受賞記念講演：平成14年度研究進歩賞

真空紫外光照射によるナノポーラスセラミックス材料の開発に関する研究

穂積 篤

産業技術総合研究所セラミックス研究部門，〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.

Synthesis of Nanoporous Ceramic Material Based on Vacuum Ultraviolet Light Photochemistry

Atsushi Hozumi

Ceramics Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),
2266-98 Anagahora Shimo-shidami Moriyama-ku, Nagoya 463-8560.

Received July 15, 2003

SYNOPSIS

Nanoporous ceramic materials, including mesoporous silica (MPS), fabricated using supramolecular assemblies of surfactant molecules as templates have attracted much attention. In order to obtain nanopores, such organic templates are generally removed from mesostructured organic/inorganic composites by calcination, where the composites are treated in air at a temperature higher than 300°C. However, this conventional process is not suitable, particularly for thin films, since it leads to film shrinkage and generates a considerable amount of internal stress, resulting in distortion or even breakage of the film. We report here a novel approach, which we have named "photocalcination", that achieves the elimination of surfactant molecules from the silica/surfactant composite films while preserving their periodic nanostructures. This method is based on the photochemical decomposition of organic molecules under irradiation with a vacuum ultraviolet light of 172 nm wavelength. Since our process can be conducted at low temperature of about 40°C, nanostructure distortion is much less than that caused by conventional calcination.

KEY WORDS

photocalcination, Xe₂ excimer lamp, vacuum ultraviolet light, mesoporous silica

1 緒 言

界面活性剤分子の会合体であるミセルをテンプレートとして常温常圧下で合成されるメソポーラスシリカ (MPS: Mesoporous silica) は、均一なナノ細孔分布を有するポーラスセラミックスとして、フィルター、センサー、光電子デバイス、光導波路など様々な応用が期待されている¹⁻⁷⁾。また、MPSは、有機テンプレートの形成と、それに続く有機基質への無機結晶成長という二つの化学反応を経て形成されるため、生体内で行われている歯や骨などの生体組織形成、いわゆる、バイオミネ랄化を模倣した人為的アナロジーとして、応用面だけでなく、基礎科学的にも注目されている材料である。規則正しく配列したナノ細孔を有するポーラスセラミックスを最終的に得るためには、その構造秩序を崩すことなく有機テンプレートを除去する必要がある。また、細孔構造を有効に利用するためには、生成物の形態を積極的に制御する必要がある。特に、MPSをセンサーやデバイスなどに応用する場合、薄膜化・マイクロパターン化技術が必要不可欠

である。これまでの研究では、界面活性剤分子を取り除きナノ細孔を得るために、熱処理、いわゆるカルシネーションが一般的に行われてきた。しかしながら、カルシネーションは構造緩和を促進し、MPSの細孔壁にダメージを及ぼす⁸⁾。特に、MPSを基板上に薄膜状で形成する場合、熱による膜の収縮やそれに伴う内部応力により、構造秩序の乱れやクラックが発生する。こういった理由で、カルシネーションに代わる新しい低温処理プロセスの開発が強く望まれていた。

そこで本報では、Xe₂エキシマランプから放射される波長172 nmの真空紫外(VUV: Vacuum ultraviolet)光を利用して、シリカ/界面活性剤複合体薄膜から有機テンプレートを低温で除去しMPS薄膜に光化学的に変換するプロセス、「フォトカルシネーション」について報告する。

2 試料及び実験方法

2.1 試料作製

グラファイトや自己組織化単分子膜 (SAM: Self-assembled

monolayer) を被覆し疎水化した金表面では、界面活性剤と疎水性表面間での疎水性相互作用により、ナノ周期構造を有するシリカ/界面活性剤複合体の連続膜が成長することが知られている⁹⁻¹¹⁾。そこで我々は、Si基板表面を疎水化するために、化学気相反応(CVD: Chemical vapor deposition)法により末端にメチル基を有する有機シランSAMを形成した。SAMの形成に先立ち、Xe₂エキシマランプ(波長172 nm, ウシオ電機製, UER20-172V)を用いて、大気圧下で30分間、VUV光を照射し、Si基板表面の有機汚染層を除去した。この光洗浄した基板を、原料となるoctadecyltrimethoxysilane(ODS)が0.2 cm³入ったガラス容器と共にテフロン製容器(65 cm³)中に密封し、150°Cに保持した電気炉中で約3 h加熱した。エリブソメータ(フィリップス社製, PZ2000)による測定では、ODS-SAMの膜厚は約1.9 ± 0.1 nm, 水滴接触角は約110°であった。CVD法に関する詳細は他の文献を参照されたい¹²⁾。

上記の基板に、以下の手順で調製した反応溶液からシリカ/界面活性剤複合体薄膜を作製した。cetyltrimethylammonium chloride(CTAC), 塩酸(HCl), 水(H₂O)の混合水溶液をCTAC粉末が完全に溶解するまで約10分間攪拌し、tetraethoxysilane(TEOS)を添加し、室温でさらに2分間攪拌した。最終的な反応溶液のモル比はTEOS:CTAC:HCl:H₂O=0.1:0.11:7:100とした。ODS-SAM被覆面を下にして反応溶液に浸漬し、室温下で1時間静置した。反応終了後、超純水(Milli-Q水)で洗浄し、N₂ガス気流下で乾燥させた。

2.2 熱・フォトカルシネーション

合成した直後のシリカ/界面活性剤複合体薄膜から有機テンプレート除去し、ナノ細孔を得るために、以下の2通りの処理を実施した。最初の方法であるフォトカルシネーションは以下の手順で実施した¹³⁻¹⁵⁾。試料を真空チャンバー内に設置し、ロータリーポンプで排気した。リークバルブを通してチャンバー内に空気を導入することにより、雰囲気圧力を10, 10², 10³ Paに調整した。また、真空排気せずに10⁵ Paでも実施した。膜表面とランプ窓の間の距離を約10 mmに保ち、光洗浄で使った同じ光源のVUV光を0.5-5時間照射した。また、第二の方法は従来のカルシネーション(以下、熱カルシネーションと示す)で、試料を電気炉内、大気圧中で100~500°C、1時間保持した。

2.3 評価方法

シリカ/界面活性剤複合体薄膜の膜厚は、表面粗さ計(三豊製作所製, SV-600)で測定した。カルシネーション前後のシリカ/界面活性剤複合体薄膜の周期構造、細孔径および膜組成の変化を、X線回折(XRD: X-ray diffraction, MAC Science製, MXP3), 赤外分光法(IR: Infrared spectroscopy, バイオラッド製, FTS-175C), X線光電子分光法(XPS: X-ray photoelectron spectroscopy, 島津製作所製, AXIS HS), 透過型電子顕微鏡(TEM: Transmission electron microscopy, 日立製作所製, HF-2000)を用いて評価した。

3 結果及び考察

ODS-SAM被覆Si基板上に成長したシリカ/界面活性剤複合

体の連続薄膜の膜厚は約200 nmであった。ナノ細孔を得るために、この薄膜に熱およびフォトカルシネーションを行った。

Fig.1に熱およびフォトカルシネーション前後のシリカ/界面活性剤複合体薄膜のIRスペクトルを示す。カルシネーション前の複合体薄膜の代表的なIRスペクトル(a)には、2850~2900 cm⁻¹および1490 cm⁻¹付近に、CTAC分子のC-H伸縮および偏角振動による吸収ピークがそれぞれ存在している⁹⁾。さらに、このスペクトルには酸化シリコンのSi-O-Si結合に由来する吸収ピークが1050 cm⁻¹および800 cm⁻¹付近に、Si-OH結合に由来する吸収ピークが3000~3500 cm⁻¹と910 cm⁻¹付近に見られた。また、エトキシシラン[Si(OEt)_n, n=1,2,3]中のCH₃基の横揺れ振動に由来するピークが1150~1200 cm⁻¹付近に存在していることから^{16,17)}、この複合体薄膜中のシリカ成分は、純粋な酸化シリコンではなく、有機シランの重合体であると考えられる。

300°Cで1時間、熱カルシネーションを行ったシリカ/界面活性剤複合体薄膜のIRスペクトルをFig.1(b)に示す。2850~2900 cm⁻¹および1490 cm⁻¹付近に存在していたC-H結合に由来するピークは完全に消失したことから、CTAC分子が熱分解により膜中から除去されたものと考えられる。さらに、この薄膜のC濃度をXPSにより測定したところ、約50.3 a/oから約5 a/oまで減少していることがわかった。

フォトカルシネーション後のシリカ/界面活性剤複合体薄膜のIRスペクトルをFig.1(c)~(f)に示す。これらのスペクトルはそれぞれ、10, 10², 10³, 10⁵ Paの雰囲気下で0.5時間フォトカルシネーションを行ったものである。C-H結合に由来する吸収ピークの強度は、雰囲気圧力が増加するに従い徐々に減少した。スペクトル(f)からも明らかなように、10⁵ Paでは、これらのピークは完全に消失している。減圧下、すなわち、10, 10², 10³ Paにおいても、処理時間をそれぞれ、3, 2, 1時間と延長すれば、C-H結合に由来するピークは消失した。これらの結果より、フォトカルシネーションにより界面活性剤分子を除去することはできるが、除去速度はフォトカルシネーション時の雰囲気圧力に大きく依存することが明らかとなった。また、スペクトル(c)~(f)では、3000~3500 cm⁻¹と910 cm⁻¹付近のSi-OH結合に由来する吸収ピークの強度が、スペクトル(b)と比較して著しく大きいことがわかる。これは、熱カルシネーションでは、シリカ壁表面のシラノール基濃度が縮合により減少するのに対し^{18,19)}、フォトカルシネーションは熱を伴わないため、シラノール基が縮合せずにシリカ壁表面に残存していることを示している。

フォトカルシネーション後のシリカ/界面活性剤複合体薄膜の組成の均一性を調べるために、XPSにより、C, N, Cl, Si, O, 各元素の深さ方向の濃度分布を測定した。Fig.2(a)に代表的なカルシネーション前の複合体薄膜における各元素濃度の深さ方向分布を示す。Cは膜全体に均一に分布しており、濃度は約50.3 a/oであった。また、Si, O濃度はそれぞれ、23.1, 19.4 a/oであった。一方、Fig.2(b)に示したフォトカルシネーション後の複合体薄膜では、C濃度は大幅に減少し、300°Cで熱カルシ

Fig.1 IR spectra of the silica/CTAC composite films before and after thermo- or photocalcination.

Fig.2 XPS-depth profiles of the silica/CTAC composite films: (a) uncalcined and (b) photocalcined for 3 h at 10 Pa.

ネーションした試料のそれとほぼ同等となった(約6.0 a/o). この結果からも, フォトカルシネーションにより界面活性剤分子が効率的に除去されていることが明らかである. また, Cl, N濃度も減少する一方で, O, Si濃度は相対的に増加した. 特

に, 熱カルシネーション後の試料の O/Si 比は約1.1であったのに対し, フォトカルシネーション後の試料のそれは約1.6であったことから, フォトカルシネーションでは, 有機テンプレートの除去と同時に, シリカ壁の酸化も促進していること

がわかった。さらに、全ての元素の濃度は深さ方向に比較的均一に分布していることから、フォトカルシネーションにより、シリカ/界面活性剤複合体薄膜から有機成分を均一に除去できることがわかった。この結果は、VUV光が膜厚約200nmの複合体薄膜を透過し、光分解物が膜中を十分に拡散することを示唆している。

ここで、フォトカルシネーションによる有機テンプレート除去メカニズムについて考察する。波長172nmのVUV光は、化学結合(C-C, C-H, Si-C結合等)を直接励起し、有機分子を分解する²⁰⁾。さらに、波長133~200nmのVUV光は、酸素分子を解離させ、基底状態の酸素原子($O(^3P)$)と同様に、励起状態にある活性酸素($O(^1D)$)を生成する²¹⁾。酸素が存在する雰囲気下で、シリカ/界面活性剤複合体薄膜にVUV光が照射されると、上記に示した二つの異なる光化学反応が同時に進む。これらの活性酸素種は、VUV光により分解した有機分子に対して強い酸化力を持つため、分解された有機分子は最終的に、 CO , CO_2 , NO_x といった揮発物に化学変換される²²⁾。故に、有

機テンプレートの除去速度は、雰囲気中の酸素濃度に大きく依存する。また、カルシネーション前のシリカ壁は、純粋な酸化シリコンというよりも有機シリカ重合体に近い。この重合体にVUV光があたると、IR, XPSの結果からも明らかなように、有機成分が光分解されると同時に、活性酸素種との反応によって、シリカ壁の酸化が進み、純粋な酸化シリコンの組成に近づくものと考えられる。10Paという雰囲気下でもシリカ壁の酸化が十分に進んだことからこの考察が最も確からしいと考えられる。

Fig.3(a)~(d)に、未処理、熱カルシネーション(300°C, 1時間), 10Pa下で3時間, 10^5 Pa下で0.5時間フォトカルシネーションを行ったシリカ/界面活性剤複合体薄膜の代表的なXRDプロファイルをそれぞれ示す。トレース(a)と(c)では、強い(100)面の回折ピークの他に、弱い(200)面の回折ピークが見られた。これらの回折パターンに(110)と(210)面の反射がなかったことから、ヘキサゴナル相がODS-SAM被覆Si表面に対して平行に配向していることが示唆された^{9,10,18,19)}。また、トレース(c)では、(100)ピーク強度の減少と、 $d_{(100)}$ 値の減少が観察されたが、ヘキサゴナル相のナノ周期構造は、有機テンプレート除去後も維持されていた。実際に、Fig.4に示したこの薄膜の断面TEM像(細孔に垂直な断面)からも明らかなように、直径約2.8nmの細孔が蜂の巣状に規則的に配列していることが確認された。これらの結果からも、フォトカルシネーションにより、構造秩序を維持したまま有機テンプレートを取り除くことが可能であることが確かめられた。反対に、トレース(b),(d)では、(100)面のピーク強度が著しく減少し、(200)面のピークは検出されなかった。これは、ナノ周期構造が著しく崩壊していることを示唆している。

種々の条件下でカルシネーションした際の $d_{(100)}$ 値の差($\Delta d_{(100)}$)をFig.5に示す。200°C以上で熱カルシネーションを行った場合、 $\Delta d_{(100)}$ 値(●)は著しく増加した(Fig.5(a))。500°Cでは $\Delta d_{(100)}$ 値は約1.3nmとなり、 $d_{(100)}$ 値が約36%減少した。

Fig.3 XRD traces of the silica/CTAC composite films before and after thermo- or photocalcination.

Fig.4 Cross-sectional TEM image of the silica/CTAC composite film after photocalcination for 3 h at 10 Pa.

Fig.5 Changes in the d values ($\Delta d_{(100)}$, solid circles) before and after (a) thermocalcination and (b) photocalcination plotted with the fwhm (open circles) of the MPS film's (100) peaks for the same.

(100)ピークの半値幅(fwhm: full width at half maximum, $\circ$)も同様に増加した。熱カルシネーションにおけるナノ周期構造の大きな崩れは、恐らく膜中の水分によるものと考えられる。合成直後のシリカ/界面活性剤複合体薄膜は重合が不十分で水分を含んでいるため、熱カルシネーションにより、その構造秩序が著しく崩れることが報告されている^{23,24)}。これは、高温下ではシリカマトリックスのSi-O-Si結合が加水分解することが原因であるといわれている。反対に、Fig.5(b)からも明らかなように、フォトカルシネーションでは、いずれの雰囲気下で処理した場合も $\Delta d_{(100)}$ 値($\bullet$)は約0.5~0.6nmで、 $d_{(100)}$ 値の減少はわずか約16%であった。一方で(100)ピークのfwhm($\circ$)は 10^5 Paで著しく増加した(1.23 $^{\circ}$)。この値は300 $^{\circ}\text{C}$ で熱カルシネーションを行った薄膜のそれよりも大きくなった(0.76 $^{\circ}$)。10 5 Paで著しく周期構造が崩壊したのは、急激な光酸化反応によるものと考えられる。10 5 Paでは、十分な酸素供給が期待できるため、VUV光照射により大量の活性酸素種が生成するものと考えられる。この活性種が有機分子と反応してCO、CO₂、NO_xといった揮発物が急激に生成し、細孔内部の圧力が著しく増加し、細孔壁が崩壊したものと考えられる。それ故、10 5 Paではナノ周期構造へのダメージが大きくなった。以上の結果より、フォトカルシネーションでは、周期構造を崩すことなく有機テンプレートを完全に除去するには、10Paの雰囲気圧力が最適であると結論づけた。

4 ま と め

波長172nmのVUV光を放射するXe₂エキシマランプを用いて、ナノポーラスシリカセラミックス薄膜を低温で作製するプロセス、「フォトカルシネーション」を開発した。本プロセスでは、いずれの雰囲気圧力下においても、シリカ/界面活性剤複合体薄膜中のCTAC分子を低温(約40 $^{\circ}\text{C}$)で完全に除去す

ることができた。しかしながら、除去速度は雰囲気圧力に大きく依存することが明らかとなった。雰囲気圧力が10Paから10 5 Paに増加するに従い除去速度も増加し、10 5 Paにおける除去速度は10Paの約6倍であったが、ナノ周期構造は一番大きく崩れた。これは恐らく、急激な光酸化反応により生成した揮発物により、細孔内圧が著しく増加し、細孔壁が崩壊したことが原因であると考えられる。構造秩序を維持するには、雰囲気圧力10Pa下でフォトカルシネーションを行うのが最適であると考えられる。同様の試料を100~500 $^{\circ}\text{C}$ で熱カルシネーションしたところ、300 $^{\circ}\text{C}$ 以上でCTAC分子は完全に除去することができたが、構造秩序の乱れはフォトカルシネーションを行った複合体薄膜のそれよりも著しく大きかった。さらに、熱カルシネーションでは、膜中の有機成分を効果的に除去することはできても、シリカ壁の酸化はフォトカルシネーションと比較してあまり進まないことがわかった。

MPS薄膜の幅広い応用を考えると、細孔径を精密に制御すること、ナノ周期構造を維持することが極めて重要である。さらに、MPS薄膜に特別な性能を付与するためには、それらを機能化する必要がある。Fig.3のIRスペクトルからも明らかなように、フォトカルシネーションは40 $^{\circ}\text{C}$ 付近での低温処理が可能のため、シリカ壁のシラノール基は縮合せずに残存していることから、様々な末端官能基を有するシランカップリング剤をシリカ壁に化学的に固定化し、MPS薄膜を容易に高機能化することが可能である。また、本プロセスは、有機分子のC-C、C-H結合の直接励起による光切断反応、VUV光照射により生成した活性酸素種による分解した有機分子との光酸化反応、という二つの異なる光化学反応に基づいているため、ブロックコポリマーやエマルジョンといった他の有機分子をテンプレートに利用したナノポーラス材料の合成プロセスなどにも適用することができる。

文 献

- 1) C.Ye, T.Tamagawa, P.Schiller and D.L.Polla: "Pyroelectric PbTiO₃ Thin-Films for Microsensor Applications", *Sensors Actuators A-Physical*, **35**(1992)77-83.
- 2) J.H.Fendler: "Self-Assembled Nanostructured Materials", *Chem. Mater.*, **8**(1996)1616-1624.
- 3) J.A.Rogers, Z.Bao, A.Makhija and P.Braun: "Printing Process Suitable for Reel-to-Reel Production of High-Performance Organic Transistors and Circuits", *Adv. Mater.*, **11**(1999)741-745.
- 4) Ö.Dag, G.A.Ozin, H.Yang, C.Reber and G.Bussire: "Photoluminescent Silicon Clusters in Oriented Hexagonal Mesoporous Silica Films", *Adv. Mater.*, **11**(1999)474-480.
- 5) I.Honma and H.S.Zhou: "Self-Assembling Functional Molecules in Mesoporous Silica Materials: Optical Properties and Mesophase of Dye-Doped M41S", *Adv. Mater.*, **10**(1998)1532-1536.
- 6) P.D.Yang, G.Wirnsberger, H.C.Huang, S.R.Cordero, M.D.McGehee, B.Scott, T.Deng, G.M.Whitesides, B.F.Chmelka, S.K.Buratto and G.D.Stucky: "Mirrorless Lasing From Mesoporous Waveguides Patterned by Soft Lithography", *Science*, **287**(2000)465-467.
- 7) F.Marlow, M.D.McGehee, D.Zhao, B.F.Chmelka and G.D.Stucky: "Doped Search Silica Fibers: A New Laser Material", *Adv. Mater.*, **11**(1999)632-636.
- 8) K.N.Raman, M.T.Anderson and C.J.Brinker: "Templated-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas", *Chem. Mater.*, **8**(1996)1682-1701.
- 9) I.A.Aksay, M.Trau, S.Manne, I.Honma, N.Yao, L.Zhou, P.Fenter, P.M.Eisenberger and S.M.Gruner: "Biomimetic Pathways for Assembling Inorganic Thin Films", *Science*, **273**(1996)892-898.
- 10) H.Yang, A.Kuperman, N.Coombs, S.MamicheAfara and G.A.Ozin: "Synthesis of Oriented Mesoporous Silica on Mica", *Nature*, **379**(1996)703-705.
- 11) H.Yang, N.Coombs and G.A.Ozin: "Mesoporous Silica with Micrometer-Scale Designs", *Adv. Mater.*, **9**(1997)811.
- 12) A.Hozumi, K.Ushiyama, H.Sugimura and O.Takai: "Fluoroalkylsilane Monolayers Formed by Chemical Vapor Surface Modification on Hydroxylated Oxide Surfaces", *Langmuir*, **15**(1999)7600-7604.
- 13) A.Hozumi, Y.Yokogawa, T.Kameyama, K.Hiraku, H.Sugimura and O.Takai: "Photocalcination of Mesoporous Silica Films Using Vacuum Ultraviolet Light", *Adv. Mater.*, **12**(2000)985.
- 14) A.Hozumi, H.Sugimura, T.Kameyama, K.Hiraku and O.Takai: "Low-Temperature Elimination of Organic Components from Mesoporous Organic-Inorganic Composite Films Using Vacuum Ultraviolet Light", *Chem. Mater.*, **12**(2000)3842-3847.
- 15) A.Hozumi, H.Sugimura, K.Hiraku, T.Kameyama and O.Takai: "Micropatterned Silica Films with Ordered Nanopores Fabricated through Photocalcination", *Nano Letters*, **1**(2001)395-399.
- 16) S.C.Deshmukh and E.S.Aydil: "Investigation of SiO₂ Plasma-Enhanced Chemical-Vapor-Deposition through Tetraethoxysilane Using Attenuated Total-Reflection Fourier-Transform Infrared-Spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **13**(1995)2355-2367.
- 17) A.Hozumi, H.Sekoguchi and O.Takai: "Effect of Ultraviolet Irradiation on Silicon Oxide Films Prepared by Radio Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", *J. Electrochem. Soc.*, **144**(1997)2824-2828.
- 18) C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli and J.S.Beck: "Ordered Mesoporous Molecular-Sieves by A Liquid-Crystal Template Mechanism", *Nature*, **359**(1992)710-712.
- 19) O.Sneh and S.M.George: "Thermal-Stability of Hydroxyl-Groups on Well-Defined Surface", *J. Phys. Chem.*, **99**(1995)4639-4647.
- 20) A.Hollnder, J.E.Klembergapieha and M.R.Wertheimer: "Vacuum-Ultraviolet-Induced Oxidation of Polyethylene", *Macromolecules*, **27**(1994)2893-2895.
- 21) K.Inoue, M.Michimori, M.Okuyama and Y.Hamakawa: "Low-Temperature Growth of SiO₂ Thin-Film by Double-Excitation Photo-CVD", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **26**(1987)805-811.
- 22) Y.Ishikawa, H.Yoshimi and Y.Hirose: "Effect of Oxidation by UV-Irradiation on Diamond Thin Films Synthesized by Hot-Filament CVD", *HYOMEN GIJUTSU*, **47**(1996)74-75.
- 23) H.Yang, N.Coombs and G.A.Ozin: "Thickness Control and Defects in Oriented Mesoporous Silica Films", *J. Mater. Chem.*, **8**(1998)1205-1211.
- 24) T.Tatsumi, K.Koyano, Y.Tanaka and S.Nakata: "Mechanochemical Collapse of M41S Mesoporous Molecular Sieves through Hydrolysis of Siloxane Bonds", *Chem. Lett.*, (1997)469-470.