

真空紫外光照射によるゾル - ゲル薄膜の改質

電子工学部 長沼 康弘
分子工学部 加藤 千尋 田中 聡美

【はじめに】

均一な組成をもつコーティング膜を得る方法として有力なゾル - ゲル法は、低温合成法として知られるが、ゲル膜からの水分の除去や有機成分の分解には、通常、数百の熱処理を要するため、耐熱温度の低いプラスチック上に強固な膜を得るのは難しい。また、膜を微細なパターンングとする場合などに熱的ダメージのない局所的な処理の必要性も生じている。そこで、薄膜改質におけるプロセスの低温化が期待されている。真空紫外(VUV)光を用いた光量子(光子)プロセスは、1光子あたりのエネルギーが、ほとんどの物質における原子の結合エネルギーよりも大きく、照射による熱過程をとまわずに、光子の作用のみで原子の結合を切断できるため、薄膜の改質にも応用できると考えられる。本研究では、ゾル - ゲル法により調整した酸化ニッケル薄膜に、近年、実用的な光源として開発されてきたエキシマランプを用いて VUV 光を照射したときの状態変化について検討した。

【実験】

出発溶液は、硝酸ニッケル・六水和物とエチレングリコールを 70 で 1 時間攪拌・還流し、酢酸と蒸留水を加え、さらに 70 で攪拌・還流した後、室温で冷却しながら熟成することにより調整した。このとき、溶液の硝酸ニッケル濃度は 15wt% とした。コーティング溶液を石英ガラス基板上に 500rpm で 10 秒間、続いて 2500rpm で 30 秒間スピンコートした。その後、120 で 10 分間乾燥させてゲル膜を得た。この膜に、キセノンエキシマランプ(8mW/cm² 以上)を使用して波長 172nm の VUV 光を照射した。同様のゲル膜について、電気炉を用いて、それぞれ 200 ~ 600 で 1 時間熱処理した薄膜も作製した。得られた薄膜の化学状態を X 線光電子分光(XPS)分析装置(アルバック・ファイ PHI-5500)とフーリエ変換赤外分光光度計(島津製作所 FTIR-8200PC)により測定した。なお、赤外吸収スペクトルは反射モード測定として、基板はガラス上に金をスパッタ蒸着したものを用いた。紫外・可視光透過スペクトルを分光光度計(日立製作所 U-3000)により測定した。

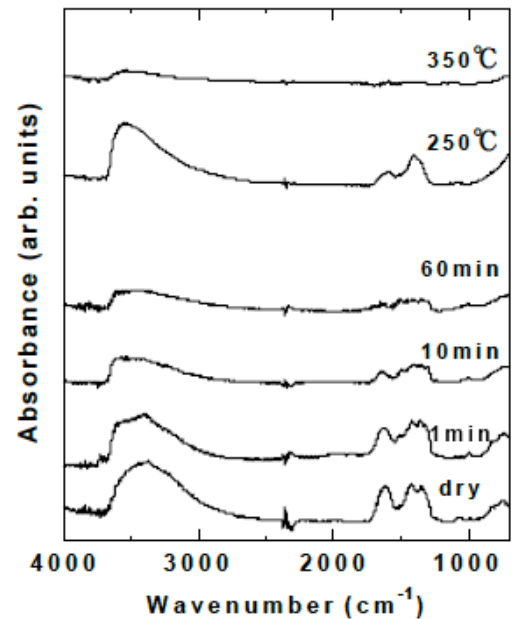


図1 赤外吸収スペクトル

【結果と考察】

図 1 に乾燥のみと大気中で VUV 光照射後、および熱処理後

の赤外吸収スペクトルを示す。熱処理を行うことで、ゲル膜は 1610 cm^{-1} と 3300 cm^{-1} 付近の水分等による OH 基や 1300 ~ 1500 cm^{-1} 付近の有機成分による吸収が消滅し、緻密化する。光照射後の膜においても、これらの吸収強度の減少していることが分かる。これは、照射により、C-C や C-H 等の結合が励起・切断することでラジカルが生成され、これが、照射により大気中の酸素から発生した活性な原子状酸素と反応し、CO₂ や H₂O となって除去されるためと思われる。同様の照射を窒素フロー中で行った場合は大気中よりも強度の減少が小さかった。有機成分中の C-C 結合は、吸収する光の波長を 180nm よりも短い領域にもつため、熱ではなく光子の作用により結合を開裂にさせるためには VUV 域の光が必要になる。

図 2 に光照射前後の紫外・可視光透過スペクトルを示す。乾燥ゲル膜は可視域において透明に形成されていることが分かる。この膜に光照射を行うことで光吸収帯が移動し、構造が変化していると示唆された。180 分間照射したものは、未照射のものより、全波長領域にわたって透過率が低下している。300 以上で熱処理を行った膜についても同様に透過率は低下した。これは、乾燥ゲルが収縮していることや表面での反射が大きくなっていること等によるためと思われる。

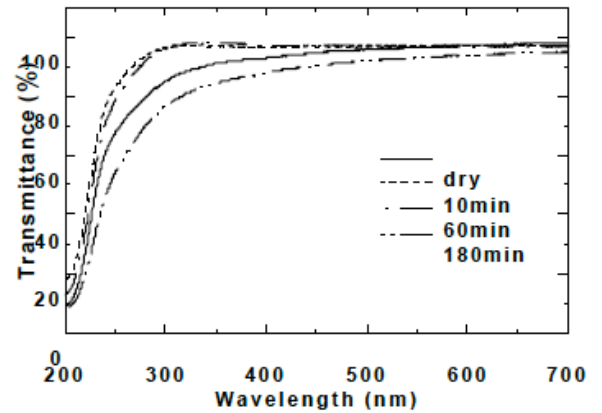


図 2 紫外・可視光透過スペクトル