

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4718695号
(P4718695)

(45) 発行日 平成23年7月6日(2011.7.6)

(24) 登録日 平成23年4月8日(2011.4.8)

(51) Int. Cl.	F I	
B O 1 J 35/02 (2006.01)	B O 1 J 35/02	J
A 6 1 L 9/00 (2006.01)	A 6 1 L 9/00	C
B O 1 D 53/36 (2006.01)	B O 1 D 53/36	H
B O 1 J 19/08 (2006.01)	B O 1 D 53/36	C
B O 1 J 21/06 (2006.01)	B O 1 D 53/36	Z A B J
請求項の数 4 (全 16 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2001-51934 (P2001-51934)	(73) 特許権者	000226161 日華化学株式会社 福井県福井市文京4丁目2番1号
(22) 出願日	平成13年2月27日(2001.2.27)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次
(65) 公開番号	特開2002-248356 (P2002-248356A)	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千嘉
(43) 公開日	平成14年9月3日(2002.9.3)	(74) 代理人	100080355 弁理士 西村 公佑
審査請求日	平成20年2月27日(2008.2.27)	(74) 代理人	100112427 弁理士 藤本 芳洋
		(73) 特許権者	000005197 株式会社不二越 富山県富山市不二越本町一丁目1番1号
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 アモルファス酸素欠損型酸化チタン担持光触媒およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸素ガスと $Ti(OR)_4$ (ここでRは炭素数1~5のアルキル基を表す。) とを含む混合ガスをプラズマ法により励起して高電圧パルス印加することにより材料表面にアモルファス酸素欠損型酸化チタン TiO_x (ここでxは1.5~1.9) を成膜させ担持したことを特徴とする光触媒。

【請求項2】

前記材料が、有機材料である請求項1に記載の光触媒。

【請求項3】

反応容器中に材料を收容し、酸素ガスと $Ti(OR)_4$ (ここでRは炭素数1~5のアルキル基を表す。) とを含む混合ガスを導入し、前記材料が変性する温度より低い温度で前記混合ガスを励起してプラズマを発生し、前記材料に高電圧パルス印加することで前記材料表面にアモルファスの酸素欠損型酸化チタン TiO_x (ここでxは1.5~1.9) を成膜させ担持することを特徴とする、アモルファス酸素欠損型酸化チタン担持光触媒の製造方法。

【請求項4】

可視光の存在下、請求項1に記載の光触媒を用いた汚染物質の分解除去、脱臭又は殺菌方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視領域での光触媒能力により、汚染物質、悪臭、細菌等の環境に有害な物質を除去しうる、アモルファス酸素欠損型酸化チタン担持光触媒とその製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来、二酸化チタンの光触媒機能を用いて、汚染物質除去や脱臭、殺菌を行うことは知られており、光の波長としては二酸化チタンの励起光として400nm以下の紫外線が必要とする。一方、励起光源となる太陽光や室内での人工光には紫外線以外に紫外線より長波長側の可視光線が多く含まれており、かかる可視光線を利用するという観点からは二酸化チタン光触媒はいまだ充分ではない。

10

【0003】

また、近年可視光線も利用可能な新たな光触媒として結晶性（アナターゼ型）酸素欠損型酸化チタン粉末が開発されている。かかる可視光応答型酸化チタンは酸化チタン粉末に還元性ガスを曝露することにより得られることが知られている（特開2000-157841）。

【0004】

しかしながら、実際に可視光を有効に利用して汚染物質除去や脱臭、殺菌を行うためには、可視光応答型酸化チタンであることのみならず、余分な化学物質であるバインダ等を用いることなく、種々の形状の種々の材料の表面に効率的に、強固に担持されることが必要である。そこでかかる必要性を満たすため、種々の形状の種々の材料の表面にバインダ等を用いることなく担持させた可視光応答型の光触媒の開発が試みられているが、その機能を十分満足するものは得られていない。

20

【0005】**【発明が解決しようとする課題】**

従って、本発明が解決しようとする課題は、可視光応答型の光触媒機能を有し、材料（以下「被着物」ともいう）表面に担持できる化合物を見出すことにある。また、種々の形状の種々の材料の表面に、材料を変性させることなく該化合物を直接かつ効率的に担持させる方法を見出すことにある。

【0006】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、上記の課題を解決するため鋭意研究した結果、アモルファス酸素欠損型酸化チタンが可視光応答型の光触媒機能を有すること、また、チタン源として適当な有機チタン化合物を選択し、かつそれと適当な量の酸素ガスとの混合物を励起してプラズマを発生させることにより、種々の形状の種々の材料の表面に、材料を変性させることなくアモルファスの酸素欠損型酸化チタンを直接かつ高率的に担持させることができることを見出し、この知見に基づき本発明を完成した。

30

【0007】

すなわち、本発明にかかる光触媒は、可視光応答性であって、材料表面にアモルファス酸素欠損型酸化チタン TiO_x （ここで x は1.5～1.9）を担持したことを特徴とする。

【0008】

さらに、本発明にかかる光触媒は、特に有機材料に担持させたものであることを特徴とする。

40

【0009】

また、本発明にかかる光触媒の製造方法は、反応容器中に材料を収容し、酸素ガスと $Ti(OR)_4$ （ここで R は炭素数1～5のアルキル基を表す。）を含む混合ガスを導入し、前記材料が変性する温度より低い温度で前記混合ガスを励起してプラズマを発生し、前記材料表面にアモルファスの酸素欠損型酸化チタン TiO_x （ここで x は1.5～1.9）を担持させることを特徴とする。

【0010】

さらに、本発明は、本発明にかかる前記光触媒を用いて、可視光の存在下で種々の汚染物

50

質の分解除去や脱臭、また殺菌することをも含むものである。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、発明の実施の形態に即して本発明を詳細に説明する。

(光触媒)

本発明にかかる光触媒は、可視光応答性であって、材料表面にアモルファス酸素欠損型酸化チタン TiO_x (ここで x は $1.5 \sim 1.9$)を担持したことを特徴とする。

【0012】

ここで可視光応答性とは、紫外光($300 \sim 400 \text{ nm}$)による触媒活性はそのまま維持されかつ可視光($400 \sim 850 \text{ nm}$)にも応答することを意味する。またアモルファスとはその表面のX線回折において有意なピークが見られないことを意味する。

10

【0013】

また、材料表面に担持されるとは、アモルファス酸素欠損型酸化チタンが材料の表面に薄膜状にコートされている場合のみならず、アモルファス酸素欠損型酸化チタンが材料表面の一部に堆積されている場合も含む。さらに、かかる薄膜状のコートまたは堆積の厚さは特に制限はなく以下説明するように反応条件により望ましい厚さに調製することができる。具体的には、厚さとして $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の範囲である。厚さが極めて小さい場合、表面に干渉縞が見られる。また、担持には場合により材料の微細な構造(繊維状、凹凸状)内にまで回り込むことを含む。

【0014】

酸素欠損型酸化チタンとは、材料表面の薄膜コートあるいは堆積物の元素分析により Ti と酸素原子の比を TiO_x と表すと x が $1.5 \sim 1.9$ の範囲になることを意味する。かかる範囲は以下説明するように反応条件を選択することにより調製することができる。

20

【0015】

本発明にかかる光触媒を担持する材料としては、特に制限はない。以下に説明する本発明にかかる製造方法によれば、反応温度が例えば室温から 150 程度で可能であり、従って、比較的低い温度で熱変性し易い種々の材料、例えば、軟化点や熱分解温度低い有機材料についても本発明の光触媒を担持させることが可能であり、本発明にかかる製造方法は、熱変性し易い材料、特に有機材料へ光触媒を担持させるのに特に好ましい方法である。

【0016】

本発明の光触媒を担持する材料としては、有機材料、無機材料のどちらも使用でき、有機材料としては、紙、不織布、天然繊維(綿、麻、ウール、絹)、人工繊維(ポリエステル、ナイロン、レーヨン、ポリノジック、アセテート)、合成樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリウレタン、シリコン、アクリル、ポリスチレン)が挙げられる。また無機材料としては、ガラス、セメント、シリコン基板、金属材料、石材が挙げられる。かかる材料の形状についても特に制限はなく、板状、繊維状、粒状、またはこれらの組み合わせられた複雑形状が挙げられる。

30

【0017】

材料及び形状の選択は、本発明にかかる光触媒を利用する環境や、光触媒により分解する対象により適宜選択することが容易である。例えば汚染水中の染料を分解脱色するにはガラス板状の材料の表面に光触媒を担持させ、水中に設置し、可視光を照射することで可能である。また、室内の空気中の有害物質を分解するためには、壁紙の表面に光触媒を担持させそれを壁に貼り、室内電灯の存在下にその表面を曝露することが可能である。さらに、繊維状の材料に光触媒を担持させたものを適当なガラス筒につめ、該筒の内部に分解すべき物質が通過するように配置し、該ガラス筒の外側を可視光照射することが可能である。

40

【0018】

(製造方法)

本発明にかかる方法は、その Ti 源として有機チタン化合物を使用し、それと酸素ガスとの混合物を励起してプラズマを発生させることにより、材料表面にアモルファスの酸素欠

50

損型酸化チタン TiO_x (ここで x は $1.5 \sim 1.9$) を担持させることを特徴とするものである。

【0019】

特に本発明では有機チタン化合物として $Ti(OR)_4$ (ここで R は炭素数 $1 \sim 5$ のアルキル基を表す。) の使用が好ましく、特に好ましくは R としてイソプロピル基のものである。

【0020】

また、適当な量の酸素ガスとの混合物を励起してプラズマを発生させることにより、材料表面には種々の範囲の x のアモルファスの酸素欠損型酸化チタン TiO_x を生成することが可能であるが、これは同時に生成する TiC が酸素の一部を消費するからと考えられる。10
酸素ガスと有機チタン化合物との混合比を種々変えて実際得られる x との間の相関を測定することにより、所望の x を有する酸素欠損型酸化チタン TiO_x を製造することが可能である。

【0021】

さらに、プラズマの発生手段についても特に制限はない。例えば高周波及び/又はマイクロ波により容易に発生させることができる。

【0022】

また、材料の種類により、より高率的に担持させるために、材料に高電圧を印加することも好ましい。材料が導電体でない場合であっても分極し易い性質を有する場合には材料に高電圧を負荷させることは高率的に担持させるために好ましい。20

【0023】

また、材料が熱により容易に変性し易い場合には、反応温度上昇を避けるために例えば、励起(高周波及びマイクロ波の投入)タイミングを、材料に印加する高電圧パルスに同期させることも好ましい。この場合パルス状でプラズマが発生することとなり材料の余分な加熱が抑制される。

【0024】

さらに、材料が繊維のような複雑な形状を有する場合、担持を十分回り込ませる必要がある場合には、反応容器内に原料混合ガスをパルス的に導入することが好ましく、これとパルス状のプラズマ発生と連動させることにより、混合ガスを複雑形状の材料に十分回り込ませてからプラズマを発生させることが可能となる。30

【0025】

また、材料の反応温度を低く維持するには、プラズマ発生部位と材料位置とを十分離すとか、材料周辺を適当な手段で冷却することで可能である。

【0026】

(製造装置)

以下、本発明の製造方法を実施するための好ましい具体的な装置であるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置について説明する。また酸素欠損型酸化チタン TiO_x が担持される材料を「被蒸着物」と表現することがある。

【0027】

ハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、反応容器中に原料ガスを供給する原料供給手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルスを印加する電圧印加手段と、前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるバイアス手段とを備える。40

【0028】

上記蒸着装置では、バイアス手段が前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるので、硬質の膜を形成することができ、さらに成膜レートを上げることができ、或いは三次元形状の被蒸着物に付き回り性の良い成膜が可能になる。例えば、バイアス手段が前記高電圧パルスに対して負の比較的低い電圧を重畳させると、高電圧パルスの合間にも原料ガスのイオンが被蒸着物に入射してイオンミキシング効果が生じ、硬質で良好な付着性を有する膜を形成することができる。また、高電圧パルスの合間にも成膜が進行することになるので50

、原料ガスの浪費を低減して成膜レートを上昇させることができる。一方、バイアス手段が前記高電圧パルスに対して正の比較的低い電圧を重畳させると、被蒸着物の穴や窪みに集まった電子に導かれてこのプラズマ密度が高まりホローカソード効果が助長されるので、多様な形状の被蒸着物の表面に均一な成膜を行なうことができる。なお、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入することにより、反応容器中の原料ガスのプラズマ密度を高めることができ、高電圧パルスの印加によって形成されるプラズマシースを薄くすることができ、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

【0029】

また、上記装置の具体的態様では、前記励起手段が、前記高周波及びマイクロ波の投入タイミングを、前記被蒸着物に印加する前記高電圧パルスに同期させる。この場合、プラズマ発生に同期して被蒸着物に高電圧が印加されるので、発生したプラズマを効率的に被蒸着物に入射させることができる。

10

【0030】

また、上記装置の別の具体的態様では、前記高電圧パルスの印加に連動して、前記反応容器内に原料ガスをパルスの導入するガス供給機構をさらに備える。この場合、原料ガスを被蒸着物の周囲に十分拡散させた状態でプラズマ化することができ、目的とする膜をより均一に形成することができる。また、軟質な膜の形成を抑制することができる。

【0031】

また、かかるハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、反応容器中に常温で液体の有機金属ガスを含む原料ガスを供給する原料供給手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルスを印加する電圧印加手段とを備える。

20

【0032】

上記蒸着装置では、ガス供給装置が反応容器中に常温で液体の有機金属ガスを含む原料ガスを供給するので、常温で液体の有機金属ガスを効率的にプラズマ化した成膜が可能になり、従来にない多様な成膜が可能になる。なお、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入することにより、反応容器中の有機金属ガスのプラズマ密度を高めることができ、高電圧パルスの印加によって形成されるプラズマシースを薄くすることができ、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

【0033】

30

また、上記装置の具体的態様では、前記反応容器を加熱する容器加熱手段をさらに備える。この場合、一旦気化した有機金属ガスが反応容器内壁に付着して成膜レートが下がったり、膜質が劣化することを防止できる。

【0034】

また、上記装置の具体的態様では、前記高電圧パルスに所定の電圧を重畳させるバイアス手段をさらに備える。この場合、硬質の膜を形成することができ、さらに成膜レートを上げることができ、或いは三次元形状の被蒸着物に付き回り性の良い成膜が可能になる。例えば、バイアス手段が前記高電圧パルスに負の比較的低い電圧を重畳させると、硬質で良好な付着性を有する膜を形成することができ、成膜レートを上昇させることができる。また、バイアス手段が前記高電圧パルスに正の比較的低い電圧を重畳させると、多様な形状の被蒸着物の表面に均一な成膜を行なうことができる。

40

【0035】

また、別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、反応容器中に原料ガスを供給する原料供給手段と、前記反応容器中のガスを排気する真空排気手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段と、前記反応容器に収容された被蒸着物に高電圧パルスを印加する電圧印加手段と、前記反応容器と真空排気手段との間に設けられてガス排気流量を調整するバルブとを備える。

【0036】

上記蒸着装置では、前記反応容器と真空排気手段との間に設けられたバルブがガス排気流量を調整するので、原料ガスの消費量を節約することができる。さらに、前記反応容器中

50

の圧力制御がより確実になり、三次元形状の被蒸着物の表面に目的とする膜を付き回り性よく効率的に形成することができる。なお、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入することにより、反応容器中の原料ガスのプラズマ密度を高めることができ、高電圧パルスの印加によって形成されるプラズマシースを薄くすることができ、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

【 0 0 3 7 】

また、別のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置は、有機金属ガスを含む反応ガスを供給するガス源と、ガス源からの前記反応ガスの流量を調節する質量流量調節計と、前記質量流量調節計から送られた前記反応ガスを加熱蒸発させるバッファータンクと、当該バッファータンクと反応容器との間に配置される高速応答型のバルブとを有し、前記反応ガスを原料ガスとしてパルスの前記反応容器中に供給する原料供給手段と、高周波及びマイクロ波を前記反応容器中に投入して、前記原料ガスを励起する励起手段とを備える。

10

【 0 0 3 8 】

上記蒸着装置では、ガス源、質量流量調節計、バッファータンク、高速応答型のバルブ等を備える原料供給手段が前記原料ガスをパルスの前記反応容器中に供給するので、有機金属ガスを含む原料ガスを前記反応容器中に適当なタイミング及び量で供給することができ、有機金属ガスを用いた成膜の均一性を高め、得られた膜の膜質を向上させることができる。なお、高周波及びマイクロ波をパルスの前記反応容器中に投入することにより、反応容器中に拡散した原料ガスを効率よくプラズマ化することができるので、均一で付き回り性の良い成膜が可能になる。

20

【 0 0 3 9 】

また、上記装置の具体的態様では、前記原料供給手段が、前記質量流量調節計、前記バッファータンク、及び前記バルブの間に設けた配管を周囲から加熱する配管加熱手段をさらに備える。この場合、有機金属ガスが気化した状態で安定に供給されるので、成膜レートが変動したり、膜質が劣化することを防止できる。

【 0 0 4 0 】

また、上記装置の別の具体的態様では、前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に1 kV以上40 kV以下の高電圧パルスを印加する。この場合、高電圧パルスによってプラズマ中のイオンが適度に加速されて被蒸着物に入射するので、より付着強度が高く、より硬質の膜を形成することができる。

30

【 0 0 4 1 】

また、上記装置の別の具体的態様では、前記反応容器中の被蒸着物若しくは当該被蒸着物を載置する支持台に1 kV以上40 kV以下の高電圧パルスを印加するとともに、当該高電圧パルスに正又は負の5 kV以下の直流電圧を重畳する。この場合、高電圧パルスによってプラズマ中のイオンが適度に加速されて被蒸着物に入射するので、より付着強度が高く、より硬質の膜を形成することができる。さらに、前記高電圧パルスに負の5 kV以下の電圧を重畳させると、高電圧パルスの合間にも原料ガスのイオンが被蒸着物に入射して硬質で良好な付着性を有する膜を形成することができ、成膜レートを上昇させることができる。また、前記高電圧パルスに正の5 kV以下の電圧を重畳させると、適度なホローカソード効果が生じ、多様な形状の被蒸着物の表面に均一な成膜を行なうことができる。

40

【 0 0 4 2 】

より具体的に図1には、実施形態のハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置の全体構造を説明するブロック図である。この蒸着装置は、被蒸着物W0を載置する支持台STを収容する反応容器10と、この反応容器10中に原料ガスを供給するための原料供給手段である原料ガス供給装置20と、高周波を反応容器10中に投入して原料ガスを電離する高周波電離装置30と、マイクロ波を反応容器10中に投入して原料ガスを電離するマイクロ波電離装置40と、支持台ST上の被蒸着物W0に高電圧をパルス状に印加するための電圧印加手段である高圧電源装置50と、反応容器10中のガスを外部に排出するガス排出装置60と、原料ガス供給装置20、高周波電離装置30、マイクロ波電離装置40、高圧電源装置50等の動作タイミングを調整するタイミング制御装置80とを備える。なお、

50

高周波電離装置 30 及びマイクロ波電離装置 40 は、原料ガスを励起する励起手段として機能する。

【0043】

反応容器 10 は、真空容器になっており、周囲に設けた加熱手段である温水循環装置 70 及び配管 11 によって所望の温度に保持される。このように、反応容器 10 を温水循環装置 70 によって加熱することにより、反応容器 10 に導入された原料ガスが反応容器 10 の内壁面に付着することを防止できる。なお、配管 11 はヒータに、温水循環装置 70 は給電装置に置き換えることができる。

【0044】

この反応容器 10 の内部に設けた支持台 ST 上には、二次元若しくは三次元の任意形状の被蒸着物 WO が載置される。支持台 ST は、反応容器 10 から絶縁された電極として高圧電源装置 50 からの電圧の供給を受けており、支持台 ST 上の被蒸着物 WO にも高電圧パルスが印加される。

10

【0045】

原料ガス供給装置 20 は、反応ガスのうち特に有機金属ガスを供給する有機金属ガス源 21 と、その他の反応ガスを供給する反応ガス源 22 と、両ガス源 21、22 から反応容器 10 中への反応ガスの供給量を制御するガス供給機構であるガス供給制御装置 23 とを備える。有機金属ガス源 21 は、例えば $Ti(O-is-C_3H_7)_4$ (テトライソプロポキシチタン) を蒸気化してガス供給制御装置 23 に供給する。一方、反応ガス源 22 は、アルゴンガス (Ar)、水素ガス (H_2)、窒素ガス (N_2)、酸素ガス (O_2)、炭化水素ガス (C_xH_y) 等をガス供給制御装置 23 に供給する。ガス供給制御装置 23 は、各種反応ガスを混合するとともにガス供給量を制御して、反応容器 10 にパルス状に原料ガスを供給する。

20

【0046】

図 2 は、ガス供給制御装置 23 の具体的な構造の一例を説明する図である。ガス供給制御装置 23 は、有機金属ガス源 21 (図 1 参照) からのガス化した $Ti(O-is-C_3H_7)_4$ や反応ガス源 22 (図 1 参照) からの O_2 、 N_2 、Ar 等のガスを一時的に貯留するバッファータンク 23a と、バッファータンク 23a 中のガスを適当なタイミングで反応容器 10 中に導く高速応答型の電磁バルブ 23b と、バッファータンク 23a へのガスの流量を調節する質量流量調節計であるマスフローコントローラ 23c ~ 23f とを備える。バッファータンク 23a、電磁バルブ 23b、及びこれらに接続される配管は、ヒータ 23g によって一定温度に加熱されており、バッファータンク 23a 等を通過する $Ti(O-is-C_3H_7)_4$ ガスの再液化を防止する。制御駆動装置 23h は、ヒータ 23g への通電量、各マスフローコントローラ 23c ~ 23f における流量設定、電磁バルブ 23b の開閉タイミング等を制御する。なお、電磁バルブ 23b の開閉タイミングは、タイミング制御装置 80 からのパルス信号に基づいて設定される。

30

【0047】

原料ガス供給装置 20 の動作について説明すると、有機金属ガス源 21 (図 1 参照) からの $Ti(O-is-C_3H_7)_4$ ガスは、マスフローコントローラ 23c を介してバッファータンク 23a に導かれる。同様に、反応ガス源 22 からの各反応ガスも、マスフローコントローラ 23d ~ 23f を介してバッファータンク 23a に導かれる。バッファータンク 23a に貯留されたガスは、電磁バルブ 23b を適当なタイミングで開放することによって反応容器 10 にパルス状に導入される。なお、バッファータンク 23a の内部容積は、反応容器 10 の内部容積を考慮して設定されており、バッファータンク 23a が所定圧まで上昇した状態で電磁バルブ 23b を瞬間的に開放することにより、反応容器 10 の内圧を所望圧以上に瞬時に上昇させることができる。

40

【0048】

図 1 に戻って、高周波電離装置 30 は、高周波を発生する高周波電源 31 と、この高周波電源 31 からの高周波電力を反応容器 10 中のガスに供給してプラズマ化するための環状の高周波アンテナ 32 と、高周波電源 31 から高周波アンテナ 32 への高周波電力の供給

50

に際してマッチングをとる高周波マッチングボックス33とを備える。なお、高周波電力の発生タイミングは、タイミング制御装置80からのパルス信号に基づいて設定される。

【0049】

マイクロ波電離装置40は、マイクロ波を発生するマイクロ波電源41と、マッチング用のマイクロ波マッチングボックス42と、マイクロ波を反応容器10中に導く導波管43と、マイクロ波を反応容器10中に投入するための窓44とを備える。導波管43を介して反応容器10中に投入されたマイクロ波は、反応容器10中のガスをプラズマ化する。なお、マイクロ波の発生タイミングは、タイミング制御装置80からのパルス信号に基づいて設定される。

【0050】

以上のように、高周波電離装置30とマイクロ波電離装置40とを用いて反応容器10中の原料ガスをプラズマ化することにより、被蒸着物W0の周囲のプラズマ密度を上げることができる。よって、被蒸着物W0にパルス電圧を印加した際に、被蒸着物W0の表面に形成されるプラズマシースの厚さを薄くすることができ、被蒸着物W0の表面を、窪みや穴の内面を含めて均一に被膜を形成することができる。なお、高周波のみでプラズマ密度を上げようとする、電極となる支持台STのスパッタや反応容器10の内壁のスパッタ現象が大きくなり、実用上問題になる。また、マイクロ波のみでプラズマ密度を上げようとする、動作圧力が高いので、被蒸着物W0に高電圧を印加したときに異常放電を引き起こすという問題がある。

【0051】

高圧電源装置50は、支持台ST上の被蒸着物W0に正又は負の高電圧をパルス状に印加する。また、高圧電源装置50は、バイアス手段として、高電圧パルスに負のバイアス電圧を重畳させることができる。

【0052】

高圧電源装置50を用いて支持台ST上の被蒸着物W0に高電圧パルスを印加することにより、反応容器10中のプラズマ中のイオンが被蒸着物W0の表面に所望のエネルギーで入射するので、入射イオンのミキシング効果によって被蒸着物W0の表面に形成された膜の密着性や均一性を高めることができ、硬質の膜を得ることができる。また、被蒸着物W0に正または負の電圧をパルスの印加するので、被蒸着物W0の表面をパルスの加熱することができる。つまり、被蒸着物W0の内部を低温に保持したままで表面のみに焼き入れしたり、浸炭や窒化ができる。

【0053】

また、この高電圧パルスに負のバイアス電圧を重畳させることにより、パルス電圧による間欠的な成膜の間にもプラズマイオンを引き寄せることができ、パルス電圧が印加されていないときにも蒸着を進行させて成膜レートを高めることができる。さらに、この高電圧パルスに正のバイアス電圧を重畳させることにより、被蒸着物W0の穴や窪みにプラズマイオンが入り込むホローカソード効果を助長するので、多様な形状の被蒸着物W0の表面に均一な成膜を行なうことができる。

【0054】

ガス排出装置60は、反応容器10中を真空排気するターボ分子ポンプ61と、ターボ分子ポンプ61に接続されるドライポンプ62と、ドライポンプ62から排出されたガスを浄化する排ガス処理装置63と、反応容器10及びターボ分子ポンプ61の間に配置されてターボ分子ポンプ61に排出されるガスの流量を制御する流量調節バルブ64と、その他開閉バルブ65とを備える。ターボ分子ポンプ61及びドライポンプ62は、真空排気手段として、ガス供給制御装置23によって反応容器10中にパルス状に導入された原料ガスを排気して反応容器10内を漸次減圧する。排ガス処理装置63は、反応容器10に導入されたTi(O-isopropyl)4ガス等の有害ガスを無毒化して外部に排出することができる。流量調節バルブ64は、原料ガスが反応容器10中にパルス状に導入され、この原料ガスがプラズマ化されるまでは、閉じた状態にあり、原料ガスのプラズマ化の後すなわち蒸着後には、開いた状態となる。なお、流量調節バルブ64の開閉タイミングは、タ

10

20

30

40

50

イミング制御装置 80 からのパルス信号に基づいて設定される。

【0055】

タイミング制御装置 80 は、パルスジェネレータ等を含み、パルス周期、デューティ比、ディレイタイム等を任意に設定したパルスを発生させることができる。ここで発生したパルス信号は、原料ガス供給装置 20 のガス供給制御装置 23 と、高周波電離装置 30 の高周波電源 31 と、マイクロ波電離装置 40 のマイクロ波電源 41 と、高圧電源装置 50 と、ガス排出装置 60 の流量調節バルブ 64 とに出力され、これらを適当なタイミングで駆動するために利用される。

【0056】

その他、図示を省略しているが、図 1 の蒸着装置には、反応容器 10 の温度、真空度等をモニターし、装置の稼動状態を制御する標準的な設備も設けられている。

10

【0057】

図 3 は、ガス供給制御装置 23、高周波電源 31、マイクロ波電源 41、高圧電源装置 50、ガス排出装置 60 及び流量調節バルブ 64 の動作タイミングを説明する図である。

【0058】

図 3 (a) は、ガス供給制御装置 23 に設けた電磁バルブ 23 b の開閉タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が OFF の際には、電磁バルブ 23 b が閉止されてバッファータンク 23 a 中にガスが貯留され、信号が ON に切り替わると、電磁バルブ 23 b が開放されてバッファータンク 23 a 中のガスが反応容器 10 中に噴出されて反応容器 10 内部に拡散する。

20

【0059】

図 3 (b) は、高周波電源 31 の動作タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が ON の際には、高周波アンテナ 32 に高周波電力が供給され、反応容器 10 中に拡散したガスがプラズマ化する。なお、反応容器 10 に原料ガスを供給する際には、高周波電源 31 の動作信号が OFF となる。

【0060】

図 3 (c) は、マイクロ波電源 41 の動作タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が ON の際には、導波管 43 を介して反応容器 10 中にマイクロ波が供給され、反応容器 10 中に拡散したガスがプラズマ化する。なお、マイクロ波電源 41 の動作信号と、高周波電源 31 の動作信号とは同期させている。

30

図 3 (d) は、高圧電源装置 50 が発生する電圧を説明するグラフである。反応容器 10 中に拡散したガスをプラズマ化して成膜を行なう際には、被蒸着物 W0 を載置する支持台 ST に 1 kV ~ 40 kV 程度のピーク電圧 VP の高電圧パルスが印加されて、プラズマ中の陽イオンが比較的高エネルギーで被蒸着物 W0 に入射する。これにより、イオンミキシング効果を利用した成膜が行なわれることになる。また、この高電圧パルスには、絶対値で電圧 VP よりも十分小さな 5 kV 程度以下のバイアス電圧 VB が重畳されているので、高電圧パルスの合間にも支持台 ST に電圧 VB が印加され、プラズマ中の陽イオンが比較的低エネルギーで被蒸着物 W0 に入射する。この場合、高電圧パルスの合間にも成膜を進行させることができる。

【0061】

40

なお、支持台 ST に印加されるバイアス電位 VB は、絶対値で電圧 VP よりも十分小さな正の値とすることもでき、この場合、被蒸着物 W0 の凹所に集まった電子によってこの凹所にプラズマイオンが引き寄せられるので、ホローカソード効果を助長して被蒸着物 W0 の表面に均一な成膜を行なうことができる。

【0062】

ここで、高電圧パルスを印加するタイミングは、高周波やマイクロ波の投入タイミングよりも、 t だけ遅れるように設定している。これは、高周波やマイクロ波によって十分な密度のプラズマが発生した状態で、被蒸着物 W0 に高電圧パルスを印加して成膜を進行させることを意味する。高周波やマイクロ波の投入周期は、例えば 1 Hz とすることができ、その際、パルス幅は 0.5 s 程度となり、 t は 0.05 s 程度となる。

50

【 0 0 6 3 】

図 3 (e) は、ガス排出装置 6 0 に設けた流量調節バルブ 6 4 の開閉タイミングの制御信号を説明するグラフである。信号が O F F の際には、流量調節バルブ 6 4 に設けた電磁バルブが閉止されて、原料ガスが被蒸着物 W O の周囲及び内部に均一に拡散してここに保持される。信号が O N に切り替わると、流量調節バルブ 6 4 に設けた電磁バルブが開放されて反応容器 1 0 内部のガスが排出される。この場合、反応容器 1 0 の内部が徐々に減圧されるので、様々なサイズの窪みに均一な膜を形成することができる。例えば雰囲気気圧が高い場合、細い穴状の部分にホローカソード効果が生じ易く、雰囲気気圧が低い場合、太い穴状の部分にホローカソード効果が生じ易いので、圧力変化の過程で様々なサイズの窪みにプラズイオンが回り込み、表面全体に均一な膜を形成することができる。

10

【 0 0 6 4 】

以上のような成膜工程を、経時的に順を追って説明すると、まず、電磁バルブ 2 3 b を開放して、バッファータンク 2 3 a 中の原料ガスを反応容器 1 0 中に噴出されて反応容器 1 0 内部に拡散させる。この際、流量調節バルブ 6 4 が閉止状態となって、反応容器 1 0 内部の原料ガスが保持される。このように拡散した原料ガスは、被蒸着物 W O の凹部に回り込んで均一に分布する。

【 0 0 6 5 】

次に、原料ガスが反応容器 1 0 中に十分に拡散したタイミングで、電磁バルブ 2 3 b を閉止するとともに、高周波電力を高周波アンテナ 3 2 を介して反応容器 1 0 に導入し、反応容器 1 0 内に拡散した原料ガスをプラズマ化する。さらに、マイクロ波電力を反応容器 1 0 に導入し、反応容器 1 0 内に拡散した原料ガスを効率良くプラズマ化する。このようにプラズマ化した原料ガスは、被蒸着物 W O に効率的に付着する。この際、流量調節バルブ 6 4 を開放状態とし、被蒸着物 W O を載置する支持台 S T に 1 k V ~ 4 0 k V 程度の負の高電圧パルス印加するので、プラズマ中の陽イオンが比較的高エネルギーで被蒸着物 W O に入射し、イオンミキシング効果により、密着性の良い膜が形成される。また、高電圧パルスの合間にも、支持台 S T が 5 k V 程度以下の負のバイアス電圧 V B となって、プラズマ中の陽イオンが比較的低エネルギーで被蒸着物 W O に入射するので、高電圧パルスによる成膜の合間にも比較的良質な膜を形成することができる。

20

以下、具体的な実施例について説明する。

【 0 0 6 6 】

【実施例】

(実施例 1)

本実施例では、図 1 の蒸着装置を用いて T i O_x 膜の成膜を行った。原料ガスにはテトライソプロポキシチタン : T i (O - i s o - C₃H₇)₄ と酸素ガスとを用いた。被蒸着物 W O として縦 5 0 c m、横 5 0 c m のポリエステル編物を用い、これを支持台 S T 上に保持した。

30

【 0 0 6 7 】

まず、反応容器 1 0 の配管 1 1 に 9 0 の温水を循環しつつ反応容器 1 0 内を 1×10^{-3} P a まで真空に引いた後、テトライソプロポキシチタン : 0 . 1 m l / m i n、酸素 : 2 0 0 s c c m の流量で供給し、流量調節バルブ 6 4 を調節して反応容器 1 0 内を 0 . 3 P a の圧力に保った。このとき、テトライソプロポキシチタンは液体流量調節計を用いて蒸発タンクへ供給し、バッファータンク 2 3 a 内で 1 8 0 にて加熱気化したものを、電磁バルブ 2 3 b を介して反応容器 1 0 内へ供給した。次いで、高周波ならびにマイクロ波を投入し反応容器 1 0 内に強いプラズマを生成せしめた。

40

【 0 0 6 8 】

支持台 S T には、電圧 - 1 2 k V、パルス幅 2 0 μ s、繰り返し 5 0 0 H z の負のパルスに - 0 . 4 k V の直流電圧を重畳した電圧を印加した。さらに、高周波電源 3 1、マイクロ波電源 4 1、高電圧電源装置 5 0、および電磁バルブ 2 3 b、流量調節バルブ 6 4 は、タイミング制御装置 8 0 からの信号によりパルス幅 0 . 5 s、周波数 1 H z で O N / O F F 制御され、時間的には図 3 に示すようにガス導入、高周波、マイクロ波、ガス排気開始

50

、被蒸着物電圧の順にON/OFF制御した。

【0069】

これにより、1時間の蒸着を行ったところ、ポリエステル編物の表面には TiO_x 膜が形成され、表面のX-線回折からアモルファス状であることが分かった。

【0070】

また、膜厚とx値の測定用にポリエステル編物に並べてスライドガラス(26×76×1mm)を置き、形成された TiO_x 膜を測定に供した。厚さは触針式表面形状測定装置DEKTA K(日本真空技術社製)で測定した結果、1 μ mであった。さらにx値はESCAで測定した結果、1.6であった。

【0071】

(実施例2)

ポリエステル編物を厚さ2mmのポリエステル不織布に換えた以外は実施例1と同様の操作で、1時間の蒸着を行ったところ、ポリエステル不織布の表面には淡黄色のアモルファス状 TiO_x 膜が形成され、表面は干渉縞模様を呈していた。膜の厚さは1.1 μ mであり、x値は1.6であった。

【0072】

(実施例3)

ポリエステル編物を厚さ5mmの発泡ポリエチレン板に換えた以外は実施例1と同様の操作で、1時間の蒸着を行ったところ、発泡ポリエチレンの表面にはアモルファス状の TiO_x 膜が形成され、表面は干渉縞模様を呈していた。膜の厚さは1.2 μ mであり、x値は1.6であった。

【0073】

(実施例4)

ポリエステル編物をエンボス加工された白色壁紙に換えた以外は実施例1と同様の操作で、1時間の蒸着を行ったところ、壁紙表面には淡黄色のアモルファス状の TiO_x 膜が形成された。膜の厚さは0.9 μ mであり、x値は1.6であった。

【0074】

(実施例5)

ポリエステル編物を厚さ1mmのガラス板に換えた以外は実施例1と同様の操作で、1時間の蒸着を行ったところ、ガラス板表面にはアモルファス状の TiO_x 膜が形成され、表面は干渉縞模様を呈していた。膜の厚さは1.1 μ mであり、x値は1.6であった。

【0075】

光分解特性の評価

酸素の供給量を換え、実施例5と同様の操作で1時間の蒸着を行い、ガラス板表面にアモルファスの TiO_x 膜が形成させた。

このガラス板に担持させたアモルファス TiO_x 膜を用いた光分解特性の評価を、メチレンブルー10ppm水溶液にキセノンランプによる照射を行い、その脱色率を測定することで行った。

【0076】

実験装置

光源：300Wキセノン光源(ウシオ電機製)

光路：平行光 ブラックボックス中で2cm前方での照度調整をしたもの

使用容器：石英セル 10mm×10mm×40mm(吸光度測定用)

使用色素：石英セル中にメチレンブルー10ppm水溶液を3cc入れる

試料： TiO_x 膜を形成した上記ガラス板(8mm×30mm)を石英セル中に入れる。

【0077】

測定方法

メチレンブルー10ppm水溶液3ccと TiO_x 膜を形成したガラス板の入った石英セルにキセノンランプ照射を30分当てる毎に、脱色性評価のため全波長(270nm~800nm)での吸収を測定し、光触媒によるメチレンブルーの脱色率を算出する。脱色率

10

20

30

40

50

は、665nmの吸収量より求め、その結果を表1に記す(測定装置:(株)日立製作所製 VISU-3200)。なお、比較例1は、未処理のガラス板を入れたものである。

【0078】

【表1】

表 1

	酸素供給量 (sccm)	TiO _x x=	脱 色 率			
			30分後	60分後	90分後	120分後
実施例6	100	1.5	1.9%	8.2%	14.4%	21.1%
実施例7	200	1.6	2.3%	12.1%	21.0%	30.1%
実施例8	300	1.7	4.0%	12.1%	20.2%	29.2%
比較例1	—	—	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%

10

【0079】

以上の結果から、メチレンブルーの脱色は本発明のTiO_x膜の存在により起こったが、比較例1では脱色性が見られないことがわかる。

【0080】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明の製造方法により、材料表面にアモルファス酸素欠損型酸化チタンTiO_x(ここでxは1.5~1.9)を担持したことを特徴とする光触媒が得られ、この光触媒は可視光応答性を有するものである。

20

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態に係るハイブリッドパルスプラズマ蒸着装置の全体構造を説明する図である。

【図2】図1の蒸着装置に組み込まれているガス供給制御装置の具体的な構造を説明する図である。

【図3】(a)~(e)は、図1の蒸着装置の動作を説明するタイミングチャートである。

【符号の説明】

- 10 反応容器
- 20 原料ガス供給装置
- 21 有機金属ガス源
- 22 反応ガス源
- 23 ガス供給制御装置
- 23a バッファータンク
- 23b 電磁バルブ
- 23c~23f マスフローコントローラ
- 23g ヒータ
- 23h 制御駆動装置
- 30 高周波電離装置
- 31 高周波電源
- 32 高周波アンテナ
- 40 マイクロ波電離装置
- 41 マイクロ波電源
- 44 窓
- 50 高圧電源装置
- 60 水循環装置
- 61 ターボ分子ポンプ
- 63 排ガス処理装置

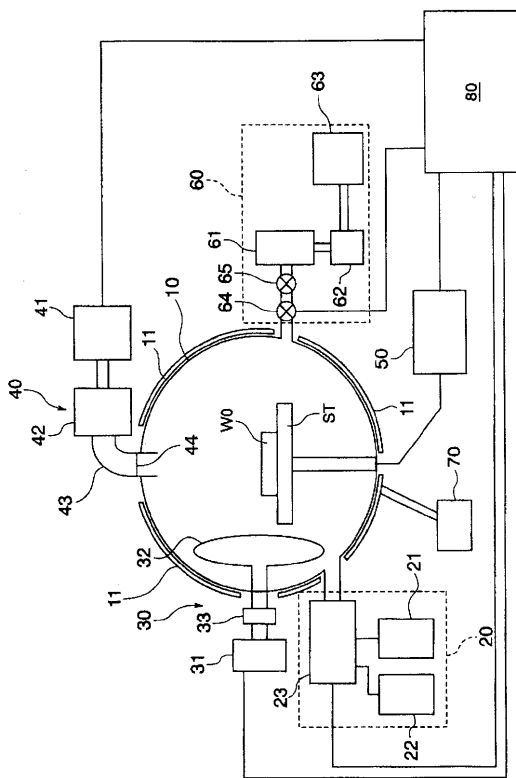
30

40

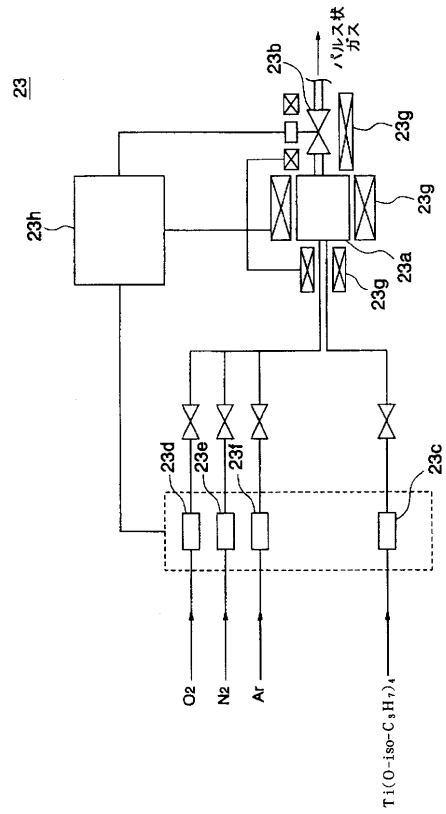
50

- 64 流量調節バルブ
- 80 タイミング制御装置
- ST 支持台
- WO 被蒸着物

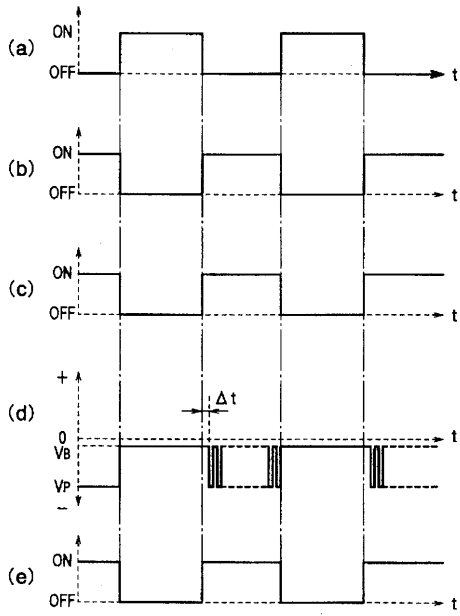
【図1】



【図2】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		
B 0 1 J 37/02 (2006.01)		B 0 1 J 19/08		H
C 0 1 G 23/04 (2006.01)		B 0 1 J 21/06		M
C 2 3 C 16/40 (2006.01)		B 0 1 J 37/02	3 0 1 P	
		C 0 1 G 23/04		C
		C 2 3 C 16/40		

(73)特許権者 398056218

フジタ技研株式会社
石川県能美市粟生町西702番

(73)特許権者 593165487

学校法人金沢工業大学
石川県石川郡野々市町扇が丘7番1号

(73)特許権者 591040236

石川県
石川県金沢市鞍月1丁目1番地

(73)特許権者 592029256

福井県
福井県福井市大手3丁目17番1号

(74)復代理人 100127926

弁理士 結田 純次

(74)代理人 100091731

弁理士 高木 千嘉

(74)代理人 100080355

弁理士 西村 公佑

(74)代理人 100112427

弁理士 藤本 芳洋

(72)発明者 南保 幸男

福井県福井市文京4-23-1 日華化学株式会社内

(72)発明者 粟津 薫

石川県金沢市片町2-2-15 財団法人北陸産業活性化センター内

(72)発明者 作道 訓之

石川県松任市八束穂3-1 金沢工業大学高度材料科学研究開発センター内

(72)発明者 岡崎 健一

石川県能美郡寺井町字大長野ト65 フジタ技研株式会社内

(72)発明者 長谷川 祐史

石川県能美郡根上町吉原町ワ13 株式会社オンワード技研内

(72)発明者 池永 訓昭

石川県金沢市若宮2-232 澁谷工業株式会社内

(72)発明者 神田 一隆

富山県富山市不二越本町1-1-1 株式会社不二越内

(72)発明者 佐治 栄治

福井県福井市川合鷲塚町61字北福田10 福井県工業技術センター内

(72)発明者 安井 治之

石川県金沢市戸水町口1 石川県工業試験場内

審査官 田澤 俊樹

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 0 1 2 1 1 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 0 9 9 9 0 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 9 5 6 3 5 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 5 7 8 4 1 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

B01J 19/00-38/74
B01D 53/86,53/94
C01G 23/00-23/08
C23C 16/00-16/56
A61L 9/00-9/22
JSTPlus(JDreamII)
JST7580(JDreamII)