

光触媒応用に向けた Mist CVD 法による酸化チタン薄膜の合成と特性評価

1210098 武田 響介(光・エネルギー研究室)
(指導教員 李 朝暘 教授)

1. 目的

従来までの成膜法で合成した酸化チタン薄膜は、ほとんどが「ルチル型とアナターゼ型が混在している。均一な薄膜が成膜できない。純粋なアナターゼ型の粒子をペーストできても結晶面{112}があることにより熱安定性が小さく光触媒への応用を制限する」といった問題がある。また 2020 年からの COVID-19 による社会現象を受けて光触媒の持つ抗菌・抗ウイルス特性に注目した。光触媒の抗菌・抗ウイルス特性に注目した研究や製品開発は既に行われており、1990 年頃から薬剤耐性菌による院内感染が社会問題化したことが影響していると報告されている。[1]

そこで本研究では、Mist CVD 法を用いて「異なる基板上に均一で結晶性の良い純粋なアナターゼ酸化チタン薄膜の成膜」「アナターゼ型酸化チタン薄膜の熱安定性向上」を目指し、光触媒としての応用可能性を見出すことを目的とした。

2. 実験条件

1) 基板依存性分析では Mist CVD 法で表 1 の実験条件のもと酸化チタン薄膜を形成した。

表 1 基板依存性分析実験条件

基板	AZO, ITO, Glass, Quartz Glass, P型シリコン
溶質(mL)	TTIP, Acetylacetone(0.9)
溶媒(mL)	Methanol(148.2)
反応温度(°C)	400
キャリアガス、流量(L/min)	窒素、2.5
希釈ガス、流量(L/min)	窒素、2.5

2) 熱処理では電気炉を用いて、酸素雰囲気中に設置した Quartz Glass 基板と P 型シリコン基板上にそれぞれ 800°C、900°C、1000°C の温度で熱処理を行った。

1) と 2) のサンプルは、それぞれ SEM、Raman spectroscopy、GIXRD を用いて構造特性の評価を行った。また 1) のサンプルは Spectrophotometer を用いて光学特性評価を行った。

3. 実験結果

図 1 に異なる基板上に成膜した酸化チタンの Raman スペクトルを示す。5 つのサンプルでアナターゼ型酸化チタン特有の B_{1g} 、 $A_{1g}+B_{1g}$ 、 E_g の 3 つのピークが確認できた。したがって Mist CVD 法を用いて 5 つの基板上で純粋なアナターゼ型の酸化チタンが合成できたと考える。また図 1 より AZO がもっともピークが大きかったため、AZO が最も結晶性が良かったと考える。また AZO の透過率は 63% を超えた。

図 2 に熱処理前後のシリコン基板上 XRD パターンを示す。800°C で熱処理を行ったときは、アナターゼ型酸化チタン特有の結晶面 (101) のピークがルチル型酸化チタン特有の結晶面 (110) より大きいことが分かる。しかし 900°C 以上では (110) の方が (101) より大きくなっていることが分かった。

また図 3 に熱処理前後の SEM 像を示す。熱処理前はそれぞれの粒子サイズが約 100nm ほどの大きさだったが、900°C で熱処理を行ったあとは約 30nm と小さくなっていった。これらのことから、900°C 以上ではアナターゼ型酸化チタンからルチル型酸化チタンへ相変化していると考えられる。

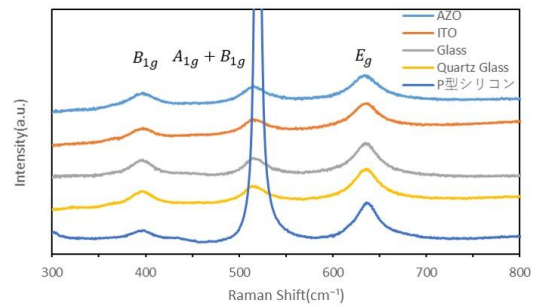


図 1.異なる基板における Raman Shift

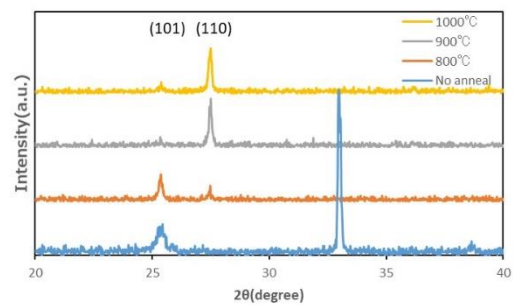


図 2.熱処理前後の XRD パターン

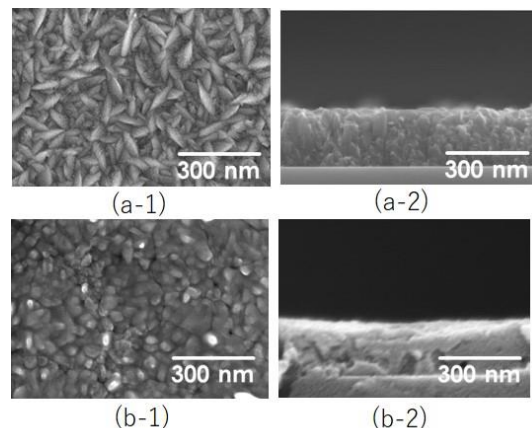


図 3.熱処理前後の SEM 像
(1)表面図(2)断面図(a)熱処理前(b)900°C

4. まとめ

実験結果より、Mist CVD 法で純粋なアナターゼ型の酸化チタン薄膜が異なる 5 つの基板上で成膜出来たと考える。また AZO 基板上の酸化チタン薄膜が最もアナターゼ型酸化チタン特有のピークが大きく、最も結晶性が良いと考える。熱処理の結果から P 型シリコン基板上に合成した酸化チタン薄膜は 800°C まで熱安定性があった。しかし 900°C 以上ではルチル型へ相変化していると考えられる。

5. 参考文献

[1] 町田光義, "酸化チタン光触媒の抗菌及び親水性の応用に関する研究", "筑波大学 2018 年度大学院博士課程博士論文, <http://doi.org/10.15068/00152374>, 2018 年 2 月