

# TiO<sub>2</sub> をベースとした酸化物多層薄膜の光触媒特性 における中間層挿入効果

城市晃宏<sup>1)</sup>

指導教員 鷹野一朗<sup>1)</sup>

1)工学院大学 工学部 電気システム工学科 電気電子機能材料研究室

キーワード：光触媒効果，酸化チタン，反応性スパッタリング

## 1. 緒言

近年、TiO<sub>2</sub> は様々な特性が注目されており、広い分野で研究がなされている。特に光触媒特性では防汚、抗菌作用などがあり、ビル外壁や手術室の内壁などに応用されている。しかし TiO<sub>2</sub> の欠点として吸収波長が紫外光に限られており可視光での光触媒効果が低い。そこで先行研究では Cu<sub>2</sub>O を下層に挿入することにより、吸光波長の拡大を試みたが Cu が拡散してしまい Cu<sub>2</sub>O の効果が得られなかった。本研究では中間層に拡散防止層として TaON 及び ZnO を挿入することにより、光触媒効果の改善を試みた。TaON は可視応答型光触媒材料として注目されており Anatase 型 TiO<sub>2</sub> と電子配置が同じことから有効であると考えた。また、ZnO は常温では透明で高い導電性や圧電性を持つことが知られている。

## 2. 実験方法

### 2.1 成膜方法

試料基板として、アセトンにより 5 分間超音波洗浄を行った 15×9mm の無アルカリガラス (Eagle XG) を用いた。成膜にはマルチプロセスコーティング装置 (BC5146, ULVAC) を用いた。試料基板は準備室に導入し、中間室に搬送後基板クリーニングのため逆スパッタを行い成膜室に移動する。一般にスパッタプロセス圧力はおよそ 1.3Pa 程度で使用されるが、マルチプロセスコーティング装置では  $7 \times 10^{-2}$  Pa の低圧力まで放電を維持できる誘導結合 RF プラズマ支援マグネトロンスパッタ源を備えている。成膜はスパッタガスを Ar, ターゲットを Ti (99.99%), Cu (99.99%), Zn (99.99%) 及

び Ta (99.99%) とし、酸素を基板周辺に導入する反応性スパッタリング法により成膜を行った。成膜条件を表 1 に示す。基板加熱温度はいずれも 300°C としたうえで、各金属ターゲットのスパッタリングを行い TiO<sub>2</sub> と Cu<sub>2</sub>O の膜厚をそれぞれ 200nm, 中間層として挿入する TaON 及び ZnO の膜厚を 10nm とした。TaON については、O<sub>2</sub> 流量 3sccm に加えて、N<sub>2</sub> を 7sccm 導入して作製した。

表 1 成膜条件

試料名	TiO <sub>2</sub>	TaON	ZnO	Cu <sub>2</sub> O
基板	Glass (Eagle XG)			
到達圧力[Pa]	$8.0 \times 10^{-6}$			
試料膜厚[nm]	200	10	10	200
O <sub>2</sub> 流量[sccm]	1.5	3	3	200
N <sub>2</sub> 流量[sccm]	-	7	-	-
Ar 流量[sccm]	20	20	20	15
基板加熱温度[°C]	300			

### 2.2 評価方法

結晶構造は薄膜 X 線回折法 (XRD: Rigaku Co.Ltd. Smart Lab.) により、入射角 0.3° として分析した。光学特性は紫外可視分光光度計 (UV-2550, 株式会社島津製作所) を用いて吸光度を測定した。光触媒特性はメチレンブルー浸漬試験により行った。メチレンブルー浸漬試験は石英セルを 10ppm のメチレンブルー溶液 3ml で満たし、人工太陽灯 (可視光), 殺菌灯 (紫外光) を 6 時間照射し、所定の時間に紫外可視分光光度計で透過率を測定した。

### 3. 実験結果

図 1 に結晶構造の測定結果を示す。ガラス基板上に形成した単体の  $\text{TiO}_2$  はアナターゼ型であるが、多層膜の  $\text{TiO}_2/\text{TaON}/\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜になると、表面の酸化チタンは下層の影響でルチル型に変化する。また、 $\text{Cu}_2\text{O}$  に相当するピークは中間層を挿入した多層膜には見られず、 $\text{TaON}$  と  $\text{ZnO}$  の拡散防止層としての効果が確認された。

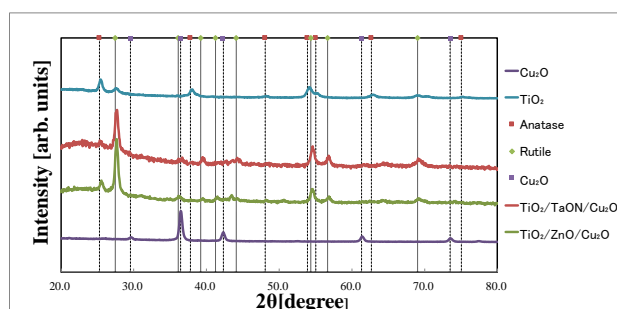


図 1 XRD 測定による各試料の結晶構造解析

図 2 に光学特性の測定結果を示す。中間層として挿入した単体の  $\text{TaON}$  薄膜の吸光端は  $400\text{nm}$  付近、これに対し  $\text{ZnO}$  薄膜は  $300\text{nm}$  より長波長側には吸光端は現れておらず透明性が高いことがわかる。また、紫外光に反応する  $\text{TiO}_2$  薄膜は  $350\text{nm}$  付近に吸光端を持ち、可視光領域まで反応域を持つ  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜は  $500\text{nm}$  付近に吸光端が現れた。各薄膜を積層し  $\text{TaON}$ 、 $\text{ZnO}$  を中間層として挿入した  $\text{TiO}_2/\text{TaON}/\text{Cu}_2\text{O}$  と  $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜は、どちらも  $500\text{nm}$  付近で吸光端が現れていることが確認できた。長波長側の光吸収は全て  $\text{Cu}_2\text{O}$  に由来するものと考えられる。

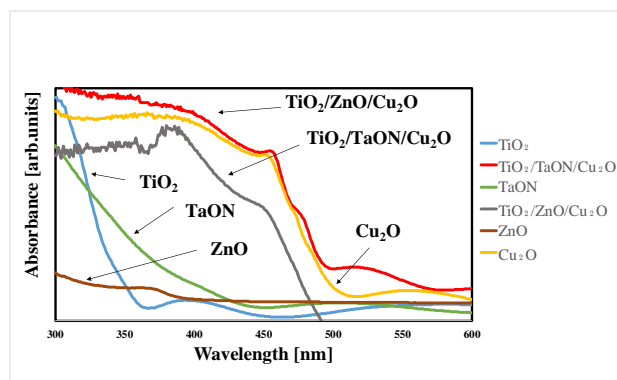


図 2 各試料の吸光度特性

図 3 に人工太陽灯、殺菌灯下で 6 時間照射後の光触媒特性の結果を示す。メチレンブルーを脱色することによる透過率の上昇が光触媒効果に相当する。 $\text{TaON}$  を中間層に挿入した場合、人工太陽灯の透過率は  $56.4\%$ 、殺菌灯の透過率は  $87.2\%$  を示した。また、 $\text{ZnO}$  を中間層に挿入した場合は、人工太陽灯が  $31.4\%$ 、殺菌灯が  $72.9\%$  となった。この条件下では、 $\text{TaON}$  を中間層に挿入した方が  $\text{ZnO}$  を挿入した場合よりも光触媒効果が高いことがわかった。

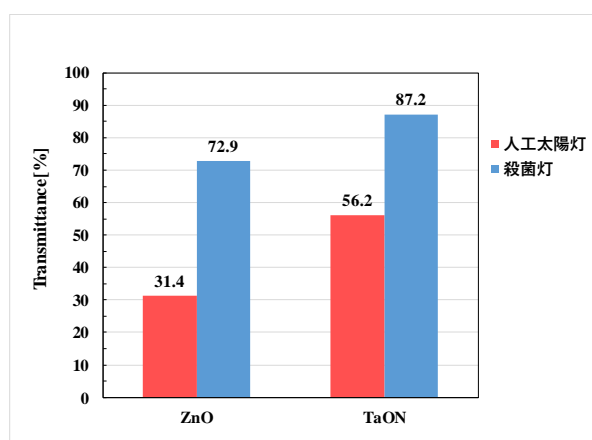


図 3  $\text{TiO}_2/\text{TaON}/\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の光触媒特性

### 4. まとめ

本実験では、反応性スパッタリング法により異なる中間層をもつ多層薄膜、 $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜と  $\text{TiO}_2/\text{TaON}/\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜を作製し両者の光学特性と光触媒効果について検討を行った。光学特性においては、 $\text{TaON}$  よりも  $\text{ZnO}$  を挿入した薄膜の方が若干長波長側にシフトしていた。光触媒特性については、 $\text{TiO}_2$  と親和性の高い  $\text{TaON}$  を中間層として用いた  $\text{TiO}_2/\text{TaON}/\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の方が、殺菌灯・人工太陽灯とも優れていた。

#### 参考文献

- 1) 相馬俊也, 鷹野一朗; 表面技術協会第 135 回講演会 (2016 年)
- 2) 城市晃宏, 鷹野一朗; 電気学会東京支部第 8 回学生研究発表会 (2017 年)