

ゾルゲル法で形成されたSiO₂-TiO₂非晶質薄膜の溶解過程

Dissolution process of SiO₂-TiO₂ amorphous thin films derived by the sol-gel method

梅沢 卓 [1], 小暮 敏博 [1], 小谷 佳範 [2], 松田 厚範 [2], 辰巳砂 昌弘 [2], 南 努 [2]

Taku Umezawa [1], Toshihiro Kogure [2], Yoshinori Kotani [3], Atsunori Matsuda [3], Masahiro Tatsumisago [3], Tsutomu Minami [3]

[1] 東大院・理・鉱物, [2] 大阪府大

[1] Min.Inst.Univ.Tokyo, [2] Min. Inst. Univ. Tokyo, [3] Osaka Pref.Univ.

天然における火山ガラス等の溶解過程をシミュレートするために、ゾルゲル法で作製したSiO₂-TiO₂非晶質膜の溶解実験を行った。半導体基板上にモル比でSiO₂:TiO₂=5:1のゾルゲル膜を形成し（焼成温度90℃）、温水中（100℃、1時間）で溶解させることにより、シリカ成分が溶出するとともにアナターゼ微結晶が形成されることを透過電子顕微鏡で確認した。一方組成がTiO₂のみの非晶質膜においては同様な温水処理ではアナターゼの形成は確認されなかった。これよりシリカ成分の溶出に伴いアナターゼのような2次鉱物が短時間でしかも非常に低い温度で形成されることが示された。

地球表層において一次鉱物や火山ガラス等は風化を受け、アルカリやシリカ成分等が溶出し、その表面に2次鉱物が形成される。我々はこのような現象をナノスケールレベルで解析していくため、走査プローブ顕微鏡や透過電子顕微鏡(TEM)等を用いた解析を進めている。そして試料の作製や観察の容易さを考慮してゾルゲル法による薄膜を実験に用いることを考えた。今回は半導体基板上にSiO₂-TiO₂二成分系非晶質薄膜を作製し、温水中で溶解実験を行い、SiO₂の溶出によりTiO₂（アナターゼ）微結晶の形成されることを見いだした。

試料はSi(OEt)₄のEtOH溶液に希塩酸を加え攪拌後、Ti(O-nBu)₄のEtOH溶液を加えて加水分解し、コーティング溶液を調製した。この溶液を用いてシリコンウエーハーにディップコーティングし、さらに大気中において90℃で熱処理することにより~200nm程度の膜厚の薄膜を得た（組成はモル比で83.5SiO₂・16.5TiO₂）。この薄膜を約100℃の沸騰水に浸漬し、溶解実験を行った。浸漬後の膜をX線組成分析、FT-IRによる状態分析、さらに薄膜断面TEM法による構造の観察を行った。

X線組成分析の結果から浸漬により膜成分としてSiO₂のみが溶出していくことが確認できた。また浸漬時間とともにIRスペクトル中のSi-O-Ti結合に帰属されるピークが減少した。断面TEMの観察では、1時間程度の浸漬で表面にラフな凹凸が形成され、アナターゼ(TiO₂)の結晶が表面に析出していることが電子線回折パターン及び格子像から確認できた。またアナターゼ結晶の下の膜中にも数nm程度のアナターゼ微結晶が析出していた。一方同様にゾルゲル法で作製したTiO₂のみの非晶質膜では、このような温水処理条件ではアナターゼの形成が確認されなかった。これよりSiO₂-TiO₂非晶質薄膜の溶解過程においてはシリカ成分の溶出によって、アナターゼのような2次鉱物が短時間にしかも非常に低い温度で形成されることが示された。