

課題番号 : F-18-KT-0053
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名(日本語) : VUV 光による酸化チタン薄膜とマイクロパターンの形成
 Program Title(English) : TiO₂ thin film and micropattern formation by VUV irradiation
 利用者名(日本語) : 吳承澤
 Username(English) : C.-T. Wu
 所属名(日本語) : 京都大学大学院工学研究科
 Affiliation(English) : Graduate School of Eng., Kyoto University
 キーワード/Keyword : 分析、Liquid Phase Deposition、光化学反応

1. 概要(Summary)

TiO₂ は代表的な光触媒活性物質として知られている。TiO₂ 鉱物が自然に豊富に埋蔵されていることに加えて、光学特性、電気特性、耐候性が優れている為、低コストの透明電極、太陽電池、薄膜トランジスタ、抵抗変化型メモリなどの応用が盛んに研究されている。最近、フレキシブルデバイス研究の趨勢で、ポリマー材料基板上での TiO₂ 構築が注目されている。

伝統的な TiO₂ 薄膜作製の方法として、CVD や PVD や sol-gel 法が存在しているが、いずれも高真空または高温環境が必要となる。それに対し、Liquid Phase Deposition (LPD 法)や光化学反応の方法では高温・高真空環境を用いないことから、熱によって劣化しやすいポリマー基板への簡便な TiO₂ 薄膜作製方法として研究が進められている。最近、前駆体としてチタン有機錯体を用いたスピコートによる基板被覆と真空紫外光 (VUV) 光照射による TiO₂ 薄膜作製が報告された[1]。

TiO₂ マイクロパターンは光照射により on/off 制御できる親水性・疎水性パターンとして液滴形状の制御や生体微粒子の吸着など、最先端の研究は行われている。従来の TiO₂ マイクロパターンの作製方法は多段階プロセスのため生産コストが高い、また液相でのプロセスの為、得られたマイクロパターンの形状を制御し難いといった問題がまだ残っている[2]。申請者は高温・高真空の不要なドライプロセスに着眼し、先行研究の VUV 光照射のプロセスを導入し、より便利な TiO₂ 薄膜作製方法を得ると共に、局所的に VUV (中心波長 172 nm) 照射することで室温下の TiO₂ マイクロパターンニング技術を開発する。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

[C10] X 線回折装置

【実験方法】

先行研究で用いていたアルコキシド系のチタン錯体は大気雰囲気中で加水分解が起こりやすい為、取り扱いが難しいという難点がある。そこで我々は titanium acetylacetonate (TAA) 錯体を前駆体として用い、大気環境で TiO₂ マイクロパターン作製を行なった。Cyclo-olefin Polymer (COP) 基板上に TAA 溶液をスピコートすることで前駆体薄膜を被覆した。フォトマスクを介して乾燥空気雰囲気中で VUV 光露光を行った。

VUV 光に照射された部分は酸化チタンとなった一方、未反応の部分は溶媒で取り除いてパターンができた (Fig. 1)。SEM 像及元素マッピングの結果 (Fig. 2)、フォトマスクに一致する高分解能 TiO₂ パターンを作製することに成功した。

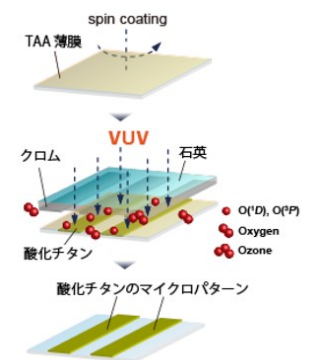


Fig. 1 The idea of TiO₂ thin film and micropattern formation by VUV lithography.

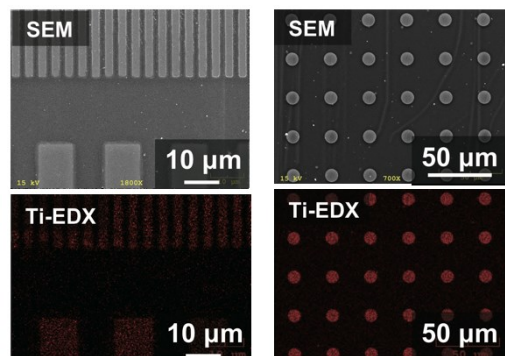


Fig. 2 SEM-EDX of TiO₂ micropattern.

TEMの結果によってVUV光プロセスで得られたTiO₂はアモルファスであることが判明したが、アモルファスTiO₂薄膜をさらにVUV光よりエネルギーの強いD₂ lamp(波長120 nm-160 nm)照射したら光結晶化するか調査を行う。

試料準備は、Tiの前駆体を基板に被覆し、VUV光を照射することでTiの前駆体を酸化し、酸化チタン薄膜を作製した。酸化チタンの化学状態はTiO₂であることを確認した上、TiO₂薄膜を真空中にてD₂ lampで16時間照射した。基板の選択は、TiO₂の結晶形態によるXRD信号と重ならないSi基板を用いる。文献によるとSi(111)は28°, 58.87°, 94.97°などのXRD信号が出る。XRD信号位置はrutile-TiO₂(110)が27°であり、rutile-TiO₂(220)が57°であり、anatase-TiO₂(101)が25°である。基板からのXRD信号を重ねることを避けるため、non-doped Si(100)基板(XRD信号69°)を用いた。薄膜結晶分析のため、X線回折out-of-planeの2θ/ωモードを行った。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

X-ray線は45kV/200mA、入射スリットは1.0 mm、受光スリット1は1.0 mm、受光スリット2は1.0 mmという実験条件で測定を行なった。2θ/ωモードでωを1°に固定して2θをスキャンした。得られたXRD信号はFig.3.に示す。

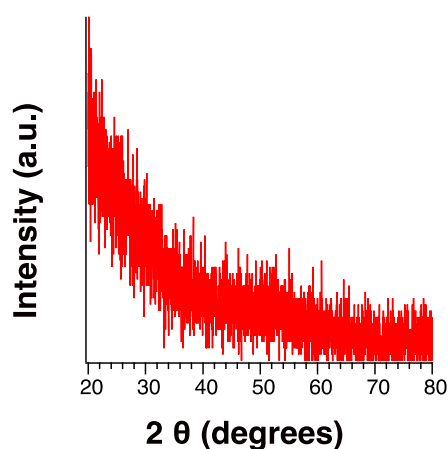


Fig. 3 XRD result of TiO₂ thin film.

XRD スペクトルでは特にピークが出ない結果である

が、5 points スムージングを行うと Fig.4.に示す曲線を得た。ピークのような膨らみが51°付近に見られたが、TiO₂の結晶特徴ピーク位置ではないため、バックグラウンドであると考えられる。結果として、D₂ lampによる光結晶化はできないと判明した。

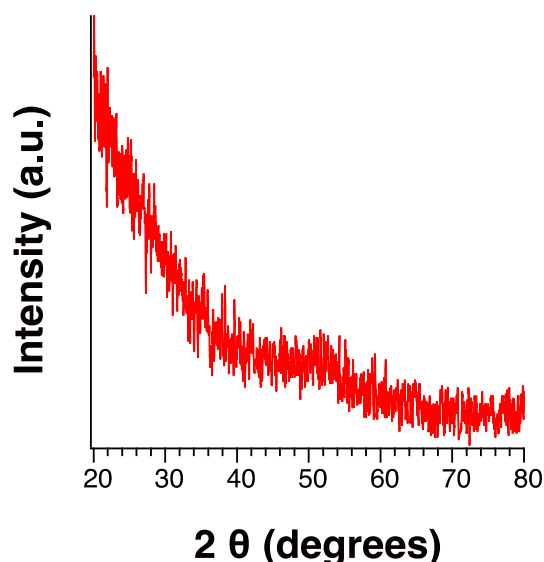


Fig. 4 XRD result of TiO₂ thin film after smoothing.

4. その他・特記事項(Others)

・参考文献

[1] P. C. With, U. Helmstedt, S. Naumov, A. Sobottka, A. Prager, U. Decker, R. Heller, B. Abel, L. Prager, *Chem. Mater.* 2016, **28**, 7715.

[2] P. Yang, M. Yang, S. Zou, J. Xie, W. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 2007, **129**, 1541.

・関連文献

[1] T. Tsuchiya, A. Watanabe, Y. Imai, H. Niino, S. Mizuta, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1999, **38**(7B), L823.

・高橋英樹様(京都大学ナノテクノロジーハブ拠点)に感謝します。

5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

なし。

6. 関連特許(Patent)

なし。