

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0169612
(43) 공개일자 2024년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 17/30 (2006.01) C03C 17/00 (2006.01)
C08K 7/26 (2006.01) C09D 7/40 (2018.01)
C09D 7/61 (2018.01) G02B 1/111 (2015.01)

(52) CPC특허분류
C03C 17/30 (2013.01)
C03C 17/002 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7029716
(22) 출원일자(국제) 2023년03월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년09월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/011475
(87) 국제공개번호 WO 2023/190022
국제공개일자 2023년10월05일

(30) 우선권주장
JP-P-2022-059650 2022년03월31일 일본(JP)

(71) 출원인
닛토덴코 가부시키키가이샤
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2

(72) 발명자
시부야 아키히로
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
닛토덴코 가부시키키가이샤 나이
쿄모토 유스케
일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2
닛토덴코 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
하영욱

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 투명 다공질 필름의 제조 방법**(57) 요약**

스프레이 도공에 의해, 우수한 투명성 및 우수한 두께 정밀도를 갖는 투명 다공질 필름을 제조할 수 있는 투명 다공질 필름의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 실시형태에 의한 투명 다공질 필름의 제조 방법은, 입자와 상기 입자가 분산되는 분산매를 포함하는 투명 다공질 형성 도료를, 고형분 농도 변화율이 하기 식 (1)을 충족시키도록, 기재에 대하여 스프레이 도공하여 도막을 형성하는 공정을 포함하고 있다.

$$1.3 \leq \text{고형분 농도 변화율} \leq 60 \cdots (1)$$

(식 (1) 중, 고형분 농도 변화율은 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도에 대한, 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)

(52) CPC특허분류

C03C 17/007 (2013.01)

C08K 7/26 (2013.01)

C09D 7/61 (2018.01)

C09D 7/70 (2018.01)

G02B 1/111 (2020.05)

(72) 발명자

타케모토 히로유키

일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2

넛토덴코 가부시키키가이샤 나이

핫토리 다이스케

일본국 오오사카후 이바라기시 시모호즈미 1-1-2

넛토덴코 가부시키키가이샤 나이

명세서

청구범위

청구항 1

입자와 상기 입자가 분산되는 분산매를 포함하는 투명 다공질 형성 도료를, 고형분 농도 변화율이 하기 식 (1)을 충족시키도록, 기재에 대하여 스프레이 도공하여 도막을 형성하는 공정을 포함하는, 투명 다공질 필름의 제조 방법.

$$1.3 \leq \text{고형분 농도 변화율} \leq 60 \dots (1)$$

(식 (1) 중, 고형분 농도 변화율은 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도에 대한, 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도는 0.1질량%~6.0질량%이며,

상기 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도는 3.7질량%~6.5질량%인, 투명 다공질 필름의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도는 하기 식 (2)를 충족시키는, 투명 다공질 필름의 제조 방법.

$$0.0549e^{1.2x} \leq \text{스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도} \leq 0.0549e^{3.3x} \dots (2)$$

(식 (2) 중, e는 네이피어수를 나타내고; x는 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분산매는 150℃ 미만의 비점을 갖는 제 1 분산매를 포함하는, 투명 다공질 필름의 제조 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 분산매에 있어서의 상기 제 1 분산매의 함유 비율은 30질량%~100질량%인, 투명 다공질 필름의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 입자는 규소 화합물의 다공질 입자인, 투명 다공질 필름의 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은, 투명 다공질 필름의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 각종 광학 부재 상에, 굴절률이 광학 부재보다 작은 투명 다공질 필름을 형성하고, 그들을 포함하는 광학 제품의 광학 특성을 임의로 제어하는 것이 알려져 있다. 그러한 투명 다공질 필름은, 예를 들면 겔상 규소 화합물의

분쇄물과 분산매를 포함하는 실리콘 졸 도료를 기재에 도공하여 제조된다(예를 들면, 특허문헌 1 참조). 이러한 투명 다공질 필름은, 종래 제조 효율의 관점에서 장치상의 기재에 다이 도공함으로써 제조되고, 기재로부터 박리 후에 광학 부재에 부착하여 사용되고 있었다. 그러나, 최근 광학 제품의 용도가 다양화되고 있으며, 투명 다공질 필름을 직접 광학 부재 상에 형성하는 것이 검토되고 있다. 광학 부재는 용도에 따른 여러가지의 형상(이형상, 칩상 등)이 있을 수 있기 때문에, 도료를 대상물에 스프레이 도공하여 투명 다공질 필름을 형성하는 것이 기대되고 있다. 그러나, 특허문헌 1에 기재된 실리콘 졸 도료를 스프레이 도공에 사용하면, 투명 다공질 필름의 투명성이 저하되는 경우나, 투명 다공질 필름의 두께의 정밀도가 저하되는 경우가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 2017-25277호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 상기 종래의 과제를 해결하기 위해 이루어진 것이며, 그 주된 목적은 스프레이 도공에 의해, 우수한 투명성 및 우수한 두께 정밀도를 갖는 투명 다공질 필름을 제조할 수 있는 투명 다공질 필름의 제조 방법을 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 실시형태에 의한 투명 다공질 필름의 제조 방법은, 입자와 상기 입자가 분산되는 분산매를 포함하는 투명 다공질 형성 도료를, 고형분 농도 변화율이 하기 식 (1)을 충족시키도록, 기재에 대하여 스프레이 도공하여 도막을 형성하는 공정을 포함하고 있다.

[0006] $1.3 \leq \text{고형분 농도 변화율} \leq 60 \dots (1)$

[0007] (식 (1) 중, 고형분 농도 변화율은 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도에 대한, 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)

[0008] 하나의 실시형태에 있어서는, 상기 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도는 0.1질량%~6.0질량%이며, 상기 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도는 3.7질량%~6.5질량%이다.

[0009] 하나의 실시형태에 있어서는, 상기 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도는 하기 식 (2)를 충족시키고 있다.

[0010] $0.0549e^{1.2x} \leq \text{스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도} \leq 0.0549e^{3.3x} \dots (2)$

[0011] (식 (2) 중, e는 네이피어수를 나타내고; x는 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)

[0012] 하나의 실시형태에 있어서는, 상기 분산매는 150℃ 미만의 비점을 갖는 제 1 분산매를 포함하고 있다.

[0013] 하나의 실시형태에 있어서는, 상기 분산매에 있어서의 제 1 분산매의 함유 비율은 30질량%~100질량%이다.

[0014] 하나의 실시형태에 있어서는, 상기 입자는 규소 화합물의 다공질 입자이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 실시형태에 의하면, 스프레이 도공에 의해, 우수한 투명성 및 우수한 두께 정밀도를 갖는 투명 다공질 필름을 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시형태에는 한정되지 않는다.
- [0017] A. 투명 다공질 필름의 제조 방법의 개략
- [0018] 본 발명의 하나의 실시형태에 있어서의 투명 다공질 필름의 제조 방법은, 입자와 상기 입자가 분산되는 분산매를 포함하는 투명 다공질 형성 도료를, 고형분 농도 변화율이 하기 식 (1)을 충족시키도록, 기재에 대하여 스프레이 도공하여 도막을 형성하는 공정을 포함하고 있다.
- [0019] $1.3 \leq \text{고형분 농도 변화율} \leq 60 \dots (1)$
- [0020] (식 (1) 중, 고형분 농도 변화율은 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도에 대한, 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)
- [0021] 상기 고형분 농도 변화율이 상기 식 (1)을 만족하면, 기재 상에 형성된 도막의 상태를 안정화시킬 수 있다. 그 때문에, 스프레이 도공의 영향에 의해 도막 표면이 흔들리는 것을 억제할 수 있고, 또한 도막 중에 거칠고 엉성한 공극이 생기는 것을 억제할 수 있다. 그 결과, 투명 다공질 필름의 두께 불균일을 저감시킬 수 있고, 또한 투명 다공질 필름의 투명성의 향상을 도모할 수 있다. 상기 고형분 농도 변화율은, 바람직하게는 1.5 이상 55 이하이다.
- [0022] 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도는, 예를 들면 0.1질량% 이상, 바람직하게는 1.0질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상이며, 예를 들면 6.0질량% 이하, 바람직하게는 3.5질량% 이하이다.
- [0023] 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도는, 스프레이 헤드로부터 도료의 분무 정지 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도이며, 예를 들면 3.7질량% 이상, 바람직하게는 4.5질량% 이상이며, 예를 들면 6.5질량% 이하이다. 이들 고형분 농도는, 예를 들면 기재에 스프레이 분무하고, 건조 전후의 질량 변화에 의해 측정할 수 있다.
- [0024] 하나의 실시형태에 있어서, 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도[mPa·s]는 하기 식 (2)를 충족시킨다.
- [0025] $0.0549e^{1.2x} \leq \text{스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도} \leq 0.0549e^{3.3x} \dots (2)$
- [0026] (식 (2) 중, e는 네이피어수를 나타내고; x는 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도를 나타낸다.)
- [0027] 도막의 점도가 상기 식 (2)를 만족하면, 투명 다공질 필름의 투명성의 향상 및 두께 불균일의 저감을 충분히 양립할 수 있다.
- [0028] 이하, 스프레이 도공에 사용되는 투명 다공질 형성 도료, 및 스프레이 도공 조건에 대해서 구체적으로 설명한다.
- [0029] B. 투명 다공질 형성 도료
- [0030] 투명 다공질 형성 도료는 상기한 바와 같이, 입자와; 입자가 분산되는 분산매;를 포함하고 있다.
- [0031] B-1. 입자
- [0032] 입자는 투명 다공질 필름의 제조에 알맞은 임의의 재료로 구성된다. 입자를 구성하는 재료로서는, 예를 들면 국제 공개 제 2 004/113966호, 일본 특허 공개 2013-254183호 공보, 일본 특허 공개 2012-189802호 공보, 및 일본 특허 공개 2017-25277호 공보에 기재된 재료를 채용할 수 있다. 상기 재료로서는, 무기물 및 유기물의 양방이 있을 수 있다.
- [0033] 입자를 구성하는 무기물로서, 예를 들면 Si를 함유하는 규소 화합물, Mg를 함유하는 마그네슘 화합물, Al을 함유하는 알루미늄 화합물, Ti를 함유하는 티타늄 화합물, Zn을 함유하는 아연 화합물, Zr을 함유하는 지르코늄 화합물을 들 수 있다.
- [0034] 입자를 구성하는 유기물로서, 예를 들면 유기 폴리머; 중합성 모노머(예를 들면, (메타)아크릴계 모노머, 및 스티렌계 모노머); 경화성 수지(예를 들면, (메타)아크릴계 수지, 불소 함유 수지, 및 우레탄 수지)를 들 수 있다.
- [0035] 이들 입자를 구성하는 재료는, 단독으로 또는 조합시켜 사용할 수 있다.

- [0036] 이러한 재료 중에서는, 바람직하게는 무기물을 들 수 있고, 보다 바람직하게는 규소 화합물을 들 수 있다. 규소 화합물의 구체예로서, 실리카계 화합물; 가수분해성 실란류, 및 그 부분 가수분해물 및 탈수 축합물; 실란올기를 함유하는 규소 화합물; 규산염을 산이나 이온교환 수지에 접촉시킴으로써 얻어지는 활성 실리카를 들 수 있다. 규소 화합물 중에서는, 바람직하게는 실란올기를 함유하는 규소 화합물을 들 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시형태에 있어서, 「입자」(예를 들면, 후술하는 다공질 입자)의 형상은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면 구 형상이어도 좋고 다른 형상이어도 좋다. 입자는 임의의 적절한 형상을 채용할 수 있다. 입자의 형상으로서, 예를 들면 구 형상, 판 형상, 바늘 형상, 스트링 형상, 및 포도의 방상을 들 수 있다. 스트링 형상의 입자로서는, 예를 들면 구 형상, 판 형상, 또는 바늘 형상의 형상을 갖는 복수의 입자가 염주 형상으로 이어진 입자, 단섬유 형상의 입자(예를 들면, 일본 특허 공개 2001-188104호 공보에 기재된 단섬유 형상의 입자), 및 이들의 조합을 들 수 있다. 스트링 형상의 입자는 직쇄상이어도 좋고, 분기상이어도 좋다. 포도의 방상의 입자로서는, 예를 들면 구 형상, 판 형상, 및 바늘 형상의 입자가 복수 응집하여 포도의 방상이 된 것을 들 수 있다. 입자의 형상은, 예를 들면 투과 전자현 미경으로 관찰함으로써 확인할 수 있다.
- [0038] 입자는, 바람직하게는 공극(구멍)을 갖고 있다. 입자로서, 보다 바람직하게는 중공 입자(중공 나노 실리카·나노 벌룬 입자), 다공질 입자를 들 수 있고, 더욱 바람직하고 다공질 입자를 들 수 있다.
- [0039] 하나의 실시형태에 있어서, 입자는 규소 화합물의 다공질 입자이다. 이러한 구성에 의하면, 소망의 광학 특성을 갖는 투명 다공질 필름을 안정하게 제조할 수 있다. 규소 화합물의 다공질 입자는, 바람직하게는 겔상 규소 화합물을 매체(대표적으로는 친수성 매체) 중에서 분쇄한 겔상 규소 화합물의 분쇄체이다. 분쇄체에 대해서는 후에 상술한다.
- [0040] 하나의 실시형태에서는, 입자(대표적으로는 분쇄체)의 체적 평균 입자직경은, 예를 들면 0.05 μm 이상, 바람직하게는 0.10 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.20 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.40 μm 이상이며, 예를 들면 2.00 μm 이하, 바람직하게는 1.50 μm 이하, 보다 바람직하게는 1.00 μm 이하이다. 체적 평균 입자직경은, 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 입자(분쇄물)의 입도 불균일을 나타내고, 예를 들면 동적 광 산란법, 레이저 회절법 등의 입도 분포 평가 장치, 및 주사형 전자 현미경(SEM), 투과형 전자 현미경(TEM) 등의 전자 현미경에 의해 측정할 수 있다.
- [0041] 하나의 실시형태에서는 입자(대표적으로는 분쇄체)의 입도 분포에 있어서, 입경 0.4 μm ~1 μm 의 입자가, 예를 들면 50질량%~99.9질량%, 바람직하게는 80질량%~99.8질량%, 보다 바람직하게는 90질량%~99.7질량%이며, 입경 1 μm ~2 μm 의 입자가, 예를 들면 0.1질량%~50질량%, 바람직하게는 0.2질량%~20질량%, 보다 바람직하게는 0.3질량%~10질량%이다. 입도 분포는 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 입자(분쇄물)의 입도 불균형을 나타내고, 예를 들면 입도 분포 평가 장치 또는 전자 현미경에 의해 측정할 수 있다.
- [0042] 이러한 입자의 함유 비율은 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 고형분 농도가 상기 범위가 되도록 조정된다. 입자의 함유 비율은 분산매 100질량부에 대하여, 예를 들면 0.1질량부 이상, 바람직하게는 0.5질량부 이상이며, 예를 들면 50질량부 이하, 바람직하게는 30질량부 이하이다.
- [0043] 투명 다공질 형성 도료에 있어서의 입자의 농도는, 예를 들면 0.1질량% 이상, 바람직하게는 1.0질량% 이상, 보다 바람직하게는 2.0질량% 이상이며, 예를 들면 6.0질량% 이하, 바람직하게는 3.5질량% 이하이다.
- [0044] B-2. 분산매
- [0045] 분산매는 상기 입자를 분산 가능한 임의의 적절한 조성을 갖는다. 분산매는, 대표적으로는 150 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 비점을 갖는 제 1 분산매를 포함하고 있다. 제 1 분산매의 비점은 1기압 하에 있어서의 비점이며, 바람직하게는 130 $^{\circ}\text{C}$ 이하, 보다 바람직하게는 110 $^{\circ}\text{C}$ 이하이며, 예를 들면 80 $^{\circ}\text{C}$ 이상, 바람직하게는 90 $^{\circ}\text{C}$ 이상이다.
- [0046] 제 1 분산매로서, 예를 들면 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올, t-부탄올, 이소부틸알코올, 2-메톡시에탄올(메틸셀로솔브) 등의 알코올류; 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류; 디이소프로필에테르, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르등의 에테르류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류; 톨루엔 등의 방향족 탄화수소류를 들 수 있다. 이들 제 1 분산매는 단독으로 또는 조합시켜 사용할 수 있다. 이들 제 1 분산매 중에서는, 보다 바람직하게는 알코올류를 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 이소부틸알코올을 들 수 있다.
- [0047] 분산매에 있어서의 제 1 분산매의 함유 비율은, 예를 들면 5질량% 이상, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상이며, 예를 들면 100질량% 이하, 바람직하게는 95질량% 이하, 보다 바람직하게는 60질량% 이하이다. 제 1 분산매의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 투명 다공질 형성 도료의 점도를 스프레이 도공에 바

람직한 범위로 안정하게 조정할 수 있다.

- [0048] 분산매는 제 1 분산매만으로 이루어져도 좋고, 제 1 분산매에 추가해서 제 2 분산매를 함유해도 좋다. 하나의 실시형태에 있어서, 분산매는 상기한 제 1 분산매에 추가해서, 150℃ 이상의 비점을 갖는 제 2 분산매를 포함하고 있다. 제 2 분산매의 비점은, 바람직하게는 155℃ 이상, 보다 바람직하게는 165℃ 이상이며, 예를 들면 200℃ 이하, 바람직하게는 190℃ 이하이다.
- [0049] 제 2 분산매로서, 예를 들면 디메틸설폭시드(DMSO); 에틸렌글리콜모노에틸에테르아세테이트, 에틸라테이트 등의 에스테르류; 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜디메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 트리프로필렌글리콜디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 에틸렌글리콜모노페닐에테르, 트리에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 트리에틸렌글리콜부틸메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 에테르류;를 들 수 있다.
- [0050] 이들 제 2 분산매는 단독으로 또는 조합시켜 사용할 수 있다. 이들 제 2 분산매 중에서는, 바람직하게는 에스테르류 및 에테르류를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르를 들 수 있다.
- [0051] 하나의 실시형태에 있어서, 분산매에 있어서의 제 2 분산매의 함유 비율은, 예를 들면 0질량% 이상, 바람직하게는 5질량% 이상, 보다 바람직하게는 40질량% 이상이며, 예를 들면 95질량% 이하, 바람직하게는 70질량% 이하, 보다 바람직하게는 60질량% 이하이다. 이러한 구성에 의하면, 투명 다공질 형성 도료의 점도를 스프레이 도공에 바람직한 범위에 의해 안정하게 조정할 수 있고, 스프레이 도공에 의해 제조되는 투명 다공질 필름의 투명성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0052] C. 투명 다공질 형성 도료의 제조 방법
- [0053] 이어서, 투명 다공질 형성 도료의 제조 방법에 대해서 설명한다. 투명 다공질 형성 도료의 제조 방법은 친수성 매체 중에서 피분쇄물을 분쇄하여, 입자가 친수성 매체에 분산되는 졸액을 조제하는 공정과; 상기 졸액에 포함되는 친수성 매체를 상기 분산매로 치환하고, 또한 입자의 농도를 상기 범위로 조정하는 공정;을 포함하고 있다. 이와 같이 피분쇄물을 분쇄한 후에 용매를 치환하면, 입자의 분산성을 유지할 수 있다.
- [0054] 상기 방법에서는, 우선 입자의 원료가 되는 피분쇄물을 조제한다. 피분쇄물의 조제 방법으로서, 예를 들면 일본 특허 공개 2017-25277호 공보에 기재된 방법을 들 수 있다. 상기 공보는, 그 전체의 기재가 본 명세서에 참고로서 인용된다. 보다 구체적으로는, 상기한 입자의 재료(대표적으로는 규소 화합물)의 전구체를 친수성 매체 중에서 겔화한다.
- [0055] 친수성 매체로서, 예를 들면 이소프로필알코올(IPA), 에탄올, 메탄올, 부탄올, 아세톤, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭시드(DMSO)를 들 수 있고, 바람직하게는 IPA 및 DMSO를 들 수 있다. 친수성 매체는 단독으로 또는 조합시켜 사용할 수 있다. 또한, 친수성 매체는 물과 혼합되어 있어도 좋다.
- [0056] 이에 의해, 상기한 입자의 재료로 구성되는 피분쇄물(대표적으로는 겔상 규소 화합물)이 조제된다. 피분쇄물(대표적으로는 겔상 규소 화합물)은 친수성 매체 중에서, 예를 들면 20℃~50℃에서 10시간 이상 숙성된다.
- [0057] 이어서, 피분쇄물(대표적으로는 겔상 규소 화합물)을 친수성 매체 중에서 임의의 적절한 방법으로 분쇄한다. 또한, 친수성 매체는 물과 혼합된 혼합 매체이어도 좋다. 분쇄 방법은 특별히 제한되지 않고, 피분쇄물이 겔상 규소 화합물인 경우, 바람직하게는 호모지나이저를 사용한 고압 미디어리스를 들 수 있다.
- [0058] 이에 의해, 상기한 입자가 친수성 매체에 분산된 졸액이 조제된다.
- [0059] 이어서, 졸액에 포함되는 친수성 매체를 임의의 적절한 방법에 의해, 상기한 분산매로 치환한다. 용매의 치환 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 디캔테이션, 크로스 플로우 여과, 다이내믹 필터를 들 수 있다. 이들 치환 방법은, 바람직하게는 복수회 실시된다. 또한 필요에 따라서, 상기한 분산매를 사용하여 입자의 농도를 상기 범위 내로 조정한다. 또한, 친수성 매체가 물과 혼합되어 있는 혼합 매체인 경우, 혼합 매체를 친수성 매체(대표적으로는 탄소수 3 이하의 알코올류)로 치환한 후, 그 친수성 매체를 상기한 분산매로 치환해도 좋다.
- [0060] 이상에 의해, 상기 입자 및 상기 분산매를 포함하는 투명 다공질 형성 도료가 제조된다.
- [0061] D. 스프레이 도공

- [0062] 상기한 투명 다공질 형성 도료는 스프레이 도공에 적합하게 채용할 수 있다. 스프레이 도공에서는, 상기한 투명 다공질 형성 도료가 대상물로서의 기재(대표적으로는 광학 필름 등 광학 부재)에 분무되어 기재 상에 도막이 형성된다. 기재의 형상은 특별히 제한되지 않는다. 기재의 두께 방향으로부터 본 형상으로서, 예를 들면 직사각형 등의 다각 형상; 원 형상; 타원 형상; 오목부 및/또는 볼록부를 갖는 이형상을 들 수 있다. 또한, 기재의 표면 형상도 특별히 제한되지 않는다.
- [0063] 스프레이 도공에서는, 상기한 바와 같이, 투명 다공질 형성 도료의 고형분 농도 변화율이 상기 식 (1)을 충족시키도록, 기재에 대하여 스프레이 도공된다. 또한 바람직하게는, 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도[mPa·s]가 상기 식 (2)를 충족시킨다.
- [0064] 스프레이 도공 후 10초 시점의 도막의 점도는, 구체적으로는 30mPa·s 이상, 바람직하게는 100mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 300mPa·s 이상, 더욱 바람직하게는 400mPa·s 이상, 특히 바람직하게는 500mPa·s 이상이며, 예를 들면 4500mPa·s 이하, 바람직하게는 3000mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 1000mPa·s 이하, 특히 바람직하게는 700mPa·s 이하이다. 도막의 점도가 상기 범위이면, 투명 다공질 필름의 투명성 및 두께 정밀도의 새로운 향상을 도모할 수 있다.
- [0065] 또한, 스프레이 도공 전의 투명 다공질 형성 도료의 점도는, 예를 들면 0.1mPa·s 이상, 바람직하게는 1.0mPa·s 이상이며, 예를 들면 2000mPa·s 이하, 바람직하게는 200mPa·s 이하이다. 이들 점도는 Anton-Paar제 레오미터에 의해 산출할 수 있다.
- [0066] 스프레이 도공에 있어서, 투명 다공질 형성 도료를 분무하는 스프레이 헤드와 기재 사이 거리(도공 거리)는 적당히 조정 가능하다. 스프레이 헤드와 기재 사이의 거리가 커지면 상기 고형분 농도 변화율은 커지고, 스프레이 헤드와 기재 사이의 거리가 작아지면 상기 고형분 농도 변화율은 작아질 수 있다. 스프레이 헤드와 기재 사이의 거리(도공 거리)는, 예를 들면 50mm 이상, 바람직하게는 100mm 이상이며, 예를 들면 500mm 이하, 바람직하게는 300mm 이하이다.
- [0067] 하나의 실시형태에 있어서, 스프레이 도공은 스프레이 헤드가 기재의 면 방향으로 이동하면서 투명 다공질 형성 도료를 분무한다. 스프레이 도공의 분무압은, 예를 들면 100kPa~1000kPa이며, 스프레이 도공의 도공량은, 예를 들면 0.1mL/분~20mL/분이며, 분무 시의 스프레이 헤드의 이동 속도는, 예를 들면 1mm/초~1000mm/초이다.
- [0068] 이에 의해, 기재 상에, 다공질층(공극층)의 전구체인 공극 구조를 형성하는 도막이 형성된다. 또한, 이하에 있어서는 주로, 입자가 겔상 화합물의 분쇄물인 경우에 대해서 설명한다. 단, 입자가 겔상 화합물의 분쇄물 이외인 경우에도, 마찬가지로 도막을 형성할 수 있다. 입자가 겔상 화합물의 분쇄물인 경우에, 도막에 바람직한 공극 구조가 형성되는 이유는, 예를 들면 이하와 같이 추측된다. 단, 상기 추측은 투명 다공질 필름의 형성 방법을 한정하는 것은 아니다.
- [0069] 상기 입자(다공질 입자)는 겔상 규소 화합물을 분쇄한 것이기 때문에, 분쇄 전의 겔상 규소 화합물의 삼차원 구조가 삼차원 기본 구조로 분산된 상태로 되어 있다. 또한, 상기 방법에서는 겔상 규소 화합물의 파쇄물을 기재 상에 스프레이 도공함으로써, 삼차원 기본 구조에 의거하는 다공성 구조의 전구체가 형성된다. 즉, 상기의 방법에 의하면, 겔상 규소 화합물의 삼차원 구조와는 상이한, 분쇄물의 스프레이 도공에 의한 새로운 다공 구조(삼차원 기본 구조)가 형성된다. 이 때문에, 최종적으로 얻어지는 투명 다공질 필름에 있어서는, 예를 들면 공기층과 같은 정도로 기능하는 저굴절률을 실현할 수 있다.
- [0070] 하나의 실시형태에서는, 투명 다공질 필름의 제조 방법은 기재 상의 도막을 가열 건조시키는 공정을 더욱 포함하고 있다. 가열 온도는, 예를 들면 60℃ 이상, 바람직하게는 70℃ 이상, 보다 바람직하게는 80℃ 이상이며, 예를 들면 200℃ 이하, 바람직하게는 120℃ 이하, 보다 바람직하게는 100℃ 이하이다. 가열 시간은 도막을 충분히 건조시킬 수 있으면 특별히 제한되지 않는다.
- [0071] 하나의 실시형태에서는, 상기 공정에 있어서, 도막에 포함되는 복수의 입자간에 가고 반응이 생긴다. 그 때문에, 삼차원 기본 구조가 고정화된다. 이에 의해, 최종적으로 얻어지는 투명 다공질 필름은 공극을 갖는 구조임에도 불구하고, 충분한 강도와 가요성을 유지할 수 있다.
- [0072] 이상에 의해, 기재 상에 투명 다공질 필름이 형성된다.
- [0073] E. 투명 다공질 필름
- [0074] 투명 다공질 필름은, 예를 들면 구멍 구조가 연속한 연포 구조체일 수 있다. 연포 구조체란, 3차원적으로 구멍 구조가 이어져 있는 것을 의미하고, 구멍 구조의 내부 공극이 연속하고 있는 상태라고도 할 수 있다. 투명 다공

질 필름이 연포 구조를 가짐으로써, 공극률을 높이는 것이 가능하다. 투명 다공질 필름은, 보다 바람직하게는 연포 구조가 복수의 세공 분포를 포함하는 모노리스 구조를 갖는다. 모노리스 구조는, 예를 들면 나노 사이즈의 미세한 공극이 존재하는 구조와, 동 나노 공극이 집합한 연포 구조를 포함하는 계층 구조를 의미한다. 모노리스 구조를 형성하는 경우, 예를 들면 미세한 공극으로 막 강도를 부여하면서, 거칠고 영성한 연포 공극에서 높은 공극률을 부여하여, 막 강도와 고공극률을 양립할 수 있다.

- [0075] 투명 다공질 필름은, 바람직하게는 나노포러스 필름(구체적으로는 90% 이상의 미세 구멍의 직경이 $10^{-1}\text{nm}\sim 10^3\text{nm}$ 의 범위 내인 투명 다공질 필름)일 수 있다.
- [0076] 투명 다공질 필름의 공극률은, 예를 들면 10체적%를 초과하고, 바람직하게는 20체적% 이상, 보다 바람직하게는 30체적% 이상, 더욱 바람직하게는 35체적% 이상이며, 예를 들면 60체적% 이하, 바람직하게는 55체적% 이하, 보다 바람직하게는 50체적% 이하, 더욱 바람직하게는 45체적% 이하이다. 공극률이 이러한 범위이면, 투명 다공질 필름의 굴절률을 적절한 범위로 할 수 있고, 또한 소정의 기계적 강도를 확보할 수 있다. 공극률은 엘립소미터로 측정된 굴절률의 값으로부터, Lorenz-Lorenz's formula(로렌츠-로렌츠의 식)에 의해 산출된 값이다.
- [0077] 투명 다공질 필름에 있어서의 공극(구멍)의 사이즈는 공극(구멍)의 장축의 직경 및 단축의 직경 중, 장축의 직경을 가리키는 것으로 한다. 공극(구멍)의 사이즈는, 예를 들면 2nm~500nm이다. 공극(구멍)의 사이즈는, 예를 들면 2nm 이상이며, 바람직하게는 5nm 이상이며, 보다 바람직하게는 10nm 이상이며, 더욱 바람직하게는 20nm 이상이다. 한편, 공극(구멍)의 사이즈는, 예를 들면 500nm 이하이며, 바람직하게는 200nm 이하이며, 보다 바람직하게는 100nm 이하이다. 공극(구멍)의 사이즈의 범위는, 예를 들면 2nm~500nm이며, 바람직하게는 5nm~500nm이며, 보다 바람직하게는 10nm~200nm이며, 더욱 바람직하게는 20nm~100nm이다. 공극(구멍)의 사이즈는 목적 및 용도 등에 따라, 소망의 사이즈로 조정할 수 있다.
- [0078] 공극(구멍)의 사이즈는 BET 시험법에 의해 정량화할 수 있다. 구체적으로는, 비표면적 측정 장치(Micromeritics 제: ASAP2020)의 모세관에, 샘플(형성된 공극층)을 0.1g 투입한 후, 실온에서 24시간, 감압 건조를 행하여, 공극 구조 내의 기체를 탈기한다. 그리고, 상기 샘플에 질소 가스를 흡착시킴으로써 흡착 등온선을 그리고, 세공 분포를 구한다. 이에 의해, 공극 사이즈를 평가할 수 있다.
- [0079] 투명 다공질 필름의 굴절률은, 예를 들면 1.25 이하, 바람직하게는 1.20 미만, 보다 바람직하게는 1.19 이하, 더욱 바람직하게는 1.18 이하이며, 대표적으로는 1.10 이상이다. 굴절률은 특별히 언급하지 않는 한, 파장 550nm에 있어서 측정된 굴절률을 말한다.
- [0080] 투명 다공질 필름은 우수한 투명성을 갖고 있다. 투명 다공질 필름의 전광선투과율은, 예를 들면 85%~99%이며, 바람직하게는 87%~98%이며, 보다 바람직하게는 89%~97%이다. 투명 다공질 필름의 헤이즈는, 예를 들면 5% 미만이며, 바람직하게는 3% 미만, 보다 바람직하게는 1% 미만이다. 한편, 헤이즈는, 예를 들면 0.1% 이상이다. 헤이즈는, 예를 들면 이하와 같은 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0081] 투명 다공질 필름을 50mm×50mm의 사이즈로 커팅하고, 헤이즈 미터(Murakami Color Research Laboratory Co., Ltd. 제: HM-150)로 세팅하여 헤이즈를 측정한다. 헤이즈 값에 대해서는 이하의 식으로부터 산출한다.
- [0082]
$$\text{헤이즈(\%)} = [\text{확산 투과율(\%)} / \text{전광선투과율(\%)}] \times 100(\%)$$
- [0083] 투명 다공질 필름의 평균 두께는, 예를 들면 30nm~5 μm 이며, 바람직하게는 200nm~4 μm 이며, 보다 바람직하게는 400nm~3 μm 이며, 더욱 바람직하게는 600nm~2 μm 이다. 투명 다공질 필름의 두께가 이러한 범위이면, 가시광~적외 영역의 광에 대하여 투명 다공질 필름이 효과적으로 전반사 기능을 나타낼 수 있다.
- [0084] 투명 다공질 필름은 우수한 두께 정밀도를 갖고 있다. 투명 다공질 필름의 두께 불균일은, 예를 들면 $\pm 300\text{nm}$ 이하, 바람직하게는 $\pm 100\text{nm}$ 이하, 보다 바람직하게는 $\pm 80\text{nm}$ 이하이다. 투명 다공질 필름의 두께 불균일은, 예를 들면 Hamamatsu Photonics K.K. 제, Optical NanoGauge 막후계 측정기에 의해 측정할 수 있다.
- [0085] 이하, 투명 다공질 필름의 구체적인 구성의 일례에 대해서 설명한다. 본 실시형태의 투명 다공질 필름은, 미세한 공극 구조를 형성하는 1종류 또는 복수 종류의 구성 단위로 이루어지며, 상기 구성 단위끼리가 촉매 작용을 통해서 화학적으로 결합하고 있다. 구성 단위의 형상으로서, 예를 들면 입자 형상, 섬유 형상, 막대 형상, 평판 형상을 들 수 있다. 구성 단위는 1개의 형상만을 갖고 있어도 좋고, 2개 이상의 형상을 조합시켜 갖고 있어도 좋다. 이하에 있어서는, 주로 투명 다공질 필름이 상기 입자끼리가 화학적으로 결합하고 있는 다공체의 공극층인 경우에 대해서 설명한다.

- [0086] 이러한 투명 다공질 필름은 상기 건조 공정에 있어서, 예를 들면 입자끼리를 화학적으로 결합시킴으로써 형성될 수 있다. 하나의 실시형태에 있어서, 투명 다공질 필름은 겔상 화합물의 분쇄물을 포함하고, 상기 분쇄물끼리가 화학적으로 결합하고 있다. 투명 다공질 필름에 있어서의 분쇄물끼리의 화학적인 결합(화학 결합)의 형태는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 가교 결합, 공유 결합, 수소 결합을 들 수 있다. 겔상 규소 화합물의 분쇄물을 사용하는 경우, 상기 입자가 삼차원의 수상 구조를 갖기 때문에, 도막(겔상 규소 화합물의 분쇄물을 포함하는 졸의 도막) 중에서 상기 수상 입자가 침강 및 퇴적함으로써 용이하게 연포 구조를 형성하는 것이 가능하다. 또한, 이러한 투명 다공질 필름에서는, 예를 들면 겔상 규소 화합물을 분쇄할 때, 분쇄 후의 입자의 입도 분포를 소망의 사이즈로 제어함으로써, 모노리스 구조를 형성할 수 있다.
- [0087] 또한 투명 다공질 필름(공극층)에 있어서는, 예를 들면 포함되는 규소 원자가 실록산 결합하고 있는 것이 바람직하다. 구체예로서, 공극층에 포함되는 전체 규소원자 중, 미결합의 규소 원자(즉, 잔류 실란올)의 비율은, 예를 들면 50% 미만이며, 바람직하게는 30% 이하이며, 보다 바람직하게는 15% 이하이다.
- [0088] **실시예**
- [0089] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 특성의 측정 방법은 이하와 같다. 또한, 특별히 언급하지 않는 한, 실시예에 있어서의 「%」 및 「부」는 질량 기준이다.
- [0090] (1) 고형분 농도의 측정
- [0091] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 도착 시 고형분 농도(스프레이 도공 후 10초 시점의 도막에 있어서의 고형분 농도)를 하기 식 (3)에 의해 산출했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0092] 도착 시 고형분 농도(질량%)= $\frac{\text{(기체에 도포한 도료의 고형분량)}}{\text{(기체에 도포한 도료의 총량)}} \times 100 = \frac{\text{(건조 후 기재 및 도막의 질량의 총합-도포 전 기재 질량)}}{\text{(스프레이 도포 10초 후의 기재 및 도막 질량의 총합-도포 전 기재의 질량)}} \times 100 \cdots (3)$
- [0093] 또한, 건조 후 질량은 기재 상의 도막을 용매 휘발에 의한 질량 변화가 없어질 때까지 90℃에서 계속 건조한 후의 질량을 의미한다.
- [0094] (2) 두께 불균일
- [0095] 각 실시예 및 각 비교예에 있어서, 100mm×100mm의 유리(무알칼리 유리) 상에 도공한 도막의 막두께를, Optical NanoGauge 막후계 측정기(Hamamatsu Photonics K.K.제)를 사용하여, 10mm 간격으로 세로 10점×가로 10점의 계 100점에서 측정하고, 그 표준편차를 막두께 불균일로 했다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0096] [실시예 1, 2 및 비교예 1, 2]
- [0097] <투명 다공질 형성 도료의 조제>
- [0098] (1) 규소 화합물의 겔화
- [0099] 2.2g의 디메틸설폭시드(DMSO)에, 규소 화합물의 전구체인 메틸트리메톡시실란(MTMS)을 0.95g 용해시켜 혼합액 A를 조제했다. 이 혼합액 A에, 0.01mol/L의 옥살산 수용액을 0.5g 첨가하고, 실온(23℃)에서 30분 교반을 행함으로써 MTMS를 가수분해하여, 트리스(히드록시)메틸실란을 포함하는 혼합액 B를 생성했다.
- [0100] 5.5g의 DMSO에, 28질량%의 암모니아수 0.38g, 및 순수 0.2g을 첨가한 후, 또한 상기 혼합액 B를 추가 첨가하고, 실온(23℃)에서 15분 교반함으로써 트리스(히드록시)메틸실란의 겔화를 행하여, 겔상 규소 화합물을 포함하는 혼합액 C를 얻었다.
- [0101] (2) 숙성 처리
- [0102] 상기한 바와 같이 조제한 겔상 규소 화합물을 포함하는 혼합액 C를, 그대로 40℃에서 20시간 인큐베이팅하여 숙성 처리를 행했다.
- [0103] (3) 분쇄 처리
- [0104] 이어서, 상기한 바와 같이 숙성 처리한 겔상 규소 화합물을, 분쇄 처리(고압 미디어리스 분쇄)했다. 분쇄 처리(고압 미디어리스 분쇄)는 호모지나이저(SMT Co., Ltd.제, 상품명 「UH-50」)를 사용하고, 5cc의 스크류병에, 혼합액 C 중의 겔상 화합물 1.85g 및 IPA를 1.15g 칭량한 후, 50W, 20kHz의 조건으로 2분간 분쇄를 행했다.

- [0105] 이 분쇄 처리에 의해, 상기 혼합액 C 중의 겔상 규소 화합물이 분쇄됨으로써, 혼합액 C는 분쇄물의 졸액 D가 되었다.
- [0106] 이어서, 분쇄물의 졸액 D에 표 1에 나타내는 분산매를 첨가하고, 가볍게 교반한 후, 실온(23℃)에서 6시간 정치하여, 겔 중의 분산매 및 촉매를 디켄테이션했다. 동물의 디켄테이션 처리를 3회 행함으로써 용매 치환했다.
- [0107] 이상에 의해, 투명 다공질 형성 도료를 얻었다. 상기 도료에 있어서의 분쇄물의 농도(입자 농도)를 표 1에 나타낸다. 상기 도료에 포함되는 분쇄물의 입도 불균형을 나타내는 체적 평균 입자직경을, 동적광 산란식 나노 트랙 입도 분석계(Nikkiso Co., Ltd. 제, UPA-EX150형)에 의해 확인한 바, 0.50~0.70이었다.
- [0108] <스프레이 도공>
- [0109] 이어서, 투명 다공질 형성 도료와, 기재로서의 무알칼리 유리를 스프레이 코터(Apeiros제, 제품명 API-240시리즈)에 세팅했다. 스프레이 헤드(노즐)와, 무알칼리 유리 사이의 거리(도공 거리)를 표 1에 나타낸다.
- [0110] 이어서, 하기 도공 조건에서, 투명 다공질 형성 도료를 무알칼리 유리에 대하여 스프레이 도공하여 무알칼리 유리 상에 도막을 형성했다. 스프레이 도공은 스프레이 헤드가 기재의 제 1 면 방향(X)으로 이동하면서 도료를 분무하는 제 1 공정과, 스프레이 헤드가 기재의 제 2 면 방향(Y)으로 이동하는 제 2 공정을 반복하여 실시되었다.
- [0111] 도공 조건: 분무압 100kPa, 도공량 7mL/분, 제 1 공정에 있어서의 헤드 속도 300mm/초, 제 2 공정에 있어서의 헤드 이동 거리 15mm.
- [0112] 이어서, 무알칼리 유리상의 도막을 90℃에서 10분간 건조한 후, 70℃에서 24시간 건조시켰다.
- [0113] 이상에 의해, 투명 다공질 필름이 형성되었다.
- [0114] 투명 다공질 필름의 평균 두께는 1.00 μ m이며, 투명 다공질 필름의 굴절률은 1.18이었다.

표 1

No.	제 1분산매		제 2분산매		제 1분산매:제 2분산매 [질량비]	도공거리 [mm]	고형분농도			전도		헤이즈 [%]	막 불균일 [nm]
	종	비점[°C]	종	비점[°C]			[질량%]	도착시	변화율	도착전	도착시		
실시에 1	IBA	108°C	EDM	176	1:1	100	3.0	5.3	1.8	10.0	522	O±50	O±50
실시에 2	IBA	108°C	-	-	-	200	0.1	5.3	53.0	1.2	522	O±50	O±50
비교예 1	-	-	EDM	176	-	100	3.0	3.6	1.2	10.0	28	O0.2	*±400
비교예 2	IBA	108°C	-	-	-	300	0.1	6.6	66.0	1.2	4937	X3.0	*±1000

[0115]

[0116] 또한, 표에 있어서의 약칭의 상세를 하기한다.

[0117] IBA: 이소부틸알코올, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.제

[0118] EDM: 디에틸렌글리콜에틸메틸에테르, Toho Chemical Industry Co., Ltd.제

[0119] 표 1로부터 명백한 바와 같이, 본 발명의 실시예에 의하면, 고형분 농도 변화율이 상기 식 (1)을 만족하면, 스프레이 도공에 의해 저헤이즈 또한 두께 불균일이 작은 투명 다공질 필름을 제조할 수 있는 것을 알았다.

[0120] (산업상의 이용 가능성)

[0121] 본 발명의 실시형태에 의한 투명 다공질 필름의 제조 방법에 의해 제조되는 투명 다공질 필름은, 각종 광학 제품에 적합하게 사용할 수 있을 수 있다.