

TiO₂-有機ハイブリッド材料のパターン形成メカニズムの解明

Photoreaction of TiO₂-Organic hybrid materials

瀬川浩代^{1*}

¹物質・材料研究機構、〒305-0044 つくば市並木 1-1

1 はじめに

TiO₂ を含む化合物は高屈折率であり、レンズなどの光学材料として様々な分野へ応用されている。しかしながら、化学的安定性が高く、微細な加工を行うためには強い化学薬品を必要とする。有機物とハイブリッド化することによって簡単に数百 nm 程度の大きさの微細パターンを作製でき、それを焼結することによって TiO₂ の微細加工が可能であることをこれまで明らかにしてきた[1]。このようなパターンニングにおいては、Ti を含む金属アルコキシドとβ-ジケトンとをゾル-ゲル法によって反応させたゾル溶液を用いて有機-無機ハイブリッド膜の作製を行う。Ti アルコキシドとβ-ジケトンはゾル溶液中でキレート構造を有していることが知られている。このキレート構造は紫外～可視光域においてπ-π*遷移に帰属される吸収を有しており、対応する紫外光あるいはレーザー光を露光することによってこれらのキレート構造は分解される。このような光による結合状態の変化によって、露光部と未露光部のアルコールに対する溶解度に違いが生じ、その溶解度差を利用してパターン形成が可能であると考えられている。しかしながら、光を当てた際に Ti の配位環境がどのように変化し、アルコールに対する溶解度差が生じるかに関する詳細な検討は行われていない。本研究では、TiO₂-有機ハイブリッド材料を対象として、露光前後によるキレート化合物の変化を明らかにすることで光によるパターン形成メカニズムの解明を目的とした。

2 実験

測定用の膜は Ti(OBu)₄、ジベンゾイルメタン、メタクリル酸、2-エトキシエタノールを用いてゾルゲル法によって作製した。作製したゾルをポリプロピレンフィルムに塗布した。異なる時間紫外線を露光したサンプルを二十枚程度重ね、XAFS 測定を行った。標準試料として Ti 配位数の異なる TiO₂(2種類)、CaTiO₃、FeTiO₃、Na₂Ti₃O₇、K₂Ti₄O₉、SrTiSi₂O₈ 粉末サンプルを準備し、ペレットを作製した。

透過法によって Ti の K 吸収端(4964.5eV)の測定を行った。まずは、光感応性を有するサンプルが X 線により変化しないことを QuickScan 法によって確認した。特に影響が確認されなかったため、通常の透過法によって測定した。

3 結果および考察

粉末サンプル及び膜サンプルについて得られた XANES スペクトルを図 1 に示す。XANES 領域の高さとエネルギー値が Ti の配位数と相関があることが知られており、作製した膜サンプルがほぼ 6 配位をとっていることがわかった。また紫外線の照射時間が異なるサンプルにおいてもほぼ XANES 領域の変化が確認されず、紫外線の露光前後に Ti の配位数変化がほとんど起こらないことが確認された。また、XANES スペクトルの形状を比較すると FeTiO₃ と最もよく似ていたので、フィッティングによってそのデバイワラー因子を求め、それを用いてサンプルの EXANES 領域の解析を行った。求められた Ti 配位数及び Ti-O 距離は紫外線照射でほとんど変化しないことが明らかになった。これより、紫外線露光によってキレートの分解が起こっているにもかかわらず、サンプル中の Ti の配位環境はほとんど変わらないことが明らかになった。

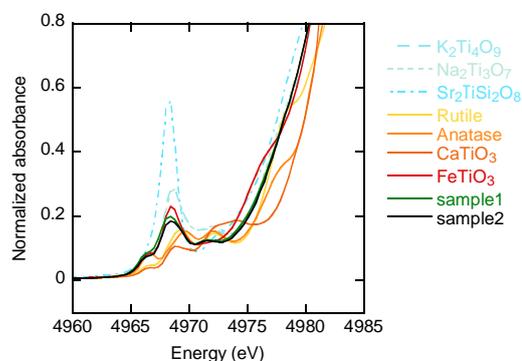


図 1 : XANES スペクトル

4 まとめ

TiO₂-有機ハイブリッド材料中の Ti の局所構造は紫外線露光によってほとんど変わらないことを明らかにした。

謝辞

仁谷さんをはじめとする PF スタッフの方々に大変お世話になりました。ここに感謝致します。

参考文献

[1] H. Segawa, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116** (2008) 251-259.

* SEGAWA.Hiroyo@nims.go.jp