

TiO₂/ZnO薄膜の諸物性に及ぼす積層効果

日大生産工（院）

○大橋 和憲

日大生産工

新妻 清純・移川 欣男

1. はじめに

TiO₂の光触媒活性を向上させるための最も重要な課題の一つは、光照射によって生じた励起電子と正孔の再結合を抑制し、光触媒表面での酸化還元反応の効率を向上させることにある。電荷分離の手段として、TiO₂を異なった半導体と組み合わせることにより、励起電子および正孔を各々の半導体に速やかに移動させる異種半導体との複合化が広く検討されている。

そこで、本研究では、マグネトロンスパッタ法により、TiO₂薄膜とZnO薄膜の積層膜（ZnO/TiO₂薄膜）を作製し、諸物性に及ぼす積層効果について検討した。

2. 実験方法

2.1 成膜条件

本実験に用いたZnO/TiO₂薄膜試料は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。成膜時において、ターゲットには純度 99.5[%]Tiならびに純度 99.5[%]Znを用いた。まず、チャンバー内の真空度を 5.0×10^{-4} [Pa]以下まで高真空排気した後、ZnO薄膜を作製する際には、スパッタガスとして、Ar+10[%]O₂混合ガスを用い、成膜ガス圧を 2.0 [Pa]一定とし、直流電源により、投入電力 40 [W]一定として放電を行いZnO薄膜を成膜した。ZnO薄膜を成膜した後、大気中に取り出すことなくTiO₂薄膜をオーバーコートすることによりZnO/TiO₂薄膜を作製した。なお、TiO₂薄膜を作製する際には、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 3.0 [Pa]一定とし、高周波電源により、

投入電力 150 [W]一定として放電を行いTiO₂薄膜を成膜した。なお、ターゲットの距離（55 [mm]）を隔てた基板上へ成膜を行った。基板として、状態分析には無酸素銅基板、その他の測定にはソーダライムガラス基板を用いた。

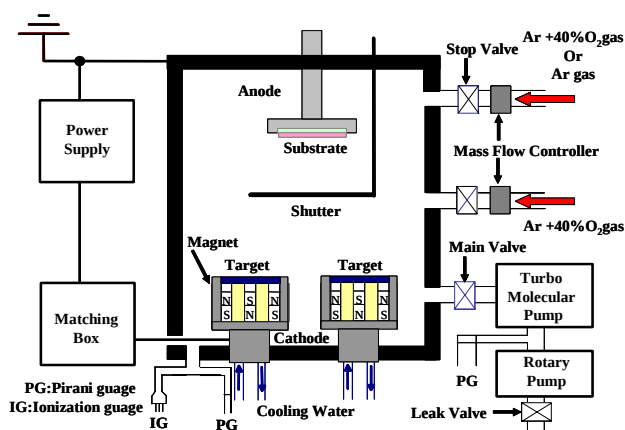


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

2.2 膜の構成

ZnO/TiO₂薄膜の積層構成をTable1に示す。ZnO/TiO₂薄膜の全膜厚は 500 [nm]一定とし、膜表面はTiO₂薄膜となるようにした。なお、比較のためTiO₂の単層膜ならびにZnOの単層膜（膜厚:500 [nm]）も作製した。

Table1 Composition of ZnO/TiO₂ thin films.

ZnO t[nm]	TiO ₂ t[nm]	Thickness ratio	TiO ₂ thin film composition ratio [%]
250	250	1 : 1	50
200	300	2 : 3	60
150	350	1.5 : 3.5	70
100	400	1 : 4	80
50	450	1 : 9	90

Multilayer Effect on Various Properties of Matter of TiO₂/ZnO Thin Films

Kazunori OHASHI, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

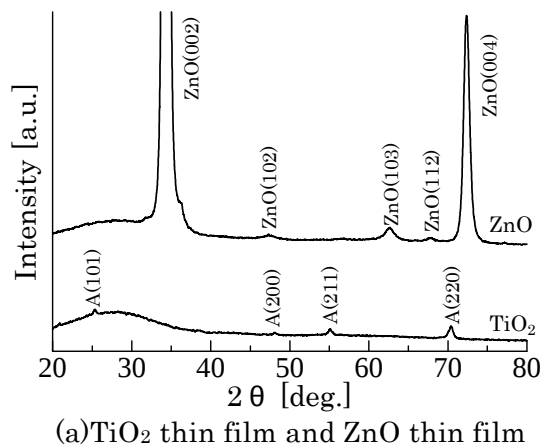
2.3 試料評価方法

作製した試料の評価方法として、結晶構造解析にはCu-K α 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)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)、状態分析には電子線マイクロアナライザ(EPMA)、膜厚の測定には繰り返し反射干渉計をそれぞれ用いた。

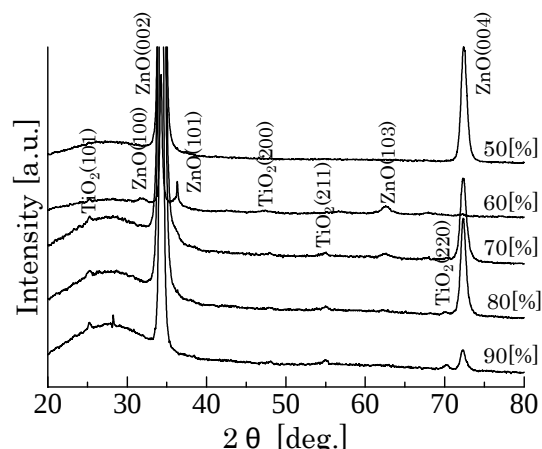
3. 実験結果

3.1 X線回折による結晶構造解析

測定範囲 2θ を $20 \sim 80^\circ$ の高角領域におけるTiO₂単層膜ならびにZnO単層膜のX線回折図形をFig.2(a)に、ZnO/TiO₂薄膜のX線回折図形をFig.2(b)に示す。



(a)TiO₂ thin film and ZnO thin film



(b)ZnO/TiO₂ thin films

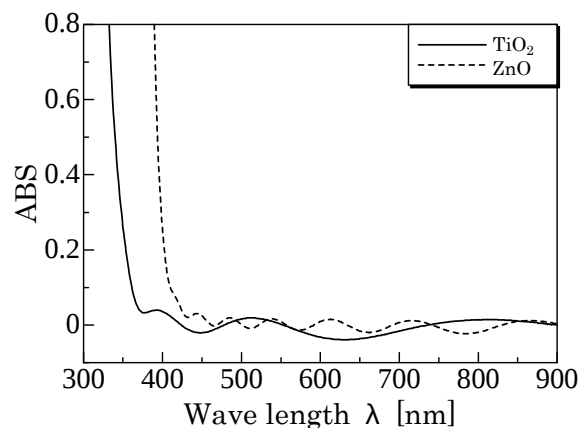
Fig.2 X-ray diffraction patterns.

Fig.2(a)より、TiO₂単層膜において、 $2\theta = 25.3^\circ, 48.0^\circ, 55.1^\circ, 70.3^\circ$ 付近にアナターゼ型TiO₂(A)である(110),(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。また、ZnO単層膜において、 $2\theta = 34.4^\circ$ 付近のZnO(002)を始めとする各回折線が認められ、六方晶の結晶構造を有することが明らかとなった。

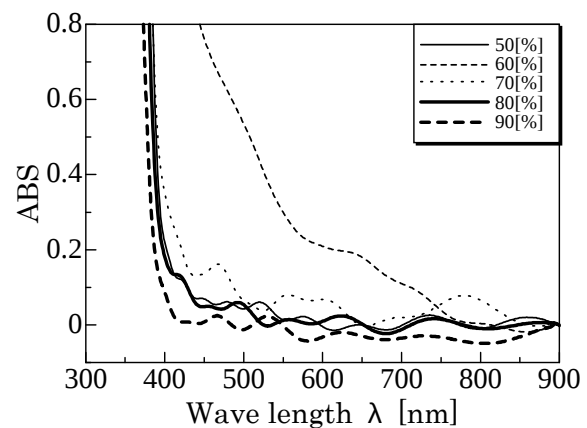
Fig.2(b)より、TiO₂薄膜組成比 60 ~ 90 [%]の条件で成膜したZnO/TiO₂薄膜において、TiO₂ならびにZnO各単層膜からの回折線が認められ、TiO₂とZnOとの化合物からの回折線は認められなかった。

3.2 光吸収端波長 λ_0 ならびにバンドギャップ E_g のTiO₂薄膜組成比依存性

TiO₂単層膜ならびにZnO単層膜の吸収スペクトルをFig.3(a)に、ZnO/TiO₂薄膜の吸収スペクトルをFig.3(b)に示す。



(a)TiO₂ thin film and ZnO thin film



(b)ZnO/TiO₂ thin films

Fig.3 Dependence of absorption spectra.

Fig.3(a)より,ZnO単層膜における吸収スペクトルは,TiO₂単層膜に比べて光吸収端波長が長波長側にシフトしていることが分かる。

また,Fig.3(b)より,TiO₂薄膜組成比 50 ~ 90[%]の条件で成膜したZnO/TiO₂薄膜における吸収スペクトルは,TiO₂単層膜に比べて光吸収端波長が長波長側にシフトし,特にTiO₂薄膜組成比 60[%]において,光吸収端波長は 616[nm]となり,最も長波長側にシフトしていることが分かる。ZnO単層膜における吸収スペクトルの形と類似していることから,ZnO層の膜厚に依存しないが,ZnO層は吸収スペクトルに影響していると考えられる。

次に,TiO₂薄膜組成比 50 ~ 90[%]の条件で成膜したZnO/TiO₂薄膜における光吸収端波長 λ_0 ならびにバンドギャップ E_g のTiO₂薄膜組成比依存性をTable2 に示す。なお,バンドギャップ E_g は,吸収スペクトルの測定において得られた光吸収端波長 λ_0 を(1)式に代入することにより算出した。

$$E_g = 1240 / \lambda_0 \cdots (1)$$

Table2 Dependence of absorption edge λ_0 and band gap E_g .

TiO ₂ thin film composition ratio [%]	Absorption edge λ_0 [nm]	Band gap E_g [eV]
50	412	3.01
60	616	2.01
70	421	2.95
80	408	3.04
90	392	3.16
TiO ₂	362	3.43
ZnO	410	3.02

Table2 より,TiO₂薄膜組成比 60[%]における E_g は 2.01[eV]となり,最小値を示した。また, E_g が小さいほど電気伝導性は向上し,キャリアの移動が顕著になると考えられる。

3.3 電気抵抗率 ρ の紫外線照射時間依存性

TiO₂薄膜組成比 50 ~ 90[%]の条件で成膜したZnO/TiO₂薄膜における電気抵抗率 ρ の紫

外線照射時間依存性をFig.4 に示す。

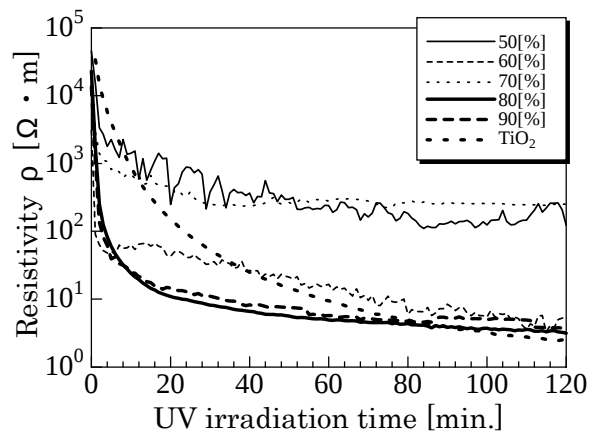


Fig.4 Dependence of resistivity ρ for ZnO/TiO₂ thin films under UV irradiation time.

Fig.4 より,全ての試料において電気抵抗率 ρ は,紫外線照射前では約 10^4 [$\Omega \cdot m$]と比較的大きな値を有しているが,紫外線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,照射前と比較すると約 2 ~ 4 桁減少していることが明らかとなった。また,TiO₂単層膜の電気抵抗率 ρ は,紫外線照射約 3[min.]後に約 1 桁減少したが,TiO₂薄膜組成比 60[%]ならびに 80[%]および 90[%]における電気抵抗率 ρ は,紫外線照射約 3[min.]後に約 3 桁減少したことが確認された。なお, TiO₂薄膜組成比 50 ~ 70[%]における電気抵抗率 ρ は,不安定ながら減少しているが,TiO₂層が薄いためだと考えられる。

3.4 電気抵抗率 ρ の可視光照射時間依存性

TiO₂薄膜組成比 50 ~ 90[%]の条件で成膜したZnO/TiO₂薄膜における電気抵抗率 ρ の可視光照射時間依存性をFig.5 に示す。Fig.5 より,TiO₂薄膜組成比 60[%]以外では,可視光を照射しても電気抵抗率 ρ は変化しないことが確認されたが,TiO₂薄膜組成比 60[%]において,15 分位の可視光照射では,電気抵抗率 ρ は一定値を示していたが,その後,約 1 桁急激に減少し,他の試料とは異なった挙動を示した。Table2 より, E_g が小さいために可視光を照射することにより電気抵抗率 ρ が減少すると考えられ,バンドギャップと電気抵抗率の低下との間に相関があることが確認できた。

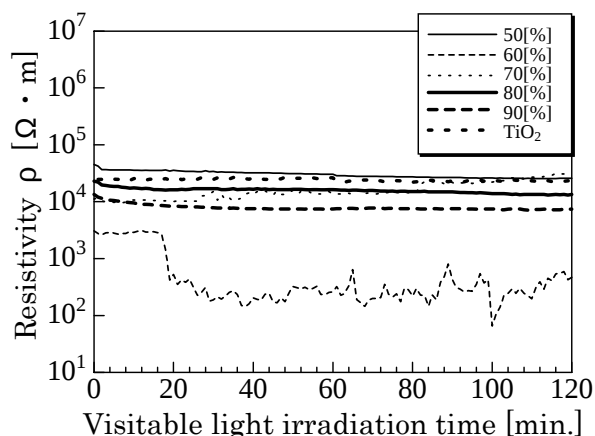
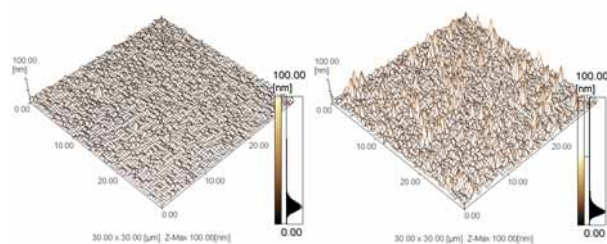


Fig.5 Dependence of resistivity ρ for ZnO/TiO₂ thin films under Visible light irradiation time.

3.5 ZnO/TiO₂薄膜の表面形状観察

TiO₂単層膜ならびにZnO単層膜における、膜の表面観察結果をFig.6(a)およびFig.6(b)に、ZnO/TiO₂薄膜における平均面粗さのTiO₂薄膜組成比依存性をFig.7に示す。



$R_a : 3.234[\text{nm}]$ $R_a : 7.421[\text{nm}]$
(a)TiO₂ thin film (b)ZnO thin film

Fig.6 AFM image of TiO₂ thin film and ZnO thin film.

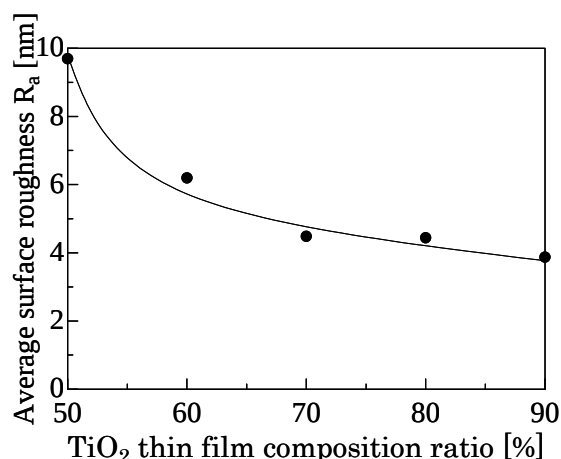


Fig.7 Dependence of the average of surface roughness for ZnO/TiO₂ thin films.

Fig.6(a)より,TiO₂単層膜における平均面粗さは, $R_a=3.234[\text{nm}]$ の値を示した。また,Fig.6(b)より,ZnO単層膜における平均面粗さは, $R_a=7.421[\text{nm}]$ の値を示したが,成膜速度が速いために平均面粗さが大きくなったと考えられる。

Fig.7より,TiO₂薄膜組成比が大きくなるにつれて,ZnO/TiO₂薄膜における平均面粗さの値は小さくなっていくことが確認できた。結晶性の良い積層膜を成膜するためには,ZnO層をさらに低電力で成膜する必要があると考えられる。

4. まとめ

マグネトロンスパッタ法により,TiO₂薄膜とZnO薄膜の積層膜(ZnO/TiO₂薄膜)を作製し,諸物性に及ぼす積層効果について検討した。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,作製したZnO/TiO₂薄膜において,TiO₂ならびにZnO各単層膜からの回折線が認められた。
- 2) 光吸収の吸収端は,TiO₂薄膜組成比 60[%]において,616[nm]の可視光対応を示し,バンドギャップ E_g を算出すると 2.01[eV]の最小値を示した。
- 3) 紫外線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,照射前と比較すると約 2~4 桁減少することが明らかとなった。
- 4) TiO₂薄膜組成比 60[%]において,可視光照射により,電気抵抗率 ρ は約 1 桁減少した。
- 5) 表面形状観察より,TiO₂薄膜組成比が大きくなるに連れて,ZnO/TiO₂薄膜における平均面粗さの値は小さくなることが確認された。

参考文献

- 1) 日本学術振興会透明酸化物光・電子材料第 166 委員会:「透明導電膜の技術」:オーム社(1999)
- 2) 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)