

TiO₂ 薄膜の PVDC 基板上への形成

日大生産工（院） ○小倉 知晃

日大生産工 新妻 清純

日大生産工 黒岩 孝

1 はじめに

光触媒(potocatalyst)とは、光エネルギーを吸収することで触媒作用を示す物質の総称である。主な光触媒活性物質として酸化チタン(TiO₂)が知られている。空気中で光触媒に光を照射すると励起電子と正孔が膜中に生成され、表面近くに拡散してきたものが反応に関与する。励起電子は酸素を還元しスーパーオキシドアニオン(O₂⁻)を生成し、正孔は水酸化物イオンや水分を酸化しヒドロキシラジカル(・OH)を生成する。これら励起電子や正孔と反応して生成するラジカルや活性酸素は、非常に高い酸化力を持っており、大気中、水中、酸化チタン表面に付着した種々の有機物を、最終的に二酸化炭素や水まで分解する¹⁾。

フレキシブル基板としてポリ塩化ビニリデン(Polyvinylidene chloride-PVDC)は、無色透明かつ厚さ 10[μm]と非常に薄く、プラスチックフィルム等のフレキシブル基板よりも柔軟性の高い基板である。ガラス基板では使用用途に限りがあるが PVDC 基板を用いることで、非常に薄くそして軽量化を図ることが可能となり、使用用途が広がると考えられる。

そこで本研究では、TiO₂ 薄膜の PVDC 基板上への成膜を試み、膜厚を変化させたときの光触媒活性への影響について検討を行なった。

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。ターゲットには厚さ 3[mm]、直径 33[mm]φ、純度 99.9[%]の Ti を用いた。まず、チャンバー内の最終到達真空

度を 5.0×10^{-4} [Pa]まで高真空排気した後、スパッタガスとして Ar+40%O₂ 混合ガスを使用し、成膜ガス圧を 3.0[Pa]一定とした。そして、高周波(RF)電源により投入電力 150[W]一定で放電を行い、ターゲットより 55[mm]隔てた PVDC 基板上に成膜をした。PVDC 基板上に成膜した TiO₂ 薄膜の膜厚は 300~1000[nm]と変化させた。基板は、13×13[mm]及び 26×26[mm]の PVDC 基板を用いた。

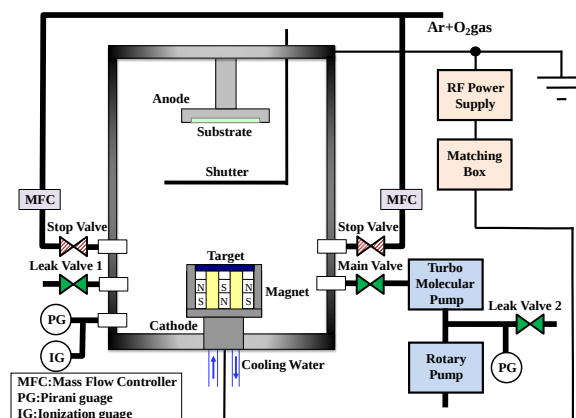


図 1 RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図

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にバンドギャップの測定には紫外可視分光光度計(UV-Vis)、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とメチレンブルー(濃度:1[mmol/l])をそれぞれ用いた。なお、電気抵抗率測定時の紫外線光源にはブラックライト(強度:1[mW/cm²],

Formation of TiO₂ Thin Film on PVDC Substrate

Tomoaki OGURA, Kiyozumi NIIZUMA, and Takashi KUROIWA

中心波長:365[nm])を用いた。

4 実験結果

4.1 X 線回折による結晶構造解析

PVDC 基板上に成膜した TiO_2 薄膜の膜厚を 300~1000[nm]まで変化させたときの X 線回折図形を図 2 に示す。測定範囲 $2\theta=20\sim80^\circ$ で測定した。図より、膜厚 300[nm]の試料では回折線は認められず非晶質であることがわかった。膜厚が 400[nm]以上になると $2\theta=25.3^\circ$, 37.8° 付近にアナターゼ型 TiO_2 である(101), (004)面に各回折線が認められた。また、膜厚が 600[nm]以上になると $2\theta=55.1^\circ$, 70.3° 付近にアナターゼ型 TiO_2 である(211), (220)面の各回折線が確認できた。なお、膜厚の増加に伴ない X 線回折強度は強くなる傾向が認められた。

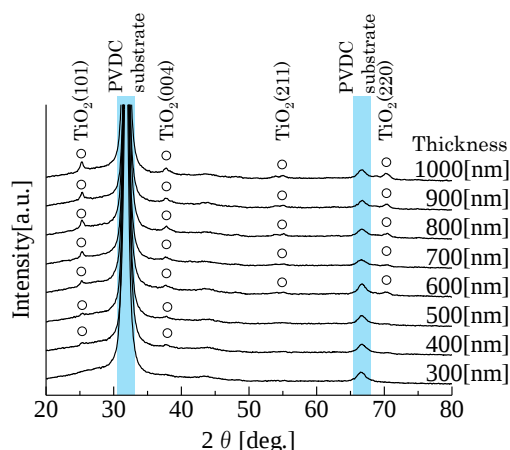


図 2 TiO_2 薄膜の膜厚を変化させたときの X 線回折図形

4.2 吸収スペクトルによる吸収端波長 λ_0 及びバンドギャップ E_g の算出

PVDC 基板上に成膜した TiO_2 薄膜の膜厚を 300~1000[nm]まで変化させたときの吸収スペクトルの波長依存性を図 3 に示す。全ての試料において吸収端波長 λ_0 は 380[nm]以下で紫外線領域であることが認められた。

バンドギャップ E_g は, UV-Vis スペクトルの吸収端から図 4 に示すように Tauc プロットによって求めることができる。

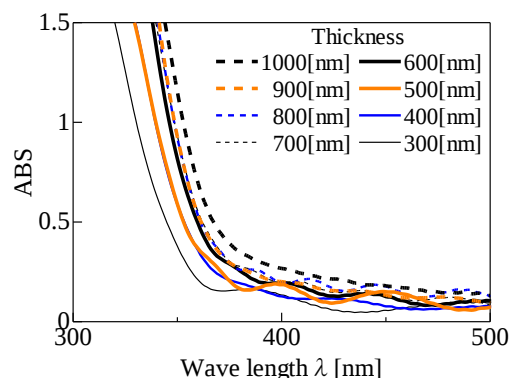


図 3 TiO_2 薄膜の膜厚を変化させたときの吸収スペクトル

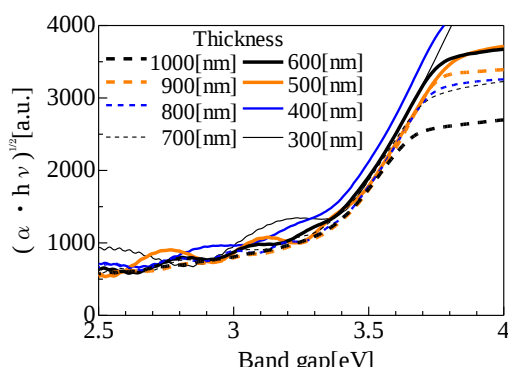


図 4 TiO_2 薄膜の膜厚を変化させたときのバンドギャップ

表 1 吸収端波長 λ_0 とバンドギャップ E_g

膜厚[nm]	吸収端波長 λ_0 [nm]	バンドギャップ E_g [eV]
300	352	3.22
400	360	3.21
500	360	3.21
600	363	3.23
700	367	3.19
800	367	3.21
900	367	3.22
1000	371	3.16

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

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をバンドギャップ 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表 1 に示す。表より、今回作製した試料において、膜厚の増加に伴い吸収端波

長は長波長側へシフトすることが確認できた。バンドギャップは膜厚の増加に伴う顕著な変化は確認できなかった。一般に知られているアナターゼ型 TiO_2 のバンドギャップは $3.2[\text{eV}]$ 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。

4.3 電気抵抗率の紫外線照射時間依存性

PVDC 基板上に成膜した TiO_2 薄膜の膜厚を $300\sim 1000[\text{nm}]$ まで変化させたときの電気抵抗率の紫外線照射時間依存性を図 5 に示す。全ての試料において電気抵抗率の減少を確認することができた。

次に、電気抵抗率と膜厚の関係性について図 6 に示す。電気抵抗率の値は紫外線照射時間 $120[\text{min.}]$ 後のものである。図より、膜厚が徐々に増加するとともに電気抵抗率の値が減少する傾向にあるが、膜厚 $800[\text{nm}]$ 以上になるとだんだんと電気抵抗率は増加する傾向が明らかにな

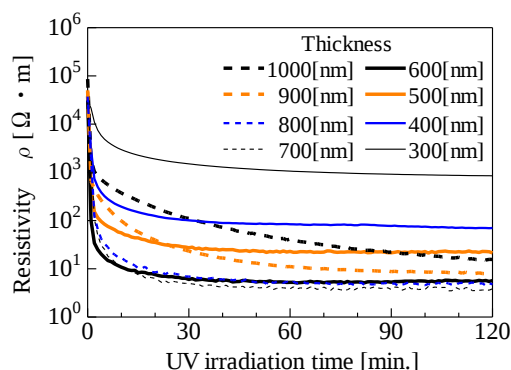


図 5 TiO_2 薄膜の膜厚を変化させたときの電気抵抗率

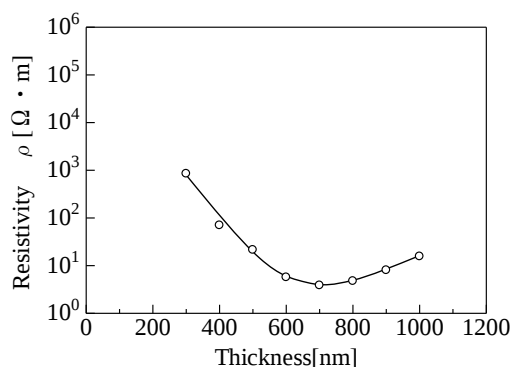


図 6 TiO_2 薄膜における電気抵抗率の膜厚依存性

った。この時、電気抵抗率の値が最も低かったのは膜厚 $700[\text{nm}]$ の試料である。このような結果となった要因として以下のことが考えられる。膜構造にも依存するが、透明膜の場合は被分解物との接触効率などによって、 $1[\mu\text{m}]$ 前後以上は、膜厚を増加させても活性はあまり向上しない傾向がある。また、膜厚の増加は、接触面積の増大による汚れの付着をまねくこともあるため、意匠性を必要とする場合、注意が必要である²⁾。

4.4 酸化分解反応の紫外線照射時間依存性

PVDC 基板上に成膜した TiO_2 薄膜の膜厚を $300\sim 1000[\text{nm}]$ まで変化させたときの酸化分解反応の紫外線照射時間依存性を図 7 に示す。全ての試料において吸光度の減少が確認できた。この時、吸光度の減少量が大きいほど酸化分解能力が高いことを示している。

次に、酸化分解反応と膜厚の関係性について

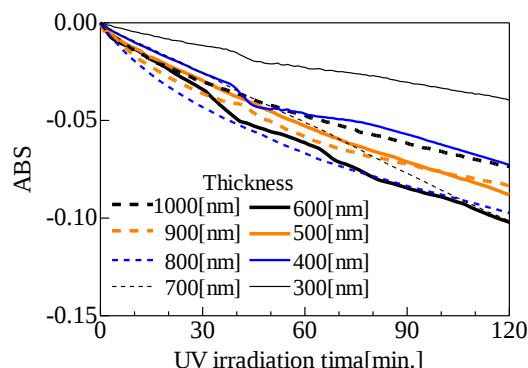


図 7 TiO_2 薄膜の膜厚を変化させたときの酸化分解反応

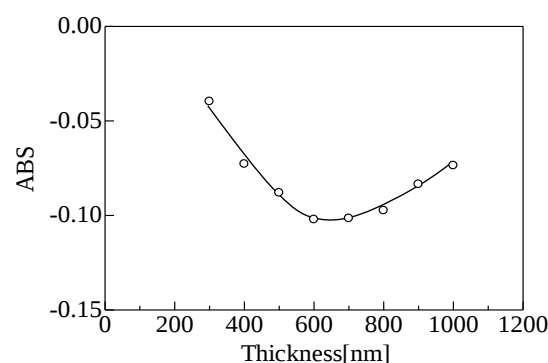


図 8 TiO_2 薄膜における酸化分解反応の膜厚依存性

図 8 に示す。吸光度の値は紫外線照射時間 120[min.]後のものである。図より、膜厚が徐々に増加するとともに吸光度の値が減少する傾向にあるが膜厚 700[nm]以上になると逆に吸光度は増加する傾向が明らかになった。この時、吸光度の値が最も低かったのは膜厚 600[nm]の試料である。この要因として、4.3 と同様のことが考えられる。

5 まとめ

RF マグネトロンスパッタリング法により、PVDC 基板上に成膜した TiO_2 薄膜の膜厚を 300~1000[nm]まで変化させたときの結晶構造、吸収スペクトル、紫外線照射時における電気抵抗率および酸化分解反応を評価し、光触媒活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) X 線回折による結晶構造解析より、膜厚が 400[nm]以上の試料になると $2\theta=25.3^\circ$, 37.8° 付近にアナターゼ型 TiO_2 である(101), (004)面に各回折線が認められ、膜厚が 600[nm]以上になると $2\theta=55.1^\circ$, 70.3° 付近にアナターゼ型 TiO_2 である(211), (220)面に各回折線が確認できた。また、膜厚の増加に伴ないX線回折強度は強くなる傾向が認められた。
- 2) 吸収スペクトルの波長依存性より、膜厚の増加に伴い吸収端波長 λ_0 は長波長側へシフトする傾向が確認できたが、全て紫外線領域であることが分った。また、バンドギャップ E_g は膜厚の増加に伴い、顕著な変化は認めらず、一般的に知られているアナターゼ型 TiO_2 のバンドギャップ $E_g=3.2[\text{eV}]$ と同等であることが確認できた。
- 3) 電気抵抗率の紫外線照射時間依存性より、全ての試料において電気抵抗率の減少が確認できた。また、電気抵抗率と膜厚の関係性より最適な膜厚が存在することが分った。最も電気抵抗率の減少が大きかったのは膜

厚 700[nm]の試料である。

- 4) 酸化分解反応の紫外線照射時間依存性より、全ての試料において吸光度の減少が確認できた。また、酸化分解反応と膜厚の関係性でも、電気抵抗率のときと同様に最適な膜厚の存在することが確認できた。最も吸光度の減少が大きかったのは膜厚 600[nm]の試料である。

以上のことから、今回作製した試料より最適な膜厚が存在することが明らかになった。今回の実験では、最適な膜厚は 600~700[nm]の範囲に存在することが明確となった。

参考文献

- 1) 山下弘巳,田中庸裕:「触媒・光触媒の科学入門」,講談社,(2006),30
- 2) 安保正一監修:「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),178
- 3) 早川孝宏・新妻清純・移川欣男:「マグネトロンスパッタ法による TiO_2 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)
- 4) 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)
- 5) 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
- 6) 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