(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3602277号
(P3602277)
(45)発行日　平成16年12月15日(2004.12.15)　(24)登録日　平成16年10月1日(2004.10.1)

(51)Int.Cl.[7]	F I
C23C 14/12	C23C 14/12
C09D 183/08	C09D 183/08
G02B 1/10	G02B 1/10 Z

請求項の数 6　(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平8-299871
(22)出願日	平成8年10月25日(1996.10.25)
(65)公開番号	特開平9-137122
(43)公開日	平成9年5月27日(1997.5.27)
審査請求日	平成12年7月12日(2000.7.12)
(31)優先権主張番号	19539789.4
(32)優先日	平成7年10月26日(1995.10.26)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　591032596
メルク　パテント　ゲゼルシャフト　ミット　ベシュレンクテル　ハフトング
Ｍｅｒｃｋ　Ｐａｔｅｎｔ　Ｇｅｓｅｌｌｓｃｈａｆｔ　ｍｉｔ　ｂｅｓｃｈｒａｅｎｋｔｅｒ　Ｈａｆｔｕｎｇ
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０
Ｆｒａｎｋｆｕｒｔｅｒ　Ｓｔｒ．　２５０，Ｄ－６４２９３　Ｄａｒｍｓｔａｄｔ，Ｆｅｄｅｒａｌ　Ｒｅｐｕｂｌｉｃ　ｏｆ　Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100102842
弁理士　葛和　清司

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学基体上に撥水性コーティングを施すための材料およびその方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ＳｉＯ$_2$、ＴｉＯ$_2$、ＺｒＯ$_2$、ＭｇＯ、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$またはその混合物から成る多孔性無機酸化物マトリックス材料に式Ｉ：

$C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-Si(R^1R^2R^3)$　　（Ｉ）

（式中R^1は１～３個の炭素原子を有するアルコキシであるか、または

$C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-Si(R^2R^3)-O-$　であり、

R^2，R^3は１～３個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシであり、

ｎは１～１２であり、およびｍは１～６である）

で表される化合物を含浸させ；

高真空下において、３００～５００°Ｃでマトリックス材料からオルガノシラン化合物を蒸発させ；５０～３００°Ｃまで予め加熱した基体に蒸着を行うことによる、高真空下でオルガノシラン化合物を使って熱蒸着することにより光学基体上に撥水性コーティングを施す方法。

【請求項２】

蒸着が10^{-3}ミリバールから10^{-5}ミリバールまでの圧力で行われることを特徴とする、請求項１の方法。

【請求項３】

式Ｉの化合物を含有し、ＳｉＯ$_2$、ＴｉＯ$_2$、ＺｒＯ$_2$、ＭｇＯ、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$またはその混合物から成る多孔性無機酸化物マトリックスから成り、該マトリックスは（ａ）粉末無

機酸化物材料を圧縮し焼結して多孔性の成形物品を形成し、そして（ｂ）該成形された物品に式Ｉの化合物を含浸させることにより調製されることを特徴とする、請求項１による方法で光学基体上に撥水性コーティングを施すための材料。

【請求項４】

光学基体上に撥水性コーティングを施すための、請求項３に記載の材料の使用。

【請求項５】

表面の質を向上させ、および／または反射を少なくするために薄い被膜を予め施した光学基体上に撥水性コーティングを施すための、請求項３に記載の材料の使用。

【請求項６】

請求項１に記載の方法により、光学基体上に撥水性コーティングを施すことにより得られる光学製品。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明が属する技術】

本発明は光学基体上に撥水性コーティングを施すための材料、その方法およびそのようにして製造される光学製品に関する。

【０００２】

【従来の技術】

光学成分の表面に保護のためにまたは特定の機能的特性を得るために薄いコーティングを施すことは従来広く行われている技術である。この種の光学成分として、本発明に関しては主として光学レンズ、眼鏡のレンズ、カメラや双眼鏡または他の光学装置のレンズ、ビーム・スプリッタ、プリズム、鏡、窓ガラスなどが挙げられる。一方、このようなコーティングの目的は光学基体の表面の質を上げることであり、その結果として硬化および／または化学薬品に対する耐性を高めることにより、機械的、化学的または環境からの影響により引き起こされる損傷を避けることができる。これはプラスチック材料からなる基体の場合に特に有意である。他方、表面のコーティングは特に眼鏡のレンズや他のレンズの場合において反射を減らすために使用される。これに関して、コーティング材料、被覆の厚さ、単一層または様々な屈折率を有する様々な材料を適切に含有して成る多層構造を適切に選択するなら、全可視光線スペクトルにわたり１％未満に反射を減らすことが可能である。

【０００３】

この種の質を高めるための被膜または抗反射性被膜は、例えばSiO_2、TiO_2、ZrO_2、ＭｇＯ、Al_2O_3などの無数の酸化物材料、およびまた例えばMgF_2などのフッ化物、およびそれらの物質の混合物などを使って得られる。光学基体は通常は高真空気化析出法により被覆される。この方法では、基体と気化析出により塗布される物質を含有する１回分の投入量とが適当な高真空気化析出装置の中に入れられ、次に排気され、次に前記物質が加熱および／または電子ビームにより気化され、前記基体の表面に薄い被膜として析出される。適当な装置および方法は普通で従来からのものである。

【０００４】

しかし、この種の質を高めるための被膜、特に抗反射性被膜は例えば湿り気および／または脂じみた指紋などによる汚れに極めて敏感である。不純物は反射を非常に強める。従って、指紋がはっきりと見えるようになる。元の反射レベルを取り戻すための効果的な洗浄は困難であることが明らかである。この理由により、光学成分にさらに疎水化、すなわち撥水性コーティングを施すことが必ず実施されるようになった。

【０００５】

光学基体の表面を疎水化するために、特にオルガノシリコン化合物の部類から可能な物質が限定される。これらの物質としては、例えば、シラン、シロキサン、シリコン、シリコン油（シリコン流体）が挙げられる。一般に、これらの物質は処理されるべき基体表面をディッピング（浸漬）することにより、または該表面にスピンコートすることにより塗布されるが、これらの物質は純粋な形で使用されるかまたは溶液として使用される。表面処

理および適当なら溶剤の蒸発の後で、熱処理が通常実施され、それによって撥水性コーティングが固定され、基体材料との接着がなされる。一般に、これは疎水化、耐久性、長期接着性に関して満足な特性を有する塗膜をもたらす。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、通常の疎水化剤の性質の結果として必要とされるコーティング技術は不利な点を有する。

【０００７】

例えば、ディッピング塗装およびスピンコートにおいては、例えばダスト粒子により引き起こされる品質に対する悪影響を除外するために極めて清浄な部屋の条件下で作業が行われる必要がある。さらに、これらの技術は対応する装置およびプラントに関してさらに別の操作を必要とする。

【０００８】

ＪＰ　０５－２１５　９０５には、光学基体上に撥水性コーティングを施すための方法が開示されており、これには高真空気化析出法によりフルオロアルキルシラザン化合物を基体表面に塗布することが含まれている。従来使われているディッピングおよびスピンコーティング法よりもこの方法の優れている利点は、例えば基体に抗反射性被膜または他の質を高めるための被膜を蒸着した直後などに既存の高真空気化析出装置において容易に実施できることである。ペルフルオロアルキルシラザン化合物は多孔性金属焼結材料が基体に飽和状態となるような形で導入されるのが好ましい。

【０００９】

しかし、この種類の高真空気化析出方法にポリフルオロアルキルシラザン化合物を使用することは不利であることが判明した。この物質自体が既に不安定であり、独特のアンモニア臭を発するし、分解するので貯蔵中安定でない。蒸着の最中に、この化合物は少なくとも一部分解し、その間にアンモニアガスが遊離される。これは装置および連結された高真空ポンプを腐食させ、また光学基体にも腐食を引き起こす可能性がある。さらに、高真空ポンプの中のポンプ油とアンモニアが反応する危険もある。

【００１０】

従って、本発明の目的は高真空蒸着方法で撥水性被膜を調製するためにさらに適した物質を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【００１１】

そこで、一般式Ｉ：

$C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-Si(R^1R^2R^3)$　　（Ｉ）

（式中R^1は１～３個の炭素原子を有するアルコキシであるか、または

$C_nF_{2n+1}-(CH_2)_m-Si(R^2R^3)-O-$　であり、

R^2，R^3は１～３個の炭素原子を有するアルキルまたはアルコキシであり、

ｎは１～１２であり、およびｍは１～６である）

で表される化合物が高真空下で熱蒸着により光学基体に撥水性コーティングを施すのに理想的に適していることが現在分かってきた。

【００１２】

従って、本発明は高真空下でオルガノシラン化合物で熱蒸着することにより光学基体上に撥水性コーティングを施す方法に関するものであり、これは蒸着が式Ｉの化合物を使って実施されることを特徴としている。

【００１３】

さらに、本発明は光学基体上に撥水性コーティングを施すために式Ｉの化合物を使用することに関するものである。

【００１４】

式Ｉのオルガノシリコン化合物において、１個の基がポリフルオロアルキル基であり、これは１～６個の炭素原子を有するアルキレン基を介してシリコン原子に結びついている１

～１２個の炭素原子を有する末端ペルフルオロアルキル基から成る。シリコン原子に連結されている他の基R^1、R^2、R^3の内、少なくとも１個の基（R^1）は１～３個の炭素原子を有するアルコキシ基である。他の基（R^2とR^3）はそれぞれが１～３個の炭素原子を有するアルキル基またはアルコキシ基とすることができる。基R^1も１個の基が前述のようにポリフルオロアルキル基である場合にシロキシル基とすることができる。シリコン原子に結びついている他の２個の基（R^2とR^3）もまた既に規定したアルキル基またはアルコキシ基としてもよい。式Ｉの代表的な化合物の例としては、下記のものが挙げられる：

トリエトキシ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，７－ウンデカフルオロヘプチル）シラン；

トリエトキシ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）シラン；

トリエトキシ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシル）シラン；

ジエトキシメチル（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，９，９，１０，１０，１０－ヘプタデカフルオロデシル）シラン；

ビス［エトキシメチル（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，８，８，８－トリデカフルオロオクチル）］シリルエーテル。

【００１５】

式Ｉの化合物はそれ自体周知のものであり、その大多数は市販されている。残りのものは周知の調製方法で容易に得られる。

【００１６】

式Ｉの化合物は例外的に安定であり、特に貯蔵の際に安定である。

【００１７】

式Ｉの化合物は３００～５００°Ｃの温度で高真空下で容易に気化し、基体の表面上に析出して薄い被膜を形成することが判明した。この方法では、式Ｉの化合物は分解する傾向はないし、またはどんな分裂生成物も光学基体または高真空蒸着プラントの構成成分、真空ポンプおよびポンプ油を決して侵さないしまたは腐食させない。

【００１８】

光学基体に撥水性被膜を施すための本発明の方法について、光学被膜、特に抗反射被膜または表面硬化用の質を高める被膜を生成するために通常使用されるような高真空蒸着プラントを使用することが可能である。この場合に、式Ｉの化合物は他の蒸着材料の代わりに適当な形および方法で装置に導入される。例えば、抗反射被膜を塗布するために、この場合、基体は既にプラント内にあるので、前の複数の蒸着工程の直後に、式Ｉの化合物を使った蒸着工程を実施できることは好都合である。

【００１９】

質を高める被膜を塗布した後は、真空蒸着の前に、基体の前処理をさらに行う必要はない。

【００２０】

式Ｉの化合物を蒸着装置に導入する場合の特に好都合な形は、該化合物が多孔性の無機酸化物マトリックスに導入されるような形である。従って、高真空下で蒸着により光学基体上に撥水性コーティングを施すためのこの種類の材料は、式Ｉの化合物を含有する多孔性の無機酸化物マトリックスから構成される。多孔性の無機酸化物マトリックスは、好ましくはSiO_2、TiO_2、ZrO_2、ＭｇＯ、Al_2O_3またはその混合物から成る。このような材料は同様に本発明の一部である。これらの材料は、例えば、通常は５μｍから２０μｍまでの範囲の粒径を有する細かく分割された形状を有するマトリックス材料をタブレット化し、次にこれらのタブレットを各材料の通常行われる方法で焼結することにより調製される。

【００２１】

前述の材料に関して、この焼結工程は典型的には、１～１０時間にわたり、９００～１４

００°Ｃの温度で行われる。一次粒子の粒径、濃厚化、および焼結条件によって、得られる多孔性焼結体は４０～６０％の孔隙率を有する。次に、多孔性無機酸化物マトリックスから形成された焼結体には式Ｉの化合物が充填される。これは、式Ｉの化合物が液体の場合は、焼結体に式Ｉの化合物をしみ込ませることにより、または式Ｉの化合物を焼結体に滴下することにより行われるか、あるいは式Ｉの化合物を溶液にして同じ作業を行うことにより行われる。焼結体に予め測定された量の式Ｉの化合物を充填することは好都合である。なぜなら、このようなそれぞれ充填された物体の含有量を定量測定することにより、被覆されるべき光学基体上の被膜の厚さを予め測定することが容易に可能であるからである。

【００２２】

光学基体上に撥水性コーティングを施すには、被覆されるべき基体が従来の種類の高真空蒸着プラントに導入され、式Ｉの化合物と共に充填すれば充分であるが、その形状は該化合物を充填された無機酸化物物品の状態であるのが好ましい。例えば、10^{-3} ミリバールから10^{-5} ミリバールの範囲の安定な最終真空に達すると、式Ｉの化合物は３００～５００°Ｃの温度に加熱されることにより気化される。この工程の最中に、この化合物は光学基体の表面上に析出し、薄い被膜を形成する。被膜の接着性を向上させるために、該基体を５０～３００°Ｃの温度に加熱すると好都合である。得られる被膜の厚さはその工程時間によって決まり、あるいは定量気化の場合には、導入される式Ｉの化合物の量によって決まる。このタイプの撥水性コーティングのために通常確定している被膜の厚さは２ｎｍから２００ｎｍまでの範囲である。

【００２３】

式Ｉの化合物で得られた撥水性コーティングはこれまでこの目的で使用されてきた材料を使って得られた被膜より多数の予測できないほどの利点を有する。該コーティングが典型的な撥水性の挙動を示すという事実に加えて、機械的および化学的影響に対してさらにかなりの耐性を有する。該コーティングは実質的にさらに堅固な接着性を増し、さらに耐久性が高い。拭き取りおよび引っかきに対する耐性、湿った温かい空気や生理食塩水や高温または紫外線照射の作用に対する安定性は、従来技術の材料および方法のコーティングの場合よりも実質的に高度である。

【００２４】

本発明の方法による式Ｉの化合物で得られる撥水性被膜はあらゆる種類の光学基体に適用できる。式Ｉの化合物の使用は、表面の質を高めるためおよび／または反射を減少させるために薄い被膜を予め施してある光学基体に対して特に有利である。

【００２５】

【実施例】

実施例１

粒径１～１０μｍのSiO_2を２０重量％とAl_2O_3を８０重量％含有する混合物および水圧プレスを使って直径１０ｍｍで高さが８ｍｍのタブレットを得る。次に、これらのタブレットを１２００°Ｃで１４時間にわたり焼結した。焼結され、成形された物品は約４０％の孔隙率を有する。

【００２６】

実施例２

実施例１の成形体を１０ｍｌのイソプロパノールに１ｍｌのトリエトキシ（３，３，４，４，５，５，６，６，７，７，７－ウンデカフルオロヘプチル）シランを溶解した溶液に浸し、完全に飽和状態になるよう含浸させる。この溶液から取り出し、その溶剤を蒸発させた後、各タブレットは約２重量％のシラン化合物を含有している。

【００２７】

実施例３

実施例２のタブレットはシート状モリブデンから作られたボートに乗せられて市販の高真空気化ユニットの気化装置（Ａ　７００　Ｑ，　Ｌｅｙｂｏｌｄ）に入れられる。寸法が５×５ｃｍの、被覆されるべき複数のガラス板を前記ユニットの基体キャリアーに固定す

る。次に、このユニットを排気して残留圧力を２×１０$^{-5}$ミリバールにする。基体を約８０°Ｃまで加熱する。前記気化装置を約３５０°Ｃまで加熱する。これらの条件下で、タブレットに含まれる物質が気化し、ガラス板に析出され、被膜を形成する。３０秒後に冷却が行われ、ユニットに通気される。基体上の被膜の厚さは５ｎｍと測定される。得られた被膜は撥水性であり、水滴が落とされても被膜は濡れず、ビーズ玉のように転がり落ちる。

フロントページの続き

(72)発明者　ライナー・ドンブロヴスキー
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０
(72)発明者　マルティン・フリッツ
ドイツ連邦共和国　デー－６４２９３　ダルムシュタット　フランクフルター　シュトラーセ　２５０

審査官　宮澤　尚之

(56)参考文献　特開昭６２－１７８９０３（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０７２０５５（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C23C 14/00-14/58
C23C 16/00-16/56
C09D183/08
G02B　1/10