

(続紙 1)

京都大学	博士 (エネルギー科学)	氏名	SAMIA TABASSUM
論文題目	Investigation and improvement of environmental stability of Al-doped ZnO transparent electrode (Al ドープ ZnO 透明導電膜の環境安定性の調査とその改善に関する研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>液晶パネルや太陽電池に使われる透明電極としてスズドープ酸化インジウム膜(ITO)が多く使われているが、インジウムが枯渇性資源のため、代替材料の開発が重要となっている。アルミニウムドープ酸化亜鉛薄膜は代替材料として注目されているが、耐久性に問題があり殆ど実用化に至っていないのが現状である。本論文は、ITO の代替材料として注目されているアルミニウムドープ酸化亜鉛透明電極の経時安定性について論じた結果をまとめたもので、7章からなっている。</p> <p>第1章は序論で、研究の背景であり、透明電極の概要と求められる性質、本研究の対象である酸化亜鉛の特性を調査し、透明電極としての応用の可能性について調査している。さらに、透明電極として酸化亜鉛に関するこれまで公表されている研究報告をまとめ、実用化に向けて克服する課題として経時安定性の問題をあげている。その後、本研究では経時安定性向上に着目し、特に比較的安価に薄膜を作製できるゾルゲル法について、スパッタ法と比較しつつ安定性を決定する要因について調査することを目的と定めている。</p> <p>第2章は研究方法についてであり、本研究で用いたゾルゲル法、スパッタ法によるアルミニウムドープ酸化亜鉛(AZO)薄膜の試料作製方法およびX線回折、光学特性、XPS、電気抵抗測定、ホール効果測定、SEMなどによる諸性質の調査方法について述べている。</p> <p>第3章はAZO薄膜作製時のアルミニウムドープ量、熱処理雰囲気、およびAZO薄膜の表面にクロムまたはチタンの金属薄膜を設けた時の経時安定性について調査した結果を述べている。結果としてアルミニウムドープ量($Al/(Al+Zn)=1.18\%$)、純水素下で焼鈍した試料が最も電気抵抗が低くなり、高いキャリア濃度とホール移動度を示し、さらに、金属薄膜を表面に設けると安定性は増すが、同時に透過性が劣ることを報告している。</p> <p>第4章はゾルゲル法で作製したAZO薄膜の経時安定性についてXPSなどを用いて更に詳細に調査した。真空下で600℃の熱処理により比較的安定な試料が得られ、その試料に対して高温多湿(85℃、85%)条件下40日の安定性試験を行ったところ10倍程度の抵抗率の増加がみられたものの、作製した試料の中では最も安定性に優れていた。その原因についてXPSにより深さ方向の元素分析を行ったところ、試料薄膜の極表面に酸化アルミニウム膜が形成され、それが保護膜となり安定性が増していることを示唆する結果について述べている。</p>			

第5章ではゾルゲル法とスパッタ法で作製したAZO薄膜の安定性について比較実験を試み、スパッタ法がより安定であるという結果を得ている。スパッタ膜の方がより緻密な構造をもち、また110配向を有しているのに対してゾルゲル法で作製された薄膜は002配向を有しており、それが安定性の主な原因であると述べている。

第6章は第5章で見出した110結晶配向性が安定化に大きく寄与していることを検証するため、スパッタ膜の上にゾルゲル法でAZO薄膜を作製し、配向性と安定性を調査した。その結果、ゾルゲル法にもかかわらず、下地に影響されて110配向を有する薄膜の作製に成功し、かつ作製された薄膜の安定性は向上したと述べている。

第7章は全体を通じての要約と結論を述べた後、AZO薄膜の実用化に向けての更なる課題について述べている。

本論文には、銀、ニッケル、カルシウムをドーブしたZnO薄膜の安定性とXPSを用いた断面方向の元素濃度変化についての実験結果が付録として記されている。

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

液晶パネルや太陽電池に使われる透明電極としてスズドーパ酸化インジウム膜(ITO)が多く使われているが、インジウムが枯渇性資源のため、代替材料の開発が重要となっている。アルミニウムドーパ酸化亜鉛薄膜は代替材料として注目されているが、耐久性に問題があり殆ど実用化に至っていないのが現状である。本論文はその耐久性向上のための基礎的知見を得るため、ゾルゲル法、スパッタリング法で作製した薄膜の構造および熱処理条件が耐久性(85℃湿度85%720時間(30日)の過酷試験)に及ぼす影響を調査したもので、以下の結果を報告している。

1、ゾルゲル法で作製した薄膜において、熱処理条件、熱処理雰囲気が電気伝導性に与える影響を調査した。真空中の熱処理では600℃で熱処理を行った試料が耐久性にすぐれていることを見出した。XPSで詳細に調査した結果、表面に酸化アルミニウムとみられる保護膜ができることにより耐久性が向上していることを示唆する結果を得た。

2、アルミニウムドーパ量および熱処理雰囲気を変化させて調査したところ水素雰囲気で熱処理を行うと抵抗値の低い薄膜ができ、ホール係数測定からキャリアの濃度と移動度の向上がその原因であることを確認し、酸素欠損量が重要であることを示した。また、同時に最適なアルミニウムドーパ量($Al/(Al+Zn)=1.18\%$)を実験的に求めた。

3、ゾルゲル法で作成された薄膜にクロムやチタンなどの高耐蝕金属保護膜を表面に設けることにより耐久性が向上することを見出した。しかし、同時に光学特性が低下することを明らかにし、実用面から最適な保護膜厚さが存在することを示した。

4、スパッタリング法で作製した薄膜はゾルゲル法で作製した薄膜と比較して高い耐久性を有することを見出した。その原因はゾルゲル法で作製した薄膜は002配向しているがスパッタリング薄膜は110配向している。そこで、スパッタリング法で作製した薄膜の上にゾルゲル法で薄膜をつけると、110配向の膜ができ、その薄膜は高い耐久性を示しており、結晶方位が耐久性の向上に重要であることを示した。

以上の研究は、アルミニウムドーパ酸化亜鉛薄膜の透明電極としての安定性について論じたもので、安価な酸化亜鉛透明電極薄膜の実用の観点から重要な成果を含んでおり、学術上、実用上、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26年9月19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。

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