

論 文

多角バレルスパッタリング法における微粒子表面修飾への ターゲット角度の影響と収率向上に向けた装置改良

井上 光浩^a、桐木 友哉^a、本多 祐二^b、品川 宏治^b、阿部 孝之^a

a) 富山大学水素同位体科学研究センター
〒930-8555 富山市五福 3190

b) 株式会社ユーテック
〒270-0156 千葉県流山市西平井 956-1

Effects of Target Angle on Particle Surface Modification by the Polygonal Barrel-Sputtering Method and Its Improvement for Increasing Sample Yield

Mitsuhiro Inoue,^a Tomoya Kiriki,^a Yuji Honda,^b Koji Shinagawa,^b Takayuki Abe^a

a) Hydrogen isotope research center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

b) Youtech Co., Ltd.
Nishihirai 956-1, Nagareyama-shi, Chiba 270-0156, Japan
(Received December 12, 2014 ; accepted July 10, 2015)

Abstract

Effects of the angle of the target plate on particle surface modification by the polygonal barrel-sputtering method were investigated by preparing TiO₂-supported Ru (Ru/TiO₂) samples. The sputtering with Ru was conducted at the target angles of 0, 20, and 45°. The results showed that the Ru nanoparticles deposited on the TiO₂ particles had small and uniform sizes of *ca.* 2–4 nm, regardless of the target angle. However, the amount of Ru deposited gradually decreased with the change in the target angle from 0° to 20 and 45°. On the other hand, our sputtering system was redesigned by closing one side of the polygonal barrel and attaching a stainless-steel spring cap to the target holder located on the opposite side of the barrel, in order to avoid the spillage of particles. As a result, we succeeded in an increase in the sample yield (over 90 %), which will be useful for the practical application of the polygonal barrel-sputtering method.

1. 緒言

微粒子材料は、近年、多くの産業・科学分野で利用されている。例えば、金属ナノ粒子を担持した微粒子材料は、自動車用排ガス触媒[1]や石油化学工業用触媒[2,3]として使用されている。固体高分子形燃料電池においても金属担持微粒子は電極触媒として使用されており、発電性能に重要な役割を果たしている[4-6]。さらに、携帯機器や自動車用バッテリーとして広く使用されているリチウムイオン二次電池では、電池材料として微粒子材料が用いられている[7-10]。

上記した微粒子材料は、年々、用途が拡大しており、それに伴い、高性能化が求められている。このような中、微粒子材料に新たな機能を付与できる「微粒子表面修飾」が注目を集めている。このうち、含浸法[1,11]やゾルーゲル法[7,9]のような「ウェット法」は代表的な微粒子表面修飾法であるが、この方法は前駆体分解のために高温加熱が必須である。そのため、微粒子自体の特性変化（粒子成長、凝集体の形成、比表面積の減少等）や微粒子表面と修飾物間で層間化合物が形成する可能性を有する。また、使用できる材料が制限される（難溶性材料、高耐熱性材料等）だけでなく、加熱工程により表面修飾制御（膜厚や粒径制御）が難しい。さらに、ウェット法は廃液処理の問題も抱える。これに対し、ドライ法であるスパッタリング法[12-15]は廃液処理や使用できる材料に制限がない。また、高温加熱が不要であることから、微粒子の特性変化、および層間化合物形成の問題がなく、物理的因子（電源出力、処理時間、ガス圧等）の調節により表面修飾制御も可能である。それ故、スパッタリング法を微粒子表面修飾に適用すれば、ウェット法の問題を解決できるが、既存のシステム（平行平板型）は2次元材料である平板試料の表面修飾には優れているものの、巨視的には0次元体である一方で微視的には3次元体と言える特異な形状特性の微粒子材料では適用が難しい。

この背景を基に、我々は「多角バレルスパッタリング法」と呼ぶ新しい微粒子表面修飾法を開発した[16-30]。この方法では、微粒子を入れた容器（多角バレル）を回転、あるいは揺動させながらスパッタリングを行う。この動作により、微粒子は効率的に攪拌されるとともに凝集体も一次粒子へ破壊され、均一な表面修飾が可能となる。また、本法では修飾物の形状（薄膜、ナノ粒子）を任意に選択できるだけでなく[22]、高周波出力やスパッタリング時間を変えることで膜厚、粒子サイズ、担持密度等もナノレベルで制御できる[18,21]。これらの特長により、本法を用いることで高機能な機能性微粒子材料を創成できる[21-30]。

一方、微粒子の攪拌状態はサイズ、材質等により変化する。この点に関し、多角バレルスパッタリング法では、ターゲットの向きを変えることで微粒子の攪拌状態に合わせて表面修飾を行うことが可能である。従って、微粒子表面修飾に対してはターゲット角度も重要な因子であると言えるが、この要因が調製試料の機能やコストに直結する物理的特性（修飾物の粒子径や担持量）に及ぼす影響は明らかでない。そこで、本研究ではターゲット角度を変えてRu担持TiO₂(Ru/TiO₂)試料を調製し、物性評価を行った。また、本論文では装置改良についても報告する。

2. 実験

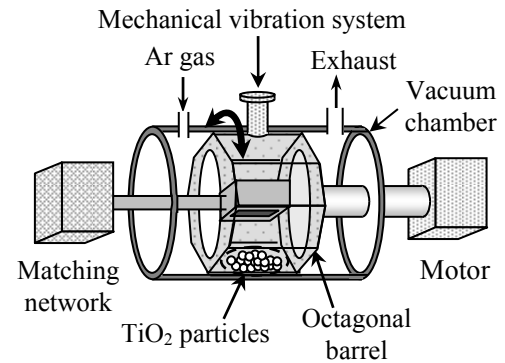
2.1 試料の調製[24]

多角バレルスパッタリング法（Figure 1(A)）によるRu/TiO₂試料の調製では、ターゲットにRu

多角バレルスパッタリング法における微粒子表面修飾への
ターゲット角度の影響と収率向上に向けた装置改良

金属板（純度：99.99 %、5 cm × 10 cm、豊島製作所）を使用し、ターゲット角度は0、20、45°に設定した（Figure 1(B)参照）。担体に用いた TiO₂ 微粒子（ST-41、平均粒径：0.2 μm、石原産業）は、水分による凝集を防ぐために使用前に 180°C で乾燥した。この担体試料（3 g）を八角バレルに導入し、真空チャンバーに Figure 1(B) に示す向き（初期位置に相当）に設置後、ロータリーポンプ、油拡散ポンプを用いてチャンバー内を真空排気した。圧力が 8.0×10^{-4} 以下に達した後、Ar ガス（純度：99.9999 %）をチャンバー内に導入し、Ar ガス圧：0.8 Pa、高周波出力：100 W の条件で 25 分間スパッタリングした（加熱なし）。この時、八角バレルは、TiO₂ 粉末の凝集体を一次粒子へ粉砕するとともに、それらを攪拌するために振幅：75°、周期：11.6 秒/回で振り子動作させた。スパッタリング後、N₂ ガス（純度：99.99 %）を徐々に真空チャンバーに導入し、大気圧に戻してから試料を取り出した。

(A) Polygonal barrel-sputtering system



(B) Target angle

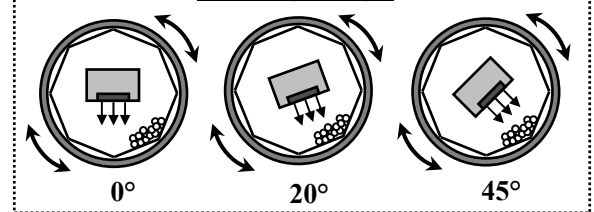


Figure 1 Schematic figures of (A) the polygonal barrel-sputtering system and (B) Ru target angle.

2.2 調製試料の物性評価

調製試料における Ru 担持状態は透過電子顕微鏡（TEM: JEM-2100、JEOL）を用いて観察した（高圧電源電圧：200 kV）。Ru 担持量は蛍光 X 線分析（XRF: PW2300/00、PHILIPS）より求め、検量線は Ru 粉末（純度：99.98 %、田中貴金属）を TiO₂ 粉末で希釈した試料を標準試料に用いて作成した。

3. 結果

3.1 調製試料の物性評価

以前、我々は CO₂ メタン化反応において、担持金属の粒子径が触媒性能に影響することを報告している[24]。そこで、粒子径に及ぼすターゲット角度の影響を TEM で評価した。得られた TEM 像を Figure 2 に示す。いずれの試料においても、灰色の TiO₂ 微粒子上に黒点で表される Ru ナノ

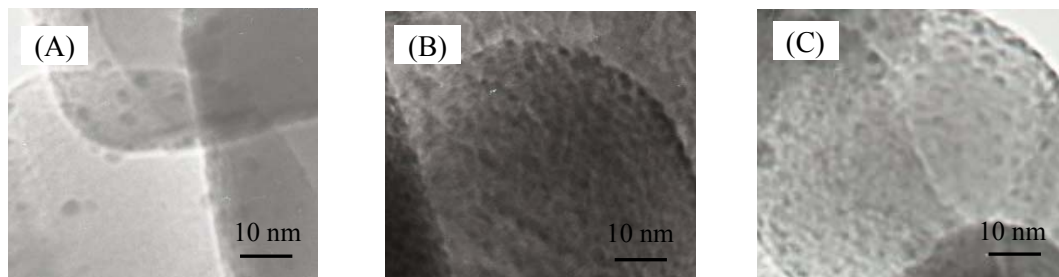


Figure 2 Typical TEM images of the Ru/TiO₂ samples prepared by the sputtering with Ru at the target angles of (A) 0°, (B) 20°, and (C) 45°.

粒子が観察された。TiO₂ 微粒子の重なりによるコントラストの違いのため、Ru 粒子数が異なるように見えるが、粒径に関しては大部分が 2~4 nm に分布し、ターゲット角度による明瞭な違いは認められなかった。

一方、固体高分子形燃料電池分野では電極触媒に含まれる貴金属量がコストに影響する [21,23,25,26]。この点を念頭に、Ru 担持量を XRF で求め、ターゲット角度に対してプロットした (Figure 3)。その結果、Ru 担持量はターゲット角度の増加とともに徐々に減少した。これは、ターゲット角度が小さいほど TiO₂ 微粒子が Ru のスパッタリング領域に留まる時間が長いことに起因すると考えられる。従って、担持量を注視する分野においては、スパッタリング時間や高周波出力に次いでターゲット角度も考慮すべき因子の一つであることがわかった。

3.2 収率向上に向けた装置改良

多角バレルスパッタリング法において、調製試料の収率は、現状、50 %程度に留まっている。これは、実用化に対して克服すべき課題の一つである。従来のシステムでは、Figure 4(A)に示すように、ターゲット挿入のために多角バレルの両側面が解放されていた。そのため、スパッタリング中に試料がこぼれ、収率低下に繋がっていた。そこで、バレル側面の一方を塞ぎ、他方を閉鎖できるようにスプリングで押し付けられる飛散板をターゲットホルダーに設置した (Figure 5)。その結果、試料のこぼれはなくなり、収率は 90 %以上に改善した。

4. まとめ

本研究では、多角バレルスパッタリング法におけるターゲット角度と調製試料の物性の関係を Ru/TiO₂ 試料を調製することで系統的に評価した。その結果、ターゲット角度は、特に担持量に影響することが明らかとなった。また、多角バレルの改良とスプリングを用いた試料飛散板の設置

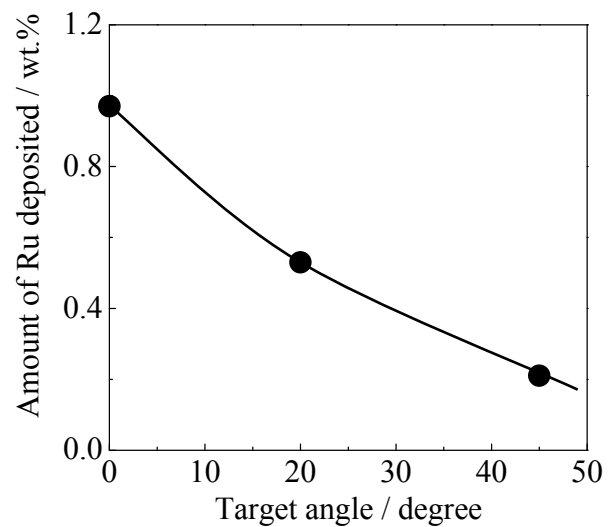


Figure 3 Amounts of Ru deposited on the TiO₂ particles as a function of the target angles.

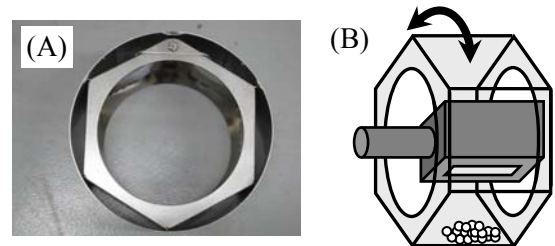


Figure 4 (A) Photograph of the polygonal barrel and (B) schematic figure of the polygonal barrel-sputtering system.



Figure 5 Schematic figure of the redesigned polygonal barrel-sputtering system and photographs of its components.

により、調製試料の収率を 90 %以上に向上できた。

謝辞

本研究の一部は、科学研究費補助事業基盤研究 (B) (23350073) の助成を受けて実施した。

References

- [1] J. Ito, Y. Hanaki, Q. Shen and T. Toyoda, *Appl. Surf. Sci.* **263** (2012) 230.
- [2] T. Hamoule, M. H. Peyrovi, M. Rashidzadeh and M. R. Toosi, *Catal. Commun.* **16** (2011) 234.
- [3] A. Martins, J. M. Silva and M. F. Ribeiro, *Appl. Catal. A* **466** (2013) 293.
- [4] S. Litster and G. McLean, *J. Power Sources* **130** (2004) 61.
- [5] A. Chen and P. Holt-Hindle, *Chem. Rev.* **110** (2010) 3767.
- [6] A. Rabis, P. Rodriguez and T.J. Schmidt, *ACS Catal.* **2** (2012) 864.
- [7] S.-W. Lee, K.-S. Kim, H.-S. Moon, H.-J. Kim, B.-W. Cho, W.-I. Cho, J.-B. Ju and J.-W. Park, *J. Power Sources* **126** (2004) 150.
- [8] C. Li, H.P. Zhang, L.J. Fu, H. Liu, Y.P. Wu, E. Rahm, R. Holze and H.Q. Wu, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3872.
- [9] H.-W. Ha, N.J. Yun, M.H. Kim, M.H. Woo and K. Kim, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 3297.
- [10] T. Takeuchi, T. Kyuna, H. Morimoto and S. Tobishima, *J. Power Sources* **196** (2011) 2790.
- [11] Y.-H. Chin, R. Dagle, J. Hu, A.C. Dohnalkova and Y. Wang, *Catal. Today* **77** (2002) 79.
- [12] K.-W. Park, J.-H. Choi, K.-S. Ahn and Y.-E. Sung, *J. Phys. Chem. B* **108** (2004) 5989.
- [13] N. Paik, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 2170.
- [14] Y. Xiang, L. Yang, W. Cheng-biao, L. Xin-chun and Y. De-yang, *Vacuum* **80** (2005) 324.
- [15] M. Alvisi, G. Galtieri, L. Giorgi, R. Giorgi, E. Serra and M.A. Signore, *Surf. Coat. Technol.* **200** (2005) 1325.
- [16] 阿部孝之, 富山大学水素同位体科学研究センター研究報告 **32** (2012) 1.
- [17] T. Abe, S. Akamaru and K. Watanabe, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 194.
- [18] T. Abe, S. Higashide, M. Inoue and S. Akamaru, *Plasma Chem. Plasma Process* **27** (2007) 799.
- [19] A. Taguchi, T. Kitami, H. Yamamoto, S. Akamaru, M. Hara and T. Abe, *J. Alloys Compd.* **441** (2007) 162.
- [20] S. Akamaru, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Mater. Transactions* **49** (2008) 1638.
- [21] M. Inoue, H. Shingen, T. Kitami, S. Akamaru, A. Taguchi, Y. Kawamoto, A. Tada, K. Ohtawa, K. Ohba, M. Matsuyama, K. Watanabe, I. Tsubone and T. Abe, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 1479.
- [22] A. Taguchi, M. Inoue, C. Hiromi, M. Tanizawa, T. Kitami and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 575.
- [23] M. Inoue, S. Akamaru, A. Taguchi and T. Abe, *Vacuum* **83** (2009) 658.
- [24] T. Abe, M. Tanizawa, K. Watanabe and A. Taguchi, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 315.
- [25] K. Hirakawa, M. Inoue and T. Abe, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 5874.
- [26] C. Hiromi, M. Inoue, A. Taguchi and T. Abe, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8438.

- [27] S. Akamaru, M. Inoue, Y. Honda, A. Taguchi and T. Abe, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 065201.
- [28] A. Aoki, M. Naruse and T. Abe, *ChemPhysChem* **14** (2013) 2317.
- [29] J. Sun, X. Li, A. Taguchi, T. Abe, W. Niu, P. Lu, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *ACS Catal.* **4** (2014) 1.
- [30] J. Sun, G. Yang, Q. Ma, I. Ooki, A. Taguchi, T. Abe, Q. Xie, Y. Yoneyama and N. Tsubaki, *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 8637.