

令和 3 年 6 月 17 日現在

機関番号：13102

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2017～2020

課題番号：17H03427

研究課題名（和文）光電極のエネルギー変換効率を革新的に向上させる酸化物-窒化物傾斜構造の創製

研究課題名（英文）Fabrication of oxide-nitride gradient structure to enhance energy conversion efficiency of photoelectrode

研究代表者

西川 雅美（Nishikawa, Masami）

長岡技術科学大学・工学研究科・准教授

研究者番号：20622393

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,600,000円

研究成果の概要（和文）：エキシマレーザー照射プロセスにプラズマを融合し、その効果について検討した。酸素プラズマ内で有機金属膜にレーザー照射すると、空気中でレーザー照射する場合と比べて、より酸素欠損が少ない状態で有機金属から酸化物相へと結晶化した。また、窒素プラズマ内でレーザー照射すると、酸化物相が得られるが、酸化物相中には窒素が導入されることがわかった。さらに、窒素プラズマ中で金属膜にレーザー照射すると、特にTi（相）膜の場合において、格子間に窒素が導入される挙動を示した。金属の種類によって、窒素の導入されやすさは異なり、レーザー照射下の薄膜の温度と金属の融点が重要な因子であると推測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒化物の作製や酸化物相への窒素導入は、一般的には、窒素雰囲気中もしくはアンモニア雰囲気中で、比較的高い熱処理プロセスを必要とする。そのため、窒化物もしくは酸化物相へ窒素導入する場合、周辺材料や下地材料の熱耐性を考慮する必要がある。エキシマレーザー照射法に窒素プラズマを融合したプロセスは、低温で窒素を導入することが可能であるため、窒素含有材料の応用範囲の拡大につながる。

研究成果の概要（英文）：The combined effect of O₂ and N₂ plasma to the excimer-laser irradiation process was examined. Metal-organic precursor films were irradiated by the laser in O₂ plasma, the films were crystallized to the metal-oxide with less oxygen vacancies than those prepared by the laser-irradiation in air. Then, the metal-organic precursor films were irradiated by the laser in N₂ plasma, the films were also crystallized to the metal-oxide but included N. Metal films were irradiated by the laser in N₂ plasma, especially in the case of Ti, N atoms were introduced into in Ti lattice. The introduction behaviors of N₂ depended on the type of metal and it was concluded that the temperature of the film under laser irradiation and the melting point of the metal are dominant factor for introduction of N₂.

研究分野：無機化学

キーワード：エキシマレーザー 低温結晶化

1. 研究開始当初の背景

太陽光と水から水素を製造できる「光電極」のエネルギー変換効率を向上には、光励起した電子と正孔を高效率で分離することが重要である。電子と正孔を空間的に分離するには、ポテンシャル勾配を設けることが必要である。金属酸化物では、価電子帯は酸素の軌道から形成されていることがほとんどである。金属窒化物は、価電子帯は窒素であり、その酸化還元電位は酸素と大きく異なる。そのため、金属酸化物とに窒素を拡散させることで、光電極の膜厚方向にポテンシャル勾配を形成させることができれば、光電極のエネルギー変換効率を向上できると考えた。そのために、まず、酸化物物の特性を変化させずに窒化物を積層するために、低温で窒化物を積層するプロセス技術、および酸化物に窒素を拡散するプロセス技術を開発する必要があった。

2. 研究の目的

これまで、有機金属の前駆体膜にエキシマレーザを照射する「光 MOD 法」は、金属酸化物膜を低温で作製できることがわかっている。これまでに、光 MOD 法を用いて、光電極材料である Cu_2O 上に TiO_2 膜を成膜してきた。通常の熱処理プロセスでは、 Cu_2O は、熱によって簡単に酸化されるため、結晶性の TiO_2 を積層することは困難であるが、光 MOD 法を用いることによって、 Cu_2O の特性を変化させることなく、結晶性 TiO_2 を積層可能であることを明らかにしてきた。つまり、光 MOD 法は、下地に熱ダメージなしで金属酸化物を積層可能であることを示している。しかし、光 MOD 法で成膜できるのは、金属酸化物のみに留まっており、金属窒化物については検討されていない。そこで、本研究では、窒素プラズマとエキシマレーザ照射法を融合した新規プロセスによって、金属窒化物を低温で成膜することを目的とした。本研究では、先ず、既存の光 MOD 法に酸素プラズマの融合効果を確認し、その後、出発薄膜原料として MOD と金属膜を用いて、エキシマレーザ照射プロセスへの窒素プラズマの融合効果を確認した。

3. 研究の方法

図 1 に示すシステムを組み、プラズマ装置内にエキシマレーザ (KrF レーザ) を照射可能とした。プラズマは、酸素プラズマおよび窒素プラズマ相互に変可とした。前駆体 (レーザ照射前の) 膜は、Ti と Ta の有機金属膜 (高純度化学製 MOD 溶液をガラス基板もしくは Cu_2O 光電極上にスピンコートにより塗布し、100 で 10 分間乾燥させた後に、300 で 10 分間仮焼成を行って得た) Ti、Ta と Si の金属のスパッタ膜 (基板はいずれもガラス基板) を用いた。検討したプロセスパラメータは、KrF レーザのフルエンス、照射時間とした。なお、KrF レーザの繰り返し周波数は 10 Hz に固定した。

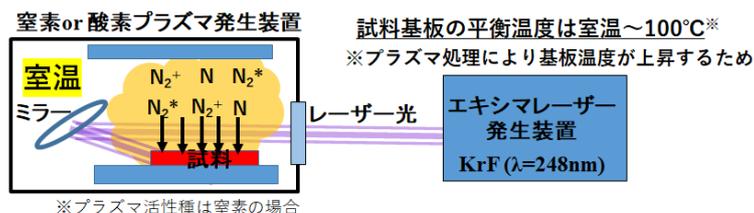


図 1 本プロセス装置の概略図

4. 研究成果

(1) 光 MOD 法への酸素プラズマの融合効果

まず、光 MOD 法への酸素プラズマ融合効果を確認した。 Cu_2O 光電極上に Ti の MOD 膜を塗布し、100 で 10 分間の乾燥および 200 で 10 分間の仮焼成を施した前駆体膜に、酸素プラズマ中で KrF レーザを照射した試料の XRD パターンを図 2 に示す。参照として、空气中でレーザ照射した場合、大気圧ではルチルに起因する回折ピークが確認されたが、低圧では、 TiO_2 相に起因する回折ピークは観測されなかった。これは、前駆体膜の残存した有機物の分解が、低圧下では進行しなかったために、結晶化が阻害された結果と考えられる。一方、酸素プラズマ中で照射した場合、低圧下でもアナターゼ相およびルチル相に起因するピークが確認された。これは、酸素プラズマ中の酸素および活性酸素種が有機物に分解に寄与したためである。さらに、ルチル相に対して、アナターゼ相は、酸素リッチな環境で生成しやすいことが分かっている。そのため酸素プラズマ中ではアナターゼ相が優勢に生成したことから、活性酸素種が通常の酸素分子よりも酸化力が高いことに起因すると思われる。図 3 に空气中 (大気圧) と酸素プラズマ中で作製した TiO_2 の $\text{Ti}2p_{2/3}$ XPS スペクトルを示す。酸素プラズマ中で作製した TiO_2 の $\text{Ti}2p_{2/3}$ のピークは、低結合エネルギー側がシャープであるのに対して、空气中でレーザ照射して生成した TiO_2 は、0.8 eV ほど低エネルギー側に膨らみが見られた。酸素欠損が多量に存在する TiO_2 (Black TiO_2) では、低エネルギー側に 0.8 eV シフトすることが報告されているため、空气中で作製した TiO_2

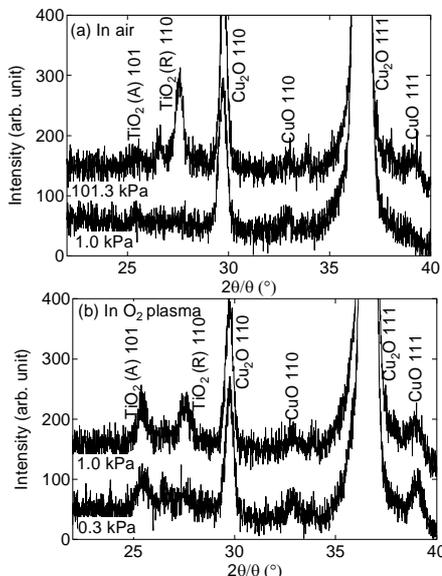


図2 TiO₂/Cu₂O光電極のXRDパターン
(a) 空气中 (b) 酸素プラズマ中

には酸素欠損が比較的多く存在することを示している。そして、酸素プラズマ中で作製することで、酸素欠損が減少することが分かり、これは、酸素プラズマ中の原子状の酸素等の活性酸素種が有効に酸素欠損部を埋めたと考える。以上から、エキシマレーザー照射プロセスに酸素プラズマを融合したプロセスは、金属酸化物中の酸素欠損量を減らすことに有効であることを明らかにした。

(2) エキシマレーザー照射プロセスへの窒素プラズマ融合効果

出発原料としてMOD（有機金属前駆体）膜を用いた場合：

ガラス基板上にTiおよびTaの有機金属膜を窒素プラズマ中でレーザー照射した結果、それぞれルチルTiO₂相とTa₂O₅の酸化物が得られた（図4 Tiのみ）。レーザー照射下の薄膜表面の温度を、熱伝導方程式を用いて、有限要素法により計算した結果、TiとTaともに、最高到達温度は1000を超えており、窒化に必要な温度には到達していることを確認した（図5 Tiのみ）。窒素プラズマ中でも酸化物へと結晶化したのは、プラズマ発生装置チャンパー内に残留した酸素に加えて、前駆体膜中に含まれる酸素によって結晶化したものと考えられる。おそらく、300で仮焼成後の有機前駆体膜中の金属と酸素の結合が強い

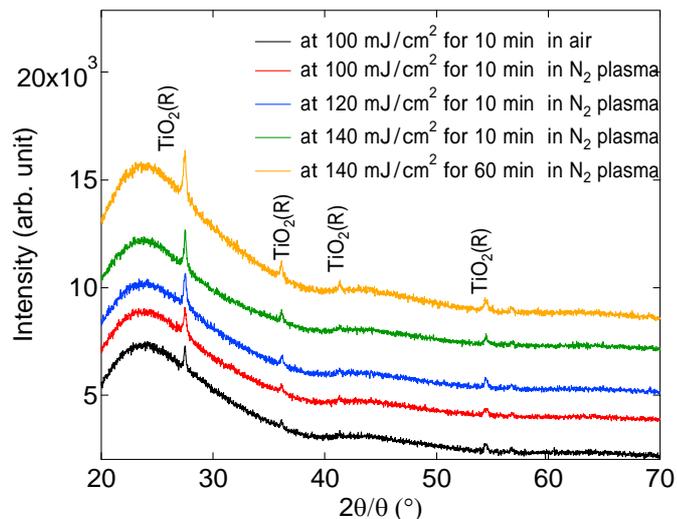


図4 有機Ti膜にレーザー照射して得られた薄膜のXRDパターン

ため、レーザー照射および窒素プラズマ中の窒素の活性種の効果だけでは、金属と酸素の結合が切断されないことがわかった。しかし、XPSの測定結果より、窒素プラズマ中でレーザー照射して作製したTiO₂膜中には、窒素をドーピングしたTiO₂に見られるTi-NおよびTi-O-Nの窒素種が確認された（図6）。このことから、TiN等への窒化物は形成されないが、酸化物に窒素はドーピングされていることを確認した。

出発原料として金属薄膜を用いた場合：

スパッタリング法により、ガラス基板上に成膜したTi、Ta、Siの金属膜に窒素プラズマ中でレーザー照射した結果、最も結晶構造に変化が生じ、窒素の導入傾向が確認されたのは、Tiであった。Ti膜にレーザー照射すると、Ti相の002ピークより低角度側にピークが出現した（図7）。レーザーフルエンス140 mJ/cm²、レーザー照射時間が10分の条件で、照射雰囲気

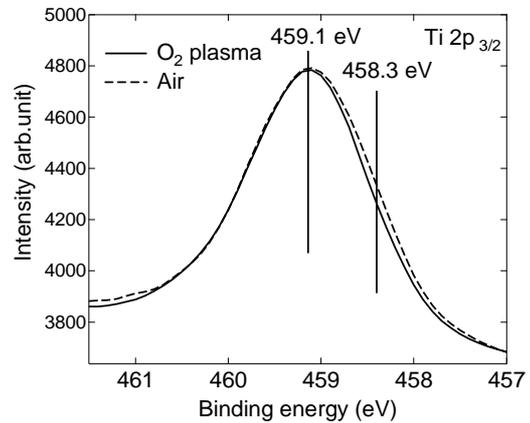


図3 空气中および酸素プラズマ中でレーザー照射して作製したTiO₂のTi 2p_{3/2}のXPSスペクトル

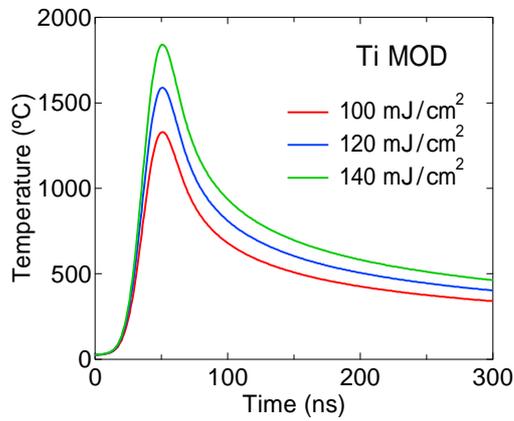


図5 レーザ照射下の薄膜の温度シミュレーション
レーザーパルス(幅 20 ns)の中心を 40 ns に設定

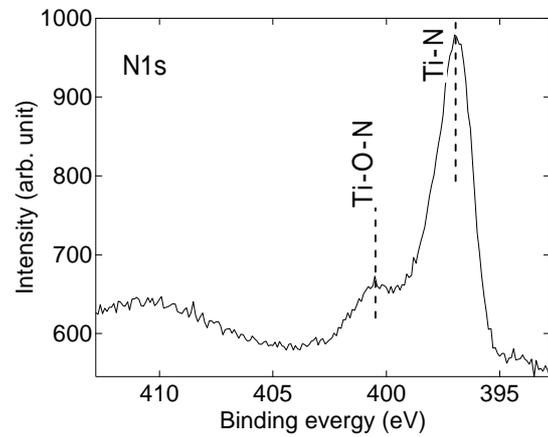


図6 窒素プラズマ中レーザー照射により作製
した TiO₂ の N1s の XPS スペクトル

ラズマ中とで比較した結果、空気中でレーザー照射した場合は、Ti 002 回折ピークよりも低角度側には変化は見られないのに対して、窒素プラズマ中でレーザー照射すると、変化が見られた。このことより、窒素プラズマ中でレーザー照射すると Ti の格子間(八面体サイト)に窒素が入り込んでいると考えられる。また、より高いフルエンスおよび長い照射時間でレーザー照射(180 mJ/cm²で90分間)では、より低角度側にピークが出現した。このことから、金属膜に窒素プラズマ中でレーザー照射した場合は、有機金属膜と比較して、膜中に窒素が導入されることがわかった。これは、Ti と酸素の結合の有無、および Ti の価数が、窒素が導入されやすさに大きく影響するためと考えられる。しかし、180 mJ/cm²で、さらに長時間のレーザー照射した場合(120分間)においても、回折パターンは大きくは変化しなかったことから、窒素の導入量には限界があることがわかった。

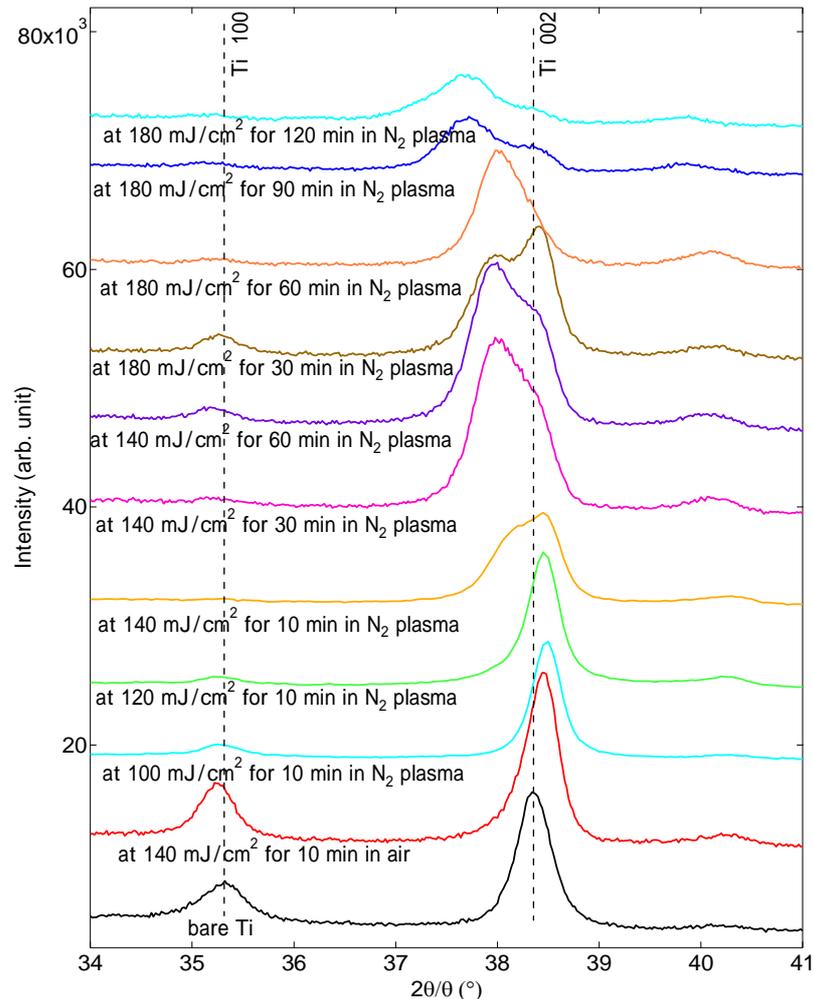


図7 レーザ照射後の Ti 膜の XRD パターン

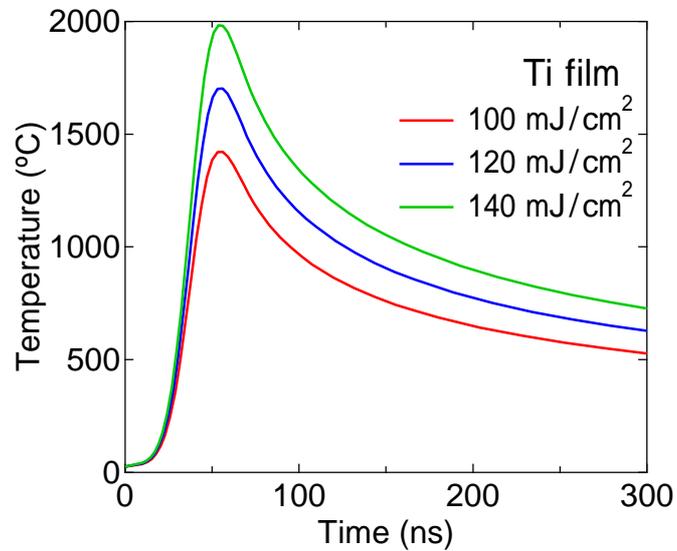


図 8 レーザ照射下の Ti 膜の温度シミュレーション
 レーザパルス (幅 20 ns) の中心を 40 ns に設定

レーザー照射下の Ti 膜の温度のシミュレーションの結果、Ti の融点 (1660) を超える温度まで到達していることがわかった。XRD パターンと併せて考察すると、Ti の融点を大きく超える温度領域に到達している場合に、窒素が導入される傾向があることがわかった。つまり、窒素の導入のしやすさには、レーザー照射中の薄膜の温度と薄膜材料の融点に関係していると思われる。Ti 以外の金属膜の場合、Si では、その熱伝導率の大きさにより、同じフルエンスのレーザー照射下でも、十分には温度が上昇しないことがわかった。また、Ta は、Ti と Si の中間的な温度上昇をするものの、Ta の融点は 3000 以上と高い。そのため、Ta と Si は、Ti と比べると窒素が導入されにくいと考えられる。

以上より、窒素プラズマ中におけるレーザー照射によって金属膜に窒素を導入するには、薄膜の温度および融点が重要な因子となっていることがわかった。今後は、反応ガス、前駆体の種類を変更することで、さらに、低温で窒化されやすい条件を探索する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 西川雅美、瀬川龍生、齊藤信雄、石橋隆幸、中島智彦、土屋哲男	4. 巻 139
2. 論文標題 光電極高機能化に向けた光MOD法への酸素プラズマ融合効果	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 電気学会論文誌C（電子・情報・システム部門誌）	6. 最初と最後の頁 197-202
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1541/ieejieiss.139.197	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nishikawa Masami, Shiroishi Wataru, Honghao Hou, Suizu Hiroshi, Nagai Hideyuki, Saito Nobuo	4. 巻 121
2. 論文標題 Probability of two-step photoexcitation of electron from valence band to conduction band through doping level in TiO ₂	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 5991 ~ 5997
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpca.7b05214	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Nakabayashi Yukihiro, Nishikawa Masami, Saito Nobuo, Terashima Chiaki, Fujishima Akira	4. 巻 121
2. 論文標題 Significance of hydroxyl radical in photoinduced oxygen evolution in water on monoclinic bismuth vanadate	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 25624 ~ 25631
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.7b03641	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 瀬川 龍生、西川 雅美、中島 智彦、土屋 哲男、齊藤 信雄、石橋 隆幸
2. 発表標題 光MOD法への酸素プラズマ融合効果
3. 学会等名 第78回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 瀬川龍生、西川雅美、齊藤信雄、中島智彦、土屋哲男、石橋隆幸
2. 発表標題 光MOD法によるTiO2結晶化に及ぼす酸素プラズマの影響
3. 学会等名 電気学会 フレキシブルセラミックスコーティング研究会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 西川雅美、瀬川龍生、石橋隆幸、齊藤信雄、中島智彦、土屋哲男
2. 発表標題 光MOD法による光電極の高機能化
3. 学会等名 電気学会 フレキシブルセラミックスコーティング研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	土屋 哲男 (Tsuchiya Tetsuo) (80357524)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エレクトロニクス・製造領域・副研究センター長 (82626)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------