

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 26 日現在

機関番号：33401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760176

研究課題名(和文)自己組織化機能による燃焼合成ナノ微粒子の配列

研究課題名(英文)Arrangement of the Combustion Synthesis nano-particle by the Self Assembled

研究代表者

大嶋 元啓(Oshima, Motohiro)

福井工業大学・工学部・講師

研究者番号：40511803

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円、(間接経費) 990,000円

研究成果の概要(和文)：本申請はSiO<sub>2</sub>微粒子をTiO<sub>2</sub>で修飾した微粒子(以下、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ナノ微粒子)の生成条件と物理特性との関係を明らかにすることである。まず、現有の微粒子生成装置をTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ナノ微粒子生成用に改良し、単体のTiO<sub>2</sub>微粒子、SiO<sub>2</sub>微粒子を生成した。その結果、微粒子は生成される際、酸素を必要とするため、低当量比で生成される事がわかった。次にTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ナノ微粒子を生成した。TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ナノ微粒子も低当量比で微粒子が生成され、TiO<sub>2</sub>原料の噴射量を増加させるとTiO<sub>2</sub>の組成が増加する事がわかった。その結果を踏まえ、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>ナノ微粒子の生成メカニズムを解明した。

研究成果の概要(英文)：In this study, relationship between production conditions and physical characteristics of TiO<sub>2</sub> nano-particles coated surface of SiO<sub>2</sub> nano-particles (TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-particles) is investigated. First, the nano-particle production apparatus was improved in order to produce TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-particle, and the single TiO<sub>2</sub> nano-particles and the single SiO<sub>2</sub> nano-particles was produced respectively. As the result, the particles were produced at low equivalence ratio because oxygen was consumed when the nano-particles are produced. Secondly, the TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-particle was produced. It was also produced at the low equivalence ratio and TiO<sub>2</sub> composition increases with increasing injection quantity of precursor of TiO<sub>2</sub>. From the results, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nano-particle production mechanism was clarified.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・熱工学

キーワード：燃焼 薄膜 ナノ微粒子 微粒子

### 1. 研究開始当初の背景

近年、薄膜による半導体デバイスは希少金属の使用により高性能化を実現してきた。現在、性能は飽和状態にあり、更なる高性能化のためにナノ微粒子を用いた太陽電池<sup>(1)</sup>、電子ペーパー<sup>(2)</sup>などの小型高機能な電子デバイスの研究が盛んに行われている。しかし、ナノ微粒子を用いた半導体デバイスにおいては均一粒径、化学組成のナノ微粒子が均一に配置されなければ性能が低下してしまう問題点がある。そのため、所望のナノ微粒子生成のための研究がこれまで行われてきた。微粒子生成の研究例では静電微粒化により原料を微粒化蒸発させ高温炉によりキトサンナノ微粒子を生成した例<sup>(3)</sup>、超音波により原料を気化させ、高温炉により  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  蛍光ナノ微粒子を生成した例<sup>(4)</sup>などがあげられ、本研究でも減圧沸騰噴霧により材料を気化させ火炎の燃焼熱によりナノ微粒子を生成してきた。しかし、これらの手法で得られるナノ微粒子はナノ微粒子同士が凝集したマイクロオーダーのナノ微粒子が多い<sup>(5)</sup>。そのため、半導体デバイス作成の際には分散媒に分散させたナノ微粒子を基板に塗布し、ヒータ等で分散媒を蒸発させ、均一にナノ微粒子を配置する。ここで、分散媒の蒸発が不十分の場合、デバイス密度が不均一になり半導体デバイスの性能低下を招く。従来の薄膜を使用した半導体デバイスでは気化させた原料を基板上で化学反応させ薄膜を形成する手法（以下、CVD法）をとるため、デバイスの密度の均一性、性能がナノ微粒子を用いた半導体デバイスと比較し安定している。そのため、性能が安定したナノ微粒子の半導体デバイスを作成するにはCVD法のような基板上へ直接形成する手法を確立する必要があると考えられる。しかし、このような半導体デバイスの作成方法は国内外でみあたらないのが現状である。

### 2. 研究の目的

本研究では基板上に希少金属を表面に装飾したナノ微粒子を堆積させて自己組織化により半導体デバイスを作成することを目的としており、これが達成されれば性能の安定した半導体デバイスを効率的に作成することができる。本研究における主な目的を以下に示す。

#### (1) $TiO_2$ および $SiO_2$ ナノ微粒子生成条件の把握

$TiO_2$  ナノ微粒子、 $SiO_2$  ナノ微粒子単体を燃焼により生成し、当量比などの生成条件と物理特性の関係を確認する。

#### (2) $SiO_2$ ナノ微粒子の表面に $TiO_2$ ナノ微粒子を修飾した微粒子（以下、 $TiO_2/SiO_2$ ナノ微粒子）の物理特性とナノ微粒子の堆積

$SiO_2$  ナノ微粒子および  $TiO_2$  ナノ微粒子生成の結果を踏まえ、噴射条件および当量比条件を変化させ  $TiO_2/SiO_2$  ナノ微粒子の生成を

試みる。そして、 $TiO_2/SiO_2$  ナノ微粒子を基板上に堆積する。

#### (3) $TiO_2/SiO_2$ ナノ微粒子生成メカニズムの解明

微粒子生成結果を踏まえ、 $TiO_2/SiO_2$  ナノ微粒子が生成されるメカニズムの解明を行う。

### 3. 研究の方法

#### (1) $TiO_2$ および $SiO_2$ ナノ微粒子生成条件の把握

ナノ微粒子生成に関して考慮すべき生成因子は図1より原料、噴霧形状、噴射条件、火炎特性であり、これらは互いに化学組成、粒径分布などのナノ微粒子特性に影響を及ぼす。本実験では当量比変化による微粒子生成の可否とその微粒子の物理的特性の関係を明らかにした。溶液には  $SiO_2$  ナノ微粒子用原料にテトラエトキシシラン (TEOS) + n-ペンタン混合溶液を  $TiO_2$  ナノ微粒子用原料にテトライソプロポキシチタン (TTIP) + シクロヘキサン混合溶液を用い  $SiO_2$  ナノ微粒子、 $TiO_2$  ナノ微粒子をそれぞれ生成した。物理特性は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて微粒子形状を測定した。

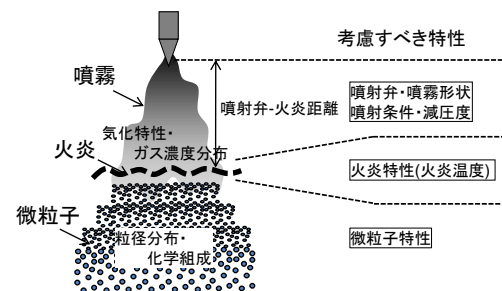


図1 ナノ微粒子生成に関して考慮すべき生成因子

#### (2) $TiO_2/SiO_2$ ナノ微粒子の物理特性とナノ微粒子の堆積

微粒子測定結果を踏まえ、 $TiO_2/SiO_2$  ナノ微粒子の物理的特性と当量比および噴射タイミングの関係を評価した。測定実験装置には図2に示す本研究用に現有装置を改良した微粒子生成装置を用いた。 $SiO_2$  ナノ微粒子用原料は微粒子生成チャンバ下部に設置したインジェクタより供給され、減圧沸騰により蒸発する。蒸発ガスはバーナー一部に供給され火炎の燃焼熱により微粒子が生成する。そして、バーナー上部に設置したインジェクタより  $TiO_2$  ナノ微粒子用原料が噴射され  $TiO_2/SiO_2$  ナノ微粒子が生成される。ナノ微粒子はチャンバ上部に設置した捕集装置により収集した。 $TiO_2/SiO_2$  ナノ微粒子の微粒子形状はSEMにより、エネルギー分散型X線分析法 (EDX) を用いて評価した。微粒子の基板への堆積については微粒子の捕集に金属基板によるものとし、微粒子の捕集と堆積を行った。

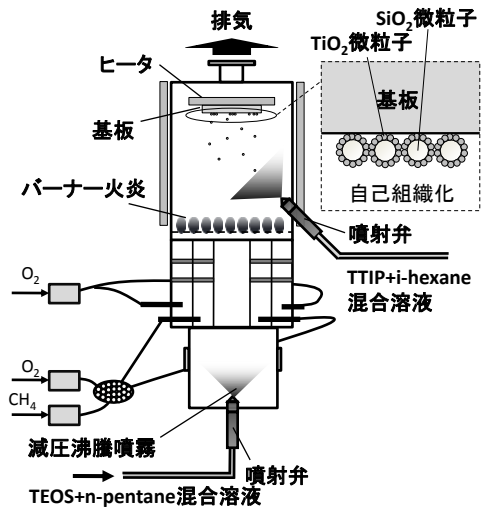


図 2 微粒子生成装置の概略図

### (3) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ナノ微粒子生成メカニズムの解明

これまでの研究成果を基に微粒子生成メカニズムを考察した。

## 4. 研究成果

### (1) TiO<sub>2</sub> および SiO<sub>2</sub> ナノ微粒子生成条件の把握

図3はTTIP+シクロヘキサン混合溶液を用いて微粒子を生成したときの TiO<sub>2</sub> 微粒子形状の撮影結果である。拡大倍率は 100,000 倍である。供給燃料に対する酸素質量の混合割合 (当量比), 噴射周期を変化させている。この図より当量比が 1 より小さい領域で微粒子を生成することができた。これは微粒子生成の際に酸素を必要とするためである。また、当量比 0.8 では粒径が 200~50nm の非常に幅の広い粒径の微粒子が多く見られる。当量比 0.6 では噴射周期が当量比 0.8 の場合と比較して高いものの 50nm 程度の均一粒径の微粒子が生成された。当量比 0.6 では供給される酸素の量が多いため、早期に微粒子が生成されたものと考えられる。過去の研究において噴射周期が上昇すると、雰囲気期待からの熱供給が飽和し、原料の蒸発量が減少するため、微粒子の粒径は不均一になる事を確認しているが原料蒸発に及ぼす噴射周期の影響はないといえる。

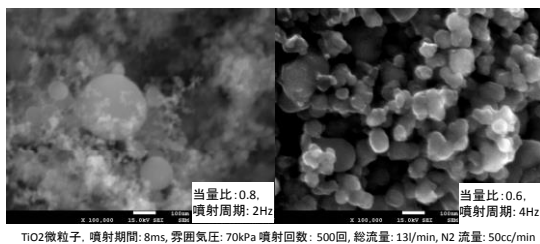


図 3 当量比, 噴射周期を変化させたときの TiO<sub>2</sub> 微粒子形状の SEM による撮影結果

### (2) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ナノ微粒子の物理特性とナノ微粒子の堆積

図4はTTIP+シクロヘキサン混合溶液の噴射期間を変更したときの微粒子形状の変化を示したものである。TEOS+n-ペンタン混合溶液を 2ms で 1000 回供給する間に TTIP+シクロヘキサン混合溶液を 500 回供給している。この図より、TTIP+シクロヘキサン混合溶液の噴射期間が増加することに伴う微粒子形状への大きな変化は見られないが、微粒子同士の凝集が見られる。これはバーナー火炎を通過後に TTIP+シクロヘキサン混合溶液を供給し、蒸発が不十分なまま微粒子が供給されたためであると考えられる。

SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>微粒子, 雰囲気圧: 70kPa 噴射回数: 1000回, 総流量: 13l/min, 当量比: 0.6, N<sub>2</sub> 流量: 10cc/min

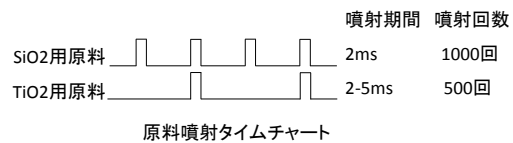
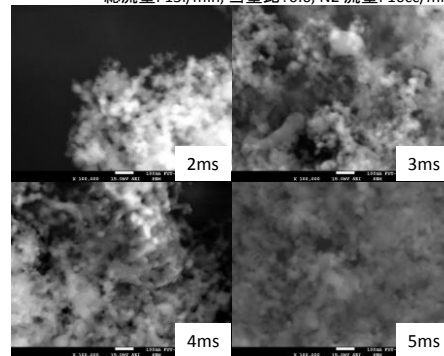


図 4 TTIP+シクロヘキサン混合溶液の噴射時間を変化させたときの微粒形状の変化

図5は図4で生成した微粒子を EDX により、組成分析したものである。各条件ともに O, Si, Ti のピークが見られ、本手法により TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> ナノ微粒子を生成することに成功したことが分かる。また、噴射期間の増加に伴い、Ti のピーク値は上昇することが分かつ

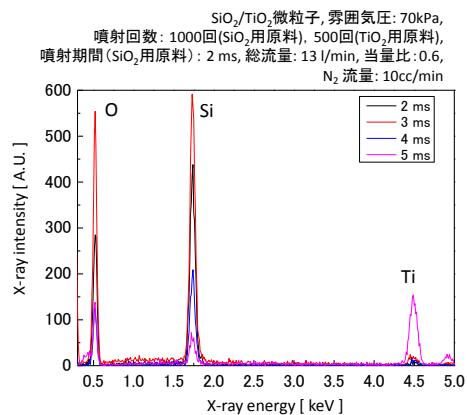


図 5 TTIP+シクロヘキサン混合溶液の噴射期間を変化させたときの微粒子組成評価結果

た. これは TTIP+シクロヘキサンが減圧沸騰により蒸発した結果によるものである.

一方, 同条件で TTIP+シクロヘキサンのみ供給したところ微粒子は生成されなかった. この結果より TEOS+n-ペンタンの微粒子生成が  $\text{TiO}_2$  微粒子生成に影響を大きく及ぼすと考えられる.

### (3) $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ ナノ微粒子生成メカニズムの解明

図 6 は本研究における結果を踏まえ,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ナノ微粒子生成のメカニズムをまとめたものである. まず, TEOS+n-ペンタン混合溶液が噴射されると減圧沸騰により, 均一な TEOS+n-ペンタンの混合ガスが形成される. そして, バーナー火炎場にガスが移動し, 高い燃焼温度により  $\text{SiO}_2$  微粒子が生成される. このとき, 火炎中に含まれる酸素と TEOS により微粒子が生成され, 混合溶液に含まれていた n-ペンタンも燃焼するため, 酸素濃度の高い低当量比の条件でないとう微粒子は生成されない. 火炎を通過した  $\text{SiO}_2$  微粒子を含むガスはその後, 減圧沸騰した TTIP+シクロヘキサンのガスと反応し,  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ナノ微粒子が生成される. 噴射期間は 5 ms が望ましい. そして金属板に自己の静電気力で堆積する.

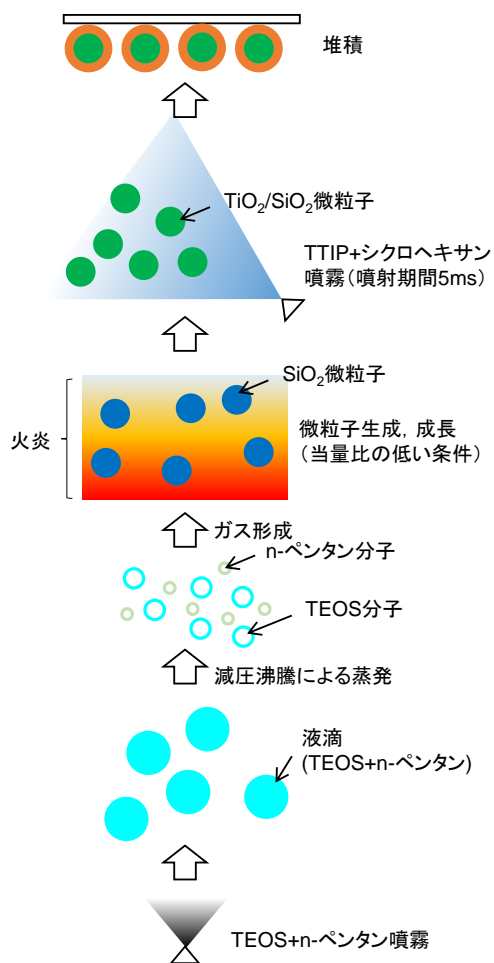


図 6 本手法における  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  微粒子の生成メカニズム

### (4) 今後の展望

本実験では  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ナノ微粒子の生成に成功し, 金属板に堆積することができることがわかった. しかし, 噴射タイミングなどの噴射条件, 微粒子生成条件の変化による詳細な  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ナノ微粒子の制御および堆積メカニズムが明らかになっていない. また, 複合微粒子の生成の詳細なメカニズムも明らかになっていないのが現状である. 今後さらに詳細に実験を行い, 複合微粒子の微粒子生成のモデリング行う予定である.

### 参考文献

- (1) 奥山喜久夫, 粉砕, 2008, No. 51, pp. 15-22.
- (2) 高木光治, 粉砕, 2009, No. 52, pp. 28-32.
- (3) S. N. Jayasinghe, et al., Journal of Material Science No. 22, 2003, pp. 1443-1445.
- (4) Yasuo Shimomura, et al., Journal of The Electrochemical Society, No. 151, Vol. 4, 2004, pp. H86-94.
- (5) Ashok Kumar Bhanwala, et al., Aerosol Science, Vol. 40, 2009, pp. 720-730.

### 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 2 件)

- ① M. Oshima, M. Matsushita, J. Senda and K. Ishida,  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle Production with Flame Synthesis Method by Using Flashing Spray - Relationship between Nanoparticle Properties and Equivalence Ratio -, The 9th Asia-Pacific Conference on Combustion, 2013 May 19-22, Gyeongju, Korea.
- ② 大嶋 元啓, 燃焼による微粒子生成-多成分系微粒子生成について-, 第 12 回北信越エンジンシステム研究会, 2014 年 4 月 12 日、金沢工業大学.

### 6. 研究組織

#### (1) 研究代表者

大嶋 元啓 (OSHIMA Motohiro)  
福井工業大学 工学部 講師  
研究者番号: 40511803