

〔論文〕

イオンビーム蒸着法による光触媒酸化チタン薄膜の作製

河野 浩輝*1・笠原 光生*2・野口 年優*2・中村 美紗*3・蓮山 寛機*3

Preparation of Photocatalyst Titanium Oxide Films
by Ion Beam Assisted DepositionHiroki KOHNO, Mitsuo KASAHARA, Toshimasa NOGUCHI,
Misa NAKAMURA and Hiroki HASUYAMA

Abstract

Titanium oxides are well known as typical photocatalyst materials and have aggressively been studied in many fields. In the present work, we have produced titanium oxide thin films (100-300nm) on glass substrates using the ion beam assisted deposition apparatus with a filamentless oxygen ion source at low temperature. After annealing the films at temperatures ranging from 300 to 600 °C in air, the crystalline phases, the film composition, the optical properties and the adhesion were examined. The photocatalytic activity of films was studied by measuring the contact angle against a waterdrop on the film surface and was discussed by considering other film properties.

1. はじめに

材料科学の分野はわれわれの生活との関わりも深く、日進月歩の発展を遂げている。近年では、環境にも配慮した材料開発も進んでいる。その中で、薄膜技術は、製品の小型化、軽量化と共にますます重要になり、広範な分野で利用されている¹⁾。本研究では、薄膜技術の内、真空中でイオンビーム照射と真空蒸着を同時に行うことにより基板上に高密着性薄膜を形成する「イオンビーム蒸着法」を用いて、これまでに多くの種類のセラミックス薄膜を作製し、さまざまな特性向上を行ってきた²⁻⁴⁾。

最近、環境浄化作用をもつ材料として注目されている半導体セラミックスの1つに酸化チタンがある。これは、1972年に発見された本多-藤嶋効果に端を発し⁵⁾、その光触媒反応によって、有機物の分解や親水性などの特性により環境浄化に関するさまざまな分野で実用化が進んでいる⁶⁾。酸化チタンを薄膜化して材料表面にコーティングする技術にはゾル-ゲル法やCVD法などいくつかの

方法があるが¹⁾、高密着性膜が生成できるなどの特徴がある「イオンビーム技術」を利用した成膜例は少ない。

本研究では、以上の背景を考慮し、研究室のイオンビーム蒸着装置を用いて「イオンビーム蒸着法」により酸化チタン薄膜を作製し、その特性を調べることを目的としている。ここでは、成膜後、アニーリングをし、X線回折法により結晶性を調べ、薄膜の組成分析、吸光度測定、密着強度測定および接触角測定による親水性評価、すなわち酸化チタン薄膜の光触媒効果の評価を行った。さらに、薄膜特性について、相互の相関を調べ、光触媒酸化チタン薄膜の特性向上に関して議論し、考察した。

2. 実験方法

イオンビーム蒸着法は、基板上にA(金属)、B(気体)の2元素から成る薄膜を作製する場合、Aを電子ビーム蒸着法により基板上に堆積させ、同時にBをイオン源によりB⁺イオンに電離して加速し、イオンビームとして基板上を照射して(A+B)から構成される薄膜を形成する

*1 電子情報システム工学専攻大学院生 (現 東京理科大学 大学院理工学研究科工業化学専攻博士後期課程)

*2 エネルギーシステム工学専攻大学院生 *3 環境共生工学科

平成19年5月7日受理

方法である。これは、(a) A, B の原子の量を別々に独立して制御できるので、 A_xB_y ($x, y \neq$ 整数) という非化学量論的な組成比から成る新規薄膜の創生が可能となる。(b) 高温成膜の CVD 法や他の PVD 法とは異なり、 100°C 以下の低温成膜法であり、歪みが少なく、緻密な薄膜が得られる。(c) 薄膜と基板間の密着強度が高いなどのすぐれた特徴を持っている。

本研究においては、上記方法による当研究室のイオンビーム蒸着装置 (IBAD-7000, ナノテック株式会社製) を使用して酸化チタン薄膜を作製した。本装置の詳細については既に報告している⁴⁾。本実験では、電子ビーム蒸発法により高純度の Ti (99.9%) を蒸発させるとともに、 200eV の酸素イオンを同時に照射し、ガラス基板上でイオンミキシングを行い、酸化チタン薄膜を形成した。酸素イオン生成にはフィラメントレス酸素イオン源 (IG30, ANATEC 社製) を用いた。基板表面の清浄化のため、薄膜作製前に、 200eV の Ar イオンを基板表面に 3×10^{16} ions/cm² だけ照射してプレスパッタを行った。成膜におけるイオンビーム照射は、その前後でイオン電流密度をファラデーカップで測定し、通常 $40 \sim 60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ に保つようイオン源を調節して行った。Ti の蒸発速度は水晶振動子膜厚計によりモニターし、約 $0.5 \text{ \AA}/\text{s}$ に保った。成膜中の真空度は通常約 $1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ であった。主な成膜条件を Table 1 にまとめている。

作製した酸化チタン薄膜の膜厚は薄膜と基板との段差を利用し、接触式表面粗さ計 (Surfcom-113B, 株式会社東京精密製) を用いて測定した。次に、ガラス基板上に形成した酸化チタン薄膜を結晶化させるため、マッフル炉 (EP310, ヤマト科学株式会社製) 内で 300°C , 400°C ,

Table 1 Preparation conditions of titanium oxide thin films

Preparation method	ion beam assisted deposition (IBAD)
Ion Species	O_2 , O, Ar
Gas fed to ion source	O_2 , Ar
Gas flow rate/sccm*	0-10 (O_2 , Ar)
Ion energy/eV	200
Ion current density/ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	40-60
Evaporation materials	Ti (99.9%)
Evaporation rate/ $\text{ \AA}/\text{s}$	0.5
Substrate temperature/ $^\circ\text{C}$	<100
Pressure during deposition/Pa	1×10^{-2}

*sccm: standard cubic centimeter per minute

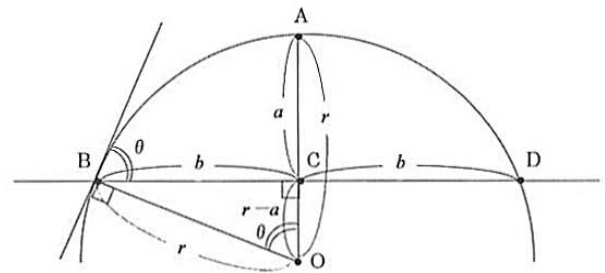


Fig. 1. Schematic illustration of the contact angle (θ) against a waterdrop on the film surface.

500°C および 600°C の 4 通りについて、それぞれ大気中で 1 時間アニーリングを行った。薄膜の結晶構造は薄膜 X 線回折装置 (RINT-SWT18, 理学電機工業株式会社製) を使用し、小角入射 (入射角: $0.5 \sim 1^\circ$) により解析した。薄膜の吸光度測定には紫外可視分光光度計 (V-570DS, 日本分光株式会社製) を用いた。

酸化チタン薄膜の光触媒効果については、簡便法として薄膜の表面上に水滴を規定量滴下し、その接触角を測定する方法を採用し、親水性発現の有無を調べることでより評価した。ここで、薄膜表面上に滴下した水滴の形状と接触角 (θ) との相関を Fig. 1 に示す。このとき、水滴は球 (中心 O, 半径 r) の一部と仮定すると、その幾何学的関係より、接触角 (θ) について次式が成り立つ。

$$\theta = \tan^{-1} \left(\frac{2ab}{b^2 - a^2} \right) \quad \dots\dots(1)$$

したがって、(1)式において、水滴に関して a と $2b$ を測定することにより、接触角 (θ) が求まる。

薄膜とガラス基板間の密着強度は、薄膜密着強度測定システム (SebastianV, 米国 Quad Group 社製) を用いて引張り試験法により測定した⁷⁾。測定においては、特定のエポキシ系接着剤が釘状のスタンドの先端部 (直径 2.7mm) に一定量だけ付着しているものを治具により薄膜表面に垂直に固定した後、恒温炉内で 150°C , 1 時間保って薄膜表面とスタンドを接合させ、SebastianV により引張り試験を行った。

3. 実験結果および考察

3.1. X線光電子分光法による酸化チタン薄膜の組成分析

イオンビーム蒸着法によってガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜について、X線光電子分析装置 (ESCA-1000, 島津製作所製) を用いて組成分析を行った。分析においては、 2keV Ar イオンによるエッチングと X 線

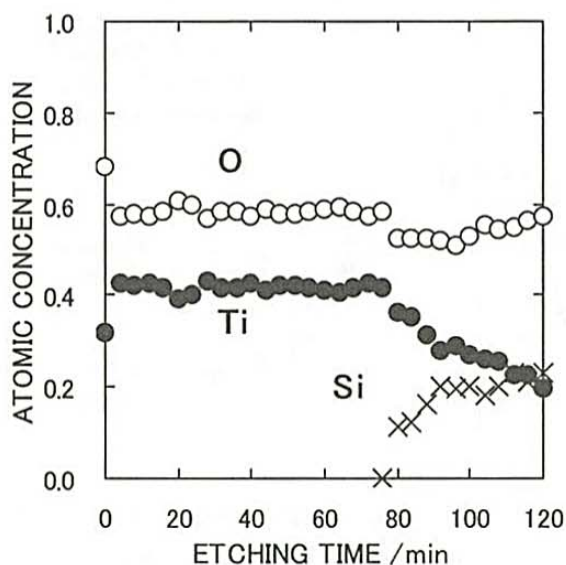


Fig. 2. XPS depth profiles of the titanium oxide film (300nm) deposited on a glass substrate.

(Mg $K\alpha$) 照射による光電子分光分析 (XPS) を交互に行い、薄膜の深さ方向の元素分布を調べた。その一例を Fig. 2 に示している。

横軸は Ar イオンによるエッチング時間であり、薄膜の深さ方向に対応している。ここでは、膜厚は 300nm であり、エッチング時間のはじめ (ゼロ) は薄膜の表面を表している。同図より、チタンに対する酸素の比 (O/Ti) はほとんど一定であり、その平均値は 1.40 ± 0.01 であった。また、エッチング時間が 80min 以上では Si の成分が増加しており、ガラス (SiO_2) 基板に達していることが分かる。XPS 分析により、イオンビーム蒸着法により安定した組成比の酸化チタン薄膜を作製できることがわかった。

3. 2. 薄膜 X 線回折法による酸化チタン薄膜の結晶構造解析

ガラス基板上に成膜した酸化チタン薄膜について、マッフル炉内で大気中、1時間アニーリングを行った後、薄膜 X 線回折装置を用いて結晶構造を調べた。X 線回折パターンを Fig. 3 に示す。このとき、アニーリング温度は $400^\circ C$ 、膜厚は 300nm、X 線回折における入射角は 0.5° であった。同図より、 $2\theta = 25^\circ$ におけるアナターゼ相 A(101) が著しいことがわかる。この A(101) のピーク強度とアニーリング温度との相関を Fig. 4 にまとめている。図中、A~E はこれまでの測定例を示しており、B, C では両者の平均値で表した。X 線回折における

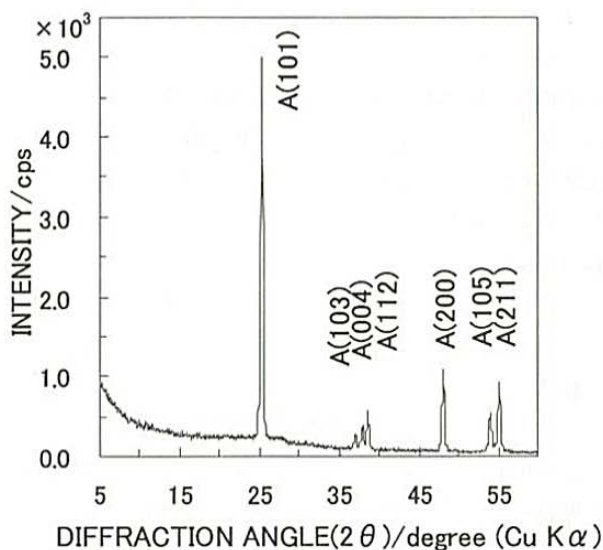


Fig. 3. An example of GXR D patterns of titanium oxide films deposited on glass substrates. (A: anatase phase)

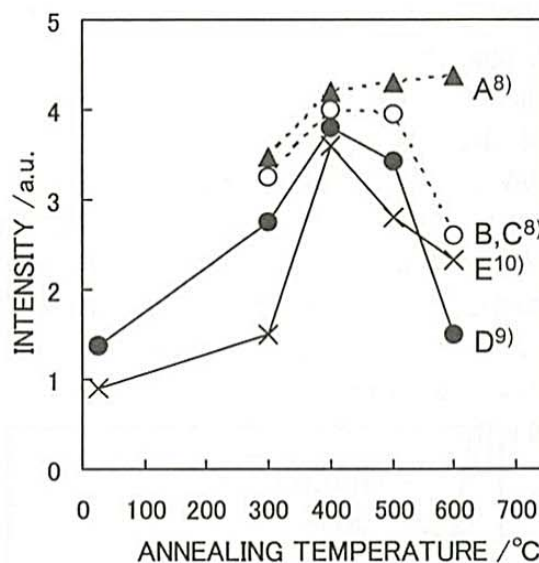


Fig. 4. Variation of the intensity of the anatase (101) peak at $2\theta = 25^\circ$ in GXR D patterns as a function of the annealing temperature after the film preparation.

入射角は、A~C の場合は 0.5° であり、D, E の場合は 1° であった。同図では、比較のため、それぞれの A(101) のピーク強度の値をアニーリング温度 $400^\circ C$ において規格化して示している。これより、いずれの場合もアニーリング温度の上昇と共に A(101) のピーク強度が増加し、 $400^\circ C$ 付近で最大になる傾向があることがわかった。この要因に関しては、次の吸光度測定の結果と合わせて考察を行う。

3.3. 酸化チタン薄膜の吸光度測定

イオンビーム蒸着法により作製した酸化チタン薄膜の光学特性、特に吸光度に関して紫外可視分光光度計を用いて調べ、その吸収スペクトルをFig. 5に示した。横軸は紫外光および可視光の波長であり、縦軸は吸光度である。図中、酸化チタン薄膜について、アニーリング前はas-depositedと記し、アニーリング後はそれぞれのアニーリング温度で示している。同図より吸収スペクトルは、いずれも波長の増加と共に振動し、吸収極大が長波長側へシフトしていることがわかる。波長390nm付近でのスペクトルのピークは吸収端、すなわち酸化チタンのバンドギャップに対応していると考えられるので、これを吸収エネルギー (E) として、次式(2)を用いて波長 (λ) をエネルギーに変換した。

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 h , c はそれぞれPlanck定数および光速である。Fig. 4に示したアニーリング温度との相関についての測定例の内、A~Cに対する吸光度の結果をFig. 6に示す。図中、アナターゼ相のバンドギャップ3.2eVとルチル相のバンドギャップ3.0eVをそれぞれ矢印で示している。同図より、Aではアニーリング温度の上昇と共に3.4eVより3.2eVのアナターゼ相へ変化することがわかる。一方、B、Cについてはアニーリング温度が400°C付近からルチル相が現れはじめ、温度上昇と共にルチル相が顕著になり、アナターゼ相とルチル相が混在する結果となっている。このことによりFig. 4において、アニーリング温度が400°Cを越えるとアナターゼ相A

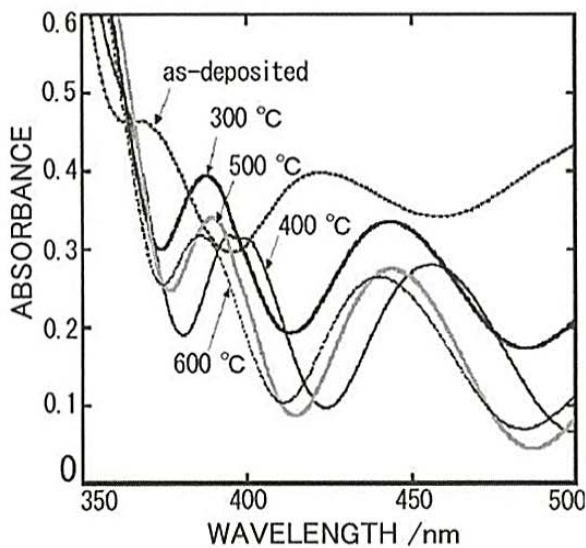


Fig. 5. Absorption spectra of titanium oxide films deposited on glass substrates as a function of the wavelength.

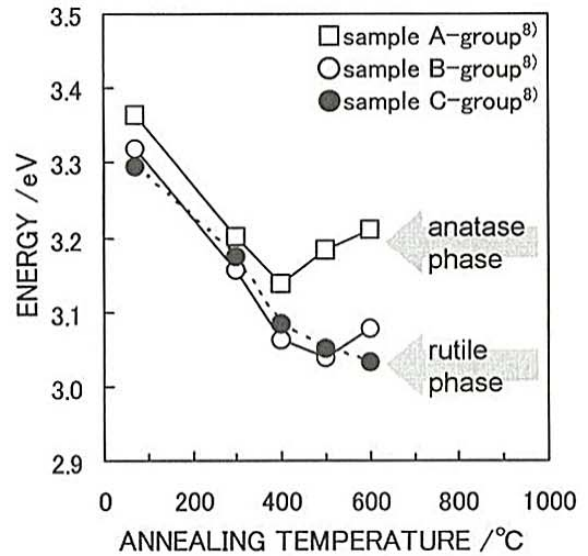


Fig. 6. Variation of the absorption energy of titanium oxide films deposited on glass substrates as a function of the annealing temperature after the film preparation.

(101) のピーク強度が減少したものと考えられる。

3.4. 接触角測定による酸化チタン薄膜の光触媒効果の評価

ガラス基板上に形成した酸化チタン薄膜をマッフル炉に入れて、それぞれ300°C、400°C、500°Cおよび600°Cの一定温度で、大気中、1時間アニーリングを行ったサンプルおよび室温のままアニーリングを行わなかった(as-deposited) サンプルについて、ブラックライトを24時間照射した後、光触媒効果を接触角測定により調べた。まず、マイクロピペットを用いて純水30 μ lを酸化チタン薄膜上に滴下した。水滴と薄膜表面とのなす接触角(θ)は、水滴の形状をデジタルカメラで撮影し、コンピューターに取り込んだ後、Fig. 1における a および $2b$ を測定し、(1)式を用いて算出した。得られた接触角(θ)とアニーリング温度との相関をFig. 7に示す。図中、100°C以下のデータはas-depositedのサンプルであり、アニーリング温度は室温としている。同図より、アニーリング温度が室温より300°C、400°Cを上昇するに従って接触角(θ)は20°以下に減少し、アニーリング温度が400°Cを超えると接触角は増加する傾向にあることがわかる。これよりアニーリング温度が400°C付近において、接触角は最小(12°)になり、親水性が著しいことがわかった。

次に、作製した酸化チタン薄膜に対するアニーリング温度の及ぼす効果について、薄膜の結晶性と接触角の相

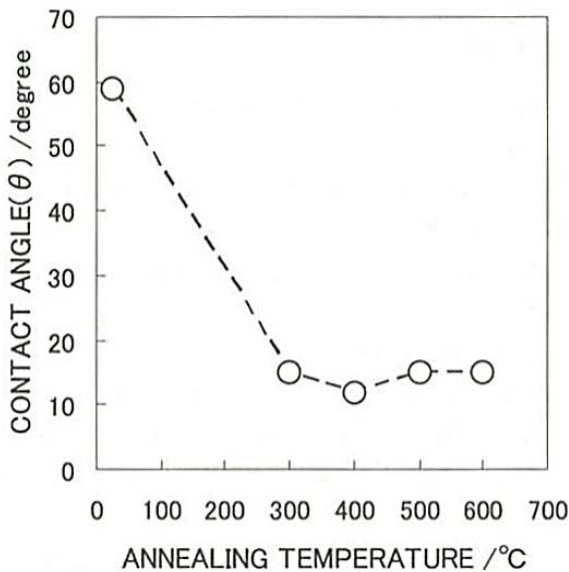


Fig. 7. An example of relations between contact angles of water drops on titanium oxide films and the annealing temperature after the film preparation.

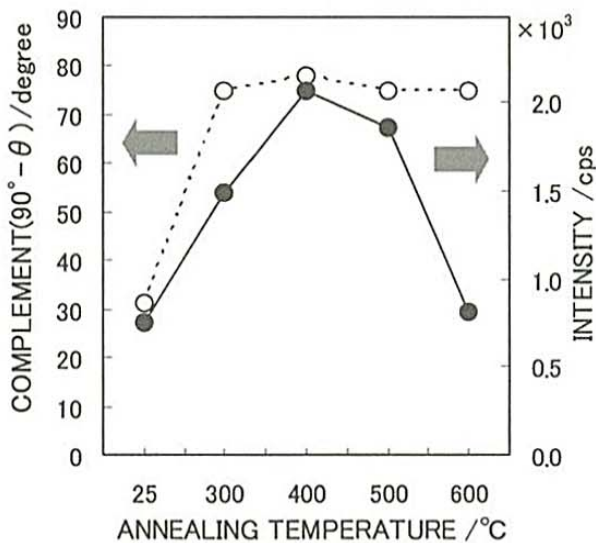


Fig. 8. An example of relationship between complements of contact angles ($90^\circ - \theta$) and the intensity of anatase (101) peak at $2\theta = 25^\circ$ in GXRD patterns as a function of the annealing temperature after the film preparation.

関をそれぞれ Fig. 4 および Fig. 7 の結果をもとに Fig. 8 にまとめた。ここでは、Fig. 4 においてアナターゼ相 A (101) のピーク強度として表示したデータ中、Fig. 7 の接触角測定に対応する同一サンプル D の結果を示し、接触角 (θ) の余角 ($90^\circ - \theta$) と対比させた。同図より、薄膜 X 線回折による A (101) の結晶性と接触角 (θ) の測定

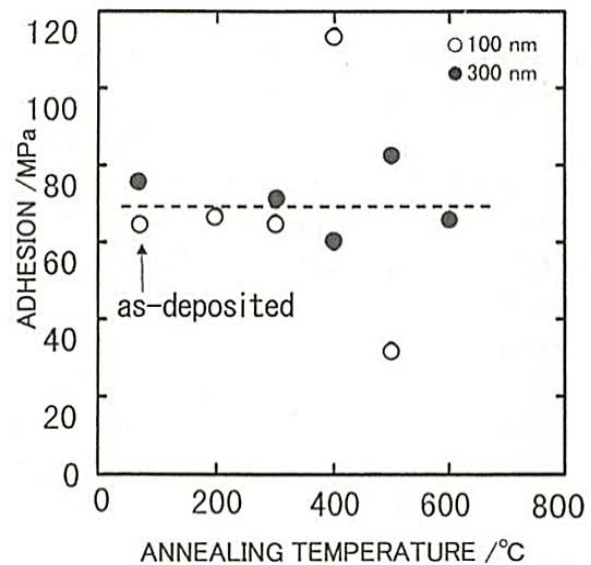


Fig. 9. Adhesion of titanium oxide films deposited on glass substrates as a function of the annealing temperature after the film preparation (pull-off test).

結果の相関はよく一致していることがわかる。したがってイオンビーム蒸着法を用いて作製した酸化チタン薄膜は、アニーリング温度が300°C以上でアナターゼ型の結晶性を示し、光触媒効果は約400°Cにおいて顕著になることが明らかとなった。

3.5. 酸化チタン薄膜の密着強度測定

本実験において作製した酸化チタン薄膜とガラス基板との密着強度に対して、アニーリング温度の及ぼす影響について調べた。密着強度は薄膜密着強度測定システム SebastianV を使用し、引張り試験法により測定した⁷⁾。アニーリング温度に対する密着強度の測定結果を Fig. 9 に示している。図中、白丸 (○) は膜厚が100nmであり、黒丸 (●) は300nm の場合である。同図より、ガラス基板上に作製した酸化チタン薄膜の密着強度は、膜厚およびアニーリング温度 (200~600°C) に関係なく、約70MPaと高強度であり、密着性がすぐれていることがわかった。

4. まとめ

イオンビーム蒸着法を用いてガラス基板上に酸化チタン薄膜 (100~300nm) を作製し、薄膜特性および光触媒効果を調べ、以下の結果を得た。

- (1) イオンビーム蒸着法により Ti と酸素の組成比が一定で、70MPa と高密着強度の酸化チタン薄膜を形成で

きることがわかった。

- (2) 薄膜の結晶性は、薄膜 X 線回折法による分析および紫外可視分光光度計による吸収スペクトルより、アニーリング温度の上昇と共にアナターゼ相(101)が現れ、約400°Cで顕著になり、400°Cを越えるとルチル相も現れ、アナターゼ相は減少することがわかった。
- (3) 酸化チタン薄膜の光触媒効果は、薄膜表面に滴下した水滴の接触角測定により評価し、アニーリング温度が約400°Cの場合に接触角は最小になり、光触媒効果の親水性が著しいことが明らかとなった。この結果は、上記(2)で示した400°Cにおけるアナターゼ相(101)の極大傾向とよく合致しており、薄膜の結晶性と強い相関があると考えられる。

謝 辞

本研究は、当研究室の卒業研究において、2005年度の高賀良学君、隅田泰光君および2006年度の平峰 怜君達によって得られた成果も含めてまとめたものである。ここに記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 権田俊一監修：“薄膜作製応用ハンドブック”，1995，エヌ・ティー・エス。
- 2) H. Hasuyama et al.: Nucl. Instr. and Meth., 1997, B127/128, 827.
- 3) Y. Shima et al.: Nucl. Instr. and Meth., 1999, B148, 599.
- 4) H. Hasuyama et al.: Proc. 23rd Int. Korea-Japan Seminar on Ceramics (Asan, Korea), 2006, 129.
- 5) A. Fujishima and K. Honda: Nature, 1972, 238, 37.
- 6) 藤嶋 昭ほか：“光触媒のしくみ”，2000，日本実業出版社。
- 7) 蓮山寛機：“薄膜の力学的特性評価技術”（編集委員長：金原 繁），1992，リアライズ社，p.555.
- 8) 河野浩輝：修士論文（久留米工業大学），2005.
- 9) 高賀良学，隅田泰光：卒業論文（久留米工業大学），2006.
- 10) 野口年優，平峰 怜：卒業論文（久留米工業大学），2007.