

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年5月15日 (15.05.2003)

PCT

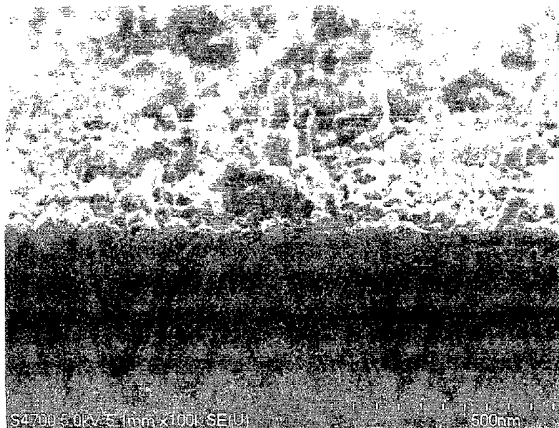
(10) 国際公開番号  
WO 03/039855 A1

- (51) 国際特許分類: **B32B 9/00**, 3/30, C03C 17/25, 17/42, C01B 33/12, C09D 201/10 [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7番28号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/11637 (72) 発明者; および
- (22) 国際出願日: 2002年11月8日 (08.11.2002) (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寺西 豊幸 (TERANISHI, Toyoyuki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市 中央区北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区天満橋1丁目8番30号OAPタワー26階 Osaka (JP).
- (30) 優先権データ:  
特願2001-343639 2001年11月8日 (08.11.2001) JP  
特願2001-384104 2001年12月18日 (18.12.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM,

[続葉有]

(54) Title: ARTICLE COATED WITH COATING FILM, AND FUNCTIONAL ARTICLE COATED WITH COATING FILM USING THE SAME

(54) 発明の名称: 皮膜被覆物品、およびそれを用いた機能性皮膜被覆物品



(57) Abstract: An article coated with a coating film having a substrate and, formed on the surface thereof, a coating film containing silicon oxide as a primary component, characterized in that the coating film comprises fine projections and cylindrical projections which are formed by local growth of the above fine projections in the direction of the film thickness or by the local lamination of a plurality of fine particles constituting the above fine projection. The coating film has fine concave and convex portions capable of affording super water-repellency or super-hydrophilicity.

(57) 要約:

本発明は、超撥水性や超親水性の礎となる微小凹凸が形成された珪素酸化物を主成分とする皮膜が被覆された皮膜被覆物品を提供する。この皮膜は、微小突起と、この微小突起が皮膜の厚さ方向に局所的に成長して形成された、または微小突起を構成する微粒子が局所的に複数個積層して形成された、柱状突起とを含む。

WO 03/039855 A1



PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

皮膜被覆物品、およびそれを用いた機能性皮膜被覆物品

技術分野

本発明は、微小凹凸を有する珪素酸化物を主成分とする皮膜により被  
5 覆された皮膜被覆物品、その製造方法、およびそれに用いる塗布溶液に  
関する。特に本発明は、ゾルーゲル法により形成される珪素酸化物を主  
成分とする皮膜に有用である。

また本発明は、機能性皮膜被覆物品およびその製造方法に関する。特  
に、微小凹凸が形成された珪素酸化物を主成分とする下地膜を用いた撥  
10 水性皮膜被覆物品、あるいは防汚性皮膜被覆物品に関する。

背景技術

ガラス板やその他の基材の表面に、撥水性や親水性を持たせるために  
は、その表面に凹凸を形成するとよい。

一般に固体表面の濡れ性は、表面の粗度によって影響を受ける。すな  
15 わち、固体表面が親水的な場合には粗表面の親水性は向上し、逆に疎水  
的な場合には粗表面の撥水性は向上する。この現象は、表面がフラクタル  
構造をもつ場合に顕著に現れ、その結果、フラクタル表面はその材質  
によって、超撥水あるいは超親水と呼ばれる表面となりうる、とされる。

なお、水の接触角度が150度を超えるような撥水性の状態は、一般  
20 に超撥水と呼ばれている。また、水の接触角度の測定が困難なほどの親  
水性の状態は、超親水性と呼ばれている。

例えば、(1)特開平6-25449号には、プラスチックフィルムの  
表面にプラズマ処理によって微小な突起を形成し、その後フッ素化合  
物を化学吸着させる方法が開示されている。

(2)特開平11-286784号には、金属アルコキシドの重縮合物、金属酸化微粒子、および、フルオロアルキル基を有するシラン化合物を含む処理液をガラス表面に塗布し乾燥させることで、その表面に微細な凹凸構造を形成させる方法が開示されている。

5 (3)特開2000-144116には、トリアルコキシシランの重縮合物を含む塗布液を基板上に塗布し熱処理することにより、表面に凹凸を形成させる撥水膜が開示されている。

(4)特開2001-17907には、アルミニウム化合物を含む溶液を基体に塗布して皮膜を形成し、温水に浸漬することにより、表面に微  
10 細な凹凸を形成させる方法が開示されている。

(5)特開2001-207123には、金属アルコキシドと、溶媒中でこれらと分相し、かつ室温から700℃までの温度で分解、燃焼、昇華する特性を有する物質が溶剤に添加された溶液を基材に塗布して、熱  
15 処理することにより、平均孔径100nm~2μmの微小多孔層を形成させる方法が開示されている。

しかし、上述した(1),(2)および(5)に開示された方法では、膜の膜厚および/または凹凸が大きい。このため、透過光が散乱しヘイズ(haze)値(率)が上がるので、皮膜の透明性が低い。

また(3)および(5)に開示された技術では、塗布液を基材に塗布した  
20 後、高温で熱処理する必要があるため、基材は耐熱性の高い材料に限られる。また熱処理が必要となってしまう。

(1)に開示された方法では、プラズマ処理で凹凸を形成させるため、このための処理装置が必要となってしまう。

(4)に開示された方法では、温水浸漬で凹凸を形成させるため、温水  
25 の供給装置が必要となってしまう。

さらに、(2),(3),(4)および(5)に開示された技術では、ディップ

コート等でウエットな塗膜を形成した後に乾燥させるので、ガラス端部や膜面にムラが発生しやすく、皮膜の外観品質が悪くなってしまふ。

またさらに、(1),(2),(3),(4)および(5)に開示された技術では、皮膜表面の凹凸形状が不規則なフラクタル構造となっているため、皮膜  
5 の耐摩耗性が悪くなってしまふ。

例えば疎水性を示す基材において、表面に凹凸を形成しその表面の粗さを大きくすればするほど、水の接触角は大きくなる。この接触角が150度を超えると、水滴がその表面に留まることが困難になるほどの超撥水性を示すようになる。このような超撥水性を発現させるためには、  
10 表面凹凸と水滴の間に空気を多く保持できる形状が必要である、といわれている。

しかし表面に、例えば数百nm以上の大きな凹凸が存在すると、光が散乱を起し、透明基材の場合、ヘイズが発生し透明性が損なわれる問題がある。

また従来の超撥水性表面では、表面の突起が複雑なフラクタル形状で形成されている。このため、摩擦等により撥水性がすぐに失われてしまふ問題もあった。

#### 発明の開示

本発明は、超撥水性や超親水性の礎となる微小凹凸として、従来には  
20 ない凹凸形状が形成された珪素酸化物を主成分とする皮膜が被覆された皮膜被覆物品、その製造方法、およびそれに用いる塗布溶液を提供する。

さらに本質的に焼成工程を必要とせず、珪素酸化物を主成分とする皮膜被覆物品を製造する方法を提供する。

また本発明は、微小凹凸と透明性を両立させた珪素酸化物を主成分とする下地膜を用いた機能性皮膜被覆物品を提供する。さらに本発明は、  
25 微小凹凸を有する珪素酸化物を主成分とする下地膜の機能を損なわず、

その下地膜上に機能性皮膜を塗布することに特徴のある機能性皮膜被覆物品の製造方法を提供する。

本発明の皮膜被覆物品は、基材と、この基材の表面に形成された珪素酸化物を主成分とする皮膜とを含み、この皮膜が、微小突起と、上記微小突起が上記皮膜の厚さ方向に局所的に成長して形成された、または上記微小突起を構成する微粒子が局所的に複数個積層して形成された、柱状突起とを含むことを特徴とする。

微小突起の局所的な成長は、微小突起の平均高さの2倍以上、好ましくは3倍以上の高さにまで達していることが好ましい。ここで、「局所的に」は、具体的には皮膜の表面の面積の50%以下を占める割合で、を意味する用語として用いる。この面積の比率のより好ましい値は、後述するように、相反する2つの特性の両立（所定値以上の表面粗さと所定値以下のヘイズ値との両立）により、代替的に表現できる。さらに、「主成分」を、50重量%以上を占める成分を意味する用語として用いる。

本発明の皮膜被覆物品の製造方法は、基材と、この基材の表面に形成された珪素酸化物を主成分とする皮膜とを含む皮膜被覆物品の製造方法であって、上記基材の表面に珪素含有原料を含む溶液を塗布する工程と、上記珪素含有原料から供給された珪素を含む微小突起が上記表面に形成されるとともに、上記微小突起が上記皮膜の厚さ方向に局所的に異常成長する、または上記微小突起を構成する微粒子が上記表面に局所的に複数個積層する、ことにより柱状突起が上記表面に形成されるに足りる間、上記基板を上記溶液で濡らした状態を維持する工程と、を含むことを特徴とする。

本発明は、別の側面から、機能性皮膜被覆物品とその製造方法を提供する。本発明の機能性皮膜被覆物品は、上記皮膜被覆物品の皮膜の表面

に、機能性皮膜、例えば撥水性皮膜または防汚性皮膜を形成したことを特徴とする。本発明の機能性皮膜被覆物品の製造方法は、上記製造方法を実施し、さらに皮膜被覆物品の皮膜を下地膜として、この下地膜の表面に、機能性皮膜、例えば撥水性皮膜または防汚性皮膜、を形成するための溶液を塗布する工程をさらに実施することを特徴とする。

本発明は、また別の側面から、皮膜形成用塗布溶液を提供する。本発明の皮膜形成用塗布溶液は、シリコーン油を主成分とする溶媒と、この溶媒に溶解したクロロシリル基含有化合物を含むことを特徴とする。

#### 図面の簡単な説明

10 図1は、実施例1-1で得られた珪素酸化物を主成分とする皮膜を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した状態を示す図である。

図2は、実施例1-9で得られた珪素酸化物を主成分とする皮膜を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察した状態を示す図である。

15 図3A～図3Dは、それぞれ、微小凹凸形成のメカニズムを説明する模式図である。

#### 発明の好ましい実施形態

本発明の皮膜被覆物品における皮膜は、微細な凹凸を有し、この凹凸は、基本的に、微小突起物（粒子状突起物）と、この粒子状突起物よりも基板の表面から測定した高さが高い柱状突起物とから構成されている。

20 柱状突起物は、例えば一体的な突起物、即ち微粒子が皮膜の厚さ方向に異常成長して形成された突起物である。柱状突起物は、微粒子が重なって構成されていてもよい。微粒子の積層の数および形態は、特に限定されないが、2以上の微粒子が皮膜の厚さ方向に積層して形成された突起が周囲から突出している、さらに詳細には、基本的には1つの微  
25 粒子の高さに相当する微小突起に周囲を囲まれた、3以上の微粒子による皮膜の厚さ方向への連結体が柱状突起物を構成していることが好まし

い。

柱状突起物の直径を $D_c$ 、高さを $H$ とすると、 $2D_c \leq H$ 、好ましくは $3D_c \leq H$ が成立する。ここで、 $D_c$ および $H$ は、SEMで測定した値を用いればよい。 $D_c$ は $10\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ が好適である。好ましい

5  $H$ の範囲は、 $D_c$ の値によるが、通常は、 $50\text{ nm}$ 以上である。

本発明の皮膜には、柱状突起物として、一体的な突起物と微粒子が積層して形成された突起物とが混在していても構わない。

この皮膜には、柱状突起物の周囲に微小突起物（粒子状突起物）が存在する。微小突起の直径 $D_p$ は $5\text{ nm} \sim 200\text{ nm}$ が好ましい。

10 皮膜の表面粗さは、算術平均粗さ（ $R_a$ ）で少なくとも $10\text{ nm}$ であり、かつ皮膜のヘイズ値は $1\%$ 以下であることが好ましい。低いヘイズ値、即ち高い透明度を保ちながら、ある程度の表面粗さを実現できるのは、粒子状突起物中に柱状突起物が散在するという本発明の皮膜に特徴的な形態による。

15 本発明の皮膜に特徴的な形態から得ることができる別の特性は親水性である。本発明によれば、皮膜の表面に $1\text{ mg}$ の水滴を滴下して測定した水の接触角を $5$ 度以下とすることも可能である。

この皮膜上にさらに積層される機能性皮膜は、撥水性皮膜または防汚性皮膜である。ただし、撥水性と防汚性とは同じ皮膜、例えばフッ素を

20 含有する皮膜、により実現可能である（本明細書にいう撥水性皮膜が防汚性を有していてもよく、その逆であってもよい）。

撥水性皮膜の一例は、フルオロアルキル基を含有する有機皮膜である。防汚性皮膜の一例は、ポリアルキレンオキシ基を含有する有機皮膜である。

25 本発明によれば、機能性皮膜を撥水性皮膜として、この皮膜の表面に $2\text{ mg}$ の水滴を滴下して測定した水の接触角を $150$ 度以上とすること



も可能である。

微細な凹凸を有する皮膜の製造方法では、珪素含有原料としてクロロシリル基含有化合物を用いるとよい。溶液中におけるクロロシリル基含有化合物の濃度は0.01～10質量%が好ましい。クロロシリル基含有化合物としては、例えばテトラクロロシランを用いることができる。

この溶液の溶媒は、非水系溶媒、例えばシリコーン油を含む非水系溶媒であることが好ましく、より具体的にはシリコーン油を主成分とする溶媒を用いるとよい。シリコーン油としては、特に限定されないが、例えばジメチルシリコーンオイルを用いるとよい。非水系溶媒、  
10 例えばシリコーン油を主成分とする溶媒中の含水率は、0.03質量%以下に制限することが好ましい。

珪素含有原料を含む塗布溶液は、基材表面に塗布され、基材表面を所定時間だけ濡らした状態で維持され、必要に応じて基材表面から除去され、その結果として柱状突起物を含む凹凸形状が実現される。基材表面  
15 を濡らす状態は、他の条件にも依存するが、1秒以上、さらには5秒以上、特に10秒以上、とりわけ1分以上が好ましい。

この間に、基材表面に生成した粒子状の核が形成し、この核が柱状突起物に成長する。あるいは、溶液中で生成した複数の粒子が互いに積層した状態で基板に付着し、柱状突起物の少なくとも一部を構成する。

20 溶液の塗布は、室温で行ってもよい。塗布工程における好ましい環境は、例えば温度10～40℃、相対湿度(RH)15～60%である。少なくとも温度およびRHは、皮膜の凹凸の状態に大きく影響するので制御の対象とすべきである。

機能性皮膜の形成は、従来から用いられてきた方法を特に制限なく適用できるが、この機能性皮膜を形成するための溶液は、下地となる上記皮膜に機械的接触なしに塗布することが好ましい。ここで、「機械的接

触」とは、溶液を塗布する器具と膜との直接の接触をいう。

また、下地となる皮膜を形成するための塗布溶液を基材表面に塗布し、  
基材表面が塗布溶液で濡れている状態で、機能性皮膜を形成するための  
溶液を塗布しても構わない。機能性皮膜を形成するための溶液は、目的  
5 とする皮膜に応じ、例えばフルオロアルキル基含有化合物を含む溶液、  
ポリアルキレンオキシ基含有化合物を含む溶液を用いればよい。

本発明では、珪素酸化物、例えばシリカ、を主成分とする皮膜の表面  
において、微小な粒子状突起物を形成させている。さらに、この粒子状  
突起物を構成する微粒子が重なり合うように成長させること、または下  
10 地表面から一体的に成長させることにより、柱状突起物を形成するよう  
にしている。このように異なる形状の突起物を形成することで、表面粗  
さを大きくすると共に、柱状突起物と粒子状突起物との間、および柱状  
突起物同士の間には空気を保持できる構造としている。

この皮膜表面に力が加わった場合、柱状突起物が破壊されたとしても、  
15 粒子状突起物は損傷を受けにくい。このため、従来の超撥水物品に比し  
て、超撥水性は失われても撥水性が維持されるという意味において、耐  
久性（耐摩耗性）が優れている。

柱状突起物には、皮膜表面から成長し一体的に形成された形状になる  
ものと、粒子が重なり合って形成された形状をとるものがある。これ  
20 らの違いは成膜条件による。例えば、クロロシリル基含有化合物の濃度  
が高い場合は、粒子が重なり合った形状になり易い。しかし、どちらの  
形状でも、超撥水性や超親水性、耐久性に顕著な差はない。

粒子状突起物の直径 $D_p$ を平均で20 nm～100 nmとし、柱状突  
起物の直径 $D_c$ を平均で20～100 nmとすると、ヘイズ値を低く保  
25 ちやすい。このため、超撥水性や超親水性の礎となる微小な凹凸構造と  
皮膜の透明性を両立することが容易となる。

柱状突起物は自然に成長させているため、必ずしも基板表面に対して垂直方向にのみ形成されるものでなく、垂直方向の途中から曲がったり、最初から斜めに成長したりするものも存在するが、これらの形状でも支障はない。

5 従来技術では、一度平滑な表面を形成した後に、プラズマ処理や温水処理、高温焼成等で表面に凹凸を形成させる方法がよく用いられていたが、これらの方法では、設備のコストが高くかかるだけでなく、凹凸を形成する基材にも制限があった。例えば、自動車に取り付けられた状態のガラス板に、これらの方法を適用することは実質不可能である。

10 一方、本発明の方法によれば、例えば基材表面にコーティング溶液を塗布し、その溶液を強制的にまたは自然に乾燥させればよい。そのため、基材やその状態を選ばない。

15 皮膜の表面粗さは、算術平均粗さ（Ra）で少なくとも10nmであり、かつ皮膜のヘイズ値は1.0%以下であることが好ましく、0.5%以下であることがさらに好ましい。

表面粗さが大きいほど、撥水性能や親水性能を向上させることができる。一方、従来の技術で形成された凹凸表面は、表面粗さが大きくなるにつれ、皮膜のヘイズ値も大きくなり、撥水性能や親水性能と透明性を両立することが困難であった。

20 珪素酸化物を主成分とする皮膜は親水性であるので、本発明による皮膜は、基本的に、微小な凹凸構造と相まって超親水性を示すことになる。

この皮膜は、珪素酸化物を主成分とし、さらに他の成分、例えばチタン酸化物、アルミニウム酸化物、ジルコニウム酸化物を含んでいてもよい。

25 以下、珪素酸化物を主成分とする皮膜の製造方法について、クロロシリル基含有化合物を、シリコーン油を主成分とする溶媒に溶解した溶液

を基材表面に塗布した場合を例に説明する（図3参照）。

この溶液中では、クロロシリル基含有化合物は、クロロ基が保持された状態で溶媒に溶解している。

この溶液2を基材1表面に塗布すると、その塗布中に、基材表面の親  
5 水基（ $-OH$ 基）にクロロシリル基含有化合物が結合する。さらに、クロロシリル基含有化合物は、空気中の水分および基材表面の吸着水による加水分解と縮重合反応とを経て基材表面に結合される。こうして、基材表面にまばらに粒子状の核3が形成される（図3A）。

そのまま、基材表面を塗布溶液で濡らしておくと、クロロシリル基含  
10 有化合物は、空気中の水分で加水分解から縮重合反応が進み、珪素酸化物のオリゴマーが生成される。オリゴマーが溶媒に溶解し難い大きさまで成長すると、溶媒から析出し始め、析出したオリゴマー4がガラス表面に堆積し突起が成長する（図3B）。

また、この基材表面に形成された核3の表面にシラノール（ $Si-OH$   
15  $H$ 基）が形成されると、クロロシリル基含有化合物5が結合する。析出前のオリゴマー6も凹凸表面の $Si-Cl$ 基や $Si-OH$ 基に結合され、基板側からも突起が成長する（図3C）。

図3B、図3Cで示した析出工程を経て、基板1の表面に、粒子状突起物8とともに柱状突起物7が形成される（図3D）

20 突起の成長は、基材表面で突出した箇所が生じやすいため、塗布直後に形成された核に集中し、その核が柱状突起物に成長すると考えられる。

基材表面から成長し一体的に形成された形状、あるいは粒子が重なり合って形成された形状の違いは、析出したオリゴマーの堆積量と溶解した原料が直接基材表面に析出する量との比率、塗布直後に形成される核  
25 の密度等の影響によると考えられる。

皮膚の形成には、上述の通り、オリゴマーの形成および原料と基材と

の反応、溶媒に対するオリゴマーの溶解度等が強く影響していると考えられる。

珪素含有原料は、珪素酸化物含有オリゴマーを形成しうるものであって、基材との反応性が高く、溶媒に溶解する材料であれば特に限定されないが、クロロシリル基含有化合物は、クロロ基が、水や基材表面の親水基（-OH基）と非常に強い反応を示すため好ましく用いられる。

溶媒は、原料（溶質）の反応性を抑制せず、かつ形成されるオリゴマーが溶解し難いものが好ましい。例えば、水系溶媒は、クロロシリル基含有化合物が水と反応するために好ましくない。反応性の高いクロロ基をそのまま保持できる溶媒としては、非水系溶媒が挙げられ、その中でもシリコーン油を主成分とする溶媒が好ましく用いられる。

例えば、シリコーン油を主成分とする溶媒ではない非水系溶媒として、イソパラフィン系炭化水素に、クロロシリル基含有化合物を溶解し、基材表面に塗布してみた。すると、得られた皮膜は多少の凹凸が形成されるものの、柱状突起物までは形成されなかった。このため、この皮膜は超親水性を示さなかった。これは、非水系溶媒のなかでも吸水性の違いが影響していると推定される。

次に、珪素含有原料の反応性の影響を検討してみた。クロロシリル基含有化合物を、シリコーン油を主成分とする溶媒に溶解した塗布溶液を基材表面に塗布する工程を、例えば温度＝20℃、相対湿度（RH）＝1.0%の低温環境で実施した。

その結果、粒子状突起物は形成されたものの、柱状突起物は形成されなかった。これは、クロロシリル基含有化合物は空気中の水分で反応が進むため、その水分量が少ない低温環境では反応が進み難く、結果として柱状突起物まで成長しなかったと推定できる。

逆に、例えば温度＝30℃、相対湿度（RH）＝70%の高温環境で

この塗布溶液を基材表面に塗布すると、反応が早く進みすぎ、皮膜が白化してしまうような大きな突起物が形成された。

また、予めシリコーン油を主成分とする溶媒に水を吸収させた後、クロロシリル基含有化合物を溶解させた溶液を基材表面に塗布した。その結果、得られた皮膜では粒子状突起物は形成されたものの、柱状突起物は形成されていなかった。

このときの溶媒の含水率を測定したところ0.035質量%であり、本発明におけるシリコーン油を主成分とする溶媒中の含水率は、0.03質量%以下であることが好ましいことが分かった。これは、溶媒中の水分でクロロシリル基含有化合物が加水分解、縮重合反応し、溶液中でオリゴマー化が進んだことが影響していると推定できる。

つまり、シリコーン油を主成分とする溶媒の含水率が少ない状態でクロロシリル基含有化合物を溶解させ、この溶液を基材表面に塗布すると、塗布中および基材表面に溶液が濡れている間に、この溶液が空気中の水分を適度に吸収することで、オリゴマー化が適度に進み、粒子状と柱状の突起物がともに形成される、と考えられる。

基材表面に粒子状と柱状の突起物を形成させるためには、通常、溶液を基材表面に塗布した後、少なくとも基材表面が溶液で1秒間濡れている必要があり、1分間以上濡れていることが、さらに好ましい。

濡れている時間が短いと、クロロシリル基含有化合物が基板表面に十分に吸着されないため、超撥水性や超親水性の礎となる微小な凹凸構造を有する皮膜は得られない。

また、基材表面に自然吸着積層させるクロロシリル基含有化合物を補給する目的で、一度溶液を基材表面に塗布し濡らした上に、同じ溶液を重ねて塗布することがさらに好ましい。溶液を2回以上に分けて供給する場合は、基板が溶液で濡れている時間が合計で所定時間以上、例えば

1 秒以上、となるように、最初の溶液が完全に乾燥する前に次の溶液を供給するとよい。

このクロロシリル基含有化合物の濃度は、塗布方法によっても異なるが、0.01～10質量%が好ましく、0.1～3質量%がさらに好ましい。

クロロシリル基含有化合物の濃度が高くなりすぎると、皮膜が厚くなり、白い粉状となるため、好ましくない。一方、クロロシリル基含有化合物の濃度が低くなりすぎると、十分な厚みの皮膜とすることができない。このため、超撥水性や超親水性の礎となる微小な凹凸構造を形成することができないので、好ましくない。

塗布方法としては、塗布溶液が基材表面に一様に濡れることが必要であり、さらに塗布した後は、基材表面に機械的な接触がなく、塗布溶液が基材表面に濡れたままの状態保持されることが好ましい。

具体的方法としては、例えばフローコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、スピンコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法、浸漬吸着法等が挙げられる。効率よく塗布するためには、このうちフローコーティング法やスプレーコーティング法が好ましい。

クロロシリル基含有化合物とは、クロロシリル基(-SiCl<sub>n</sub>X<sub>3-n</sub>、ここでnは1, 2, または3であり、Xは水素、またはそれぞれ炭素数が1～10のアルキル基、アルコキシ基、またはアシロキシ基である)を分子内に少なくとも1個有する化合物である。

そのなかでも、少なくとも2個の塩素を有する化合物が好ましく、シランSi<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>(ここでnは1～5の整数)の中の少なくとも2個の水素を塩素で置換し、他の水素を必要に応じて上記アルキル基、アルコキシ基、またはアシロキシ基で置換したクロロシラン、およびその部分

加水分解物およびその縮重合物が好ましい。

例えば、テトラクロロシラン ( $\text{SiCl}_4$ )、トリクロロシラン ( $\text{SiHCl}_3$ )、トリクロロモノメチルシラン ( $\text{SiCH}_3\text{Cl}_3$ )、ジクロロシラン ( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ ) および  $\text{Cl}-(\text{SiCl}_2\text{O})_n-\text{SiCl}_3$  ( $n$  は 1 ~ 10 の整数) 等を挙げることができる。これらのなかから、単独  
5 でまたは複数を組み合わせて使用することができるが、最も好ましいクロロシリル基含有化合物はテトラクロロシランである。

シリコーン油を主成分とする溶媒とは、鎖状または／および環状のジメチルシリコーンオイルからなることが好ましい。例えば、ヘキサメチ  
10 ルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサン等を挙げることができる。またこれらの中から、単独でまたは複数を組み合わせて使用することができる。

塗布工程の環境は、温度が 10 ~ 40 °C で、相対湿度 (RH) が 15  
15 ~ 60 % であることが好ましく、温度が 15 ~ 25 °C で、相対湿度 (RH) が 20 ~ 40 % がさらに好ましい。温度および湿度が低すぎると、上述の通り柱状突起物が形成されない。

一方、湿度が高すぎると、突起物のサイズが大きくなるため、形成された皮膜の透明性が損なわれてしまう。また温度が高すぎると、基材表面に塗布した溶液が早く乾燥するため、基材表面を溶液で濡らした状態  
20 を継続させることが困難になる。

基材としては、特に限定されないが、基材の表面に親水性基を有するものが好ましく用いられる。具体的には、ガラス、セラミックス、樹脂あるいは金属等を挙げることができる。

25 もし、これらの基材の表面に親水性基が少ない場合には、その表面を予め酸素を含むプラズマまたはコロナ雰囲気処理して親水性化しても



よい。あるいは、基材表面を、酸素を含む雰囲気中で、200～300 nm付近の波長の紫外線を照射して、親水性化処理を行った後に、溶液を塗布してもよい。

次に、機能性皮膜として、撥水性皮膜を形成する場合について述べる。

- 5 適用されうる撥水液としては、基材表面に結合する撥水材料を含むものであれば特に限定されない。なお一般的に、撥水材料を溶媒に溶解した溶液として使用する形態が好ましい。

撥水機能を発現する撥水基としては、フルオロアルキル基またはアルキル基を挙げることができる。撥水材料としては、このようなフルオロアルキル基またはアルキル基を含有し、予め基材表面に形成されるクロロシリル基含有化合物と相性のよい加水分解可能な基を含有するシラン化合物が好ましい。加水分解可能な基としては、アルコキシ基、アシロキシ基、塩素基等が挙げられる。これら加水分解可能な基を含有するシラン化合物が、部分的に加水分解した加水分解物や、縮重合した重合物を  
10 用いることも可能である。そのなかでも、撥水性能の高いフルオロアルキル基を含有したシラン化合物がさらに好ましい。

フルオロアルキル基含有シラン化合物としては、フルオロアルキル基を含有し、かつアルコキシ基、アシロキシ基、または塩素基を含有するシラン化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、  
20  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、等を例示することができる。

これらのなかから、単独でまたは複数を組み合わせて使用することができるが、特に反応性と撥水性の高い、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ が最も好ましい。

- 25 撥水材料を溶解する溶媒は、特に限定はないが、先に基材表面に形成させるクロロシリル基含有化合物が、シリコーン油を主成分とする溶媒

に溶解して塗布されている。このため、その後に塗布する撥水剤も、同系統である非水系溶媒が好ましい。

この非水系溶媒としては、パラフィン系炭化水素やフロン系溶媒、シリコーン油を主成分とする溶媒等が挙げられるが、これらのなかでも先に  
5 基材表面に形成させるクロロシリル基含有化合物を溶解させる溶媒と同じシリコーン油を主成分とする溶媒が好ましい。

撥水液を塗布する方法は、先に形成した凹凸膜の表面形状を壊さない方法が必要であり、具体的には、先に形成させるクロロシリル基含有化合物と同じように、吸着させる方法が好ましい。

10 撥水液を吸着させるためには、撥水液を塗布した後、少なくとも0.1秒間撥水液が基材表面を濡らしている必要がある。

撥水液は、先に凹凸膜を形成させたクロロシリル基含有化合物と異なり、撥水材料が一層だけ結合すればよいので、撥水液を濡らす時間は、クロロシリル基含有化合物が基材表面に自然吸着積層させる時間より、  
15 短くてよい。

しかし0.1秒未満であると、撥水材料が十分に吸着されないため、十分な撥水性が発現できなくなる。

機能性皮膜の塗布方法としては、先に形成した下地膜の微小凹凸を破壊しないために、下地膜への機械的接触を避けて、機能性皮膜形成溶液  
20 を塗布するとよい。具体的方法としては、例えばフローコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、スピンドコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法、浸漬吸着法等が挙げられる。効率よく塗布するためには、このうちフローコーティング法やスプレーコーティング法が好ましい。

25 機能性皮膜として、防汚性皮膜を形成してもよい。この防汚性皮膜としては、ポリアルキレンオキシ基を含有する有機皮膜であることが好ま

しい。

なお、本発明における珪素酸化物を主成分とする皮膜は、その低屈折率と表面凹凸の効果で、低反射性も有するという特徴がある。この皮膜を用いれば、皮膜側から測定した反射率を、皮膜形成前よりも引き下げることができる。

### 実施例

以下で用いる「シリカ」は厳密に $\text{SiO}_2$ の状態では存在するものではなく、単に珪素酸化物の意味である。

(実施例 1 : シリカを主成分とする皮膜の形成)

10 (実施例 1-1)

テトラクロロシラン ( $\text{SiCl}_4$  : 信越シリコーン製) 0.5 g を、デカメチルシクロペンタシロキサン (KF-995 : 信越シリコーン製) 99.5 g に攪拌しながら添加し、凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を得た。ガラス基板としては、フロート法によるソーダライムガラス板を用いた。

この凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度 30%、室温下でフローコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。さらに、その上にもう一度同じ溶液をフローコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

こうして得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面形状を、走査型電子顕微鏡 (SEM, 「S-4700型」、日立製作所製) を用いて、加速電圧 : 5 kV、エミッション電流 : 10  $\mu$ A、傾斜角度 : 10度、観察倍率 : 10万倍の条件にて観察した (図 1 参照)。図 1 の結

果より明らかなように、シリカ膜表面に微粒子状突起物と柱状突起物が形成されていることが確認できた。

図 1 より、柱状突起物は、微粒子が皮膜の膜厚方向に異常成長、具体的には微粒子による微小突起の平均的な高さの 2 倍以上、さらには 3 倍以上にまで成長した形状を有する。柱状突起物は、全領域の半分以下の面積に形成されており、残部には微小突起物が存在する。柱状突起物には、基板からの高さ  $H$  が、その平均直径  $D_c$  の 3 倍以上あるものも見受けられる。 $H$ 、 $D_c$ 、および微小突起の直径  $D_p$  は上記の好ましい範囲内に入っていた。 $D_p$ 、 $D_c$  の平均値はともに  $20\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$  の範囲内にあった。

また、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面粗さは、原子間力顕微鏡 (AFM, 「SPI 3700」、セイコー電子 (株) 製) を用いて、サイクリックコンタクトモードで、算術平均粗さ  $R_a$  を測定した。この  $R_a$  の値が大きいほど、皮膜表面の凹凸が大きいことを表している。

さらに、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の親水性能を水の接触角で評価した。接触角計 (「CA-DT」、協和界面科学 (株) 製) を用い、 $1\text{ mg}$  の質量の水滴をガラス板表面に滴下して、静的接触角を測定した。なおこの接触角の値が小さいほど、親水性が優れていることを表している。

また、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の透明性をヘイズ値で評価した。ヘイズ値は、直読ヘイズコンピュータ (「HGM-2DM」、スガ試験機 (株) 製) を用いて測定した。なおこのヘイズ値が小さいほど、皮膜の透明性が高いことを表している。

上述のように、本発明によるシリカを主成分とする皮膜の形成方法では、自然乾燥のみでよく、特に焼成工程を必要としない。

(実施例 1 - 2)

実施例 1 - 1 と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度 30%、室温下でフローコート法にて塗布し、1 分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

(実施例 1 - 3)

実施例 1 - 1 と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度 30%、室温下でフローコート法にて塗布し、10 秒間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

(実施例 1 - 4)

実施例 1 - 1 と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度 30%、室温下でフローコート法にて塗布し、0.5 秒間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させ、その上にもう一度同じ溶液をフローコート法にて塗布し、0.5 秒間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

(実施例 1 - 5)

テトラクロロシラン ( $\text{SiCl}_4$ : 信越シリコーン製) 0.2 g を、デカメチルシクロペンタシロキサン (KF-995: 信越シリコーン製) 99.8 g に攪拌しながら添加し、凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用

溶液を得た。

- この凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。さらに、その上にもう一度同じ溶液をフローコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

(実施例1-6)

- 10 テトラクロロシラン ( $\text{SiCl}_4$ : 信越シリコーン製) 1.0 g を、デカメチルシクロペンタシロキサン (KF-995: 信越シリコーン製) 99.0 g に攪拌しながら添加し、凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を得た。

- この凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

- 20 (実施例1-7)

実施例1-1のデカメチルシクロペンタシロキサンを、オクタメチルトリシロキサン (KF-96L-1CS: 信越シリコーン製) に変更した以外は、実施例1-1と同様にして凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

- 25 (実施例1-8)

実施例1-1と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶

液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でスプレーコート法にて塗布し、1分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

(実施例1-9)

テトラクロロシラン ( $\text{SiCl}_4$ : 信越シリコーン製) 2.0gを、デカメチルシクロペンタシロキサン (KF-995: 信越シリコーン製) 98.0gに攪拌しながら添加し、凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を得た。

この凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、5分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させ、その上にもう一度同じ溶液をフローコート法にて塗布し、5分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

こうして得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面形状を、実施例1-1と同様の条件で走査型電子顕微鏡にて観察した(図2参照)。図2の結果より明らかなように、実施例1-9において柱状突起物は、粒子が重なり合って形成されている様子が分かる。柱状突起物には、微粒子が局所的に3段以上に重なり合い、周囲の微粒子から微粒子2段以上の突起として突出したものも含まれる。

ここでも、柱状突起物は、全領域の半分以下の面積に形成されており、残部には微小突起物が存在する。柱状突起物には、基板からの高さHが、その平均直径Dcの3倍以上あるものも見受けられる。H, Dc, およ

び微小突起の直径 $D_p$ は上記の好ましい範囲内に入っていた。 $D_p$ 、 $D_c$ の平均値はともに20 nm～100 nmの範囲内にあった。

(実施例1-10)

5 実施例1-1と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に塗布する時の環境を相対湿度20%に変えた以外は、実施例1-1と同様にして凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。

(実施例1-11)

10 実施例1-1と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を、洗浄したガラス基板の表面上に塗布する時の環境を相対湿度50%に変えた以外は、実施例1-1と同様にして凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。



(表 1)

サンプル	表面粗さ (R a)	接触角 (度)	ヘイズ値 (%)
実施例 1-1	1.7 nm	≤ 5	0.3
実施例 1-2	1.5 nm	≤ 5	0.2
実施例 1-3	1.3 nm	≤ 5	0.2
実施例 1-4	1.4 nm	≤ 5	0.3
実施例 1-5	1.3 nm	≤ 5	0.1
実施例 1-6	2.2 nm	≤ 5	0.4
実施例 1-7	1.6 nm	≤ 5	0.2
実施例 1-8	2.1 nm	≤ 5	0.4
実施例 1-9	2.4 nm	≤ 5	0.3
実施例 1-10	1.5 nm	≤ 5	0.1
実施例 1-11	2.7 nm	≤ 5	0.7

実施例 1-1 ~ 1-11 で得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板は、走査型電子顕微鏡を用いてその表面形状を観察したところ、全ての皮膜で微粒子状突起物と柱状突起物が形成されていることが確認できた。

- 5 また、実施例 1-1 ~ 1-11 で得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面粗さは、原子間力顕微鏡を用いて測定したところ、全ての皮膜で R a が 1.3 nm 以上であることが確認できた。この結果、皮膜

の表面粗さの大きいことが確かめられた。

さらに、実施例 1-1 ~ 1-11 で得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板において、水の濡れ性を観察した。その結果、全ての皮膜で水滴がよく濡れて広がっていることを確認した。また、凹凸シリカ膜の  
5 親水性を水の接触角で評価した。接触角としては、正確に測定ができないほどで、約 5 度以下であった。

また、実施例 1-1 ~ 1-11 で得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の透明性を直読ヘイズコンピュータで測定したところ、全ての皮膜のヘイズ値が 1.0 % 以下であり、透明性が高いことが確認された。  
10 さらに、皮膜面のムラやガラスエッジ部に液溜まり等の外観上の欠点もなく、非常にきれいな皮膜であることが確認された。また、透過色調、反射色調ともにニュートラルであり、外観上の問題もなかった。

また本発明におけるシリカを主成分とする皮膜被覆ガラス板は、シリカを主成分とする皮膜を形成していないガラス基板に比して、膜面反射  
15 率で約 1.6 % 反射率が低減していた。これは、屈折率 1.52 であるソーダライムガラス基板に比して低屈折率であるシリカを主成分とする皮膜と、皮膜表面凹凸の効果によるものと考えられる。

(実施例 2 : 撥水処理)

本発明の実施例 2 として、本発明による凹凸を有するシリカ膜被覆ガ  
20 ラス板にさらに撥水処理を施した。

この実施例 2 において適用されうる撥水液としては、基材表面に結合する撥水材料を含むものであれば特に限定されない。なお一般的に、撥水材料を溶媒に溶解した溶液として使用する形態が好ましい。また、先に基材表面に形成させるクロロシリル基含有化合物と相性のよい加水分解可能なシリル基を有する化合物が好ましく、その中でも撥水性能の高いフルオロアルキル基を含有したシラン化合物がさらに好ましい。  
25

前記フルオロアルキル基含有シラン化合物は、フルオロアルキル基を含有し、かつアルコキシ基、アシロキシ基、または塩素基を含有するシラン化合物であり、例えば、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、等が挙げられる。

これらの中から、単独でまたは複数を組み合わせて使用することができるが、特に反応性と撥水性の高い、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ が最も好ましい。

撥水材料を溶解する溶媒は、撥水材料が溶解すれば特に限定はないが、先に基材表面に形成させるクロロシリル基含有化合物が、シリコーン系を含む溶媒に溶解して塗布されている。このため、その後に塗布する撥水剤も、同系統である非水系溶媒が好ましい。

この非水系溶媒としては、パラフィン系炭化水素やフロン系、シリコーン油を主成分とする溶媒等が挙げられるが、これらの中でも先に基材表面に形成させるクロロシリル基含有化合物を溶解させる溶媒と同じシリコーン油を主成分とする溶媒が好ましい。

前記撥水液を塗布する方法は、先に形成した凹凸シリカ膜の表面形状を壊さない方法が必要であり、具体的には、先に形成させるクロロシリル基含有化合物と同じ吸着させる方法が好ましい。

撥水液を吸着させるためには、撥水液を塗布した後、少なくとも0.1秒間撥水液が基材表面を濡らしている必要がある。

撥水液は、先に凹凸シリカ膜を形成させたクロロシリル基含有化合物と異なり、撥水材料が一層だけ結合すればよいので、撥水液を濡らす時間は、クロロシリル基含有化合物が基材表面に自然吸着積層させる時間より、短くてよい。

しかし0.1秒未満であると、撥水材料が十分に吸着されないため、

十分な撥水性が発現できなくなる。

このような吸着を可能にする方法としては、フローコーティング法、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、スピコーティング法、スプレーコーティング法、バーコーティング法、浸漬吸着法等が  
5 挙げられる。効率よく塗布するためには、このうちフローコーティング法やスプレーコーティング法が好ましい。

(実施例 2-1 ~ 2-11)

まず、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7$   
( $\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>SiCl<sub>3</sub>) 2 g を、デカメチルシクロペンタシロキサン 98  
10 g に攪拌しながら添加し、撥水処理剤を得た。

この撥水処理剤を、上述した実施例 1-1 ~ 1-11 の凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面上に、相対湿度 30%、室温下でフローコート法にて塗布し、1 分間撥水処理剤でガラス基板表面を濡らしたまま静置させ、その後、エタノールで表面の撥水処理剤を完全に洗い流し、  
15 自然乾燥させ、それぞれ実施例 2-1 ~ 2-11 である撥水処理ガラス板を得た。

得られた撥水処理ガラス板について、まずその撥水性能を水の接触角で評価した。接触角計 (「CA-DT」、協和界面科学 (株) 製) を用い、2 mg の質量の水滴をガラス板表面に滴下して、静的接触角を測定  
20 した。なおこの接触角の値が大きいほど、静的な撥水性が優れていることを表している。

次に、得られた撥水処理ガラス板について、その膜の透明性をヘイズ値で評価した。ヘイズ値は、直読ヘイズコンピュータ (「HGM-2DM」、スガ試験機 (株) 製) を用いて測定した。なおこのヘイズ値が小  
25 さいほど、皮膜の透明性が高いことを表している。

さらに、得られた撥水処理ガラス板について、その膜の耐摩耗性を評

価した。耐摩耗性試験は、往復摩耗試験機（新東科学（株）製）に乾布を取り付けて、荷重  $125 \text{ g/cm}^2$  の条件で、撥水処理ガラスを 100 回往復摺動させ、その後に、撥水処理ガラスの水の接触角を試験前の測定と同じ条件で測定した。

- 5 表 2 に示すとおり、実施例 2-1 ~ 2-11 で得られた撥水処理ガラス板は、150 度以上の初期接触角を示し、超撥水性を有することが確認できた。

なお耐摩耗性試験後の接触角は、それぞれ 100 度以上であり、超撥水性は示さないものの、十分通常の撥水性は示し、優れた耐擦傷性を有

- 10 することが確かめられた。

さらにヘイズ値は、実施例 1-1 ~ 1-11 で得られた凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板と殆ど変化なく、全ての皮膜のヘイズ値が 1.0 % 以下であり、透明性が高いことが確認された。

(表 2)

サンプル	初期接触角 (度)	耐摩耗試験後 接触角 (度)	ヘイズ値 (%)
実施例 2-1	157	110	0.3
実施例 2-2	155	105	0.3
実施例 2-3	154	105	0.2
実施例 2-4	156	112	0.4
実施例 2-5	153	103	0.2
実施例 2-6	156	113	0.4
実施例 2-7	155	108	0.2
実施例 2-8	156	111	0.5
実施例 2-9	157	112	0.3
実施例 2-10	157	105	0.2
実施例 2-11	158	115	0.7
比較例 1	120	113	0.2
比較例 2	123	101	3.8
比較例 3	91	76	0.2
比較例 4	114	105	0.1

(比較例 1)

実施例 1-1 と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶

液を、洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、0.5秒間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。この凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面上に、実施例2-1~2-11と同様に撥水処理を行い、撥水処理ガラス板を得た。

得られた撥水処理ガラス板を実施例2-1~2-11と同様に評価した結果、初期接触角が120度であり、実施例2に比して撥水性能に劣ることが確認された。

(比較例2)

テトラクロロシラン ( $\text{SiCl}_4$ : 信越シリコーン製) 4.0gを、デカメチルシクロペンタシロキサン (KF-995: 信越シリコーン製) 96.0gに攪拌しながら添加し、凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を得た。

この凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を洗浄したガラス基板の表面上に、相対湿度30%、室温下でフローコート法にて塗布し、5分間この溶液でガラス基板表面を濡らしたまま静置させた。その後、エタノールでガラス基板表面の凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶液を完全に洗い流し、自然乾燥させ、凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板を得た。この凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面上に、実施例2-1~2-11と同様に撥水処理を行い、撥水処理ガラス板を得た。

得られた撥水処理ガラス板を実施例2-1~2-11と同様に評価した結果、初期接触角が123度であり、実施例2に比して撥水性能に劣ることが確認された。また、皮膜は部分的に白い粉状のものが観察され、ヘイズ値も3.8%であり、透明性も劣っていた。

(比較例 3)

実施例 1-1 において、デカメチルシクロペンタシロキサンを、イソ  
パラフィン系炭化水素 (アイソゾール 300 : 日本石油化学 (株) 製)  
に変更した以外は、実施例 1-1 と同様にして凹凸を有するシリカ膜被  
5 覆ガラス板を得た。この凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面上に  
実施例 2-1 ~ 2-11 と同様に撥水処理を行い、撥水処理ガラス板を  
得た。

得られた撥水処理ガラス板を実施例 2-1 ~ 2-11 と同様に評価し  
た結果、初期接触角が 91 度であり、実施例 2 に比して撥水性能に劣る  
10 ことが確認された。

(比較例 4)

実施例 1-1 と同様に調整した凹凸を形成させるシリカ膜の被覆用溶  
液を、洗浄したガラス基板の表面上に塗布する時の環境を相対湿度 10  
% に変えた以外は、実施例 1-1 と同様にして凹凸を有するシリカ膜被  
15 覆ガラス板を得た。この凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板の表面上に  
実施例 2-1 ~ 2-11 と同様に撥水処理を行い、撥水処理ガラス板を  
得た。

得られた撥水処理ガラス板を実施例 2-1 ~ 2-11 と同様に評価し  
た結果、初期接触角が 114 度であり、実施例 2 に比して撥水性能に劣  
20 ることが確認された。

(実施例 3 : 防汚処理)

(実施例 3)

撥水処理の応用例で用いたヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラ  
ンの代わりに、[メトキシ (ポリエチレンオキシ) プロピル] トリメト  
25 キシシラン (チッソ (株) 製、含有率 90%、分子量 460 ~ 590、  
エチレンオキシド単位数 6 ~ 9) を用いた以外は実施例 2-1 と同様に



して、防汚機能付き親水性膜を得た。

得られた防汚機能付き親水性膜において、水の濡れ性を観察した。その結果、水滴がよく濡れて広がっていることを確認した。また、親水性を水の接触角で評価した。接触角としては、正確に測定ができないほど  
5 で、約5度以下であった。これは、防汚膜自体の接触角も低く、先に形成させた凹凸シリカ膜の凹凸の効果と相まって、優れた親水性を示すものと推定できた。

次に、この防汚機能付き親水性膜の防汚性能を評価した。この防汚機能付き親水性膜に市販のオリーブ油を数滴垂らし、室温で30分間放置  
10 した後、エタノールで洗い流したところ、オリーブ油が完全に除去され、防汚機能のあることが確認された。

(比較例5)

実施例1-1の凹凸を有するシリカ膜被覆ガラス板に実施例3と同様に防汚性能を評価した。その結果、オリーブ油が一部残っており、実施  
15 例3に比して防汚性能に劣ることが確認できた。

## 請求の範囲

1. 基材と、前記基材の表面に形成された珪素酸化物を主成分とする皮膜とを含み、前記皮膜が、微小突起と、前記微小突起が前記皮膜の厚さ  
5 方向に局所的に成長して形成された、または前記微小突起を構成する微粒子が局所的に複数個積層して形成された、柱状突起とを含むことを特徴とする皮膜被覆物品。
2. 前記柱状突起の直径を  $D_c$ 、高さを  $H$  として、 $2 D_c \leq H$  の関係式  
10 が成立する請求項 1 に記載の皮膜被覆物品。
3. 前記  $D_c$  が  $10 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$  であり、前記  $H$  が  $50 \text{ nm}$  以上である請求項 2 に記載の皮膜被覆物品。
- 15 4. 前記微小突起の直径  $D_p$  が  $5 \text{ nm} \sim 200 \text{ nm}$  である請求項 3 に記載の皮膜被覆物品。
5. 前記皮膜の表面粗さが算術平均粗さ ( $R_a$ ) で  $10 \text{ nm}$  以上であり、かつ前記皮膜のヘイズ値が  $1\%$  以下である請求項 1 に記載の皮膜被覆物  
20 品。
6. 前記皮膜の表面に  $1 \text{ mg}$  の水滴を滴下して測定した水の接触角が  $5$  度以下である請求項 1 に記載の皮膜被覆物品。
- 25 7. 請求項 1 に記載の皮膜被覆物品における皮膜上に、撥水性皮膜または防汚性皮膜である機能性皮膜が形成された機能性皮膜被覆物品。

8. 前記撥水性皮膜が、フルオロアルキル基を含有する有機皮膜である請求項7に記載の機能性皮膜被覆物品。
- 5 9. 前記防汚性皮膜は、ポリアルキレンオキシ基を含有する有機皮膜である請求項7に記載の機能性皮膜被覆物品。
- 10 10. 前記機能性皮膜が撥水性皮膜であり、この皮膜の表面に2mgの水滴を滴下して測定した水の接触角が150度以上である請求項7に記載の機能性皮膜被覆物品。
- 15 11. 基材と、前記基材の表面に形成された珪素酸化物を主成分とする皮膜とを含む皮膜被覆物品の製造方法であって、前記基材の表面に珪素含有原料を含む溶液を塗布する工程と、前記珪素含有原料から供給される珪素を含む微小突起が前記表面に形成されるとともに、前記微小突起が前記皮膜の厚さ方向に局所的に異常成長する、または前記微小突起を構成する微粒子が前記表面に局所的に複数個積層する、ことにより柱状突起が前記表面に形成されるに足りる間、前記基板を前記溶液で濡らした状態を維持する工程と、を含むことを特徴とする皮膜被覆物品の製造  
20 方法。
12. 前記珪素含有原料が、クロロシリル基含有化合物である請求項11に記載の皮膜被覆物品の製造方法。
- 25 13. 前記溶液が、シリコーン油を含む請求項11に記載の皮膜被覆物品の製造方法。

- 1 4. 前記基板を前記溶液で濡らした状態を1秒以上維持する請求項1  
1に記載の皮膜被覆物品の製造方法。
- 5 1 5. 温度10～40℃、相対湿度15～60%の雰囲気において、前  
記基板に前記溶液を塗布し、前記基板を前記溶液で濡らした状態を維持  
する請求項11に記載の皮膜被覆物品の製造方法。
- 10 1 6. 請求項11に記載の皮膜被覆物品の製造方法を実施し、前記皮膜  
を下地膜として、前記下地膜上に、撥水性皮膜または防汚性皮膜である  
機能性皮膜を形成するための溶液を塗布する工程を実施する機能性皮膜  
被覆物品の製造方法。
- 15 1 7. 前記機能性皮膜を形成するための溶液を、この溶液を塗布する器  
具が前記下地膜に直接接しないように塗布する請求項16に記載の機能  
性皮膜被覆物品の製造方法。
- 20 1 8. 前記基板が前記下地膜を形成するために塗布した溶液で濡れてい  
る状態で、前記機能性皮膜を形成するための溶液を塗布する請求項16  
に記載の機能性皮膜被覆物品の製造方法。
- 1 9. シリコン油を主成分とする溶媒と、前記溶媒に溶解したクロロ  
シリル基含有化合物とを含むことを特徴とする皮膜形成用塗布溶液。
- 25 2 0. 前記溶媒中の含水率が0.03質量%以下である請求項19に記  
載の皮膜形成用塗布溶液。

21. 前記クロロシリル基含有化合物の濃度が0.01～10質量%である請求項19に記載の皮膜形成用塗布溶液。

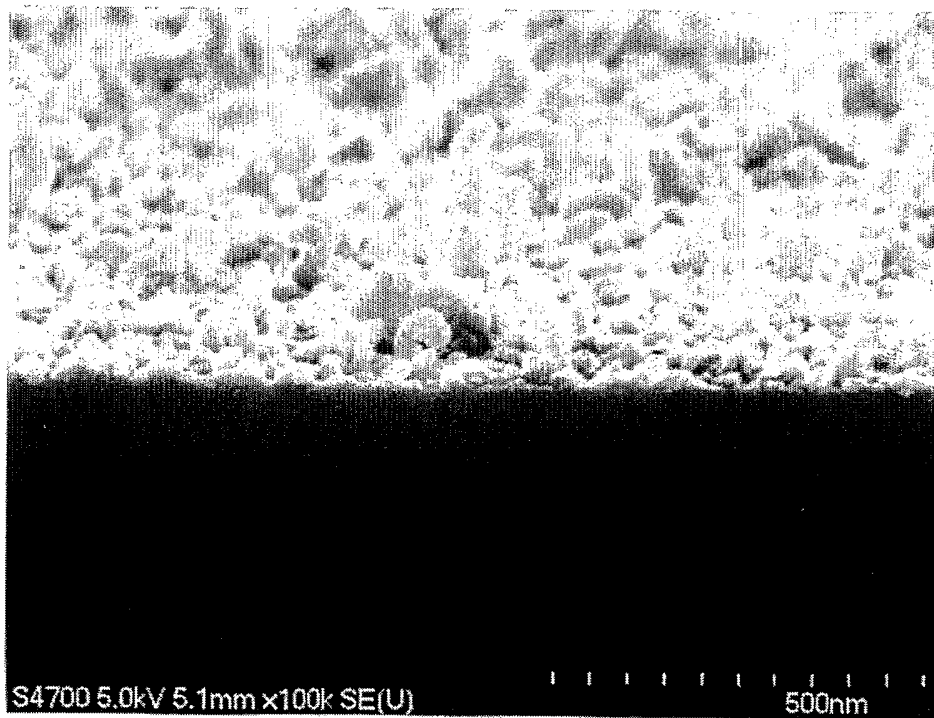


FIG.1

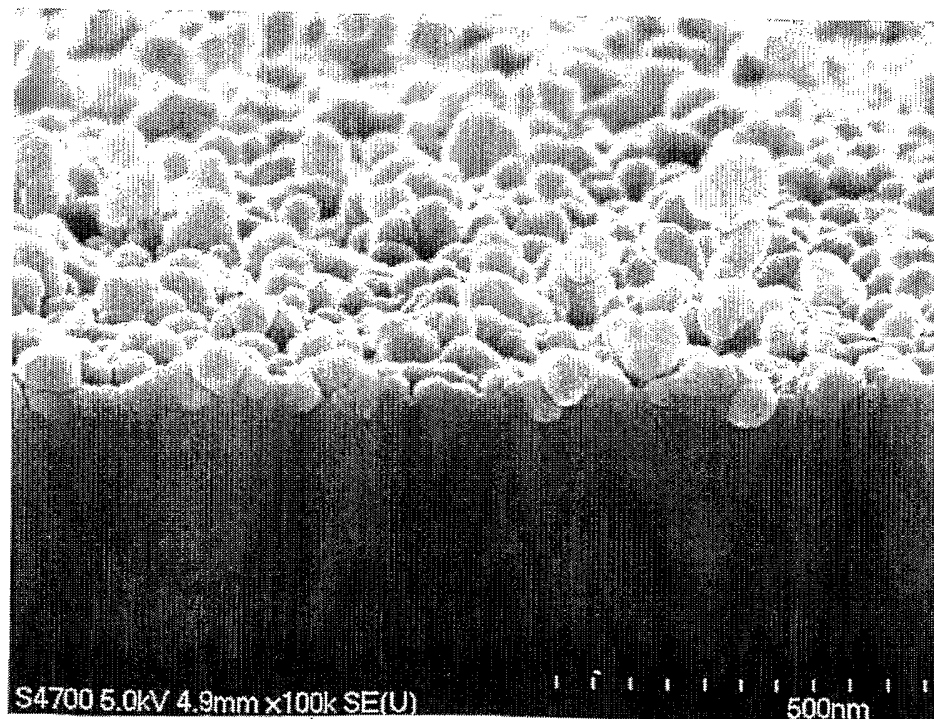


FIG.2

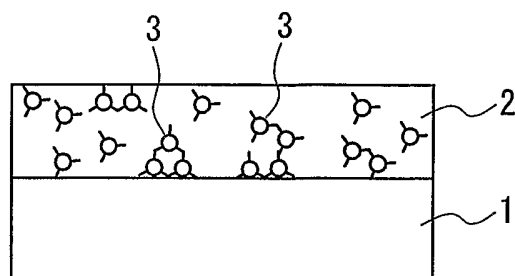


FIG. 3A

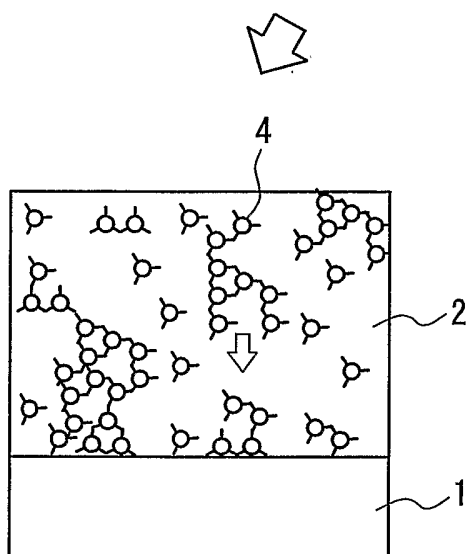


FIG. 3B

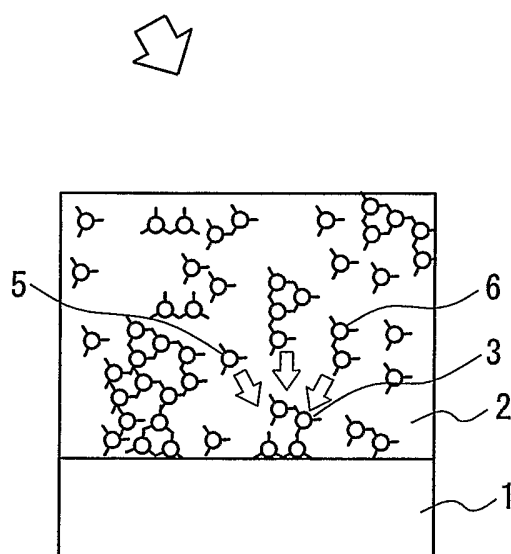


FIG. 3C

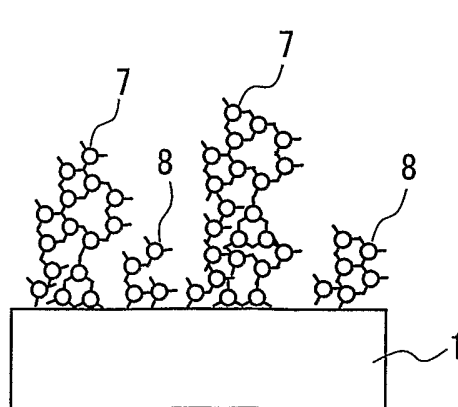


FIG. 3D

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP02/11637

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B9/00, 3/30, C03C17/25, 17/42, C01B33/12, C09D201/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B1/00-35/00, C03C17/00-17/44, C01B33/00-33/193,  
C09D1/00-201/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-45429 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.), 17 February, 1998 (17.02.98), All references (Family: none)	1-21
A	EP 0887179 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.), 30 December, 1998 (30.12.98), All references & WO 98/25761 A1 & JP 11-100234 A All references	1-21
A	JP 2001-207123 A (Center for Advanced Science and Technology Incubation, Ltd. (CASTI)), 31 July, 2001 (31.07.01), All references & WO 01/36190 A1	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
14 February, 2003 (14.02.03)

Date of mailing of the international search report  
04 March, 2003 (04.03.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.




## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11637

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-144116 A (Central Glass Co., Ltd.), 26 May, 2000 (26.05.00), All references (Family: none)	1-21
A	JP 11-286784 A (KRI International, Inc., CCI Corp.), 19 October, 1999 (19.10.99), All references (Family: none)	1-21
A	JP 6-25449 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 01 February, 1994 (01.02.94), All references (Family: none)	1-21

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl<sup>7</sup> B32B 9/00, 3/30,                  C03C 17/25, 17/42,                  C01B 33/12, C09D 201/10</p>		
<p>B. 調査を行った分野                  調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))                  Int. Cl<sup>7</sup> B32B 1/00-35/00,                  C03C 17/00-17/44,                  C01B 33/00-33/193, C09D 1/00-201/10</p>		
<p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの                  日本国実用新案公報 1926-1996年                  日本国公開実用新案公報 1971-2002年                  日本国登録実用新案公報 1994-2002年                  日本国実用新案登録公報 1996-2002年</p>		
<p>国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)</p>		
<p>C. 関連すると認められる文献</p>		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-45429 A (日本板硝子株式会社), 1998.02.17, 全文献 (ファミリーなし)	1-21
A	EP 0887179 A1 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD), 1998.12.30, 全文献 & WO 98/25761 A1 & JP 11-100234 A, 全文献	1-21
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>		
<p>* 引用文献のカテゴリー                  「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの                  「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの                  「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)                  「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献                  「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献                  「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの                  「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの                  「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの                  「&amp;」 同一パテントファミリー文献</p>		
国際調査を完了した日 14.02.03	国際調査報告の発送日 04.03.03	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中田 とし子	4S   8017 
電話番号 03-3581-1101 内線 3430		

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2001-207123 A (株式会社 先端科学技術イン キュベーションセンター) , 2001. 07. 31, 全文献 & WO 01/36190 A1	1-21
A	JP 2000-144116 A (セントラル硝子株式会社) , 2000. 05. 26, 全文献 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 11-286784 A (株式会社関西新技術研究所, シー シーアイ株式会社) , 1999. 10. 19, 全文献 (ファミリーなし)	1-21
A	JP 6-25449 A (松下電器産業株式会社) , 1994. 02. 01, 全文献 (ファミリーなし)	1-21