明 細 書

酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法

技術分野

本発明は、優れた光触媒作用と光透過性を有し、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法に関する。

背景技術

従来から光を照射すると物質の分解や酸化を促進する活性を示す光触媒が知られているが、最近この光触媒を利用して硫黄酸化物や窒素酸化物等の大気汚染物質を除去する試み等がなされており、その光触媒として酸化チタンを用いる試みもなされている（例えば、特開平６－３８５号公報、特開平６－４９６７７号公報、特開平６－３９２８５号公報等参照）。

ところで、近年、地球環境汚染に対する関心が高まっている中で、大気中のCO_2、NO_x及びSO_xなどの物質を除去する要請が高まり、また、これら有害物質を除去してアメニティー空間を創出する構想もみられているように、居住空間の脱臭・抗菌・防汚・防かび等への要請がますます強くなってきている。

そこで、このような汚染物質等を除去するために、上述の酸化チタン光触媒を利用することが考えられる。しかし、従来の酸化チタン光触媒は、一般に、処理すべき気体や液体等の被処理物を光触媒が収納された容器内に導入して光触媒に接触させ、同時に、外部から光を導入して光触媒に照射させるものであった。

また、この場合、光触媒に対する被処理物の接触面積の増大や光触媒に対する効率のよい光照射を行なうために、光触媒を微粒子状にしたり、あるいは、光触媒を透明基材に保持するようにした試み等もなされている。

しかしながら、上述の従来の酸化チタン光触媒においては、例えば、微粒子状に形成することによって被処理物との接触面積は増やせても、光を受ける実質面積についてはこれをそれ程増大させることはできないので、結局トータルの触媒効果を大きく向上させることは困難であった。

また、従来の酸化チタン光触媒はこれを例えばガラス基板等の上に薄膜状に形成する場合でも酸化チタン光触媒自体は透明性の低いものであった。これは、従来は、薄膜状に形成して実用レベルの光触媒作用を得るためには、酸化チタンゾルを基板上に焼結形成するか、あるいは、酸化チタンを微粉末にしてこれをバインダーで溶いて基板に塗布する以外に適当な方法がないと考えられていたためである。しかし、前者では高い活性を有しある程度の光透過性を有するものが得られるが、実用に耐える膜強度を得るためには焼結温度をガラス軟化点以上の温度に設定する必要がある為に少なくともガラス基板に形成するのは無理なものであった。しかも、光透過性については、いわゆる白濁傾向を示すもので、透明性が得られる程に可視光を通過させることは困難であり、この意味では不透明に近いものであった。また、後者の場合には、高温での焼結等の工程は不要であるが、微粉末化した酸化チタンを塗布するために白濁化して不透明なものであった。

さらに、この種の分野で従来からよく知られているゾルゲル法やＣＶＤ法等によって薄膜状にした酸化チタンでは透明性は確保できるが、実用レベルの光触媒活性を得られていない。

このように、従来の酸化チタン光触媒は、実用レベルの光触媒活性を示すものはいずれも実質的には不透明なものであったので、例えば、この従来の光触媒を透明ガラス基板等の表面に形成しても、このガラス基板の裏面側から照射した光を光触媒の表面部に有効に到達させることができないので、結局、利用できる光は、光触媒が形成された表面側から照射されたものだけとなる。したがって、この光触媒を、例えば、窓ガラスの表面に形成して室内の清浄化を行う場合には、当然、光触媒をガラスの室内に面した表面に形成することになる。そうすると、光触媒活性に利用できるのは室内側から照射

される光だけとなり、太陽光は利用できないことになるという重大な欠点が生じてしまう。

このように、従来の酸化チタン光触媒では、光触媒作用を行なう酸化チタン自体が実質的に不透明なものであることから、その触媒作用の向上に一定の限界が生じていたと共にその応用範囲も著しく限定されたものであった。

本発明は、上述の背景のもとでなされたものであり、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を提供することを目的としたものである。

発明の開示

上述の課題を解決するために本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体は、

（構成１） 透光性基体上に、少なくとも、光触媒活性を有すると同時に波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有する酸化チタン薄膜を形成してなる構成とし、

この構成１の態様として、

（構成２） 前記酸化チタン薄膜の膜厚が０．１μｍ～５μｍであることを特徴とする構成とし、

構成１又は２の態様として、

（構成３） 前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする構成とし、

構成１ないし３のいずれかの態様として、

（構成４） 前記透光性基体と酸化チタン薄膜との間に光透過性を有するプレコート薄膜を設けたことを特徴とする構成とし、

この構成４の態様として、

（構成５） 前記プレコート薄膜の膜厚が０．０２～０．２μｍであることを特徴とする構成とし、

構成１ないし５のいずれかの態様として、

（構成６）　前記透光性基体がガラスであることを特徴とする構成とし、構成４ないし６のいずれかの態様として、

（構成７）　前記プレコート薄膜がSiO_2を主成分とする材料からなることを特徴とする構成とした。

また、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体の製造方法は、

（構成８）　透光性基体の上に酸化チタン薄膜をパイロゾル法、ディップ法、印刷法又はＣＶＤ法によって成膜する工程を含む製造工程によって構成１ないし７の酸化チタン光触媒構造体を製造することを特徴とする構成としたものである。

上述の構成１によれば、酸化チタン光触媒構造体を、透光性基体上に少なくとも光触媒活性を有すると同時に波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有する酸化チタン薄膜を形成して構成したことにより、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材として用いることができる酸化チタン光触媒構造体を得ることが可能になった。

これは、酸化チタン薄膜を波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有するものとしたことにより、光触媒活性作用を得るために必要な光照射効率を実質的に増大させることが容易に可能になり、同時に、可視光に対する透明性も確保できるようになったためである。すなわち、酸化チタン薄膜を波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有するものにすると、必然的に、光触媒活性作用を得る光（波長約４００ｎｍ）に対する透過性も表裏からの照射光を有効に利用できる程度に備えることになる。したがって、この酸化チタン光触媒構造体の両側から別個の光を照射すると、外部に接する側の酸化チタン薄膜表面部には、この両側からの光が加算されて達する。つまり、酸化チタン薄膜表面部に対する光照射効率を実質的に増大させることができる。これにより、酸化チタン薄膜表面部における光触媒活性がこれに対応して増大し、優れた光触媒作用を得ることが可能になる。同時に、酸化チタン薄膜を波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０

％以上有するようにしたことにより必然的に可視光に対する十分な透明性も確保できる。これにより、特に透明性が要請される種々の構造物、例えば、ガラス窓等を構成する部材としてこの酸化チタン光触媒構造体を用いることができることになり、例えば、室内の炭酸ガスや大気汚染物質（ＮＯx やＳＯx など）の除去、脱臭・抗菌・防汚・防かび等の作用を特別な装置を用いることなく窓ガラス自体によって行なわせるという画期的な効果を得ることが可能になる。しかも、窓ガラスに適用して室内の清浄化を行う場合には、太陽光を極めて有効に利用できるという大きなメリットが得られる。さらに、特に、近年多くみられるガラス材を多用したビル建築物等に適用すれば、その居住空間の清浄化に対する効果ははかりしれないものとなる。また、その他にも、例えば、かびや腐蝕を極力嫌うカメラ等の精密機器その他を保管するためのガラス戸等を備えた保管棚のガラス戸等にも用いることができ、その応用範囲は極めて広い。　構成２によれば、酸化チタン薄膜の膜厚を０．１μｍ～５μｍにすることによって、十分な光触媒活性を有し同時に波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有する酸化チタン薄膜が得られる。膜厚を０．１μｍ未満にすると十分な光触媒活性が得られなくなる。また、膜厚を５μｍを越えたものにすると、波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％未満になって十分な透明性を確保できなくなる。

構成３によれば、酸化チタン薄膜をアナターゼ結晶が含まれるものとすることにより、より光触媒活性の優れたものとすることができる。

構成４によれば、透光性基体と酸化チタン薄膜との間に光透過性を有するプレコート薄膜を設けることにより、透光性基体の物質が酸化チタン薄膜に浸透する等により酸化チタン薄膜の光触媒作用が劣化する等の弊害を防止でき、また、これにより、透光性基体の材質の選択の幅を拡げることが可能となり、さらには、透光性基体に直接酸化チタン薄膜を形成する場合には、透光性基体の物質が酸化チタン薄膜に浸透してもそれが電荷分離作用を行う酸化チタンには至らない程度に酸化チタンの膜厚を厚くする必要があったが、その必要がなくなったことで、透光性基体の材質如何にかかわらず酸化チタ

ン薄膜の膜厚を著しく薄くしても十分な光触媒作用が得ることが可能になった。この点は、光照射効率の本質的向上及び透明性向上の観点から重大な意味を持つ。

プレコート薄膜の膜厚は、構成５のように、０．０２～０．２μｍであれば、プレコート薄膜として採用可能な物質一般を考慮した場合でも、十分な透明性を確保した上で物質の浸透を阻止する効果を得ることができる。逆に、０．０２μｍ未満では十分な物質浸透阻止効果を得ることが困難になり、０．２μｍを越えた膜を形成しても物質浸透阻止効果にはそれ以上有利な点は生じないばかりでなく、成膜操作が煩雑になると共に、材料によっては透明性を確保できなくなる場合があるからである。

透明基体として、構成６のように、ガラスを用いれば、既に説明した通り極めて広い応用が可能になる。この場合には、構成７のように、プレコート薄膜をSiO_2で構成すれば、最良の透明性及び物質浸透阻止性を確保できる。

さらに、構成８の方法によれば、構成１ないし７の酸化チタン光触媒構造体を比較的容易に得ることが可能になる。

図面の簡単な説明

第１図は、実施例１にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図であり、第２図は、実施例７にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図であり、第３図は、実施例及び比較例の各薄膜の膜厚並びに光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を表にして掲げた図面であり、第４図は、実施例１６ないし１８の油脂分解活性の測定結果をグラフにして示した図であり、第５図は、実施例１９及び２０の油脂分解活性の測定結果をグラフにして示した図である。

発明を実施するための最良の形態

（実施例１）

図１は本発明の実施例１にかかる酸化チタン光触媒構造体の部分断面図である。以下、図１を参照にしながら実施例１の酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を説明する。

図１において、この実施例の酸化チタン光触媒構造体は、透光性基体１の上に酸化チタン薄膜２を形成したものである。

透光性基体１は、厚さ１ｍｍ、縦100ｍｍ、横５０ｍｍのソーダライムガラス基板である。

酸化チタン薄膜２は、アナターゼ結晶を含む膜厚４．８μｍの酸化チタン薄膜である。

上記酸化チタン光触媒構造体は次のようにして製造した。

まず、厚さ１ｍｍのソーダライムガラスを、縦１００ｍｍ、横５０ｍｍに切り出して、透光性基体１を作製した。

次に、酸化チタン膜の原料として、チタンイソプロポオキシドをアセチルアセトン溶媒に溶かして、チタンイソプロポオキシドの濃度を０．５ｍｏｌ／Ｌに調整した原料溶液を作製した。

次に、パイロゾル成膜装置に上記透光性基体１セットし、該透光性基体１を５００℃に加熱しておき、上記原料溶液を超音波により霧化させて２０ｍＬ／ｍｉｎで上記透光性基体１の表面に導入して約６０分間成膜することにより、透光性基体１の上に膜厚４．８μｍの酸化チタン薄膜２が形成された酸化チタン光触媒構造体を得た。なお、この酸化チタン薄膜２を薄膜Ｘ線回折分析で観測したところ、アナターゼ結晶を含むものであることが確認できた。

次に、得られた酸化チタン光触媒構造体の触媒活性及び光直線透過率を以下の方法で測定した。

光触媒活性測定法

酸化チタン光触媒構造体を、１．５Ｌの円筒形のガラス密閉容器内の底に酸化チタン薄膜２が上方を向くようにして載置し、この容器内にアセトアルデヒドを濃度が１３００ｐｐｍになるように導入した。次に、上記酸化チタ

ン光触媒構造体に１０Ｗのブラックライト３本を用いて酸化チタン薄膜２の表面の上方から光を照射した。このときの酸化チタン薄膜２の表面における照度は１．２ｍＷ／ｃｍ^{2}であった。しかる後に、ＦＩＤ付きガスクロマトグラフにより上記ガラス密閉容器内のアセトアルデヒドの定量分析を行い、光照射後におけるアセトアルデヒドの減少量を求め、その減少量を触媒活性の度合いとした。

光直線透過率の測定法

光直線透過率測定器（株式会社島津製作所製のＵＶ－３１００ＰＣ）に実施例１の酸化チタン光触媒構造体をセットし、５５０ｎｍの波長における光の直線透過率を測定した。

上述の方法による測定結果は、分解活性が１０．５μｌ／min、光透過率が７０％であり、優れた光触媒活性と十分な透明性を有することが確認できた。

また、上記酸化チタン光触媒構造体を裏返しにして、すなわち、上記円筒形のガラス密閉容器内の底に酸化チタン薄膜２が対向するようにして載置し、上記同様の方向、すなわち、透光性基体１の酸化チタン薄膜２が形成されていない側から光を照射して光触媒活性を測定したところ、上記の場合とほぼ同じ光触媒活性作用が得られることが確認された。この結果は、透光性基体１の裏面から照射された光も表側から照射した光と同等に酸化チタン薄膜２の光触媒活性に寄与することを示しており、両側から光を照射すれば、その光触媒効果を著しく増大させることが可能であることを示している。

（実施例２～６）

これらの実施例は、実施例１における酸化チタン薄膜２の膜厚を異ならしめたほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図３の表に示されるように、各実施例とも優れた光触媒活性と十分な透明性を有することがわかる。

（実施例７～１２）

これらの実施例は、図２に示したように、実施例１における酸化チタン薄膜２と透光性基体１との間に、SiO_2 薄膜からなるプレコート薄膜３をデップコートによって形成したほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図３の表に示されるように、プレコート薄膜３がない実施例１～６に比較して、酸化チタン薄膜２の膜厚を薄くしても優れた光触媒活性を示すことから、より高い透明性を確保できることがわかる。

（実施例１３～１４）

これらの実施例は、実施例１における透光性基体１のソーダライムガラスを石英ガラスに代えたほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、各実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図３の表に示されるように、透光性基体１を石英ガラスにしたことから、プレコート薄膜３がなくても優れた光触媒活性を示し、同時に、十分な透明性を有することがわかる。

（実施例１５）

この実施例は、実施例１における酸化チタン薄膜の成膜時における温度を３８０℃に変え、また、成膜後に空気雰囲気下で４００℃で６０分間熱処理する工程を追加したほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、この実施例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図３の表に示されるように、この実施例も優れた光触媒活性と十分な透明性を有することがわかる。

（実施例１６）

この実施例は、透光性基体１上に、厚さ０．０６μｍのSiO_2 膜からな

るプレコート薄膜３を形成し、その上に、厚さ０．８μｍの酸化チタン薄膜２をいわゆるディップ法によって形成した例である。

透光性基体１として、厚さ１ｍｍ、縦１００ｍｍ、横５０ｍｍのソーダライムガラス製の板を使用した。この透光性基体１をシリコンアルコキシドの溶液（日本曹達（株）製：商品名アトロンＮＳｉ－５００）８００ｍｌをいれた幅１００ｍｍ、奥行き５０ｍｍ、高さ２００ｍｍの容器にゆっくりと浸漬し、１０ｃｍ／ｍｉｎの速度でゆっくりと引き上げた。これを１５０℃で乾燥後、５００℃で１時間焼成して透光性基体１上に膜厚０．０６μｍのSiO_2薄膜を形成させてプレコート薄膜３とした。

次に、チタニウムテトライソプロポキシドを有機溶剤と反応させて得られるディップ用有機チタン溶液（日本曹達（株）製：商品名アトロンＮＴｉ－５００）８００ｍｌの中に、プレコート薄膜を設けたガラス基板をゆっくりと浸漬して、１０ｃｍ／ｍｉｎでゆっくりと引き上げた。１２０℃で乾燥後、５００℃で１時間焼成して、プレコート薄膜上に酸化チタン薄膜を形成させた。この酸化チタン薄膜形成用の薬液への浸漬と乾燥・焼成を１０回繰り返して酸化チタン薄膜の膜厚を０．８μｍにし、本実施例の酸化チタン光触媒構造体を得た。

こうして得られた酸化チタン光触媒構造体の５５０ｎｍの波長の光に対する光直線透過率は８１％であった。また、この実施例については、光触媒活性の１つとして油脂分解活性を取り上げ、次のようにして評価した。

油脂分解活性の評価

上記酸化チタン光触媒構造体を、縦５０ｍｍ×横５０ｍｍの大きさの試料片に切り出し、その表面を市販のサラダ油を染み込ませたティッシュペーパーで軽く全面をふいて、０．１ｍｇ／ｃｍ^{2}のサラダ油塗布量になるように塗布・拭き取りによって調整した。サラダ油の初期塗布量はガラス板を０．１ｍｇの秤量精度を有する精密天秤で秤量して測定した。この塗布済み基板に紫外線強度計（ウルトラバイオレット社製）で紫外線強度３ｍＷ／ｃｍ^{2}になるように紫外線ランプ（松下電工株式会社製１０Ｗブラックライト ＦＬ

１０ＢＬＢを３本並べて照射）と試料片表面との間隔を調節して、所定時間後の重量を測定してサラダ油（油脂）の分解量を求めた。

図４に実施例１６の光触媒構造体の油脂分解特性をグラフにして示した。なお、図４のグラフにおいては、縦軸が油脂残存率（単位；％）、横軸が紫外線照射時間（単位；時間）である。また、酸化チタン薄膜を形成していないプレコート薄膜のみを設けたガラス基板の上に、上記と同様にサラダ油を塗布して紫外線（上記ブラックライト）を照射し、所定時間後の重量変化を測定してブランク試料とした。その結果も合わせて図４のグラフに示した。図４から明らかなように、この酸化チタン光触媒構造体は、勝れた油脂分解活性を有していることがわかる。

（実施例１７）

この実施例は、透光性基体１上に、厚さ０．０６μｍのSiO_2膜からなるプレコート薄膜３を形成し、その上に、厚さ０．６μｍの酸化チタン薄膜２を、いわゆるスプレー法によって形成した例である。

実施例１６と同様にして、厚さ１ｍｍ、縦１００ｍｍ、横５０ｍｍのソーダライムガラス製の板を使用して、膜厚０．０６μｍのSiO_2薄膜を形成させプレコート薄膜３とした。

次に、このプレコート薄膜３を形成した透光性基体１を、５００℃に加熱した箱型ヒーターの奥にたてかけて、チタニウムテトライソプロポキシド１４０ｇとアセチルアセトン２００ｇとを反応させて得られるチタニウムアセチルアセトナートの有機溶剤溶液を、噴霧器を使用して、前記プレコート薄膜３を形成した透光性基体１のプレコート薄膜３上に１０ショットスプレーし、熱分解させて、膜厚０．６μｍの酸化チタン薄膜２を形成させた。

こうして得られた酸化チタン光触媒構造体の、波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率は７８％であった。光触媒活性としての油脂分解活性を実施例１６と同様にして測定し、図４に実施例１６の結果とともに示した。

（実施例１８）

この実施例は、透光性基体１上に、厚さ０．０６μｍのSiO_2膜からな

るプレコート薄膜３を形成し、その上に、厚さ０．４μｍの酸化チタン薄膜２をいわゆる印刷法によって形成した例である。

実施例１６と同様にして、厚さ１ｍｍ、縦１００ｍｍ、横５０ｍｍのソーダライムガラス製の板を透光性基体１として使用し、この上に厚さ０．０６μｍのプレコート薄膜３を形成させた。

次に、チタニウムテトライソプロポキシド７０ｇ、エチルセルロース１０ｇ、有機溶剤１２００ｇを反応溶解させて得られる薬液を、４００メッシュのスクリーンを備えた印刷機により前記プレコート薄膜３の上にスクリーン印刷した。印刷後、５分間静置してレベリング後、５００℃に加熱した電気炉中にいれて焼成した。この印刷・焼成を５回繰り返して膜厚０．４μｍの酸化チタン薄膜２を形成させ、酸化チタン光触媒構造体とした。

この構造体の波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率８６％であった。また、この薄膜について、実施例１６と同様に油脂分解活性を測定したところ、図４にグラフにして示した結果が得られた。

（実施例１９）

この実施例は、透光性基体１上に、厚さ０．０４μｍのSiO_2膜からなるプレコート薄膜３をパイロゾル法によって形成し、その上に、厚さ０．４μｍの酸化チタン薄膜２をディップ法によって形成した例である。

厚さ１ｍｍ、縦１００ｍｍ、横５０ｍｍのソーダライムガラスからなる基板をパイロゾル成膜装置にセットし、有機シリコン溶液（日本曹達（株）製：商品名アトロンＮＳｉ－５００）を超音波により霧化させて、２０ｍｌ／ｍｉｎの速度で５００℃に加熱したガラス基板に２分間導入し酸化珪素からなる膜厚０．０４μｍのプレコート薄膜３を形成させた。

次にこのプレコート薄膜３の上に実施例１６と同様にしてディップ法により酸化チタン薄膜を形成させた。ディップ、浸漬、乾燥、焼成を５回繰り返すことにより、膜厚０．４μｍの透明な酸化チタン薄膜２が形成された酸化チタン光触媒構造体が得られた。

この酸化チタン光触媒構造体の波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率

は８９％であった。また、この光触媒構造体の油脂分解活性を測定したところ、図５にグラフにして示した結果が得られた。

（実施例２０）

この実施例は、透光性基体１上に、厚さ０．０６μｍのSiO_2膜からなるプレコート薄膜３を形成し、その上に、厚さ０．６μｍの酸化チタン薄膜２をいわゆるＣＶＤ成膜法によって形成した例である。

厚さ１ｍｍ、縦１００ｍｍ、横５０ｍｍのソーダライムガラスからなる基板を透光性基体１として、この上に実施例１６と同一の方法により酸化珪素からなる膜厚０．０６μｍのプレコート薄膜３を形成させた。

次に、このプレコート薄膜３を形成させた透光性基体１を常圧ＣＶＤ成膜装置にセットし、チタニウムテトライソプロポキシドを２００℃に加熱した気化器に仕込み、窒素ガスを５０ｍｌ／ｍｉｎの流量で気化器へ導入してバブリングさせ、加熱した導管を通してチタニウムアルコキシドの蒸気をガラス板を設置した成膜部へ導入した。成膜部は５００℃に加熱し、空気２００ｍｌ／ｍｉｎを一緒に導入し５分間成膜することにより、プレコート薄膜３の上に膜厚０．６μｍの酸化チタン薄膜２を形成させて酸化チタン光触媒構造体とした。

この酸化チタン光触媒構造体の波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率は８４％であった。また、この光触媒構造体の油脂分解活性を測定したところ、図５にグラフにして示した結果が得られた。

（比較例１）

この比較例は、実施例１における酸化チタン薄膜２の膜厚を０．０５μｍと薄くしたほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、この比較例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図３の表に示されるように、この比較例では、透明性はよいが、ほとんど光触媒活性を示さないことがわかる。

（比較例２）

この比較例は、実施例１における酸化チタン薄膜２の成膜際の温度を３８０℃に変えたほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、この比較例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。なお、こうして製造した酸化チタン光触媒構造体の場合、酸化チタン薄膜２にアナターゼ結晶が全く含まれていないことが薄膜Ｘ線回折分析によって確認されている。

図３の表に示されるように、この比較例では、透明性は十分であるが、ほとんど光触媒活性を示さないことがわかる。

（比較例３）

この比較例は、実施例１における酸化チタン薄膜２の成膜を、パイロゾル法ではなく、酸化チタン粉末（日本アエロジル社製のＰ－２５）０．１ｇを水に分散させたものを塗布するという方法を用いて成膜したほかは実施例１と同様の構成を有し同様の製造方法で製造したものであるので、この比較例の膜厚、並びに、光触媒活性測定結果及び光直線透過率測定結果を、図３に表にして掲げてその詳細説明は省略する。

図３の表に示されるように、この比較例では、光触媒活性は高いが、透明性がほとんどないことがわかる。

なお、本発明に使用する透光性基体は、光学的に所定の透光性を有していれば特に制限は無く、具体的には、パイレックス硝子、石英硝子、鉛硝子、ソーダライム硝子などがある。実用的な面から安価なソーダライムガラスが主に用いられる。ガラス基板中のナトリウムなどアルカリ成分を含まない石英ガラスやナトリウムなどアルカリ成分の少ないボロシリケートガラスなども好適に用いられる。　酸化チタン薄膜の光触媒活性は、透光性基体がソーダライムガラスなどの場合、基体から拡散してくるナトリウムなどのアルカリ成分により阻害されるので、該拡散防止のために、透光性基体上にプレコート膜を設けることが好ましい。この場合、安価なソーダライム硝子等のアルカリ成分が拡散する恐れのある透光性基体を使用した場合においても有利

に使用できる。

酸化チタン膜は、厚さ０．１μｍ～５μｍであり、０．１μｍ以下であると透明感はあるが光活性が低く実用性がなくなり、５μｍを越えると光触媒活性を高く維持でき、光干渉による着色も減少するなど利点もあるが、白濁斜向となり、また膜剥離や成膜に長時間かかるなどの欠点も発生する傾向がある。

また、成膜する酸化チタンの膜厚を大きく例えば０．３μｍ～５．０μｍとし、酸化チタン薄膜中のナトリウム濃度を傾斜的に低下させ、薄膜表面近傍においての酸化チタンを光触媒として活用する事も可能であり、この場合、プレコート薄膜を省略することができる。

プレコート薄膜は、厚さ０．０２μｍ～０．２μｍであり、０．０２μｍ以下であるとアルカリ拡散防止能が低くなり、０．２μｍ以上ではアルカリ拡散防止能の観点からは支障はないが、光透過性が低下し、又、成膜操作が煩雑となるので好ましくない。プレコート薄膜により、基板からのナトリウムなどのアルカリ成分の拡散を防止するため、酸化チタン薄膜を薄くすることが可能となり、より可視光領域で透明度の高い酸化チタン薄膜を形成することを可能になる。

プレコート膜の組成は、可視光透過率が高く、基板からのナトリウムの拡散を押さえる事が可能な薄膜なら制限はなく、たとえば、酸化硅素薄膜、酸化錫薄膜、インジュームドープ酸化錫薄膜、酸化インジューム薄膜、錫ドープ酸化インジューム薄膜、酸化ゲルマニューム薄膜、酸化アルミナ薄膜、酸化ジルコニューム薄膜、$SiO_2 + MO_X$（MO_X はP_2O_5、B_2O_3、ZrO_2、TiO_2、Ta_2O_5 からなる群より選ばれた少なくとも一種の金属酸化物）薄膜をその例としてあげることが出来るが、アルカリ拡散防止能の見地から、酸化硅素薄膜又はSiO_2 にP_2O_5 を５重量％程度添加した薄膜が特に好ましい。

さらに、光触媒活性の高い酸化チタン薄膜を得るための必要条件は、少なくともアナターゼ結晶を含むことが必要である。アナターゼ結晶は、成膜温

度または成膜後の熱処理温度が高いと相転移して一部がルチル結晶に変化するのでルチル結晶を含んだアナターゼ結晶の酸化チタン薄膜も好適に用いられる。しかし、高温でアナターゼの結晶のすべてをルチル結晶にすると相転移による酸化チタンの白濁が生じるので可視光透過率を減少させるため好ましくない。

本発明において、成膜法としてはパイロゾル法が最適であるが、プレコート薄膜及び酸化チタン薄膜とも一般的に知られている成膜法も採用することは可能である。すなわち、スパッタ法、電子ビーム蒸着法、イオンプレーティング法、化学気相成膜法（ＣＶＤ法）、スプレー法、ディップ法等でもその成膜制御を工夫すれば本発明に適用することは可能である。なお、パイロゾル法やスプレー法のように常圧でミストを吹き付けて成膜する方法は、実際の工業生産を考えた場合、例えば、板ガラス製造中のガラス冷却時にガラス板がまだ熱い状態でミストを吹き付けるという適用の仕方ができるので好ましい。ただし、基板を硝子軟化点以上の高温例えば６００℃以上の高温に保つ必要のある成膜法は、基板の変形や基板からのナトリウムなどのアルカリ成分の拡散を促進する為、好ましくない。

成膜法としては、いわゆるパイロゾル法は、高純度で安価なチタンアルコキシドを原料にして、成膜速度が早くかつアナターゼ結晶性を含む、高活性の酸化チタン薄膜が高均一、大面積で得ることが出来、４００℃～５５０℃程度のガラス軟化点以下の温度で成膜が可能で、このレベルの温度であればナトリウムなどの拡散の程度を押え、また、プレコート層でそれらのブロックも十分可能な温度であるため、好ましい。パイロゾル法とは、常圧化学蒸気分解法（ＣＶＤ法）の一種であり、超音波によりアトマイズされたミストを４００℃～５５０℃で加熱された基板上に気相輸送し、基板上で熱分解して得られる方法により、プレコート膜或いは酸化チタン薄膜を成膜する。

プレコート膜を製造する薬剤としては、SiO_2 を生成するものとしては、$Si(OCH_3)_4$,$Si(OC_2H_5)_4$,$SiCH_3(OCH_3)_3$ などのシリコンアルコキシドおよびその縮合物や$SiCl_4$ などのシリコンハロゲン化物などがあり、酸

化錫を生成するものとして、$Sn(OCH_3)_4$, $Sn(OC_2H_5)_4$, $Sn(OC_4H_9)_4$, $Sn(AcAc)_4$, $Sn(OCOC_4H_{15})_4$, $SnCl_4$ などがあり、酸化インジュームを生成するものとして、$In(OCH_3)_3$, $In(OC_2H_5)_3$, $InCl_3$, $In(AcAc)_3$, $In(NO)_3nH_{20}$ などがあり、酸化ゲルマニュームを生成するものとしては、$Ge(OC_2H_5)_4$, $Ge(OC_4H_9)_4$, $GeCl_4$ などがあり、酸化アルミナを生成するものとしては、$Al(OC_2H_5)_3$, $Al(iOC_3H_7)_3$, $Al(OC_4H_9)_3$, $Al(AcAc)_3$, $Al(NO_3)_{39}H_{20}$ などがあり、五酸化リンを生成するものとして、$P(OC_2H_5)_3$, $PO(OCH_3)_3$, $PO(OC_2H_5)_3$, H_3PO_4, P_2O_5などがあり、酸化ホウ素を生成するものとしては、$B(OCH_3)_3$, $B(OC_2H_5)_3$, $B(OC_4H_9)_3$, $B(AcAc)_3$, BC_{13}, H_3BO_3 などがあり、これら通常使用可能なものが使用される。なお、化学式中、$AcAc=C_5H_7O_2$（アセチルアセトナート）を示す。

酸化チタン薄膜を製造する製造薬剤としては、$Ti(OC_2H_5)_4$, $Ti(iOC_3H_7)_4$, $Ti(OC_4H_9)_4$, $Ti(OC_4H_9)_2C_{12}$ などのチタンアルコキシド、チタンアルコキシドにエチレングリコールなどのグリコール類、酢酸や乳酸などの酸類、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類、アセチルアセトンなどのβージケトン類との付加反応物や錯体、および$TiCl_4$ などの塩化物をエタノールなどの汎用アルコール、酢酸エステルやβージトンなどの溶剤に溶解したものなどがあるが、チタンアルコキシドをアセチルアセトンに溶解反応したβージケトン錯体溶液が高活性、高透過率の点で特に好ましい。

また、光触媒機能を促進させるために公知の種々の方法を適宜採用することも可能であり、例えば透明性を失わない程度に、微量の金属（金、白金、パラヂウム、銀、銅等）を酸化チタン膜に担持させることもできる。

さらに、電磁波シールド機能を付与するためにプレコート層の上にＩＴＯ膜を形成させて導電性を付与し更にその上に酸化チタン膜を形成することも可能である。

以上詳述したように、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体及びその製

造方法は、透光性基体上に少なくとも光触媒活性を有すると同時に波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有する酸化チタン薄膜を形成することを特徴とするもので、これにより、優れた光触媒作用と光透過性を有し、しかも、特に透明性が要請される種々の構造物を構成する部材に光触媒作用を兼ね備えさせることを可能にした酸化チタン光触媒構造体及びその製造方法を得ているものである。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかる酸化チタン光触媒構造体は、特に透明性が要請される種々の構造物、例えば、ガラス窓等を構成する部材としてこの酸化チタン光触媒構造体を用いることができることになり、例えば、室内の炭酸ガスや大気汚染物質（ＮＯx やＳＯx など）の除去、脱臭・抗菌・防汚・防かび等の作用を特別な装置を用いることなく窓ガラス自体によって行なわせるという画期的な効果を得ることが可能になる。しかも、窓ガラスに適用して室内の清浄化を行う場合には、太陽光を極めて有効に利用できるという大きなメリットが得られる。さらに、特に、近年多くみられるガラス材を多用したビル建築物等に適用すれば、その居住空間の清浄化に対する効果ははかりしれないものとなる。また、その他にも、例えば、かびや腐蝕を極力嫌うカメラ等の精密機器その他を保管するためのガラス戸等を備えた保管棚のガラス戸等にも用いることができる。さらに、他にも透明な硝子の所望される種々の用途に使用でき、例えば、種々の電子機器あるいは計器用のガラスカバー、蛍光灯管、電球などの照明器具、レンズ、コップなどにも適用でき、その応用範囲は極めて広い。

* C L M S *

請 求 の 範 囲

1．透光性基体上に、少なくとも、光触媒活性を有すると同時に波長５５０ｎｍの光に対する光直線透過率が５０％以上有する酸化チタン薄膜を形成してなる酸化チタン光触媒構造体。

2．前記酸化チタン薄膜の膜厚が０．１μｍ～５μｍであることを特徴とする請求の範囲１に記載の酸化チタン光触媒構造体。

3．前記酸化チタン薄膜は少なくともアナターゼ結晶を含むものであることを特徴とする請求の範囲１又は２に記載の酸化チタン光触媒構造体。

4．前記透光性基体と酸化チタン薄膜との間に光透過性を有するプレコート薄膜を設けたことを特徴とする請求の範囲１ないし３のいずれかに記載の酸化チタン光触媒構造体。

5．前記プレコート薄膜の膜厚が０．０２～０．２μｍであることを特徴とする請求の範囲４に記載の酸化チタン光触媒構造体。

6．前記透光性基体がガラスであることを特徴とする請求の範囲１ないし５のいずれかに記載の酸化チタン光触媒構造体。

7．前記プレコート薄膜がSiO_2を主成分とする材料からなることを特徴とする請求の範囲４ないし６のいずれかに記載の酸化チタン光触媒構造体。

8．透光性基体の上に酸化チタン薄膜をパイロゾル法、ディップ法、印刷法又はＣＶＤ法によって成膜する工程を含む製造工程によって請求の範囲１ないし７に記載の酸化チタン光触媒構造体を製造することを特徴とする酸化チタン光触媒構造体の製造方法。