

## 機能的表面処理技術と評価に関する研究(第2報)

宮城友昭\*・高橋芳朗\*・園田正樹\*・秋本恭喜\*\*

\*金属担当\*\*電子・情報担当

### Research of Functional Surface Treatments and Evaluating Methods (2<sup>nd</sup> Report)

\*Tomoaki MIYAGI\*・\*Yoshiro TAKAHASHI\*・\*Masaki SONODA\*・\*\*Yasuki AKIMOTO

\*Metallurgical Engineering Section

\*\*Electronics and Information Engineering Section

#### 要 旨

センターの要素技術として機能的表面処理技術や評価技術を蓄積し、県内企業の技術支援、技術力向上、センターの試験高度化を目指すため、本研究に取り組んだ。表面処理の一手法として光触媒に着目し、スパッタリング法で複合膜を作製および評価することで、弱光環境下での触媒活性の向上を目指している。本年度は、昨年度に確立したTiO<sub>2</sub>薄膜の評価方法をもとに、TiO<sub>2</sub>薄膜の光触媒活性を評価するとともに、SiO<sub>2</sub>薄膜の堆積効果について調べた。その結果、①TiO<sub>2</sub>薄膜は成膜時の基板温度が高いほど光触媒活性が大きくなること、②TiO<sub>2</sub>薄膜表面にSiO<sub>2</sub>薄膜を堆積すると超親水化により光触媒活性が向上することが分かった。

#### 1. はじめに

材料の表面に膜を塗布したり、電氣的または化学的にめっきを施したり、蒸着や熱処理を行うことで、母材にはない機能を付加させる機能的表面処理技術への期待は大きい。近年IoTやEV車などが注目を浴び、電子デバイスの重要性がより高まっていることもあり、表面処理技術とその評価技術を向上させることは必要不可欠となっている。大分県には自動車や半導体、医療をはじめ様々な分野の産業が集積しているが、製品の表面処理やその評価に関する技術相談は多く、かつ内容も多岐に渡っている。

一方、防汚・抗菌作用を持つ光触媒技術は、建材に利用されているだけでなく、半導体や食品、医療機器メーカーが抱える技術的課題<sup>1)</sup>の解決に応用が期待されている。しかし、基材への均一な薄膜作製や弱光環境下での触媒活性が課題となっている<sup>1)</sup>。そこで、スパッタリング法による光触媒複合膜の作製および評価により、シーズ技術を構築して課題解決を目指すとともに、得られた技術や知見を県内企業の技術支援や技術力向上、センターの試験高度化に広く活用することを目的として本研究に取り組んでいる。本年度は、スパッタリング法によってガラス基板上にTiO<sub>2</sub>薄膜およびSiO<sub>2</sub>薄膜を作製し、光学特性や結晶性、表面観察を行ったほか、メチレンブルー溶液を用いた光触媒活性の評価を行った。これに加えて、各薄膜のデータをもとにTiO<sub>2</sub>薄膜へのSiO<sub>2</sub>薄膜の堆

積効果を調べたので、以下に報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 基板

各薄膜を作製する基板として、ホウケイ酸ガラス7059(ガラス基板:φ2inch×t1mm)を用いた。ブロワーで表面の付着物を除去して、実験に供した。

##### 2.2 スパッタリング装置

スパッタリング装置として、アルバック社製ヘリコンスパッタMUE-201C-HC3を使用した。装置全体の写真をFig.1に示す。成膜室にはRFカソードが3個あり、試料ホルダーはそれらの上にセットする。また、チャンバー外部よりアルゴンガスや酸素ガスを導入できるようになっている。ガス流量はマスフローメータで調整する。



Fig.1 スパッタリング装置

##### 2.3 成膜条件

スパッタリング装置で成膜する時の各パラメータを

Table 1に示す。

Table 1 成膜条件

	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
チャンバ ー圧力	0.1 Pa	0.1 Pa
スパッタ ーガス	Arのみ	Arのみ
ターゲッ ト一試料 間の距離	150 mm	150 mm
RF 電力	100 W	100 W
基板温度	室温, 100, 200, 300°C	室温, 300°C

#### 2.4 分光光度計による光学特性評価

分光光度計(島津製作所 SolidSpec-3700)を使用して、作製した薄膜の光学特性(透過率および反射率)を測定した。また、この装置には膜厚計測ソフトウェアが付属しており、これにより膜厚測定も行った。干渉波形の山と谷の波長より、試料の屈折率および入射角を既知の値として代入し、膜厚を計算するものである。

#### 2.5 X線回折による結晶構造解析

100nm以下の薄膜や微小部解析も可能なX線回折装置(リガク Smartlab)を使用して、作製した薄膜の結晶構造や結晶性を調べた。

#### 2.6 レーザ顕微鏡による表面粗さ測定

レーザ顕微鏡(キーエンス VK-9700)を使用して、作製した薄膜の表面粗さ(算術平均粗さ Ra)を測定した。

#### 2.7 メチレンブルー溶液による光触媒活性の評価

作製した薄膜の光触媒活性を評価するために、25  $\mu$  mol/Lに希釈した15mLのメチレンブルー溶液を用意した。この中に試料を浸し、紫外線照射ランプ(中心波長: 365nm)で紫外線を照射して、1, 2, 3および6時間経過後のメチレンブルー溶液を採取した。そして分光光度計で吸光度を測定し、初期のメチレンブルー溶液の濃度と吸光度の比から各経過時間後の濃度を算出して濃度-時間プロットを作成し、その減少度合いや傾きから各試料の光触媒活性を評価した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 TiO<sub>2</sub>薄膜の作製および光触媒活性などの評価

Table 1の条件でTiO<sub>2</sub>薄膜をスパッタリング法によっ

て作製し、結晶構造・結晶性や膜厚が光触媒活性にどう影響するかを調べた。

Fig.2に、ガラス基板の上に基板温度を変化させて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の光触媒活性評価結果を示す。ただし、膜厚はいずれも400nmとする。これより、基板温度が高くなるほど、光触媒活性が高くなることが分かった。200°Cおよび300°Cでは、UV照射時間が経つほどメチレンブルー溶液の濃度もほぼ線形に減少している。一方、100°Cでは6時間経過後にわずかに光触媒活性が見られるものの、室温ではほとんど見られなかった。

Fig.3に、ガラス基板の上に基板温度を変化させて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜のX線回折結果を示す。ただし、膜厚はいずれも400nmとする。これより、室温ではアモルファスであるが、100°Cで27°付近にルチル型TiO<sub>2</sub>の(101)面のピークが現れ、200°Cでルチル型TiO<sub>2</sub>の(101)面のピークが大きくなるとともに、25°付近にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の(101)面のピークが現れ始めていることが分かった。さらに、300°Cでは37°付近にルチル型TiO<sub>2</sub>の(200)面のピークと、38°付近にアナターゼ型TiO<sub>2</sub>の(112)面のピークも現れ始めた。これより、基板温度が高くなるほど結晶性が向上し、ルチル型TiO<sub>2</sub>とアナターゼ型TiO<sub>2</sub>が生成することが分かった<sup>2)</sup>。昨年度の研究<sup>3)</sup>では室温でTiO<sub>2</sub>薄膜を作製した後に300°Cで加熱して結晶化させていたが、今回のように加熱しながら成膜することで、結晶性の良いTiO<sub>2</sub>薄膜が作製できることが分かった。これらを総合すると、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>の結晶性が良い時ほど、光触媒活性は大きいことが分かった。ルチル型TiO<sub>2</sub>とアナターゼ型TiO<sub>2</sub>のバンドギャップはそれぞれ3.2eV, 2.8eVであり、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>の方が電子が価電子帯から伝導帯へ励起するのに必要な光エネルギーは小さい<sup>4)</sup>。それ故に、ルチル型TiO<sub>2</sub>のピークのみ現れた100°Cの試料に比べて、アナターゼ型TiO<sub>2</sub>のピークが明瞭に現れた200°Cおよび300°Cの試料では高い光触媒活性が見られたと考えられる。

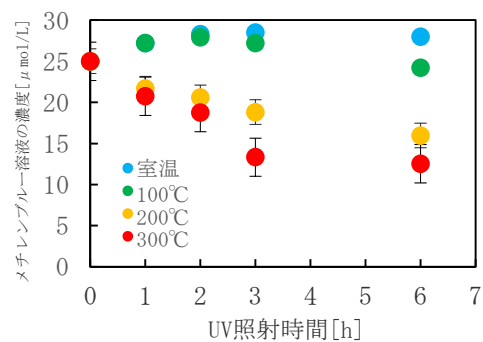


Fig.2 ガラス基板の上に基板温度を変化させて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の光触媒活性評価結果(膜厚:400nm)

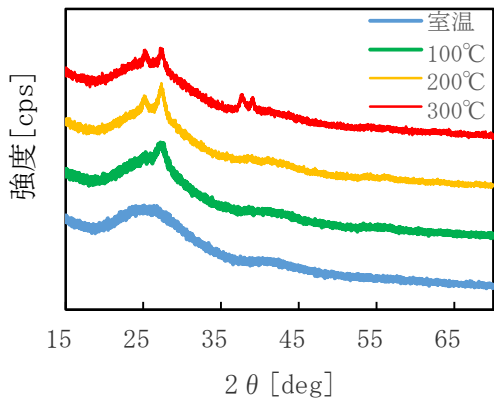


Fig. 3 ガラス基板上に基板温度を変化させて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折結果(膜厚:400nm)

Fig. 4 および Fig. 5 に、基板温度 300°C において、ガラス基板上に膜厚を変化させて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の光触媒活性評価結果と X 線回折結果を示す。X 線回折結果から、膜厚が大きくなるほどピークが大きくなり、隠れていたアナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の (211) 面やルチル型 TiO<sub>2</sub> の (300) 面のピークも、54° と 55° 付近に現れ始めていることが分かった。そして、膜厚が大きくなるほど、光触媒活性も向上することが分かった。

Table 2 に、ガラス基板上に膜厚を変化させて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面粗さの測定結果を示す。これより、膜厚が大きくなるほど表面粗さが増加していることが分かった。光触媒反応は薄膜表面で起こる反応であり、メチレンブルー分子が TiO<sub>2</sub> 薄膜表面に吸着・分解することで反応が進む。ここで、Fig. 4 を再度見てみると、膜厚が大きい時ほど、UV 照射して 1 時間後および 2 時間後の光触媒活性は大きいことが分かる。表面粗さが増加するほど実表面積も大きくなり、メチレンブルー分子が TiO<sub>2</sub> 薄膜に吸着する数も増加し、一定時間に分解するメチレンブルー分子の数も多くなると考えられる。それ故に、UV 照射して 1 時間後および 2 時間後は、表面粗さの増加により実表面積が増加したことが、光触媒活性の向上に支配的に寄与したと考えられる。しかし、6 時間後の結果を見てみると、光触媒反応が全体的に律速になり、また膜厚 666nm の試料の反応速度が低下し、膜厚 340nm の試料とメチレンブルー溶液の濃度の差が小さくなっていることが分かった。これは、光触媒反応が進んでメチレンブルー分子が TiO<sub>2</sub> 表面全体を覆うことで、反応が律速になることが理由であると考えられる。すなわち、UV 照射した直後は TiO<sub>2</sub> 薄膜表面に吸着しているメチレンブルー分子の面密度が小さいが、時間が経過すると吸着するメチレンブルー分子の数も増加し、TiO<sub>2</sub> 薄膜がメチレンブ

ルー分子で覆われる。したがって、新たなメチレンブルー分子が表面に到達しても、先に吸着したメチレンブルー分子が分解してから吸着する過程を辿るため、反応速度が低下して律速になる。その結果、340nm と 666nm の試料の 6 時間後のメチレンブルー濃度の差が小さくなったと考えられる。

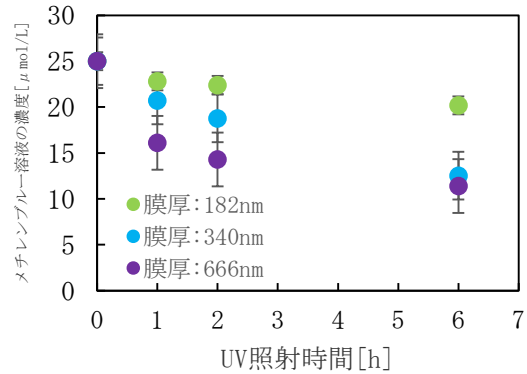


Fig. 4 ガラス基板上に膜厚を変化させて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の光触媒活性評価結果 (基板温度:300°C)

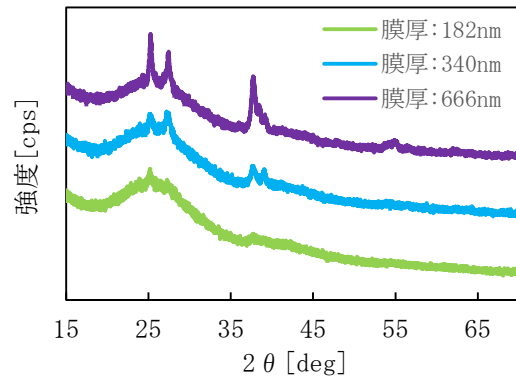


Fig. 5 ガラス基板上に膜厚を変化させて作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折結果(基板温度:300°C)

Table 2 TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と表面粗さの関係

膜厚 (nm)	表面粗さ Ra (μm)
基板のみ	0.005
182	0.006
340	0.010
666	0.021

### 3.2 SiO<sub>2</sub> 薄膜の作製および光触媒活性などの評価

Fig. 6 に、Table 1 の条件でガラス基板上に基板温度を

変化させて作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折結果を示す。これより、基板を 300℃ に加熱して作製した場合でもピークは現れておらず、アモルファス状態であることが分かった。

Fig. 7 に、Si (001) ウェハ上に作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と成膜時間の関係を示す。今回の実験では、薄膜作製の基板にホウケイ酸ガラス 7059 を使用しており、この主成分が同材料の SiO<sub>2</sub> であるため、分光光度計の膜厚計測ソフトでは測定できなかった。そこで、膜厚測定専用の基板として Si (001) ウェハを使用し、その上に SiO<sub>2</sub> 薄膜を作製して、膜厚を測定した。その結果、成膜時間を増加させると膜厚もほぼ線形に増加していることが分かり、この傾きから成膜速度を計算したところ、117.3nm/h であることが分かった。

Table 3 に、Si (001) ウェハ上に膜厚を変化させて作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の表面粗さの測定結果を示す。これより、TiO<sub>2</sub> 薄膜と同様に、膜厚が大きくなるほど表面粗さが増加していることが分かった。

Fig. 8 に、ガラス基板上に基板温度を変化させて作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の光触媒活性評価結果を示す。これより、UV 照射を 6 時間行った後でもメチレンブルー溶液の濃度は全く減少しなかったことから、基板温度が室温および 300℃ のいずれの温度で作製したとしても、SiO<sub>2</sub> 薄膜は光触媒活性を示さないことが分かった。

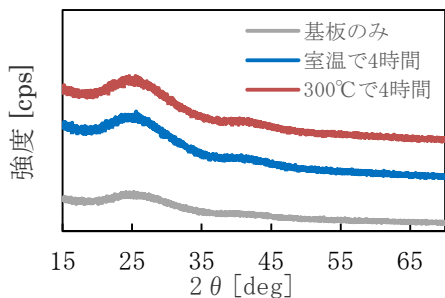


Fig. 6 ガラス基板上に基板温度を変化させて作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の X 線回折結果

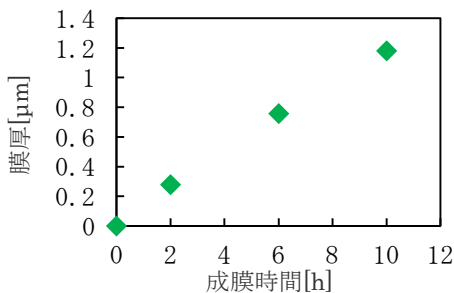


Fig. 7 Si (001) ウェハ上に作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と成膜時間の関係

Table 3 SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と表面粗さの関係

膜厚 (nm)	表面粗さ Ra (μm)
基板のみ	0.005
279	0.011
757	0.027
1179	0.046

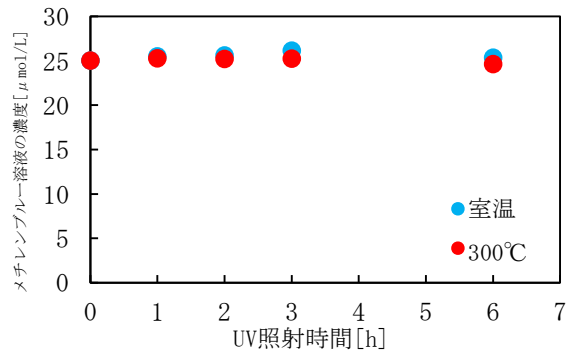


Fig. 8 ガラス基板上に基板温度を変化させて作製した SiO<sub>2</sub> 薄膜の光触媒活性評価結果

### 3.3 TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の 2 層膜の作製および光触媒活性の評価

Fig. 9 に、SiO<sub>2</sub> の持つ超親水性が光触媒活性の向上にどのように寄与するかを調べた結果を示す。まず基板温度を 300℃ にして TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その上に SiO<sub>2</sub> 薄膜を室温で 100nm 毎に堆積していきながら徐々に SiO<sub>2</sub> 薄膜を厚くして、その都度光触媒活性について評価した。TiO<sub>2</sub> 薄膜のみの場合と比較すると、SiO<sub>2</sub> 薄膜を 100nm、200nm と堆積した場合では、光触媒活性が向上していることが分かった。ただし、200nm 堆積したときの光触媒活性は 100nm 堆積した時よりも低下しており、100nm 堆積した時に光触媒活性が最大になることが分かった。さらに、SiO<sub>2</sub> 薄膜を 400nm 堆積した場合、光触媒活性は低下し、TiO<sub>2</sub> 薄膜のみの場合よりも劣っていることが分かった。

Table 4 に、堆積させた SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と表面粗さを示す。これより、堆積する前の TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面粗さが 0.008 μm に対して SiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積することで、表面粗さが増加していることが分かった。これらの結果から、SiO<sub>2</sub> 薄膜の持つ超親水性によりメチレンブルー溶液の接触面積が増加し、さらに表面粗さが増加することで実表面積が増加したため、光触媒活性が向上したと考えられる<sup>5)</sup>。しかし、SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚が厚くなると、光触媒活性を持つ TiO<sub>2</sub> 薄膜が徐々に覆われていくことで、光触媒活性が

低下していくと考えられる。

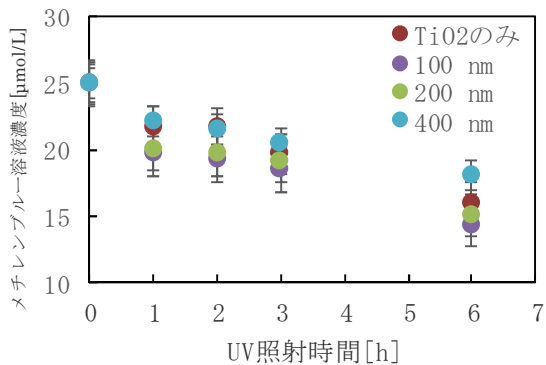


Fig. 9 TiO<sub>2</sub> 薄膜上に SiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積した時の光触媒活性評価結果

Table 4 TiO<sub>2</sub> 薄膜上に堆積した SiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚と表面粗さの関係 (TiO<sub>2</sub> 薄膜の膜厚 : 340nm)

堆積した SiO <sub>2</sub> 薄膜の膜厚 (nm)	表面粗さ Ra (μm)
TiO <sub>2</sub> のみ	0.008
100	0.013
200	0.019
400	0.030

#### 4. まとめ

センターの要素技術として機能性表面処理技術や評価技術を蓄積し、県内企業の技術支援、技術力向上、センターの試験高度化を目指すため、本研究に取り組んだ。表面処理の一手法として光触媒に着目し、スパッタリング法で複合膜を作製および評価することで、弱光環境下での触媒活性の向上を目指している。本年度は、昨年度に確立した TiO<sub>2</sub> 薄膜の評価方法をもとに、TiO<sub>2</sub> 薄膜の光触媒活性を評価するとともに、SiO<sub>2</sub> 薄膜の堆積効果について調べた。

##### (1) TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製および光触媒活性などの評価

- ・基板温度が高くなるほど、アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> の結晶性が向上し、光触媒活性が向上することが分かった。
- ・膜厚が大きくなると表面粗さが増加して、実表面積が増加することで光触媒活性が向上することが分かった。

##### (2) SiO<sub>2</sub> 薄膜の作製および光触媒活性などの評価

- ・基板温度は室温および 300°C の場合、いずれもアモルファス状態であることが分かった。また、Si (001) ウェハ上への成膜速度は 117.3nm/h であることが分かった。

た。

- ・基板温度が室温および 300°C のいずれの時も、光触媒活性を示さなかった。
- (3) TiO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の 2 層膜の作製および光触媒活性の評価
- ・TiO<sub>2</sub> 薄膜上に SiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積したところ、表面が超親水性になり、光触媒活性が向上し、100nm 堆積すると最大になった。しかし、さらに 200nm, 400nm 堆積すると、光触媒活性は低下し、400nm では TiO<sub>2</sub> 薄膜より劣ることが分かった。

#### 参考文献

- 1) 橋本和仁, 藤嶋昭 : 図解 光触媒のすべて, オーム社, p75-77
- 2) A. S Bakri, M. Z Sahdan, F Adriyanto, N. A. Raship, N. D. M Said, S. A Abdullah, M. S Rahim : Effect of Annealing Temperature of Titanium Dioxide Thin Films on Structural and Electrical Properties, ICESNANO (2016), p030030-4
- 3) 宮城友昭, 高橋芳朗, 園田正樹, 秋本恭喜 : 機能性表面処理技術および評価に関する研究, 平成 29 年度大分県産業科学技術センター研究報告, p22-26
- 4) 早川亮, 芦澤里樹, 佐藤貴裕, 古屋雅章, 長田和真 : 光触媒を利用した水素製造技術に関する研究, 山梨県工業技術センター平成 29 年度研究報告, p74
- 5) 高林外広 : 反応性スパッタリング法による低反射光触媒膜の低温生成, まてりあ第 24 巻第 9 号 (2003), p668