

研究論文

可視光応答型高効率光触媒酸化チタン薄膜の開発

佐々木 夢 公*, 浅野 清 光*

Development of High Efficient Photocatalytic TiO₂ Thin Films Responding to Visible Light

Yumetaka SASAKI† and Kiyomitsu ASANO†

TiO₂ photocatalysts decompose hazardous chemical substances into CO₂ and H₂O under light irradiation. We formed the TiO₂ thin films on the quartz glass plates by RF magnetron sputtering method without heating. After 90-second UV irradiation, the thin films decompose colon bacillus down to 0.1%. Moreover, they absorbed visible light at over 600 nm. We tried to pile up these semiconductor films, whose energy gaps are narrower than 3.2 eV. TiO₂ thin films absorbed visible light more and caused more efficient photocatalytic reaction. Antibacterial catheters, contact lenses, plastic containers, etc., were prepared by the RF magnetron sputtering without heating.

Key Words : Photocatalysts, TiO₂ thin films, RF magnetron sputtering, Antibacterial catheter

1. 緒言

光触媒は電力を必要とせず、光のエネルギーのみで空気中の有害化学物質や環境汚染物質を分解・無害化するため、環境浄化材料として研究が進められている。光触媒として最も広く用いられている酸化チタンは化学的に安定で、食品添加物になっているほど人体に無害であり、さらに超親水性であるという特徴をもつ。窓の汚れ、タバコやペットの臭い、シックハウス症候群などを防止するため、様々な場所にコーティングされており、光触媒はすでに我々の生活に浸透している。現在は医療分野への応用が検討されているが、病院内では院内感染を防止するため建物、内壁やブラインドなどに光触媒がコーティングされている。また、プラスチック製品やゴム製の医療用器具など、抗菌・殺菌機能を付加させることで、細菌感染の防止や洗浄作業の効率向上を望める。カテーテル等のゴム製の器具は、直接皮膚に触れたり、体内へ挿入するため、細菌感染が心配されるので、光触媒をコーティングするメリットは大きい。

しかし、一般に酸化チタンは、波長が約380 nm以下の紫外光にしか反応せず、可視光が多い室内では効率の良い光触媒反応は期待できない。酸化チタンの製膜は主にゾル-ゲル法によって行われていた。ゾル-ゲル法は大面積に強固な酸化チタン膜を作製できるが、不均一な膜厚が形成されること、焼結後にひび割れや剥離が起きること、そして焼結は数百度の温度で行うため、耐熱性の低い基板への製膜は困難であること等の問題があった[1]。しかし、RFマグネトロンスパッタ法を用いると製膜条件の制御により低温下で薄膜を作製できる。

本研究では、基板を加熱せずにRFマグネトロンスパッタ法によって酸化チタン薄膜を作製し、大腸菌の殺菌効果と光吸収

率を測定した。また、より多くの可視光を吸収して光触媒反応を活性化させるため、酸化チタンよりバンドギャップが小さい酸化タングステンとの積層膜を作製し、光の反射率と透過率を測定した。

2. 実験方法

ターゲットには酸化チタンの焼結体（純度99.9%、形状：50.8φ×5t）を用い、加熱処理を行わずにRFマグネトロンスパッタ法（図1）によって製膜した。スパッタは、チャンバー内をクライオポンプで約1.33×10⁻⁶ Pa以下の超高真空中に排気した後、約0.67 Paの高純度アルゴンガス（流量11 ml・min⁻¹

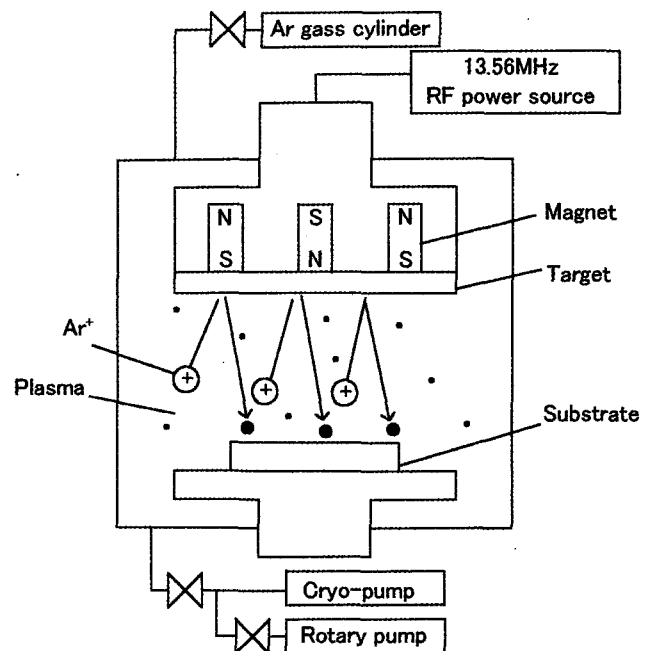


Figure 1 Outline of RF magnetron sputtering deposition method.

平成18年10月4日受付；平成18年12月19日受理

* 秋田工業高等専門学校専攻科

〒011-8511 秋田市飯島文京町1-1

† Advanced Engineering Faculty, Akita National College of Technology, 1-1, Iijima-Bunkyo-cho, Akita, 011-8511, Japan

E-mail: asano@akita-nct.jp

一定) 中で行った。13.56 MHz の水晶発振式電源で投入パワーを50 W とし、約15分間スパッタして数十 nm の薄膜を作製した。この酸化チタン薄膜の製膜方法を用いて以下に示す検証を行った。

- 1) 石英基板上の酸化チタン薄膜を室内の空気雰囲気中(蛍光灯の照射あり)で2年間保管し、15 W の UV ランプを照射して大腸菌の殺菌を行った。大腸菌の生存率をコロニーカウント法によって測定し[2]、光触媒効果の劣化の検証を行った。
- 2) 2種類の石英基板上に酸化チタン薄膜をそれぞれ作製し、光の透過率・反射率・吸収率を分光光度計によって測定し、膜厚は分光エリプソメータで求めた。
- 3) 酸化タンゲステンと酸化チタンの積層膜の作製を試みた。その後、分光光度計を用いて透過率・反射率を測定した。表面形状観察には原子間力顕微鏡を用いた。
- 4) 耐熱性の低い医療用カテーテル(耐熱温度250°Cのシリコーンゴムおよび80°Cの天然ゴム製)、プラスチックスプーン、コンタクトレンズ、目薬容器、目薬キャップの内側、ポリプロピレン上にも酸化チタン薄膜を作製した。

3. 実験結果と考察

3.1 大腸菌の殺菌効果

無加熱 RF マグネトロンスパッタ法によって作製した酸化チタン薄膜の大腸菌の殺菌効果を図2に示す。UV ランプ照射90秒後の大腸菌の生存率は、酸化チタン薄膜無しの場合0.1倍、酸化チタン薄膜有りの場合0.001倍となり、約2桁低くなった。

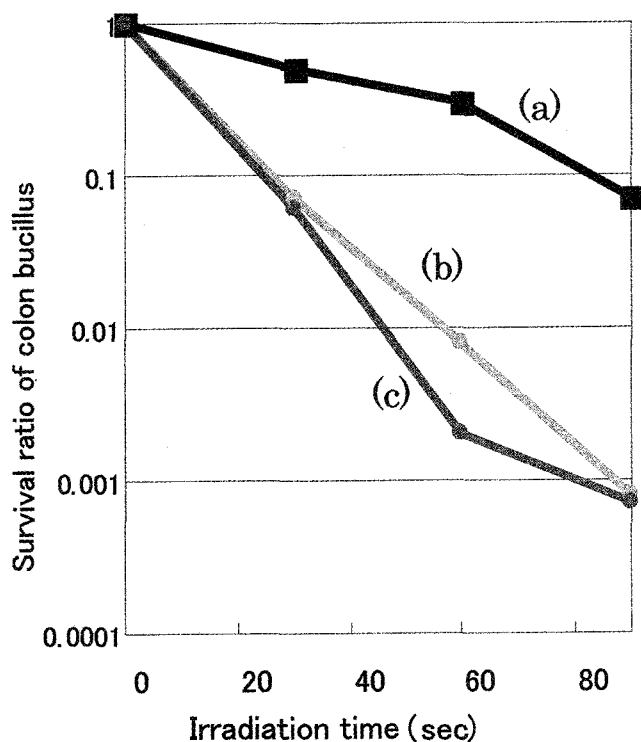


Figure 2 Photocatalytic effect of TiO₂ thin films under UV irradiation.

- (a) No film
- (b) TiO₂ thin films
- (c) TiO₂ thin films (2 years later)

さらに、作製直後の酸化チタン薄膜と2年間室温にて保管した酸化チタン薄膜の殺菌効果はほとんど変化しない事がわかった。RF マグネトロンスパッタ法によって作製した酸化チタン薄膜は、高真空中で且つ比較的低温下で作製されるので、不純物が少なく、緻密で平坦な薄膜が生成する。そのため、薄膜の表面積が小さく、表面に付着する分解された菌が少ないため、安定した光触媒効果が持続した為であると考えられる。

3.2 酸化チタン薄膜の光吸収特性

RF マグネトロンスパッタ法によって石英基板上に酸化チタンをスパッタすると、淡黄色の薄膜が形成された(写真1)。酸化チタンの Ti と O の化学量論組成比が 1:2 の場合は白色であるが、1:1.99 の場合はほぼ淡黄色の薄膜が形成されることが報告されている[4]。表1と図3に2種類の石英基板(HR, ED-H)上に作製した酸化チタン薄膜の光吸収特性を示す。2種類の石英基板は光の透過率が異なるため、可視光領域における光吸収特性を比較できるように、波長300 nm における吸収した光を相対的に1とした。両者の光吸収特性は同様であった事より、使用する基板に依存せず可視光応答を示すことを確認できた。ゾル-ゲル法によって作製された酸化チタンは可視光を吸収しないが、RF マグネトロンスパッタ法によって作製した酸化チタン薄膜は、波長900 nm の可視光まで吸収することがわかった。吸収する光の波長とバンドギャップの大きさは反比例するので、スパッタリングによって伝導帯下端に酸素欠損準位が生成し、バンドギャップが3.2 eV より小さい酸化チタン粒子が生成した事により、可視光に応答したと考えられる[5]。

3.3 積層膜の作製

酸化チタンと酸化タンゲステンの積層膜の反射率・透過率の測定結果を図4に示す。ここで、縦軸は、別個に計測した透過率(%)と反射率(%)の単純な和であり、光の吸収の度合いを表す。この図から、酸化チタンと酸化タンゲステンの積層膜にした石英基板の透過率・反射率の合計値が低くなる事を確認できた。これは積層膜の酸化チタン薄膜による可視光吸収が大きくなった為であると考えられる。

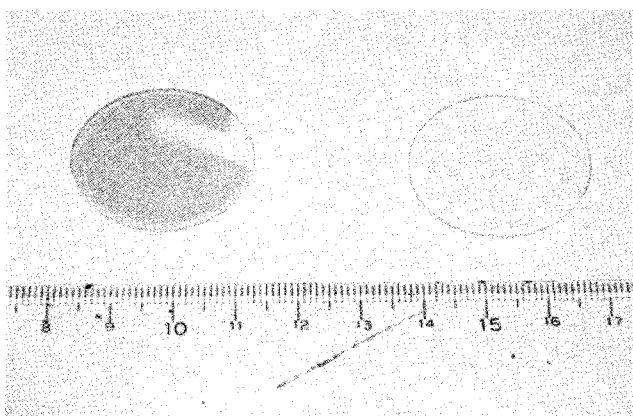


Photo 1 TiO₂ thin films coated on the quartz glass plates prepared by RF magnetron sputtering method without heating.

- Right : Before coating.
Left : After coating.

Table 1 Comparison in light absorption properties of TiO₂ films on the two quartz plates of ED-H and HR. (Values in the table are relative ones against the ratio of absorption at 300 nm.)

| Wavelength (nm) | Quartz plate (Thickness of TiO ₂ films) | |
|-----------------|--|-----------------------|
| | ED-H (36 nm) | HR(34 nm) |
| 300 | 1 | 1 |
| 350 | 8.88×10^{-1} | 9.04×10^{-1} |
| 400 | 2.27×10^{-1} | 2.50×10^{-1} |
| 450 | 4.69×10^{-2} | 5.39×10^{-2} |
| 500 | 1.23×10^{-2} | 1.46×10^{-2} |
| 550 | 4.10×10^{-3} | 4.90×10^{-3} |
| 600 | 1.59×10^{-3} | 1.95×10^{-3} |
| 650 | 7.13×10^{-4} | 8.90×10^{-4} |
| 700 | 3.57×10^{-4} | 4.52×10^{-4} |
| 800 | 1.15×10^{-4} | 1.48×10^{-4} |
| 900 | 4.66×10^{-5} | 6.12×10^{-5} |

図5に積層膜中の電子移動のプロセスを模式的に示す。酸化チタンは紫外線を照射されることによって水との接触角がほぼ0°の超親水化状態を示すため、防曇やセルフクリーニング等の機能をもつ。この特性を維持させるため酸化チタンを表面層にした。積層膜に光が照射されると電荷分離し、生成した電子と正孔は、酸化タングステンの価電子帯・伝導帯が酸化チタンよりも高エネルギー側に位置しているため、それぞれ安定な方向に（電子はWO₃へ、正孔はTiO₂へ）移動する。つまり酸化タングステンの可視光応答によって光触媒反応に使用できる正孔の数を増大させつつ、正孔を親水化反応の起きやすい酸化チ

タンに集めることができたと考えられる[6]。

写真2は積層膜表面のAFM像である。写真中の走査線の高さ測定結果も併せて示した。この図より、算術平均粗さ $R_a=0.4$ nm、二乗平均粗さ $R_{MS}=0.6$ nmであったため、膜は極めて平坦であるという事が確認できた。

3.4 抗菌性カテーテルの試作

天然ゴム製カテーテルに酸化チタンをコーティングした結果を写真3に示す。従来、カテーテルへの酸化チタンの製膜は、カテーテルの材料であるシリコンゴム基板に極性基を導入した後、酸化チタンをディップコートする方法によって行っていたが、接着層が必要で1 μ m程度の厚膜が形成されてしまい、クラックが生じていた[7]。ところが、本研究で採用した無加熱RFマグネトロンスパッタ法によって作製した酸化チタン薄

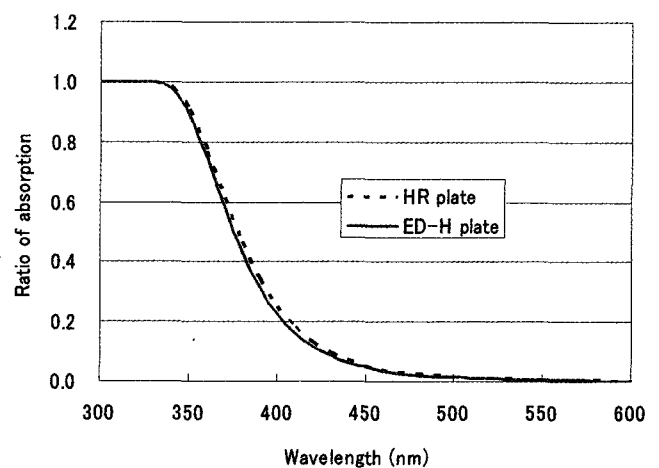


Figure 3 Ratio of light absorption on each plate under UV-VIS light irradiation.

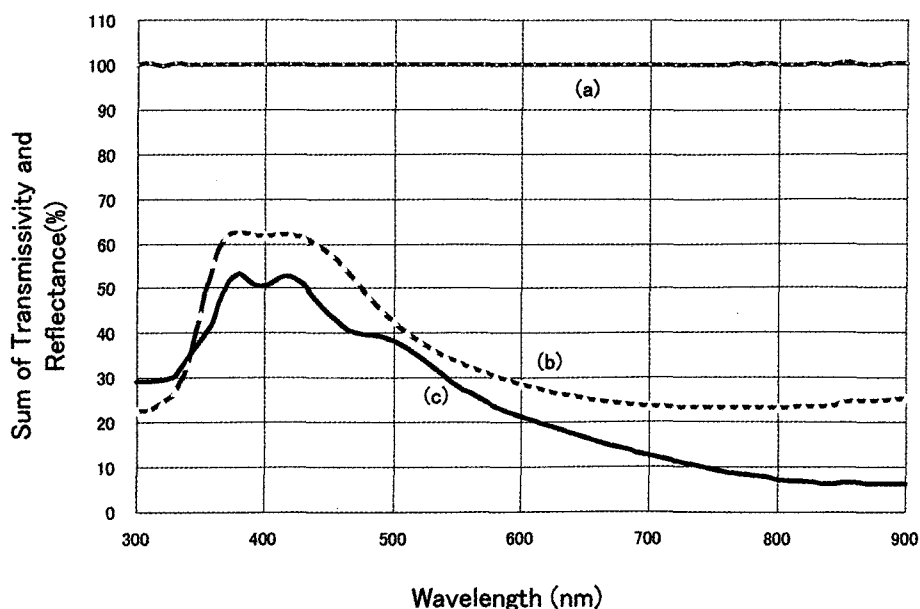
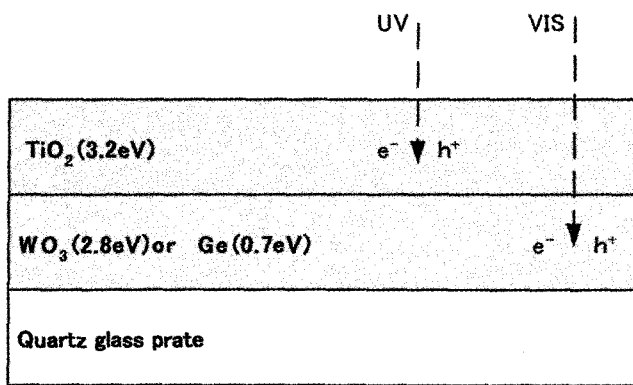
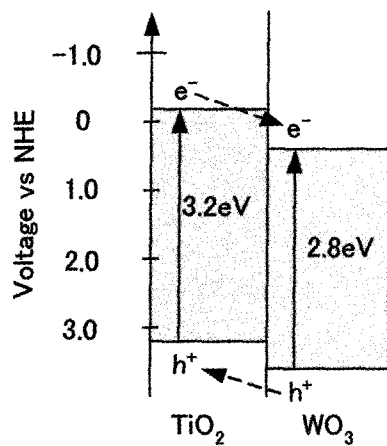


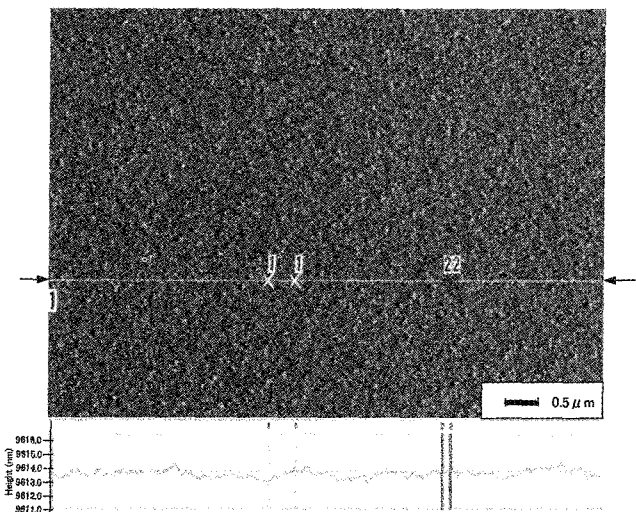
Figure 4 The sum of light transmissivity and reflectance of the double layered films (TiO₂/WO₃). (a) No film (b) WO₃ film (c) TiO₂/WO₃ film



(a) Structure



(b) Energy band diagram

Figure 5 Structure and Energy band diagram of the double layered films of TiO_2/WO_3 .Photo 2 AFM image of the double layered films surfaces of TiO_2/WO_3 .
(→ ← : Scanned Line)

膜は、耐熱性の低いカテーテルを溶解させずに、数十 nm と薄く、曲げても剥離しない密着性の高い状態で形成できた。製膜後の尿道カテーテルの表面を、CCD カメラを使用して200倍で撮影した結果を写真4(a)に示す。カテーテル表面全体にみられる微細な凹みの内部までには酸化チタン薄膜は附着していない。SEM を使用して1000倍に拡大して観察すると、尿道カテー

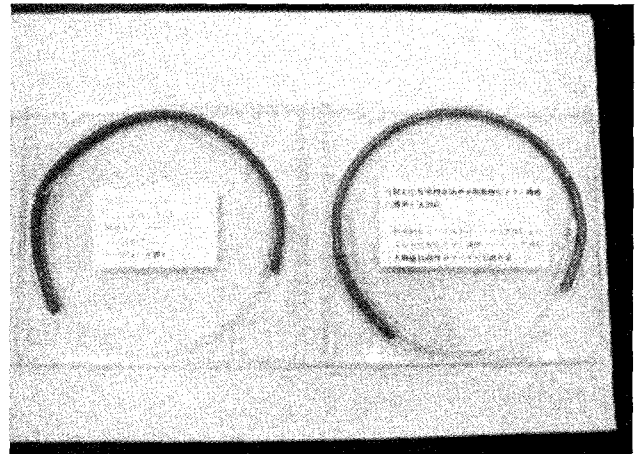
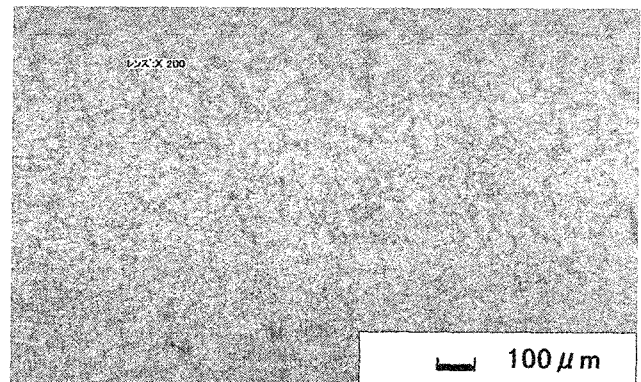
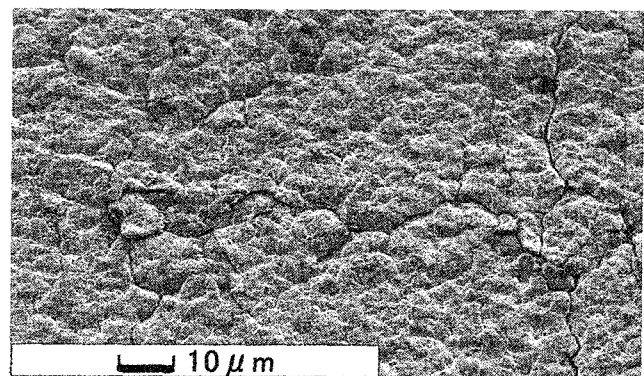


Photo 3 Antibacterial catheter prepared by RF magnetron sputtering method without heating.



(a)



(b)

Photo 4 Surfaces of the urethra catheter made from natural rubber after coating observed by : (a) Charge coupled device (CCD) camera. (b) Scanning electron microscope.

テルの表面には繰り返し曲げた後にクラックが発生したが、膜が剥離することはなかった（写真4(b)）。

4. 結言

可視光応答型光触媒酸化チタン薄膜の開発を目的として、無加熱 RF マグネトロンスパッタ法を用いて酸化チタン薄膜を耐熱性の低い基板上に作製した。その結果、以下の事がわかった。

- 1) 加熱せず薄膜作製を行うため、耐熱温度の低い基板に対しても溶解せず薄膜作製が可能となった。
- 2) 酸化チタンが酸素欠損型の傾斜組成構造になり600 nm を越える可視光の光吸収特性を示した。
- 3) 接着層を必要とせず、高密着性の薄膜の作製が可能となった。

謝辞

本研究は、秋田県地域結集型共同研究事業、インテリジェントコスモス研究機構、あきた企業活性化センター、ニプロ(株)、秋田工業高等専門学校学内プロジェクト支援経費の援助のもとに行われた。また、本研究に御協力頂いた秋田工業高等専門学校 岡村澄夫氏ならびに日東光器(株) 石原平吾氏に感謝致します。さらに、有益な御討論を頂いた秋田大学医学部 杉山俊博、羽瀧友則、天野憲一の各氏に感謝の意を表します。

参考文献

- [1] 野坂芳雄, 野坂篤子: 入門光触媒, pp.223-224, 東京図書 (2004).
- [2] 藤本健治, 浅野清光: 日本素材物性学会, 平成15年度(第13回) 年会講演要旨集, 高効率酸化チタン透明薄膜光触媒の開発, pp.20-22 (2003).
- [3] 佐藤次雄, 殷シュウ: OHM, 2003年8月号, 可視光光触媒の開発動向, pp.48-53, 株式会社オーム社 (2003).
- [4] 竹内雅人, 安保正一, 平尾孝, 伊藤信久, 岩本信也: マグネトロンスパッタドライプロセスによる可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒の作製, 表面科学 Vol.22, No.9, pp.561-565 (2001).
- [5] I. Nakamura and N. Negishi and S. Kutsuna and T. Ihara and S. Sugihara and K. Takeuchi: Role of oxygen vacancy in the plasma-treated TiO₂ photocatalyst with visible light activity for NO removal, J.Mol Catal. A Chem. 161, 205 (2002).
- [6] 橋本和仁, 入江寛, 砂田香矢乃: 室内対応型光触媒への挑戦, pp.124, 工業調査会 (2004).
- [7] 窪田吉信: 神奈川県地域結集型共同研究事業報告書, 光触媒の医学・医療への応用, (横浜市立大学大学院医学研究科) (2003).