

氏名（本籍）	飯田 民夫（千葉県）
学位の種類	博士（工学）
学位授与番号	甲第 369 号
学位授与日付	平成 21 年 3 月 25 日
専攻	環境エネルギーシステム専攻
学位論文題目	Hot-wire CVD 法による二酸化チタン薄膜の作製とナノ結晶化に関する研究 (Preparations and nano-crystallization of TiO ₂ thin films by hot-wire CVD)
学位論文審査委員	(主査) 教授 野々村 修 一 (副査) 教授 栗林 志頭真 教授 安田 直彦 准教授 伊藤 貴 司

論文内容の要旨

本論文はHot-wire CVD法を用いてTiO₂薄膜を作製する手法を明らかにしている。そのためにHot-wire CVD装置の構築を行い、作製したTiO₂薄膜の構造評価、水素添加により原料ガスを希釈することによる酸化物薄膜のナノ結晶化に関する原子状水素の効果を実験的に明らかにし、その解釈を与えている。また、作製したTiO₂薄膜においても光触媒効果が得られることを明らかにしている。以下に本論文で得られた結果をまとめる。

- (1) Hot-wire CVD装置を自作し、TiO₂薄膜を作製するための原材料としてチタンアルコキシドである Ti(OC₃H₇)₄ : Titanium-tetra-iso-propoxideを用いている。原料ガスは常温で液体であるために、バブリング法を用いて反応室内に原料の蒸気を導入して製膜を行うことによりTiO₂薄膜がアナターゼ構造のナノ結晶が成長していることを初めて示した。また2.1[nm/sec]の高速製膜を得ている。さらにTiO₂薄膜の電気伝導度がフィラメント材料の混入によるドーピング効果を利用することにより改善できる可能性を指摘している。
- (2) TiO₂薄膜の構造に関する基板表面温度依存性の結果を示している。Hot-wire CVD法を用いる場合に問題となるフィラメントの輻射熱の影響も測定し、基板表面温度の補正を行っている。基板温度を244[°C]以上においてアナターゼ構造のナノ結晶TiO₂薄膜が得られることを示している。また表面SEM画像を用いた結晶粒の大きさを見積り約40~200[nm]である結果を得た。一方、XRDスペクトルより得られた結晶粒径は30~40[nm]であり、SEMからの得られた結晶粒の大きさとの間に相異があることを実験的に示した。この原因として、ナノ結晶子の集合体が結晶粒を形成していることにより説明した。
- (3) TiO₂薄膜において、フィラメント温度を1500[°C]以上にて作製したTiO₂薄膜の構造にルチル構造を観測している。これはバルク材料では、通常900[°C]以上においてアナターゼ構造からルチル構造への転移が始まるが、Hot-wire CVD法を用いることにより、基板表面温度312[°C]からルチル構造が発生していることを示した。これを説明するためにフィラメント温度の上昇により原子状水素の発生効率が上昇していることを推測した。さらにフィラメント温度と製膜速度の関係からも、製膜時における原子状水素効果の可能性を指摘した。
- (4) 原子状水素の効果を明らかにするために、作製時に水素ガスを意図的に原料ガスに添加することによりTiO₂の製膜を行っている。原料ガスのみ使用する場合にはアナターゼ構造であるが、水素希釈することによりルチル構造のナノ結晶TiO₂薄膜が得られることを見だし、原子状水素のナノ結晶化を促進する効果を明らかにした。さらに原子状水素の効果を確認するために、基板温度250[°C]という低温基板においてもルチル構造TiO₂薄膜の作製できることを示した。原子状水素の基板表面での働きとして(a)ナノ結晶化の促進と(b)エッチング効果を提案し、ナノ結晶TiO₂薄膜堆積時における製膜速度の低下が選択エッチングにより説明できることを提案した。また水素希釈を行うことにより、酸化物系薄膜の製膜時にHot-wire CVD法を用いた場合に問題となるフィラメントの劣化現象が抑制できることを見出した。

- (5) Hot-wire CVD 法で作製した TiO_2 薄膜の光触媒効果測定を行い、光触媒効果が観測できることを示した。水素添加無しの作製条件で製膜したアナターゼ構造 TiO_2 薄膜に比べて、水素希釈を行って作製したルチル構造 TiO_2 薄膜の方が高い光触媒効果を示すことを実験的に示した。

論文審査結果の要旨

本論文はホットワイヤーCVD 法を用いて二酸化チタン薄膜(TiO_2)の作製方法を確立し、低温基板温度にてナノ結晶化を実現する手法を見いだした研究内容を纏めたものである。

酸化物薄膜へのホットワイヤーCVD 法を適用した報告は殆ど無いのが現状である。本論文で始めてホットワイヤーCVD 法を用いて酸化物薄膜である二酸化チタン薄膜の作製を可能としている。一般には原料ガス中に含まれる酸素原子により高温フィラメントが酸化し、酸化物の製膜が不可能と考えられる。しかし、レニウム金属を用いること、原料となる分子の選択、基板温度とフィラメント温度の最適化、水素の添加により二酸化チタン薄膜の作製が可能であることが本論文にて示された。さらに、作製条件によりアモルファス構造、アナターゼまたはルチル構造のナノ結晶 TiO_2 薄膜が作製可能であることを明らかにしている。バルク材料ではルチル構造は 900°C 以上の熱処理が必要であることが分かっており、本論文にて 240°C の低温基板温度においてもルチル構造が得られることを示した。この結果は全く新しい認識を与えている。その理由として原子状水素が製膜表面での結晶核発生に寄与していることを証明するために意図的に水素分子を添加した際に、アナターゼ構造からルチル構造のナノ結晶 TiO_2 薄膜が 240°C 程度の表面基板温度にて成長できることを実験的に証明している。酸化物薄膜の製膜時において低温基板上で原子状水素により酸素が還元されるのではなく、二酸化チタンの結晶核を発生でき、さらにナノサイズの結晶薄膜が成長可能であるという初めての認識を与えたと考えられる。また酸化物薄膜である二酸化チタン薄膜の作製時に水素を添加することによりフィラメントの酸化も抑制できる実験的な証拠も示している。フィラメントの酸化反応と水素による還元反応が同時に生ずるために、水素量の制御によりフィラメントの寿命を延ばす手法も提案している。

この論文内容は当該分野で知られたジャーナル誌等に発表されており、学位論文として十分に評価できる。

最終試験結果の要旨

(1) 公表論文

この論文の主要な部分は論文として発表済み（審査付きジャーナル誌論文 1 編，審査付き国際会議論文 1 編）であり、この論文が学位論文として完成された内容である事を確認した。

(2) 修得単位

指定された単位を修得している事を確認した。

(3) 公聴会

公聴会を開催して審査を行った。学位審査委員会にて審議を行い、最終試験に合格と判断した。