



Fabrication and characterization of metal oxide thin films with highly nano-ordered structure by the liquid phase deposition (LPD) method

飯塚, 幸彦

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2005-03-25

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲3243

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1003243>

※ 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。



【 268 】

氏 名・(本 籍) 飯塚 幸彦 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博士(工学)

学 位 記 番 号 博い第349号

学位授与の 要 件 学位規則第5条第1項該当

学位授与の 日 付 平成17年3月25日

【 学位論文題目 】

Fabrication and Characterization of Metal Oxide Thin
Films with Highly Nano-ordered Structure by the Liquid
Phase Deposition (LPD) Method
(液相析出(LPD)法による高次ナノ構造を有する金属酸化物
薄膜の作製と物性に関する研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 出来 成人

教 授 林 真至

教 授 竹内 俊文

近年、21 世紀における科学技術のドライビングフォースとして、原子や分子またはナノスケールレベルの物質の構造と機能を制御するナノテクノロジーに期待が集まっている。ナノスケールレベルで操作・制御することにより、バルク性を示す物質には見られない新しい機能を発現させ、科学技術の新たな領域を切り開くとともに、幅広い産業の技術革新を先導するものとして期待されている。ナノメートルスケールでの超微細な物質(ナノマテリアル)の合成技術はナノテクノロジーの応用分野を広げる重要な基盤技術であり、このような物質は先端材料や新素材として、エレクトロニクス、エネルギー、バイオテクノロジーなど様々な分野で広く応用されている。

ナノスケール物質の作製方法として大きく 2 つ (トップダウン法・ボトムアップ法)に分別される。トップダウン法はバルクやマクロな物質を加工して、ミクロな新材料やデバイスを作る方法であり、代表的技術としてリソグラフィ (電子ビームリソグラフィ・ナノインプリントリソグラフィなど) がある。しかしこの加工法では、加工線幅が 50 nm 以下の構造を大量生産するのは大変難しい。一方、ボトムアップ法は、個々の原子、分子や錯体から、ミクロな新材料やデバイスを組み立てる方法であり、自己組織化や CVD、PVD、ゾルーゲル法などの手法がある。

さらに、金属酸化物がナノメートルオーダーの周期構造を有することにより様々な光学的機能を発現する (フォトニック結晶) ことが知られている。また大きな内部表面積や良好な物質移動経路を有するため、触媒担体、センサー、生体適合材料など、幅広い分野での応用が期待されている。このような金属酸化物の製膜法としては、主に CVD、ゾルーゲル法などが報告されているが、装置のコストがかかる、複雑形状に対する追従性が困難であるなどの欠点を有している。このような欠点を克服する製膜方法として、私の所属する研究室では、液相析出 (以下 LPD ; Liquid Phase Deposition) 法を提唱している。ボトムアップ法の一つである LPD 法は、金属フルオロ錯体の加水分解平衡反応を利用し、金属酸化物を直接基板上へ析出させる方法である。その利点として、低コスト、プロセスの低温化、また他の製膜法と比較して、大面積・複雑形状を有するものに対する追従性が非常に良いことなどが挙げられる。

本研究では LPD 法を用いてナノスケールオーダーの周期構造を有する金属酸化物薄膜の合成法を見出すとともに、得られたナノ構造体の析出条件や薄膜内の微細構造について検討を行った。特に反応溶液濃度、反応時間等の反応条件を変化し、ナノスケールレベルでの組成制御と薄膜内部の構造制御を試み、得られた薄膜の構造と組織化の制御の可能性について検討を行った。

本論文は 2 編から構成され、以下にその概略を示す。第 1 編では LPD 法を用い、組成や微細構造が膜厚方向に沿って連続的に変化する傾斜酸化物薄膜の合成法の確立と、そのキャラクター化について検討を行った。LPD 法は水溶液という典型的な均一、

多成分系からの析出法であることから、反応溶液を連続的に変化させることにより、薄膜成長方向に対して薄膜組成を連続的に変化させる傾斜組成薄膜の合成が可能である。

第 1 章では、傾斜組成を有する Fe/Ti 複合酸化物薄膜の製膜を試みた。透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分光法から、滴下溶液の流速を変化させることで、傾斜薄膜の膜厚や組成分布を様々に変化させることが可能であった。また高分解能 TEM 観察の結果から、膜厚に沿ってナノスケールレベルで微細構造が変化するという興味深い結果が得られた。反応溶液中の濃度および薄膜の Fe および Ti の析出量を誘導結合プラズマ発光分析法 (ICP-AES) で測定し評価を行ったところ、反応溶液の濃度によって析出量が大きく依存することが明らかとなった。この結果から、反応溶液を制御することで傾斜薄膜の膜厚や組成を制御可能であることが示唆された。

第 2 章では第 1 章で得られた知見をもとに、反応溶液の初期濃度を変化させることで様々な組成分布を有する Fe/Ti 傾斜酸化物薄膜の合成を行った。また焼成に伴う組成分布および構造変化について TEM、電解放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM)、X 線回折 (XRD) 測定により検討を行った。さらにナノスケールレベルで制御可能であることを立証するため、薄膜の断面方向に対して組成変化が線形的に変化するように反応時間中に流速を変化させ、傾斜薄膜の合成を行った。その結果、薄膜中の高範囲において、一直線上に組成が変化していることが明らかとなった。このことから反応時間中に流速を変化させることで濃度変化を制御し、組成が膜厚に沿って均一に変化する傾斜薄膜の合成に成功した。

第 3 章では傾斜薄膜の機能性について検討を行った。TiO₂ は水や有機物の分解をはじめとする様々な光触媒反応、超親水性、太陽電池への応用など、興味ある現象を起こすことで知られている。近年、SnO₂ 薄膜の上に TiO₂ を積層させることにより TiO₂ 単独の薄膜よりも光触媒活性が向上することが報告された。そこで第 3 章では、積層構造を持つ TiO₂ よりも高い光触媒活性を得ることを目的に、LPD 法を用いて Ti_xSn_{1-x}O₂ 傾斜薄膜を合成し、その光触媒活性について検討した。TEM、EDX の結果より、第 1 章、第 2 章同様、反応条件を変化させることで様々な組成分布を持つ Ti_xSn_{1-x}O₂ 傾斜薄膜の合成に成功した。光触媒活性について検討を行ったところ、傾斜薄膜は SnO₂/TiO₂ 薄膜、TiO₂ 薄膜よりも高い活性を示すことが明らかとなった。

第 4 章では傾斜薄膜の合成の集大成として様々な機能性を有する金属酸化物薄膜の合成を行い、TEM、FE-SEM、X 線光電子分光 (XPS) 分析等により構造解析を行った。その結果、Ti_xSi_{1-x}O₂ 傾斜薄膜、三元系系の Fe/Ti/Sn 傾斜複合酸化物薄膜、および Au 微粒子濃度が膜厚方向に沿って変化する Au/TiO₂ 薄膜の合成に成功した。本製膜法は組成制御が可能な傾斜薄膜を直接基板上に合成することを意味し、薄膜の物性および機能をナノメートルレベルで制御可能であること立証した。傾斜機能材料の概念となっているこのような薄膜構造の直接的な改善は、電極の改良、光学フィルターや固溶体太陽電池の作製に用いやすい方法であ

と考えられる。

第2編では高次構造を有する金属酸化物の合成について検討している。上述したようにLPD法は水溶液中における反応であることから、気相反応とは異なり、反応種の平均自由行程は短く、複雑な形状を有する基板材料へも追従性の良い薄膜を形成することが可能である。そこで第二編では、これらの知見を元にパターンニングされた基板表面に対する金属酸化物の鑄込みによる高次ナノセラミック構造の形成が可能であることを実証し、液相充填（以下LPI; Liquid Phase Infiltration）法として提案し、検討を行った。

第5章ではLPI法を用い、Siの微細形状の型を基板として周期構造を有する酸化物薄膜の合成を試み、ナノスケールレベルでの構造制御についてFE-SEM、TEMにより検討を行った。Si waferを基板として用いLPI法によりTiO₂薄膜を析出させ基板からピーリングした試料の形状観察の結果から、薄膜の突起部分が基板と同様に規則正しく配列し、基板上に析出した際の形状を保っていることが明らかとなった。次にSi waferを転写したレプリカフィルムを基板として用い、周期構造をもつ酸化物薄膜の合成を試みた。FE-SEMにより析出したTiO₂薄膜の形状を観察すると、Si waferを用いた場合と同様に周期的に配列した細孔を有していることが明らかとなった。LPI法を用いることで鑄型を正確に転写し、ナノスケールレベルの規則構造を持った酸化物薄膜の合成が可能であり、反応時間を変化させることでその膜厚を制御することが可能であることが明らかとなった。

第6章では、液相からの自己集積型析出反応を要素技術とするLPD法の特色を最大限に生かした応用例として、傾斜薄膜とLPI法とを組み合わせた合成について報告する。Si waferおよびレプリカフィルムを基板として用いLPI法により傾斜薄膜を析出させ、基板からピーリングした試料のFE-SEM観察の結果から、薄膜の突起部分が基板と同様に規則正しく配列し、基板上に析出した際の形状を保っていることが明らかとなった。またTEM、EDXの結果からも組成が連続して変化していることも明らかとなった。LPI法を用いて鑄型を正確に転写し、ナノスケールレベルの規則構造を持ち、さらにナノスケールレベルで組成変化可能な傾斜薄膜の合成に成功した。

第7章では、単分散コロイド結晶をテンプレートとして用い、三次元周期構造を有する金属酸化物の作製を試みた。FE-SEM観察の結果から、得られた薄膜は三次元反転オパール構造を有しており、反応溶液はPS粒子間隙の深部・細部にまで浸透することが確認された。得られた酸化物の結晶性について検討を行うため、PS-TiO₂複合膜の断面TEM観察を行った。析出したTiO₂膜はアナターゼ型であり、微細領域およびPS境界面においては、通常得られる薄膜と比較して高い結晶性が確認された。LPI法を用いることにより、それぞれのPSテンプレートの形状が正確に転写され、三次元周期を有する金属酸化物構造体が容易に作製可能であることが明らかとなった。

以上のように、一連の研究は、LPD法を用いてナノスケールオーダーの周期構造を有す

る金属酸化物薄膜の合成およびその微細構造について検討を重ねたものである。このLPD法およびLPD法を発展させたLPI法を用いることにより、簡便かつ大面積に高次構造を有する金属酸化物の合成が可能であることを明らかにした。これらの結果は高次構造を有する金属酸化物の合成技術に大きく貢献するのみならず、新たな金属酸化物の応用展開への可能性を示すものである。それらを「Fabrication and Characterization of Metal Oxide Thin Films with Highly Nano-ordered Structure by the Liquid Phase Deposition (LPD) Method (液相析出(LPDP)法による高次ナノ構造を有する金属酸化物薄膜の作製と物性に関する研究)」の題目の下にまとめ、本論文において報告する。

氏名	飯塚 幸彦		
論文 題目	Fabrication and Characterization of Metal Oxide Thin Films with Highly Nano-ordered Structure by the Liquid Phase Deposition (LPD) Method (液相析出(LPD)法による高次ナノ構造を有する金属酸化物薄膜の作製と物性に関する研究)		
審査委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	出来 成人
	副 査	教 授	林 真至
	副 査	教 授	竹内 俊文
	副 査		
	副 査		
印			
要 旨			
本論文は液相析出（以下 LPD ; Liquid Phase Deposition）法を用いてナノスケールオーダーの周期構造を有する金属酸化物構造体の合成と、得られたナノ構造体の析出条件や薄膜内の微細構造について検討を行ったものであり、2編7章から構成されている。 第1編では LPD 法を用い、組成や微細構造が膜厚方向に沿って連続的に変化する傾斜酸化物薄膜の合成法の確立と、そのキャラクタリゼーションについて検討している。LPD 法は水溶液という典型的な均一、多成分系からの析出法であることから、反応溶液を連続的に変化させることにより、薄膜成長方向に対して薄膜組成を連続的に変化させる傾斜組成薄膜の合成が可能である。第1章では、傾斜組成を有する Fe/Ti 複合酸化物薄膜の製膜について述べている。その結果、添加溶液の流速を変化させることにより、傾斜薄膜の膜厚や組成分布を任意に変化させることが可能であることを明らかにしている。また膜厚に沿ってナノスケールレベルで微細構造が変化するという興味深い結果を得ると共に、反応溶液を制御することで傾斜薄膜の膜厚や組成を制御可能であると結論付けている。第2章では第1章で得られた知見をもとに、反応溶液の初期濃度を変化させ、様々な組成分布を有する Fe/Ti 傾斜酸化物薄膜の合成について述べている。またナノスケールレベルで制御可能であることを立証するため、反応時間中に流速を変化させることにより濃度変化を制御し、組成が膜厚に沿って均一に変化する傾斜薄膜の合成が可能であることを明らかにしている。第3章では傾斜薄膜の機能性について検討を試みている。LPD 法を用いて $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 傾斜薄膜を合成し、その光触媒活性について検討した。その結果、第1、第2章同様、反応条件を変化させることにより様々な組成分布を持つ $\text{Ti}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ 傾斜薄膜の合成が可能であることを明らかにしている。また、得られた傾斜薄膜は $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$ 薄膜、TiO_2 薄膜より高い活性を示すことを明らかにしている。第4章では傾斜薄膜の合成の集大成として様々な機能性を有する金属酸化物薄膜の合成を行い、得られた薄膜の構造解析について検討している。$\text{Ti}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ 傾斜薄膜、三元素系の Fe/Ti/Sn 傾斜複合酸化物薄膜、および Au 微粒子濃度が膜厚方向に沿って変化する Au/TiO₂ 複合薄膜の合成に成功している。本製膜法は組成制御が可能な傾斜薄膜を直接基板上に合成すること意味し、薄膜の物性および機能をナノメートルレベルで制御可能であること実証している。傾斜機能材料の概念となっているこのような薄膜構造の直接的な改善は、電極の改良、光学フィルターや固溶体太陽電池の作製に適した方法であると結論付けている。 第2編では高次構造を有する金属酸化物の合成について検討している。気相反応とは異なり、LPD 法は水溶液中における反応であり、反応種の平均自由行程は短く、複雑な形状を有する基板材料へも追従性の良い薄膜を形成することが可能である。第二編では、これらの知見を元にパターンニングされた基板表面に対する金属酸化物の誘込みによる高次ナノセラミック構造の形成が可能であることを実証し、液相充填（以下 LPI ; Liquid Phase Infiltration）法として提案し、検討を行っている。第5章では LPI 法を用い、Si の微細形状の型を基板として周期構造を有する酸化物薄膜の合成を試み、ナノスケールレベルでの構造制			

氏名	飯塚 幸彦		
御について検討を行っている。Si wafer を基板として用い、LPI 法により TiO_2 薄膜を析出させて基板からピーリングした試料の形状観察の結果より、薄膜の突起部分が基板と同様に規則正しく配列し、基板上に析出した際の形状を保つことを明らかにしている。また Si wafer を転写したレプリカフィルムを基板として用い、周期構造をもつ酸化物薄膜の合成についても検討を行い、その結果、析出した TiO_2 薄膜の形状は Si wafer を用いた場合と同様に周期的に配列した細孔を有していることを明らかにしている。LPI 法を用いることにより鑄型を正確に転写し、ナノスケールレベルの規則構造を持った酸化物薄膜の合成が可能であり、さらに反応時間を変化させることにより、その膜厚を制御することが可能であると結論付けている。第6章では、液相からの自己集積型析出反応を要素技術とする LPD 法の特徴を最大限に生かした応用例として、傾斜薄膜と LPI 法とを組み合わせた合成について検討を行っている。Si wafer およびレプリカフィルムを基板として用い LPI 法により傾斜薄膜を析出させ、基板からピーリングした試料は薄膜の突起部分が基板と同様に規則正しく配列し、基板上に析出した際の形状を保ち、さらに突起部分の組成が連続して変化することを明らかにしている。LPI 法を用いて鑄型を正確に転写し、ナノスケールレベルの規則構造を持ち、さらにナノスケールレベルで組成変化可能な傾斜薄膜の合成が可能であると結論付けている。第7章では、単分散コロイド結晶をテンプレートとして用い、三次元周期構造を有する金属酸化物の作製について検討を行っている。得られた薄膜は三次元反転オパール構造を有しており、反応溶液はポリスチレン粒子間隙の深部・細部にまで浸透することを確認している。析出した TiO_2 膜はアナターゼ型であり、微細領域および PS 境界面においては、通常得られる薄膜と比較して高い結晶性を有していることを明らかとしている。LPI 法を用いることにより、それぞれの PS テンプレートの形状が正確に転写され、三次元周期を有する金属酸化物構造体が容易に作製可能であると結論付けている。 以上のように、本研究は、従来合成が困難であったナノスケールオーダーの周期構造を有する金属酸化物薄膜を、LPD 法および LPD 法を発展させた LPI 法を用いることにより、簡便かつ大面積に高次構造を有する金属酸化物の合成が可能であることを明らかにし、そしてこれらの結果は高次構造を有する金属酸化物の合成技術に大きく貢献するのみならず、新たな金属酸化物の応用展開への可能性を示すものであり価値ある集積であると認める。 よって、学位申請者 飯塚 幸彦は、博士（工学）の学位を得る資格があると認める。			