

光触媒活性を有するTiO₂薄膜の電気抵抗率の挙動

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(TiO₂)は、水に対する光分解反応を有することが、本多・藤嶋らによって発見された¹⁾。また、TiO₂は約 3.2eVの比較的大きなバンドギャップを有するn型の半導体光触媒であり、励起光として紫外線を用いた時、光触媒活性が顕著であることが一般的に知られており、環境浄化等への広範囲な利用が期待される²⁻¹¹⁾。当研究室では、以前光触媒活性を有するTiO₂薄膜の電気抵抗率が紫外線照射時において大幅に減少することを明らかにしている¹²⁻¹⁵⁾。

そこで、本研究では、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて種々の作製条件により得られたTiO₂薄膜の紫外線照射時における光触媒活性、結晶構造、結合状態、吸収スペクトル、電気抵抗率の挙動、光学定数等を評価し、これらの諸特性との関係について検討した。

2. 実験方法

本実験に用いたTiO₂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、ターゲットには厚さ 3mm、直径 33mm 純度 99.5%Tiを用いた。まず、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%O₂混合ガスを用い、成膜ガス圧を1.0~4.0Paと変化させた。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、ターゲットより一定の距離(55mm)を隔てた基板上へ膜厚がほぼ 500nm一定となるように成膜を行った。基板として、状態分析ならびに面分析には無酸素銅基板を、その他の測定にはソーダライムガラス基板を用い、成膜時の基板温度T_sは無加熱とした。

3. 評価方法

試料の評価方法として、状態分析ならびに面分析には電子線マイクロアナリシス(EPMA)、結晶解析にはCu-K 線を線源とするX線回折装置(XRD)、接触角の測定にはTiO₂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て評価した。酸化分解反応は濃度 1mmol/lのメチレン

ブルー水溶液を塗布したTiO₂薄膜に光触媒評価チェッカーを用いて評価した。電気抵抗率の測定には直流四端子法、バンドギャップならびに吸収スペクトル測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis)、光学定数の測定にはエリプソメトリ、膜厚の測定には繰り返し反射干渉計を用いた。

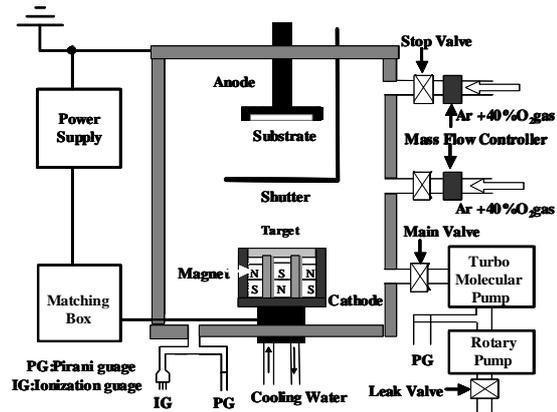


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

4. 実験結果及び考察

4.1 X線回折による結晶構造解析

成膜ガス圧を 1.0~4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜のX線回折図形をFig.2に示す。図より、全てのTiO₂薄膜において、 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ, 38.6^\circ$,

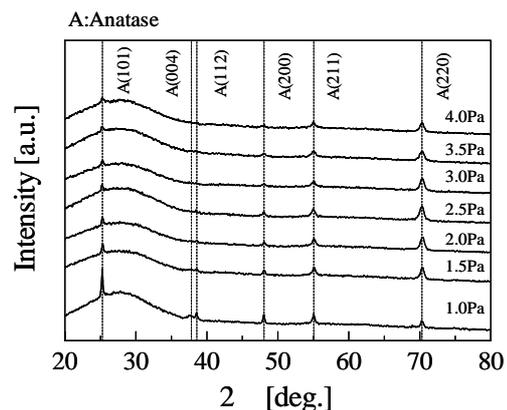


Fig.2 X-ray diffraction patterns for TiO₂ thin films prepared under various gas pressures.

Behavior of Electrical Resistivity for TiO₂ Thin Films Having Photocatalysis Activities.

Takahiro HAYAKAWA, Kiyozumi NIIZUMA, Yoshio UTSUSHIKAWA

48.0°, 55.1°, 70.3°付近にアナターゼ型TiO₂(A)である(101), (004), (112), (200), (211), (220)の各回折線が認められ,アナターゼ型の結晶構造を有することが明らかとなった。成膜ガス圧の増加に伴い,メインピークである(101)および(004), (112)の回折線の回折強度は減少する傾向を示したのに対し,(220)の回折線の回折強度は,1.0~3.0Paの成膜ガス圧を増加するに伴い,増大し,成膜ガス圧3.5Pa以上では反対に減少する傾向を示した。これらのことから,得られた薄膜はAr+40% O₂混合ガスの圧力においてアナターゼ型TiO₂の結晶構造を有することが明らかとなった。また,成膜ガス圧の増加に伴い結晶性,配向性等が低下することが分かった。

4.2 格子定数 a 値, c 値および c/a 値の成膜ガス圧依存性

成膜ガス圧を 1.0~4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜における格子定数 a 値, c 値および c/a 値の成膜ガス圧依存性をTable1 に示す。表より,成膜ガス圧の増加に伴う格子定数 a 値は, $a = 0.3774 \sim 0.3798$ の値を示し,顕著な変化は認められなかった。また, c 値および c/a 値は,成膜ガス圧 3.5Pa以降では増加する傾向が認められた。これらのことから,3.0Pa以上の成膜ガス圧の条件の時, c 軸方向の格子定数が増大することが分かった。また,成膜ガス圧の増加に伴い結晶性および配向性が変化していると考えられる。

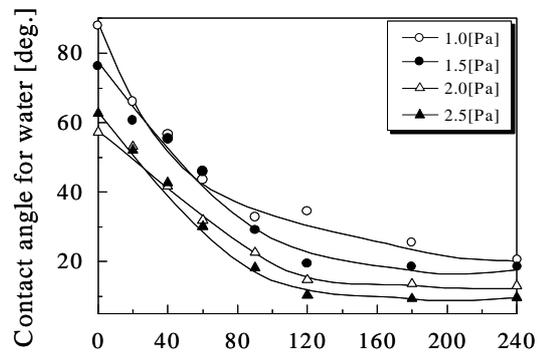
Table1 Dependence of lattice constant a, c and c/a for TiO₂ thin films prepared under various gas pressures.

Gas pressure [Pa]	a [nm]	c [nm]	c/a
1.0	0.3791	0.9588	2.5292
1.5	0.3782	0.9523	2.5178
2.0	0.3783	0.9480	2.5058
2.5	0.3774	0.9508	2.5194
3.0	0.3783	0.9485	2.5069
3.5	0.3798	0.9919	2.6116
4.0	0.3789	1.0154	2.6801
Standard value	0.3785	0.9514	2.5136

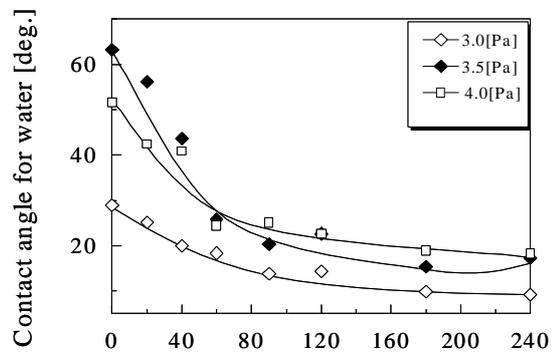
4.3 純水における接触角の紫外線照射時間依存性

成膜ガス圧を 1.0~4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜における接触角の紫外線照射時間依存性をFig.3(a),(b)に示す。図より,紫外線照射時間の増加に伴い接触角は,全てのTiO₂薄膜において顕著に減少する傾向が認められた。特に,成膜ガス圧3.0Paの条件で成膜した時,紫外線照射240min.後で限界接触角約9°と本実験中での最小値を示した。

このことから,この成膜ガス圧の時,親水化における成膜ガス圧の最適条件であることが明らかとなり,成膜ガス圧が親水化の進行に影響することも明確となった。



(a) Gas pressure : 1.0~2.5[Pa]



(b) Gas pressure : 3.0~4.0[Pa]

Fig.3 Dependence of contact angle of water for TiO₂ thin films under UV irradiation time.

4.4 メチレンブルー色素を塗布したTiO₂薄膜における吸光度の成膜ガス圧依存性

成膜ガス圧を 1.0~4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜に塗布したメチレンブルー色素に対する吸光

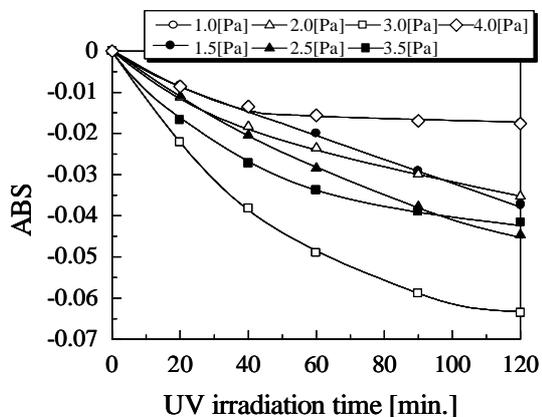


Fig.4 Dependence of MB absorbance for TiO₂ thin films under UV irradiation time.

度の紫外線照射時間依存性をFig.4 に示す。図より紫外線照射時間の増加に伴い全てのTiO₂薄膜において、吸光度は減少する傾向が認められた。特に、3.0Paの成膜ガス圧の条件で成膜した時、他の条件よりも減少傾向が顕著であることが認められ、紫外線照射 120min後において約0.067と本実験中での最小値を示した。吸光度の減少が顕著であるほどTiO₂薄膜表面で生じる酸化分解反応との相関があることが伺える。このことから、成膜ガス圧が酸化分解反応の進行に強く影響することが分かった。さらに、Fig.3の親水性の結果と比較すると、3.0Paの成膜ガス圧条件において親水化ならびに酸化分解反応には相関性のあることが考えられる。

4.5 紫外線照射に伴う電気抵抗率の挙動

成膜ガス圧を 1.0~4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜における電気抵抗率の紫外線照射時間依存性をFig.5に、紫外線消灯後における電気抵抗率の暗所維持時間依存性をFig.6にそれぞれ示す。Fig.5より、全てのTiO₂薄膜において電気抵抗率は、紫外線照射前では約 $10^3 \sim 4 \cdot m$ と比較的大きな値を有している。紫外線照射時間の増加に伴い、電気抵抗率は減少する傾向を示し、成膜ガス圧 3.0Paにおいて紫外線照射 120min後で約 $1.4 \times 10^{-2} \cdot m$ と最小値を示し、照射前の電気抵抗率である約 $8.0 \times 10^3 \cdot m$ の値と比較して約 5桁減少していることが明らかとなった。また、成膜ガス圧 3.0Paの条件では、紫外線照射 30min間まで電気抵抗率が減少した後、緩やかに減少する傾向を示したのに対して他の条件では、紫外線照射 60min間まで電気抵抗率が減少した後、飽和する傾向を示した。このことから、成膜ガス圧 3.0Paの条件では、他の条件と比較して、電気抵抗率の減少傾向が顕著になっていることが明らかとなった。

Fig.6より、暗所維持時間の増加に伴い全てのTiO₂薄膜において、電気抵抗率は増加する傾向を示した。また、全ての成膜ガス圧条件で、電気抵抗率は暗所放置後 20min間まで急激に増加した後、緩やかに増加する傾向を示した。特に、成膜ガス圧 3.0Paの条件では、暗所放置後 120minにおいて電気抵抗率は約 $10^0 \sim 1 \cdot m$ と紫外線消灯前の値と比べ 2~3桁増加したに過ぎず、他の条件と比較して、電気抵抗率の増加が抑制されていることが認められた。さらに、再び紫外線を照射することによりFig.5の挙動を示すことが確認できたことから紫外線照射に伴う電気抵抗率の挙動は可逆反応であることを見出した。

Fig.3~6の結果から明らかなように、紫外線照射時間の増加に伴う光触媒活性の向上と電気抵抗率の減少傾向は類似しており、紫外線照射に伴う光触媒活性の向上にはキャリア移動度の活性化が深く関与しているものと考えられる。これらのこ

とから、TiO₂薄膜の成膜条件による結晶性、配向性、結晶粒径ならびにバンドギャップの変化によるキャリア移動度の観点から詳細な検討が必要である

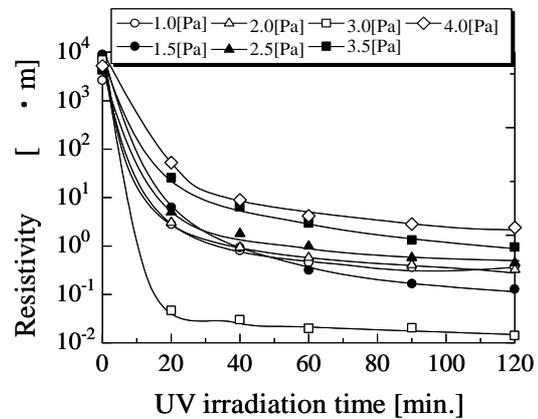


Fig.5 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on various UV irradiation time.

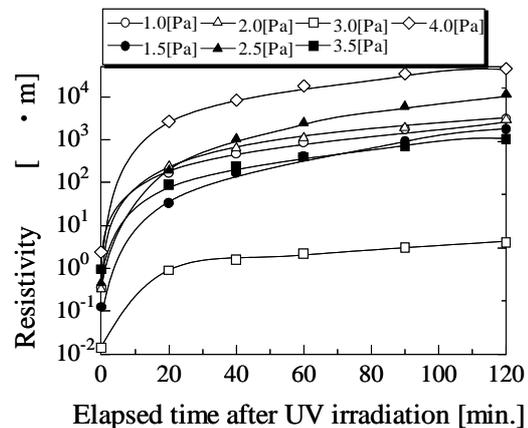


Fig.6 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on various elapsed time after UV irradiation.

4.6 光吸収短波長 λ_0 ならびに光バンドギャップ E_g の成膜ガス圧依存性

成膜ガス圧 1.0, 3.0ならびに 4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜の吸収スペクトルをFig.7に示し、成膜ガス圧 1.0~4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜における光吸収短波長 λ_0 ならびに光バンドギャップ E_g の成膜ガス圧依存性をTable2に示す。図より、光触媒活性が顕著であった 3.0Paにおける吸収スペクトルは、他の条件における吸収スペクトルに比べて光吸収端波長ならびに吸光度が長波長側にシフトしており、光触媒活性に有効な励起光の吸収量が増加していると考えられる。また表より、成膜ガス圧の増加に伴い、 λ_0 は増加する傾向を示し、成膜ガス圧 3.0Paの条件で 402nmの最大値を示した後、わずかに減少する傾向を示した。

$$E_g [\text{eV}] = hc / \lambda_0 [\text{nm}] \text{-----}(1)$$

λ_0 と E_g は(1)式に示す関係にあることから、 $\lambda_0 = 402\text{nm}$ の時、 E_g は 3.08eVと求められ、成膜ガス圧

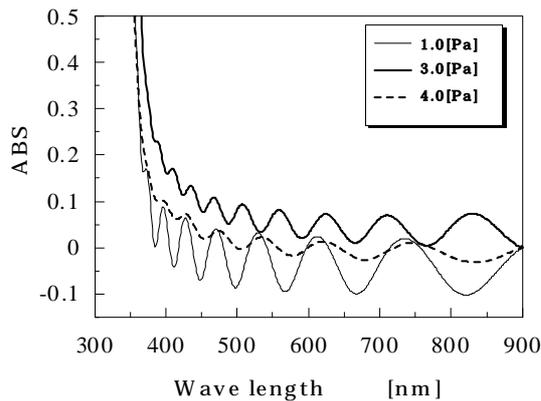


Fig.7 Dependence of absorption spectra for TiO₂ thin films on various gas pressures.

Table2 Dependence of absorption edge λ_0 and band gap E_g for TiO₂ thin films on various gas pressures.

Gas pressure [Pa]	Absorption edge λ_0 [nm]	Band gap E_g [eV]
1.0	372	3.33
1.5	386	3.21
2.0	397	3.12
2.5	398	3.11
3.0	402	3.08
3.5	389	3.18
4.0	384	3.22

の増加に伴い増大する傾向を示した。成膜ガス圧 3.0Paの条件で光触媒活性が最も良好であることから、 E_g が小さいほど光触媒活性は向上し、紫外線照射によるTiO₂薄膜の電気伝導性も向上することから、キャリアの移動が顕著になっていると考えられる。

5. まとめ

マグネトロンスパッタリング法により、成膜ガス圧 1.0～4.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜について、結晶構造、吸収スペクトル、光学定数、紫外線照射時における光触媒活性ならびに電気抵抗率の挙動等を評価し、これらの諸特性との相関について検討した。本実験結果をまとめると次の通りである。

1) X線回折の結果から、得られたTiO₂薄膜はアナターゼ型の結晶構造を有していることが認められ、成膜ガス圧の増加に伴い、結晶性ならびに配向性等が変化することが明らかとなった。格子定数は、成膜ガス圧の増加に伴いc軸方向に伸びることが明らかとなった。2) 成膜ガス圧 3.0Paの条件で成膜したTiO₂薄膜に紫外線を照射することにより、純水における接触角は純水における接触角は限界接

触角約 9°の最小値を示し、メチレンブルー色素を塗布したTiO₂薄膜の吸光度は、最小値-0.067を示した。

3) TiO₂薄膜の電気抵抗率は、特に成膜ガス圧 3.0Paの条件で約 $1.4 \times 10^{-2} \cdot m$ と最小値を示し、照射前における電気抵抗率の約 $8.0 \times 10^3 \cdot m$ と比較して約 5桁減少していることが明らかとなった。

4) 光吸収の吸収端は 402nmの最大値を示し、バンドギャップ E_g に換算すると 3.08eVの最小値を示した。

これらのことから、紫外線照射に伴う光触媒活性の向上と電気抵抗率の低下との間に相関があることを見出した。

6. 謝辞

本研究(の一部)は文科省学術フロンティア「マイクロ機械/知能エレクトロニクス集積化技術の総合研究」の支援を受けて遂行された。

参考文献

- 1) A.Fujishima,K.Honda : Nature , 238 , 37 (1972)
- 2) Y.Shigesato,S.Takaki and T.Haranoh : J,Appl.Phys, 71(7), 3356 (1992)
- 3) R.Wang,K.Hashimoto,A Fujishima : Nature , 388 , 31 (1997)
- 4) 重里有三・栗本科 : 工業材料, 49(9), pp. 49-53 (2001)
- 5) 竹内雅人ほか : 「マグネトロンスパッタドライブプロセスによる可視光応答酸化チタン薄膜光触媒の作製」表面科学 Vol.22,No.9 (2001)
- 6) 高林外広ほか : 「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)
- 7) 秋山司郎・峠田博史 : 「光触媒と関連技術」 日刊工業新聞社 (2003)
- 8) 安保重一 : 「高機能な酸化チタン光触媒」 エヌティーエス (2004)
- 9) 野坂芳雄・野坂篤子 : 「入門 光触媒」 東京図書 (2004)
- 10) 藤嶋昭・瀬川浩司 : 「光機能化学」 昭晃堂 (2005)
- 11) 大谷文章 : 「光触媒標準研究法」 東京図書 (2005)
- 12) 湯浅大典・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薄膜の諸特性に関する研究」電気学会 基礎・材料・共通部門大会 講演論文集 V-1 93 (2003)
- 13) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男 : 「マグネトロンスパッタ法によるTiO₂薄膜の光触媒活性と電気抵抗率の挙動」電気学会 基礎・材料・共通部門大会 講演論文集 -4 (2005)
- 14) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男 : 「光触媒活性を有するTiO₂薄膜の諸特性に関する研究」第 49 回日本学術会議材料研究連合講演会 講演論文集 No.624 (2005)
- 15) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男 : 「光触媒活性を有するTiO₂薄膜の光学的ならびに電気的特性」 OpticsJapan2005 講演論文集 23aP28 (2005)