



Synthesis and Properties of Metal Oxide Thin Films by Liquid-Phase Deposition(LPD)

青井, 芳史

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

1997-03-31

(Date of Publication)

2008-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲1652

(JaLCD0I)

<https://doi.org/10.11501/3129762>

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1001652>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏名・(本籍)	青井芳史 (奈良県)
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	博い第103号
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与の日付	平成9年3月31日
学位論文題目	Synthesis and Properties of Metal Oxide Thin Films by Liquid-Phase Deposition (LPD) (液相析出法による金属酸化物薄膜の合成およびその物性)
審査委員	主査 教授 出来 成人 教授 本岡 達 教授 岡本 洋二

論文内容の要旨

金属酸化物は、電氣的、光学的に種々の機能性を有しており、現在様々な分野において幅広く利用されている。これら機能性酸化物は、薄膜という形態で用いられることが多く、これまでその製膜法として種々の方法が開発・提案されている。それらは乾式製膜と、湿式製膜法に大別され、前者としては蒸着法、スパッター、CVD等が、後者としては、コロイド溶液の塗布乾燥法、sol-gel法等がよく知られている。これらの方法は、種々の酸化物および複合酸化物薄膜の合成に適用され、既に一部実用されている。

近年、これらの方法とは異なる新しいタイプの湿式製膜法として、液相析出(LPD)法が、 SiO_2 薄膜の合成法として開発された。この方法は、水溶液中での配位子置換(加水分解)平衡反応を利用して酸化物薄膜を反応溶液中に浸漬した基板上に直接合成する製膜法である。この製膜法は、基板の形状の制約を受けず、比較的低温で、均一かつ緻密な薄膜を合成し得る新しい方法である。これまで、 SiO_2 薄膜に関しては、製膜条件の検討、析出機構、得られた薄膜の応用等の研究がなされているが、他の酸化物に対する研究は見られない。

本研究では、この液相析出法により、種々の酸化物薄膜および複合酸化物薄膜の合成を試み、その製膜条件の検討、反応機構の検討、そして得られた薄膜のキャラクタリゼーション、および、電氣的・光学的特性の評価を行った。

第1章(序論)では、本研究の背景について述べた。既存の様々な酸化物薄膜合成法について、その問題点について言及し、液相析出法の特色について概説した。また、現在までになされている液相析出法に関する研究を紹介し、本論文の取り扱っている内容について述べた。

第2章では、酸化チタン薄膜の合成を試み、得られた薄膜の光電気化学的特性について検討した。 $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ と H_3BO_3 の混合溶液中に基板を浸漬し、数+時間反応させることによりアナターゼ型酸化チタン薄膜が得られた。反応溶液中の $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$ 濃度が低い領域では白色薄膜が、高い領域では干渉色を示す透明膜が得られた。この薄膜は、熱処理により結晶性が向上することが明らかとなった。得られた薄膜について、 $1\text{MNa}_2\text{SO}_4$ 水溶液中で光電気化学的特性について検討したところ、水

分解による明瞭な光電流が観測され、薄膜の熱処理温度の増加に伴う光電流の増加が見られた。

第3章では、QCM法により、液相析出法による酸化チタン薄膜の析出過程をモニタリングし、遊離 F^- 、 $(NH_4)_2TiF_6$ 、 H_3BO_3 濃度の析出速度に及ぼす効果について検討した。反応の初期段階においては、遊離 F^- が優先的に H_3BO_3 と反応し、析出の誘導期間が見られた。この誘導期間は、反応溶液中の遊離 F^- 濃度に依存することを明らかにした。薄膜の析出速度は、 H_3BO_3 濃度の増加に伴い増加し、誘導期間は減少した。また、 $(NH_4)_2TiF_6$ 濃度の増加と共に、析出速度が減少することを明らかにした。

第4章では、バナジウム酸化物薄膜の液相析出法による製膜を試みた。 (V_2O_5-HF) 水溶液と、金属Alとの反応により基板上に茶褐色の薄膜が得られた。析出直後の薄膜は非晶質であり、4価のバナジウムイオンから構成されていることが、IR、ESR測定より明らかとなった。この薄膜を空气中で熱処理することにより、 $300^\circ C$ では V_3O_7 および V_2O_5 の2つの相からなる薄膜が $400^\circ C$ では V_2O_5 薄膜をそれぞれ製膜することが出来た。反応溶液の可視吸収スペクトルより、バナジウムイオンは反応溶液中で4価のイオンとして存在していることが明らかとなり、 $[VOF_4]^{2-}$ の加水分解反応による薄膜形成であると結論した。

得られた薄膜の、 $1M LiClO_4/PC$ 溶液中でのエレクトロクロミック特性について検討し、 $300^\circ C$ 以上での熱処理膜では、Liイオンの挿入、脱離に反応した薄膜の色調変化、エレクトロクロミック特性を見い出した。

第5章では、 (V_2O_5-HF) 水溶液と、金属Alとの反応により得られた薄膜を窒素雰囲気中で熱処理することにより VO_2 薄膜の合成を試みた。その結果、 $400^\circ C$ 以上での熱処理により VO_2 薄膜を得た。得られた VO_2 薄膜についてその半導体-金属転移挙動についての検討を試み、薄膜の電気伝導度の温度変化を測定した。 $70^\circ C$ 付近において明瞭な電気伝導度の増加を見出し、得られた VO_2 薄膜が半導体-金属転移を生じることを示した。その転移温度、転移前後における電気伝導度の比等の転移挙動は、薄膜の製膜条件(反応時間・熱処理温度)により異なる事を見出し、結晶性、 VO_2 以外の他の酸化物成分の存在等が転移温度の違いの原因であると結論した。

第6章では、鉄酸化物薄膜の製膜を試みた。 $FeOOH-NH_4F \cdot HF$ と H_3BO_3 の混合水溶液中に、基板を浸漬し数+時間反応させることにより、結晶性の $\beta-FeOOH$ 薄膜を得た。反応溶液中の H_3BO_3 濃度により、得られた $\beta-FeOOH$ 薄膜の結晶配向に違いが認められ、低 H_3BO_3 濃度時にはランダム配向性の、高 H_3BO_3 濃度時には $[211]$ 方向に選択配向した薄膜を得た。得られた薄膜を熱処理することにより、 $\beta-FeOOH$ 薄膜は非晶質相を経て $600^\circ C$ で完全に $\alpha-Fe_2O_3$ 薄膜となった。 $\beta-FeOOH$ 薄膜は鉄イオンのフルオロ錯体($[FeF_6]^{3-}$)もしくは一部加水分解されたイオン種($[FeF_{6-n}(OH)_n]^{3-}$)の配位子置換平衡反応(加水分解反応)により析出すると考えられた。

液相析出法は、多成分の酸化物薄膜の合成が容易であるという特徴を有している。そこで、第7章では、金超微粒子の分散した酸化チタン薄膜の製膜を試みた。 $(NH_4)_2TiF_6$ と H_3BO_3 の混合溶液に $HAuCl_4$ 水溶液を添加し、そこに基板を浸漬することにより薄膜が得られた。XPS測定により、析出直後の薄膜中で金は $Au(III)$ イオンとして存在していることが明らかとなった。薄膜中の金含有量は、添加する $HAuCl_4$ 量により容易に制御可能であった。この薄膜に熱処理、もしくは、光照射処理を施すことにより $Au(III)$ イオンを還元し金超微粒子分散酸化チタン薄膜を得た。 $200^\circ C$ 以上での熱処理により薄膜中に金超微粒子が生成し、可視吸収スペクトルに表面プラズマ共鳴に帰属される吸収が確認された。熱処理温度の増加による吸収ピーク位置の大きい長波長側へのシフトが認められた。これは、熱処理温度の増加によりマトリックスの結晶化が進行し、それによるマトリックスの誘電率の上昇が

原因であると結論した。TEM観察より薄膜中の金微粒子の粒径は約15nmであった。また、析出直後の薄膜を光照射することによってもAu(III)イオンは還元され、金微粒子が生成した。光照射時間の増加と共に表面プラズマ共鳴に帰属される吸収は、増加し、その吸収位置は高波長側へシフトした。この結果より、光照射時間と共に金微粒子が増加し、その粒径が大きくなることが明らかとなった。この事は、TEM観察からも確認した。

以上、液相析出法により種々の酸化物薄膜の合成を試み、得られた薄膜の評価、そして、その電気的・光学的特性について検討した。これより、種々の遷移金属酸化物薄膜が、水溶液から非常にマイルドな条件下で析出させることが可能であるという事を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

機能性酸化物は、薄膜という形態で用いられることが多く、これまでその製膜法として種々の方法が開発・提案されている。

本論文では、近年、新しいタイプの湿式製膜法として注目されている液相析出(LPD)法により、種々の酸化物薄膜および複合酸化物薄膜の合成を試み、その製膜条件の検討、反応機構の検討、および得られた薄膜のキャラクタリゼーション、電気的・光学的特性の評価を行っている。本論文で用いられている製膜法は水溶液中での配位子置換(加水分解)平衡反応を利用して酸化物薄膜を反応溶液中に浸漬した基板に直接合成する製膜法で、基板の形状の制約を受けず、比較的低温で、均一かつ緻密な薄膜を合成し得る新しい方法である。これまで、SiO₂薄膜に関しては、一部製膜条件の検討、もしくは得られた薄膜の応用等の研究がなされているが、その詳細な析出機構および他の酸化物製膜に対する研究は見られない。

本論文は、8章の構成となっており、第1章(序論)では、本研究の背景について述べている。既存の様々な酸化物薄膜合成法について、その問題点について言及し、液相析出法の特色について概説している。

第2章では、酸化チタン薄膜の合成を試み、得られた薄膜の光電気化学的特性について検討している。(NH₄)₂TiF₆とH₃BO₃の混合溶液中に基板を浸漬し、反応させることによりアナターゼ型酸化チタン薄膜が得ている。反応溶液中の(NH₄)₂TiF₆濃度が低い領域では白色薄膜が、高い領域では干渉色を示す透明膜が得ることが出来るなど最適製膜条件を見出すと共に析出薄膜が熱処理により結晶性が向上することが明らかにしている。得られた薄膜について、Na₂SO₄水溶液中で光電気化学的特性について検討し、水電解による明瞭な光電流を観測し、薄膜の熱処理温度の増加に伴う光電流の増加を見出し、光触媒への応用の可能性を示している。

第3章では、QCM法を用いることにより、液相析出法による酸化チタン薄膜の析出過程の反応速度の検討を試み、遊離F⁻イオン、(NH₄)₂TiF₆、H₃BO₃濃度の析出速度に及ぼす効果について明らかにしている。反応の初期段階においては、遊離F⁻が優先的にH₃BO₃と反応し、析出反応に誘導期間が見られることを見出すと共に、この誘導期間が反応溶液中の遊離F⁻濃度に依存することをも明らかにした。薄膜の析出速度は、H₃BO₃濃度の増加に伴い増大し、(NH₄)₂TiF₆濃度の増加と共に減少することを明らかにした。

第4章では、特異な機能性を有するバナジウム酸化物薄膜の液相析出法による製膜を試みている。(V₂O₅-HF)水溶液と、金属Alとの反応により基板に良好な薄膜を得ている。析出直後の薄膜は非晶質であり、V⁴⁺イオンから構成されていることをIR、ESR測定より明らかにしている。また、空

気中での熱処理により、300°Cでは V_3O_7 および V_2O_5 の2相から成る薄膜が、400°Cでは V_2O_5 単相薄膜が製膜出来ることを見出した。反応溶液の可視吸収スペクトル測定から、バナジウムイオンは反応溶液中で4価のイオンとして存在し、 $[VOF_n]^{2-n}$ の加水分解反応による薄膜形成であると結論した。得られた薄膜の機能性について、 $LiClO_4$ を電解質としてPC溶液中での電気化学特性について検討し、300°C以上での熱処理膜では、 Li^+ イオンの挿入、脱離に反応した薄膜の色調変化、エレクトロクロミック特性を見出し、機能性薄膜への応用の可能性について言及している。

第5章では、(V_2O_5 -HF)水溶液と、金属A1との反応により得られた薄膜を窒素雰囲気中で熱処理することにより VO_2 薄膜の合成を試み、400°C以上での熱処理により VO_2 薄膜を得ている。得られた VO_2 薄膜について、その半導体-金属転移挙動についての検討を試み、電気伝導度の温度変化から70°C付近において明瞭な電気伝導度の増加を見出し、 VO_2 薄膜に半導体-金属転移が生じることを明らかにした。転移温度、転移前後における電気伝導度比変化等の挙動は、薄膜の製膜条件(反応時間・熱処理温度)が強く影響を与えることを見出し、結晶性 VO_2 以外の酸化物成分の存在が転移温度変化の原因であると結論している。

第6章では、鉄酸化物薄膜の製膜を試みている。 $FeOOH-NH_4F \cdot HF$ と H_3BO_3 の混合溶液中に、基板を浸漬し反応させることにより、結晶性の β - $FeOOH$ 薄膜を得ている。反応溶液中の H_3BO_3 濃度により、得られた β - $FeOOH$ 薄膜の結晶配向が異なることを見出し、低 H_3BO_3 濃度時にはランダム配向の、高 H_3BO_3 濃度時には選択配向した薄膜を得ている。熱処理により、 β - $FeOOH$ 薄膜は非晶質相を経て600°Cで良好な α - Fe_2O_3 薄膜となることを見出した。

その析出機構について、 β - $FeOOH$ 薄膜は Fe^{3+} イオンのフルオロ錯体($[FeF_6]^{3-}$)もしくは一部加水分解された溶存種($[FeF_{6-n}(OH)_n]^{3-n}$)の配位子交換反応(加水分解反応)により析出すると推論している。

また、液相析出法は水溶液からの析出であるため、多成分薄膜の製造が容易であるという特徴を有していることから、第7章では、金超微粒子の分散した酸化チタン薄膜の製膜を試みている。 $(NH_4)_2TiF_6$ と H_3BO_3 の混合溶液に $HAuCl_4$ 水溶液を添加し、そこに基板を浸漬することにより薄膜を得た。XPS測定より、析出直後の薄膜中で金は $Au(III)$ イオンとして存在していることが明らかにした。薄膜中の金含有量は、添加する $HAuCl_4$ 量により容易に制御可能であることを見出している。この薄膜に熱処理または光照射処理を施すことにより $Au(III)$ イオンを還元し金超微粒子分散酸化チタン薄膜を得ている。200°C以上での熱処理により薄膜中に金超微粒子が生成し、可視吸収スペクトルに表面プラズマ共鳴に帰属される吸収を確認した。熱処理温度の増加による吸収ピーク位置の顕著な長波長側へのシフトを見出し、これは、熱処理温度の上昇によりマトリックスの結晶化が進行し、それに伴うマトリックスの誘電率の上昇が原因であると結論している。また、析出薄膜への光照射によっても $Au(III)$ イオンは還元され、金微粒子が生成することも見出している。TEM観察から光照射時間に伴う金微粒子の粒子数の増加と粒径の増大も明らかにした。

以上のように、本論文は、液相析出法により種々の酸化物薄膜の合成を試み、種々の遷移金属酸化物薄膜が、水溶液から非常にマイルドな条件下で析出させることが可能であるという事を明らかにすると共に、液相析出法を新しい酸化物複合薄膜の合成法として確立し、また得られた薄膜についてその電氣的・光学的特性等の機能性について検討し応用展開も明らかにしており、工学的に重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認められる。

よって学位申請者青井芳史は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。