

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-363501  
(P2002-363501A)

(43) 公開日 平成14年12月18日 (2002. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 201/00		C 0 9 D 201/00	4 F 1 0 0
B 3 2 B 5/18		B 3 2 B 5/18	4 H 0 2 0
C 0 9 D 125/06		C 0 9 D 125/06	4 J 0 3 8
157/00		157/00	
C 0 9 K 3/18	1 0 1	C 0 9 K 3/18	1 0 1
審査請求 有 請求項の数14 OL (全 8 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-177046(P2001-177046)

(22) 出願日 平成13年6月12日(2001. 6. 12)

(71) 出願人 391012224

名古屋大学長

愛知県名古屋市千種区不老町 (番地なし)

(72) 発明者 杉村 博之

愛知県名古屋市北区名城3-1 名城住宅  
9-609

(72) 発明者 高井 治

愛知県名古屋市千種区鹿子殿16-4-35

(74) 代理人 100072051

弁理士 杉村 興作 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 はっ水性被膜、及びその形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高いはっ水性を有する膜を提供すること、及び該膜を低温で得られる方法を提供することにある。

【解決手段】 本発明のはっ水性被膜は、複数の微細孔を有する膜であって、微細孔のアスペクト比が0.1以上である膜と、前記膜上の疎水性膜と、からなることを特徴とする。また、本発明のはっ水性被膜の形成方法は、2以上の高分子物質を基体上に被膜することにより、基体上に混合高分子膜を形成し、前記混合高分子膜から少なくとも1の前記高分子物質を除去することにより、複数の微細孔を有する膜を形成し、前記複数の微細孔を有する膜上に疎水性膜を形成することからなることを特徴とする。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 複数の微細孔を有する膜であって、微細孔のアスペクト比が0.1以上である膜と、前記膜上の疎水性膜と、からなるはっ水性被膜。

【請求項2】 前記微細孔のアスペクト比が、0.3以下である請求項1記載の被膜。

【請求項3】 前記複数の微細孔を有する膜が、開孔面積が大小異なる微細孔を有し、前記大きい開孔面積を有する微細孔の深さのバラツキが100nm以下の範囲内にあることを特徴とする請求項1又は2項に記載の被膜。

【請求項4】 前記微細孔の深さが、1μm以下である請求項3項に記載の被膜。

【請求項5】 前記大きい開孔面積を有する微細孔の深さが、平均500nm以下である請求項3又は4項に記載の被膜。

【請求項6】 前記微細孔を有する膜が、高分子物質からなる請求項1～5項のいずれか1項に記載の被膜。

【請求項7】 高分子物質が、ビニル系高分子物質である請求項6項に記載の被膜。

【請求項8】 ビニル系高分子が、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルからなる群から選択される少なくとも1種である請求項7項に記載の被膜。

【請求項9】 はっ水性被膜の形成方法であって、2以上の高分子物質を基体上に被膜することにより、基体上に混合高分子膜を形成し、前記混合高分子膜から少なくとも1の前記高分子物質を除去することにより、複数の微細孔を有する膜を形成し、前記複数の微細孔を有する膜上に疎水性膜を形成することからなるはっ水性被膜の形成方法。

【請求項10】 前記微細孔を有する膜を形成した後、前記微細孔を有する膜を鋳型として作製したレプリカ上に疎水性膜を形成する請求項8項に記載の方法。

【請求項11】 前記基体上への被膜を、スピニング、ディップコーティングからなる群から選択される少なくとも1種の方法によって行う請求項8又は9項に記載の方法。

【請求項12】 前記高分子物質の除去を、有機溶媒に溶解することにより行う請求項8～10項のいずれか1項に記載の方法。

【請求項13】 除去される高分子物質が、ポリスチレンであり、有機溶媒が、シクロヘキサンである請求項11項に記載の方法。

【請求項14】 前記レプリカの作製を、樹脂による転写、射出成型、圧縮成型からなる群から選択される少なくとも1種の方法により行うことを特徴とする請求項9～12項のいずれか1項に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、はっ水性被膜及びその形成方法に関し、特に、微細孔を有する被膜からなるはっ水性被膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水をはじく、いわゆる「はっ水性」を有する材料の研究が盛んに行なわれている。この理由として、比較的降雨量の多い地域では、自動車部品、建築部材、または被覆素材などの産業分野で優れたはっ水性を示す材料に対する需要が高いことを挙げることができる。

【0003】現在、膜のはっ水加工には、主としてフッ素系樹脂が使用されている。これらフッ素系樹脂を、溶剤等に溶解してはっ水性を付与する方法が知られている。

【0004】また、基体表面にはっ水性を付与するために、プラズマCVD、ゾルゲル法などによって被膜する方法が知られている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のフッ素系樹脂を溶剤等に溶解してはっ水性を付与する方法は、フッ素系樹脂では毒性の低いアルコール系溶剤には難溶のものが多いため、環境衛生上の点から問題があった。

【0006】また、プラズマCVD、ゾルゲル法などによって、一工程で被膜し、はっ水性を付与する方法では、疎水性膜の下地となる膜を微妙に調製することができず、所望の特性を有する膜を得るのが困難であった。

【0007】一方、はっ水性膜を工業的に使用し得るようにプラスチック製部品へ被膜できることが望ましい。プラスチック製部品へ応用するためには、より低温ではっ水性膜を製造することが重要である。しかし、低温で高はっ水性の膜を製造する方法は、これまで知られていない。

【0008】そこで、本発明の目的は、高いはっ水性を有する膜を提供すること、及び該膜を低温で製造する方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、発明者らは、微細な凹凸面を有する被膜と、疎水性膜とを種々検討した結果、本発明を見出した。

【0010】本発明のはっ水性被膜は、複数の微細孔を有する膜であって、微細孔のアスペクト比が0.1以上である膜と、前記膜上の疎水性膜と、からなることを特徴とする。

【0011】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様において、前記アスペクト比が、0.3以下であることを特徴とする。

【0012】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様としては、前記複数の微細孔を有する膜が、開孔面積が大小異なる複数の微細孔構造を有し、前記大きい

開孔面積を有する微細孔の深さのバラツキが100nm以内の範囲にある膜と、前記膜上の疎水性膜と、からなることを特徴とする。

【0013】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様として、前記微細孔の深さが、1μm以下であることを特徴とする。

【0014】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様として、前記大きい開孔面積を有する微細孔の深さが、平均500nm以下であることを特徴とする。

【0015】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様として、前記微細孔を有する膜が、高分子物質からなることを特徴とする。

【0016】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様として、高分子物質が、ビニル系高分子物質であることを特徴とする。

【0017】また、本発明のはっ水性被膜の好ましい実施態様として、ビニル系高分子が、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルからなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする。

【0018】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法は、はっ水性被膜の形成方法であって、2以上の高分子物質を基体上に被膜することにより、基体上に混合高分子膜を形成し、前記混合高分子膜から少なくとも1の前記高分子物質を除去することにより、複数の微細孔を有する膜を形成し、前記複数の微細孔を有する膜上に疎水性膜を形成することからなることを特徴とする。

【0019】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法の好ましい実施態様として、前記微細孔を有する膜を形成した後、前記微細孔を有する膜を鋳型として作製したレプリカ上に疎水性膜を形成することを特徴とする。

【0020】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法の好ましい実施態様として、前記基体上への被膜を、スピコーティング、ディップコーティングからなる群から選択される少なくとも1種の方法によって行うことを特徴とする。

【0021】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法の好ましい実施態様として、前記高分子物質の除去を、有機溶媒に溶解することにより行うことを特徴とする。

【0022】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法の好ましい実施態様として、除去される高分子物質が、ポリスチレンであり、有機溶媒が、シクロヘキサンであることを特徴とする。

【0023】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法の好ましい実施態様として、前記レプリカの作製を、樹脂による転写、射出成型、圧縮成型からなる群から選択される少なくとも1種の方法により行うことを特徴とする。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明のはっ水性被膜は、複数の

微細孔を有する膜であって、微細孔のアスペクト比(縦横比)が0.1以上である膜と、前記膜上の疎水性膜と、からなる。

【0025】このようなアスペクト比を採用することにより、良好なはっ水性効果を達成することができる。少なくとも任意の1つの断面を用いて、微細孔のアスペクト比を測定することができる。より精度の高い値を導くために、アスペクト比は、微細孔の複数の断面について測定するのが望ましい。

【0026】一例として、図5にアスペクト比の算出方法を示す。例えば、任意の3つの断面を選択し、選択した断面について、凹凸の高さの平均線を下回る隣り合う凹(谷)部間の距離で、凹部同士の間にある最も高い凸(山)部からどちらか最も低い凹部までの距離を割ることによって、アスペクト比を得ることができる。

【0027】精度を高めるために、3つの断面についてn個のh/w(=a)を求め、それらの平均値Ras(下記式1参照)を求めることにより、アスペクト比を得ることができる。

【0028】

【数1】

$$Ras = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a$$

aは、1つの突起に関するアスペクト比(縦横比)を表している。膜表面にあるいくつかの突起についてアスペクト比を平均したものが、Ras値であり、これを用いて膜の表面粗さを評価することができる。

【0029】本発明において、アスペクト比が0.1以上であり、特に限定されない。アスペクト比を上げるには、例えば、後述するように高分子物質の混合比を変化させたり、或いは、高分子物質の分子量を変化させることにより行うことができる。

【0030】より実用的なはっ水性を容易に得るという観点から、好ましくは、前記微細孔のアスペクト比が、0.3以下である。但し、さらにはっ水性を付与する場合、これより高いアスペクト比とすることができる。

【0031】また、本発明のはっ水性被膜は、開孔面積が大小異なる複数の微細孔を有する膜を、疎水性膜の下地とすることができる。

【0032】本発明において、大きい開孔面積を有する微細孔の深さのバラツキが100nm以下の範囲内とすることができる。

【0033】また、本発明のはっ水性被膜において、微細孔の深さは、材料の用途により異なり特に限定されないが、一般的には、0.01~1μmの範囲である。より好ましくは、0.5μm以下である。かかる範囲としたのは、光の散乱を小さくし、透明性を保つという観点からである。

【0034】また、大きい開孔面積を有する微細孔の深

さについても、材料の用途により異なり特に限定されない。一般的には、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲である。より好ましくは、平均500nm以下である。かかる範囲としたのは、光の散乱を小さくし、透明性を保つという観点からである。

【0035】微細孔を有する膜は、例えば、高分子物質を挙げることができる。好ましくは、高分子物質は、ビニル系高分子物質である。例えば、このようなビニル系高分子物質としては、ポリメチルメタクリレート(PMMA)、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルを挙げることができる。中でも、高はっ水性を付与し、かつ機械的耐久性も高く、透明であるという観点から、高分子物質としては、好ましくは、ポリメチルメタクリレート(PMMA)を挙げることができる。

【0036】このような微細孔を有する膜は、好適には、以下の本発明のはっ水性被膜の形成方法により行うことができる。

【0037】即ち、本発明のはっ水性被膜の形成方法は、まず、2以上の高分子物質を基体上に被膜することにより、基体上に混合高分子膜を形成する。そして、前記混合高分子膜から少なくとも1の前記高分子物質を除去することにより、複数の微細孔を有する膜を形成することができる。

【0038】前記基体上への被膜を、スピコーティング、ディップコーティングからなる群から選択される少なくとも1種の方法によって行うことができる。スピコーティング、ディップコーティング等による場合、高分子物質を適当な溶媒に溶かして、混合溶液を作製し被膜を形成することができる。このような溶媒として、例えば、テトラヒドロフラン(THF)、アセトン等を挙げることができる。

【0039】スピコーティングの条件は、常法によるが、例えば、200~2500rpmで1~30秒間行うことができる。このようなスピコーティングの条件は、所望のはっ水性被膜により適宜変更することができ、場合により上記範囲外で行うことが可能である。スピコーティング、ディップコーティングを複数回行って良い。複数回行うことにより、膜厚を増加させることができるという利点がある。

【0040】本発明のはっ水性膜は、上述のような微細孔を有する膜と、該膜上の疎水性膜と、からなる。疎水性膜の材料としては、従来の疎水性膜の材料を用いることができ、特に限定されない。このような疎水性膜の材料としては、例えば、テトラメトキシシランなどのシラン化合物、炭化水素、フッ化水素などを挙げることができる。

【0041】また、高分子物質の除去は、特に限定されない。好適には、前記少なくとも1の高分子物質の除去を、有機溶媒に溶解することにより行うことができる。このように有機溶媒に溶解することにより除去すること

としたのは、室温で実行可能という観点からである。

【0042】有機溶媒により除去する場合、有機溶媒の選択を除去すべき高分子物質に対応して適宜設定することができる。高分子物質と、該高分子物質を溶解可能な有機溶媒との組み合わせについて、好適には、除去される高分子物質が、ポリスチレンであり、有機溶媒が、シクロヘキサンである。このような組み合わせとしたのは、PMMAがシクロヘキサンに溶解しないからである。

【0043】残存して微細孔構造の骨格となる高分子物質と、除去される高分子物質との混合比は、目的とするはっ水性材料の用途等によって、適宜変更することができる。

【0044】例えば、残存して微細孔構造の骨格となる高分子：除去される高分子物質との混合比を1:0.1~5とすることができる。より好ましくは、残存して微細孔構造の骨格となる高分子：除去される高分子物質との混合比を1:1~2とすることができる。混合比を1:1~2としたのは、かかる範囲であれば、微細孔の深さがより均一で、かつ、はっ水性効果を向上させることが可能だからである。

【0045】上述のように作製した前記複数の微細孔を有する膜上に疎水性膜を形成することができる。疎水性膜の形成方法は、特に限定されず、常法のものを用いることができる。例えば、プラズマCVD、熱CVDなどの化学的気相成長法、真空蒸着等の物理的気相成長法、自己組織化単分子膜被膜処理等を用いることができる。特に、被膜しようとする物質の融点よりはるかに低い温度で合成できる、組成制御が容易である、多層膜を作製できる、膜の密着性が高い等との観点から、化学的気相成長法が好ましい。特に、基体を加熱することなく、低温で成膜できるという観点から、プラズマCVD、光CVD等が好ましい。

【0046】また、本発明の別の側面において、前記微細孔を有する膜を形成した後、前記微細孔を有する膜を鋳型として作製したレプリカ上に疎水性膜を形成することができる。このようなレプリカを作製して、レプリカ上に疎水性膜を形成しても同様のはっ水性効果を得ることができるからである。

【0047】レプリカの作製は、特に限定されず、常法のものを用いることができる。好適には、レプリカの作製を、樹脂による転写、射出成型、圧縮成型により行うことができる。

【0048】樹脂による転写の場合、樹脂としては、シリコンゴム、エポキシ樹脂等の熱硬化性樹脂等を挙げることができる。特に、細部まで、微細孔構造を転写し得るという観点から、樹脂としては、シリコンゴムが好ましい。転写は、硬化前のシリコンゴムを塗布し、硬化後剥離することにより行うことができる。少なくとも樹脂の硬化前の塗布については、PMMAなどの高分子物質

が、熱により変形しないガラス転移点温度以下で作業を行うことが望ましい。

【0049】射出成型、圧縮成型による場合、まず、ニッケル電鍍等によって転写金型を作製し、その金型を用いて射出成型及び圧縮成型によって基体へ微細凹凸構造を転写することができる。

#### 【0050】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に具体的に説明するが、本発明は、下記実施例に限定して解釈される意図ではない。

#### 【0051】実施例1

図1に、マイクロポラス膜の作製手順を示す。図1(A)は、PMMA 1、PS2、及びTHF 3の混合物を示す。図1(B)は、スピンコーティングを示す。図1(C)は、PMMA - PS高分子混合膜の形成を示す。図1(D)は、有機溶媒中での高分子物質の除去を示す。図1(E)は、微細孔膜の形成を示す。図1(F)は、プラズマCVDによる疎水性処理を示す。図1(G)は、完成したはっ水性被膜を示す。まず、ポリメチルメタクリレート(PMMA：分子量約15000)と、ポリスチレン(PS：分子量約13700)のテトラヒドロフラン(THF)溶液を作製し、スピンキャストイングによってPMMA - PS混合膜を作製する。スピン条件は、500rpmで2秒 - 2000rpmで10秒の2段階とした。次に、混合膜をシクロヘキサン(cH)で90秒間洗浄する。その結果、c - HによってPSだけが溶解し、マイクロポラス膜ができる。実際には、スピンキャスト c - H洗浄の工程を2回繰り返して試料を作製した。このようにして作製したマイクロポラス膜のAFM(原子間力顕微鏡)像を、図2に示す。図2から分かるように、PMMA：PSの混合比によって相分離構造は変化する。

【0052】これらのマイクロポラス膜上に、プラズマCVD法によって疎水性薄膜をコーティングした。テトラメトキシシランを原料に、高周波出力200W、圧力100Paで10分間処理した。この条件で、平滑基板上に被膜を形成すると、その水滴接触角は約103度という高いはっ水性を示した。

【0053】図3に、サンプルA～Eの水滴接触角を示す。Aは、相分離構造膜(c - HによってPSを溶解除去していない)の水滴接触角を、Bは、マイクロポラス膜(c - HによってPSを溶解除去した)の水滴接触角を、Cは、疎水処理したマイクロポラス膜の水滴接触角を、それぞれ示す。いずれのサンプルも、疎水性被膜そのものの接触角103度よりも大きな接触角を示しており、マイクロポラス膜による凹凸構造によって、はっ水性が高まっていることが分かる。特に、サンプルCでは、135度という高いはっ水性を示した。次に、サンプルA～Eについて、Ras値を求めた、結果を図6に示す。

#### 【0054】実施例2

シリコンゴムによってマイクロポラス膜の凹凸構造を転

写した。PMMA：PS混合比1：2で作製したマイクロポラス膜の微細構造を、シリコンゴム(東芝シリコン製TSE 3453T)に転写した。図4に、原形型(マイクロポラス膜)(A)とシリコンゴム上に転写したマイクロ構造(B)のAFMを示す。細部まで微細構造が転写されていることが分かる。

【0055】このマイクロ構造化シリコンゴム表面に、プラズマCVDによって疎水性被膜をコーティングしたところ、その水滴接触角は約130度であり、高いはっ水性を示した。

【0056】この高いはっ水性マイクロ構造化シリコンゴムは、フレキシブルなため局面物体上に貼り付けることができる。

#### 【0057】

【発明の効果】本発明のはっ水性被膜は、高いはっ水効果を有すると共に、プラスチック製部品への被膜も可能であるという有利な効果を奏する。

【0058】本発明のはっ水性被膜は、自動車のウインド等に応用すれば、ワイパーレスウインドウとすることも可能であるという有利な効果を奏する。

【0059】本発明のはっ水性被膜によれば、光学部品の表面被膜に使用すれば、汚れのつきにくい光学部品を供給し得るという有利な効果を奏する。

【0060】また、本発明のはっ水性被膜の形成方法によれば、低温プロセスで行うことが可能であるため、形成したはっ水性被膜はプラスチック製部品等にも応用し得るという有利な効果を奏する。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、本発明の一実施態様の微細孔を有する膜の作製手順を示す。

【図2】 図2は、微細孔を有する膜を示す。(A)は、ポリメチルメタクリレート(PMMA)：ポリスチレン(PS)との混合比が、PMMA：PS = 1：0.5の場合を示す。(B)は、PMMA：PS = 1：1の場合、(C)は、PMMA：PS = 1：2の場合、(D)は、PMMA：PS = 1：3の場合、(E)は、PMMA：PS = 1：4の場合を、それぞれ示す。

【図3】 図3は、図2の(A)～(E)の微細孔を有する膜を用いて、はっ水性膜を形成した場合の水滴接触角との関係を示す。

【図4】 原形型(微細孔膜)(A)とシリコンゴム上の転写した微細孔構造(B)のAFMを示す。

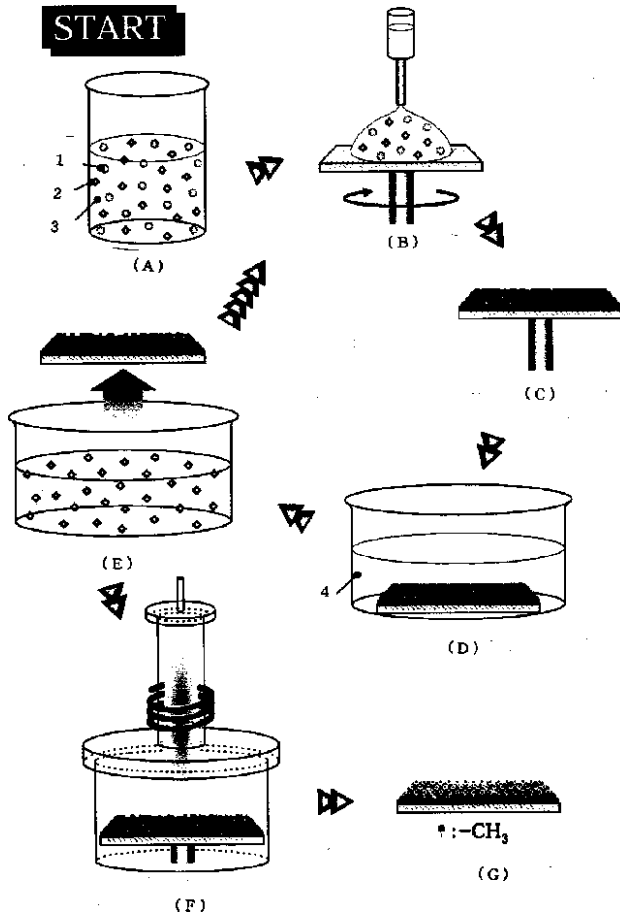
【図5】 表面粗さ解析の概念図を示す。

【図6】 表面粗さ解析の結果を示す。

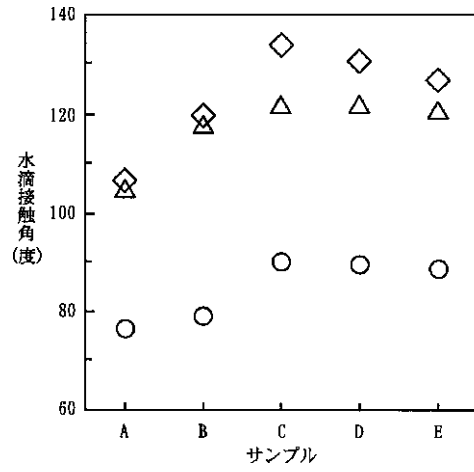
#### 【符号の説明】

- 1 . PMMA
- 2 . PS
- 3 . THF
- 4 . CH

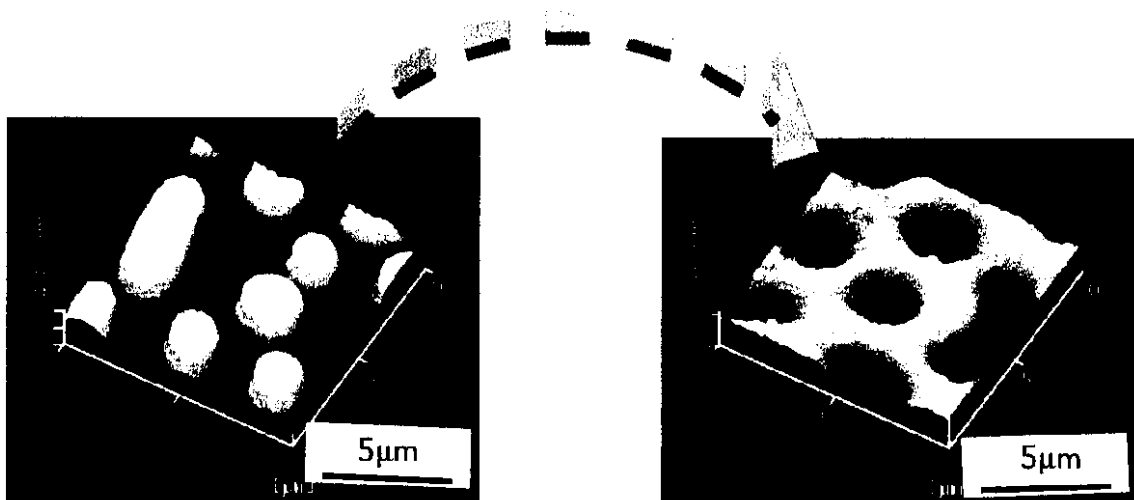
【図1】



【図3】



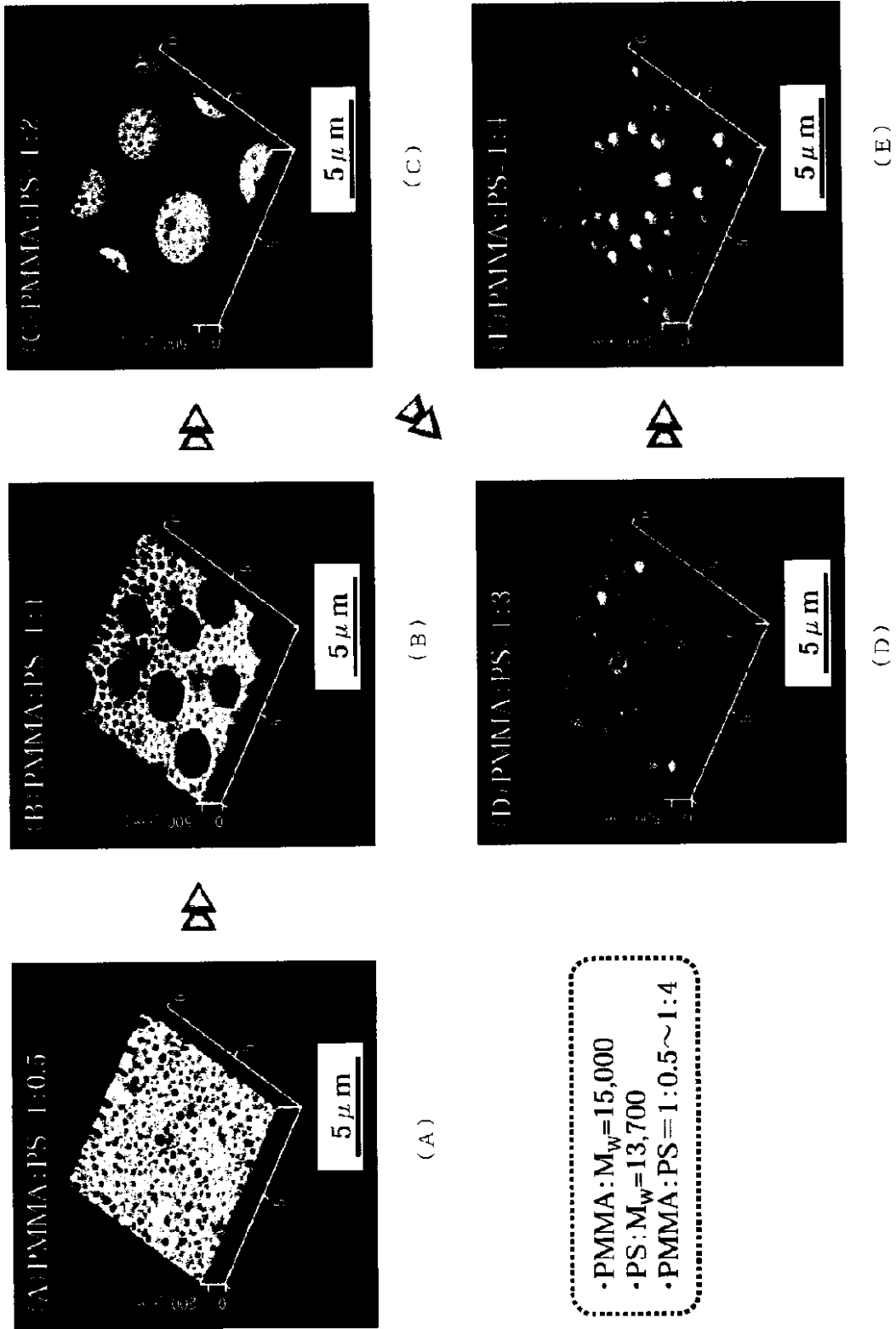
【図4】



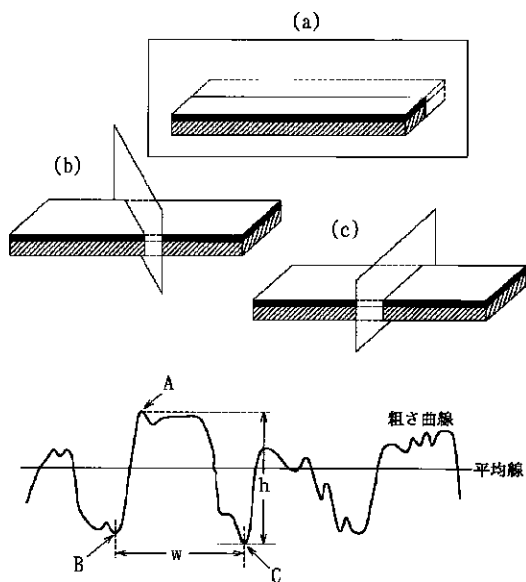
(A)

(B)

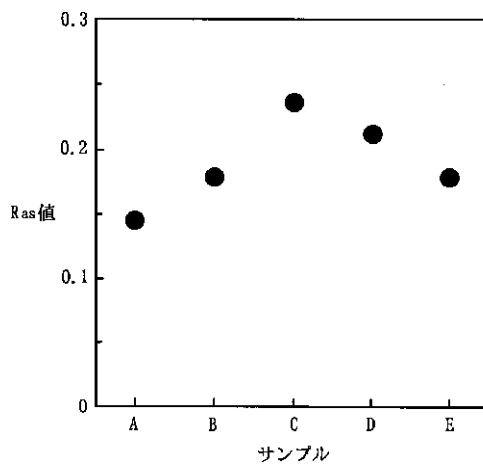
【図2】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

- F ターム(参考) 4F100 AK01A AK02A AK04A AK12A  
 AK15A AK25A AK52B BA02  
 DJ00A DJ10A GB07 GB32  
 JB06 JB06B JM02A JM02B  
 4H020 BA02  
 4J038 CB021 CC031 CD031 CG141  
 CH031 JA02 JA26 JA33  
 MA07 MA09 NA07 PA15 PB05  
 PB07 PC08