【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第１部門第２区分
【発行日】平成16年12月24日(2004.12.24)

【公開番号】特開2001-252344(P2001-252344A)
【公開日】平成13年9月18日(2001.9.18)
【出願番号】特願2000-65460(P2000-65460)
【国際特許分類第７版】
　Ａ６１Ｌ　 9/22
　Ａ２３Ｌ　 3/26
　Ｂ０１Ｄ　53/86
　Ｂ０１Ｊ　35/02
　Ｂ０３Ｃ　 3/38
【ＦＩ】
　Ａ６１Ｌ　 9/22
　Ａ２３Ｌ　 3/26
　Ｂ０１Ｊ　35/02　　Ｊ
　Ｂ０３Ｃ　 3/38
　Ｂ０１Ｄ　53/36　　Ｊ
　Ｂ０１Ｄ　53/36　　Ｈ

【手続補正書】
【提出日】平成16年1月20日(2004.1.20)
【手続補正１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】特許請求の範囲
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
母材と、該母材に被覆された紫外線照射により光電子を放出する光電子放出物質としてのＡｕ（金）と、該Ａｕ（金）の表面に金属を粒子状または網状に分散させた保持材とを備え、該保持材により前記Ａｕ(金)の結晶子径の成長を抑制するようにしたことを特徴とする光電子放出材。
【請求項２】
前記保持材は、Ｐｔ，Ｙ，Ｇｄ，Ｌａ，Ｃｅ，Ｎｄ，Ｐｒ，Ｚｒ，Ｆｅ，Ｎｉ，Ｚｎ，Ｃｕ，Ａｇ，Ｐｂ，Ａｌ，Ｃ，Ｍｇ，Ｉｎ，Ｂｉ，Ｎｂ，Ｓｉ，Ｔｉ，Ｔａ，Ｓｎのいずれかを少なくとも含むことを特徴とする請求項１に記載の光電子放出材。
【請求項３】
請求項１に記載の光電子放出材と、該光電子放出材に紫外線を照射する紫外線の照射源とを備えたことを特徴とする負イオン発生装置。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００２】
【従来の技術】
従来の光電子放出材は、紫外線照射により光電子を放出する光電子放出性物質からなるバルク状（塊状）のもの、又はバルク状の母材に光電子放出性物質を薄膜状に付加したもの

が知られている。後者の例としては、例えば紫外線透過性物質であるガラス板に光電子放出性物質を付加したもの、或いは板状Ｃｕ－Ｚｎに光電子放出性物質を付加したものがある。
光電子放出材に、紫外線を照射することにより発生する光電子による空間の清浄化については、本発明者らの多数の提案や研究論文がある。例えば、（１）空間清浄化に関するものでは、特公平３－５８５９号、特公平６－３４９４号、特公平６－７４９０９号、特公平６－７４７１０号、特公平８－２１１号各公報参照、（２）光電子放出材に関するものでは、特公平６－７４９０８号、特公平７－９３０９８号、特開平３－１０８６９８号各公報参照、（３）研究論文では、（ａ）Proceedings of the 8th. World Clean Air Congress.１９８９. Vol.３. Hague ｐ７３５～７４０（１９８９）、（ｂ）エアロゾル研究、第７巻、第３号、ｐ２４５～２４７（１９９２）、（ｃ）エアロゾル研究、第８巻、第３号、ｐ２３９～２４８（１９９３）、同第８巻、第４号、ｐ３１５～３２４（１９９３）、などがある。
【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００４】
空気清浄装置Ｙは、主に、殺菌ランプ（波長：２５４ｎｍ）からなる紫外線ランプ５１、紫外線照射用窓ガラス５２表面上にＡｕ（金）５３を薄膜状に付加してなる光電子放出材５４、電場設定のための電極５５及び荷電微粒子捕集材５６により構成されている。クリーンルーム中の微粒子を含有する空気５７ａが空気清浄装置Ｙに入ると、空気５７ａ中の微粒子は、紫外線照射を受けて光電子放出材５４から放出される光電子により荷電されて荷電粒子（負イオン）となり、下流側に設置された荷電微粒子捕集材５６で捕集され、出口では清浄空気５７ｂとなる。
このような構成の場合、長時間運転を行うと、使用条件によっては光電子放出材５４の性能が低下する場合がある。即ち、光電子放出材５４の光電子放出量が低下し、除塵性能が低下する場合がある。
【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００７
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００７】
即ち、請求項１に記載の発明は、母材と、該母材に被覆された紫外線照射により光電子を放出する光電子放出性物質としてのＡｕ（金）と、該Ａｕ（金）の表面に金属を粒子状または網状に分散させた保持材とを備え、該保持材により前記Ａｕ(金)の結晶子径の成長を抑制するようにしたことを特徴とする光電子放出材である。ここで、前記保持材は、Ｐｔ等の金属をスパッタリングにより、前記Ａｕ（金）の表面に粒子状に分散させて付加したものであることが好ましい。これにより、Ａｕが保持材で保持（固定化）されることにより、長時間安定して負イオンを放出することができる。これは、詳細は不明であるが、保持材によりＡｕが固定化され、その結果Ａｕの結晶子径の成長が抑制され、長時間の使用においても初期の状態が維持されるためと考えられる。
【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００９】

【発明の実施の形態】
以下、本発明の実施の形態を図面を参照して説明する。なお、各図において同一構成要素には同一符号を付してその重複した説明を省略する。
図１は、光電子放出材１を示す図である。この光電子放出材１は、母材２の表面に光電子放出性物質としてのＡｕ３が薄膜状に被覆され、その上から保持材４が付加されて構成されている。Ａｕ３は、紫外線源からの紫外線照射により光電子を放出する。この光電子放出材１においては、保持材４によりＡｕ３が母材２上で流動化しないように固定化され、初期の状態を維持するようになされている。
【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
上記母材（支持材）２は、Ａｕ３を支持する役割を果たすものであれば良く、Ａｕ３が付加できる安定な物質で、適宜の形状にできるものであれば何れのものでも良い。具体例としては、Ｃｕ合金（例えばＣｕ－Ｚｎ，Ｃｕ－Ｓｎ，Ｃｕ－Ａｌ）、Ａｇ合金（例えばＡｇ－Ｍｇ，Ａｇ－Ｉｎ，Ａｇ－Ｎｉ，Ａｇ－Ｔｉ，Ａｇ－Ｆｅ，Ａｇ－Ｃｕ，Ａｇ－Ｚｎ，Ａｇ－Ａｌ，Ａｇ－Ｚｎ）、Ａｌ合金（例えばＡｌ－Ｃｕ－Ｍｇ）、ステンレス鋼などがある。
また、使用目的（用途）によっては、紫外線透過性物質、例えばガラスが母材に好適に使用できる。また、炭化水素（Ｈ．Ｃ）のような有害ガスを含む場合には、光触媒材、例えばTiO_2を母材に用いることができる。TiO_2を母材に用いると、共存する炭化水素のような有害ガスを同時に除去できるので、用途や要求性能によっては好適に使用できる。ここで、光触媒材としてのTiO_2は、Ｔｉ材を７００～１０００℃のような高温で焼成することにより得ることができる（例えば、特開平１１－９０２３６号公報）。また、TiO_2を適宜の材料に被覆することにより得ることができる。
【手続補正７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１６】
次に、紫外線の照射源について説明する。
紫外線の照射源は、前述の光電子放出材への照射により、光電子を放出する物質（Ａｕ）から光電子を放出させるものであれば良い。また、例えばTiO_2を母材として用いるものではさらに光触媒作用を発揮するものであれば良い。この照射源としては、一般に、水銀灯、水素放電管、キセノン放電管、ライマン放電管などが適宜使用できる。光源の例としては、殺菌ランプ、ブラックライト、蛍光ケミカルランプ、ＵＶ－Ｂ紫外線ランプ、キセノンランプがある。このうち、殺菌ランプ（主波長：２５４ｎｍ）が好ましい。殺菌ランプは、オゾンレスであり、殺菌（滅菌）作用を有するためである。該光源の形状は、棒状、螺旋状、箱状等適宜の形状のものを用いることができる。
【手続補正８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１８】
図２は、快適空間（アメニティ空間）への本発明の利用を示す例であって、負イオン発生装置Ａが設置されたリフレッシュルーム１０の構成図を示す。

__図２において、負イオン発生装置Ａは、主に、光電子放出材１Ａ、紫外線ランプ（紫外線の照射源）１１、光電子放出材１Ａからの光電子放出のための電場設定用電極１２、送気ファン１３、除塵フィルタ（ＨＥＰＡフィルタ）１４から構成されている。ここで、光電子放出材１Ａは、ステンレス鋼材（母材）にＡｕをスパッタリング法により５００Åの厚さに被覆し、その上から保持材としてのＰｔを、スパッタリング法によりＡｕの面積に対して３０％の割合で粒子状に分散させて付加したものである。

【手続補正９】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２１】
図３は、クリーンルームの搬送空間へ負イオンの放出を行って除電を行い、電気的に安定な空間を創出することへの本発明の利用例を示すものであって、一体化された除電用負イオン発生装置Ｂが設置されたガラス基板の搬送装置の構成図を示す。
__図３において、負イオン発生装置Ｂは、主に、光電子放出材１Ｂ、紫外線ランプ１１、光電子放出材１Ｂから光電子を放出するための電場設定用電極１２、紫外線照射用窓ガラス２１、紫外線ランプ１１からの放射紫外線の反射面２２、送気ファン１３、除塵フィルタ１４から構成されている。ここで、光電子放出材１Ｂは、アルミニウム材にTiO_2を付加した母材に、Ａｕをスパッタリング法により５０Åの厚さに被覆し、その上から保持材としてのＰｔをスパッタリング法によりＡｕの面積に対して９０％の割合で粒子状に分散させて付加したものである。

【手続補正１０】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２３】
光電子放出材１Ｂは、紫外線照射により母材のTiO_2が光触媒作用を発揮するため、光電子放出材１Ｂへの付着汚染物質、例えば炭化水素が光触媒作用により分解・除去されるため、光電子放出材１Ｂが長時間安定してその性能を維持することができる。
__また、クリーンルームでは、炭化水素、例えばフタル酸エステルは、ガラス基板に対し有害な汚染物質である。即ち、ガラス基板への炭化水素の汚染は、電気的な障害発生の原因や表面のぬれ性低下の原因となる。しかし、光電子放出材１Ｂがこれらの汚染物質を分解・除去するので、この光電子放出材１Ｂを用いた除塵用負イオン発生装置Ｂでは、粒子とガスが除去されたクリーンな（基板を汚染しない）負イオン富化空気２３ｃが得られる。

【手続補正１１】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２４】
図４は、半導体工場におけるクラス１０００のクリーンルームに設置された小型のウエハ保管庫（ウエハ収納ストッカ）における空気清浄に、本発明を用いた例を示すものであって、ウエハ保管庫３０の構成図を示す。
__ウエハ保管庫３０は、主に、ウエハ保管庫３０の外側に設置された紫外線ランプ１１、紫外線の反射面２２、光電子放出材１Ｂ、光電子放出用の電場設置のための電極１２、荷電微粒子の捕集材３１から構成されている。ここで、光電子放出材１Ｂは、図３において説明したものと同一の構成である。

【手続補正１２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２８】
上記において、光電子放出材１Ｂへの紫外線の照射は、曲面状の反射面２２を用い、紫外線ランプ１１からの紫外線を光電子放出材１Ｂに効率よく照射している。
__また、電極１２は、光電子放出材１Ｂからの光電子放出を電場で行うために設置している。すなわち、光電子放出材１Ｂと電極１２との間に電場を形成している。微粒子の荷電は、電場において光電子放出材に紫外線照射することにより発生する光電子により効率よく実施される。ここでの電場の電圧は、５０Ｖ／ｃｍである。
__本発明の光電子放出材１Ｂは、上記のごとく長時間安定した性能を維持しており、またウエハを汚染する炭化水素等が効果的に除去されるので、粒子及びガスを同時除去できる実用上効果的な光電子放出材である。
【手続補正１３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００２９
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００２９】
【実施例】
（実施例１）
__図２に示した構成の負イオン発生装置Ａに、下記条件で室内空気を導入して、光電子放出材１Ａに紫外線照射を行い、負イオン測定器を用いて負イオン発生装置Ａ出口の負イオン濃度の連続運転における推移を調べた。
［条件］
（１）負イオン発生装置の大きさ；３０×３０×６０ｃｍ、
（２）光電子放出材；ステンレス鋼材（母材）上にＡｕをスパッタリング法により５００Åの厚さに被覆し、次いでＰｔをスパッタリング法によりＡｕの面積の２０％の割合で粒子状に分散させて付加したもの、
（３）紫外線ランプ；殺菌ランプ（波長：２５４ｎｍ）、
（４）電極；網状〔光電子放出材（負）、電極材（正）、　電界強度　１０Ｖ／ｃｍ〕、
（５）除塵フィルタ；ＨＰＥＡフィルタ、
（６）負イオン濃度測定器；イオンテスター（０．４ｃｍ^2／Ｖ．Ｓ以上の電気移動速度を持つもの）
__なお、比較例として、Ｐｔを付加をしていない光電子放出材を用いて、上記同様にして負イオン濃度を測定した。
【手続補正１４】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３０
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３０】
その結果を図５に示す。図５中本発明の光電子放出材を－○－、比較例としてＰｔの付加を行わない光電子放出材を－●－で示す。図５から明らかなように、Ｐｔを付加していない従来の光電子放出材では負イオン濃度が約５０日を経過すると減少したのに対し、本発明の光電子放出材では負イオン濃度が１０００日近くまで経過しても減少しなかった。
【表１】

光電子放出材	初期値	１０日後	２８０日後
本発明	１４ｎｍ	１４ｎｍ	１４ｎｍ
比較例	１４ｎｍ	１４ｎｍ	２９ｎｍ

なお、光電子放出材のＡｕの結晶子径を原子力間顕微鏡で測定したところ、表１に示すように、本発明の光電子放出材では、初期値、１０日後及び２８０日後でＡｕの結晶子径が全て１４ｎｍであって変化しなかったのに対し、Ｐｔを付加していない従来の光電子放出材では、初期値及び１０日後のＡｕの結晶子径が共に１４ｎｍで変化していないが、性能低下が見られた２８０日後におけるＡｕの結晶子径が２９ｎｍとなり、Ａｕの結晶子径の成長が認められた。

【手続補正１５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３１】
（実施例２）

図４に示した構成のストッカ（保管庫）に、下記条件で半導体工場におけるクラス１０００のクリーンルームの空気（試料空気）を導入し、ストッカの微粒子濃度、収納したウエハ上の接触角、及びストッカの空気中のガス状汚染物質の濃度について調べた。なお、ストッカは、一日１０回開閉を行い、クリーンルーム空気の導入を行った。

[条件]

（１）ストッカの大きさ；１００リットル、

（２）光電子放出材；アルミニウム材にTiO_2を付加した母材に、Ａｕをスパッタリング法により５０Åの厚さに被覆し、その上から保持材としてのＰｔをスパッタリング法によりＡｕの面積に対して９０％の割合で粒子状に分散させて付加したもの、

（３）紫外線ランプ；殺菌ランプ（波長：２５４ｎｍ）、

（４）光電子放出用電極；網状、（電界強度　５０Ｖ／ｃｍ）、

（５）荷電粒子捕集材；ステンレス鋼材、（電界強度　８５０Ｖ／ｃｍ）、

（６）クリーンルーム空気（試料空気）；微粒子濃度：クラス１０００、

Ｈ．Ｃ濃度：１．１ｐｐｍ

NH_3濃度：３５ｐｐｂ

（７）ストッカ中微粒子濃度の測定；パーティクルカウンター光散乱式

（＞０．１μｍ）

（８）ウエハ上接触角の測定；水滴接触角計

（９）空気中Ｈ．Ｃ濃度；ＧＣ法

【手続補正１６】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】００３２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３２】
ストッカは、１日１０回開閉を行い、クリーンルーム空気の導入を行った。その結果を以下に示す。
（１）スタッカ中微粒子濃度
__その測定結果を図６に示す。測定結果は、クリーンルームに空気を導入してから３０分後のストッカ中の微粒子濃度（１ft^3 中の微粒子の個数）である。図６中、本発明の光電子放出材を－○－、比較例としてＰｔの付加を行わない従来の光電子放出材を－●－で示す。また、図６中、矢印（↓）は検出限界（１個／ft^3以下）を示す。図６から明らかなように、Ｐｔを付加していない従来の光電子放出材では１ft^3 中の微粒子の個数が約５０日を経過すると増加したのに対し、本発明の光電子放出材では１個／ft^3のまま１０００日近くまで経過しても増加しなかった。
__光電子放出材のＡｕの結晶子径を原子力間顕微鏡で測定したところ、表１と同様に従来の光電子放出材では結晶子径の成長（初期の径に対して２倍以上）が認められた。
【手続補正１７】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３３】
（２）接触角
__その測定結果を図７に示す。図７中、－○－は、本発明の光電子放出材を用いたもの、－▲－は、比較例として本発明の光電子放出材を設置しない場合を示す。ここで、接触角とは、固体表面の汚染の程度を示す指標であり、固体表面が汚染されると、水の接触角がその汚染状況をよく反映し、汚染の程度が大きいと接触角が大きく、逆に汚染の程度が小さいと接触角が小さい。図７から明らかなように、光電子放出材を設置していない場合では、接触角の増加がみられたのに対し、本発明の光電子放出材を用いた場合では、初期値が約５度である接触角が２８０日を経過しても殆ど増加しなかった。
【手続補正１８】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００３４
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００３４】
（３）ストッカ空気中のガス状汚染物質の濃度
__空気中Ｈ．Ｃ及びNH_3 濃度の測定結果を表２に示す。
【表２】

	本発明	比較例
ストッカ中 Ｈ．Ｃ濃度（ｐｐｍ）	＜０．１	１～１．１
ストッカ中 NH_3濃度（ｐｐｂ）	＜１	３０～３２

__表２には、比較例として本発明の光電子放出材を設置しない場合の測定結果を合わせて示した。表２から、比較例では、Ｈ．Ｃ濃度が１～１．１ｐｐｍで、NH_3 濃度が３０～

３２ｐｐｂであったのに対し、本発明の光電子放出材を用いた場合では、Ｈ．Ｃ濃度が０．１ｐｐｍより低く、またNH_3濃度が１ｐｐｂより低かった。

【手続補正１９】
【補正対象書類名】図面
【補正対象項目名】図８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【図８】

