

論文要旨

分子プレカーサーを経由して形成したチタニアとジルコニアの透明薄膜で修飾した
石英ガラス表面の親水性/疎水性

化学応用学専攻

Natangue Heita Shafudah

チタニア (TiO_2) とジルコニア (ZrO_2) は、大きく異なるバンドギャップエネルギーをもつ n 型の酸化物半導体である。これら酸化物薄膜の典型的な機能として、セルフクリーニングや曇り防止作用などが挙げられる。薄膜の光学的性質と光誘起による表面状態変化に基づく機能は形成方法に大きく依存することから、種々のプロセスによる透明ガラス基板上への薄膜形成が活発に研究されている。本研究は、分子プレカーサー法 (MPM) を用いて、石英ガラス基板上にチタニアとジルコニアの透明薄膜を形成し、薄膜表面がもつ親水性や疎水性を明らかにすることを目的とし、光誘起による表面状態変化も検討した。

本論文は 7 章からなる。第 1 章では、研究の背景と概要をまとめた。さらに、薄膜を形成するために用いた MPM について述べた。第 2 章では、研究方法の概要として、使用試薬・基板、測定・分析機器の原理について述べた。第 3 章では、スピコート法とエレクトロスプレー析出 (ESD) 法で形成した分子プレカーサー膜を熱処理して得たチタニア透明薄膜の結晶化状態、光学特性、密着強度についてまとめた。4 章では前章で得たチタニア薄膜の表面状態、特に光誘起親水化について検討した。その結果、ESD 法による薄膜が光誘起超親水化だけでなく光照射前でも 15° 程度の接触角を示すことを見出し、X 線光電子分光法を活用してその要因を述べた。第 5 章では、スピコート法と ESD 法により形成した分子プレカーサー膜を熱処理して得たジルコニア透明薄膜が、いずれの方法でも異常な低温で立方晶を形成し、室温で安定に存在することを見出した。そこで、ジルコニアの結晶系に及ぼす共存配位子の影響を検討してまとめた。6 章では前章で得たジルコニア薄膜のもつ親水性・疎水性について光誘起を含めて調べ、さらに化学的処理に変化しない安定な表面であることを明らかにした。第 7 章では研究のまとめと今後の展開について述べた。以下に各章の概要を述べる。

第1章：序論と背景

出身国のナミビアで産出するジルコニウムとチタンの鉱物資源が最近注目されていることから、その有効利用を目指したい。また、これら資源を活用するに当たり、機能材料として付加価値を高めるための化学的な薄膜形成を国産技術として発展させたい。金属酸化物のチタニアとジルコニアは、バンドギャップエネルギーが大きく異なる n 型半導体として知られている。それら透明薄膜の典型的な機能として、セルフクリーニングや曇り防止作用、光応答性などを挙げることができる。これらの機能は、薄膜の形成法に強く依存することから、一般的な酸化物薄膜形成法を分類して簡潔にまとめた。この章では、このような研究背景と概要を要約した。

具体的には、分子プレカーサー法 (MPM) により、複数の魅力的な機能を示すことが期待されるチタニアとジルコニア薄膜を形成し、結晶構造および表面状態の特徴を明らかにすることを目的とした。まずそれらの表面科学と光応答性について、結晶構造に基づく従来の知見を整理して、両物質からなる薄膜の重要性をまとめた。また、本論文で用いた溶液法のコーティング技術について概説した。特に、実際に使用したスピコート法と ESD 法の技術的な原理を要約し、プレカーサー膜を形成する上での特徴をまとめた。さらに、本論文の薄膜形成に用いた金属錯体を出発原料とする MPM の原理や利点を他の溶液法と比較しつつ、この方法を選択した理由を簡潔に述べた。

第2章：研究方法

本研究で用いた研究方法として、得られた酸化物薄膜を評価するための分析方法と測定に用いたすべての装置の概要と動作原理を概説した。また、使用したすべての化学試薬や使用した基板とその洗浄方法についてまとめた。

第3章：スピコート法と ESD 法を適用したチタニア透明薄膜の形成と結晶化状態

スピコート法と ESD 法によって分子プレカーサー膜を石英ガラス基板上に形成し、500°C で熱処理して均一透明な厚さ約 100 nm のチタニア薄膜を成膜した。ESD 法においては、単層カーボンナノチューブ (SWCNT) 超薄膜による石英ガラス基板表面の改質法を開発し、絶縁体基板上への容易なプレカーサー膜形成に成功した。最終的に得られたチタニア薄膜に SWCNT の痕跡は残らず、いずれもピンホールやクラックのない均一薄膜であることを AFM 観察によって明らかにした。適用した2種類のコート法で得たチタニア薄膜は、X 線回折法や Raman、UV-Vis、屈折率等の光学的性質を活用して検討し、アナターゼ結晶が含まれることを明らかにした。一方で、プレカーサー膜形成に ESD 法を用いて得たチタニア薄膜が、スピコート法を適用した薄膜には含まれない非晶質成分を多

く含むことを明らかにした。このように本章では、得られたチタニア薄膜が分子プレカーサー膜形成プロセスに大きく依存することを述べた。

第4章：チタニア透明薄膜が示す光誘起親水化の分子プレカーサー膜形成法への依存性

スピコート法と ESD 法を適用して石英ガラス基板上に形成したチタニア薄膜の光誘起親水化について、薄膜表面上での水の接触角を調べて評価した。UV 光照射の前後で接触角を比較した結果、ESD 法による分子プレカーサー膜を経由したチタニア薄膜上での接触角は、照射前から既報の通常値やスピコート法を適用した薄膜よりかなり小さな 15° 程度で、照射後はほぼ 0° の光誘起超親水性が発現した。表面形態はいずれも同一であることから、プレカーサー膜形成に ESD 法を適用することで得た非晶質成分を多量に含むチタニア薄膜の大きな特徴であることを明らかにした。

X 線光電子分光法を用いて、各チタニア薄膜中のチタンの化学状態を詳細に分析した結果、光照射前の高い親水性は、非晶質相に局在する Ti(III)イオンに起因し、さらに光誘起超親水性は共存する結晶化したアナターゼの光励起が同時に起こる相乗効果によると結論した。さらに、チタニア薄膜中の非晶質相の出現が ESD 法に特有なことから、プレカーサー膜形成時の金属錯体の構造変化について考察した。スピコート法では、溶液中の錯体は構造変化しないまま膜中に固定化される一方で、ESD 法で用いる 4 kV 以上の高い電圧印加によって、分子プレカーサー溶液中の錯体に配位したペルオキシ基が電気化学的に脱離したと推定し、その変化をプレカーサー膜の吸収スペクトル変化で実証した。結果的に、アナターゼに結晶化するための酸素原子が ESD 法では供給されないために、チタニア薄膜中に非晶質が増加したと合理的に説明した。

第5章：分子プレカーサーの共存配位子によって制御された結晶系の異なるジルコニア透明薄膜の形成

スピコート法と ESD 法により形成した分子プレカーサー膜を熱処理して、ジルコニア薄膜を石英ガラス基板上に形成し、その構造と光学的性質や密着強度について述べた。前章までのチタニアプレカーサー錯体に用いた四座配位子の NTA（ニトリロ三酢酸）と過酸化物イオンを含む分子プレカーサー溶液を新たに調製した。その結果、両方法で得たプレカーサー膜は、 500°C の熱処理で、いずれも立方晶のジルコニア薄膜に変換された。立方晶ジルコニアは、通常 $2,370^\circ\text{C}$ 以上の高温で出現する結晶相で、安定化剤なしには室温で他の結晶相に転移することが知られている。本研究は、通常安定化剤となる低原子価金属の酸化物を添加することなく立方晶ジルコニアを得ており、重要な結果である。チタニア薄膜を得た際には、分子プレカーサー膜を得る方法によって、最終的に異なる結晶性の酸化物が得られた。しかし、ジルコニアの場合には、プレカーサー錯体中の配位子をチタニアと同一としても差異は生じなかった。これは、ペルオキシ基が Zr(IV)イオンにより強く配位して安定な四

核錯体を形成することから、ESD 法の高電圧下でも構造が保たれ、結果としてスピコートとプレカーサー膜成分に差が生じなかったことを熱力学的考察によって説明した。

さらに、NTA 系でペルオキシ基の供給源である過酸化水素水を添加せずに、水のみを添加した場合でも立方晶が形成され、過酸化水素も水も添加しない場合には正方晶が形成されることを見出した。このように、立方晶ジルコニアの選択的形成には、Zr(IV)イオンに直接配位できる酸素源として、過酸化水素水または水由来の酸素原子の配位が必要なことを実証した。さらに、六座配位子としてエチレンジアミン-*N, N, N', N'*-四酢酸 (EDTA) を配位子とする分子プレカーサー溶液からのジルコニア薄膜形成も検討した。EDTA の場合には、水を添加してもプレカーサー膜は正方晶に結晶化し、NTA が配位子の場合と異なり、水が Zr(IV)イオンに直接配位できるサイトが不足するためと結論付けた。

第 6 章：ジルコニア透明薄膜の光誘起親水性/疎水性

前章で形成した立方晶と正方晶のジルコニア透明薄膜の光誘起親水性/疎水性を検討した結果を述べた。表面状態が平滑でピンホールやクラックがないことを AFM 観察で確認後、水滴の接触角を測定した。254 nm の UV 光照射による光誘起親水化は結晶系に関係なく生じたが、その変化レベルは 10°程度でチタニア薄膜に比べて小さかった。一方、正方晶ジルコニア薄膜は UV 光照射前に、水滴の接触角が 90°を超える高い疎水性をもつことを見出した。本章では、X 線光電子スペクトルを解析して O/Zr 比を決定すると共に、ジルコニア膜中に窒素が共存することも明らかとし、立方晶や正方晶の構造安定化に寄与している可能性を示した。さらに、pH の異なる水溶液中で薄膜を化学処理して親水性/疎水性の変化を調べた結果、接触角はほとんど変化せず、極めて安定した表面状態であることを実証した。

第 7 章：まとめ

本研究のまとめとして、1) ESD 法による分子プレカーサー溶液を用いたチタニア薄膜形成に有効な絶縁性ガラス基板の表面改質法の開発、2) ESD プロセスにより形成されたチタニア薄膜がもつ親水性と光誘起超親水性及びその生起因子としての非晶質チタニアの重要性、3) 分子プレカーサーを用いる立方晶・正方晶ジルコニア薄膜形成の特徴と含酸素小分子による選択的形成、4) 金属酸化物安定化剤を用いない立方晶ジルコニア薄膜形成、5) 分子プレカーサー法によるジルコニア薄膜の疎水性と弱い光誘起親水性挙動、化学的処理の影響を受け難い表面状態等いくつかのキーポイントを要約して成果の特徴をまとめた。また、その成果を踏まえて、今後の研究計画や適用性を見通しを示した。

Preface	i
Table of contents	ii
Chapter 1 Introduction and Background	1
1.1 Namibian mineral resources	2
1.2 Surface science and photo-sensitivity of metal oxides	3
1.2.1 Structure and some properties of Titania and Zirconia		
1.2.2 Functionality and application of Titania and Zirconia surfaces		
1.2.3 Self-cleaning surfaces		
1.2.4 Importance of Titania and Zirconia thin films		
1.3 Thin film formation by physical and chemical methods	11
1.4 Coating technology for solution-based method	12
1.4.1 Spin coating technique		
1.4.2 Electro spray coating technique		
1.5 Molecular precursor method (MPM) and sol-gel method	17
1.5.1 Brief history and principles of MPM		
1.5.2 Thin film formation by sol-gel method		
1.5.3 Advantage of MPM		
1.6 References	20
Chapter 2 Methodology, analysis and measurement		
2.1 Outline of methodology	26
2.2 Chemicals and reagents	26
2.3 Glass substrate and cleaning procedure	27
2.4 Instruments and their operating principles	28
2.4.1 Atomic force microscopy/Surface morphology observe		
2.4.2 X-ray diffraction/Crystal structure and crystallite size determination		
2.4.3 Raman spectroscopy/Crystal structure determination		
2.4.4 X-ray photoelectron spectroscopy/Chemical characterization		
2.4.5 Photoluminescence (PL) spectroscopy/Evaluation of semiconductor		
2.4.6 Four probe method/Sheet resistance		
2.4.7 Stylus profilometer/Film thickness		
2.4.8 Stud pull evaluation/Adhesion strength		
2.4.9 UV-Vis-NIR spectra/Electronic states		
2.4.10 Ellipsometer/Refractive index		

2.4.11 Contact angle meter/Surface states	
2.5 Summary 39
2.6 References 40
Chapter 3 Formation and crystallization state of transparent Titania thin films via spin coating and electrospray processes 41
3.1 Formation of Titania thin film 42
3.1.1 Preparation of SWCNT precoated quartz glass substrates	
3.1.2 Preparation of precursor solutions for ESD and spin-coating processes	
3.1.3 Precursor film coating and heat treatment	
3.2 Crystallization state of Titania thin films and influence of precursor film formation method 46
3.2.1 Surface morphology, sheet resistance, and Raman spectrum of ultra-thin film of SWCNT	
3.2.2 Surface morphology and adhesion of heat-treated thin films	
3.2.3 Crystal structure and photoluminescent spectra of heat-treated thin films	
3.2.4 Crystallite sizes of anatase fine crystals	
3.3 Optical properties of transparent Titania thin film and co-present amorphous phase 56
3.3.1 UV-Vis spectra, refractive index and band gap of Titania thin films	
3.3.2 Amorphous phase in Titania thin films	
3.4 Summary 60
3.5 References 62
Chapter 4 Photoinduced hydrophilization of transparent Titania thin film depending on the formation method of molecular precursor film 65
4.1 Water contact angle of transparent Titania thin film and photoinduced hydrophilization 68
4.2 Chemical state of Ti ion in Titania thin films and O/Ti ratio 70
4.2.1 Wide range XPS of Titania thin films	
4.2.2 Deconvoluted peaks assignable to Ti 2p orbital electrons and O/Ti ratio	
4.3 Photoinduced super-hydrophilization of transparent Titania thin film via electrospray process 74
4.4 Summary 76
4.5 References 77

Chapter 5 Formation of transparent Zirconia thin films with different crystal system controlled by co-present ligand of molecular precursor 78
5.1 Formation of Zirconia thin film by usual MPM 79
5.1.1 Zirconia thin film formation via spin-coating and ESD processes of precursor films involving Zr(IV) complex of NTA and peroxy ligands	
5.1.2 Preparation of Zirconia precursor solutions involving Zr(IV) complex of NTA or EDTA ligand with no peroxy ligand	
5.1.3 Zirconia thin film formation via spin-coating of precursor films involving Zr(IV) complex of NTA or EDTA ligand with no peroxy ligand	
5.2 Effect of co-present ligands of molecular precursor on the crystal system of Zirconia thin film 93
5.2.1 Addition of H ₂ O into Zirconia precursor solutions involving Zr(IV) complex of NTA or EDTA ligand	
5.2.2 Crystal system s the co-present ligand of MPM in Zirconia thin film formation	
5.3 Optical properties of Zirconia transparent thin film and adhesion onto glass substrate 98
5.4 Summary 100
5.5 References 102
Chapter 6 Photoinduced hydrophilization/hydrophobization of transparent Zirconia thin films 105
6.1 Water contact angle and photoinduced effect on Zirconia Transparent thin film 107
6.2 Water contact angle and photoinduced effect on surface-treated Zirconia thin film 109
6.3 Chemical state of Zr ion in Zirconia thin films and O/Zr ratio 111
6.4 Summary 115
6.5 References 116
Chapter 7 Summary 117
7.1 Contribution of this study to surface science of Titania and Zirconia 120
7.2 Future plan 121

List of Tables and Figures 123
Acknowledgement 126