

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02005/030664

発行日 平成19年11月15日(2007.11.15)

(43) 国際公開日 **平成17年4月7日(2005.4.7)**

| (51) Int. Cl. | F I | テーマコード (参考) |
|-----------------------------------|--------------|-------------|
| C03C 17/42 (2006.01) | C03C 17/42 | 4F100 |
| C03C 17/28 (2006.01) | C03C 17/28 A | 4G059 |
| B32B 9/00 (2006.01) | B32B 9/00 A | 4H020 |
| B32B 17/06 (2006.01) | B32B 17/06 | 4J038 |
| C09K 3/18 (2006.01) | C09K 3/18 | |
| 審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 14 頁) 最終頁に続く | | |

| | | | |
|--------------|------------------------------|----------|---|
| 出願番号 | 特願2005-514216 (P2005-514216) | (71) 出願人 | 000004008 日本板硝子株式会社 東京都港区三田三丁目5番27号 |
| (21) 国際出願番号 | PCT/JP2004/013944 | (74) 代理人 | 100107641 弁理士 鎌田 耕一 |
| (22) 国際出願日 | 平成16年9月24日(2004.9.24) | (74) 代理人 | 100115152 弁理士 黒田 茂 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2003-334204 (P2003-334204) | (72) 発明者 | 清原 康一郎 東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内 |
| (32) 優先日 | 平成15年9月25日(2003.9.25) | (72) 発明者 | 市来 聖敬 東京都港区海岸二丁目1番7号 日本板硝子株式会社内 |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能性ガラス物品およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、耐久性に優れた凹凸構造を有し、撥水性、親水性等の機能に優れたガラス物品を提供する。この機能性ガラス物品は、本発明は、ガラス物品と；前記ガラス物品の表面の50%以上90%以下を覆うように前記表面に形成された、平均高さが10nm以上400nm以下である金属酸化物粒子群と；前記金属酸化物粒子群を覆い、かつ前記ガラス物品の表面に接するように形成された、撥水性膜、親水性膜および防汚性膜から選ばれる少なくとも1種である機能性皮膜と、を含む。金属酸化物粒子群は、例えば、化学気相成長法により形成された酸化錫粒子群である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ガラス物品と、

前記ガラス物品の表面の 50% 以上 90% 以下を覆うように前記表面に形成された、平均高さが 10 nm 以上 400 nm 以下である金属酸化物粒子群と、

前記金属酸化物粒子群を覆い、かつ前記ガラス物品の表面に接するように形成された、撥水性膜、親水性膜および防汚性膜から選ばれる少なくとも 1 種である機能性皮膜と、を含む、機能性ガラス物品。

【請求項 2】

前記金属酸化物粒子群が、前記ガラス物品の表面における化学気相成長法により形成された請求項 1 に記載の機能性ガラス物品。 10

【請求項 3】

前記ガラス物品がアルカリ成分を含み、

前記ガラス物品と前記金属酸化物粒子群との間、および前記金属酸化物粒子群と前記機能性皮膜との間、から選ばれる少なくとも一方に形成されたアルカリバリア膜をさらに含む請求項 1 に記載の機能性ガラス物品。

【請求項 4】

前記アルカリバリア膜が、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸炭化珪素および酸窒化珪素から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 3 に記載の機能性ガラス物品。

【請求項 5】

前記機能性皮膜が撥水性膜である請求項 1 に記載の機能性ガラス物品。 20

【請求項 6】

前記撥水性膜が、フルオロアルキル基およびアルキル基から選ばれる少なくとも 1 種を含む請求項 5 に記載の機能性ガラス物品。

【請求項 7】

前記撥水性膜の表面に 2 mg の水滴を落下させて測定した水の接触角が 130° 以上である請求項 5 に記載の機能性ガラス物品。

【請求項 8】

前記ガラス物品の表面において、前記金属酸化物粒子が、 $50 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以上 $150 \text{ 個} / \mu\text{m}^2$ 以下の密度で形成された請求項 1 に記載の機能性ガラス物品。 30

【請求項 9】

ガラス物品と、前記ガラス物品の表面の 50% 以上 90% 以下を覆うように前記表面に形成された、平均高さが 10 nm 以上 400 nm 以下である金属酸化物粒子群と、前記金属酸化物粒子群を覆い、かつ前記ガラス物品の表面に接するように形成された、撥水性膜、親水性膜および防汚性膜から選ばれる少なくとも 1 種である機能性皮膜と、を含む機能性ガラス物品の製造方法であって、

金属化合物と酸化剤とを含む原料ガスを用いる化学気相成長法により、前記ガラス物品上に金属酸化物粒子群を形成する工程と、

前記金属酸化物粒子群を覆うように機能性皮膜を形成する工程と、を含む機能性ガラス物品の製造方法。 40

【請求項 10】

前記ガラス物品がアルカリ成分を含み、

前記機能性ガラス物品が、前記ガラス物品と前記金属酸化物粒子群との間、および前記金属酸化物粒子群と前記機能性皮膜との間、から選ばれる少なくとも一方に形成されたアルカリバリア膜をさらに含み、

化学気相成長法により前記アルカリバリア膜を形成する工程をさらに含む請求項 9 に記載の機能性ガラス物品の製造方法。

【請求項 11】

前記ガラス物品がガラス板であり、前記ガラス板をフロート法により製造する工程において、前記ガラス板となるガラスリボン上に前記金属酸化物粒子を形成する請求項 9 に記載 50

の機能性ガラス物品の製造方法。

【請求項 1 2】

前記金属酸化物粒子群を 6 0 0 以上 7 5 0 以下のガラス物品の表面に形成する請求項 9 に記載の機能性ガラス物品の製造方法。

【請求項 1 3】

前記機能性ガラス物品が、少なくとも前記金属酸化物粒子群と前記機能性皮膜との間に前記アルカリバリア膜を含み、

前記アルカリバリア膜が酸化珪素を主成分とし、

シラン化合物を原料として前記機能性皮膜を形成する請求項 9 に記載の機能性ガラス物品の製造方法。

10

【請求項 1 4】

ガラス物品と、

前記ガラス物品の表面の 5 0 % 以上 9 0 % 以下を覆うように前記表面に形成された、平均高さが 1 0 n m 以上 4 0 0 n m 以下である金属酸化物粒子群と、を含み、

前記表面に 2 m g の水滴を落下させて測定した水の接触角が 2 0 ° 以下である、親水性ガラス物品。

【請求項 1 5】

前記金属酸化物粒子群が酸化錫粒子群である請求項 1 4 に記載の親水性ガラス物品。

【請求項 1 6】

前記ガラス物品の表面において、前記金属酸化物粒子が、5 0 個 / μm^2 以上 1 5 0 個 / μm^2 以下の密度で形成された請求項 1 4 に記載の親水性ガラス物品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、撥水性、親水性等の機能を有するガラス物品とその製造方法に関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

撥水性または親水性である物品の表面に凹凸を付与すると、この表面が撥水性であれば撥水性が向上し、この表面が親水性であれば親水性が向上する。

【0 0 0 3】

特開平 1 1 - 2 8 6 7 8 4 号公報には、金属アルコキシドの重縮合物、金属酸化物微粒子、および、フルオロアルキル基またはアルキル基を含む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、加熱することによって、フルオロアルキル基またはアルキル基が露出した微細な凹凸構造を有する多孔質の金属酸化物層を形成する方法が開示されている。特開平 1 1 - 2 8 6 7 8 4 号公報によると、この方法は、安価かつ簡便に実施でき、ガラス表面に高い撥水性を付与できる。しかし、この方法により得た微細な凹凸構造の耐久性は十分ではない。

30

【0 0 0 4】

特開 2 0 0 1 - 1 7 9 0 7 号公報には、アルミニウム化合物、安定化剤等を含む溶液を基体に塗布して皮膜を形成し、熱処理することなく温水に浸漬することによって、基体の表面に凹凸組織を形成する方法が開示されている。この方法では、温水処理により、アセト酢酸エチルに代表される安定化剤やポリエチレングリコールに代表される添加剤が除去される。このため、この方法によれば、高温を要することなく凹凸組織を形成できる。しかし、この方法により得た凹凸組織も十分な耐久性を有していない。

40

【0 0 0 5】

特開 2 0 0 3 - 2 3 6 9 7 7 号公報には、基材の表面に形成された金属酸化物からなる凹凸被膜と、この凹凸被膜の表面に形成された撥水性塗膜とを有し、最外層の表面平均粗さが $R a 0 . 0 0 4 \sim 1 0 \mu\text{m}$ である防汚性部材が開示されている。この方法により得た凹凸被膜では、上記 2 つの方法により得た凹凸とは異なり、高分子化合物が介在することなく金属酸化物が基材の表面に直接形成されている。このため、この凹凸被膜は優れた耐

50

久性を有する。しかし、この防汚性部材の表面における水の接触角はせいぜい125°である。これは、連続した被膜の表面に形成されている凹凸が、撥水性を十分に向上させるだけの大きさを有していないためである。

【発明の開示】

【0006】

本発明の目的は、耐久性に優れた凹凸構造を有し、撥水性、親水性等の機能に優れたガラス物品を提供することにある。

【0007】

本発明は、ガラス物品と；前記ガラス物品の表面の50%以上90%以下を覆うように前記表面に形成された、平均高さが10nm以上400nm以下である金属酸化物粒子群と；前記金属酸化物粒子群を覆い、かつ前記ガラス物品の表面に接するように形成された、撥水性膜、親水性膜および防汚性膜から選ばれる少なくとも1種である機能性皮膜と、を含む、機能性ガラス物品を提供する。

10

【0008】

本発明は、さらに上記機能性ガラス物品の製造方法を提供する。この方法は、金属化合物と酸化剤とを含む原料ガスを用いる化学気相成長法(chemical vapor deposition method；以下、「CVD法」という)により、前記ガラス物品上に金属酸化物粒子群を形成する工程と、前記金属酸化物粒子群を覆うように前記機能性皮膜を形成する工程と、を含む機能性ガラス物品の製造方法である。

【0009】

本発明の機能性ガラス物品では、金属酸化物粒子群がガラス物品の表面に直接形成されているため、金属酸化物粒子群により形成される凹凸構造が優れた耐久性を有する。機能性皮膜は、ガラス物品の表面に接するとともに金属酸化物粒子群を覆っているため、金属酸化物粒子群による凸部の高さが最大限に活かされている。金属酸化物粒子群の平均高さは、凹凸による撥水性等の機能の向上と耐久性の維持との両立に適した範囲にある。ガラス物品の表面における金属酸化物粒子群の面積占有率は、機能の向上に適した範囲にある。こうして、本発明によれば、耐久性に優れた凹凸構造を有し、優れた撥水性等を有する機能性ガラス物品を提供することができる。

20

【0010】

本発明の製造方法では、CVD法により金属酸化物粒子群が形成されるため、金属酸化物粒子群がガラス物品の表面に固着される。このため、金属酸化物粒子群により形成される凹凸構造が高い耐久性を有する。

30

【0011】

本発明の機能性ガラス物品を構成する、金属酸化物微粒子群がその表面に形成されたガラス物品は、金属酸化物微粒子群の材料を適切に選択すれば、そのまま優れた親水性を発揮する。すなわち、本発明は、その別の側面から、ガラス物品と；前記ガラス物品の表面の50%以上90%以下を覆うように前記表面に形成された、平均高さが10nm以上400nm以下である、好ましくは酸化錫粒子群である、金属酸化物粒子群と、を含み、前記表面に2mgの水滴を落下させて測定した水の接触角が20°以下である、親水性ガラス物品を提供する。この親水性ガラス物品は、その特異な表面形状に基づいて十分に低い水の接触角を示し、その親水性により優れた防曇性を発揮しうる。

40

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は、フロート法におけるガラス板の製造工程において、CVD法によりガラスリボンの表面に膜を形成するための装置の構成の一例を示す図である。

【図2】図2は、実施例1で作製した撥水处理ガラスの表面を、走査型電子顕微鏡(SEM)を用い、倍率×100000で観察した状態を示す図である。

【図3】図3は、実施例2で作製した撥水处理ガラスの表面を、SEMを用い、倍率×100000で観察した状態を示す図である。

【図4】図4は、実施例3で作製した撥水处理ガラスの表面を、SEMを用い、倍率×1

50

00000で観察した状態を示す図である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の機能性ガラス物品では、平均高さが10nm以上400nm以下の金属酸化物粒子群により凹凸構造が形成されている。金属酸化物粒子群の平均高さが10nm未満であると、十分に大きな凹凸が形成できない。一方、金属酸化物粒子群の平均高さが400nmを超えると、凹凸構造の耐久性が劣化し、大きく成長した金属酸化物粒子がガラス表面を占有するおそれも生じる。金属酸化物粒子の平均高さは、50nm以上がより好ましい。

【0014】

ガラス物品の表面における金属酸化物粒子群の面積占有率は、50%以上90%以下である。撥水性等の機能の向上のためには、金属酸化物粒子による凸部が多数存在することが望ましいが、金属酸化物粒子が互いに接触して連続した膜の形態で存在すると、金属酸化物粒子群による凹凸は小さくなる。これを考慮すると、金属酸化物粒子群はガラス物品の表面を完全にではないが、その半分以上を覆うことが望ましい。ガラス物品の表面にはその10%以上に平坦部が残され、この平坦部の少なくとも一部を機能性皮膜が覆うことになる。

【0015】

金属酸化物粒子は、その一部が積み重なるように存在していてもよい。これを考慮すると、ガラス物品の表面において、金属酸化物粒子は、具体的には50個/ μm^2 以上150個/ μm^2 以下の密度(個数密度)で形成することが好ましい。金属酸化物粒子の数は、互いに接合して部分的に一体となっても、粒子として別に成長したことが認められる限り、接合する前の個数により勘定する。

【0016】

金属酸化物粒子群の平均高さは、倍率 $\times 100000$ 、伏角 5° で撮影した走査型電子顕微鏡(SEM)写真に基づいて判断すればよい。金属酸化物粒子群の面積占有率および密度(個数密度)は、倍率 $\times 45000$ 、伏角 30° で撮影したSEM写真に基づいて判断すればよい。

【0017】

金属酸化物粒子は結晶性であることが好ましい。金属酸化物粒子の外形に制限はなく、結晶の成長の過程等に影響を受けるが、ドーム状、例えば略半球状、または多角柱状、例えば四角柱状、であってもよい。ドーム状とは、倍率 $\times 100000$ 、伏角 5° で撮影したSEM写真において、その外形に鋭角部分が存在しないことをいう。

【0018】

金属酸化物粒子を構成する材料に制限はないが、金属酸化物粒子は、例えば、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化インジウム、酸化亜鉛および酸化錫から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。酸化錫または酸化チタンを主成分とする金属酸化物粒子は、耐薬品性に優れ、安価な原料を使用して形成できる。この観点からは、酸化錫を主成分とする金属酸化物粒子が特に好ましい。

【0019】

本明細書において、「主成分」とは、慣用に従い、当該成分を含有する比率が50重量%以上であることをいい、当該成分を含有する比率は、70重量%以上、さらには90重量%以上が好ましい。

【0020】

金属酸化物粒子の高さについての度数分布は、1ピーク(一山状)であってもよいが、2ピークまたは3ピークであると、優れた親水性、撥水性が発揮される。すなわち、低い金属酸化物粒子(凸部)群の中に、高い凸部が混在している形態が好ましい。2ピークまたは3ピークである場合には、最も高いピークに属する金属酸化物粒子(凸部)群の平均高さは、最も低いピークに属する凸部群の平均高さの2倍以上、特に3倍以上、であることが好ましい。

10

20

30

40

50

【0021】

上記のような平均高さと同面積占有率とを有する金属酸化物粒子群が形成されたガラス物品は、優れた親水性を発揮しうる形状を提供し、金属酸化物を適切に選択すればそのまま高い親水性を有する表面となる。金属酸化物粒子群としては、酸化錫粒子群が好ましい。親水性の程度は、その表面に2mgの水滴を落下させて測定した水の接触角が20°以下、さらに15°以下、であることが好ましい。この程度に親水性である表面は、後述するアルカリバリア膜や機能性皮膜を形成するための材料との親和性に優れており、機能性ガラス物品の製造にも適している。この親水性ガラス物品の表面においても、金属酸化物粒子の密度は、50個/μm²以上150個/μm²以下が好適である。金属酸化物粒子群が形成されていない領域では、ガラス物品の表面が露出しているもよい。

10

【0022】

ガラス物品がアルカリ成分を含む場合には、機能性皮膜へのアルカリ成分の拡散を抑制するために、アルカリバリア膜を形成することが好ましい。すなわち、機能性ガラス物品は、ガラス物品と金属酸化物粒子群との間、金属酸化物粒子群と機能性皮膜との間から選ばれる少なくとも一方に形成されたアルカリバリア膜をさらに含んでもよい。ガラス物品の表面にアルカリバリア膜を形成すると、機能性皮膜は、金属酸化物粒子群を覆うとともに、ガラス物品ではなくアルカリバリア膜の表面に接することになる。金属酸化物粒子群を覆うようにアルカリバリア膜を形成すると、機能性皮膜は、アルカリバリア膜を介して金属酸化物粒子群を覆い、アルカリバリア膜を介してガラス物品の表面上に形成されることになる。金属酸化物粒子群を覆うアルカリバリア膜は、凹凸構造の耐久性を高める役割を担う。

20

【0023】

アルカリバリア膜は、例えば、酸化珪素、酸化アルミニウム、酸炭化珪素および酸窒化珪素から選ばれる少なくとも1種を含む膜とするとよく、酸化珪素を主成分とする膜が好ましい。

【0024】

アルカリ成分の拡散を抑制しつつ金属酸化物粒子群による凹凸を緩和しすぎないために、アルカリバリア膜の厚みは、5nm以上100nm以下、特に10nm以上50nm以下、が好ましい。上記に例示した材料からなり、上記範囲の膜厚を有するアルカリバリア膜は、金属酸化物粒子群によく追随し、その形状、個数等をよく反映する。この場合、アルカリバリア膜の表面形状から金属酸化物粒子群の形状、個数を把握することもできる。

30

【0025】

機能性皮膜は、撥水性膜、親水性膜および防汚性膜から選ばれる少なくとも1種である。機能性皮膜は、防曇性のような他の機能を有していてもよく、撥水性と防汚性、親水性と防汚性、親水性と防曇性、防汚性と防曇性、のように2以上の機能を同時に有していてもよい。

【0026】

撥水性膜は、フルオロアルキル基およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種を含む膜が好ましい。アルキル基としては、オクチル基、デシル基、ドデシル基を例示できる。撥水性膜は、フルオロアルキル基およびアルキル基から選ばれる少なくとも1種を含むシラン化合物から形成できる。このようなシラン化合物としては、例えば、CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂Si(OCH₃)₃、CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃、CF₃(CF₂)₅(CH₂)₂SiCl₃等が挙げられるが、反応性と撥水性の高い、3-ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン(CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂Si(OCH₃)₃)、3-ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン(CF₃(CF₂)₇(CH₂)₂SiCl₃)が好ましい。これらは、単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよい。

40

【0027】

撥水性膜は、その表面に2mgの水滴を落下させて測定した水の接触角が130°以上、さらに135°以上、である程度の撥水性を有することが好ましい。

50

【0028】

親水性膜は、例えば界面活性剤を含む膜であってもよい。

【0029】

防汚性膜は、ポリアルキレンオキシ基を含む膜が好ましい。この膜は、ポリアルキレンオキシ基を含むシラン化合物から形成できる。このようなシラン化合物としては、例えば、[アルコキシ(ポリアルキレンオキシ)アルキル]トリアルコキシシラン、N-(トリエトキシシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタン、[アルコキシ(ポリアルキレンオキシ)アルキル]トリクロロシラン、N-(トリクロロシリルプロピル)-O-ポリエチレンオキシドウレタン等が挙げられるが、[メトキシ(ポリエチレンオキシ)プロピル]トリメトキシシランが好ましい。これらは、単独で使用しても、複数を組み合わせて使用してもよい。

10

【0030】

本発明の製造方法は、CVD法により金属酸化物粒子群を形成する工程と、機能性皮膜を形成する工程と、を含む。金属酸化物粒子群は、金属化合物と酸化剤とを含む原料ガスを用いるCVD法、より詳しくは熱CVD法により、形成される。金属酸化物粒子群をガラス物品の表面におけるCVD法により形成すると、金属酸化物粒子群を当該表面に固着することができる。

【0031】

アルカリバリア膜も、CVD法により形成してもよい。すなわち、ガラス物品がアルカリ成分を含み、機能性ガラス物品が、ガラス物品と金属酸化物粒子群との間、および金属酸化物粒子群と機能性皮膜との間、から選ばれる少なくとも一方に形成されたアルカリバリア膜をさらに含む場合には、本発明の製造方法は、CVD法により上記アルカリバリア膜を形成する工程をさらに含んでもよい。アルカリバリア膜も、金属化合物と酸化剤とを含む原料ガスを用いる熱CVD法により形成するとよい。

20

【0032】

ガラス物品がガラス板である場合には、このガラス板をフロート法により製造する工程において、ガラス板となるガラスリボンの上に、CVD法により金属酸化物粒子群を形成するとよい。金属酸化物粒子群は、600以上750以下のガラス物品の表面に形成することが好ましい。この場合は、アルカリバリア膜も、CVD法によりガラスリボン上に形成するとよい。ガラスリボン上へのCVD法(オンラインCVD法)は、フロートバス内で行ってもよく、フロートバスよりも下流側で行ってもよい。オンラインCVD法では、ガラスリボンが有する熱を熱酸化反応に利用できるため、基体を加熱することなく上記程度の高温で原料ガスを熱酸化できる。

30

【0033】

機能性ガラス物品が、少なくとも金属酸化物粒子群と機能性皮膜との間にアルカリバリア膜を含み、このアルカリバリア膜が酸化珪素を主成分とする場合に、上記に例示したようなシラン化合物を原料として機能性皮膜を形成すると、アルカリバリア膜と機能性皮膜との親和性が向上する。

【0034】

金属酸化物粒子群を形成するための原料ガスに使用される金属化合物としては、ハロゲン元素、特に塩素を含有する金属化合物、例えば、塩化第一錫、塩化第二錫、塩化チタン、塩化亜鉛、塩化インジウム、塩化アルミニウム、塩化ジルコニウム、モノブチル錫トリクロライド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫ジクロライド、ジオクチル錫ジクロライドが好ましい。アルカリバリア膜を形成するための原料ガスに使用される金属化合物としては、金属の水素化物、塩化物、これらのアルキル変成物等を用いるとよく、例えば、モノシラン等の水素化物を例示できる。酸化剤としては、酸素、水、水蒸気、オゾン、乾燥空気を例示できる。

40

【0035】

図1に、オンラインCVD法を実施するための装置の構成の一例を示す。

【0036】

50

溶融したガラス原料が、溶融炉 11 からフロートバス 12 内へと流れ出し、ガラスリボン 10 となって溶融錫浴 15 上を移動して半固形となった後、ローラ 17 により引き上げられて徐冷炉 13 へと送り込まれる。徐冷炉 13 で固化したガラスリボンは、図示を省略する切断装置により所定の大きさのガラス板へと切断される。

【0037】

フロートバス 12 内には、ガラスリボン 10 の表面から所定距離を隔て、所定個数のコータ 16 (図示した形態では 3 つのコータ 16 a、16 b、16 c) が配置される。これらのコータ 16 からは、原料ガスがガラスリボン 10 上に連続して供給され、ガラスリボン 10 の表面に、金属酸化物粒子群、アルカリバリア膜が形成される。

【0038】

原料ガスは、金属化合物、酸化剤、希釈剤等を十分に混合してから供給するとよい。混合が十分でないと、例えば金属酸化物粒子の組成や大きさのバラツキが大きくなり、あるいはアルカリバリア膜の膜厚のムラも発生しやすくなる。

【0039】

原料ガスには、反応抑制剤をさらに添加してもよい。反応抑制剤としては、錫塩化物から酸化錫を生成する場合の塩化水素が挙げられる。塩化水素の混合比率が高くなりすぎると酸化錫が生成しなくなるため、錫塩化物に対する塩化水素のモル比は 1 未満が好適である。塩化水素の濃度が異なる 2 以上の原料ガスを用いる CVD 法により、平均高さが異なる 2 以上の金属酸化物粒子群を形成することも可能である。例えば、塩化水素の濃度が高い原料ガスを用いて平均高さが低い酸化錫粒子を少数形成し、その後塩化水素の濃度が低い原料ガスを供給してもよい。塩化水素の濃度が低い原料ガスの供給により、先に形成した酸化錫粒子を結晶成長の核としてする平均高さが高い酸化錫粒子群と、ガラス表面に直接形成される平均高さが低い酸化錫粒子群とが形成される。こうして、度数分布が 2 ピークとなった酸化錫粒子群を得ることができる。モノシランも反応性が高い原料である。モノシランに対する反応抑制剤としては、エチレン、アセチレン、トルエン等の不飽和炭化水素ガスが挙げられる。

【0040】

機能性皮膜は、上記に例示したシラン化合物を含む溶液を塗布して形成するとよい。この場合の溶剤としては、特に制限はないが、アルコール系に代表される親水性溶媒、パラフィン系炭化水素、フロン系、シリコーン油系の非水系溶媒を例示できる。溶液を塗布する方法についても制限はないが、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、浸漬吸着法等を例示できる。好ましい塗布方法は、フローコーティング法、スプレーコーティング法である。

【0041】

本発明の機能性ガラス物品は、上記に例示した以外の膜等の部材を含んでいてもよい。例えば、機能性皮膜を強固に付着させるため、機能性皮膜を形成する前にプライマーを塗布して皮膜を形成してもよい。

【0042】

以下、実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明は、以下の実施例により制限を受けるものではない。

【0043】

まず、評価に使用した測定方法を説明する。

【0044】

(金属酸化物粒子の平均高さ)

SEM を用い、倍率 $\times 100000$ 、伏角 5° で撮影した写真から、粒子の平均高さを求めた。

【0045】

(粒子の面積占有率および密度)

SEM を用い、倍率 $\times 45000$ 、伏角 30° で撮影した写真から、粒子の占める面積

10

20

30

40

50

の比率および粒子の密度（個数密度）を求めた。

【0046】

（接触角）

接触角計（共和界面科学社製、CA-DT）を用い、水平に維持した表面に2mgの蒸留水の水滴を滴下し、静的接触角を測定した。

【実施例1】

【0047】

図1に示した構成を有する装置を用い、ガラスリボン上に金属酸化物粒子群およびアルカリバリア膜を形成し、このガラスリボンを切断してガラス板を得た。フロートバスには98体積%の窒素と2体積%の水素とを供給し、バス内を非酸化性雰囲気中に保持し、最上流側に位置するコートから、ジメチル錫ジクロライド（蒸気）0.38mol%、水蒸気17.35mol%、酸素6.97mol%を含有するヘリウムで希釈した原料ガスを供給し、温度720のガラスリボン上に、酸化錫を主成分とする金属酸化物粒子群を形成した。引き続き、下流側のコートから、モノシラン、エチレン、酸素を窒素で希釈した原料ガスを供給し、膜厚40nmの酸化珪素を主成分とするアルカリバリア膜を形成した。得られた金属酸化物粒子群の平均高さ、面積占有率、個数密度は、すべて、上記の好ましい範囲内にあった。

10

【0048】

次に、ヘプタデカフルオロデシルトリクロロシラン（ $CF_3(CF_2)_7(CH_2)_2SiCl_3$ ）2gをデカメチルシクロペンタシロキサン98gに攪拌しながら添加して得た撥水处理剤を、金属酸化物粒子群により形成された凹凸構造の上に、相対湿度30%、室温下、フローコート法により塗布した。1分間静置した後、エタノールで表面を洗い流し、自然乾燥させ、撥水性膜を形成した。こうして得た撥水处理ガラスの表面における水の接触角は140.5°であった。

20

【実施例2】

【0049】

実施例1と同様にして、金属酸化物粒子群が形成されたガラス板を得た。ただし、金属酸化物粒子群は、ジメチル錫ジクロライド（蒸気）0.27mol%、水蒸気19.88mol%、酸素7.99mol%を含有するヘリウムで希釈した原料ガスをを用いて形成した。アルカリバリア膜は形成しなかった。得られた金属酸化物粒子群の平均高さ、面積占有率、個数密度は、すべて、上記の好ましい範囲内であった。次に、実施例1と同様にして撥水性膜を形成した。こうして得た撥水处理ガラスの表面における水の接触角は138.5°であった。

30

【実施例3】

【0050】

実施例1と同様にして、金属酸化物粒子群が形成されたガラス板を得た。ただし、金属酸化物粒子群は、塩化第二錫（蒸気）0.11mol%、水蒸気19.29mol%を含有するヘリウムで希釈した原料ガスをを用いて形成した。アルカリバリア膜は、実施例1と同様にして形成した。得られた金属酸化物粒子群の平均高さ、面積占有率、個数密度は、ともに、上記の好ましい範囲内にあった。次に、実施例1と同様にして撥水性膜を形成した。こうして得た撥水处理ガラスの表面における水の接触角は132.7°であった。

40

【0051】

（比較例）

金属酸化物粒子群を形成していないガラス板上に、実施例1と同様にして撥水性膜を形成した。こうして得た撥水处理ガラスの水の接触角は110.0°であった。

【0052】

実施例により得た撥水处理ガラスの表面のSEM写真（倍率×100000）を図2（実施例1）、図3（実施例2）、図4（実施例3）にそれぞれ示す。図2～図4に示したように、各撥水处理ガラスの表面において、金属酸化物粒子は、ガラス表面の全面を覆いつくすことなく、かつガラス表面の全域にほぼ均一に分布している。図2、図4に示した

50

ように、アルカリバリア膜は、金属酸化物粒子群を構成する金属酸化物粒子の間に入り込み、ガラス板の表面に接している。

【実施例 4】

【0053】

実施例 1 と同様に、金属酸化物粒子群が形成されたガラス板を得た。このガラス板を、アルカリバリア膜および撥水性膜を形成することなく、そのまま供試体として、親水性および防曇性を評価した。

【0054】

親水性は、水の接触角を上記と同様に測定することにより評価した。金属酸化物粒子群が形成されたガラス板の表面の水の接触角は 14° であり、金属酸化物粒子群が形成されていないガラス板の表面の接触角 (26°) よりも小さく、その差は 10° 以上であった。

【0055】

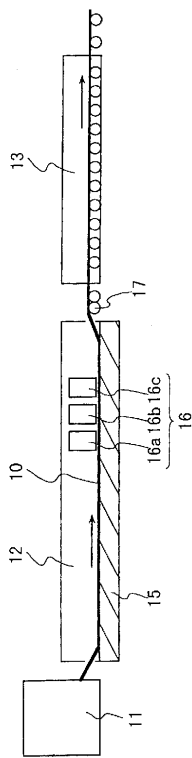
防曇性は、以下のように評価した。供試体を、60%、相対湿度 100% の雰囲気において、その表面 (測定面) が垂直となるように保持し、測定面にその全体が濡れるように水を噴霧して水膜を形成した。その後、供試体を上記雰囲気中で 15 分間保持し、測定面における水膜が維持されている面積割合 (水膜保存率) を観察した。その結果、金属酸化物粒子群が形成されたガラス板の表面では水膜保存率が 100% であったが、金属酸化物粒子群を形成しないガラス板の表面では水膜がほとんど残っていなかった。

【産業上の利用可能性】

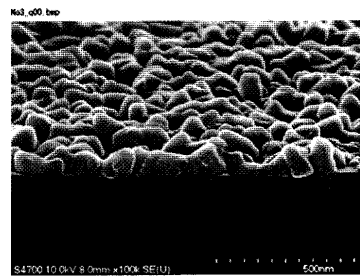
【0056】

本発明が提供するガラス物品は、優れた耐久性と優れた機能とを兼ね備え、撥水性ガラス、親水性ガラス、防汚性ガラス等として、建物の窓ガラス、自動車の窓ガラス、展示ケースのガラス、鏡等の用途において、大きな利用価値を有する。

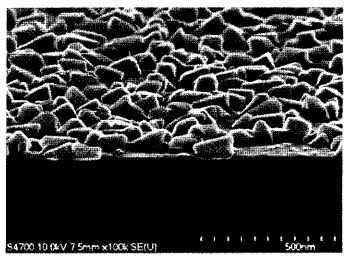
【図 1】



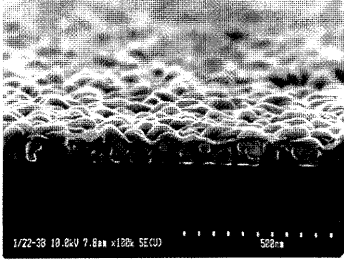
【図 2】



【図 3】



【 図 4 】



【 国際調査報告 】

| INTERNATIONAL SEARCH REPORT | | International application No. PCT/JP2004/013944 |
|--|--|---|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C03C17/34, B01J35/02, B32B3/00 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 ⁷ C03C17/23-17/42, B32B1/00-35/00 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 1994-2004 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004 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 2003-119053 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims; examples; Fig. 2 (Family: none) | 1-16 |
| P, A | JP 2003-267756 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 25 September, 2003 (25.09.03), Claims; example 1; Fig. 1 (Family: none) | 1-16 |
| A | JP 2000-75105 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 March, 2000 (14.03.00), Claims; Fig. 4 (Family: none) | 1-16 |
| <input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex. | | |
| * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "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 "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 "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 "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 "Z" document member of the same patent family | | |
| Date of the actual completion of the international search 21 December, 2004 (21.12.04) | | Date of mailing of the international search report 11 January, 2005 (11.01.05) |
| Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office | | Authorized officer |
| Facsimile No. | | Telephone No. |

| 国際調査報告 | | 国際出願番号 PCT/JP2004/013944 | |
|--|---|---|---------|
| A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) | | | |
| Int. Cl. 7 C03C17/34, B01J35/02, B32B3/00 | | | |
| 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. 7 C03C17/23-17/42, B32B1/00-35/00 | | | |
| 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 1971-2004年 日本国登録実用新案公報 1994-2004年 日本国実用新案登録公報 1996-2004年 | | | |
| 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) | | | |
| C. 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 | J P 2003-119053 A (日本板硝子株式会社) 2003.04.23, 特許請求の範囲、実施例、【図2】 (ファミリーなし) | 1-16 | |
| PA | J P 2003-267756 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2003.09.25, 特許請求の範囲、実施例1、【図1】 (ファミリーなし) | 1-16 | |
| A | J P 2000-75105 A (富士写真フイルム株式会社) 2000.03.14, 特許請求の範囲、【図4】 (ファミリーなし) | 1-16 | |
| <input 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。 | | | |
| * 引用文献のカテゴリー | | | |
| 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの | | の日の後に公表された文献 | |
| 「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 | | 「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 | |
| 「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) | | 「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 | |
| 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 | | 「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 | |
| 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願 | | 「&」 同一パテントファミリー文献 | |
| 国際調査を完了した日 21.12.2004 | | 国際調査報告の発送日 11.1.2005 | |
| 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) 武重 竜男 | 4T 9728 |
| | | 電話番号 03-3581-1101 内線 3463 | |

フロントページの続き

| | | | | |
|---------------------------------|--|----------------|-------|------------|
| (51) Int.Cl. | | F I | | テーマコード(参考) |
| C 0 9 D 1/00 (2006.01) | | C 0 9 K 3/18 | 1 0 2 | |
| C 0 9 D 183/16 (2006.01) | | C 0 9 D 1/00 | | |
| | | C 0 9 D 183/16 | | |

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(72) 発明者 寺西 豊幸
東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号 日本板硝子株式会社内

(72) 発明者 神谷 和孝
東京都港区海岸二丁目 1 番 7 号 日本板硝子株式会社内

F ターム(参考) 4F100 AA12D AA16D AA17B AA19D AA20D AG00A AH05C AR00C AR00D BA03
BA04 BA07 GB07 GB32 GB90 JB01D JB05C JB06C JL06C YY00B
YY00C
4G059 AA01 AB05 AC01 AC21 AC22 AC24 EA01 EA02 EA03 EA04
EA05 EA11 EA12 EB01 FA05 FA11 FB03 GA01 GA02 GA05
GA16
4H020 AA01 AB02 BA04 BA11 BA31
4J038 AA011 DL171 HA211 HA311 HA441 NA06 NA07 NA11 PC03

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。