

# 高効率酸化チタン透明薄膜光触媒の開発

—可視光応答型 TiO<sub>2</sub> 薄膜への挑戦—

藤本 健治\*・浅野 清光・岡村 澄夫

## Development of High Efficient Transparency TiO<sub>2</sub> Thin Film Photocatalysts — Challenge to the Visible Light Responsible TiO<sub>2</sub> Thin Film—

Kenji FUJIMOTO\*, Kiyomitsu ASANO and Sumio OKAMURA

(2003年11月28受理)

TiO<sub>2</sub> photocatalysts are used as antibacteria, water or air purification and so on. Since it is able to form an oxide film on the semiconductor surface at high speed at low temperature comparatively, the application of the TiO<sub>2</sub> photocatalysts to semiconductor microprocessing technology is expected. The TiO<sub>2</sub> thin film photocatalysts prepared at the relatively higher deposition temperatures and the oxygen deficient type TiO<sub>x</sub>( $x = 1.99 \sim 1.98$ ) absorbs in visible light regions efficiently. We formed the TiO<sub>2</sub> thin films on a glass substrate by RF magnetron sputtering without heating and verified the photocatalyst effect by the coliform bacillus colony counting method. The TiO<sub>2</sub> thin films showed about 2.2 times higher the photocatalyst effects compared to the past experimental results.

### 1. はじめに

近年、酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) を代表とする光触媒は、抗菌、浄水、大気浄化等の観点から実用化が進んできている。最近では、可視光 LED を光源に使用した可視光応答型の光触媒が注目され、自動車や冷蔵庫、海外ではエアコンなどに応用されている<sup>1)</sup>。また、TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いることで、半導体表面に酸化膜を比較的低温で高速に形成できることから、半導体微細加工技術への応用や、その他超高真空装置、アンテナなどへの応用も期待されている。これまで種々の半導体の光触媒作用が研究されているが、光触媒として実用化されているのは TiO<sub>2</sub> だけである。これは、TiO<sub>2</sub> が優れた光触媒効果、化学的安定性、人体に対する安全性を有しているからである。

しかし、TiO<sub>2</sub> は 3.2eV の比較的大きなバンドギャップ (E<sub>g</sub>) を有しており、波長が約 380nm 以下の紫外線しか利用できない。太陽光中に含まれる紫外線の割合は 3 ~ 5 % であり、室内照明の下で利用可能な光の割合は更に少ない。よって実用化に向けて考えた場

合、可視光領域での反応が要求される。

従来、TiO<sub>2</sub> 膜の製膜には、ゾルーゲル法による製膜が主な方法であったが、ガラス基板上への被膜を考えた場合、製膜のための基板加熱によって、ガラス基板中に含まれる Na が TiO<sub>2</sub> 膜へ浸透し、光触媒効果を低下させてしまう等の問題がある<sup>2)</sup>。しかし、RF マグネトロンスパッタ法では、基板の加熱を必要とせず、比較的低温下での製膜が可能である。また、最近の研究にて、希薄な酸素圧下で基板温度を上げてスパッタリングを行なうと、可視光領域にも反応する酸素欠損型の TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製できる事が報告され、更に注目が集まってきている<sup>3)</sup>。

そこで本研究では、可視光応答型光触媒の開発を目的として、RF マグネトロンスパッタ法により、ガラス基板上に、TiO<sub>2</sub> 焼結体をターゲットに用いて、酸素ガスを導入せず、しかも加熱せずに TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製を行った。また、作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜に UV ランプ (253.7nm) を照射し、大腸菌の殺菌を行ない、死滅速度定数  $k$  を求め、過去の実験結果との比較を行なったので報告する。

\* 秋田高専専攻科学生

## 2. 光触媒効果

### 2.1 光触媒効果<sup>4)</sup>

光触媒効果とは、n型半導体を用い、そのバンドギャップ以上の波長の光の照射によって、半導体内部に電子正孔対が生成され、この電子と正孔が半導体膜上に吸着している水分子に作用し酸化還元反応を起こし、最終的に水を水素と酸素に分解する触媒のことをいう(図1)。また、このとき発生した電子は非常に強い還元力を、正孔は非常に強い酸化力を持っており、水や溶剤酸素などとの反応により、OHラジカルやスーパーオキシドアニオンといった強い活性酸素を生じる。

活性酸素には以下のような効果がある。

- 防汚・防カビ
- 浄水
- 抗菌・抗ウィルス
- 大気浄化
- 消臭

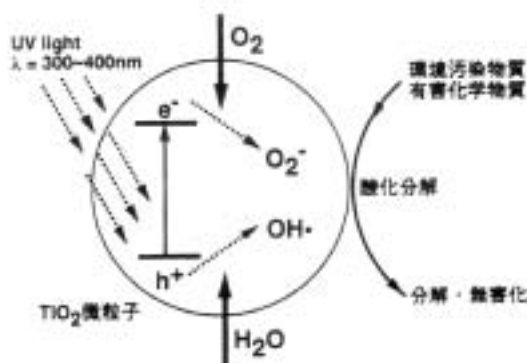


図1 光触媒効果の原理図

### 2.2 光触媒に用いられるTiO<sub>2</sub>

光触媒効果を示す半導体の条件として、バンドギャップの位置が水素発生電位(0eV)と酸素発生電位(1.23eV)を挟み込む位置に存在しなければならない。この条件に当てはまる半導体は数多く存在するが、バンドギャップが大きすぎると波長の短い紫外線しか使えない。逆にTiO<sub>2</sub>よりもバンドギャップが小さな半導体では、水中で光を照射した場合、発生した正孔が自分自身を酸化し、金属イオンが溶け出してしまうといった自己溶解現象を起こしてしまうため実用化には向かない。このことからTiO<sub>2</sub>は最も化学的に安定であり、優れた光触媒効果を示す

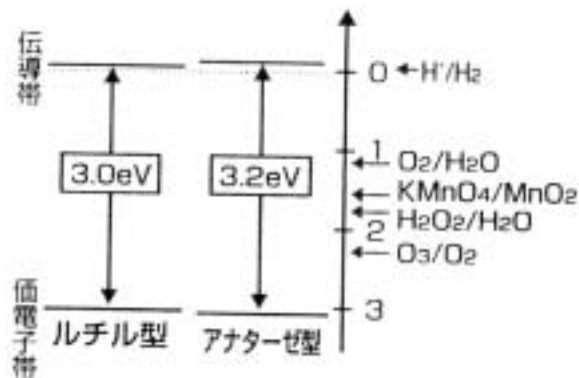


図2 TiO<sub>2</sub>のバンド構造

ことから光触媒にはTiO<sub>2</sub>が用いられる。

TiO<sub>2</sub>にはルチル型、アナターゼ型、ブルッカイト型の3種類の結晶構造がある。光触媒にはルチル型とアナターゼ型が用いられ、ルチル型のほうが少しだけ可視光線に近い部分までの光を吸収できる。しかし、エネルギー構造の違い(図2)から、アナターゼ型のほうが高い光触媒効果を示すため、光触媒には主にアナターゼ型が用いられる。

## 2.3 TiO<sub>2</sub>の応用

### 2.3.1 アンテナへの応用

光触媒効果を応用したものの1つにアンテナへの着雪防止があげられる。アンテナは水の影響により、ノイズが入り、画像や音声が乱れてしまう。そこでアンテナ表面に着雪防止効果である超はっ水表面を施す。しかし、堆積した汚れによって、すぐにその効果が失われてしまう。

そこで汚れ防止の目的でアンテナ表面にTiO<sub>2</sub>を添加し、堆積した汚れを分解することで、着雪防止効果を長時間維持できると考えられている。

### 2.3.2 超高真空装置への応用<sup>5)</sup>

超高真空までの排気時間を短縮するには、チャンバー内面の吸着水分子の除去が要求される。従来は、ベーキングによる熱脱離が一般的な手法であった。

しかし、TiO<sub>2</sub>膜を内面にコーティングしたチャンバーを用いると、真空排気途中にチャンバー内面に光照射を行なうことで、光触媒効果によって吸着水分子が水素と酸素に分解され、速やかに排気を行なう事が可能となる。

### 2.3.3 半導体微細加工への応用<sup>6)</sup>

TiO<sub>2</sub>薄膜に紫外線を照射すると、光触媒効果によって活性酸素が発生し、基板の一部だけを酸化することが可能となる(図3)。強く酸化する事で溝ができ、DNAチップや微量な化学物質を検出す



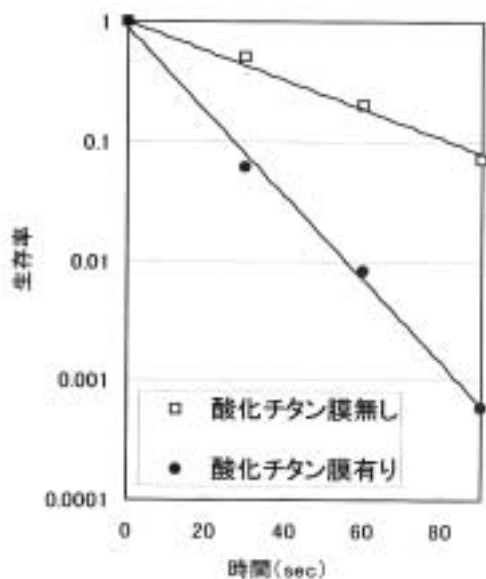


図6 作製した酸化チタン薄膜の光触媒効果

次に、ゾルーゲル法によって行った過去の実験結果を図7に示す<sup>7)</sup>。この実験では8Wの殺菌灯を用い、標的には大腸菌を用いた。図7より、TiO<sub>2</sub>膜を通じた場合のkは

$$k = \frac{0.1205(\text{min}^{-1})}{60} = 0.0020(\text{sec}^{-1})$$

また、TiO<sub>2</sub>膜無しの場合のkは

$$k = \frac{0.0969(\text{min}^{-1})}{60} = 0.0016(\text{sec}^{-1})$$

となった。

#### 4. 考察

##### 4.1 実験結果の考察

本実験にて加熱せずに作製したTiO<sub>2</sub>薄膜は、TiO<sub>2</sub>薄膜無しと比較して、約3倍高い光触媒効果を示した。

次に、ゾルーゲル法によって作製されたTiO<sub>2</sub>膜の光触媒効果を比較してみる。まずTiO<sub>2</sub>膜無し同士を比較してみると、死滅速度定数kが一桁ほど異なっている。これは、光源を当てた距離、光源の光強度などが要因と考えられる。本研究では、これらを紫外線照射条件として考慮し、その上でTiO<sub>2</sub>膜有り同士を比較すると、本実験にて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の方が約2.2倍高い光触媒効果を示す事がわかった。

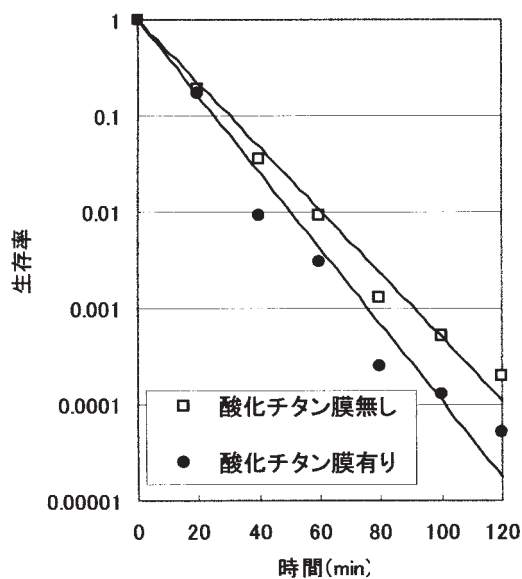


図7 過去のゾルーゲル法による実験結果<sup>7)</sup>

##### 4.2 可視光領域応答の可能性

図8に太陽光及び蛍光灯のスペクトルを示す<sup>8)</sup>。従来のTiO<sub>2</sub>光触媒は紫外線下でしか光触媒反応を示さなかったが、実用化に向けて考えた場合、紫外線下での光触媒反応を失うことなく可視光領域においても反応を示す可視光応答型TiO<sub>2</sub>の開発が要求されている。

本研究にて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜は、淡い黄色に呈色している事がわかった。表1にルチル単結晶のO/Ti原子比と色の関係を示す。表1より、O/Ti原子比は1:1.99であると考えられる。これは表面近傍は化学量論的なTiO<sub>2</sub>の組成を有しているが、バルク内部に入るとつれて極少量Oが足りない状

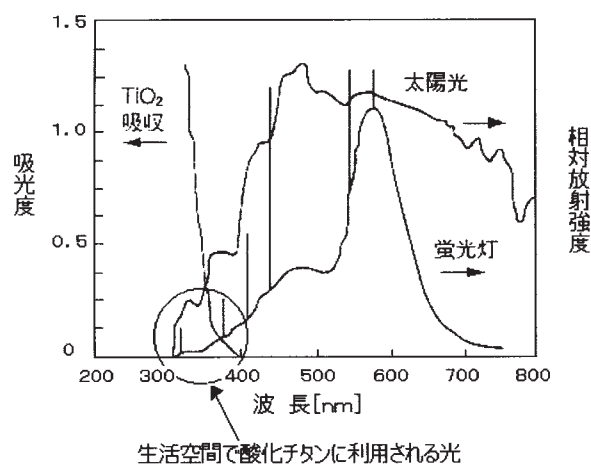


図8 太陽光及び蛍光灯(室内灯)のスペクトル<sup>8)</sup>

表1 ルチル単結晶の色と O/Ti 原子比の関係<sup>8)</sup>

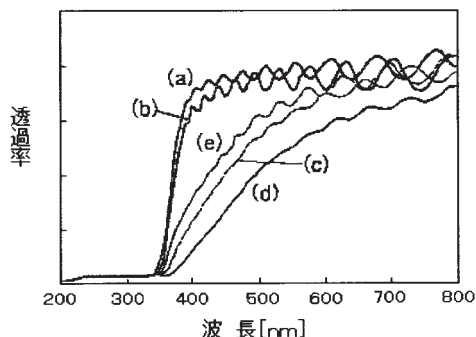
O/Ti	色
1.9995	黄色
1.9900	淡黄色
1.9867	銀灰色
1.9847	淡灰色
1.9843	青灰色
1.9832	青黒色

態  $TiO_x$  ( $x = 1.99 \sim 1.98$ ) を示す傾斜組成構造になっており、最表面の安定な  $TiO_2$  層は、黄色に呈色するバルク領域の保護層として働いていると考えられる<sup>9)</sup>。このような表面からバルク領域に至る化学組成比の傾斜的なずれが、Ti-O 結合に摂動を生じ、伝導帯と価電子帯がにじみ現象を起こし<sup>9)</sup>、バンドギャップが小さくなり、可視光領域に応答すると考えられる。

またスパッタ時に基板温度を調節することで可視光応答型  $TiO_2$  薄膜が作製できることや (図9)<sup>8)</sup>、 $N_2$  と  $Ar$  の混合気体中にて RF マグネトロンスパッタを行い、さらに  $N_2$  ガス中  $550^\circ C$  で 4 時間熱処理を行い結晶化させることで、可視光領域にも応答する窒素付活可視光応答型  $TiO_2$  が作製できることが最近報告された<sup>8)</sup>。

5. 結 言

本研究にて加熱せずに作製した  $TiO_2$  薄膜は、 $TiO_2$  薄膜無しと比べて、約 3 倍高い光触媒効果を示すとともに、極めて短時間で大腸菌を殺菌する事ができた。さらに、ゾルーゲル法による過去の実験結果と比較しても約 2.2 倍高い光触媒効果を示したため、従来のものよりもより高効率である事が判明した。



基板温度 [K]: (a)373、(b)473、(c)673、(d)873、(e)973

図9 RF マグネトロンスパッタ法により作製した  $TiO_2$  薄膜の吸収スペクトル<sup>8)</sup>

また、 $TiO_2$  薄膜が淡黄色に呈色していた事から、可視光領域にも反応すると考えられ、実用化に向けて大いに期待される。

今後の課題としては、Si ウェハ表面に  $TiO_2$  薄膜を通して紫外線を照射した場合を  $TiO_2$  薄膜を通さない場合と比較して、Si 酸化膜がどの程度厚くなるか実験していく予定である。

謝 辞

最後に、文部科学省プロジェクト「秋田県地域結集型共同研究事業」(科学技術振興機構) および経済産業省地域産学官連携プロジェクト形成促進事業「真空製膜研究会」を通じて、秋田県高度技術研究所とあきた産業振興機構にご支援頂き、ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 臼田昭司, 清水宏益, LED を応用した新しい光触媒, 工業材料, Vol.13 No.11, pp28-30, (2003)
- 2) 藤島昭, 橋本和仁, 渡辺俊也, 光触媒のしくみ, (株)日本実業出版社, (2000), pp.142-143.
- 3) 安保正一, 峠田博史, 佐藤次雄, 井原辰彦, 小松晃雄, 堂免一成, 酒谷能彰, 荒川裕則, 多賀康訓, 可視光応答型光触媒開発の最前線, (株)エヌ・ティー・エス, (2002), pp.42-43.
- 4) 小池和英, 竹内浩士, 光触媒の基礎と応用一環境浄化を中心として一, 材料科学, 第36巻 第2号, pp.84-89, (1999)
- 5) 豊田一郎, 後藤信明, 二酸化チタンコーティング真空壁の光触媒脱ガス試験, 真空, 第4巻 第3号, pp131-134, (1998)
- 6) 日本経済産業新聞, 2001年11月20日
- 7) 佐々木紳至, 船山斎, 秋田高専物質工学科卒業研究, 平成14年3月
- 8) 佐藤次雄, 殷シュウ, 可視光光触媒の開発動向, OHM, pp48-53, (2003.8)
- 9) 竹内雅人, 安保正一, 平生孝, 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, pp11-15, (2001)