

# TiO<sub>2</sub> 薄膜の電気抵抗率に及ぼす熱処理効果

日大生産工(院) 大島 浩一  
日大生産工 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<sup>1)</sup>、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。また、本研究室では、TiO<sub>2</sub>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している<sup>2)</sup>。

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TiO<sub>2</sub>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<sup>3)~5)</sup>。

## 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。先ず、チャンバー内の最終到達真空度を $6.0 \times 10^{-4}$ Paまで高真空排気した後、Ar+40%O<sub>2</sub>混合ガスを用い、成膜ガス圧を3.0Pa一定とし、

その後、投入電力150W(RF)となるように放電を行った。なお、ターゲットと基板間との距離は55mm一定、基板温度は無加熱とし、膜厚は約500nmとした。なお、基板には耐熱ガラスであるテンパックスガラスを用いた。

熱処理には電気炉を用い、酸素雰囲気中で373~773Kの温度で行った。

## 3.物性評価方法

作製した試料の評価方法として、結晶構造解析にはCu-K<sub>α</sub>を線源とするX線回折装置(XRD)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)、吸収スペクトル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、酸化分解(色素分解)反応の測定には濃度1mmol/lのメチレンブルーを塗布し光触媒チェッカーを、熱分析には熱重量・示差熱分析(TG-DTA)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/cm<sup>2</sup>,中心波長:365nm)を用いた。

## 4.実験結果

### 4.1 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TiO<sub>2</sub>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 $2\theta=23.5^\circ, 55.1^\circ, 70.3^\circ$ 付近にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>である(101),(200),(211),(220)からの回折線が確認でき、アナターゼ型の結晶構造を有していることが分かった。さらに、熱処理を行うことにより、アナターゼ型から回折線は増加し473K熱処理後に $2\theta=37.8^\circ$ 付近に新たに(004)からの回折線が確認できた。その後、523K以上では顕著な変化は認められなかった。

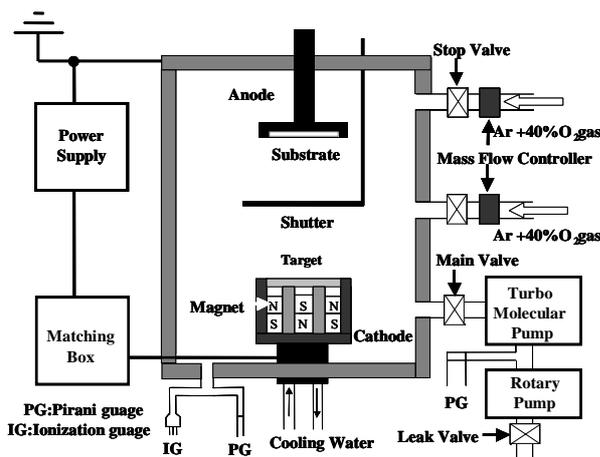


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

## Effect of Annealing for Electrical Resistivity of TiO<sub>2</sub> Thin Films

Koichi OHSHIMA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA

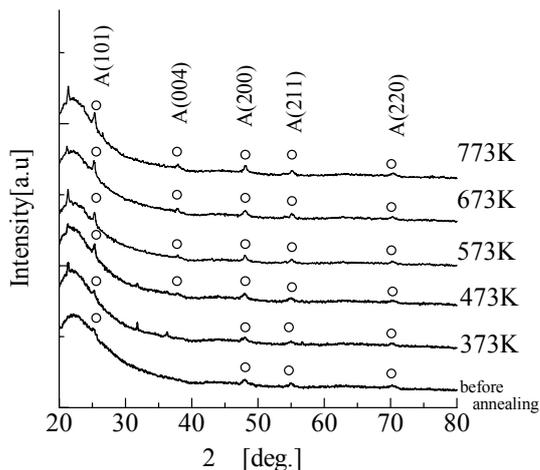


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO<sub>2</sub> thin films for annealing temperature.

#### 4.2 結晶化度

作製したアナターゼ型TiO<sub>2</sub>薄膜の第1ピークである(101)の結晶性について結晶化度を(1)式により算出した。

$$\text{Crystallinity} = (x_0/x_i) / [1 + (x_0/x_i)] \dots (1)$$

ただし、 $x_i$ は熱処理前の、 $x_0$ は熱処理後の積分強度面積である。Fig.3より、(101)からの結晶化度は約0.6であり、殆ど変化がないことが分かる。熱処理温度を上昇させても、アナターゼ型の結晶性は良好とはならないことが分かった。

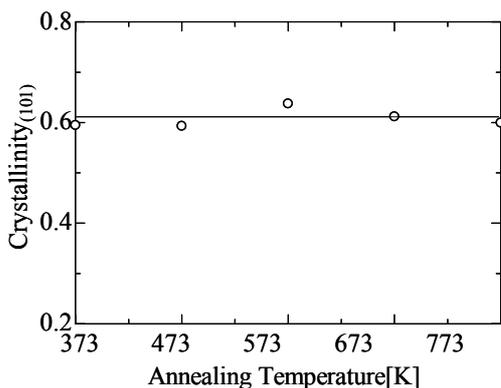


Fig.3 Dependence of crystallinity<sub>(101)</sub> on annealing temperature.

#### 4.3 格子定数a値,c値ならびにc/a値

作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の格子定数a値,c値の熱処理温度依存性をFig.4に示す。図より、格子定数c値は熱処理前0.984nmであったが、373Kで熱

処理を施すことにより最小値0.932nmとなった。これは、製膜時における基板と薄膜界面でのストレスの除去等により、著しく減少したと考えられる。373K以上の熱処理では緩やかに増加し、523K熱処理後でほぼ標準値に近い値となり、そのほぼ一定の値となった。なお、格子定数a値は熱処理前後で大きな変化は示さず、標準値である0.379nmにほぼ一定であり、作製したTiO<sub>2</sub>薄膜は熱処理温度に対し、c軸について配向性が高いことが確認できた。

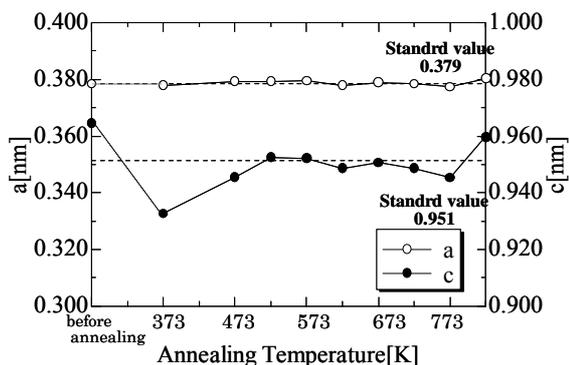


Fig.4 Dependence of lattice constant a,c on annealing temperature.

#### 4.4 表面形状

TiO<sub>2</sub>薄膜の平均面粗さ $R_a$ の熱処理温度依存性をFig.5に示す。熱処理前では、7.0nmであったが、373K熱処理を施すことにより僅かに減少した。その後、673Kまでほぼ一定の値約6~9nmを示したが、723K以上での熱処理を施すことにより、面粗さ $R_a$ は大幅に増加し、773Kで最大値29.7nmとなった。

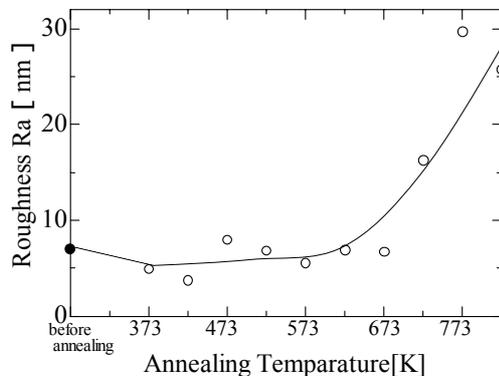


Fig.5 Dependence of Average surface roughness  $R_a$  on annealing temperature.

#### 4.5 吸収スペクトル並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<sub>2</sub>薄膜の吸収スペクトルの波長依存性をFig.7に示す。熱処理を施すことによりTiO<sub>2</sub>薄膜は、わずかに赤色を呈し、それに伴い吸収端波長  $\lambda_0$  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  $\lambda_0$  が可視光波長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402nmと最大となった。また、バンドギャップ $E_g$ は、吸収端波長  $\lambda_0$  を用いて、

$$\alpha \cdot h = A(h\nu - E_g)^n \dots(2)$$

で求めることができる。ただし、 $\alpha$ は吸収端近傍の吸光度、 $\nu$ は振動数、 $A$ は定数、 $n$ は定数であり、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>は直接転移型の半導体であるので、 $n=2$ である。この式より、 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ を光エネルギーに対してプロットし、切片からバンドギャップ $E_g$ を算出した。

その結果をTable1に示す。前の算出したバンドギャップは、熱処理前ではアナターゼ型の標準値である3.20eVとほぼ一致した。373Kで熱処理を施すと、僅かに増加し、3.25eVとなった。473K以上の熱処理ではバンドギャップは緩やかに低下する傾向を示し、723Kでの熱処理後では3.15eVとなった。これらのことより熱処理によりバンドギャップ $E_g$ の狭窄化し、光触媒の可視光応答の可能性を示唆した。

#### 3.6 酸化分解(色素分解)反応の紫外線照射時間依存性

熱処理前後のTiO<sub>2</sub>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.8に示す。一般的に、吸光度が負に増加するほど酸化分解力が高くなる。

図より熱処理前では紫外線照射120min.後の吸光度-0.034に対し、熱処理373K熱処理後では-0.012と吸光度は増加し、473K熱処理後で最大値-0.011となった。しかし、573K以上の熱処理では、吸光度は減少する傾向を示した。573K以上における吸光度の減少は、薄膜の表面粗さRaの増加により、TiO<sub>2</sub>薄膜の表面積が増加したためであると考えられる。

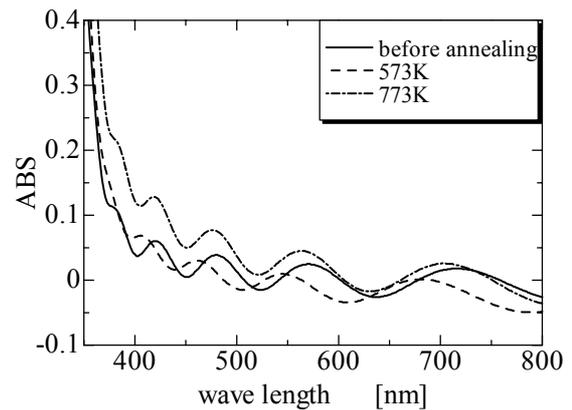


Fig.6 Dependence of absorption spectra on annealing temperature.

Table 1 Dependence of Absorption edge  $\lambda_0$  and Band gap  $E_g$  on annealing temperature.

annealing temperature [K]	Absorption edge $\lambda_0$ [nm]	Band gap $E_g$ [eV]
Before annealing	385	3.20
373	387	3.25
473	390	3.22
573	390	3.21
673	398	3.19
773	402	3.15

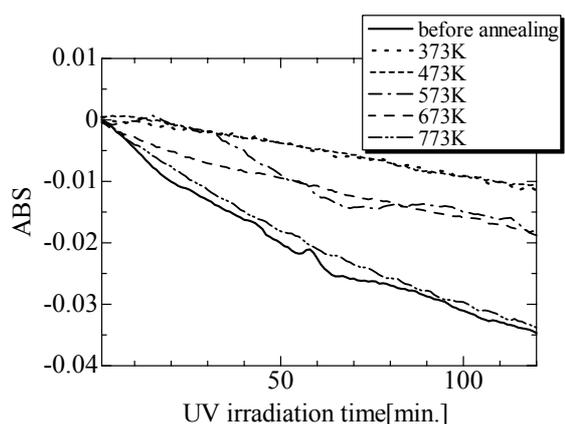


Fig.7 Dependence of MB absorbance in annealing temperature on UV irradiation time.

#### 4.7 電気抵抗率の紫外線時間依存性

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.9 に示す。図より、紫外線照射前では、約  $10^4 \Omega \cdot m$  と比較的高い電気

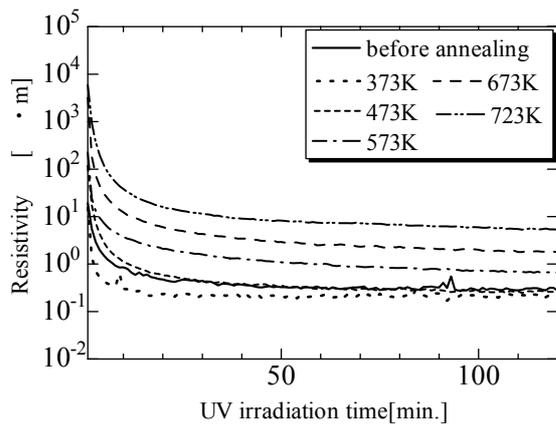


Fig.8 Dependence of resistivity in annealing temperature on UV irradiation time.

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減少することが確認できた。熱処理前における紫外線照射120min.後の電気抵抗率は $0.277\Omega \cdot m$ と約4桁の減少を示した。573Kで熱処理を施すことにより、さらに反応性は良好になり、紫外線照射1min.で $10^0$ オーダーまで減少し、紫外線照射120min.後で $0.182\Omega \cdot m$ と最小となり、電気抵抗率は5桁の変化を示した。しかし、473K以上の熱処理では熱処理温度の増加に伴い、電気抵抗率の低下傾向は減少し、723K熱処理後では、約3桁の変化しか示さなかった。

以上のことより、電気抵抗率の低下現象を良好にさせるには373~473Kと比較的低温の熱処理が有効であることが分かった。さらに今後、紫外線照射時の電気伝導の挙動について、キャリア密度、光触媒活性、バンドギャップ、吸収係数、状態密度等の観点により詳細な検討が必要である。

### 5.まとめ

本研究ではマグネトロンスパッタ法により、 $TiO_2$ 薄膜を作製、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について検討した。実験結果をまとめると次の通りである。(1) XRDの結果から、作製した $TiO_2$ 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た。アナターゼ型の結晶化度は、熱処理温度を上昇させても、アナターゼ型の結晶性は良好とはならないことが分かった。格子定数a値

は熱処理に影響なく一定の値でありc値については増加し、熱処理により、標準的なアナターゼ型を形成することが分かった。

(2)AFMによる鏡面観察より673K以上の熱処理温度では面粗さは著しく増加し、773K熱処理後で、29.7nmとなることが分かった。

(3)吸収スペクトルの測定結果より熱処理を施すことにより吸収端波長は長波長にシフトすることが分かった。773K熱処理後で吸収端波長は最大値402nmを示し、バンドギャップに換算すると3.15eVとなった。

(4)メチレンブルーを用いた色素分解反応の結果より、熱処理後は熱処理前と比べ、酸化分解反応は低下した。しかし、573K以上の熱処理を施すことにより、吸光度は増加した。

(5)電気抵抗率の紫外線照射依存性より、373K熱処理後で最も優れた応答性を示し、紫外線照射後120min.後に $0.182\Omega \cdot m$ と約5桁の変化を示した。373K以上の熱処理では、熱処理温度の増加に伴い電気抵抗率の減少傾向は、低下してしまった。

以上のことより、紫外線照射効果には373K付近での熱処理が有効であることが分かった。

### 参考文献

- 1)A.Fujishima,K.Honda:Nature,238,37(1972)
- 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 $TiO_2$ 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,Vol.126,No.5,pp385-390(2006)
- 3)大島浩一・新妻清純・移川欣男:「 $TiO_2$ 薄膜の電気的性質に及ぼす熱処理の影響」第39回日本大学生産工学部学術講演会電気電子部会公演概要pp43-46(2006)
- 4)大島浩一・新妻清純・移川欣男:「 $TiO_2$ 薄膜の電気的性質に及ぼす熱処理の影響」電気学会基礎・材料・共通部門大会講演論文集 3(2007)
- 5)移川欣男・新妻清純:「光触媒活性を有する $TiO_2$ 薄膜のセンサへの応用」日本大学理工学部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,予稿集,pp19(2007)