

# 光触媒反応における酸化チタン薄膜表面の 酸素欠損の影響に関する研究

桑畑 周司\*<sup>1</sup>

## Effects of Oxygen Vacancies on TiO<sub>2</sub> Thin Film Surface for Photo-Catalysis

by

Hiroshi KUWAHATA\*<sup>1</sup>

### Abstract

The effects of oxygen vacancies on the titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) thin films prepared by reactive sputtering for photo-induced hydrophilic conversion were investigated by the measurement of wettability of the films. The oxygen vacancies on the TiO<sub>2</sub> thin films increased with decreasing oxygen gas flow at sputtering. The contact angle of a water drop on the films including more oxygen vacancies decreased from 52 to 3.3 degrees after 25 minutes of UV irradiation, which showed that the film surface had become super-hydrophilic. The oxygen vacancies on the TiO<sub>2</sub> thin films improved the photo-induced hydrophilic conversion.

**Keywords:** Titanium dioxide, Photo-catalysis, Wettability, Oxygen vacancy, Super-hydrophilicity

### 1. はじめに

酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)光触媒は紫外光の照射により、強い酸化作用<sup>1)</sup>と光誘起親水性<sup>2)</sup>を示すことが知られている。これらの光触媒反応における酸化チタン表面に存在する酸素欠損(酸素原子の抜け穴)の働きの解明が、光触媒反応の効率向上には不可欠である。

本研究の目的は、反応性 RF スパッタ法により成膜した酸化チタン薄膜表面上の酸素欠損と光誘起親水性(光触媒反応)の関係を明らかにすることである。そのために、酸化チタン薄膜の成膜時に導入する酸素ガス流量を変化させ、酸素欠損の多い薄膜と酸素欠損の少ない薄膜を成膜し、それらの比較を行った。

### 2. 実験

成膜には反応性 RF スパッタ装置を用いた。基板には石英ガラス、ターゲットにはチタンを用い、RF 電力 250 W、チャンパー内圧力 3 Pa、アルゴンガス流量 90 sccm、酸素ガス流量を 1, 2, 3 sccm とし、成膜時間 60 分で行った。その後電気炉を用いて 700°C 60 分間熱処理を行った。薄膜の結晶構造を

\*1 工学部電気電子工学科専任講師

評価するために、X 線回折(XRD)測定を行った。薄膜に含まれる原子の種類と割合を評価するために、X 線光電子分光(XPS)測定を行った。親水性の程度を評価するために、紫外光を照射しながら水の接触角測定を行った。

### 3. 結果及び考察

図 1 に石英ガラス上に成膜した酸化チタン薄膜の写真を示す。膜厚は約 60 nm であり、薄膜は薄い青色で透明であった。

図 2 に XPS スペクトルを示す。各ピーク位置から、成膜した薄膜の表面はチタン(Ti)原子と酸素(O)原子で構成されていることわかる。それぞれのピーク強度の比較から薄膜表面でのチタン原子と酸素原子の比率は酸素流量 1sccm では 1:1.30, 2sccm では 1:1.51, 3sccm では 1:1.77 であることがわかった。

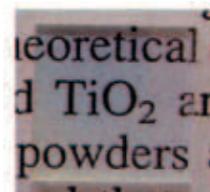


Fig. 1 A photograph of the TiO<sub>2</sub> thin film prepared by a RF sputtering.

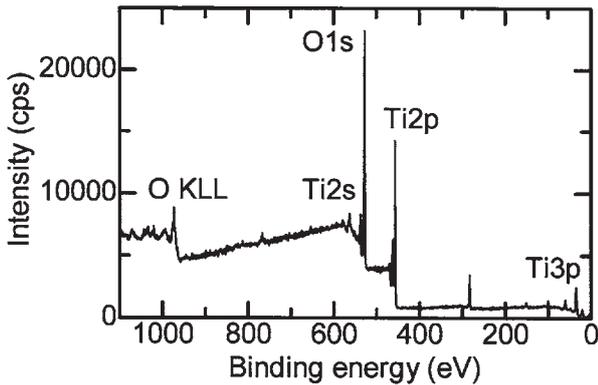


Fig.2 XPS spectrum of the TiO<sub>2</sub> thin film

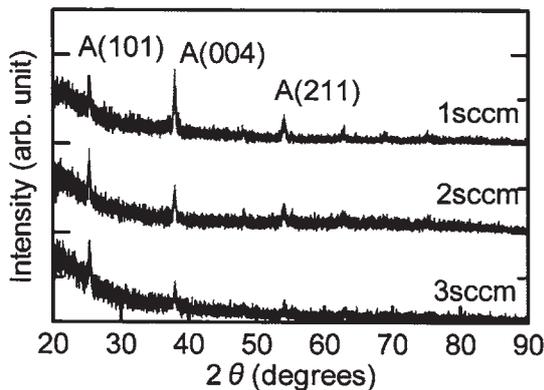


Fig.3 XRD patterns of the TiO<sub>2</sub> thin films

この結果から作製した酸化チタン薄膜表面では酸素流量が少ないほど酸素原子が少なく、酸素欠損が多いと考えられる。

XRDでの測定結果を図3に示す。図中の25.5°と38.0°、55.3°他にピークが観測された。これにより作製した酸化チタン薄膜表面はいろいろな面方位をもつアナターゼ構造の結晶が集まった多結晶であると考えられる。酸素流量が少なくなるにつれて、ピークが高くなっていることがわかる。これは酸素欠損が増えることにより、熱処理時に原子が動きやすくなり、結晶性が高まったためと考えられる。

図4に紫外光照射による薄膜上の水滴の変化を示す。左の写真は紫外光照射前で接触角は52°であった。右の写真は紫外光照射25分後で接触角は3.3°となり超親水性状態となった。

図5に水の接触角の紫外線照射時間依存性を示す。照射前の酸化チタン薄膜上の水の接触角は3 sccmの試料では約70°、2 sccmと1 sccmの試料では約50°であった。3 sccmの試料では紫外光を30分間照射しても接触角はほとんど変化しなかった。一方、2 sccmの試料は紫外光照射により接触角は徐々に小さくなったが30分後でも12°で超親水性(10°以下)にはならなかった。1 sccmの試料は15分の照射で10°、25分後には、3.3°まで下がり超親水性を示した。従って、酸素欠損が多いと、親水性が高まり、超親水性を示すことがわかった。

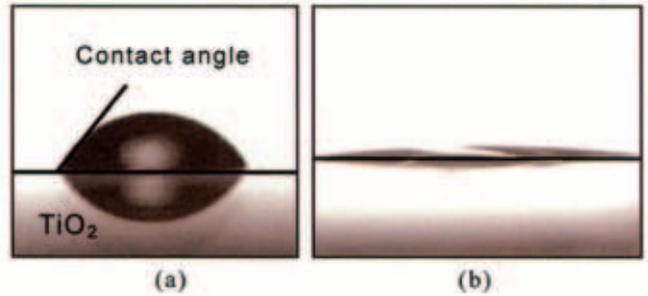


Fig. 4 Photographs of a water drop on the TiO<sub>2</sub> thin film for UV irradiation. (a) Before UV irradiation, (b) After UV irradiation of 25 min

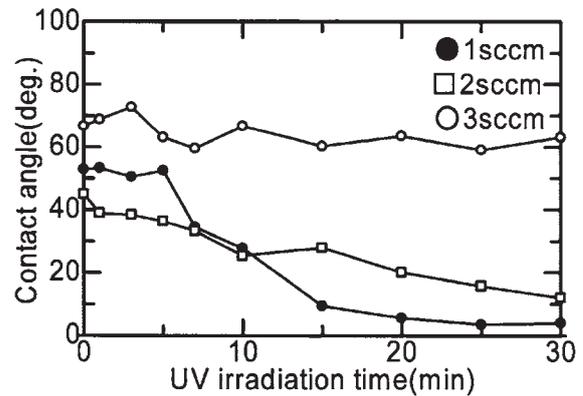


Fig. 5 The changes of the contact angle of a water drop on the TiO<sub>2</sub> films for UV irradiation

#### 4. まとめ

反応性 RF スパッタ法により作製し 700°C で熱処理を行った酸化チタン薄膜は、アナターゼ構造の結晶が集まった多結晶であることがわかった。酸化チタン薄膜表面に存在する酸素欠損が多いほど、結晶性が高くなり超親水性を示すことがわかった。以上より、酸化チタン薄膜表面の酸素欠損は光誘起親水性(光触媒反応)を向上させることがわかった。

#### 謝 辞

本研究において、ご協力頂きました東海大学工学部電気電子工学科の沖村邦雄教授、材料科学科の西義武教授、未来技術共同利用センターの宮本泰男室長と原木岳史氏に感謝致します。本研究は、東海大学工学部 2007 年度学部等研究教育補助金と(財)池谷科学技術振興財団の助成を受けました。心より感謝致します。

#### 参考文献

- 1) A. Fujishima and K. Honda: Nature **238** 37 (1972).
- 2) R. Wang, K. Hashimoto, A. Fujishima, M. Chikuni, E. Kojima, A. Kitamura, M. Shimohigoshi and T. Watanabe: Nature **388** 431 (1997).