

RF マグネトロンスパッタリング法による酸化タングステン薄膜の諸物性

日大生産工 (院) ○小倉 知晃

日大生産工 新妻 清純・移川 欣男

1.はじめに

酸化チタン(TiO_2)に利用できる光は,紫外光に限られ,エネルギーの有効利用の観点から,可視光も利用することが望まれる¹⁾. TiO_2 の可視光利用における課題として光励起によって生成した電子-正孔対の再結合を抑制することが挙げられる.そこで,電荷分離の手段として異種半導体である酸化タングステン(WO_3)の複合化が好適であると考えた.光触媒活性には,酸化分解反応と親水化反応があり, WO_3 は親水化反応のみ進行する金属酸化物として分類されている²⁾.

禁制帯幅 2.5[eV]を有する WO_3 は,3.2[eV]有する TiO_2 よりもバンドギャップが狭く, TiO_2 では吸収できない可視光での電子-正孔対の生成が可能である.また, WO_3 の価電子帯および伝導帯は TiO_2 よりも正側に位置しており, TiO_2 部で励起した電子は WO_3 側へ, WO_3 部で生成した正孔は TiO_2 側へ移動することが可能である.つまり, TiO_2/WO_3 複合構造において,可視光励起によって生成される電子-正孔対の数を増大することができ,かつ電子および正孔を各々の半導体に速やかに移動させることで再結合の抑制が可能である³⁾.

そこで本研究では,基礎研究として可視光応答する WO_3 薄膜の創製を試み,成膜時の最適条件及び諸物性の検討を行う.

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 3[mm],直径 33[mm] ϕ ,純度 99.9[%]W を用いた.まず,チャンバー内の最終到達真空度を $5.0 \times$

10^{-4} [Pa]まで高真空排気した後, $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガスを導入し,成膜ガス圧を 2.0[Pa]一定とした.その際 $\text{Ar}+\text{O}_2$ 混合ガスの O_2 比率を 0~40[%]変化させた.そして,RF 電源により投入電力 150[W]一定として放電を行い,ターゲットより一定の距離 (55[mm]) を隔てた基板上に膜厚がほぼ 400[nm]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.熱処理には,卓上マッフル炉を用いた.120[mm]×110[mm]×200[mm]の炉に O_2 を 1000[cc/min.]導入し,炉内を酸素雰囲気にし,熱処理を行った.昇温速度を 1.0[K/min.]とし,773[K]で 4[hours]保持した後に,自然冷却を行った.

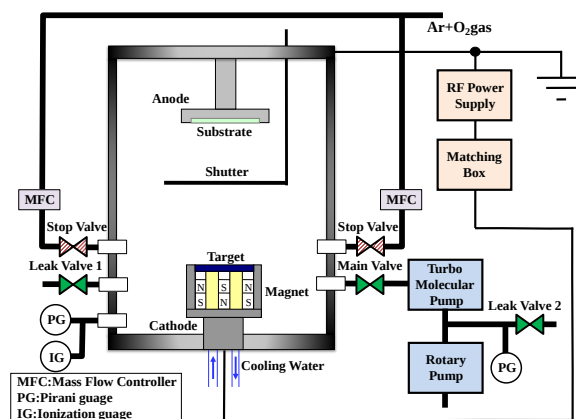


Fig.1 Schematic diagram of RF magnetron sputtering apparatus.

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_α を線源とする X 線回折装置(XRD),吸収スペクトルならび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),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,接触角の測定には成膜面上に可視光なら

Physical Properties of Tungsten Oxide Thin Film by RF Magnetron Sputtering Method

Tomoaki OGURA, Kiyozumi NIIZUMA, and Yoshio UTHUSHIKAWA

びに、紫外線をそれぞれ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を行った。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:580[nm])を、紫外光光源にはブラックライト(強度:1[mW/cm²], 中心波長:365[nm])をそれぞれ用いた。

4. 実験結果

4.1 X線回折による結晶構造解析

Ar+O₂ 混合ガスの O₂ 比率を 0~40[%]変化させ、作製した試料の熱処理前後における、WO₃ 薄膜の X 線回折図形を Fig.2 に示す。測定範囲 2θ=20~80°で測定した。図より、作製した薄膜のうち、熱処理前では全ての試料において回折線は認められず、非晶質であることが確認できた。

773[K]で熱処理を施した全ての試料では、2θ=23.7°, 24.1°, 28.8°, 34.0°, 41.6°, 50.1°および、55.5°付近に WO₃ である (020), (200), (111), (220), (221), (140), および (420) 面に各回折線が認められ、斜方晶の結晶構造を有していることが明確になった。

また、773[K]で熱処理を施した X 線回折図形において 2θ=25~35°を拡大したものを Fig.3 に示す。図より、2θ=26.6°, 33.7°付近に WO₃ である (120), (201) 面の回折線が O₂ 比率の増加に伴い強度が徐々に強くなる傾向がみられた。

4.2 吸収スペクトルによる吸収端波長 λ₀ 及びバンドギャップ E_g の導出

Ar+O₂ 混合ガスの O₂ 比率を 0~40[%]変化させ、作製した熱処理前(以後、非晶質)の試料と熱処理後(以後、結晶質)の試料における、WO₃ 薄膜の吸収スペクトルの波長依存性を Fig.4 に示す。非晶質では、全ての試料において吸収端波長は 380[nm]以下であることが認められた。

一方、結晶質では全ての試料において吸収端波長は可視光領域に存在し、450[nm]以上であることが明らかになった。なお、結晶質である O₂ 比率 40[%]試料の吸収端波長 488[nm]が最も

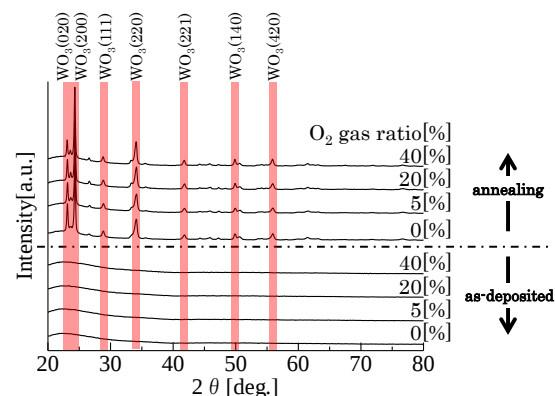


Fig.2 X-ray diffraction patterns of WO₃ thin films under various O₂ gas ratio (2θ=25~35°).

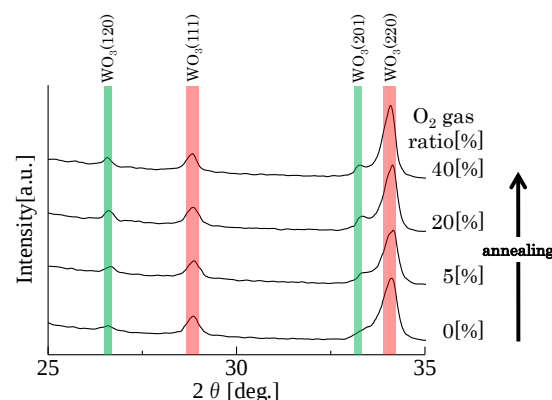


Fig.3 X-ray diffraction patterns of WO₃ thin films under various O₂ gas ratio (2θ=25~35°).

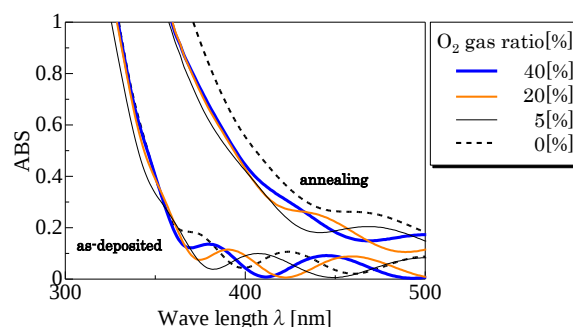


Fig.4 Dependence of absorption spectra of WO₃ thin films.

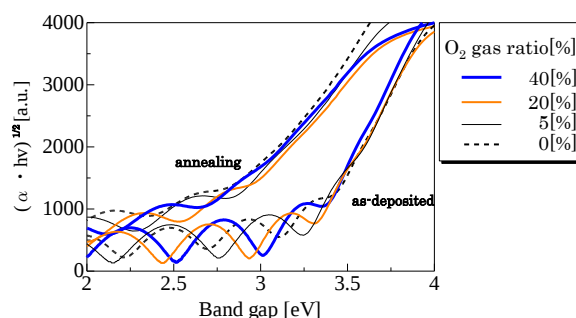


Fig.5 Calculation of band gap E_g of WO₃ thin films.

長波長側にシフトすることが明らかになった。また、バンドギャップ E_g は、UV-Vis スペクトルの吸収端から Fig.5 に示すように Tauc プロットによって求めることができる。

$$(\alpha \cdot h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \dots(1)$$

ここで上式より、間接遷移型なので $n=2$ とし横軸 $(h\nu)$ 、縦軸 $(\alpha \cdot h\nu)^{1/2}$ のグラフ上にプロットした曲線を描き、変曲点の位置で接線を引き横軸と接線が交わる点がバンドギャップ E_g とした。

吸収端波長 λ_0 とバンドギャップ E_g の結果をまとめたものを Table1 に示す。今回作製した、結晶質の O_2 比率 40[%] 試料のバンドギャップは 2.54[eV] で、一般に知られている WO_3 のバンドギャップは 2.5[eV] であることから一般的な値と同等であることが分かった 4)。

4.3 電気抵抗率の紫外線及び可視光照射

時間依存性

Ar+ O_2 混合ガスの O_2 比率を 0~40[%] 変化させ、非晶質と結晶質の試料における、 WO_3 薄膜の電気抵抗率の紫外線照射時間依存性を Fig.6 に示す。非晶質では、全ての試料において電気抵抗率の変化は認められなかった。結晶質では全ての試料において電気抵抗率の減少が認められ、 O_2 比率が大きいほど電気抵抗率が減少する傾向が明らかになった。もっとも減少が大きかった試料は結晶質の O_2 比率 40[%] 試料である。次に、可視光照射時間依存性を Fig.7 に示す。紫外線照射時と同様の傾向が認められ、可視光では、光エネルギー $h\nu$ が小さいため紫外線時に比べ電気抵抗率の減少量は多少小さいが可視光応答することが確認できた。

4.4 接触角の紫外線及び可視光照射時間依存性

Ar+ O_2 混合ガスの O_2 比率を 0~40[%] 変化させ、非晶質と結晶質の試料における、 WO_3 薄膜の接触角の紫外線照射時間依存性を Fig.8 に示す。非晶質では、全ての試料において接触角の変化

Table1 Dependence of absorption edge λ_0 and band gap E_g .

O_2 gas ratio[%]	Absorption edge λ_0 [nm]		Band gap E_g [eV]	
	as-deposited	annealing	as-deposited	annealing
0[%]	368	464	3.24	2.73
5[%]	379	450	3.27	2.68
20[%]	375	454	3.23	2.62
40[%]	370	488	3.24	2.54

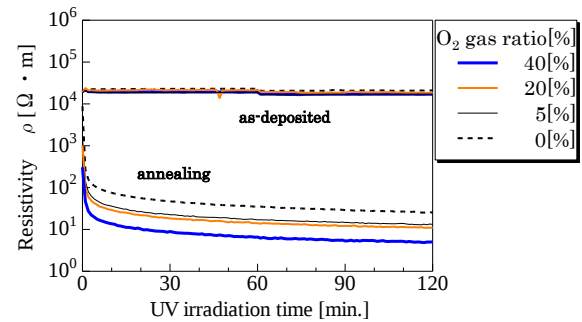


Fig.6 Dependence of resistivity ρ of WO_3 thin films under UV irradiation time.

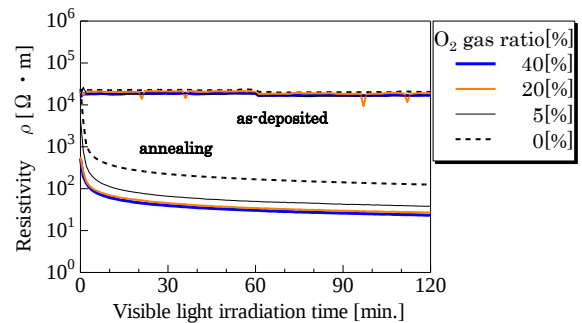


Fig.7 Dependence of resistivity ρ of WO_3 thin films under visible light irradiation time.

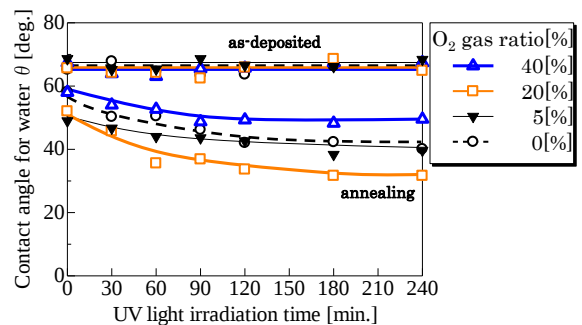


Fig.8 Dependence of contact angle for water on WO_3 thin films under UV irradiation time.

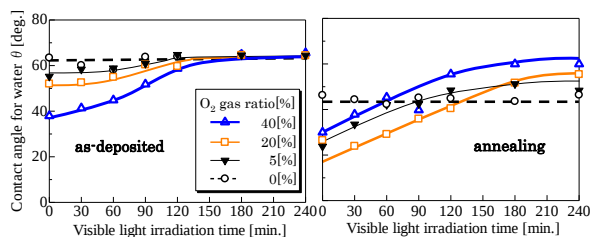


Fig.9 Dependence of contact angle for water on WO₃ thin films under visible light

は確認できなかった.結晶質では全ての試料において接触角の減少が認められ,もっとも減少が大きかった試料は結晶質のO₂比率20[%]試料で約20°の減少が確認できた.次に,可視光照射依存性をFig.9に示す.全ての試料で接触角の増加が確認され,この原因は測定中に大気中の有機物の吸着等によるものと考える⁵⁾.

5.まとめ

RF マグネトロンスパッタリング法により, Ar+O₂ 混合ガスのO₂比率を0~40[%]変化させ, 非晶質と結晶質における,結晶構造,吸収スペクトル,紫外線,可視光照射時における電気抵抗率および光触媒活性の挙動等を評価し,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,773[K]で熱処理を施した試料は結晶化が進み,斜方晶の結晶構造を有するWO₃の回折線が認められた.また,O₂比率の増加とともに2θ=26.6°,33.7°付近にWO₃である(120), (201)面の回折線強度が徐々に強くなる傾向がみられた.
- 2) 吸収スペクトルの波長依存性より,結晶質では全ての試料において吸収端波長λ₀は可視光領域であることが明らかになった.また,今回作製した試料の中で結晶質のO₂比率40[%]試料が最も可視光に対応していて吸収端波長λ₀=488[nm],バンドギャップE_g=2.54[eV]となることを明確にした.

- 3) 電気抵抗率の可視光照射依存性より,非晶質では全ての試料において変化はみられなかったが,結晶質では,全ての試料において電気抵抗率の減少が認められた.最も電気抵抗率の減少が大きかったのは結晶質のO₂比率40[%]試料で可視光応答することを明らかにした.
- 4) 接触角の測定より,紫外線照射時において非晶質の試料では顕著な変化は確認されず,結晶質の全ての試料において接触角が減少することが分かった.可視光照射時において全ての試料で接触角の増加が確認され,この原因は測定中に大気中の有機物の吸着等によるものと考える.

以上のことから,今回作製した試料での最適条件は,773[K]で熱処理を施し結晶化したO₂比率40[%]試料で紫外線ならびに可視光応答することが明確になった.

酸化チタンとの積層化を図ることで可視光励起によって反応に使用できる電子・正孔対の数が増えることで高い光触媒活性が期待できる.

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) 橋本和仁,大谷文章,工藤昭彦:「光触媒 基礎・材料開発・応用」エヌ・ティー・エス,(2005),114
- 3) 鈴木康寛・新妻清純・移川欣男:「TiO₂/SnO₂ 積層薄膜の光触媒活性並びに電気的性質に関する研究」電気学会基礎・材料・共通部門大会 O-46-I(2009)
- 4) 山下弘巳,田中庸裕,三宅孝典:「触媒・光触媒の科学入門」講談社,(2006),32
- 5) 橋本和仁,藤島昭監修:「図解 光触媒のすべて」,工業調査会,(2003),42
- 6) 安保重一監:「高機能な酸化チタン光触媒-環境浄化・材料開発から規格化・標準化まで」,エヌ・ティー・エス,(2004),204