

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630350

研究課題名(和文) プラズマCVD法によるアモルファスカーボンナノ粒子の創製と光触媒・人工網膜応用

研究課題名(英文) Fabrication of amorphous carbon nano-particles using plasma CVD methods and its application for photocatalyst and artificial retina

研究代表者

本多 謙介 (Honda, Kensuke)

山口大学・理工学研究科・教授

研究者番号：60334314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題は、シリコン添加量によって光学ギャップを選択可能なSi添加a-C半導体をナノ粒子化し、形状と光学ギャップを制御するためのプラズマ合成法の構築を図ることを目的とした。プラズマ合成時に、プラズマ中に細孔を有するアルミニウム板を挿入して細孔内部にパワーの高い領域をつくると、ナノ粒子が得られる。アルミニウム細孔板のプラズマ中の位置・チャンパー圧力・アルミニウム細孔板の厚さの3つの合成条件のコントロールにより、ナノ粒子の直径を212～15nmの範囲で制御することを可能とした。また、ナノ粒子の合成時のプラズマ出力のコントロールにより、光学ギャップを2.1～2.7eVに制御することを可能とした。

研究成果の概要(英文)：The objective of this study is to establish the plasma CVD method to control the size and optical gaps of Si-added a-C semiconductor nano-particles whose optical gaps can be selected by changing Si atom% incorporated in Si-added a-C. When porous aluminum plate was inserted in plasma during plasma CVD synthesis of Si-added a-C, high-power area were formed in pores of aluminum plate and Si-added a-C nanoparticles were obtained. The diameter of Si-added a-C nanoparticles was able to be controlled from 212 nm to 15 nm by changing the position of aluminum plate in plasma, total pressure of reaction chamber and thickness of aluminum plate during plasma CVD synthesis. The optical gaps of Si-added a-C nanoparticles was able to be regulated in the range from 2.1 eV to 2.7 eV.

研究分野：プラズマ材料

キーワード：アモルファスカーボン 半導体材料 ナノ粒子 光電変換機能

1. 研究開始当初の背景

我々の研究グループは、プラズマ CVD 法の原料に、窒素原子とケイ素原子を含んだ炭化水素化合物を用いることにより、シリコンと窒素の 2 原子を同時に添加した a-C 薄膜を作製することに成功した。この a-C 薄膜は、添加する Si 量に応じて a-C 中の sp^2/sp^3 炭素比と sp^2 微粒子サイズが変化し、光学ギャップが 0.5 eV (黄色) ~ 2.7 eV (青色) の範囲で任意に変更可能な n 型半導体として機能する (図 1)。

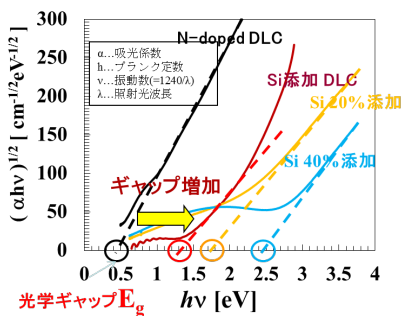


図 1. a-C への Si 原子添加による光学ギャップの変化

また、光学ギャップ 1.78 eV, 2.78 eV のいずれの Si 添加 N ドープ a-C 薄膜も、リン酸水素ナトリウム溶液に浸漬し、波長 360 nm のキセノンランプを照射しながら電位を印加すると、価電子帯から伝導帯に励起された電子を光励起電流として取り出すことが可能である (図 2)。

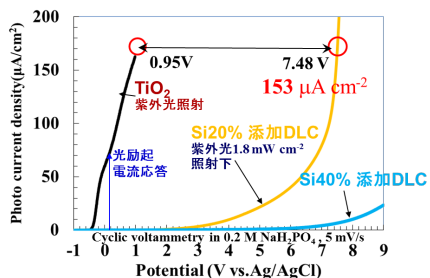


図 2. a-C への Si 原子添加による導電性と光学特性の制御

光電変換効率はいずれも約 3 % 程度であるが、光電流測定の前後で表面形状に変化がないことから、酸化チタン同様、光照射下で自己溶解反応を起こさず、光触媒として機能すると期待される。**光触媒活性を高めるためには、ナノ微粒子化により、粒子内部でバンドの曲がり形成し、光励起による電子とホールを分離する必要がある。そのため、本課題では、a-C 半導体をナノ粒子化する手法を確立し、粒子サイズと光学ギャップによる光触媒活性の制御法を構築し、応答する光波長を任意に選べる光触媒を実現する。**また、半導体ナノ粒子によるナノサイズの p-i-n 接合太陽電池の規則配列媒体を作製し、超高解像度人工網膜の実現を図る。

2. 研究の目的

我々研究グループは、ドーピング量によってバンドギャップを可変できるシリコン (Si) ドープのアモルファスカーボン (a-C) 半導体を開発し、これを特殊な環境下で合成すると粒径約 10 nm の光電変換機能をもつ a-C 半導体微粒子が得られることを見出した。本研究では、**a-C 半導体のサイズと光学ギャップ制御手法を確立し、新しい応用を探索する。**この a-C 半導体微粒子は光照射下でも自己溶解反応を起こさないため、**光触媒材料への応用**や、定期的に配列させた**ナノ太陽電池アレイ、高精細・フルカラー人工網膜**への応用が期待される。このため粒子サイズと光学ギャップの制御は重要であり、本課題ではまずその確立を図ることを目指した。

3. 研究の方法

本研究課題では、アモルファスカーボン (a-C) の光学ギャップと粒子サイズをコントロールする手法を確立し、環境汚染物質を酸化分解可能な応答光波長可変型 a-C 光触媒の創製と、ナノサイズ光電変換素子配列媒体の具現化をめざすものである。この目標達成のため、

○局所領域にパワーの集中したプラズマを用いた合成法により、特定の光学ギャップ値を示す粒径 2 ~ 10 nm かつサイズ分布幅の狭い a-C ナノ粒子の作製手法を構築する。

○ a-C 半導体微粒子への紫外光照射下における有機化合物の酸化活性の評価を通して、特定有機化合物に対し高い分解効率を示す a-C 化学組成 (光学ギャップ値) と粒子サイズを探索する。

○ 上記で作製した青、黄、及び赤色の Si 添加 a-C 微粒子をポーラスアルミナ内部で積層し、ポア内に p-i-n 太陽電池 (= フォトダイオード) を作成する。この 100 nm 間隔のナノサイズタンデム型太陽電池が配列したアレイ媒体を、マルチカラーかつ高解像度な人工網膜へ応用する。

第 1 ステップにおいて、光学ギャップ (化学組成) およびサイズの異なる a-C 半導体ナノ粒子の作成手法を構築し、第 2 ステップでは、光触媒活性の評価を行うこととした。

(1) 光学ギャップの異なる a-C 半導体ナノ粒子のサイズ制御法の確立

制御目標:

a-C ナノ粒子の粒子形状目標値: 粒径 2.0 ~ 10 nm (2 nm 刻) かつ分布幅 ±5% 以下

光学ギャップ目標値: 1.0 ~ 2.5 eV

キャリア密度目標値: $10^{13} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$

本研究課題は、光学ギャップと半導体性を同時にコントロール可能な a-C 半導体を、**ナノ粒子化し形状制御するためのプラズマ合成法の構築を図る。**申請者らは、Si 添加 a-C 半導体をプラズマ CVD 合成する際、直径 5 mm、間隔 10 mm の細孔配列を有する Al 板をプラズマ内部に挿入、排気側電極をカソード

とし、チャンパー圧力 200 Pa, 出力 50 W の条件で合成(図 3, 図 4)すると、Al 板細孔内で a-C 粒子核が発生しプラズマ中で成長、直径 10 nm 程度の a-C ナノ粒子が電極上で得られることを見出した。研究開発の第 1 段階として、**粒子の粒径を 2.0 ~ 10 nm に制御可能な合成条件の確立をはかる**。次に、原料組成を変化させ**光学ギャップ 1.0~2.5 eV かつキャリア密度 $10^{13} \sim 10^{19}/\text{cm}^3$ に制御可能な作製法を確立**する。



図 3. 局所集中プラズマレイによる a-C ナノ粒子作製装置

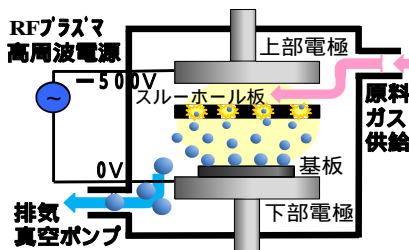


図4.局所的にパワーが集中したプラズマ CVD 作製装置の概略図

(2) 研究手法:

a-C 半導体微粒子のサイズ制御法の確立
a-C ナノ粒子合成時の圧力を低下させると、粒子径は縮小、プラズマ出力を低下させると粒径は縮小する。以下の手法で、特定光学ギャップを示す a-C ナノ粒子のサイズ制御手法を構築する。

○研究手法

- ・ 2.5 eV の原料組成比で、アルミナ板穴径、チャンパー圧力、原料供給速度、プラズマ出力を変化させ、粒子サイズとの関係を明確化。
- ・ 上記プロセスを種々の光学ギャップ値で試みる

○課題と解決策

課題: 一定光学ギャップ値で、サイズ 2.0 ~ 10 nm (2nm 刻み) 分布幅±5%以下
解決策: 種々の光学ギャップ値で、任意のサイズの粒子を合成可能な条件を探索。

p・n 型 a-C のキャリア密度制御法の確立:
以下の手法でホウ素 (B) とリン (P) 導入量を制御する。

○研究手法

- ・ ホウ素 (リン) ドープ量制御手法の確立
ホウ素 (リン)・炭素比、ホウ素 (リン)・炭素源温度、基板温度の 3 つの合成条件を最適化する

○課題と解決策

課題: p・n 型キャリア密度を $10^{13} \sim 10^{21}/\text{cm}^3$

に制御 p 型は B, n 型は P 導入
解決策: 原料に含 B (P) 炭化水素を用いる

a-C 半導体微粒子の粒子サイズ・光学ギャップによる光触媒活性制御
a-C 半導体ナノ粒子による環境汚染物質の酸化分解率目標値: 50%以上

で作成する粒子サイズ・光学ギャップの異なる n 型 a-C 半導体ナノ粒子の触媒活性を、気相中で環境汚染物質の光酸化分解の反応性で評価する。a-C 半導体微粒子をパイレックス製二重管型光反応器の内管外表面に塗布し、気相流通下に反応を追跡する。外部からブラックライトで紫外線照射し、常圧、323K で反応を行う。汚染物質としてまずトルエンを採用、その濃度を、0.06 mmol/dm³、水分 0 または 0.025 mol/mol の条件とする。評価条件は、酸化チタンナノ粒子の触媒活性評価法と同一である。

○研究手法

- ・ -1 トルエンを用い、2.5 eV の a-C 半導体について活性を検証、活性の高い粒子径を明確化。その粒子径で、-2 活性の高い光学ギャップ値を調査。
- ・ トルエンとは異なる酸化電位の有機物に対し -1 -2 を検証。酸化電位とギャップ・サイズの関係を確認。

○課題と解決策

課題: 環境汚染物質の酸化分解率目標値: 50%以上

解決策: 有機物質ごとに、高い分解率を有する光学ギャップ・形状を明確化し、対象物ごとの高活性化への制御法を確立する。

4. 研究成果

(1) a-C 半導体微粒子のサイズ制御法の確立

原料組成比を固定し、光学ギャップ 2.5 eV 付近でナノ粒子のサイズ制御法の確立を図った。

アルミニウム細孔板のプラズマ中の位置による粒径の制御

アルミニウム細孔板と電位を印可するカソード電極との距離を調整することにより、アルミニウム細孔板にかかる電位をコントロールすることが可能である。アルミニウム細孔板とカソード電極との距離を 2.5 cm とすると、粒径 212.3 nm の

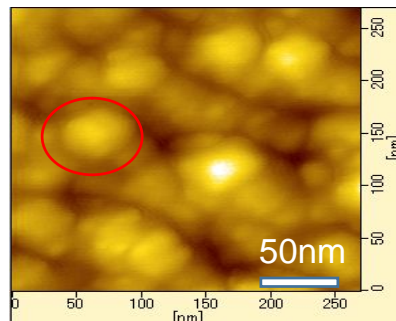


図5.細孔板 カソード距離 3.5cm で作製した a-C ナノ粒子

a-C ナノ粒子が生成するが、距離を 3.5 cm とすると粒径 120.2 nm の a-C ナノ粒子 (図 5、図 6) が生成することが確認できた。

したがって、細孔板—カソード距離のコントロールにより、細孔内のプラズマの実効出力を制御可能でありナノ粒子径のコントロールが可能であることが確認できた。

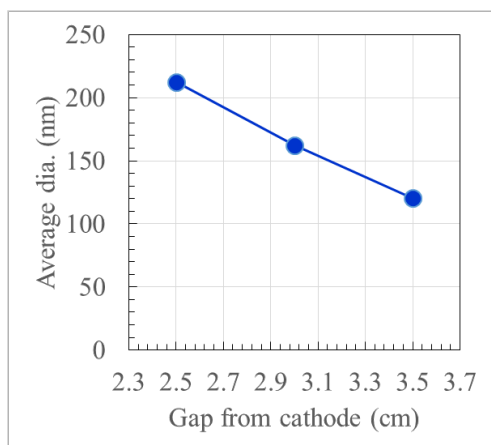


図6 細孔板 カソード距離とa-C ナノ粒子直径の関係

チャンバー圧力による粒径の制御

次に、チャンバー圧力により細孔内のプラズマ実効出力を制御し、ナノ粒子の成長速度のコントロールを通して、粒径制御を試みた。チャンバー圧力を 200 Pa とすると粒径 120.2 nm のナノ粒子が生成するが、チャンバー圧力を 60 Pa に低下

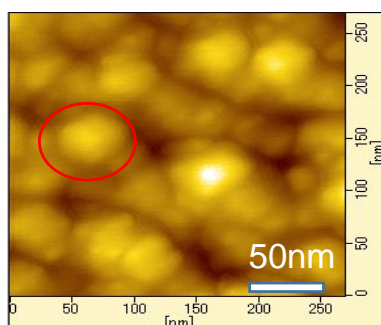


図7. チャンバー圧力 60Pa で作製した a-C ナノ粒子

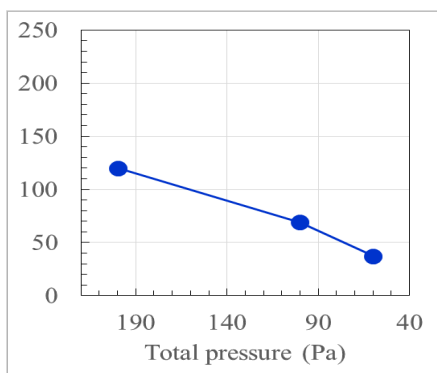


図8 チャンバー圧力とa-C ナノ粒子直径の関係

させると粒径 37.1 nm のナノ粒子 (図 7、図 8) となることが確認できた。したがって、チャンバー圧力のコントロールにより、細孔内のプラズマの実効出力を制御可能であり、これによりナノ粒子径のコントロールが可能であることが確認できた。

アルミニウム細孔板の厚みによる粒径の制御

アルミニウム細孔板の厚さによりナノ粒子直径を制御可能である。

細孔板の厚さを 3 mm とすると粒径 37.1 nm のナノ粒子が生成するが、細孔板の厚さを 0.7 mm に低減すると粒径 14.8 nm のナノ粒子 (図 9、図 10) が生成することが判明した。アルミニウム細孔板の厚さは、細孔内でのナノ粒子生成時間の制御につながるため、粒径のコントロールが可能であると考えられる。

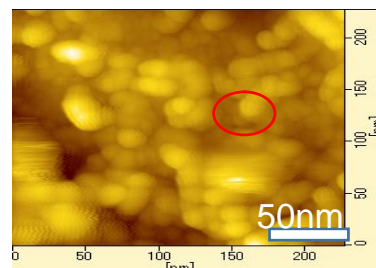


図9 細孔板厚さ 0.7mm で作製した a-C ナノ粒子

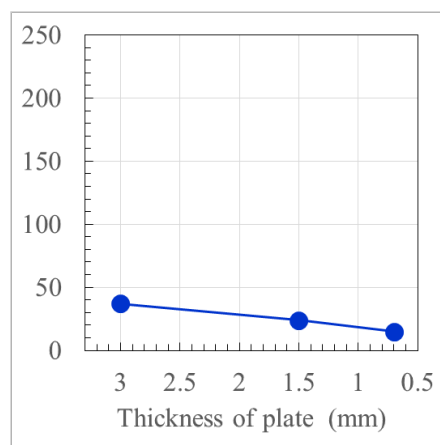


図10 細孔板厚さとa-C ナノ粒子直径の関係

3つの合成条件のコントロールにより、ナノ粒子の直径を 212 ~ 15 nm の範囲で制御する手法を確立できたものと結論づけられる。

(2) a-C 半導体微粒子の光学ギャップ制御法の確立

粒径 15 nm のナノ粒子の合成時のプラズマ出力を 30 W ~ 100 W の範囲で変更することにより、光学ギャップを 2.1 ~ 2.7 eV に制御可能であった (図 11)。プラズマ出力の変更は、プラズマ中の炭素ラジカルの密度

分布に変化をもたらし、生成するナノ粒子のSi/C比が変化し、光学ギャップが変化すると推測される。

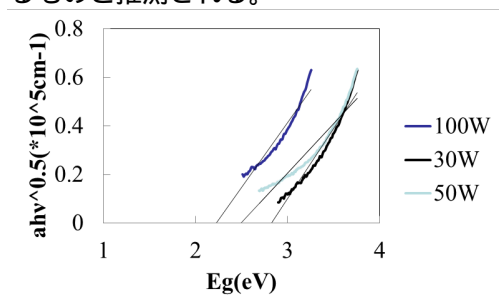


図11 プラズマ出力30W~100Wで作製したa-Cナノ粒子のTaucs Plot

プラズマ出力のコントロールにより、ナノ粒子の光学ギャップを2.1 eV~2.7 eVの範囲で制御する手法を確立できたと結論づけられる。

(3) a-C 半導体微粒子の半導体特性

作成した光学ギャップ2.1 eVのa-C半導体ナノ粒子は、窒素をドーピングすることで、ホール効果測定により、キャリア密度 $4.23 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ 、移動度 $6.07 \text{ cm}^2/\text{V s}$ のn型半導体として機能することが判明した。

また、このa-C半導体ナノ粒子は、光電気化学測定において、暗所下では、卑電位掃引下では、水素発生反応を引き起こすが、貴電位掃引下で酸素発生反応を起こさないことから、n型半導体電極特有の整流作用を示すことが確認できた(図12)。つまり、a-C半導体ナノ粒子の優先キャリアは電子(n型半導体)であることを示している。また、Xeランプ照射下、貴電位掃引において、光励起電流が観測された。2 V vs. Ag/AgClにおける光励起電流の値から、量子効率が0.14%の光電変換機能を示すことが確認できた(図12)。これらの結果より、a-C半導体ナノ粒子は、紫外光励起により生成した電子(およびホール)を自己溶解反応等に消費せず、電極近傍に存在する化学種の酸化・還元反応に利用することが可能であることを意味している。つまり、a-C半導体ナノ粒子は、光触媒として機能するn型半導体微粒子であると結論づけられる。

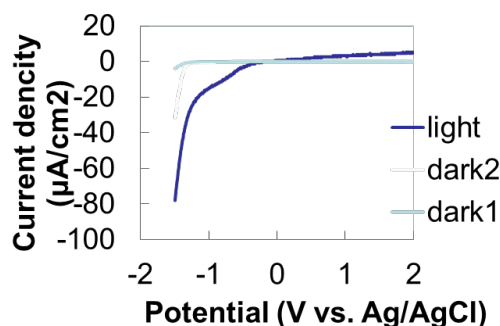


図12 光学ギャップ2.1eVのa-Cナノ粒子の紫外光照射下でのポルタモグラム

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Kenta Adachi, Shoko Toyomura, Yuko Miyakuni, Suzuko Yamazaki, Kensuke Honda, Tomoyuki Hirano, “Dioxomolybdenum (VI) and dioxotungsten(VI) complexes: efficient catalytic activity for crosslinking reaction in ethylene-vinyl acetate copolymer/alkoxysilane composites”, *Polymers advanced technologies*, 査読有り, 26, (2015), 597-605. DOI: 10.1002/pat.3491

[学会発表](計5件)

岡藤圭吾・小林龍太郎・永田祥弥・本多謙介“a-C半導体粒子を用いた可視光応答型の水素生成光触媒の創製”, 日本化学会第96春季年会2016年(26th, March 2016 同志社大学京田辺キャンパス 京都府京田辺市) 3PC-243.

Ryutaro Kobayashi, Yoshiya Nagata, Kensuke Honda “a Fabrication of a-C semiconductor nanoparticles and controlling of the size and semiconductor properties using high-density plasma in localized area”, ISPlasma2016/IC-PLANTS2016, 27th March, 2016, 「Nagoya University, Nagoya, Aichi」.

正入木佑輔・花村遼・兼安志朗・本多謙介“量子ドット合成のための超微細細孔を持つ自己規則化プロセスによるポラスアルミナ高規則媒体の開発”, 日本化学会第95春季年会2015年, 2015年3月26日, 「日本大学船橋キャンパス、千葉県船橋市」.

本多謙介・永田祥弥・小林龍太郎“ホロカソードプラズマによるa-C半導体ナノ粒子のサイズ及び光学ギャップ制御”, 日本化学会第95春季年会2015年, 2015年3月27日, 「日本大学船橋キャンパス、千葉県船橋市」.

Kensuke Honda, Yoshiya Nagata, Masahiro Yamada, Yohsuke Shimai “Amorphous Carbon Semiconductor Capable of Controlling Its Optical Gap and Conductivity by Incorporating Two Types of Foreign Atoms”, ISPlasma2015/IC-PLANTS2015, 30th March, 2015, 「Nagoya University, Nagoya, Aichi」.

[図書](計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：アモルファスカーボンナノ粒子の製造
方法及びアモルファスカーボンナノ粒子
発明者：本多 謙介
権利者：国立大学法人山口大学
種類：特許
番号：特願 2015-045860
出願年月日：平成 27 年 3 月 6 日
国内外の別：国内

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.honda-lab.sci.yamaguchi-u.ac.jp/top.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 謙介 (HONDA KENSUKE)

山口大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：60334314