

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-255684

(P2004-255684A)

(43) 公開日 平成16年9月16日(2004.9.16)

(51) Int.Cl.⁷**B 3 2 B 9/00****B 8 2 B 3/00****C 0 1 G 23/04**// **C 0 3 C 17/25**

F I

B 3 2 B 9/00

B 8 2 B 3/00

C 0 1 G 23/04

C 0 3 C 17/25

A

C

A

テーマコード (参考)

4 F 1 0 0

4 G 0 4 7

4 G 0 5 9

審査請求 有 請求項の数 9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-48420 (P2003-48420)

(22) 出願日 平成15年2月26日(2003.2.26)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 田中智博

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料

研究機構内

(72) 発明者 佐々木高義

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料

研究機構内

(72) 発明者 海老名保男

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料

研究機構内

最終頁に続く

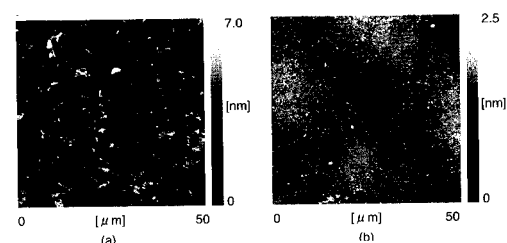
(54) 【発明の名称】 高品位チタニアナノシート超薄膜とその製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 nmレベルで膜厚制御された緻密で高品質なチタニアナノシートを、簡単な手段によって提供しようというものであり、これによって時間的にも、費用的にも大幅なダウンを実現し、又、複雑形状体に対しても対応できる超薄膜のチタニアナノシート形成を実現するものである。

【解決手段】 カチオン性有機ポリマー溶液中に基板を浸漬して基板表面に有機ポリマーを吸着させ、次いでこの基板を薄片粒子が懸濁したナノシートコロイド溶液中に浸漬することにより、薄片状粒子を静電気的作用によって基板上に自己組織的に吸着し、その後、アルカリ水溶液中において超音波処理することによって薄片粒子同士の重複部分を除去、低減することによって実現する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

層状チタン酸化物単結晶を剥離して得られる薄片粒子（ナノシート）を基板表面上に隙間なく被覆し、且つ、薄片粒子同士の重複を除去、低減してなることを特徴とした、チタニア超薄膜。

【請求項 2】

該薄片粒子が厚み約 1 nm、横サイズ 1 μm～1 mm の粒子サイズのナノシートであることを特徴とした、請求項 1 記載のチタニア超薄膜。

【請求項 3】

該薄片粒子が組成式 $Ti_{1-\delta}O_2$ ($0 < \delta < 0.5$) で表されるチタニアナノシート、あるいは $Ti_{1-x/2n}M_{x/2n}O_2$ [M は、Li、Mg、Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Mn、Cu、Al より選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属、n は (4-M の平均価数)、 $0.5 \leq x \leq 1$] で表されるチタニアを主成分としてなるナノシートであることを特徴とした、請求項 1 又は 2 記載のチタニア超薄膜。 10

【請求項 4】

層状チタン酸化物単結晶を剥離して薄片粒子（ナノシート）を得、これを基板上に隙間なく被覆し、次いで薄片粒子同士の重複部分を除去、低減する処理を施し、薄片粒子同士の重複部分が除去、低減されたチタニア超薄膜を得ることを特徴とした、チタニア超薄膜の製造方法。

【請求項 5】

該薄片粒子が厚み約 1 nm、横サイズ 1 μm～1 mm の粒子サイズのナノシートであることを特徴とした、請求項 4 記載のチタニア超薄膜の製造方法。 20

【請求項 6】

該薄片粒子が組成式 $Ti_{1-\delta}O_2$ ($0 < \delta < 0.5$) で表されるチタニアナノシート、あるいは $Ti_{1-x/2n}M_{x/2n}O_2$ [M は、Li、Mg、Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Mn、Cu、Al より選ばれる 1 種又は 2 種以上の金属、n は (4-M の平均価数)、 $0.5 \leq x \leq 1$] で表されるチタニアを主成分としてなるナノシートであることを特徴とした、請求項 4 又は 5 記載のチタニア超薄膜の製造方法。

【請求項 7】

前記基板上に薄片粒子を隙間なく被覆する手段が、カチオン性有機ポリマー溶液中に基板を浸漬して基板表面に有機ポリマーを吸着させた後、該薄片粒子が懸濁したナノシートコロイド溶液中に浸漬することにより、薄片状粒子を静電的作用によって基板上に自己組織的に吸着させるプロセスによるものであることを特徴とする、請求項 4 ないし 6 記載の何れか 1 項に記載のチタニア超薄膜の製造方法。 30

【請求項 8】

前記薄片粒子同士の重複部分を除去、低減する処理手段が、アルカリ水溶液中で超音波処理することによることを特徴とする、請求項 4 ないし 6 の何れか 1 項に記載のチタニア超薄膜の製造方法。

【請求項 9】

前記アルカリ水溶液が、pH が 9 以上に調製されたアルカリ溶液であることを特徴とする、請求項 8 記載のチタニア超薄膜の製造方法。 40

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光触媒薄膜や紫外線遮断コーティングに利用でき、光電変換用薄膜やフォトクロミック材料、各種センサーなどへの利用も期待できる、nm レベルで膜厚制御された緻密で高品位なチタニアナノシート超薄膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

一般に、酸化チタン薄膜を得る方法として、分子線エピタキシー (MBE)、有機金属気 50

相成長法（MOCVD）などによる気相成長法、あるいはチタンアルコキシド等のチタン化合物を加水分解して得られるチタニアゾルをディッピングやスピンコートなどによって基板表面に塗布する方法が知られている。

前者の方法では、サブnmレベルで膜厚が制御された高品位な薄膜が得られるが、高真空設備など高価で特殊な装置を必要とし、また、その薄膜作製までには長時間を要する等、コストや作業効率等に問題があった。これに対して、後者の方法では、特殊な装置を要することもなく、しかも操作が容易であり、低コストで酸化チタン薄膜を得ることが出来るが、その膜厚はサブミクロン以上であり、ナノレベルで膜厚や膜質を制御することは極めて困難であった。

【0003】

10

一方、これらの手法とは全く異なった方法が提案されている。すなわち、層状チタン酸化物を剥離して得られるチタニアナノシートを有機ポリマーと交互に吸着させることにより基板表面に累積させてチタニア超薄膜を得る方法が提案され（非特許文献1）、複雑な装置を使用せずに簡便な方法で、サブnmからnmレンジで膜厚が制御されたチタニア超薄膜の作製が可能である。これらのチタニア超薄膜は、この出願前の先行技術である「チタニア超薄膜およびその製造方法」（特許文献1）に開示されているような交互積層法、あるいはLangmuir-Blodgett製膜法などにより作製することが可能である。

【0004】

20

しかしながら、これらの手段によって作製されたチタニア超薄膜では、通常横サイズがサブ μm ～ μm の粉末サンプル由来のナノシートが使用されていたため、このサイズのナノシートでは基板表面を隙間なく被覆することは困難であり、また、ナノシート同士の重複被覆が避けられないという欠点があり（非特許文献1）、このため種々の応用展開に問題があった。

【0005】

【非特許文献1】T. Sasaki et. al、Chem. Mat、13（2001）4661

【特許文献1】特開2001-270022号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

30

本発明は厚み約1nmのナノレベル、横サイズ1 μm ～1mmのチタニアナノシートが隙間なく累積した、重複被覆が極めて少ない高品位チタニア超薄膜とその製造方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

そのため、本発明者等は上記課題に対して鋭意研究を重ねた結果、ポリマーとの交互積層に横サイズが1 μm ～1mmのチタニアナノシートを用いることにより基板表面がナノシートにより隙間なく被覆されたチタニア超薄膜を作製することが可能であること、また、得られた薄膜をアルカリ水酸化物やアミン、アンモニア塩などの塩基性物質を含むpH9以上の水溶液中で超音波処理を行うことにより、ナノシートの重複被覆部が除去可能である事を見いだしたものであり、これらの知見に基づいて本発明を成すに至った。すなわち、本発明は厚み約1nm、横サイズ1 μm ～1mmのチタニアナノシートが隙間なく累積し、しかも重複した被覆が極めて少ないチタニア超薄膜とその製造方法に関するものである。その構成は以下に記載する通りの事項からなるものである。

40

【0008】

（1） 層状チタン酸化物単結晶を剥離して得られる薄片粒子（ナノシート）を基板表面上に隙間なく被覆し、且つ、薄片粒子同士の重複を除去、低減してなることを特徴とした、チタニア超薄膜。

（2） 該薄片粒子が厚み約1nm、横サイズ1 μm ～1mmの粒子サイズのナノシートであることを特徴とした、前記（1）項に記載のチタニア超薄膜。

50

(3) 該薄片粒子が組成式 $Ti_{1-x/2n}M_{x/2n}O_2$ ($0 < x < 0.5$) で表されるチタニアナノシート、あるいは $Ti_{1-x/2n}M_{x/2n}O_2$ [Mは、Li、Mg、Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Mn、Cu、Alより選ばれる1種又は2種以上の金属、nは(4-Mの平均価数)、 $0.5 \leq x \leq 1$] で表されるチタニアを主成分としてなるナノシートであることを特徴とした、前記(1)又は(2)項に記載のチタニア超薄膜。

(4) 層状チタン酸化物単結晶を剥離して薄片粒子(ナノシート)を得、これを基板上に隙間なく被覆し、次いで薄片粒子同士の重複部分を除去、低減する処理を施し、薄片粒子同士の重複部分が除去、低減されたチタニア超薄膜を得ることを特徴とした、チタニア超薄膜の製造方法。

(5) 該薄片粒子が厚み約1nm、横サイズ1 μ m~1mmの粒子サイズのナノシートであることを特徴とした、前記(4)項に記載のチタニア超薄膜の製造方法。 10

(6) 該薄片粒子が組成式 $Ti_{1-x/2n}M_{x/2n}O_2$ ($0 < x < 0.5$) で表されるチタニアナノシート、あるいは $Ti_{1-x/2n}M_{x/2n}O_2$ [Mは、Li、Mg、Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Mn、Cu、Alより選ばれる1種又は2種以上の金属、nは(4-Mの平均価数)、 $0.5 \leq x \leq 1$] で表されるチタニアを主成分としてなるナノシートであることを特徴とした、前記(4)又は(5)記載のチタニア超薄膜の製造方法。

(7) 前記基板上に薄片粒子を隙間なく被覆する手段が、カチオン性有機ポリマー溶液中に基板を浸漬して基板表面に有機ポリマーを吸着させた後、該薄片粒子が懸濁したナノシートコロイド溶液中に浸漬することにより、薄片状粒子を静電気的作用によって基板上に自己組織的に吸着させるプロセスによるものであることを特徴とする、請求項4ないし 20 6記載の何れか1項に記載のチタニア超薄膜の製造方法。

(8) 前記薄片粒子同士の重複部分を除去、低減する処理手段が、アルカリ水溶液中で超音波処理することによることを特徴とする、前記(4)ないし(6)の何れか1項に記載のチタニア超薄膜の製造方法。

(9) 前記アルカリ水溶液が、pHが9以上に調製されたアルカリ溶液であることを特徴とする、前記(8)項に記載のチタニア超薄膜の製造方法。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明のチタニア超薄膜を形成する出発チタニアナノシートは、厚みnmレベル、横サイズ1 μ m~1mm、好ましくは10 μ m以上のものが使用される。 30

この横サイズのナノシートを用いて超薄膜を作製した場合、ナノシート同士の重複被覆が多くみられるものの、基板表面をほぼ完全に被覆した超薄膜が得られる。1 μ m以下の横サイズのナノシートを用いた場合、ナノシート間に隙間が生じることにより基板表面への被覆率が減少するため好ましくない。

【0010】

このチタニアナノシートは、粒子径が1 μ m~1mmである層状構造を有するチタン酸化物単結晶に、後述する特殊な化学反応処理を施すことにより得ることが出来る。ここに、層状チタン酸化物としては、レピドクロサイト型チタン酸塩 $A_xTi_{2-x/n}M_{x/n}O_4$ 、但し、Aは、K、Rb、Csよりなる1種又は2種以上のアルカリ金属、Mは□(空孔)あるいは、Li、Mg、Fe、Ni、Zn、Co、Cr、Mn、Cu、Alより 40 なる1種又は2種以上の金属、nは(4-Mの平均価数)あるいは4(Mが空孔□の場合)、 $0.5 \leq x \leq 1$] を始めとして、 $Na_2Ti_3O_7$ などの三チタン酸塩、 $K_2Ti_4O_9$ などの四チタン酸塩、 $Cs_2Ti_5O_{11}$ などの五チタン酸塩などを挙げることが出来るが、要するに酸化チタンを主成分としたホスト層により構成される層状チタン酸塩であればよく、特に限定されるものではない。チタニアナノシートの出発原料としては、これらの化合物をフラックス法や熔融法などの方法により作製した、粒子径が1 μ m~1mm、好ましくは10 μ m~1mmの単結晶サンプルを使用する。

【0011】

ここに、特殊な化学反応処理とは、「斜方晶の層状構造を有するチタン酸およびその製造方法」(特許文献2)及び「組成式 $H_2Ti_5O_{11} \cdot nH_2O$ で示される単斜晶の層状 50

構造を有する化合物およびその製造方法」(特許文献3)に開示されている酸処理や、「チタニアゾルとその製造方法」(特許文献4)に開示されているコロイド化処理を指すものである。すなわち、層状チタン酸化物単結晶に酸処理を行うことにより層間のアルカリ金属イオンを水素イオンに置き換えて水素型物質を作製し、該水素型物質を水溶液中でアミンなどの塩基性物質と反応させることによりコロイド化し、層状構造を構成するホスト層が一枚一枚にまで剥離したチタニアナノシートゾル溶液を得ることが出来るものである。これにより1 μm ~ 1 mmサイズの大型ナノシートが得られる。

【0012】

【特許文献2】特公平6-88786号公報

【特許文献3】特公平6-78166号公報

【特許文献4】特開平9-25123号公報

【0013】

これらのチタニアナノシートを用いたチタニア超薄膜は、前記特許文献1(「チタニア超薄膜およびその製造方法」)において開示された交互積層法による膜製造プロセスによる手段を適用することによって作製される。このチタニア超薄膜では前記の大型ナノシートを用いることにより基板表面を隙間なく被覆することが可能であるが、基板表面にナノシート同士の重複被覆部分が多くみられる。これを解決するため鋭意研究した結果、該超薄膜で被覆された基板をアルカリ水溶液中で超音波処理を行うことによって、ナノシートの重複被覆部分を除去することが十分に可能であることを見出したものである。

その原理は、以下のように説明することが出来る。すなわち、この交互積層法によって得られたチタニア超薄膜では負電荷を有したチタニアナノシートが正電荷を有するポリマーと組み合わせられて累積されているため、基板表面上に累積したナノシートはポリマーとの間に働く静電的作用により基板表面に比較的強固に吸着しているが、ナノシートが他のナノシートの上に重複被覆した部分ではナノシートが負電荷を持つことによって反発力が働くため、その付着力は弱くなっていると考えられる。このような重複部分がある超薄膜に対して、アルカリ水溶液中で超音波処理するとアルカリ水溶液中で生じるキャビテーションによる洗浄効果により、ナノシートの重複被覆部は水溶液中に除去されるが、基板表面に累積した部分は基板表面への引力が強いために除去されることがなく残る。

【0014】

このように特定の処理を講ずることによってナノシートの重複被覆部を除去することにより、単層のナノシートにより基板表面が隙間なく被覆された高品位チタニア超薄膜を得ることが出来る。本研究で使用されるアルカリ水溶液の成分は、例えば、アミンやアンモニウム、アルカリ金属水酸化物などが挙げられるが、特に特定の成分に限定されるものではない。また、アルカリ水溶液のpHはpH9以上、好ましくはpH10~11である。pH9未満では、ナノシートの重複被覆部の付着力が強くなるため、超音波処理による重複被覆部の除去ができない。

【0015】

また、該超音波処理方法は、その処理手段には特に制約はなく、要するに結果的にキャビテーション効果が得られるものであればよく、例えば、一般に市販され、使用されている超音波洗浄機などを使用することができる。その照射する超音波の周波数についても、特に制約はないが、キャビテーションが発生する周波数であればよい。好ましくは20Hz以上である。超音波の出力はキャビテーションの発生量に影響するため、高すぎると基板表面に累積したナノシートの脱離や損傷を引き起こすおそれがあるため、100W以下が望ましい。また、超音波照射時間は、1分以上が望ましい。

【0016】

【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0017】

実施例1；

10

20

30

40

50

炭酸カリウム、炭酸リチウム、酸化チタンおよび三酸化モリブデンをモル比で 1.67 : 0.13 : 1.73 : 1.27 の割合に混合し、1200 度で 10 時間焼成した後、950 度まで毎時 4 °C の速度で徐冷し、純水中にてフラックス成分であるモリブデン酸カリウムを除去し、風乾してチタン酸リチウムカリウム ($K_x Ti_{2-x/3} Li_{x/3} O_4$ 、 $x \sim 0.8$) 単結晶 (層状化合物) を得た。

この単結晶 30 g を室温にて 0.5 規定の塩酸溶液 2 dm³ 中で酸処理を行なった。塩酸溶液を 1 日ごとに取り替え、5 日間反応を行った後、濾過し、1 晩風乾して 100 μm ~ 2 mm の大きさの層状チタン酸結晶 ($H_{1.07} Ti_{1.73} O_4 \cdot 1.2 H_2 O$) を得た。

この層状チタン酸化物結晶 0.4 g に 0.4 wt % のテトラブチルアンモニウム水酸化物 (以下、TBAOH と記載する) 水溶液 100 cm³ を加えて室温にて 2 週間静置状態にて反応させて乳白色状のゾルを作製した。このゾルを TEM にて観察したところ長辺約 70 μm、短辺約 20 μm の長方形のナノシートが得られていることが確認できた。そのゾルを 50 倍に希釈して pH 9 に調整したチタニアゾル溶液を作製した。また、2 wt % のポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド; polydiallyldimethyl ammonium chloride 溶液 (以下 PDDA 溶液という) 100 cm³ に 0.5 mol dm⁻³ に相当する量の NaCl を加え、pH 9 に調整した。

5 cm × 1 cm の短冊状の Si ウェハーと石英ガラス板を塩酸 : メタノール = 1 : 1 の溶液に 20 分間浸漬した後、濃硫酸中に 20 分間浸漬することにより親水化処理を行った。この基板を上記 PDDA 溶液に 20 分間浸漬した後、Milli-Q 純水で十分に洗浄した後、攪拌した上記チタニアゾル溶液中に浸漬し、20 分経過後に Milli-Q 純水で十分に洗浄し、窒素気流を吹き付けて乾燥させ、チタニア超薄膜を作製した。得られた超薄膜を pH 11 の TBAOH 水溶液中に浸漬しながら、超音波洗浄槽 (42 kHz、90 W、1510 J-DTH; 型式商品名、日本エマソン (株) ブランソン事業本部製) にて 10 分間の超音波処理を行った。こうして得られたチタニア超薄膜の超音波処理前後の原子間力顕微鏡 (AFM; Atomic Force Microscope) 表面観察像を図 1 に、AFM 表面観察像から解析された基板表面の被覆面積率と重複被覆部の面積率を表 1 に示す。図 1 と表 1 より、超音波処理前では基板表面はナノシートにより隙間なく被覆されるとともにナノシートの重複被覆が非常に多いが、超音波処理後では重複被覆部が除去された緻密なチタニア超薄膜が得られることが確認された。AFM 観察像から得られるこのチタニア超薄膜の厚みは約 1 nm であり、これは単層のナノシート一枚の厚みにほぼ一致する。

また、基板表面へのチタニアナノシートの累積量は紫外可視吸収スペクトロスコピーによる 265 nm の吸光度で確認することが可能であり (非特許文献 2)、基板表面を単層のナノシートが完全に被覆したと仮定した場合の吸光度は約 0.11 である。

表 2 に示す様に超音波処理前のチタニア超薄膜の吸光度は 0.27 であり、ナノシートの重複被覆が非常に多いことが裏付けられるが、超音波処理後では 0.12 まで低減しており、重複被覆部の除去が進んでいることが判明した。以上のような吸光度の変化と AFM 表面観察像から、重複被覆がほとんど除去された単層のナノシートから成る緻密なチタニア超薄膜が得られていることが確認できた。

【0018】

【非特許文献 2】T. Sasaki, M. Watanabe, J. Am. Chem. Soc., 120, 4682 (1998)

【0019】

比較例 1 ;

チタニアナノシートの横サイズがサブ μm ~ μm であること以外は、実施例 1 と同様に行い、チタニア超薄膜を作製した。超音波処理前後のチタニア超薄膜の AFM 表面観察像を図 2 (a) および (b) 示す。

吸光度から超音波処理前のチタニア超薄膜では基板表面を完全に被覆し得る量のナノシートが累積しているが (表 2)、AFM 表面観察像からこのチタニア超薄膜ではチタニアナ

10

20

30

40

50

ノシート間の隙間がみられ、基板表面の被覆率は81%（表1）であることから、横サイズがサブ μm ～ μm のナノシートでは基板表面を隙間なく被覆することは困難であることが分かる。

また、超音波処理後のチタニア超薄膜では吸光度は0.06であり、図2および表1から、重複被覆部とともに基板表面の被覆率も減少していることから、横サイズがサブ μm ～ μm のチタニアナノシートでは超音波処理より、重複被覆部の除去と同時にナノシートの脱離が生じており、本発明の効果は得られないことが確認された。

【0020】

比較例2；

超音波処理時にmilli-Q純水（pH6.5）に浸漬した以外は実施例1と同様に行い、チタニア超薄膜を作製した。超音波処理前後のチタニア超薄膜のAFM表面観察像を図3（a）および（b）に示す。

表2から超音波処理前後の吸光度は各々0.28と0.27でほとんど変化しておらず、また、図3のAFM表面観察像においてもナノシートの累積状態はほとんど変化していないことから、milli-Q純水中で超音波処理をした場合は、ナノシートの重複被覆部の除去に効果がないことが確認された。

【0021】

【表1】

	実施例1		比較例1		比較例2	
	処理前	処理後	処理前	処理後	処理前	処理後
被覆率	100%	97%	81%	58%	100%	100%
重複被覆率	—	1%	30%	15%	—	—

—・・・AFM像からの算出が不可能

【0022】

【表2】

	実施例1	比較例1	比較例2
超音波処理前	0.27	0.15	0.28
超音波処理後	0.12	0.06	0.27

【0023】

【発明の効果】

nmレベルで膜厚制御された緻密で高品質なチタニアナノシート超薄膜は、各種用途、例えば光触媒、紫外線カットコーティング、光電変換素子、フォトクロミック材料、センサー等多岐にわたる用途に供され、優れた作用効果を奏するものと期待されている。本発明は、このように各種技術分野から期待されているチタニアナノシート超薄膜を、従来のように特殊な装置を使用することなく極めて簡便な手段に基づいて高品質で提供することを可能とするものであり、これによって極めて品質の高いチタニアナノシート超薄膜を、簡単に、時間にも、費用的にも大幅にダウンを図ることを可能としたことに加え、大型化を可能とし、また複雑形状体に対しても対応できる超薄膜の形成を可能とするものであり、これまでのものに比して際だった品質、形態のものを実現、提供したものであって、その技術的意義は、極めて大きい。その結果、今後、各種技術分野の発展に大いに貢献し、寄与するものと期待される。

【図面の簡単な説明】

10

20

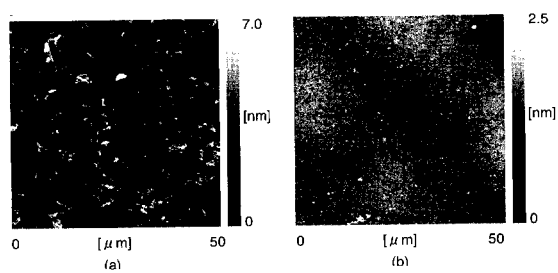
30

40

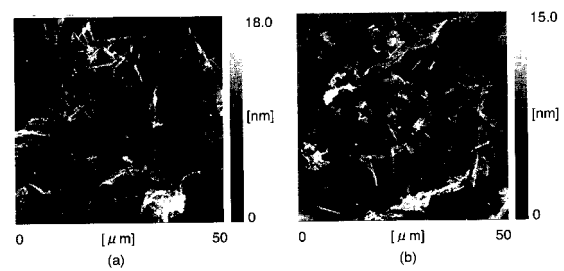
50

- 【図 1】 (a) 超音波処理前の実施例 1 のチタニア超薄膜の A F M 像
 (b) 超音波処理後の実施例 1 のチタニア超薄膜の A F M 像
- 【図 2】 (a) 超音波処理前の比較例 1 のチタニア超薄膜の A F M 像
 (b) 超音波処理後の比較例 1 のチタニア超薄膜の A F M 像
- 【図 3】 (a) 超音波処理前の比較例 2 のチタニア超薄膜の A F M 像
 (b) 超音波処理後の比較例 2 のチタニア超薄膜の A F M 像

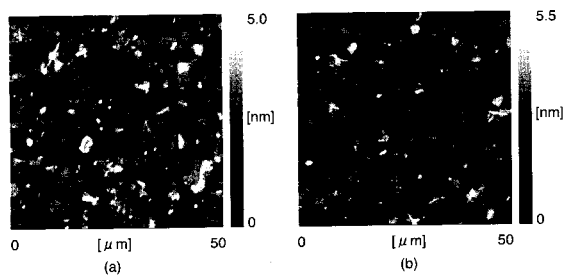
【図 1】



【図 3】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 遵

茨城県つくば市千現一丁目2番1号

独立行政法人物質・材料研究機構内

Fターム(参考) 4F100 AA21B AT00A BA02 EJ25 EJ54 EJ62 GB41 JD09 JL08 JM02B

4G047 CA02 CB05 CB08 CD02

4G059 AA08 AC22 EA04 EB05