

## 博士論文審査要旨

論文題目： Hydrophilic/hydrophobic properties of quartz glass surfaces modified by transparent Titania and Zirconia thin films formed via molecular precursors

(和文) 分子プレカーサーを經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

学位申請者： Natangue Heita Shafudah (ナタング ヘイタ シャフダ)

化学応用学専攻

主査 佐藤光史

副査 大倉利典

副査 阿相英孝

チタニア ( $\text{TiO}_2$ ) とジルコニア ( $\text{ZrO}_2$ ) は、バンドギャップエネルギーが大きく異なる n 型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主たる目的とし、光誘起による表面状態変化も検討した。本論文は以下の 7 章からなる。

### 第 1 章：序論と背景

申請者の出身国のナミビアで産出する資源として、ジルコニウムとチタンを含む鉱物が最近注目されている。それら資源の有効利用に当たって、付加価値を高めるための化学的な薄膜形成に着目して研究を遂行した。これら金属を含む酸化物のチタニアとジルコニアの透明薄膜をガラス表面に形成できれば、親水性、疎水性を活用するセルフクリーニングや曇り防止作用などを付与できる。それら機能は、薄膜の形成法に強く依存することから、先ず酸化物薄膜形成法を背景としてまとめている。

本章では、チタニアとジルコニアの表面科学と光応答性について、結晶構造に基づいて従来の知見を整理し、両物質からなる薄膜の重要性をまとめた。また、薄膜形成法について分類し、本研究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資

源節約や連続形成に有利なエレクトロスプレー析出 (ESD) 法の原理を要約し、プレカーサー膜を形成する上での特徴をまとめた。また、本研究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まとめている。

## 第 2 章：研究方法

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、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ている。

## 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ている。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。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。なお、膜の平滑性は原子間力顕微鏡観察によって確認している。

## 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

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、紫外光照射前後での薄膜表面上の水の接触角を調べている。その結果、ESD 法を経由した薄膜上での接触角は、照射前から通常値より非常に小さく、さらに照射後はほぼ 0°の光誘起超親水性が発現することを示し、プレカーサー膜形成に ESD 法を経由して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、薄膜中のチタンの電荷を詳細に分析して、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ている。さらに、非晶質相が ESD 法に特有なことから、高電圧下での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。結果的に、アナターゼに結晶化するための酸素原子が ESD 法で不足するために、チタニア薄膜中の非晶質が増加したと合理的に説明している。

## 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ている。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）と過酸化イオンを含む分子プレカーサー溶液を新たに調製し、両方法で得たプレカーサー膜がいずれも 500°C の熱処理で立方晶ジルコニアに変換されたことを見出した。立方晶ジルコニアは、通常 2,370°C 以上の高温で出現する結晶相で、安定化剤なしには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せずに立方晶ジルコニアを得ており、重要な結果である。このようなチタニアとジルコニアの結晶相の差異について、各プレカーサー錯体の熱力学的安定性の違いを考察して説明した。さらに、立方晶と正方晶の選択的な形成の要因を実験的に検討して、分子プレカーサー錯体中の酸素原子を含む配位子の設計が重要なことを実証した。

## 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ている。表面状態を AFM 観察で確認後、水滴の接触角を測定して、光誘起親水化と結晶系との関係を検討している。光誘起レベルがチタニア薄膜に比べて小さい一方、正方晶ジルコニア薄膜がより高い疎水性をもつことを示した。さらに、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、いずれも化学的に安定した表面状態であることを実証した。

## 第7章：まとめ

本研究の成果をまとめて、今後の研究計画や材料への機能性表面付与の適用性を見通しを示した。

以上のように、分子プレカーサー法の特徴を生かして、資源として重要なチタニアとジルコニアの透明薄膜について、異なる2種類のコーティング方法によって石英ガラス基板上に形成した。それら薄膜の多様な性質を検討し、親水性、疎水性を応用する分野に有用な知見を豊富な実験に基づいて実証しており、博士（工学）の学位を授与するに十分と判断する。

以上