修士論文

メチルレッドの光分解に向けた

MistCVD 法による高性能 ZnO 光触媒薄膜の合成と評価

Synthesis of high performance ZnO thin films by mist chemical vapor

deposition applying for photocatalytic degradation of methyl red dye

報告者

指導教員

李 朝陽

令和6年2月19日

高知工科大学大学院工学研究科

基盤工学専攻 電子・光工学コース

第1章	序詞	淪	
	1.1	研到	窄背景
	1.2	酸化	と亜鉛の特性
	1.3	光角	虫媒について
	1.3	研到	光目的
第2章	実駒	演方 法	去及び評価装置
	2.1	薄膊	莫の合成方法
	2.	1.1	MistCVD 法······5
	2.2	評伯	町装置
	2.2	2.1	原子間力顕微鏡(AFM)
	2.2	2.2	走查電子顕微鏡(SEM)
	2.2	2.3	X線回折装置(XRD)
	2.1	2.4	分光光度計
第3章	ガラ	ラス	基板上における酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析
	3.1	実駒	黄内容
	3.2	構造	告特性評価(AFM)
	3.3	構造	步特性評価(SEM)
	3.4	構造	造特性評価(XRD)
	3.5	光肖	学特性評価
	3.6	まと	こめ
KK A I		+	出栏上。此为政化工处选供。合哄得成任于机人长
弗 4 早	カラ	フスタ	基板上における酸化亜鉛海膜の成膜温度依存性分析 ない 立
	4.1	実駒	
	4.2	構造	查特性評価(AFM) ·······15
	4.3	構造	宣特性評価(SEM) 16
	4.4	構造	查特性評価(XRD)
	4.5	光肖	学特性評価

第5章	Mis	tCVD 法による酸化亜鉛薄膜の基板依存性分析	
	5.1	実験内容	19
	5.2	構造特性評価(SEM)	19
	5.3	構造特性評価(XRD)	21
	5.4	光学特性評価	22
	5.5	まとめ	23
第6章	メチ	ールレッドを用いた光触媒特性評価	
	6.1	実験内容	24
	6.2	測定結果	25
第7章	結訴		30
謝辞 …	• • • • • • • • •		31
参考文	锹 …		31

第1章 序論

1.1 研究背景

現在、工業が世界的に急激な成長をすると同時に、廃棄物による汚染が大きな問題となっ ている。繊維製品を例に挙げると、その生産には年間 930 億 m³の水が使用されており、水の 消費量だけでも深刻な影響を与えるが、それらの製品の染色や仕上げの工程で生じる廃水が 世界中の廃水のおよそ 20%を占めると報告された[1,2]。染色に使用される染料の 60~70%を アゾ染料が占めており、これは発がん性芳香族アミンを放出することが知られている。また、 仕上げプロセスで使用される防しわ加工剤はその毒性が知られており、多くの国で規制され ているホルムアルデヒドが含まれている場合がある。このような有害物質の中でも、アゾ染 料であるメチルレッド(MR)は人体への有害性も確認されており、特に重要な問題となってい る[3-6]。この問題を解決すべく、廃水処理に最適な方法の1つとされているのが光触媒であ る。光触媒反応は、光が光触媒に照射されることで起こる反応であり、汚染物質の分解、二 次汚染がないなどのいくつもの利点がある。廃水処理に用いられる光触媒としては、酸化チ タン、酸化亜鉛、酸化鉄(III)、酸化バナジウムなどといったいくつかの金属酸化物が研究され ている。中でも酸化チタンと酸化亜鉛は最も注目を浴びている材料となっている[7,8]。

1.2 酸化亜鉛の特性

酸化亜鉛(ZnO)はII-IV族化合物半導体の一種であり、3.37eV というワイドバンドギャッ プを持つため可視光を透過する酸化物である。酸化亜鉛を応用すれば光触媒膜や色素増感太 陽電池の電極膜など幅広いデバイスへの用途がある[9-11]。

酸化亜鉛は、六方晶ウルツ鉱型の結晶構造をとる。六方晶ウルツ鉱型の結晶構造は、陽イ オンと陰イオンが 1:1 で結合したイオン結晶にみられる結晶構造のひとつである。酸化亜鉛 の結晶構造を図 1.2 に、基本物理特性を表 1.2 に示した。

これまでに酸化亜鉛薄膜はスパッタ法、パルスレーザー堆積法(PLD)、分子線エピタキシ ー法(MBE)、化学気相成長法(CVD)などの様々な方法で成膜されてきた[12]。しかし、200nm 以上の高膜厚な薄膜を成膜しようとすると時間がかかり生産性が悪くなることや、高真空な どの高エネルギーを必要とすることによって量産性に欠ける点が課題である[13]。

酸化亜鉛薄膜を成膜する際に、結晶の成長方向が制御できる点、真空などの高エネルギー を必要とせず比較的安価に成膜できる点、大面積の薄膜を成膜できる点から MistCVD 法が 優れていると考え、これを成膜方法として用いた。

式量	81.39
結晶構造	六方晶ウルツ鉱型構造
融点	1973 °C (加圧下), 1800 °C
昇華温度	1100 °C
蒸気圧	1600 Pa (1773K) 1.0 × 10⁵ Pa (2223K)
比熱容量	40.3 JK ⁻¹ mol ⁻¹ (298K)
熱伝導率	54 WK ⁻¹ m ⁻¹ (300K)
線熱膨張率	2.92 × 10 ⁻⁶ K ⁻¹ (a c, 300K) 4.75×10 ⁻⁶ K ⁻¹ (a⊥c, 300K)
密度	5.676×10 ⁻³ kg m ⁻³ (X線)
比誘電率	8.15 (298K,赤外)
モース硬度	4~5
屈折率	1.9~2.0 (赤外, 可視)
溶解度	$25.2 \times 10^{-4} ((g/100 g \cdot H_2 0), 93 ^{\circ}C)$
バンドギャップ	3.37eV

表12 酸化亜鉛の基本物理特性[14]



図 1.2 酸化亜鉛の結晶構造[12]

1.3 光触媒について

光触媒とは、特定のエネルギーを持つ光が当たることで表面に強い酸化作用が生まれ、細 菌や有機化合物などの有害物質を分解する作用を持った触媒のことである。既にその防雲・ 防汚効果からミラーやガラスなど、その抗菌作用から塗装や繊維など幅広い利用がされてお り、現代の社会において人々が快適な生活を送るために必要不可欠な技術となっている。

光触媒の原理を図 1.3.1 に示す。酸化チタンや酸化亜鉛などの酸化物半導体には、電子が大 量に存在するエネルギー帯(価電子帯)と通常では電子が存在しないエネルギー帯(伝導帯)の 間に電子が存在することのできないエネルギー帯(バンドギャップ)が存在している。このバ ンドギャップに相当するエネルギーをこえるエネルギーを持った光が光触媒中の微粒子に当 たると、価電子帯に存在している電子が伝導帯へと励起される。伝導帯へ励起された電子は、 伝導帯を自由に動くことが可能な自由電子となり、空気中の酸素がこれらの電子を奪い取る ことによって還元反応を起こして、活性酸素を発生させる。一方、電子が励起された後の価 電子帯には、電子が抜けた穴となった正の電荷を持つ正孔(ホール)が発生する。正孔は強い 酸化力を持っているため、空気中の水分と酸化反応を起こし、ヒドロキシラジカルを発生さ せる。これらの活性酸素とヒドロキシラジカルはさらに強力な酸化力を持つため、細菌や有 機化合物を水や二酸化炭素などの無害な物質に酸化分解することができる。このようにして、 光触媒は防汚作用や抗菌作用などの効果を発揮している[15]。



本研究では、光触媒を用いて人体にとって有害物質であるメチルレッドの分解を行った。 メチルレッドの分子が分解される際の原理を図 1.3.2 に示す。



図 1.3.2 メチルレッド分子の分解

図 1.3.2 における(a)がメチルレッドの分子構造を表す図である。光触媒に光が照射されて ヒドロキシラジカルが発生すると、(a)の-CH₃基の結合を酸化反応によって断裂させ、(b)の ように二酸化炭素へと分解する。また、共有二重結合をしている C-N 結合を(c)のように酸 化反応によって断裂させ、水へと分解する。このようにして光触媒は、有害なメチルレッド 分子を完全に無害な物質へと分解することができる[16,17]。

光触媒として用いられている酸化物半導体のバンドギャップとそれに相当するエネルギー を持つ光の波長を表 1.3 に示す。表 1.3 に示すとおり、従来光触媒として用いられる酸化物半 導体は数多く存在するが、安定性や価格の点において優れている酸化チタンを用いたものが 基礎研究および応用の大部分を占めている[15]。

表 1.3	酸化物半導体のバン	F	ギ	ヤ	ッ	プ	18	
-------	-----------	---	---	---	---	---	----	--

半導体	バンドギャップ [eV]	波長 [nm]
SnO ₂	3.6	344
ZnO	3.3	376
SrTiO₃	3.2	388
TiO ₂ (アナターゼ)	3.2	388
TiO2 (ルチル)	3.0	413
In ₂ O ₃	2.2	564
Fe ₂ O ₃	2.2	564

酸化亜鉛は、酸化チタンと同程度のバンドギャップを持ちながら比較的安価である。近年 の研究では、酸化亜鉛に添加物をドーピングすることにより、可視光を照射した際にも光触 媒効果が確認されている。また、酸化亜鉛に酸化チタンをコーティングすることによって光 触媒効果の増大が見込めることがわかっている[13,19]。さらに、酸化亜鉛による光触媒は明 所下だけでなく、暗所下でも抗菌作用を示すとされ、紫外線の少ない屋内へ活用することが できる可能性があるとして研究されている[19,20]。

酸化亜鉛による光触媒の活性には結晶面(002)との関連性が大きく、光触媒効果の向上には 結晶面(002)方向の結晶成長制御、さらにその露出面積の向上が重要である[21]。

1.4 研究目的

従来の光触媒用の薄膜合成方法には主にスパッタ法や PLD 法などの成膜方法が用いられ てきたが、これらの成膜方法は高膜厚の薄膜になると成膜時間が問題となり生産性が落ちる、 均一な薄膜が成膜できない、さらに高真空などの高エネルギーを用意する必要があるという ように量産性やコストの面における問題が発生した。

そこで今回の実験では、膜厚によらず安定して薄膜を成膜することができ、真空を必要と せず、比較的低コストである MistCVD 法を用いて酸化亜鉛薄膜の成膜及び成膜した薄膜の 膜厚依存性分析を行うことを第1の目的とした。さらに、光触媒と抗菌性材料への応用のた め、MistCVD 法を用いた低温での酸化亜鉛薄膜の成膜及び成膜した薄膜の成膜温度依存性分 析を行うこと、フレキシブルな基板に対して MistCVD 法が適用可能かどうか確認して、成 膜した薄膜の基板依存性分析を行うことを第2の目的とした。また、アゾ染料であるメチル レッド(MR)に対して、作成した試料を用いて光触媒特性の評価を行った。

4

第2章 実験方法及び評価装置

2.1 薄膜の合成方法

2.1.1 ミスト化学気相成長法(MistCVD法)

ミスト化学気相成長法(Mist Chemical Vapor Deposition 法: MistCVD 法)とは、①溶液 を何らかの手法で「霧状」とし、②霧をキャリアガスによって反応部に運び、③熱分解を用 いて反応させるというプロセスからなる手法である。

MistCVD 法では、溶液を噴霧する方法として超音波を用いる。超音波によって振動エネル ギーを溶液に与えると、液面や液内部に周波数固有のキャピラリ波(毛細表面波: capillary wave)やキャビテーション(空洞現象: cavitation)が生成され、液面に無数の毛細表面波が できる。このとき液の表面張力よりもその振幅が大きいと液の規則的分裂が起こり、溶液が 噴霧する。

MistCVD 法にはいくつかの方式が存在するが、均一かつ大面積な薄膜が成膜できるという 点から、本研究ではファインチャネル (Fine channel: FC)方式を用いた。ファインチャネル 方式の概略図を図 2.1.1.1 に、装置図を図 2.1.1.2 に示す。





図 2.1.1.1 ファインチャネル方式概略図

図 2.1.1.2 FC MistCVD 装置図

ファインチャネル方式は、2 つの平板を 1mm 程度の隙間を空けて重ね合わせた構造の成膜 装置を用意し、噴霧された原料ミストガスを細い反応路に運ぶ。原料ミストガスには反応基 板上に運ばれる際、整流された後に急激に狭くなった反応空間に運ばれるため、流体の圧力 降下が発生する。これにより、ミストガスの運動エネルギーが減少して速度が失われるため、 ミストは重力方向に沈下する。以上の理由から、原料の基板への押し付け効果を狙うことが できる。これがファインチャネル方式による MistCVD 法の原理である。この方式のメリッ トとして、反応空間が狭いために気体が効率よく加熱され、より早く反応温度に達すること により、高い反応効率を達成できるという点が挙げられる[22]。

2.2 評価装置

2.2.1 原子間力顕微鏡 (AFM)

原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope: AFM)は、片持ちばね(カンチレバー)の先 端に取り付けられた探針と試料表面の間に働く原子間力を測定する装置である。その原理は カンチレバーが、引力が働けば試料方向に、斥力が働けばその反対方向に曲がり、この微小 な曲がりを変位として測定することによって原子間力がわかるというものである。原子間力 顕微鏡では、探針を二次元的に動かして力を測定する、または力が一定になるような変位を 保ちながら探針を上下させることによって、表面の三次元的な形状を得ることができる[23]。 図 2.2.1 に本実験で用いた AFM の装置図を示す。



図 2.2.1 AFM 装置図(Cypher VRS, OXFORD INSTRUMENTS)

2.2.2 走查型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)は、電子線を細く絞った電子ビ ームを照射して試料表面を走査し、その際に試料表面から発生する二次電子や反射電子、お よび吸収電流を検出することによって試料表面の構造を拡大して映し出すことができる装置 である。走査型電子顕微鏡の原理を示す。まず、電子源で細く絞った電子線を発生させてそ れを加速させる。次に、加速させた電子をレンズで試料上に収束させる。収束させた電子は 装置内に内蔵されたコイルによって試料上を移動させることが可能である。最後に、試料上 の電子の照射点から発生する信号を検出することで、検出した信号の明るさから照射点の電 子量を測定できるため、試料表面の凹凸を観察することができるという仕組みである。走査 型電子顕微鏡では波長の短い電子線を利用するため、数万倍から数十万倍の倍率でナノサイ ズの構造を知ることができる。また、焦点深度が深いことによって、大きな凹凸のある試料 でも全面にピントの合った立体的な像を映し出すことができるというメリットを持つ。しか し、装置内でいくつかの信号処理があることにより、画像化する際や試料の移動、倍率を変 更する際に実際の操作と時間差が生じるというデメリットが存在する[23]。図 2.2.2 に本実験 で用いた SEM の装置図を示す。



図 2.2.2 SEM 装置図(SU8020, HITACHI)

2.2.3 X線回折装置(XRD)

X線回折装置(X-ray Diffraction: XRD)は、試料にX線を照射したとき、X線が試料を構成 する原子の周りにある電子によって散乱させられ、それらが干渉することで起こる回折現象 を解析する装置である。本実験で用いたX線回折装置を図2.2.3.1に示す。



図 2.2.3.1 X 線回折装置(SmartLab, Rigaku)



図 2.2.3.2 結晶における X 線回折

図 2.2.3.2 は、結晶における X 線回折を示す図である。図 2.2.3.2 において格子面間隔を d とすると、第1格子面で散乱される X 線と第2格子面で散乱される X 線の行路差は 2dsin θ である。この行路差が、入射する X 線の波長 λ の整数 n 倍となるときに各格子面で散乱される る波の位相が一致して干渉するため、強め合った回折 X 線が得られる。このとき式 2.2.3 が 成り立ち、これをブラッグの公式という。

$$2dsin\theta = n\lambda \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (\exists 2.2.3)$$

また、このときの θ をブラッグ角、2 θ (入射 X 線方向と回折 X 線方向とのなす角)を回折角 という。XRD では式 2.2.3 が成り立つ方向の X 線が観測される。よって、既知の波長 λ の X 線を試料に入射し、回折角 2 θ とその X 線強度を測定することにより、回折ピークの角度 2 θ から格子面間隔 d を知ることができる[24]。

回折角 2*θ* は試料の格子面間隔 d に依存し、回折強度は結晶における原子や分子の並びと 原子の種類に依存する。また、ピーク幅は結晶の粒子の大きさや結晶の歪みなどで決まる結 晶性に依存する。

2.2.4 分光光度計

分光光度計は、光を利用した分析装置である。分光光度計を用いることで、固体の試料の 透過率や反射率を測定することができる。また、液体の試料を定量分析することや光の波長 ごとの吸収率を測定することができる。本実験で用いた分光光度計を図 2.2.4 に示す。



図 2.2.4 分光光度計 装置図(U-4100, Hitachi)

分光光度計の原理は次のようになる。まず、光源から測定に用いる波長の光を回折格子に よって単色光に分光し、試料に入射する。このときの入射光の強度を Ⅰ₀とする。そして、試 料を透過した光の強度 I を検出器で検出して、Ⅰ₀と I の関係(透過度 T)から透過率または吸光 度を演算する。透過率%T と吸光度 A の演算式を式 2.2.4.1 と式 2.2.4.2 に示す[25]。

%
$$T = (I/I_{0}) \times 100 = T \times 100$$
 · · · (式 2.2.4.1)

$$A = -\log_{10}(I/I_0) = -\log_{10}T = kcl \qquad \cdot \cdot (\vec{\pi} \ 2.2.4.2)$$

式 2.2.4.1 は、入射光の強度に対する透過光の強度の比である透過度 T に 100 をかけること で、透過率%T[%]を演算できる式である。また式 2.2.4.2 は、ランバート・ベールの法則とい う式である。k は比例定数とすると、吸光度 A が溶液の濃度 c と光が通過する溶液の厚さ 1 (セルの光路長)に比例することを表す式である。式 2.2.4.2 から、分光光度計で透過度を測定 することで、吸光度を演算することができる[26]。

本研究では分光光度計を用いて、薄膜の透過度測定やメチルレッド水溶液の吸光度測定を 行った。第3章、第4章、第5章に示した透過率の数値は、可視光域を380nm~760nmとし て、その範囲の値の平均値をとった値である平均可視光透過率を示した[27]。

第3章 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析

3.1 実験内容

本実験では、MistCVD法によってガラス基板上に酸化亜鉛薄膜を100nm、200nm、300nm、400nm、500nmの5つの膜厚で成膜した。そして、酸化亜鉛薄膜の膜厚依存性分析を行った。 用いたガラス基板は無アルカリガラス(イーグル XG)である。

酸化亜鉛薄膜を成膜した際の MistCVD 法の成膜条件を表 3.1 に示す。

溶液	
溶質	アセチルアセトン亜鉛(1水和物)
溶媒	超純水
	メタノール
モル濃度 [mol/L]	0.04 (1.12648g)
成膜温度 [℃]	400
キャリアガス, 流量[L/min]	N ₂ , 2.5
希釈ガス, 流量[L/min]	N ₂ , 4.5
基板	無アルカリガラス(イーグルXG)

表 3.1 MistCVD 法の成膜条件

$Zn(CH_{3}COO)_{2} \longrightarrow Zn(s^{*}) + 2CH_{3}COO(g)$	•••	(式3.1)
$H_2O(g) \longrightarrow 2H(s^*) + O(s^*)$	•••	(式3.2)
$CH_{3}COO(s^{*}) + H(s^{*}) \longrightarrow CH_{3}COOH(g)$	•••	(式3.3)
$Zn(s^*) + O(s^*) \longrightarrow ZnO(s)$	•••	(式3.4)

ここで、(式 3.1)~(式 3.4)に MistCVD 法で酸化亜鉛が合成される際の化学反応式を示した。温度が 237℃を超えると酢酸亜鉛の分解が活発になり、亜鉛イオンが多量に生み出され始める。その後、ミスト液滴を介して分解された亜鉛原子が酸素と反応することで、基板上に酸化亜鉛が成長する。MistCVD 法では以上のことを繰り返し、薄膜が成膜される。

合成した薄膜の評価方法には、構造特性評価に AFM、SEM、XRD、光学特性評価に分光光 度計を用いた。

3.2 構造特性評価 (AFM)



図 3.2 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の AFM 像

図 3.2 に MistCVD 法によって成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の AFM 像、表 3.2 に薄膜の表面分析結果を示した。AFM 像の測定面積は 5.0µm×5.0µm とした。

図 3.2 から、膜厚によらず薄膜表面は凹凸のある形状となることが確認できた。また表 3.2 から、薄膜の膜厚が 100nm から 500nm と大きくなるにつれ、その表面粗さが 4.96nm から 24.79nm に大きくなるとともに表面積も 25.1 μ m² から 27.5 μ m² というように大きくなった。

以上の結果から、膜厚 500nm の酸化亜鉛薄膜の表面粗さが最も大きくなったことが確認で きた。さらに、表面粗さが最大となるとき薄膜の表面積も最大となった。

3.3 構造特性評価 (SEM)



(i)100nm(ii)200nm(iii)300nm(iv)400nm(v)500nm(a)表面図(b)断面図
 図 3.3 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の SEM 像

図 3.3 に MistCVD 法によって成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の SEM 像を (a)表面図、(b)断面図として示した。

図 3.3 の(a)表面図からは、各膜厚で花弁のような形状の粒子が均一なサイズで形成された ことが確認できた。また膜厚が 100nm から 500nm へ増加するとともに、粒子サイズは 64nm から 319nm の幅で大きくなった。(b)断面図からは、MistCVD 法を使用して、高膜厚な膜厚 を制御可能であることが確認できた。

以上のことから、MistCVD 法で酸化亜鉛薄膜の粒子サイズと膜厚の制御が可能であると言 える。また、膜厚によらず薄膜表面が凹凸な形状に成膜できたことから、表面粗さ、表面積 が大きい薄膜を成膜できたと推測できる。これは触媒効果を向上させるパラメータのひとつ であるため、MistCVD 法による薄膜が触媒への応用に大いに効果があると考えることができ る。

3.4 構造特性評価 (XRD)

図 3.4 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の XRD2 θパターン

図 3.4 に MistCVD 法によって成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の XRD の 2 θ パターンのグラフを示した。

図 3.4 から、100nm~500nm の膜厚の XRD の 2 θ パターン測定結果において 2 つのピーク が確認できた。これらは、酸化亜鉛の結晶面(002)のピーク、結晶面(101)のピークに一致し た。100nm~500nm、すべての膜厚で結晶面(101)より、結晶面(002)のピークが最も強かった ことから、MistCVD 法による酸化亜鉛の合成は c 軸方向への配向性が高いと考えられる。

3.5 光学特性評価(透過率測定)



図 3.5 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率

表 3.5 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果

膜厚 [nm]	100	200	300	400	500
透過率 [%]	84.44	82.54	82.77	78.46	79.51

図 3.5 に MistCVD 法によって成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率を表 すグラフ、表 3.5 に透過率測定の結果を示した。

表 3.5 から、100nm~500nm のすべての膜厚で透過率が 78%をこえた。高透過率であれば 窓やディスプレイなどの応用先を考えることができるため、MistCVD 法によって成膜した光 触媒薄膜は膜厚によらず有用であると言える。また、膜厚が増加するにつれて透過率が低下 したのは、膜厚の増加につれて薄膜表面の凹凸が増加し、それによって光子が吸収されたこ とが原因であると考えられる。

3.6 まとめ

MistCVD 法によるガラス基板上の酸化亜鉛薄膜について膜厚依存性分析を行った。

AFM 像の分析結果から、MistCVD 法によるガラス基板上の酸化亜鉛薄膜は膜厚によらず 薄膜表面が凹凸のある形状となることが確認でき、膜厚が大きいほど表面粗さも大きくなっ た。さらに、表面粗さが最大となるとき薄膜の表面積も最大となった。

SEM 像の表面図からは、膜厚に関係なく均一な酸化亜鉛薄膜が成膜可能であり、また膜厚の増加に伴い粒子サイズは大きくなったことが確認できた。断面図から、MistCVD 法によって膜厚の制御が可能であることが確認できた。

XRD の 2 θ パターンの結果から、酸化亜鉛の膜厚 100nm~500nm の 5 つの薄膜、すべてに おいて結晶面(002)のピークが最も強かったことから、MistCVD 法による酸化亜鉛の合成は c 軸方向への配向性が高いと考えられる。

光学特性評価で、100nm~500nmの薄膜は78%以上の高透過率であることがわかった。

第4章 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の成膜温度依存性分析

4.1 実験内容

第1章では、一般に結晶面(002)方向への高い配向が光触媒活性を促す要因であると述べた。そこで成膜温度を下げることによって結晶をゆっくり成長させて膜質を高められるため、 低温における成膜は高性能な光触媒へのカギであると考えられる。

第4章では、MistCVD 法による低温成膜と評価を目的とし、MistCVD 法を用いた酸化亜 鉛薄膜の成膜を第3章の表 3.1 と同様の成膜条件で行った。本章では 400℃よりも低温であ る 150℃、200℃、300℃を条件に加え、酸化亜鉛薄膜を 300nm 成膜し、その成膜温度による 依存性分析を行った。

4.2 構造特性評価 (AFM)



図 4.2 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の AFM 像

表 4.2	酸化曲鉛薄膜の表面構造分析結果

成膜温度 [℃]	表面粗さ [nm]	表面積 [<i>μ</i> m²]
150	2.72	25.0
200	3.19	25.1
300	3.60	25.0
400	17.21	25.9

図 4.2 に MistCVD 法によって各成膜温度で成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜 の AFM 像、表 4.2 に薄膜の表面分析結果を示した。AFM 像の測定面積は 5.0µm×5.0µm と した。

表 4.2 から、成膜温度が 150°Cから 400°Cへと上がるにつれて、その表面粗さは 2.72nm から 17.21nm というように大きくなった。このとき表面積には 25.0 μ m² から 25.9 μ m² というように大きな変化はなかった。

以上の結果から、表面積は成膜温度による変化はないと考えられる。

4.3 構造特性評価 (SEM)



(i)150°C (ii)200°C (iii)300°C (iv)400°C (a)表面図 (b)断面図
 図 4.3 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の SEM 像

図 4.3 に MistCVD 法によって各成膜温度で成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の SEM 像を(a)表面図、(b)断面図として示した。

図 4.3 の(a)表面図から、150℃、200℃で成膜した薄膜には六方晶ウルツ構造の六角形や丸 い形状の粒子が確認できるのに対し、300℃、400℃で成膜した薄膜からはそれらは確認でき ず、花弁のような形状の粒子が確認できた。(b)断面図からは、成膜温度が高いほど薄膜表面 の凹凸が大きくなることが確認できた。

以上のことから、MistCVD 法によって薄膜を低温で成膜することが可能であることが確認 できた。

4.4 構造特性評価(XRD)



図 4.4 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の XRD2 θパターン

図 4.4 に MistCVD 法によって各成膜温度で成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の XRD2 θ パターンのグラフを示した。

図 4.4 から、150℃~400℃で成膜したすべての薄膜において酸化亜鉛の結晶面(002)のピー クが確認できた。また、300℃、400℃で成膜した薄膜には結晶面(101)のピークも確認でき、 300℃の成膜では結晶面(101)ピークの方が結晶面(002)ピークよりも大きくなった。このこと から、MistCVD 法による酸化亜鉛の合成は低温で行うことで、より c 軸方向への配向性が高 いと考えられる。

4.5 光学特性評価(透過率測定)



図 4.5 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率

表 4.5 ガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果

成膜温度 [℃]	150	200	300	400
透過率 [%]	90.93	88.96	85.43	82.77

図 4.5 に MistCVD 法によって各成膜温度で成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率を表すグラフ、表 4.5 に透過率測定の結果を示した。

表 4.5 から、成膜温度によらず透過率が 82%をこえたことが確認できた。成膜温度が増加 するにつれて透過率が低下したのは、成膜温度の増加による粒子サイズと薄膜表面の凹凸の 増加で、光子の吸収や反射も増加したことが原因であると考えられる。

4.6 まとめ

低温成膜を目的として、MistCVD 法によるガラス基板上の酸化亜鉛薄膜について成膜温度 依存性分析を行った。

150℃、200℃で成膜した薄膜について、SEM 像からは六方晶ウルツ構造の六角形や丸い形 状の粒子が確認でき、XRD の 2*θ*パターンからは酸化亜鉛の結晶面(002)のピークが確認で きた。このことから、150℃、200℃のような低温での成膜は六方晶の結晶面(002)方向への成 長に大きく期待できる。

透過率測定の結果から、MistCVD 法によって成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜 は、成膜温度によらず 82%をこえる高透過率であった。

第5章 MistCVD 法による酸化亜鉛薄膜の基板依存性分析

5.1 実験内容

第5章では、基板が酸化亜鉛薄膜にどのような影響を与えるのかを確認するために、6種 類の基板に対して MistCVD 法を用いて酸化亜鉛薄膜の成膜し、それらの基板と酸化亜鉛薄 膜の基板依存性分析を行った。

まず1つ目に採り上げた基板は、①AZO/Glass(ZnO-Al203(Al:5at%)、TOSHIMA)である。 この基板は、光触媒活性を高めるために酸化亜鉛を結晶面(002)方向に成長させることを目的 として用いた。すでに結晶面(002)方向に成長している AZO 薄膜を基板として用いることで、 その結晶軸方位に酸化亜鉛を成長させることを狙いとした。

次に採り上げた基板はフレキシブルな基板である PEN、アルミニウム箔、紙である。近年 では、これらの材料に光触媒特性を付与することで柔軟性や加工性の優れた光触媒となるた め、この分野の研究は脚光を浴びている。応用先は、環境を浄化できる造花や空気清浄機の フィルターなど多岐にわたる[28-31]。これらの研究には主にゾルゲル法が用いられ、コスト の面に欠点がある。そこでコストを抑えるために、第4章で行った MistCVD 法による低温 成膜が5種類の基板に対して適用可能かどうかを確認し、それぞれの基板とそれらの基板上 に成膜した酸化亜鉛薄膜の特性分析を行うことを目的とした。本実験で採用した5種類の基 板 は、② PEN(テオネックスフィルム Q65H-125、Teijin DuPont Films)、③ AZO/PEN(Stuttgart University IGM)、④Al(アルミホイル、ダイソー)、⑤Si 加工の Al(くっ つきにくいホイル、ダイソー)、⑥紙(無漂白クッキングシート、ダイソー)である。

本章の酸化亜鉛薄膜の成膜条件について示す。①の基板に対しては、第3章の表 3.1 と同様の条件で 300nm 成膜した。②~⑥の基板に対しては、第3章の表 3.1 から成膜温度を 150°C に変更し、成膜時間を 1280s に設定した。

各基板と合成した薄膜の評価方法には、構造特性評価に SEM、XRD、光学特性評価に分光 光度計を用いた。



5.2 構造特性評価 (SEM)

(i)ZnO/AZO/Glass (ii) AZO/Glass (a)表面図 (b)断面図 図 5.2.1 AZO/Glass 基板と AZO/Glass 基板上における酸化亜鉛薄膜の SEM 像

図 5.2.1 に AZO/Glass 基板と MistCVD 法によって AZO/Glass 基板上に成膜した酸化亜 鉛薄膜の SEM 像を示した。

(b)断面図から、酸化亜鉛が基板に対して垂直に成長していることが確認できた。



図 5.2.2 各基板と各基板上における酸化亜鉛薄膜の SEM 像

図 5.2.2 に各基板と MistCVD 法によって各基板上に成膜した酸化亜鉛薄膜の SEM 像を示した。

図 5.2.2 の(a)薄膜表面図と(b)基板表面図を比較すると、各基板に対して粒子が堆積してい る様子が確認できる。これは、各基板に対して MistCVD 法を適用可能であったことを裏付 けている。特徴的であったのは(ii)AZO/PEN 基板上に成膜した酸化亜鉛薄膜で、他の表面 図の粒子径が 89~178nm であったのに比べて(ii)は 26~71nm というように小さく、粒子の 形が六方晶ウルツ鉱型の六角形をしていることが確認できた。これは AZO/Glass 基板の際と 同様に、PEN 基板上の AZO 層が結晶面(002)方向に成長しており、その結晶軸方位に酸化亜 鉛が著しく成長したためと考えられる。

5.3 構造特性評価(XRD)



図 5.3.1 AZO/Glass 基板と AZO/Glass 基板上における酸化亜鉛薄膜の XRD2 θパターン

図 5.3.1 に AZO/Glass 基板と MistCVD 法によって AZO/Glass 基板上に成膜した酸化亜 鉛薄膜の XRD の 2 θ パターンを示した。

図 5.3.1 から、34.42[°] 付近に酸化亜鉛の結晶面(002)ピークが確認できた。また薄膜が成膜 されたことで、ピークの強度が著しく大きくなった。このことから、結晶面(002)方向に成長 している AZO 薄膜を基板として用いたことで、その結晶軸方位に酸化亜鉛を成長させるこ とができたと言える。





(i)PEN(ii)AZO/PEN(iii)Al(iv)Si加工のAl(v)紙
 図 5.3.2 各基板と各基板上における酸化亜鉛薄膜の XRD の2θパターン

図 5.3.2 に各基板と MistCVD 法によって各基板上に成膜した酸化亜鉛薄膜の XRD の 2 θ パターンを示した。

図 5.3.2 から、成膜したすべての薄膜において 34.42° 付近に酸化亜鉛の結晶面(002)ピー クが確認できた。また、(i)と(ii)を比較すると、基板の AZO 層にも酸化亜鉛の結晶面(002) ピークが確認できる(ii)の方が薄膜のピーク強度が強まった。これは AZO 薄膜が結晶面 (002)方向に酸化亜鉛が成長したためと考えられる。

以上のことから、各基板に対して結晶の成長方向を制御できる層を用意しておくことで、 光触媒活性を高める結晶面(002)方向に薄膜を成長させることができるため、高性能な光触媒 薄膜を合成できると考えられる。



5.4 光学特性評価(透過率測定)

(i) AZO/Glass (ii) PEN, AZO/PEN

図 5.4 各基板と各基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率

表 5.4 各基板と各基板上における酸化亜鉛薄膜の透過率測定結果

基板		AZO/Glass	PEN	AZO/PEN
透過率	ZnO薄膜	77.68	85.84	78.48
[%]	基板	81.80	80.06	75.69

図 5.4 に MistCVD 法によって各基板上に成膜した酸化亜鉛薄膜の透過率を表すグラフ、 表 5.4 に透過率測定の結果を示した。

表 5.4 から各基板に成膜した酸化亜鉛薄膜の透過率は、Glass 基板では薄膜を成膜すると透 過率が 81.80%から 77.68%へ 4.12%低下したが、PEN 基板では薄膜を成膜すると透過率が 2.79%以上上昇した。

これらの基板の透過率は、Glass 基板では 77%以上、PEN 基板では 75%以上、Al 基板では 0%、紙基板では 34%というように基板によって大きく異なった。Glass 基板では 3.5 節で挙 げたようなものに、PEN 基板では家電やエレベーターなどのボタンのプラスチックフィルム に、Al 基板と紙基板は 5.1 節に挙げたような応用例が考えられる。このような応用先を考え た際に必要な各基板の特性や、特に Glass 基板と PEN 基板は高透過率を維持したまま薄膜を 成膜できたといえる。

5.5 まとめ

結晶性の向上を目的とした基板、フレキシブルな基板に対して MistCVD 法による低温成 膜が適用可能かどうか確認するために用いた 5 種類の基板、それらの基板に対して MistCVD 法による酸化亜鉛薄膜の成膜と成膜後の特性分析を試みた。

AZO/Glass 基板について

SEM 像の断面図から、酸化亜鉛が基板に対して垂直に成長していることが確認できた。また XRD の 2 θ パターンからは、34.42°付近に酸化亜鉛の結晶面(002)ピークが確認できた。また薄膜が成膜されたことで、そのピークの強度が著しく大きくなった。このことから AZO 薄膜を基板として用いることで、その結晶軸方位、つまり結晶面(002)方向に酸化亜鉛を成長させることができたと言える。

透過率は、薄膜を成膜すると低下し、その透過率は 77%以上を維持した。 PEN 基板、Al 基板、紙基板について

各基板において、酸化亜鉛薄膜成膜後の表面図(a)と成膜前の表面図(b)を比較すると、各基 板に対して粒子が堆積している様子が確認できたことから、各基板に対して MistCVD 法の 適用は可能であったと確認できた。AZO/PEN 基板に成膜した薄膜では、粒子径が他の基板 に対して成膜した薄膜と比較して小さく、粒子の形が六方晶ウルツ鉱型の六角形であったこ とを確認できた。これは基板の AZO 層が結晶面(002)方向に成長しており、その結晶軸方位 に酸化亜鉛が成長したためと考えられる。これは、XRD の 2*θパターン*における PEN 基板 と AZO/PEN 基板を比較し、基板の AZO 層にも酸化亜鉛の結晶面(002)ピークが確認できる AZO/PEN 基板の方が薄膜のピーク強度が強まったことからも考えることができる。

以上のことから、各基板に対して結晶の成長方向を揃えることができる層を用意しておく ことで、光触媒活性を高める結晶面(002)方向に結晶を成長させることができるため、高性能 な ZnO 光触媒薄膜を合成できると考えられる。

透過率は、薄膜を成膜すると上昇し、その透過率は 78%以上を維持した。また各基板の特性、特に Glass 基板と PEN 基板は高透過率を維持したまま薄膜を成膜できたといえる。

第6章 光触媒特性評価

6.1 実験内容

第6章では、第3章で Mist CVD 法によってガラス基板上に成膜した膜厚 100nm~500nm の酸化亜鉛薄膜、第4章で Mist CVD 法によってガラス基板上に 150°C~400°Cで成膜した酸 化亜鉛薄膜、第5章で6種類の基板に成膜した酸化亜鉛薄膜を光劣化という現象を用いて光 触媒特性の評価を行った。

今回の実験では、メチルレッド(MR)の溶液中の高分子が光触媒によっておこる酸化還元反応によってどれだけ分解されたのかを透過率測定の結果から吸光度を演算し、分析を行った。これは、元々の MR 水溶液の吸光度に対して紫外線照射後の水溶液の吸光度がどれだけ低下したのかを確認することで光触媒がどれだけ MR 水溶液中の高分子を分解したのかがわかることにより、各薄膜の光触媒効果の大きさがわかるという仕組みである。表 6.1 に光劣化の実験条件を示した。

溶質	溶質溶媒		モル濃度 紫外線波長 [mol/L] [nm]	
メチルレッド(MR)	H ₂ O	1×10 ⁻⁴	254	5

表 6.1 光劣化の実験条件

実験では、MR 水溶液を測定する薄膜の数だけ用意し、溶液に測定する薄膜を浸した。溶液を入れたビーカーには紫外線以外の光が照射されないようにアルミホイルで実験装置を包み、実験室の蛍光灯の光は落とした。この実験は、室温で行った。

評価は、分光光度計を用いた透過率測定の結果から式 6.1 を用いて吸光度を演算し、その 分析を行った。

$$A = 2 - \log(\% T) \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (\vec{\mathfrak{X}} 6.1)$$

式 6.1 は式 2.2.4.1 と式 2.2.4.2 から導き出される式で、A を吸光度、%T を透過率とする式である。

また、以下の結果に示した光劣化の反応速度は Langmuir-Hinshelwood 機構に従って演算 を行った。式 6.2 に Langmuir-Hinshelwood 機構を示す式を、式 6.3 に式 6.2 を変形して実際 に用いた光劣化の反応速度の演算式を示した[32]。また、光劣化の反応効率を式 6.4 に示し た。以下の式において、k は実験を行った 5 時間の平均反応速度定数、C は反応後の溶液濃 度、C₀を反応前の溶液濃度、t[min]を反応時間とした。

$$R = -dC/dt = kr\theta \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (\not \exists \ 6.2)$$

$$k = \ln \left(C/C_0 \right)/t \qquad \cdot \cdot \cdot \quad (\vec{\mathfrak{T}} 6.3)$$

$$(反応効率) = 100 \times (C_0 - C)/C_0$$
 ・・・ (式 6.4)

はじめに、メチルレッド水溶液が光劣化の実験による紫外線の照射で変化を起こすかどう か調査するために、薄膜を浸さず紫外線の照射を5時間行った。



図 6.1 紫外線照射前後の MR 水溶液の吸光度スペクトル

図 6.1 は、紫外線照射前後における MR 水溶液の吸光度を示したグラフである。波長 300nm~580nm の範囲で2つの吸光度スペクトルに差異が見られたが、形状に変化は確認で きなかった。このことから、メチルレッドの分子構造には変化がなかったと考えられる。ま た紫外線照射後の MR 水溶液の吸光度と紫外線照射前の MR 水溶液の吸光度には、吸光度の 大きさに変化が確認できた。これは、測定する際にスポイトで汲み取る溶液の濃度に差異が あり、吸光度にも誤差が生じたと考えられる。

以上の結果から、以降の実験における MR 水溶液の退色が紫外光によるものではなく、酸 化亜鉛光触媒薄膜によるものであると確認した。

6.2 測定結果

以下の測定結果には、実験前の MR 水溶液の吸光度と各薄膜による光劣化後の MR 水溶液の吸光度を比較できるように、それらを同じグラフに示した。

まず、第3章で成膜した100nm、200nm、300nm、400nm、500nmの酸化亜鉛薄膜を用いて行った光触媒効果測定の結果を示す。



(a)吸光度スペクトル (b)光劣化実験後の MR の"UV 照射前の MR"に対する吸光度 図 6.2.1 各膜厚の酸化亜鉛薄膜を用いた光劣化後の MR 水溶液の吸光度

表	6.2.1	光劣化の反応速度と反応効率

膜厚 [nm]	反応速度定数k [min ⁻¹]	反応効率 [%]
100	0.0008	27.61
200	0.0028	60.38
300	0.0034	36.50
400	0.0021	35.45
500	0.0022	62.21





図 6.2.1(a)に第3章にて成膜した 100~500nm の膜厚の 5 つの酸化亜鉛薄膜を用いて行っ た光劣化実験後の MR 水溶液の吸光度スペクトル、(b)に"紫外線照射前の MR 水溶液の吸光 度"に対する"各膜厚の酸化亜鉛薄膜を浸して行った光劣化後における MR 水溶液の吸光度" の吸光度比を、式 2.2.4.2 から濃度比に置き換えて C/C₀を示した。どちらの図もメチルレッ ドの吸収極大波長である 520nm の吸光度値に着目し、評価を行った。(a)では UV 照射後の MR 水溶液の吸光度スペクトルを、各薄膜を用いた MR 水溶液の吸光度スペクトルがどの程 度下回っているかを確認することで、MR 水溶液中の MR 分子がどれだけ分解されたかを知 ることができる。MR 分子が分解されただけ C が低下するため、(b)では C/C₀の値が小さい ほど光触媒効果が高いと考えることができる。表 6.2.1 には光劣化の反応速度と反応効率を 示した。

図 6.2.1 から、MistCVD 法によって成膜したガラス基板上における酸化亜鉛薄膜は膜厚が 最も大きい 500nm の薄膜が最もメチルレッドを分解し、光触媒効果が高いことが確認でき た。その効率は 62.21%で、これは AFM 像からわかるように薄膜の表面積が最も大きかった ことが原因であると考えられる。

図 6.2.2 には実験前の MR 水溶液と 500nm 成膜した酸化亜鉛薄膜を用いて光劣化を行った 後の MR 水溶液の様子を示した。MR 水溶液は図 6.2.2 のように赤色から薄い黄色に退色した。

26

次に、第4章で150℃、200℃、300℃、400℃で成膜した酸化亜鉛薄膜を用いて行った光触 媒効果測定の結果を示す。



(a)吸光度スペクトル (b)光劣化実験後の MR の"UV 照射前の MR"に対する吸光度 図 6.2.3 各成膜温度の酸化亜鉛薄膜を用いた光劣化後の MR 水溶液の吸光度

成膜温度 反応速度定数k 反応効 ^፯ [°C] [min ⁻¹] [%]

表622 光劣化の反応速度と反応効率

成膜温度 [℃]	反心迷度正致K [min ⁻¹]	又心勿举 [%]
150	0.0021	47.35
200	0.0027	54.97
300	0.0014	34.06
400	0.0015	36.50



(i) MR Original (ii) 200°C 図 6.2.4 実験前と 200°Cの MR 水溶液

図 6.2.3(a)に第4章にて 150~400℃で成膜した 4 つの酸化亜鉛薄膜を用いて行った光劣化 実験後の MR 水溶液の吸光度スペクトル、(b)に"紫外線照射前の MR 水溶液の吸光度"に対す る"各成膜温度で成膜した酸化亜鉛薄膜を浸して行った光劣化後における MR 水溶液の吸光 度"の吸光度比を、式 2.2.4.2 から濃度比に置き換えて C/C₀を示した。どちらの図もメチルレ ッドの吸収極大波長である 520nm の吸光度値に着目し、評価を行った。表 6.2.2 には光劣化 の反応速度と反応効率を示した。

図 6.2.3 から、200℃で成膜した際の酸化亜鉛薄膜が最もメチルレッドを分解し、光触媒効 果が高いことが確認できた。その効率は 54.97%で、これは成膜温度によって表面積の大きさ がほとんど変わらなかったことから c 軸配向が良いことが原因であると考えられる。また、 花弁のような形状の粒子で表面が形成された薄膜よりも、六角形や丸い形状の粒子で表面が 形成された薄膜の方が光触媒効果が高く得られた。これは XRD の結果から、低温での成膜は 光触媒の活性を促す六方晶の結晶面(002)方向へ良く成長するからであると考えられる。

図 6.2.4 には 200°Cで成膜した酸化亜鉛薄膜を用いて光劣化を行った後の MR 水溶液の様 子を示した。MR水溶液は図 6.2.4 のように黄色に退色した。

最後に、第5章で各基板と各基板に成膜した酸化亜鉛薄膜を用いて行った光触媒効果測定 の結果を示す。



(i)AZO/Glass (ii)PEN (iii)AZO/PEN (iv)Al (v)Si 加工の Al (vi)紙 図 6.2.5 各基板と各基板上における薄膜を用いた光劣化後の MR 水溶液の吸光度

表 6.2.3	光劣化	この反応	速度と	反応効率

基板		AZO/Glass	PEN	AZO/PEN	AI	AI(Si加工)	紙
反応速度定数k	ZnO薄膜	0.0010	0.0012	0.0023	0.0008	0.0001	0.0006
[min ⁻¹]	基板	0.0005	0.0002	0.0008	0.0001	0.0004	0.0001
反応効率	ZnO薄膜	26.42	30.94	50.95	21.21	3.87	15.69
[%]	基板	14.53	5.20	21.29	0.00	0.00	0.00



(i)実験前の MR (ii)AZO/Glass (iii)AZO/PEN (iv)Al (a)基板 (b)酸化亜鉛薄膜 図 6.2.6 各基板と各基板上における薄膜を用いた光劣化後の MR 水溶液

図 6.2.5 は、第 5 章で取り上げた 6 種類の基板とそれらの基板上に成膜した酸化亜鉛薄膜 を用いて行った光劣化実験後の MR 水溶液の吸光度スペクトルであり、メチルレッドの吸収 極大波長である 520nm の吸光度値に着目して評価を行った。表 6.2.3 には光劣化の反応速度 と反応効率を示した。

図 6.2.5 から、6 種類の基板に成膜したすべての酸化亜鉛薄膜でメチルレッドの光分解が行われたことが確認できた。

まず AZO/Glass 基板について、基板に対して薄膜を成膜すると光劣化の反応効率が 14.53%から 26.42%に向上した。これは SEM 像や XRD の 2 θ パターンから、結晶面(002)方 向に結晶が成長し光触媒活性が促されたからであると考えられる。

次にフレキシブルな基板について、最もメチルレッドを分解し、光触媒効果が高かったの は AZO/PEN 基板上に成膜した酸化亜鉛薄膜であった。その効率は 50.95%で、これは SEM 像の表面図から六方晶ウルツ鉱型の六角形を確認することができたことからわかるように、 AZO/Glass 基板と同様、酸化亜鉛が結晶面(002)方向に成長したため光触媒活性が大きくな ったと考えられる。

図 6.2.6 に AZO/Glass 基板、AZO/PEN 基板、Al 基板の、基板とその基板上における酸化 亜鉛薄膜を用いて行った光劣化後の MR 水溶液の様子を示した。図 6.2.6 から、色の変化が 確認できなかった Al 基板に対して、AZO/Glass 基板、AZO/PEN 基板を用いた実験では元 の赤色から橙色、さらに黄色に退色したことがわかる。

最後に図 6.2.1、図 6.2.3、図 6.2.5 の 450nm 付近における薄膜を用いて実験を行った際の 吸収ピーク増大の原因について 2 つ考察する。これらの原因の 1 つは、溶液中に通常トラン ス体で存在する MR 分子が紫外光のエネルギーを吸収してシス体に異性化したことにより、 その吸収ピークが短波長側に現れたと考えられる。トランスーシス光異性化については、溶 液の pH 濃度を測定することにより知ることができる。2 つ目の原因は、MR 分子の分子構 造における共役二重結合(共役系)の大きさと官能基の種類・数である。一般には、共役系の 大きさが大きいほど、官能基の数が多いほど吸収ピークは長波長側に現れることが知られて いる。本実験では、これらの結合が活性酸素種によって断裂させられ、共役系の大きさが小 さく、官能基の数が少なくなることによって吸収ピークが短波長側に現れたと考えられる [33-35]。

第7章 結論

膜厚依存性分析

MistCVD 法によってガラス基板上に酸化亜鉛薄膜を成膜し、膜厚が大きいほど表面粗さ、 表面積が大きくなることがわかった。また、SEM 像の断面図から 200nm 以上の高膜厚の制 御が可能であることが確認できた。また、膜厚によらず薄膜表面の凹凸を確認することがで きた。これらのことから光触媒として用いることで、接触面積の大きな、高性能な光触媒薄 膜として応用することができると考えられる。

成膜した酸化亜鉛薄膜はすべて光触媒効果を有しており、それを用いて MR の分解に成功 した。最も MR を分解できた 500nm の薄膜の分解反応効率は 62.21%で、これは AFM 像か らわかるように薄膜の表面積が最も大きかったことが理由であると考えられる。

成膜温度依存性分析

次に成膜温度を 400℃から 200℃以下に温度を下げると、SEM 像から花弁型の粒子が六方 晶ウルツ構造の六角形や丸い形状の粒子へと変化したことが確認できた。また、200℃以下で 成膜した薄膜の XRD の 2 θパターンは酸化亜鉛の結晶面(002)のピークと一致した。このこ とから、150℃、200℃のような低温での成膜は六方晶の結晶面(002)方向へ良く成長させるこ とができ、結晶性の良い酸化亜鉛薄膜を成膜できると考えられる。

また、成膜温度を低温で成膜した酸化亜鉛薄膜はすべて光触媒効果を有しており、それを 用いて MR の分解に成功した。最も MR を分解できた 200℃で成膜した 300nm の薄膜の分 解反応効率は 54.97%であり、これは SEM 像や XRD の 2*θ*パターンからわかるように、低 温での成膜は光触媒活性を促す結晶面(002)方向へ良く成長するからであると考えられる。 基板依存性分析

酸化亜鉛を結晶面(002)方向に成長させるために、すでに結晶面(002)方向に成長している AZO 薄膜を基板として選択し、AZO/Glass 基板上に酸化亜鉛薄膜を成膜した。SEM 像の断 面図で基板に対して薄膜が垂直に成長していたことや、XRD の20パターンで酸化亜鉛の結 晶面(002)のピークが確認できたことからわかるように、酸化亜鉛を結晶面(002)方向に成長 させることができた。これにより光触媒活性が大きくなり、その反応効率を 14.53%から 26.42%に向上させることに成功した。

また、フレキシブルな基板である PEN、Al、紙に MistCVD 法を適用し、酸化亜鉛薄膜を 成膜した。特に AZO/PEN 基板に成膜した薄膜では、粒子径が他の基板に対して成膜した薄 膜と比較して小さく、粒子の形が六方晶ウルツ鉱型の六角形であったことを確認できた。こ れは基板の AZO 層が結晶面(002)方向に成長しており、その結晶軸方位に酸化亜鉛が成長し たためと考えられる。これにより基板に対してその基板上の薄膜を用いた際の光触媒活性が 大きくなり、その反応効率を 21.29%から 50.95%に向上させることに成功した。 まとめの考察

以上のことから、200℃のような低温で結晶面(002)方向への成長を促進させつつ、高膜厚 な薄膜を成膜することで、大面積かつ結晶性の良い薄膜が成膜でき、高性能な酸化亜鉛薄膜 による光触媒が合成できると考えられる。

謝辞

本研究は、高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻光・エネルギー研究室の李朝陽 教授の下で指導されて行われたものであり、本研究や論文の執筆にあたり多大な手助けをし ていただきありがとうございます。また、装置の使い方や原理などの知識を丁寧に教えてい ただいた研究室の方々に深く感謝します。さらには、川原村敏幸先生ならびに川原村先生の 研究室の方々には多くの技術を貸していただいたこと、深く感謝申し上げます。

最後に学士過程および修士課程を過ごした 6 年間で非常に貴重な体験をさせていただきま した。支えてくださった両親や恋人、共に知識を磨き合った友人、そして高知工科大学に関 わるすべての方々に感謝の意を表します。ありがとうございました。

参考文献

- 1. Ellen MacArthur Foundation, A new textiles economy: Redesigning fashion's future, 2017.
- 2. Rita Kant, "Textile dyeing industry an environmental hazard, "Natural Science, vol.4, no.1, pp.22-26, January 2012.
- 3. International Labour Organization, International Labour Office, "Dyes, "Exposure to hazardous chemicals at work and resulting health impacts: A global review, pp.37-38, May 2021.
- Mohamed A. Hassaan, Ahmed El Nemr. Health and Environmental Impacts of Dyes: Mini Review. American Journal of Environmental Science and Engineering. Vol. 1, No. 3, 2017, pp. 64-67. doi: 10.11648/j.ajese.20170103.11
- 5. Maniyam, M.N.; Ibrahim, A.L.; Cass, A.E.G. Decolourization and biodegradation of azo dye methyl red by Rhodococcus strain UCC 0016. Environ. Technol. 2020, 41, 71–85.
- Patil, N.P.; Bholay, A.D.; Kapadnis, B.P.; Gaikwad, V.B. Biodegradation of model azo dye methyl red and other textile dyes by isolate bacillus circulans npp1. J. Pure Appl. Microbiol. 2016, 10, 2793–2800.
- Jamjoum, H.A.A.; Umar, K.; Adnan, R.; Razali, M.R.; Ibrahim, M.N.M. Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activities of Graphene Oxide/metal Oxides Nanocomposites: A Review. Front. Chem. 2021, 9, 752276.
- Gautam, S.; Agrawal, H.; Thakur, M.; Akbari, A.; Sharda, H.; Kaur, R.; Amini, M. Metal Oxides and Metal Organic Frameworks for the Photocatalytic Degradation: A Review. J. Environ. Chem. Eng. 2020, 8, 103726.
- 9. 下野功, 菅原智明, 田谷嘉浩, 辻野二朗, 本間工士, 阿部芳彦, "酸化亜鉛薄膜の電気的特性と光学的特性, "北海道立工業技術センター研究報告, no.7, pp.31-36, 2002.
- 10. 小坂翔太, 西野智路, "酸化亜鉛を用いた色素増感太陽電池に関する基礎的研究, "秋田工業高等専門学校研究紀要, no.44, pp.70-74, February 2009.
- 11. 東ソー・ファインケム株式会社,国立大学法人 宮崎大学,稲葉孝一郎,豊田浩司,羽賀健 一,徳留功一,吉野賢二,"酸化亜鉛薄膜の製造方法,特開 2010-126402, June 2010.

- 12. 国立研究開発法人産業技術総合研究所,長瀬智美,秋山守人,蒲原敏浩,西久保桂子,深町悟,菖蒲一久,"ウルツ鉱型結晶膜およびその製造方法,特開 2013-107782, June 2013.
- 13. 東陶機器株式会社, 芝浦メカトロニクス株式会社, 平岡純治, 道家隆博, 原賀久人, "光触 媒性酸化チタン膜の成膜方法, 特開 2003-093896, April 2003.
- 14. 山本哲也, "透明導電膜, "ZnO 系の最新技術と応用, 八百隆文(編), pp.72-93, シーエムシー出版, 東京, 2013.
- 15. 大谷文章, "光触媒の原理, "光と界面がおりなす新しい化学の世界:光触媒と光エネルギーの変換, 高木克彦, 大谷文章, 早瀬修二, 橋本和仁, 瀬川浩司, 矢作美紀子(編), pp.14-17, (社)クバプロ, 東京, 2008.
- 16. 小畠りか, 向井知大, 大場茂, "中和滴定と酸塩基指示薬の可視吸収スペクトル, "慶応義 塾大学日吉紀要, No.50, pp.77-102, September 2011.
- Wai, H.S.; Ikuta, T.; Li, C. Synthesis of AZO-Coated ZnO Core–Shell Nanorods by Mist Chemical Vapor Deposition for Wastewater Treatment Applications. Molecules 2024, 29, 309.
- 佐藤しんり、"光触媒講義ノート、"サトシンの光触媒のページ, https://satoshin.web.fc2.com/photocat/note.html
- 19. 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.
- 20. 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.
- 21. 内藤かのん, 根北翔, 長島一樹, 柳田剛, 奥山哲也, "W ドープ ZnO ナノ構造体の形態と 光触媒特性, 第 68 回応用物理学会春季学術講演会, February 2021.
- 22. 川原村敏幸, "ミスト CVD 法とその酸化亜鉛薄膜成長への応用に関する研究, "京都大学 2007 年度大学院博士課程博士学位論文, https://doi.org/10.14989/doctor.k13825, 平成 20 年 3 月.
- 23. 吉原一紘,入門表面分析:個体表面を理解するための,内田老鶴圃,東京,2003.
- 24. JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会, X 線分析法の基礎と応用, https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/xray/foundation/
- 25. JAIMA 一般社団法人 日本分析機器工業会,紫外可視分光光度計の原理と応用, https://www.jaima.or.jp/jp/analytical/basic/spectroscopy/uvvis/
- 26. 釜谷美則, ""はかる"ための基礎知識 吸光光度法, "ぶんせき, 日本分析化学会(編), no.400, pp.158-162, April 2008.
- 27. 稲田勝美, "可視光の波長域と境界帯域の名称について, "生物環境調整, vol.11, no.1, pp.41-43, 1973.
- 28. 諏訪間昌己, 柏田清治, "プラスチック基材に対する光触媒の応用展開の可能性, "塗料の 研究, no.135, pp.50-55, October 2000.

- 29. 峠田博史, "光触媒の材料開発と産業応用への展開, "まてりあ, vol.45, no.45, pp.738-744, October 2006.
- 30. Sumitomo Light Metal Industries Ltd, Tsutomu Usami, "光触媒機能を有するアルミニウム材およびその製造方法, JPH10174883A, June 1998.
- 31. 倉田俊彦, "機能紙, "日本画像学会誌, vol.43, no.4, pp.233-240, 2004.
- 32. Langmuir, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. *Solids. J. Am. Chem. Soc.* 1916, 38, 2221–2295.
- 33. 中原勝儼, 色の科学, 培風館, pp.108, 2002.
- 34. 飛田満彦, "染料·染色物の光退色, "有機合成化学協会誌, vol.27, no.12, pp.1178-1194, 1969.
- 35. 似内映之, "色素という光学材料, "光学工房, 応用物理学会(編), vol.34, no.1, pp.42-43, 2005.