



(21)申請案號：110125738

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 07 月 13 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/28 (2006.01)****B32B7/023 (2019.01)****G01N23/201 (2018.01)**

(30)優先權：2020/07/13 日本

2020-120131

(71)申請人：日商日東電工股份有限公司(日本)NITTO DENKO CORPORATION (JP)

日本

(72)發明人：宮本幸大 MIYAMOTO, KODAI (JP)；伊藤帆奈美 ITO, HONAMI (JP)；梨木智剛 NASHIKI, TOMOTAKE (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201827220A

審查人員：梁雅閔

申請專利範圍項數：7 項 圖式數：13 共 38 頁

(54)名稱

積層體

(57)摘要

本發明之積層體朝向厚度方向一側依序具備基材、及防污層。防污層包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物。於微小角入射 X 射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，在歸屬於層狀結構之波數 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 處具有波峰。特定試驗所測得之防污層之積分強度比為 0.0035 以下。

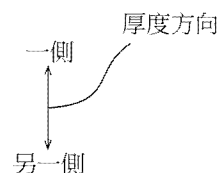
指定代表圖：

符號簡單說明：

1:積層體

2:基材

3:防污層



1
【圖1】



公告本

I864309

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層體

【中文】

本發明之積層體朝向厚度方向一側依序具備基材、及防污層。防污層包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物。於微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，在歸屬於層狀結構之波數 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 處具有波峰。特定試驗所測得之防污層之積分強度比為0.0035以下。

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:積層體

2:基材

3:防污層

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種積層體，詳細而言係關於一種具備防污層之積層體。

【先前技術】

【0002】 先前，已知自防止手印、指紋等污漬之附著之觀點而言，於膜基材之表面、光學透鏡等光學零件之表面形成防污層。

【0003】 作為此種防污層之形成方法，例如提出有於被處理基材之表面藉由真空蒸鍍法形成防污性物質之膜之防污性膜之形成方法(例如參照專利文獻1)。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0004】 [專利文獻1]日本專利特開平11-71665號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

【0005】 另一方面，存在若擦拭附著於防污層之污漬，則防污層之防污性會降低之不良狀況。

【0006】 本發明提供一種積層體，即便在擦拭附著於防污層之污漬後，亦能抑制防污層之防污性之降低。

[解決問題之技術手段]

【0007】 本發明[1]係一種積層體，其朝向厚度方向一側依序具備基

材、及防污層，

上述防污層包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物，藉由微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，於歸屬於層狀結構之波數 $2\text{ nm}^{-1}\sim 10\text{ nm}^{-1}$ 具有波峰，下述試驗所測得之上述防污層之積分強度比為0.0035以下。

試驗：針對防污層，藉由微小角入射X射線繞射法中之面內繞射(In-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面內繞射積分強度)。另外，針對防污層藉由微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面外繞射積分強度)。基於所得之面內繞射積分強度及面外繞射積分強度，算出面內繞射積分強度之相對於面外繞射積分強度之積分強度比(面內繞射積分強度/面外繞射積分強度)。

【0008】 本發明[2]包含如請求項上述[1]之積層體，其中於上述基材與上述防污層之間進而具備密接層。

【0009】 本發明[3]包含上述[2]之積層體，其中上述密接層係包含二氧化矽之層。

【0010】 本發明[4]包含上述[3]之積層體，其中上述防污層係由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物經由矽氧烷鍵而形成於上述密接層。

【0011】 本發明[5]包含上述[3]或[4]之積層體，其中於上述基材與上述密接層之間進而具備底塗層。

【0012】 本發明[6]包含上述[1]或[2]之積層體，其中於上述基材與上述防污層之間進而具備抗反射層。

【0013】 本發明[7]包含上述[6]之積層體，其中上述抗反射層包含

折射率互不相同之2個以上之層。

【0014】 本發明[8]包含上述[7]之積層體，其中上述抗反射層包含選自由金屬、金屬氧化物、金屬氮化物組成之群中之1種。

【0015】 本發明[9]包含上述[7]或[8]之積層體，其中上述抗反射層之厚度方向一面係包含二氧化矽之層。

【0016】 本發明[10]包含上述[6]～[9]中任一項之積層體，其中於上述基材與上述抗反射層之間進而具備底塗層。

[發明之效果]

【0017】 本發明之積層體中之防污層包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物。又，防污層於微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中具有歸屬於層狀結構之特定波峰。又，於防污層中，特定試驗所測得之積分強度比為特定範圍。因此，即便在擦拭附著於防污層之污漬後，亦能抑制防污層之防污性之降低。

【圖式簡單說明】

【0018】 圖1表示本發明之積層體之第1實施方式之剖視圖。

圖2A及圖2B表示本發明之積層體之第1實施方式之製造方法之一實施方式，圖2A表示準備基材之第1步驟，圖2B表示於基材配置防污層之第2步驟。

圖3表示本發明之積層體之第2實施方式之剖視圖。

圖4A～圖4C表示本發明之積層體之第2實施方式之製造方法之一實施方式，圖4A表示準備基材之第3步驟，圖4B表示於基材上配置抗反射層之第4步驟，圖4C表示於抗反射層上配置防污層之第5步驟。

圖5表示於本發明之積層體之第1實施方式之變化例(基材與防污層之

間進而具備密接層之積層體)之剖視圖。

圖6表示實施例1之面內繞射(In-Plane)測定之結果及擬合之結果。

圖7表示實施例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定之結果及擬合之結果。

圖8表示比較例1之面內繞射(In-Plane)測定之結果及擬合之結果。

圖9表示比較例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定之結果及擬合之結果。

圖10表示實施例1之面內繞射(In-Plane)測定中之擬合之結果(背景曲線及高斯曲線)。

圖11表示實施例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定中之擬合之結果(背景曲線及高斯曲線)。

圖12表示比較例1之面內繞射(In-Plane)測定中之擬合之結果(背景曲線及高斯曲線)。

圖13表示比較例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定中之擬合之結果(背景曲線及高斯曲線)。

【實施方式】

【0019】 1.第1實施方式

參照圖1對本發明之積層體之第1實施方式進行說明。

【0020】 於圖1中，紙面上下方向係上下方向(厚度方向)，紙面上側係上側(厚度方向一側)，紙面下側係下側(厚度方向另一側)。又，紙面左右方向及深度方向與上下方向正交之面方向。具體而言，依據於各圖之方向箭頭。

【0021】 1-1.積層體

積層體1為具有特定厚度之膜形狀(包含片材形狀)，於與厚度方向正交之面方向延伸，且具有平坦之上表面及平坦之下表面。

【0022】如圖1所示，積層體1朝向厚度方向一側依序具備基材2、及防污層3。積層體1更具體而言具備基材2、及直接配置於基材2之上表面(厚度方向一面)之防污層3。

【0023】積層體1之厚度例如為300 μm 以下，較佳為200 μm 以下，且例如為10 μm 以上，較佳為30 μm 以上。

【0024】 1-2. 基材

基材2係藉由防污層3而被賦予防污性之被處理體。

【0025】 基材2具有膜形狀。基材2具有可撓性。基材2以接觸防污層3之下表面之方式配置於防污層3之整個下表面。

【0026】 作為基材2例如可例舉高分子膜。作為高分子膜之材料例如可例舉聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯樹脂，例如聚甲基丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸樹脂，例如聚乙烯、聚丙烯、環烯烴聚合物等烯烴樹脂，例如聚碳酸酯樹脂、聚醚砜樹脂、聚芳酯樹脂、三聚氰胺樹脂、聚醯胺樹脂、聚醯亞胺樹脂，例如三乙醯纖維素等纖維素樹脂、聚乙烯樹脂等，較佳可例舉纖維素樹脂，更佳可例舉三乙醯纖維素。

【0027】 基材2之厚度例如為1 μm 以上，較佳為5 μm 以上，更佳為10 μm 以上，且例如為200 μm 以下，較佳為150 μm 以下，更佳為100 μm 以下。

【0028】 基材2之厚度可使用針盤量規(PEACOCK公司製、「DG-205」)進行測定。

【0029】 又，自賦予耐擦傷性之觀點而言，可視需要對基材2實施硬塗處理等表面處理。

【0030】 又，可根據目的及用途對基材2賦予防眩性。

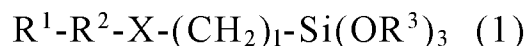
【0031】 1-3.防污層

防污層3係用於防止污垢、指紋等污漬附著於基材2之厚度方向一側之層。

【0032】 防污層3具有膜形狀。防污層3以接觸基材2之上表面之方式配置於基材2之整個上表面。

【0033】 防污層3由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物形成。換言之，防污層3包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物，較佳由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物形成。

【0034】 作為具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物，例如可例舉下述通式(1)所示之化合物等。



(上述式(1)中， R^1 表示1個以上之氫原子被氟原子取代之氟烷基， R^2 表示包含至少1個全氟聚醚基之重複結構之結構， R^3 表示碳數1以上4以下之烷基， l 表示1以上之整數)

R^1 表示1個以上之氫被氟原子取代之直鏈狀或支鏈狀之氟烷基(碳數1以上20以下)，較佳表示烷基之所有氫原子被氟原子取代之全氟烷基。

【0035】 R^2 表示包含至少1個全氟聚醚基之重複結構之結構，較佳表示包含2個全氟聚醚基之重複結構之結構。

【0036】 作為全氟聚醚基之重複結構例如為 $-(OC_nF_{2n})_m-$ (m 表示1以上50以下之整數， n 表示1以上20以下之整數。以下相同)等直鏈狀之全氟

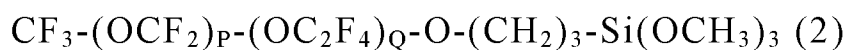
聚醚基之重複結構，例如可例舉 $-(OC(CF_3)_2)_m-$ 、 $-(OCF_2CF(CF_3)CF_2)_m-$ 等支鏈狀之全氟聚醚基之重複結構，較佳可例舉直鏈狀之全氟聚醚基之重複結構，更佳可例舉 $-(OCF_2)_m-$ 、 $-(OC_2F_4)_m-$ 。

【0037】 R^3 表示碳數1以上4以下之烷基，較佳表示甲基。

【0038】 X表示醚基、羰基、胺基、或醯胺基，較佳表示醚基。

【0039】 l表示1以上、20以下，較佳為10以下，更佳為5以下之整數。l進而較佳表示3。

【0040】 此種具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物中，較佳可例舉下述通式(2)所示之化合物。



(上述式(2)中，P表示1以上50以下之整數，Q表示1以上50以下之整數)

具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物亦能使用市售品，具體而言，可例舉OPTOOL UD509(上述通式(2)所示之具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物、大金工業公司製)、OPTOOL UD120(大金工業股份有限公司製)等。

【0041】 具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物可單獨使用或者可將2種以上併用。

【0042】 防污層3係藉由後述方法形成。

【0043】 防污層3之厚度例如為1 nm以上，較佳為5 nm以上，且例如為30 nm以下，較佳為20 nm以下，更佳為15 nm以下。

【0044】 防污層3之厚度可藉由螢光X射線(Rigaku製 ZXS PrimusII)測定。

【0045】 防污層3於微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，於歸屬於層狀結構之波數 $2\text{ nm}^{-1}\sim 10\text{ nm}^{-1}$ 具有波峰。又，防污層3之後述試驗所測得之積分強度比為0.0035以下，較佳為0.0030以下，更佳為0.0020以下，進而較佳為0.0010以下。

【0046】 1-4.積層體之製造方法

參照圖2A及圖2B，對積層體1之製造方法進行說明。

【0047】 積層體1之製造方法具備：準備基材2之第1步驟；於基材2上配置防污層3之第2步驟。又，於該製造方法中，例如以卷對卷方式依序配置各層。

【0048】 於第1步驟中，如圖2A所示，準備基材2。

【0049】 於第2步驟中，如圖2B所示，於基材2上配置防污層3。具體而言，於基材2之厚度方向一面上配置防污層3。

【0050】 於基材2配置防污層3時，首先自提高基材2與防污層3之密接性之觀點而言，例如對基材2之表面實施電暈處理、電漿處理、火焰處理、臭氧處理、底塗處理、輝光處理、皂化處理等表面處理。較佳對基材2之表面實施電漿處理。於電漿處理中，可藉由適當調整電漿處理強度(W)及氣體之種類，而提高防污層3之密接性。又，自將後述積分強度比調整至特定範圍之觀點而言，較佳為不使電漿處理強度(W)過大，從而抑制基材2之表面凹凸變大。

【0051】 並且，作為於基材2配置防污層3之方法，例如可例舉真空蒸鍍法、濕式塗佈法等，自將後述積分強度比調整至特定範圍之觀點而言，較佳可例舉真空蒸鍍法。

【0052】 真空蒸鍍法係於真空腔室內將蒸鍍源(具有全氟聚醚基之烷

氧基矽烷化合物)及基材2對向配置，並加熱蒸鍍源使其蒸發或昇華，從而使蒸發或昇華之蒸鍍源堆積於基材2之表面。

【0053】 於真空蒸鍍法中，自將後述積分強度比調整至特定範圍之觀點而言，蒸鍍源(坩堝)之溫度例如為200°C以上，較佳為220°C以上，更佳為240°C以上，且例如為330°C以下，較佳為300°C以下，更佳為280°C以下。

【0054】 藉此，製造於基材2之厚度方向一面配置防污層3，朝向厚度方向一側依序具備基材2、及防污層3之積層體1。

【0055】 1-5.作用效果

防污層3於微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，在波數 $2\text{ nm}^{-1}\sim 10\text{ nm}^{-1}$ 處具有波峰(歸屬於層狀結構之波峰)。又，防污層3之後述試驗所測得之積分強度比為0.0035以下，較佳為0.0030以下，更佳為0.0020以下，進而較佳為0.0010以下。

【0056】 詳細而言，於試驗中，針對防污層3藉由微小角入射X射線繞射法中之面內繞射(In-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面內繞射積分強度)。另外，針對防污層3藉由微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面外繞射積分強度)。基於所得之面內繞射積分強度及面外繞射強度，算出面內繞射積分強度之相對於面外繞射積分強度積分強度比(面內繞射積分強度/面外繞射積分強度)。

【0057】 面外繞射積分強度係起因於薄片相對於基材2而垂直配向之結構之繞射波峰之積分強度。若薄片相對於基材2垂直配向，則有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物亦相對於基材2垂直配向，位於其末端之烷氧

基矽烷容易接觸基材2。

【0058】 又，面內繞射積分強度係起因於薄片相對於基材2平行配向之結構的繞射波峰(波數 $2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 處波峰)之積分強度。若薄片相對於基材2平行配向，則具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物亦相對於基材2平行配向，因此位於其末端之烷氧基矽烷容易接觸基材2

【0059】 因此，上述積分強度比越小，薄片相對於基材2垂直配向之結構與薄片相對於基材2平行配向之結構相比相對地變大，因此位於具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物之末端的烷氧基矽烷接觸基材2之比率增大。

【0060】 並且，具體而言，積分強度比若為0.0035以下，則即便在擦拭附著於防污層3之污漬後，亦能抑制防污層3之防污性之降低(防污耐久性優異)。

【0061】 又，面外繞射積分強度相對大於面內繞射積分強度時，積層於面外方向之薄片較多。薄片於面外方向整齊排列時，末端之氟基有效率地出現於表面，從而獲得優異之撥水性。

【0062】 再者，關於面內繞射(In-Plane)測定(面內繞射積分強度)及面外繞射(Out-of-Plane)測定(面外繞射積分強度)之測定方法將於後述實施例中詳細敘述。

【0063】 又，於微小角入射X射線繞射法中之面內繞射(In-Plane)測定中，在波數 $1.5 \text{ \AA}^{-1} \sim 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ 之間觀測到源自全氟聚醚基於面內方向之週期排列性的波峰(波峰A4(後述))。

【0064】 2.第2實施方式

參照圖3，對本發明之積層體之第2實施方式進行說明。

【0065】再者，於第2實施方式中，對與第1實施方式相同之構件及步驟附加相同參照符號，並省略其詳細說明。又，第2實施方式除了特別說明以外，可實現與第1實施方式相同之作用效果。進而，可將第1實施方式及第2實施方式適當組合。

【0066】 2-1.積層體

如圖3所示，積層體1朝向厚度方向一側依序具備基材2、底塗層4、抗反射層5、防污層3。積層體1更具體而言具備基材2、直接配置於基材2之上表面(厚度方向一面)之底塗層4、直接配置於底塗層4之上表面(厚度方向一面)之抗反射層5、直接配置於抗反射層5之上表面(厚度方向一面)之防污層3。

【0067】積層體1之厚度例如為250 μm 以下，較佳為200 μm 以下，且例如為10 μm 以上，較佳為20 μm 以上。

【0068】 2-2.基材

基材2係用於確保積層體1之機械強度之基材。

【0069】基材2以接觸底塗層4之下表面之方式配置於底塗層4之整個下表面。

【0070】作為基材2，可例舉與第1實施方式中之基材2相同之基材，較佳可例舉纖維素樹脂、聚酯樹脂，更佳可例舉三乙醯纖維素、聚對苯二甲酸乙二酯。

【0071】基材2之厚度係與第1實施方式中之基材2之厚度相同。

【0072】 2-3.底塗層

底塗層4係用於實現基材2與密接層11之密接之層。

【0073】底塗層4以接觸抗反射層5之下表面之方式配置於抗反射層

5之整個下表面。

【0074】 作為底塗層4之材料，較佳可例舉氧化矽(SiO_x)(x 為1.2以上1.9以下)、銦錫氧化物(ITO)。

【0075】 底塗層4係藉由後述方法形成。

【0076】 2-4.抗反射層

抗反射層5係用於抑制外界光之反射之層。

【0077】 抗反射層5具有膜形狀。抗反射層5以接觸防污層3之下表面之方式配置於防污層3之整個下表面。

【0078】 抗反射層5包含折射率互不相同之2個以上之層。

【0079】 抗反射層5若包含折射率互不相同之2個以上之層，便能抑制外界光之反射。

【0080】 較佳為，抗反射層5朝向厚度方向一側交替具備折射率相對高之高折射率層、折射率相對低之低折射率層。

【0081】 抗反射層5(具體而言，高折射率層及低折射率層)包含選自由後述金屬、後述合金、後述金屬氧化物、後述金屬氮化物、後述金屬氟化物組成之群中的1種，較佳包含選自由後述金屬、後述金屬氧化物、後述金屬氮化物組成之群中之1種。

【0082】 以下說明中，對抗反射層5朝向厚度方向一側依序具備第1高折射率層6、第1低折射率層7、第2高折射率層8、第2低折射率層9之情形進行說明。

【0083】 作為低折射率層(第1低折射率層7及第2低折射率層9)之材料，例如可例舉波長550 nm下之折射率為1.6以下之低折射率材料。

【0084】 作為低折射率材料例如可例舉二氧化矽(SiO_2)、氟化鎂

等，較佳可例舉二氧化矽。即，較佳為第1低折射率層7及第2低折射率層9之材料均為二氧化矽。

【0085】 尤其是，第2低折射率層9之材料自與防污層3之密接之觀點而言選擇二氧化矽。換言之，抗反射層5之厚度方向一面(與防污層3之下表面接觸之面)選擇包含二氧化矽之層。詳細說明於後文敘述，若第2低折射率層9之材料為二氧化矽(較佳為第2低折射率層9包含二氧化矽)，能夠進一步提高防污耐久性。

【0086】 作為高折射率層(第1高折射率層6及第2高折射率層8)之材料例如可例舉波長550 nm下之折射率為1.9以上之高折射材料，具體而言可例舉氧化鈦、氧化鋮(Nb_2O_5)、氧化鋯、摻錫氧化銦(ITO)、摻銻之氧化錫(ATO)等，較佳可例舉氧化鋮。即，較佳為第1高折射率層6之材料及第2高折射率層8之材料均為氧化鋮。

【0087】 第1高折射率層6之厚度例如為1 nm以上，較佳為5 nm以上，且例如為30 nm以下，較佳為20 nm以下。

【0088】 第1低折射率層7之厚度例如為10 nm以上，較佳為20 nm以上，且例如為50 nm以下，較佳為30 nm以下。

【0089】 第1低折射率層7之厚度相對於第1高折射率層6之厚度之比(第1低折射率層7之厚度/第1高折射率層6之厚度)例如為0.8以上，較佳為1.0以上，且例如為10以下，較佳為5以下。

【0090】 第2高折射率層8之厚度例如為50 nm以上，較佳為80 nm以上，且例如為200 nm以下，較佳為150 nm以下。

【0091】 第2低折射率層9之厚度例如為60 nm以上，較佳為80 nm以上，且例如為150 nm以下，較佳為100 nm以下。

【0092】 第2低折射率層9之厚度相對於第2高折射率層8之厚度之比(第2低折射率層9之厚度/第2高折射率層8之厚度)例如為0.5以上，較佳為0.7以上，且例如為2.0以下。

【0093】 第2高折射率層8之厚度相對於第1高折射率層6之厚度之比(第2高折射率層9之厚度/第1高折射率層7之厚度)例如為2以上，較佳為7以上，且例如為15以下，較佳為10以下。

【0094】 第2低折射率層9之厚度相對於第1低折射率層7之厚度之比(第2低折射率層9之厚度/第1低折射率層7之厚度)例如為1以上，較佳為3以上，且例如為10以下，較佳為8以下。

【0095】 抗反射層5係藉由後述方法形成。

【0096】 抗反射層5之厚度例如為100 nm以上，較佳為150 nm以上，且例如為300 nm以下，較佳為250 nm以下。

【0097】 抗反射層5之厚度可藉由剖面TEM觀察而測定。

【0098】 2-5.防污層

防污層3具有膜形狀。防污層3以接觸抗反射層5之上表面之方式配置於抗反射層5之整個上表面。

【0099】 防污層3由上述具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物(較佳為上述通式(2)所示之具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物)形成。換言之，防污層3包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物，較佳由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物形成。

【0100】 防污層3係藉由後述方法形成。

【0101】 防污層3之厚度係與第1實施方式中之防污層3之厚度相同。

【0102】 2-6.積層體之製造方法

參照圖4A～圖4C，對積層體1之製造方法進行說明。

【0103】 積層體1之製造方法具備：準備基材2之第3步驟；於基材2上配置底塗層4及抗反射層5之第4步驟；及於抗反射層5上配置防污層3之第5步驟。又，於該製造方法中，例如以卷對卷方式依序配置各層。

【0104】 於第3步驟中，如圖4A所示準備基材2。

【0105】 於第4步驟中，如圖4B所示，於基材2配置抗反射層5。具體而言，於基材2之厚度方向一面配置底塗層4及抗反射層5。

【0106】 更具體而言，於基材2上，朝向厚度方向一側依序配置底塗層4、第1高折射率層6、第1低折射率層7、第2高折射率層8、第2低折射率層9。

【0107】 即，於該方法中，第4步驟具備：於基材2配置底塗層4之底塗層配置步驟；於底塗層4上配置第1高折射率層6之第1高折射率層配置步驟；於第1高折射率層6上配置第1低折射率層7之第1低折射率層配置步驟；於第1低折射率層7上配置第2高折射率層8之第2高折射率層配置步驟；於第2高折射率層8上配置第2低折射率層9之第2低折射率層配置步驟。又，於該製造方法中，例如藉由真空蒸鍍法、濺鍍法、層壓法、鍍覆法、離子鍍覆法依序配置，較佳藉由濺鍍法依序配置各層。

【0108】 以下，詳細敘述藉由濺鍍法依序配置各層之方法。

【0109】 於該方法中，首先自提高基材2與底塗層4之密接性之觀點而言，對基材2之表面例如實施電暈處理、電漿處理、火焰處理、臭氧處理、底塗處理、輝光處理、皂化處理等表面處理。較佳對基材2之表面實施電漿處理。

【0110】 並且，藉由濺鍍法於真空腔室內將靶(各層(底塗層4、第1高折射率層6、第1低折射率層7、第2高折射率層8、第2低折射率層9之材料)及基材2對向配置，供給氣體並自電源施加電壓，藉此對氣體離子進行加速並將其照射至靶，從而自靶表面擊出靶材料，使該靶材料堆積於基材2之表面而依序形成各層。

【0111】 作為氣體例如可例舉Ar等惰性氣體。又，可視需要併用氧氣等反應性氣體。於併用反應性氣體之情形時，反應性氣體之流量比(sccm)並無特別限定，相對於濺鍍氣體及反應性氣體之合計流量比例如為0.1流量%以上100流量%以下。

【0112】 濺鍍時之氣壓例如為0.1 Pa以上，且例如為1.0 Pa以下，較佳為0.7 Pa以下。

【0113】 電源例如為DC電源、AC電源、MF電源及RF電源之任一者，且亦可為該等之組合。

【0114】 藉此，於基材2之厚度方向一面上配置底塗層4及抗反射層5。

【0115】 於第5步驟中，如圖4C所示，於抗反射層5上配置防污層3。具體而言，於抗反射層5之厚度方向一面配置防污層3。

【0116】 作為於抗反射層5上配置防污層3之方法例如可例舉真空蒸鍍法、濕式塗佈法等，自將後述積分強度比調整至特定範圍之觀點而言，較佳可例舉真空蒸鍍法。

【0117】 真空蒸鍍法係於真空腔室內將蒸鍍源(具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物)及抗反射層5對向配置，加熱蒸鍍源使其蒸發或昇華，從而使蒸發或昇華之蒸鍍源堆積於抗反射層5之表面。

【0118】於真空蒸鍍法中，蒸鍍源(坩堝)之溫度例如為200°C以上，較佳為220°C以上，更佳為240°C以上，且例如為330°C以下，較佳為300°C以下，更佳為280°C以下。

【0119】藉此，製造於抗反射層5之厚度方向一面配置防污層3，且朝向厚度方向一側依序具備基材2、抗反射層5、防污層3之積層體1。

【0120】 2-7.作用效果

積層體1於基材2與防污層3之間具備抗反射層5。因此，能夠抑制外界光之反射。

【0121】又，於抗反射層5之厚度方向一面為包含二氧化矽之層之情形時，換言之，於防污層3之下表面直接配置包含二氧化矽之層(例如包含二氧化矽之第2低折射率層9)的情形時，防污層3之具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物中之水解基(上述式(1)中之 $-(OR_3)$)之水解過程產生的矽烷醇基、與二氧化矽中之矽發生脫水縮合反應。換言之，防污層3係由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物經由矽氧烷鍵而形成於抗反射層5上。藉此，能夠進而提高防污耐久性。

【0122】 4.變化例

於變化例中，對與第1實施方式及第2實施方式相同之構件及步驟附加相同參照符號，並省略其詳細說明。又，變化例除了特別說明以外，可實現與第1實施方式及第2實施方式相同之作用效果。進而，可將第1實施方式、第2實施方式及其變化例適當組合。

【0123】於第1實施方式中，積層體1具備基材2及防污層3，如圖5所示，亦能於基材2與防污層3之間進而具備底塗層4及密接層11。

【0124】詳細而言，亦能於基材2與防污層3之間具備密接層11，於

基材2與密接層11之間具備底塗層4。

【0125】 即，於此種情形時，積層體1朝向厚度方向一側依序具備基材2、底塗層4、密接層11及防污層3。

【0126】 密接層11係與防污層3密接之層。

【0127】 作為密接層11之材料較佳可例舉二氧化矽(SiO_2)。換言之，較佳為密接層11之材料至少包含二氧化矽(SiO_2)。更佳為密接層11由二氧化矽(SiO_2)形成。

【0128】 若密接層11之材料為二氧化矽(SiO_2)，則防污層3之具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物中之水解基(上述式(1)中之 $-(\text{OR}_3)$)之水解過程產生的矽烷醇基、與二氧化矽中之矽發生脫水縮合反應。換言之，防污層3係由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物經由矽氧烷鍵而形成於密接層11。藉此，能夠進而提高防污耐久性。

【0129】 密接層11例如可藉由濺鍍法、電漿CVD法、真空蒸鍍法等形成。

【0130】 於第2實施方式中，抗反射層5具備2層折射率相對高之高折射率層，並且具備2層折射率相對低之低折射率層，但高折射率層及低折射率層之數並無特別限定。

[實施例]

【0131】 以下表示實施例及比較例，更具體地說明本發明。再者，本發明不受實施例及比較例任何限定。又，以下之記載中使用之調配比率(含有比率)、物性值、參數等具體數值可替代為上述「實施方式」中記載之與該等對應之調配比率(含有比率)、物性值、參數等相應記載之上限值(定義為「以下」、「未達」之數值)或下限值(定義為「以上」、「超過」之

數值)。

【0132】 1.積層體之製造

實施例1

作為基材準備三乙醯纖維素(TAC)膜(厚度80 μm)。於基材(TAC膜)之厚度方向一面配置硬塗層。具體而言，於紫外線硬化性丙烯酸系樹脂組合物(DIC製、商品名「GRANDIC PC-1070」、波長405 nm下之折射率：1.55)中，以相對於樹脂成分100質量份，二氧化矽粒子之量為25質量份的方式，添加有機二氧化矽溶膠(日產化學公司製「MEK-ST-L」、二氧化矽粒子(無機填料)之平均一次粒徑：50 nm、二氧化矽粒子之粒徑分佈：30 nm~130 nm、固形物成分30質量%)進行混合，從而調製硬塗組合物。於三乙醯纖維素(TAC)之厚度方向一面，以乾燥後之厚度為6 μm 之方式塗佈硬塗組合物，以80°C乾燥3分鐘。然後使用高壓水銀燈照射累計光量200 mJ/cm^2 之紫外線，使塗佈層硬化而形成硬塗層。

【0133】 並且，將形成有硬塗層之三乙醯纖維素膜導入輥對輥方式之濺鍍成膜裝置，一邊使膜移行一邊對硬塗層形成面進行撞擊處理(利用Ar氣體之電漿處理、100 W)，然後藉由濺鍍法於基材(硬塗層)之厚度方向一面依序配置厚度3.5 nm之ITO層(底塗層)、厚度12 nm之 Nb_2O_5 層(第1高折射率層)、厚度28 nm之 SiO_2 層(第1低折射率層)、厚度100 nm之 Nb_2O_5 層(第2高折射率層)及厚度85 nm之 SiO_2 (第2低折射率層)。藉此，於基材之厚度方向一面配置抗反射層，該抗反射層朝向厚度方向一側依序具備底塗層、第1高折射率層、第1低折射率層、第2高折射率層、第2低折射率層。

【0134】 接著，對抗反射層之厚度方向一面進行利用氧氣之電漿處

理(100 W)後，藉由OPTOOL UD509(上述通式(2)所示之具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物、大金工業公司製)作為蒸鍍源之真空蒸鍍法，於抗反射層之厚度方向一面配置厚度7 nm之防污層。

【0135】再者，於真空蒸鍍法中，將蒸鍍源(坩堝)之溫度設為260°C。

【0136】藉此，製造積層體。

【0137】比較例1

於抗反射層之厚度方向一面藉由凹版塗佈機以塗佈厚度8 μm 之方式塗佈OPTOOL UD509後，以乾燥溫度60°C進行60秒加熱處理，藉此於抗反射層之厚度方向一面配置厚度7 nm之防污層，除此以外藉由與實施例1相同之步驟製造積層體。

【0138】實施例2

藉由與實施例1相同之步驟製造積層體。

【0139】但，於形成防污層之步驟中，對抗反射層之厚度方向一面進行利用氬氣之電漿處理(100 W)後，藉由OPTOOL UD120(大金工業股份有限公司製)作為蒸鍍源之真空蒸鍍法，於抗反射層之厚度方向一面配置厚度7 nm之防污層。

【0140】比較例2

藉由與實施例1相同之步驟製造積層體。

但，於真空蒸鍍法中，將蒸鍍源(坩堝)之溫度變更為190°C。

【0141】比較例3

藉由與實施例1相同之步驟製造積層體。

【0142】但，於形成防污層之步驟中，對抗反射層之厚度方向一面

進行利用氬氣之電漿處理(4500 W)後，藉由OPTOOL UD120(大金工業股份有限公司製)作為蒸鍍源之真空蒸鍍法，於抗反射層之厚度方向一面配置厚度7 nm之防污層。

【0143】 2.評估

(微小角入射X射線繞射測定)

針對各實施例及各比較例之積層體之防污層，基於以下之條件，藉由微小角入射X射線繞射法而實施面內繞射(In-Plane)測定、及面外繞射(Out-of-Plane)測定。

【0144】 將實施例1之面內繞射(In-Plane)測定之結果示於圖6，將實施例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定之結果示於圖7，將比較例1之面內繞射(In-Plane)測定之結果示於圖8，將比較例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定之結果示於圖9。

【0145】 <測定條件>

實驗設施：愛知同步加速器輻射中心

實驗平台：BL8S1

入射能量：14.4 keV

光束大小：500 μm (橫寬) \times 40 μm (縱)

試料角：相對於入射光為0.1度

檢測器：二維檢測器 PILATAS

試料設置方法：藉由較薄塗佈之油脂固定於平面試料台上

以下，根據所得之面內繞射(In-Plane)測定及面外繞射(Out-of-Plane)測定之結果，算出面外繞射積分強度及面內繞射積分強度。自統一算出面外繞射積分強度及面內繞射積分強度之觀點而言，算出方法係使用

擬合法。關於該方法將於後文詳細敘述。

【0146】 首先，針對面內繞射(In-Plane)測定中獲得之結果(以下稱為實測資料(面內繞射(In-Plane)測定))，基於下述式(3)實施擬合。詳細而言，假設實測資料(面內繞射(In-Plane)測定)為背景與波峰A1～A4(參照圖10及圖12)之總和，而實施擬合。再者，於全試料間以高波長 24 nm^{-1} 之背景一致之方式進行標準化。

【0147】 [數1]

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

【0148】 於(式(3))中， q 表示散射向量(波數)($=4\pi\sin\Theta/\lambda$)/ nm^{-1} (Θ 表示布拉格角， λ 表示X射線之波長)， A_n 表示波峰強度(n 表示1～4之整數， A_1 表示波峰A1之波峰強度， A_2 表示波峰A2之波峰強度， A_3 表示波峰A3之波峰強度， A_4 表示波峰A4之波峰強度)， q_{A_n} 表示重心位置(q_{A1} 表示波峰A1之重心位置， q_{A2} 表示波峰A2之重心位置， q_{A3} 表示波峰A3之重心位置， q_{A4} 表示波峰A4之重心位置)， Δq_{A_n} 表示半峰全幅值(Δq_{A1} 表示波峰A1之半峰全幅值， Δq_{A2} 表示波峰A2之半峰全幅值， Δq_{A3} 表示波峰A3之半峰全幅值， Δq_{A4} 表示波峰A4之半峰全幅值)。

【0149】 將擬合結果示於圖10(實施例1)及圖12(比較例1)。

【0150】 又，將擬合之結果與實測資料(面內繞射(In-Plane)測定)一併示於圖6及圖8。

【0151】 根據圖6及圖8，可知實測資料(面內繞射(In-Plane)測定)與擬合結果一致。

【0152】 藉此，可知如假設般實測資料(面內繞射(In-Plane)測定)可

表示為背景與波峰A1~A4之總和。

【0153】 並且，基於下述式(4)而算出起因於薄片相對於基材2平行配向之結構的繞射波峰A1(2 nm⁻¹~10 nm⁻¹處波峰)之積分強度(面內繞射積分強度)。將其結果示於表1。

【0154】 面內繞射積分強度 = 波峰強度(A₁)×半峰全幅值(Δq_{A1}) (4)

【0155】 接著，針對面外繞射(Out-of-Plane)測定中獲得之結果(以下稱為實測資料(面外繞射(Out-of-Plane)測定))，基於下述式(5)而實施擬合。詳細而言，假設實測資料(面外繞射(Out-of-Plane)測定)為背景與波峰B1~B3(參照圖11及圖13)之總和而實施擬合。再者，全試料間以高波長24 nm⁻¹之背景一致之方式進行標準化。

【0156】 [數2]

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

【0157】 (於式(5)中，q表示散射向量(=4πsinΘ/λ)/nm⁻¹(Θ表示布拉格角，λ表示X射線之波長)，B_n表示波峰強度(n為1~3之整數，B₁表示波峰B1之波峰強度，B₂表示波峰B2之波峰強度，B₃表示波峰B3之波峰強度)，q_{B_n}表示重心位置(q_{B1}表示波峰B1之重心位置，q_{B2}表示波峰B2之重心位置，q_{B3}表示波峰B3之重心位置)，Δq_{B_n}表示半峰全幅值(Δq_{B1}表示波峰B1之半峰全幅值，Δq_{B2}表示波峰B2之半峰全幅值，Δq_{B3}表示波峰B3之半峰全幅值)。

【0158】 將作為擬合結果之詳細內容而獲得之背景曲線及高斯曲線示於圖11(實施例)及圖13。

【0159】 又，將擬合之結果與實測資料(面外繞射(Out-of-Plane)測

定)一併示於圖7及圖9。

【0160】 根據圖7及圖9，可知實測資料(面外繞射(Out-of-Plane)測定)與擬合結果一致。

【0161】 藉此，可知如假設般可將實測資料(面外繞射(Out-of-Plane)測定)表示為背景與波峰B1~B3之總和。

【0162】 並且，基於下述式(6)，算出起因於薄片相對於基材2垂直配向之結構的繞射波峰B1($2 \text{ nm}^{-1} \sim 10 \text{ nm}^{-1}$ 處波峰)之積分強度(面外繞射積分強度)。將其結果示於表1。

【0163】 面外繞射積分強度 = 波峰強度(B_1) \times 半峰全幅值(Δq_{B1}) (6)

【0164】 根據以上，基於所得之面內繞射積分強度及面外繞射積分強度，算出面外繞射積分強度相對於面內繞射積分強度之積分強度比(面內繞射積分強度/面外繞射積分強度)。將其結果示於表1。

【0165】 (防污耐久性)

針對各實施例及各比較例之積層體之防污層，使用協和界面科學公司製DMo-501，基於以下之條件測定防污層之相對於純水之接觸角(有時稱為初始接觸角)。將其結果示於表1。

【0166】 <測定條件>

液滴量：2 μl

溫度：25°C

濕度：40%

接著，針對各實施例及各比較例之積層體之防污層，基於以下條件實施橡皮擦滑動試驗，藉由與上述方法相同之步驟測定水接觸角(有時稱為橡皮擦滑動試驗後之接觸角)。將其結果示於表1。

【0167】 並且，基於下述式(7)算出接觸角之變化量。將其結果示於表1。接觸角之變化量越小則將防污耐久性評估為越優異。

【0168】

接觸角之變化量 = 初始接觸角 - 橡皮擦滑動試驗後之接觸角 (7)

【0169】 < 橡皮擦滑動試驗 >

Minoan公司製之橡皮擦(Φ6 mm)

滑動距離：單道100 mm

滑動速度：100 mm/秒

載荷：1 kg/6 mm Φ

次數：3000次

【0170】 3.考察

積分強度比0.0035以下之實施例1～實施例2之水接觸角之變化量小於積分強度比超過0.0035之比較例1～比較例3之水接觸角之變化量。藉此，可知若積分強度比為0.0035以下，即便在擦拭附著於防污層之污漬後，亦能抑制防污層之防污性之降低。

【0171】 [表1]

表1

實施例・比較例No.	面外繞射積分強度	面內繞射積分強度	積分強度比(面內繞射積分強度/面內繞射積分強度)	防污耐久性		
				初始接觸角(°)	橡皮擦滑動試驗後之接觸角(°)	接觸角之變化量(°)
實施例1	3558.6	7	0.00197	116	92	24
比較例1	3432.9	16.2	0.00472	111	70	41
實施例2	2457.8	0	0	117	103	14
比較例2	1571.8	6.1	0.00388	114	75	39
比較例3	1754	16.9	0.00964	117	70	47

【0172】 再者，上述發明係作為本發明之例示實施方式而提供，僅為例示，不可限定性解釋。對於該技術領域之業者而言明瞭之本發明之變

化例包含於後述申請專利範圍中。

[產業上之可利用性]

【0173】 本發明之積層體例如適用於附防污層之抗反射膜、附防污層之透明導電膜、及附防污層之電磁波屏蔽膜。

【符號說明】

【0174】

1:積層體

2:基材

3:防污層

4:底塗層

5:抗反射層

6: 第1高折射率層

7: 第1低折射率層

8: 第2高折射率層

9: 第2低折射率層

11: 密接層

【發明申請專利範圍】

【請求項1】

一種積層體，其特徵在於，朝向厚度方向一側依序具備基材、及防污層，

上述防污層包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物，

於微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，在歸屬於層狀結構之波數 $2\text{ nm}^{-1}\sim 10\text{ nm}^{-1}$ 處具有波峰，

上述基材之厚度為 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上且 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以下，

下述試驗所測得之上述防污層之積分強度比為 0.0020 以下，

於上述基材與上述防污層之間進而具備密接層，

上述密接層係包含二氧化矽之層，

試驗：針對防污層藉由微小角入射X射線繞射法中之面內繞射(In-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面內繞射積分強度)；另外，針對防污層藉由微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面外繞射積分強度)；基於所得之面內繞射積分強度及面外繞射積分強度，算出面內繞射積分強度相對於面外繞射積分強度之積分強度比(面內繞射積分強度/面外繞射積分強度)。

【請求項2】

如請求項1之積層體，其中上述防污層係由具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物經由矽氧烷鍵而形成於上述密接層。

【請求項3】

如請求項2之積層體，其中於上述基材與上述密接層之間進而具備底

塗層。

【請求項4】

一種積層體，其特徵在於，朝向厚度方向一側依序具備基材、及防污層，

上述防污層包含具有全氟聚醚基之烷氧基矽烷化合物，

於微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定中，在歸屬於層狀結構之波數 $2\text{ nm}^{-1}\sim 10\text{ nm}^{-1}$ 處具有波峰，

上述基材之厚度為 $1\ \mu\text{m}$ 以上且 $200\ \mu\text{m}$ 以下，

下述試驗所測得之上述防污層之積分強度比為0.0020以下，

於上述基材與上述防污層之間進而具備抗反射層，

上述抗反射層之厚度方向一面係包含二氧化矽之層，

試驗：針對防污層藉由微小角入射X射線繞射法中之面內繞射(In-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面內繞射積分強度)；另外，針對防污層藉由微小角入射X射線繞射法中之面外繞射(Out-of-Plane)測定而測定歸屬於層狀結構之波峰之積分強度(面外繞射積分強度)；基於所得之面內繞射積分強度及面外繞射積分強度，算出面內繞射積分強度相對於面外繞射積分強度之積分強度比(面內繞射積分強度/面外繞射積分強度)。

【請求項5】

如請求項4之積層體，其中上述抗反射層包含折射率互不相同之2個以上之層。

【請求項6】

如請求項5之積層體，其中上述抗反射層包含選自由金屬、金屬氧化

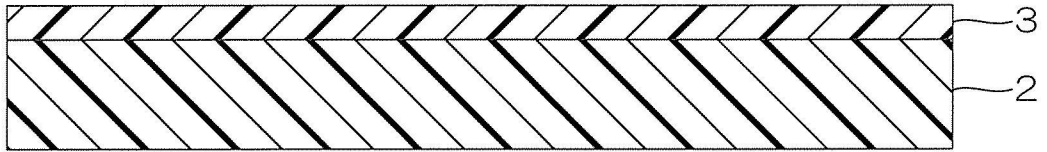
物及金屬氮化物組成之群中之1種。

【請求項7】

如請求項4至6中任一項之積層體，其中於上述基材與上述抗反射層之間進而具備底塗層。

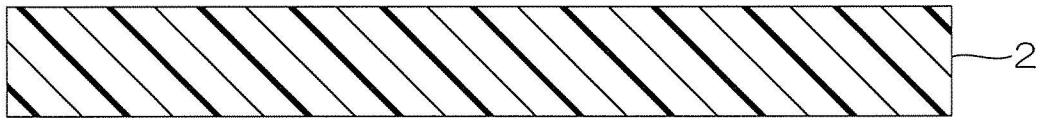
【發明圖式】

厚度方向
一側
另一側

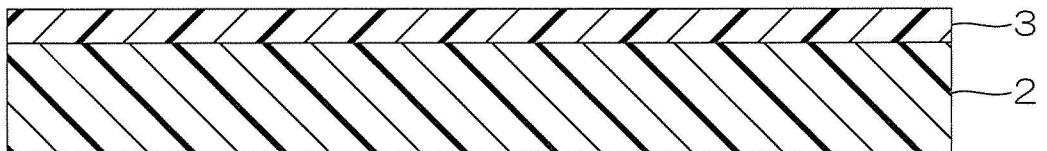


1
【圖1】

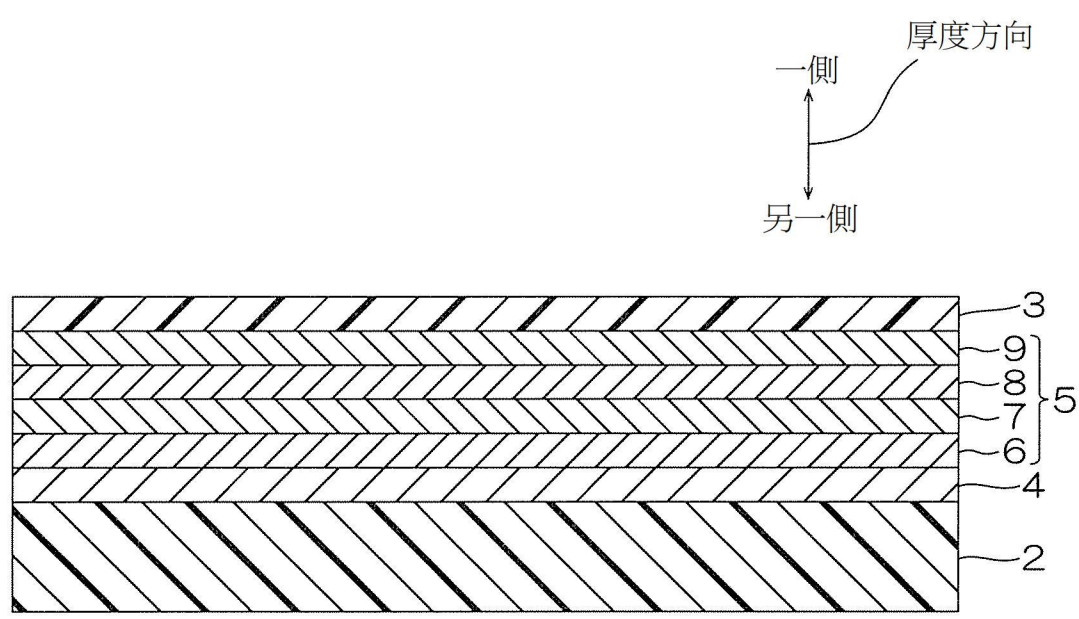
厚度方向
一側
另一側



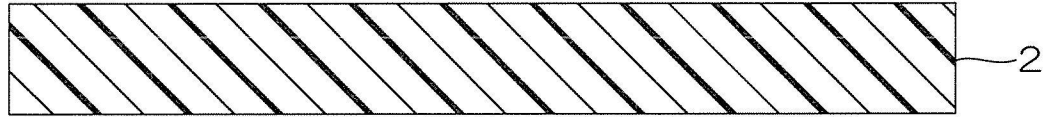
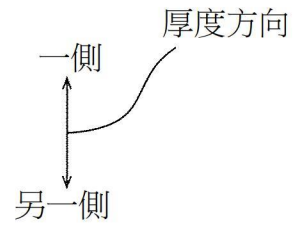
【圖2A】



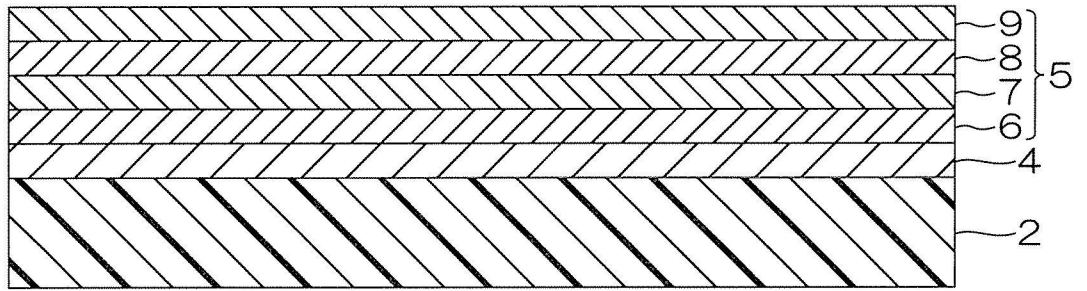
1
【圖2B】



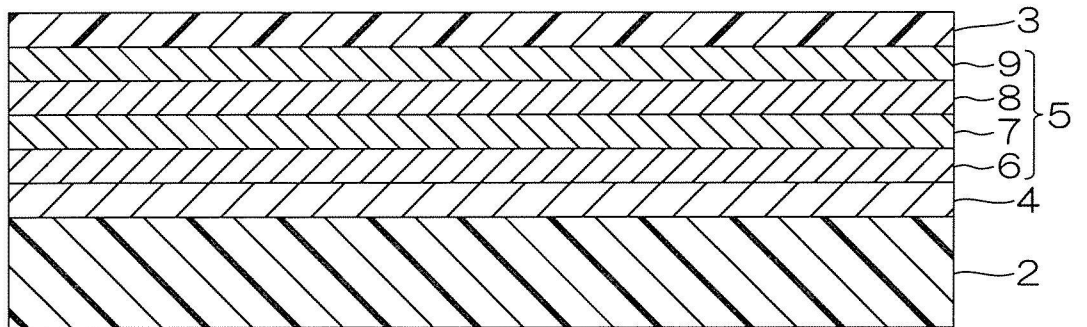
1
【圖3】



【圖4A】

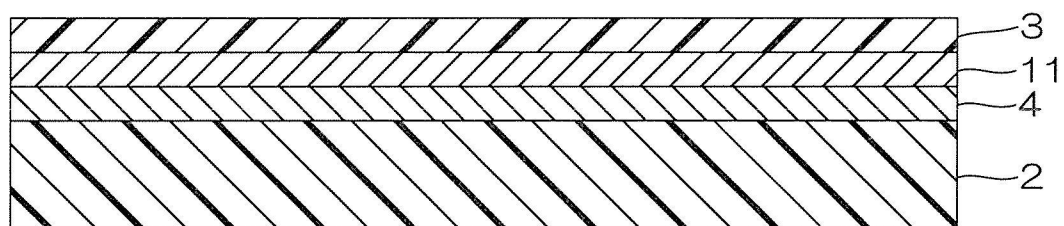


【圖4B】

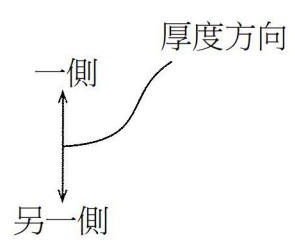


1

【圖4C】

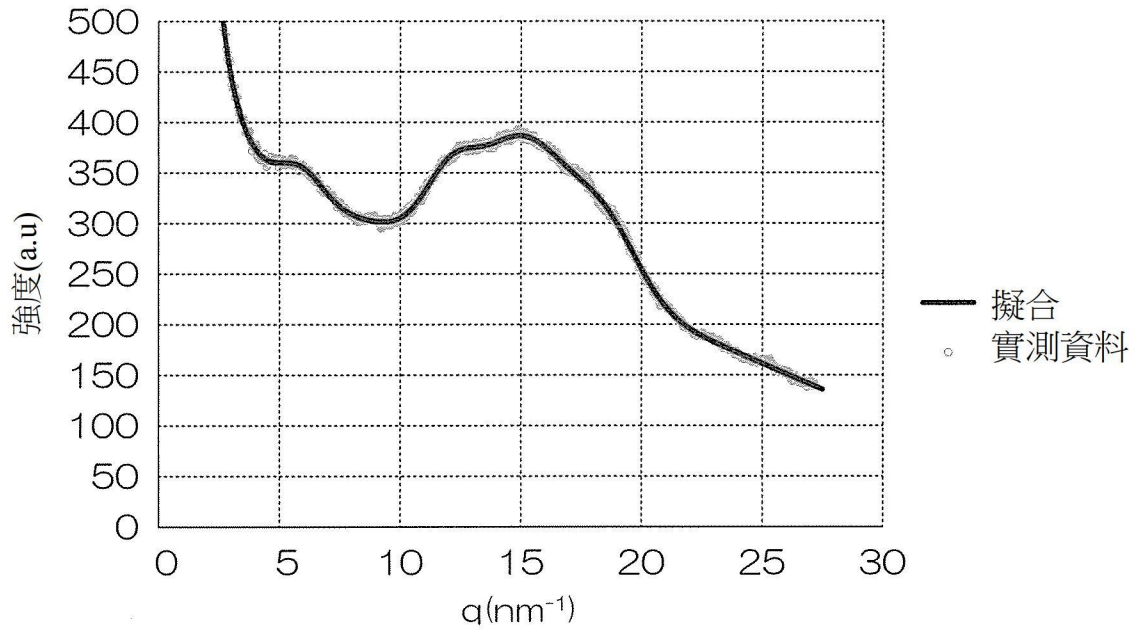


1



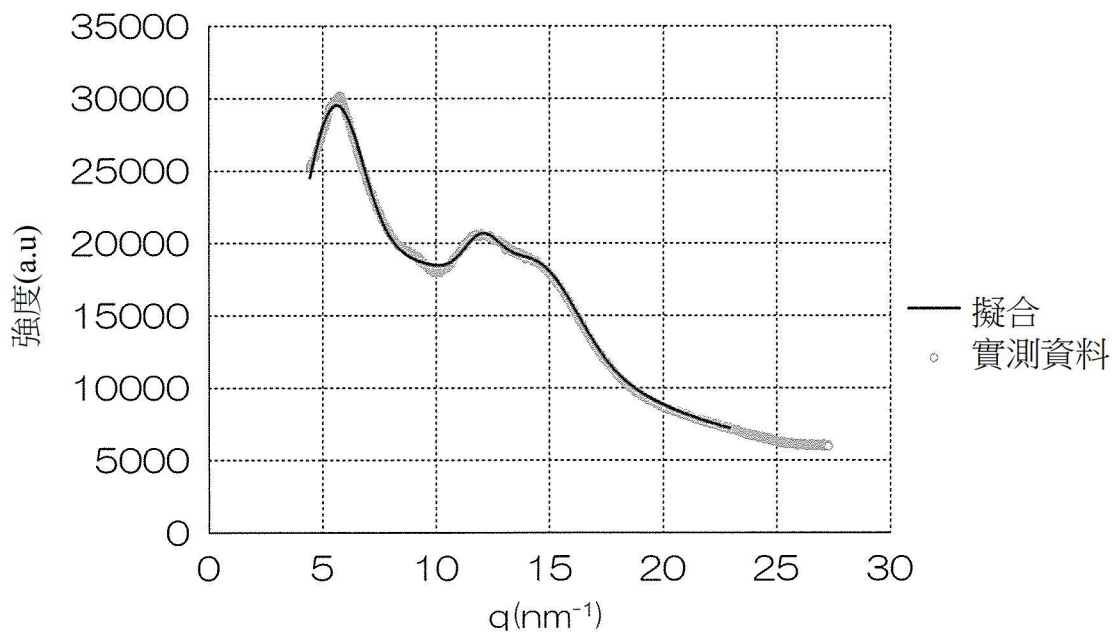
【圖5】

實施例1之面內繞射(In-Plane)測定



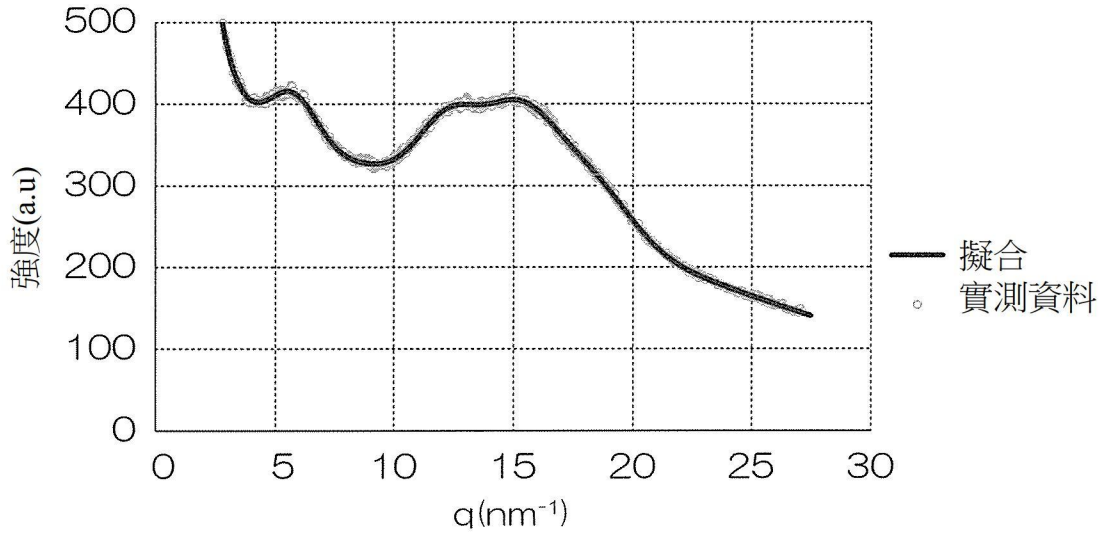
【圖6】

實施例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定



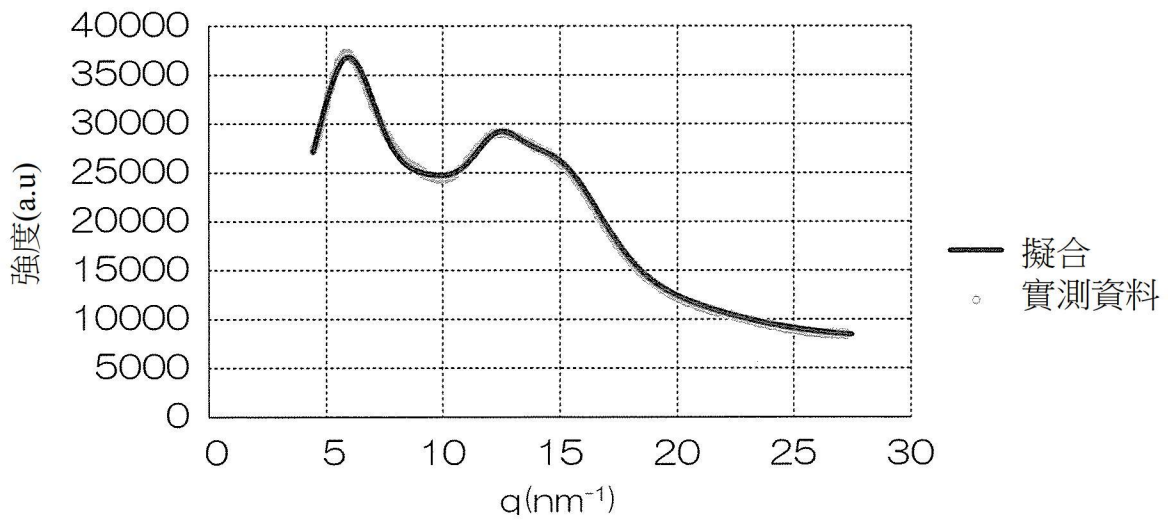
【圖7】

比較例1之面內繞射(In-Plane)測定



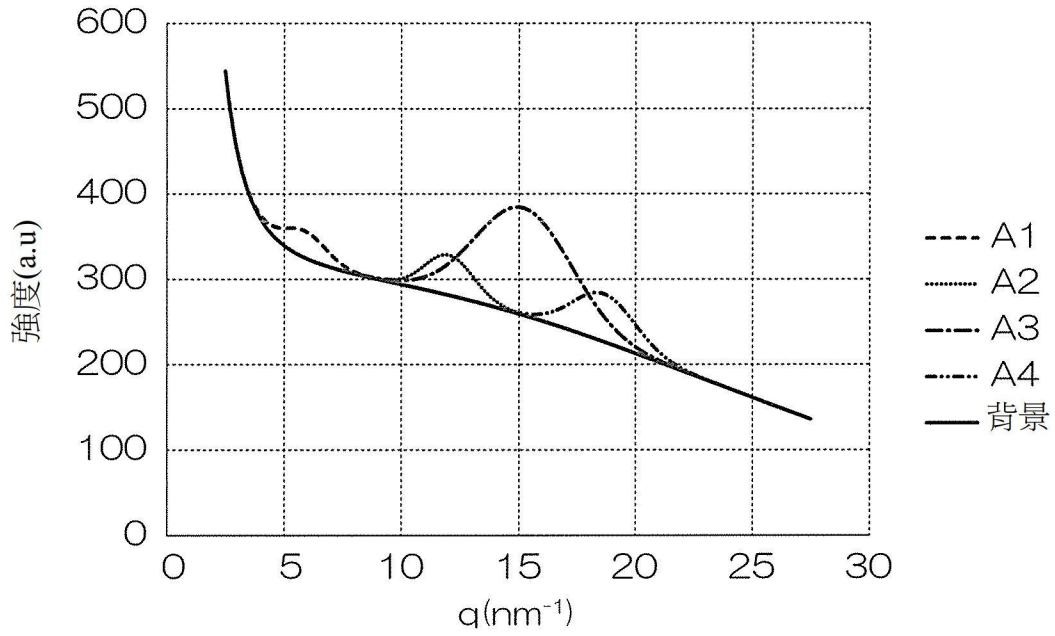
【圖8】

比較例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定



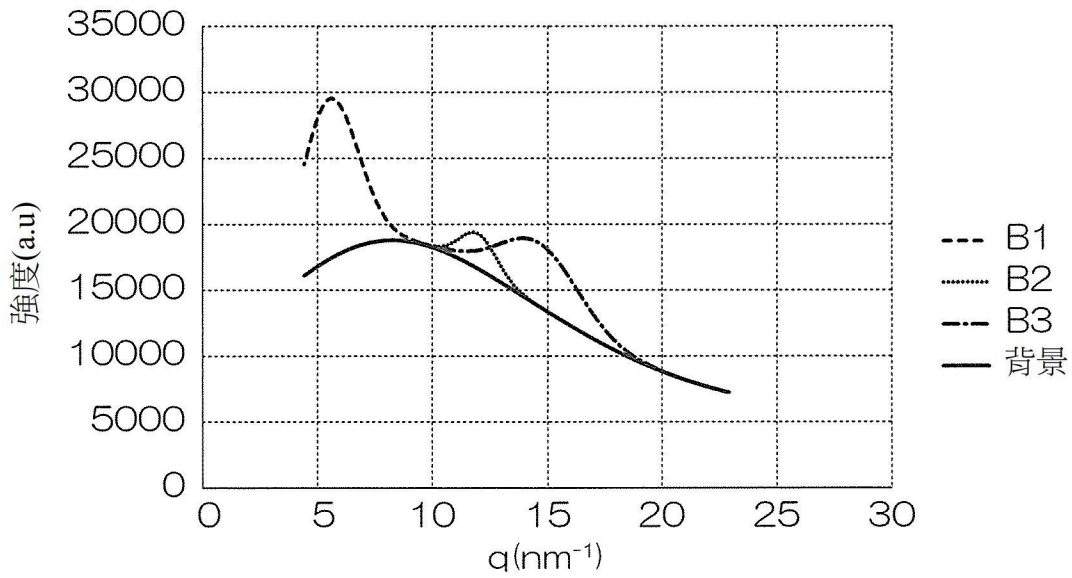
【圖9】

實施例1之面內繞射(In-Plane)測定(擬合)



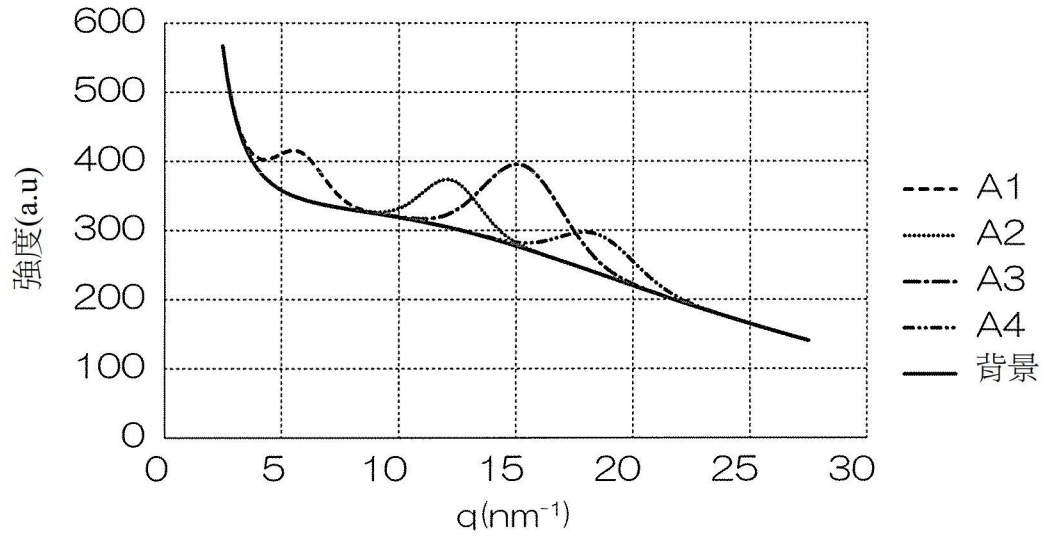
【圖10】

實施例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定(擬合)



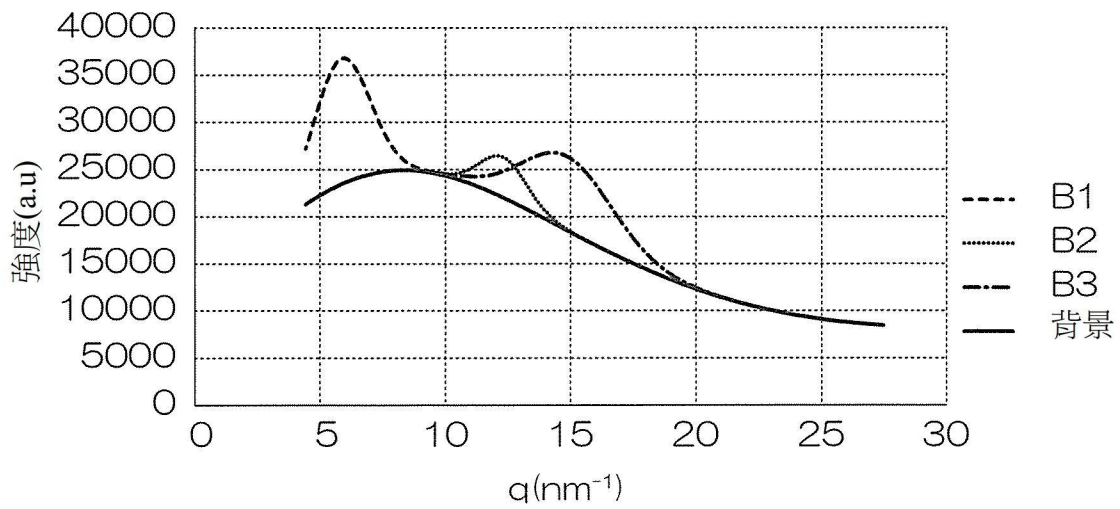
【圖11】

比較例1之面內繞射(In-Plane)測定(擬合)



【圖12】

比較例1之面外繞射(Out-of-Plane)測定(擬合)



【圖13】