

明 細 書

発明の名称：衛生設備部材

技術分野

[0001] 本発明は、濃色の外観を備える部材に関する。さらに詳しくは濃色の、好適には黒色の外観を備え、かつ表面に設けられた撥水性の層の密着性が良好な部材に関する。

背景技術

[0002] 水栓金具などの衛生設備部材の意匠性を高めるために、基材上に着色層を設けて所望の色味を有する外観を作り出すことがなされている。特に、黒色の外観を達成するために、基材を特定の金属元素でめっきする技術や、基材に炭素（C）を主成分とする着色層を設ける技術が知られている。

[0003] 例えば、特開平０８－２３２０８１号公報（特許文献１）は、水栓金具の表面を一般的な６価ではなく３価のCr溶液でめっきすることで、ダーク調な水栓金具を実現することを開示する。また、特開２０１７－２５３８２号公報（特許文献２）は、特定の硫黄含有化合物を含有させたスズ－ニッケル合金めっき浴でめっきすることで、優れた黒色色調のスズ－ニッケル合金めっき皮膜を形成することを開示する。

[0004] また、Cを主成分とする着色層を設けた水栓（商品名：F A U C E T Zシリーズ、Gシリーズ、Lシリーズ、T O T O株式会社）（<https://www.toto.com/en/gb/faucet/>、非特許文献１）や、ブラックの塗装を施した水栓（商品名：N e w V e g aカラー水栓、株式会社サンワカンパニー）（<https://www.sanwacompany.cc.jp/shop/series/S0884/>、非特許文献２）が市販されている。

[0005] 着色層を設けた衛生設備部材では、立体物をいかなる角度から見ても色が変わらないことが好ましい。立体物での色ムラ、着色層の色の不安定性、または着色層の傷つきなどは、部材の外観を損ない、商品価値を損なうおそれがある。例えば、Cを主成分とした着色層により立体物を着色する場合、着

色層の色安定性および強度に課題があることを本発明者らは確認している。
また、着色層の膜厚が薄いと干渉色が発生してしまい、狙いの黒色を実現することにはしばしば困難が伴う。

- [0006] 一方で、部材表面への水垢等の汚れの付着を防止し、あるいは汚れの除去性を高めるために、部材表面を保護層で被覆するなどの改質技術が知られている。このような保護層として、基材と直接化学結合させる撥水層を用いた防汚技術が知られている。例えば、特開2004-217950号公報（特許文献3）には、水栓金具に薄い撥水層を設けることで、水垢易除去性が得られることが記載されている。撥水層は、視認できない薄い層であるため、撥水層を設けること自体により部材の外観が損なわれる可能性は低く、撥水性を付与することができる。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開平08-232081号公報
特許文献2：特開2017-25382号公報
特許文献3：特開2004-217950号公報

非特許文献

- [0008] 非特許文献1：https://www.toto.com/en/gb_faucet/
非特許文献2：<https://www.sanwacompany.cc.jp/shop/series/S0884/>

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明者らは、今般、特定組成の着色層が、その安定性および強度（特に、表面付近の硬度）双方に優れるとの知見を得た。そしてさらに、この着色層上に撥水層を設ける際、着色層の発色への影響が少なく、かつ撥水層に安定性・耐久性を与える中間層を実現した。本発明は、かかる知見に基づくものである。
- [0010] したがって、本発明は、色の安定性および強度（特に、表面付近の硬度）

の双方が向上された着色層、とりわけ黒色の着色層を備え、さらにその上に安定かつ耐久性ある撥水層が設けられた部材の提供をその目的としている。

課題を解決するための手段

[0011] そして、本発明による部材は、

基材と、当該基材上にある着色層と、当該着色層上にある中間層と、当該中間層上にある表面層とを少なくとも備えてなる部材であって、

前記着色層が、

XPS深さ方向分析で得られるプロファイルにおいて、CrまたはZrまたはSiがCの原子比率を上回る時点から8分後の深さ領域において、

C、Cr、N、およびOの合計を100at%として、

35at%超99at%以下のC、

0at%以上40at%未満のCr、

0at%以上15at%未満のN、および

0at%超15at%未満のOを含み、

前記中間層が、

Cr、ZrおよびSiから選択される少なくとも1種の金属原子と酸素原子とを含み、さらに

XPSにより、酸化状態の前記金属元素が検出され、かつ、

XPS深さ方向分析により、前記金属元素が検出された時点から、前記酸素元素の検出量が前記着色層に含まれる酸素元素(O)の検出量よりも多い時点までのスパッタ時間が0.5分以上9分以下であり、

前記表面層が、

撥水性であり、

疎水基を含み、かつ、

XPS深さ方向分析で得られるプロファイルにおいて、スパッタ開始から、前記中間層に含まれる金属原子が検出され始める時点までのスパッタ時間が0.5分超5分以下であることを特徴とする。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明による部材の一例を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明による部材および基本構造

1 部材

本発明が好ましく適用される部材は、その表面に着色が施された部材であり、かつ長期間にわたり使用され、その間定期的に擦ることにより表面を清浄化する清掃に付される部材である。部材の例としては「衛生設備部材」が挙げられ、具体的には建物の給排水設備または室内用の備品であって、水（例えば、生活用水（工業用水でも良い））がかかり得る環境で用いられるものが挙げられる。本発明において、水がかかり得る環境としては、例えば住宅や、公園、商業施設、オフィスなどの公共施設などの水を用いる場所であり、具体的にはバスルーム、トイレ空間、化粧室、洗面所、台所などである。

[0014] 本発明において、衛生設備部材の具体例としては、バスルーム、トイレ空間、化粧室、洗面所、または台所などで用いられる備品であって、めっきやPVDコートしたものを含む製品が挙げられ、例えば、水栓、排水金具、止水金具、洗面器、扉、シャワーヘッド、シャワーバー、シャワーフック、シャワーホース、手すり、タオルハンガー、キッチンカウンター、キッチンシンク、排水カゴ、キッチンフード、換気扇、排水口、大便器、小便器、温水洗浄便座、温水洗浄便座の便蓋、温水洗浄便座のノズル、操作盤、操作スイッチ、操作レバー、取っ手、ドアノブなどが挙げられる。特に、本発明是水栓に好ましく適用できる。

[0015] 本発明の部材に用いられる基材は、衛生設備部材の基材を意味する。そして、本発明による部材は、その表面に着色層を備える。図1にあるように、部材1は、基材10と、基材10上にある着色層20とを備えてなる。後述するように、本発明による部材1は、着色層20の上に表面層40をさらに含む。また着色層20と表面層40との間に中間層30をさらに含む。

[0016] 2 基材

本発明において、基材１０の材質は特に制限されず、例えば衛生設備部材の基材として一般的に使用されているものを使用することができる。

[0017] 基材１０の支持材１０a

本発明において、基材１０は、支持材１０aを含んでなる。すなわち、基材１０は支持材１０aからなるものであるか、支持材１０aと他の要素とを備えてなるか、または、支持材１０aの表面層４０の側に、後述する領域１０bを含んでなるものか、のいずれかである。支持材１０aの材質としては、金属、樹脂、セラミック、陶器、ガラスなどを用いることができる。

[0018] 基材１０の領域１０b

基材１０は、図１に示されるように、領域１０bを含んでいてもよい。領域１０bは支持材１０aの表面層側の面に備えられる。領域１０bは、金属を含む層または炭素を主として含む無機化合物からなる層であることが好ましい。領域１０bは、例えば、金属めっきや物理蒸着法（ＰＶＤ）により形成されることができる。領域１０bは、金属元素のみから構成されていてもよく、金属窒化物（例えば、ＴｉＮ、ＴｉＡｌＮなど）、金属炭化物（例えば、ＣｒＣなど）、金属炭窒化物（例えば、ＴｉＣＮ、ＣｒＣＮ、ＺｒＣＮ、ＺｒＧａＣＮなど）等を含んでいてもよい。領域１０bは支持材１０aの上に直接形成されていてもよく、また領域１０bと支持材１０aの間に異なる層を含んでいてもよい。領域１０bが設けられる基材１０としては、例えば、黄銅や樹脂で形成された支持材１０aに金属めっき処理により領域１０bを設けた金属めっき製品が挙げられる。一方、領域１０bが設けられない基材１０としては、例えば、ステンレス鋼（ＳＵＳ）のような金属成型品が挙げられる。基材１０の形状は、特に限定されず、単純な平板のような形状であっても立体形状であってもよい。本発明によれば、見る方向、角度によって色の変化が少ない部材となるから、立体形状の基材１０に本発明は好ましく適用できる。

[0019] ３ 着色層

着色層の構成

本発明において、着色層20は、炭素原子(C)、クロム原子(Cr)、窒素原子(N)、酸素原子(O)を含む層であり、

XPS深さ方向分析で得られるプロファイルにおいて、CrまたはZrまたはSiがCの原子比率を上回る時点から8分後の深さ領域において、

C、Cr、N、およびOの合計を100at%として、

35at%超99at%以下のC、

0at%以上40at%未満のCr、

0at%以上15at%未満のN、および

0at%超15at%未満のOを含み、

好ましくは、

50at%超99at%以下のC、

0at%以上35at%未満のCr、

0at%以上15at%未満のN、および

1at%超15at%未満のOを含む。

[0020] この着色層20の色は基本的には黒であるが、その色合いとして「漆黒」と呼ばれる黒色を実現することができる。例えばこのような色合いの衛生設備部材は付加価値が高く、特に水栓の場合、高級感を演出でき、その商品価値を大きく高めることができる。さらに、上記組成の着色層は、見る方向、角度で色が変わらない利点があり、その形状が単調ではない、立体形状の部材にあっても黒の外観を観察できるとの利点も備える。そして、この着色層は、色の安定性に加え、その強度（特に、表面付近の硬度）にも優れる。衛生設備部材の多くは長期間にわたり使用され、その間定期的に擦ることにより表面を清浄化する清掃に付される。本発明による着色層20はこのような清掃操作に対する耐久性に優れる。

[0021] 本発明における着色層20は、上記組成の組み合わせにより良好な黒の発色と、色の安定性に加え、その強度（特に、表面付近の硬度）にも優れる効果が得られるが、部材への適用にあたり、より最適化する際にはCr量が重要になることが多く、その量に配慮し最適化作業を行うことが好ましい。

[0022] 本発明の好ましい態様によれば、着色層20は、Cr、C、NおよびOからなることが好ましい。ここで、「からなる」とは、後述する着色層20の組成分析法により求められる上記原子の濃度の合計が90at%以上100at%以下であることを意味する。換言すると、着色層20は、C、Cr、NおよびO以外に、1種または2種以上の他の元素をその合計濃度が10at%未満となる範囲で含んでいてもよい。着色層20が他の元素を上記範囲内で含んでいても、着色層20がCr、C、NおよびOからなることにより、本発明における所望の黒色は維持され则认为られる。

[0023] 着色層の特定

本発明において、着色層20の組成、具体的には、着色層20に含まれるCr、C、N、およびOの各割合(%)は、XPS深さ方向分析で得られるプロファイルにおいて、CrまたはZrまたはSiがCの原子比率を上回る時点から8分後の深さ領域を測定点とし、その測定点における、C、Cr、N、およびOの合計を100at%としたときの各原子の割合として求められる。ここで、「XPS深さ方向分析で得られるプロファイル」とは、後記する「スパッタ条件1」を用いたXPS測定により得られるプロファイルを指す。

[0024] 本明細書に記載の全てのXPS測定において、以下の「XPS測定条件」を用いる。

XPS測定条件

X線条件：単色化AlK α 線（出力25W）

光電子取出角：45°

分析領域：100 μ m ϕ

分析元素（エネルギー範囲）：Zr3d（177－187eV）、C1s（281－296eV）、N1s（394－406eV）、O1s（524－540eV）、Cr2p3（572－582eV）、Si2p（98－108eV）

[0025] 本発明において、XPS測定とArイオンを使用したスパッタリングの併

用による深さ方向分析を行うことにより、各層の深さ方向の元素組成等を特定する。なお、本発明において、XPS測定とArイオンを使用したスパッタリングの併用による深さ方向分析を「XPS深さ方向分析」と表す。XPS深さ方向分析では、Arイオンを使用したスパッタリングとXPS測定を交互に繰り返す。XPS測定の条件は、上述の「XPS測定条件」を用いることができる。スパッタリング時の条件（以下、「スパッタリング条件」とも言う）は、下記の各条件を用いることができる。XPS測定は、各スパッタリング条件の「スパッタサイクル」ごとに行う。XPS深さ方向分析により、スペクトル情報を得る。このスペクトル情報から元素組成について深さ方向プロファイル（プロファイル）を取得する。このプロファイルから深さ方向の元素組成を特定することができる。

[0026] スパッタ条件1

（XPS深さ方向分析時のスパッタリング条件1、以下「スパッタ条件1」という）

不活性ガス種：Ar

スパッタ電圧：4KV

スパッタ範囲：2mm×2mm

スパッタサイクル：10秒

[0027] スパッタ条件2

（XPS深さ方向分析時のスパッタリング条件2、以下「スパッタ条件2」という）

不活性ガス種：Ar

スパッタ電圧：500V

スパッタ範囲：2mm×2mm

スパッタサイクル：1分

[0028] なお、スパッタ電圧とはArイオン銃に印加する電圧、スパッタ範囲とはスパッタリングにより削る表面の範囲を指す。また、スパッタサイクルとは深さ方向の一測定ごとにArガスを連続して照射した時間を指し、スパッタ

サイクルの総和をスパッタ時間とする。

[0029] 着色層の膜厚

本発明において、着色層20の膜厚は下記方法により求めることができる。まず、着色層20を含む部材1における、意匠面（製品として設置したときに、目に触れる部分を指し、陰となり見えない部分を除く）上の任意の点を着色層20と垂直方向（図1のZ方向）に切断し、粗い番手から始めて細かい番手まで研磨を行い平滑な断面を得る。研磨痕で観察ができない場合にはイオンミリング装置等を用いて断面ミリングを行い、平滑な断面を得る。この断面に対して、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光法（SEM／EDX）を用いて観察を行うことで、着色層20および基材10の識別ができる。着色層の膜厚が $0.5\mu\text{m}$ ～ $4.0\mu\text{m}$ の場合においては観察倍率10000倍～30000倍で観察し、着色層20と基材10の界面が収まり、かつ界面が水平になるようにSEM画像を取得する。倍率が低すぎると着色層20の膜厚が小さいときに着色層20を観察できないため膜厚を特定できず、また、倍率が高すぎると着色層20の膜厚が大きいときに観察領域内に基材と着色層の界面と、基材とは反対側の着色層の界面を捉えることができず、着色層の膜厚を特定できない。上記SEM画像に対して、EDXによるマッピング分析を行うことで、着色層20および基材10の元素分布を視覚的に確認することができる。例えば着色層の構成元素のCでマッピングすると、基材が樹脂基材以外の場合には境界面を明確に定義できる。樹脂基材の場合にはC以外の元素、O、Nでマッピングを行うことや組織観察から境界面を確認できる。この元素分布の異なる境界面を、着色層20および基材10の境界面とする。取得したSEM画像を縦に2分する線を中心として、この線と平行になるように左右に等間隔に2本ずつ線を描画する。SEM画像に描画した合計5本の縦線それぞれが、着色層と基材の境界面、および着色層の基材とは反対側の表面と交差する点を求める。SEM画像内の5本の縦線それぞれが上記2つの交差点により画分される5本の線分それぞれの長さを測定し、5本の線分の長さの平均値を着色層20の膜厚とする。

[0030] 4 中間層中間層の構成

本発明において、部材 1 は、着色層 20 と表面層 40 との間に中間層 30 を有する。中間層 30 の好ましい例としては、金属原子と酸素原子とを含む層が挙げられる。中間層 30 において、前記金属原子は酸素原子と結合している。つまり、中間層 30 には、酸化状態の前記金属元素が含まれる。本発明においては、前記金属元素は、Cr、Zr、Si からなる群より選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。

[0031] 中間層 30 は、XPS 深さ方向分析により、前記金属元素が検出された時点から、中間層 30 に含まれる酸素元素の検出量が着色層 20 に含まれる酸素元素の検出量よりも多い時点までのスパッタ時間が、0.5 分以上 9 分以下であり、前記金属元素がCrもしくはZrの場合であれば0.5 分超 2 分以下、前記金属元素がSiの場合であれば0.5 分以上 7 分以下、より好ましくは0.5 分超 4 分以下、より好ましくは0.5 分超 2 分以下である厚さを有することが外観維持の観点から好ましい。ここで、「XPS 深さ方向分析」とは、「XPS 測定条件」と「スパッタ条件 1」を用いたXPS 深さ方向分析を指す。

[0032] C を主成分とする着色層 20 が撥水性の表面層 40 と結合し難い場合、着色層 20 と表面層 40 との間に、上記金属原子を含む中間層 30 を設けることで、表面層 40 に含まれる、中間層 30 に含まれる金属原子に対し配位性を有する官能基 X と、中間層 30 に含まれる金属原子とが化学結合を形成する。表面層 40 は、この官能基 X を介して中間層 30 と結合する。また上記金属原子を含む中間層 30 は、着色層 20 の表面に安定な不動態層を形成することができる。ここで、安定な不動態層とは、金属酸化物を含み、かつ十分な耐水性や耐摩耗性などの耐久性を持つ層を指す。

[0033] 本発明において、この中間層 30 は、まず、着色層 20 の発色に基本的に影響を与えず、表面層 40 を、その撥水性機能が十分に発揮される厚さとして着色層 20 の上に設けることを可能にする。また、物品の表面形状の部位

による表面層40の厚みのムラを生じさせないとの利点も得ることができる。

[0034] 屈折率が2.4-5のCrもしくはZrの酸化物を用いた場合と、屈折率が1.4-5のSiの酸化物を用いた場合では、光路長が異なり干渉の発生する膜厚が変わる。具体的にはSiの酸化物を用いた場合にはCrもしくはZrの酸化物を用いた場合に比べ、着色層20の発色に影響を与え始める膜厚が厚くなる。一方で、Siの酸化物はZrやCrの酸化物と比べてスパッタ効率が高く、同じ膜厚であればSiの酸化物は速くスパッタされる。Siを含む中間層のスパッタ時間がCrやZrを含む中間層のスパッタ時間と同程度であるのは上記理由による。

[0035] 3次元形状の表面を備えた部材は厚みムラを生じやすい。中間層30の厚みムラを抑え、中間層よりも薄い表面層40を形成した積層構造とすることで、濃色の着色層20の質感（色調）を損ねない部材を提供することが可能となる。

[0036] 中間層の特定

（中間層の構成元素の認定）

中間層30における金属原子の存在、および金属原子と酸素原子との結合は、「スパッタ条件1」のXPS測定において確認できる。ジルコニウムはZr3d(177-187eV)、酸素はO1s(524-540eV)、クロムはCr2p3(572-582eV)、Si(98-108eV)のピークの有無で存在を確認できる。

[0037] （中間層に含まれる金属原子の酸化状態の認定）

中間層30に含まれる各金属原子と酸素原子との結合状態、つまり、各金属原子の酸化状態は、各金属原子と酸素原子との結合エネルギーの違いによるピークシフトにより確認できる。具体的には金属酸化物由来のO1sは530-532eVにピークが認められ、Cr2p3は576-580eV、Zr3dは182-183eV、Si2pは103-104eVにピークが存在するかでことによって、各金属原子と酸素原子との結合を確認できる。

[0038] (中間層の厚みの認定)

本発明において、中間層30の厚みは、XPS深さ方向分析により、具体的には、前述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件1」を用いたXPS深さ方向分析において、金属元素が検出された時点から、中間層30に含まれる酸素元素(O)の検出量が着色層20に含まれる酸素元素(O)の検出量よりも多い時点までのスパッタ時間を採用する。

[0039] 5 表面層

本発明における表面層40は、有機分子を含む撥水性の層であり、表面層40より下の着色層20または基材10の色味を損なわない程度に透明かつ薄い。表面層40が撥水層であることで、ケイ素、カルシウム(水垢の原因物質)を含む水道水に接する衛生設備部材において、水垢の付着が抑制され、また付着した水垢を容易に除去することができる。

[0040] 本発明において、表面層40は、高分子層、低分子層または単分子層であってよい。

[0041] 本発明において、高分子層は、高分子化合物を含有する層である。また低分子層とは、低分子化合物を含有する層である。高分子化合物および低分子化合物は、疎水基Rを有する。疎水基Rを有することにより、表面層40に撥水性を与える。

[0042] 疎水基Rの具体例

本発明において、疎水基Rはアルキル鎖を含むものである。疎水基Rは、アルキル鎖の水素の一部がフッ素により置換されたものを含んでもよいし、アルキル鎖の炭素の一部が他の原子に置換されたものを含んでもよい。例えば、疎水基Rは、炭化水素基、フルオロアルキル基、フルオロ(ポリ)エーテル基、フルオロアルコキシ基、フルオロアシル基、アルコキシ基、アシル基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基からなる群から選択される1種以上を含むことができる。

[0043] 疎水基Rは、CとHとからなる炭化水素基であることが好ましい。炭化水素基は、飽和炭化水素基でもよいし、不飽和炭化水素基でもよい。また、鎖

式炭化水素基でもよいし、芳香環などの環式炭化水素基でもよい。疎水基 R は、好ましくは鎖式飽和炭化水素基であり、より好ましくは直鎖式の飽和炭化水素基である。鎖式飽和炭化水素基は、柔軟な分子鎖であるため、下地を隙間なく覆うことができ、耐水性を高めることができる。炭化水素基が鎖式炭化水素基の場合は、好ましくは炭素数が 6 以上 25 以下、より好ましくは炭素数が 10 以上 18 以下の炭化水素基である。炭素数が多い場合には、分子同士の相互作用が大きく、後述する自己組織化単分子層 (SAM) の分子間隔を狭くすることができ、耐水性をさらに高めることができる。

[0044] 疎水基 R が飽和炭化水素基（すなわち、アルキル基）の場合、アルキル基の水素の一部が他の原子により置換されていてもよい。他の原子は、例えばハロゲン原子である。ハロゲン原子は、例えばフッ素原子である。アルキル基の水素の一部がフッ素原子により置換されたものは、例えばフルオロアルキル基である。疎水基 R がフルオロアルキル基を含むことで、高い撥水性の表面が得られる。ただし、高い水垢除去性を得るためにはハロゲン原子を含まない表面層の方が好ましい。またアルキル基の炭素の一部が他の原子に置換されていてもよい。

[0045] 高分子化合物および低分子化合物は、金属元素に対し結合性を有する官能基を有することが好ましい。この官能基としては、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、カルボキシ基、シラノール基（あるいは、アルコキシシリル基などのシラノールの前駆体）、 β ジオール基、アミノ基、水酸基、ヒドロキシアミド基、 α または β -ヒドロキシカルボン酸基からなる群から選択される 1 種以上を含むことが好ましい。より好ましくは、官能基として、ホスホン酸基またはシラノール基（あるいは、アルコキシシリル基などのシラノールの前駆体）を含む。これらの官能基は、着色層 20 または中間層 30 に含まれる金属元素と結合していることが好ましい。言い換えれば、表面層 40 はこの官能基を介して着色層 20 または中間層 30 と結合していることが好ましい。

[0046] 表面層の好ましい構成

本発明において、表面層40は、疎水基Rおよび金属元素に対し配位性を有する官能基Xを含む層であり、表面層40が単層で形成された単分子層であることが好ましく、後述する非高分子の有機配位子R-Xからなる自己組織化単分子層（self assembled monolayers、SAM）であることがより好ましい。自己組織化単分子層は、分子が緻密に集合した層となるため、撥水性に優れる。

[0047] SAMの厚さは、構成分子1分子の長さと同程度となる。ここで、「厚さ」とは、SAMのZ方向に沿う長さを指す。ここで、図1において、基材10から表面層40に向かう方向をZ方向とする。SAMの厚さは10nm以下、好ましくは5nm以下、より好ましくは3nm以下である。また、SAMの厚さは、0.5nm以上、好ましくは1nm以上である。SAMの厚さがこのような範囲になるような構成分子を用いることで、基材10を効率的に被覆することができ、水垢等の汚染物質の易除去性に優れた衛生設備部材を得ることができる。

[0048] SAMの構成

本発明において、SAMは、有機分子が固体表面に吸着する過程で中間層30の表面上に形成される分子集合体であり、分子同士の相互作用によって集合体構成分子が密に集合する。本発明において、SAMはアルキル基を含むことが好ましい。これによって、分子同士の疎水性相互作用が働き、分子が密に集合することができるため、汚れの易除去性に優れた衛生設備部材を得ることができる。

[0049] SAMを構成する分子の定義

本発明の好ましい態様において、非高分子の有機配位子R-Xは、疎水基Rと、中間層30に含まれる金属元素に対し配位性を有する官能基Xとを備える。非高分子の有機配位子R-Xは、官能基Xを介して中間層30と結合する。ここで、「非高分子」とは、国際純正応用化学連合(IUPAC)高分子命名法委員会による高分子科学の基本的術語の用語集(日本語訳)の定義1.1（すなわち、相対分子質量の大きい分子で、相対分子質量の小さい分子から実

質的または概念的に得られる単位の多数回の繰返しで構成された構造をもつもの。<http://main.spsj.or.jp/c19/iupac/Recommendations/glossary36.html>を参照)に該当しない化合物を意味する。SAMは、このような非高分子の有機配位子R-Xを用いて形成される層である。

[0050] 非高分子の有機配位子R-X

本発明の好ましい態様において、表面層40は非高分子の有機配位子R-Xを用いて形成される層である。疎水基Rは、CとHとからなる炭化水素基を含むことが好ましい。疎水基Rが有する炭化水素基の骨格内の1ないし2個所で炭素以外の原子が置換されていても良い。置換される原子としては、酸素、窒素、硫黄が挙げられる。好ましくは、疎水基Rの片末端(Xとの結合端ではない側の端部)はメチル基である。これによって、部材1の表面が撥水性となり、汚れの易除去性を高めることができる。

[0051] Xの具体例

官能基Xは、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基、カルボキシル基、シラノール基(あるいは、アルコキシシリル基などのシラノールの前駆体)、βジオール基、アミノ基、水酸基、ヒドロキシアミド基、αまたはβ-ヒドロキシカルボン酸基から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0052] カルボキシル基、βジオール基、アミノ基、水酸基、ヒドロキシアミド基、αまたはβ-ヒドロキシカルボン酸基は、官能基同士で重合することなく、中間層30に含まれる金属元素に配位(吸着)するため、緻密な表面層が形成される。

[0053] 本発明の好ましい態様によれば、Xは、リン原子を含む官能基のうち、ホスホン酸基、リン酸基、ホスフィン酸基から選ばれる少なくとも1種であり、より好ましくはホスホン酸基である。別の好ましい態様によれば、Xはシラノール基である。これにより、耐水性が高く、かつ汚染物質の易除去性に優れた部材を効率的に得ることができる。

[0054] R-Xの構成

本発明において、表面層40は、二種類以上のR-Xから形成されていてもよい。二種類以上のR-Xから形成された表面層とは、上述した化合物が複数種類混合されてなる表面層を意味する。また、本発明において、表面層40は、水垢易除去性を損なわない範囲において、R-X以外の有機分子を微量に含んでいてもよい。

[0055] R-Xの具体例

一般式R-Xで表される有機ホスホン酸化合物は、好ましくはオクタデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、デシルホスホン酸、オクチルホスホン酸、ヘキシルホスホン酸、ペルフルオロデシルホスホン酸、ペルフルオロヘキシルホスホン酸、ペルフルオロオクチルホスホン酸であり、より好ましくはオクタデシルホスホン酸、ヘキサデシルホスホン酸、ドデシルホスホン酸、デシルホスホン酸である。さらに、より好ましくは、オクタデシルホスホン酸である。

[0056] R-Xにおいて、ホスホン酸基を有する分子としてホスホン酸、リン酸基を有する分子として（有機）リン酸、ホスフィン酸基を有する分子としてホスフィン酸、カルボキシル基を有する分子としてカルボン酸、 β ジオール基を有する分子としてプロトカテク酸、没食子酸、ドーパ、カテコール（オルトヒドロキシフェニル）基、アミノ基を有する分子としてアミノ酸、水酸基を有する分子としてアルコール、ヒドロキシアミド基を有する分子としてヒドロキサム酸、 α または β -ヒドロキシカルボン酸基を有する分子としてサリチル酸、キナ酸を用いてもよい。

[0057] 本発明において、表面層40の金属原子濃度は、好ましくは1.0at%以上10at%未満である。金属原子濃度をこの範囲とすることで、表面層40は緻密であることを示している。これによって、十分な耐水性を有し、水垢易除去性に優れた衛生設備部材を得ることができる。より好ましくは、金属原子濃度は1.5at%以上10at%未満である。これによって、さらに耐水性、および水垢易除去性を高めることができる。

[0058] 本発明において、表面層40が炭化水素基を含む場合、表面層40の炭素

原子濃度は、好ましくは35 at %以上であり、より好ましくは40 at %以上であり、さらに好ましくは43 at %以上であり、最も好ましくは45 at %以上である。また、炭素原子濃度は、好ましくは70 at %未満であり、より好ましくは65 at %以下であり、さらに好ましくは60 at %以下である。炭素原子濃度の好適な範囲はこれらの上限値と下限値とを適宜組み合わせることができる。炭素原子濃度をこのような範囲とすることにより、水垢易除去性を高めることができる。

[0059] 表面層の厚さ

本発明において、表面層40は、XPS深さ方向分析で得られるプロファイルにおいて、スパッタ開始から、中間層30に含まれる金属原子が検出され始める時点までのスパッタ時間が0.5分超5分以下である。ここで、「XPS深さ方向分析で得られるプロファイル」とは、前述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件2」を用いたXPS深さ方向分析により得られるプロファイルを指す。このプロファイルにおいて、所定の測定点における金属原子濃度と当該測定点の1点前の測定点における金属原子濃度との差の絶対値が1.0 at %以下となった点を表面層40の終点とし、スパッタ開始から終点までのスパッタ時間が5分以内であることが好ましく、3分以内であることがより好ましい。またスパッタ時間の下限値は1分以上であることが好ましい。好適な範囲はこれらの上限値と下限値とを適宜組み合わせることが出来る。このように表面層は視認できない薄い層であり、基材の色味を維持したまま部材に機能付与することが出来る。XPS測定は、まず表面層の撥水性を確認し、撥水性の表面層が形成されていることを確認する。この撥水性の表面層40に対し、無作為の3点を選んで測定を行い、これら3点の平均値を表面層40の厚さと認定することが好ましい。

[0060] 表面層の特定

本発明において、測定前に部材1の表面を洗浄し、表面に付着した汚れを十分に除去する。例えば、測定前に部材1の表面をエタノールによる拭取り洗浄、および中性洗剤によるスポンジ摺動洗浄の後、超純水にて十分にすす

ぎ洗いを行う。また、部材1が、表面にヘアライン加工やショットブラスト加工などが施された、表面粗さが大きな衛生設備部材の場合は、測定する部位として、できるだけ平滑性の高い平面の部分を選んで測定する。平滑性の高い部分とは、例えば、粗い部分に比べて光を拡散するため、分光測色計等を用いて色差測定した場合に正反射成分を含まないSC E方式による L^* が5未満の点のことを指す。

[0061] 本発明において、部材1の表面を分析する場合、部材1の表面のうち、曲率半径が比較的大きい部分を選択することが好ましい。また、分析可能なサイズに切断したものを測定試料とすることが好ましい。切断時には、分析や評価をする部分をフィルム等で覆うことで、表面の損傷がないようにすることが好ましい。

[0062] 本発明において、表面層40は以下の手順で詳細に確認することができる。まず、表面層40の撥水性を評価し、撥水性の表面層が形成されていることを確認する。撥水性の評価方法としては、後述の水滴接触角の評価等を用いることができる。この撥水性の表面層に対し、XPS分析にて表面元素分析を行い、表面層40に含まれる元素を確認する。

[0063] 本発明において、表面層40がアルキル基を含む層であることは、以下の手順で疎水基に含まれるアルキル鎖を確認することにより、判断できる。まず、上述のXPS分析にて表面元素分析時に、疎水基に含まれるアルキル鎖のC-C結合に帰属される $284-285\text{ eV}$ のピークが検出されることを確認する。

[0064] 次に、赤外分光法もしくは表面増強ラマン分光法 (Surface Enhanced Raman Spectroscopy: SERS) を用いて、疎水基に由来するピークシフト (cm^{-1}) を確認する。

[0065] 赤外分光法を用いる場合は、高感度反射法 (Reflection Absorption Spectroscopy) を用いることができる。高感度反射法による測定装置として、赤外線の入射角度を 80° 以上に可変可能な高感度反射測定が可能なアタッチメント (例えば、Harrick社製

Seagull)を備えた赤外分光装置(F T - I R)を用いることができる。赤外分光装置は、例えば、C a r y 630 I R (アジレント)、N i c o l e t i S 5 0 (サーモフィッシャーサイエンティフィック)を用いることができる。

[0066] 高感度反射法によるF T - I Rを用いた測定は、以下の条件で測定する。

赤外線入射角度：85°、検出器：M C T検出器、波数分解能；2 c m⁻¹、積算回数：256。

まず、測定対象の衛生設備部材に用いられている基材のみ（基材表面に表面層等が形成されていないもの）を参照として測定する。なお、ここで、衛生設備部材に用いられている基材の代用として、測定対象の基材と同一の材料で構成された板材等を用いても良い。その後、切り出した衛生設備部材1を測定することでI Rスペクトルを得る。I Rスペクトルは、横軸は、波数(c m⁻¹)、縦軸は透過率又は吸光度である。

[0067] 得られたI Rスペクトルにおいて、以下を確認することにより、表面層40が疎水基を含むことを確認できる。メチル基に由来する波数：2960 c m⁻¹、2930 c m⁻¹付近、アルキル鎖(- (C H₂)_n -)に由来する波数：2850 c m⁻¹付近、2920 c m⁻¹付近が検出されることでアルキル鎖の存在を確認できる。疎水基が水素の一部がフッ素により置換されたアルキル鎖を含む場合は、波数：1295 c m⁻¹付近、1200 c m⁻¹付近、1150 c m⁻¹付近が検出されることで水素の一部がフッ素により置換されたアルキル鎖の存在を確認できる。また、他の疎水基の場合は、これらに相当する波数を確認する。測定範囲で最も吸光度が低い範囲の100 c m⁻¹の吸光度の平均値の3倍以上あることで検出されているとみなし、存在を確認する。

[0068] 表面増強ラマン分光法を用いる場合は、透過型表面増強センサ（透過型S E R Sセンサ）および共焦点顕微ラマン分光装置を備えた表面増強ラマン分光分析装置を用いる。透過型表面増強センサは、例えば、特許第6179905号の実施例1に記載されるものを用いることができる。共焦点顕微ラマン分光装置は、例えば、N a n o F i n d e r 3 0 (東京インスツルメンツ

)を用いることができる。

[0069] 表面増強ラマン分光法を用いた測定方法を以下に説明する。切り出した衛生設備部材1の表面に透過型表面増強センサを配置し、測定する。測定条件は、以下とする。Nd:YAGレーザー(532nm、1.2mW)スキャン時間(10秒)、グレーチング(800 Grooves/mm)、ピンホールサイズ(100 μ m)である。測定結果としてラマンスペクトルを得る。ラマンスペクトルは、横軸はラマンシフト(cm^{-1})、縦軸は信号強度である。

[0070] 得られたラマンスペクトルにおいて、メチル基に由来するラマンシフト: 2930 cm^{-1} 付近、アルキル鎖($-(\text{CH}_2)_n-$)に由来するラマンシフト: 2850 cm^{-1} 付近、2920 cm^{-1} 付近が検出されることで疎水基の存在を確認できる。疎水基が水素の一部がフッ素により置換されたアルキル鎖を含む場合は、 $-(\text{CF}_2)_n-$ に由来するラマンシフト: 735 cm^{-1} 付近、1295 cm^{-1} 付近が検出されることで水素の一部がフッ素により置換されたアルキル鎖を確認できる。また、他のアルキル基の場合は、これらに相当するラマンシフトを確認する。ラマンシフトの信号は、測定範囲で最も信号強度が低い範囲の100 cm^{-1} の信号強度の平均値の3倍以上あることで検出されているとみなし、存在を確認する。

[0071] 表面層が単分子層である場合の疎水基(R)およびXの特定

本発明において、表面層40が、疎水基Rおよび金属元素に対し結合性を有する官能基Xを含む層であり、さらに単層で形成された単分子層である場合、表面層40がRおよびXを含む層であることは下記の方法により特定することができる。

[0072] 先ず、XPS分析にて表面元素分析を行い、表面層40に含まれる元素を確認する。

[0073] 次に、質量分析にて表面に存在する成分の分子に由来する質量電荷比(m/z)から分子構造を特定する。質量分析は、飛行時間型二次イオン質量分析法(TOF-SIMS)または高分解能質量分析法(HR-MS)を用いる

ことができる。ここで高分解能質量分析法とは、質量分解能が 0.0001 u (u : Unified atomic mass units) 又は 0.0001 Da 未満の精度で測定可能で精密質量から元素組成が推定できるものを指す。HR-MSとしては、二重収束型質量分析法、飛行時間型タンデム質量分析法 (Q-TOF-MS)、フーリエ変換型イオンサイクロトロン共鳴質量分析法 (FT-ICR-MS)、オービトラップ質量分析法などが挙げられ、本発明においては飛行時間型タンデム質量分析法 (Q-TOF-MS) を用いる。質量分析は、部材1から十分な量のRおよびXを回収できる場合は、HR-MSを用いることが望ましい。一方、部材1のサイズが小さいこと等の理由で、部材から十分な量のRおよびXが回収できない場合は、TOF-SIMSを用いることが望ましい。質量分析を用いる場合、イオン化したRおよびXに相当する m/z のイオン強度が検出されることで、RおよびXの存在を確認できる。ここでイオン強度は、測定範囲においてイオン強度が算出されている範囲の中で最も値が低い m/z を中心に前後 50 Da の平均値の信号の3倍以上を有することで検出されているとみなす。

[0074] 表面層のRおよびX認定時のTOF-SIMS測定条件

飛行時間型2次イオン質量分析法 (TOF-SIMS) 装置には、例えば、TOF-SIMS5 (ION-TOF社製) を用いる。測定条件は、照射する1次イオン: 209 Bi^{3++} 、1次イオン加速電圧 25 kV 、パルス幅 $10.5\text{ or }7.8\text{ ns}$ 、バンチングあり、帯電中和なし、後段加速 9.5 kV 、測定範囲 (面積): 約 $500 \times 500\text{ }\mu\text{m}^2$ 、検出する2次イオン: Positive、Negative、Cycle Time: $110\text{ }\mu\text{s}$ 、スキャン数16とする。測定結果として、RおよびXに由来する2次イオンマススペクトル (m/z) を得る。2次イオンマススペクトルは、横軸は質量電荷比 (m/z)、縦軸は検出されたイオンの強度 (カウント) として表される。

[0075] 表面層のRおよびX認定時のHR/MS測定条件

高分解能質量分析装置として飛行時間型タンデム質量分析装置 (Q-TO

F-MS)、例えば、Triple TOF 4600 (SCIEX社製)を用いる。測定には、例えば、切り出した基材をエタノールに浸漬させ、表面層40を形成するために用いた成分(RおよびX)を抽出し、不要成分をフィルターろ過後、バイアル瓶(1mL程度)に移した後に測定する。測定条件は、例えば、イオン源:ESI/Duo Spray Ion Source、イオンモード(Positive/Negative)、IS電圧(-4500V)、ソース温度(600℃)、DP(100V)、CE(40V)でのMS/MS測定を行う。測定結果として、MS/MSスペクトルを得る。MS/MSスペクトルは、横軸は質量電荷比(m/z)、縦軸は検出されたイオンの強度(カウント)として表される。

[0076] 各層の原子濃度の測定

本発明において、表面層40、中間層30、および着色層20の組成は、X線光電子分光法(XPS)により求める。測定前に、部材1を中性洗剤でスポンジ摺動後、超純水にて十分にすすぎ洗いを行う。XPS装置には、PHI Quantera II (アルバック・ファイ製)を用いることができる。表面層40、中間層30、および着色層20に含まれる各元素を前述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件1」とを用いたXPS深さ方向分析によりスペクトルを得る。

[0077] 次に、得られたスペクトルを、データ解析ソフトウェアPHI Multi Pak (アルバック・ファイ製)を用いて解析し、測定された各原子濃度を算出する。得られたスペクトルは、測定された各原子の電子軌道に基づくピークに対してShirley法でバックグラウンドを除去した後にピーク面積強度を算出し、データ解析ソフトウェアに予め設定されている装置固有の感度係数で除算することで補正処理を行う。この補正処理後、各元素の濃度は、測定した元素種全てのピーク面積強度の合計に対する、ある元素のピーク面積の割合から求め、at%単位で算出した。

[0078] 6 本発明による部材の特性

本発明の好ましい態様によれば、部材1の表面について、分光測色計によ

り求められる明度 L^* が55未満とされ、さらに好ましくは50未満、さらにより好ましくは45未満とされる。明度がこの範囲とされることで、色が暗くなり、黒色度が高い部材が実現できる。また、本発明の好ましい態様によれば、部材1の表面について、分光測色計により求められる色度 a^* の絶対値が5未満であり、4未満とするのがさらに好ましい。また、本発明の好ましい態様によれば、部材1の表面について、分光測色計により求められる b^* の絶対値が5未満であり、4未満とするのがさらに好ましい。ここで、 a^* および b^* は色味を表す指標である。 a^* はプラス側に大きくなると赤みを帯び、マイナス側に大きくなると緑みを帯びる。 b^* はプラス側に大きくなると黄みを帯び、マイナス側に大きくなると青みを帯びる。 a^* および b^* をこの範囲とすることで黒色度が高い部材が実現できる。また、着色層20を持つ部材1において部材表面の色が一定以上異なると色ムラがあると感じてしまう。そこで、本発明の一つの好ましい態様によれば、任意の測定点を原点とし、原点を通る任意の線をXとし、Xと垂直で原点を通る線をYとしたときに、原点と、原点からX方向に 10 ± 5 mmの点と、原点からY方向に 10 ± 5 mmの点と、原点からX方向に 10 ± 5 mm Y方向に 10 ± 5 mmの点、上記4点における L^* 、 a^* および b^* の各最大値と最小値の差 ΔL 、 Δa 、 Δb の和が2.0以内であれば、その表面は「色の安定性が高い」とし、2.0以上であれば「色の安定性が低い」とする。

[0079] 着色層20の色調、すなわち着色層20（部材1）の表面の明度および色度は、分光測色計（例えば、CM-2600d、コニカミノルタ製）により求められる。例えば、観察光源D65、平均化回数3回、視野角 10° 、測定径6 mmとし、平坦な面に押し付けて正反射光込みのSCI方式により L^* 、 a^* 、 b^* を測定する。

[0080] 着色層20の色味は分光測色計（CM-2600D、コニカミノルタ）により求められる。例えば、観察光源D65、平均化回数3回、視野角 10° 、測定径6 mmとし、平坦な面に押し付けて正反射光込みのSCI方式により L^* 、 a^* 、 b^* を測定する。

[0081] なお、分光測色計は以下を用いることができるが、これに限定されるものではない。

装置：分光測色計CM-2600D（コニカミノルタ製）

バージョン：1.42

測定パラメータ：SCI/SCE

表色系：L*a*b*、ΔE*

UV設定：UV0%

光源：D65

観察視野角：10°

測定径：φ3mm

測定波長間隔：10nm

測定回数：3回

測定前待ち時間：0秒

校正：ゼロ校正後、白色校正（ゼロ校正：遠方の空間で校正、白色校正：校正用の白色板で校正）

[0082] 本発明の衛生設備部材の好適な一形態によれば、表面層40は、その表面における水滴接触角が、好ましくは90°以上であり、より好ましくは100°以上である。水滴接触角は、静的接触角を意味する。静的接触角は、表面層40に2μLの水滴を滴下し、1秒後の水 droplet を基材側面から撮影することによって求められる。測定装置としては、例えば接触角計（型番：SDMs-401、協和界面科学株式会社製）を用いることができる。

[0083] 部材の製造方法

本発明において、部材1は、基材10を用意し、当該基材上に着色層20を形成し、場合により中間層30を形成し、さらに表面層40を形成することで製造される。着色層20の形成は、例えば物理蒸着法（PVD）を用いることができる。また、表面層40を形成する前に、着色層20の表面を前処理することが好ましい。表面の汚れを除去する為の前処理として、中性洗剤洗浄、UVオゾン処理、アルカリ処理などが挙げられる。

実施例

[0084] 以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。なお、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0085] 1 部材の作製

(基材)

基材として、黄銅にニッケルクロムメッキした平板および立体物（T0T0製、品番：TLG02302J）を作製した。

[0086] (着色層の形成)

予め表面を洗浄した基材に物理蒸着法（PVD）によって黒色の表面を備えた着色層を形成した。

[0087] PVD法を用いて、黒色の着色層を成膜した。成膜中に基材が、100℃以上250℃以下となるように成膜条件を制御すると共に、基材を自転および／または公転させて製造した。PVD法を用いているにも拘らず、自転および公転により、立体物であっても成分を均一に成膜することができる。なお、基材の自公転については、自転と公転のいずれかだけでもよいが、自転と公転とを同時に行うことが好ましい。

スパッタ種としては金属ターゲットを用いて、スパッタリングの出力とアルゴン/窒素/アセチレンのガス流量を調節することで組成が異なる複数種の着色層を作製した。

[0088] (中間層の形成)

着色層の成膜方法と同様にして、スパッタリングの出力とアルゴン/酸素のガス流量を調節することで組成が異なる複数種の中間層を作製した。

[0089] (表面層の形成)

中間層および着色層が形成された基材を水酸化ナトリウム水溶液に所定時間浸漬したのち、イオン交換水にて十分にすすぎ洗いをを行った。

[0090] 表面層を形成するための処理剤として、オクタデシルホスホン酸（東京化成工業製、製品コード00371）をエタノール（富士フイルム和光純薬製、和光一級）に溶解させた溶液を用いた。基材を処理剤の中に所定時間浸漬

し、エタノールにて掛け洗い洗浄した。浸漬時間は、1分以上とした。その後、乾燥機にて120℃で10分間乾燥させ、基材表面に表面層を形成させた。

- [0091] 高分子系の表面層を形成するための中間層の処理剤として、シリコーン系プライマー（製品名：KBM403、信越化学製）をイソプロピルアルコール（富士フイルム和光純薬製）に溶解させた溶液を、不織布（製品名：ベンコットM3-11、旭化成製）にしみ込ませ、基材全体に塗り広げたのち、10分間自然乾燥させて中間層を形成した。

表面層を形成するための処理剤として、フッ化アルキル基を含有するコーティング剤（製品名：SURECO2101S、AGC製）を用いた。この処理剤を不織布（製品名：ベンコットM3-11、旭化成製）にしみ込ませ、中間層の表面全体に塗り広げた。その後、乾燥機にて120℃で30分間乾燥させ、表面層を形成した。

- [0092] 高分子系の表面層を形成するための中間層の処理剤として、シリコーン系プライマー（製品名：KBM403、信越化学製）をイソプロピルアルコール（富士フイルム和光純薬製）に溶解させた溶液を、不織布（製品名：ベンコットM3-11、旭化成製）にしみ込ませ、基材全体に塗り広げたのち、10分間自然乾燥させて中間層を形成した。

表面層を形成するための処理剤として、シラノール基を末端に有し、かつ分子鎖の一部にペルフルオロポリエーテルを有する高分子化合物（ペルフルオロポリエーテル基含有シラン化合物）を用いた。この処理剤を不織布（製品名：ベンコットM3-11、旭化成製）にしみ込ませ、中間層の表面全体に塗り広げた。その後、乾燥機にて120℃で30分間乾燥させ、表面層を形成した。

- [0093] 2 分析・評価

上記のとおり作製した部材に対し、以下の分析・評価を行った。

- [0094] (サンプリング)

平板部材の分析・評価においては、平板の中央部分3cm角の範囲を評価面と

した。また、上記立体物（TOTO製、品番：TLG02302J）の分析・評価においては、設置したときに目につく部分かつ、可能な限り平滑な面を評価面とした。具体的には、取り付け時に地面と平行になるスパウト部の上面から、中央付近3cm角を切断し、下記評価の評価面とした。

[0095] （着色層の組成）

着色層の組成は、上述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件1」を用いたXPS深さ方向分析により得られるプロファイルにおいて、CrまたはZrまたはSiがCの原子比率を上回る時点から8分後の深さ領域における組成を着色層の組成とした。測定前に、各部材を、中性洗剤を用いてウレタンスポンジで擦り洗いをした後、超純水にて十分にすすぎ洗いを行った。

立体物のXPS測定においては、検出器が試料と衝突し測定できなくなるのを避けるため、測定点が測定面内の高い位置（サンプル最大高さから1mm以内）になるように、測定面の反対面を研磨などで調整した。

[0096] （中間層における酸化物の存在確認）

中間層における酸化物の存在は、前述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件1」とを用いたXPS深さ方向分析により確認した。XPS深さ方向分析により得られたプロファイルにおいて、金属酸化物由来のO1sは530－532eVにピークが認められ、Cr2p3は576－580eV、Zr3dは182－183eV、Si2pは103－104eVにピークが存在するかによって、金属原子と酸素原子との結合を確認した。

[0097] （中間層スパッタ時間の確認）

中間層のスパッタ時間は、前述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件1」を用いたXPS深さ方向分析において、金属元素が検出された時点から、中間層に含まれる酸素元素の検出量が着色層に含まれる酸素元素（O）の検出量よりも多い時点までのスパッタ時間を採用した。

[0098] （表面層スパッタ時間の確認）

表面層のスパッタ時間は、前述の「XPS測定条件」と「スパッタ条件2」を用いたXPS深さ方向分析により求められるプロファイルにおいて、中

間層に含まれる金属原子が検出され始めた点を表面層の終点とし、スパッタ開始からその終点までのスパッタ時間を採用した。

[0099] (色調の測定)

各部材の色味を、分光測色計 (CM-2600D、コニカミノルタ) を用いて測定した。測定前に校正板を用いて白色校正を行った。その後、各部材に対し目視でも明らかな傷や汚れを避けて3箇所ずつ色味の測定を行い、測定パラメータ L^* 、 a^* 、 b^* の平均値を算出した。

[0100] なお、使用した分光測色計の構成は以下のとおりである。

装置：分光測色計 CM-2600D (コニカミノルタ製)

バージョン：1.42

測定パラメータ：SCI / SCE

表色系： L^* a^* b^* 、 ΔE^*

UV 設定：UV0%

光源：D65

観察視野角：10°

測定径： $\phi 3\text{ mm}$

測定波長間隔：10 nm

測定回数：3回

測定前待ち時間：0秒

校正：ゼロ校正後、白色校正 (ゼロ校正：遠方の空間で校正、白色校正：校正用の白色板で校正)

[0101] (黒色度)

上記の L^* が 55 未満のものを『○』とし、その表面は「黒色度が高い」と評価した。上記の L^* が 50 未満のものを『◎』とし、その表面は「黒色度がさらに高い」と評価した。一方、上記以外を『×』とし、その表面は「黒色度が低い」と評価した。

[0102] (色度)

上記の a^* の絶対値が 5 未満かつ b^* の絶対値が 5 未満のものを『○』と

し、その表面は「色味が良好である」と評価した。上記の a^* の絶対値が 4 未満かつ b^* の絶対値が 4 未満のものを『◎』とし、その表面は「色味がさらに良好である」と評価した。一方、上記以外を『×』とし、その表面は「色味が良好でない」と評価した。

[0103] (色の安定性)

任意の測定点を原点とし、原点を通る任意の線を X とし、X と垂直で原点を通る線を Y とした。このときに、原点と、原点から X 方向に 10 ± 5 mm の点と、原点から Y 方向に 10 ± 5 mm の点と、原点から X 方向に 10 ± 5 mm Y 方向に 10 ± 5 mm の点とした。上記 4 点における L^* 、 a^* および b^* の各最大値と最小値の差 ΔL 、 Δa 、 Δb の和が 2.0 以内であれば、その表面は「色の安定性が高い」として『○』、2.0 以上であれば、その表面は「色の安定性が低い」として『×』とした。

[0104] (水滴接触角)

測定前に、アルカリ性洗剤を用いて各部材をウレタンスポンジで擦り洗いし、超純水で十分にすすぎを行った。各部材の水滴接触角測定には、接触角計（型番：SDMs-401、協和界面科学株式会社製）を用いた。測定用の水は超純水を用い、滴下する水滴サイズは $2 \mu\text{l}$ とした。接触角は、いわゆる静的接触角であり、水を滴下してから 1 秒後の値とし、異なる 5 か所を測定した平均値を求めた。ただし、5 か所の中に異常値が現れた場合は、異常値を除いて平均値を算出した。ただし、5 か所中 4 か所の平均値 $\pm 2.0^\circ$ 以上乖離する値を異常値と見なし、5 か所の中に異常値を示す測定点が現れた場合は、異常値を除いて平均値を算出した。

[0105] (着色層の膜厚)

各部材の着色層の膜厚は、下記方法により求めた。まず、着色層を含む部材における、意匠面（製品として設置したときに、目に触れる部分を指し、陰となり見えない部分を除く）上の任意の点を着色層 20 と垂直方向（図 1 の Z 方向）に切断し、#400 の研磨紙で研磨した後に #1500 の研磨紙で研磨した。さらにイオンミリング装置を用いて切断面ミリングを行い、平

滑な切断面を得た。この切断面に対して、走査型電子顕微鏡／エネルギー分散型X線分光法（SEM／EDX）を用いて観察を行い、うことで、着色層および基材を識別した。観察倍率は低倍から始め25000倍で観察し、着色層と基材の界面が収まり、かつ界面が水平となるようにSEM画像を取得した。上記SEM画像に対して、EDXによるマッピング分析を行うことで、着色層に含まれる元素Cと基材に含まれるCrから元素分布の異なる境界面を確認した。この境界面を、着色層および基材の界面と認定した。取得したSEM画像を縦に2分する線を中心として、この線と平行になるように左右に等間隔に2本ずつ線を描画する。SEM画像に描画した合計5本の縦線それぞれが、着色層と基材の境界面、および着色層の基材とは反対側の表面と交差する点を求めた。SEM画像内の5本の縦線それぞれが上記2つの交差点により画分される5本の線分それぞれの長さを測定し、5本の線分の長さの平均値を着色層20の膜厚とした。

[0106] 上記の測定・評価結果は表1および表2に示されるとおりであった。

[0107] （表面層に含まれる疎水基の確認）

表面層が疎水基を含むことを下記の方法により確認した。表面増強ラマン分光法を用いて確認した。表面増強ラマン分光分析装置としては、以下を用いた。表面増強ラマンセンサとして、特許第6179905号の実施例1に記載される透過型表面増強センサを用いた。共焦点顕微ラマン分光装置としてNanoFinder30（東京インスツルメンツ）を用いた。測定には、切り出したサンプル表面に透過型表面増強ラマンセンサを配置し、測定した。測定条件は、Nd:YAGレーザー（532nm、1.2mW）スキャン時間（10秒）、グレーチング（800 Grooves/mm）、ピンホールサイズ（100μm）を用いた。

[0108] 実施例1～3、5～15においては、アルキル鎖に含まれる $-(CH_2)_n-$ に由来するラマンシフト 2850 cm^{-1} 、 2920 cm^{-1} に信号ピークが検出された。実施例4、16～20においては、水素の一部がフッ素により置換されたアルキル鎖に含まれる $-(CF_2)_n-$ に由来するラマンシフト7

35 cm⁻¹、1295 cm⁻¹に信号ピークが検出された。

[表1]

部材の 構成	基材 着色層	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 実施例5 実施例6 実施例7 実施例8 実施例9 実施例10 実施例11 実施例12											
		平板	平板	平板	平板	平板	平板	平板	平板	平板	平板	平板	平板
組成 (at%)	O	51.9	93.2	50.3	78.6	99.0	55.1	74.6	50.8	98.0	99.0	50.8	50.8
	Cr	31.4	0.2	32.2	6.9	0.0	22.5	8.5	32.2	0.0	0.0	0.0	32.2
	N	13.3	5.3	13.5	7.6	0.0	9.2	9.1	13.5	0.0	0.0	0.0	13.5
	O	3.4	1.3	3.5	6.7	1.0	13.2	7.9	3.5	1.0	1.0	1.0	3.5
中間層	後出された金属元素	Cr	Cr	Cr	Si	Cr	Zr	Cr	Cr	Cr	Cr	Zr	Zr
	酸化状態の金属元素	Cr	Cr	Cr	Si	Cr	Zr	Cr	Cr	Cr	Cr	Zr	Zr
	スパッタ時間/分*1	1.5	1.5	5.0	0.5	1.5	1.5	1.5	0.7	6.2	0.7	7	0.8
表面層	材料	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	フッ化アル キルポリ マー	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸	アルキルホ スホン酸
	スパッタ時間/分*2	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1
	黒色度	○	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎
	L*	51.8	34.7	52.3	38.4	34.6	46.9	38.7	50.3	48.3	34.6	32	49
色調	色度	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎
	a*	0.2	0.3	0.4	0.1	0.1	0	0.2	1.4	0.4	0.1	0.3	1.1
	b*	2.3	0.8	2.6	1.1	0.2	2.1	1.1	2.9	-4.9	0.2	-4.6	2.1
	4点の最大L*-最小L*	0.54	0.61	0.68	0.41	0.21	0.26	0.33	0.40	0.66	0.21	0.40	0.21
色安定性	4点の最大a*-最小a*	0.42	0.34	0.55	0.44	0.12	0.20	0.20	0.10	0.55	0.12	0.10	0.21
	4点の最大b*-最小b*	0.44	0.4	0.31	0.44	0.67	0.88	0.64	0.20	0.31	0.67	0.24	0.44
	上記差の合計	1.40	1.35	1.54	1.29	1.00	1.34	1.17	0.7	1.5	1.0	0.7	0.9
	色の安定性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
撥水性	着色層の膜厚(μm)	1.4	1.2	1.5	1.3	1.1	1.2	2.0	1.5	1.5	1.0	1.0	1.5
	水接触角(°)	103	101	110	115	111	109	108	96	110	111	110	99
	撥水性(水接触角90°以上)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

*1:XPS深さ方向分析により、金属元素が検出された時点から、酸素元素の検出量が着色層に含まれる酸素元素(O)の検出量よりも多い時点までのスパッタ時間
*2:XPS深さ方向分析で得られるプロファイルにおいて、スパッタ開始から、中間層に含まれる金属原子が検出され始める時点までのスパッタ時間

領域、20 着色層、30 中間層、40 表面層