

【００７６】

防汚層３の水接触角が、上記下限以上であれば、防汚層５の防汚性を向上できる。

【００７７】

なお、防汚層３の水接触角の測定方法については、後述する実施例で詳述する。

【００７８】

＜積層体の製造方法＞

図２Ａ～図２Ｃを参照して、積層体１の製造方法を説明する。

【００７９】

積層体１の製造方法の製造方法は、基材層２を準備する第１工程と、基材層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。

【００８０】

＜第１工程＞

第１工程では、図２Ａに示すように、まず、基材４を準備する。

【００８１】

次いで、図２Ｂに示すように、基材４の厚み方向一方面に、ハードコート組成物の希釈液を塗布し、乾燥後、紫外線照射または加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。これにより、基材４の厚み方向一方面に、ハードコート層（機能層５）を配置（形成）する。これにより、基材層２を準備する。

【００８２】

＜第２工程＞

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

【００８３】

基材層２に防汚層３を配置するには、まず、基材層２の表面に、基材層２および防汚層３の密着性の向上の観点から、例えば、表面処理を施す。表面処理としては、例えば、コロナ処理、プラズマ処理、フレーム処理、オゾン処理、プライマー処理、グロー処理、および、ケン化処理が挙げられ、好ましくは、プラズマ処理が挙げられる。

【００８４】

プラズマ処理としては、例えば、アルゴンガスによるプラズマ処理、および、酸素ガスによるプラズマ処理が挙げられ、好ましくは、酸素ガスによるプラズマ処理が挙げられる。また、プラズマ処理の出力電力は、例えば、８０Ｗ以上、また、例えば、１５０Ｗ以下である。

【００８５】

そして、基材層２に防汚層３を配置する方法としては、例えば、ドライコーティング法、および、ウェットコーティング法が挙げられ、好ましくは、上記第１積分強度比を所定値以下に調整する観点から、ドライコーティング法が挙げられる。ドライコーティング法としては、例えば、真空蒸着法、スパッタリング法、および、ＣＶＤが挙げられ、好ましくは、真空蒸着法が挙げられる。

【００８６】

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）および基材層２（機能層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基材層２（機能層５）の表面に堆積させる。

【００８７】

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、２５０℃以上、また、例えば、３００℃以下である。これにより、基材層２の厚み方向一方面に防汚層３を配置し、基材層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が製造される。

【００８８】

＜作用効果＞

この積層体１において、防汚層３の、微小角入射Ｘ線回折法における面内回折測定により測定される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の重心位置は、例えば、１．８Å$^{-1}$以下である。

【００８９】

重心位置が、上記上限以下であれば、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。）

【００９０】

詳しくは、上記第２工程において、図３Ａに示すように、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２０は、基材層２の厚み方向一方面に堆積する。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２０は、基材層２に対して配向する。具体的には、基材層２に対して垂直に配向したアルコキシシラン化合物２０Ａ、基材層２に対して傾いて配向したアルコキシシラン化合物２０Ｂ、および、基材層２に対して平行に配向したアルコキシシラン化合物２０Ｃが挙げられる。

【００９１】

また、図３Ｂに示すように、同一方向に配向する複数の、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２０は堆積し、群２１を構成する。具体的には、基材層２に対して垂直に配向した、複数のアルコキシシラン化合物２０Ａを備える群２１Ａ、基材層２に対して傾いて配向した、複数のアルコキシシラン化合物２０Ｂを備える群２１Ｂ、および、基材層２に対して平行に配向した、複数のアルコキシシラン化合物２０Ｃが挙げられる。

【００９２】

そして、重心位置は、群２１において、堆積す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２０同士の間隔の指標である。

【００９３】

そのため、重心位置が小さくなると、上記間隔は広くなることを意味する。一方、重心位置が大きくなると、上記間隔は狭くなることを意味する。

【００９４】

そして、この防汚層３の重心位置は、好ましくは、１．８Å$^{-1}$以下である。つまり、群２１における、堆積す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２０同士の間隔が、相対的に広い。そうすると、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。）。

【００９５】

また、防汚耐久性は、後述する実施例で詳述する防汚耐久性試験によって評価すること

ができる。具体的には、防汚耐久性試験によって得られる接触角の変化量が、例えば、３０°以下、好ましくは、２３°以下、より好ましくは、１５°以下であれば、防汚層３は、防汚耐久性に優れる。

【００９６】

２．第２実施形態

図４を参照して、本発明の積層体の第２実施形態を説明する。

【００９７】

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。

【００９８】

＜積層体＞

図４に示すように、積層体１は、基材層２と、密着層６と、光学機能層７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、基材層２と、基材層２の上面（厚み方向一方面）に直接配置される密着層６と、密着層６の上面（厚み方向一方面）に直接配置される光学機能層７と、光学機能層７の上面（厚み方向一方面）に直接配置される防汚層３とを備える。

【００９９】

積層体１の全光線透過率（ＪＩＳ　Ｋ　７３７５－２００８）は、例えば、８０％以上、好ましくは、８５％以上である。

【０１００】

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

【０１０１】

＜基材層＞

基材層２は、積層体１の機械強度を確保するための基材である。

【０１０２】

基材層２は、フィルム形状を有する。基材層２は、光学機能層７の下面に接触するように、光学機能層７の下面全面に、配置されている。

【０１０３】

基材層２は、第１実施形態における基材層２と同様に、基材４および機能層５を備えている。

【０１０４】

基材層２の全光線透過率（ＪＩＳ　Ｋ　７３７５－２００８）は、例えば、８０％以上、好ましくは、８５％以上である。

【０１０５】

＜基材＞

基材４は、フィルム形状を有する。基材４は、好ましくは、可撓性を有する。基材４は、機能層５の下面に接触するように、機能層５の下面全面に、配置されている。

【０１０６】

基材４としては、第１実施形態における基材４と同様の基材が挙げられ、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。

【０１０７】

基材４の厚みは、第１実施形態における基材４の厚みと同様である。

【０１０８】

＜機能層＞

機能層５は、フィルム形状を有する。機能層５は、基材４の厚み方向一方面に配置されている。

【０１０９】

機能層５としては、例えば、第１実施形態と同様のハードコート層が挙げられる。
【０１１０】
このような場合には、基材層２は、基材４と、ハードコート層とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。
【０１１１】
ハードコート層の厚みは、第１実施形態におけるハードコート層の厚みと同様である。
【０１１２】
＜密着層＞
密着層６は、基材層２と、光学機能層７との間の密着力を確保するための層である。
【０１１３】
密着層６は、フィルム形状を有する。密着層６は、基材層２（機能層５）の上面全面に、基材層２（機能層５）の上面に接触するように、配置されている。
【０１１４】
密着層６の材料としては、例えば、金属が挙げられる。金属としては、例えば、インジウム、シリコン、ニッケル、クロム、アルミニウム、錫、金、銀、白金、亜鉛、チタン、タングステン、ジルコニウム、および、パラジウムが挙げられる。また、密着層６の材料としては、上記金属の２種類以上の合金、および、上記金属の酸化物も挙げられる。
【０１１５】
密着層６の材料として、密着性および透明性の観点から、好ましくは、酸化シリコン（ＳｉＯｘ）、および、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）が挙げられる。密着層６の材料として酸化シリコンが用いられる場合、好ましくは、化学量論組成よりも酸素量の少ないＳｉＯｘが用いられ、より好ましくは、ｘが１.２以上１.９以下のＳｉＯｘが用いられる。密着層６の材料として、より好ましくは、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）が挙げられる。
【０１１６】
密着層６の厚みは、基材層２と、光学機能層７との間の密着力の確保、および、密着層６の透明性の両立の観点から、例えば、１ｎｍ以上、また、例えば、１０ｎｍ以下である。
【０１１７】
＜光学機能層＞
第２実施形態では、光学機能層７は、外光の反射強度を抑制するための反射防止層である。
【０１１８】
以下の説明では、光学機能層７が、反射防止層である場合について詳述する。
【０１１９】
反射防止層は、互いに異なる屈折率を有する２以上の層を有する。具体的には、反射防止層は、相対的に屈折率が大きな高屈折率層と、相対的に屈折率が小さな低屈折率層とを、厚み方向に交互に有する。反射防止層では、それに含まれる複数の薄層（高屈折率層、低屈折率層）における複数の界面での反射光間の干渉作用により、正味の反射光強度が減衰される。また、反射防止層では、各薄層の光学膜厚（屈折率と厚みとの積）の調整により、反射光強度を減衰させる干渉作用を発現させることができる。このような反射防止層は、第１高屈折率層１１と、第１低屈折率層１２と、第２高屈折率層１３と、第２低屈折率層１４とを、厚み方向一方側に向かって順に備える。
【０１２０】
反射防止層（具体的には、高屈折率層および低屈折率層）は、好ましくは、金属、合金、金属酸化物、金属窒化物、および、金属フッ化物からなる群から選択される１種を含み、より好ましくは、金属、金属酸化物、および、金属窒化物からなる群から選択される１種を含む。これにより、反射防止層は、外光の反射強度を抑制できる。
【０１２１】
金属としては、例えば、ケイ素、ニッケル、クロム、アルミニウム、錫、金、銀、白金、亜鉛、チタン、タングステン、ジルコニウム、ニオブ、および、パラジウムが挙げられる。合金としては、例えば、上記金属の合金が挙げられる。金属酸化物としては、例えば

、上記金属の金属酸化物が挙げられる。金属窒化物としては、例えば、上記金属の金属窒化物が挙げられる。金属フッ化物としては、例えば、上記金属の金属フッ化物の金属窒化物が挙げられる。

【０１２２】

とりわけ、反射防止層に用いられる材料は、所望する屈折率に応じて選択される。

【０１２３】

具体的には、第１高屈折率層１１および第２高屈折率層１３は、それぞれ、波長５５０ｎｍにおける屈折率が好ましくは１.９以上の高屈折率材料からなる。高屈折率と可視光の低吸収性との両立の観点から、高屈折率材料としては、例えば、酸化ニオブ（$Nb_2O_5$）、酸化チタン、酸化ジルコニウム、インジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）、および、アンチモンドープ酸化スズ（ＡＴＯ）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低屈折率層１２の材料および第２低屈折率層１４の材料が、ともに酸化ニオブである。

【０１２４】

第１低屈折率層１２および第２低屈折率層１４は、それぞれ、波長５５０ｎｍにおける屈折率が好ましくは１.６以下の低屈折率材料からなる。低屈折率と可視光の低吸収性との両立の観点から、低屈折率材料としては、例えば、二酸化ケイ素（$SiO_2$）、および、フッ化マグネシウム、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１２の材料および第２低屈折率層１４の材料が、ともに二酸化ケイ素である。

【０１２５】

とりわけ、第２低屈折率層１４の材料が、二酸化ケイ素であれば（換言すれば、反射防止層の厚み方向一方面が、二酸化ケイ素を含む層であれば）、第２低屈折率層１４と、防汚層３との間の密着性に優れる。

【０１２６】

また、反射防止層において、第１高屈折率層１１の厚みは、例えば、１ｎｍ以上、好ましくは、５ｎｍ以上、また、例えば、３０ｎｍ以下、好ましくは、２０ｎｍ以下である。第１低屈折率層１２の厚みは、例えば、１０ｎｍ以上、好ましくは２０ｎｍ以上、また、例えば、５０ｎｍ以下、好ましくは、３０ｎｍ以下である。第２高屈折率層１３の厚みは、例えば、５０ｎｍ以上、好ましくは、８０ｎｍ以上、また、例えば、２００ｎｍ以下、好ましくは、１５０ｎｍ以下である。第２低屈折率層１４の厚みは、例えば、６０ｎｍ以上、好ましくは、８０ｎｍ以上、また、例えば、１５０ｎｍ以下、好ましくは、１００ｎｍ以下である。

【０１２７】

第２高屈折率層１３の厚みに対する第２低屈折率層１４の厚みの比（第２低屈折率層１４の厚み／第２高屈折率層１３の厚み）は、例えば、０．５以上、好ましくは、０．７以上、また、例えば、０．９以下である。

【０１２８】

第１高屈折率層１１の厚みに対する第２高屈折率層１３の厚みの比（第２高屈折率層１３の厚み／第１高屈折率層１１の厚み）は、例えば、５以上、好ましくは、７以上、また、例えば、１５以下、好ましくは、１０以下である。

【０１２９】

第１低屈折率層１２の厚みに対する第２低屈折率層１４の厚みの比（第２低屈折率層１４の厚み／第１低屈折率層１２の厚み）は、例えば、１以上、好ましくは、３以上、また、例えば、１０以下、好ましくは、８以下である。

【０１３０】

反射防止層は、後述する方法により形成される。

【０１３１】

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

【０１３２】

反射防止層の厚みは、断面ＴＥＭ観察により測定できる。

【０１３３】

＜防汚層＞

防汚層３は、フィルム形状を有する。防汚層３は、光学機能層７（反射防止層）の上面全面に、光学機能層７（反射防止層）の上面に接触するように、配置されている。

【０１３４】

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。

【０１３５】

防汚層３は、後述する方法により形成される。

【０１３６】

防汚層３の厚み、重心位置、強度比、半値全幅および水接触角は、第１実施形態における防汚層３の厚み、重心位置、強度比、半値全幅および水接触角と同様である。

【０１３７】

重心位置は、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の種類、後述する第５工程における光学機能層７（反射防止層）に対する表面処理方法（その表面処理方法がプラズマ処理である場合には、プラズマ処理に用いるガスの種類）、および、その表面処理方法がプラズマ処理である場合におけるプラズマ処理の出力電力を調整することで、上記所定値以下に調整することができる。

【０１３８】

＜積層体の製造方法＞

図５Ａ～図５Ｄを参照して、積層体１の製造方法を説明する。

【０１３９】

積層体１の製造方法の製造方法は、基材層２を準備する第３工程と、基材層２に、密着層６および光学機能層７（反射防止層）を順に配置する第４工程と、光学機能層７（反射防止層）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。

【０１４０】

＜第３工程＞

第３工程では、図５Ａに示すように、まず、基材４を準備する。

【０１４１】

次いで、図５Ｂに示すように、基材４の厚み方向一方面に、ハードコート組成物の希釈液を塗布し、乾燥後、紫外線照射または加熱により、ハードコート組成物を硬化させる。これにより、基材４の厚み方向一方面に、ハードコート層（機能層５）を配置（形成）する。これにより、基材層２を準備する。

【０１４２】

＜第４工程＞

第４工程では、図５Ｃに示すように、基材層２に、密着層６および光学機能層７（反射防止層）を順に配置する。具体的には、基材層２の厚み方向一方面に、密着層６および光学機能層７（反射防止層）を順に配置する。

【０１４３】

より具体的には、基材層２に、密着層６と、第１高屈折率層１１と、第１低屈折率層１２と、第２高屈折率層１３と、第２低屈折率層１４とを厚み方向一方側に向かって順に配置する。

【０１４４】

つまり、この方法では、第４工程は、基材層２に密着層６を配置する密着層配置工程と、密着層６に第１高屈折率層１１を配置する第１高屈折率層配置工程と、第１高屈折率層

１１に第１低屈折率層１２を配置する第１低屈折率層配置工程と、第１低屈折率層１２に第２高屈折率層１３を配置する第２高屈折率層配置工程と、第２高屈折率層１３に第２低屈折率層１４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、イオンプレーティング法、好ましくは、スパッタリング法で、順に配置する。

【０１４５】

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。

【０１４６】

この方法では、まず、基材層２の表面に、基材層２および密着層６の密着性の向上の観点から、例えば、表面処理を施す。表面処理としては、上記第２工程で挙げた表面処理が挙げられ、好ましくは、プラズマ処理が挙げられる。

【０１４７】

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（密着層６、第１高屈折率層１１、第１低屈折率層１２、第２高屈折率層１３、および、第２低屈折率層１４）の材料）および基材層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層２の表面に各層を順に堆積させる。

【０１４８】

ガスとしては、例えば、不活性ガス（例えば、アルゴン）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。

【０１４９】

スパッタリング時の気圧は、例えば、０．１Ｐａ以上、また、例えば、１．０Ｐａ以下、好ましくは、０．７Ｐａ以下である。

【０１５０】

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。

【０１５１】

これにより、基材層２の厚み方向一方面に、密着層６および光学機能層７（反射防止層）を順に配置する。

【０１５２】

＜第５工程＞

第５工程では、図５Ｄに示すように、光学機能層７（反射防止層）に、防汚層３を配置する。具体的には、光学機能層７（反射防止層）の厚み方向一方面に、防汚層３を配置する。

【０１５３】

この方法では、まず、光学機能層７（反射防止層）の表面に、光学機能層７（反射防止層）および防汚層３の密着性の向上の観点から、例えば、表面処理を施す。表面処理としては、上記第２工程で挙げた表面処理が挙げられ、好ましくは、プラズマ処理、より好ましくは、酸素ガスによるプラズマ処理が挙げられる。

【０１５４】

光学機能層７（反射防止層）に防汚層３を配置する方法としては、上記第２工程の基材層２に防汚層３を配置する方法として挙げた方法と同様の方法が挙げられ、好ましくは、上記積分強度比を所定値以下に調整する観点から、ドライコーティング法、より好ましくは、真空蒸着法が挙げられる。

【０１５５】

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）および光学機能層７（反射防止層）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光学機能層７（反射防止層）の表面に堆積させる。

【０１５６】

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、２５０℃以上、また、例えば、３００℃以下である。

【０１５７】

これにより、光学機能層７（反射防止層）の厚み方向一方面に防汚層３を配置し、基材層２と、密着層６と、光学機能層７（反射防止層）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。

【０１５８】

＜作用効果＞

積層体１は、基材層２および防汚層３の間に、光学機能層７（反射防止層）を備える。そのため、外光の反射を抑制することができる。

【０１５９】

また、光学機能層７（反射防止層）の厚み方向一方面が、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１４）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－（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ラン化合物が、シロキサン結合を介して、光学機能層７（反射防止層）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。

【０１６０】

３．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。

【０１６１】

第１実施形態では、積層体１は、基材層２と防汚層３とを備えたが、図６に示すように、基材層２および防汚層３の間に、さらに、プライマー層１５を備えることもできる。詳しくは、積層体１は、防汚層３の厚み方向他方面に、プライマー層１５を備えることもできる。

【０１６２】

つまり、このような場合には、積層体１は、基材層２とプライマー層１５と防汚層３とを厚み方向一方側に向かって順に備える。

【０１６３】

プライマー層１５は、防汚層３と密着する層である。

【０１６４】

プライマー層１５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。より好ましくは、プライマー層１５は、二酸化ケイ素（ＳｉＯ$_2$）からなる。

【０１６５】

プライマー層１５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ラン化合物が、シロキサン結合を介して、プライマー層１５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。

【０１６６】

プライマー層１５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。

【０１６７】

第１実施形態および第２実施形態では、基材層２は、基材４と、機能層５とを厚み方向一方側に向かって順に備える。しかし、基材層２は、機能層５を備えず、基材４からなることもできる。

【０１６８】

第２実施形態では、反射防止層は、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層備える。しかし、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】

【０１６９】

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。

【０１７０】

１．積層体の製造

実施例１

＜第３工程＞

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

【０１７１】

次いで、基材（ＴＡＣフィルム）の厚み方向一方面に、ハードコート層を配置した。具体的には、まず、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重量％）を添加して混合し、ハードコート組成物を調製した。基材（ＴＡＣフィルム）の厚み方向一方面に、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。これにより、基材層を準備した。

【０１７２】

＜第４工程＞

ロールトゥロール方式のプラズマ処理装置により、基材層（ハードコート層）の厚み方向一方面を、１.０Ｐａの真空雰囲気下でプラズマ処理した。このプラズマ処理では、不活性ガスとしてアルゴンガスを用い、放電電力を２４００Ｗとした。

【０１７３】

次いで、基材層の厚み方向一方面に、密着層および反射防止層（光学機能層）を順に配置（形成）した。

【０１７４】

具体的には、ロールトゥロール方式のスパッタ成膜装置により、プラズマ処理後のＨＣ層付きＴＡＣフィルムのＨＣ層上に、密着層としての厚さ２.０ｎｍのインジウムスズ酸化物（ＩＴＯ）層と、第１高屈折率層としての厚さ１２ｎｍのＮｂ$_2$Ｏ$_5$層と、第１低屈折率層としての厚さ２８ｎｍのＳｉＯ$_2$層と、第２高屈折率層としての厚さ１００ｎｍのＮｂ$_2$Ｏ$_5$層と、第２低屈折率層としての厚さ８５ｎｍのＳｉＯ$_2$層とを順に配置（形成）した。

【０１７５】

密着層の形成では、ＩＴＯターゲットを用い、不活性ガスとしてのアルゴンガスと、ア

ルゴンガス１００体積部に対して１０体積部の反応性ガスとしての酸素ガスとを用い、放電電圧を３５０Ｖとし、成膜室内の気圧（成膜気圧）を０.４Ｐａとし、ＭＦＡＣスパッタリングによってＩＴＯ層を成膜した。

【０１７６】

第１高屈折率層の形成では、Ｎｂターゲットを用いた。また、１００体積部のアルゴンガスおよび５体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を４１５Ｖとし、成膜気圧を０.４２Ｐａとし、ＭＦＡＣスパッタリングによって$Nb_2O_5$層を成膜した。

【０１７７】

第１低屈折率層の形成では、Ｓｉターゲットを用いた。また、１００体積部のアルゴンガスおよび３０体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を３５０Ｖとし、成膜気圧を０.３Ｐａとし、ＭＦＡＣスパッタリングによって$SiO_2$層を成膜した。

【０１７８】

第２高屈折率層の形成では、Ｎｂターゲットを用いた。また、１００体積部のアルゴンガスおよび１３体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を４６０Ｖとし、成膜気圧を０.５Ｐａとし、ＭＦＡＣスパッタリングによって$Nb_2O_5$層を成膜した。

【０１７９】

第２低屈折率層の形成では、Ｓｉターゲットを用いた。また、１００体積部のアルゴンガスおよび３０体積部の酸素ガスを用いた。また、放電電圧を３４０Ｖとし、成膜気圧を０.２５Ｐａとし、ＭＦＡＣスパッタリングによって$Nb_2O_5$層を成膜した。

【０１８０】

以上のようにして、基材層の厚み方向一方面に、密着層および反射防止層を順に配置（形成）した。

【０１８１】

＜第５工程＞

反射防止層の厚み方向一方面に、防汚層を配置した。

【０１８２】

具体的には、まず、反射防止層の厚み方向一方面に対して、表面処理として、アルゴンガスによるプラズマ処理を実施した。プラズマ処理の出力電力は１００Ｗであった。次いで、パーフルオロポリエーテル基含有のアルコキシシラン化合物を蒸着源として用いた真空蒸着法により、厚さ７ｎｍの防汚層を反射防止層の厚み方向一方面に配置した。

【０１８３】

蒸着源は、オプツールＵＤ１２０（ダイキン工業株式会社製）を乾燥して得た固形分である。また、真空蒸着法における蒸着源（るつぼ）の加熱温度は２６０℃とした。これにより、積層体を得た。

【０１８４】

実施例２

実施例１と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

【０１８５】

但し、第５工程において、反射防止層の厚み方向一方面に対して、表面処理として、アルゴンガスによるプラズマ処理に代えて、酸素によるプラズマ処理に変更した。

【０１８６】

実施例３

実施例２と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

【０１８７】

但し、第５工程において、蒸着源を、ＫＹ１９０３－１（信越化学製）に変更した。

【０１８８】

比較例１

実施例１と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。

【０１８９】

但し、第５工程を以下の通りに変更した。

＜第５工程＞
反射防止層の厚み方向一方面に、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。その後、乾燥温度６０℃で６０秒加熱処理した。これにより、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。
【０１９０】
比較例２
実施例１と同様の手順に基づいて、積層体を製造した。
但し、第５工程において、プラズマ処理の出力電力を４５００Ｗに変更した。
【０１９１】
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）測定を実施した。
【０１９２】
実施例２の面内回折（インプレーン）測定の結果を、図７に示す。
【０１９３】
＜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　ＰＩＬＡＴＡＳ
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
【０１９４】
以下、得られた面内回折（インプレーン）測定の結果から、重心位置を算出した。算出方法は、重心位置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、実施例２を例に挙げて、詳述する。
【０１９５】
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８参照）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。
【式１】
【０１９６】

数１

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

【０１９７】
（式（３）において、ｑは、散乱ベクトル（波数）（＝４πｓｉｎΘ／λ）／ｎｍ$^{-1}$（

Θは、ブラッグ角を示す。λは、Ｘ線の波長を示す。）を示す。Ａｎは、ピーク強度（ｎは、１～４の整数である。$A_1$は、ピークＡ１のピーク強度を示す。$A_2$は、ピークＡ２のピーク強度を示す。$A_3$は、ピークＡ３のピーク強度を示す。$A_4$は、ピークＡ４のピーク強度を示す。）を示す。$q_{An}$は、重心位置（$q_{A1}$は、ピークＡ１の重心位置を示す。$q_{A2}$は、ピークＡ２の重心位置を示す。$q_{A3}$は、ピークＡ３の重心位置を示す。$q_{A4}$は、ピークＡ４の重心位置を示す。）を示す。$\Delta q_{An}$は、半値全幅（$\Delta q_{A1}$は、ピークＡ１の半値全幅を示す。$\Delta q_{A2}$は、ピークＡ２の半値全幅を示す。$\Delta q_{A3}$は、ピークＡ３の半値全幅を示す。$\Delta q_{A4}$は、ピークＡ４の半値全幅を示す。）を示す。

【０１９８】

また、ピークＡ１は、ラメラ積層構造を示すピークであり、重心位置は、０．２Å$^{-1}$以上１．０Å$^{-1}$以下である。また、ピークＡ４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であり、重心位置は、１．８Å$^{-1}$以下である。

【０１９９】

フィッティングの結果を、図８（実施例２）に示す。

【０２００】

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７に併記する。

【０２０１】

図７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。

【０２０２】

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。

【０２０３】

そして、フィッティングにより得られた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Ａ４の重心位置、強度、半値全幅、積分強度および規格化積分強度と、ラメラ積層構造を示すピークＡ１のピークの強度、ピーク位置、半値全幅、積分強度および規格化積分強度を、表１に示す。

【０２０４】

（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ＤＭｏ－５０１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。

＜測定条件＞

液滴量：２μｌ

温度：２５℃

湿度：４０％

【０２０５】

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。

【０２０６】

そして、下記式（４）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。

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　　（４）

【０２０７】

（消しゴム摺動試験）

Ｍｉｎｏａｎ社製の消しゴム（Φ６ｍｍ）

摺動距離：片道１００ｍｍ

摺動速度：１００ｍｍ／秒

荷重：１ｋｇ／６ｍｍΦ
摺動回数：３０００回
【０２０８】
【表１】

表1

| 実施例・比較例No. | | | 実施例1 | 実施例2 | 実施例3 | 比較例1 | 比較例2 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 第5工程 | 蒸着源 | | オプツール UD120 | オプツール UD120 | KY1903-1 | オプツール UD509 | オプツール UD120 |
| | 表面処理 | | アルゴンガスによるプラズマ処理 | 酸素ガスによるプラズマ処理 | 酸素ガスによるプラズマ処理 | ― | アルゴンガスによるプラズマ処理 |
| | プラズマ処理の出力電力 (W) | | 100 | 100 | 100 | ― | 4500 |
| 防汚耐久性 | 微小角入射X線回折法における面内回折測定により測定される防汚層の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の重心位置($Å^{-1}$) | | 1.662 | 1.69 | 1.671 | 1.848 | 1.83 |
| | 微小角入射X線回折法における面内回折測定により測定される防汚層の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の強度 | | 114.1 | 119 | 95.6 | 56.2 | 50.5 |
| | 微小角入射X線回折測定 | ラメラ積層構造を示すピークA1 ピーク強度 | 83.5 | 0 | 31.8 | 67.3 | 60.1 |
| | | ラメラ積層構造を示すピークA1 ピーク位置($Å^{-1}$) | 0.584 | - | 0.58 | 0.573 | 0.584 |
| | | ラメラ積層構造を示すピークA1 半値全幅($Å^{-1}$) | 0.229 | 0 | 0.199 | 0.244 | 0.25 |
| | | ラメラ積層構造を示すピークA1 積分強度 | 19.1 | 0 | 6.3 | 16.5 | 15 |
| | | ラメラ積層構造を示すピークA1 規格化積分強度 | 19.1 | 0 | 6.3 | 16.2 | 16.9 |
| | | 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A4 半値全幅($Å^{-1}$) | 0.487 | 0.586 | 0.543 | 0.372 | 0.345 |
| | | 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A4 積分強度 | 55.5 | 69.8 | 51.9 | 20.9 | 17.4 |
| | | 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A4 規格化積分強度 | 55.5 | 95.8 | 64.4 | 20.6 | 19.6 |
| | 初期接触角(°) | | 115 | 117 | 116 | 110 | 117 |
| | 消しゴム摺動試験後の接触角(°) | | 95 | 103 | 91 | 70 | 70 |
| | 接触角の変化量(°) | | 20 | 14 | 25 | 40 | 47 |

【０２０９】
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】
【０２１０】

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】

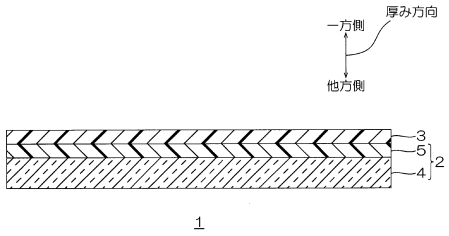
【０２１１】

１　積層体
２　基材層
３　防汚層
６　密着層
１５　プライマー層
２０　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

【図面】

【図１】

図1




【図２】

図2A

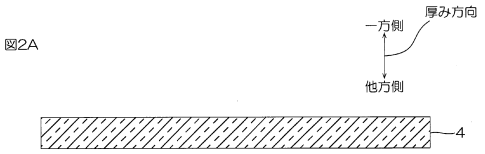



図2B

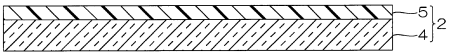
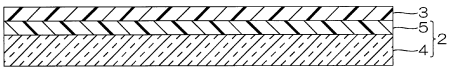



図2C







【図３】

図3A

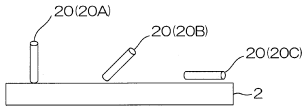
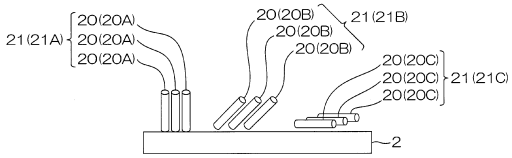
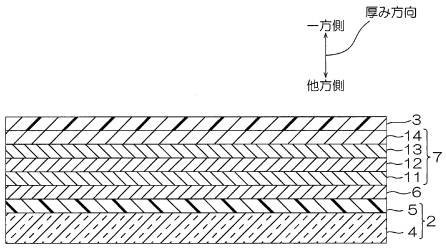



図3B




【図４】

図4



【図５】

図5A

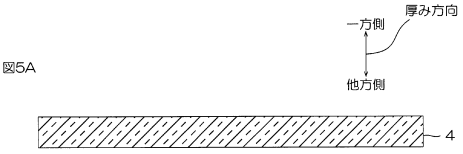



図5B

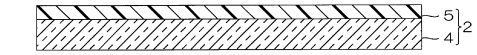



図5C

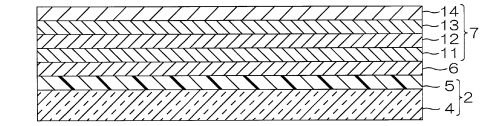
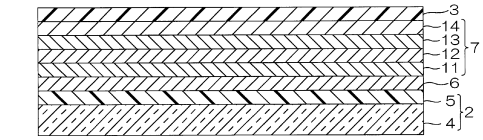


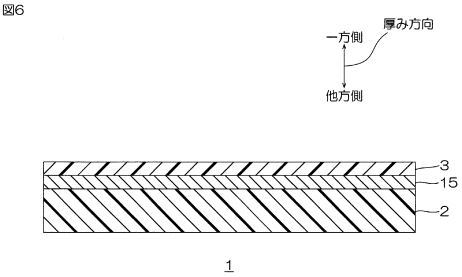

図5D




1

【図６】

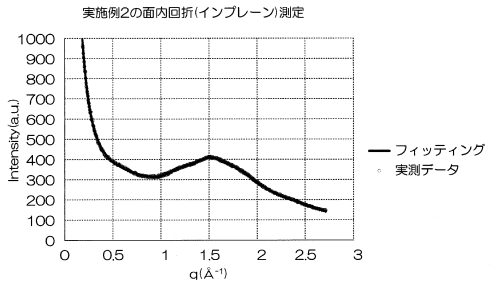
図6




1

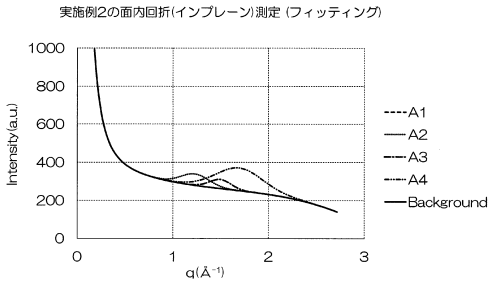
【図７】

図7




【図８】

図8



フロントページの続き

| (51)国際特許分類 | | | FI | | |
|---|---|---|---|---|---|
| *C23C* | *14/06* | *(2006.01)* | C23C | 14/06 | E |
| *C23C* | *14/08* | *(2006.01)* | C23C | 14/06 | Q |
| *C23C* | *14/34* | *(2006.01)* | C23C | 14/08 | |
| | | | C23C | 14/34 | N |

(32)優先日　令和2年10月1日(2020.10.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2020-166847(P2020-166847)
(32)優先日　令和2年10月1日(2020.10.1)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2020-190465(P2020-190465)
(32)優先日　令和2年11月16日(2020.11.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2020-190468(P2020-190468)
(32)優先日　令和2年11月16日(2020.11.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2020-190466(P2020-190466)
(32)優先日　令和2年11月16日(2020.11.16)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2020-191680(P2020-191680)
(32)優先日　令和2年11月18日(2020.11.18)
(33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)
(31)優先権主張番号　特願2021-15317(P2021-15317)
(32)優先日　令和3年2月2日(2021.2.2)
(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

(56)参考文献　特開２００５－３０１２０８（ＪＰ，Ａ）
特開２０１７－１７０８２７（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１３９５３０（ＪＰ，Ａ）
米国特許出願公開第２００７／０１０４８９１（ＵＳ，Ａ１）
特開２０１８－００４９２１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｂ３２Ｂ　１／００－４３／００
Ｃ２３Ｃ　１４／００－１４／５８
Ｇ０２Ｂ　１／１８
Ｇ０２Ｂ　１／１１５