

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月28日現在

機関番号： 12612
 研究種目： 基盤研究（C）
 研究期間： 平成21年～平成23年
 課題番号： 21560742
 研究課題名（和文） 環境ナノ微粒子酸化物薄膜作製プロセスの研究
 研究課題名（英文） Study on the processes of thin film preparation using nano-sized metal oxides for environmental usage
 研究代表者
 田中 勝己（TANAKA KATSUMI）
 電気通信大学・大学院情報理工学研究科・教授
 研究者番号： 30155121

研究成果の概要（和文）：環境浄化に機能を持つ微粒子を用いて室温付近のできるだけ低温で均一な薄膜を作製することを目的とした。N原子を含む酸、塩基を含む水中に置いたルチル単結晶をターゲットとしてパルスレーザーを照射し、500℃まで熱的に安定したN原子を含んだ酸化チタン微粒子を作製できた。アンモニアを含んだ溶液で作製した微粒子は室温で乾燥させても均一な薄膜とできることが分かった。可視光に応答する微粒子薄膜作製への道が開け、継続して研究を行う。

研究成果の概要（英文）：The objective of the present study was to prepare uniform thin films at low temperature, for instance r.t., made of nano-particles with some functions for environmental cleanup. The TiO₂ nanoparticles with N atoms, thermally stable up to 500°C, could be prepared in the pulsed laser ablation (PLA) in water with N atom involved acid or base. It was found that the uniform thin films could be obtained at r.t. by fabricating the nanoparticles prepared in the PLA in diluted ammonia solution. As the way to low temperature thin film preparation method is developed, one can continue to expand this field of technology.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目： 材料工学・5402

キーワード： (1)環境 (2)ナノ微粒子 (3)薄膜作製 (4)作製プロセス (5)酸化物 (6)可視光応答 (7)水中パルスレーザーアブレーション

1. 研究開始当初の背景

“クリーン”な“環境”調和型社会を目指し可視光応答(太陽光利用)する酸化物、複合酸化

物がバルク材料として開発されている。我々は実用面への応用を意識して『光エネルギーを利用した半導体微粒子／薄膜、その作製プロセスと

エネルギー変換、環境浄化の高効率化への応用』の研究を行っている。水中に置いたルチル型単結晶にパルスレーザーを照射する方法(水中PLA法と呼ぶ)により、室温で10nm以下の大きさのアナターゼ型のTiO₂微粒子を作製できることを世界初で発表(第63回応用物理学会学術講演会;26-YB-8:岩淵,田中,チュウ;平成14年9月新潟大)し多くの注目を頂き、成果を2004年にJ. Phys. Chem誌に掲載した。

この微粒子作製法を利用した薄膜作製とその評価を行うこと、特に可視光応答に対する機能評価を探索することは低温薄膜作製法の確立の為に重要と考えられる。可視光応答に関しては対象をTiO₂とするとNをドープする方法に見られるように必ずと応答波長には限界があることは既知の事実である。我々の研究している水中PLA法で作製した微粒子研究成果から、バンドギャップの小さな酸化半導体材料をも対象とでき、不純物ドープによりバンド間に準位を作ることで可視光応答する微粒子半導体を開発できる可能性に考えが進展し本申請を提案した。

2. 研究の目的

水中でパルスレーザーを用いる微粒子作製法を利用して分散性の良い薄膜作製法の確立と作製された薄膜の評価を行うことを目的とした。特にTiO₂微粒子についてそのNドープについて詳細に検討する。

3. 研究の方法

室温薄膜化に関しては、溶媒としての水を乾燥させる際に起こる化学反応が結晶成長過程解析の“鍵”と考えられ、熱反応と光反応を識別するためにTiO₂微粒子の吸収する355nmレーザーを用いて光反応のみを分離する方法を用いて266nmで微粒子を作製する場合との比較を行う。

4. 研究成果

(1) 液相レーザーアブレーション法を用いた酸化チタン微粒子の作製

酸・塩基・中性の各溶媒条件により酸化チタン微粒子溶液を作製し、それぞれの溶液の特性の違いを調べた。酸として硝酸溶液(HNO₃, pH=1)、塩基としてアンモニア溶液(NH₃, pH=10)を用いた。

常温・大気圧下において266(nm)レーザーミラーを用い、垂直下方向にレーザーを反射させた。反射させたレーザー光は266(nm)レーザー光用のレンズで集光し、ポリプロピレン製ビーカーの溶媒(蒸留水)に沈めたターゲットTiO₂に照射し、アブレーションを行った。355nmにてレーザーアブレーションを行う場合は、355nm用のミラーとレンズを用いて微粒子作製を行った。

メスシリンダーで10(ml)の溶液を計り取り、蒸留水で洗浄し乾燥したポリエチレン容器に移す。次いでターゲットとなるルチル型TiO₂単結晶スライスに液中に沈め、周波数10(Hz)でパルスレーザー照射を行い、レーザーアブレーションを行った。

本研究に用いた条件を示す。

<実験条件>

- Target : Rutile 型 TiO₂ 単結晶(0.38g)
- 波長: 266nm、355nm
- 周波数: 10Hz
- 溶媒量: 10ml(pHは溶媒によって変化)
- 溶媒深さ: 6.5mm
- レーザー強度: 15mJ
- フルエンス: 0.487(J/cm²)

(2) 微粒子溶液の吸収スペクトルによる評価

液相のレーザーアブレーションには、ターゲットと溶液での[固-液界面]の他に、大気と溶液の表面での[気-液界面]での反応が起こる可能性について検討した。酸化チタンのアブレーションによっても、レーザーのスポットサイズ系が界面付近で小さくなっている場合、[気-液界面]において界面でのアブレーションが行われ、空気中の窒素(N)が反応して溶液中に硝酸(HNO₃)が生成されることが分かった。

今回の実験では[気-液界面]よりももっと低い位置に焦点を結ぶ条件とした。

380nm 付近からの吸収ピークがみられ

溶液中に酸化チタン微粒子が作製されることが分かった。266nm と 355nm では微粒子作製速度に明瞭な違いが見られた。

(3) X線光電子分光法(XPS)を用いた解析

作製した薄膜を X 線光電子分光法(XPS)によって解析した。Ti:O の組成比が TiO_2 に近い組成比が得られ、定量的な解析の妥当性が示された。この結果をもとに蒸留水、アンモニア、硝酸の各溶液から作製した微粒子薄膜の各 XPS 測定を行った。

C-H=284.6eV とし、チャージアップの補正を行った結果、Ti2p のピークから 4 価の Ti が見られ、O1s のピークから Ti-O の結合が見られる。このことから、チタニア微粒子が作製されていることが分かった。

次に N1s の解析結果から薄膜中に含まれる N の状態について検討した。400eV 付近に TiO_2 格子中に割り込んだ N のピーク、396eV 付近に Ti-O-N 結合による TiO_2 置換添加 N のピークが観測された。

次にこの N 原子の不純物としての安定性を調べるために 500°C の高温下で薄膜を 24 時間焼成し、再度 XPS の解析を行った。500°C 焼成後もこれら N のピークは残ることが分かった。このわずかに残る不純物としての N 原子が可視光有機物分解、薄膜の濡れ性などに関与すると考えられた。

(4) 薄膜の吸光スペクトルによるバンドギャップ解析

作製した各薄膜の吸収スペクトルを測定しバンドギャップの評価を行った。

薄膜の吸収スペクトルから参考文献の Tauc-Plot 式によって、バンドギャップを算出した。直接遷移型で整理すると、どの溶液から作製した薄膜もバンドギャップは 3.6~3.7eV 付近となり同一の物質が作製されていると考えられた。通常バルクのアナターゼ型酸化チタンのバンドギャップが 3.2eV 程度であるのに対して、ここで得られた 3.6eV は非常に大きな値である。量子サイズ効果によってバンドギャップが増加したと考えることができる。間接遷移型で整理すると 3.0~3.2eV のバンドギャップ値が得られた。アナターゼ型酸化チタンのバンドギャップは、およそ 3.2eV であることから、間接遷移型で考えると、量子サイズ効果によるバンドギャップの増加は見られないことになる。

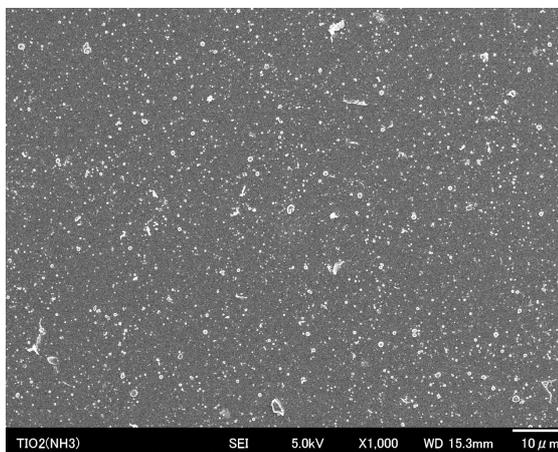
(5) 走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いた解析

液相レーザーアブレーションで作製した酸・塩基・中性の各溶液から作製した薄膜をそれぞれ走査型電子顕微鏡(FE-SEM)によって観察した。

一般的に溶液を滴下することによって作製された薄膜は、外周に溶質が凝集する性質がある。その際の乾燥過程は、溶液の疎水性と接触角、蒸発速度に関係している。蒸留水では、溶質は主に外周に堆積する。よって外周に微粒子が集まり、中心付近では微粒子の密度が少なくなっていると考えられる。

図にアンモニア水中で作製した微粒子薄膜の電子顕微鏡像を示す。

各粒子の平均的な粒径はおよそ直径 150~200nm 程度である。また、石英基板上に滴下しており、石英基板自体では、見えないような細かい粒子が背景に確認できることから、この背景にも細かい微粒子が密集していることが分かる。よって、各溶液とも同一量を滴下しているにもかかわらずアンモニア薄膜では全体的に均一であり、真ん中付近であっても高密度な分散が保たれることが分かった。



図：NH₃ で作製した TiO_2 微粒子薄膜

(6) まとめ

TiO_2 では N 原子をドーピングした微粒子を液相 PLA 法により作製でき、410nm 以上の波長での可視光照射により有機物分解を示す薄膜を作製できる。溶液の pH、用いる酸、塩基の種類により分散性の優れた薄膜を室温で作製できることを示した。可視光で応答する複合酸化物の合成に成功し、

この試料を用いて液相 PLA 法により 470 nm の可視光で応答する微粒子の合成と薄膜作製を行っている。

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)

[学会発表] (計 7 件)

- 1) ITC 法による $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Sm}$ と $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{F}_2:\text{Gd}$ のイオン伝導の混晶比依存性
雑賀慶彦, 中村正吾, 永井豊, 中田良平, 田中勝己
第 70 回応用物理学会学術講演会 8a-ZH-10
(富山大学, 2009.9.8)
- 2) 超高真空熱アニーリング法による Si ナノ微粒子の作製と評価
袁群, Chew-Keong Choo, 永井豊, 田中勝己
第 70 回応用物理学会学術講演会 8a-G-14 (富山大学, 2009.9.8)
- 3) 炭化水素熱分解法で作製した DLC 膜の顕微ラマン分析
古川徹, Chew-Keong Choo, 永井豊, 田中勝己
第 70 回応用物理学会学術講演会 9p-F-19 (富山大学, 2009.9.9)
- 4) 酸素欠陥型 CaWO_4 の物性と光触媒活性
太田淳, チュウ チャオキョン, 永井豊, 田中勝己
第 71 回応用物理学会学術講演会 14a-NE-1 (長崎大学, 2010.9.14)
- 5) Bi 系複合酸化物の作製と光触媒評価
戸水謙治, 永井豊, チュウ チャオキョン, 田中勝己
第 71 回応用物理学会学術講演会 14a-NE-3 (長崎大学, 2010.9.14)
- 6) 液相レーザーアブレーションで作製した TiO_2 微粒子の光触媒活性
戸松靖博, チュウ チャオキョン, 永井豊, 田中勝己
第 71 回応用物理学会学術講演会 16a-NE-9 (長崎大学, 2010.9.14)
- 7) 液相 PLA 法による TiN からの TiO_2 微粒子の作製と評価
大高正嗣, CheowKeong Choo, 永井豊, 田中勝己
第 59 回応用物理学関係連合後援会 15a-GP3-23 (早稲田大学, 2012.3.15)

[産業財産権]

○出願状況 (計 2 件)

名称: 光触媒材料およびその製造方法
発明者: 田中勝己、チュウチャオキョン、
太田淳
権利者: 国立大学法人電気通信大学
種類: 特願
番号: 2009-143575
出願年月日: 2009 年 6 月 16 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田中 勝己 (TANAKA KATSUMI)

電気通信大学・大学院情報理工学研究科・
教授

研究者番号: 30155121