

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01D 53/86

C03C 17/34 B01J 35/02

C23C 14/08



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00101041.7

[45] 授权公告日 2004 年 9 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1165366C

[22] 申请日 2000.1.11 [21] 申请号 00101041.7

[30] 优先权

[32] 1999.1.11 [33] JP [31] 3916/1999

[71] 专利权人 株式会社爱发科

地址 日本神奈川县

[72] 发明人 根岸敏夫 平岩秀行 牧元贵彦

审查员 巩克栋

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

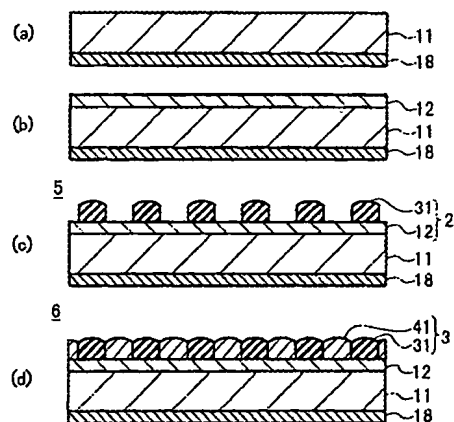
代理人 邵红 杨丽琴

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称 功能性薄膜、功能性基板、及氧化钛薄膜的制造方法

[57] 摘要

本发明提供具有高耐久性、光催化功能的氧化钛薄膜。在屏障薄膜 12 表面上以点状使氧化钛薄膜 31 存在，在其间形成亲水性薄膜 41，进而构成功能性薄膜 3。在其表面上因混杂着氧化钛薄膜露出的部分和亲水性薄膜露出的部分，所以可获得两种薄膜的功能。在紫外线照射环境下具有自清洗效果和超亲水性，即使暗处，也有某种程度的亲水性。用加氧气的溅射气体使氧化钛靶子进行溅射，因能补充形成氧化钛薄膜中的缺损氧，故能形成有光催化功能的氧化钛薄膜 31。



ISSN 1008-4274

1. 一种功能性薄膜的制备方法，该功能性薄膜具有亲水性薄膜和氧化钛薄膜，其特征在于，上述氧化钛薄膜通过溅射法形成，在上述功能性薄膜的表面上微小区域内混杂存在着前述亲水性薄膜露出的部分和前述氧化钛薄膜露出的部分，其中，真空环境中，溅射气体中作为含氧气体含有氧气、臭氧气或二氧化氮气中的任何1种或2种以上的气体，并且在上述溅射气体中上述含氧气体的比率在10体积%以上。

2. 如权利要求1所述的功能性薄膜的制备方法，其特征在于，上述氧化钛薄膜是在上述亲水性薄膜上形成的。

3. 如权利要求1所述的功能性薄膜的制备方法，其特征在于，使用真空装置，该真空装置具有真空槽，和设置在上述真空槽内的可旋转和升降的转台，和在上述真空槽内配置的数个成膜部件和遮蔽上述成膜部件之间的隔板，并且将成膜对象物配置在上述转台上，当该转台旋转和升降时，能在上述各成膜部件间搬送上述各成膜对象物，并且，上述数个成膜部件中，至少1个成膜部件是将钛氧化物作为靶子的溅射装置。

4. 如权利要求3所述的功能性薄膜的制备方法，其特征在于，上述数个成膜部件中，至少1个成膜部件是将硅氧化物作为靶子的溅射装置。

5. 如权利要求1所述的功能性薄膜的制备方法，其特征在于，使用溅射装置，该溅射装置具有真空槽和在该真空槽内配置的靶子，并且溅射上述靶子，在送入上述真空槽内的成膜对象物表面上形成薄膜，其中，在上述靶子和上述成膜对象物上配置网，在上述成膜对象物表面上的网影部分不形成上述薄膜。

6. 如权利要求5所述的功能性薄膜的制备方法，其中，使用钛氧化物作为上述靶子。

7. 如权利要求5所述的功能性薄膜的制备方法，其中，使用硅氧化物作为上述靶子。

8. 如权利要求5所述的功能性薄膜的制备方法，其中，设置使上述成膜对象物和上述网相对位置吻合的定位装置。

功能性薄膜、功能性基板、
及氧化钛薄膜的制造方法

5 技术领域

本发明是关于功能性薄膜的技术领域，特别是关于具有光催化功能的功能性薄膜的应用技术领域。

背景技术

近年来，作为具有超亲水性和防污效果的薄膜材料，是氧化钛
10 (TiO₂) 极受关注。

众所周知氧化钛是光催化剂的一种，当受紫外线照射时能被活化，使空气中的氧生成羟基游离基和过氧化物阴离子，由于它们能分解附着在表面上的有机污染物质，所以具有自清洗效果，另外由于污染物质的分解，而露出清净的表面，其结果可获得超亲水性。

15 图8中符号110是应用上述氧化钛的镜子。该镜子110具有由砷石灰玻璃形成的基板111，其背面形成反射层(铬层)118，在正面形成由硅氧化物薄膜组成的屏障薄膜112。

在该屏障薄膜112的表面上喷镀上氧化钛粉末的分散液，进行烧成，形成氧化钛薄膜113(溶胶、凝胶法)，在表面上，形成由氧化钛
20 薄膜113构成的光催化薄膜，通过这层氧化钛薄膜113，能够获得自清洗效果和超亲水性。

另外，屏障膜112是为防止基板111中的钠等杂质扩散的薄膜。当不形成屏障薄膜112，而直接将氧化钛分散液喷镀在基板111表面上形成氧化钛薄膜113时，烧成氧化钛薄膜的过程中，基板111中所含
25 的钠成分会浸入到氧化钛薄膜113中，而生成Ti-Na化合物，使氧化钛薄膜113失去活性。

然而，氧化钛的结晶系列有锐钛矿型、金红石型和板钛矿型，已知锐钛矿型能显示出最高的光学活性。然而，锐钛矿型暴露于高温下时会转变成金红石型，结果变得不显示防污效果和超亲水性。

30 一般利用溅射法形成薄膜时，由于成膜能量过大，从而不能形成锐钛矿型的氧化钛薄膜。而蒸镀法的场合，由于需要在高温下边加热成膜对象物边形成薄膜，所以不适宜向玻璃基板表面形成薄膜。

对此，在上述的溶胶·凝胶法中，使用锐钛矿型的氧化钛粉末，由于在 800℃左右的低温下进行烧成形成薄膜，所以不产生晶型转变，从而能形成锐钛矿型的氧化钛薄膜。

然而，以溶胶·凝胶法形成的氧化钛薄膜 113，由于薄膜强度很差，所以有容易剥离的缺点。

近年来，氧化钛薄膜的超亲水性受到关注，应用于镜子时，即使在雨天，辨认性也很好，而且可以期待获得具有自清洗功能的高性能视镜等。因此，对使用了氧化钛薄膜的功能性薄膜的制品化和耐久性要求也越来越高。

10. 发明内容

本发明是为解决上述当前技术中的不理想状况而提出的，其目的是提供一种耐久性高，具有光催化功能的氧化钛薄膜。

为了解决上述课题，本发明的第 1 项发明是一种具有亲水性薄膜和氧化钛薄膜的功能性薄膜，其特征在于，在上述功能性薄膜表面上的微小区域内混杂着亲水性薄膜露出的部分和氧化钛薄膜露出的部分。

本发明的第 2 项发明是第 1 项发明记载的功能性薄膜，其特征在于，上述氧化钛薄膜是在上述亲水性薄膜之上形成的。

本发明的第 3 项发明是具有玻璃基板，在该玻璃基板上形成的屏障薄膜和在该屏障薄膜上形成氧化钛薄膜的功能性基板，其特征在于，上述氧化钛薄膜上有一部分上述屏障薄膜的表面露出。

本发明的第 4 项发明是第 3 项发明记载的功能性基板，其特征在于，在上述氧化钛薄膜中配置亲水性薄膜，并且在上述基板上的微小区域内，上述氧化钛薄膜露出的部分和上述亲水性薄膜露出的部分混杂在一起。

本发明的第 5 项发明是功能性基板，其特征在于，该基板包括玻璃基板，和在该玻璃基板上形成的屏障薄膜，和在该屏障薄膜上形成的氧化钛薄膜和在该氧化钛薄膜上形成的亲水性薄膜，并且在上述玻璃基板上微小区域内混杂着上述亲水性薄膜露出的部分和氧化钛薄膜露出的部分。

本发明的第 6 项发明是将成膜对象物配置在真空环境中，利用溅射气体的等离子体，使氧化钛靶子进行溅射，在上述成膜对象物的表

面上制造氧化钛薄膜的氧化钛薄膜的制造方法，其特征在于，上述溅射气体中，作为含氧气体，含有氧气、臭氧气、或二氧化氮气中的任1种或2种以上的气体。

5 本发明的第7项发明是第6项发明记载的氧化钛薄膜的制造方法，其特征在于，在上述溅射气体中的上述含氧气体的所含比率在10体积%以上。

10 本发明的第8项发明是将成膜物配置在真空环境中，利用溅射气体的等离子体，使氧化钛靶子进行溅射，在上述成膜对象物的表面上制造氧化钛薄膜的氧化钛薄膜的制造方法，其特征在于，该制造方法是一边在上述成膜对象物表面上照射氧等离子体，一边形成氧化钛薄膜的。

15 本发明的第9项发明是一种真空装置，该装置的构成是，包括真空槽，和配置在真空槽内的可旋转和升降的转台，和配置在真空槽内数个成膜部件和遮蔽该成膜部件之间的隔板，并且将成膜对象物配置在上述转台上，当该转台旋转和升降时，能在上述各成膜部件之间移送成膜对象物。

本发明的第10项发明是第9项发明记载的真空装置，其特征在于，在上述数个成膜部件中，至少有1个成膜部件是将钛氧化物作为靶子的溅射装置。

20 本发明的第11项发明是第10项发明记载的真空装置，其特征在于，上述数个成膜部件中，至少有1个成膜部件是将硅氧化物作为靶子的溅射装置。

25 本发明的第12项发明是一种具有真空槽和配置在真空槽内的靶子，溅射靶子和在移送到真空槽内的成膜物表面上形成薄膜的溅射装置，其特征在于，在上述靶子和成膜对象物内配置网，且在成膜对象物表面的网影部分不会形成薄膜。

本发明的第13项发明是第12项发明记载的溅射装置，其特征在于，在上述靶子中使用了钛氧化物。

30 本发明的第14项发明是第12项发明记载的溅射装置，其特征在于，在上述靶子中使用了硅氧化物。

本发明的第15项发明是第12项发明记载的溅射装置，其特征在于，设有使成膜对象物和网相对吻合的定位装置。

本发明的功能性薄膜构成如上，即，亲水性薄膜露出部分和氧化钛薄膜露出部分，在功能性薄膜表面上的微小区域中混杂存在。例如，在亲水性薄膜中氧化钛薄膜以岛状分散着，相反，在氧化钛薄膜中亲水性薄膜也可以以岛状分散着。氧化钛薄膜和亲水性薄膜可以以线状交叉配置，另一方面也可以以网状配置，还可以是配置在网眼位置上。

氧化钛薄膜表面露出的部分和亲水性薄膜表面露出的部分混杂存在的功能性薄膜，可以在玻璃基板上形成的屏障薄膜上形成。也可以将亲水性薄膜填充分散在氧化钛薄膜中间，也可以将氧化钛薄膜填充分散到亲水性薄膜中间。另外，也可以在屏障薄膜上全面成膜的氧化钛上形成岛状分散的亲水性薄膜，或线状、或网状的亲水性薄膜。

重要的是，在功能性薄膜表面的微小区域中以氧化钛薄膜表面和亲水性薄膜表面混杂存在为佳。微小区域为1平方英寸时，最好有100个左右的岛状氧化钛薄膜分散在其上为好。

在上述功能性薄膜或功能性基板上设置的氧化钛薄膜，必须具有光催化功能。在进行溅射形成氧化钛靶子时，在氩气等稀有的气体中添加氧气、臭氧气、或二氧化氮气等含氧气体形成溅射气体，利用这种溅射气体等离子体对靶子进行溅射时，可以补充形成氧化钛薄膜中缺损的氧原子，可获得具有光催化功能的锐钛矿型氧化钛薄膜。

为了获得具有光催化功能的氧化钛薄膜，含氧气体的添加比率越多越好，必须含10体积%（稀有气体：含氧气体=9:1）以上。氩气等稀有气的比率变小时，由于溅射速度很低，所以，含氧气体的上限根据成膜速度来确定。

另外，在溅射中，也可以利用离子枪等向基板表面照射氧等离子体，由于能够补充缺损的氧原子，所以能够形成具有光催化功能的氧化钛薄膜。

附图说明

图1(a) - (d)是本发明一例的功能性薄膜和功能性基板的制造方法说明图。

图2(a)、(b):是其他例的说明图。

图3是一个可形成功能性薄膜的成膜装置的例子。

图4是氧化钛薄膜形成方法的说明图。

图5是过滤板配置状态的说明图。

图 6 是表示接触角的图。

图 7 是表示紫外线照射时间和接触角 θ 的关系图。

图 8 是老技术的功能性薄膜的说明图。

图中：

5	2 ~ 4	功能性薄膜
	5 ~ 7	功能性基板
	11	玻璃基板
	12	屏障薄膜或亲水性薄膜
	31、32	氧化钛薄膜
10	41、42	亲水性薄膜

具体实施方式

发明的优选实施方案叙述于下

详细说明本发明的功能性薄膜和功能性基板，同时也说明本发明的氧化钛薄膜的制造方法。

15 参照图 3，符号 9 是形成本发明功能性薄膜的成膜装置的一例。该成膜装置 9 具有真空槽 54。在真空槽 54 内的底侧上配置转台 59，在它的上部的顶部配置送入送出部件 60，和第 1 ~ 第 3 的成膜部件 51 ~ 53。

20 转台 59 可以水平旋转，而且也可以升降移动，并且从图中未示出的送出送入口将成膜对象的基板送进送出送入部件 60 内，使其载置在转台 59 上，当旋转转台 59 时，基板被依次送到第 1 ~ 第 3 的成膜部件 51 ~ 53 的下边，当升降移动转台 59 时，放置在转台 59 上的基板可送入

第1~第3的成膜部件51~53内。

图1(a)~(d)的符号11表示由矽石灰玻璃形成的基板。在玻璃基板11的背面预先形成反射膜18。

使用上述成膜装置9,形成功能性薄膜时,预先用图中未示出的真空泵使真空槽54内形成真空环境,并维持这种环境原封不动,再将基板11送进送出送入部件50内,再启动转台59,将基板11送入第1成膜部件51内。

第1成膜部件51是溅射装置,配置由硅氧化物制成的靶子,溅射该靶子,在基板11的表面上使由硅氧化物形成的屏障薄膜12(图1(b))进行全面成膜。

接着,启动转台59,将该基板11移动到第2成膜部件52处。该第2成膜部件52也是溅射装置,其结构模型如图4所示。

该成膜部件52具有隔板71,在顶部侧配置阴极72,在阴极72的底侧面上配置由钛氧化物制成的靶子73。送入的基板11,使其表面的屏障薄膜12向着靶子73一侧,配置在隔板71内。

在该隔板71内,靶子73和基板11之间配置过滤板75。图5中示出了它们的相互位置。

过滤板75是100目(1平方英寸中具有100个网眼的金属制成的网)的筛,由网部分的遮蔽部分76和形成网眼的通过部分77构成。

送入基板11后,使第2成膜部件52内的环境从真空槽54内的环境中独立出来,以规定的比率(此处为1:1,即含氧气的比率为50体积%)通入氩气和氧气,将压力稳定在 3.0×10^{-2} 托(1托约为133 pa),对阴极72施加电压。

结果,在靶子73表面附近,生成由氩气和氧气组成的溅射气体等离子体,使靶子73可进行溅射。

由靶子73表面飞射出的溅射粒子(氧化钛)到达基板11的屏障薄膜12表面上时,在其上形成氧化钛薄膜。

利用溅射法形成氧化钛薄膜时,若在溅射气体中含有含氧气体的话,所形成的氧化钛薄膜会形成锐钛矿型的。另外,溅射环境的压力对结晶型式有着密切的关系。

下表中示出了氧化钛薄膜形成时溅射环境的压力和所形成钛薄膜的性质。

表1 TiO₂ 溅射条件

成膜时压力 (托)	紫外线照射 18h 后的接触角 θ (°)
(Ar:O ₂ = 1:1)	
3.0×10^{-3}	×
1.0×10^{-2}	△
2.0×10^{-2}	○
3.0×10^{-2}	○

○:10° 以下

5 △:10~20° 之间

×:20° 以上

接触角 θ ，是指向在玻璃基板表面上全面成膜的氧化钛薄膜表面上照射规定时间的紫外线，载有水滴时的玻璃基板和水滴表面形成的夹角。接触角 θ 示于图 6，符号 60 是玻璃基板，符号 61 是水滴。

根据表 1 可知，在 2.0×10^{-2} 托以上的压力下，形成的接触角 θ 在 10° 以下，可认为具有超亲水性。因此，在 2.0×10^{-2} 托以上的压力下，可形成锐钛矿型的氧化钛薄膜。

图 7 所示的曲线图是表示获得超亲水性时，紫外线照射时间和接触角 θ 的关系图。由图可见，照射 40~60 分钟左右即可得到超亲水性。

但是，在 1.0×10^{-2} 托压力下获得的氧化钛薄膜的接触角，在实际应用中已足够了，可以认为在 5.0×10^{-3} 托以上的压力下形成的氧化钛薄膜就可使用了。上限，是在溅射中不产生弧放电的压力，为 5.0×10^{-2} 托左右。

20 然而，在上述的第 3 成膜部件 53 内，由于在靶子 73 和基板 11 之间配置了过滤板 75，所以由靶子 73 飞射出的溅射粒子通过过滤板 75 时，一部分附着在遮蔽部件 76 上，只有通过网眼 76 的溅射粒子才到达屏障薄膜 12 表面上。因此，使用过滤板 75 在屏障膜 12 表面上形成的氧化钛薄膜是网眼状的。图 1 (c) 的符号 31 表示该网眼状的氧化钛

25 薄膜，有规则地分散在屏障薄膜 12 表面上。

形成网眼状的氧化钛薄膜 31 后，从成膜装置 9 中取出基板 11，制

作视镜时，在向氧化钛薄膜 31 表面上照射紫外线的环境下，通过氧化钛薄膜 31 的自清洗功能，进行表面清净，可见到超亲水性的效果。在这种状态下，在表面上即使附着水薄膜也扩展，也不会生成水滴。

5 由于在氧化钛薄膜 31 中，露出了亲水性的屏障薄膜 12 的表面，所以，即使在不照射紫外线的环境下，也能确保某种程度的亲水性。

因此，由网眼状的氧化钛薄膜 31 和屏障薄膜 12 构成的功能性薄膜 2，不管有无紫外线照射都具有亲水性。符号 5 表示具有该功能性薄膜 2 的功能性基板。

10 这里，不必将该基板 11 从成膜装置 9 中取出，可进一步送入第 3 成膜部件 53 中。

该成膜部件 53 是溅射装置，在其内部设有由硅氧化物制成的靶子和由上述金属筛制成的过滤板。

15 将送入成膜部件 53 中的基板 11 配置在过滤板的后面，使过滤板和基板 11 的位置定位在相对吻合的位置上，使过滤板的网眼位于氧化钛薄膜 31 中露出的屏障薄膜 12 上。在这种状态下进行溅射时，在露出的屏障薄膜 12 表面上可形成由硅氧化物组成的亲水性薄膜 41(图 1(d))。

将该基板 11 从成膜装置 9 中移出，制作镜子时，由于表面上露出氧化钛薄膜 31 和亲水性薄膜 41，从而得到具有自清洗功能和超亲水性的视镜。

20 屏障薄膜 12 的表面，由氧化钛薄膜 31 或亲水性薄膜 41 覆盖时，屏障薄膜 12 无亲水性也可以，只要能防止基板 11 中的杂质扩散到氧化钛薄膜 31 内即可。因此，以氧化钛薄膜 31 和亲水性薄膜 41 可构成具有亲水性的功能性薄膜 3。符号 6 表示具有该功能性薄膜 3 的功能性基板。

25 另外，如图 2(a) 所示，在基板 11 的屏障薄膜 12 表面上使氧化钛薄膜 32 全面成膜（膜厚 500~3000 Å 左右），在其表面上也可形成岛状分散的硅氧化物薄膜等的亲水性薄膜 42（膜厚 500~3000 Å 左右）。在亲水性薄膜 42 中的底面上露出的氧化钛薄膜 32，在该部分上可获得自清洗功能和超亲水性。因此，由氧化钛薄膜 32 和亲水性薄膜
30 42 可构成功能性薄膜 4。符号 7 表示具有该功能性薄膜 4 的功能性基板。

这时，屏障薄膜 12 只要能有效地防止基板 11 中的钠等杂质浸入氧

化钛薄膜 32 中即可，即使无亲水性也可以。

由于利用溅射法可形成氧化钛薄膜，所以可获得强韧性的功能性薄膜。

5 由于在氧化钛薄膜中配置了亲水性薄膜表面，所以即使在没有紫外线照射的环境下，也能获得亲水性。由于在微小区域内混杂着氧化钛薄膜表面和亲水性薄膜表面，所以难以形成水滴。

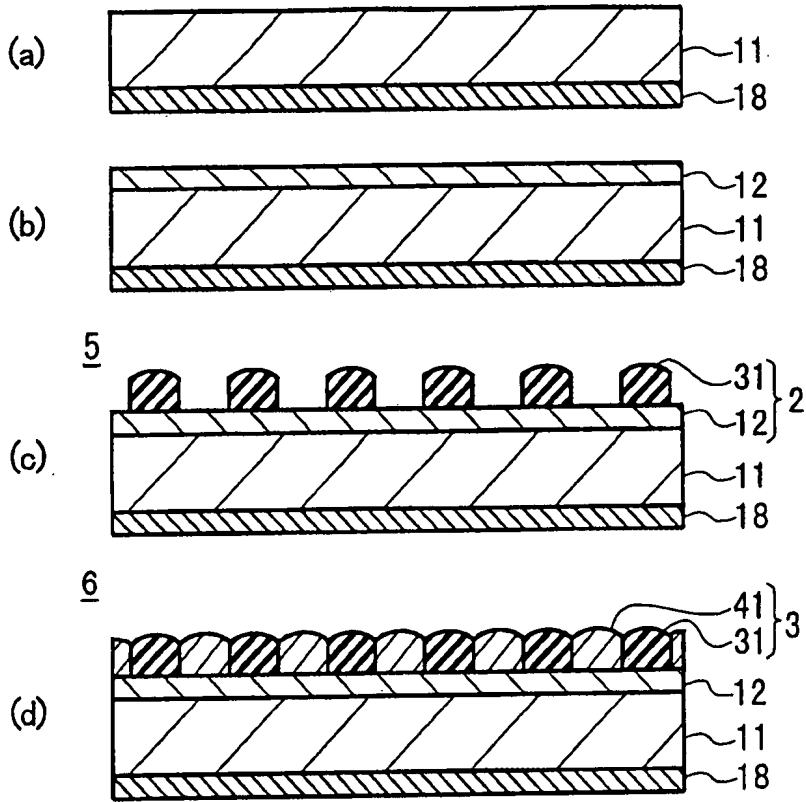


图 1

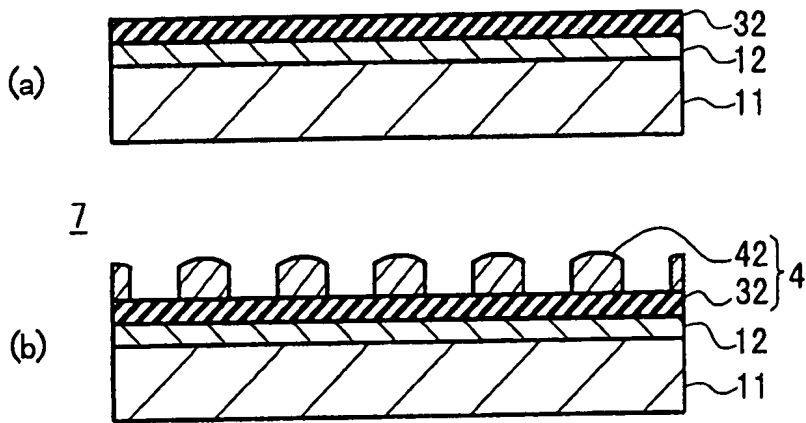


图 2

9

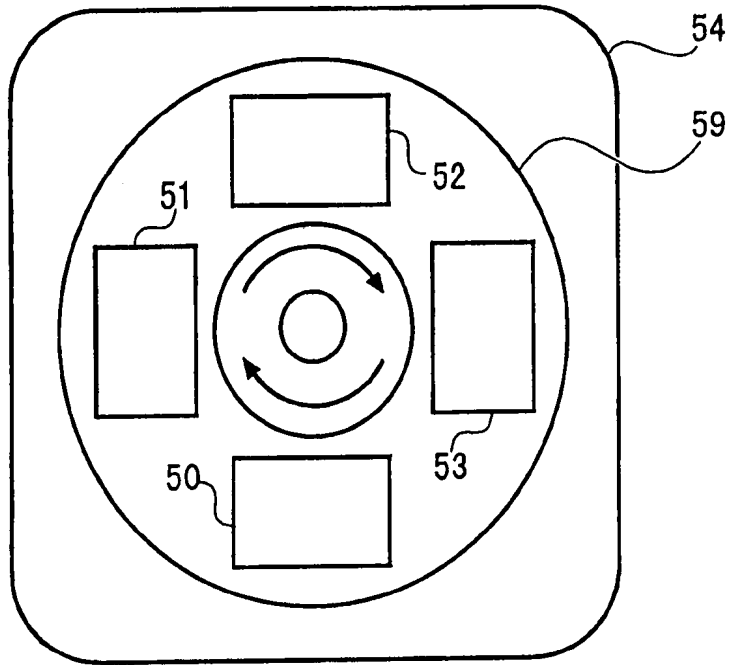


图 3

52

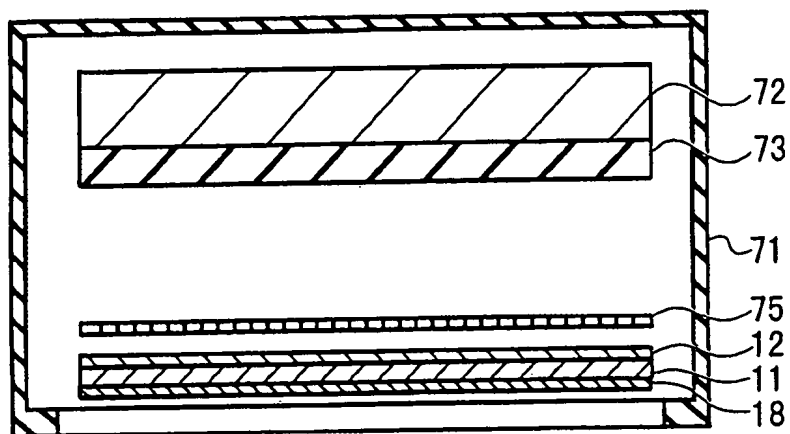


图 4

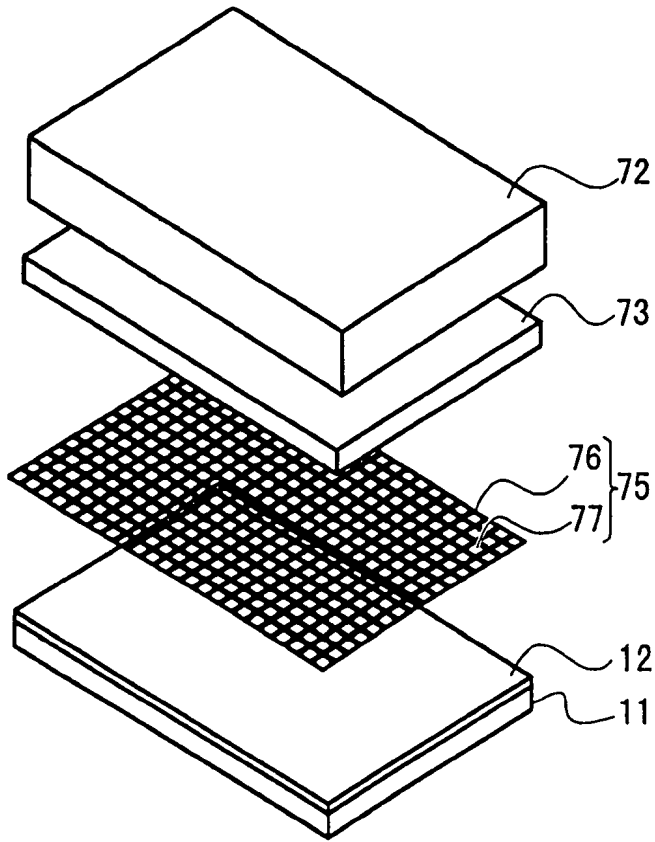


图 5

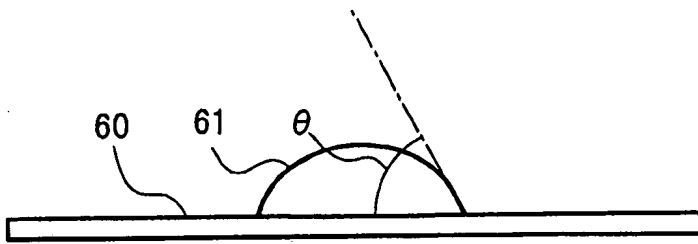


图 6

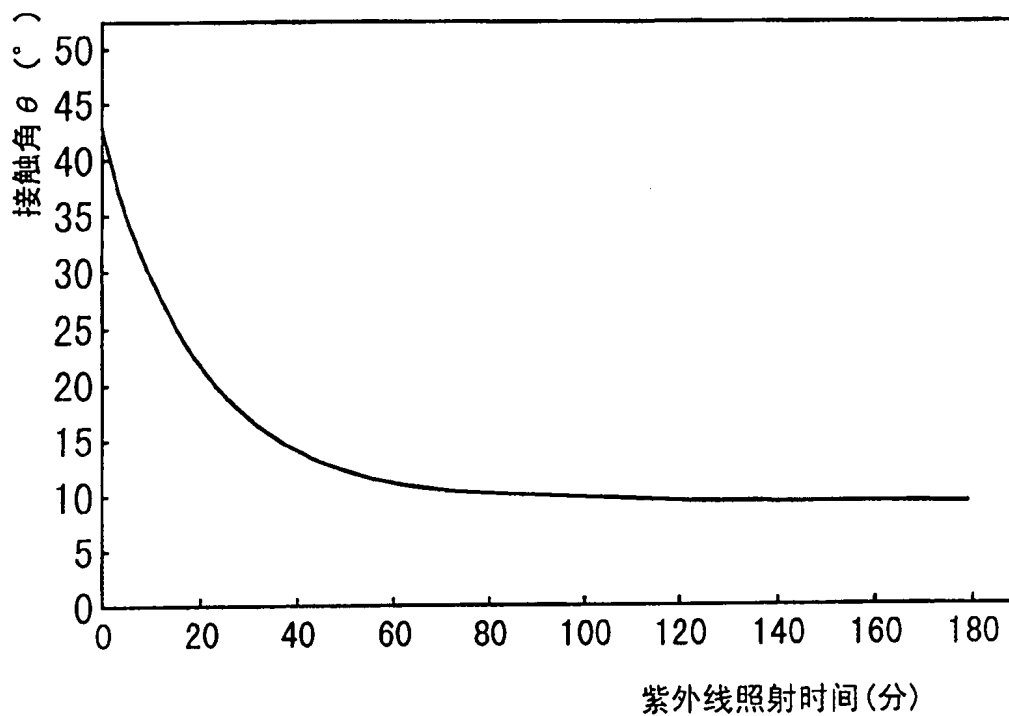


图 7

110

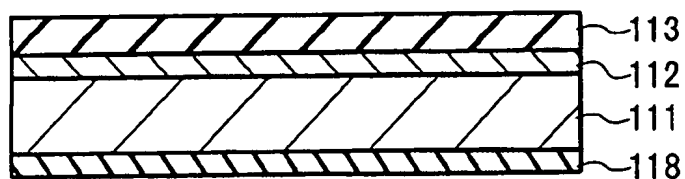


图 8