

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-270022
(P2001-270022A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード [*] (参考)		
B 3 2 B	9/00	B 3 2 B	9/00	A	4 F 1 0 0
B 0 1 J	21/06	B 0 1 J	21/06	M	4 G 0 4 7
	35/02		35/02	J	4 G 0 5 9
C 0 1 G	23/00	C 0 1 G	23/00	B	4 G 0 6 9
				C	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-83654(P2000-83654)

(22) 出願日 平成12年3月24日(2000.3.24)

(71) 出願人 301023238

独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目2番1号

(72) 発明者 佐々木 高義

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術
庁無機材質研究所内

(72) 発明者 海老名 保男

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術
庁無機材質研究所内

(72) 発明者 渡辺 遵

茨城県つくば市並木1丁目1番 科学技術
庁無機材質研究所内

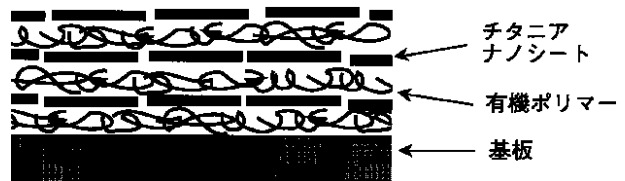
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 チタニア超薄膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 従来の薄膜とは微細組織、膜厚などの制御性、光吸収性などの物性が大きく異なる新規な超薄膜の開発。

【構成】 層状チタン酸化物微結晶を剥離して得られる薄片粒子とポリマーが積層した多層超薄膜。薄片粒子が組成式 $Ti_{1-x}O_2$ ($0 < x < 0.5$) 示されるチタニアナノシートである。膜厚はサブnm~nmレンジで制御可能である。この超薄膜は、波長300nm以下の紫外光を高効率で吸収する。チタニアナノシートが懸濁したゾルとカチオン性ポリマー溶液に基板を交互に浸漬する操作を反復することにより、基板上にナノシートとポリマーをそれぞれサブnm~nmレベルの厚さに吸着させ、該成分が交互に繰り返す多層膜を累積することによってチタニア超薄膜を製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状チタン酸化物微結晶を剥離して得られる薄片粒子とポリマーが積層した多層超薄膜。

【請求項2】 薄片粒子が組成式 $Ti_{1-d}O_2$ ($0 < d < 0.5$) 示されるチタニアナノシートからなる請求項1記載の超薄膜。

【請求項3】 膜厚がサブnm～nmレンジで制御可能な請求項1記載の超薄膜。

【請求項4】 波長300nm以下の紫外光を高効率で吸収する請求項1記載の超薄膜。

【請求項5】 チタニアナノシートが懸濁したゾルとカチオン性ポリマー溶液に基板を交互に浸漬する操作を反復することにより、基板上にナノシートとポリマーをそれぞれサブnm～nmレベルの厚さに吸着させ、該成分が交互に繰り返す多層膜を累積することを特徴とする請求項1記載のチタニア超薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、波長が300nm以下の紫外線を高効率で吸収する窓材その他の紫外線遮蔽コーティング用として利用でき、また、光電変換用薄膜、フォトクロミック材料、光触媒薄膜およびセンサーとしても期待されるチタニア超薄膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】通常、チタニア薄膜は適当なチタン化合物（例えば、硫酸チタンやチタンアルコキシド）を加水分解することによって作られるチタニアゾルをスピコート等の手法を用いて基板表面に塗布することによって作製されている。この場合の膜厚は大部分がサブμm以上である。

【0003】また、ゾル中に分散しているコロイド粒子は大きさ数nm以上で、ほぼ等方的な形態を有しており、得られた薄膜も球状粒子が密に集合したものである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の薄膜とは微細組織、膜厚などの制御性、光吸収性などの物性が大きく異なる新規な超薄膜を開発することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタニアナノシートと有機ポリマーが交互に累積された多層超薄膜およびその製造方法に関するものである。すなわち、本発明は、層状チタン酸化物微結晶を剥離して得られる薄片粒子とポリマーが積層した多層超薄膜である。また、本発明は、薄片粒子が組成式 $Ti_{1-d}O_2$ ($0 < d < 0.5$) 示されるチタニアナノシートからなる上記の超薄膜である。また、本発明は、膜厚がサブnm～nmレンジで制御可能な上記の超薄膜である。また、本発明は、波

長300nm以下の紫外光を高効率で吸収する上記の超薄膜である。

【0006】さらに、本発明は、チタニアナノシートが懸濁したゾルとカチオン性ポリマー溶液に基板を交互に浸漬する操作を反復することにより、基板上にナノシートとポリマーをそれぞれサブnm～nmレベルの厚さに吸着させ、該成分が交互に繰り返す多層膜を累積することを特徴とする上記のチタニア超薄膜の製造方法である。

【0007】本発明では、チタニアナノシートと有機ポリカチオンをそれぞれ液相から自己組織的にモノレイヤーで吸着させ、これを繰り返すことによって製膜を行うため、サブnm～nmレンジの極めて微細な膜厚の制御が可能であること、膜の組成、構造を選択、制御できる自由度が高いことなどの製膜プロセッシング上の特徴がある。また分子レベルの薄さにまで剥離微細化されたチタニアナノシートを用いるため、得られた超薄膜は従来のチタニア薄膜に比べて、ケタ違いの光吸収能を示すなど、独特の物性を示す。

【0008】基板上に累積する原料となるチタニアナノシートは層状構造を有するチタン酸化物に特殊な化学処理を施すことによって、ホスト層1枚にまで剥離して得られるものであり、特異な半導体2次元結晶として、これまでの球状微粒子とは大きく異なる独特の性質を示す。剥離前の層状構造結晶である母結晶は、2次元方向に強い化学結合を有する「ホスト層」が積み重なってできている。逆に言えば、「ホスト層」は層状構造の最小基本構成単位であり、厚さは1nm前後と非常に薄い。

【0009】この特殊な化学処理は、酸処理とコロイド化処理を組み合わせた処理である。すなわち、層状構造を有するチタン酸化物粉末に塩酸などの酸水溶液を接触させ、生成物をろ過、洗浄後、乾燥させると処理前に層間に存在したアルカリ金属イオンがすべて水素イオンに置き換わり、水素型物質が得られる。次に得られた水素型物質をアミン等の水溶液に入れ攪拌すると、コロイド化する。このとき、層状構造を構成していた層が1枚1枚にまで剥離することとなる。

【0010】この前段の酸処理は、本発明者らが発明した「斜方晶の層状構造を有するチタン酸及びその製造方法」（特公平6-99786号公報、特許第1966650号）および「組成式 $H_2Ti_5O_{11} \cdot nH_2O$ で示される単斜晶の層状構造を有する化合物及びその製造方法」（特公平6-781661788号、公報、特許第1936988号）に開示した酸処理と「チタニアゾルとその製造方法」（特開平9-25123号公報、特許第2671949号）に開示したコロイド化処理を組み合わせた処理に相当する。

【0011】出発化合物である層状チタン酸化物としては、レピドクロサイト型チタン酸塩 ($Cs_xTi_{2-x}/4O_4$ (ここで $0.5 < x < 1$)、 $A_xTi_{2-x}/3Li_x/3O_4$ (但し $A = K, Rb,$

Cs₂O₅・x・1をはじめとして、三チタン酸塩(Na₂Ti₃O₇)、四チタン酸塩(K₂Ti₄O₉)、五チタン酸塩(Cs₂Ti₅O₁₁)などを用いることができる。これを酸処理して水素型(H_xTi_{2-x/4}O₄・nH₂O、H_xTi_{2-x/3}O₄・nH₂O、H₂Ti₃O₇・nH₂O、H₂Ti₄O₉・nH₂O、H₂Ti₅O₁₁・nH₂O)に変換後、適当なアミンなどの水溶液中で振盪することにより、ゾル化する。

【0012】このゾル溶液中には母結晶を構成していた層、すなわちナノシートが1枚ずつ水中に分散している。ナノシートの厚みはその出発母結晶の結晶構造に依存するが、1nm前後と極めて薄い。一方、横サイズはμmオーダーであり、非常に高い2次元異方性を有する。

【0013】チタニアナノシートは負電荷を持つため、正電荷を持つポリマーと組み合わせることにより、適当に処理した基板表面上に自己組織化的に交互に吸着させることが可能となる。この操作を繰り返すことにより、図1に模式的に示したようにレヤーバイレヤーでチタニア超薄膜を累積するというのが本発明の骨子である。

【0014】実際の操作としては、基板を(1)チタニアゾル溶液に浸漬(2)純水で洗浄(3)有機ポリカチオン溶液に浸漬(4)純水で洗浄するという一連の操作を1サイクルとしてこれを必要回数分反復する。有機ポリカチオンとしては、ポリジメチルジアリルアンモニウム塩化物(PDDA)、ポリエチレンジアミン(PEI)、塩酸ポリアリルアミン(PAH)などが適当である。

【0015】基板は水溶液中で安定な固体物質であれば基本的に問題なく、大きさも原理的に制限はない。石英ガラス板、Siウエハー、マイカ板、グラファイト板、アルミナ板等を例としてあげることができる。積層操作の前に、基板表面を清浄にすることは必要不可欠であり、通常洗剤による洗浄、有機溶剤による脱脂、濃硫酸などによる洗浄を行う。これに引き続き、基板を有機ポリカチオン溶液に浸漬して、ポリカチオンを吸着させることにより、正電荷を基板表面に導入する。これは、以後の積層を安定に進めるために必要である。

【0016】上記吸着サイクルのプロセスパラメータのうち、溶液の濃度、pH、浸漬時間が、良質の超薄膜を合成するうえで重要となる。チタニアゾルの濃度はwt5%以下、特に0.1wt%以下であることが望ましい。また酸性側でナノシートは凝集する傾向があるのでpHは5以上であることが必要で、安定した製膜には7以上が望ましい。有機ポリカチオンの濃度は10wt%以下、pHはチタニアゾルと同一に調整することが望ましい。浸漬時間は10分以上の必要がある。これより短いと基板表面が十分にナノシートまたはポリマーで吸着・被覆されないおそれがある。以上の条件が満足されると、非常に安定に製膜を行うことができる。

【0017】典型的な例であるPDDAをナノシートと組み合わせた場合の紫外・可視吸収スペクトルデータ(図

2)を参照すればわかるように、各吸着操作ごとにほぼ等量の成分が基板表面に吸着されることが再現性よく繰り返されており、その結果チタニアナノシートとPDDAが交互に積み重ねられた多層膜が得られる。265nmに極大を持つピークはナノシートによるものであり、PEI、PDDAは200~800nmの範囲に意味ある吸収を持たない。

【0018】本発明の超薄膜は高い積層秩序を有しており、ナノシートとPDDAの繰り返し周期に基づく明瞭な回折ピークを示す(図3)。すなわち順番に吸着・累積されたナノシートとPDDAが製膜後に、入り乱れることなく、整然とした多層ナノ構造を保持していることを示している。より直接的な製膜プロセスのモニター法としてエリプソメトリーによる膜厚の測定(図4)があげられる。各吸着操作毎に膜厚がサブnm~nmのレンジで段階的に増大していく様子が読み取れる。すなわち膜厚をこのような極めて微細な領域でコントロールできることになる。

【0019】以上まとめると、本発明により、チタニアナノシートと有機ポリカチオンからなる高品位の多層超薄膜を、1nm以下の膜厚精度で、人為的に順次構築していくことが可能となった。最終的な膜厚は吸着サイクルの反復回数に依存し、μmレベルにまで厚くすることも可能である。

【0020】このようにして調製されるチタニア超薄膜は、従来のチタニア超微粒子からなる薄膜と比べて物性的にも特記すべき特徴を備えている。その一つとして波長300nm以下の紫外光に対する強い吸収能が挙げられる。図2はレピドクロサイト型チタン酸化物H_xTi_{2-x/4}O₄・nH₂Oを剥離して得られたチタニアナノシートを累積した超薄膜の光吸収性を示したものであるが、ナノシート1レヤーあたりの吸光度は0.14に及ぶ。

【0021】ナノシートの厚みは0.75nmであることから、チタニア1nmあたりの吸光度は0.18を超える。これに相当するデータとして、平均径3nmのチタニア超微粒子を積層した薄膜について、約0.05の値が報告されており(Liu et al. J. Phys. Chem. B, 101, 1385, 1997)、両者には40倍近い差が見られる。

【0022】このような高効率の紫外光吸収は、チタニアナノシートが酸化チタン系で量子サイズ効果が発現するとされる領域である1nm以下の分子レベルの薄さにまで微細化されていることに主に起因していると考えられる。

【0023】チタニア薄膜は紫外光の吸収能およびそのエネルギーを利用して紫外線カットコーティング、光電効果を利用した太陽電池部材、フォトルミネッセンス材料、光触媒膜、センサーなどとして多岐にわたる応用が期待されているが、本発明によるチタニア超薄膜はその高い紫外線吸収能からこのような用途にも非常に有効であると期待される。

【0024】

【実施例】次に本発明の実施例を示す。

実施例1

炭酸セシウム(Cs_2CO_3)と二酸化チタン(TiO_2)をモル比にして1/5.3の割合に混合し、800 で40時間焼成して合成した斜方晶のチタン酸セシウム($\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x}/4\text{O}_4$, $x \sim 0.7$)粉末1gに対して1規定の塩酸溶液 100cm^3 の割合で接触させ、時々攪拌しながら室温で反応させた。1日毎に新しい塩酸溶液に取り替える操作を3回繰り返した後、固相を濾過水洗して風乾した。

【0025】得られた層状チタン酸粉末($\text{H}_x\text{Ti}_{2-x}/4\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)0.5gをテトラブチルアンモニウム水酸化物溶液 100cm^3 に加えて室温で1週間程度振盪(150rpm)し、乳白色のチタニアゾルを得た。これを50倍に希釈した溶液と、2wt%のポリジメチルジアリルアンモニウム(PDPA)塩化物水溶液を調製し、そのpHを9に調整した。

【0026】 $5\text{cm} \times 1\text{cm}$ 程度のSiウエハー板もしくは石英ガラス板をメルク製ExtranMA022%液にて洗浄した後、濃硫酸、メタノールの1:1溶液に浸漬した。30分後溶液より取り出し、Milli-Q純水で十分に洗浄した。次にこの基板を濃度0.25wt%のポリエチレンイミン水溶液中に20分間浸漬し、Milli-Q純水で十分に洗浄した。

【0027】このようにして洗浄・前処理を行った基板を(1)上記のチタニアゾル溶液に浸漬した。(2)20分経過後、Milli-Q純水で十分に洗浄し、アルゴン気流を吹きつけて乾燥させた。(3)次にこの基板をPDPA溶液に20分間浸漬し、(4)続いてMilli-Q純水で十分に洗浄した。以上の(1)~(4)の操作を反復することにより、チタニア超薄膜の合成を行った。

【0028】上記の製膜サイクルを1回繰り返すごとに、試料のX線回折パターン、紫外・可視吸収スペクトル、エリブソメトリーによる膜厚を測定して、製膜状態をモニターした。図2は紫外・可視吸収スペクトルを示している。265nmに極大を持つピークはナノシートによるものであり、これが1回の吸着サイクルごとにほぼリニアに増大することが確認された。PEI、PDPAが200~800nmの範囲に意味ある吸収を持たないことから、1回の吸着サイクルごとにほぼ等量のナノシートが基板に吸着・累積されていることが判明した。

【0029】また、図3に示したX線回折データからは1.4nm前後の周期構造を示すブラッグピークが出現し、吸着回数が増大にしたがって強度が増大した。 $2 = 15 \sim 30^\circ$ のハロは石英ガラス基板によるものである。またエリブソメトリー(図4)からは、膜厚がナノシートとポリマーの吸着操作ごとにサブnm~nmレンジで順次増大する様子を確認することができた。その増大量はナノシート、PDPAがそれぞれモノレヤーを作って基板表面に累積していくことを裏付けるものであった。以上を総合すると、ナノシートとPDPAが交互に積層した多層

超薄膜が構築できることが確認された。

【0030】実施例2

実施例1と同様の手順でクリーニング、前処理を行ったSiウエハー基板を(1)実施例1のチタニアゾル溶液に浸漬した。(2)20分経過後、Milli-Q純水で十分に洗浄し、アルゴン気流を吹きつけて乾燥させた。(3)次にこの基板をPEI溶液(濃度:0.25wt%)に20分間浸漬し、(4)続いてMilli-Q純水で十分に洗浄した。以上の(1)~(4)の操作を反復することにより、チタニア超薄膜の合成を試みた。製膜過程を実施例1と同様な方法にて調べた結果、吸光度(図5)および膜厚のnmレンジでの増大(図6)が各吸着操作ごとに認められた。これによりチタニアナノシートとPEIの多層超薄膜の生成が確認された。

【0031】実施例3

組成式 $\text{K}_x\text{Ti}_{2-x}/3\text{Li}_x/3\text{O}_4$ ($x \sim 0.8$)で示されるレピドクロサイト型混合アルカリ層状チタン酸化物を酸処理して得られる層状チタン酸粉末(組成式 $\text{H}_4x/3\text{Ti}_{2-x}/3\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を実施例1と同様の操作にて剥離ゾル化した溶液を濃度0.01wt%、pH9に調整した。

【0032】実施例1と同様の手順でクリーニング、前処理を行ったSiウエハー基板を(1)上記のチタニアゾル溶液に浸漬した。(2)20分経過後、Milli-Q純水で十分に洗浄し、アルゴン気流を吹きつけて乾燥させた。(3)次にこの基板をPEI溶液に20分間浸漬し、(4)続いてMilli-Q純水で十分に洗浄した。

【0033】以上の(1)~(4)の操作を反復することにより、チタニア超薄膜の合成を試みた。製膜過程を実施例1と同様な方法にて調べた結果、図7に示すようにチタニアナノシートの紫外部の吸収ピーク強度の増大が各吸着操作ごとに認められた。これによりチタニアナノシートとPDPAの多層超薄膜の生成が確認された。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、チタニアナノシート/有機ポリカチオン多層超薄膜の構築プロセス概念図。

【図2】図2は、チタニアナノシート/PDPA多層超薄膜の累積過程の紫外・可視吸収スペクトルを示すグラフである。

【図3】図3は、チタニアナノシート/PDPA多層超薄膜の累積過程のX線回折パターンを示すグラフである。

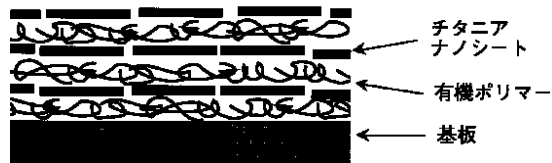
【図4】図4は、チタニアナノシート/PDPA多層超薄膜の累積過程における膜厚変化を示すグラフである。

【図5】図5は、チタニアナノシート/PEI多層超薄膜の累積過程の紫外・可視吸収スペクトルを示すグラフである。

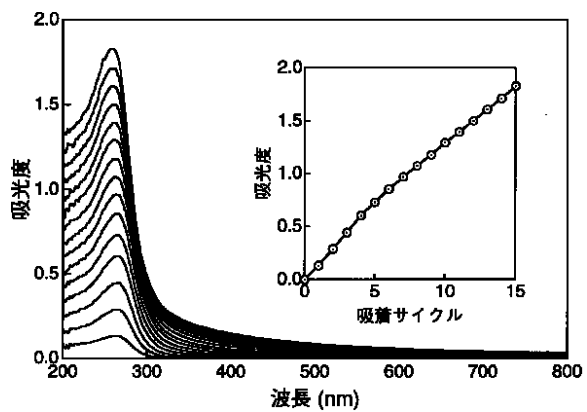
【図6】図6は、チタニアナノシート/PEI多層超薄膜の累積過程における膜厚変化を示すグラフである。

【図7】図7は、チタニアナノシート/PDPA多層超薄膜の累積過程の紫外・可視吸収スペクトルを示すグラフである。

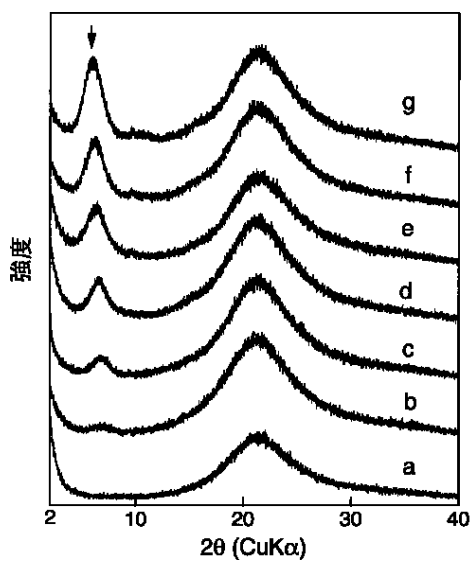
【図1】



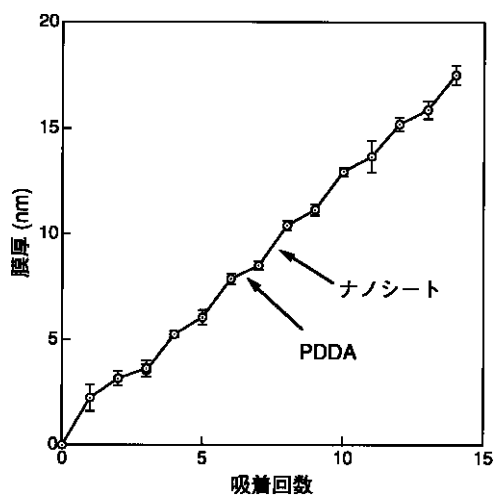
【図2】



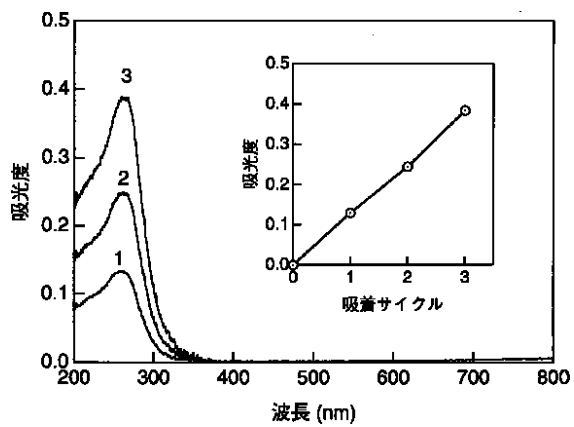
【図3】



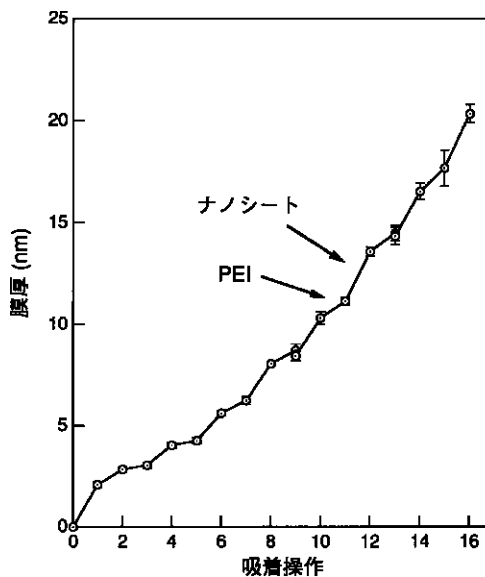
【図4】



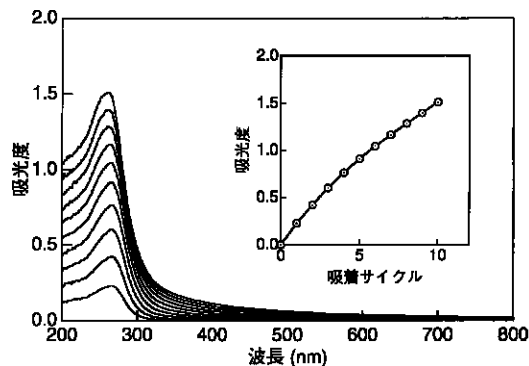
【図5】



【図6】



【図7】



【手続補正書】

【提出日】平成12年6月20日(2000.6.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項2

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項2】薄片粒子が組成式 $Ti_{1-x}O_2$ ($0 < x < 0.5$) で示されるチタニアナノシートからなる請求項1記載の超薄膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、チタニアナノシートと有機ポリマーとが交互に累積された多層超薄膜およびその製造方法に関するものである。すなわち、本発明は、層状チタン酸化物微結晶を剥離して得られる薄片粒子とポリマーが積層した多層超薄膜である。また、本発明は、薄片粒子が組成式 $Ti_{1-x}O_2$ ($0 < x < 0.5$) で示されるチタニアナノシートからなる上記の超薄膜である。また、本発明は、膜厚がサブnm~nmレンジで制御可能な上記の超薄膜である。また、本発明は、波長300nm以下の紫外光を高効率で吸収する上記の超薄膜である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0011

【補正方法】変更

【補正内容】

【0011】出発化合物である層状チタン酸化物として

は、レピドクロサイト型チタン酸塩 $[Cs_xTi_{2-x/4}O_4]$ (ここで $0.5 < x < 1$)、 $A_xTi_{2-x/3}Li_x/3O_4$ (但し $A=K, Rb, Cs, 0.5 < x < 1$) をはじめとして、三チタン酸塩 ($Na_2Ti_3O_7$)、四チタン酸塩 ($K_2Ti_4O_9$)、五チタン酸塩 ($Cs_2Ti_5O_{11}$) などを用いることができる。これを酸処理して水素型 ($H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_4x/3Ti_{2-x/3}O_4 \cdot nH_2O$ 、 $H_2Ti_3O_7 \cdot nH_2O$ 、 $H_2Ti_4O_9 \cdot nH_2O$ 、 $H_2Ti_5O_{11} \cdot nH_2O$) に変換後、適当なアミンなどの水溶液中で振盪することにより、ゾル化する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正内容】

【0016】上記吸着サイクルのプロセスパラメータのうち、溶液の濃度、pH、浸漬時間が、良質の超薄膜を合成するうえで重要である。チタニアゾルの濃度は5wt%以下、特に0.1wt%以下であることが望ましい。また酸性側でナノシートは凝集する傾向があるのでpHは5以上であることが必要で、安定した成膜には7以上が望ましい。有機ポリカチオンの濃度は10wt%以下、pHはチタニアゾルと同一に調整することが望ましい。浸漬時間は10分以上の必要がある。これより短いと基板表面が十分にナノシートまたはポリマーで吸着・被覆されないおそれがある。以上の条件が満足されると、非常に安定な成膜を行うことができる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0025

【補正方法】変更

【補正内容】

【0025】得られた層状チタン酸粉末($\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 0.5gをテトラブチルアンモニウム水酸化物溶液100 cm^3 に加えて室温で1

週間程度振盪(150rpm)し、乳白色のチタニアゾルを得た。これを50倍に希釈した溶液と、2wt%のポリジメチルジアリルアンモニウム(PDDA)塩化物水溶液を調整し、そのpHを9に調整した。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
C 0 1 G 23/04		C 0 1 G 23/04	C
C 0 3 C 17/42		C 0 3 C 17/42	

Fターム(参考) 4F100 AA21A AK01B AK35 AK80
 BA02 GB90 JA11A JM02A
 JN08
 4G047 CA02 CB05 CC03 CD02
 4G059 AA20 AB01 AC07 AC30 EA04
 EB07 FA07 GA02 GA04 GA16
 4G069 AA04 AA08 AA09 BA04A
 BA04B BA04C BA37 BA48C
 BC50A BC50B BC50C CA07
 CA10 DA06 FA02 FA03 FB08