

MistCVD法による酸化亜鉛薄膜とナノロッドの合成及び光触媒特性評価

1220106 寺倉 大貴 (光・エネルギー研究室)

(指導教員 李 朝陽 教授)

1. 背景と目的

本研究では酸化亜鉛による光触媒の開発を試みた。従来の光触媒は酸化チタンによるものが主であるが、酸化チタンによる光触媒は可視光による効果は期待できない。しかし近年、酸化亜鉛による光触媒が、紫外線だけでなく可視光によって効果を発揮することが確認され、さらに暗所下においても抗菌効果を有していると言われている[1,2]。また、光触媒の作製にはスパッタ法や PLD 法などが適用されるが、それらにはコストがかかるという問題がある。そこで他の方法に対して比較的安価な MistCVD 法を適用しようと考えた。

本研究の目的は、MistCVD 法による酸化亜鉛薄膜の成膜とその膜厚依存性分析を行うこと、また熱処理によって酸化亜鉛ナノロッドを合成すること、そして作製した薄膜とナノロッドの光触媒特性の評価を行うこととした。

2. 実験方法

まずスパッタリング法を用いてガラス基板上に膜厚 300nm の GZO 薄膜を成膜した。この GZO 薄膜上に MistCVD 法を用いて膜厚を 100nm~500nm と変化させて酸化亜鉛薄膜を成膜した。ここで膜厚 100nm~500nm の酸化亜鉛薄膜の構造特性と光学特性の分析と評価を行った。

次に熱処理法を用いてガスの導入過程を変化させて膜厚が 500nm の酸化亜鉛薄膜から酸化亜鉛ナノロッドを合成した。熱処理は、450°C で FG(水素 2%)を使用して 5 時間加熱した Pattern1(P.1)、その後酸素を 1 時間導入して加熱した P.2、続けて FG を 2 時間使用して加熱した P.3、最後に再び酸素を 1 時間導入して加熱した後に FG を 2 時間使用して加熱した P.4 の計 4 つの条件で行った。ナノロッドの合成後、その構造特性と光学特性の分析と評価を行った。

最後に酸化亜鉛の薄膜とナノロッドについて酸化亜鉛による光触媒特性評価を行った。評価方法には光劣化を用い、メチルレッド(MR)の溶液について、本実験では光の波長 520nm における実験前の MR 水溶液の吸光度 A_0 と実験後の吸光度 A を比較する指標として A/A_0 の値を算出した。この A/A_0 の値が 1 を下回るとき光触媒の効果を有していることを示し、低いほど高分子がより分解されたことを示すため、光触媒特性が大きいと言える。

3. 実験結果・考察

3.1 GZO 基板上の酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析

図 1 は GZO 薄膜上に製膜した酸化亜鉛薄膜(100nm~500nm)の XRD の 2θ パターンである。図 1 から 34.48° の位置に酸化亜鉛の結晶面(002)のピークが確認できた。また、酸化亜鉛薄膜の膜厚が 100nm~500nm と大きくなるにつれて結晶面(002)のピークは大きくなり、FWHM は小さくなり、結晶サイズは 22nm~26nm に増加した。よって、膜厚が 500nm のときが最も結晶性が良かった。薄膜の表面積は膜厚が 100nm~300nm となるにつれて $4.1\mu\text{m}^2\sim 4.5\mu\text{m}^2$ と増加し、膜厚が 400nm と 500nm では $4.4\mu\text{m}^2$ に減少した。

3.2 GZO 基板上への酸化亜鉛ナノロッドの合成と特性評価

図 2 は P.2 の条件で熱処理を行って合成した酸化亜鉛ナノロッドの SEM 像である。図 2 から熱処理を行うことで薄膜からナノロッドの合成ができることが確認できた。(a)の表面図からは、直径 75nm~150nm の酸化亜鉛の結晶構造である六方晶ウルツ型構造の六角形を確認でき、その密度は 7本/ μm^2 であった。(b)の断面図からは、ナノロッドを基板に対して垂直に成長させることができたことがわかった。また、ナノロッドの長さは 150nm であった。さらに、P.2 の条件のときに最も結

晶性が良くなったことから、このときに熱処理のプロセスにおける還元反応と酸化反応の速度のバランスが良く、条件が最適であったと考えられる。熱処理後の透過率は 45%以上であった。

3.3 酸化亜鉛薄膜と酸化亜鉛ナノロッドの光触媒特性評価

図 3 は酸化亜鉛薄膜(100nm~500nm)の光劣化後の MR 水溶液の吸光度スペクトル、図 4 は酸化亜鉛薄膜の膜厚 500nm と酸化亜鉛ナノロッド(P.1~P.4)の光劣化後の MR 水溶液の吸光度スペクトルである。

図 3 と図 4 から酸化亜鉛の薄膜とナノロッドのすべての試料の吸光度がメチルレッドの 520nm の吸収ピークを下回った。よって薄膜とナノロッドの試料はすべて光触媒の効果を有していた。また酸化亜鉛薄膜の膜厚が 300nm の時が光触媒の効果が最も大きいと考えられる。

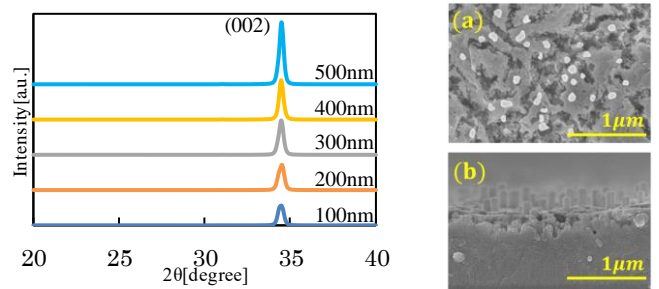
図 1. ZnO 薄膜/GZO 薄膜の XRD の 2θ パターン(左)

図 2. 熱処理条件 Pattern2 の ZnO ナノロッドの SEM 像(右)

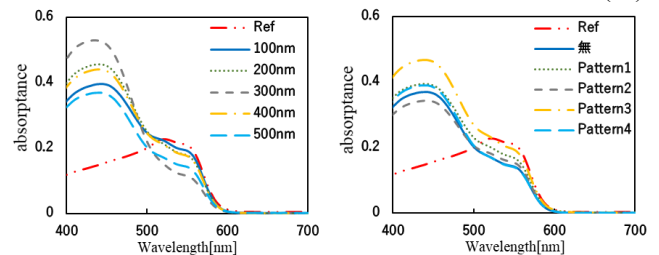


図 3. ZnO 薄膜の光劣化実験後の溶液の吸光度スペクトル(左)

図 4. ZnO ナノ構造の光劣化後の溶液の吸光度スペクトル(右)

4. 結論

MistCVD 法によって GZO 薄膜上に酸化亜鉛薄膜を成膜できた。さらに酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性を確認し、膜厚が増加すると結晶性が良くなるということがわかった。また熱処理を行うことによって酸化亜鉛薄膜から酸化亜鉛ナノロッドを合成でき、その透過率は 45%以上であることが確認できた。

酸化亜鉛の薄膜とナノロッドによる光触媒の開発に成功した。薄膜の膜厚 100nm~500nm のすべての試料において光触媒の効果を有していることが確認でき、その中で最も光触媒の効果が大きいのは膜厚 300nm の試料であった。また薄膜の膜厚 300nm の試料は薄膜の表面積が最も大きかったことから、表面積が大きいほど光触媒の性能も大きくなると思われる。ナノロッドにおいても P.1~P.4 のすべての試料で光触媒の効果を有していることが確認できた。

参考文献

- [1] 澤井淳, “防菌防黴分野で用いられるナノマテリアル,” “日本防菌防黴学会誌, vol.41, no.5, pp.249-254, March 2013.
- [2] 日本バルカー工業株式会社, 米田哲也, 市川泰央, “酸化亜鉛を含む抗菌材料, 特開 2013-209362, October 2013.