



(10) **DE 11 2010 003 373 T5** 2012.07.19

(12)

## Veröffentlichung

der internationalen Anmeldung mit der  
(87) Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2011/024764**  
in deutscher Übersetzung (Art. III § 8 Abs. 2 IntPatÜG)  
(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2010 003 373.0**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2010/064201**  
(86) PCT-Anmeldetag: **23.08.2010**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **03.03.2011**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **19.07.2012**

(51) Int Cl.: **C23C 14/34 (2012.01)**

**B01D 53/86 (2012.01)**

**B01J 21/06 (2012.01)**

**B01J 35/02 (2012.01)**

**C01G 23/04 (2012.01)**

(30) Unionspriorität:  
**2009-193027                      24.08.2009      JP**

(74) Vertreter:  
**Patentanwälte Lippert, Stachow & Partner, 51427,  
Bergisch Gladbach, DE**

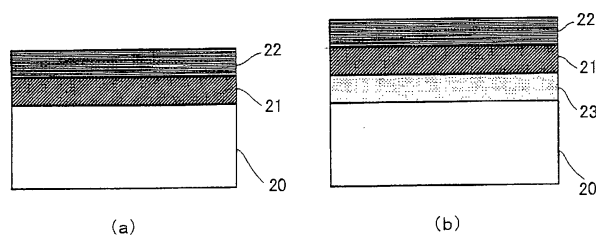
(71) Anmelder:  
**INSTITUTE OF NATIONAL COLLEGES OF  
TECHNOLOGY, JAPAN, Hachioji-City, Tokyo, JP;  
KABUSHIKI KAISHA HONDA LOCK, Miyazaki-  
City, Miyazaki, JP**

(72) Erfinder:  
**Noguchi, Daisuke, Miyakonojo-city, Miyazaki, JP;  
Kawano, Yoshihiko, Miyazaki-city, Miyazaki, JP;  
Sei, Fumihiko, Miyazaki-city, Miyazaki, JP**

(54) Bezeichnung: **Photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht und Verfahren zu seiner Herstellung**

(57) Zusammenfassung: Aufgabe: Schnelles und billiges Bereitstellen eines photokatalytischen Titanoxid-Dünnschicht, der hohe photokatalytische Eigenschaften aufweist, bei einer niedrigen Temperatur.

Mittel zur Lösung: Der Dünnschicht umfasst eine Keimschicht aus einem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht, die an der Oberfläche eines Substrats wie etwa Glas oder Kunststoff gebildet wurde, und einen kristallinen Metallverbindungs-Dünnschicht, der säulenförmig gezüchtet auf der Keimschicht gebildet wurde. Bei der Herstellung des Dünnschicht wird keine Vorbehandlung oder Nachbehandlung durch ein Plasma eines reaktiven Gases mittels eines Sputterverfahrens und auch keine Erhitzungsbehandlung vorgenommen, weshalb der photokatalytische Titanoxid-Dünnschicht durch eine schnelle Filmbildung bei einer niedrigen Temperatur billig hergestellt wird.



**Beschreibung**

**[0001]** Bezeichnung der Erfindung: Photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnsfilm und Verfahren zu seiner Herstellung

## Technisches Gebiet

**[0002]** Die vorliegende Erfindung betrifft einen photokatalytischen Metallverbindungs-Dünnsfilm, und betrifft insbesondere einen photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilm, der eine Kristallstruktur aufweist, die durch eine Filmbildung mit einer hohen Geschwindigkeit und unter niedrigen Temperaturbedingungen gebildet wird, sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung.

## Allgemeiner Stand der Technik

**[0003]** Titanoxidfilme weisen eine photokatalytische Wirkung auf und zeigen herausragende Fähigkeiten wie etwa eine antibakterielle Wirkung, eine desodorierende Wirkung, eine schmutzabweisende Wirkung und Hydrophilizität, und im Besonderen werden hydrophile Dünnsfilme verbreitet etwa für Seitenspiegel von Kraftfahrzeugen, Spiegel, die an Straßen eingerichtet sind, oder Baumaterialien für Außenwände von Gebäuden verwendet.

**[0004]** Da bei einer Anwendung von Titanoxid als photokatalytisches Material normalerweise eine Verwendung erforderlich ist, bei der es in der Form eines Dünnsfilms an der Oberfläche irgendeines Substrats fixiert ist, wird eine Sputtertechnik eingesetzt, die es stark an die Oberfläche dieses Substrats heftet. Als herkömmliche Sputtertechnik wird hauptsächlich das reaktive Sputtern eingesetzt, wobei ein Target aus metallischem Titan verwendet wird, Argongas und Sauerstoffgas eingeleitet werden und ein Titanoxid-Dünnsfilm gebildet wird. Doch bei diesem Filmbildungsverfahren ist die Filmbildungsgeschwindigkeit mit etwa 10 nm/min langsam und ist überdies zur Hervorbringung der photokatalytischen Wirkung eine Erhitzungsbehandlung des Substrats wie etwa eine Vorbehandlung oder eine Nachbehandlung erforderlich. Es ist zwar auch möglich, einen Titanoxid-Dünnsfilm, der eine photokatalytische Wirkung hervorbringt, bei einer niedrigen Temperatur zu bilden, doch ist die Geschwindigkeit äußerst gering, weshalb keine industrielle Verwendung möglich ist.

**[0005]** Es wurde eine Technik zur Bildung eines hydrophilen Dünnsfilms vorgeschlagen, wobei bei einem Sputterprozess in einem Filmbildungsprozessbereich in einem Vakuumbehälter ein Target aus zumindest einer Art von Metall auf ein Substrat gesputtert wird und ein Filmausgangsmaterial aus dem Metall auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht wird, dieses Substrat in einem Substrattransportprozess in einen Reaktionsprozessbereich, der an einer Stelle gebil-

det ist, die in dem Vakuumbehälter von dem Filmbildungsprozessbereich entfernt ist, transportiert wird, und unter Einleitung zumindest einer Art von reaktivem Gas in den Reaktionsprozessbereich ein Plasma des reaktiven Gases erzeugt wird, das reaktive Gas und das Filmausgangsmaterial reagiert werden, und eine Verbindung oder eine unvollständige Verbindung des reaktiven Gases und des Filmausgangsmaterials gebildet wird (siehe Patentliteraturbeispiel 1).

## Literatur der Vorläufertechnik

## Patentliteraturbeispiele

**[0006]**

Patentliteraturbeispiel 1: Patentoffenlegungsschrift 2007-314835

Nichtpatentliteraturbeispiel 1: „Thickness dependence of TiO<sub>2</sub> films deposited by Oxygen ion assisted reactive evaporation method“, Shôhei MOCHIZUKI; Tetsuya KAGAMI; Taiki ISHIHARA; Noriyuki SATÔ; Kôji, KOBAYASHI; Takeshi MAEDA; Yôichi HOSHI: wissenschaftliche Vorträge bei der 69. Konferenz für Angewandte Physik, 3a-J-8 (September 2008).

## Kurzdarstellung der Erfindung

## Aufgabe, die die Erfindung lösen soll

**[0007]** Doch bei der Technik zur Herstellung des in dem obigen Patentliteraturbeispiel beschriebenen hydrophilen Dünnsfilms besteht das Problem, dass zumindest vor oder nach der Bildung des hydrophilen Dünnsfilms an der Oberfläche des Substrats eine Plasmabehandlung durch ein Plasma des reaktiven Gases vorgenommen werden muss, das Substrat durch die Plasmaenergie für eine lange Zeit erhitzt wird und die Bildung eines photokatalytischen Films bei einer niedrigen Temperatur (höchstens 100°C) nicht möglich ist. Außerdem sind für die Dicke des hydrophilen Dünnsfilms mindestens 240 nm oder mehr erforderlich, wodurch die Kosten hoch werden.

**[0008]** Die vorliegende Erfindung erfolgte angesichts der obigen Umstände und stellt bei einer niedrigen Temperatur (höchstens 100°C) ohne jegliche Vornahme einer Vorbehandlung wie etwa einer Plasmabehandlung, die an der Oberfläche des Substrats vorgenommen wird, oder einer Nachbehandlung nach der Bildung des hydrophilen Dünnsfilms oder einer Erhitzungsbehandlung schnell und billig einen photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilm mit hohen photokatalytischen Eigenschaften sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung bereit.

## Mittel zur Lösung der Aufgabe

**[0009]** Zu diesem Zweck besteht die erste Kennzeichnung darin, dass der photokatalytische mehrschichtige Metallverbindungs-Dünnschicht der vorliegenden Erfindung eine an der Oberfläche des Substrats gebildete Keimschicht aus einem Dünnschicht einer amorphen Metallverbindung und einen Dünnschicht einer kristallinen Metallverbindung, der auf der Keimschicht zu einer Säulenform gezüchtet gebildet wurde, umfasst.

**[0010]** Die zweite Kennzeichnung besteht darin, dass die gesamte Dicke der Keimschicht aus dem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht, der an der Oberfläche des Substrats gebildet wurde, und des kristallinen Metallverbindungs-Dünnschichts, der auf der Keimschicht gebildet wurde, mindestens 100 nm oder mehr beträgt.

**[0011]** Die dritte Kennzeichnung besteht darin, dass zwischen dem Substrat und der Keimschicht ferner ein Siliziumoxid-Dünnschicht ausgebildet wurde.

**[0012]** Die vierte Kennzeichnung besteht darin, dass bei dem Verfahren zur Herstellung eines photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts durch Wiederholen eines Prozesses, bei dem durch ein Sputterverfahren an der Oberfläche eines Substrats ein äußerst dünner Film einer Metallverbindung abgelagert wird und eine Bestrahlung mit einer aktivierten Spezies eines Edelgases und eines reaktiven Gases erfolgt, eine Keimschicht aus einem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht gebildet wird, und durch Wiederholen eines Prozesses, bei dem durch ein Sputterverfahren auf dem Keimfilm ein äußerst dünner Film eines Metalls und eines unvollständigen Reaktants des Metalls gebildet wird und eine Bestrahlung mit einer aktivierten Spezies eines Edelgases und eines reaktiven Gases erfolgt, auf der Keimschicht ein kristalliner Metallverbindungs-Dünnschicht zu einer Säulenform gezüchtet gebildet wird.

**[0013]** Die fünfte Kennzeichnung besteht darin, dass der amorphe Metallverbindungs-Dünnschicht und der kristalline Metallverbindungs-Dünnschicht durch Titanoxid gebildet sind. Als Substrat wird wirksam ein Glassubstrat oder ein Keramiksubstrat oder ein Kunststoffsubstrat verwendet.

## Resultat der Erfindung

**[0014]** Da gemäß dem photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschicht und dem Verfahren zu seiner Herstellung keine Plasmabehandlung des Substrats durch ein reaktives Gas und keine Erhitzungsbehandlung vorgenommen wird, besteht die herausragende Wirkung, dass ein photokatalytischer Dünnschicht mit hohen katalytischen Eigen-

schaften bei einer niedrigen Temperatur gebildet werden kann.

**[0015]** Zudem besteht die herausragende Wirkung dass der Film billig ist, da die gesamte Dicke der Keimschicht aus dem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht, der an Oberfläche des Substrats gebildet wurde, und des auf der Keimschicht gebildeten kristallinen Metallverbindungs-Dünnschichts 100 nm oder mehr beträgt und dadurch die Hydrophilizität und die Ölabbaufähigkeit verglichen mit einem bisherigen photokatalytischen Dünnschicht bei einer weniger als halb so dicken Filmdicke in einer kurzen Zeit erreicht werden können und überdies eine Filmbildung mit einer hohen Geschwindigkeit möglich ist.

## Einfache Erklärung der Zeichnungen

**[0016]** [Fig. 1](#) ist eine erklärende Ansicht, die eine Vorrichtung zur Bildung eines photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts der vorliegenden Erfindung zeigt;

**[0017]** [Fig. 2](#) ist eine geschnittene erklärende Ansicht, die eine Ausführungsweise des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts der vorliegenden Erfindung zeigt;

**[0018]** [Fig. 3](#) ist ein Ablaufdiagramm, das die Prozesse zur Herstellung eines photokatalytischen Metallverbindungs-Dünnschichts nach einer ersten Ausführungsweise der vorliegenden Erfindung zeigt;

**[0019]** [Fig. 4](#) ist ein Ablaufdiagramm, das die Prozesse zur Herstellung eines photokatalytischen Metallverbindungs-Dünnschichts nach einer zweiten Ausführungsweise der vorliegenden Erfindung zeigt;

**[0020]** [Fig. 5](#) ist eine Aufnahme, die einen  $\text{TiO}_2$ -Dünnschicht nach der vorliegenden Ausführungsweise zeigt;

**[0021]** [Fig. 6](#) ist eine Aufnahme die einen  $\text{TiO}_2$ -Dünnschicht der ersten Vergleichsform zeigt.

**[0022]** [Fig. 7](#) ist eine Aufnahme, die Unterschiede in der Kristallstruktur des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts nach der vorliegenden Erfindung zeigt;

**[0023]** [Fig. 8](#) ist ein Diagramm, das die photokatalytischen Eigenschaften des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts nach der vorliegenden Erfindung zeigt; und

**[0024]** [Fig. 9](#) ist ein Diagramm, das die photokatalytischen Eigenschaften des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts nach der vorliegenden Erfindung zeigt.

## Ausführungsweisen der Erfindung

**[0025]** Nachstehend werden die besten Ausführungsweisen der vorliegenden Erfindung anhand von Ausführungsformen, die in den Zeichnungen gezeigt sind, erklärt, doch muss nicht betont werden, dass keine Beschränkung auf die vorliegenden Ausführungsformen besteht. **Fig. 1** ist erklärende Draufsicht auf eine Vorrichtung zur Bildung eines photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilms der vorliegenden Erfindung, **Fig. 2** ist geschnittene erklärende Ansicht, die eine Ausführungsform des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilms der vorliegenden Erfindung zeigt, **Fig. 3** ist ein Ablaufdiagramm, das die Prozesse zur Herstellung eines photokatalytischen Metallverbindungs-Dünnsfilms nach einer ersten Ausführungsweise der vorliegenden Erfindung zeigt, und **Fig. 4** ist ein Ablaufdiagramm, das die Prozesse zur Herstellung eines photokatalytischen Metallverbindungs-Dünnsfilms nach einer zweiten Ausführungsweise der vorliegenden Erfindung zeigt.

**[0026]** Bei der vorliegenden Ausführungsform erfolgt die Erklärung anhand eines Beispiels, bei dem eine Magnetron-Sputtervorrichtung, die zwei Arten von Metalltargets verwendet, als Sputtervorrichtung verwendet wird, doch sind auch andere Vorrichtungen möglich. Als Metall, das für den photokatalytischen Metallverbindungs-Dünnsfilm verwendet wird, wird metallisches Titan verwendet.

**[0027]** **Fig. 1** zeigt eine Sputtervorrichtung **1**, die den photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilm der vorliegenden Erfindung bildet. In der Zeichnung ist in der Mitte eines Vakuumbehälters **2** eine Rotationstrommel **3** drehbar ausgebildet und sind um die Rotationstrommel **3** herum mehrere später besprochene Substrate angebracht. Außerdem sind um die Rotationstrommel **3** herum zwei Gruppen von Sputtermitteln **4a**, **4b** und eine Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies angeordnet und jeweils durch Trennwände **6a**, **6b**, **6c** so voneinander getrennt, dass sie in einem bestimmten Abstand beabstandet sind.

**[0028]** Zwischen den Sputtermitteln **4a**, **4b** und der gegenüberliegenden Rotationstrommel **3** sind Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** gebildet, und zwischen der Vorrichtung **5** zur Erzeugung der aktivierten Spezies und der Rotationstrommel **3** ist ein Reaktionsprozessbereich **8** gebildet. In den einzelnen Bereichen sind Mittel **9a**, **9b** zur Lieferung von Sputtergas und ein Mittel **10** zur Lieferung eines reaktiven Gases ausgebildet.

**[0029]** An der äußeren Umfangsfläche der Rotationstrommel **3** sind mehrere Substrate z. B. aus Glas oder Kunststoff angebracht, die durch einen Motor (nicht dargestellt) gedreht werden. Sie wer-

den wiederholt zwischen den oben angeführten Filmbildungsprozessbereichen **7a**, **7b** und dem Reaktionsprozessbereich **8** bewegt, und eine Sputterbehandlung in den Filmbildungsprozessbereichen **7a**, **7b** und eine Reaktionsbehandlung in dem Reaktionsprozessbereich **8** wird wiederholt vorgenommen, wodurch an den Oberflächen der Substrate ein Dünnsfilm gebildet wird.

**[0030]** An den Mitteln **9a**, **9b** zur Lieferung von Sputtergas und dem Mittel **10** zur Lieferung eines reaktiven Gases sind jeweils Argongasflaschen **11a**, **11b** für das Gas zum Sputtern und eine Sauerstoffgasflasche **12** für das reaktive Gas und eine Argongasflasche **13** ausgebildet, wobei die Liefermengen durch Gasdurchflussmengenregler **14** reguliert werden.

**[0031]** Die aus dem oben beschriebenen Aufbau bestehende Sputtervorrichtung **1** der vorliegenden Ausführungsweise weist die Besonderheit auf, dass sie so ausgeführt ist, dass die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** und der Reaktionsprozessbereich **8** in dem gleichen Vakuumbehälter **2** an getrennten Stellen vorhanden sind und durch eine Gasliefermengenregulierung mittels der Gasdurchflussmengenregler **14** ein Gasumlauf möglich ist. Wenn insbesondere die in den Reaktionsprozessbereich **8** geführte Liefermenge des Sauerstoffgases und des Argongases größer als die in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** geführte Argongasliefermenge eingerichtet wird, wird eine Lieferung von Sauerstoffgas über die Trennwände **6a**, **6b**, **6c** möglich gemacht und wird die Vornahme eines mit einem Reaktionssputtern einhergehenden Sputterns möglich.

**[0032]** Als nächstes wird anhand von **Fig. 2** bis **Fig. 4** eine Erklärung des Verfahrens zur Bildung des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilms der vorliegenden Erfindung vorgenommen.

**[0033]** **Fig. 2a** zeigt eine Ausführung, bei der durch das Verfahren zur Bildung des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilms der vorliegenden Erfindung ein photokatalytischer Dünnsfilm aus zwei Schichten von Titanoxid-Dünnsfilmen **21**, **22** auf einem Glassubstrat **20** gebildet wurde, und **Fig. 2b** zeigt eine Ausführung, bei der zwischen dem Glassubstrat **20** und den zwei Schichten von photokatalytischen Dünnsfilmen **21**, **22** ein Siliziumoxid-Dünnsfilm **23** gebildet wurde. Der Titanoxid-Dünnsfilm **21** ist ein amorpher Titanoxid-Dünnsfilm, und der Titanoxid-Dünnsfilm **22** ist ein kristalliner Titanoxid-Dünnsfilm. Die gesamte Filmdicke beträgt mindestens 100 nm. Nachstehend werden anhand von **Fig. 3** und **Fig. 4** die Prozesse der einzelnen Ausführungsweisen erklärt.

## Erste Ausführungsweise

**[0034]** Zuerst werden Glassubstrate **20** an der Rotationstrommel **3** in dem Vakuumbehälter **2** angeordnet und wird das Innere des Vakuumbehälters **2** durch eine Vakuumpumpe (nicht dargestellt) in einen Hochvakuumzustand gebracht (Schritt S1).

**[0035]** Dann wird von den Mitteln **9a**, **9b** zur Lieferung von Sputtergas Argongas in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** eingebracht und von dem Mittel **10** zur Lieferung eines reaktiven Gases Argongas und Sauerstoffgas in den Reaktionsprozessbereich **8** eingebracht. In diesem Zustand wird Strom von einer Wechselstromquelle **15** zu den Sputterelektroden in dem Filmbildungsprozessbereich **7a** geliefert, eine Wechselstromspannung von einer Hochfrequenzstromquelle **16** an die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies angelegt, und die Rotationstrommel **3** gegen den Uhrzeigersinn gedreht. Dabei wird die Durchflussmenge des in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** geführten Argongases jeweils geringer als die Durchflussmenge des in den Reaktionsprozessbereich **8** geführten Argongases und Sauerstoffgases eingerichtet und eine Wanderung von Sauerstoffgas von dem Reaktionsprozessbereich **8** in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** möglich gemacht. Die jeweiligen Einstellungen werden durch die Gasdurchflussmengenregler **14** reguliert.

**[0036]** Bei diesem Prozess ist in dem Filmbildungsprozessbereich **7a** metallisches Titan als Sputtertarget **17a** angebracht, und wird in dem Filmbildungsprozessbereich **7a** an den Oberflächen der Glassubstrate **20**, die an der Rotationstrommel **3** angeordnet wurden, ein äußerst dünner Film aus einer metallischen Titanverbindung gebildet (Schritt S2).

**[0037]** Wenn die an der Rotationstrommel **3** angeordneten Glassubstrate **20** dann in den Reaktionsprozessbereich **8** bewegt werden, wird der äußerst dünne Film aus der metallischen Titanverbindung durch die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies und das Sauerstoffgas und das Argongas zu einem amorphen Titanoxid-Dünnsfilm **22** ausgeführt (Schritt S3).

**[0038]** Die obigen Schritte S2 und S3 werden durch die Drehung der Rotationstrommel **3** wiederholt ausgeführt, wodurch ein amorpher Titanoxid-Dünnsfilm mit einer gewünschten Dicke gebildet wird. Es genügt, wenn die Filmdicke des amorphen Titanoxid-Dünnsfilms mindestens 5 nm oder mehr beträgt.

**[0039]** Als nächstes werden die Durchflussmengen des in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** geführten Argongases und des in den Reaktionsprozessbereich **8** geführten Argongases und Sauerstoffgases durch die Gasdurchflussmengenregler **14**

reguliert, wird ein Zustand hergestellt, in dem eine Wanderung von Sauerstoffgas von dem Reaktionsprozessbereich **8** in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** verhindert wird, wird Strom von der Wechselstromquelle zu den Sputterelektroden in dem Filmbildungsprozessbereich **7a** geliefert und wird eine Wechselstromspannung von der Hochfrequenzstromquelle **16** an die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies angelegt.

**[0040]** Bei diesem Prozess wird in dem Filmbildungsprozessbereich **7a** auf dem Dünnsfilm aus amorphem metallischem Titan an den Oberflächen der an der Rotationstrommel **3** angebrachten Glassubstrate **20** ein äußerst dünner Film aus metallischem Titan und einem unvollständigen Reaktant des metallischen Titans gebildet (Schritt S4).

**[0041]** Wenn die an der Rotationstrommel **3** angeordneten Glassubstrate **20** dann in den Reaktionsprozessbereich **8** bewegt werden, wird durch die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies Sauerstoffgas und Argongas geliefert und der äußerst dünne Film aus dem metallischen Titan und dem unvollständigen Reaktant des metallischen Titans zu einem kristallinen Titanoxid-Dünnsfilm ausgeführt (Schritt S5).

**[0042]** Die obigen Schritte S4 und S5 werden durch die Drehung der Rotationstrommel **3** wiederholt ausgeführt, wodurch ein Dünnsfilm mit einer gewünschten Dicke gebildet wird. So wird ein photokatalytischer Titanoxid-Dünnsfilm, bei dem es sich um den photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilm der vorliegenden Erfindung handelt, gebildet.

## Zweite Ausführungsweise

**[0043]** Als nächstes wird anhand von [Fig. 4](#) eine zweite Ausführungsweise erklärt. Die Schritte S41 bis S71 in der Zeichnung entsprechen den obigen Schritten S2 bis S5, weshalb sie hier weggelassen werden.

**[0044]** Zuerst werden so wie bei der ersten Ausführungsform Glassubstrate **20** an der Rotationstrommel **3** in dem Vakuumbehälter **2** angeordnet und wird das Innere des Vakuumbehälters **2** durch eine Vakuumpumpe (nicht gezeigt) in einen Hochvakuumzustand gebracht (Schritt S11).

**[0045]** Dann wird von den Mitteln **9a**, **9b** zur Lieferung von Sputtergas Argongas in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** eingebracht und von dem Mittel **10** zur Lieferung eines reaktiven Gases Sauerstoffgas in den Reaktionsprozessbereich **8** eingebracht. In diesem Zustand wird Strom von einer Wechselstromquelle **15** zu den Sputterelektroden in dem Filmbildungsprozessbereich **7a** geliefert, eine Wechselstromspannung von einer Hochfrequenzstromquelle **16** an die Vorrichtung **5** zur Erzeugung



einer aktivierten Spezies angelegt, und die Rotationstrommel **3** gedreht. Dabei wird die Durchflussmenge des in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** geführten Argongases jeweils höher als die Durchflussmenge des in den Reaktionsprozessbereich **8** geführten Sauerstoffgases eingerichtet und eine Wanderung von Sauerstoffgas von dem Reaktionsprozessbereich **8** in die Filmbildungsprozessbereiche **7a**, **7b** unmöglich gemacht.

**[0046]** Bei diesem Prozess ist in dem Filmbildungsprozessbereich **7b** Silizium als Sputtertarget **17b** angebracht und wird in dem Filmbildungsprozessbereich **7b** an den Oberflächen der Glassubstrate **20**, die an der Rotationstrommel **3** angeordnet wurden, ein Silizium-Dünnschicht gebildet (Schritt S21).

**[0047]** Wenn die an der Rotationstrommel **3** angeordneten Glassubstrate **20** dann in den Reaktionsprozessbereich **8** bewegt werden, wird durch die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies Sauerstoffgas geliefert und der Silizium-Dünnschicht zu einem SiO<sub>2</sub>-Dünnschicht ausgeführt (Schritt S31).

**[0048]** Die obigen Schritte S21 und S31 werden durch die Drehung der Rotationstrommel **3** wiederholt ausgeführt, wodurch ein SiO<sub>2</sub>-Film mit einer gewünschten Dicke (zum Beispiel 100 nm) gebildet wird. Dann wird durch die Schritte S41 bis S71 der gewünschte photokatalytische mehrschichtige Titanoxid-Dünnschicht, bei dem es sich um den photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschicht der vorliegenden Erfindung handelt, auf dem SiO<sub>2</sub>-Dünnschicht gebildet. Selbstverständlich ist es möglich, auf diesem photokatalytischen Titanoxid-Dünnschicht neuerlich einen SiO<sub>2</sub>-Dünnschicht, der Hydrophilizität aufweist und über eine Wirkung zur Erhaltung im Dunkeln verfügt, als Schutzfilm zu bilden.

#### Ausführungsform

**[0049]** Als nächstes wird das Verfahren zur Herstellung des photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts der vorliegenden Erfindung anhand einer Ausführungsform, bei der tatsächlich ein photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht gebildet wurde, erklärt. Die vorliegende Ausführungsform entspricht der oben beschriebenen zweiten Ausführungsweise.

**[0050]** Unter Verwendung der in [Fig. 1](#) gezeigten Sputtervorrichtung **1** wurde an der Oberfläche eines Glassubstrats **20** ein mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht aus Siliziumoxid und Titanoxid gebildet. Die Arbeitsprozesse wurden gemäß [Fig. 4](#) vorgenommen. Die verschiedenen Bedingungen bei den einzelnen Prozessen lauteten wie folgt:

Bedingungen bei der SiO<sub>2</sub>-Filmbildung: Anlegestrom an das Target: 6,5 kW; Anlegestrom an die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies: 3,5

kW; Gesamtdruck in der Sputtervorrichtung: 0,34 Pa; Drehzahl der Rotationstrommel **3**: 100 U/min; Filmbildungszeit: 249,7 Sekunden.

**[0051]** Bedingungen bei der Filmbildung der TiO<sub>2</sub>-Keimschicht: Anlegestrom an das Target: 3,8 kW; Anlegestrom an die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies: 3,0 kW; Gesamtdruck in der Sputtervorrichtung: 0,74 Pa; Drehzahl der Rotationstrommel **3**: 100 U/min; Filmbildungszeit: 370,3 Sekunden.

**[0052]** Bedingungen bei der Filmbildung der photokatalytischen TiO<sub>2</sub>-Schicht: Anlegestrom an das Target: 3,0 kW; Anlegestrom an die Vorrichtung **5** zur Erzeugung einer aktivierten Spezies: 3,0 kW; Gesamtdruck in der Sputtervorrichtung: 0,57 Pa; Drehzahl der Rotationstrommel **3**: 100 U/min; Filmbildungszeit: 406,2 Sekunden.

#### Vergleichsform 1

**[0053]** Unter Verwendung der in [Fig. 1](#) gezeigten Sputtervorrichtung **1** wurde an der Oberfläche eines Glassubstrats **20** ein Metallverbindungs-Dünnschicht aus Siliziumoxid und Titanoxid gebildet. Die Arbeitsprozesse wurden so vorgenommen, dass die TiO<sub>2</sub>-Keimschicht-Filmbildung der obigen Ausführungsform weggelassen wurde. Die Filmdicke des Metallverbindungs-Dünnschichts entsprach jener bei der Ausführungsform.

#### Vergleichsform 2

**[0054]** Unter Verwendung der in [Fig. 1](#) gezeigten Sputtervorrichtung **1** wurde an der Oberfläche eines Glassubstrats **20** ein Metallverbindungs-Dünnschicht aus Titanoxid gebildet. Die Arbeitsprozesse wurden gemäß dem in dem oben angeführten Patentliteraturbeispiel **1** gezeigten herkömmlichen Verfahren vorgenommen. Auf dem Titanoxid-Dünnschicht wurde ein SiO<sub>2</sub>-Dünnschicht gebildet. Als Resultat erreichte die Filmdicke des Metallverbindungs-Dünnschichts 240 nm. Zur photokatalytischen Aktivierung des Titanoxid-Dünnschichts wurde eine Plasmabehandlung vorgenommen.

#### Vergleich der Titanoxidfilme

**[0055]** Die Ergebnisse einer Betrachtung der auf dem Glassubstrat gebildeten SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>-Filme von der Schnittflächenrichtung her mit einem Transmissions-Elektronenmikroskop (JEM-4000EM von der JEOL Ltd.) sind in [Fig. 5](#) und [Fig. 6](#) gezeigt. Bei der Schicht der Ausführungsform wurde an der Grenzfläche mit der SiO<sub>2</sub>-Schicht eine amorphe TiO<sub>2</sub>-Schicht von 5 bis 7 nm festgestellt. Direkt oberhalb davon bis zur äußersten Oberfläche wurde ein Doppelschichtaufbau einer säulenförmig kristallisierten TiO<sub>2</sub>-Schicht festgestellt. Bei der Schicht der Ver-

gleichsform 1 wurde festgestellt, dass bis zu etwa 25 nm von der Grenzfläche mit dem  $\text{SiO}_2$  eine amorphe Schicht vorhanden war und bis zur äußersten Oberfläche in amorphem Material und Mikrokristallen zum Teil kristallisierte Bereiche vorhanden waren. Die gesamte Filmdicke der beiden Schichten des  $\text{TiO}_2$ -Dünnsfilms der Ausführungsform betrug 125 nm. **Fig. 5** zeigt den  $\text{TiO}_2$ -Dünnsfilm der vorliegenden Ausführungsform, und **Fig. 6** zeigt den  $\text{TiO}_2$ -Dünnsfilm der Vergleichsform 1.

#### Vergleich der Kristallstruktur

**[0056]** Bei einem Vergleich der aus Elektronenbeugungsbildern der  $\text{TiO}_2$ -Schicht der Ausführungsform und der  $\text{TiO}_2$ -Schicht der Vergleichsform 1 ermittelten d-Werte und der d-Werte durch Röntgenbeugung wurde festgestellt, dass bei beiden eine anataseförmige Kristallstruktur erkannt wird. **Fig. 7** zeigt die Bilder des  $\text{TiO}_2$ -Hellfelds und von Dunkelfeldern an der gleichen Beobachtungsposition durch Schnittflächen-TEM. Wie aus der vorliegenden Ausführungsform und der Vergleichsform 1 klar wird, ist der photokatalytische mehrschichtige Metalloxid-Dünnsfilm der vorliegenden Erfindung, bei dem eine Keimschicht gebildet ist, ab der Grenzfläche mit der amorphen  $\text{TiO}_2$ -Schicht aus einem säulenförmig kristallisierten  $\text{TiO}_2$ -Dünnsfilm gebildet, so dass verglichen mit der Vergleichsform 1 eine hervorragende Kristallinität festgestellt wird. T090330c von **Fig. 7** zeigt den  $\text{TiO}_2$ -Dünnsfilm der vorliegenden Ausführungsform, und T090510d zeigt den  $\text{TiO}_2$ -Dünnsfilm der Vergleichsform 1. Bei den Dunkelfeldern 1 und 2 in den Figuren wurden die gleichen Aufnahmestellen gemessen.

#### Vergleich 1 der photokatalytischen Eigenschaften

**[0057]** Die photokatalytischen Eigenschaften der obigen drei Arten von photokatalytischen Dünnsfilmen wurden durch das Ölabbaufähigkeits-Bewertungsverfahren verglichen. Bei dem Ölabbaufähigkeits-Bewertungsverfahren wurde das Substrat, auf dem der photokatalytische Dünnsfilm gebildet worden war, 24 Stunden lang mit UV-Strahlen (Spitzenwellenlänge 350 nm) bestrahlt, reines Wasser quantitativ aufgetropft und der Kontaktwinkel mit einer Kontaktwinkelvorrichtung gemessen, und dann Öl auf das Substrat, an dem das reine Wasser getrocknet war, getropft und an der Vorderfläche verstrichen, eine zehnstündige Bestrahlung mit UV-Strahlen (Spitzenwellenlänge 350 nm) vorgenommen, reines Wasser aufgetropft und erneut der Kontaktwinkel mit einer Kontaktwinkelmessvorrichtung gemessen. **Fig. 8** zeigt das Ergebnis eines Vergleichs der photokatalytischen Eigenschaften nach dem Auftropfen von Öl.

**[0058]** Wie in **Fig. 8** gezeigt betrug der Kontaktwinkel bei dem photokatalytischen Dünnsfilm der Ausführungsform, bei dem die  $\text{TiO}_2$ -Keimschicht gebil-

det worden war, bei einer UV-Bestrahlungszeit von 10 Stunden höchstens  $10^\circ$ , wodurch beurteilt wurde, dass sich verglichen mit den Vergleichsformen 1 und 2 rasch äußerst hohe photokatalytische Eigenschaften zeigen. Die Vergleichsform 1 zeigte bei Bedingungen der Bildung eines photokatalytischen Dünnsfilms bei einer niedrigen Temperatur (höchstens  $100^\circ\text{C}$ ) photokatalytische Eigenschaften, doch wurde festgestellt, dass sich keine hohen photokatalytischen Eigenschaften zeigen.

#### Vergleich 2 der photokatalytischen Eigenschaften

**[0059]** Für den photokatalytischen Dünnsfilm der vorliegenden Erfindung wurde ein Basismaterial vorbereitet, bei dem die  $\text{TiO}_2$ -Filmdicke stufenweise von 40 nm bis 120 nm verändert worden war. Dann wurde eine Bewertung nach dem obigen Ölabbaufähigkeits-Bewertungsverfahren vorgenommen. Die Ergebnisse sind in **Fig. 9** gezeigt.

**[0060]** Wie in **Fig. 9** gezeigt wurde bei einem Vergleich der Kontaktwinkel nach einer zehnstündigen UV-Bestrahlung festgestellt, dass sich bei 100 nm und mehr hervorragende photokatalytische Eigenschaften zeigen. Für die photokatalytischen Eigenschaften kann eine Abhängigkeit von der  $\text{TiO}_2$ -Filmdicke festgestellt werden, und im Allgemeinen heißt es, dass sich die photokatalytischen Eigenschaften mit der Zunahme der Filmdicke verbessern und die photokatalytischen Eigenschaften abnehmen, wenn die Filmdicke dünn ist (siehe das Nichtpatentliteraturbeispiel 1). Das Vergleichsbeispiel 1 zeigt bei einer Filmdicke von 125 nm photokatalytische Eigenschaften, doch wird angenommen, dass es bei einer Filmdicke von etwa 100 nm keine hohen photokatalytischen Eigenschaften zeigt.

**[0061]** Da bei dem photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnsfilm der vorliegenden Erfindung und dem Verfahren zu seiner Herstellung wie oben beschrieben keine Plasmabehandlung des Substrats durch ein reaktives Gas und keine Erhitzungsbehandlung erfolgt, kann ein photokatalytischer Dünnsfilm mit hohen photokatalytischen Eigenschaften bei einer niedrigen Temperatur gebildet werden. Daher wird auch eine Filmbildung bei einem Substrat aus Harz möglich. Überdies genügt es, wenn die gesamte Filmdicke der auf der Oberfläche des Substrats gebildeten Keimschicht aus einem amorphen Metallverbindungs-Dünnsfilm und des auf der Keimschicht gebildeten kristallinen Metallverbindungs-Dünnsfilms mindestens 100 nm beträgt, weshalb die Hydrophilizität und die Ölabbaufähigkeit verglichen mit einem herkömmlichen photokatalytischen Dünnsfilm bei einer weniger als halb so dicken Filmdicke in einer kurzen Zeit erreicht werden kann und eine rasche und billige Filmbildung möglich ist.

## Bezugszeichenliste

<b>1</b>	Sputtervorrichtung
<b>2</b>	Vakuumbehälter
<b>3</b>	Rotationstrommel
<b>4a, 4b</b>	Sputtermittel
<b>5</b>	Vorrichtung zur Erzeugung einer aktivierten Spezies
<b>6a, 6b, 6c</b>	Trennwand
<b>7a, 7b</b>	Filmbildungsprozessbereich
<b>8</b>	Reaktionsprozessbereich
<b>9a, 9b</b>	Mittel zur Lieferung von Sputtergas
<b>10</b>	Mittel zur Lieferung eines reaktiven Gases
<b>11a, 11b</b>	Argongasflasche
<b>12</b>	Sauerstoffgasflasche
<b>13</b>	Argongasflasche
<b>14</b>	Gasdurchflussmengenregler
<b>15</b>	Wechselstromquelle
<b>16</b>	Hochfrequenzstromquelle
<b>17a, 17b</b>	Target
<b>20</b>	Glassubstrat
<b>21</b>	Titanoxid-Dünnschicht
<b>22</b>	Titanoxid-Dünnschicht
<b>23</b>	Siliziumoxid-Dünnschicht

## Patentansprüche

1. Photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht, umfassend eine an der Oberfläche des Substrats gebildete Keimschicht aus einem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht und einen kristallinen Metallverbindungs-Dünnschicht, der auf der Keimschicht zu einer Säulenform gezüchtet gebildet wurde.

2. Photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte Dicke der an der Oberfläche des Substrats gebildeten Keimschicht und des auf der Keimschicht zu einer Säulenform gezüchtet gebildeten Metallverbindungs-Dünnschichts mindestens 100 nm oder mehr beträgt.

3. Photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass zwischen dem Substrat und der Keimschicht ferner ein Siliziumoxid-Dünnschicht ausgebildet wurde.

4. Photokatalytischer mehrschichtiger Metallverbindungs-Dünnschicht nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass der amorphe Metallverbindungs-Dünnschicht und der kristalline Metallverbindungs-Dünnschicht durch Titanoxid gebildet sind.

5. Verfahren zur Herstellung eines photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts, dadurch gekennzeichnet, dass durch Wieder-

holen eines Prozesses, bei dem durch ein Sputterverfahren an der Oberfläche eines Substrats ein äußerst dünner Film einer Metallverbindung abgelagert wird und eine Bestrahlung mit einer aktivierten Spezies eines Edelgases und eines reaktiven Gases erfolgt, eine Keimschicht aus einem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht gebildet wird, und durch Wiederholen eines Prozesses, bei dem durch ein Sputterverfahren auf dem Keimfilm ein äußerst dünner Film eines Metalls und eines unvollständigen Reaktants des Metalls gebildet wird und eine Bestrahlung mit einer aktivierten Spezies eines Edelgases und eines reaktiven Gases erfolgt, auf der Keimschicht ein zu einer Säulenform gezüchteter kristalliner Metallverbindungs-Dünnschicht gebildet wird.

6. Verfahren zur Herstellung eines photokatalytischen mehrschichtigen Metallverbindungs-Dünnschichts nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem amorphen Metallverbindungs-Dünnschicht und dem kristallinen Metallverbindungs-Dünnschicht um Titanoxid handelt.

Es folgen 9 Blatt Zeichnungen



Anhängende Zeichnungen

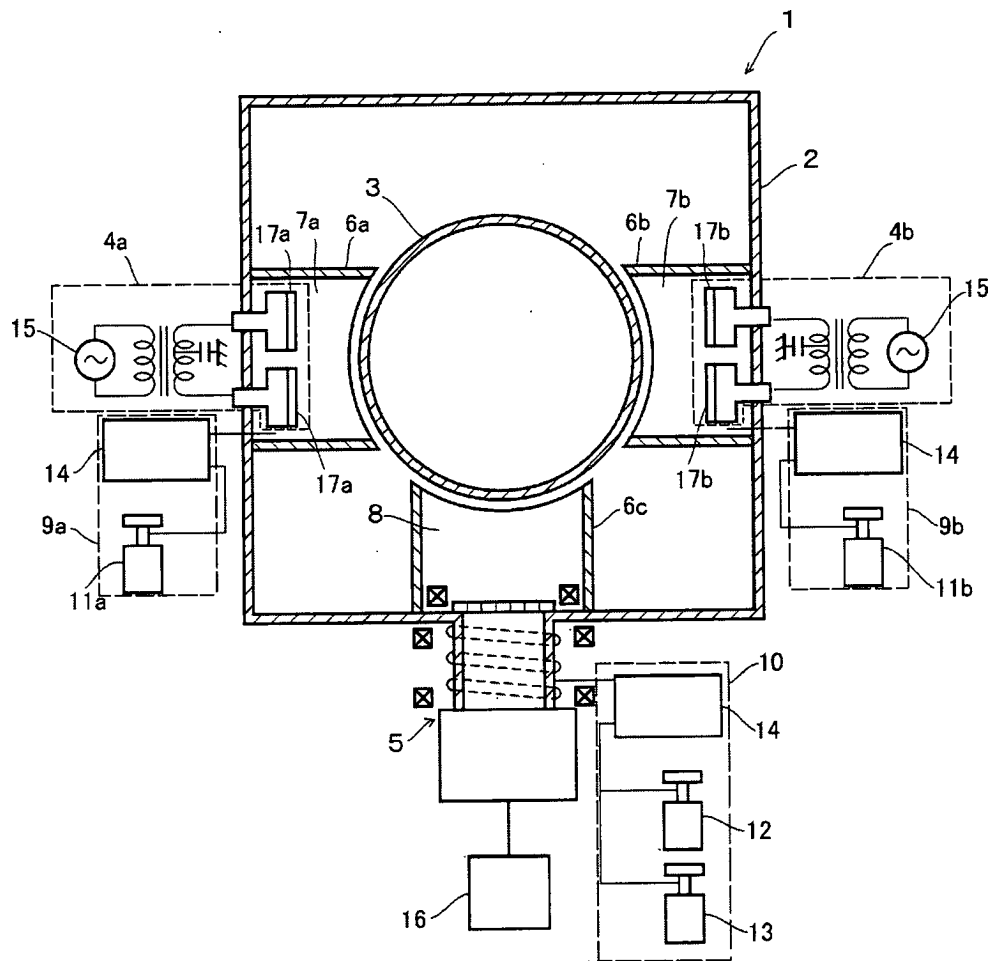


FIG. 1

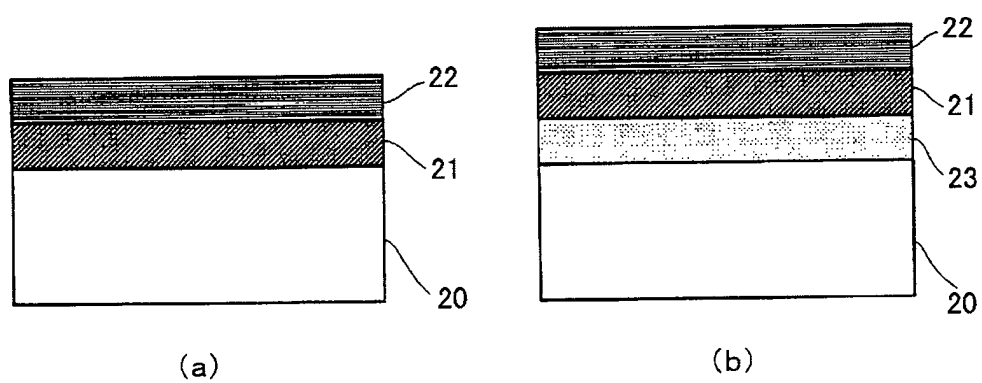


FIG. 2

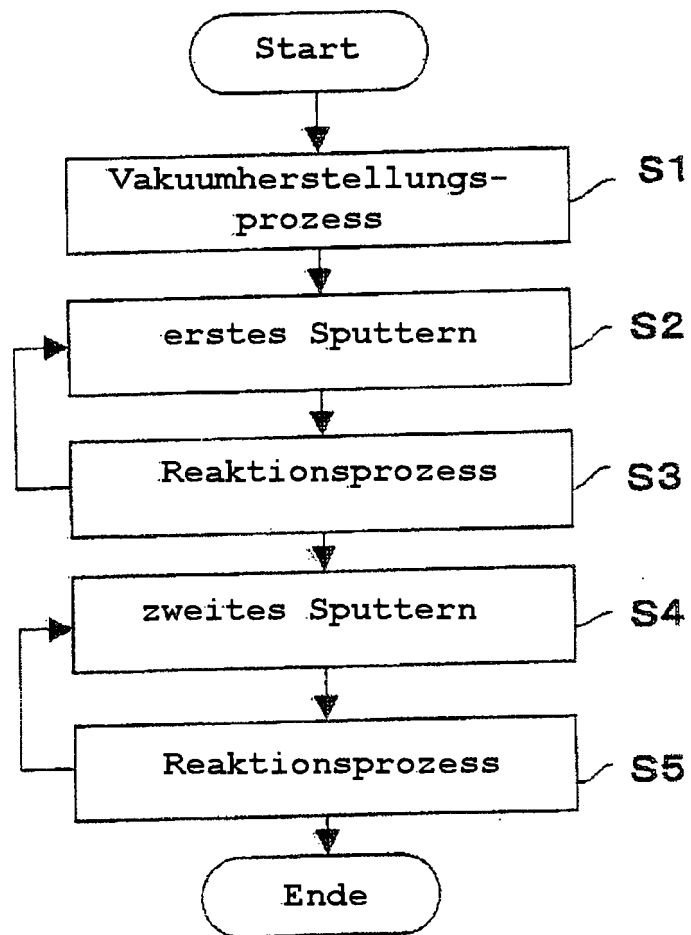


Fig. 3

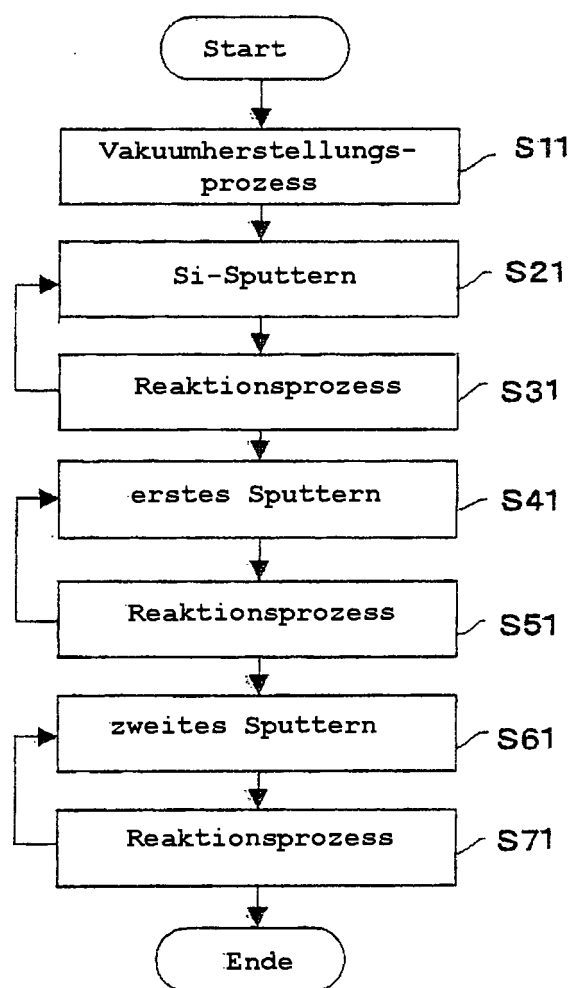
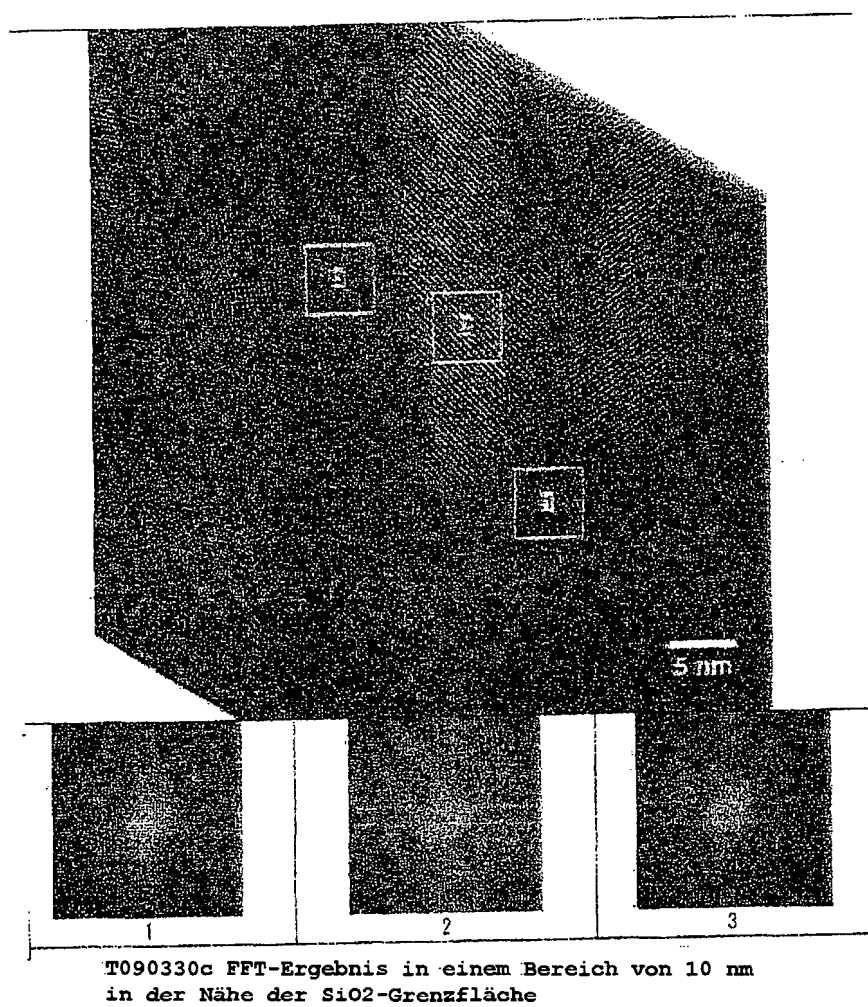


Fig. 4

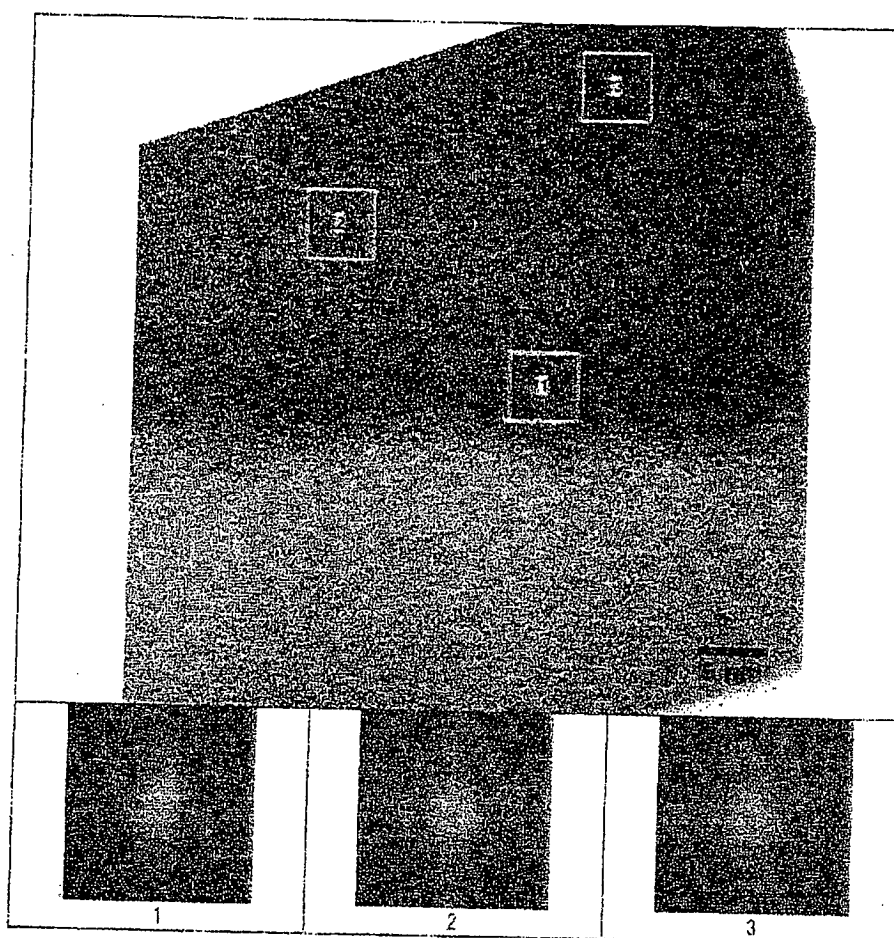
Figur 5





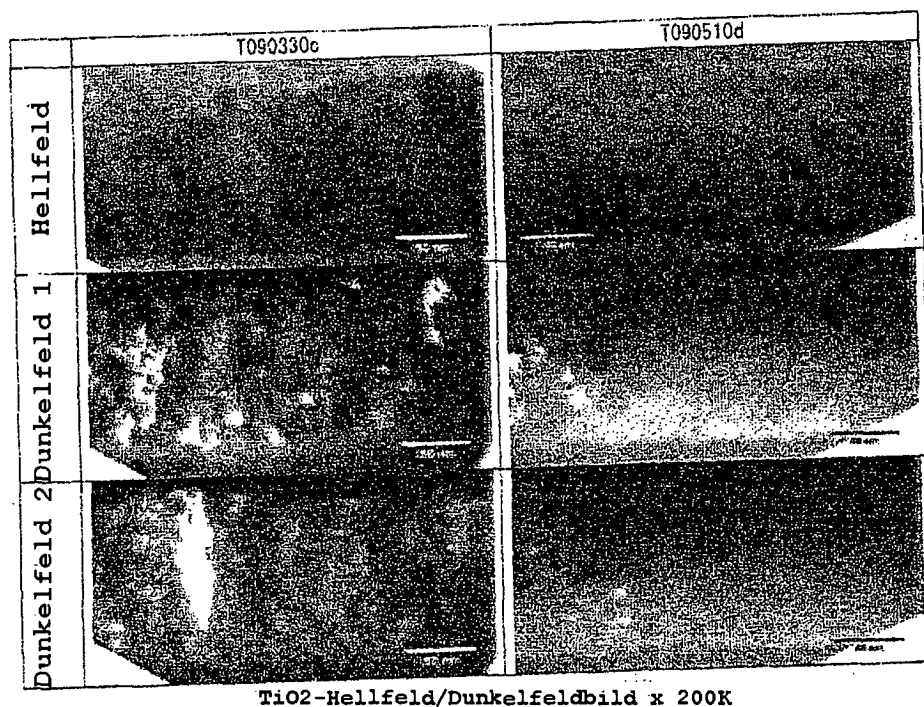
Figur 6

Page-10



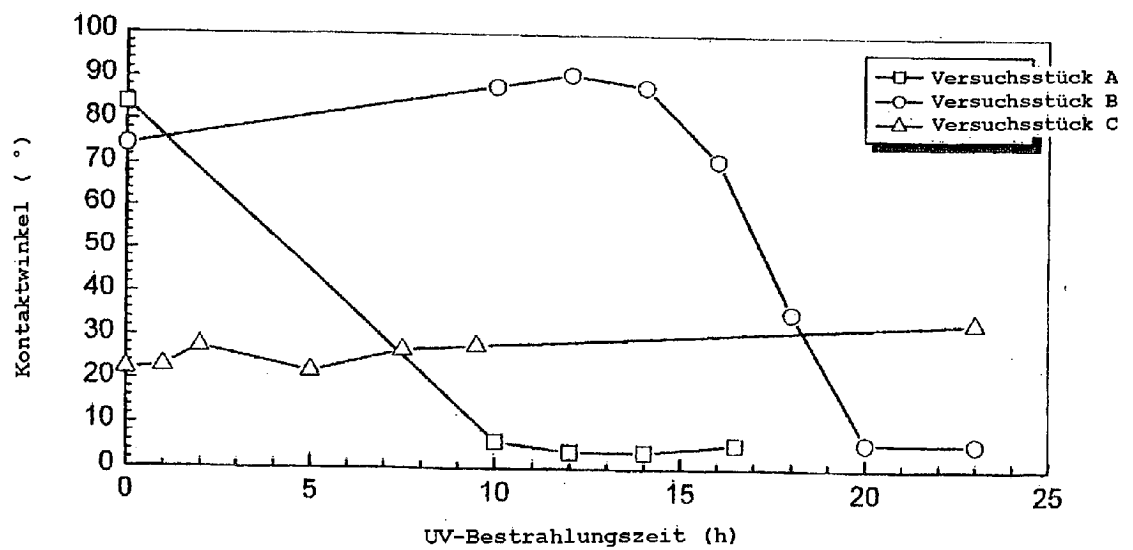
T090510d FFT-Ergebnis in einem Bereich von 10 nm  
in der Nähe der SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche

Figur 7



TiO<sub>2</sub>-Hellfeld/Dunkelfeldbild x 200K

Fig. 8



Figur 5 Vergleich der photokatalytischen Eigenschaften  
(Ölabbauversuch)

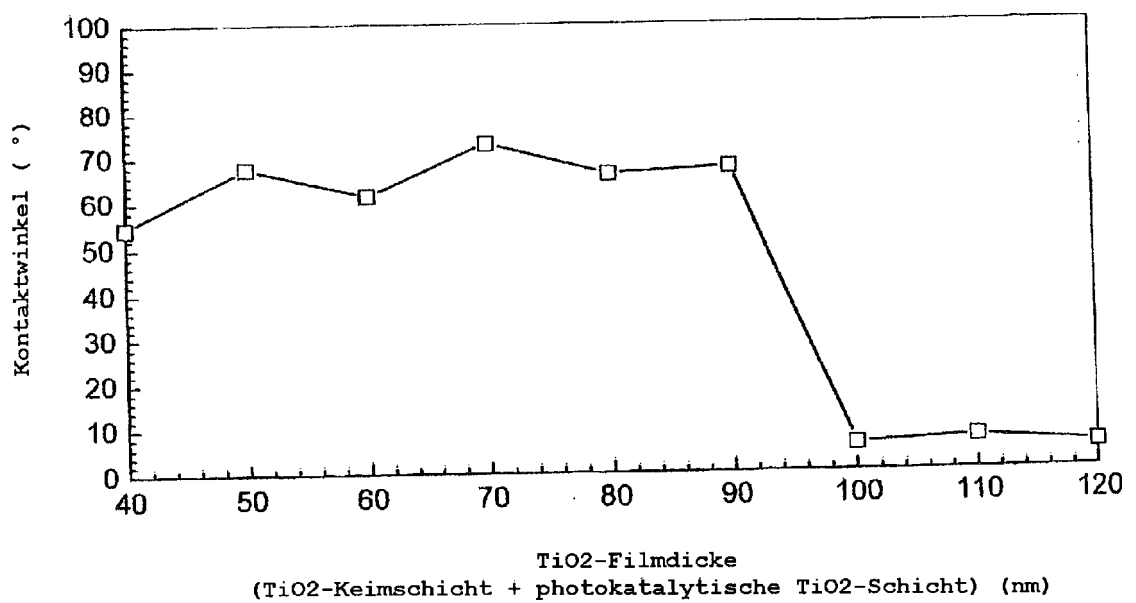
zur Beachtung:

Versuchsstück A: Ausführungsform

Versuchsstück B: Vergleichsform 1

Versuchsstück C: Vergleichsform 2

Fig. 9



Figur 6 Beziehung zwischen der TiO2-Filmdicke und den photokatalytischen Eigenschaften

zur Beachtung:  
Vergleich des Kontaktwinkels nach einer zehnstündigen UV-Bestrahlung bei dem Ölabbauversuch