

非加熱 RF マグネトロンスパッタ法による 高効率 TiO₂ 光触媒薄膜の開発と応用

佐々木 夢 公*・浅野 清 光

Development and application of high efficient photocatalytic TiO₂ thin films
formed by non-heating RF magnetron sputtering method

Yumetaka SASAKI* and Kiyomitsu ASANO

(2007年11月27日受理)

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. They absorbed visible light at over 600nm. We tried to pile up these semiconductor films, whose energy gaps are narrower than 3.2eV. 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. Moreover, we made a dye-sensitized solar cell by using the TiO₂ thin films. But the conversion efficiency to the output energy was about 50% compared with the cell prepared by sol-gel method.

1. 緒言

古くから顔料や化粧品の原料として使用されてきた TiO₂ は、1971年、水に対する光分解反応が本多・藤嶋らによって報告されて以来、光触媒・光電気分解・色素増感太陽電池の構成材料など、光機能性材料として活発に研究されている [1]。光触媒として用いる場合、塩素やオゾン等による浄化方法では分解できない有害物質を完全分解すると共に、水の接触角がゼロになる光誘起超親水化現象を示す TiO₂ の特異な性能を活用できる。この優れた光触媒作用によって、殺菌、抗菌、脱臭、防汚、防曇性技術への応用が急速に広まっている [1]。

一方、TiO₂ は色素増感太陽電池の構成材料としても使用されている [1]。太陽電池は光のエネルギーを電気エネルギーに直接変換でき、有害物質を発生することも少ないため、エネルギー問題や環境問題を解決できると期待されている。現在は、シリコンを材料とした太陽電池が最も多く製造されているが、製造コストが依然として高いという問題点がある。

より安価で高性能な太陽電池が望まれる中で、構造が簡単で材料が安い色素増感太陽電池に関心が高まっている。

しかし、TiO₂ は比較的大きなバンドギャップを有しており、波長380nm以下の紫外光しか吸収できないため、太陽光・室内光の大部分を占める可視光に応答する光触媒の開発が望まれている。TiO₂ 膜を作製する方法の主流であったゾルゲル法では、膜厚の厚さや焼結温度の高さなどの点から、耐熱温度の低い医療器具への製膜は困難であった。一方、イオン工学的製膜法の一つであるスパッタリング法は、製膜条件の制御により比較的容易に再現性のある薄膜が得られ、良好な密着性を生かした窓ガラスコーティング等への応用が期待できるため、広く用いられている。条件次第では非加熱での薄膜の作製も可能である。TiO₂ ターゲットを Ar イオンでスパッタリングすることで光触媒活性に優れた TiO₂ 薄膜が作製できることが報告されている [2]。

そこで本研究では、RF マグネトロンスパッタ法により、非加熱で石英基板上に TiO₂ 薄膜を作製した。この方法で作製した TiO₂ 薄膜が大腸菌に対して高い殺菌効果を示すことを確認しているため [3]、

* 秋田高専専攻科学生

本稿では光吸収率などの光学特性や表面状態を測定した結果を示す。その後、耐熱温度の低いカテーテル、聴診器の振動板、コンタクトレンズ、手術用メス、注射針を含む医療器具にコーティングを行い、検証した。また、TiO₂ 薄膜を用いて同条件下で作製した色素増感太陽電池の変換効率を測定し、検討したので報告する。

2. 酸化チタン

2.1 光触媒反応の過程 [1][4][5]

図1に示すように、半導体膜にバンドギャップエネルギーより大きいエネルギーを持つ光が照射されると、価電子帯にあった電子が伝導帯に励起する(電子正孔対の生成)。伝導帯下端の位置が水素発生電位(0V vs. NHE)より負側に、価電子帯上端の位置が酸素発生電位(1.23 vs. NHE)より正側に存在した場合、生成した正孔と電子は水を分解できる。この条件を満たす半導体に生成した正孔と電子は、それぞれ半導体膜上に吸着する酸素(O₂)や水(H₂O)などを酸化・還元し、ヒドロキシラジカル(・OH)やスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)といった酸化力の強い活性酸素を生成する。これらが様々な有機化合物を酸化分解する。光触媒反応によって以下の効果を期待できる。

- 空気浄化
- 水浄化
- 抗菌・殺菌
- 防曇・防汚(セルフ・クリーニング)

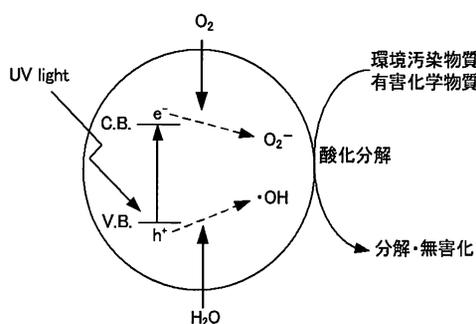


図1 光触媒の原理図

2.2 二酸化チタン (TiO₂)

光触媒として実用化されているアナターゼ型TiO₂のバンドギャップは3.2eVで、吸収する光の波長に換算すると約388nmの近紫外線である。自然界に多い可視光を吸収し、反応効率が良い半導体は多いが、それらは水中で光照射されると自己溶解

現象を起こすという欠点があるため実用化には向かない。しかしTiO₂は化学的に安定で、自己溶解現象を起こす事はない。また、非常に強い酸化力を持つヒドロキシラジカルを生成することでほとんどの有機物を分解すること、食品添加物になっているほど人体に無害であること、資源的に豊富で比較的安価であること、など様々な特徴を有する。「光誘起超親水性」であることもTiO₂が光触媒として使用される大きな理由である。

2.3 医療器具への応用

(1) カテーテル

カテーテルとは医療分野で用いられる中空の柔らかい管の事である。カテーテルは消耗品であるため安価であること、また、量産するために簡易構造であることが望まれている。材質は天然ゴム、シリコン、ポリウレタン等の高分子材料が使用され、泌尿器系、消化器系、麻酔系など用途により様々な種類が生産されている。尿道や食道のバイパスとして用いて体液を排出したり、血管から心臓や脳に到達させて血管造影剤の注入や血栓の除去などを目的として用いられている。患者に挿入して使用する体内留置カテーテルの場合、感染の危険性があるため頻繁に交換しなければならない。その都度、患者は肉体的・精神的な負担を受ける [1][6]。

しかし、光触媒作用による自己浄化機能を付与されたカテーテルが実用化されれば、カテーテルの交換回数を減らすことができ、患者への負担を大幅に軽減できる。また、消毒液を減らすことができ、経済的な効果も期待できる。

(2) 聴診器

聴診器は血圧測定時のコロトコフ音の聴取、胸部での呼吸音と心音および腹部での腸雑音確認の目的で使用される。救急現場でも心肺停止患者の心臓機能停止の確認(心音の有無)、呼吸機能停止の確認(呼吸音の有無)、エアウェイ挿入後、バックマスクなどを使用する送気確認などにも多用する資器材である。これらの用途をもつ聴診器は一般にイヤープース、イヤータブ、ゴム管、ダイアフラム(振動板)、ベル、チェストピースから構成される。聴診器のイヤータブや振動板は皮膚に直接触れる機会が多く、抗菌性を維持し、より長期間使用できることが求められている。

2.4 色素増感太陽電池

安価で高性能な太陽電池に発展する可能性があるとして注目されているのが色素増感太陽電池である。

1991年に Graetzel 教授が変換効率7.9%の新しい色素増感太陽電池を開発して以来、この高効率の新しい色素増感太陽電池は世界的に研究開発が行われている [8]。

色素増感太陽電池は主に微量の色素を吸着させた TiO₂ 層と電解質を挟み込んだ単純な構造をしている。そのため製造が簡単で材料も安価なことから大幅な低コスト化が見込まれている。また、シリコンなどを用いた pn 接合型太陽電池とは発電メカニズムが異なり、光電変換が効率的であることにも起因する。光が照射されると色素中の電子が励起し、この電子が TiO₂ の伝導帯に注入され、外部回路を経由して対電極に移動する。対電極に移動した電子は電解質中のイオンによって運ばれ、再び色素へ戻る。この様な過程が繰り返されて電気エネルギーとして利用できる。

3. 実験方法

3.1 TiO₂ 薄膜の作製

TiO₂ 薄膜は、TiO₂ の焼結体（純度：99.99%、形状：50.8φ×5t）をターゲットとして用い、RF マグネトロンスパッタ法を用いて作製した。RF マグネトロンスパッタ装置の概略図を図2に示す。スパッタリングは、チャンバー内をクライオポンプで約 1.33×10⁻⁶Pa 以下の超高真空になるまで排気した後、約0.67Pa の Ar ガス（純度：99.999%、流量11 ml・min⁻¹一定）中で行った。13.56MHz の高周波水晶発振式電源で投入パワーを50W一定とし、非加熱で石英基板上に約15分間スパッタリングを行い、数十 nm の薄膜を作製した。

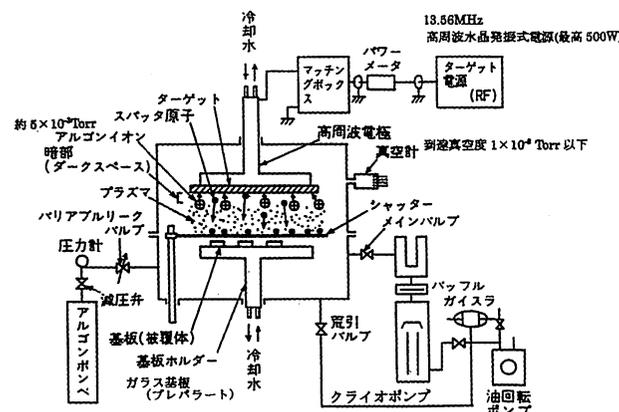


図2 RF マグネトロンスパッタ装置の概略図

3.2 光吸収特性

2種類の石英基板 (ED-H, HR) 上に TiO₂ 薄膜を作製し、光の吸収率を分光光度計により測定した。膜厚は分光エリプソメータで求めた。

3.3 積層膜の作製

2種類の石英基板 (ED-H, HR) 上に酸化タングステン (WO₃) 薄膜を作製した後、その上に TiO₂ 薄膜を層状に作製した。その後、光の透過率・屈折率を測定した。原子間力顕微鏡を用いて表面形状観察を行った。

3.4 抗菌性医療器具の試作

コーティングできるように小片に切断した試料をチャンバー内に設置し、TiO₂ をスパッタリングした。その後、実用性について検討した。試料として使用した医療器具を以下に示す。

- ・カテーテル（耐熱温度250°Cのシリコーンゴム製および80°Cの天然ゴム製）
- ・コンタクトレンズ（試料名：メニコンフォーカス（ソフトタイプ、酸素透過係数16.0×10⁻¹¹ [cm²/sec], 含水率55%)), 目薬容器およびキャップ
- ・聴診器の振動板（耐熱温度160°Cのガラスエポキシ製）
- ・手術用メス・注射針（耐熱温度700~800°Cのステンレス製）

3.5 太陽電池セルの作製と変換効率の測定

<太陽電池セルの作製>

市販の導電性硝子を2.5cm 四方に切断し、これを2枚用意した。1枚には導電面上に RF マグネトロンスパッタ法で TiO₂ 薄膜を製膜し、色素としてハイビスカスを湯でといたものを浸し、自然乾燥させた。もう1枚は、導電面上に塩化白金を塗布し、焼結した。これら2枚のガラスを導電面が向き合うように張り合わせ、隙間に電解液を注入して固定した。

<変換効率の算定>

変換効率 η は入射エネルギー P_{in} に対する最大出力 $V_{OP} \times I_{OP}$ の割合で定義される。 I_{OP} , V_{OP} をそれぞれ最適動作点における電流、電圧とすると次式のように表される。

$$\eta = \frac{V_{OP} \times I_{OP}}{P_{in}} \times 100 \quad [\%]$$

曲線因子 FF は $V_{OC} \times I_{SC}$ と $V_{OP} \times I_{OP}$ の面積比を示し、次式で表される。ここでは V_{OP} 電流が0の時の電圧、

I_{sc} は電圧が 0 の時の電流である。

$$FF = \frac{V_{op} \times I_{op}}{V_{oc} \times I_{sc}} \times 100 \quad [\%]$$

上式を用いると変換効率は

$$\eta = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{in}} \times 100 \quad [\%]$$

と表される。

4. 実験結果と考察

4.1 TiO₂ 薄膜の光吸収特性について

透過率の異なる 2 種類の石英基板 (HR, ED-H) 上に TiO₂ をスパッタリングすると, 図 3 に示すように, 淡黄色の薄膜が形成された。

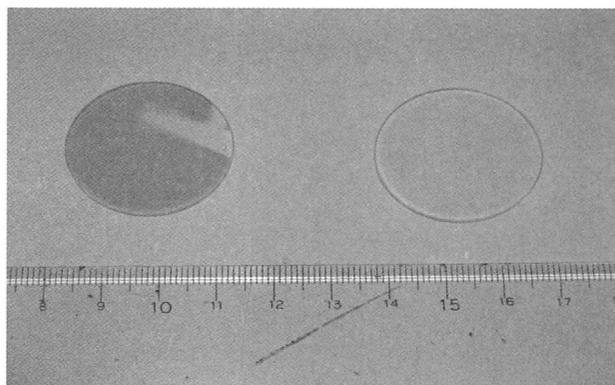


図 3 石英基板上への TiO₂ コーティング前 (右) コーティング後 (左)

また, 3 種類のガラスに TiO₂ を製膜し, 光吸収率を測定した結果を表 1 と図 4 に示す。波長 600nm 以上の可視光の吸収を示した。波長 300nm で吸収した光を 1 として相対的に数値化した結果, 両方の石英基板で同様の吸収特性を得られた。この結果から, スパッタリングされる基板に依存せずこの特性が得られることが推測される。ゾルゲル法によって作製された TiO₂ 膜は可視光を吸収しないため, 透明や白色が一般的である。しかし, 本研究で使用した RF マグネトロンスパッタ法によって作製した TiO₂ 薄膜は, 黄色系に着色されたため青色付近の波長の光を多く吸収した事がわかる。O/Ti の原子比と色の関係を表 2 に示す。TiO₂ は Ti と O の化学量論的な原子比は 1 : 2 であるが, 紫外線照射や加熱などの外部エネルギーや, 製造条件の制御によって, 1 : 1.99~1.93 の O が不足した酸素欠損型の結

晶となる [9][10]。RF マグネトロンスパッタ法によって作製した TiO₂ 薄膜は, 酸素欠損準位が伝導帯下端の 0.75~1.1eV 程度正側に存在し [11], 実質的なバンドギャップが小さくなり, 可視光領域に応答し, 着色したと考えられる。また, TiO₂ 薄膜を空气中に放置しておくとも表面が酸化され, 原子比は 1 : 2 に近づくと考えられる。このため, 表面は化学量論的な TiO₂ の結晶構造を有するが, 表面からバルク内部に入るにつれ, 酸素が不足した傾斜組成構造になっていると考えられる [2]。

表 1 3 種類のガラス上の TiO₂ 薄膜の光吸収特性

波長 (nm)	試料		
	ガラス上 (52nm)	ED-H (36nm)	HR (34nm)
300	1	1	1
350	0.9029	0.888	0.9039
400	0.1699	0.227	0.2497
450	0.0254	0.0469	0.0539
500	0.0052	0.0123	0.0146
550	0.0014	0.0041	0.0049
600	5 × 10 ⁻⁴	16 × 10 ⁻⁴	0.002
650	2 × 10 ⁻⁴	7 × 10 ⁻⁴	9 × 10 ⁻⁴
700	8.08 × 10 ⁻⁵	4 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴
800	2.41 × 10 ⁻⁵	1.15 × 10 ⁻⁴	1.48 × 10 ⁻⁴
900	7.49 × 10 ⁻⁶	4.66 × 10 ⁻⁵	6.12 × 10 ⁻⁵

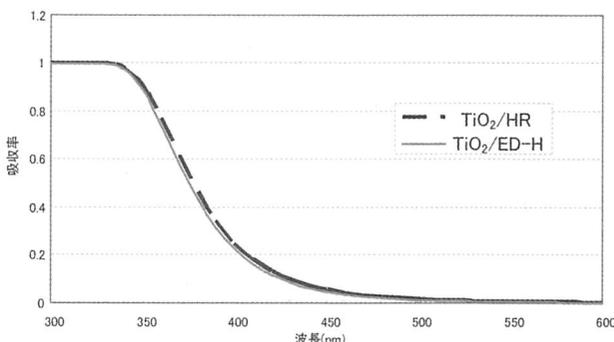


図 4 TiO₂ 薄膜の光吸収特性

表 2 O/Ti 原子比と色の関係 [9]

O/Ti	色
1.9995	黄色
1.9900	淡黄色
1.9867	銀灰色
1.9847	淡灰色
1.9843	青灰色
1.9832	青黒色

4.2 積層膜の作製

石英基板 (HR) 上に WO_3 薄膜を作製し、その上に TiO_2 薄膜を作製した。作製した積層膜の AFM 像を図 5 に、透過・反射特性を図 6 に示す。

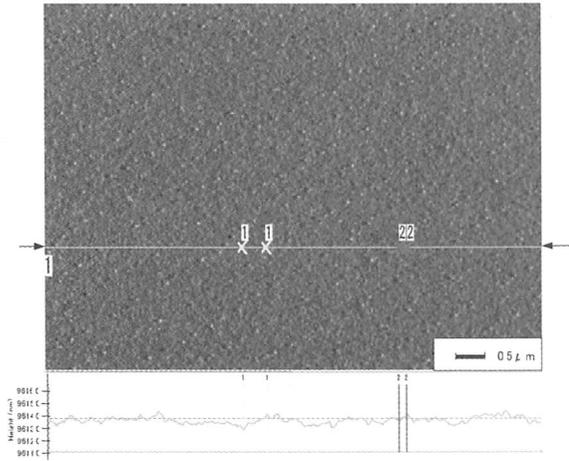


図 5 TiO_2/WO_3 積層膜の表面の AFM 像

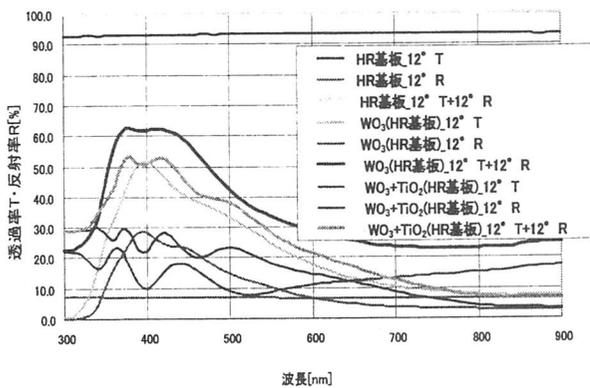


図 6 TiO_2/WO_3 積層膜の透過・反射特性

膜が 2 層であるにもかかわらず、膜表面の高度差は $0.4 \sim 1.1 \text{ nm}$ と極端に小さいことから、RF マグネトロンスパッタ法は、非常に平坦で緻密な薄膜を作製できることを確認できた。また、図 6 より積層膜の透過と反射の合計値が、製膜無しの基板と、 WO_3 のみ製膜した基板の積層膜の透過・反射率の合計値より低い事がわかる。つまり、光の透過率と反射率が小さくなった事で吸収率が向上したと考えられる。

TiO_2 の強い酸化力と親水化現象は、光励起によって生成した正孔による働きが大きい [12]、正孔を TiO_2 に移動させることで、光触媒作用を増加できると考えられる。 TiO_2 と WO_3 の積層膜のエネルギーダイアグラムを図 7 に示す。 WO_3 のバンド

ギャップは 2.8 eV で、吸収できる波長に換算すると約 440 nm である。また、 WO_3 の価電子帯と伝導帯は TiO_2 よりも正側に位置している。つまり、 TiO_2 が吸収できない可視光を吸収して電子・正孔対を生成し、さらに、 WO_3 で生成した正孔は TiO_2 へ、 TiO_2 で生成した電子は WO_3 へ移動する (電荷分離効果)。その結果、これらの積層膜は、 WO_3 が可視光を吸収したことによって生成した正孔を親水化反応が起き易い TiO_2 に集めることができると考えられる。

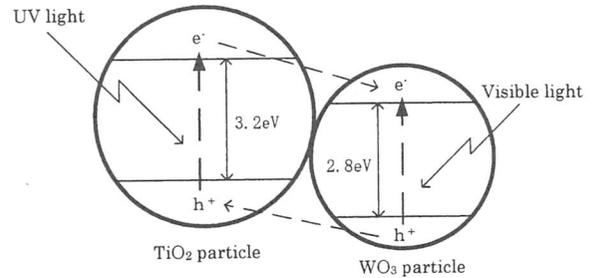


図 7 TiO_2/WO_3 積層膜のエネルギーダイアグラム

4.3 抗菌性カテーテルの試作

TiO_2 薄膜を天然ゴム製カテーテルにコーティングした結果を図 8 に示す。スパッタリング後は、カテーテル上に白い薄膜が作製された。また、溶解による試料の損傷は見られなかった。同様な製膜方法で作製したシリコンゴム製尿道カテーテルに対して、折り曲げ試験を行った後のカテーテル表面の SEM 像を図 9 に示す。繰り返し曲げた場所にクラックが発生した事を確認できたが、膜が剥離することはなかった。従来は、カテーテルへの製膜は、ゾルゲル法の一つであるディップコーティング法で行っていた。しかし、密着性や耐久性などの問題を回避



図 8 カテーテルへの TiO_2 コーティング前 (右) コーティング後 (左)

するため、TiO₂ 層とカテーテル表面の間に接着層を必要としており、カテーテル上の膜が数 μm 程度の厚さになっていた [13]。本研究で採用した非加熱 RF マグネトロンスパッタ法では、加熱処理や接着層を必要とせず、数十 nm 程度の膜を直にカテーテルに作製する事が可能となった。そのため、緻密で極薄い膜であるため外部からの力の影響を受けにくい事と、付着強度が大きな膜を作製できるマグネトロンスパッタリングで TiO₂ 薄膜を作製した事より密着性が向上したと考えられる。

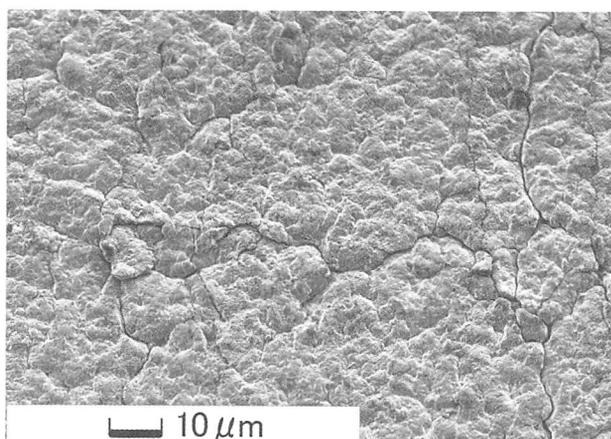


図9 TiO₂ コーティング後のカテーテル表面の SEM 像

4.4 抗菌性コンタクトレンズの試作

コンタクトレンズ、目薬容器、キャップの内側に TiO₂ を製膜した結果を図10に示す。コンタクトレンズはアノード側の試料台に粘着テープで固定していた。スパッタリング後、取り外そうとした時に、試料が損傷してしまった。実験に用いたコンタクトレンズはソフトタイプで、親水性ポリマーの含水率を高めたハイドロゲルから作られている。含水性ソフトコンタクトレンズは分子構造中に存在する水酸基による水素結合によって水分子を引きつけている。

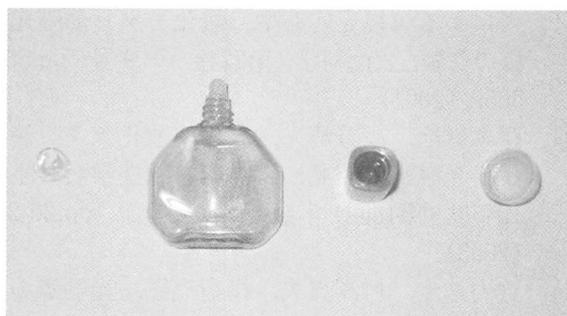


図10 TiO₂ コーティング後のコンタクトレンズと目薬容器およびキャップ

そのため、真空排気によってコンタクトレンズから水分が除去され、壊れやすくなっていたと考えられる。実用化に対する課題として、酸素透過性の低下に起因する眼障害を避けるために光触媒 TiO₂ 膜を薄く形成することを考えていた。製膜中の試料損傷はなかったためコンタクトレンズへの数十 nm 程度の薄膜作製は可能であることが確認できた。

4.5 抗菌性医療器具の試作

聴診器の振動板とイヤピースに TiO₂ をコーティングした結果を図11に示す。振動板には淡黄色、イヤピースには白色の薄膜が作製された事を確認できた。手術用メスと注射針に TiO₂ をコーティングした結果を図12に示す。手術用メス・注射針の双方においてステンレス部分は金色の薄膜が形成された。いずれの試料にもスパッタリングによる損傷や溶解はみられなかった。

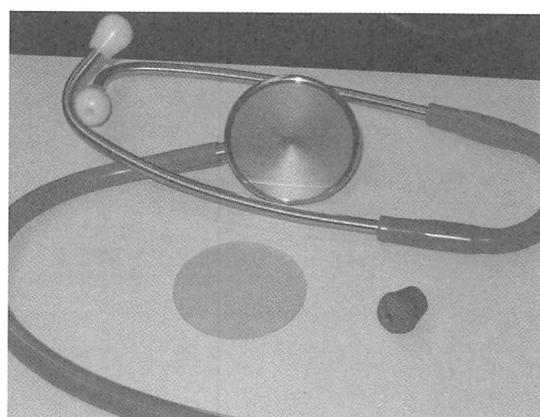


図11 TiO₂ コーティング後の聴診器振動板

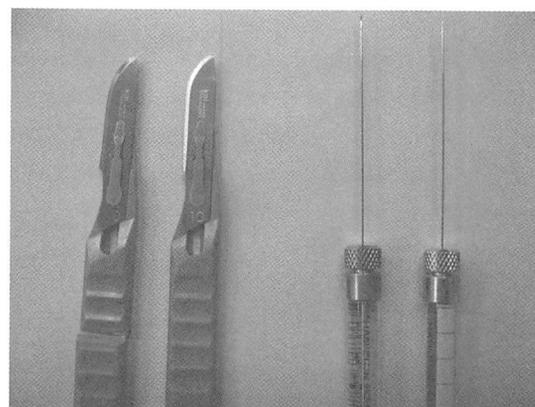


図12 TiO₂ コーティング後の手術用メス（左）と注射針（右）

4.6 色素増感太陽電池

図13にゾルゲル法 (右), RF マグネトロンスパッタ法 (中央) で作製した太陽電池の写真を示す。ゾルゲル法で作製した太陽電池パネルは全体的に赤紫色に着色されたのに対し, RF マグネトロンスパッタ法で作製した太陽電池パネルは一部のみ着色された。これはハイビスカスの色素の付着量の違いであることがわかった。

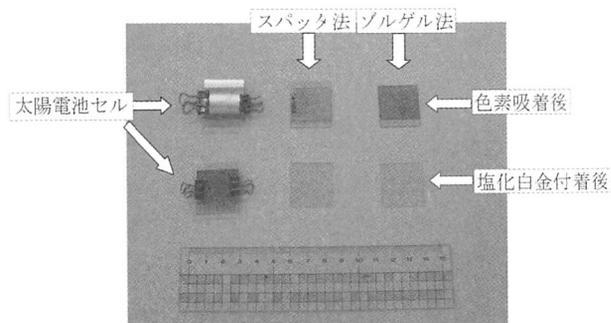


図13 色素増感太陽電池

表 3 太陽電池の性能

	1 組目	2 組目
Pmax [μ W]	170	210
I _{sc} × V _{oc} [μ W]	320	270
FF	0.5172	0.7894
変換効率 [%]	0.04	0.05

表3にRF マグネトロンスパッタ法で作製した太陽電池の性能を示す。変換効率は約0.05%で, ゾルゲル法で作製した太陽電池の変換効率の約 1/2 倍であった。RF マグネトロンスパッタ法で作製したTiO₂ 薄膜は表面粗さが約 1 nm 以下と非常に平坦で緻密であったため, 色素の吸着量が微量だったためだと考えられる。

5. 結言

RF マグネトロンスパッタ法を用いて, 非加熱でTiO₂ 薄膜を作製した結果, 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製膜が可能となった。
- 2) TiO₂ が酸素欠損型の傾斜組成構造になり波長 600nm を超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。

光触媒, 及び色素増感太陽電池への応用を検討し

た結果, 以下の事がわかった。

○光触媒として用いた場合

可視光に応答する TiO₂ 光触媒薄膜を作製できた事で室内での利用を検討した。抗菌性・殺菌性を必要とする医療器具は耐熱温度が低い材料が多いが, 本研究で使用した試料は全て溶解することなく TiO₂ をコーティングすることができた。

○色素増感太陽電池として用いた場合

RF マグネトロンスパッタ法で作製した TiO₂ 薄膜は色素の吸着が微量であったため, ゾルゲル法で作製したものより変換効率が低かった。今後の課題として以下の事が考えられる。

- ・厚膜の製膜後, 加熱などによって表面粗さを増加し, 表面積を増大させて色素吸着量を増加させる。
- ・より効率良く電子移動が可能な色素を探索する。
- ・色素と同等な効果を及ぼす薄膜をスパッタリングによって作製する。

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科横断型プロジェクト支援経費の援助のもとに行われた。また, 本研究に御協力いただいた秋田工業高等専門学校 岡村澄夫, 西野智路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, 羽瀨友則, 天野憲一の各氏, ならびに秋田県産業技術総合研究センター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, 東京図書, (2004).
- [2] 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, 第22巻 第9号, pp.561-565, (2001).
- [3] 藤本健治, 浅野清光, 高効率酸化チタン透明薄膜光触媒の開発, 日本素材物性学会 平成15年度(第13回)年会 講演要旨集, pp.20-22, (2003).
- [4] 竹内浩士, 村澤貞夫, 指宿堯嗣, 光触媒の世界, 工業調査会, (1998), pp.19-114.
- [5] 秋山司郎, 埴田博史, 光触媒と関連技術, 日刊工業新聞社, pp.1-36, (2000).

- [6] 藤嶋昭, 瀬川浩司, 光機能化学—光触媒を中心に—, 昭晃堂, (2005), pp.71-74.
- [7] 井出文雄, オプトエレクトロニクスと高分子材料, (1995), pp.83-112.
- [8] 濱川圭弘, 太陽電池, コロナ社, (2004), pp.176-197.
- [9] 清野学, 酸化チタン—物性と応用技術—, 技報堂出版, (1991), pp.94-99.
- [10] 佐藤次雄, 殷シュウ, 可視光光触媒の開発動向, OHM 2003年8月号, pp.48-53.
- [11] I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara and K. Tkeuchi: J. Molecular Catalysis A: Chem., 161, 205 (2002).
- [12] 橋本和仁, 入江寛, 砂田香矢乃, 室内対応型光触媒への挑戦, 工業調査会, (2004), pp.124-133.
- [13] 丹羽智佐, 窪田吉信, 医療用カテーテルへの酸化チタンコーティングとその応用, 工業材料 2001年7月号, pp.60-64.