

熱処理による TiN 薄膜からの TiO_xN_y 薄膜の 作製と光分解特性

徳島大学[院] ○原内裕司 徳島大学大学院 村上理一 米倉大介

Creation and a photocatalysis catacteristic of a TiO_xN_y film from a TiN film by annealing

Yuji HARAUCHI and Riichi MURAKAMI and Daisuke YONEKURA

1 緒 言

二酸化チタンは、紫外光によって励起し、超親水性や酸化還元による光分解特性を示す。近年ではその光触媒特性が高い関心を集め、さまざまな研究がなされている。しかし、二酸化チタンは、光触媒特性の作動波長域が約 380nm 以下の紫外光領域であるという問題を有している。太陽光の持つ波長は大部分が可視光域であり、380nm 以下の紫外光領域は 3% ほどしかない。また、 TiO_2 は 3 種類の結晶構造を有する。そのうち光触媒特性を示すのは、変形 NaCl 型結晶構造を持つアナターゼ型である。そこで本研究では NaCl 型結晶である TiN 薄膜を作製し、大気中で焼鈍することで膜中の窒素の一部を酸素に置換して TiO_xN_y 薄膜を作製する。それにより、可視光でも応答する光触媒を作製し、その結晶構造と光分解特性の結果を報告する。

2 実験方法

本実験では、TiN の成膜に傾斜対向型 DC マグネトロンスパッタリング装置を使用した。成膜に際しては、ガス総流量 80sccm とし、窒素流量を 10~50sccm の範囲で 10sccm ごとに変えて TiN を成膜した。表 1 に成膜条件を示す。その後、作製した試験片をマッフル炉を用いて大気中で 500°C-6 時間、熱処理を行った。それら熱処理前後の試験片に対して、目視による概観の変化、紫外可視透過率、結晶構造および表面状態の変化を紫外可視分光光度計、X 線回折装置および FE-SEM を用いて評価した。また、ブラックライト光および蛍光灯光を試験片に照射し、メチレンブルー水溶液の分解による液の透過率の変化によって、光分解特性の評価を行った。

3 実験結果および考察

3.1 熱処理前の薄膜の状態 各試験片の X 線回折スペクトルを図 1 に示す。成膜した試験片は窒素流量にかかわらず黒色不透明であったが、全ての条件で 36.7° 付近の TiN(111)、78.0° 付近の TiN(222) の X 線回折が現れた。したがって、得られた膜の色調は窒化チタン特有の金色ではなく黒色であったが、全て TiN 構造を持つことがわかった。

3.2 熱処理後の薄膜の状態 前節で得られた窒化チタン膜に 500°C-6 時間で熱処理を行った。熱処理後の X 線回折スペクトルを図 2 に示す。熱処理を行うと全ての条件で TiN(111) および TiN(222) 回折線がほぼ消失し、代わりにアナターゼ型酸化チタン A(112) 回折線が 38.5° に現れた。これは膜中の窒化チタンが加熱によって酸化され A(112) 回折線を持つアナターゼ型の酸化チタンとなった

Table 1 Deposition conditions

Total gas flow rate	80 sccm
N ₂ flow rate	10 - 50 sccm
Total Pressure	0.7~0.8 Pa
Heater Temperature	573 K
Coil current	30 A
Anode Voltage	10 V
Work Voltage	-150 V
Target current	2 A
Depositing time	90 min.

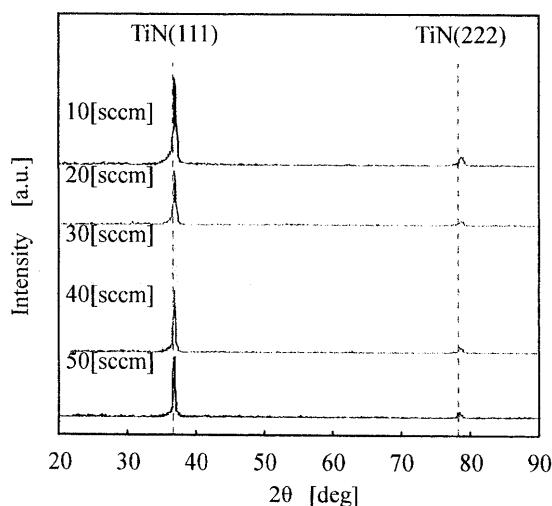


Fig.1 X ray diffraction spectra before annealing

ことを示す。また、加熱によって膜は透明性を示すが、窒素流量が多い膜ほど加熱前の色調が多く残った。これは、成膜時の窒素流量が少ないほど膜中の窒素の量が少ないので、酸化が起りやすく透明になったことか窒素流量が多く膜自体が安定で酸化しにくい膜であったため、膜内部まで酸化が進行せずに黒色が残っていた。

3.3 熱処理時間の影響 成膜中の窒素流量が多い場合、6 時間の熱処理では酸化が十分に進行しない。熱処理によって窒化膜から窒酸化膜を得るには、熱処理前の窒化膜中に多くの窒素が含まれている方が有利である。そこで、熱処理時間が窒化チタン膜の酸化の進行に与える影響を検討するため、熱処理時間を 12 時間および 24 時間と増加させた。

熱処理時間による色調の変化が最も顕著であった窒素流量 40sccm の概観の変化を図 3 に示す。熱処理時間が長くなるにつれて、熱処理前の色調から、透明になっている。また、X 線回折スペクトルからも TiN(111) 回折線の強度の減少、A(112) 回折線の強度の増加が確認された。したがって、熱処理時間が長くなると膜の酸化が内部ま

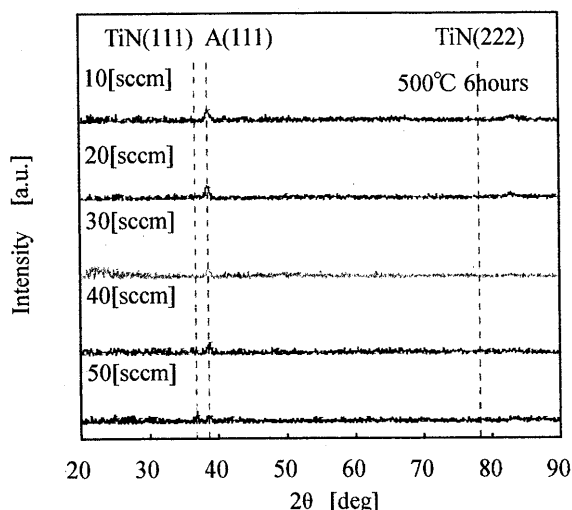


Fig.2 X ray diffraction spectra after annealing

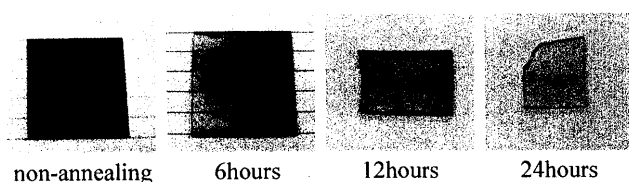


Fig.3 Effect of annealing time on transparency

で進むことが確認できた。

3.4 SEMによる表面観察 図4に窒素流量10~30sccmの熱処理前と500°C・6時間の熱処理後の表面観察結果を示す。窒素流量10および20sccmの膜は、熱処理前には、表面上の粒子間の隙間が多い。熱処理時に酸素がこの隙間から膜内部に進入しやすく、低窒素流量では短い熱処理時間で膜全体が酸化した。また、窒素流量30sccmでは粒子が比較的小さく見える。これが粒子密度を増加にさせ、酸素の進入を阻むため膜の酸化が「難しくなった」と考えられる。

熱処理後の膜表面は窒素流量10sccmの場合、熱処理前の状態を引き継ぎ、粒子間の隙間が多い。この隙間は微視的な表面積を増大させ、光を受ける部分の拡大につながり、光分解特性を向上させる可能性が高い。一方、窒素流量の多い膜では、粒子間の隙間が狭く微視的な表面積のを減少させた。また、いずれの試験片でもいくつかの粒子が熱処理によって大きな結晶に成長していた。このような粗大結晶粒の形成は、膜の微視的な表面積を減少させ、光触媒特性を低下させると考えられる。

3.5 光分解特性評価 X線回折結果、目視による違いが最も大きく確認できる500°C・6時間で熱処理を行った膜に対して光分解特性の評価を行った。図5に光の照射時間とメチレンブルー水溶液の濃度の関係を示す。紫外光照射時には窒素流量10および20sccmの膜には比較的高いメチレンブルーの分解が見られた。しかし、その他の膜では分解能が低い。これは、膜に残った窒素が光触媒特性の妨げになったためと考えられる。また、可視光照射時には全ての膜でメチレンブルーの分解があまり見られなかった。わずかに見られるのは、蛍光灯光に含まれ

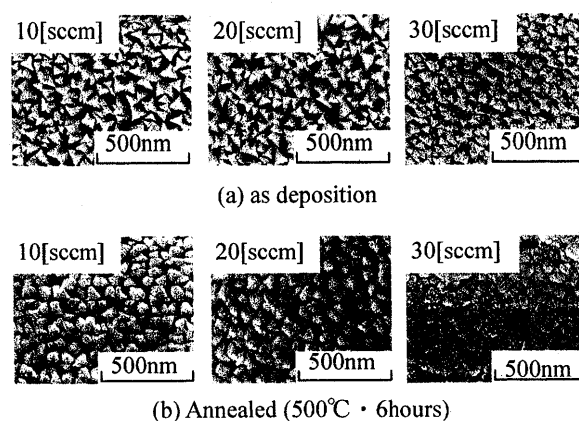


Fig.4 SEM images of film surface

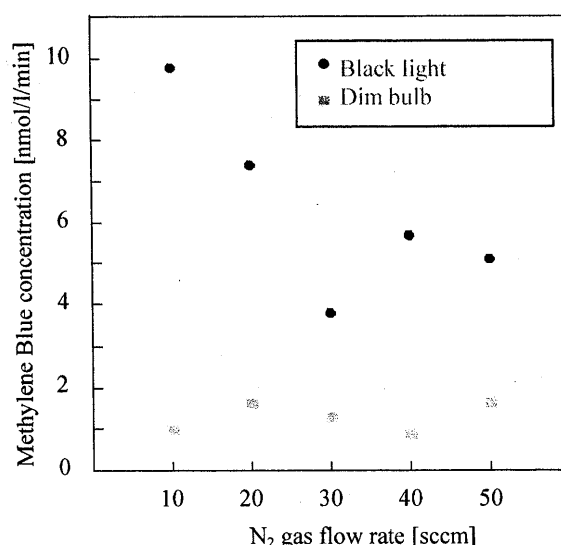


Fig.5 Photocatalytic decomposing rate

る紫外光のためであると考えられる。そのほか、膜の酸化が進んだために、熱処理後も熱処理前の色調を残した試験片でも表面上では窒素が残らず、TiO_x膜まで酸化し、可視光応答しなかったためと考えられる。

4 結論

本研究ではTiN薄膜を作製し、熱処理を行った。それにより得られたTiO_xN_y膜の構造、光分解特性を評価し、窒素流量の変化が光触媒特性に及ぼす影響について検討した。

1. 作製したTiN膜は(111)優先配向を示した。
2. 成膜時の窒素流量が少なく、熱処理時間の長い膜ほど、熱処理後に高い透明性を示し、A(112)回折線の強度が増した。
3. 窒素流量10sccmで成膜し、熱処理したものが、その他の熱処理後の膜に比べて粒子の密度が小さい。
4. ブラックライト光照射時における光分解特性は成膜時の窒素流量が小さい10および20sccmの膜に比較的高いメチレンブルーの文献が見られた。
5. 蛍光灯光照射時における光分解特性は全ての膜で同じ様に確認できなかった。これは、膜の最表面がTiO_x膜まで酸化されたためと考えられる。