



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0076660
(43) 공개일자 2017년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B32B 7/06 (2006.01) B32B 17/06 (2006.01)
C09D 5/16 (2006.01) G02B 1/14 (2014.01)
(52) CPC특허분류
B32B 7/06 (2013.01)
B32B 17/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-7009851
(22) 출원일자(국제) 2015년10월27일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년04월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/080188
(87) 국제공개번호 WO 2016/068112
국제공개일자 2016년05월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2014-221759 2014년10월30일 일본(JP)

(71) 출원인
아사히 가라스 가부시키키가이샤
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
(72) 발명자
후지이 겐스케
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
미야무라 마사오
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
하시모토 교헤이
일본 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1초메 5방 1고
아사히 가라스 가부시키키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

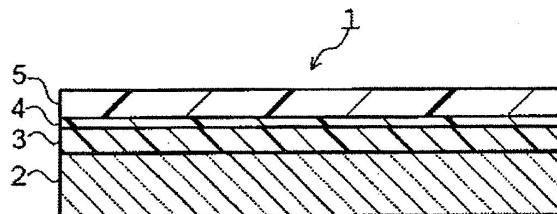
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 방오막 형성 기체

(57) 요약

투명 기체의 주면에, 방오막과, 점착층과, 보호 필름을 차례로 구비하고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거하여 사용되는 방오막 형성 기체로서, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께가 10 nm ~ 50 nm 이고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께가 3 nm ~ 30 nm 인 방오막 형성 기체.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09D 5/1675 (2013.01)

G02B 1/14 (2015.01)

G02B 1/18 (2015.01)

B32B 2307/714 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

투명 기체의 주면에, 방오막과, 점착층과, 보호 필름을 차례로 구비하고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거하여 사용되는 방오막 형성 기체로서,

상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께가 10 nm ~ 50 nm 이고,

상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께가 3 nm ~ 30 nm 인 것을 특징으로 하는 방오막 형성 기체.

청구항 2

투명 기체의 주면에, 방오막과, 점착층과, 보호 필름을 차례로 구비하고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거하여 사용되는 방오막 형성 기체로서,

상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께가 3 nm ~ 30 nm 이고,

$\{(\text{상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께}) - (\text{상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께})\} \times 100 / (\text{상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께}) (\%)$ 에서 주어지는 변화율이 10 ~ 60 % 인 것을 특징으로 하는 방오막 형성 기체.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 점착층의, 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 이, 0.02 N/25 mm ~ 0.4 N/25 mm 인, 방오막 형성 기체.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 기체가 유리 기체인, 방오막 형성 기체.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 기체와 상기 방오막 사이에, 반사 방지막을 추가로 구비하는, 방오막 형성 기체.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 투명 기체의 주면이 요철 형상을 갖는, 방오막 형성 기체.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방오막이, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물로부터 형성되는, 방오막 형성 기체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 방오막 형성 기체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스마트 폰, 태블릿 PC, 카 내비게이션 장치 등에 사용되는 터치 패널은, 사용시에 사람의 손가락이 닿기 때문에, 지문, 피지, 땀 등에 의한 오염물이 부착되기 쉽다. 그리고, 이들 오염물은 부착되면 잘 떨어지지 않고, 오염물이 부착된 부분과 그렇지 않은 부분의 차이는 광의 산란이나 반사의 차이로 인해서 두드러진다. 그 때문에, 이들 오염물을 부착한 터치 패널은 시인성이나 미관을 저해한다는 문제가 있었다. 또한, 디스플레이 유리, 광학 소자, 위생 기기 등에 있어서도 동일한 문제가 지적되고 있었다.

[0003] 이와 같은 문제를 해소하기 위해서, 이들 부품이나 기기에 있어서의 사람의 손가락이 닿는 부분에, 함불소 가수 분해성 규소 화합물로 이루어지는 방오막을 형성한 기체를 사용하는 방법이 알려져 있다. 기체 상에 형성된 방오막에는, 오염물이 부착되는 것을 억제하기 위해서 높은 발수성 및 발유성이 요구됨과 함께, 부착된 오염의 불식에 대한 내마모성이 요구되고 있다.

[0004] 상기 발수성 및 발유성을 갖는 방오막으로서, 예를 들어 특허문헌 1 에는, 플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머 변성 실란과 플루오로옥시알킬렌기 함유 폴리머의 9 : 1 의 혼합물을 사용하여 형성된 경화 피막, 및 경화 피막 형성 유리 기체가 개시되어 있다. 또, 특허문헌 2 에는, 특정 조성으로 이루어지는 함불소 드라이 코팅제용 희석제로 희석한 함불소 드라이 코팅제를 드라이 코팅하여 이루어지는 방오막 형성 유리 기체가 개시되어 있다.

[0005] 상기와 같은 방오막 형성 유리 기체를 제조 후, 반송할 때, 방오막 형성 유리 기체의 손상을 방지하기 위해서, 유리 기체에 형성된 방오막의 표면에, 점착층을 개재하여 보호 필름을 설치하는 것이 행해지고 있다. 점착층 및 보호 필름은 방오막 형성 유리 기체가 제품에 사용될 때 제거된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-136833호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-244470호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 종래의 방오막 형성 유리 기체에서는, 점착층 및 보호 필름을 제거할 때, 점착층과 함께 방오막의 일부가 유리 기체로부터 박리되어, 방오막 형성 유리 기체의 발수성 및 발유성 등의 방오성이나, 내마모성이 저하되는 경우가 있었다.

[0008] 본 발명은, 점착층 및 보호 필름을 제거한 후의 방오성 및 내마모성이 우수한, 방오막 형성 기체의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 방오막 형성 기체는, 투명 기체의 주면에, 방오막과, 점착층과, 보호 필름을 차례로 구비하고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거하여 사용되는 방오막 형성 기체로서, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께가 10 nm ~ 50 nm 이고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께가 3 nm ~ 30 nm 이다.

[0010] 또, 본 발명의 방오막 형성 기체는, 투명 기체의 주면에, 방오막과, 점착층과, 보호 필름을 차례로 구비하고, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거하여 사용되는 방오막 형성 기체로서, 상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께가 3 nm ~ 30 nm 이고, $\{(상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께) - (상기 점착층 및 상기 보호 필름을 제거한 후의 상기 방오막의 광학 막두께)\} \times 100 / (상기 점착층 및 상기 보호 필름을 구비하는 상태에서의 상기 방오막의 광학 막두께) (\%)$ 에서 주어지는 변화율이 10 ~ 60 % 이다.

발명의 효과

[0011] 점착층 및 보호 필름을 제거한 후의 방오성 및 내마모성이 우수한 방오막 형성 기체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1 은, 본 발명의 방오막 형성 기체 (1) 의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다.

도 2 는, 점착층 및 보호 필름을 제거한 후의 방오막을 나타내는 단면도이다.

도 3 은, 본 발명의 방오막 형성 기체 (1) 의 제조 방법의 일 실시형태에 사용 가능한 장치를 모식적으로 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명한다. 본 발명은 하기의 실시형태에 한정되는 경우는 없다. 본 발명의 범위를 일탈하지 않고, 하기의 실시형태에 여러 가지의 변형 및 치환을 추가할 수 있다.

[0014] [방오막 형성 기체 (1)]

[0015] 도 1 은, 본 발명의 방오막 형성 기체 (1) 의 일 실시형태를 나타내는 단면도이다. 실시형태의 방오막 형성 기체 (1) (방오체라고도 한다) 는, 투명 기체 (2), 및 투명 기체 (2) 의 주면에 형성된 방오막 (3) 을 구비한다. 또한, 방오막 형성 기체 (1) 는, 방오막 (3) 의 표면에 제거 가능하게 설치된 점착층 (4), 및 점착층 (4) 의 표면에 제거 가능하게 설치된 보호 필름 (5) 을 구비한다. 그리고, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 구비하는 상태에서의 방오막 (3) 의 광학 막두께, 바꾸어 말하면, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거하기 전의 방오막 (3) 의 광학 막두께는 10 nm ~ 50 nm 이다.

[0016] 방오막 형성 기체 (1) 는 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거하여 사용된다. 도 2 는, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 를 나타내는 단면도이다. 도 2 에 있어서, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께는 3 nm ~ 30 nm 이다. 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거하기 전의 방오막 (3) 의 광학 막두께에 비해서, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께는 작다.

[0017] 또한, 방오막 형성 기체 (1) 에 있어서, 방오막 (3), 점착층 (4), 보호 필름 (5), 및 후술하는 반사 방지막은, 투명 기체 (2) 의 적어도 일방의 주면에 형성되어 있으면 되고, 필요에 따라서, 투명 기체 (2) 의 양 주면에 형성되어도 된다.

[0018] 방오막 (3) 은, 예를 들어, 함불소 가수분해성 규소 화합물이 투명 기체 (2) 의 주면에서 아래와 같이 가수분해 축합 반응하여 형성되는 것으로서, 발수성이나 발유성 등의 방오성을 갖는다. 본 명세서에 있어서, 함불소 가수분해성 규소 화합물이란, 규소 원자에 가수분해 가능한 기 또는 원자가 결합된 가수분해성 실릴기를 갖고, 추가로 그 규소 원자에 결합된 함불소 유기기를 갖는 화합물을 말한다. 또, 규소 원자에 결합되어, 가수분해성 실릴기를 구성하는 가수분해 가능한 기 또는 원자는 가수분해성기라고 한다.

[0019] 즉, 함불소 가수분해성 규소 화합물의 가수분해성 실릴기가, 가수분해에 의해서 실란올기가 되고, 나아가로 실란올기가 함불소 가수분해성 규소 화합물 사이에서 탈수 축합하여 $-Si-O-Si-$ 로 나타내는 실록산 결합을 생성함으로써, 방오막 (3) 이 형성된다. 실록산 결합을 구성하는 규소 원자에 결합되어 있는 함불소 유기기의 대부분은, 함불소 가수분해성 규소 화합물과 투명 기체 (2) 와의 친화성에 의해서, 방오막 (3) 의 표면 부근에 존재한다. 그 때문에, 이 함불소 유기기의 작용에 의해서, 방오막 (3) 의 표면에 발수성이나 발유성이 발현한다. 또, 예를 들어, 투명 기체 (2) 로서 유리 기체를 사용할 경우, 가수분해에 의해서 생성되는 함불소 가수분해성 규소 화합물의 실란올기는, 투명 기체 (2) 의 표면에 존재하고 있는 수산기와 탈수 축합 반응하고, 방오막 (3) 은 실록산 결합을 개재하여 투명 기체 (2) 상에 형성한다.

[0020] 그리고, 이와 같이 하여 형성된 방오막 (3) 상에는, 방오막 (3) 을 보호할 목적에서, 점착층 (4) 을 개재하여 보호 필름 (5) 이 설치된다. 방오막 형성 기체 (1) 가 사용될 때에는, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 이 제거된다. 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 이 제거될 때, 방오막 (3) 의 표면의 일부를 구성하고 있는 함불소 가수분해성 규소 화합물이 점착층 (4) 과 함께 방오막 (3) 으로부터 제거되는 것을 피할 수 없다.

[0021] 그래서, 형성시의 방오막 (3) 의 광학 막두께, 바꾸어 말하면, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거하기 전의

방오막 (3) 의 광학 막두께가 10 nm ~ 50 nm 가 되도록 방오막 (3) 을 형성한다. 이와 같은 광학 막두께를 갖는 방오막 (3) 의 표면에 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 설치하고, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거했을 때, 방오막 (3) 의 표면 근방을 구성하여 투명 기체 (2) 와 점착되어 있지 않는 함불소 가수분해성 규소 화합물이 점착층 (4) 에 부착되어 제거된다. 방오막 (3) 을 구성하고 있는 함불소 가수분해성 규소 화합물의 일부가 제거되는 결과, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께는 3 nm ~ 30 nm 가 된다.

[0022] 종래, 점착층 및 보호 필름을 제거하기 전의 방오막의 광학 막두께는, 사용시에, 바꾸어 말하면, 점착층 및 보호 필름을 제거한 후의 방오막의 최적 막두께로 설정되어 있었다. 요컨대, 점착층 및 보호 필름을 제거하기 전의 방오막의 광학 막두께가 최적 막두께였다. 그리고, 방오막의 표면을 구성하고 있는 함불소 가수분해성 규소 화합물은 점착층과 함께 투명 기체로부터 제거되기 때문에, 점착층 및 보호 필름을 제거한 후의 방오막의 광학 막두께는 최적 막두께보다 작아, 방오막의 방오성이나 내마모성이 열화되는 경우가 있었다. 이에 비해서, 본 실시 형태의 방오막 형성 기체 (1) 를 구성하는 방오막 (3) 은, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께가 최적이 되도록 설정하고 있다. 요컨대, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께가 최적 막두께이다. 그리고, 방오막 (3) 을 구성하고 있는 함불소 가수분해성 규소 화합물의 일부가 점착층 (4) 과 함께 제거되어도, 방오막 (3a) 의 광학 막두께는 최적이기 때문에, 방오막 (3a) 은 양호한 방오성이나 내마모성을 유지할 수 있다.

[0023] 이하, 실시형태의 방오막 형성 기체 (1) 를 구성하는 각 요소에 대해서 설명한다.

[0024] (투명 기체)

[0025] 방오막 형성기체 (1) 를 구성하는 투명 기체 (2) 는, 일반적으로 방오막 (3) 에 의한 방오성의 부여가 요구되는 투명한 재료로 이루어지는 것이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 유리, 수지, 또는 그것들의 조합 (복합 재료, 적층 재료 등) 으로 이루어지는 것이 바람직하다. 또, 투명 기체 (2) 의 형태에 대해서도 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 강성을 갖는 판상, 유연성을 갖는 필름상 등으로 할 수 있다.

[0026] 투명 기체 (2) 로서 사용되는 수지 기체로는, 예를 들어 폴리메틸메타크릴레이트 등의 아크릴계 수지 기체, 비스페놀 A 의 카보네이트 등의 방향족 폴리카보네이트계 수지 기체, 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 방향족 폴리에스테르계 수지 기체 등을 들 수 있다.

[0027] 또, 필름상의 투명 기체 (2) 로서 사용되는 고분자 필름으로는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 필름, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 필름, 폴리염화비닐 필름, 아크릴 수지계의 필름, 폴리에테르술폰 필름, 폴리아릴레이트 필름, 폴리카보네이트 필름 등을 들 수 있다.

[0028] 또, 투명 기체 (2) 로서 사용되는 유리 기체로는, 일례로서 이산화규소를 주성분으로 하는 일반적인 유리, 예를 들어 소다 라임 실리케이트 유리, 알루미늄실리케이트 유리, 붕규산 유리, 무알칼리 유리, 석영 유리 등으로 이루어지는 유리 기체를 들 수 있다.

[0029] 투명 기체 (2) 의 재료로서 유리를 사용할 경우, 유리의 조성은, 성형이나, 화학 강화 처리에 의한 강화가 가능한 조성인 것이 바람직하고, 나트륨을 함유하고 있는 것이 바람직하다. 이와 같은 유리로서, 예를 들어, 알루미늄실리케이트 유리, 소다 라임 실리케이트 유리, 붕규산 유리, 납 유리, 알칼리바륨 유리, 알루미늄붕규산 유리 등이 바람직하다.

[0030] 투명 기체 (2) 의 재료로서 사용되는 유리의 조성으로는 특별히 한정되지 않고, 여러 가지 조성을 갖는 유리를 사용할 수 있다. 유리의 조성으로서, 예를 들어, 이하의 유리의 조성 (모두, 알루미늄실리케이트 유리이다.) 을 들 수 있다.

[0031] (i) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO₂ 를 50 ~ 80 %, Al₂O₃ 을 2 ~ 25 %, Li₂O 를 0 ~ 10 %, Na₂O 를 0 ~ 18 %, K₂O 를 0 ~ 10 %, MgO 를 0 ~ 15 %, CaO 를 0 ~ 5 % 및 ZrO₂ 를 0 ~ 5 % 함유하는 유리

[0032] (ii) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO₂ 를 50 ~ 74 %, Al₂O₃ 을 1 ~ 10 %, Na₂O 를 6 ~ 14 %, K₂O 를 3 ~ 11 %, MgO 를 2 ~ 15 %, CaO 를 0 ~ 6 % 및 ZrO₂ 를 0 ~ 5 % 함유하고, SiO₂ 및 Al₂O₃ 의 함유량의 합계가 75 % 이하, Na₂O 및 K₂O 의 함유량의 합계가 12 ~ 25 %, MgO 및 CaO 의 함유량의 합계가 7 ~ 15 % 인 유리

- [0033] (iii) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO_2 를 68 ~ 80 %, Al_2O_3 을 4 ~ 10 %, Na_2O 를 5 ~ 15 %, K_2O 를 0 ~ 1 %, MgO 를 4 ~ 15 % 및 ZrO_2 를 0 ~ 1 % 함유하는 유리
- [0034] (iv) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO_2 를 67 ~ 75 %, Al_2O_3 을 0 ~ 4 %, Na_2O 를 7 ~ 15 %, K_2O 를 1 ~ 9 %, MgO 를 6 ~ 14 % 및 ZrO_2 를 0 ~ 1.5 % 함유하고, SiO_2 및 Al_2O_3 의 함유량의 합계가 71 ~ 75 %, Na_2O 및 K_2O 의 함유량의 합계가 12 ~ 20 % 이며, CaO 를 함유하는 경우에는 CaO 의 함유량이 1 % 미만인 유리
- [0035] 또, 투명 기체 (2) 의 재료로서 사용되는 유리의 조성으로는, 이하의 유리의 조성 (모두, 소다 라임 실리케이트 유리이다.) 도 들 수 있다.
- [0036] (v) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO_2 를 65 ~ 75 %, Al_2O_3 을 0.1 ~ 5 %, MgO 를 1 ~ 15 %, CaO 를 1 ~ 15 %, Na_2O 및 K_2O 를 함유하고, Na_2O 및 K_2O 의 함유량의 합계가 10 ~ 18 % 인 유리.
- [0037] (vi) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO_2 를 65 ~ 72 %, Al_2O_3 을 2 ~ 7 %, MgO 를 5 ~ 15 %, CaO 를 3 ~ 9 %, Na_2O 를 13 ~ 18 %, K_2O 를 0 ~ 1 %, TiO_2 를 0 ~ 0.2 %, Fe_2O_3 을 0.01 ~ 0.15 % 및 SO_3 을 0.02 ~ 0.4 % 함유하고, (Na_2O 및 K_2O 의 함유량의 합계)/(Al_2O_3 의 함유량) 이 3.5 ~ 6.0 인 유리.
- [0038] (vii) 몰% 로 표시한 조성으로, SiO_2 를 60 ~ 72 %, Al_2O_3 을 1 ~ 10 %, MgO 를 5 ~ 12 %, CaO 를 0.1 ~ 5 %, Na_2O 를 13 ~ 19 % 및 K_2O 를 0 ~ 5 % 함유하고, (RO 의 함유량)/(RO 및 R_2O 의 함유량의 합계) 가 0.20 ~ 0.42 (식 중, RO 는 알칼리 토금속 산화물, R_2O 는 알칼리 금속 산화물을 나타낸다.) 인 유리.
- [0039] 이하, 유리에 함유되는 각 성분의 함유량에 대해서 몰% 표시로 나타낸다.
- [0040] SiO_2 는 유리의 골격을 구성하는 성분이다. 또, 유리 표면에 흡집 (압흔) 이 났을 때의 크랙의 발생을 저감시키는 성분이고, 화학 강화 후의 유리 표면에 압흔을 내었을 때의 파괴율을 작게 하는 성분이며, 열팽창 계수를 작게 하는 성분이기도 하다. SiO_2 의 함유량은, 바람직하게는 50 % 이상, 보다 바람직하게는 60 % 이상, 더욱 바람직하게는 64 % 이상, 특히 바람직하게는 66 % 이상이다. SiO_2 의 함유량이 50 % 이상임으로써, 유리로서의 안정성이나 내산성, 내후성, 칩핑 내성의 저하를 회피할 수 있다. 한편, SiO_2 의 함유량은 바람직하게는 80 % 이하, 보다 바람직하게는 75 % 이하, 더욱 바람직하게는 70 % 이하이다. SiO_2 의 함유량이 80 % 이하임으로써, 유리의 점성 증대에 의한 용융성의 저하를 회피할 수 있다.
- [0041] Al_2O_3 은, 이온 교환 성능 및 칩핑 내성을 향상시키기 위해서 유효한 성분이고, 표면 압축 응력을 크게 하는 성분이며, 유리 전이점 이상에서의 열팽창 계수를 잘 커지지 않게 하는 성분이기도 하다. Al_2O_3 의 함유량은, 바람직하게는 0.1 % 이상, 보다 바람직하게는 2 % 이상, 더욱 바람직하게는 3 % 이상, 특히 바람직하게는 5 % 이상이다. 또, Al_2O_3 의 함유량은, 바람직하게는 20 % 이하, 보다 바람직하게는 15 % 이하, 더욱 바람직하게는 10 % 이하이다. Al_2O_3 의 함유량이 0.1 % 이상임으로써, 이온 교환 성능 및 칩핑 내성을 향상시킬 수 있다. 한편, Al_2O_3 의 함유량이 20 % 이하임으로써, 유리의 점성 증대에 의한 용융성의 저하를 회피할 수 있다.
- [0042] MgO 는, 유리를 안정화시키는 성분이고, 열팽창 계수를 적당히 유지하기 위해서 필요한 성분이기도 하다. MgO 의 함유량은, 바람직하게는 1 % 이상, 보다 바람직하게는 2 % 이상, 3 % 이상, 4 % 이상, 5 % 이상, 8 % 이상 (8 % 이상이 특히 바람직하다) 이다. 또, MgO 의 함유량은, 바람직하게는 15 % 이하, 보다 바람직하게는 14 % 이하, 13 % 이하, 12 % 이하, 11 % 이하, 10 % 이하 (10 % 이하가 특히 바람직하다) 이다. MgO 의 함유량이 1 % 이상임으로써, 고온에서의 용해성이 양호해져, 실투가 잘 일어나지 않게 된다. 한편, MgO 의 함유량이 15 % 이하임으로써, 실투가 잘 일어나지 않음이 유지되어 충분한 이온 교환 속도가 얻어진다.
- [0043] CaO 는, 유리의 용융성을 향상시키는 성분이고, 열팽창 계수를 적당히 유지하기 위해서 유효한 성분이기도 하다. CaO 의 함유량은, 바람직하게는 0.05 % 이상, 보다 바람직하게는 0.1 % 이상, 더욱 바람직하게는 1 % 이상, 특히 바람직하게는 4 % 이상이다. 한편, CaO 의 함유량은, 바람직하게는 10 % 이하, 보다 바람

직하계는 8 % 이하, 더욱 바람직하계는 5 % 이하이다. CaO 의 함유량이 0.05 % 이상임으로써, 용융성을 향상시킬수 있고, CaO 의 함유량이 10 % 이하임으로써, 표면 압축 응력층을 깊게 할 수 있다.

[0044] Na_2O 는, 이온 교환에 의해서 표면 압축 응력층을 형성시키는 성분이고, 유리의 용융성을 향상시키는 성분이기도 하다. Na_2O 는 유리의 밀도가 낮아도, 열팽창 계수가 커지는 성분이기 때문에, 열팽창 계수를 조정하기 위해서 유효하다. Na_2O 의 함유량은, 바람직하계는 10 % 이상, 보다 바람직하계는 11 % 이상, 더욱 바람직하계는 12 % 이상, 특히 바람직하계는 13 % 이상이다. 한편, Na_2O 의 함유량은, 바람직하계는 19 % 이하, 보다 바람직하계는 18 % 이하, 더욱 바람직하계는 16 % 이하, 특히 바람직하계는 15 % 이하이다. Na_2O 의 함유량이 10 % 이상임으로써, 이온 교환에 의해서 원하는 표면 압축 응력층을 형성할 수 있고, Na_2O 의 함유량이 19 % 이하임으로써, 내후성 및 내산성의 저하, 압흔에 의한 크랙의 발생을 회피할 수 있다.

[0045] K_2O 는, 필요에 따라서 함유시킬수 있지만, 그 함유량은 0.1 % 이상이 바람직하다. K_2O 의 함유량이 0.1 % 이상인 경우, 유리의 고온에서의 용해성과 적당한 열팽창 계수를 유지할 수 있다. K_2O 의 함유량은, 보다 바람직하계는 0.5 % 이상, 더욱 바람직하계는 1 % 이상, 특히 바람직하계는 2 % 이상이다. 또, K_2O 의 함유량은 8 % 이하가 바람직하다. K_2O 의 함유량이 8 % 이하이면, 유리의 밀도가 작아져 유리의 중량이 작아진다. K_2O 의 함유량은, 보다 바람직하계는 6 % 이하, 더욱 바람직하계는 4 % 이하이다.

[0046] Fe_2O_3 은 유리의 용융성을 향상시키는 성분이다. 통상적으로 유리 중의 Fe_2O_3 은 가시광을 흡수하지만, 관두께가 얇은 유리의 경우에는 광의 흡수가 적어지기 때문에 잘 문제가 되지 않는다. 또, Fe 는 고온 열팽창 계수 (α_{max}) 를 크게 하는 효과가 있다. 또한, Fe 는 열선을 흡수하는 성분인 점에서, 유리 용액의 열대류를 촉진하여 유리의 균질성을 향상시키고, 용융 가마의 바닥 벽돌의 고온화를 방지함으로써 가마 수명을 늘리는 등의 효과가 있어, 대형 가마를 사용하여 제조하는 관유리의 용융 프로세스에서는 조성 중에 함유되어 있는 것이 바람직하다. Fe_2O_3 의 함유량은 바람직하계는 0.005 % 이상, 보다 바람직하계는 0.01 % 이상, 더욱 바람직하계는 0.03 % 이상, 특히 바람직하계는 0.06 % 이상이다. 한편, 과도하게 함유하면 Fe_2O_3 에 의한 색미 (色味) 가 문제가 되기 때문에, Fe_2O_3 의 함유량은 0.2 % 미만인 바람직하고, 0.15 % 미만인 보다 바람직하며, 0.12 % 미만인 더욱 바람직하고, 0.095 % 미만인 특히 바람직하다.

[0047] 유리 기체의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 원하는 유리 원료를 연속 용융로에 투입하여, 유리 원료를 바람직하계는 1500 ~ 1600 °C 에서 가열 용융하고, 청정하게 한 후, 용융된 유리를 성형 장치에 공급하여 판상으로 성형하고, 서랭함으로써 제조할 수 있다.

[0048] 또한, 유리 기체의 성형 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 다운드로법 (예를 들어, 오버플로 다운드로법, 슬롯 다운법, 리드로법 등), 플로트법, 롤 아웃법, 프레스법 등의 성형 방법을 이용할 수 있다.

[0049] 투명 기체 (2) 의 두께는 용도에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어, 수지 기체, 유리 기체 등, 투명 기체 (2) 가 판상인 경우에는, 투명 기체 (2) 의 두께는 0.1 ~ 5 mm 인 것이 바람직하고, 0.2 ~ 2 mm 인 것이 보다 바람직하다. 특히, 투명 기체 (2) 로서 유리 기체를 사용하고, 후술하는 화학 강화 처리를 행하는 경우나, 경량화를 목적으로 하는 경우에는, 화학 강화 처리나 경량화를 효과적으로 행하기 위해서, 유리 기체의 두께는 5 mm 이하인 것이 바람직하고, 3 mm 이하인 것이 보다 바람직하다. 스마트폰, 태블릿 PC 등의 휴대형 전자 기기용 터치 패널에 사용된 경우, 특히 경량화가 중시되기 때문에, 유리 기체의 두께는 1 mm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.7 mm 이하인 것이 특히 바람직하다. 한편, 카 내비게이션 시스템 등의 차체형 전자 기기용 터치 패널에 사용되는 경우, 경량화보다 강성이 중시되기 때문에, 유리 기체의 두께는 0.7 mm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 mm 이상인 것이 특히 바람직하다.

[0050] 또, 고분자 필름 등, 투명 기체 (2) 가 필름상인 경우에는, 투명 기체 (2) 의 두께는 50 ~ 200 μm 인 것이 바람직하고, 75 ~ 150 μm 인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 투명 기체 (2) 로서 유리 기체를 사용할 경우, 유리 기체의 주면에는, 산소 가스 플라즈마에 의한 표면 처리가 실시되어도 된다. 또, 유리 기체의 주면에는, 스퍼터링 등에 의해서 산화규소막이 형성되어 있어도 된다. 이들 처리는, 후술하는 방현 처리나 화학 강화 처리를 행할 경우, 방현 처리나 화학 강화 처리 후에 행하는 것이 바람직하다.

- [0052] (방현 처리)
- [0053] 투명 기체 (2) 의 주면에는, 방오막 형성 기체 (1) 에 방현성을 부여하기 위해서 요철 형상을 갖는 것이 바람직하다.
- [0054] 요철 형상을 형성하는 방법으로서 방현 처리를 이용할 수 있다. 방현 처리로는 특별히 한정되는 것이 아니고, 예를 들어, 투명 기체 (2) 로서 유리 기체를 사용할 경우, 유리 기체의 주면에 화학적 혹은 물리적으로 표면 처리를 실시하여, 원하는 표면 조도를 갖는 요철 형상을 형성하는 방법을 이용할 수 있다.
- [0055] 화학적으로 방현 처리를 행하는 방법으로서, 예를 들어 프로스트 처리를 실시하는 방법을 들 수 있다. 프로스트 처리는, 예를 들어, 불화수소와 불화암모늄의 혼합 용액에, 피처리체인 유리 기체를 침지함으로써 실시할 수 있다.
- [0056] 또, 물리적으로 방현 처리를 행하는 방법으로서, 예를 들어, 결정질 이산화규소분(粉), 탄화규소분 등을 가압 공기로 유리 기체의 주면에 분사하는 이른바 샌드 블라스트 처리나, 결정질 이산화규소분, 탄화규소분 등을 부착시킨 브러시를 물로 적시고, 적신 브러시로 유리 기체의 주면을 문지르는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0057] 그 중에서도, 화학적 표면 처리인 프로스트 처리는, 피처리체 표면에 있어서의 마이크로 크랙이 잘 발생되지 않고, 기계적 강도의 저하가 잘 일어나지 않기 때문에, 유리 기체에 표면 처리를 실시하는 방법으로서 바람직하게 이용할 수 있다.
- [0058] 이와 같이 하여 화학적 또는 물리적으로 방현 처리를 실시한 유리 기체의 주면에 대해서, 표면 형상을 가지런하게 하기 위해서 에칭 처리를 행하는 것이 바람직하다. 에칭 처리로는, 예를 들어, 유리 기체를, 불화수소의 수용액인 에칭 용액에 침지하여 화학적으로 에칭하는 방법을 이용할 수 있다. 에칭 용액은 불화수소 이외에도, 염산, 질산, 시트르산 등의 산을 함유해도 된다. 이들 산을 함유함으로써, 유리 기체에 함유된 Na 이온, K 이온 등의 양이온 성분과 불화수소의 반응에 의한, 유리 기체의 표면에 있어서의 석출물의 국소적인 발생을 억제할 수 있는 것 외에, 유리 기체의 표면을 균일하게 에칭할 수 있다.
- [0059] 에칭 처리를 행할 경우, 에칭 용액의 농도나, 에칭 용액에의 유리 기체의 침지 시간 (이하, 「에칭 시간」이라고도 한다.) 등을 변경함으로써 에칭량을 조절할 수 있다. 이로써, 유리 기체의 요철 형상을 갖는 면 (이하, 「방현 처리면」이라고도 한다.) 의 헤이즈치를 원하는 값으로 조정할 수 있다. 또, 방현 처리를, 샌드 블라스트 처리 등의 물리적인 표면 처리로 행했을 경우, 투명 기체 (2) 에 크랙이 발생하는 경우가 있는데, 에칭 처리에 의해서 이와 같은 크랙을 제거할 수 있다. 면 내의 크랙 깊이는 최장으로 5 μm 이하가 바람직하고, 3 μm 이하가 더욱 바람직하다. 이 범위에 있으면, 면 내 크랙에 의한 균열 강도의 저감을 충분히 억제할 수 있다. 면 내의 크랙 깊이는 아래와 같이 하여 측정할 수 있다. 먼저, 동일 성상의 투명 기판을 복수 장 (예를 들어 5 장) 준비한다. 다음으로 각각의 투명 기판의 주면을, 산화세륜 지립을 사용하여 연마량을 단계적으로 변화시켜 연마한다. 연마량은, 예를 들어 1 μm , 2 μm , 3 μm , 4 μm , 5 μm 로 한다. 그 후, 1 mol% 의 HF 수용액을 사용하여 투명 기판의 주면을 미량 에칭하면, 남아 있는 크랙을 확인하기 쉬워진다. 이 크랙흔이 몇 μm 연마될 때까지 남아 있는지를 광학 현미경 (키엔스사 제조 VK-X120) 에 의해서 확인함으로써 크랙 깊이를 측정할 수 있다. 즉, 연마량이 5 μm 에서 크랙 자국이 남아 있지 않으면, 크랙 깊이는 5 μm 이하라고 할 수 있다. 또, 에칭 처리에 의해서, 방오막 형성 기체 (1) 의 번쩍임을 억제한다는 효과도 얻을 수 있다.
- [0060] 이와 같이 하여, 방현 처리 및 에칭 처리가 행해진 후의 유리 기체의 주면의 형상으로는, 표면 조도 (제곱 평균 조도 (RMS)) 가 0.01 ~ 0.5 μm 인 것이 바람직하고, 0.01 ~ 0.3 μm 인 것이 보다 바람직하며, 0.01 ~ 0.2 μm 인 것이 더욱 바람직하다. 표면 조도 (RMS) 가 상기한 범위임으로써, 방현 처리 후의 유리 기체의 헤이즈치를 3 ~ 30 % 로 조정할 수 있다. 그 결과, 얻어지는 방오막 형성 기체 (1) 에 우수한 방현성을 부여할 수 있다.
- [0061] 또한, 표면 조도 (RMS) 는 JIS B 0601 : (2001) 에서 규정되는 방법에 준거하여 측정을 행할 수 있다. 표면 조도 (RMS) 의 측정 방법으로서, 구체적으로는 레이저 현미경 (VK-9700, 키엔스사 제조) 을 사용하여, 시료인 방현 처리 후의 유리 기체의 측정면에 대해서, 300 μm $\times$ 200 μm 의 시야 범위를 설정하고, 유리 기체의 높이 정보를 측정한다. 측정치에 대해서, 컷오프 보정을 행하고, 얻어진 높이의 제곱 평균을 구함으로써, 표면 조도 (RMS) 를 산출할 수 있다. 컷오프치로는 0.08 mm 를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0062] 또, 헤이즈치는 JIS K 7136 에서 규정되는 방법에 준거하여 측정된 값이다.

- [0063] 또, 방현 처리 및 에칭 처리가 행해진 후의 유리 기체의 표면은, 요철 형상을 갖고 있고, 요철 형상을 유리 기체의 표면의 상방으로부터 관찰하면 원 형상의 구멍으로 보인다. 이와 같이 관찰되는 원 형상의 구멍의 크기(직경)는 1 μm 이상 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 이와 같은 범위에 있음으로써, 번쩍임 방지와 방현성을 양립시킬 수 있다.
- [0064] 투명 기체 (2)로서 유리 기체를 사용할 경우에는, 얻어지는 방오막 형성 기체 (1)의 강도를 높이기 위해서, 유리 기체의 주면이나 방현 처리면에 대해서 화학 강화 처리를 실시하는 것이 바람직하다.
- [0065] 화학 강화 처리의 방법으로는 특별히 한정되지 않고, 유리 기체의 주면이나 방현 처리면에 이온 교환 처리를 실시함으로써, 압축 응력이 잔류하는 표면층을 이들 면에 형성한다. 구체적으로는, 유리 전이점 이하의 온도에서, 유리 기체의 주면이나 방현 처리면의 근방에 함유되는 이온 반경이 작은 알칼리 금속 이온(예를 들어, Li 이온, Na 이온)을, 이온 반경이 보다 큰 알칼리 금속 이온(예를 들어, Li 이온에 대해서는 Na 이온이나 K 이온, Na 이온에 대해서는 K 이온)으로 치환한다. 이로써, 유리 기체의 주면이나 방현 처리면에 압축 응력이 잔류하여, 유리 기체의 강도가 향상된다.
- [0066] (반사 방지막)
- [0067] 방오막 형성 기체 (1)는, 투명 기체 (2)와 방오막 (3) 사이에 반사 방지막을 구비해도 된다. 반사 방지막은, 투명 기체 (2)가 상기 요철 형상을 갖는 경우에는, 방현 처리면 상에 구비되는 것이 바람직하다.
- [0068] 반사 방지막의 구성으로는, 광의 반사를 억제할 수 있는 구성이면 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 파장 550 nm에서의 굴절률이 1.9 이상인 고굴절률층과 파장 550 nm에서의 굴절률이 1.6 이하인 저굴절률층을 적층한 구성으로 할 수 있다.
- [0069] 반사 방지막은 고굴절률층과 저굴절률층을 각각 1 층씩 포함해도 되는데, 고굴절률층과 저굴절률층을 각각 2 층 이상 포함해도 된다. 반사 방지막이 고굴절률층과 저굴절률층을 각각 2 층 이상 포함하는 경우에는, 고굴절률층과 저굴절률층을 교대로 적층한 형태인 것이 바람직하다.
- [0070] 특히, 반사 방지 성능을 높이기 위해서는, 반사 방지막은 복수의 층이 적층된 적층체인 것이 바람직하고, 예를 들어 그 적층체는 2 층 이상 6 층 이하의 층이 적층되어 있는 것이 바람직하고, 2 층 이상 4 층 이하의 층이 적층되어 있는 것이 보다 바람직하다. 여기서의 적층체는 고굴절률층과 저굴절률층을 적층한 적층체인 것이 바람직하고, 고굴절률층 및 저굴절률층의 각각의 층수를 합계한 것이 상기 범위인 것이 바람직하다.
- [0071] 고굴절률층이나 저굴절률층의 재료는 특별히 한정되는 것이 아니고, 요구되는 반사 방지 성능의 정도나 생산성 등을 고려해서 선택할 수 있다. 고굴절률층을 구성하는 재료로는, 예를 들어 산화니오브(Nb_2O_5), 산화티탄(TiO_2), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화탄탈(Ta_2O_5), 질화규소(SiN)에서 선택된 1 종 이상을 사용하는 것이 바람직하다. 저굴절률층을 구성하는 재료로는, 산화규소(SiO_2), Si와 Sn의 혼합 산화물을 함유하는 재료, Si와 Zr의 혼합 산화물을 함유하는 재료, Si와 Al의 혼합 산화물을 함유하는 재료에서 선택된 1 종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0072] 생산성이나 굴절률의 관점에서, 상기 고굴절률층이 산화니오브층, 산화탄탈층 또는 질화규소층이고, 상기 저굴절률층이 산화규소층인 것이 보다 바람직하다.
- [0073] 반사 방지막을 성막하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 각종 성막 방법을 이용할 수 있다. 특히, 펄스 스퍼터, AC 스퍼터, 디지털 스퍼터 등의 방법에 의해서 성막을 행하는 것이 바람직하다. 이들 방법으로 함으로써 치밀한 막이 만들어져 내구성을 확보할 수 있다.
- [0074] 예를 들어, 펄스 스퍼터에 의해서 성막을 행할 경우, 불활성 가스와 산소 가스의 혼합 가스 분위기의 챔버 내에 투명 기체 (2)를 배치하고, 원하는 조성이 되도록 타깃을 선택하여 반사 방지막을 성막한다.
- [0075] 이 때, 챔버 내의 불활성 가스의 가스종은 특별히 한정되는 것이 아니고, 아르곤이나 헬륨 등 각종 불활성 가스를 이용할 수 있다.
- [0076] 불활성 가스와 산소 가스의 혼합 가스에 의한 챔버 내의 압력은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 0.5 Pa 이하로 함으로써, 반사 방지막의 표면 조도를 용이하게 상기 바람직한 범위로 할 수 있기 때문에 바람직하다. 이것은, 불활성 가스와 산소 가스의 혼합 가스에 의한 챔버 내의 압력이 0.5 Pa 이하이면, 성막 분자의 평균 자유 행정이 확보되어 성막 분자가 보다 많은 에너지를 갖고 투명 기체 (2)에 도달한다. 따라서, 성막 분자의

재배치가 촉진되어 비교적 조밀하고 평활한 표면을 갖는 막이 만들어진다. 불활성 기체와 산소 기체의 혼합 기체에 의한 챔버 내의 압력의 하한치는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 0.1 Pa 이상인 것이 바람직하다.

[0077] (방오막)

[0078] 방오막 형성 기체 (1) 는 투명 기체 (2) 의 주면에 방오막 (3) 을 구비하고 있다. 투명 기체 (2) 의 주면 또는 방현 처리면에 반사 방지막이 형성될 경우, 방오막 (3) 은 당해 반사 방지막의 표면에 형성되는 것이 바람직하다. 또, 투명 기체 (2) 로서 방현 처리, 화학 강화 처리 등의 표면 처리가 실시되고, 반사 방지막이 형성되지 않는 유리 기체를 사용할 경우에는, 방오막 (3) 은 이들 표면 처리가 실시된 면에 형성되는 것이 바람직하다.

[0079] 방오막 (3) 을 형성하는 방법으로는, 일례로서 퍼플루오로알킬기, 예를 들어 퍼플루오로(폴리옥시알킬렌) 사슬을 함유하는 플루오로알킬기 등의 플루오로알킬기를 갖는 실란 커플링제의 조성물을, 투명 기체 (2) 의 주면에, 스핀 코팅법, 딥 코팅법, 캐스트법, 슬릿 코팅법, 스프레이 코팅법 등에 의해서 도포한 후 가열 처리하는 방법, 방오막 (3) 의 원료를 투명 기체 (2) 의 주면에 기상 증착시킨 후 가열 처리하는 진공 증착법 등을 들 수 있다. 밀착성이 높은 방오막 (3) 을 얻으려면, 진공 증착법에 의해서 형성하는 것이 바람직하다. 진공 증착법에 의한 방오막 (3) 의 형성은, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물을 사용하여 행하는 것이 바람직하다.

[0080] 피막 형성용 조성물은, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물로서, 진공 증착법에 의해서 방오막 (3) 을 형성할 수 있는 조성물이면 특별히 제한되지 않는다. 피막 형성용 조성물은, 함불소 가수분해성 규소 화합물 이외의 임의의 성분을 함유해도 되고, 함불소 가수분해성 규소 화합물만으로 구성되어도 된다. 임의의 성분으로는, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 사용되고, 불소 원자를 갖지 않는 가수분해성 규소 화합물 (이하, 「비불소 가수분해성 규소 화합물」이라고 한다.), 촉매 등을 들 수 있다.

[0081] 또한, 함불소 가수분해성 규소 화합물, 및, 임의로 비불소 가수분해성 규소 화합물을 피막 형성용 조성물에 배합할 때, 각 화합물은 그대로의 상태에서 배합되어도 되고, 그 부분 가수분해 축합물로서 배합되어도 된다. 또, 각 화합물과 그 부분 가수분해 축합물의 혼합물로서 피막 형성용 조성물에 배합되어도 된다.

[0082] 또, 2 종 이상의 함불소 가수분해성 규소 화합물을 조합하여 사용할 경우, 각 화합물은 그대로의 상태에서 피막 형성용 조성물에 배합되어도 되고, 각각의 부분 가수분해 축합물로서 배합되어도 되며, 2 종 이상의 화합물의 부분 가수분해 공축합물로서 배합되어도 된다. 또, 이들 화합물, 부분 가수분해 축합물, 부분 가수분해 공축합물의 혼합물을 배합해도 된다. 단, 사용하는 부분 가수분해 축합물, 부분 가수분해 공축합물은 진공 증착이 가능한 정도의 중합도의 것으로 한다. 또한, 함불소 가수분해성 규소 화합물이란, 화합물 자체에 더하여, 이와 같은 부분 가수분해 축합물, 부분 가수분해 공축합물을 포함한다.

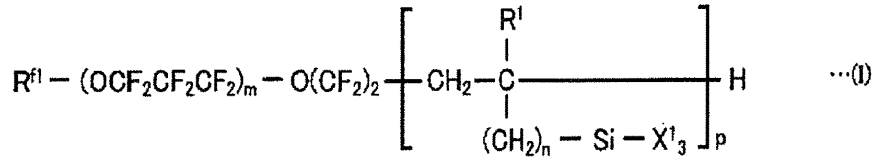
[0083] (함불소 가수분해성 규소 화합물)

[0084] 방오막 (3) 의 형성에 사용하는 함불소 가수분해성 규소 화합물은, 방오막 (3) 이 발수성, 발유성 등의 방오성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[0085] 구체적으로는, 퍼플루오로폴리에테르기, 퍼플루오로알킬렌기 및 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 함불소 가수분해성 규소 화합물을 들 수 있다. 이들 기는 가수분해성 실릴기의 규소 원자에 연결기를 개재하여 결합 또는 직접 결합하는 함불소 유기기로서 존재한다. 또한, 퍼플루오로폴리에테르기란, 퍼플루오로알킬렌기와 에테르성 산소 원자가 교대로 결합된 구조를 갖는 2 개의 기를 말한다. 함불소 가수분해성 규소 화합물의 수 평균 분자량 (Mn) 은 2000 ~ 10000 인 것이 바람직하고, 3000 ~ 5000 인 것이 보다 바람직하다. 함불소 가수분해성 규소 화합물의 수 평균 분자량 (Mn) 이 상기 범위 내임으로써, 방오막 (3) 의 방오성이 충분히 발현되고, 내마모성도 우수하다. 또한, 본 명세서에 있어서의 수 평균 분자량 (Mn) 은 겔 퍼미에이션 크로마토그래프에 의해서 측정된 것을 말한다.

[0086] 상기한 바와 같이, 함불소 가수분해성 규소 화합물이 투명 기체 (2) 의 주면에서 반응하여 얻어지는 방오막 (3) 에 있어서는, 상기 함불소 유기기가 방오막 (3) 의 표면 부근에 존재함으로써, 방오막 (3) 은 발수성, 발유성 등의 방오성을 갖는다. 상기한 바와 같은 기를 갖는 함불소 가수분해성 규소 화합물의 구체예로는 하기 식 (I) ~ (V) 로 나타내는 화합물 등을 들 수 있다.

[0087] [화학식 1]



[0088]

[0089] 식 (I) 중, R^{f1} 은 탄소수 1 ~ 16 의 직사슬형의 퍼플루오로알킬기 (알킬기로서, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등), R^1 은 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 5 의 알킬기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등), X^1 은 가수분해 가능한 기 (예를 들어, 아미노기, 알콕시기, 아실옥시기, 알케닐옥시기, 이소시아네이트기 등) 또는 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등), m 은 1 ~ 50, 바람직하게는 1 ~ 30 의 정수, n 은 0 ~ 2, 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수, p 는 1 ~ 10, 바람직하게는 1 ~ 8 의 정수이다.

[0090] 식 (I) 에 있어서, R^{f1} 의 탄소수는 1 ~ 4 가 바람직하다. 또, R^1 은 메틸기가 바람직하다. X^1 로 나타내는 가수분해 가능한 기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다.

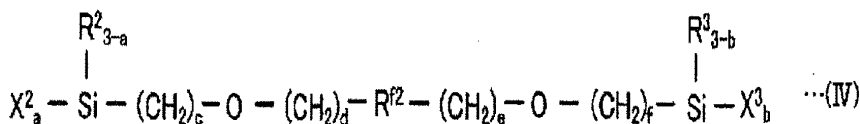
[0091] $C_qF_{2q+1}CH_2CH_2Si(NH_2)_3 \quad \cdots (II)$

[0092] 식 (II) 중, q 는 1 이상, 바람직하게는 2 ~ 20 의 정수이다. 식 (II) 로 나타내는 화합물로는, n-트리플로로(1,1,2,2-테트라하이드로)프로필실라잔($n-CF_3CH_2CH_2Si(NH_2)_3$), n-헵타플로로(1,1,2,2-테트라하이드로)펜틸실라잔($n-C_3F_7CH_2CH_2Si(NH_2)_3$) 등을 예시할 수 있다.

[0093] $C_rF_{2r+1}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3 \quad \cdots (III)$

[0094] 식 (III) 중, r 은 1 이상, 바람직하게는 1 ~ 20 의 정수이다. 식 (III) 으로 나타내는 화합물로는, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸트리메톡시실란($n-C_8F_{17}CH_2CH_2Si(OCH_3)_3$) 등을 예시할 수 있다.

[0095] [화학식 2]



[0096]

[0097] 식 (IV) 중, R^{f2} 는 $-(OC_3F_6)_s-(OC_2F_4)_t-(OCF_2)_u-$ (s, t, u 는 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이다) 로 나타내는 2 개의 직사슬형의 퍼플루오로폴리에테르기이고, R^2 , R^3 은 각각 독립적으로 탄소수 1 ~ 8 의 1 개의 탄화수소기 (예를 들어, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기 등) 이다. X^2 , X^3 은 각각 독립적으로, 가수분해 가능한 기 (예를 들어, 아미노기, 알콕시기, 아실옥시기, 알케닐옥시기, 이소시아네이트기 등) 또는 할로젠 원자 (예를 들어, 불소 원자, 염소 원자, 브롬 원자, 요오드 원자 등) 이고, d, e 는 각각 독립적으로 1 ~ 2 의 정수이며, c, f 는 각각 독립적으로 1 ~ 5, 바람직하게는 1 ~ 2 의 정수이고, a 및 b 는 각각 독립적으로 2 ~ 3 의 정수이다.

[0098] R^{f2} 에 있어서, s + t + u 는 20 ~ 300 인 것이 바람직하고, 25 ~ 100 인 것이 보다 바람직하다. 또, R^2 , R^3 은 메틸기, 에틸기, 부틸기가 바람직하다. X^2 , X^3 으로 나타내는 가수분해 가능한 기로는, 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다. 또, a 및 b 는 각각 3 이 바람직하다.

[0099] $F-(CF_2)_v-(OC_3F_6)_w-(OC_2F_4)_y-(OCF_2)_z(CH_2)_hO(CH_2)_iSi(X^4)_{3-k}(R^4)_k \quad \cdots (V)$

[0100] 식 (V) 중, v 는 1 ~ 3 의 정수이고, w, y, z 는 각각 독립적으로 0 ~ 200 의 정수이며, h 는 1 ~ 2 의 정

수이고, i 는 2 ~ 20 의 정수이고, X^4 는 가수분해 가능한 기이고, R^4 는 탄소수 1 ~ 22 의 직사슬형 또는 분기형의 탄화수소기이고, k 는 0 ~ 2 의 정수이다. $w + y + z$ 는 20 ~ 300 인 것이 바람직하고, 25 ~ 100 인 것이 보다 바람직하다. 또, i 는 2 ~ 10 인 것이 바람직하다. X^4 는 탄소수 1 ~ 6 의 알콕시기가 바람직하고, 메톡시기, 에톡시기가 보다 바람직하다. R^4 는 탄소수 1 ~ 10 의 알킬기가 바람직하다.

[0101] 또, 시판되는 퍼플루오로폴리에테르기, 퍼플루오로알킬렌기 및 퍼플루오로알킬기로 이루어지는 군에서 선택되는 1 개 이상의 기를 갖는 함불소 가수분해성 규소 화합물로서, KP-801 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), X-71 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), KY-130 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), KY-178 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), KY-185 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), KY-195 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), KY-197 (상품명, 신에즈 화학 공업사 제조), 오프톨 (등록상표) DSX (상품명, 다이킨 공업사 제조), S-550 (상품명, 아사히 가라스 제조) 등이 바람직하다. 상기한 것 중에서도, KY-185, KY-195, 오프톨 DSX, S-550 이 보다 바람직하다.

[0102] 또한, 시판품의 함불소 가수분해성 규소 화합물이 용제와 함께 공급되는 경우에는, 함불소 가수분해성 규소 화합물은 용제를 제거하여 사용된다. 피막 형성용 조성물은, 상기 함불소 가수분해성 규소 화합물과 필요에 따라서 첨가되는 임의 성분을 혼합함으로써 조제되어, 진공 증착에 제공된다.

[0103] 이와 같은 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물을, 투명 기체 (2) 의 주면에 부착시키고 반응시킴으로써, 방오막 (3) 이 형성된다. 또한, 구체적인 진공 증착법이나 반응 조건 등에 대해서는 공지된 방법, 조건 등이 적용 가능하다. 예를 들어, 후술하는 제조 방법에 의해서, 이와 같은 방오막 (3) 을 형성할 수 있다.

[0104] 형성시의 방오막 (3) 의 광학 막두께는 10 nm ~ 50 nm 가 바람직하고, 10 ~ 30 nm 가 보다 바람직하다. 형성시의 방오막 (3) 의 광학 막두께를 상기 범위로 함으로써, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 은 양호한 방오성 및 내마모성을 유지할 수 있다.

[0105] (점착층)

[0106] 방오막 형성 기체 (1) 는 방오막 (3) 의 표면에 제거 가능하게 설치된 점착층 (4) 을 구비하고 있다. 점착층 (4) 의 재료로는, 점착층 (4) 이 제거될 때, 점착층 (4) 이 방오막 (3) 으로부터 용이하게 제거되는 것이 바람직하다. 이와 같은 점착층 (4) 의 재료로서, 아크릴계의 점착제, 폴리우레탄계의 점착제 등을 들 수 있다. 이들 점착제는 점착성이나, 박리성의 관점에서도 바람직하다.

[0107] 점착층 (4) 의 점착력은, 점착층 (4) 을 방오막 (3) 에서 제거할 때의, 방오막 (3) 을 구성하는 함불소 가수분해성 규소 화합물의 제거량을 제어하는 관점에서, 점착층 (4) 의 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 이 0.02 N/25 mm ~ 0.4 N/25 mm 가 바람직하고, 0.05 N/25 mm ~ 0.2 N/25 mm 가 보다 바람직하다.

[0108] 점착층 (4) 의 점착력이 0.02 N/25 mm 미만이면, 보호 필름 (5) 이 방오막 (3) 에 균일하게 부착되지 않고, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 이 제거될 때, 방오막 (3) 의 표면을 구성하는 함불소 가수분해성 규소 화합물이 방오막 (4) 에 의해서 불균일하게 제거될 가능성이 있다. 또, 방오막 형성 기체 (1) 의 반응 중에 보호 필름 (5) 이 점착층 (4) 으로부터 박리될 가능성이 있고, 보호 필름 (5) 은 방오막 (3) 의 보호로서의 기능이 저해될 가능성이 있다. 또, 점착층 (4) 의 점착력이 0.4 N/25 mm 를 초과하면, 점착층 (4) 의 방오막 (3) 에 대한 부착력이 지나치게 강하여, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 이 제거될 때, 방오막 (3) 의 표면을 구성하는 함불소 가수분해성 규소 화합물이 필요 이상으로 제거되어 버릴 가능성이 있다. 또, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 이 제거될 때, 점착층 (4) 의 일부가 제거되지 못하고 방오막 (3) 의 표면에 잔존하기 때문에, 오염 등의 불량을 일으키는 경우가 있다. 또한, 보호 필름 (5) 을 제거하기 위해서는 큰 힘이 필요하게 되고, 점착층 (4) 을 균일하게 제거할 수 없어 박리 불균일이 발생될 가능성이 있다.

[0109] 점착층 (4) 의 두께는, 방오막 (3) 과 보호 필름 (5) 의 부착성 및 박리성의 관점에서 5 μ m ~ 50 μ m 인 것이 바람직하다.

[0110] (보호 필름)

[0111] 방오막 형성 기체 (1) 는, 점착층 (4) 의 표면에 제거 가능하게 설치된 보호 필름 (5) 을 구비하고 있다. 보호 필름 (5) 으로는, 수지계의 필름상의 것이면 특별히 제한되지 않는다. 또, 보호 필름 (5) 은 단층 구

조여도 되고, 대전 방지층, 하드 코트층, 접착 용이층 등의 복수의 층이 적층된 다층 구조여도 된다.

- [0112] 보호 필름 (5) 으로는, 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르계 필름, 폴리에틸렌계 필름, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 필름, 폴리염화비닐 필름 등을 사용할 수 있다. 이것들 중에서도, 점착층 (4) 과의 부착성의 관점, 내구성이나 광학 특성의 관점에서 폴리에스테르계 필름이 바람직하다.
- [0113] 보호 필름 (5) 의 두께는 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, $5\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, $10\ \mu\text{m} \sim 75\ \mu\text{m}$ 인 것이 보다 바람직하다. 보호 필름 (5) 의 두께가 $5\ \mu\text{m}$ 미만이면, 방오막 (3) 을 충분히 보호할 수 없는 경우가 있고, 보호 필름 (5) 의 두께가 $100\ \mu\text{m}$ 를 초과하면, 비용 증대를 초래하는 경우가 있다.
- [0114] [방오막 형성 기체 (1) 의 제조 방법]
- [0115] 본 발명의 방오막 형성 기체 (1) 의 제조 방법은, 투명 기체 (2) 의 주면에 방오막 (3) 을 형성하는 성막 공정과, 방오막 (3) 의 표면에 점착층 (4) 을 제거 가능하게 설치하는 점착층 설치 공정과, 점착층 (4) 의 표면에 보호 필름 (5) 을 제거 가능하게 설치하는 보호 필름 설치 공정을 갖는다.
- [0116] (성막 공정)
- [0117] 성막 공정은, 투명 기체 (2) 의 주면에, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물을 증착하고 반응시켜, 방오막 (3) 을 형성하는 공정이다. 성막 공정에 있어서, 투명 기체 (2) 의 주면 상에 방오막 (3) 이 높은 밀착성을 갖고 형성됨으로써, 얻어지는 방오막 형성 기체 (1) 는, 우수한 발수성이나 발유성 등의 방오성과 고레벨에서의 내마모성과의 양립이 가능해진다.
- [0118] 성막 공정에서는, 먼저, 투명 기체 (2) 의 주면에, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물을 부착시켜 반응시킨다. 투명 기체 (2) 의 주면에는 상기한 반사 방지막이 형성되어 있어도 된다. 투명 기체 (2) 의 주면에 반사 방지막을 갖는 경우에는, 반사 방지막의 표면에, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물을 부착시켜 반응시킨다. 또, 투명 기체 (2) 로서 상기한 방현 처리, 화학 강화 처리 등의 표면 처리가 실시된 유리 기체를 사용하는 경우에는, 표면 처리가 실시된 표면에, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물을 부착시켜 반응시킨다.
- [0119] 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물을 투명 기체 (2) 의 주면에 부착시키는 방법으로는, 함불소 가수분해성 규소 화합물의 층을 진식법으로 형성하는 데 통상적으로 이용되는 방법이면 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 진공 증착법, CVD 법, 스퍼터링법 등을 들 수 있다. 성막 공정시에 있어서의 함불소 가수분해성 규소 화합물의 분해를 억제하는 점, 및, 장치의 간편함 면에서 진공 증착법이 바람직하다.
- [0120] 진공 증착법으로는, 저항 가열법, 전자 빔 가열법, 고주파 유도 가열법, 반응성 증착법, 분자선 에피택시법, 핫월 증착법, 이온 플레이팅법, 클러스터 이온 빔법 등으로 세분할 수 있지만, 어느 방법이나 적용할 수 있다. 성막 공정시에 있어서의 함불소 가수분해성 규소 화합물의 분해를 억제하는 점, 및, 장치의 간편함 면에서 저항 가열법이 바람직하다. 진공 증착 장치는 특별히 제한이 없고, 공지된 장치를 사용할 수 있다.
- [0121] 도 3 은, 본 발명의 방오막 형성 기체 (1) 의 제조 방법의 일 실시형태에 사용할 수 있는 장치를 모식적으로 나타내는 도면이다. 도 3 에 나타내는 장치는, 투명 기체 (2) 의 주면에 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 조성물을 증착하는 장치이다.
- [0122] 이하, 도 3 을 참조하면서, 방오막 형성 기체 (1) 의 제조 방법에 대해서 설명한다. 여기서는, 저항 가열법에 의한 진공 증착 장치에 대해서 설명한다. 도 3 에 나타내는 장치를 사용했을 경우, 투명 기체 (2) 가 도면의 좌측에서 우측을 향하여 반송부 (32) 에 의해서 반송되면서, 진공 챔버 (33) 내에서, 성막 공정이 투명 기체 (2) 에 대해서 실시된다.
- [0123] 도 3 에 나타내는 진공 챔버 (33) 내에서는, 저항 가열법에 의한 진공 증착 장치 (20) 를 사용하여, 피막 형성용 조성물을 투명 기체 (2) 의 주면에 부착시킨다.
- [0124] 진공 챔버 (33) 내의 압력은, 생산 안정성의 관점에서 $1\ \text{Pa}$ 이하로 유지되는 것이 바람직하고, $0.1\ \text{Pa}$ 이하가 보다 바람직하다. 진공 챔버 (33) 내의 압력이 $1\ \text{Pa}$ 이하이면, 저항 가열법에 의한 진공 증착을 안정적으로 행할 수 있다.
- [0125] 진공 증착 장치 (20) 는, 진공 챔버 (33) 밖에 설치되어, 피막 형성용 조성물을 가열하는 가열 용기 (21) 와, 가열 용기 (21) 와 진공 챔버 (33) 를 접속하고, 가열 용기 (21) 로부터 도입되는 피막 형성용 조성물의 증기를 매니폴드 (23) 에 공급하는 배관 (22) 과, 진공 챔버 (33) 내에서 배관 (22) 에 접속되어 배관 (22) 으로부터

공급되는 피막 형성용 조성물의 증기를 투명 기체 (2) 의 주면에 분사하기 위한 분사구를 갖는 매니폴드 (23) 를 구비한다. 또, 진공 챔버 (33) 내에 있어서, 투명 기체 (2) 는, 매니폴드 (23) 의 분사구와 투명 기체 (2) 의 주면이 대향하도록 유지되어 있다.

[0126] 가열 용기 (21) 는, 증착원인 피막 형성용 조성물을 증발 가능한 온도로 가열할 수 있는 가열부를 갖는다. 피막 형성용 조성물의 가열 온도는, 피막 형성용 조성물의 종류에 따라서 적절히 선택되는데, 구체적으로는 30 ℃ ~ 400 ℃ 가 바람직하고, 50 ℃ ~ 300 ℃ 가 특히 바람직하다. 피막 형성용 조성물의 가열 온도가 30 ℃ 이상이면, 성막 속도가 양호해진다. 피막 형성용 조성물의 가열 온도가 400 ℃ 이하이면, 함불소 가수분해성 규소 화합물의 분해를 억제하여, 투명 기체 (2) 의 주면에 방오성을 갖는 양호한 방오막 (3) 을 형성할 수 있다.

[0127] 여기서, 진공 증착시에, 가열 용기 (21) 내의 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물을 증착 개시 온도까지 승온한 후, 피막 형성용 조성물의 증기의 일부를 소정 시간, 계 외로 배출하는 전처리를 행하는 것이 바람직하다. 피막 형성용 조성물에 함유되는 함불소 가수분해성 규소 화합물은 고분자량이고, 분자량 분포를 갖고 있다. 그 때문에, 증착 개시 온도에 도달한지 얼마 안 된 단계에 있어서의 피막 형성용 조성물의 증기에서는, 기화하기 쉬운 저분자량 성분의 함유율이 증가되고, 경우에 따라서는 저비 불순물 성분도 증가된다. 이 전처리를 행함으로써, 방오막 (3) 의 내구성에 영향을 주는 저분자량 성분이나 저비 불순물 성분 등을 제거할 수 있고, 나아가서는, 증착원으로부터 공급되는 원료 증기의 조성의 안정화가 가능해진다. 이로써, 내구성이 높은 방오막 (3) 을 안정적으로 형성하는 것이 가능해진다.

[0128] 구체적으로는, 가열 용기 (21) 의 상부에, 매니폴드 (23) 와 접속되어 있는 배관 (22) 과는 별도로, 초기의 피막 형성용 조성물의 증기를 가열 용기 (21) 밖으로 배출하기 위해 자유롭게 개폐할 수 있는 배기구에 접속되는 배관 (도시 생략) 을 형성하여, 가열 용기 (21) 밖으로 당해 증기를 트랩하는 등의 방법을 이용할 수 있다.

[0129] 또, 진공 증착시에 있어서의, 투명 기체 (2) 의 온도는, 실온 (20 ~ 25 ℃) 내지 200 ℃ 인 것이 바람직하다. 투명 기체 (2) 의 온도가 200 ℃ 이하이면, 성막 속도가 양호해진다. 투명 기체 (2) 의 온도의 상한치는 150 ℃ 가 보다 바람직하고, 100 ℃ 가 특히 바람직하다.

[0130] 또한, 매니폴드 (23) 는, 가열 용기 (21)로부터 공급되는 피막 형성용 조성물의 증기가 응축되는 것을 방지하기 위해서 히터부를 구비하고 있는 것이 바람직하다. 또, 배관 (22) 은, 가열 용기 (21)로부터 공급되는 증기가 배관 (22) 내에서 응축되는 것을 방지하기 위해서, 가열 용기 (21) 와 함께 가열되도록 설계하는 것이 바람직하다.

[0131] 또, 성막 속도를 제어하기 위해서, 배관 (22) 에 가변 밸브 (24) 를 형성하고, 진공 챔버 (33) 내에 형성된 막 두께계 (25) 에서의 검출치에 기초하여 가변 밸브 (24) 의 개도를 제어하는 것이 바람직하다. 이와 같은 구성을 형성함으로써, 투명 기체 (2) 의 주면에 공급되는 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물의 증기의 양을 제어하는 것이 가능해진다. 이로써, 투명 기체 (2) 의 주면에 양호한 정밀도로 원하는 두께를 갖는 방오막 (3) 을 형성할 수 있다. 또한, 막두께계 (25) 로는 수정 진동자 모니터 등을 사용할 수 있다. 나아가, 막두께의 측정은, 예를 들어, 막두께계 (25) 로서 박막 해석용 X 선 회절계 ATX-G (RIGAKU 사 제조) 를 사용한 경우에는, X 선 반사율법에 의해서 반사 X 선의 간섭 패턴을 구하고, 그 간섭 패턴의 진동 주기로부터 산출할 수 있다.

[0132] 이와 같이 하여, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물이 투명 기체 (2) 의 주면에 부착된다. 또한, 부착과 동시에 또는 부착 후에, 함불소 가수분해성 규소 화합물이 가수분해 축합 반응함으로써, 투명 기체 (2) 의 주면에 화학 결합됨과 함께, 분자간에 실록산 결합함으로써 방오막 (3) 이 된다.

[0133] 이 함불소 가수분해성 규소 화합물의 가수분해 축합 반응은, 부착과 동시에 상기 투명 기체 (2) 의 주면에서 진행되는데, 이 반응을 충분히 촉진시키기 위해서, 필요에 따라서, 방오막 (3) 이 형성된 투명 기체 (2) 를, 진공 챔버 (33) 로부터 꺼낸 후, 핫 플레이트나 항온 항습조를 사용한 가열 처리를 추가로 행해도 된다. 가열 처리의 조건으로는, 예를 들어, 투명 기체 (2) 를 80 ~ 200 ℃ 의 온도에서 10 ~ 60 분간 가열한다.

[0134] 또한, 성막 공정은, 챔버 (33) 에 가습 장치 등을 접속하여, 챔버 (33) 내를 가습한 상태에서 행해도 된다. 또, 성막 공정 후, 방오막 (3) 의 표면에 대해서, 예를 들어, 산 처리 또는 알칼리 처리에 의해서 에칭 등을 행하여, 방오막 (3) 의 표면 조도 (중심선 평균 조도 (Ra)) 를, 예를 들어 10 nm 이하로 조정해도 된다.

[0135] (점착층 설치 공정, 보호 필름 설치 공정)

- [0136] 이어서, 상기와 같이 하여 얻어지는 방오막 (3) 의 표면에, 점착층 (4) 을 개재하여 보호 필름 (5) 을 제거 가능하게 부착시킨다. 방오막 (3) 의 표면에 점착층 (4) 을 제거 가능하게 설치하는 방법, 및 점착층 (4) 의 표면에 보호 필름 (5) 을 제거 가능하게 설치하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 동일한 공정에서 실시해도 되고 별도의 공정에서 실시해도 되며, 예를 들어, 방오막 (3) 과의 부착면에 점착층 (4) 을 미리 구비하는 보호 필름 (5) (이하, 「점착층 설치 보호 필름」이라고도 한다.) 을 방오막 (3) 상에 재치(載置) 한 후 가압하는 방법을 이용할 수 있다. 방오막 (3) 상에의 점착층 설치 보호 필름의 설치는 연속적으로 행해도 되고, 이 경우에는, 라미네이트기 등을 사용하여 투명 기체 (2) 를 반송하면서, 방오막 (3) 의 주면에 점착층 설치 보호 필름을 연속적으로 공급, 재치한 후, 가압하여, 방오막 (3) 에 점착층 설치 보호 필름을 부착시킨다. 이 때의 라미네이트 조건은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 방오막 (3) 을 형성한 투명 기체 (2) 의 반송 속도를 1 mm/min ~ 5 mm/min, 가압력을, 선압으로 1 kgf/cm² ~ 10 kgf/m² 에서 행할 수 있다.
- [0137] [점착층 및 보호 필름의 제거]
- [0138] 방오막 형성 기체 (1) 는, 상기에서 설치된 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 이 제거되어 사용된다. 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 의 제거 방법은 특별히 한정되지 않고, 수동으로 제거되어도 되고, 박리 장치 등을 사용하여 제거되어도 된다. 또한, 제거 방법에 따라서는 박리 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께의 값이 오르내리지 않는 것을 본원 발명자들은 알아내었다.
- [0139] 이와 같이 하여, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께는 3 nm ~ 30 nm 이다. 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 의 제거 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께가 3 nm 미만인 경우, 방오막 (3a) 의 내구성이 현저하게 열화된다. 또, 제거 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께가 30 nm 를 초과할 경우, 막두께 불균일이나 방오막 재료의 응집에 의한 헤이즈의 불균일이 발생되고, 외관에 있어서 광학 불균일로서 지각되어, 의장성이나 화상 표시의 품질을 저해시킨다.
- [0140] 또, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 설치하기 전의 방오막 (3) 의 광학 막두께에 대한, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께의 변화율이 10 % ~ 60 % 인 것이 바람직하다. 이로써, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 은, 우수한 방오성을 구비함과 함께 높은 내마모성을 갖는다.
- [0141] 여기서, 방오막 (3) 에 대한 방오막 (3a) 의 광학 막두께의 변화율은 다음 식에서 구해지는 값이다.
- [0142] 광학 막두께의 변화율 = {(방오막 (3) 의 광학 막두께) - (방오막 (3a) 의 광학 막두께)} × 100/(방오막 (3) 의 광학 막두께) (%) ... (1)
- [0143] 상기와 같이 하여 얻어지는 방오막 (3) 을 갖는 방오막 형성 기체 (1) 는, 발수성이나 발유성 등의 방오성이 우수함과 함께, 반복하여 행해지는 오염의 불식 등에도 견딜 수 있는 높은 내마모성을 갖는다. 또, 방오막 형성 기체 (1) 는, 방오막 (3) 상에 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 구비하기 때문에, 반송시의 균열이나 흠집 발생을 억제할 수 있다. 또, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거한 후의 방오막 (3a) 의 광학 막두께가 최적 막두께가 되도록, 점착층 (4) 및 보호 필름 (5) 을 제거하기 전의 방오막 (3) 의 광학 막두께를 상기 범위로 하고 있기 때문에, 사용시의 방오막 (3a) 이 충분한 광학 막두께를 갖고, 발수성이나 발유성 등의 방오성이 우수함과 함께, 반복하여 행해지는 오염의 불식 등에도 견딜 수 있는 높은 내마모성을 갖는다.
- [0144] 실시예
- [0145] 이하에, 실시예에 의해서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다. 실시예 및 비교예에 있어서의 평가는 각각 이하의 방법으로 행하였다.
- [0146] (마찰 내구성 (내마모성))
- [0147] 먼저 바닥면이 10 mm × 10 mm 인 평면 금속 압자의 표면에 평직면포 목양목 3 호를 장착하여, 방오막을 문지르는 마찰자로 하였다.
- [0148] 다음으로, 상기 마찰자를 사용하여, 평면 마모 시험기 3 연식 (타이에이 과학 정기 제작소 제조) 으로 방오막의 마찰 내구성을 측정하였다. 구체적으로는, 상기 마찰자의 바닥면이 투명 기체에 형성된 방오막의 표면에 접촉하도록 마찰자를 마모 시험기에 장착하고, 마찰자에 대한 가중이 1000 g 이 되도록 추를 얹어, 평균 속도 6400 mm/min, 편도 40 mm 에서 마찰자를 방오막 표면에 대해서 왕복 슬라이딩하였다. 왕복 슬라이딩 1 회에서 마모 횟수 2 회로 하고, 마모 횟수 50000 회 종료 후의 방오막 표면의 물의 접촉각을 측정하였다. 방오막 표면의 물 접촉각의 측정은, 자동 접촉각계 DM-501 (교와 계면 과학 제조) 을 사용하여, 순수 1 μl 를 방오

막에 적하하여 행하였다. 방오막 표면에 있어서의 물 접촉각의 측정 지점은 10 개 지점으로 하고, 10 개 지점에서 측정한 물 접촉각의 산술 평균을 마찰 내구성으로 하였다. 점착층 설치 보호 필름의 제거 전후에서의 물 접촉각의 감소율이 적을수록, 마찰 내구성의 저하가 억제되어 있다.

[0149] (방오막의 광학 막두께)

[0150] 먼저, 반사 방지막을 구비하는 방오막 형성 기체 (1) 에 있어서의 방오막의 광학 막두께의 측정 방법에 대해서 설명한다.

[0151] 처음에, 투명 기체의 표면에 형성되어 있는 반사 방지막을 구성하는 각 층의 굴절률을 측정하였다. 계속해서, 투명 기체의 이면에 흑 테이프를 붙여, 투명 기체의 이면 반사를 제거하였다. 그 후, 반사 방지막 및 방오막을 형성하고 있는 투명 기체의 표면에 대해서, 분광 반사 스펙트럼을 분광 측정기 (SolidSpec-3700, 시마즈 제작소 제조) 로 측정하였다. 그리고, 미리 측정된 반사 방지막을 구성하는 각 층의 굴절률과 각 층의 두께를 사용하여, 방오막의 굴절률을 1.35 로 가정하고, 방오막의 광학 막두께를 전용 소프트웨어에 의해서 산출하였다.

[0152] 다음으로, 반사 방지막을 구비하지 않은 방오막 형성 기체 (1) 에 있어서의 방오막의 광학 막두께의 측정 방법에 대해서 설명한다.

[0153] 반사 방지막을 형성하고 있는 투명 기체와, 반사 방지막을 형성하고 있지 않는 투명 기체를 각각 준비하고, 양 투명 기체에 동일한 조건에서 방오막을 형성하였다. 그 후, 반사 방지막 및 방오막을 형성한 투명 기체의 표면에 대해서, 분광 반사 스펙트럼을 상기와 동일한 분광 측정기로 측정하였다. 상기와 마찬가지로, 반사 방지막을 구성하는 각 층의 굴절률과 각 층의 두께를 사용하여, 방오막의 굴절률을 1.35 로 가정하고, 방오막의 광학 막두께를 전용 소프트웨어에 의해서 산출하였다. 이 값을, 동일한 조건에서 반사 방지막을 형성하고 있지 않는 투명 기체에 형성한, 반사 방지막을 구비하지 않는 방오막 형성 기체 (1) 에 있어서의 방오막의 광학 막두께로 하였다.

[0154] 방오막의 광학 막두께는 수 nm ~ 수십 nm 로 매우 얇기 때문에, 측정식 단차계로는 정확한 측정이 곤란하지만, 분광 반사 스펙트럼이나 엘립소미터에 의해서 측정할 수 있다. 또, 상기와 같은 고가의 장치를 사용하지 않아도, 방오막의 광학 막두께는 이하의 방법에 의해서 정확한 측정이 가능하다. 투명 기체의 표면에 반사 방지막을 개재하여 방오막을 형성한 경우의 투명 기체 표면의 반사 스펙트럼은, 투명 기체의 표면에 반사 방지막을 개재하지 않고 직접 방오막을 형성한 경우의 투명 기체 표면의 반사 스펙트럼에 비해서, 방오막의 막두께 변동에 대한 반사 스펙트럼의 변화가 커진다. 따라서, 상기 서술한 바와 같이, 반사 방지막을 형성하고 있는 투명 기체와, 반사 방지막을 형성하고 있지 않는 투명 기체에 동일 조건에서 방오막을 형성하는 방법에 의해서, 형성된 방오막의 광학 막두께를 정확하게 측정할 수 있다. 실시예 및 비교예에서는 이 방법을 채용하였다.

[0155] (광학 불균일)

[0156] 먼저, 방오막 형성 기체 (1) 를 형광등 위에 배치하고, 방오막 형성 기체 (1) 의 위치에서 1500 룩스가 되도록 형광등의 위치를 조정하였다. 다음으로, 방오막 형성 기체 (1) 를 투과하여 나온 광을 관찰하여, 헤이즈나 색미의 불균일이 발생되었는지를 육안으로 보아, 불균일의 유무를 판정하였다.

[0157] [실시예 1]

[0158] 이하의 순서에 따라서, 방오막 형성 기체 (1) 를 제조하였다

[0159] (1) 방현 처리 및 에칭 처리

[0160] 투명 기체로서 화학 강화 유리 (드래곤 트레일 (등록상표, 이하 「DT」 라고도 한다.), 아사히 가라스사 제조) 를 사용하였다. 그리고, 투명 기체의 표면에 이하의 순서에 따라서, 프로스트 처리에 의한 방현 처리를 실시하였다. 먼저, 내산성의 보호 필름을, 투명 기체의 방현 처리를 실시하지 않은 측인 이면에 접합 (貼合) 하였다. 이어서, 이 투명 기체를, 3 중량% 불화수소 용액에 3 분간 침지하여, 투명 기체의 표면에 부착된 오염물을 제거하였다. 이어서, 투명 기체를 15 중량% 불화수소와 15 중량% 불화칼륨의 혼합 용액에 3 분간 침지하고, 투명 기체의 보호 필름을 접합하고 있지 않은 측인 표면에 대해서 프로스트 처리를 행하였다.

[0161] 상기 방현 처리 후의 투명 기체를, 10 % 불화수소 용액에 6 분간 침지 (에칭 시간 6 분) 함으로써, 헤이즈치를 25 % 로 조정하였다.

[0162] (2) 화학 강화 처리

- [0163] 450 ℃ 로 가열 및 용융시킨 질산 칼륨에 방현 처리 후의 투명 기체를 2 시간 침지한 후에 끌어올리고, 실온까지 1 시간 동안 서랭함으로써, 화학 강화된 투명 기체를 얻었다.
- [0164] (3) 반사 방지막 (AR 막) 의 성막
- [0165] 상기에서 화학 강화된 투명 기체에 대해서, 방현 처리를 실시한 측인 표면에 반사 방지막을 다음과 같이 성막하였다
- [0166] 투명 기체를 알칼리 용액 (산위슈 TL-75, 라이온 주식회사 제조) 에 4 시간 침지하였다. 그 후, 진공 챔버 내에서, 아르곤 가스에 10 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 산화니오브 타깃 (NBO 타깃, AGC 세라믹스사 제조) 을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건에서 펄스 스퍼터링을 행하고, 투명 기체의 표면 상에 두께 13 nm 의 산화니오브 (니오비아) 로 이루어지는 제 1 고굴절률층을 형성하였다.
- [0167] 이어서, 아르곤 가스에 40 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 실리콘 타깃을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건에서 펄스 스퍼터링을 행하고, 제 1 고굴절률층 상에, 두께 35 nm 의 산화규소 (실리카) 로 이루어지는 제 1 저굴절률층을 형성하였다.
- [0168] 이어서, 아르곤 가스에 10 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 산화니오브 타깃 (NBO 타깃, AGC 세라믹스사 제조) 을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건에서 펄스 스퍼터링을 행하고, 제 1 저굴절률층 상에 두께 115 nm 의 산화니오브 (니오비아) 로 이루어지는 제 2 고굴절률층을 형성하였다.
- [0169] 이어서, 아르곤 가스에 40 체적% 의 산소 가스를 혼합한 혼합 가스를 도입하면서, 실리콘 타깃을 사용하여, 압력 0.3 Pa, 주파수 20 kHz, 전력 밀도 3.8 W/cm², 반전 펄스 폭 5 μsec 의 조건에서 펄스 스퍼터링을 행하고, 제 2 고굴절률층 상에, 두께 80 nm 의 산화규소 (실리카) 로 이루어지는 제 2 저굴절률층을 형성하였다.
- [0170] 이와 같이 하여, 산화니오브 (니오비아) 층과 산화규소 (실리카) 층이 함께 4 층 적층된 반사 방지막을 형성하였다.
- [0171] (4) 방오막 (AFP 막) 의 형성
- [0172] 먼저, 방오막의 원료로서, 함불소 가수분해성 규소 화합물 (KY-185, 신에츠 화학사 제조) 을 가열 용기 내에 도입하였다. 그 후, 가열 용기 내를 진공 펌프로 10 시간 이상 탈기하여 용액 중의 용매 제거를 행하여, 함불소 가수분해성 규소 화합물을 함유하는 피막 형성용 조성물의 증기를 얻었다. 이어서, 피막 형성용 조성물이 들어 있는 가열 용기를 270 ℃ 까지 가열하였다. 270 ℃ 에 도달한 후, 온도가 안정될 때까지 10 분간 그 상태를 유지하였다.
- [0173] 그리고, 진공 챔버 내에 설치한 투명 기체 상에 적층된 반사 방지막에 대해서, 진공 챔버와 가열 용기를 접촉한 노즐로부터, 피막 형성용 조성물의 증기를 공급하여 성막을 행하였다.
- [0174] 이 때, 진공 챔버 내에 설치한 수정 진동자 모니터에 의해서 막두께를 측정하면서, 막두께가 10 nm 가 될 때까지 성막을 행하였다. 계속해서, 막두께가 10 nm 로 된 시점에서 피막 형성용 조성물의 공급을 정지하고, 진공 챔버로부터 투명 기체를 꺼냈다. 꺼내진 투명 기체는, 핫 플레이트에 이면을 하방향으로 하여 설치하고, 대기 중에서 150 ℃, 60 분간 열처리를 행하였다.
- [0175] 이와 같이 하여 형성된 방오막에 대해서, 상기한 방법으로, 마찰 내구성 및 광학 막두께를 측정하였다.
- [0176] 또, 라미네이트기를 사용하여, 상기에서 얻어진 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (EC-9000AS, (주) 스미론사 제조) 을 설치하여, 방오막 형성 기체 (1) 를 제조하였다. 점착층 설치 보호 필름을 구성하는 점착층의 재료는 아크릴계 점착제, 점착층의 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 은 0.06 N/25 mm, 보호 필름은 폴리에틸렌테레프탈레이트 (이하, 「PET」 라고도 한다.) 계 필름, 보호 필름의 두께는 25 μm 이다.
- [0177] 그 후, 방오막 표면의 점착층 설치 보호 필름을 제거하고, 점착층 설치 보호 필름을 제거한 후의 방오막에 대해서, 상기한 방법으로 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.
- [0178] [실시예 2]
- [0179] 방현 처리를 행하지 않고, 반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체

상에 광학 막두께 15 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (EC-9000AS, (주) 스미론사 제조) 을 설치하고, 방오막 형성 기체 (2) 를 제조하였다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

[실시예 3]

방현 처리를 행하지 않고, 반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 25 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (UA-3000AS, (주) 스미론사 제조) 을 실시예 1 과 동일한 라미네이트기를 사용하여 설치하여, 방오막 형성 기체 (3) 를 제조하였다. 점착층 설치 보호 필름을 구성하는 점착층의 재료는 폴리우레탄계 점착제, 점착층의 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 은 0.15 N/25 mm, 보호 필름은 PET 계 필름, 보호 필름의 두께는 25 μ m 이다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

[실시예 4]

방현 처리를 행하지 않고, 반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 40 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (RP-207, 닛토 덴코사 제조) 을 실시예 1 과 동일한 라미네이트기를 사용하여 설치하여, 방오막 형성 기체 (4) 를 제조하였다. 점착층 설치 보호 필름을 구성하는 점착층의 재료는 아크릴계 점착제, 점착층의 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 은 0.1 N/25 mm, 보호 필름은 PET 계 필름, 보호 필름의 두께는 25 μ m 이다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

[실시예 5]

방현 처리를 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 10 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (Y16FS, 산에이 카켄사 제조) 을 실시예 1 과 동일한 라미네이트기를 사용하여 설치하여, 방오막 형성 기체 (5) 를 제조하였다. 점착층 설치 보호 필름을 구성하는 점착층의 재료는 아크릴계 점착제, 점착층의 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 은 0.3 N/25 mm, 보호 필름은 PET 계 필름, 보호 필름의 두께는 25 μ m 이다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

[실시예 6]

방오막의 원료로서, 함불소 가수분해성 규소 화합물 (오프틀 DSX, 신에츠 화학사 제조) 을 사용하여, 방현 처리를 행하지 않고, 반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 30 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (RP-207, 닛토 덴코사 제조) 을, 실시예 1 과 동일한 라미네이트기를 사용하여 설치하여, 방오막 형성 기체 (6) 를 제조하였다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

[실시예 7]

반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 20 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에 점착층 설치 보호 필름 (EC-9000AS, (주) 스미론사 제조) 을 설치하여, 방오막 형성 기체 (7) 를 제조하였다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

[비교예 1]

방현 처리를 행하지 않고, 반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 10 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에, 점착층 설치 보호 필름 (TG-3030, (주) 스미론사 제조) 을 실시예 1 과 동일한 라미네이트기를 사용하여 설치하여, 방오막 형성 기체 (1C) 를 제조하였다. 점착층 설치 보호 필름을 구성하는 점착층의 재료는 아크릴계 점착제, 점착층의 아크릴 기체에 대한 180 도 박리 점착력 (JIS Z 0237 준거) 은 3.0 N/25 mm, 보호 필름은 PET 계 필름, 보호 필름의 두께는 25 μ m 이다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학

불균일을 측정하였다.

[비교예 2]

방현 처리를 행하지 않고, 반사 방지막을 형성하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여, 투명 기체 상에 광학 막두께 60 nm 의 방오막을 형성하였다. 또, 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막을 형성한 투명 기체의 양면에 점착층 설치 보호 필름 (EC-9000AS, (주) 스미론사 제조) 을 설치하고, 방오막 형성 기체 (2C) 를 제조하였다. 실시예 1 과 동일하게 하여, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일을 측정하였다.

실시예 1 ~ 7 에서 제조한 방오막 형성 기체 (1 ~ 7), 및, 비교예 1 ~ 2 에서 제조한 방오막 형성 기체 (1C ~ 2C) 의 제조 조건, 방오막의 마찰 내구성, 광학 막두께 및 광학 불균일의 측정 결과를 표 1 에 나타낸다. 또, 상기 서술한 식 (1) 에 의해서 산출한 방오막의 광학 막두께의 변화율을 표 1 에 나타낸다.

표 1

	실시예 1		실시예 2		실시예 3		실시예 4		실시예 5		실시예 6		실시예 7		비교예 1		비교예 2	
	투명 기체	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT	DT
방오막 부착 유리 기체	방현 처리	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	없음	없음	없음	없음
	화학 강화 처리	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	있음	있음	없음	없음	없음	없음
	반사 방지막	있음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	방오막 재료	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	오프를 DSX	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185	KY-185
점착층의 점착력 [N/25mm]	점착층 형성 보호 필름	EC-9000AS	EC-9000AS	UA-3000AS	UA-3000AS	UA-3000AS	RP-207	RP-207	Y18FS	Y18FS	RP-207	RP-207	EC-9000AS	EC-9000AS	TG-3030	EC-9000AS	EC-9000AS	EC-9000AS
	점착층의 재료	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	폴리우레탄계 점착제	폴리우레탄계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제	아크릴계 점착제
방오막의 광학 막두께 [nm]	점착층의 점착력 [N/25mm]	0.06	0.06	0.15	0.15	0.15	0.1	0.1	0.3	0.3	0.1	0.1	0.06	0.06	3.0	0.06	0.06	0.06
	보호 필름 제거전	10	15	25	25	25	40	40	10	10	30	30	20	20	10	60	60	60
광학 막두께의 변화율 (%)	보호 필름 제거후	8	9	10	10	10	20	20	4	4	12	12	8	8	2	35	35	35
	광학 불균일	20%	40%	60%	60%	60%	50%	50%	80%	80%	60%	60%	55%	55%	80%	42%	42%	42%
마찰내구성	광학 막두께의 변화율 (%)	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음	없음
	보호 필름 제거전	84°	100°	105°	105°	105°	105°	105°	91°	91°	94°	94°	94°	94°	101°	110°	110°	110°
마찰내구성	보호 필름 제거후	82°	97°	103°	103°	103°	105°	105°	90°	90°	92°	92°	91°	91°	80°	108°	108°	108°

표 1 에 나타내는 바와 같이, 점착층 및 보호 필름을 구비한 상태에서의 방오막의 광학 막두께를 10 nm ~ 50 nm 로 하고, 점착층 및 보호 필름을 제거한 후의 방오막의 광학 막두께를 3 nm ~ 30 nm 로 한 방오막 형성 기

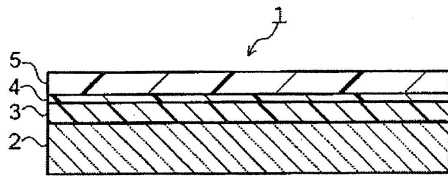
체 (1 ~ 7) 는, 점착층 및 보호 필름을 제거하는 것에 의한 방오막의 내마모성 저하가 억제되어 있는 것을 알 수 있다. 또한, 방오막 형성 기체 (1 ~ 7) 는 광학 불균일이 없어, 우수한 투명성을 구비하는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

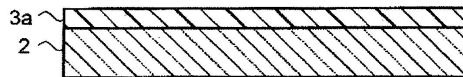
- 1 : 방오막 형성 기체,
2 : 투명 기체,
3, 3a : 방오막,
4 : 점착층,
5 : 보호 필름.

도면

도면1



도면2



도면3

