(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4567816号
(P4567816)

(45)発行日　平成22年10月20日(2010.10.20)　(24)登録日　平成22年8月13日(2010.8.13)

(51)Int.Cl.		F I		
C03C 17/42	(2006.01)	C03C	17/42	
B05D 5/12	(2006.01)	B05D	5/12	B
B05D 7/00	(2006.01)	B05D	7/00	E
B05D 7/24	(2006.01)	B05D	7/24	302A
		B05D	7/24	302Z

請求項の数 14　(全 13 頁)

(21)出願番号　特願平7-177739
(22)出願日　平成7年7月13日(1995.7.13)
(65)公開番号　特開平8-175850
(43)公開日　平成8年7月9日(1996.7.9)
審査請求日　平成14年2月4日(2002.2.4)
審判番号　不服2006-11286(P2006-11286/J1)
審判請求日　平成18年6月2日(2006.6.2)
(31)優先権主張番号　94 08734
(32)優先日　平成6年7月13日(1994.7.13)
(33)優先権主張国　フランス(FR)

(73)特許権者　500374146
サン－ゴバン　グラス　フランス
フランス国，エフ－９２４００　クールブボワ，アベニュ　ダルザス，１８
(74)代理人　100062007
弁理士　川口　義雄
(74)復代理人　100103920
弁理士　大崎　勝真
(74)復代理人　100103492
弁理士　松井　史子
(72)発明者　パスカル・シヤルテイエ
フランス国、エフ－９１４００・オルセー、ブルバール・ドウブルイル、４５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】疎水性多層板ガラス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも一部を、直接に、又は１層以上の機能層を介して無機性の下層及び疎水疎油性層を含むコーティングで被覆したガラス基板からなる板ガラスであって、前記無機性下層がAl_2O_3、Ga_2O_3、SnO_2、TiO_2、Ta_2O_5、Cr_2O_3、ZrO_2、Nb_2O_5、In_2O_3、Fe_2O_3、CoO_3、V_2O_5、Y_2O_3、TiN、SiO_x（式中、ｘは０～２である）、及びSiO_pC_q（式中、ｐは１～２であり、ｑは０～１である）からなる群から選択される材料単独又はその組み合わせから構成され、結晶構造を有し、ガラスの硬度（７．３）より高い硬度を有し、前記疎水疎油性層が１０～５０Åの厚さを有する層であることを特徴とする板ガラス。

【請求項２】

下層が８０～５０００Åの厚みを有する請求項１に記載の板ガラス。

【請求項３】

下層が熱分解により得られることを特徴とする請求項１または２に記載の板ガラス。

【請求項４】

下層が導電性であり、板ガラスに蓄積し得る静電荷を排出できることを特徴とする請求項１から３のいずれか一項に記載の板ガラス。

【請求項５】

下層がフッ素をドープしたSnO_2から構成されることを特徴とする請求項１から４のいずれか一項に記載の板ガラス。

【請求項６】
疎水疎油性層が少なくとも１種の加水分解性フッ素化アルキルシラン、加水分解性フッ素化アルキルシラン混合物又は加水分解性フッ素化アルキルシランと他のシランとの混合物により得られることを特徴とする請求項１から５のいずれか一項に記載の板ガラス。
【請求項７】
フッ素化アルキルシランが式：$CF_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-SiX_3$（式中、ｎは０～１２であり、ｍは２～５であり、Ｘは加水分解性基である）のペルフルオロアルキルシランであることを特徴とする請求項６に記載の板ガラス。
【請求項８】
ガラス基板と、無機性の下層及び疎水疎油性層を含む疎水疎油性耐摩耗性コーティングとからなる板ガラスであって、ＡＳＴＭ　Ｄ　１０４４－７８規格に従って砥石車５００回転の摩耗を加えたコーティングと水滴との接触角が６０°より大きいことを特徴とする請求項１に記載の板ガラス。
【請求項９】
ガラス基板が機能層で被覆され、該機能層の最終層がAl_2O_3、Ga_2O_3、SnO_2、TiO_2、Ta_2O_5、Cr_2O_3、ZrO_2、Nb_2O_5、In_2O_3、Fe_2O_3、CoO_3、V_2O_5、Y_2O_3、ＴｉＮ、SiO_x（式中、ｘは０～２である）、及びSiO_pC_q（式中、ｐは１～２であり、ｑは０～１である）からなる群から選択される材料単独又はその組み合わせから構成され、結晶構造を有し、ガラスの硬度（７．３）より高い硬度を有する無機性の層であり、最終層の少なくとも一部を疎水疎油性層で被覆した請求項１に記載の板ガラス。
【請求項１０】
疎水疎油性層が請求項６又は７のいずれか一項に記載の層であることを特徴とする請求項９に記載の板ガラス。
【請求項１１】
機能層の最終層が酸化ケイ素から主に構成される層であることを特徴とする請求項９又は１０に記載の板ガラス。
【請求項１２】
機能層が反射防止層又は低放射及び／又は導電性層から選択されることを特徴とする請求項１１に記載の板ガラス。
【請求項１３】
Al_2O_3、Ga_2O_3、SnO_2、TiO_2、Ta_2O_5、Cr_2O_3、ZrO_2、Nb_2O_5、In_2O_3、Fe_2O_3、CoO_3、V_2O_5、Y_2O_3、ＴｉＮ、SiO_x（式中、ｘは０～２である）、及びSiO_pC_q（式中、ｐは１～２であり、ｑは０～１である）からなる群から選択される材料単独又はその組み合わせから構成され、結晶構造を有し、ガラスの硬度（７．３）より高い硬度を有する無機性の下層を洗浄する段階と、少なくとも１種の加水分解性フッ素化アルキルシランを非極性溶媒系中に含有する溶液と前記下層で被覆した基板とを接触させることにより前記下層に疎水疎油性層を堆積する段階を含むことを特徴とする請求項１から１２のいずれか一項に記載の板ガラスの製造方法。
【請求項１４】
コーティングすべき基板の表面を洗浄する段階と、Al_2O_3、Ga_2O_3、SnO_2、TiO_2、Ta_2O_5、Cr_2O_3、ZrO_2、Nb_2O_5、In_2O_3、Fe_2O_3、CoO_3、V_2O_5、Y_2O_3、ＴｉＮ、SiO_x（式中、ｘは０～２である）、及びSiO_pC_q（式中、ｐは１～２であり、ｑは０～１である）からなる群から選択される材料単独又はその組み合わせから構成され、結晶構造を有し、ガラスの硬度（７．３）より高い硬度を有する無機性の下層を堆積する段階と、コーティングすべき下層を洗浄する段階と、洗浄した前記下層に疎水疎油性層を堆積する段階とを含むことを特徴とする請求項１から８のいずれか一項に記載の板ガラスの製造方法。
【発明の詳細な説明】

【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は「非湿潤性」板ガラス及びその製法に関する。
【０００２】
本発明の板ガラスは無機又は有機ガラスから構成される。本発明の板ガラスは特に例えば航空、鉄道又は自動車分野で車両に使用される。本発明の板ガラスは建築分野でも使用することができる。
【０００３】
「湿潤性」なる用語は、極性又は非極性液体が遮断膜を形成することによりガラスに接着する傾向を意味する。この用語は、あらゆる種類の粉塵を固定する傾向も意味する。
【０００４】
【従来の技術】
液体膜又は粉塵の存在はガラスを通した視界を変化させ、ガラスの透明度を低下させる。これらの問題を解決するために、非湿潤性コーティングでガラスを被覆することが知られている。
【０００５】
公知コーティングの１例はヨーロッパ特許出願公開第４５２７２３号に記載されているようにペルフルオロアルキルシランとフッ素化オレフィンテロマーから構成される混合物から得られる。ヨーロッパ特許出願公開第４９２５４５号に記載されているコーティングも公知である。このコーティングはフッ素化アルキルシランをベースとする。これらのコーティングの特性は経時的に悪化することが判明した。特に、車両の窓ガラスの場合には気候応力（湿気、紫外線等）のみならず、例えばワイパーの摩擦及び／又はガラス磨き用布もしくは清掃用布による機械的応力を受けるので殊更である。
【０００６】
耐候性を改善するために、ヨーロッパ特許出願公開第４９７１８９号及び４７６５１０号はガラスとの界面を凹凸にしたコーティングを開示している。ヨーロッパ特許出願公開第４９７１８９号はより詳細には、基板の表面を処理するか、基板に粒子を配置するか、又は下層もしくは非湿潤層に粒子を組み込むことにより得られるミクロンオーダーの凹凸の形成を開示している。ヨーロッパ特許出願公開第４７６５１０号は、弗化水素酸をベースとする侵食又はプラズマの作用により凹凸にした下層の使用を開示している。
【０００７】
しかしながら、これらのコーティングを得るには上記凹凸を形成するための付加工程が必要である。また、これらのコーティングの耐摩耗性は完全に満足できるものではないことが判明した。
【０００８】
【発明が解決しようとする課題】
本発明の目的は、改善された耐候性及び機械的耐性を有する非湿潤性板ガラス、特に、摩耗を受けても非湿潤性を維持する板ガラスを提供することである。
【０００９】
本発明の別の目的は、改善された耐久性、特に耐候性を有する非湿潤性機能板ガラスを提供することである。
【００１０】
【課題を解決するための手段】
本発明の板ガラスは基板を含み、基板は特に、少なくとも一部を１層以上の機能層で被覆されたガラス基板であり、実質的に無機性の下層及び疎水疎油性層を含むコーティングを備える。本発明の無機性の下層の密度は、該下層を構成する材料の密度の８０％以上である。
【００１１】
「密度」なる用語は、下層を構成する材料の結晶形態の密度を意味する。本発明の下層は高密度であり、好ましくは該下層を構成する材料の密度の９０％を上回る密度を有する

。

【００１２】

本発明の下層は実質的に無機性の下層であり、即ち炭素割合が低い。該下層は、Al_2O_3、Ga_2O_3、SnO_2、TiO_2、Ta_2O_5、Cr_2O_3、ZrO_2、Nb_2O_5、In_2O_3、Fe_2O_3、CoO_3、V_2O_5、Y_2O_3、TiN、SiO_x（式中、xは０～２である）、及びSiO_pC_q（式中、pは１～２であり、qは０又は１である）から選択される材料単独又はその組み合わせから構成される。

【００１３】

有利には本発明の下層は更に非常に硬い。下層の硬度は好ましくはガラスの硬度を上回る。下層は有利には結晶構造を有する。

【００１４】

本発明により得られる改善は、下層と疎水疎油性層の間の結合の数及び種類を検討した賜物であると思われる。これらの層は実際に、共有型の強い結合に対応する原子配置を利用するものである。更に、下層の機械的特性は、本発明のコーティングの耐摩耗性を改善する。本発明をこの解釈に拘束するものではないが、下層はその中心に向かって優先的に伝播する機械的応力を吸収することができる。

【００１５】

この結果を得るためには、適切な厚みの下層を形成すると好適である。本発明により使用する下層は好ましくは、８０Å以上の厚みを有する。他方、厚みが所定の限界を越えると顕著な利点が得られなくなり、板ガラスの透明品質は低下する。このため、厚み５０００Å以下の層を使用すると好適である。

【００１６】

有利な態様によると下層は導電性であり、例えば板ガラスの面に存在する静電荷を排出することができる。本発明のコーティングはこのようにガラスの静電保護と非湿潤性機能との２つの機能を兼備する。下層は導電性金属酸化物をベースとし得る。また、満足な導電性を付与するための成分を下層にドープしてもよい。10^{19}～10^{21}／cm^3のドーピング率でフッ素をドープした酸化錫をベースとする下層が好ましい。

【００１７】

本発明により使用する下層を形成するためには、一般にこのような層の形成に用いられる公知技術を適用することができる。例えば真空蒸着法（熱蒸着、カソードスパッタリング等）を使用することができる。ＣＶＤ（化学蒸着）型の熱又はイオン分解法や、プラズマＣＶＤを使用してもよいし、あるいは粉末、溶液又は蒸気の熱分解により層を形成してもよい。

【００１８】

熱分解により形成した下層は基板に強固に接着し、緻密性が高く、結晶質であるため、本発明の実施に特に好適である。

【００１９】

本発明の下層はガラス基板又は任意型の層に配置することができ、例えば層の一部を形成する薄層でもよい。

【００２０】

本発明によると、加水分解性フッ素化アルキルシランから主に構成される層を非湿潤性層として使用すると有利である。前記層は好ましくは少なくとも１種のフッ素化アルキルシランから得られる単分子型の層であり、任意に分枝鎖であるその炭素鎖は少なくとも６個の炭素原子を含み、末端の炭素はフッ素で完全に置換されている。非湿潤性層は更に、フッ素化アルキルシラン、フッ素化アルキルシラン混合物、又はフッ素化アルキルシランとSiX_4（式中、Xは加水分解性基である）型のシランの混合物からも得られる。

【００２１】

フッ素化アルキルシランは好ましくは一般式：$CF_3-(CF_2)_n-(CH_2)_m-SiX_3$（式中、nは０～１２であり、mは２～５であり、Xは加水分解性基、例えば塩素基又はアルコキシ基である）のペルフルオロアルキルシランである。

【００２２】
好ましくはペルフルオロアルキルシランは、$CF_3-(CF_2)_5-(CH_2)_2-SiCl_3$、$CF_3-(CF_2)_7-(CH_2)_2-SiCl_3$、$CF_3-(CF_2)_9-(CH_2)_2-SiCl_3$からなる群から選択される。
【００２３】
上記型のオルガノシランは、下層の表面反応性部位を介して下層に固定する特徴を有する。
【００２４】
実施条件を適切に選択することにより、厚み１０～５０Åの所謂二次元単分子層が形成される。これらの層の一般構造は、各オルガノシランが下層の固定点との間に１つの共有結合を形成し、他の２つの加水分解性基を介して隣接オルガノシラン分子と２つの共有結合を形成することにより構成される。こうして形成された層は、オルガノシランが規則的にグラフトしたポリシロキサンモチーフ型単層である。
【００２５】
単分子層は、規則的配置に従うフルオロカーボン鎖を外側に有しており、鎖の末端は被覆ガラスの外面を構成する。本発明によると、鎖の少なくとも末端がフッ素化されているので、疎水性が特に優れているのみならず、ガラスが紫外線に暴露された際に高い耐老化性をも示す。
【００２６】
本発明によると、機械的及び化学的薬品耐性に関して改善された耐久性を有するコーティングが得られる。ＡＳＴＭ　Ｄ　１０４４－７８規格に従って砥石車５００回転の摩耗を加えた後、又はコーティングを沸騰脱イオン水に４時間漬けた後の水滴と本発明のコーティングとの接触角は＞６０°、有利には＞７５°である。
【００２７】
本発明は上記コーティングの製法にも関する。
【００２８】
本発明の方法は少なくとも１種のフッ素化アルキルシランを非極性溶媒系中に含有する溶液と、実質的に無機性の高密度下層で被覆した基板とを接触させることにより前記下層を任意に洗浄した後に、前記下層を備える基板に疎水性層を堆積する段階を特に含む。溶液はフッ素化アルキルシラン、フッ素化アルキルシラン混合物又はフッ素化アルキルシランと他のシランとの混合物をベースとする溶液であり得る。
【００２９】
洗浄、特に下層の洗浄は、基板と下層の間及び下層と疎水性層の間に結合を生成し得る反応性部位の数を決定するので重要な段階である。当然のことながら、部位数が多ければ多いほど、コーティングは基板に強固に固定され、特に層は基板に強固に固定される。洗浄は良好な固定を妨げる吸収汚染を除去することができる。真空蒸着した下層は真空ベルジャーの出口で清浄であるとみなされるので洗浄の必要がないことに留意されたい。
【００３０】
本発明の板ガラスの製造方法は、コーティングすべき基板の表面を任意に洗浄する段階と、当該下層を構成する材料の密度の８０％以上の密度を有する実質的に無機性の下層を堆積する段階と、コーティングすべき下層を任意に洗浄する段階と、洗浄した前記下層に疎水疎油性層を堆積する段階とを含む。
【００３１】
下層の堆積は分子の分解、有利には熱分解により得られる。
【００３２】
非湿潤性層の堆積は、フッ素化アルキルシラン、フッ素化アルキルシラン混合物又はフッ素化アルキルシランと他のシランとの混合物をベースとする非極性溶媒系溶液と、下層を被覆した基板とを接触させることにより実施される。反応時間は５～３０分間、好ましくは約１０分間である。
【００３３】

溶液は上記型のアルキルシランを非極性溶媒系中に２×１０$^{-3}$～５×１０$^{-2}$ｍｏｌ／ｌの濃度で含有する。溶媒の選択は、基板にグラフトするアルキルシランの割合に影響するので重要である。溶媒系は少なくとも８０容量％の非極性溶媒と２０容量％の塩素系溶媒から構成される。非極性溶媒は好ましくは、使用するオルガノシランと同一程度の長さの炭素鎖を含む。換言するならば、溶媒の炭素数は誤差炭素数２又は３の範囲内で、オルガノシランの炭素鎖中に存在する炭素数とほぼ同一である。非極性溶媒は好ましくはｎ－ヘキサデカン又はイソオクタンから選択され、塩素系溶媒は好ましくはジクロロメタン、トリクロロメタン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、トリクロロトリフルオロエタン及び四塩化炭素からなる群から選択される。本発明の実施に特に好適な系は非極性溶媒から構成される。

【００３４】

一旦処理した基板は即使用可能であり、後熱処理は不要である

【００３５】

【発明の実施の形態】

本発明の１態様によると、疎水疎油性層は当該下層を構成する材料の密度の８０％以上の密度を有する実質的に無機性の下層の少なくとも一部に堆積され、前記下層は機能スタックの一部を形成するか、又はそれ自体機能層である。

【００３６】

好適態様によると、下層は酸化ケイ素、特に二酸化ケイ素から主に構成される。

【００３７】

機能層なる用語は、板ガラスに固有の特性、特に熱、光学又は電気特性を付与する層を意味する。

【００３８】

機能層としては、例えば反射防止層、低放射及び／又は導電性層又は他の型の層を挙げることができる。

【００３９】

本発明の板ガラスは、機能層により付与される特性以外に、疎水疎油性を有する。また、疎水疎油性層の存在により、機能層、特に酸化ケイ素をベースとする層の耐候性も改善される。この改善は特に、例えば真空蒸着し、外層（即ち気候条件に暴露される層）として使用する機能層に顕著である。

【００４０】

本発明の好適態様によると、板ガラスはガラス基板、酸化ケイ素から主に構成される層を最終層（即ち基板から最遠位の層）とする反射防止層、及び上記のような加水分解性フッ素化アルキルシランから主に構成される疎水疎油性層を含む。反射防止層は、高屈折率と低屈折率の誘電材料薄層を交互に配置することにより構成され、最終層は酸化ケイ素低屈折率層である。所謂低屈折率層は好ましくは、１．３８～１．６５の屈折率を有する。所謂高屈折率層は、＞１．８５、好ましくは２～２．４５の屈折率を有する。

【００４１】

本発明の好適機能層は、参考資料として本明細書の一部とする国際特許出願公開第ＷＯ９２／０４１８５号に記載されているような層であり、高屈折率層が酸化ニオブをベースとする層であり、低屈折率層が酸化ケイ素をベースとする層である。これらの層は例えば反応性カソードスパッタリング型の公知真空技術により堆積される。場合により、機能層と基板との間に中間層を設けてもよく、例えば参考資料として本明細書の一部とする未公開仏国特許出願第９５／０２１０２号に記載されているようなアルカリ拡散遮蔽層を設ける。

【００４２】

このような機能層は、板ガラスの光反射を少なくし、光透過を増加する機能を有する。従って、このようなコーティングを有する基板は透過光／反射光比が増加し、後方の物体の鮮明度が改善される。

【００４３】

本発明の別の態様によると、機能層は低放射及び／又は導電性層である。このような層は、金属酸化物、特にドープした金属酸化物、例えば錫をドープした酸化インジウム（ＩＴＯ）又はフッ素をドープした酸化錫（ＳｎＯ２：Ｆ）をベースとする少なくとも１つの導電性及び／又は低放射性層を含む。このような層は例えばヨーロッパ特許出願公開第５４４５７７号及び５００４４５号に記載されている。

【００４４】

本発明の好適態様によると、機能層は参考資料として本明細書の一部とする仏国特許出願公開第２７０４５４５号に記載されている層である。

【００４５】

機能層は金属酸化物をベースとする導電性及び／又は低放射性層以外に、幾何学的厚み９０ｎｍ～１３５ｎｍ及び屈折率１．６５～１．９０の内部コーティングを含む。この内部層は基板と導電性及び／又は低放射性層の間に配置される。導電性及び／又は低放射性層は、酸化ケイ素から主に構成される幾何学的厚み８０～１１０ｎｍ及び屈折率１．４０～１．６５の「外部」層で被覆されている。内部コーティングは好ましくはオキシ炭化ケイ素及び／又はオキシ窒化ケイ素から構成される。

【００４６】

このような機能層は建築分野においてで、部屋から放射される輻射である遠赤外線内でガラスの室内反射率を増加する機能を有する。エネルギー損失は前記輻射がガラスを通って外部に漏洩することが一因であるので、こうしてエネルギー損失を減らすことにより、特に冬季に居住者の快適さを改善することができる。また、この製品は抵抗率が低いため、例えば風の流入を防ぐことにより断熱ガラスを形成することができ、特に自動車の断熱前窓又は後窓等に用いることができる。

【００４７】

当然のことながら、最終層即ち基板から最遠位の層が該層を構成する材料の密度の８０％以上の密度を有する実質的に無機性の層である限り、本発明は他の任意型の機能層も包含する。

【００４８】

本発明のコーティングを備える板ガラスは、高疎水性且つ高疎油性である。前記板ガラスは紫外線、化学的侵襲及び機械的摩耗に十分に耐える。前記板ガラスは防雨、防霜、防塵ガラス、又は改善された耐久性及び疎水疎油性を有する機能ガラスとして使用すると有利である。前記ガラスは地上車両、航空車両又は建築物のガラスとして特に有用である。

【００４９】

【実施例】

以下、非限定的な実施例により本発明の特徴及び利点を具体的に説明する。

【００５０】

実施例１は本発明のコーティングの耐久性を不適切なコーティングの耐久性と比較したものである。

【００５１】

実施例２及び３は本発明のコーティングの改善された耐久性を示す。

【００５２】

実施例４は本発明のコーティングの疎油性を示す。

【００５３】

実施例５は反射防止板ガラスの改善された耐久性を示す。

【００５４】

本発明のコーティングの耐久性は数種の試験により測定した。

【００５５】

化学的耐性は煮沸試験又は所謂塩水噴霧試験により測定した。

【００５６】

煮沸試験では、被験サンプルを沸騰脱イオン水に所与の時間浸漬した。その後、サンプルと水滴との接触角を測定した。

【００５７】
塩水噴霧試験はＩＳＯ　９２２７規格に記載されており、温度３５℃、ｐＨ６．５～７．２で５０ｇ／ｌのＮａＣｌの塩からの中性塩水噴霧に基板を暴露した。
【００５８】
耐摩耗性はＡＳＴＭ　Ｄ　１０４４－７８規格に従ってＴａｂｅｒ試験により測定した。ＣＳ－１０Ｆ型の砥石車でサンプルに５００ｇの負荷を加えた。所与数の回転後、水滴の接触角を測定した。
【００５９】
耐摩耗性は更に、３０×３０ｃｍ^{2}サンプルをワイパー掃引することにより測定した。掃引によりサンプルに加えた力は約４５Ｎであり、掃引速度は１１１サイクル／分とし、１サイクルは１往復掃引運動とした。掃引硬度は約７０ショアーＡであった。
【００６０】
硬度はＡｉｒｃｏ試験により測定し、ＡＳＴＭ　１０４４－７８によるＴａｂｅｒ機械を使用することにより砥石車を負荷５００ｇで１０回転させて被験層を摩耗させ、形成された傷の数を５０倍顕微鏡で計数した。硬度は式Ｄ＝１０－０．１８Ｒ（式中、Ｒは１辺２．５４ｃｍの４つの正方形の内側で計数した傷の数の平均である）により表した。
【００６１】
下層の粗度は、Ｒａｎｋ　Ｐｒｅｃｉｓｉｏｎ　Ｉｎｄｕｓｔｒｙから市販されている輪郭測定器Ｔａｌｙｓｔｅｐで測定した。ダイアモンド針をサンプルの表面に合わせ、凹凸の存在に対応する振幅の変化を記録した。実施した測定では、針の曲率半径は５μｍ、負荷は３０ｍｇ、速度は５μｍ／秒であった。観測粗度に相当する山から谷までの振幅は長さ５０μｍにわたって測定した。
【００６２】
実施例１
ソーダ石灰磨りガラスのサンプルを入念に洗浄した。ガラスの密度は２．４ｇ／ｃｍ^{3}であった。
【００６３】
第１群のサンプルは式$CF_3-(CF_2)_7-(CH_2)_2-SiCl_3$のペルフルオロシラン$4\times10^{-3}$ｍｏｌ／ｌを含有するデカン溶液で処理した。得られた層の厚みをＸ線反射により測定した処、約１５Åであった。
【００６４】
第２群のサンプルは、化学蒸着プラズマ（ＣＶＤプラズマ）でシリカ層を堆積することにより作成した。赤外スペクトルによると、得られたSiO_2下層は高密度ではなく、本発明には不適切な下層であった。この下層を洗浄し、第１群のサンプルと同一の層で被覆した。
【００６５】
第３群ではシリカの過飽和溶液に基板を接触させることにより得たSiO_2下層で被覆したガラスを使用し、前記溶液は弗化水素酸濃度が２．５ｍｏｌ／ｌになるまで弗化水素酸に水及びシリカゲルを加えることにより調製した。下層の厚みは約４５０Å、密度は約２．３ｇ／ｃｍ^{3}であり、シリカ（クリストバライト型の結晶構造）の密度と同等であった。予め洗浄した下層を第１及び２群と同一の疎水性層で被覆した。
【００６６】
水滴の接触角は夫々１１０、１０５及び１１５°であった。沸騰水中で２時間後、更に４時間後に接触角を測定した処、第１群は夫々６０°及び＜６０°、本発明に対応する群は１０５°及び８２°であり、第２群を沸騰水に２時間浸漬後は２０°であった。
【００６７】
第１及び２群に対応するコーティングとは対照的に、本発明のコーティングは沸騰水中で２時間後、更には４時間後でも６０°を越える接触角を示した。
【００６８】
更に、第１及び３群に対応するサンプルで摩耗試験を実施した。

【００６９】
サンプルで測定した水滴の接触角は下記の通りであった。
【００７０】
【表１】

	Taber回転数		
群	100	200	500
1	75	65	＜60
3	90	81	76

【００７１】
更に、第１群にワイパー試験を実施した。１往復掃引運動を１サイクルとして１５，０００サイクル後の水滴の接触角は＜６０°であった。
【００７２】
本実施例は、本発明の下層の改善された強度を立証するものであり、接触角は摩耗試験又は化学的耐性試験後に＞６０°であった。
【００７３】
実施例２
下層の種類を変えた以外は実施例１と同様に３群の板ガラスを作成した。
【００７４】
第４群のサンプルは、液体熱分解により堆積したフッ素をドープしたSnO_2から下層を構成した。前駆物質は仏国特許出願公開第１０３６６４７号に記載されているような有機溶媒中の酸化ジブチル錫及び酢酸アンモニウムであった。
【００７５】
第５群のサンプルは液体熱分解により得たSnO_2の下層を有する板ガラスとした。
【００７６】
第６群は２つの下層を有する板ガラスとした。第１の下層はプラズマＣＶＤにより堆積したSiO_pC_q（式中、$1<p<2$且つ$0<q<1$）であり、仏国特許出願第９３／０１５４５号に記載されているようにフッ素をドープしたSnO_2下層を熱分解により堆積した。これらの下層により構成されるアセンブリの厚みは１０００～４０００Åであった。
【００７７】
第４、５及び６群の下層の密度は約６．３ｇ／ｃｍ^{3}であった。この密度は酸化錫の密度（６．９ｇ／ｃｍ^3）と同等であった。換言するならば、下層の密度は参照材料の９０％以上であった。
【００７８】
Ａｉｒｃｏ試験により測定した第４、５及び６群の硬度は夫々８．９、９．１及び８．６であった。この硬度はガラスの硬度（７．３）を上回るものであった。
【００７９】
第４、５及び６群の板ガラスの粗度は１８０、２４０及び３００Åであった。この粗度は比較的高い値である。このような値は上記下層の性質及びその製法に起因する。
【００８０】
次にこれらの板ガラスを洗浄し、実施例１と同一の疎水性層で被覆した。耐摩耗性試験前後の水滴の接触角を下表に示す。
【００８１】
【表２】

群	初期値	煮沸試験			Taber 回転数		
		2h	4h	8h	100	200	500
4	120°	115	106	105	95	90	85
5	118	106	108	85	89	90	86
6	115	105	95	90	90	90	90

【００８２】
第４群にワイパー試験を実施した。１往復掃引運動を１サイクルとして１００，０００サイクル後の水滴の接触角は９０°、１６０，０００サイクル後は８０°であった。
【００８３】
本実施例は本発明の下層を使用することにより得られる改善を立証するものである。
【００８４】
実施例３
下層の種類を変えた以外は実施例２と同様に３群の板ガラスを作成した。
【００８５】
第７、８及び９群はSiO_pC_q、TiO_2及びTa_2O_5をベースとする下層に対応する。
【００８６】
TiO_2及びTa_2O_5をベースとする下層は真空蒸着により得た。その厚みは数百Åであった。下層SiO_pC_q（式中、$1<p<2$且つ$0<q<1$）は化学蒸着により得た。
【００８７】
第７、８及び９群の密度を測定した処、夫々２．１、３．６及び７．４であった。対応する成分の密度は２．３、３．８（鋭錐石型の結晶構造）及び８．２であった。下層の密度は該下層を構成する材料の９０％以上であった。
【００８８】
第８群の硬度は８．９、粗度は２０Åであった。比較として使用した第３群の密度は８．４、粗度は２０Åであった。
【００８９】
予め洗浄した下層に実施例１と同様の疎水性層を被覆した。
【００９０】
サンプルと水滴の接触角を下表に示す。
【００９１】
【表３】

群	初期値	煮沸試験		回転数		
		2h	4h	100	200	500
3	115	105	82	90	80	76
7	117	100	95	88	66	62
8	118	96	92			
9	110	79	77	92	88	86

【００９２】
本実施例は、本発明のコーティングの良好な化学的及び機械的耐性並びに耐摩耗性を立証するものである。この結果は下層の粗度が低い場合にも得られた。

【００９３】
実施例４
第４、６及び９群に対応するサンプルでワセリン液滴の接触角を測定した。結果を下表に示す。
【００９４】
【表４】

群	初期値
4	85°
6	80°
9	72°

【００９５】
本実施例は本発明のコーティングの疎油性を立証するものである。
【００９６】
実施例５
ソーダ石灰磨りガラスの２種のサンプル１及び２を反射防止層で被覆した。
【００９７】
この層は、ガラス／Nb_2O_5（２）／SiO_2（３）／Nb_2O_5（４）／SiO_2（５）の配列から構成される４層であった。薄層の連続堆積は磁場を介在する反応性カソードスパッタリングにより実施した。
【００９８】
屈折率約２．３の２つのNb_2O_5層は、ニオブターゲットから酸素の存在下で反応性スパッタリングにより得た。屈折率約１．４７の２つのSiO_2層は、ホウ素又はアルミニウムをドープしたケイ素ターゲットから酸素の存在下で反応性スパッタリングにより得た。
【００９９】
層の各々の幾何的厚み（ｎｍ）を下表に示す。
【０１００】
【表５】

	厚さ (nm)
Nb_2O_5 (2)	12
SiO_2 (3)	38
Nb_2O_5 (4)	120
SiO_2 (5)	87

【０１０１】
一方のサンプル１は、予め洗浄したSiO_2（５）層を実施例１に記載したような疎水疎油性層で被覆した。疎水疎油性層の厚みは１５Å、屈折率は１．３であった。
【０１０２】
サンプル２は疎水性層を省略した。
【０１０３】
これらの２種のサンプルで塩水噴霧試験を実施した。光源D_{65}により初期垂直入射時及び塩水雰囲気下で１４日間経過後の光反射値R_L（百分率）を測定した。結果を下表に示す。
【０１０４】
【表６】

サンプル	R_L（初期値）	R_L（１４日後）
1	0,5	1,0
2	0,5	10,7

【０１０５】
本実施例は疎水疎油性層で被覆した反射防止板ガラスの改善された耐久性を立証するものである。

フロントページの続き

(72)発明者　マリージヨゼ・アゾパルデイ
フランス国、エフ－７５００９・パリ、リユ・コンドルセ、３５
(72)発明者　ナタリー・コダジイ
フランス国、エフ－９５１２０・エルモン、スカル・ラフアエル、２
(72)発明者　ピエール・シヨサドウ
フランス国、エフ－４５６００・スリー・スウール・ロワール、リユ・ボルテール、２１
(72)発明者　イブ・ナウマンコ
フランス国、エフ－４５４６０・ブレイ・アン・バル、リユ・ドユ・バル、９
(72)発明者　フアビエン・ゴーテイエ
フランス国、エフ－４５６００・スリー・スウール・ロワール、サン・ペール・スウール・ロワール、ルートウ・ドルレアン、４
(72)発明者　オルビエ・ギスラン
フランス国、エフ－７５０１６・パリ、リユ・デ・オー、１２

合議体
審判長　木村　孔一
審判官　斉藤　信人
審判官　深草　祐一

(56)参考文献　特開平５－３３０８５６（ＪＰ，Ａ）
特開平５－２３８７８１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C03C15/00-23/00