

論文内容要旨 (和文)

平成 17 年度入学 大学院博士後期課程

物質生産工学専攻

物質設計講座

学生番号 05522205

氏 名 齋藤 陽一



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 固液界面での不均一核形成を利用した金属酸化物薄膜の作製と評価

本論文は、水溶液中の固液界面で目的とする固体の不均一核形成を起こすことによって、金属酸化物もしくはその前駆体の薄膜を基板上に析出させる方法の開発と、得られた薄膜の性質、評価について記述したものである。この方法は水溶液から目的の物質を析出させるときの析出速度を制御することにより、基板上で優先的に析出反応を起こすことで達成される。薄膜が析出する系の金属イオンの濃度や、析出反応に必要な試薬の濃度、反応温度などを検討することによって析出速度を制御し、もっとも不均一核形成が優勢に起こる条件を見つけ出すことで、金属酸化物もしくはその前駆体の水酸化物薄膜を作製するものである。この方法を適用できる析出反応として、金属イオンのペルオキシ錯体から水酸化物薄膜を析出させる反応、金属イオンと過酸化水素とで生成する金属過酸化物を析出物とする反応、水溶液中での金属イオンの酸化数による溶解度の違いを利用し金属水酸化物を析出させる反応があり、この反応を In_2O_3 薄膜、 ZnO 薄膜、 Fe_3O_4 薄膜にそれぞれ適用し水溶液から薄膜を作製した。

In_2O_3 薄膜を水溶液から作製することは金属イオンのペルオキシ錯体を利用することで達成できた。一般に In^{3+} イオンを水に溶かすには pH を低く保たなければならないが、溶媒中に過酸化水素(H_2O_2)を加えてペルオキシ錯体を作ることによって、弱酸性ないし中性付近の pH の水溶液にも可溶化させることができる。さらにこのペルオキシ配位子を自発的に分解すると配位子が容易に H_2O と置き換わり、 $\text{In}(\text{OH})_3$ が析出する。このときの析出速度を溶液組成や反応温度を変えることによって制御し、基板上で優先的に核形成を起こすことによって $\text{In}(\text{OH})_3$ 薄膜を作製した。得られた $\text{In}(\text{OH})_3$ 薄膜を焼成することで In_2O_3 薄膜となる。さらに In_2O_3 薄膜に Sn^{4+} をドーピングすることも試み、 In_2O_3 薄膜、 Sn ドープ In_2O_3 薄膜について、結晶相の同定、薄膜表面の観察、膜厚の測定、透過率の測定、比抵抗の測定などを行い、作製した薄膜を評価した。

ZnO 薄膜を水溶液から作製することは、 Zn^{2+} イオンと過酸化水素(H_2O_2)とが反応して生成する ZnO_2 を利用することで達成した。水溶液中において、この ZnO_2 の析出速度を制御することで ZnO_2 を薄膜として基板上に析出させ、これを焼成することで ZnO 薄膜とした。従来の方法では、析出させる基板に下地膜をあらかじめ作製しなければならなかったり、水溶液から析出した薄膜を高い温度で焼成しなければならないなどの問題があったが、私が開発した方法では

(10pt 2,000 字程度 2 頁以内)

473K という低い温度で ZnO 薄膜を得ることが可能であり、さらに基板への前処理の必要性もない。さらにこの方法で作製した ZnO 薄膜は非常に透明なものであった。また得られた ZnO 薄膜に In^{3+} をドーピングすることも試み、ZnO 薄膜、In ドープ ZnO 薄膜について、結晶相の同定、薄膜表面の観察、膜厚の測定、透過率の測定、比抵抗の測定などを行い、作製した薄膜を評価した。

Fe_3O_4 薄膜を水溶液から作製することは、水溶液中での Fe イオンの酸化数による溶解度の違いを利用することで達成した。一般に金属イオンは価数が高いほど水溶液中での溶解度が小さく、低いほど溶解度が高いという性質を持っているため、これを利用し水溶液の Fe^{2+} イオンを酸化剤により酸化させ Fe^{3+} イオンにすれば溶解度がさがり $\alpha\text{-FeOOH}$ が析出してくる。この析出反応を制御することで基板上に $\alpha\text{-FeOOH}$ 薄膜を作製し、これを Fe^{2+} イオンを含む溶液に浸漬することで Fe_3O_4 薄膜に変換した。作製した Fe_3O_4 薄膜について結晶相の同定、薄膜表面の観察、膜厚の測定、磁気挙動の測定を行い薄膜を評価した。


これらの方法は、PVD や CVD など気相から析出させる方法で作製する際の問題点である、設備投資に高いコストがかかることや製膜時に膨大なエネルギーを消費することなどを解決できる方法である。さらに常温付近の温度で水溶液から直接基板上に金属酸化物薄膜を作製するため、焼成が不要な場合や、もし焼成が必要であってもその温度を低く抑えることができる。この方法を利用すれば耐熱性の低いポリマー素材や有機物の基板などに容易に金属酸化物薄膜が作製可能となり、将来全く新しい有機・無機複合材料の開発などにもつながる。常温付近で水溶液から金属酸化物薄膜を作製するので必要とされるエネルギーは非常に少ないものであり環境負荷も少ない。また作製時に使用する試薬などを変えることによって、グリーンケミストリーを達成することも可能である。さらにこれらの方法は、他の方法にくらべ不純物が少なく、均一な組成の薄膜を作製できる。これらの方法を工業的に応用する場合においてもスケールアップが容易であり、複雑な形状の基板や大面積の基板、粒子表面へのコーティングなども容易に達成できる。


学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨


平成20年 2月22日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 鵜沼 英郎 

副査 尾形 健明 

副査 菅原 陸郎 

副査 神戸 士郎 

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 物質生産工学 専攻

氏名 齋藤 陽一

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記すること。)

..... 固液界面での不均一核形成を利用した金属酸化物薄膜の作製

3. 審査年月日

論文審査 平成20年 1月22日 ~ 平成20年 2月 7日

論文公聴会 平成20年 2月 7日

場所 三号館 3-2307

最終試験 平成20年 2月 7日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合格

(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

専攻名	物質生産工学	氏名	齋藤 陽一
学位論文の審査結果の要旨			
<p>学位論文の概要と審査結果は以下の通りである。</p> <p>第一章 序論</p> <p>これまでに行われてきた、水溶液から基板上に直接金属酸化物薄膜を析出する方法について説明すると共に、研究の背景や、本研究の目的、その意義、それにいたった経緯などを説明した。研究した金属酸化物薄膜の作製方法は、全て新規性のあるものであり、今後の応用も考えられるものであった。</p> <p>第二章 $\text{In}(\text{OH})_3$ 前駆体膜を経由した In_2O_3 薄膜の作製と評価</p> <p>インジウムのペルオキソ錯体を利用して水溶液から析出させた $\text{In}(\text{OH})_3$ 前駆体膜を焼成することで In_2O_3 薄膜を作製し、作製した薄膜の評価を行ったことを説明した。析出させた In_2O_3 薄膜の表面は粒子が積み重なったような特異的な形状を示し、導電性も確認できた。また Sn をドーピングすることにも成功した。</p> <p>第三章 水溶液から析出させた ZnO_2 前駆体を経由した透明な ZnO 薄膜の作製</p> <p>過酸化水素と亜鉛イオンを反応させることで生成する ZnO_2 前駆体とし、これを焼成することで透明な ZnO 薄膜を作製したことを説明した。得られた ZnO 薄膜は非常に透明なものであった。この薄膜への In のドーピングも試み、ドーピングの結果導電率が大きく向上した。</p> <p>第四章 化学浴析出による Fe_3O_4 薄膜の作製</p> <p>化学浴析出を利用して、$\alpha\text{-FeOOH}$ 薄膜を水溶液から作製し、これを Fe^{2+} を含む溶液に浸すことで Fe_3O_4 に変換した。作製した薄膜の結晶構造や、表面構造、磁気的特性を評価した。作製した薄膜からはマグネタイトの結晶相が観察され、磁性を持っていることが分かった。</p> <p>第五章 総括</p> <p>これまで行ってきた研究で得られたことの結論や、総合的に判断できる事柄、また、今後の展開や問題点などを説明した。</p>			
第二章の内容として(1)が、第三章の内容として(2)が、第四章の内容として(3)が印刷公表されている。			
<p>(1) <u>Y. Saito, M. Nakamura and H. Unuma</u>, "Synthesis and Characterization of In_2O_3 Coatings Derived via $\text{In}(\text{OH})_3$ Deposition Layers" <i>Journal of the Ceramic Society of Japan</i>, Vol.115, 338-340 (2007).</p> <p>(2) <u>Y. Saito, T. Shiga, A. Kokubun, T. Kawai and H. Unuma</u>, "Preparation of Transparent ZnO Thin Films via ZnO_2 Precursor Deposited from Aqueous Solutions" <i>Journal of the Ceramic Society of Japan</i>, Vol.115, 938-940 (2007).</p> <p>(3) <u>Y. Saito, K. Kaga, M. tsutsumida and H. Unuma</u>, "Preparation of Fe_3O_4 Thin Films by a Chemical-Bath Technique" <i>Chemistry Letters</i>, Vol.34, 1202-1203 (2005).</p> <p>以上、博士学位論文として十分な内容を備えていると判断し、合格とする。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>公聴会后、学位論文に関連した無機化学および材料科学分野の口頭試問を、20分にわたって行った。</p> <p>学位論文の背景となる基礎科学、材料の応用分野および将来展望などについて、十分な理解と考察がうかがえた。</p> <p>よって、最終試験は合格とする。</p>			