

# 博士學位論文

氏名(本籍)	吳向容 (台灣)
学位の種類	博 士 (工学)
学位記番号	甲 152 号
学位授与年月日	平成 31 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項
学位論文題目	金属錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による 機能性酸化物薄膜形成

論文審査委員

主査 佐藤 光史
副査 大倉 利典
〃 鷹野 一郎
〃 湯本 敦史 (芝浦工業大学教授)
〃
〃
〃

工学院大学大学院

## 博士論文要旨

### 「金属錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による機能性酸化物薄膜形成」

化学応用学専攻

呉 向容

薄膜は 1  $\mu\text{m}$ 以下の厚さで、電気的機能や光学的機能などの多様な性質を材料表面に付与できることから、特に安定な金属酸化物が広く研究されている。薄膜を形成するには多様な方法があり、気相法と液相法に大別できる。前者は 1) 原子、分子レベルに分解した原材料を、2) 基板まで輸送し、3) 基板表面に堆積する 3 過程からなり、煩雑なメンテナンスを欠かせない高価な真空装置を要する一方、不純物や膜厚の制御、材料選択の自由度に優れており、半導体分野を中心に利用されている。一方、液相法は真空装置が不要で、より安価な製造装置によって、大面積基板や複雑な形状の表面に均一薄膜を形成可能である。

本論文で着目した液相法の一つである分子プレカーサー法は、安定な金属錯体のアルキルアンモニウム塩を含むプレカーサー溶液を用いる。その溶液を基板に塗布したのち乾燥させて、金属錯体を含有する非晶質のプレカーサー膜を形成する。そのプレカーサー膜を、空気または不活性ガス中で熱処理して結晶化した薄膜を形成する。分子プレカーサー法は、他の液相法と異なり、熱処理前のプレカーサー膜を基板から水洗除去できる点や塗布溶液の安定性などが大きな特徴である。

Blair らは、基板上に塗布した白金(II)アジ化メチル錯体を含む膜に紫外線を照射して、シリコン基板上への白金膜形成を 1994 年に報告した。この光化学反応による薄膜形成は、化学結合を切断できる高エネルギーな光の照射による有機物分解メカニズムによっている。この方法では、錯体膜への部分的な光照射で場所選択的に光化学反応させることができ、光で細線を描くリソグラフィーと同じように、パターニング膜形成が容易である。また、光照射は低温でも可能なことから、耐熱性に乏しい基材上にも成膜できる。近年、液相法による塗布膜への紫外光照射で Pt 膜が形成され、また  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{PbTiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{AZrO}_{3-x}$  ( $A = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ),  $\text{ITO}$ ,  $\text{ZTO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{IZO}$ ,  $\text{IGZO}$  や  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の金属酸化物膜が形成されているものの、酸化物膜の結晶化には熱処理が用いられてきた。

本論文では、254 nm に最大波長をもつ殺菌ランプを使用し、分子プレカーサー膜への光照射による金属酸化物薄膜形成を試みた。結果的に、銅(II)およびチタン(IV)錯体を含有する適切なプレカーサー溶液の調製と、その塗布・乾燥したプレカーサー膜の形成、および紫外光照射による変化過程を調べ、前者においてはパターニングについても検討した。

本論文は、全六章からなる。第一章には、本研究の背景を記載した。第二章は、銅(II)錯体含有プ

レカーサー膜への紫外光照射による  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶膜の室温下での形成とパターニングについて、また  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶膜の熱処理によって p 型半導体が得られることを実証して記載した。第三章は、熱処理を伴う典型的な分子プレカーサー法を用いて形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の p 型 TFT への応用可能性を探索して記載した。第四章は、石英ガラス基板上的チタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による親水性の非晶質薄膜形成について、また形成薄膜への紫外光照射で超親水性を誘起できることについて記載した。第五章は、第四章と同じプレカーサー膜をポリカーボネート基板上に形成し、紫外光照射による超親水性非晶質薄膜の形成について記載した。第六章は、室温下での紫外光照射による金属酸化物薄膜の形成を総括し、今後の展開を記載した。

## 第二章 銅(II)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による $\text{Cu}_2\text{O}$ 多結晶薄膜形成とパターン化

先に本研究室では、有機多座配位子の銅(II)錯体を含むプレカーサー溶液を石英ガラス基板上に塗布、乾燥して得たプレカーサー膜を一定流量の Ar を通じた管状炉内で熱処理し、p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の形成を報告した。本研究では、銅(II)のプロピルアミンとエチレンジアミンの混合配位子錯体を含む新たなプレカーサー膜への紫外光照射によって、 $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶薄膜形成を達成した。さらに、照射時にプレカーサー膜の一部は、紫外光が遮蔽されるようにしてパターン形成を試みた。その結果、遮光部分を水洗によって除去して、 $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜のパターン形成に成功した。これは、プレカーサー膜中の安定な錯体は、ゾル-ゲル法の原理である含金属イオン成分の加水分解せずに存在し、かつ水溶性を保っていることを利用したもので、パターニングに水洗を用いた初めての例である。紫外光照射で形成した膜をさらに熱処理して得た  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の電気抵抗率、キャリア濃度、ホール移動度は、それぞれ  $1.4(2) \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ ,  $8(3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ,  $0.9(3) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  を示した。

## 第三章 分子プレカーサー法による p 型 $\text{Cu}_2\text{O}$ 薄膜の形成と薄膜トランジスタへの応用可能性

現在の液晶パネルの多くが使用している駆動素子は、半導体層にアモルファスシリコン (a-Si) を用いた薄膜トランジスタ (TFT) である。a-Si TFT はスイッチング特性に優れており、携帯電話などの小型ディスプレイから 30 型を超える大型液晶テレビまで幅広く応用されている。また、半導体層を a-Si から  $\text{InGaZnO}_4$  (IGZO) にすると、電子の移動度が約 20~50 倍高くなることが 2004 年に発見され、酸化物半導体による TFT が活発に研究されている。そのほとんどは、電子帯が主に酸素の 2p 軌道からなる n 型酸化物半導体を用いた TFT である。その理由は、p 型酸化物半導体の形成が難しいため、結果として金属酸化物を用いて CPU やメモリーに用いられる CMOS 回路 (n 型と p 型の両酸化物 TFT 半導

体層を相補的に配置した回路)を作成することも一般に困難である。CMOS 回路は、省電力で駆動する電子回路として重要なものの、その駆動には  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の電界効果移動度が必要であり、それ以上のホール移動度をもつ p 型酸化物薄膜が必須である。本章では、シリコン基板上に銅(II)錯体を含むプレカーサー膜を塗布、熱処理して p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$ -TFT の作成を試み、On-Off 比が 26.5 の TFT を得た結果を示した。また、デバイスの I-V 曲線が p 型 TFT の特性を示したので、現状をまとめて記載した。

#### 第四章 チタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による非晶質薄膜形成と超親水性

酸化チタンの光触媒反応と表面親水化が報告され、セルフクリーニングや防曇の機能について研究されている。本研究室でも、分子プレカーサー法を用いてチタン(IV)錯体を含むプレカーサー膜を熱処理し、高い光応答性をもつ酸化チタン薄膜の形成を先に報告した。

第二章で、銅(II)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶薄膜形成を達成した。本章では、石英ガラス基板上に塗布したチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜に 2~16 時間まで紫外光を照射して薄膜形成を試みた。得られた非晶質の薄膜は、160~170 nm の膜厚で、可視光領域で 80%以上の透過率を示した。また、鉛筆試験(ひっかき法)によって、薄膜の基板への密着性が 6H に達していることを確かめた。XPS による分析結果は、Ti に結合している O と Ti の比が 1.53 であることを示した。IR スペクトル(ATR 法)の経時変化から、紫外光は side-on 配位のペルオキシ基やシュウ酸イオン、アルキル基を含むプレカーサー膜を室温下で段階的に分解し、プレカーサー膜は 4 時間の照射で配位子のほとんどを失ったことが分かった。

形成薄膜に成膜時と同じ紫外光を 10 分間照射すると、膜表面と水の接触角は  $4^\circ$  以下の超親水性を示し、暗所放置によって低下する親水性が紫外光の再照射で回復する機能も確認して記載した。さらに、超親水性の起源について、表面形態の観点から考察した。

#### 第五章 非晶質酸素欠損チタニア薄膜によるポリカーボネート板の表面修飾

ポリカーボネート(PC)板は、高い耐衝撃性と可視光透過性をもつ安価な材料として多用されている。また、紫外線領域の光を吸収することから、紫外線カット材料として使用した例もあり、屋外での利用が多い。しかし、PC 板は、太陽光や紫外線を含む光を長時間照射すると劣化して変色する。第四章では、ガラス基板上に形成したチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射が、ガラスに良く密着し、かつ可視光域で透明な一方、275 nm より短波長の紫外光を効率的に吸収する超親水性非晶質薄膜を室温下で形成するために有効なことが分かった。本章では、PC 板上にチタン(IV)錯体含有プレカーサー溶

液を塗布、乾燥した膜に紫外線を室温下で照射し、非晶質薄膜の形成による表面修飾を試みた。その結果、PC 板に非晶質薄膜を形成した表面は、水滴との接触角が  $5^{\circ}$  以下の超親水性を紫外光で誘起できることが分かった。さらに、紫外光を三日間連続照射しても、非晶質薄膜を形成したポリカーボネートは明確には変色しなかった。一方で、PC 板単独の参照試料が黄変したことから、形成した薄膜は PC 板の紫外光に対する保護膜として有効なことが分かった。

## 第六章 まとめ

各種デバイスが使用している気相法による薄膜は、欠陥が少なく高性能である一方で、高価で形成に際するエネルギー消費量も一般に大きい。液相法は、低廉で単純な方法なものの、基板への密着性や機能性に問題があった。従来の分子プレカーサー法はこれらのいくつかの問題を解決し、また他の液相法に比べて比較的低温で膜形成を可能とするものの、結晶化に際して熱処理が必要だった。

本研究は、プレカーサー膜への紫外光照射による薄膜形成を試みた。先にプレカーサー溶液中に含まれる銅(II)錯体を設計し、このプレカーサー膜への紫外光照射で  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶薄膜を形成した。これまでに、光照射のみで結晶性の酸化物薄膜を形成した例は無かった。また、分子プレカーサー法の特徴を活かして、遮光部分のプレカーサー膜を水洗し、薄膜のパターン化を達成した。形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の熱処理によって、p 型半導体として期待される機能性薄膜材料を得ることができた。また、チタン(IV)錯体を含むプレカーサー膜への室温下での紫外光照射により、光誘起超親水性非晶質薄膜を形成した。4 時間の紫外光照射で得た 170 nm 厚の薄膜は、高い可視光透過率と低屈折率、また石英ガラス基板への高密着性をもち、光誘起超親水性を示した。

本論文は、2 種類の金属イオン種について、いずれも薄膜プレカーサー膜に含まれる金属錯体の電荷移動 (CT) 遷移を利用して、結晶性または非晶質の金属酸化物薄膜形成の研究を扱い、形成薄膜に優れた機能を発現させることができた。このように本研究は、室温下での紫外光照射による薄膜形成や水洗によるパターン化という従来の成膜概念を超える分子プレカーサー法の新たな特徴を開発できた。

博士学位論文

金属錯体含有プレカーサー膜への紫外光  
照射による機能性酸化物薄膜形成

化学応用学専攻

呉 向容

## 博士論文 目次

第一章 研究背景と目的 .....	1
1-1 研究背景	
1-1.1 金属酸化物薄膜の機能と応用	
1-1.2 薄膜の形成法	
1-1.3 分子プレカーサー法	
1-1.4 光照射による薄膜の形成と光化学反応	
1-1.5 核形成または結晶成長させるエネルギー	
1-2 研究目的	
1-3 実験方法	
1-3.1 使用試薬	
1-3.2 基板	
1-3.3 膜形成装置	
1-4 測定装置	
1-4.1 X線回折装置	
1-4.2 走査型電子顕微鏡	
1-4.3 原子間力顕微鏡	
1-4.4 赤外・可視・紫外線吸収透過スペクトル法	
1-4.5 屈折率測定	
1-4.6 ラマン分光法	
1-4.7 赤外線分光法	
1-4.8 X線光電子分光法	
1-4.9 ホール効果測定	
1-4.10 接触角測定	
1-4.11 鉛筆硬度試験	
1-5 参考文献	

## 第二章 銅(II)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による $\text{Cu}_2\text{O}$ 多結晶薄膜形成とパターン化……………22

### 2-1 研究背景と目的

### 2-2 実験方法

#### 2-2.1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の錯体粉末の調製

#### 2-2.2 EDTA 配位銅(II)錯体含有プレカーサー溶液 $\text{S}_{\text{ED}}$ の調製

#### 2-2.3 アルキルアミンが配位した銅(II)錯体含有プレカーサー溶液 $\text{S}_{\text{P}}$ の調製

#### 2-2.4 EDTA の銅錯体を含有するプレカーサー膜形成と紫外光 (254 nm) 照射

#### 2-2.5 混合アミン配位子をもつ銅錯体含有プレカーサー膜の形成と紫外光 (254 nm) 照射によるパターン グ

#### 2-2.6 混合アミン配位子を含む銅錯体含有プレカーサー膜への紫外光 (365 nm) 照射

#### 2-2.7 紫外光 (254 nm) 照射で形成した薄膜の光電流密度測定

#### 2-2.8 紫外光照射による原料の銅金属塩の変化

### 2-3 測定結果

#### 2-3.1 膜の XRD パターン

#### 2-3.2 膜の吸収スペクトル

#### 2-3.3 プレカーサー膜 $\text{F}_0$ と紫外光照射した膜 $\text{F}_x$ の FT-IR スペクトル

#### 2-3.4 $\text{F}'_6$ の電気的特性と膜厚

#### 2-3.5 $\text{F}_0$ , $\text{F}_6$ , $\text{F}_{6\text{P}}$ と $\text{F}'_6$ の FE-SEM 観察結果

#### 2-3.6 紫外光照射した膜 $\text{F}_{\text{FTO}6}$ の光電流密度測定

### 2-4 結果・考察

#### 2-4.1 低温でのプレカーサー膜中の銅(II)錯体の構造変化

#### 2-4.2 低温での銅(II)錯体の紫外光照射による酸化銅(I)の結晶成長

#### 2-4.3 銅(II)錯体からなる固相 $\text{Cu}_2\text{O}$ の形成

#### 2-4.4 水を除去剤に用いた酸化銅(I)のパターニング

#### 2-4.5 EDTA 配位子, プロピルアミンとエチレンジアミンの混合配位子銅錯体, および銅金属塩, の紫外光照 射による分解



2-4.6	パターン化酸化銅(I)薄膜のアルゴン雰囲気中での熱処理効果	
2-4.7	紫外光照射後に熱処理した酸化銅(I)薄膜 $F'_6$ の電氣的性質	
2-5	まとめ	
2-6	参考文献	
第三章 分子プレカーサー法によるp型 $Cu_2O$ 薄膜の形成と薄膜トランジスタへの応用可能性……………		50
3-1	研究背景と目的	
3-2	実験方法	
3-2.1	$[Cu(H_2EDTA)] \cdot H_2O$ の錯体粉末の調製	
3-2.2	銅(II)錯体含有プレカーサー溶液の調製	
3-2.3	薄膜と TFT の形成	
3-3	測定結果	
3-3.1	形成した膜の XRD パターン	
3-3.2	$F'_{0.2P}$ , $F'_{0.3P}$ , $F'_{0.6P}$ と $F'_{0.3PH80}$ の TFT デバイス特性測定	
3-3.3	$F'_{0.2P}$ , $F'_{0.3P}$ , $F'_{0.6P}$ と $F'_{0.3PH80}$ の TFT デバイスの表面状態と膜厚	
3-4	結果・考察	
3-4.1	銅(II)錯体含有プレカーサー膜を熱処理による p 型 $Cu_2O$ TFT の形成	
3-4.2	$Cu_2O$ TFT デバイスの特性への膜厚による効果	
3-4.3	フォトリソグラフィから形成した薄膜の構造への影響	
3-5	まとめ	
3-6	参考文献	
第四章 チタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射による非晶質薄膜形成と超親水性……………		57
4-1	研究背景と目的	
4-2	実験方法	
4-2.1	シュウ酸水素ブチルアンモニウム半水和物の合成	
4-2.2	シュウ酸を配位子とするプレカーサー溶液( $S_{Ti}$ )の合成	

4-2.3	プレカーサー膜 $F_0$ と 254 nm 紫外光照射膜 $F_x$ の形成
4-2.4	紫外光照射膜 $F_4$ の水中浸漬処理と熱処理
4-2.5	プレカーサー膜 $F_0$ に 365 nm の紫外光を 16 時間照射した膜 $F_{365-16}$
4-2.6	254 nm の紫外光照射膜 $F_{FTO16}$ の光電流密度測定
4-3	測定結果
4-3.1	プレカーサー溶液 $S_{Ti}$ の吸収スペクトル
4-3.2	プレカーサー膜 $F_0$ と紫外光照射膜 $F_x$ の光学的特性
4-3.3	紫外光照射膜 $F_4$ の水中浸漬処理と熱処理した後の透過スペクトル
4-3.4	プレカーサー膜 $F_0$ と $F_{365-16}$ , $F_{365-16P}$ の吸収スペクトル
4-3.5	プレカーサー膜 $F_0$ と 254 nm の紫外光を照射した膜 $F_x$ の XRD パターン
4-3.6	$F_0$ , $F_x$ と石英ガラス基板の FT-IR スペクトル
4-3.7	紫外光照射した膜 $F_4$ の XPS スペクトル
4-3.8	紫外光照射した膜 $F_x$ の表面状態と膜厚, 密着性試験
4-3.9	紫外光照射した膜 $F_x$ の水滴接触角
4-3.10	紫外光照射膜 $F_{FTO16}$ の光電流密度測定
4-4	結果・考察
4-4.1	オキサラトとペルオキソ混合配位チタン(IV)錯体を含有するプレカーサー膜
4-4.2	低強度紫外光照射による Ti(IV)錯体を含むプレカーサー膜のチタニア薄膜への変換
4-4.3	アモルファス薄膜の光学的および機械的特性
4-4.4	アモルファス薄膜の光誘起超親水性
4-5	まとめ
4-6	参考文献

第五章	非晶質酸素欠損チタニア薄膜によるポリカーボネート板の表面修飾	79
-----	--------------------------------	----

5-1	研究背景と目的
5-2	実験方法
5-3	測定結果

5-3.1	紫外光照射した薄膜と基板の透過スペクトル	
5-3.2	紫外光照射で形成した薄膜の結晶構造	
5-3.3	紫外光照射で形成した薄膜の表面状態とスクラッチ強度	
5-3.4	紫外光照射で形成した薄膜の接触角実験	
5-4	結果・考察	
5-4.1	低強度紫外光照射によるポリカーボネート板上に Ti(IV)錯体塩を含むプレカーサー膜の非晶質薄膜への形成	
5-4.2	$F_{PCX}$ の紫外光カット特性	
5-4.3	$F_{PCX}$ の表面状態とスクラッチ強度	
5-5	まとめ	
5-6	参考文献	
第六章	まとめ	88
6-1	湿式法による機能性膜の形成の現状	
6-2	紫外光照射による薄膜の形成	
6-3	今後の方針	
研究業績		90
謝辞		

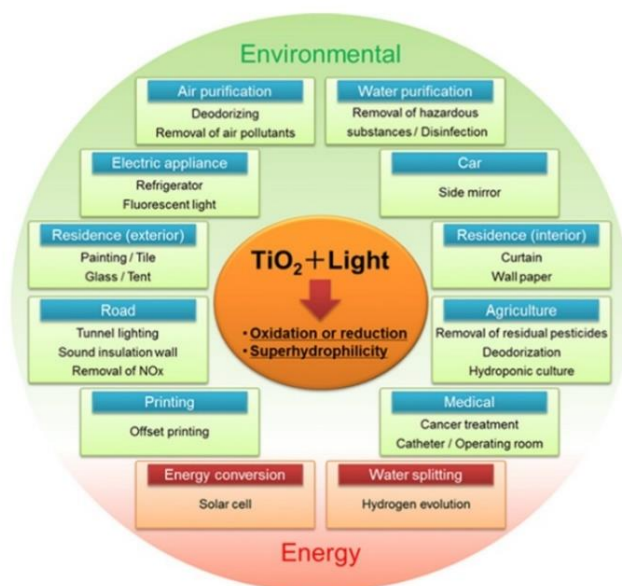
# 第一章

## 研究背景と目的

## 1-1 研究背景

### 1-1.1 金属酸化物薄膜の機能と応用

薄膜は 1 マイクロメートル以下の厚さからなり、電気的、磁氣的、光学的機能などの多様な性質を材料表面に付与できる。薄膜材料の中でも金属酸化物は、安定な材料として幅広く研究されている。例えば、図 1 が示したように、TiO<sub>2</sub> は光応答性酸化物半導体材料として色んな方向に応用された。また、酸化物半導体薄膜は、トランジスタ (InGaZnO [1], SnO<sub>x</sub> [2], ZnO [3], Cu<sub>x</sub>O [4,5])、光触媒 (TiO<sub>2</sub> [6], Cu<sub>x</sub>O [7])、透明導電膜 (Indium Tin Oxide(ITO), FTO, GaZnO, AlZnO)、太陽電池 (Cu<sub>2</sub>O [8], ZnO, TiO<sub>2</sub> [9])、セルフクリーニング膜 (TiO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>) などへの応用が期待されている。また、誘電体 (SiO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub> [10], Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrTiO<sub>4</sub> [11]) やハードコート (SiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>)、他にも超電導材料 (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [12])、圧電材料 (PdZrTiO<sub>3</sub> [13])、ガスセンサー (SnO<sub>2</sub>) への応用も研究されている。薄膜のメリットは、次のように機能化、小型化、低コストの三点が挙げられる。**機能化**；薄膜を対象物質に付加することによって、波長の選択性、電気伝導性、耐衝撃性、耐候性、耐汚性という機能の付与が可能である。**小型化**；形成膜は、デバイスを作製する基板の厚さに比較して無視できる程度に薄い。したがって、基板の形状にほぼ影響を与えないことから、デバイスの薄型化、小型化が可能である。**低コスト**；薄膜を対象物質表面に付与することによって、バルク体に同じ機能をもたせることができる。薄膜は、使用する原材料の量はバルク体に比較して少ないことから省資源である。また、形成に必要なエネルギーも、機能性材料をバルク体として成型加工することに比較して一般に削減できる。



**Figure 1** Applications of TiO<sub>2</sub> based on its electrical, optical, and photocatalytic properties [14].

## 1-1.2 薄膜の形成法

このような機能性薄膜の形成法は、真空を要する気相法と溶液を用いる液相（湿式）法に大別でき、前世紀に発展した半導体産業での成膜は主に前者が担ってきた。気相法は、固体または液体の原料を多種多様なエネルギー（例：熱、衝撃、超音波など）で、原子または分子レベルまでチャンバー中に気体状に分散させ、基板上に原子や分子を蒸着させて薄膜を形成する。さらに気相法は、固体原料を熱やプラズマのエネルギーで気化して基板上に蒸着させる物理的気相蒸着（Physical Vapor Deposition, PVD）と、薄膜の構成元素を含む気体を原料として、基板表面との化学反応で薄膜を形成する化学的気相蒸着法（Chemical Vapor Deposition, CVD）の二種類に分けられる。図 2 に、気相法と液相法による薄膜の形成法についてまとめた。

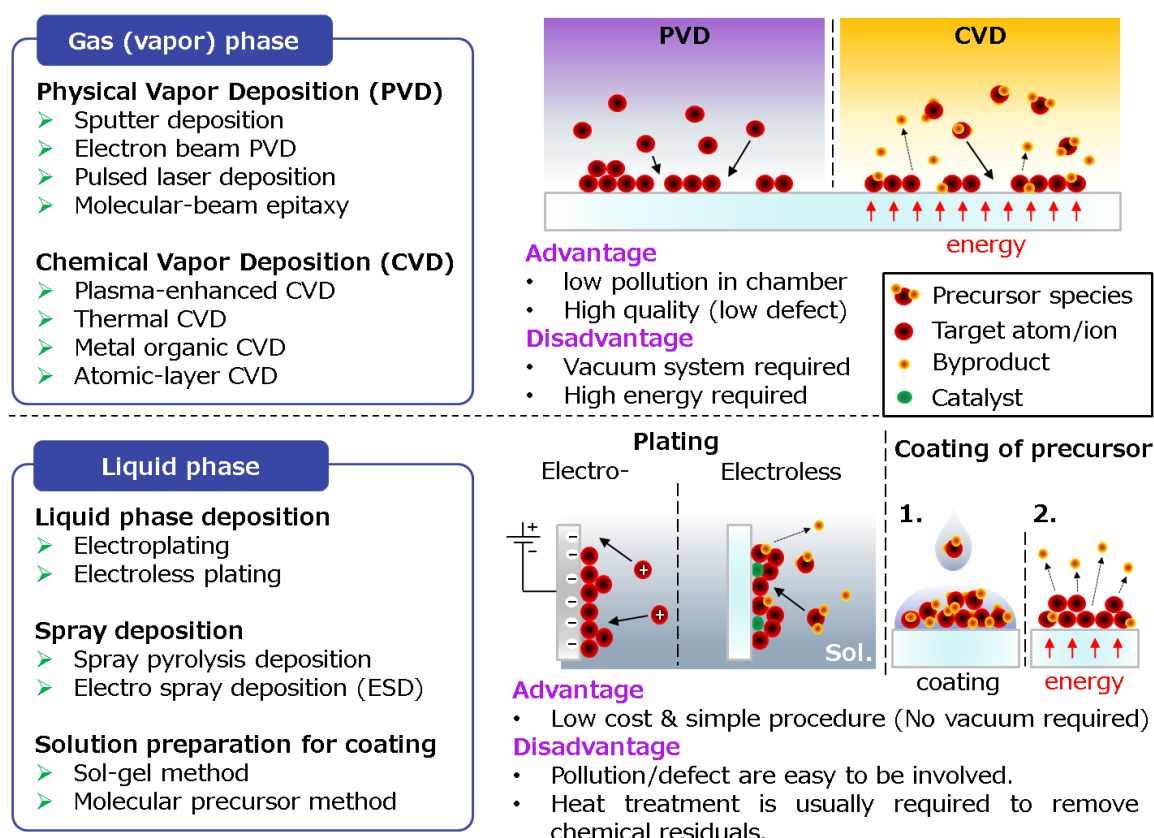
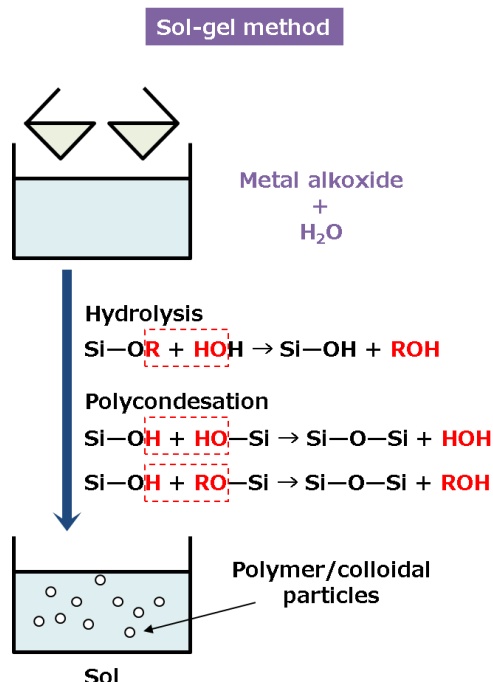


Figure 2 Various methods for thin film fabrication.

その中の PVD は、ターゲットを均一な気相状態にするためにチャンバー内を高真空環境にする必要がある。大量生産する場合、大型な真空チャンバーと高真空環境が必要になるため、環境の制御やメンテナンスに相当な技術やコストが必要である。

液相法は、最終生成物を形成するための前駆体溶液の基板表面での化学反応によって成膜する方法である。電解メッキと無電解メッキは、基板の形状にとらわれることなく、低価格で成膜可能なことから工業的に利用されている。しかし、電解メッキは、浸漬した電解液にバイアスを印加するための導電性基板を必要とする。また、無電解メッキは絶縁性基板にも適応できるものの、基板表面に触媒反応を用いて成膜することから、膜に不純物が残留するという問題点が挙げられる。また、一般的にメッキで形成した膜の厚さは、数マイクロオーダーであり薄膜の定義からは外れることが多い。

ゾルゲル法は、金属イオン含有有機系ポリマーを利用してガラスやセラミックスを形成するために開発された。有機溶媒に可溶なアルコールや、アセチルアセトン、カルボン酸エステルと金属イオンとの化合物などの無機材料を原料とする。さらに、これらの化合物の加水分解を促進させる触媒として、酸や塩基を溶媒に添加して前駆体溶液を調製する。その結果、溶液中の金属化合物が加水分解（hydrolysis）と縮合重合（polycondensation）を起こして、ポリマーとコロイド粒子を生成する。さらなる溶液内反応によって細かい粒子が結合し、ゾルが水と溶媒を含んだ状態で湿潤なゲルとして固化する。溶液が固化する前段階で、基板上に溶液を塗布するとゲルは基板上に広がって膜状になる。図 3 に、ゾルゲル法の溶液調製プロトコルを示した。



**Figure 3** Protocol of a conventional sol-gel method for SiO<sub>2</sub>.

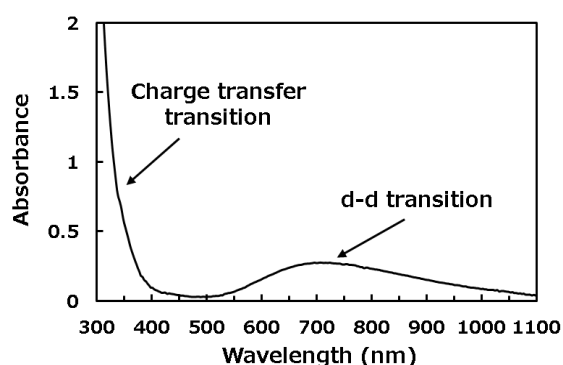
塗布する際には、溶液中に含有する水と溶媒が蒸発して、乾燥した多くは非晶質のゲル膜が形成される。この

ゲル膜を熱処理して膜内の有機物と残留物を除去すると、目的とする無機化合物または混成物、ガラス、セラミックスなどの膜を形成できる。一方、これらの膜を高結晶性に到達するための熱処理温度は理論的に高い。なぜなら、ゲル化段階で形成された金属—酸素ネットワークを再配列するために、大きなエネルギーで金属—酸素結合を切断または移動させることが不可欠だからである。また、ゾルゲル法は原理的に加水分解を用いており、水の共存に不安定な化合物が原料である。結果的に、原料や溶液の不安定性が問題に成りがちなのは、その原理に基づく欠点の一つである。

### 1-1.3 分子プレカーサー法

本論文で活用した分子プレカーサー法は、設計した金属錯体が、溶媒中に安定な状態で均一溶解しているプレカーサー溶液を調製し、金属や金属酸化物の薄膜を形成する方法である。

金属錯体は、金属イオンに配位子となるアンモニアや有機化合物が配位結合した化合物である。配位結合は、金属イオンに結合する原子が、金属イオンの空軌道に電子対を提供して形成される。金属錯体は、可視紫外光領域に特徴的な吸収帯をもち、d-d 遷移 (d-d transition) と電荷移動遷移 (Charge transfer transition) による (図 4 参照)。

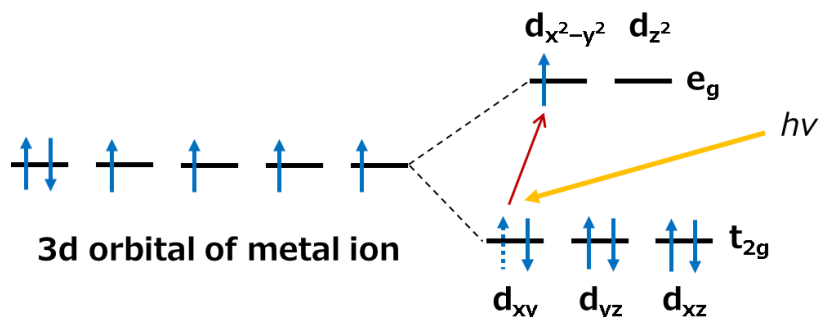


**Figure 4** Typical absorption spectrum of transition metal complex and assignment of the absorption bands

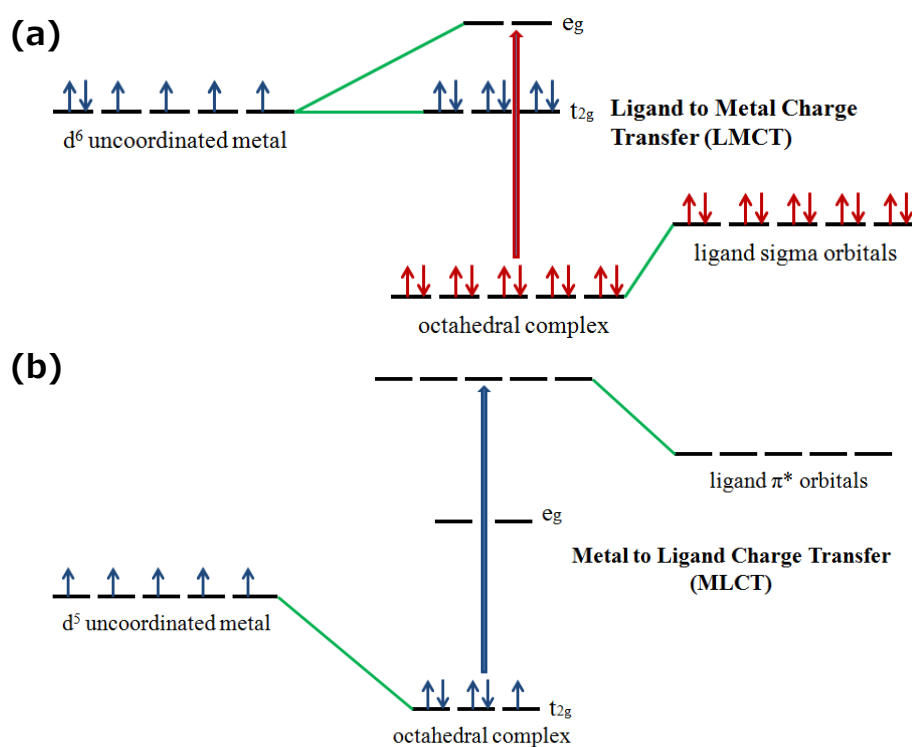
前者は、吸収した光エネルギーによって金属イオン中の低エネルギーd 軌道 ( $d_{xy}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ) に存在する電子が、高エネルギーd 軌道 ( $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ) に遷移する現象である (図 5 参照)。後者は、吸収した光エネルギーによって、金属イオンから配位子 (Metal to Ligand Charge Transfer, MLCT), または配位子から金属イオン (Ligand to Metal Charge Transfer, LMCT) に電子移動する現象である。後者は前者よりも高エネルギー



を要し、一般にそれぞれ紫外光領域と可視光領域で起こる（図 6 参照）。一般的な金属錯体が着色しているのは、前者の電子遷移に起因していることが多い。



**Figure 5** Schematic diagram of d-d transition of an electron between splitted d orbitals.



**Figure 6** Charge-transfer (CT) transition of electron in metal complex. Based on the transition direction of electron, CT transition can be categorized into (a) ligand-to-metal charge transfer (LMCT), and (b) metal-to-ligand charge transfer (MLCT).

分子プレカーサー溶液は、溶媒中の比較的安定な金属錯体または金属塩とアルキルアミンの酸・塩基反応によって調製される。得られた溶液は、生成した金属錯体の分子やイオンが溶媒中で均一に溶解しており、錯体が単分散分子量を保っていることから、優れた均一性や塗布性、異種金属の混合性、安定性などの特徴をもつ。

分子プレカーサー法による薄膜の形成は、先ずスピコート法で基板上に溶液を均一に塗布し、恒温乾燥器中で溶媒を蒸発させて、金属錯体含有の非晶質なプレカーサー膜を形成する。そのプレカーサー膜を、空気またはキャリアガス中での熱処理によって有機物などの配位子を燃焼・除去すると、金属イオンが反応しながら、結果的に金属や金属酸化物の薄膜が形成する。

本研究室は、EDTA 配位子の銅(II)金属錯体含有のプレカーサー膜をアルゴンガス中 450°C の熱処理によって、*p* 型 Cu<sub>2</sub>O 薄膜が形成できることを先に報告した [15]。その Cu<sub>2</sub>O 薄膜が高いキャリア移動度をもつことから、トランジスタへの応用が期待されている [16]。

また、EDTA 配位子のチタン(IV)金属錯体含有のプレカーサー膜をアルゴンガス中での 500°C での熱処理に続いて空气中 500°C の熱処理によって、光応答性の高い酸素欠損アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 薄膜形成を報告した [17]。さらに、このプレカーサー膜をアルゴンガス中 700°C で熱処理した酸素欠損ルチル型 TiO<sub>2</sub> 薄膜は、可視光応答性を発現するだけでなく、紫外光照射によっても高い光反応活性を示した [18]。

これら本研究室が実施してきた研究は、酸素欠損がアナターゼ・ルチルを問わずに著しく光応答性を向上させる事実に基づいて、永く不明だった TiO<sub>2</sub> 薄膜の光応答性発現の起源を化学的に明らかにしたことを示している。

#### 1-1.4 光照射による薄膜の形成と光化学反応

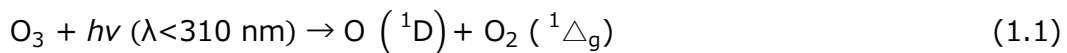
従来の分子プレカーサー法やゾルゲル法は、基材上に塗布形成した前駆体膜を、熱処理する薄膜形成法である。1994 年、S. L. Blair らは、白金(II)アジ化メチル錯体への光化学反応によってシリコン基板上への白金膜の形成を報告した [19]。前駆体から目的化合物薄膜への光化学反応による形成は、分子中の化学結合エネルギーより高いエネルギーの光を前駆体に照射して、吸収させた光エネルギーによって化学結合を切断し、有機物を分解するプロセスによる [20]。また、物質に吸収された光のみが化学反応を起こし得るという光化学第一法則 (Grotthus- Draper 法則) によって、選択的な光化学反応を起こすことが可能である。これは、熱で起こる化学反応との違いであり、光で細線を描くリソグラフィーの原理と同じである [21]。この光化学反応の特性から、膜形成時にパターニングも可能と考えられる。さらに、光照射は低温環境でも可能なことから、非耐熱性の基材上への成膜も一般に可能である。

近年、多くの研究グループは、液相塗布膜への光照射で Pt [19,22], TiO<sub>2</sub> [23], PbTiO<sub>2</sub> [24], Cu<sub>2</sub>O [25], GeO<sub>2</sub> [26], LaMnO<sub>3</sub> [27], AZrO<sub>3-x</sub> (A = Ba, Ca, Sr) [28], ITO [29,30], ZTO [29], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [31], IZO [32], IGZO [33], と Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34]の金属や金属酸化物の機能性薄膜を報告している。これら報告された成膜は、レーザーまたは紫外線ランプなどの光源を使用した。

レーザー (Light amplification by stimulated emission of radiation, Laser) は、単一波長のフォトンを一方向に集中して射出する発光デバイスである。用途に合わせて、レーザーの照射強度を変える。薄膜形成の分野では、レーザーアニール (Laser annealing) という工程がある。その原理は、高出力レーザーを照射し、原子間の化学結合エネルギーより高いエネルギーで熱処理のように結合を切断し、有機残留物を除去して膜を形成する。十分な照射強度であれば、熱処理より低温な雰囲気中で、目的化合物の結晶化も可能である。しかし、大面積基板に対する光照射は、レーザーの特徴から困難である。また、高出力レーザーの扱いは、装置制御と環境の十分な管理が必要である。

水銀ランプは、基本的に三種類の中心波長をもつ。185 と 254 nm に中心波長をもつランプは、主にオゾン洗浄の発生装置に使われている。まず、185 nm の光に照射された酸素分子が酸素原子に分解し、オゾンを生成する。生成したオゾンに 254 nm の光を照射すると、活性酸素が生成する。生成した活性酸素は炭素に結合しやすく、生成物も CO<sub>2</sub> などの揮発性物質である。

また、オゾンと水の共存下において紫外線照射すると、次式にしたがって OH ラジカルが生成する。



人工的に生成したオゾンは、純水の殺菌、プール水浄化、冷却塔のレジオネラ対策や半導体などの電子部品の洗浄、フォトレジスト (Photo resistor) 膜の剥離などの用途で工業的に応用されている [35]。この光源は、光化学反応による成膜の分野でかなり魅力的な装置であるが、OH ラジカルなどの活性酸素種が過剰な環境は人体に対して危険である。これらの活性種は、脂質、たんぱく質、酵素、DNA や RNA などの生体物質を攻撃し、細胞または神経、筋肉組織の破損によって人体に変性疾患を起こす [36]。これらを防ぐために、使用環境の十分な管理が必要である。

中心波長が 356 nm のランプは、半導体生産工程のフォトリソグラフィ (Photolithography) におけるフォト

レジストのパターニングに主に使用されている。

本研究では、254 nm に中心波長をもつ殺菌灯を使用した。殺菌灯は、低出力な一方で、殺菌には十分に応用可能で、食品工場や薬品工場などで使用されている。また、出力が低い（約  $4 \text{ mW cm}^{-2}$ ）ことから、光源装置の冷却は不要で、安価で長時間の連続使用が可能である。

#### 1-1.5 核形成または結晶成長させるためのエネルギー

PVD 法による膜形成は、初期反応としてターゲット原子を基板に吸着させ、膜の基となる核を形成する。その核を中心に成長して、シート状の薄膜が形成される。単独のターゲット原子を膜までに成長させるためには、十分なエネルギーの供給が必要である。

成膜しながら同時に結晶化させるためには、部分的にでも原子と原子を一定方向の配列に移動させるエネルギーが必要である。一方、形成した非晶質膜を結晶化させる際は、原子間の結合を先ず切断し、再配列させるエネルギーが必要である。与えるエネルギーが不十分な場合や、原子が一定の方向に配列できない場合、または結合の切断ができない場合は、結晶性が極端に低い結晶質かアモルファスの構造になる。外部から与えるエネルギーは、熱、光、電場、触媒などから供給できる。高温での熱処理は、簡単に膜を結晶化させることができるため最も広く使用されているものの、非耐熱性のポリマー基板には適用できない。また、熱エネルギーは等方的に伝播するため、特定の範囲のみを結晶化させることは難しい。

外部電場による膜形成は、electro-spray deposition や電解メッキで使用されている。電場を調整し、数十 nm の厚さの超薄膜も形成可能である。しかし、ターゲットと基板の間に電界を生成しながら、基板表面を帯電させないために、導電性基板上のみで膜形成可能である。無電解メッキは、触媒による化学反応で膜形成する（1.2 参照）。

本研究で使用した紫外光照射は赤外光を含まないため、非耐熱性の基板も使用可能である。また、光は直進する性質を持つため、光遮断マスクを使用すると、微小範囲への選択的な照射が可能である。

表 1 に、薄膜形成時に使用する各種の成膜方法と、それらの特徴をまとめた。本研究で使用する紫外光は赤外線を含まないため、低温環境での成膜が可能なことから、プラスチックなどの非耐熱基板も使用可能と考えられる。また、1-1.4 節に説明したように、光遮断マスクによる選択的な膜形成も期待される。

**Table 1** Summary of differences between several methods for thin film fabrication.

Heat treatment		UV-irradiation	Electrical Bias	Catalyst
Type of energy	Heat	Photon	Electricity	Chemical energy
Applicable coating method	All	Coating of solution	Electroplating/ESD	Electroless plating
Temperature	High	Low	Low	Low
Power required for processing	High	Low	Low (Electroplating) High (ESD)	Low
Limitation of substrate	Only for heat resistive substrate	No	Only for conductive substrate	No
Area selectivity	No	Yes (by using mask)	Depends on conductive area of substrate	No
Byproduct	Gas	Gas	No	Residual

## 1-2 研究目的

以上の背景のもとに、本論文は、安価な市販殺菌ランプを使用した分子プレカーサー膜への紫外光照射によって、2種類の金属酸化物からなる機能性薄膜の形成を試みた。このために、銅(II)とチタン(IV)錯体を含むプレカーサー溶液を調製し、その溶液を塗布・乾燥したプレカーサー膜に紫外光を照射した。また、光化学第一法則を活用して、膜への部分的光照射によるパターンニングを検討した。

### 1-3 実験方法

第二章から第五章までの実験において共通で使用した試薬，基板や測定装置を本節に表記する。

#### 1-3.1 使用試薬

使用試薬を表 2 にまとめた。

**Table 2** Reagents used in this research.

物質名称	化学式または略号 <sup>*1</sup>	F.W.	製造会社
2-プロパノール	IPA	60.10	大成化学
31%過酸化水素水	31% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	34.01	三徳化学
アセトン	ace	58.08	大成化学
エタノール*2	EtOH	46.07	上野化学工業
ギ酸銅四水和物	Cu(HCOO) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O	225.64	和光純薬工業
酢酸銅一水和物	Cu(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	199.65	関東化学
エチレンジアミン四酢酸	EDTA	292.24	関東化学
チタンテトライソプロポキシド	TTIP	284.22	関東化学
プロピルアミン	PrNH <sub>2</sub>	59.11	和光純薬工業
エチレンジアミン	en	60.10	関東化学
ブチルアミン	BuNH <sub>2</sub>	73.14	和光純薬工業
シュウ酸二水和物	H <sub>2</sub> ox	126.07	関東化学

チタンテトライソプロポキシドは，有機合成試薬を，それ以外は，特級を使用した。

\*1 本論文は，これらの略号を用いる。

\*2 エタノールは，使用前にモレキュラーシーブス(4A)を用いて脱水した。他の物質は，精製することなく使用した。

#### 1-3.2 基板

シリコン基板；第三章では，熱酸化 SiO<sub>2</sub> 層付き n 型シリコン基板（SUMCO Co.）を 15 × 15 × 0.5

mm<sup>3</sup>にダイシングソー装置で切断して使用した。切断前、基板表面にフォトリソ TMSR をスピンコート法で塗布 (3000 rpm-30 s) し、120°C のホットプレート上で 5 分間乾燥して保護膜を形成した。保護膜付きシリコン基板は、10 mL のアセトン中で 15 分間超音波洗浄後、さらに 10 mL の IPA 中で 15 分間の超音波洗浄を 2 回行った。洗浄済みの基板は、マッフル炉中、500°C で 10 分間熱処理して有機物を燃焼除去し、常温まで冷却して使用した。

石英ガラス基板；第四章は、両面研磨した石英ガラス基板（有限会社昭島硝子工業）を 20 × 20 × 1.5 mm<sup>3</sup>に切断して使用した。石英ガラス基板は、クリーンエース（アズワン株式会社）で 15 分間超音波洗浄後、スポンジで洗った。洗剤を水で洗い流し、100 mL の純水中で 15 分間超音波洗浄を 2 回行った。洗浄済みの基板は、IPA で保管し、成膜前に 70°C で 10 分間乾燥させた後、常温まで冷却してから使用した。

無アルカリガラス基板；第四章では、両面研磨した無アルカリガラス基板（有限会社昭島硝子工業）を 20 × 20 × 1.1 mm<sup>3</sup>に切断して使用した。これらの基板は、クリーンエース（アズワン株式会社）で 15 分間超音波洗浄後、スポンジで洗った。洗剤を水で洗い流し、100 mL の純水中で 15 分間の超音波洗浄を 2 回行った。洗浄済みの基板は、IPA 中で保管し、成膜前に 70°C で 10 分間乾燥させた後、常温まで冷却して使用した。

ポリカーボネート板基板；第五章では、ポリカーボネート板基板（タキロンシーアイ株式会社）を 20 × 20 × 1 mm<sup>3</sup>に切断して使用した。ポリカーボネート板基板は、10 mL の IPA 中で 15 分間の超音波洗浄を 2 回行った。洗浄済みの基板は、成膜前に 70°C で 10 分間乾燥させた後、常温まで冷却して使用した。

### 1-3.3 膜形成装置

本研究では、スピンコート法（KYOWARIKEN スピンコーター K-359S1）のダブルステップモードを用いて、金属錯体を含有するプレカーサー液を基板上に均一塗布した。塗布条件は、第二章から五章まで同一で、プレカーサー溶液を基板中心部に滴下し、第 1 ステップは 500 rpm で 5 s 間で、第 2 ステップは 2000 rpm で 30 s 間スピンさせた。得られた膜を 70°C の定温乾燥器（DRE320DB, ADVANTEC）中で 10 分間乾燥してプレカーサー膜を形成した。殺菌灯（GL-15, Panasonic）からの紫外光照射による薄膜の形成については、詳細な条件を各章に記録した。紫外光照射前に、基板表面に到達する紫外線強度を紫外線強度計 UVC-254（SATO SHOUJI INC.）で測定して、殺菌灯と基板表面の距離を調整した。

膜の熱処理は、石英管状炉（EPKRO-12K, ISUZU）の中心に膜を置き、一方からキャリアガスを流しながら行った。キャリアガスの流量は、各章に記録した。

#### 1-4 測定装置

##### 1-4.1 X線回折装置 (X-Ray Diffraction, XRD)

XRD (SmartLab, Rigaku, Japan) は、出力 45 kV × 200 mA の Cu-K $\alpha$  (1.541 Å) 線を試料に照射し、検出した回折パターンを測定した。回折パターンは、X線入射角度を 0.3°, 速度 5.0° min<sup>-1</sup>, 角度ステップ 0.05° で、2 $\theta$  範囲が 10~80° を測定した。

結晶子サイズは、式(1.3)で表す Debye-Scherrer 法で測定した。 $D$ ,  $B$ ,  $\lambda$  と  $\theta$  は、結晶子サイズ、結晶子の大きさによる回折線の広がり、測定 X 線波長 (Cu K $\alpha$ ), ひずみと回折線のブラッグ角を表す。 $K$  は scherrer 定数の 0.9 を使用した。

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1.3)$$

##### 1-4.2 走査型電子顕微鏡 (Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)

FE-SEM (JSM-6701F, JEOL) は、発生電子を試料表面または断面に照射し、検出器に反射した電子のエネルギーで観察写真を記録した。出力 5 kV × 10  $\mu$ A の電子銃で試料に照射して観察した。電気導電性が低い試料の表面観察を容易にするために、Quick Coater (SC-701 MkII ECO, Sanyu Electron, Japan) を用いて金を 1 分間蒸着した。対象とした試料は、第二章に記載した **F<sub>0</sub>**、**F<sub>6</sub>**、**F<sub>6P</sub>**、**F'<sub>6</sub>**、第四章に記載した **F<sub>2</sub>**、**F<sub>4</sub>**、**F<sub>8</sub>**、**F<sub>16</sub>**、と第五章に記載した **F<sub>PC4</sub>**、**F<sub>PC8</sub>**、**F<sub>PC16</sub>** である。

SEM は、細く絞った電子線を走査しながら試料に照射し、試料表面から放出された 2 次電子を検出器に引き込んで計測し、その発生量によって 2 次元の像を得る装置である。試料の凹凸によって 2 次電子線の発生量が異なるため、発生量を反映させることによって間接的な 3 次元像が得られる。ヘアピン型のタングステンフィラメントからの熱電子を発生させる電子線源があるが、今回使用した線源は電界放出 (FE = Field Emission) 型である。これは、ケイ素 (シリコン) のチップに電界を印加して電子を発生させる方式で、電子線をより細く絞れるために高分解能観察 (高倍率) が可能である。

##### 1-4.3 原子間力顕微鏡 (Atomic-Force Micrometer, AFM)

AFM (NaioAFM, NanoSurf) は、ダイナミック法で面積 10 × 10  $\mu$ m<sup>2</sup> の範囲で試料の表面形状を測定



した。測定に際しては、背面に金薄膜付きの探針を微小な力で試料の表面に接触し、試料を X, Y 軸方面に移動しながら、半導体レーザーを探針の背面に照射し、反射した光を光変位検出器 (Position Sensitive Detector, PSD) で検出した。この時、各  $x$ ,  $y$  座標に対する探針の  $z$  軸方向の変動を取り込み、画像処理によって試料表面の三次元形状に対応したイメージに転換した。

#### 1-4.4 近赤外・可視・紫外線吸収透過スペクトル法 (NIR-Vis-UV spectrophotometer)

吸収・透過分光器 (U-2800 spectrophotometer, Hitachi) を用いて、試料と標準試料に平行ビーム法で同時に照射し、透過光を検出器で測定した。波長掃引速度  $200 \text{ nm min}^{-1}$  に設定し、波長範囲  $200 \sim 1200 \text{ nm}$  のスペクトルを測定した。セル長または試料長は、溶液試料の場合に  $1 \text{ mm}$ 、また薄膜試料では  $10 \text{ mm}$  とした。

#### 1-4.5 屈折率測定 (Refractive index measurement)

屈折率測定装置 (MARY-102 scanning ellipsometer, Five Lab, Japan) は、 $632.8 \text{ nm}$  の He-Ne レーザービームを試料表面に照射し、反射光を検出して屈折率を測定した。レーザー光入射角度は  $70.07^\circ$  とし、14 箇所の測定を 3 回行って測定結果の平均を計算した。14 箇所の測定を 5 回ずつ行った結果の最高および最低値を除き、残りの 3 回ずつの結果を平均した。

#### 1-4.6 ラマン分光法 (Raman spectroscopy)

ラマン分光法装置 (NRS-2000, JASCO, Japan) は、出力  $50 \text{ mW}$  の  $532 \text{ nm}$  のレーザー光を試料表面に照射し、ラマン散乱光を CCD (Charge-Coupled Device) カメラで測定した。ラマンシフト範囲は  $80 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  まで測定し、 $180 \text{ s}$  間の照射を 10 回積算してスペクトルを得た。

骨格が対称伸縮振動を示す分子に対して、振動数  $\nu_0$  の光を照射して振動電場を与えると、分極率 (原子や分子がもつ電荷分布の相対的な偏り) が変化する。ラマン分光法は、このような分子に単色の可視、紫外光線を照射した際に、分子の分極率が変化するラマン散乱光が観察できる原理を用いている。すなわち、ラマン分光法は、分極率変化を起こす分子振動による吸収を測定するために、対称伸縮振動をもつ物質にのみ有効である。下記する赤外線分光法と相補的に用いられる。

#### 1-4.7 赤外線分光法 (Fourier-Transform Infrared Spectra, FT-IR)

FT-IR 装置 (FT-IR-4600, JASCO, Japan) は, ATR (Attenuated Total Reflection) 法を用いて, 赤外光を試料と KBr プリズムの間に数回反射させて, 最後に射出した光を検出器で測定した。波数範囲  $500 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  を測定し, 126 回積算してスペクトルを得た。毎回の測定前に, 試料なしに KBr プリズムのみで測定し, ノイズの  $\text{CO}_2$  を除去して校正した。

赤外吸収分光法は, 双極子モーメントの変化を起こす振動による吸収を観測することから, 逆対称伸縮振動と変角振動をもつ物質のみに有効である。一般に, 二つの振動が互いに打ち消しあう時, 赤外線を吸収しないので, 観察できない (例; 直線状分子の  $\text{CO}_2$  の対称伸縮振動)。一般に, 振動によって双極子モーメントが変化する分子から, 照射光と同じ振動数の光が放射されるので, その赤外光を観測する。

#### 1-4.8 X 線光電子分光法 (X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)

XPS 装置 (Phi Quantum 2000 Scanning ESCA Microprobe, JEOL, Japan) は, 単色光の Al K $\alpha$  X 線 ( $1486.6 \text{ eV}$ ) を試料に照射して, 検出器に反射してきた目標元素の各軌道に存在していた電子のエネルギーを検出してスペクトルを得た。各化学結合エネルギーシフトは, C 1s を  $284.5 \text{ eV}$  に校正し, 分解能は  $0.1 \text{ eV}$  だった。

試料に照射した X 線は, 試料表面から約  $10 \text{ }\mu\text{m}$  から  $1 \text{ mm}$  程度の深さまで侵入し, 構成原子から電子を放出させる。しかし, 固体中の電子は平均自由行程が小さく, 固体の外部に放出される電子はその一部である。 $1,000 \text{ eV}$  の運動エネルギーをもつ電子の平均自由行程は, 金属中で  $0.5\text{--}2 \text{ nm}$ , 酸化物中で  $1.5\text{--}4 \text{ nm}$  で, 運動エネルギーが小さければさらに短くなる。したがって, XPS では固体表面から数ナノメートルの距離までの情報のみが得られる。

X 線源のターゲットとしてマグネシウムまたはアルミニウムを用い, これに加速電子線を照射して生じた X 線を試料に照射し, 試料から飛び出した電子の運動エネルギー分布を測定する。試料中の原子に存在する電子は, X 線のエネルギーを吸収して原子核からの束縛 (結合エネルギー) をのがれ, 余剰エネルギーを運動エネルギーとして飛び出す。したがって, 関係式 (1.1) で表すことができる。

$$(\text{結合エネルギー, eV}) = (\text{X 線のエネルギー, eV}) - (\text{運動エネルギー, eV}) \quad (1.1)$$

ここで結合エネルギーは, 真空での値を基準としたものである。マグネシウムとアルミニウムをターゲットとする X 線管

が発する  $K\alpha$  放射 X 線エネルギーは、それぞれ 1253.6 と 1486.6 eV であり、それ以下の結合エネルギーのみを測定できる。結合エネルギーは、元素と軌道に依存する固有の値を持つので、元素分析が可能である。また、原子の化学状態によってその値がシフトし、その原子の状態、特に荷電状態を知ることができるため、化学分析としても有用である。すなわち、原子の酸化状態（価数）によって結合エネルギーが変化する。より酸化された価数の高いカチオンほど電子を強く束縛できるので、放射電子の運動エネルギーは小さくなり、観測される結合エネルギーは相対的に大きくなる。

論文内に示したすべての XPS スペクトルは、Gaussian 法でフィッティングした波形をソフトウェア（Origin, OriginLab, USA）を用いて処理した結果である。また、各元素の定量分析は、各元素に帰属できる結合エネルギーのピーク面積を求め、当該元素の感度因子で除して計算した。本研究で使用した各元素の感度因子は、XPS ピーク分析ソフトウェア（SpecSurf, Version 2.0.2, JEOL）のデータベースから、次の値を引用した。C 1s ; 4.079, N 1s ; 7.0415, O 2p ; 10.9553, Ti 2p<sub>3/2</sub> ; 20.3181, Si 2p<sub>3/2</sub> ; 3.6039。

#### 1-4.9 ホール効果測定（Hall effect measurement）

ホール効果測定装置（HL5500 Hall system, Accent, UK）は、四つの触針を試料表面の各角に置き、電圧と磁場を印加して測定した。面積が約  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  になるように切断した測定試料を 5 回測定して、平均値と標準偏差を求めた。関係式（1.2）によって、電気抵抗率（ $\sigma$ ）、キャリア濃度（ $n$ ）とキャリア移動度（ $\mu$ ）を計算した。ここで、 $e$  は電子電荷である。

$$\sigma n \mu = 1/e \quad (1.2)$$

#### 1-4.10 接触角測定（Contact angle measurement）

接触角の評価方法は、動的法と静的法に分類できる。動的法は、拡張/収縮法と滑落法を使用し、溶液が試料表面に濡れ広がると収縮する時の接触角の変化を、または液滴付きの試料を水平状態から傾斜させて液滴の接触角の変化と滑落挙動を観察して、試料表面の液除去性と溶液のコーティング性を評価する。本研究は、静的法である液滴法を使用し、水平な試料表面に一定量の純水を接触させて接触角を測定し、試料表面の濡れ広がり性を比較検討した。

接触角測定装置（FACE, KYOWA INTERFACE SCIENCE CO., LTD., Japan）は、試料表面に 1.0

μL の純水を機械的に接触させて、カメラで側面から撮影した画像から、純水と試料表面の接触角度をソフトウェア（FAMAS, Interface Measurement & Analysis System Ver. 2.2.0, KYOWA INTERFACE SCIENCE CO., LTD., Japan）を用いて測定した。各試料について 3 回ずつ測定して、平均値と標準偏差を求めた。

光照射による薄膜の親水化度の測定前に、各試料を 12 時間暗所放置した。また、薄膜への光照射は、25°C、湿度 30–40%で、波長 254 nmと強度 4 mW cm<sup>-2</sup>の紫外線を 10 分間行った。

#### 1-4.11 鉛筆硬度試験（Pencil scratching strength experiment）

鉛筆硬度試験は、膜の硬度を鉛筆心の硬さと比較する簡易的な方法である。JIS no. K 5600-5-4 にしたがって、硬さ 9H から 6B までの鉛筆（Mitsu-Bishi, UNI, Japan）で試料表面に一定の力で 5 回直線を引いた。引いた箇所に消しゴムを数回当てて汚れを除去し、膜表面に観察できる鉛筆跡の有無を調べた。試料表面に 3 本以上の痕跡が観察できるまで、鉛筆の硬さを段階的に柔らかくして試験し、痕跡が 2 本以下の場合に当該硬度とした。

## 1-5 参考文献

- [1] Kamiya, T.; Nomura, K.; Hosono, H. Present status of amorphous In–Ga–Zn–O thin-film transistors. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2010**, *11*, 044305.
- [2] Fortunato, E.; Barros, R.; Barquinha, P.; Figueiredo, V.; Park, S.H.K.; Hwang, C.S.; Martins, R. Transparent p-type SnO<sub>x</sub> thin film transistors produced by reactive rf magnetron sputtering followed by low temperature annealing. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97*, 052105.
- [3] Yapabandara, K.; Mirkhani, V.; Sultan, M.S.; Ozden, B.; Khanal, M.P.; Park, M.; Wang, S.; Hamilton, M.C.; Chung, Y.; Kim, D.-J.; Sk, M.H.; Study of device instability of bottom-gate ZnO transistors with sol–gel derived channel layers. *J. Vac. Sci. Technol. B* **2017**, *35*(3), 03D104.
- [4] Jang, J.; Chung, S.; Kang, H.; Subramanian, V.; P-type CuO and Cu<sub>2</sub>O transistors derived from a sol-gel copper (II) acetate monohydrate precursor. *Thin Solid Films* **2016**, *600*, 157–161.
- [5] Sanal, K.C.; Vikas, L.S.; Jayaraj, M.K. Room temperature deposited transparent p-channel CuO thin film transistors. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *297*, 153–157.
- [6] Tang, B.; Chen, H.; Peng, H.; Wang, Z.; Huang, W.; Graphene Modified TiO<sub>2</sub> Composite Photocatalysts: Mechanism. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 105.
- [7] Senevirathna, M.K.I.; Pitigala, P.K.D.D.P.; Tennakone, K. Water photoreduction with Cu<sub>2</sub>O quantum dots on TiO<sub>2</sub> nano-particles, *J. Photochem. Photobio. A Chem.* **2005**, *171*, 257–259.
- [8] Ergen, O.; Gibb, A.; Vazquez-mena, O.; Regan, W.R. Metal insulator semiconductor solar cell devices based on a Cu<sub>2</sub>O substrate utilizing h-BN as an insulating and passivating layer. *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 103904.
- [9] Suleiman, A.B.; Abdullahi, S.S.; Ndikilar, C.E.; Isiyaku, S. Fabrication of ZnO/Cu<sub>2</sub>O and TiO<sub>2</sub>/Cu<sub>2</sub>O Heterojunction Solar Cell Using Spray Pyrolysis Method. *Int. J. Adv. Res.* **2017**, *5*(12), 1834–1841.
- [10] Gong, Y.; Zhao, K.; Yan, L.; Wei, W.; Yang, C. Ning, H. Room Temperature Fabrication of High Quality ZrO<sub>2</sub> Dielectric Films for High Performance Flexible Organic Transistor Applications. *IEEE Electron device letters* **2018**, *39*(2), 280–283.
- [11] Kim, T.; Oh, J.; Park, B. Hong, K.S. Correlation between strain and dielectric properties in ZrTiO<sub>4</sub> thin films. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *76*,

- 3043.
- [12] Benzi, P.; Bottizzo, E.; Rizzi, N. Oxygen determination from cell dimensions in YBCO superconductors, *J. Cryst. Growth*. **2004**, *269*, 625–629.
  - [13] Tsujiura, Y.; Suwa, E.; Nishi, T.; Kurokawa, F.; Hida, H.; Kanno, I. Airflow energy harvester of piezoelectric thin-film bimorph using self-excited vibration. *Sensors and Actuators A* **2017**, *261*, 295–301.
  - [14] Nakata, K.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobio. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 169–189.
  - [15] Nagai, H.; Suzuki, T.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Honda, T.; Sato, M. Chemical fabrication of *p*-type Cu<sub>2</sub>O transparent thin film using molecular precursor method, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 252–257.
  - [16] Pattanasattayavong, P.; Thomas, S.; Adamopoulos, G.; McLachlan, M.A.; Thomas, D.; McLachlan, M.A.; Anthopoulos, T.D. *p*-channel thin-film transistors based on spray-coated Cu<sub>2</sub>O films. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102*, 163505.
  - [17] Nagai, H.; Mochizuki, C.; Hara, H.; Takano, I.; Sato, M. Enhanced UV-sensitivity of vis-responsive anatase thin films fabricated by using precursor solutions involving Ti complexes, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **2008**, *92*, 1136–1144.
  - [18] Nagai, H.; Aoyama, S.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Baba, N.; Sato, M. Rutile thin film responsive to visible light and with high UV light sensitivity, *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 861–868.
  - [19] Blair, S.L.; Hutchins, J.; Hill, R.H.; Bickley, D.G.; Solid-state photochemistry of platinum(II) methylazide complexes as thin films on Si (111) surfaces: photolithography of platinum films, *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2143–2146.
  - [20] Bretos, I.; Jiménez, R.; Ricote, J.; Calzada, M.L. Low-temperature crystallization of solution-derived metal oxide thin films assisted by chemical processes, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 291–308.
  - [21] 光化学協会, 光化学の事典, 朝倉書店, 日本, 2015, pp. 84.
  - [22] Zhang, J.-Y.; Boyd, I.W. Photo-induced decomposition of platinum metalorganic films for electroless copper plating, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 996–998.

- [23] Hattori, A.; Tokihisa, Y.; Tada, H.; Tohge, N.; Ito, S.; Hongo, K.; Shiratsuchi, R.; Nogami, G. Patterning effect of a sol-gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2001**, 22, 53–61.
- [24] Calzada, M.L.; González, A.; Poyato, R.; Pardo, L. Photo-sensitive sol–gel solutions for the low-temperature UV-assisted processing of PbTiO<sub>3</sub> based ferroelectric thin films. *J. Mater. Chem.* **2003**, 13, 1451–1457.
- [25] Buono-Core, G.E.; Tejosr, M.; Klahn, A.H.; Cabello, G.; Lucero, A.; Hill, R.H. Solid state photochemistry of Cu(II) alkyltropolonate complexes in thin films: The photochemical formation of high quality films of copper(I) oxide, *J. Chil. Chem. Soc.* **2007**, 52, 1318–1321.
- [26] Que, W.; Jia, C.Y.; Sun, M.; Sun, Z.; Wang, L.L.; Zhang, Z.J.; Inorganic Hybrid Sol-Gel Films for Photonic Applications, *Opt. Express.* **2008**, 16, 489–493.
- [27] Nakajima, T.; Tsuchiya, T.; Ichihara, M.; Nagai, H.; Kumagai, T. Epitaxial Growth Mechanism for Perovskite Oxide Thin Films under Pulsed Laser Irradiation in Chemical Solution Deposition Process. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 7344–7351.
- [28] Cabello, G.; Lillo, L.; Caro, C.; Buono-Core, G.E.; Chornik, B.; Flores, M.; Carrasco, C.; Rodriguez, C.A. Photochemical synthesis of AZrO<sub>3-x</sub> thin films (A=Ba, Ca and Sr) and their characterization, *Ceram. Int.* **2014**, 40, 7761–7768.
- [29] Lim, H.S.; Rim, Y.S.; Kim, H.J. Photoresist-Free Fully Self-Patterned Transparent Amorphous Oxide Thin-Film Transistors Obtained by Sol-Gel Process, *Sci. Rep.* **2015**, 4, 4544.
- [30] Yoshimoto, Y.; Li, J.; Shimoda, T. Development of a direct patterning method for functional oxide thin films using ultraviolet irradiation and hybrid-cluster gels and its application to thin-film transistor fabrication, *Appl. Phys. Express.* **2018**, 11, 046501.
- [31] John, R.A.; Chien, N.A.; Shukla, S.; Tiwari, N.; Shi, C.; Ing, N.G.; Mathews, N. Low-Temperature Chemical Transformations for High-Performance Solution-Processed Oxide Transistors, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 8305–8313.
- [32] Park, S.C.; Kim, D.; Shin, H.; Lee, D.K.; Zhang, X.; Park, J.; Choi, J.S. Advanced photo-annealing of indium zinc oxide films for thin-film transistors using pulse UV light, *J. Inf. Disp.* **2016**, 17, 1–7.

- [33] Kim, Y.-H.; Heo, J.-S.; Kim, T.-H.; Park, S.; Yoon, M.-H.; Kim, J.; Oh, M.S.; Yi, G.-R.; Noh, Y.-Y.; Park, S.K. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films. *Nature*. **2012**, *489*, 128–132.
- [34] Pérez-Mezcua, D.; Bretos, I.; Jiménez, R.; Ricote, J.; Jiménez-Rioboó, R.J.; daSilva, C.G.; Chateigner, D.; Fuentes-Cobas, L.; Sirera, R.; Calzada, M.L. Photochemical solution processing of films of metastable phases for flexible devices: the  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polymorph, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 39561.
- [35] 吉田 隆, OHラジカル類の生成と応用技術, 株式会社 エヌ・ティー・エス, 日本, 2008, pp.41–44。
- [36] Amarowicz, R.; Pegg, R.B.; Rahimi-Moghaddam, P.; Barl, B.; Weil, J.A. Free-radical scavenging capacity and antioxidant activity of selected plant species from the Canadian prairies, *Food Chem.* **2004**, *84*, 551–562.



## 第二章

銅(II)錯体含有プレカーサー膜への紫外光照射  
による  $\text{Cu}_2\text{O}$  多結晶薄膜形成とパターン化

## 2-1 研究背景と目的

安価で無毒な酸化銅(I)は、p 型半導体デバイスへの利用が期待されている。酸化銅(I)のバンドギャップは 2.1-2.6 eV で [1], 高いホール移動度と [2,3], 高い吸収係数 [4]をもつため、多くの電子デバイスへの応用がさまざまな作製方法で研究されてきた。2012 年、我々の研究室は化学的湿式法の分子プレカーサー法を用いて、p 型酸化銅(I)薄膜を形成した液相法での最初の論文を発表した [5]。その方法では、エチレンジアミン四酢酸(EDTA)配位子の銅(II)錯体を含有したプレカーサー溶液をガラス基板上に塗布して乾燥した後、Ar 雰囲気、の管状炉中で熱処理して p 型酸化銅(I)薄膜を形成した。他の方法と同様に、このような結晶化した金属酸化物薄膜の作製には、熱処理による非晶質前駆体の分解が必要だった。

一方、ゾルゲル法で作製されたゲル薄膜を紫外光照射で作製したセラミックス薄膜は、多くの研究グループによって評価されてきた（第一章 1-1.4 節）。また、Pt, TiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, ITO をパターンニングした薄膜は、各ゲル薄膜を紫外光シールドで覆うことによって得られている。これらは、紫外光シールドした箇所を有機溶剤で洗浄処理して取り除かれてきた [6-11]。しかし、紫外光シールドした箇所を純水洗浄によって、薄膜をパターンニングした報告はない。さらに、Pt 金属と p 型酸化銅(I)を除いて、ゾルゲル法で作製された薄膜のほとんどが誘電体や n 型半導体であり、p 型半導体特性を示す酸化銅(I)が評価された例はなかった [12]。

本研究では、銅(II)錯体のプレカーサー膜を室温で低強度の UV 光照射した p 型酸化銅(I)薄膜を評価した。パターンニングはプレカーサー膜に紫外光シールドのガラス基板を乗せることで作製した。紫外光シールドされた箇所は水を使って取り除いた。

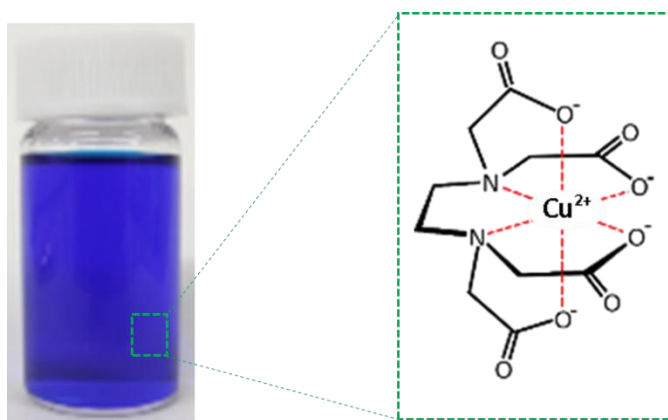
## 2-2 実験方法

### 2-2.1 [Cu(H<sub>2</sub>EDTA)]·H<sub>2</sub>O の錯体粉末の調製

文献[5]にしたがって、以下のように調製した。500 mL ビーカーに純水 300 g を入れて 75°C に加熱した。11.7 g (40.0 mmol) の EDTA を攪拌しながら加え、白色懸濁液を得た。この溶液を 75°C に加熱攪拌し、8.00 g (40.0 mmol) の酢酸銅(II)一水和物を加え、75°C を保ちながら 1 時間加熱攪拌して青色透明溶液を得た。この溶液を室温まで放冷して、エバポレーターで約 40 g まで減圧濃縮して結晶を析出させた。この結晶をろ紙 (ADVABTEC (No. 131)) を用いて吸引ろ過し、純水で 3 回洗浄した。ドラフト内で一晩風乾して、12.33 g (収率 ; 82.9%) の青色粉末を得た。

2-2.2 EDTA配位銅(II)錯体含有プレカーサー溶液  $\text{S}_{\text{ED}}$  の調製

銅(II)の EDTA 錯体含有溶液は、100 mL 三角フラスコに 5.00 g のエタノール、5.02 g (13.5 mmol) の  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})] \cdot \text{H}_2\text{O}$  と 3.50 g (27.0 mmol) のジブチルアミンを入れ、一時間還流して室温まで放冷した。銅(II)のプロピルアミン錯体は、スクリー管ビンに 5.00 g のエタノール、2.10 g (9.30 mmol) のプロピルアミンと 2.20 g (37.20 mmol) のギ酸銅(II)四水和物を入れ、室温下で 1 時間攪拌した。調製した溶液にエタノールを加えて銅イオン濃度が  $0.5 \text{ mmol g}^{-1}$  になるように希釈し、 $\text{S}_{\text{ED}}$  と表記した。 $\text{S}_{\text{ED}}$  の外観写真と溶液中に含有が予想される銅(II)の EDTA 錯体の構造を図 1 に示した。



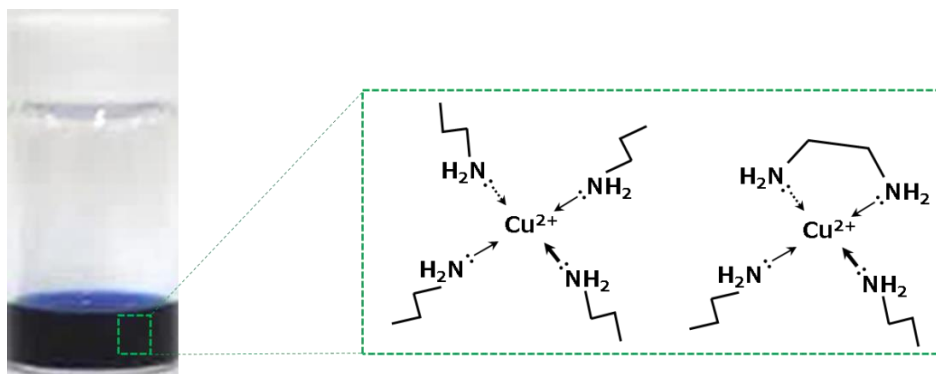
**Figure 1** Photograph of the precursor solution  $\text{S}_{\text{ED}}$ , and the plausible structure of the Cu(II) complex of EDTA.

2-2.3 アルキルアミンが配位した銅(II)錯体含有プレカーサー溶液  $\text{S}_{\text{P}}$  の調製

5.00 g のエタノールに、1.89 g (8.39 mmol) のギ酸銅(II)四水和物と 0.99 g (16.78 mmol) のプロピルアミン、および 0.50 g (8.39 mmol) のエチレンジアミンを入れて攪拌し、複合配位子錯体溶液を調製した。次に、室温で 2.10 g (9.30 mmol) のギ酸銅(II)四水和物と 2.20 g (37.20 mmol) のプロピルアミンを混合して銅(II)錯体溶液を調製した。

上で調製したプロピルアミンとエチレンジアミンの複合配位子の銅(II)錯体とプロピルアミン配位子の銅(II)錯体の溶液を 1 対 8 の物質質量比で混合して、銅(II)錯体を含むエタノール溶液  $\text{S}_{\text{P}}$  を調製した。調製した溶液  $\text{S}_{\text{P}}$  の  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度は  $0.65 \text{ mmol g}^{-1}$  で、プレカーサー溶液として使った。 $\text{S}_{\text{P}}$  の外観と溶液中に含有することが予想される銅(II)錯体の構造を図 2 に示した。また、次のようにワンポット合成を試み、 $\text{S}_{\text{P1}}$  を得た。3.00 g のエタノールに、0.63 g (2.77 mmol) のギ酸銅(II)四水和物と 0.62 g (10.47 mmol) のプロピルアミン、および 0.02 g

(0.31 mmol) のエチレンジアミンを入れて攪拌して調製した。調製した溶液  $\text{S}_{\text{p1}}$  の  $\text{Cu}^{2+}$  の濃度は  $\text{S}_{\text{p}}$  と同様に  $0.65 \text{ mmol g}^{-1}$  とした。

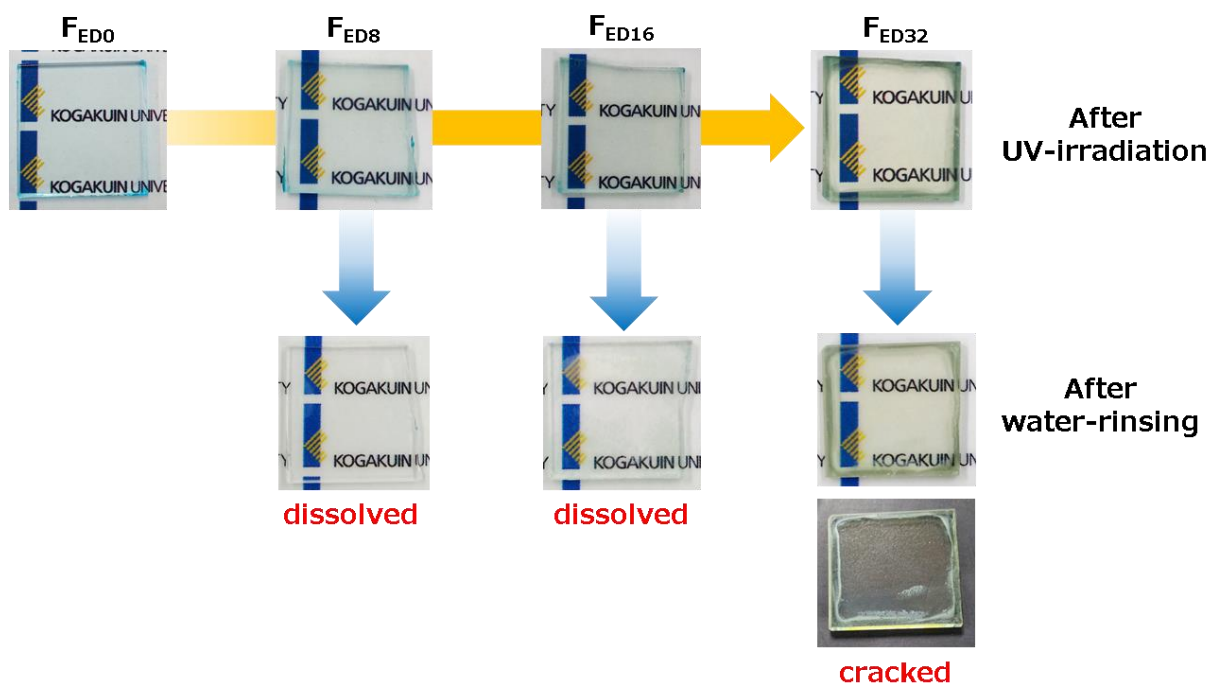


**Figure 2** Appearance of the precursor solution  $\text{S}_{\text{p}}$ , and the proposed structures of the mixed  $\text{Cu}(\text{II})$  complexes with propylamine and ethylenediamine.

#### 2-2.4 EDTA の銅錯体を含有するプレカーサー膜形成と紫外光 (254 nm) 照射

マイクロピペットを使用して、無アルカリガラス基板上に  $100 \mu\text{L}$  のプレカーサー溶液  $\text{S}_{\text{ED}}$  を滴下した。2 段階スピンコート法 (1 段階: 500 rpm で 5 秒, 2 段階: 2000 rpm で 30 秒) で塗布し  $70^\circ\text{C}$  の乾燥機中で 10 分間乾燥したものをプレカーサー膜  $\text{F}_{\text{ED0}}$  とした。

$\text{F}_{\text{ED0}}$  を、温度が  $30\text{--}40^\circ\text{C}$  で湿度を  $50\text{--}60\%$  としたクリーンベンチ内で、殺菌灯 (波長が  $254 \text{ nm}$ , 光強度が  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  からの紫外光を 8, 16, および 32 h 照射した。形成した膜は,  $\text{F}_{\text{ED8}}$ ,  $\text{F}_{\text{ED16}}$  および  $\text{F}_{\text{ED32}}$  と表記した。これらの膜は,  $25^\circ\text{C}$  の純水  $250 \text{ g}$  に 1 分間浸した後, 送風器 (SPRAY-WORK, Basic Air Compressor, 株式会社タミヤ) を用いて常温で 10 秒間乾燥した。水洗の結果を目視で観察したところ,  $\text{F}_{\text{ED8}}$  と  $\text{F}_{\text{ED16}}$  は溶解したことが分かった。また,  $\text{F}_{\text{ED32}}$  の表面には, 多くのクラックが観察された。Scheme 1 に, これらの膜の写真を操作順にまとめた。



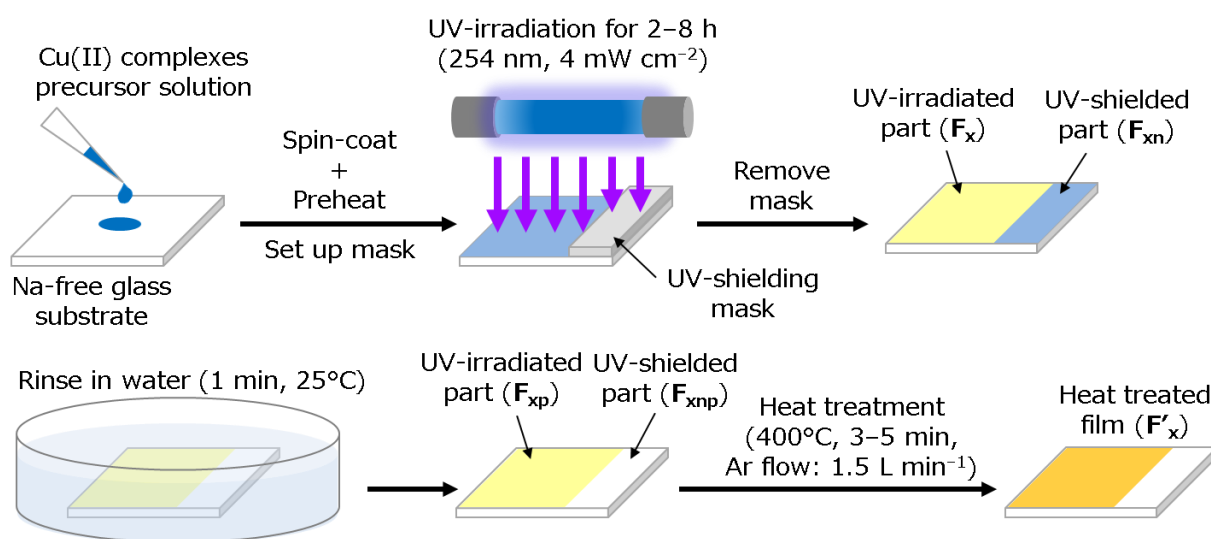
**Scheme 1** Photographs of  $F_{ED-8}$ ,  $F_{ED16}$ , and  $F_{ED32}$ , with those films after being rinsed in water.

### 2-2.5 混合アミン配位子をもつ銅錯体含有プレカーサー膜の形成と紫外光（254 nm）照射によるパターンニング

Scheme 2 に、本章におけるプレカーサー膜形成と紫外光照射，パターンニングと熱処理の実験手順を図示した。まず，マイクロピペットを使用して無アルカリガラス基板上に 100  $\mu\text{L}$  のプレカーサー溶液  $S_P$  を滴下した。2-2.4 節と同様な 2 段階スピコート法で塗布して 70 $^{\circ}\text{C}$  の乾燥器中で 10 分間乾燥して得たプレカーサー膜を  $F_0$  とした。その後， $F_0$  の端に紫外光シールドとして  $5 \times 20 \text{ mm}^2$  の無アルカリガラス基板を載せて，温度が 30 $\sim$ 40 $^{\circ}\text{C}$  で湿度が 50 $\sim$ 60% のクリーンベンチ内で，強度が  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  で波長が 254 nm の紫外光を 2 $\sim$ 8 時間照射した。紫外光照射した膜部分とシールドした膜部分を，それぞれ  $F_x$  と  $F_{xn}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) とする。ここで， $x$  は膜への紫外光照射時間 (h) である（以下，特に断らない限り同様に時間単位）。

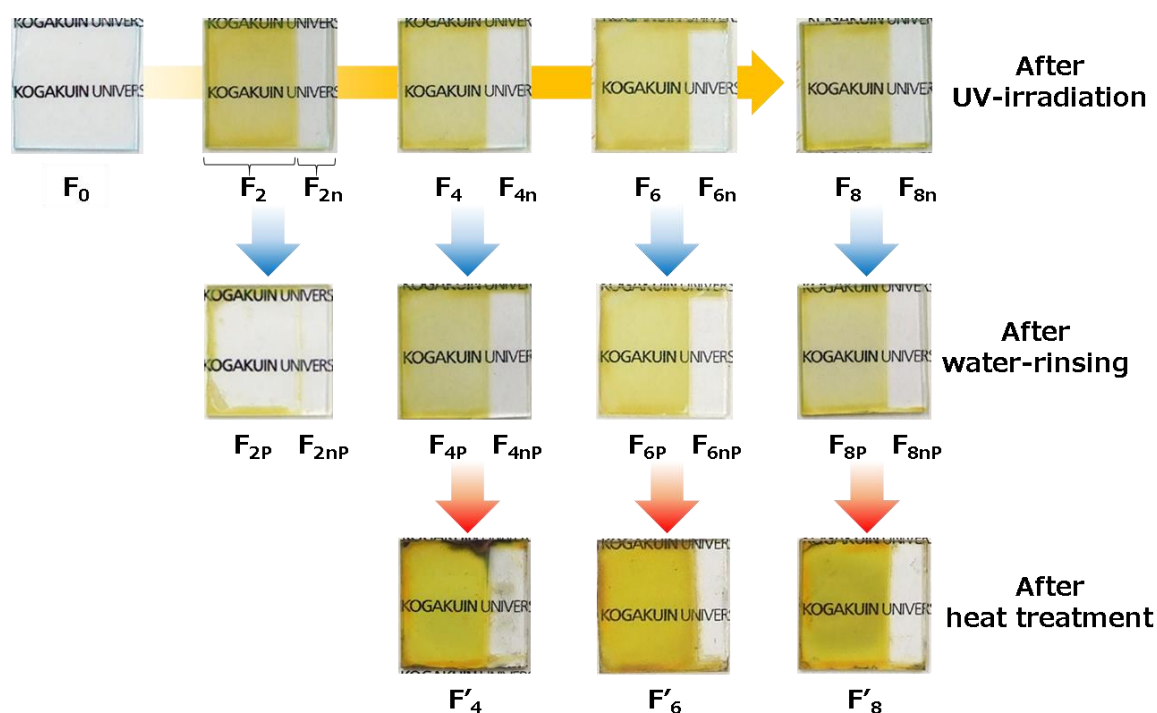
また，得られたプレカーサー膜を 30 $\sim$ 40 $^{\circ}\text{C}$  で湿度が 20% のクリーンベンチ内で，強度が  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  で波長が 254 nm の紫外光を 2 h 照射した。得られた膜を  $F_{2-20\%}$  と表記した。

各薄膜を 25 $^{\circ}\text{C}$  の純水 250 g に 1 分間浸した後，送風器を用いて常温で 10 秒間乾燥した  $F_x$  と  $F_{xn}$  に対応する各薄膜部分を， $F_{xP}$  と  $F_{xnP}$  とした。これらの薄膜を  $1.5 \text{ L min}^{-1}$  の Ar 流量中の管状炉内で 400 $^{\circ}\text{C}$  で 3 $\sim$ 5 分間熱処理した。 $F_{xP}$  を熱処理した薄膜を  $F'_x$  とした。また，ワンポットで合成した  $S_{P1}$  を用いて，上記と同様な方法で  $F'_6$  に相当する薄膜を形成した。形成した薄膜は， $F'_{6(\text{one pot})}$  と表記した。



**Scheme 2** The schematic representation of the fabrication of the patterned thin films  $F'_x$  by using a UV-shielding mask, water rinsing, and heat treatment, where  $x = 2, 4, 6$ , and  $8$  (h).

Scheme 3 は、Scheme 2 によって形成した膜の写真を実験手順ごとにまとめた。



**Scheme 3** Photographs of the precursor films ( $F_0$ ), UV-irradiated and -shielded films ( $F_x$  and  $F_{xn}$ ),  $F_x$  and  $F_{xn}$  after water-rinsing ( $F_{xp}$  and  $F_{xnp}$ ), and heat treated films ( $F'_x$ ), where  $x = 2, 4, 6$ , and  $8$  (h).

## 2-2.6 混合アミン配位子を含む銅錯体含有プレカーサー膜への紫外光 (365 nm) 照射

2-2.5 で形成したプレカーサー膜 **F<sub>0</sub>** を温度が 30～40℃ で湿度が 50～60% のクリーンベンチ内で、強度が 5.3 mW cm<sup>-2</sup> で波長が 365 nm の紫外光を 4 または 8 h 照射した。紫外光照射された膜を **F<sub>365-xh</sub>** (x = 4, 8) とする。さらに、各薄膜を 25℃ の純水 250 g に 1 分間浸した後、送風器を用いて常温で 10 秒間乾燥した。得られた膜は、**F<sub>365-xhP</sub>** と表記した。

## 2-2.7 紫外光 (254 nm) 照射で形成した薄膜の光電流密度測定

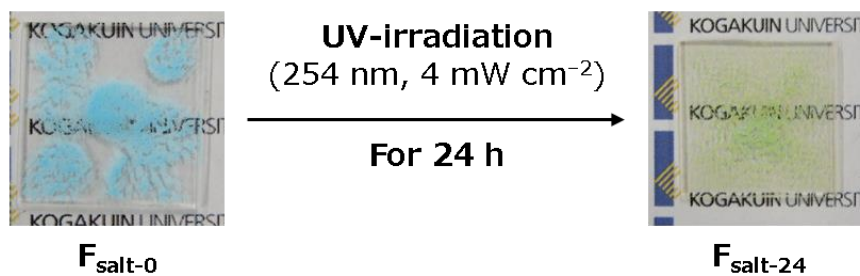
薄膜の光電流密度は、以下のように作製した作用極を用いる 3 電極方式で測定した。

マイクロピペットを使用して、100 μL のプレカーサー溶液 **S<sub>P</sub>** を 20 × 20 mm<sup>2</sup> サイズにマスキングテープ（日東電工株式会社）でマスキングした FTO 基板上に滴下した。上記 2-2.5 節と同様なスピンコートと乾燥条件でプレカーサー膜を形成した。温度が 30～40℃ で湿度が 50～60 % のクリーンベンチ内で、強度が 4 mW cm<sup>-2</sup> で波長が 254 nm の紫外光を、プレカーサー膜に 6 時間照射した。形成した膜は **F<sub>FTO6</sub>** と表記した。マスキングによって FTO 基板が露出した部分に導線を導電性カーボンテープで固定し、作用極を作製した。

対極（カソード）は面積 15 × 15 mm<sup>2</sup> の Pt 板とした。参照電極は、銀-塩化銀電極を用いた。電解液は、0.1 mmol L<sup>-1</sup> の硫酸ナトリウム水溶液を使用した。溶液中の溶存酸素を除去するために、電解液 300 mL に対して Ar (50 mL min<sup>-1</sup>) を吹き込みながら測定した。30 min 間暗所下の後、30 min 間 1 sun 光照射、30 分間暗所下の順に、暗所下と光照射中に発生した電流値をソフトウェア（VersaStudio, AMETEK Inc., USA）を用いて記録した。

## 2-2.8 紫外光照射による原料の銅金属塩の変化

0.516 g (2.285 mmol) のギ酸銅を 3.00 g のエタノール中に入れ、5 分間攪拌し、青色沈殿液を調製した。沈殿を含む 50 μL の溶液を基板上に滴下し、2-2.4 節と同様な 2 段階スピンコート法で塗布して 70℃ の乾燥器中で 10 分間乾燥した。乾燥したサンプルは **F<sub>salt-0</sub>** と表記した。**F<sub>salt-0</sub>** は、温度が 30～40℃ で湿度が 50～60% のクリーンベンチ内で、強度が 4 mW cm<sup>-2</sup> で波長が 254 nm の紫外光を 24 時間照射し、**F<sub>salt-24</sub>** を得た。これらのサンプルの写真を Scheme 4 に示した。

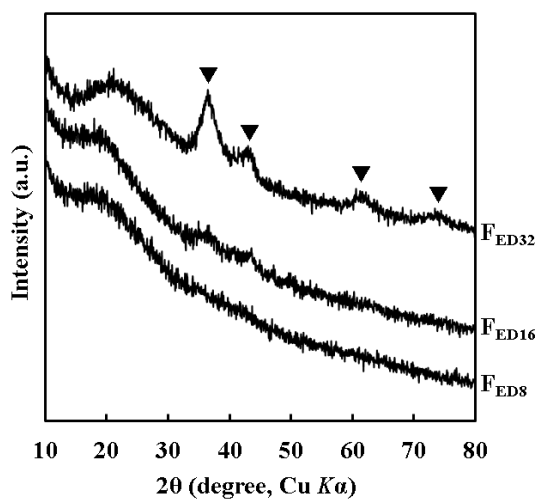


**Scheme 4** Photographs of the spin-coated copper formate tetrahydroxide before ( $\text{F}_{\text{salt-0}}$ ) and after ( $\text{F}_{\text{salt-24}}$ ) UV-irradiation for 24 h.

## 2-3 測定結果

### 2-3.1 薄膜の XRD パターン

図 3 は、基板上に形成した EDTA の銅錯体含有プレカーサー膜 ( $\text{F}_{\text{ED0}}$ ) と紫外光照射した膜 ( $\text{F}_{\text{EDx}}$ ) の XRD パターンを示した。 $\text{F}_{\text{ED8}}$  と  $\text{F}_{\text{ED16}}$  には、結晶構造に由来するピークは観察されなかった。 $\text{F}_{\text{ED32}}$  では、 $2\theta$  値が  $36.4$ ,  $43.2$ ,  $61.2$  と  $73.7^\circ$  に 4 本のピークが観察され、それぞれ  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ICDD card no. 01-071-3645) の (111), (200), (220) と (311) 面に帰属できた。

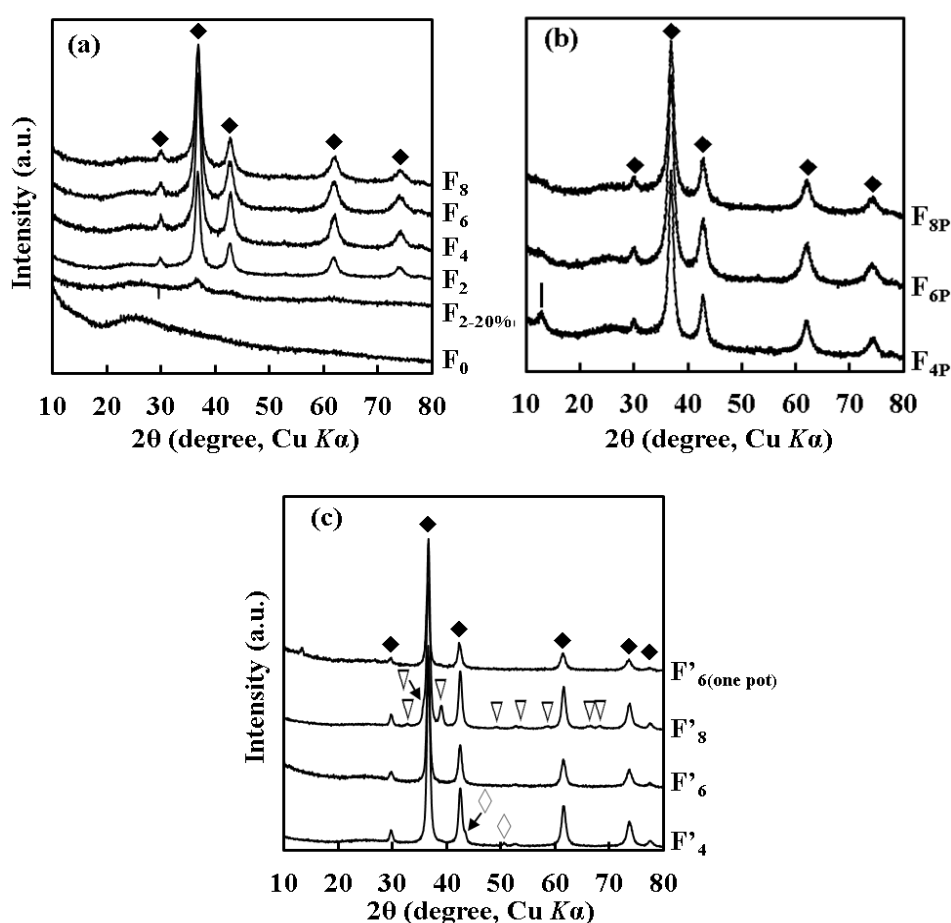


**Figure 3** XRD patterns of UV-irradiated films of  $\text{F}_{\text{EDx}}$  ( $x$  = irradiation time = 8, 16, and 32 h). The solid triangle indicates the peaks of  $\text{Cu}_2\text{O}$  crystal phase.

図 4 (a)に、無アルカリガラス基板上の  $\text{F}_0$  を、湿度 50~60% で 2~8 時間紫外光照射した膜  $\text{F}_x$  の XRD パターンを示す。 $\text{F}_0$  のプレカーサー膜は明確なピークを示さなかった。 $\text{F}_x$  では照射時間によらず、 $30.0$ ,  $36.8$ ,



42.7, 61.9, 74.1°に5本のピークが観察され, これらのピークはそれぞれ酸化銅(I) (ICDD card no. 01-071-3645) の(1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1)面に帰属できた。また, 湿度 20%で2時間紫外光照射した膜  $\text{F}_{2-20\%}$  の XRD パターンは, 36.8°に弱いピークを示し, 酸化銅(I)の(1 1 1)面に帰属できた。また, 純水洗浄後の  $\text{F}_{\text{XP}}$  の XRD パターンを図 4 (b)に示す。いずれの場合にも 30.0, 36.8, 42.8, 62.0, 74.2°に5本のピークを示し,  $\text{F}_x$  のピーク位置と比較して高角側の3本のピークが 0.1°高角に観察された。また,  $\text{F}_{4\text{P}}$  のみ 12.7°に帰属できないピークが観察された。熱処理した  $\text{F}'_x$  と  $\text{F}'_{6(\text{one pot})}$  の XRD パターンを図 4 (c)に示す。



**Figure 4** XRD patterns of (a) the precursor film ( $\text{F}_0$ ), 2 h UV-irradiated film in humidity 20% ( $\text{F}_{2-20\%}$ ), and UV-irradiated films ( $\text{F}_x$ ,  $x$  = irradiation time = 2, 4, 6, and 8 h), (b) irradiated portion of the film after water-rinsing ( $\text{F}_{\text{XP}}$ ), and (c)  $\text{F}_{\text{XP}}$  after heat treating at 400 °C for 5 min with an Ar flow of 1.5 L min<sup>-1</sup> ( $\text{F}'_x$ ). The peaks assigned to  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}$ , and the unknown crystal phases are denoted with filled diamonds, hollow triangles, hollow diamonds, and a bar, respectively.

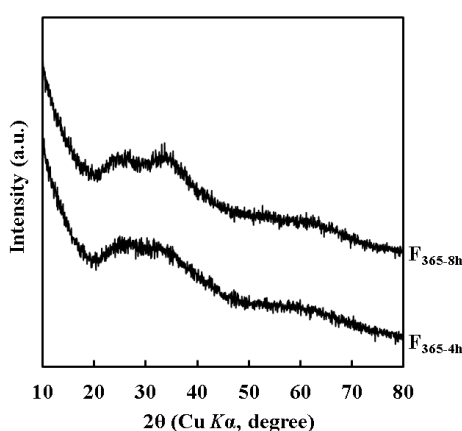
すべての  $F'_x$  と  $F'_{6(\text{one pot})}$  のパターンにおいて, 29.7, 36.6, 42.5, 61.6, 73.8, 77.6° の 6 本のピークが観察された。これらのピークは, それぞれ酸化銅(I)の(1 1 0), (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2)面に帰属できた。 $F'_4$  では 43.4° と 50.7° に他と異なるピークが観察され, それぞれ銅 (ICDD card no. 00-004-0836) の(1 1 1)と(2 0 0)面に帰属できた。 $F'_8$  のパターンには 32.8, 35.6, 39.0, 49.3, 53.6, 58.7, 66.5, 68.3° に 8 本のピークが観察され, それぞれ酸化銅(II) (ICDD card no. 00-041-0254) の(1 1 0), (-1 1 1), (2 0 0), (-2 0 2), (0 2 0), (2 0 2), (-3 1 1), (2 2 0)面に帰属できた。

表 1 には紫外光照射した膜 ( $F_x$ ) , パターンした膜 ( $F_{xP}$ ) , とさらに熱処理した膜 ( $F'_x$ ) の XRD 測定結果から, 各膜の酸化銅(I)の(1 1 1)の平均結晶子サイズをまとめた。

**Table 1** Average crystallite sizes of Cu<sub>2</sub>O in the resultant films of the UV-irradiated film ( $F_x$ ), UV-irradiated portions ( $F_{xP}$ ) after the water-rinsing treatment, and the ( $F'_x$ ) samples after further heat-treatment. The values were calculated using the Debye-Scherrer equation on the largest (1 1 1) crystal phase of Cu<sub>2</sub>O.

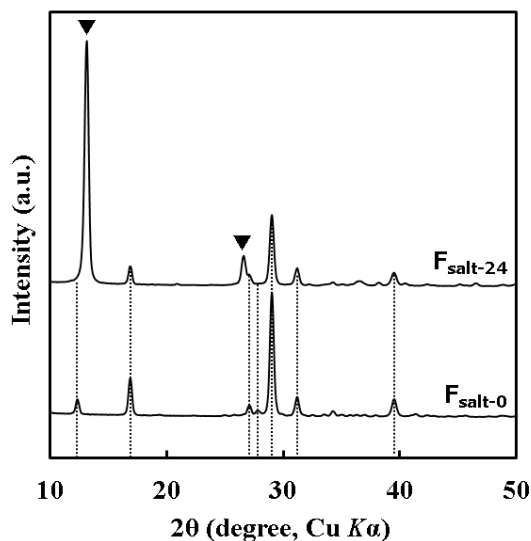
Films	$F_2$	$F_4$	$F_6$	$F_8$	$F_{4P}$	$F_{6P}$	$F_{8P}$	$F'_4$	$F'_6$	$F'_8$
Crystallite size (nm)	8	8	7	7	8	7	7	12	13	13

図 5 に, プレカーサー膜  $F_0$  に 365 nm の紫外光を 4 または 8 h 照射した膜  $F_{365-4h}$  と  $F_{365-8h}$  の XRD パターンを示す。これらのパターンは明確なピークを示さず, いずれも非晶質であることが分かった。



**Figure 5** XRD patterns of 365-nm UV-irradiated films  $F_{365-4h}$  and  $F_{365-8h}$

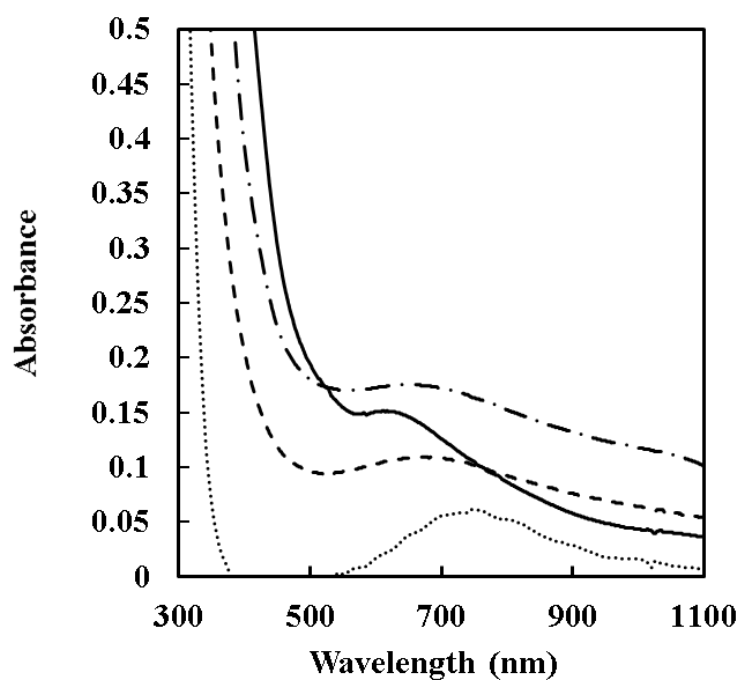
図6は、基板上的ギ酸銅四水和物と、24時間紫外光を照射した後のXRDパターンを示した。 $\text{F}_{\text{salt-0}}$ のXRDパターンは、 $12.4$ ,  $16.9$ ,  $27.1$ ,  $29.05$ ,  $31.2$ ,  $39.55^\circ$ の6本のピークを示した。 $\text{F}_{\text{salt-24}}$ のXRDパターンは、ギ酸銅四水和物  $\text{F}_{\text{salt-0}}$  で観察されたピークに加えて、 $13.2$ と  $26.7^\circ$ に2本のピークが存在した。これらは、 $\text{Cu}_2\text{O}$  にも帰属できない不明なピークだった。



**Figure 6** XRD patterns of copper formate on Na-free glass substrate before ( $\text{F}_{\text{salt-0}}$ ) and after 24 h of UV-irradiation ( $\text{F}_{\text{salt-24}}$ ). Solid triangle indicates unassignable peaks.

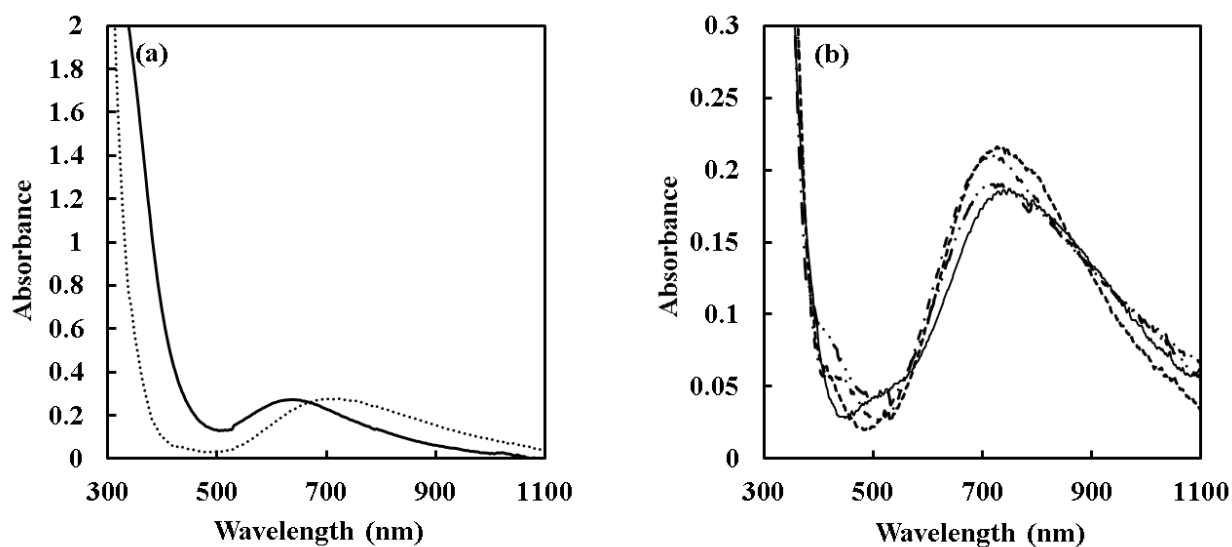
### 2-3.2 膜の吸収スペクトル

図7にEDTAの銅錯体含有プレカーサー膜に8~32 h 紫外光照射した  $\text{F}_{\text{ED}x}$  ( $x = 8, 16, 32$ ) の吸収スペクトルを示す。すべての膜は、深紫外領域に強い吸収を示した。また、 $\text{F}_{\text{ED}8}$ ,  $\text{F}_{\text{ED}16}$  と  $\text{F}_{\text{ED}32}$  は、それぞれ  $753$  と  $673$ ,  $655$  nm の可視光領域に弱いブロードピークを示した。



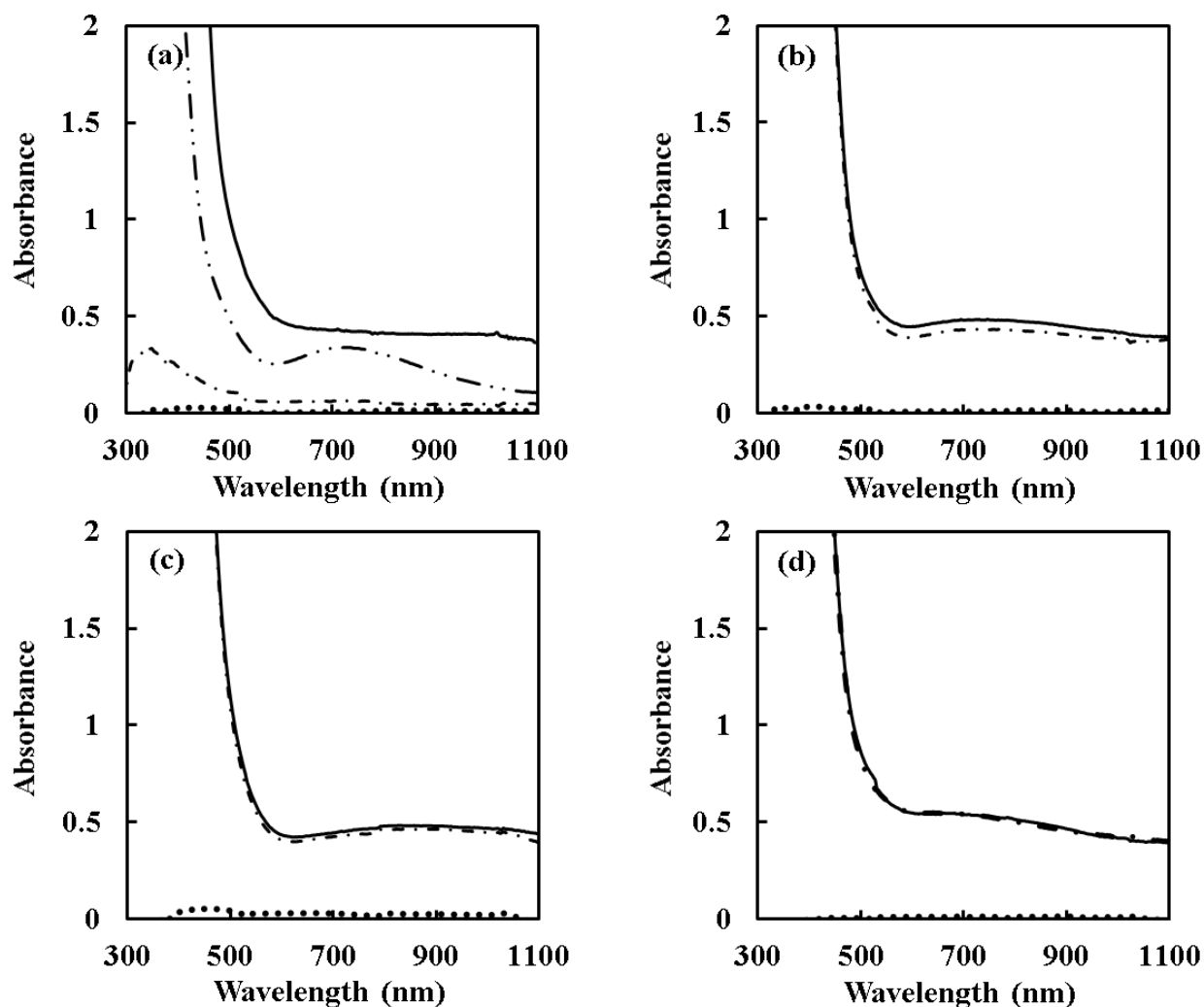
**Figure 7** Absorption spectra of precursor film  $\text{FED}_0$  and UV-irradiated films  $\text{FED}_x$  ( $x$  = irradiation time = 8, 16, and 32 h). Na-free glass was used as a reference. Each line was represented as  $\text{FED}_0$  (...),  $\text{FED}_8$  (---),  $\text{FED}_{16}$  (-·-), and  $\text{FED}_{32}$  (—).

図 8 (a)に、 $\text{S}_p$ と $\text{F}_0$ の吸収スペクトルを示す。 $\text{S}_p$ と $\text{F}_0$ は、それぞれ可視光領域の 638 nm と 710 nm にブロードピークが観察された。図 8 (b)には紫外光シールドを施した  $\text{F}_{x\text{n}}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) の吸収スペクトルを示す。30–40°C 中での紫外光照射によって、 $\text{F}_0$  の 710 nm から  $\text{F}_{8\text{n}}$  の 738 nm に時間経過によりピークのシフトが観察された。



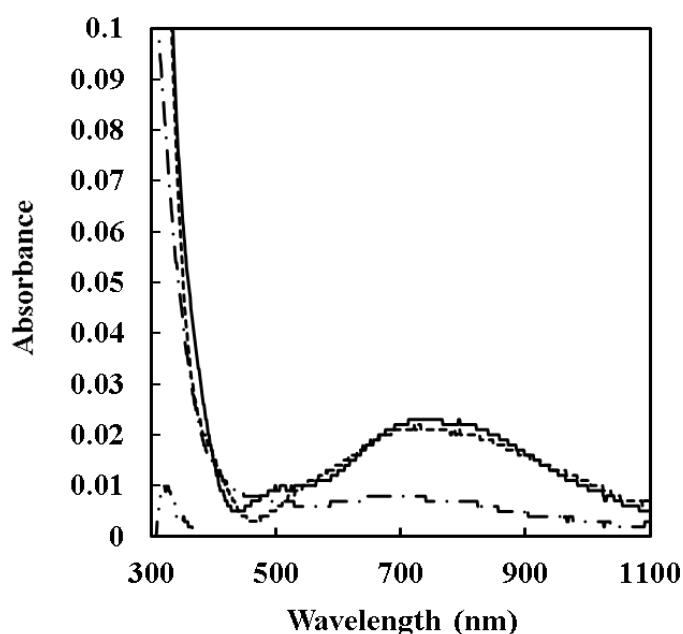
**Figure 8** Absorption spectra of (a) the precursor solution  $\text{S}_\text{P}$  and preheated film  $\text{F}_0$  and (b) UV-shielded portion of the film  $\text{F}_{\text{xn}}$ . Before measuring,  $\text{S}_\text{P}$  was diluted to the  $\text{Cu}^{2+}$  concentration of  $0.005 \text{ mmol g}^{-1}$  by adding ethanol. Ethanol and Na-free glass was used as references for  $\text{S}_\text{P}$  and films, respectively. Each line was represented as  $\text{S}_\text{P}$  (—),  $\text{F}_0$  (...),  $\text{F}_{2\text{n}}$  (---),  $\text{F}_{4\text{n}}$  (-·-),  $\text{F}_{6\text{n}}$  (-·-·-), and  $\text{F}_{8\text{n}}$  (—).

図 9 に,  $\text{F}_\text{x}$ ,  $\text{F}_{\text{xP}}$ ,  $\text{F}_{\text{xnP}}$  ( $x = 2, 4, 6, 8$ ) の吸収スペクトルを示す。 $\text{F}_{\text{xn}}$  から, 730 nm 付近にブロードなピークが観察された一方, 純水洗浄した  $\text{F}_{\text{xnP}}$  の吸収スペクトルの吸光度は約 0 だった。しかし, 紫外光照射された  $\text{F}_\text{x}$  では, 500 nm より長い波長の可視光領域において明確なピークは観察されなかった。また, 紫外光照射後に純水洗浄した  $\text{F}_{4\text{P}}$ ,  $\text{F}_{6\text{P}}$ ,  $\text{F}_{8\text{P}}$  の吸収スペクトルは, それぞれ洗浄前の  $\text{F}_4$ ,  $\text{F}_6$ ,  $\text{F}_8$  の吸収スペクトルと一致した。なお,  $\text{F}_{2\text{P}}$  のみ,  $\text{F}_2$  の純水洗浄で吸収強度の減少が観察された。また, 図 9 (a) に示した  $\text{F}_{2-20\%}$  の吸収スペクトルは, 736 nm にブロードピークが観察された。



**Figure 9** Absorption spectra of the UV-irradiated portions of the films ( $F_x$ ) and corresponding parts  $F_{xP}$  and  $F_{xNP}$  after the water-rinsing treatment of  $F_x$  and  $F_{xN}$ , respectively. The  $x$ -value indicated the UV-irradiation time, (a)  $x = 2$ , (b)  $x = 4$ , (c)  $x = 6$ , and (d)  $x = 8$ . Na-free glass was used as a reference. Each line is represented as  $F_x$  (—),  $F_{xP}$  (---), and  $F_{xNP}$  (...). Additionally, absorption spectra of 2 h UV-irradiated film in humidity of 20% was shown in (a), represented as  $F_{2-20\%}$  (-·-·-).

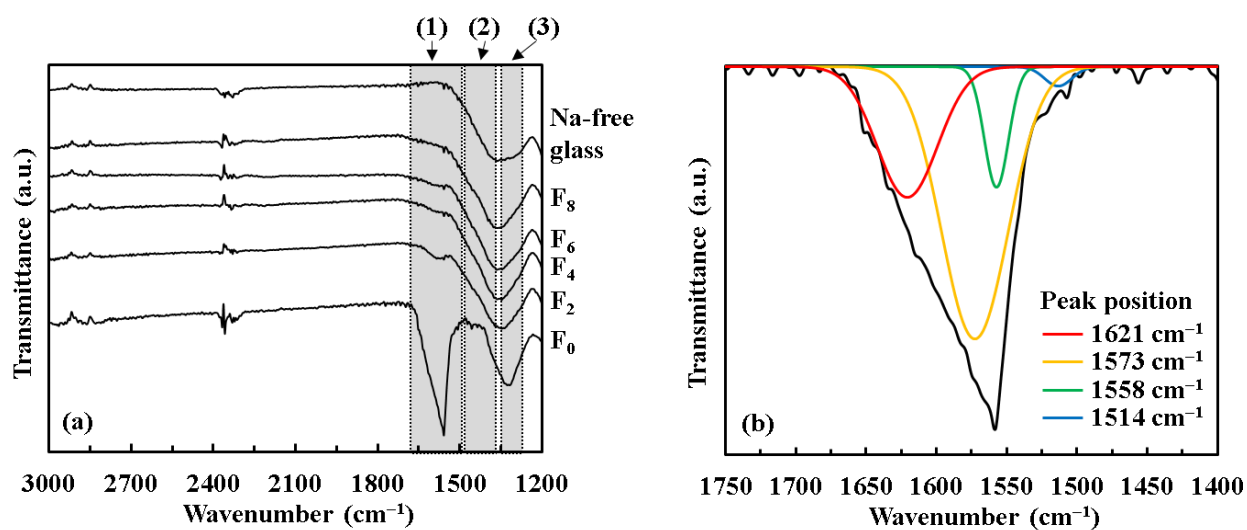
図 10 の  $F_{365-4h}$  と  $F_{365-8h}$  では、それぞれ可視光領域の 748 nm と 730 nm にブロードなピークが観察された。水洗で得られた  $F_{365-4hP}$  と  $F_{365-8hP}$  は、可視光領域に吸収帯が観察できなかった。これは水洗によって膜が剥離したためと考えられる。



**Figure 10** Absorption spectra of  $\text{F}_{365-x\text{h}}$  and  $\text{F}_{365-x\text{hP}}$  ( $x$  = irradiation time = 4 and 8 h). Na-free glass was used as a reference. Each line was represented as  $\text{F}_{365-4\text{h}}$  (---),  $\text{F}_{365-8\text{h}}$  (—),  $\text{F}_{365-4\text{hP}}$  (-·-), and  $\text{F}_{365-8\text{hP}}$  (- - -).

### 2-3.3 プレカーサー膜 $\text{F}_0$ と紫外光照射した膜 $\text{F}_x$ の FT-IR スペクトル

図 11 はプレカーサー膜  $\text{F}_0$  と紫外光照射した膜  $\text{F}_x$  の FT-IR スペクトルを示す。無アルカリガラス基板の FT-IR スペクトルには観察されない複数ピークが、(1), (2) と (3) の範囲に観察された。図 11(b) は、範囲(1)をピーク分離した結果を示した。この範囲(1)のピークは、 $1621$ ,  $1573$ ,  $1558$ ,  $1514 \text{ cm}^{-1}$  の 4 つのピークに分離でき、それぞれ  $\text{NH}_2$  結合の彎曲 (Bending) [22],  $\text{COO}^-$  結合の非対称性伸縮 (Asymmetry stretching) [23],  $\text{C-N}$  結合の伸縮 [24], と  $\text{CH}_3$  結合の非対称性彎曲に帰属できた [25]。範囲(2)のピークは、 $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  結合の彎曲に帰属できた [26]。範囲(3)から、 $\text{CH}_3$  基の対称性彎曲 (Symmetry bending) [25],  $\text{COO}^-$  基の対称性伸縮 [23], と  $\text{C-N}$  結合の対称性彎曲に帰属できた [26]。また、紫外光照射時間の延長によって、これらのピーク強度の減少が確認された。



**Figure 11** FT-IR spectra of (a) precursor film  $\text{F}_0$ , UV-irradiated film  $\text{F}_x$ , and Na-free glass substrate, and (b) curve fitting of region (1) of  $\text{F}_0$  in the (a) after background correction. Vibration of bonds were assignable to C–N symmetry bending mode,  $\text{COO}^-$  symmetry stretching mode, and  $\text{CH}_3$  symmetry bending mode in region (1),  $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  bending mode in region (2), and  $\text{CH}_3$  asymmetry bending mode, C–N stretching mode,  $\text{COO}^-$  asymmetry stretching mode, and  $\text{NH}_2$  bending mode in region (3).

### 2-3.4 $\text{F}'_6$ の電気的特性と膜厚

ホール効果測定によって評価した  $\text{F}'_6$  の電気的特性を **Table 2** に示す。また他の論文で報告された湿式法で形成された酸化銅(II)薄膜の電気特性との比較を示す。FE-SEM の断面像より求めた  $\text{F}'_6$  の膜厚は 90 nm で、抵抗率を計算する際にこの膜厚値を用いた。今回の方法で得られた酸化銅(I)薄膜のキャリア濃度は、参考文献記載の結果より 約 10 倍高かった。



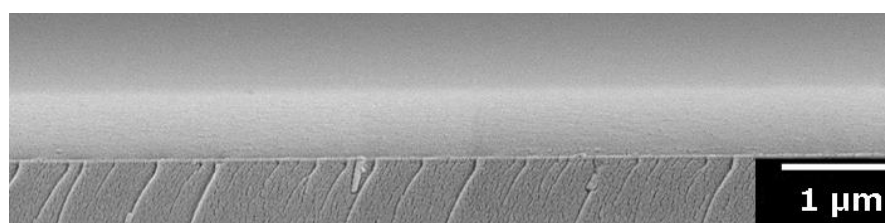
**Table 2** Comparison of the electrical properties of the Cu<sub>2</sub>O thin film fabricated in this study with those formed using other wet processes. The standard deviations are given in parentheses.

Method	Thickness (nm)	Resistivity ( $\Omega$ cm)	Carrier concentration (cm <sup>-3</sup> )	Carrier mobility (cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
This work ( <b>F'</b> <sub>6</sub> )	<b>90</b>	<b><math>1.4(2) \times 10^2</math></b>	<b><math>8(3) \times 10^{16}</math></b>	<b>0.9(3)</b>
MPM* [5]	50	$0.8 \times 10^2$	$1.7 \times 10^{16}$	4.8
Nebulizer spray pyrolysis method [13]	300–600	$1.7 \times 10^3$	$7.43 \times 10^{15}$	0.48
Spray-pyrolysis technique [14]	500 $\pm$ 15	$2.2 \times 10^2$	$5.9 \times 10^{15}$	4.9

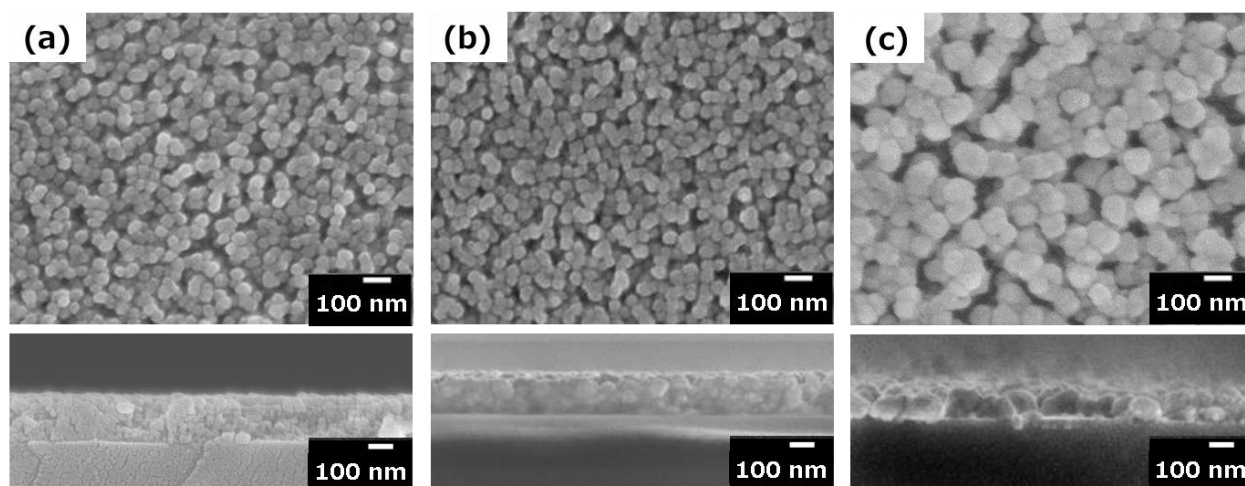
\*The previous results of the Cu<sub>2</sub>O thin film fabricated by heat-treating a precursor film containing a Cu(II) complex of EDTA, reported by our group in 2012.

### 2-3.5 **F**<sub>0</sub>, **F**<sub>6</sub>, **F**<sub>6P</sub>と**F'**<sub>6</sub>のFE-SEM 観察結果

**F**<sub>0</sub>の断面 SEM 像を図 12 に示した。図 12 から、**F**<sub>0</sub>の膜厚が約 650 nm と分かる。6 時間紫外光照射した結果、その膜厚は **F**<sub>6</sub>の断面 SEM 像から求めたところ、約 160 nm だった。また、その膜を水洗した後、**F**<sub>6P</sub>の断面図の様に約 150 nm の膜厚を示した。**F'**<sub>6</sub>の断面図から、膜厚は約 90 nm を示した。**F**<sub>6</sub>と **F**<sub>6P</sub>の表面図から、粒径が約 50 nm の粒子が観察された。**F'**<sub>6</sub>では、表面図から粒径が約 90 nm の粒子が観察された。

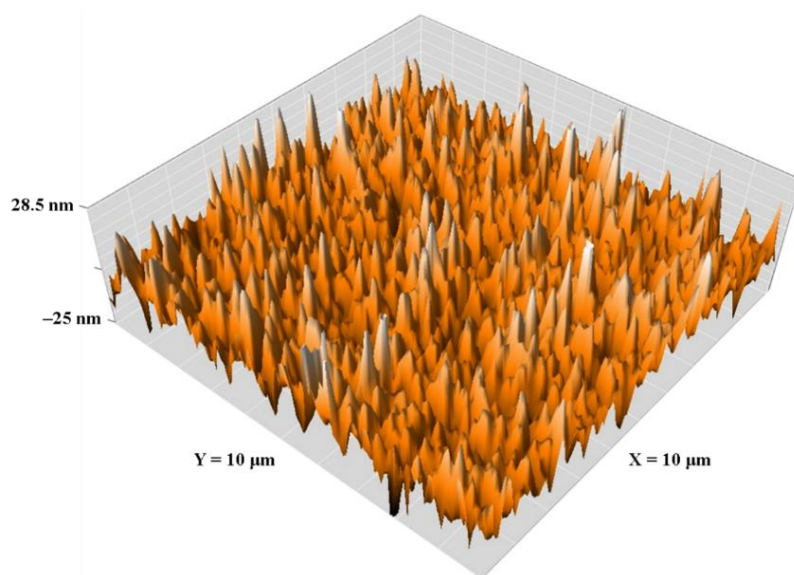
**Figure 12** Cross-section image of precursor film **F**<sub>0</sub> whose thickness is ca. 650 nm. Au coating was applied to observe with FE-SEM by increase conductivity.

$\text{F}_6$ ,  $\text{F}_{6\text{P}}$  と  $\text{F}'_6$  の表面と断面 SEM 像を図 13 に示す。



**Figure 13** Surface and cross-section images of (a)  $\text{F}_6$ , (b)  $\text{F}_{6\text{P}}$ , and (c)  $\text{F}'_6$ . Grain sizes of each films are approximately 50 nm ( $\text{F}_6$  and  $\text{F}_{6\text{P}}$ ), and 90 nm ( $\text{F}'_6$ ). Thicknesses of each films are approximately 160 nm ( $\text{F}_6$ ), 150 nm ( $\text{F}_{6\text{P}}$ ), and 90 nm ( $\text{F}'_6$ ). Au coating was applied to observe the FE-SEM image by increasing conductivity.

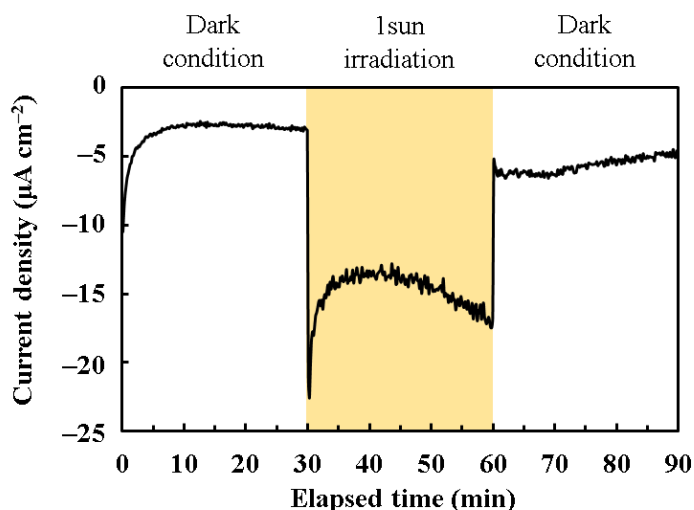
$\text{F}'_6$  の AFM 像を図 14 に示す。この AFM 像から、 $\text{F}'_6$  の表面の粗さは約 6 nm と分かった。



**Figure 14** AFM image of the heat-treated film,  $\text{F}'_6$ . The roughness of the film was approximately 6 nm, based on the AFM image.

2-3.6 紫外光照射した膜 **F<sub>FTO6</sub>** の光電流密度測定

FTO 基板上に形成した **F<sub>FTO6</sub>** の光電流密度測定結果を図 15 に示した。測定開始時, **F<sub>FTO6</sub>** は約  $-10 \mu\text{A}$  の電流値を示し, 測定時間に沿って電流値が  $-2.7 \mu\text{A}$  に収束した。1 sun の光を 30 分間照射した結果, **F<sub>FTO6</sub>** は約  $-13 \sim -22 \mu\text{A}$  の光電流を発生した。



**Figure 15** Photocurrent property of **F<sub>FTO6</sub>** on FTO glass substrate under a dark condition and 1 sun irradiation.

## 2-4 結果・考察

## 2-4.1 低温でのプレカーサー膜中の銅(II)錯体の構造変化

プレカーサー溶液 **S<sub>P</sub>** の吸収スペクトルで観察された 638 nm の吸収帯は, Cu(II)イオンにアミンの窒素原子が配位結合した Cu(II) 錯体の d-d 遷移吸収に帰属できた [15]。710 nm に長波長側にシフトした **F<sub>0</sub>** の吸収スペクトルも d-d 遷移バンドと帰属できた。このピークがレッドシフトする原因は, 配位子になる可能性であるエタノールがプレヒートによって除去され, ピークが 638 から 710 nm にシフトした。また, **F<sub>xn</sub>** の吸収スペクトルが示したピークも, 紫外光照射時間が 2 から 8 時間に延長したと共に, ピーク位置が 743 nm までレッドシフトした (図 8 (b))。したがって, プレカーサー溶液 **S<sub>P</sub>** 中に含む Cu(II) 錯体は, プレヒートによって元と違い Cu(II) の化合物中間体に変化したと考えられる。また, この中間体である Cu(II) 化合物は, 水溶性を持ち, 基板からの水洗で, 安全なパターンニングが可能になった (2-4.3 参照)。

## 2-4.2 低温での銅(II)錯体の紫外光照射による酸化銅(I)の結晶成長

プレカーサー膜を 30～40℃ で 4 mW cm<sup>-2</sup> の低出力な 254 nm 紫外光を照射した部分 **F<sub>x</sub>** の XRD パターンは酸化銅(I)の結晶構造を示した (図 4)。酸化銅(I)の結晶は、わずか 2 時間の紫外光照射で出現したことが分かる。また、FT-IR スペクトルは、4 時間以上の紫外光照射によって配位子に帰属できる結合が分解されたことを示している (図 11)。紫外光は CT 遷移を通して金属錯体を分解できることが知られている [16,17]。したがって、上記の中間体である Cu(II) 化合物も 254 nm の紫外光照射によって CT 遷移を起こし分解したと考えられる。また、厚さが約 650 nm のプレカーサー膜は紫外光照射によって厚さが約 160 nm まで減少し、粒径約 50 nm の粒子が緻密に繋がる表面状態を形成した。

しかし、365 nm の紫外光で 8 時間照射したプレカーサー膜は、その吸収スペクトルに錯体特有の d-d 遷移による吸収帯が観察され、また XRD パターンはピークを示さずに非晶質だった。これらの結果は、254 nm の紫外光照射はプレカーサー膜中の銅(II)錯体を分解して金属酸化物への転換を起こした一方、365 nm の紫外光照射は銅(II)錯体を分解できなかったことを示している。

また、湿度の影響を吸収スペクトルの d-d 遷移吸収帯で比較すると、**F<sub>2</sub>** では観察できず、**F<sub>2</sub>-20%** は d-d 遷移吸収帯が観察された。XRD の結果から、**F<sub>2</sub>** は **F<sub>2</sub>-20%** より多く Cu<sub>2</sub>O の結晶化が観察された。以上のことは、湿度 50–60% の環境では 20% の環境より Cu<sub>2</sub>O の結晶ができやすいことを示している。なお、Bretos らは、 $\cdot\text{H}$  や  $\cdot\text{OH}$  のラジカルは、ゾルゲル法で作製されたアモルファス薄膜の結晶化を促進させる可能性があることを提唱している [17]。

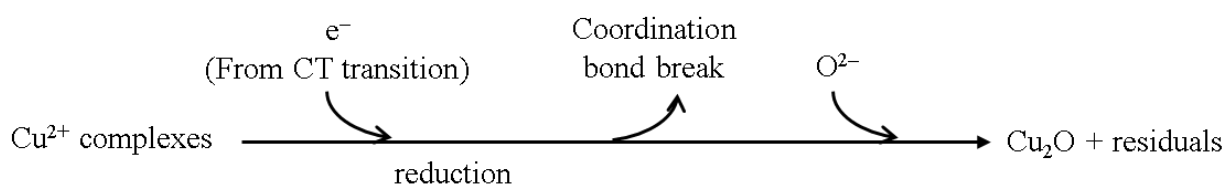
チタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) や鉄酸ビスマス (BiFeO<sub>3</sub>) 薄膜をゾルゲル法で形成したいくつかの研究は、ゲル膜の結晶化温度が熱処理中の紫外光照射によって低下することを見出した。しかし、室温では、紫外光照射がゲル膜の結晶化を起こすことはなかった [16,18]。最近 Kim らは、25～28 mW cm<sup>-2</sup> の強度をもち、254 nm が 90%、183 nm が 10% の深紫外線を、いくつかの基板上に形成された 25～35 nm のインジウムガリウム酸化亜鉛 (IGZO) に 30 分間照射した薄膜形成法を報告した。そこでは、130～150℃ の窒素雰囲気中で IGZO 薄膜を基板上に堆積させることに成功している [18]。しかし、得られた膜はやはり非晶質だった。

本研究では、エチレンジアミンとプロピルアミンの銅(II)の混合配位子錯体とプロピルアミンの銅(II)錯体を 1:8 の混合割合で使用した。その結果、酸化銅(I)の結晶は、30～40℃ 中で低出力の 4 mW cm<sup>-2</sup> の紫外線を 2 時間照射した薄膜中に出現した。これは、紫外光照射によって Cu(II) 錯体が分解して銅の価数が減少し、かつ室温で酸化物に結晶化したことを示しており、新たな発見と言える。

2-4.3 銅(II)錯体からなる固相 Cu<sub>2</sub>O の形成

F<sub>x</sub> 中の酸化銅(I)の結晶は、錯体中の Cu<sup>2+</sup>が Cu<sup>+</sup>に還元されて生成した。紫外光照射により励起された CT 遷移によって、配位子から Cu<sup>2+</sup>に電子が供給されて、配位結合の切断をもたらした。この反応と考えられる形成メカニズムを Scheme 5 に示す。このメカニズムでは、銅(II)の EDTA 錯体を含む分子プレカーサー膜を熱処理した際に形成される金属銅を経由していない [20]。以上の結果から、紫外光照射による銅(II)錯体から酸化銅(I)結晶への変換には、特徴的な CT 遷移吸収端をもつ、アミン配位の銅(II)錯体の構造は必要と分かった。また、有効な CT 遷移吸収のない金属塩では、銅(II)化合物から酸化銅(I)に変換できないことが明らかとなった。

本研究の先行研究では、銅(II)の EDTA 錯体を含むプレカーサー膜を 2 ppm の酸素を含むアルゴンガス気流中で熱処理すると、Cu<sup>2+</sup>が一旦 Cu<sup>0</sup>に還元された後、酸化されて Cu<sup>+</sup>に変化して酸化銅(I)の結晶が生成した [21]。このように、本研究の紫外光によって得た結晶化した酸化銅(I)薄膜形成反応と、先行研究の熱反応では、生成物は同一でもその反応メカニズムに重要な相違のあることが判明した。



**Scheme 5** Possible mechanism of Cu<sub>2</sub>O crystal formation from Cu(II) complexes using UV-irradiation.

## 2-4.4 水を除去剤に用いた酸化銅(I)のパターニング

紫外光照射された **F<sub>2P</sub>** は水に溶解し、吸光度が減少した (図 9 (a))。この吸光度減少は、紫外光シールドを施した **F<sub>2nP</sub>** でも同じだった。さらに、**F<sub>2</sub>** の FT-IR スペクトルは、MPM で調製した金属錯体に特有な水溶性を示し、水洗で膜が剥離した。2 h の紫外光照射では、配位子が分解されずに存在するためと考えられる。一方、**F<sub>4P</sub>**, **F<sub>6P</sub>**, **F<sub>8P</sub>** のほとんどは基板に残り、水洗処理前の吸収スペクトルはそれぞれ **F<sub>4</sub>**, **F<sub>6</sub>**, **F<sub>8</sub>** と同様だった。また、**F<sub>4</sub>**, **F<sub>6</sub>**, **F<sub>8</sub>** 中の酸化銅(I)の結晶子サイズは、それぞれ **F<sub>4P</sub>**, **F<sub>6P</sub>**, **F<sub>8P</sub>** と一致した。シールドを施した **F<sub>xn</sub>** は、約 730 nm に銅(II)錯体の中間体の d-d 遷移のピークを示した。しかし、水洗処理後の **F<sub>xnP</sub>** ではその吸収が観察されなかった (図 9)。このように大気中 30~40℃ の環境中で、遮蔽シールドと低出力紫外光を用いて、遮光部分の水洗除去による紫外光照射部分のパターニング酸化銅(I)を作製した。これは紫外光遮蔽された銅(II)の中間体の水への可溶性と、結晶化された酸化銅(I)の不溶性を活用した新たな方法である。

膜の遮蔽部分の溶解性は、適切な溶解液を選択するための重要な要因である。紫外光照射されたゾルゲル膜は、エタノール [8,9], メタノール [12], ヘキサン [12], アセトン [6,12], 2-メチルアルコール [10], またはプロピオン酸 [11]のような有機溶媒で除去する必要がある。さらに、ゾルゲル法で形成されたゲル膜は、金属と酸素のネットワークをもつポリマー鎖を含み、これらは加水分解させた固形の生成物として基板に付着している。このように、ゲル膜は原理的に水洗処理になじまない。

一方で、分子プレカーサー法の原理に基づいて調製した錯体を含むプレカーサー膜は、一般に水溶性に富んでいる。したがって、プレカーサー膜の水洗によって基板を回収して再利用することや、プレカーサー溶液の回収も一般に可能であり、ゾルゲル法と大きく異なる特徴である。

#### 2-4.5 EDTA 配位子, プロピルアミンとエチレンジアミンの混合配位子銅錯体, および銅金属塩, の紫外光照射による分解

EDTA を配位した銅錯体を含むプレカーサー膜は、室温で 32 時間まで紫外光照射しても、吸収スペクトルに  $d-d$  遷移と考えられる吸収が可視光領域に観察された (図 7)。また、 $\text{F}_{\text{ED8}}$  と  $\text{F}_{\text{ED16}}$  の XRD パターンに、 $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶に帰属できるピークはなかった (図 3)。一方、 $\text{F}_{\text{ED32}}$  の XRD パターンには、 $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶に帰属できるピークが現れた (図 3)。また、 $\text{F}_{\text{ED}x}$  をそれぞれ水洗した結果、 $\text{F}_{\text{ED8}}$  と  $\text{F}_{\text{ED16}}$  はほぼ完全に剥離し、 $\text{F}_{\text{ED32}}$  の表面には多くのクラックが観察された (Scheme 1)。以上の結果から、EDTA を配位した銅錯体の分解は、32 h 以上の紫外光照射が必要と分かる。しかし、32 h の紫外光照射した  $\text{F}_{\text{ED32}}$  においても、不溶性の金属酸化物の骨格は緻密に形成されずに、水洗時に膜が部分的に溶解して、クラックの多い表面状態になったと推定される。

一方、2-4.2 から 2-4.4 までに示したように、プロピルアミンとエチレンジアミンを混合配位した銅錯体は、2 h の紫外光照射で有効に分解されて  $\text{Cu}_2\text{O}$  に結晶化した。また、4 h 以上紫外光照射した膜は、基板に密着した緻密な結晶を形成し、水洗しても膜が基板から剥離しなかった。

以上の実験結果は、EDTA が配位した銅錯体は紫外光による分解が遅く、金属酸化物への結晶化も困難な一方、プロピルアミンとエチレンジアミンが混合配位した銅錯体の分解は、低出力の紫外光照射でも効率的に起こったことを示している。

また、原料であるギ酸銅四水和物を紫外光照射した結果、 $\text{F}_{\text{salt24}}$  の XRD パターンにピークが観察された。しかし、それらのピークは、紫外光照射前のギ酸銅四水和物の XRD と同様な原料由来のピークと、2 本の帰属不能

なピークを示し、いずれも少なくとも  $\text{Cu}_2\text{O}$  には帰属できないピークだった（図 6）。このように、原料塩への紫外光照射による  $\text{Cu}_2\text{O}$  への転換は不可能で、プロピルアミンとエチレンジアミンが混合配位した銅錯体で可能なことが明らかになった。

#### 2-4.6 パターン化酸化銅(I)薄膜のアルゴン雰囲気中での熱処理効果

$\text{F}_{\text{TO6}}$  の光電流密度値はマイナスで、形成膜が  $p$  型半導体として機能したことを示した。また、1 sun に対する光応答性も示した（図 15）。しかし、熱処理前のパターンニング膜  $\text{F}_{\text{xP}}$  は酸化銅(I)に結晶化していても、半導体レベルの導電性を示さなかった（図 4 (b)）。この低い導電性は、残留する有機化合物の不純物と、低い膜収縮率によって酸化銅(I)の結晶の密度が低いことに起因している可能性が高い。この仮説は、膜厚が 150 nm の  $\text{F}_{6\text{P}}$  を熱処理し、形成した膜  $\text{F}'_6$  の膜厚が 90 nm まで減少したことから妥当なことが分かる。

そこで、 $\text{F}_{\text{xP}}$  を  $400^\circ\text{C}$  で 3～5 分間、アルゴン雰囲気中での熱処理を検討した。得られた  $\text{F}'_4$  と  $\text{F}'_8$  は、それぞれ銅と酸化銅(II)の不純物を含み、 $\text{F}'_6$  のみ純粋な酸化銅(I)の結晶構造をもつことが各 XRD パターンから分かった（図 4 (c)）。各不純物の生成は、次のような理由に寄ると考えられる。すなわち、 $\text{F}_{4\text{P}}$  の熱処理で  $\text{F}'_4$  を得た時には、比較的短時間照射で得た  $\text{F}_{4\text{P}}$  中に残存した有機化合物が生じた  $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶の一部を還元した。また、 $\text{F}_{8\text{P}}$  の熱処理で  $\text{F}'_8$  を得た時には、 $\text{F}_{4\text{P}}$  や  $\text{F}_{6\text{P}}$  の場合より長時間照射で得た  $\text{F}_{8\text{P}}$  中に残存した有機化合物の量が少なかったために、 $\text{Cu}_2\text{O}$  結晶がアルゴン中の酸素と容易に反応して酸化された。このように、形成した酸化銅(I)薄膜中に副生した銅や酸化銅(II)などの不純物が含まれる場合には、 $\text{F}_{\text{xP}}$  を熱処理し  $\text{F}'_{\text{x}}$  を形成する時の還元と酸化の傾向から分かったように、 $\text{F}_{\text{xP}}$  の有機化合物の量が紫外光照射時間の長いほど減少していた結果から合理的に推定できた。なお、熱処理によって、酸化銅(I)の(1 1 1)結晶面のピークを用いて決定した結晶子サイズが、熱処理前の 7 nm から 13 nm に拡大した（表 1）。

これらの事実に基づき、紫外光照射によって初めて形成した純粋な酸化銅(I)薄膜である  $\text{F}'_6$  の電気的性質を詳細に調べ、次項に記載した。

#### 2-4.7 紫外光照射後に熱処理した酸化銅(I)薄膜 $\text{F}'_6$ の電気的性質

酸化銅(I)薄膜  $\text{F}'_6$  と他の湿式法で作製した酸化銅(I)薄膜について、ホール効果測定結果から求めた電気的性質の比較を表 2 にまとめたように、主なキャリア電荷は正で、薄膜が  $p$  型半導体であることが分かった。このように、紫外光照射によってパターンニングした  $p$  型半導体酸化銅(I)薄膜の形成にはじめて成功した。

この薄膜の電気抵抗率，キャリア濃度，キャリア移動度は，先に報告された典型的な分子プレカーサー法で形成した薄膜と近い値を示した。しかし， $F'_6$ は，先行研究と比べ，約 2 倍の抵抗率と 5 分の 1 のキャリア移動度を示した。この結果は，表面の SEM 像（図 13（c））から分かるように，膜に生じたピンホールの影響と考えられる。したがって，ピンホールを生じない膜形成法が有効と考えられる。例として，形成した膜上に同様な膜を積層し，ピンホールを満たして，より緻密な表面状態を形成することが考えられる。

## 2-5 まとめ

空气中 30～40℃ 中における低出力の紫外光照射によって，プロピルアミンとエチレンジアミンの混合配位子をもつ銅(II)錯体の膜を結晶性の酸化銅(I)薄膜に変換できた。さらに，紫外光を遮蔽した部分を水洗して，パターン化した酸化銅(I)薄膜を得た。これらの成果は，分子プレカーサー法のもつ二つの大きな特徴が関わっている。第一に，プレカーサー膜が単分散分子量の比較的安定な錯体を含み，ゾルゲル法のように容易には加水分解を起こさないことである。この特徴は，大規模なポリマーネットワークを再構成する必要がないために，紫外光や低温の熱処理によって，プレカーサー膜に含まれる錯体が目的とする化合物の結晶核を直接形成可能としている。第二は，単分散分子量の比較的安定な錯体を含むプレカーサー膜が水に溶解することである。ゾルゲル法で作製した膜では，これらは原理的に不可能である。このように本研究は，室温で結晶化した薄膜形成を可能とし，さらに水溶解を利用したパターンニングも実現した最初の例である。

また，銅錯体の紫外光照射による膜形成を異なる配位子で比較した結果から，錯体の構造がプレカーサー膜の分解と結晶化に大きく影響することを明らかにした。また，原料塩に紫外光照射した結果は，紫外光照射による銅(II)化合物から酸化銅(I)への変換には，有効な CT 遷移吸収帯をもつ金属錯体の有用性を証明した。

パターンした膜を熱処理した結果，電気抵抗率とキャリア濃度とホール移動度の電氣的性質は，それぞれ  $1.4(2) \times 10^2 \Omega \text{ cm}$ ， $8(3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ， $0.9(3) \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。以上の結果から，室温環境でパターン半導体薄膜を使用したマイクロスケールの電子デバイスへの応用が期待される。



## 2-6 参考文献

- [1] Serin, N.; Serin, T.; Horzum, Ş.; Çelik, Y. Annealing effects on the properties of copper oxide thin films prepared by chemical deposition, *Semicond. Sci. Technol.* **2005**, *20*, 398–401.
- [2] Matsuzaki, K.; Nomura, K.; Yanagi, H.; Kamiya, T.; Hirano, M.; Hosono, H. Epitaxial growth of high mobility Cu<sub>2</sub>O thin films and application to p-channel thin film transistor, *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93*, 202107.
- [3] Li, B.S.; Akimoto, K.; Shen, A. Growth of Cu<sub>2</sub>O thin films with high hole mobility by introducing a low-temperature buffer layer, *J. Cryst. Growth.* **2009**, *311*, 1102–1105.
- [4] Fortunato, E.; Barquinha, P.; Martins, R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 2945–2986.
- [5] Nagai, H.; Suzuki, T.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Honda, T.; Sato, M. Chemical fabrication of *p*-type Cu<sub>2</sub>O transparent thin film using molecular precursor method, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 252–257.
- [6] Blair, S.L.; Hutchins, J.; Hill, R.H.; Bickley, D.G. Solid-state photochemistry of platinum(II) methylazide complexes as thin films on Si (111) surfaces: photolithography of platinum films. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 2143–2146.
- [7] Zhang, J.-Y.; Boyd, I.W. Photo-induced decomposition of platinum metalorganic films for electroless copper plating, *J. Mater. Sci. Lett.* **1997**, *16*, 996–998.
- [8] Hattori, A.; Tokihisa, Y.; Tada, H.; Tohge, N.; Ito, S.; Hongo, K.; Shiratsuchi, R.; Nogami, G. Patterning effect of a sol-gel TiO<sub>2</sub> overlayer on the photocatalytic activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> bilayer-type photocatalyst. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **2001**, *22*, 53–61.
- [9] Que, W.; Jia, C.Y.; Sun, M.; Sun, Z.; Wang, L.L.; Zhang, Z.J. Inorganic Hybrid Sol-Gel Films for Photonic Applications, *Opt. Express.* **2008**, *16*, 489–493.
- [10] Lim, H.S.; Rim, Y.S.; Kim, H.J. Photoresist-Free Fully Self-Patterned Transparent Amorphous Oxide Thin-Film Transistors Obtained by Sol-Gel Process. *Sci. Rep.* **2015**, *4*, 4544.
- [11] Yoshimoto, Y.; Li, J.; Shimoda, T. Development of a direct patterning method for functional oxide thin films using ultraviolet irradiation and hybrid-cluster gels and its application to thin-film

- transistor fabrication, *Appl. Phys. Express.* **2018**, *11*, 046501.
- [12] Buono-Core, G.E.; Tejosr, M.; Klahn, A.H.; Cabello, G.; Lucero, A.; Hill, R.H. Solid state photochemistry of Cu(II) alkyltropolonate complexes in thin films: The photochemical formation of high quality films of copper(I) oxide. *J. Chil. Chem. Soc.* **2007**, *52*, 1318–1321.
- [13] Prabu, R.D.; Valanarasu, S.; Kulandaisamy, I.; Ganesh, V.; Shkir, M.; Kathalingam, A. Studies on copper oxide thin films prepared by simple nebulizer spray technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *28*, 6754–6762.
- [14] Osorio-Rivera, D.; Torres-Delgado, G.; Márquez-Marín, J.; Castanedo-Pérez, R.; Aguilar-Frutis, M.A.; Zelaya-Ángel, O. Cuprous oxide thin films obtained by spray-pyrolysis technique, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2018**, *29*, 851–857.
- [15] Norkus, E.; Stankevičiene, I.; Jagminiene, A.; Prušinskas, K. Cu(II) complex formation with pentaethylenhexamine: Determination of stability constants by the ligand displacement method. *Chemija.* **2011**, *22*, 131–137.
- [16] Pérez-Mezcua, D.; Sirera, R.; Jiménez, R.; Bretos, I.; DeDobbelaere, C.; Hardy, A.; VanBael, M.K.; Calzada, M.L. A UV-absorber bismuth( III)-N-methyldiethanolamine complex as a low-temperature precursor for bismuth-based oxide thin films, *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2*, 8750–8760.
- [17] Bretos, I.; Jiménez, R.; Ricote, J.; Calzada, M.L. Low-temperature crystallization of solution-derived metal oxide thin films assisted by chemical processes. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 291–308.
- [18] Calzada, M.L.; González, A.; Poyato, R.; Pardo, L.; Photo-sensitive sol–gel solutions for the low-temperature UV-assisted processing of PbTiO<sub>3</sub> based ferroelectric thin films. *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 1451–1457.
- [19] Kim, Y.-H.; Heo, J.-S.; Kim, T.-H.; Park, S.; Yoon, M.-H.; Kim, J.; Oh, M.S.; Yi, G.-R.; Noh, Y.-Y.; Park, S.K. Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol–gel films. *Nature* **2012**, *489*, 128–132.
- [20] Nagai, H.; Mita, S.; Takano, I.; Honda, T.; Sato, M. Conductive and semi-transparent Cu thin film fabricated using molecular precursor solutions. *Mater. Lett.* **2015**, *141*, 235–237.
- [21] Nagai, H.; Sato, M.; Molecular Precursor Method for Fabricating *p*-type Cu<sub>2</sub>O and Metallic Cu Thin

- Films. In *Modern Technologies for Creating the Thin-Film Systems and Coatings*, InTech, 2017, pp. 3–20
- [22] Chandran, A.; Varghese, H.T.; Panicker, C. Y.; Rajendran, G. *Oriental Journal of Chemistry* **2011**, 27(2), 611–617.
- [23] Ito, K.; Bernstein, H. J. *Canadian Journal of Chemistry* **1956**, 31, 170–178.
- [24] Bharathi, N.P.; Khan, N.U.; Shreaz, S.; Hashmi, A.A. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2009**, 19, 558–565.
- [25] Xu, C.-H.; Sun, S.-Q.; Guo, C.-Q.; Zhou, Q.; Tao, J.-X.; Noda, I. *Vibrational Spectroscopy* **2006**, 41, 118–125.
- [26] Kumar, S.; Rathore, D. S.; Garg, G.; Khatri, K.; Saxena, R.; Sahu, S. K. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2017**, 9(2), 60–68.

## 第三章

分子プレカーサー法による p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の形成  
と薄膜トランジスタへの応用可能性

### 3-1 研究背景と目的

テレビや携帯電話は、薄くて軽い綺麗なディスプレイと共に進化し、その発展にはディスプレイを駆動する電子回路の薄膜トランジスタ (TFT) の寄与が大きい。現在、量産されている液晶パネルの多くで使用されている駆動素子は、半導体層にアモルファスシリコン (a-Si) を用いた TFT である。a-Si TFT はスイッチング特性に優れており、これにより駆動する液晶パネルの用途は、携帯電話やデジタルカメラなどの小型ディスプレイから 30 型を超える大型液晶テレビまで幅広い。一方、半導体層を a-Si から  $\text{InGaZnO}_4$  (IGZO) に置き換えると、電子の移動度が約 20~50 倍程度も高くなることが 2004 年に発見された。これをきっかけに、酸化物半導体を利用する TFT が活発に研究されている。しかし、これまでに報告されているほとんどは、 $n$  型酸化物半導体を用いた TFT である。

金属酸化物の価電子帯は、主に酸素の  $2p$  軌道で構成されており、この  $2p$  軌道は金属原子の価電子軌道のエネルギー準位よりも相当低い。このため、酸素原子の  $2p$  軌道に局在化してホールを生じ難くなり、 $p$  型酸化物半導体の形成が困難になる。解決方法として、金属原子の価電子軌道のエネルギー準位が酸素  $2p$  軌道のエネルギー準位に近く、イオン状態で価電子軌道が充填された  $d^{10}s^0$  の電子配置になり得る金属イオン、 $\text{Cu}^+$ 、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Sn}^{4+}$ 、 $\text{Sb}^{5+}$  の選択が最も適切と提唱されている[6,7]。

さらに、安価な金属酸化物を用いて小型電子機器の CPU やメモリーに用いられる CMOS 回路 ( $n$  型酸化物 TFT 半導体層と  $p$  型酸化物 TFT 半導体層を相補的に配置した回路) は、省電力で駆動する電子回路として重要である。しかし、上述したように、組み合わせる  $p$  型酸化物半導体の形成ができないため、CMOS 回路の作成は難しい。すなわち、CMOS 回路の駆動に必要な  $0.1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  以上の電界効果移動度 (ホール移動度) をもつ  $p$  型酸化物薄膜の形成が必須である。

2012 年、化学的湿式法の分子プレカーサー法での  $p$  型酸化銅(I)薄膜の形成の最初の論文を当研究室が発表した[1]。作成した厚さ 50 nm の  $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜は、ホール効果測定により  $4.8 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  の高いキャリア移動度を示した。本章において、湿式法である分子プレカーサー法による銅(II)錯体含有プレカーサー膜の熱処理とフォトリソグラフィの手法によって、 $\text{Si}/\text{SiO}_2$  基板上に  $p$  型  $\text{Cu}_2\text{O}$ -TFT の作成を試みた。

### 3-2 実験方法

#### 3-2.1 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ の錯体粉末の調製

$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{EDTA})]\cdot\text{H}_2\text{O}$  の錯体粉末は、第二章の 2-2.2 節と同様に調製した。

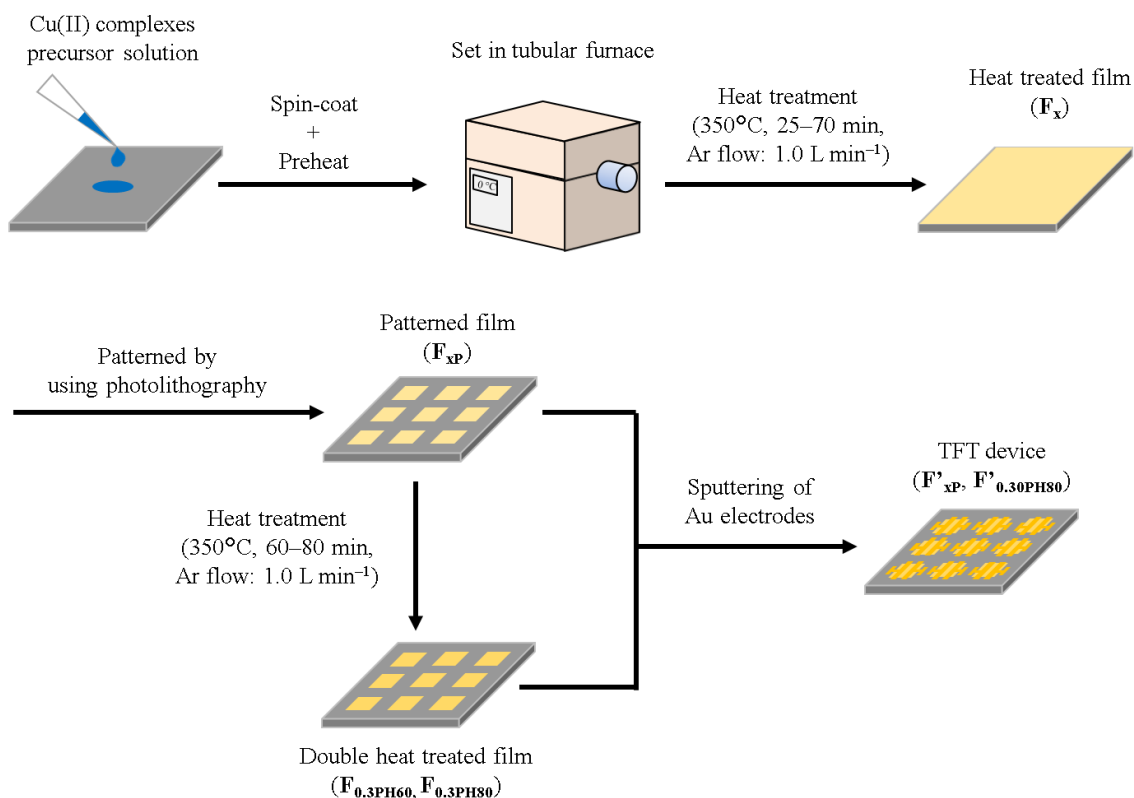
### 3-2.2 銅(II)錯体含有プレカーサー溶液の調製

EDTAを配位した銅(II)錯体を含有するプレカーサー溶液は、第二章の2-2.3節と同様に調製した。プロピルアミンを配位した銅(II)錯体は、スクリー管ビンに5.00 gのエタノール、2.10 g (9.30 mmol) のプロピルアミンと2.20 g (37.20 mmol) のギ酸銅四水和物を入れ、室温下1時間攪拌した。成膜用のプレカーサー溶液は、EDTA配位銅(II)錯体とプロピルアミン配位銅(II)錯体を物質量比で1 : 8の割合で混合し、銅イオン濃度が0.2, 0.3, 0.6 mmol  $\text{g}^{-1}$ になるように調製した。それぞれの溶液の濃度が分かるように、 $\text{S}_{0.2}$ ,  $\text{S}_{0.3}$ と $\text{S}_{0.6}$ と表記した。

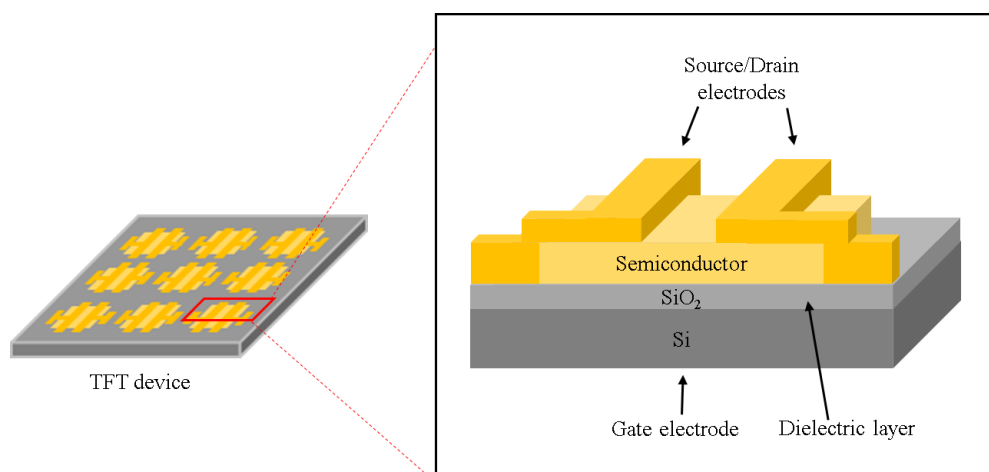
### 3-2.3 薄膜とTFTの形成

Scheme 1に、本章におけるプレカーサー膜形成と熱処理、パターニングと金蒸着の実験手順を図示した。50  $\mu\text{L}$ の各プレカーサー溶液 ( $\text{S}_{0.2}$ ,  $\text{S}_{0.3}$ ,  $\text{S}_{0.6}$ ) をシリコン基板上に滴下し、二段階スピコート法 (1<sup>st</sup>: 500 rpm-5 s, 2<sup>nd</sup>: 2000 rpm-30 s) で塗布し、70°Cの恒温乾燥器中で10分間乾燥した。乾燥したプレカーサー膜を石英管状炉中に入れ、アルゴンガス流量を1.0  $\text{L min}^{-1}$ , 昇温速度 6°C  $\text{min}^{-1}$  で室温から 350°C まで加熱し、それぞれ25, 30, 70分間熱処理した。得られた3種類の膜を $\text{F}_{0.2}$ ,  $\text{F}_{0.3}$ と $\text{F}_{0.6}$ と表記した。

TFTへの作成前に、 $\text{F}_{0.2}$ ,  $\text{F}_{0.3}$ と $\text{F}_{0.6}$ はフォトリソグラフィを用いてパターニングした。フォトレジストを3000 rpm-30 s で薄膜上に塗布し、120°Cのホットプレート上で5分間乾燥した。フォトレジストのパターンは、マスクに紫外線を7.5秒間照射し、現像液中に10分間浸けた後、純水で2回リンスし、さらに120°Cのホットプレート上で2分間乾燥して形成した。パターンのフォトレジスト付き薄膜を $\text{FeCl}_3$ 浸食液に入れ、露出部が目視で完全に消失まで浸けた。浸食後、純水で2回リンスし、アセトン中に30秒間浸けて、シリコン基板上にパターン化した膜 $\text{F}_{0.2\text{P}}$ ,  $\text{F}_{0.3\text{P}}$ と $\text{F}_{0.6\text{P}}$ を得た。 $\text{F}_{0.3\text{P}}$ は、再度石英管状炉中に入れ、アルゴンガス流量を1.0  $\text{L min}^{-1}$  にし、昇温速度 17°C  $\text{min}^{-1}$  で室温から 350°C までに加熱し、60分および80分間熱処理して、薄膜 $\text{F}_{0.3\text{PH}60}$ と $\text{F}_{0.3\text{PH}80}$ を得た。TFTのSource/Drain電極を形成するため、 $\text{F}_{0.2\text{P}}$ ,  $\text{F}_{0.3\text{P}}$ ,  $\text{F}_{0.6\text{P}}$ と $\text{F}_{0.3\text{PH}80}$ 上に電極パターンマスクを乗せ、これらのサンプルをスパッターチャンバー内に入れて、アルゴンガス流量 44 sccm と 気圧 0.50 Pa にし、RFパワー100 W, 200秒間でAuをサンプル上に蒸着した。シリコン基板/半導体膜/Au電極の構造で4種類のデバイス $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ と $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$ を形成した。形成したデバイスの模式構造は、Scheme 2に示した。



**Scheme 1** Schematic representation of the sequential process for fabricating the TFT devices.



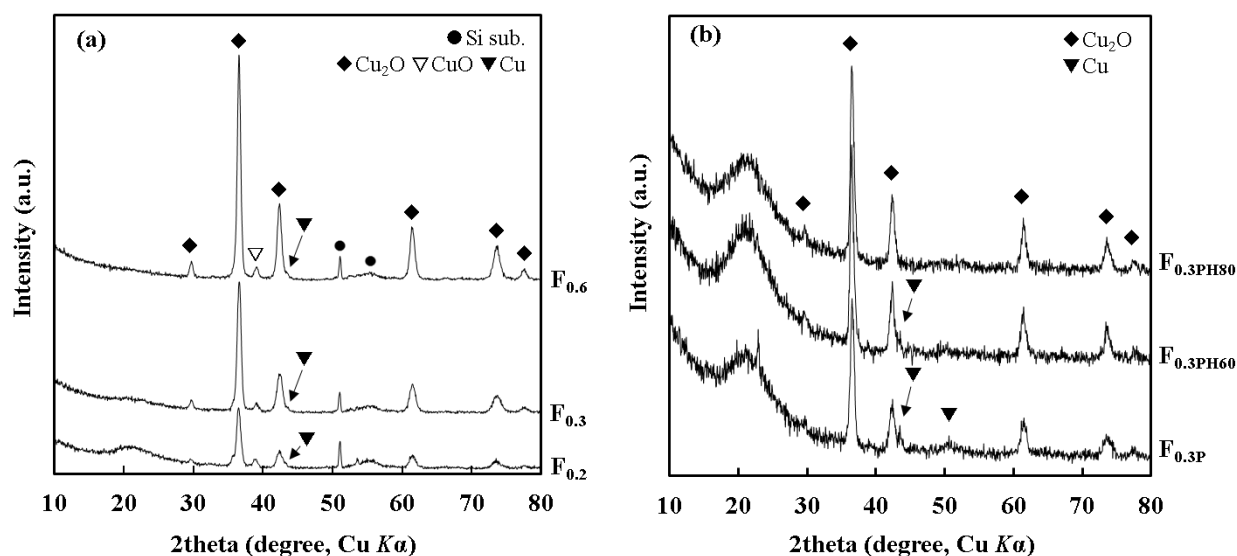
**Scheme 2** Cross-sectional view of the TFT device.

### 3-3 測定結果

#### 3-3.1 形成した膜のXRDパターン

Figure 1 に, シリコン基板上に形成した膜  $\text{F}_x$  ( $x = 0.2, 0.3, 0.6$ ), パターン化膜  $\text{F}_{0.3P}$  と再熱処理した膜

$\text{F}_{0.3\text{PH}y}$  ( $y = 60, 80$ )の XRD パターンを示す。すべての膜は  $29.7^\circ, 36.6^\circ, 42.4^\circ, 61.6^\circ, 73.7^\circ$  と  $77.4^\circ$  の 6 つのピークが観察された。これらのピークはそれぞれ酸化銅(I) (ICDD card no. 01-071-3645) の  $(1\ 1\ 0)$ ,  $(1\ 1\ 1)$ ,  $(2\ 0\ 0)$ ,  $(2\ 2\ 0)$ ,  $(3\ 1\ 1)$  と  $(2\ 2\ 2)$  面に帰属できた。また,  $\text{F}_{0.3\text{P}}$  から  $43.5^\circ$  と  $50.7^\circ$  のピークが観察され, それぞれ銅 (ICDD card no. 00-004-0836) の  $(1\ 1\ 1)$  と  $(2\ 0\ 0)$  面に帰属できた。

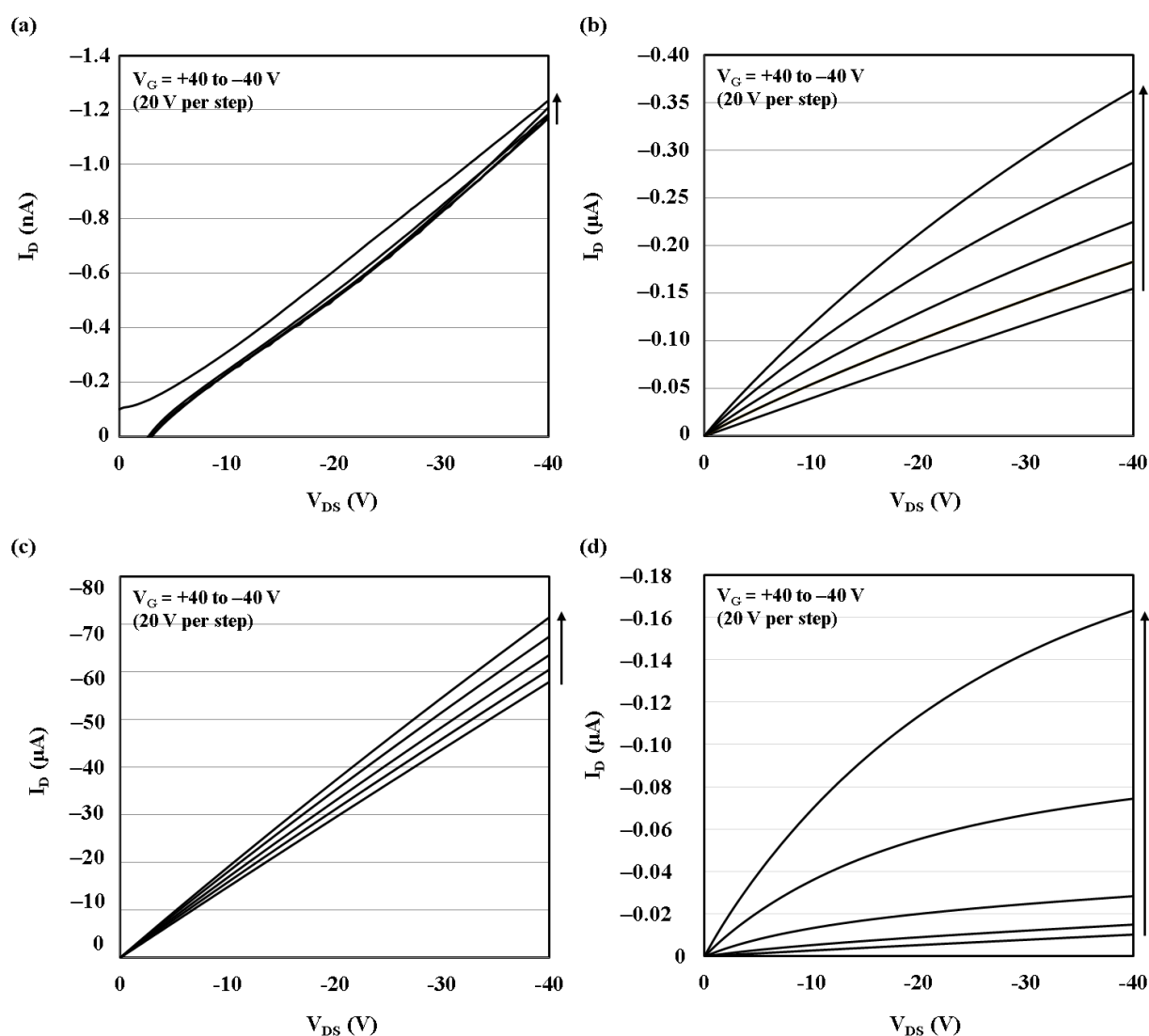


**Figure 1** The XRD patterns of (a) as-deposited film  $\text{F}_{0.2}$ ,  $\text{F}_{0.3}$ , and  $\text{F}_{0.6}$ , (b) patterned film  $\text{F}_{0.3\text{P}}$ , and secondarily heat-treated film  $\text{F}_{0.3\text{PH}60}$  and  $\text{F}_{0.3\text{PH}80}$ .

### 3-3.2 $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ , $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ , $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ と $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$ のTFTデバイス特性測定

Figure 2 は  $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ と  $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$  の  $V_{\text{D}}\text{-}I_{\text{D}}$  曲線を示した。 $\text{F}'_{0.2\text{P}}$  の  $V_{\text{D}}\text{-}I_{\text{D}}$  曲線は,  $V_{\text{GS}}$  を  $+40 \sim -40$  V で掃引しても明確に変化しなかった。 $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ と  $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$  の各 on/off 比は, 3.14, 1.28 と 26.5 だった。 $\text{F}'_{\text{PH}}$  の  $\mu_{\text{FE}}$  は,  $1.89 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  だった。

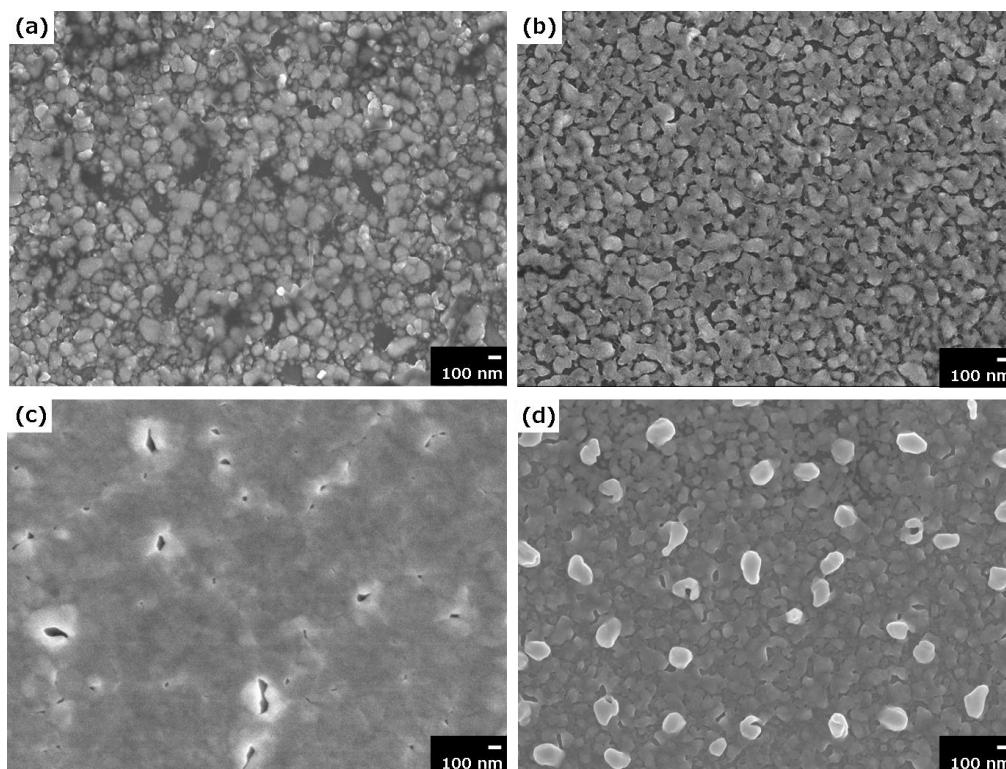




**Figure 2** The output characteristics of the TFT devices of (a)  $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ , (b)  $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ , (c)  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ , and (d)  $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$ .

### 3-3.3 $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ , $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ , $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ と $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$ のTFTデバイスの表面状態と膜厚

図 3 は、TFT デバイス  $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ と  $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$  の表面 FE-SEM 像を示した。図 3 から、微小粒子が連続的に繋がっており、ポイドを含む形状が観察された。触針段差法によって測定した  $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ ,  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$  と  $\text{F}'_{0.3\text{PH}80}$  の膜厚は、それぞれ 30, 40, 60 と 40 nm だった。



**Figure 3** The FE-SEM images of TFT devices; (a)  $\text{F}'_{0.2\text{P}}$ , (b)  $\text{F}'_{0.3\text{P}}$ , (c)  $\text{F}'_{0.6\text{P}}$ , and (d)  $\text{F}'_{0.3\text{PH80}}$ .

### 3-4 結果・考察

#### 3-4.1 銅(II)錯体含有プレカーサー膜を熱処理による p 型 $\text{Cu}_2\text{O}$ TFT の形成

分子プレカーサー法を用いて、銅(II)錯体含有プレカーサー膜を熱処理して  $\text{Cu}_2\text{O}$  の p 型 TFT を形成した。シリコン基板上に形成した  $\text{F}_{0.2}$ ,  $\text{F}_{0.3}$  と  $\text{F}_{0.6}$  の XRD パターンは、主に  $\text{Cu}_2\text{O}$  の結晶と微量な不純物として  $\text{CuO}$  の存在を示した (図 1(a))。  $\text{F}_{0.3\text{PH80}}$  の XRD パターンは、 $\text{Cu}_2\text{O}$  の単一相であることを示した (図 1(b))。

TFT デバイスとして作成した  $\text{F}'_{0.2}$  の特性測定結果は、 $V_{\text{GS}}$  の掃引による  $V_{\text{D}}\text{-}I_{\text{D}}$  曲線の変化とゲート印加電圧依存性を示さず、 $\text{F}'_{0.2}$  は TFT デバイスとして機能しないことが分かった (Figure 2(a))。一方、作成した TFT デバイス  $\text{F}'_{0.3}$  と  $\text{F}'_{0.6}$  の特性測定は、いずれも  $V_{\text{DS}}$  が一定の条件下で、 $|I_{\text{DS}}|$  は  $|V_{\text{GS}}|$  の増加とともに増加した (図 2(b)と(c))。以上の結果から、 $\text{F}'_{0.3}$ ,  $\text{F}'_{0.6}$  と  $\text{F}'_{0.3\text{PH80}}$  は、p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  TFT デバイスとして動作したことが分かった。

#### 3-4.2 $\text{Cu}_2\text{O}$ TFT デバイスの特性への膜厚による効果

$\text{F}'_{0.3}$  と  $\text{F}'_{0.6}$  の on/off 比は、3.14 と 1.28 だった。また、 $V_{\text{DS}}$  と  $V_{\text{GS}}$  を  $-40\text{ V}$  の時、 $\text{F}'_{0.2}$ ,  $\text{F}'_{0.3}$  と  $\text{F}'_{0.6}$  の  $I_{\text{DS}}$  はそれぞれ 約  $-1.21\text{ nA}$ ,  $-0.36\text{ }\mu\text{A}$  と  $-71.41\text{ }\mu\text{A}$  だった。これらの電流値が膜厚と正比例の関係を示し

たことから、 $\mathbf{F}'_{0.2}$ 、 $\mathbf{F}'_{0.3}$  と  $\mathbf{F}'_{0.6}$  のシート電気抵抗値と膜厚に反比例すると考えられる。なお、 $\mathbf{F}'_{0.2}$  の SEM 像は、大量なピンホールが含んだ不連続な表面状態が観察され、 $\mathbf{F}'_{0.2}$  はほぼ電氣的に絶縁体と考えられる。Oh らはスパッター法でシリコン基板上に膜厚が 70~100 nm の  $\text{ZnO}$  の TFT を形成した。TFT の膜厚の上昇によって off 電流が増加し、on/off 比が減少した[2]。以上の結果から、本研究で形成した p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の TFT の最適な膜厚は 40 nm と考えられる。

### 3-4.3 フトリソグラフィで形成した薄膜の構造への影響

形成した膜  $\mathbf{F}_{0.3}$  の XRD パターンは、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と微量な不純物  $\text{CuO}$  を含むことを示した。しかし、フトリソグラフィでパターン化した膜  $\mathbf{F}_{0.3P}$  は、 $\text{Cu}_2\text{O}$  と不純物として  $\text{Cu}$  を含むことが分かった。この不純物の  $\text{Cu}$  は、フトリソグラフィ工程のエッチングにおいて、 $\text{Cu}_2\text{O}$  とエッチャントが反応したためと考えられる。形成したデバイス  $\mathbf{F}'_{0.3P}$  は、低い on-off 比の 2.2 を示した。この低い on-off 比の原因は、不純物の  $\text{Cu}$  が  $\mathbf{F}'_{0.3P}$  中の欠陥になったためと考えられる。また、2 回熱処理した  $\mathbf{F}'_{0.3PH80}$  は、1 回熱処理した  $\mathbf{F}'_{0.3P}$  より  $\text{Cu}$  の含有量が少なく、on-off 比はより高い値の 26.5 だった。したがって、膜中で欠陥になる  $\text{Cu}$  の含有量が少ないほど、高い on-off 比を与えられられる。

また、 $\mathbf{F}'_{0.3PH80}$  の FE-SEM 像は、ポイドが粒子間に存在することを示した。ポイドは欠陥としてキャリアトラップになり、TFT の電界効果移動度と on-off 比を低下させる原因と考えられる [3-5]。これらのことから、より連続的な表面状態を形成し、かつ金属  $\text{Cu}$  を不純物として含まない膜を形成することによって TFT の電氣的特性を改善できると考えている。

### 3-5 まとめ

分子プレカーサー法を用いて、銅(II)錯体含有プレカーサー膜を熱処理し p 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  の TFT を作成した。作成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  の膜厚は 40 nm、電界効果移動度と on/off 比はそれぞれ  $1.89 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  と 26.5 だった。また、TFT の特性曲線は、 $V_{GS}$  をマイナス方向に掃引すると、 $I_{DS}$  がマイナス方向に増加する現象を示した。この結果は、分子プレカーサー法による p 型 TFT が作成できたことを示しており、初めての成果である。また、フトリソグラフィのエッチングは、 $\text{Cu}_2\text{O}$  をパターン化すると同時に  $\text{Cu}$  への還元を引き起こし、パターン化された膜の構造や組成が変化することも分かった。したがって、第二章で見出した方法のように、浸食液を使用しない、水洗による薄膜パターニングが有効と考えられる。

### 3-6 参考文献

- [1] Nagai, H.; Suzuki, T.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Honda, T.; Sato, M. Chemical fabrication of *p*-type Cu<sub>2</sub>O transparent thin film using molecular precursor method, *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 252–257.
- [2] Oh, B.-Y.; Jeong, M.-C.; Ham, M.-H.; Myoung, J.-M.; Effects of the channel thickness on the structural and electrical characteristics of room-temperature fabricated ZnO thin-film transistors, *Semicond. Sci. Technol.* **2007**, *22*, 608–612.
- [3] Lee, S.; Ghaffarzadeh, K.; Nathan, A.; Robertson, J.; Jeon, S.; Kim, C.; Song, I.H.; Chung, U.I. Trap-limited and percolation conduction mechanisms in amorphous oxide semiconductor thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *98*, 98–101.
- [4] Nakahagi, T.; Sugiyama, D.; Yukuta, S.; Miyake, M.; Miura-Mattausch, M.; Miyano, S. Modeling of enhanced 1/f noise in TFT with trap charges. *Int. Conf. Simul. Semicond. Process. Devices* **2011**, *1*, 171–174.
- [5] Liang, Y.; Kyungsoo, J.; Velumani, S.; Cam, P.T.N.; Junsin, Y. Effects of interface trap density on the electrical performance of amorphous InSnZnO thin-film transistor, *J. Semicond.* **2015**, *36*, 024007.
- [6] Yanagi, H.; Kawazoe, H.; Kudo, A.; Yasukawa, M.; Hosono, H. *Journal of Electroceramics* **2000**, *4*, 407.
- [7] Kawazoe, H.; Yanagi, H.; Ueda, K.; Hosono, H. Transparent *p*-type conducting oxides: Design and fabrication of *p*-*n* heterojunctions. *MRS Bulletin* **2000**, *25*, 28–36.

## 第四章

チタン(IV)錯体含有プレカーサー膜への  
紫外光照射による非晶質薄膜形成と  
超親水性

#### 4-1 研究背景と目的

親水性表面コーティングは窓や鏡や壁のような様々な製品にセルフクリーニングや、くもり防止の効果を与える。これらの特性を材料表面に与えるために  $\text{TiO}_2$  [1-4] や、 $\text{WO}_3$  複合物 [5], ポリジメチルシロキサン [6]などを表面コーティングした多数の研究が報告されている。これらの方法の内、化学的に安定で無毒な  $\text{TiO}_2$  コーティングは、原料も豊富なことから多くの研究がある。 $\text{TiO}_2$  の光触媒活性は、その結晶構造に依存することが分かっている。一般に用いられているアナターゼは、紫外光で励起する光半導体であり、紫外光で誘起される親水性を示す。

一方、研究室の Nagai らは、Ti(IV)錯体を含有するプレカーサー膜を熱処理して、酸素欠損ルチル透明薄膜の作製を報告した [7]。可視光または紫外光を照射した酸素欠損ルチル薄膜上に、 $1.0 \mu\text{L}$  の水を滴下したときの接触角は、各々  $13(1)^\circ$  と  $5(1)^\circ$  だった。このように、可視光照射によっても高い親水性が誘起され、かつ紫外光照射によっても超親水性を示すルチル薄膜が水素処理もなしに形成できることは前例がないだけでなく、大変な驚きである。分子プレカーサー法の大きな特徴といえる。

分子プレカーサー法 (MPM) は、金属錯体の設計を基礎とする方法である。また、プレカーサー溶液は、用いるコーティング法に望ましい溶媒に可溶な金属錯体を含む真溶液である[8]。得られたプレカーサー溶液は、スピコート法 [7, 9] やスプレーコート法 [10] で様々な基板に塗布できる。通常は熱処理によって、均一に基板を覆っているプレカーサー膜から配位子成分を除去して、金属または金属酸化物膜を形成できる。第二章において、混合配位子からなる Cu(II)錯体を含有するプレカーサー膜を用いて、殺菌灯からの紫外光照射により、*p* 型  $\text{Cu}_2\text{O}$  半導体薄膜への室温での変換に成功した。水洗によるパターニングも達成した [11]。大気中かつ室温という温和なコーティングの実現は、ガラス基板上に機能性薄膜を形成する上で理想的である。

本章では、石英基板上にスピコートした Ti(IV)錯体を含むプレカーサー膜への紫外線照射による光誘起超親水性薄膜の形成を試み、その成果として非晶質透明薄膜の形成とその性質を記載した。

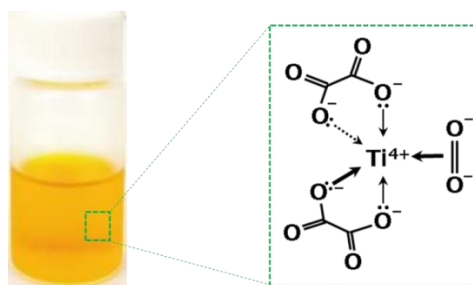
#### 4-2 実験方法

##### 4-2.1 シュウ酸水素ブチルアンモニウム半水和物の合成

プレカーサー溶液は、研究室からの既報を引用して、次のように調製した[12]。シュウ酸  $19.6 \text{ g}$  ( $156 \text{ mmol}$ ) とブチルアミン  $11.4 \text{ g}$  ( $156 \text{ mmol}$ ) を  $100 \text{ mL}$  のエタノールに加えて、1 時間還流した。その溶液を室温まで冷却して生じた白色粉末を減圧ろ過して単離後、一晚風乾させた。

#### 4-2.2 シュウ酸を配位子とするプレカーサー溶液 ( $S_{Ti}$ ) の合成

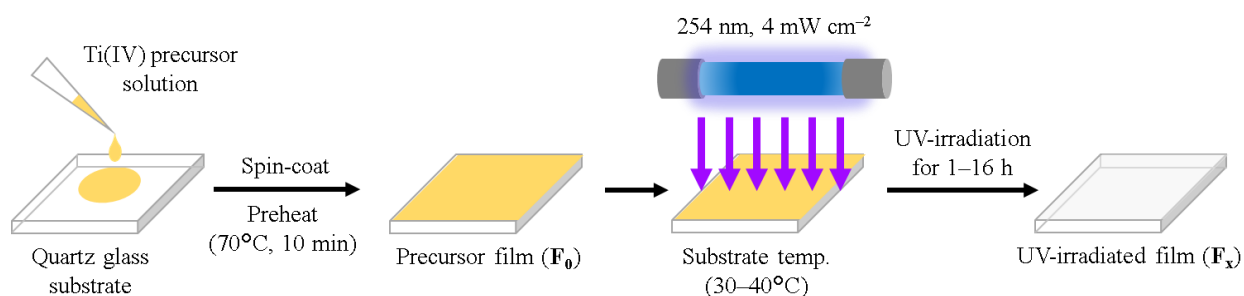
5.00 g のエタノール中に, 1.13 g (3.96 mmol) の  $Ti(IV)$  イソプロポキシドと 1.37 g (7.92 mmol) のシュウ酸水素ブチルアンモニウム半水和物を加えて 3 時間還流した。その後, 溶液を室温まで冷却して, 0.44 g (3.96 mmol) の 31% 過酸化水素を加えて 0.5 h 還流した。得られたプレカーサー溶液  $S_{Ti}$  の  $Ti^{4+}$  の濃度は  $0.4 \text{ mmol g}^{-1}$  とした。 $S_{Ti}$  の外観と溶液が含有するチタン(IV)錯体の予想構造を図 1 に示した。



**Figure 1** Photograph of the precursor solution  $S_{Ti}$ , and the possible  $Ti(IV)$  complex having oxalato and peroxo ligands is also shown.

#### 4-2.3 プレカーサー膜 $F_0$ と 254 nm 紫外光照射膜 $F_x$ の形成







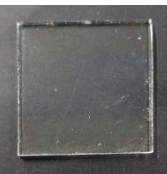


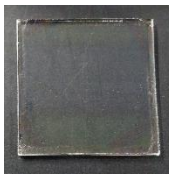
Scheme 1 は, 本章における薄膜の形成手順を示した。100  $\mu\text{L}$  の  $S_{Ti}$  をマイクロピペットで  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  の石英基板上に滴下した。その後, 2 段階スピンコート法 (1<sup>st</sup>:500 rpm で 5 秒, 2<sup>nd</sup>:2000 rpm で 30 秒) でプレカーサー膜を形成し,  $70^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥した膜を  $F_0$  とする。湿度 40~60% のクリーンベンチ内で, 254 nm の紫外光 (強度  $4 \text{ mW cm}^{-2}$ ) を  $F_0$  上に 1~16 h 照射した。



**Scheme 1** The schematic representation of the procedure to fabricate the thin film by using a UV-irradiation for  $x \text{ h}$  ( $x = 1, 2, 4, 8, \text{ and } 16$ )

デジタル温度計で測定した基板表面の温度は、紫外光照射中 30～40℃ だった。石英基板上に形成した紫外光照射膜を  $F_x$  ( $x = 1, 2, 4, 8, 16$ ) とする。この  $x$  は紫外光照射時間 (h) を意味する。表 1 に  $F_x$  の写真をまとめた。

**Table 1** Photographs of  $F_x$  before and after contact with water

$F_x$	$F_1$	$F_2$	$F_4$	$F_8$	$F_{16}$
Before					
After					
Center of the film after contact with water	Cracked	Crack free	Crack free	Crack free	Crack free

#### 4-2.4 紫外光照射膜 $F_4$ の水中浸漬処理と熱処理

4-2.3 節に形成した  $F_4$  は、常温の純水中に 12 h または 70℃ の純水中に 2 h 浸漬、または純水中で 15 分間 700 W のマイクロ波照射の 3 種類いずれかの水中浸漬処理を行い、それぞれ  $F_{4\text{-soaked}}$ 、 $F_{4\text{-boiled}}$  と  $F_{4\text{-microwaved}}$  を形成した。また、これらの膜と  $F_4$  を、30 分間 500℃ で空气中熱処理し、それぞれ  $F_{4\text{-soaked-HT}}$ 、 $F_{4\text{-boiled-HT}}$ 、 $F_{4\text{-microwaved-HT}}$  と  $F_{4\text{-HT}}$  を形成した。

#### 4-2.5 プレカーサー膜 $F_0$ に 365 nm の紫外光を 16 時間照射した膜 $F_{365-16}$

4-2.3 節で形成したプレカーサー膜  $F_0$  を温度が 30～40℃ で湿度が 50～60% のクリーンベンチ内で、波長が 365 nm で強度が  $5.3 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外光を 16 h 照射し、形成した膜を  $F_{365-16}$  とする。

形成した膜を 25℃ の純水 250 g に 1 分間浸した後取り出して、送風機で 10 秒間乾燥した。得られた膜を  $F_{365-16P}$  と表記した。



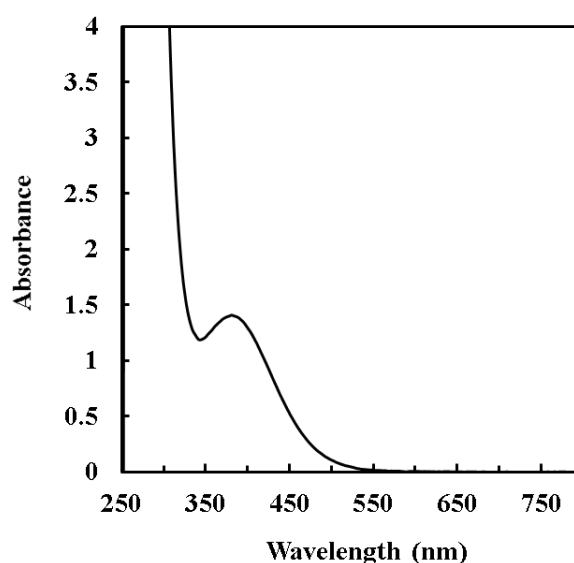
#### 4-2.6 254 nm の紫外光照射膜 $F_{FTO16}$ の光電流密度測定

100  $\mu\text{L}$  のプレカーサー溶液  $S_{Ti}$  を、マイクロピペットで FTO 基板上に滴下した。4-2.3 節と同様なスピコートと乾燥条件でプレカーサー膜を形成し、温度が 30~40°C で湿度が 50~60 % のクリーンベンチ内で、強度が 4  $\text{mW cm}^{-2}$  の波長 254 nm の紫外光を 4 および 16 h 照射した。紫外光を 4 h 照射した膜は、水と接触後に剥離した。一方、16 h 照射した膜は、水洗しても膜が基板に密着していた。16 h 照射した膜を  $F_{FTO16}$  と表記する。その光電流密度を、第二章 2.2-7 節と同様に測定した。

### 4-3 測定結果

#### 4-3.1 プレカーサー溶液 $S_{Ti}$ の吸収スペクトル

図 2 に、プレカーサー溶液を 1/40 倍に希釈した溶液の吸収スペクトルを示した。350~550 nm の範囲で中心波長 377 nm に特徴的な吸収帯が観察された。さらに紫外光領域で強い吸収も観察された。

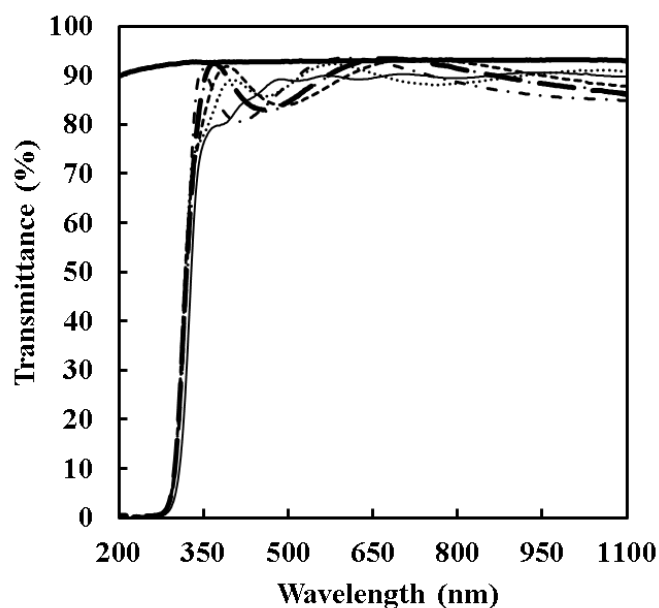


**Figure 2** Absorption spectrum of the diluted solution ( $\text{Ti}^{4+}$  concentration of  $0.01 \text{ mmol g}^{-1}$ ) of the precursor solution S. Ethanol was used as a reference

#### 4-3.2 プレカーサー膜 $F_0$ と 254 nm 紫外光照射膜 $F_x$ の光学的特性

図 3 に  $F_0$  と  $F_x$  および石英基板の透過スペクトルを示す。全ての薄膜  $F_0$  と  $F_x$  は、いずれも約 275 nm より短波長の紫外光領域光を吸収し、またいずれも可視光領域の透過率は 80% を超えた。 $F_x$  の屈折率は、1-4.5 節

の測定方法により求め、それらの結果を表 2 にまとめた。



**Figure 3** Transmittance spectra of precursor film  $F_0$ , 254-nm UV-irradiated films  $F_x$ , and used quartz glass substrate. Air was used as a reference. Each line was represented as the quartz glass plate (—),  $F_0$  (—),  $F_1$  (...),  $F_2$  (---),  $F_4$  (- -),  $F_8$  (- · -), and  $F_{16}$  (- · · -).

**Table 2** Refractive indices of UV-irradiated films  $F_x$ . The standard deviations are provided in parentheses.

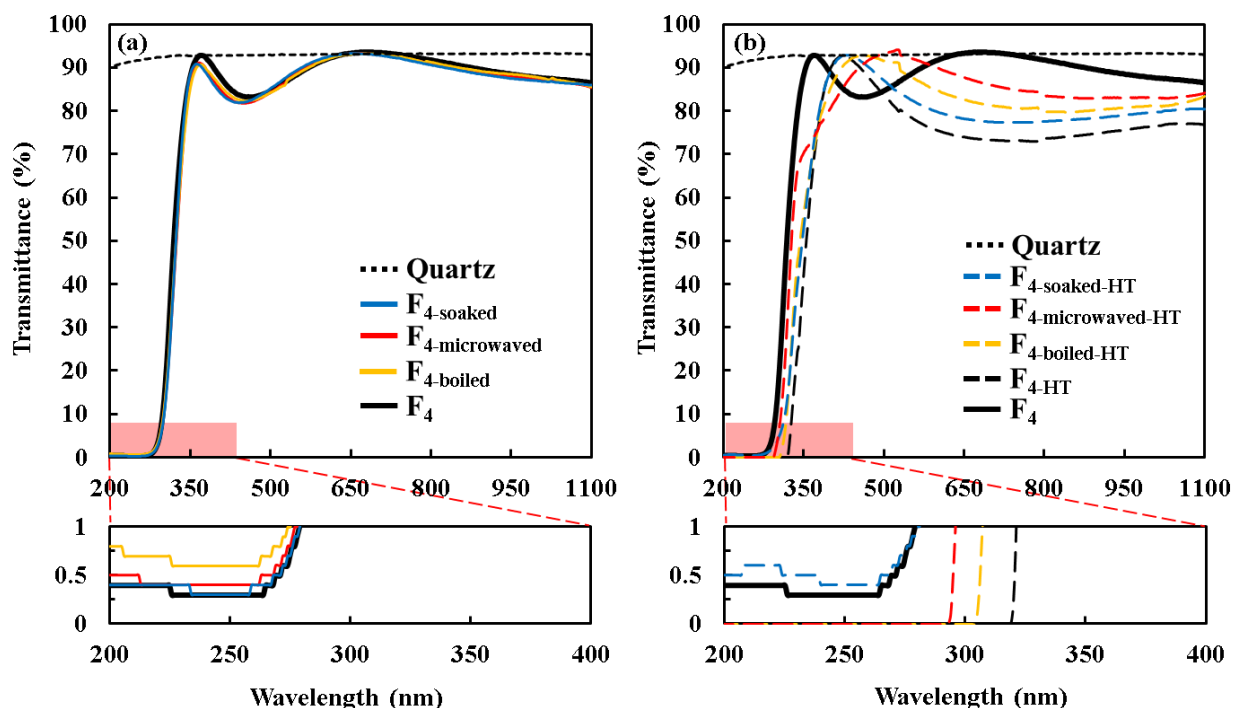
Sample	$F_1$	$F_2$	$F_4$	$F_8$	$F_{16}$
Refractive index	1.70(1)	1.79(1)	1.78(1)	1.79(1)	1.79(1)

#### 4-3.3 紫外光照射膜 $F_4$ の水中浸漬処理と熱処理した後の透過スペクトル

図 4 (a) に  $F_4$ ,  $F_4$ -soaked,  $F_4$ -boiled と  $F_4$ -microwaved の透過スペクトルを示す。これらの膜の透過スペクトルに明確な差異はなく、深紫外線領域での透過率は 0.3% 以上で 0 にならなかった。

図 4 (b) に  $F_4$ ,  $F_4$ -soaked-HT,  $F_4$ -boiled-HT,  $F_4$ -microwaved-HT と  $F_4$ -HT の透過スペクトルを示す。これら熱処理膜の可視光領域透過率は、70% 以上だったものの、熱処理前より明らかに低下した。また、紫外線領域では、 $F_4$ -soaked-HT の透過率は約 0.4 以上とほとんど熱処理前と変わらず、 $F_4$ -microwaved-HT、 $F_4$ -boiled-HT と  $F_4$ -

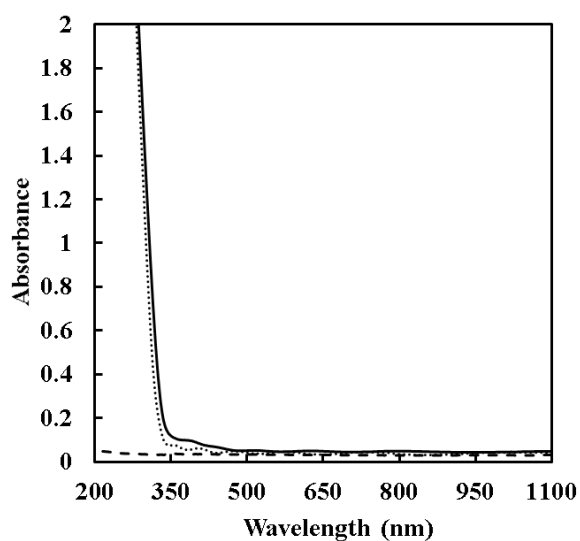
$\text{HT}$ はそれぞれ 293、304と 319 nm の波長以下の透過率は、大きく変化して 0%になった。



**Figure 4** Transmittance spectra of (a) thin film after immersion of  $\text{F}_4$  into water, that with microwave irradiation, or that with boiling treatment, and (b) those films after additional heat-treatment in air, along with quartz glass. Air was used as a reference.

#### 4-3.4 プレカーサー膜 $\text{F}_0$ と $\text{F}_{365-16}$ , $\text{F}_{365-16\text{P}}$ の吸収スペクトル

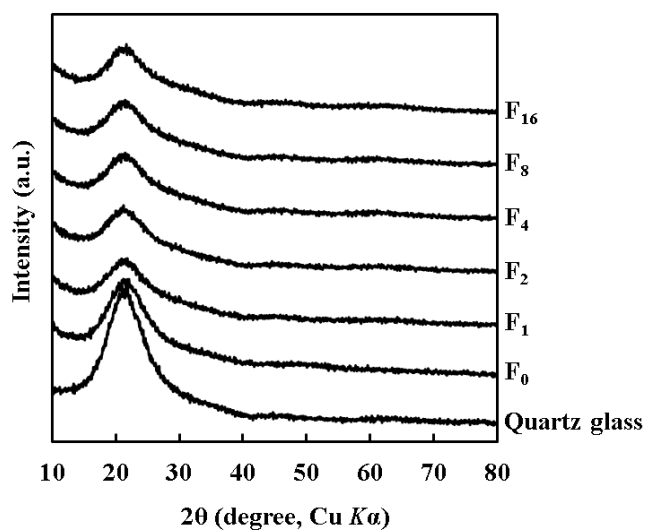
図 5 に  $\text{F}_0$ と 365 nm の紫外光を 16 h 照射した膜  $\text{F}_{365-16}$  の吸収スペクトルを示す。 $\text{F}_{365-16}$  は、約 350 nm 以下の波長に強い吸収帯と約 370 nm に弱いブロードなピークが観察された。いずれも、水洗して得た  $\text{F}_{365-16\text{P}}$  の吸収スペクトルには観察されなかった。



**Figure 5** Absorption spectrum of precursor film  $F_0$ , 365-nm UV-irradiated film  $F_{365-16}$  and that of film after water-rinsing ( $F_{365-16P}$ ). Air was used as a reference. Each line was represented as  $F_0$  (...),  $F_{365-16}$  (—), and  $F_{365-16P}$  (---).

#### 4-3.5 プレカーサー膜 $F_0$ と 254 nm の紫外光を照射した膜 $F_x$ の XRD パターン

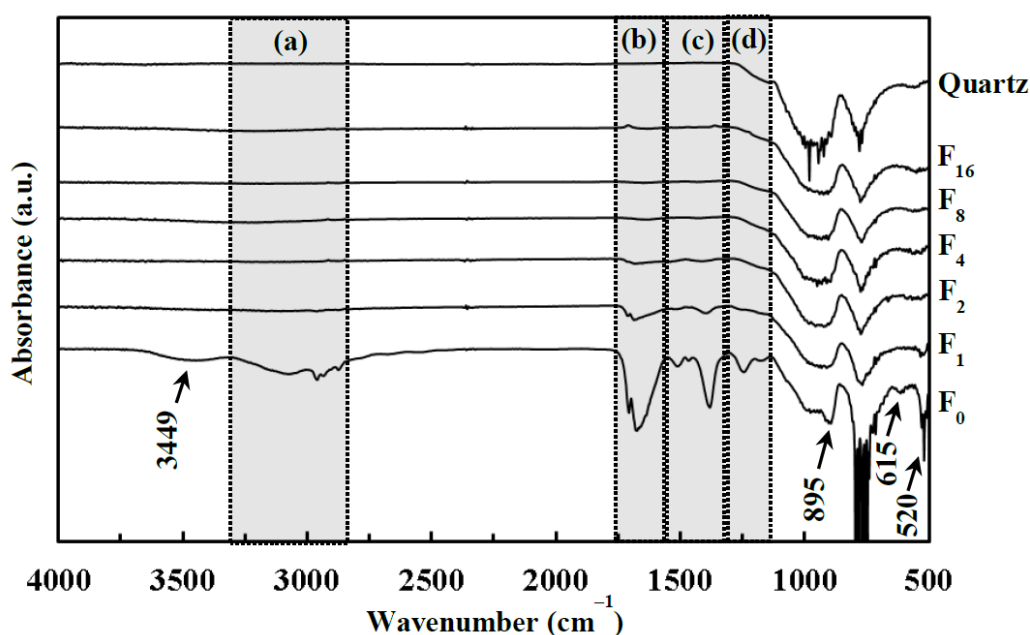
図 6 は、 $F_0$  と  $F_x$  の XRD パターンを示す。石英ガラス基板のハローピーク以外に明らかなピークは観察されなかったため、 $F_0$  と  $F_x$  は非晶質と分かる。



**Figure 6** XRD patterns of precursor film  $F_0$  and UV-irradiated films  $F_x$  on quartz glass plate.

#### 4-3.6 $F_0$ , $F_x$ と石英ガラス基板のFT-IR スペクトル

図 7 は、石英基板上の  $F_0$  と  $F_x$  の FT-IR スペクトルである。 $F_0$  で観察される  $3449\text{ cm}^{-1}$  の弱いブロードな吸収ピークは化学吸着された水に帰属できる [13]。(a)で観察される  $2875, 2934, 2960, 3071\text{ cm}^{-1}$  の弱いブロードなピークは、 $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  基の C-H 結合の伸縮振動に帰属できる [14–16]。(b)で観察される  $1675\sim 1707\text{ cm}^{-1}$  のピークは、C=O 結合の伸縮振動に帰属できる [17]。(c)で観察される  $1382, 1467, 1513\text{ cm}^{-1}$  のピークは、 $\text{CH}_2/\text{CH}_3$  基の C-H 結合のはさみ振動に帰属できる [18–20]。(d)で観察される  $1246, 1179\text{ cm}^{-1}$  の 2 つのピークは C-O 結合の伸縮振動に帰属できる [18, 20]。 $895, 615, 520\text{ cm}^{-1}$  で観察されるピークは、それぞれサイドオン型ペルオキシ配位  $\text{Ti(IV)}$  イオン ( $\text{Ti-O}_2^{2-}$ ) の O-O 結合の伸縮振動、 $\text{Ti-O}_2^{2-}$  の対称伸縮振動、と  $\text{Ti-O}_2^{2-}$  の非対称伸縮振動に帰属できる [22–24]。また、 $F_1$  と  $F_2$  は  $F_0$  と同じく、(b), (c)と  $520\text{ cm}^{-1}$  の位置にピークが観察された。

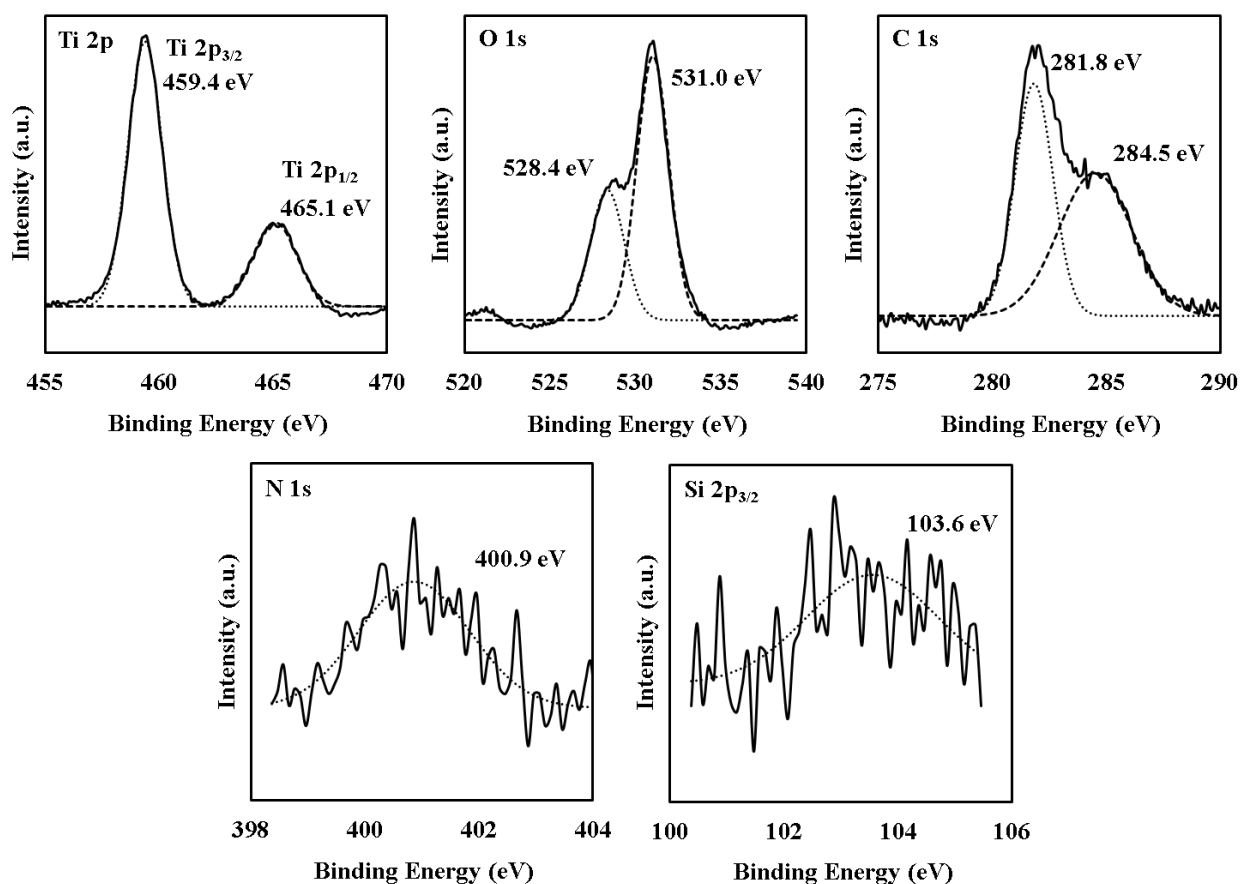


**Figure 7** The IR spectra of  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F_4$ ,  $F_{16}$ , and quartz glass substrate. The peaks in each dotted region are corresponding to (a) C-H stretching mode, (b) C=O vibration, (c) C-H bending mode, and (d) C-O stretching mode, respectively. The peak at  $895\text{ cm}^{-1}$  is assignable to the O-O stretching mode of  $\text{Ti-O}_2^{2-}$  bond.

#### 4-3.7 紫外光照射した膜 $F_4$ の XPS スペクトル

図 8 に、 $F_4$  の XPS スペクトルを示す。図示した 5 つの領域は、Ti 2p, O 1s, C 1s, N 1s, Si 2p 電子

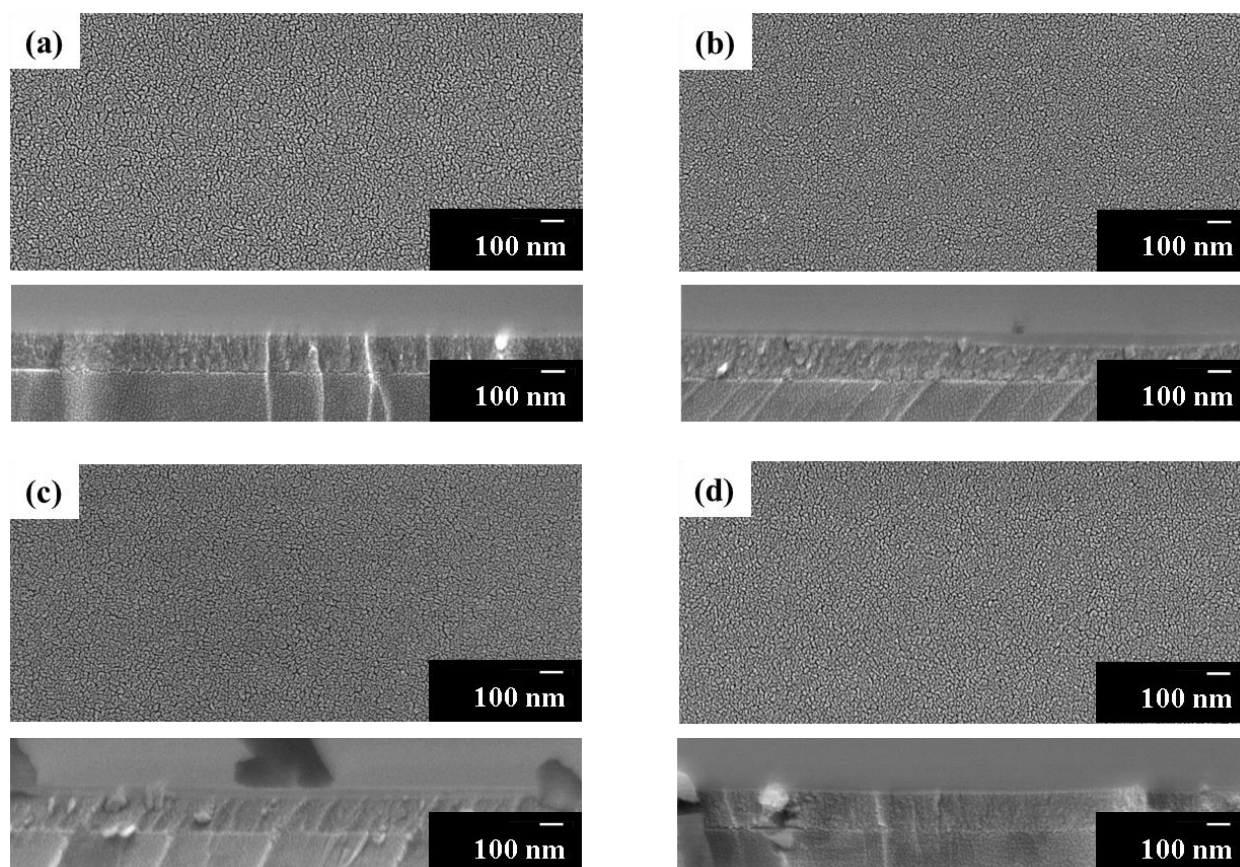
軌道の結合エネルギーと各々一致する。Ti 2p スペクトルから、459.4 と 465.1 eV の 2 つの結合エネルギーは、各々 Ti 2p<sub>3/2</sub> と Ti 2p<sub>1/2</sub> の Ti-O 結合に帰属できる。O 1s スペクトルの 528.4 と 531.0 eV の 2 つの結合エネルギーは、酸化チタン (O-Ti) と吸着水のヒドロキシ基 (O-H) 中に結合した各々の酸素に帰属できる [27,28]。C 1s スペクトルの 281.8 と 284.5 eV の 2 つの結合エネルギーは、Ti-C と C-C 結合に帰属できる [29,30]。N 1s スペクトルの 400.9 eV は、化学的に吸着された窒素の結合エネルギーに帰属できた [25,31]。Si 2p<sub>3/2</sub> スペクトルの 103.6 eV の結合エネルギーは、酸素と結合している Si 2p 軌道の電子のエネルギーに帰属できた [32]。5 つの元素 Ti, O, C, N, Si の各ピークエリアと感度因子から計算した相対的な割合は、12.0, 53.8, 32.5, 0.9, 0.9% である。また、結合エネルギー 528.4 eV の Ti-O 結合について、O/Ti の比率を計算すると約 1.53 だった。



**Figure 8** The XPS spectra of a Ti 2p, O 1s, C 1s, N 1s, and Si 2p of the surface of F4. The solid lines indicate the original data of XPS. The dashed and dotted curves show theoretically fitted curves by assuming Gaussian distribution.

#### 4-3.8 紫外光照射した膜 $F_x$ の表面状態と膜厚, 密着性試験

図 9 は,  $F_x$  ( $x \geq 2$ ) の FE-SEM で観察した表面像と断面像を示す。 $F_x$  の表面は, 10~20 nm の微粒子が緻密に充填しており大きなクラックはなかった。 $F_x$  の断面像は膜と基板の境界が明確で,  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_8$ ,  $F_{16}$  の膜厚は各々約 170, 170, 160, 160 nm と決定できた。鉛筆硬度試験による膜の硬度は,  $F_1$  が F,  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_8$ ,  $F_{16}$  は 6H だった。









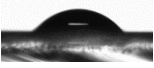



















**Figure 9** The FE-SEM images of top and cross-sectional views of (a)  $F_2$ , (b)  $F_4$ , (c)  $F_8$ , and (d)  $F_{16}$ . The thickness of  $F_2$ ,  $F_4$ ,  $F_8$ , and  $F_{16}$  are approximately 170, 170, 160, and 160 nm, respectively.

#### 4-3.9 紫外光照射した膜 $F_x$ の水滴接触角

$F_x$  に水を滴下したときの画像と接触角を表 3 に示した。10 分間の紫外光照射による光誘起結果と, その後暗所に 0, 1, 2, および 4 h 静置した結果を示す。光誘起前と, 石英基板上での接触角を比較対象として表に示した。表 1 に示したように,  $F_1$  は水を滴下すると表面に亀裂が現れたため, 接触角を測定しなかった。

光誘起前の  $F_x$  上の接触角は、石英基板上より大きい。しかし、10 分間の紫外光照射によって、 $F_x$  上の接触角は  $4^\circ$  以下に著しく減少した。一方、石英基板は、同様に 10 分間の紫外光を照射しても接触角は変化しなかった。このように、 $F_x$  は光誘起超親水性を示すことが分かった。また、 $F_x$  上の接触角は、紫外光照射後の暗所中放置時間に依存して上昇した；すなわち、薄膜形成時に、より長い時間紫外光を照射するほど、より低い接触角を示した。4 h 暗所静置した膜に再度 10 分間の紫外光を照射したときの接触角は、 $4^\circ$  より小さくなった。このように、4 h の暗所中での静置で親水性レベルが下がった後でも、 $F_x$  に 10 分間の紫外光を照射することで、繰り返し超親水性の現れることが明らかになった。

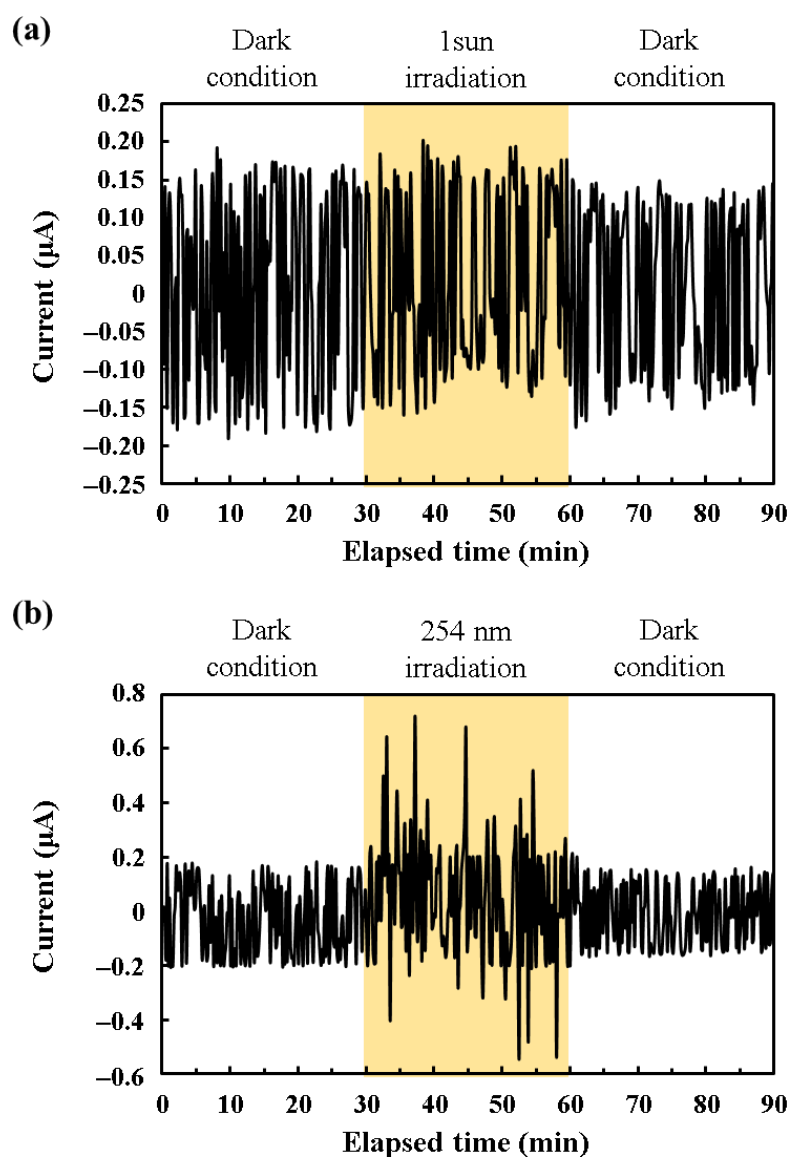
**Table 3** The contact angles of a water droplet on  $F_x$  ( $x \geq 2$ ) before and after photo-induction by UV-irradiation for 10 min, along with each photograph taken from the side and those on the quartz glass substrate. The measurements were performed after being kept for 0, 1, 2, and 4 h in a dark condition. The contact angles of the photo-induced samples, whose contact angles were once examined after being kept in a dark condition for 4 h, by UV-irradiation again for 10 min are also presented. The standard deviations are given in parentheses.

Films	Before UV-irradiation	Contact angles of water droplet on $F_x$ ( $x \geq 2$ ) after UV-irradiation for 10 min and being kept in a dark condition for 0, 1, 2, and 4 h				After re-irradiation with UV-light for 10 min repeatedly to being kept in a dark condition for 4 h
		0 h	1 h	2 h	4 h	
$F_2$	62(1) $^\circ$ 	4(1) $^\circ$ 	8(1) $^\circ$ 	16(3) $^\circ$ 	23(1) $^\circ$ 	2(1) $^\circ$ 
$F_4$	53(1) $^\circ$ 	3(1) $^\circ$ 	9(1) $^\circ$ 	14(1) $^\circ$ 	21(2) $^\circ$ 	3(1) $^\circ$ 
$F_8$	37(6) $^\circ$ 	2(1) $^\circ$ 	10(1) $^\circ$ 	15(1) $^\circ$ 	17(2) $^\circ$ 	1(1) $^\circ$ 
$F_{16}$	31(1) $^\circ$ 	2(1) $^\circ$ 	5(1) $^\circ$ 	10(3) $^\circ$ 	14(1) $^\circ$ 	2(1) $^\circ$ 
Quartz glass	20(1) $^\circ$ 	18(2) $^\circ$ 				



#### 4-3.10 紫外光照射膜 $\text{FTO}_{16}$ の光電流密度測定

図 10 は、 $\text{FTO}_{16}$  の光電流密度の測定結果を示した。図 9 (a)は、暗所下と 1sun 光を  $\text{FTO}_{16}$  に照射した時の電流はほぼ変化しないことを示した。図 9(b)は、254 nm の紫外光を照射したときの電流変化で、暗所下よりも発生ノイズが強いものの、明確な光電流は確認できなかった。



**Figure 10** Photocurrent measurement of UV-irradiation thin film  $\text{FTO}_{16}$  fabricated on FTO substrate. (a) 1 sun irradiation and (b) germicidal lamp were used as light sources. By the 254-nm intensity detector, (a) is  $0.05 \text{ mW cm}^{-2}$  and (b) is  $0.35 \text{ mW cm}^{-2}$ .

#### 4-4 結果・考察

##### 4-4.1 オキサラトとペルオキシ混合配位チタン(IV)錯体を含有するプレカーサー膜

乾燥させたプレカーサー膜  $F_0$  は、石英基板上にオキサラトとペルオキシが配位した Ti(IV) 錯体を含有するプレカーサー溶液  $S_{Ti}$  のスピンコートで形成した。 $S_{Ti}$  は、アルキルアンモニウムイオンを対カチオンとする MPM の典型的なエタノール溶液である。Mehra らは、水溶媒中にチタンの methylenediaminetetracarboxylate (MDTA) 錯体と MDTA と  $H_2O_2$  が混合配位したチタン錯体を調製して吸収スペクトルを測定し、後者のみが 364 nm に吸収ピークを示す結果を報告した。また、上記の構造に近いである EDTA と  $H_2O_2$  または cyclohexanediaminetetraacetic acid (CDTA) と  $H_2O_2$  混合配位したチタン錯体の吸収ピークもまとめられ、それぞれは 365 と 370 nm を示した [33]。本研究で調製した  $S_{Ti}$  の希釈溶液の吸収スペクトルは 377 nm にピークをもち、上記に報告された混合配位したチタン錯体から 7–13 nm 長波長側に吸収ピークがシフトしている。このシフトは、MDTA, EDTA と CDTA では配位原子が  $N_2O_4$  型で今回生成している錯体では  $O_6$  型の配位原子であること、かつ溶媒がエタノールのためと考えられる。また、 $F_0$  の FT-IR スペクトルはサイドオン型の  $Ti-O_2^{2-}$  結合の存在を示している。したがって、溶存している錯体は、図 2 に示したように Ti(IV)イオンに  $O_2^{2-}$ イオンが配位していると考えられる。 $F_0$  の透過スペクトルでは約 377 nm にペルオキシ配位子と Ti(IV)イオン間の配位結合を観察できる(図 3, 7)。さらに、乾燥させたプレカーサー膜中には、FT-IR で示されたように C-O, C=O および  $CH_2/CH_3$  基の化学結合が含まれる(図 6)。これらの結果から、 $F_0$  中にオキサラトとペルオキシ配位子およびブチルアミンの存在を明らかである。したがって、同一の溶質を含む乾燥したプレカーサー膜  $F_0$  はプレカーサー溶液中の Ti(IV)錯体のブチルアンモニウム塩からなることが証明できた。

本研究で作成した Ti(IV)錯体のブチルアンモニウム塩を含むプレカーサー膜  $F_0$  は、水とエタノールの両方に容易に溶解するため、 $F_0$  自身はガラス基板上的親水性材料として使えない。しかし、プレカーサーのこのような溶解性は MPM の大きな利点であり、プレカーサー膜の質が異物などにより十分でない場合には、次の工程の前に基板を回収して再利用することが可能である。このような利点の他に、MPM は本研究の温和な条件下で、低強度の紫外光照射によりプレカーサー膜から光誘起親水性薄膜が形成できることは注目に値する(上記参照)。

##### 4-4.2 低強度紫外光照射による Ti(IV)錯体を含むプレカーサー膜のチタニア薄膜への変換

$4 \text{ mW cm}^{-2}$  の低強度な 254 nm の紫外線は、スピンコートで形成した Ti(IV)錯体からなるプレカーサー膜  $F_0$  の変換と、形成したチタニア薄膜表面の光誘起親水性の両方で使用した。

$F_2$  の FT-IR スペクトルにおいてペルオキシ基のピークが 1 h の紫外光照射で消失したことから、 $F_0$  中の Ti(IV) 錯体から除去されたことが分かる。さらに、 $F_4$ 、 $F_8$  と  $F_{16}$  のスペクトルで示されたように、オキサトとペルオキシ配位子の両方に起因するピークは、 $F_0$  への長時間の紫外光照射により消失することが分かる（図 7）。 $F_0$  に含まれているこれらの配位子は、紫外光領域の CT 遷移に帰属される強い吸収によって、室温での紫外光照射によって段階的に除去されたと考えられる（図 2）。 $F_4$  表面の Ti 2p 軌道に帰属する XPS スペクトルでは、 $TiO_2$  骨格の  $Ti^{4+}-O$  結合が観察された（図 8）。しかし、XRD パターンから、すべての紫外光照射膜は非晶質であることが明らかである。これらの結果は、プレカーサー膜に含まれる Ti(IV)錯体が室温で分解して、非晶質チタニア ( $TiO_x$  ( $x=1.53$ )) 薄膜が形成されたことを示している。 $x$  値は、XPS によって決定した（4-3.7 参照）。

Hattori らは、 $Ti(OC_4H_9)_4$  とベンゾイルアセトンを混合して調製したゲルのメタノール溶液を  $SnO_2$  被膜ガラス基板上にディップコートした。100°C で乾燥後、高圧水銀灯を用いて 350 nm の中心波長をもつ紫外光を照射して細線パターンニングを施し、エタノール洗浄後 500°C で熱処理して結晶性  $TiO_2$  薄膜形成を報告した [34]。Li らは、シリコン、ガラス、ポリエチレンテレフタレート基板上に N-メチル-2-ピロリドンとメタノールの分散液を用いて、 $TiO_2$  粒子をコーティングした結晶性  $TiO_2$  薄膜に、波長が 264 nm で強度が  $4.5 \text{ mW cm}^{-2}$  の紫外光照射により、室温または 65°C で膜の有機成分の分解を報告した [35]。また Zou らは、テトラブチルチタネート、アセチルアセトン、酢酸、および 2-メトキシエタノールの混合物を含む溶液から、Pt/Si 基板上への非晶質  $TiO_2$  薄膜の形成を報告した。その際、スピンコート膜に、水銀灯（波長 185 および 254 nm、強度  $12.5\text{--}13.5 \text{ mW cm}^{-2}$ ）を用いて、室温で 5 時間照射して形成した。UV 照射中はオゾンが発生し、150°C で 3 分間熱処理する複雑なプロセスを用いている [36]。

本研究は、室温かつオゾン非共存環境下で、安価な殺菌灯を用いた照射強度  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  の 254 nm のみの紫外光を照射して、Ti(IV)錯体を含むプレカーサー膜から前例のない可視光領域で 80%以上の透過率を示す透明な非晶質チタニア薄膜に変換できることを明らかにした。

#### 4-4.3 アモルファス薄膜の光学的および機械的特性

$F_1$  の可視光領域における透過率は、80%を超える高い値を示した（図 3）。 $F_2$ 、 $F_4$ 、 $F_8$  および  $F_{16}$  の屈折率は 1.78~1.79 のほぼ同じ値で（図 2）、2.56 の屈折率をもつアナターゼ型  $TiO_2$  の屈折率よりもかなり小さいフリントガラスに相当する値だった [37]。単層膜の反射率と屈折率の関係は、フレネルの関係式（1）で表すことができる。

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (1)$$

ここで、 $R$  は膜の反射率、 $n_1$  は空気の屈折率を表すので 1 とし、 $n_2$  は膜の屈折率を表す。したがって、 $F_1$  の屈折率は 1.70 で、他の薄膜の値よりもさらに小さく、反射率が低いことを示している。

これらの結果は、プレカーサー膜  $F_0$  に紫外光を 2 h 照射することによって、プレカーサーである Ti(IV)錯体の光化学反応がほぼ完了したことを示している。前述した FT-IR スペクトルは、1 h 以上の紫外光照射が薄膜中の配位子を除去するのに適当なことを示している。それ以上の紫外光照射は、非晶質薄膜の緻密化、安定化、およびスクラッチ強度に寄与していることも明らかになった。

Miyauchi らは、パイレックスガラスまたはシリコンウェハー基板上に、交互積層法 (layer by layer assembly) または空气中 673 K の熱処理を使用して、チタン酸水素またはアナターゼ型  $TiO_2$  ナノチューブフィルムの多結晶透明ナノチューブ膜形成をそれぞれ報告した [37]。いずれの膜も、屈折率が 1.7 で、一般的な多結晶アナターゼ型  $TiO_2$  薄膜よりも低い光学反射率と高い透明性を示した。このようなナノチューブ膜の光学的性質は、ナノ構造からなる多孔性によるものである。その特徴的な形態を形成するためには、強塩基性溶液中での 40 h におよぶ化学反応を含む多段階で複雑なプロセスにより、また添加した有機ポリマーを分解するために 200 W の Hg-Xe ランプで 20 h 照射するなどの工程を要した。しかし、本研究では FE-SEM 像から実証したように、緻密な膜構造を維持し、かつ同等な屈折率をもつ非晶質薄膜を簡便に得ることができた (図 9)。

$F_4$  の深紫外線領域の透過率は、膜厚が約 170 nm であるにも関わらず、0% に到達していない。このように、 $F_4$  が深紫外線領域で完全に光を吸収できないのは、膜中に多くのダングリングボンドが存在する非晶質  $TiO_2$  のためと予想される。実際、 $F_4$  の XPS に多くの OH 結合が検出されたのは、これらのダングリングボンドに由来すると考えられる。また、 $F_4$  を 500°C で熱処理した  $F_{4-HT}$  の深紫外線領域での透過率は 0% に達し、より完全な  $TiO_2$  結晶になったことを示している。このように、熱処理は非晶質  $TiO_2$  中のダングリングボンドに由来する OH 結合同士を脱水縮合させた可能性が高い。

一方、 $F_4$  を水中浸漬しながらエネルギーを与えた後に熱処理した結果、透過率 0% に達する波長が  $F_{4-HT}$  より短波長にシフトした。したがって、水中浸漬は、OH 結合の安定化に寄与し、熱処理による脱水縮合を阻害したと考えられる。

#### 4-4.4 アモルファス薄膜の光誘起超親水性

**F<sub>2</sub>**, **F<sub>4</sub>**, **F<sub>8</sub>**, および **F<sub>16</sub>** の紫外光照射膜はいずれも光誘起超親水性を示し, これら **F<sub>x</sub>** に 10 分間の紫外光照射後の接触角は 30°以上から 4°以下に減少した (表 3)。4 h の暗所静置により各薄膜の親水性レベルが低下した後でさえ, 膜に再度 10 分間の紫外光を照射すると 4°以下の接触角を有する **F<sub>x</sub>** の光誘起超親水性の現れることを実証した。したがって, これらの非晶質薄膜の光誘起超親水性は, 結晶性の TiO<sub>2</sub> が示す現象と本質的に同じと考えられる [38,39]。

TiO<sub>2</sub> の光誘起超親水性の原理は, 一般的に次の 4 段階に整理できる。(1)最表面の TiO<sub>2</sub> が光を吸収し, 電子ホール対を生成する。(2)生成した電子が Ti<sup>4+</sup>を Ti<sup>3+</sup>に還元すると同時に, 生成したホールが O<sup>2-</sup>を酸化し, その O が格子から外れて酸素欠損を生成する。(3)TiO<sub>2</sub> の最表面で生成した酸素欠損は H<sub>2</sub>O を吸着し易く, 吸着水が OH<sup>-</sup>に置換されて, TiO<sub>2</sub> の最表面に水酸基が生成し始める。(4)十分な水酸基が最表面に生成すると, 親水性が発生する。また, 暗所放置すると, (2)で生じた Ti<sup>3+</sup>が Ti<sup>4+</sup>に戻り, また(3)で生じた OH<sup>-</sup>が再び O<sup>2-</sup>が 2 つの Ti<sup>4+</sup>に結合した状態に戻る [43,44]。

また, 紫外線照射による超親水性が誘起された後でさえ, 多結晶アナターゼ型 TiO<sub>2</sub> 薄膜の接触角は 5°以下に減少しないことが報告されてきた [37,40]。したがって, 本研究で観察された 4°以下の接触角には光誘起以外の効果も考えられる。膜表面の粗さが親水性を高めるとの報告もあり [37], この観点から考察すると, **F<sub>2</sub>**, **F<sub>4</sub>**, **F<sub>8</sub>** および **F<sub>16</sub>** の SEM 像で観察された膜表面の形状も一因と考えられる (図 9)。これら表面に観察されるごく微細な粒子間の間隙は, 光化学反応中に発生した配位子が分解した気体が通過した痕跡と考えられる。このような空隙がさらに親水性を高めた結果とすると, 紫外光照射時間を伸ばすほど接触角が減少した依存性と良く一致する。

Gao らは, 自己組織化単分子層をプレコートされた *p*-Si 基板を室温で水に H<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O 中 30%), アンモニア(H<sub>2</sub>O 中 25%)を混合した水溶液中に 120 時間, 浸漬することで堆積させたアモルファス TiO<sub>2</sub> 薄膜を報告した。薄膜上での水滴の接触角は, 5 分間の紫外光照射 (184.9 と 253.7 nm を中心波長とし, 強度が 1.8 mW cm<sup>-2</sup>) 後, 34°から 5°以下に変化した。また, 親水性喪失後の膜は, 1 分間紫外光を照射すると超親水性が発現した [41]。また, Vrakatseli らは, チタンイソプロポキシド, イソプロパノール, HNO<sub>3</sub> および H<sub>2</sub>O を混合した溶液をガラス及びポリマー基板上にスピコートして 24 h 室温で暗所静置すると, 非晶質 TiO<sub>x</sub> 膜が形成できることを報告した。得られた膜は, 波長 254 nm で強度 8 mW cm<sup>-2</sup> の紫外光を 7 分間照射すると 5°以下の接触角を示した [42]。本研究は, Ti(IV)錯体を含むプレカーサー膜を用いることによって, 室温で

4 h という短時間と  $4 \text{ mW cm}^{-2}$  の低強度紫外光照射で、安定な非晶質薄膜を形成可能にした。さらに  $4^\circ$  より小さい接触角を有する光誘起超親水化を達成した。

#### 4-5 まとめ

室温で 40～60% の湿度中、254 nm の照射ピークの低出力殺菌灯を 4～16 h 使用することで、オキサラトとペルオキシ混合配位の Ti(IV) 錯体を含むプレカーサー膜は非晶質の固体薄膜に転換することが分かった。このように、MPM で調製したシュウ酸ペルオキシ配位金属錯体は 254 nm の紫外光照射によって効率的に分解した。厚さが 160～170 nm の非晶質薄膜は、80% 以上の高い可視光透明性をもち、アナターゼ結晶膜より格段に小さな 1.78～1.79 の屈折率で、水接触角が  $4^\circ$  以下になる光誘起超親水性を示した。他の研究で用いられたオゾン環境は不要で、室温かつ低強度の市販殺菌灯による 4 h という短時間の紫外線照射で機能性薄膜の形成が実現した。MPM の概念を活用した液相法で、機能性非晶質薄膜を得るための低コスト、低温かつ単純な成膜法として、利便性の高さを大きな長所として挙げることができる。

#### 4-6 参考文献

- [1] Fateh, R.; Dillert, R.; Bahnemann, D. Self-cleaning properties, mechanical stability, and adhesion strength of transparent photocatalytic TiO<sub>2</sub>-ZnO coatings on polycarbonate. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 2270–2278.
- [2] Lathe, S.; Liu, S.; Terashima, C.; Nakata, K.; Fujishima, A. Transparent, Adherent, and Photocatalytic SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Coatings on Polycarbonate for Self-Cleaning Applications. *Coatings* **2014**, *4*, 497–507.
- [3] Adachi, T.; Lathe, S.S.; Gosavi, S.W.; Roy, N.; Suzuki, N.; Ikari, H.; Kato, K.; Katsumata, K. ichi; Nakata, K.; Furudate, M.; et al. Photocatalytic, superhydrophilic, self-cleaning TiO<sub>2</sub> coating on cheap, light-weight, flexible polycarbonate substrates. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *458*, 917–923.
- [4] Perkas, N.; Gedanken, A. Coatings of polymers with TiO<sub>2</sub> nanoparticles by sonochemical method. *Tech. Proc. 2011 NSTI Nanotechnol. Conf. Expo, NSTI-Nanotech 2011* **2011**, *1*, 391–394.
- [5] Miyauchi, M. Photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of WO<sub>3</sub> thin films with underlying Pt nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6258–6265.
- [6] Bashir, S.; Bashir, M.; Casadevall, X.; Rees, J.M.; Zimmerman, W.B. Hydrophilic Surface Modification of PDMS Microchannel for O/W and W/O/W Emulsions. *Micromachines* **2015**, *6*, 1445–1458.
- [7] Nagai, H.; Aoyama, S.; Hara, H.; Mochizuki, C.; Takano, I.; Baba, N.; Sato, M. Rutile thin film responsive to visible light and with high UV light sensitivity. *J. Mater. Sci.* **2009**, *44*, 861–868.
- [8] Nagai, H.; Sato, M. Heat Treatment in Molecular Precursor Method for Fabricating Metal Oxide Thin Films. In *Heat Treatment - Conventional and Novel Applications*; Czerwinski, F.; InTech: Rijeka, Croatia, 2012; pp. 297–322.
- [9] Nagai, H.; Sato, M. Molecular Precursor Method for Fabricating *p*-Type Cu<sub>2</sub>O and Metallic Cu Thin Films. In *Mod. Technol. Creat. Thin-film Syst. Coatings*; Nikitenkov, N.; InTech: Rijeka, Croatia, 2017; pp. 3–20.
- [10] Hishimone, P.; Nagai, H.; Morita, M.; Sakamoto, T.; Sato, M. Highly-Conductive and Well-Adhered Cu Thin Film Fabricated on Quartz Glass by Heat Treatment of a Precursor Film Obtained Via Spray-

- Coating of an Aqueous Solution Involving Cu(II) Complexes. *Coatings* **2018**, 8, 352.
- [11] Wu, H.J.; Nagai, H.; Sato, M. Fabrication of a *p*-type Cu<sub>2</sub>O thin film via UV-irradiation of a patternable molecular-precursor film containing Cu(II) complexes. *Journal of Crystal Growth* **2019**, 509, 112–117.
- [12] Nagai, H.; Mochizuki, C.; Hara, H.; Takano, I.; Sato, M. Enhanced UV-sensitivity of vis-responsive anatase thin films fabricated by using precursor solutions involving Ti complexes. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, 92, 1136–1144.
- [13] Guo, X.; Navrotsky, A. Hydration dynamics in zeolite A - An X-ray diffraction and infrared spectroscopic study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 268, 197–201.
- [14] Sajjan, D.; Joe, H.; Jayakumar, V.S.; Zaleski, J. Structural and electronic contributions to hyperpolarizability in methyl *p*-hydroxy benzoate. *J. Mol. Struct.* **2006**, 785, 43–53.
- [15] Pandiarajan, S.; Umadevi, M.; Rajaram, R.K.; Ramakrishnan, V. Infrared and Raman spectroscopic studies of L-valine L-valinium perchlorate monohydrate. *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2005**, 62, 630–636.
- [16] Suryanarayanan, C.; Prasannan, A.; Hong, P.Da; Sambathkumar, B.; Somanathan, N. Variable temperature studies on mesogenic polythiophenes using 2D-IR and WAXS. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, 143, 1352–1363.
- [17] Weisz, A.D.; Garc, L.; Regazzoni, A.E.; Blesa, M.A. FTIR study of the adsorption of single pollutants and mixtures of pollutants onto titanium dioxide in water: oxalic and salicylic acids. *Catalysis Today* **2002**, 76, 103–112.
- [18] Kurar, S.; Rathore, D.S.; Garg, G.; Khatri, K.; Saxena, R.; Sahu, S.K. Synthesis and Evaluation of Some Benzothiazole Derivatives As Antidiabetic Agents. *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.* **2017**, 9, 60–68.
- [19] Xu, C.H.; Sun, S.Q.; Guo, C.Q.; Zhou, Q.; Tao, J.X.; Noda, I. Multi-steps Infrared Macro-fingerprint Analysis for thermal processing of Fructus viticis. *Vib. Spectrosc.* **2006**, 41, 118–125.
- [20] Vogel, E.; Gbureck, A.; Kiefer, W. Vibrational spectroscopic studies on the dyes cresyl violet and coumarin 152. *J. Mol. Struct.* **2000**, 550–551, 177–190.
- [21] Saleh, T.A.; Gupta, V.K. Photo-catalyzed degradation of hazardous dye methyl orange by use of a



- composite catalyst consisting of multi-walled carbon nanotubes and titanium dioxide. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *371*, 101–106.
- [22] Ohno, T.; Masaki, Y.; Hirayama, S.; Matsumura, M. TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed epoxidation of 1-Decene by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> under visible light. *J. Catal.* **2001**, *204*, 163–168.
- [23] Dakanali, M.; Kefalas, E.T.; Raptopoulou, C.P.; Terzis, A.; Voyiatzis, G.; Kyrikou, I.; Mavromoustakos, T.; Salifoglou, A. A New Dinuclear Ti(IV)–Peroxo–Citrate Complex from Aqueous Solutions. Synthetic, Structural, and Spectroscopic Studies in Relevance to Aqueous Titanium(IV)–Peroxo–Citrate Speciation. *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 110–114.
- [24] Sofetis, A.; Fotopoulou, F.; Raptopoulou, C.P.; Zafiropoulos, T.F.; Perlepes, S.P.; Klouras, N. Reactions of titanocene dihalides with N,N',N''-chelates: Preparation, X-ray structure and characterization of bis(chloro){2,6-bis[(3,5-dimethyl)pyrazol-1-yl]pyridine} (η<sup>2</sup>-peroxo)titanium(IV). *Polyhedron* **2009**, *28*, 3356–3360.
- [25] Xing, M.; Zhang, J.; Chen, F. New approaches to prepare nitrogen-doped TiO<sub>2</sub> photocatalysts and study on their photocatalytic activities in visible light. *Applied Catalysis B: Environmental* **2009**, *89*, 563–569.
- [26] Jedsukontorn, T.; Saito, N. Photoinduced Glycerol Oxidation over Plasmonic Au and AuM (M = Pt, Pd and Bi) Nanoparticle-Decorated TiO<sub>2</sub> Photocatalysts. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 269.
- [27] Ren, D.; Cui, X.; Shen, J.I.E.; Zhang, Q.U.N.; Yang, X.; Zhang, Z.; Ming, L.U. Study on the Superhydrophilicity of the SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> Thin Films Prepared by Sol-Gel Method at Room Temperature. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2004**, *29*, 131–136.
- [28] Baghriche, O.; Rtimi, S.; Pulgarin, C.; Roussel, C.; Kiwi, J. RF-plasma pretreatment of surfaces leading to TiO<sub>2</sub> coatings with improved optical absorption and OH-radical production. *Applied Catal. B, Environ.* **2013**, *130–131*, 65–72.
- [29] Chen, X.; Glans, P.; Qiu, X.; Dayal, S.; Jennings, W.D. Smith, K.E.; Burda, C.; Guo, J. X-ray spectroscopic study of the electronic structure of visible-light. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **2008**, *162*, 67–73.
- [30] Yang, J.; Bai, H.; Tan, X.; Lian, J. IR and XPS investigation of visible-light photocatalysis-Nitrogen-

- carbon-doped TiO<sub>2</sub> film. *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 1988–1994.
- [31] Xie, Y.; Li, Y.; Zhao, X. Low-temperature preparation and visible-light-induced catalytic activity of anatase F-N-codoped TiO<sub>2</sub>. *J. Molecular Catalysis A: Chem.* **2007**, 277, 119–126.
- [32] Zakaznova-Herzog, V.P.; Nesbitt, H.W.; Bancroft, G.M.; Tse, J.S.; Gao, X.; Skinner, W. High-resolution valence-band XPS spectra of the nonconductors quartz and olivine. *PHYSICAL REVIEW B*, **2005**, 72, 205113.
- [33] Mehra, M.C.; Easter, A. Colorimetric Determination of Titanium as Peroxomethylenediaminetetracarboxylate. *Asian J. Chem.* **1997**, 9, 819–823.
- [34] Hattori, A.; Tokihisa, Y.; Tada, H.; Tohge, N.; Ito, S.; Hongo, K.; Shiratsuchi, R.; Nogami, G. Patterning Effect of a Sol-Gel TiO<sub>2</sub> Overlayer on the Photocatalytic Activity of a TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Bilayer-Type Photocatalyst. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **2001**, 22, 53–61.
- [35] Li, C.; Colella, N.S.; Watkins, J.J. Low-Temperature Fabrication of Mesoporous Titanium Dioxide Thin Films with Tunable Refractive Indices for One-Dimensional Photonic Crystals and Sensors on Rigid and Flexible Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 13180–13188.
- [36] Zou, L.; Hu, W.; Xie, W.; Chen, R.; Qin, N.; Li, B.; Bao, D. Applied Surface Science Excellent resistive switching property and physical mechanism of amorphous TiO<sub>2</sub> thin films fabricated by a low-temperature photochemical solution deposition method. *Appl. Surf. Sci.* **2014**, 311, 697–702.
- [37] Miyauchi, M.; Tokudome, H. Low-reflective and super-hydrophilic properties of titanate or titania nanotube thin films via layer-by-layer assembly. *Thin Solid Film* **2006**, 515, 2091–2096.
- [38] Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Review* **2000**, 1, 1–21.
- [39] Nakata, K.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, 13, 169–189.
- [40] Eshaghi, A.; Eshaghi, A. Investigation of superhydrophilic mechanism of titania nano layer thin film-Silica and indium oxide dopant effect. *Bull. Mater. Sci.* **2012**, 35, 137–142.
- [41] Gao, Y.; Masuda, Y.; Koumoto, K. Light-Excited Superhydrophilicity of Amorphous TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited in an Aqueous Peroxotitanate Solution. *Langmuir* **2004**, 20, 3188–3194.

- [42] Vrakatseli, V.E.; Pagonis, E.; Amanatides, E.; Mataras, D. Photoinduced superhydrophilicity of amorphous  $\text{TiO}_x$ -like thin films by a simple room temperature sol-gel deposition and atmospheric plasma jet treatment. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2014**, *550*, 012034.
- [43] Fujishima, A.; Rao, T.N.; Tryk, D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1*, 1–21.
- [44] Nakata, K.; Fujishima, A.  $\text{TiO}_2$  photocatalysis: Design and applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*, 169–189.

## 第五章

非晶質酸素欠損チタニア薄膜によるポリカー  
ボネート板の表面修飾

### 5-1 研究背景と目的

ポリカーボネート（PC）板は、安価で耐衝撃性や可視光透過性などの優れた性質によって、道路の屋根や壁、窓などに大量に応用されており、現代社会にとって不可欠な材料である。また、紫外線領域の光をほとんど透過しないために、紫外線のカット材料として使用する例もある [1]。しかし、太陽光または強い紫外線が含まれる光源が長時間 PC 板に照射されると、劣化して変色する [2]。そのような劣化反応が発生しないように、ポリカーボネート板の表面に紫外線をカットする膜の研究も注目されている。





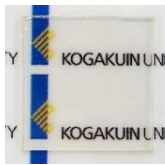
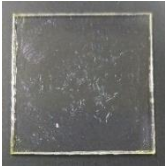


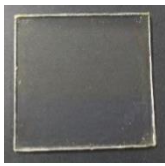

一般に、紫外線をカットする膜として、 $\text{TiO}_2$  が使用される材料の主な一つである。 $\text{TiO}_2$  は、3.1～3.5 eV のバンドギャップをもち、紫外線を吸収して光触媒として機能する材料と知られている。また、 $\text{TiO}_2$  膜は、光化学反応を起こして表面に吸着した汚れを分解すると同時に、 $\text{TiO}_2$  の最表面が親水化してセルフクリーニングの機能も示す。このため、 $\text{TiO}_2$  の薄膜が多種な薄膜形成法によって形成し報告された。しかし、PC 板上に薄膜を形成するためには、低温で処理する必要がある。

第四章において、室温下で紫外光照射によるチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜から光誘起超親水性を示す非晶質薄膜を形成した。ガラス基板上に形成した非晶質薄膜は、80%の可視光領域での透過性と 6H の強度をもち、PC 板上でも紫外線カット膜として適用が期待される。そこで本章では、紫外線を PC 板上に塗布したチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜に紫外線を照射し、形成した薄膜の超親水性、紫外線カット機能、薄膜の密着性強度について評価した。

### 5-2 実験方法

本章で使用するチタン(IV)錯体含有プレカーサー溶液は第四章と同様な方法で調製した。薄膜も、基板以外は第四章と同様な方法で形成した。面積  $20 \times 20 \text{ mm}^2$  と  $20 \times 40 \text{ mm}^2$  の PC 板を基板にした。 $20 \times 20 \text{ mm}^2$  の基板上に形成した膜は、 $\mathbf{F_{PCx}}$  ( $x = \text{irradiation time} = 1, 2, 4, 8, 16 \text{ h}$ ) で表記した。また、面積  $20 \times 40 \text{ mm}^2$  の PC 板の半分（面積  $20 \times 20 \text{ mm}^2$ ）を、マスキングテープに付けてから第四章と同様な方法でプレカーサー膜を形成し、同様な光強度と波長でサンプル全体を 24～96 時間紫外光照射した。照射された膜と基板部分を、それぞれ  $\mathbf{F_{PCx}}$  と  $\mathbf{Sub_x}$  ( $x = \text{irradiation time} = 24, 48, 72, 96 \text{ h}$ ) で表記した。表 1 に  $\mathbf{F_{PCx}}$  ( $x = 1, 2, 4, 8, 16$ ) の写真をまとめた。

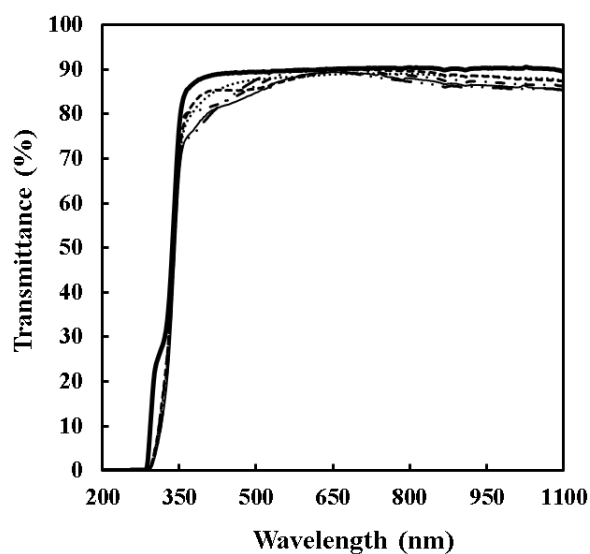
**Table 1** Photographs of  $F_{PCx}$  before and after contact with water.

$F_{PCx}$	$F_{PC1}$	$F_{PC2}$	$F_{PC4}$	$F_{PC8}$	$F_{PC16}$
<b>Before</b>					
<b>After</b>					
<b>Center of the film after contact with water</b>	<b>Cracked</b>	<b>Cracked</b>	<b>Crack free</b>	<b>Crack free</b>	<b>Crack free</b>

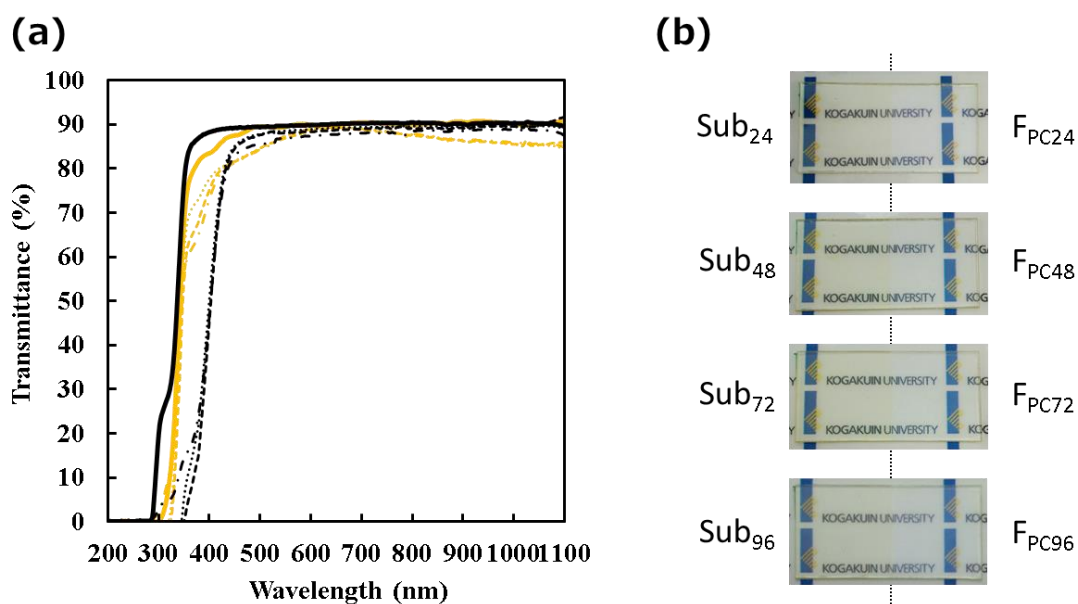
### 5-3 測定結果

#### 5-3.1 紫外光照射した薄膜と基板の透過スペクトル

図 1 は,  $F_{PCx}$  ( $x = 1, 2, 4, 8, 16$ ) の透過スペクトルを示す。すべての膜は, 可視光領域で 80%以上の透過率を示した。図 2(a)は, 24~96 時間まで紫外光を照射した後の  $F_{PCx}$  と  $Sub_x$  の透過スペクトルを示す。 $F_{PCx}$  の透過率が 0%になる波長は, 照射前の 300 nm から 96 時間照射後に 322 nm までシフトした。一方,  $Sub_x$  の透過率が 0%になる波長は, 254 から 349 nm まで前後でシフトした。図 2(b)は,  $Sub_x$  と  $F_{PCx}$  ( $x = 24, 48, 72, 96$  h) の写真をまとめた。



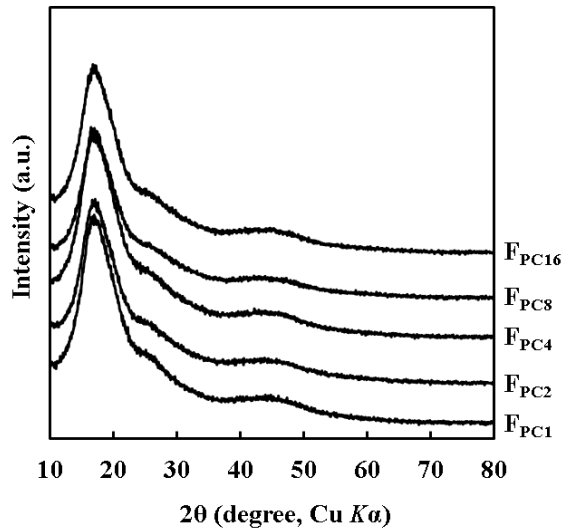
**Figure 1** Transmittance spectra of UV-irradiated films on polycarbonate substrate ( $F_{PCx}$ ,  $x$  = irradiation time = 1, 2, 4, 6, and 16 h). Air was used as a reference. Each line was represented as PC substrate (—),  $F_{PC1}$  (...),  $F_{PC2}$  (---),  $F_{PC4}$  (-·-·-),  $F_{PC8}$  (----), and  $F_{PC16}$  (—).



**Figure 2** (a) Transmission spectra of  $F_{PC0}$ ,  $F_{PCx}$  ( $x$  = 24, 48, 72, and 96 h), and  $Sub_x$ , along with PC substrate. Air was used as a reference.  $F_{PC0}$  and  $F_{PCx}$  were shown as yellow lines, and PC substrate and  $Sub_x$  were shown as black lines. Each line was represented as  $F_{PC0}$  and PC substrate (—),  $F_{PC24}$  and  $Sub_{24}$  (...),  $F_{PC48}$  and  $Sub_{48}$  (---),  $F_{PC72}$  and  $Sub_{72}$  (-·-·-), and  $F_{PC96}$  and  $Sub_{96}$  (----). (b) The appearances of  $Sub_x$  (left) and  $F_{PCx}$  (right) after UV-irradiation for 24–96 h.

## 5-3.2 紫外光照射で形成した薄膜の結晶構造

図 3 は、 $F_{PCx}$  の XRD パターンを示した。基板由来と考えられるブロードピーク以外に明確なピークは観察されず、すべての薄膜は非晶質と分かる。ただし、 $2\theta$  が  $25\sim 28^\circ$  と、 $40\sim 50^\circ$  の範囲にも、ブロードな回折線が存在した。



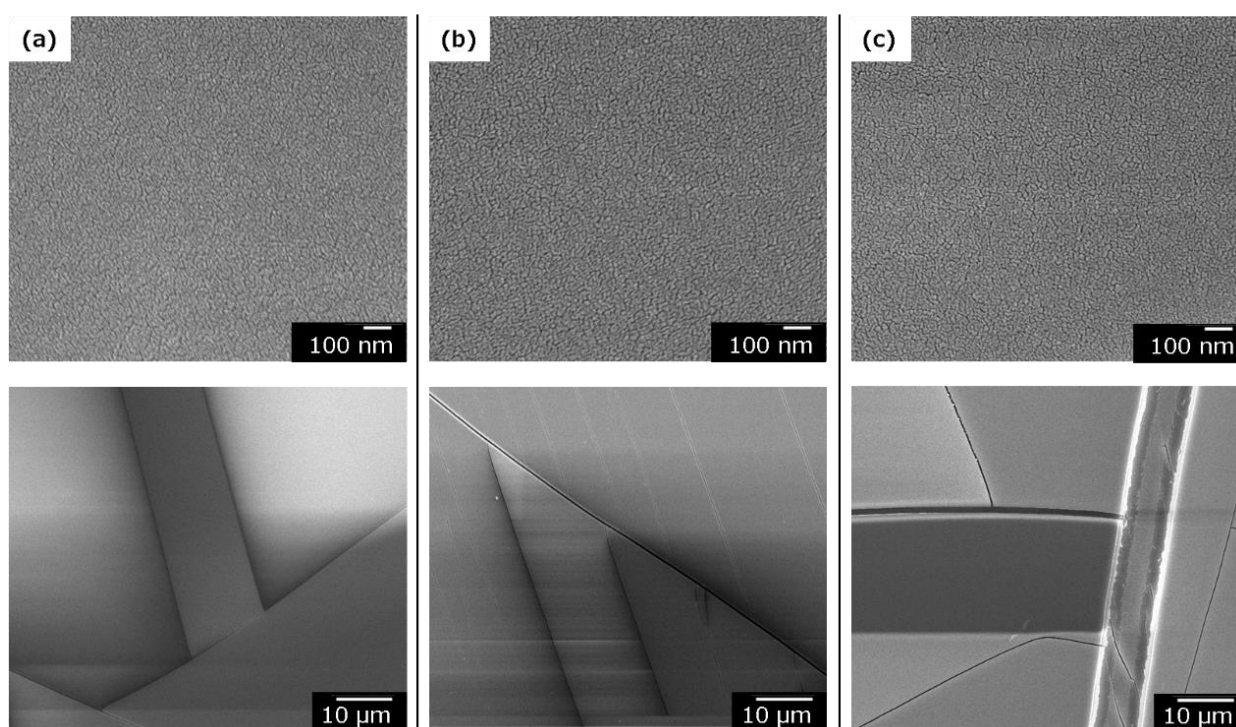
**Figure 3** XRD patterns of UV-irradiated films on PC substrate ( $F_{PCx}$ ,  $x$  = irradiation time = 1, 2, 4, 6, and 16 h). No peaks were observed from these patterns.

## 5-3.3 紫外光照射で形成した薄膜の表面状態とスクラッチ強度

図 4 に  $F_x$  ( $x \geq 4$ ) の表面状態を示す。 $F_x$  の表面は、 $10\sim 20$  nm の大きさの粒子が緻密に繋がって、隙間がなく滑らかなことを示している。肉眼では、 $F_x$  の表面に明確な亀裂は観察できなかった。しかし、低倍率の SEM 像には、多くの亀裂が観察された。

$F_{PC4}$ ,  $F_{PC8}$ ,  $F_{PC16}$  の鉛筆スクラッチ強度試験結果は F で、PC 板は HB だった。

























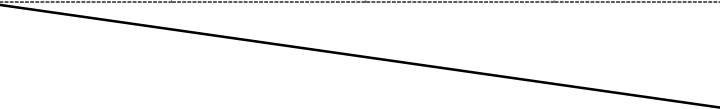
**Figure 4** Surface morphologies of UV-irradiated films (a)  $F_{PC4}$ , (b)  $F_{PC8}$ , and (c)  $F_{PC16}$  on polycarbonate substrate, observed with high and low magnification.

#### 5-3.4 紫外光照射で形成した薄膜の接触角実験

表 3 に、 $F_{PCx}$  上に水を滴下したときの画像と接触角を示した。10 分間の紫外光照射によって光誘起させた時と、その後に暗所で 0, 1, 2, 4 h 静置したものを一緒に示した。また、光誘起前と PC 板の接触角を比較対象として示した。表 1 から分かるように、 $F_{PC1}$  と  $F_{PC2}$  上に水を滴下した際に表面に亀裂が現れたため、接触角は測定しなかった。

10 分間の紫外光照射による光誘起前の  $F_x$  上の接触角は  $42^\circ$  以上だった。しかし、10 分間の紫外光照射によって、 $F_x$  は接触角が  $4^\circ$  以下の値に大きく減少した。一方、PC 板上では、同様に 10 分間の紫外光を照射しても有意な差を示さなかった。これは新たな膜表面が光誘起超親水性をもつことを示し、10 分間の紫外光照射による光誘起後の暗所静置による遮光時間と露出時間が明らかに依存していることも分かる。また、4 時間暗所静置された膜に再度 10 分間の紫外光照射したときの接触角は  $4^\circ$  よりも小さくなった。4 時間の暗所静置で親水性が低下した後でさえ、 $F_{PCx}$  に 10 分間の紫外光照射をすることによって、繰り返し超親水性の発現が明らかになった。

**Table 3** The contact angles of a water droplet on  $F_{PCx}$  ( $x \geq 4$ ) before and after photo-induction by UV-irradiation for 10 min, along with each photograph taken from the side and those on the polycarbonate substrate. The measurements were performed after being kept for 0, 1, 2, and 4 h in a dark condition. The contact angles of the photo-induced samples, whose contact angles were once examined after being kept in a dark condition for 4 h, by UV-irradiation again for 10 min are also presented. The standard deviations are given in parentheses.

Films	Before UV-irradiation	Contact angles of water droplet on $F_{PCx}$ ( $x \geq 4$ ) after UV-irradiation for 10 min and being kept in a dark condition for 0, 1, 2, and 4 h				After re-irradiation with UV-light for 10 min repeatedly to being kept in a dark condition for 4 h
		0 h	1 h	2 h	4 h	
$F_{PC4}$	63(1)° 	4(1)° 	20(4)° 	33(2)° 	33(3)° 	3(1)° 
$F_{PC8}$	49(6)° 	4(2)° 	23(2)° 	26(2)° 	31(2)° 	3(1)° 
$F_{PC16}$	42(1)° 	5(1)° 	18(1)° 	22(2)° 	30(1)° 	4(1)° 
PC Sub.	77(1)° 	74(1)° 				

## 5-4 結果・考察

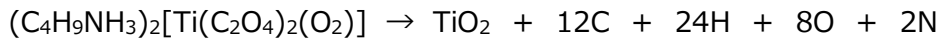
### 5-4.1 低強度紫外光照射によるポリカーボネート板上に $Ti(IV)$ 錯体塩を含むプレカーサー膜の非晶質薄膜への形成

室温下、低強度 ( $4 \text{ mW cm}^{-2}$ ) で 254 nm の紫外光を PC 板上のチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜に照射し、光誘起超親水性の非晶質薄膜を形成した。4 時間以上の紫外光照射で形成した膜は、いずれも 10 分間の紫外光照射により超親水性を起こした；暗所放置で接触角が上昇し、再び紫外光照射することで超親水性の再誘起も可能だった。この特性は、 $TiO_2$  の光誘起超親水性の現象と同じと考えられ、第四章で作成した

膜と同様な現象を示した。しかし、石英ガラス基板上に形成した  $F_4$  と PC 板上に形成した  $F_{PC4}$  を比較すると、 $F_{PC4}$  は暗所放置による接触角の上昇が  $F_4$  より増大した。

$F_{PCx}$  では、SEM 像から最表面に直線状のクラックが観察された（図 4）。典型的な分子プレカーサー法では、このようなクラックが生じることは稀である。これらのクラックは、基板表面に密着した薄膜の内部応力が残留して、その緩和のために生じたと考えられる。実際、プレカーサー溶液の濃度を半減して成膜したところ、ほとんどクラックは生じなかった。

プレカーサー膜の化学式は、 $(C_4H_9NH_3)_2[Ti(C_2O_4)_2(O_2)]$  に最も近いと考えられる。したがって、紫外光照射によって  $TiO_2$  が生じるものとして、起こり得る形式的な物質収支は、次式で表される。



この分解反応中は、薄膜内部への空気中からの酸素取り込みは難しいと推定される。その結果、4-4.3 節に記述したように、紫外光照射によって形成した非晶質  $TiO_2$  は、一部は OH 結合となった多くのダングリングボンドが生じた不完全な構造となり、光半導体としてバンドギャップが大きく、かつ光吸収による遷移確率が小さいと考えられる。このため、深紫外領域での透過率も 100% に到達しなかったと考えられる。

#### 5-4.2 $F_{PCx}$ の紫外光カット特性

PC 板と  $F_{PCx}$  に、同時に紫外光を 96 h 照射した結果、PC 板の光吸収端が  $F_{PCx}$  の光吸収端より可視光領域までシフトした（図 2）。PC 板の光吸収端のシフトは、紫外光照射による PC 板の劣化反応による変色と考えられる。しかし、 $F_{PC96}$  では光吸収端のシフトは観察されず、PC 板の劣化反応が抑制されたことを示した。また、図 2(b) の  $F_{PCx}$  と  $Sub_x$  の写真から、 $Sub_x$  が完全に変色した一方、 $F_{PCx}$  は明確な変色を示さなかった。以上のように、 $F_{PCx}$  が高い紫外光カット性能を有することを確認した。

#### 5-4.3 $F_{PCx}$ の表面状態とスクラッチ強度

第四章では、石英ガラス基板上の  $F_x$  の IR スペクトルから、シュウ酸とペルオキシ配位子が 254 nm の紫外光照射により分解し、2 h 以上で固相非晶質薄膜が形成できた。しかし、PC 板上に形成した  $F_{PCx}$  では 2 h まで紫外光照射しても、表面が水に接触すると同時に膜にクラックが発生し剥離した（Table 1）。

第二章では、紫外光照射された膜は、水との接触で剥離しなかった。これは、照射により形成した金属—酸素の結合が、基板から膜表面まで酸化物骨格が形成されたためと考えられる。しかし、 $F_{PCx}$  の表面状態には多くの

クラックが存在し、特に  $F_{PC2}$  は水と接触によって基板から剥離した。また、 $F_{PC4}$ 、 $F_{PC8}$  と  $F_{PC16}$  のスクラッチ強度は F だった。以上の結果から、ポリカーボネート板上にチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜を紫外光照射による非晶質薄膜の形成に関して、膜の機械的強度を改善する必要がある。

金属酸化物絶縁体の  $CeO_2$ 、 $ZrO_2$  と  $Al_2O_3$  は、高い機械的強度をもち、ハードコーティングに応用されている。また、 $Ce^{4+}$  [3]、 $Zr^{4+}$  [4] と  $Al^{3+}$  [5] の遷移金属を  $TiO_2$  にドーピングする例があり、光触媒応答性の改善について報告がある。これらの方法も、PC 上に形成した酸化チタン非晶質薄膜がもつ各性質の改善に効果的と考えられる。

### 5-5 まとめ

シュウ酸とペルオキシ配位子が混合配位したチタン(IV)錯体含有プレカーサー膜に紫外光を照射して、ポリカーボネート板上に非晶質薄膜を室温で形成した。紫外光照射した膜は、光誘起超親水性を示した。96 h 連続的に紫外光を照射した結果、形成した非晶質薄膜が紫外光を効果的に遮断し、ポリカーボネート板の劣化反応を抑制した。しかし、SEM 像で観察した多くのクラックが存在し、スクラッチ強度は F だった。膜の機械的な強度だけでなく、光反応応答性の改善も含めて、 $Ce^{4+}$ 、 $Zr^{4+}$  や  $Al^{3+}$  をドーピングした非晶質薄膜の形成も有用と考えられる。

### 5-6 参考文献

- [1] De, G.; Kundu, D. Silver-nanocluster-doped inorganic-organic hybrid coatings on polycarbonate substrates. *J. Non. Cryst. Solids*. **2011**, 288, 221–225.
- [2] Hwang, D.K.; Moon, J.H.; Shul, Y.G.; Jung, K.T.; Kim, D.H.; Lee, D.W. Scratch resistant and transparent UV-protective coating on polycarbonate. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, 26, 783–787.
- [3] Li, G.; Liu, C.; Liu, Y. Different effects of cerium ions doping on properties of anatase and rutile  $TiO_2$ . *Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 2481–2486.
- [4] Song, J.; Wang, X.; Yan, J.; Yu, J.; Sun, G.; Ding, B. Soft Zr-doped  $TiO_2$  Nanofibrous Membranes with Enhanced Photocatalytic Activity for Water Purification. *Sci. Rep.* **2017**, 7, 1–12.
- [5] Tsai, C.Y.; Kuo, T.H.; Hsi, H.C. Fabrication of Al-doped  $TiO_2$  visible-light photocatalyst for low-concentration mercury removal. *Int. J. Photoenergy* **2012**, 2012, 874509.

## 第六章

### まとめ

### 6-1 湿式法による機能性膜の形成の現状

現代社会は技術と知識が発展すると共に、その発展から生み出した発明を普及する必要がある。発明の普及には、民衆が負担できるコストが求められている。しかし、一般的に世界中に使用された電子デバイスまたは特性表面加工部品は乾式法で作成された。低欠陥で高品質な製品であるものの、真空システムを使用する故に高コストである。また、乾式法の成膜装置は企業の生産領域では初期投資が大きく、先進国以外での実行はやや難しいと知られている。

湿式法はその低コストとシンプルな方法で多く知られ、より安価な製品の作成法として期待された。しかし、不純物と欠陥由来の低品質は主に知られている。また、一般的に湿式法の工程の中でも、不純物の除去と結晶性の上昇のために熱処理を使用した。高温成膜の制約によって、形成材料と基板の選択が制限された。低温成膜は、ミクロスケール以下のデバイスには層と層の拡散を防ぐ、または非耐熱性のポリマー基板使用可能の利点として求められる。

### 6-2 紫外光照射による薄膜の形成

本研究の目的として、紫外光照射でプレカーサー膜を金属酸化物膜に転換し、その機能性を評価した。銅(II)錯体含むプレカーサー膜に紫外光照射により、初めて室温下でアモルファス膜中の錯体から多結晶  $\text{Cu}_2\text{O}$  を形成した。また、成膜の際にマスクしたプレカーサー膜の水溶性を確認し、水のみによる膜のパターニングを初めて達成した。この方法で形成した  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜は、熱処理後に p 型半導体の電気的特性を示した。以上の結果から、紫外光照射と水洗による成膜とパターニングが同時に実行でき、より簡単で低コストなパターン膜形成法として期待される。

チタン(IV)錯体含むプレカーサー膜に紫外光照射により、室温下で光誘起超親水非晶質膜を作成した。2 時間の紫外光照射で形成した厚さが 170 nm の薄膜は、高可視光透過率、低屈折率、高い硬さをもち、暗所放置後の紫外光照射による超親水化力の再生も確認した。以上の結果から、2 種類の金属イオン種について、いずれも薄膜プレカーサー膜に含まれる金属錯体の電荷移動 (CT) 遷移を利用して、結晶性または非晶質の金属酸化物薄膜形成の研究を扱い、形成薄膜の優れた機能を検証できた。

### 6-3 今後の方針

このように本研究は、室温下における紫外光照射による薄膜形成や、水洗によるパターン化という従来の成膜

概念を超える分子プレカーサー法の新たな特徴を開発できた。また、今後の方針として、多様な金属錯体の設計から、より簡単に紫外光照射で分解できるプレカーサーを調製し、熱処理なしの機能性金属酸化物膜の形成を目指したい。

## 研 究 業 績 書

### I. 審査付論文

番号を付して、著書名(学位申請者にアンダーライン)、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)を記載すること。

### II. その他の研究論文(著書、学術雑誌、研究機関への研究報告、解説など)

番号を付して、著書名(学位申請者にアンダーライン)、論文名、学協会誌名、巻(号)、最初と最後のページ、発表年(西暦)を記載すること。

### III. 口頭研究発表

国外と国内に分けて、番号を付して、研究者名(学位申請者にアンダーライン)、学会名、開催地、発表年月日を記載すること。

### IV. 学会(委員会関係も含む)および社会における活動状況等

活動期間と学会、委員会名を記載すること。

### V. その他の業績(特許・資格・賞罰も含む)

年月日と業績内容を記載すること。

### I. 審査付論文

1. H.-J. Wu, N. Tomiyama, H. Nagai, M. Sato,

Fabrication of a *p*-type Cu<sub>2</sub>O thin-film via UV-irradiation of a patternable molecular-precursor film containing Cu(II) complexes,

*Journal of Crystal Growth*, **509**, 112-117 (2019).

2. H.-J. Wu, K. Tanabe, H. Nagai, M. Sato,

Photo-induced super-hydrophilic thin films on quartz glass by UV irradiation of precursor films involving a Ti(IV) complex at room temperature,

*Materials*, **12**, 348 (2019).

### III. 口頭研究発表

国内

口頭発表

1. H.-J. Wu, H. Nagai, M. Sato,

Cu<sub>2</sub>O Thin-film Fabrication from Cu(II) Complex Having Mixed Ligands by UV-irradiation,

The 66<sup>th</sup> Conference of Japan Society of Coordination Chemistry, Fukuoka, Japan, 2016/9/10-12.



## 研 究 業 績 書

### 国外

#### 口頭発表

1. H.-J. Wu, H. Nagai, M. Sato,

Patterned Cu<sub>2</sub>O Thin-film Fabricated by using UV-irradiation to Molecular Precursor Film Including Cu(II) Complexes,

The 24th International SPACC Symposium, Auckland, New Zealand, 2017/11/22-25.

2. H.-J. Wu, H. Nagai, M. Sato,

Fabrication and Patterning of *p*-type Cu<sub>2</sub>O Thin Films by using UV-irradiation to Molecular Precursor Film Including Cu(II) Complexes,

The 8th Advanced Functional Materials and Devices, Belgium, Leuven, 2018/8/18-19.

3. H.-J. Wu, K. Tanabe, H. Nagai, M. Sato,

Super-hydrophilicity of and Amorphous Thin Films Fabricated by UV-irradiation to a Molecular Precursor Film Involving a Ti(IV) complex,

2018 International Symposium on Novel and Sustainable Technology, Tainan, Taiwan 2018/10/4-5.

#### ポスター発表

1. H.-J. Wu, C.-C. Kao,

Hydrogen Production of Sub-stoichiometric Copper Oxide Thin Film,

Optics & Photonics Taiwan, International Conference 2013, Taoyuan, Taiwan, 2013/12/5-7.

2. H.-J. Wu, C.-C. Kao,

Growth and Hydrogen Production of CIGS Nano-crystals,

The 3<sup>rd</sup> International Congress on Natural Sciences and Engineering, Kyoto, Japan, 2014/5/7-9.

## 研 究 業 績 書

3. H.-J. Wu, C.-C. Kao,

Influence of Annealing on Physical Properties of Thin Films Containing Nano-sized CIGS,  
2014 International Symposium on Nano Science and Technology, Tainan, Taiwan, 2014/10/17-18.

4. H.-J. Wu, H. Nagai, M. Sato,

Fabrication and Characterization of *p*-type Cu<sub>2</sub>O Thin Film Transistor by Using  
Molecular Precursor Method,

The 16<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Technology, Tokyo, Japan, 2017/11/1-2.

### V. その他の業績

1. The 24th Society of Pure and Applied Coordination Chemistry-CSJ Symposium;

SPACC-24th Lecture Award.

2. The 16th International Symposium on Advanced Technology;

ISAT-16th Poster Award.

3. 工学院大学 2018年度 科学教育センター顕彰会  
社会貢献活動表彰状 最優秀学生表彰

# 謝辞

本研究は、博士学位研究として 2016 年 4 月から 2019 年 3 月まで行ったものです。

本研究をまとめるにあたり、熱心な御指導、応援、協力を頂きました工学院大学ナノ・バイオ材料研究室の佐藤光史教授に深く感謝いたします。そして 3 年間日本での研究と生活に多く支援と援助を頂きました永井裕己准教授にも深く感謝いたします。

また、多くの助言と協力を頂いた本田徹教授、尾沼猛儀准教授、山口智広准教授、相川慎也准教授、望月千尋特任助教、ならびに工学院大学ナノ・バイオ材料研究室の諸先輩方、一緒に研究をした卒業生、修了生に感謝いたします。

また、本論文を審査して頂いた鷹野一郎教授、大倉利典教授、湯本敦史教授（芝浦工業大学）に感謝いたします。

最後になりますが、これまで精神的にも、経済的にも支えて応援して下さいった家族にも深く感謝します。

本研究は、以上の方々のご尽力を賜り作成したと言っても過言ではありません。ここに心から感謝の意を表します。