

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-534143

(P2014-534143A)

(43) 公表日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 17/34 (2006.01)</b>	C O 3 C 17/34 Z N M Z	4 F 1 0 0
<b>B01J 21/08 (2006.01)</b>	B O 1 J 21/08 M	4 G O 4 7
<b>B01J 35/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 35/02 M	4 G O 5 9
<b>B01J 37/02 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 A	4 G 1 6 9
<b>B01J 37/08 (2006.01)</b>	B O 1 J 37/02 3 O 1 P	5 F 1 5 1
審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2014-530293 (P2014-530293)  
 (86) (22) 出願日 平成24年9月12日 (2012. 9. 12)  
 (85) 翻訳文提出日 平成26年3月12日 (2014. 3. 12)  
 (86) 国際出願番号 PCT/FR2012/052035  
 (87) 国際公開番号 W02013/038104  
 (87) 国際公開日 平成25年3月21日 (2013. 3. 21)  
 (31) 優先権主張番号 1158120  
 (32) 優先日 平成23年9月13日 (2011. 9. 13)  
 (33) 優先権主張国 フランス (FR)

(71) 出願人 500374146  
 サンーゴバン グラス フランス  
 フランス国, エフ-92400 クールブ  
 ボワ, アベニュー ダルザス, 18  
 (74) 代理人 100099759  
 弁理士 青木 篤  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬  
 (74) 代理人 100087413  
 弁理士 古賀 哲次  
 (74) 代理人 100111903  
 弁理士 永坂 友康  
 (74) 代理人 100102990  
 弁理士 小林 良博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒材料及び前記材料を含む板ガラス又は光起電力セル

## (57) 【要約】

本発明の主題は、ガラス又はガラス - セラミック・シートを含む材料であって、シートがその面のうちの一方の少なくとも一部に、燃焼化学気相堆積法によって堆積されたシリカ系副層上に堆積された酸化チタン系の光触媒被膜を備えており、シリカ系副層の粗さ  $R_a$  は  $4 \sim 30 \text{ nm}$  (限界値を含む) である、材料である。

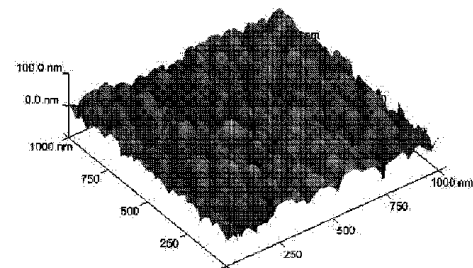


Fig. 1

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

ガラス又はガラスセラミックシートを含む材料であって、該シートがその面のうちの一方の少なくとも一部に、燃焼化学気相堆積法によって堆積されたシリカ系副層上に堆積された酸化チタン系の光触媒被膜を備えており、該シリカ系副層の粗さ  $R_a$  は  $4 \sim 30 \text{ nm}$  (限界値を含む) である、材料。

**【請求項 2】**

該光触媒被膜は、酸化チタン、特にアナターゼ形態で結晶化された酸化チタンから形成されている、請求項 1 に記載の材料。

**【請求項 3】**

該シリカ系副層はシリカから形成されている、請求項 1 又は 2 に記載の材料。

**【請求項 4】**

該副層は、該基板と接触した状態で堆積されている、請求項 1 から 3 までのいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 5】**

該副層の粗さ  $R_a$  は  $5 \sim 25 \text{ nm}$  (限界値を含む) である、請求項 1 から 4 までのいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 6】**

該シリカ系副層の厚さが  $10 \sim 100 \text{ nm}$ 、特に  $10 \sim 80 \text{ nm}$  (両方とも限界値を含む) である、請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 7】**

該光触媒被膜は、該ガラス又はガラスセラミックシート上に堆積されたスタックの最後の層である、請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 8】**

該光触媒被膜の厚さは  $1 \sim 20 \text{ nm}$  (限界値を含む) である、請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 9】**

ISO 9050 : 2003 基準の意味での光透過率が少なくとも  $80\%$ 、特に  $90\%$ 、そして ISO 9050 : 2003 基準の意味での光反射率が最大で  $10\%$ 、特に  $9\%$  である、請求項 1 から 8 までのいずれか 1 項に記載の材料。

**【請求項 10】**

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の少なくとも 1 種の材料を含むグレージングユニット又は光起電力セル。

**【請求項 11】**

請求項 1 から 9 までのいずれか 1 項に記載の材料を得る方法であって、下記工程、すなわち：

- ガラス又はガラスセラミックシート上に、燃焼化学気相堆積法を用いて、シリカ系副層を堆積させ、次いで、

- 前記シリカ系副層上に酸化チタン系の光触媒被膜を堆積させ、前記光触媒被膜の堆積前に、且つ / 又は前記光触媒被膜の堆積中に、前記副層に少なくとも  $300$  の温度を施す、

工程を含む、前記材料を得る方法。

**【請求項 12】**

該光触媒被膜の堆積が化学気相堆積法によって行われる、請求項 11 に記載の方法。

**【請求項 13】**

該光触媒被膜は、該ガラス又はガラスセラミックシート上に堆積されたスタックの最後の層である、請求項 11 又は 12 に記載の方法。

**【請求項 14】**

該副層の堆積と、該光触媒被膜の堆積とが、フロート法によるガラスの製造のためのライン上で連続して行われる、請求項 11 から 13 までのいずれか 1 項に記載の方法。

10

20

30

40

50

## 【請求項 15】

該副層の堆積と、該光触媒被膜の堆積とが、フロート室の出口と徐冷炉(lehr)の入口との間で連続して行われる、請求項 11 から 14 までのいずれか 1 項に記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光触媒被膜を備えたガラス基板を含む材料の分野に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

光触媒被膜、特に二酸化チタンを基材とする光触媒被膜は、これを備えた基板上に自己清浄化特性及び汚れ防止特性を与えることで知られている。これらの有利な特徴の起源には、2つの性質がある。酸化チタンは先ず第一に光触媒作用を有する。すなわち、酸化チタンは、好適な輻射線下で、一般には紫外線下で、有機化合物の分解反応を触媒することができる。この光触媒活性は、電子-正孔対を形成することにより層内部で開始される。さらに二酸化チタンは、これと同じタイプの輻射線によって照射されると、極めて顕著な親水性を有する。「超親水性(super-hydrophilicity)」と記されることもあるこの高い親水性は、無機質の汚れが水の流出下、例えば雨水の流出下で除去されるのを可能にする。このような材料、具体的には板ガラス・ユニットは、例えば欧州特許出願公開第 0 8 5 0 2 0 4 号明細書に記載されている。

## 【0003】

二酸化チタンは高い屈折率を有している。高い屈折率は、光触媒被膜を備えた基板に高い光反射率をもたらす。このことは建造物用の板ガラス・ユニット分野において、そしてさらに光起電力セル分野においても欠点となる。光起電力セルの場合には、光起電力材料への透過率を最大化し、ひいては太陽輻射線の吸収及び反射全てを最小化することが必要である。しかしその一方で、光起電力セルには光触媒被膜を施す必要がある。それというのも、汚れの堆積は1ヶ月当たり約6%だけ光起電力セルの効率を低下させ得るからである。この数値は明らかにセルの地理的位置に依存する。

## 【0004】

光反射率を低減するために、光触媒被膜の厚さを低減することは可能ではあるものの、しかしこのことは光触媒活性の損失になる。

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、高い光触媒活性と低い光反射率との両方を組み合わせた、酸化チタンを基材とした光触媒材料を提案することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

これを目的として、本発明の1つの主題は、ガラス又はガラスセラミックシートを含む材料であって、該シートがその面のうちの一方の少なくとも一部に、燃焼化学気相堆積法によって堆積されたシリカ系副層上に堆積された酸化チタン系の光触媒被膜を備えており、該シリカ系副層の粗さ  $R_a$  は  $4 \sim 30 \text{ nm}$  (限界値を含む) である、材料である。

## 【0007】

本発明の別の主題は、本発明による材料を得る方法である。この好ましい方法は下記工程、すなわち：

- ガラス又はガラスセラミックシート上に、燃焼化学気相堆積法を用いて、シリカ系副層を堆積させ、次いで、

- 前記シリカ系副層上に、酸化チタン系の光触媒被膜を堆積させ、前記光触媒被膜の堆積前に、且つ/又は前記光触媒被膜の堆積中に、前記副層に少なくとも  $300^\circ\text{C}$  の温度を施す、

工程を含む、材料を得る方法。

10

20

30

40

50

## 【発明の効果】

## 【0008】

燃焼化学気相堆積法によって得られる特に粗いシリカ系副層を使用すると、材料の光反射率を著しく低減できることが判った。

## 【0009】

粗さ  $R_a$  は粗さプロファイルの算術平均偏差に相当する。この値は、非接触モードで、曲率半径  $15\text{ nm}$  のシリコンチップを用いて、一辺が  $1000\text{ nm}$  の正方形上で原子間力顕微鏡によって測定される。

## 【0010】

基板はガラス又はガラスセラミックシートである。シートは平らであっても湾曲していてもよく、また任意の寸法、特に1メートルを上回る寸法を有していてもよい。ガラスは好ましくはソーダ石灰シリカタイプから形成されていてよいが、しかし他のタイプのガラス、例えばホウケイ酸塩ガラス又はアルミノケイ酸塩が使用されてもよい。ガラスは透明、超透明(extra-clear)であるか、又は例えば青色、緑色、琥珀色、青銅色、又は灰色で着色されていてよい。ガラスシートの厚さは典型的には  $0.5 \sim 1.9\text{ mm}$ 、具体的には  $2 \sim 12\text{ mm}$ 、又は  $4 \sim 8\text{ mm}$  である。光起電力セル分野では、ガラスは好ましくは超透明であり、そして好ましくは酸化鉄の総重量含量が最大で  $150\text{ ppm}$ 、又は最大  $100\text{ ppm}$ 、さらにまた最大  $90\text{ ppm}$  であり、又はレドックスが最大で  $0.2$ 、特に最大  $0.1$  であり、さらにまたゼロ・レドックスの場合さえある。「レドックス(redox)」という用語は、酸化第一鉄( $\text{FeO}$ の形で表される)の重量含量と、酸化第二鉄( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ の形で表される)の総重量含量との比を意味する。

## 【0011】

酸化チタン系の光触媒被膜は好ましくは特に、最も活性の形態であるアナターゼ形態で結晶化された酸化チタンから成っている。アナターゼ相とルチル相との混合物も考えられる。酸化チタンは純粋であってもドーピングされていてよく、例えば遷移金属(特に  $\text{W}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Nb}$ )、ランタニド・イオン、又は貴金属(例えば白金又はパラジウム)、又は窒素、炭素又はフッ素原子でドーピングされていてよい。これらの種々のドーピング形態は、材料の光触媒活性を増大させ、又は酸化チタンのバンドギャップを可視領域の近く、又はこの領域内の波長にシフトすることを可能にする。

## 【0012】

光触媒被膜は通常、基板上に堆積されたスタックの最後の層、換言すれば、スタックの、基板から最も遠い層である。これは、光触媒被膜が大気及び汚染物質と接触状態にあることが重要であるからである。しかし、概ね不連続又は多孔質の、極めて薄い層を光触媒層上に堆積することも可能である。これは例えば、材料の光触媒活性を高めるように意図された貴金属を基材とする層であってよい。

## 【0013】

光触媒被膜の厚さは好ましくは、 $1 \sim 20$  ナノメートル、特に  $2 \sim 15\text{ nm}$ 、又はさらには  $3 \sim 10\text{ nm}$  である(限界値を含む)。厚さが大きいと、層の光触媒活性を増大させるが、しかし光反射を犠牲にする。本明細書全体において、厚さは物理的厚さである。

## 【0014】

シリカ系副層は好ましくはシリカから形成されており、すなわちシリカから成っている。なおシリカは純粋であってもドーピングされていてよく、或いは化学量論的でないこともある。シリカは例えば、ホウ素又はリン原子で、或いは炭素又は窒素原子でドーピングされていてよい。

## 【0015】

シリカ系副層は好ましくは基板と接触した状態で堆積されている。

## 【0016】

シリカ系副層の粗さ  $R_a$  は有利には  $5 \sim 25\text{ nm}$  (限界値を含む)、特に  $8 \sim 20\text{ nm}$  又は  $10 \sim 15\text{ nm}$  である。

## 【0017】

シリカ系副層の厚さは好ましくは10～100nm(限界値を含む)、特に10～80nm、又は15～50nm、さらには20～30nmである。厚さが十分であると、基板がアルカリ金属イオンを含有する場合(例えばソーダ石灰シリカガラス基板である場合)に、基板に由来するアルカリ金属イオンの移動に対するバリア層として副層が作用するのが可能になる。

#### 【0018】

シリカ系副層は好ましくは、顕微鏡技術、例えば透過電子顕微鏡(TEM)によって孔が観察されないという意味で無孔質である。光触媒被膜の堆積前及び/又は堆積中に本発明による好ましい方法において用いられる少なくとも300の温度を副層に施す目的は、副層を高密度化することである。

#### 【0019】

本発明による材料の(ISO 9050:2003基準の意味での)光透過率は好ましくは、少なくとも85%、又は少なくとも88%、さらにまた少なくとも90%又は少なくとも91%であり、且つ/又は(ISO 9050:2003基準の意味での)光反射率は最大で10%、特に最大9%又は最大8%である。

#### 【0020】

シリカ系副層は、燃焼化学気相堆積法によって堆積される。(燃焼CVD(combustion CVD)の)略称CCVDとしても知られるこの技術は、堆積されるべき層の少なくとも1種の前駆体(一般には有機金属化合物、金属塩、又は金属ハロゲン化物)を、基板の近くに位置する火炎内部で反応させる又は分解することから成る。この方法は通常大気圧で行われる。純粋な、又は溶媒中に溶解された前駆体は、熱作用下で分解し、基板上に堆積される。連続法の場合、火炎は典型的には、基板の全幅にわたって延びる固定型線状バーナーを基板が通過して得られる。火炎は燃料(典型的にはプロパン又はブタンであり、そしてこの場合には溶媒は好ましくは不燃性であり、或いは可燃性の溶媒の場合もある)と、酸化剤(典型的には空気、酸素富化空気又は酸素)との反応から生じる。シリカ前駆体は典型的には、ケイ素の有機金属化合物又は有機塩、例えばシラン又はシロキサンである。ヘキサメチルジシロキサン(HDMSO)及びテトラエチルオルトシリケート(TEOS)が特に好適である。シリカ前駆体はハロゲン化合物、例えばSiCl<sub>4</sub>であってもよい。溶媒は可燃性、例えば有機溶媒であってもよく、或いは好ましくは不燃性、典型的には水であってもよい。

#### 【0021】

基板は堆積前及び/又は堆積中に、例えば300～600、具体的には400～550の温度で加熱されてよい。

#### 【0022】

このような方法により、下記のように設定された所定の条件下で、具体的には他の技術、例えばCVDと比較して、特に粗いシリカ層を得ることが可能になることが判った。いかなる科学理論にも縛られたいはないが、本明細書のこれ以降の部分で指定された所定の条件下では、火炎内部の前駆体の分解がシリカのナノ粒子を形成し、次いでこれらのナノ粒子は、塊を形成する層上に堆積され、こうして顕著な粗さをもたらすと考えられる。続いて副層を加熱することにより、これを高密度化し、そして基板に副層を付着させることを可能にし、しかもこの場合、驚くべきことにその粗さを著しく低減することはない。ナノ粒子のサイズを増大させることにより、シリカ系層の粗さを大きくすることができる。これを実現するためには、次の調節のうちの少なくとも1つ、すなわち、火炎内の粒子の滞留時間を長くすること、燃料及び酸化剤の流量を低減すること、バーナーと基板との間隔を増大させること、溶媒中の前駆体の濃度を高めること、前駆体の流量を増大させること、のうちの少なくとも1つを実施することができる。これらのパラメータに与えられるべき特定の値はもちろん使用される堆積装置に強く依存するので、ここでは絶対的に指定することはできない。本明細書のこれ以降の部分で詳述する模範的实施態様において、特定の値を指定する。

#### 【0023】

シリカ系副層には好ましくは、前記光触媒被膜の堆積前及び／又は前記前記光触媒被膜の堆積中に少なくとも４００、又は少なくとも５００の温度が施される。

【００２４】

光触媒被膜の堆積は好ましくは化学気相堆積法によって実施される。これは他の堆積技術、例えば燃焼化学気相堆積法によって実施されてもよい。

【００２５】

一般に頭字語であるＣＶＤで記される化学気相堆積法(chemical vapor deposition)は、基板の熱作用下で分解する気体状前駆体を使用する熱分解法である。酸化チタンの場合、前駆体は例えば四塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド又はチタンテトラオルトブトキシドであってよい。

【００２６】

好ましくは、副層の堆積と光触媒被膜の堆積とは、フロート法によるガラスの製造のためのライン上で連続して行われる。この連続法では、フロート室と呼ばれる室内部の溶融錫浴上に約１１００のガラスを注ぐことによって、ガラスリボンが得られる。この室を出ると、ガラスの温度は５００～６００のオーダーであり、ガラスリボンは次いで徐冷炉と呼ばれる室内に進む。この場所でガラスを制御された状態で冷却することにより、ガラス内部の全ての残留機械応力を除去する。好ましくは、副層の堆積と、光触媒被膜の堆積とが、フロート室の出口と徐冷炉の入口との間で連続して行われる。従って、燃焼化学気相堆積法のために使用されるバーナー及び化学気相堆積ノズルは、フロート室の出口と徐冷炉の入口との間に設けられるのが好ましい。典型的には、シリカ系副層が堆積されるときガラスの温度は４８０～６００、具体的には５００～５５０であり、そして光触媒被膜が堆積されるときガラスの温度は４３０～５５０、具体的には４５０～５００である。こうして、光触媒被膜の堆積前及び堆積中には、シリカ系副層に必然的に少なくとも３００の温度が施され、従ってシリカ系副層は高密度化され、そして例えば炉内に基板を入れることによって付加的なエネルギーを提供する必要なしに、基板に付着される。

【００２７】

本発明の別の主題は、本発明による少なくとも１種の材料を含む板ガラスユニット又は光起電力セルである。

【００２８】

板ガラスは、単層グレージング、又はガス充填空間を提供するいくつかのガラスシートを含むという意味で複層グレージング（特に二層又は三層グレージング）であってよい。グレージングは積層型及び／又は強化型及び／又は硬化型及び／又は湾曲型であってもよい。

【００２９】

本発明による材料の他方の面、又は適切な場合には複層グレージングの別の基板の面は、別の機能層又は機能層スタックで被覆することができる。これは特に別の光触媒層であってよい。これはまた熱機能を有する層又はスタック、具体的には太陽光線保護、又は低放射率層又はスタック、例えば誘電層によって保護された銀層を含むスタックであってもよい。これは特に、銀を基材とするミラー層であってもよい。最後に、これはグレージングを不透明にすることにより、これからスパンドレルガラスとして知られる壁クラディングパネルを形成するように意図されたラッカー又はエナメルであってよい。スパンドレルガラスは、不透明化されていないグレージングの側方の壁に位置決めされ、そして審美的な点から見て全体的に光沢のある均質な壁を得ることを可能にする。

【００３０】

本発明による光起電力セルの場合、本発明による材料は好ましくは、セルの前面の基板、すなわち、太陽輻射線によって最初に通過される基板である。この場合、光触媒被膜は外側に向かって位置決めされるので、自己清浄化を有益に実証することができる。

【００３１】

光起電力セルとしての用途の場合、そしてセルのエネルギー効率を最大化するために、

10

20

30

40

50

いくつかの改善を累積的に又は代替的に加えることができる：

- ガラスシートを有利には、本発明による被膜を備えた面とは反対側の面で、例えば  $\text{SnO}_2:\text{F}$ 、 $\text{SnO}_2:\text{Sb}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$  又は  $\text{ZnO}:\text{Ga}$  を基材とする少なくとも 1 つの薄い透明な導電層で被覆してよい。これらの層は、種々の堆積法、例えば化学気相堆積法 (CVD)、又は特に磁界によって増強されるときにはスパッタリング (マグネトロンスパッタリング法) による堆積によって基板上に堆積することができる。CVD 法の場合には、ハロゲン化物又は有機金属前駆体を蒸発させ、そしてキャリアガスによって高熱ガラス表面に輸送する。この場所で前駆体は熱作用下で分解することにより薄層を形成する。CVD 法の利点は、特にガラスシートの形成法がフLOAT法であるときに、ガラスシート形成過程の中でこの方法を用い得ることである。従って、ガラスシートが錫浴上、錫浴の出口、又は徐冷炉内にあるとき、すなわち機械応力を除去するためにガラスシートをアニールしているときに、層を堆積することができる。

- 透明な導電層で被覆されたガラスシートは、非晶質又は多結晶シリコン、黄銅鉱 (特に  $\text{CIS}-\text{CuInSe}_2$  又は  $\text{CIGS}-\text{CuInSe}_2$  タイプ)、又は  $\text{CdTe}$  を基材とする半導体で被覆することにより光起電力セルを形成することができる。この事例において、CVD プロセスの別の利点は、より大きい粗さを得ることにある。粗さが大きいと光トラップ現象を発生させ、このことは半導体によって吸収される光子量を増大させる。粗いシリカ系副層の本発明による存在はまた、この光トラップ現象を増幅するのを助ける。

- 国際公開第 03/046617 号、同第 2006/134300 号、同第 2006/134301 号、又は同第 2007/015017 号の各パンフレットに記載されているように、ガラスシートの表面をテクスチャ化して、表面がパターン (特にピラミッド系パターン) を有するようにしてよい。これらのテクスチャは一般に、ガラス形成のための圧延法を用いて得られる。

#### 【0032】

本発明は図 1 及び図 2 によって示された下記の非制限的な例に照らしてよりよく理解することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0033】

【図 1】図 1 は、シリカ副層によってもたらされる大きい粗さを観察するのを可能にする、例 1 の表面の原子間力顕微鏡 (AFM) によって得られた画像である。

【図 2】図 2 は、4 つの例の透過スペクトルを 1 つにまとめた図である。

#### 【発明を実施するための形態】

#### 【0034】

##### 実施例の第 1 シリーズ

##### 実施例 1

厚さ 30 nm のシリカ副層を燃焼化学気相堆積法 (CCVD) によってガラス基板上に堆積する。これを行うために、プロパン (流量 6 L/分) の空気 (流量 150 L/分) による燃焼により得られる火炎を、被覆されるべき表面から 15 mm 離れたところに置く。HDMSO (ヘキサメチルジシロキサン) 前駆体を流量 0.5 L/分で火炎内に導入しながら、基板を 2 m/分の速度で火炎の下方を通過させる。

#### 【0035】

副層の堆積後に、厚さが約 10 nm の酸化チタン光触媒被膜を CVD 技術によって副層上に堆積する。これを実施するために、副層を備えた基板を約 530 °C まで加熱し、そしてキャリアガス (窒素) 中に溶解された酸化チタン前駆体であるチタンテトライソプロポキシドを基板表面と接触させる。

#### 【0036】

##### 実施例 2

この実施例は、実施例 1 と同様に実施する。ただ 1 つの相違点は、シリカ副層が第 2 パスによって、より厚くなる (60 nm) ことである。第 2 パス中、プロパンの流量は 10

10

20

30

40

50

L / 分であり、空気の流量は 2 5 0 L / 分であり、前駆体の流量は 1 L / 分である。火炎と基板との間隔は 3 0 mm である。

【 0 0 3 7 】

比較例

比較例 1 において、本発明による実施例 1 の場合と同様に光触媒被膜を得る。他方において、副層は C V D ( C C V D ではない ) によって堆積された酸炭化ケイ素層であり、その結果として層の粗さが著しく低下する。

【 0 0 3 8 】

比較例 2 において、副層は、マグネトロンスパッタリングによって堆積されたシリカ層であり、この層も粗さが著しく低い。光触媒被膜は比較例 1 の場合と同様である。

10

【 0 0 3 9 】

図 1 は、シリカ副層によってもたらされる大きい粗さを観察するのを可能にする、実施例 1 の表面の原子間力顕微鏡 ( A F M ) によって得られた画像である。

【 0 0 4 0 】

図 2 は、4 つの例の透過スペクトルを 1 つにまとめた図である。

【 0 0 4 1 】

下記表 1 は、試験結果を要約する。これはそれぞれの例に対して、次の量を示している：

- 粗さ R a ( n m で表す )、
- 光触媒活性 K b (  $\mu g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$  で表す )、
- I S O 9 0 5 0 : 2 0 0 3 基準の意味における光反射率 R R 、光透過率 T L 、及びエネルギー透過率 T E 、

20

材料の透過スペクトルと非晶質シリコンの量子効率曲線との重畳積分に相当する「 T S Q E 」透過率。この T S Q E 透過率は、非晶質シリコンを使用した光起電力セルの当該波長における材料の透過率を評価するのを可能にする。

【 0 0 4 2 】

粗さ R a は、非接触モードで、曲率半径 1 5 n m のシリコンチップを用いて、一辺が 1 0 0 0 n m の正方形上で Nanoscope I I I a 原子間力顕微鏡 ( A F M を使用して測定される。

【 0 0 4 3 】

紫外線の存在におけるメチレンブルーの分解速度を測定することによって、光触媒活性を評価する。メチレンブルー水溶液を、漏洩密なセル内で、被膜付き基板 ( 基板はセルの底部を形成する ) と接触させる。3 0 分間にわたって紫外線に当たった後、メチレンブルーの濃度を光透過測定によって評価する。光触媒活性値 ( K b によって示され、  $\mu g \cdot L^{-1} \cdot min^{-1}$  で表される ) は、曝露時間の 1 単位当たりのメチレンブルーの濃度の低減に相当する。

30

【表 1】

例	Ra (nm)	Kb ( $\mu g \cdot l^{-1} \cdot min^{-1}$ )	RL (%)	TL (%)	TE (%)	TSQE (%)
実施 1	10.4	41	9	89	84	88
実施 2	12.0	42	8	90	85	89
比較 1	1.5	40	12	86	81	85
比較 2	0.6	38	12	86	81	84

40

表 1

【 0 0 4 4 】

実施例の第 2 シリーズ

50



## 実施例 3

厚さ 20 nm のシリカ副層を、厚さ 2 mm の透明ガラスシート上に C C V D によって堆積する。これを行うために、空気 - プロパン火炎下で、エタノール中の H D M S O 前駆体の溶液を使用して、6 パスを行う。プロパン及び空気の流量はそれぞれ 8 L / 分及び 160 L / 分である。エタノール中の前駆体の濃度は 0.1 モル / L であり、そして前駆体溶液の火炎中への導入速度は 2  $\mu$  L / 分である。バーナーと基板との間隔は 7 mm であり、基板の走行速度は 6 m / h である。基板を堆積前に 520 の温度で加熱する。

【 0 0 4 5 】

光触媒被膜は前記例と同様である。

【 0 0 4 6 】

10

## 比較例 3

シリカ副層の堆積条件は、基板とバーナーとの間隔が 5 mm である点、そして前駆体溶液の導入速度が 1  $\mu$  L / 分である点において、実施例の条件とは異なる。

【表 2】

例	Ra (nm)	RL (%)	TL (%)
実施 3	21.7	8	90
比較 3	1.2	11	87

20

表 2

【 0 0 4 7 】

比較例 3 の堆積条件は、本発明による実施例 3 と比較して極めて低い粗さをもたらす。

【 0 0 4 8 】

これらの結果が実証するのは、C C V D によって得られる粗い副層が材料の反射率を、裸ガラスとほぼ同程度の反射率、又はこれよりも低い反射率が達成されるまで著しく低減することである。その結果、光透過率及びエネルギー透過率は、3 ~ 4 ポイントだけ高くなり、しかもこの場合光触媒活性を劣化させることはない。

30

【 0 0 4 9 】

ラマン分光法による分析は、試料全てに対してアナターゼの存在を示す。

【 0 0 5 0 】

エッジにおいて実施された透過電子顕微鏡法による材料の観察は、シリカ層が高密度であり、そしていかなる孔も有していないことを示している。

【 図 1 】

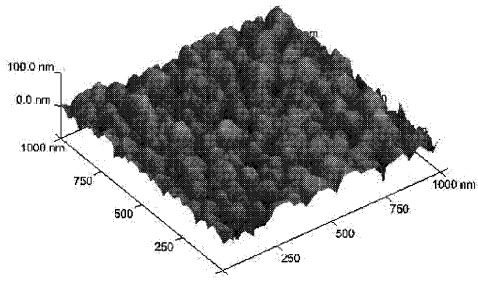


Fig. 1

【 図 2 】

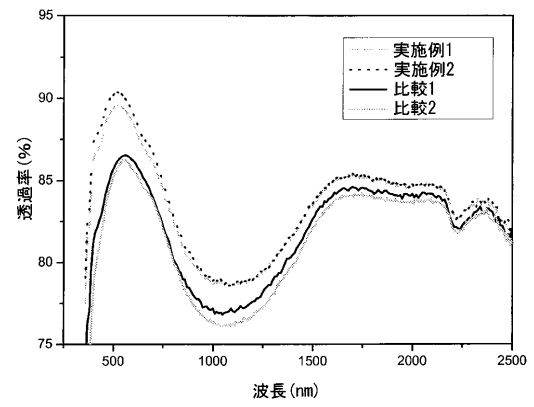


Fig. 2

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/FR2012/052035

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C03C17/245 C03C17/34 B01J37/02 B01J37/34 B01J21/06 C23C16/40 C23C16/453 C23C16/46 ADD. According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C03C B01J C23C H01L E06B Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2009/117273 A1 (REMINGTON MICHAEL P [US]) 7 May 2009 (2009-05-07) paragraphs [0018], [0028], [0039]; claims 1, 2, 17 -----	1-15
X	US 2004/043260 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 4 March 2004 (2004-03-04) paragraph [0035] -----	1-15
X	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR] ET AL) 6 October 2005 (2005-10-06) paragraphs [0014] - [0018], [0022], [0023], [0028] -----	1-15
X	US 2005/175852 A1 (OKUDERA HIROKI [JP] ET AL) 11 August 2005 (2005-08-11) paragraphs [0014], [0038]; example 3 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 November 2012		03/12/2012
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Flügel, Alexander

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/FR2012/052035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2009117273 A1	07-05-2009	EP 2103574 A2 ES 2373129 T3 PL 2103574 T3 US 2009117273 A1	23-09-2009 31-01-2012 31-01-2012 07-05-2009
US 2004043260 A1	04-03-2004	AT 331052 T AU 9195301 A AU 2001291953 B2 BR 0113962 A CA 2422783 A1 CA 2676574 A1 CN 1474881 A CN 1749192 A CN 1754854 A CN 1754855 A CZ 20030820 A3 DE 60121007 T2 DK 1319092 T3 EP 1319092 A1 EP 1679389 A2 ES 2266264 T3 FR 2814094 A1 JP 2004510051 A KR 20070122246 A KR 20070122247 A MX PA03002512 A PL 360573 A1 PT 1319092 E US 2004043260 A1 WO 0224971 A1 ZA 200301893 A	15-07-2006 02-04-2002 05-10-2006 10-02-2004 28-03-2002 28-03-2002 11-02-2004 22-03-2006 05-04-2006 05-04-2006 15-10-2003 11-01-2007 23-10-2006 18-06-2003 12-07-2006 01-03-2007 22-03-2002 02-04-2004 28-12-2007 28-12-2007 19-06-2003 06-09-2004 30-11-2006 04-03-2004 28-03-2002 17-02-2004
US 2005221098 A1	06-10-2005	AU 2003262138 A1 BR 0309272 A CA 2482112 A1 CN 1662467 A EP 1497236 A1 FR 2838735 A1 JP 2005528313 A MX PA04010165 A US 2005221098 A1 WO 03087005 A1	27-10-2003 22-02-2005 23-10-2003 31-08-2005 19-01-2005 24-10-2003 22-09-2005 03-02-2005 06-10-2005 23-10-2003
US 2005175852 A1	11-08-2005	AU 2003227187 A1 DE 10392399 T5 US 2005175852 A1 WO 03078320 A1	29-09-2003 16-06-2005 11-08-2005 25-09-2003

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052035

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> INV. C03C17/245 C03C17/34 B01J37/02 B01J37/34 B01J21/06 C23C16/40 C23C16/453 C23C16/46 ADD. Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C03C B01J C23C H01L E06B Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 2009/117273 A1 (REMINGTON MICHAEL P [US]) 7 mai 2009 (2009-05-07) alinéas [0018], [0028], [0039]; revendications 1, 2, 17 -----	1-15
X	US 2004/043260 A1 (NADAUD NICOLAS [FR] ET AL) 4 mars 2004 (2004-03-04) alinéa [0035] -----	1-15
X	US 2005/221098 A1 (AZZOPARDI MARIE-JOSE [FR] ET AL) 6 octobre 2005 (2005-10-06) alinéas [0014] - [0018], [0022], [0023], [0028] -----	1-15
X	US 2005/175852 A1 (OKUDERA HIROKI [JP] ET AL) 11 août 2005 (2005-08-11) alinéas [0014], [0038]; exemple 3 -----	1-15
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents citées: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
26 novembre 2012		03/12/2012
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  Flügel, Alexander

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/FR2012/052035

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 2009117273	A1	07-05-2009	EP	2103574 A2		23-09-2009
			ES	2373129 T3		31-01-2012
			PL	2103574 T3		31-01-2012
			US	2009117273 A1		07-05-2009
-----						
US 2004043260	A1	04-03-2004	AT	331052 T		15-07-2006
			AU	9195301 A		02-04-2002
			AU	2001291953 B2		05-10-2006
			BR	0113962 A		10-02-2004
			CA	2422783 A1		28-03-2002
			CA	2676574 A1		28-03-2002
			CN	1474881 A		11-02-2004
			CN	1749192 A		22-03-2006
			CN	1754854 A		05-04-2006
			CN	1754855 A		05-04-2006
			CZ	20030820 A3		15-10-2003
			DE	60121007 T2		11-01-2007
			DK	1319092 T3		23-10-2006
			EP	1319092 A1		18-06-2003
			EP	1679389 A2		12-07-2006
			ES	2266264 T3		01-03-2007
			FR	2814094 A1		22-03-2002
			JP	2004510051 A		02-04-2004
			KR	20070122246 A		28-12-2007
			KR	20070122247 A		28-12-2007
			MX	PA03002512 A		19-06-2003
			PL	360573 A1		06-09-2004
			PT	1319092 E		30-11-2006
			US	2004043260 A1		04-03-2004
			WO	0224971 A1		28-03-2002
			ZA	200301893 A		17-02-2004
-----						
US 2005221098	A1	06-10-2005	AU	2003262138 A1		27-10-2003
			BR	0309272 A		22-02-2005
			CA	2482112 A1		23-10-2003
			CN	1662467 A		31-08-2005
			EP	1497236 A1		19-01-2005
			FR	2838735 A1		24-10-2003
			JP	2005528313 A		22-09-2005
			MX	PA04010165 A		03-02-2005
			US	2005221098 A1		06-10-2005
			WO	03087005 A1		23-10-2003
-----						
US 2005175852	A1	11-08-2005	AU	2003227187 A1		29-09-2003
			DE	10392399 T5		16-06-2005
			US	2005175852 A1		11-08-2005
			WO	03078320 A1		25-09-2003
-----						

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C 0 1 G 23/04 (2006.01)</b>	B 0 1 J 37/08	
<b>B 3 2 B 9/00 (2006.01)</b>	B 0 1 J 35/02	J
<b>B 3 2 B 17/06 (2006.01)</b>	C 0 1 G 23/04	C
<b>H 0 1 L 31/0216 (2014.01)</b>	B 3 2 B 9/00	A
	B 3 2 B 17/06	
	H 0 1 L 31/04	2 4 0

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(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),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),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,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,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,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC

(74)代理人 100093665

弁理士 蛸谷 厚志

(72)発明者 ロジアナ アグイール

フランス国, エフ - 7 5 0 1 5 パリ, リュ ジュジュ 3 3

F ターム(参考) 4F100 AA20B AA21C AD00A AG00A BA22 DD01B EJ42 JL08C JN01 JN06

YY00B YY00C

4G047 CA01 CA02 CB04 CC03 CD02 CD07

4G059 AA08 AB14 AC04 AC22 AC30 EA04 EA05 EB01 GA01 GA04  
GA12

4G169 AA01 AA03 AA08 AA12 BA02A BA02B BA04A BA04B BA13A BA14A  
BA14B BA48A CC40 DA06 EA08 EA11 EC22X EC22Y EC27 EC30  
ED04 FA01 FA02 FA03 FA06 FB03 FB29 FC07 HA01 HA05  
HA10 HA20 HB02 HC02 HC03 HC15 HD14 HD23 HE06 HF05  
HF08 HF10

5F151 AA03 AA05 AA09 AA10 BA16 CB12 FA03 HA03 JA03