

プラズマによる材料の高機能化に関する研究

- スパッタリングによる酸化チタン光触媒薄膜の生成 -

鴨志田 武* 富長 博*

1. 緒言

プラズマ技術はIT産業を支える半導体や電子部品、光学部品の製造に不可欠なキーテクノロジーの一つである。また、表面処理、表面改質等の機能性薄膜の製造にも多く利用されてきている。最近では更にプラズマの高い反応性を利用して有害物質やダイオキシンの分解等の環境浄化に利用されるなど利用範囲が拡大されつつある。

本研究においてはプラズマの高活性を活かして材料の高機能化について検討するものである。材料として県内企業が開発した酸化チタン(TiO₂)光触媒繊維・粉体¹⁾を選定しプラズマ処理による可視光応答化²⁾について検討する。今年度はその予備実験として可視光応答型光触媒薄膜の生成が可能といわれる³⁾スパッタリング法による酸化チタン(TiO₂)薄膜の生成について検討したのでその概要を報告する。

2. 実験方法

2.1 薄膜の作成

酸化チタン薄膜の作成には高周波マグネトロンスパッタリング装置(ネルバ(株)製:SPF430H)を用いた。スパッタリング条件は表1に示すような条件で薄膜を作成した。

表1 スパッタリング条件

ターゲット	TiO ₂ (ルチル) 4インチ x 5mm
投入電力	RF100~300W
ガス圧	0.5~1Pa
基板温度	20~300
基板	石英ガラス8x76x1mm
基板間距離	60mm
スパッタ時間	120min

2.2 薄膜の評価

作成した薄膜は非接触三次元表面粗さ計により膜厚を測定し、X線回折装置により結晶構造を解析した。さらにFE-SEMにより膜の形態を評価した。薄膜の光吸収特性は分光光度計により測定した。光触媒活性はトリクロロエチレン(TCE)の光分解特性で評価した。図1に示すように作成した薄膜をパイレックスガラス管内に挿入し約100ppmのTCEを流しながら上面と下面から波長域310~400nmのブラックライトで照射しこの時のTCEの減少をin-situでガスクロマトグラフィーで検出を行った。光反応に及ぼす酸素と水分の影響を検討するために酸素ガスと水蒸気の導入のオン・オフを行った。

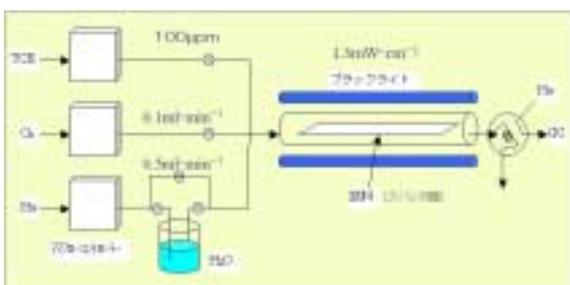


図1 光触媒特性の評価

3. 結果および考察

3.1 スパッタ条件と蒸着速度及び結晶性

非接触三次元表面粗さ計で膜厚を測定した結果、図2に示すように120分のスパッタで約1280nmの厚さが得られた。蒸着速度として10nm/min.となる。膜厚は投入電力により大きく変化するがガス圧、基板温度による変化はみられない。この膜はガラスに対して非常に密着性に優れた膜が得られた。

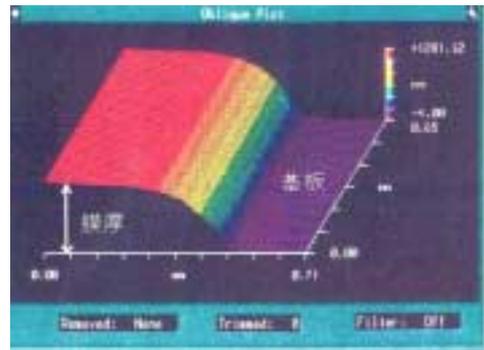
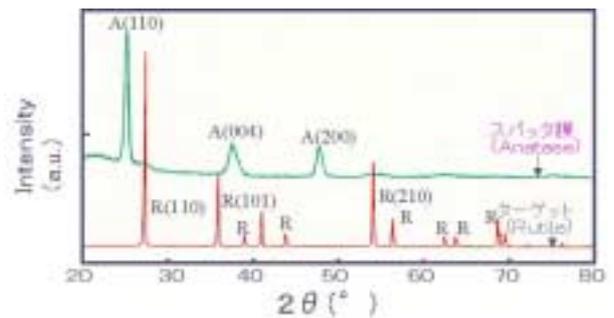
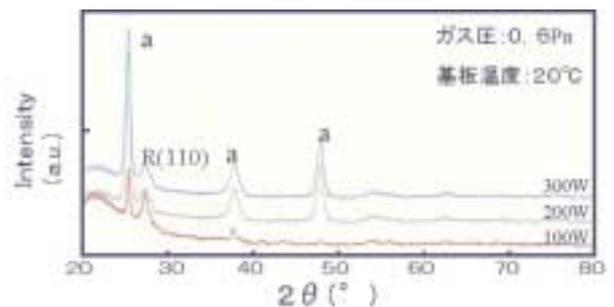


図2 スパッタ薄膜の膜厚

スパッタリング条件が薄膜に与える影響についてX線回折で調べた結果を図3に示す。酸化チタンは構造としてルチル相とアナターゼ相の2種類の構造があり光触媒としてはアナターゼ相が光触媒活性が高いことは判明している。従ってアナターゼ相を得ることが重要となる。出発材料であるターゲットはルチル相であるがスパッタ膜はわずかなルチル相を含んでいるがほぼアナターゼ相



a) スパッタによる結晶構造の変化



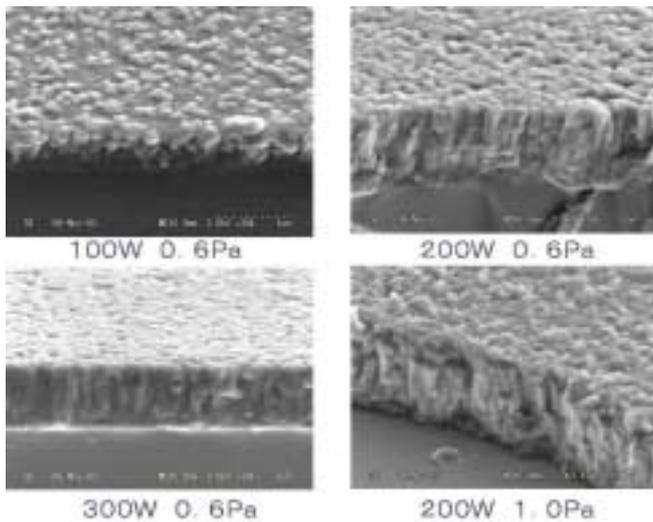
b) 投入電力の影響

図3 スパッタ条件が結晶性に与える影響

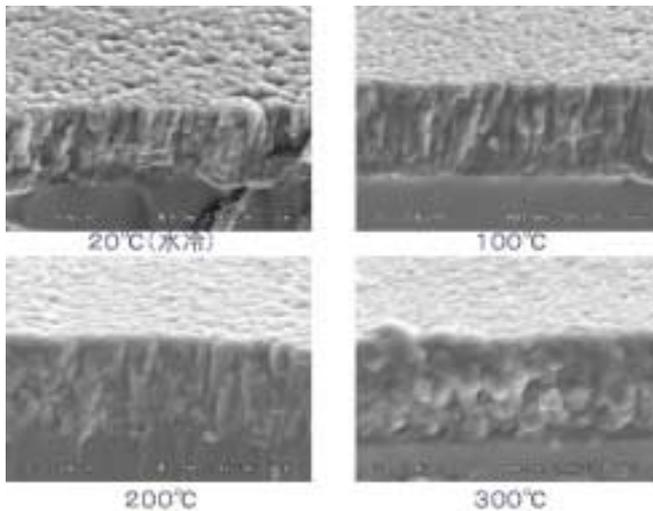
に変化している。投入電力として100Wでは結晶性はあまり良くない。しかし200W以上でアナターゼの結晶化が進んでいる。Arガス圧と基板温度の影響ではガス圧、基板温度が高いほどルチル相が減少しアナターゼの結晶化が進展する傾向にある。

3.2 薄膜の形態

図4に薄膜の断面をSEMで観察したものを示す。100Wではパワー不足のために膜厚が薄い。結晶粒の大きさは約0.1~0.3μmの大きさである。膜は基板に対し柱状に膜成長している。パワーが大きくなるほど表面はなめらかになる。ガス圧が高くなると針状結晶になる傾向にある。基板温度の変化は200℃までは柱状晶で300℃になると粒状に変化している。温度が高くなると表面はなめらかな傾向が見られた。



a) 電力とガス圧の影響



b) 基板温度の影響

図4 スパッタ条件と薄膜の形態構造

図5に薄膜の光吸収スペクトルを測定したものを示す。薄膜はややグレー色を有しており可視光吸収の可能性がうかがえる。可視光域である390nm以上で吸収がおこれば可視光応答の可能性はあるが今回の薄膜では吸収端は400nm以下の波長となっており可視光応答にはなっていない。しかしガス圧が高くなると可視光域での吸収率に変化が見られる。このことは作成条件制御により可視光応答型光触媒への可能性も考えられると思われる。

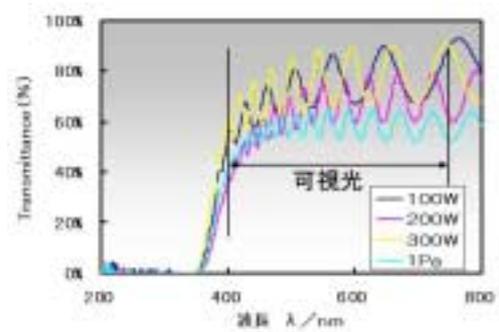


図5 紫外 - 可視吸収スペクトル

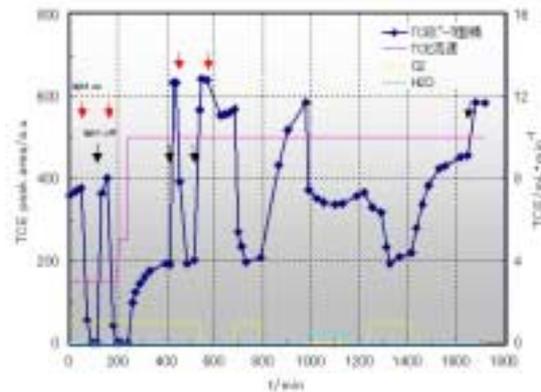


図6 薄膜によるTCE分解挙動

図6に薄膜のTCEの分解挙動を示す。光照射と共にTCEが急激に減少しており、これは光触媒によって明らかに分解されていることを示している。トリクロロエチレン (TCE = CCl₂) はCO₂とHClに分解する。この時、酸素は反応に必須となっている。これは酸素がないと分解に必要な活性酸素ラジカルの生成が行われなくなるためである。水分の供給は光触媒にやや効果がみられた。通常酸素が十分にある場合には水分が酸化チタンに付きTCEの吸着を邪魔することと塩素原子が水で壊れてしまう為分解を小さくするが、今回のように酸素がない場合においては若干の水が分解して酸素の供給に寄与するのではないかと考えられる。薄膜はモジュールして使用する場合には充填密度を稼げないので不向きであるが単位質量当たりの光触媒機能では270nmol・s⁻¹・g⁻¹となり粉末の90nmol・s⁻¹・g⁻¹に比較して3倍の能力を有している。

4. 結 言

- 1) スパッタリング法により光触媒特性を有するアナターゼTiO₂型薄膜が作成できた。
 - 2) スパッタリングTiO₂膜は単位質量当たりの光触媒機能に優れており密着性に優れた膜が得られるため二次元表面への光触媒コーティングに有効である。
 - 3) 生成条件の制御により可視光応答型への可能性がある。
- 参考文献

- 1) 長谷川ら：光触媒によるエネルギーミニマム型環境浄化システムの開発,平成11年度地域活性化創造技術開発費補助金報告書
- 2) 竹内ら：可視光応答型酸化チタン光触媒を利用した高効率環境浄化技術の開発,H10年度NEDO即効型提案公募事業研究成果報告書
- 3) 重里ら：スパッタ法による高活性酸化チタン光触媒の成膜,工業材料,Vol49, No7, 49~53(2001)