

(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2015-71525
(P2015-71525A)

(43) 公開日 平成27年4月16日(2015.4.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C30B 29/38 (2006.01)	C30B 29/38	Z 4G077
C01B 21/06 (2006.01)	C01B 21/06	A 4G169
B01J 27/24 (2006.01)	B01J 27/24	M
B01J 35/02 (2006.01)	B01J 35/02	J
C30B 9/12 (2006.01)	C30B 9/12	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-39647 (P2014-39647)
 (22) 出願日 平成26年2月28日 (2014.2.28)
 (31) 優先権主張番号 特願2013-184256 (P2013-184256)
 (32) 優先日 平成25年9月5日 (2013.9.5)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

特許法第30条第2項適用申請有り

(出願人による申告)平成24年度、文部科学省、戦略的創造研究推進事業、(ALCA)、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願

(71) 出願人 504180239
 国立大学法人信州大学
 長野県松本市旭三丁目1番1号
 (74) 代理人 100099759
 弁理士 青木 篤
 (74) 代理人 100077517
 弁理士 石田 敬
 (74) 代理人 100087413
 弁理士 古賀 哲次
 (74) 代理人 100093665
 弁理士 蛭谷 厚志
 (74) 代理人 100102990
 弁理士 小林 良博
 (74) 代理人 100080919
 弁理士 田崎 豪治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 窒化タンタルの製造方法

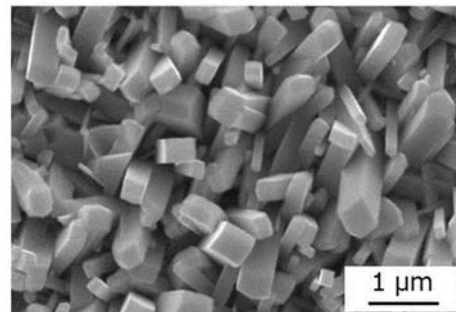
(57) 【要約】

【課題】1段階プロセスで、結晶性の良好な窒化タンタル結晶層を効率よく得る方法を提供する。

【解決手段】タンタル基板表面、または基板上のタンタル皮膜表面を親水化処理すること；フラックス水性溶液またはペーストを前記基板表面または皮膜表面に塗布すること；ならびに塗布された表面を含む基板を窒素源含有雰囲気中で加熱し、ついで冷却することにより基板上に窒化タンタル (Ta_3N_5) 結晶層を形成することを特徴とする窒化タンタルの製造方法。

【選択図】 図1

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

タンタル基板表面、または基板上のタンタル皮膜表面を親水化処理すること；フラックス水性溶液またはペーストを前記基板表面または皮膜表面に塗布すること；ならびに塗布された表面を含む基板を窒素源含有雰囲気中で加熱し、ついで冷却することにより基板上に窒化タンタル (Ta_3N_5) 結晶層を形成することを特徴とする窒化タンタルの製造方法。

【請求項 2】

タンタル皮膜が、金属またはセラミックスの基板上にスパッタ法で形成される請求項 1 に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 3】

親水化処理が紫外線照射またはプラズマ照射である請求項 1 または 2 に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 4】

フラックス水性溶液またはペーストが、アルカリ炭酸塩を含む水性溶液またはペーストである請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 5】

フラックス水性溶液またはペーストが、さらに塩化ナトリウム、塩化カリウムまたは塩化リチウムを含む水性溶液またはペーストである請求項 4 に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 6】

窒素源含有雰囲気、アンモニア気流である請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 7】

窒素源含有雰囲気中での加熱が、600 ~ 1000 である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 8】

得られる窒化タンタルが柱状または板状結晶である請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 9】

柱状結晶は、少なくとも 80% 以上が基板に 45 ~ 90 度方向に配向している請求項 8 に記載の窒化タンタルの製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の窒化タンタルの製造方法により、基板表面に形成された窒化タンタル結晶層。

【請求項 11】

請求項 10 に記載の基板/窒化タンタル結晶層からなる可視光応答光電極。

【請求項 12】

請求項 11 に記載の可視光応答光電極に可視光を照射して、水の光触媒分解を行うことにより水素を得ることを特徴とする水素の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、窒化タンタルの製造方法、さらに詳しくは基板上に窒化タンタル結晶層を形成する方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フラックス法は、溶液からの結晶育成法の一つであり、そこでは高温で融解しているフラックス（溶媒）に溶質を溶解させ、溶液の冷却や溶媒の蒸発による過飽和の増加を利用して結晶を育成する。そして、目的とする結晶を融点より低い温度で育成でき、高品質な結晶を育成でき、さらには特殊な装置や操作を必要としない、等の特長を有する。フラッ

10

20

30

40

50

クス法は、通常、るつぼ等の容器内で結晶を育成する。フラックスコーティング法は、このようなフラックス法の原理を応用した結晶層（薄膜）形成方法である。通常、るつぼに充填する出発原料（溶質およびフラックス）に水やエタノール等を加えて、常温で溶液やペーストを作成し、基板表面にこれを塗布して加熱する。塗布された溶質が、加熱によりフラックスに溶解し、フラックスの蒸発または溶液の冷却を駆動力として基材表面で結晶が成長する。

【0003】

窒化物は、可視光照射下に水を分解する光触媒として期待されており、酸化物をアンモニア気流下に加熱して窒化することで得られる（酸化物の合成と窒化の2段階プロセス）。本発明者らは、先般、フラックスコーティング法により、Ta基板表面に窒化タンタル（ Ta_3O_5 ）層を1段階プロセスで作製し得る方法を見出した（非特許文献1）。

10

【0004】

可視光応答型光触媒の Ta_3N_5 はバンドギャップ約2.1eVであり、犠牲剤の存在下で可視光照射による水の光触媒分解が可能である。そのため、金属基板上に Ta_3N_5 結晶層（=薄膜）を形成した光電極としての応用が広く研究されている。通常、 Ta_3N_5 は Ta_2O_5 や $NaTaO_3$ などの酸化物前駆体をアンモニア気流下で加熱することで得られる。この場合、前駆体の結晶構造が変化するため、得られる Ta_3N_5 には粒界や格子欠陥が形成されると考えられる。実際、 Ta_2O_5 を窒化して Ta_3N_5 に変化させると、結晶構造の変化に伴い、細孔や空隙が生成し、多孔質化する。また、 Ta_2O_5 から得られた Ta_3N_5 は過剰な窒化により表面に欠陥が導入される可能性がある。一方、より高い量子収率を得るためには、これらの問題を解決し、欠陥の少ない高品質な結晶を育成する必要がある。本発明者らは、この観点から、アンモニア気流下でのフラックス法による Ta_3N_5 結晶層の直接形成を試みている。フラックス法は、主に熔融金属や熔融金属塩を溶媒（フラックス）とする結晶育成方法であり、原料をフラックス中に溶解し、その後過飽和を制御して結晶成長を進行させるため、高品質で結晶面の発達した結晶が得られる。さらに、このフラックス法を応用した薄膜形成技術『フラックスコーティング法』により、Ta基板上に直接 Ta_3N_5 結晶層を形成すれば良好な基板-結晶界面となることが期待できる。

20

【先行技術文献】

【非特許文献】

【0005】

30

【非特許文献1】NCCG-42, November 9-11, 2012

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記1段階プロセスの検討の一環として、さらに結晶性の良好な窒化タンタル結晶層を、効率よく得ることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は上記の問題を解決するために、以下の発明を提供するものである。

【0008】

40

(1) タンタル基板表面、または基板上的タンタル皮膜表面を親水化処理すること；フラックス水性溶液またはペーストを前記基板表面または皮膜表面に塗布すること；ならびに塗布された表面を含む基板を窒素源含有雰囲気中で加熱し、ついで冷却することにより基板上に窒化タンタル（ Ta_3N_5 ）結晶層を形成することを特徴とする窒化タンタルの製造方法。

【0009】

(2) タンタル皮膜が、金属またはセラミックスの基板上にスパッタ法で形成される上記(1)に記載の窒化タンタルの製造方法。

【0010】

(3) 親水化処理が紫外線照射またはプラズマ照射である上記(1)または(2)に記載

50

の窒化タンタルの製造方法。

【0011】

(4) フラックス水性溶液またはペーストが、アルカリ炭酸塩を含む水性溶液またはペーストである上記(1)～(3)のいずれかに記載の窒化タンタルの製造方法。

【0012】

(5) フラックス水性溶液またはペーストが、さらに塩化ナトリウム、塩化カリウムまたは塩化リチウムを含む水性溶液またはペーストである上記(4)に記載の窒化タンタルの製造方法。

【0013】

(6) 窒素源含有雰囲気、アンモニア気流である上記(1)～(5)のいずれかに記載の窒化タンタルの製造方法。

10

【0014】

(7) 窒素源含有雰囲気中での加熱が、600～1000 である上記(1)～(6)のいずれかに記載の窒化タンタルの製造方法。

【0015】

(8) 得られる窒化タンタルが柱状または板状結晶である上記(1)～(7)のいずれかに記載の窒化タンタルの製造方法。

【0016】

(9) 柱状結晶は、少なくとも80%以上が基板に45～90度方向に配向している上記(8)に記載の窒化タンタルの製造方法。

20

【0017】

(10) 上記(1)～(9)のいずれかに記載の窒化タンタルの製造方法により、基板表面に形成された窒化タンタル結晶層。

【0018】

(11) 上記(10)に記載の基板/窒化タンタル結晶層からなる可視光応答光電極。

【0019】

(12) 上記(11)に記載の可視光応答光電極に可視光を照射して、水の光触媒分解を行うことにより水素を得ることを特徴とする水素の製造方法。

【発明の効果】

【0020】

本発明によれば、1段階プロセスで、結晶性の良好な窒化タンタル結晶層を効率よく得る方法を提供し得る。

30

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】タンタル基板上に実施例1により作製された窒化タンタル結晶層を示す走査電子顕微鏡(SEM)写真。

【図2】実施例1により作製された窒化タンタル結晶層のX線回折(XRD)パターン。

【図3】実施例1により作製された窒化タンタル結晶層の電流電位曲線。

【図4】タンタル基板上に実施例2により作製された窒化タンタル結晶層を示す走査電子顕微鏡(SEM)写真。

40

【図5】実施例2により作製された窒化タンタル結晶層のX線回折(XRD)パターン。

【図6】実施例2により作製された窒化タンタル結晶層の電流電位曲線。

【図7】実施例3により作製されたタンタル基板上に作製した窒化タンタル結晶層を示す走査電子顕微鏡(SEM)写真。

【発明を実施するための形態】

【0022】

本発明の窒化タンタルの製造方法は、タンタル基板表面、または基板上的タンタル皮膜表面を親水化処理すること；ならびにフラックス水性溶液を前記基板表面または皮膜表面に塗布すること、を含む。タンタル基板としては、金属タンタル板であれば特に制限されないが、純度99%以上であるのが好適であり、さらに好適には純度99.9%以上であ

50

る。厚さは、0.05 ~ 3 mm 程度から選定されるのが好適である。タンタル皮膜を形成する場合、基板は、金属またはセラミックスの基板上にスパッタ法、真空蒸着法、パルスレーザーデポジション等で形成されるが、好適にはスパッタ法によることができる。膜厚は、通常5 ~ 500 nm 程度から選ばれる。

【0023】

金属としては、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、ニオブ、モリブデン、タングステン、白金等が好適であり、セラミックスとしてはガラス、アルミナ、シリカ、ジルコニア、酸化スズ、酸化インジウム、酸化チタン、酸化タンタル、チタン酸ストロンチウム等が好適である。これらの金属またはセラミックスの基板の厚さは、0.05 ~ 3 mm 程度から選定されるのが好適である。

10

【0024】

タンタル基板表面、または基板上のタンタル皮膜表面は、紫外線照射、プラズマ照射、等によりを親水化処理されるが、紫外線照射またはプラズマ照射が好適である。紫外線照射は、たとえば低圧水銀ランプ、エキシマランプ、キセノンランプ、発光ダイオード(LED)等により、プラズマ照射は、たとえば酸素プラズマ、窒素プラズマ、水素プラズマ、ヘリウムプラズマ、アルゴンプラズマ等により行なうことができる。

【0025】

ついで、本発明方法においては、フラックス水性溶液またはペーストが基板表面または皮膜表面に塗布される。フラックス水性溶液またはペーストとしては、アルカリ炭酸塩、アルカリ硝酸塩、アルカリ塩化物塩を含む水性溶液またはペーストであるのが好適である。さらに好適には、フラックス水性溶液またはペーストが、アルカリ炭酸塩に加え、塩化ナトリウム、塩化カリウムまたは塩化リチウムを含む水性溶液またはペーストである。水性溶液、炭素数1 ~ 3の低級アルコール等の水性溶媒を含有していてもよい。

20

【0026】

塗布方法は、特に制限されないが、スプレー法、浸漬法、コテ刷毛法、等によることができる。塗布後に、室温ないし100 程度で乾燥され、フラックス量は通常0.01 mg · cm⁻² ~ 10 mg · cm⁻² とされる。ついで、塗布された表面を含む基板は、加熱炉内に導入され、窒素源含有雰囲気中で加熱され、ついで冷却することにより基板上に窒化タンタル(Ta₃N₅)結晶層を形成する。窒素源含有雰囲気としては、アンモニア、窒素等が挙げられるが、窒素成分の取り込み効率等の点からアンモニア気流が好適である。

30

【0027】

窒素源含有雰囲気中での加熱は、600 ~ 1000 程度から選定され、好ましくは700 ~ 900 程度で、1分間 ~ 3時間程度保持される。

【0028】

本発明において基板表面に形成された窒化タンタル結晶層は、多数の柱状または板状結晶から成り、好適には少なくとも80%以上が基板に45 ~ 90度方向に配向している柱状結晶である。このような配向は、水の光触媒分解により水素および酸素を得る際に結晶表面を有効活用するのに好ましい。

【0029】

柱状結晶の形状は、製造条件を調節することにより、制御することができる。たとえば、保持温度850、保持時間1時間の場合には、特に平坦な結晶面で囲まれた四角柱状の結晶が得られる。一方、保持温度800、保持時間3時間の場合には、板状結晶を得ることができる。

40

【0030】

これらの実験結果から、Ta₃N₅結晶層はNaCl-Na₂CO₃フラックスから以下のように形成したと考察される。加熱温度700 では主相としてNaTaO₃が生成し、フラックス融解によりNaTaO₃が生成すると考えられる。750 および800 で加熱した場合、主相としてTa₃N₅が生成した。すなわち750 以上の温度域ではTa₃N₅の生成が促進される。750 および800 では比較的平坦な結晶面をもつ Ta₃N₅結晶が得られたため、Ta₃N₅が直接生成したと考察する。NaTaO₃を前駆体とし、2段階でTa₃N₅が生成するなら、多孔質なTa₃N₅結晶が得られる

50

はずである。700 から750 で主相が NaTaO_3 から Ta_3N_5 に変化したのは、アンモニアが熱解離した際に生成する中間種が関係するためと考えられる。アンモニアの熱解離は700付近から始まり、 N_2 、 H_2 、 NH_2 、 NH 、 H および N のようにさまざまな中間種が生成する。700からフラックスの融解とともに、 NaTaO_3 が生成する。しかし、700では中間種の生成が少ないため、窒化が進みにくい。750に達するとアンモニアの解離により中間種が増加し、融解状態のフラックスに N 源を多く供給できるため、主相が NaTaO_3 から Ta_3N_5 に変化すると考える。また、800ではさらに多くの中間種によって過度な窒化が進行するため、滑らかな表面をもちつつも一部の結晶が溶解したような形になったのであろう。

【0031】

本発明において得られる基板/窒化タンタル結晶層：光電極を作用極として、対極および参照極、ならびに電解液を設けることにより、可視光応答光電極を形成し得る。そして、この可視光応答光電極に可視光を照射して、水の光触媒分解を行うことにより水素および酸素を得ることができる。

10

【0032】

たとえば、作用極には助触媒として Co-Pi を担持した窒化タンタル結晶層、対極には Pt 、参照極には Ag/AgCl を用いて可視光照射下で電気化学測定をおこなった。この時、0.4Vからアノード応答が確認された。

【実施例】

【0033】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。

20

【0034】

実施例1

Ta 基板(10×15×0.1mm、純度99.95%、株式会社ニラコ)を用い、フラックスとして Na_2CO_3 および NaCl を使用した。フラックスの粉末試薬を蒸留水10mLに溶解し、フラックス水溶液を調製した(NaCl 0.424g： Na_2CO_3 0.935g、モル比4：1)。真空紫外光を照射して親水化した Ta 基板表面に、フラックス水溶液をマイクロピペットにより塗布(5 μL)し、100で30分間乾燥させた。乾燥後、 Ta 基板をアルミナポートに搭載し、水平なアルミナチューブ内に置いた。このアルミナチューブを管状炉内に置き、100mL/分のアンモニア気流中、10/分で850まで加熱し、1時間保持した。ついで、アンモニア気流中で300まで、300～室温を窒素気流中で、冷却した。冷却後に、残存するフラックスを温水中で溶解除去し、結晶層を得た。作製した結晶層を走査型電子顕微鏡(SEM)(JCM-5700、日本電子)で観察し(図1)、X線回折(XRD)(Miniflex II,リガク)にて同定した。得られた結晶層は滑らかな表面を持つ自形の発達した多数の角柱状結晶から形成されていた。これまでの加熱温度より100程度低くとも、 Ta_3N_5 相を得られたのはフラックスの融点が低下したためと考えられる。

30

【0035】

また、作製した光電極(Ta 基板/ Ta_3N_5 結晶層)を作用極として電気化学測定を行った。 Ta_3N_5 結晶層には、助触媒として Co-Pi を担持した。対極には Pt を、参照極には Ag/AgCl を用い、これらの三極式セルを NaOH で $\text{pH}11$ に調整した0.2Mの Na_2SO_4 水溶液に浸漬した。光源には300Wキセノンランプを用い、カットフィルター(L-42)を取り付けて可視光($>420\text{nm}$)を照射した。図3に窒化タンタル結晶層の電流電位曲線の測定結果を示す。

40

【0036】

実施例2

Ta 基板(8×13×0.1mm、純度99.95%、株式会社ニラコ)を用い、フラックスとして Na_2CO_3 - NaCl (45：55、液相線温度633、 Na 濃度：2M)を使用した。真空紫外光を照射して親水化した Ta 基板表面に、フラックス水溶液をマイクロピペットにより滴下して塗布(6.99 μL)し、100で30分間乾燥させた。乾燥後、 Ta 基板をアルミナポートに搭載し、水平なアルミナチューブ内に置い

50

た。このアルミナチューブを横型窒化炉内に置き、100 mL/分のアンモニア気流中、10 /分で750 まで加熱し、3時間保持した。ついで、アンモニア気流中で300 まで、300 ~室温を窒素気流中で、冷却した。冷却後に、残存するフラックスを温水中で溶解除去し、結晶層を得た。作製した結晶層を走査型電子顕微鏡 (SEM) (JCM-5700、日本電子) で観察し (図4 : (a)は5,000倍、(b)は15,000倍)、X線回折 (XRD) (図5) (Miniflex II,リガク) にて同定した。

【0037】

また、作製した光電極 (Ta基板/Ta₃N₅結晶層) を作用極として電気化学測定を行った。Ta₃N₅結晶層には、助触媒としてCo-Piを担持した。対極にはPtを、参照極にはAg/AgClを用い、これらの三極式セルをNaOHでpH13に調整した0.2MのNa₂SO₄水溶液に浸漬した。光源にはソーラシミュレータを用い、カットフィルター (L-42) を取り付けて可視光 (>420nm) を照射した。図6に窒化タンタル結晶層の電流電位曲線の測定結果を示す。

10

【0038】

実施例3

次に不純物相であるNaTaO₃やTa-Nの低減を念頭に、育成メカニズムを調査するために、実施例2において、700 および800 の加熱条件でTa₃N₅結晶層を作製した。700 で3時間加熱した場合、主相としてNaTaO₃、副相としてわずかにTa₃N₅が生成した。また、その結晶形状は立方体状であった。800 で3時間加熱した際には、主相としてTa₃N₅が、副相としてわずかにNaTaO₃が生成した。結晶形状は角柱状であったが、一部表面が崩れた形状も観察された。図7は、(a)700、(b)750 および(c)800 の加熱で得られた窒化タンタル結晶層の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。また、フラックスなしでTa基板を700 加熱した際には、わずかのTa₃N₅が検出されたが、ほとんど変化しなかった。

20

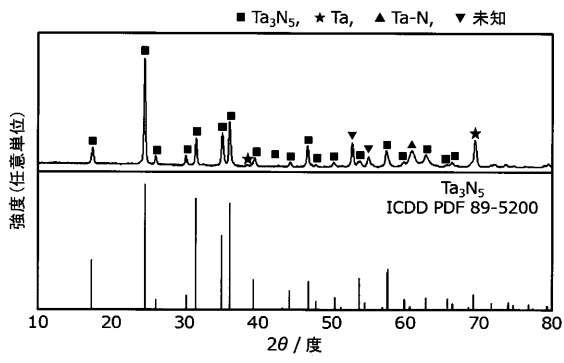
【産業上の利用可能性】

【0039】

本発明によれば、1段階プロセスで、結晶性の良好な窒化タンタル結晶層を効率よく得る方法を提供し得る。

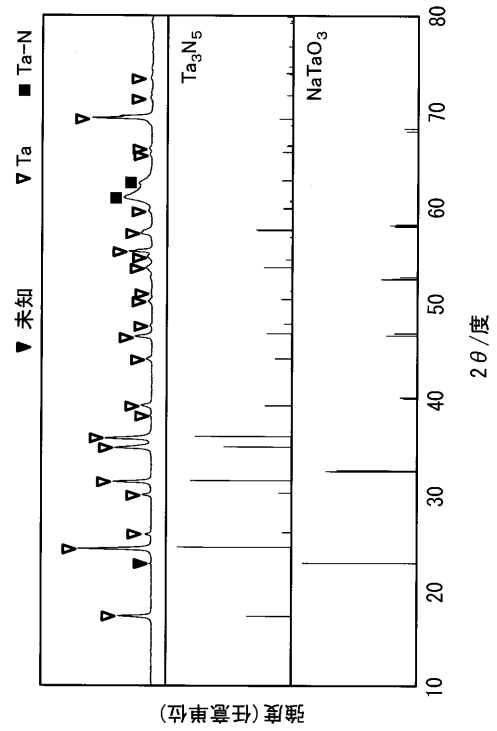
【 图 2 】

图2



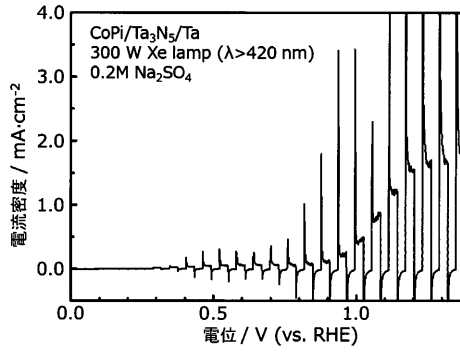
【 图 5 】

图5



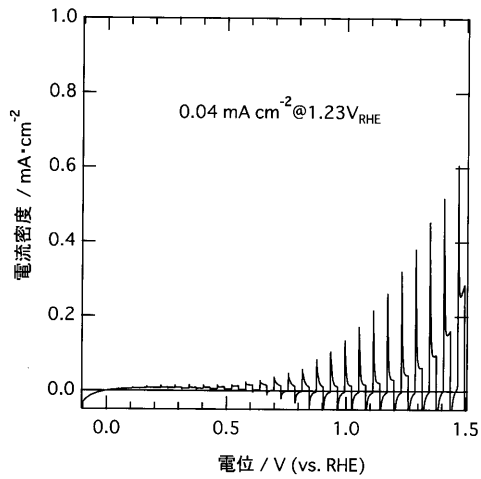
【 图 3 】

图3



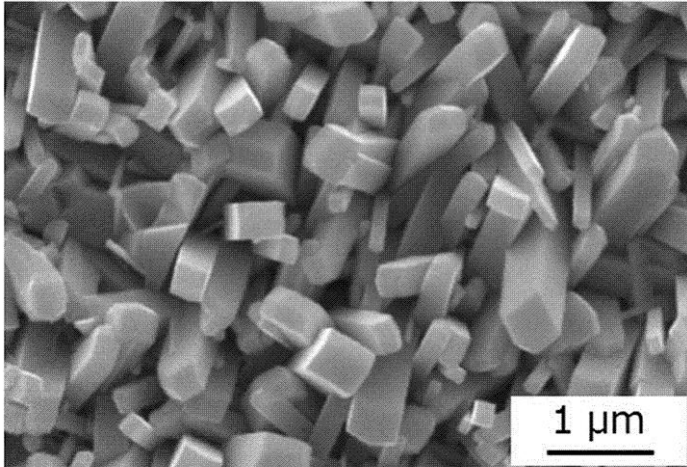
【 图 6 】

图6



【 図 1 】

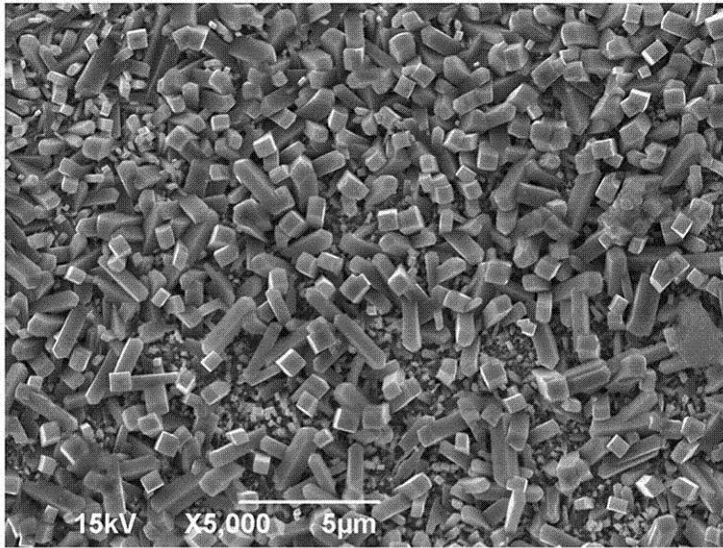
図1



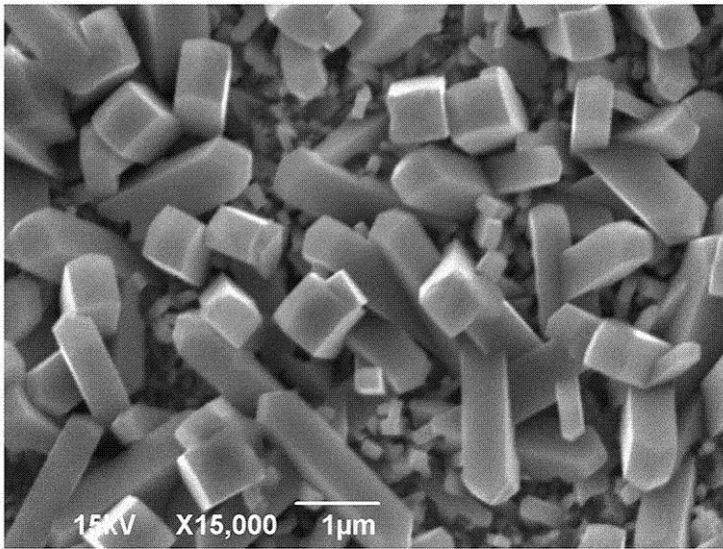
【 図 4 】

図4

(a)



(b)



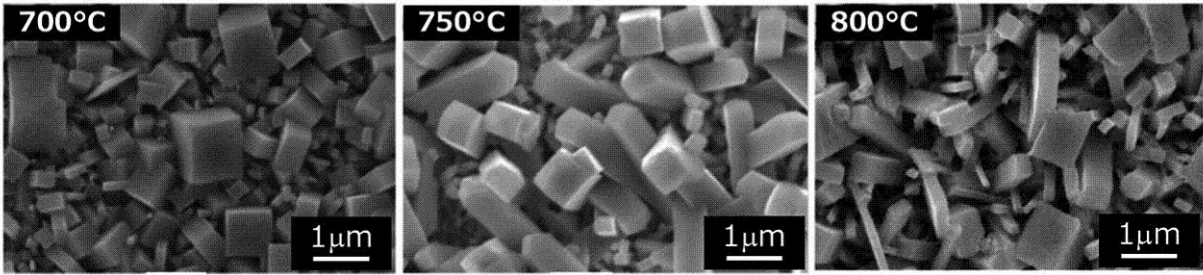
【 図 7 】

図7

(a)

(b)

(c)



フロントページの続き

(51) Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 1 B 3/04 (2006.01) C 0 1 B 3/04 A

(72)発明者 手嶋 勝弥
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内

(72)発明者 我田 元
長野県長野市若里四丁目17番1号 国立大学法人信州大学工学部内

(72)発明者 堂免 一成
神奈川県相模原市南区相模大野4丁目2番3-1201号

Fターム(参考) 4G077 AA03 AA07 BE11 CC02 EA02 LA01 LA05
4G169 AA03 AA08 AA09 AA11 BA48A BB02C BB11A BB11B BB16C BC02C
BC03C BC56A BC56B BD01C BD06C BD12C CC33 DA05 EA08 EC25
FA01 FA03 FB01 FB29 FB44 FB58 FC02 FC04 FC07 HB06
HC01 HC08 HC32 HD22 HD23 HE09