T2R2 東京工業大学リサーチリポジトリ
Tokyo Tech Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	核生成界面を制御する溶液プロセス －異方成長CeO_2ナノワイヤー、CeO_2膜およびZnO膜の作製－
Title(English)	Solution-based Process Controlling Nucleation Interfacial Behavior —Fabrication of Anisotropic CeO_2 Nanowires, CeO_2 Films and ZnO Films—
著者(和文)	久保田雄太
Author(English)	Yuta Kubota
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11142号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:松下 伸広,矢野 哲司,中島 章,宮内 雅浩,生駒 俊之
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11142号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

Powered by T2R2 (Tokyo Institute Research Repository)

（博士課程）

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第　　号		学位申請者氏名	久保田雄太	
論文審査 審 査 員		氏　名	職　名	氏　名	職　名
	主査	松下伸広	教授	宮内雅浩	教授
	審査員	矢野哲司	教授		
		中島　章	教授		
		生駒俊之	教授		

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は“Solution-based Process Controlling Nucleation Interfacial Behavior -Fabrication of Anisotropically Grown CeO_2 Nanowires, CeO_2 Films and ZnO Films-”(核生成界面を制御する溶液プロセスー異方成長 CeO_2 ナノワイヤー，CeO_2 膜および ZnO 膜の作製ー)と題して英文にて記述され，Chapter 1～6 の 6 章で構成されている．

Chapter 1 ”Background and Objective of This Study”では，従来の異方成長ナノ粒子や機能性薄膜を作製する溶液プロセスの問題点から，添加剤やシードレイヤー無しの 100°C 以下にて機能性材料を作製しうる新規溶液プロセスを開拓する必要性を述べて，本研究の目的と意義を明確にしている．

Chapter 2 ”Novel Solution-based Processes”では，本研究で開拓した気液沈殿プロセス(Gas-liquid Phase Deposition: GPD)とガスアシスト液中成膜プロセス(Gas-assisted Liquid Phase Deposition: G-LPD)の特徴が密閉容器内で拡散させた NH_3 ガスを気液界面から原料溶液に供給して起こる気液界面や固液界面での不均一核生成にあると述べている．酸化物膜の液中成膜を行う指針として，反応ギブズエネルギー，沈殿平衡，各元素の熱化学計算を基に各酸化物の合成経緯を整理した上で，本研究では 1)H_2O と OH^-のどちらとも反応して酸化物と水酸化物が生成し且つ水酸化物より酸化物が酸性側で生成されやすい酸化セリウム(CeO_2)と，2)OH^-との反応で酸化物と水酸化物を生成し水酸化物よりも酸化物が酸性側で生成されやすい酸化亜鉛(ZnO)の 2 つを研究対象材料とする旨を述べている．

Chapter 3 ”CeO_2 Nanowires and Nanorods Fabrication by Gas-liquid Precipitation Process”では，GPD プロセスにより 6 μm 長の CeO_2 ナノワイヤーが 60°C という低温で合成できることを示すとともに，その異方成長を Stage 0: 気液界面における凝集体の生成，Stage 1: 溶液内 pH 勾配による{111}配向メソクリスタルの形成，Stage 2: メソクリスタル構成ナノ粒子の熟成，Stage 3: {001}への NO_3^-吸着による{001}安定化，Stage 4: {111}オリエントアタッチメントによる<011>成長，と各 Stage 毎に分けて説明し，異方成長 CeO_2 ワイヤーの形成メカニズムを提案している．

Chapter 4 “CeO_2 Film Fabrication by G-LPD Process”では G-LPD プロセスにより，シードレイヤー無し且つ 60°C の低温で，CeO_2 膜をポリエーテルスルホン(PES)樹脂基板や Ni 金属基板に成膜している．原料溶液の初期 pH を制御した実験ならびに原料溶液にヘキサメチレンテトラミンを少量加えた実験から，原料溶液の pH 制御と原料溶液外部からの NH_3 供給が重要であることを明らかにしている．さらに作製した CeO_2 膜を抵抗変化型メモリに応用する研究も行っている．抵抗変化型メモリとは，一定以上の電圧印加によって抵抗を変化させるメモリであり，CeO_2 膜は酸化ニッケル(NiO)膜や酸化チタン(TiO_2)膜よりも低電圧で動作するメモリ材料として期待されている．液中成膜による CeO_2 膜が抵抗変化型メモリとして動作しうることを示すとともに，約 0.5 V と気相法による膜よりも低スイッチング電圧で動作させることにも成功している．また，通常は初回動作時に必要となる 10 倍程度の電圧を一度印加する Forming Step が不要であるなど，G-LPD プロセスで作製した CeO_2 膜が抵抗変化型メモリに適した特性であることを明らかにしている．

Chapter 5 “ZnO Film Fabrication by G-LPD Process Using Ethylene Glycol”では，G-LPD プロセスで作製可能な酸化物膜の探索を目的として，Chapter 2 で選定した ZnO 膜の作製を試み，主溶媒をエチレングリコールとした改良型 G-LPD プロセスによりこれを実現している．改良型では輸送種に NH_3 の他に H_2O を追加することで緩やかに OH^-が生成され，気液界面の核生成の抑制によって ZnO 膜作製に成功している．この ZnO 膜は通常の液相法で形成されるロッドアレイ構造ではなく，密な連続構造となることから，可視光域で比較的高い 60%程度の透過率が得られている．

Chapter 6 “General Conclusions”では，本研究で得られた結果を統括している．

以上を要するに，本研究は低環境負荷な条件での CeO_2 ナノワイヤー形成とメカニズム解明ならびに低電圧でスイッチング動作可能な抵抗変化型メモリ用 CeO_2 膜および透明 ZnO 膜を作製するプロセス開拓に成功しており，工学的に意義が大きい．よって本研究は博士(工学)の学位論文として十分価値あるものと認める．

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は，東工大リサーチリポジトリ（T2R2）にてインターネット公表されますので，公表可能な範囲の内容で作成してください．