

(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
2003年7月3日 (03.07.2003)

PCT

(10)国際公開番号
WO 03/053577 A1

(51)国際特許分類⁷:

21/06, 23/06, 23/28, 23/745, 27/24, 37/02, C23C 14/06,
C09K 3/00, B32B 9/00, A01N 59/16

(21)国際出願番号:

PCT/JP02/13446

(22)国際出願日:

2002年12月24日 (24.12.2002)

(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2001-389844

2001年12月21日 (21.12.2001) JP

特願2002-174136 2002年6月14日 (14.06.2002) JP

(71)出願人(米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 Osaka (JP).

(72)発明者; および

(75)発明者/出願人(米国についてのみ): 安崎 利明 (AN-ZAKI,Toshiaki) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 木島 義文 (KIJIMA,Yoshifumi) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP). 森 健次 (MORI,Kenji) [JP/JP]; 〒541-8559 大阪府 大阪市中央区 北浜四丁目 7番28号 日本板硝子株式会社内 Osaka (JP).

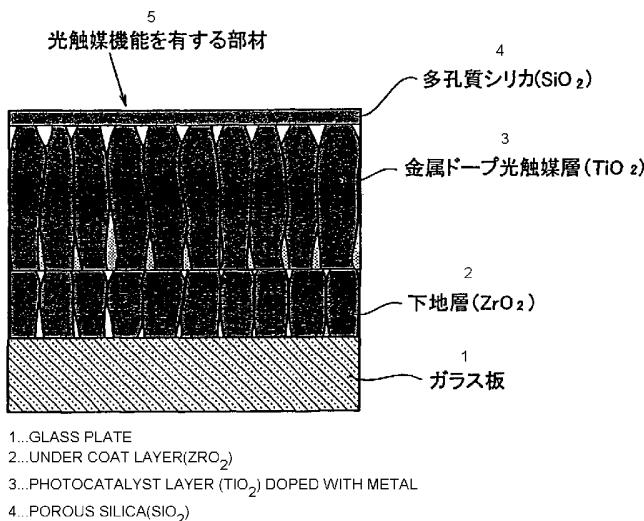
(74)代理人: 小山 有 (KOYAMA,Yuu); 〒102-0083 東京都千代田区 銀座5丁目 7番地 秀和紀尾井町 TBRビル 922号 Tokyo (JP).

(81)指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

/続葉有]

(54) Title: MEMBER HAVING PHOTOCATALYTIC FUNCTION AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF

(54)発明の名称: 光触媒機能を有する部材及びその製造方法



A1

WO 03/053577

(57) Abstract: A member having photocatalytic function, wherein a photocatalyst layer (TiO₂) is formed on the surface of a substrate (a glass plate) via an under coat layer (ZrO₂) and there is substantially no dead layer between the photocatalyst layer and the under coat layer; the member which further has an exfoliation preventing layer between the substrate and the under coat layer; the above member, wherein the TiO₂ layer is doped with a metal such as tin (Sn), zinc (Zn), molybdenum (Mo) or iron (Fe). The phrase "there is substantially no dead layer" means that the dead layer has a thickness of 20 nm or less. The photocatalyst layer preferably has a thickness of 1 to 1000 nm, more preferably, of 1 to 500 nm. The member having an exfoliation preventing layer is free from the film exfoliation between the photocatalyst layer and the substrate, the generation of defects, and discoloration.

/続葉有]



TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(84) 指定国(広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

(57) 要約:

基材(ガラス板)表面に単斜晶系の下地層(ZrO_2)を介して光触媒層(TiO_2)が形成され、この光触媒層と下地層との間にはデッドレイヤーが実質的に存在していない。更に基材と下地層との間に剥離防止層を設けることで、光触媒層と基体間での膜剥離、ヤケまたは欠点が見られない。また、前記 TiO_2 層には錫(Sn)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)または鉄(Fe)などの金属がドープされている。ここで、デッドレイヤーの厚みは20nm以下であることが実質的に存在しないと言え、前記光触媒層の厚みは1nm~1000nmが好ましく、特に、1nm~500nmの範囲が更に好ましい。

明 細 書

光触媒機能を有する部材及びその製造方法

5 技術分野

本発明は表面に光触媒層を形成した部材に関する。

背景技術

アナターゼ型の酸化チタンなどの光触媒は紫外線の照射によって有機物を分解する防汚効果、抗菌性および親水性を発揮することが知られている。また最近では可視光によって触媒機能を発揮する光触媒も注目されている。

上述した光触媒の層をガラス等の部材表面に形成するには、スパッタリングや蒸着などの真空成膜法あるいは減圧成膜法による場合が多い。

また、ガラス等の基材表面に光触媒層を形成するにあたり、基材と光触媒層との間に下地層を設ける提案が、特開平9-227167号公報、特開平10-66878号公報、特開2000-312830号公報および特開2001-205094号公報になされている。

特開平9-227167号公報には、ガラス基材の表面に光触媒組成物からなる媒体を形成するにあたり、ガラスから溶出するアルカリによる媒体の機能低下を防止するため、ガラス基材と光触媒組成物（媒体）との間にバリヤー層を設けることが開示され、バリヤー層としては酸化ジルコニウム、特に非晶質酸化ジルコニウムを用いることが提案されている。

特開平10-66878号公報には、基材上に下地膜を介在させて光触媒膜を形成すること、特に下地膜として酸化ジルコニウム、光触媒膜として酸化チタンを用いる内容が開示されている。

特開2000-312830号公報には、基材（アルミニウム）と光

触媒層との間に酸化ジルコニウム等の金属酸化物層を介在させ、この金属酸化物層によって光触媒層から基材への酸素の拡散を抑制する内容が開示されている。

特開2001-205094号公報には、光触媒物質として酸化ジルコニウムが挙げられ、この酸化ジルコニウムの外側に酸化チタン層を形成した内容が開示されている。

PCT国際公開公報(WO 02/40417)には、基板と酸化チタン層との間に、高温安定型の立方晶系又は斜方晶系の酸化ジルコニウム層が形成されていることが開示されている。

上述した方法によって光触媒層を形成すると、光触媒としての機能を発揮しない場合があったり、光触媒層の厚みを厚くしないと光触媒としての機能を発揮せず、また物品の反射率が大きくなったり干渉色が現れたりして、好ましい反射率や色調と光触媒活性との両立が難しい場合があった。また、高温安定型の立方晶系又は斜方晶系の酸化ジルコニウム層を形成する必要がある場合には、基板として耐熱性の低い樹脂などを用いることができない、大きなサイズの基板は均一に加熱することが技術的に難しいので建築用などの大きなサイズの光触媒性部材を得ることが困難であるなどの問題があった。

20 発明の開示

前記課題を解決するため、本発明者らが銳意研究を進めた結果、同じ成膜厚さの光触媒層(TiO_2)でも、膜構成や成膜条件によって光触媒機能を発揮するものとしないものがあるのは、光触媒層の結晶成長の程度の差が原因であることが判明した。即ち、多結晶又は単結晶からなる柱状粒子構造が、基材との界面から層の表面まで明確に連続して形成されている光触媒層(TiO_2)は顕著な光触媒効果を発揮するが、基材との界面付近に柱状粒子構造が認められず、アモルファス層(以下デッドレイヤーと称する)が存在する光触媒層は十分な光触媒効果を発揮

しない。そこで、本発明者らは上記のデッドレイヤーが実質的に形成されないようにするための方策を検討し、光触媒層の結晶成長を助長する下地層を設けることで、デッドレイヤーの形成が有効に抑制されることを見出した。

5 しかし、上記のデッドレイヤーが実質的に存在しない構成とした場合、下地層から光触媒層まで連続的に粒子構造が形成されるため、これら粒子構造（柱状構造）の隙間を通り、表面から塩素イオンや水分が、ガラス基板（基材）方向へ拡散する場合がある。このような拡散分子がガラス基板まで到達した場合、塩素イオンなどの陰イオンがガラス基板中に10 存在するナトリウムなどのアルカリイオンと反応して塩が生成し膜が剥離したり、欠点となったりする場合がある。これを防ぐために、下地層と基板の間に、剥離防止層を設けることが有効であることを見出した。

本発明者らは光触媒の結晶の成長を助長する下地層を介して、光触媒層を成膜すれば、上記デッドレイヤーの出現を抑制でき、また下地層と15 ガラス基板との間に剥離防止層を設ければ、ガラス基板からの膜の剥離や欠点の発生を抑制でき、また低温での成膜であっても優れた光触媒機能を有することができるとの知見を得て本発明を成したものである。

即ち、本発明に係る光触媒機能を有する部材は、基材表面に結晶性の下地層を介して光触媒層が形成され、この光触媒層と下地層との界面付20 近にはデッドレイヤーが実質的に存在しない構成である。

また、本発明に係る光触媒機能を有する部材は、基材表面に珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、及び窒化物を主成分とする剥離防止層が設けられ、この剥離防止層の上に結晶性の下地層を介して光触媒層が形成され、更に上記下地層と光触媒層との間にはデッドレイ25 ヤーが実質的に存在しない構成である。なお、上記の剥離防止層の厚みは2 nm～200 nmであり、好ましくは5 nm～50 nmである。剥離防止層の厚みが2 nmより薄いと、膜剥離や欠点の発生の抑制効果が充分ではなく好ましくない。またこれが200 nmより厚くなっても、

前記膜剥離や欠点の発生の抑制効果が大きく向上することはないので、経済的観点から、剥離防止層の厚みの上限は 200 nm が好ましい。剥離防止層の厚みが 5 nm より厚いと、水に対する遮断効果がより大きくなり、より好ましい。また 50 nm を超えると、非晶質膜の応力が大きくなり、剥離し易いので、剥離防止層の厚みのさらに好ましい上限は 50 nm である。

また、本発明に係る光触媒機能を有する部材の一形態は、基材表面に結晶性の下地層を介して光触媒層が形成され、この基材はフロートガラス法で作製したガラス基板であり、かつこのガラス基板の錫含有面（即ち錫変質層、或いは非晶質酸化錫層）の上に前記下地層が設けられ、更に前記下地層と光触媒層との間にはデッドレイヤーが実質的に存在しない構成である。

結晶性の下地層を設けることによって、光触媒層の結晶性を向上させることができ、光触媒層表面を高速に超親水化することができる。さらに、基材と結晶性下地層との間に剥離防止層を設けることによって、基材からの下地層の剥離や欠点の発生を抑制することができる。

珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、及び窒化物を主成分とする剥離防止層は外界から侵入する塩素イオンや水などの各種イオンや分子の遮断性能を有する。また、フロート法（例えば、溶融錫上に溶融ガラスを浮かべて板状のガラスを製造する方法）で作製したガラス板を基材として用いる場合には、ボトム面（錫と接している面を指し、また錫と接していない面をトップ面と呼ぶ）側に錫酸化物を含有する層（即ち錫変質層）が存在し、これが前記剥離防止層として働く。

前記剥離防止層は、表面からの塩素イオンや水分を遮断し、これらイオンや分子がガラス基板（基材）まで到達するのを防ぎ、基板からの下地層の剥離を抑制できる。また、外界からの炭酸ガスや水分とガラス基板のアルカリ成分とが反応して、ヤケや欠点となるのを防ぐことができる。

ここで、デッドレイヤーとはアモルファス（非晶質）の特徴が強く出た層であり、電子線回折像が第1図（a）に示すようなハローパターンとなって観測される。尚、デッドレイヤーでない場合には第1図（b）に示すように回折スポットが観測される。

5 前記デッドレイヤーが実質的に存在しないとは、全くデッドレイヤーが存在しない場合のみでなくデッドレイヤーの厚みが20nm以下、好ましくは10nm以下であればよい。この程度の厚みのデッドレイヤーなら、光触媒層の結晶性低下による光触媒活性の低下がそれ程大きくない。

10 前記光触媒層の厚みは1nm～1000nmが好ましい。1nmより薄いと膜の連続性が悪く光触媒活性が十分でなく、1000nmより厚いと光触媒層の奥まで励起光（紫外線）が届かず、膜厚を大きくしてももはや光触媒活性は大きくならない。特に、1nm～500nmの範囲では下地層の効果が大きく観測される。即ち、同じ膜厚で比較した場合、
15 下地層がない場合よりも光触媒活性が大きく観察されたので、1nm～500nmの範囲が更に好ましい。

光触媒層の厚みを1nm～100nmと薄くしても、光触媒層を構成する粒子が下地層との界面から光触媒層表面まで連続的に形成されていれば、結晶成長が進んでおり、光触媒活性を十分に発揮できる。

20 光触媒層を構成する粒子の基板と平行な方向の幅は5nm以上であることが好ましい。これは粒子幅が5nmより小さいと結晶性が低く、光触媒活性が十分でないことによる。

また、本発明にあっては、前記下地層および光触媒層が結晶性の金属酸化物または金属酸窒化物からなり、前記下地層を構成する結晶中の酸素原子間距離の少なくとも1つが、光触媒層を構成する結晶中の酸素原子間距離の1つと近似していることが好ましい。この条件を満たす下地層と光触媒層の組み合わせだと、下地層上に光触媒層を形成する際、酸素原子を共通部分として、即座に結晶性の光触媒層が成長し易い。

第2図(a)は単斜晶系酸化ジルコニウムの(111)配向面の原子の配列を示し、第2図(b)は正方晶系(アナターゼ型)酸化チタンの(101)配向面の原子の配列を示す。酸素原子の間に注目すると、
5 単斜晶系酸化ジルコニウムと正方晶系(アナターゼ型)酸化チタンは近似(90~110%の範囲にある)しており、下地層として単斜晶系の結晶性ジルコニウム化合物を選定すれば、その上に正方晶系酸化チタンの結晶性膜が形成され易いと考えられる。

下地層としては、前記単斜晶系酸化ジルコニウムの他、窒素が微量添加された酸化ジルコニウム、酸窒化ジルコニウム、ニオブ(Nb)を0.
10 1~10原子%添加した酸化ジルコニウムが好ましく用いられる。特にニオブを添加したターゲットを用いてスパッタする場合には、アーキングの発生とそのための不本意なパワー制御及びそれによる成膜レートの低下を防止できる。

また、光触媒層としては前記正方晶系酸化チタンが好ましく用いられるが、特にアナターゼ型酸化チタンが光触媒活性が高いので好ましく用いられる。アナターゼ型酸化チタンの他、ルチル型酸化チタン、チタンと錫の複合酸化物、及びチタンと錫の混合酸化物、窒素が微量添加された酸化チタンや、酸窒化チタンが好ましく用いられる。
15

下地層の厚みは、1nm以上500nm以下が好ましい。1nmより薄いと下地層の膜としての連続性がなくなり、島状になり耐久性が低下するので好ましくない。更に500nmより厚くても、光触媒層への影響はあまり変わらないので、膜厚を大きくすることが、経済的な無駄となり好ましくない。さらに好ましい下地層の厚みは2~50nmである。
20 2nmより薄いと、下地層の結晶性が低く、光触媒層の結晶成長促進効果が小さい。50nmより厚いと、膜厚変動に対する光学的特性(色調、反射率)の変動が大きくなるので、好ましくない。
25

尚、下地層として好ましい単斜晶系酸化ジルコニウムの層断面に対し直交方向から照射することで得られる電子線回折像としては、(111)

面または（-111）面からの電子線回折像があり、この電子線回折像から測定した、または透過型電子顕微鏡（TEM）の明視野像から測定した（111）配向面の面間隔は2.6～3.0Å、同じ方法で測定した（-111）配向面の面間隔は3.0～3.5Åである。

5 この範囲外の面間隔の酸化ジルコニウムは、結晶中に歪みが発生しているので膜応力が大きく、膜剥がれを起こし易い。また、結晶面の酸素位置が歪みによってずれ過ぎてしまい、酸化チタンなどの光触媒層を構成する酸化物と酸素位置の整合性が低くなるため、光触媒層の好ましい結晶成長が見られなくなる。

10 また、光触媒層として好ましいアナターゼ型酸化チタンの層断面に対し直交方向から照射することで得られる電子線回折像としては、（101）面からの電子線回折像があり、この電子線回折像から測定した、またはTEMの明視野像から測定した（101）配向面の面間隔は3.3～3.7Åである。

15 この範囲外の面間隔の酸化チタンは、結晶中に歪みが発生しているので膜応力が大きく、膜剥がれを起こし易い。また、結晶面の酸素位置が歪みによってずれ過ぎてしまい、酸化ジルコニウムなどの下地層を構成する酸化物と酸素位置の整合性が低くなるため、酸化チタンの好ましい結晶成長が見られない。

20 前記下地層および光触媒層の形成方法としては、液相法（ゾルゲル法、液相析出法、スプレー法、パイロゾル法）、気相法（スパッタリング法、真空蒸着法、CVD法）など、何れの方法でも良く、下地層による光触媒層の結晶性向上効果が認められるが、本発明において特に大きな効果が認められるスパッタリング法や蒸着法などの、成膜時に結晶成長を伴う気相法がさらに適当である。

また、前記光触媒層中に金属をドープすることでキャリアの発生を促進し光触媒効果を高めることができる。

ドープ金属としてはSn、Zn、Mo、Feなどが、光触媒活性向上

効果が高く適当である。Sn、ZnおよびMoについては、添加量を0.1質量%以上1質量%以下とするのが好ましく、更に好ましくは0.2質量%以上0.5質量%以下とする。Feについては、光触媒層中の含有量が0.001質量%以上1.0質量%以下となるようする。これらに限定するのは、添加量が少ないと効果が小さ過ぎ、多すぎると光触媒の結晶構造の乱れや再結合中心生成の原因となって光触媒活性が低下することによる。

光触媒層として、チタン錫複合酸化物、又はチタン錫混合酸化物を用いる、即ち、錫を含有した酸化チタンを用いることで、酸化チタン(TiO₂)の光触媒活性を損なうことなく親水維持性を向上させることができる。また、スパッタリング法での成膜の場合には、ターゲットに含まれる錫の効果によって成膜レートが高くなる。前記光触媒層中の錫含有量は、チタンと錫の合計原子数に対する錫原子数の比率として3原子%以上50原子%未満である。錫が3原子%より少ないと錫添加効果が小さく好ましくない。また、錫含有量が50原子%以上であると、光触媒活性が低下するので好ましくない。

前記光触媒層の表面に親水性を有する薄膜を形成することで親水効果を高めることができる。親水性を有する薄膜は、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物が好ましい。これらのうち酸化珪素が、親水性向上効果と耐久性の観点から、さらに好ましく用いられる。親水性を有する薄膜は、多孔質状であることが好ましい。多孔質状であることで、保水効果が高まり、親水性の維持性能が高まるばかりでなく、紫外線照射によって光触媒層表面で発生した活性酸素等の活性種が物品の表面まで到達できるので、光触媒層の光触媒活性を大きく損なうことがないからである。

多孔質状の親水性薄膜を形成する方法としては、液相法(ゾルゲル法、液相析出法、スプレー法、ゾルゲル法)や気相法(スパッタリング法、

真空蒸着法、CVD法)が用いられる。一般に知られているゾルゲル法を適用すれば、多孔質状の薄膜が簡単に作製できるが、ゾルゲル法の原料液中に有機高分子や高級アルコールを添加することで、さらに容易に多孔質の薄膜を得ることができる。スパッタリング法などの気相法では、
5 スパッタ時のガス圧を上げる、ガス中の酸素の量を減らす等、酸化物のダンギングボンドを増やすように成膜条件を調整することで、多孔質状の薄膜を作製することができる。

前記親水性を有する薄膜の厚みは、1 nm以上30 nm以下が好ましい。
10 1 nmより薄いと、親水性の付与が十分でなく、30 nmより厚いと光触媒層の光触媒活性を損なうので、好ましくない。また、この厚みのさらによい範囲は、1 nm以上20 nm以下である。この範囲で、光が当らない時の親水性維持性能が高い。

また、本発明に係る光触媒性部材の製造方法は、基材表面に珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、及び窒化物を主成分とする
15 剥離防止層を形成し、この剥離防止層の上に低温で単斜晶系酸化ジルコニウム層を形成し、この単斜晶系酸化ジルコニウム層の上に結晶相から構成される光触媒層を形成するようにした。このようにすることで、前記単斜晶系酸化ジルコニウム層と前記光触媒層との間に電子線回折像においてハローパターンとなって観測されるデッドレイヤーが実質的に存在しない光触媒性部材が得られる。なお前記単斜晶系酸化ジルコニウム層の形成手段としては気相法、特にスパッタリング法が好ましい。
20

このように、本発明によれば、非加熱或いは例えば150°C以下の低温で、高い光触媒活性を有する光触媒層を耐熱性の低い基材上や薄膜上にも形成することができ、耐熱性の低い部材との組み合わせも可能となる。
25 また、均一加熱や、加熱冷却時の破損抑制が難しいガラスをはじめとする大きなサイズの基材への製膜にも適用できる。上記耐熱性の低い基材の例としては、アクリル系樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリイミド樹脂等の樹脂基板またはフィルムが例示

できる。

図面の簡単な説明

第1図(a)は、デッドレイヤーが存在する場合の電子線回折パターンを示す透過型電子顕微鏡(TEM)観察写真、(b)はデッドレイヤーが存在しない場合の電子線回折パターンを示すTEM写真である。第2図(a)は、単斜晶系酸化ジルコニウムの(111)面の原子配列を示す図であり、(b)はアナターゼ型酸化チタンの(101)面の原子配列を示す図である。第3図は、本発明に係る光触媒機能を有する部材の断面図である。第4図(a)～(d)は、それぞれ実施例1、2及び比較例1、2の走査型電子顕微鏡(SEM)観察写真である。第5図は、実施例1並びに比較例1、2のX線回折測定結果であり、下地層と光触媒層中のTiO₂結晶性との関係を示している。第6図は、本発明に係る光触媒機能を有する部材の他の実施形態の断面図である。第7図は、剥離防止層の効果を示す、塩水噴霧試験後の実施例18及び比較例16の表面の光学顕微鏡写真である。第8図は実施例18のZrO₂層とTiO₂層の断面の高分解能TEM写真であり、第9図は実施例17のZrO₂層とTiO₂層の断面の高分解能TEM写真である。第10図は、実施例17のサンプルのX線回折プロファイルである。

20

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を添付図面に基づいて説明する。ここで、第3図は本発明に係る光触媒機能を有する部材の典型的な断面図であり、この典型例では基材であるガラス板の表面に下地層として結晶性のZrO₂を56nmの厚さで形成し、このZrO₂層の上に光触媒層として金属をドープした結晶性のTiO₂を140nmの厚さで形成し、このTiO₂の上に親水性を高めるために多孔質状のSiO₂層を5nmの厚さで形成している。

前記 ZrO_2 層、 TiO_2 層及び SiO_2 層はスパッタリング法で形成され、特に前記 TiO_2 層を形成する際に、同時に錫(Sn)、亜鉛(Zn)、モリブデン(Mo)または鉄(Fe)などの金属をドープしている。

以下の（表1）は実施例1～9の膜構成と、剥離防止層、下地層、光触媒層及び親水性薄膜の形成方法、デッドレイヤーの有無および接触角評価結果をまとめたものであり、（表2）は比較例1～11の膜構成と、剥離防止層、下地層、光触媒層及び親水性薄膜の形成方法、デッドレイヤーの有無および接触角評価結果をまとめたものであり、（表3）は表1及び表2の各膜（剥離防止層、下地層、光触媒層及び親水性膜）の成膜条件を示す。

15

20

25

表1

		膜構成及び成膜方法			電子線回折 & TEM測定			接触角評価結果	
		基板剥離防止層(厚み)	下地層(厚み)	光触媒層(厚み)	親水性薄膜層(厚み)	成膜法	成膜法	UV-θ1法	UV-θ2法
		成膜法	成膜法	成膜法	成膜法	成膜法	成膜法	UV照射後接触角 総合評価	(UV照射暗評価 総合評価)
実施例1	ガラス	SiO ₂ (20nm) スピッタリング*	单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例2	ガラス	SiO ₂ (20nm) スピッタリング*	单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例3	ガラス		单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例4	ガラス		单斜晶ZrOxNy(56nm) スピッタリング*	アナターゼTiOxNy(140nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例5	ガラス		单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	アナターゼTiO ₂ (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例6	ガラス		单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	0.42wt%Zn ²⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	0.42wt%Zn ²⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例7	ガラス		单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	0.35wt%Mo ⁶⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	0.35wt%Mo ⁶⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例8	ガラス		单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	0.05wt%Fe ³⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	0.05wt%Fe ³⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)
実施例9	ガラス		单斜晶ZrO ₂ (56nm) スピッタリング*	0.42wt%Zn ²⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	0.42wt%Zn ²⁺ - TiO_2 (140nm) スピッタリング*	成膜法	成膜法	UV-θ1法 UV照射後接触角 総合評価	UV-θ2法 (UV照射暗評価 総合評価)

表2

	基板	剥離防止層(厚み)	下地層(厚み)	光触媒層(厚み)	親水性薄膜層(厚み)	膜構成及び成膜方法		電子線回折 & TEM測定	接触角評価結果	
						成膜法	成膜法		(UV照射後 接触角) 総合評価	UV-θ 2法
比較例1	ガラス	SiO ₂ (20nm) スピッタリング	非晶質Si ₃ N ₄ (60nm) スピッタリング	低結晶性TiO ₂ (140nm) スピッタリング			成膜法	成膜法	成膜法	UV-θ 1法
比較例2	ガラス	SiO ₂ (20nm) スピッタリング		低結晶性TiO ₂ (140nm) スピッタリング				有り(45nm厚)	32°	(33° , 53°) ×
比較例3	ガラス		非晶質ZrO ₂ (56nm) 遷移モードスピッタリング	低結晶性TiO ₂ (140nm) スピッタリング				有り(50nm厚)	35°	
比較例4	ガラス		非晶質ZrO ₂ (56nm) イオンアシスト蒸着	低結晶性TiO ₂ (140nm) 蒸着				有り(40nm厚)	29°	
比較例5	ガラス			0.42wt%Zn ²⁺ -TiO ₂ (140nm) 低結晶性↑スピッタリング				有り(50nm厚)	38°	
比較例6	ガラス			1.5wt%Zn ²⁺ -TiO ₂ (140nm) 低結晶性↑スピッタリング				有り(50nm厚)	38°	
比較例7	ガラス			0.35wt%Mo ⁶⁺ -TiO ₂ (140nm) 低結晶性↑スピッタリング				有り(50nm厚)	20°	
比較例8	ガラス			1.5wt%Mo ⁶⁺ -TiO ₂ (140nm) 低結晶性↑スピッタリング				有り(50nm厚)	22°	
比較例9	ガラス			0.05wt%Fe ³⁺ -TiO ₂ (140nm) 低結晶性↑スピッタリング				有り(50nm厚)	40°	
比較例10	ガラス			0.1wt%Mo ⁶⁺ -TiO ₂ (140nm) 低結晶性↑スピッタリング				有り(50nm厚)	24°	
比較例11	ガラス			SiO ₂ (5nm) スピッタリング				有り(50nm厚)	37°	
										(35° , 38°) ×

表3 成膜条件(表1、2の成膜条件)

		ZrO ₂			ZrO _x Ny			ZrO ₂		Si ₃ N ₄ (SiN)	
		スパッタリング	スパッタリング	遷移モード・スパッタリング	蒸着	イオンアシスト 蒸着	スパッタリング	蒸着	Zr	ZrO ₂	Si ₃ N ₄ (SiN)
ターゲット	Zr	O ₂ :100%	O ₂ :100%	O ₂ :30%,Ar:70%	O ₂ :100%	ZrO	Zr	O ₂ :97%,N ₂ :3%	O ₂ :50%Ar:50%	N ₂ :100%	Si
ガス圧	(7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	2.0Pa (15mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	1.33×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	1.33×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	0.93Pa (7mTorr)	1.33×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	0.93Pa (7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	Si
投入パワーなど	RF 2.0kW	DCアーバルス 100kHz 2.0kW	RF 2.0kW	DCアーバルス 100kHz 2.0kW	3Å/s	3Å/s(RFイオン アシスト500V)	RF 2.0kW	3Å/s	RF 2.0kW	RF 2.0kW	
搬送速度	58mm/min	58mm/min	2.9m/min	2.9m/min	8rpm(回転)	8rpm(回転)	58mm/min	8rpm(回転)	59mm/min	59mm/min	
ヒーター	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	
実施例	1-6-9	2	—	—	5	—	4	4	3	—	
比較例	—	—	—	3	—	4	—	—	—	1	

2)光軸媒層

		TiO ₂		TiO ₂ (ドープ)		TiO ₂ (ドープ)		TiO ₂ (Zn,Mo,Fe)		TiO ₂	
		スパッタリング	蒸着	蒸着	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング	スパッタリング	Ti	Ti
ターゲット	Ti	O ₂ :100%	O ₂ :100%	TiO	TiO	Ti(O ⁺)	Ti(O ⁺)	Ti(O ⁺)	Ti(O ⁺)	Ti	Ti
ガス圧	(7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	1.33×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	1.33×10 ⁻² Pa (1×10 ⁻⁴ Torr)	0.93Pa (7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	0.93Pa (7mTorr)	—	—
搬送速度	1m/min	8rpm(回転)	8rpm(回転)	1m/min	1m/min	1m/min	1m/min	1m/min	1m/min	—	—
ヒーター	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	なし	—	—
実施例	1,2	5	3	6-9	4	—	4	4	4	—	—
比較例	1-3,11	4	—	5-10	—	—	—	—	—	—	—

なお、それぞれが設定膜厚になるように、成膜パス回数は適宜調整した。

表3 成膜条件(表1、表2の成膜条件)

3)親水性薄膜層(オーバーコート)または剥離防止層

	SiO_2	
	スパッタリング	
ターゲット	Si	
ガス	$\text{O}_2:50\%, \text{Ar}50\%$	
ガス圧	0.40Pa (3mTorr)	0.93Pa (7mTorr)
投入パワー など	RF 2.0kW	RF 2.0kW
搬送速度	1m/min	0.98m/min
ヒーター	なし	なし
実施例	1,2	9
比較例	1,2	11

5 なお、それぞれが設定膜厚になるように、成膜パス回数は適宜調整した。

尚、親水性の評価において、親水性薄膜の被覆がない場合には評価方法として $UV - \theta 1$ 法及び $UV - \theta 3$ 法を、親水性薄膜の被覆がある場合には $UV - \theta 2$ 法を採用した。 $UV - \theta 1$ 法は 1 mW/cm^2 の強度の紫外線ブラックライト光を 15 分間照射し、直後に純水の接触角を測定する方法である。また、 $UV - \theta 3$ 法は、 $UV - \theta 1$ 法の紫外線照射時間を 60 分間に変更した方法である。純水の接触角が小さい、即ち親水性が高い程、光触媒活性が高く、防汚性も高いと評価でき、以下の基準で総合評価を行った。

20 -----

$UV - \theta 1$ 法及び $UV - \theta 3$ 法

光触媒活性評価 紫外線照射後接触角 θ

優 (◎) $\theta \leq 5^\circ$

25 良 (○) $5^\circ < \theta < 10^\circ$

可 (△) $10^\circ \leq \theta < 20^\circ$

不可 (×) $20^\circ \leq \theta$

一方、UV- θ 2 法は、基本的に光触媒層表面に親水性薄膜を設けた場合に適用した。親水性薄膜を被覆した場合、初期接触角が低く、紫外線照射前後での接触角の比較が難しい。そこで、表面にヘキサン：2-プロパノール：プロピオニ酸 = 6 : 1 : 3 からなる液体 5 mL を塗布し、
5 紫外線照射 (1 mW/cm^2 、15分間) による接触角変化を測定した。紫外線照射直後の接触角は光触媒活性や防汚性の指標となる。さらに紫外線照射後の2週間暗所保管後の接触角も測定し、以下の基準で親水性維持性能の指標とした。

10 UV- θ 2 性能評価 暗所維持後の接触角 θ'

優 (◎)	$\theta' \leq 15^\circ$
良 (○)	$15^\circ < \theta' \leq 25^\circ$
可 (△)	$25^\circ < \theta' < 30^\circ$
15 不可 (×)	$30^\circ \leq \theta'$

第4図(a)～(d)はそれぞれ実施例1、実施例2、比較例1、比較例2の走査型電子顕微鏡(SEM)写真であり、第4図(a)および(b)から実施例1、2は下地層(結晶性ZrO₂)の上に柱状粒子の光触媒層(TiO₂)が形成されているのがわかる。
20

一方、第4図(c)から比較例1は柱状粒子の光触媒層(TiO₂)は形成されているがその厚さは薄く、非晶質の下地層(Si₃N₄)と光触媒層(TiO₂)との界面付近にはデッドレイヤーが形成されている。

また第4図(d)から下地層のない比較例2は光触媒層中の酸化チタン(TiO₂)が大きな粒子状に成長しておらず結晶性が低いことが伺われる。
25

第5図は実施例1、比較例1、2について薄膜X線回折測定を行った結果である。この結果から結晶性のZrO₂を下地層とする実施例1の

TiO₂にはアナターゼ(101)に起因する回折ピークが現れており、TiO₂の結晶性が高いことが確認できた。一方、非晶質のSi₃N₄を下地層とする比較例1のTiO₂ではルチル(110)の結晶ピークは若干現れているがアナターゼ(101)の結晶ピークは認められず、下地層のない比較例2はアナターゼ(101)とルチル(110)の結晶ピークは認められず、TiO₂の結晶性が低いことが確認できた。このような比較例のTiO₂は、X線解析上は結晶性が低いかまたは全く認められないが、電子線回折では、ハローパターンとなって観測されるデッドレイヤーの上に、アナターゼまたはルチルの微結晶が存在していることが確認される。このようなTiO₂を便宜上、低結晶性TiO₂と呼ぶこととする。

以上の実験結果から、デッドレイヤーが存在すると光触媒層の結晶粒子構造が成長しておらず、結果として光触媒活性が低いことがわかる。すなわちデッドレイヤーのないことが、光触媒層(TiO₂)の結晶粒子構造が成長していることであり、高い光触媒性能を発揮させる上で必要であることがわかる。そして、デッドレイヤーをなくすには、少なくとも結晶性を有する下地層が光触媒層の下に存在することが必要であり、单斜晶系ZrO₂下地層の上に、アナターゼ型TiO₂層を形成することが、TiO₂の結晶性を高める上で最も適していると言える。

比較例3及び4では、非晶質ZrO₂下地層の上にTiO₂層を成膜した。比較例3では、遷移モードスパッタリング成膜を行うことで非晶質ZrO₂層を得た。また、比較例4では、イオンアシスト蒸着法を適用して酸素イオンを膜中に打ち込むことで、膜の構造を乱し非晶質ZrO₂層を得た。これら非晶質のZrO₂下地層の上に形成したTiO₂層は、各実施例で示したような单斜晶系ZrO₂下地層の上に形成したTiO₂層とは異なり、結晶性は低く、また厚いデッドレイヤーの形成も認められている。よって、TiO₂層の結晶性に影響するのは、下地層の材質ではなく、下地層の結晶性であることがわかる。

ここで、前記比較例 3 や後に述べる比較例 1 3 で酸化ジルコニウム膜作製に適用した遷移モードスパッタリングについて以下に簡単に説明しておく。金属ターゲットからの反応性スパッタリングでは、金属ターゲット表面で酸化が起こると、成膜レートが低下してしまう。そこで、

- 5 ラズマ発光モニターで酸素の発光状態を見ることによってターゲットの酸化状態を把握して、この情報をガス流量制御にフィードバックすることで、より高速な成膜レートでの酸化物膜形成が可能となる。この方法を、遷移モードスパッタリングと呼んでいる。

次に基材と下地層との間に形成されている剥離防止層に関する成膜実施例および塩水噴霧試験の結果を説明する。以下の（表 4）は、実施例 10 10～17、及び比較例 12、13 の膜構成と、剥離防止層、下地層、光触媒層及び親水性薄膜の形成方法、デッドレイヤーの有無、接触角評価結果及び塩水噴霧試験の結果をまとめたものであり、（表 5）は剥離防止層の成膜条件、及びその他の各膜（下地層及び光触媒層）の成膜条件 15 を示す。

表4

	膜構成及び成膜方法				電子線回折&TEM測定	接触角評価結果 UV-θ 1法 UV照射後接触角 総合評価	塩水噴霧試験 評価結果
	基板	剥離防止層(厚み)	下地層(厚み)	光触媒層(厚み)			
実施例10 ガラス(bottom面)	SiO ₂ (20nm)	成膜法	成膜法	成膜法	デットレイヤーの有無 アターセTiO ₂ (140nm) アバッタリング*	5° ◎	○
実施例11 ガラス(bottom面)	SiO ₂ (20nm)	スパッタリング*	スパッタリング*	アバッタリング*	無し アターセTiO ₂ (140nm) アバッタリング*	4° ◎	○
実施例12 ガラス(bottom面)	SiO ₂ (20nm)	スパッタリング* スパッタリング*	スパッタリング*	アバッタリング*	無し アターセTiO ₂ (50nm) アバッタリング*	9° ○	○
実施例13 ガラス(bottom面)	SiO _x Ny(20nm)	スパッタリング*	スパッタリング*	スパッタリング*	無し アターセTiO ₂ (50nm) アバッタリング*	9° ○	○
実施例14 ガラス(Top面)	SixNy(20nm)	スパッタリング*	スパッタリング*	スパッタリング*	無し アターセTiO ₂ (50nm) アバッタリング*	9° ○	○
実施例15 ガラス(Top面)	SnO ₂ (20nm)	スパッタリング*	スパッタリング*	スパッタリング*	無し アターセTiO ₂ (50nm) アバッタリング*	9° ○	○
実施例16 ガラス(bottom面)	←錫変質層 スパッタリング*	单斜晶ZrO ₂ (56nm)	单斜晶ZrO ₂ (56nm)	单斜晶ZrO ₂ (56nm)	スパッタリング* アバッタリング*	無し アバッタリング*	○
実施例17 ガラス(Top面)	SiO ₂ (20nm)	スパッタリング*	スパッタリング*	スパッタリング*	低結晶性TiO ₂ (50nm) アバッタリング*	無し アバッタリング*	△
比較例12 ガラス(Top面)					スパッタリング* 焼成250°C 1hr	5° ◎	○
比較例13 ガラス(Top面)					非晶質ZrO ₂ (56nm) 遷移モードスパッタリング*	有り(約50nm厚) 30° ×	×
					低結晶性TiO ₂ (50nm) スパッタリング* 焼成250°C 1hr	31° ×	×

10

15

20

25

表5 成膜条件
(表4の膜についての成膜条件)

1) 剥離防止層			
	SiO ₂	SiOxNy	SixNy
ターボゲット	スノッタリング	スノッタリング	スノッタリング
ガス	Si	Si	Sn
ガス圧	O ₂ :50% Ar:50%	N ₂ :50% O ₂ :50%	N ₂ :100%
ガス圧 (7mTorr)	0.93Pa	0.93Pa	0.93Pa
投入パワーなど	RF 2.0kW	RF 2.0kW	DC 2.4kW
搬送速度	1m/min	500mm/min	177mm/min
ヒーター	なし	なし	なし
実施例	10-12,17	13	14
比較例	—	—	—

2) 下地層			
	ZrO ₂	ZrO ₂	ZrO ₂
ターボゲット	スノッタリング	スノッタリング	遷移モードスノッタリング
ガス	Zr	Zr	Zr
ガス圧	O ₂ :100%	O ₂ :30% Ar:70%	O ₂ :100%
ガス圧 (7mTorr)	0.93Pa	2.0Pa	0.93Pa
投入パワーなど	DCパルス 100kHz 5.5kW	DCパルス 100kHz 5.5kW	DC入力 2.88kW
搬送速度	1m/min	1m/min	1m/min
ヒーター	なし	なし	なし
実施例	10-12-17	11	10-17
比較例	—	—	12,13

3) 光触媒層			
	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
ターボゲット	スノッタリング	スノッタリング	スノッタリング
ガス	ガス	ガス	ガス
ガス圧	(7mTorr)	(15mTorr)	(7mTorr)
投入パワーなど	DCパルス 100kHz 5.5kW	DCパルス 100kHz 5.5kW	DC入力 2.88kW
搬送速度	1m/min	2.9m/min	1m/min
ヒーター	なし	なし	なし
実施例	—	—	—
比較例	—	13	12,13

なお、それぞれが設定膜厚にになるように、成膜バース回数は適宜調整した。

塩水噴霧試験は以下の方法で行った。塩化ナトリウム（一級試薬）を、イオン交換水に溶かし、約5%の塩水を調整した。 $100 \times 100\text{ mm}$ の試験サンプルを、鉛直線に対して 20 ± 5 度となるように装置（スガ試験機株式会社製CASSER-IS.O-3）内に固定し、 $1 \sim 2\text{ ml}/\text{時}$ の噴霧量で塩水を試験サンプルに噴霧した。120時間噴霧継続後、サンプルを取り出し、膜の剥離に関し観察を行った。

以下の分類で、塩水耐久性を評価した。

○…………目視並びに光学顕微鏡で膜剥離・欠点が確認されない。

△…………光学顕微鏡で一部に欠点が確認できる。

×…………目視または光学顕微鏡で膜剥離が確認できる。

表4の試験結果によると、実施例10～15及び17では、ガラス基板上に剥離防止層（ SiO_2 、 Si_xNy 、 SnO_2 、および SiO_xN_y ）が形成されたので、目視並びに光学顕微鏡で膜剥離・欠点が確認されなかった。またフロート法で作製されたガラス基板のボトム面上に直接下地層と光触媒層を形成した実施例16では、ボトム面に存在する錫変質層により各種イオンや分子がある程度遮断され、目視並びに光学顕微鏡で膜剥離が観察されず、光学顕微鏡で一部に欠点が確認できるに留まった。一方、剥離防止層がない比較例12及び13では、膜剥離が観察された。

次に本発明の他の実施の形態を第6図に基づいて説明する。尚、上記実施例と同一部分に対しては説明を省略する。ここで、第6図は本発明に係る光触媒機能を有する部材の他の典型的な断面図であり、膜の柱状構造粒子的構造と結晶子の関係概略図を示す。この典型例では基材であるガラス板の表面に剥離防止層が形成され、下地層として単斜晶系 ZrO_2 を形成し、この単斜晶系 ZrO_2 層の上に光触媒層として結晶性の TiO_2 が形成されている。

表6は、比較的薄い剥離防止層、単斜晶系 ZrO_2 下地層及び光触媒層に関する実施例18～26と比較例14～16を示す。

10

15

20

25

表6 剥離防止層薄膜、単斜晶下地層薄膜に関する実施例と比較例

	基板	剥離防止層(厚み)	下地層(厚み)	光触媒層(厚み)	UVθ3	塩水噴霧試験	機械的耐久性
実施例18	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	(10nm)	TiO ₂ (10nm)	6°	○	○
実施例19	ガラス(Top面)	SiO ₂ (5nm)	(10nm)	TiO ₂ (10nm)	6°	○	○
実施例20	ガラス(Top面)	SiO ₂ (2nm)	(10nm)	TiO ₂ (10nm)	8°	△	○
実施例21	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (5nm)	TiO ₂ (5nm)	7°	○	○
実施例22	ガラス(Top面)	SiO ₂ (5nm)	单斜晶ZrO ₂ (5nm)	TiO ₂ (5nm)	7°	○	○
実施例23	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (3nm)	TiO ₂ (3nm)	10°	○	○
実施例24	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (5nm)	TiO ₂ (10nm)	7°	○	△
実施例25	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (2nm)	TiO ₂ (10nm)	9°	○	○
実施例26	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	(10nm)	TiO ₂ (600nm)	2°	○	△
比較例14	ガラス(Top面)	SiO ₂ (0.5nm)	单斜晶ZrO ₂ (5nm)	TiO ₂ (10nm)	6°	×	△
比較例15	ガラス(Top面)	SiO ₂ (10nm)	-	TiO ₂ (10nm)	52°(触媒活性なし)	○	○
比較例16	ガラス(Top面)	-	(10nm)	TiO ₂ (10nm)	7°	×	○

(注)成膜時の基板の平均温度はそれぞれ約60°Cであった。(サーモラベルより)
 実施例26のみ成膜時の基板の平均温度はそれぞれ約120°Cであった。(サーモラベルより)

表 6 中に示した機械的耐久性試験は、以下の手順、条件及び評価基準で実施した。

1) テーバー試験機を用い、荷重 500 g、回転数 10 回、回転速度 60 r p m の条件にて耐磨耗試験を実施

5 2) アセトン中で超音波洗浄を 5 分間実施後、3 分間の U V オゾン洗浄を実施

3) 目視にてサンプルを観察評価

評価基準

○：問題なし

10 △：磨耗痕が一部に観察される

×：一部に膜剥離あり

表 7 は、表 6 に示す実施例 18 ~ 26 の各膜（剥離防止層、下地層、及び光触媒層）の成膜条件を示す。更に第 7 図には、実施例 18（剥離防止層有り）、及び比較例 16（剥離防止層無し）の塩水噴霧試験後の光学顕微鏡写真を示す。剥離防止層を有する実施例 18 には膜剥がれが認められなかったのに対して、剥離防止層が無い比較例 16 では、斑点状の膜剥がれが観測され、剥離防止層の効果が確認された。

以上の結果から、剥離防止層、下地層、光触媒層のそれぞれが、5 ~ 10 nm 程度の薄い膜厚であっても、接触角評価結果、塩水噴霧試験結果及び機械的耐久性に優れることが確認された。このように各層が薄い膜厚であると、反射率が低く、反色調がニュートラルで、色調ムラもない光触媒性部材を得ることができ、特に建築用ガラスに好ましく適用できる。

表7 表6の実施例の実験条件

1) 剥離防止層

	SiO_2
	スパッタリング
ターゲット	Si
ガス	$\text{O}_2:50\%$, Ar50%
ガス圧	0.93Pa(7mTorr)
電源など	DC
搬送速度	1m/min
ヒーター	なし
実施例	18-26
比較例	14,15

2) 下地層

	ZrO_2
	スパッタリング
ターゲット	Zr
ガス	$\text{O}_2:100\%$
ガス圧	0.93Pa(7mTorr)
電源など	DCパルス
搬送速度	1m/min
ヒーター	なし
実施例	18-26
比較例	14,16

3) 光触媒層

	TiO_2
	スパッタリング
ターゲット	Ti
ガス	$\text{O}_2:100\%$
ガス圧	0.93Pa(7mTorr)
電源など	DC
搬送速度	1m/min
ヒーター	なし
実施例	18-26
比較例	14-16

なお、それぞれが設定膜厚になるように、投入パワー、成膜パス回数は適宜調整した。

5

0

表8には、実施例18及び27～29における単斜晶系 ZrO_2 下地膜上でのチタン錫酸化物層の親水化特性と成膜速度の比較を示す。表9は、表8における実施例の光触媒層の成膜条件を示し、他の剥離防止層、5及び下地層の成膜条件は表7に示すものと同じである。錫が添加された酸化チタンを用いることで、暗所での親水維持性能が向上していることがわかる。また、錫添加によりスパッタ法での成膜速度が向上していることも確認できた。

表10には、実施例18及び17のサンプルについてのX線回折、及びTEM観察の結果を示す。表10によると、 ZrO_2 下地層が単斜晶系であることが明らかであり、また、光触媒層 TiO_2 の結晶構造はアナターゼであることが明確である。

25

表8

単斜晶系下地膜上に形成したチタン錫酸化物の親水化特性と成膜速度の比較

	基板	剥離防止層(厚み)	下地層(厚み)	光触媒層(厚み)	UV—θ3持性(注1)	暗所での親水維持性(注1)	(Ti-Sn成膜レート)/(Ti成膜レート)
実施例18	ガラス	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (10nm)	TiO ₂ (10nm)	6°	25°	1.0倍
実施例27	ガラス	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (10nm)	Sn:5at%ドーピングTiO ₂ (10nm)	6°	18°	1.2倍
実施例28	ガラス	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (10nm)	Sn:30at%ドーピングTiO ₂ (10nm)	8°	16°	1.9倍
実施例29	ガラス	SiO ₂ (10nm)	单斜晶ZrO ₂ (10nm)	Sn:45at%ドーピングTiO ₂ (10nm)	10°	15°	3.0倍

X線回折プロファイル測定により、これら錫を添加した光触媒膜の結晶性は良く、またルール結晶性をとりやすいことが判つた。
注1)UV—θ3の手順にて測定後、暗所1週間(保管後)の純水接觸角(上昇中)を測定した。

表9 (表8の実施例の実験条件)

	光触媒層		
	TiO ₂		
ターゲット	スノバッタリング	スノバッタリング	スノバッタリング
ガス	Ti	Ti-Sn(Sn:5at%)	Ti-Sn(Sn:30at%)
	O ₂ :100%	O ₂ :100%	O ₂ :100%
ガス圧	0.93Pa(7mTorr)	0.93Pa(7mTorr)	0.93Pa(7mTorr)
電源など	DC	DC	DC
搬送速度	1m/min	1m/min	1m/min
ヒーター	なし	なし	なし
実施例	18	27	28
			29

剥離防止層、下地層は表7と同じ条件で実施した。
なお、それぞれが設定膜厚になるように、投入パワー、成膜パス回数は適宜調整した。

c7

10

15

20

25

表10 TEMの明視野像から測定した面間隔と面指数

(a) ガラス/SiO₂(10nm)/ZrO₂(10nm)/TiO₂(10nm) (実施例18、図8のサンプル。)

	実測値 ルーペで 読んだ値	ZrO ₂ のJCPDS記載結晶系と 面間隔	TiO ₂ のJCPDS記載の結晶系と 面間隔
ZrO ₂	2.867	(-11)2.84	他の晶系はXDピーク からも否定された。
	3.185	(-11)3.165	
	3.358	(-11)3.165	
TiO ₂	3.544		(101)3.520
	3.503		(101)3.520

成膜条件は表7に従つて実施した。

(b) ガラス/SiO₂(20nm)/ZrO₂(100nm)/TiO₂(150nm) (実施例17、図9のサンプル。)

	実測値 ルーペで 読んだ値	ZrO ₂ のJCPDS記載結晶系と 面間隔	TiO ₂ のJCPDS記載の結晶系と 面間隔
ZrO ₂	2.831	(-11)2.841	他の晶系はXDピーク からも否定された。
	3.109	(-11)3.165	
	3.731	(-11)3.693	
TiO ₂	3.449		(101)3.520

成膜条件は表7に従つて実施した。

さらに、上記の結果を裏付けるために、第8図に実施例18の高分解能TEM写真を示す。第8図から、 ZrO_2 膜上に成長した TiO_2 膜は、 ZrO_2 （单斜晶系）の（-111）面が TiO_2 （アナターゼ）の（101）面に、ある傾斜を持って連続しているような構造が認められた。

5 第9図に、実施例17の ZrO_2 膜と TiO_2 膜の断面の高分解能TEM写真を示す。実施例17の ZrO_2 膜と TiO_2 膜の膜厚は、実施例18の各膜の10倍以上の膜厚を有している。それぞれの薄膜の界面には明瞭な格子縞が観察され、この図から单斜晶系 ZrO_2 （-111）がアナターゼ型 TiO_2 （101）に連続しているような構造が観察できる。また、一部では单斜晶系 ZrO_2 （110）がアナターゼ型 TiO_2 （101）にも連続しているような構造を示している。第10図は実施例17のX線回折プロファイルを示す。アナターゼ型 TiO_2 、单斜晶系 ZrO_2 のピークが観察された。

15 産業上の利用可能性

以上のように、基材の表面に光触媒層を形成するにあたり、結晶性（单斜晶系）の下地層を設け、この下地層の上に形成される光触媒層を直接的に光触媒の結晶が表面まで連続的に成長するようにし、更に基材と下地層との間に剥離防止層を設けることで膜剥離や欠点などの発生を抑制するようにしたので、建築用の窓ガラス、ディスプレイ用ガラス板、DNA分析用のガラス基板、情報携帯機器、衛生設備、医療設備、電子機器、生体・医療用の検査チップ、水素・酸素発生装置用材料などのあらゆる部材に対して高い光触媒活性及び防汚性を有する材料を提供することができる。

25 また、基材表面に珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、及び窒化物を主成分とする剥離防止層を形成し、次に例えば150°C以下の低温で单斜晶系酸化ジルコニウム層を形成し、その後結晶相から構成した光触媒層を形成することによって、耐熱性が低い部材との組み合

わせが可能となり、加熱の際の温度分布の精密な制御が不要であるので、
容易に大サイズの板ガラスへの製膜にも適用できるようになる。

請求の範囲

1. 基材表面に下地層を介して光触媒層が形成され、前記下地層は結晶性であり、前記光触媒層は結晶相から構成され、更に前記下地層と前記光触媒層との間には電子線回折像においてハローパターンとなって観測されるデッドレイヤーが実質的に存在しないことを特徴とする光触媒機能を有する部材。
5
2. 基材表面に珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、及び窒化物を主成分とする剥離防止層が設けられ、この剥離防止層の上に下地層を介して光触媒層が形成され、前記下地層は結晶性であり、前記光触媒層は結晶相から構成され、更に前記下地層と前記光触媒層との間には電子線回折像においてハローパターンとなって観測されるデッドレイヤーが実質的に存在しないことを特徴とする光触媒機能を有する部材。
10
3. 請求の範囲第2項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記剥離防止層の厚みは2nm～200nmであることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
15
4. 請求の範囲第2項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記基材はフロート法にて作製されたガラス板であり、前記剥離防止層はガラス板作製の際に当該ガラス板のボトム面に形成される錫変質層であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
20
5. 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記デッドレイヤーの厚みは0nmを含み20nm以下であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
6. 請求の範囲第1項乃至第5項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記光触媒層の厚みは1nm～1000nmであることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
25
7. 請求の範囲第1項乃至第6項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記下地層の厚みは1nm～500nmであるこ

とを特徴とする光触媒機能を有する部材。

8．請求の範囲第1項乃至第7項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記光触媒層を構成する粒子は下地層との界面から光触媒層表面まで連続的に形成されていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
5

9．請求の範囲第8項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記光触媒層を構成する粒子の基材と平行な方向の幅は5nm以上あることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

10．請求の範囲第1項乃至第9項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記下地層および光触媒層が結晶性の金属酸化物または金属酸窒化物からなり、前記下地層を構成する結晶中の酸素原子間距離の少なくとも1つが、光触媒層を構成する結晶中の酸素原子間距離の少なくとも1つの90～110%の範囲にあることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
10

15．請求の範囲第1項乃至第10項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記下地層は結晶性ジルコニウム化合物を主成分とし、前記光触媒層はチタン化合物を主成分とすることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

12．請求の範囲第11項に記載の光触媒機能を有する部材において、
20 前記結晶性ジルコニウム化合物は单斜晶系酸化ジルコニウム結晶を含むことを特徴とする光触媒機能を有する部材。

13．請求の範囲第12項に記載の光触媒機能を有する部材において、
層断面に対し直交方向から照射することで得られる電子線回折像として
25 酸化ジルコニウム单斜晶(111)面または(-111)面からの電子
線回折像があり、その電子線回折像から測定した、またはTEMの明視
野像から測定した(111)配向面の面間隔は2.6～3.0Å、同じ
方法で測定した(-111)配向面の面間隔は3.0～3.5Åである
ことを特徴とする光触媒機能を有する部材。

14. 請求の範囲第11項乃至第13項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記チタン化合物は正方晶系酸化チタンであることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

15. 請求の範囲第14項に記載の光触媒機能を有する部材において、
5 前記チタン化合物はアナターゼ型酸化チタンであることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

16. 請求の範囲第15項に記載の光触媒機能を有する部材において、
層断面に対し直交方向から照射することで得られる電子線回折像として
アナターゼ型酸化チタン結晶の(101)面からの電子線回折像があり、
10 その電子線回折像から測定した、またはTEMの明視野像から測定した
(101)配向面の面間隔は3.3～3.7Åであることを特徴とする
光触媒機能を有する部材。

17. 請求の範囲第1項乃至第16項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記光触媒層中に金属元素がドープされていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
15

18. 請求の範囲第17項に記載の光触媒機能を有する部材において、
前記金属元素がSn、ZnおよびMoのうちの少なくとも一種であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

19. 請求の範囲第17項または第18項に記載の光触媒機能を有する
20 部材において、前記金属元素の添加量が0.1質量%以上1.0質量%
以下であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

20. 請求の範囲第17項または第18項に記載の光触媒機能を有する
部材において、前記金属元素の添加量が0.2質量%以上0.5質量%
以下であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

21. 請求の範囲第17項に記載の光触媒機能を有する部材において、
前記金属元素がFeであり、かつその添加量が0.001質量%以上1.
0質量%以下であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。
25

22. 請求の範囲第1項乃至第16項のいずれか1項に記載の光触媒機

能を有する部材において、前記光触媒層がチタン錫複合酸化物層またはチタン錫混合酸化物層であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

23. 請求の範囲第22項に記載の光触媒機能を有する部材において、

前記光触媒層中の錫含有量が、チタンと錫の合計原子数に対する錫原子数の比率として3原子%以上50原子%未満であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

24. 請求の範囲第1項乃至第23項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記光触媒層の表面に親水性を有する薄膜が形成されていることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

10 25. 請求の範囲第24項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記親水性を有する薄膜が、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化ゲルマニウム、酸化アルミニウムからなる群より選ばれる少なくとも一種の酸化物であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

15 26. 請求の範囲第25項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記親水性を有する薄膜が、酸化珪素であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

27. 請求の範囲第24項乃至第26項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記親水性を有する薄膜が、多孔質状であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

20 28. 請求の範囲第24項乃至第27項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記親水性を有する薄膜の厚みが、1nm以上30nm以下であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

25 29. 請求の範囲第24項乃至第28項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記親水性を有する薄膜の厚みが、1nm以上20nm以下であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

30. 請求の範囲第1項乃至第29項のいずれか1項に記載の光触媒機能を有する部材において、少なくとも前記下地層および光触媒層が気相法にて形成されることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

31. 請求の範囲第30項に記載の光触媒機能を有する部材において、前記気相法はスパッタリング法であることを特徴とする光触媒機能を有する部材。

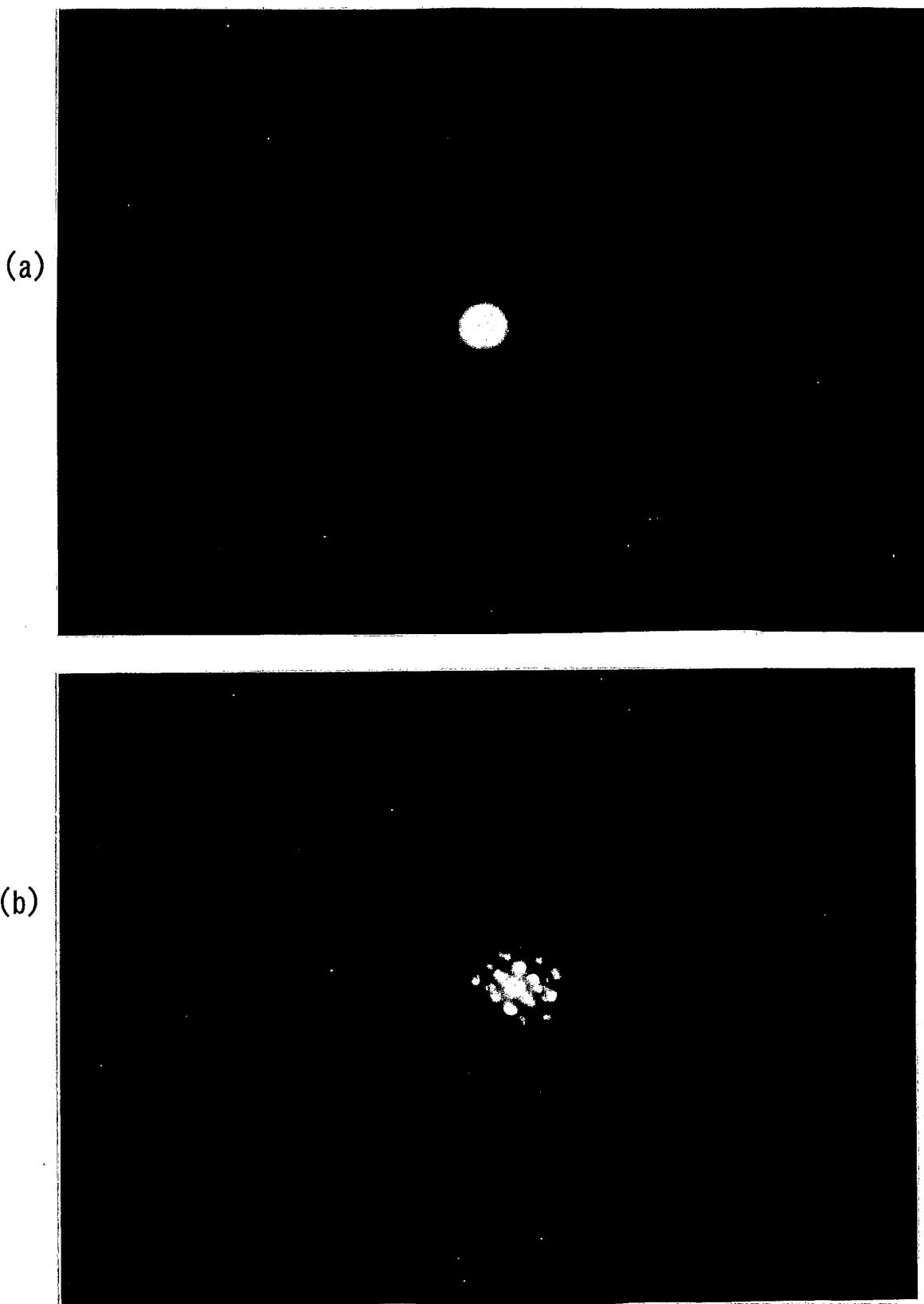
32. 基材表面に珪素、錫の少なくとも一方を含む酸化物、酸窒化物、
5 及び窒化物を主成分とする剥離防止層を形成し、この剥離防止層の上に低温で单斜晶系酸化ジルコニウム層を形成し、この单斜晶系酸化ジルコニウム層の上に結晶相から構成される光触媒層を形成することを特徴とする光触媒部材の製造方法。

33. 請求の範囲第32項に記載の光触媒部材の製造方法において、前
10 記单斜晶系酸化ジルコニウム層を150℃以下で形成したことを特徴とする光触媒部材の製造方法。

34. 請求の範囲第32項に記載の光触媒部材の製造方法において、前
記单斜晶系酸化ジルコニウム層は、スパッタリング法で形成することを特徴とする光触媒部材の製造方法。

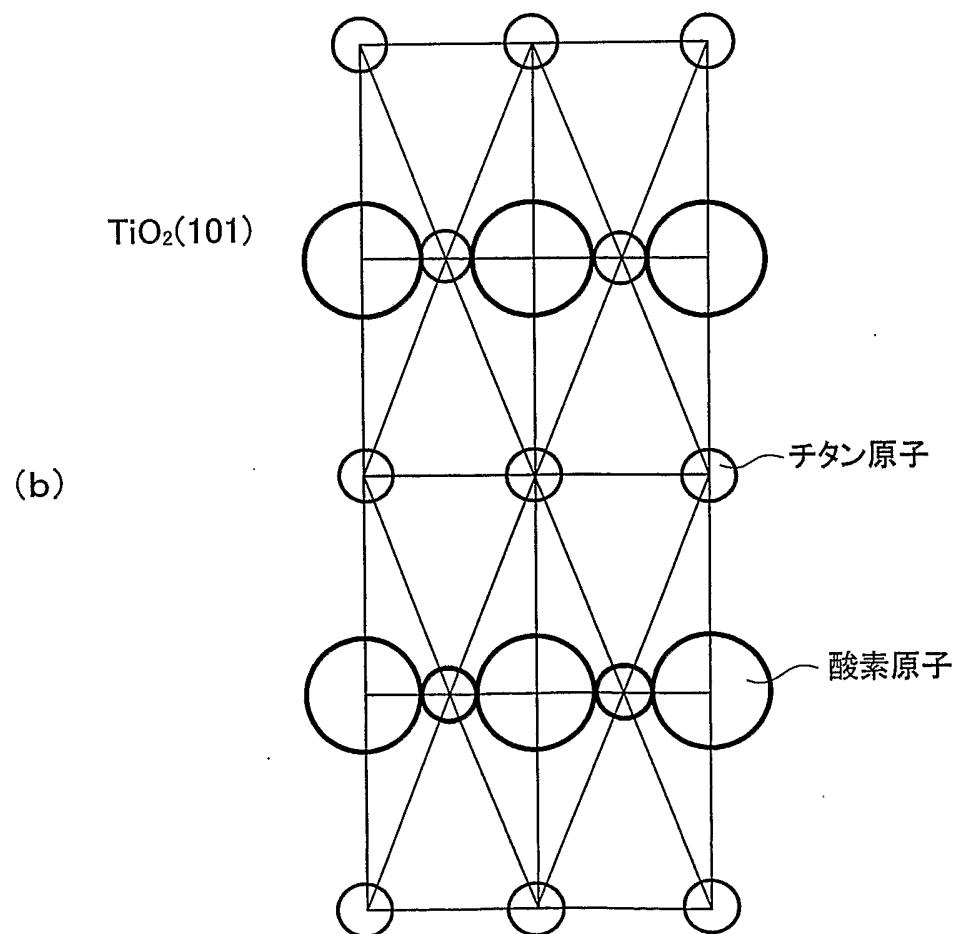
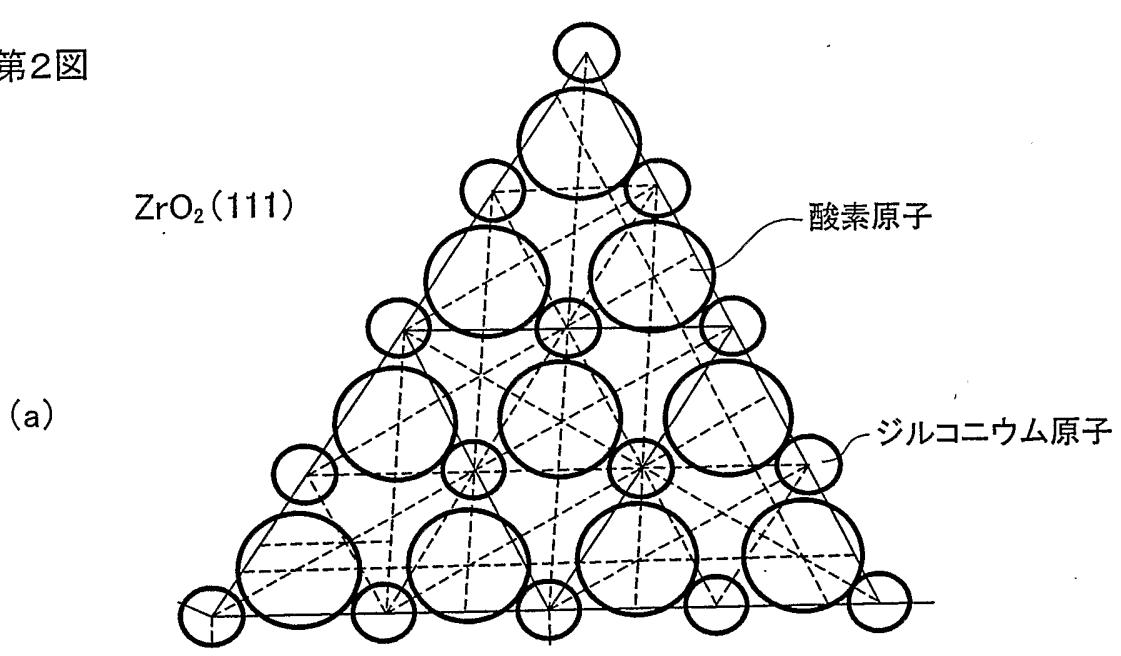
1/11

第1図



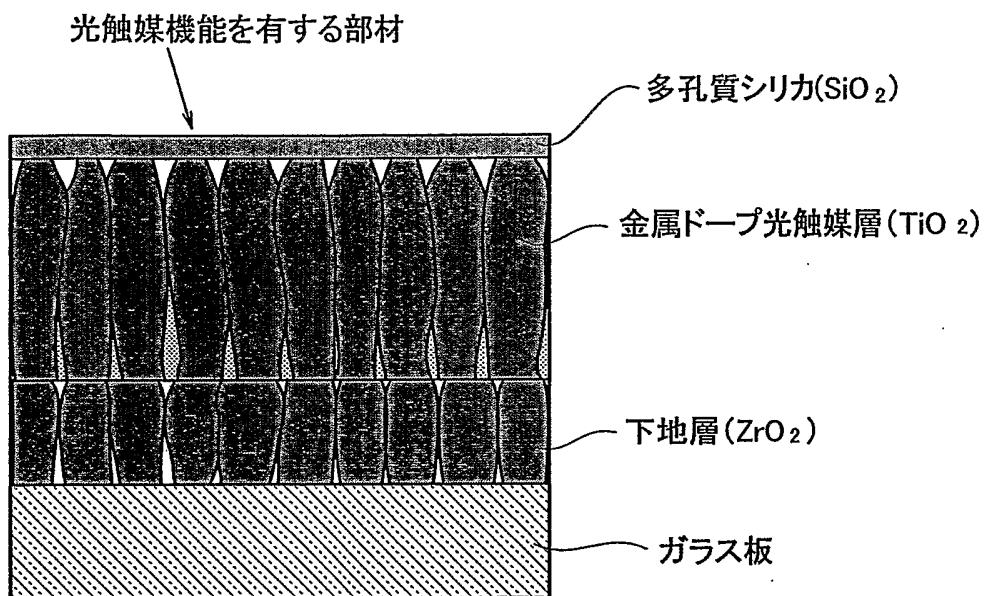
差替え用紙（規則26）

第2図



3 / 11

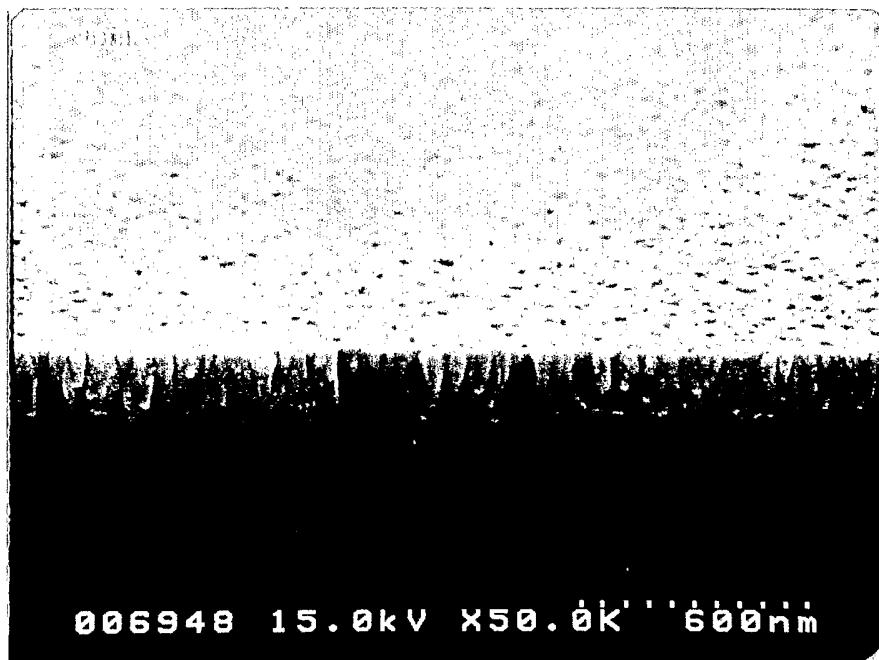
第3図



4 / 11

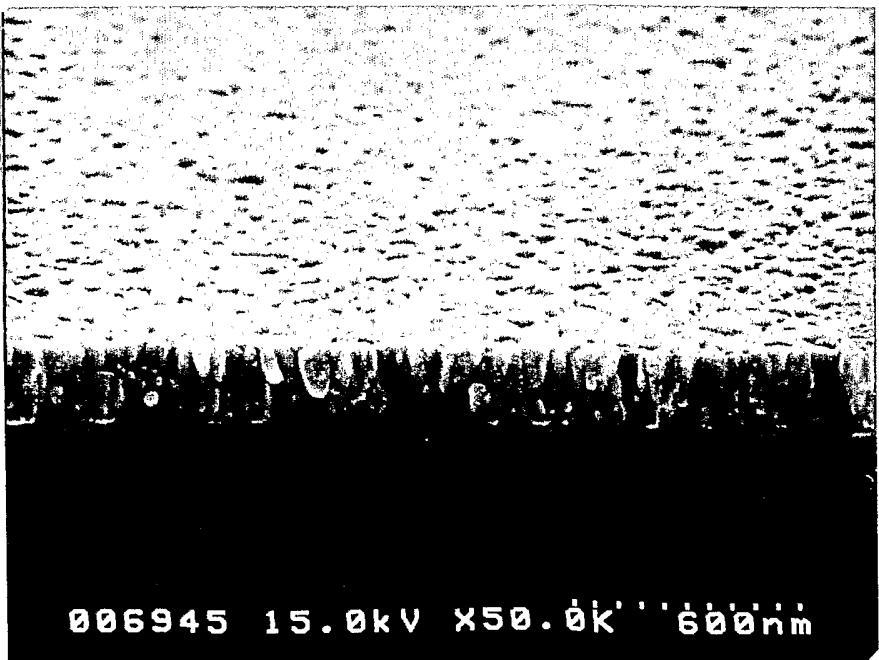
第4図

(a)



006948 15.0kV ×50.0k 600nm

(b)

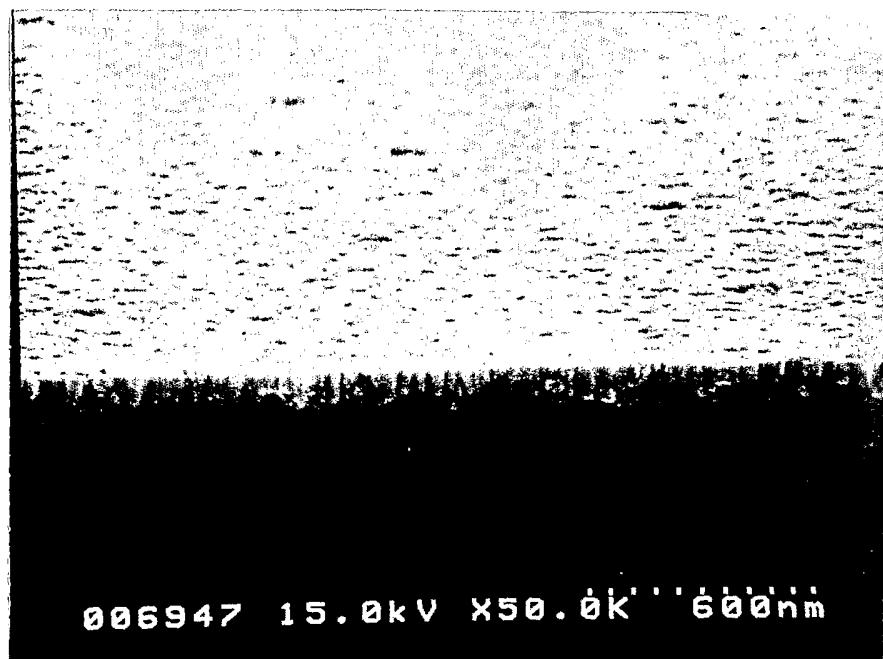


006945 15.0kV ×50.0k 600nm

5 / 11

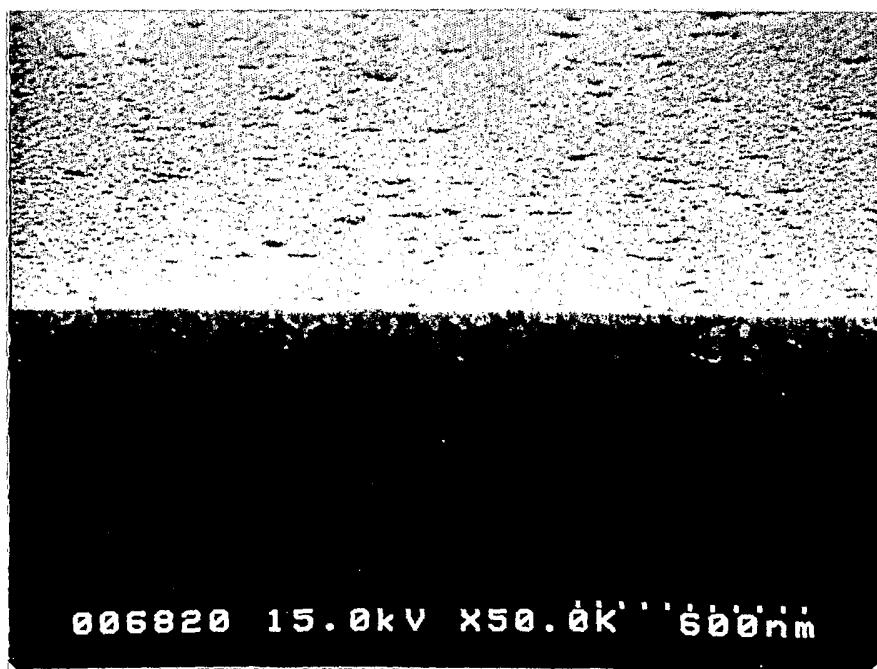
第4図

(c)



006947 15.0kV X50.0K 600nm

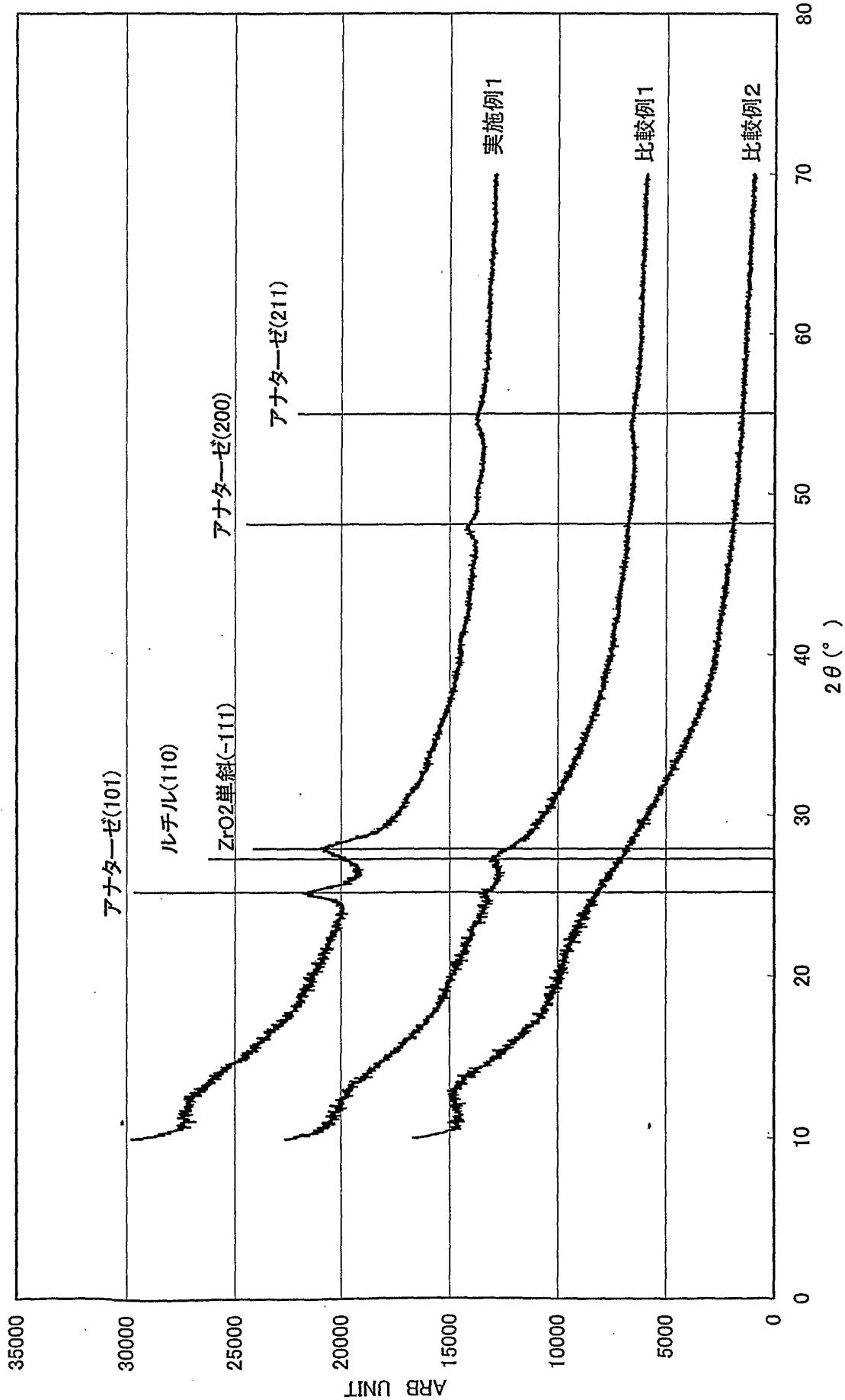
(d)



006820 15.0kV X50.0K 600nm

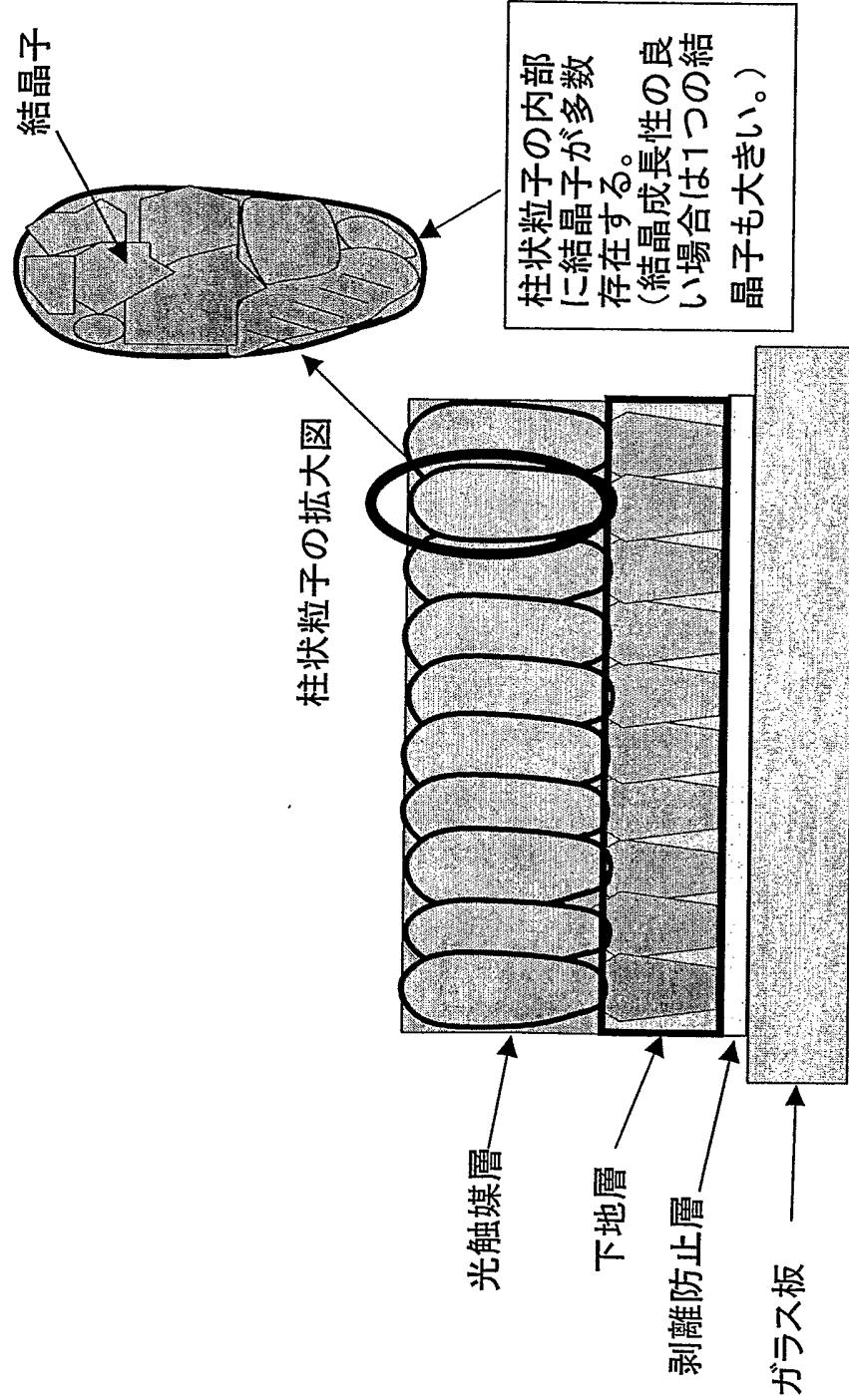
6 / 11

図 5 番



第6図

7 / 11



8 / 11

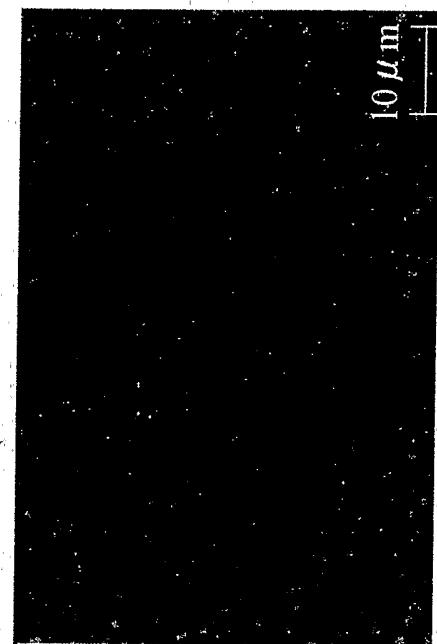
第7図

剥離防止層有り(実施例18)



膜剥がれ無し

剥離防止層無し(比較例16)

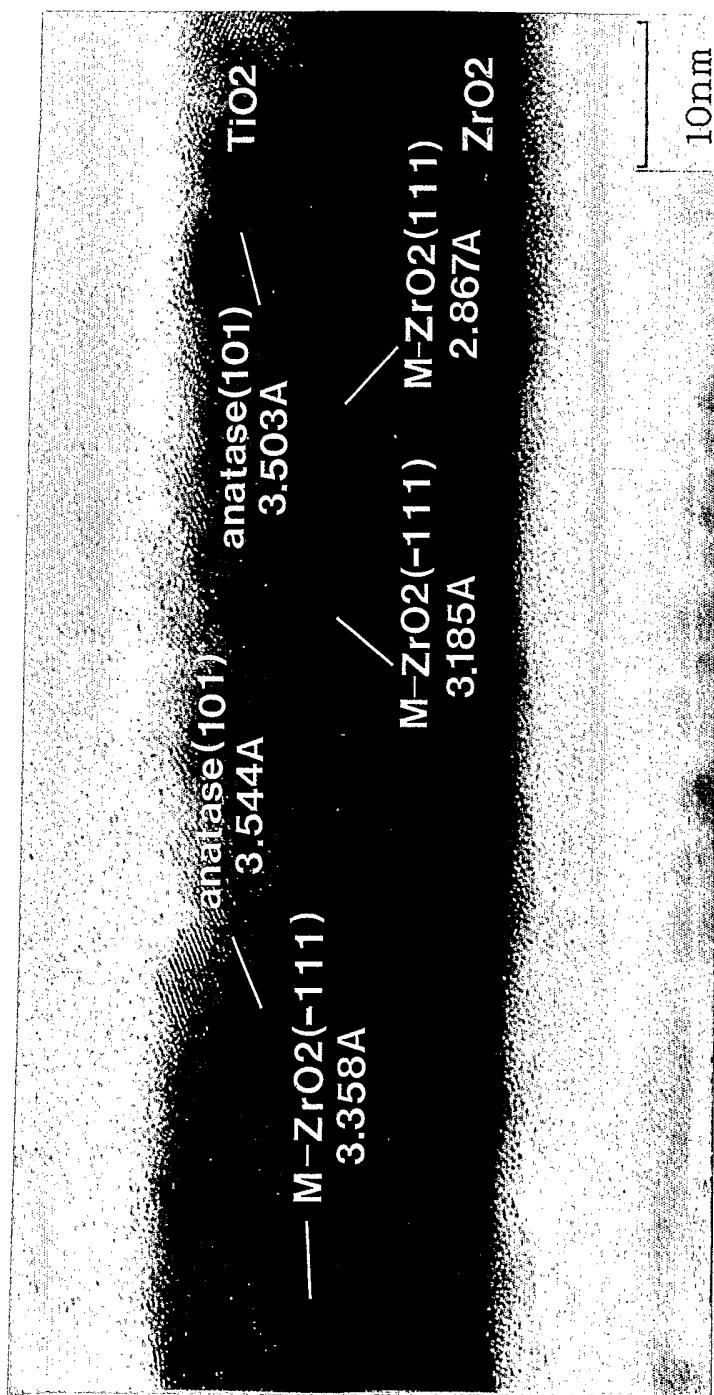


膜剥がれ有り

差替え用紙（規則26）

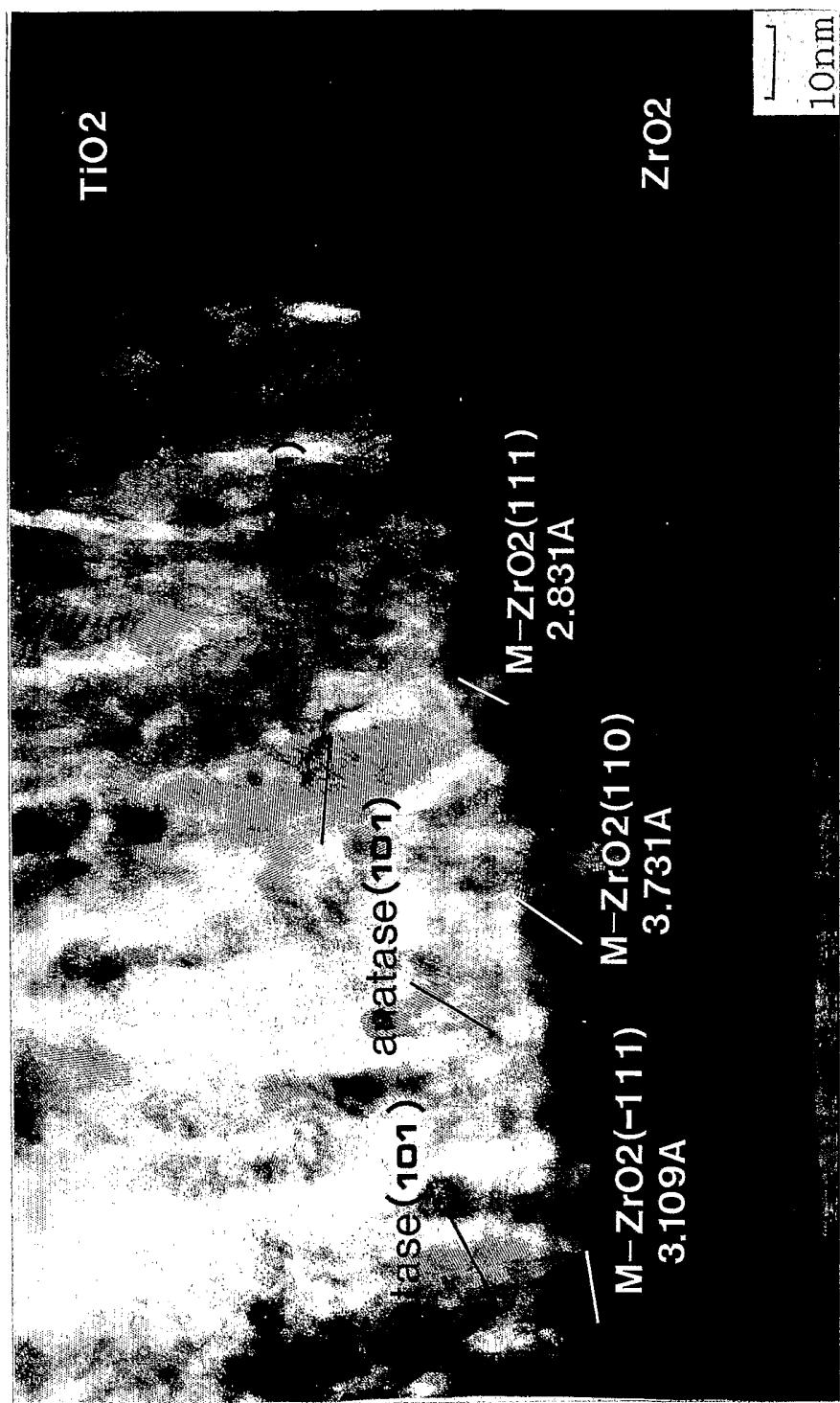
9 / 11

第8図



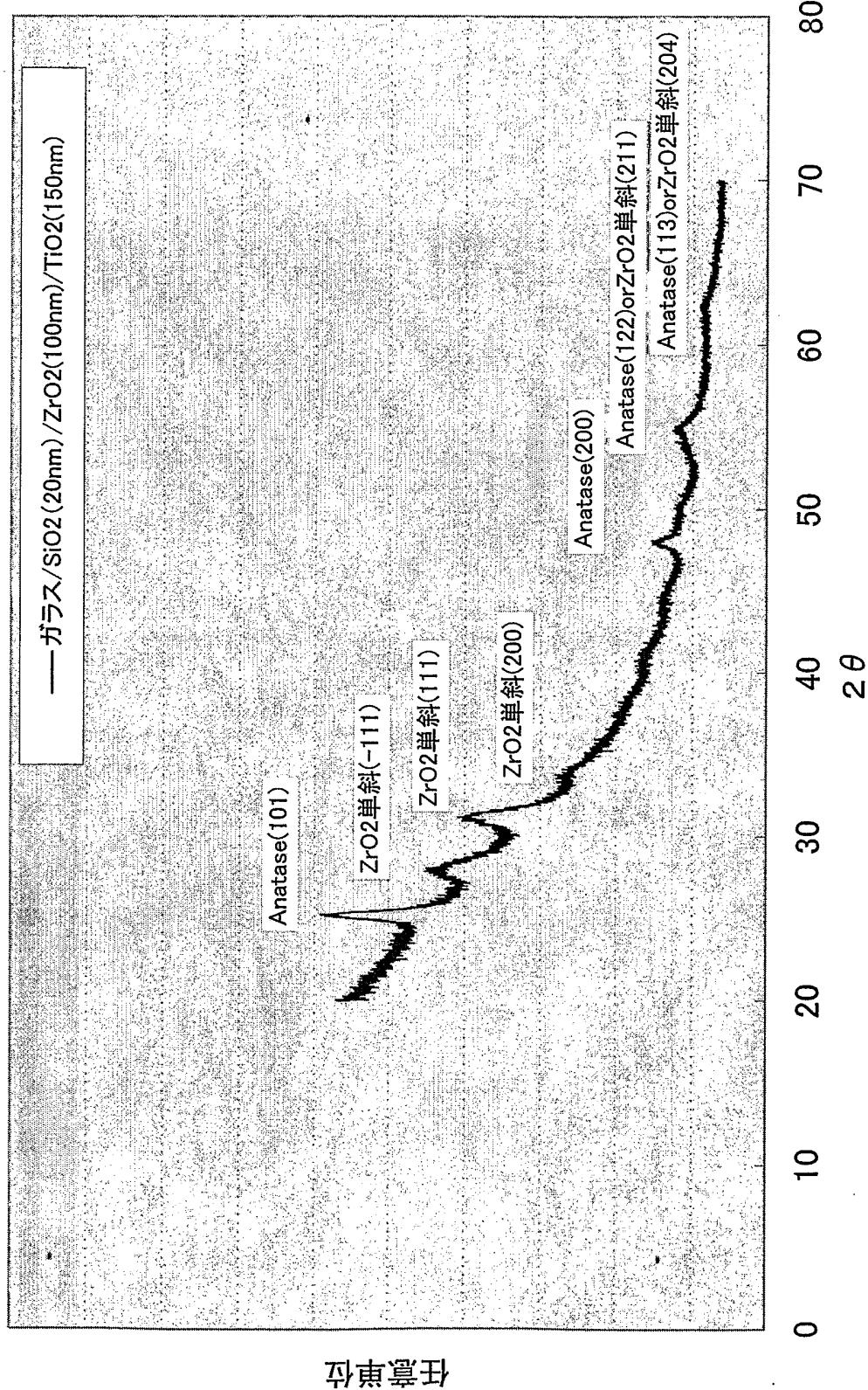
10 / 11

第9図



11/11

第10図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13446

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/02, 21/06, 23/06, 23/28, 23/745, 27/24, 37/02,
C23C14/06, C09K3/00, B32B9/00//A01N59/16

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.Cl⁷ B01J35/02

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JICST FILE (JOIS)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6103363 A (Saint-Gobain Recherche), 15 August, 2000 (15.08.00), Claims; description, column 2, lines 5 to 8; column 3, lines 15 to 25; column 5, lines 21 to 30; column 6, lines 11 to 30; column 7, lines 46 to 52; Fig. 1 & JP 11-512337 A Claims; description, page 7, lines 15 to 17; page 9, lines 13 to 19; page 12, lines 13 to 19; page 13, line 21 to page 14, line 5; page 16, lines 1 to 5; Fig. 1 & WO 97/10186 A1 & FR 2738813 A & EP 1132351 A1	1-3, 5-10, 17-21, 30, 31 4, 17-29
Y		

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 document 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
18 March, 2003 (18.03.03)

Date of mailing of the international search report
01 April, 2003 (01.04.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/13446

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6027766 A (PPG Industries Ohio, Inc.), 22 February, 2000 (22.02.00), Claims; description, column 6, lines 52 to 57; column 7, lines 1 to 11; column 8, line 55 to column 9, line 63; Fig. 2 & JP 2000-513695 A Claims; description, page 16, lines 26 to 29; page 17, lines 12 to 20; page 20, line 9 to page 21, last line; Fig. 2 & WO 98/41480 A1	1-16, 30-34 4, 22-29
Y	JP 2001-212581 A (NOK Kabushiki Kaisha), 07 August, 2001 (07.08.01), Claims; description, Par. No. [0018] (Family: none)	22, 23
X	JP 2001-121003 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 08 May, 2001 (08.05.01), Claims; description, Par. Nos. [0017], [0020] to [0024] (Family: none)	1-3, 5-16, 24-34 4, 17-23
A	JP 9-313948 A (Nihon Parkerizing Co., Ltd.), 09 December, 1997 (09.12.97), Claims; example 9 (Family: none)	1-34
A	JP 2001-9295 A (Toshiba Lighting & Technology Corp.), 16 January, 2001 (16.01.01), Claims; Fig. 1 (Family: none)	1-34

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP02/13446

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl.⁷ B01J 35/02, 21/06, 23/06, 23/28, 23/745,
 27/24, 37/02,
 C23C 14/06, C09K 3/00, B32B 9/00//A01N 59/16

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.⁷ B01J 35/02

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	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003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)

JICSTファイル(JOIS)

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 請求の範囲の番号
X	US 6103363 A (Saint-Gobain Recherche) 2000.08.15, 特許請求の範囲、明細書第2欄第5-8行、同第3欄第15-25行、同第5欄第21-30行、同第6欄第11-30行、同第7欄第46-52行、図1 &JP 11-512337 A, 特許請求の範囲、明細書第7頁第15-17行、同第9頁第13-19行、同第12頁第13-19行、同第13頁第21行-同第14頁第5行、同第16頁第1-5行、図1 &WO 97/10186 A1&FR 2738813 A&EP 1132351 A1	1-3, 5-10, 17-21, 30, 31
Y		4, 17-29

 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 18.03.03	国際調査報告の発送日 01.04.03
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 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) 関 美 祝 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 

C (続き) . 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
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	
X	US 6027766 A(PPG Industries Ohio, Inc.) 2000.02.22, 特許請求の範囲, 明細書第6欄第52—57行, 同第7欄第1—11行, 同 第8欄第55行—第9欄第63行, 図2 &JP 2000-513695 A, 特許請求の範囲, 明細書第16頁第26—29行, 同第17頁第12—20行, 同第20頁第9行—第21頁最下行, 図2 &WO 98/41480 A1	1-16, 30-34
Y	JP 2001-212581 A(エヌオーケー株式会社) 2001.08.07, 特許請求の範囲, 明細書第0018段落(ファミリーなし)	4, 22-29
X	JP 2001-121003 A(日本板硝子株式会社) 2001.05.08, 特許請求の範囲, 明細書第0017, 0020—0024段落(ファミリーなし)	1-3, 5-16, 24-34
Y		4, 17-23
A	JP 9-313948 A(日本パーカライジング株式会社) 1997.12.09, 特許請求の範囲, 実施例9(ファミリーなし)	1-34
A	JP 2001-9295 A(東芝ライテック株式会社) 2001.01.16, 特許請求の範囲, 図1(ファミリーなし)	1-34