

RF マグネトロンスパッタ法による TiO_2 薄膜の諸特性に及ぼす窒素分圧比の影響

日大生産工(院)

○早川 孝宏

日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1. はじめに

酸化チタン(TiO_2)は、水の光分解反応を有することが、本多・藤嶋効果らによって発見された¹⁾。

TiO_2 は、 n 型半導体に属する半導体光触媒であるため、約 3.2eVの比較的大きなバンドギャップを有する。バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光を照射することによって、電子と正孔が生成され、それぞれが酸化反応と還元反応を引き起こす。また、光の照射によって、 TiO_2 薄膜の表面において親水化反応も引き起こす。これらの反応は、光として紫外線(λ 390nm)を利用した時において、反応効率が顕著である事が一般的に知られている^{2~5)}。従って、自然光の大部分を占める可視光(400nm λ 700nm)照射下において、顕著に反応する可視光応答型光触媒効果を有する TiO_2 系物質の創製が成されれば、住宅、医療及び環境浄化等への更なる適用範囲の拡大が期待される。

可視光応答型 TiO_2 系物質の創製に関しては、 TiO_2 薄膜の成膜時に N_2 ガス等を導入することで可視光照射下において光触媒活性を示すことが、多賀らによって報告された⁶⁾。

そこで、本研究では、RFマグネトロンスパッタリング法によりArならびに O_2 雰囲気中での成膜時に N_2 ガスを導入して TiO_2 系薄膜を作製し、得られた薄膜の結晶構造、光触媒活性、電気的特性ならびに表面形状等の諸特性に及ぼす N_2 ガス分圧比の影響について検討した。

2. 実験方法

本研究で用いた TiO_2 薄膜試料はRFマグネトロンスパッタ法により作製した。装置の概略図をFig.1 に示す。成膜において、ターゲットには純度99.5%、厚さ3mm、直径33mmφのTiを用いた。次に、チャンパー内の真空度を 5.0×10^{-4} Pa以下まで高真空排気した後、スパッタガスとしてAr+40% O_2 を一定にした混合ガスに、 N_2 ガスを分圧比 0~60%と変化させて成膜ガス圧 3.0Pa一定となるように導入した。その後、高周波電源により投入電力 150W一定として放電を行い、ターゲットより 55mm一定の距離にある基板上へ膜厚がほぼ 400nm一定となるように成膜を行った。基板としてはソーダライムガラス基板ならびに無

酸素銅基板を用いた。

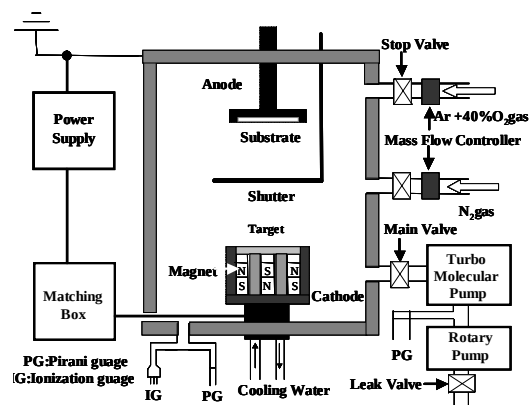


Fig.1 RF Magnetron Sputtering System

3. 評価方法

試料の評価方法として、結晶解析にはCu-K α を線源とするX線回折装置(XRD)、接触角の測定には TiO_2 薄膜に紫外線(紫外線強度: 1mW/cm², 中心波長: 365nm)を照射し、薄膜の表面にて滴下した純水をデジタルカメラで撮影し評価した。酸化分解反応の測定には濃度 1mmol/lのメチレンブルー水溶液ならびに光触媒チェッカー、電気抵抗率の測定には直流四端子法、表面形状の観察には原子力間顕微鏡(AFM)、膜厚の測定には繰り返し反射干渉計を用いた。

4. 実験結果及び考察

4.1 X線結晶構造解析

N_2 分圧比 0~60%の条件で作製した TiO_2 薄膜のX線回折図形をFig.2 に示す。図より、 N_2 分圧比 0~30%の TiO_2 薄膜から $2\theta = 25.12^\circ$, 38.50° , 48.05° , 55.30° 付近にアナターゼ型 TiO_2 であるA(101), A(112), A(200), A(211)面からの各回折線が認められることからアナターゼ型(A) TiO_2 の結晶構造を有していることが考えられる。各ピークの回折強度は、 N_2 分圧比の増加に伴い減少し、 N_2 分圧比 40%においては $2\theta = 27.40^\circ$ 付近にルチル型(R) TiO_2 のピークも認められることから、アナターゼ型とルチル型の混相状態であることが考えられる。

Influence of the nitrogen ratio on various properties of TiO_2 thin film by
RF magnetron sputtering method

Takahiro HAYAKAWA, Kiyozumi NIIZUMA, Yosio UTSUSHIKAWA

また、N₂分圧比 50%以降においては回折線がブロードになっていることが認められた。このことからN₂分圧比の増加に伴い、結晶構造の微細化またはアモルファス化していることが考えられる。

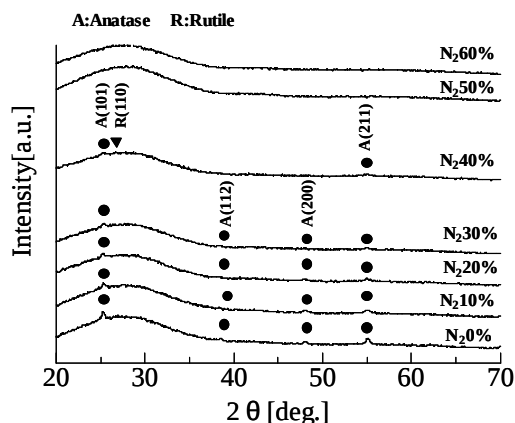


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO₂ thin films.

4.2 格子定数 a 値ならびに c 値のN₂分圧比依存性

N₂分圧比 0~60%の条件で作製したTiO₂薄膜の格子定数 a 値ならびに c 値のN₂分圧比依存性をTable1 に示す。表より、格子定数 a 値ならびに c 値ともにN₂分圧比の増加に伴い減少する傾向を示した。 a 値はN₂分圧比 0%で文献値 $a=0.3785\text{nm}$ に最も近い値を示し、 c 値はN₂分圧比 20%の条件で文献値 $c=0.9514\text{nm}$ に最も近い値を示した³⁾。 a 値に対する c 値の比 c/a より、N₂分圧比の増加に伴い結晶構造が a 軸ならびに c 軸方向に縮小していることが考えられる。また、N₂分圧比 20%の時、文献値より算出した値 $c/a=2.5136$ に最も近い値を示した。N₂分圧比 50%以降では回折線がブロードになっており、格子定数は算出できなかった。

Table1 Dependence of lattice constant a , c and c/a of TiO₂ thin films on N₂ ratio.

窒素分圧 比[%]	格子定数		c/a
	$a[\text{nm}]$	$c[\text{nm}]$	
0	0.3784	0.9762	2.5799
10	0.3794	0.9648	2.5432
20	0.3775	0.9441	2.5009
30	0.3717	0.9102	2.4863
40	0.3722	0.9198	2.4713
50	-	-	-
60	-	-	-
standa rd	0.3785	0.9514	2.5136

これは、結晶構造がアモルファス化しているためであると考えられる。

4.3 X線の平均結晶粒径 $t_{(101)}$ 値のN₂分圧比依存性

N₂分圧比 0~60%の条件で作製したTiO₂薄膜のA(101)の回折線から算出したX線の平均結晶粒径 $t_{(101)}$ のN₂分圧比依存性をFig.3 に示す。図より、結晶粒径 $t_{(101)}$ 値はN₂分圧比 0%の条件において23nmの値を示し、N₂分圧比の増加に伴い、20%の時最大値 45nmを示した。その後、減少する傾向を示し、N₂分圧比 40%の時に35nmの値を示した。また、N₂分圧比 50%以降の時ではX線回折図形がブロードになり、結晶粒径を算出することが出来なかった。このことから、アモルファス化していることが考えられる。

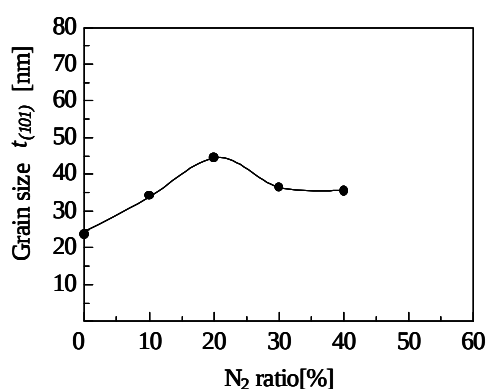


Fig.3 Dependence of X-ray average grain size $t_{(101)}$ of TiO₂ thin films.

4.4 純水に対する接触角の紫外線照射時間依存性

N₂分圧比 0~60%の条件で作製したTiO₂薄膜の純水における接触角の紫外線照射時間依存性をFig.4 に示す。図より、全てのTiO₂薄膜において紫外線照射時間の増加に伴い接触角が減少する傾向を示した。照射前の接触角(初期接触角)ならびに照射 240 分後の接触角(限界接触角)は、N₂分圧比 0%の時に約 53°, 約 13°の値を示した後、N₂分圧比の増加に伴い増加することが認められた。

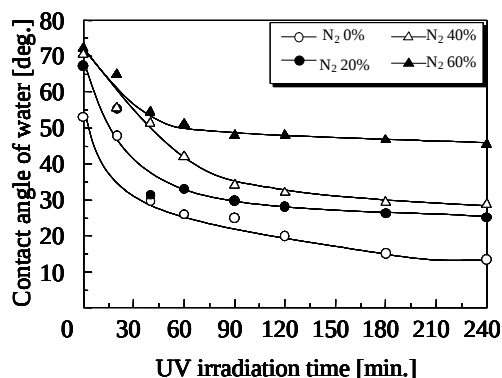
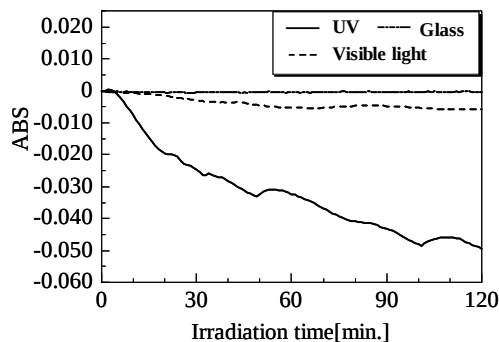


Fig.4 Dependence of contact angle of water of TiO₂ thin films on UV irradiation times.

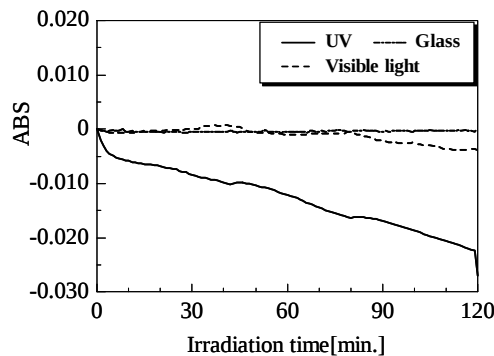
また,各分圧比における親水化傾向を比較すると, N_2 分圧比 20%の時が一番急峻であることが認められた。このことから, N_2 分圧比の増加に伴い,親水化が損なわれていることが考えられる。

4.5 メチレンブルー水溶液における吸光度の N_2 分圧比依存性

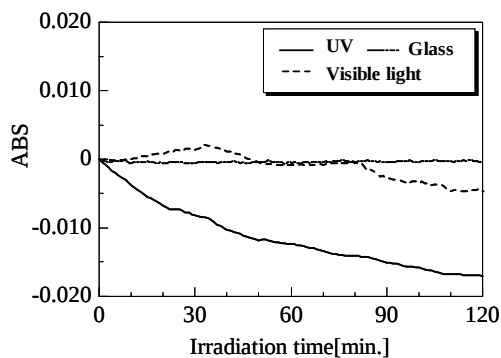
N_2 分圧比 0~60%の条件で作製した TiO_2 薄膜において,膜表面に濃度 1mmol/lのメチレンブルー水溶液を塗布した後,1440 分以上乾燥させた状態で,紫外線ならびに可視光(Visible light)を照射した時の吸光度(ABS)の照射時間依存性をFig.5(a)~(d)に示す。図より,全ての TiO_2 薄膜において可視光照射時に比べ紫外線照射後では,吸光度は照射時間の増加に伴って大幅に減少していることが認められた。



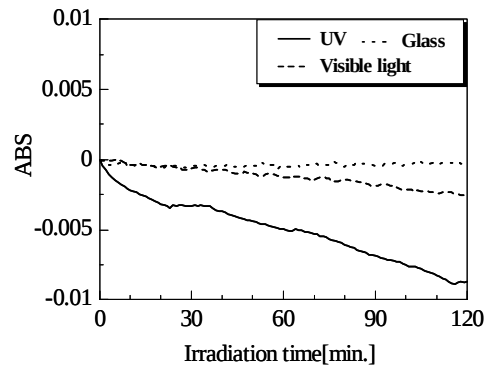
(a) N_2 0%



(b) N_2 20%



(c) N_2 40%



(d) N_2 60%

Fig.5 Dependence of ABS of MB of TiO_2 thin films on irradiation times.

また, N_2 分圧比の増加に伴い,可視光ならびに紫外線照射 120 分後の吸光度は減少する傾向を示した。また, N_2 分圧比の増加に伴い,可視光ならびに紫外線照射 120 分後の吸光度は減少する傾向を示した。このことから,本実験で作製した TiO_2 薄膜は可視光に比べ紫外線に反応しやすいことが明らかになった。 N_2 分圧比の増加に伴い,酸化分解機能は低下し,窒素分圧比 0%,紫外線照射時において最も優れた酸化分解反応を示すことが明らかになった。本来, N_2 導入により可視光応答が生じるが報告された事から,今後,成膜条件等について詳細に検討する必要がある⁶⁾。

4.6 電気抵抗率 ρ の紫外線照射時間依存性

N_2 分圧比 0~60%の条件で作製した TiO_2 薄膜の電気抵抗率 ρ の紫外線照射時間依存性をFig.6 に示す。図より,全ての薄膜において紫外線照射前の電気抵抗率 ρ は $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot m$ の値を示し,半導体的であった。紫外線照射後の電気抵抗率 ρ は, N_2 分圧比 0%において紫外線照射時間の増加に伴い減少傾向を示した後,照射 60 分後において $3.29 \Omega \cdot m$ の値を示し,照射前に比べて 3 桁程減少した。 N_2 分圧比 20%の時は,紫外線照射時間の増加に伴い減少する傾向を示し,照射 60 分後において $1.06 \times 10^2 \Omega \cdot m$ の値を示した後,照射前に比べて 2 桁程減少した。逆に, N_2 分圧比 40%の時は,紫外線照射時間の増加に伴い,増加傾向を示した後,照射 60 分後において $4.56 \times 10^4 \Omega \cdot m$ の値を示し,照射前に比べて 1 桁程増加した。 N_2 分圧比 60%の時は,紫外線照射時間の増加に伴う電気抵抗率 ρ の顕著な変化は認められなかった。このことから, N_2 分圧比の増加により電気抵抗率 ρ の減少割合は低下している事が明らかになった。

次に, Fig.4, Fig.5 ならびに Fig.6 を比較することにより, N_2 分圧比の増加に伴い紫外線照

射時における電気抵抗率 ρ の減少傾向と光触媒活性が共に低下していることが考えられる。 N_2 分圧比 40%の時に、紫外線照射時間の増加に伴う電気抵抗率 ρ の増加については、ルチル型 TiO_2 と混相状態になっていることと、結晶構造のアモルファス化が考えられる。

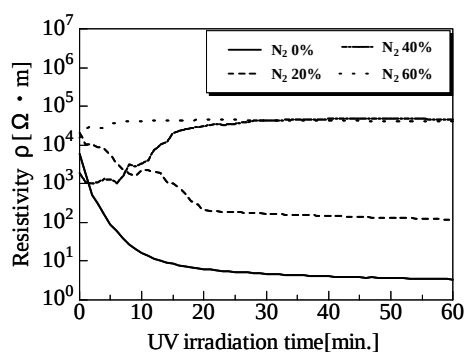


Fig.6 Dependence of resistivity ρ of TiO_2 thin films on UV irradiation times.

4.7 表面形状解析の N_2 分圧比依存性

N_2 分圧比 0~60%の条件で作製した TiO_2 薄膜の面平均粗さ R_a の N_2 分圧比依存性を Fig.7 に示す。図より、 N_2 分圧比 0%~40%の範囲において面粗さ R_a は平均約 5nm の値を示し、 N_2 分圧比による変化は認められなかった。また、 N_2 分圧比 50%以降において面粗さ R_a は平均約 2nm の値を示し、40%以下の値と比較して微細化されていることが考えられる。これは、Fig.1 より N_2 分圧比 50%以降において、結晶構造のアモルファス化が要因であると考えられる。

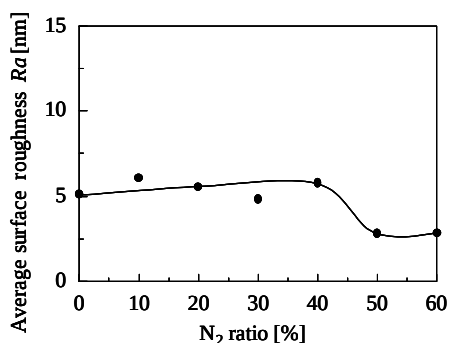


Fig.7 Dependence of average surface roughness R_a of TiO_2 thin films on N_2 ratio.

5. まとめ

本研究は、RFマグネトロンスパッタリング法によりArならびに O_2 雰囲気中において成膜する時に N_2 ガスを導入して TiO_2 薄膜を作製し、 N_2 ガス分圧比と結晶構造、光触媒活性、電気的特性ならびに表面形状等の諸特性との相関について検討を行った。本研究をまとめると次の通りである。

- 1) X線回折の結果から、 N_2 分圧比 0~30%の時はアナターゼ型 TiO_2 の結晶構造を示し、40%の時ではルチル型 TiO_2 とアナターゼ型 TiO_2 の混相状態となり、50%ならびに 60%の時では回折線がブロードになっていることが認められた。格子定数は N_2 分圧比の増加に伴い減少し、 N_2 分圧比 20%の時に c/a 値が文献値より算出した値 $c/a=2.5136$ に最も近い値を示した³⁾。結晶粒径は、 N_2 分圧比 20%の時に最大値約 45nm の値を示した。
- 2) 初期接触角ならびに照射 240min.後の限界接触角は、 N_2 分圧比 0%の時で、約 53° 、約 13° と最小値を示した。また、親水化傾向を比較すると、 N_2 分圧比 20%の時が一番急峻であることが認められた。
- 3) メチレンブルー水溶液における吸光度は、可視光照射よりも紫外線照射において大幅に減少した。また、可視光ならびに紫外線照射時において、共に N_2 分圧比 0%の時で吸光度の減少割合は最大になった後、 N_2 分圧比の増加に伴い低下した。
- 4) 電気抵抗率 ρ は、紫外線照射前は $10^3 \sim 10^4 \Omega \cdot m$ の値を示し、半導体的であった。照射時間の増加に伴い、電気抵抗率 ρ は減少する傾向を示した。照射時間 60 分の時の電気抵抗率 ρ は、 N_2 分圧比 0%ならびに 20%の時に、照射前に比べそれぞれ 3 桁ならびに 2 桁減少した。逆に、 N_2 分圧比 40%における電気抵抗率 ρ は、照射時間の増加に伴い増加する傾向を示し、照射時間 60 分において照射前に比べ 1 桁増加した。 N_2 分圧比 60%では紫外線照射時間の増加に伴う電気抵抗率 ρ の変化は認められなかった。
- 5) 面粗さ R_a は、 N_2 分圧比 0%~40%の範囲において平均約 5nm の値を示した。 N_2 分圧比 50%以降における面粗さ R_a は、平均約 2nm の値を示し、40%以下の値と比較して微細化されていることが考えられる。

参考文献

- 1) A.Fujishima, K.Honda: Nature, 238, 37 (1972)
- 2) 秋山同郎, 田博史「光触媒と関連技術」日刊工業新聞社 (2003)
- 3) 野坂芳雄, 野坂篤子「入門 光触媒」東京図書 (2004)
- 4) 湯浅大典, 新妻壽純, 移川欣男「マグネトロンスパッタリング法による TiO_2 薄膜の諸特性に関する研究」電気学会 基礎材料共創部門大会 講演論文集 V-193 (2003)
- 5) 高村外, 山崎「反応性スパッタリング法における低反射光触媒膜の低温生成」あたりあ Vol.42, No.9, (2003)
- 6) 多賀義川, 山崎「窒素ドーパ酸化チタン可視光応答光触媒の解析」表面科学 Vol.24, No.1, pp.25-30 (2003)