

## RF マグネトロンスパッタリング法による酸化ニオブ膜の諸物性

日大生産工 (院) 杉崎 紀彦

日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

### 1.はじめに

TiO<sub>2</sub>における光触媒は1960年代後半に本多-藤島らによって発見された。この光触媒効果を有するTiO<sub>2</sub>の粒子をガラス基板上に塗付し紫外線照射すると、酸化還元反応および親水性効果により膜についた汚れを水で浮かせて落とすことができ、防汚、親水、環境浄化等の観点から各種用途への利用が拡大してきている。また、TiO<sub>2</sub>に窒素や金属イオンをドーピングすることにより可視光応答することが確認されている。

近年、光触媒効果を有する新物質として、酸化ニオブが注目されており、ガラスに膜を高温で焼き付ける場合、ガラスに含まれるナトリウムが溶け出すことによる光触媒効果の減衰がTiO<sub>2</sub>に比べ小さいことが確認されている。

そこで、本研究ではRFマグネトロンスパッタリング法を用いて種々の作製条件により得られた酸化ニオブ膜の結晶構造、吸収スペクトル、表面形状、酸化分解反応および親水性の光触媒活性の諸特性ならびに電気抵抗率およびバンドギャップの電気的特性について検討した。

### 2.実験方法

本研究では、RFマグネトロンスパッタリング法により、試料を作製した。装置の概略図をFig.1に示す。成膜において、ターゲットには厚さ3mm、直径33mm 純度99.9%Nbを用いた。まず、チャンバー内の最終到達真空度を

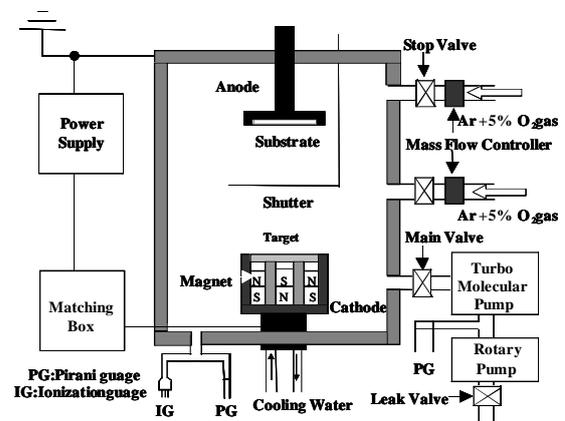


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

$5.0 \times 10^{-4}$  Pa まで高真空排気した後、Ar+5%O<sub>2</sub>混合ガスを用い、成膜ガス圧を3.0Pa一定とした。その後、高周波電源により投入電力150W一定として放電を行い、ターゲットより一定の距離(55mm)を隔てた基板上へ膜厚がほぼ500nm一定となるように成膜を行った。基板として、テンパックスガラス基板を用いた。試料作製後、電気炉を用い723~923Kの温度で熱処理を施した。

### 3.評価方法

試料の評価方法として、結晶構造解析にはCu-K $\alpha$ 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)、表面形状観察には原子間力顕微鏡(AFM)、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、膜厚の測定には繰り返し反射干渉計、電気抵抗

Physical Properties of Niobium Oxide Film by RF Magnetron Sputtering Method

Norihiko SUGISAKI, Kiyozumi NIIZUMA, Yoshio UTSUSHIKAWA

率の測定には直流四端子法,接触角の測定には酸化ニオブ膜に可視光,紫外線を照射し膜の表面に滴下した純水をデジタルカメラで撮影し評価した。なお,電気抵抗ならびに接触角測定時の可視光光源には蛍光灯(中心波長:580nm)を,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酸化ニオブ膜のX線回折図形を Fig.2 に示す。図より,作製した膜のうち,熱処理前および 723 K で熱処理を行った試料では酸化ニオブの顕著な回折線は確認できなかったが,773 K 以上で熱処理を行った試料では, $2\theta = 22.6^\circ, 28.5^\circ, 36.7^\circ, 46.2^\circ, 50.6^\circ, 55.1^\circ$ 付近に, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> である (001), (100), (101), (002), (110), (102) の各回折線が認められ,六方晶の結晶構造を有していることが確認できた。

##### 4.2 光吸収端波長 $\lambda_0$ ならびにバンドギャップ $E_g$ の熱処理依存性

熱処理前と各温度で熱処理した酸化ニオブ膜の吸収スペクトルの波長依存性を Fig.3 に示す。熱処理を施すことによって吸収端波長  $\lambda_0$  は長波長に近づくことが分かる。また,熱処理温度を上げるにつれ,吸収端波長  $\lambda_0$  が可視光波長側にシフトすることが明らかとなった。特に,973Kで熱処理したものが顕著な傾向を示し,吸収端波長は 625nmと最大となった。

次に,熱処理前と各温度で熱処理した酸化ニオブ膜における光吸収端波長  $\lambda_0$  ならびにバンドギャップ  $E_g$  の熱処理依存性を Table2 に示す。なお,バンドギャップ  $E_g$  は,UV-Vis スペクトルの吸収端から次式で求めることができる。

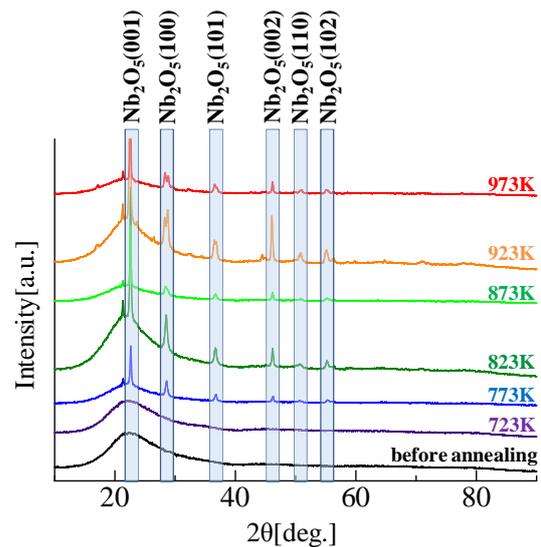


Fig.2 X-ray diffraction patterns of Niobium Oxide films annealed at various temperature.

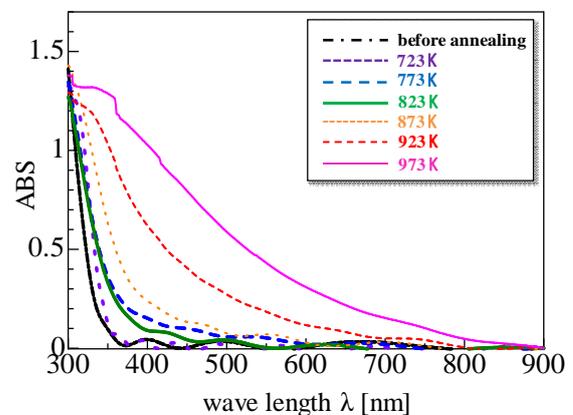


Fig.3 Dependence of absorption spectra on annealing temperature.

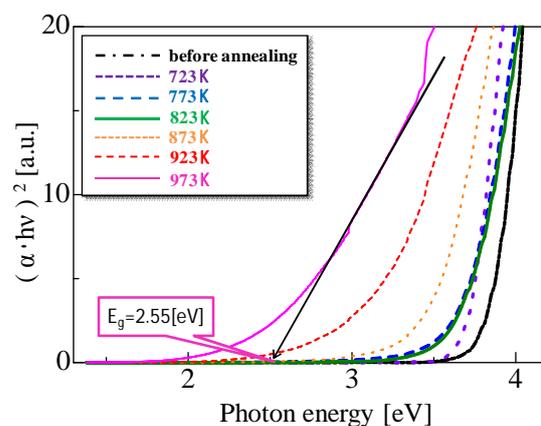


Fig.4 Calculation of band gap  $E_g$  for Niobium Oxide films.

$$\cdot h = (h - E_g)^n \cdot \cdot \cdot (1)$$

上式より、 $(\cdot h)^{1/2}$  を光エネルギー  $h$  に対して吸収端近傍の接線を引き、x軸との切片からFig.4 より  $E_g$  を決定する。

表より、熱処理を施すことによって、バンドギャップは低下し、973Kにおいて最小値 2.55eVを示し、可視光波長に反応する可能性を示した。

#### 4.3 電気抵抗率の可視光ならびに紫外線照射時間依存性

熱処理前と各熱処理温度における電気抵抗率  $\rho$  の可視光照射依存性をFig.5 に示す。図より、熱処理前では電気抵抗率に大きな変化はなく、熱処理を施すことによって可視光照射時間の増加に伴い電気抵抗率は減少する傾向を示し、823Kにおいて約 2 桁減少することが確認できた。また、熱処理を行った試料において、可視光照射直後に電気抵抗率  $\rho$  がわずかに上昇する傾向が認められた。

次に、電気抵抗率の紫外線照射時間依存性をFig.6 に示す。紫外線照射前では、約  $10^4 \cdot m$  と比較的大きな電気抵抗率を示したが、短時間の紫外線照射で、熱処理を施した試料において、電気抵抗率が約 2~4 桁減少した。熱処理前の試料では、電気抵抗率の顕著な変化は認められなかった。最も良好な応答性を示しているのは 823Kで熱処理したときで電気抵抗率は照射前では  $2.6 \times 10^4 \cdot m$  であったが、5min.後には  $3.0 \times 10^1$  と 3 桁減少し、120min.後には  $5.6 \cdot m$  まで減少した。

#### 4.4 酸化分解(色素分解)反応の可視光、紫外線照射時間依存性

熱処理前と各温度で熱処理した酸化ニオブ膜に塗布したメチレンブルー色素に対する吸光度の可視光、紫外線照射時間依存性をFig.7,8 に示す。吸光度の減少が顕著であるほ

Table 2 Dependence of absorption edge  $\lambda_0$  and band gap  $E_g$  on annealing temperature.

Temperature [K]	Absorption edge $\lambda_0$ [nm]	Band gap $E_g$ [eV]
before annealing	334	3.85
723	345	3.72
773	360	3.67
823	357	3.65
873	383	3.47
923	478	3.13
973	625	2.55

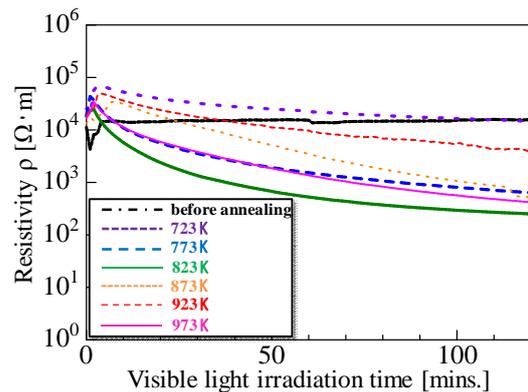


Fig.5 Dependence of resistivity  $\rho$  on annealing temperature under Vis. irradiation time.

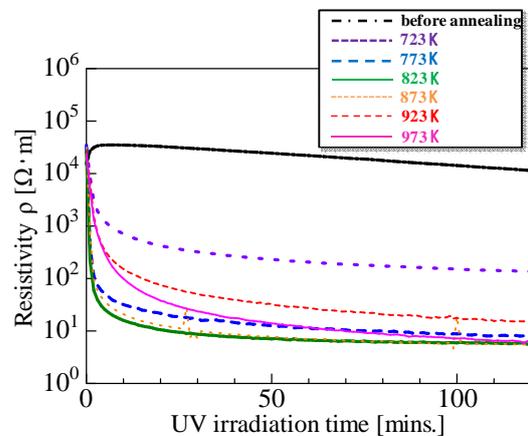


Fig.6 Dependence of resistivity  $\rho$  on annealing temperature under UV irradiation time.

ど膜表面で生じる酸化分解反応が高いといえる。図より,可視光,紫外線照射時間の増加に伴いすべての試料において,吸光度は減少する傾向を示した。可視光照射時の 773Kにおいて最も減少傾向が認められ,-0.055 と最小値を示した。

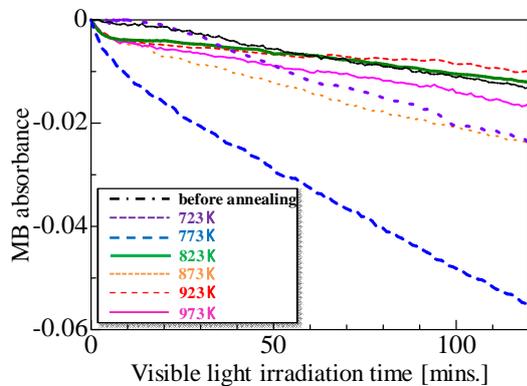


Fig.7 Dependence of MB absorbance on annealing temperature under Vis. irradiation time.

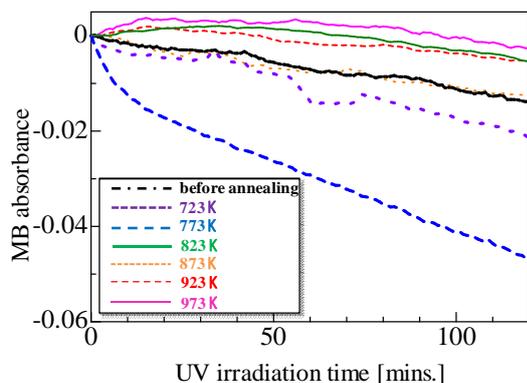


Fig.8 Dependence of MB absorbance on annealing temperature under UV irradiation time.

## 5.まとめ

RFマグネトロンスパッタリング法により,酸化ニオブ膜を作製し,熱処理を施した試料について,結晶構造,吸収スペクトル,可視光,紫外線照射時における光触媒活性ならびに電気抵抗率の挙動等を評価し,これらの諸物性について検討した。本実験をまとめると次の通りである。

- (1) X線回折による結晶構造解析より,作製した試料のうち,熱処理前および 723Kで熱処理を施した試料では顕著な回折線は認められなかった。また,773K以上で熱処理を及ぼすことにより $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の回折線が認められ,六方晶の結晶構造を有していることが確認できた。
- (2) 吸収スペクトルの波長依存性より,熱処理温度が上昇するに伴い吸収端波長  $\lambda_0$  が可視光波長側にシフトすることが明らかになった。また,973Kでのバンドギャップ $E_g = 2.55\text{eV}$ 最小となり,可視光波長応答に対応していることが分かった。
- (3) 電気抵抗率の可視光,紫外線照射時間依存性より,熱処理を施した試料において,可視光照射時間の増加に伴い電気抵抗率 $\rho$ は約 1~2 桁減少し,紫外線照射では短時間に約 2~4 桁の電気抵抗率 $\rho$ の減少傾向を示した。
- (4) 色素分解反応の可視光照射依存性より,773Kで熱処理した試料で最も吸光度が減少し,最小値である-0.055 を示した。紫外線照射依存性においても 773Kで熱処理した試料が最小値である-0.446 を示した。

## 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) 大島浩一・新妻清純・移川欣男:「 $\text{TiO}_2$  薄膜の電氣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)
- (3) 朝日新聞 2008 年 4 月 4 日 10 ページ経済欄