(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年7月2日(02.07.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/137990 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/24 (2006.01)
B05D 3/10 (2006.01)
B05D 5/00 (2006.01)
B05D 7/24 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01)
B32B 15/082 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
C03C 17/42 (2006.01)
C08L 83/04 (2006.01)
C09K 3/18 (2006.01)
C23C 14/06 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2019/050402

(22) 国際出願日： 2019年12月23日(23.12.2019)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2018-242750 2018年12月26日(26.12.2018) JP

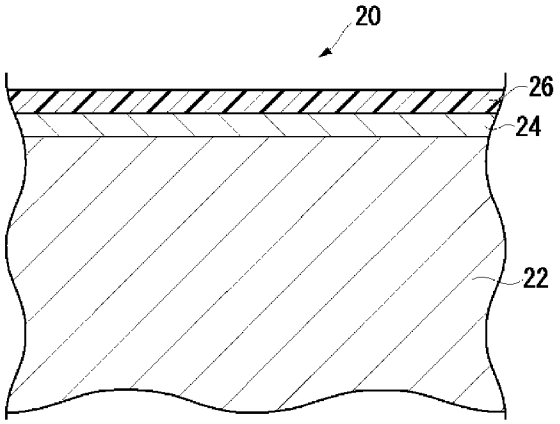
(71) 出願人: ＡＧＣ株式会社 (**AGC INC.**) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 岩橋 万江美 (**IWAHASHI Maemi**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 周 荏霖 (**ZHOU Lilin**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 小平 広和 (**KODAIRA Hirokazu**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 石関 健二 (**ISHIZEKI Kenji**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP). 小林 大介 (**KOBAYASHI Daisuke**); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目５番１号 ＡＧＣ株式会社内 Tokyo (JP).

(54) **Title:** VAPOR DEPOSITION MATERIAL, METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE HAVING UNDERLAYER THEREON, AND METHOD FOR MANUFACTURING SUBSTRATE HAVING WATER-REPELLENT AND OIL-REPELLENT LAYER THEREON

(54) 発明の名称： 蒸着材料、下地層付き基材の製造方法、撥水撥油層付き基材の製造方法

[図2]



(57) **Abstract:** Provided is a vapor deposition material that makes it possible to form an underlayer capable of uniformly forming a water-repellent and oil-repellent layer comprising a condensate of a fluorine-containing compound having a reactive silyl group, and that makes it possible to suppress variation in the underlayer composition among samples when a plurality of substrates having an underlayer thereon are prepared. The present invention provides a vapor deposition material that is composed of particles containing an oxide containing: silicon; and at least one element I selected from the group consisting of group 1 elements, group 2 elements, group 13 elements, group 15 elements, and transition metal elements in the periodic table. The mass ratio of particles having a particle size of 0.5-22.4 mm is 90 mass% or more with respect to the total mass of all particles.

WO 2020/137990 A1

[続葉有]

(74) 代理人: 特許業務法人Ｔ．Ｓ．パートナーズ，外(T.S. PARTNERS et al.)；〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目８番地１　ＰＭＯ神田司町３階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一　国際調査報告（条約第21条(3)）

(57) 要約：反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を均一に形成することができる下地層を形成でき、複数枚の下地層付き基材を作製した際にサンプル間における下地層の組成のバラツキが抑制される、蒸着材料を提供する。 ケイ素と、周期表の第１族元素、第２族元素、第１３族元素、第１５族元素、および、遷移金属元素からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素Ｉと、を含む酸化物を含む粒子から構成され、粒径０．５～２２．４ｍｍの粒子の質量割合が、全粒子合計質量に対して、９０質量％以上である、蒸着材料。

明　細　書

発明の名称 ：

蒸着材料、下地層付き基材の製造方法、撥水撥油層付き基材の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、蒸着材料、下地層付き基材の製造方法、撥水撥油層付き基材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 基材の表面に撥水撥油性、指紋汚れ除去性、潤滑性（指で触った際の滑らかさ）等を付与するために、反応性シリル基を有する含フッ素化合物を用いた表面処理によって、基材の表面に含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成することが知られている。

[0003] また、基材と撥水撥油層との間の接着性等を改善するために、これらの間に下地層を設けることがある。特許文献１の段落［０２０４］、特許文献２の段落［００７６］には、基材と撥水撥油層との間に酸化ケイ素からなる下地層を設けることが記載されている。これらの下地層は、蒸着によって形成されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１４－２１８６３９号公報

特許文献2：特開２０１２－７２２７２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方で、下地層を形成するための蒸着材料の種類によっては、下地層上に反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成しようとすると、下地層上に撥水撥油層が均一に形成されない場合があった。撥水撥油層が均一に形成されないとは、下地層上に撥水撥油層が形成されない欠陥領域が生じる場合、撥水撥油層中に異物が観察される場合、下地層

中に異物が観察される場合等を意味する。

また、蒸着材料を用いて下地層を形成する際には、真空蒸着装置内に複数の基材を配置して、複数枚のサンプルを作製する場合がある。このように複数枚のサンプルを作製するに際して、得られるサンプル間において下地層の組成のバラツキが生じる場合があった。下地層の組成のバラツキがあると、サンプル間において撥水撥油層の形成のしやすさの違いが生じ、性能差が生じるおそれがある。

[0006] そこで、本発明は、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を均一に形成することができる下地層を形成でき、複数枚の下地層付き基材を作製した際にサンプル間における下地層の組成のバラツキが抑制される、蒸着材料を提供することを課題とする。

また、本発明は、下地層付き基材の製造方法、撥水撥油層付き基材の製造方法を提供することも課題とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、以下の構成により上記課題を解決できることを見出した。

[0008] ［１］ ケイ素と、周期表の第１族元素、第２族元素、第１３族元素、第１５族元素、および、遷移金属元素からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、を含む酸化物を含む粒子から構成され、

粒径０．５～２２．４ｍｍの前記粒子の質量割合が、全粒子合計質量に対して、９０質量％以上である、蒸着材料。

[0009] ［２］ 蒸着材料を構成する前記粒子の体積基準の粒度分布において、累積粒子数１０％の時の粒径をＤ１０、累積粒子数９０％の時の粒径をＤ９０と規定したとき、前記Ｄ１０に対する、前記Ｄ９０の比（Ｄ９０／Ｄ１０）が、６以下である、［１］に記載の蒸着材料。

［３］ 含水率が２．０質量％未満である、［１］または［２］に記載の蒸着材料。

［４］ 焼結体または溶融体である、［１］～［３］のいずれかに記載の蒸

着材料。

［５］　前記［１］～［４］のいずれかに記載の蒸着材料を用いた蒸着によって、基材上に、前記ケイ素と前記元素とを含む酸化物を含む下地層を形成する、下地層付き基材の製造方法。

[0010] ［６］　前記［１］～［４］のいずれかに記載の蒸着材料を用いた蒸着によって、基材上に、前記ケイ素と前記元素とを含む酸化物を含む下地層を形成し、

次いで、前記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き基材の製造方法。

［７］　前記含フッ素化合物をドライコーティング方法またはウェットコーティング方法で前記下地層上に塗布して縮合させる、［６］に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

［８］　前記反応性シリル基が下式（２）で表される基である、［６］または［７］に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

$-Si(R)_nL_{3-n}$　　・・・（２）

ただし、Ｒは１価の炭化水素基、Ｌは加水分解性基または水酸基、ｎは０～２の整数である。

［９］　前記含フッ素化合物が、反応性シリル基を２個以上有する含フッ素化合物である、［６］～［８］のいずれかに記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

［１０］　前記含フッ素化合物が、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物である、［６］～［９］のいずれかに記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

［１１］　前記ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖が、オキシペルフルオロアルキレン基を主とするポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖である、［１０］に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からな

る撥水撥油層を均一に形成することができる下地層を形成でき、複数の下地層付き基材を作製した際にサンプル間における下地層の組成のバラツキが抑制される、蒸着材料を提供できる。

また、本発明によれば、下地層付き基材の製造方法、撥水撥油層付き基材の製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明の方法により得られる下地層付き基材の一例を示す断面図である。

[図2]本発明の方法により得られる撥水撥油層付き基材の一例を示す断面図である

発明を実施するための形態

[0013] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

[0014] 本明細書において、式（１）で表される単位を「単位（１）」と記す。他の式で表される単位も同様に記す。式（２）で表される基を「基（２）」と記す。他の式で表される基も同様に記す。式（３）で表される化合物を「化合物（３）」と記す。他の式で表される化合物も同様に記す。

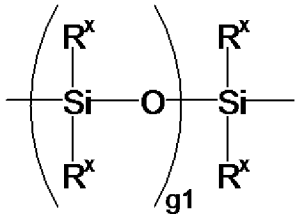
本明細書において、「アルキレン基がＡ基を有していてもよい」という場合、アルキレン基は、アルキレン基中の炭素－炭素原子間にＡ基を有していてもよいし、アルキレン基－Ａ基－のように末端にＡ基を有していてもよい。

[0015] 本発明における用語の意味は以下の通りである。

「２価のオルガノポリシロキサン残基」とは、下式で表される基である。下式における$R^{\times}$は、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、または、フェニル基である。また、ｇ１は、１以上の整数であり、１～９の整数が好ましく、１～４の整数が特に好ましい。

[0016]

[化1]



[0017] 「シルフェニレン骨格基」とは、－Ｓｉ（Ｒｙ）$_2$ＰｈＳｉ（Ｒｙ）$_2$－（ただし、Ｐｈはフェニレン基であり、Ｒｙは１価の有機基である。）で表される基である。Ｒｙとしては、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）が好ましい。

「ジアルキルシリレン基」は、－Ｓｉ（Ｒｚ）$_2$－（ただし、Ｒｚはアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）である。）で表される基である。

化合物の「数平均分子量」は、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{19}Ｆ－ＮＭＲによって、末端基を基準にしてオキシフルオロアルキレン基の数（平均値）を求めることによって算出される。

[0018] 蒸着材料中の各元素の含有量は、特に断りのない限り、湿式分析によって測定した値である。湿式分析で与えられる各元素の含有量は質量パーセント濃度（質量％）である。周期表の第１族元素の測定には原子吸光法、それ以外の元素の測定には誘導結合プラズマ（ＩＣＰ）発光分光分析法またはＩＣＰ質量分析法を用い、検量線（マトリックスマッチング）法により定量する。なお、湿式分析によって得られた各元素の質量％と各元素の原子量（ｇ／ｍｏｌ）から、各元素同士のモル濃度の比を求めることができる。

図１～図２における寸法比は、説明の便宜上、実際のものとは異なったものである。

[0019] ［蒸着材料］

本発明の蒸着材料は、ケイ素と、周期表の第１族元素、第２族元素、第１３族元素、第１５族元素、および、遷移金属元素からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素（以下、「元素Ｉ」と記す。）と、を含む酸化物を含む粒子から構成され、粒径０．５～２２．４ｍｍの粒子の質量割合が、全粒子

質量に対して、９０質量％以上である。

本発明において、蒸着材料とは、蒸着に使用する材料を意味する。本発明の蒸着材料は、後述する撥水撥油層付き基材における下地層の形成に好適に使用される。

[0020] 本発明者らは、まず、下地層上に撥水撥油層が均一に形成されない理由として、下地層の形成状態が寄与していることを知見している。より具体的には、蒸着材料を用いた蒸着により下地層を形成する際に、蒸着材料の塊が基材上に付与されて下地層の一部を形成し、この領域において撥水撥油層が形成しづらくなっていることを知見している。さらに、このような蒸着材料の塊が蒸着時に生じる理由として、蒸着材料中の粒子の分布状態が関連していることを知見している。より具体的には、粒径０．５ｍｍ未満の粒子は蒸着時に塊として飛散しやすく、このような粒径の小さい粒子の割合を減らすことにより、所望の効果が得られることを知見している。

また、下地層の組成のバラツキは、粒径２２．４ｍｍ超の粒子の割合が多く、かつ、蒸着材料に酸素以外の２種以上の元素が含まれる場合により生じやすいことを知見している。より具体的には、まず、ハースに蒸着材料を充填する際に、蒸着材料の粒径が大きいと、充填された蒸着材料によって形成される表面に凹凸が生じやすい。そして、蒸着材料の酸素以外の２種以上の元素が含まれると、蒸着時に元素によって蒸発のしやすさが異なる。上記凹凸および元素の蒸発のしやすさの違いによって、真空蒸着装置内の基材の配置位置に応じて、元素の付着しやすさが異なり、結果としてサンプル間における下地層の組成のバラツキに繋がることを知見している。そこで、所定の粒径の粒子の質量割合を増やすことにより、粒径２２．４ｍｍ超の粒子の割合を減らし、上記課題を解決している。

[0021] 蒸着材料は、後述する所定の酸化物を含む粒子から構成されている。つまり、蒸着材料は、所定の粒子が複数集合して構成されている。

蒸着材料において、粒径０．５～２２．４ｍｍの粒子の質量割合は、全粒子合計質量に対して、９０質量％以上であり、下地層上に反応性シリル基を

有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層（以後、単に「撥水撥油層」ともいう。）をより均一に形成できる点、または、サンプル間での下地層の組成のバラツキがより抑制される点から、９５質量％以上が好ましい。上限は、１００質量％が挙げられる。

なお、上記粒子の粒径とは、各粒子それぞれの大きさに該当し、長径を意味する。

粒子の粒径の測定方法としては、以下の通りである。

ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１規格の試験用ふるい－金属製網ふるいの公称目開き５００μｍ（０．５ｍｍ）と２２．４ｍｍを用いて、粒子全数をふるった後に各粒度分布の質量を測定し、全質量に対する各粒径の質量の割合を算出する。

[0022] 蒸着材料を構成する粒子の体積基準の粒度分布において、累積粒子数１０％の時の粒径をＤ１０、累積粒子数９０％の時の粒径をＤ９０と規定したとき、Ｄ１０に対する、Ｄ９０の比（Ｄ９０／Ｄ１０）は、６．０以下が好ましく、５．０以下が特に好ましい。上記比が上記範囲内であれば、粒子の作製時の粒子間の組成ばらつきが小さくなる知見がある。

上記比は、２．０以上が好ましい。

上記粒度分布は、以下の方法によって測定される。

ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１規格の試験用ふるい－金属製網ふるいの公称目開き３００μｍ、５００μｍ、１．０ｍｍ、４．７５ｍｍ、９．５ｍｍ、２２．４ｍｍを用いて粒子全数をふるった後に各粒度分布の質量を測定し、粒度分布曲線を作成してＤ９０／Ｄ１０を算出する。

[0023] 上記粒径および粒度分布の調整方法としては、蒸着材料を製造する際の製造条件を調整する方法、所定の大きさの目の篩にかける方法が挙げられる。

より具体的には、たとえば、後述する焼結体の大きさの調整方法を一例として以下に述べる。まず、焼結体を得る方法としては、例えば、ケイ素を含む粉体と、元素Ｉの粉体と、水と、を混合した混合物を乾燥させた後、乾燥後の混合物またはこれをプレス成形した成形体を焼成して、焼結体を得る方

法が挙げられる。この方法において、上記混合の際の撹拌速度および撹拌時間を調整することにより、最終的に得られる焼結体の大きさを調整できる。

[0024] 蒸着材料の含水率は、下地層上に撥水撥油層を欠陥なくより均一に形成できる点から、２．０質量％未満が好ましく、１．５質量％以下がより好ましく、１．０質量％以下が特に好ましい。

蒸着材料の含水率の下限値としては、１０質量ｐｐｍ以上が挙げられ、下地層に対する撥水撥油層の密着性がより優れる点から、５０質量ｐｐｍ以上が好ましく、１００質量ｐｐｍ以上がより好ましく、２００質量ｐｐｍ以上が特に好ましい。

蒸着材料の含水率の測定方法は、以下の通りである。

蒸着材料を３００℃の環境に置いて、出てくる水蒸気の量をカールフィッシャー法（電量滴定法）で定量する。

[0025] 蒸着材料の含水率の調整方法としては、後述する蒸着材料の製造方法時における加熱条件（たとえば、加熱温度）を調整する方法、蒸着材料を所定の温度および湿度の環境下にて静置する方法が挙げられる。

[0026] 周期表の第１族元素（以下、「第１族元素」ともいう。）とは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウムおよびセシウムを意味し、下地層上に撥水撥油層を欠陥なくより均一に形成できる点、または、サンプル間での下地層の組成のバラツキがより抑制される点から、リチウム、ナトリウム、カリウムが好ましく、ナトリウム、カリウムが特に好ましい。第１族元素は、１種のみが含まれていても２種以上が含まれていてもよい。

周期表の第２族元素（以下、「第２族元素」ともいう。）とは、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムを意味し、下地層上に撥水撥油層を欠陥なくより均一に形成できる点、または、サンプル間での下地層の組成のバラツキがより抑制される点から、マグネシウム、カルシウム、バリウムが好ましく、マグネシウム、カルシウムが特に好ましい。第２族元素は、１種のみが含まれていても２種以上が含まれていてもよい。

周期表の第１３族元素（以下、「第１３族元素」ともいう。）とは、ホウ素、アルミニウム、ガリウムおよびインジウムを意味し、下地層上に撥水撥油層を欠陥なくより均一に形成できる点、または、サンプル間での下地層の組成のバラツキがより抑制される点から、ホウ素、アルミニウム、ガリウムが好ましく、ホウ素、アルミニウムが特に好ましい。第１３族元素は、１種のみが含まれていても２種以上が含まれていてもよい。

周期表の第１５族元素（以下、「第１５族元素」ともいう。）とは、窒素、リン、ヒ素、アンチモンおよびビスマスを意味し、下地層上に撥水撥油層を欠陥なくより均一に形成できる点、または、サンプル間での下地層の組成のバラツキがより抑制される点から、リン、アンチモン、ビスマスが好ましく、リン、ビスマスが特に好ましい。第１５族元素は、１種のみが含まれていても２種以上が含まれていてもよい。

遷移金属元素とは、周期表の第３族元素から第１１族元素の間に存在する元素を意味する。

[0027] 蒸着材料に含まれる酸化物は、上記元素（ケイ素、元素Ｉ）単独の酸化物の混合物（たとえば、酸化ケイ素と、元素Ｉの酸化物との混合物）であってもよいし、上記元素を２種以上含む複合酸化物であってもよいし、上記元素単独の酸化物と複合酸化物との混合物であってもよい。

[0028] 蒸着材料中の酸化物の含有量は、蒸着材料の全質量に対して、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、８０質量％以上が好ましく、９５質量％以上がより好ましく、１００質量％（蒸着材の全てが酸化物であること）が特に好ましい。

蒸着材料中の酸素の含有量は、蒸着材料中の全元素に対する酸素のモル濃度（モル％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、４０～７０モル％が好ましく、５０～７０モル％がより好ましく、６０～７０モル％が特に好ましい。蒸着材料中の酸素の含有量は、蒸着材料を十分に粉砕し、ペレット化したものについて、ＸＰＳ分析などによって測定される。

[0029] 蒸着材料中のケイ素の含有量は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対する

ケイ素のモル濃度（モル％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、１０～９９．８モル％が好ましく、１５～９９．８モル％がより好ましく、２０～９９．７モル％が特に好ましい。

蒸着材料中のケイ素の含有量は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対するケイ素の質量パーセント濃度（質量％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、１０～９９．９質量％が好ましく、２０～９９．９質量％がより好ましく、３０～９９．８質量％が特に好ましい。

[0030] 蒸着材料中のケイ素のモル濃度に対する、元素Ｉの合計モル濃度の比は、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、０．００３～９．０が好ましく、０．００３～２．０がより好ましく、０．００３～０．５が特に好ましい。

蒸着材料中の元素Ｉの含有量が上記範囲であれば、蒸着法によって基材の表面に下地層を安定して形成でき、蒸着材料の飛散による欠点が下地層中に生じにくい。その結果、下地層と撥水撥油層との接着性に優れ、撥水撥油層の耐摩耗性に優れるので好ましい。

[0031] 蒸着材料中の元素Ｉの含有量の合計は、酸化物基準の質量％表示で、蒸着材料全質量に対して、０．５質量％以上が好ましく、１質量％以上が特に好ましい。元素Ｉの含有量が上記範囲であれば、蒸着法によって基材の表面に下地層を安定して形成でき、蒸着材料の飛散による欠点が下地層中に生じにくい。その結果、下地層と撥水撥油層との接着性に優れ、撥水撥油層の耐摩耗性に優れるので好ましい。上限は、９５質量％が挙げられる。

[0032] 蒸着材料中の元素Ｉの含有量の合計は、蒸着材料中の酸素を除く全元素に対する元素Ｉの合計質量パーセント濃度（質量％）として、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、０．００１～９０質量％が好ましく、０．００１～８０質量％がより好ましく、０．００１～７０質量％が特に好ましい。

蒸着材料中の元素Ｉの含有量が上記範囲であれば、下地層においてＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合が充分に形成され、下地層の機械特性が充分に確保され、撥水撥油層の耐摩耗性に優れるので好ましい。

[0033] 蒸着材料は、元素Ｉとして、上記した元素を１種含んでいてもよく、２種以上含んでいてもよい。２種以上含む場合、２種以上の元素の合計含有量が上記範囲を満たす。

[0034] 蒸着材料の形態の具体例としては、粉体、溶融体、焼結体、造粒体、破砕体が挙げられ、含水率の調整がしやすい点から、焼結体および溶融体が好ましい。

ここで、焼結体とは、蒸着材料の粉体を焼成して得られた固形物を意味し、必要に応じて、蒸着材料の粉体の代わりに、粉体をプレス形成して成形体を用いてもよい。溶融体とは、蒸着材料の粉体を高温で溶融させた後、冷却固化させて得られた固形物を意味する。造粒体とは、蒸着材料の粉体と液状媒体（たとえば、水、有機溶媒）とを混錬して粒子を得た後、粒子を乾燥させて得られた固形物を意味する。

[0035] 蒸着材料は、たとえば、以下の方法で製造できる。

・ケイ素の酸化物の粉体と、元素Ｉの酸化物の粉体とを混合して、蒸着材料の粉体を得る方法。

・上記蒸着材料の粉体および水を混錬して粒子を得た後、粒子を乾燥させて、蒸着材料の造粒体を得る方法。

造粒時の収率を上げるために、また造粒体中の元素分布を均一化させるために、原料の酸化ケイ素粉体の直径は０．１μｍ～１００μｍが好ましい。１００μｍ以上の酸化ケイ素粉体を原料とする場合、粉砕してから使用することが好ましい。造粒体の強度を上げるために、また焼結体を得る際の焼成時の固着を避けるために、乾燥温度は６０℃以上が好ましい。一方、水分を完全に除去するために減圧状態（絶対圧力が５０ｋＰａ以下）での乾燥が好ましい。

・ケイ素を含む粉体（たとえば、ケイ素の酸化物からなる粉体、珪砂、シリカゲル）と、元素Ｉの粉体（たとえば、元素Ｉの酸化物の粉体）と、水と、を混合した混合物を乾燥させた後、乾燥後の混合物、この混合物をプレス成形した成形体、または前記造粒体を焼成して、焼結体を得る方法。

焼成後の焼結体の吸湿性を下げるために、焼成温度は９００℃以上が好ましく、１０００℃以上がより好ましい。焼結体運搬時、搬送容器（包装袋）の破損を防ぎ、容器由来の汚染を防ぐために、突起部が無い粒子が好ましく、球状粒子がより好ましい。突起部を除去するために突起部除去プロセスの追加が好ましい。

・ケイ素を含む粉体（たとえば、ケイ素の酸化物からなる粉体、珪砂、シリカゲル）と、元素Ｉの粉体（たとえば、元素Ｉの酸化物の粉体）と、を高温で溶融させた後、溶融物を冷却固化して、溶融体を得る方法。

[0036] 上述した方法における製造条件は、蒸着材料中の含水率が上述した範囲となるように適宜調整される。

たとえば、焼結体を得る方法において、焼成する際の焼成温度としては、３００℃以上が好ましく、５００℃以上が特に好ましい。焼成温度の上限としては、２０００℃以下が挙げられる。

[0037] ［下地層付き基材の製造方法］

本発明の下地層付き基材の製造方法は、本発明の蒸着材料を用いた蒸着法によって、基材上に、ケイ素と元素Ｉとを含む酸化物を含む下地層を形成する方法である。

[0038] 蒸着材料を用いた蒸着法の具体例としては、真空蒸着法が挙げられる。真空蒸着法は、蒸着材料を真空槽内で蒸発させ、基材の表面に付着させる方法である。

蒸着時の温度（たとえば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置するボートの温度）は、１００～３０００℃が好ましく、５００～３０００℃が特に好ましい。

蒸着時の圧力（たとえば、真空蒸着装置を用いる際には、蒸着材料を設置する槽内の圧力）は、１Ｐａ以下が好ましく、０．１Ｐａ以下が特に好ましい。

蒸着材料を用いて下地層を形成する場合、１つの蒸着材料を用いてもよいし、異なる元素を含む２つ以上の蒸着材料を用いてもよい。

[0039] 蒸着材料の蒸発方法の具体例としては、高融点金属製抵抗加熱用ボート上で蒸着材料を溶融し、蒸発させる抵抗加熱法、電子ビームを蒸着材料に照射し、蒸着材料を直接加熱して表面を溶融し、蒸発させる電子銃法が挙げられる。蒸着材料の蒸発方法としては、局所的に加熱できるため高融点物質も蒸発できる点、電子ビームが当たっていないところは低温であるため容器との反応や不純物の混入のおそれがない点から、電子銃法が好ましい。

蒸着時に、蒸着されることが望ましくない領域や部分（たとえば基材の裏面等）の汚染を防止するために、当該蒸着されることが望ましくない領域や部分を保護フィルムでカバーする方法が挙げられる。

蒸着後、膜質向上の観点から加湿処理の追加が好ましい。加湿処理時の温度は２５～１６０℃が好ましい、相対湿度は４０％以上が好ましい、処理時間は１時間以上が好ましい。

[0040] 図１は、本発明の方法により製造される下地層付き基材の一例を模式的に示す断面図である。下地層付き基材１０は、基材１２と、基材１２の一方の表面に形成された下地層１４と、を有する。

図１の例では、基材１２と下地層１４とが接しているが、これに限定されず、下地層付き基材は、基材１２と下地層１４との間に、図示しない他の層を有していてもよい。

図１の例では、基材１２の一方の表面の全体に下地層１４が形成されているが、これに限定されず、基材１２の一部の領域のみに下地層１４が形成されていてもよい。

図１の例では、基材１２の一方の面のみに、下地層１４が形成されているが、これに限定されず、基材１２の両面に下地層１４が形成されていてもよい。

[0041] （基材）

基材としては、撥水撥油性の付与ができるので、撥水撥油性の付与が求められている基材が特に好ましい。基材の材料の具体例としては、金属、樹脂、ガラス、サファイア、セラミック、石、および、これらの複合材料が挙げ

られる。ガラスは化学強化されていてもよい。

基材としては、タッチパネル用基材、ディスプレイ用基材が好ましく、タッチパネル用基材が特に好ましい。タッチパネル用基材は、透光性を有するのが好ましい。「透光性を有する」とは、ＪＩＳ　Ｒ３１０６：１９９８（ＩＳＯ　９０５０：１９９０）に準じた垂直入射型可視光透過率が２５％以上であるのを意味する。タッチパネル用基材の材料としては、ガラスおよび透明樹脂が好ましい。

また、基材としては、下記の例が挙げられる。建材、装飾建材、インテリア用品、輸送機器（たとえば、自動車）、看板・掲示板、飲用器・食器、水槽、観賞用器具（たとえば、額、箱）、実験器具、家具、アート・スポーツ・ゲームに使用する、ガラス製品または樹脂製品。携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器における外装部分（表示部を除く）に使用する、ガラス製品または樹脂製品。

基材の形状は、板状、フィルム状でもよい。

[0042] 基材は、一方の表面または両面が、コロナ放電処理、プラズマ処理、プラズマグラフト重合処理等の表面処理が施された基材であってもよい。表面処理が施された表面は、基材と下地層の接着性がより優れ、その結果、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる。そのため、基材の下地層と接する側の表面に表面処理を施すことが好ましい。

[0043] （下地層）

下地層は、ケイ素と元素Ｉとを少なくとも含む酸化物を含む。

下地層に含まれる酸化物は、元素Ｉとして、上記した元素を１種のみ含んでいても、２種以上含んでいてもよい。

[0044] 下地層に含まれる酸化物は、上記元素（ケイ素と元素Ｉ）単独の酸化物の混合物（たとえば、酸化ケイ素と、元素Ｉの酸化物と、の混合物）であってもよいし、上記元素を含む複合酸化物であってもよいし、上記元素単独の酸化物と複合酸化物との混合物であってもよい。

[0045] 下地層は、含まれる成分が均一に分布する層（以下、「均質層」ともいう

。）であっても、含まれる成分が不均一に分布する層（以下、「不均質層」ともいう。）であってもよい。不均質層の具体例としては、層中で成分の濃度勾配（層が形成する面の水平方向または垂直方向）が生じている場合（グラデーション構造）、連続的に存在する成分中に不連続的に他の成分が存在している場合（海島構造）が挙げられる。

下地層は、単層であっても複層であってもよいが、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる点から、単層が好ましい。

[0046] 下地層の厚みは、１～１００ｎｍが好ましく、１～５０ｎｍがより好ましく、２～２０ｎｍが特に好ましい。下地層の厚みが上記下限値以上であれば、下地層による撥水撥油層の接着性がより向上して、撥水撥油層の耐摩耗性がより優れる。下地層の厚みが上記上限値以下であれば、下地層自体の耐摩耗性が優れる。

下地層の厚みは、透過電子顕微鏡（ＴＥＭ）による下地層の断面観察によって測定される。

[0047] ［撥水撥油層付き基材の製造方法］

本発明の撥水撥油層付き基材の製造方法は、本発明の下地付き基材の製造方法に記載したように、本発明の蒸着材料を用いた蒸着法によって、基材上に、ケイ素と元素Ｉとを含む酸化物を含む下地層を形成し、次いで、下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成する方法が挙げられる。

[0048] 撥水撥油層は、含フッ素化合物または含フッ素化合物と液状媒体とを含む組成物（以下、「組成物」ともいう。）を用いて、ドライコーティングおよびウェットコーティングのいずれの製造方法でも形成できる。

組成物に含まれる液状媒体の具体例としては、水、有機溶媒が挙げられる。有機溶媒の具体例としては、フッ素系有機溶媒および非フッ素系有機溶媒が挙げられる。有機溶媒は、１種単独で用いても２種以上を併用してもよい。

[0049] フッ素系有機溶媒の具体例としては、フッ素化アルカン、フッ素化芳香族

化合物、フルオロアルキルエーテル、フッ素化アルキルアミン、フルオロアルコールが挙げられる。

フッ素化アルカンは、炭素数４～８の化合物が好ましく、たとえば、$C_6F_{13}H$（ＡＣ－２０００：製品名、ＡＧＣ社製）、$C_6F_{13}C_2H_5$（ＡＣ－６０００：製品名、ＡＧＣ社製）、$C_2F_5CHFCHFCF_3$（バートレル：製品名、デュポン社製）が挙げられる。

フッ素化芳香族化合物の具体例としては、ヘキサフルオロベンゼン、トリフルオロメチルベンゼン、ペルフルオロトルエン、１，３－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼン、１，４－ビス（トリフルオロメチル）ベンゼンが挙げられる。

フルオロアルキルエーテルは、炭素数４～１２の化合物が好ましく、たとえば、$CF_3CH_2OCF_2CF_2H$（ＡＥ－３０００：製品名、ＡＧＣ社製）、$C_4F_9OCH_3$（ノベック－７１００：製品名、３Ｍ社製）、$C_4F_9OC_2H_5$（ノベック－７２００：製品名、３Ｍ社製）、$C_2F_5CF(OCH_3)C_3F_7$（ノベック－７３００：製品名、３Ｍ社製）が挙げられる。

フッ素化アルキルアミンの具体例としては、ペルフルオロトリプロピルアミン、ペルフルオロトリブチルアミンが挙げられる。

フルオロアルコールの具体例としては、２，２，３，３－テトラフルオロプロパノール、２，２，２－トリフルオロエタノール、ヘキサフルオロイソプロパノールが挙げられる。

[0050] 非フッ素系有機溶媒としては、水素原子および炭素原子のみからなる化合物、および、水素原子、炭素原子および酸素原子のみからなる化合物が好ましく、具体的には、炭化水素系有機溶媒、ケトン系有機溶媒、エーテル系有機溶媒、エステル系有機溶媒、アルコール系有機溶媒が挙げられる。

炭化水素系有機溶媒の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサンが挙げられる。

ケトン系有機溶媒の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンが挙げられる。

エーテル系有機溶媒の具体例としては、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラエチレングリコールジメチルエーテルが挙げられる。

エステル系有機溶媒の具体例としては、酢酸エチル、酢酸ブチルが挙げられる。

アルコール系有機溶媒の具体例としては、イソプロピルアルコール、エタノール、ｎ－ブタノールが挙げられる。

[0051] 組成物中の含フッ素化合物の含有量は、組成物の全質量に対して、０．０１～５０．００質量％が好ましく、１．０～３０．００質量％が特に好ましい。

組成物中の液状媒体の含有量は、組成物の全質量に対して、５０．００～９９．９９質量％が好ましく、７０．００～９９．００質量％が特に好ましい。

[0052] 撥水撥油層は、たとえば、以下の方法で製造できる。

・含フッ素化合物を用いたドライコーティング法によって下地層の表面を処理して、下地層の表面に撥水撥油層を形成する方法。

・ウェットコーティング法によって組成物を下地層の表面に塗布し、乾燥させて、下地層の表面に撥水撥油層を形成する方法。

[0053] ドライコーティング法の具体例としては、真空蒸着法、ＣＶＤ法、スパッタリング法が挙げられる。これらの中でも、含フッ素化合物の分解を抑える点、および、装置の簡便さの点から、真空蒸着法が好ましい。真空蒸着時には、鉄や鋼等の金属多孔体に含フッ素化合物を担持させた、または組成物を含浸させ乾燥させた、ペレット状物質を使用してもよい。

[0054] ウェットコーティング法の具体例としては、スピンコート法、ワイプコート法、スプレーコート法、スキージーコート法、ディップコート法、ダイコート法、インクジェット法、フローコート法、ロールコート法、キャスト法、ラングミュア・ブロジェット法、グラビアコート法が挙げられる。

[0055] 撥水撥油層の耐摩耗性を向上させるために、必要に応じて、反応性シリル基を有する含フッ素化合物と下地層との反応を促進するための操作を行って

もよい。該操作としては、加熱、加湿、光照射等が挙げられる。たとえば、水分を有する大気中で撥水撥油層が形成された下地層付き基材を加熱して、反応性シリル基のシラノール基への加水分解反応、シラノール基の縮合反応によるシロキサン結合の生成、下地層の表面のシラノール基と含フッ素化合物のシラノール基との縮合反応等の反応を促進できる。

表面処理後、撥水撥油層中の化合物であって他の化合物や酸化ケイ素層と化学結合していない化合物は、必要に応じて除去してもよい。具体的な方法としては、たとえば、撥水撥油層に溶媒をかけ流す方法、溶媒をしみ込ませた布でふき取る方法、撥水撥油層表面を酸洗浄する方法等が挙げられる。

[0056] 図２は、本発明の方法により製造される撥水撥油層付き基材の一例を模式的に示す断面図である。撥水撥油層付き基材２０は、基材２２と、基材２２の一方の表面に形成された下地層２４と、下地層２４の表面に形成された撥水撥油層２６と、を有する。

また、図２の例では、下地層２４の表面の全体に撥水撥油層２６が形成されているが、これに限定されず、下地層２４の一部の領域のみに撥水撥油層２６が形成されていてもよい。

図２の例では、基材２２の一方の面のみに、下地層２４および撥水撥油層２６が形成されているが、これに限定されず、基材２２の両面に下地層２４および撥水撥油層２６が形成されていてもよい。

[0057] （撥水撥油層）

撥水撥油層は、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる。

反応性シリル基とは、加水分解性シリル基およびシラノール基（Ｓｉ－ＯＨ）を意味する。加水分解性シリル基の具体例としては、後述の式（２）で表される基のＬが加水分解性基である基が挙げられる。

加水分解性シリル基は、加水分解反応によりＳｉ－ＯＨで表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で脱水縮合反応してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を形成する。また、シラノール基は、下地層に含まれる

酸化物に由来するシラノール基と脱水縮合反応してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を形成できる。すなわち、反応性シリル基の少なくとも一部が加水分解性シリル基である場合、撥水撥油層は、含フッ素化合物の反応性シリル基が加水分解反応および脱水縮合反応した縮合物を含む。反応性シリル基のすべてがシラノール基である場合は、撥水撥油層は、含フッ素化合物のシラノール基が脱水縮合反応した縮合物を含む。含フッ素化合物が有する反応性シリル基としては、その少なくとも一部が加水分解性シリル基であることが好ましい。

[0058] 撥水撥油層の厚みは、１～１００ｎｍが好ましく、１～５０ｎｍが特に好ましい。撥水撥油層の厚みが下限値以上であれば、撥水撥油層による効果が充分に得られる。撥水撥油層の厚みが上記上限値以下であれば、利用効率が高い。

撥水撥油層の厚みは、薄膜解析用Ｘ線回折計を用いて、Ｘ線反射率法（ＸＲＲ）によって反射Ｘ線の干渉パターンを得て、この干渉パターンの振動周期から算出できる。

[0059] ＜反応性シリル基を有する含フッ素化合物＞

反応性シリル基を有する含フッ素化合物は、撥水撥油層の撥水撥油性が優れる点から、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物が好ましい。

[0060] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、式（１）で表される単位を複数含む。

（ＯＸ） ・・・（１）

[0061] Ｘは、１個以上のフッ素原子を有するフルオロアルキレン基である。

フルオロアルキレン基の炭素数は、撥水撥油層の耐候性および耐食性がより優れる点から、２～６が好ましく、２～４が特に好ましい。

フルオロアルキレン基は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよいが、本発明の効果がより優れる点から、直鎖状が好ましい。

フルオロアルキレン基におけるフッ素原子の数としては、撥水撥油層の耐食性がより優れる点から、炭素原子の数の１～２倍が好ましく、１．７～２

倍が特に好ましい。

フルオロアルキレン基は、フルオロアルキレン基中のすべての水素原子がフッ素原子に置換された基（ペルフルオロアルキレン基）であってもよい。

[0062] 単位（１）の具体例としては、－ＯＣＨＦ－、－ＯＣＦ$_2$ＣＨＦ－、－ＯＣＨＦＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨＦ－、－ＯＣＨＦＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＯＣＨ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ（ＣＦ$_3$）ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－、－ＯＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$ＣＦ$_2$－が挙げられる。

[0063] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖中に含まれる単位（１）の繰り返し数ｍは２以上であり、２～２００の整数がより好ましく、５～１５０の整数がさらに好ましく、５～１００の整数が特に好ましく、１０～５０の整数が最も好ましい。

ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、２種以上の単位（１）を含んでいてもよい。２種以上の単位（１）としては、たとえば、炭素数の異なる２種以上の単位（１）、炭素数が同じであっても側鎖の有無や側鎖の種類が異なる２種以上の単位（１）、炭素数が同じであってもフッ素原子の数が異なる２種以上の単位（１）が挙げられる。

２種以上の（ＯＸ）の結合順序は限定されず、ランダム、交互、ブロックに配置されてもよい。

ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖は、指紋汚れ除去性の優れた膜とするために、オキシペルフルオロアルキレン基である単位（１）を主とするポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖であることが好ましい。（ＯＸ）$_m$で表されるポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖において、単位（１）の全数ｍ個

に対するオキシペルフルオロアルキレン基である単位（１）の数の割合は、５０～１００％であることが好ましく、８０～１００％であることがより好ましく、９０～１００％が特に好ましい。

ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖としては、ポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖、および、片末端または両末端に水素原子を有するオキシフルオロアルキレン単位をそれぞれ１個または２個有するポリ（オキシペルフルオロアルキレン）鎖がより好ましい。

[0064] ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖が有する（ＯＸ）$_m$としては、（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）$_{m11}$（ＯＣ$_2$Ｈ$_{mb}$Ｆ$_{(4-mb)}$）$_{m12}$（ＯＣ$_3$Ｈ$_{mc}$Ｆ$_{(6-mc)}$）$_{m13}$（ＯＣ$_4$Ｈ$_{md}$Ｆ$_{(8-md)}$）$_{m14}$（ＯＣ$_5$Ｈ$_{me}$Ｆ$_{(10-me)}$）$_{m15}$（ＯＣ$_6$Ｈ$_{mf}$Ｆ$_{(12-mf)}$）$_{m16}$が好ましい。

ｍａは０または１であり、ｍｂは０～３の整数であり、ｍｃは０～５の整数であり、ｍｄは０～７の整数であり、ｍｅは０～９の整数であり、ｍｆは０～１１の整数である。

ｍ１１、ｍ１２、ｍ１３、ｍ１４、ｍ１５およびｍ１６は、それぞれ独立に、０以上の整数であり、１００以下が好ましい。

ｍ１１＋ｍ１２＋ｍ１３＋ｍ１４＋ｍ１５＋ｍ１６は２以上の整数であり、２～２００の整数がより好ましく、５～１５０の整数がより好ましく、５～１００の整数がさらに好ましく、１０～５０の整数が特に好ましい。

なかでも、ｍ１２は２以上の整数が好ましく、２～２００の整数が特に好ましい。

また、Ｃ$_3$Ｈ$_{mc}$Ｆ$_{(6-mc)}$、Ｃ$_4$Ｈ$_{md}$Ｆ$_{(8-md)}$、Ｃ$_5$Ｈ$_{me}$Ｆ$_{(10-me)}$およびＣ$_6$Ｈ$_{mf}$Ｆ$_{(12-mf)}$は、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよく、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から直鎖状が好ましい。

[0065] なお、上記式は単位の種類とその数を表すものであり、単位の配列を表すものではない。すなわち、ｍ１１～ｍ１６は単位の数を表すものであり、たとえば、（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）$_{m11}$は、（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）単位がｍ１１個連続したブロックを表すものではない。同様に、（ＯＣＨ$_{ma}$Ｆ$_{(2-ma)}$）

～（$OC_6H_{mf}F_{(12-mf)}$）の記載順は、その記載順にそれらが配列していることを表すものではない。

上記式において、ｍ１１～ｍ１６の２以上が０でない場合（すなわち、（ＯＸ）$_m$が２種以上の単位から構成されている場合）、異なる単位の配列は、ランダム配列、交互配列、ブロック配列およびそれら配列の組合せのいずれであってもよい。

さらに、上記各単位も、また、その単位が２以上含まれている場合、それらの単位は異なっていてもよい。たとえば、ｍ１１が２以上の場合、複数の（$OCH_{ma}F_{(2-ma)}$）は同一であっても異なっていてもよい。

[0066] 反応性シリル基としては、式（２）で表される基が好ましい。

$-Si(R)_nL_{3-n}$ ・・・（２）

[0067] 含フッ素エーテル化合物が有する基（２）の数は、１個以上であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点で、２個以上が好ましく、２～１０個がより好ましく、２～５個がさらに好ましく、２または３個が特に好ましい。

基（２）が１分子中に複数ある場合、複数ある基（２）は、同じであっても異なっていてもよい。原料の入手容易性や含フッ素エーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。

[0068] Ｒは、１価の炭化水素基であり、１価の飽和炭化水素基が好ましい。Ｒの炭素数は、１～６が好ましく、１～３がより好ましく、１～２が特に好ましい。

[0069] Ｌは、加水分解性基または水酸基である。

加水分解性基は、加水分解反応により水酸基となる基である。すなわち、Ｓｉ－Ｌで表される加水分解性を有するシリル基は、加水分解反応によりＳｉ－ＯＨで表されるシラノール基となる。シラノール基は、さらにシラノール基間で反応してＳｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を形成する。また、シラノール基は、下地層に含まれる酸化物に由来するシラノール基と脱水縮合反応して、Ｓｉ－Ｏ－Ｓｉ結合を形成できる。

[0070] 加水分解性基の具体例としては、アルコキシ基、アリールオキシ基、ハロ

ゲン原子、アシル基、アシルオキシ基、イソシアナート基（－ＮＣＯ）が挙げられる。アルコキシ基としては、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましい。アリールオキシ基としては、炭素数３～１０のアリールオキシ基が好ましい。ただしアリールオキシ基のアリール基としては、ヘテロアリール基を含む。ハロゲン原子としては、塩素原子が好ましい。アシル基としては、炭素数１～６のアシル基が好ましい。アシルオキシ基としては、炭素数１～６のアシルオキシ基が好ましい。

Ｌとしては、含フッ素エーテル化合物の製造がより容易である点から、炭素数１～４のアルコキシ基およびハロゲン原子が好ましい。Ｌとしては、塗布時のアウトガスが少なく、含フッ素エーテル化合物の保存安定性がより優れる点から、炭素数１～４のアルコキシ基が好ましく、含フッ素エーテル化合物の長期の保存安定性が必要な場合にはエトキシ基が特に好ましく、塗布後の反応時間を短時間とする場合にはメトキシ基が特に好ましい。

[0071] ｎは、０～２の整数である。

ｎは、０または１が好ましく、０が特に好ましい。Ｌが複数存在することによって、撥水撥油層の密着性がより強固になる。

ｎが１以下である場合、１分子中に存在する複数のＬは同じであっても異なっていてもよい。原料の入手容易性や含フッ素エーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。ｎが２である場合、１分子中に存在する複数のＲは同じであっても異なっていてもよい。原料の入手容易性や含フッ素エーテル化合物の製造容易性の点からは、互いに同じであることが好ましい。

[0072] 含フッ素エーテル化合物としては、撥水撥油層の撥水撥油性および耐摩擦性により優れる点で、式（３）で表される化合物が好ましい。

$$[A-(OX)_m-O-]_jZ[-Si(R)_nL_{3-n}]_g \quad \cdots (3)$$

[0073] Ａは、ペルフルオロアルキル基または－Ｑ［－Ｓｉ（Ｒ）$_n$Ｌ$_{3-n}$］$_k$である。

ペルフルオロアルキル基中の炭素数は、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れ

る点から、１～２０が好ましく、１～１０がより好ましく、１～６がさらに好ましく、１～３が特に好ましい。

ペルフルオロアルキル基は、直鎖状であってもよく、分岐鎖状であってもよい。

ただし、Ａが－Ｑ［－Ｓｉ（Ｒ）$_{n}$Ｌ$_{3-n}$］$_{k}$である場合、ｊは１である。

[0074] ペルフルオロアルキル基としては、ＣＦ$_{3}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ（ＣＦ$_{3}$）－等が挙げられる。

ペルフルオロアルキル基としては、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、ＣＦ$_{3}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$－、ＣＦ$_{3}$ＣＦ$_{2}$ＣＦ$_{2}$－が好ましい。

[0075] Ｑは、（ｋ＋１）価の連結基である。後述するように、ｋは１～１０の整数である。よって、Ｑとしては、２～１１価の連結基が挙げられる。

Ｑとしては、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、２～８価のオルガノポリシロキサン残基、および、基（ｇ２－１）～基（ｇ２－９）および基（ｇ３－１）～基（ｇ３－９）が挙げられる。

[0076] Ｒ、Ｌ、ｎ、Ｘおよびｍの定義は、上述の通りである。

[0077] Ｚは、（ｊ＋ｇ）価の連結基である。

Ｚは、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、２～８価のオルガノポリシロキサン残基、および、基（ｇ２－１）～基（ｇ２－９）および基（ｇ３－１）～基（ｇ３－９）が挙げられる。

[0078] ｊは、１以上の整数であり、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、１～５の整数が好ましく、化合物（３）を製造しやすい点から、１が特に好ましい。

ｇは、１以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、

２～４の整数が好ましく、２または３がより好ましく、３が特に好ましい。

[0079] 化合物（３）としては、撥水撥油層の初期水接触角および耐摩擦性により優れる点から、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）が好ましい。これらの中でも、化合物（３－１１）および化合物（３－２１）は撥水撥油層の初期水接触角に特に優れ、化合物（３－３１）は、撥水撥油層の耐摩擦性に特に優れる。

[0080] $R^{f1}-(OX)_m-O-Y^{11}[-Si(R)_nL_{3-n}]_{g1}$ ・・・（３－１１）

$[R^{f2}-(OX)_m-O-]_{j2}Y^{21}[-Si(R)_nL_{3-n}]_{g2}$ ・・・（３－２１）

$[L_{3-n}(R)_nSi-]_{k3}Y^{32}-(OX)_m-O-Y^{31}[-Si(R)_nL_{3-n}]_{g3}$ ・・・（３－３１）

[0081] 式（３－１１）中、Ｘ、ｍ、Ｒ、ｎおよびＬはそれぞれ、式（３）におけるＸ、ｍ、Ｒ、ｎおよびＬの定義と同義である。

R^{f1}は、ペルフルオロアルキル基であり、ペルフルオロアルキル基の好適態様および具体例は上述の通りである。

Y^{11}は、（ｇ１＋１）価の連結基であり、その具体例は式（３）中のＺと同じである。

ｇ１は、２以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、２～１５の整数が好ましく、２～４の整数がより好ましく、２または３がさらに好ましく、３が特に好ましい。

[0082] 式（３－２１）中、Ｘ、ｍ、Ｒ、ｎおよびＬはそれぞれ、式（３）におけるＸ、ｍ、Ｒ、ｎおよびＬの定義と同義である。

R^{f2}は、ペルフルオロアルキル基であり、ペルフルオロアルキル基の好適態様および具体例は上述の通りである。

ｊ２は、２以上の整数であり、２～６の整数が好ましく、２～４の整数がより好ましい。

Y^{21}は、（ｊ２＋ｇ２）価の連結基であり、その具体例は式（３）中のＺ

と同じである。

ｇ２は、２以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、２～１５の整数が好ましく、２～６がより好ましく、２～４がさらに好ましく、４が特に好ましい。

[0083] 式（３－３１）中、Ｘ、ｍ、Ｒ、ｎおよびＬはそれぞれ、式（３）におけるＸ、ｍ、Ｒ、ｎおよびＬの定義と同義である。

ｋ３は、１以上の整数であり、１～４の整数が好ましく、２または３がより好ましく、３が特に好ましい。

Y^{32}は、（ｋ３＋１）価の連結基であり、その具体例は式（３）中のＱと同じである。

Y^{31}は、（ｇ３＋１）価の連結基であり、その具体例は式（３）中のＺと同じである。

ｇ３は、１以上の整数であり、１～４の整数が好ましく、２または３がより好ましく、３が特に好ましい。

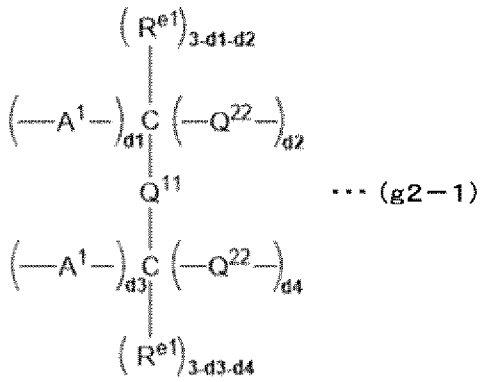
[0084] 式（３－１１）におけるY^{11}は、基（ｇ２－１）（ただし、ｄ１＋ｄ３＝１（つまり、ｄ１またはｄ３が０である。）、ｇ１＝ｄ２＋ｄ４、ｄ２＋ｄ４≧２である。）、基（ｇ２－２）（ただし、ｅ１＝１、ｇ１＝ｅ２、ｅ２≧２である。）、基（ｇ２－３）（ただし、ｇ１＝２である。）、基（ｇ２－４）（ただし、ｈ１＝１、ｇ１＝ｈ２、ｈ２≧２である。）、基（ｇ２－５）（ただし、ｉ１＝１、ｇ１＝ｉ２、ｉ２≧２である。）、基（ｇ２－７）（ただし、ｇ１＝ｉ３＋１である。）、基（ｇ２－８）（ただし、ｇ１＝ｉ４、ｉ４≧２である。）、または、基（ｇ２－９）（ただし、ｇ１＝ｉ５、ｉ５≧２である。）であってもよい。

式（３－２１）におけるY^{21}は、基（ｇ２－１）（ただし、ｊ２＝ｄ１＋ｄ３、ｄ１＋ｄ３≧２、ｇ２＝ｄ２＋ｄ４、ｄ２＋ｄ４≧２である。）、基（ｇ２－２）（ただし、ｊ２＝ｅ１、ｅ１＝２、ｇ２＝ｅ２、ｅ２＝２である。）、基（ｇ２－４）（ただし、ｊ２＝ｈ１、ｈ１≧２、ｇ２＝ｈ２、ｈ２≧２である。）、または、基（ｇ２－５）（ただし、ｊ２＝ｉ１、ｉ１＝

２、ｇ２＝ｉ２、ｉ２＝２である。）であってもよい。

また、式（３－３１）におけるY^{31}およびY^{32}はそれぞれ独立に、基（ｇ２－１）（ただし、ｇ３＝ｄ２＋ｄ４、ｋ３＝ｄ２＋ｄ４である。）、基（ｇ２－２）（ただし、ｇ３＝ｅ２、ｋ３＝ｅ２である。）、基（ｇ２－３）（ただし、ｇ３＝２、ｋ３＝２である。）、基（ｇ２－４）（ただし、ｇ３＝ｈ２、ｋ３＝ｈ２である。）、基（ｇ２－５）（ただし、ｇ３＝ｉ２、ｋ３＝ｉ２である。）、基（ｇ２－６）（ただし、ｇ３＝１、ｋ３＝１である。）、基（ｇ２－７）（ただし、ｇ３＝ｉ３＋１、ｋ３＝ｉ３＋１である。）、基（ｇ２－８）（ただし、ｇ３＝ｉ４、ｋ３＝ｉ４である。）、または、基（ｇ２－９）（ただし、ｇ３＝ｉ５、ｋ３＝ｉ５である。）であってもよい。

[0085] [化2]



・・・（g2－1）

[0086] $(-A^{1}-)_{e1}C(R^{e2})_{4-e1-e2}(-Q^{22}-)_{e2}$ ・・・（ｇ２－２）

$-A^{1}-N(-Q^{23}-)_{2}$ ・・・（ｇ２－３）

$(-A^{1}-)_{h1}Z^{1}(-Q^{24}-)_{h2}$ ・・・（ｇ２－４）

$(-A^{1}-)_{i1}Si(R^{e3})_{4-i1-i2}(-Q^{25}-)_{i2}$ ・・・（ｇ２－５）

$-A^{1}-Q^{26}-$ ・・・（ｇ２－６）

$-A^{1}-CH(-Q^{22}-)-Si(R^{e3})_{3-i3}(-Q^{25}-)_{i3}$ ・・・（ｇ２－７）

$-A^{1}-[CH_{2}C(R^{e4})(-Q^{27}-)]_{i4}-R^{e5}$ ・・・（ｇ２－８

)

$-A^1-Z^a(-Q^{28}-)_{i5}$ ・・・（ｇ２－９）

[0087] ただし、式（ｇ２－１）～式（ｇ２－９）においては、A^1側が$(OX)_m$に接続し、Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}、Q^{26}、Q^{27}およびQ^{28}側が［－Ｓｉ（Ｒ）$_n$Ｌ$_{3-n}$］に接続する。

[0088] A^1は、単結合、アルキレン基、または炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＯＣ（Ｏ）Ｏ－、－ＮＨＣ（Ｏ）Ｏ－、－ＮＨＣ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｏ－または－ＳＯ$_2$ＮＲ^6－を有する基であり、各式中、A^1が２以上存在する場合、２以上のA^1は同一であっても異なっていてもよい。アルキレン基の水素原子は、フッ素原子に置換されていてもよい。

Q^{22}は、アルキレン基、炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^6－または－Ｏ－を有する基、アルキレン基のＳｉに接続しない側の末端に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^6－または－Ｏ－を有する基、または炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^6－または－Ｏ－を有しかつＳｉに接続しない側の末端に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^6－または－Ｏ－を有する基であり、各式中、Q^{22}が２以上存在する場合、２以上のQ^{22}は同一であっても異なっていてもよい。

Q^{23}は、アルキレン基、または炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^6－または－Ｏ－を有する基であり、２個のQ^{23}は同一であっても異なっていてもよい。

Q^{24}は、Q^{24}が結合するZ^1における原子が炭素原子の場合、Q^{22}であり、Q^{24}が結合するZ^1における原子が窒素原子の場合、Q^{23}であり、各式中、Q^{24}が２以上存在する場合、２以上のQ^{24}は同一であっても異なっていてもよい。

Q^{25}は、アルキレン基、または炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）ＮＲ^6－、－Ｃ（Ｏ）－、－ＮＲ^6－または－Ｏ－を有す

る基であり、各式中、Q^{25}が２以上存在する場合、２以上のQ^{25}は同一であっても異なっていてもよい。

Q^{26}は、アルキレン基、または炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に－Ｃ（Ｏ）NR^{6}－、－Ｃ（Ｏ）－、－NR^{6}－または－Ｏ－を有する基である。

R^{6}は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基である。

Q^{27}は、単結合またはアルキレン基である。

Q^{28}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

[0089] Z^{1}は、A^{1}が直接結合する炭素原子または窒素原子を有しかつQ^{24}が直接結合する炭素原子または窒素原子を有するｈ１＋ｈ２価の環構造を有する基である。

[0090] R^{e1}は、水素原子またはアルキル基であり、各式中、R^{e1}が２以上存在する場合、２以上のR^{e1}は同一であっても異なっていてもよい。

R^{e2}は、水素原子、水酸基、アルキル基またはアシルオキシ基である。

R^{e3}は、アルキル基である。

R^{e4}は、水素原子またはアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。各式中、R^{e4}を２以上存在する場合、２以上のR^{e4}は同一であっても異なっていてもよい。

R^{e5}は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

[0091] ｄ１は、０～３の整数であり、１または２が好ましい。ｄ２は、０～３の整数であり、１または２が好ましい。ｄ１＋ｄ２は、１～３の整数である。

ｄ３は、０～３の整数であり、０または１が好ましい。ｄ４は、０～３の整数であり、２または３が好ましい。ｄ３＋ｄ４は、１～３の整数である。

ｄ１＋ｄ３は、Y^{11}またはY^{21}においては１～５の整数であり、１または２が好ましく、Y^{11}、Y^{31}およびY^{32}においては１である。

ｄ２＋ｄ４は、Y^{11}またはY^{21}においては２～５の整数であり、４または５が好ましく、Y^{31}およびY^{32}においては３～５の整数であり、４または５が好ましい。

ｅ１＋ｅ２は、３または４である。ｅ１は、Y^{11}においては１であり、Y^{21}においては２～３の整数であり、Y^{31}およびY^{32}においては１である。ｅ２は、Y^{11}またはY^{21}においては２または３であり、Y^{31}およびY^{32}においては２または３である。

ｈ１は、Y^{11}においては１であり、Y^{21}においては２以上の整数（２が好ましい）であり、Y^{31}およびY^{32}においては１である。ｈ２は、Y^{11}またはY^{21}においては２以上の整数（２または３が好ましい）であり、Y^{31}およびY^{32}においては１以上の整数（２または３が好ましい）である。

ｉ１＋ｉ２は、Y^{11}においては３または４であり、Y^{12}においては４であり、Y^{31}およびY^{32}においては３または４である。ｉ１は、Y^{11}においては１であり、Y^{21}においては２であり、Y^{31}およびY^{32}においては１である。ｉ２は、Y^{11}においては２または３であり、Y^{12}においては２であり、Y^{31}およびY^{32}においては２または３である。

ｉ３は、２または３である。

ｉ４は、Y^{11}においては２以上（２～１０の整数が好ましく、２～６の整数が特に好ましい）であり、Y^{31}およびY^{32}においては１以上（１～１０の整数が好ましく、１～６の整数が特に好ましい）である。

ｉ５は、２以上であり、２～７の整数であることが好ましい。

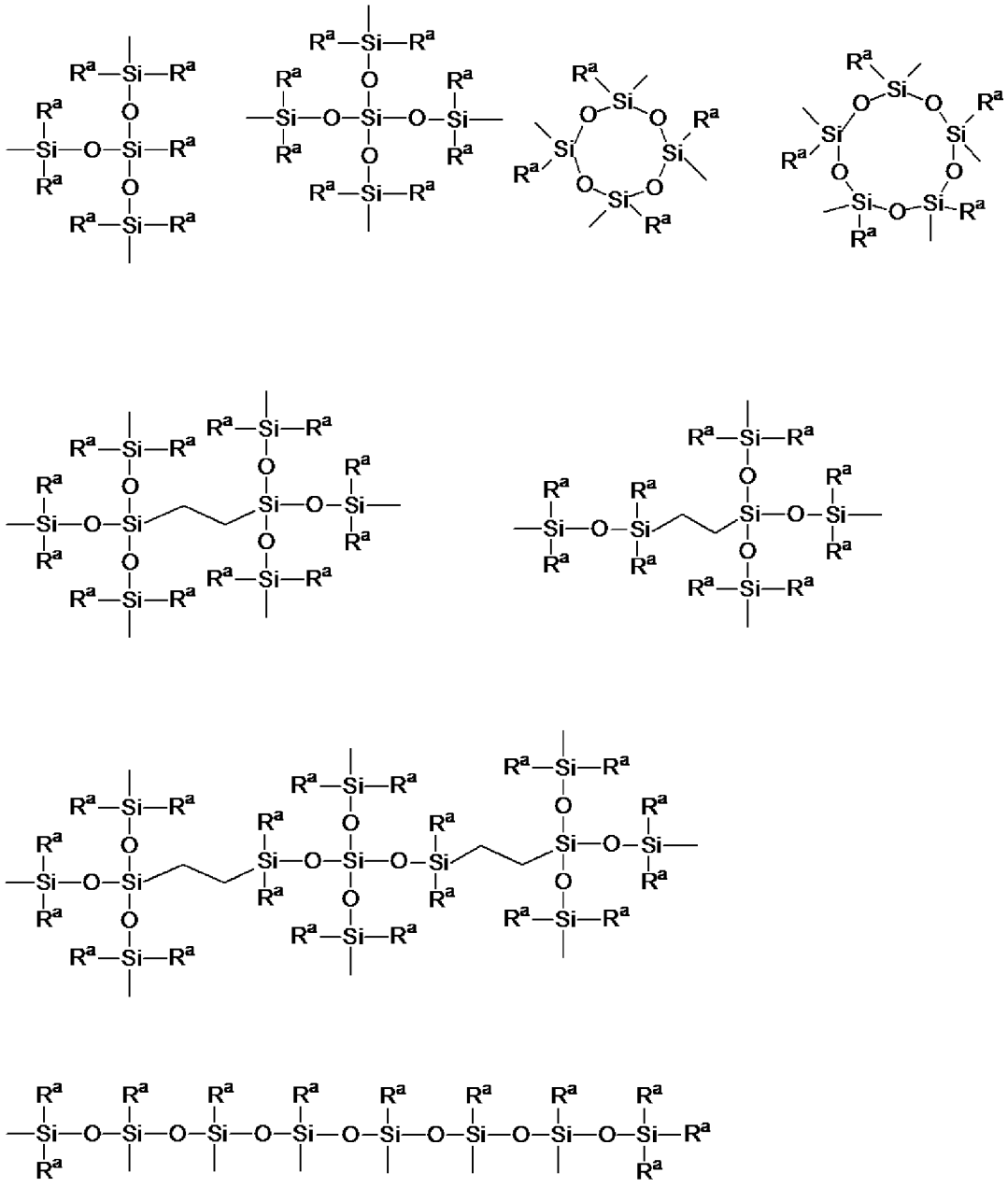
[0092] Q^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}、Q^{26}、Q^{27}、Q^{28}のアルキレン基の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点、および撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～４が特に好ましい。ただし、炭素－炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は２である。

[0093] Z^{1}における環構造としては、上述した環構造が挙げられ、好ましい形態も

同様である。なお、Z^1における環構造にはA^1やQ^{24}が直接結合するため、環構造にたとえばアルキレン基が連結して、そのアルキレン基にA^1やQ^{24}が連結することはない。

Z^aは、（ｉ５＋１）価のオルガノポリシロキサン残基であり、下記の基が好ましい。ただし、下式におけるR^aは、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、または、フェニル基である。

[0094] [化3]



[0095] R^{e1}、R^{e2}、R^{e3}またはR^{e4}のアルキル基の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１～２が特に好ましい。

R^{e2}のアシルオキシ基のアルキル基部分の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１～２が特に好ましい。

ｈ１は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、１～６が好ましく、１～４がより好ましく、１または２がさらに好ましく、１が特に好ましい。

ｈ２は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性および指紋汚れ除去性がさらに優れる点から、２～６が好ましく、２～４がより好ましく、２または３が特に好ましい。

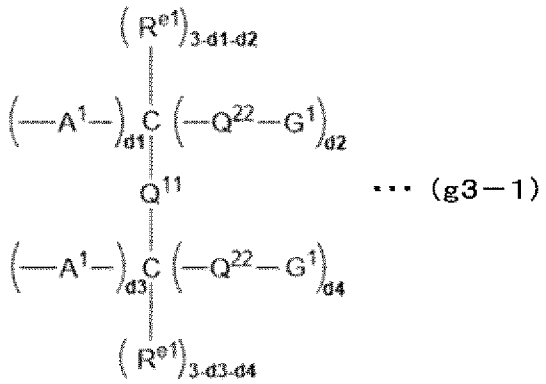
[0096] Y^{11}の他の形態としては、基（ｇ３－１）（ただし、ｄ１＋ｄ３＝１（つまり、ｄ１またはｄ３が０である。）、ｇ１＝ｄ２×ｒ１＋ｄ４×ｒ１である。）、基（ｇ３－２）（ただし、ｅ１＝１、ｇ１＝ｅ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－３）（ただし、ｇ１＝２×ｒ１である。）、基（ｇ３－４）（ただし、ｈ１＝１、ｇ１＝ｈ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－５）（ただし、ｉ１＝１、ｇ１＝ｉ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－６）（ただし、ｇ１＝ｒ１である。）、基（ｇ３－７）（ただし、ｇ１＝ｒ１×（ｉ３＋１）である。）、基（ｇ３－８）（ただし、ｇ１＝ｒ１×ｉ４である。）、基（ｇ３－９）（ただし、ｇ１＝ｒ１×ｉ５である。）が挙げられる。

Y^{21}の他の形態としては、基（ｇ３－１）（ただし、ｊ２＝ｄ１＋ｄ３、ｄ１＋ｄ３≧２、ｇ２＝ｄ２×ｒ１＋ｄ４×ｒ１である。）、基（ｇ３－２）（ただし、ｊ２＝ｅ１、ｅ１＝２、ｇ２＝ｅ２×ｒ１、ｅ２＝２である。

）、基（ｇ３－４）（ただし、ｊ２＝ｈ１、ｈ１≧２、ｇ２＝ｈ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－５）（ただし、ｊ２＝ｉ１、ｉ１は２または３、ｇ２＝ｉ２×ｒ１、ｉ１＋ｉ２は３または４である。）が挙げられる。

Ｙ^{31}およびＹ^{32}の他の形態としては、基（ｇ３－１）（ただし、ｇ３＝ｄ２×ｒ１＋ｄ４×ｒ１、ｋ３＝ｄ２×ｒ１＋ｄ４×ｒ１である。）、基（ｇ３－２）（ただし、ｇ３＝ｅ２×ｒ１、ｋ３＝ｅ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－３）（ただし、ｇ３＝２×ｒ１、ｋ３＝２×ｒ１である。）、基（ｇ３－４）（ただし、ｇ３＝ｈ２×ｒ１、ｋ３＝ｈ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－５）（ただし、ｇ３＝ｉ２×ｒ１、ｋ３＝ｉ２×ｒ１である。）、基（ｇ３－６）（ただし、ｇ３＝ｒ１、ｋ３＝ｒ１である。）、基（ｇ３－７）（ただし、ｇ３＝ｒ１×（ｉ３＋１）、ｋ３＝ｒ１×（ｉ３＋１）である。）、基（ｇ３－８）（ただし、ｇ３＝ｒ１×ｉ４、ｋ３＝ｒ１×ｉ４である。）、基（ｇ３－９）（ただし、ｇ３＝ｒ１×ｉ５、ｋ３＝ｒ１×ｉ５である。）が挙げられる。

[0097] [化4]



・・・（g3－1）

[0098] （－Ａ^{1}－）$_{e1}$Ｃ（Ｒ^{e2}）$_{4-e1-e2}$（－Ｑ^{22}－Ｇ^{1}）$_{e2}$ ・・・（ｇ３－２）

－Ａ^{1}－Ｎ（－Ｑ^{23}－Ｇ^{1}）$_{2}$ ・・・（ｇ３－３）

（－Ａ^{1}－）$_{h1}$Ｚ^{1}（－Ｑ^{24}－Ｇ^{1}）$_{h2}$ ・・・（ｇ３－４）

（－Ａ^{1}－）$_{i1}$Ｓｉ（Ｒ^{e3}）$_{4-i1-i2}$（－Ｑ^{25}－Ｇ^{1}）$_{i2}$ ・・・（ｇ３－５）

$-A^1-Q^{26}-G^1$ ・・・（ｇ３－６）

$-A^1-CH(-Q^{22}-G^1)-Si(R^{e3})_{3-i3}(-Q^{25}-G^1)_{i3}$ ・・・（ｇ３－７）

$-A^1-[CH_2C(R^{e4})(-Q^{27}-G^1)]_{i4}-R^{e5}$ ・・・（ｇ３－８）

$-A^1-Z^a(-Q^{28}-G^1)_{i5}$ ・・・（ｇ３－９）

[0099] ただし、式（ｇ３－１）～式（ｇ３－９）においては、A^1側が$(OX)_m$に接続し、G^1側が$[-Si(R)_nL_{3-n}]$に接続する。

[0100] G^1は、基（ｇ３）であり、各式中、G^1が２以上存在する場合、２以上のG^1は同一であっても異なっていてもよい。G^1以外の符号は、式（ｇ２－１）～式（ｇ２－９）における符号と同じである。

$-Si(R^8)_{3-r1}(-Q^3-)_{r1}$ ・・・（ｇ３）

ただし、式（ｇ３）においては、Ｓｉ側がQ^{22}、Q^{23}、Q^{24}、Q^{25}、Q^{26}、Q^{27}およびQ^{28}に接続し、Q^3側が$[-Si(R)_nL_{3-n}]$に接続する。R^8は、アルキル基である。Q^3は、アルキレン基、炭素数２以上のアルキレン基の炭素－炭素原子間に$-C(O)NR^6-$、$-C(O)-$、$-NR^6-$または－Ｏ－を有する基、または$-(OSi(R^9)_2)_p-O-$であり、２以上のQ^3は同一であっても異なっていてもよい。ｒ１は、２または３である。R^6は、水素原子、炭素数１～６のアルキル基またはフェニル基である。R^9は、アルキル基、フェニル基またはアルコキシ基であり、２個のR^9は同一であっても異なっていてもよい。ｐは、０～５の整数であり、ｐが２以上の場合、２以上の$(OSi(R^9)_2)$は同一であっても異なっていてもよい。

[0101] Q^3のアルキレン基の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点、ならびに、撥水撥油層の耐摩擦性、耐光性および耐薬品性がさらに優れる点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～４が特に好ましい。ただし、炭素－炭素原子間に特定の結合を有する場合のアルキレン基の炭素数の下限値は２である。

R^8のアルキル基の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）お

よび化合物（３－３１）を製造しやすい点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１～２が特に好ましい。

Ｒ^{9}のアルキル基の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）を製造しやすい点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１～２が特に好ましい。

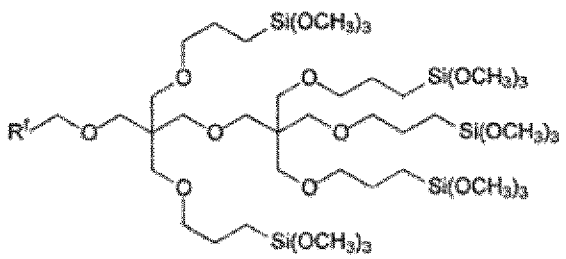
Ｒ^{9}のアルコキシ基の炭素数は、化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）の保存安定性に優れる点から、１～１０が好ましく、１～６がより好ましく、１～３がさらに好ましく、１～２が特に好ましい。

ｐは、０または１が好ましい。

[0102] 化合物（３－１１）、化合物（３－２１）および化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。下式の化合物は、工業的に製造しやすく、取扱いやすく、撥水撥油層の撥水撥油性、耐摩擦性、指紋汚れ除去性、潤滑性、耐薬品性、耐光性および耐薬品性がより優れ、なかでも耐光性が特に優れる点から好ましい。下式の化合物におけるＲ^{f}は、上述した式（３－１１）におけるＲ^{f1}－（ＯＸ）$_{m}$－Ｏ－または式（３－２１）におけるＲ^{f2}－（ＯＸ）$_{m}$－Ｏ－と同様であり、好適態様も同様である。下式の化合物におけるＱ^{f}は、式（３－３１）における－（ＯＸ）$_{m}$－Ｏ－と同様であり、好適態様も同様である。

[0103] Ｙ^{11}が基（ｇ２－１）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

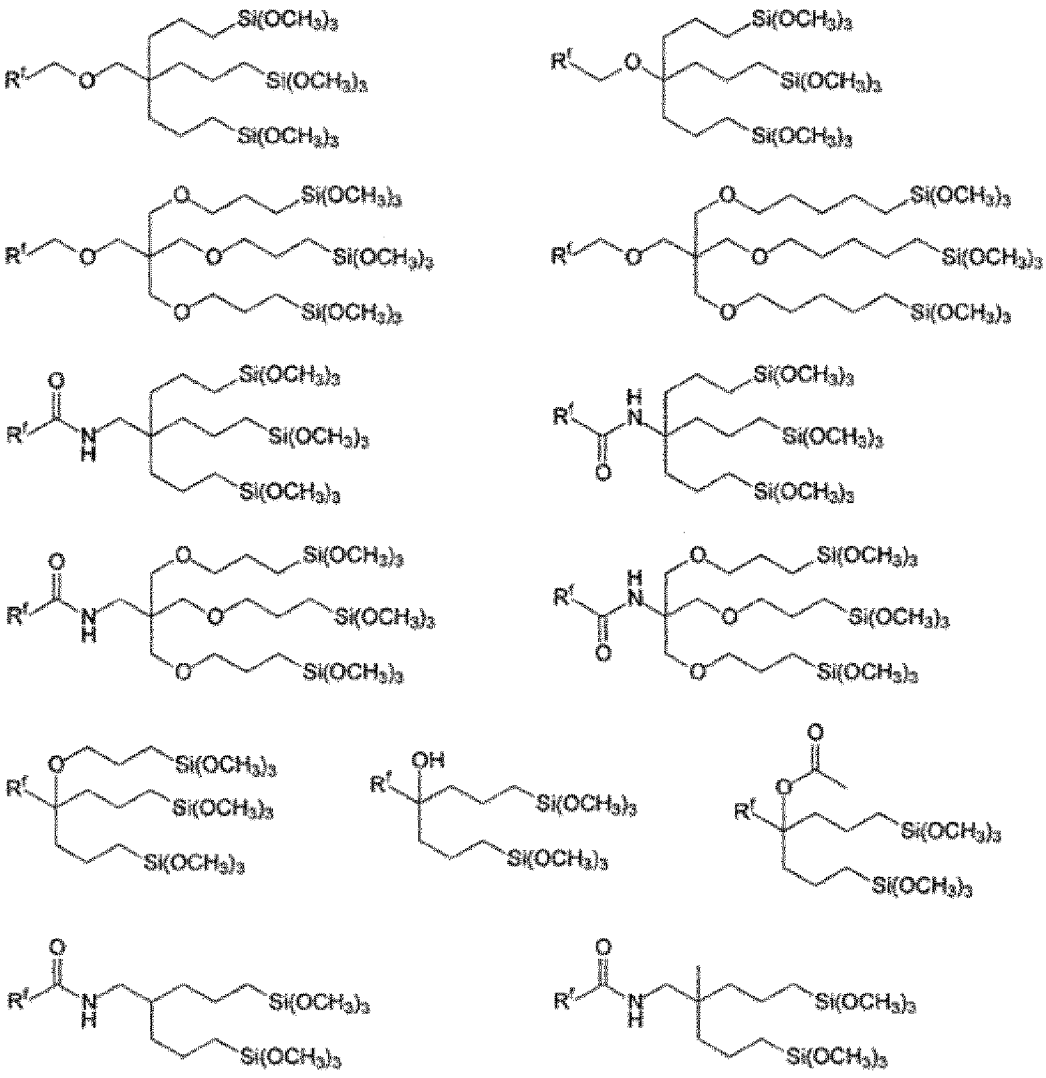
[0104] [化5]



[0105] Ｙ^{11}が基（ｇ２－２）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下

式の化合物が挙げられる。

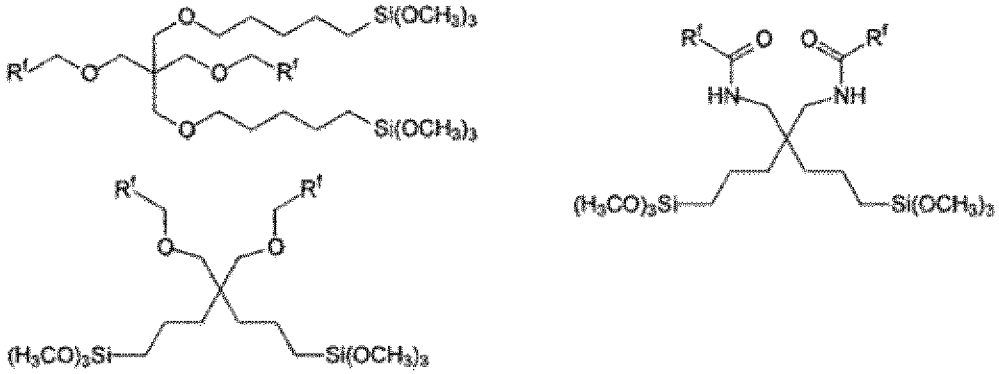
[0106] [化6]



[0107] Ｙ[21]が基（ｇ２－２）である化合物（３－２１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

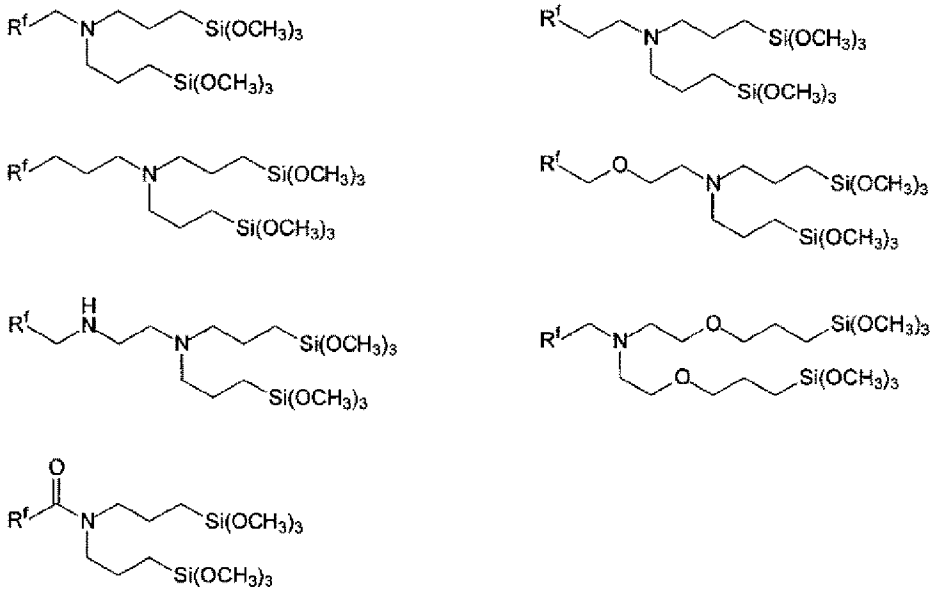
[0108]

[化7]



[0109] Y11が基（ｇ２－３）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

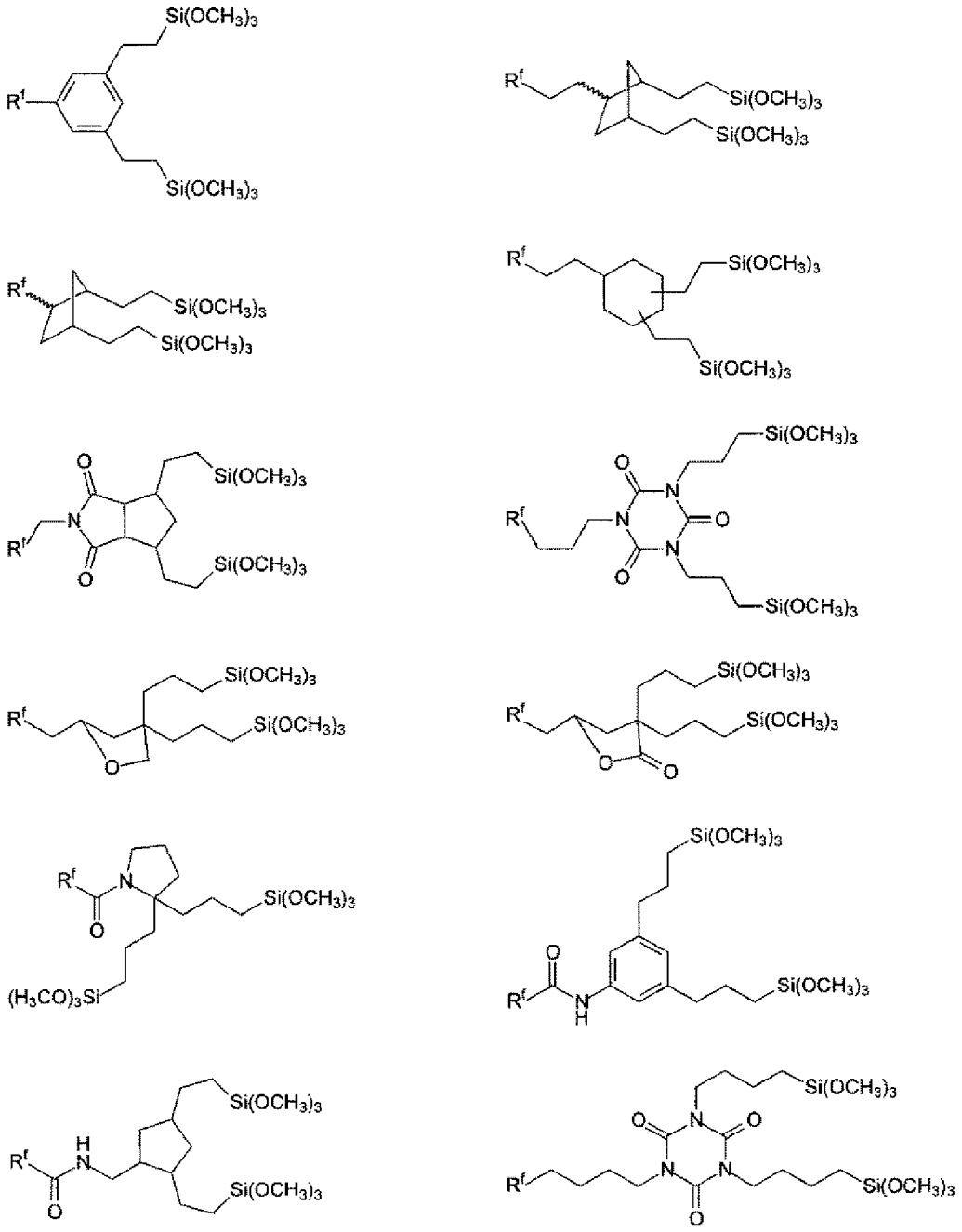
[0110] [化8]



[0111] Y11が基（ｇ２－４）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0112]

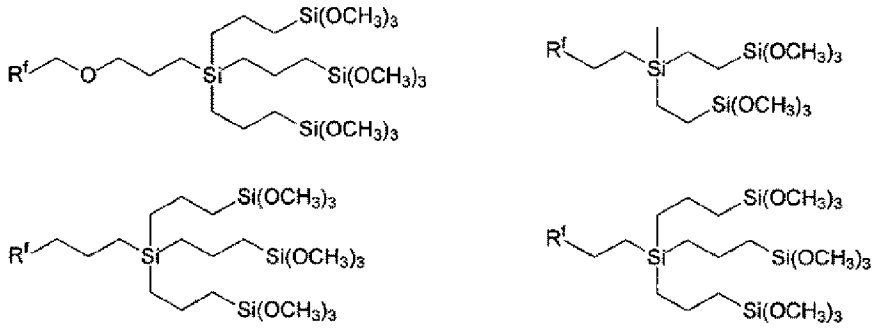
[化9]



[0113] Y[11]が基（ｇ２－５）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0114]

[化10]



[0115] Ｙ[11]が基（ｇ２－７）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

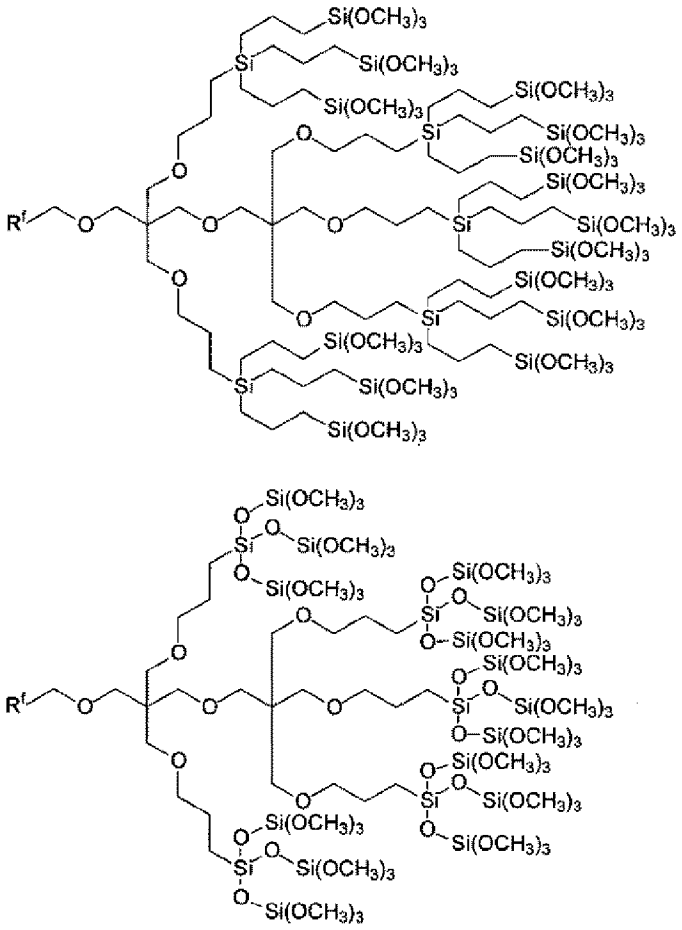
[0116] [化11]



[0117] Ｙ[11]が基（ｇ３－１）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0118]

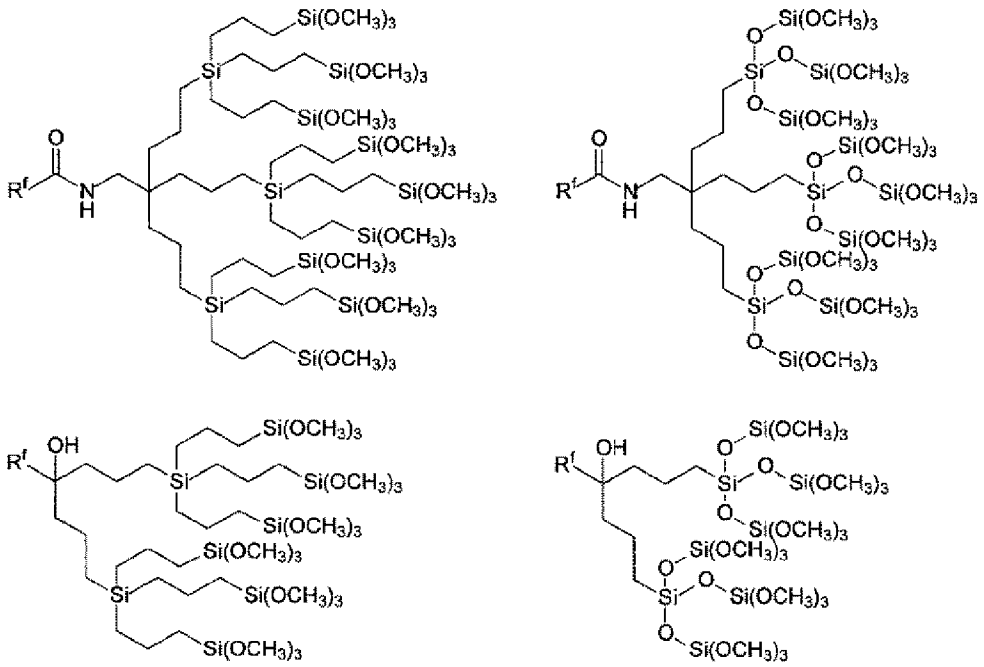
[化12]



[0119] Y[11]が基（ｇ３－２）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

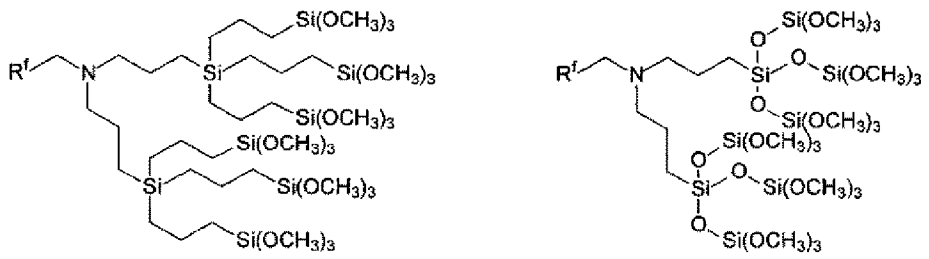
[0120]

[化13]



[0121] Y[11]が基（ｇ３－３）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

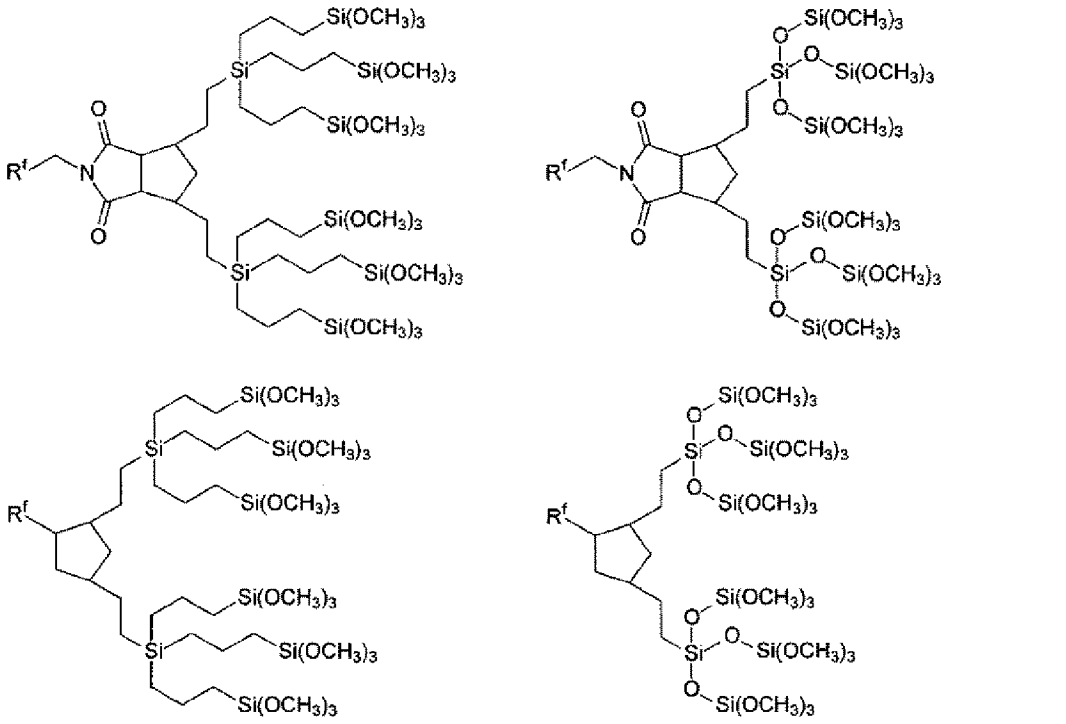
[0122] [化14]



[0123] Y[11]が基（ｇ３－４）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

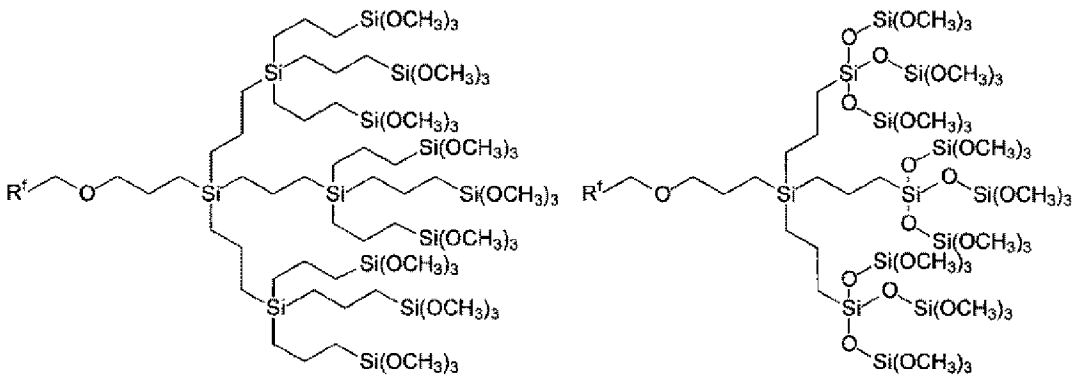
[0124]

[化15]



[0125] Y11が基（ｇ３－５）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

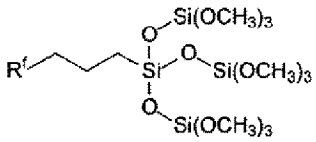
[0126] [化16]

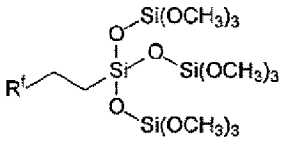


[0127] Y11が基（ｇ３－６）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0128]

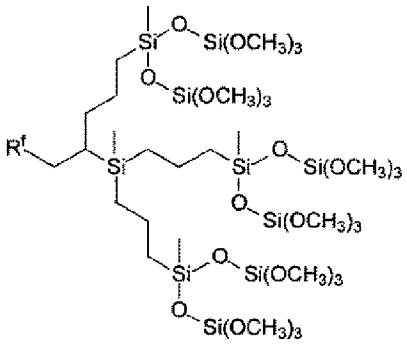
[化17]

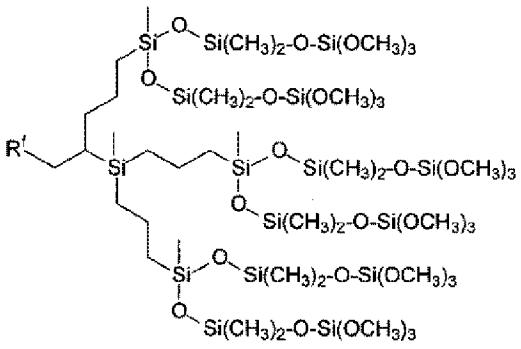




[0129] Ｙ[11]が基（ｇ３－７）である化合物（３－１１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

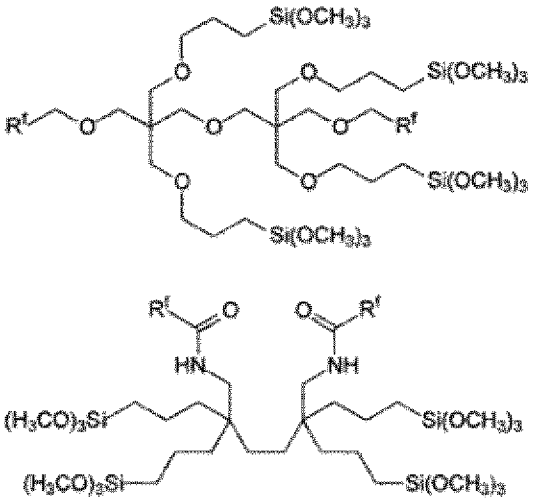
[0130] [化18]





[0131] Ｙ[21]が基（ｇ２－１）である化合物（３－２１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

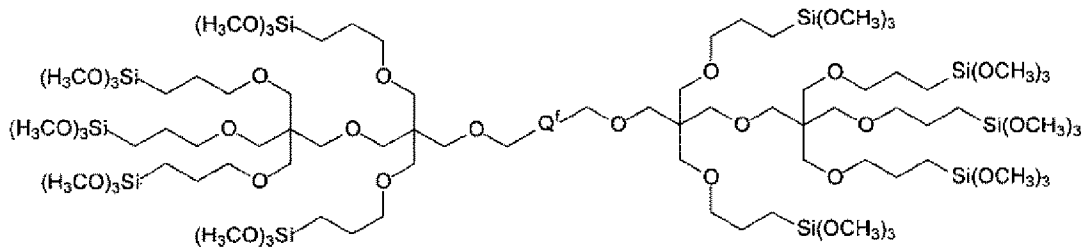
[0132] [化19]



[0133] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－１）である化合物（３－３１）としては、た

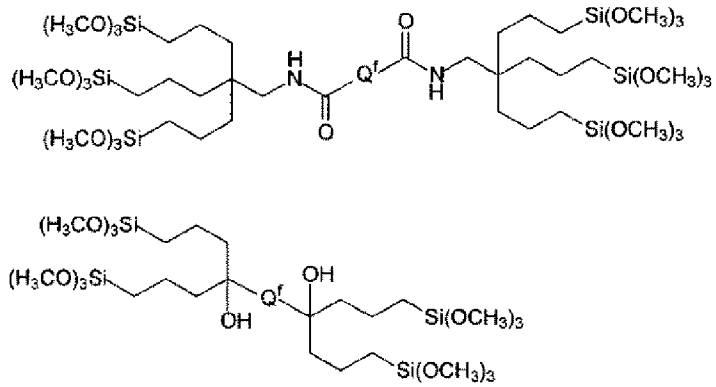
とえば、下式の化合物が挙げられる。

[0134] [化20]



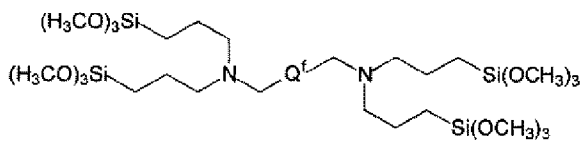
[0135] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－２）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0136] [化21]



[0137] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－３）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

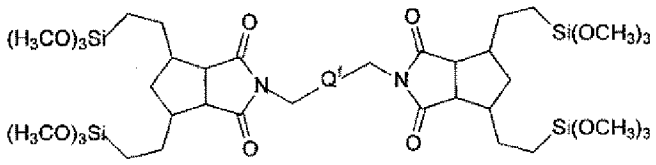
[0138] [化22]



[0139] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－４）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

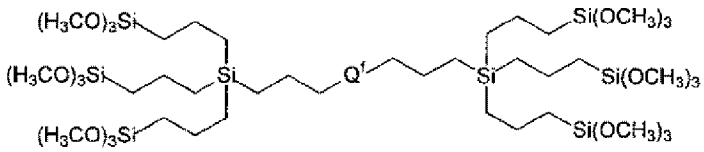
[0140]

[化23]



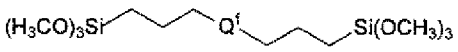
[0141] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－５）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0142] [化24]



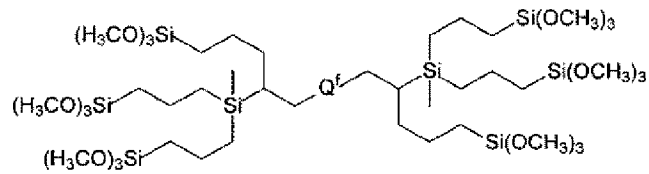
[0143] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－６）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0144] [化25]



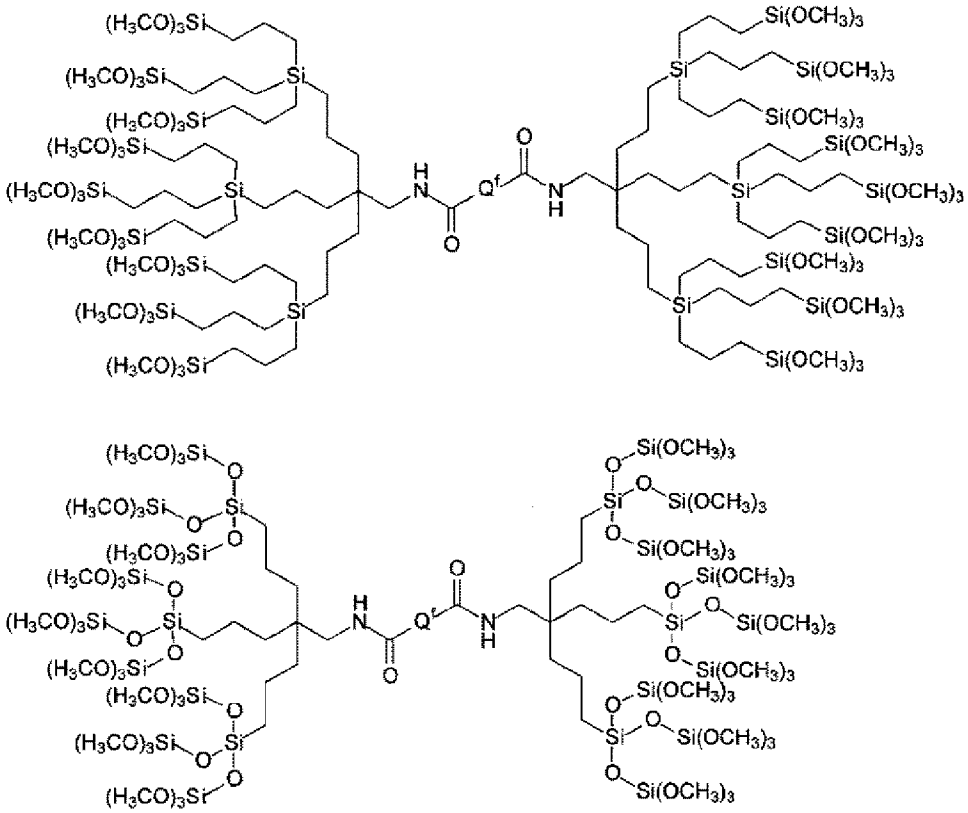
[0145] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ２－７）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0146] [化26]



[0147] Ｙ[31]およびＹ[32]が基（ｇ３－２）である化合物（３－３１）としては、たとえば、下式の化合物が挙げられる。

[0148] [化27]



[0149] 含フッ素エーテル化合物としては、膜の撥水撥油性および耐摩擦性により優れる点で、式（３Ｘ）で表される化合物もまた好ましい。

$$[A-(OX)_m]_j Z' [-Si(R)_n L_{3-n}]_g \quad \cdots (3X)$$

[0150] 化合物（３Ｘ）は、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、式（３－１）で表される化合物が好ましい。

$$A-(OX)_m-Z^{31} \quad \cdots (3-1)$$

式（３－１）中、Ａ、Ｘおよびｍの定義は、式（３）中の各基の定義と同義である。

[0151] Ｚ’は（ｊ＋ｇ）価の連結基である。

Ｚ’は、本発明の効果を損なわない基であればよく、たとえば、エーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有していてもよいアルキレン基、酸素原子、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子、２～８価のオルガノポリシロキサン残基、および、式（３－１Ａ）、式（３－１Ｂ）、式（

３－１Ａ－１）～（３－１Ａ－６）から$Si(R)_nL_{3-n}$を除いた基が挙げられる。

[0152] Z^{31}は、基（３－１Ａ）または基（３－１Ｂ）である。

$-Q^a-X^{31}(-Q^b-Si(R)_nL_{3-n})_h(-R^{31})_i$ ・・・（３－１Ａ）

$-Q^c-[CH_2C(R^{32})(-Q^d-Si(R)_nL_{3-n})]_y-R^{33}$ ・・・（３－１Ｂ）

[0153] Q^aは、単結合または２価の連結基である。

２価の連結基としては、たとえば、２価の炭化水素基、２価の複素環基、－Ｏ－、－Ｓ－、$-SO_2-$、$-N(R^d)-$、－Ｃ（Ｏ）－、$-Si(R^a)_2-$および、これらを２種以上組み合わせた基が挙げられる。ここで、R^aは、アルキル基（好ましくは炭素数１～１０）、または、フェニル基である。R^dは、水素原子またはアルキル基（好ましくは炭素数１～１０）である。

上記２価の炭化水素基としては、２価の飽和炭化水素基、２価の芳香族炭化水素基、アルケニレン基、アルキニレン基が挙げられる。２価の飽和炭化水素基は、直鎖状、分岐鎖状または環状であってもよく、たとえば、アルキレン基が挙げられる。２価の飽和炭化水素基の炭素数は１～２０が好ましい。また、２価の芳香族炭化水素基は、炭素数５～２０が好ましく、たとえば、フェニレン基が挙げられる。アルケニレン基としては、炭素数２～２０のアルケニレン基が好ましく、アルキニレン基としては、炭素数２～２０のアルキニレン基が好ましい。

なお、上記これらを２種以上組み合わせた基としては、たとえば、－ＯＣ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^d）－、エーテル性酸素原子を有するアルキレン基、－ＯＣ（Ｏ）－を有するアルキレン基、アルキレン基$-Si(R^a)_2-$フェニレン基$-Si(R^a)_2$が挙げられる。

[0154] X^{31}は、単結合、アルキレン基、炭素原子、窒素原子、ケイ素原子または２～８価のオルガノポリシロキサン残基である。

なお、上記アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオル

ガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基およびジアルキルシリレン基からなる群から選択される基を複数有していてもよい。

Ｘ^{31}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～２０が好ましく、１～１０が特に好ましい。

２～８価のオルガノポリシロキサン残基としては、２価のオルガノポリシロキサン残基、および、後述する（ｗ＋１）価のオルガノポリシロキサン残基が挙げられる。

[0155] Ｑ^{b}は、単結合または２価の連結基である。

２価の連結基の定義は、上述したＱ^{a}で説明した定義と同義である。

[0156] Ｒ^{31}は、水酸基またはアルキル基である。

アルキル基の炭素数は、１～５が好ましく、１～３がより好ましく、１が特に好ましい。

[0157] Ｘ^{31}が単結合またはアルキレン基の場合、ｈは１、ｉは０であり、

Ｘ^{31}が窒素原子の場合、ｈは１～２の整数であり、ｉは０～１の整数であり、ｈ＋ｉ＝２を満たし、

Ｘ^{31}が炭素原子またはケイ素原子の場合、ｈは１～３の整数であり、ｉは０～２の整数であり、ｈ＋ｉ＝３を満たし、

Ｘ^{31}が２～８価のオルガノポリシロキサン残基の場合、ｈは１～７の整数であり、ｉは０～６の整数であり、ｈ＋ｉ＝１～７を満たす。

（－Ｑ^{b}－Ｓｉ（Ｒ）$_{n}$Ｌ$_{3-n}$）が２個以上ある場合は、２個以上の（－Ｑ^{b}－Ｓｉ（Ｒ）$_{n}$Ｌ$_{3-n}$）は、同一であっても異なっていてもよい。Ｒ^{31}が２個以上ある場合は、２個以上の（－Ｒ^{31}）は、同一であっても異なっていてもよい。

[0158] Ｑ^{c}は、単結合、または、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基であり、化合物を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、１～１

０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0159] R^{32}は、水素原子または炭素数１～１０のアルキル基であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

アルキル基としては、メチル基が好ましい。

[0160] Q^{d}は、単結合またはアルキレン基である。アルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６が特に好ましい。化合物を製造しやすい点から、Q^{d}は、単結合または$-CH_2-$が好ましい。

[0161] R^{33}は、水素原子またはハロゲン原子であり、化合物を製造しやすい点から、水素原子が好ましい。

[0162] ｙは、１～１０の整数であり、１～６の整数が好ましい。

２個以上の$[CH_2C(R^{32})(-Q^{d}-Si(R)_nL_{3-n})]$は、同一であっても異なっていてもよい。

[0163] 基（３－１Ａ）としては、基（３－１Ａ－１）～（３－１Ａ－６）が好ましい。

$-(X^{32})_{s1}-Q^{b1}-SiR_nL_{3-n}$ ・・・（３－１Ａ－１）

$-(X^{33})_{s2}-Q^{a2}-N[-Q^{b2}-Si(R)_{n3}L_{3-n}]_2$ ・・・（３－１Ａ－２）

$-Q^{a3}-G(R^{g})[-Q^{b3}-Si(R)_nL_{3-n}]_2$ ・・・（３－１Ａ－３）

$-[C(O)N(R^{d})]_{s4}-Q^{a4}-(O)_{t4}-C[-(O)_{u4}-Q^{b4}-Si(R)_nL_{3-n}]_3$ ・・・（３－１Ａ－４）

$-Q^{a5}-Si[-Q^{b5}-Si(R)_nL_{3-n}]_3$ ・・・（３－１Ａ－５）

$-[C(O)N(R^{d})]_v-Q^{a6}-Z^{a'}[-Q^{b6}-Si(R)_nL_{3-n}]_w$ ・・・（３－１Ａ－６）

なお、式（３－１Ａ－１）～（３－１Ａ－６）中、Ｒ、Ｌ、および、ｎの定義は、上述した通りである。

[0164] X^{32}は、－Ｏ－、または、$-C(O)N(R^{d})-$である（ただし、式中の

ＮはＱ^{b1}に結合する）。

Ｒ^{d}の定義は、上述した通りである。

ｓ１は、０または１である。

[0165] Ｑ^{b1}は、アルキレン基である。なお、アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。アルキレン基は、－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基およびジアルキルシリレン基からなる群から選択される基を複数有していてもよい。

なお、アルキレン基が－Ｏ－、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有する場合、炭素原子－炭素原子間にこれらの基を有することが好ましい。

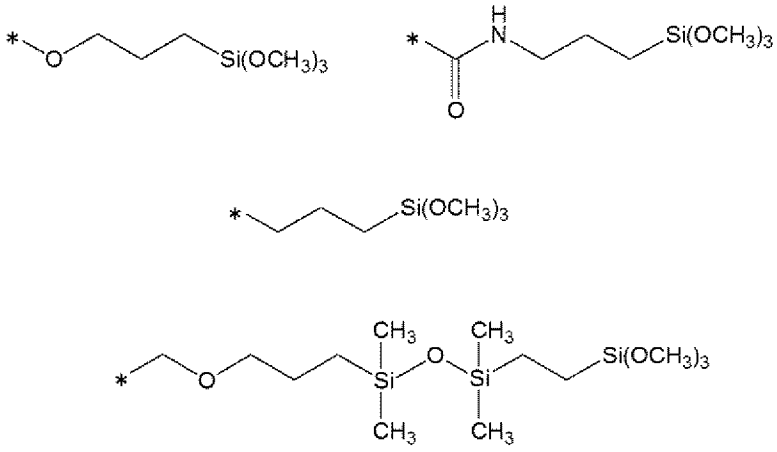
[0166] Ｑ^{b1}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0167] Ｑ^{b1}としては、ｓ１が０の場合は、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2$－が好ましい。$(X^{32})_{s1}$が－Ｏ－の場合は、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$－が好ましい。$(X^{32})_{s1}$が－Ｃ（Ｏ）Ｎ（Ｒ^{d}）－の場合は、炭素数２～６のアルキレン基が好ましい（ただし、式中のＮはＱ^{b1}に結合する）。Ｑ^{b1}がこれらの基であると化合物が製造しやすい。

[0168] 基（３－１Ａ－１）の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、＊は、$(OX)_m$との結合位置を表す。

[0169]

[化28]



[0170] X^{33}は、－Ｏ－、－ＮＨ－、または、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^{d}）－である。

R^{d}の定義は、上述した通りである。

[0171] Q^{a2}は、単結合、アルキレン基、－Ｃ（Ｏ）－、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）－もしくは－ＮＨ－を有する基である。

Q^{a2}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、１～６が特に好ましい。

Q^{a2}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子、－Ｃ（Ｏ）－、－Ｃ（Ｏ）Ｏ－、－ＯＣ（Ｏ）－または－ＮＨ－を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0172] Q^{a2}としては、化合物を製造しやすい点から、－CH_2－、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2$－、－$CH_2NHCH_2CH_2$－、－CH_2CH_2OC（Ｏ）CH_2CH_2－、－Ｃ（Ｏ）－が好ましい（ただし、右側がＮに結合する。）。

[0173] ｓ２は、０または１（ただし、Q^{a2}が単結合の場合は０である。）である。化合物を製造しやすい点から、０が好ましい。

[0174] Q^{b2}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間に、２価のオルガノポリシロキサン残基、エーテル性酸素原子

もしくは－ＮＨ－を有する基である。

Q^{b2}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

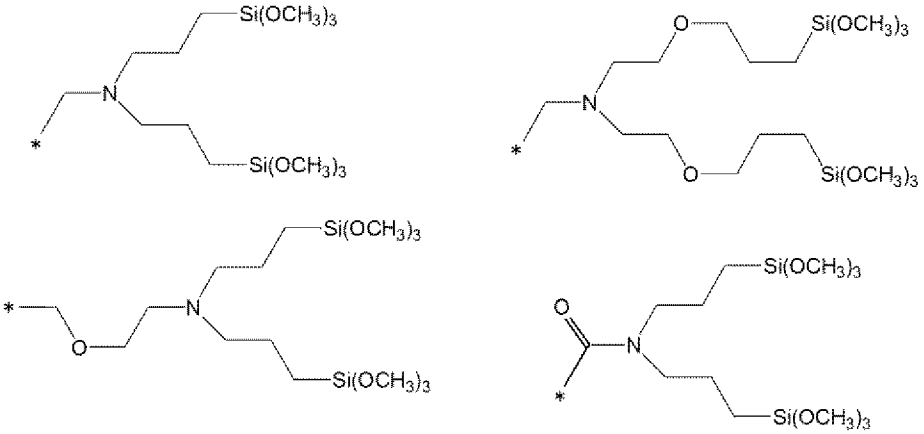
Q^{b2}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間に、２価のオルガノポリシロキサン残基、エーテル性酸素原子または－ＮＨ－を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0175] Q^{b2}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側がＳｉに結合する。）。

[0176] ２個の［$-Q^{b2}-Si(R)_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0177] 基（３－１Ａ－２）の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、＊は、$(OX)_m$との結合位置を表す。

[0178] [化29]



[0179] Q^{a3}は、単結合、または、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基であり、化合物を製造しやすい点から、単結合が好ましい。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0180] Ｇは、炭素原子またはケイ素原子である。

R^gは、水酸基またはアルキル基である。R^gで表されるアルキル基の炭素

数は、１～４が好ましい。

Ｇ（Ｒ^{g}）としては、化合物を製造しやすい点から、Ｃ（ＯＨ）またはＳｉ（Ｒ^{ga}）（ただし、Ｒ^{ga}はアルキル基である。アルキル基の炭素数は１～１０が好ましく、メチル基が特に好ましい。）が好ましい。

[0181] Ｑ^{b3}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Ｑ^{b3}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

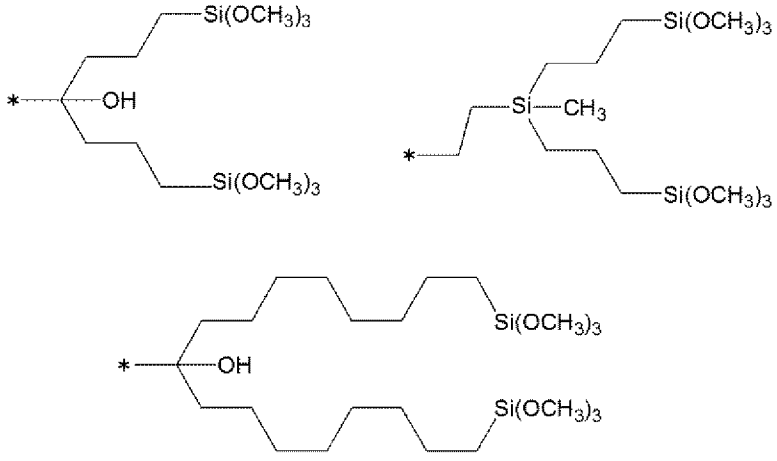
Ｑ^{b3}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Ｑ^{b3}としては、化合物を製造しやすい点から、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$－が好ましい。

[0182] ２個の［－Ｑ^{b3}－Ｓｉ（Ｒ）$_n$Ｌ$_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0183] 基（３－１Ａ－３）の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、＊は、（ＯＸ）$_m$との結合位置を表す。

[0184] [化30]



[0185] 式（３－１Ａ－４）中のＲ^{d}の定義は、上述した通りである。

ｓ４は、０または１である。

Q^{a4}は、単結合、または、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基である。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

ｔ４は、０または１（ただし、Q^{a4}が単結合の場合は０である。）である。

－Q^{a4}－（Ｏ）$_{t4}$－としては、化合物を製造しやすい点から、ｓ４が０の場合は、単結合、－CH_2O－、－CH_2OCH_2－、－$CH_2OCH_2CH_2O$－、－$CH_2OCH_2CH_2OCH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2OCH_2$－が好ましく（ただし、左側が（ＯＸ）$_m$に結合する。）、ｓ４が１の場合は、単結合、－$CH_2$－、－$CH_2CH_2$－が好ましい。

[0186] Q^{b4}は、アルキレン基であり、上記アルキレン基は－Ｏ－、－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^d）－（R^dの定義は、上述した通りである。）、シルフェニレン骨格基、２価のオルガノポリシロキサン残基またはジアルキルシリレン基を有していてもよい。

なお、アルキレン基が－Ｏ－またはシルフェニレン骨格基を有する場合、炭素原子－炭素原子間に－Ｏ－またはシルフェニレン骨格基を有することが好ましい。また、アルキレン基が－Ｃ（Ｏ）Ｎ（R^d）－、ジアルキルシリレン基または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する場合、炭素原子－炭素原子間または（Ｏ）$_{u4}$と結合する側の末端にこれらの基を有することが好ましい。

Q^{b4}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

[0187] ｕ４は、０または１である。

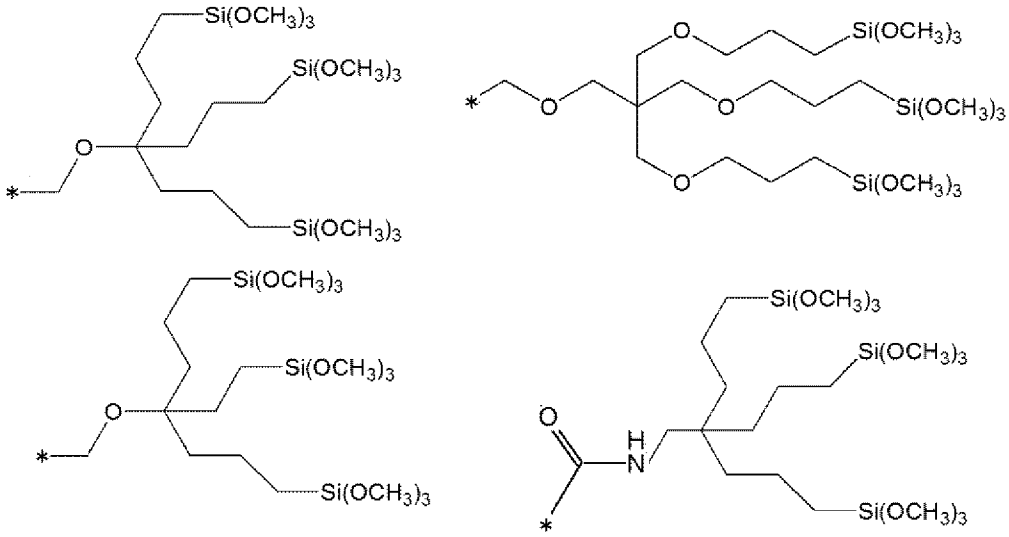
－（Ｏ）$_{u4}$－Q^{b4}－としては、化合物を製造しやすい点から、－CH_2CH_2－、－$CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2CH_2$－、－$OCH_2CH_2CH_2$－、－$OSi(CH_3)_2C$

$H_2CH_2CH_2$－、－$OSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_2PhSi(CH_3)_2CH_2CH_2$－が好ましい（ただし、右側がＳｉに結合する。）。

[0188] ３個の［－（Ｏ）$_{u4}$－Q^{b4}－Ｓｉ（Ｒ）$_n$$L_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0189] 基（３－１Ａ－４）の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、＊は、（ＯＸ）$_m$との結合位置を表す。

[0190] [化31]



[0191] Q^{a5}は、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基である。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{a5}としては、化合物を製造しやすい点から、－$CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2$－、－$CH_2CH_2CH_2$－が好ましい（ただし、右側がＳｉに結合する。）。

[0192] Q^{b5}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Q^{b5}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が

特に好ましい。

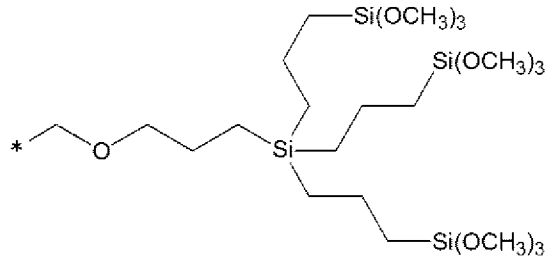
Q^{b5}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{b5}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側が$Si(R)_nL_{3-n}$に結合する。）。

[0193] ３個の［$-Q^{b5}-Si(R)_nL_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0194] 基（３－１Ａ－５）の具体例としては、以下の基が挙げられる。下記式中、＊は、$(OX)_m$との結合位置を表す。

[0195] [化32]



[0196] 式（３－１Ａ－６）中のR^dの定義は、上述の通りである。

ｖは、０または１である。

[0197] Q^{a6}は、エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基である。

エーテル性酸素原子を有していてもよいアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{a6}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2-$が好ましい（ただし、右側が$Z^{a'}$に結合する。）。

[0198] $Z^{a'}$は、（ｗ＋１）価のオルガノポリシロキサン残基である。

ｗは、２以上であり、２～７の整数であることが好ましい。

（ｗ＋１）価のオルガノポリシロキサン残基としては、前述した（ｉ５＋

１）価のオルガノポリシロキサン残基と同じ基が挙げられる。

[0199] Q^{b6}は、アルキレン基、または、炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子もしくは２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基である。

Q^{b6}で表されるアルキレン基の炭素数は、１～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{b6}で表される炭素数２以上のアルキレン基の炭素原子－炭素原子間にエーテル性酸素原子または２価のオルガノポリシロキサン残基を有する基の炭素数は、２～１０が好ましく、２～６が特に好ましい。

Q^{b6}としては、化合物を製造しやすい点から、$-CH_2CH_2-$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2-$が好ましい。

[0200] ｗ個の［$-Q^{b6}-Si(R)_{n3}L_{3-n}$］は、同一であっても異なっていてもよい。

[0201] 化合物（３Ｘ）は、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、式（３－２）で表される化合物もまた好ましい。

$$[A-(OX)_m-Q^a-]_{j32}Z^{32}[-Q^b-Si(R)_nL_{3-n}]_{h32} \quad \cdots (3-2)$$

式（３－２）中、Ａ、Ｘ、ｍ、Q^a、Q^b、Ｒ、およびＬの定義は、式（３－１）中および式（３－１Ａ）中の各基の定義と同義である。

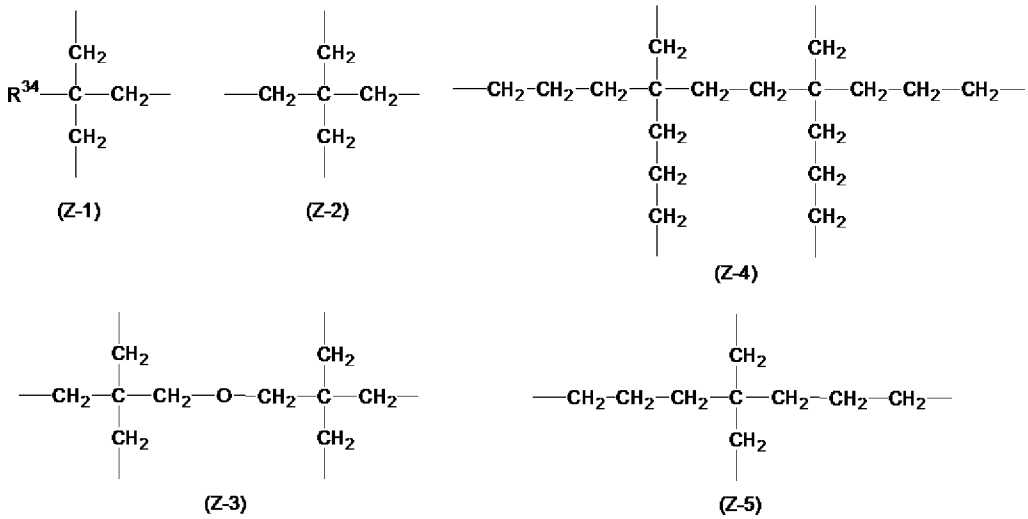
[0202] Z^{32}は、（ｊ３２＋ｈ３２）価の炭化水素基、または、炭化水素基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を１つ以上有する炭素数２以上で（ｊ３２＋ｈ３２）価の炭化水素基である。

Z^{32}としては、１級の水酸基を有する多価アルコールから水酸基を除いた残基が好ましい。

Z^{32}としては、原料の入手容易性の点から、式（Ｚ－１）～式（Ｚ－５）で表される基が好ましい。ただし、R^{34}は、アルキル基であり、メチル基またはエチル基が好ましい。

[0203]

[化33]



[0204] ｊ３２は２以上の整数であり、撥水撥油層の撥水撥油性がより優れる点から、２～５の整数が好ましい

ｈ３２は１以上の整数であり、撥水撥油層の耐摩擦性がより優れる点から、２～４の整数が好ましく、２または３がより好ましい。

[0205] 含フッ素エーテル化合物の具体例としては、たとえば、下記の文献に記載のものが挙げられる。

特開平１１－０２９５８５号公報および特開２０００－３２７７７２号公報に記載のパーフルオロポリエーテル変性アミノシラン、

特許第２８７４７１５号公報に記載のケイ素含有有機含フッ素ポリマー、

特開２０００－１４４０９７号公報に記載の有機ケイ素化合物、

特表２００２－５０６８８７号公報に記載のフッ素化シロキサン、

特表２００８－５３４６９６号公報に記載の有機シリコーン化合物、

特許第４１３８９３６号公報に記載のフッ素化変性水素含有重合体、

米国特許出願公開第２０１０／０１２９６７２号明細書、国際公開第２０１４／１２６０６４号、特開２０１４－０７０１６３号公報に記載の化合物、

国際公開第２０１１／０６００４７号および国際公開第２０１１／０５９４３０号に記載のオルガノシリコン化合物、

国際公開第２０１２／０６４６４９号に記載の含フッ素オルガノシラン化

合物、

特開２０１２－７２２７２号公報に記載のフルオロオキシアルキレン基含有ポリマー、

国際公開第２０１３／０４２７３２号、国際公開第２０１３／１２１９８４号、国際公開第２０１３／１２１９８５号、国際公開第２０１３／１２１９８６号、国際公開第２０１４／１６３００４号、特開２０１４－０８０４７３号公報、国際公開第２０１５／０８７９０２号、国際公開第２０１７／０３８８３０号、国際公開第２０１７／０３８８３２号、国際公開第２０１７／１８７７７５号、国際公開第２０１８／２１６６３０号、国際公開第２０１９／０３９１８６号、国際公開第２０１９／０３９２２６号、国際公開第２０１９／０３９３４１号、国際公開第２０１９／０４４４７９号、国際公開第２０１９／０４９７５３号、国際公開第２０１９／１６３２８２号および特開２０１９－０４４１５８号公報、に記載の含フッ素エーテル化合物、

特開２０１４－２１８６３９号公報、国際公開第２０１７／０２２４３７号、国際公開第２０１８／０７９７４３号および国際公開第２０１８／１４３４３３号に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル含有シラン化合物、

国際公開第２０１８／１６９００２号に記載のパーフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第２０１９／１５１４４２号に記載のフルオロ（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第２０１９／１５１４４５号に記載の（ポリ）エーテル基含有シラン化合物、

国際公開第２０１９／０９８２３０号に記載のパーフルオロポリエーテル基含有化合物、

特開２０１５－１９９９０６号公報、特開２０１６－２０４６５６号公報、特開２０１６－２１０８５４号公報および特開２０１６－２２２８５９号公報に記載のフルオロポリエーテル基含有ポリマー変性シラン、

国際公開第２０１９／０３９０８３号および国際公開第２０１９／０４９７５４号に記載の含フッ素化合物。

[0206] 含フッ素エーテル化合物の市販品としては、信越化学工業社製のＫＹ－１００シリーズ（ＫＹ－１７８、ＫＹ－１８５、ＫＹ－１９５等）、ＡＧＣ社製のＡｆｌｕｉｄ（登録商標）Ｓ５５０、ダイキン工業社製のオプツール（登録商標）ＤＳＸ、オプツール（登録商標）ＡＥＳ、オプツール（登録商標）ＵＦ５０３、オプツール（登録商標）ＵＤ５０９等が挙げられる。

実施例

[0207] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

例１～５は実施例であり、例６～７は比較例である。

[0208] ［評価］

（塗膜均一性）

ＬＥＤライト照射条件下で、１００枚の１０ｃｍ×１０ｃｍの撥水撥油層付きガラス基材を目視で検査した。検査した基材の中、欠点が一つも存在しない基材の比率が全枚数中、９０％以上の場合を「〇」、欠点が一つも存在しない基材の比率が全枚数中、９０％未満の場合を「×」とした。

なお、欠点とは、下地層上に撥水撥油層が形成されない欠陥領域、撥水撥油層中に観察される異物、及び、下地層中に観察される異物を意味する。

[0209] （組成バラツキ）

後述する下地層付き基材を製造する際に、真空蒸着装置内に４０枚のガラス基材を配置して、４０枚のサンプル（下地層付き基材）を作製した。

得られた４０枚のサンプル中の下地層の組成をＸ線光電子分光分析によりそれぞれ分析して、各サンプルにおけるケイ素に対する元素Ｉのモル比を求め、４０枚のサンプルの内の上記比率の最大値と最小値との差が０．３未満の場合を「〇」、０．３以上の場合を「×」とした。

[0210] ［含フッ素化合物の合成］

国際公開第２０１４／１２６０６４号に記載の化合物（ｉｉ－２）の製造

方法を参考にして、化合物（３Ａ）を得た。

化合物（３Ａ）：$CF_3CF_2-OCF_2CF_2-(OCF_2CF_2CF_2CF_2OCF_2CF_2)_n-OCF_2CF_2CF_2-C(O)NH-CH_2CH_2CH_2-Si(OCH_3)_3$

繰り返し単位数ｎの平均値：１３、化合物（３Ａ）の数平均分子量：４，９２０。

[0211]（例１）

アイリッヒインテンシブミキサーＥＬ－１（日本アイリッヒ社製）に、ソーダ灰（ソーダアッシュジャパン社製）の１７．３６ｇ、シリカ粒子ＳＣ５５００－ＳＱ（商品名、アドマテックス社製）の２４３．６６ｇを添加し、２４００ｒｐｍで３０秒間撹拌混合した。撹拌速度を４８００ｒｐｍに変更し、撹拌しながら蒸留水４０．２ｇを加え、さらに４８００ｒｐｍで６０秒間撹拌した。最後に１２００ｒｐｍで６０秒間撹拌した。得られた粒子をＥＬ－１から取り出して、１５０℃で３０分間乾燥した後、１，１５０℃で１時間焼成して焼結体１を得た。焼結体１についてＳｉとＮａとの元素含有量をＩＣＰ発光分光分析（日立ハイテクサイエンス社製ＳＰＳ５５２０）で測定し、各元素含有量を酸化物換算し、これらの合計質量に対する質量％を求めた。結果を表１に示す。

次に、焼結体１を２５℃、湿度５０％の恒温恒湿槽に７日間放置した後、含水率を測定した。なお、上記放置処理を実施した後、別途乾燥処理は実施しなかった。

真空蒸着装置（アルバック機工社製ＶＴＲ－３５０Ｍ）内のモリブデン製ボートに、下地層の蒸着源として、焼結体１の１０ｇ、撥水撥油層の蒸着源の含フッ素エーテル化合物として、化合物（３Ａ）の０．５ｇをそれぞれ配置した。真空蒸着装置内にガラス基材（ＡＧＣ社製Ｄｒａｇｏｎｔｒａｉｌ（登録商標））を配置し、真空蒸着装置内を5×10^{-3}Ｐａ以下の圧力になるまで排気した。

造粒体１を載せたボートを１，０００℃になるまで加熱し、ガラス基材に

真空蒸着させ、厚み１０ｎｍの下地層を形成し、下地層付きガラス基材を得た。

化合物（３Ａ）を載せたボートを７００℃になるまで加熱し、下地層に化合物（３Ａ）の縮合物を真空蒸着させ、厚み１０ｎｍの撥水撥油層を形成後、１４０℃３０分間熱処理し、撥水撥油層付きガラス基材を得た。

[0212] （例２～７）

使用する原料、水添加量を表１に記載の条件に変更し、さらに、例１の１２００ｒｐｍで６０秒間撹拌を表１に記載の条件に変更した以外は、例１と同様の手順に従って、撥水撥油層付きガラス基材を得た。

[0213] 表１中の「水添加量」とは、シリカ粒子の質量に対して添加する水の質量割合を表す。

表１中の「質量割合」欄は、得られた蒸着材料中の全粒子合計質量に対する、粒径０．５ｍｍ未満の粒子、粒径０．５～２２．４ｍｍの粒子、粒径２２．４ｍｍ超の粒子のそれぞれの含有量を表す。

表１中の「Ｄ９０／Ｄ１０」欄は、蒸着材料を構成する粒子の体積基準の粒度分布において、累積粒子数１０％の時の粒径をＤ１０、累積粒子数９０％の時の粒径をＤ９０と規定したとき、Ｄ１０に対する、Ｄ９０の比（Ｄ９０／Ｄ１０）を表す。

表１中の「元素Ｉ／ケイ素（モル比）」欄は、蒸着材料中のケイ素のモル濃度に対する、元素Ｉの合計モル濃度の比を表す。

表１中の「含水率」欄は、蒸着材料の含水率を表す。

[0214]

[表1]

例	原料	水添加量	撹拌条件		質量割合(質量%)			D90/D10	蒸着材料中の元素Iの酸化物換算量(質量%)	元素I/ケイ素(モル比)	含水率(質量ppm)	評価	
			回転数	時間	0.5mm未満	0.5～22.4mm	22.4mm超					塗膜均一性	組成バラツキ
1	ソーダ灰	16.5wt%	1200rpm	60秒	6.1	92.3	1.2	4.0	4	0.08	2000	○	○
2	ソーダ灰	16.5wt%	600rpm	60秒	2.2	94.4	3.4	3.0	4	0.08	3000	○	○
3	K_2CO_3	16.5wt%	1400rpm	120秒	7.2	91.5	1.3	4.4	6	0.08	2000	○	○
4	B_2O_3	11.5wt%	500rpm	240秒	7.5	91.1	1.4	3.3	14	0.28	5000	○	○
5	H_3PO_4	11.5wt%	500rpm	240秒	6.2	93.5	0.3	4.5	14	0.07	5000	○	○
6	ソーダ灰	11.0wt%	1200rpm	60秒	20.1	78.7	1.2	17.5	4	0.08	1500	×	○
7	ソーダ灰	16.5wt%	200rpm	120秒	2.1	35.4	62.5	5.6	4	0.08	2500	○	×

[0215] 本発明の蒸着材料であれば、所望の効果が得られることが確認された。

産業上の利用可能性

[0216] 本発明の撥水撥油層付き基材は、撥水撥油性の付与が求められている各種の用途に用いることができる。たとえば、タッチパネル等の表示入力装置、透明なガラス製または透明なプラスチック製部材、メガネ用等のレンズ、キッチン用防汚部材、電子機器、熱交換器、電池等の撥水防湿部材や防汚部材、トイレタリー用防汚部材、導通しながら撥液が必要な部材、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材等に用いることができる。より具体的な使用例としては、ディスプレイの前面保護板、反射防止板、偏光板、アンチグレア板、あるいはそれらの表面に反射防止膜処理を施したもの、携帯電話（たとえば、スマートフォン）、携帯情報端末、ゲーム機、リモコン等の機器のタッチパネルシートやタッチパネルディスプレイ等の人の指または手のひらで画面上の操作を行う表示入力装置を有する各種機器（たとえば、表示部等に使用するガラスまたはフィルム、ならびに、表示部以外の外装部分に使用するガラスまたはフィルム）が挙げられる。上記以外にも、トイレ、風呂、洗面所、キッチン等の水周りの装飾建材、配線板用防水部材、熱交換機の撥水・防水・滑水用部材、太陽電池の撥水部材、プリント配線板の防水・撥水用部材、電子機器筐体や電子部品用の防水・撥水用部材、送電線の絶縁性向上用部材、各種フィルタの防水・撥水用部材、電波吸収材や吸音材の防水用部材、風呂、厨房機器、トイレタリー用の防汚部材、振動ふるいやシリンダ内部等の表面低摩擦用部材、機械部品、真空機器部品、ベアリング部品、自動車等の輸送機器用部品、工具等の表面保護用部材が挙げられる。

なお、２０１８年１２月２６日に出願された日本特許出願２０１８－２４２７５０号の明細書、特許請求の範囲、要約書および図面の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0217] １０ 下地層付き基材

１２　基材

１４　下地層

２０　撥水撥油層付き基材

２２　基材

２４　下地層

２６　撥水撥油層

請求の範囲

[請求項1] ケイ素と、周期表の第１族元素、第２族元素、第１３族元素、第１５族元素、および、遷移金属元素からなる群から選ばれる少なくとも１種の元素と、を含む酸化物を含む粒子から構成され、

粒径０．５～２２．４ｍｍの前記粒子の質量割合が、全粒子合計質量に対して、９０質量％以上である、蒸着材料。

[請求項2] 蒸着材料を構成する前記粒子の体積基準の粒度分布において、累積粒子数１０％の時の粒径をＤ１０、累積粒子数９０％の時の粒径をＤ９０と規定したとき、前記Ｄ１０に対する、前記Ｄ９０の比（Ｄ９０／Ｄ１０）が、６以下である、請求項１に記載の蒸着材料。

[請求項3] 含水率が２．０質量％未満である、請求項１または２に記載の蒸着材料。

[請求項4] 焼結体または溶融体である、請求項１～３のいずれか１項に記載の蒸着材料。

[請求項5] 請求項１～４のいずれか１項に記載の蒸着材料を用いた蒸着によって、基材上に、前記ケイ素と前記元素とを含む酸化物を含む下地層を形成する、下地層付き基材の製造方法。

[請求項6] 請求項１～４のいずれか１項に記載の蒸着材料を用いた蒸着によって、基材上に、前記ケイ素と前記元素とを含む酸化物を含む下地層を形成し、

次いで、前記下地層上に、反応性シリル基を有する含フッ素化合物の縮合物からなる撥水撥油層を形成する、撥水撥油層付き基材の製造方法。

[請求項7] 前記含フッ素化合物をドライコーティング方法またはウェットコーティング方法で前記下地層上に塗布して縮合させる、請求項６に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

[請求項8] 前記反応性シリル基が下式（２）で表される基である、請求項６または７に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

$-Si(R)_nL_{3-n}$ ・・・（２）

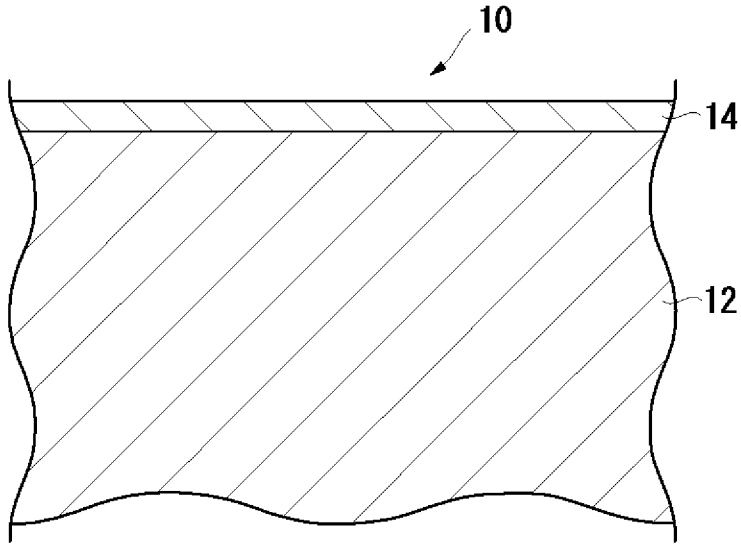
ただし、Ｒは１価の炭化水素基、Ｌは加水分解性基または水酸基、ｎは０～２の整数である。

[請求項9] 前記含フッ素化合物が、反応性シリル基を２個以上有する含フッ素化合物である、請求項６～８のいずれか１項に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

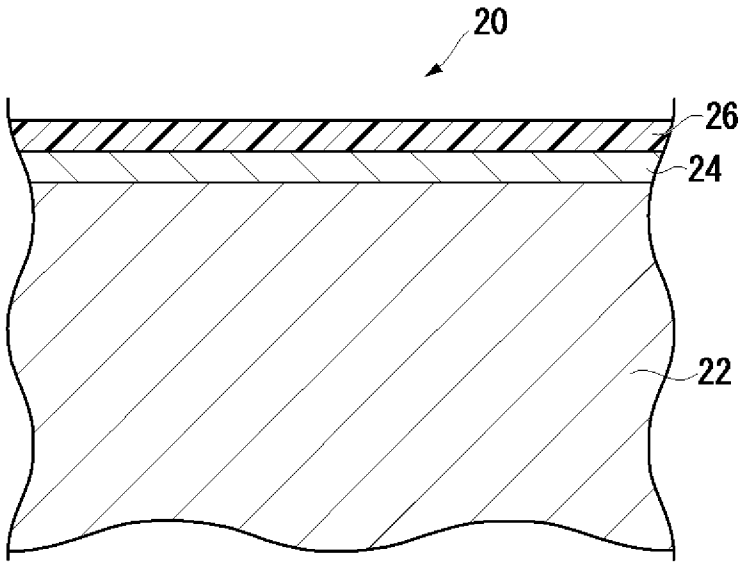
[請求項10] 前記含フッ素化合物が、ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖および反応性シリル基を有する含フッ素エーテル化合物である、請求項６～９のいずれか１項に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

[請求項11] 前記ポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖が、オキシペルフルオロアルキレン基を主とするポリ（オキシフルオロアルキレン）鎖である、請求項１０に記載の撥水撥油層付き基材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2019/050402

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C23C14/24(2006.01)i, B05D3/10(2006.01)i, B05D5/00(2006.01)i, B05D7/24(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/082(2006.01)i, C03C17/245(2006.01)i, C03C17/42(2006.01)i, C08L83/04(2006.01)i, C09K3/18(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, C23C14/58(2006.01)i
FI: C23C14/24E, B05D3/10E, B05D5/00Z, B05D7/24302L, B05D7/24302Y, B32B9/00A, B32B15/082B, C03C17/245A, C03C17/42, C08L83/04, C09K3/18104, C23C14/06Q, C23C14/08K, C23C14/58B
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. C23C14/24, B05D3/10, B05D5/00, B05D7/24, B32B9/00, B32B15/082, C03C17/245, C03C17/42, C08L83/04, C09K3/18, C23C14/06, C23C14/08, C23C14/58

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

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.
X Y	JP 8-296036 A (SUMITOMO SITIX CORP.) 12.11.1996 (1996-11-12), paragraphs [0015]-[0054]	1, 2, 4 3
Y	JP 5-5177 A (HITACHI, LTD.) 14.01.1993 (1993-01-14), paragraphs [0010]-[0023]	3
A	JP 2012-158820 A (MITSUBISHI MATERIALS CORPORATION) 23.08.2012 (2012-08-23), paragraphs [0058]-[0113]	1-11
A	JP 2016-33109 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10.03.2016 (2016-03-10), paragraph [0074]	1-11
A	WO 2003/040057 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 15.05.2003 (2003-05-15), page 11, line 2 to page 19, line 18, table 3	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
☒ 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
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26.02.2020	17.03.2020

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

JP 8-296036 A	12.11.1996	(Family: none)
JP 5-5177 A	14.01.1993	US 5320729 A column 3, line 6 to column 8, line 41
JP 2012-158820 A	23.08.2012	CN 102628158 A paragraphs [0047]-[0191]
JP 2016-33109 A	10.03.2016	(Family: none)
WO 2003/040057 A1	15.05.2003	US 2003/0228968 A1 paragraphs [0075]-[0160], table 3 CN 1483009 A

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2019/050402

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C23C 14/24(2006.01)i; B05D 3/10(2006.01)i; B05D 5/00(2006.01)i; B05D 7/24(2006.01)i; B32B 9/00(2006.01)i; B32B 15/082(2006.01)i; C03C 17/245(2006.01)i; C03C 17/42(2006.01)i; C08L 83/04(2006.01)i; C09K 3/18(2006.01)i; C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/58(2006.01)i

FI: C23C14/24 E; B05D3/10 E; B05D5/00 Z; B05D7/24 302L; B05D7/24 302Y; B32B9/00 A; B32B15/082 B; C03C17/245 A; C03C17/42; C08L83/04; C09K3/18 104; C23C14/06 Q; C23C14/08 K; C23C14/58 B

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））

C23C14/24; B05D3/10; B05D5/00; B05D7/24; B32B9/00; B32B15/082; C03C17/245; C03C17/42; C08L83/04; C09K3/18; C23C14/06; C23C14/08; C23C14/58

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	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０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	関連する請求項の番号
X	JP 8-296036 A (住友シチックス株式会社) 12.11.1996 (1996-11-12) [0015]-[0054]	1,2,4
Y		3
Y	JP 5-5177 A (株式会社日立製作所) 14.01.1993 (1993-01-14) [0010]-[0023]	3
A	JP 2012-158820 A (三菱マテリアル株式会社) 23.08.2012 (2012-08-23) [0058]-[0113]	1-11
A	JP 2016-33109 A (旭硝子株式会社) 10.03.2016 (2016-03-10) [0074]	1-11
A	WO 2003/040057 A1 (旭硝子株式会社) 15.05.2003 (2003-05-15) 第11頁第2行～第19頁第18行,表３	1-11

☐ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ 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
“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
“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）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“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
“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
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
26.02.2020	17.03.2020

名称及びあて先	権限のある職員（特許庁審査官）
日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	今井　淳一 4G 9055 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2019/050402

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 8-296036 A	12.11.1996	（ファミリーなし）	
JP 5-5177 A	14.01.1993	US 5320729 A column 3 line 6 - column 8 line 41	
JP 2012-158820 A	23.08.2012	CN 102628158 A [0047]-[0191]	
JP 2016-33109 A	10.03.2016	（ファミリーなし）	
WO 2003/040057 A1	15.05.2003	US 2003/0228968 A1 [0075]-[0160],TABLE 3 CN 1483009 A	