

## 光触媒多層酸化チタン薄膜における核形成層効果

東丸 幸江<sup>1</sup>・児玉 和也<sup>1</sup>・江藤 智弘<sup>2</sup>・塩野 一郎<sup>3</sup>・清 文博<sup>4</sup>・河野 慶彦<sup>4</sup>  
福留 政治<sup>4</sup>・野口 大輔

Effect of Nucleation Layer of Photocatalytic Multilayer TiO<sub>2</sub> Thin Films

Yukie HIGASHIMARU<sup>1</sup>, Kazuya KODAMA<sup>1</sup>, Tomohiro ETO<sup>2</sup>, Ichiro SHIONO<sup>3</sup>, Fumihiko SEI<sup>4</sup>,  
Yoshihiko KAWANO<sup>4</sup>, Shoji FUKUDOME<sup>4</sup> and Daisuke NOGUCHI

(Accepted October 1, 2013)

**Abstract** A nucleation layer forms in the nucleation step (the first step) of a two-step deposition method that we have developed for forming TiO<sub>2</sub> thin films. We found that the nucleation layer affects the crystallinity of TiO<sub>2</sub> thin films during the growth step (the second step). The crystallinity of the growth layer can be controlled by varying the kinetic energy of the sputter particles when they arrive at the substrate in the nucleation step. Since the nucleation density varies with the kinetic energy, the crystallinity is thought to improve due to the improvement in the nucleation density.

**Keywords** [High-rate Low-temperature sputtering, Nucleation Layer, Photocatalyst, Photocatalytic Multilayer, TiO<sub>2</sub>]

## 1 序論

### 1.1 光触媒について

TiO<sub>2</sub> 光触媒は、紫外線(380nm 以下)を吸収することにより酸化分解活性や超親水性を示す<sup>1~3)</sup>。主に抗菌効果、セルフクリーニング効果、防曇効果など種々の機能を材料表面に与える方法に関して応用研究が進展し、実際に使われる技術として家電や建築、医療などの分野で利用されている<sup>4,5)</sup>。この材料は、抗菌剤や洗剤などの化学薬品を使わず、生活環境に存在する太陽光の光エネルギーによって機能を発現することから「環境にやさしい材料」といえる<sup>6)</sup>。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測される。

### 1.2 薄膜作製技術

薄膜の製造方法を大きく分けるとゾル-ゲルなどの塗布や電解析出を中心としたウェットプロセスと真空蒸着法やスパッタリング法を中心としたドライプロセスとに大別される。ウェットプロセスは、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が難しく、均一な膜を得にくい。一方、ドライプロセスは原子レベルで微細構造がある程度制御された薄膜を大面積に均一に成膜するのに有利であるといった特徴がある<sup>7)</sup>。

通常、TiO<sub>2</sub> を光触媒として実際に用いるには何らかの基材に固定化する必要があり、固定化する方法として従来は、TiO<sub>2</sub> の原料になる溶液を基材に塗布して焼

1 都城高専専攻科(現:奈良先端科学技術大学院大学)

Miyakonjo National College of Technology. (Nara Institute of Science and Technology.)

2 都城高専専攻科(現:早稲田大学大学院)

Miyakonjo National College of Technology.(WASEDA University)

3 株式会社シンクロン

SHINCRON. Co.,Ltd.

4 株式会社ホンダロック

Honda Lock Mfg. Co.,Ltd.

結するウェットプロセス法が主流であった。しかし、最近では溶液を使わないで製造するスパッタリング法などのドライプロセス法も使われるようになった<sup>8)</sup>。スパッタリング法のなかでも簡潔な仕組みで、大面積の基板に均一な膜をコーティングするのに適している DC 反応性マグネトロンスパッタ法が今日の主流<sup>9)</sup>となっているが、DC 反応性マグネトロンスパッタリング法は反応性ガス(O<sub>2</sub>)の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。また光触媒として利用するためには結晶化させる必要があり、一般的に加熱プロセスが利用されているため、固定化する基材の熱的制限を受けてしまう生産技術上の問題点がある。

### 1.3 高速低温スパッタ技術

DC 反応性マグネトロンスパッタリング法の問題点である、「成膜速度の低下」や「基板温度の上昇」を解決した高速低温スパッタリング技術として OCLI(Optical Coating Lab.Inc.)が提案した Meta Mode、Shincron 社の RAS(Radical Assisted Sputtering)などがある。これらの手法について以下に述べる。

- ・Meta Mode：マグネトロンスパッタにて極めて薄い金属膜を成膜した後、酸素イオンアシスト処理により酸化することで目的の金属化合物膜を作製する方式<sup>10)</sup>。

- ・RAS：マグネトロンスパッタにより金属ないし金属の不完全反応膜(以下、スパッタ薄膜)を成膜する工程と、スパッタ薄膜に電気的中性な反応性ガスを照射し反応させる工程を順次繰り返し金属化合物薄膜を作製する方式<sup>11)</sup>。

このような高速低温スパッタ技術は DC 反応性スパッタリング法と異なり、金属と同程度の成膜速度が見込める。また、この一連の工程を短時間でを行うため電子あるいは粒子等の衝突回数を減らすことで基板温度の上昇を防いでいる。これにより高速低温成膜が可能となるが、このような装置は反射防止膜(AR)など結晶化を必要としない光学製品の製造に利用されており、光触媒などの機能性発現に結晶化が必要な薄膜に対して高速低温成膜を実現している製造装置がないのが現状である。

### 1.4 現在までの成果

本研究では、併用式新規スパッタ技術の一つである RAS 法を用いて、反応工程における原子状励起種の化学アニーリング効果による薄膜構造制御手法を確立させた。また、RAS 法を応用し、我々が開発した反応性スパッタ領域とラジカルを利用して TiO<sub>2</sub> の核を形成するプロセスとその核形成層にラジカルを用いて

低温下(100℃以下)で TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積させる成長ステップの 2 段階ステップ成膜手法で成膜を試み、現在までにこの成膜法を用いることにより高速(金属成膜速度と同等)低温(100℃以下)条件下で成長界面領域から高い結晶性を有する光触媒多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製に成功し、光触媒特性結果からその有効性が世界で初めて立証された。

### 1.5 本研究目的

光触媒多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜において核形成層である seed-TiO<sub>2</sub> の薄膜構造が成長膜に与える影響は不明瞭な点が多い。そこで本研究では核形成層である seed-TiO<sub>2</sub> の薄膜構造が積層成長する際にその成長膜に対して与える影響を調査し、核形成層としての TiO<sub>2</sub> 薄膜の構造最適化と結晶化のメカニズムの解明を行うことを目的とする。

## 2 実験方法

### 2.1 成膜装置

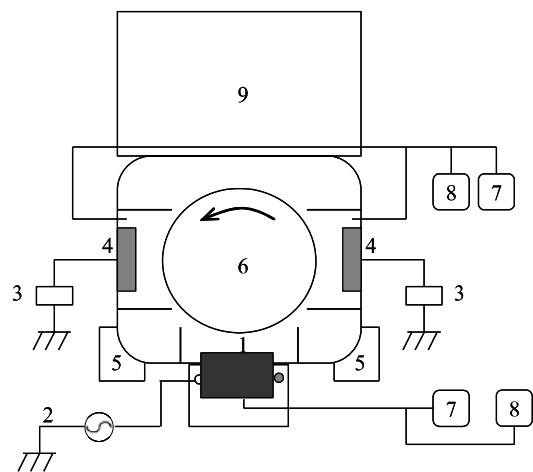


図1 RAS 装置の概略図

- 1.酸素ラジカル源
- 2.RF Power
3. AC Power
- 4.ターゲット
- 5.TMP
- 6.基板ホルダー
- 7.Ar
- 8.O<sub>2</sub>
- 9.ロードロック室

本研究では、RAS 装置(RAS-1100C, 株式会社シンクロン社)を用いて成膜を行った。図1に RAS 装置の概略図を示す。RAS 法は、スパッタ工程と酸化工程を空間的、電気的に別々に配置することでアーク放電を防ぐことができ、高速低温成膜が可能となる。排気系はターボ分子ポンプ(TMP)を用いており、反応性ガスの拡散によってスパッタ工程側への反応性ガスの回り込みを阻止するために、ターボ分子ポンプはスパッタガスと反応性ガスの中にそれぞれ設置した。基板ホルダーは 100rpm で回転している。酸化工程は、ICP

構造の酸素ラジカル源(ORS)を用いた。酸素ラジカル源を用いているので、不完全酸化膜に対する酸化力も大きく、効率よく酸素膜を形成することができる。スパッタリングの安定した環境を設けるために、ロードロック室を配置し、スパッタ室は連続的に真空状態を保持した<sup>12)</sup>。

### 2.2 2段階ステップ成膜手法

光触媒として利用するためには結晶化させる必要があり、一般的には加熱が必要とされている。これに対し、本研究では低温下で TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積させるため RAS 法を応用し、反応性スパッタ領域と原子状励起種を用いた TiO<sub>2</sub> 核形成ステップと原子状励起種を用いて低温化(100℃以下)で TiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積させるステップからなる 2 段階ステップ成膜手法を考案した(図 2)。

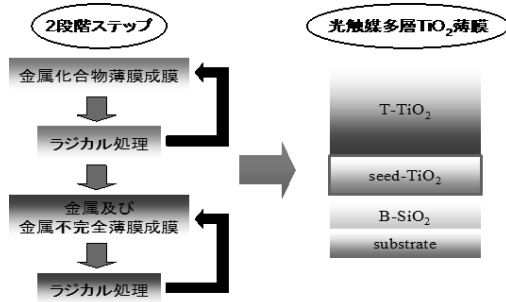


図 2 2段階ステップ成膜手法

スパッタ法を用いた場合の薄膜成長過程のモデルを図 3 に示す。まずターゲットから飛来してきたスパッタ粒子は基板の上に衝突する。その際、持っていた運動エネルギーを熱エネルギーに変えることで吸着原子が基板面上で表面拡散を行い、原子同士の 2 次元衝突でクラスタを形成する。そのクラスタは表面拡散原子との衝突を繰り返して原子数がある臨界値を超えると安定核となり、さらに安定核は成長を続け隣接する安定核と合体し、やがて連続膜となる<sup>13)</sup>。このことから薄膜の成長過程には表面拡散が重要であることが分かり、表面拡散がより起こり易い環境を与えることが薄膜構造制御のカギを握ると考えられる。

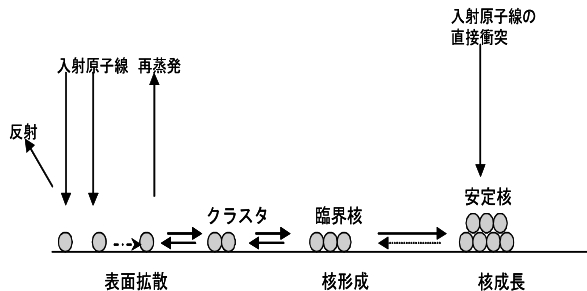


図 3 基板面上の核形成と核成長

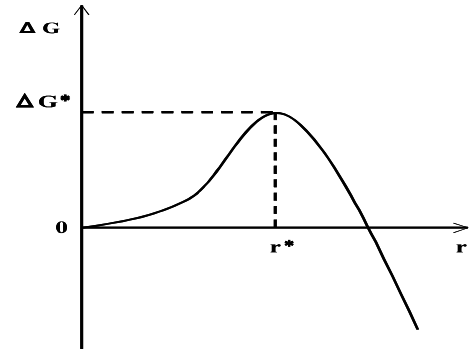


図 4 結晶核生成に伴うギブスの自由エネルギーの変化と結晶核の半径との関係<sup>14)</sup>

また、図 4 に結晶核生成に伴うギブスの自由エネルギーの変化と結晶核の半径との関係を示す。安定化する過程においてギブスの自由エネルギー変化から判断すると、熱エネルギーを得て自由エネルギーの増加分  $\Delta G^*$  を超えて成長した結晶核はさらに自由エネルギーの低い状態である結晶相へと変化する。このため、 $r^*$  まで成長させるエネルギーが必要であり、 $\Delta G^*$  が小さいほど臨界角半径  $r^*$  を超えた結晶核は生成しやすいことが分かる。よって、あらかじめスパッタ粒子の核を形成しておく、スパッタ粒子が基板に到達した際により低いエネルギー、つまり短い拡散過程で安定化サイトに到達し、結晶化することが予想される。この考えに基づいて、スパッタ粒子の運動エネルギーと核形成層の導入により低温条件下でも結晶成長が可能であると考え、本手法により成膜を試みた。

### 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、図 5 に示す Thornton のゾーンモデルにより説明される<sup>15)</sup>。

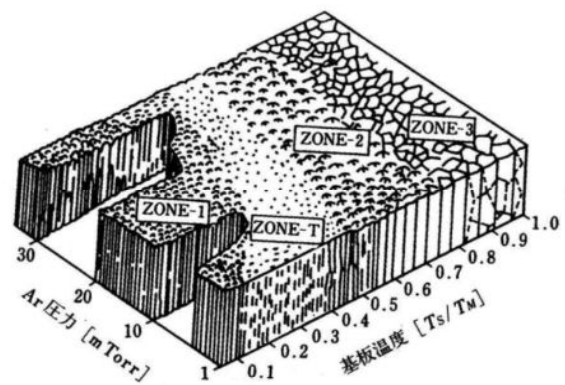


図 5 Thornton のゾーンモデル

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。つまり、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、耐熱性に劣る有機系材料の基板上に酸化物などの無機系の機能性材料を成膜する場合が多くあり、薄膜構造制御の重要なパラメータの一つ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代わる薄膜構造制御のための新たなエネルギーが必要とされてきた。基板上に堆積している薄膜材料は絶えず運動エネルギーを持った基板到達粒子にさらされており、この基板到達時の運動エネルギーの減衰過程で成長薄膜にエネルギーを与え、その薄膜構造に影響を及ぼす。そこで、本研究ではこの代替エネルギーとして薄膜構造に影響を与える基板到達粒子の運動エネルギーに着目した<sup>16)</sup>。

基板到達時の TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギー(E<sub>f</sub>)の算出は、Thompson の式と Kevin-Meyer の式 を用いて行った。まずターゲット飛出し時の TiO<sub>2</sub> 粒子の平均運動エネルギーE<sub>I</sub>を求めた。これは、物理スパッタリングによるスパッタ粒子の放出エネルギーを求めるのによく用いられる Thompson の式(1)<sup>17)</sup>と式(2)<sup>18)</sup>を用いて求めることができる。

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

$$E_I = \frac{\int_0^{\gamma E_i} E f(E) dE}{\int_0^{\gamma E_i} f(E) dE} \quad (2)$$

ここで E<sub>b</sub> 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<sub>i</sub> は入射イオンエネルギーであり、γ と E<sub>b</sub> は式(3)<sup>19)</sup>、(4)から求められる。

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

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

基板到達時の TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーE<sub>f</sub> は Kevin-Meyer の式 (5)<sup>20)</sup>より求めた。

$$E_f = (E_I - k_B T_G) \exp \left[ N \ln \left( \frac{E_f}{E_i} \right) \right] + k_B T_G \quad (5)$$

ここで K<sub>B</sub> はボルツマン定数、T<sub>G</sub> はスパッタガスの温度、E<sub>f</sub>/E<sub>i</sub> は衝突前後のエネルギー比、N は TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時までの衝突回数を示している。E<sub>f</sub>/E<sub>i</sub> およ

び N はそれぞれ式(6)、(7)より求められる。

$$N = \frac{dp_{tot} \sigma}{k_B T_G} \quad (6)$$

$$\frac{E_f}{E_i} = 1 - \frac{2(\beta)}{(1 + \beta)^2} \quad (7)$$

## 2.4 成膜条件

成膜装置は RAS 装置(RAS-1100C, 株式会社シンクロン社)を用いた。ターゲットには Ti(純度：99.9%)、スパッタガスとして Ar(純度：99.99%)、RS 部における反応性ガスとして O<sub>2</sub>(純度：99.99%)、不活性ガスとして Ar(純度：99.99%)を用いた。核形成層である seed-TiO<sub>2</sub> 薄膜の成膜は TiO<sub>2</sub> 粒子の成膜速度および運動エネルギーを制御する目的で投入電力と Ar ガス圧力の条件を変化させ、ラジカル照射プロセスの RF Power と O<sub>2</sub> ガス圧力は固定した。その後、成長層として seed-TiO<sub>2</sub> が成膜された基板上に通常の RAS 法を用いて低温下(100℃以下)で TiO<sub>2</sub> を堆積させた。予備実験の結果に基づき、スパッタ工程の条件は、AC Power を 3000W、Ar ガス圧力を 0.25Pa、反応工程の条件は、RF Power を 3000W、O<sub>2</sub> ガス圧力を 0.02Pa に固定した。また、背圧は 8.0×10<sup>-4</sup>Pa 以下になるまで排気し、成膜中のガス圧はマスフローコントローラを用いて所定のガス圧になるように制御した。基板には Si 基板および基板無加熱状態で SiO<sub>2</sub> 薄膜を堆積したソーダライムガラスを用いた。

表 1 成膜条件(seed-TiO<sub>2</sub>)

Sample No.	AC Power [W]	Ar Gas Pressure [Pa]	RF Power [W]	O <sub>2</sub> Gas Pressure [Pa]
1	2500	0.05	3000	0.07
2		0.075		
3		0.1		
4		0.125		
5		0.15		
6		0.175		
7		0.2		
8		0.225		
9		0.05		
10	3000	0.075	3000	0.07
11		0.1		
12		0.125		
13		0.15		
14		0.175		
15		0.2		
16		0.225		
17		0.05		
18		3500		
19	0.1			
20	0.125			
21	0.15			
22	0.175			
23	0.2			
24	0.225			
25	0.05			
26	3800		0.075	3000
27		0.1		
28		0.125		
29		0.15		
30		0.175		
31		0.2		
32		0.225		

### 2.5 評価項目

作製した seed-TiO<sub>2</sub> 薄膜および成長層として堆積させた多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜について、試料の膜厚はエリプソメータ(DHA-FX, 溝尻工学工業所)を用いて測定した。運動エネルギー計算は Thompson および Kevin-Meyer の式を使用して算出した。結晶性および断面構造は X 線回折(MultiFlex, Rigaku 製)と透過型電子顕微鏡(JEM-4000EX, 日本電子製)、表面構造は走査プローブ顕微鏡(SPA400/SPI3800M, SII 製)を用いて解析を行った。光触媒特性は接触角計(DM-300, 協和界面社製)で評価し、紫外線照射はブラックライト(BL, 東芝ライテック)を用いて照射強度 1mW/cm<sub>2</sub> とした。

## 3 結果および考察

### 3.1 粒子の運動エネルギー変化と成膜速度

図 6 に AC Power および Ar ガス圧力に対する基板到達時の seed-TiO<sub>2</sub> 粒子(以下、TiO<sub>2</sub> 粒子)の運動エネルギーの関係を示す。TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーは Ar ガス圧力の増加に伴い減少し、AC Power の変化にあまり影響していないことがわかる。投入電力よりもガス圧力が強い影響を受けており、各パラメータを任意に設定することで運動エネルギーを制御できるといえる。図 7 に AC Power と Ar ガス圧力に対する seed-TiO<sub>2</sub> の成膜速度の関係を示す。成膜速度は、AC Power の増加に伴い上昇し、Ar ガス圧力の変化にあまり影響していないことがわかる。また、この時の成膜速度は金属 Ti の約 1/10 の値であることから、反応性スパッタ法による成膜が実施されていることが分かり、核形成層としてのプロセスが図 2 に示した「金属化合物⇄ラジカル」に基づいて行われたことが確認できる。また、成長層として seed-TiO<sub>2</sub> 上に通常の RAS 法を用いて堆積させた TiO<sub>2</sub> は seed-TiO<sub>2</sub> の成膜速度の約 10 倍以上の成膜速度であることも実験により確認済みであり、高速成膜が可能であるといえる。

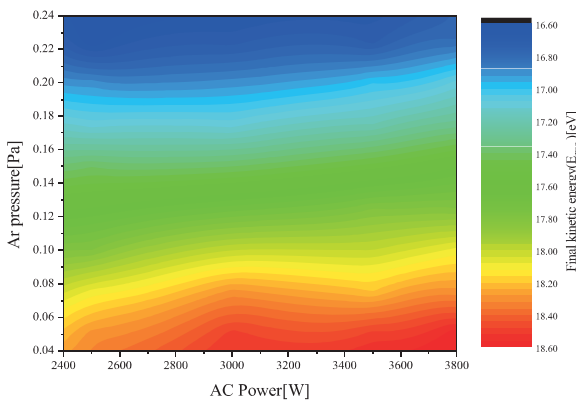


図 6 AC Power と Ar ガス圧力に対する TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギー

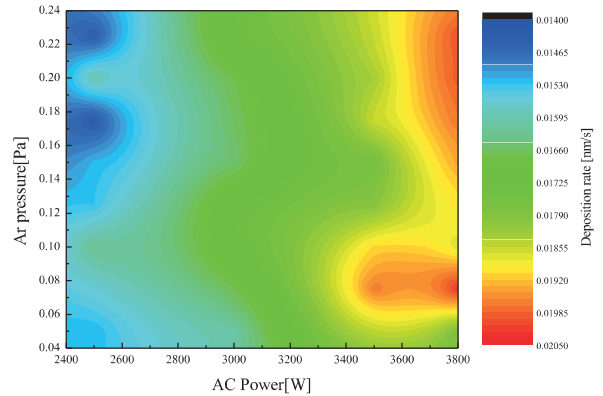
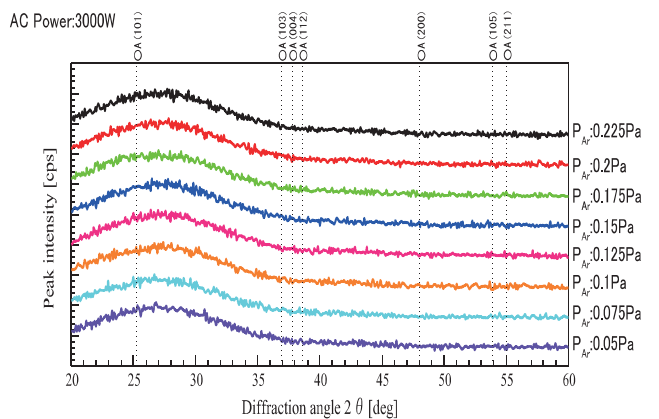
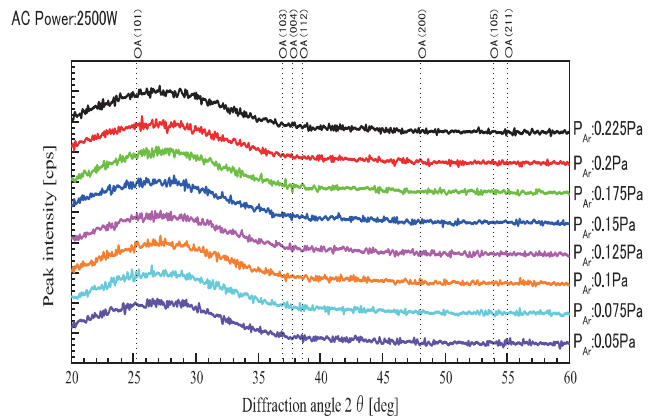


図 7 AC Power と Ar ガス圧力に対する成膜速度

### 3.2 結晶構造

TiO<sub>2</sub> 薄膜が活性の高い光触媒として作用するには特定の結晶構造をとっている必要があり、特にアナターゼ型の結晶構造を有する TiO<sub>2</sub> は光触媒特性が高いとされている<sup>21)</sup>。図 8 に seed-TiO<sub>2</sub> の X 線回折の結果を示す。2θ=25.2°のアナターゼ A(101)に由来するピークを中心としたアナターゼに関する回折ピークが確認できないことから、作製した seed-TiO<sub>2</sub> 薄膜は結晶化しておらず、アモルファス構造であると予想される。



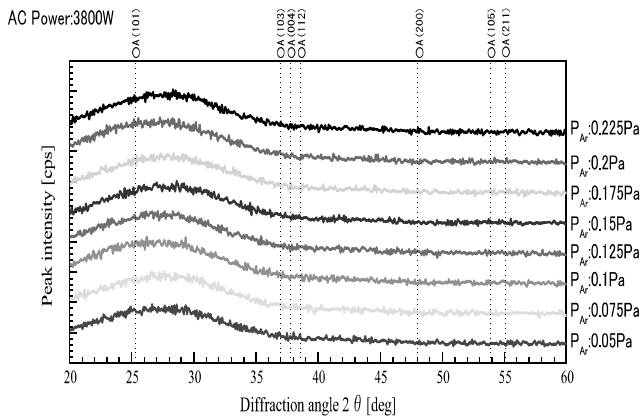
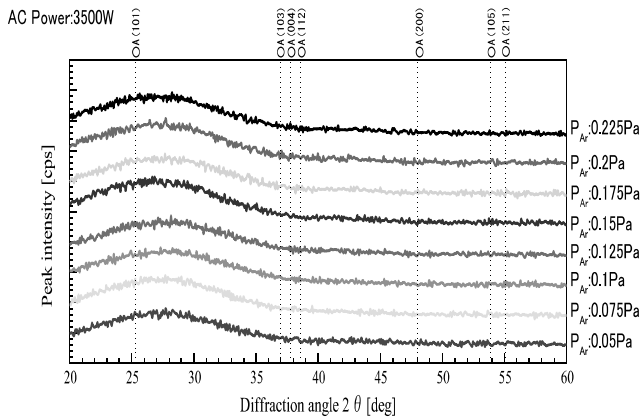


図 8 seed-TiO<sub>2</sub> の XRD

### 3.3 表面構造

図 9 および図 10 に TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時の運動エネルギーに対する seed-TiO<sub>2</sub> の表面粗さ(Ra)および比表面積(S)の関係を示す。Ra および S は TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーの変化に対して大きな変化はみられない。図 11 に TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーに対する粒子数の関係を示す。TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーの増加に伴い粒子数は減少しており、運動エネルギーが低いほど結晶核が多く存在することが推測できる。

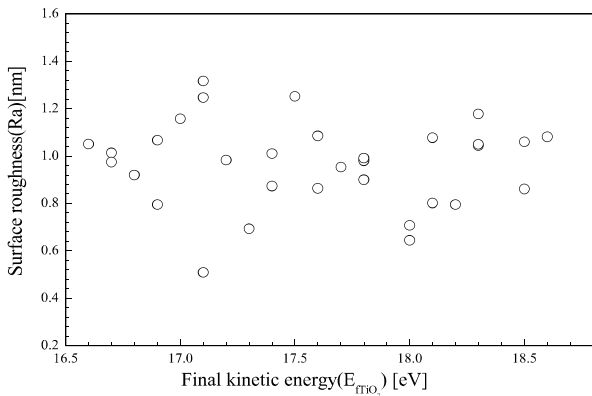


図 9 TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギーに対する seed-TiO<sub>2</sub> の表面粗さ

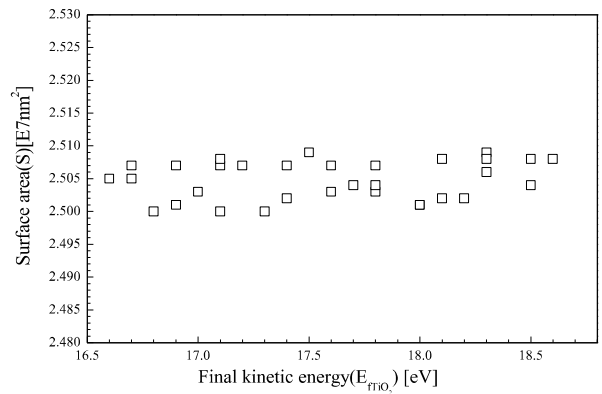


図 10 TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギーに対する seed-TiO<sub>2</sub> の比表面積

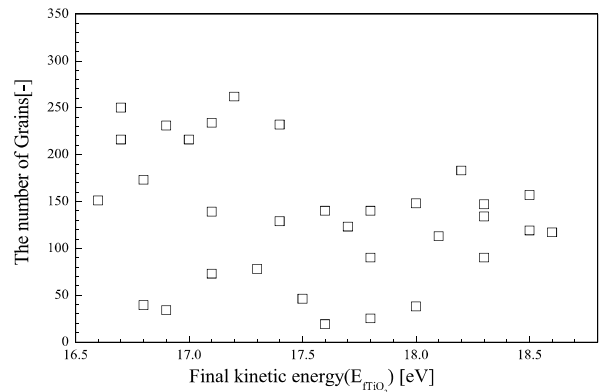


図 11 TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギーに対する seed-TiO<sub>2</sub> の粒子数

### 3.4 光触媒特性

図 12 に TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギーに対する多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の WAX 分解特性を示す。WAX 分解特性とは、酸化分解特性を示す指標として WAX 塗布後の UV 照射時間に対する純水の接触角変化が使われる。基板表面上の油成分が分解されることは、疎水性の状態から親水性の状態へと変化することによって評価方法であり、その変化率が短時間に大きくなるに従って単位時間当たりに分解できる有機物が多いことを示している。UV 照射 2 時間後の水の接触角にて評価を行ったところ、TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギー増加に伴い接触角は増加している。このことから、酸化分解特性が低下していることが分かる。また、図 13 に TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギーに対する多層 TiO<sub>2</sub> の光励起親水化特性を示す。UV 照射 1 時間後の水の接触角にて評価を行ったところ、親水化特性を表す接触角はすべてのサンプルにおいて 10°C 以下まで減少し親水化状態となった。一部の条件においては、超親水性を示すものも確認できた。

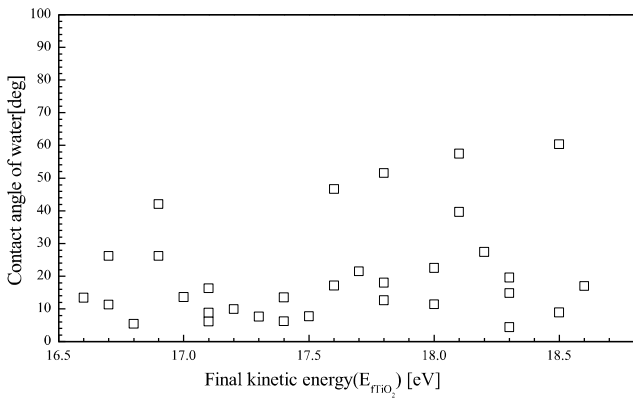


図 12 WAX 分解試験特性

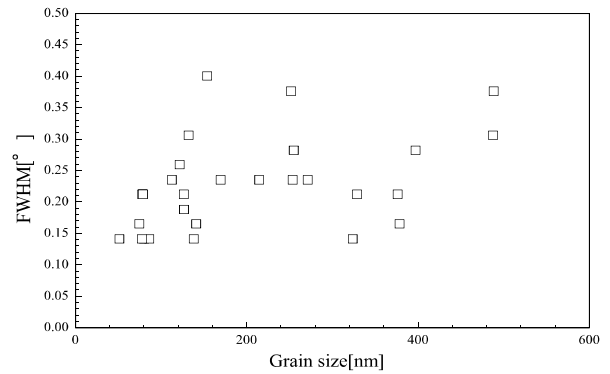


図 15 TiO<sub>2</sub> の粒子径に対する半価幅

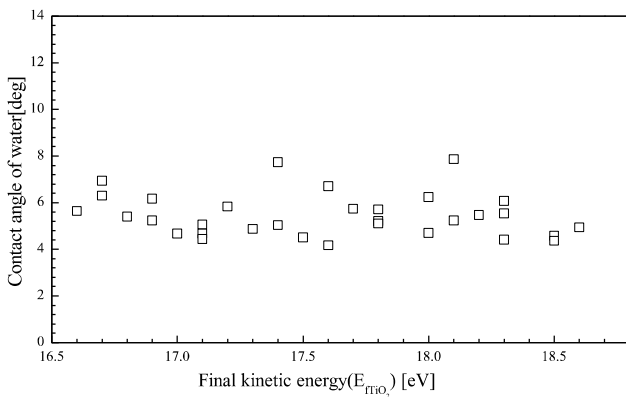


図 13 光励起親水化特性

光触媒特性は、薄膜の結晶化および表面構造と大きな関係があることから<sup>22)</sup> seed-TiO<sub>2</sub>の運動エネルギーを考慮して、この2つの要因の視点から核形成層である seed-TiO<sub>2</sub>の薄膜構造が積層成長する際にその成長膜に対して与える影響を考察した。

図 14 および図 15 に成長層を堆積させた多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面粗さ(Ra)および粒子径と XRD 測定から得られた半価幅(FWHM)の関係を示す。表面構造(Ra、粒子径)と結晶性の間には相関関係を確認することができ、Ra および粒子径の増加に伴い FWHM も増加していることから、結晶性が低下していることが分かる。

次に、図 16 に TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーに対する XRD 測定から得られた FWHM とピーク強度(アナターゼ(101)に由来する)との関係を示す。粒子の運動エネルギー増加に伴いピーク強度は減少している。また、FWHM においては顕著な変化は見られないが相対的には値の増加を確認することができることから運動エネルギーが低い程、結晶性が高いことが考えられる。

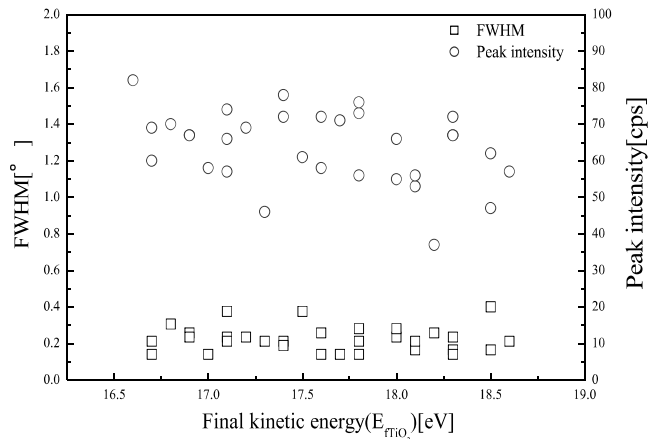


図 16 TiO<sub>2</sub> 粒子の基板到達時運動エネルギーに対するピーク強度

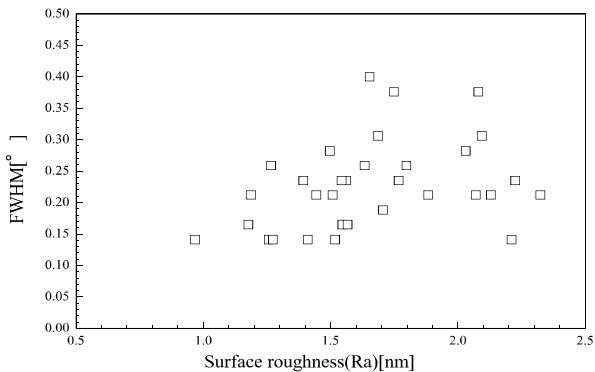


図 14 TiO<sub>2</sub> の表面粗さに対する半価幅

次に、作製した多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の結晶成長構造を調べる為に断面 TEM 観察と断面の微小電子線回折評価を行った。図 17 に多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の明視野と同じ観察部位での暗視野像を示す。TiO<sub>2</sub> 結晶成長を示すコントラスト像が明確に確認できる。結晶化は柱状的に起こっており、最表面の起状が大きくなっている。さらに各部分における TiO<sub>2</sub> の微小電子線回折像を示す。TiO<sub>2</sub> の各結晶構造の JCPDS カードから求めた面指数(hkl)と面間隔(d)値および FFT の回折リングから求めた d 値と対応させ、照合できる部分の(hkl)を面指数とした結果、アナターゼ型の多結晶構造であることがわかる。

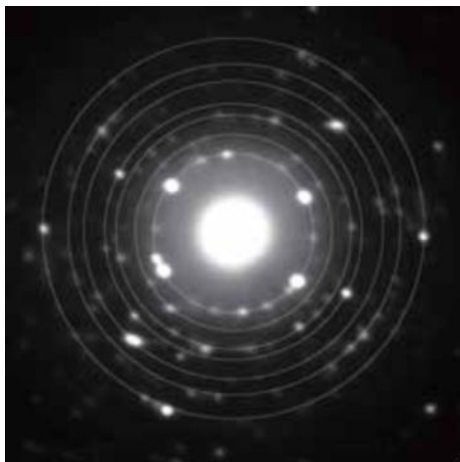
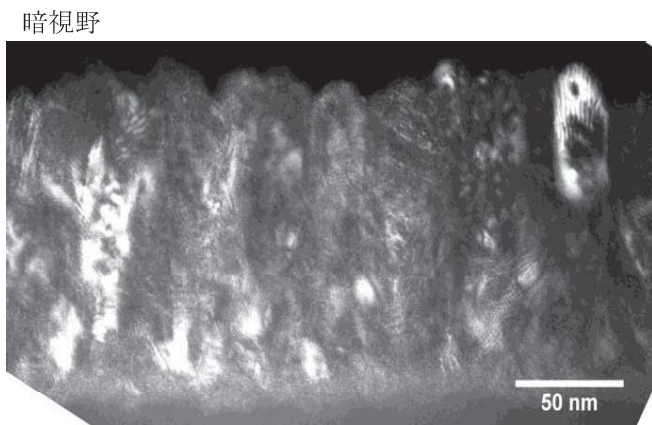
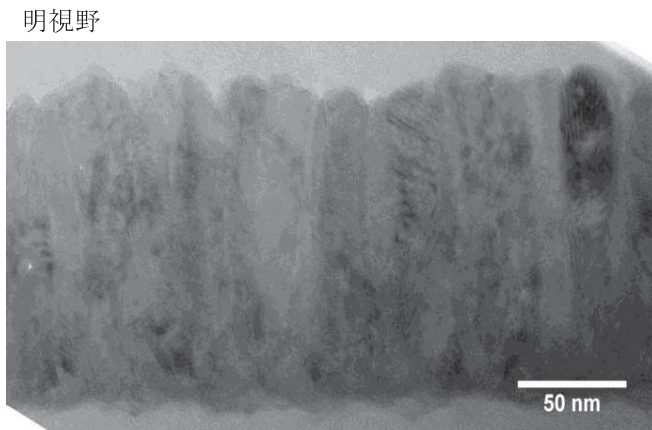
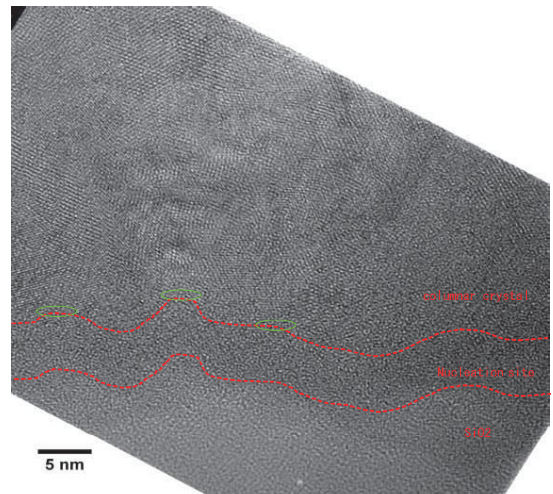


図 17 多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の明視野/暗視野像×200 および電子線回折像

図 18 に基板界面の結晶核層格子像と界面付近 10nm 範囲での FFT 結果を示す。核形成層の一部は基板界面において約 5nm 程度のアモルファス相から構成されており、その凸部分を基点として結晶核が形成されている。その結晶核層の上に次の STEP で放射状に結晶が成長したと考えられ、TiO<sub>2</sub> 層が 2 層になっている様子が伺える。

SiO<sub>2</sub> 界面の結晶核層×1.2M



SiO<sub>2</sub> 界面付近 10nm 範囲での FFT

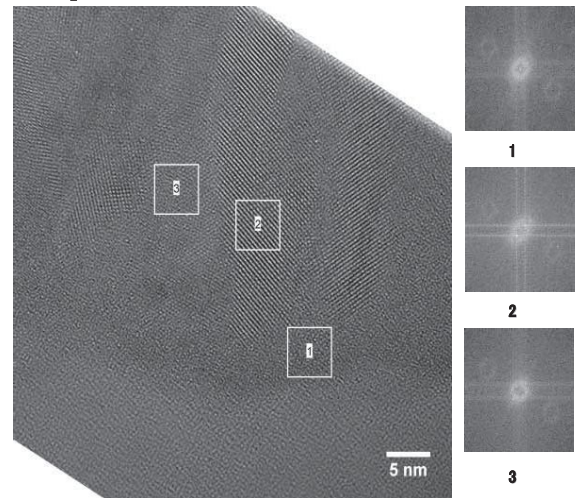


図 18 基板界面の核形成層格子像と界面付近 10nm 範囲での FFT

多数の微小成長核とアモルファス相からなる数十 nm 程度の薄膜層を薄膜成長直前に堆積する技術に関しては Nakamura らにより報告があり<sup>23,24)</sup>、薄膜初期過程において発生する成長核密度を高め、核から島状結晶へと成長する過程で横方向成長ならびに島同士の合体を促進し、平坦な構成を可能にすることが明らかにされている。今回、核形成層の導入によって形成された薄膜構造もアモルファス相を中心とした微小成長核層であることが確認でき、また、図 14 および 15 に示す表面構造と FWHM の結果より表面粗さ(Ra) 値は結晶性が高い薄膜の方が小さく、ゆえに平坦性が良く、粒子径も小さいことから、核形成密度の向上による効果で結晶性が向上したのではないかと考えられる。さらに TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーとの相関関係の結果から、基板到達時の運動エネルギー変化によって核形成密度が変化することが考えられ、運動エネ



ルギーを制御することで核形成層の表面構造(特に粒子数)を変化させ、成長層の結晶性を向上させることが可能であることが示唆された。

#### 4 総括

現在主流となっている DC 反応性マグネトロンスパッタ法は、反応性ガス(O<sub>2</sub>)の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。また光触媒として利用するためには結晶化させる必要があり、一般的に加熱プロセスが利用されているため、固定化する基材の熱的制限を受けてしまう生産技術上の問題点がある。本研究では、高速低温スパッタ技術の一つである RAS 法を応用し、我々が開発した 2 段階ステップ成膜手法で成膜を試み、この成膜法を用いることにより高速低温条件下で成長界面領域から高い結晶性を有する光触媒多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の作製に成功してきたが、光触媒多層 TiO<sub>2</sub> において核形成層である seed-TiO<sub>2</sub> の薄膜構造が成長膜に与える影響は不明瞭な点が多い。そこで seed-TiO<sub>2</sub> の運動エネルギーを考慮して、核形成層である seed-TiO<sub>2</sub> の薄膜構造が積層成長する際にその成長膜に対して与える影響を考察した。以上のことをまとめると以下ようになる。

①TiO<sub>2</sub> 粒子の運動エネルギーはプロセスパラメータである投入電力とガス圧力に影響を受け、特に Ar ガス圧力に影響を受けている。

②核形成層としての seed-TiO<sub>2</sub> とその上に堆積させた TiO<sub>2</sub> の成膜速度より、2 段階ステップ成膜手法が証明され、評価結果から高速成膜が可能であることが分かった。

③基板到達時の運動エネルギー変化によって seed-TiO<sub>2</sub> の核形成密度が変化することが考えられ、運動エネルギーを制御することで seed-TiO<sub>2</sub> 上に堆積させた TiO<sub>2</sub> の結晶性を向上させることが可能である。

④多層 TiO<sub>2</sub> 薄膜の表面粗さ(Ra)値は結晶性が高い薄膜の方が小さく、ゆえに平坦性が良く、粒子径も小さいことから、核形成密度の向上による効果で結晶性が向上したと考えられる。

⑤光触媒特性は結晶性に影響を受けており、高い結晶性を有している薄膜が強い光触媒特性を示している。

#### 参考文献

- 1) K. Honda and A. Fujishima : Nature.,238, p.37, 1972
- 2) T. Kawai and T. Sakata : Nature., 286, p.474, 1980
- 3) R.Wang, K.Hashimoto, A.Fujishima, M.Chikuni, E.Kojima, A.Kitamura, M.Shimohigoshi and

- T.Watanabe : Nature., 388, pp.431-432, 1997
- 4) 橋本和仁, 藤嶋昭 : 図解光触媒のすべて, 株式会社工業調査会, pp.173-178, 2003
- 5) 橋本和仁, 藤嶋昭 : 図解光触媒のすべて, 株式会社工業調査会, pp.194-198, 2003
- 6) 橋本和仁, 藤嶋昭 : 図解光触媒のすべて, 株式会社工業調査会, pp.18-19, 2003
- 7) 草野英二 : はじめての薄膜製膜技術, 株式会社工業調査会, pp.92-93, 2006
- 8) 野坂芳雄, 野坂篤子 : 入門光触媒, 東京図書, p.146, 2004
- 9) 麻蒔立男 : トコトンやさしい薄膜の本, 日刊工業新聞社, p.94, 2002
- 10) 李正中 : 光学薄膜と成膜技術, 株式会社アグネ技術センター, pp.328-329, 2002
- 11) 菊池和夫, 松本繁治 : 特開平 11-279758.
- 12) Y.Song and T.Sakurai : Vacuum, 74, pp.409-415, 2004
- 13) 金原粲, 白木靖寛, 吉田靖史 : 薄膜工学, 丸善株式会社, pp.29-30, 2003
- 14) 田中勝久 : 固体化学, p.93, 2003
- 15) J.A.Thornton, Ann.Rev.Mater.Sci., 7, p.239, 1977
- 16) N.Kikuchi, E.Kusano : J. Vac. Soc. Jpn., Vol.50, No.1, pp.15-16, 2007
- 17) M.W.Thompson : Phil.Mag., 18, p.377, 1968
- 18) T.Sugimoto : セラミックス基盤工学研究センター年報, 6, pp.28-29, 2006
- 19) Y. Yamamura and H. Tawara : Atomic Date and Nuclear Date Table , 62, p.149 1996
- 20) K. Meyer, I. Schuller and C. M.Falco : J. Appl. Phys. , 52, p.5803, 1981.
- 21) 藤嶋昭, 橋本和仁, 渡部俊也, 光触媒のしくみ, 株式会社日本実業出版社, pp.114-115, 2000
- 22) 大谷文章 : 会報光触媒, Vol.5, pp.15-16, 2001
- 23) Nakamura : Jpn. J. Appl. Phys., 30, p.1705, 1991
- 24) S. Nakamura, M. Senoh and T.Mukai : Jpn. J. Appl. Phys., 30, p.1708, 1991