

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	スピンスプレー反応制御と90 以下の後処理により作製した機能性酸化物膜のフレキシブルセンサ応用
Title(English)	Flexible Sensors Utilizing Functionalized Oxide Films Fabricated by Controlling Spin-spray Reactions and Post-treatment below 90
著者(和文)	新田亮介
Author(English)	Ryosuke Nitta
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11784号, 授与年月日:2022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,生駒 俊之,宮内 雅浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11784号, Conferred date:2022/3/26, 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

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	新田 亮介	
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 Flexible Sensors Utilizing Functionalized Oxide Films Fabricated by Controlling Spin-spray Reactions and Post-treatment Below 90°C(スピンスプレー反応制御と90°C未満の後処理により作製した機能性酸化物膜によるフレキシブルセンサ)と題して英文にて記述され、7章で構成されている。

Chapter 1 "General Introduction"では、無機酸化物膜を用いたフレキシブルセンサの概念と必要性を概説した上で、Cu₂O、CuO、ZnOの物性と応用例を紹介している。さらに、それらの膜を100°C以下で作製可能なスピンスプレー法と新たに開発したミストスピンスプレー法について概説した上で、本論文の目的と意義、章構成を説明している。

Chapter 2 "Phase-pure Cu₂O Films Fabricated by Spin-spray Method"では、反応液に水酸化ナトリウム(NaOH)とアンモニア水(NH₃)の混合アルカリ溶液を用いたスピンスプレー法により、70°Cの低温で単相Cu₂O膜の作製に成功している。その理由として、原料溶液を十分な酸性雰囲気にする事でCu⁺の酸化が起こりにくく、常に新鮮なCu⁺イオンが反応場に供給されることを挙げている。NaOH濃度の増加は結晶核密度の増加と(111)の優先配向に寄与するのに対して、NH₃濃度の増加は粒子サイズの増加と(100)の優先配向に寄与があることを示し、条件の最適化により結晶化した2-3 μm厚のCu₂O膜をPET基板上に10分間で堆積することに成功している。

Chapter 3 "CuO Nanostructures Fabricated by Spin-spray Method"では、原料液に銅錯体溶液、反応液にNaOH溶液を用いることによりPET基板上に90°Cでナノシートからなる単相CuO膜が作製可能であることを示している。その理由として、酸性の原料液と強アルカリの反応液とを混合するスピンスプレー法での反応によりCu(OH)₂中間体が形成され、それらの水素結合による平行配置によってナノシートの微細構造になると説明している。原料溶液に銅クエン酸錯体溶液を用いた場合は表面が接して密集したナノシートクラスター構造となるのに対し、エチレンジアミン錯体溶液を用いると基板に垂直に分散配置したナノシートアレイ構造を取ることを示し、その違いはスピンスプレー法での反応時のOH基濃度にあると説明している。

Chapter 4 "CuO Thin Film Fabricated by Mist Spin Spray Method"では、超音波の利用により2-3 μm径の液滴(ミスト)からなる原料液と反応液を供給するミストスピンスプレー法を開発した上で、原料液に銅アンミン錯体、反応液にNaOH溶液を用いて濃度を最適化することにより、クラックのない33nm厚の緻密な単相CuO薄膜の作製に成功している。原料溶液中のNH₃濃度が増加して粒子サイズが減少するに伴い、バンドギャップも増大することを示し、その理由にナノ粒子による量子閉じ込め効果の可能性を挙げている。

Chapter 5 "Conductive ZnO Films Fabricated by Spin-spray Method"では、スピンスプレー法でクエン酸イオン添加の原料液とpH制御を行う反応溶液から作製した透明ZnO膜に紫外線(UV)照射すると導電性が発現するメカニズムの検証を行っている。TOF-SIMSやNMR測定データをもとに、膜中に含まれていたH₂OやOH基がZnOの光触媒効果によって格子間侵入型や置換型の水素ドナーとなる可能性を提案している。また、このUV照射による抵抗値の大幅な低減がクエン酸を添加せずに作製したナノロッド状ZnO膜でも得られることを示している。

Chapter 6 "Flexible Applications of Metal Oxide Films Fabricate by Controlling Spin-spray Reactions"では、Chapter 2のCu₂O膜が曲げ方向に平行に電流を流して測定する抵抗が線形的に変化することから曲げセンサとして、Chapter 3のナノシートアレイ構造のCuO膜の抵抗変化が20-80%の湿度範囲において高い線形性を示すことから湿度センサとして、Chapter 4の30 nm厚のCuO薄膜はグルコースセンサとして、Chapter 5で作製したナノロッド状ZnO膜とChapter 2のCu₂O膜の積層膜はフォトディテクターとして、それぞれフレキシブルデバイスとして応用できる可能性について述べている。

Chapter 7 "General Conclusions"では、本研究で得られた成果をまとめて、結論を記している。

以上を要するに、本研究はスピンスプレー法での反応の制御によって機能性無機酸化物膜を90°C以下の温度で作製し、それらをフレキシブルセンサとして応用できることを示したものであり、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。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られる。