

光活性を有するTiO₂薄膜の電気抵抗率に及ぼすUV照射効果

日大生産工 (院) 筈沼 義浩
日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

光触媒活性を有する物質は地球上に多く存在しているが、酸化チタン以上の高性能な光触媒は現時点では見つかっていない。この酸化チタンは、化学的に安定で地球上に豊富に存在し、人体に無害であり、さらに低コストなどの利点があるために光触媒として利用されている。酸化チタンは主に紫外線を照射することにより、表面に付着した有機物を水と二酸化炭素に分解する酸化分解反応や表面に吸着した水を馴染ませる親水化反応を示すことが知られている。

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作製した光活性を有するTiO₂薄膜の結晶構造、電気的特性ならびに光触媒活性に及ぼす成膜ガス圧の影響について検討を行った。

2.実験方法

純度 99.5%のTiターゲットを用いてRFマグネトロンスパッタリング法によるTiO₂薄膜の作製装置の概略図を Fig.1 に示す。

成膜条件として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、スパッタガスとしてAr+40%O₂混合ガスを導入し、成膜ガス圧を 2.0 ~ 4.0[Pa],高周波電源により投入電力 150[W]でTiターゲットをスパッタすることにより薄膜試料を作製した。尚、ターゲットと基板の距離は 55[mm]

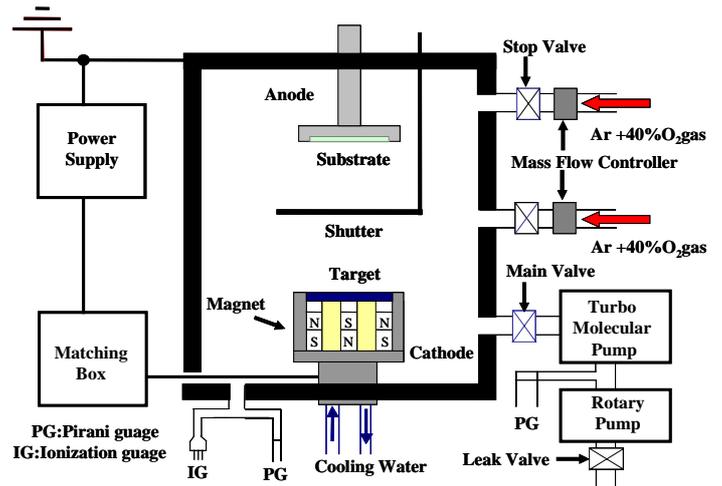


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

一定とし、膜厚が 500[nm]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を用いた。

成膜した試料の諸物性評価方法として、結晶解析にはCu K を線源とするX線回折装置 (XRD),膜厚の測定には繰り返し反射干渉計,電気抵抗率の測定には直流四端子法,酸化分解反応の測定には光触媒チェッカーを夫々用いて測定した。

3.実験結果

3.1 X線回折による結晶構造解析

測定範囲を $2\theta = 20 \sim 80^\circ$ におけるTiO₂薄膜のX線回折図形をFig.2 に示す。図から、成膜ガス圧を 2.0 ~ 4.0[Pa]と変化させて作製した全てのTiO₂薄膜において、 $2\theta = 25.3^\circ, 37.8^\circ,$

38.6°, 48.0°, 55.1°, 70.3° 付近にTiO₂である(101), (004), (112), (200), (211)および(220)面からの各回折線が認められることから、正方晶であるアナターゼ型の結晶構造を有していることが分かった。

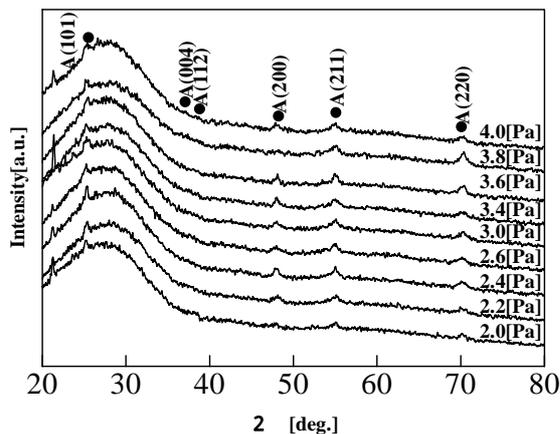


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiO₂ thin films.

3.2 格子定数の成膜ガス圧依存性

成膜ガス圧の増加に伴う格子定数 *a* 値ならびに *c/a* 値は、顕著な変化は認められなかったが、格子定数 *c* 値は、3.0[Pa]のガス圧で成膜したTiO₂薄膜において最小値を示し、3.0[Pa]から成膜ガス圧が増減することにより、格子定数 *c* 値は増加傾向を示した。

Table.1 Dependence of lattice constant *a*, *c* and *c/a* for TiO₂ thin films prepared on various gas pressures.

Gas Pressure [Pa]	<i>a</i> [nm]	<i>c</i> [nm]	<i>c/a</i>
2.0	0.383	0.972	2.538
2.2	0.382	0.966	2.529
2.4	0.381	0.965	2.533
2.6	0.379	0.960	2.533
3.0	0.378	0.959	2.537
3.4	0.382	0.978	2.560
3.6	0.378	0.974	2.577
3.8	0.378	0.961	2.542
4.0	0.379	0.971	2.562
Standard Value	0.379	0.951	2.509

3.3 TiO₂薄膜の光触媒チェッカーによる吸光度における紫外線照射時間依存性

成膜ガス圧を 2.0 ~ 4.0[Pa]と変化して作製したTiO₂薄膜の光触媒チェッカーによる吸光度における紫外線照射時間依存性をFig. 3に示す。図から、全てのTiO₂薄膜において、吸光度は紫外線照射時間の増大に伴い減少することを確認できた。また、成膜ガス圧依存性としては、3.0[Pa]のガス圧で成膜したTiO₂薄膜において、最も良好であった。

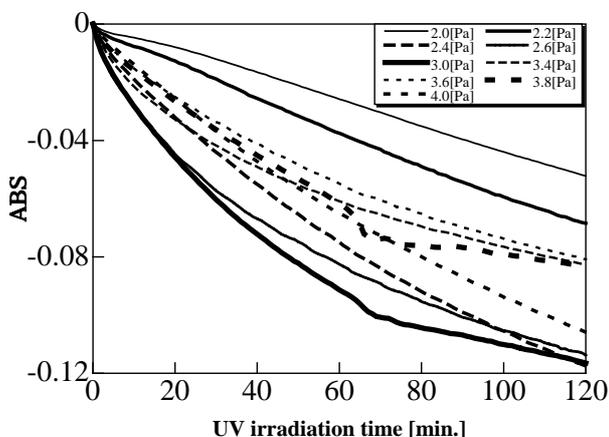


Fig.3 Dependence of absorbance of Methylene Blue for TiO₂ thin films on UV irradiation time.

3.4 TiO₂薄膜における接触角の測定

成膜ガス圧を 2.0 ~ 4.0[Pa]と変化して作製したTiO₂薄膜において、純水に対する接触角の紫外線照射時間依存性をTable.2に示す。種々のガス圧で成膜したTiO₂薄膜の接触角は、紫外線照射時間の増大に伴い、減少する傾向を示した。また、紫外線照射時間の増大に伴い、TiO₂薄膜上に滴下された水滴の底辺幅が増加し、水滴の高さの減少傾向から、薄膜表面における親水性の向上が確認できた。さらに、紫外線照射 240 分後における接触角は、3.0[Pa]のガス圧で成膜したTiO₂薄膜において、14.25°と最小値を示し、光活性が良好であった。

Table.2 Dependence of contact angle of water for TiO₂ thin films on various gas pressures with UV irradiation time.

Gas Pressure [Pa]	Contact angle (after UV irradiation for 0min)[deg.]	Contact angle (after UV irradiation for 240min)[deg.]
2.0	46.71 °	34.56 °
2.2	46.10 °	34.04 °
2.4	47.50 °	27.56 °
2.6	42.74 °	18.92 °
3.0	45.43 °	14.25 °
3.4	47.92 °	14.86 °
3.6	49.73 °	30.07 °
3.8	40.19 °	25.44 °
4.0	47.26 °	27.25 °

3.5 紫外線照射時間及び紫外線強度における電気抵抗率

成膜ガス圧を 2.0~4.0[Pa]と変化して作製したTiO₂薄膜の紫外線照射時間における電気抵抗率の紫外線強度依存性を Fig.4~6 に示す。各図から、紫外線照射時間の増大に伴い電気抵抗率は減少する傾向を示し、照射前と比較すると約 3 桁から 6 桁減少した。また、全ての成膜ガス圧において、紫外線強度が増すにつれて電気抵抗率の減少が増加した。さらに、すべての紫外線強度において、3.0 [Pa]が最良の紫外線応答を示した。

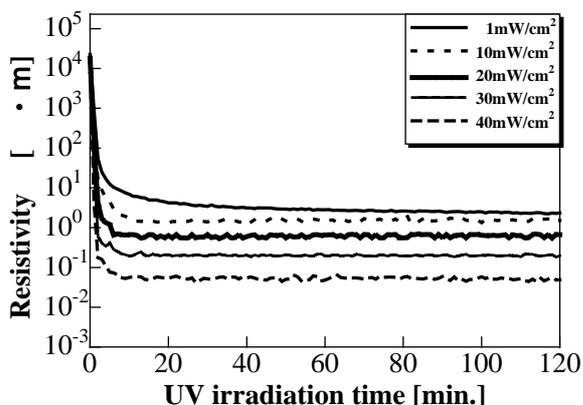


Fig.4 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on UV irradiation time (2Pa).

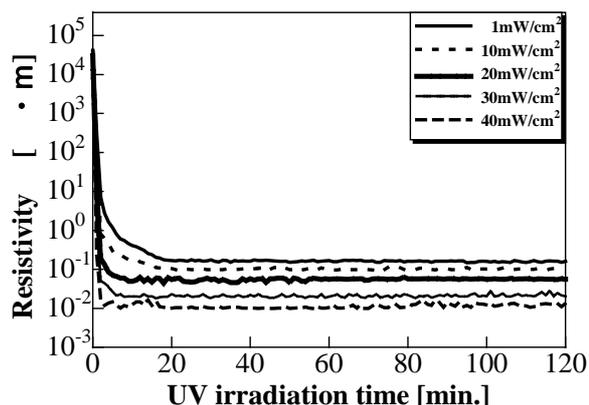


Fig.5 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on UV irradiation time (3Pa).

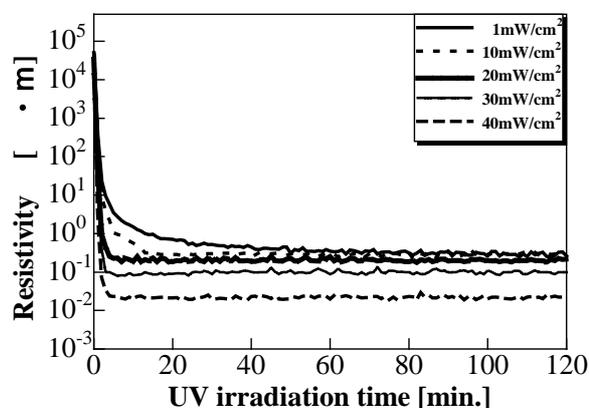


Fig.6 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on UV irradiation time (4Pa).

3.6 紫外線強度と電気抵抗率

成膜ガス圧を 2.0~4.0[Pa]と変化して作製したTiO₂薄膜の紫外線強度と電気抵抗率の関係をFig.7, Fig.8 に示す。夫々の図には、1 分後と 2 分後の紫外線強度の変化における電気抵抗率を示す。夫々の図より、紫外線強度の増大に伴い、電気抵抗率の減少が増加することより、紫外線強度と電気抵抗率は、比例の関係にあることが分かる。また、紫外線照射時間 1 分後において、紫外線強度と電気抵抗率の傾きが最も大きく、応答速度が最も速かった。さらに、紫外線照射における電気抵抗率の応答速度に関しては、照射時間 1 分後においては 4.0[Pa]の傾きが 0.43 であり、2 分後においては 3.0[Pa]の傾

きが 0.32 と最大となった。

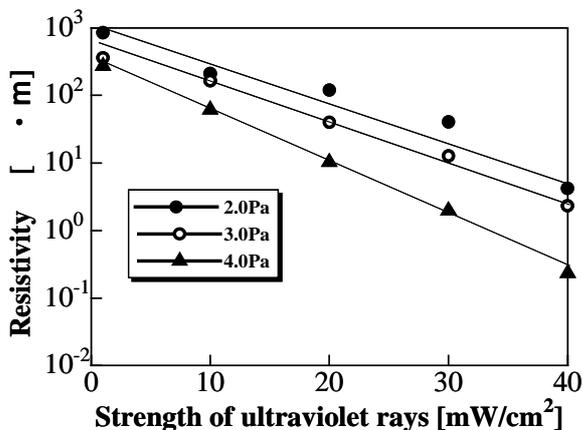


Fig.7 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on ultraviolet rays strength (1min.).

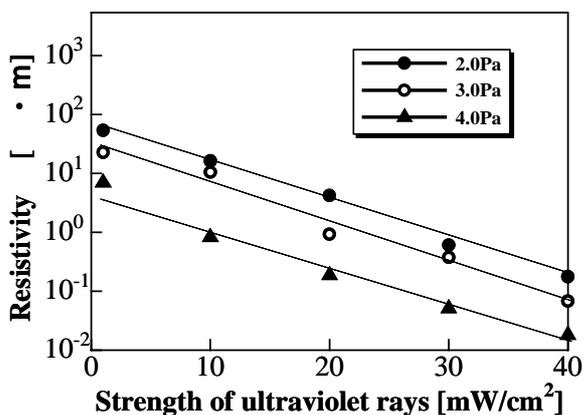


Fig.8 Dependence of resistivity for TiO₂ thin films on ultraviolet rays strength (2min.).

4.まとめ

RFマグネトロンスパッタ法により、TiO₂ 薄膜を作製し、結晶性構造解析、電気抵抗率ならびに諸物性について検討した。本実験結果をまとめると次の通りである。

- 1)全てのTiO₂薄膜において、アナターゼ型の結晶構造を有していることが確認された。
- 2)格子定数 a 値ならびに c/a 値は、成膜ガス圧依存性は見られなかったが、格子定数 c 値は 3.0[Pa]において最小値 c=0.959[nm]を示し、3.0[Pa]から成膜ガス圧が増減することにより、

格子定数 c 値は増加傾向を示した。

3)全てのTiO₂薄膜において、吸光度は紫外線照射時間の増大に伴い減少することを確認できた。また、3.0[Pa]のガス圧で成膜したTiO₂薄膜において最も良好であった。

4)全てのTiO₂薄膜において接触角は、紫外線照射時間の増大に伴い、減少する傾向を示した。また、紫外線照射 240 分後における接触角は、3.0[Pa]のガス圧で成膜したTiO₂薄膜において、14.25°と最小値を示した。

5)紫外線照射時間の増大に伴い電気抵抗率は減少する傾向を示し、照射前と比較すると約 3 桁から 6 桁減少した。

6)全ての成膜ガス圧において、紫外線強度が増加するにつれて電気抵抗率の減少率が增大する傾向を示した。また、いずれの紫外線強度においても、成膜ガス圧が 3.0[Pa]の時に、電気抵抗率の低下現象が最大となった。

7) 紫外線強度と電気抵抗率の関係から、紫外線強度と電気抵抗率は比例関係にあることが分かった。また、紫外線照射時間 1 分後において、紫外線強度と電気抵抗率の傾きが最も大きく、応答速度が最も速かった。さらに、成膜ガス圧条件で比較すると、紫外線照射時間 1 分後においては 4.0[Pa]、2 分後においては 3.0[Pa]が最も傾きが大きく、応答速度が速かった。

参考文献

- 1)大谷文章, 光触媒のしくみがわかる本, 技術評論社, (2003)
- 2)太田英二・坂田亮, 半導体の電子物性工学, 裳華房, (2005)
- 3)早川考宏・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)