

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁷ C09D 4/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년08월05일 10-0505914 2005년07월27일
-------------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------------

(21) 출원번호	10-2000-7000854	(65) 공개번호	10-2001-0022280
(22) 출원일자	2000년01월26일	(43) 공개일자	2001년03월15일
번역문 제출일자	2000년01월26일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1997/022008	(87) 국제공개번호	WO 1999/06490
국제출원일자	1997년12월03일	국제공개일자	1999년02월11일

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바르바도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기스스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 가나, 인도네시아, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 가나, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기스스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고,

(30) 우선권주장 08/902,666 1997년07월30일 미국(US)

(73) 특허권자 미네소타 마이닝 앤드 매뉴팩춰링 캄파니
미합중국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오. 박스 33427 3엠 센터

(72) 발명자 펠레라이트마크제이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

인비쥬디스엠
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33247

주동웨이
미국미네소타주55133-3427세인트폴포스트오피스박스33427

(74) 대리인 김승호
 김성기

나영환

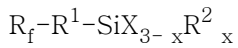
심사관 : 김봉기

(54) 얼룩 방지 코팅을 포함하는 반사 방지 물품 및 반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 코팅을 도포하는 방법

요약

본 발명은 반사 방지 표면, 구체적으로 반사 방지 필름 적층물의 외부 표면용 얼룩 방지 코팅에 관한 것으로, 상기 얼룩 방지 코팅은 플루오르화된 실록산을 포함하며, 바람직하게는 하기 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란의 코팅 조성물을 도포함으로써 제조된다.

화학식 I



상기 식 중, R_f 는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고, R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자 또는 작용기에 의해 치환된 약 C_2 내지 약 C_{16} 의 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며, R^2 는 저급 알킬기이고, X는 할라이드, 저급 알콕시기 또는 아실옥시기이며, x는 0 또는 1이다.

명세서

기술분야

현관, 창문, 렌즈, 필터, 전자 장비의 디스플레이 장치(예, 디스플레이 패널) 등의 형태로 존재하는 유리 또는 플라스틱의 투명도는 광의 흡광 및 반사에 의해 손상받을 수 있다. 예를 들면, 유리 또는 플라스틱 상의 흡광량을 감소시키기 위해, 전형적으로 표면은 금속 산화물(예, 이산화규소), 금속 플루오르화물, 금속 질화물, 금속 황화물 등의 단일층을 포함한다. 이러한 코팅은 반사 방지 코팅으로서 작용한다.

배경기술

유리 표면은 약 4% 표면 반사율을 갖는다. 금속 산화물과 같은 특수 코팅의 보조물을 사용할 경우, 그러한 표면 반사율은 스펙트럼의 가시 영역(400~700 nm)에서 약 0.5% 미만으로 감소될 수 있다. 상기 코팅은 파장이 상이한 광파의 보강 간섭 또는 상쇄 간섭을 발생시키도록 배열되는 마이크로미터 이하의 두께로 침착된 유전 물질의 다층일 수 있다. 가시 영역에서 반사 방지 물질은 전형적으로 3 개의 층 또는 4 개의 층으로 이루어져 있으며, 이들 중 2 개의 층은 상이한 물질, 즉 교대하는 높은 인덱스 물질과 낮은 인덱스 물질로 구성되어 있다. 이러한 물질의 설계에서는 전형적으로 광학 두께가 1/4 파장 및 1/2 파장인 층을 사용한다.

금속 산화물의 얇은 필름을 유리 또는 플라스틱으로 만들어진 기재 상에 진공 스퍼터링하여 제조한 반사 방지(AR) 필름 적층물은 전자 장비의 디스플레이 장치에 특히 유용하다. 이러한 금속 산화물 필름은 비교적 다공성이며, 비교적 거친 프로필을 형성하는 일군의 입자로 이루어져 있다. 이러한 코팅은 흡광 및 반사를 감소시키는 데 도움을 준다. 코팅이 전도성 코팅인 경우, 또한 그러한 코팅은 정전 방전 및 전자기 방출을 감소시키는 데 도움을 준다. 따라서, 이들 코팅의 가장 중요한 용도는 콘트라스트 강화 특성 및 반사 방지 특성을 제공하여 컴퓨터 모니터와 같은 디스플레이 장치의 판독성을 개선시키는 데에 있다.

스퍼터링된 금속 산화물의 반사 방지 코팅은 일반적으로 내구성이 있고 균일하다. 또한, 이들 코팅의 광학 특성이 제어 가능한데, 이것은 이들 광학 특성을 매우 바람직하게 할 수 있다. 그러나, 이들 코팅은 표면 에너지와 굴절율이 매우 높다.

스퍼터링된 금속 산화물 표면의 높은 표면 에너지는 유기 불순물(지문과 같은 원인들로부터 비롯됨)에 의해 그 표면을 오염시키는 경향이 있다. 표면 오염물의 존재는 금속 산화물 코팅의 반사 방지율(antireflectivity) 특성의 중요한 감성의 원인이 된다. 또한, 높은 굴절율 때문에, 표면 오염이 최종 사용자에게는 매우 두드러지게 보인다.

공교롭게도, 높은 표면 에너지는 환경적으로 바람직하지 못한 용매계 세정제를 사용하지 않고서는 스퍼터링된 금속 산화물 표면을 세정하기 어렵게 만든다. 또한, 표면 오염물의 제거는, 세정 공정이 잔류물을 방지하여 남길 경우 표면의 반사 방지 특성에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 따라서, 비교적 내구성이 있고 오염에 대하여 보다 내성이 있으며, 반사 방지 표면 자체보다 세정하기 보다 용이한 보호 코팅이 반사 방지 표면 상에 존재하는 것이 필요하다.

반사 방지 표면에 얼룩 방지 특성을 제공하기 위한 수많은 시도들이 있어 왔다. 이것은 반사 방지 코팅 자체에 얼룩 방지 특성을 제공하거나, 또는 얼룩 방지 코팅을 반사 방지 코팅 위로 제공함으로써 달성되고 있다. 이러한 얼룩 방지 오버 코팅은 전형적으로 저분자량 불순물이 없는 단일층 필름이다. 저분자량 또는 경량 물질은, 처리된 기재의 얼룩 방지 특성에 악영향을 미칠 수 있기 때문에 일반적으로 바람직하지 못한 것으로 알려져 있다.

일부 종래의 방법에서는 기재의 반사 방지 특성을 유지하기 위해서 제거되어야 하는 과량의 코팅 물질을 도포한다. 이러한 방법은 전형적으로 후처리 단계, 예를 들면 광택 처리 단계 또는 용매 세척 단계가 필요하다. 일반적으로, 이러한 후처리 단계는, 비용을 상승시키고, 추가 용매의 사용을 수반할 수 있으며, 반사 방지 표면을 긁어 손상을 가할 가능성을 증가시킬 수 있기 때문에 제조 공정의 측면에서 보면 바람직하지 못하다.

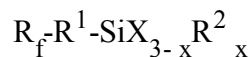
발명의 상세한 설명

발명의 개요

본 발명은 비교적 내구성이 있고 오염에 대하여 보다 내성이 있으며, 반사 방지 표면 자체보다 세정하기 보다 용이한 보호 코팅을 반사 방지 표면 상에 제공한다. 이 보호 코팅은 놀랍게도 기재의 반사 방지 특성을 유지하기 위해서 제거되어야 할 필요가 없는 과량의 코팅 물질이 흡착되는 기재의 반사 방지 표면에 공유 결합된 물질의 단일층을 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명은 한 실시양태에 있어서 반사 방지 표면을 갖고 있는 기재 및 이 기재 상에 침착된 두께가 약 100Å 미만인 얼룩 방지 코팅을 포함하는 반사 방지 물품을 제공한다. 얼룩 방지 코팅은, 하기 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물(전형적으로 용액임)을 도포함으로써 제조되는 플루오르화된 실록산을 포함한다.

화학식 I



상기 식 중, R_f 는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고, R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자 또는 작용기에 의해 치환된, 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며, R^2 는 저급 알킬기(즉, $(C_1 \sim C_4)$ 알킬기)이고, X는 할라이드, 저급 알콕시기(즉, $(C_1 \sim C_4)$ 알콕시기, 바람직하게는 메톡시기 또는 에톡시기) 또는 아실옥시기(즉, $OC(O)R^3$, 여기서 R^3 은 $(C_1 \sim C_4)$ 알킬기임)이며, x는 0 또는 1이다. X기가 알콕시기를 포함하는 경우, 하나 이상의 아실옥시기 또는 할라이드기가 존재하는 것이 바람직하다.

본 발명의 대안 실시양태는 반사 방지 표면을 갖는 기재 및 이 기재 상에 침착된 얼룩 방지 코팅을 포함하는 반사 방지 물품에 관한 것이다. 얼룩 방지 코팅은 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함한다. 상기 플루오르화된 실록산은 전술한 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물을 도포함으로써 제조된다.

본 발명의 또 다른 실시양태는 반사 방지 표면을 갖는 기재 및 이 기재 상에 침착된 얼룩 방지 코팅을 포함하는 반사 방지 물품에 관한 것으로, 여기서 얼룩 방지 코팅은 두께가 약 100Å 미만이다. 얼룩 방지 코팅은 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 유의적으로 감소시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함한다.

또한, 본 발명은 반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 물질을 도포하는 방법을 제공한다. 한 실시양태에 있어서, 이 방법은 후속 처리 공정 없이 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물로 반사 방지 표면을 처리하는 단계를 포함한다. 반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 코팅을 도포하는 또 다른 방법은 약 0.5 중량% 미만의 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물로 반사 방지 표면을 30 분 미만 동안 처리하는 단계를 필수적 단계로 하여 구성된다. 상기 플루오르화된 실란은 전술한 화학식 I로 표시된 것이다.

본 발명의 또 다른 방법에서는, 약 0.5 중량% 미만의 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물 중에 기재를 약 20 분 미만 동안 함침시키고, 이어서 그 코팅된 반사 방지 기재를 제거하는 단계를 포함하는데, 여기서 제거시 그 코팅된 기재는 실질적으로 자체 반발성을 나타낸다.

본 발명의 또 다른 방법은 전술한 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물 중에 기재를 함침시키는 단계를 포함하는데, 여기서 형성된 얼룩 방지 코팅은 두께가 약 100Å 미만이다.

본 발명의 또 다른 방법은 전술한 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물 중에 기재를 함침시키는 단계를 포함하는데, 여기서 얼룩 방지 코팅은 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함한다.

본 발명의 또 다른 방법은 후속 공정 처리 없이 약 0.5 중량% 미만의 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물 중에 기재를 약 5 분 미만 동안 함침시키는 단계를 포함한다. 형성된 반사 방지 코팅은 두께가 약 100Å 미만이고, 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층의 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함한다.

바람직한 실시양태에 관한 상세한 설명

반사 방지 코팅은 폴리메틸 메타크릴레이트, 폴리카보네이트, 폴리스티렌, 폴리염화비닐 등을 비롯하여 유리, 석영 또는 플라스틱과 같은 투명한(즉, 광 투과성) 기재 상에 침착된 물질의 1개 이상의 층을 포함할 수 있다. 가장 단순한 반사 방지 코팅은 이 코팅이 침착되는 기재의 굴절율보다 더 작은 굴절율을 갖고 있는 투명한 물질의 단일층이다. 다층 반사 방지 코팅은 기재 상에 유전 물질의 2 개 이상의 층을 포함하는데, 여기서 1 개 이상의 층은 기재의 굴절율보다 더 큰 굴절율을 갖는다. 다층 코팅은 일반적으로 열 증발 또는 스퍼터링 기법에 의해 침착된다. 이러한 다층 코팅은, 예를 들면 국제 출원 공개 WO 96/31343호(사우쓰웰 테크놀로지스 인코오포레이티드), 미국 특허 제5,091,244호(바이오나드), 제5,105,310호(덕케이), 제5,147,125호(오스틴), 제5,270,858호(덕케이), 제5,372,874호(덕케이 등), 제5,407,733호(덕케이) 및 제5,450,238호(바이오나드 등)에 개시되어 있다. 경우에 따라서 이들 다층 코팅은 반사 방지(AR) 필름 적층물로서 언급되기도 한다. 이러한 AR 필름 적층물은, 예를 들면 미네소타주 페리볼트에 소재하는 비라텍 썬 필름스 인코오포레이티드로부터 구입할 수 있다.

반사 방지 표면은 광범위하게 다양한 종래의 물질에 의해 제공될 수 있다. 반사 방지 표면은 얇은 금속 산화물 필름에 의해 제공되는 것이 바람직하고, 스퍼터 코팅된 얇은 금속 산화물 필름에 의해 제공되는 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에서, "금속 산화물"은 규소 산화물을 포함한다. 최외각 표면 상의 금속 산화물 필름은 규소 산화물(SiO_x , 전형적으로 SiO_2)을 포함하는 것이 바람직하나, 다른 적당한 물질로는 SnO_2 , TiO_2 , ZnO , Nb_2O_5 , ZnO , ZrO_2 , Ta_2O_5 , Y_2O_3 , Al_2O_3 및 ITO(인듐 주석 산화물)을 들 수 있다. 스퍼터 코팅된 금속 산화물 필름은, 이 스퍼터 코팅된 필름이 열 증발된 필름보다 밀도, 경도, 매끄러움 및 안정성이 보다 더 크기 때문에 열 증발된 필름에 비해 바람직하다. 이러한 스퍼터 코팅된 금속 산화물 필름은 비교적 다공성이며, 원자 세기 현미경에 의해 측정된 직경의 크기가 약 5 nm 내지 약 30 nm인 일군의 입자로 이루어져 있지만, 상기 필름은 그 필름의 기계적, 전기적 및 광학적 특성을 변화시킬 수 있는 물 및 가스에 대하여 충분한 불침투성을 갖는다.

본 발명은 반사 방지 표면, 특히 반사 방지 필름 적층물의 외부 표면 또는 반사 방지 필름, 바람직하게는 반사 방지 금속 산화물 필름(하나 이상의 금속 산화물을 갖고 있는 것이 바람직함), 보다 바람직하게는 스퍼터 코팅된 반사 방지 금속 산화물

물 필름(규소 산화물을 포함하는 것이 바람직함) 상의 임의의 표면에 얼룩 방지 코팅을 제공한다. 본 발명의 얼룩 방지 코팅은, 예를 들면 지문의 피지에 의해 야기되는 바와 같은 오염에 대하여 보다 내성이 있는 표면을 부여한다. 또한, 상기 얼룩 방지 코팅은, 바람직하게는 건식 닦아 내기로 또는 물로 세정하기 보다 용이한 표면을 부여한다. 또한, 상기 얼룩 방지 코팅은 다수의 세정 공정에도 견딜 수 있다. 또한, 상기 얼룩 방지 코팅은 도포하기 비교적 용이하고, 그 코팅이 도포되는 표면, 특히 필름 적층물의 반사 방지 표면의 광학 특성을 거의 또는 전혀 방해하지 않는다. 즉, 본 발명의 반사 방지 코팅은 필름 적층물의 반사율을 유의적으로 증가시키지 않는다.

본 발명의 얼룩 방지 코팅은 자체 회합된 플루오르화 실록산 필름(즉, 불소 함유 폴리오가노실록산 필름)을 포함하는데, 여기서 유기기는 다른 헤테로 원자 및/또는 작용기를 포함한다. 본 명세서에 설명된 바와 같이, "자체 회합된(self-assembled)"이라는 용어는 활성 코팅 성분이 반사 방지 기재 표면에 자발적으로 흡착된 것을 의미한다. 얼룩 방지 코팅의 전체 코팅 두께는 단일층(이것은 두께가 전형적으로 약 20Å 미만, 그리고 약 15Å 이상임)보다 더 큰 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 얼룩 방지 코팅은 두께가 약 20Å 이상인 것이 바람직하고, 두께가 약 30Å 이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 얼룩 방지 코팅은 두께가 약 100Å 미만인 것이 바람직하고, 두께가 약 50Å 미만인 것이 보다 바람직하다. 본 발명의 얼룩 방지 코팅은 전형적으로 기재의 반사 방지 표면에 공유 결합되어 있는 대략 단일층 두께의 베이스 필름을 포함한다. 이러한 단일층 베이스 필름 상에는 이 베이스 필름에 느슨하게 결합되는 비교적 저분자량의 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질(즉, 다른 헤테로 원자 및/또는 작용기를 갖고 있는 불소 함유 폴리오가노실록산 물질)로 알려진 코팅 물질이 흡착되어 있다. 이러한 올리고머계 물질은 공정 및 조건에 따라 두께를 다양하게 할 수 있고, 유기 용매를 사용하여 용이하게 세척함으로써 제거할 수 있다. 그러나, 초기 성형시 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질은 전형적으로 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 양으로 존재하는 것이 바람직하다. 따라서, 얼룩 방지 코팅의 전체 두께는 단일층 베이스 필름과 올리고머계 물질을 포함한 것이다.

본 발명의 얼룩 방지 코팅은 다양한 기법으로 투명한 기재(즉, AR 기재)의 반사 방지 표면에 도포할 수 있다. 반사 방지 표면은 헤테로 원자 또는 작용기를 지닌 유기 부위를 함유하는 불소 치환된 실란(즉, 플루오르화된 실란)을 포함하는 코팅 조성물(전형적으로, 용액임)로 처리하는 것이 바람직하다. 기재의 모든 표면 또는 한 표면만의 일부를 처리할 수 있지만, AR 기재(즉, 반사 방지 표면)의 상부 표면만을 코팅하는 것이 유리하다. 분사법, 주조법, 압연법 또는 함침법과 같은 광범위하게 다양한 처리 방법을 사용할 수 있지만, 바람직한 처리 방법은 AR 기재를 코팅 조성물 중에 함침시키는 것이다. 이 방법은 용매 방출액을 감소시키고, AR 기재의 굽힘 현상을 감소시키는 데 바람직하다. 코팅 조성물은 전형적으로 비교적 희석된 용액으로서, 플루오르화된 실란을 약 2.0 중량% 미만 함유하는 것이 바람직하고, 플루오르화된 실란을 약 0.5 중량% 미만 함유하는 것이 보다 바람직하며, 플루오르화된 실란을 약 0.3 중량% 미만 함유하는 것이 가장 바람직하다.

중요하게도, 코팅시키고자 하는 물품은 전형적으로 실온(즉, 약 20°C 내지 약 25°C)에서 비교적 짧은 시간 동안 코팅 조성물(전형적으로, 코팅 용액)과 접촉시킨다. 코팅 조성물과 비교적 짧은 시간 동안 접촉(함침법에 의해)시킨 후, 기재는 반사 방지 표면이 바람직하게는 실질적으로 자체 반발성(즉, 코팅 조성물의 유착하는 필름 또는 액적이 거의 또는 전혀 없는 완벽한 건조성)을 나타낼 정도의 속도로 회수한다. 전형적으로, 접촉 시간(즉, AR 기재가 코팅 조성물과 접촉하고 있는 총 시간)은 약 30 분 미만이다. 접촉 시간은, 약 20 분 미만인 것이 바람직하고, 약 10 분 미만인 것이 보다 바람직하며, 약 5 분 미만인 것이 가장 바람직하다. 이들 접촉 시간은 사용되는 종래의 접촉 시간보다 현저하게 더 짧아지며, 전형적으로 약 30 분 내지 약 120 분 이상이다.

중요하게도, 본 발명의 바람직한 실시양태의 경우에는 원하는 얼룩 방지 특성을 달성하거나 또는 반사 방지 특성을 회복시키기 위해 고온에서 소성시켜 코팅을 경화시키는 단계, 광택시키는 단계 또는 용매 세척시키는 단계와 같은 얼룩 방지 코팅의 후처리 공정이 실질적으로 전혀 필요하지 않다. 이와 대조적으로, 특정한 종래의 방법에서는 얼룩 방지 코팅 조성물을 도포한 후 가열 단계를 수행하여 그 코팅을 경화시키고 기계적 안정성을 부여하는 것이 종종 필요하다. 그러나, 본 발명의 특정 실시양태의 경우에는, X기가 모두 알콕시기인 화학식 I(후술됨)로 표시되는 화합물을 사용하여 얼룩 방지 코팅을 제조할 때와 같이 후속 열 처리 단계가 필요할 수 있다. 또한, 특정한 종래의 방법에서는 코팅의 반사 방지 특성에 유해한 영향을 미칠 수 있는 과량의 물질을 제거하기 위해 얼룩 방지 코팅을 도포한 후에 광택 처리 단계 또는 용매 세척 단계가 필요할 수 있다. 본 발명의 방법의 일부 용도에서는 질소 또는 건조한 공기의 유체가 약간의 과량인 코팅 조성물을 제거하는데 필요할 수 있지만, 코팅 조성물로부터 제거시 AR 기재 상에 과량 코팅 조성물의 유착하는 필름 또는 액적은 전혀 없는 것이 바람직하다. AR 기재 상에 과량의 코팅 조성물의 부재는 충분히 세정된 기재를 사용하고 코팅 조성물로부터 기재를 충분히 느린 속도(전형적으로, 약 0.1 cm/초 내지 약 2.5 cm/초의 속도, 바람직하게는 약 0.5 cm/초의 속도)로 제거함으로써 강화된다.

본 발명의 얼룩 방지 코팅은 지문 및 용매계 잉크와 같은 일반적인 유기 오염물에 의해 얼룩지는 것에 상당한 내성을 제공한다. 즉, 본 발명의 얼룩 방지 코팅은 얼룩 방지 코팅을 전혀 함유하지 않는 AR 기재의 경우보다, 예를 들면 지문에 의

해 얼룩지는 것이 훨씬 덜 하는 경향이 있다. 축적된 지문은 본 발명의 얼룩 방지 코팅로부터 건식 닦아 내기로 또는 세정제인 물로 용이하게 제거할 수 있다. 그러한 오염은 미처리된 기재로부터 용이하게 제거되지 않는데, 이러한 경우 용매계 세정제를 반드시 사용해야 한다.

얼룩 방지 특성은 미국 특허 제5,382,639호(모어 등)의 실시예 1에 개시된 바와 같이 잉크 면역 시험(ink challenge test)을 이용함으로써 입증할 수 있다. 이 시험에서 잉크는 코팅된 기재의 표면에 영구 마킹 펜으로부터 도포한다. 이 코팅은, 건조한 티슈에 의해 용이하게 세정할 수 있는 방울(beading)(즉, 불연속 라인)로서 탈습윤성(dewetting)을 형성시키거나 또는 적어도 잉크의 매우 얇은 연속적 라인을 형성시키는 것이 바람직하다. 즉, 잉크는 미량의 잔류물을 거의 또는 전혀 남기지 않고 기재의 반사 방지층에 있어 변화를 거의 또는 전혀 야기시키지 않을 정도로 건조한 티슈에 의해 용이하게 닦아 낼 수 있는 작은 불연속 액적으로서 방울을 형성한다. 이러한 잉크 면역 시험은 초기 성능의 손실이 거의 또는 전혀 없이 다수 횟수로 반복할 수 있다. 예를 들면, 잉크 면역 시험은 성능의 손상이 전혀 없이(즉, 잉크의 탈습윤성 및 방울 형성에 의해 측정되는 얼룩 방지 특성의 손상이 전혀 없이) 15 회 이상 반복할 수 있다. 이와 대조적으로, 미처리된 샘플은 영구 잉크에 대하여 수용성(受容性)을 갖는데, 이 잉크는 전형적으로 용매 보조 세정 공정에 의해서만이 제거할 수 있다.

중요하게도, 본 발명의 얼룩 방지 코팅은 AR 기재의 반사 특성에 거의 영향을 미치지 않는다. 즉, 본 발명의 얼룩 방지 코팅은 이 얼룩 방지 코팅이 코팅되는 반사 방지 물품의 반사 방지층을 실질적으로 변화시키지 않는다. 예를 들면, 본 발명의 얼룩 방지 코팅으로 샘플 표면의 일부만 코팅된 샘플 상에 코팅된 영역 및 비코팅된 영역 간의 경계는 육안으로 거의 탐지할 수 없다.

본 명세서에 사용된 표면 반사율 측정값은 제1 표면 명 반사율(%) 또는 전체 표면 명 반사율(%) (즉, 제1 표면 명 반사율과 제2 표면 명 반사율의 합)로 기재한다. 여기서, 제1 표면 명 반사율과 제2 표면 명 반사율은 이들의 통상적인 정의에 따라 사용한다. 제1 표면 반사율은 다층의 적층물로부터 생긴 간섭 패턴의 결과인 반면에, 제2 표면 반사율은 다층의 적층물이 형성되는 기재의 후면으로부터 생긴 결과이다.

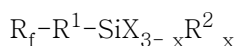
본 명세서에서 사용된 바와 같이, "명(photopic)" 반사율이라는 용어는 눈이 색상의 미세한 변화를 감지하는데 가장 민감한 파장에 대하여 표준화시킨 반사율 수치(%로 기재함)를 의미한 것이다. 이와 같이, 조명의 정상적인 수준의 경우 상이한 파장에 대한 눈의 상대적 감도는 명 시각으로서 언급된다. 이러한 감도는 550 nm에 존재하는 가시 영역 스펙트럼의 황색-녹색 영역에서 발생한다. 따라서, 명 반사율에 대한 수치는 550 nm의 파장에 대하여 표준화시킨 것이다. 이것은, 예를 들면 W.J. 스미스의 문헌 [*Mordern Optical Engineering: The Design of Optical Systems*, 맥그로우 힐 인코오포레이티드, 제2판, pp.125~128]에 설명되어 있다.

제1 표면(또는 전체) 명 반사율에 대한 % 수치가 낮을 수록, 반사 방지 표면이 거울 상을 생성시키는 경향을 더욱 줄일 수 있다. 허용 가능한 반사 방지 표면은 전체 표면 명 반사율 수치가 약 1.5% 미만의 정반사이고, 바람직하게는 약 1.0% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.5% 미만이다. 약 0.5% 이하의 정반사인 경우에는 반사된 상을 보기가 어려워진다. 약 1.5% 이상, 전형적으로 약 4.0% 이하인 제1 표면 명 반사율을 가진 반사 방지 표면은 일반적으로 광학 측정값에 대하여 낮은 품질을 갖는 것으로 알려져 있다.

전형적으로, 본 발명의 코팅된 기재의 반사율 측정값은 비코팅된 대조예에 비해 약간의 변화(즉, 실질적으로 전혀 변화하지 않음)만을 나타낸다. 처리 후 제1 표면 반사율 측정값과 처리 전 제1 표면 반사율 측정값의 차이(증가 또는 감소)는, "ISOPAR G"와 에틸 퍼플루오로부틸에테르의 2:1 혼합물 중에 용해된 플루오르화된 실란의 0.2 중량% 용액에 반사 방지 표면을 2 분 동안 실온(즉, 약 20°C 내지 약 25°C)에서 노출시킬 경우, 바람직하게는 약 0.2% 미만, 보다 바람직하게는 약 0.1% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.05% 미만이다.

전술한 바와 같이, 본 발명의 얼룩 방지 코팅은 플루오르화된 실란의 코팅 조성물을 도포함으로써 제조된다. 이 플루오르화된 실란은 헤테로 원자 또는 작용기를 지닌 유기기를 포함하는 것이 바람직하다. 플루오르화된 실란은 하기 화학식 I로 표시되는 것이 보다 바람직하다.

화학식 I



상기 식 중, R_f 는 하나 이상의 헤테로 원자(전형적으로, 산소 원자)를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고, 연결기 R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자(예, 산소, 질소 또는 황)에 의해 치환된, 약 C_2 내지 약 C_{16} (바람직하게는 약 C_3 내지 약 C_{10})의 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며, R^2 는 저급 알킬기(즉, $(C_1 \sim C_4)$ 알킬기, 바람직하게는 메틸기)이며, X는 할라이드, 저급 알콕시기(즉, $(C_1 \sim C_4)$ 알콕시기, 바람직하게는 메톡시기 또는 에톡시기) 또는 아실옥시기(예, $OC(O)R^3$, 여기서 R^3 은 $(C_1 \sim C_4)$ 알킬기임)이며, x는 0 또는 1이다. x = 0이고, X기가 알콕시기를 포함하는 경우에는 하나 이상의 아실옥시기 또는 할라이드기가 존재하는 것이 바람직하다. 각각의 X는 할라이드 또는 아실옥시인 것이 보다 바람직하다. 각각의 X는 할라이드인 것이 훨씬 더 바람직하다. 각각의 X는 클로라이드인 것이 가장 바람직하다.

퍼플루오르화된 기(R_f)는 불포화되거나 또는 포화될 수 있는 직쇄형 구조, 분지쇄형 구조 또는 고리형 구조를 포함할 수 있다. 퍼플루오로알킬기(C_nF_{2n+1})에서는, n는 약 4 내지 약 20인 것이 바람직하고, n는 약 6 내지 약 12인 것이 보다 바람직하며, n는 약 7 내지 약 10인 것이 가장 바람직하다. 2가 R^1 기는 불포화되거나 또는 포화될 수 있는 직쇄형 구조, 분지쇄형 구조 또는 고리형 구조를 포함할 수 있다. 2가 R^1 기는 헤테로 원자 또는 작용기를 함유하는 직쇄형기인 것이 바람직하다. 전형적으로, 적당한 플루오르화된 실란은 이성질체 혼합물(예, 직쇄형 퍼플루오로알킬기 및 분지쇄형 퍼플루오로알킬기를 함유한 화합물들의 혼합물)을 포함한다. 분지된 사슬을 함유하는 플루오르화된 실란의 사용은, 분지된 사슬이 분자의 패키징을 전형적으로 방해하기 때문에 코팅된 기재의 반사 방지율 또는 코팅의 얼룩 방지 특성에 유해한 영향을 미치는 일이었다는 점이 놀랍다. 또한, 상이한 n 수치를 나타내는 플루오르화된 실란의 혼합물도 사용할 수 있다.

바람직한 퍼플루오르화된 실란의 예로는 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$, $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$, $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl(OCH_3)_2$, $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_2(OC_2H_5)$, $C_8F_{17}SO_2N(Et)CH_2CH_2CH_2SiCl_3$, $C_8F_{17}SO_2N(Me)CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2Cl_2$ 및 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OAc)_3$ 을 들 수 있는데, 이에 국한되는 것은 아니다. 규소 원자 상에 3 개의 알콕시기(예, $-OCH_3$)를 함유하는 유사한 화합물을 사용할 수 있지만, 이러한 화합물은 효과적인 얼룩 방지 특성을 위한 후속 열 처리 단계를 수행하는 것이 필요하기 때문에 보다 바람직하지 못하다. 필요한 경우 상기 화합물들의 혼합물도 사용할 수 있다.

상기 화합물들 뿐만 아니라 전술한 화학식 I의 다른 화합물은 기재 표면과 반응을 수행하여, 예를 들면 공유 결합의 형성을 통해 반사 방지 표면과 강력하게 상호 작용하는 실록산 코팅을 형성시킨다. 내구성 코팅을 제조하는 경우, 플루오르화된 실록산 코팅과 반사 방지 표면 간의 그러한 상호 작용을 형성시키기 위해서는 충분한 물이 존재해야 한다. 그러한 상호 작용은 실란 말단기(예, 클로로실란)가, 예를 들어 코팅 조성물 중에 존재하거나 또는 기재 표면에 흡착되어 있는 잔류 물에 의해 가수 분해된 후, 형성된 실란올기가 반사 방지 표면 상에 축합되는 결과로서 형성되는 것으로 알려져 있다. 전형적으로, 코팅 방법을 약 30% 내지 약 50%의 상대 습도를 갖고 있는 대기 중에서 실온 하에 수행하는 경우, 내구성 코팅을 제조하기 위해서는 충분한 물이 있어야 한다.

얼룩 방지 코팅 조성물 중에 사용된 용매 시스템은 실질적으로 자체 반발성 코팅을 제공하는 하나 이상의 용매를 포함하는 것이 바람직하다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "실질적으로 자체 반발성 코팅(autophobic coating)"이라는 용어는 코팅 조성물로부터 제거 즉시 AR 기재 상의 과량 코팅 조성물의 유착하는 필름 또는 액적을 전혀 갖고 있지 않거나, 또는 예를 들면 질소 또는 건조한 공기의 유체에 의해 용이하게 제거될 수 있는 미량의 코팅 조성물만을 갖고 있는 것을 의미한다. 용매 시스템은 완전한 자체 반발성 코팅을 제공하는 시스템인 것이 보다 바람직하다. 자체 반발성 코팅은, 플루오르화된 실란이 표면과 충분히 반응하여 잔류하는 코팅 조성물을 반발시키는 비습윤성 표면을 형성할 때까지 초기에 표면을 습윤시키는 코팅 조성물의 결과로서 형성된다. 이것은 코팅시킨 후의 용매 필름을 제거하거나 또는 실질적으로 증발시킬 필요가 없으므로, 용매의 방출을 감소시킨다. 또한, 이것은 AR 기재의 반사 방지율 특성을 파괴할 수 있고 후속 처리 공정에서 제거되어야 하는 과량의 물질의 침착을 저지하거나 또는 실질적으로 감소시킨다. 전형적으로, 자체 반발성 코팅을 형성시킬 수 있는 용매 또는 용매의 혼합물은 표면 장력이 약 19 dyne/cm 이상인 것이다.

바람직한 용매(들)는 실질적으로 불활성(즉, 실질적으로 플루오르화된 실란과의 비반응성)이고, 비양성자성이며, 플루오르화된 실란을 용해시킬 수 있는 것들이다. 적당한 용매의 예로는 탄화수소, 특히 헵탄, 데칸 또는 파라핀계 용매와 같은 알칸, 플루오르화된 탄화수소, 특히 불소 치환된 알칸, 에테르, 특히 알킬 퍼플루오로알킬 에테르, 및 히드로클로로플루오로알칸과 에테르를 들 수 있지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 용매(들)는 염소 처리하지 않고 비인화성인 것이 보다 바람직하다. 이러한 용매들의 혼합물도 사용할 수 있다. 특히 바람직한 용매로는 가용화 특성, 코팅 자체 반발성 및 인화성의

우수한 균형 때문에 알칸(예, 텍사스주 베이타운에 소재하는 엑손 케미칼이 상표명 "ISOPAR G" 또는 "ISOPAR L"로 시판 중인 이소파라핀계 용매)과 알킬 퍼플루오로알킬 에테르(예, 메틸 퍼플루오로부틸 에테르 및 에틸 퍼플루오로부틸 에테르)의 혼합물을 들 수 있다.

실질적으로 자체 반발성 코팅을 생성시키는 용매 시스템이 특히 바람직하고 유리하지만, 다른 용매 시스템도 본 발명의 얼룩 방지 코팅을 제조하는데 사용할 수 있다. 예를 들면, 이소프로판올과 같은 알콜을 사용할 수 있다. 그러나, 형성된 코팅은, 예를 들어 비양성자성 용매를 사용한 것과 같은 바람직한 얼룩 방지 특성을 갖지 않을 수 있다. 또한, 형성된 코팅은 반사 방지 표면의 반사 방지 특성을 파괴할 수 있다.

또한, 소정의 용매 시스템 및 플루오르화된 실란을 함유하는 본 발명의 코팅 조성물은 HCl 스캐빈저, 촉매(예, 디부틸주석 디아세테이트) 및 취기 제거제와 같은 첨가제를 포함할 수 있는데, 단 이들 첨가제는 플루오르화된 실란과 반응하지 않아야 한다. 바람직한 HCl 스캐빈저는 리모넨 또는 피넨과 같은 치환된 올레핀계 탄화수소를 포함한다. 그러나, 일반적으로 이러한 첨가제는 이들이 코팅 조성물의 사용된 배치(batch)로부터 용매를 회수하여 재순환시키는 과정을 방해하기 때문에 바람직하지 못하다.

AR 기재는 최적합한 코팅 특성, 특히 내구성을 얻기 위한 얼룩 방지 코팅을 도포하기 전에 매우 깨끗하게 세정해야 하는 것이 바람직하다. 즉, 코팅시키고자 하는 기재의 AR 표면은 코팅 하기 전에 실질적으로 유기 오염이 없어야 한다. 코팅 하기 전에 그러한 유기 코팅 오염을 제거하는 바람직한 방법은, 필요한 경우 예비적으로 탈지시키기 위해 용매 조(bath)(예, 에탄올/클로로포름) 중에서 수행하는 초음파 세정 단계, 이어서 공기 플라즈마 또는 공기 코로나와 같은 기체상 방전 기법을 사용하여 최종적으로 세정하는 단계를 포함한다. 진술한 유리 세정 방법은 미네소타주 페어볼트에 소재하는 바라텍 틸 필름스 인코오포레이티드가 시판 중인 TDAR53/G62/NONE 및 CDAR/G62/SLAR과 같은 특정한 유형의 유리에 보다 효과적이다.

유리를 세제 및/또는 열수(약 48~67°C)로 세척하는 것과 같이 유리를 세정하는 다른 방법은 매우 깨끗한 표면, 특히 샘플에 얼룩이 전혀 없는 경우의 표면을 얻는 데 효과적일 수 있다. 세제 및/또는 열수를 사용하여 매우 깨끗하게 세정해야 하는 AR 표면으로는 비라텍 틸 필름스 인코오포레이티드가 시판 중인 PLASTAR53/POLY/NONE, CCAR/CFL/NONE, CDAR/CFL/CDAR, TDAR53/CFL/NONE, CDAR/G62/SLAR, 및 TDAR53/G62/NONE를 들 수 있다. 이러한 목적에 적합한 세제의 예로는 Alconox(미국 뉴욕주 뉴욕 소재, 알코녹스 인코오포레이티드 제품), RBS-PF 농축물(일리노이주 록포드 소재, 피어스 케미칼 인코오포레이티드 제품) 및 RBS pf(위신콘신주 밀워키 소재, 플루카 케미칼 코오포레이션 제품)를 들 수 있다. 유리를 수작업에 의해 세척할 경우, 수 중에 용해된 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%의 세제 용액이 AR 표면을 세척하는 데 충분하다. AR 샘플을 자동 유리 세척기로 세척할 경우, 세제 농도는 약 0.001 중량% 내지 약 0.2 중량%의 범위로 현저하게 감소시킬 수 있다.

코팅 조로부터 제거 즉시 허용 가능한 광학 특성 및 얼룩 방지 특성의 코팅된 기재를, 바람직하게는 후속 처리 공정(예, 가열, 광택, 방사선 처리, 또는 과량의 코팅 조성물을 제거하는 용매 세척) 없이 생성시키는데 본 발명의 바람직한 방법을 사용할 수 있다는 것은 유리한 이점이 된다. 따라서, 본 발명의 바람직한 방법은 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물로 반사 방지 표면을 처리하는 단계를 필수적 단계로 하여 구성된다. 금속 산화물 적층물의 반사 방지율 특성은 표면 오염에 매우 민감하다. 본 발명 이전의 선행 기술에서는 전형적으로 AR 기재에 얼룩 방지 처리물로서 단층 필름만을 사용하고 있다. 또한, 본 발명 이전의 선행 기술에서는 저분자량 불순물이 거의 없는 얼룩 방지 코팅만을 사용하고 있다. 일반적으로, 본 발명의 방법에 의해 제조된 바람직한 코팅은 초기에 침착된 단일층에 흡착되는 올리고머계 물질의 존재로 인해 단일층 필름보다 더 두껍다. 중요하게도, 낮은 기계적 완전성을 지닌 올리고머계 물질의 그러한 얼룩 방지 특성은, AR 기재의 광학 특성 또는 처리된 기재의 얼룩 방지 특성에 악영향을 미치지 않는다. 또한, 그 올리고머계 물질은 윤활제로서 작용하므로써 처리된 기재의 마찰 특성을 강화시킬 수 있다.

본 발명의 이점은 이하 실시예에 의해 예시된다. 그러나, 이들 실시예에서 인용되고 있는 특정한 물질 및 이들의 양 뿐만 아니라 다른 조건 및 세부 사항은 해당 기술 분야에서 광범위하게 적용할 수 있는 것으로 해석해야 하며, 본 발명을 부적절하게 제한하는 것으로 해석해서는 안된다.

실시예

실험 실시예

물질

실란 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 은 미국 특허 제5,274,159호(펠레라이트 등)의 실시예 1에 설명된 바와 같이 제조하였다. 실란 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 은 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH=CH_2$ (이것은 미국 특허 제3,442,664호(헤인)의 실시예 1에서 설명한 바와 같이 하여 얻을 수 있음)를 $HSiCl_3$ (이것은 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼 컴파니로부터 구입함)로 촉매인 Pt/디비닐테트라메틸디실록산(이것은 미국 특허 제3,814,730호(카스테트)의 실시예 10에 설명된 방법에 따라 제조함) 50~100 ppm의 존재 하에 처리함으로써 제조하였다. 트리아세톡시실란 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OAc)_3$ 은 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 을 아세트산 무수물로 처리하고, 가열하여 부산물 아세틸 클로라이드를 증류시켜 분리한 다음, 생성물을 진공 증류시킴으로써 제조하였다. 실란 $C_8F_{17}CH_2CH_2SiCl_3$ 은 플로리다주 게인스빌에 소재하는 PCR 인코포레이티드로부터 구입하였다. 실란 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 는, CH_3SiHCl_2 (이것은 위스콘신주 밀워키에 소재하는 알드리치 케미칼 컴파니로부터 구입함)을 트리클로로실란으로 대체한 것을 제외하고는, 미국 특허 제5,274,159호(펠레라이트 등)의 실시예 1에 설명된 바와 같이 제조하였다. 실란 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$ 은 미국 특허 제5,274,159호(펠레라이트 등)의 실시예 5에 설명된 바와 같이 제조하고, $C_8F_{17}SO_2N(Et)CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 은 상기 동일한 특허 '159호의 실시예 6에 설명된 바와 같이 제조하였다. 이소파라핀계 용매는 텍사스주 베이타운에 소재하는 엑손 케미칼이 상표명 "ISOPAR G" 및 "ISOPAR L"로 시판 중인 것을 구입하였다. 에틸 퍼플루오로부틸 에테르 및 메틸 퍼플루오로부틸 에테르는 미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3M이 상표명 "HFE 7200" 또는 "HFE 7100"으로 시판 중인 것을 각각 구입하였다.

반사 방지 유리 샘플은 미네소타주 패리볼트에 소재하는 비라텍 턴 필름스로부터 구입하였다. 실리콘 웨이퍼는 뉴햄프셔주 나수아에 소재하는 실리콘 센스 인코포레이티드로부터 구입한 비장치용 품질의 P형(붕소가 도핑된 것임) 웨이퍼이었다. 달리 언급하지 않는 한 기재는 코팅하기 전에 고전력에서 작동하는 Harrick PDC-3XG 플라즈마 세정기/살균기(뉴욕주 오시닝에 소재하는 해릭 사이언티픽 코오포레이션 제품)를 이용하여 플라즈마 세정하였다. 타원형 편광계 측정값은 630 nm에서 작동하는 Gaertner Model L116A 타원형 편광계(일리노이주 시카고에 소재하는 케트너 사이언티픽 코오포레이션 제품) 상에서 측정하였다.

실시예 1

상표명 "CDAR/CFL/CDAR" 및 "TDAR/CFL/NONE"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 1:1(v/v)의 에탄올:클로로포름 혼합물을 함유하는 초음파 조(bath) 중에 수 분 동안 함침시킨 후, 최종 세정 단계로 10 분 이상 동안 공기 플라즈마에 노출시킴으로써 탈지시켰다. 이어서, 상기 쿠폰은 2:1(중량/중량)의 "ISOPAR G" 이소파라핀:에틸 퍼플루오로부틸 에테르 중에 용해된 0.2 중량% $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 의 용액에 즉시 침지시켰다. 회수시, 샘플은 추가 처리 공정이 필요 없는 완전한 건조성(자체 반발성)을 나타내었다. 즉, 예를 들어 증발에 의해 제거되어야 할 필요가 있는 용매 필름이 전혀 존재하지 않았다.

열록 방지 특성은, 스탠포드 컴파니가 상표명 "SHARPIE"로 시판 중인 검정색 영구 마킹 펜으로부터 잉크를 도포함으로써 입증할 수 있었다. 이 잉크는, 미량의 잔류물을 전혀 남기지 않고 유리의 반사 방지 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 조지아주 로스웰에 소재하는 킴벌리 클락이 상표명 "KIMWIPE"로 시판 중인 건조한 티슈에 의해 닦아낼 수 있는 작은 불연속 액적으로서 방울을 형성하였다. 이 잉크 면역 시험은, 성능을 손상시키는 일이 없이 15 회 이상을 반복할 수 있었다. 이와 대조적으로, 미처리된 대조 샘플은 영구 잉크에 대하여 완전한 수용성을 나타내었다. 이러한 샘플에서, 잉크는 용매 보조 세정 단계에 의해서만 제거할 수 있었다.

육안으로 검사한 코팅된 샘플 및 비코팅된 샘플(대조 샘플)의 반사 방지 특성의 비교에서는, 차이가 거의 또는 전혀 없었다. 코팅된 기재 및 비코팅된 기재의 반사율 측정값은, 캘리포니아주 샌 디에고에 소재하는 프린스톤 어플라이드 리서치의 제품으로 검출기 인터페이스를 구비한 "EG&G ORTEC" 반사계 프로브(모델 147A)를 이용하여 얻었다. 이들 측정값은, 외부 반사 방지 표면을 위로 향하게 하여 샘플을 테이블 상에 배치함으로써 측정하였다. 측정하고자 하는 영역을 깨끗한 상태(즉, 먼지 입자, 지문 등이 전혀 없는 상태)로 유의하여 유지시켰다. 측정 기기는 광택 처리된 유리 표면과 같은 기준 규격 샘플을 사용하여 보정하였다. 유리는 캘리포니아주 아이빈에 소재하는 멜레스 그리오트가 상표명 "BK-7"로 시판 중인 것을 사용하였다.

상기 반사계 프로브는 헤드부, 헤드부 내로 유인되는 2 개의 섬유 광 케이블(출력 또는 램프 섬유와 입력 섬유) 및 샘플이 헤드부에 수직으로 배치되는 곳인 3 개의 스탠드오프(또는 포크의 날)로 이루어져 있다. 헤드부는 광원을 샘플에 집중시킨

후, 기기 내로 되돌아 오는 반사된 광선을 커플링시키는 일련의 광학 부재를 함유한다. 광선은 샘플에 10°로 입사하고 헤드부로 다시 반사된다. 반사된 광은, 샘플의 후면으로부터 반사를 차단하고 정면으로부터 반사된 광만을 통과시키는 소형 구멍을 통해 통과한다. 이어서, 이 광은 섬유 상에 집중되고, 스펙트럼이 측정되는 검출기 인터페이스로 다시 이동한다.

표 1의 샘플 1~5(모든 샘플은 전술한 바와 같이 제조함)에 대한 반사율 수치를 얻기 위해, 반사계 프로브는 샘플의 정상부에, 그리고 샘플의 외부 반사 방지 표면에 수직으로 배치하였다. 샘플로부터 반사된 광은, CCD 어레이를 이용하여 가시 영역 스펙트럼에 걸친 신호 레벨이 측정되는 기기로 다시 이동한다. 신호 레벨을 반사율 수치로 전환시키기 위해서는, 다음과 같은 알고리즘, 즉 각각의 파장에서의 신호 레벨을 기준 규격 샘플에 대한 공지된 반사율 수치(%)로 곱한 후, 이 수치를 기준 규격을 측정하는 동안 취득한 신호 레벨로 나누는 알고리즘을 이용한다.

실시예로서, 550 nm에서 BK-7 유리의 반사율은 4.25%인 것으로 알려져 있다. BK-7 유리를 측정할 경우, 검출기는 550 nm에서 800 계수를 수신하였다. 샘플 1의 비코팅된 면을 측정할 경우, 검출기는 34 계수를 수신하였다. 34 계수를 4.25%로 곱한 후, 800 계수로 나누었다. 550 nm에서의 결과는 0.18% 반사율을 나타내었다.

명 반사율(눈 반응에 그 기초를 둔 가중화된 반사율)을 측정하기 위해서는, 반드시 측정해야 하는 3 가지 유형의 자극 수치 X, Y 및 Z로 불리우는 세가지 수치가 필요하다. 이들 수치는, 조명 수치 D65와 표준화 상수에 의해 가중화된 가시 영역 스펙트럼(400~800 nm)에 걸친 반사율 수치를 합하거나 적분함으로써 계산하였다.

표 1.

샘플 번호	처리 전 제1 표면 반사율(%)	처리 후 제1 표면 반사율(%)
1	0.18	0.22
2	0.20	0.20
3	0.20	0.21
4	0.22	0.22
5	0.22	0.21

상기 표 1의 데이터는, 평균 반사율 변화(즉, 처리 전과 처리 후의 차이)가 0.04% 이하임을 보여 준다. 이러한 미소한 차이는 사람 육안으로 탐지할 수 있을 것 같지 않다. 육안으로 또는 반사계 측정 기기로 검사한 코팅된 샘플 및 비코팅된 샘플(대조 샘플)의 반사 방지율 특성의 비교에서는, 차이가 거의 또는 전혀 없었다. 따라서, 불소 화합물 필름의 침착은 유리의 반사 방지 특성에 유의적으로 영향을 미치지 않는 반면에, 잉크 면역 시험에 의해 입증된 바와 같이 얼룩 방지 특성을 개선시켰다.

실시예 2

본 실시예에서는 "ISOPAR G" 이소파라핀 또는 "ISOPAR L" 이소파라핀 중에 용해된 0.2 중량% $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 의 용액을 사용하여 실시예 1에 설명된 코팅 실험을 반복하였다. 코팅된 유리의 반사 방지율 특성의 보유성 및 실시예 1에 설명된 잉크 면역 시험으로 측정된 코팅된 유리의 얼룩 방지 특성에 관해서는 이들 각각의 용매에 대하여 실시예 1에서 얻은 것들과 동일한 결과를 얻었다.

실시예 3

상표명 "CDAR/CFL/CDAR"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 1:1(v/v)의 에탄올:클로로포름 혼합물을 함유하는 초음파 조 중에 수 분 동안 함침시킨 후, 최종 세정 단계로 10 분 이상 동안 공기 플라즈마에 노출시킴으로써 탈지시켰다. 세정된 샘플은, 2:1(중량/중량)의 "ISOPAR G" 이소파라핀:에틸 퍼플루오로부틸 에테르 중에 용해된 0.16 중량% $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 의 용액에 즉시 2 분 동안 또는 5 분 동안 침지시켰다. 회수시, 샘플은 추가 처리 공정이 필요 없는(예를 들면, 용매 필름의 증발 공정이 전혀 필요 없는) 완전한 건조성(자체 반발성)을 나타내었다. 실시예 1에서 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크로 면역 시험을 했을 때, 잉크는 미량의 잔류물을 전혀 남기지 않고 유리의 반사 방지율 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 작은 불연속 액적으로서 방울을 형성하였다.

전술한 바와 같이 제조한 코팅된 기재 및 비코팅된 기재의 반사율 측정값은 실시예 1에서 설명한 바와 같이 하여 얻었다. 코팅 전과 코팅 후에 측정된 이들 측정값의 결과는 하기 표 2에 기재하였다.

표 2.

샘플 번호	처리 전 제1 표면 반사율(%)	처리 후 제1 표면 반사율(%)
11	0.18	0.22
12	0.18	0.23
13	0.17	0.22
14	0.17	0.23
15	0.16	0.21

상기 표 2의 데이터는, 평균 반사율 변화(즉, 처리 전과 처리 후의 차이)가 0.06% 이하임을 보여 준다. 이러한 미소한 차이는 사람 육안으로 탐지할 수 있을 것 같지 않다. 육안으로 또는 반사계 측정 기기로 검사한 코팅된 샘플 및 비코팅된 샘플(대조 샘플)의 반사 방지율 특성의 비교에서는, 차이가 거의 또는 전혀 없었다. 따라서, 불소 화합물 필름의 침착은 유리의 반사 방지율 특성에 유의적으로 영향을 미치지 않는 반면에, 잉크 면역 시험에 의해 입증된 바와 같이 얼룩 방지 특성을 개선시켰다.

실시예 4

실리콘 웨이퍼의 단편은, 1:1(v/v)의 에탄올:클로로포름 혼합물을 함유하는 초음파 조 중에 수 분 동안 함침시킨 후, 최종 세정 단계로 수 분 동안 UV/오존 체임버에서 방사선으로 조사시켰다. 광학 상수(n과 k)는 타원형 편광계로 측정하였고, 샘플은 다시 UV/오존 체임버 내에 1 분 동안 방치한 다음, 2:1(중량/중량)의 "ISOPAR G" 이소파라핀:에틸 퍼플루오로부틸 에테르 중에 용해된 0.2 중량% C₇F₁₅CHOCH₂CH₂CH₂SiCl₃의 용액에 즉시 2 분, 5 분 또는 24 분 동안 침지시켰다. 회수 시, 샘플은 추가 처리 공정이 필요 없는 완전한 건조성(자체 반발성)을 나타내었다. 코팅의 두께는 2 층 모델, 코팅 전에 측정된 광학 상수(n과 k), 및 필름의 굴절율에 대한 예상 수치 1.35를 사용하여 타원형 편광계로 측정하였다. 이어서, 실리콘 웨이퍼 샘플은 메틸 퍼플루오로부틸 에테르 중에 20 분 동안 침지시키고, 필름 두께 측정을 반복하였다. 세정 전 및 세정 후의 이들 측정값은 하기 표 3에 기재하였다.

표 3.

침지 시간(분)	세정 전 필름 두께(Å)	세정 후 필름 두께(Å)
2	24.2	18.4
5	27.1	19.3
24	48.0	17.6

이들 데이터는, 본 발명의 필름이 하나의 단일층보다 현저하게 더 두껍다는 것을 보여 준다. 그러나, 용매로 세정할 경우에는, 느슨하게 결합되어 있는 올리고머계 물질을 세척하여 제거한 결과로서 침지 시간과 무관하게 대략 단일층 두께의 필름을 얻을 수 있다. 이로써 본 발명의 코팅은 기재에 공유 결합되어 있는 대략 단일층 두께의 제1층과 상기 기재에 느슨하게 결합된 올리고머계 물질의 제2층을 포함하며, 제2층의 두께는 처리 공정 조건(본 실시예에서는 침지 시간)에 따라 좌우된다.

실시예 5

3 개의 코팅 용액은, 2:1(중량/중량)의 "ISOPAR G" 이소파라핀:에틸 퍼플루오로부틸 에테르 중에서 0.2 중량% 실란을 사용하여 제조하였다. 사용된 실란은 하기 표 4에 기재하였다.

표 4.

샘플	실란
----	----

1	$C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$
2(비교)	$C_8F_{17}CH_2CH_2SiCl_3$
3	$C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)CH_2CH_2CH_2SiCl_3$

코팅 용액은, 나사식 정상부 마개가 있는 4 온스 유리병 내로 옮겨 넣고, 2 일 동안 실온으로 유지시켰다. 상기 기간이 지난 후 용액을 검사해 본 결과, 실란 1과 실란 3으로 제조한 용액은 그때까지 투명해 있는 반면에, 비교 실란 2로 제조한 용액은 현저하게 탁해졌다. 이러한 탁도는 우발적인 수분에 의한 실란의 가수 분해의 결과로서 올리고머의 침전에 기인한 것으로 알려져 있다. 일반적으로, 올리고머 침전은 그 침전된 미립자가 침지 코팅 공정 중에 반사 방지 기재 상에 흡착될 수 있기 때문에 바람직하지 않다. 이것은 코팅 자체 반발성의 손실 및 기재 반사 방지율 특성의 손실을 야기하여 추가 처리 공정이 요구되는 기재를 생성시킬 수 있다. 따라서, 실란 1과 실란 3은 비교 실란 2보다 더 안정한 코팅 조성물을 생성시킨다.

실시예 6

상표명 "CDAR/CFL/CDAR"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 1:1(v/v)의 에탄올:클로로포름 혼합물을 함유하는 초음파 조 중에 수 분 동안 함침시킨 후, 최종 세정 단계로 10 분 이상 동안 공기 플라즈마에 노출시킴으로써 탈지시켰다. 이어서, 상기 쿠폰은 2:1(중량/중량)의 "ISOPAR G" 이소과라핀:에틸 퍼플루오로부틸 에테르 중에 용해된 0.2 중량% $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OAc)_3$ 의 용액에 즉시 2 분 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 부분적 자체 반발성을 나타내었지만, 과량의 용액을 질소 유체 하에 표면으로부터 용이하게 증발시킬 수 있었다.

실시예 1에서 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크를 사용하여 면역 시험을 할 경우, 잉크는 샘플을 시각 검사하여 비코팅된 유리의 샘플과 비교했을 때 미량의 잔류물을 전혀 남기지 않고 유리의 반사 방지율 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 작은 불연속적 액적을 형성하였다.

실시예 7

상표명 "CDAR/CFL/CDAR"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 실시예 1에 설명된 바와 같이 세정하고, 공기 중에 10 분 동안 유지시킨 후, "ISOPAR G" 중에 용해된 0.3 중량% $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)Cl_2$ 의 용액에 즉시 5 분 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 완전한 자체 반발성을 나타내었다. 실시예 1에서 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크를 사용하여 면역 시험을 할 경우, 잉크는 샘플을 육안으로 검사하여 비코팅된 유리 샘플과 비교했을 때 미량의 잔류물을 전혀 남기지 않고 유리 반사 방지율 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 작은 불연속적 액적을 형성하였다.

실시예 8

상표명 "TDAR53/G62/NONE"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 증류수와 Alconox 세제(뉴욕주 뉴욕에 소재하는 알코녹스 인코오포레이티드 제품)의 희석 용액에 의해 습윤된 "KIMWIPE" 티슈로 표면을 닦아 냄으로써 세정하였다. 이어서, 이 쿠폰은 물 얼룩 형성을 피하기 위해 건조한 "KIMWIPE" 티슈로 즉시 건조시켰다. 이어서, 상기 쿠폰을 즉시 전체 에너지 밀도가 약 $28.3 J/cm^2$ 인 코로나 방전 처리하였다. 이어서, 쿠폰은 "ISOPAR G" 중에 용해된 0.3 중량% $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 의 용액에 즉시 2 분(10 개의 샘플) 또는 3 분(10 개의 샘플) 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 부분적인 자체 반발성을 나타내었지만, 과량의 용액을 질소 유체 하에 표면으로부터 용이하게 증발시킬 수 있었다.

이어서, 20 개의 샘플은 Military Specification MIL-C-48497A에 따라 내구성에 대하여 시험하였다. 요약컨대, 이 시험은 치즈 천과 2.5 파운드의 힘을 이용하여 샘플을 100회 왕복으로 문질러 닦는 공정과 연관이 있다. 버몬트주 이스트 웰링포드에 소재하는 애큐 다인, 디버스파이드 엔터프라이즈로부터 구입한 35 dyne/cm 용액의 액적을, 문질러 닦은 영역에 근접하게 배치하였다. 이 액적은 문질러 닦은 영역을 횡단하여 구르게 하였다. 상기 액적이 문질러 닦은 영역을 횡단하였을 때 그 초기 형태를 그대로 유지할 경우, 액적은 시험에 통과한 것으로 파악하였다. 20 개의 샘플 중, 19 개의 샘플은 액적의 형태가 부서지지 않았기 때문에 상기 시험을 통과하였다. 3 분 동안 코팅 조성물로 처리된 샘플 중 하나에서는, 액적이 문질러 닦은 영역을 횡단하면서 그 형태가 약간 손상되었다. 이어서, 20 개의 샘플은 문질러 닦은 영역에서 검정색 영

구 잉크를 사용하여 1~3 주기로 면역 시험하였다. 잉크는 미량의 잔량을 전혀 남기지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 작은 불연속 액적을 형성하였다. 이러한 결과는 본 발명의 얼룩 방지 코팅이 매우 큰 내구성을 갖는다는 것을 보여 준다.

다양한 이들 샘플의 반사율 측정값은, 버지니아주 레스톤에 소재하는 헌터 랩으로부터 구입한 Hunter Lab Universal V3.1 분광계를 이용하여 얻었다. 측정값은 10°옵서버와 조명 D65를 사용한 1931 CIE Chromaticity 디아그램을 이용하여 550 nm의 파장에서 측정한 전체 반사율 측정값(즉, 제1 반사 방지 표면과 제2 반사 방지 표면에 대한 반사율 측정값들의 합계)이다. 전체 반사율은 기기 매뉴얼에 구체적으로 명시된 Hunter Lab Universal V3.1 분광계 지침서에 따라 측정하였다. 반사율 수치는 하기 표 5에 기재하였다.

표 5.

침지 시간	처리 전 전체 반사율(%)	처리 후 전체 반사율(%)
2 분	0.77	0.70
2 분	0.68	0.75
3 분	0.76	0.80
3 분	0.75	0.79
3 분	0.70	0.72
3 분	0.70	0.76

상기 표 5의 데이터는, 평균 전체 반사율 변화(즉, 처리 전과 처리 후의 차이)가 0.07% 이하임을 보여 준다. 이러한 극소한 차이는 사람의 육안으로 탐지할 수 있을 것 같지는 않다. 이들 값은, 총 반사율이 이들 샘플에 대하여 반사 방지 표면을 갖고 있지 않는 제2 표면을 고려한 것이고, 좀 더 정확하게 말하자면 상기 제2 표면이 4%의 반사율을 갖는 비반사 방지 특성 유리이기 때문에, 제1 표면 반사율 측정값보다 전형적으로 더 컸다. 따라서, 비반사 방지 제2 표면을 사용한다고 해도, 불소 화합물 필름의 침착은 유리의 반사 방지율 특성에 유의적으로 영향을 미치지 않는 반면에, 잉크 면역 시험에 의해 입증된 바와 같이 얼룩 방지 특성을 개선시켰다.

실시예 9

원형 편광 적층물의 쿠폰은, 캘리포니아주 토렌스에 소재하는 폴라 비전으로부터 구입한 원형 편광 필름을 상표명 "PATRIOT"로 시판 중인 비라텍 제품의 AR 유리와 비라텍 제품의 평평한 SiO₂ 유리 사이에 폴리비닐 부티랄 접착제를 사용하여 삽입함으로써 제조하였다. 상기 쿠폰은, AR 표면을 증류수와 Alconox 세제(뉴욕주 뉴욕에 소재하는 알코녹스 인코포레이티드로부터 구입함)의 희석 용액에 의해 습윤된 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낸 다음, 증류수로 세척함으로써 세정하였다. 이어서, 상기 쿠폰은 물 얼룩의 형성을 피하기 위해 건조한 "KIMWIPE"로 즉시 건조시켰다. 약 5 분이 경과한 후, 상기 쿠폰은 "ISOPAR G" 이소파라핀 중에 용해된 0.3 중량% C₇F₁₅CH₂OCH₂CH₂CH₃SiCl₃의 용액 중에 2 분(10 개의 샘플) 동안 또는 3 분(10 개의 샘플) 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 완전한 자체 반발성을 나타내거나 또는 부분적인 자체 반발성을 나타내었지만, 과량의 용액을 질소 유체 하에 표면으로부터 용이하게 증발시킬 수 있었다.

이어서, 20 개의 샘플은 실시예 8에서 설명된 Military Specification MIL-C-48497A에 따라 내구성에 대하여 시험하였다. 20 개의 샘플 중, 19 개의 샘플은 액적의 형태가 부서지지 않았기 때문에 이 시험을 통과하였다. 2 분 동안 코팅 조성물로 처리된 샘플 중 하나는, 액적이 문질러 닦은 영역을 황단하면서 그 형태가 약간 손상되었다. 이러한 결과는, 본 발명의 얼룩 방지 코팅이 일반적으로 매우 큰 내구성을 갖는다는 것을 보여 준다.

육안으로 검사한 코팅된 샘플 및 비코팅된 샘플(대조 샘플)의 반사 방지율 특성의 비교에서는, 차이가 거의 또는 전혀 없었다. 따라서, 불소 화합물 필름의 침착은 유리의 반사 방지 특성에 유의적으로 영향을 미치지 않는 반면에, 잉크 면역 시험에 의해 입증된 바와 같이 얼룩 방지 특성을 개선시켰다.

이어서, 20 개의 샘플은 문질러 닦은 영역에서 실시예 1에 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크로 면역 시험하였다. 20 개의 샘플 중, 19 개의 샘플은 잉크가 미량의 잔류물을 전혀 남기지 않을 정도로 닦아 낼 수 있는 작은 불연속 액적을 형성하기 때문에 상기 시험에 통과하였다. 한 샘플에서는 잉크가 부분적인 탈습윤성을 나타내었다.

실시예 10

$C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_3$ 1.15 g과 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$ 2.40 g의 혼합물은, 나사식 정상부 마개가 있는 유리병에서 제조하여 5 일 동안 실온으로 유지시켰다. 형성된 혼합물을 Si-29 NMR 분광계에 의해 분석해 본 결과에 따르면, 상기 혼합물은 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl(OEt)_2$ 84 몰%, $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2SiCl_2(OEt)$ 8 몰% 및 $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$ 8 몰%로 구성되었다. 코팅 용액은 ISOPA G" 이소파라핀 중에 상기 혼합물을 0.3 중량%로 희석시키므로써 제조하였다.

상표명 "TDAR53/G62/NONE"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 실시예 1에 설명된 바와 같이 세정시킨 후, 상기 코팅 조성물 중에 2 분 동안 또는 3 분 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 완전한 자체 반발성을 나타내었다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크를 사용하여 면역 시험을 할 경우, 잉크는 샘플을 육안으로 검사하여 비코팅된 유리의 샘플과 비교했을 때 미량의 잔량을 전혀 남기지 않고 유리 반사 방지층 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 작은 불연속적 액적을 형성하였다. 또한, 잉크 면역/건식 닦아 내기 시험은 초기의 잉크 방울 형성 성능을 전혀 열화시키는 일이 없이 15 주기로 반복할 수 있었다. 상기 혼합물 대신에 "ISOPAR G" 이소파라핀 중에 용해된 0.3 중량% $C_7F_{15}CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$ 의 용액을 사용하여 상기 실험을 반복했을 때, 형성되는 처리된 유리 쿠폰은 잉크 면역 시험에서 잉크 방울 형성을 전혀 나타내지 않았다.

실시예 11

상표명 "TDAR53/G62/NONE"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리 쿠폰은, 실시예 1에 설명된 바와 같이 세정시킨 후, 2:1(중량/중량) "ISOPAR G" 이소파라핀:에틸 퍼플루오르부틸 에테르 중에 용해된 0.3 중량% $C_8F_{17}SO_2N(Et)CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 의 용액에 10 분 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 부분적으로만 자체 반발성을 나타내었고, 과량의 코팅 용액의 액적을 질소 유체 하에 제거하였다. 이어서, 샘플은 100℃의 삽입 공기 오븐에 10 분 동안 방치한 다음, 제거하여 실온으로 냉각시켰다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크를 사용하여 면역 시험을 할 경우, 잉크는 샘플을 육안으로 검사하여 비코팅된 유리의 샘플과 비교했을 때 미량의 잔류량을 전혀 남기지 않고 유리 반사 방지층 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 얇은 라인으로서 부분적인 탈습윤성을 나타내었다. 이러한 양태는 전체 14 시험 주기 동안 계속 지속되었다. 잉크 면역/건식 닦아 내기 시험의 15 주기가 지난 후, 잉크는 더 이상 방울 형성을 나타내지 않지만, 그 때까지는 건식 닦기 공정에 의해 제거할 수 있었다. 2 중량%(실란을 기준함) 디부틸주석 디아세테이트를 첨가한 동일 코팅 조성물을 사용하여 상기 실험을 반복했을 때, 동일한 결과가 얻어졌다.

실시예 12

상표명 "TDAR 53/G62/NONE"으로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 실시예 1에 설명된 바와 같이 세정시킨 후, 이소프로판올 중에 용해된 0.1 중량% $C_8F_{17}SO_2N(Et)CH_2CH_2CH_2Si(OMe)_3$ 의 용액에 즉시 침지시켰다. 샘플은 습윤된 필름을 함유하므로, 용매를 방출시킨 후 샘플은 100℃의 삽입 공기 오븐 내에 10 분 동안 방치하였다. 회수하고 실온으로 냉각시킨 후, 샘플은 실시예 1에 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크/건식 닦아 내기 사이클링을 이용하여 시험하였다. 1 주기와 2 주기는, 샘플을 육안으로 검사하여 비코팅된 유리의 샘플과 비교했을 때 미량의 잔류량을 전혀 남기지 않고 유리 반사 방지층 특성에 있어 어떠한 변화도 발생시키지 않을 정도로 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있는 불연속 액적으로서 잉크의 탈습윤성을 부여하였다. 3 주기 내지 7 주기는 잉크의 탈습윤성을 전혀 나타내지 않았지만, 잉크를 건식 닦아 내기 공정에 의해 제거할 수 있었다. 7 주기가 지난 후에는, 잉크를 건식 닦아 내기 공정에 의해 용이하게 제거할 수 없었다.

비교예 1

상표명 "CDAR/CFL/CDAR"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 실시예 1에 설명된 바와 같이 세정시킨 후, FC-7(미네소타주 세인트 폴에 소재하는 3 M 컴파니로부터 구입한 퍼플루오르화된 액체) 중에 용해된 2.5 중량% $C_8F_{17}CH_2CH_2SiCl_3$ 의 용액에 즉시(약 1 초 미만의 순간적인 시간) 침지시켰다. 샘플은 용매 필름을 지니고 있으므로, 용매가 방출되어 플루오르화된 실록산의 지나친 두께 필름을 생성시키는데, 이것은 샘플을 육안 검사하여 비코팅된 유리 샘플과 비교함으로써 입증되는 바와 같이 유리 기재의 반사 방지 특성을 파괴하였다. 본 실시예는 미국 특허 제5,328,768호(프란츠 등)에 설명된 코팅 방법과 유사한 것이다.

비교예 2

2 중량% C₈F₁₇CH₂CH₂SiCH₃의 용액은, 헥사데칸 80 중량%, 사염화탄소 12 중량% 및 클로로포름 8 중량%로 이루어진 용매 중에서 제조하였다. 상표명 "TDAR53/CFL/NONE"으로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 실시예 1에 설명된 바와 같이 세정시킨 후, 상기 용액 중에 실온 하에서 1 시간 동안 침지시켰다. 회수시, 샘플은 자체 반발성을 나타내지 않았고, 플루오르화된 실록산의 지나친 두께 필름을 나타내었는데, 이것은 샘플을 육안 검사하여 비코팅된 유리 샘플과 비교함으로써 입증되는 바와 같이 유리 기재의 반사 방지 특성을 파괴하였다. 본 실시예는 미국 특허 제5,284,707호(오가와 등)에 설명된 코팅 방법과 유사한 것이다.

비교예 3

상표명 "CDAR/CFL/CDAR"로 시판 중인 비라텍 제품의 반사 방지 유리의 쿠폰은, 1:1(v/v) 에탄올:클로로포름 혼합물을 함유하는 초음파 조 중에 수 분 동안 함침시킨 후, 최종 세정 공정으로 공기 플라즈마 중에 10 분 이상 동안 노출시킴으로써 탈지시켰다. 이 세정된 샘플은, 2:1(중량/중량) "ISOPAR G":에틸 퍼플루오르부틸 에테르 중에 용해된 0.6 중량% C₈F₁₇CH₂CH₂SiCl₃의 용액에 즉시 2 분 또는 5 분 동안 침지시켰다. 코팅 조로부터 회수시, 샘플은 부분적인 자체 반발성을 나타내었다. 과량 코팅 조성물의 액적은 질소 유체를 사용하여 제거하였다. 실시예 1에 설명된 바와 같이 검정색 영구 잉크를 사용하여 면역 시험을 할 경우, 샘플은 제1 주기에 있어서 불연속 액적보다는 오히려 라인을 형성하는 부분적인 탈습윤성만을 나타내었다. 이어서, 샘플은 건조한 "KIMWIPE" 티슈로 훔쳐 냅으로써 닦아 내었다. 후속되는 잉크 면역/건식 닦아 내기 주기 공정은 건조한 "KIMWIPE" 티슈에 의해 닦아 낼 수 있을 정도로 불연속 액적으로서 잉크의 탈습윤성을 부여하였다. 따라서, 훔쳐 내기("KIMWIPE" 티슈를 사용함) 또는 본 필름의 추가 처리 공정은 최종 성능을 얻기 위해 코팅 조로부터 제거한 후에 필요하였다.

본 명세서에 인용된 모든 특허, 특허 문헌 및 공개물의 전체 개시 내용은 본 명세서에 참고 인용한다. 그리고, 전술한 상세한 설명 및 실시예는 단지 본 발명의 이해를 명료하게 하기 위한 것으로, 본 발명을 불필요하게 한정하는 것이 아님을 이해해야 한다. 본 발명은, 특허 청구 범위에 의해 한정된 본 발명의 영역 내에 포함되는 것으로 당업자에 있어서는 명백한 변형예에 대하여 설명하고 예시하는 구체적인 상세한 설명에 의해 한정되는 것은 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

반사 방지 표면을 갖는 기재 및 이 기재 상에 침착된 얼룩 방지 코팅을 포함하는 반사 방지 물품으로서,

상기 얼룩 방지 코팅은 하기 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물을 도포함으로써 제조되는 플루오르화된 실록산을 포함하는 것이고,

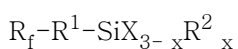
상기 물품은

두께가 약 100Å 미만인 얼룩 방지 코팅, 및

상기 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함하는 얼룩 방지 코팅

중 하나 이상을 더 포함하는 것인 반사 방지 물품:

화학식 I



상기 식 중,

R_f는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고,

R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자 또는 작용기에 의해 치환된, 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며,

R^2 는 저급 알킬기이고,

X는 할라이드, 저급 알콕시기 또는 아실옥시기이되, 단, X기가 알콕시기를 포함하는 경우, 하나 이상의 아실옥시기 또는 할라이드기가 존재하며,

x는 0 또는 1이다.

청구항 2.

반사 방지 표면을 갖는 기재 및 이 기재 상에 침착된 얼룩 방지 코팅을 포함하는 반사 방지 물품으로서,

상기 얼룩 방지 코팅은 두께가 약 100Å 미만이고, 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 유의적으로 감소시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함하는 것인 반사 방지 물품.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 반사 방지 표면은 하나 이상의 금속 산화물을 갖는 금속 산화물 필름을 포함하는 것인 반사 방지 물품.

청구항 4.

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 코팅은 각각의 X가 할라이드인 경우 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물을 도포함으로써 제조되는 것인 반사 방지 물품.

청구항 5.

제1항 또는 제2항에 있어서, 하나 이상의 X가 저급 알콕시인 경우 하나 이상의 X는 아실옥시기 또는 할라이드기인 것인 반사 방지 물품.

청구항 6.

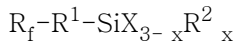
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 코팅은 R_f 가 화학식 C_nF_{2n+1} [식 중, n은 약 4 내지 약 20임]로 표시되는 퍼플루오로알킬기인 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물을 도포함으로써 제조되는 것인 반사 방지 물품.

청구항 7.

반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 코팅을 도포하는 방법으로서,

후속 처리 공정 없이 하기 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물로 상기 반사 방지 표면을 처리하는 단계를 포함하는 것인 방법:

화학식 I



상기 식 중,

R_f 는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고,

R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자 또는 작용기에 의해 치환된, 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며,

R^2 는 저급 알킬기이고,

X는 할라이드, 저급 알콕시기 또는 아실옥시기이며,

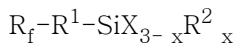
x는 0 또는 1이다.

청구항 8.

반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 코팅을 도포하는 방법으로서,

하기 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 약 0.5 중량% 미만 포함하는 코팅 조성물로 상기 반사 방지 표면을 30 분 미만 동안 처리하는 단계를 필수적 단계로 하여 구성된 것인 방법:

화학식 I



상기 식 중,

R_f 는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고,

R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자 또는 작용기에 의해 치환된, 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며,

R^2 는 저급 알킬기이고,

X는 할라이드, 저급 알콕시기 또는 아실옥시기이되, 단, X기가 알콕시기를 포함하는 경우, 하나 이상의 아실옥시기 또는 할라이드기가 존재하며,

x는 0 또는 1이다.

청구항 9.

반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 코팅을 도포하는 방법으로서,

약 0.5 중량% 미만의 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물 중에 기재를 약 20 분 미만 동안 함침시키는 단계, 이 코팅된 반사 방지 기재를 제거하는 단계를 포함하며, 이러한 제거시 상기 코팅된 기재는 실질적으로 자체 반발성 (autophobic)을 나타내는 것인 방법.

청구항 10.

하기 화학식 I로 표시되는 플루오르화된 실란을 포함하는 코팅 조성물 중에 기재를 함침시키는 단계를 포함하는, 반사 방지 표면을 갖는 기재에 얼룩 방지 코팅을 도포하는 방법으로서,

상기 방법은

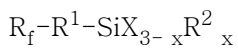
1) 상기 코팅 조성물이 플루오르화된 실란을 약 0.5 중량% 미만 포함하는 것이고, 후속 처리 공정 없이 그러한 조성물 중에 기재를 약 5분 미만 동안 함침시킴을 추가의 특징으로 포함하는 것이거나,

2) 상기 형성된 얼룩 방지 코팅의 두께가 약 100Å 미만인 특징을 추가로 포함하는 것이거나, 또는

3) 상기 얼룩 방지 코팅이 반사 방지 물품의 반사 방지 특성을 실질적으로 변화시키지 않는 양으로 올리고머계 플루오르화된 실록산 물질이 흡착되는 대략 단일층 두께의 플루오르화된 실록산 베이스 필름을 포함한다는 특징을 추가로 포함하는 것이거나, 또는

상기 1) 내지 3)에서 선택된 둘 이상의 추가의 특징을 포함하는 것인 방법:

화학식 I



상기 식 중,

R_f 는 하나 이상의 헤테로 원자를 임의로 함유하는 퍼플루오르화된 기이고,

R^1 은 하나 이상의 헤테로 원자 또는 작용기에 의해 치환된, 약 2 내지 약 16개의 탄소 원자를 갖는 2가 알킬렌기, 아릴렌기 또는 이들의 혼합물이며,

R^2 는 저급 알킬기이고,

X는 할라이드, 저급 알콕시기 또는 아실옥시기이되, 단, X기가 알콕시기를 포함하는 경우, 하나 이상의 아실옥시기 또는 할라이드기가 존재하며,

x는 0 또는 1이다.

청구항 11.

제7항 내지 제10항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 처리 단계는 실온에서 수행하는 것인 방법.

청구항 12.

삭제

청구항 13.

삭제

청구항 14.

삭제

청구항 15.

삭제

청구항 16.

삭제

청구항 17.

삭제

청구항 18.

삭제

청구항 19.

삭제

청구항 20.

삭제

청구항 21.

삭제

청구항 22.

삭제

청구항 23.

삭제

청구항 24.

삭제

청구항 25.

삭제

청구항 26.

삭제

청구항 27.

삭제

청구항 28.

삭제

청구항 29.

삭제

청구항 30.
삭제

청구항 31.
삭제

청구항 32.
삭제

청구항 33.
삭제

청구항 34.
삭제

청구항 35.
삭제

청구항 36.
삭제

청구항 37.
삭제

청구항 38.
삭제

청구항 39.
삭제