

一般研究課題 環境浄化光触媒物質の結晶性薄膜成長と
その有機分解能力に関する研究
助成研究者 大同工業大学 堀尾 吉己



環境浄化光触媒物質の結晶性薄膜成長と その有機分解能力に関する研究

堀尾 吉己
(大同工業大学)

Research on Crystalline Thin Film Growth of Photocatalytic Material for Environmental Cleanup and on the Resolving Ability of Organic Compounds

Yoshimi Horio
(Daido Institute of Technology)

Crystalline thin film growth of TiO_2 on a $\text{MgO}(001)$ substrate has been attempted for the first time. The TiO_2 thin film was formed as follows. Ti wire was evaporated on a $\text{MgO}(001)$ substrate by electron bombardment (EB) and then oxidization treatment was carried out. It was proven that the diffusion of the oxygen into the film is promoted as oxygen pressure, heating temperature and heating time increase. It was also confirmed by atomic force microscopy (AFM) that the film surface roughened by the oxidization. Reflection high-energy electron diffraction (RHEED) patterns taken from the oxidized TiO_2 film show that the one-dimensional crystalline domains extend in the $[110]$ direction of the $\text{MgO}(001)$ substrate and the (110) plane of rutile structure of TiO_2 grow parallel to the substrate surface.

On the other hand, the resolving ability of organic compound was measured using TiO_2 film deposited on a glass by sputtering method. It was found that the resolving ability increases as the film thickens up to 380 nm.

キーワード : 光触媒、環境浄化、二酸化チタン、結晶薄膜、酸素拡散、スパッタ法

1. はじめに

近年、二酸化チタン(TiO_2)は光触媒作用による環境浄化物質として注目されている。この光触媒反応は、紫外線照射下で酸化還元反応²⁾により、 TiO_2 表面に吸着した有機分子を分解する。この

ような作用により、TiO₂は脱臭、浄化、防汚といった効果を有し、環境の浄化などを目的として利用され始めている。しかしながら、その利用形態は他の材料への混入や表面への塗布といったアモルファス膜として利用されているのが現状であり、単結晶薄膜としての成長機構や結晶面に対する光触媒反応の素過程および活性度についてはほとんど研究されていないと思われる。

そこで本研究では、上記事項を明らかにするための基礎研究として単結晶 MgO(001)基板を用い、電子衝撃過熱によりTi薄膜を形成した後、酸素雰囲気中で加熱処理を施すことにより酸素をTi薄膜中に拡散させてTiO₂の結晶膜を形成させることを試みた。MgO(001)基板を用いた理由は、MgO(001)の(110)面間隔とTiO₂(ルチル構造)のc軸の長さの差が0.7%と接近しているためエピタキシャル膜の形成が期待されるためである。酸化条件を変えたときの酸素の拡散の様子をAESによる深さ分析により調べた。また、薄膜表面の構造、形態をRHEED、AFMを用いて評価した。

一方、TiO₂薄膜の膜厚さに対する光触媒活性度の変化についてメチレンブルー希釈液の透過度の変化から評価した。この場合、ガラス基板上に直流スパッタ法により形成したTiO₂薄膜を用いた。

2. 実験

2.1 MgO(001)基板上的TiO₂薄膜形成

TiO₂薄膜形成には図1に示す超高真空RHEED装置を用いた。RHEEDの入射電子線の加速電圧は15kVであり、MgO(001)基板試料は6軸マニピュレータに装着されている試料ホルダーにセットされた。下方には電子衝撃加熱ができるEB装置が備えられており、そこにTiワイヤーをセットし、高温加熱蒸発させて、基板表面にTi薄膜を室温で堆積させた。形成された膜厚は水晶式膜厚計で計測した。チャンパー内には酸素ガスボンベから既定分圧の酸素を調節バルブで送入した。実験で用いたMgO(001)単結晶基板は3×10×1mm³の大きさであり、チャンパー内は3×10⁻⁶Paの超高真空まで排気した。前処理としてMgO(001)基板表面上に吸着している汚染元素を除去するため、約1000 eVで10分間のアニールを行い、表面の清浄性はRHEED、AESで確認し、表面の平坦性はAFMで確認した。Ti薄膜は、約0.3 Å/sの成長速度で膜形成を行った。その後の酸化条件は酸

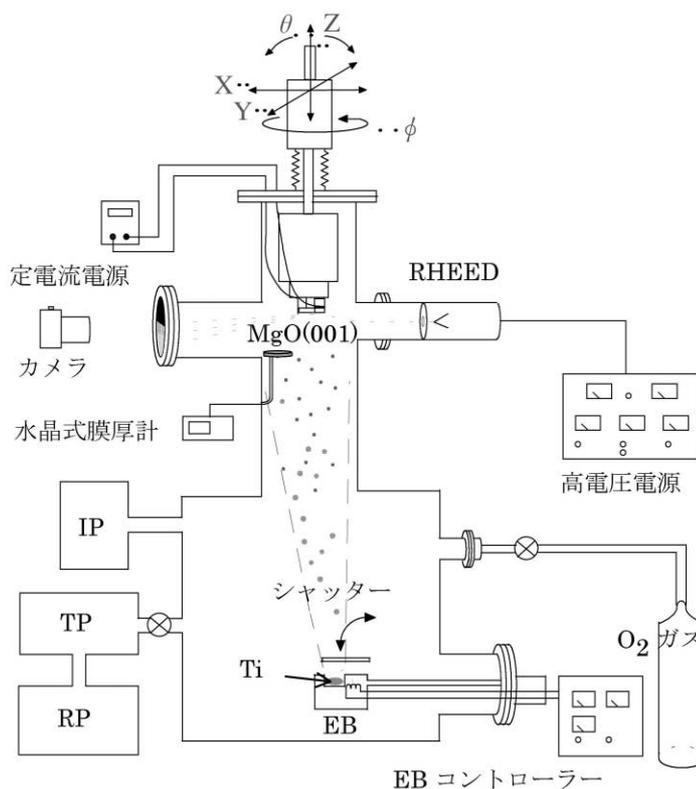


図1 薄膜形成用RHEED装置

素分圧 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$ Pa、基板温度 800 と 900 で30分間と60分間の各処理時間で酸化を行った。

2.2 TiO₂膜厚に対する光触媒活性度の評価実験

試料は、図2に示す直流スパッタ装置を用い、 $9 \times 9 \times 0.15$ mm³サイズに切断されたカバーガラス基板上に室温でTiO₂薄膜を作成した。チャンパー内はArガス0.02Torr、O₂ガス0.01Torrの各分圧で、加速電圧3kV、イオン電流9～10mAの条件下でスパッタリング時間を変えてガラス基板上に厚さの異なるTiO₂薄膜を形成させた。

作成したTiO₂薄膜の光触媒活性度を調べるため、図3に示すように青色染料としてのメチレンブルーの千倍希釈液を試験容器内に入れ、その中に試料を浸し、暗箱内で上から紫外線(波長365nm)を一定時間照射した時のメチレンブルー溶液の透明度を分光光度計により測定した。光触媒作用により、メチレンブルー分子の分解が促進すると溶液の透明度が増す。これを利用して光触媒活性度を評価した。

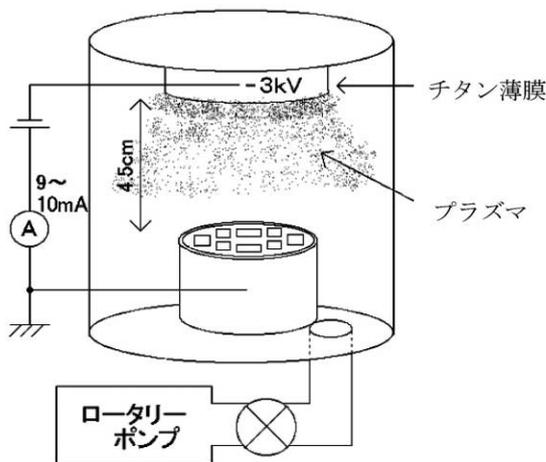


図2 スパッタ装置

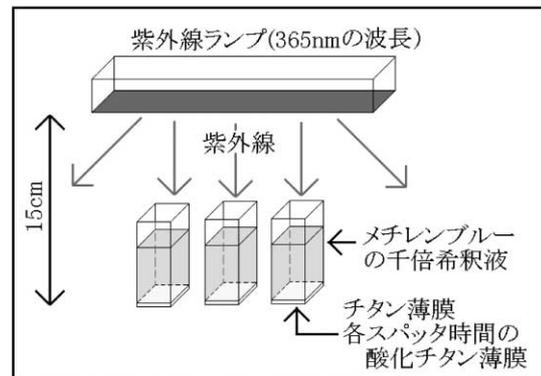


図3 メチレンブルー水溶液の透明度変化実験

3. MgO(001)基板上的TiO₂薄膜形成実験の結果と考察

3.1 MgO(001)清浄基板の作成

超高真空に排気後のMgO(001)基板表面のRHEED図形は図4(a)に示すようにディフューズであり、基板表面に汚染元素の付着等が存在すると考えられるため、予め1000 で10分程度のアニールを行った。アニール後のRHEED図形は図4(b)に見られるようにシャープでコントラストの高いものとなったことから表面の清浄化、結晶性の改善が見られた。またその表面のAESによる組成分析とAFMによる形態観察から基板表面は平坦で不純物は存在しないことが確認された。

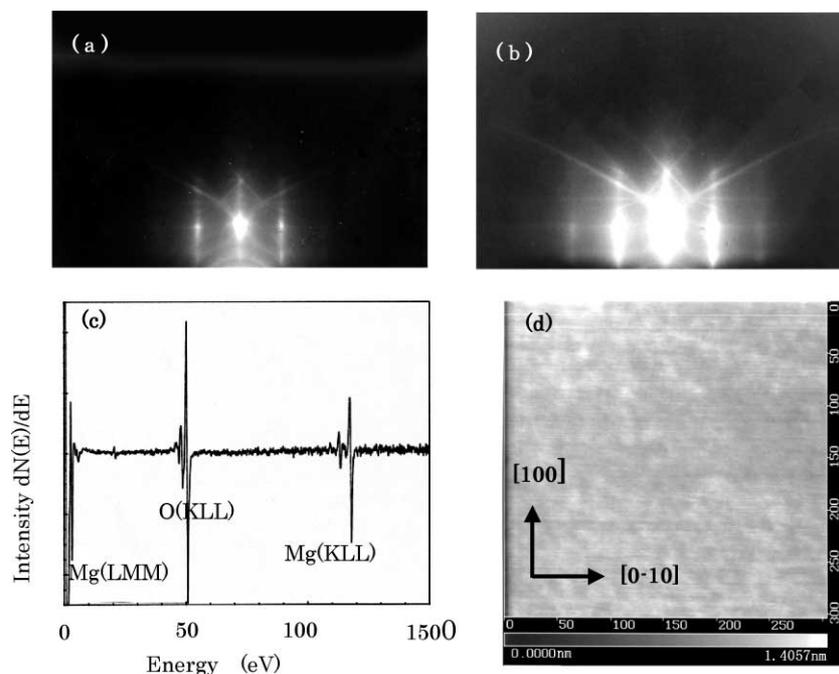


図4 (a)アニール処理前のRHEED図形([100]入射)、(b)、(c)そして(d)は、それぞれアニール処理後のRHEED図形、AES測定結果そしてAFM像(300nm×300nm)である。

3.2 Ti 薄膜成長結果

清浄な MgO(001) 基板表面に室温で EB 法により Ti 薄膜を 300 Å 成長させた結果を図5に示す。図5(a)は各元素のオージェ強度(peak to peak 強度)の深さ分析結果であり、表面および界面に僅かの炭素原子が存在するものの Ti 薄膜が MgO(001) 基板上に形成されている様子が伺える。

薄膜表面の形態は図5(b)に示されるように、基板 MgO(001) の結晶性を反映してか [110] あるいは [1-10] 方向に伸びた島状形態が見られ、RHEED 図形はディフューズではあるが結晶性を示している。

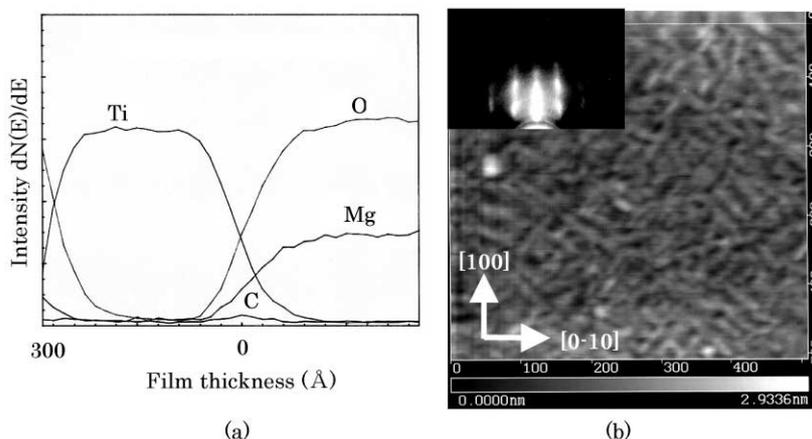
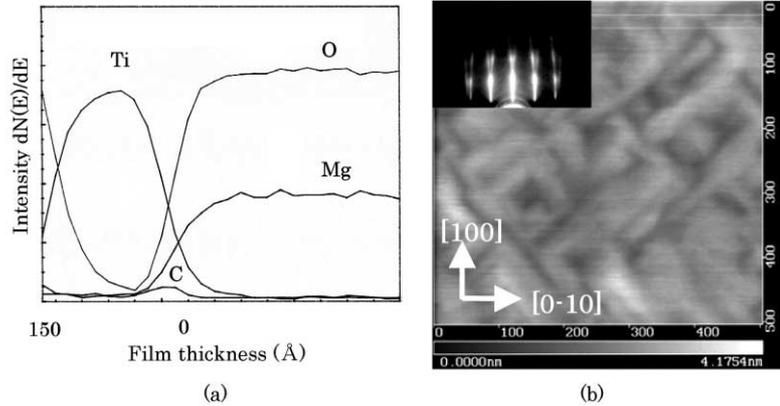


図5 Ti / MgO(001)薄膜形成試料の(a)AESによる元素の深さ分布、(b)AFMおよびRHEEDによる表面形態(500nm×500nm)および表面構造観察結果

3.3 アニール後のTi薄膜

前節で述べた試料を900℃、30分間アニールすることによって、Ti薄膜中にMgO基板からの酸素が拡散するかを調べた。予め150ÅのTi薄膜を形成した試料のアニール後の元素の深さ分析結果を図6



(a)に示す。この結果から、基板MgOからの酸素の拡

図6 Ti/MgO(001)薄膜形成試料のアニール後の(a)AESによる元素の深さ分布、(b)AFMおよびRHEEDによる表面形態(500nm×500nm)および表面構造観察結果

散はほとんどないことが確認された。また、薄膜表面形態は図6(b)に示すように、[110]あるいは[1-10]方向に伸びた分域は広がり、RHEED図形も1次元性を示唆する明瞭な結晶性を示した。

3.4 酸素雰囲気中でのアニール

図6(a)に見られるように、アニールによって基板MgOからの酸素拡散はないことが確認された。そこで、真空チャンパー内に表1に示すような酸素分圧を導入し、過熱温度および加熱時間に応じて条件①から条件⑦までの酸化処理を施し、TiO₂薄膜の作成を試みた。

酸化条件	酸素分圧(Pa)	アニール温度(℃)	アニール時間(min)
①	~1x10 ⁻⁴	800	30
②	~5x10 ⁻⁴		
③	~1x10 ⁻³		
④	~1x10 ⁻⁴	900	
⑤	~5x10 ⁻⁴		
⑥	~1x10 ⁻³		
⑦	~1x10 ⁻³	900	60

表1 酸素分圧、アニール温度及びアニール時間のパラメータ

Ti薄膜がTiとOの組成比1:2のTiO₂薄膜に変化したかを確認するために、予めTiO₂粉末(ルチル構造を有す)を参照試料として用いてAES測定を行ない、TiとOのオージェピーク強度比を見積った。その結果、図7に示すようにTi(LMM)第2ピーク強度に対するO(KLL)強度比I_O/I_{Ti}が3であることがわかった。したがって酸化処理後のオージェ強度比が3に近い値になればTiO₂の組成比に近づいたものと評価した。

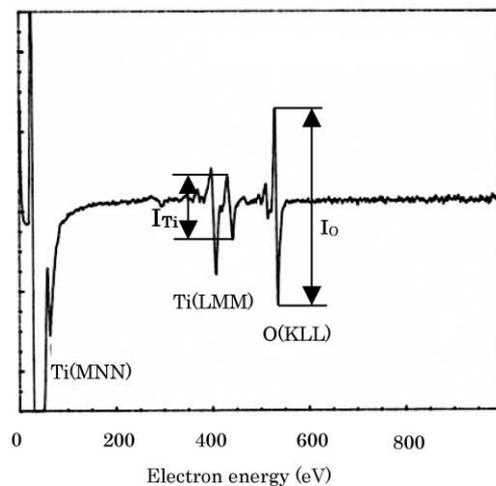


図7 TiO₂粉末からのAES結果

酸化条件 から までの処理による酸素のTi薄膜中への拡散状況を図8にまとめた。オージェ強度比は、薄膜の約2/3の膜厚までスパッタしたときの測定値を採用した。ただし、Tiの膜厚は 300 と 150 のものを用いた。

図8から、アニール温度800 に比べて、900 では酸素分圧の増加に対して酸素のTi膜中への拡散の促進が見られた。また加熱時間を2倍の60分に延ばした酸化条件 ではさらに酸素の拡散が進行し、オージェ強度比が3に近づいたことからTiO₂の組成に近い薄膜が形成されたものと考えられる。そのときのAESの深さ分析結果と表面形態を図9に示す。

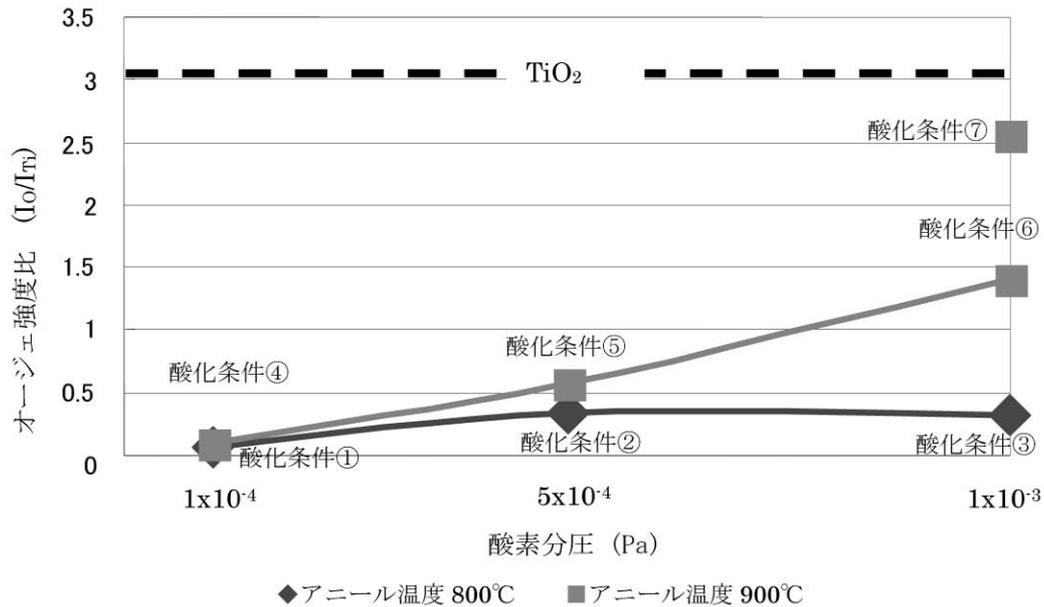


図8 各酸化条件におけるTi：Oのオージェ強度比

図9(a)から、まだ完全ではないが酸素の拡散が膜全体に広がっており、特に薄膜表面近傍では組成比からみてTiO₂薄膜が形成されたものと考えられる。また、図9(b)よりその薄膜表面の平坦性はかなり失われていることが観察される。

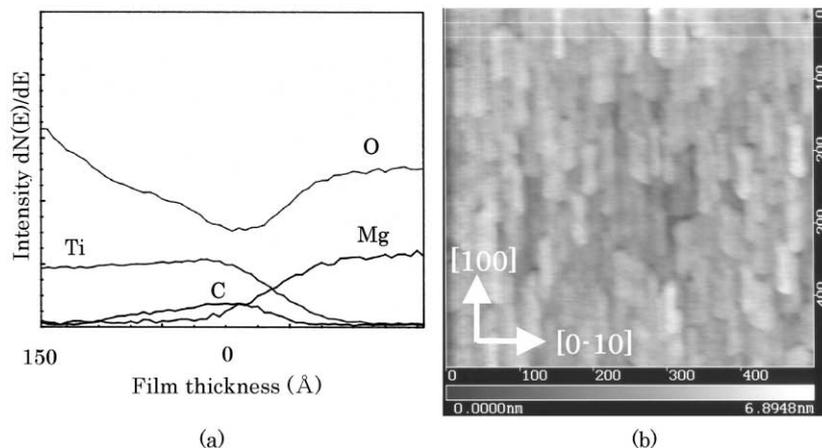


図9 酸化条件⑦の試料の(a)元素の深さ分析、(b)表面形態

4. TiO₂膜厚に対する光触媒活性度の実験結果および考察

4.1 TiO₂薄膜作成

Ar ガス0.02Torrの下でガラス基板の上にスパッタ法で作成した薄膜と、Ar ガス0.02Torr、酸素0.01Torrの下でスパッタ法により作成した薄膜を図12の(a)、(b)にそれぞれ示す。いずれも4時間のスパッタを行

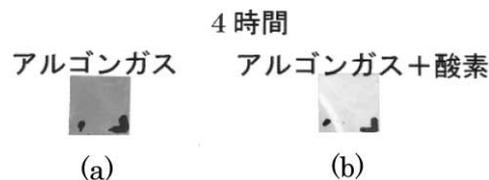


図12 酸素ガス導入によるスパッタ膜の色の変化

ったもので、(a)のArガスのみの場合は黒っぽくTi膜が形成されたものであるが、(b)の酸素を混入させた方はほぼ透明でTiO₂膜が形成されたものと考えられる。

4.2 TiO₂薄膜の成長速度

Ar ガス0.02Torr、酸素ガス0.01Torrの条件下で、スパッタ時間に対する形成膜厚の変化を膜厚干渉計により測定した。2時間から22時間までの形成時間に対して膜厚は図13に示すようにほぼ直線的に増加する傾向を示した。グラフの傾きから17.5 nm / 時の膜形成速度であることがわかる。スパッタ装置が低出力のため、かなり速度の遅い膜形成となった。各スパッタ時間に対するTiO₂薄膜は図14に示すように透明膜ではあるが、わずかながら色を有した。これらの色の変化は表2に示すように酸素欠損量と関係する³⁾と思われるが、本実験ではそこまでの制御は不可能であった。

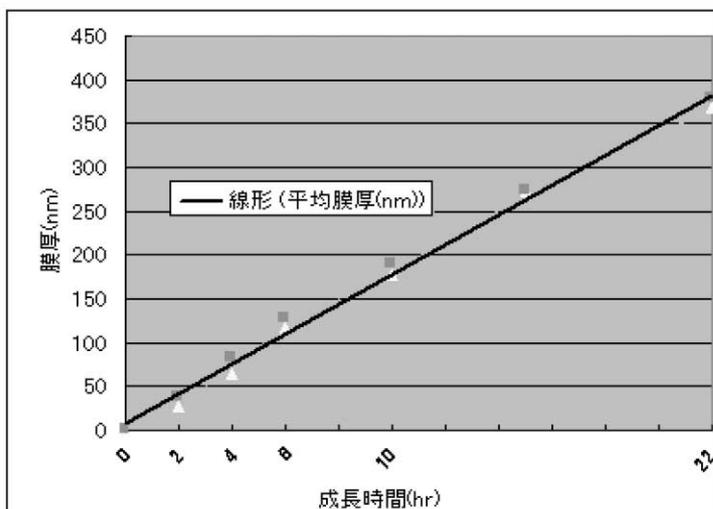


図13 スパッタ時間に対するTiO₂膜厚変化



図14 各スパッタ時間に対するTiO₂薄膜

色	O/Ti
黄色	1.999
淡黄色	1.990
銀灰色	1.986
淡灰色	1.984
青灰色	1.984
青黒色	1.983

表2 ルチル単結晶の色と酸素欠陥

4.3 TiO₂膜厚に対する光触媒活性度の変化

スパッタ時間が2, 4, 6, 10, 15, 22時間の異なる6個の膜厚のTiO₂薄膜試料の光触媒活性度を以下のように測定した。各試料をメチレンブルー希釈液に入れ365nmの紫外線を2時間毎に照射し、溶液の透過率を分光光度計を用いて測定した。透過率の変化の割合を次式により求め、これを光触媒活性度として評価した。その結果を図15のグラフに示す。

$$\text{透過率変化の割合(\%)} = \frac{\text{紫外線照射後の透過率(\%)} - \text{紫外線照射前の透過率(\%)}}{100(\%)} \times 100$$

図15より全体的傾向として紫外線の照射時間に対して、透過率の変化の割合はほぼ直線的に増加する傾向が認められた。また、スパッタ時間(すなわちTiO₂膜厚)の増加に対しても透過率変化の割合の傾きは増加する傾向がみられ、スパッタ時間が22時間(TiO₂膜厚380nm)の試料においてもまだ光触媒活性度は飽和する様子は認められず、本実験範囲内で最適膜厚を見出すことはできなかった。

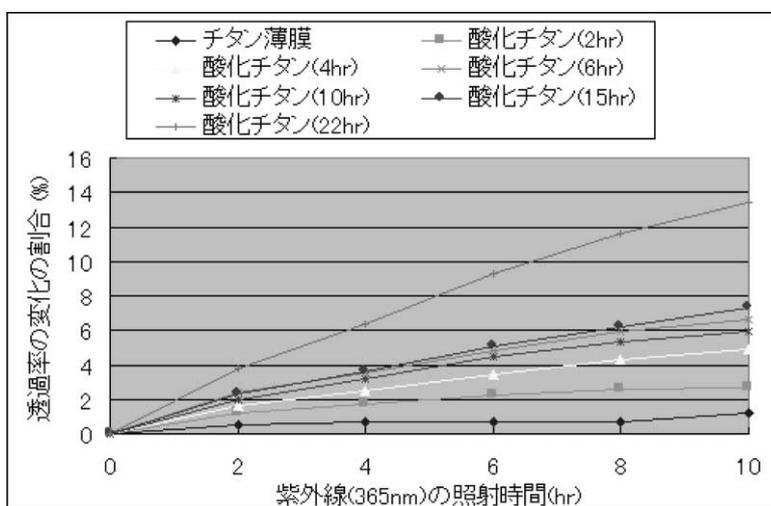


図15 スパッタ時間(TiO₂膜厚)に対する光触媒活性度

5. まとめ

本研究では、酸化処理によりMgO(001)単結晶表面にTiO₂結晶薄膜を形成することを試みた。清浄化したMgO(001)表面上にTi薄膜を形成した後に酸素雰囲気中で加熱処理を施すことによってTiO₂薄膜の形成の様子を調べた。基板の加熱温度が900℃においては酸素分圧および酸化時間の増大に伴い酸素の膜中への拡散は促進されることが確認された。しかしながら、形成されたTiO₂薄膜は島状になり、1次元結晶の様相を呈した。これは基板MgO(001)の[110]方向の周期性とルチル構造のTiO₂のc軸の長さが極めて近い値を有することに起因するものと考察される。

本研究で用いた条件では期待した平坦で均一なTiO₂単結晶膜を形成することが困難であったため、スパッタ法によりガラス面上に形成されたTiO₂薄膜を用いて、その膜厚に対する光触媒活性度を測定した。その結果、膜厚の増加に対して光触媒活性度は増加する傾向を示した。ただし、作成したTiO₂薄膜の膜厚は最大で380nmであったため、最適膜厚を導くには至らなかった。この結果から、光触媒は表面の反応ではあるものの、表面内部にも反応に関与している領域があり、それは光の到達深さとも関連するものと考えられる。光触媒反応に関与する最適膜厚を調べることは今後の検討課題である。

謝辞

本研究の一部は、日比科学振興財団の研究助成金によって遂行されたものであり、ご支援をいただきました関係各位に厚くお礼申し上げます。また、実験に協力していただいた大学院生の原田秀之君と学部生の和田浩靖君に感謝いたします。

参考文献

- 1) 清野 学 著:「酸化チタン 物性と応用技術」, 技報堂出版
- 2) 藤島 昭, 本田健一: 化学総説 12, 77 (1976)
- 3) M. E. Straumanis, T. Ejima, W. J. James: Acta. Cryst. 14, 493 (1961)