機能性表面処理技術と評価に関する研究(第3報)

宫城友昭·髙橋芳朗·園田正樹·秋本恭喜^{**} 金属担当·^{**}企画連携担当

Research of Functional Surface Treatments and Evaluating Methods (3rd Report)

Tomoaki MIYAGI•Yoshiro TAKAHASHI•Masaki SONODA•^{**}Yasuki AKIMOTO Metallurgy Section ^{**}Planning and Coordination 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や技術力向上、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、課題となっている均一な薄膜の作製や密着性、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、①Ti02とWOxの2層膜の作製および光触媒活性の評価、②Ti02 薄膜作製時のスパッタ電力の影響、③Ti02とWOxとSi02の3層膜の作製および光触媒活性の評価、④Ti02とWOx とWOx-Si02混合薄膜の3層膜の作製および光触媒活性の評価、さらに比較目的で⑤可視光源を用いた光触媒活性 の評価を行った.その結果、①Ti02薄膜の上にWOx薄膜を堆積した2層膜において、Ti02薄膜よりもWOx薄膜の 膜厚が小さいほど光触媒活性は向上すること、②Ti02薄膜はスパッタ電力が低いほどアナターゼ型結晶の比率が 高くなり、光触媒活性は向上すること、③Si02薄膜を最表面に堆積することで親水性は向上するが、膜厚が4nm の時に光触媒活性は最大となり、膜厚が10nm以上になると光触媒活性は低下すること、④WOx-Si02混合薄膜を最 表面に堆積すると、高い光触媒活性と超親水性を同時に示すこと、⑤Ti02薄膜は可視光源下で光触媒活性を示さ ないものの、その上にWOx薄膜さらにSi02薄膜やWOx-Si02混合薄膜を堆積すると光触媒活性を示すことが分かっ 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 カが抱える技術的課題⁽¹⁾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⁽¹⁾.そこで,スパッタリン グ法による光触媒多層膜・混晶膜の作製および評価によ りこれらの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.本年度は,昨年度までに判明したTiO2薄膜,WOx薄膜,SiO2薄膜の光触媒活性評価の結果⁽²⁾をもとに,①TiO2とWOxの2層膜の作製および光触媒活性の評価,②TiO2薄膜作製時のスパッタ電力の影響,③TiO2とWOxとSiO2の3層膜の作製および光触媒活性の評価,④TiO2とWOxとWOx-SiO2混合薄膜の3層膜の作製および光触媒活性の評価,さらに比較目的で⑤可視光源を用いた光触媒活性の評価を行ったので,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方にセットする.また,チャンバ ー外部よりスパッタガスである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時の各パラメータを Table 1 に示す.成膜条件は昨年の結果⁽²⁾を参考に定め ており,今回は比較する TiO₂の RF 電力のみ変化させてい る.

	TiO_2	WOx	SiO_2
チャンバ	0.1 Pa	0.1 Pa	0.1 Pa
一圧力			
スパッタ	Arのみ	$Ar: O_2 = 7: 1$	Arのみ
ガス			
ターゲッ			
トー試料	150 mm	150 mm	150 mm
間の距離			
RF 電力	50,100,200 W	100 W	100 W
基板温度	300°C	室温	室温

Table 1 成膜条件

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.

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性や 結晶構造を調べた.

2.6 走査プローブ顕微鏡による微細構造観察

走査プローブ顕微鏡(島津製作所 SPM-9600)を使用して,作製した薄膜表面の微細構造を観察した.

2.7 光触媒活性評価のための光源

光触媒活性を評価するための光源として,紫外線光源 (波長:365nm)および LED 光源(波長:400~750nm)を使用 した. 試料の上方 50mm の位置にランプを固定し,試料表 面に向けて光を照射した.

2.8 メチレンブルー溶液による光触媒活性評価

スパッタリング法によって作製した薄膜の光触媒活性 を評価するために、25µmol/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 もしくは可視光を照射して、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.そして分光光度計により 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メチレンブルー溶液の濃度 を算出して濃度 -時間プロットを作成した.プロットの 傾きは単位時間当たりに減少するメチレンブルー溶液の 濃度を示しており、この絶対値が大きいほど光触媒活性 は高いことを意味する.本研究では、この傾きの値の絶 対値を反応速度k:µmol/L/hとし、光触媒活性の大きさ を示す数値として以降の図中に表記する.

2.9 水滴下による接触角測定

スパッタリング法によって作製した各薄膜と水との濡 れ性を評価するために、20µLの蒸留水を薄膜表面に滴 下し、その接触角をカメラ撮影した画像より測定した.

実験結果および考察

3.1 TiO₂, WOx の2層膜の作製および光触媒活性評価

Fig.2にガラス基板上に作製したTiO₂とWOxの2層膜の光触媒活性評価結果(TiO₂薄膜:200nm)を示す.昨年度の研究では、TiO₂薄膜の上にWOx薄膜という順に堆積した2層膜の方が光触媒活性は高いことが分かった⁽²⁾.そこで本年度はTiO₂薄膜の膜厚を固定し、WOx薄膜の膜厚を変化させて2層膜を作製し、光触媒活性が最大となる条件を定めた.その結果、WOx薄膜の膜厚が100nmの時に最大の光触媒活性を示し、TiO₂薄膜よりもWOx薄膜が小さい時ほど光触媒活性は高くなることが分かった.

次にFig.3にガラス基板上に作製したTiO₂とWOxの2 層膜の光触媒活性評価結果(TiO₂薄膜:400nm)を示す.その結果,WOx薄膜の膜厚が200nmの時に最大の光触媒活 性を示し,TiO₂薄膜よりもWOx薄膜が小さい時ほど光触 媒活性は高くなることが同様に分かった.さらに,Fig.2 とFig.3を比較すると,下層のTiO₂薄膜の膜厚が大きく なると光触媒活性は高くなること分かった.昨年度の研 究⁽²⁾からTiO₂薄膜の膜厚が大きくなると表面粗さが増加 して実表面積は大きくなり,光触媒活性は高くなること が分かっているが,下地のTiO₂薄膜の膜厚が大きいほど その上に堆積するWOx薄膜の表面粗さも影響を受けて大

きくなり、それが今回の結果にも影響していると考えら れる. また, TiO2薄膜よりも WOx 薄膜が小さい時ほど光 触媒活性が高くなる理由として, WOx 薄膜中の酸素欠陥 の密度が影響していると考えられる.酸素欠陥は励起電 子と正孔が再結合する部分であり,酸素欠陥の密度が大 きいと光触媒活性は低下することが田島らの報告⁽³⁾から も分かっている. 本研究では, WOx 薄膜を Ar リッチのス パッタガス条件下(Ar:02=7:1)で作製しているため,酸素 欠陥の密度はTiO2薄膜よりも高く,WOx 薄膜の膜厚が大 きいと酸素欠陥の数が増加して励起電子と正孔が再結合 する確率が増加し, その結果として光触媒活性は低下す ると考えられる. 一方で, TiO2薄膜が 400nm, WOx 薄膜が 100nmの時に光触媒活性はやや低下しているが、これは TiO2薄膜よりも WOx 薄膜が小さすぎると、未被覆の部分 が現れることが影響しているのではないかと考えられ る.





3.2 TiO₂薄膜作製時のスパッタ電力の影響

Fig. 4 に, ガラス基板の温度を 300℃に固定して, スパ ッタ電力を 50, 100, 200W に変化させて作製した TiO₂ 薄 膜の X 線回折結果を示す. 膜厚が 200nm のものはスパッ タ電力を 50W, 100W に, 膜厚が 400nm のものは 50W, 100W, 200W に調整した. この結果より, 同じ膜厚同 士で比較すると, スパッタ電力が低い時ほど光触媒活性 が高いアナターゼ型(101)のピークがルチル型(101)の ピークより相対的に大きくなっており,結晶中に占める アナターゼ型結晶の比率が高いことが分かった⁽⁴⁾.

TiO₂薄膜の膜厚とスパッタ電力および表面粗さの関係 を Table 2 に示す.この結果より,同じスパッタ電力同 士では膜厚が大きくなると表面粗さが増加し,同じ膜厚 同士ではスパッタ電力が高い時ほど表面粗さが大きくな ることが分かった.ただし,200Wで400nmの膜厚のTiO₂ 薄膜では,表面粗さが小さくなっている.この理由は, 酸素イオンによるイオン衝撃が原因ではないかと考えら



Fig.3 ガラス基板上に作製した TiO₂と WOx の 2 層 膜の光触媒活性評価結果 (TiO₂薄膜: 400nm)

れる⁽⁵⁾. すなわち, 必要以上に高いスパッタ電力を印加 すると, ターゲットから飛び出した酸素原子がイオン化 し, 高い運動エネルギーを持った状態で基板まで到達し て, ブラスト効果によって粗い表面が平坦化したのでは ないかと考えられる.

Table 2 TiO₂薄膜の膜厚とスパッタ電力および表面粗さの関係

スパッタ電力(W)	膜厚(nm)	表面粗さ(nm)
50	200	3.85
100	200	4.19
50	400	4.99
100	400	14.98
200	400	1.74

Fig.5に、ガラス基板の温度を 300℃に固定して、スパ ッタ電力を 50、100、200W に変化させて作製した TiO₂ 薄 膜の光触媒活性評価結果を示す.この結果より、同じス パッタ電力同士では膜厚が大きくなると光触媒活性は向 上し、同じ膜厚同士ではスパッタ電力が低い時ほど光触 媒活性は高くなることが分かった.スパッタ電力が低い 時ほどアナターゼ型結晶の比率が高くなることが Fig.4 から分かっており、これが光触媒活性を向上させる理由 として考えられる.したがって、光触媒活性を向上させ るには、ベース材料である TiO₂ 薄膜の作製は表面粗さを 大きくして実表面積を増加させ、光触媒反応を起こす面 積を広くするとともに、スパッタ電力を低くして、光触 媒活性の高いアナターゼ型結晶を多く含む TiO₂薄膜を 作製することが重要なポイントとなる.



Fig. 4 ガラス基板の温度を 300℃に固定して, スパッタ 電力を変化させて作製した TiO₂薄膜の X 線回折結果



Fig.5 ガラス基板の温度を 300℃に固定して,スパッタ 電力を変化させて作製した TiO₂薄膜の光触媒活性評価 結果

3.3 TiO₂と WOx とSiO₂の3層膜の作製および光触媒 活性の評価

TiO₂とWOxの2層膜の光触媒活性評価の結果をもとに、 最表面に親水性を向上させるためのSiO₂薄膜を堆積し、 TiO₂とWOxとSiO₂の3層膜を作製して光触媒活性を評価 した.

Fig. 6 に, ガラス基板上に作製した TiO₂ と WOx と SiO₂ の 3 層膜の光触媒活性評価結果を示す.ただし,ベースと なる TiO₂ と WOx の 2 層膜は, TiO₂ 200nm, WOx 100nm と する. この結果より, TiO₂ と WOx の 2 層膜に SiO₂薄膜を 堆積することで光触媒活性は低下することが分かった. 特に, SiO₂薄膜の膜厚が 10nm 以上になると光触媒活性は 大幅に低下する一方, 膜厚が 4nm の時に光触媒活性は最 大となり, TiO₂ と WOx の 2 層膜の時と同程度の光触媒活 性を示した.

また,ガラス基板上に作製した TiO₂ と WOx と SiO₂ の 3 層膜の水滴下における接触角と表面粗さの関係を Table 3 に示す. この結果より, TiO₂ と WOx の 2 層膜に SiO₂ 薄 膜を堆積することで水滴下における接触角が低下し,親 水性が向上していることが分かった.TiO₂とWOxの2層 膜の時(SiO₂の膜厚は0nm),薄膜表面に滴下した水が半 球状になって接触角が60°を示したのに対し,SiO₂の膜 厚を2nm,4nmと堆積すると,滴下した水が表面に広がっ ていく傾向を示し,接触角が10°未満の超親水性表面と なった.10nm以上の時に接触角が15°に上昇して親水性 は低下したが,これは表面粗さの低下で実表面積が低下 したことが理由として考えられる.

これらの結果から、SiO2薄膜の膜厚が4nmの時に光触 媒活性が最大になった理由として、SiO₂薄膜は光触媒作 用を示さないため、TiO₂と WOx の 2 層膜の上に SiO₂ 薄膜 を堆積することで光触媒活性は低下する一方で、水酸基 (-OH)が安定に存在するために親水性が向上し,表面だけ でなく表面近傍層の光触媒層にもメチレンブルー溶液が 浸透し、接触面積が増加することが考えられる。TiO。薄 膜は基板に対して垂直方向に結晶が伸びた柱状結晶で構 成され、表面から見ると個々の柱状結晶界面に多数の溝 や細孔が存在している⁽⁶⁾.そして、WOx 薄膜とSiO2 薄膜 はアモルファスであることから、TiO2薄膜の表面形態に 沿って、等方的に堆積していくと考えられる. Table 3 に示したように, TiO2と WOx の2層膜の上に SiO2薄膜を 堆積していく過程で、表面粗さが減少する.これはTiO2 とWOxの2層膜の上にSiO2薄膜を堆積することで、微小 な溝や細孔が埋められていることを示している. したが って、SiO2薄膜なしでは浸透しなかった部分にもメチレ ンブルー溶液が浸透し、表面だけでなく表面近傍層の光 触媒層でも光触媒反応が起こる. SiO2 薄膜の膜厚を 2nm にした時, 微小な溝や細孔に Si02 薄膜は十分に形成され ず光触媒活性は低下したが、さらに堆積して 4nm にした 時,これらのバランスが保たれ,光触媒活性が最大にな ると考えられる.



Fig.6 ガラス基板上に作製した TiO₂ と WOx と SiO₂の 3 層膜の光触媒活性評価結果

SiO ₂ 膜厚(nm)	水の接触角(deg)	表面粗さ(nm)
0	60	1.54
2	<10	-
4	<10	1.43
10	15	1.33
30	30	-

 Table 3 ガラス基板上に作製した TiO2 と WOx と SiO2 の 3
 層膜の水滴下における接触角と表面粗さの関係

3.4 TiO₂と WOx と WOx-SiO₂混合薄膜の3層膜の作製 および光触媒活性の評価

TiO₂とWOxの2層膜の表面にWO₃ターゲットとSiO₂タ ーゲットを同時スパッタすることでWOx-SiO₂混合薄膜 を作製し、光触媒活性を評価した.

Fig.7 に,ガラス基板上に作製した TiO₂ と WOx と WOx-SiO₂ 混合薄膜の 3 層膜の光触媒活性評価結果を示 す.混合薄膜を作製した時の WOx と SiO₂のスパッタ電力 はともに 100W に調整したので,成膜速度⁽²⁾から混合比を 見積もると,WOx と SiO₂の体積比は 2:1 の混合薄膜であ ると考えられる.この結果より,SiO₂薄膜の時とは異な り,堆積した混合薄膜の膜厚に比例して光触媒活性は大 幅に向上し,20nm 以上では 6 時間経過時点でメチレンブ ルー溶液は完全に分解されて透明になった.

また、ガラス基板上に作製した TiO₂と WOx と WOx-SiO₂ の混合薄膜の3層膜の水滴下における接触角と表面粗さ の関係をTable 4 に示す. 混合薄膜の膜厚が 20nm 以上で は接触角が10°未満の超親水性表面であった.この理由 として、WOx-SiO2 混合薄膜は、アモルファスの WOx と SiO2 の微粒子が交互に3次元的に混在するナノポーラス構造 になっており、SiO2の親水性によってメチレンブルー溶 液が混合薄膜の内部に浸透することが考えられる. した がって, 混合薄膜の表面だけでなく内部でも光触媒反応 が起こり、結果的に光触媒反応が起こる実表面積が増大 する. それ故に, 混合薄膜の膜厚が大きくなるにつれて, 光触媒活性は大幅に向上したと考えられる. 今後, WOx 薄膜および SiO2 薄膜の各々のスパッタ電力を調整して 混合薄膜を作製し,混合比と光触媒活性との相関関係を 調べる他,紫外線を照射した時の表面電位分布,WとSi と0の結合状態や元素成分比など、WOx-SiO2混合薄膜の 物理的特性や化学的特性を調べた上で、更なる考察を進 めていく必要があるだろう.



Fig.7 ガラス基板上に作製した TiO₂ と WOx と WOx-SiO₂ 混合薄膜の3層膜の光触媒活性評価結果

Table 4 ガラス基板上に作製した TiO₂ と WOx と WOx-SiO₂ 混合薄膜の 3 層膜の水滴下における接触角と表面粗さの 関係

混合薄膜膜厚(nm)	水の接触角(deg)	表面粗さ(nm)
0	60	1.54
4	45	_
10	30	1.71
20	<10	3.87
30	<10	5.31

3.5 可視光源を用いた光触媒活性の評価

ここまでの結果は紫外線光源を使用した実験によるも のであるが、Fig.8に可視光源としてLED光源を使用し、 光触媒活性評価を行った結果を示す.ただし、LED光源か ら出る光の波長の範囲は400~750nmであり、紫外線は含 まれていない.この結果より、紫外線のみ吸収するTiO2 薄膜単体では光触媒活性を全く示さなかったが、それ以 外の薄膜は可視光も吸収するWOx薄膜を含むため、光触 媒活性を示した.また、SiO2薄膜を堆積した場合は膜厚 が4nmの時に最大の光触媒活性を示し、WOx-SiO2混合薄 膜を堆積した場合は膜厚に比例して光触媒活性が向上す る点については、紫外線光源の時と同様の傾向を示した. 全体的に紫外線光源の時よりも光触媒活性は低下してい るが、その理由として可視光源の時はWOxが含まれる薄 膜でのみ電子が励起されるので、表面に拡散する電子の 数も相対的に減少することが考えられる.

Fig.9に、ガラス基板上に作製した TiO₂ 薄膜, TiO₂ と WOx の 2 層膜、TiO₂ と WOx と SiO₂ の 3 層膜、TiO₂ と WOx と WOx-SiO₂ 混合薄膜の 3 層膜の透過率測定結果を示す. この結果より、WOx-SiO₂ 混合薄膜の膜厚が 20nm の時、吸 収端が可視光側にシフトしていることが分かった. WOx のバンドギャップは2.5eV, SiO₂ は8.8eV であるため、WOx 部分では光励起が起こり,かつ下層薄膜からの電子の通 り道となる一方で,SiO₂部分は高いバンドギャップが障 壁となり,電子の励起は起こらない.それ故に,光触媒 反応に寄与する電子が表面に到達する過程でSiO₂部分 で分極が起こり,バンド構造が変化することで,WOx部 分ではより低い光エネルギーで励起するようになって光 触媒活性が向上したり,SiO₂部分の表面自由エネルギー が増加して超親水性表面になると考えられる.



Fig.8 ガラス基板上に作製した各薄膜の可視光による光 触媒活性評価結果



Fig.9 ガラス基板上に作製した TiO₂薄膜, TiO₂とWOxの 2層膜、TiO₂とWOxとSiO₂の3層膜、TiO₂とWOxとWOx-SiO₂ 混合薄膜の3層膜の透過率測定結果

4. まとめ

本研究の結果を以下にまとめる.

①Ti02とWOxの2層膜の作製および光触媒活性の評価
 •Ti02薄膜の上にWOx薄膜を堆積した2層膜において、
 は向上し、その効果はTi02薄膜が厚いほど大きいことが分かった。

TiO2薄膜よりもWOx薄膜の膜厚が小さいほど光触媒活 ②TiO2薄膜作製時のスパッタ電力の影響

・Ti02 薄膜は、スパッタ電力が低いほどアナターゼ型 結晶の比率が高くなり、光触媒活性は向した.また、 表面粗さが粗いほど光触媒活性は向上した.

- ③Ti0₂と W0x と Si0₂の3層膜の作製および光触媒活
 性の評価
- Si02薄膜を最表面に堆積することで親水性は向上するが、膜厚が4nmの時に光触媒活性は最大となり、膜厚が10nm以上になると親水性の低下が影響して光触媒活性は低下した。
- ④Ti0₂と W0x と W0x-Si0₂混合薄膜の3層膜の作製および光触媒活性の評価
- ・W0x-Si0₂混合薄膜を最表面に堆積すると,混合薄膜の 膜厚に比例して光触媒活性は向上し,同時に超親水性 も示すことが分かった.

⑤可視光源を用いた光触媒活性の評価

・TiO2薄膜は可視光源下で光触媒活性を示さなかったが、 その上にWOX薄膜、さらにSiO2薄膜やWOX-SiO2混合薄 膜を堆積すると光触媒活性を示し、紫外光光源を使用 した実験の時と同じ傾向となった.ただし、紫外線光 源に比べて全体的に光触媒活性は低下した.

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) 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(第2報),平 成 30 年度大分県産業科学技術センター研究報告, p7-11
- (3)田島政弘,井上淳,塩村隆信:可視光応答型光触媒の開発,島根県工業技術センター研究報告第47号
 (2010), p57
- (4) 水越克彰,正橋直哉:陽極酸化による二酸化チタン 光触媒の創製,まてりあ第49巻第2号(2003),p668
- (5) 星陽一: Ti02 膜の高速低温スパッタ成膜法,日本真 会誌(2014), Vo157, No.1, p13
- (6) 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)