

O₂ガス流量を制御したTi-Cu-O層を持つTiO₂/Ti-Cu-O薄膜の光触媒特性

Photocatalytic properties of TiO₂/Ti-Cu-O thin films with Ti-Cu-O layers controlled by the O₂ gas flow rate

橋爪駿亮

指導教員 鷹野一郎, 研究協力者 柿澤立樹

工学院大学 工学部 電気電子工学科 電気電子機能材料研究室

本研究では、Ti-Cu-O混合層を下層に配置したTiO₂薄膜におけるメカニズムを解明するため、下層作製時のO₂ガス流量による光触媒特性の変化を光エネルギーの吸収や反射などの面から調査した。その結果、O₂ガス流量を一定値まで増加させることで単体のTiO₂薄膜を超える光触媒特性が得られることを確認した。

キーワード：光触媒薄膜, TiO₂, Ti-Cu-O混合層, 反応性スパッタリング法

1. 緒言

近年、私たちの生活環境を支える材料の一つとして光触媒の研究が盛んである。身近なところではチタンの酸化物であるTiO₂が有名である。TiO₂は電子と非常に高い酸化力を持つ正孔を利用し、抗菌、脱臭、有害化学物質の無害化などに効果を発揮する。これらの機能は、太陽の光エネルギーによって発現することから、環境にやさしい材料として注目されている¹⁾。

本研究室ではTiO₂を主体とした光触媒の高効率化について検討しており、先行研究ではTiとCuOを混合させたTi-Cu-O層をTiO₂層の下層に挿入することで光触媒効果の向上を確認した²⁾。本研究では、下層の成膜時のO₂ガス流量を変化させることで光触媒効果にどのような影響があるかを、光エネルギーの吸収や反射などの面から調査した。

2. 実験方法

2-1 成膜方法

試料基板として無アルカリガラスEAGLE XGを用い、エタノールにより10分間超音波洗浄した。洗浄した基板をマルチプロセスコーティング装置(BC5146, ULVAC Corp.)の試料導入室のストッカーにセットし真空排気した。その後、中間室に移動し真空中での基板洗浄のためArによる逆スパッタリングを10分間行った。さらに基板を成膜室に移動し、赤外線ランプにより430℃で加熱した。酸

化物の成膜は反応性スパッタリングにより表1の条件で行い、表2のような薄膜構成からなる6つの試料を作製した。

表1 成膜条件

試料名	TiO ₂ 層(上層)		Ti-Cu-O層(下層)			
	1.5	1.0	1.3	1.4	1.7	2.0
O ₂ ガス流量 [sccm]	1.5	1.0	1.3	1.4	1.7	2.0
基板加熱温度 [°C]	430					
試料膜厚 [nm]	200		100			
Tiターゲット入力電力 [W]	100		100			
TiのAr流量 [sccm]	20		20			
Cuターゲット入力電力 [W]	—		30			
CuのAr流量 [sccm]	—		15			
Tiスパッタレート [nm/s]	0.023	0.027	0.025	0.025	0.020	0.013
Cuスパッタレート [nm/s]	—	0.047	0.0465	0.046	0.0455	0.045

表2 作製試料

No.	薄膜構成	膜厚 [nm]	O ₂ ガス流量 [sccm]
①	TiO ₂ 単体	200	1.5
②	TiO ₂ /Ti-Cu-O	200/100	1.5/1.0
③			1.5/1.3
④			1.5/1.4
⑤			1.5/1.7
⑥			1.5/2.0

2-2 評価方法

光学特性は紫外可視分光光度計(UV-2550, 株島津製作所)を用いて、波長300~800nmの吸光度を測定した。光触媒特性はメチレンブルー浸漬試験により評価した。メチレンブルー浸漬試験は、濃度10ppm, 3mlのメチレンブルー溶液を石英セルに満たし試料を浸漬した。浸漬した試料に人工太陽灯(100mW/cm²)を照射し、メチレンブルー溶液

の透過率を分光光度計で測定することで、光触媒効果の評価とした。結晶構造は、薄膜 X 線回折装置 (XRD: Rigaku Co.Ltd. SmartLab) を用いて入射角 0.4° で測定した。

3. 実験結果

光学特性を図 1 に示す。横軸は波長、縦軸は吸光度である。波長 400 nm 以下には、 TiO_2 に起因する光吸収があり、 O_2 ガス流量を 1.0, 1.3, 1.4, 1.7 sccm とした②, ③, ④, ⑤では可視光全域で透明性が低下 (吸光度は上昇) していることが確認できた。

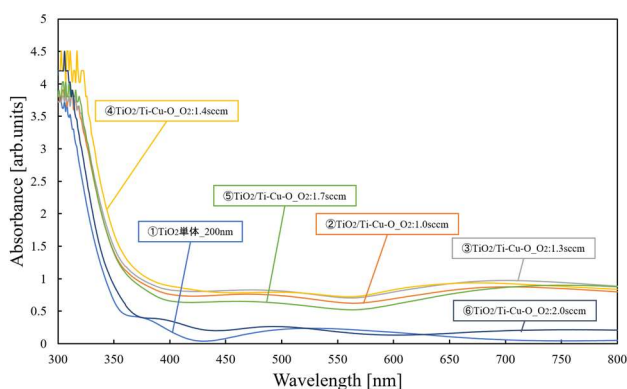


図 1 各試料の吸光度特性

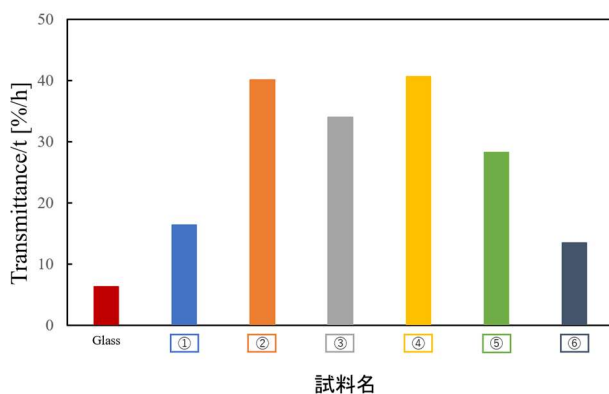


図 2 各試料のメチレンブルー溶液の分解速度

次に光触媒特性を図 2 に示す。単位時間当たりのメチレンブルー溶液の透過率変化を縦軸に表した。Glass はメチレンブルー溶液の光照射による自然分解速度を示している。 O_2 ガス流量を 1.0, 1.3, 1.4 sccm とした試料②, ③, ④は単体の TiO_2 薄膜①の 2 倍以上の分解速度となり、 O_2 ガス流量が 1.4 sccm である試料④のとき最大であった。一方で、

O_2 ガス流量をさらに増加すると、分解速度はいずれも単体の TiO_2 薄膜を下回ることで O_2 ガス流量が 1.7 sccm である試料⑤, および 2.0 sccm である試料⑥から確認できた。

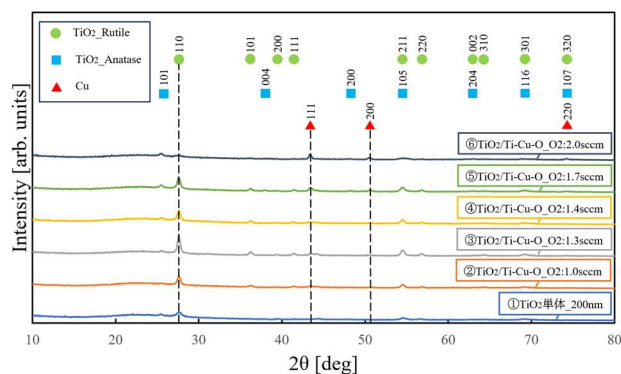


図 3 各試料の結晶構造

図 3 には XRD 測定による薄膜の結晶構造を示す。 O_2 ガス流量をそれぞれ 1.0, 1.3, 1.4, 1.7 sccm とした②, ③, ④, ⑤ではルチル型の結晶構造を持つ TiO_2 のピークが確認できた。また、 O_2 ガス流量が 1.7, 2.0 sccm である試料⑤, ⑥においては他の試料と比較してより強い Cu のピークが現れた。

4. 考察およびまとめ

本研究では、 $\text{TiO}_2/\text{Ti-Cu-O}$ 光触媒薄膜の下層成膜において、 O_2 ガス流量を増加させることによって TiO_2 単体以上の光触媒特性が得られることを確認した。一方で O_2 ガス流量を 2.0 sccm まで増加させると光触媒効率が TiO_2 単体を下回ることも確認した。XRD 測定により O_2 ガス流量を増加させると薄膜の結晶構造に Cu のピークが顕著に表れたことから、光触媒効率の低下が反応面の結晶構造の変化によるものと考察できた。今後は、成膜した試料表面を詳細に解析し、 O_2 ガス流量による構造変化の要因を明らかにする。

参考文献

- 1) 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 (2003)
- 2) 柿澤立樹:「 TiO_2 多層膜の下層 Ti-Cu-O が光触媒特性に与える影響」第 42 回光がかかわる触媒化学シンポジウム (2023)