

高配向性を有する アナターゼ型酸化チタン膜 の製造方法

静岡大学 電子工学研究所
ナノマテリアル研究部門

教授 下村 勝

2022年11月24日

酸化チタンは、光触媒作用等、様々な分野での応用が期待されている。

ナノ粒子等の特殊形状でない限り、人体・環境に対して無害であり、化学的に安定している。

アナターゼ型酸化チタンは、一般的にナノサイズの微結晶を用いて表面積を稼ぐ方法で、光触媒等に應用されている。一方、**単結晶のアナターゼ型酸化チタンは、基本的に天然結晶のみであり、極めて高価であることに加え大型化が困難であり、産業應用された例はない。**溶融法によって得られる結晶はすべてルチル型であり、物性も異なる。

パルスレーザーアブレーション^{A)}製膜装置を用いて、アナターゼ型酸化チタンがチタン酸ストロンチウム(SrTiO_3 , STO)やランタンアルミネート(LaAlO_3 , LAO)等のヘテロエピタキシャル薄膜^{B)}が製造されたという報告^[*]があるが、**安価に均一な膜を得ることは困難**であり、こちらも産業応用には繋がっていない。

[*] 例えば R. J. Kennedy et al., J. Cryst. Growth 2003, 252, 333; H. Sakama et al, Thin Solid Films 2006, 515, 535.

A) パルスレーザーアブレーション

レーザーを短パルス状にし、原料ターゲットに照射することで、原料を蒸発させて基板に堆積させる薄膜成長法。高エネルギーのパルスレーザーと、真空装置が必要。

B) エピタキシャル成長

基板となる単結晶の上にさらに結晶薄膜成長を行う場合、下地の基板の結晶面に配向して、薄膜結晶の原子が配列する成長様式のことをエピタキシャル成長と呼ぶ。

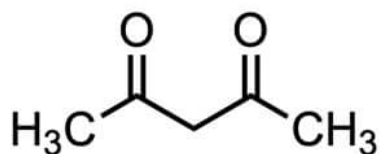
下地基板の物質と成長させる薄膜の物質が異なる場合をヘテロエピタキシャル成長と呼ぶ。

高温高压条件の液相成長方法である**ソルボサーマル法^{c)}(水熱合成法)**は、これまで酸化チタン粒子の作製方法として広く使用されてきたが、**強酸性下**での使用のためSTOやLAOのような単結晶基板を溶融してしまい、**アナターゼ型酸化チタンのエピタキシャル薄膜作製^{c)}は不可能であった。**

c)ソルボサーマル法

耐圧容器に高温高压の溶媒と原料を導入し、固体材料を合成する方法。
一般的にはナノ結晶の合成に使用される。

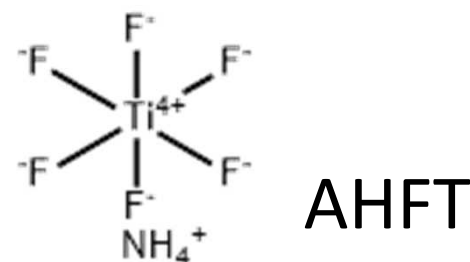
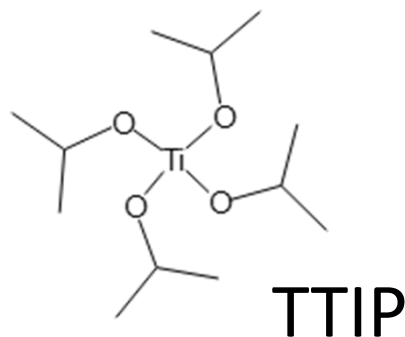
発明の概要①～



アセチルアセトン

塩酸に代わる安定剤
としてアセチルアセトン
等のジケトンを使用

TTIP(チタンテトライソプロポキシド)
AHFT(ヘキサフルオロチタン酸アンモニウム)



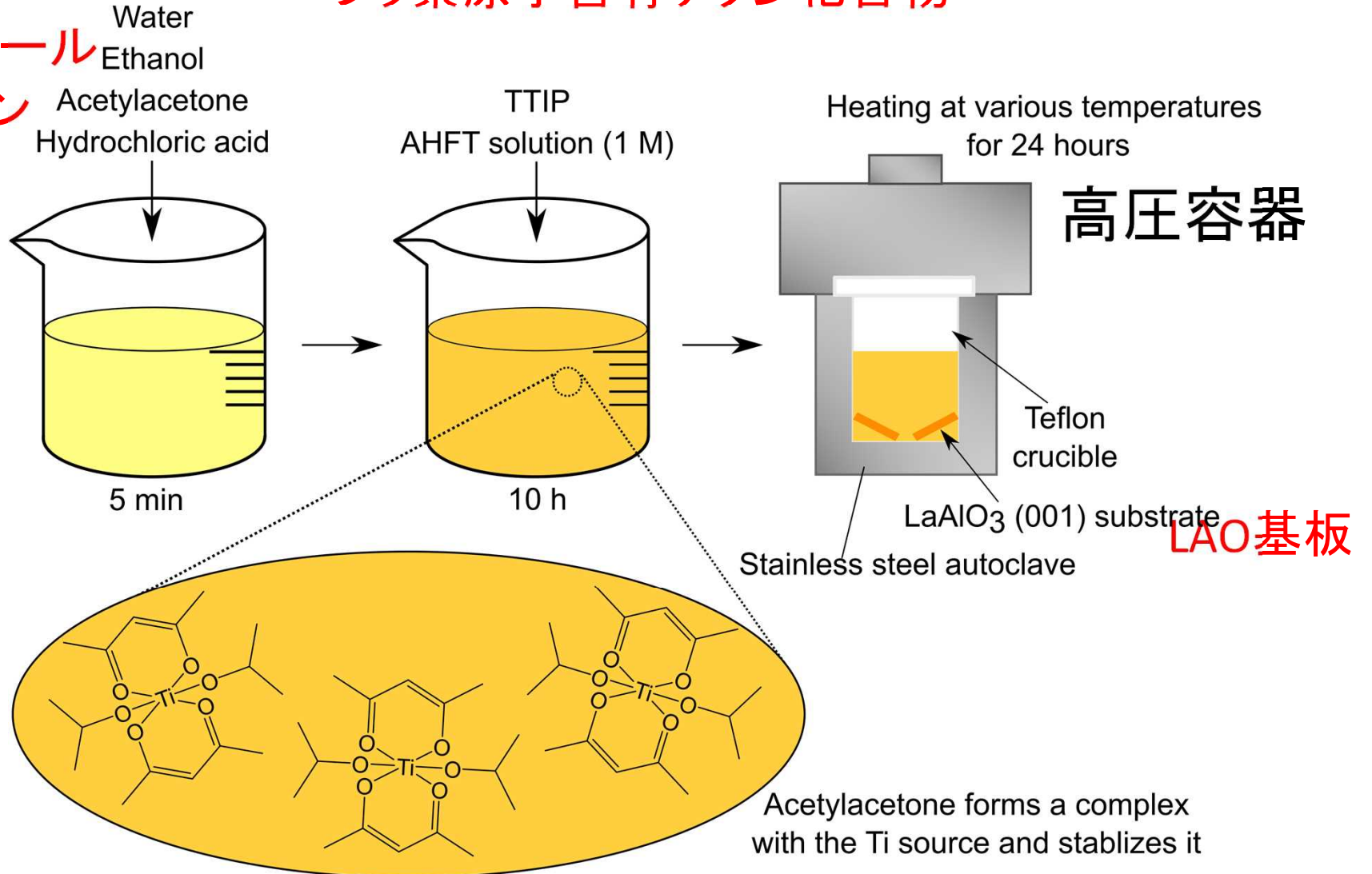
チタン源としてチタンアルコキシド
とフッ素原子含有チタン化合物を
使用

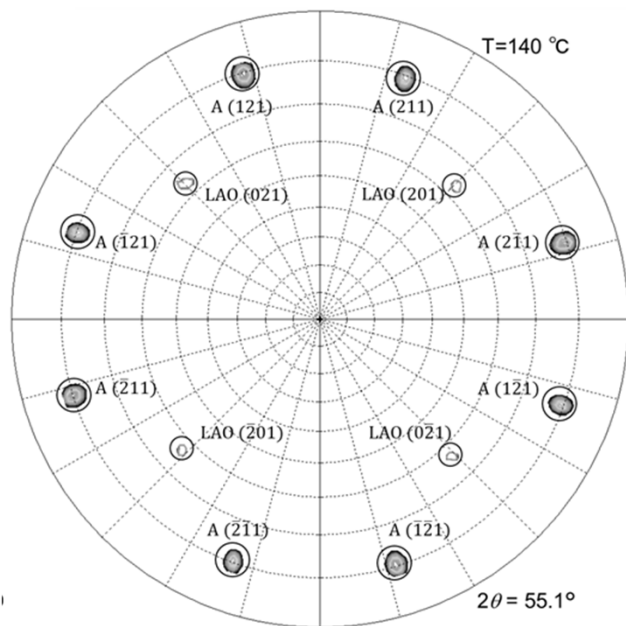
最近、我々は、水、エタノール、アセチルアセトン等のジケトンに基づいた溶媒を用いてチタン前駆体溶液を調整することによって、ソルボサーマル法によるLAO基板上へのアナターゼ型酸化チタンエピタキシャル薄膜の作製に成功した。

発明の概要②～

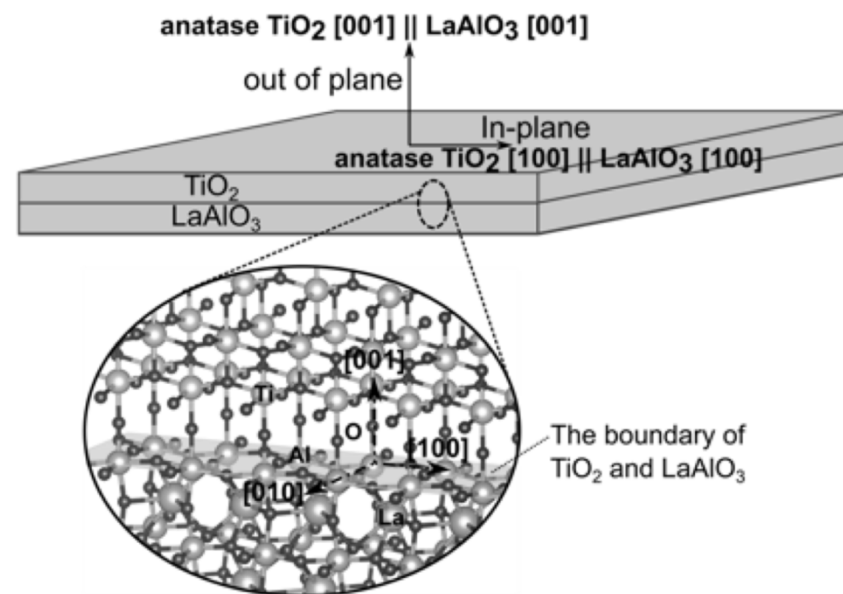
- ・水
- ・アルコール
- ・ジケトン
- ・酸

- ・チタンアルコキシド
- ・フッ素原子含有チタン化合物



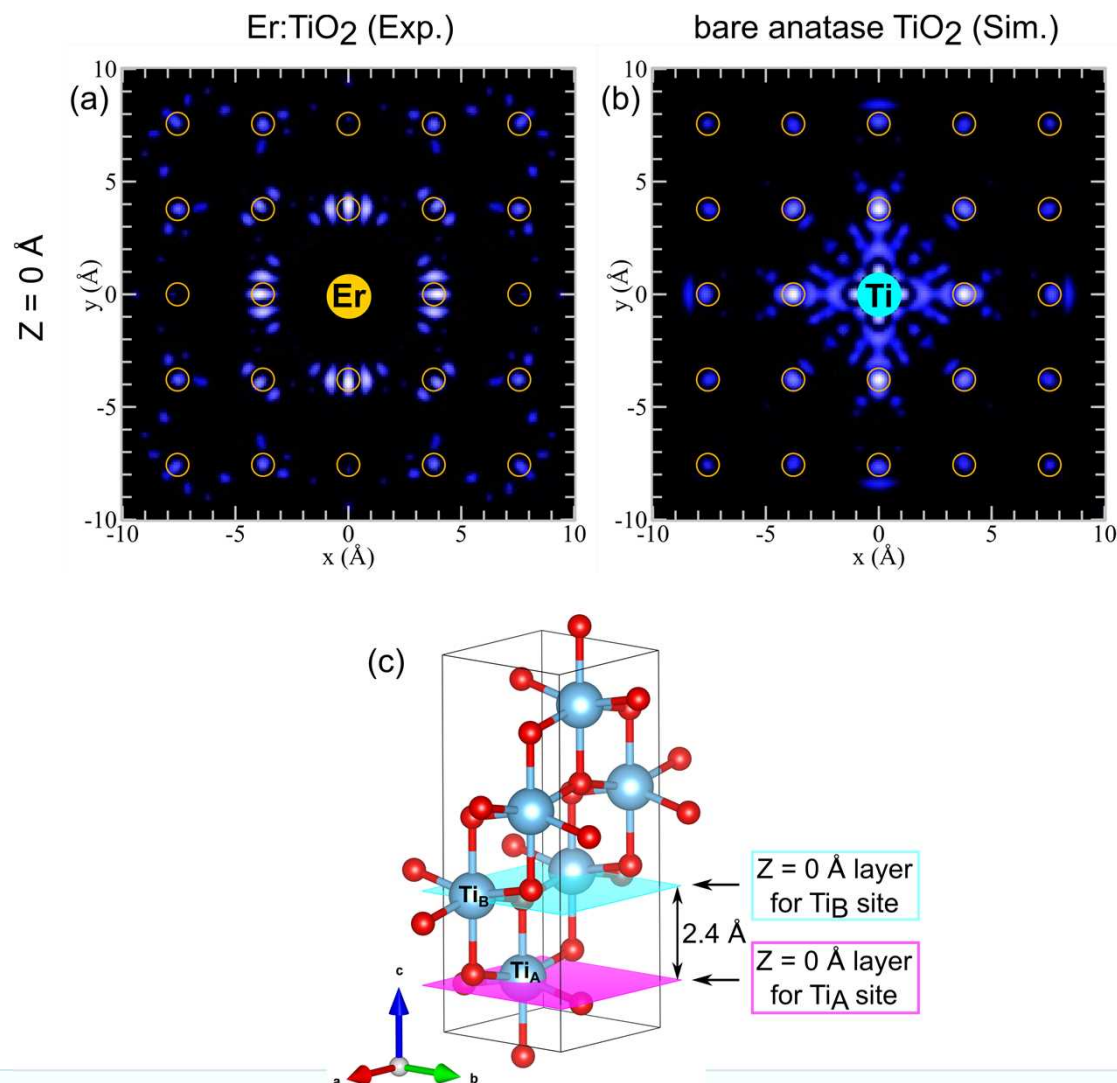


作製された薄膜試料のアナターゼX線回折ピークの極点図.



基板に対するアナターゼ薄膜の結晶方位の関係.

LaAlO₃(001)基板の上に、結晶性が高く、かつ最表面に触媒活性面である(001)面が露出したエピタキシャル薄膜が得られた。



Erをドーブした基板を用いて、蛍光X線ホログラフィを用いてEr周辺原子の位置情報を求めたところ、Tiサイトを置換していることが分かった。

Title: Epitaxial growth of a homogeneous anatase TiO₂ thin film on LaAlO₃ (0 0 1) using a solvothermal method with anticorrosive ligands

Kosuke Ono ^a, Koji Kimura ^b, Tatsuya Kato ^b, Kouichi Hayashi ^{b,c},
Rajapakse M.G. Rajapakse ^d, Masaru Shimomura ^{a,*}

a Shizuoka University, Japan, b Nagoya Institute of Technology, Japan,
c JASRI, SPring-8, Japan, d University of Peradeniya, Sri Lanka



Chemical Engineering Journal
(Impact Factor 16.744, CiteScore 19.4)
451 (2023) 138893.

PR TIMES: <https://prtimes.jp/main/html/rd/p/000000010.000096787.html>

高配向アナターゼ酸化チタン薄膜作製の観点では、低コスト、高均質性、高速成長の点で、分子線エピタキシー法、パルスレーザー堆積法、ゾルゲル法、ディップコーティング法等の成膜方法に対して、本手法は優位性がある。

光触媒としての応用を考えた場合、触媒活性の高い(001)面が最表面を形成しており、流速が速い場合など、多孔質では自然拡散による律速で、触媒性能が制限されてしまうような場合でも、高効率な分解性能を維持できることが予想される。

本技術によって、大型の高配向アナターゼ結晶が作製でき、かつドーピングも可能である。

結晶粒界がほとんどないため、当該アナターゼ型酸化チタン薄膜を用いることで、光による水素発生電極や比較的高い流速を有する光触媒としての応用が考えられる。

実用化に向けた課題

- 現在、数十マイクロメートル程度の範囲でほぼ単結晶となる条件を見出してある。しかし、完全な単結晶薄膜とはなっていない。完全な単結晶となれば、環境センサー一体型半導体としての応用が見えてくる。
- 今後、金属を含むさまざまな基板をについて実験データを取得し、電極として適用していく場合の条件設定を行っていく。

企業への期待

- 現在2つの方向を目指している。一つは、金属等の被覆技術としてこのコーティング方法を応用することであり、もう一つは単結晶薄膜を目指すことである。
- 空気や水の浄化に関する技術を有する企業、および液相での単結晶薄膜成長の技術を持つ、企業、との共同研究を希望する。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：
アナーターゼ型酸化チタン膜の製造方法
- 出願番号：特願2021-168390
- 出願人：国立大学法人静岡大学
- 発明者：下村勝、小野公輔

産学連携の経歴

- 2018年から2022年の間 4社と共同研究実施
- 2022年 大学発ベンチャー
(株)eZovインターナショナル設立

お問い合わせ先

**国立大学法人静岡大学
イノベーション社会連携推進機構**

TEL 053-478-1710

FAX 053-478-1711

e-mail sangakucd@adb.shizuoka.ac.jp