

様式 I

博士学位論文調査報告書

論文題目

Fabrication of MoO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub> Thin Films Using Mist Chemical Vapor Deposition  
(MoO<sub>2</sub> および VO<sub>2</sub> 薄膜のミスト化学気相成長法による作製)

申請者 股村 雄也

最終学歴 令和 4 年 3 月  
京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー応用科学専攻博士課程  
研究指導認定見込

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
(主査) 教授 平藤 哲司

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 土井 俊哉

調査委員 京都大学大学院エネルギー科学研究科  
教授 藤本 仁

( 続紙 1 )

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	股村雄也
論文題目	Fabrication of MoO <sub>2</sub> and VO <sub>2</sub> Thin Films Using Mist Chemical Vapor Deposition (MoO <sub>2</sub> および VO <sub>2</sub> 薄膜のミスト化学気相成長法による作製)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、低エネルギー消費かつ低コストでの薄膜作製が可能な、ミスト化学気相成長法 (ミスト CVD 法) を利用して、次世代の電池やスマートウィンドウへの応用が期待される材料である、MoO<sub>2</sub> および VO<sub>2</sub> 膜を作製するプロセス、および作製した膜の応用に関する研究をまとめたものである。本論文は 5 章からなり、主な内容は以下の通りである。</p> <p>第 1 章は序論である。ミスト CVD 法の特長および本手法を用いたこれまでの研究を概説し、本手法が優れた特性を示す酸化物膜を低エネルギー消費で作製するプロセスとして有望であることを述べている。新たに本手法の適用が期待される酸化物として MoO<sub>2</sub> および VO<sub>2</sub> を挙げ、その特長と応用先を概説している。MoO<sub>2</sub> および VO<sub>2</sub> をミスト CVD 法で成膜した従来研究の問題点として、得られる MoO<sub>2</sub> および VO<sub>2</sub> 膜の特性が他のプロセスで作製された膜と比較して劣っていること指摘し、優れた特性の MoO<sub>2</sub> および VO<sub>2</sub> をミスト CVD 法を用いて作製するための本研究の取り組みについて紹介している。</p> <p>第 2 章では、平滑な MoO<sub>2</sub> 薄膜を得ることを目的として、モリブデンリアセチルセトナートのメタノール溶液を原料溶液とし、成膜温度および基板設置位置が得られる膜に与える影響を調べている。炉温を 440 °C 以上とした場合に MoO<sub>2</sub> が得られるものの、550 °C では異相を含む膜が得られることを示している。また炉温 480 °C で成膜すると、30 cm<sup>2</sup> 以上の広い面積にわたって、平滑かつ均一な膜厚の単相 MoO<sub>2</sub> 膜が得られること、および得られた MoO<sub>2</sub> 膜が <math>2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}</math> と低い比抵抗を示すことを明らかにしている。</p> <p>第 3 章では、VO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、得られた VO<sub>2</sub> 膜のサーモクロミック特性評価を行った結果について述べている。4 価のバナジウム塩であるバナジルアセチルアセトナートを前駆体として用い、そのメタノール溶液および水溶液を用いて、原料溶液中の溶媒が、得られる酸化バナジウムの結晶相に与える影響を調べている。メタノール溶液を用いた場合には、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が得られる一方で、水溶液を用いた場合には単相の VO<sub>2</sub> 膜が得られることを明らかにしている。また膜中の元素の定性および化学状態分析を行い、メタノールを用いた膜には炭素の混入が確認される一方、VO<sub>2</sub> 膜中には炭素の混入が確認されないことを示している。得られた VO<sub>2</sub> が、従来ミスト CVD 法で作製された VO<sub>2</sub> 膜と比較して、高い可視光透過率を示しかつ、温度変化に伴う金属絶縁体相転移によって、大きな赤外線透過率を示すことも明らかにし、優れたサーモクロミック特性を示すことを明らかにしている。</p>			

第 4 章では、VO<sub>2</sub> を利用したデバイスに VO<sub>2</sub> の配向度と配向方位が重要な役割を果たすことを指摘したうえで、R 面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上にエピタキシャル成長させた V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の熱酸化させることで、従来報告のない特異な方位に配向した VO<sub>2</sub> 膜を作製するプロセスを提案している。まずミスド CVD 法によって V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をエピタキシャル成長させ、得られた V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の配向性を評価している。作製された V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜が、異なる 2 つの方位の結晶で構成されていて、これら 2 つの V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 結晶が互いに、C 軸に関して 60° 回転した関係をもっていることを明らかにしている。続いて得られた V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を、温度および時間を変えながら N<sub>2</sub>-1%O<sub>2</sub> 雰囲気中で熱酸化させ、VO<sub>2</sub> 膜を得るための熱酸化条件を明らかにしている。得られた VO<sub>2</sub> 膜の配向性を評価し、膜が異なる 2 つの方位をもった結晶で構成されていて、これら 2 つの結晶がそれぞれ (2-3-1) および (23-1) が基板表面に対して数度傾いた、従来報告されたことのない方位に配向していることを示している。また V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が VO<sub>2</sub> に酸化するメカニズムについて考察している。V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および VO<sub>2</sub> の原子配置および酸化前後の方位関係から、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が NiAs 型の結晶構造の枠組みを保持して進行していること、および、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の格子が、基板と水平な方向に大きく縮むのを避けるように VO<sub>2</sub> に酸化していると考ええることで、酸化後の VO<sub>2</sub> の結晶方位の決まり方を説明可能であると述べている。さらに得られた VO<sub>2</sub> 膜の金属絶縁体相転移前後での抵抗変化を評価し、得られた VO<sub>2</sub> 膜が直接基板上にエピタキシャル成長した VO<sub>2</sub> に劣らない大きな抵抗変化を示すことを明らかにしている。

第 5 章は総括で、本論文で得られた成果を要約し、今後の展望を述べている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、低エネルギー消費かつ低コストでの薄膜作製が可能な手法であるミスト化学気相成長法(ミスト CVD 法)を利用して、次世代の電池やスマートウィンドウへの応用が期待される材料である、 $\text{MoO}_2$  および  $\text{VO}_2$  を作製するプロセス、および作製した膜の応用について研究した結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

モリブデンルアセチルアセトナートのメタノール溶液を用いたミスト CVD により、緻密で平滑な  $\text{MoO}_2$  膜が作製できることを示した。また、幅広い面積にわたって均一な単相  $\text{MoO}_2$  を作製できることを示した。

バナジルアセチルアセトナートの水溶液を用いることで、単相の  $\text{VO}_2$  膜を作製することが可能であること、また得られた  $\text{VO}_2$  膜のサーモクロミック特性が他のプロセスで作製された  $\text{VO}_2$  に劣らず、さらにこれまでミスト CVD 法で作製された  $\text{VO}_2$  よりも優れていることを示した。

$\text{V}_2\text{O}_3$  のエピタキシャル成長膜をミスト CVD 法で作製し、得られた  $\text{V}_2\text{O}_3$  を熱酸化させることで、従来報告のない方位に配向した  $\text{VO}_2$  膜を作製するプロセスを提案した。また酸化後に得られる  $\text{VO}_2$  の方位の決まり方が、 $\text{V}_2\text{O}_3$  が NiAs 型の結晶構造の枠組みを保ちながら  $\text{VO}_2$  に酸化し、かつ  $\text{V}_2\text{O}_3$  の結晶方位が基板水平方向に対し、大きく縮むのを避けるように酸化していると考えられることで説明可能であると提言した。

これらの成果は、低エネルギー消費での酸化物薄膜作製プロセスの開発を進展させるものであり、学術上、実用上の寄与が大きい。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和4年2月21日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文の全文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降