イオンビームアシスト蒸着法を用いた酸化チタン薄膜への
クロム添加による光触媒特性への影響*中村 勲^{*1}・鷹野 一朗^{*2}・沢田 芳夫^{*2}

(受理2001年12月3日, 掲載決定2002年2月2日)

Influence on Photocatalytic Properties by Doping of Chromium to
Titanium Oxide Thin Films using Ion Beam Assisted Deposition MethodIsao NAKAMURA^{*1}, Ichiro TAKANO^{*2} and Yoshio SAWADA^{*2}^{*1}Advanced Materials Center, Kogakuin University Nakano 2665-1 Hachioji, 192-0015 Tokyo^{*2}Department of Electrical Engineering, Kogakuin University Nakano 2665-1 Hachioji, 192-0015 Tokyo

(Received December 3, 2001, Accepted February 2, 2002)

The photocatalytic properties of Cr-doped TiO₂ films was investigated by the immersion test in a methylene blue solution under UV light irradiation. The Cr/TiO₂ films were prepared as follows; after TiO₂ film was prepared on a slide glass substrate by He⁺-ion beam assisted reactive deposition method (He⁺-IBARD), Cr was doped into TiO₂ films by Ar⁺-ion beam assisted deposition method (Ar⁺-IBAD).

In the Ar⁺-IBAD method, Ar⁺ ion irradiation was carried out during Cr evaporation in order to form the mixing layer of Cr and TiO₂. Ar⁺ ions played an important role to knock on Cr atoms into TiO₂ film.

The rate of absorbance change for blank of Cr/TiO₂ film showed higher value than that of TiO₂ film under UV light irradiation. In order to improve photocatalytic properties of Cr-doped TiO₂ films, it was required that doped-Cr showed the metal state and amorphous structure.

1. はじめに

酸化チタン (TiO₂) 膜の光触媒作用には、有機物や大気汚染の元となる窒素酸化物の分解、抗菌、防臭、防汚などがある¹⁾。しかしながら、TiO₂膜が光触媒として作用するためには波長400 nm以下の紫外光照射が必要となる。そこで、可視光領域が大部分を占める太陽光を効率よく利用するために、TiO₂膜の可視光化および高効率化を目指して、プラズマ処理による酸素欠損の導入²⁾、イオン注入法によるTiO₂膜への遷移金属添加³⁾などの研究が行われている。TiO₂膜に添加されたCrや

Vなどの遷移金属は、化学的相互作用によりTiO₂の電子状態を改質するため、バンド吸収帯が長波長側へシフトし可視光領域で光触媒作用が発現する。

本研究ではTiO₂膜の光触媒作用の高効率化を目的として、イオンビームアシスト蒸着法を用いて、TiO₂膜の作製およびTiO₂膜へCr添加と熱処理を行い、光触媒特性に対する影響を検討した。イオンビームアシスト蒸着法は真空蒸着とイオンビーム照射を併用するプロセス⁴⁾であり、TiO₂膜表層でCrとのミキシング層を形成することが可能であるため、イオン注入と同様な効果が期待できる。また、イオン注入法では処理時間のかかる高ドーズ注入を比較的短時間で処理でき、大面積への処理が可能である特徴を持っている⁵⁾。

* 平成13年10月18日 第42回真空に関する連合講演会で発表

^{*1} 工学院大学アドバンスド・マテリアルス・センター (〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1)^{*2} 工学院大学電気工学科 (〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1)

Fig. 1 Schematic diagram of ion beam mixing apparatus.

2. 実験方法

2.1 成膜方法

試料基板としてスライドガラスおよび鏡面研磨されたステンレス鋼 (SUS304) を用いた。Fig. 1 に示す成膜装置は2基の電子ビーム蒸着源とバケット型イオン源で構成されている。

TiO₂ 膜は O₂ ガス雰囲気中で Ti 蒸着と He⁺ イオンビーム照射を同時に行う反応性イオンビームアシスト蒸着法 (He⁺-IBAD 法) で成膜を行った⁶⁾。チャンパー内に基板を取り付け、 6.0×10^{-4} Pa まで排気した後、成膜前処理として Ar⁺ イオンボンバードメントを行った。再び到達圧力まで排気後、He ガスを分圧として 4.0×10^{-3} Pa までイオン源に導入し、試料ホルダー付近から O₂ ガスを全圧として 2.0×10^{-2} Pa まで導入した。He⁺ イオンビーム照射条件は加速エネルギー 3 keV、照射電流密度 $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ である。Ti 蒸着速度は 0.05 nm/s、蒸着量を 250 nm とした。本研究で用いた成膜装置で作製される TiO₂ 膜の結晶構造は、アモルファス構造、アナターゼ型とルチル型の混合相、またはルチル型であるので、アナターゼ型単相を得るために、予めアモルファス構造の TiO₂ 膜を作製し、電気炉を用いて 300°C、6 時間の熱処理を行った。

TiO₂ 膜への Cr 添加は、Cr 蒸着と Ar⁺ イオンビーム照射を同時に行うイオンビームアシスト蒸着法 (Ar⁺-IBAD 法) を用いた⁷⁾。Ar ガス圧力は 2.0×10^{-2} Pa とし、Ar⁺ イオンビーム照射条件を、加速エネルギー 5 keV、照射電流密度 $20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ とした。Cr 蒸着速度は 0.05 nm/s、蒸着量を 2.5 nm、5 nm および 10 nm と変化させた。

Fig. 2 に示すように 1) TiO₂ 成膜→Cr 添加、2) TiO₂ 成膜→Cr 添加→熱処理、3) TiO₂ 成膜→熱処理→Cr 添加と三種類のプロセスで試料を作製した。

2.2 評価方法

膜の組成および化学結合状態を X 線光電子分光法

Fig. 2 Processes of TiO₂ and Cr/TiO₂ film formation.

(XPS) により測定した。深さ方向分布の測定は Ar⁺ イオンエッチングを用いた。エッチング速度は SiO₂ 換算で 4 nm/s である。測定中のチャージアップを避けるため、XPS の測定にはステンレス鋼基板を用いた。結晶構造の同定には X 線の入射角度を 0.5° とした薄膜 X 線回折法 (XRD) を用いた。

光触媒効果の測定は、メチレンブルーへの浸漬試験によって行った。殺菌灯照射下で、2.5 cm × 2.5 cm のスライドガラス基板上に成膜した試料を濃度 10 ppm、60 ml のメチレンブルー溶液に浸漬し、3 時間、6 時間および 24 時間後のメチレンブルーの吸光度を分光光度計により測定した。測定したメチレンブルーに起因する波長 665 nm の吸光度を、ブランクに対する吸光度の変化率として求めた。なお、15 W の殺菌灯照射による膜表面での波長 365 nm の受光強度は 0.6 mW/cm² である。

3. 実験結果および考察

3.1 組成および化学結合状態

Cr 添加した TiO₂ 膜 (Cr/TiO₂) の未加熱および熱処理後の Cr の深さ方向分布を Fig. 3 に示す。未加熱 (Fig. 3(a)) の Cr はいずれの蒸着量でも Ar⁺ エッチング 1 分で最大濃度を示し Cr (10 nm)/TiO₂ では 38 at.%, 5 nm で 31 at.%, 2.5 nm で 25 at.% であった。Ar⁺ エッチング 2 分までは Cr リッチであり TiO₂ 膜の表層でミキシング層を形成していると考えられる。図示していないが、Ar⁺ イオンビームを照射せずに Cr 蒸着 (10 nm) のみを行うと、ミキシング層は形成されず TiO₂ 膜上に Cr 膜が蒸着されることを確認した。一方、Fig. 3(b) に示すように 300°C、6 時間の熱処理後の Cr はいずれの蒸着量でも最大濃度は減少し、TiO₂ 膜内部へ拡散していることがわかる。

Cr (10 nm) / TiO₂ の未加熱および熱処理後の Cr 2pXPS スペクトルを Fig. 4 に示す。Fig. 4(a) の未加熱の結合エネルギーのピークは 574.5 eV であった。熱処理後の結合エネルギーのピークは 576.5 eV を示し、Ar⁺ イオンエッチング 1 分以降、スペクトルのピーク

Fig. 3 Depth profiles of Cr in TiO₂ film: (a) as-deposition (b) after annealing.

は低エネルギー側へシフトしている。XPS のカタログ値⁸⁾によると金属状態の Cr2p の結合エネルギーのピークは 574.1 eV, 酸化クロム (Cr₂O₃) を形成している場合は 576.6 eV であることから, 未加熱の場合, Cr は金属状態で存在し, 熱処理を行うと Cr₂O₃ が生成されていると考えられる。また, 熱処理後の O1sXPS スペクトルのシフトは, Cr₂O₃ および酸素欠損した Cr₂O_{3-x} が混在していると考えられる。Cr(5 nm)/TiO₂ および Cr(2.5 nm)/TiO₂ でも同様な傾向を示した。

3.2 結晶構造

各処理を行った TiO₂ および Cr 添加 TiO₂ 膜 Cr(10 nm)/TiO₂ の XRD スペクトルを Fig. 5 に示す。未加熱の TiO₂ 膜の構造はアモルファスであるのに対して, 300°C, 6 時間で熱処理を行った TiO₂ 膜は (101) 面を持つアナターゼ型へ結晶化していた (Fig. 5 (a))。Fig. 5 (b) に示すように未加熱の Cr/TiO₂ 膜の構造は, 未加熱の TiO₂ と同様なアモルファスであるが, Cr 添加後熱処理を行うと 25° 付近にアナターゼ (101) 面とルチル (110) 面のブロードなピークに加えて, Cr₂O₃ のピークが観測された。これは TiO₂ 膜を熱処理する際の熱エネルギーがすべて TiO₂ の結晶化に使われるためシャープな回折パターンが得られたのに対して, Cr 添加された TiO₂ 膜では, Cr₂O₃ の結晶化にも熱エネルギーが使われたために, ブロードな構造をもつ TiO₂ が生成された

Fig. 4 Cr2p XPS spectrum of Cr(10 nm)/TiO₂ films: (a) as-deposition, (b) after annealing.

と考えられる。

TiO₂ 膜を熱処理後 Cr 添加すると, 金属 Cr や酸化クロムの回折ピークは観測されず, アナターゼ型 TiO₂ の回折ピークのみであった (Fig. 5 (c))。このことから, XPS 測定結果と併せると, 添加された Cr は金属状態かつアモルファスで存在していると考えられる。

3.3 光触媒特性

TiO₂ 膜への Cr 添加が光触媒特性に与える効果を調べるために, 殺菌灯を用いた紫外線照射下でメチレンブルー溶液への浸漬試験を行った。Fig. 6 に波長 665 nm におけるブランクに対する吸光度の変化率の経時変化を示す。Fig. 6 (a) は未加熱の TiO₂ 膜および Cr/TiO₂ 膜の吸光度の変化率である。未加熱の TiO₂ 膜の変化率は約 5% であるのに対して, Cr 添加を行うと Cr の添加量の増加と共に変化率も高くなり, 24 時間後では 20% であった。ところが, Fig. 6 (b) に示すように, 300°C, 6 時間の熱処理を行うと, TiO₂ 膜の吸光度の変化率は 10% から 28% に対して, Cr/TiO₂ 膜の変化率は 5% から 8% と低い値を示した。Fig. 6 (c) に示すように熱処理後 Cr 添加を行った Cr/TiO₂ 膜の吸光度の変化率は, TiO₂ 膜に比べて高い値を示した。

このように熱処理と Cr 添加を行うプロセスによって, 光触媒特性に差が生じることが明らかとなった。未加熱の TiO₂ 膜の結晶構造はアモルファス (Fig. 5 (a)) であり, Cr 添加を行うことによって, TiO₂ 膜表層が改質され光触媒特性が向上したと考えられる。TiO₂ 膜に Cr 添加後, 熱処理を行うと, Fig. 4 (a) および (b) に示すように, TiO₂ 膜はアナターゼ型の結晶構造であるのに対して, Cr/TiO₂ 膜は TiO₂ 膜に比べて結晶性が悪く,

Fig. 5 XRD patterns of TiO₂ and Cr-doped TiO₂ films Cr(10 nm)/TiO₂ films: (a) TiO₂ film, (b) Cr addition into TiO₂ film (amorphous), (c) Cr addition to TiO₂ film (anatase) after annealing.

Cr₂O₃が結晶化していた。このことから、TiO₂膜表層にCr₂O₃が結晶化すると、Cr/TiO₂表面での光触媒反応が妨げられるため、アナターゼ型TiO₂に比べて光触媒特性が低下したと考えられる。熱処理を行ったアナターゼ型TiO₂膜へCr添加を行った場合、CrはTiO₂膜表層で金属状態かつアモルファスで存在しており、アモルファスTiO₂膜へのCr添加と同様、光触媒特性の向上に寄与していると考えられる。

4. まとめ

イオンビームアシスト蒸着法を用いてTiO₂膜へのCr添加および熱処理が光触媒特性に与える影響を調べた結果、以下の結論を得た。

- (1) アモルファスまたはアナターゼ構造のTiO₂膜に対してCrを添加すると紫外光領域において光触媒特性が向上した。
- (2) Cr/TiO₂膜の光触媒特性が向上するためには、添加されたCrの化学結合状態が金属状態で、結晶構造はアモルファス構造であることが必要である。
- (3) TiO₂膜表層にCr₂O₃が生成されると光触媒特性は低下した。

Fig. 6 Time variation for rate of absorbance for blank: (a) as-deposition, (b) Cr addition into TiO₂ film before annealing, (c) Cr addition into TiO₂ film after annealing.

謝辞

本研究は、文部省ハイテクリサーチセンター整備事業の一環として行われた。XRD測定にご協力して頂きました本学共通課程・佐藤光史教授に感謝いたします。

〔文 献〕

- 1) 安保正一，他：“光触媒技術”，エヌ・ティ・エス，(2000)。
- 2) 杉山和夫，村田修一，小川剛主，矢嶋龍彦：表面技術協会 第102回講演大会要旨集，(2000) p. 243。
- 3) 安保正一，竹内雅人，岸口 悟，山下弘巳：表面科学，**20** (1999) pp. 60-65。
- 4) T. ITOH, et al.: *ION BEAM ASSISTED FILM GROWTH*, (ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS, Amsterdam, 1989)。
- 5) 吉田清太，難波 進，岩城正哉：イオン注入表層改質技術，サイエンスフォーラム，(1987)。
- 6) 牧 恵吾，鷹野一郎，沢田芳夫：表面技術協会 第101回講演大会要旨集，(2000) p.-177。
- 7) 鷹野一郎，納谷雅文，沢田 智，沢田芳夫：信学技報，**EMD97-62** (1997) p. 13。
- 8) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben: *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, (Perkin-Elmer Corporation, Minnesota, 1992)。