



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년12월18일
(11) 등록번호 10-2743634
(24) 등록일자 2024년12월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09D 137/00 (2006.01) C08F 24/00 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C09D 137/00 (2013.01)
C08F 24/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7018378
- (22) 출원일자(국제) 2020년11월02일
심사청구일자 2022년05월31일
- (85) 번역문제출일자 2022년05월31일
- (65) 공개번호 10-2022-0089711
- (43) 공개일자 2022년06월28일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/041121
- (87) 국제공개번호 WO 2021/090814
국제공개일자 2021년05월14일
- (30) 우선권주장
JP-P-2019-201076 2019년11월05일 일본(JP)
JP-P-2020-168146 2020년10월05일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020140130103 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
다이킨 고교 가부시킴가이사
일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1쵸메
13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
- (72) 발명자
모리타 마사미치
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다
1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈 타워 사우스
다이킨 고교 가부시킴가이사 내
야마구치 히로키
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다
1쵸메 13방 1고 오사카 우메다 트윈 타워 사우스
다이킨 고교 가부시킴가이사 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 이원재

(54) 발명의 명칭 **막 및 이것으로 표면이 피복된 기재**

(57) 요약

본 개시는, 물의 활락성이 높은 막 및 당해 막으로 표면이 피복된 기재의 제공을 목적으로 한다. 본 개시는, 다음의 성질을 갖는 막.

경사각 30° 에서의 활락 속도가 150mm/s 이상, 및

표면 평균 조도(Ra)가 1μm 이하.

그리고, 당해 막으로 표면이 피복된 기재를 제공한다.

(52) CPC특허분류

C09K 3/18 (2013.01)

(72) 발명자

사카쿠라 아츠시

일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1
초메 13반 1고 오사카 우메다 트윈 타워 사우스 다
이킨 교교 가부시키키가이샤 내

호소다 가즈키

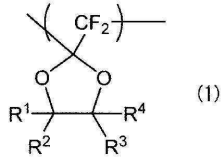
일본 5300001 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1
초메 13반 1고 오사카 우메다 트윈 타워 사우스 다
이킨 교교 가부시키키가이샤 내

명세서

청구범위

청구항 1

불소 폴리머를 함유하는 일렉트로웨팅 소자용 절연막으로 표면이 직접 피복된 기재이며,
상기 불소 폴리머가, 하기 식 (1):



[식 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.]

로 표시되는 단량체 단위를 주성분으로서 포함하고,

상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막이 단층막이며,

상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막이 다음의 성질을 갖는, 기재.

경사각 30° 에서의 활락 속도가 150mm/s 이상, 및

표면 평균 조도(Ra)가 1μm 이하.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막이 또한 다음의 성질을 갖는, 기재.

접촉각이 100° 내지 130° .

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막이 또한 다음의 성질을 갖는, 기재.

전광선 투과율이 90% 이상.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막이 또한 다음의 성질을 갖는, 기재.

활락각이 15° 이하.

청구항 5

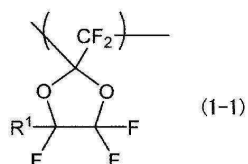
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막의 평균 막 두께가 10nm 이상인, 기재.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불소 폴리머의 유리 전이점(Tg)이 100℃ 이상인, 기재.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 식 (1)로 표시되는 단량체 단위가, 하기 식 (1-1):



[식 중, R¹은 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.]로 표시되는 단량체 단위인, 기재.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기재가 유리 기재 또는 플라스틱 기재인, 기재.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 기재가 일렉트로웨팅 소자용 기관인, 기재.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 일렉트로웨팅 소자용 절연막이, 막의 전체 질량에 대하여 상기 불소 폴리머를 80질량% 이상 함유하는, 기재.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 불소 폴리머가, 상기 식 (1)로 표시되는 단량체 단위를 전체 단량체 단위의 70몰% 이상 포함하는, 기재.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 막 및 이것으로 표면이 피복된 기재에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기재 표면을 발액(발수 또는 발유) 재료로 코팅함으로써, 발액성(발수성 또는 발유성)을 부여하는 것이 가능하다.

[0003] 비특허문헌 1에는, 전형적인 발액 재료인 플루오로아크릴레이트 폴리머의 플루오로알킬기쇄 길이 또는 α 위치의 분자 구조를 제어함으로써, 동적 발액성을 향상시킬 수 있는 것이 기재되어 있다.

[0004] 플루오로아크릴레이트 폴리머 코팅보다도 높은 동적 발액성이 요구되는 경우에는, 주로 표면 조도의 제어에 의해 얻어지는 연잎 효과를 구비한, 소위 「초발수성 표면」(접촉각이 150° 이상인 표면)의 사용이 검토되고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 「플루오로아크릴레이트 호모 폴리머의 동적 발액성」, 고분자, 60(12), p870-871, 2011

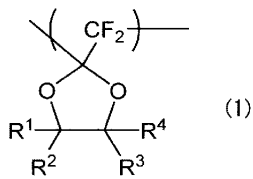
발명의 내용

해결하려는 과제

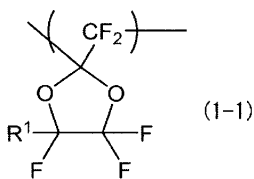
[0006] 본 개시는, 물의 활락성이 높은 막 및 당해 막으로 표면이 피복된 기재를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본 개시는, 다음 양태를 포함한다.
- [0008] 항 1.
- [0009] 다음의 성질을 갖는 막.
- [0010] 경사각 30° 에서의 활락 속도가 150mm/s 이상, 및
- [0011] 표면 평균 조도(Ra)가 1 μ m 이하.
- [0012] 항 2.
- [0013] 또한 다음의 성질을 갖는, 항 1에 기재된 막.
- [0014] 접촉각이 100° 내지 130° .
- [0015] 항 3.
- [0016] 또한 다음의 성질을 갖는, 항 1 또는 2에 기재된 막.
- [0017] 전광선 투과율이 90% 이상.
- [0018] 항 4.
- [0019] 또한 다음의 성질을 갖는, 항 1 내지 3 중 어느 것에 기재된 막.
- [0020] 활락각이 15° 이하.
- [0021] 항 5.
- [0022] 평균 막 두께가 10nm 이상인, 항 1 내지 4 중 어느 것에 기재된 막.
- [0023] 항 6.
- [0024] 불소 폴리머를 함유하는, 항 1 내지 5 중 어느 것에 기재된 막.
- [0025] 항 7.
- [0026] 상기 불소 폴리머의 유리 전이점(Tg)이 100℃ 이상인, 항 6에 기재된 막.
- [0027] 항 8.
- [0028] 상기 불소 폴리머가, 하기 식 (1):



- [0029]
- [0030] [식 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.]
- [0031] 로 표시되는 단량체 단위를 주성분으로서 포함하는, 항 6 또는 7에 기재된 막.
- [0032] 항 9.
- [0033] 상기 불소 폴리머가, 하기 식 (1-1):



- [0034]
- [0035] [식 중, R¹은 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.]로 표시되는 단량체 단위를 주성분으로서

포함하는, 항 6 내지 8 중 어느 것에 기재된 막.

- [0036] 항 10.
- [0037] 상기 막이 일렉트로웨팅 소자용 절연막인, 항 1 내지 9 중 어느 것에 기재된 막.
- [0038] 항 11.
- [0039] 항 1 내지 10 중 어느 것에 기재된 막으로 표면이 피복된, 기재.
- [0040] 항 12.
- [0041] 기재가 유리 기재 또는 플라스틱 기재인, 항 11에 기재된 기재.
- [0042] 항 13.
- [0043] 상기 막이 일렉트로웨팅 소자용 절연막이고, 상기 기재가 일렉트로웨팅 소자용 기판인, 항 11 또는 12에 기재된 기재.

발명의 효과

- [0044] 본 개시에 의하면, 물에 대한 활락 속도(경사각 30°)가 150mm/s 이상으로 높고, 표면 평균 조도가 1 μ m 이하인 막 및 당해 막으로 표면이 피복된 기재가 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0045] 본 개시의 상기 개요는, 본 개시의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 실장을 기술하는 것을 의도하는 것은 아니다.
- [0046] 본 개시의 후기 설명은, 실례의 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.
- [0047] 본 개시의 몇 부분에서는, 예시를 통해 가이드스가 제공되고, 및 이 예시는 다양한 조합에 있어서 사용할 수 있다.
- [0048] 각각의 경우에 있어서, 예시의 군은 비배타적인, 및 대표적인 군으로서 기능할 수 있다.
- [0049] 본 명세서에서 인용한 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 그대로 인용에 의해 본 명세서에 포함된다.

용어

- [0051] 본 명세서 중의 기호 및 약호는, 특별히 한정 없이, 본 명세서의 문맥에 따라서, 본 개시가 속하는 기술 분야에 있어서 통상 사용되는 의미로 이해할 수 있다.
- [0052] 본 명세서 중, 어구 「함유하는」은, 어구 「본질적으로 ~로 이루어지는」 및 어구 「~로 이루어지는」을 포함하는 것을 의도하여 사용된다.
- [0053] 본 명세서 중에 기재되어 있는 공정, 처리, 또는 조작은, 특별히 언급하지 않는 한, 실온에서 실시될 수 있다. 본 명세서 중, 실온은 10℃ 내지 40℃의 온도를 의미할 수 있다.
- [0054] 본 명세서 중, 표기 「Cn-Cm」(여기서, n 및 m은 각각 수이다.)은, 당업자가 통상 이해하는 대로, 탄소수가 n 이상 또한 m 이하인 것을 나타낸다.
- [0055] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「접촉각」은, 시판되고 있는 접촉각계, 예를 들어 교와 가이멘 가가쿠 가부시키가이샤제의 DropMaster 시리즈의 접촉각계를 사용하고, 「발수성의 평가법」(후쿠야마 코요 저, 표면 기술, vol.60, No.1, 2009, p21-26; 이하, 단순히 「발수성의 평가법」이라고도 칭한다.) 중에서 「4.1 액적법」으로서 기재된 방법에 기초하여 측정할 수 있다. 접촉각은, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.
- [0056] 본 명세서 중, 「활락각」은 수적이 구르기 시작할 때의 기관의 경사각이며, 특별히 언급하지 않는 한, 시판되고 있는 접촉각계, 예를 들어 교와 가이멘 가가쿠 가부시키가이샤제의 DropMaster 시리즈의 접촉각계를 사용하고, 「발수성의 평가법」 중에서 「4.3 활락법(전락법)」으로서 기재된 방법에 기초하여 측정할 수 있다. 활락각은, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.
- [0057] 본 명세서 중, 「활락 속도」는 경사각 30°로 기울인 기관을 피복하는 막 위를 20 μ L의 수적이 구르는 속도가

며, 특별히 언급하지 않는 한, 시판되고 있는 접촉각계, 예를 들어 교와 가이멘 가가쿠 가부시키가이샤제의 DropMaster 시리즈의 접촉각계를 사용하고, 「발수성의 평가법」 중에서 「4.4 동적 활락법」으로서 기재된 방법에 기초하여 측정할 수 있다. 활락 속도는, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.

[0058] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「표면 평균 조도」는, 「산술 평균 조도」(Ra)로 규정된다. Ra는, 조도 곡선으로부터 그 평균선의 방향으로 기준 길이만큼을 발취하고, 이 발취 부분의 평균선의 방향으로 X축을, 세로 배율의 방향으로 Y축을 취하여, 조도 곡선을 $y=f(x)$ 로 나타내었을 때, 다음 식

$$Ra = \frac{1}{l} \int_0^l |f(x)| dx$$

[0059] 에 의해 구해지는 값을 마이크로미터(μm)로 나타낸 것을 말한다. 표면 평균 조도는, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.

[0061] 본 명세서 중, 「투과율」은 전광선의 투과율이며, 특별히 언급하지 않는 한, JIS K 7375:2008 「플라스틱-투명 재료의 전광선 투과율의 시험 방법」에 기초하여, 평균 막 두께 200 μm 의 막을 닛폰 덴쇼쿠 고교(주)제 헤이즈 미터 NDH 7000SPII를 사용하여 측정되는 값이다. 투과율은, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.

[0062] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「유리 전이점」은, JIS K 7121:2012 「플라스틱의 전이 온도 측정 방법」에 기재된 「중간점 유리 전이 온도(Tmg)」에 기초하여 측정할 수 있다. 유리 전이점은, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.

[0063] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「평균 막 두께」는, 커터 나이프로 막을 절삭한 막 단면을 원자간력 현미경(AFM)으로 측정하는 방법에 기초하여 결정할 수 있다. 평균 막 두께는, 구체적으로는, 본 개시의 구체예에서 기재된 방법으로 결정되는 값이다.

[0064] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「알킬기」의 예는, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, tert-부틸, 펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐 및 데실 등의, 직쇄상 또는 분지상의, C1-C10알킬기를 포함할 수 있다.

[0065] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「플루오로알킬기」는, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬기이다. 「플루오로알킬기」는 직쇄상, 또는 분지상의 플루오로알킬기일 수 있다.

[0066] 「플루오로알킬기」의 탄소수는, 예를 들어 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 6, 탄소수 1 내지 5, 탄소수 1 내지 4, 탄소수 1 내지 3, 탄소수 6, 탄소수 5, 탄소수 4, 탄소수 3, 탄소수 2 또는 탄소수 1일 수 있다.

[0067] 「플루오로알킬기」가 갖는 불소 원자의 수는, 1개 이상(예: 1 내지 3개, 1 내지 5개, 1 내지 9개, 1 내지 11개, 1개로부터 치환 가능한 최대 개수)일 수 있다.

[0068] 「플루오로알킬기」는 퍼플루오로알킬기를 포함한다.

[0069] 「퍼플루오로알킬기」는, 알킬기 중의 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기이다.

[0070] 퍼플루오로알킬기의 예는, 트리플루오로메틸기(CF₃-), 펜타플루오로에틸기(C₂F₅-), 헵타플루오로프로필기(CF₃CF₂CF₂-) 및 헵타플루오로이소프로필기((CF₃)₂CF-)를 포함한다.

[0071] 「플루오로알킬기」로서, 구체적으로는, 예를 들어 모노플루오로메틸기, 디플루오로메틸기, 트리플루오로메틸기(CF₃-), 2,2,2-트리플루오로에틸기(CF₃CH₂-), 퍼플루오로에틸기(C₂F₅-), 테트라플루오로프로필기(예: HCF₂CF₂CH₂-), 헥사플루오로프로필기(예: (CF₃)₂CH-), 퍼플루오로부틸기(예: CF₃CF₂CF₂CF₂-), 옥타플루오로펜틸기(예: HCF₂CF₂CF₂CF₂CH₂-), 퍼플루오로펜틸기(예: CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂-) 및 퍼플루오로헥실기(예: CF₃CF₂CF₂CF₂CF₂CF₂-) 등을 들 수 있다.

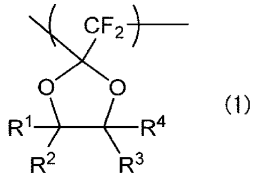
[0072] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「알콕시기」는, R0-[당해 식 중, R은 알킬기(예: C1-C10알킬기)이다.]로 표시되는 기일 수 있다.

[0073] 「알콕시기」의 예는, 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 이소프로폭시, 부톡시, 이소부톡시, sec-부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 이소펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 헥실옥시, 헵틸옥시, 옥틸옥시, 노닐옥시 및 데실옥시 등

의, 직쇄상 또는 분지상의, C1-C10알콕시기를 포함한다.

- [0074] 본 명세서 중, 특별히 언급하지 않는 한, 「플루오로알콕시기」는, 적어도 1개의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알콕시기이다. 「플루오로알콕시기」는 직쇄상 또는 분지상의 플루오로알콕시기일 수 있다.
- [0075] 「플루오로알콕시기」의 탄소수는, 예를 들어 탄소수 1 내지 12, 탄소수 1 내지 6, 탄소수 1 내지 5, 탄소수 1 내지 4, 탄소수 1 내지 3, 탄소수 6, 탄소수 5, 탄소수 4, 탄소수 3, 탄소수 2 또는 탄소수 1일 수 있다.
- [0076] 「플루오로알콕시기」가 갖는 불소 원자의 수는, 1개 이상(예: 1 내지 3개, 1 내지 5개, 1 내지 9개, 1 내지 11개, 1개로부터 치환 가능한 최대 개수)일 수 있다.
- [0077] 「플루오로알콕시기」는 퍼플루오로알콕시기를 포함한다.
- [0078] 「퍼플루오로알콕시기」는, 알콕시기 중의 모든 수소 원자가 불소 원자로 치환된 기이다.
- [0079] 퍼플루오로알콕시기의 예는, 트리플루오로메톡시기($\text{CF}_3\text{O}-$), 펜타플루오로에톡시기($\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-$), 헵타플루오로프로필옥시기($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) 및 헵타플루오로이소프로필옥시기($(\text{CF}_3)_2\text{CFO}-$)을 포함한다.
- [0080] 「플루오로알콕시기」로서, 구체적으로는, 예를 들어 모노플루오로메톡시기, 디플루오로메톡시기, 트리플루오로메톡시기, 2,2,2-트리플루오로에톡시기($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{O}-$), 퍼플루오로에톡시기($\text{C}_2\text{F}_5\text{O}-$), 테트라플루오로프로필옥시기(예: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 헥사플루오로프로필옥시기(예: $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}-$), 퍼플루오로부틸옥시기(예: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$), 옥타플루오로펜틸옥시기(예: $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 퍼플루오로펜틸옥시기(예: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) 및 퍼플루오로헥실옥시기(예: $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{O}-$) 등을 들 수 있다.
- [0081] 막
- [0082] 본 개시의 일 실시 양태는 막이며, 그 표면이, 경사각 30° 에서의 수적($20\ \mu\text{L}$)의 활락 속도가 150mm/s 이상, 및 표면 평균 조도(R_a)가 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 성질을 갖는 막이다. 이 막의 표면은, 표면 평균 조도가 $1\ \mu\text{m}$ 이하로 작음에도 불구하고, 수적이 매우 활락되기 쉽고, 활락 속도도 높다. 그리고, 이 막은, 표면이 거칠음으로써 연잎 효과를 구비한 표면과 비교하여, 활락성의 내구성이 높다. 이들 특성에 의해, 본 개시의 막은 활락성과 그 내구성이 요구되는 용도용의 막으로서 적합하고, 일렉트로웨팅 소자용의 절연막에 특히 적합하다.
- [0083] 동적 발수성은 접촉각, 활락각, 활락 속도 등에 의해 규정할 수 있지만, 특히 활락 속도가 중요하다. 한편, 「초발수 표면」은, 일반적으로는 대략 접촉각이 150° 이상, 즉 수적을 그 자리에서 잘 튀기는 표면이라고 정의되는 경우가 많다.
- [0084] 활락 속도(경사각 30°)는 예를 들어 150mm/s 이상, 150mm/s 내지 250mm/s 등이며, 바람직하게는 160mm/s 내지 250mm/s , 보다 바람직하게는 170mm/s 내지 250mm/s 이다.
- [0085] 표면 평균 조도(R_a)는 예를 들어 $1\ \mu\text{m}$ 이하, $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $1\ \mu\text{m}$ 등이며, 바람직하게는 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $0.7\ \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $0.5\ \mu\text{m}$ 이다.
- [0086] 활락각은, 예를 들어 15° 이하이고, 바람직하게는 1° 내지 10° 이다.
- [0087] 상기 막의 접촉각은, 예를 들어 100° 내지 130° 이며, 100° 내지 120° 인 것이 바람직하고, 110° 내지 120° 인 것이 보다 바람직하다. 기존의 초발수성 표면의 접촉각은 대략 150° 이상이다. 본 개시의 막은, 접촉각이 100° 내지 130° 정도여도 양호한 활락 속도를 나타낼 수 있다.
- [0088] 상기 막의 투과율(전광선 투과율)은, 평균 막 두께 $200\ \mu\text{m}$ 의 자립막에 있어서 90% 이상이 바람직하고, 92% 이상이 보다 바람직하고, 95% 이상이 특히 바람직하다. 투과율이 높으면 막의 용도가 보다 넓어진다.
- [0089] 상기 막의 평균 막 두께는, 10nm 이상이 바람직하고, 50nm 내지 $10,000\text{nm}$ 가 보다 바람직하고, 100nm 내지 $1,000\text{nm}$ 가 특히 바람직하다. 평균 막 두께가 상기 범위에 있으면, 내마모성의 점에서 유리하다.
- [0090] 상기 막은 어떠한 재질이어서도 되지만, 폴리머를 함유할 수 있다. 폴리머로서는, 불소 폴리머, 실리콘 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0091] 막에 불소 폴리머가 함유되는 경우에 있어서, 불소 폴리머의 종류, 분자량 등의 상세는, 그 막이 상술한 물성을 구비하는 한 특별히 제한되지 않는다.

[0092] 불소 폴리머는, 식 (1):



[0093]

[0094] [식 중, R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.]로 표시되는 단위(본 명세서 중, 「단위 (1)」이라고 칭하는 경우가 있다.)를 주성분으로서 포함하는 것이, 활락성 및 그 내구성의 관점에서, 바람직하다. 본 명세서 중, 「단량체 단위를 주성분으로서 포함하는」이란, 폴리머 중의 모든 단량체 단위에 있어서의 특정한 단량체 단위의 비율이 50몰% 이상인 것을 의미한다.

[0095] 불소 폴리머를 구성하는 단량체 단위는, 단위 (1)의 1종 단독 또는 2종 이상을 포함해도 된다.

[0096] R¹ 내지 R⁴ 각각에 있어서, 플루오로알킬기는, 예를 들어 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5플루오로알킬기, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알킬기, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알킬기, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C2플루오로알킬기로 할 수 있다.

[0097] 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5플루오로알킬기로서는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0098] 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알킬기로서는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0099] 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알킬기로서는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0100] C1-C2플루오로알킬기로서는 C1-C2퍼플루오로알킬기가 바람직하다.

[0101] R¹ 내지 R⁴의 각각에 있어서, 플루오로알콕시기는, 예를 들어 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5플루오로알콕시기, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알콕시기, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알콕시기, C1-C2플루오로알콕시기로 할 수 있다.

[0102] 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5플루오로알콕시기로서는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.

[0103] 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알콕시기로서는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.

[0104] 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알콕시기로서는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.

[0105] C1-C2플루오로알콕시기로서는 C1-C2퍼플루오로알콕시기가 바람직하다.

[0106] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5플루오로알콕시기여도 된다.

[0107] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5퍼플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0108] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알콕시기여도 된다.

[0109] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4퍼플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0110] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알콕시기여도 된다.

[0111] R¹ 내지 R⁴는 각각 독립적으로 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지

상의 C1-C3퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0112] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 불소 원자, C1-C2플루오로알킬기, 또는 C1-C2플루오로알콕시기여도 된다.

[0113] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 불소 원자, C1-C2퍼플루오로알킬기, 또는 C1-C2퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0114] R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로 불소 원자, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 또는 트리플루오로메톡시기여도 된다.

[0115] R^1 내지 R^4 는, 적어도 하나의 기가 불소 원자이며, 나머지 기는, 당해 나머지 기가 복수일 때는 독립적으로, C1-C2퍼플루오로알킬기 또는 C1-C2퍼플루오로알콕시기여도 된다.

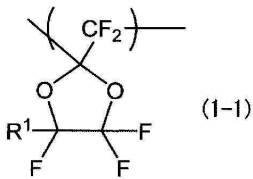
[0116] R^1 내지 R^4 는, 적어도 2개의 기가 불소 원자이며, 나머지 기는, 당해 나머지 기가 복수일 때는 독립적으로, C1-C2퍼플루오로알킬기 또는 C1-C2퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0117] R^1 내지 R^4 는, 적어도 3개의 기가 불소 원자이며, 나머지 기는, C1-C2퍼플루오로알킬기 또는 C1-C2퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0118] R^1 내지 R^4 는, 적어도 3개의 기가 불소 원자이며, 나머지 기는, C1-C2퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0119] R^1 내지 R^4 는, 모두 불소 원자여도 된다.

[0120] 단위 (1)은, 하기 식 (1-1)로 표시되는 단량체 단위(본 명세서 중, 「단위 (1-1)」이라고 칭하는 경우가 있다.)를 포함한다.



[0121]

[0122] [식 중, R^1 은 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5퍼플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C5퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0123] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4플루오로알콕시기여도 된다.

[0124] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4퍼플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C4퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0125] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3플루오로알콕시기여도 된다.

[0126] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알킬기, 혹은 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0127] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, C1-C2플루오로알킬기, 또는 C1-C2플루오로알콕시기여도 된다.

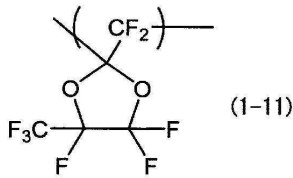
[0128] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, C1-C2퍼플루오로알킬기, 또는 C1-C2퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0129] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, 불소 원자, 트리플루오로메틸, 펜타플루오로에틸, 또는 트리플루오로메톡시기여도 된다.

[0130] 단위 (1-1)에 있어서 R^1 은, C1-C2퍼플루오로알킬기 또는 C1-C2퍼플루오로알콕시기여도 된다.

[0131] 단위 (1-1)에 있어서 R¹은, C1-C2퍼플루오로알킬기여도 된다.

[0132] 단위 (1-1)의 바람직한 예는, 하기 식으로 표시되는 단량체 단위(본 명세서 중, 「단위 (1-11)」이라고 칭하는 경우가 있다.)를 포함한다.



[0133]

[0134] 단위 (1)의 양은 전체 단량체 단위의 70몰% 이상이 바람직하고, 80몰% 이상이 보다 바람직하고, 90몰% 이상이 더욱 바람직하고, 100%가 특히 바람직하다.

[0135] 불소 폴리머는, 단위 (1)에 더하여, 다른 단량체 단위를 포함해도 된다. 다른 단량체 단위로서는, 테트라플루오로에틸렌 단위(-CF₂CF₂-), 헥사플루오로프로필렌 단위(-CF₂CF(CF₃)-), 불화비닐리텐 단위(-CH₂CF₂-) 등을 들 수 있다. 다른 단량체 단위는 1종 단독 또는 2종 이상 포함되어 있어도 된다. 다른 단량체 단위의 양은 전체 단량체 단위의 50몰% 이하로 할 수 있고, 30몰% 이하가 바람직하고, 20몰% 이하가 보다 바람직하고, 10몰% 이하가 더욱 바람직하고, 0%가 특히 바람직하다.

[0136] 불소 폴리머는, 활락성 및 그 내구성을 실질적으로 손상시키지 않는 범위에 있어서, 또한 기타 단량체 단위를 1종 이상 포함해도 되지만 포함하지 않는 것이 바람직하다. 기타 단량체 단위로서는, -C(CF₃CF₂(CF₂CF₂)_m)H-CH₂-[식 중, m은 1 또는 2이다.] 등을 들 수 있다.

[0137] 이러한 기타 단량체 단위의 양은, 전체 단량체 단위의, 예를 들어 0 내지 20몰%, 0 내지 10몰% 등으로 해도 된다.

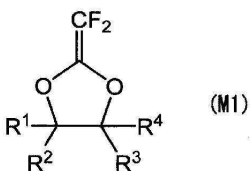
[0138] 불소 폴리머의 유리 전이점(Tg)은 바람직하게는 100℃ 이상, 보다 바람직하게는 100℃ 내지 300℃, 더욱 바람직하게는 100℃ 내지 200℃이다. 유리 전이점이 이들 범위 내에 있으면, 활락 속도가 높은 점, 및 막이 플렉시블 기판에 형성된 경우에 있어서 막의 절곡 내구성의 점에서 유리하다.

[0139] 불소 폴리머의 질량 평균 분자량은, 예를 들어 50,000 내지 1,000,000, 바람직하게는 50,000 내지 500,000, 보다 바람직하게는 50,000 내지 300,000이다. 분자량이 이들 범위 내에 있으면, 활락 속도가 높은 점, 및 막이 플렉시블 기체에 형성된 경우에 있어서 막의 절곡 내구성의 점에서 유리하다.

[0140] 상기 막의 불소 폴리머 함유량은, 상기 막의 전체 질량에 대하여 예를 들어 50질량% 이상, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상이다.

[0141] 불소 폴리머는, 예를 들어 불소 폴리머를 구성하는 단량체 단위에 대응하는 단량체를 적당한 중합법에 의해 중합함으로써 제조할 수 있다. 예를 들어 단위 (1)에 대응하는 단량체 (M1)의 1종 단독 또는 2종 이상과 필요에 따라서 다른 단량체를 중합함으로써 제조할 수 있다. 당업자는, 불소 폴리머를 구성하는 단량체 단위에 대응하는 단량체를 이해할 수 있다.

[0142] 예를 들어, 단위 (1)에 대응하는 단량체는, 식 (M1):

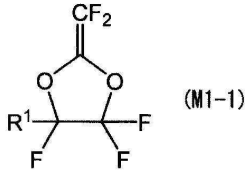


[0143]

[0144] [식 중, R¹ 내지 R⁴는, 상기와 동일한 의미이다.]

[0145] 로 표시되는 화합물(본 명세서 중, 「단량체 (M1)」이라고 칭하는 경우가 있다.)이다.

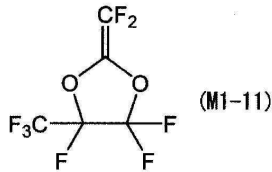
[0146] 예를 들어, 단위 (1-1)에 대응하는 단량체는, 식 (M1-1):



[0147] [식 중, R¹은, 불소 원자, 플루오로알킬기 또는 플루오로알콕시기이다.]

[0148] 로 표시되는 화합물(본 명세서 중, 「단량체 (M1-1)」이라고 칭하는 경우가 있다.)이다.

[0149] 예를 들어, 단위 (1-11)에 대응하는 단량체는, 식 (M1-11):



[0150] 로 표시되는 화합물(본 명세서 중, 「단량체 (M1-11)」이라고 칭하는 경우가 있다.)이다.

[0151] 또한, 예를 들어 테트라플루오로에틸렌 단위(-CF₂-CF₂-), 헥사플루오로프로필렌 단위(-CF₂CF(CF₃)-), 불화비닐리텐 단위(-CH₂CF₂-)에 대응하는 단량체는, 각각 테트라플루오로에틸렌(CF₂=CF₂), 헥사플루오로프로필렌(CF₂=CF(CF₃)), 불화비닐리텐(CH₂=CF₂)이다.

[0152] 중합 방법으로서, 불소 폴리머를 구성하는 단량체 단위에 대응하는 단량체를 적절한 양으로, 필요에 따라서 용매(예: 비프로톤성 용매 등)에 용해 또는 분산시키고, 필요에 따라서 중합 개시제를 첨가하여, 라디칼 중합, 벌크 중합, 용액 중합, 현탁 중합, 유화 중합하거나 하는 방법을 들 수 있다.

[0153] 바람직한 중합 방법은, 불소 폴리머를 고농도로 용해시킨 액을 제조할 수 있음으로써 수율이 높고, 정제가 용이한 용액 중합이다. 이 때문에, 불소 폴리머로서는 용액 중합에 의해 제조된 불소 폴리머가 바람직하다. 비프로톤성 용매의 존재 하에서 단량체를 중합시키는 용액 중합에 의해 제조된 불소 폴리머가 보다 바람직하다.

[0154] 불소 폴리머의 용액 중합에 있어서, 사용되는 용매는 비프로톤성 용매가 바람직하다. 불소 폴리머의 제조 시의 비프로톤성 용매의 사용량은 단량체 질량 및 용매 질량의 합에 대하여, 70질량% 이하로 할 수 있다. 바람직하게는 35질량% 내지 70질량%로 할 수 있고, 보다 바람직하게는 35질량% 초과 내지 70질량% 미만, 특히 더욱 바람직하게는 50질량% 내지 70질량% 미만, 특히 바람직하게는 50질량% 내지 69질량%로 할 수 있다.

[0155] 불소 폴리머의 제조에 사용되는 중합 개시제의 바람직한 예는, 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디이소부틸퍼옥시드, 디(ω-히드로-도데카플루오로헵타노일)퍼옥시드, 디(ω-히드로-헥사데카플루오로노나노일)퍼옥시드, ω-히드로-도데카플루오로헵타노일-ω-히드로헥사데카플루오로노나노일-퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, 퍼옥시피발산tert-부틸, 퍼옥시피발산tert-헥실, 과황산암모늄, 과황산나트륨, 과황산칼륨을 포함한다.

[0156] 중합 개시제의 보다 바람직한 예는, 디-n-프로필퍼옥시디카르보네이트, 디이소프로필퍼옥시디카르보네이트, 디이소부틸퍼옥시드, 디(ω-히드로-도데카플루오로헵타노일)퍼옥시드, 벤조일퍼옥시드, 퍼옥시피발산tert-부틸, 퍼옥시피발산tert-헥실, 과황산암모늄을 포함한다.

[0157] 중합 반응에 사용하는 중합 개시제의 양은, 예를 들어 반응에 제공되는 모든 단량체의 1g에 대하여 0.0001g 내지 0.05g이고, 바람직하게는 0.0001g 내지 0.01g이며, 보다 바람직하게는 0.0005g 내지 0.008g이어도 된다.

[0158] 불소 폴리머의 중합에 사용되는 비프로톤성 용매로서는, 예를 들어 퍼플루오로 방향족 화합물, 퍼플루오로트리알킬아민, 퍼플루오로알칸, 히드로플루오로카본, 퍼플루오로 환상 에테르 및 히드로플루오로에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다.

[0159] 퍼플루오로 방향족 화합물은, 예를 들어 1개 이상의 퍼플루오로알킬기를 가져도 되는 퍼플루오로 방향족 화합물

이다. 퍼플루오로 방향족 화합물이 갖는 방향환은 벤젠환, 나프탈렌환 및 안트라센환으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 환이어도 된다. 퍼플루오로 방향족 화합물은 방향환을 1개 이상(예: 1개, 2개, 3개) 가져도 된다.

- [0162] 치환기로서의 퍼플루오로알킬기는, 예를 들어 직쇄상 또는 분지상의, C1-C6, C1-C5 또는 C1-C4퍼플루오로알킬기이며, 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알킬기가 바람직하다.
- [0163] 치환기의 수는, 예를 들어 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 3개, 보다 바람직하게는 1 내지 2개이다. 치환기가 복수일 때는 동일하거나 또는 달라도 된다.
- [0164] 퍼플루오로 방향족 화합물의 예는, 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로톨루엔 퍼플루오로크실렌, 퍼플루오로나프탈렌을 포함한다.
- [0165] 퍼플루오로 방향족 화합물의 바람직한 예는, 퍼플루오로벤젠, 퍼플루오로톨루엔을 포함한다.
- [0166] 퍼플루오로트리알킬아민은, 예를 들어 3개의 직쇄상 또는 분지상의 퍼플루오로알킬기로 치환된 아민이다. 당해 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 예를 들어 1 내지 10이며, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 1 내지 4이다. 당해 퍼플루오로알킬기는 동일하거나 또는 달라도 되고, 동일한 것이 바람직하다.
- [0167] 퍼플루오로트리알킬아민의 예는, 퍼플루오로트리메틸아민, 퍼플루오로트리에틸아민, 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리이소프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민, 퍼플루오로트리sec-부틸아민, 퍼플루오로트리tert-부틸아민, 퍼플루오로트리펜틸아민, 퍼플루오로트리이소펜틸아민, 퍼플루오로트리네오펜틸아민을 포함한다.
- [0168] 퍼플루오로트리알킬아민의 바람직한 예는, 퍼플루오로트리프로필아민, 퍼플루오로트리부틸아민을 포함한다.
- [0169] 퍼플루오로알칸은, 예를 들어 직쇄상, 분지상 또는 환상의 C3-C12(바람직하게는 C3-C10, 보다 바람직하게는 C3-C6)퍼플루오로알칸이다.
- [0170] 퍼플루오로알칸의 예는, 퍼플루오로펜탄, 퍼플루오로-2-메틸펜탄, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로-2-메틸헥산, 퍼플루오로헵탄, 퍼플루오로옥탄, 퍼플루오로노난, 퍼플루오로데칸, 퍼플루오로시클로헥산, 퍼플루오로(메틸시클로헥산), 퍼플루오로(디메틸시클로헥산)(예: 퍼플루오로(1,3-디메틸시클로헥산)), 퍼플루오로데칼린을 포함한다.
- [0171] 퍼플루오로알칸의 바람직한 예는, 퍼플루오로펜탄, 퍼플루오로헥산, 퍼플루오로헵탄, 퍼플루오로옥탄을 포함한다.
- [0172] 히드로플루오로카본은, 예를 들어 C3-C8히드로플루오로카본이다. 히드로플루오로카본의 예는, $CF_3CH_2CF_2H$, $CF_3CH_2CF_2CH_3$, $CF_3CHFCHFC_2F_5$, 1,1,2,2,3,3,4-헵타플루오로시클로펜탄, $CF_3CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$, $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CHF_2$ 및 $CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CH_2CH_3$ 을 포함한다.
- [0173] 히드로플루오로카본의 바람직한 예는, $CF_3CH_2CF_2H$, $CF_3CH_2CF_2CH_3$ 을 포함한다.
- [0174] 퍼플루오로 환상 에테르는, 예를 들어 1개 이상의 퍼플루오로알킬기를 가져도 되는 퍼플루오로 환상 에테르이다. 퍼플루오로 환상 에테르가 갖는 환은 3 내지 6원환이어도 된다. 퍼플루오로 환상 에테르가 갖는 환은 환 구성 원자로서 1개 이상의 산소 원자를 가져도 된다. 당해 환은 바람직하게는 1 또는 2개, 보다 바람직하게는 1개의 산소 원자를 갖는다.
- [0175] 치환기로서의 퍼플루오로알킬기는, 예를 들어 직쇄상 또는 분지상의, C1-C6, C1-C5 또는 C1-C4퍼플루오로알킬기이다. 바람직한 퍼플루오로알킬기는 직쇄상 또는 분지상의 C1-C3퍼플루오로알킬기이다.
- [0176] 치환기의 수는, 예를 들어 1 내지 4개, 바람직하게는 1 내지 3개, 보다 바람직하게는 1 내지 2개이다. 치환기가 복수일 때는 동일하거나 또는 달라도 된다.
- [0177] 퍼플루오로 환상 에테르의 예는, 퍼플루오로테트라히드로푸란, 퍼플루오로-5-메틸테트라히드로푸란, 퍼플루오로-5-에틸테트라히드로푸란, 퍼플루오로-5-프로필테트라히드로푸란, 퍼플루오로-5-부틸테트라히드로푸란, 퍼플루오로테트라히드로피란을 포함한다.
- [0178] 퍼플루오로 환상 에테르의 바람직한 예는, 퍼플루오로-5-에틸테트라히드로푸란, 퍼플루오로-5-부틸테트라히드로푸란을 포함한다.

- [0179] 히드로플루오로에테르는, 예를 들어 불소 함유 에테르이다.
- [0180] 히드로플루오로에테르의 지구 온난화 계수(GWP)는 400 이하가 바람직하고, 300 이하가 보다 바람직하다.
- [0181] 히드로플루오로에테르의 예는, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$, 트리플루오로메틸1,2,2,2-테트라플루오로에틸에테르(HFE-227me), 디플루오로메틸1,1,2,2,2-펜타플루오로에틸에테르(HFE-227mc), 트리플루오로메틸1,1,2,2-테트라플루오로에틸에테르(HFE-227pc), 디플루오로메틸2,2,2-트리플루오로에틸에테르(HFE-245mf) 및 2,2-디플루오로에틸트리플루오로메틸에테르(HFE-245pf)를 포함한다.
- [0182] 히드로플루오로에테르의 바람직한 예는, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OCH}_3$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}(\text{OCH}_3)\text{C}_3\text{F}_7$ 을 포함한다.
- [0183] 히드로플루오로에테르는, 하기 식 (B1):
- [0184] $\text{R}^{21}\text{-O-R}^{22}$ (B1)
- [0185] [식 중, R^{21} 은, 직쇄상 또는 분지쇄상의 퍼플루오로부틸이며, R^{22} 는, 메틸 또는 에틸이다.]
- [0186] 로 표시되는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0187] 비프로톤성 용매로서는, 사용 시의 환경 부하가 작은 점, 폴리머를 고농도로 용해시킬 수 있는 점에서, 히드로플루오로에테르가 바람직하다.
- [0188] 중합 반응에 사용하는 비프로톤성 용매의 양은, 단량체의 양을 100질량%로 한 경우, 20질량% 내지 300질량%로 할 수 있고, 바람직하게는 35질량% 내지 300질량%로 할 수 있고, 보다 바람직하게는 50질량% 내지 300질량%로 할 수 있다.
- [0189] 중합 반응의 온도는, 예를 들어 -10°C 내지 160°C 로 할 수 있고, 바람직하게는 0°C 내지 160°C 이고, 보다 바람직하게는 0°C 내지 100°C 여도 된다.
- [0190] 중합 반응의 반응 시간은, 바람직하게는 0.5시간 내지 72시간, 보다 바람직하게는, 1시간 내지 48시간, 더욱 바람직하게는 3시간 내지 30시간이어도 된다.
- [0191] 중합 반응은, 불활성 가스(예: 질소 가스)의 존재 하 또는 비존재 하에서 실시될 수 있고, 적합하게는 존재 하에서 실시될 수 있다.
- [0192] 중합 반응은 감압 하, 대기압 하 또는 가압 조건 하에서 실시될 수 있다.
- [0193] 중합 반응은, 중합 개시제를 포함하는 비프로톤성 용매에 단량체를 첨가함으로써 실시될 수 있다. 또한, 단량체를 포함하는 비프로톤성 용매에 중합 개시제를 첨가 후, 중합 조건에 제공함으로써 실시될 수 있다.
- [0194] 중합 반응에서 생성된 불소 함유 폴리머는, 원한다면, 추출, 용해, 농축, 필터 여과, 석출, 탈수, 흡착, 크로마토그래피 등의 관용의 방법, 또는 이들의 조합에 의해 정제해도 된다. 혹은, 중합 반응에 의해 생성된 불소 폴리머가 용해된 액, 당해 액을 희석한 액, 당해 액에 필요에 따라서 다른 성분을 첨가한 액 등을, 건조 또는 가열(예: 50°C 내지 200°C)하여, 불소 폴리머를 함유하는 막을 형성해도 된다.
- [0195] 상기 막은, 활락성 및 그 내구성을 실질적으로 손상시키지 않는 범위에 있어서, 상기 불소 폴리머에 더하여, 다른 성분을 1종 이상 포함해도 된다. 다른 성분으로서, 중합 개시제, 원료 단량체, 올리고머, 기타 불소 폴리머 등을 들 수 있다. 기타 불소 폴리머란, 당해 폴리머만으로 형성된 막이, 본 개시의 막이 갖는 활락성(경사각 30° 에서의 활락 속도가 150mm/s 이상) 및 표면 평균 조도(Ra)($1\mu\text{m}$ 이하)의 양쪽 또는 한쪽을 구비하지 않는 불소 폴리머이다. 기타 불소 폴리머로서는, 플루오로(메트)아크릴레이트 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0196] 상기 막의 다른 성분의 함유량은, 상기 막의 전체 질량에 대하여 예를 들어 50질량% 이하, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 10질량% 이하이다.
- [0197] 본 개시의 막은 접촉각이 100° 내지 130° 정도여도 활락성이 높다. 본 개시의 막은 활락성의 내구성이 높다. 본 개시의 막은 전광선의 투과율을 90% 이상으로 할 수 있다.
- [0198] 본 개시의 막은, 높은 활락성 또는 그 내구성이 요망되는 용도에 사용할 수 있고, 예를 들어 일렉트로웨팅 소자

용의 절연막 등에 사용할 수 있다.

[0199] 또한, 본 개시의 막은, 디스플레이, 태양 전지, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 센서 렌즈, 렌즈 커버, 쇼윈도우, 쇼케이스 등의 반사 방지막의 형성용, 디스플레이, 태양 전지, 광학 렌즈, 안경 렌즈, 센서 렌즈, 렌즈 커버, 쇼윈도우, 쇼케이스, CD용 디스크, DVD용 디스크, 블루레이용 디스크, 감광 및 정착 드럼, 프린터의 플렉시블 기관 등의 발액(발수성 또는 발유성), 방오, 방습을 위한 보호막 형성용, 반도체 소자의 보호막(예를 들어, 층간막, 버퍼 코팅막) 형성용, 소자용 방습막(예를 들어, RF 회로 소자, GaAs 소자, InP 소자 등의 방습막) 형성용, 펠리클막과 같은 광학 박막 형성용, 내약품막 형성용, 패시베이션막 형성용, 액정 배광막 형성용, 의료 기구의 방오막 형성용, 게이트 절연막 형성용 등에 사용할 수 있다.

[0200] **기재**

[0201] 본 개시의 기재는, 상기한 막으로 표면이 피복된 기재이다. 당해 기재에 있어서, 피복의 정도는 특별히 한정되지 않고, 적어도 피복이 요구되는 부분이 피복되어 있으면 된다. 피복되는 부분은 기재 표면의 전부 또는 일부여도 된다.

[0202] 기재의 재질은, 상기 막을 정착할 수 있으면 특별히 제한되지 않고, 용도 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다. 예를 들어 유리, 수지(천연 또는 합성 수지, 예를 들어 일반적인 플라스틱 재료여도 된다), 금속(알루미늄, 구리, 철 등의 금속 단체 또는 합금 등의 복합체인 경우), 세라믹스, 반도체(실리콘, 게르마늄 등), 섬유(직물, 부직포 등), 모피, 피혁, 목재, 도자기, 석재 등, 건축 부재 등이어도 된다. 본 개시의 기재를 일렉트로웨팅 소자에 사용할 때는, 기재의 재질은, 일렉트로웨팅 소자용의 투명 기관으로서 공지된 재질(예: 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 수지, 폴리카르보네이트(PC) 수지, 폴리이미드(PI) 수지, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스티렌 수지 등)이어도 된다.

[0203] 기재의 형상, 사이즈 등도 용도 등에 따라서 적절히 선택할 수 있다.

[0204] 또한, 기재의 표면 중 불소 폴리머의 막으로 코팅되는 부분은, 활락성 및 그 내구성을 실질적으로 손상시키지 않는 범위에 있어서, 플라즈마 처리 등의 표면 처리가 이루어지고, 기재 표면과 막의 밀착성을 향상시켜도 된다.

[0205] 상기 막은 기재의 표면에 직접 코팅되어 있는 것이 바람직하지만, 상기 막과 기재 사이에 1 이상의 층(예: 상기 막과 기재의 밀착성을 향상시키는 프라이머와 같은 층)을 마련해도 된다.

[0206] 본 개시의 기재는, 불소 폴리머를 공지된 피복 방법에 의해 기재에 적용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 불소 폴리머를 구성하는 단량체 단위에 대응하는 단량체를, 용매에 용해 또는 분산시키고, 중합 개시제를 첨가하여 코팅액을 얻는다. 이 코팅액을 기재에 적용하고, 이 기재를 중합 조건에 제공함으로써, 기재 표면에 막을 형성하여, 본 개시의 기재를 제조할 수 있다. 코팅액은, 상술한 용액 중합법에 의해 얻어지는 반응액을 포함하는 것이 바람직하다. 이 때문에, 코팅액을 구성하는 용매는 비프로톤성 용매가 적합하고, 히드로플루오로에테르보다 적합하다. 막을 형성하기 위한 코팅액에 있어서, 불소 폴리머의 함유량은, 코팅액 전체 질량에 대하여 예를 들어 0.01질량% 내지 70질량%이며, 바람직하게는 0.02질량% 내지 50질량%이며, 보다 바람직하게는 0.05질량% 내지 15질량%, 특히 바람직하게는 0.1질량% 내지 5질량%이다.

[0207] 또한, 불소 폴리머를 적당한 용매에 용해 또는 분산시킨 코팅액을 기재 표면에 적용하고, 건조, 가열 등에 의해 용매를 제거함으로써 막을 형성하여, 본 개시의 기재를 제조할 수도 있다.

[0208] 추가로 또한, 불소 폴리머를 기재에 증착시키는 방법, 캐스트법 등에 의해 미리 제작한 불소 폴리머 필름을 기재에 적층하는 방법 등에 의해, 기재를 막으로 피복해도 된다.

[0209] 본 개시의 기재는, 높은 활락성 또는 그 내구성이 요망되는 용도에 사용할 수 있고, 예를 들어 일렉트로웨팅 소자용의 절연막을 구비한 기관 등에 사용할 수 있다.

[0210] 이상, 실시 형태를 설명하였지만, 특허 청구 범위의 취지 및 범위로부터 이탈하지 않고, 형태나 상세의 다양한 변경이 가능한 것이 이해될 것이다.

[0211] **실시예**

[0212] 이하, 실시예 등에 의해 본 개시의 일 실시 양태를 더욱 상세하게 설명하지만, 본 개시는 이것에 한정되는 것은 아니다.

- [0213] 실시예 등에 있어서, Mw는 질량 평균 분자량을 의미한다.
- [0214] <접촉각>
- [0215] 접촉각의 측정에는, 측정 기기로서 DropMaster701(교와 가이멘 가가쿠 가부시키키가이샤제)을 사용하였다. 동일 샘플에 대하여 5회 측정하고, 평균값을 접촉각으로 하였다.
- [0216] 주사 바늘[교와 가이멘 가가쿠, 상품 No.506 「바늘 22G」, 외경/내경: 0.71mm/0.47mm]의 선단에 2 μ L 또는 5 μ L의 수적을 형성시킨 후, 수평한 시료 스테이지 위에 얹은 코팅 기관 표면과 주사 바늘 선단의 수적의 거리를, 시료 스테이지측을 움직이게 함으로써, 서서히 근접시켜, 양자가 접촉하였을 때에 시료 스테이지와 주사 바늘을 일단 정지시키고, 이어서 시료 스테이지측을 움직이게 함으로써, 시료 스테이지와 주사 바늘을 천천히 이격시킴으로써, 코팅 기관 표면에 수적을 착적시키고, 착적 1초 후에 수적 화상의 정지 화상을 촬영하였다. 촬영은, DropMaster 제어 프로그램 「FAMAS」에서 미리 설정된, 착적 후 1000ms, 줌 배율 「STD」의 설정으로 행하였다. 정지 화상에 기초하여, 수적의 윤곽 형상을 진원으로 가정하여 $\theta/2$ 법으로 접촉각을 결정하였다.
- [0217] 또한, 수적 용량 2 μ L로는 코팅 기관 표면에 수적이 부착되지 않아, 착적할 수 없었을 때는, 수적 용량 5 μ L로 측정하였다.
- [0218] <활락각 및 5mm 이동-활락각>
- [0219] 활락각의 측정에는, 측정 기기로서 DropMaster701(교와 가이멘 가가쿠 가부시키키가이샤제)을 사용하였다. 동일 샘플에 대하여 3회 측정하고, 평균값을 활락각 및 5mm 이동-활락각으로 하였다. 주사 바늘[교와 가이멘 가가쿠, 상품 No.508 「바늘 15G」, 외경/내경: 1.80mm/1.30mm]의 선단에 20 μ L의 수적을 형성시킨 후, 수평한 시료 스테이지 위에 얹은 코팅 기관 표면과 주사 바늘 선단의 수적의 거리를, 시료 스테이지측을 움직이게 하여, 서서히 근접시켜, 양자가 접촉하였을 때에 시료 스테이지와 주사 바늘을 일단 정지시키고, 이어서 시료 스테이지와 주사 바늘을 시료 스테이지측을 움직이게 하여, 천천히 이격시킴으로써, 코팅 기관 표면에 수적을 착적시켰다. 착적 후, 대략 5초 이내에, 시료 스테이지를 2°/초의 경사 속도로 경사지게 하고, 경사각 1°마다 줌 배율 「W1」로 기관 표면의 수적 화상의 정지 화상(정지 화상의 가로 폭은 12mm이다.)을 촬영하였다. 수적의 후퇴측의 접촉선이 이동하기 시작하였을 때(측정 화면 위에서 0.1mm 내지 1mm 이동하였을 때; 실제의 액적의 이동 거리는 10 μ m 내지 100 μ m에 상당)의 시료 스테이지의 경사 각도를 활락각으로 하였다.
- [0220] 또한, 수적이 이동하여, 줌 배율 「W1」의 측정 화면으로부터 사라졌을 때의 경사각을, 상기한 「활락각」과 구별하기 위해서, 「5mm 이동-활락각」으로서 기록하였다. 5mm 이동-활락각은, ISO 19403-7:2017 『Paints and varnishes - Wettability - Part 7: Measurement of the contact angle on a tilt stage(roll-off angle)』에서 규정되는 roll-off angle에 포함되는 것이다. ISO 19403-7:2017에서는, 액적의 이동 거리는 1mm 이상으로 정의되어 있으며, 5mm 이동-활락각은 액적이 5mm 이상 이동할 때의 경사각이다.
- [0221] <활락 속도>
- [0222] 활락 속도의 측정에는, 측정 기기로서 DropMaster701(교와 가이멘 가가쿠 가부시키키가이샤제)을 사용하였다. 동일 샘플에 대하여 3회 측정하고, 평균값을 활락 속도로 하였다.
- [0223] 미리 30°로 경사지게 한 시료 스테이지 위에 얹은 코팅 기관 표면에 주사 바늘[교와 가이멘 가가쿠, 상품 No.506 「바늘 22G」, 외경/내경: 0.71mm/0.47mm]을 접촉 직전까지 접근시킨 후, 20 μ L의 수적을 형성시켰다. 이 시점에서 수적은 주사 바늘에 의해, 경사진 코팅 기관 위에서 정지하였다. 이어서, 수적을 형성 후, 대략 5초 이내에, 주사 바늘측을 움직이게 하여, 주사 바늘을 수적으로부터 분리함으로써 수적을 활락시키고, 수적의 거동을, 고속 카메라로 5밀리초(200프레임/초)마다 정지 화상으로 촬영하였다. 촬영 시의 줌 배율은 「W2」로 하였다. 수적의 전진측의 접촉선이 1초간에 15 내지 20mm 이동된 경우에만, 활락된 것으로 간주하였다. 수적의 활락 시간(초)을 횡축, 수적의 이동 거리(mm)를 종축으로 하여 그래프에 플롯하고, 원점을 지나는 1차 함수를 가정하여 최소 제곱법으로 피팅하였을 때의 기울기를 활락 속도(mm/s)로 하였다.
- [0224] <질량 평균 분자량>
- [0225] 질량 평균 분자량은 다음에 나타내는 GPC법(겔 침투 크로마토그래피법)에 의해 행하였다.
- [0226] 샘플 조정법
- [0227] 폴리머를 피플루오로벤젠에 용해시켜 2wt% 폴리머 용액을 제작하고, 멤브레인 필터(0.22 μ m)를 통과시켜 샘플

처리함으로써 코팅 기판을 제작하였다.

- [0250] 질삭 영역을 AFM으로 측정된 결과, 평균 막 두께는 약 100nm였다. 제작한 기판에 대하여, 1일 후에 각종 발액성(접촉각, 활락각, 5mm 이동-활락각, 활락 속도)과 표면 조도를 측정하였다. 표면 조도 및 각종 발액성의 결과를 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 2 내지 10, 참고예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 14의 표면 조도 및 각종 발액성의 결과도 마찬가지로 표 1에 나타내었다. 표 1 중의 「avg」는 평균값이며, 「sd」는 표준 편차이며, 「 $\Delta \alpha$ 」는 5mm 이동-활락각($^{\circ}$)과 활락각($^{\circ}$)의 차이이다.
- [0251] 실시예 2 내지 5: 플루오리네이트 FC-770 이외의 불소계 용제로부터 조제한 불소 폴리머 용액으로 코팅한 기판
- [0252] 불소계 용제(플루오리네이트 FC-770(FC-770이라고도 칭한다.))를, 실시예 2에서는 퍼플루오로벤젠(PFBz라고도 칭한다), 실시예 3에서는 메틸노나플루오로부틸에테르와 메틸노나플루오로이소부틸에테르의 혼합물(Novec7100, 쓰리엠 재팬(주))의 1질량% 용액, 실시예 4에서는 에틸노나플루오로부틸에테르와 에틸노나플루오로이소부틸에테르의 혼합물(Novec7200, 쓰리엠 재팬(주))의 1질량% 용액, 실시예 5에서는 1,1,1,2,2,3,4,5,5,5-데카플루오로-3-메톡시-4-(트리플루오로메틸)-펜탄(Novec7300, 쓰리엠 재팬(주))의 1질량% 용액으로 치환한 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법으로, 코팅 기판을 제작하였다.
- [0253] 이들 코팅 기판의 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.
- [0254] 실시예 6 내지 10: 불소 폴리머 A 코팅 기판(열처리 없음)
- [0255] 열처리 공정(180 $^{\circ}$ C)을 행하지 않은 것 이외에는 실시예 1 내지 5와 동일한 방법으로, 코팅 기판을 제작하고, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.
- [0256] 실시예 1 내지 10에서 제작된 기판의 각종 발수성
- [0257] 본 개시의 코팅 기판(실시예 1 내지 10에서 제작된 코팅 기판)은, 접촉각 115 $^{\circ}$ 이상, 활락 속도 170mm/s 이상이었다. 이 활락 속도는, 후술하는 참고예의 초발수 요철 표면(표면 조도 Ra 14 μ m 이상)에 필적하는 매우 높은 값이었다. 또한, 활락각은 15 $^{\circ}$ 이하로 작았다.
- [0258] 실시예 11: 불소 폴리머 A를 각종 불소 용매에 용해시킨 용액으로부터 제작한 자립막의 제작과 투과율의 측정
- [0259] 제조예 1에서 얻어진 불소 폴리머 A를 각종 불소 용매에 용해시키고, 불소 폴리머 A 농도가 10질량%인 용액을 제작하였다. 이 용액을, 멜트 불소 수지 FEP 필름 위에 캐스트법으로 도포, 풍건함으로써, 막 두께 200 μ m의 자립막을 제작하고, 막의 전광선 투과율을 측정하였다. 불소 용매로서 FC-770, PFBz, Novec7100, Novec7200, Novec7300을 사용하였을 때의 전광선 투과율은, 각각 94%, 93%, 91%, 94%, 95%였다.
- [0260] 참고예 1: 초발수 요철 표면; Rf(C6) 메타크릴레이트/메타크릴로일프로필트리메톡시실란 처리 실리카 미립자 공중합체와 다관능 아크릴레이트의 UV 경화 도막을 갖는 기판
- [0261] W02017/179678의 실시예 6에 기재된 Rf(C6) 메타크릴레이트/메타크릴로일프로필트리메톡시실란 처리 실리카 미립자 공중합체와 다관능 아크릴레이트의 UV 경화 도막을 알루미늄 기판 위에 제작하였다. 표면 조도 Ra는 14.7 μ m였다. 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다. 실시예 11과 동일한 방법으로 자립막의 전광선 투과율을 측정된 결과, 완전히 백탁되어 있으며, 0%였다. 도막의 제작은 다음과 같이 하여 행하였다.
- [0262] [[Rf(C6) 메타크릴레이트/미립자] 공중합체 용액의 조제]
- [0263] 가지 달린 시험관에, C₆F₁₃CH₂CH₂OCOC(CH₃)=CH₂(Rf(C6) 메타크릴레이트라고도 칭한다) 25.46g, 라디칼 반응성기를 표면에 갖고 평균 1차 입자경이 12nm인 실리카 미립자 12.70g, 및 퍼플루오로부틸에틸에테르 663.49g을 투입하고, 질소 버지하여, 70 $^{\circ}$ C로 가열하였다. 이것에 AIBN 1.26516g을 투입하고, 6시간 반응시켰다. 중합 후, 고형분 농도를 산출하였다.
- [0264] (감광성 용액의 조제)
- [0265] 바이알에 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(TMPTA) 0.4015g, 알킬페논계 광중합 개시제 0.0403g, IPA 1.10668g, 퍼플루오로부틸에틸에테르 8.8769g을 투입하고, 초음파 세정기로 초음파를 조사한 후, 상기 고형분 4.19%의 공중합체 용액 9.7518g을 투입하고, 초음파 세정기로 초음파를 조사하여, 감광성 용액으로 하였다.
- [0266] (피막의 제작)
- [0267] 상기 감광성 용액을 알루미늄 기판에 딥법에 의해 처리를 하였다. 그 후, 기체를 플로 가능한 금속제 박스 내

에, 처리한 알루미늄 기판을 투입하고, 10L/min의 유량으로 3분간 박스 내를 질소 플로하고, 그 후, 벨트 컨베이어식의 UV 조사 장치에 박스제로 투입하여 1,800mJ/cm²의 UV를 조사하였다. 제작한 피막의 불소 원자 함유량은 모든 피막 구성 성분내 대하여 41.5질량%이다.

[0268] 참고예 2: 초발수 요철 표면; 시판품 HIREC 100 도포 기판

[0269] HIREC 100(NTT 어드밴스 테크놀로지(주))을 알루미늄 기판에 도포한 초발수 샘플(판 ID 6500-2)의 각종 발액성과 표면 조도를 측정하였다. 이 초발수 샘플은, 알루미늄판에 하도 UP를 스프레이 도장한 도막의 위로부터, HIREC 100을 스프레이 도장함으로써 제작된 것이다(제조원: NTT-AT 환경 비즈니스 유닛).

[0270] 참고예 3: 초발수 요철 표면; 시판품 요구르트의 내부 덮개

[0271] 모리나가 뉴교(주)제 알로에 요구르트의 용기의 내부 덮개의 이측(요구르트에 접하는 측)에 대하여 각종 발액성과 표면 조도를 측정하였다.

[0272] 참고예 1 내지 3에 기재한 초발수 요철 표면의 발액성

[0273] 참고예 1 내지 3의 초발수 요철 표면에서는, 접촉각 150° 이상, 활락각 1° 이하, 활락 속도 200mm/s 이상이였다. 이와 같이, 초발수 요철 표면은 뛰어난 발액성을 갖지만, 도막이 백탁되고, 내마모성이 약하고, 가루 떨어짐이 발생하며, 미세 요철에 오염이 들어가면 발액성이 손상되는 등의 과제가 있다.

[0274] 한편, 실시예 1 내지 10의 불소 폴리머 A막은, 이들 초발수 요철 표면과 비교하여, 도막이 투명하고, 마모에도 강하고, 가루 떨어짐도 억제되며, 오염에도 강하다는 아몰퍼스 불소 수지 폴리머의 이점을 가지면서, 활락각, 5mm 이동-활락각 및 활락 속도의 점에서 충분한 발액성을 갖고 있었다.

[0275] 비교예 1: 불소 폴리머 용액(Rf(C8) 아크릴레이트 호모 폴리머/아사히클린 AK-225)으로 코팅한 기판

[0276] 불소계 폴리머 A를 비교 제조에 1에서 얻은 Rf(C8) 아크릴레이트 호모 폴리머에, 불소계 용제를 아사히클린 AK-225(AGC(주))로 치환하고, 열처리 온도를 75℃로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일한 방법으로, 코팅 기판을 제작하고, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.

[0277] 비교예 2: 불소 폴리머 용액(Rf(C8) 아크릴레이트 호모 폴리머/아사히클린 AK-225)으로 코팅한 기판

[0278] 열처리 공정(75℃)을 행하지 않은 것 이외에는 비교예 1과 동일한 방법으로, 코팅 기판을 제작하고, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.

[0279] 비교예 3: 불소 폴리머 용액 1질량% WP-140 시리즈 폴리머/Novec7300으로 코팅한 기재

[0280] 실시예 1의 불소계 폴리머를 다이킨 고교(주)제 유포에이스 WP-140(폴리머 농도 5질량%품)으로, 불소계 용제를 Novec7300으로 치환한 것 이외에는 완전히 동일한 방법으로, 코팅 기판을 제작하고, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.

[0281] 비교예 1 내지 3에 기재한 Rf(메트)아크릴레이트 호모 폴리머 도포 기판의 발액성

[0282] 비교예 1 내지 3에서는, 활락 속도는 최대라도 20mm/s이며, 실시예 1 내지 10의 기판보다도 명백하게 뒤떨어졌다.

[0283] 비교예 4: 불소계 실란(유포 UD-500 시리즈)으로 코팅한 기판(CVD법)

[0284] 퍼플루오로폴리에테르 실란 구조를 갖는 유포 UD-500 시리즈(다이킨 고교(주))를 CVD법에 의해, Gorilla Glass 3(미국 코닝사제)에 표면 처리함으로써 코팅 기판을 제작하였다. 평균 막 두께는 약 10nm였다. 제작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.

[0285] 비교예 5: 불소계 실란(유포 UD-500 시리즈)으로 코팅한 기판(스프레이법)

[0286] 유포 UD-500 시리즈의 농도가 1질량%가 되도록 Novec7200으로 희석하고, 스프레이법에 의해 Gorilla Glass 3에 표면 처리함으로써 코팅 기판을 제작하였다. 제작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.

[0287] 비교예 6: 불소계 실란(유포 500 시리즈)으로 코팅한 기재(딤법)

[0288] 유포 UD-500 시리즈의 농도가 1질량%가 되도록 Novec7200으로 희석한 용액 중에 실리콘 웨이퍼를 침지, 인상 후, 대기 중에서 일주야 방치한 후, Novec7200 중에서 초음파 세정, 풍건함으로써 코팅 기판을 제작하였다. 제

작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.

- [0289] 비교예 7: 불소계 실란(Rf(C8)TMS)으로 코팅한 기재(CVD법)의 제작과 측정
- [0290] 유리제 스크류관에 퍼플루오로옥틸에틸트리메톡시실란(Rf(C8)TMS라고도 칭한다) 100 μL와 실리콘 웨이퍼를 오토 클레이브 중에 봉입하고, 100℃에서 2시간, 가열하였다. 실온에 냉각 후, Novec7200 중에서 초음파 세정, 풍건 함으로써 코팅 기판을 제작하였다. 제작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.
- [0291] 비교예 8: 불소계 실란(Rf(C8)TMS)으로 코팅한 기재(딥법)의 제작과 측정
- [0292] Rf(C8)TMS가 1질량%가 되도록 Novec7300으로 희석한 용액 중에 실리콘 웨이퍼를 침지, 인상 후, 대기 중에서 일주야 방치한 후, Novec7200 중에서 초음파 세정, 풍건함으로써 코팅 기판을 제작하였다. 제작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.
- [0293] 비교예 4 내지 8에 기재한 불소계 실란 도포 기판의 발액성
- [0294] 비교예 4 내지 8에서는, 활락각이 20° 이하(비교예 4를 제외한다)로 작음에도 불구하고, 활락 속도는 23mm/s 이하로, 실시예 1 내지 10과 비교하여, 명백하게 뒤떨어지는 결과였다.
- [0295] 비교예 9: 멜트 불소 수지 PFA 필름의 측정
- [0296] 멜트 불소 수지 PFA 필름(제품 번호 AP210, 다이킨 고교(주))에 대하여, 필름 그 자체의 각종 발액성과 표면 조도를 측정하였다. 또한, PFA는 4불화에틸렌과 퍼플루오로알콕시에틸렌의 공중합체이다.
- [0297] 비교예 10: 멜트 불소 수지 FEP 필름의 측정
- [0298] 멜트 불소 수지 FEP 필름(제품 번호 NP20, 다이킨 고교(주))에 대하여, 필름 그 자체의 각종 발액성과 표면 조도를 측정하였다. 또한, FEP는 테트라플루오로에틸렌과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체이다.
- [0299] 비교예 9 내지 10에 기재한 멜트 불소 수지 필름의 발액성
- [0300] 비교예 9 내지 10에서는, 활락각이 10° 이하로 작음에도 불구하고, 활락 속도 시험에서는 활락되지 않고, 실시예 1 내지 10과 비교하여, 명백하게 뒤떨어지는 결과였다.
- [0301] 비교예 11: 탄화수소계 실란(Rh(C6)TMS)으로 코팅한 기재(딥법)
- [0302] 헥실트리메톡시실란(Rh(C6)TMS라고도 칭한다)이 1질량%가 되도록 아세트산부틸로 희석한 용액 중에 실리콘 웨이퍼를 침지, 인상 후, 대기 중에서 일주야 방치한 후, 아세트산부틸 중에서 초음파 세정, 풍건함으로써 코팅 기판을 제작하였다. 제작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.
- [0303] 비교예 11에 기재한 탄화수소계 실란 코팅 기재의 발액성
- [0304] 비교예 11에서는, 활락각이 39° 로 커서, 활락 속도 시험에서는 활락되지 않고, 실시예 1 내지 10과 비교하여, 명백하게 뒤떨어지는 결과였다.
- [0305] 비교예 12: 탄화수소계 실란(Rh(C18)TMS)으로 코팅한 기재(딥법)
- [0306] 탄화수소계 실란 Rh(C6)TMS를 옥타데실트리메톡시실란(Rh(C18)TMS라고도 칭한다)으로 치환한 것 이외에는, 비교예 11과 동일한 방법으로 코팅 기판을 제작하였다. 제작한 기판에 대하여, 각종 발액성과 표면 조도를 1일 후에 측정하였다.
- [0307] 비교예 12에 기재한 탄화수소계 실란 코팅 기재의 발액성
- [0308] 비교예 12에서는, 활락각이 10° 이하로 작음에도 불구하고, 활락 속도는 5mm/s로 작아, 실시예 1 내지 10과 비교하여, 명백하게 뒤떨어지는 결과였다.
- [0309] 비교예 13: 실리콘 고무 시트의 측정
- [0310] 실리콘 고무 시트(제품 번호 SGS-11, 와키 산교(주))에 대하여, 시트 그 자체의 각종 발액성과 표면 조도를 측정하였다.
- [0311] 비교예 14: 우레탄 고무 시트의 측정
- [0312] 우레탄 고무 시트(제품 번호 UGS-11, 와키 산교(주))에 대하여, 시트 그 자체의 각종 발액성과 표면 조도를 측

정하였다.

[0313] 비교예 13 내지 14에 기재한 비불소계 고무 시트의 발액성

[0314] 비교예 13 내지 14에서는, 활각각 40° 이상이며, 활각 속도 시험에서는 활각되지 않고, 실시예 1 내지 10과 비교하여, 명백하게 뒤떨어지는 결과였다.

표 1

실시예	막의 종류	샘플	기판	열처리 조건	표면 조도 Ra (μm)	접촉각			활각각의 수직 용량 (μL)		동성의 활각각 (°)				ΔD	활각 속도 (mm/s)		
						avg	sd	sd	avg	sd	avg	sd	avg	sd				
실시예 1	불소 폴리머 A	불소 폴리머 A/FC-770	실리콘 웨이퍼	없음	0.28	116.4	0.5	—	—	—	13	0	17	1	4	218	29	
실시예 2		불소 폴리머 A/PFBz		없음	0.27	116.2	0.2	—	—	—	11	1	19	1	9	180	9	
실시예 3		불소 폴리머 A/Novoc7100		180°C	0.28	116.3	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	225	34
실시예 4		불소 폴리머 A/Novoc200		0.26	116.3	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	190	19
실시예 5		불소 폴리머 A/Novoc300		0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	207	52
실시예 6		불소 폴리머 A/FC-770		0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	173	12
실시예 7		불소 폴리머 A/PFBz		0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	181	28
실시예 8		불소 폴리머 A/Novoc100		0.31	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	183	26
실시예 9		불소 폴리머 A/Novoc200		0.30	116.7	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	182	17
실시예 10		불소 폴리머 A/Novoc300		0.30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	185	31
참고예 1	초발수 요철 표면	W02017/179678 실시예 6	내부 덮개 그 자체	없음	14.7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	220	25	
참고예 2		HIREC100-원ID 6500-2		불평	17.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	249	6
참고예 3		모리나가 요구로드의 용기의 내부 덮개		없음	11.5	150°이상	5	19	1	25	1	6	활각되지 않는다	214	16			
참고예 4		RR(C8) 아크릴레이트 호모 폴리머		활성	0.30	117.1	0.6	23	1	35	1	12	활각되지 않는다	20	16			
참고예 5		WP-140/Novoc7300		180°C	0.27	114.1	0.4	22	2	32	2	10	활각되지 않는다	20	16			
참고예 6		Optool UD-500 series (CVD)		없음	0.23	112.7	0.4	23	16	69	10	46	0	0				
참고예 7		Optool UD-500 series (spray)		없음	0.24	114.3	0.3	5	0	49	1	44	0	0				
참고예 8		Optool UD-500 series (dip)		없음	0.25	111.0	0.9	7	1	33	1	26	23	10				
참고예 9		RR(C8)TMS (CVD)		없음	0.26	108.3	0.3	16	3	39	3	23	0	0				
참고예 10		RR(C8)TMS (dip)		없음	0.30	106.4	1.1	8	1	28	1	20	10	2				
참고예 11	펜트 불소 수지	없음	0.59	105.4	1.4	9	1	85	0	76	활각되지 않는다	—	—					
참고예 12	비불소계 실란	없음	0.79	108.9	0.5	10	2	45	4	35	활각되지 않는다	—	—					
참고예 13	비불소계 실란	없음	0.28	64.0	1.0	20	39	5	62	8	23	활각되지 않는다	—					
참고예 14	비불소계 실란	없음	0.29	91.7	2.0	20	8	2	35	4	27	활각되지 않는다	—					
비교예 13	비불소계 실란	없음	0.43	108.8	0.3	20	43	4	63	2	20	활각되지 않는다	—					
비교예 14	비불소계 실란	없음	0.51	96.1	4.3	20	90	2	—	—	20	활각되지 않는다	—					

[0315]

[0316] 실시예 12: 불소 폴리머 A막의 전압 인가에 의한 접촉각의 변동

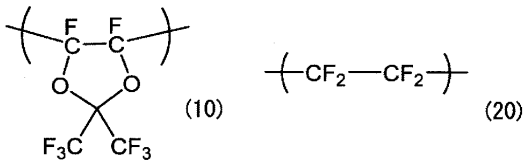
[0317] 1L 폴리병 중에 Novoc7300 440질량부와 제조예 1에서 얻은 불소 폴리머 A를 60질량부 넣고, 로터로 교반하여, 불소 폴리머 A 농도 12질량%의 불소 폴리머 용액을 얻었다.

[0318] 이 불소 폴리머 용액을, 마이크로그래비아 코터를 사용하여, 알루미늄판 위에 캐스트하고, 건조로를 통과시킴으로써, 알루미늄판 위에 불소 폴리머막(평균 막 두께 4 μ m)이 형성된 기판을 제작하였다.

[0319] 이 기판의 불소 폴리머막 위에, 직경 3mm의 1질량% 식염수를 적하하고, 식염수 접촉각을 측정하였다. 인가 전압 0V(전압 인가 전)의 접촉각은 115 $^{\circ}$, 120V(전압 인가 후)의 접촉각은 75 $^{\circ}$ 였다.

[0320] 비교예 15: 시판되고 있는 불소 폴리머 B막의 전압 인가에 의한 접촉각의 변동

[0321] 불소 폴리머 A를 하기 식 (10)으로 표시되는 단량체 단위와 (20)으로 표시되는 단량체 단위를 65:35(몰비)로 포함하는 시판되고 있는 불소 폴리머(불소 폴리머 B라고도 칭한다)(Mw: 229738)로 치환한 것 이외에는 실시예 12와 동일한 방법으로, 알루미늄판 위에 불소 폴리머 B막(평균 막 두께 4 μ m)이 형성된 기판을 제작하고, 식염수 접촉각을 측정하였다. 인가 전압 0V(전압 인가 전)의 접촉각은 112 $^{\circ}$, 120V(전압 인가 후)의 접촉각은 93 $^{\circ}$ 였다.



[0322] 실시예 13: 불소 폴리머 A를 사용한 일렉트로웨팅 디바이스

[0324] Langmuir, 2012, 28(15), 6307-6312에 기재된 방법에 있어서, 일렉트로웨팅 소자용 절연막의 테플론(등록상표) AF를 불소 폴리머 A로 치환한 것 이외에는, 동일한 방법으로 일렉트로에팅 디바이스를 제작하였다. 일렉트로웨팅 소자용 절연막의 활락 속도를 주파수 80Hz, 수적 용량 9 μ L에서 측정한 결과, 120mm/s였다.

[0325] 비교예 16: 불소 폴리머 B를 사용한 일렉트로웨팅 디바이스

[0326] 불소 폴리머 A를 시판되고 있는 불소 폴리머 B로 치환한 것 이외에는, 실시예 13과 동일한 방법으로 일렉트로웨팅 디바이스를 제작하였다. 일렉트로웨팅 소자용 절연막의 활락 속도를 주파수 80Hz, 수적 용량 9 μ L에서 측정한 결과, 90mm/s였다.