

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7253255号
(P7253255)

(45)発行日 令和5年4月6日(2023.4.6)

(24)登録日 令和5年3月29日(2023.3.29)

(51)国際特許分類 F I
 C 2 3 C 16/40 (2006.01) C 2 3 C 16/40
 H 0 5 H 1/24 (2006.01) H 0 5 H 1/24
 C 2 3 C 16/513(2006.01) C 2 3 C 16/513

請求項の数 15 (全21頁)

(21)出願番号	特願2019-512614(P2019-512614)	(73)特許権者	518008275 ルクセンブルク インスティトゥート オブ サイエンス アンド テクノロジー (リスト)
(86)(22)出願日	平成29年9月14日(2017.9.14)		ルクセンブルク国 4 3 6 2 エッシュノアルゼット, オー - フルノー通り 5
(65)公表番号	特表2019-533078(P2019-533078 A)	(74)代理人	100091683 弁理士 吉 川 俊雄
(43)公表日	令和1年11月14日(2019.11.14)	(74)代理人	100179316 弁理士 市川 寛奈
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/073165	(72)発明者	ババ, カマル ルクセンブルク国 2 5 3 3 ルクセンブルク, スモワ通り 6 9
(87)国際公開番号	WO2018/050758	(72)発明者	ブーシェ, ニコラス フランス国 5 7 3 9 0 オーダン ル テ
(87)国際公開日	平成30年3月22日(2018.3.22)		最終頁に続く
審査請求日	令和2年8月20日(2020.8.20)		
(31)優先権主張番号	93221		
(32)優先日	平成28年9月15日(2016.9.15)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	ルクセンブルク(LU)		

(54)【発明の名称】 低温で大気圧プラズマ強化化学蒸着を実施する装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

結晶金属酸化物誘導体を基質(112; 212)上に蒸着するプラズマ放電後蒸着装置(100; 200)であって、

a) 基質入口(102; 202)を備えている気体源(116; 216)と、

b) 基質出口(104; 204)を備えている放電後蒸着室(110; 210)であって、

と、

前記基質入口(102; 202)と前記基質出口(104; 204)とは、長手方向の中心軸線を定めている放電後蒸着室(110; 210)と、

c) 前記長手方向の中心軸線上で前記気体源(116; 216)と前記蒸着室(110; 210)との間に配置されており、プラズマ放電を閉じ込めるように構成されている誘電性チューブ(108; 208)と、

を有し、

前記誘電性チューブ(108; 208)は、前記誘電性チューブ(108; 208)の内側の表面上に配置されている放電区域(136)と、前記長手方向の中心軸線上で中心に配置されている中心区域(138)とを有しており、

前記中心区域(138)は、前記誘電性チューブ(108; 208)の内側の表面から1mmと2.5mmとの間の距離に位置しており、

前記誘電性チューブ(108; 208)は、プラズマ放電を発生するように構成されている表面波ランチャ(106; 206)に囲まれており、

10

20

前記プラズマ放電によって前記基質（ 1 1 2 ; 2 1 2 ）を活性化する、プラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

【請求項 2】

前記表面波ランチャ（ 1 0 6 ; 2 0 6 ）は、前記中心区域（ 1 3 8 ）内で 1 5 0 以下または 1 5 0 、好ましくは 1 0 0 未満の温度を提供するように構成されていることを特徴とする、請求項 1 に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

【請求項 3】

前記誘電性チューブ（ 1 0 8 ; 2 0 8 ）は、水晶、パイレックス（登録商標）、アルミナ、シリカ、または任意の誘電性材料、優先的には水晶の放電チューブであることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

10

【請求項 4】

前記表面波ランチャ（ 1 0 6 ; 2 0 6 ）は、3 0 0 M H z と 3 0 0 G H z との間の周波数、優先的には 2 . 4 5 G H z の周波数のマイクロ波表面波ランチャであることを特徴とする、請求項 1 に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

【請求項 5】

前記放電後蒸着室（ 1 1 0 ; 2 1 0 ）は、前記表面波ランチャ（ 1 0 6 ; 2 0 6 ）から 0 . 5 c m と 2 0 c m との間の距離に、優先的には 6 c m の距離に位置していることを特徴とする、請求項 1 から 4 のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

【請求項 6】

前記気体源（ 1 1 6 ; 2 1 6 ）は、気体を前記表面波ランチャ（ 1 0 6 ; 2 0 6 ）内に注入するように構成されており、前記気体は、優先的には、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、窒素、水素、酸素、及び/またはそれらの任意の組み合わせであることを特徴とする、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

20

【請求項 7】

該装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）は、装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）の放電後領域に配置されており、化学前駆物質を基質（ 1 1 2 ; 1 2 2 ）のプラズマ活性化表面上に送達するように構成されており、前記化学前駆物質は、優先的には、結晶金属酸化物誘導体前駆物質、より優先的には、ドーピング用に予備成形されている金属ナノ粒子と混合されている及び/または化学前駆物質と混合されている結晶金属酸化物誘導体前駆物質である、化学前駆物質源（ 1 1 8 ; 2 1 8 ）をさらに有することを特徴とする、請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

30

【請求項 8】

前記化学前駆物質源（ 1 1 8 ; 2 1 8 ）は、化学前駆物質を霧及び/またはエアロゾルの形態で送達するように構成されている微粒化構成（ 1 2 0 ; 2 2 0 ）に接続されており、前記微粒化構成（ 1 2 0 ; 2 2 0 ）は、優先的には超音波システムであることを特徴とする、請求項 7 に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

【請求項 9】

前記気体源（ 1 1 6 ; 2 1 6 ）は、金属ナノ粒子前駆物質を前記気体内に送達するように構成されている金属ナノ粒子前駆物質送達システム（ 2 4 8 ）をさらに有し、前記金属ナノ粒子前駆物質は、より優先的には、銀、パラジウム、プラチナ、または金のナノ粒子前駆物質であることを特徴とする、請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電後蒸着装置（ 1 0 0 ; 2 0 0 ）。

40

【請求項 1 0】

該装置は、装置の放電後領域に配置されており、第 1 の化学前駆物質と第 2 の化学前駆物質とを基質のプラズマ活性化表面上に送達するように構成されている 2 個の化学前駆物質源を有し、前記化学前駆物質は、優先的にはチタン（ I V ）エトキシド及び金三塩酸塩であることを特徴とする、請求項 1 から 9 のいずれか 1 項に記載のプラズマ放電後蒸着装置。

50

【請求項 1 1】

a) プラズマ活性化基質を生成するように、基質(112; 212)をプラズマ放電後蒸着装置内で活性化し、

b) 前記プラズマ放電後蒸着装置(100; 200)の放電後領域に配置され、化学前駆物質を基質(112; 122)のプラズマ活性化表面上に送達するように構成された化学前駆物質源(118; 218)によって、前記プラズマ放電後蒸着装置の放電後領域において前記プラズマ活性化基質に官能基を持たせる、

ステップを有し、

前記化学前駆物質は、結晶金属酸化物誘導体であり、

前記プラズマ放電後蒸着装置は、請求項1から10のいずれか1項に記載のプラズマ放電後蒸着装置(100; 200)であることを特徴とする、プラズマ増強化学蒸着方法。

10

【請求項 1 2】

プラズマ増強化学蒸着は、大気圧及び/または150以下または150の、好ましくは100未満の温度で実施されることを特徴とする、請求項11に記載のプラズマ増強化学蒸着方法。

【請求項 1 3】

前記基質(112; 212)は、熱敏感基質であることを特徴とする、請求項11または12に記載のプラズマ増強化学蒸着方法。

【請求項 1 4】

前記基質(112; 212)は、1次元基質または2次元基質であることを特徴とする、請求項11から13のいずれか1項に記載のプラズマ増強化学蒸着方法。

20

【請求項 1 5】

前記結晶金属酸化物誘導体は、優先的には、TiO₂、ZnO、WO₃、またはドーピングされている結晶金属酸化物誘導体であって、優先的には、ホウ素でドーピングされているTiO₂、または金属ナノ粒子の結晶金属酸化物誘導体との混合物であることを特徴とする、請求項11から14のいずれか1項に記載のプラズマ増強化学蒸着方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、表面処理及び機能性遷移金属酸化物被覆の蒸着の分野に関する。詳細には、本発明は、低温での熱敏感基質上への大気圧プラズマ強化化学蒸着の分野に関する。放電後プラズマ装置だけでなくそのような装置を採用する方法も同様に開示されている。

30

【背景技術】

【0002】

金属酸化物の基質上への大気圧プラズマ強化化学蒸着は、結晶被覆を得るために、通常、高温で実施される。

【0003】

特許文献1に公開されている米国特許は、金属酸化物、特に亜鉛酸化物のプラスチック基質上へのプラズマ強化化学蒸着の方法を開示している。プラスチックは、そのガラス転移温度(T_g)に近い温度、好ましくは50を超えない温度に維持されている。本方法は、大気圧(760 Torr)またはその付近、典型的には700~800 Torrの範囲で実施される。しかし、化学蒸着は、コロナ放電または誘電障壁放電によって実施される。

40

【0004】

非特許文献1に記載の研究では、二酸化チタンの薄膜をガラス及びプラスチックに蒸着させるために可聴周波数グロー放電プラズマ反応器を使用している。それにより粒の大きさが約50~300 nmの範囲の粒状膜を得ている。しかし、XRD(X線回折)分析は、蒸着している膜は非結晶質であることを示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【文献】米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 1 2 4 8 6 号明細書

【非特許文献】

【 0 0 0 6 】

【文献】Davis M. J. 他、「Atmospheric - pressure plasma - enhanced chemical vapour deposition (AP - PECVD) for growth of thin films at low temperature (低温での薄膜の成長のための大気圧プラズマ強化化学蒸着 (AP - PECVD))」

【発明の概要】

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明には、従来技術の少なくとも 1 つの欠点を緩和する技術的課題がある。

【 0 0 0 8 】

特に、本発明は、結晶被覆を熱敏感基質に蒸着させる解決策を提案している。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 9 】

本発明の第 1 の目的は、結晶金属酸化物誘導体を基質上に蒸着させるプラズマ放電後蒸着装置に関し、前記装置は、(a) 基質入口を備えている気体源と、b) 基質出口を備えている放電後蒸着室であって、前記基質入口と前記基質出口とは、長手方向の中心軸線を定めている放電後蒸着室と、c) 前記長手方向の中心軸線上で前記気体源と前記蒸着室との間に配置されており、プラズマ放電を閉じ込めるように構成されている誘電性チューブであって、前記誘電性チューブの内側の表面上に配置されている放電区域と、前記長手方向の中心軸線上で中心に配置されている中心区域とを有している誘電性チューブと、を有している。前記プラズマ放電後蒸着装置は、前記中心区域が、前記誘電性チューブの内側の表面から 1 mm と 2 . 5 mm との間の距離に位置していることが特徴である。

20

【 0 0 1 0 】

好ましい実施形態によれば、前記中心区域は、被覆される基質の表面を活性化するように構成されている 1 5 0 以下、または 1 5 0 の温度、好ましくは 1 0 0 未満の温度を有している。

30

【 0 0 1 1 】

好ましい実施形態によれば、前記誘電性チューブは、水晶、パイレックス (登録商標)、アルミナ、シリカ、または任意の誘電性材料、優先的には水晶の放電チューブである。

【 0 0 1 2 】

好ましい実施形態によれば、前記誘電性チューブは、プラズマ放電を発生するように構成されている表面波ランチャに囲まれている。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施形態によれば、前記表面波ランチャは、3 0 0 M H z と 3 0 0 G H z との間の周波数、優先的には 2 . 4 5 G H z の周波数のマイクロ波表面波ランチャである。

【 0 0 1 4 】

40

好ましい実施形態によれば、前記放電後蒸着室は、前記表面波ランチャから 0 . 5 c m と 2 0 c m との間の距離に、優先的には 6 c m の距離に位置している。

【 0 0 1 5 】

好ましい実施形態によれば、前記気体源は、気体を前記表面波ランチャ内に注入するように構成されており、気体は、優先的には、アルゴン、ヘリウム、クリプトン、キセノン、窒素、水素、酸素、及び / またはそれらの任意の組み合わせである。

【 0 0 1 6 】

好ましい実施形態によれば、前記装置は、装置の放電後領域に配置され、化学前駆物質を基質のプラズマ活性化表面上に送達するように構成されており、前記化学前駆物質は、優先的には、結晶金属酸化物誘導体前駆物質、より優先的には、ドーピング用に予備成形

50

されている金属ナノ粒子と混合されている及び/または化学前駆物質と混合されている結晶金属酸化物誘導体前駆物質である、化学前駆物質源をさらに有している。

【0017】

好ましい実施形態によれば、前記化学前駆物質源は、化学前駆物質を霧及び/またはエアロゾルの形態で送達するように構成されている微粒化構成に接続されており、微粒化構成は、優先的には超音波システムである。

【0018】

好ましい実施形態によれば、前記気体源は、金属ナノ粒子前駆物質を気体内に送達するように構成されている金属ナノ粒子前駆物質送達システムをさらに有し、金属ナノ粒子前駆物質は、より優先的には、銀、パラジウム、プラチナ、または金のナノ粒子前駆物質である。

10

【0019】

本発明の第2の目的は、プラズマ強化化学蒸着方法に関し、a)プラズマ活性化基質を生成するように、基質をプラズマ放電後蒸着装置内で活性化し、b)前記プラズマ放電後蒸着装置の放電後区域において試薬によってプラズマ活性化基質に官能基を持たせる、ステップを有している。本方法は、前記プラズマ放電後蒸着装置が本発明の第1の目的によるプラズマ放電後蒸着装置であることを特徴としている。

【0020】

好ましい実施形態によれば、前記プラズマ強化化学蒸着は、大気圧及び/または150以下、または150の、好ましくは100未満の温度で実施される、

20

【0021】

好ましい実施形態によれば、前記基質は、熱敏感基質である。

【0022】

好ましい実施形態によれば、前記基質は、1次元基質または2次元基質である。

【0023】

好ましい実施形態によれば、前記試薬は、結晶金属酸化物誘導体であって、優先的には、TiO₂、ZnO、WO₃、またはドーピングされている結晶金属酸化物誘導体であって、優先的には、ホウ素でドーピングされているTiO₂、または金属ナノ粒子の結晶金属酸化物誘導体との混合物である。

【0024】

一般に、本発明の各目的の特定の実施形態も、本発明の他の目的に適用可能である。本発明の各目的は、可能である限り本発明の他の目的と組み合わせることも可能である。

30

【発明の効果】

【0025】

本発明は、金属酸化物誘導体の蒸着をポリマー、プラスチック及び/またはガラスなどの熱敏感基質を劣化させることなく、それらの基質上で達成できることに特に関連している。蒸着された金属酸化物層は、結晶質であって、それ自体による被覆は、150未満の温度、100未満においてさえ達成することができる。被覆されている層の結晶性によって、被覆されている表面は、光触媒、光電池、またはセンシング用途に使用できる。

【0026】

さらに、反応器の筒状の構成のせいで、たとえば、結晶質金属酸化物誘導体の層による光ファイバの1次元の基質の被覆が可能になる。

40

【図面の簡単な説明】

【0027】

【図1】本発明の第1の実施形態による実験設定である。

【図2】大気圧でのマイクロ波放電におけるプラズマ発生の模式的表現である。

【図3】図2の構成の電磁表面波ランチャの出口における断面図である。

【図4】本発明の第2の実施形態による実験設定である。

【図5a】チタンエトキシドを使用して光ファイバ上に蒸着されたTiO₂膜のSEM画像であって、上面図である。

50

【図5b】チタンエトキシドを使用して光ファイバ上に蒸着されたTiO₂膜のSEM画像であって、断面図である。

【図6】O₂/Ar比率の関数としての、Si基質上のTiO₂薄膜のラマンスペクトルである。

【図7】TEOTを使用したPMMA光ファイバ上のTiO₂薄膜のラマンスペクトルであって、被覆のないPMMAファイバのラマンスペクトルも、参照として示している。

【図8a】B/TiO₂膜におけるB 1sのXPSスペクトルであって、表面スペクトルである。

【図8b】B/TiO₂膜におけるB 1sのXPSスペクトルであって、深さ方向プロファイリングによって得られたバルクスペクトルである。

【図9】シリコンウェーファ基質上のB/TiO₂膜のラマンスペクトルである。

【図10】シリコンウェーファ基質上のB/TiO₂膜のSEM画像である。

【図11a】シリコン基質上に蒸着されているAg-TiO₂複合体被覆上の後方散乱SEM画像である。

【図11b】図11(a)に対応するEDSスペクトル及び化学組成である。

【図12】ガラス基質上に蒸着されているTiO₂及びAg-TiO₂被覆のUV-可視吸収スペクトルである。

【図13】本発明の工程によって合成された単一Agナノ粒子である。

【図14】2個の異なる噴霧システムによって注入された2個の異なる液体前駆物質を使用してアナターゼTiO₂被覆に埋め込まれているAu NPを同時に合成するのに使用される設定の模式図である。

【図15】アナターゼTiO₂におけるAu NPのXRDパターンであって、シェラーの式によれば、Au金属NPは、約15nmの直径であって、TiO₂アナターゼ粒子は、約25nmの直径である。

【図16】Au 4f及びTi 2p XPSピークであって、結果は、金属Au及び正規組成TiO₂(Ti 4+結合、Ti 3+無し)だけを示している。

【図17】特徴的なプラズモン共鳴吸収ピーク(500~600nm)を示しているアナターゼTiO₂におけるAu NPのUV-可視吸収スペクトルである。

【図18】Au NPプラズモン共鳴による特徴的なピンク色を示しているアナターゼTiO₂におけるAu NPで被覆されているガラス基質の写真である。

【発明を実施するための形態】

【0028】

図1は、本発明の第1の実施形態による実験装置100を示している。

【0029】

装置100は、基質112を導入するように構成されている基質入口102を有している。前記基質112は、表面波ランチャ106つまり電磁表面波ランチャ及び誘電性チューブ108を有しているシステムを通過する。前記基質112は、プラズマによっていったん活性化されると、つまりプラズマ活性化されると、プラズマ励起種、化学前駆物質、及び基質表面が反応して基質表面上に被覆を生成する蒸着チャンバ、つまり放電後チャンバ110を通過する。反応がいったん実施されると、被覆されている基質112が、基質出口104で取り上げられる。

【0030】

装置100の放電後区域は、蒸着チャンバ110の側の電磁表面波ランチャ106の発射隙間140の先に位置している。

【0031】

図1から明らかのように、基質入口102及び基質出口104は、基質112の全体的方向を有している長手方向の中心軸線を定めている。誘電性チューブ108が、以下で明らかになる理由から、基質入口102と蒸着チャンバ110との間の前記長手方向の中心軸線上に挿入され、マイクロ波表面波ランチャを通過している。

【0032】

10

20

30

40

50

表面波ランチャ 106 は、優先的には、サーファトロン型の電磁表面波ランチャである。

【0033】

しかし、大気圧で着火しプラズマを維持できる任意のマイクロ波システムを採用してもよいことが理解される。たとえば、Beenacker 共振器、サーファガイド、金属マイクロ波プラズマトーチ、または半金属マイクロ波プラズマトーチを採用してもよい。

【0034】

マイクロ波表面波ランチャの周波数は、300 MHz と 300 GHz との間である。

【0035】

チューブ 108 は、電磁表面波ランチャ 106 によって発生したプラズマ放電を閉じ込めるように構成されている誘電性チューブである。この誘電性チューブ 108 は、放電チューブとも呼ばれ、優先的には結晶である、石英ガラス、水晶、パイレックス（登録商標）、セラミック、アルミナまたはシリカなどの損失が低く、耐高温の誘電体である。放電チューブ 108 の先端は、蒸着チャンバ 110 の内側で終わっている。そのため、前記放電後蒸着チャンバ 110 は、電磁表面波ランチャ（106；206）から 0.5 cm と 20 cm との間の距離にある、優先的には 6 cm の距離にある装置 100 の放電後領域内に位置している。

10

【0036】

放電チューブ 108 の内径は、1 mm と 100 mm との間で、好ましくは 5 mm である。

【0037】

放電チューブ 108 の外径は、3 mm と 103 mm との間で、好ましくは 7 mm である。

20

【0038】

電磁表面波ランチャ 106 は、電源 114 とのその接続によって動作している。サーファトロンが使用されるときには、電源 114 の周波数は 2.43 GHz と 2.47 GHz との間で、好ましくは 2.45 GHz である。それは、20 W と 300 W との間の、好ましくは 200 W の連続モードで動作する。

【0039】

電磁表面波ランチャ 106 は、高周波電界を印加することによって表面波放電を生成するために使用される。放電は、放電チューブ 108 内で、大気圧で発生させる。

【0040】

プラズマを発生するために、電磁表面波ランチャ 106 は、気体源 116 に接続しなければならない。図 1 の気体源 116 の入口 122 の矢印は、気体の流れの方向を単に示している。イオン化し、したがって、基質 112 を活性化する及び/または化学前駆物質と反応するプラズマジェットを放電チューブ（108；208）内で生成するために、Ar、He、Kr、Xe、N₂、H₂、O₂、またはそれらの気体の任意の組み合わせ、優先的には Ar などの任意の非凝縮性の気体または混合物が電磁表面波ランチャ 106 内に注入される。

30

【0041】

気体源 116 での気体の流れは、流れコントローラ（不図示）によって、1分あたり 1 標準リットル（slm）と 1分あたり 100 標準リットルとの間であり、より優先的には 10 slm である。

40

【0042】

説明の以下の部分は、化学前駆物質をプラズマ活性化基質 112 上に送達するように構成されている配置を説明する。

【0043】

装置 100 の放電後領域内の蒸着チャンバ 110 は、放電チューブ 108 の先端を受け入れるように構成されている。

【0044】

基質出口 104 に加えて、（放電後）蒸着チャンバ 110 は、入口 124 及び出口 126 を有している。

【0045】

50

出口 1 2 6 は、蒸着チャンバ 1 1 0 の排気に使用される。

【 0 0 4 6 】

固体、液体、または気体源、優先的には液体の形態で存在している化学前駆物質源 1 1 8 は、装置 1 0 0 の放電後領域に注入され、プラズマ励起気体種と反応して、基質表面上に被覆を合成する。

【 0 0 4 7 】

優先的には液体の形態である前記化学前駆物質は、霧及び/またはエアロゾルの形態であってよい。そのために、化学前駆物質は、化学前駆物質源 1 1 8 と(放電後)蒸着チャンバ 1 1 0 との間に位置している微粒化構成 1 2 0 を通過してもよい。

【 0 0 4 8 】

微粒化構成 1 2 0 は、優先的には超音波システムである。

【 0 0 4 9 】

超音波システムは、(放電後)蒸着チャンバ 1 1 0 内及びプラズマ活性化基質 1 1 2 上にアルゴン及び/または酸素などの搬送気体と共に搬送される化学前駆物質を霧及び/またはエアロゾルとなるように噴霧するように適合している超音波ノズル 1 3 2 を有している。搬送気体の流れは、0.1 s l m と 1 0 s l m との間であって、好ましくは 1 s l m であって、図 1 では矢印 1 2 8 で示している。

【 0 0 5 0 】

超音波システム 1 2 0 は、超音波発生器 1 3 0、優先的には 1 2 0 k H z の周波数で動作する S o n o - T e k 製の超音波発生器によって動作する。

【 0 0 5 1 】

霧及び/またはエアロゾルは、直径 1 μ m と 1 0 0 μ m との間の、好ましくは 1 0 μ m と 2 0 μ m との間の液滴から一般的に構成されている。

【 0 0 5 2 】

化学前駆物質は、金属前駆物質とすることができる。

【 0 0 5 3 】

金属前駆物質は、任意の金属前駆物質、優先的には金属ハロゲン化物、金属硝酸塩、または任意の有機金属合成物とすることができる。

【 0 0 5 4 】

この金属前駆物質は、任意の金属前駆物質、優先的には、チタン前駆物質、タングステン前駆物質、ジルコニウム前駆物質、亜鉛前駆物質、バナジウム前駆物質、ハフニウム前駆物質、タンタル前駆物質、モリブデン前駆物質、またはニオブ前駆物質とすることができる。

【 0 0 5 5 】

一般的に使用されるチタン前駆物質の例は、チタンエトキシド (T i (O C 2 H 5) 4) である。

【 0 0 5 6 】

チタン (I V) イソプロポキシド (T T I P)、(T i [O C H (C H 3) 2] 4)、チタン (I V) 塩化物 (T i C l 4)、チタン (I V) ブトキシド (T i (O C H 2 C H 2 C H 2 C H 3) 4)、チタンジイソプロポキシドビス(アセチルアセトネート) ([(C H 3) 2 C H O] 2 T i (C 5 H 7 O 2) 2)、チタンエトキシド (T i (O C 2 H 5) 4) を、光触媒、自己浄化表面、または気体検出用途の T i O 2 の結晶層の蒸着に使用することができる。

【 0 0 5 7 】

タングステンヘキサフェノキシド (W (O P h) 6)、タングステンヘキサカルボニル (W (C O) 6)、またはタングステン (V I) 塩化物 (W C l 6) を、水分解または気体検出用途の W O 3 の結晶層の蒸着に使用することができる。

【 0 0 5 8 】

ジルコニウムアセチルアセトネート (Z r (a c a c) 4)、ジルコニウム (I V) アセテート、またはジルコニウム (I V) 塩化物 (Z r C l 4) を、燃料電池、気体検知、

10

20

30

40

50

触媒、または抗菌被覆用途の ZrO_2 の結晶層の蒸着に使用することができる。

【0059】

酢酸亜鉛 ($(CH_3CO_2)_2Zn$)、亜鉛アセチルアセトネート ($Zn(acac)_2$)、または亜鉛塩化物 ($ZnCl_2$) は、気体検知、光触媒、圧電変換器、または発光素子用の ZnO の結晶層の蒸着に使用することができる。

【0060】

バナジウム (V) オキシトリプロポキシド ($VO(OCH_2CH_2CH_2CH_3)_3$)、バナジウム (III) アセチルアセトネート ($V(C_5H_7O_2)_3$)、バナジウム (IV) - オキシアセチルアセトネート ($VO(C_5H_7O_2)_2$)、またはバナジウム (III) 塩化物 (VCl_3) は、電気化学キャパシタまたは充電式リチウムイオン電池の陰極として V_2O_5 の結晶層の蒸着に使用することができる。

10

【0061】

ハフニウム (IV) 塩化物 ($HfCl_4$) またはハフニウム (IV) 酸塩化物 ($HfOCl_2$) は、気体検知、保護被覆、反射防止被覆、及び誘電性物質用途の HfO_2 の結晶層の蒸着に使用することができる。

【0062】

タンタル (V) エトキシド ($Ta(OC_2H_5)_5$) は、気体検知、反射防止被覆、または圧電材料の Ta_2O_5 の結晶層の蒸着に使用することができる。

【0063】

モリブデンヘキサカルボニル ($Mo(CO)_6$) は、光触媒、気体検知、またはキャパシタ用途の MoO_3 の結晶層の蒸着に使用することができる。

20

【0064】

ニオブ (V) 塩化物 ($NbCl_5$) は、気体検知、反射防止被覆、または圧電用途の Nb_2O_5 の結晶層の蒸着に使用することができる。

【0065】

その代わりに、金属前駆物質を、例えば TiO_2 用のホウ素、 WO_3 用のモリブデン、 ZrO_2 用のマンガン、及び ZnO 用のアルミニウムでドーピングすることができる。

【0066】

TiO_2 をホウ素でドーピングするのに適切な化学前駆物質を使用することができる。これは、光触媒の特性を強化し、 TiO_2 アナターゼの応答をスペクトルの可視光領域まで延長することを目的としている。そのようなホウ素誘導体は、ホウ酸トリエチル ($(C_2H_5O)_3B$) 及び/またはホウ酸トリメチル ($B(OCH_3)_3$) とすることができる。ホウ酸トリメチルは、その低い反応性による粉の形成を低減するために使用するのが有利である。

30

【0067】

ホウ酸 (H_3BO_3) は、反応が発生した時により酸性の pH を生成することによって TiO_2 結晶の比較的大きな塊の成長を刺激するドーピングされている TiO_2 薄膜の蒸着に便利なホウ素前駆物質として報告されている。

【0068】

導電性が向上しているホウ素でドーピングされている TiO_2 薄膜の成長に使用可能なホウ酸トリエチル ($(C_2H_5O)_3B$) 及び T T I P を使用することができる。

40

【0069】

ホウ素ドーブ TiO_2 薄膜の成長に採用可能な $TiCl_4$ 及びホウ酸トリメチル ($B(OCH_3)_3$) を光触媒活性の強化のための使用することができる。

【0070】

TiO_2 の感光性及び可視光応答性を強化する点で、ホウ素ドーブ TiO_2 薄膜の蒸着に採用可能なホウ酸 (H_3BO_3) 及びチタンテトラエトキシドを使用することができる。

【0071】

窒素は、 TiO_2 薄膜の効果的なドーパントであることが証明されている。反応器内での A P - P E C V D による窒素を使用したドーピングは、プラズマ発生気体 (この場合 A

50

r)を通して窒素気体の小さい流れを注入し、注入されるN₂気体の量を変更することによって実施することが可能で、N-TiO₂薄膜の合成のためにドーパントの様々な濃度を達成することができる。

【0072】

反応ドーピング気体としてのTTIP及びNH₃は、可視光触媒活性のためのNドーブTiO₂薄膜の成長に使用することができる。

【0073】

光触媒及び光電特性が強化されているタングステンドーブTiO₂被覆の蒸着用のタングステンエトキシド[W(OEt)₆]及びTTIPを使用することができる。

【0074】

四塩化バナジウム(VCl₄)またはバナジリアセチルアセトナート[C₁₀H₁₄O₅V]及びチタニウムブトキシド(TBOT)を、可視光触媒のバナジウムドーブTiO₂の合成に使用することができる。

【0075】

水分解性能の強化用のCr-またはFe-イオンドーブTiO₂を、チタニウムブトキシド[Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄]及び硝酸クロム[Cr(NO₃)₃]または硝酸鉄[Fe(NO₃)₃]によって成長させることができる。

【0076】

抗菌性の特性が強化されているAg-TiO₂の薄膜の蒸着用に採用されている硝酸銀(AgNO₃)及びTTIPを、使用することができる。

【0077】

チオ尿素(CH₄N₂S)及びTTIPが、可視光応答及び強化されている感光性を備えているS-TiO₂の合成に使用することができる。

【0078】

C-TiO₂を成長させるTBOT [Ti(OCH₂CH₂CH₂CH₃)₄]及びエタノールを、廃水中のNO_xの悪化の割合を改善するのに使用することができる。

【0079】

ナトリウムイオン電池用の高い電気化学性能を備えているドーブC-TiO₂の合成のために、ショ糖(C₁₂H₂₂O₁₁)及びTiCl₄を使用することができる。

【0080】

多機能(同時に導電性であって光活性である)P-ドーブTiO₂をトリエチルホスフェート[(C₂H₅O)₃PO]及びTiCl₄によって成長させることができる。

【0081】

硝酸ニッケル[Ni(NO₃)₂]及びTiCl₄を、光電流及び光触媒用途のNi-TiO₂の合成に採用することができる。

【0082】

その代わりに、金属前駆物質は、基質112上にナノ複合体の層を被覆するために、他の金属の金属ナノ粒子を含むことができる。

【0083】

より具体的には、金属ナノ粒子は銀、プラチナ、または金のナノ粒子とすることができる。

【0084】

シリンジポンプ(118、218)によって制御される金属前駆物質の流量は、薄膜の蒸着に対して有害な気体相の粉末の過度の形成を制限するために、0.1μL・min⁻¹と100μL・min⁻¹との間であって、優先的には10μL・min⁻¹に固定されている。

【0085】

電磁表面波ランチャ106は、基質112上のアナターゼ(TiO₂)の蒸着用に低い基質温度での大気圧プラズマ強化化学蒸着(AP-PECVD)に特に適合しており、基質112は、1次元基質または2次元基質である。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 6 】

基質 1 1 2 は、熱敏感基質とできるので有利である。

【 0 0 8 7 】

1 次元基質は、ワイヤ、チューブ、繊維、光ファイバ、パイプ、ケーブル、コード、帯、ロープ、フィラメント、糸、またはリボンである。

【 0 0 8 8 】

2 次元基質は、ウェーファ、たとえばシリコンウェーファである。

【 0 0 8 9 】

基質 1 1 2 は、ポリマー及び/またはガラスなどの非金属及び非導電性材料で作られている。

10

【 0 0 9 0 】

図 2 は、放電チューブ 1 0 8 の拡大図である。図 3 は、放電チューブ 1 0 8 の拡大図の断面図である。

【 0 0 9 1 】

放電チューブ 1 0 8 の内側の表面上で、フィラメント放電 1 3 4 が形成される。フィラメント放電区域 1 3 6 は、したがって、放電チューブ 1 0 8 の内側の表面上に形成されている。この現象は、文献 (Schluter H. 他、Physics Reports、2007、443、121~255) からよく知られている。

【 0 0 9 2 】

誘電チューブ区域 1 3 6 の内側の壁に近いプラズマの活性部分は、高電子密度及び高イオン密度を有している。これによって、励起/活性気体種を生成する高い性能が実現される。しかし、放電チューブの中心のプラズマの活性部分、つまり中心区域 1 3 8 は、電子密度の低下及び低温のために、反応性が低い。

20

【 0 0 9 3 】

基質 1 1 2 が導入され、基質入口 1 0 2 及び基質出口 1 0 4 を構成している保持手段によって、プラズマの中心区域 1 3 8 において、方向が設定され、案内され、保持され、及び/または維持される。保持手段は、放電チューブ 1 0 8 の中心、特に中心区域 1 3 8 の中心に位置している領域に対応している区域内で基質 1 1 2 を保持するように構成されている。このように、基質入口 1 0 2 及び基質出口 1 0 4、特に前記入口 1 0 2 及び前記出口 1 0 4 に存在している保持手段は、フィラメント放電区域 1 3 6 に基質 1 1 2 が到達するのを防止する。これによって、基質をこれらの区域の高温から保護する。この特徴は、ポリマー及び/またはプラスチックなどの熱敏感基質 1 1 2 が被覆されるときに非常に有用である。

30

【 0 0 9 4 】

(熱敏感) 基質 1 1 2 が導入され、方向が設定され、案内され、保持され、及び/または維持されなければならない中心区域 (1 3 8) は、誘電性チューブ (1 0 8 ; 2 0 8) の内部表面から 1 mm の最小距離に位置している。前記誘電性チューブ (1 0 8 ; 2 0 8) の内部表面からの最大距離は、2.5 mm である。

【 0 0 9 5 】

金属酸化物誘導体の基質 1 1 2 上への接着を保証するために、金属前駆物質の霧の注入が、発射隙間 1 4 0 から 0.5 cm と 20 cm との間の距離、優先的には発射隙間 1 4 0 から 6 cm の距離の電磁表面波ランチャ 1 0 6 の放電後領域で実施される。

40

【 0 0 9 6 】

金属前駆物質の霧を放電後領域に導入することによって、金属酸化物の被覆の基質 1 1 2 上への接着が改善されるだけでなく、層の密度及び結晶性も増加する。

【 0 0 9 7 】

図 4 は、本発明の第 2 の実施形態を示している。図 4 は、同一または同様の要素についての前の図 1 の番号付けを示しているが、番号は 1 0 0 増加している。特定の番号はこの第 2 の実施形態の特定の項目に使用されている。

【 0 0 9 8 】

50

図 4 に示している装置 200 は、装置 200 の放電後区域内での金属酸化物誘導体による被覆の前に、金属ナノ粒子を基質 212 の表面上で生成可能になるということによって完全なものとなっている。

【0099】

気体源 216 は、入口 222 を通して、ナノ粒子前駆物質送達システム 248 に、優先的にはシリンジポンプ内の化学前駆物質源 218 と同様な設定に接続されている。ナノ粒子前駆物質送達システム 248 は、ナノ粒子前駆物質を基質 212 のまだ活性化されていない表面上へ気体源 216 の入口 222 を通して送達するように構成されている。

【0100】

前記ナノ粒子前駆物質は、霧及び/またはエアロゾル及び/または蒸気の形態であって
10
もよい。そのため、ナノ粒子前駆物質送達システム 248 とプラズマ気体源 216 との間に位置している微粒化構成 242、優先的には超音波システムを通過してもよい。

【0101】

超音波システム 242 は、ナノ粒子前駆物質を、アルゴン及び/または酸素などの搬送気体と共にプラズマ気体源 216 内及び基質 212 のプラズマ活性化されていない表面に搬送される霧及び/またはエアロゾルになるように噴霧するように適合している超音波ノズル 246 を有している。搬送気体の流れは、1 s l m と 100 s l m との間であって、一般的には 10 s l m であって、矢印 244 で示している。

【0102】

超音波システム 242 は、超音波発生器 250、優先的には、120 kHz で動作する
20
Sono-Tek 製の超音波発生器によって動作する。

【0103】

この具体的な構成において、金属ナノ粒子は、基質 212 の部分を覆う前に気体相でまず形成され、したがって基質 212 は、本発明の第 1 の実施形態で説明したのと同じように金属酸化物誘導体の層で被覆される。この特定の構成によって、装置 200 は、2 つの機能を以降では有し、それは、金属ナノ粒子の生成と、金属酸化物誘導体の以降の及び/または同時の蒸着によるナノ複合体の形成である。説明した配置は、異なるナノ粒子の埋め込みのために、増やすことができる。

【0104】

ただし、本発明の異なる実施形態を互いに組み合わせることができる。
30

【実施例】

【0105】

実験

低温でのアナターゼ薄膜の PMMA 光ファイバ上への大気圧プラズマ強化化学蒸着

【0106】

チタンエトキシド(シグマ-アルドリッチ 80%) が、チタン前駆物質として使用された。チタンエトキシドは、室温では粘性があって、揮発性が低く、供給システム 10 を使用してその流量を制御するために、0.4 M にヘキサン(シグマ-アルドリッチ、>97%) 内で希釈された。

【0107】

SEM(走査型電子顕微鏡)計測が、TiO₂ で被覆された光ファイバ上で実施された。図 5 は、SEM 画像を示している。上面画像(図 5(a))は、直径が 30 nm と 150 nm との間の範囲の球状の粒子のある一様な膜を示している。薄膜の厚さは、約 200 nm である。断面図(図 5(b))は、光ファイバのシリカコアのポリイミド被覆上の TiO₂ の一様な膜を示している。
40

【0108】

図 6 は、酸素/アルゴンの比率の関数として、Si 基質上で成長した TiO₂ 薄膜のラマンスペクトルを示している。146 cm⁻¹、397 cm⁻¹、及び 637 cm⁻¹ の 3 個のはっきりしているラマンピークが全ての膜で観測された。これらのピークは、E_g(ν₆)、B_{1g}(ν₄)、及び E_g(ν₁) 光振動モードに対応しており、TiO₂ の
50

アナターゼ相の特徴である。146 cm⁻¹の最も強いEgモードは、アナターゼ構造の外部振動に原因がある。全ての試料についてのラマンスペクトルは、TiO₂被覆が純粋なアナターゼ相にあることを明確に裏付けている。

【0109】

146 cm⁻¹のラマンピークの位置の標準ピーク位置よりも少ない波数に向けての移動がO₂で成長したアナターゼTiO₂ラマンスペクトルにおいて観測される。最低周波数Egラマンモードの青方偏移及び/または広がり、膜内のフォノン閉じ込め及び非正規組成効果が通常原因である。

【0110】

図7は、PMMAポリマー光ファイバ上で成長したTiO₂薄膜のラマンスペクトルを示している。146 cm⁻¹、397 cm⁻¹、及び637 cm⁻¹のはっきりしているピークは、Eg (V6)、B1g (v4)、及びEg (v1)光振動モードに対応しており、TiO₂のアナターゼ相の特徴である。146 cm⁻¹の最も強いEgモードは、アナターゼ構造の外部振動に原因がある。ラマンスペクトルは、TiO₂被覆が純粋なアナターゼ相にあることを明確に裏付けている。290 cm⁻¹、385 cm⁻¹、732 cm⁻¹、及び749 cm⁻¹で観測されたピークはすべて、PMMA光ファイバ基質が原因である。

10

【0111】

低温でのホウ素ドーパアナターゼ薄膜のシリコンウェーファ基質上への大気圧プラズマ強化化学蒸着

20

【0112】

チタンエトキシド (Ti (OC₂H₅)₄、80%) が、ヘキサン (>97%) 内で0.4 Mに希釈された。薄膜蒸着のためのチタン前駆物質の注入を促進するために、チタン前駆物質流量は10 μL・min⁻¹に固定され、120 kHzで動作している超音波噴霧ノズル (Sono-Tek) に向けて搬送された。ノズルの出口に形成された霧は、10 μmと20 μmとの間の範囲の直径の液滴から構成されており、それぞれ流量が0.9 L・min⁻¹及び1 L・min⁻¹のアルゴン/酸素の気体の混合物によって搬送される。ホウ素前駆物質、つまり、ホウ素イソプロポキシド (B [(CH₃)₂CHO]₃、>98%) が、噴霧ノズルに接続され、Ar (搬送気体) の流れを同時に結合している独立したバブラー内に配置された。Arの0.1 L・min⁻¹の一定の流れを使用して溶液が泡立てられ、1 L・min⁻¹ (0.9 + 0.1 L・min⁻¹) に等しいAr搬送気体の全体の流れが作られた。発射隙間からの放電後距離は、プラズマ放電の開始後は6 cmに等しく、蒸着が、前述の全てのパラメータを一定に保って10分間行われた。膜は、両面研磨シリコンウェーファ基質 (2 × 2 cm) 上で成長した。シリコン基質は、純エタノール (97%) を使用して浄化され、使用する前に空気中で乾燥させた。基質は、基質が蒸着中に移動するのを避けるように、金属ホルダと共に水晶管内に配置された。

30

【0113】

膜内のホウ素の存在を検証し、膜内、つまりTiO₂格子内のその位置を明確にするために、XPS分析が膜の表面 (図8 (a)) 及び内部 (図8 (b)) の両方で実施された。まず、ホウ素 (ドーパント) を置換または格子間ドーパントとしてTiO₂格子内に埋め込むことができる。一般的に、190 ~ 191 eVの位置のB 1sピークは、酸素置換位置のホウ素が原因であって、191 ~ 192 eVの範囲のピークは、格子間ホウ素が原因である。ホウ素は、B 1sピークがそれぞれ193.1 eV及び187.5 eVにあるB₂O₃内の陽イオン性B³⁺及びTiB₂内の陰イオン性B²⁻などの様々な他の形態でも見出すことが可能である。我々の試料内のB 1sピークは、191 eVと192 eVとの間 (191.35 eV) のバンドエネルギーで見出され、ドーパント、つまりホウ素が、格子間位置に取り込まれていることを意味しており、つまり、蒸着された膜は、ホウ素ドーパアナターゼTiO₂である。

40

【0114】

シリコン基質上にAP-PECVDによって蒸着させたTiO₂の結晶相を判定するた

50

めにラマンスペクトル分析が実行された。B - T i O 2 試料のラマンスペクトル (図 9) は、アナターゼ T i O 2 の形成を示している。

【 0 1 1 5 】

さらに、B - T i O 2 試料の S E M 分析によって、シリコンウェーファ基質上への膜 (図 1 0) の蒸着が裏付けられた。

【 0 1 1 6 】

アナターゼ及び予備成形されている銀ナノ粒子から構成されているナノ複合体薄膜の低温での大気圧プラズマ強化化学蒸着

【 0 1 1 7 】

チタンエトキシド (シグマ - アルドリッチ、 > 8 0 %) から構成されている懸濁液 / 溶液及び商用 A g ナノ粒子 (A g N P) が、A g - T i O 2 ナノ複合体膜の蒸着に使用された。

10

【 0 1 1 8 】

直径が 6 ~ 7 n m の 1 2 0 m g の商用 A g N P (P l a s m a C h e m G m b H) を、1 0 m L のヘキサン (シグマ - アルドリッチ、 > 9 7 %) 内で、5 分間、超音波洗浄機内で拡散させた。それから、この A g N P 懸濁液の 5 0 0 μ L が、濃度が 0 . 5 M (溶剤はヘキサン) の 2 0 m L のチタンエトキシド溶液に加えられ、再び 5 分間拡散させた。A g N P - チタンエトキシド懸濁液が、A g - T i O 2 複合体被覆のチタン前駆物質として使用された。シリンジポンプによって制御されているチタン前駆物質の流量は、1 0 μ L / 分に固定され、1 2 0 k H z で動作している超音波噴霧ノズルに向けて搬送される。ノズルの出口に形成される霧は、1 0 μ m と 2 0 μ m との間の範囲の直径の液滴で構成されている。それが、2 s l m のアルゴン / 酸素の流れ (A r : O 2 = 1 : 1 s l m) と共に、発射隙間から 6 c m の位置で放電後内に導入される。放電は、M W 電力が 2 0 0 W であって、動作 A r 気体流が 1 0 s l m である水晶放電管内において大気圧で生成された。

20

【 0 1 1 9 】

図 1 1 a は、蒸着されている A g - T i O 2 複合体被覆の後方散乱 S E M 画像及び E D S スペクトルを示している。上面図は、A g 球状粒子及び / またはナノ粒子の塊が存在している一様な膜を示している。T i O 2 膜内の A g ナノ粒子の存在が、原子比率 0 . 0 7 a t . % の E D S スペクトル (図 1 1 b) において確認された。

30

【 0 1 2 0 】

U V 可視分光法を使用して、蒸着された A g - T i O 2 複合体被覆の光学的性質を T i O 2 膜と比較した。図 1 2 のスペクトルから観測されるように、T i O 2 は、その光学的なバンドギャップのせいで、U V 領域において予測される強く広範囲の吸収を示した。しかし、4 5 0 n m 程度の広い吸収帯を複合体 A g - T i O 2 被覆において観測することができる。この際だった変化が、A g N P によって放出された表面プラズモン共鳴 [K . A w a z u 他、J . A m . C h e m . S o c . 2 0 0 8、1 3 0、1 6 7 6 - 1 6 8 0] を局在化させることがはっきり認識される。

【 0 1 2 1 】

アナターゼ及びその場合成された銀ナノ粒子から構成されているナノ複合体薄膜の低温での大気圧プラズマ強化化学蒸着

40

【 0 1 2 2 】

銀ナノ粒子を含むアナターゼ T i O 2 薄膜が図 4 で示している設定を使用して蒸着された。液体銀前駆物質が、S o n o - T e k 超音波ノズルを介してマイクロ波放電区域の前で細かい霧として気体流内に注入された。銀前駆物質の供給率は、シリンジポンプを使用して 5 マイクロリットル / 分に設定される。S o n o - T e k に送達される電力は、P = 1 . 6 W に固定される。マイクロメートルの大きさの細かい液滴として噴霧されたこの液体銀前駆物質は、その後、A r 搬送気体の 1 0 s l m の流れによってマイクロ波放電まで搬送される。このマイクロ波電力は、2 0 0 W で設定される。マイクロ波プラズマ放電の高プラズマ電力密度の結果として、銀ナノ粒子が気体相で形成され、プラズマ気体流によ

50

ってさらに搬送される。チタン前駆物質が、シリンジポンプを使用して $10 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で注入され、Sono-Tek超音波ノズルによって微粒化された。チタン前駆物質の液滴は、 1slm の Ar 及び 1slm の O_2 の搬送気体混合物によって放電後区域に送られる。Sono-Tekの電力は、 $P = 4 \text{W}$ で設定される。銀ナノ粒子を捕らえた結晶 TiO_2 薄膜を、基質上で成長させる。そのような手順によって、Agナノ粒子が含まれているアナターゼ TiO_2 薄膜の1段階、大気圧、及び低温での成長が可能になった(図13)。

【0123】

結晶金属酸化物誘導体により表面を被覆することによって、光触媒表面の精緻な形成が可能になる。さらに、ガラス、ポリマー、及び/またはプラスチックなどの熱敏感材料上での光触媒表面の精緻な形成も可能になる。また、蒸着された結晶薄膜は、光触媒、光電池、またはセンシング用途に有用とすることができる。

10

【0124】

Auナノ粒子を含んでいるアナターゼ薄膜の大気圧及び低温での成長

金ナノ粒子を含むアナターゼ TiO_2 薄膜も、図14で示している設定を使用して蒸着された。この設定は、放電後領域に2個の同時注入システムが存在していることを除いて、図1に示している設定に基づいている。一方が、たとえば、 TiO_2 前駆物質(たとえばTEOT、チタン(IV)エトキシド)の霧である第1の化学前駆物質を供給するのに対して、他方は、Au前駆物質(たとえば、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の霧である第2の化学前駆物質を供給する。マイクロ波電力は、 200W で設定され、Arプラズマ気体流は、 10slm で設定される。

20

【0125】

液体金前駆物質(水またはエタノールに溶解させた金の三塩酸塩の溶液)が、マイクロ波放電区域の後で、Sono-Tek超音波ノズルを介して、細かい霧として気体流内に注入される。金前駆物質の供給率は、シリンジポンプを使用して10マイクロリットル/分に設定される。Sono-Tekに供給される電力は、 $P = 2 \text{W}$ で固定される。マイクロメートルの大きさの細かい液滴として噴霧されたこの液体金前駆物質は、その後、Ar搬送気体の 1slm の流れによってマイクロ波放電まで搬送される。

【0126】

チタン前駆物質(TEOT)が、シリンジポンプを使用して $10 \mu\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ の流量で注入され、Sono-Tek超音波ノズルによって微粒化された。チタン前駆物質の液滴は、 1slm の Ar 及び 1slm の O_2 の搬送気体混合物によって放電後区域に送られる。Sono-Tekの電力は、 $P = 4 \text{W}$ で設定される。金ナノ粒子を捕らえた結晶 TiO_2 薄膜を、基質上で成長させる。

30

【0127】

そのような手順によって、金属Au及びアナターゼ TiO_2 の両方の回折ピークを示しているXRD(X線回折)パターンによって示されているように(図15を参照)、金属Au NPが含まれているアナターゼ TiO_2 薄膜の1段階、大気圧、及び低温での成長が可能になる。

【0128】

XPS計測によって、被覆が金属Au及び正規組成 TiO_2 ($\text{Ti} 4+$ のみ、 $\text{Ti} 3+$ 無し)のみから構成されていることが確認される(図16を参照)。

40

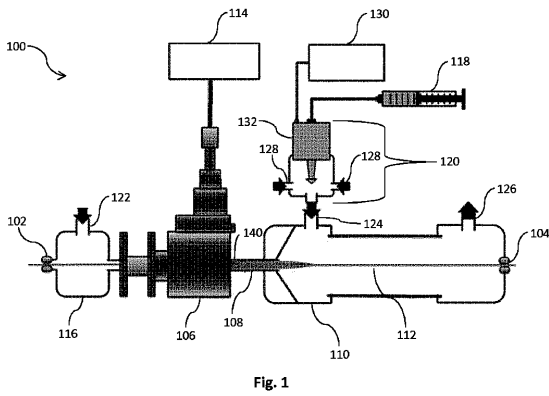
【0129】

Au NPによるプラズモン効果が $500 \sim 600 \text{nm}$ の範囲の強い吸収を伴って観測される(図17)。この効果は、Au NPプラズモン効果の特徴である試料がピンク色を示すこととして、裸眼でも観測される(図18)。ピンク色は、図18の矢印によって示されている陰の領域によって表されている。

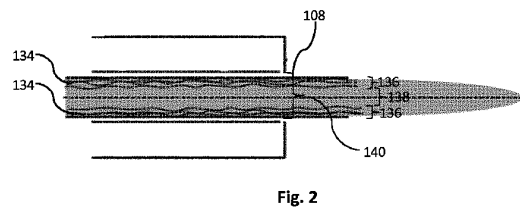
50

【図面】

【図 1】

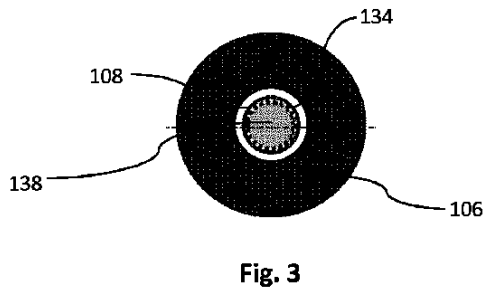


【図 2】

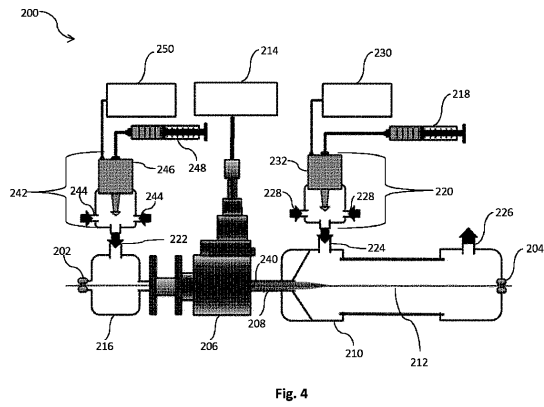


10

【図 3】



【図 4】



20

30

40

50

【図 5 a】

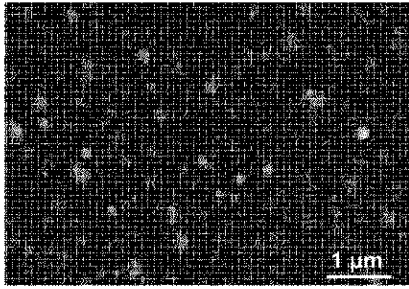
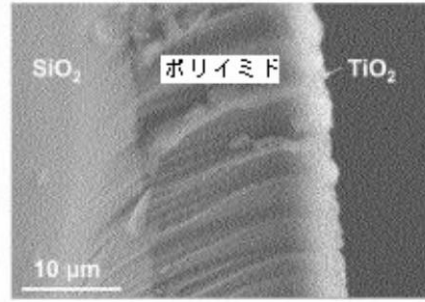


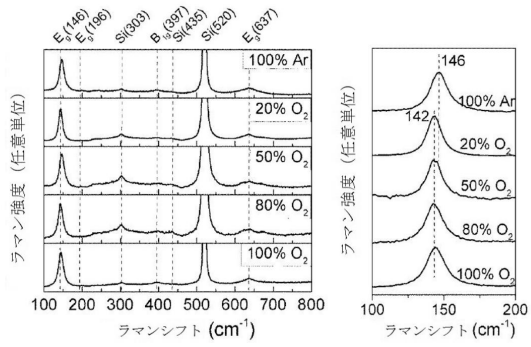
Fig. 5a

【図 5 b】

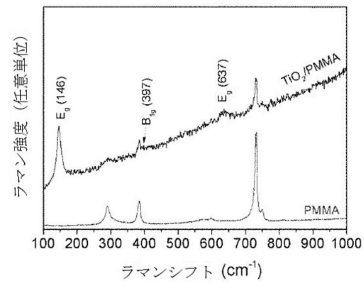


10

【図 6】



【図 7】



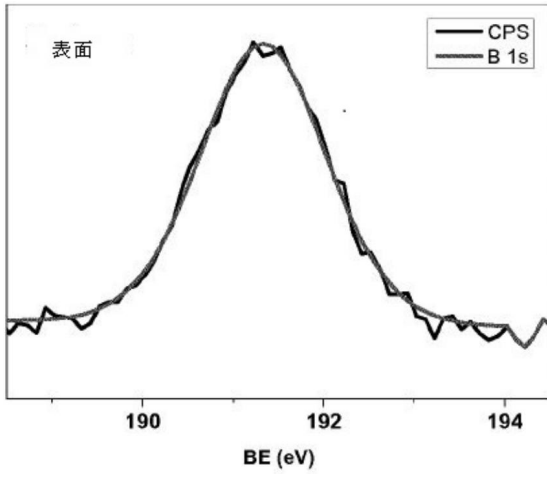
20

30

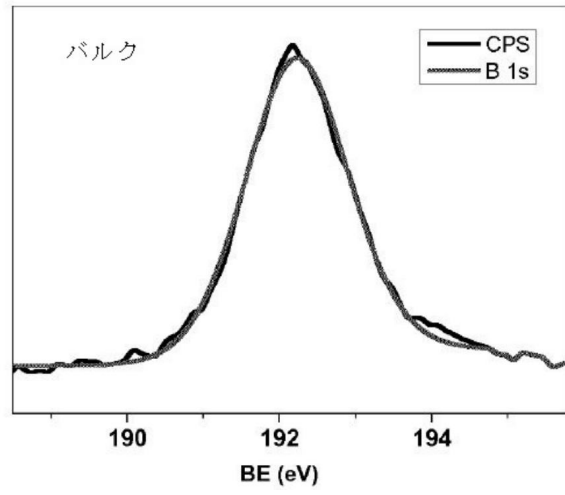
40

50

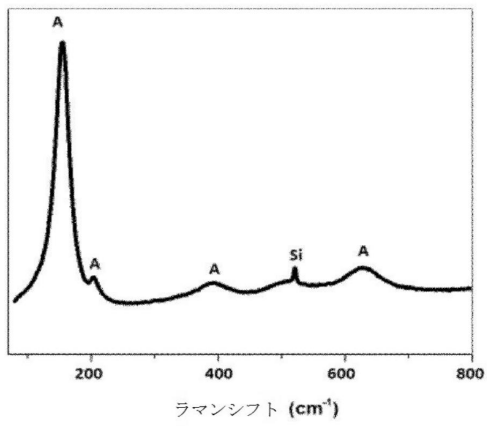
【 図 8 a 】



【 図 8 b 】



【 図 9 】



【 図 1 0 】

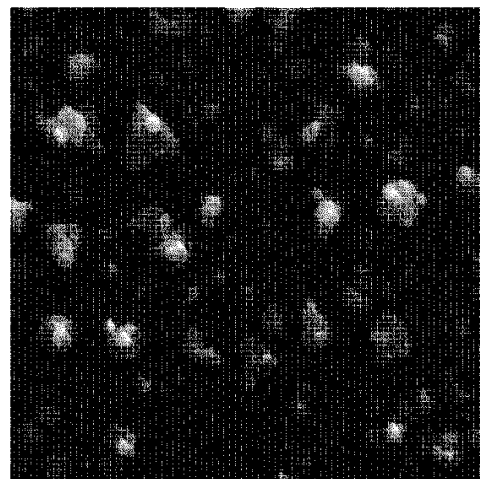


Fig. 10

10

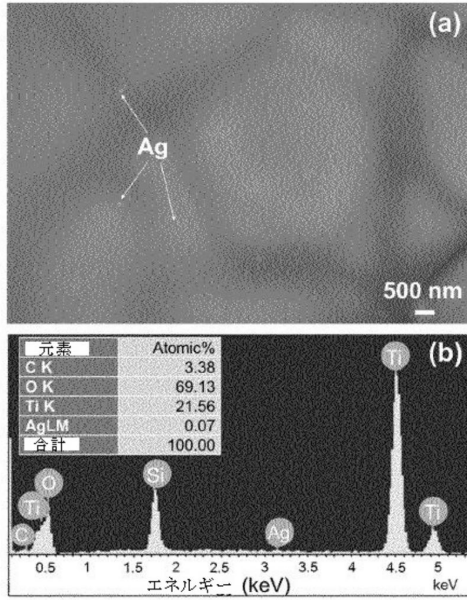
20

30

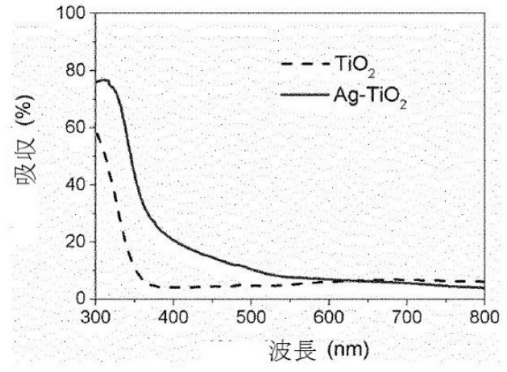
40

50

【図 1 1】



【図 1 2】



10

【図 1 3】

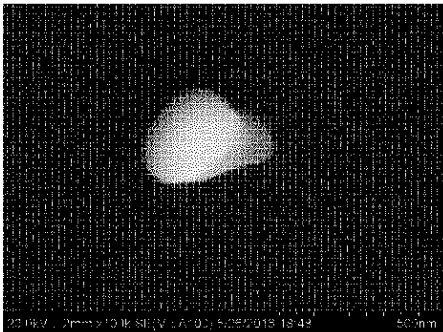
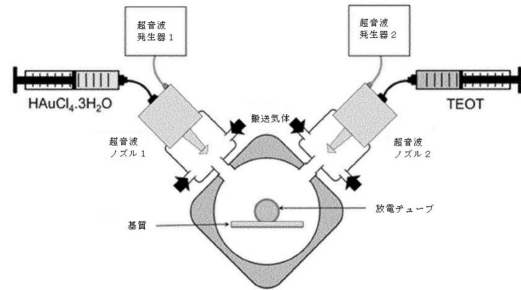


Fig. 13

【図 1 4】



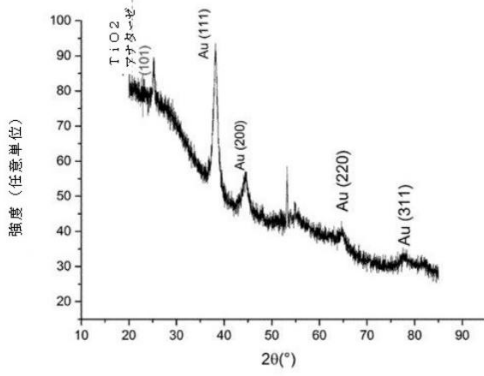
20

30

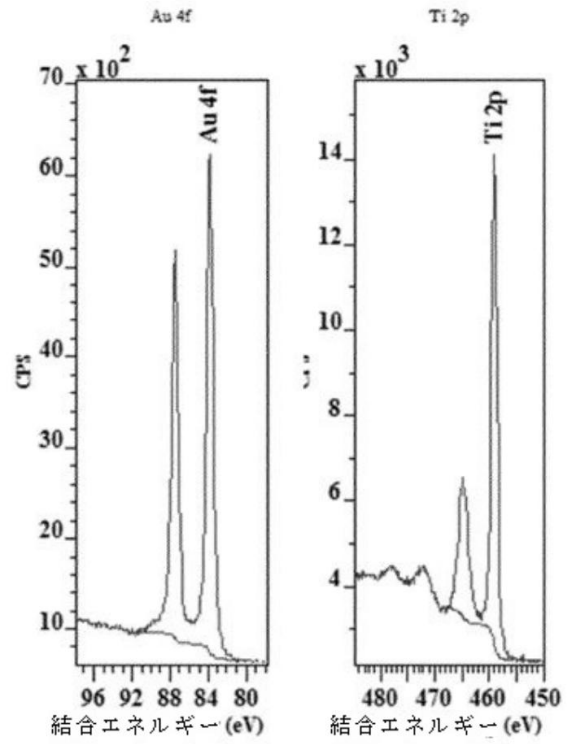
40

50

【図 15】



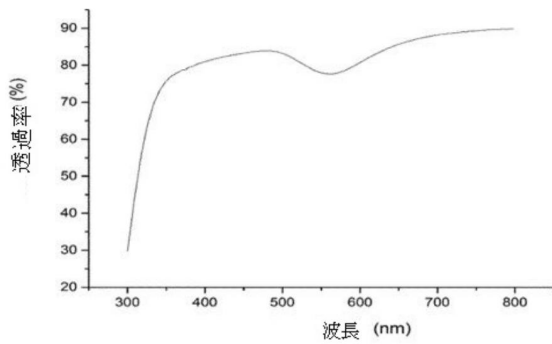
【図 16】



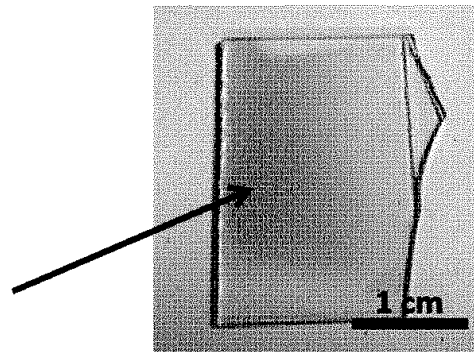
10

20

【図 17】



【図 18】



30

Fig. 18

40

50

フロントページの続き

- イッシュ, フォンドリ通り 74
(72)発明者 ビュロウ, シモン
フランス国 57070 メス, クール通り 90
- (72)発明者 ショケ, パトリック
フランス国 57050 ロンジュヴィル レ メス, ロベール シューマン通り 40
- (72)発明者 ジェラルド, マシュー
フランス国 54720 キュトリー, シャトー通り テル5
- (72)発明者 ケサーダ ゴンサレス, ミゲル
ルクセンブルク国 4367 ベルヴォー, スウィング通り 10ピー / 527
- 審査官 今井 淳一
- (56)参考文献 特開2011-162877(JP, A)
特開平05-131132(JP, A)
特開2008-028231(JP, A)
特開2008-073986(JP, A)
特表2008-504442(JP, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C23C 16 / 40
H05H 1 / 24
C23C 16 / 513