(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3676824号
(P3676824)
(45)発行日　平成17年7月27日(2005.7.27)　(24)登録日　平成17年5月13日(2005.5.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C03C 17/34	C03C	17/34	Z
B01J 35/02	B01J	35/02	J
B32B 9/00	B32B	9/00	A
B32B 17/06	B32B	17/06	
C23C 14/08	C23C	14/08	E

請求項の数 43　(全 28 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-540608
(86)(22)出願日　平成10年3月12日(1998.3.12)
(65)公表番号　特表2000-513695(P2000-513695A)
(43)公表日　平成12年10月17日(2000.10.17)
(86)国際出願番号　PCT/US1998/004785
(87)国際公開番号　WO1998/041480
(87)国際公開日　平成10年9月24日(1998.9.24)
審査請求日　平成11年11月22日(1999.11.22)
(31)優先権主張番号　08/899,257
(32)優先日　平成9年7月23日(1997.7.23)
(33)優先権主張国　米国(US)

(73)特許権者　399074983
ピーピージー・インダストリーズ・オハイオ・インコーポレイテッド
ＰＰＧ　Ｉｎｄｕｓｔｒｉｅｓ　Ｏｈｉｏ，Ｉｎｃ．
アメリカ合衆国　オハイオ　４４１１１クリーブランド　ウエスト・ワンハンドレッドフォーティサード・ストリート３８００
(74)代理人　100066692
弁理士　浅村　皓
(74)代理人　100072040
弁理士　浅村　肇
(74)代理人　100097870
弁理士　梶原　斎子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光触媒活性化自浄式物品及びその製法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも結晶相を有する、二酸化チタン層を生成する方法であって、前記二酸化チタン層はフロート法ガラスリボン上に形成された光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆であり、しかも、前記被覆が紫外線に露出されたときに少なくとも２×１０$^{-3}$ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる層であり、

錫浴の上方にまたは錫浴の下流側に被覆装置を配置し；

前記被覆装置を通して、二酸化チタン前駆物質を少なくとも４００℃（７５２°Ｆ）の温度を有する介在する被覆層を全くもたないガラスリボンの表面上に送り；そして

その後、ガラスをアニーリングする、

諸工程を含む、それによって表面粗さ（ＲＭＳ）が１３．１３－２３．０８の範囲にある二酸化チタン層を形成する方法。

【請求項２】

被覆を化学蒸着、噴霧熱分解またはマグネトロンスパッタリング真空蒸着から選択される方法により行う請求項１に記載の方法。

【請求項３】

被覆装置が化学蒸着装置である、請求項２に記載の方法。

【請求項４】

前記二酸化チタン前駆物質を送る工程が、キャリヤガス流中の四塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド及びチタンテトラエトキシドからなる群から選択された金属酸化物前

駆物質を化学蒸着装置によりフロート法リボンの表面上に送って行われる、請求項３に記載の方法。

【請求項５】

被覆装置が噴霧熱分解装置であり、前記二酸化チタン前駆物質を送る工程が、フロート法リボン製造中であってフロート法リボンが少なくとも４００℃（７４２°Ｆ）の温度を有する時点で、フロート法リボンの少なくとも１つの主たる表面の上方に噴霧熱分解装置を配置し、チタニルアセチルアセトネートの濃度が水性懸濁物の５～４０重量％の範囲にある水性媒体中のチタニルアセチルアセトネートと湿潤剤の水性懸濁物を前記噴霧熱分解装置によりフロート法リボンの表面上に送る工程を含み、次いで、そのフロート法リボンを空気中でアニーリングすることによって、結晶相の二酸化チタンをフロート法リボン上の光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆として形成し、前記被覆が少なくとも２×１０$^{-3}$ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる、請求項２に記載の方法。

【請求項６】

ガラスリボンの温度が少なくとも５３８℃である請求項１～５のいずれか１項に記載の方法。

【請求項７】

アニーリングされたガラスリボンからガラスシートが製造され、そのシートが酸化チタンの層を含んでいる請求項１～６のいずれか１項に記載の方法。

【請求項８】

光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆を紫外線に露出する工程をさらに含み、それにより光触媒活性化自浄性被覆が形成される請求項１～７のいずれか１項に記載の方法。

【請求項９】

二酸化チタン層が少なくとも二酸化チタンのアナターゼ、ルチル、ブルッカイトから選択される少なくとも１つの結晶形態を有するが、二酸化チタンの無定形相が含まれていてもよい、請求項１～８のいずれか１項の方法。

【請求項１０】

光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆の厚みが２００－２１００Åである請求項１～１０のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１１】

光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆の厚みが２００－４００Åである請求項１０に記載の方法。

【請求項１２】

前記光触媒反応速度が、前記光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆上に堆積した１００～２００Å厚の範囲のステアリン酸試験膜を除去する速度として決定され、然も、前記光触媒反応速度は、前記自浄性被覆の上方に配置した紫外線源によって与えられた３００～４００ｎｍの範囲の周波数をもち前記自浄性被覆の表面で測定して２０Ｗ／ｍ^{2}の強度を有する紫外線に前記自浄性被覆を露出した累積時間に対し、ステアリン酸試験膜の炭素－水素伸縮振動吸収帯の積分強度について複数のフーリエ変換赤外線分光光度計測定値をプロットすることにより得られた曲線の勾配として定量的に決定される、請求項１～１１のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１３】

光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆が少なくとも５×１０$^{-3}$ｃｍ$^{-1}$分$^{-}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる請求項５～１２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項１４】

光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆が少なくとも７．９９×１０$^{-3}$ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる請求項１３に記載の方法。

【請求項１５】

光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆が少なくとも１２．２９×１０$^{-3}$ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる請求項１４に記載の方法。

【請求項１６】
二酸化チタンの結晶形態が二酸化チタンのアナターゼである、請求項９～１５のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１７】
光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆の堆積が、ガラスリボンが錫浴にある間に行われる、請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１８】
光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆の堆積が、ガラスリボンの湾曲及び強化からなる群から選択される前記ガラスシート修正工程中に行われる、請求項１～１６のいずれか１項に記載の方法。
【請求項１９】
ガラスバッチ材料を炉の中で溶融し；その溶融ガラスを溶融錫浴上に送り；錫浴を横切って溶融ガラスを引張り、それによってガラスの大きさを定め、そして制御しながら冷却して形状が安定したフロート法ガラスリボンを形成し；錫浴からフロート法リボンを取り出し；フロート法リボンを搬送用ローラによって炉を通って移動させてフロート法リボンをアニーリングし；フロート法リボンを搬送ローラに乗せて切断位置へ移動させ、そこでリボンをガラスシートに切断する、諸工程を含むフロート法ガラスリボンを形成する方法において、
一つの主表面と反対側の他の主表面を有する前記フロート法リボンの上に、フロート法リボンの形成中に、光触媒作用によって活性化可能な自浄性被覆を堆積し、ここで、前記錫浴と接触していた主表面はその中に拡散した錫を有し、拡散錫を有するこの主表面上に介在する被覆層なしに前記堆積を行う、方法。
【請求項２０】
堆積工程が、噴霧熱分解または化学蒸着から選択される方法によってフロートリボン製造中にフロート法リボン上に結晶相の光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆を形成する工程を含み、それにより前記被覆が少なくとも$2\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる、請求項１９に記載の方法。
【請求項２１】
堆積工程が化学蒸着により行われ、
少なくとも４００℃（７５２°Ｆ）の温度を有するフロート法リボン製造中のフロート法リボンの表面の上方に化学蒸着被覆装置を配置し、
キャリヤガス流中の四塩化チタン、チタンテトライソプロポキシド及びチタンテトラエトキシドからなる群から選択された金属酸化物前駆物質を化学蒸着装置によりフロート法リボンの表面上に送り、フロート法リボンをアニーリングして、フロート法ガラスリボンの上に結晶相の二酸化チタン光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆として形成する工程をさらに含む、請求項１９または２０に記載の方法。
【請求項２２】
被覆装置が噴霧熱分解によって行われ、
前記フロート法リボンが少なくとも４００℃（７４２°Ｆ）の温度を有するフロート法リボン製造中に、フロート法リボンの表面の上方に噴霧熱分解装置を配置し、
チタニルアセチルアセトネートの濃度が水性懸濁物の５～４０重量％の範囲にある水性媒体中のチタニルアセチルアセトネートと湿潤剤の水性懸濁物を前記噴霧熱分解装置によりフロート法リボンの表面上に送り、そしてそのフロート法リボンを空気中でアニーリングすることによってフロート法リボンの上に結晶相の二酸化チタンを光触媒作用により活性化可能な自浄性被覆として形成し、前記被覆が少なくとも$2\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる、請求項１９または請求項２０に記載の方法。
【請求項２３】
被覆が結晶相の二酸化チタンを有し、その厚さが少なくとも２００Åであり、１μｍよりも薄く、それにより、前記被覆が少なくとも$2\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる、請求項１９～請求項２２のいずれか１項に記載の方法。

【請求項２４】
光触媒活性被覆物品であって、
ナトリウムイオンをその中に有する空気側主表面と、その反対側の拡散された錫をその中有する錫側主表面と定義される主表面とを有するガラス基体；及び
空気側主表面の上の被覆であって、第一表面と、ガラス基体の空気側主表面側の第二表面と定義される反対側の表面とを有する光触媒活性二酸化チタン層を含み、その層の第二表面はガラス基体の空気側主表面に直接、接しており、ガラス基体の空気側主表面からその中に拡散してきたナトリウムイオンを有する場合もある前記被覆；
を含み、
光触媒活性二酸化チタン層は、二酸化チタンのアナターゼ相と無定形相の組合わせを含み、この層は２００－２１００Åの範囲の厚さと、少なくとも$2\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$の光触媒活性自浄反応速度と、１３．１３－２３．０８の範囲にある表面粗さ（ＲＭＳ）を有する、前記被覆物品。
【請求項２５】
光触媒活性二酸化チタン層は、錫浴中での化学蒸着により堆積されたものである、請求項２４に記載の被覆物品。
【請求項２６】
光触媒活性化二酸化チタン層が、少なくとも$7.99\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる、請求項２４または２５に記載の被覆物品。
【請求項２７】
光触媒活性化二酸化チタン層の自浄性は、紫外線への露出によるものである、請求項２４～２６のいずれか１項に記載の被覆物品。
【請求項２８】
二酸化チタン層の相が、ルチル及びブルッカイトの二酸化チタンの結晶相を含む、請求項２４～２７のいずれか１項に記載の被覆物品。
【請求項２９】
光触媒活性二酸化チタン層が２００～１０００Åの範囲の厚さを有する、請求項２４～２８のいずれか１項に記載の被覆物品。
【請求項３０】
光触媒活性二酸化チタン層が２００～５００Åの範囲の厚さを有する、請求項２９に記載の被覆物品。
【請求項３１】
二酸化チタン層が、５３８℃から８００℃未満までの範囲の温度でフロート法リボン上に形成される、請求項２４～３０のいずれか１項に記載の被覆物品。
【請求項３２】
光触媒活性自浄反応速度が少なくとも$9.95\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$である、請求項２６－３１のいずれか１項に記載の被覆物品。
【請求項３３】
光触媒作用によって活性化可能な自浄性の製造物品であって、
第一主表面と、第二主表面として定義される反対側の主表面を有し、第一主表面は溶融ガラスを冷却しながらガラスリボンの形状に溶融錫浴を横切って引きながら形成するときにその中に拡散した錫を有しているガラス基体；及び
第二主表面上に直接、接して存在する少なくとも４００～８００℃の範囲の温度で化学蒸着によって堆積された、少なくとも$2\times10^{-3}cm^{-1}分^{-1}$の光触媒活性化自浄反応速度を有することができる、１３．１３－２３．０８の範囲にある表面粗さ（ＲＭＳ）を有する光触媒作用によって活性化可能な自浄性金属酸化物被覆；
を含む、前記製造物品。
【請求項３４】
基体の第１の主表面の錫が酸化錫である、請求項３３に記載の製造物品。
【請求項３５】

光触媒作用によって活性化された自浄性物品であって、
第１主表面と第２主表面と定義される反対側の主表面を有し、第１主表面は、溶融錫浴上でガラスリボンを形成するときにその中に拡散した酸化錫を含む薄い層を有しているガラス基体であって、前記主表面の少なくとも１つはその上に堆積された直接、接して存在する光触媒作用により活性化された自浄性金属酸化物被覆を含み、
前記金属酸化物被覆は、２００～２１００Åの範囲の厚さ、１３．１３－２３．０８の範囲にある表面粗さ（ＲＭＳ）を有し、少なくとも2×10^{-3}ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$の光触媒活性自浄反応速度を有する自浄性物品。
【請求項３６】
光触媒作用によって活性された自浄性被覆が、酸化チタン、酸化鉄、酸化銀、酸化銅、酸化タングステン、酸化アルミニウム、酸化珪素、錫酸亜鉛、酸化モリブデン、酸化亜鉛及びそれらの混合物から選択される金属酸化物を含む、請求項３５に記載の光触媒活性化自浄性物品。
【請求項３７】
光触媒作用によって活性化された自浄性被覆がアナターゼ型二酸化チタン、ルチル型二酸化チタン及びブルッカイト型二酸化チタン及びこれらの混合物から選択される二酸酸化チタンを含む、請求項３５または３６に記載の光触媒活性化自浄性物品。
【請求項３８】
光触媒作用によって活性化された自浄性被覆が少なくとも５００Åの厚みを有する、請求項３５～３７のいずれか１項に記載の光触媒活性化自浄性物品。
【請求項３９】
前記光触媒反応速度が、前記光触媒活性化自浄性被覆上に堆積した１００～２００Å厚の範囲のステアリン酸試験膜を除去する速度として決定され、然も、前記光触媒反応速度は、前記光触媒活性化自浄性被覆の上方に配置した紫外線源によって与えられた３００～４００ｎｍの範囲の周波数をもち光触媒活性化自浄性被覆の表面で測定して２０Ｗ／ｍ^{2}の強度を有する紫外線に前記光触媒活性化自浄性被覆を露出した累積時間に対し、ステアリン酸試験膜の炭素－水素伸縮振動吸収帯の積分強度について複数のフーリエ変換赤外線分光光度計測定値をプロットすることにより得られた曲線の勾配として定量的に決定される、請求項３５～３８のいずれか１項に記載の光触媒活性化自浄性物品。
【請求項４０】
光触媒作用によって活性化された自浄性物品であって、
第１主表面と第２主表面を有する基体と
前記主表面の少なくとも１つの上に堆積された基体の表面に直接、接して存在する光触媒作用によって活性化された金属酸化物被覆を含み、
前記金属酸化物被覆は、２００～２１００Åの範囲の厚さを有し、少なくとも2×10^{-3}ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$の光触媒活性自浄反応速度と１３．１３－２３．０８の範囲にある表面粗さ（ＲＭＳ）を有する自浄性物品。
【請求項４１】
光触媒作用によって活性化された金属酸化物被覆が、基体上に堆積した被覆の多層積層体の一つの層である請求項４０に記載の自浄性物品。
【請求項４２】
基体が、ガラス、プラスチック、金属、エナメル、及びそれらの混合物からなる群から選択される、請求項４０または４１に記載の自浄性物品。
【請求項４３】
光触媒作用によって活性化された金属酸化物被覆が、ガラス基体の第１主表面に堆積され、ガラス基体が、ガラスシート及び連続フロートガラスリボンからなる群から選択される請求項４２に記載の自浄性物品。
【発明の詳細な説明】
関連出願の相互参照
本願は、１９９７年3月１４日に出願された暫定的米国特許出願通し番号(Serial No.)６

０／０４０，５６６の権利を主張するものである。１９９７年3月１４日に出願された暫定的米国特許出願通し番号６０／０４０，５６５及びそれと同日出願の、「光触媒作用によって活性化された自浄式機器」と題する、グリンバーグ(Greenberg) 等の正規の米国特許出願通し番号０８／８９９，２６５は、本願に関係があり、言及することによって本明細書に取り入れる。

発明の背景

発明の分野

本発明は、光触媒活性化自浄性(photocatalytically-activated self-cleaning, 光触媒作用によって活性化された自己清浄性)被覆を基体（例えば、ガラスシート又は連続的フロート法ガラスリボン）の上に付着させる方法、ナトリウムイオン含有基体上に付着させた光触媒活性化自浄性被覆のナトリウムイオン被毒を防ぐ方法、及びそれらの方法に従って製造された物品に関する。

関連技術の記述

多くの基体（例えば、ガラス基体）について、その基体の表面が「清浄」に留まっている、即ち、表面汚染物、例えば、一般的に有機及び無機表面汚染物を持たないことが望ましい。従来、このことは、そのような表面を屡々清浄化しなければならないことを意味する。この清浄化操作は、手動又は機械的装置で行うのが典型的である。どちらの方法でも極めて労力を要し、時間及び（又は）コストがかかるものである。そのような手動又は機械的清浄化の必要性を無くすか、又は減少する、自浄性であるか、少なくとも清浄化し易い表面を有する基材に対する必要性が存在する。

二酸化チタン（TiO_2）被覆は、基体上に光触媒活性化自浄性（以下「ＰＡＳＣ」と呼ぶ）を与えることが知られている。ガラス基体上にＰＡＳＣ二酸化チタン被覆を形成することに関する刊行物には、米国特許第５，５９５，８１３号及びパズ(Paz) 等の「ガラス上の光酸化性自浄式透明二酸化チタン膜」(Photooxidative Self-cleaning Transparent Titanium Dioxide Films on Glass)、J. Mater, Res., Vol. 10, No. 11, pp. 2842-48, Nov.（1995）が含まれる。更に、一般に有機化合物の光触媒酸化に関する特許及び論文の図書目録は、Ｄ．ブレイク(Bleke)による「水及び空気から有害化合物を光触媒除去することに関する研究の図書目録」(Bibliography of Work On The Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air)（１９９４年5月、National Renewable Energy Laborafory）、及び１９９５年１０月最新版及び１９９６年１０月最新版に報告されている。

基体にＰＡＳＣ被覆（例えば、二酸化チタンＰＡＳＣ被覆）を適用する現在入手できる方法は、ゾルゲル法である。ゾルゲル法では、結晶化してないアルコール溶媒含有コロイド懸濁物（ゾル）を、室温又はその近辺で基体上に噴霧、回転、又は浸漬被覆する。次にその基体を約１００℃～８００℃（２１２°Ｆ～１４７２°Ｆ）の範囲内の温度へ加熱し、ＰＡＳＣ被覆を基体に結合し且つ（又は）ＰＡＳＣ被覆を結晶化し、基体上に結晶化ＰＡＳＣ被覆（ゲル）を形成する。

ゾルゲル法によるＰＡＳＣ被覆適用の一つの制約は、ゾルゲル被覆法は経済的でないか、又は或る適用条件又は基体には実質的に適合しないことである。例えば、フロート法リボン上に、その製造中にＰＡＳＣ被覆を与えたい時、そのリボンは余りにも熱過ぎて、一つにはゾル溶液に用いた溶媒によりそのゾルを許容できないことである。ゾルゲル法で用いる多くの溶媒について、高温フロート法リボンをほぼ室温へ冷却して、然る後、ゾルを適用し、そのフロート法リボンをゾルが結晶化してＰＡＳＣ被覆になるのに充分な温度へ再加熱することが必要である。そのような冷却及び再加熱操作は、装置に対する実質的な投資、エネルギー及び取扱いコストを必要とし、製造効率を著しく低下する。

ＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度は、もし基体中にナトリウムイオンが存在し、その基体からＰＡＳＣ被覆へ移動すると、著しく低下するか、又は無くなることがある。この過程は、ナトリウム被毒又はナトリウムイオン被毒として知られている。ナトリウムイオンを含有する多くの基体について、ナトリウムイオンの被覆への移動速度は、基体の温度が上昇するにつれて増大する。従って、ゾルゲル被覆法の別の制約は、基体の再加熱がナトリウ

ムイオンの移動機会を増大し、それが今度はＰＡＳＣ被覆のナトリウムイオン被毒を増大することである。
ゾルゲル法によりＰＡＳＣ被覆を形成する別の制約は、被覆の厚さ、例えば、数μ（10^{-6}ｍ）の厚さにある。そのような厚いＰＡＳＣ被覆は、ＰＡＳＣ被覆した物品の光学的及び（又は）美的性質に悪影響を与えることがある。
上で述べたことから分かるように、ＰＡＳＣ被覆を付着させた製造物品及び当分野で既知の欠点を持たないＰＡＳＣ被覆付着法に対する必要性が存在する。

発明の概要

本発明は、少なくとも一つの表面を有する基体及びその基体の表面上に、化学蒸着（以下「ＣＶＤ」と呼ぶ）、噴霧熱分解、及びマグネトロンスパッタリング真空蒸着（以下「ＭＳＶＤ」と呼ぶ）からなる群から選択された方法により堆積させたＰＡＳＣ被覆、例えば、二酸化チタン被覆を有するＰＡＳＣ製品に関する。本発明は、そのような製品の製法にも関する。
本発明は、少なくとも一つの表面を有する基体、その基体の表面上に堆積させたナトリウムイオン拡散障壁（以下「ＳＩＤＢ」と呼ぶ）層、例えば、酸化錫、二酸化チタン、酸化アルミニウムの層及びそれらの混合物、前記ＳＩＤＢ層の上に堆積したＰＡＳＣ被覆、例えば、二酸化チタン被覆を有するＰＡＳＣ製品にも関する。ＰＡＳＣ被覆及びＳＩＤＢ層は、夫々ＣＶＤ、噴霧熱分解、及びＭＳＶＤからなる群から選択された方法により夫々堆積する。本発明は、そのような製品の製法にも関する。

図面の説明

図１は、分散されたＰＡＳＣ被覆を上に有する基体の一部分の立面図である。
図２は、基体とＰＡＳＣ被覆との間に介在するＳＩＤＢ層を例示する、図１と同様な図面である。
図３は、ＣＶＤ被覆機の選択された部品の模式図である。
図４は、噴霧熱分解被覆機の選択された部品の模式図である。

好ましい態様の説明

図１に関し、そこには本発明の特徴を有する物品２０が示されている。物品２０には、ＰＡＳＣ被覆２４が上に堆積した基体２２を有する。基体２２は、本発明を限定するものではなく、それにはガラス基体、例えば、ガラスシート又は連続的フロート法ガラスリボン、プラスチック基体、金属基体、及びエナメル塗布基体が含まれる。
ＰＡＳＣ被覆２４は、図１に示したように、基体２２の上に直接存在してもよく、或は別法として、ＰＡＳＣ被覆２４と基体２２との間に他の層が介在していてもよく、それらの層には図２に示し、後で一層詳細に述べるようなＳＩＤＢ層２６が含まれるが、それに限定されるものではない。更に、ＰＡＳＣ被覆２４は、基体２２上に存在する被覆の多層積層体の一番上の層でもよく、或はＰＡＳＣ被覆２４は、一番上の層以外の層の一つとして、そのような多層積層体中に埋め込まれていてもよいことは、当業者によって認められるであろう。但し、ＰＡＳＣ被覆２４を光触媒的に活性化するのに充分な化学線がＰＡＳＣ被覆２４上に堆積したどの被覆でも通過し、活性ラジカルが、ＰＡＳＣ被覆２４の上に堆積した被覆を通過し、多層積層体の一番上の層の上に存在する有機汚染物と反応することができるものとする。
ＰＡＳＣ被覆２４は、光触媒作用によって活性化されて自浄性になり、ＣＶＤ法、噴霧熱分解法、又はＭＳＶＤ法により堆積することができるいかなる被覆でもよい。例えば、ＰＡＳＣ被覆２４には、酸化チタン、酸化鉄、酸化銀、酸化銅、酸化タングステン、酸化アルミニウム、酸化珪素、錫酸亜鉛、酸化モリブデン、酸化物亜鉛、亜鉛／錫酸化物、チタン酸ストロンチウム、及びそれらの混合物が含まれるが、それらに本発明は限定されない。金属酸化物には金属の酸化物、超酸化物又は亜酸化物も含まれる。
好ましいＰＡＳＣ被覆２４は二酸化チタンである。二酸化チタンは無定形及び３つの結晶形態、即ち、アナターゼ、ルチル及びブルッカイトの結晶形態で存在する。アナターゼ相二酸化チタンが好ましい。なぜなら、それは強いＰＡＳＣ活性度を示し、然も、化学的侵食に対し優れた抵抗性及び優れた物理的耐久性を有するからである。更に、アナターゼ相

二酸化チタンは、スペクトルの可視領域で大きな透過性を有し、それは優れた光学的性質を有するアナターゼ二酸化チタンの薄い被覆を与える。ルチル相二酸化チタンもＰＡＳＣ活性を示す。アナターゼ及び（又は）ルチル相と、ブルッカイト及び（又は）無定形相との組合せも、その組合せがＰＡＳＣ活性を示す限り、本発明で許容することができる。
ＰＡＳＣ被覆２４は、許容可能な水準のＰＡＳＣ活性度を与えるように、充分厚くなければならない。ＰＡＳＣ被覆２４を「許容可能」又は「許容不可能」にする絶対的な値はない。なぜなら、ＰＡＳＣ被覆が許容可能な水準のＰＡＳＣ活性度をもつか否かは、ＰＡＳＣ被覆物品を用いる目的及び条件、及びその目的に関連して選択された性能基準により大きく決定されるからである。一般にＰＡＳＣ被覆が厚い程、大きなＰＡＳＣ活性度を与える。しかし、他の考察では、一層薄い被覆を与える方に重点が置かれることがある。例えば、美的又は光学的理由から、物品が大きな透明性を持たなければならない場合には、一層薄い被覆が好ましい。物品の表面上の表面汚染物は、薄いＰＡＳＣ被覆を用いて容易に除去される。被覆は実質的な照射に露出され且つ（又は）ＰＡＳＣ被覆２４は、以下で一層詳細に説明するナトリウムイオン被毒を受けることがある。極めて多種類の用途に対し、ＰＡＳＣ被覆は、好ましくは少なくとも約２００Å、好ましくは少なくとも約４００Å、一層好ましくは少なくとも約５００Åの厚さである。基体２２がフロート法ガラス片であり、ＰＡＳＣ被覆２４が、そのフロート法ガラス片の上にＣＶＤ法により直接形成したアナターゼ二酸化チタンＰＡＳＣ被覆である場合、少なくとも約５００Åの厚さで、広い範囲の用途に対し許容できるＰＡＳＣ被覆表面で約２０Ｗ／m^2の強度を有する、オハイオ州クリーブランドのＱ－パネル社から商標名ＵＶＡ－３４０として販売されているような光源からの紫外線にＰＡＳＣ被覆を露出した場合、ステアリン酸試験膜の除去に対し、約2×10^{-3}～約5×10^{-3}／cm^{-1}分$^{-1}$の範囲のＰＡＳＣ反応速度を与えることが判明している。
本発明に従い、薄い、例えば、１μ（10^{-6}m）より薄く、一層好ましくは０．５μより薄いＰＡＳＣ被覆を、噴霧熱分解、ＣＶＤ又はＭＳＶＤ法により基体２２の上に形成する。噴霧熱分解法では、金属含有前駆物質を水性懸濁物又は水性溶液として運び、ＣＶＤ法ではキャリヤガス、例えば窒素ガスで運び、基体２２の表面の方へ送る。その間、基体２２を、前記金属含有前駆物質を分解させて基体２２の上にＰＡＳＣ被覆２４を形成するのに充分な高さの温度に保つ。ＭＳＶＤ法では、金属含有カソードターゲットを、不活性又は酸素含有雰囲気中で減圧中でスパッタリングし、基体２２の上にスパッタリング被覆を蒸着する。被覆中又は被覆後の基体２２を加熱して、スパッタリング被覆を結晶化させ、ＰＡＳＣ被覆２４を形成する。
それらの方法の各々は利点及び制約を有し、例えば、ＣＶＤ法及び熱分解法は、噴霧熱分解法よりも好ましい。なぜなら、噴霧熱分解法の水溶液は、ＰＡＳＣ被覆２４中にOH^-イオンを存在させる結果になり、それが今度はＰＡＳＣ被覆２４の適切な結晶形成を妨げ、それによって被覆のＰＡＳＣ活性度を低下するからである。ＣＶＤ法及び熱分解法は、ＭＳＶＤ法よりも好ましい。なぜなら、それは、上昇させた温度で用いられる連続的基体、例えばフロート法ガラスリボンを被覆する場合に適合するからである。ＰＡＳＣ被覆２４を堆積させるＣＶＤ、噴霧熱分解及びＭＳＶＤ法は、下で一層詳細に論ずる。噴霧熱分解及びＣＶＤ法は、基体の上に薄い（例えば、数百Åの厚さの）金属酸化物被覆（二酸化チタン被覆を含む）を堆積させるのに用いることができることは認められるであろう。そのような被覆は、米国特許第４，３４４，９８６号、第４，３９３，０９５号、第４，４００，４１２号、第４，７１９，１２６号、第４，８５３，２５７号及び第４，９７１，８４３号（これら特許は言及することによって本明細書に取り入れる）に記載されている。
ＣＶＤ法により二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を形成するため、本発明の実施で用いることができる金属含有前駆物質には、四塩化チタン（$TiCl_4$）、チタンテトライソプロポキシド〔$Ti(OC_3H_7)_4$〕（以下「ＴＴＩＰ」と呼ぶ）、及びチタンテトラエトキシド〔$Ti(OC_2H_5)_4$〕（以下「ＴＴＥｔ」と呼ぶ）が含まれるが、それらに限定されるものではない。ＣＶＤ法で用いられるキャリヤーガスには、空気、窒素、酸素、アンモニア、及

びそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されるものではない。好ましいキャリアガスは窒素であり、好ましい金属含有前駆物質はＴＴＩＰである。キャリヤガス中の金属含有前駆物質の濃度は、一般に前記列挙した３種の金属含有前駆物質について、０．１体積％～０．４体積％の範囲にあるが、これらの濃度は他の金属含有前駆物質の場合には変更できることは当業者によって認められるであろう。

ＰＡＳＣ被覆を噴霧熱分解法により形成するため、本発明の実施で用いることができる金属含有前駆物質には、水溶性の有機金属反応物、特に金属アセチルアセトネート化合物が含まれ、それは、ジェットミルで粉砕されるか、又は湿潤粉砕され、約１０μ（10^{-6}ｍ）より小さい粒径にし、化学的湿潤剤を使用して、水性媒体中に懸濁する。二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を形成するために適切な金属アセチルアセトネートは、チタニルアセチルアセトネート〔$TiO(C_5H_7O_2)_2$〕である。水性懸濁物中の金属アセチルアセトネートの相対的濃度は、好ましくは水性懸濁物の約５～４０重量％の範囲にある。湿潤剤は、発泡性の低いどのような表面活性剤でもよく、陰イオン性、非イオン性、又陽イオン性組成物が含まれるが、非イオン性が好ましい。湿潤剤は、約０．２４重量％で添加されるのが典型的であるが、約０．０１％～１％以上の範囲にすることができる。水性媒体は蒸留水又は脱イオン水が好ましい。金属含有膜を熱分解堆積させるための水性懸濁物は、米国特許第４，７１９，１２７号明細書、特に第２欄第１６行～第４欄第４８行（これは言及することによって本明細書に取り入れる）に記載されている。

ＣＶＤ及び噴霧熱分解法の両方について、基体２２の温度は、その上にＰＡＳＣ被覆２４を形成中、金属含有前駆物質を分解してＰＡＳＣ活性を有する被覆（例えば、金属酸化物ＰＡＳＣ被覆のための結晶相）を形成する範囲にしなければならない。この温度範囲の下限は、選択した金属含有前駆物質の分解温度によって大きく影響を受けることは認められるであろう。上に列挙したチタン含有前駆物質については、前駆物質の充分な分解を与える基体２２の最低温度が、約４００℃（７５２°Ｆ）、約５００℃（９３２°Ｆ）の温度範囲内にある。この温度範囲の上限は、被覆される基体によって影響を受ける。例えば、基体２２がフロート法ガラスリボンで、ＰＡＳＣ被覆２４をそのフロート法リボンに、その製造中に適用する場合、フロート法ガラスは１０００℃（１８３２°Ｆ）を越える温度に達していることがある。フロート法ガラスリボンは、通常８００℃（１４７２°Ｆ）より高い温度で薄くしたり大きさを定めたり（例えば、延伸又は圧縮）する。もしフロート法ガラスを薄くする前又は薄くしている間にＰＡＳＣ被覆２４を適用するならば、ＰＡＳＣ被覆２４は、そのフロート法ガラスリボンを夫々延伸又は圧縮した時、亀裂又はしわが入る。従って、本発明を実施する場合、ソーダ石灰シリカガラスの場合、フロート法リボンが、例えば約８００℃（１４７２°Ｆ）より低くなって形状が安定し、フロート法リボンが、例えば約４００℃（７５２°Ｆ）より高い金属含有前駆物質を分解する温度にある時に、ＰＡＳＣ被覆を適用するのが好ましい。

ＣＶＤ又は噴霧熱分解法によりＰＡＳＣ被覆２４を形成することは、フロート法ガラスリボンの製造中に実施するのに特によく適している。一般に、フロート法ガラスリボンは、ガラスバッチ材料を炉の中で溶融し、清澄化溶融ガラスを溶融錫浴上に送ることにより製造する。浴上の溶融ガラスを連続ガラスリボンとして錫浴を横切って引張り、その大きさを定め、制御冷却し、形状が安定したフロート法ガラスリボンを形成する。フロート法リボンを錫浴から取り出し、コンベアロールにより炉に通して移動させ、そのフロート法ガラスリボンをアニーリングする。アニーリングされたフロート法リボンを、次にコンベアロールで切断位置を通って移動させ、そこでリボンを希望の長さ及び幅のガラスシートに切断する。米国特許第４，４６６，５６２号及び第４，６７１，１５５号明細書（これらは言及によって本明細書に取り入れる）は、ガラスフロート法について論述している。

錫浴上のフロート法リボンの温度は、一般に浴の送出端部での約１０９３．３℃（２０００°Ｆ）から、浴の出口端部での約５３８℃（１０００°Ｆ）の範囲にある。錫浴とアニーリング炉との間のフローと法リボンの温度は、一般に約４８０℃（８９６°Ｆ）～約５８０℃（１０７６°Ｆ）の範囲にある。アニーリング炉中のフロート法リボンの温度は、一般に約２０４℃（４００°Ｆ）～約５５７℃（１０３５°Ｆ）ピークの範囲にある。

言及することによって本明細書に取り入れられる、米国特許第４，８５３，２５７号、第４，９７１，８４３号、第５，５３６，７１８号、第５，４６４，６５７号及び第５，５９９，３８７号明細書には、フロート法リボンを、その製造中に被覆するため、本発明の実施で用いることができるＣＶＤ被覆装置及び方法が記載されている。ＣＶＤ法は、動いているフロート法リボンを被覆することができ、然も、フロート法リボンの製造に伴われる激しい環境に耐えることができるので、フロート法リボンにＰＡＳＣ被覆２４を与えるのに、ＣＶＤ法は非常に適している。フロート法リボン製造工程の幾つかの点で、ＣＶＤ被覆装置を用いてもよい。例えば、ＣＶＤ被覆装置は、フロート法リボンが錫浴を通って移動している時、又はそれが錫浴を出た後、又はそれがアニーリング炉に入る前、又はそれがアニーリング炉を通って移動している時、又はそれがアニーリング炉を出た後に、用いることができる。

キャリヤガス中の金属含有量前駆物質の濃度、キャリヤガスの流量、フロート法リボンの速度（線速度）、フロート法リボンの表面積に対するＣＶＤ被覆装置の表面積、ＣＶＤ被覆装置の排気通気口を通る廃棄キャリヤガスの流量及び表面積、特に、「排気適合比(exhaust matching ratio)」として知られている、排気通気口を通る排気速度対ＣＶＤ被覆装置を通るキャリヤガス導入速度の比、及びフロート法リボンの温度は、ＣＶＤ法によりフロート法リボン上に形成されるＰＡＳＣ被覆２４の最終的厚さ及び形態に影響を与えるパラメータの中に入ることは、当業者によって認められるであろう。

言及することによって本明細書に取り入れられる、米国特許第４，７１９，１２６号、第４，７１９，１２７号、第４，１１１，１５０号及び第３，６６０，０６１号明細書には、フロート法リボン製法と共に用いることができる噴霧熱分解装置及び方法が記載されている。ＣＶＤ法と同様に、噴霧熱分解法は、動いているフロート法ガラスリボンを被覆するのに充分適しているが、噴霧熱分解はＣＶＤ装置よりも複雑な装置を有し、通常、錫浴の出口端とアニーリング炉の入口端との間で用いられる。

噴霧熱分解される水性懸濁物の成分及び濃度、フロート法リボンの線速度、噴霧熱分解銃の数、噴霧圧力又は体積、噴霧模様、堆積時のフロート法リボンの温度は、噴霧熱分解によりフロート法リボン上に形成されるＰＡＳＣ被覆２４の最終的厚さ及び形態に影響を与えるパラメータの中に入ることは、当業者によって認められる通りである。

当業者に知られているように、溶融錫上のフロート法ガラスリボンの面（通常「錫側」と呼ばれている）は、表面中に錫が拡散しており、それは、溶融錫と接触していない反対側の表面（一般に「空気側」と呼ばれている）とは異なった錫吸収模様をその錫側に与える。この特性は、セイガー(Seiger)Ｊ．による「フロート法ガラス表面の化学的特性」(Chemical Characteristics of Float Glass Surfaces)、Journal of Non-crystalline Solids, Vol. 19, pp. 213-220 (1975)；コラムビン(Columbin)Ｌ．等の、「フロート法ガラスの底面中の錫の浸透：合成」(Penetration of Tin in The Bottom Surface of Float Glass: A Synthesis)、Journal of Non-crystalline Solids, Vol. 38 & 39, pp. 551-556 (1980)；及びウイリアムズ(Williams)Ｋ．Ｆ．Ｅ．等の「メスバウァー分光分析によるフロート法ガラスの錫酸化状態、Sn^{2+}及びSn^{4+}の深度プロファイル及び酸素拡散性」(Tin Oxidation State, Depth Profiles of Sn^{2+} and Sn^{4+} and Oxygen Diffusivity in Float Glass by Mössbauer Spectroscopy)、Journal of Non-crystalline Solids, Vol. 211, pp. 164-172 (1997)（これらの記載は言及することによって本明細書に取り入れる）に論じられている。ＰＡＳＣ被覆２４は、フロート法リボンの空気側上に、そのリボンを錫浴上に支持しながら（ＣＶＤ法により）形成してもよく、或は、ＣＶＤ法又は噴霧熱分解法により、フロート法リボンの空気側上に、それが錫浴を出た後に形成してもよく、或は、ＣＶＤ法によりフロート法リボンの錫側上に、それが錫浴を出た後に形成してもよいことは、当業者によって認められるであろう。ＰＡＳＣ被覆２４を、フロート法リボンの錫側上に形成する場合、ガラス表面中に存在する錫及び（又は）錫酸化物は、その上に堆積したＰＡＳＣ被覆２４のためのＳＩＤＢ層２６としての働きをすると予想される。

言及することによって本明細書に取り入れられる、米国特許第４，３７９，０４０号、第４，８６１，６６９号、第４，９００，６３３号、第４，９２０，００６号、第４，９３８，８５７号、第５，３２８，７６８号及び第５，４９２，７５０号明細書（言及することによって本明細書に取り入れる）には、ガラス基体を含めた基体上に、金属酸化物膜をスパッタリング被覆するＭＳＶＤ装置及び方法が記載されている。ＭＳＶＤ法は、フロート法ガラスリボン上に、その製造中にＰＡＳＣ被覆を与えることに必ずしも適合するとは限らない。なぜなら、就中、ＭＳＶＤ法はスパッタリング操作中、減圧を必要とし、それは、連続的に移動するフロート法リボン上に形成するのが難しいからである。しかし、ＭＳＶＤ法は、基体２２、例えば、ガラスシート上にＰＡＳＣ被覆２４を蒸着するのに許容することができる。基体２２を４００℃（７５２°Ｆ）～約５００℃（９３２°Ｆ）の範囲の温度に加熱して、基体上のＭＳＶＤスパッタリング被覆を蒸着工程中に結晶化し、それによって後の加熱操作を省略することができることは、当業者によって認められるであろう。スパッタリング中、基体を加熱することは好ましい方法ではない。なぜなら、スパッタリング中に付加的加熱操作を行うことは、生産性を低下するからである。別法として、スパッタリング被覆は、ＭＳＶＤ被覆装置内で直接結晶化することができ、高エネルギープラズマを用いて後熱処理する必要はないが、この場合もＭＳＶＤ被覆機による生産性が低下少する傾向があるので、これも好ましい方法ではない。

ＭＳＶＤ法を用いてＰＡＳＣ被覆を与える好ましい方法は、基体上に被覆をスパッタリングし、ＭＳＶＤ被覆機からその被覆した基体を取り出し、然る後、その被覆基体を熱処理してスパッタリング被覆を結晶化してＰＡＳＣ被覆２４にする。例えば、ＭＳＶＤ法を用いて、約５～５０％、好ましくは約２０％の酸素を含むアルゴン／酸素雰囲気中で０．６７～１．３３パスカル（約５～１０ミリトール）の圧力でチタン金属ターゲットをスパッタリングすることにより、基体２２上に希望の厚さの二酸化チタン被覆をスパッタリング蒸着する。蒸着したままの被覆は結晶化していない。被覆した基体を被覆機から取り出し、約４００℃（７５２°Ｆ）～約６００℃（１１１２°Ｆ）の範囲の温度に、ＰＡＳＣ結晶形の二酸化チタンの形成を促進し、ＰＡＳＣ活性にするのに充分な時間加熱する。一般に約４００℃（７５２°Ｆ）～約６００℃（１１１２°Ｆ）の範囲の温度で少なくとも１時間であるのが好ましい。基体２２がフロート法ガラスリボンから切り取ったガラスシートである場合、ＰＡＳＣ被覆２４は、空気側及び（又は）錫側にスパッタリング蒸着することができる。

ＣＶＤ、噴霧熱分解、又はＭＳＶＤ法により堆積したＰＡＳＣ被覆２４を有する基体２２は、後で１回以上のＰＡＳＣ被覆後アニーリング操作にかけてＰＡＳＣ被覆２４の自浄活性度を増大する。そのようなＰＡＳＣ被覆後のアニーリングは、希望のＰＡＳＣ結晶相の形成を促進することにより、ＰＡＳＣ被覆２４の自浄活性度を増大することができると考えられる。アニーリングの時間及び温度は、基体２２の構成、ＰＡＳＣ被覆２４の構成、ＰＡＳＣ被覆２４の厚さ、及びＰＡＳＣ被覆２４が直接基体２２の上に形成されているか、又は基体上の多層積層体の一つの層であるか否かを含めた幾つかの因子により影響を受けることは認められるであろう。基体２２がフロート法ガラス片で、ＰＡＳＣ被覆が噴霧熱分解法により形成された４００Å又は６２５Å厚さのアナターゼ二酸化チタンである場合、被覆を５００℃（９３２°Ｆ）で１３分までアニーリングすることにより、ＰＡＳＣ活性度が増大することが決定されている。

上述した通り、ＰＡＳＣ被覆をＣＶＤ法により与えても、或は噴霧熱分解法又はＭＳＶＤ法により与えても、基体２２がナトリウムイオンを含み、それが基体２２から基体２２上に堆積したＰＡＳＣ被覆中へ移動できる場合、ナトリウムイオンはチタンを消費しながら不活性化合物を形成することにより、例えば、チタン酸ナトリウムを形成することにより、又は光励起された電荷の再結合を起こさせることにより、ＰＡＳＣ被覆の光触媒活性を阻害又は消滅させることがある。

ＰＡＳＣ被覆は、１）与えられるナトリウムイオン被毒をＰＡＳＣ被覆の一部分に限定された部分的なものとし、且つ（又は）２）ＳＩＤＢ層２６を与えることにより、光触媒活性度の低下を起こすことなく、ナトリウムイオン含有基体２２の上にＰＡＳＣ被覆を形成

することができることが見出されている。各方法を、下に詳細に説明する。
ＰＡＳＣ被覆の厚さが最小閾値を越える場合、基体が、ナトリウムイオンの基体からＰＡＳＣ被覆への移動を起こさせるのに充分な温度にある間に、ナトリウムイオン含有基体の表面上にＰＡＳＣ被覆を堆積しても、ＰＡＳＣ活性度がナトリウムイオンの移動により消滅することは無いことが判明している。この結果の機構は完全には理解されていないが、ＰＡＳＣ被覆の厚さがこの最小厚さを越えている場合、ナトリウムイオンの移動を可能にする温度を基体の温度が越えている時間中にナトリウムイオンが移動することができるのは、ＰＡＳＣ被覆の全厚さの一部分に過ぎないためであると考えられている。この後で基体の温度が、ナトリウムイオンの移動を起こす温度よりも低く低下すると、ナトリウムイオンの移動は停止、即ち、その場所で「凍結」され、基体表面とは反対側のＰＡＳＣ被覆に、ナトリウムイオン被毒を受けていない厚みを残し、ＰＡＳＣ活性度を維持することができる結果になる。このＰＡＳＣ被覆の最小厚さは、ナトリウムイオンの移動が起きる温度より高く基体が維持されている時間、ＰＡＳＣ製造物品を用いるその用途、及び希望又は必要となるＰＡＳＣ活性度のような（それらに限定されない）予想される因子によって変化することは、当業者によって認められるであろう。１枚のソーダ石灰シリカ平板ガラスの上にＣＶＤ蒸着した二酸化チタンＰＡＳＣ被覆の場合、ナトリウムイオンで被毒していない充分なＰＡＳＣ被覆２４部分を与え、そのＰＡＳＣ活性度を維持するためには、ＰＡＳＣ被覆の厚さは、約２５０Åの最小値、好ましくは約４００Åの最小値、一層好ましくは約５００Åの最小値を持つべきである。
次に図２に関し、ＰＡＳＣ被覆のナトリウムイオン被毒を防ぐ別の方法では、ＰＡＳＣ被覆２４と基体２２との間にＳＩＤＢ層２６を与える。ＳＩＤＢ層２６は、ＰＡＳＣ被覆２４と基体２２との間の唯一の層でもよく、或はそれは多層積層体の一つの層でもよい。多層積層体を用いる場合、ＳＩＤＢ層２６がＰＡＳＣ被覆２４と基体２２との間に配置され、基体２２からＰＡＳＣ被覆２４へのナトリウムイオンの移動を防ぐ限り、ＳＩＤＢ層２６が基体２２と接触している必要はない。
ＳＩＤＢ層２６は、酸化コバルト、酸化クロム、酸化鉄、酸化錫、酸化珪素、酸化チタン、酸化ジルコニウム、フッ素ドープ酸化錫、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、及びそれらの混合物（それらに限定されない）を含めた無定形又は結晶質の金属酸化物から形成することができる。混合物には、マグネシウム／アルミニウム酸化物及び亜鉛／錫酸化物が含まれるが、それらに限定されるものではない。金属酸化物には、金属の酸化物、超酸化物、又は亜酸化物が含まれることは、当業者によって認められる通りである。ＰＡＳＣ被覆のナトリウムイオン被毒を防ぐのに必要なＳＩＤＢ層の厚さは、ナトリウムイオンの移動が起きる温度以上に基体が維持される時間、ナトリウムイオンが基体から移動する速度、ナトリウムイオンがＳＩＤＢ層を通って移動する速度、ＰＡＳＣ被覆の厚さ、及び与えられた用途に必要な光触媒活性度を含めた種々の因子によって変化するが、殆どの用途にとって、ＰＡＳＣ被覆層のナトリウムイオン被毒を防ぐためには、ＳＩＤＢ層の厚さは典型的には少なくとも約１００Åの範囲にあり、好ましくは少なくとも約２５０Å、一層好ましくは少なくとも約５００Åの厚さにあるべきである。ＳＩＤＢ層は、ＣＶＤ、噴霧熱分解、又はＭＳＶＤ法により基体２２上に堆積することができる。噴霧熱分解又はＣＶＤ法を用いた場合、金属含有前駆物質を確実に分解してＳＩＤＢ層を形成するためには、基体２２は少なくとも約４００℃（７５２°Ｆ）の温度に維持するのが好ましい。ＳＩＤＢ層は、ゾルゲル法を含めた他の方法によって形成してもよく、上で述べたようなゾルゲル法は、フロート法ガラスリボンの製造とは両立しない。
酸化錫ＳＩＤＢ層は、噴霧熱分解法により、二フッ化ジブチル錫、$(C_4H_9)_2SnF_2$及び水の水性懸濁物を形成し、その水性懸濁物を噴霧熱分解により基体上に適用することにより基体上に堆積することができる。一般にその水性懸濁物は、典型的には、水１リットル当たり１００～４００ｇの二フッ化ジブチル錫を含有する。懸濁促進剤として湿潤剤を用いてもよい。水性懸濁物の製造中、二フッ化ジブチル錫粒子を粉砕し、１～１０μ（10^{-6}ｍ）の平均粒径にする。水性懸濁物は、激しく撹拌して、懸濁物中に均一な粒子分布を与えるのが好ましい。水性懸濁物は、少なくとも約４００℃（７５２°Ｆ）、好ましく

は約５００～７００℃（９３２°Ｆ～１２９２°Ｆ）の温度にある基体表面に噴霧熱分解により送り、それによって水性懸濁物を熱分解して酸化錫ＳＩＤＢ層を形成する。この方法により形成されたＳＩＤＢ層の厚さは、種々のパラメータの中で、被覆線速度、水性懸濁物中の二フッ化ジブチル錫濃度、及び噴霧速度によって制御されることは認められるであろう。

別法として、酸化錫ＳＩＤＢ層をＣＶＤ法により、水蒸気と混合した空気キャリヤガス中の三塩化モノブチル錫蒸気（以下「ＭＢＴＴＣＬ」と呼ぶ）のような金属含有前駆物質から基体上に形成することができる。ＭＢＴＴＣＬ蒸気は、基体上に適用する空気キャリヤガス中、少なくとも約０．５％の濃度で存在し、一方基体は、錫含有層の蒸着を起こすのに充分な温度、例えば、少なくとも約４００℃（９５２°Ｆ）、好ましくは約５００℃～８００℃（９３２°Ｆ～１４７２°Ｆ）の温度にし、酸化錫ＳＩＤＢ層を形成する。この方法により形成されるＳＩＤＢ層の厚さは、種々のパラメータ中、被覆線速度、空気キャリヤガス中のＭＢＴＴＣＬ蒸気の濃度及びキャリヤガスの流量によって制御されることは認められるであろう。

ＭＳＶＤ法により形成されるＳＩＤＢ層は、「アルカリ金属拡散障壁層」(Alkali Metal Diffusion Barrier Layer)と題する１９９６年２月１日出願の米国特許出願通し番号０８／５９７，５４３（言及することによって本明細書に取り入れる）に記載されており、そこには、アルカリ金属拡散層の形成が記載されている。そこに記載の拡散層は、約２０Å～約１８０Åの厚さで一般に効果的であり、障壁の密度が増大するに従って効果性は大きくなる。

本発明のＰＡＳＣ被覆は、通常電磁波スペクトルの約３００～４００ｎｍの紫外線範囲の放射線に照射することにより光触媒的に活性化して自浄性になる。紫外線源には、天然の光源、例えば太陽放射線及び人工的光源、例えば紫外線光(black light)又はＵＶＡ－３４０光源のような紫外線光源が含まれる。ＰＡＳＣ被覆が天然紫外線とどのように反応するかを決定したい場合に、試験条件下で人工紫外線源を用いる時、ＵＶＡ－３４０光源は、紫外線光源(black light source)の光子エネルギー分布よりも太陽光のその分布に一層よく一致する光子エネルギー分布を有し、ＰＡＳＣ被覆が太陽光に曝した時どのように働くかを一層精密に近似させるためにＵＶＡ－３４０光源を用いることができる。

紫外線強度は、試験される被覆の表面で、少なくとも約２０Ｗ／m^2の強度に較正する。例えば、強度は、カリフォルニア州サン・ガブリエルのウルトラバイアレット・プロダクツ社(Ultraviolet Products, Inc.)により登商標名ブラック・レイ(BLACK-RAY) として型記号Ｊ－２２１で販売されているもののような紫外線メーターで較正することができる。光源は、試験される被覆表面に対し直角に位置させるのが好ましい。

紫外線源及びＰＡＳＣ被覆は、互いに対し、紫外線がＰＡＳＣ被覆を先ず通過し、次に基体を通過するように（即ち、前面又は「被覆側」に）配置する。基体が紫外線を通過する場合、ＰＡＳＣ被覆と紫外線源は、互いに対し、紫外線が先ず基体を通り、次にＰＡＳＣ被覆を通過するように（即ち、後ろ側又は「基体側」に）配置する。更に別の態様として、一つ以上の紫外線源を、ＰＡＳＣ被覆を一方の表面又は両方の表面に有する基体の各側の上に配置してもよい。

好ましい紫外線源又は紫外線強度又は紫外線源／ＰＡＳＣ被覆／基体の相対的位置を特異的に規定することは困難であることは認められるであろう。なぜなら、多くの因子がそのような考察に影響を与えるからである。それら因子には、就中、ＰＡＳＣ被覆を用いる目的、例えば、屋内か又は屋外の使用；選択された紫外線源、例えば、天然又は人工；紫外線源が天然である場合の季節又は地理的影響；紫外線照射の希望又は予想される時間；紫外線のＰＡＳＣ被覆表面への入射角；予想される又は希望されるＰＡＳＣ活性度；基体及び（又は）基体の上又はＰＡＳＣ被覆の上に存在する他の被覆又は層によって紫外線が反射又は吸収される程度；除去するように求められる汚染物；ＰＡＳＣ被覆の厚さ；ＰＡＳＣ被覆の組成；ナトリウムイオン被毒の可能性；及びＳＩＤＢ層の有無が含まれる。しかし、ＰＡＳＣ被覆の表面の上に位置する紫外線源からＰＡＳＣ被覆の表面で測定して、約５～１００Ｗ／m^2の範囲内、好ましくは少なくとも約２０Ｗ／m^2の紫外線強度が、多く

の自浄性用途に対し充分なＰＡＳＣ活性度を与えるのに充分な強度を生ずることが見出されている。
ＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度を評価するために、ＰＡＳＣ効果性又はＰＡＳＣの活性度を測定及び比較することができることが有用である。既知の容易に入手できる有機汚染物をＰＡＳＣ被覆の上に適用し、そのＰＡＳＣ被覆を光触媒的に活性化して、有機汚染物を除去するＰＡＳＣ被覆の能力を観察し測定する。ステアリン酸、$CH_3(CH_2)_{16}COOH$は、ＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度を試験するための有機「汚染物」のモデルである。なぜなら、ステアリン酸は長い炭化水素鎖を持つカルボン酸であり、従って、家庭用油及びゴミのような一般的汚染物中に存在するものに対する良好な「分子モデル」であるからである。浸漬、噴霧、回転被覆を含めた都合のよい方法により薄い試験膜としてＰＡＳＣ被覆上にステアリン酸を適用する。一般に、約１００Å～約２００Åの厚さ範囲のステアリン酸試験膜は、適切な試験膜を与える。ステアリン酸は、メタノール溶液中に入れたステアリン酸として適用することができ、溶液１リットル当たり約6×10^{-3}モルのステアリン酸濃度を有する溶液が満足できることが判明している。
ＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度は、ＰＡＳＣ被覆の上にステアリン酸膜を被覆し（その膜は一般にＰＡＳＣ被覆上に施すと明るい褐色の被覆として見える）、そのステアリン酸膜を紫外線に希望の強度で希望の時間露出し、そしてステアリン酸試験膜が完全に消失するか又はＰＡＳＣ被覆上に施したが、紫外線に照射してないステアリン酸試験膜の一部分と比較してステアリン酸膜の暗さの減少についてステアリン酸膜を肉眼で調べることにより定性的に推定することができる。
ＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度も、ＰＡＳＣ被覆上に存在するステアリン酸の炭素・水素（以下「Ｃ－Ｈ」と呼ぶ）伸縮振動吸収帯の積分強度を測定することにより定量的に測定し得る。積分強度は、ＰＡＳＣ被覆の表面上に残留するステアリン酸膜の厚さに見合い、光触媒活性化自浄によりステアリン酸膜の除去が、Ｃ－Ｈ伸縮振動帯強度の低下をもたらすと予想される。ステアリン酸中に存在するＣ－Ｈ結合は、赤外線を吸収する。赤外線は紫外線と異なってＰＡＳＣ被覆を光触媒的に活性化しない。この吸収は、一般に２８００～３０００cm^{-1}の波数で起き、フーリエ変換赤外分光光度計（以下「ＦＴＩＲ分光光度」と呼ぶ）を用いて測定することができる。ＦＴＩＲには、重水素化硫酸トリグリシン検出器（以下「ＤＴＧＳ検出器」と呼ぶ）又はテルル化水銀カドミウム検出器（以下「ＭＣＴ検出器」と呼ぶ）のような検出器を配備してもよい。ＭＣＴ検出器は、ＤＴＧＳ検出器よりも遥かに大きな信号対ノイズ比を与えるので好ましい。このことは、基体及び（又は）ＰＡＳＣ被覆の外に他の被覆が、吸収スペクトルを発生させるために分光光度計により用いられる赤外線を吸収する場合に重要になる。赤外線が、基体及び（又は）他の被覆により吸収される場合、ステアリン酸膜、被覆したＰＡＳＣ、及び基体を通って検出器へ行く赤外線ビームの強度が著しく減少する。これと、ＰＡＳＣ被覆の表面上に存在する低い濃度のステアリン酸（これは非常に弱い赤外線吸収特性を生ずる）とを一緒にしても、得られる赤外線信号は特に強くなることはない。従って、ＭＣＴ検出器を具えた装置は、ＤＴＧＳ検出器を具えたものよりも約１桁大きな信号対ノイズ比を持つスペクトルを与える。赤外線ビームが通過することができる膜及び基体上に付着したステアリン酸試験膜のＰＡＳＣ活性度を測定する場合、赤外線ビームは、膜及び基体を通って、試験される試料の反対側上に配置した検出器の方へ向ける。膜又は基体が赤外線を通過させない場合、赤外線ビームは或る角度で表面へ向け、ステアリン酸試験膜を通過して、基体から、そこを通過するのではなく、反射されて検出器へ入るようにする。この後者の方法は反射ＩＲ分光分析として知られている。
ＰＡＳＣ反応速度は、ＰＡＳＣ被覆を紫外線に露出した時、ＰＡＳＣ被覆が反応してその上に存在するステアリン酸膜を除去する速度を測定することにより、ＰＡＳＣ被覆について決定することができる。特に、化学線（今後紫外線であると仮定する）に照射した累積時間でＣ－Ｈ伸縮振動特性の積分強度（表面カバレッジに正比例する）の減少速度がＰＡＳＣ反応速度を与える。例えば、初期ＰＡＳＣ活性度を、ＰＡＳＣ被覆上に存在するステアリン酸試験膜についてＦＴＩＲ分光光度計で測定する。この初期ＰＡＳＣ活性度測定に

ついてはＰＡＳＣ被覆が紫外線に曝してあっても、なくてもよい。次にステアリン酸被覆ＰＡＳＣ被覆を、或る測定される時間の間紫外線に露出し、それが終わった時に第二のＰＡＳＣ活性度測定をＦＴＩＲ分光光度計を用いて行う。第二測定でのＣ－Ｈ伸縮振動の積分強度は、ステアリン酸試験膜の一部分が紫外線照射により除去されたことにより、最初のものよりも低くなっていると予想される。これらの二つの測定値から、時間に対するＣ－Ｈ伸縮振動の積分強度の曲線をプロットすることができ、その傾きからＰＡＳＣ反応速度が得られる。曲線を与えるのに二つの点で充分であるが、一層正確な曲線を与えるために、ＰＡＳＣ活性度測定期間中、幾つかの測定を行うのが好ましい。ＦＴＩＲ測定点の間の紫外線に露出する時間は一定に保つか、或は２回より多いＰＡＳＣ活性度測定を累積する場合（紫外線への露出時間の累積時間を、曲線をプロットするのに用いる場合）には変動させてもよいが、紫外線の強度及び方向（被覆側又は基体側）は、ＰＡＳＣ反応速度を決定する時にとる全てのＰＡＳＣ測定に対し一定に保つのがよい。

ＰＡＳＣ反応速度は、cm^{-1}分$^{-1}$の単位で報告することができ、その値が大きい程、ＰＡＳＣ活性度が大きいことを示す。ＰＡＳＣ被覆が許容可能な水準のＰＡＳＣを持つか否かは、ＰＡＳＣ被覆物品を用いる目的及びその目的に関連して選択された性能基準によって大きく決定されるので、ＰＡＳＣ被覆を「許容可能」又は「許容不可能」にする絶対的な速度はない。殆どの用途に対し、少なくとも約2×10^{-3}、一層好ましくは少なくとも約$5\times10^{-3}$$cm^{-1}$分$^{-1}$のＰＡＳＣ活性度が望ましい。

本発明に従って製造されたＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度を有意に決定し、比較するために、ＰＡＳＣ被覆の厚さを測定することも有用である。なぜなら、ＰＡＳＣ被覆の厚さは、下の例で示すように、光触媒活性度に影響を与えるからである。ＰＡＳＣ被覆２４及び（又は）、もし存在するならばＳＩＤＢ層２６の厚さは、角度可変分光偏光解析（以下「ＶＡＳＥ」と呼ぶ）によるか、測定された膜の消失縁のプロフィロメータ(profilometer)測定により決定するか、又は当分野で知られているように、干渉色から推定することができる。

ＰＡＳＣ被覆２４及び（又は）、もし存在するならば、ＳＩＤＢ層２６の粒径は、シェラー(Scherrer)の関係を用いてＸ線回折（以下「ＸＲＤ」と呼ぶ）データから計算することができる。この関係は当分野で知られており、その論述は、クラグ(Klug)及びアレクサンダー(Alexander）による「多結晶質及び無定形物質のＸ線回折法」(X-ray Diffraction Procedured for Polycrystalline and Amorphous Materials)(１９５４年、John Wiley & Sons, Inc.)の第９章に見出すことができる。

本発明の次の諸例は例示するために与えられており、本発明は、それによって限定されない。

例１

ＣＶＤ法により形成された２１００Å厚のＰＡＳＣ被覆

約２１００Åの厚さを有する二酸化チタンＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度を次のようにして調べた。ペンシルバニア州ピッツバーグのＰＰＧインダストリーズ社により登録商標名ソレックス（ＳＯＬＥＸ）ガラスとして販売されている１枚のソーダ石灰シリカ・フロート法ガラスの空気側である基体２２の上に、ＣＶＤ法を用いてＰＡＳＣ被覆を用いて蒸着した。図３に関し、ソレックスガラス板は、約幅１４ｃｍ×長さ３０．５ｃｍ×厚さ０．４ｃｍ（幅５．５インチ×長さ１２インチ×厚さ０．０１６インチ）の大きさを持ち、図３に示したように、ＣＶＤ被覆機８８を用いて二酸化チタンＰＡＳＣ被覆で被覆した。ＣＶＤ被覆機８８は、一般に図３に示した垂直点線９０及び９２によって分離された三つの領域からなる。それら三つの領域は、予熱領域９４、被覆領域９６及びアニーリング領域９８からなる。ソレックスガラス板は、以下、基体２２として示すが、循環コンベア１０２の上に乗って矢印１０４の方向に三つの領域を通って移動する。

基体２２は予熱領域９４中へ移動し、コンベア１０２の上及び下に間隔を開けて配置された複数の加熱器１０６により約６４９℃（約１２００°Ｆ）の温度に予熱される。基体２２はコンベア１０２によりＣＶＤ被覆領域９４中へ移動する。ＣＶＤ被覆領域９６は、少なくとも一つの被覆装置９７を有することは分かるであろう。一つより多くの被覆を連続

して蒸着するために、被覆領域９６は複数の被覆装置９７を持っていてもよい。被覆装置９７は、支持用補助装置及び制御機、例えば、ガス搬送補助装置、液体搬送補助装置、温度制御機、排気補助装置及び制御機、温度及び圧力監視補助装置を有するが、それらのいずれも図示されていない。ガス搬送補助装置は、基体２２の表面へ行くキャリヤガスの流れを制御する。キャリヤガスとして窒素ガスを用いた。導入窒素流は、加熱器（図示せず）により１１３℃（約２３５°Ｆ）の温度に制御した。そのキャリヤガスに全流量の２０％のNH_3を含有させた。排気流量は、導入流量の１２５％に相当した。基体２２の上に二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を蒸着するのに用いた金属含有前駆物質は、全流量の０．４体積％で存在下ＴＴＩＰであり、これも約１１３℃（約２３５°Ｆ）の温度で供給した。ＣＶＤ被覆機８８を通るN_2、NH_3及びＴＴＩＰ蒸気の全流量は、７５標準リットル／分（ｓｌｍ）であった。コンベア１０２の線速度は、約１２７ｃｍ（５０インチ）／分であり、被覆装置間隙幅は約０．４８ｃｍ（3/16インチ）であった。基体２２は、被覆装置９７の下にある間、約５５４℃（１０３０°Ｆ）の温度に維持し、その間、被覆２４を基体２２の上に蒸着し、被覆試料１００を形成した。約２１００Å厚（ＶＡＳＥにより測定）の二酸化チタンＰＡＳＣ被覆２４が被覆試料１００の上に形成された。

被覆試料１００を、次にアニーリング領域９８へ進ませ、そこで約５４９℃（１０２０°Ｆ）の初期温度から、約１２１℃（２５０°Ｆ）の最終温度へ約２６分の時間に亙ってアニーリングした。

ＰＡＳＣ被覆試料１００をＸＲＤ分析にかけた。ＰＡＳＣ被覆２４の粒径は、シェラーの関係を用いて計算し、約３０９Åであることが決定した。被覆試料１００は、ＸＲＤ像中にアナターゼ二酸化チタンに相当する強いピークを示した。

ＰＡＳＣ被覆試料１００を、次にステアリン酸試験膜で被覆し、その光触媒活性度を測定した。溶液１リットル当り6×10^{-3}モルのステアリン酸濃度を有するステアリン酸／メタノール溶液を、被覆試料１００を約１０００回転／分の速度で回転しながら、その試料１００の中心上に約２ｍｌ／１０秒の速度でステアリン酸溶液をピペットで落とすことにより適用し、それによりステアリン酸が遠心力で被覆試料１００の表面を横切って流れ、被覆試料１００の表面上に、約１００～２００Åの厚さ範囲の概して均一な厚さのステアリン酸膜を与えた。ステアリン酸層の厚さは、被覆試料１００の長さに沿って一定ではなく、適用した遠心力のため、被覆試料１００の端部では厚く、被覆試料１００の中心部では薄くなっているので、上では「概して」なる言葉を用いる。記載したステアリン酸溶液濃度、回転速度、試料の大きさ及びピペットによる流下速度は、希望の厚さのステアリン酸被覆が得られるように修正することができることは認められるであろう。上述のパラメータの下で、ステアリン酸試験膜の平均厚さは、石英結晶マイクロバランスを用いたＩＲ強度の補正により決定して約１５０Åであった。

ステアリン酸試験膜／二酸化チタンＰＡＳＣ被覆試料１００を、その被覆試料１００の被覆側に対し垂直な紫外線光源からの紫外線に露出し、ＰＡＳＣ被覆２４の表面で約２０Ｗ／m^2の強度を約３０分間の累積時間与え、ステアリン酸試験膜の光触媒活性化自浄を起こした。ＭＣＴ検出器を具えたＦＴＩＲ分光光度計を用いて、紫外線露出時間累積３０分間に亙り周期的にＦＴＩＲ分光光度計測定を行い、光触媒活性度を定量的に測定した。特に、ステアリン酸試験膜／ＰＡＳＣ被覆試料１００を測定時間に亙り紫外線に露出し、その後で被覆試料１００をＦＴＩＲ分光光度計に入れ、そこでステアリン酸のＣ－Ｈ吸収帯の積分領域を測定し、ＰＡＳＣ活性度を決定した。被覆試料１００を再び次の測定時間に亙り紫外線に露出し、更にステアリン酸を除去し、然る後、更にＦＴＩＲ測定を行なった。この方法を繰り返し、紫外線への累積露出時間に対するＣ－Ｈ伸縮振動の積分ＩＲ吸収強度をプロットして曲線を得、その勾配からステアリン酸試験膜／二酸化チタンＰＡＳＣ被覆試料１００についてのＰＡＳＣ速度を与えた。上で述べたように、ステアリン酸試験膜の厚さの変動による影響を最小にするため、被覆試料１００の同じ領域の周辺に亙って全てのＦＴＩＲ測定を行なったことは判るであろう。光触媒反応速度は、$3.53\times10^{-3}cm^{-1}$分$^{-1}$であることが決定され、それはナトリウムイオンを殆ど又は全く含まないＰＡＳＣ被覆基体（例えば、石英ガラス基体）の場合の値に近く、二酸化チタンＰＡＳＣ被

覆は、２１００Åの厚さでナトリウムイオン被毒を克服するのに充分であることを示した。

例２

ＣＶＤ法により形成された７００～８００Å厚のＰＡＳＣ被覆

約７００～８００Åの厚さを有する二酸化チタンＰＡＳＣ被覆２４を、ガラス基体上に、例１と同じやり方でＣＶＤ法により蒸着した。但し次の点を除く。

例２で用いたガラス組成物は、３ｍｍ（０．１２インチ）の厚さの透明（即ち、鉄分の少ないソーダ石灰シリカ）ガラスであった。例２の予熱温度は５９３℃（１１００°Ｆ）であった。例２のＴＴＩＰ濃度は、全流量を５０ｓｌｍとして０．１％であった。キャリヤガスに全流量の２４％としてNH_3を含有させた。線速度は７６．２ｃｍ／分（３０インチ／分）であった。間隙幅は０．１６ｃｍ（１／１６インチ）であった。二酸化チタンＰＡＳＣ被覆２４の厚さを、当分野で知られている薄膜厚さ測定技術である干渉色により推定し、約７００～８００Åの範囲内にあることが決定された。

例１に記載のと同じやり方で、二酸化チタンＰＡＳＣ被覆の上にステアリン酸試験膜を適用し、例１に記載のやり方で、ＵＶ光に露出した後、ＰＡＳＣ活性度のＦＴＩＲ分光光度計による周期的測定を累積時間３３時間に亙って行なった。光触媒反応速度は、約０．１７×10^{-3}ｃｍ$^{-1}$分$^{-1}$であることが決定された。

例２のＰＡＳＣ活性度が低下しているのは、例１と例２では二酸化チタン被覆の厚さに差があることによるものと考えられる（夫々、約２１００Å対約７００～８００Å）。特に、例２の二酸化チタンＰＡＳＣ被覆のための二酸化チタンＰＡＳＣ被覆の全厚さの％が、例１のものより大きいため、例２の二酸化チタン被覆中へのナトリウムイオン拡散深さが増大していることにより、例２のＰＡＳＣ反応速度が例１のものよりも小さくなっていると考えられる。ナトリウムイオンは、アニーリング炉４４中でガラス試料から例２のＰＡＳＣ被覆中へ移動したと考えられる。例１と２の比較から引き出される一つの結論は、ＳＩＤＢ層がないと、厚いＰＡＳＣ被覆はナトリウムイオン被毒を受けにくく、従って一層大きなＰＡＳＣ活性度を維持すると言うことである。

例３

ＣＶＤ法により形成されたＳＩＤＢ層の上のＰＡＳＣ被覆

この例では、ＰＡＳＣ活性度に対する二酸化錫ＳＩＤＢ層存在の影響を研究する。特に、４枚のフロート法ガラスの空気側の上に、二酸化錫ＳＩＤＢ層を形成し、そのＳＩＤＢ層の或る物理的特性を研究した。然る後、更に１６枚のフロート法ガラスにＣＶＤ法により二酸化錫ＳＩＤＢ層を与え、その二酸化錫ＳＩＤＢ層の各々の上を、今度はＣＶＤ法により二酸化チタンＰＡＳＣ被覆で被覆した。１６枚のＰＡＳＣ被覆／ＳＩＤＢ層被覆／フロート法ガラスの各々から一つずつの試料を切り取り、それら１６の試料の上にステアリン酸試験膜を被覆した。１６のステアリン酸試験膜被覆／二酸化チタンＰＡＳＣ被覆／二酸化錫ＳＩＤＢ層被覆／試料を紫外線に露出し、それら試料のＰＡＳＣ反応速度を決定した。

３Ａ．ＳＩＤＢ層の研究

約１２．７ｃｍ×３０．４８ｃｍ×０．４ｃｍ（５インチ×１２インチ×０．１６インチ厚さ）の大きさを持つソーダ石灰シリカ・フロート法ガラスリボンから切り取った４枚のガラスの空気側上に、例１に記載のＣＶＤ装置を用いて、ＳＩＤＢ層をＣＶＤ法により蒸着した。特に、ＳＩＤＢ層は二酸化錫ＳＩＤＢ層であり、金属含有前駆物質濃度、水蒸気濃度、ＣＶＤ線速度、予熱温度及びＳＩＤＢ層の厚さの二酸化錫ＳＩＤＢ層に対する影響を研究した。４枚のガラス全てについて、ＣＶＤ法により酸化錫ＳＩＤＢ層を形成するのに用いた金属含有前駆物質はＭＢＴＴＣＬ蒸気であり、それを空気キャリヤガス中の水蒸気と混合した。

４枚のガラス片の第一のものを、空気キャリヤガス中に約１．５％の濃度のＭＢＴＴＣＬ蒸気及び約１．５％の濃度の水蒸気を入れたものを、そのガラス片の空気側の方へ送ることにより、例１のＣＶＤ法及び装置により酸化錫ＳＩＤＢ層で被覆した。予熱温度は約６４８℃（１２００°Ｆ）であり、線速度はこのガラスについては約１２７ｃｍ（５０イン

チ）／分であった。それによって形成された酸化錫ＳＩＤＢ層は、ＶＡＳＥにより決定して約３５００Åの厚さであった。ＳＩＤＢ層の抵抗率及び粒径を測定し、夫々約４．６×１０$^{-3}$Ω・ｃｍ及び１９８Åであることが判明した。
第二のガラス片を同様に酸化錫ＳＩＤＢ層で被覆したが、線速度は約５０．８ｃｍ（２０インチ）／分に低下し、空気キャリヤガス中、ＭＢＴＴＣＬ蒸気濃度は約０．５％に減少し、水蒸気濃度も約０．５％に減少した。予熱温度は約６４８℃（１２００°Ｆ）に維持した。それにより形成された酸化錫ＳＩＤＢ層は、ＶＡＳＥにより決定して約４３４０Åの厚さであった。抵抗率は、約３．９×１０$^{-3}$Ω・ｃｍであり、粒径は約１８５Åであることが判明した。
第三のガラス片を同様に酸化錫ＳＩＤＢ層で被覆したが、予熱温度は約４８０℃（９００°Ｆ）に低下し、一方線速度は約１２７ｃｍ（５０インチ）／分に増大した。空気キャリヤガス中、ＭＢＴＴＣＬ濃度は約１．５％であり、水蒸気濃度は約１．５％であった。得られた酸化錫ＳＩＤＢ層は、ＶＡＳＥにより決定して約１０００Åの被覆厚さを持ち、約３．８×１０$^{-2}$Ωｃｍの抵抗率及び約５９Åの粒径を持っていた。
第四のガラス片を同様に酸化錫ＳＩＤＢ層で被覆したが、予熱温度は約４８０℃（９００°Ｆ）に維持し、線速度は５０．８ｃｍ（２０インチ）／分に低下した。空気キャリヤガス中、ＭＢＴＴＣＬ濃度は約０．５％であり、水濃度は約０．５％であった。酸化錫ＳＩＤＢ層は、ＶＡＳＥにより決定して約１０１０Åの厚さを持ち、約２×１０$^{-2}$Ωｃｍの抵抗率及び約７８Åの粒径を持っていた。
前述より、記載した温度範囲、濃度、線速度、及びＳＩＤＢ層厚さの範囲内で、抵抗率及び粒径は変化するが、４枚のガラス片全てが錫石(cassiterite）構造を持っていたことが判明したことが結論された。

３Ｂ．ＣＶＤ法により酸化錫ＳＩＤＢ層の上に形成された二酸化チタンＰＡＳＣ被覆の形成

１２．７×３０．４８ｃｍ×０．４ｃｍ厚（５インチ×１２インチ×０．１６インチ厚）の大きさの１６枚の更に別のフロート法ガラス片を、夫々、例３Ａに一般的に記述したＣＶＤ被覆機及び方法により、酸化錫ＳＩＤＢ層で被覆し、次に例１に一般的に記述したように、ＣＶＤ被覆装置及び方法を用いて二酸化チタンＰＡＳＣ被覆で更に被覆した。この被覆操作のために、オンラインＣＶＤ法で一対の連続した被覆装置（一つはＳＩＤＢ層、一つはＰＡＳＣ被覆用）を用いた。ＳＩＤＢ層の上のＰＡＳＣ被覆は、ＳＩＤＢ層の別々の分析を、不可能ではないとしても、困難し、従って、ＰＡＳＣを上に被覆した酸化錫層は、上の節３Ａに記載した被覆されていない酸化錫層と同じ性質を持つものと仮定したが、ＳＩＤＢ層とＰＡＳＣ被覆の両方を、下の表１に記載し、下で詳細に述べる種々の特定の被覆パラメータの下で１６枚のガラス片に施した。
一般に、１６の酸化錫ＳＩＤＢ層は、空気で運ばれた水蒸気と混合した空気キャリヤーガス中のＭＢＴＴＣＬ蒸気の金属含有前駆物質により蒸着した。ＭＢＴＴＣＬ蒸着温度は、約１６０℃（３２０°Ｆ）に維持した。全流量は６０ｓｌｍであり、排気適合比は１１５％であった。間隙幅は０．１６ｃｍ（1/16インチ）であった。この例で形成されたＳＩＤＢ層のために変化させた特定の被覆パラメータには、予熱領域９４温度、線速度、ＭＢＴＴＣＬ濃度、水蒸気濃度、及びＳＩＤＢ層厚さが含まれる。１６枚のガラス片の各々についての薄い二酸化錫ＳＩＤＢ層被覆パラメータ及び予期されるＳＩＤＢ層厚さを下の表１に示す。実際の厚さ測定は行なわなかった。予期される厚さは、上の節３Ａで得られた結果に基づいている。１６枚の片は予熱温度及び線速度に基づき、表１では夫々四つの基体からなる四つの群に分けてある。

表１
SnO_2 ナトリウムイオン拡散障壁層ＣＶＤ被覆パラメータ

群番号	試料番号	予熱温度 °Ｆ	線速度 in／分	H_2O 体積%	MBTTCL濃度 %	SIDB層予測厚さ Å
Ⅰ	1	900	20	0.5	0.5	1010
	2	900	20	0.5	0.5	1010
	3	900	20	0.5	0.5	1010
	4	900	20	0.5	0.5	1010
Ⅱ	5	900	50	1.5	1.5	1000
	6	900	50	1.5	1.5	1000
	7	900	50	1.5	1.5	1000
	8	900	50	1.5	1.5	1000
Ⅲ	9	1200	20	0.5	0.5	4340
	10	1200	20	0.5	0.5	4340
	11	1200	20	0.5	0.5	4340
	12	1200	20	0.5	0.5	4340
Ⅳ	13	1200	50	1.5	1.5	3500
	14	1200	50	1.5	1.5	3500
	15	1200	50	1.5	1.5	3500
	16	1200	50	1.5	1.5	3500

ＳＩＤＢ被覆した１６枚のガラス片の各々を、今度は第一ＳＩＤＢ被覆装置の下流に位置する第二ＣＶＤ被覆装置により、そこを通る時にガラス片のＳＩＤＢ層被覆面の上に窒素（N_2)キャリヤガス中に入れたＴＴＩＰ蒸気キャリヤの金属含有前駆物質を送ることにより蒸着した二酸化チタンＰＡＳＣ被覆でその上を被覆した。１６枚のガラス片の内８枚のＴＴＩＰ／キャリヤガス混合物にアンモニア（NH_3)を添加した。１６枚の片全てに対し、キャリヤガスは約１１３℃（２３５°Ｆ）の温度に維持した。例１の場合のように、１６枚の片をアニーリングした。ＴＴＩＰ蒸気化器の温度を約１０４．４℃（２２０°Ｆ）に維持した。下の表２に、１６枚のガラス片についての二酸化チタンＰＡＳＣ被覆パラメータを示す。１６枚のガラス片は、表２中、予熱温度計及び線速度に基づき夫々４枚の片からなる四つの群に分けてある。

表２
ＴｉＯ₂光触媒活性化自浄性被覆パラメータ

群番号	試料番号	予熱温度 °F ★	線速度 in／分	全流量 l／分	排気適合 %	TTIP濃度 %	NH_3濃度 %	間隙幅 in ★★
I	1	900	20	35	105	0.1	0	1/16
	2	900	20	75	105	0.4	0	3/16
	3	900	20	35	125	0.4	20	1/16
	4	900	20	75	125	0.1	20	3/16
II	5	900	50	75	125	0.4	0	1/16
	6	900	50	35	125	0.1	0	3/16
	7	900	50	75	105	0.1	20	1/16
	8	900	50	35	105	0.4	20	3/16
III	9	1200	20	75	125	0.1	0	1/16
	10	1200	20	35	125	0.4	0	3/16
	11	1200	20	75	105	0.4	20	1/16
	12	1200	20	35	105	0.1	20	3/16
IV	13	1200	50	35	105	0.4	0	1/16
	14	1200	50	75	105	0.1	0	3/16
	15	1200	50	35	125	0.1	20	1/16
	16	1200	50	75	125	0.4	20	3/16

★ ここでの予熱温度は、予熱領域９４の温度を指す。唯一つの予熱操作があり、ここに列挙した予熱温度は、ガラス片がアニーリング領域９８に入る前に、ＣＶＤ被覆機８８を通って移動し、最初にＳＩＤＢ層を受け、次にＰＡＳＣ被覆を受ける時、予熱領域でそれらガラス片の温度を上昇させた予熱温度と同じ温度である。

★★ 1/16インチ＝０．１６ｃｍ、 3/16インチ＝０．４８ｃｍ、

表２に記載したＰＡＳＣ被覆を適用した後、１６枚のガラス片の各々の選択した性質を下の表３に示す。ＰＡＳＣ被覆の厚さは測定されていないが、線速度及び前駆物質濃度のような他の蒸着パラメータの変動により、各々の郡内で変動していると予想される。しかし、粗さ及び粒径とＰＡＳＣ活性度とを関係付けるために、ＰＡＳＣ被覆の表面粗さ及び粒径を決定した。表面粗さ測定値は、ＰＡＳＣ被覆について行われたアトミック・ホース・マイクロスコープ(Atomic Force Microscope)（以下、「ＡＦＭ」と呼ぶ）測定に基づき推定した。予熱温度の関数として、表面粗さ及び粒径及び結晶相に大きな変動があること

が判明した。

表３
TiO_2 光触媒活性化自浄性被覆の性質

群番号	試料番号	表面粗さ Rms	粒径 Å	結晶相
I	1	4.13	★	検出されず
	2	5.18	★	検出されず
	3	7.87	★	アナターゼ／ルチル
	4	7.84	★	アナターゼ／ルチル
II	5	6.39	★	検出されず
	6	4.38	★	検出されず
	7	5.99	★	アナターゼ／ルチル
	8	7.50	★	検出されず
III	9	14.71	★	検出されず
	10	15.58	277	アナターゼ
	11	23.08	121	アナターゼ
	12	16.93	166	アナターゼ
IV	13	13.13	216	アナターゼ
	14	15.72	★	検出されず
	15	14.52	★	弱いアナターゼ
	16	15.93	154	アナターゼ

★ X線回折像の中にアナターゼ相のピークが検出されなかった（試料１、２、５、６、８、９及び１４）か、又はピークが余りにも広くて弱いため測定できなかった（試料３、４、７及び１５）ため、粒径は計算できなかった。

３Ｃ．１６の基体のＰＡＳＣ活性度試験についての説明

１６枚のＰＡＳＣ被覆／ＳＩＤＢ被覆ガラス片の各々の中心部から、２．５４ｃｍ×１０．１６ｃｍ（１インチ×４インチ）試料又は試験帯を切り取った。１６の試験帯の各々を、例１に記載したように、回転被覆によりステアリン酸試験膜で被覆した。１６の試験帯を、次に紫外線光源からの紫外線に２０Ｗ／m^2の強度で累積時間７時間に亙り露出し、ステアリン酸試験膜の光触媒活性化自浄を起こさせた。

ステアリン酸試験膜の厚さは、２．５４ｃｍ×１０．１６ｃｍ（１インチ×４インチ）試験帯の長さに沿って変動することが判明したので（即ち、上で述べたように回転する試験帯の中心部にステアリン酸を滴下した時にそれに影響を与える遠心力のため、試験帯の長さに沿って干渉色の変化により目で見て観察して、試験帯の各端部ではステアリン酸試験

膜が厚く、各試験片の中心部の方へステアリン酸試験膜は薄くなっていた）、ＭＣＴ検出器を具えたＦＴＩＲ分光光度計を用いて１６の試験帯の各々の各端部で光触媒活性度を測定した。１６の試験帯の各々について行なった各一対の試験に対し、ＦＴＩＲ分光分析試験により得られたＰＡＳＣ反応速度を表４に示す。

表４
１６の試験帯光触媒活性化自浄活性度

群番号	試料番号	試験帯の左側ＰＡＳＣ活性度 $\times 10^{-3}$ cm^{-1}分$^{-1}$	試験帯の左側ＰＡＳＣ活性度 $\times 10^{-3}$ cm^{-1}分$^{-1}$
I	1	0.39	0.45
	2	0.32	0.28
	3	0.26	0.31
	4	0.4	0.39
II	5	0.5	0.57
	6	0.23	0.14
	7	0.27	0.22
	8	0.014	0.019
III	9	0.23	0.048
	10	0.96	0.77
	11	0.4	0.31
	12	0.52	0.43
IV	13	1.18	0.94
	14	0.73	0.77
	15	0.42	0.41
	16	0.25	0.35

表４から、或る試験帯の場合、その試験帯の二つの端部で活性度に非常に大きな差があることが明らかである。この差は、試験帯上のステアリン酸層の厚さが不均一であることに関係していると考えられる。

表４に関し、蒸着条件と、ＳＩＤＢ層の上のＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ活性度との間には相関関係ではないように見える。表４に示したように、三つの最も活性な試験帯は、試験帯の左側の活性度に基づく試料１３、１０及び１４である。これらの帯１３、１０及び１４は、高い予熱温度６４８．８℃（１２００°Ｆ）に対応する。ＰＡＳＣ活性度によりランク付けをすると、残りの１３の試験帯は、ランク中、他の被覆パラメータと同様予熱温度の多様性を示しており、ナトリウムイオン拡散障壁層の存在が、ＰＡＳＣ被覆層のナトリウムイオン被毒を防ぐ働きをし、光触媒活性度を依然として達成しながら、被覆条件及びパラメータに一層大きな許容範囲を与えることができることを示している。

例４

噴霧熱分解により形成したＰＡＳＣ被覆

本例では、ガラス片を、噴霧熱分解により種々の厚さの二酸化チタンＰＡＳＣ被覆で被覆し、ＰＡＳＣ活性度に対するＰＡＳＣ被覆の厚さの影響を研究した。

夫々１０．１６ｃｍ×１０．１６ｃｍ×４ｍｍ(４インチ×４インチ×０．１６インチ)厚の３枚のフロート法ガラス片の空気側に、噴霧熱分解法により二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を被覆した。

ガラス片上にＰＡＳＣ被覆を適用するのに用いた噴霧熱分解装置の基本的部品を図４に示す。噴霧熱分解装置は、予熱領域１２０及び噴霧熱分解領域１２２を有する。ガラス片１２６はコンベア（図示せず）上に乗せて予熱領域１２０中へ運び、そこで約６００～７００℃（１１１２°Ｆ～１２９２°Ｆ）の範囲の温度へ複数の電気加熱器１３０により加熱する。次にそのガラス片１２６を振動噴霧ノズル１３２を通ってコンベアで運ぶ。そのノズルはガラス片１２６の空気側の上約２５．４ｃｍ（１０インチ）の所に配置されている。有機金属被覆反応物の水性懸濁物１３４が、混合室１３８中の撹拌器１３６によって懸濁状に維持されている。水性懸濁物１３４を配管１４０を通って噴霧ノズル１３２へ送り、そこで都合のよいやり方で（配管１４４により噴霧ノズル１３２の方へ送られる圧縮空気源１４２からの）圧縮空気と混合する。水性懸濁物１３４／圧縮空気混合物をノズル１３２からガラス片１２６の表面上へ噴霧して噴霧模様１４６を形成し、熱分解してガラス片１２６の上にＰＡＳＣ被覆２４を形成した。ＰＡＳＣ被覆ガラス片１２６を空気中で冷却した。

この例では、選択した有機金属被覆反応物はチタニルアセチルアセトネートであり、３枚のガラス片１２６の表面の方へ送られた水性懸濁物の速度は、夫々のガラス片上にＰＡＳＣ被覆の厚さを与えるように制御した。厚さは４００Å、７２５Å及び１０００Åであった。全ての他の被覆パラメータを一定に保ち、ＳＩＤＢ障壁層を持たない透明なフロート法ガラス上に噴霧熱分解により堆積した二酸化チタンＰＡＳＣ被覆について、光触媒活性度に対するＰＡＳＣ被覆厚さの影響を決定した。

表５は、この例についての特定の被覆パラメータを示している。

表５

二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を噴霧熱分解するための被覆パラメータ

試料番号	線速度 in／分	被覆反応物	有機金属濃度 g/l 又は率	送出速度 ml/分	噴霧空気圧 lb/in^2	堆積温度 ℃	TiO_2 厚さ Å	PASC活性度 $\times10^{-3}$ cm^{-1}分$^{-1}$
A	75	チタニルアセチルーアセトネート	20 g/ml	40 ml/分	50	672	400	2
B	75	チタニルアセチルーアセトネート	20 g/ml	55 ml/分	50	677	725	2
C	75	チタニルアセチルーアセトネート	27 g/ml	67 ml/分	50	688	1000	3

二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を堆積した後、３枚のガラス片の各々を、２．５４ｃｍ×１０

．１６ｃｍ（１インチ×４インチ）の四つの試験帯に切断し、全部で１２の試験帯を与えた。
夫々、３枚の最初のガラス片の各々からの一つの試験帯を、Ｘ線回折分析にかけた。この分析から、この例での３枚のガラス片は、全てＸ線回折分析によりアナターゼ二酸化チタンに適合する強いＸ線回折線を有することが判明した。
３枚のガラス片について光触媒活性度を検討するため、夫々３枚のガラス片の各々からの一つの試験帯を、例１に記載した方法によりステアリン酸試験フイルムで被覆した。次に三つの試験帯を、各試験帯の被覆側に対し垂直に配置した紫外線光源からの紫外線に、２０Ｗ／m^2の強度で累積時間７時間に亙って露出した。三つの試験帯の各々の光触媒反応速度を、上で記載したように、ＭＣＴ検出器を用いたＦＴＩＲ分光分析により定量的に決定した。３枚のガラス片についての光触媒反応速度を表５に示す。
上で述べたことから、噴霧熱分解法により形成されたＰＡＳＣ被覆により、ＰＡＳＣ被覆のナトリウムイオン被毒を起こすことなく、低いが許容可能な光触媒反応速度が得られることを結論することができる。表５中の試料Ｃによって示されているように、ＰＡＳＣ被覆が厚くなるとＰＡＳＣ活性度が一層高くなることも結論することができる。
例５
噴霧熱分解により形成したＰＡＳＣ被覆の、ＳＩＤＢ層が或る場合と無い場合との比較、及びＰＡＳＣ被覆後のアニーリングの影響についての研究
この実験的基盤では、８枚のガラス片に噴霧熱分解法によりＰＡＳＣ被覆を与え、ＰＡＳＣ被覆のＰＡＳＣ反応速度に対する、ＳＩＤＢ層の有無の影響、ＰＡＳＣ被覆厚さの影響、及びＰＡＳＣ被覆堆積中の基体温度の影響を検討した。
特に、４ｍｍソレックスフロート法ガラスの８枚のガラス片の内４枚の空気側に、夫々、二フッ化ジブチル錫、$(C_4H_9)_2SnF_2$及び湿潤剤の水性懸濁物から噴霧熱分解により堆積した５００Å厚の二酸化錫ＳＩＤＢ層で被覆した。その二酸化錫ＳＩＤＢ層は、例４に記載した噴霧熱分解装置及び手順により適用した。ＳＩＤＢ層で被覆した後、ガラス試料を室温へ冷却し、これら４枚のガラス片及び残りの４枚のガラス片を、夫々ＳＩＤＢ層の上に二酸化チタンＰＡＳＣ被覆を被覆し、室温へ冷却した。ＳＩＤＢ層の適用とＰＡＳＣ被覆との間で室温へ冷却し、次に再加熱した後ＰＡＳＣ被覆を適用した４枚のＳＩＤＢ層被覆ガラス片は、この実験で用いた実験室用噴霧熱分解装置が唯一つの噴霧熱分解位置しか持たなかったためこのやり方で製造し、それにより二フッ化ジブチル錫懸濁物（ＳＩＤＢ層を与えるため）からチタニルアセチルアセトネート懸濁物（ＰＡＳＣ被覆を与えるため）へ変換する必要があったことに注意すべきである。そのような中間的冷却工程は、好ましい被覆機では除かれ、例えば、二つの噴霧熱分解位置を配備し、連続的フロート法ガラスリボンのような移動する基体にＳＩＤＢ層及びＰＡＳＣ被覆を、そのような中間的冷却工程を用いることなく、連続的に被覆するようにする。
８枚のＰＡＳＣ被覆ガラス片を全て室温へ冷却した後、それらガラス片を、例１に記載したステアリン酸膜で被覆し、次にその膜を、ステアリン酸試験膜／ＰＡＳＣ被覆ガラス片の被覆側に対し直角に配置したＵＶＡ－３４０光源により紫外線に露出し、ＰＡＳＣ被覆表面で２０Ｗ／m^2の強度を与えた。ステアリン酸試験膜が除去されるＰＡＳＣ反応速度を、例１に記載した方法を用いて定量的に決定した。このＰＡＳＣ反応速度は、下の表６中、０．００分の見いだしを付けた欄に示してある。０．００分のパラメータは、ＰＡＳＣ被覆を上に有するガラス片が、室温へ冷却された後、未だアニーリングされていないことを意味し、紫外線照射の累積時間について言及したものではないことに注意すべきである。
ステアリン酸除去に対するアニーリング時間の影響は、次のようにして調べた。残留ステアリン酸試験膜を、メタノール浸漬拭き取り布で表面を、ステアリン酸膜又は曇りが観察されなくなるまで拭くことにより、８枚のガラス片の各々のＰＡＳＣ被覆から洗浄除去した。次に８枚のガラス片の各々を、今度は夫々約５００℃（９３２°Ｆ）に維持した炉中に約３分間入れ、夫々のガラス片を加熱した。炉加熱のスイッチを切り、炉の扉を開け、夫々のガラス片を炉中でほぼ室温まで冷却した。炉中でのゆっくりした冷却速度によりア

ニーリングを与えた。次に夫々のガラス片を新しいステアリン酸試験膜で被覆し、紫外線に露出し、この例の直ぐ上で述べたアニーリングしてないＰＡＳＣ被覆と同じやり方で、ＰＡＳＣ反応速度を決定した。上に記載したように、再び夫々のガラス片の表面から残留ステアリン酸試験膜を洗浄除去し、夫々のガラス片を更に別の加熱に１０分間かけ、同じやり方で炉中でゆっくり冷却し、その結果１３分の累積加熱時間を与え、そこでステアリン酸試験膜を、記載したように再び適用し、上述の如くＰＡＳＣ反応速度を決定した。この工程を更に何回か繰り返し、７３分の累積加熱時間を与え、次にアニーリングを与えるため炉中でゆっくり冷却した。

８枚のガラス片（Ｄ～Ｋ）についての累積アニーリング時間に対するＳＩＤＢ層及びＰＡＳＣ被覆の性質及びＰＡＳＣ反応速度を、次の表６に示す。

表６

ナトリウムイオン拡散障壁層を持つ又は持たない

ＰＡＳＣ被覆の光触媒活性反応速度

試料	障壁層	TiO_2厚さ	TiO_2被覆中のガラスの温度	500℃アニーリング後の光触媒活性度 アニーリング時間 0.00分 ★★	3分	13分	73分
D	なし	400Å	1145° F	0.72	1.05	1.94	★★★
E	なし	625Å	1145° F	0.69	1.05	1.67	2.97
F	500Å SnO_2	400Å	1147° F	2.39	5.02	7.39	★★★
G	500Å SnO_2	625Å	1152° F	2.23	5.35	8.74	5.13
H	なし	400Å	1260° F	2.05	6.59	5.14	★★★
I	なし	625Å	1260° F	4.71	7.99	9.95	5.39
J	500Å SnO_2	400Å	1300° F	2.4	5.26	3.73	★★★
K	500Å SnO_2	625Å	1280° F	4.64	12.29	5.57	4.4

★ ステアリン酸を除去するためのＰＡＳＣ反応速度（$\times 10^{-3}$ cm^{-1}分$^{-1}$）。

表６に示した光触媒分析の結果は、障壁層がなく、約６２５Åの二酸化チタン層の厚さ（試料Ｉ）は、ＳＩＤＢ層の上の一層薄い４００ÅのＰＡＳＣ被覆（試料Ｋ）のＰＡＳＣ活性度に近くなることを示唆している。試料Ｋの場合、ＳＩＤＢ層は記載した中間的冷却及びその後の再加熱操作を受けており、その再加熱操作が試料ＫのＳＩＤＢ層の効果を低下し、それがなければ一層高いＰＡＳＣ活性度を持っていたかも知れないことに注意すべきである。

表６の試料Ｋは、アニーリング時間がＰＡＳＣ反応速度に対し持つことがある重要な影響力も示している。３分のアニーリング時間後、試料ＫのＰＡＳＣ活性度は、約４．６４から約１２．２９$\times 10^{-3}$ cm^{-1}分$^{-1}$へ上昇したが、その後で付加的アニーリングと共に低

下した。二酸化チタンＰＡＳＣ被覆にアナターゼ相が、ＰＡＳＣ活性度を測定する３分間のアニーリング中に形成され、ＳＩＤＢ層中に酸化錫が存在することにより認め得る程のナトリウムイオン被毒を起こすことなく形成されたと考えられる。この特別な理論に束縛されたくはないが、余りにも長い累積時間アニーリングし続けると、ＳＩＤＢ層の存在にも拘わらず、ナトリウムイオン被毒を起こし、それが試料ＫのＰＡＳＣ活性度の低下の原因になっていると考えられる。

上記諸例は、本発明を例示するために与えられており、本発明を限定しない。

ＰＡＳＣ被覆を与える上述の方法は、そのような被覆を連続的に移動する基体、例えば、連続的フロート法ガラスリボン上に、その製造中に与えることに関連して記述してきたが、これらの方法は、基体製造工程の下流で用いることもできることは分かるであろう。例えば、基体を湾曲及び（又は）強化する工程の一部分として、ガラス基体を含めた基体にＰＡＳＣ被覆を与えることができるが、それらガラス基体に限定されるものではない。例えば、ガラス基体を後で湾曲及び（又は）強化するため加熱する場合、ＳＩＤＢ層を持つか又は持たないＰＡＳＣ被覆を、湾曲／強化の前に、上述の噴霧熱分解又はＣＶＤ又はＭＳＶＤ法により適用することができる。ＣＶＤ及び噴霧熱分解法は、ガラス基体を湾曲／強化温度へ加熱しながら使用することもできる。ＳＩＤＢ被覆を持つか又は持たないＰＡＳＣ被覆を、湾曲／強化用再加熱操作後に、ＣＶＤ、噴霧熱分解、又はＭＳＶＤ法のいずれかによりガラス基体に施してもよい。

95）ゾルゲル法により製造されたＰＡＳＣ被覆と、上述の方法により製造されたものとには差があると考えられる。例えば、ゾルゲル法により製造されたＰＡＳＣ被覆は、ＣＶＤ又は噴霧熱分解法により製造されたものよりも多孔質で、密度が低く、一般に厚く、一般に透明体として用いるのには適合性が低く、一層多くのＯＨ基を含む傾向があると予想される。上で述べたように、過剰のＯＨ基は、ＰＡＳＣ被覆中に適切な結晶が形成されるのを防げ、それが今度はＰＡＳＣ活性度を低下するので、望ましくない。ＣＶＤ又は噴霧熱分解法により製造されたＰＡＳＣ被覆は、ゾルゲル法により製造されたものよりも一層細かな粒子構造を有すると予想される。

ＰＡＳＣ被覆を形成するゾルゲル法に勝る本発明の利点には、ゾルゲル被覆法によって得られる遥かに厚い多孔質の被覆とは異なって、基体上に薄い緻密なＰＡＳＣ膜を形成することができることが含まれる。本発明のＰＡＳＣ被覆は薄いので、それらはガラス基体上の透明被覆として用いるのに美的に許容することができる。更に別な利点は、本発明によるＰＡＳＣ被覆を与える方法は、現在入手できるゾルゲル法で要求されるような、被覆又は被覆前駆物質の適用後、基体を加熱する必要がないことである。このことは本発明を一層コストが低く、一層効果的にし、例えば、装置コストを低くし、エネルギーコストを低くし、製造時間を短くする（それらに限定されない）のみならず、本発明のＰＡＳＣ被覆のナトリウムイオン移動の機会、従ってナトリウムイオン被毒を著しく減少する。更に、本発明の方法は、フロート法ガラスリボンのように連続的に移動する基体上にＰＡＳＣ被覆を形成するのに容易に適用されるのに対し、現在入手できるゾルゲル法ではそのように容易に適用することはできない。

次の請求の範囲によって規定される本発明の範囲には種々の修正が含まれる。

【図１】

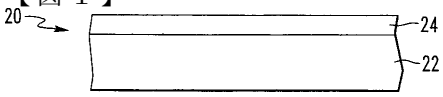


FIG. 1

【図２】

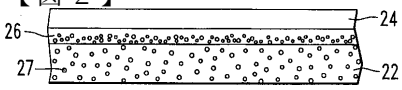


FIG. 2

【図３】

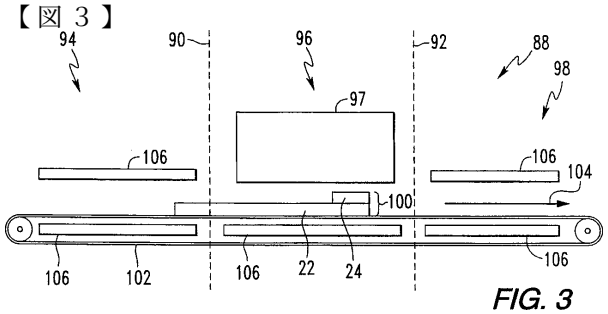


FIG. 3

【図４】

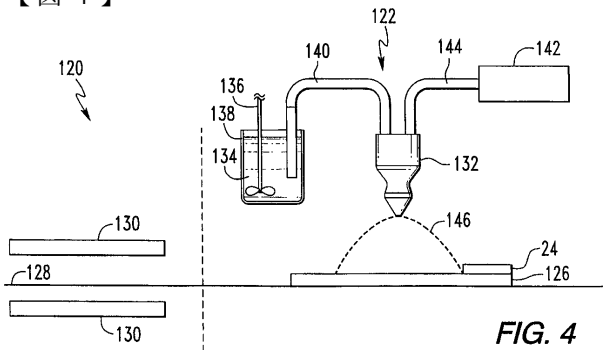


FIG. 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7] F I
C２３C 16/40 C２３C 16/40

(74)代理人 100102897
弁理士 池田 幸弘
(72)発明者 グリーンバーグ，チャールズ，ビー.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア，マリイスビル，ウインドゲート ドライブ ３２６８
(72)発明者 ハリス，キャロライン，エス.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア，ピッツバーグ，ファラガット ストリート ９２１
(72)発明者 コーサイス，ビンセント
アメリカ合衆国 テキサス，プラノ，エイムポイント ドライブ ６９００
(72)発明者 カティレック，リューク，エイ.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア，オークモント，ナインス ストリート ５２８
(72)発明者 シングルトン，デビッド，イー.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア，ナトローナ ハイツ，ルート ９０８，１５３５
(72)発明者 スザニイ，ヤノス
アメリカ合衆国 ペンシルバニア，オークモント，サード ストリート ３０５
(72)発明者 ティエル，ジェームズ，ピー.
アメリカ合衆国 ペンシルバニア，ピッツバーグ，エルスワース ５５２３，アパートメント ６エイ

審査官 塩見 篤史

(56)参考文献 国際公開第９７／００７０６９（WO，Ａ１）
国際公開第９６／０２９３７５（WO，Ａ１）
特開平０７－００３４６３（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－００２５４８（ＪＰ，Ａ）
特表平１１－５１２３３７（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－１７３７７５（ＪＰ，Ａ）
特開平１０－１４６５３０（ＪＰ，Ａ）
橋本和仁、藤島昭，汚れが自然に落ちるガラスを開発，化学と工業，１９９５年１０月，第48巻、第10号，p.1256-1258

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
C03C 15/00 - 23/00
B32B 1/00 - 35/00
B01J 21/00 - 38/74
WPI
JOIS