

湿式プロセスにより作製した TiO₂ ゲル膜に対する光照射効果

材料工学部 長沼 康弘
分子工学部 田中 聡美 加藤 千尋

1. はじめに

耐熱温度の低いプラスチックなどの上に強固で緻密な膜を得るためには、薄膜形成におけるプロセスの低温化が必要となる。湿式プロセスであるゾル-ゲル法や有機金属分解(MOD)法などによる塗布溶液を用いたコーティング膜から水分を除去したり、有機成分を分解する通常プロセスでは、高温での熱処理を要する。熱分解のかわりに光分解を利用するプロセスとして真空紫外(VUV)光を用いた光子(フォトン)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開裂できるため、薄膜形成プロセスの低温化に寄与するものと期待できる。本研究では、工業的に多用されている TiO₂ について、ゲル膜を熱処理したときおよび、エキシマランプによる VUV 光照射と熱処理を併用したときの分解過程と結晶構造の変化について比較検討した。

2. 実験方法

ゾル溶液は、チタンテトライソプロポキシド(Ti(O-i-pr)₄)を脱水エタノールに溶解させて攪拌し、蒸留水および、触媒としての硝酸を加え、さらに攪拌後、室温で熟成させて調整した。溶液を石英ガラス基板上に 500rpm で 10 秒間、続いて 2500rpm で 40 秒間スピン塗布した。その後、60 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(約 10mW/cm², 波長 172nm)の VUV 光を乾燥空気および窒素雰囲気中で 1 時間照射し、その後、電気炉を用いて 1 時間熱処理を行った。同様のゲル膜について、熱処理のみの薄膜も作製した。得られた薄膜の化学状態を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。結晶構造について、ラマン分光分析装置(日本分光 NR-1800)と X 線回折装置(理学電機 RINT-1500)を用いて評価した。

3. 結果と考察

図 1 に熱処理のみおよび、乾燥空気中で VUV 光照射後に熱処理を行った膜の赤外吸収スペクトルを示す。温度の上昇により、ゲル膜は 1610 cm⁻¹ と 3300cm⁻¹ 付近の水分等による OH 基の吸収が消滅し、840cm⁻¹ 付近の Ti-O 結合による吸収ピークは形状がシャープになり、緻密化することが分かる。また、340 で熱処理を行った場合においては、光照射を併用したときと、しないときとは明らかに Ti-O 吸収ピークの形状が異なっている。そこで、結晶構造を評価するためにラマン分光測定を行った。図 2 にラマンスペクトルを示す。熱処理温度の上昇とともに 145, 396, 517 および 637cm⁻¹ 付近にラマンバンドがあらわれており、アナターゼ構造の形成されていることが分かる。ゲル膜に 340 の熱処理を行ったのみでは、アナターゼに起因するラマンバンドの強度は小さく、ほとんどアモルファス構造であるが、光照射の後、熱処理を行ったときはアナターゼ構造を有していることが分かる。これより、熱処理の前に光照射を行うことにより、低温で結晶化の促進されていることが分かった。照射を行った段階で、すでにゲル膜から OH 基や有機成分の除去し始めていることが、FT-IR 測定により観測されたことから、照射によって熱分解が促進されたものと思われる。同様の実験を窒素雰囲気中で行った場合は、乾燥空気中よりも照射時と非照射時の差が小さく、光開裂のほかに、酸素分子が VUV 光を吸収することにより生じるオゾンや活性酸素が分解過程と結晶化に影響を与えることが示唆された。

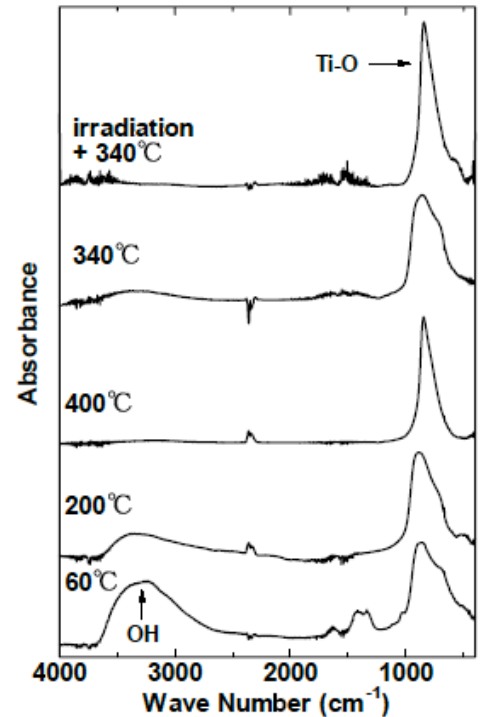


図 1 赤外吸収スペクトル

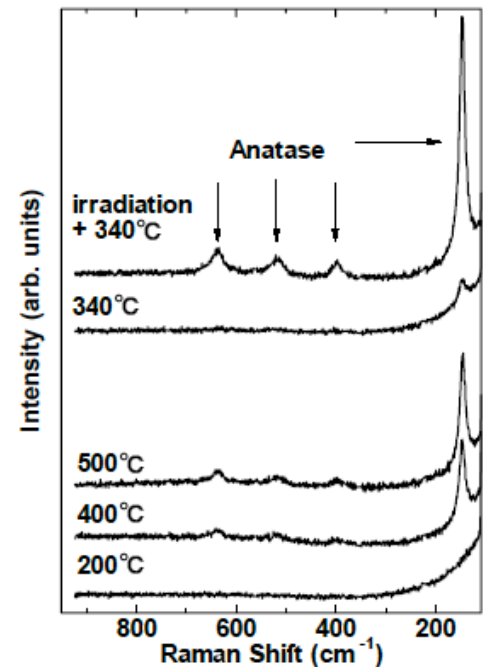


図 2 ラマンスペクトル