

学 位 論 文 の 要 旨

Introduction of Hydrophilicity onto Silicon Oxide and Titanium Oxide by Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma

(大気圧非平衡プラズマを用いた酸化ケイ素および酸化チタン表面への親水性の導入)

氏 名 龍 辰 印

In this thesis, silicon oxide and titanium oxide surface are irradiated by non-equilibrium atmospheric pressure plasma in order to introduce hydrophilicity to their surface. The purpose of this thesis is to find out the optimum plasma irradiation conditions to introduce hydrophilicity, and also to clarify the surface structure of the irradiated oxides. And more, it is aimed to explore the possibility of its application.

First, the introduction of hydrophilicity to silicon oxide was examined in detail. A thermally oxidized silicon wafer was used as the sample because the structure of the material surface was clear and the smoothness was also excellent. The silicon wafer was heated in a muffle furnace at 900 °C for 5 minutes to thermally oxidize the surface. For plasma irradiation, a capacitively coupled non-equilibrium atmospheric pressure plasma generator (Cresur Co., Ltd., APC) was used. Plasma was generated by applying a voltage between porous disc electrodes with an RF high-frequency power supply of 27.12 MHz while feeding a plasma working gas, and only the electrically neutral active species were irradiated onto the surface of the sample by the flow of plasma working gas. Argon (Ar), argon / hydrogen (Ar/H₂) and argon / water vapor (Ar/H₂O) were used as the plasma working gas. In order to evaluate the surface hydrophilicity, the concentration of hydroxy groups was estimated based on X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and the contact angle of water was measured.

The results of XPS analysis and contact angle measurement showed that hydrophilicity can be introduced to the oxidized silicon wafer surface by irradiation with non-equilibrium atmospheric pressure plasma. In the irradiation with Ar plasma, the Si-O bond seems to be cleaved by energy transfer from the metastable argon atom (Ar^m) with high excited energy, and hydroxy group is formed by contact with the atmosphere after plasma irradiation. In irradiation with Ar/H₂ plasma, H atoms were considered to act in addition to Ar^m. However, slight introduction of hydrophilicity into the silicon oxide surface by Ar plasma and Ar/H₂ plasma was observed. It was considered that the Si—O bond cleaved by the interaction with Ar^m was promptly recombined. Therefore, in order to efficiently generate hydroxy groups, it was considered effective to coexist with H₂O. When Ar/H₂O

plasma was irradiated, the amount of surface silanol increased from 2.5% to 5.9%. Also, the water contact angle showed a drastic drop, decreasing from 59 ° to less than 10°.

Next, in order to investigate the influence of the structure of silicon oxide on the introduction of hydrophilicity by non-equilibrium atmospheric pressure plasma, quartz glass was treated with Ar/H₂O plasma. Furthermore, the stability of the hydrophilicity introduced on the silicon oxide surface was examined. The amount of surface silanol and the water contact angle on the quartz glass treated with Ar/H₂O plasma changed like the oxidized silicon wafer. The amount of surface silanol increased from 1.8% to 5.7%, and the contact angle decreased from 63 ° to 10 ° or less. In order to confirm the stability of the hydrophilicity of the silicon oxide surface introduced by Ar/H₂O plasma, the change in contact angle with time was observed. Oxidized silicon wafer and quartz glass were stored in air and in vacuum after Ar/H₂O plasma treatment. It was revealed that the contact angle gradually increased with storage time. It is believed that the adjacent silanols are dehydrated and condensed to form siloxane bonds. The rate of increase in contact angle on quartz glass was slower than that on the oxidized silicon wafer, probably owing to the difference in distance of Si atoms.

In this paper, based on the above results, the influence of non-equilibrium atmospheric pressure plasma on titanium oxide is also studied. As a sample, a titanium oxide film prepared by coating titanium oxide nanoparticles on a glass plate was used. Ar/H₂O plasma was generated with using APC. In order to confirm the surface hydrophilicity, the Ti⁴⁺ / Ti³⁺ ratio and the hydroxy group concentration were estimated based on the XPS measurement and the water contact angle was evaluated. The results of XPS analysis and water contact angle measurements showed that hydroxy groups were introduced to titanium oxide surface by non-equilibrium atmospheric pressure plasma. The energy transfer from Ar^m seems to have resulted in the generation of excited electrons and holes as well as the cleavage of the Ti—O bonds leading to the formation of hydroxy groups. It is also considered that Ti³⁺ is generated from the excited electrons and Ti⁴⁺. By plasma irradiation, the ratio of Ti⁴⁺ / Ti³⁺ decreased from 16.5% to 9.1% and the amount of hydroxy groups increased from 4.0% to 8.7%. Also, the contact angle decreased to 10 ° or less. We also confirmed the stability of the hydrophilicity introduced on the titanium oxide film surface by Ar/H₂O plasma. After the Ar/H₂O plasma treatment, the titanium oxide film was stored in air and in vacuum, and the water contact angle gradually increased with the storage time. In addition, it was revealed that the titanium oxide film treated with Ar/H₂O plasma increased the adsorption amount of the dye. It is expected that introduction of hydrophilicity onto titanium oxide by non-equilibrium atmospheric pressure plasma contributes to the performance improvement of dye sensitized solar cell.

学 位 論 文 の 要 旨

Introduction of Hydrophilicity onto Silicon Oxide and Titanium Oxide by Non-equilibrium Atmospheric Pressure Plasma

(大気圧非平衡プラズマを用いた酸化ケイ素および酸化チタン表面への親水性の導入)

氏 名 龍 辰 印

本論文は、大気圧非平衡プラズマを照射することによる酸化ケイ素および酸化チタン表面への親水性の導入について、これを実現するプラズマ照射条件を見出すとともに、親水化された酸化物の表面状態を明らかにし、さらにその応用可能性を探ることを目的とした。

まず、酸化ケイ素への親水性の付与について詳細に検討した。試料には、材料表面の構造が明らかであり平滑性にも優れることを理由として、熱酸化したシリコンウエハを使用した。シリコンウエハをマッフル炉中 900°C で 5 分間加熱してシリコンウエハ表面を熱酸化した。プラズマ照射には容量結合型大気圧非平衡プラズマ発生装置（クレスール株式会社製 APC）を用いた。プラズマ作動ガスを流通させながら 27.12MHz の RF 高周波電源により電圧を印加して多孔円板状電極間にプラズマを発生させ、電気的に中性な活性種のみをプラズマ作動ガス流によって試料表面に照射した。プラズマ作動ガスには、アルゴン (Ar)、アルゴン/水素 (Ar/H₂) そしてアルゴン/水蒸気 (Ar/H₂O) を用いた。表面親水性を評価するために X 線光電子分光法 (XPS) に基づいてヒドロキシ基の濃度を推定するとともに水接触角を測定した。

XPS 分析と接触角測定の結果は、大気圧非平衡プラズマの照射により、表面酸化シリコンウエハ表面に親水性が導入可能であることを示した。Ar プラズマによる照射では、活性種である準安定状態アルゴン原子 (Ar^m) からのエネルギー移動により Si-O 結合が開裂し、プラズマ照射後に大気と接触することでヒドロキシ基が生成したと思われる。Ar/H₂ プラズマによる照射では、Ar^m に加えて H 原子も作用すると考えられる。しかし、Ar プラズマおよび Ar/H₂ プラズマによる酸化ケイ素表面への親水性の導入は僅かにしか認められなかった。Ar^m との相互作用により開裂した Si-O 結合は速やかに再結合するものと考えられた。そこで、効率よくヒドロキシ基を生成させるためには H₂O を共存させることが有効と考え、Ar/H₂O プラズマを照射したところ、表面シラノールの量が 2.5% から 5.9% に増加した。また、水接触角は劇的な低下を示し、59° から 10° 以下に減少した。

次に、大気圧非平衡プラズマによる親水性の導入に及ぼす酸化ケイ素の構造の影響を検討するために、Ar/H₂O プラズマによって石英ガラスを処理した。さらに、酸化ケイ素表面に導入された親水性の安定性に関する検討も行った。Ar/H₂O プラズマ処理した石英ガラスは、表面シラノールの量および水接触角が表面酸化シリコンウエハと同様に変化した。表面シラノールの量は 1.8% から 5.7% に増加し、接触角は 63° から 10° 以下まで低下した。Ar/H₂O プラズマによって導入された酸化ケイ素表面の親水性の安定性を確認するために接触角の経時変化を観察した。表面酸化シリコンウエハと石英ガラスを Ar/H₂O プラズマ処理後に空気中および真空中で保存した。保存時間とともに、接触角は徐々に増加することが明らかになった。隣接するシラノールが脱水縮合してシロキサン結合を生成したものである。表面酸化シリコンウエハよりも石英ガラスの方が接触角の増加速度が緩やかであったが、これは Si 原子の距離の違いが影響したものと考えられた。

本論文では、以上の結果を踏まえて、大気圧非平衡プラズマが酸化チタンに及ぼす影響についてさらに研究を行った。試料には、酸化チタンナノ粒子をガラス板上にコーティングして作製した酸化チタン膜を用いた。プラズマは、APC を用いて Ar/H₂O プラズマを発生させた。表面親水性を確認するために、XPS 測定に基づいて Ti⁴⁺/Ti³⁺ 比率とヒドロキシ基濃度を推定するとともに水接触角を評価した。XPS 分析と水接触角測定の結果は、大気圧非平衡プラズマにより酸化チタン表面にヒドロキシ基が導入されることを示した。Ar^m からのエネルギー移動により励起電子と正孔が生成するとともに Ti-O 結合が開裂し、さらにヒドロキシ基を生成したものである。また、励起電子と Ti⁴⁺ から Ti³⁺ が生成したと考えられる。プラズマ照射により、Ti⁴⁺/Ti³⁺ の比率は 16.5% から 9.1% に減少し、ヒドロキシ基の量は 4.0% から 8.7% に増加した。また、接触角は 10° 以下まで低下した。Ar/H₂O プラズマによって酸化チタン膜表面に導入された親水性の安定性についても確認した。Ar/H₂O プラズマ処理後、酸化チタン膜を空気中および真空中で保存したところ、水接触角は保存時間とともに次第に増加した。また、Ar/H₂O プラズマ処理した酸化チタン膜は、色素の吸着量が増加することが明らかになった。大気圧非平衡プラズマによる酸化チタンへの親水性導入が色素増感型太陽電池の性能向上に寄与することが期待できる。