

高速低温スパッタ法による TiO₂ 光触媒薄膜の成膜技術開発と 薄膜成長モデル解明に関する研究

奥津加奈¹・鬼束さおり²・清文博³・河野慶彦³・野口大輔

Development of High-rate Low-temperature Sputtering for Titanium Oxide Film Photocatalyst and Study of Explanation of the Thin Film Formation Model.

Kana OKUTSU, Saori ONITSUKA, Humihiro SEI, Yoshihiko KAWANO and Daisuke NOGUCHI

(Received October 1, 2010)

Abstract After depositing an ultra-thin metallic Ti film by sputtering, we repeated the process of exposing the still active plasma gas for high-rate low-temperature deposition of a metal compound film, thereby successfully fabricating a thin film of TiO₂ with photocatalytic properties. The TiO₂ thin film produced using the present method exhibited approximately 15 times the deposition rate of DC reactive magnetron sputtering, yielding a crystalline structure using an unheated substrate (approximately 40°C).

Keywords [Photocatalysis, High-rate, Low-temperature, Sputtering, Titanium oxide]

1 序論

1.1 環境意識の向上と光触媒製品の応用

地球温暖化や異常気象、環境汚染など、日頃環境に関する情報がいきかうなか、人々の環境に対する意識は高まっており、化石燃料の使用は二酸化炭素、窒素酸化物、硫黄酸化物などを発生させることから、深刻な環境問題を引き起こす要因として注目されている。これを受けて最近では、地球環境を保全するという観点から温室効果ガスの削減に配慮した住宅用新エネルギー・省エネルギー機器等の導入が促進されたり、環境対応車普及促進のための税制や対策が設けられたりしており、化石燃料に代わる新エネルギーの活躍が今後ますます重要となると考えられ

る。特に太陽エネルギーにおいては得られるエネルギー当たりの温室効果ガスの排出量が少ないことから、近年、環境問題を原料として作製する湿式法(Wet Process)と、圧力を低くしたチャンバーといわれる容器内で気体を原料として作製する乾式法(Dry Process)とに大別される。前者はゾルーゲル法やメッキ法、塗布法などで、フロッピーディスクの製造などに利用されているものも題対策の一環として利用が増加している。

金属酸化物には絶縁体から超伝導までの全ての電気伝導性や磁性特性、光学特性、化学特性等をはじめとするあらゆる物性を示す物質が存在し、かつ、それぞれで際立った物性を示すものが多い。その中でも酸化チタン(TiO₂)光触媒は太陽光の紫外線を吸

1 都城高専専攻科(現：株式会社ニコン)

2 長岡技術科学大学

3 株式会社ホンダロック

Miyakonojo National College of Technology (Present: NIKON CORPORATION)

Nagaoka University of Technology.

HondaLock Mfg. Co.,Ltd.

収することで効果を発揮できるため、優れた光触媒特性¹⁻³⁾を利用した製品は数多く開発されており、環境に対する社会的関心が高まる中それらの需要はますます大きくなると予想される。

現在では、光触媒の高効率化や基板に対する熱的制限の解消、蛍光灯などの可視光領域での光触媒活性向上、光触媒塗料での外壁塗膜の高耐久化などに向けて盛んに研究が行われている⁴⁻⁸⁾。

1.2 薄膜作製技術とTiO₂光触媒薄膜の成膜技術

薄膜作製技術は大きく分けて大気圧のもとで液体を原料として作製する湿式法(Wet Process)と、圧力を低くしたチャンバーといわれる容器内で気体を原料として作製する乾式法(Dry Process)とに大別される。前者はゾルーゲル法やメッキ法、塗布法などで、フロッピーディスクの製造などに利用されているものもあり簡便であるが、nm オーダーで膜厚を制御することは難しく、均一で平坦な膜を得にくい。後者には蒸着法、スパッタリング法および化学気相成長法などがあり、これらの方法は、

- ① nm オーダーの薄い膜の膜厚制御が可能である。
- ② 膜厚均一性の制御が可能である。
- ③ 大気圧のもとでの薄膜作製方法と比較して物性の良い薄膜を作製できる。

といった特徴を持つ⁹⁾。

通常、酸化チタンを光触媒として実際に使用する場合には何らかの基材に固定化する必要があり、目的の製品に適した光触媒の固定化技術の確立が光触媒製品の開発の上で最も重要な鍵を握るといえる。現在、光触媒としての酸化チタンをガラスなどの基板に成膜する実用的な方法としてはゾルーゲル法¹⁰⁾や真空蒸着法¹¹⁾などが使用されている。最近ではスパッタ法が特に注目され用いられており¹²⁻¹⁸⁾、その利点を以下に示す。

- ① 低温の基板に付着力が大きく、かつ構造が緻密な薄膜を形成できる。大面積の基板に均一な膜を作製できる。
- ② 再現性および安定性に優れる。
- ③ ターゲット寿命が長く、連続生産に適している。
- ④ 光学的特性に優れる^{19,20)}。

スパッタ法は、特性の良い薄膜を連続的かつ再現性もよく形成できるので工業的に多く用いられ²¹⁾、なかでもDC反応性マグネトロンスパッタ法が今日の主流となっている²²⁾。

しかし、DC反応性マグネトロンスパッタ法ではスパッタガスにアルゴン(Ar)、活性ガスに酸素(O₂)を用いるため、成膜時に反応性ガス流量増加に伴っ

てターゲット表面が酸化されることによる成膜速度の低下が問題視されている。Fig.1にTiターゲットを用い、投入電力を一定としたときの酸素分圧と成膜速度との関係を示す。成膜速度の低下は金属表面が酸化層で覆われることによってスパッタ効率が著しく減少すること起因しており、これによって長時間の成膜および基板温度の上昇をもたらすことから、成膜温度を現状よりさらに低温化する工法を開発することが、今後の生産技術上の課題とされている。

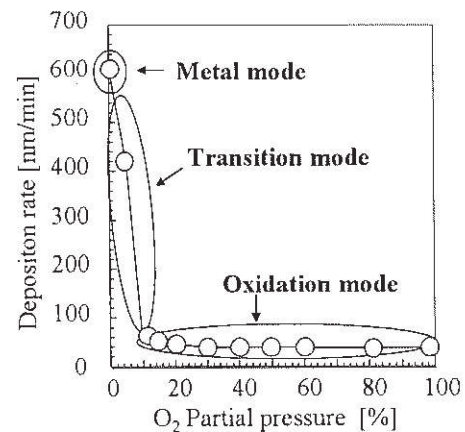


Fig.1 Relationship between the O₂ partial pressure and deposition rate.

1.3 併用式新規スパッタ技術

併用式新規スパッタ技術とは、DC反応性マグネトロンスパッタ法における成膜速度と基板温度上昇の問題を解決した技術である。現在開発、商品化されている併用式新規スパッタ技術には、Optical Coating Laboratory, Inc.(USA)のMeta mode²³⁾、Shincron社のラジカルアシテッドスパッタ(RAS)²⁴⁾、タイゴールド社のデジタルスパッタ²⁵⁾などがある。これらの手法について簡単に述べる。

- ・ Meta mode : マグネトロンスパッタにて極薄に堆積させた金属膜を酸素イオンアシスト処理により酸化させることで目的の金属化合物膜を得る方式²³⁾。
- ・ RAS : マグネトロンスパッタにて金属ないし金属の不完全反応物からなる金属超薄膜を形成する工程と、この金属超薄膜に電気的に中性な反応性ガスの活性種を接触および反応させて金属化合物超薄膜に変換する工程とを順次繰り返して金属化合物薄膜を基板上に形成する方式²⁴⁾。
- ・ デジタルスパッタ : 単原子層の金属薄膜を成膜し、その後酸素プラズマにて酸化を行い目的の金属化合物膜を得る方式²⁵⁾。

以上のような併用式新規スパッタ技術はDC反応性

マグネトロンスパッタ法とは異なり、成膜速度が約 10 倍の金属モードでスパッタを行う。また一連の工程を短時間で進行、すなわち電子あるいは粒子等の衝突回数を減らすことにより基板温度の上昇を防いでいる。これによって高速低温成膜を実現している。しかし、これらの技術は化成機能にイオンガンやラジカルガンといった高価な装置を必要とするためコストがかかる。また、反射防止膜(AR)やダイクロイックフィルターなど結晶化を必要としない製品の製造に利用されており、光触媒など薄膜を結晶化させながら高速低温成膜を実現している装置がないのが現状である。

1.4 本研究の目的

光触媒は太陽光に含まれる紫外線を利用するため、環境を汚染することなく効果を発揮することが出来る。その光触媒特性は環境改善だけでなく、自動車や医療器具、更には家電製品にも応用され幅広い分野で活躍している。しかし、一般的な酸化チタン光触媒の製造方法であるゾルーゲル法等では廃液処理問題や製造工程の複雑さ、基板への熱的制限などの欠点が存在する。さらに新たに注目されているスパッタ法においても、併用式新規スパッタ技術では化成機能にかかるコストや結晶性薄膜を得られないといった課題が残っている。以上を踏まえ本研究では、併用式新規スパッタ技術の基本概念に基づいた研究室オリジナルの装置を用い、成膜速度や基板温度上昇の生産技術上の問題を解決した低コストでの高速低温成膜技術の開発および基板への熱的制限を解消するための薄膜成長モデル解明を目的としている。

2 実験方法

2.1 高速低温スパッタ法とは

通常、酸化チタン光触媒薄膜をスパッタ法にて成膜する場合には直流(DC)または交流(RF)反応性マグネトロンスパッタ法が主流である。これは、ターゲ

ットの種類とスパッタおよび反応性ガスの種類を任意に組み合わせるだけで様々な金属化合物薄膜を比較的簡単に得ることが出来るためであるが、生産性を考慮した技術的な問題点として①安定して十分な金属酸化膜を得るには成膜速度の遅い酸化領域での成膜が必須で、②成膜により得られた金属酸化膜は絶縁性が高いためにアーク放電が発生することが懸念される。これに対し高速低温スパッタ法の成膜過程は Fig.2 に示すように、まずターゲット側の電位をマイナスとしてアルゴンイオンにより基板の上にTi金属極薄膜を堆積させ、次に基板側の電位をマイナスとして先に堆積させたTi金属極薄膜を酸素プラズマ照射により酸化することで酸化チタン薄膜を作製する。この一連の工程を繰り返すことで所定の膜厚の酸化膜を作製しており、スパッタおよび酸化工程は自動制御を組んで再現性を十分に考慮している。このように高速低温スパッタ法は、金属成膜工程と金属酸化工程との 2 段階で成膜を行うことでターゲットの酸化およびアーク放電を防ぎ、さらに両プラズマに照射される時間を非常に短くすることで基板温度の上昇を防いでいる。また、化成手法はプラズマであるので、イオンとラジカルとの両方の効果を得ることができる。

2.2 成膜装置

成膜装置は、ターゲットサイズ φ75mm のスパッタ源 3 つとエッチング機構を標準装備した高周波マグネトロンスパッタ装置(CFS-4ES、芝浦メカトロニクス製)を基本とし、高速低温スパッタを行うために改造した研究室オリジナルのものを使用した。その概略を Fig.3 に示す。一般的な併用式新規スパッタ技術とは違い、電位を切り替えるだけで反応性ガスのプラズマ照射を行える装置の簡便さが特徴である。排気系はロータリーポンプ(RP)、ターボ分子ポンプ(TMP)で構成されており、ガス流量はマスフローコントローラーで制御し、成膜中の圧力はダイアフラ

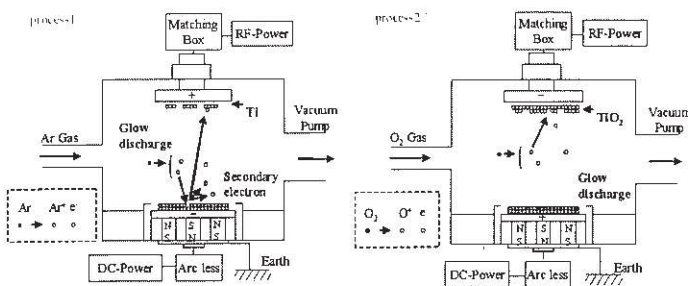


Fig.2 Summary of the High-Rate and Low-Temperature Sputtering.

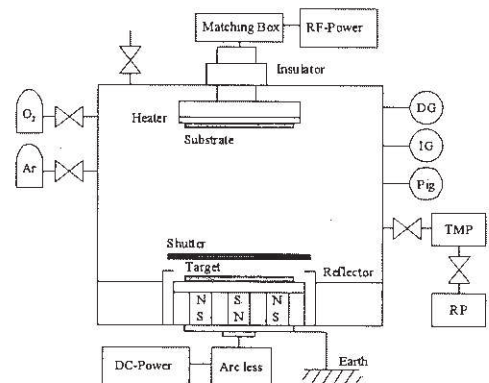


Fig.3 Schematic diagram of the sputtering system.

ムゲージ(DG)で管理している。また、成膜中の温度は基板ホルダー裏面の熱電対により測定している。

2.3 粒子の運動エネルギーによる薄膜構造制御

薄膜構造制御に影響するとされているプロセスパラメータは基板温度とガス圧力であり Fig.4 に示す Thornton のゾーンモデルがよく用いられる²⁶⁾。スパッタリングを含む物理気相蒸着(PVD)プロセスでは、気体(粒子)温度 T_G は基板温度 T_s よりも比較的大きいことが多く($T_G > T_s$)、基板に到達する高温粒子は基板表面で急冷されそのままの形で凍結される。ところが高い基板温度ではそれらの温度差($T_G - T_s$)が小さく熱平衡状態により近づくため成長薄膜内の原子の移動が容易となり、凝集状態をバルクに近いエネルギーの低い状態にすることが可能となる²⁷⁾。すなわちランダムに飛来した粒子が気体から固体へと析出する際、基板の熱を得て表面運動を行い、熱力学的原理に従って構造を形成しているのである。以上のことから薄膜構造の制御には熱エネルギーが重要であることが言え、Thornton のゾーンモデルにおいてもガス圧力に比べ基板温度の方が薄膜に与える効果が顕著であるといわれている。しかし近年、酸化物など無機系の機能性材料を耐熱性に劣る有機系材料の基板上に成膜する場合も多くあり、薄膜構造制御の重要なパラメータである基板温度を事実上操作出来ない状況も多い。そこで基板温度、すなわち熱エネルギーに変わる薄膜構造制御のための新しいエネルギーが必要となるわけだが、本研究では代替エネルギーとして成膜中に基板に到達するスパッタ粒子あるいはガス粒子が持つ運動エネルギーに着目しており²⁸⁾、スパッタリングにおける運動エネルギーはプラズマ中のイオン分率とプラズマ電位に大きく依存することから、この2つの因子を変化させることの出来るスパッタ圧力と投入電力をプロセスパラメータとして薄膜構造を制御することにした。

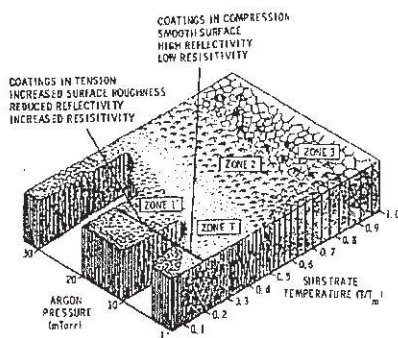


Fig.4 Structure evolution following the four-zone model of Thornton²³⁾

基板到達時の Ti 粒子の運動エネルギー(E_f)を求めるには、まず Thompson の式(1)²⁹⁾を用いてターゲット飛出し時の平均運動エネルギー(E_i)を求める。

$$f(E) \propto E \frac{1 - \sqrt{(E_b + E) / \gamma E_i}}{(E + E_b)^3}$$

$$E_i = \frac{\int_0^{\gamma E_i} E f(E) dE}{\int_0^{\gamma E_i} f(E) dE} \quad (1)$$

ここで E_b はターゲット材料表面の結合エネルギー、 γ はエネルギー伝達係数、 E_i は入射イオンエネルギーであり、それぞれ γ と E_b は式(2)、(3)で求められる。 m_i と m_t はそれぞれ入射するイオンおよびターゲット材料の原子の質量、 E_i は物理スパッタリング閾値で、Ti の場合 20eV である。

$$\gamma = \frac{4m_i m_t}{(m_i + m_t)^2} \quad (2)$$

$$E_i = \begin{cases} \frac{6.7}{\gamma} E_b & m_i \geq m_t \\ \frac{1 + 5.7(m_i / m_t)}{\gamma} E_b & m_i \leq m_t \end{cases} \quad (3)$$

求めた E_i と Kevin-Meyer の式(4)²⁹⁾を用いて基板到達時の運動エネルギーを求める。

$$E_f = (E_i - k_B T_G) \exp \left[N \ln \left(\frac{E_f}{E_i} \right) \right] + k_B T_G \quad (4)$$

ここで k_B はボルツマン係数、 T_G はスパッタガスの温度、 N は基板到達までの粒子の衝突回数、 E_f/E_i は衝突前後のエネルギー比で、 N および E_f/E_i はそれぞれ式(5)、(6)で求められる。 d はターゲットと基板間の距離、 P はスパッタ圧力、 σ は断面衝突面積、 β は衝突粒子の原子量比である。

$$N = \frac{dp\sigma}{k_B T_G} \quad (5)$$

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{2(\beta)}{(1 + \beta)^2} \quad (6)$$

また、グロー放電では陰極面直前の比較的小さな厚みの空間に暗部としての陰極降下(Cathode Fall)と呼ぶ陽イオンの空間電荷領域が生じ、残りの空間はほぼ中性のプラズマ状態となる³⁰⁾。両電極間の電圧の大部分は、この狭い陰極降下部分にかかるため、酸素正イオンの基板到達時の運動エネルギーは、陰極降下電圧(Vdc)に相当する。

2.4 成膜条件および評価方法

薄膜構造に影響を与える Ti 粒子および酸素正イオンの運動エネルギーを、アルゴンガス圧力、投入電力(DC Power)、酸素ガス圧力、投入電力(RF Power)の条件を変化させることで制御する。Table.1 に成膜条件を示す。

ターゲットには金属 Ti(4N)、スパッタガスおよび反応性ガスにはそれぞれアルゴン Ar(6N)、酸素 O₂(6N)を用いた。試料の膜厚はエリプソメータ(DHA-FX、溝尻光学工業所)を用いて測定し、結晶構造と表面構造は X 線回折装置(MultiFlex、リガク製)、走査プローブ顕微鏡(SPA400/SPI3800M、SII 製)を用いて測定した。紫外線(UV)照射にはブラックライト(BL、東芝ライテック)を用い、照射強度は 1mW/cm²とした。光励起親水化特性は純水の接触角測定(DM-300、協和界面社製)によって評価した。

Table.1 Sputtering condition of TiO₂ films.

Sample No.	DC Power [W]	Ar Gas Pressure [Pa]	RF Power [W]	O ₂ Gas Pressure [Pa]	
1	200	0.5	200	3.0	
2		1.0			
3		1.5			
4		2.0			
5	100	100			2.5
6	300				
7	400				
8	200				
9	1.75				
10	2.5				
11	50		100	300	
12	200			200	
13				175	
14		84			
15		50			
16		53			
17		100		48	
18	95				
19	170				
20	275				
21	400				
22	48				
23	95				
24	170				
25	275				
26	400				

3 結果および考察

3.1 高速低温スパッタ法におけるプロセスパラメータと運動エネルギーの関係

本研究室のオリジナル装置において、プロセスパラメータが運動エネルギーにどのように影響を与えているかを調査した。Fig.5, Fig.6 に各成膜工程におけるプロセスパラメータに対する粒子の運動エネルギー変化を示す。プロセスパラメータの変化に対して運動エネルギーが変化しており、適切にプロセス

パラメータを選択することで運動エネルギーの制御が可能である。Ti 粒子の運動エネルギーはアルゴンガス圧力に、酸素正イオンの運動エネルギーは酸素ガス圧力と RF Power に影響を受けており、アルゴンガス圧力 1.0Pa 以上では Ti 粒子の運動エネルギーがほとんど変化していない。

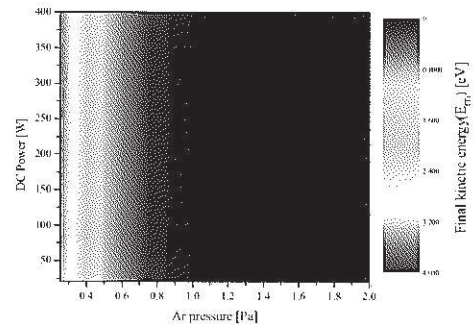


Fig.5 Final kinetic energy(E_{Ti}) distribution as a function of Ar gas pressure and DC power.

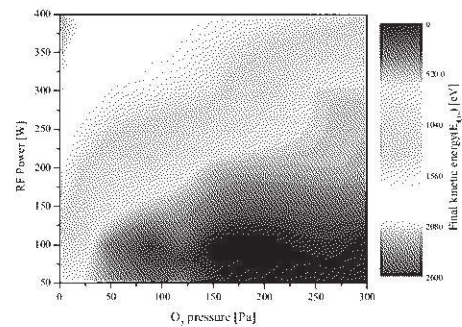


Fig.6 Final kinetic energy(E_{O+}) distribution as a function of O₂ gas pressure and RF power.

3.2 粒子の運動エネルギーが各物性に与える影響

3.2.1 成膜速度に与える影響

Fig.7, Fig.8 に基板到達時の Ti 粒子および酸素正イオンの運動エネルギーに対する成膜速度を示す。グラフ内の赤線は参照評価用の DC 反応性マグネトロンスパッタ法により作製した酸化チタン薄膜の成膜速度であり、ターゲットに投入される電力密度などの条件は同一である。

高速低温スパッタ法は現在主流である DC 反応性マグネトロンスパッタ法での成膜速度を大きく上回っており、約 3~9 倍の高速成膜を実現している。これは金属の成膜速度と同等の値である。また、基板温度は終始 30℃以下を示し低温成膜が行えた事を

確認できた。以上より、高速低温スパッタ法を用いた高速低温成膜は可能であることがいえる。

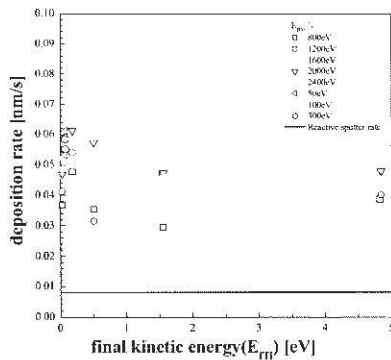


Fig.7 Deposition rate of TiO₂ films as a function of final kinetic energy(E_{Ti}).

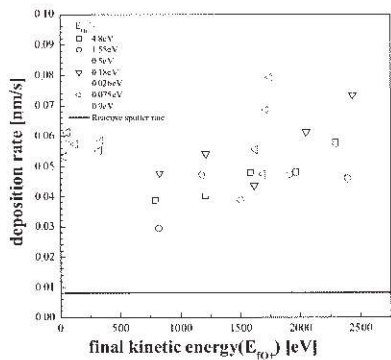


Fig.8 Deposition rate of TiO₂ films as a function of final kinetic energy(E_{Ti}, E_{O+}).

3.2.2 表面構造に与える影響

Fig.9, Fig.10 に基板到達時の Ti 粒子と酸素正イオンの運動エネルギーに対する表面粗さと比表面積を示す。構造変化の特徴から表面粗さおよび比表面積ともに、各粒子の運動エネルギーの組み合わせによって6つのエリアに分類することが可能である。

area A :

Ti 粒子の運動エネルギー低領域(≒0~1eV).
酸素正イオンの運動エネルギー高領域(≒2000eV).

area B :

Ti 粒子の運動エネルギー高領域(≒5eV).
酸素正イオンの運動エネルギー高領域(≒2000eV).

area C :

Ti 粒子の運動エネルギー低領域(≒0~1eV).
酸素正イオンの運動エネルギー低領域(≒0~800eV).

area D :

Ti 粒子の運動エネルギー高領域(≒5eV).
酸素正イオンの運動エネルギー低領域

(≒0~800eV).

area E :

Ti 粒子の運動エネルギー低領域(≒0~1eV).
酸素正イオンの運動エネルギー中領域(≒1000~1600eV).

area F :

Ti 粒子の運動エネルギー高領域(≒5eV).
酸素正イオンの運動エネルギー中領域(≒1000~1600eV).

Ti 粒子および酸素正イオンの運動エネルギーが共に高い場合と、Ti 粒子および酸素正イオンの運動エネルギーが共に低い場合において、表面構造が粗いことが確認できる。図 11 に area A~F に対応するサンプルの表面構造を示す。走査範囲は 5μm×5μm である。

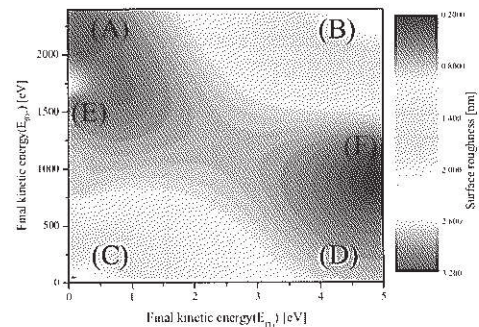


Fig.9 Surface roughness(Ra) of TiO₂ as a function of final kinetic energy(E_{Ti}, E_{O+}).

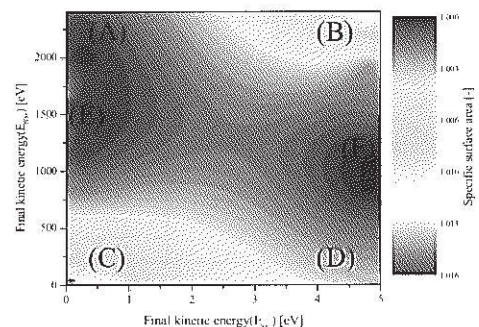
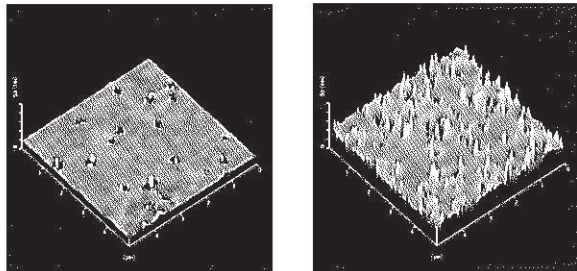


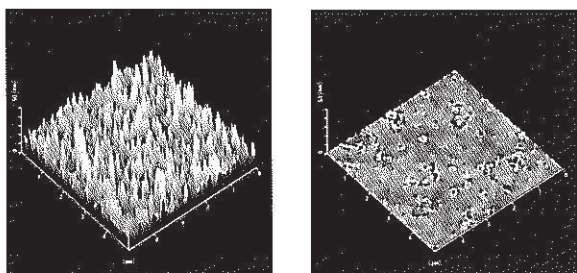
Fig.10 Specific surface area of TiO₂ as a function of final kinetic energy(E_{Ti}, E_{O+}).

area A では薄膜表面に穴が開き、穴の内側に沿ってグレインが確認できる。area B では穴の数と大きが増し、グレインもさらに成長しているのが確認できる。area C では穴は確認されず、薄膜表面上でグレインが大きく成長している。area D では薄膜表面に穴もグレインも確認できない。area E では area A ほど穴は開かず、薄膜表面にグレインの成長が確認

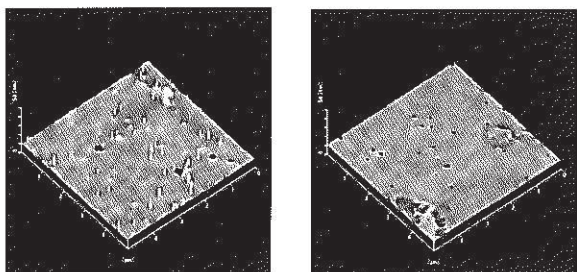
できる. area Fではarea Dに穴が開いたような状態である. Fig.9, Fig.10 での薄膜表面に凹凸があると判断できたarea Bとarea Cだが, その形状は穴の存在により大きく異なるものであることが確認できる.



area A	area B
$E_{Ti} = 0.1752\text{eV}$	$E_{Ti} = 4.7833\text{eV}$
$E_{TiO_2} = 2004\text{eV}$	$E_{TiO_2} = 2348\text{eV}$
$Ra = 0.4137$	$Ra = 2.617$
$S\text{ ratio} = 1.00040$	$S\text{ ratio} = 1.01154$



area C	area D
$E_{Ti} = 0.0748\text{eV}$	$E_{Ti} = 4.8291\text{eV}$
$E_{TiO_2} = 36\text{eV}$	$E_{TiO_2} = 820\text{eV}$
$Ra = 4.558$	$Ra = 0.2677$
$S\text{ ratio} = 1.01994$	$S\text{ ratio} = 1.00017$



area E	area F
$E_{Ti} = 0.0765\text{eV}$	$E_{Ti} = 4.8575\text{eV}$
$E_{TiO_2} = 1624\text{eV}$	$E_{TiO_2} = 1128\text{eV}$
$Ra = 0.4304$	$Ra = 0.2915$
$S\text{ ratio} = 1.00059$	$S\text{ ratio} = 1.00019$

Fig.11 DFM images of TiO₂ surface.

3.2.3 結晶性に与える影響

Fig.12に基板到達時のTi粒子と酸素正イオンの運動エネルギーに対するアナターゼ(101)のピーク強度を示す. 条件によってピーク強度が変化し, area Eにおいて他よりも高いピークを確認できたが分布はあまり大きくない.

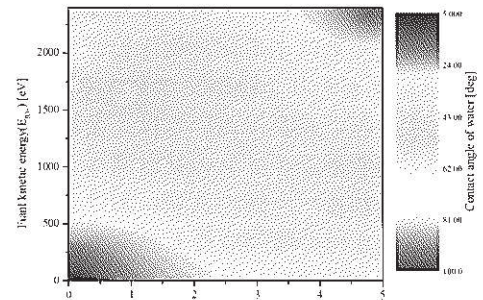


Fig.12 Peak intensity of TiO₂ as a function of final kinetic energy(E_{Ti} , E_{TiO_2}).

3.2.4 光触媒特性に与える影響

Fig.13に基板到達時のTi粒子と酸素正イオンの運動エネルギーに対する光励起親水化特性として UV照射時間 24 時間後の水の接触角を示す. 表面構造が粗く微結晶も存在すると判断された area B および area C では接触角がそれぞれ 13.4 度と 5.9 度まで減少し, 表面に穴の存在しない area C のサンプルの方がより親水化特性を示すことが確認できる. 表面構造は平坦だが微結晶が存在すると判断された area A, area E および area F では接触角がそれぞれ 27.2 度, 46.3 度, 40.9 度までしか減少せず親水化特性を示さなかった.

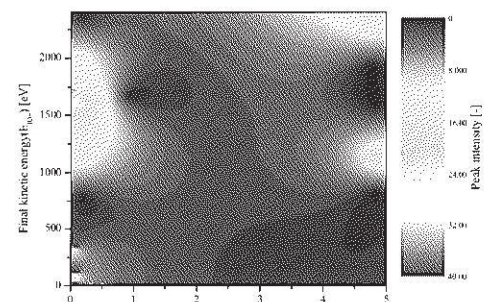


Fig.13 Contact angle of water (24h) of TiO₂ as a function of final kinetic energy(E_{Ti} , E_{TiO_2}).

スパッタ法による高活性な光触媒特性を実現させる薄膜作成上のポイントは大表面積化と高結晶度化の両立³¹⁾であることから, 今回の成膜手法における薄

膜成長過程を考察し、光触媒特性との相関関係について注目した。

一般にスパッタプロセスにおける薄膜成長モデルには Volmer-Weber 型、Frank-van der Merwe 型、Stranski-Kranstanov 型の 3 つ(Fig.14)が提案されており、堆積する基板の状態と成膜条件、すなわち粒子の運動エネルギーに強く依存している³²⁾。本研究の手法における成膜工程は①金属極薄膜を成膜後、②酸素プラズマ照射による化合物化を特徴としており、Fig.2 に示したとおり 2 段階プロセスである。つまり化合物化する際の成長においては、金属極薄膜の薄膜構造および酸素正イオンの拡散過程が重要であることが推測される。今回の実験における金属極薄膜の成膜過程は 3 つの薄膜成長モデルのうち、area A, C, E は粗な膜を形成する Volmer-Weber 型に、area B, D, F は緻密な膜を形成する Frank-van der Merwe 型に従うと考察することが出来る。以上の基本モデルを考慮して、表面構造変化におけるエリア別の薄膜成長モデルを考察した結果を次に示す。

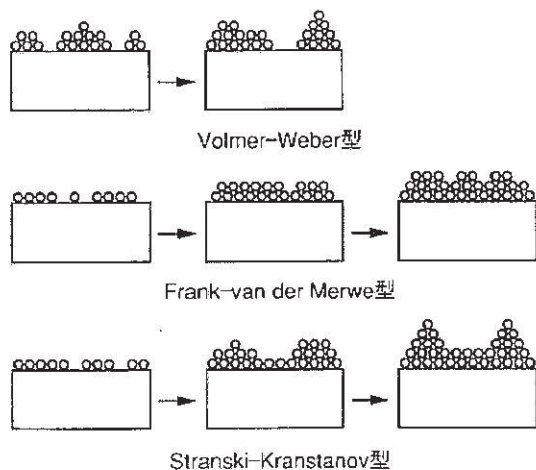


Fig.14 Three model of thin film formation.

area A

1) まず Volmer-Weber 型に従って基板表面に統計的に分布した複数の Ti 粒子からなる核ができ、そこへ引き続き照射される酸素正イオンは薄膜表面へ吸着して自身の化学アニーリング効果により表面エネルギーが安定な方向へ拡散する。この場合酸素正イオンの運動エネルギーが高領域であるためエッチング効果が大きく、Ti 薄膜に更に穴を開けてしまい、ステップやキンクなどの吸着サイトは形成されにくい。2) 次に飛来してくる運動エネルギー低領域の Ti 粒子は核上に集まる。3) そこへまた運動エネルギー高領域の酸素正イオンが衝突し、化合物化と同時にエッチング効果により堆積した膜に穴を開ける。4) こ

れが繰り返されることで所々に穴の開いた平坦な表面構造を形成する。

area B

1) まず Frank-van der Merwe 型に従って連続的な単分子膜が形成され、そこへ引き続き照射される酸素正イオンは薄膜表面へ吸着して自身の化学アニーリング効果により表面エネルギーが安定な方向へ拡散する。この場合酸素正イオンの運動エネルギーが高領域でエッチング効果が大きく、また Ti 薄膜は緻密な薄膜構造であるためステップやキンクなどの吸着サイトとなる穴が開く。2) 次に飛来してくる運動エネルギー高領域の Ti 粒子は単層を積み重ね、下地の形状に沿って堆積する。3) そこへまた運動エネルギー高領域の酸素正イオンが衝突し、化合物化と同時にエッチング効果により堆積した膜にステップやキンクなどの吸着サイトとなる穴を開ける。4) これにより酸素正イオンによって開けられた穴は維持されたまま、穴が多く、グレインも多数観察される膜に成長する

area C

1) まず Volmer-Weber 型に従って基板表面に統計的に分布した複数の Ti 粒子からなる核ができ、そこへ引き続き照射される酸素正イオンは薄膜表面へ吸着して自身の化学アニーリング効果により表面エネルギーが安定な方向へ拡散する。この場合酸素正イオンの運動エネルギーが低領域であるためエッチングはされず、Ti 薄膜の粗な薄膜構造がステップやキンクなどの吸着サイトの役割を果たす。2) 次に飛来してくる運動エネルギー低領域の Ti 粒子は核上に集まる。3) そこへまた運動エネルギー低領域の酸素正イオンが照射され薄膜表面を拡散、吸着する。4) これが繰り返されることで、薄膜表面に穴の無い、グレインが多数観察される膜に成長する。

area D

1) まず Frank-van der Merwe 型に従って連続的な単分子膜が形成され、そこへ引き続き照射される酸素正イオンは薄膜表面へ吸着して自身の化学アニーリング効果により表面エネルギーが安定な方向へ拡散する。しかし、この場合酸素正イオンの運動エネルギーが低領域でエッチングはされないため、緻密な薄膜構造の Ti 薄膜表面を酸素正イオンはうまく吸着、拡散できない。2) 次に飛来してくる運動エネルギー高領域の Ti 粒子は単層を次々と積み重ねていく。3) そこへまた運動エネルギーが低領域の酸素正イオンが照射されるが堆積した膜が密であるためうまく薄

膜表面を拡散，吸着できない。4) これが繰り返されるため平坦な膜に成長する。

area E

1) まず Volmer-Weber 型に従って基板表面に統計的に分布した複数の Ti 粒子からなる核ができ，そこへ引き続き照射される酸素正イオンは薄膜表面へ吸着して自身の化学アニーリング効果により表面エネルギーが安定な方向へ拡散する。この場合酸素正イオンの運動エネルギーは中領域だが，エッチングを起こすには十分なエネルギー領域であるため，Ti 薄膜に穴が開く。2) 次に飛来してくる運動エネルギー低領域の Ti 粒子は核上に集まる。3) そこへまた運動エネルギー中領域の酸素正イオンが衝突し，化合物化と同時にエッチング効果により堆積した膜に穴を開ける。4) これにより area A よりも穴が少なく，グレインの成長した膜が形成される。

area F

1) まず Frank-van der Merwe 型に従って連続的な単分子膜が形成され，そこへ引き続き照射される酸素正イオンは薄膜表面へ吸着して自身の化学アニーリング効果により表面エネルギーが安定な方向へ拡散する。この場合酸素正イオンの運動エネルギーは中領域だが，エッチングを起こすには十分なエネルギー領域である。また Ti 薄膜が緻密な薄膜構造のためステップやキンクなどの吸着サイトとなる穴が開く。2) 次に飛来してくる運動エネルギー高領域の Ti 粒子は単層を次々と積み重ねていく。3) そこへまた運動エネルギー中領域の酸素正イオンが衝突し，化合物化と同時にエッチング効果により堆積した膜に穴を開ける。4) これにより，緻密で area B ほどではないが所々穴の開いた膜に成長する。

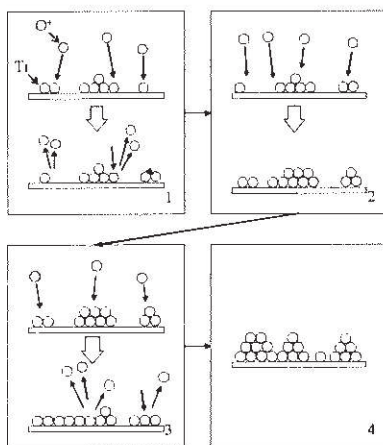


Fig. 15-1 Thin film formation model of area A.

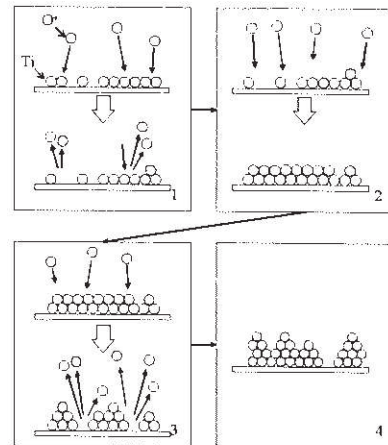


Fig. 15-2 Thin film formation model of area B.

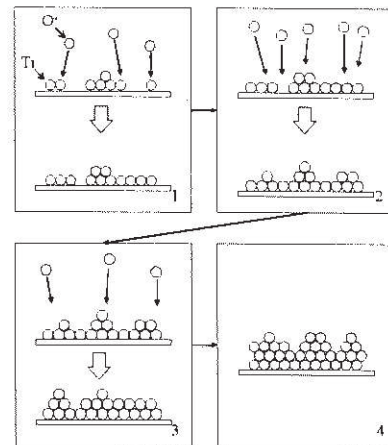


Fig. 15-3 Thin film formation model of area C.

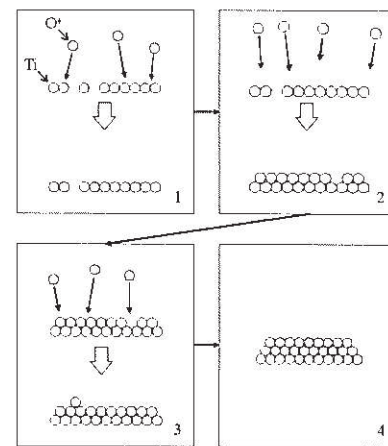


Fig. 15-4 Thin film formation model of area D.

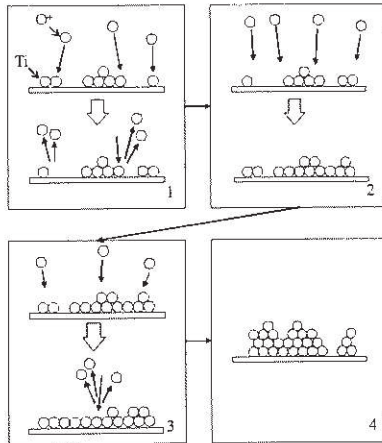


Fig.15-5 Thin film formation model of area E.

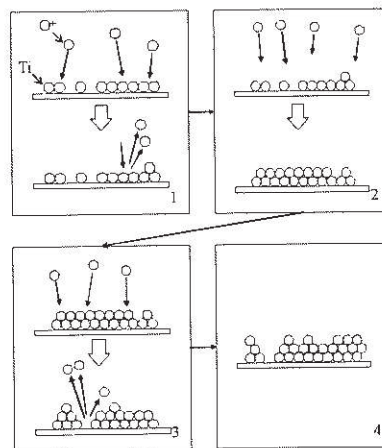


Fig.15-6 Thin film formation model of area F.

一般に光触媒特性は結晶性と表面構造に強く影響を受けるが、今回の結果は表面構造との相関関係が強い。固体表面の親水化特性は表面粗さの増大によって強調されることが Wenzel の式³³⁾より知られており、同様な結晶性を有する薄膜であれば結晶性よりも表面構造が強く影響を与えることが予想される。今回得られた薄膜の結晶性も大きな分布を示していることから、表面構造の影響を強く受けたものと考えられる。以上の結果より、本手法を用いて超親水化特性を有する光触媒薄膜を得るための設計指針としては、表面構造の制御が重要であると考えられる。

4 総括

本研究ではスパッタリングプロセス特有の基板に照射される粒子に着目し、基板到達時の Ti 粒子また

は酸素正イオンの運動エネルギーが酸化チタン薄膜の表面構造、結晶性、光励起親水化特性に与える影響と、薄膜の成長モデルについて考察した。以上のことをまとめると次のようになる。

- 1) 金属成膜工程と金属酸化工程とを繰り返し行う高速低温スパッタ法により、従来法と比較して約 3~9 倍の成膜速度(金属成膜時と同等)を実現し、基板温度は終始 30℃以下を示すことから、本手法による高速低温成膜が可能であるといえる。
- 2) 粒子の運動エネルギーを制御することで薄膜構造の制御が可能であり、Ti 粒子の運動エネルギーはアルゴンガス圧力、酸素正イオンの運動エネルギーは酸素ガス圧力と投入電力に影響を受ける。
- 3) 高速低温スパッタ法における薄膜成長モデルは、金属成膜工程での Volmer-Weber 型と Frank-van der Merwe 型の 2 つと、金属酸化工程での酸素正イオンの運動エネルギー低領域、中領域、高領域の 3 つから考えることができ、それらの組み合わせにより 6 種類のモデルが考えられる。具体的には、Ti 粒子の運動エネルギーを制御することで金属膜の形成過程を制御でき、酸素正イオンの運動エネルギーを制御することで化合物化された膜の薄膜構造を制御することができる。
- 4) 一般に光触媒特性は結晶性と表面構造に影響を受けるため、結晶性を有しかつ表面構造の粗い薄膜が強い光触媒活性を示す。本手法で作製した薄膜は、結晶性よりも薄膜構造に現れる変化の方が顕著である。よって、超親水化特性を有する光触媒薄膜を得るための設計指針としては、表面構造の制御が重要であると考えられる。

参考文献

- 1) K. Honda and A. Fujishima: Nature., 238, pp. 37, 1972
- 2) T. Kawai and T. Sakata: Nature., 286, pp. 474, 1980
- 3) A. Nakajima, S. Koizumi, T. Watanabe, K. Hashimoto: Langmuir, 16, pp. 474, 2000.
- 4) T. Niguma, K. Ota, N. Aoyanagi, J. Kokuma, Photocatalysis, Volume 27, pp. 48-49, December 2008.
- 5) K. Otsuka, M. Hatano, A. Morikawa, J. Catal., 69, pp. 128, 1981.
- 6) Ji-Jun Zou, Hei He, Lan Cui and Hai-Yan Du, Int J Hydrogen Energy 32, pp. 1762-1770, 2007.
- 7) H. Shinguu, M. M. H. Bhuiyan, T. Ikegami and K. Ebihara, Thin Solid Films 506-507, 26, pp. 111-114, 2006.
- 8) Y. Kikuchi, Photocatalysis, Volume 27, pp. 68, December

- 2008.
- 9) 草野英二, はじめての薄膜作製技術, 株式会社工業調査会, pp.20-21, 2006.
- 10) M. Machida, K. Norimoto, T. Watanabe, K. Hashimoto, A. Fujishima: *J. Mater. Sci.*, 34, pp.2569, 1999.
- 11) K. Miyashita, S. Kuroda, T. Ubukata, T. Ozawa, H. Kubota: *J. Mater. Sci.*, 36, pp.3877, 2001.
- 12) M. Yamagishi, S. Kuruki, P.K. Song, Y. Shigesato: *Thin Solid Films*, 442, pp.227, 2003.
- 13) P.K. Song, Y. Irie, Y. Sato and Y. Shigesato: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, No.3A, pp.L358, 2004.
- 14) P.K. Song, Y. Irie, S. Ohno, Y. Sato and Y. Shigesato: *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol.43, No.4A, pp.L442, 2004.
- 15) P.K. Song, Y. Irie, Y. Sato and Y. Shigesato: *Thin Solid Films* 496, pp.121, 2006.
- 16) D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.42, Part 1, No.8, pp.5255, 2003.
- 17) D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, No.4A, pp.1581, 2003.
- 18) D. Noguchi, Y. Kawamata, T. Nagatomo: *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.43, No.7A, pp.4351, 2004.
- 19) T.M. Wang, S.K. Zeng, W.C. Hao, C. Wang, *Surf. Coat. Technol.* 155, pp.141, 2002.
- 20) K. Takagi, T. Makimoto, H. Hiratwa, T. Negishi, *J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films* 19, pp.2931, 2002.
- 21) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡辺俊也, 光触媒の仕組み, 株式会社日本実業出版, pp.144-145, 2000.10.30.
- 22) 麻蒔立男, トコトンやさしい薄膜の本, 日刊工業新聞社, pp.94, 2002.
- 23) Scobey M. A., 1996, "Low pressure reactive magnetron sputtering apparatus and method", U.S. Patent number 5,525,199.
- 24) 菊池和夫, 松本繁治: 特開平 11-279758.
- 25) 李正中, 工学薄膜と成膜技術, 株式会社アグネ技術センター, pp.328-333, 2002.
- 26) J. A. Thornton: *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 7, pp. 239, 1977.
- 27) J. Hopwood and F. Qian: *J. Appl. Phys.*, 78, pp.758, 1995.
- 28) N. Kikuchi, E. Kusano: *J. Vac. Soc. Jpn.*, Vol.50, No.1, pp.15-16, 2007.
- 29) K. Meyer, I.K. Schuller and C.M. Falco: *J. Appl. Phys.* 52, pp.5803, 1981.
- 30) 小林春洋, 細川直吉, 部品・デバイスのための薄膜技術入門, 総合電子出版社, pp.68, 1992.
- 31) 大谷文章, 会報 光触媒, 光機能材料研究会, Vol.5, pp.15-18, 2001.
- 32) 市村博司, 池永勝, プラズマプロセスによる薄膜の基礎と応用, 日刊工業新聞社, pp.60, 2005.
- 33) R. N. Wenzel: *J. Phys. Colloid Chem.*, 53, pp.1466-1467, 1949.