

真空蒸着法による光触媒薄膜の製造に関する研究

増井孝実*, 伊藤雅章*

The research on the manufacturing of a photocatalyst thin film
by the vacuum deposition formula.

by Takami MASUI and Masaaki ITO

A titanium dioxide thin film was produced by the vacuum deposition formula. The experiment was carried out by two methods for using titanium or titanium dioxide for the vapour source. The crystal structure was evaluated in the X ray diffraction. The evaluation was carried out on the photocatalyst performance using the methylene blue. In a titanium dioxide thin film which produced the oxygen by introducing using the vapour source of the titanium, there was the excellent photocatalyst performance. And, the hydrophilicity which this film was excellent was also shown.

Key Words: photocatalyst, vacuum deposition, hydrophilicity

1. はじめに

二酸化チタンはn型半導体の性質を持ちバンドギャップは3.0~3.2eVであることから、太陽光に含まれる紫外領域の光で励起され正孔が生じ、強い酸化還元反応を起すことが知られている。この性質を利用すると表面の有機物(有害物質)の分解が光照射のみで可能になるため、近年、防汚、抗菌、殺菌、消臭、親水性などの高付加価値化を図った商品の開発が進められている。外壁パネル、道路側壁用環境浄化パネル、また親水性を生かした浴室用パネル、防曇ミラー、ガラスなど、身近で目にするものも多い^{1)~5)}。消臭機などでは、装置内で積極的に紫外線ライトを照射し効率化を図るものもある。これら製品表面の二酸化チタンは、光触媒性能が高いとされるアナターゼ構造の粉末を、吹き付けたり、塗布し加熱焼成したり、無機の接着剤で塗布したり、またはゾルゲル法やフッ素樹脂に混ぜ込むなどの方法で固定が行われている⁶⁾。本研究では不純物が少なく均一かつ緻密な薄膜が出来る真空蒸着法を用い、酸素の組成を変

化させた二酸化チタン薄膜を作製し、それぞれの場合について結晶性、光触媒性能の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 製膜方法

薄膜作製には電子ビーム溶解によるルツボを備えたイオンプレーティング装置を用いた。基板にはシリコンフェハー<100>を20×20mmサイズに切り出したものを使用し、また密着性、結晶性の向上のため、カーボンヒーターにて輻射加熱を行った。なお、基板はルツボの300mm上方に配置した。蒸発源の溶解に用いる電子銃の出力は10kV,100mA、蒸着時間は60min一定とした。蒸発源には2種類用意し、二酸化チタンをそのまま用いる方法と、純チタンを用い酸素ガスで付加しながら蒸着する方法にて作製を行った。

純チタンを蒸発源に用いる場合、チャンバー内の基板近くに酸素ガスを導入し、チタン蒸発分子との反応により二酸化チタン薄膜とした。このときの酸素ガスの導入量は20~40cm³/minで変化させ、真空度は10⁻⁴Paオーダー、基板加熱は573K一定で製膜を行った。二酸化チタン蒸発源は、ル

* 機械情報グループ

チル構造の二酸化チタン粒(φ5nm)を溶解したものをを用い、基板は373~673Kの間で加熱を行った。このときの真空度は 10^{-4} Paオーダーであった。各実験条件を表1に示す。

表1 薄膜作製条件

試験片番号	蒸発源	酸素導入力 cm ³ /min	基板温度 K
T-1	Ti	20	573
T-2	Ti	30	573
T-3	Ti	40	573
T0-1	TiO ₂	—	473
T0-2	TiO ₂	—	573
T0-3	TiO ₂	—	673

2. 2 薄膜の評価方法

作製された薄膜について結晶構造はX線回折により評価を行った。光触媒性能についてはメチレンブルーの還元反応により評価を行った。薄膜上に10ppmのメチレンブルー試薬を0.1ml滴下し、その上に蒸発防止のポリエチレンフィルムを被せ、さらにプラスチックシャーレにて蓋をした。そこにブラックライト(波長310~400nm)を照射強度が1.0mW/cm²となるように調節し、30分間あるいは1時間照射した。照射後、その試薬を濾紙に吸い取り分光色差計で測色し、L*, a*, b*系表色方法のブルー系の強度を示すa*軸の値にて評価を行った。親水性については試料を24時間以上暗所にて保持した後、水を滴下し、ブラックライトを1.0mW/cm²の強度で照射し、接触角が変化するのに要する時間を計測した。

3. 結果と考察

図1に、チタンを蒸発源に用いたT-1, T-2, T-3のX線回折の結果を示す。酸素導入力20cm³/minではTiO, Ti₂O₃の結晶しか見られないため、この条件では酸素量の欠乏からTiO₂まで至っていないことを示している。30cm³/minまで増加させるとTiO₂のルチル構造とアナターゼ構造の両方が見られるようになる。さらに40cm³まで増やすとルチルの結晶性が向上し、アナターゼ結晶のピークの減少が見られた。ルチルの結晶粒の大きさは(110)面のピークの半値幅から計算するとT-2は7nm, T-3は14nmとなった。酸素を50cm³/min導入した実験も行ったが40cm³/minのものと変化が見られなかった。今回の実験条件の場合、酸素量

は30~40cm³/minがチタンと反応し、二酸化チタンを生成する適量であると考えられる。

図2に酸化チタンを蒸発源に用いたT0-1, T0-2, T0-3のX線回折結果を示す。基板温度573Kまではアナターゼ、ルチル構造が配向して混在しているが(T0-1, T0-2)、さらに673Kまで上げると配向性が薄れ、ルチル構造の多くのピークが出現する(T0-3)。結晶粒の大きさは計算によるとT0-2のアナターゼ(101)が25nm, T0-3のアナターゼ(101)が31nm, ルチル(110)が10nmであり、基板温度上昇に伴い結晶粒がわずかながら大きくなっていることが認められる。

T-3, T0-2, T0-3でTi₂O₃が(104)面のみピークが大きく見られ、配向して生成している。Ti₂O₃

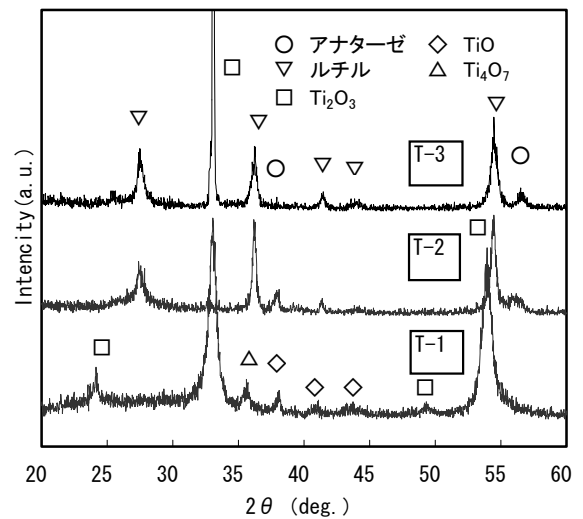


図1 X線回折結果 Ti蒸発源+O₂ガス

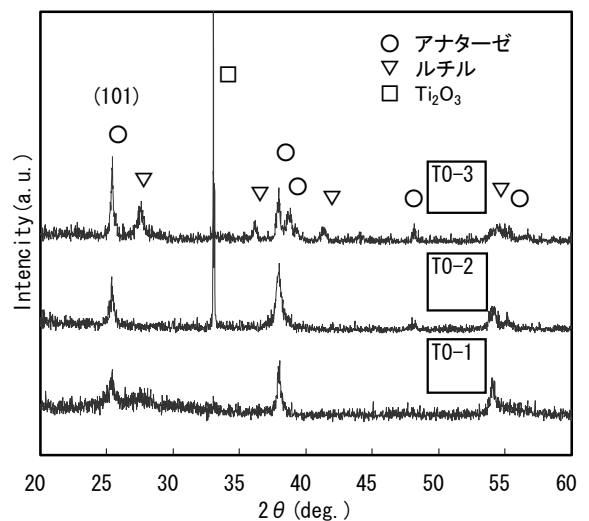


図2 X線回折結果 TiO₂蒸発源

は状態図から、組成の幅を持つ安定な相であることから生成し易いことが予想されるが、ピークの見られないものもあり、その存在の規則性については見出せなかった。

結晶構造と基板温度の関係を確認するため、二酸化チタンを蒸発源とした薄膜の真空熱処理を行った。図3に673Kで2時間、4時間、873Kで2時間保持したもののX線回折結果を示す。673Kでは保持時間に関わらず結晶粒の成長はほとんど見られない。873Kまで上げるとルチル構造に転移し、結晶性も向上することが確認された。このときのルチル相の結晶粒径は68nmであった。873Kではほぼ総てルチル構造に転移する。

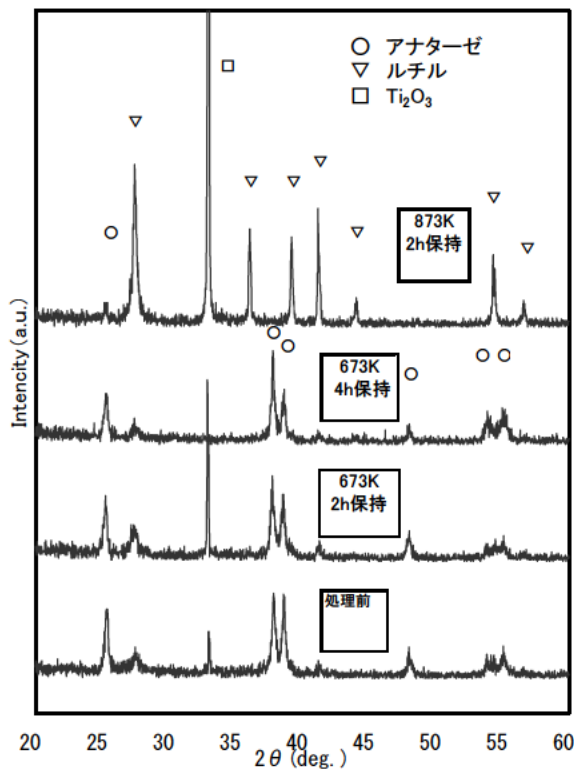


図3 TiO₂蒸着膜を真空熱処理したもののX線回折結果

図1と図2の結果より蒸発源が二酸化チタンの方が、結晶性に優れアナターゼ構造をとりやすいことがわかる。このことは蒸発源から飛び出した蒸気の状態ですでに酸化チタンとして分子構造をとっていることが推測される。チタンを使用した場合の製膜過程では、基板に到達する間に雰囲気中の酸素と結びつく量に限界があり、結晶性が上がらないと考えられる。

図4に、紫外線照射によるメチレンブルーによる光触媒性能の評価の結果を示す。無蒸着の試

験片を同条件で計測したときの色差計の値を1としたときの、薄膜上のメチレンブルーの各時間における減色の割合を示す。T-2, T-3はともに優れた性質を示し、30分間の紫外線照射によりブルー色がほとんど無色になった。

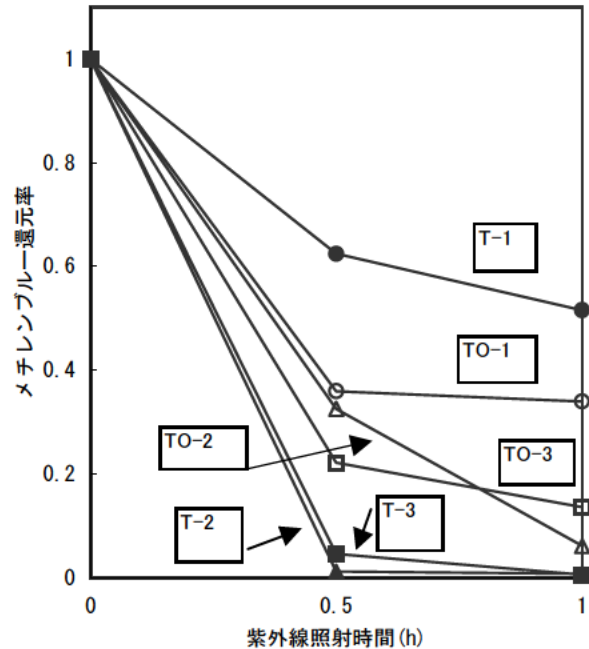


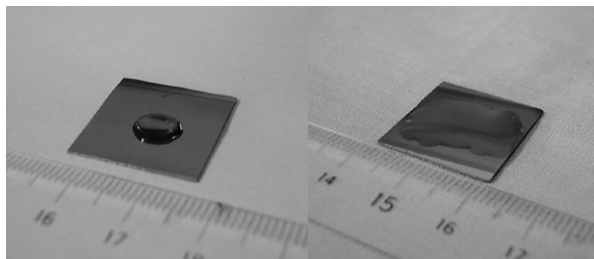
図4 メチレンブルー還元試験結果

このことは、TiO₂はn型半導体であることから、チタン蒸気に途中で酸素を反応させたものは、十分に結合出来ず結晶中の酸素欠陥が高い確率で起こるものと考えられる。酸素は電子を引きつける性質があり、電子アクセプターの役割を果たすため電気伝導性が向上し、それに比例して光反応性が高くなると推測される。二酸化チタンを蒸発源に用いたものは結晶性がよく酸素欠損が少ないので、電気伝導性が低く反応が劣るものと考えられる。酸素量についてはイオン注入により酸素過多とした場合、効果が劣化したとの報告もある⁷⁾。ルチル構造主体のT-2, T-3で成績が良く、アナターゼ構造のTO-3ではそれに比べると悪いので、結晶構造の違いによらず、今回の実験では作製方法の違いによるものが大きかった。

親水性については接触角の変化により評価を行った。蒸着しないシリコン基板に水を滴下すると水滴となり接触角30~40°の角度で長時間保持される。同様に今回の薄膜に滴下するとT-2, T-3はすぐ広がってしまうか、または水滴が出来ても紫外線照射3min後で接触角が減少しはじめ、図5に示すように面内に徐々に広がった。TO-2はおお

むね 5min から 10min の間で水滴が広がり始めた。他の試料については 10min 以内では変化が見られなかった。

TiO₂ の親水性は表面の酸素と水酸基の置換にともなう 2 次元的な毛細管現象に起因するとされ、酸素欠陥により水が吸着しやすくなり、その機能が高くなっていると考えられる。この結果はメチレンブルー還元試験とよく合致した。



紫外光照射前 3分間照射
図 5 親水性試験 (TO-3)

まとめ

二酸化チタン薄膜を真空蒸着法にて作製した。チタンを蒸発源とし、酸素を反応ガスに用いることにより優れた光触媒性能を有する薄膜の作製が可

能となった。またこれらの膜は親水性にも優れることもわかった。本方法で作成した薄膜は、平滑で緻密かつ均一であり、機械部品などへの親水性(濡れ性)を生かした応用に期待がもてる。

参考文献

- 1) 埜田博史：“セラミック触媒を用いた環境浄化技術”. 太陽エネルギー, 26(2), p13-21(2000)
- 2) 山口靖英：“光触媒皮膜による抗菌作用とその効果”. 表面技術, 50(3), p256-259(1999)
- 3) 竹内浩士：“光触媒膜の大気浄化材料への応用”. 表面技術, 50(3), p260-264(1999)
- 4) 石崎有義：“照明製品の防汚コート”. 表面技術, 50(3), p251-255(1999)
- 5) 下吹越光秀：“光触媒の超親水性—理論と応用”, 表面技術, 50(3), p247-250(1999)
- 6) 吉本哲夫：“光触媒の固定法”. 表面技術, 50(3), p242-246(1999)
- 7) 井上陽一ほか：“酸化チタン膜の光触媒反応に及ぼす酸素イオン注入の影響”. 表面技術, 50(1), p90-94(1999)