

ゾル - ゲル法酸化チタン薄膜の生成結晶と物性

酸化チタン薄膜は光触媒、光学・光電気化学機能膜、センサなどへの応用が注目されています。ゾル - ゲル法はこのような膜の重要な作製手法の一つです。この方法では一般にチタン化合物から調製した溶液又はゾルを基材に塗布後、加熱して酸化チタンコーティング膜を作製します。加熱により残存有機物の分解や脱水、TiO₂結晶の生成や焼結等が起こり、膜の物性が大きく変化します。ここでは、チタン化合物（アルコキシド）溶液をディップコーティングで石英ガラスに塗布し、得られた非晶質 TiO₂ 膜を 1100 までの所定温度で 1 時間加熱した時の、加熱温度による物性変化を調べた結果を紹介します。

図 1 に生成結晶の X 線回折線の強度変化を示します。非晶質 TiO₂ 膜では、通常知られているように、TiO₂ 結晶として低温加熱でアナターゼが、高温ではルチルが生成します。結晶の特定方向への成長（配向）も生じます。平均結晶粒径（透過電子顕微鏡観察）は 600 で 14nm、1000 では 68nm に増大します。

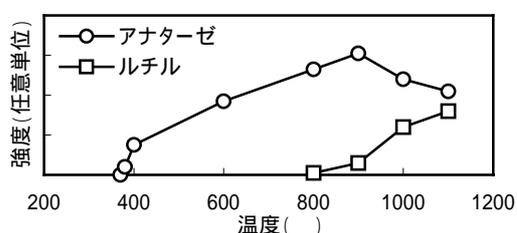


図 1 加熱試料の X 線回折線強度

図 2 にエリブソメータで求めた膜厚と屈折率を示します。膜厚は加熱温度が高くなると低下し、1100 では 300 の約半分です。残存有機物の分解と脱水、焼結による緻密化の結果と考えられます。アナターゼとルチルの密度は、それぞれ、3.90、4.13 (g/cm³) なので、ルチルの生成も膜厚を低下させます。屈折率は膜が緻密なほど大きくなります。また、ルチルはアナターゼより屈折率が大きく（それぞれ、n = 2.56、2.61）、ルチルの生成は屈折率を大きくすることになります。

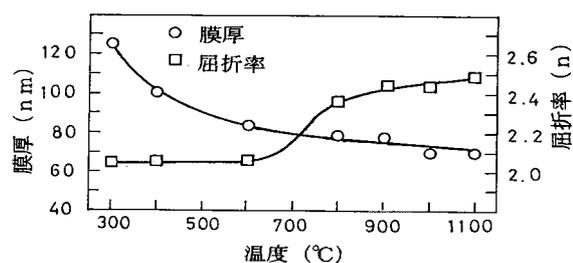


図 2 膜厚、屈折率（エリブソメータ）

図 3 にナノステップで測定した表面粗さを示します。表面粗さは、600 までは膜の緻密化に伴って低下し、より高温加熱では結晶粒子の成長により増大することを示しています。800 加熱までの表面粗さは Ra=0.5nm 程度で、非常に滑らかです。

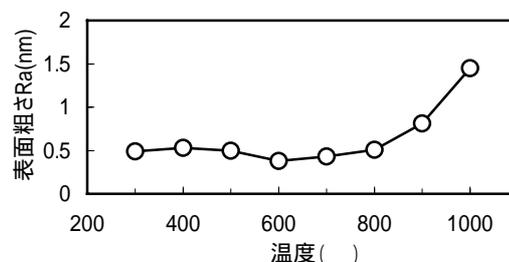


図 3 表面粗さ（ナノステップ）

100nm 程度の薄膜でも硬度測定が可能なナノインデンタで求めた硬度を図 4 に示します。ルチル、アナターゼ結晶の硬度は、それぞれモース硬度で 7.0~7.5、5.5~6.0 とされ、非晶質は、これより小さいと考えられます。測定値は、この予想される順に段階的に変化しています。他の硬度測定方法ではこのような薄膜の測定は困難と思われる。

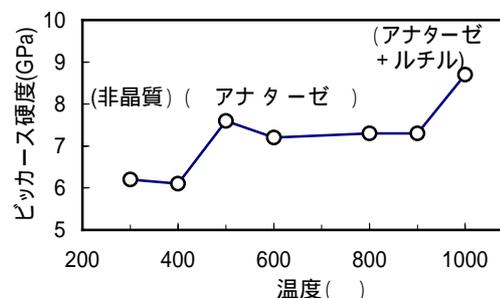


図 4 硬度（ナノインデンタ）



技術支援部 材料技術室 田中 義身 (ytanaka@aichi-inst.jp)