

1. 緒言

近年の経済のグローバル化にともない、競争力の強化や製品の差別化を目的に、より高度な知識や技術、設備を要するナノテクノロジーが注目を集めている。ナノテクノロジーは、 10^9m の大きさの領域で構造制御を行う技術であり、分野横断的に幅広い用途が期待されている。茨城県工業技術センターでは、今年度からナノテクノロジーに関する基礎的な技術の開発とナノサイズ構造制御による材料物性の向上を目的に研究を進めている。本年度は、湿式法による光半導体ナノサイズ微粒子の作製方法と薄膜化技術の検討及びそれらの光応答性の評価を行った。

2. 実験方法

2. 1 微粒子及び薄膜作製法

本年度、研究対象とする光半導体材料には、これまでに当所において多くの研究実績を有する酸化チタンを選択し、試験を行った。酸化チタンの微粒子は、チタンのアルコキシドであるチタンテトライソプロポキシドを原料として、加水分解により作製した。薄膜試料については、これらの微粒子を使用して、塗布法によりガラス上に作製した。

2. 2 粒径評価法

まず、作製したナノ微粒子の評価として、粒径及び粒度分布の測定を行った。作製した酸化チタン微粒子の粒径は、ブラウン運動によるレーザー散乱を測定するサブミクロン粒度分布測定装置（ベックマンコールター；N4-PLUS）を用いて評価した。

2. 3 薄膜の物性評価

調製した酸化チタン微粒子分散溶液をガラス基板上に塗布して作製した薄膜について、吸光光度計（日立製作所；U-3500）により、光の吸収波長を測定した。

3. 実験結果

3. 1 湿式法による微粒子作製と粒径制御

粒径を制御して酸化チタン微粒子を作製するため、湿式法における種々の微粒子作製条件を変えてゾル溶液を作製した。図1に酸化チタンゾル溶液の調製過程を示した。



図1. 酸化チタンゾル溶液の作製フロー

表1. 調製した酸化チタンゾル溶液の原料組成 (wt%)

チタンテトライソプロポキシド	イソプロパノール	水	硝酸
20	—	80	+2
15	5	80	+2
10	10	80	+2
5	15	80	+2

始めに、溶液組成を表1のように変えて、ゾル溶液を作製し粒径を測定した結果を図2に示した。溶液組成は、チタンテトライソプロポキシドをアルコールで希釈し、チタンテトライソプロポキシドの濃度を変化させて影響を評価した。図2のように、調製に用いるチタンテトライソプロポキシドの濃度は薄い方が生成する酸化チタンの粒径が細くなることがわかった。

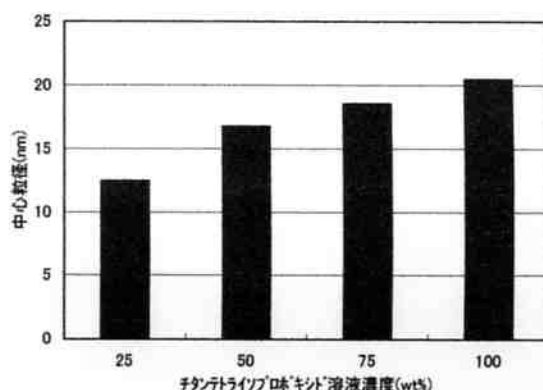


図2. チタンテトライソプロポキシド溶液濃度の粒径に与える影響

図3には、溶液の攪拌効果の影響を示した。攪拌はスターラーを用いて行っており、無攪拌の状態に比べ粒径が大きく低下することがわかった。

また、図4には触媒として添加する硝酸濃度の影響と触媒に塩酸を使用した際の粒径に与える影響を評価した結果を示した。触媒として添加する硝酸は、3wt%を超えると粒子が凝集し沈殿を生じる。しかしながら、粒径に与える影響を評価すると、硝酸濃度が高い方が粒径が小さくなる傾向が見られ、微粒子を作製するためには沈殿を生じない範囲で硝酸濃度を高めると良いことがわかった。

図5には、ゾル溶液を調整後に熟成する温度の影響を評価した結果を示した。熟成過程では、加水分解により生成した酸化チタン微粒子を邂逅、分散させるとともに、酸化チタン表面に残った水酸基をもとに脱水重合反応が進行する。熟成過程の温度が高いと脱水縮合反応が進行し、粒径が大きくなると考えられる。しかしながら、低温での調製は邂逅時間が長くなるという欠点を生じる。

図3. 溶液攪拌の粒子径に与える影響

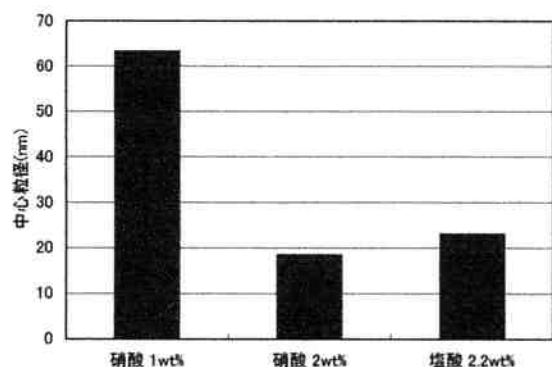


図4. 触媒濃度及び種類の粒子径に与える影響

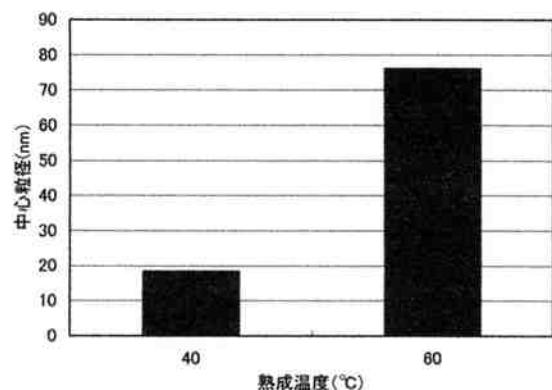


図5. 熟成温度の粒子径に与える影響

これらの結果をもとに、チタンテトライソプロポキシドの加水分解により酸化チタンを作製する際の諸条件と生成する酸化チタン粒子の粒径との関係をまとめると、粒径に関与する反応は大きく2つに分けることができる。一つ目の反応は、チタンテトライソプロポキシドと水の加水分解反応で、極めて早い反応速度で進行する。二つ目は、生成した酸化チタン微粒子が酸触媒を介して脱水重合する反応で、反応速度は比較的緩やかであると考えられる。チタンテトライソプロポキシドの溶液濃度は、一つ目の反応と関係しており、溶液濃度が高いと加水分解反応にともなって進行する脱アルコール重合反応の割合が高くなり粒子サイズが大きくなると考えられる。熟成温度や触媒である酸の濃度は、二つ目の反応と関係しており、熟成温度が高いと脱水重合反応速度が速くなり、触媒濃度が少ないと反応の生じる活性点が減じるため粒径が大きくなると考えられる。これらの考察から、さらに微細な酸化チタン粒子を合成するためのプロセスとしては、初期の加水分解過程でできるだけ希薄な状態のチタンテトライソプロポキシドを水と反応させて一次粒子とし、粒成長の少ない条件でそれらを邂逅・分散、安定化させると良いことがわかる。この条件を満たす方法とし

て、粘性の高い溶媒でチタンテトライソプロポキシドを希釈し、加水分解過程におけるチタンテトライソプロポキシドの拡散速度を低下させ、水との反応量を抑制する手法を考案し、現在検討を進めている。

3. 2 微粒子を用いた薄膜の作製

前述のように、粒径を変えて作製した酸化チタン微粒子を薄膜化した場合、粒径による影響がどの程度生じるかを光吸収の観点から評価した。酸化チタンの光吸収は、価電子帯と導電帯の間のバンドギャップに基づく電子励起に起因して生じるため、アナターゼ型の酸化チタンの場合一般に約 380nm 以下の光を吸収する。酸化チタンの粒径を微細化していくと、連続して結合するチタン-酸素の数が減少するため、各バンドの縮退が解けてバンド端が不明確化していく。それにともななってバンドギャップが大きくなり吸収する光が短波長になるブルーシフトと呼ばれる現象が生じることになる。図6に、市販の酸化チタン(石原産業、ST-01)と粒径 12nm に調製した酸化チタン及び粒径 75nm に調製した酸化チタンを薄膜化した試料の吸光度測定結果を示した。試料は、ガラス基板上に溶液を塗布後、400℃で焼成して作製した。吸光度の測定結果は、皮膜厚さに差があるため強度の値はバラバラで比較することができない。また、全体的に皮膜の厚さが薄いため干渉による波状の波形が見られた。市販の酸化チタンは、約 370nm 付近で吸収が始まり短波長側の光を吸収している。粒径が 75nm の酸化チタンを使って作製した試料もほぼ同様な傾向が見られた。粒径 12nm の酸化チタンを使った試料は、吸収の始まりが短波長側にシフトしていることがわかり、サイズ効果によるブルーシフトを確認することができた。

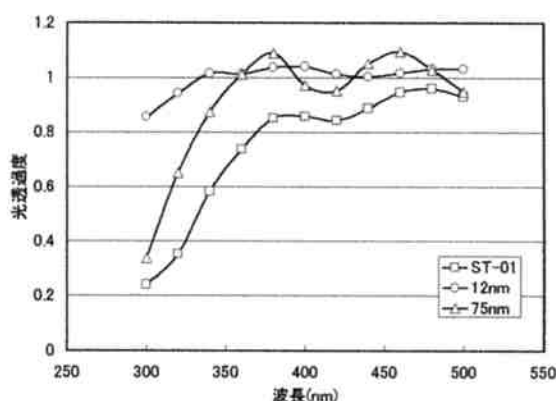


図6. 作製した酸化チタン皮膜の光透過度の比較

4. まとめ

チタンテトライソプロポキシドの加水分解反応を利用して、約 10nm ~ 100nm の範囲内で酸化チタンの粒径を制御することができた。今後、これらの微粒子を使った機能性薄膜の作製やさらなる微粒化及び他材料との複合化による高機能化を検討していく。