

## RF マグネトロンスパッタリング法による Ti-N 系薄膜における諸物性

日大生産工 (院)                      ○榎澤 俊介  
日大生産工                      新妻 清純・移川 欣男

### 1.はじめに

TiN の融点は高く,金に類似した色彩を有し,金属的特性を示すと言われている。また,硬度も高く,化学的安定性を備えているなど,機械的に優れた特性を有している。よって,Ti-N 系薄膜における電気的特性,光触媒活性の明確化を図ることを目的として,可視光および紫外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,光触媒活性における酸化分解反応の効率を向上させることにある<sup>(1)(2)</sup>。

一方,地球規模で環境問題が問われている現在の社会状況との関連性から,環境浄化に有効な光触媒技術が産業界から注目されている。特に,TiO<sub>2</sub> を光触媒材料とする研究開発および実用化が,空気浄化,抗菌,防汚,脱臭等の幅広い用途で期待されている。

従来,光触媒反応において高い活性を示すアナターゼ型の TiO<sub>2</sub> が用いられているが,光触媒反応に利用できる光源は,紫外光(380[nm]以下)に限られており,太陽光の有効利用の観点から,可視光(380~780[nm])も利用できる光触媒材料が望まれている<sup>(3)</sup>。

そこで,本研究では,その基本的研究として,Ti-N 系薄膜の創製を試み,Ti-N系薄膜における結晶構造,電気的性質,ならびに,光触媒活性に及ぼす,ガス混合比による効果を種々検討することを目的とする。

### 2.実験方法

#### 2.1 成膜条件

本実験に用いた Ti-N 系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 を用いた。まず,チャンバー内の真空度を  $5.0 \times 10^{-4}$ [Pa] 以下まで高真空排気した後,Ti-N 薄膜を作製する際には,スパッタガスとして,純 Ar ガスおよび純 N<sub>2</sub> ガスを使用し,成膜ガス圧を 3.0[Pa]一定とし,Ar と N<sub>2</sub>ガスの

混合比を 0~100%変化させ,高周波電源により,投入電力を 150[W]一定として放電を行いTi-N 薄膜を成膜した。Ti-N 薄膜を成膜した後,大気中に取り出すことなく 60 分間成膜した。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,その他の測定にはテンパックス基板を用いた。

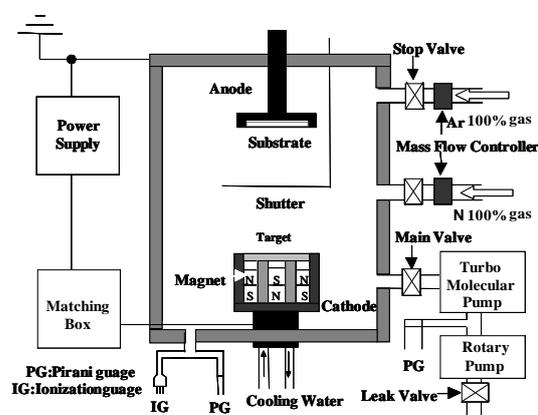


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

#### 2.2 膜の構成

Ti-N 系薄膜の成膜時の構成はガス圧を 3.0[Pa],投入電力を 150[W]一定とし,Ar と N<sub>2</sub> ガスの混合比を 0~100%変化させた。なお,比較のため Ti 薄膜を作製した。

#### 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<sub>α</sub> 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,接触角の測定にはデジタルカメラならびに純水,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。

**Physical Properties of Ti-N system Films by RF Magnetron Sputtering Method**  
**Shunsuke KASHIZAWA, Kiyozumi NIIZUMA, and Yoshio UTSUSHIKAWA**

### 3. 実験結果

#### 3.1 X線回折による結晶構造解析

測定範囲  $2\theta$  を  $30\sim 80^\circ$  の高角領域における, Ar と  $N_2$  ガスの混合比を変化させた時の Ti-N 系薄膜ならびに Ti 薄膜の X 線回折図形を Fig.2 に示す。図より, ガス混合比が 0~40%: $N_2$  の薄膜では,  $2\theta = 38.4^\circ, 62.9^\circ, 74.3^\circ, 77.3^\circ$  付近に Ti である (002), (110), (200), (201) の各回折線が認められ, 50~100%: $N_2$  では,  $2\theta = 74.3^\circ$  付近に僅かに Ti である (200) の回折線が認められた。

また,  $2\theta = 43.7^\circ$  付近に  $Ti_2N$  である (200) の回折線が認められ,  $N_2$  ガスの混合比の増加に伴い,  $Ti_2N$  結晶が成長することが認められた。

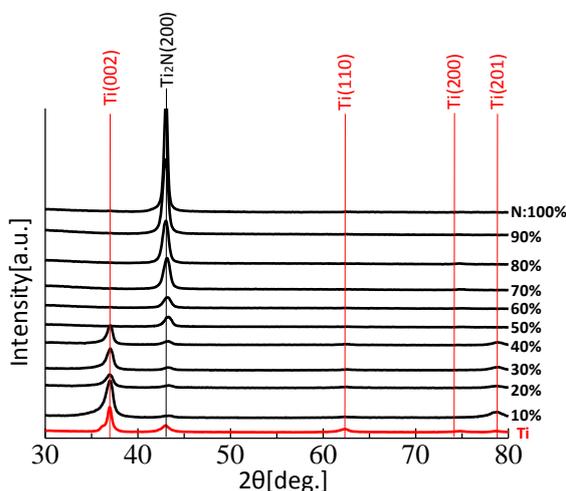


Fig.2 X-ray diffraction patterns Ti-N

#### 3.2 純粋における接触角の紫外線照射時間依存性

$N_2$  ガスの混合比を変化させた Ti-N 系薄膜の純水の接触角に対する紫外線照射依存性を Fig.3 に示す。図より, N ガス 70% の試料において, 紫外線照射時間の増加に伴い, 接触角が減少することが見られた。また,  $N_2$  ガス混合比による相関性は見られなかったが,  $N_2$  ガス 100% の試料において, 最も高い親水性効果が認められた。

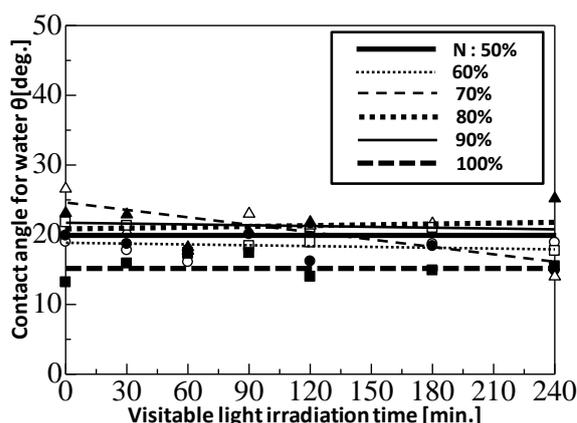


Fig.3 Dependence of contact angle for pure water on Ti-N thin films under UV irradiation time.

### 4. まとめ

マグネトロンスパッタ法により, Ti-N 系薄膜を作製し, 結晶構造解析, 光触媒活性ならびに電気的性質について種々検討した。本実験結果をまとめると次の通りである。

#### 1) X線回折による結晶構造解析

X 線回折線による結果から,  $N_2$  の混合比の増加に伴い, Ti の結晶強度が弱まり,  $Ti_2N$  における (200) が成長することが認められた。また, 50~100%: $N_2$  では, Ti の回折線はほとんどみられず,  $Ti_2N$  における (200) の回折線が認められた。

#### 2) 接触角における紫外線照射時間依存性

$N_2$  ガス 100% の試料において最も親水効果が見られたが,  $N_2$  ガス混合比の変化による相関性は認められなかった。

#### 参考文献

- (1) 西村孝:「チタン加工技術」(社)チタニウム協会(1992)
- (2) (社)日本チタン協会 技術委員会:「金属材料シリーズチタン」(社)日本チタン協会(2007)
- (3) 橋本和仁, 大谷文章, 工藤昭彦:「光触媒 基礎・材料開発・応用」開成堂印刷株式会社(2005)