

マグネトロンスパッタドライプロセスによる 可視光応答型二酸化チタン薄膜光触媒の作製[†]

竹内雅人・安保正一・平尾 孝*

伊藤信久**・岩本信也***

大阪府立大学大学院工学研究科 ☎ 599-8531 大阪府堺市学園町 1-1
*大阪大学工学部電気工学科 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 1-1
**松下電器産業株式会社 ☎ 619-0237 京都府相楽郡精華町光台 3-4
***イオン工学研究所 ☎ 573-0128 大阪府枚方市津田山手 2-8-1

(2001 年 3 月 21 日受付；2001 年 5 月 18 日掲載決定)

Preparation of TiO₂ Thin Film Photocatalysts Working under Visible Light Irradiation by Applying a RF Magnetron Sputtering Deposition Method

Masato TAKEUCHI, Masakazu ANPO, Takashi HIRAO*,
Nobuhisa ITOH** and Nobuya IWAMOTO***

Department of Applied Chemistry, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai, Osaka 599-8531

*Department of Electronic Engineering, Osaka University, 1-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871

**Human Environment Systems Development Center, Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.,
Seika-cho, Souraku-gun, Kyoto 619-0237

***Ion Engineering Research Institute Corporation, Tsuda, Hirakata, Osaka 573-0128

(Received March 21, 2001 ; Accepted May 18, 2001)

TiO₂ thin film photocatalysts that can be operated under visible light irradiation were successfully designed and developed by applying an ion engineering technique, i.e., the RF magnetron sputtering deposition method. These TiO₂ thin film photocatalysts prepared at the relatively higher deposition temperatures were able to absorb light in visible regions efficiently and were observed to decompose NO into N₂, O₂ and N₂O under visible light ($\lambda > 450$ nm) irradiation at 275 K. On the other hand, the TiO₂ thin films prepared at the relatively lower deposition temperature exhibited a high transparency and high photocatalytic reactivity for the decomposition of NO under UV light ($\lambda > 270$ nm) irradiation at 275 K.

1. は じ め に

二酸化チタンは薄膜にすることで高い透明性を示し、高い光触媒能とともに、光照射により水の接触角がゼロになる光誘起超親水化現象を示す。この光誘起超親水化機能を示す二酸化チタン薄膜は、現在最も注目されている光機能性材料の一つである¹⁾。二酸化チタンはその形

態（粉末および薄膜状）に関係なく高い光触媒活性を示すが、3.2 eV という比較的大きなバンドギャップを持つ n 型半導体であるため、励起光として約 380 nm より短波長の紫外光を照射する必要がある²⁻⁴⁾。太陽光を光源として用いる場合、紫外領域の光は約 3-5% 程度しか含まれていないので光触媒としての効率には限度がある。太陽光の約 50% を占める可視領域（400~800 nm）の光を有効に利用できる新規な二酸化チタン光触媒が開発できれば、太陽光の利用効率が向上し地球規模での環境保全や潜在的なエネルギー危機の解決に向けて大きな

[†] 第 20 回表面科学講演大会（2000 年 11 月 29 日~12 月 1 日）にて発表

E-mail: anpo@ok.chem.osakafu-u.ac.jp

ブレークスルーとなることは言うまでもない。

我々はすでに、光触媒として高性能な二酸化チタン薄膜の作製手法として、従来のゾルゲル法などのウェットプロセスだけでなく^{5, 6)}、ドライな気相成膜法としてのイオン工学的手法（クラスターイオンビーム法や電子ビーム蒸着法など）が有効であることを見出している^{7, 8)}。さらに、金属イオン注入法を用いて二酸化チタン光触媒（粉末および薄膜）にVやFeなどの遷移金属イオンを微量注入することで、可視光を効率よく吸収し可視光の照射においても機能する可視光応答型の二酸化チタン光触媒が創製できることを報告している^{9~17)}。

本論文では、既報のクラスターイオンビーム蒸着法⁸⁾とは異なる特徴を有するマグネトロンスパッタ蒸着法を用いて酸化チタン薄膜光触媒の創製を試みた。この蒸着法による成膜プロセスにおいて成膜条件を制御することで、可視光領域に吸収を有し可視光の照射において光触媒として機能する可視光応答性の二酸化チタン薄膜の作製に成功している。それらの詳細について報告する。

2. イオン工学的手法による薄膜形成技術^{18, 19)}

本実験に用いたマグネトロンスパッタ法の概念図をFig. 1 (A) に示す。この成膜法は高速マグネトロンスパッタ法とも呼ばれるように成膜速度が速いのが特徴の一つである。また、ターゲットに金属以外の絶縁物を使用することもでき、本研究ではターゲット材料に二酸化チタンの焼結体を用いた。マグネトロンスパッタ法の原理は、Fig. 1 (B) に示すように、電極間に直交する磁界を印加すると、マグネロン放電が起こり円環状にスパッタガスとして導入したガスのプラズマが生じる。円環状のプラズマの直下で特に顕著にターゲットがスパッタされ、高い蒸着速度が得られる。蒸着粒子とともに生じた二次電子の多くは磁場に巻き付く運動をしながら気体分子と衝突しエネルギーを失いながら基板に到達するため、二次電子の衝突による薄膜の損傷はほとんど起こらない。

通常、酸化物薄膜は金属ターゲットを酸素雰囲気中でスパッタすることで作製する^{20, 21)}（反応性スパッタ蒸着法）のだが、ここでは二酸化チタンの焼結体をターゲットに用いたのでスパッタガス中に酸素を共存させずに酸化物薄膜の作製を試みた。基板には石英ガラス（10×10×1 mm）を使用し、成膜前にアセトン中で超音波洗浄、373 Kで一晩乾燥後、さらに空气中673 Kの焼成を行ってから成膜を行った。成膜条件は、Ar のガス圧を約 1 Pa（Ar ガス流量として約 25 SCCM）、RF 出力を 300 W、膜厚を約 1.2 μm となるように調節した。

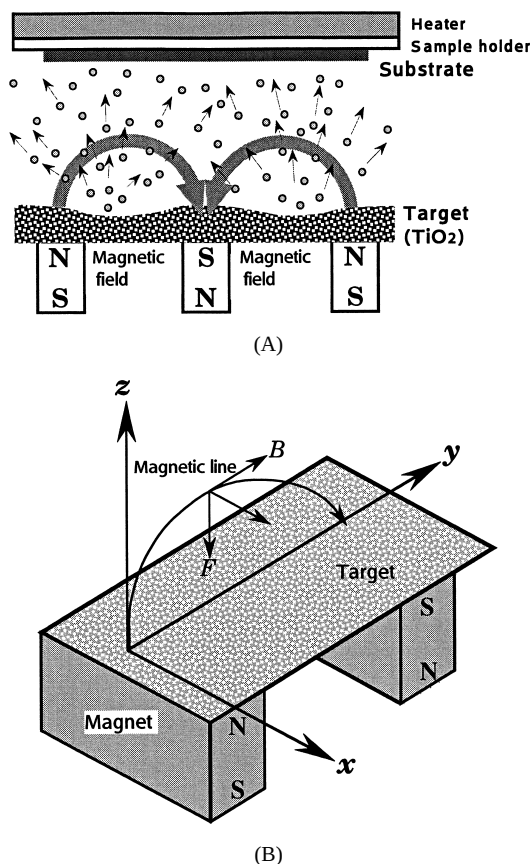


Fig. 1 (A) The schematic diagram of a RF magnetron sputtering deposition. (B) The directions of electron movement on the flat magnetron plate.

3. 結果と考察

Fig. 2 には、マグネトロンスパッタ法により基板温度を変えて作製した二酸化チタン薄膜の UV-VIS 吸収（透過率）スペクトルを示す。比較的低温の条件で作製した二酸化チタン薄膜は、他の成膜法（ウェットプロセスであるゾルゲル法やクラスターイオンビーム法）で作製した二酸化チタン薄膜と同様に、可視光領域において明瞭な干渉縞を示すとともに高い光透過率を示すことがわかる。この結果は、マグネトロンスパッタ蒸着法においてターゲットに二酸化チタンの焼結体を用いると成膜チャンパー内に酸素ガスを共存させることなく、均質かつ透明な二酸化チタン薄膜を作製できることを示すものである。また、基板温度の上昇にともない可視光領域の吸収が増大し、基板温度が 873 K で作製した薄膜は可視光領域の光を効率よく吸収していることがわかる。実際、比較的低温の条件（～473 K）で作製した二酸化チタン

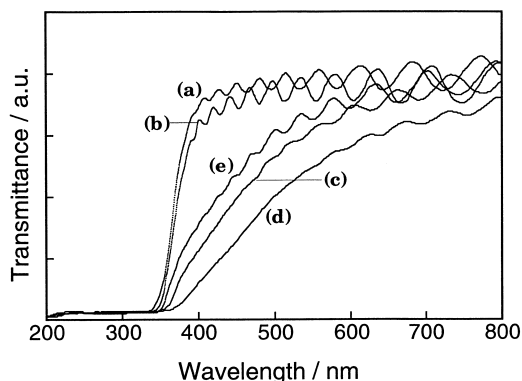


Fig. 2 The UV-VIS absorption spectra (Transmittance) of TiO_2 thin films prepared by a RF magnetron sputtering deposition method at different substrate temperatures. The substrate temperatures: (a) 373, (b) 473, (c) 673, (d) 873, (e) 973 K.

薄膜が透明であるのに対し、比較的高温の条件（～873 K）で作製した二酸化チタン薄膜は黄色に呈色しており、可視光領域の光を吸収していることがわかる。ターゲット材料である二酸化チタンの焼結体に含まれる不純物は0.1%以下で、また、成膜条件により吸収が変化することから不純物の混入によって可視光化が発現している可能性は全く考えられないことは明らかである。

マグネトロンスパッタ蒸着法では、基板上に作製する薄膜の結晶構造は印加する RF 出力と基板温度に大きく依存する。そのため、RF 出力を 300 W で一定にして二酸化チタン薄膜の結晶構造に及ぼす基板温度の影響について検討した。**Fig. 3** には、基板温度を変えて作製した二酸化チタン薄膜の XRD パターンを示す。低温の条件（～473 K）で作製した薄膜はアナタース構造を有するが、特徴的に、37.8 度付近にアナタースの (004) 面に帰属できるピークを呈することを見出した。アナタース (004) 面は、参照二酸化チタン粉末 (JRC TIO-4) や既報のクラスターイオンビーム法で作製した二酸化チタン薄膜には観測されず⁸⁾、マグネトロンスパッタ蒸着法で作製した薄膜に特徴的なものである。基板温度が高くなるにつれて、アナタースに帰属できる回折ピークが小さくなりルチル構造に帰属できるピークが出現してくる。基板温度が 873 K で作製した二酸化チタン薄膜は、25.4 度付近のアナタース (101) 面に帰属できるピークは消失するのに対し、上述した 37.8 度付近の特徴的な (004) 面は 873 K という高温条件においても比較的安定に存在することがわかった。このように、基板温度が 773 K 以下ではアナタース構造を有する二酸化チタン薄膜が得られるのに対し、873 K 以上ではアナタースとルチル構造が混

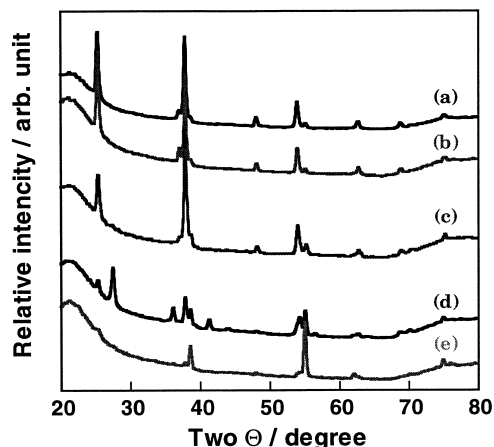


Fig. 3 The XRD patterns of TiO_2 thin films prepared by the RF-MS deposition method at different substrate temperatures. The substrate temperatures: (a) 373, (b) 473, (c) 673, (d) 873, (e) 973 K.

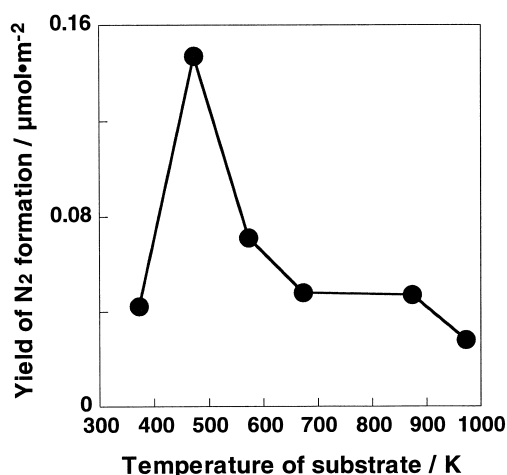


Fig. 4 The effect of the substrate temperatures in the preparation process of TiO_2 thin films on the photocatalytic reactivity for the decomposition of NO under UV light irradiation.

在する薄膜が得られることがわかった。すなわち、二酸化チタン薄膜の結晶構造はマグネトロンスパッタ蒸着法においても基板温度を調節することで制御できることがわかった。

作製した二酸化チタン薄膜を光触媒とする紫外光 ($\lambda > 270 \text{ nm}$) および可視光 ($\lambda > 450 \text{ nm}$) 照射下での NO の分解反応について検討した。**Fig. 4** に示すように、紫外光照射下では、低温の条件で作製した二酸化チタン薄膜ほど活性が高いことがわかる。つまり、透明度の高い

二酸化チタン薄膜ほど光触媒活性が高くなることを示している。このことは、薄膜の透明性が高いため照射した光が薄膜内部にまで到達し照射光の利用効率が向上したためだと考えられる。一方、可視光を照射した場合、紫外光照射下で高い光触媒活性を示した透過性の高い二酸化チタン薄膜は活性を示さないのに対して、可視光領域の光を効率よく吸収する二酸化チタン薄膜は可視光の照射により NO を分解し N_2 と O_2 を生成することを見出した。また、Fig. 5 に示すように、可視光を照射した場合の光触媒活性は、UV-VIS 吸収スペクトルの波長 450 nm における光吸収強度の序列に一致し、450 nm の光を効率よく吸収できる薄膜が可視光照射下で高い光触媒活性を示した。このように、紫外光の照射で効率よく機能する二酸化チタン薄膜光触媒は基板温度が 473 K という比較的低温の条件で作製したものであり、可視光に反応して可視光の照射で光触媒として機能する二酸化チタン薄膜は基板温度が 873 K という高温の条件で作製したものであることを見出した。これら作製した二酸化チタン薄膜は NO の光触媒分解反応だけでなく、酸素共存下でのアセトアルデヒドの酸化分解反応においても光触媒として機能することを見出している。今回見出した方法では二酸化チタン薄膜の成膜行程の条件制御で可視光応答型の二酸化チタン薄膜光触媒の創製が可能であることを示すもので、二酸化チタン薄膜への遷移金属イオンの注入による可視光化に比較してコストを安く抑えられるので量産化に適しており、実用化に向け大きなブレイクスルーになることが期待できる。

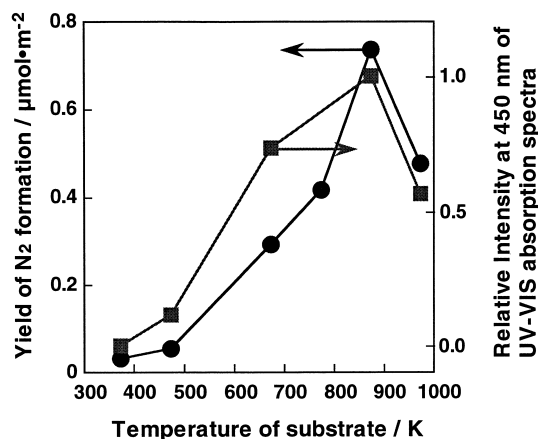


Fig. 5 The effect of the substrate temperatures in the preparation process of TiO_2 thin films on the photocatalytic reactivity of them for the decomposition of NO under visible light irradiation and the relative efficiency of light absorption at 450 nm in the UV-VIS absorption spectra.

上述してきたように、イオン注入法とは別の方法で二酸化チタン薄膜光触媒の可視光化が可能であることが明らかになってきた。ところで、この新規な二酸化チタン薄膜における可視光応答性の発現機構を検討するために、マグネトロンスパッタ蒸着法で作製した紫外光および可視光応答型の二酸化チタン薄膜の表面からバルク内部までの元素組成分析をオーグジュ電子分光法により行った。Fig. 6 に示すように、基板温度が 473 K で作製した紫外光応答型の二酸化チタン薄膜では表面からバルク内部まで O/Ti 原子比がほぼ 2.0 であるのに対し、基板温度が 873 K で作製した可視光応答型の二酸化チタン薄膜は表面と表面近傍では O/Ti 比がほぼ 2.0 であるが、バルク内部に入るにつれてその比が徐々に小さくなり約 1.933 という値を示すようになることがわかった。このように、可視光応答型の二酸化チタン薄膜は表面近傍は化学量論的な TiO_2 の組成を有しているが、バルク内部に入るにつれて極少量酸素が足りない状態、すなわち、 TiO_x ($x=1.95\sim1.93$) を示す傾斜組成構造となっていることが明らかになってきた。しかも、可視光応答性を有する黄色い酸化チタン薄膜を空气中、高温で焼成処理を行っても黄色い呈色が消えないことから、最表面の安定な TiO_2 層が黄色く呈色するバルク領域の保護層として働いていると考えられる。このような表面からバルクに至る化学組成比の傾斜的なずれが Ti-O 結合に摂動を生じ、Fig. 7 に示すような、価電子帯と伝導帯のにじみ現象²²⁾を起こし可視光にも応答する新規な二酸化チタン薄膜が実現できたものと考えられるが、その詳細は検討中である。

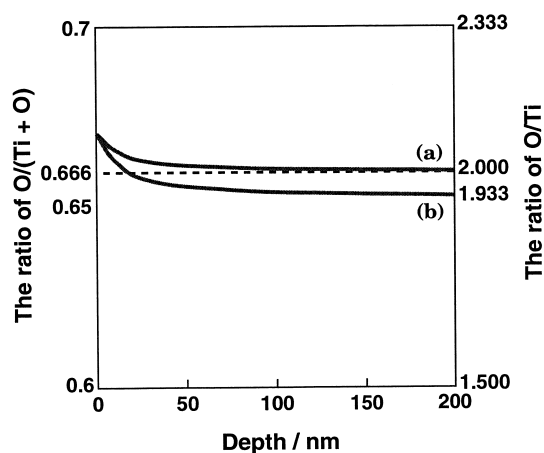


Fig. 6 The depth profiles of the Ti/O ratios determined by AES measurements from the surface to the bulk of TiO_2 thin film prepared on a quartz substrate. The substrate temperatures: (a) 473, (b) 873 K.

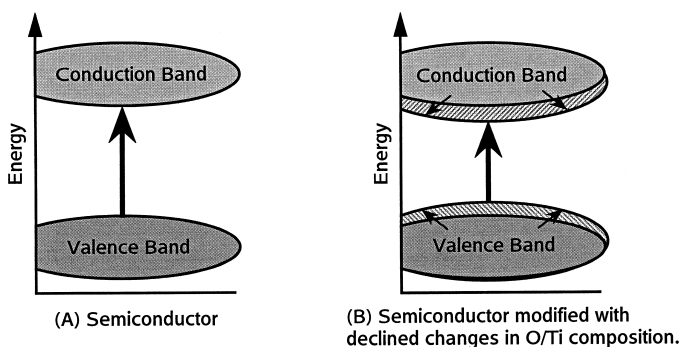


Fig. 7 The schematic potential energy diagrams of (A) normal semiconductor TiO_2 and (B) TiO_2 enabling to absorb visible light prepared by a RF magnetron sputtering deposition method at high temperatures of the substrate.

現在、実用化が始まりつつある二酸化チタン光触媒は微弱ではあるにしても紫外光の照射が必要不可欠であった。したがって、紫外光が利用できない居住空間などでは二酸化チタン光触媒の大規模な利用は期待できない。それゆえ、居住空間にも豊富に存在する可視光で効率よく利用できる光触媒の開発が切望されている。このような観点からも、イオン工学的手法による可視光応答型の二酸化チタン薄膜の創製は、実用化が可能な手法であり、また、各種の条件を制御することも容易であるので、今後、可視光応答型の二酸化チタン薄膜光触媒が大規模に応用されると期待できる。このように、イオン工学的手法は新規でより機能的な薄膜光触媒材料を創製する上で興味深い手法である。今後の大きな発展に期待したい。

文 献

- 藤嶋 昭, 橋本和仁, 渡部俊也: “光クリーン革命” (シーエムシー, 1997).
- 金子正夫編: “光化学エネルギー変換 基礎と応用” (アイピーシー, 1997).
- 窪川 裕, 本多健一, 斉藤泰和共編: “光触媒” (朝倉書店, 1988).
- 清野 学: “酸化チタン 物性と応用技術” (技報堂出版, 1991).
- A. Heller: Acc. Chem. Res. **28**, 503 (1995).
- N. Negishi, K. Takeuchi and T. Ibusuki: J. Mater. Sci. **33**, 1 (1998).
- H. Yamashita, M. Honda, M. Harada, Y. Ichihashi, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh and N. Iwamoto: J. Phys. Chem. B **102**, 10707 (1998).
- M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh and N. Iwamoto: Cat. Lett. **66**, 185 (2000).
- M. Anpo: Catal. Survey Jpn. **1**, 169 (1997).
- M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi and H. Yamashita: Res. Chem. Intermed. **24**, 151 (1998).
- 安保正一, 市橋祐一, 山下弘巳: ペトロテック **20**, 66 (1997).
- 安保正一, 竹内雅人, 岸口 悟, 山下弘巳: 表面科学 **20**, 60 (1999).
- M. Anpo, Y. Ichihashi, M. Takeuchi and H. Yamashita: “Surface and Technology in Catalysis 1998” (Kodan-sha, 1999) p. 305.
- M. Anpo: Proc. 12th International Congress on Catalysis (Elsevier, Granada, 2000).
- 安保正一, 竹内雅人: 工業材料 **48**, 32 (2000).
- M. Anpo: Pure Appl. Chem. **72**, 1787 (2000).
- M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh and N. Iwamoto: Cat. Lett. **67**, 135 (2000).
- (株) イオン工学センター: “イオンがひらく未来” (1996).
- 平尾 孝, 新田恒治, 三小田真彬, 早川 茂: “イオン工学技術の基礎と応用” (工業調査会, 1992).
- 野坂俊紀, 算 芳治, 吉竹正明, 岡本昭夫, 小川倉一, 四谷 任, 松岡憲弘: 真空 **42**, 471 (1999).
- 馬場 茂: 工業材料 **49**, 21 (2001).
- S.A. Bilmes, P. Mandelbaum, F. Alvarez and N.M. Victoria: J. Phys. Chem. B **104**, 9851 (2000).