光活性を有するTiO2薄膜の電気的性質に及ぼす成膜ガス圧依存性

### <u>1.はじめに</u>

アナターゼ型TiO2は,約3.2eVのバンドギ ャップを有するn型半導体であり,化学的に 安定で光触媒活性が高いなどの利点を有し, 環境浄化など様々な用途へ応用されている。 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4~5桁程減少する ことを明らかにしている。<sup>(1)</sup>

そこで本研究では, RFマグネトロンスパ ッタ法によりTiO2薄膜を 2.0~4.0[Pa]の成 膜ガス圧条件の下で作製し, Pauw法(四端子 法)およびホール効果測定装置を用いて電 気抵抗率, 電気伝導度, 電子数密度およびホ ール移動度などを算出することにより, 種々の電気的性質との相関<sup>(2)</sup>を明らかにす ることを目的とした。

#### <u>2.実験方法</u>

### <u>2.1 薄膜試料の作製</u>

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 1.1×10<sup>-3</sup>[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]一定 日大生産工(院) ○笈沼 義浩日大生産工 新妻 清純・移川 欣男



Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

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。

### 2.2 諸物性の評価方法

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<sub>a</sub>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, 電気抵抗率およびホール効果の測定には直流 四端子法,吸収スペクトルの測定には紫外可視 分光光度計(UV-Vis),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。

### <u>3.実験結果</u>

### 3.1 X線回折による結晶構造解析

回折角の測定範囲  $2\theta = 20 \sim 80^{\circ}$  における TiO<sub>2</sub>薄膜のX線回折図形をFig.2 に示す。図か ら,成膜ガス圧を  $2.0 \sim 4.0$ [Pa]と変化させて作 製した全てのTiO<sub>2</sub>薄膜において,  $2\theta = 25.3^{\circ}$ ,

Gas Pressure Dependency on Electrical Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Films having Optical Activity Yoshihiro OINUMA, Kiyozumi NIIZUMA and Yoshio UTSUSHIKAWA 48.0°,55.1°,70.3°付近にTiO₂である(101),
(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

0.144



## <u>3.2 TiO2</u>薄膜の結晶構造,電気的特性ならび に光触媒活性における相関性

成膜ガス圧を 2.0~4.0[Pa]と変化して作 製したTiO2薄膜の格子定数a,c値,体積,電気 抵抗率,バンドギャップ,メチレンブルーによ る吸光度および接触角等の諸特性における 成膜ガス圧依存性を各々Fig.3~6に示す。

図より全ての諸特性において,成膜ガス圧 が増加するに伴い,特性は減少する傾向を示 し,成膜ガス圧 3.0[Pa]において最小値を示 した。また,3.0[Pa]からさらにガス圧を増加 させることにより全ての諸特性において増 加傾向を示した。





# <u>3.3 TiO2薄膜の電子数密度,ホール移動度,電</u> 気抵抗率およびホール係数における成膜ガ ス圧依存性

成膜ガス圧を 2.0~4.0[Pa]と変化して作 製したTiO2薄膜の電子数密度,ホール移動度, 電気抵抗率およびホール係数における成膜 ガス圧依存性をFig.7~10 に示す。図より, 全ての諸特性において紫外線照射の有無に よって異なることが分かった。すなわち,紫 外線照射の有無について比較すると,紫外線 を照射することにより電子数密度は約 5 桁 増加し,ホール移動度,電気抵抗率はそれぞれ 約 5 桁減少し,ホール移動度においては約 1 桁減少する傾向を示した。

さらに,紫外線照射の有無に関わらず電子・ 数密度およびホール移動度は,それぞれ 3.0[Pa]の成膜ガス圧において最大値を示す ことが明らかになった。また逆に,電気抵抗 率およびホール係数においては,それぞれ 3.0[Pa]の成膜ガス圧において最小値を示す ことが明らかになった。したがって,3.0[Pa] の成膜ガス圧において電気抵抗率が最小と なる要因の一つとして,電子数密度の増大が 考えられる。







Fig.8 Gas pressure dependency of hall mobility for TiO<sub>2</sub> thin films.



resistivity  $\rho$  for TiO<sub>2</sub> thin films.



ilms. hall coefficient for  $TiO_2$  thin films.

### <u>4.まとめ</u>

RFマグネトロンスパッタ法により, 成膜 ガス圧を 2.0~4.0[Pa]と変化してTiO2薄膜 を作製し,結晶構造解析,電気的特性ならびに 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)得られた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)得られたTiO2薄膜の結晶構造,電気的特性 ならびに光触媒活性の諸特性において,成 膜ガス圧 3.0[Pa]において最小値を示す相関 性が見られた。

3)得られたTiO<sub>2</sub>薄膜の電子数密度,ホール移動度,電気抵抗率およびホール係数より,紫外線照射の有無により諸特性が異なることが分かった。また,紫外線照射の有無に関わらず,成膜ガス圧 3.0[Pa]において電子数密度,ホール移動度では最大値,電気抵抗率,ホール 係数では最小値を示した。

#### <u>5.考察</u>

### <u>5.1 電気抵抗率(ρ)および電気伝導度(σ)と</u> 電子数密度(n)との相関

本実験より,成膜ガス圧 3.0[Pa]において, 電気抵抗率で最小値,電子数密度や移動度で 最大値の値を示すことに関して考察を行う。

Fig.5,7および Fig.9 より,電気抵抗率(ρ) が小さい,すなわち電気伝導度(σ)が高いほ ど,電子数密度や移動度は増大している。

一般的に導体における電気抵抗率および 電気伝導度と電子数密度や移動度等は以下 のような関係が成り立つことが知られてい る。すなわち,電子の電荷量をq,電子数密度 を n,移動度を $\mu$ ,電気抵抗率を $\rho$ ,電気伝導 度を $\sigma$ とすると,

 $\sigma = 1/\rho = nq\mu \cdot \cdot \cdot (1)$ 

(1)式より,電子数密度ならびに移動度は電気 抵抗率に反比例する。このことから,電気抵 抗率が減少,すなわち電気伝導度が増大する 要因として,電子数密度や移動度の増加と相 関があるものと考えられる。

## <u>5.2 格子定数a,c値と電子数密度nとの相関</u> <u>について</u>

前述の5.1より電気抵抗率と電子数密度の 相関に加え,格子定数a,c値ならびに体積につ いて考慮すると,Fig.3~5 およびFig.7 より, 成膜ガス圧 3.0[Pa]において電気的諸特性等 が極値を示す要因として,格子定数a,c値な らびに体積において最小となり,さらにホー ル効果測定結果から電子数密度が最大とな るという相関が得られた。一般的に一辺の長 さをL,物体の体積をL<sup>3</sup>,全電子数をN,電子数 密度をnとすると,

 $n = N / L^3 \cdot \cdot \cdot (2)$ 

が成り立つ。

そこで(2)式より,電子数密度は体積に反比例 することが分かる。すなわち,体積が減少す れば,電子数密度は増加する。

このことから、電気抵抗率 $\rho$ が 3.0[Pa]の 成膜ガス圧において最小となるのは、電子数 密度 n の増加に基因するものと考えられる。

### 参考文献

1)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)

2) 笈沼義浩・新妻清純・移川欣男,「光活性を有する TiO<sub>2</sub>薄膜の電気的性質に及ぼす成膜ガス圧依存 性」電気学会A部門大会,半導体・機能・超電導材 料,X-10,(2008)

3)太田英二・坂田亮,半導体の電子物性工学, 裳華 房, (2005)