

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550204

研究課題名(和文) 二酸化チタン薄膜の還元による  $TiO_{2n-1}$  薄膜の合成と物性評価研究課題名(英文) Preparation and properties of  $TiO_{2n-1}$  thin film via reduction of  $TiO_2$  film

研究代表者

大矢 豊 (Ohya, Yutaka)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：80167311

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円、(間接経費) 1,200,000円

研究成果の概要(和文)：チタニアとシリカの前駆体をそれぞれチタンテトライソプロポキシドとシリコンテトラエトキシドを原料とし、水酸化テトラメチルアンモニウムを用いて合成し、これらの前駆体溶液を所定の比に混合した。この溶液に基板を浸してディップ・コーティングした。700℃ 空气中で加熱して複合薄膜を合成した後、水素-窒素混合気中または低酸素分圧下で還元した。

水素-窒素混合気体中では1200℃以上で $Ti_3O_5$ の生成が確認されたが、低酸素分圧下では還元できなかった。低酸素分圧処理は公表されている熱力学データを元にとすると還元される条件であった。しかし還元状態では容易に気化してしまい、基板に残らなかったことが原因と思われる。

研究成果の概要(英文)：Aqueous precursors for titania and silica were prepared using titan tetraisopropoxide and silicon tetraethoxide, respectively, with addition of tetramethylammonium hydroxide. Appropriate amount of the two precursors were mixed and silica-titania composite films were dip-coated. After heating at 700°C, the resultant films were reduced under nitrogen-hydrogen mixture or nitrogen with low oxygen partial pressure, which was controlled using zirconia oxygen pump. The temperatures of the reduction were 1000 and 1200°C for up to 1 week.

By reducing in nitrogen-hydrogen mixture gas, the formation of  $Ti_3O_5$  was confirmed. On the other hand, the films reduced under the controlled low oxygen partial pressure of  $10^{-22}$  atm were not. The conditions of reduction in low oxygen partial pressure at tested temperatures are enough to reduce titanium dioxide. A reason why the reduced oxide was not detected was an evaporation of the reduced oxide and this was suggested by some experiments.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学、機能材料・デバイス

キーワード：チタン酸化物 チタニア-シリカ複合膜 ゼルゲル法 薄膜

### 1. 研究開始当初の背景

チタン酸化物には3価と4価のチタンイオンの組み合わせに応じて  $Ti_nO_{2n-1}$  という化学式で表すことの出来る非常に多くの化合物が存在する。その中で、 $Ti_3O_5$  化合物は室温でレーザー光により金属的な性質を持つ相と半導体相への可逆的な転移が容易に起こることが Ohkoshi らによって明らかにされており (Nature Chemistry (2010), 2, 539.)、これを用いて次世代高密度記録媒体への応用が考えられている。記録媒体への応用は薄膜化が欠かせない。我々はこれまで二酸化チタン薄膜をゾルゲル法によって作成してきており、さらに酸素分圧制御による酸化物半導体の欠陥についても研究を進めてきている。

そこで  $TiO_2$  薄膜をゾルゲル法で作成し、これを還元して  $Ti_3O_5$  薄膜を合成することとした。しかし、酸化物は通常加熱すると粒子成長する。大越らの研究では酸化チタン粒子の大きさが重要であり、20nm 程度より小さい粒径である必要がある様なので、粒子成長をさせずに熱処理・還元処理によって目的とする酸化物を形成出来ることが重要となる。これを実現する目的でチタニアとシリカの複合膜を作成し、チタニア粒子の成長をシリカ成分で抑制することを考えた。

そこで本研究は、チタニア-シリカ複合膜をゾルゲル法によって作製し、これを恒温で還元して 20nm 以下の  $Ti_3O_5$  粒子からなる薄膜を作製することを目的とした。

### 2. 研究の目的

$Ti^{4+}$  と  $Ti^{3+}$  を含む酸化物薄膜の合成を試み、光および電気物性を検討する。このために最初にゾルゲル法によって  $TiO_2$  薄膜を合成し、これを還元することで酸化物イオンが欠損した  $Ti_nO_{2n-1}$  相薄膜を合成する。得られた試料の X 線回折による結晶相の同定、電気伝導度や光吸収・反射等の基礎物性を評価し、光誘起相変態の有無、薄膜の相変化や構造変化について電子顕微鏡で観察し、光による相変化を利用した記録デバイス等への応用の可能性を検討することを目的とする。

### 3. 研究の方法

チタニア薄膜の前駆体をチタンテトライソプロポキシドと水酸化テトラメチルアンモニウムを 1 : 0.5 のモル比で反応させて合成し、シリカ薄膜の前駆体をシリコンテトラエトキシドと水酸化テトラメチルアンモニウムを 1 : 0.1 で加水分解して合成した。これらを混合して酸化物としてチタニア : シリカが 1 : 1 から 9 : 1 になるように溶液を調整した。この溶液を石英ガラス基板、サファイア基板にディップコーティングし、700 で加熱して複合酸化物薄膜を作製した。還元は 700、1000、

1200 で水素-窒素混合気体、またはジルコニア酸素ポンプで  $1 \times 10^{-22}$  気圧の酸素分圧に調整した電気炉中で行った。得られた膜について、X 線回折、SEM 観察などを行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 複合薄膜の作製

作製した複合薄膜は 5 回のコーティング・熱処理で 200-300nm の厚さを有し屈折率も 2 程度の透明なものであった。また透過スペクトルでは干渉縞が観察され均一な光学膜厚を持っていることが分かった。サファイア基板上 700 で作製した複合薄膜ではチタニア成分はアナターゼに結晶化していることが 1 : 1 の最もチタニア成分が少ない膜でも認められたが、基板が石英ガラスの場合はチタニア成分が 87.5% 以上の場合に飲み認められた。これはシリカガラス基板のハローにアナターゼのピークが隠れて観察できなかったためと思われる。チタニア-シリカが 1 : 1 の試料を乾燥し 700 で加熱したものの TEM 観察写真を図 1 に示す。これから分かるように 700 の加熱でもアナターゼが結晶化しその大きさは 5-10nm と非常に小さいままであることが分かった。この大きさを還元することが出来れば当初の計画通りとなる。

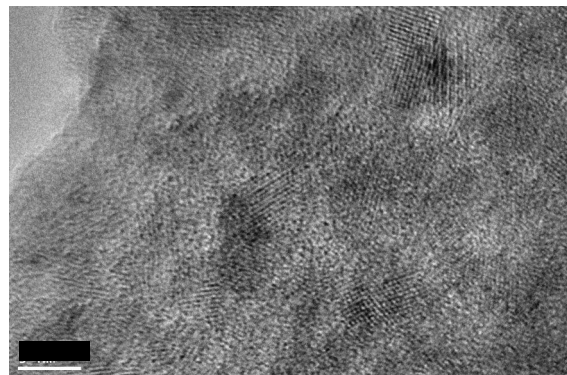


図 1 チタニア 50%組成 700 熱処理粉末の TEM 像 バー : 5nm

#### (2) ジルコニア酸素ポンプで雰囲気を調整した還元処理

図 2 に Kubaschewski らの熱力学データ (Materials Thermochemistry, Pergamon Press, 1993.) による、チタン酸化物の還元に必要な酸素分圧を示す。本実験では 700、1000 と 1200 での還元を試みている。1000 では  $1 \times 10^{-21}$  気圧、1200 では  $1 \times 10^{-17}$  気圧で  $Ti_2O_3$  まで還元できることが期待できる。しかし 1000 及び 1200 で  $1 \times 10^{-22}$  気圧 168 時間還元処理を行っても酸化チタン化合物としては 1000 でアナターゼ、1200 でルチルが結晶化しており、1200 では  $-Ti$  も認められた。 $Ti_nO_{2n-1}$  化合物の生成が認められず金属チタンが認められたことは非

常に興味深い。さらに 1000 度でもアナターゼのルチルへの転移は起こっていない。またこれらの条件で還元した場合に、薄膜全体が白く濁ったようになった。

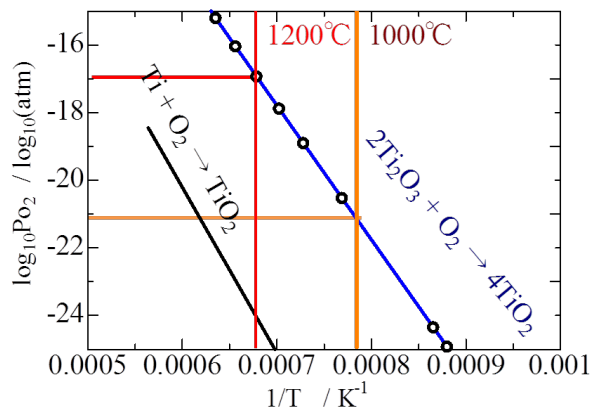


図2 1000、200 における酸素分圧条件

### (3) 水素-窒素混合気体での還元

水素-窒素混合気体による還元では、水素の濃度を 20、50、80%として実験を行った。1000 度では石英ガラス基板を用いた。1000 度で 80%水素 10 時間の処理で酸化チタンに関連する結晶相は XRD によっては大きなピークとして観察されなかった。水素濃度が高くなるほどこの傾向が認められ、20%水素条件で 100 時間処理すると明瞭なルチルのピークが認められた。

基板をサファイアとして 1200 度で還元すると 80%水素 3 時間の還元処理で  $Ti_3O_5$  とクリストバライトのピークが認められた。この条件で目的とする結晶が得られた。そこで、生成した結晶について SEM による観察を行った。その結果を図 3 に示す。膜表面には数百 nm の粒子が多く認められ、 $Ti_3O_5$  はこの程度まで粒子成長してしまっていることが分かった。さらに偏光顕微鏡の観察結果から生成したクリストバライトは、広い範囲で配向し

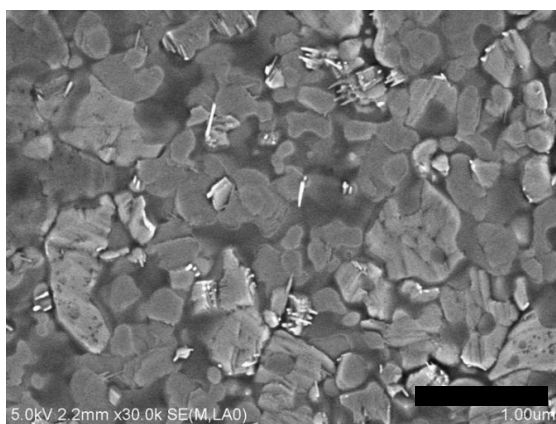


図3 1200 度で3時間80%水素還元した膜  $TiO_2$  成分 87.5%、バー：1  $\mu m$

ていることが分かった。チタニア組成が 50% の試料の場合には同じ条件で還元処理しても  $Ti_3O_5$  は認められず、クリストバライトと  $-Ti$  の弱いピークのみが認められた。

### (4) チタニア成分の蒸発について

一連の研究では水素-窒素ガス中での 1000 度還元で結晶相が余り認められなかったこと、二酸化チタンと  $-Ti$  の共存、熱力学的に反応が進む条件で還元した膜でも  $Ti_nO_{2n-1}$  化合物が認められなかったことなど、通常の固相反応だけでは説明が付かないことが多い。これらを説明できる現象の可能性として、チタニア成分の蒸発が考えられた。そこでサファイア基板の上に成膜したチタニア-シリカ複合薄膜の半分をサファイア基板で覆い、1200 度 12 時間 30%水素ガス中で還元処理を行った。その結果を図 4 に示す。サファイア基板

で覆った部分は色が濃く、クリストバライトの結晶粒径も小さい。これに対して覆っていない部分は着色成分が殆ど無く粒径も大きくなっていることが分かった。このことは二酸化チタンが

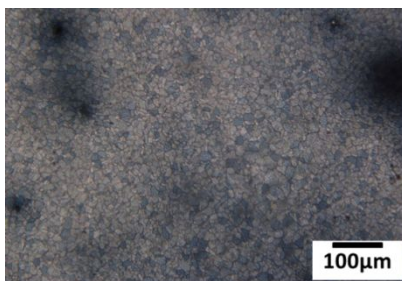
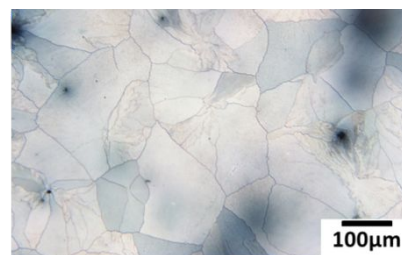


図4 1200 度で12時間30%水素還元した膜:上の写真が覆っていない部分、下の写真が覆った部分

還元された  $Ti_nO_{2n-1}$  化合物は容易に蒸発し、さらに蒸発する前に金属チタンにまで還元された場合はそのまま残っていることを意味している。クリストバライトの粒径が小さいことは多く残っているチタニア成分が粒子成長を抑制していることによると思われる、チタニア成分が蒸発したところでは粒子成長が盛んになったことによると思われる。

これは今回の実験が薄膜を合成しこれを還元することを主として行っており、また膜厚は 200nm 程度と非常に薄いものであったため、表面からのチタン酸化物成分の気化の影響が大きくなったものと思われる。

## 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)

[雑誌論文](計 13 件)

1. T. Ban, S. Ohishi, and Y. Ohya, Influence of Si species on intergrowth and anisotropic crystal growth of silicalite-1, *J. Porous Mater.*, **21**, [3], 337-344 (2014). DOI 10.1007/s10934-013-9779-y 査読有り
2. T. Ban, T. Ito, and Y. Ohya, Orientation of tungsten trioxide thin films fabricated by sol-gel method using aqueous sols of colloidal layered tungstates. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **68**, 88-94 (2013). DOI 10.1007/s10971-013-3138-y 査読有り
3. Ban, T. Ito, and Y. Ohya, Phase Transition between Layered Tungstates and Polyoxotungstates in Aqueous Solutions, *TInorg. Chem.*, **2013**, 52, 10520-10524. DOI: dx.doi.org/10.1021/ic4014587 査読有り
4. M. Shima, K. Oguri, Y. Ohya, M. Gomi, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, Y. Hishikawa, and K. Kawabe, Synthesis and Magnetic Behavior of Nickel Zinc Ferrite Nanoparticles Coated onto Carbon Microcoils, *IEEE Trans Magn.*, **49**, [8] 4824-4826 (2013). DOI: 10.1109/TMAG.2013.2243461 査読有り
5. T. Ban, M. Takamura, M. Morikawa, and Y. Ohya, Comparison of organic ligand effects on morphology control between disc-like zeolite L crystals and zeolite A and W crystals, *Mater. Chem. Phys.*, **137** 1067-1072 (2013). DOI: http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.11.035 査読有り
6. T. Ban, T. Ogura, Y. Ohashi, R. Himeno, F. Ohashi, T. Kume, Y. Ohya, H. Natsuhara, T. Iida, H. Habuchi and S. Nonomura, Complex changes in the framework of endohedrally Na-doped type II Si clathrates with respect to Na content, *J. Mater. Sci.*, **48**, 989-996 (2013). DOI:10.1007/s10853-012-6886-0 査読有り
7. T. Ban, S. Yoshikawa and Y. Ohya, Synthesis of layered tantalate nanocrystals by aqueous process at room temperature, *Cryst. Eng. Comm.*, **14**, 7709-7714, (2012). DOI: 10.1039/c2ce25531f 査読有り
8. S. Alam, J. Ahmad, Y. Ohya, D. Chungli, C.-C. Hsu, J.-F. Lee, M. Shima, K. Miki, S. S. Al-Deyab, J. Guo, C. Nishimura, Theory and the experimental confirmation of the local electronic structure of the multiferroic  $\text{PbVO}_3$ , a new member of  $\text{PbTiO}_3$  family, studied by X-ray near edge absorption structure, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **81** (7),

074709/1-074709/10 (2012). DOI:

http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.81.074709

査読有り

9. M. Tanaka, K. Kashiwagi, N. Kawashima, S. Kitaoka, O. Sakurada, and Y. Ohya, Effect of grain boundary cracks on the corrosion behaviour of aluminium titanate ceramics in a molten aluminium alloy, *Corrosion Science*, **54**, 90-96 (2012). doi:10.1016/j.corsci.2011.09.002 査読有り
10. T. Ban, S. Yoshikawa, and Y. Ohya, Synthesis of Transparent Aqueous Sols of Colloidal Layered Niobate Nanocrystals at Room Temperature, *J. Colloid and Interface Science*, **364**, 85-91 (2011). doi:10.1016/j.jcis.2011.08.026 査読有り
11. S. Kusuda, A. Iwasawa, O. Doi, Y. Ohya, and N. Yoshizaki, Diversity of the Cuticle Layer of Avian Eggshells, *J. Poult. Sci.*, **48** [2] 119-124 (2011). doi:10.1016/j.tsf.2010.12.247. DOI:10.2141/jpsa.01013 査読有り
12. T. Ban, Y. Tanaka, and Y. Ohya, Fabrication of titania films by sol-gel method using transparent colloidal aqueous solutions of anatase nanocrystals, *Thin Solid Films*, **519**, 3468-3474 (2011). doi:10.1016/j.tsf.2010.12.247 査読有り
13. T. Ban, Y. Tanaka, and Y. Ohya, Hydrothermal synthesis of highly water-dispersible anatase nanocrystals from transparent aqueous sols of titanate colloids, *J. Nanopart. Res.*, **13**, 273-281 (2011). DOI 10.1007/s11051-010-0027-y 査読有り

[学会発表](計 16 件)

1. 棚橋由季・吉田道之・田中誠・北岡諭・大矢豊・櫻田修, “ムライト前駆体水溶液を用いた SiC 基板への薄膜作製”, 日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014/3/18, 慶應義塾大学 日吉キャンパス
2. T. Inishi, T. Ban and Y. Ohya, “Synthesis of Metal Carbide Nanoparticles by Solution Plasma”, 6th Internatinal Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides nad Nanomaterials, 2014/3/6, 名古屋市名城大学
3. 都築 潤一郎, 伴 隆幸, 大矢 豊, “ゾルゲルコーティングによるステンレス鋼の耐食性の向上”, 日本金属学会 2013 年秋期講演大会 2013/9/19 金沢大学角間キャンパス
4. 中川拓也・伴隆幸・大矢豊, “水溶液プロ

- セスによりボトム・アップ合成した層状チタン酸塩結晶の形態制御”、第 26 回秋季シンポジウム 2013/9/5 信州大学長野キャンパス
5. 伊西拓弥, 伴隆幸, 大矢豊, “液中プラズマ法による種々の金属炭化物の合成”, 日本ゾルゲル学会第 11 回討論会, 2013/8/1 広島大学
  6. 大石翔太, 伴隆幸, 大矢豊, “シリカライト-1 結晶のサイズと異方性の制御”, 日本ゾルゲル学会第 11 回討論会, 2013/8/1 広島大学
  7. 伊藤寿紘, 伴隆幸, 大矢豊, “層間に嵩高いイオンをもつ層状タングステン酸塩とポリ酸の間での水溶液中の相転移”, 日本ゾルゲル学会第 11 回討論会, 2013/8/1 広島大学
  8. 今枝佑太・吉田道之・尾畑成造・大矢豊・櫻田修, “液中プラズマを用いた  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の合成”, 日本セラミックス協会 2013 年年会 2013/3/17, 仙台市青葉区
  9. T. Inishi, T. Ban and Y. Ohya, “Novel synthesis of metal nitride and carbide by solution plasma”, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials, 2013/2/1, 名古屋市
  10. 伊藤寿紘, 伴隆幸, 大矢豊, “層間に嵩高いイオンをもつ層状タングステン酸塩の水溶液プロセスによる合成”, 第 51 回セラミックス基礎科学討論会, 2013/1/9, 仙台市青葉区
  11. 大石翔太, 伴隆幸, 大矢豊, “種々のシリカゲルとアミンを用いたシリカライト-1 の大きな結晶の合成”, 第 28 回ゼオライト研究発表会, 2012/9/29, 東京都江戸川区船堀
  12. 河内優希宏・伴隆幸・大矢豊, “種々の条件で熱処理したシュードブルックイト型構造酸化物の陽イオン分布”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012/9/19, 名古屋市千種区
  13. 小山内駿平, 伴隆幸, 櫻田修, 大矢豊, 北岡諭, “異なる屈折率を有する酸化物薄膜多層ゾルゲルコーティングによる高耐久性赤外線反射フィルターの合成”, 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム, 2012/9/19, 名古屋市千種区
  14. 伊藤寿紘, 伴隆幸, 大矢豊, “層状タングステン酸塩ナノ結晶の透明コロイド水溶液の合成”, 日本ゾルゲル学会第 10 回討論会, 2012/7/26, 横浜市港北区
  15. 河内優希宏, 伴隆幸, 大矢豊, “シュードブルックイト構造酸化物の結晶構造と低温安定性”, 第 44 回東海若手セラミスト懇話会 夏期セミナー, 2012/6/28, 静岡県浜松市
16. 伊藤寿紘, 伴隆幸, 大矢豊, “層状タングステン酸塩ナノ結晶の透明コロイド水溶液の合成”, 第 44 回東海若手セラミスト懇話会 夏期セミナー, 2012/6/28, 静岡県浜松市
- 〔図書〕(計 2 件)
1. 伴隆幸, 大矢豊, “コロイド水溶液法による材料合成”, 野上正行監修, ゾルゲル法の最新応用と展望, シーエムシー出版, 20-23 (2014).
  2. 大矢豊, “多結晶セラミックス中に生じた熱応力による亀裂の発生および熱応力の緩和”, 耐火物, 65, [8] 340-347 (2013).
- 〔産業財産権〕  
出願状況(計 5 件)
1. 名称:チタン酸アルミニウム焼結体の製造方法  
発明者:大矢豊、伴隆幸、櫻田修、北岡諭、田中誠  
権利者:岐阜大学、JFCC  
種類:特許  
番号:特願 2012-282645  
出願年月日:2012 年 12 月 27 日  
国内外の別: 国内
  2. 名称:金属炭化物の製造方法  
発明者:大矢豊、伴隆幸、伊西拓弥  
権利者:岐阜大学  
種類:特許  
番号:特願 2012-282645  
出願年月日:2012 年 12 月 26 日  
国内外の別: 国内
  3. 名称:ガス遮蔽用材料  
発明者:松平恒昭、北岡諭、田中誠、和田匡史、大矢豊、櫻田修  
権利者:JFCC、岐阜大学  
種類:特許  
番号:特願 2012-210096  
出願年月日:2012 年 9 月 24 日  
国内外の別: 国内
  4. 名称: $\alpha$ -酸化アルミニウムの製造方法  
発明者:櫻田修、今枝佑太、吉田道之、大矢豊  
権利者:岐阜大学  
種類:特許  
番号:特願 2012-182667  
出願年月日:2012 年 8 月 21 日  
国内外の別: 国内
  5. 名称:熱電対

発明者：大矢豊、伴隆幸、櫻田修、吉田道  
之、ほか4名  
権利者：(株)チノ一、岐阜大学、JFCC  
種類：特許  
番号：特願 2012-153179  
出願年月日：2012年7月9日  
国内外の別：国内

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大矢 豊 (OHYA, Yutaka)  
岐阜大学・工学部・教授  
研究者番号：80167311