

TiO₂薄膜の電気的性質に及ぼす熱処理の影響

日大生産工(院)

日大生産工

大島 浩一

新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

アナターゼ型酸化チタンは約 3.2eVのバンドギャップを有すn型半導体であり,紫外線(380nm)を照射することにより,光触媒活性を有し,酸化分解反応や超親水性を示すため,防汚・防曇・殺菌・抗菌などに幅広く利用されている^{1)~3)}。また,本研究室では,TiO₂薄膜において,紫外線照射時に電気抵抗率が大幅に減少することを見出している⁴⁾。

そこで,本研究ではマグネトロンスパッタ法により作製したTiO₂薄膜に熱処理を施し,結晶性と電気抵抗率ならびに諸物性の相関を明らかにすることを目的とした。

2.実験方法

本研究では,RFマグネトロンスパッタ法により,試料を作製した。装置の概略図をFig.1に示す。ターゲットには純度 99.5% Tiを用いた。まず,チャンバー内の最終到達真空度を 6.0×10^{-4} Paまで高真空排気した後,Ar+40%O₂混合ガスを用い,成膜ガス圧を 2.0Paと変化させ,

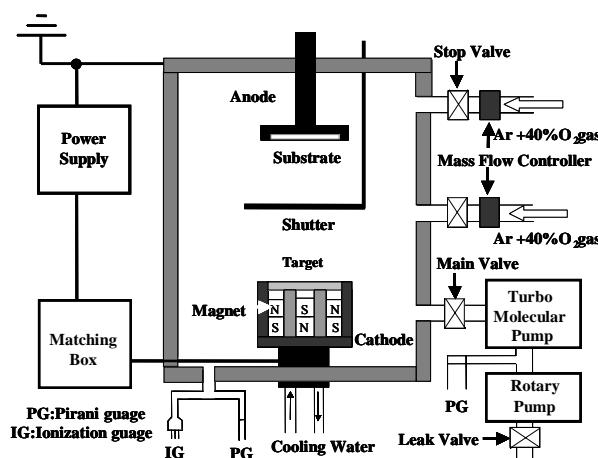


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

その後,高周波電源により投入電力 150W 一定となるように放電を行った。なお,ターゲット-基板間距離は 55mm一定,基板温度は無加熱とし,膜厚は約 500nm とした。

作製した試料の評価方法として,膜厚の測定には繰り返し反射干渉計,結晶構造解析には Cu-K を線源とするX線回折装置(XRD),吸収スペクトルならびにバンドギャップの測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis),酸化分解(色素分解)反応の測定には濃度 1mmol/ のメチレンブルーを塗布し光触媒チェッカーを,電気抵抗率の測定には直流四端子法,表面形状観察には原子間力顕微鏡(AFM),組成分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA)をそれぞれ用いた。なお,電気抵抗率測定時の紫外光光源にはブラックライト(強度:1mW/cm²,中心波長:365 nm)を,可視光照射場合には蛍光灯(中心波長:580nm)と UV フィルタを用いた。

TiO₂薄膜の結晶性を検討するため,電気炉を用い 10^{-1} Pa以下の真空中で 473 ~ 673 K の温度で熱処理を施した。

3. 実験結果

3.1 結晶構造解析

測定範囲 $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ における熱処理前と各温度で熱処理したTiO₂薄膜のX線回折図形をFig.2 に示す。図より,作製した薄膜は $2\theta = 23.5^\circ, 37.8^\circ, 55.1^\circ, 70.3^\circ$ 付近にアナターゼ型TiO₂である(101),(004),(200),(211),(220)からの回折線が,さらに $2\theta = 24.0^\circ, 26.6^\circ$ から三斜晶であるTi₈O₁₅の(007),(1012)からの回折線が確認され,アナターゼ型TiO₂にTi₈O₁₅混在していることが確認できた。673 K で熱処

Effect of Annealing for Electric Properties of TiO₂ Thin Films

Koichi OHSHIMA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

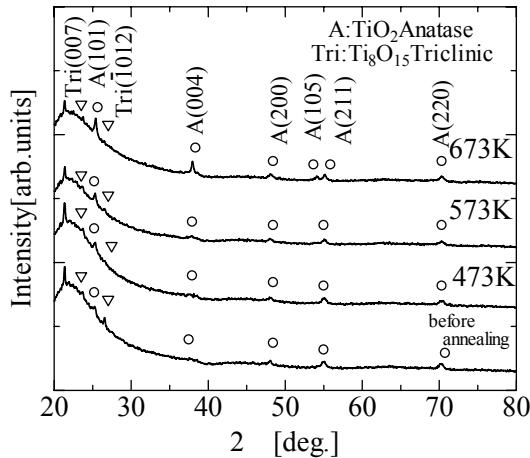


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO_2 thin films for various annealing temperature($2\theta=20 \sim 80^\circ$).

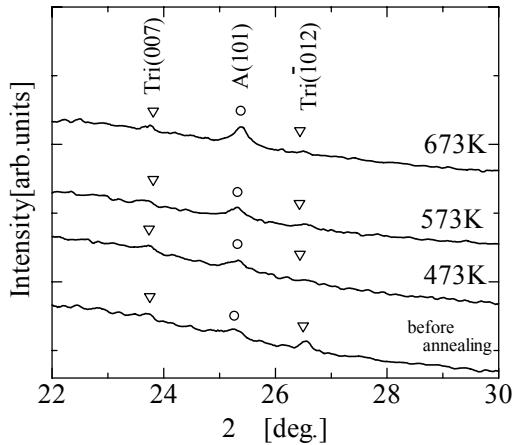


Fig.3 X-ray diffraction patterns of TiO_2 thin films for various annealing temperature($2\theta=22 \sim 30^\circ$).

理を行うことにより,新たに 55.9° 付近にアナターゼ型 TiO_2 の(105)が確認できた。次に $2\theta=22 \sim 30^\circ$ を拡大したX線回折図形をFig3に示す。図より,熱処理温度の上昇に伴いアナターゼ型 TiO_2 は回折線強度が増加し,結晶性が向上しているが, Ti_8O_{15} は熱処理を施すことによって回折強度が減少した。

3.2 格子定数 a 値, c 値ならびに c/a 値

作製した TiO_2 薄膜の格子定数 a 値, c 値ならびに c/a 値の熱処理温度依存性を Table 1 に示す。表より, a 値は熱処理前後でほぼ一定の値を示し, 顕著な変化はなかった。 c 値については熱処理することにより減少の傾向を示し, 573 K で熱処理したとき最小値 0.92798 nm を示した。また, c/a 値は 473 K で処理した時に最小値

Table 1 Dependence of lattice constant a , c and c/a on annealing temperature.

Temperature[K]	$a[\text{nm}]$	$c[\text{nm}]$	c/a
Before annealing	0.37986	0.98683	2.59784
473	0.37674	0.94360	2.50465
573	0.37823	0.92798	2.45350
673	0.37883	0.94715	2.50021
Standard Value	0.37852	0.95139	2.51345

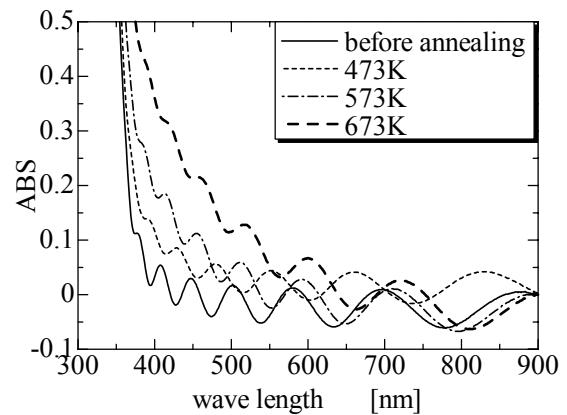


Fig.4 Dependence absorption spectra on annealing temperature.

2.513 となった。また, 標準値に最も近いのは 473 K で熱処理を施した場合であった。

3.3 吸収スペクトルならびにバンドギャップ E_g

熱処理前と各温度で熱処理した TiO_2 薄膜の吸収スペクトルの波長依存性を Fig.4 に示す。図より, 热処理を施すことによって吸収端波長 λ_0 は長波長に近づくことが分かった。また, 処理温度を上げるにつれ, 吸収端波長 λ_0 が可視光波長側にシフトしていることが明らかとなった。特に 673K で処理したものが顕著な傾向を示し, 吸収端波長は 496.8 nm と最大となった。また, バンドギャップ E_g は, 吸収端波長 λ_0 を用いて,

$$E_g = h\nu = hc/\lambda_0 = 1240/\lambda_0 [\text{eV}] \dots (1)$$

で求めることができる⁵⁾。ただし, h は Plank 定数, ν は光の振動数, c は光速である。 バンドギャップ E_g を算出した結果を Table 2 に示す。表より, 热処理前では, $E_g = 3.31 \text{ eV}$ とアナターゼ型 TiO_2 の標準値 3.2 eV より大きく紫外線照射効果が顕著であるが, 一方, 热処理を施すことによ

よって,バンドギャップは低下し,673 Kにおいて最小値 2.50eV を示し,可視光波長に反応する可能性を示した。

3.5 電気抵抗率の紫外線ならびに可視光照射時間依存性

各熱処理温度における電気抵抗率の紫外線照射時間依存性をFig.5 に示す。図より,紫外線照射前では, $10^4 \sim 10^5 \text{ } \cdot \text{m}$ と比較的大きな電気抵抗率を示したが,紫外線を 120min. 照射することにより, いずれの条件においても電気抵抗率は 4 ~ 6 枠減少した。熱処理前の試料は応答性も鈍く他の条件では, 約 10min. で電気抵抗率の減少は飽和しているのに対し, 120min. 間緩やかに減少し, 照射 120min. 後で $3.44 \times 10^{-1} \text{ } \cdot \text{m}$ と約 2 枠の減少しか示さなかった。最も良好な応答性を示しているのは 473 K で熱処理したときで電気抵抗率は照射前では $1.0 \times 10^5 \text{ } \cdot \text{m}$ であったが, 紫外線照射 1min. 後には $4.0 \times 10^3 \text{ } \cdot \text{m}$ と 4 枠減少し, 2min. 後には $1.5 \text{ } \cdot \text{m}$ と 5 枠減少し, 120min. 後には $8.7 \times 10^{-2} \text{ } \cdot \text{m}$ まで減少した。この原因として Ti_8O_{15} の結晶性の低下, 格子定数c値の減少による影響が考えられる。また, 573 K 以上で熱処理を行った場合, 紫外光に対する応答性は 473 K と比較し悪化してしまった。

次に, 電気抵抗率の可視光照射時間依存性を Fig.6 に示す。熱処理前ならびに 673 K 热処理後における電気抵抗率は可視光照射 120min. 後で約 1 枠の減少を示し, 热処理前と 673 K 热処理後で電気抵抗率の減少に大きな変化はみられなかった。

3.6 酸化分解(色素分解)反応の紫外線ならびに可視光照射時間依存性

熱処理前後の TiO_2 薄膜に塗布したメチレンブルー色素に対する吸光度の紫外線照射時間依存性をFig.7 示す。図より, 热処理前ならびに 473 K, 573 K で熱処理した TiO_2 薄膜において紫外線照射時間に伴い, 吸光度の減少が認められた。しかし, 673 K 热処理時においては顕著な変化が認められなかった。吸光度は紫外線照射 120min. 後において熱処理前では -0.013 であったが, 473 K で熱処理を施すことにより, 吸

Table 2 Dependence of absorption edge λ_0 and band gap E_g on annealing temperature.

Temperature [K]	Absorption edge λ_0 [nm]	Band gap E_g [eV]
Before annealing	374.6	3.310
473	415.0	2.988
573	404.8	3.063
673	496.8	2.496

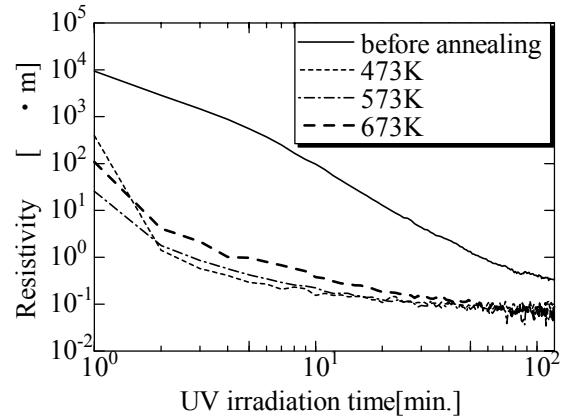


Fig.5 Dependence of resistivity on annealing temperature under UV irradiation time.

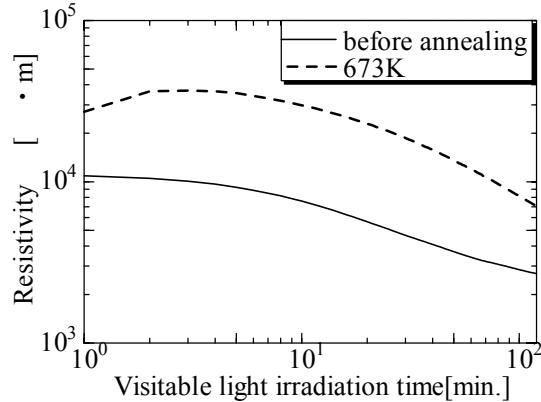


Fig.6 Dependence of resistivity on annealing temperature under visible light irradiation time.

光度が -0.014 と僅かに減少した。しかし, 573 K まで温度を上昇させると吸光度は -0.06 と増加した。

また, 热処理前後における TiO_2 薄膜の可視光照射時間に対する吸光度の変化を Fig.8 に示す。 いずれの条件においても吸光度は可視光照射時間に伴い減少する傾向を示した。热処理前では可視光照射時間 120min. 後の吸光度が

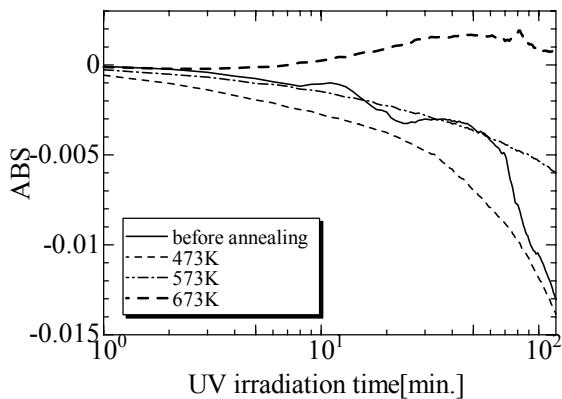


Fig.7 Dependence of MB absorbance on annealing temperature under UV irradiation time.

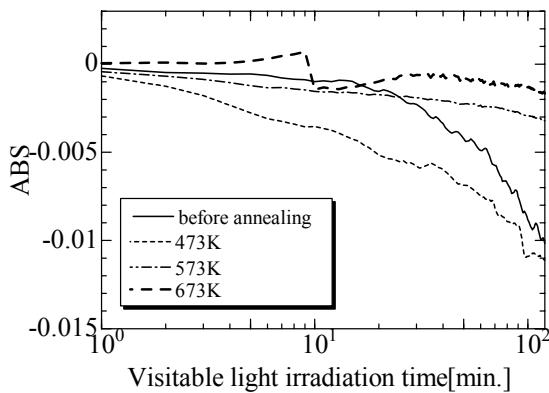


Fig.8 Dependence of MB absorbance on annealing temperature under visible light irradiation time.

-0.010 に対し, 473 K で最も良好な吸光度 -0.011 を示した。また, 573 K 以上で熱処理を行うと吸光度は悪化し, 673 K で処理した場合はわずかに減少し, -0.002 となった。

これらのことより, 色素分解反応の吸光度と電気抵抗率 の減少との相関から, 热処理温度に対して類似の傾向を示すことが分かった。

4.まとめ

マグネットロンスパッタ法により, TiO_2 薄膜を作製, 热処理を施し, 結晶性と電気抵抗率ならびに諸物性の相関について検討した。結果は次の通りである。

(1) X線回折による結晶構造解析より, 作製した試料は, アナターゼ型 TiO_2 と Ti_8O_{15} の結晶構造が混在していることが分かった。また, 热処理を施すことにより, アナターゼ型 TiO_2 は結晶

性が向上したが, Ti_8O_{15} について結晶性は低下した。また, 格子定数 c 値は熱処理をすることにより減少し, 573 K で最小値 0.92798 nm となつた。また, 473 K で最も標準値に近い値となった。

(2) 吸収スペクトルの波長依存性より, 热処理前においてバンドギャップの最大値 $E_g = 3.31\text{eV}$ を示し, 紫外線波長応答に優れていることがわかった。また, 热処理を施すことによって吸収端波長 λ_0 が可視光波長側にシフトし, 673 K バンドギャップ $E_g = 2.50\text{eV}$ 最小となり, 热処理をすることにより可視光波長応答に対応していることが明らかとなった。

(3) 電気抵抗率の紫外線照射時間依存性より, 電気抵抗率 はいずれの条件においても減少傾向した。特に 473 K で熱処理した場合に最良応答性を示し, 120 min. 照射後に $8.7 \times 10^{-2} \cdot m$ と約 7 衍減少した。可視光照射依存性においては, 热処理前後を比較的変化を示さなかった。

(4) 色素分解反応の紫外線照射時間依存性より 473 K で熱処理した条件で吸光度の最小値 -0.014 を示し, 可視光照射時間依存性においても 473 K で熱処理した条件が最小値である -0.011 を示した。

(5) これらの結果より紫外光照射効果には 473 K 以下の熱処理が有効であることが分かった。また, 可視光照射効果についてはさらに詳細な検討が必要である。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda: Nature, 238, 37 (1972)
- 2) 清野学:「酸化チタン-物性と応用技術」:技報堂出版, pp1-12 (2000)
- 3) 高林外広:「反応性スパッタリング法による低反射光触媒膜の低温生成」までりあ, Vol. 42, No. 9, pp662-667 (2003)
- 4) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男:「マグネットロンスパッタ法による TiO_2 薄膜の紫外光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, Vol. 126, No. 5, pp385-390 (2006)
- 5) 電気化学会:「新しい電気化学」: 培風館 pp59 (2002)