



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월29일

(11) 등록번호 10-1524063

(24) 등록일자 2015년05월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C01B 31/02 (2006.01) C23C 16/26 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7022573

(22) 출원일자(국제) 2011년03월03일

심사청구일자 2012년08월29일

(85) 번역문제출일자 2012년08월29일

(65) 공개번호 10-2012-0123494

(43) 공개일자 2012년11월08일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2011/054861

(87) 국제공개번호 WO 2011/108625

국제공개일자 2011년09월09일

(30) 우선권주장

JP-P-2010-047194 2010년03월03일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

US06277480 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

다이요 가가쿠 고교 가부시카가이샤

일본국 군마켄 다카사키시 구라가노 마치 2947-1

(72) 발명자

시부사와 쿠니히코

일본국 군마켄 다카사키시 구라가노초 2947-1 다

이요 가가쿠 고교 가부시카가이샤 내

사토 타케시

일본국 군마켄 다카사키시 구라가노초 2947-1 다

이요 가가쿠 고교 가부시카가이샤 내

(74) 대리인

정문영

전체 청구항 수 : 총 7 항

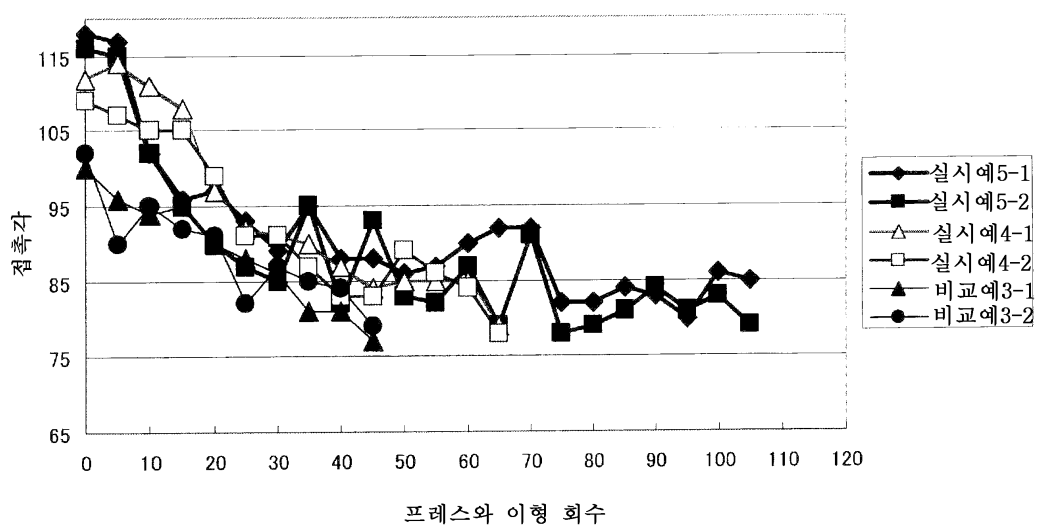
심사관 : 이정희

(54) 발명의 명칭 비정질 탄소막으로 이루어지는 층의 고정화 방법 및 적층체

(57) 요약

기재상에 마련된 비정질 탄소막으로 이루어지는 층에 있어서, 이 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 고정시킬 수 있는 충분한 유지력과 그 유지력의 균일성을 갖는 비정질 탄소막을 제공하는 것을 목적으로 하는 것으로서, 기재상에 마련된 비정질 탄소막으로 이루어지는 층의 표면에, 이 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 고정시키는 방법이다. 상기 비정질 탄소막으로 이루어지는 층에 Si 및 O를 함유시키는 것에 의해, 상기 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층의 밀착 내구성 및 결합 상태의 균일성을 향상시키는 것이다. 특히, 불소계 실란 커플링제를 이용하는 것에 의해, 발수·발유성이나 내마모성, 내약품성, 저마찰성, 비점착성 등의 고기능을 부여할 수 있다.

대표도 - 도10



명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

기재상에 직접 마련되고, 그 표면 및 내부에 규소 및 산소를 포함하는 동시에 해당 표면에 수산기를 포함하는 비정질 탄소막과,

상기 비정질 탄소막의 표면에 마련되고, 상기 비정질 탄소막의 상기 표면의 상기 수산기와 축합 반응하는 커플링제막을 구비하고,

상기 비정질 탄소막은 상기 커플링제막측의 산소 농도가 상기 기재측의 산소 농도보다 높은 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 6

실록산 결합과, 그 표면에 수산기를 포함하는 비정질 탄소막과,

상기 비정질 탄소막의 제 1 표면에 직접 마련되고, 상기 비정질 탄소막의 상기 표면의 상기 수산기와 축합 반응하는 커플링제막을 구비하고,

상기 비정질 탄소막은 상기 제 1 표면측의 산소 농도가 상기 제 1 표면과 대향하는 제 2 면측의 산소 농도보다 높은 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 7

기재상에 성막되고, 규소가 도입되는 동시에, 산소가 그 표면 및 내부에 도입된 비정질 탄소막과,

상기 비정질 탄소막의 표면에 형성되고, 상기 비정질 탄소막의 수산기와 축합 반응하는 커플링제막을 구비하고,

상기 비정질 탄소막은 상기 커플링제막측의 산소 농도가 상기 기재측의 산소 농도보다 높고,

상기 비정질 탄소막은 푸리에 변환 적외 분광법에 의한 측정(FT-IR 측정)으로, 파수 $1200\sim1300\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 Si-O 결합의 피크를 발현하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 8

기재상에 성막되고, 실록산 결합을 갖는 비정질 탄소막과,

상기 비정질 탄소막의 제 1 표면에 형성되고, 상기 비정질 탄소막의 수산기와 축합 반응하는 커플링제막을 구비하고,

상기 비정질 탄소막은 상기 커플링제막측의 산소 농도가 상기 기재측의 산소 농도보다 높고,

상기 비정질 탄소막은 푸리에 변환 적외 분광법에 의한 측정(FT-IR 측정)으로, 파수 $1200\sim1300\text{cm}^{-1}$ 의 영역에 Si-O 결합의 피크를 발현하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 9

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 커플링제막은 발수성 재료, 또는 발수·발유성 재료를 포함하는 것에 의해 축합 반응하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 10

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 커플링제막은 불소계 실란 커플링제를 포함하는 것에 의해 축합 반응하는 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 11

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

상기 해당 비정질 탄소막으로 이루어지는 층은 2층 이상의 층으로 이루어지고, 적어도 그 최상층에 Si 및 O를 함유시킨 것을 특징으로 하는 적층체.

청구항 12

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 기재상에 마련된 비정질 탄소막으로 이루어지는 층의 위에, 해당 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 고정시키는 방법 및 해당 방법에 의해 형성된 적층체에 관한 것으로서, 특히, 비정질 탄소막으로 이루어지는 층상에 발수성 재료, 또는 발수·발유성 재료로 이루어지는 층을 고정시키는 방법 및 그 적층체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

다이아몬드형상 탄소막(이하, 「비정질 탄소막」이라 함)은 내마모성 및 접동성(슬라이딩성)이 우수하고, 또한 고강도를 갖는 막이다. 이 때문에, 절삭 공구, 금형 등의 각종 디바이스의 보호막을 비롯한 각종 분야에서 이용되고 있다. 또, 비정질 탄소막의 위에 제 2 층을 마련하여, 내열성, 내산화성, 내마모성, 윤활성 등을 향상시킬 수 있는 것도 알려져 있다. 이러한 성질로부터, 비정질 탄소막은 넓은 분야에 있어서 이용이 기대되고 있다.

[0003]

그러나, 비정질 탄소막과 제 2 층의 밀착성이 충분하지 않다고 하는 문제가 있다. 제 2 층과의 밀착성을 개선하는 방법으로서, 비정질 탄소막의 위에 마련하는 제 2 층에, 실란 커플링제 등의 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료를 이용하는 방법이 알려져 있다. 실란 커플링제가 가수분해해서 생성되는 실라놀기는 자기 축합에 의해서 고분자화되는 동시에, 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응한다.

[0004]

비정질 탄소막에 대해, 그 표면에 균일한 발수력, 또는 발유력을 부여하는 것이 필요하게 되고 있다.

[0005]

비정질 탄소막에 발수성을 부여하는 경우, 예를 들면, 성막시의 원료 가스에 불소를 함유하는 가스를 이용하거나, 또는 성막 후에 불소를 함유하는 가스를 이용하여 비정질 탄소막의 표면을 처리하는 등의 방법에 의해, 비정질 탄소막의 표면을 불소로 수식하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 불소의 첨가의 정도에 따라, 막의 경도는 크게 감소한다. 또, 성막 장치나 인체·환경에 악영향을 미치는 불소계의 가스의 사용은 바람직하지 않다. 그래서, 불소계의 가스를 이용하지 않고 비정질 탄소막의 표면에 불소를 도입하는 방법이 검토되고 있다. 예를 들면, 일본국 특허공개공보 제2005-146060호(특허문헌 1)에서는 각종 고체형상 물질의 표면에 제작한 비정질 탄소막 표면에, 불소 가스를 이용하지 않고, 극안정 퍼플루오로 알킬 래디컬을 유효 성분으로 하는 표면 처리제를

이용하여, 비정질 탄소막의 표면에 불소를 도입하는 것이 개시되어 있다.

- [0006] 또, 비정질 탄소막과 그 위에 마련되는 제 2 층의 밀착성을 개선하기 위해, 비정질 탄소막 자체의 접착력을 향상시키는 방법도 제안되고 있다. 예를 들면, 일본국 특허공개공보 제2008-185124호(특허문헌 2)에는 Si를 함유하는 비정질 탄소막으로 이루어지는 제 1 층이, MoS₂를 함유하는 폴리이미드이미드층으로 이루어지는 제 2 층과 잘 밀착하는 것이 기재되어 있다. 또, 일본국 특허공개공보 제2008-232877호(특허문헌 3)에는 Si를 함유하는 비정질 탄소질막을 이용하는 것에 의해, 화학 수식 처리에 관계없이 안정된 고정능을 구비한 생체 분자의 고정용 재료가 얻어지는 것이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본국 특허공개공보 제2005-146060호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본국 특허공개공보 제2008-185124호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본국 특허공개공보 제2008-232877호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 불소로 수식된 실란 커플링제의 용액을 비정질 탄소막에 도포해도, 비정질 탄소막은 실란 커플링제를 효율적으로 균일하게 유지할 수 없는 것이 판명되었다.
- [0009] 그래서, 특허문헌 2, 3에 기재된 바와 같이, 비정질 탄소막에 Si소를 함유 시키는 것에 의해, 비정질 탄소막 자체의 유지력을 향상시키는 것이 고려된다. 즉, 상기 특허문헌 2, 3에서는 Si를 함유하는 비정질 탄소막의 밀착력에 대해, 막 중의 Si(규소)에 히트록시기가 결합된 실라놀기가 막 표면에 존재하는 것에 의한 것이 시사되어 있다. 그러나, 본 발명자들이 검토한 결과, 얻어진 비정질 탄소막의 실란 커플링제의 유지력은 아직 충분한 것이 아닌 것으로 판명되었다.
- [0010] 본 발명의 각종 실시형태에 의해서, 기재상에 마련된 비정질 탄소막에, 이 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 고정시키는 방법의 개선이 제공된다.

과제의 해결 수단

- [0011] 그래서, 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 예의 연구를 거듭한 결과, 상기의 Si를 함유하는 비정질 탄소막에, 또한 산소를 함유시키는 것에 의해, 그 위에 마련하는 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층과, 가일층 높은 밀착성을 발휘하는 것을 발견하였다.
- [0012] 본 발명은 이들 지견에 의거하여 완성에 이른 것이다. 본 발명의 1실시형태에 의하면, 기재상에 마련된 비정질 탄소막으로 이루어지는 층의 표면에, 해당 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 고정시키는 고정화 방법이 제공된다. 1실시형태에 있어서, 상기 비정질 탄소막으로 이루어지는 층에 Si 및 O를 함유시키는 것에 의해, 상기 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층의 밀착 내구성 및 결합 상태의 균일성을 향상시킨다.
- [0013] 본 발명의 1실시형태에 의하면, 수산기와 축합 반응하는 재료는 발수성, 또는 발수·발유성 재료이다. 본 발명의 다른 실시형태에 의하면, 수산기와 축합 반응하는 재료는 불소계 실란 커플링제이다. 본 발명의 1실시형태에 의하면, 비정질 탄소막으로 이루어지는 층은 2층 이상의 층으로 이루어지고, 적어도 그 최상층이 Si 및 O를 함유한다.
- [0014] 본 발명의 1실시형태에 관한 적층체는 적어도, 기재, 해당 기재상의 일면측에 마련된 비정질 탄소막으로 이루어지는 층, 및 해당 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 이 순서로 마련해서 구성되고, 해당 비정질 탄소막으로 이루어지는 층이 Si 및 O를 함유하는 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 1실시형태에 관한 방법에 따르면, Si 및 O를 함유하는 비정질 탄소(본 명세서에 있어서, 「a-C:H:Si:O」로 하기도 함)막은 그 위에 고정되는 비정질 탄소막상의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층과 높은 유지력을 갖기 때문에, 본 발명의 1실시형태에서 얻어진 a-C:H:Si:O막을, 안정된 프라이머층으로서 이용할 수 있다. 또, 본 발명의 1실시형태에 관한 방법에 있어서, 비정질 탄소막상의 수산기와 축합 반응하는 재료로서, 불소계 실란 커플링제를 이용하는 경우, a-C:H:Si:O막에, 발수·발유성이나 내마모성, 내약품성, 저마찰성, 비점착성 등의 고기능을 부여할 수 있다. 또한, 실란 커플링제로서의 기능이 저하된 경우에도, 재차, 실란 커플링제를 함유하는 층을 형성할 수 있으므로, 반복 사용하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1의 비정질 탄소막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면,
 도 2는 실시예 2의 비정질 탄소막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면,
 도 3은 실시예 3의 비정질 탄소막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면,
 도 4는 비교예 2의 비정질 탄소막의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 도면,
 도 5는 실시예 1의 비정질 탄소막상에 불소계 실란 커플링제로 이루어지는 층을 형성한 샘플의, 초음파 세정 5분 후의 접촉각(A) 및 8시간 후의 접촉각(B)의 측정 결과를 나타내는 도면,
 도 6은 실시예 2의 비정질 탄소막상에 불소계 실란 커플링제로 이루어지는 층을 형성한 샘플의, 초음파 세정 5분 후의 접촉각(A) 및 8시간 후의 접촉각(B)의 측정 결과를 나타내는 도면,
 도 7은 실시예 3의 비정질 탄소막상에 불소계 실란 커플링제로 이루어지는 층을 형성한 샘플의, 초음파 세정 5분 후의 접촉각(A) 및 8시간 후의 접촉각(B)의 측정 결과를 나타내는 도면,
 도 8은 비교예 1의 비정질 탄소막상에 불소계 실란 커플링제로 이루어지는 층을 형성한 샘플의, 초음파 세정 5분 후의 접촉각(A) 및 8시간 후의 접촉각(B)의 측정 결과를 나타내는 도면,
 도 9는 비교예 2의 비정질 탄소막상에 불소계 실란 커플링제로 이루어지는 층을 형성한 샘플의, 초음파 세정 5분 후의 접촉각(A) 및 8시간 후의 접촉각(B)의 측정 결과를 나타내는 도면,
 도 10은 실시예와 비교예의 각 테스트 샘플의 프레스 회수와 접촉각의 평균값의 관계를 나타내는 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명은 기재상에 마련된 비정질 탄소막으로 이루어지는 층의 표면에, 해당 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층을 고정시키는 방법으로서, 상기 비정질 탄소막으로 이루어지는 층에 Si 및 O를 함유시키는 것에 의해, 상기 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층의 밀착 내구성 및 결합 상태의 균일성을 향상시키는 것이다. 기재상에 마련된 비정질 탄소막에 있어서, 해당 비정질 탄소막으로서, Si 및 O를 함유시키는 것에 의해, 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료의 밀착력을 향상시킨 것이다.

[0018] 본 발명에 있어서, 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료는 실라놀기, 또는 에톡시기, 메톡시기 등의 알콕시기 등의 가수 분해기를 갖는 재료로서, 해당 가수 분해기가, 상기 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응하여 결합하는 재료이다. 구체적으로는 실라놀기의 예로서 실란 커플링제나, 알콕시기의 예로서 금속 알콕시드 등을 들 수 있다. 특히, 이 비정질 탄소막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료로서, 불소계의 실란 커플링제를 이용하는 것에 의해, 비정질 탄소막에, 발수·발유성이나 내마모성, 내약품성, 저마찰성, 비점착성 등의 고기능을 부여할 수 있으므로 바람직하다.

[0019] 본 발명에 있어서, 기판은 철, 동, 스테인리스강(SUS) 등의 합금 등의 금속계 재료, 유리, 실리콘, 세라믹스 등의 무기계 재료, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌 등의 고분자 재료 등, 용도에 따라 모든 재료를 이용할 수 있다.

[0020] 본 발명의 비정질 탄소막(a-C:H막)은 상기 기재상에 직접, 혹은 다른 층을 거쳐서 형성되지만, 본 발명에 있어서는 이것에 Si 및 O를 함유시키는 것이다. 즉, 본 발명의 a-C:H:Si:O막은 탄소(C), 수소(H), 규소(Si) 및 산소(O)를 주성분으로 하는 것이다. 막 중의, Si 함유량은 4~50원자%, 바람직하게는 10~40원자%이다. 또, 해당 막의 제작시의 Si를 포함하는 탄화수소계의 주원료 가스와의 산소(O)의 혼합량은 Si를 포함하는 주원료 가스와 산소를 더한 총 유량 중 산소의 유량 비율이 0.01%~12%로 되도록 한다. 1실시형태에 있어서, 산소와 가연성

가스의 혼합은 폭발을 일으킬 가능성이 있는 것을 고려하여, 산소의 유량 비율을 장치 전체의 안전율을 고려한 폭발 한계 미만으로 한다. 이러한 안전율을 고려한 산소의 유량 비율은 예를 들면 12%이하이다. 1실시형태에 있어서는 산소의 유량 비율은 0.5~10%이다. 다른 실시형태에 있어서는 산소의 유량 비율은 0.1~12%이다. 또, 본 발명의 a-C:H:Si:O막의 막두께는 특히 한정되지 않지만, 적어도 1nm~50 μ m인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 5nm~3 μ m이다.

[0021] 본 발명의 1실시형태에 있어서, a-C:H:Si:O막을 제조하기 위해, 반응 가스에 의해 성막하는 방법인 플라즈마 CVD법을 이용할 수 있다. 플라즈마 CVD법을 이용하는 경우, 성막되는 워크에 직접 전압을 인가하는 것에 의해, 플라즈마에서 발생하는 이온을 기체에 주입할 수 있다. 반응 가스를 플라즈마화해서 얻어진 산소 이온은 기체의 표면뿐만 아니라 내부에까지 침입하는 것이 가능하고, 적어도 비정질 탄소막의 표층층에 균일한 Si-O 결합을 형성한다. 본 발명의 1실시형태에 있어서는 플라즈마 조사에 의해서, 산소를 비정질 탄소막의 표층뿐만 아니라, 비정질 탄소막 중에 침입시킬 수 있다.

[0022] 예를 들면, 플라즈마 CVD법에 있어서 산소 가스를 다른 원료 가스와 혼합하지 않고, 이미 형성한 실리콘을 포함하는 비정질 탄소막의 표면에 조사함으로써, 폭발의 우려를 회피하면서, 대량의 산소를 비정질 탄소막의 내부에 주입할 수 있다. 또, 트리메틸실란 등의 유기 실란계 원료 가스를 이용한 성막 공정과 연속된 공정에 있어서, 산소 가스만을 이용한 가스를 도입하고 플라즈마 조사를 실행함으로써, 진공 브레이크하는 일 없이 양 공정을 실시하는 것이 가능해지고 생산성이 향상한다. 또한, 트리메틸실란 등의 유기 실란계 원료 가스에 산소 가스를 일정 비율로 혼합한 가스를 이용하여 플라즈마 CVD법에 의해 성막을 실행하고, a-C:H:Si:O막을 동일 배치(batch) 처리내에서 일괄해서 제조하는 것도 가능하다.

[0023] 본 발명의 1실시형태에 의하면, 이온화 또는 래디컬화된 산소를 실리콘을 포함하는 비정질 탄소막의 표층에 조사 또는 함유시키는 것에 의해, 비정질 탄소막 중의 실리콘이 Si-O의 결합을 구성하기 쉬워진다. 이것에 의해, 규칙적인 Si-O 매트릭스에 의해 실리콘과 산소의 결합 위치가 규정되므로, 실리콘으로부터 연장되는 관능기가 비정질 탄소막 표면에 균일하게 나타난다.

[0024] 이하, 플라즈마 CVD법을 이용한 본 발명의 a-C:H:Si:O막의 대표적인 방법을 기재하겠지만, 본 발명은 이들 방법에 한정되는 것은 아니다.

[0025] (a) 테트라메틸실란, 메틸실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 디메톡시디오메틸실란, 및 테트라메틸시클로테트라실록산 등에, 산소를 포함하는 가스를 동시에 혼합하는 방법.

[0026] (b) 테트라메틸실란, 메틸실란, 디메틸실란, 트리메틸실란, 디메톡시디오메틸실란, 및 테트라메틸시클로테트라실록산 등 실리콘을 함유하는 탄화수소계의 플라즈마 원료 가스로, 실리콘을 포함하는 비정질 탄소막을 성막한 후, 그 표면에 산소, 또는 산소를 포함하는 가스만으로 형성하는 플라즈마를 조사하는 방법.

[0027] (d) Si를 함유하지 않는, 아세틸렌 등의 탄화수소계의 가스에, 헥사메틸디실록산, 실록산 등의 분자 중에 Si-O 결합을 갖는 가스를 동시에 혼합하는 방법.

[0028] 삭제

[0029] 또, 본 발명의 a-C:H:Si:O막의 제조에 이용하는 플라즈마 CVD법으로서는 고주파 방전을 이용하는 고주파 플라즈마 CVD법이나, 직류 방전을 이용하는 직류 플라즈마 CVD법, 마이크로파 방전을 이용하는 마이크로파 플라즈마 CVD법, 고압 DC 펄스 플라즈마 CVD법 등을 들 수 있다. 어쨌든, 가스를 원료로 하는 플라즈마 장치이면 어느 것이라도 상관없다. 고압 DC 펄스 플라즈마 CVD법에 있어서는 해당 막을 형성하는 기체에 대해 직접 -15kV 정도까지의 고전압을 인가할 수 있고, 그랜드와의 큰 전압차에 의해 발생하는 큰 전해의 경사에 의해서, 생성된 플라즈마 이온을 고에너지, 고가속으로 기체에 퇴적, 주입하는 것이 가능하다.

[0030] 또한, 성막할 때의 기체 온도, 가스 농도, 압력, 시간 등의 조건은 제작하는 a-C:H:Si:O막의 조성, 막두께에 따라, 적절히 설정된다.

[0031] 본 발명에서는 전술한 방법으로 성막된 a-C:H:Si:O막 상에, 해당 막의 표면의 수산기와 축합 반응하는 재료(이하, 「실란 커플링제 등의 재료」, 또는 해당 재료를 대표하여 「실란 커플링제」로 하는 경우도 있음)의 층을 형성한다. 그들의 형성 방법으로는 실란 커플링제 등의 재료의 용액을 도포하거나, 혹은 실란 커플링제 등의 재료의 용액 중에 침지한 후, 건조시키는 방법이나, 실란 커플링제를 분무하는 방법이 이용된다.

- [0032] 건조 후의 실란 커플링제로 이루어지는 층은 본 발명의 a-C:H:Si:O막의 밀착력에 의해, 그 표면에 강고하게 고정된다. 본 발명의 a-C:H:Si:O막 상에 고정되는 실란 커플링제로 이루어지는 층의 막두께는 특히 한정되지 않고, 이용하는 실란 커플링제, 혹은 해당 실란 커플링제를 거쳐 그 위에 고정(커플링)되는 물질에 의해 적절히 결정되지만, 대략 1nm~1 μ m이다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 바람직하게 이용되는 실란 커플링제는 특히 한정되지 않지만, 특히, 실란 커플링제로서 불소계 실란 커플링제를 이용하는 것이 바람직하며, 그 경우, a-C:H:Si:O막에, 발수·발유성, 내약품성, 저마찰성, 비점착성 등의 고기능을 부여할 수 있다. 불소계 실란 커플링제는 특히 한정되지 않지만, 구체적으로는 주식회사 플로로 테크놀로지 (Fluoro Technology Co., Ltd.)의 플로로서프 FG-5010Z130-0.2 등을 이용할 수 있다.
- [0034] <실시예>
- [0035] 이하, 본 발명의 실시예, 비교예(종래예)를 이용해서 설명하겠지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 실시예에서는 a-C:H:Si:O막의 제조 장치로서, 고압 DC펄스 플라즈마 CVD 장치를 이용하고, 기재로서 스테인리스강 SUS304 2B품에 전해 복합 연마를 실시하고, 그 표면 거칠음 Ra를 0.02 μ m로 한 30mm²(square), 판두께 0.5mm의 것을 사용하였다.
- [0036] <비정질 탄소막의 형성>
- [0037] <실시예 1>
- [0038] 우선, 장치(도시하지 않음)에 마련된 시료대 상에, 스테인리스강 SUS304로 이루어지는 기재를 배치하고, 다음에, 반응 용기를 밀폐하고, 반응 용기내의 공기를 7×10^{-4} Pa의 진공도까지 배기하였다. 다음에, Ar 가스 플라즈마로, Ar 가스 유량 15SCCM, 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4kV의 조건에서, 15분간 기재를 클리닝하였다. 이 클리닝 처리 후, 반응 용기내에, 테트라메틸실란을 유량 15SCCM으로 도입하는 동시에, 테트라메틸실란과의 유량 혼합비가 4.5%가 되도록 유량 0.7SCCM의 산소 가스를 도입하고, 반응 용기내 압력 1.5Pa, 인가 전압 -4Kv, 성막 시간 30분의 조건에서 성막을 실행하였다. 그 결과, 막두께 약 0.2 μ m의 a-C:H:Si:O막이 얻어졌다. 이 얻어진 시료를 실시예 1의 테스트 샘플로 하였다.
- [0039] <실시예 2>
- [0040] 기재를 실시예 1과 마찬가지로 Ar 가스 플라즈마로 클리닝한 후, 테트라메틸실란과 산소 가스의 유량 혼합비가 8.5%가 되도록, 테트라메틸실란의 유량을 15SCCM, 산소의 유량을 1.4SCCM로 변경하고, 그 밖은 마찬가지로의 조건으로 성막을 실행하고, 막두께 약 0.2 μ m의 a-C:H:Si:O막이 얻어졌다. 이 얻어진 시료를 실시예 2의 테스트 샘플로 하였다.
- [0041] <실시예 3>
- [0042] 또, 기재를 실시예 1과 마찬가지로 Ar 가스 플라즈마로 클리닝한 후, 테트라메틸실란만의 가스를 유량 15SCCM으로 도입하고, 1.5Pa의 가스압, 인가 전압 -4Kv로 30분간 성막한 후, 산소 가스를 유량 15SCCM, 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4Kv의 조건에서 3분 플라즈마 조사한 것도 작성하였다. 이 얻어진 시료를 실시예 3의 테스트 샘플로 하였다. 각 실시예의 작성에 있어서, 성막 조건은 모두 고압 DC 펄스 전원으로, 펄스 주파수 2kHz, 펄스폭 50 μ s에서 실행하였다. 또, 실시예 1 및 2는 Si-O를 비정질 탄소막 중에 균일하게 생성하기 위해, 성막 중의 원료 가스의 혼합비는 일정으로 하였다.
- [0043] <비교예 1>
- [0044] 고압 DC 펄스 전원을 이용하고, 펄스 주파수 2kHz이고 Ar 가스 플라즈마에서, Ar 가스 유량 15SCCM, 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4kV의 조건에서, 15분간 기재를 클리닝하였다. 그 후, 반응 용기내에, 테트라메틸실란을 유량 15SCCM으로 도입하고, 반응 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4Kv로 2분간 성막하여 기재에 중간층을 형성한 후, 아세틸렌을 유량 15SCCM으로 도입하고, 1.5Pa의 가스압, 인가 전압 -4Kv로 30분간 성막하여 최상층을 형성하고, 계속해서, 산소 가스를 유량 15SCCM, 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4Kv로 3분 플라즈마 조사하는 것에 의해 비교예 1의 시료를 얻어, 비교예 1의 테스트 샘플로 하였다. 이와 같이, 비교예 1의 테스트 샘플은 Si를 함유하지 않은 비정질 탄소막을 그 표면에 갖는 것이다.
- [0045] <비교예 2>

- [0046] 또, 고압 DC 펄스 전원을 이용하고, 펄스 주파수 2kHz이고 Ar 가스 플라즈마로 Ar가스 유량 15SCCM, 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4kV의 조건에서, 15분간 기재를 클리닝한 후, 반응 용기내에, 테트라메틸실란을 유량 15SCCM으로 도입하고, 반응 가스압 1.5Pa, 인가 전압 -4Kv로 30분간 성막하여 비교예 2의 시료를 얻어, 비교예 2의 테스트 샘플로 하였다.
- [0047] 이들 비교예의 성막 조건은 모두 고압 DC 펄스 전원에 있어서, 펄스 주파수 2kHz, 펄스폭 50 μ s이다.
- [0048] <푸리에 변환 적외 분광법에 의한 분석(FT-IR 분석)>
- [0049] 상기와 같이 해서 제작한 실시예 1~3 및 비교예 2의 각 테스트 샘플에 대해, FT-IR 분석에 의한 흡수 스펙트럼으로부터 비정질 탄소막의 분자 구조를 추정하였다. 이 분석 결과를, 각각 도 1~4에 나타낸다. 측정 조건은 분석 기기: Bruker사제 HYPERION 3000을 사용하였다. 분석 방법은 현미 ATR법으로 실시하고, 고감도 반사 8파수, 32회의 측정 결과이다.
- [0050] 이들 도면 중, 도 1에 나타난 실시예 1 및 도 2에 나타난 실시예 2에 있어서는 1050~1100(cm^{-1}) 부근에 있어서 Si-O 결합(실록산 결합)이 존재하고 있다. 도 4에 나타내는 비교예 2로부터 명백하게 크게 검출되고 있는 것을 알 수 있다. 산소의 혼합량이 많은 실시예 2쪽이 실시예 1에 비해 전술 레인지에서의 흡수가 크게 나와 있는 것을 확인할 수 있었다. 또, 도 3에 나타난 실시예 3에 대해서는 1300(cm^{-1}) 부근의 피크로부터, Si-O 결합이 비교예 2보다 크게 검출된 것을 알 수 있다.
- [0051] 이들에 의해, 막 중 또는 표면에 산소가 도입된 것을 추정할 수 있다. 비정질 탄소막 원료 가스 중의 Si, 또는 비정질 탄소막 표층 부근의 Si는 산소 래디컬과의 반응성이 높기 때문에, 기상 중 또는 비정질 탄소막의 성막 중에 Si-O-Si의 네트워크가 형성되는 것에 의해, 비정질 탄소막 중에 균일하게 산소가 도입된다고 고려된다. 또, 기상 중의 SiO₂의 전구체가 비정질 탄소막 표면에 흡착하면 Si-O의 네트워크가 형성되는 것도 추정할 수 있다.
- [0052] 마찬가지로의 원료 가스를 사용하고, 산소를 플라즈마 도입하지 않은 비교예 2에 대해서는 마찬가지로의 레인지에서의 흡수는 거의 확인할 수 없었다. 그 밖에, 도면에 나타나 있지 않지만, 3600~3300(cm^{-1}) 부근에 흡수를 확인할 수 있는 결합 OH기가 비교예 2에 비해, 실시예 1~3의 테스트 샘플 쪽의 흡수가 크고, 그들이 더욱 많게 형성되어 있는 것도 확인할 수 있었다. 이들이, 비정질 탄소막 상의 수산기로 되고 축합 반응하는 재료의 결합에 기여하고 있다고 고려된다.
- [0053] <실란 커플링제로 이루어지는 층의 형성>
- [0054] 그 후, 상기 각 형성된 테스트 샘플의 각각을, 불소계 실란 커플링제인 주식회사 플로로 테크놀로지 (Fluoro Technology Co., Ltd.)의 플로로서프 FG-5010Z130-0.2의 용액(불소 수지 0.02~0.2%, 불소계 용제 99.8%~99.98%)에 딥 도포하고, 2일간, 실온에서 건조시켰다.
- [0055] 실란 커플링제는 실란계의 화합물이며, 일반적으로는 퍼플루오로옥틸에틸트리메톡시실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리프로폭시실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리아미노실란, 퍼플루오로옥틸에틸트리클로로실란 등을, 이소프로필알코올, 아세톤, 하이드로플로로에테르, 퍼플로로폴리에테르, 하이드로플로로카본, 퍼플로로카본, 하이드로플로로폴리에테르 등 불소계 알코올로 이루어지는 군에서 선택된 용제에 녹인 것이다.
- [0056] <접촉 각도의 측정>
- [0057] 상기 각 테스트 샘플을 아세톤 중에서 초음파 세정을 실행하고, 각 5분 후와 8시간 후(각 1시간 연속 시점에서, 일단 정지하여 60분 방치하고, 아세톤의 승온을 방지하면서 그것을 8회 반복하여, 합계 8시간으로 한 것)의 물의 접촉각의 측정을 실행하는 것에 의해, 불소계 실란 커플링제의 고정능의 비교 시험을 실행하였다. 또한, 각 접촉각의 측정은 휴대식 접촉각계 PG-X(모바일 접촉각계) Fibro system사제를 사용하고, 실온 25℃, 습도 30%의 환경에서 실행하였다. 접촉각 측정에 사용한 물은 순수한 물이다. 초음파 세정기는 주식회사 에스엔지제, US-20KS, 발진 38kHz(BLT 자러 발진), 고주파 출력 480W를 사용하였다. 초음파 세정은 압전 진동자로부터의 진동에 의해서 국부적으로 심한 진동을 발생시키고 아세톤 중에 캐비티(공동)가 발생한다. 이 캐비티가 기재 표면에서 부서질 때에 기재 표면에 대해 큰 물리적 충격력을 발생시키므로, 기재에 제 2 층 등을 밀착시킨 경우의 밀착력 등을 확인하는데 간편하며 바람직하다.
- [0058] 각 테스트 샘플의 초음파 세정 후의 접촉각을 각각 도 5~도 9에 나타낸다. 도 5는 실시예 1의 테스트 샘플, 도

6은 실시예 2의 테스트 샘플, 도 7은 실시예 3의 테스트 샘플의 결과, 도 8은 비교예 1의 테스트 샘플, 도 9는 비교예 2의 테스트 샘플의 접촉각의 측정 결과를, 각각 나타낸 것이다. 각 도면에 있어서, (A)의 그래프는 초음파 세정을 5분간 실행한 후에 측정한 것이다. (B)의 그래프는 초음파 세정을 8시간 실행한 후에 측정한 것을, 각각 나타낸 것이다. 각 도면에 있어서, 횡축은 각 테스트 샘플상의 측정 위치를 식별하는 번호를 나타내고, 종축은 접촉각의 측정값을 나타낸다. 단, 비교예 1의 결과를 나타내는 도 8에 대해서는 (B)는 초음파 세정을 8시간보다 짧은 1시간 실행한 후의 접촉각의 결과를 나타낸다.

[0059] 참고로, 발수성이 가장 우수한 불소 소재와, 다음으로 우수한 실리콘 소재의 물의 접촉각과 접촉 에너지의 관계를, 다음의 표에 나타낸다.

표 1

[0060]	물질	물과의 접촉각	물과의 접촉 에너지
	불소 수지	115(도)	43(dyne/cm)
	실리콘 수지	100(도)	50(dyne/cm)

[0061] <실시예 1의 접촉각>

[0062] 도 5에 나타내는 바와 같이, 실시예 1의 테스트 샘플에 있어서는 초음파 세정을 5분간 실행한 후의 접촉각은 115도이며, 불소 수지에 가까운 접촉각이 어느 위치에서도 안정하게 계측되고, 측정 위치마다의 편차도 작았다. 또, 초음파 세정을 8시간 실행한 후의 측정에서는 5~7도 전후의 접촉각의 저하는 보이지만, 측정 위치마다의 편차는 적었다. 이것으로부터, 실시예 1에서 얻어진 테스트 샘플에 있어서는 Si 및 O를 함유하는 비정질 탄소막이, 불소계 실란 커플링제의 고정능이 우수하고, 또한 면의 어느 점에서도 균일한 발수성 기능의 발현을 갖는 것인 것을 확인할 수 있었다.

[0063] <실시예 2의 접촉각>

[0064] 도 6에 나타내는 바와 같이, 실시예 2의 테스트 샘플에 있어서는 초음파 세정을 5분간 실행한 후의 접촉각은 115도이며, 불소 수지에 가까운 접촉각이 어느 위치에서도 안정하게 계측되고, 측정 위치마다의 편차도 작았다. 또, 초음파 세정을 8시간 실행한 후의 측정에서는 5도 전후의 접촉각의 저하는 보이지만, 측정 위치마다의 편차는 적었다. 이것으로부터, 실시예 2에서 얻어진 테스트 샘플에 있어서는 Si 및 O를 함유하는 비정질 탄소막이, 불소계 실란 커플링제의 고정능이 우수하고, 또한 면의 어느 점에서도 균일한 발수성 기능의 발현을 갖는 것인 것을 확인할 수 있다.

[0065] <실시예 3의 접촉각>

[0066] 도 7에 나타내는 바와 같이, 실시예 3의 테스트 샘플에 있어서는 초음파 세정을 5분간 실행한 후의 접촉각은 115도이며, 불소 수지에 가까운 접촉각이 어느 위치에서도 안정하게 계측되고, 측정 위치마다의 편차도 작았다. 초음파 세정을 8시간 실행한 후의 측정에서도, 초기의 115도로부터의 측각의 저하는 보이지 않았다. 이것으로부터, 실시예 3에서 얻어진 테스트 샘플의 Si 및 O를 함유하는 비정질 탄소막은 불소계 실란 커플링제의 고정능이 우수하고, 또한 면의 어느 점에서도 균일한 발수성 기능의 발현을 갖는 것인 것을 확인할 수 있다.

[0067] <비교예 1의 접촉각>

[0068] 도 8에 나타내는 바와 같이, 비교예 1의 테스트 샘플에 있어서는 초음파 세정을 5분간 실행한 후의 접촉각은 110도이고, 1시간 후의 측정에서는 접촉각의 측정값은 크게 강하하였다. 비교예 1의 테스트 샘플에 있어서는 1시간의 초음파 세정을 실행한 후에는 비정질 탄소막의 표면으로부터 불소가 대량으로 소실되었다고 고려된다. 이것으로부터, 비교예 1의 Si를 함유하지 않는 비정질탄 막은 실시예 1~3의 테스트 샘플의 Si 및 O를 함유하는 비정질 탄소막에 비하면, 그 불소계 실란 커플링제의 고정능에 있어서 뒤떨어져 있는 것을 알 수 있다.

[0069] <비교예 2의 접촉각>

[0070] 도 9에 나타내는 바와 같이, 비교예 2의 테스트 샘플에 있어서는 초음파 세정을 5분간 실행한 후의 시점에서, 이미 105도에 가까운 접촉각이 측정된 측정 위치가 몇 점 있었다. 105도의 접촉각은 불소가 아닌, 하위의 실리콘 수지의 접촉각에 가깝다. 또, 측정 위치마다의 편차의 폭도 114도 부근에서 105도까지로 실시예 3에 비해 이미 크게 되어 있다. 이것으로부터, 비교예 2의 테스트 샘플에 있어서는 불소계 실란 커플링제가 편재해 있다고 추정할 수 있다. 또, 초음파 세정을 8시간 실행한 후의 측정 시점에서는 100도로 실리콘 수지 수준으로 접촉

각이 강한 점이 몇 점 확인되었다. 또, 105도 부근까지 저하한 점도 많다. 이와 같이, 초음파 세정을 8시간 실행한 후의 측정 결과로부터, 접촉각이 전체적으로 더욱 저하하고, 측정 위치마다의 편차가 확대된 것을 알 수 있다. 이것으로부터, 비교예 2의 테스트 샘플에 있어서의 0를 함유하지 않는 비정질 탄소막은 실시예 1~3의 테스트 샘플에 비해, 불소의 고정 상태의 불균일(편차)이 있고, 고정능 및 발수성의 발현 상태에 있어서 뒤떨어져 있는 것을 확인할 수 있다. 산소를 함유하지 않는 비교예 2의 비정질 탄소막에 있어서는 불소계 실란 커플링제에 의한 실리콘 재료 상당한 발수성 밖에 얻을 수 없다.

[0071]

계속해서, 본 발명의 실시형태에 따라 제작한 적층체에 있어서의 커플링제막의 밀착 내구성의 검증을 실행하였다. 우선, 100mm×100mm, 표면 거칠음 $Ra : 0.075\mu m$ 의 스테인리스강 SUS304계의 평판형상의 금형을 6개 준비하였다. 계속해서, 세정액인 IPA(이소프로판올)를 투입한 초음파 세정 장치에서 이 6개의 금형을 15분간 세정하였다. 다음에, 이 세정 후의 금형을, 고압 DC 마이크로 펄스 플라즈마 CVD 장치에 투입하고, 각 금형의 한쪽의 면에 비정질 탄소막을 성막하였다.

[0072]

구체적인 성막 방법은 이하와 같다. 우선, 고압 DC 마이크로 펄스 플라즈마 CVD 장치에 2개의 금형을 배치하고, 다음에, 반응 용기를 밀폐하고, 반응 용기내의 공기를 $7 \times 10^{-4} Pa$ 의 진공도까지 배기하였다. 다음에, 유량 30 SCCM의 Ar 가스 플라즈마로, 가스압 2Pa, 인가 전압 -3kV, 펄스 주파수 10kHz, 펄스폭 $10\mu s$ 의 조건에서 10분 기재를 클리닝하였다. 그 후, 반응 용기내에, 테트라메틸실란을 유량 30SCCM으로 도입하는 동시에, 유량 3SCCM의 산소 가스를 도입하고, 이 혼합 가스를 이용하여, 반응 용기내 압력 2Pa, 인가 전압 -5Kv, 펄스 주파수 10kHz, 펄스폭 $10\mu s$ 의 조건에서 12분간 성막을 실행하였다. 이것에 의해, 표면에 a-C:H:Si:O막을 갖는 1조의 금형 시료가 얻어졌다. 이들을 각각 실시예 4-1 및 4-2의 시료로 한다.

[0073]

또, 다른 1조의 금형을 실시예 4-1, 4-2와 마찬가지로 클리닝 처리하고, 그 후, 테트라메틸실란만의 가스(즉, 산소 가스는 포함되지 않음)를 유량 30SCCM으로 도입하고, 가스압 2Pa, 인가 전압 -5Kv, 펄스 주파수 10kHz, 펄스폭 $10\mu s$ 의 조건에서 12분간 성막을 실행하였다. 그 후, 산소 가스를 유량 30SCCM, 가스압 2Pa, 인가 전압 -5Kv, 펄스 주파수 10kHz, 펄스폭 $10\mu s$ 의 조건에서 산소 플라즈마를 2분간 조사하였다. 표면에 a-C:H:Si:O막을 갖는 1조의 금형 시료가 얻어졌다. 이들 시료를 각각 실시예 5-1 및 5-2의 시료로 한다.

[0074]

또, 나머지 1조의 금형을 실시예 4-1, 4-2와 마찬가지로 클리닝 처리하고, 그 후, 반응 용기내에, 테트라메틸실란을 유량 30SCCM으로 도입하고, 반응 가스압 2Pa, 인가 전압 -5Kv, 펄스 주파수 10kHz, 펄스폭 $10\mu s$ 의 조건에서 12분간 성막하여, 표면에 a-C:H:Si:O막이 존재하지 않는 1조의 금형 시료를 얻었다. 이들 시료를 각각 비교예 3-1 및 3-2의 시료로 한다.

[0075]

실시예 4-1, 4-2, 5-1, 5-2, 및, 비교예 3-1, 3-2의 각각의 시료를, 성막 종료 후에 대기중(온도 25℃, 습도 30%)에 24시간 방치하였다. 그 후, 각 시료를, 주식회사 플로로 테크놀로지 (Fluoro Technology Co., Ltd.)의 플로로서프 FG-5010Z130-0.2의 용액(불소 수치 0.02~0.2%, 불소계 용제 99.8%~99.98%)에 딥 도포하여 90분간 방치하였다. 90분 후에, 각 시료에 대해 재차 딥 도포를 실행하였다. 그 후, 20시간 실온에서 자연 건조시켰다. 이와 같이 해서, 실시예 4-1, 4-2, 5-1, 5-2, 및, 비교예 3-1, 3-2의 각각의 시료의 한편의 표면에 불소 코팅하고, 테스트 샘플로 하였다.

[0076]

다음에, 실시예 4-1과 4-2, 5-1과 5-2, 및, 비교예 3-1과 3-2에 있어서, 제작한 각각의 실시예 또는 비교예마다의 테스트 샘플을 한 쌍으로 하여, 각각의 막면을 대향시켰다. 그 대향면에, 세라믹 그린 시트를 사이에 두도록 배치하였다. 이 세라믹 그린 시트는 다음의 공정에서 제작되었다. 우선, 티탄산바륨을 주성분으로 하는 세라믹 재료 분말과 PVB(폴리비닐부티랄) 등의 유기 바인더 및 에탄올 등의 유기용매를 소정의 비율로 혼합해서 세라믹 슬러리를 얻었다. 이 슬러리를 도커 블레이드법 등의 공지의 시트화 수단에 의해 약 $20\mu m$ 의 두께로 성형한 후, 소정의 치수로 잘라 100mm×100mm의 세라믹 그린 시트를 제작하였다. 이 그린 시트 50개를 적층하여 약 1mm의 두께의 세라믹 그린 시트를 얻었다. 이 때의 표면의 점착력은 약 600g/cm²의 정도였다.

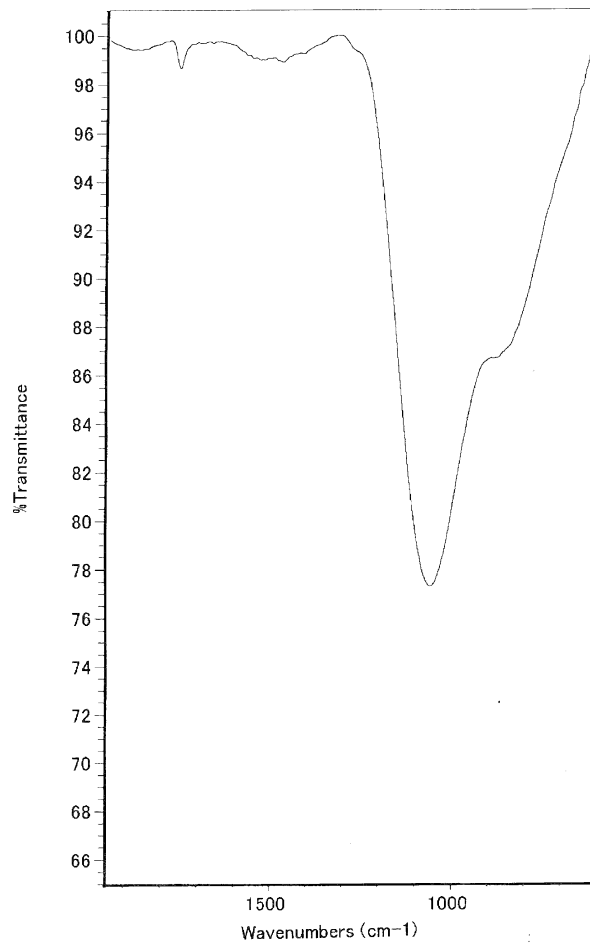
[0077]

이 세라믹 그린 시트는 테이프로 각각의 테스트 샘플에 고정된다. 이와 같이 해서, 세라믹 그린 시트를 대향면 사이에 배치한 상태에서, 각각을 수지제의 팩에 넣고, 팩 내부의 공기를 뺀다. 다음에, 이 수지제 팩을 열 밀봉하고, 열 밀봉된 수지제 팩을 정수압 프레스 장치에 투입하고, 최대압력 150Mpa, 최대압력 유지 시간 15분간의 조건에서 단계적으로 가압하였다. 최대 압력 유지 시간 후, 단계적으로 감압하는 프로파일로 가열 온도 150℃를 1사이클로 해서, 세라믹 시트가 금형 표면으로부터 자연스럽게 박리할 수 없게 되는 프레스 회수를 확인하였다. 그와 함께, 프레스 5회마다 각 금형 표면의 1번의 단부 부근의 중앙과, 그 인접하는 한쪽의 단부 부근의 중앙과 그 양 각의 합계 4개소에 대해, 물과의 접촉각을 측정하였다.

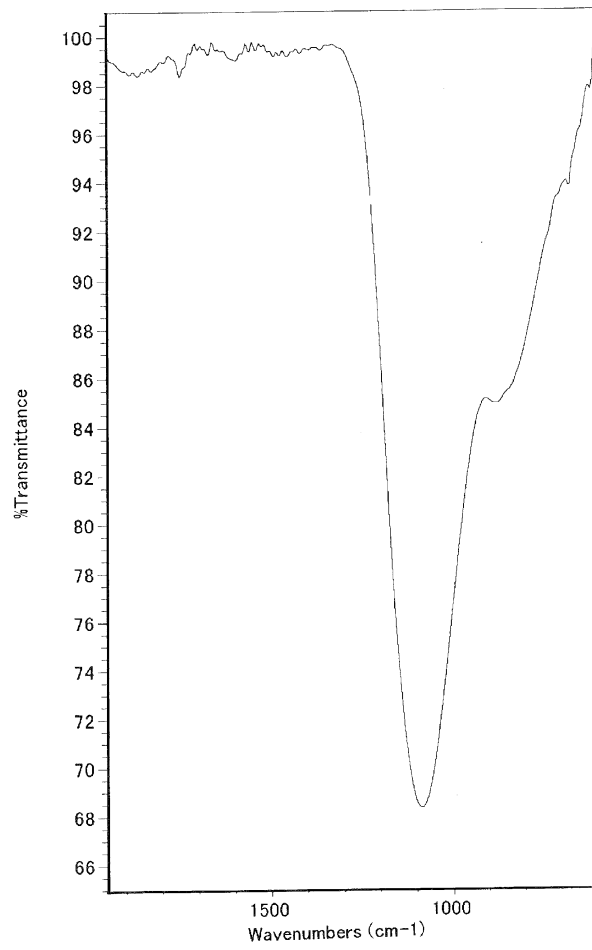
- [0078] 도 10은 프레스 회수와 접촉각의 측정값의 평균값의 관계를 나타내는 그래프이다. 동일 도면에 있어서, 횡축은 프레스 회수를 나타내고, 종축은 각 시료의 표면에 있어서의 물과의 접촉각의 평균값을 나타낸다. 접촉각의 평균값은 전술한 바와 같이 각 테스트 샘플의 표면의 1변에 있어서의 단위 부근의 중앙과, 그 인접하는 변의 단위 부근의 중앙과 그 양 각의 합계 4개소를 측정하고, 그 측정값을 평균한 것이다. 접촉각 측정에는 Fibro system사제의 휴대식 접촉각계 PG-X(모바일 접촉각계)를 사용하였다. 접촉각 측정용의 물은 순수한 물을 사용하고, 실온 25℃, 습도 30%의 환경에서 측정을 실행하였다.
- [0079] 도 10에 나타나는 바와 같이, 프레스전의 시점에서는 실시예 4-1의 테스트 샘플(-△-)과 실시예 4-2의 테스트 샘플(-□-), 및 실시예 5-1의 테스트 샘플(-◆-)과 실시예 5-2의 테스트 샘플(-■-)의 접촉각이, 비교예 3-1의 테스트 샘플(-▲-), 비교예 3-2의 테스트 샘플(-●-)의 접촉각에 비해 큰 각도로 되었다. 비교예 3-1, 3-2의 테스트 샘플의 사이에 배치된 세라믹 그린 시트는 45회째의 프레스 후에, 금형으로부터 박리를 할 수 없게 되었다. 실시예 4-1, 4-2의 테스트 샘플의 사이에 배치된 세라믹 그린 시트는 65회째의 프레스 후에 금형으로부터 박리할 수 없게 되었다. 실시예 5-1, 5-2의 세라믹 시트는 107회째의 프레스 후에 금형으로부터 박리할 수 없게 되었다. 세라믹 시트를 박리할 수 없게 되는 주 요인은 각 시료의 표면으로부터 불소 코팅이 탈락하고, 세라믹 그린 시트가 비정질 탄소막과 밀착하기 때문이다. 이와 같이, 비교예 3-1, 3-2의 테스트 샘플에 비해, 실시예 4-1, 4-2의 테스트 샘플, 및 실시예 5-1, 5-2의 테스트 샘플에 있어서는 비정질 탄소막과, 그 막 상에 형성되고 비정질 탄소막 상의 수산기와 축합 반응하는 재료로 이루어지는 층의 사이의 유지력이 개선되는 것이 확인되었다.
- [0080] 금회 시험한 실시예 4-1, 4-2의 테스트 샘플에 대해 65회 프레스하고 세라믹 시트가 박리 불능으로 된 것, 및 실시예 5-1, 5-2의 테스트 샘플에 대해 107회 프레스하고 세라믹 시트가 박리 불능으로 된 것을 이하와 같이 재코팅하였다.
- [0081] 우선, 박리 불능으로 된 실시예 4-1, 4-2의 테스트 샘플 및 실시예 5-1, 5-2의 테스트 샘플을, IPA(이소필알코올)를 투입한 초음파 세정을 세정 장치에서 각각 15분간 실시하였다. 그 세정 후에, 대기 중(온도 25℃ 습도 30%)에 24시간 방치하였다. 그 후, 주식회사 플로로 테크놀로지 (Fluoro Technology Co., Ltd.)의 플로로서프 FG-5010Z130-0.2의 용액(불소 수치 0.02~0.2%, 불소계 용제 99.8%~99.98%)에 10분간 도포하였다. 90분간 방치 후에, 재차 10분간 도포를 실행하고 그 후 20시간 실온에서 자연 건조시켰다. 그리고, IPA(이소필알코올)를 투입한 초음파 세정 장치에 있어서, 자연 건조시킨 실시예 4-1, 4-2의 테스트 샘플 및 실시예 5-1, 5-2의 테스트 샘플을 10분간 세정하였다. 이와 같이 해서, 불소를 재코팅한 실시예 4-1, 4-2의 재생 테스트 샘플 및 실시예 5-1, 5-2의 재생 테스트 샘플의 각각에 대해, 상기와 마찬가지로의 방법에 의해 물과의 접촉각을 측정하였다. 그 결과, 실시예 4-1의 접촉각은 111°, 실시예 4-2의 재생 테스트 샘플의 접촉각은 109°, 실시예 5-1의 재생 테스트 샘플의 접촉각은 118°, 실시예 5-2의 재생 테스트 샘플의 접촉각은 116° 이었다. 이것에 의해, 불소 실란 커플링제가, 실시예 4-1, 4-2의 재생 테스트 샘플 및 실시예 5-1, 5-2의 재생 테스트 샘플의 각 비정질 탄소막과 재차 결합한 것이 확인되었다.
- [0082] 이와 같이, 본 발명의 실시예에 있어서는 비정질 탄소막의 표면과 실란 커플링제의 결합이 일시적으로 손상되어도, 비정질 탄소막의 내부에 균일하게 분포하고 있는 Si-O 결합이 표면에 노출되어 있으므로, 비정질 탄소막의 표면과 재도포된 실란 커플링제의 결합을 강고하게 하는 것으로 고려된다.
- [0083] 본 발명의 각 실시형태(실시예 1~3)에 의하면, 도 1~도 3에 나타난 FT-IR 스펙트럼에 의해, 비정질 탄소막 중에 Si-O의 규칙적인 결합이 형성되어 있다고 추정된다. 이러한 Si-O의 규칙적인 결합이 비정질 탄소막에 도입된 것에 의해, 해당 비정질 탄소막 상에 형성되는 수산기의 배치를 균일화할 수 있다. 그리고, 수산기의 배치가 균일화되는 것에 의해, 실란 커플링제를 비정질 탄소막 표면에 균일하게 분포시킬 수 있다. 즉, 실란 커플링제의 결합 위치의 편차를 해소할 수 있다.
- [0084] 또, 도면에 나타내고 있지 않지만, 본 발명의 각 실시형태(실시예 1~3)에 있어서 분석 기기 : NICOLET사제 PROTEGE 460이고, 현미 ATR법으로 측정하고, 적분 회수를 128회의 측정 결과에 있어서, 3600~3300(cm^{-1}) 부근에 결합 OH(-OH)가 확인되었다. 이 결과로부터 실란 커플링제의 고정량이 증가하고, 접촉각의 크기에 기여했다고 추정할 수 있다.
- [0085] 본 명세서에 있어서 설명한 고정 방법 및 적층체는 예시이며, 그 구성, 재료, 제조 방법에 대해, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서 각종 변경을 실행할 수 있다. 그 밖에, 본 발명의 취지를 이탈하지 않는 범위에서, 상술한 실시형태나 실시예에 대해 각종 변경을 실행할 수 있다.

도면

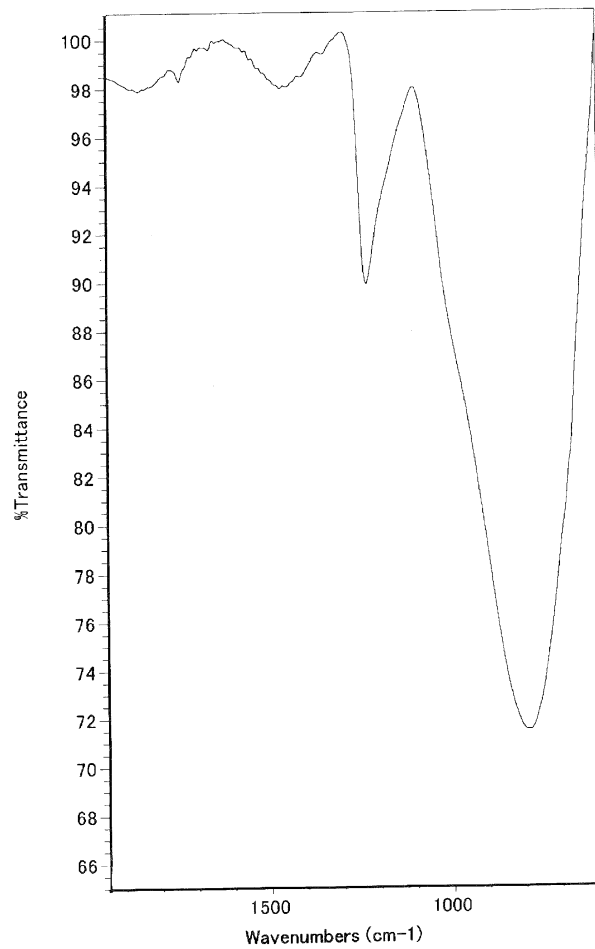
도면1



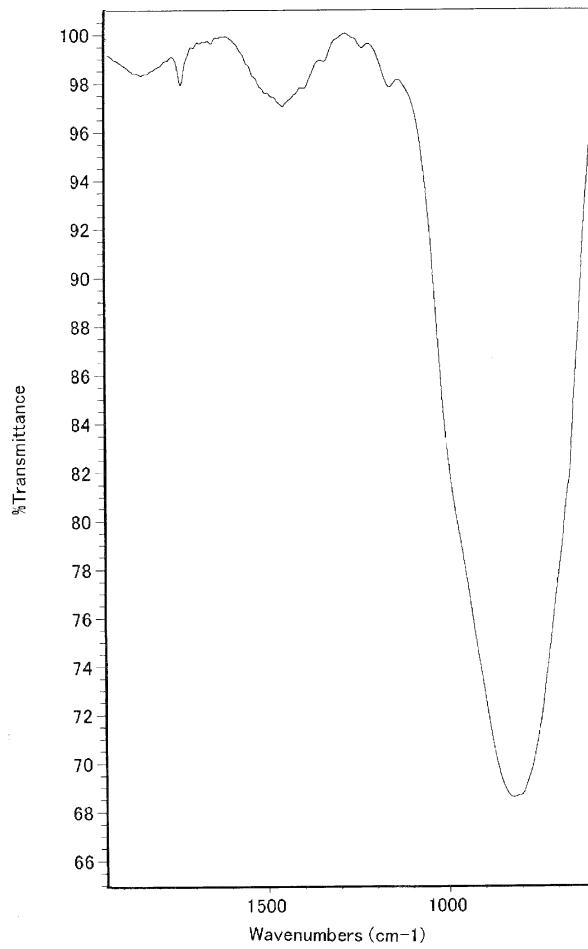
도면2



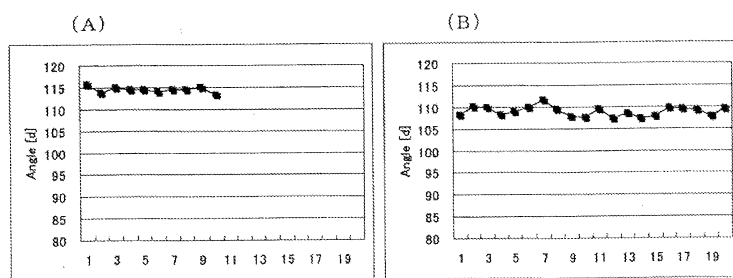
도면3



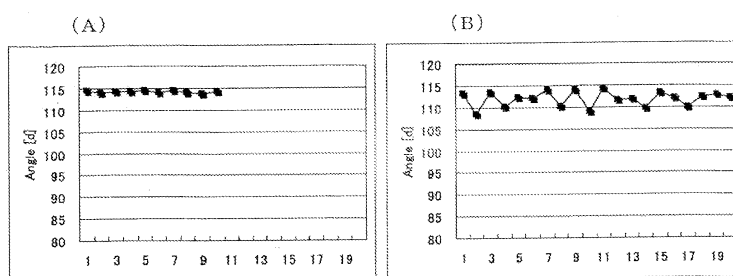
도면4



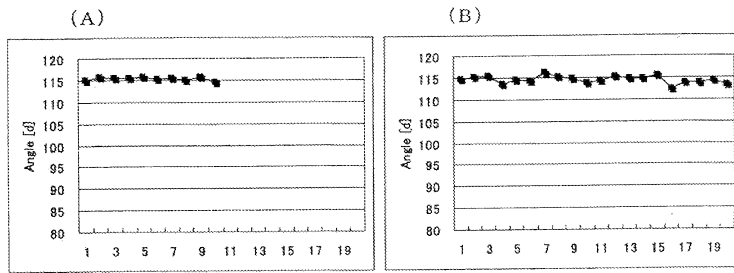
도면5



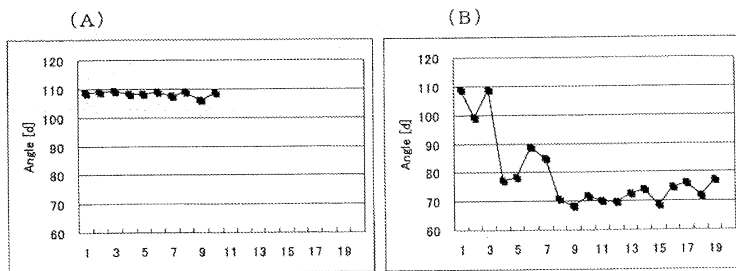
도면6



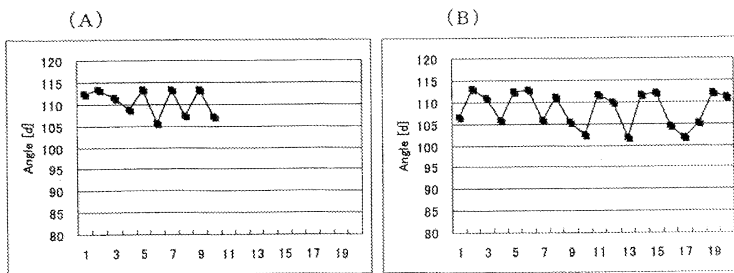
도면7



도면8



도면9



도면10

