

(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
2019年12月19日(19.12.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/239487 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 18/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/022426

(22) 国際出願日: 2018年6月12日(12.06.2018)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: 日産自動車株式会社(NISSAN MOTOR CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2210023 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 小林 亮太 (KOBAYASHI, Ryota); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 宮本 隆司 (MIYAMOTO, Takashi); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 村上 亮 (MURAKAMI, Ryou); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP). 野口雄司 (NOGUCHI, Yuji); 〒2430123 神奈川県厚木市森の里青山1-1 日産自動車株式会社 知的財産部内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 的場 基憲 (MATOBA, Motonori); 〒1130033 東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル3階 的場国際特許事務所内 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:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** WATER-REPELLENT MEMBER PRODUCTION METHOD, WATER-REPELLENT MEMBER, AND AUTOMOTIVE COMPONENTS COMPRISING SAID WATER-REPELLENT MEMBER

(54) 発明の名称: 撥水部材の製造方法、撥水部材及び該撥水部材を備える自動車部品

(57) **Abstract:** A water-repellent member production method according to the present invention comprises a process wherein a rare earth oxide precursor solution is applied to a base material and fired, forming a water-repellent film. In addition, the rare earth oxide precursor solution includes a rare earth alkoxide and a reaction inhibitor, and inhibits a condensation reaction between hydrolyzed alkoxides and causes a sol-gel reaction to be delayed, enabling the suppression of an increase in the viscosity of the rare earth oxide precursor solution and thereby enabling the formation of a rare earth oxide water-repellent film that is thin and free from cracks.

(57) 要約: 本発明の撥水部材の製造方法は、希土類酸化物前駆体溶液を基材に塗布し焼成して撥水膜を形成する処理を備える。そして、上記希土類酸化物前駆体溶液が、希土類アルコキシドと反応抑制剤とを含んでおり、加水分解したアルコキシド同士の縮合反応が抑制されてゾル-ゲル反応を遅延させて、希土類酸化物前駆体溶液の粘度上昇を抑制できるため、薄くクラックのない希土類酸化物の撥水膜を形成できる。

WO 2019/239487 A1

明 細 書

発明の名称：

撥水部材の製造方法、撥水部材及び該撥水部材を備える自動車部品

技術分野

[0001] 本発明は、撥水部材の製造方法、及び撥水部材に係り、更に詳細には、大面積の基材にも撥水膜を形成可能な撥水部材の製造方法、及び撥水部材に関する。

背景技術

[0002] 従来、多孔質な基材にシリコンオイルやフッ素オイルなどを固定化させ、基材表面に撥水面を形成することで異物を撥ねる防汚構造体が知られている。

上記防汚構造体は、液体のオイルなどを用いるため、オイルが滅失し易く長期に亘る耐久性の向上が困難であり、有機物を用いずに撥水性を付与する方法が望まれている。

[0003] 無機物の撥水材料として希土類酸化物が知られている。上記希土類酸化物の撥水性は、4 f 軌道が外側の 5 s 2 p 6 軌道の電子にシールドされて水と相互作用できないためであると考えられている。

[0004] 特許文献 1 の日本国特開 2 0 0 9 - 1 2 0 8 6 6 号公報には、加熱溶融した希土類元素の有機錯体を酸化分解することで、クラックがなく一定の膜厚を有する希土類酸化物被膜を形成できる旨が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献 1：日本国特開 2 0 0 9 - 1 2 0 8 6 6 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献 1 に記載の方法にあつては、溶媒を用いずに希土類元素の有機錯体を加熱溶融するため、上記有機錯体の分解温度以上に加熱

することができず、希土類元素の有機錯体の融液の粘度が高くなり、希土類酸化物被膜を薄膜化することが困難である。

[0007] 本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、膜厚の制御が容易でクラックが生じず、かつ大面積の基材にも形成可能な、希土類酸化物の撥水膜を備える撥水部材の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、希土類アルコキシドの官能基の一部をアルコールと脱水縮合させることで、加水分解したアルコキシド同士の縮合反応が抑制されてゾル-ゲル反応を遅延できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 即ち、本発明の撥水部材の製造方法は、希土類酸化物前駆体溶液を、基材に塗布し焼成して撥水膜を形成する処理を備える。

そして、上記希土類酸化物前駆体溶液が、希土類アルコキシドと反応抑制剤とを含み、上記反応抑制剤が、エーテル結合を有するジアルコールであることを特徴とする。

[0010] また、本発明の撥水部材は、基材上に撥水膜を備える。

そして、上記撥水膜が、厚さが15nm以上100nm未満の希土類酸化物を含むことを特徴とする。

[0011] さらに、本発明の自動車部品は、上記撥水部材を備えることを特徴とする。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、希土類アルコキシドの官能基の一部をアルコールと脱水縮合させることとしたため、ゾル-ゲル法で撥水膜を形成でき、膜厚の制御が容易でクラックが生じず、大面積の基材にも希土類酸化物被膜を形成可能な、撥水部材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]実施例1で作製した撥水部材の断面SEM像である。

発明を実施するための形態

[0014] <製造方法>

本発明の撥水部材の製造方法について詳細に説明する。

上記撥水部材の製造方法は、ゾル－ゲル法により希土類酸化物の撥水膜を基材上に形成する方法である。

[0015] 上記ゾル－ゲル法は、金属アルコキシドを出発原料とし、加水分解、脱水縮合反応によりゾルを得て、上記ゾルを基材に塗布し乾燥させてドライゲルの膜を形成した後、焼成して溶媒を完全に除去し金属酸化物の薄膜を形成する方法である。

[0016] しかし、希土類アルコキシドは、ケイ素アルコキシド、アルミニウムアルコキシド、チタニウムアルコキシドなどに比して、水分との反応活性が大きく加水分解し易いため、ゾル－ゲル反応の反応速度が速く、すぐにゲル化して塗工液の粘度が上昇してしまう。

[0017] したがって、ゲル膜の膜厚が厚くなり易く、加熱時の引張応力によってクラックや剥離が生じ、散乱のない透明な希土類酸化物の撥水膜を形成することは困難である。

[0018] 本発明の製造方法においては、反応抑制剤を含む希土類酸化物前駆体溶液を用いる。

そして、ゲル化が抑制された低粘度の希土類酸化物前駆体溶液を基材に塗布し、基材上で加水分解、脱水縮合反応を進ませてゲル化させる。

[0019] したがって、希土類アルコキシドであっても膜厚が薄いゲル膜を形成することができ、クラックや剥離のない希土類酸化物の撥水膜を形成することができる。

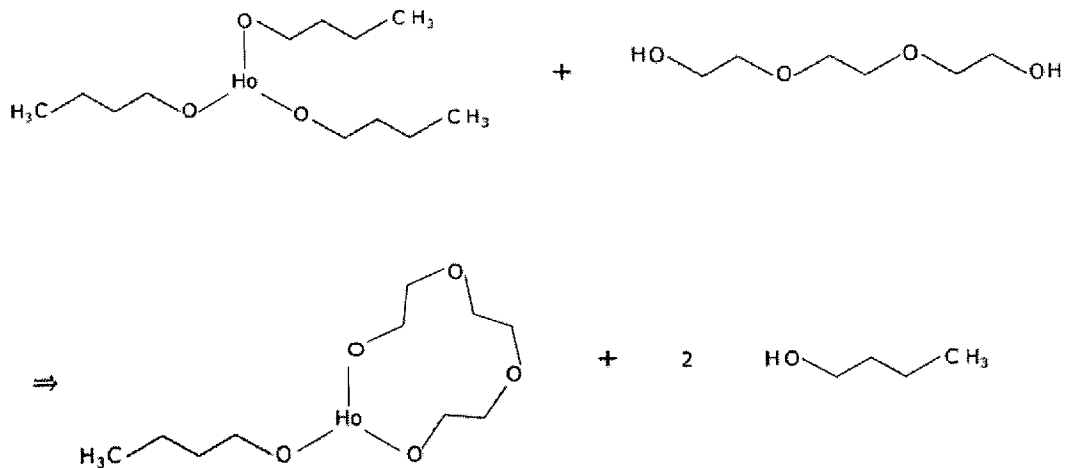
[0020] 上記反応抑制剤としては直鎖状ジアルコールを使用できる。

具体的には、エーテル結合を一つ以上有する炭素数が4以上の直鎖状ジアルコールを使用することができ、例えば、トリエチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、2，2'－オキシド（ベンジルアルコール）、1，3ビ

ス（４－ヒドロキシフェノキシ）ベンゼン、４，４’－オキシジフェノール、２，２’－オキシジフェノールなどを挙げることができる。

[0021] 上記反応抑制剤、例えばトリエチレングリコールは、下記反応式（１）に示すように希土類アルコキシドと脱水縮合して環状構造を形成し、希土類アルコキシドのゾル－ゲル反応を抑制する。

[0022] [化1]



反応式（１）

[0023] 本発明において、直鎖状ジアルコールとは、立体障害になるような大きな側鎖などがなくエーテル結合が自由に回転し、反応抑制剤の２つの水酸基が共に希土類アルコキシド１分子と脱水縮合できればよく、エーテル結合の回転や、２つの水酸基の脱水反応を妨げないような小さな側鎖を有していてもよい。

[0024] 上記希土類酸化物前駆体溶液中の直鎖状ジアルコールの含有量は、特に制限はなく、塗工条件などにもよるが、１質量％～１０質量％であることが好ましい。

[0025] 希土類アルコキシドとしては、希土類元素、すなわち、スカンジウム（Sc）とＹイットリウム（Ｙ）と、ランタン（La）からルテチウム（Lu）までのランタノイドのアルコキシドが挙げられる。

[0026] 上記希土類酸化物前駆体溶液の溶媒としては、トルエン、キシレン等の芳

香族系溶媒、ヘキサンなどの非極性溶媒、テトラヒドロフラン等の環状エーテル系溶媒など、低温で除去可能な低沸点有機溶媒が挙げられる。

[0027] 希土類酸化物前駆体溶液は、アルコールを含有することができる。アルコールを含有させることで希土類酸化物前駆体溶液の粘度上昇を防止して低粘度化することができる。

[0028] 希土類酸化物前駆体溶液に添加するアルコールとしては、塗工中に揮発して希土類酸化物前駆体溶液の粘度が上昇することがなく、かつ低粘度のアルコールであることが好ましい。このようなアルコールとしては、例えば、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールなどを挙げることができる。

[0029] 上記希土類酸化物前駆体溶液中のアルコールの含有量は、特に制限はなく、塗工条件などにもよるが、50質量%～90質量%であることが好ましい。

[0030] 上記希土類酸化物前駆体溶液を基材に塗布する方法としては、スピンコート、スプレー塗工、ロールコーター、フローコート、ディップコート等、従来公知の塗工方法を挙げることができる。

[0031] 上記ゲル膜の焼成は、480℃～515℃で行うことが好ましい。515℃以下で焼成することで、軟化点が520℃～600℃程度の低融点ガラスにも撥水膜を形成できる。

[0032] また、上記ゲル膜は、希土類アルコキシドが脱水縮合した数nm程度のオリゴマーが凝集し、数珠つなぎになった二次粒子で形成された微細構造であると考えられ、例えば、スパッタリングや、有機錯体溶融成膜法で形成した緻密な膜とは異なり、上記二次粒子間に数nmの極微細な細孔が形成される。

[0033] したがって、上記撥水膜の製造方法で作製した撥水膜は、上記細孔に空気が入り込んで表面に空気の膜が形成され、希土類酸化物と相俟って撥水性が向上する。

[0034] 上記撥水膜の製造方法によれば、スパッタリングのように真空槽を必要と

しないため、大面積の基材にも均一な撥水膜を形成することができ、スパッタリングでは形成が困難な面積が 1000 cm^2 以上の基材に好ましく適用でき、特に 1500 cm^2 以上の基材や、一辺の長さが 35 cm 以上の長尺の基材に好ましく適用できる。

[0035] <撥水膜>

本発明の撥水膜は、基材上に形成された希土類酸化物を含む膜であり、厚さが 15 nm 以上 100 nm 未満である。

[0036] 膜厚が上記範囲内であることで、撥水性と透明性とを両立できる。

膜厚が 15 nm 未満では、撥水膜が薄すぎて撥水性が低下し、また、膜厚が 100 nm を超えると、クラックが生じてヘイズ値が高くなる。

[0037] <基材>

上記基材としては、透明な板ガラスなどを使用することができる。

上記基材のヘイズ値は 0.1% 以下であることが好ましく、全光線透過率は 93% 以上であることが好ましい。

[0038] 上記撥水部材は、全光線透過率が 90% 以上、かつヘイズ値が 0.5% 以下であり、さらに、全光線透過率が 91% 以上、ヘイズ値が 0.2% 以下であることが好ましい。

全光線透過率及びヘイズ値が上記範囲にあることで、自動車部品や光学部品等に要求される透明性が得られる。

[0039] <自動車部品>

本発明の自動車部品は、上記撥水部材を備える。

自動車部品が上記撥水部材を備えることで、撥水性や耐久性が向上し、雨天や悪路において良好な視界を確保することができるだけでなく、洗車や清掃の回数を減らすことができる。

[0040] 上記自動車部品としては、フロントウィンドウ、リヤウィンドウ、サイドウィンドウなど大面積のガラスウィンドウの他、ライトカバー、メーターパネル、ミラー、カメラレンズなど、小型の透明部品を挙げることができる。

実施例

[0041] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

[0042] [実施例 1]

(希土類酸化物前駆体溶液の作製)

トリエチレングリコール 1000 μ L、ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503 mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール 500 μ L をスクリュ管に入れて攪拌し、さらに 80℃ で 30 分間加熱した後、室温まで冷却して混合液を得た。

[0043] 上記混合液 1000 μ L にイソプロピルアルコールを 4000 μ L 入れて希釈し、攪拌して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0044] (成膜)

上記希土類酸化物前駆体溶液 1.5 ml を、プラズマ処理したソーダライムガラス上に、温度 25℃、湿度 60% の環境下でスピコート（回転数 100 rpm で 3 sec、500 rpm で 5 sec、1000 rpm で 15 sec）し、150℃ で 1 時間乾燥して室温まで冷却した後、500℃ で 1 時間焼成して撥水部材を得た。

[0045] [実施例 2]

(希土類酸化物前駆体溶液の作製)

トリエチレングリコール 1000 μ L、エルビウムブトキシド（北興化学社製：0.503 mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール 500 μ L をスクリュ管に入れて攪拌し、さらに 80℃ で 30 分間加熱した後、室温まで冷却して混合液を得た。

[0046] 上記混合液 1000 μ L にイソプロピルアルコールを 4000 μ L 入れて希釈し、攪拌して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0047] 上記希土類酸化物前駆体溶液を用いる他は実施例 1 と同様にして撥水部材を得た。

[0048] [実施例 3]

(希土類酸化物前駆体溶液の作製)

ジエチレングリコール 1000 μ L、ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503 mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール 500 μ L をスクリー管に入れて攪拌し、さらに 80℃ で 30 分間加熱した後、室温まで冷却して混合液を得た。

[0049] 上記混合液 1000 μ L にイソプロピルアルコールを 4000 μ L 入れて希釈し、攪拌して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0050] 上記希土類酸化物前駆体溶液を用いる他は実施例 1 と同様にして撥水部材を得た。

[0051] [実施例 4]

（希土類酸化物前駆体溶液の作製）

トリエチレングリコール 1000 μ L、ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503 mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール 500 μ L をスクリー管に入れて攪拌し、さらに 80℃ で 30 分間加熱した後、室温まで冷却して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0052] 上記希土類酸化物前駆体溶液を用いる他は実施例 1 と同様にして撥水部材を得た。

[0053] [実施例 5]

（希土類酸化物前駆体溶液の作製）

トリエチレングリコール 1000 μ L、ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503 mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール 500 μ L をスクリー管に入れて攪拌して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0054] 上記希土類酸化物前駆体溶液を用いる他は実施例 1 と同様にして撥水部材を得た。

[0055] [実施例 6]

（希土類酸化物前駆体溶液の作製）

トリエチレングリコール 1000 μ L、ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503 mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール

ル500 μ Lをスクリー管に入れて攪拌して混合液を得た。

[0056] 上記混合液1000 μ Lにイソプロピルアルコールを4000 μ L入れて希釈し、攪拌して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0057] 上記希土類酸化物前駆体溶液を用いる他は実施例1と同様にして撥水部材を得た。

[0058] [比較例1]

ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503mol/kg）1.5mLをそのままスピコートする他は実施例1と同様にして撥水膜を形成したが剥離が生じ成膜できなかった。

[0059] [比較例2]

（希土類酸化物前駆体溶液の作製）

ホルミウムブトキシド（北興化学社製：0.503mol/kg）1000 μ L、及びイソプロピルアルコール4000 μ Lをスクリー管に入れて攪拌して希土類酸化物前駆体溶液を得た。

[0060] 上記希土類酸化物前駆体溶液を用いる他は実施例1と同様にして撥水膜を形成したが剥離が生じ成膜できなかった。

[0061] <評価>

上記実施例1～6で作製した試験片の撥水部材を以下の方法で評価した。

評価結果を表1に示す。

[0062] （撥水性）

水平に設置した撥水部材に水5 μ Lを滴下し、その接触角を楕円近似法（共和界面製：Drop Master）にて測定した。

[0063] （光学特性）

撥水部材のヘイズ値及び全光線透過率を、積分球を備えたヘイズ・透過計（村上色彩製：HM-65W）で測定した。

[0064] （膜厚）

撥水部材の断面を、走査型電子顕微鏡（日立製作所社製：S4700）を用いて観察し、撥水膜の膜厚を測定した。

図 1 に実施例 1 の撥水部材の断面 S E M 像を示す。

[0065] [表1]

	希土類酸化物前駆体溶液			撥水膜				
	反応抑制剤	加熱の有無	希釈	膜厚 (nm)	撥水性能 5 μ L (°)	透過率 (%)	Haze (%)	クラック 有無
実施例1	TEG	80°C:30min	IPA	28	95.6	91.2	0.1	無
実施例2	TEG	80°C:30min	IPA	54	96.1	91.2	0.1	無
実施例3	DEG	80°C:30min	IPA	15	97.1	91.7	0.1	無
実施例4	TEG	80°C:30min	無	500	93.2	87.7	0.8	有
実施例5	TEG	無	無	200	95	85	0.4	有
実施例6	TEG	無	IPA	170	94.9	91.5	0.1	無
比較例1	無	無	無	成膜できず	—	—	—	—
比較例2	無	無	IPA	成膜できず	—	—	—	—

TEG:トリエチレングリコール

DEG:ジエチレングリコール

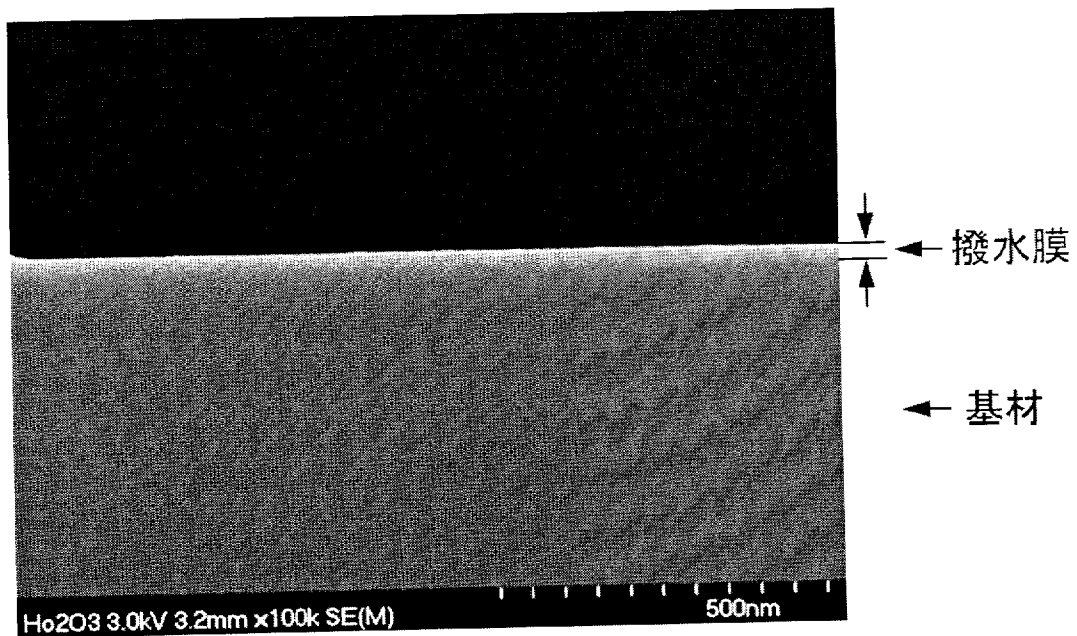
IPA:イソプロピルアルコール

[0066] 上記表 1 の結果から、本発明の撥水部材の製造方法によれば、水の接触角が 95° 以上のクラックのない透明な撥水部材を形成できることがわかる。

請求の範囲

- [請求項1] 希土類酸化物前駆体溶液を基材に塗布し、焼成して撥水膜を形成する処理を備える撥水部材の製造方法であって、
- 上記希土類酸化物前駆体溶液が、希土類アルコキシドと反応抑制剤とを含み、
- 上記反応抑制剤が、エーテル結合を有するジアルコールであることを特徴とする撥水部材の製造方法。
- [請求項2] 上記希土類酸化物前駆体溶液が、エタノール、イソプロピルアルコール、ブタノールを含むことを特徴とする請求項1に記載の撥水部材の製造方法。
- [請求項3] 基材上に撥水膜を備え、
- 上記撥水膜が、希土類酸化物を含み、厚さが15nm以上100nm未満であることを特徴とする撥水部材。
- [請求項4] 全光線透過率が90%以上、かつヘイズ値が0.5%以下であることを特徴とする請求項3に記載の撥水部材。
- [請求項5] 上記基材が、面積1000cm²以上の板ガラスであることを特徴とする請求項3又は4に記載の撥水部材。
- [請求項6] 撥水部材を備える自動車部品であって、
- 上記撥水部材が、請求項3～5のいずれか1つの項に記載の撥水膜であることを特徴とする自動車部品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C18/12 (2006.01) i

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. C23C18/00-C23C20/08

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 1971-2018

Registered utility model specifications of Japan 1996-2018

Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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	JP 11-172455 A (KANSAI RESEARCH INSTITUTE, INC.)	3-6
Y	29 June 1999, fig. 1, paragraphs [0018]-[0057] (Family: none)	1-2
X	JP 2011-063852 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.)	3-4
Y	31 March 2011, fig. 1, paragraphs [0008]-[0065] (Family: none)	1-2
Y	JP 2007-125537 A (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) 24 May 2007, paragraphs [0018]-[0077] (Family: none)	1-2
A	US 2010/0239824 A1 (PRESIDENT AND FELLOWS HARVARD COLLEGE) 23 September 2010, paragraphs [0010]- [0079] & WO 2009/020633 A2 & EP 2183408 A2	1-6



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
02.08.2018

Date of mailing of the international search report
14.08.2018

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/022426

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-104985 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 23 April 1996, paragraphs [0006]-[0037] (Family: none)	1-6
A	JP 2016-121331 A (THE BOEING CO.) 07 July 2016, paragraphs [0013]-[0155] & US 2016/0145443 A1, paragraphs [0014]-[0142] & EP 3031950 A1 & CA 2911844 A1 & CN 105624659 A & RU 2015145452 A & BR 102015029421 A	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C23C18/12(2006.01)i

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))

Int.Cl. C23C18/00-C23C20/08

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y	JP 11-172455 A (株式会社関西新技術研究所) 1999. 06. 29, 図 1, 【0018】 - 【0057】 (ファミリーなし)	3-6 1-2
X Y	JP 2011-063852 A (住友大阪セメント株式会社) 2011. 03. 31, 図 1, 【0008】 - 【0065】 (ファミリーなし)	3-4 1-2
Y	JP 2007-125537 A (日本板硝子株式会社) 2007. 05. 24, 【0018】 - 【0077】 (ファミリーなし)	1-2

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矛盾するものではなく、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

02.08.2018

国際調査報告の発送日

14.08.2018

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

越本 秀幸

4 E

4036

電話番号 03-3581-1101 内線 3425

C (続き) . 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
A	US 2010/0239824 A1 (PRESIDENT AND FELLOWS HARVARD COLLEGE) 2010.09.23, [0010]-[0079] & WO 2009/020633 A2 & EP 2183408 A2	1-6
A	JP 8-104985 A (トヨタ自動車株式会社) 1996.04.23, 【0006】 －【0037】 (ファミリーなし)	1-6
A	JP 2016-121331 A (ザ・ボーイング・カンパニー) 2016.07.07, 【0013】 －【0155】 & US 2016/0145443 A1, [0014]-[0142] & EP 3031950 A1 & CA 2911844 A1 & CN 105624659 A & RU 2015145452 A & BR 102015029421 A	1-6