

PETフィルムに成膜した酸化チタン薄膜の光触媒活性

矢澤 翔大^{*,1}, 工藤 祐輔^{*}, 新妻 清純^{*}

(2017年9月11日受付; 2017年12月14日受理)

Photocatalytic Activity of Titanium Oxide Thin Film Deposited on Transparent PET Film

Shota YAZAWA^{*,1}, Yusuke KUDO^{*} and Kiyozumi NIIZUMA^{*}

(Received September 11, 2017; Accepted December 14, 2017)

Titanium dioxide (TiO₂) is generally known as photocatalyst. TiO₂ has emerged as an excellent photocatalyst material for environmental purification. The TiO₂ works by only light. It is expected that the application range of the TiO₂ photocatalyst extends greatly. Especially, it is expected to be used indoors. Objects of various shapes exist in the interior. Therefore, the flexible substrate form can change easily when necessary. I think that it is necessary to form it on a flexible substrate. It is possible to prepare strong adhesion and dense thin film by using a sputtering method. In this study, TiO₂ thin films deposited on flexible substrate called PET film by RF magnetron sputtering method. The authors investigated the relationship between the photocatalytic activity and the film thickness. From the result of X-ray diffraction patterns, diffraction peak intensities became higher with increasing film thickness. From the result of electrical resistivities, it turned out that the optimal film thickness existed. The measurement result of the oxidative dissolution reaction also showed that the optimal film thickness existed.

1. はじめに

近年、環境汚染は地球規模、あるいは私たちが生活する中で無視することができない社会問題となっている。SO_x, NO_x などの大気汚染による呼吸器疾患、新建材から発生する有機化合物による室内空気汚染、樹脂材料の焼却によるダイオキシンの発生、産業廃棄物や生活廃棄物による水源の水質汚濁等がある。これらの環境を良くするための対策として多くのエネルギーを使用している。その際に二酸化炭素が増大し、地球温暖化が進んでしまうので、地球環境対策に大量のエネルギーを投入することができない。そこで、自然エネルギーや私たちが生活するうえで使用しているエネルギーを活用して環境汚染を解決することが大切であると考え、その解決策の一つとして光触媒がある。

光触媒として代表的な酸化チタン (TiO₂) は非常に身近な材料であり、化粧品などの顔料、食品添加物として歯磨き粉などに含まれているので非常に安全、化学的に安定している。光触媒の研究としては本多・藤嶋らによる1972年の酸化チタンを用いた人工光合成 (光を照射することにより水から水素、酸素が発生する) の発見¹⁾ を契

機として盛んに行われるようになった。その後研究は進み、酸化チタンは酸化分解作用と超親水性作用という作用をもっているということがわかり²⁾、大気浄化、防汚、殺菌、水質浄化、防曇などの効果があることがわかってきた。これらの効果を用いて空気清浄器内のフィルターや家屋・高層ビルの外壁、ガードレール、高速道路の防音壁のセルフクリーニング、建造物の建材などの接着剤に含まれているホルムアルデヒドの分解³⁾ によるシックハウス症候群の抑制などいろいろな場所に使用されている。光触媒は建造物の壁や窓などに施工されることが一般的で、硬度が高いものに塗布されていることが多く、光触媒を塗装するところが非常に限定的になっていると考えられる。それに比べて、フレキシブル基板は透明かつ厚さ 23 μm と非常に薄く、柔軟性の高い基板である。フレキシブル基板を用いることで、非常に薄くそして軽量化を図ることが可能となり、使用用途が広がると考えられる。酸化チタン等の光触媒を成膜する方法としてゾル-ゲル法やスプレーを用いた方法、スパッタリング法が存在する。スパッタリングで成膜した膜は緻密で基板との密着力が強いことや、熱を使用し膜質を改善しなくてよいので低温での成膜に適していて、膜の再現性が良いという特徴⁴⁾ がある。また、不活性ガス以外に O₂ や N₂ などの反応性ガスを加えることにより化合物膜を容易に成膜できるので酸化チタン以外の成膜など応用範囲が広いことが挙げられる。

そこで本研究では RF マグネトロンスパッタリングによる酸化チタン薄膜をフレキシブル基板である PET (ポリエチレンテレフタレート) フィルム上への成膜を試み、膜厚を変化させたときの結晶構造、光触媒活性を評価し、

キーワード：酸化チタン、フレキシブル基板、光触媒、RF マグネトロンスパッタリング方式

* 日本大学生産工学部電気電子工学科

(〒275-8575 千葉県習志野市泉町 1-2-1)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
College of Industrial Technology, Nihon University, 1-2-1,
Izumi-cho, Narashino-shi, Chiba 275-8575, Japan

¹ yazawa.syouta@nihon-u.ac.jp

これらの諸物性の相関と PET フィルム上における酸化チタン薄膜の膜厚依存性の影響についてガラス基板上の薄膜と比較し検討を行った。

2. 酸化チタン薄膜の成膜

本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法により試料を作製した。装置の概略図を Fig.1 に示す。本装置はチャンバー内に直径 10 mm、厚さ 300 mm の Nd-Fe-B 円柱磁石（表面の磁場は約 0.6 T）ならびに内径 30 mm、外径 33 mm、厚さ 300 mm の Nd-Fe-B 環状磁石（表面の磁場は約 0.3 T）を内蔵した電極が設置されている。また、スパッタガスの流量を制御するためにマスフローコントローラー（電子科学製、GFC-2型）が2つ設置されており、スパッタガスの流量を調整できる。さらに、成膜時に基板を回転させながら放電を行うため、膜質は均一にすることが可能である。排気系には低真空ポンプとしてロータリーポンプ（DIAVA CLIMITED, MODEL: GHP-240B 型, PUMPING SPEED: 50 Hz-240 L/min）、高真空ポンプとしてターボ分子ポンプ（SHIMADZU CORPORATION, MODEL: TMP-803LM, EXHAUST SPEED: 1080 L/s）、低真空計にはピラニゲージ、高真空計には電離真空計が設置されている。ターゲットには厚さ 3 mm、直径 33 mm ϕ 、純度 99.5% の Ti を用いた。

Table 1 に酸化チタンの成膜条件を示す。チャンバー内の最終到達真空度を 5.0×10^{-4} Pa まで高真空排気した。スパッタガスの流量比率は Ar : O₂ = 60% : 40% にした場合、アナターゼ型の結晶構造をもつ酸化チタンが成膜できる⁵⁾ことがわかっているため、スパッタガスは Ar + 40% O₂ 混合ガスを使用した。また、成膜ガス圧は製作された酸化チタン膜への紫外線照射によるメチレンブルーの分解性能評価、電気抵抗率測定で最も性能が高いことが確認されている 3.0 Pa 一定⁵⁾とした。そして、高周波 (RF) 電源により投入電力 150 W 一定として放電を行い、ターゲットより 55 mm 隔てたフレキシブル基板上に成膜をした。酸化チタン薄膜の膜厚は 400 ~ 1000 nm の範囲で 100 nm ずつ変化させた。基板は、13 × 13 mm、および 26 × 26 mm の PET フィルムを基板として用いた。スパッタリングによる酸化チタン成膜中に PET フィルムが曲がるのが考えられるので、動かないようソーダライムガラスの上に PET フィルム（東レ製、ルミラー® S10）を載せ、ホルダーにセットした。また、PET フィルムに成膜した試料と比較するために、ソーダライムガラスを基板として用いて同条件のもとで成膜を行い評価し比較検討した。通常、ガラス基板は表面においてダストや油脂等が付着しており、そのまま成膜すると、膜の付

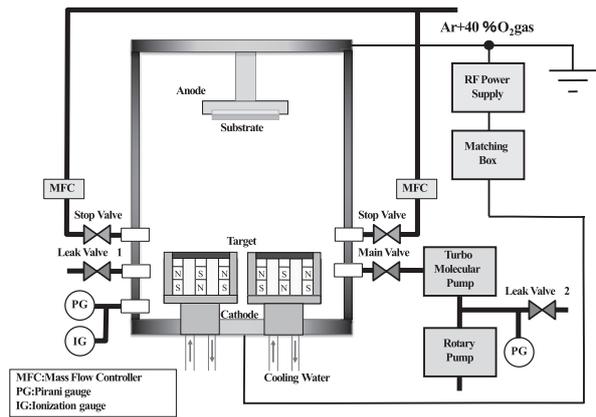


図1 RF マグネトロン装置の概略図

Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

表1 RF マグネトロンスパッタ条件

Table 1 Conditions of RF magnetron sputtering method.

Target	99.5% Ti
Background pressure	$\leq 5.0 \times 10^{-4}$ Pa
Sputtered atmosphere	Ar+40% O ₂
Working pressure	3.0 Pa
Input electric power	150 W
Distance from substrate to target	55 mm
Film thickness	400~1000 nm
Substrate	PET film Sodalime glass

着力低下やピンホールの原因となるため、成膜前に前処理を行った。まずガラス基板の両面に中性洗剤を用いて、スポンジにより6分間（片面3分間）左右および上下方向に一定時間洗浄した。その後中性洗剤を取り除くため流水中で約500分間浸しておいた。ガラス基板上の水分を蒸発させるため、イソプロピルアルコール（IPA）に浸し、5分程度の時間煮沸洗浄を施し乾燥後基板として使用した。PET フィルムの前処理はフィルム表面形状変化の恐れがあったためスポンジでの洗浄は行わず、IPAに浸し、5分程度の煮沸洗浄後に乾燥後基板として使用した。サーモラベルによる基板温度測定を行った結果、成膜時の温度は約 200℃ である⁵⁾ことが確認された。

3. 物性評価方法

結晶構造解析には Cu-K α を線源（波長 $\lambda = 0.15405$ nm）とする X 線回折装置（(株)マックサイエンス製、MXP3AHF22）を用いた。グラファイトのモノクロメータを通して連続スキャン (θ - 2θ) 法を用い、測定範囲は 20 ~ 90 度とした。膜厚の測定には繰り返し反射干渉計（(株)溝尻光学製）、電気抵抗率の測定には直流四端子法（MMRTec.inc. 製、H-50）電気抵抗測定時の紫外光源にはブラックライト（強度：1 mW/cm²、中心波長：365 nm）、吸収スペクトル測定は酸化チタンを成膜したフィルムまたはガラス基板と併せて透過させ、紫外可視分光光度計

UV-Vis (島津製作所(株)製, UV-2550)を用いた。酸化分解反応の測定には色素分解法として酸化チタン薄膜に1 mmol/lのメチレンブルー ($C_{16}H_{18}N_3SCl$)水溶液を塗布し紫外線照射時間120分として光触媒チェッカー(アルバック理工(株)製, PCC-2)を用いた。接触角の測定には酸化チタン薄膜に紫外線(UVP製, UVL-28), (紫外線強度: 1 mW/cm^2 , 中心波長: 365 nm)を照射し薄膜の表面に滴下した純水をデジタルカメラ((株)ニコン製, D5300)で撮影して評価した。表面形状観察には走査型プローブ顕微鏡(Scanning Probe Microscope: SPM)(島津製作所(株)製, SPM9500-J2)を用いて評価を行った。

4. 実験結果

4.1 XRDによる解析結果

Fig.2にPETフィルムとPETフィルム上に酸化チタンの膜厚を400 ~ 1000 nm成膜させた場合のXRDによる測定結果を示す。測定範囲 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ で測定した。図より、膜厚400 nmの試料では酸化チタンの回折線は認められなかった。原因として膜厚が薄いためか非晶質であることが考えられる。膜厚が500 nm以上になると $2\theta = 70.3^\circ$ 付近にアナターゼ型酸化チタンである(220)面からの各回折線が確認できた。なお、膜厚の増加に伴いわずかだがX線回折強度は強くなる傾向が認められた。

ガラス基板とガラス基板上に成膜した酸化チタン薄膜の膜厚を400~1000 nmまで変化させたときのX線回折図形Fig.3に示す。図より、膜厚400 nmの試料では回折線は認められず膜厚が500 nm以上になると $2\theta = 70.3^\circ$ 付近にアナターゼ型酸化チタンである(220)面からの各回折線が確認できた。また膜厚が700 nm以上になると $2\theta = 25.3^\circ, 55.1^\circ, 70.3^\circ$ 付近にアナターゼ型酸化チタンである(101), (211), (220)面からの各回折線が確認できた。なお、膜厚の増加に伴いX線回折強度は強くなる傾向が認められた。このことから、ガラス基板上の薄膜はPETフィル

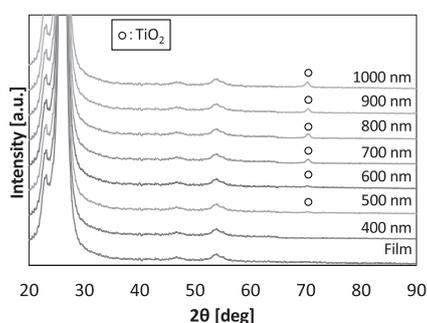


図2 TiO₂薄膜の膜厚を変化させたときのX線回折図形(PETフィルム基板)

Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO₂ thin films under various thickness (PET film substrate).

ム上に成膜したときと同様な傾向にあることがわかった。

Fig.3のガラスのX線回折図形より $25.3^\circ, 55.1^\circ$ に回折線ピークがあるが、Fig.2にそのピークが見当たらない理由は、基板として使用したPETフィルムの独自のピークが大きくかつアナターゼ型の酸化チタンのピーク付近であるためピークが埋もれてしまっているのではないかと考えている。つまり、基板をガラス、PETフィルムと変更しても同様なアナターゼ型の結晶構造をもつ酸化チタン膜が成膜されていると考えている。

4.2 UV-Visによる吸光度測定結果

Fig.4にPETフィルムとPETフィルム上に酸化チタンの膜厚を変化させて成膜したときの吸光度測定結果を示す。PETフィルムは310 nm程度で吸光度が上昇していることから紫外線領域の光を吸収していると考えられる。酸化チタンを成膜した場合のPETフィルムは380 nm程度で吸光度が上昇していることが確認できた。これは酸化チタンの吸収波長が380 nmなので、酸化チタンが成膜されたことにより成膜前と比べて長波長側に吸収端が変化したと考えられる。

Fig.5にガラスとガラス基板上に酸化チタンを成膜したときの吸光度測定結果を示す。成膜前のガラス基板は320 nm程度で吸光度が上昇していることから紫外線領域の光を吸収していると考えられる。ガラス基板に酸化チタンを成膜した場合は380 nm程度で吸光度が上昇していることが確認できた。これは酸化チタンの吸収波長が380 nmなので、PETフィルムに成膜したときと同様に酸化チタンが成膜されたことにより成膜前と比べて長波長側に吸収端が変化したと考えられる。

バンドギャップ E_g はUV-VisスペクトルからTaucプロットによって求めることができる。

$$(\alpha \cdot hv)^{1/n} = A(hv - E_g) \quad (1)$$

ここで(1)式より間接遷移型なので $n=2$ とし横軸(hv),

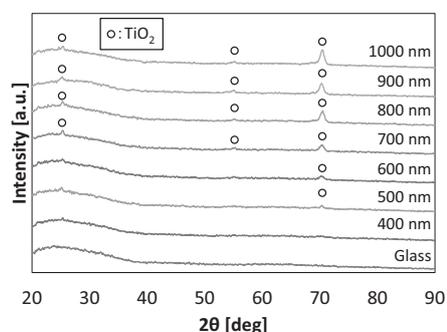


図3 TiO₂薄膜の膜厚を変化させたときのX線回折図形(ガラス基板)

Fig.3 X-ray diffraction patterns of TiO₂ thin films under various thickness (Glass substrate).

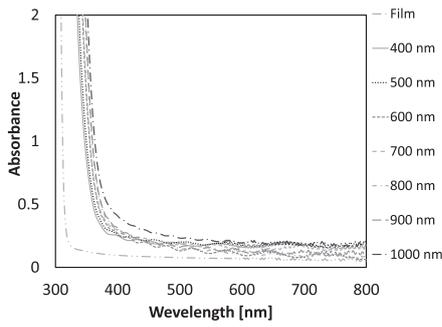


図4 TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させたときの吸光度 (PET フィルム基板)

Fig.4 Absorbance of TiO₂ thin films under various thickness (PET film substrate).

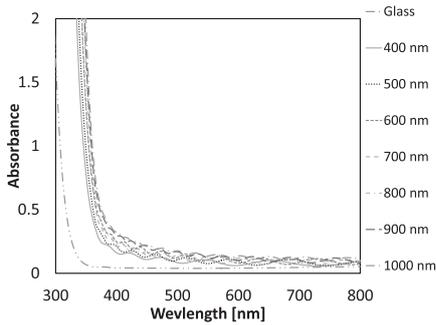


図5 TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させたときの吸光度 (ガラス基板)

Fig.5 Absorbance of TiO₂ thin films under various thickness (Glass substrate).

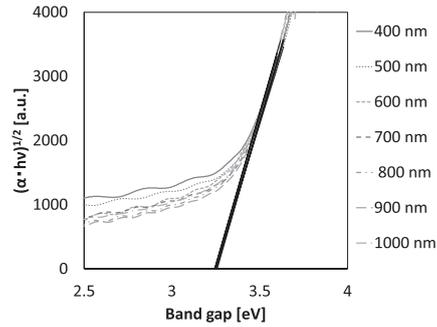


図6 TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させたときのバンドギャップ (PET フィルム基板)

Fig.6 Calculation of band gap *E_g* of TiO₂ thin films under various thickness (PET film substrate).

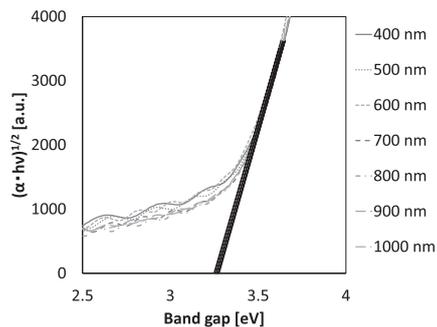


図7 TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させたときのバンドギャップ (ガラス基板)

Fig.7 Calculation of band gap *E_g* of TiO₂ thin films under various thickness (Glass substrate).

縦軸 $(\alpha \cdot hv)^{1/2}$ のグラフ上にプロットして曲線を描き、変曲点の位置で接線を引き横軸と接線が交わる点をバンドギャップ E_g とした。Fig.6 と Fig.7 にフィルム上に酸化チタンを成膜した場合とガラス上に酸化チタンを成膜した場合の結果を示す。膜厚増加に伴うバンドギャップの顕著な変化は確認できなかった。一般的なアナターゼ型酸化チタンのバンドギャップの 3.2 eV と同等であることが確認できた。

4.3 電気抵抗率測定結果

Fig.8 に PET フィルム上に酸化チタンの膜厚を変化し成膜したときの紫外線照射前後の電気抵抗率測定の結果を示す。紫外線照射 120 分後に測定した。紫外線照射前の試料は全て $5.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 程度であることがわかる。紫外線照射後は全て電気抵抗率が下がっていることが確認できた。膜厚が厚いほど電気抵抗率が低くなっていき、膜厚が 700 nm のとき最も低い電気抵抗率を示した。それ以上厚くなると抵抗率が高くなることも確認できた。

Fig.9 にガラス基板上に酸化チタンの膜厚を変化させ、紫外線照射前後の電気抵抗率の測定結果を示す。PET フィルムを基板にしたときと同様に紫外線照射前の試料は全て $5.0 \times 10^4 \Omega \cdot m$ 程度であった。また、紫外線照射後は全て電気抵抗率が下がっていることが確認できた。膜厚が厚いほど電気抵抗率が低くなっていき、膜厚が 700 nm の

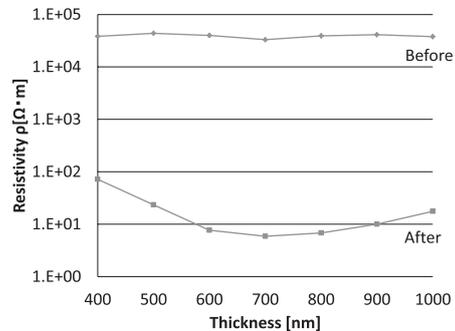


図8 TiO₂ 薄膜における電気抵抗率 (PET フィルム基板)

Fig.8 Dependence of resistivity ρ on TiO₂ film thickness (PET film substrate).

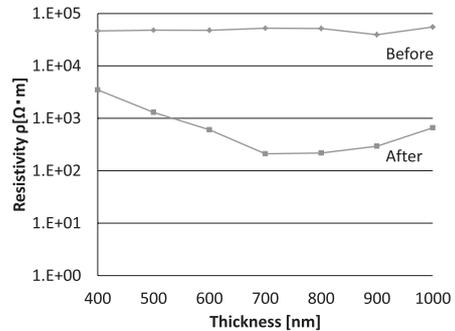


図9 TiO₂ 薄膜における電気抵抗率 (ガラス基板)

Fig.9 Dependence of resistivity ρ on TiO₂ film thickness (Glass substrate).

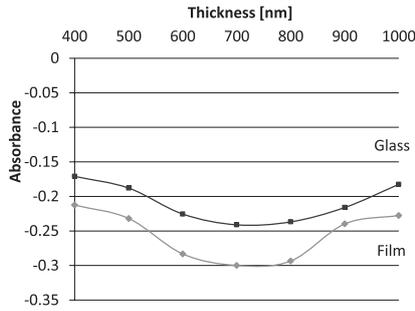


図 10 TiO₂ 薄膜における酸化分解反応の膜厚依存性
Fig.10 Dependence of oxidative dissolution reaction on TiO₂ film thickness.

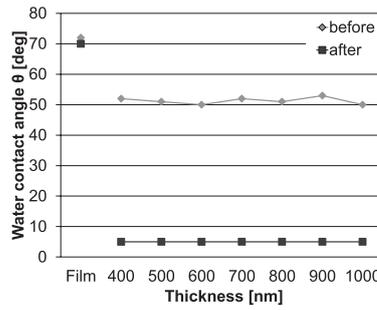


図 11 TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させたときの超親水性効果 (PET フィルム基板)
Fig.11 Characteristic of the super-hydrophilic effect of TiO₂ thin films under various thickness (PET film substrate).

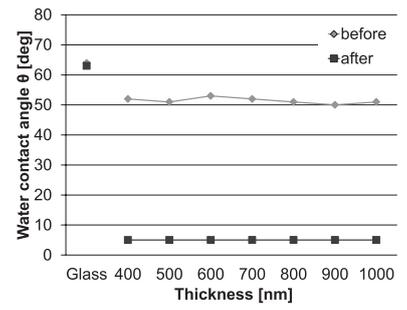


図 12 TiO₂ 薄膜の膜厚を変化させたときの超親水性効果 (ガラス基板)
Fig.12 Characteristic of the super-hydrophilic effect of TiO₂ thin films under various thickness (Glass substrate).

とき最も低い電気抵抗率を示した。それ以上厚くなると抵抗率が高くなることも確認できた。PET フィルム上に成膜した場合とガラス基板上に成膜した場合は紫外線照射後の電気抵抗率 ρ が一桁ほど異なる結果となった。

4.4 分解性能評価結果

Fig.10 に PET フィルムとガラス基板上に酸化チタンの膜厚を変化し成膜したときの分解性能評価結果を示す。酸化チタンの膜厚に対する吸光度を示している。吸光度の値が低いほど分解性能が高いことを示している。紫外線照射下で全ての試料が分解性能を示していることが確認できた。膜厚が厚いほど分解性能が高くなっており、700 nm のときに最大の分解性能であった。それ以上の膜厚になると分解性能は下がっていく傾向になった。PET フィルム基板とガラス基板上を比較すると膜厚に対する変化の傾向は同じものの PET フィルム基板を使用したときの方が分解性能が高いことがわかる。

4.5 親水性評価結果

親水性作用の評価を行う際には酸化チタン薄膜の光活性を考慮し、評価前には暗室にて 72 時間の保管を行った。紫外線照射時間は 360 分である。Fig.11 に PET フィルム上に酸化チタンの膜厚を変化させたときの紫外線照射前後の親水性の評価結果を示し、Fig.12 にガラス上に酸化チタンの膜厚を変化させて成膜したときの紫外線照射前後の親水性の評価結果を示す。横軸に酸化チタンの膜厚を示し、縦軸に接触角を示している。接触角が低いほど親水性が高いことを示している。酸化チタンが成膜されていないものは紫外線照射前後ではほぼ接触角の減少は見受けられなかった。酸化チタンを成膜した試料は全て接触角の減少が見受けられ、接触角が 5° 程度となった。紫外線照射を始めてから 60~90 分程度で水接触角は半減期を迎え、300 分程度で水接触角が 5° 程度となっ

た。水接触角は、接触角 90° を境にして親水性、疎水性が区分されているが、特に接触角 5° 以下の状態は超親水性²⁾と言われているので酸化チタンを成膜した試料は全て超親水性を発揮したと考えられる。酸化チタンは結晶面ごとに親水性の発揮される速度が異なる⁶⁾が、作製した試料は X 線回折解析結果からわかるように非晶質であり、アモルファス成分が多いことが考えられるので、紫外線照射後からの水接触角の低下までは時間がかかったのではないかと考えられる。PET フィルム基板とガラス基板での明確な相異は認められなかった。

4.6 SPMによる表面粗さ測定結果

Fig.13 に PET フィルム基板とガラス基板上に酸化チタンの膜厚を変化させたときの表面粗さ R_a の測定結果を示す。横軸は酸化チタンの膜厚を示しており、縦軸は表面粗さ R_a を示している。 R_a の値が高いほど表面の形状が荒く表面積が大きいことを示している。酸化チタンの膜厚に伴い表面粗さが荒くなっていることが確認でき、700 nm のときに最も表面粗さが高くなっていることがわかる。また、800 nm の以上になると表面粗さは低く

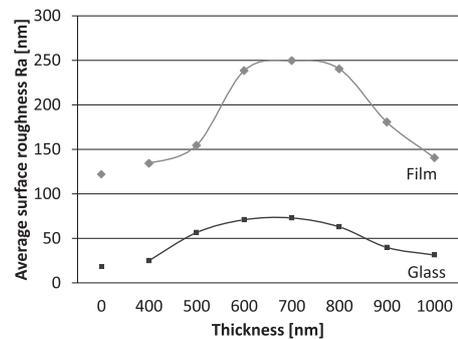


図 13 TiO₂ 薄膜における平均面粗さの膜厚依存性
Fig.13 Dependence of average surface roughness on TiO₂ film thickness.

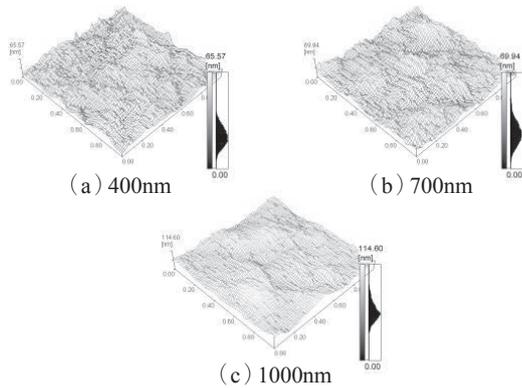


図14 TiO₂薄膜のSPM画像 (PETフィルム基板)
Fig.14 SPM images for TiO₂ thin films prepared Under various thickness. (PET film substrate)

なっていることがわかる。PETフィルム基板とガラス基板上を比較するとPETフィルム基板を使用したときの方が平均表面粗さ R_a の値が高いことがわかる。

5. 考察

Fig.8, Fig.9の電気抵抗率 ρ の測定結果から紫外線照射後、酸化チタンの膜厚が700 nmのときに最も電気抵抗率 ρ が低くなった。また、Fig.10の結果より酸化チタンの700 nmの膜厚のときに最も高い分解性能を示した。また、Fig.13より酸化チタンの平均表面粗さ R_a 値が700 nmのときに最も高い値を示している。酸化チタンを700 nm成膜した際に最も表面粗さ R_a が大きくなった理由を考察する。スパッタリングでの成膜では柱状構造 (columnar structure) になり⁷⁾、成膜膜厚が薄いときは島状になり、厚くなるとそれらが柱のように成長していき、基板上に林立している状態になると言われている。その後、成膜が厚くなるにつれて、その柱を埋めるように成膜されているのではないかと考えている。Fig.14にPETフィルム基板に成膜した酸化チタン薄膜のSPM画像を示す。Fig.14の400 nmのときは細い針状になっている部分が見て取れ、1000 nmの際には700 nmのときと違い表面が滑らかになっているように視覚的に見て取れることから推察した。したがって、酸化チタン光触媒は表面で反応していることが知られているので、平均表面粗さ R_a 値が高い、つまり光触媒の反応面積が大きいほど光触媒の性能が高くなったと考えられる。

6. まとめ

RFマグネトロンスパッタリング法により、フレキシブル基板であるPETフィルム上に成膜した酸化チタン薄膜の膜厚を400~1000 nmまで変化させたときの結晶構造、吸収スペクトル、紫外線照射時における電気抵抗率および酸化分解反応を評価し、光触媒活性について検

討した。本実験をまとめると次の通りである。

- (1) X線回折による結晶構造解析より、膜厚が500 nm以上の試料になるとアナターゼ型酸化チタンである回折線が認められた。また、膜厚の増加に伴いX線回折強度は強くなる傾向が認められた。なお、ガラス基板上でも同じ結果となった。
- (2) 吸収スペクトルの測定より紫外線領域を吸収していることがわかった。また、バンドギャップ E_g は膜厚の増加に伴い、顕著な変化は認められず、一般的に知られているアナターゼ型酸化チタンのバンドギャップ $E_g = 3.2$ eVと同等であることが確認できた。なお、基板の相違による顕著な変化はなかった。
- (3) 電気抵抗率の紫外線照射時間依存性より、全ての試料において電気抵抗率の減少が確認できた。PETフィルム基板上に成膜をしたとき、膜厚700 nmの試料が最も結果が良好であった。
- (4) 酸化分解反応の紫外線照射時間依存性より、全ての試料において吸光度の減少が確認でき、膜厚が700 nmの試料が最も結果が良好であった。
- (5) 平均面粗さの膜厚依存性より、膜厚の増加に伴い平均面粗さ R_a が増加することが確認できた。PETフィルム基板上に成膜をしたとき、膜厚700 nmの試料が平均表面粗さ R_a が最も高い値を示した。

以上のことから、RFマグネトロンスパッタリング法により、フレキシブル基板であるPETフィルム上に成膜した酸化チタン薄膜の試料の最適な膜厚は、700 nmであることがわかった。

参考文献

- 1) F. Honda: Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* (1972) 37-38
- 2) 橋本和仁, 坂井伸行, 入江 寛, 高見和之, 砂田香矢乃: 光触媒応用技術, pp18, 19, 29, 60-82, 東京図書株式会社 (2007)
- 3) 矢澤翔大, 工藤祐輔, 中西哲也, 竹内智彦, 荒木翔太, 片山 昇, 小越澄雄: 水素マイクロ波プラズマ処理による可視光応答酸化酸素欠損型光触媒の製作. *静電気学会誌* **37** [3] (2013) 138-143
- 4) 小島啓安: 現場のスパッタリング薄膜 Q&A 第2版, pp3-5, 日刊工業新聞 (2015)
- 5) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男: マグネトロンスパッタリング法によるTiO₂薄膜の紫外線照射に伴う光触媒効果ならびに電気抵抗率の減少. *電気学会論文誌A*, **126**[5] (2006) 385-390
- 6) 橋本和仁, 渡部俊也: 光照射による酸化チタン表面の超親水性変換. *表面化学* **20** [2] (1999) 85-93
- 7) 金原 稔: スパッタリング現象, pp177-181, 東京大学出版会 (1991)