(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0132679
(43) 공개일자 2021년11월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 1/00 (2020.01) *B05D 1/02* (2006.01)
B05D 5/06 (2006.01) *B05D 7/24* (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) *B32B 7/023* (2019.01)
B32B 9/00 (2006.01) *C09D 183/04* (2006.01)
C09D 185/00 (2006.01) *C09D 7/20* (2018.01)
G02F 1/1335 (2019.01)
(52) CPC특허분류
C09D 1/00 (2013.01)
B05D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7030229
(22) 출원일자(국제) 2020년02월28일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2021년09월17일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2020/008270
(87) 국제공개번호 WO 2020/179657
국제공개일자 2020년09월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2019-037371 2019년03월01일 일본(JP)

(71) 출원인
닛산 가가쿠 가부시키가이샤
일본국 도쿄도 쥬오쿠 니혼바시 2쵸메 5반 1고
(72) 발명자
에구치 가즈키
일본 지바켕 후나바시시 스즈미쵸 488반치 6 닛산 가가쿠 가부시키가이샤 자이료가가쿠겡큐쇼 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

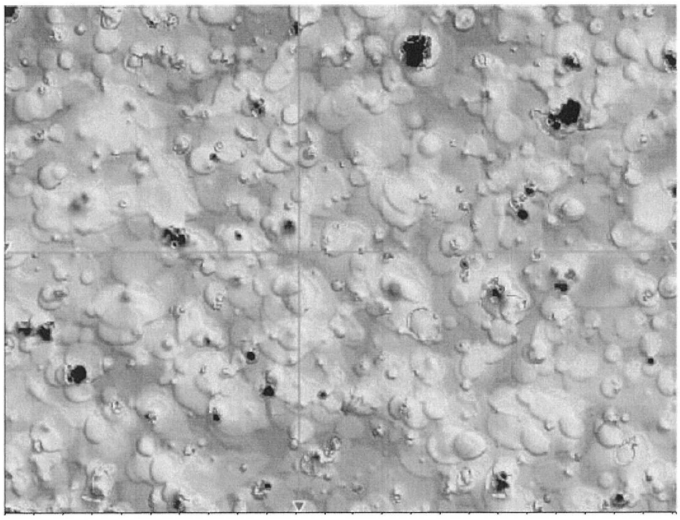
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **방현성 피막 형성용 도포액, 방현성 피막 및 그것을 갖는 적층체**

(57) 요 약

하기의 성분을 함유하는 방현성 피막 형성용 도포액. 성분 (A) : 하기 식 (I) 로 나타내는 제 1 금속 알콕시드, 그 가수분해물, 혹은 그 부분 축합물. $R^1_mM^1(OR^2)_{n-m}$ (I) 성분 (B) : 하기 식 (II) 로 나타내는 금속염 및 하기 식 (II) 중의 M^2 의 옥살산염에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 금속염. $M^2(X)_k$ (II) 용매군 (A) : 비점 160 ℃ 미만의 글리콜에테르 및 그 유도체, 혹은 케톤류에서 선택되는 적어도 1 종. 용매군 (B) : 비점 120 ℃ 이하의 알코올류에서 선택되는 적어도 1 종. 식 1 및 식 2 중의 기호의 정의는, 명세서에 기재된 바와 같다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B05D 5/06 (2013.01)
B05D 7/24 (2013.01)
B32B 27/00 (2021.01)
B32B 7/023 (2019.01)
B32B 9/00 (2021.01)
C09D 183/04 (2013.01)
C09D 185/00 (2013.01)
C09D 7/20 (2018.01)
G02F 1/1335 (2019.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기의 성분을 함유하는 방현성 피막 형성용 도포액.

성분 (A) : 하기 식 (I) 로 나타내는 제 1 금속 알콕시드, 그 가수분해물, 혹은 그 부분 축합물.

$R^1_mM^1(OR^2)_{n-m}$ (I)

(식 중, M^1 은, 규소 (Si), 티탄 (Ti), 탄탈 (Ta), 지르코늄 (Zr), 붕소 (B), 알루미늄 (Al), 마그네슘 (Mg), 주석 (Sn) 및 아연 (Zn) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상의 금속을 나타낸다. R^1 은, 수소 원자 또는 불소 원자로 치환되어도 되고, 또한, 할로겐 원자, 비닐기, 글리시독시기, 메르캅토기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 이소시아네이트기, 아미노기 또는 우레이드기로 치환되어 있어도 되고, 또한, 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다. R^2 는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, n 은, M^1 의 가수 2 ~ 5 를 나타낸다. m 은, M^1 의 가수가 2 인 경우 0 또는 1, M^1 의 가수가 3 인 경우 0 ~ 2 중 어느 것이며, M^1 의 가수가 4 인 경우 0 ~ 3 중 어느 것이며, M^1 의 가수가 5 인 경우 0 ~ 4 중 어느 것이다.)

성분 (B) : 하기 식 (II) 로 나타내는 금속염 및 하기 식 (II) 중의 M^2 의 옥살산염에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 금속염.

$M^2(X)_k$ (II)

(식 중, M^2 는, 알루미늄 (Al), 인듐 (In), 아연 (Zn), 지르코늄 (Zr), 비스무트 (Bi), 란탄 (La), 탄탈 (Ta), 이트륨 (Y) 및 세륨 (Ce) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 금속을 나타내고, X 는, 염소, 질산, 황산, 아세트산, 술팜산, 술폰산, 아세토아세트산, 아세틸아세토네이트 또는 이들의 염기성 염을 나타내고, k 는, M^2 의 가수를 나타낸다.)

용매군 (A) : 비점 160 ℃ 미만의 글리콜에테르 및 그 유도체, 혹은 케톤류에서 선택되는 적어도 1 종.

용매군 (B) : 비점 120 ℃ 이하의 알코올류에서 선택되는 적어도 1 종.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

용매군 (A) 가, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르 등의 글리콜에테르류 및 그 유도체, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류에서 선택되는 적어도 1 종인, 방현성 피막 형성용 도포액.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

용매군 (B) 가, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올, 2-메틸-2-프로판올에서 선택되는 적어도 1 종인, 방현성 피막 형성용 도포액.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

용매군 (A) 의 함유량이, 용매 전체의 5 ~ 70 질량% 인, 방현성 피막 형성용 도포액.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 식 [1] 의 M^1 이, 규소, 티탄, 지르코늄, 알루미늄, 주석인, 방현성 피막 형성용 도포액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

제 1 항의 성분 (A) 가, 실리콘알콕시드, 티탄알콕시드, 지르코늄알콕시드의 부분 축합물인, 방현성 피막 형성용 도포액.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 식 [2] 의 M^2 가, 알루미늄, 인듐, 세륨인, 방현성 피막 형성용 도포액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 기재된 방현성 피막 형성용 도포액을, 스프레이 도포에 의해 기판에 도포하는, 방현성 피막의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 방현성 피막 형성용 도포액으로부터 얻어지는, 방현성 피막.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

굴절률이 1.48 ~ 1.8 인, 방현성 피막.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 방현성 피막을 구비하는 적층체.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 적층체의 헤이즈의 면내의 표준 편차가 1 ~ 40 % 인, 적층체.

청구항 13

제 9 항 또는 제 10 항에 기재된 방현성 피막 상에, 반사 방지막을 적층시킨 적층체.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 방현성 (안티글레어 기능) 이 우수함과 함께, 유리 기판 상에 형성 가능하고, 고굴절률을 갖는 방현성 피막을 형성할 수 있는 방현성 피막 형성용 도포액, 그 도포액으로부터 얻어지는 방현성 피막 및 그것을 구비하는 적층체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 텔레비전, 퍼스널 컴퓨터, 스마트 폰 등의 각종 디바이스가 구비하는 화상 표시 장치 (액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라스마 디스플레이 등) 는, 실내 조명 (형광등 등), 태양광 등의 외광이 표시면에 비치면, 반사 이미지에 의해 화상의 시인성이 저하하는 경우가 있다.

[0003] 외광의 비침을 억제하는 방법으로서, 화상 표시 장치의 표시면에 방현 처리 (안티글레어 처리) 를 실시하는 방법이 있다. 방현 처리는, 표면에 요철을 형성하는 처리이며, 형성된 요철에 의해 외광을 확산 반사하는 효과 (방현 효과) 가 얻어진다.

[0004] 방현 처리의 방법으로서는, 유리 등의 투명 기재의 표면을 불산 등의 약제에 의해 에칭하는 처리 (특허문헌 1 참조), 표면에 요철이 있는 유기계의 방현막을 형성하는 처리 (특허문헌 2 참조) 등이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 제5839134호

(특허문헌 0002) 국제 공개 2018/070426

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 그러나, 유리 기판 표면을 약제로 에칭하는 처리에 있어서는, 약제의 위험성이 문제가 되고, 표면에 유기계의 방현막을 형성하는 처리에 있어서는, 유리 기판에 대한 도포성이나, 막 상에 추가적인 기능성 막을 형성시킬 때의 도포성, 밀착성에 문제가 생긴다.

[0007] 이상의 점으로부터, 본 발명은, 방현성 (안티글레어 기능) 이 우수함과 함께, 유리 기판 상에 형성 가능하고, 고굴절률을 갖는 방현성 피막을 형성할 수 있는 방현성 피막 형성용 도포액, 그 도포액으로부터 얻어지는 방현성 피막 및 그것을 구비하는 적층체의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 상기의 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 진행시킨 결과, 이하의 요지를 갖는 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명은, 이하의 구성 요건을 갖는다.

[0009] 1. 하기의 성분을 함유하는 방현성 피막 형성용 도포액.

[0010] 성분 (A) : 하기 식 (I) 로 나타내는 제 1 금속 알콕시드, 그 가수분해물, 혹은 그 부분 축합물.

[0011] $R^1_mM^1(OR^2)_{n-m}$ (I)

[0012] (식 중, M^1 은, 규소 (Si), 티탄 (Ti), 탄탈 (Ta), 지르코늄 (Zr), 붕소 (B), 알루미늄 (Al), 마그네슘 (Mg), 주석 (Sn) 및 아연 (Zn) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상의 금속을 나타낸다. R^1 은, 수소 원자 또는 불소 원자로 치환되어도 되고, 또한, 할로겐 원자, 비닐기, 글리시독시기, 메르캅토기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 이소시아네이트기, 아미노기 또는 우레이드기로 치환되어 있어도 되고, 또한, 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다. R^2 는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, n 은, M^1 의 가수 2 ~ 5 를 나타낸다. m 은, M^1 의 가수가 2 인 경우 0 또는 1, M^1 의 가수가 3 인 경우 0 ~ 2 중 어느 것이며, M^1 의 가수가 4 인 경우 0 ~ 3 중 어느 것이며, M^1 의 가수가 5 인 경우 0 ~ 4 중 어느 것이다.)

[0013] 성분 (B) : 하기 식 (II) 로 나타내는 금속염 및 하기 식 (II) 중의 M^2 의 옥살산염에서 선택되는 적어도 1 종을 함유하는 금속염.

[0014] $M^2(X)_k$ (II)

[0015] (식 중, M^2 는, 알루미늄 (Al), 인듐 (In), 아연 (Zn), 지르코늄 (Zr), 비스무트 (Bi), 란탄 (La), 탄탈 (Ta), 이트륨 (Y) 및 세륨 (Ce) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 금속을 나타내고, X 는, 염소, 질산, 황산, 아세트산, 술팜산, 술폰산, 아세토아세트산, 아세틸아세토네이트 또는 이들의 염기성 염을 나타내고, k 는, M^2 의 가수를 나타낸다.)

[0016] 용매군 (A) : 비점 160 ℃ 미만의 글리콜에테르 및 그 유도체, 혹은 케톤류에서 선택되는 적어도 1 종.

[0017] 용매군 (B) : 비점 120 ℃ 이하의 알코올류에서 선택되는 적어도 1 종.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액을 사용함으로써, 방현성 (안티글레어 기능) 이 우수함과 함께, 유리 기판상에 형성 가능하고, 고굴절률을 갖는 방현성 피막을 형성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1 은 실시예 2 에서 얻어진 방현성 피막 부착 기판을, 3 차원 백색 간섭 현미경 Contour GT 로 관찰한 화상이다.

도 2 는 비교예 2 에서 얻어진 방현성 피막 부착 기판을, 3 차원 백색 간섭 현미경 Contour GT 로 관찰한 화상이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액이 함유하는 각 성분에 대해, 하기에 상세히 서술한다.

[0021] <성분 (A)>

[0022] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액이 함유하는 성분 (A) 는, 하기 식 (I) 로 나타내는 제 1 금속 알콕시드, 그 가수분해물, 혹은 그 부분 축합물이다.

[0023] $R^1_mM^1(OR^2)_{n-m}$ (I)

[0024] 식 중, M^1 은, 규소 (Si), 티탄 (Ti), 탄탈 (Ta), 지르코늄 (Zr), 붕소 (B), 알루미늄 (Al), 마그네슘 (Mg), 주석 (Sn) 및 아연 (Zn) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종 이상의 금속을 나타낸다. 그 중에서도, 입수성의 용이성 및 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 규소, 티탄, 지르코늄, 알루미늄, 주석이 바람직하다.

[0025] R^1 은, 수소 원자 또는 불소 원자로 치환되어도 되고, 또한, 할로겐 원자, 비닐기, 글리시독시기, 메르캅토기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 이소시아네이트기, 아미노기 또는 우레이드기로 치환되어 있어도 되고, 또한, 헤테로 원자를 가지고 있어도 되는 탄소수 1 ~ 20 의 탄화수소기를 나타낸다. 그 중에서도, 입수성 및 안정성의 관점에서, 치환기로서, 비닐기, 메르캅토기, 메타크릴옥시기, 아크릴옥시기, 우레이드기가 바람직하고, 탄소수는 1 ~ 10 의 탄화수소기가 바람직하다.

[0026] R^2 는, 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기를 나타내고, 그 중에서도, 입수성의 용이성 및 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 탄소수 1 ~ 4 가 바람직하다.

[0027] n 은, M^1 의 가수 2 ~ 5 를 나타낸다. m 은, M^1 의 가수가 2 인 경우 0 또는 1, M^1 의 가수가 3 인 경우 0 ~ 2 중 어느 것이며, M^1 의 가수가 4 인 경우 0 ~ 3 중 어느 것이며, M^1 의 가수가 5 인 경우 0 ~ 4 중 어느 것이다.

[0028] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액이 함유하는 성분 (A) 는, 그 중에서도, 실리콘알콕시드, 티탄알콕시드 또는 지르코늄알콕시드의 부분 축합물이 바람직하다. 구체예를 들면, M^1 이, 규소 (Si), 티탄 (Ti), 탄탈 (Ta), 지르코늄 (Zr) 의 어느 것에서 선택되는 상기 식 (I) 로 나타내는 금속 알콕시드의 부분 축합물을 들 수 있다.

[0029] <성분 (B)>

[0030] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액이 함유하는 성분 (B) 는, 하기 식 (II) 로 나타내는 금속염 및 하기 식 (II) 중의 M^2 의 옥살산염에서 선택되는 적어도 1 종의 금속염을 함유한다.

[0031] $M^2(X)_k$ (II)

[0032] 식 중, M^2 는, 알루미늄 (Al), 인듐 (In), 아연 (Zn), 지르코늄 (Zr), 비스무트 (Bi), 란탄 (La), 탄탈 (Ta), 이트륨 (Y) 및 세륨 (Ce) 으로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 1 종의 금속을 나타낸다. X 는, 염소, 질산, 황산, 아세트산, 술팜산, 술폰산, 아세토아세트산, 아세틸아세토네이트 또는 이들의 염기성 염을 나타낸다. 그 중에서도, 입수성의 용이성 및 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 알루미늄, 인듐, 세륨의 질산염이 바람직하다.

[0033] k 는, M^2 의 가수를 나타낸다.

[0034] <그 밖의 성분>

[0035] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액에 있어서는, 상기한 성분 이외의 그 밖의 성분, 예를 들어, 무기 미립자, 메탈록산 올리고머, 메탈록산 폴리머, 레벨링제, 계면 활성제 등의 성분이 포함되어 있어도 된다.

[0036] 무기 미립자로서는, 실리카 미립자, 알루미나 미립자, 티타니아 미립자, 불화마그네슘 미립자 등의 미립자가 바람직하고, 이들 무기 미립자의 콜로이드 용액이 특히 바람직하다. 이 콜로이드 용액은, 무기 미립자분을 분산매에 분산시킨 것이어도 되고, 시판품의 콜로이드 용액이어도 된다.

[0037] 본 발명에 있어서는, 무기 미립자를 함유시킴으로써, 형성되는 방현성 피막의 표면 형상이나 그 밖의 기능을 부여하는 것이 가능해진다. 무기 미립자로서는, 그 평균 입자경이 0.001 ~ 0.2 ㎛ 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.001 ~ 0.1 ㎛ 이다.

[0038] 무기 미립자의 분산매로서는, 물 및 유기 용제를 들 수 있다. 콜로이드 용액으로서는, 방현성 피막 형성용 도포액의 안정성이 향상되는 관점에서, pH 또는 pKa 가 1 ~ 10 으로 조정되어 있는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 ~ 7 이다.

[0039] 콜로이드 용액의 분산매에 사용하는 유기 용제로서는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 부탄디올, 펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노프로필에테르 등의 알코올류 ; 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈 등의 아미드류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ-부티로락톤 등의 에스테르류 ; 테트라하이드로푸란, 1,4-디옥산 등의 에테르류를 들 수 있다. 이들 중에서, 알코올류 및 케톤류가 바람직하다. 이들 유기 용제는, 단독으로 또는 2 종 이상을 혼합하여 분산매로서 사용할 수 있다.

[0040] <용매군 (A)>

[0041] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액이 함유하는 용매군 (A) 는, 비점 160 ℃ 미만의 글리콜에테르 및 그 유도체, 혹은 케톤류에서 선택되는 적어도 1 종이다. 구체적으로는, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 에틸렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르 등의 글리콜에테르류 및 그 유도체, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류를 들 수 있지만, 그 중에서도, 도포 안정성의 관점에서, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜디에틸에테르, 에틸렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸이소부틸케톤이 바람직하다.

[0042] <용매군 (B)>

[0043] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액이 함유하는 용매군 (B) 는, 비점 120 ℃ 이하의 알코올류에서 선택되는 적어도 1 종이다. 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 2-메틸-1-

프로판올, 2-메틸-2-프로판올을 들 수 있지만, 그 중에서도, 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 메탄올, 에탄올, 2-프로판올, 2-부탄올, 2-메틸-1-프로판올이 바람직하다.

[0044] <그 밖의 용매>

[0045] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액에는, 도포액의 안정성 등의 관점에서, 용매군 (A) 및 (B) 이외의 용매 (이하, 그 밖의 용매라고도 칭한다) 가 필요에 따라 포함되어도 된다.

[0046] 그 밖의 용매의 예로서는, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 운데칸올, 도데칸올, 디아세톤알코올 등의 알코올류, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 프로판디올, 부탄디올, 펜탄디올, 헥산디올, 헵탄디올 등의 글리콜류, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 프로필렌글리콜디프로필에테르, 프로필렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르 등의 글리콜에테르류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 락트산에틸 등의 에스테르류, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, γ-부티로락톤, 디메틸술폭시드, 테트라메틸우레아, 헥사메틸포스포트리아미드, m-크레졸, 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 입수성 및 조성물의 저장 안정성의 관점에서, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 프로판디올, 부탄디올, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노프로필에테르, 프로필렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜디메틸에테르, 프로필렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 테트라하이드로푸란은 바람직하게 사용된다.

[0047] <방현성 피막 형성용 도포액 및 방현성 피막>

[0048] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액은, 상기 식 (I) 로 나타내는 제 1 금속 알콕시드를, 상기 식 (II) 로 나타내는 금속염 및 상기 식 (II) 중의 M^2 의 옥살산염에서 선택되는 적어도 1 종의 금속염의 존재하, 유기 용매 중에서 가수분해·축합하고, 그 후 적절히 용매를 첨가함으로써 얻어진다. 용매군 (A) 및 (B) 의 용매는, 상기 가수분해·축합 시 및 또는 그 후의 용매 첨가 공정에 있어서 첨가된다. 또 이때, 그 밖의 용매도, 필요에 따라 적절히 첨가되어도 된다.

[0049] 금속 알콕시드의 금속 원자 (M^1) 와 금속염의 금속 원자 (M^2) 의 함유 비율은, 몰비 환산으로, $0.01 \leq M^2/(M^1 + M^2) \leq 0.7$ 의 관계를 만족하는 것이 바람직하다. 이 값이 0.01 보다 작으면, 얻어지는 피막의 기계적 강도가 충분하지 않기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 0.7 을 초과하면, 유리 기판 등의 기재에 대한 금속 산화물층의 밀착성이 저하한다. 또한, 450 ℃ 이하의 저온에서 소성한 경우, 얻어지는 금속 산화물층의 내약품성이 저하하는 경향도 있다. 또한, 코팅 조성물에 포함되는 금속 알콕시드의 금속 원자가 복수종인 경우, 상기 금속 원자 (M^1) 은, 복수종의 금속 원자의 합계를 의미하고, 또 코팅 조성물에 포함되는 금속염의 금속 원자가 복수종인 경우, 상기 금속 원자 (M^2) 는, 복수종의 금속 원자의 합계를 의미한다.

[0050] 방현성 피막 형성용 도포액 중의 고형분 농도에 대해서는, 금속 알콕시드와 금속염을 금속 산화물로서 환산한 경우, 고형분으로서는 0.5 ~ 20 질량% 의 범위인 것이 바람직하다. 고형분이 20 질량% 를 초과하면, 코팅 조성물의 저장 안정성이 악화됨과 아울러, 방현성 피막의 막두께 제어가 곤란해진다. 한편, 고형분이 0.5 질량% 이하에서는, 얻어지는 방현성 피막의 두께가 얇아져, 소정의 막두께를 얻기 위해서 다수회의 도포가 필요해진다.

[0051] 방현성 피막 형성용 도포액은, 상기 식 (I) 로 나타내는 제 1 금속 알콕시드 (예를 들어, 실리콘알콕시드, 또는 티탄알콕시드) 를 상기 식 (II) 로 나타내는 금속염 및 상기 식 (II) 중의 M^2 의 옥살산염에서 선택되는 적어도 1 종의 금속염 (예를 들어, 알루미늄염) 의 존재하에 유기 용매 중에서 가수분해·축합하여 얻어지는 것이다.
실리콘알콕시드, 티탄알콕시드, 또는, 실리콘알콕시드 및 티탄알콕시드의 가수분해에 사용되는 물의 양은, 실리콘알콕시드, 티탄알콕시드, 또는, 실리콘알콕시드 및 티탄알콕시드의 총몰수에 대해, 몰비 환산으로 0.5 ~ 24 로 하는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 0.5 ~ 20 이다. 몰비 (물의 양 (몰)/(금속 알콕시드의

총몰수)) 가 0.5 이하인 경우에는, 금속 알콕시드의 가수분해가 불충분해져, 성막성을 저하시키거나, 얻어지는 방현성 피막의 강도를 저하시키거나 하므로 바람직하지 않다. 또, 몰비가 24 보다 많은 경우에는, 중축합이 계속 진행되기 때문에, 저장 안정성을 저하시키므로 바람직하지 않다. 그 밖의 금속 알콕시드를 사용하는 경우여도 동일하다.

[0052] 또한, 다른 금속 알콕시드를 사용한 경우에도, 물의 첨가량에 대해, 동일한 조건을 선택하는 것이 바람직하다.

[0053] 방현성 피막 형성용 도포액을 조제할 때의 가수분해 과정에 있어서, 공존하는 금속염 (예를 들어, 알루미늄염) 이 함수염인 경우에는, 그 함수분이 반응에 관여하기 때문에, 가수분해에 사용하는 물의 양에 대해 금속염 (예를 들어, 알루미늄염) 의 함수분을 고려할 필요가 있다.

[0054] 방현성 피막 형성용 도포액은, 금속 알콕시드를 가수분해·축합시켜 제조되는 것이며, 금속 알콕시드의 조성을 선택함으로써, 얻어지는 방현성 피막의 굴절률을 소정의 범위 내에서 조정하는 것이 가능하다. 예를 들어, 금속 알콕시드로서, 실리콘알콕시드와 티탄알콕시드를 선택한 경우, 그 혼합 비율을 조정함으로써, 후술하는 소정의 범위 내에서, 구체적으로는 1.45 ~ 2.1 의 범위 내에서, 얻어지는 방현성 피막의 굴절률을 조정하는 것이 가능하다. 본 발명의 방현성 피막을 구비하는 적층체의 반사 방지의 관점에서, 본 발명의 방현성 피막의 굴절률은 1.48 ~ 1.8 이 바람직하다.

[0055] 환언하면, 방현성 피막 형성용 도포액을 도포하여 소성한 후의 방현성 피막에 요구되는 굴절률이 결정되면, 그 굴절률에 따라, 실리콘알콕시드와 티탄알콕시드의 조성 몰비를 결정하는 것이 가능하다. 이 조성 몰비는 임의이지만, 예를 들어, 실리콘알콕시드만을 가수분해함으로써 얻어지는 방현성 피막 형성용 도포액으로부터의 방현성 피막의 굴절률은, 1.45 정도의 값이다. 그리고, 티탄알콕시드만을 가수분해하여 얻어지는 코팅 조성물로부터의 금속 산화물층의 굴절률은, 2.1 정도의 값이다. 따라서, 방현성 피막의 굴절률을 1.45 ~ 2.1 까지의 사이에서 설정하고 싶은 경우, 그 범위 내의 굴절률값에 맞춰 실리콘알콕시드와 티탄알콕시드를 소정의 비율로 사용하여 코팅 조성물을 제조하는 것이 가능하다.

[0056] 또, 다른 금속 알콕시드를 사용하는 것에 의해서도, 얻어지는 방현성 피막의 굴절률의 조정은 가능하다.

[0057] 또한, 방현성 피막의 굴절률에 대해서는, 조성 조건 이외에, 성막 조건을 선택함으로써 조정할 수도 있다. 이렇게 함으로써, 방현성 피막의 원하는 굴절률값을 실현하는 것이 가능하다.

[0058] 즉, 방현성 피막 형성용 도포액의 도막을 소성하여 방현성 피막을 제조하는 경우, 그 소성 온도에 따라, 방현성 피막의 굴절률은 변동한다. 이 경우, 소성 온도가 높아질수록, 방현성 피막의 굴절률을 높게 할 수 있다. 따라서, 소성 온도를 적당한 값으로 선택함으로써, 얻어지는 방현성 피막의 굴절률의 조정이 가능하다. 그리고, 기재 등의 내열성을 고려한 경우, 소성 온도는 100 ℃ ~ 300 ℃ 의 범위가 바람직하고, 150 ℃ ~ 250 ℃ 의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0059] 또, 방현성 피막 형성용 도포액이 티탄알콕시드를 포함하는 경우, 소성 전에 도막에 자외선 (UV) 을 조사하면, 얻어지는 방현성 피막의 굴절률이 변동한다. 구체적으로는, 자외선 조사량을 많게 할수록, 방현성 피막의 굴절률을 높게 할 수 있다. 따라서, 원하는 굴절률을 실현하기 위해 자외선 조사의 유무를 선택하는 것이 가능하다. 방현성 피막에 있어서, 조성 등의 조건 선택에 의해 원하는 굴절률이 실현될 수 있는 경우에는, 자외선 조사는 실시하지 않아도 된다. 그리고, 자외선 조사를 실시하는 경우에는, 그 조사량을 선택함으로써, 방현성 피막의 굴절률을 조정하는 것이 가능하다. 방현성 피막에 있어서, 원하는 굴절률을 얻기 위해서 자외선 조사가 필요한 경우에는, 예를 들어, 고압 수은 램프를 사용할 수 있다. 그리고, 고압 수은 램프를 사용한 경우, 365 nm 환산으로 전광 조사 1000 mJ/㎠ 이상의 조사량이 바람직하고, 3000 mJ/㎠ ~ 10000 mJ/㎠ 의 조사량이 보다 바람직하다. 또, UV 광원으로서는 특별히 지정은 없고, 다른 UV 광원을 사용할 수도 있다. 다른 광원을 사용하는 경우에는, 상기 고압 수은 램프를 사용한 경우와 동량의 적산 광량이 조사되면 된다.

[0060] 그러나, 특히 방현성 피막 형성용 도포액에 티탄알콕시드 성분을 포함하는 경우에는, 실온 보존하에서 서서히 점도가 상승한다는 성질을 갖는다. 실용상 큰 문제가 될 염려는 없지만, 방현성 피막의 두께를 정밀하게 제어하는 경우에는, 온도 등에 대한 신중한 관리가 필요해진다. 또한, 이러한 점도의 상승은, 코팅 조성물 중의 티탄알콕시드의 조성 비율이 많아짐에 따라 현저해진다. 이것은, 티탄알콕시드가 실리콘알콕시드 등에 대해 가수분해 속도가 커, 축합 반응이 빠르기 때문이라고 생각된다.

[0061] 방현성 피막 형성용 도포액이 티탄알콕시드 성분을 포함하는 경우에 있어서, 점도 변화를 적게 하기 위해서는, 예를 들어 금속염과 알코올 등의 용매하에서 혼합한 후, 실리콘알콕시드, 티탄알콕시드를 가수분해시키는 방법

을 들 수 있다. 이 방법에서는 그 후, 글리콜 혹은 그 유도체를 혼합시킴으로써, 축합물의 안정성이 향상되어, 점도 변화가 적은 방현성 피막 형성용 도포액이 얻어진다.

[0062] 이상 설명한 방현성 피막 형성용 도포액은, 도포 시, 미세한 액적으로 하여, 기재에 착액시킴으로써, 방현성을 갖는 금속 산화물 피막을 얻을 수 있다. 도포 수법으로서는, 스프레이 도포, 미스트 도포, 잉크젯 도포 등을 들 수 있고, 그 중에서도 스프레이 도포, 잉크젯 도포가 바람직하다.

[0063] <적층체>

[0064] 본 발명의 적층체는, 방현성 피막 형성용 도포액을 유리 기판을 비롯한 여러 가지 기판 상에 도포·소성하여, 방현성 피막을 형성시킴으로써 얻어진다. 이 방현성 피막 상에는, 적층체에 요구되는 기능에 대응하여, 반사 방지막 등의 여러 가지 기능성 막을 성막하는 것이 가능하다.

[0065] 여기서, 반사 방지막이란 반사율 저감의 효과를 가져와, 광의 비침에 의한 눈부심을 저감하는 것 외에, 화상 표시 장치에 사용한 경우에는, 화상 표시 장치로부터의 광의 투과율을 향상시킬 수 있어, 화상 표시 장치의 시인성을 향상시킬 수 있는 막이다.

[0066] 반사 방지막의 구성으로서는 광의 반사를 억제할 수 있는 구성이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 상기 방현성 피막보다 굴절률이 낮은 막 (이하, 저굴절률막이라고도 한다) 을 들 수 있다.

[0067] 저굴절률막을 구성하는 재료로서는, 함불소 유기기가 결합한 규소 원자를 갖는 폴리실록산을 들 수 있다.

[0068] 반사 방지막을 형성하는 방법으로서는, 상기 방현성 피막 상 또는 그 외 기능막 상에 형성된 밀착층의 표면에, 스핀 코트법, 딥 코트법, 캐스트법, 슬릿 코트법, 스프레이 코트법, 정전 분무 퇴적법 (ESD 법) 등에 의해 도포한 후 필요에 따라 가열 처리하는 방법, 또는 밀착층의 표면에 화학적 기상 증착법 (CVD 법), 스퍼터링법이나 PLD 법과 같은 물리적 기상 증착법 (PLD 법) 등을 들 수 있다.

[0069] 또한 본 발명의 적층체는, 상기 방현성 피막 상 또는 반사 방지막 상에 추가로 방오막을 적층해도 된다. 방오막이란 표면에 대한 유기물, 무기물의 부착을 억제하는 막, 또는, 표면에 유기물, 무기물이 부착된 경우에 있어서도, 닦아내기 등의 클리닝에 의해 부착물을 용이하게 제거할 수 있는 효과를 가져오는 막이다.

[0070] 방오막의 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 방오막이 함불소 유기 규소 화합물 피막으로 이루어지는 경우, 막두께로 2 ~ 20 nm 인 것이 바람직하고, 2 ~ 15 nm 인 것이 보다 바람직하고, 2 ~ 10 nm 인 것이 더욱 바람직하다. 막두께가 2 nm 이상이면, 방오층에 의해 균일하게 덮인 상태가 되어, 내스침성의 관점에서 실용에 견디는 것이 된다. 또, 막두께가 20 nm 이하이면, 방오막이 형성된 상태에서의 방현성 피막 기판의 헤이즈값 등의 광학 특성이 양호하다.

[0071] 방현성 피막 기판은, 헤이즈의 면내의 표준 편차가 1 ~ 40 % 이며, 1 ~ 30 % 인 것이 보다 바람직하다. 이 범위이면, 사용자 측으로부터 방현성 피막 부착 기판을 시인했을 때에, 균질한 방현막 처리가 되어 있는 듯이 시인할 수 있어, 미관성이 우수하다. 또, 방현막의 요철에 의한 터치감도 저해하지 않는다.

[0072] <용도>

[0073] 본 발명의 방현성 피막 기판의 용도로서는, 특별히 한정되지 않는다. 구체예로서는, 차량용 투명 부품 (헤드라이트 커버, 사이드 미러, 프론트 투명 기판, 사이드 투명 기판, 리어 투명 기판, 인스트루먼트 패널 표면 등.), 미터, 건축창, 쇼 윈도우, 디스플레이 (노트북 컴퓨터, 모니터, LCD, PDP, ELD, CRT, PDA 등), LCD 컬러 필터, 터치 패널용 기판, 픽업 렌즈, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 카메라 부품, 비디오 부품, CCD 용 커버 기판, 광파이버 단면 (端面), 프로젝터 부품, 복사기 부품, 태양전지용 투명 기판 (커버 유리 등.), 휴대전화창, 백라이트 유닛 부품 (도광판, 냉음극관 등.), 백라이트 유닛 부품 액정 휘도 향상 필름 (프리즘, 반투과 필름 등.), 액정 휘도 향상 필름, 유기 EL 발광 소자 부품, 무기 EL 발광 소자 부품, 형광체 발광 소자 부품, 광학 필터, 광학 부품의 단면, 조명 램프, 조명 기구의 커버, 증폭 레이저 광원, 반사 방지 필름, 편광 필름, 농업용 필름 등을 들 수 있다.

[0074] 실시예

[0075] 이하에 실시예를 들어, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 이하에서 사용하는 약어는 하기와 같다.

[0077] TEOS : 테트라에톡시실란

[0078] F13 : 트리데카플루오로옥틸트리메톡시실란

[0079] UPS : γ-우레이도프로필트리에톡시실란

[0080] MPMS : 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란

[0081] TTE : 테트라에톡시티탄

[0082] TIPT : 테트라이소프로폭시티탄

[0083] AN : 질산알루미늄 9 수화물

[0084] MeOH : 메탄올

[0085] EtOH : 에탄올

[0086] IPA : 이소프로판올

[0087] BCS : 부틸셀로솔브

[0088] PGME : 프로필렌글리콜모노메틸에테르

[0089] PGMEA : 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트

[0090] PG : 프로필렌글리콜

[0091] HG : 2-메틸-2,4-펜탄디올

[0092] <합성예 1>

[0093] 200 mL 용량의 플라스크 중에, AN (2.9 g), 물 (2.7 g), EtOH (50.3 g) 를 첨가하여 교반해, AN 용액을 얻었다. 그 AN 용액에, TEOS (23.1 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, TTE (8.4 g), EtOH (12.6 g) 를 첨가하고, 추가로 실온에서 30 분 교반하여, 용액 K1 을 얻었다.

[0094] <합성예 2>

[0095] 200 mL 용량의 플라스크 중에, AN (2.9 g), 물 (2.6 g), EtOH (50.6 g) 를 첨가하여 교반해, AN 용액을 얻었다. 그 AN 용액에, TEOS (21.2 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, TTE (10.0 g), EtOH (12.7 g) 를 첨가하고, 추가로 실온에서 30 분 교반해, 용액 K2 를 얻었다.

[0096] <합성예 3>

[0097] 200 mL 용량의 플라스크 중에, AN (2.8 g), 물 (2.6 g), EtOH (51.2 g) 를 첨가하여 교반해, AN 용액을 얻었다. 그 AN 용액에, TEOS (17.7 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, TTE (12.9 g), EtOH (12.8 g) 를 첨가하고, 추가로 실온에서 30 분 교반하여, 용액 K3 을 얻었다.

[0098] <합성예 4>

[0099] 200 mL 용량의 플라스크 중에, AN (2.9 g), 물 (2.7 g), EtOH (24.3 g), IPA (24.3 g) 를 첨가하여 교반해, AN 용액을 얻었다. 그 AN 용액에, TEOS 23.1 g 을 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, TIPT (10.5 g), EtOH (6.1 g), IPA (6.1 g) 를 첨가하고, 추가로 실온에서 30 분 교반하여, 용액 K4 를 얻었다.

[0100] <합성예 5>

[0101] 환류관을 구비한 200 mL 4 구 플라스크에, TEOS (34.7 g), MeOH (33.0 g) 를 첨가하여, 교반하고, 거기에 MeOH (16.4 g), 물 (15.0 g), 60 % 질산 수용액 (0.9 g) 을 첨가하고, 10 ℃ 의 빙욕 중에서 30 분 교반했다. 그 후, 3 시간 환류하고, 실온까지 방랭하여, 용액 K5 를 얻었다.

[0102] <합성예 6>

[0103] 환류관을 구비한 200 mL 4 구 플라스크에, TEOS (29.0 g), F13 (10.5 g), MeOH (27.9 g) 를 첨가하여, 교반하고, 거기에 MeOH (14.0 g), 물 (15.0 g), 옥살산 (0.8 g) 을 첨가하고, 10 ℃ 의 빙욕 중에서 30 분 교반했다. 그 후, 65 ℃ 에서 2 시간 교반하고, 그 후, UPS (1.4 g), MeOH (1.4 g) 를 첨가하고, 추가로 65 ℃ 에서 2 시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 방랭하여, 용액 K6 을 얻었다.

[0104] <합성예 7>

[0105] 200 mL 용량의 플라스크 중에, AN (2.8 g), 물 (2.5 g), EtOH (51.0 g) 를 첨가하여 교반해, AN 용액을 얻었다. 그 AN 용액에, TEOS (15.9 g), MPMS (2.1 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, TTE (12.9 g), EtOH (12.8 g) 를 첨가하고, 추가로 실온에서 30 분 교반하여, 용액 K7 을 얻었다.

[0106] <합성예 8>

[0107] 200 mL 용량의 플라스크 중에, AN (2.8 g), 물 (2.5 g), EtOH (38.3 g) 를 첨가하여 교반해, AN 용액을 얻었다. 그 AN 용액에, TEOS (16.8 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, TTE (12.9 g), EtOH (12.8 g) 를 첨가하고, 추가로 실온에서 30 분 교반했다. 그 후, UPS (1.1 g), EtOH (12.8 g) 를 첨가하고, 실온에서 30 분 교반했다. 용액 K8 을 얻었다.

[0108] <조제예 1>

[0109] K1 용액 60 g 에, PGME (10 g), EtOH (30 g) 를 첨가하여, 용액 KL1 을 얻었다.

[0110] <조제예 2 ~ 7>

[0111] K2 ~ K5, 및 K7 ~ K8 용액 (60 g) 에, PGME (30 g), EtOH (10 g) 를 첨가하여, 각각 용액 KL2 ~ KL5, KL7 ~ KL8 을 얻었다.

[0112] <조제예 8>

[0113] K1 용액 (60 g) 에, EtOH (40 g) 를 첨가하여, 용액 KM1 을 얻었다.

[0114] <조제예 9>

[0115] K1 용액 (60 g) 에, HG (10 g), BCS (10 g), IPA (20 g) 를 첨가하여, 용액 KM2 를 얻었다.

[0116] <조제예 10>

[0117] K5 용액 (60 g) 에, PGMEA (30 g), MeOH (10 g) 를 첨가하여, 용액 KM3 을 얻었다.

[0118] <조제예 11>

[0119] K6 용액 (20 g) 에, PG (5 g), MeOH (75 g) 를 첨가하여, 용액 KL6 을 얻었다.

[0120] [스프레이 도포]

[0121] 스프레이 도포를 하기에 나타내는 장치, 조건으로 실시했다.

[0122] 장치명 : 아피로스사 제조 스프레이 코터 API-240-3D

[0123] <도포 조건 I>

[0124] 노즐 높이 : 100 mm, Y 축 피치 : 5 mm, Air 압력 : 560 kPa, 약액 유량 2 cc/min, 노즐 속도 : 170 mm/sec

[0125] <도포 조건 II>

[0126] 노즐 높이 : 100 mm, Y 축 피치 : 5 mm, Air 압력 : 560 kPa, 약액 유량 2 cc/min, 노즐 속도 : 250 mm/sec

[0127] <도포 조건 III>

[0128] 노즐 높이 : 100 mm, Y 축 피치 : 7 mm, Air 압력 : 560 kPa, 약액 유량 4.9 cc/min, 노즐 속도 : 400 mm/sec

[0129] [소성 조건]

[0130] 핫 플레이트 상에서 온도 70 ℃ 에서 3 분 건조하고, 열풍 순환식 오븐으로 200 ℃ 에서 30 분 소성했다.

[0131] [토출 안정성]

[0132] 막힘없이 토출할 수 있었던 경우 ○, 도포 중간에 막힘이 일어난 경우 × 로 했다.

[0133] [HAZE, 전광선 투과율]

[0134] 기판에 소다라임 유리를 사용하고, 스프레이 도포로 도포 조건 I 혹은 II 로 제막했다. 얻어진 피막 부착 기판을 스가 시험기 (주) 사 제조 헤이즈 미터 HZ-V3 으로 HAZE 및 전광선 투과율을 측정했다.

[0135] [표면 관찰]

[0136] 기판에 소다라임 유리를 사용하고, 스프레이 도포로 도포 조건 I 혹은 II 로 제막했다. 얻어진 피막 부착 기판을 브루커 재팬 (주) 사 제조 3 차원 백색 간섭 현미경 Contour GT 로 관찰했다.

[0137] [굴절률]

[0138] 기판에 실리콘 기판 (100) 을 사용하고, 스핀 코트로 소성 후의 막두께가 100 nm 가 되도록 용액 KL2 ~ KL5, KL7 ~ KL8 및 KM2 를 제막하고, 핫 플레이트 상에서 온도 70 ℃ 에서 3 분 건조하고, 열풍 순환식 오븐으로 200 ℃ 에서 30 분 소성했다. 얻어진 피막 부착 기판을 사용하여, 엘립소미터 (미조지리 광학 공업소사 제조, DVA-FLVW) 로 파장 633 nm 에 있어서의 굴절률을 측정했다.

표 1

[0139]

	용액	도포 조건	토출 안정성	ＨＡＺＥ	전광선 투과율 (%)	굴절률
실시예 1	ＫＬ１	Ⅰ	○	２９	８９	１．５７
실시예 2	ＫＬ１	ＩＩ	○	１８	９０	１．５７
실시예 3	ＫＬ２	Ⅰ	○	２８	８９	１．５７
실시예 4	ＫＬ２	ＩＩ	○	１６	８９	１．５７
실시예 5	ＫＬ３	ＩＩ	○	１５	８９	１．６０
실시예 6	ＫＬ４	ＩＩ	○	１６	８８	１．６６
실시예 7	ＫＬ５	ＩＩ	○	１６	８９	１．５７
실시예 11	ＫＬ７	ＩＩ	○	１５	８９	１．６４
실시예 12	ＫＬ８	ＩＩ	○	１４	８８	１．６５
비교예 1	ＫＭ１	ＩＩ	×	－	－	－
비교예 2	ＫＭ２	ＩＩ	○	０	９１	１．５５

[0140] 표 1 에 나타내는 바와 같이, 실시예 1 ~ 7, 및 11 ~ 12 에서는, 토출 안정성이 유지되고 있다. 또, HAZE 값이 상승하여 있고, 간섭 현미경 화상으로부터도 표면에 요철 형상이 관찰되었다. 이상의 점에서 방현성 피막이 형성된 것이 시사된다.

[0141] 비교예 1 에서는 용매 (A) 성분이 포함되어 있지 않기 때문에, 토출 안정성이 부족하고, 노즐에 막힘이 발생하여, 성막이 곤란했다. 또, 비교예 2 에 대해서는, 150 ℃ 이상의 용매를 포함하고 있기 때문에, HAZE 가 상승하지 않고, 또한 간섭 현미경 화상에서도 표면은 평탄한 것이 관찰되고, 방현성은 발현하지 않았다.

[0142] [LR 제막]

[0143] KL2 ~ KL4 및 KM3 을 유리 기판 상에, 스프레이 도포로 도포 조건 II 로 제막하여, 방현성 피막 부착 기판을 제작했다.

[0144] 또, KM3 을 사용하여 굴절률 측정을 실시한 바, 굴절률은 1.43 이었다. 또한, KM3 을 사용하여 제막한 기판의 HAZE 는 10 이었다.

[0145] 상기 방현성 피막 부착 기판 상에 반사 방지층으로서 KL6 을 스프레이 도포로 도포 조건 III 으로 제막했다.

[0146] [반사율]

[0147] 제작한 기판을 사용하여, (주) 시마즈 제작소사 제조 자외 가시 근적외 분광 광도계 UV-3600 으로, 광의 입사각 5° 에서의 파장 380 nm 내지 800 nm 의 범위에서의 반사율을 측정하고, 얻어진 분광 반사율 곡선으로부터, JISR 3106 에 따라, 평균 시감 반사율을 구했다.

표 2

[0148]

	용액	평균 시감 반사율 (%)	
		반사 방지층 없음	반사 방지층 있음
실시예 8	KL 2	6.4	5.1
실시예 9	KL 3	6.7	5.2
실시예 10	KL 4	7.2	5.2
비교예 3	KM 3	6.6	6.1

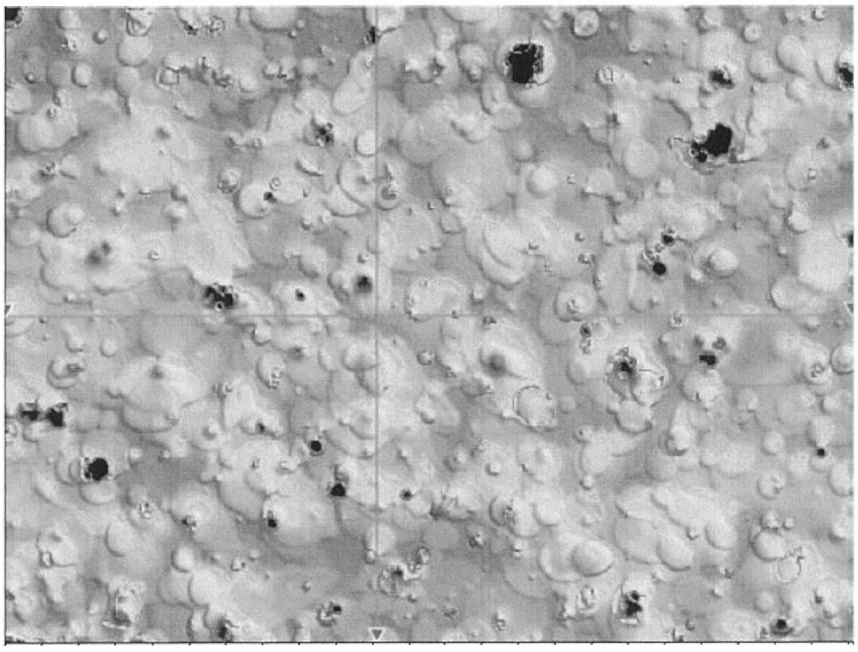
[0149] 실시예 8 ~ 10 에 대해서는, 반사 방지층을 형성함으로써, 표면 반사가 억제되고 있었다. 비교예 3 에 대해서는, 방현성은 발현할 수 있지만, 굴절률이 낮으므로, 반사 방지층을 형성해도 반사 억제의 효과가 거의 발현하지 않았다.

[0150] 산업상 이용가능성

[0151] 본 발명의 방현성 피막 형성용 도포액을 사용함으로써, 방현성 (안티글레어 기능) 이 우수함과 함께, 유리 기판상에 형성 가능하고, 고굴절률을 갖는 방현성 피막 및 그것을 구비하는 적층체의 제공이 가능해진다. 이로써, 텔레비전, 퍼스널 컴퓨터, 스마트 폰 등의 각종 디바이스가 구비하는 화상 표시 장치 (액정 디스플레이, 유기 EL 디스플레이, 플라스마 디스플레이 등) 의 표시 품위의 향상에 공헌할 수 있다.

도면

도면1



도면2

