

氏名	お <small>ぎわ</small> 澤 <small>なお</small> 尚 <small>し</small> 志
学位の種類	博 士 (エネルギー科学)
学位記番号	論 エ ネ 博 第 34 号
学位授与の日付	平成 15 年 11 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	PREPARATION, MICRO FABRICATION AND ADVANCED FUNCTION DEVELOPMENT OF CERAMIC THIN FILMS BY USING SYNTHESIS FROM AQUEOUS SOLUTIONS (水溶液合成法を用いたセラミックス薄膜の調製, 微細加工および高機能化)
論文調査委員	(主 査) 教授 八 尾 健 教授 吉 川 暹 教授 足 立 基 齊

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水溶液からのセラミックス薄膜の合成、ならびに合成した薄膜の微細加工及び高機能化を目的として研究を進め、多くの有益な知見を得た結果についてまとめたもので、6章から成っている。

第1章は序論で、水溶液からのセラミックス薄膜合成法である、金属フルオロ錯体の加水分解反応を利用した金属酸化物の合成、ならびに生体模倣反応を用いたアパタイト薄膜の合成について、特徴や従来<sup>の</sup>知見を整理している。そして、これら<sup>を</sup>を応用展開するために、チタンフルオロ錯体の加水分解反応を用いた水溶液からの酸化チタン薄膜合成における種結晶と溶液組成の影響、デバイス作成への応用を目指した水溶液合成法とレジストパターン転写の組み合わせによる酸化チタン薄膜のマイクロパターニング、水溶液合成酸化チタン薄膜を人工骨材料に適用するための生体適合性の検討、チップデバイス等の高機能生体材料を開発するためのアパタイトのマイクロパターニングについて述べている。

第2章では、チタンフルオロ錯体の加水分解反応を用いた水溶液からの酸化チタン薄膜合成における種結晶と溶液組成の影響を検討した結果について述べている。チタンフルオロ錯体の水溶液に、加水分解反応を促進する酸化ホウ素を過剰に添加することにより、均質で様な酸化チタン薄膜が基板上に常温常圧下で形成することを明らかにした。また、フルオロ錯体の濃度が低く、浸漬時間が短い場合には、種結晶として酸化チタン微粒子を水溶液に添加することにより、酸化チタン薄膜の形成が促進されることを明らかにした。

第3章では、チタンフルオロ錯体の加水分解反応を用いた水溶液からの酸化チタン薄膜合成とレジストパターン転写を組み合わせた酸化チタン薄膜のマイクロパターニングについて検討を行った結果について述べている。フォトリソグラフィによりレジストパターンを形成した基板に、チタンフルオロ錯体の加水分解反応を用いて酸化チタン薄膜を形成し、その後、有機溶剤を用いてレジストとその上に生成した酸化チタンを除去することにより、基板にレジストパターンを転写した酸化チタンの微細パターンが形成するを明らかにした。得られたパターンの最小線幅は、用いたレジストパターンの最小線幅と等しい300nmであった。DRAMやMOSトランジスタ等の電子デバイス作成への応用が期待される。

第4章では、水溶液合成酸化チタンの人工骨材料としての生体適合性を、擬似体液を用いて評価した結果について述べている。チタンフルオロ錯体の加水分解反応を用いて水溶液から各種有機高分子基板上に酸化チタン薄膜を形成した。これを人の血漿の約1.5倍の無機イオン濃度を有する擬似体液(1.5SBF)に浸漬すると、基板表面に骨の無機成分であるアパタイトが析出することを明らかにした。平板だけでなく、織布のような複雑な形状の基板上にもアパタイトを析出させることが可能であった。基板とアパタイトの接着強度は高く、特に基板がポリエチレンテレフタレートの場合は、約5.9MPaの高い

値を示した。有機高分子の持つ、優れた成形性、多様な力学的性質を活かした人工骨材料など、先端医療材料開発への応用が可能である。

第5章では、生体模倣反応とレジストパターン転写を組み合わせたアパタイトのマイクロパターン形成法として、3つの方法を検討した結果について述べている。方法1では、人の血漿とほぼ等しい無機イオン濃度を有する擬似体液（SBF）中で、CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスとレジストパターンを形成した基板を接触させ、アパタイトの核形成を誘起した後、1.5SBFに浸漬し、アパタイト薄膜を成長させた。その後、有機溶剤によりレジストとその上に生成したアパタイトを除去した。方法2では、SBF中でCaO-SiO<sub>2</sub>系ガラスとレジストパターンを形成した基板を接触させ、アパタイトの核形成を誘起した後、有機溶剤によりレジストとその上に生成したアパタイト結晶核を除去した。その後、1.5SBFに浸漬し、アパタイト薄膜を成長させた。方法3では、CaO-SiO<sub>2</sub>系ガラス粉末を分散させたSBF中にレジストパターンを形成した基板を浸漬し、アパタイト薄膜を形成した後、有機溶剤によりレジストとその上に生成したアパタイトを除去した。いずれの方法でも、レジストパターンを転写したアパタイトの微細なパターンが基板上に形成した。パターンの最小線幅は約2 μmであった。生体親和性に優れたアパタイトで微細なパターンを形成することにより、バイオセンサー、ドラッグデリバリーシステム、あるいは細胞をセンサ素子とするチップデバイスなど、高度な機能を有する生体材料の開発が可能になる。

第6章は結論であり、本論文で得られた成果を要約している。

#### 論文審査の結果の要旨

本論文は、水溶液からのセラミックス薄膜の合成、並びに薄膜の微細加工及び高機能化を目的として研究した結果をまとめたもので、主な成果は以下のとおりである。

1. チタンのフルオロ錯体の加水分解により、水溶液から酸化チタン薄膜が常温常圧下で直接合成される。この水溶液合成法において、加水分解反応を促進する酸化ホウ素を過剰に添加することにより、均質で様な酸化チタン薄膜が基板上に形成することを明らかにした。また、フルオロ錯体の濃度が低く、浸漬時間が短い場合には、種結晶として酸化チタン微粒子を水溶液に添加することにより、酸化チタン薄膜の形成が促進されることを明らかにした。
2. フォトリソグラフィによりレジストパターンを形成した基板上に、水溶液合成法を用いて酸化チタン薄膜を形成し、その後、有機溶剤を用いてレジストとその上に生成した酸化チタンを除去することにより、レジストパターンを転写した酸化チタンの微細なパターンが得られることを明らかにした。得られたパターンの最小線幅は、用いたレジストパターンの最小線幅と等しい300nmであった。誘電体メモリー等の電子素子作成に応用できる。
3. チタンフルオロ錯体の加水分解反応を用いて水溶液から各種有機高分子基板上に酸化チタン薄膜を形成した。これを人の血漿の約1.5倍の無機イオン濃度を有する擬似体液に浸漬すると、基板表面に骨の無機成分であるアパタイトが析出することを明らかにした。基板とアパタイトの接着強度は高く、特に基板がポリエチレンテレフタレートの場合は、約5.9MPaの高い値を示した。優れた成形性、多様な力学的性質を有する有機高分子を、人工骨などの先端医療材料へ応用する道を開いた。
4. 生体模倣反応を用いて水溶液からアパタイト薄膜を常温常圧下で合成することが可能である。フォトリソグラフィによるレジストパターン形成と、生体模倣反応を組み合わせ、ガラス基板上にアパタイトの微細なパターンを形成した。パターンの最小線幅は約2 μmであった。アパタイトの微細なパターンを得ることによって、バイオセンサー、ドラッグデリバリーシステム、細胞をセンサ素子とするチップデバイスなど、高度な機能を有する生体材料の開発が可能になる。

以上要するに本論文は、水溶液からセラミックス薄膜を合成する手法を進展させ、その微細加工及び高機能化を実現することにより、新規で有用な材料開発を行ったもので、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。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、平成15年9月22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。