

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-83220
(P2023-83220A)

(43)公開日 令和5年6月15日(2023.6.15)

(51)国際特許分類

G 0 2 B 1/18 (2015.01)
G 0 2 B 1/10 (2015.01)

F I

G 0 2 B 1/18
G 0 2 B 1/10テーマコード(参考)
2 K 0 0 9

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L (全16頁)

(21)出願番号 特願2022-171695(P2022-171695)
 (22)出願日 令和4年10月26日(2022.10.26)
 (31)優先権主張番号 特願2021-197363(P2021-197363)
 (32)優先日 令和3年12月3日(2021.12.3)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(71)出願人 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
 (74)代理人 100094112
弁理士 岡部 譲
 (74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
 (74)代理人 100106183
弁理士 吉澤 弘司
 (74)代理人 100136799
弁理士 本田 亜希
 (72)発明者 浅見 詠子
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
 (72)発明者 寺本 洋二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透光部材及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】長期にわたって、防曇性を維持し、有機物による汚染が起こりづらい透光部材を提供すること。

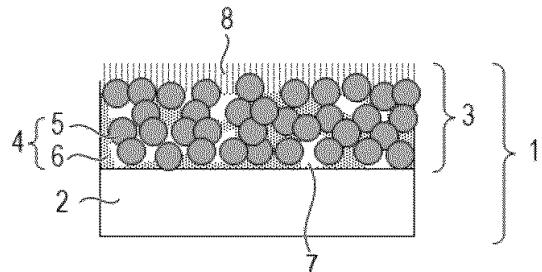
【解決手段】

光性の基材と、該基材の上の機能膜を含む透光部材であって、

該機能膜は複数の酸化ケイ素粒子を含む多孔質層と、前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に設けられたポリマー含有層と、を含み、

該ポリマー含有層は両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含み、該機能膜の最上面から10nmまでの深さにおける該ポリマー含有層に由来する元素とケイ素元素の割合が0.15以上0.40以下であることを維持することを特徴とする透光部材を提供する。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

透光性の基材と、該基材の上の機能膜を含む透光部材であって、
該機能膜は複数の酸化ケイ素粒子を含む多孔質層、前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に設けられたポリマー含有層と、を含み、
該ポリマー含有層は両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含み、
該機能膜の最上面から 10 nmまでの深さにおける該ポリマー含有層に由来する元素とケイ素元素の割合が 0.15 以上 0.40 以下であることを特徴とする透光部材。

【請求項 2】

前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーが、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホリルコリン基の少なくとも一つを有することを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 10

【請求項 3】

前記ポリマー含有層に由来する元素が窒素、リン、硫黄からなる群より選択されるいづれかの元素であることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。

【請求項 4】

前記ポリマー含有層に由来する元素が窒素であることを特徴とする請求項 3 に記載の透光部材。 20

【請求項 5】

前記機能膜の膜厚が、50 nm以上、200 nm以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 20

【請求項 6】

前記機能膜の屈折率が、1.25 以上、1.36 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 20

【請求項 7】

前記透光部材の前記機能膜側の表面における純水の接触角が 30° 以下である請求項 1 に記載の透光部材。

【請求項 8】

前記複数の酸化ケイ素粒は、シリケートによって互いに結着していることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 30

【請求項 9】

(i) 透光性の基材の上に、酸化ケイ素粒子を含む多孔質層を形成する工程、および
(ii) 前記多孔質層の上に両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液の塗膜を形成して、透光部材を得る工程、および
(iii) (ii) で得られた該透光部材を水洗浄する工程
を含むことを特徴とする透光部材の製造方法。

【請求項 10】

工程 (ii) において、前記多孔質層の上に前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液を滴下し、20 秒間以上 1000 rpm 以下でスピンコートすることで前記塗膜を形成することを特徴とする請求項 9 に記載の透光部材の製造方法。 40

【請求項 11】

工程 (ii) において、前記多孔質層と前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液とを接触させることを特徴とし、さらに、前記接触の時間が 20 秒以上 2 分以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の透光部材の製造方法。

【請求項 12】

前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーが、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホリルコリン基の少なくとも一つを有することを特徴とする請求項 9 に記載の透光部材の製造方法。

【請求項 13】

前記親水性ポリマーを含む液は溶媒と親水性ポリマー分子とを含み、前記親水性ポリマ 50

ー分子の濃度が0.3質量%以上10質量%以下であることを特徴とする請求項9に記載の透光部材の製造方法。

【請求項14】

工程(iii)において、(ii)で得られた前記透光部材を、超音波振動を加えた水中に浸漬することを特徴とする請求項9に記載の透光部材の製造方法。

【請求項15】

工程(iii)において、20kHz以上50kHz以下、200W以上500W以下の超音波振動を加えることを特徴とする請求項14に記載の透光部材の製造方法。

【請求項16】

工程(iii)において、水中に浸漬する時間が1回あたり30秒以上1分以下の水洗浄を、3回以上繰り返すことを特徴とする請求項15に記載の透光部材の製造方法。

【請求項17】

工程(i)において、平均粒子径が10nm以上80nm以下の酸化ケイ素粒子と溶媒を含む塗工液を塗布したあと加熱することを特徴とする請求項9に記載の透光部材の製造方法。

【請求項18】

前記酸化ケイ素粒子が中空粒子であることを特徴とする請求項17に記載の透光部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は防曇性と光学性能に優れた透光部材に関する。

【背景技術】

【0002】

降雨下や水中などの水分の多い場面での使用に耐えうるように、監視カメラや水中ドローン、水中カメラなどの撮像機器や水中眼鏡には、表面に種々の機能膜を有する透明な基材が用いられている。

特許文献1は、親水性の膜を形成することで、水滴の防止と防汚性を向上した、ドーム状のカメラカバーを開示する。

特許文献2は、各種ディスプレイなどに添付して使用される反射防止フィルムを開示する。該フィルムにおいては、光透過性の基材フィルムに低屈折率層が形成されている。低屈折率層には、中空シリカ微粒子或いは多孔質シリカ微粒子が含まれており、これにより反射の抑制を実現している。

このようにガラス基材や樹脂基材を用いた透光部材の親水性、防汚性、防曇性、反射の抑制などの機能の向上が試みられている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献1】特開2014-92654号公報

【特許文献2】特開2005-283611号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

透明な基材は、使用環境に起因して水滴が表面に付着することにより、表面が曇る。また、防曇性を施しても、長期で使用する間に有機物に汚染されることで徐々に防曇性が劣化し、基材が曇りやすくなる。特にカメラやディスプレイなどの光学機器においては、基材に生じる曇りは、画像の劣化や視界不良を引き起こすため、曇りの解消の要求は高い。

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

10

20

30

40

50

本発明は透光性の基材と、該基材の上の機能膜を含む透光部材であって、該機能膜は酸化ケイ素粒子を含む多孔質層と、前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に設けられたポリマー含有層と、を含み、

該ポリマー含有層は両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含み、該機能膜の最上面から10nmまでの深さにおける該ポリマー層に由来する元素とケイ素元素の割合が0.15以上0.40以下であることを特徴する透光部材を提供する。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、透明性が高く、防曇性を有し、長期間使用後でも有機物による汚染が起りづらく、さらに、水洗浄を経てもこれらの機能を維持する透光部材の提供を可能とする。

10

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図1】透光部材の一例を説明する模式図。

【発明を実施するための形態】

【0008】

以下、図面を参照して、本発明を実施するための形態を説明する。

本発明は第一の実施形態として、

透光性の基材と、該基材の上の機能膜を含む透光部材であって、

該機能膜は酸化ケイ素粒子を含む多孔質層と前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に設けられたポリマー含有層とを含み、

20

該ポリマー含有層は上側に両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含有しており、

該機能膜の最上面から10nmまでの深さにおける該ポリマー含有層に由来する元素とケイ素元素の割合が0.15以上0.40以下であることを特徴する透光部材を提供する。

【0009】

また、本発明は第二の実施形態として、

(i) 透光性の基材の上に、酸化ケイ素粒子を含む多孔質層を形成する工程、および

(ii) 前記多孔質層の上に両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液の塗膜を形成し、水洗浄前透光部材を得る工程、および

30

(iii) 該水洗浄前透光部材を水洗浄する工程

を含む透光部材の製造方法を提供する。

【0010】

<透光部材>

図1は本実施形態に係る透光部材1の一例である。透光部材1は用途に従いあらゆる形状であり得る。透光部材1の形状の例として、フィルム状、シート状、板状、レンズ状、ドーム状、略半球のドーム状、球状、各種平面または/および曲面から構成される立体形状などを挙げることができ、いずれの形状も凹凸を含んでよい。透光部材1は、形状を保持できる程度の基材2の厚さを有することが好ましく、厚さは、一定でなくてもよい。

40

【0011】

透光部材1は、光の透過率が高い部材である。透光部材1の光の透過率は90.0%以上、さらには、95.0%以上であることが好ましい。さらに、透光部材1は、400nm以上かつ700nm以下の波長域での平均透過率が90.0%以上であること、さらには、95.0%以上であることが好ましい。さらには、400nm以上かつ700nm以下の波長域でのすべての波長における透過率が90.0%以上であり、さらには95.0%以上であることが好ましい。

【0012】

<機能膜>

機能膜3は基材2の少なくとも一つの面の一部または全面に形成される。機能膜3は酸化ケイ素粒子5を含む多孔質層4を含み、また、上側に両性イオン親水基を有する親水性

50

ポリマーを含有するポリマー含有層8を含む。なお、本願明細書中、透光部材1内の構成を示す際に「上側」、「上」などという語を用いるが、基材2に対し、機能膜3が形成される側を上側とし、これは、実際の天地とは無関係であり、また、基材2あるいは透光部材1の形状を限定するものではない。

【0013】

機能膜3は、基材2の、あらゆる面の上に全面にまたは面の一部の上に形成することができ、面は平面、曲面、凹凸を有する面などを含む。例えば、基材2が板状であれば、表裏、直方体であれば、6面のうち1面以上の面の全面または一部の上に、多面体であれば、複数ある面のうち1面以上の面の全面または一部の上に、各種平面または/および曲面から構成される立体形状であれば、それらの平面または/および曲面の1面以上の面の全面または一部に、機能膜を形成することができる。

10

【0014】

透光部材の機能膜側の表面、すなち、機能膜3の純水の接触角(水接触角)は30°以下であることが好ましく、20°以下であることがさらに好ましい。機能膜3の純水の接触角が30°以下であれば、表面に付着した水滴が視認されにくく、微細な水滴によって生じる曇りを抑制でき、優れた防曇効果を有する透光部材を実現することができる。

【0015】

また、機能膜3は上側にポリマー含有層8を含むが、親水性ポリマーの量が少なすぎると、高い親水性が得られにくく、水接触角は高くなり、また、水洗浄をした際に親水性ポリマーが剥離する恐れがある。また、親水性ポリマーの量が多すぎると、機能膜3の屈折率が高くなり、高い反射抑制効果を得られにくくなる。従って、好ましくは機能膜3の最上面から10nmまでの深さにおける、ポリマー含有層に由来する元素とケイ素元素の割合は、0.15以上0.40以下であることが好ましい。なお、ポリマー含有層に由来する元素とは、ポリマー含有層に特異的に含まれる元素が好ましく、両性イオン親水基に含まれる元素が好ましく、具体的には、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホリルコリン基に由来する元素である、窒素、リン、硫黄、からなる群より選択することができる。特には、両性イオン親水基がベタイン基を含む場合は、窒素原子であることが好ましい。また、ポリマー含有層の膜厚は、1nm以上20nm以下であることが好ましく、さらには、3nm以上10nm以下であることが好ましい。なお、ポリマー含有層の膜厚は、所定厚さのエッティングを繰り返しながらX線光電子分光装置で測定する方法を用いて算出することができる。具体的には、1回あたりにエッティングされる厚さを、親水性ポリマー由来の窒素原子が検出されるエッティング回数に乘算した値から算出することができる。

20

【0016】

高い反射抑制効果を得るためにには、機能膜3の厚さは50nm以上、200nm以下が好ましく、80nm以上、150nm以下がより好ましい。また、機能膜3の屈折率は1.25以上1.36以下が好ましく、1.27以上、1.34以下がより好ましい。機能膜3の屈折率が1.25未満だと、機能膜の強度が得られにくく、1.36よりも高いと反射抑制効果を十分に得られない傾向がある。

30

【0017】

<多孔質層>

機能膜3は酸化ケイ素粒子5を含む多孔質層4を含む。多孔質層4はさらに接着材6を含んでもよい。多孔質層4は、酸化ケイ素粒子5によって形成される隙間である空隙7を有している。なお、多孔質層4は、多孔質性であればよく、酸化ケイ素粒子5を、酸化ケイ素粒子以外の無機多孔質、有機多孔質、吸水性ポリマーなどで代替して形成することも可能であるが、多孔質層4は、膜の強度の高さから無機物から構成される無機多孔質が好ましく、無機物としては酸化ケイ素、酸化ジルコニア、酸化チタンが好ましく、さらには酸化ケイ素が最適である。空隙7同士はつながっていてもよいし、機能膜3の最上面(表面)に連通していてもよい。空隙7の体積は平均孔径で定義され、平均孔径は、窒素ガス吸着法による細孔分布測定で得られる。空隙7の平均孔径は50nm以下であることが

40

50

好みしい。孔径が 100 nm を超えると、光の散乱が生じる。空隙 7 の平均孔径が 50 nm 以下であれば、孔径が 100 nm を超える空隙は少なく、光の散乱を生じず、機能膜 3 の、高い透明性を維持することができる。より好みしくは、空隙 7 の平均孔径は 20 nm 以下である。

【 0018 】

結着材 6 は、シリケートなどの無機材料が好適であり、有機高分子である樹脂を実質的に含まないことが好みしい。無機材料（シリカ）である酸化ケイ素粒子 5 同士を互いに無機材料（シリケート）の結着材 6 で結着することで、透明性が高く、高強度の多孔質層 4 を形成することができる。

【 0019 】

酸化ケイ素粒子 5 は、平均粒子径が 10 nm 以上 80 nm 以下であることが好みしく、12 nm 以上 60 nm 以下であることがより好みしい。酸化ケイ素粒子 5 の平均粒子径が 10 nm 未満の場合には、粒子間、粒子内いずれの空隙 7 も小さ過ぎて機能膜 3 の透明性が低くなる。また、平均粒径が 80 nm を超えると、粒子間の空隙 7 の大きさが大きくなるため、大きなボイドが発生しやすく、また粒子の大きさに伴う散乱が発生するため好みしくない。

【 0020 】

ここで酸化ケイ素粒子 5 の平均粒子径とは、平均フェレ径である。平均フェレ径は透過電子顕微鏡像によって観察したものを画像処理によって測定することができる。画像処理方法としては、Image Pro PLUS（メディアサイバネティクス社製）など市販の画像処理ソフトを用いて行うことができる。所定の画像領域において、必要であれば適宜コントラスト調整を行い、粒子測定によって各粒子の平均フェレ径を測定し、平均値を算出することができる。

【 0021 】

多孔質層 4 に含まれる酸化ケイ素粒子 5 には、中実粒子、鎖状粒子、中空粒子などの粒子を含むことができる。

中実粒子の形状は、真円状、橢円状、円盤状、棒状、針状、鎖状、角型のいずれの形状であっても良いし、2つ以上の粒子を混合して使用してもよい。

【 0022 】

鎖状粒子は複数の中実粒子が連結した形状を有している。すなわち、複数鎖状粒子に連通して空隙 7 が存在する。鎖状の粒子は、膜状となってもその鎖状もしくは数珠状の連なりは維持されるため、単一粒子を用いた時に比較して空隙率を上げることができる。1本の鎖状の粒子中に連なる粒子の数は 2 個以上 10 個以下、好みしくは 3 個以上 6 個以下である。連なる粒子の数が 10 個を超えると、大きな空隙 7 が発生し易く、耐摩耗性が低下する。

【 0023 】

中空粒子は、中空部に気体（屈折率 1.0）を含むため、中空粒子を用いることで多孔質層 4 の透明性を高くすることができる。中空部は単孔、多孔のいずれを用いてもよい。中空粒子は、例えば、特開 2001-233611 号公報や、特開 2008-139581 公報などに記載されている方法で作製することが可能である。酸化ケイ素粒子 5 を中空粒子とすることにより、酸化ケイ素粒子 5 が基材 2 表面に対して平行方向に整列されて複数段積み重なって形成され、機能膜 3 の透明性を高くすることが可能となる。

【 0024 】

酸化ケイ素粒子 5 は酸化ケイ素を主成分として含んでいるが、他に酸化アルミニウム、酸化チタニウム、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムなどの金属酸化物を粒子中に含んでいてよい。

酸化ケイ素粒子 5 は、粒子表面にシラノール基が残存することが好みしい。粒子表面のシラノール基によって、粒子間のあるいは粒子と結着材 6 との間の相互作用や反応性が高くなり、機械的強度の高い機能膜を得ることができる。さらに、多孔質層と親水性ポリマーとの相互作用も高くなるため、親水性ポリマーが多孔質層から剥がれにくくなる。

10

20

30

40

50

【0025】

<ポリマー含有層>

ポリマー含有層8は、親水性ポリマーを含有する層である。機能膜3が上側にポリマー含有層8を有することで、機能膜3の表面の水に対する水接触角が低くなり、透光部材1は防曇性を奏する。

【0026】

本発明において、親水性ポリマーは両性イオン親水基を有する親水性ポリマーである。両性イオン親水基は、好ましくは、スルホベタイン基、カルボキシベタイン基、ホスホリコリン基のいずれかである。ポリマー含有層8を構成する親水性ポリマーは、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリイミド系樹脂、ポリアミド系樹脂、エポキシ樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、これらに修飾を加えた物、これらの混合物などを用いることができる。ポリマー含有層は、親水性ポリマーの分子は両性イオン親水基を2つ以上有していてもよい。また、親水性ポリマーの分子はシラノール基を有するものを用いることが望ましい。親水性ポリマーの分子がシラノール基を有すると、ポリマー含有層とする際に、親水性ポリマーのシラノール基が酸化ケイ素粒子5のシラノール基と水素結合や共有結合などの強い相互作用をもつ。その結果、親水性ポリマーは機能膜3から剥がれにくくなる。

【0027】

また、機能膜3は上面にポリマー含有層8がないと、有機物に汚染されやすくなる。特に、ポリマー含有層8がない状態で、素手で多孔質層4の表面を触ると、接触箇所に手に含まれる油脂成分が付着し、付着した油脂成分は多孔質層4中に浸み込む。浸み込んだ油脂成分は、多孔質層内の空隙7内に留まり、機能膜3の水接触角は上昇し、すなわち、親水性は低下し、透明性が低下する。また、多孔質層4中に浸み込んだ油脂成分は除去しづらく、一旦油脂成分が浸み込んでしまうと、機能膜3の親水性や透明性は元に戻すことが難しい。

【0028】

一方、機能膜3が上面にポリマー含有層8を有すると、油脂成分が多孔質層4中に浸み込みづらく、素手で接触したとしても、油脂成分は機能膜の上面に留まる。そして、機能膜3に水を接触させると、親水性ポリマーと油脂成分の界面に水が浸透して油脂成分が浮き上がり、その後、流水で簡単に洗い流すことができ、機能膜3の水接触角や透明性にほとんど影響を与えない。

【0029】

<水洗浄>

本発明における水洗浄とは、1回あたり、20kHz以上50kHz以下、200W以上500W以下の超音波発振器を内側に備えた水槽を用い、透光部材あるいは透光部材の一部を、超音波振動を加えた水中に浸漬し30秒～1分浸漬し、乾燥することを指す。水温は18以上25以下が好ましく、20以上23以下がより好ましい。

【0030】

本発明の透光部材は、親水性ポリマーを含む液の塗膜を形成した水洗浄前透光部材を、水洗浄することによって得られる。これにより、機能膜3中の、多孔質層4との相互作用の弱いポリマーは水により膜から除去され、相互作用の強いポリマーだけが膜中に残る。この相互作用の強いポリマーは、さらに水洗浄を繰り返しても、機能膜3から除去されづらいため、機能膜3の親水性を長期間維持し、透光部材の防曇性を維持し、かつ、有機物による汚染から保護することが可能となる。

【0031】

すなわち、本発明の透光部材の、最上面から10nmまでの深さにおけるポリマー含有層に由来する元素とケイ素元素の割合（親水性ポリマー含有割合）が0.15以上0.40以下であり、さらに好ましくは、0.20以上0.30以下である。そして、さらに、透光部材に対し、水洗浄を経た後においても、透光部材の、最上面から10nmまでの深さにおける親水性ポリマー含有割合が0.15以上0.40以下であり、さらに好ましく

10

20

30

40

50

は、0.20以上0.30以下である。親水性ポリマー含有割合が0.15未満だと、機能膜3は有機物汚染からの保護効果を十分に奏さない。また親水性ポリマー含有割合が0.40より大きいと、機能膜3の屈折率が高くなり、反射抑制効果を十分に奏さない。なお、透光部材の製造工程において、水洗浄は、少なくとも3回以上繰り返すことが好ましく、さらには、3回以上5回以下繰り返すのが好ましい。

【0032】

<基材>

透光部材1の基材2は、加工性に優れ、透明性を有するものであれば特に制限はなく、樹脂、ガラス、あるいはそれらの組合せたものであることが好ましい。樹脂の例として、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート(PBT)などのポリエステル樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、トリアセテートセルロース(TAC)樹脂、シクロオレフィン(COP)樹脂、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)樹脂、アクリルポリビニルアルコール(PVA)樹脂、これらの混合物などが挙げられる。

【0033】

また、樹脂は原料中に粒子を含まないものがより好ましい。原料中に粒子を含まないことで、樹脂中の原料粒子に起因する散乱を低減することができ、透明性の高い視認性に優れた基材2とすることができる。

【0034】

また、ガラスとしては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、酸化ランタン、酸化ガドリニウム、酸化ケイ素、酸化カルシウム、酸化バリウム、酸化ナトリウム、酸化カリウム、酸化ホウ素、酸化アルミニウム、またはこれらの混合物などを含有する無機ガラスを用いることができる。ガラスは研削研磨、モールド成形、フロート成形などで成形されたガラスを用いることができる。

【0035】

基材2の機能膜3との密着性、強度、平坦性などを向上する、あるいは、反射抑制効果や防眩効果などの機能を持たせることを目的とし、基材2の表面を洗浄したり、研磨したり、基材2と機能膜3の間に中間層として接着層、ハードコート層、屈折率調節層などを設けたりすることができる。中間層は基材2からの不純物の拡散を防いだり、機能膜3の反射抑制効果を高めたりする役割を担う。中間層の好適な例として、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウムを含有する高屈折率層や、酸化ケイ素、フッ化マグネシウムを含有する低屈折率層や、酸化アルミニウム、ポリマーなどが挙げられる。中間層は、前述した材料からなる単層でもよいし、複数の種類の層が積層されていても良いが、相対的に屈折率の高い高屈折率層と相対的に屈折率の低い低屈折率層とが交互に積層された層であることが好ましい。高屈折率層としては、屈折率が1.4以上のものが好ましく、低屈折率層としては屈折率が1.4未満のものが好ましい。透光部材1の製造方法は、基材2の上に、機能膜3を形成する塗工液を塗布して塗膜を形成する工程と、塗膜を、乾燥および/または硬化(焼成)して機能膜3を形成する工程を有している。

【0036】

<製造の一例>

本発明の透光部材1の製造の一例を以下に説明する。

機能膜3は、はじめに、酸化ケイ素粒子塗工液を基材2上に塗工し、乾燥および/または硬化を行うことによって多孔質層4を形成し、次に、親水性ポリマー塗工液を多孔質層4の上面に塗工し、乾燥し、ポリマー含有層8を形成し、その後水洗浄することによって作製することができる。

【0037】

なお、塗工する方法としては、グラビアコート、ダイコート、スピンドルコート法、ブレードコート法、ロールコート法、スリットコート法、印刷法やディップコート法などが挙げられる。特に、ドーム形状や球状などの凸面や凹面などの立体的に複雑な形状および薄膜を有する透光部材1を製造する場合、スプレー法や、スピンドルコート法などがあげられる。

10

20

30

40

50

【0038】

また、フィルムやシートといった薄い基材への大面積への塗工については、膜厚の均一性の観点からグラビアコート法が好ましい。さらに好ましくは100nmオーダーの薄膜での成膜が可能なマイクログラビアコートが好ましい。特にロール状の長尺フィルムへの塗工にはRoll to Roll方式のマイクログラビアコートが好ましい。

【0039】

乾燥および／または硬化は、溶媒を除去するための工程で、乾燥および／または硬化の温度は、基材2の耐熱温度に依存するが、20以上200以下が好ましい。乾燥および／または硬化の時間は、基材2に影響を与えず、かつ層内の有機溶媒を蒸発できる程度の時間であればよいが、好ましくは10分以上200時間以下、さらに好ましくは30分以上24時間以下である。

10

【0040】

この製造方法によれば、透明性が高く、水接触角が低く、かつ、有機物に汚染されにくい、透光部材1を製造することができ、透光部材1は水洗浄後にも、その性能を維持することができる。透光部材1の多孔質層4は、酸化ケイ素粒子5の分散液を均一にコーティングすることで、透明性の高い機能膜3を実現することができる。また、酸化ケイ素粒子5同士を結合するのに無機材料から成る結着材6を用いると、樹脂材料からなる結着材6を用いた多孔質層4に比べて透明性を高くすることができる。樹脂材料からなる結着材(バインダー樹脂)は好ましくない。多孔質層4に樹脂が多く含まれると、機能膜3の透明性が下がり反射が生じ、また、塗工液中の有機溶剤が揮発する際に、酸化ケイ素粒子5がバインダー樹脂と結着するため、酸化ケイ素粒子5が凝集しやすくなる。なお、塗工液の有機溶剤は塗膜の上面側の方が早く揮発するので、乾燥が早く進む塗膜上面の酸化ケイ素粒子5の凹凸形成は抑制できても、塗膜下面側の酸化ケイ素粒子5は配列が悪化しうる。そのため、バインダー樹脂を用いると、反射抑制効果や透明性をより向上させることが難しい。

20

【0041】

親水性ポリマー塗工液を多孔質層4の上面に塗工する際、多孔質層4内に含まれる酸化ケイ素粒子5との間に強い相互作用ができる親水性ポリマー分子の割合を高める目的で、塗工液の流動性が大きい状態で多孔質層4の上面に長時間接触させておくことが好ましい。多孔質層4と親水性ポリマー塗工液の接触の時間は20秒以上2分以下が好ましく、30秒以上1分以下がより好ましい。20秒未満だと、ポリマー含有層8は長期使用後に除去されて透光部材1は有機物汚染されやすくなる。また、2分よりも長いと、塗工液の乾燥が進み、液膜を維持するのが難しくなる。親水性ポリマー塗工液を多孔質層4の上面に接触する時間を上記のとおり満たしていれば、塗工の方法は、限定されず、スピンドルあるいは浸漬方法により、親水性ポリマー塗工液を塗工することができる。

30

【0042】

例えば、スピンドルで親水性ポリマー塗工液を塗工する場合には、多孔質層4が形成された基材2を多孔質層4を上面にむけてセットしたあと、親水性ポリマー塗工液を多孔質層4上に適宜滴下して表面全体に親水性ポリマー塗工液の液膜を作り、その液膜を維持したまま20秒間以上1000rpm以下の低速で回転することが好ましい。その後、基材2を1000rpm以上の高速で回転し液切りしてポリマー含有層を形成することができる。

40

【0043】

また、親水性ポリマー塗工液は水、アルコール類などの親水性ポリマー分子が溶解する溶媒で希釈するが、親水性ポリマー分子の濃度が0.3質量%以上10質量%以下であることが望ましい。塗工時の酸化ケイ素粒子5との相互作用ができる親水性ポリマー分子の割合を高めるため、濃度は0.3質量%以上であることが好ましく、0.5質量%であることがより好ましい。さらに、濃度が濃いと成膜ムラによる外観の悪化が発生してしまうために、濃度は10質量%以下であることが好ましく、3質量%以下であることがさらに好ましい。

50

【実施例】

【0044】

以下、本発明にかかる透光部材の具体的な製造方法を説明する。

(1) 酸化ケイ素粒子塗工液Aの調製

中空酸化ケイ素粒子の2-プロパノール(以下IPAと略す場合がある)分散液(日揮触媒化成株式会社製スルーリア1110、平均粒子径約50nm、シェル厚約10nm、固体分濃度20.5質量%)580gに、1-エトキシ-2-プロパノール(以下1E2Pと略す場合がある)を加えながらIPAを加熱留去した。固体分濃度19.5質量%となるまでIPAを留去して、中空酸化ケイ素粒子の1E2P溶媒置換液(中空酸化ケイ素粒子液)610gを調製した。

10

【0045】

別の容器で、ケイ酸エチル4.17gとエタノール2.30gからなる溶液に、予め希釈しておいた硝酸水(濃度3.7質量%)1.7gとエタノール2.30gからなる溶液をゆっくり加えた。15時間室温で攪拌した後、計り取った反応溶液2.00gに2-エチル-1-ブタノール36.33gで希釈を行い、シリカゾル(固体分濃度0.6質量%)を調製した。

【0046】

固体分濃度が3.9質量%になるように、中空酸化ケイ素粒子の1E2P溶媒置換液を乳酸エチルで希釈した。

中空酸化ケイ素粒子:シリカゾル成分の比が100/12となるように、シリカゾルを添加した。さらに、室温で2時間混合攪拌することで中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液Aを得た。

20

【0047】

(2) 酸化ケイ素粒子塗工液Bの調製

鎖状酸化ケイ素粒子のIPA分散液(日産化学工業株式会社製IPA-ST-UP、平均粒子径12nm・固体分濃度15質量%)50.00gに1E2P142.50gを加えた。その後、ロータリーエバポレーターでIPAを除去することで濃縮し、鎖状酸化ケイ素粒子液(固体分濃度5.0質量%)を調製した。

別の容器に、ケイ酸エチル12.48gにエタノール13.82gと硝酸水溶液(濃度3%)を加え、室温で10時間攪拌し、シリカゾル(固体分濃度11.5質量%)を調製した。

30

鎖状酸化ケイ素粒子液50.00gを1E2P65.67gで希釈した後にシリカゾル3.26gを加えて室温で10分間攪拌した。その後、50で1時間攪拌し酸化ケイ素粒子塗工液Bを調製した。

【0048】

(3) 酸化ケイ素粒子塗工液Cの調製

中空酸化ケイ素粒子の1E2P溶媒置換液に添加するシリカゾルの量を中空酸化ケイ素粒子:シリカゾル成分の比が100/3にした以外は酸化ケイ素粒子塗工液Aと同様に調製をすることで、中空酸化ケイ素粒子を含む塗工液Cを得た。

40

【0049】

(4) 親水性ポリマー塗工液Aの調製

スルホベタイン基を有したアクリルポリマーの水溶液(大阪有機化学工業株式会社製LAMBIC-771W、固体分濃度10質量%)5gを95gの純水で希釈し、室温で10分間攪拌し親水性ポリマー塗工液Aを得た。

【0050】

(5) 親水性ポリマー塗工液Bの調製

スルホベタイン基を有したアクリルポリマーの水溶液(大阪有機化学工業株式会社製LAMBIC-771W、固体分濃度10質量%)30gを70gの純水で希釈し、室温で10分間攪拌し親水性ポリマー塗工液Bを得た。

50

【0051】

(6) 親水性ポリマー塗工液Cの調製

スルホベタイン基を有したアクリルポリマーの水溶液（大阪有機化学工業株式会社製 L A M B I C - 771W、固体分濃度10質量%）2.5gを97.5gの純水で希釈し、室温で10分間攪拌し親水性ポリマー塗工液Cを得た。

【0052】

(7) 親水性ポリマー塗工液Dの調製

カルボキシベタイン基を有したポリマー（N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体）のエタノール溶液（大阪有機化学工業株式会社製 R A M レジン、固体分濃度30質量%）1.66gを98.34gの1-メトキシ-2-プロパンノール（関東化学製 特級）で希釈し、室温で10分間攪拌し親水性ポリマー塗工液Dを得た。

【0053】

(8) 親水性ポリマー塗工液Eの調製

スルホベタイン基を有したアクリルポリマーの水溶液（大阪有機化学工業株式会社製 L A M B I C - 771W、固体分濃度10質量%）1.25gを97.5gの純水で希釈し、室温で10分間攪拌し親水性ポリマー塗工液Eを得た。

【0054】

[実施例1]

酸化ケイ素粒子塗工液Aを30mm、基材である厚さ1mmの平板ガラス基板（S-B S L 7、n d = 1.52、オハラ製）に適量滴下し、3200rpmで20秒スピンドルした後、140の熱風循環オーブンで30分焼成することで多孔質層4を形成した。次に、多孔質層4の上に親水性ポリマー塗工液Aを適量滴下し、500rpmで30秒回転させたあと、続けて3500rpmに回転数を変更して20秒回転させた。その後、80の熱風循環オーブンで30分焼成した。

次に、この基板を、超音波発振器から超音波が36kHz、280Wで出力されている20の水槽中に30秒浸漬して洗浄を行った後、60に設定した温風で乾燥した。以上によって、実施例1の透光部材を得た。

【0055】

<屈折率、膜厚の測定>

機能膜3の屈折率の評価は以下のように行った。分光エリプソメーター（V A S E、ジエー・エー・ウーラム・ジャパン製）を用い、波長380nmから800nmの光における測定結果を得、これを解析することにより屈折率および膜厚を求めた。屈折率は波長50nmにおける屈折率を用いた。

【0056】

<親水性ポリマーの割合>

透光部材の表面から10nmの親水性ポリマーの割合は以下のような手順で測定を実施し、その結果から算出をした。

X線光電子分光装置（アルバック・ファイ株式会社製 Quantera II）を用い、加速電圧100VのArイオンビームで2mm×2mm角の領域を30秒間エッティングしながら分析を20回繰り返し、ケイ素と窒素の検出強度を測定した。ケイ素は、酸化ケイ素粒子由来、窒素は親水性ポリマーの両性イオン親水基に含まれるスルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホリルコリン基中の窒素元素由来として測定を行った。20回エッティング後の表面からの溝の深さを測定したところ約100nmの深さであることが確認され、1回のエッティング工程で5nmの深さにエッティングされることが分かった。最初の2回のケイ素、窒素の検出強度の平均値を表面（最上面）から10nmまでの深さにおける元素濃度とし、窒素/ケイ素の元素濃度の値を親水性ポリマーの割合とした。

【0057】

<水接触角の評価>

全自動接触角計（協和界面科学株式会社製 DM-701）を用い、23 50%RHで純水2μlの液滴を接触した時の接触角（水接触角）を測定した。尚、水接触角は以下

の基準で評価した。

良：20°以下

可：20°より大きく、30°以下

不可：30°より大きい

【0058】

<透光部材を透明カバーとして使用した時の視認性の評価>

透光部材をカバーとして機能膜が外側になるように設置した評価用カメラを、80°の温水槽の上に設置したときの視認性の評価を行った。

画像評価の観点としては、機能膜を形成していない基材と比較して、カメラ画像の劣化の有無を評価した。尚、画像の評価は以下の基準で評価した。

A：機能膜3を形成していない基材と比較して、大きく画像が向上している。

B：機能膜3を形成していない基材と比較して、多少視画像が向上している。

C：機能膜3を形成していない基材と比較して、視認性に大きな違いがない。

【0059】

<高温高湿試験とその後の視認性評価>

作製した透光部材を、恒温恒湿試験機（エスペック株式会社 PL-2KP）にて、温度60°、90%の環境に1000時間保持した。この試験は、10年間の使用に相当すると考えられる。試験後の透光部材の水接触角を測定し、また、視認性を評価した。

【0060】

<有機物汚染評価>

上記の高温高湿試験後の透光部材上の機能膜の表面に、親油性のn-ヘキサデカンを数滴滴下したあと、1000rpmで20秒スピンドルコートしてn-ヘキサデカンを機能膜の表面全体に塗工した。そのまま、室温で10分間静置したあと、30秒間流水で水洗いをした。その後、80°のオーブンで表面の水滴が見えなくなるまで乾燥させたあと、オーブンから取り出し、室温まで冷却した。冷却後の透光部材の水接触角を測定し、また、視認性を評価した。

この有機物汚染評価を高温高湿試験後に行うことにより、10年使用した後の透光部材が、有機物による汚染がしやすいかどうかを確認することができると考えられる。

【0061】

[実施例2]

親水性ポリマー塗工液Aの代わりに親水性ポリマー塗工液Bを使用した以外は実施例1と同様の処理を実施した。

【0062】

[実施例3]

酸化ケイ素粒子塗工液Aの代わりに酸化ケイ素粒子塗工液Bを使用した以外は実施例1と同様の処理を実施した。

【0063】

[実施例4]

酸化ケイ素粒子塗工液Aの代わりに酸化ケイ素粒子塗工液Cを使用した以外は実施例1と同様の処理を実施した。

【0064】

[実施例5]

親水性ポリマー塗工液Aの代わりに親水性ポリマー塗工液Dを使用した以外は実施例1と同様の処理を実施した。

【0065】

[比較例1]

酸化ケイ素粒子塗工液Aの代わりに酸化ケイ素粒子塗工液Cを使用し、親水性ポリマー塗工液Aの代わりに親水性ポリマー塗工液Eを使用した以外は実施例1と同様の処理を実施した。

【0066】

10

20

30

40

50

[比較例2]

親水性ポリマー塗工液の塗工をせずに、それ以外は実施例1と同様の処理を実施した。

【0067】

【表1】

表1

	酸化ケイ素粒子塗工液 (粒子の種類)	親水ポリマー 塗工液 (親水基の種類)	屈折率	膜厚 (nm)	水洗浄後			高温高湿試験後			有機物汚染評価後			
					親水ポリマー 割合 (N/Si)	純水 浸漬	視認性	親水ポリマー 割合 (N/Si)	純水 浸漬	視認性	親水ポリマー 割合 (N/Si)	純水 浸漬	視認性	
実施例1	A (中空粒子)	A (スルホベタイン基)	1.28	110	0.22 (10°)	A	0.20 (10°)	A	0.20 (10°)	A	0.20 (12°)	A	0.20 (12°)	A
実施例2	A (中空粒子)	B (スルホベタイン基)	1.32	112	0.36 (8°)	A	0.36 (8°)	A	0.36 (8°)	A	0.36 (9°)	A	0.36 (9°)	A
実施例3	B(鎖状粒子)	A (スルホベタイン基)	1.28	110	0.20 (18°)	A	0.19 (18°)	A	0.18 (18°)	A	0.18 (25°)	B	0.18 (25°)	B
実施例4	C (中空粒子)	A (スルホベタイン基)	1.25	108	0.16 (22°)	A	0.16 (22°)	A	0.15 (22°)	A	0.15 (25°)	B	0.15 (25°)	B
実施例5	A (中空粒子)	D (カルボベタイン基)	1.28	110	0.20 (15°)	A	0.18 (23°)	A	0.18 (23°)	A	0.18 (28°)	B	0.18 (28°)	B
比較例1	C (中空粒子)	E (スルホベタイン基)	1.24	106	0.05 (25°)	C	0.05 (25°)	C	0.05 (25°)	C	0.05 (47°)	C	0.05 (47°)	C
比較例2	A (中空粒子)	-	1.23	105	0 (25°)	C	0 (25°)	C	0 (25°)	C	0 (55°)	C	0 (55°)	C

10

20

【0068】

結果を表1に示す。実施例1から5の透光部材は各種用途において良好に用いられる機能を有することが確認できた。

【0069】

[水洗浄を繰り返した際の親水性ポリマーの割合の評価]

上記実施例と同様に、平板ガラス基板上に、酸化ケイ素粒子塗工液Aをスピンドルコートした後、焼成することで多孔質層を形成し、さらに、親水性ポリマー塗工液Aを滴下し、500 rpmで30秒回転させたあと、続けて3500 rpmに回転数を変更して20秒回転させて塗布し、その後、80の熱風循環オーブンで30分焼成することで、両性イオン親水基を有するポリマー含有層を形成した。ポリマー含有層形成の後、水洗浄を行う前(水洗浄前)の表面から10 nmの親水性ポリマーの割合を、上記の親水性ポリマーの割合に従って求めた。また、上記の方法にしたがって、多孔質層、ポリマー含有層の膜厚を測定した。

【0070】

次に、この基板を、超音波発振器から超音波が36 kHz、280 Wで出力されている20の水槽中に30秒浸漬した後60に設定した温風で乾燥し(水洗浄1)、親水性ポリマーの割合を求めた。またこの時、機能性膜と多孔質層の膜厚を測定し、そこから、ポリマー含有層の膜厚を求めた。水洗浄をさらに、2回繰り返し(水洗浄2、3)それぞれの洗浄の後に、同様に、親水性ポリマーの割合と、ポリマー含有層の膜厚を求めた。結果を表2に示す。

【0071】

【表2】

表2

	水洗浄前	水洗浄1	水洗浄2	水洗浄3
ポリマー含有層膜厚(nm)	4.68	2.64	2.53	2.21
親水性ポリマーの割合(N/Si)	1	0.35	0.35	0.33

30

40

【0072】

50

本実施形態の開示は以下の構成及び方法を含む。

(構成 1)

透光性の基材と、該基材の上の機能膜を含む透光部材であつて、

該機能膜は複数の酸化ケイ素粒子を含む多孔質層と、前記多孔質層の前記基材とは反対側の面に設けられたポリマー含有層と、を含み、

該ポリマー含有層は両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含み、

該機能膜の最上面から 10 nmまでの深さにおける該ポリマー含有層に由来する元素とケイ素元素の割合が 0.15 以上 0.40 以下であることを特徴とする透光部材。

(構成 2)

前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーが、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホリルコリン基の少なくとも一つを有することを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 10

(構成 3)

前記ポリマー含有層に由来する元素が窒素、リン、硫黄からなる群より選択されるいづれかの元素であることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。

(構成 4)

前記ポリマー含有層に由来する元素が窒素であることを特徴とする請求項 3 に記載の透光部材。

(構成 5)

前記機能膜の膜厚が、50 nm以上、200 nm以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 20

(構成 6)

前記機能膜の屈折率が、1.25 以上、1.36 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。

(構成 7)

前記透光部材の前記機能膜側の表面における純水の接触角が 30° 以下である請求項 1 に記載の透光部材。

(構成 8)

前記複数の酸化ケイ素粒は、シリケートによって互いに結着していることを特徴とする請求項 1 に記載の透光部材。 30

(方法 1)

(i) 透光性の基材の上に、酸化ケイ素粒子を含む多孔質層を形成する工程、および

(ii) 前記多孔質層の上に両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液の塗膜を形成して、透光部材を得る工程、および

(iii) (ii) で得られた該透光部材を水洗浄する工程を含むことを特徴とする透光部材の製造方法。

(方法 2)

工程 (ii) において、前記多孔質層の上に前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液を滴下し、20 秒間以上 1000 rpm 以下でスピンコートすることで前記塗膜を形成することを特徴とする方法 1 に記載の透光部材の製造方法。

(方法 3)

工程 (ii) において、前記多孔質層と前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーを含む液とを接触させることを特徴とし、さらに、前記接触の時間が 20 秒以上 2 分以下であることを特徴とする方法 1 又は 2 に記載の透光部材の製造方法。

(方法 4)

前記両性イオン親水基を有する親水性ポリマーが、スルホベタイン基、カルボベタイン基、ホスホリルコリン基の少なくとも一つを有することを特徴とする方法 1 から 3 のいづれかに記載の透光部材の製造方法。

(方法 5)

前記親水性ポリマーを含む液は溶媒と親水性ポリマー分子とを含み、前記親水性ポリマ 50

—分子の濃度が0.3質量%以上10質量%以下であることを特徴とする方法1から4のいずれかに記載の透光部材の製造方法。

(方法6)

工程(iii)において、(ii)で得られた前記透光部材を、超音波振動を加えた水中に浸漬することを特徴とする方法1から6のいずれかに記載の透光部材の製造方法。

(方法7)

工程(iii)において、20kHz以上50kHz以下、200W以上500W以下の超音波振動を加えることを特徴とする方法6に記載の透光部材の製造方法。

(方法8)

工程(iii)において、水中に浸漬する時間が1回あたり30秒以上1分以下の水洗浄を、3回以上繰り返すことを特徴とする方法6又は7に記載の透光部材の製造方法。

(方法9)

工程(i)において、平均粒子径が10nm以上80nm以下の酸化ケイ素粒子と溶媒を含む塗工液を塗布したあと加熱することを特徴とする方法1から8のいずれかに記載の透光部材の製造方法。

(方法10)

前記酸化ケイ素粒子が中空粒子であることを特徴とする方法9に記載の透光部材の製造方法。

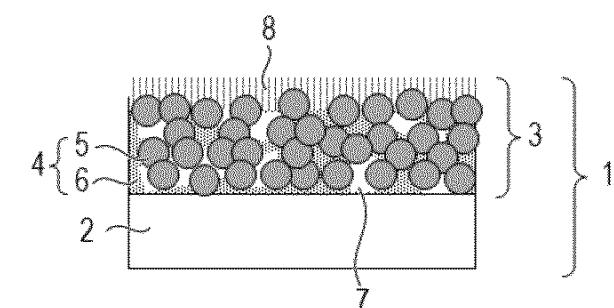
【符号の説明】

【0073】

- 1 透光部材
- 2 基材
- 3 機能膜
- 4 多孔質層
- 5 酸化ケイ素粒子
- 6 結着材
- 7 空隙
- 8 ポリマー含有層

【図面】

【図1】



20

30

40

50

フロントページの続き

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

(72)発明者 山本 修平

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

(72)発明者 大内 駿

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

F ターム(参考) 2K009 BB02 CC09 CC21 DD02 DD06 EE02 EE05