

平成 22 年 4 月 21 日現在

研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2007～2009  
 課題番号：19510099  
 研究課題名（和文）スパッタリング法を用いた光触媒-アパタイト薄膜の開発と消臭・抗菌材への応用  
 研究課題名（英文） Photocatalyst and apatite thin film prepared by sputtering and its application for deodorizer and antimicrobial substance  
 研究代表者  
 尾関 和秀 (OZEKI KAZUHIDE )  
 茨城大学・工学部・准教授  
 研究者番号：20366404

研究成果の概要（和文）：ハイドロキシアパタイト(HA)／酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)薄膜の消臭性及び抗菌性を高めるため、膜厚最適化及び薄膜のパターン化を行い、評価を行った。その結果、HA膜の膜厚が0.2ミクロンの時、最も消臭性が高く、パターン化ではHA膜を櫛形パターンとすることで高い消臭性が得られた。しかし、抗菌性向上に関しては効果が認められなかった。また、可視光反応型光触媒作製では、成膜圧力10Pa、窒素ドーピング量5%とすることで、最も高い活性が得られた。

研究成果の概要（英文）：The influence of the film thickness and pattern formation of the HA/TiO<sub>2</sub> film on the deodorization was evaluated. In the film thickness, the HA/TiO<sub>2</sub> film with 0.2 μm-thickness of HA layer showed the most decomposition of formaldehyde gas. In the pattern formation, the film with comb-shaped HA layer showed more decomposition of the formaldehyde gas than the film with round-shaped HA layer did. However, the pattern formation did not contribute to the improvement of the antibacterial effect. In the preparation of visible light-response photocatalytic film, the 5% nitrogen doping TiO<sub>2</sub> showed higher activity in all samples with 0-25%-nitrogen doping TiO<sub>2</sub>.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：人間生活環境、消臭・抗菌材料

## 1. 研究開始当初の背景

近年、インフルエンザに代表されるような感染症の蔓延が懸念され、抗菌に対する注目があつまっている。また、過密する都市環境

において、消臭に対するニーズも高まり、様々な消臭材の開発が行われている。このような中、わが国では光触媒による抗菌・消臭機能が注目され、建物の汚防や病院内での抗

菌等に応用され始めている。しかし、酸化チタンに代表される光触媒は、紫外線の下で、光触媒表面に接触した有機物しか分解できない。一方、ハイドロキシアパタイト(HA)は骨親和性に優れるだけでなく、タンパクなどの吸着能にも優れており、これを活用して酸化チタン粉末上に HA を析出させた酸化チタン-HA 複合体粉末の研究開発がなされ、効果的な有機物分解が可能な複合体粉末が実用化されつつある。しかし、これらを透明なガラスなどにコーティングする場合、吹き付け法などの方法が一般的であり、ガラスの透過性や膜の付着強度に問題が生じる。

研究代表者は平成 16 年度より、半導体産業に用いられるスパッタリング技術を用いて、HA 薄膜の作製を行い、消臭性能の評価を行ってきた。その結果、コーティング条件により、HA 薄膜の組成を変化させることが可能で、これが消臭の選択性(硫黄系、ホルムアルデヒド系)につながることを見出した。また平成 17 年度からは、TiO<sub>2</sub> に代表される光触媒を HA 薄膜と組み合わせる発想に至り、TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜の作製を行い、その透過性と抗菌・消臭性能の評価を行った。そして、透過率 80%以上で 1 ミクロン以下の膜厚の薄膜を作製し、かつ消臭性に優れた TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜の作製が可能であることを明らかとし、発表した。

しかし、現状ではあくまで紫外光源の下での性能であること、抗菌性については高い性能が得られていない点、耐熱性の高いガラス基板上のみへの薄膜コーティングである等の課題や、HA 薄膜上に吸着した有機物質がどのようなメカニズムで TiO<sub>2</sub> 薄膜からのラジカルと接触しているか等についても明らかになっていない。

## 2. 研究の目的

本研究では、上記研究背景を踏まえ、以下の点を明らかにすることを目的とした。

### (1) TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜の高機能化

TiO<sub>2</sub>、HA 薄膜をパターン状にするなど手法を用いることで、抗菌性能を併せ持った TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜を作製及び消臭性能の効率化を行う。

### (2) 高分子材料へのコーティング

現状では、TiO<sub>2</sub> コーティング後に結晶化のため、熱処理が必要であり、高分子基盤等には適用できない。したがって、熱処理が不要でかつ光触媒活性をもつコーティング条件を明らかにする。

### (3) TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜における有機物分解機序の解明

現状では、有機物が TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜上で分解

される現象のみが確認されているため、その分解機序について明らかにする

### (4) 可視光反応型光触媒/HA 薄膜の作製

TiO<sub>2</sub> への他元素のドーピング等により、可視光反応型光触媒/HA 薄膜を作製し、その消臭性能を明らかにする。

## 3. 研究の方法

(1) TiO<sub>2</sub> 薄膜の光触媒活性評価に関しては、酸化チタン粉末ターゲットを用い、スパッタリング装置 (SPF-210H) を用いて、0.2~1.5 ミクロンの膜厚の薄膜をガラス基板上に作製し、光触媒活性をメチレンブルー分解度で、透過度を分光光度計にて測定した。また、成膜後、加熱処理を 200~600℃で行い、X 線粉末回折により結晶性を評価した。更に、TiO<sub>2</sub>/HA 薄膜の HA 薄膜の膜厚を 0.02~0.6 と変化させ、ホルマリン臭に対する消臭性の評価も行った。

(2) 薄膜のパターンコーティングを行うため、ステンレス製のマスクパターンを作製した。パターンは、丸型で直径 1mm、2mm、3mm と楕形で開口率が 35.4%と 59.0%のものを作製し、TiO<sub>2</sub>/HA と HA/TiO<sub>2</sub> 膜を作製し(膜厚はそれぞれ 0.5 ミクロン)、上部層のみパターン膜とした(表 1)。これをガスクロマトグラフィーによりホルマリンによる消臭性評価を行った。

また、同薄膜を使用し、大腸菌による抗菌性試験を行った。大腸菌(ATCC8739)を含む滅菌水をサンプル上に塗布し、24時間後の細菌数をコロニー法により計測した。

表 1. コーティングサンプル

	薄膜の種類	コーティング過程
円形	HA/TiO <sub>2</sub> 薄膜パターン	
	TiO <sub>2</sub> /HA 薄膜パターン	
楕形	HA/TiO <sub>2</sub> 薄膜パターン	
	TiO <sub>2</sub> /HA 薄膜パターン	

(3)チタンをターゲット、混合ガスに酸素を加えた反応性スパッタリングを行った。電力100、圧力1~10Paとし、基板温度測定及びメチレンブルー分解による光触媒活性評価を行った。混合ガスには、Ar:O<sub>2</sub>=7:3とし、基板にはポリプロピレン板を用いた。

(4) スパッタリングにおいて、ターゲットである HA のコーティング相への影響を評価するため、HA 以外のリン酸カルシウム (第4リン酸カルシウム、第3リン酸カルシウム、第2リン酸カルシウム、第1リン酸カルシウム) をターゲットとして、コーティングを行い、コーティング層の結晶相の評価及び蒸着速度の測定を行った。スパッタリング条件は、100W、0.5Pa とし、膜厚は2マイクロンとした。

(5)TiO<sub>2</sub> をターゲットとして、ガラス基板に窒素ドープ TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その光触媒活性評価を行った。作動ガスには、Ar と N<sub>2</sub> を使い、N<sub>2</sub> の比率を0~60%に変化させた。また放電電力は100W、圧力は1~10Paとし、成膜後、500°C1hで熱処理を行った。

光触媒活性評価では、可視光源 (アイソライト HF400X/WAN UV カット水銀灯、照射エネルギー:670μW) を使い、各0~24hにおけるメチレンブルー分解量を評価した。

(6)発展研究として、酸化チタン薄膜とガラスバリア性に優れたダイヤモンドライカーボン(DLC)膜を組み合わせた複合薄膜の作製を行い、エチレン臭に対する消臭性評価を行った。

#### 4. 研究成果

(1) 図1にコーティングしたサンプルの加熱温度毎のXRD分析結果を示す。図から、400°C以上で25.3°と38.0°にピークが出現しており、アナターゼ相が形成されたことがわかる。

図2にはTiO<sub>2</sub>の膜厚に対するメチレンブルー分解率を示す。図より膜厚が大きいほど光触媒活性が高いことがわかるが、一方、膜厚の増加に伴い、透過率が減少した(図3)。この結果から、可視光領域で80%の透過率確保が可能な膜厚は1.5マイクロン以下であることがわかる。また、HA薄膜については最適な膜厚が存在し、本実験では0.2マイクロンと判断される(図4)。

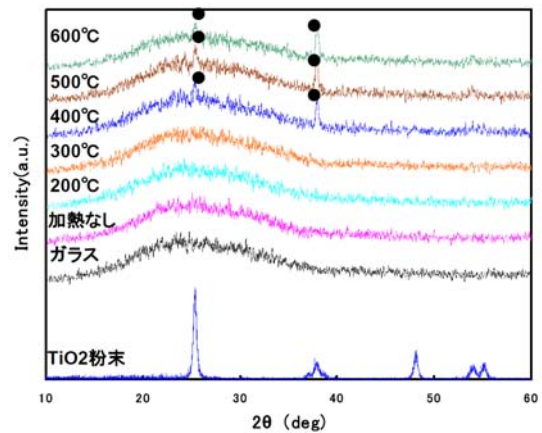


図1. 各種熱処理温度におけるXRDパターン変化

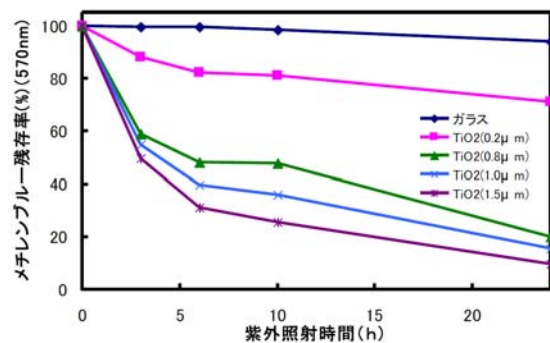


図2. 各TiO<sub>2</sub>膜厚に対するメチレンブルー分解率

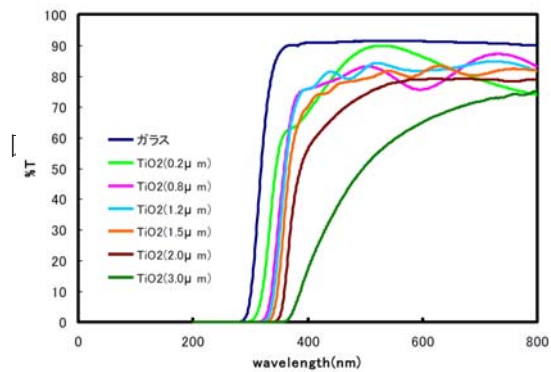


図3. 各TiO<sub>2</sub>膜厚に対する透過率変化

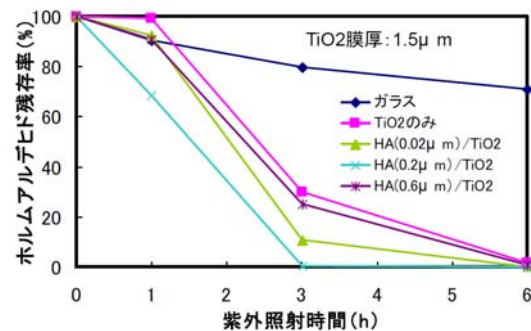


図4. 各HA膜厚に対する消臭率変化

以上の結果から、HA/TiO<sub>2</sub> 膜の消臭メカニズムに関して、次のことが考察された(図5)。HA 膜厚 0.02 ミクロンでは、膜厚が薄く、絶縁性は低いため、生成される OH ラジカルの寿命が短く、その結果 HA 薄膜表面の吸着物質と OH ラジカルとの接触ができない状況が生じることが考えられる。続いて HA 膜厚 0.6 ミクロンでは膜厚が厚いため、絶縁性という面では十分であるが、生成した OH ラジカルが HA 表面に到達できず、吸着物質を分解除去できないことが考えられる。対して、HA 膜厚 0.2 ミクロンでは、HA による絶縁性があり、かつ生成した OH ラジカルの HA 表面到達を妨げない程度の膜厚であるため、吸着物質と OH ラジカルが接触しやすい状況にあり、その結果効率の良い物質分解に繋がっていると考えられる。このことから、HA/TiO<sub>2</sub> において、HA コーティングはどの膜厚でも消臭効率は高まり、なおかつ消臭効率が上がる最適な膜厚が存在することが確認できる。

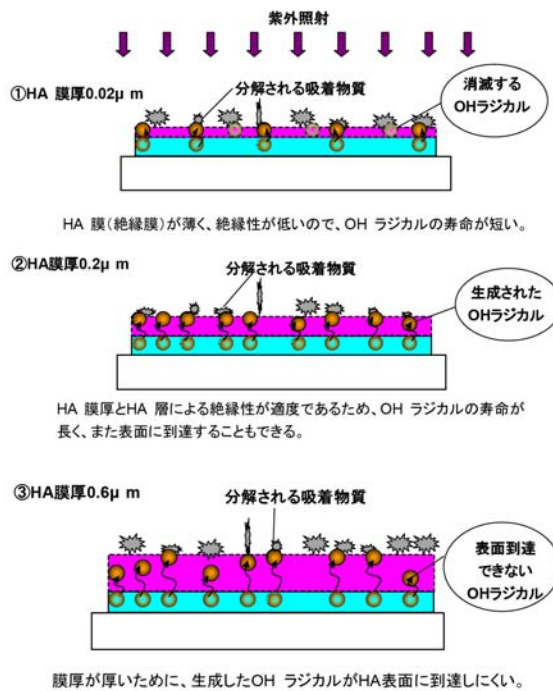


図5. HA/TiO<sub>2</sub> 膜厚における消臭メカニズム概略

(2) 図6、7に TiO<sub>2</sub>/HA 及び HA/TiO<sub>2</sub> 薄膜の丸型、楕型における消臭率評価結果を示す。図から円形パターンにおいて同じ面積率でも、パターン形状により消臭性の違いが見られ、楕型パターンの方が丸型パターンを上回った。HA/TiO<sub>2</sub> では、楕型(開口率 35.4%)が2時間後に HCHO ガスが 0%になり、もっとも高い消臭性能を示した。また、TiO<sub>2</sub>/HA では、楕型(開口率 59%)がパターンの中では最も高い消臭性能を示した。

しかし、抗菌性に関しては、TiO<sub>2</sub> 層の面積が大きいほど、高い抗菌性を示し、パターン

化による効果は認められなかった(図8)。

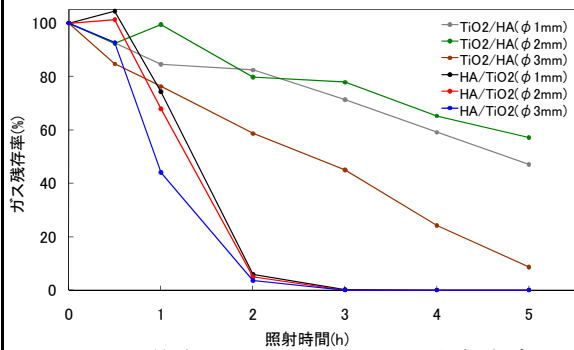


図6. 丸型パターンにおけるホルマリン消臭率変化(開口率 30%)

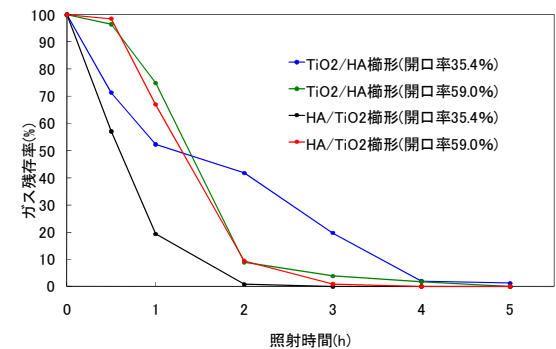


図7. 楕型パターンにおけるホルマリン消臭率変化

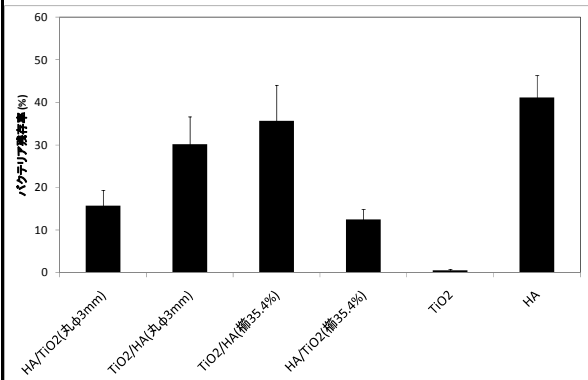


図8. パターン化における大腸菌生存率

(3) 高分子上に酸化チタンをコーティングするため、高分子にポリプロピレンを用い、ターゲットを酸化チタンとしてコーティングを行ったが、プラズマの熱により、基板が変形することが避けられないことが明らかとなった。そこで、チタンをターゲットとし、反応ガスに酸素を加えた反応性スパッタリングを行い、そのコーティングの可能性を評価した。その結果、放電圧力を 1Pa 以上にすれば、基板温度が 120°C 以下に抑制し、高分子へのコーティングが可能であることがわかった。(図9)

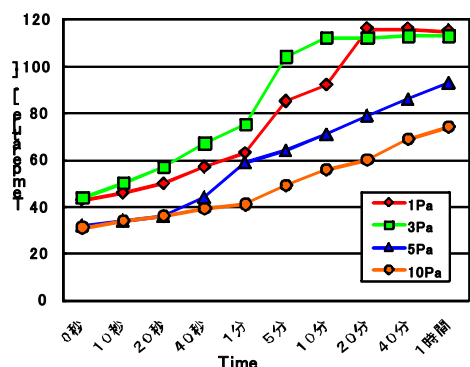


図9. 各放電圧力における基板温度変化

(4) 図10に各種リン酸カルシウムターゲットに対するコーティング層の結晶相を示す。

結果から、第4リン酸カルシウム (TTCP)、HA、B第三リン酸カルシウム (B-TCP) ターゲットでは、コーティング層結晶相は、CaO、HA、B-TCP から成り、TTCPターゲットにおいて、最も HA 相が多いことがわかる。これに対し、第二リン酸カルシウム B-CPP) では B-TCP 相が最も多く、第一リン酸カルシウム (B-CMP) ターゲットでは、B-CMP 相が最も多くなった。リン酸カルシウムの結晶相の違いによる臭気を選択性は、平成16年度 文部科学省科学研究費 若手研究 (B)「スパッタリング技術を用いたハイドロキシアパタイト薄膜の消臭機能」で明らかになっており、HA がホルムアルデヒド系ガスの吸着に優れ、B-TCP は硫黄を含むアリシン系ガスに吸着能が高いことが明らかとなっているため、結晶相の制御により、より効果的な消臭性能を持つ薄膜の作製が可能であることが示唆された。

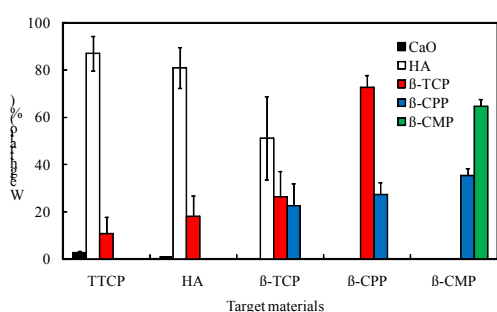


図10. 各ターゲットにおけるコーティング層の結晶相変化

(5) 可視光反応型光触媒薄膜の作製を目的として、窒素ドーピング酸化チタンの作製を行った。成膜中に窒素ドーピングを行う反応性スパッタリングにおいては、窒素元素を25%までドーピングできた。しかし、放電圧力1Paの反応性スパッタで作製した膜はいずれのドーピング量

においても光触媒活性を示さなかった。一方、10Paで作製した膜については、ドーピング量5%以下で加熱処理を500°Cで行ったものは、可視光下において光触媒活性を示し、メチレンブルー分解実験で、24h後30%の分解率を示した(図11)。この傾向は紫外光下においても同様であった(図12)。

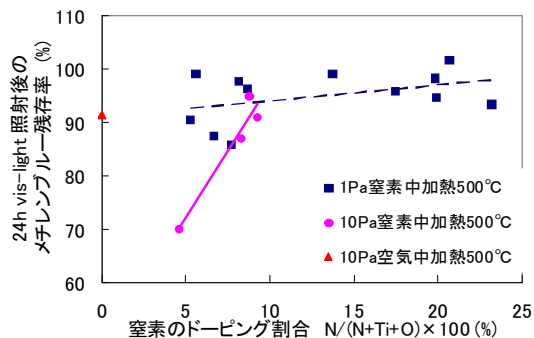


図11. 可視光下における各条件の窒素ドーピングTiO2膜のメチレンブルー分解率

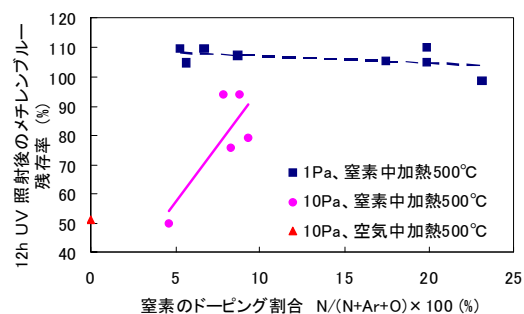


図12. 紫外光下における各条件の窒素ドーピングTiO2膜のメチレンブルー分解率

(6) 酸化チタン薄膜とガスバリア性に優れたダイヤモンドライクカーボン(DLC)膜を組み合わせた複合薄膜の作製を行い、エチレン臭に対し、防臭・消臭効果を示すことを明らかにした(図13)。これにより、本複合化薄膜技術が他の薄膜と組み合わせることにより、様々な用途への展開の可能性が示された。

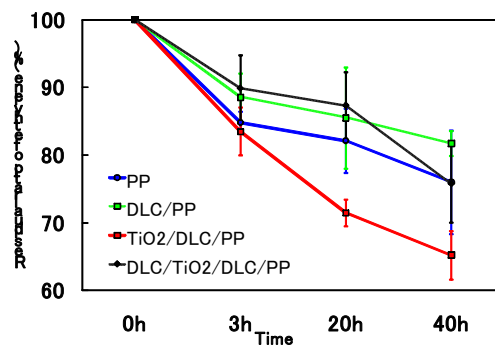


図13. 紫外光下のDLC/TiO2膜上のエチレン残存率

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計1件)

①K. Ozeki, J. M. Janurudin, H. Aoki and Y. Fukui, Photocatalytic hydroxyapatite / titanium dioxide multilayer thin film deposited onto glass using an rf magnetron sputtering technique, *Applied Surface Science*, **253** (2007), 3397-3401、査読有.

〔学会発表〕(計2件)

①尾関和秀、青木秀希、矢嶋龍彦、橋本裕紀、各種リン酸カルシウムターゲットを用いたスパッタ薄膜のキャラクタリゼーション、第21回アバタイト研究会、2009年11月27日、九州大学

②尾関和秀、大石信洋、宮沢真吾、平栗健二、増澤徹、食品容器を目的とした光触媒/DLC膜の消臭性評価、第25回ライフサポート学会、2009年9月24日、高知工科大学

〔その他〕

ホームページ

<http://www.mech.ibaraki.ac.jp/ozeki-lab>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

尾関 和秀 (OZEKI KAZUhide)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：20366404