

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7672791号
(P7672791)

(45)発行日 令和7年5月8日(2025.5.8)

(24)登録日 令和7年4月25日(2025.4.25)

| | | | |
|------------------------|----------------------------------|----------|--|
| (51)国際特許分類 | | F I | |
| C 2 3 C | 28/00 (2006.01) | C 2 3 C | 28/00 B |
| B 3 2 B | 3/30 (2006.01) | B 3 2 B | 3/30 |
| B 3 2 B | 15/08 (2006.01) | B 3 2 B | 15/08 M |
| C 2 3 C | 18/32 (2006.01) | C 2 3 C | 18/32 |
| C 2 3 C | 20/08 (2006.01) | C 2 3 C | 20/08 |
| 請求項の数 16 (全19頁) 最終頁に続く | | | |
| (21)出願番号 | 特願2020-54971(P2020-54971) | (73)特許権者 | 000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 |
| (22)出願日 | 令和2年3月25日(2020.3.25) | (74)代理人 | 100094112 弁理士 岡部 譲 |
| (65)公開番号 | 特開2020-164993(P2020-164993 A) | (74)代理人 | 100101498 弁理士 越智 隆夫 |
| (43)公開日 | 令和2年10月8日(2020.10.8) | (74)代理人 | 100106183 弁理士 吉澤 弘司 |
| 審査請求日 | 令和5年3月9日(2023.3.9) | (74)代理人 | 100136799 弁理士 本田 亜希 |
| (31)優先権主張番号 | 特願2019-68487(P2019-68487) | (72)発明者 | 小谷 佳範 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内 |
| (32)優先日 | 平成31年3月29日(2019.3.29) | (72)発明者 | 齋藤 宏 |
| (33)優先権主張国・地域又は機関 | 日本国(JP) | 最終頁に続く | |

(54)【発明の名称】 吸光遮熱膜、吸光遮熱部材、および物品、並びにそれらの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】
金属を含む微細凹凸形状を備える金属層を備え、
前記微細凹凸形状の凸部の頂点と凹部の底点との高低差の平均が100nm以上1000nm以下であり、
前記微細凹凸形状を含む表面の平均面粗さR_aが1nm以上50nm以下であり、かつ
前記微細凹凸形状を含む表面の比表面積S_rが1.0以上3.0以下であり、
可視光領域(550nm)の反射率は10%以下であり、遠赤外光領域(10μm)の反射率は70%以上であることを特徴とする吸光遮熱膜。

【請求項2】
前記微細凹凸形状を含む前記金属層の厚さが、200nm以上15000nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の吸光遮熱膜。

【請求項3】
前記微細凹凸形状に密接する金属酸化物の微細凹凸形状をさらに備えることを特徴とする請求項1または2に記載の吸光遮熱膜。

【請求項4】
前記金属酸化物の微細凹凸形状は、アルミナを主成分とする板状結晶を含むことを特徴とする請求項3に記載の吸光遮熱膜。

【請求項5】
前記微細凹凸形状を含む表面の平均面粗さR_aが1nm以上4nm以下であり、かつ前

記微細凹凸形状を含む表面の比表面積 S_r が 1.0 以上 1.1 以下であることを特徴とする請求項 3 または 4 のいずれか 1 項に記載の吸光遮熱膜。

【請求項 6】

前記金属層の材料は、ニッケル、クロム、亜鉛から選ばれる少なくとも 1 つを含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の吸光遮熱膜。

【請求項 7】

基材と、前記基材の上に設けられた吸光遮熱膜と、を備える吸光遮熱部材であって、前記吸光遮熱膜が請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の吸光遮熱膜であることを特徴とする吸光遮熱部材。

【請求項 8】

前記吸光遮熱膜と前記基材が接着層により接着されていることを特徴とする請求項 7 に記載の吸光遮熱部材。

【請求項 9】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の吸光遮熱膜を最表面に備えたことを特徴とする物品。

【請求項 10】

金属酸化物の微細凹凸形状を形成する第 1 工程と、
前記金属酸化物の微細凹凸形状上に金属層を形成する第 2 工程と、
を含み、
前記微細凹凸形状の凸部の頂点と凹部の底点との高低差の平均が 100 nm 以上 1000 nm 以下であり、
前記微細凹凸形状を含む表面の平均面粗さ R_a が 1 nm 以上 50 nm 以下であり、かつ
前記微細凹凸形状を含む表面の比表面積 S_r が 1.0 以上 3.0 以下であり、
可視光領域 (550 nm) の反射率は 10 % 以下であり、遠赤外光領域 (10 μ m) の反射率は 70 % 以上であることを特徴とする吸光遮熱膜の製造方法。

【請求項 11】

前記第 1 工程が、アルミニウムを含む膜を温水に浸漬処理することを含む、請求項 10 に記載の吸光遮熱膜の製造方法。

【請求項 12】

前記金属酸化物の微細凹凸形状を除去する工程をさらに含むことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の吸光遮熱膜の製造方法。

【請求項 13】

前記吸光遮熱膜の検知温度が、前記物品の前記吸光遮熱膜が備えられていない部分における検知温度より 3 以上低くなることを特徴とする、請求項 9 に記載の物品。

【請求項 14】

前記物品が発熱体であることを特徴とする、請求項 13 に記載の物品。

【請求項 15】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の吸光遮熱膜の使用であって、
前記吸光遮熱膜を物品の最表面に備えることにより、前記吸光遮熱膜の検知温度が、前記物品の前記吸光遮熱膜が設けられていない部分の検知温度より 3 以上低くなることを特徴とする、使用。

【請求項 16】

前記物品が発熱体であることを特徴とする、請求項 15 に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸光遮熱膜、吸光遮熱部材、および物品、並びにそれらの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光学機器、宇宙機器や輸送製品の内外装部品において、温度の上昇を抑える遮熱

10

20

30

40

50

材料の利用が拡大している。また、遮熱材料であって吸光性も備えた材料は、赤外線カメラの鏡筒内や絞り用フィルムに用いると迷光によるノイズを低減でき、かつ温度が上がりにくく寸法安定性も高いため、吸光性および遮熱性をともに備えた材料が求められている。従来、吸光材料としては、黒色無電解ニッケルメッキが施された吸光材料が知られている（例えば、非特許文献１）。これは、物体表面のニッケルメッキを酸化することにより微細凹凸形状を形成することで表面を黒色化し、吸光材料としている。また、金属表面が微細凹凸形状を有する金型を用いて、表面に微細構造を有した樹脂を射出成形により作製する技術も示されている（例えば、特許文献１）。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

【０００３】

【文献】特開２００４－２６１９１０号公報

【非特許文献】

【０００４】

【文献】「黒色無電解ニッケルめっき」，表面技術，Vol．６６，No．１１，５０３－５０６，２０１５年

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００５】

しかし、上記非特許文献１に示される黒色物は遠赤外線領域でも放射が大きく、優れた遮熱性は示さないという課題がある。また、特許文献１に記載の発明は金型を用いた樹脂の射出成形であり、汎用性の高い形態の金属膜を成形することはできず、吸光遮熱部材として様々な製品に適用するのは困難であり、実用性に課題がある。

20

【課題を解決するための手段】

【０００６】

本発明は上記課題に鑑みてなされたものであり、通常は両立しない可視光線および近赤外線を吸収し（すなわち、反射率が低く）、かつ遠赤外線の放射は小さい（すなわち、反射率が高い）特性を有する吸光遮熱膜および吸光遮熱部材を提供することを目的とする。

【０００７】

本発明に係る吸光遮熱膜は、金属を含む微細凹凸形状を備える金属層を備え、前記微細凹凸形状の凸部の頂点と凹部の底点との高低差の平均が１００nm以上１０００nm以下であり、前記微細凹凸形状を含む表面の平均面粗さ R_a が１nm以上５０nm以下であり、かつ前記微細凹凸形状を含む表面の比表面積 S_r が１．０以上３．０以下であることを特徴とする。

30

【発明の効果】

【０００８】

本発明によれば、微細凹凸形状物を有した吸光遮熱膜を用いることで、通常は両立しない吸光遮熱特性を実現することができる。また、本発明の吸光遮熱膜を表面に設けることにより、検知温度を約３℃以上低くすることができる。

【図面の簡単な説明】

40

【０００９】

【図１】本発明の吸光遮熱膜の実施態様を示す概略図である。

【図２】本発明の吸光遮熱部材の実施態様を示す概略図である。

【図３】本発明の吸光遮熱部材の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図４】実施例１で得られた吸光遮熱部材の断面の電子顕微鏡観察図である。

【図５】実施例１および実施例３で得られた吸光遮熱部材および比較例１で得られた吸光部材の可視光線領域の反射率スペクトルの測定結果である。

【図６】実施例１および実施例３で得られた吸光遮熱部材および比較例１で得られた吸光部材の赤外線領域の反射率スペクトルの測定結果である。

【図７】実施例３で得られた吸光遮熱部材の断面の電子顕微鏡観察図である。

50

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明の実施の形態について、詳細に説明する。

本発明に係る吸光遮熱膜は、金属を含む凹凸形状を備える金属層を備え、前記凹凸形状の高さが100nm以上1000nm以下であることを特徴とする。

【0011】

アルミやニッケルなどの導電性が高い金属は、遠赤外線放射が小さく遮熱性を有するが、吸光性は示さない。一方、可視光線の波長よりも小さなサブ波長構造による微細凹凸形状は、反射防止効果をもつことが知られており、構造部の空間占有率を連続的に変えることで、優れた波長帯域特性や入射角度特性を示すことが知られている。そのため、金属表面を微細凹凸化すると可視光線の広い波長領域で金属表面における反射が抑えられ、可視光線領域全体での反射率は低下し、黒く見え、吸光性が発現される。従って、表面が微細凹凸構造を備える金属部材は、吸光および遮熱性を併せ持つことができると考えられる。しかし、非特許文献1に示される吸光材料は、ニッケル表面を酸化することにより得た微細凹凸形状を表面に備えるが、遠赤外線領域でも放射が大きく（反射率が低く）、遮熱性を示さない。このことから、本発明者は、吸光遮熱膜を形成する金属その物の遮熱性に加えて、金属表面の微細凹凸形状の特定の形状が遮熱性を発現するために重要であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明の吸光遮熱膜は、金属層上に設けられた特定の微細凹凸形状物を備えるため、吸光性および遮熱性を併せて発現させることができる。特に、本発明の吸光遮熱膜は、可視光領域（550nm）の反射率は10%以下であり、遠赤外光領域（10μm）の反射率は70%以上であることが好ましい。

【0013】

<吸光遮熱膜>

本発明の吸光遮熱膜を、図1を用いて説明する。図1(a)に示すように本発明の吸光遮熱膜の一実施形態は、表面に微細凹凸形状物2を含む金属層1を備える吸光遮熱膜である。金属層1の材料としては、導電性が高い金属が好ましい。導電性が高い金属としては、銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、クロムなどが挙げられ、ニッケル、亜鉛、クロムが好ましく、ニッケルが特に好ましい。金属層1の表面に設けられた微細凹凸形状物2も上記導電性が高い金属からなることが好ましく、金属層1と同じ金属からなることがより好ましい。また、微細凹凸形状物2の表面に、透明な金属酸化物が付着していてもよい。

【0014】

微細凹凸形状物2とは、金属層1の一方の表面に設けられた微細な凹凸形状物であり、微細凹凸形状物2の高さとは金属層表面に形成された凸部の頂点と凹部の底点との高低差を指す。微細凹凸形状物2の高さの平均は、100nm以上1000nm以下であり、好ましくは100nm以上500nm以下である。また、微細凹凸形状物2の表面に、透明な金属酸化物が付着していてもよい。透明な金属酸化物を含む微細凹凸形状物2の高さの平均は、150nm以上600nm以下であることが好ましい。ここで、微細凹凸形状物2の高さ、または透明な金属酸化物を含む微細凹凸形状物2の高さとは、JIS-B-061の「表面粗さの定義と表示」に規定されている山頂と谷底との高低差を意味し、最大粗さ（ R_{max} ）に相当するものである。また、本発明の吸光遮熱膜は、その表面において、中心線平均粗さ R_a を面拡張した平均面粗さ $R_{a'}$ が1nm以上50nm以下であることが好ましい。ここで、平均面粗さ $R_{a'}$ 値（nm）は、JIS-B-0601で定義されている中心線平均粗さ R_a を、測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現し、次の式（1）で求められる。

【数1】

10

20

30

40

$$Ra' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dx dy \quad \text{式 (1)}$$

式 (1) 中、 Ra' は平均面粗さ (nm)、 S_0 は測定面が理想的にフラットであるとした時の面積 $|X_R - X_L| \times |Y_T - Y_B|$ 、 $F(X, Y)$ は X 座標が X、Y 座標が Y である測定点 (X, Y) における高さ、 $X_L \sim X_R$ は測定面の X 座標の範囲、 $Y_B \sim Y_T$ は測定面の Y 座標の範囲、 Z_0 は測定面内の平均の高さである。

【0015】

さらに、本発明の吸光遮熱膜は、その表面の比表面積 S_r が 1.0 以上 3.0 以下であることが好ましい。比表面積 S_r は、次の式 (2) で求められる。

$$S_r = S / S_0 \quad \text{式 (2)}$$

式 (2) 中、 S_0 は測定面が理想的にフラットであるとした時の表面積、 S は実際の測定面の表面積である。

【0016】

なお、実際の測定面の表面積は、表面を最も近接した 3 つのデータ点 (A, B, C) より成る微小三角形 ABC に分割し、次いで各微小三角形の面積 S を、次の式 (3) の記載のようにベクトル積を用いて求め、この S の総和が求める表面積 S になる。

$$[S(ABC)]^2 = [s(s - AB)(s - BC)(s - CA)] \quad \text{式 (3)}$$

式 (3) 中、 AB 、 BC および CA は各辺の長さであり、 $2s = AB + BC + CA$ となる。

【0017】

微細凹凸形状物 2 の高さは、本発明の吸光遮熱膜の断面を走査型電子顕微鏡などで観察することにより求めることができる。また、本発明の吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ Ra' および比表面積は、走査型プローブ顕微鏡などを用いて金属層の微細凹凸形状物を備える表面を観察することにより求めることができる。

【0018】

本発明の吸光遮熱膜の別の実施形態では、図 1 (b) に示すように、微細凹凸形状物 2 に密接する透明な金属酸化物の微細凹凸形状 3 を備えていてもよい。また、本発明の吸光遮熱膜の別の実施形態では、図 1 (c) に示すように、金属酸化物の微細凹凸形状 3 の微細凹凸形状物 2 とは接していない面を覆う透明な金属酸化物層 4 をさらに備えていてもよい。ここで、密接するとは、金属酸化物の微細凹凸形状 3 を構成する金属酸化物が、微細凹凸形状物 2 に囲まれた空間を満たし、金属層 1 にまで達していることを意味する。なお、吸光遮熱膜が微細凹凸形状 3、金属酸化物層 4 を備える場合、吸光遮熱膜の表面となる金属酸化物層 4 の表面において中心線平均粗さ Ra を面拡張した平均面粗さ Ra' が 1 nm 以上 4 nm 以下であり、吸光遮熱膜の表面の比表面積 S_r が 1.0 以上 1.1 以下であることが好ましい。

【0019】

金属酸化物の微細凹凸形状 3 の材料は特に限定されないが、アルミナを主成分とすることが好ましく、アルミナを主成分とする板状結晶を含むことがより好ましい。アルミナを主成分とする板状結晶は、アルミニウムの酸化物または水酸化物またはそれらの水和物を主成分とする板状結晶により形成され、特に好ましい結晶としては、ペーサイトである。ここで、アルミナを主成分とする板状結晶は、アルミナのみからなる板状結晶であってもよく、アルミナの板状結晶に微量のジルコニウム、シリコン、チタニウム、亜鉛などを含む板状結晶であってもよい。

【0020】

金属酸化物の微細凹凸形状 3 を備えることにより、微細凹凸形状物 2 を保護することができる。また、金属酸化物の微細凹凸形状 3 が、アルミナを主成分とする板状結晶の板状組織である場合、アルミナを主成分とする板状結晶が金属層 1 の面方向に対して垂直方向に配置され、その空間的占有率が連続的に変化していることが好ましい。

【 0 0 2 1 】

金属酸化物層 4 の材料は特に限定されないが、アルミナのアモルファスゲルを含むことが好ましい。金属酸化物層 4 は、本発明の吸光遮熱膜の表面の硬度を高める一方、吸光性を下げる。そのため、要求される硬度と吸光性を満たすように、金属酸化物層 4 の厚さを適宜決定するとよい。

【 0 0 2 2 】

微細凹凸形状物 2、微細凹凸形状 3、および金属酸化物層 4 中のアルミニウム元素、ケイ素元素等、並びに金属層 1 中の銀、銅、金、アルミニウム、マグネシウム、タングステン、コバルト、亜鉛、ニッケル、クロム等の金属元素は、走査型電子顕微鏡 (SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) による表面や断面観察時のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) または X 線電子分光 (XPS) の測定などで検出することができる。微細凹凸形状物 2、微細凹凸形状 3、または金属酸化物層 4 が設けられている場合、金属層 1 の面方向に対して垂直方向において、表面 (金属酸化物層 4) から内部 (金属層 1) に向かって相対的にアルミニウム元素等の金属酸化物の割合が低くなり、金属層 1 および微細凹凸形状物 2 を構成する金属元素の割合が高くなり、最終的に金属元素のみが検出される。

【 0 0 2 3 】

< 吸光遮熱部材 >

図 2 (a) に示すように、本発明の吸光遮熱部材の実施形態は、本発明の吸光遮熱膜の金属層 1 の微細凹凸形状物 2 とは反対側の面に基材 5 が設けられた吸光遮熱部材である。基材 5 の形状としては、使用目的に応じた形状にされ得るものであれば良く、平板形状、フィルム形状、シート形状などが挙げられるが、これらに限定されない。基材 5 の材料としては、金属、ガラス、セラミックス、木材、紙、樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。樹脂としては、例えば、ポリエステル、トリアセチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ABS 樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂のフィルムや成形品；不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型ポリウレタン、架橋型のアクリル樹脂、架橋型の飽和ポリエステル樹脂などの熱硬化性樹脂が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

図 2 (b) に示すように、本発明の別の実施形態では、吸光遮熱膜と基材 5 は接着層 6 により接着されていてよい。接着層 6 は、吸光遮熱膜と基材 5 を接着できればいかなる層であってもよいが、例えば、接着性の樹脂 (例えば、エポキシ樹脂など) の硬化物からなる層、両面テープなどが挙げられる。

【 0 0 2 5 】

なお、図 2 (a) および (b) では、図 1 (c) に示す吸光遮熱膜を備える吸光遮熱部材を示しているが、図 1 (c) に示す吸光遮熱膜に代えて図 1 (a) または (b) に示す吸光遮熱膜を備える吸光遮熱部材としてもよい。

【 0 0 2 6 】

< 吸光遮熱膜および吸光遮熱部材の製造方法 >

以下、図 3 を参照して本発明の吸光遮熱膜および吸光遮熱部材の製造方法について述べる。

本発明の吸光遮熱膜の製造方法は、金属酸化物の微細凹凸形状を形成する第 1 工程と、金属酸化物の微細凹凸形状上に金属層を形成する第 2 工程を含む。本発明の吸光遮熱部材は、吸光遮熱膜の金属層の金属酸化物の微細凹凸形状と接する面とは逆の面に基材を接着する工程をさらに含む。

【 0 0 2 7 】

(第 1 工程：金属酸化物の微細凹凸形状の作製工程)

第 1 工程では、型となる金属酸化物の微細凹凸形状を形成する。

【 0 0 2 8 】

金属酸化物の微細凹凸形状の材料は特に限定されないが、アルミナを主成分とすること

10

20

30

40

50

が好ましい。微細凹凸形状は、公知の化学気相成長（CVD）、物理気相成長（PVD）などの気相法、およびゾル-ゲルの液相法より形成させることが可能である。これらの手法より、アルミナを主成分とする板状結晶を含む金属酸化物の微細凹凸形状を設けることができる。中でも、アルミニウムを含む膜を温水で処理して、アルミナ板状結晶を成長させる方法が好ましい。

【0029】

アルミニウムを含む膜としては、アルミニウム化合物を含むゾル-ゲルコーティング液を塗布して形成したアルミナゲル膜や、真空蒸着やスパッタ法などのドライ製膜により形成した金属アルミニウムを含む膜などが挙げられる。反応性や金属酸化物の微細凹凸形状の高さの調整が容易であるという点で、アルミナゲル膜を用いて金属酸化物の微細凹凸形状を形成することが好ましい。

10

【0030】

アルミナゲル膜の原料としては、アルミニウムアルコキシド、アルミニウムのハロゲン化物、アルミニウムの塩などのアルミニウム化合物を用いることができる。製膜性の観点から、アルミニウムアルコキシドを用いることが好ましい。

【0031】

アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム-n-ブトキシド、アルミニウム-sec-ブトキシド、アルミニウム-tert-ブトキシドなどのアルミニウムアルコキシド、およびこれらのオリゴマー、塩化アルミニウムなどのアルミニウムのハロゲン化物、硝酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸アルミニウムなどアルミニウム塩の、アルミニウムアセチルアセトナート、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

20

【0032】

また、アルミナゲル膜は、その他の化合物を含んでいても良い。その他の化合物としては、例えばジルコニウム、シリコン、チタニウム、亜鉛のアルコキシド、ハロゲン化物、塩およびそれらの組み合わせが挙げられる。アルミナゲル膜がその他の化合物を含むことにより、これらを含まない場合と比べて、形成する金属酸化物の微細凹凸形状の高さを高くすることができる。

【0033】

アルミナゲル膜は、下記に示すように、アルミニウム化合物を含むゾル-ゲルコーティング液を塗布して、ベース基材上に形成する。ゾル-ゲルコーティング液はアルミニウム化合物を有機溶媒に溶解させて調製する。アルミニウム化合物に対する有機溶媒の量は、モル比で20倍程度とすることが好ましい。

30

【0034】

有機溶媒としては、アルコール、カルボン酸、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素、芳香族炭化水素、エステル、ケトン、エーテル、あるいはこれらの混合溶媒を用いることができる。アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、2-プロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、4-メチル-2-ペンタノール、2-エチルブタノール、3-メトキシ-3-メチルブタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリンなどが挙げられる。カルボン酸としては、例えば、n-酪酸、-メチル酪酸、iso-吉草酸、2-エチル酪酸、2,2-ジメチル酪酸、3,3-ジメチル酪酸、2,3-ジメチル酪酸、3-メチルペンタン酸、4-メチルペンタン酸、2-エチルペンタン酸、3-エチルペンタン酸、2,2-ジメチルペンタン酸、3,3-ジメチルペンタン酸、2,3-ジメチルペンタン酸、2-エチルヘキサン酸、3-エチルヘキサン酸などが挙げられる。脂肪族炭化水素または脂環族炭化水素としては、例えば、n-ヘキサン、n-オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンなどが挙げられる。芳香族炭化水素としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられる。エステル類としては、例えば、ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート

40

50

、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどが挙げられる。ケトン類としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどが挙げられる。エーテル類としては、例えば、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルなどが挙げられる。中でも、ゾル-ゲルコーティング液の安定性の点から、アルコールを使用することが好ましい。

【0035】

アルミニウム化合物としてアルミニウムアルコキシドを用いる場合、水に対する反応性が高いため、空気中の水分や水の添加により急激にアルミニウムアルコキシドが加水分解され、ゾル-ゲルコーティング液の白濁および沈殿が生じることがある。これらを防止するために、ゾル-ゲルコーティング液に安定化剤を添加し、安定化を図ることが好ましい。安定化剤としては、
- ジケトン化合物類、
- ケトエステル化合物類、
アルカノールアミン類などを用いることができる。
- ジケトン化合物類としては、例えば、アセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、3-メチル-2,4-ペンタジオン、3-エチル-2,4-ペンタジオンなどが挙げられる。
- ケトエステル化合物類としては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸ブチル、アセト酢酸ヘキシル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸-*i*so-プロピル、アセト酢酸-2-メトキシエチル、アセト酢酸-*sec*-ブチル、アセト酢酸-*tert*-ブチル、アセト酢酸-*iso*-ブチル、などが挙げられる。アルカノールアミン類としては、例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどが挙げられる。アルミニウムアルコキシドに対する安定化剤の量はモル比で1倍程度であることが好ましい。

【0036】

アルミニウムアルコキシドの加水分解反応を促進するために触媒を用いてもよい。触媒としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸、リン酸、酢酸、アンモニア等を例示することができる。

【0037】

また、アルミナゲル膜には、必要に応じて水溶性有機高分子化合物を添加することができる。水溶性有機高分子化合物は、温水への浸漬によってアルミナゲル膜中から容易に溶出し、これによりアルミニウム化合物と温水との反応表面積が増大し、低温かつ短時間での微細凹凸形状の形成を可能にする。また、添加する有機高分子の種類や分子量を変化させることにより、形成される微細凹凸形状の高さなどを制御することが可能になる。有機高分子としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリエーテルグリコール類が温水への浸漬によって容易にアルミナゲル膜から溶出するので好ましい。アルミナゲル膜中のアルミニウム化合物の重量に対するポリエーテルグリコール類の量は重量比で0.1倍から10倍の範囲であることが好ましい。

【0038】

金属酸化物の微細凹凸形状の製造方法を図3(a)および(b)を参照して述べる。アルミニウム化合物、および必要に応じてその他の化合物、安定化剤、水溶性有機高分子化合物を、有機溶媒に溶解または懸濁させゾル-ゲルコーティング液を調製する。このゾル-ゲルコーティング液をベース基材8上に塗布、乾燥し、アルミニウムを含む膜7としてのアルミナゲル膜を形成する。または、真空蒸着やスパッタ法などのドライ製膜によりアルミニウムを含む膜7としての金属アルミニウムを含む膜をベース基材8上に形成する。ベース基材8の材質は特に制限はなく、ガラス、プラスチック、金属など種々の材質を用いることができる。安定化剤を含まないゾル-ゲルコーティング液を用いてアルミナゲル膜を形成する際には、塗布を行う雰囲気乾燥空気もしくは乾燥窒素等の不活性気体雰囲気とすることが好ましい。乾燥雰囲気の相対湿度は30%以下にすることが好ましい。アルミナゲル膜を形成する溶液塗布法としては、例えばディッピング法、スピンコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、およびこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。膜厚は、ディッピング法における引き上げ速度やスピンコート法に

おける基板回転速度などを変化させることと、ゾル - ゲルコーティング液の濃度を変えることにより制御することができる。乾燥は、室温で 30 分程度乾燥させればよい。また、必要に応じてさらに高い温度で乾燥あるいは熱処理させることも可能であり、熱処理温度が高いほど、後述の浸漬処理で、より安定した金属酸化物の微細凹凸形状 3 を形成させることができる。アルミニウムを含む膜 7 の好適な膜厚としては、100 nm 以上 600 nm 以下、好ましくは 100 nm 以上 300 nm 以下、より好ましくは 100 nm 以上 200 nm 以下である。

【0039】

次いで、アルミニウムを含む膜 7 を温水に浸漬処理することにより、アルミナの微細凹凸形状を形成する。アルミナゲル膜を温水に浸漬することにより、アルミナゲル膜の表層が解膠作用等を受け、一部の成分は溶出するものの、各種水酸化物の温水への溶解度の違いにより、アルミナを主成分とする板状結晶が該アルミナゲル膜の表層に析出、成長することで金属酸化物の微細凹凸形状 3 が形成される。また、アルミナゲル膜に代えて金属アルミニウムを含む膜を用いた場合、アルミニウムが温水と反応しアルミナへと酸化された後に、アルミナゲル膜を用いた場合と同様に金属酸化物の微細凹凸形状 3 が形成される。そのため、ベース基材 8 の材料がアルミニウムまたはアルミナを主に含む場合、ベース基材 8 上へのアルミニウムを含む膜 7 の製膜を省略することもできる。なお、温水の温度は 40 以上 100 未満とすることが好ましい。浸漬処理時間としては約 5 分間から 24 時間程度とすることが好ましい。アルミナ成分以外のその他の化合物を加えたアルミナゲル膜の浸漬処理では、各成分の温水に対する溶解度の差を用いてアルミナの板状結晶の結晶化を行っている。そのため、アルミナ単成分を含むアルミナゲル膜の浸漬処理とは異なり、無機成分の組成を変化させることにより板状結晶のサイズを広範な範囲にわたって制御することができる。また、アルミニウムを含む膜 7 の膜厚を調整することにより、アルミナの微細凹凸形状 3 の高さを調整することもできる。金属酸化物の微細凹凸形状 3 の高さの平均は、好ましくは 100 nm 以上 1000 nm 以下であり、より好ましくは 100 nm 以上 500 nm 以下である。その結果、板状結晶の形成する微細な凹凸を前記の広範な範囲にわたって制御することが可能となる。

【0040】

(第 2 工程：金属層の形成工程)

第 2 工程では、金属酸化物の微細凹凸形状上に金属層を形成し、微細凹凸形状が転写された微細凹凸形状物を金属層上に形成する。図 3 (c) を参照して、金属酸化物の微細凹凸形状 3 上に金属層 1 を形成する工程を以下に説明する。金属層 1 の形成方法としては、金属メッキ処理が好ましく、さらには無電解メッキ処理が好ましい。無電解メッキ処理では、塩化パラジウムの如きパラジウム化合物、塩化金の如き金化合物、塩化銀の如き銀化合物、塩化スズの如きスズ化合物などを溶解した水溶液を、金属酸化物の微細凹凸形状 3 に塗布することにより、活性化を行う。活性化は、金属酸化物の微細凹凸形状 3 をベース基材 8 ごとパラジウム化合物が溶解した水溶液に浸漬することで行ってもよい。その後、無電解メッキ液を用いて金属層 1 を金属酸化物の微細凹凸形状 3 上に堆積する。無電解メッキ液中の金属イオンは、本発明の吸光遮熱膜の金属層に対応しており、ニッケルイオン、クロムイオン、亜鉛イオンを含む無電解メッキ液が好ましく、ニッケルイオンを含むニッケルメッキ液が特に好ましい。ニッケルメッキ液は、ニッケル成分以外にリン成分やホウ素成分を含んでいても構わない。市販のニッケルメッキ液としては、奥野製薬工業のトップニコロンシリーズなどが挙げられる。無電解メッキ処理におけるメッキ液の温度は 30 以上 98 以下が好ましく、さらに好ましくは 50 以上 90 以下である。無電解メッキ処理を行う時間は形成する金属層の厚みに応じて調整を行うことができ、通常 30 秒から 1 時間である。このようにして、微細凹凸形状の隙間を埋めるように金属層 1 が形成され、金属酸化物の微細凹凸形状 3 が転写された微細凹凸形状物 2 を含む金属層 1 が形成される。

【0041】

微細凹凸形状物 2 を含む金属層 1 の厚さが、200 nm 以上 15000 nm 以下である

ように無電解メッキ処理を行うことが好ましい。また、微細凹凸形状物2の高さの平均は、金属酸化物の微細凹凸形状3の高さの平均に対応し、100nm以上1000nm以下となる。微細凹凸形状物2を含む金属層1の厚さが200nm以上であると、本発明の吸光遮熱膜は優れた吸光遮熱特性を示す。

【0042】

前述した無電解メッキ処理を行った後に、金属層1の厚みを増すために、金属層1の微細凹凸形状物2が設けられた面とは逆の面に電気メッキ処理を行っても構わない。電気メッキ処理には公知の電気メッキ液を用いることができ、例えば金属イオンとして、ニッケルイオン、鉄イオン、銅イオンなどを含む電気メッキ液を用いることができる。金属層1の金属と同じ金属を用いて電気メッキ処理を行った場合、電気メッキ処理により金属層の厚みを増すことができる。なお、金属層1の金属と異なる金属を用いて電気メッキ処理を行った場合、電気メッキ処理により設けた金属層は基材5となる。電気メッキ液中には、金属イオンの原料となる無機塩の他、必要に応じて、導電性塩、対イオンを調整するための塩、メッキ膜の均質性を高めるためのカルボン酸系添加剤、光沢剤などを添加しても良い。また、電気メッキ工程において、電気メッキ液の液温、電流密度、メッキ時間を調整することにより、金属層1の厚さを所望の厚さとすることができる。必要に応じて、電気メッキ工程の前に、酸などを含む水溶液で金属層1の微細凹凸形状物2が設けられた面とは逆の面を活性化処理しても構わない。さらに、電気メッキ処理により形成する膜の品質を高めるために、電気メッキ処理中に電気メッキ液を攪拌することに加え、電気メッキ液中の異物を取り除く工程を備えても良い。

【0043】

(第3工程：基材の接着工程)

本発明の吸光遮熱部材の製造では、図3(d)に示すように、上記で得られた金属層1の微細凹凸形状物2が設けられた面とは逆の表面に基材5を接着する。基材5の形状および材料としては、上記に記載したものを用いることができる。基材5の材料が金属である場合、金属層1の微細凹凸形状物2が設けられた面とは逆の表面に基材5となる金属をさらに積層してもよい。金属の積層方法としては、上記の電気メッキ処理により積層してもよく、スパッタリングなどの物理蒸着により積層してもよい。また、基材5の材料が樹脂である場合、金属層1の金属酸化物の微細凹凸形状3とは逆の表面に基材5となる樹脂を堆積後、硬化することで基材を設けてもよい。基材5は、接着層6により金属層1と接着されてもよい。接着層6に用いる接着材は特に限定されず、基材5と金属層1が強固に接着される材料であればよい。

【0044】

(第4工程：エッチング工程)

エッチング工程は、図3(e)~(h)に示すように、基材5および接着層6を備える吸光遮熱部材を例に詳細を説明するが、接着層6を備えず基材5のみを備える吸光遮熱部材および基材5および接着層6を備えない吸光遮熱膜についても同様である。なお、図3(e)は図3(d)で示した吸光遮熱部材の上下を反転したものである。

【0045】

まず、本発明の吸光遮熱部材を得るために、図3(f)に示すように、ベース基材8の除去を行う。ベース基材8の除去後の吸光遮熱部材は、その表面にアルミニウムを含む膜7を備える。アルミニウムを含む膜7が金属アルミニウムを含む膜である場合、金属アルミニウムにより可視光が反射されるため、図3(g)に示すように、さらに金属アルミニウムを含む膜をエッチングで除去する必要がある。また、アルミニウムを含む膜7がアルミナゲル膜である場合、アルミナゲル膜は吸光遮熱部材の金属酸化物層4である。そのため、要求される表面の硬度と吸光性を満たすように、アルミナゲル膜をエッチングで除去しても良い。エッチング方法としては、酸やアルカリ溶液を用いてアルミニウムを含む膜7を溶解させるウェットエッチングが好ましい。酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸などが挙げられる。アルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられる。作業効率の観点から、アルカリ溶液を用いるエッチング方法がより好まし

い。エッチング濃度は、数%から数十%の範囲で、エッチング時間は数時間から数日の範囲で行うことが好ましい。また、図3(h)に示すように、金属酸化物の微細凹凸形状3も、エッチングにより除去してもよい。最表面に微細凹凸形状物2を含む金属層1が接着層6を介して基材5に接着された吸光遮熱部材は、特に優れた吸光性を実現する。

【0046】

エッチング後のアルミナ等の金属酸化物の残存は、SEMやTEMによる表面や断面観察時のEDX、またはXPSの測定などで検出することができる。

【0047】

上記のように、エッチング処理の程度は所望の吸光遮熱部材または吸光遮熱膜の吸光性能および表面硬度のバランスに応じて調整すれば良い。また、第3工程である基材の接着工程を行う前に、本工程のエッチング工程を行い、その後基材を接着してもよい。

【0048】

こうして得られた本発明の吸光遮熱部材および吸光遮熱膜は、微細凹凸形状物2を含む金属層1を備えるため、可視光線を吸収するため可視光線領域の反射率は低く、かつ遠赤外線放射が小さいため遠赤外線領域の反射率は高くなり、優れた吸光遮熱特性を実現することができる。

【0049】

本発明の吸光遮熱膜を、様々な部材または物品の表面に設けることで、吸光遮熱部材とすることができる。本発明の吸光遮熱膜は、部材または物品としての発熱体に用いられることが好ましい。このような発熱体を備える物品としては、バッテリー、エンジン、モーター、車両などが挙げられる。その他にも、本発明の吸光遮熱膜を、衣服などに用いることもできる。また、本発明の吸光遮熱膜を遮熱用加飾膜として用いてもよい。例えば、車両の内装、モバイル機器、家電製品、日傘、テント用品の表面に、本発明の吸光遮熱膜を遮熱用加飾膜として備え付けることもできる。本発明の吸光遮熱膜を部材または物品の表面に設ける際に、種々の接着剤を用いることができる。そのため、本発明の吸光遮熱膜は、使用目的に応じて部材および物品の表面に設けることができ、部材および物品の表面は平滑であるものに限られず、二次元または三次元の曲面を有するものであっても良い。

【0050】

従来、赤外線熱画像カメラでは、画角内に様々な部材または物品が存在する場合、検知したい部材または物品を識別するのが困難であった。本発明の吸光遮熱膜を最表面に備えた部材または物品は、吸光遮熱膜を備えない部材または物品と比較して、検知温度に差を生じるため、本発明の吸光遮熱膜を使用することにより部材または物品を明確に識別することが可能となる。通常、赤外線熱画像カメラは検知温度の誤差範囲が2°であるため、吸光遮熱膜の部材または物品と接する面とは逆の面における検知温度が、部材または物品の吸光遮熱膜が備えられていない部分における検知温度より3°以上低ければよい。このとき、部材または物品が発熱体であると、より明確に識別が可能となる。

【実施例】

【0051】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。
ただし、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例の可視光線領域の反射率スペクトル測定は、レンズ反射率測定機（商品名：USPM-RUIII、オリンパス株式会社製）を用いた。

実施例の赤外線領域の反射率スペクトル測定は、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光株式会社製、FT/IR-6600）を用いた。

【0052】

（実施例1）

（吸光遮熱部材の製造）

アルミニウム-sec-ブトキシド（以下、「Al(Osec-Bu)₃」とも称する。）およびアセト酢酸エチル（以下、「EtOAcAc」とも称する。）を2-プロパノール（以下、「IPA」とも称する。）中に溶解させ、約3時間室温で攪拌することに

10

20

30

40

50

より、アルミナゾル溶液を調製した。アルミナゾル溶液中の各成分のモル比は、 $Al(OsecBu)_3 : EtOAcAc : IPA = 1 : 1 : 20$ であった。アルミナゾル溶液中に、 $0.01M$ 希塩酸水溶液を、塩酸の添加量が $Al(OsecBu)_3$ に対しモル比で2倍となるように添加し、約6時間還流し、ゾル-ゲルコーティング液を調製した。ゾル-ゲルコーティング液をスピンコート法によりベース基材である石英ガラス基板上に塗布し、塗布膜を形成した。その後、塗布膜を $100^\circ C$ で1時間熱処理し、透明なアルミナゲル膜を得た。次に、アルミナゲル膜を $80^\circ C$ の温水中に30分間浸漬したのち、 $100^\circ C$ で10分間乾燥させ、微細凹凸形状を備えるアルミナ層を形成した。

【0053】

微細凹凸形状を備えるアルミナ層上に塩化パラジウム水溶液をスピンコート法で塗布した後、 $100^\circ C$ で乾燥した。その後、 $80^\circ C$ に設定したニッケル-リンメッキ液（リン含有量約 $10wt\%$ ）の中に1分間浸漬処理し、微細凹凸形状物および金属層としてのニッケル層を形成した。

【0054】

得られた金属層の微細凹凸形状を備えるアルミナ層とは反対の面に接着層となるエポキシ系樹脂を塗布、硬化し、接着層を介して基材としてのPETフィルムを接着した。その後、石英ガラス基板から基材ごと吸光遮熱部材を剥離し、吸光遮熱部材を製造した。

【0055】

（断面形状の観察）

上記の吸光遮熱部材の製造において、微細凹凸形状を備えるアルミナ層上にニッケル層を形成したのについて、ダイシングソーによる切り出しを行った後、フォーカスイオンビーム（FIB）法により断面方向の薄片化を行い、断面のSEMによる観察を行った。断面観察は、走査透過型電子顕微鏡（商品名：HD-2300、日立ハイテクノロジーズ社製）を用いて行った。図4に示す観察像から、ベース基材8上のアルミナゲル膜から形成された金属酸化物の微細凹凸形状3であるアルミナ板状結晶の内部を埋めるようにニッケルの微細凹凸形状物2が形成され、微細凹凸形状物2の上に金属層1であるニッケル層が存在している。

【0056】

得られた吸光遮熱部材の微細凹凸形状物2の高さの平均は $323nm$ 、微細凹凸形状3の高さの平均は $255nm$ 、アルミニウムを含む膜7の膜厚は $68nm$ であった。吸光遮熱部材の表面の平均面粗さ Ra' は $1.0nm$ 、比表面積は 1.0 であった。

【0057】

（吸光遮熱部材の評価）

実施例1で得られた吸光遮熱部材の可視光線領域の反射率スペクトルおよび赤外線領域の反射率スペクトル測定を行った。反射率スペクトル測定は、レンズ反射率測定機（商品名：USPM-RUIII、オリンパス株式会社製）を用いて、赤外線領域の反射率スペクトル測定は、フーリエ変換赤外分光光度計（商品名：FT/IR-6600、日本分光株式会社製）を用いて行った。可視光線領域の反射率スペクトル測定の結果を図5に、赤外線領域の反射率スペクトル測定の結果を図6に示す。また、表1に、吸光遮熱部材の可視光線領域および赤外線領域の反射率スペクトル測定で得られた可視光および赤外線領域の反射率を示す。図5より、本発明の吸光遮熱部材は、可視光線領域の反射率が低いことから、吸光性が優れていると言える。

図6より、本発明の吸光遮熱部材は、中赤外および遠赤外線領域において、長波長側に向かって反射率が高くなっていることから、遮熱性が優れていると言える。

【0058】

（比較例1）

非特許文献1に記載の方法と同様の方法で製造した吸光材料について、実施例1の吸光遮熱部材と同じ条件で可視光線領域の反射率スペクトルおよび赤外線領域の反射率スペクトル測定を行った。結果を図5、図6、および表1に示す。

【0059】

10

20

30

40

50

図 5 に示すように、比較例 1 の吸光材料は、実施例 1 の吸光遮熱部材よりは劣るものの、可視光線から近赤外線領域の反射率が低く、吸光性に優れていると言える。

一方、図 6 に示すように、比較例 1 の吸光材料は、中赤外線領域および遠赤外線領域の反射率が本発明の吸光遮熱部材に比べて劣り、遮熱性を有するとは言えない。

【 0 0 6 0 】

(実施例 2)

(吸光遮熱膜の製造)

実施例 1 と同様に、アルミナゾル溶液を調製し、これを用いてスピンコート法によりベース基材である石英ガラス基板上に塗布し、塗布膜を形成した。その後、塗布膜を 100 で 1 時間熱処理し、透明なアルミナゲル膜を得た。次に、アルミナゲル膜を 80 の温水中に 30 分間浸漬したのち、100 で 10 分間乾燥させ、微細凹凸形状を備えるアルミナ層を形成した。

【 0 0 6 1 】

微細凹凸形状を備えるアルミナ層上に塩化パラジウム水溶液をスピンコート法で塗布した後、室温で乾燥した。その後、80 に設定したニッケル - リンメッキ液 (リン含有量約 10 wt %) 中に 20 分間浸漬処理し、微細凹凸形状物および金属層としてのニッケル層を形成した。

【 0 0 6 2 】

その後、石英ガラス基板から吸光遮熱膜を剥離した。得られた吸光遮熱膜全体の膜厚は、約 10 μm であった。また、吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 303 nm、微細凹凸形状の高さの平均は 233 nm、アルミニウムを含む膜の膜厚は 70 nm であった。さらに、吸光遮熱膜の平均面粗さ R_a は 1.0 nm、比表面積は 1.0 であった。

【 0 0 6 3 】

以下、実施例 3 から実施例 11 では、ゲル膜の積層数およびエッチング条件を変えて吸光遮熱膜を製造した。

【 0 0 6 4 】

(実施例 3)

実施例 2 と同様の方法で吸光遮熱膜を製造し、石英ガラス基板から剥離した吸光遮熱膜に、エッチング工程として 3 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて室温で 50 時間エッチング処理し、吸光遮熱膜を製造した。エッチング後の微細凹凸形状物には、若干の透明な金属酸化物が付着していた。得られた吸光遮熱膜の透明な金属酸化物を含む微細凹凸形状物の高さの平均は 251 nm、微細凹凸形状物の高さの平均は 213 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a は 5.0 nm、比表面積は 1.1 であった。可視光線領域の反射率スペクトル測定の結果を図 5 に、赤外線領域の反射率スペクトル測定の結果を図 6 に示す。また、FIB 法により断面出しを行い、断面の SEM による観察を行った。断面観察は、走査型電子顕微鏡 (商品名 : ULTRA 55、Carl Zeiss 製) を用いて行った。図 7 に示す観察像から、金属層 1 であるニッケル層上にニッケルの微細凹凸形状物 2 が形成され、微細凹凸形状物 2 の上に微量のアルミナが残存していた。SEM - EDX 分析および XPS の測定で検出したアルミナ層は、断面の膜厚方向において、表面から内部に向かって相対的に Al 元素の割合が低くなり、一方 Ni 元素の割合が高くなっていた。

【 0 0 6 5 】

(実施例 4)

エッチング工程において 7.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて室温で 47 時間エッチング処理したこと以外、実施例 3 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 235 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a は 1.8 nm、比表面積は 1.4 であった。

【 0 0 6 6 】

(実施例 5)

メッキ液としてニッケル - リンメッキ液 (リン含有量約 1 ~ 2 wt %) を用いたこと以外、実施例 3 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物

10

20

30

40

50

の高さの平均は 272 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 3.8 nm、比表面積は 1.1 であった。

【0067】

(実施例 6)

実施例 2 に示したアルミナゾル溶液を調製し、スピンコート法によりベース基材である石英ガラス基板上に塗布し、塗布膜を形成した。その後、塗布膜を 100 で 1 時間熱処理し、さらに、膜の塗布および膜の乾燥プロセスを繰り返すことで積層数を 2 層としたアルミニウムを含む膜としての透明なアルミナゲル膜を得た。以降は、実施例 2 と同様に吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 306 nm、微細凹凸形状の高さの平均は 371 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 1.1 nm、比表面積は 1.0 であった。

10

【0068】

(実施例 7)

石英ガラス基板からアルミナ層を備える金属膜を剥離した後に、エッチング工程として 3 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて室温で 50 時間エッチング処理したこと以外、実施例 6 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 315 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 10 nm、比表面積は 1.2 であった。

【0069】

(実施例 8)

エッチング工程において 7.5 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて室温で 50 時間エッチング処理したこと以外、実施例 7 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 303 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 27 nm、比表面積は 1.7 であった。

20

【0070】

(実施例 9)

アルミナゲル膜の積層数を 3 層にしたこと以外、実施例 2 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 374 nm、微細凹凸形状の高さの平均は 419 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 1.2 nm、比表面積は 1.0 であった。

30

【0071】

(実施例 10)

石英ガラス基板からアルミナ層を備える金属膜を剥離した後に、エッチング工程において 3 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて室温で 50 時間エッチング処理したこと以外、実施例 9 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 354 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 16 nm、比表面積は 1.3 であった。

【0072】

(実施例 11)

エッチング工程において 6 M の水酸化ナトリウム水溶液を用いて室温で 45 時間エッチング処理したこと以外、実施例 10 と同様にを行い吸光遮熱膜を製造した。得られた吸光遮熱膜の微細凹凸形状物の高さの平均は 346 nm、吸光遮熱膜の表面の平均面粗さ R_a' は 35 nm、比表面積は 2.1 であった。

40

【0073】

表 1 に、実施例 1 から実施例 11 および比較例 1 で製造した吸光遮熱膜または吸光遮熱部材の可視光線領域および赤外線領域の反射率スペクトル測定で得られた可視光線領域および赤外線領域の反射率を示す。

50

【表 1】

表1

| | 反射率(%) | | | | | |
|-------|--------|-------|-------|-----------|-----------|------------|
| | 可視光線領域 | | | 遠赤外線領域 | | |
| | 450nm | 550nm | 650nm | 3 μ m | 5 μ m | 10 μ m |
| 実施例1 | 3.2 | 2.2 | 1.0 | 38 | 57 | 79 |
| 実施例2 | 5.0 | 2.9 | 1.1 | 46 | 64 | 80 |
| 実施例3 | 0.9 | 0.1 | 1.0 | 49 | 63 | 78 |
| 実施例4 | 0.5 | 0.1 | 0.4 | 55 | 76 | 87 |
| 実施例5 | 4.6 | 2.2 | 1.6 | 62 | 77 | 88 |
| 実施例6 | 6.0 | 5.5 | 5.6 | 18 | 50 | 73 |
| 実施例7 | 1.0 | 0.6 | 0.5 | 36 | 59 | 80 |
| 実施例8 | 0.6 | 0.5 | 0.6 | 42 | 70 | 86 |
| 実施例9 | 7.9 | 2.1 | 3.3 | 7 | 44 | 71 |
| 実施例10 | 0.7 | 0.9 | 1.1 | 36 | 59 | 80 |
| 実施例11 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 40 | 68 | 85 |
| 比較例1 | 5.8 | 6.2 | 6.6 | 17 | 18 | 29 |

【0074】

(実施例12)

実施例3で製造した吸光遮熱膜を板状のステンレス鋼（SUS）の表面に貼り付けた物品（以下、以下、「吸光遮熱膜を備える物品」と称する。）を作製した。吸光遮熱膜を備える物品と吸光遮熱膜を備えないこと以外は吸光遮熱膜を表面に備える物品と同じ物品（以下、「吸光遮熱膜を備えない物品」と称する。）をヒーター上に置き、吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度が40℃になった時点で、赤外線サーモグラフィ装置（機種：H2640、日本アビオニクス社製）で、吸光遮熱膜を備える物品と吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度を測定した。表面温度の測定環境は、室温下、物品と測定装置の距離は約40cmであった。吸光遮熱膜を備える物品の表面温度は約28℃であり、吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度に対し約12℃低い値であった。また、吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度を約60℃とした場合は、吸光遮熱膜を備える物品の表面温度は約37℃であり、約23℃低い値であった。以上のことから、本発明の吸光遮熱膜が遮熱性に優れることがわかった。物品の検知温度が実際の温度に比べ、明瞭な温度差が観察され、赤外線熱画像カメラによる物品の識別が可能であることがわかった。

【0075】

(実施例13)

実施例5で製造した吸光遮熱膜を板状のステンレス鋼の表面に貼り付けた吸光遮熱膜を備える物品を作製し、実施例12と同様に、吸光遮熱膜を備える物品と吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度を測定した。吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度を約40℃とした場合、吸光遮熱膜を備える物品の表面温度は約28℃であり、吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度に対し約12℃低い値であった。また、吸光遮熱膜を備えない物品の表面温度を約60℃とした場合は、吸光遮熱膜を備える物品の表面温度は約33℃であり、約27℃低い値であった。

【0076】

以上のことから、本発明の部品は吸光性および遮熱性がともに優れていることがわかった。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明によって、通常は両立しない、可視光線および近赤外線を吸収し（反射率が低く）、かつ遠赤外線の放射が小さい（反射率が高い）吸光遮熱膜および吸光遮熱部材を提供することができる。本発明の吸光遮熱膜および吸光遮熱部材は、光学機器内部の迷光防止および遮熱部材として、人工衛星などの宇宙関連機器の内外装部材として利用可能であり、外装用フィルム、ソーラーコレクタなどとしても用いることができる。

【符号の説明】

【0078】

- 1 金属層
- 2 微細凹凸形状物
- 3 金属酸化物の微細凹凸形状
- 4 金属酸化物層
- 5 基材
- 6 接着層
- 7 アルミニウムを含む膜
- 8 ベース基材

10

20

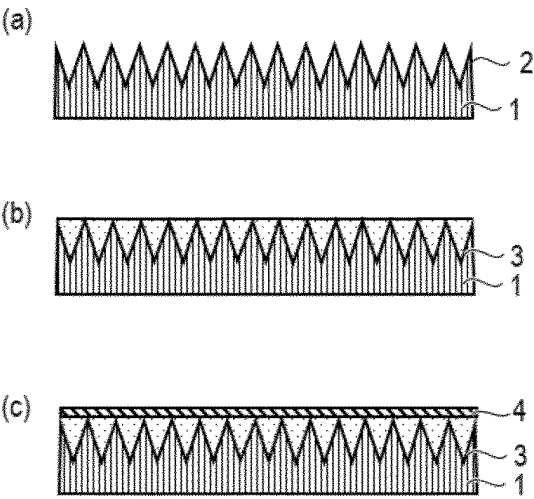
30

40

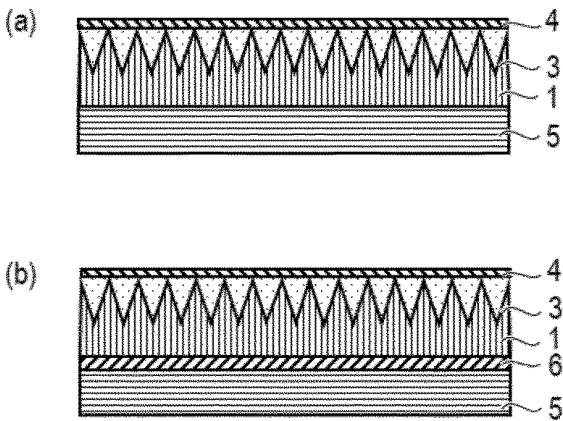
50

【図面】

【図 1】

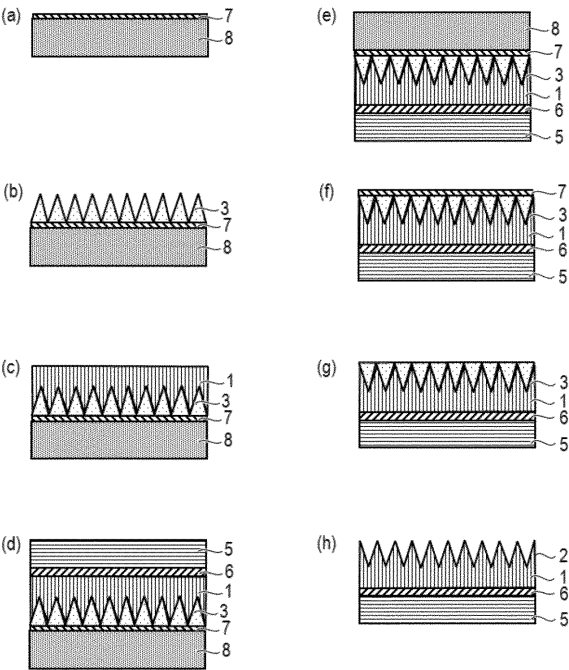


【図 2】

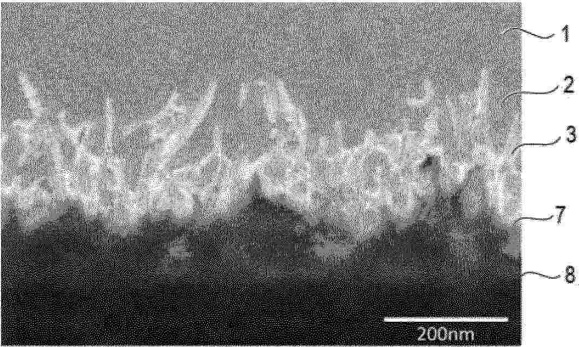


10

【図 3】



【図 4】



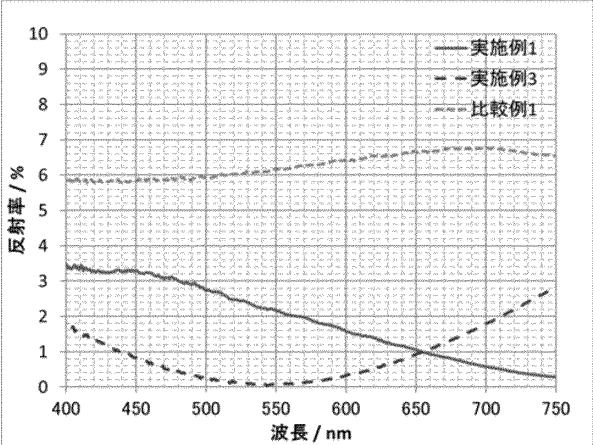
20

30

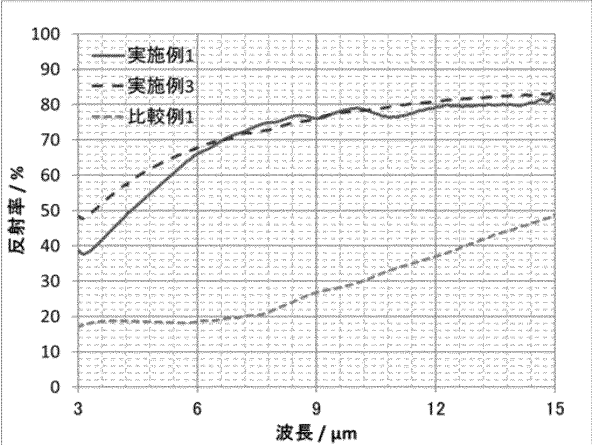
40

50

【図 5】

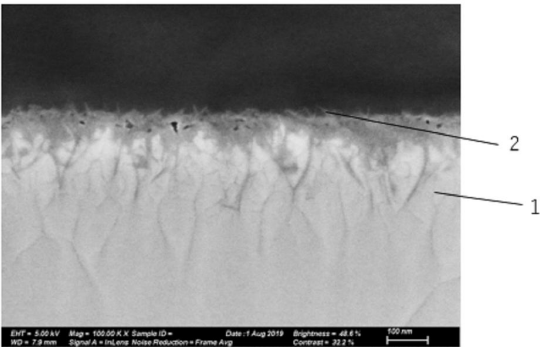


【図 6】



10

【図 7】



20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
G 0 2 B 5/00 (2006.01) G 0 2 B 5/00 B

東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号 キヤノン株式会社内

審査官 祢屋 健太郎

(56)参考文献 特開 2 0 1 7 - 1 4 5 2 1 0 (J P , A)
国際公開第 2 0 1 2 / 1 6 1 3 1 5 (W O , A 1)
国際公開第 2 0 1 5 / 1 4 6 0 3 6 (W O , A 1)
特開 2 0 1 3 - 0 7 6 1 1 8 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 9 0 2 2 5 (J P , A)
特開 2 0 1 5 - 1 4 7 9 6 9 (J P , A)
特開昭 5 4 - 0 2 4 3 3 0 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
C 2 3 C 2 8 / 0 0
B 3 2 B 3 / 3 0
B 3 2 B 1 5 / 0 8
C 2 3 C 1 8 / 3 2
C 2 3 C 2 0 / 0 8
G 0 2 B 5 / 0 0