

スパッタ法による光触媒機能を有した酸化チタン膜の実用化開発

企画管理部 企画情報課 氷見清和
中央研究所 評価技術課 本保栄治
中央研究所 加工技術課 佐藤一男
富山県 商工労働部 高林外広

1. 緒言

光触媒機能を有した酸化チタン (TiO_2) は、光照射により有機物分解特性と超親水性を発揮することから、環境浄化・抗菌製品やサイドミラー等の安全製品への利用に大変に注目されている。これまで、光触媒機能を発揮するアナターゼ型酸化チタンの生成には、約350°C前後の熱処理を施さなければならないことから、製品への利用にはセラミック等の耐熱材料に限られていた。しかし最近、我々はスパッタ法を用いて、熱処理を必要とせずに光触媒機能を有する酸化チタンの低温成膜に成功し、樹脂材料へのコーティングが可能となったことから、様々な材料や製品への適応が大幅に拡大できると期待される[1, 2]。現在、商品化されている光触媒材料の殆どが塗布などによるウェットコーティング方法であるが、ナノレベルで大面積を均一にコーティングするにはスパッタ法が有利である。更に、露出した表面の殆どで光触媒膜が形成されることから、高性能を発揮する。しかし、まだ国内では非加熱かつスパッタ法による大面積への成膜の実用化はされていない。そこで本研究では、スパッタ法により実験レベルで非加熱による光触媒酸化チタンの低温成膜に成功した我々の技術を応用して、困難とされている大型スパッタ装置による表面処理の可能性を探索することを目的とした。

2. 実験方法

光触媒酸化チタン膜の作製には、最大で長さ400cm×幅125cmの板に成膜できる大型スパッタ装置（インライン式DCバイアススパッタ式）を使用して、非加熱にて成膜を行った。基板はアルコール洗浄の後に装置内にてアルカリ洗浄を施したガラス板及び鏡面処理ステンレス鋼板を用いた。そして、基板上に投入電力及び真空度等の条件を変えて成膜をした。膜の構成は、基板/ TiO_2 とした。成膜には総膜厚が約5~60nmの範囲内で1~12回の繰り返しの成膜により膜厚を変えたサンプルを作製した。膜の性質は、高分解能走査型電子顕微鏡による観察、メチレンブルーを用いた有機物分解測定、水との接触角測定により評価した。また、実用化に向けて光触媒酸化チタンに特有の親水性与光触媒機能を利用した滑雪板の効果を調べるため、CCDカメラを用いて滑雪状態について観察した。

3. 結果及び考察

3. 1 大型スパッタ装置による酸化チタンの成膜

酸化チタンを成膜した板の外観からは、色むらや割れ等は確認されなかった。ステンレス鋼板への成膜の後に十分に紫外線照射した後で水との接触角を測定したところ、成膜前は約60度もあった接触角は、約16度と小さくなり親水性を示した。このことから、光触媒酸化チタンの成膜によって親水性の機能が発揮したことが示された。

3. 2 酸化チタン膜の構造評価

図1に(a)1回の成膜及び(b)12回の繰り返成膜をした試料の高分解能走査型電子顕微鏡による表面観察した結果を示す。観察の結果、酸化チタン膜は島状成長をしていることがわかった。また、1回目での成膜された島状粒子は繰り返回数を増やすことによって、粒子間に数nm程度の隙間を維持したまま大きく成長していることが確認できる。隙間を維持したまま成長することにより、酸化チタンの比表面積が大きくなることから、表面における有機物分解特性が大きくなることが期待できる。また、テープ剥離による膜の密着性を調べたところ、膜の剥離は無く密着性は良好であった。

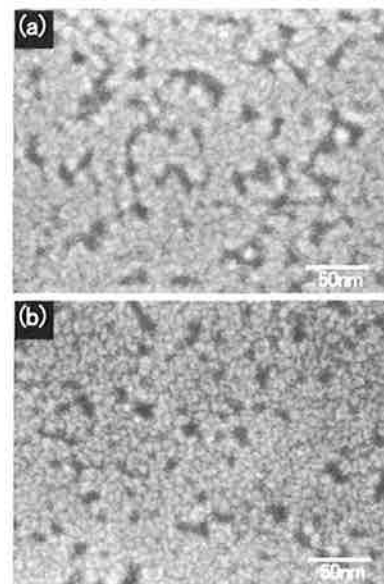


図1 試料表面の高分解能SEM観察像。
(a) 1回の成膜, (b) 12回の成膜。

3. 3 有機物分解性の評価

成膜時のガスの流量を固定して、投入電力を12kWと15kWの2つの条件で成膜を行った。図2に、紫外線照射によるメチレンブルーの吸光度変化を示す。吸光度の変化量(ΔABS)は、紫外線照射前の吸光度($ABS(0)$)と t 分経過後の吸光度($ABS(t)$)との差とした。両サンプルとも時間の経過とともに ΔABS が小さくなっており有機物分解特性を發揮していることがわかる。また、幾分か12kWの方が分解性能が大きいことがわかった。

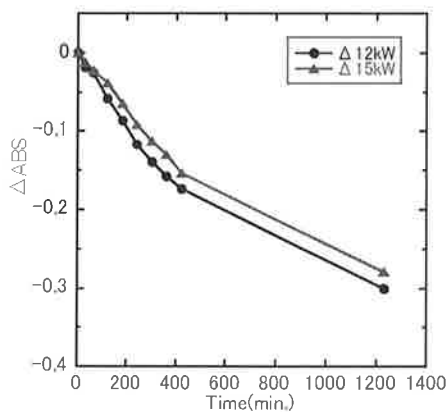


図2 投入電力とメチレンブルー分解特性

表1に、投入電力が12kWにて成膜回数を変えた試料の900分後のメチレンブルーの吸光度変化量を示す。膜厚が大きいほど分解性能が大きいことがわかる。また、酸化チタンの1回の成膜でも有機物分解特性を發揮していることが確認できた。これらのことから、光触媒酸化チタンの膜厚を使用環境に適應する光触媒性能レベルから設定でき、生産コストを見積もることができる。

表1 成膜回数とメチレンブルーの吸光度変化量

成膜回数	変化量
1	-0.023
2	-0.026
4	-0.037
12	-0.053

キーワード：光触媒, 酸化チタン, スパッタ法, 滑雪板

3. 4 光触媒機能を利用した滑雪板の評価

北陸地域に特有の湿り雪の場合には、酸化チタンの親水性表面が滑雪に対して非常に有効である[3]。また、この光触媒膜表面は有機物分解作用も兼備していることから、排気ガスや鳥糞等による表面汚染が防止され、長期間の屋外放置でも良好な滑雪性能を維持できると期待される。最近では、道路交通関係会社や電力会社等から、大判の板に光触媒酸化チタンが成膜された滑雪板の実用化の要望が多く寄せられている。そこで、本実験の大型スパッタ装置にて成膜されたステンレス板と未処理のステンレス板を今冬季に屋外暴露をして滑雪状態の観察を行った。設置角度は30度とした。図3に滑雪試験の滑雪状態を示す。今季は降雪量が少なかったが、殆どが酸化チタンを成膜させた板の方が先に滑雪していることが観察できた。この結果から、本実験で作製した滑雪板の利用が可能となり、スパッタ法による光触媒機能を有した酸化チタンの膜の実用化に期待ができる。



図3 滑雪性能のための屋外試験
(左)成膜した板, (右)未処理の板

参考文献

- [1] P. Zeman, and S. Takabayashi, *Surf. Coat. Technol.*, 153, (2002)93
- [2] 高林外広：まてりあ, 第42巻第9号, (2003)662
- [3] 若い研究者を育てる会研究論文集, vol. 15, 16.

謝辞：本研究は、(独)科学技術振興機構の助成(平成18年度「シーズ発掘試験」)を受けて実施いたしました。成膜において月星アート工業株式に御協力して頂きました。

The Practical Development of TiO₂ Film with the Photocatalytic Activity by the Sputtering

HIMI Kiyokazu, HONBO Eiji, SATO Kazuo and TAKABAYASHI Sotohiro

The titanium dioxide (TiO₂) usually known as a typical industrial material has been researched on a photocatalyst for decomposing organic matters by UV irradiation, and the TiO₂ surface shows the super-hydrophilicity. In this paper, we tried the preparation of TiO₂ film by sputtering system for the production. It succeeded in the manufacture of the TiO₂ film by sputtering system for the production with the photocatalytic activity. The TiO₂ film has been examined for the application to the snow sliding board.