

## 機能性表面処理技術と評価に関する研究

宮城友昭<sup>\*</sup>・高橋芳朗<sup>\*</sup>・園田正樹<sup>\*</sup>・秋本恭喜<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>金属担当・<sup>\*\*</sup>電子・情報担当

### Research of Functional Surface Treatments and Evaluating Methods

<sup>\*</sup>Tomoaki MIYAGI・<sup>\*</sup>Yoshiro TAKAHASHI・<sup>\*</sup>Masaki SONODA・<sup>\*\*</sup>Yasuki AKIMOTO

<sup>\*</sup>Metallurgy Section

<sup>\*\*</sup>Electronics and Information Engineering Section

#### 要 旨

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多層膜・混晶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、TiO<sub>2</sub> 薄膜の特性を調べるため、ガラス基板上にTiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、その光学特性評価と結晶構造解析を行った。その結果、光学特性評価からは、成膜時間が長いほど紫外光波長領域(200~380nm)での透過率が減少すること、チャンパー圧力は低く、酸素ガスを導入しない方が成膜速度が大きくなること、膜厚が厚くなると反射率が増加することなどが分かった。また結晶構造解析からは、アナターゼ型の(101)面のピークが出ていること、加熱によりピークが増大したり、他の結晶面のピークも現れることが分かった。

#### 1. はじめに

材料の表面に膜を塗布したり、電気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性表面処理技術への期待は非常に大きい。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多層膜・混晶膜の作製や評価により課題解決を目指し、シーズ技術を構築するとともに、それらを通じて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。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> 薄膜の作製および評価を行ったので、以下に報告する。

#### 2. 実験方法

##### 2.1 基板

TiO<sub>2</sub> 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、チャンパ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。

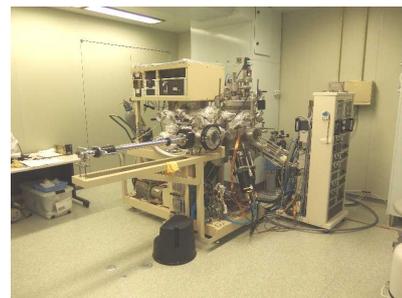


Fig.1 スパッタリング装置の写真

### 2.3 成膜条件

スパッタリング装置で成膜するときの各パラメータを Table 1 に示す。本研究では成膜速度の最適条件を調べるため、チャンパー圧力とスパッタガス中の酸素ガスの有無に着目し、以下に示す条件①～③を設定して成膜を行った。

Table 1 成膜条件

	条件①	条件②	条件③
チャンパー 圧力	1 Pa	0.1 Pa	0.1 Pa
スパッタ ガス	Ar, O <sub>2</sub> (3:1)	Ar, O <sub>2</sub> (3:1)	Ar のみ
ターゲット —試料間の 距離	150 mm	150 mm	150 mm
RF 電力	200 W	200 W	200 W
基板温度	室温	室温	室温
スパッタ 時間	1, 2, 4, 10 h (3Pa で 2h)	1, 4, 8 h	1, 4, 8, 16, 24 h

### 2.4 分光光度計による光学特性評価

作製した薄膜の光学特性(透過率および反射率)を測定するため、分光光度計(島津製作所 SolidSpec-3700)を使用した。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

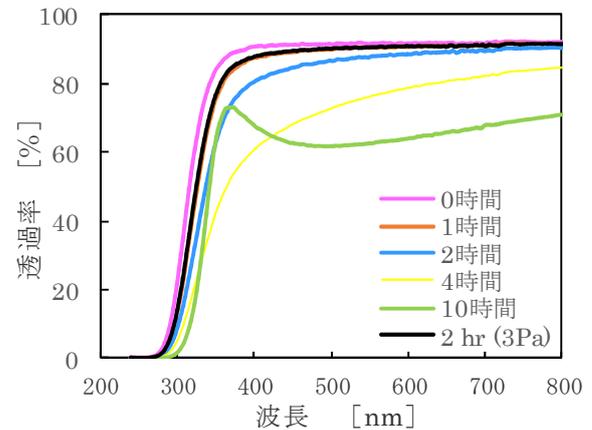
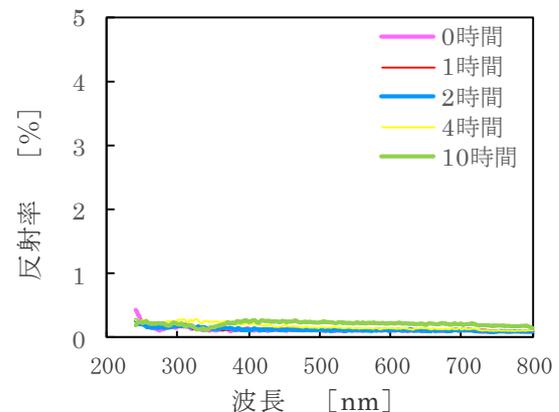
作製した薄膜の結晶構造や結晶性を調べるため、100nm以下の薄膜や微小部解析も可能な X線回折装置(リガク Smartlab)を使用した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 分光光度計による光学特性評価

Fig. 2 および Fig. 3 に、条件①でガラス基板上に作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の透過率および反射率を示す。試料は成膜時間が 0, 1, 2, 4, 10 時間のものを示し、全圧 3Pa で 2 時間成膜したものも比較データとして併載した。測定した波長領域は 200~800nm である。これを見ると、成膜時間が増加すると紫外光波長領域(200~380nm)の透過率が徐々に低下していくことが分かった。また、10 時間成膜した試料では、曲線が正弦波に近い概形を描いており、透過光の干渉が見られ始めている。また、成膜条件(チャンバ

一圧力)比較用に作製した 3Pa で 2 時間の試料について、1Pa で 2 時間成膜したものと比較すると、透過率の減少は小さいことから、1Pa の時の方が成膜速度は大きいことが分かった。反射率については、いずれの試料も 0.4% 以下であり、ほぼ反射していないことが分かった。

Fig. 2 条件①でガラス基板上に作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の透過率Fig. 3 条件①でガラス基板上に作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の反射率

また、Fig. 4 および Fig. 5 に、条件③でガラス基板上に作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の透過率および反射率を示す。成膜時間を長くすると、紫外光波長領域(200~380nm)の透過率は、条件①で作製した TiO<sub>2</sub> 薄膜の透過率よりもさらに減少した。また、4 時間以上成膜した試料からは、干渉も見られるようになった。これは、それだけ膜厚が大きくなっていることを意味しており、干渉が現れなかった条件①の時よりも成膜速度は大きいと考えられる。反射率測定からは、16 時間、24 時間のように膜厚が厚い試料では干渉が見られた。また、16 時間、24 時間では全体的に反

射率は上昇していることが分かった。これは、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の屈折率が 2.52 と高いことに加え<sup>2)</sup>、ガラス基板上の  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚が大きくなって透過率が減少したことが関係していると考えられる。

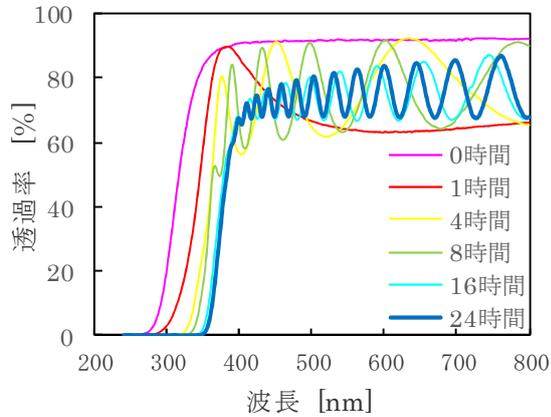


Fig. 4 条件③でガラス基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の透過率

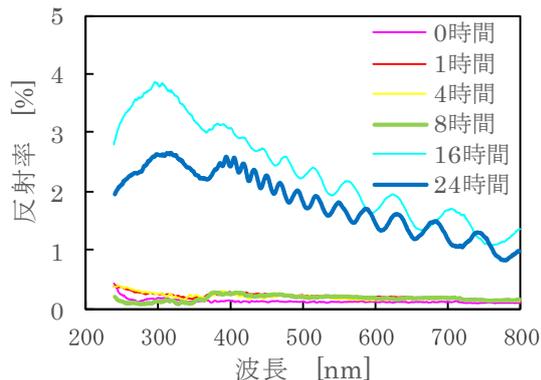


Fig. 5 条件③でガラス基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の反射率

条件③でガラス基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の膜厚について、透過率測定結果から膜厚測定ソフトを使用して算出した結果を Table 2 に示す。ただし、条件①で成膜した試料は膜厚が小さくて干渉が完全に確認できなかったため、本ソフトでの測定は不可能であった。これをプロットしてグラフ化したものを Fig. 6 に示す。この傾きより成膜速度を求めたところ、83nm/h となった。

Fig. 7 および Fig. 8 に、条件①～③でガラス基板上に 4 時間作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の透過率および反射率を示す。条件②の透過率は条件①よりも減少し、さらに条件③では干渉が見られていることから、膜厚は条件③ > 条件② > 条件①の順に厚くなった。すなわち、チャンバー圧力が

Table 2 条件③でガラス基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の成膜時間と膜厚

成膜時間 [時間]	膜厚 [ $\mu\text{m}$ ]
4	0.36
6	0.51
8	0.67
16	1.48
24	1.78

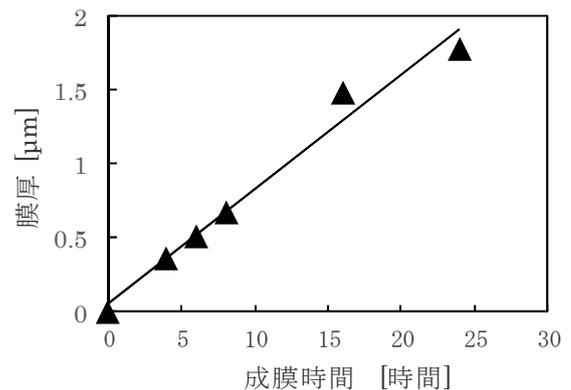


Fig. 6 条件③でガラス基板上に作製した  $\text{TiO}_2$  薄膜の成膜時間と膜厚の関係

低い、また酸素ガスがない時の方が、成膜速度は高いことが分かった。チャンバー圧力が高いほど、スパッタされたチタン原子や酸素原子と、スパッタガス中のアルゴン原子や酸素分子などとの間で起こる衝突回数が増加し、方向変化や減速によって基板に到達する確率が減少するため、成膜速度は低下することが考えられる。また、スパッタガスに酸素を含めると、ターゲットから放出された酸素原子の一部が、スパッタガス中の酸素分子によって修復されて、再びターゲットに戻る。今回の  $\text{TiO}_2$  ターゲットのように、酸化物のターゲットを用いてスパッタを行う場合、酸素原子が選択的にスパッタされる<sup>3)</sup>。これにより、 $\text{TiO}_2$  ターゲット表面に酸素原子が修復された後も、さらに酸素原子が選択的にスパッタされて、その一部が修復される現象が繰り返されることで、 $\text{TiO}_2$  ターゲット表面の酸素原子の密度が次第に増加し、酸素原子に覆われた状態となる。それ故に、チタン原子のスパッタが起こりにくくなり、成膜速度を低下させると考えられる<sup>3)</sup>。また反射率は、いずれの試料も 0.4% 以下であり、ほぼ反射していないことが分かった。

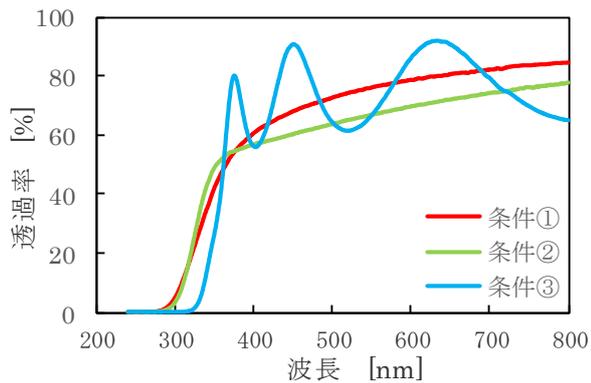


Fig. 7 条件①～③でガラス基板上に4時間作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の透過率

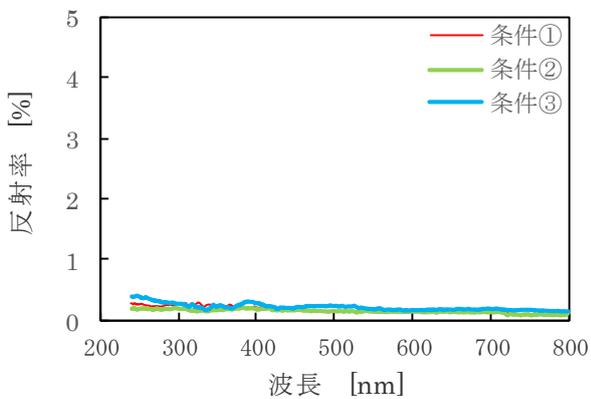


Fig. 8 条件①～③でガラス基板上に4時間作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の反射率

### 3.2 X線回折による結晶構造解析

Fig. 9 および Fig. 10 に、条件①および条件③でガラス基板上に作製したTiO<sub>2</sub>薄膜のX線回折結果を示す。これより、いずれの試料も25°近傍の位置にピークが表れていることが分かった。TiO<sub>2</sub>の結晶構造の1つであるアナターゼ型結晶は25°で(101)面の最強度ピークを示すので、アナターゼ型結晶のTiO<sub>2</sub>薄膜が形成されていることが分かった<sup>4)</sup>。また、(004)面のピークについてもバックグラウンドに埋れかかっているが、40°近傍に確認された。しかし、(101)面のピークの形状はブロードであることから、いずれの試料も結晶が小さいもしくはアモルファスに近い状態になっていると考えられる。ピークの強度や半値幅について、条件①と条件③の試料で大きな違いは見られなかった。

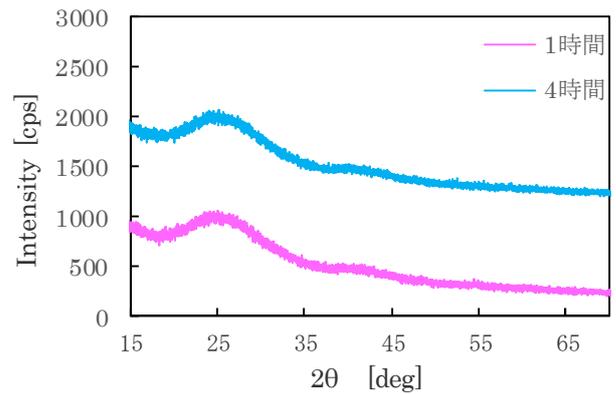


Fig. 9 条件①でガラス基板上に作製したTiO<sub>2</sub>薄膜のX線回折結果

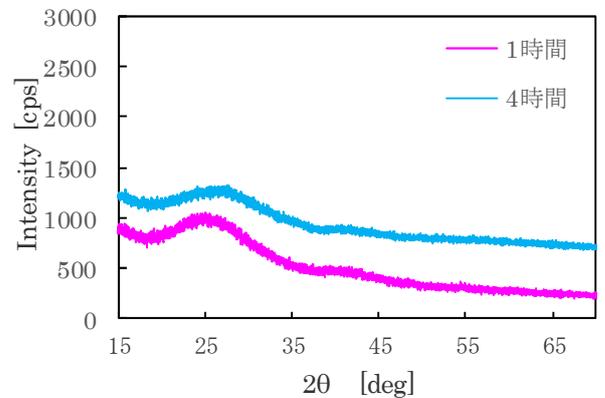


Fig. 10 条件③でガラス基板上に作製したTiO<sub>2</sub>薄膜のX線回折結果

次に、本研究では基板温度を室温のままで行ったので、試料を加熱して結晶性が向上するかどうかを調べた。Fig. 11 に、条件③でガラス基板上に24時間作製したTiO<sub>2</sub>薄膜を300°Cで1時間および2時間加熱した時のX線回折結果を示す。これより、加熱前と比べて1時間加熱後にピークの変化は見られなかったが、2時間加熱後の(101)面のピークが鋭くなった。また、(004)面や(300)面など、他の結晶面のピークが現れていることから、結晶性が向上していることが分かった。

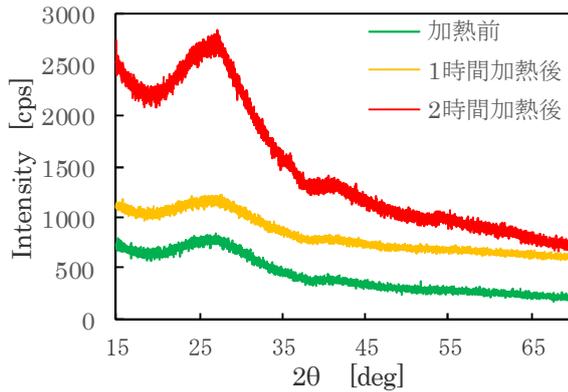


Fig. 11 条件③でガラス基板の上に24時間作製したTiO<sub>2</sub>薄膜を300℃で1時間および2時間加熱したX線回折結果

3) 星陽一：TiO<sub>2</sub>膜の高速低温スパッタ成膜法，日本真空学会誌(2014)，Vol157，No.1，p9

4) 坂間宏，鋤柄琢磨，小野敦，野村憲吾，田野倉敦，市川能也：RFマグネトロンスパッタリング法を用いて作製したTiO<sub>2</sub>薄膜の光触媒活性，表面科学(2004) Vol.25，NO.3，p164

#### 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多層膜・混晶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，TiO<sub>2</sub>薄膜の特性を調べるため，ガラス基板の上にTiO<sub>2</sub>薄膜を作製し，その光学特性評価と結晶構造解析を行った．

##### (1) 分光光度計による光学特性評価

- ・成膜時間が長いほど，紫外光波長領域(200～380nm)の透過率は減少した．
- ・チャンパー内の圧力が低く，酸素ガスを導入しない方が成膜速度は大きくなった．
- ・チャンパー圧力が0.1Pa，アルゴンガスのみでスパッタした場合の成膜速度は，83nm/hとなった．
- ・膜厚が厚くなると，反射率が上昇した．

##### (2) X線回折による結晶構造解析

- ・アナターゼ型結晶の(101)ピークが出ていることを確認した．
- ・300℃で2時間加熱すると，(101)ピークが鋭くなり，(004)や(300)と見られるピークも現れることが分かった．

#### 5. 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) 清野学：酸化チタンー物性と応用技術ー，技報堂出版，p52