

# R.F. マグネトロンスパッタリングにより成膜した TiO<sub>2</sub> 薄膜の発光特性

Light Emission Properties of TiO<sub>2</sub> Thin Film Prepared by R.F. Magnetron Sputtering

中里桂輔

指導教員 黒木雄一郎

サレジオ工業高等専門学校 機械電子工学科 電子セラミック研究室

キーワード: 酸化チタン, 薄膜, 赤外発光

## 1. 緒言

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)は、温度や圧力に応じて、ルチル、アナターゼ、ブルッカイトの3種類の結晶構造が知られている。工業分野ではほとんど利用されていないブルッカイト型構造のTiO<sub>2</sub>と比較して、ルチル型とアナターゼ型のものは古くから白色顔料として利用されてきた。また、本多・藤嶋効果[1]の発見により、アナターゼ型のTiO<sub>2</sub>が高い光触媒性能を示すことが知られてからは、建築用外装や自動車・浴室におけるコーティング等に幅広く産業展開されている。近年、株式会社信光社の特許において、ルチル型TiO<sub>2</sub>にクロム(Cr)を添加することにより赤外発光が得られることが報告された[2]。また、我々の研究室ではCrを添加したルチル型TiO<sub>2</sub>の他、無添加やアルミニウムの添加でも赤外発光が得られることを報告してきた(図1)[3]。図2にCr添加ルチル型TiO<sub>2</sub>粉末で作製した塗料に紫外線を照射し、赤外線カメラで撮影した画像を示す。白く見える部分が赤外発光していることから、秘匿性の高いセキュリティインクへの応用が期待される。

これまでに合成してきた試料形態は粉末であるため光学特性、特に光吸収係数の測定や、電気特性の評価が進んでいない。これらの測定を行うには薄膜試料が適している。そこで本研究では、R.F. マグネトロンスパッタリングによりTiO<sub>2</sub>を薄膜化し、作成した薄膜試料から赤外発光、光学特性並びに電気特性を得ることを目的とした。

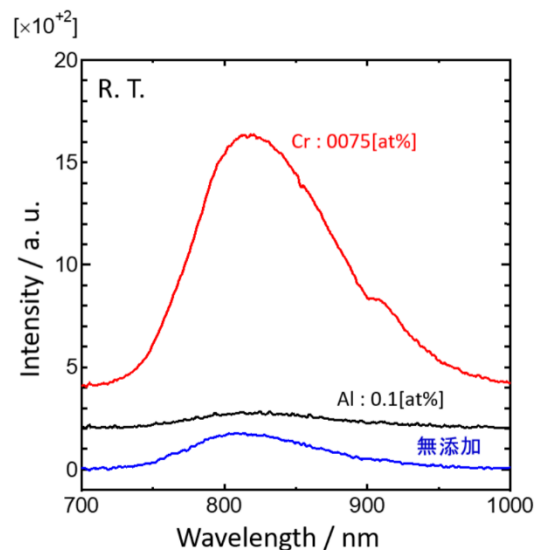


図1. ルチル型TiO<sub>2</sub>粉末の発光特性

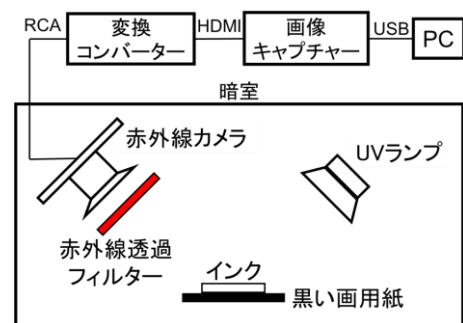


図2. セキュリティインクへの応用

## 2. 方法

R.F.マグネトロンスパッタリングにより TiO<sub>2</sub> 膜を堆積した。ターゲットには TiO<sub>2</sub> 粉末を使用した。背圧 6.6×10<sup>-4</sup>Pa まで真空引きした後、Ar ガスを流入し、スパッタリングを行った。スパッタガス圧を 1.0、0.25、0.15、0.10Pa に設定して 4 種類の薄膜を作成した。得られた薄膜について、X 線回折(XRD) による結晶相の同定を行った。フォトルミネッセンス(PL)測定装置を用いて室温での発光特性を調査した。励起光として波長 325nm の He-Cd レーザーを用いた。

## 3. 実験結果

薄膜には干渉色が確認されたことから、全体的に平坦で均一な膜厚であることがわかった。図 3 に作成した薄膜の XRD による結晶相の同定結果を示す。スパッタガス圧を減少させることにより、ルチル型のピークが増大し、アナターゼ型のピークが減少することが確認できた。図 4 に作成した薄膜の PL 測定結果を示す。1.0 から 0.15Pa の条件で作成した薄膜は波長 420nm にピークを有する微弱な可視発光を示した。アナターゼ型単相である 1.0Pa の薄膜が最も強い発光を示した。アナターゼ型の減少に伴い発光強度も減少したことから、この可視発光はアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> に起因するものと考えられる。

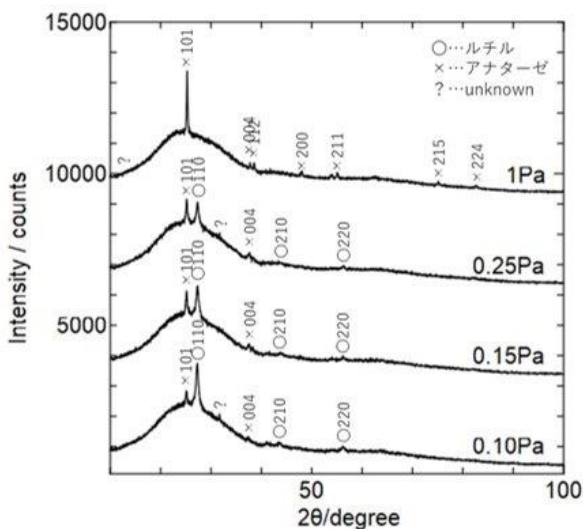


図 3. スパッタガス圧による結晶相の変化

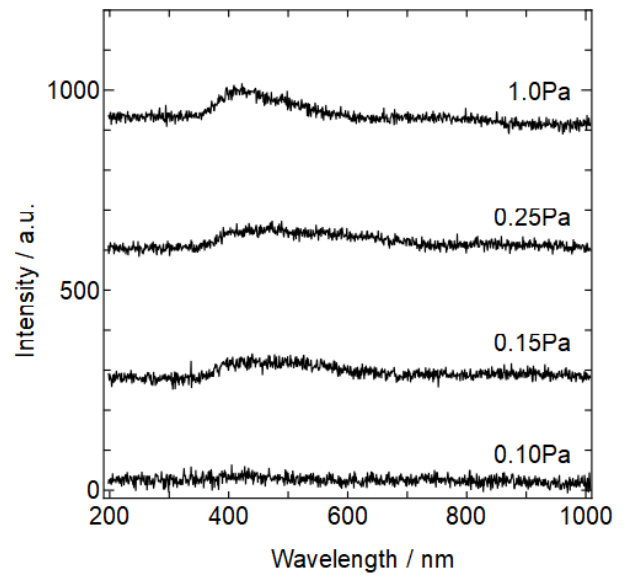


図 4. 薄膜の発光特性

## 4. 結言

R.F.マグネトロンスパッタリングにより TiO<sub>2</sub> の薄膜を作成することができた。ルチル型の薄膜はスパッタガス圧を減少させることで得られることが確認できた。1.0 から 0.15Pa までの薄膜から可視発光が確認できた。

## 5. 今後の予定

薄膜の作成過程でプラズマにばく露した TiO<sub>2</sub> ターゲット粉末を採取し、表面の PL 測定を行った。その結果、波長 490nm にピークを有する可視発光及び波長 830nm にピークを有する微弱な赤外発光が得られた。この赤外発光は、TiO<sub>2</sub> 中の酸素空孔が関係していると考えていることから、TiO<sub>2</sub> 粉末が真空中でプラズマにばく露したことにより、酸素空孔が増加し赤外発光を示したものと考えられる。ルチル型 TiO<sub>2</sub> の割合が最大化した 0.10Pa の薄膜に逆スパッタリングをすることで酸素空孔を導入し、赤外発光の観測を目指す。

## 参考文献

- [1] A. Fujishima and K. Honda, Nature, 238 (1972) 37
- [2] 特開 2010-53213 「蛍光発光材料及びその製造方法」(株式会社信光社)
- [3] Y. Kuroki and M. Sawa, PACRIM13 (2019) 28-P-S28-15