【260】

氏　　　名	川　保　栄　一（かわ　また　えい　いち）
学位の種類	工　学　博　士
学位記番号	論 工 博 第 904 号
学位授与の日付	昭 和 51 年 5 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	**有機スズ化合物による薄膜抵抗体の製法とその性質に関する研究**
論文調査委員	(主 査) 教 授 田中哲郎　教 授 川端　昭　教 授 大谷泰之

論　文　内　容　の　要　旨

本論文は有機スズ化合物を出発原料として製作した酸化スズ等による薄膜抵抗体の導電的性質を中心にして，その製法，薄膜の結晶構造，光学的特性および電気的諸特性に関する研究結果をのべたもので，8章から成っている。

第1章は緒論で，有機スズ化合物の概要，本研究の目的および内容等について記述してある。

第2章では，代表的な有機スズ化合物を合成し，その絶縁抵抗，誘電損および反磁性帯磁率を測定して理論値と比較検討している。またこれらに Co^{60} による放射線照射を行って，光学的スペクトルの変化を観測調査した結果をのべている。

第3章では，液相の有機スズ化合物テトラアルキルスズの熱分解によるスズと炭素の複合薄膜抵抗体を扱っている。まず，テトラアルキルスズの熱分解について赤外線吸収スペクトルおよびガスクロマトグラフによる調査結果をのべ，ついでテトラアルキルスズを熱分解してスズと炭素の複合薄膜抵抗体を製作し，製作条件が面抵抗率におよぼす影響を検討し，得られた複合薄膜の結晶構造の解析を行ない，電気的諸特性を測定して，ベンゼンの熱分解による炭素薄膜抵抗体の特性と比較検討した結果についてのべてある。

第4章では，テトラアルキルスズの熱分解による透明薄膜抵抗体を扱っている。すなわち，テトラアルキルスズを酸素分圧の異なる減圧雰囲気中，比較的低温で熱分解して得た薄膜を用いて，酸化スズによる透明薄膜抵抗体を製作し，製作条件，膜構造，透過率および電気的特性を検討して，従来の塩酸塩による酸化スズ薄膜と比較評価している。

第5章では，固相の有機スズ化合物，有機酸スズの真空蒸着法による透明薄膜抵抗体についてのべている。蒸着条件を異にして製作した有機酸スズの真空蒸着膜を空気中で焼成することにより透明薄膜抵抗体を製作し，蒸着および焼成条件が面抵抗率および透過率におよぼす影響を検討している。また得られた薄膜の諸特性を測定して，同様な方法で製作した金属スズによる透明薄膜の特性と比較検討して，焼成過程

における酸化機構について考察を加えている。

第6章では，有機酸スズの煙化法によるアンチモン添加透明薄膜抵抗体を扱っている。まず有機酸スズの熱分解に関する調査結果についてのべ，ついで有機酸スズの気体を空気中で加熱基板に接触させて製作した薄膜および同様な方法によるアンチモン添加薄膜について，導電性を中心とした両薄膜の諸特性の測定結果を比較検討して，ドーピングの効果について記述してある。なお実験に用いたドーパントは，母体原料の有機酸スズに適合し，かつ熱分解過程で塩化水素が発生しないようなものが選ばれている。

第7章では，有機酸スズの蒸気吹付法によるアンチモン添加透明薄膜抵抗体を扱っている。すなわち，酸化雰囲気中で有機酸スズの気体を加熱基板に吹付けて製作したアンチモン添加薄膜について，導電性を中心に構造解析，光学的および電気的特性の測定を行って，薄膜の導電機構について考察を加えている。また薄膜の機械的強度について調査した結果についてものべてある。

第8章は結論で，本研究によって得られた主な成果，本研究の工学的意義および今後に残された問題等について記述が行われている。

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

従来電子工学に利用される薄膜抵抗体には，炭素薄膜，金属薄膜および金属酸化物薄膜などがあるが，このうち金属酸化物薄膜には透明なものがあるので，透明電極として実用上最近とくに注目をあびている。本論文は，電子工学的見地からは従来ほとんど顧みられていなかった有機スズ化合物を出発原料とし，これを熱分解することによって得られるスズと炭素の複合薄膜抵抗体，および酸化スズのみより成る透明薄膜抵抗体について，その製法，結晶構造，電気的諸特性および光学的性質を調査した結果をまとめたもので，得られた成果の主なものはつぎのとおりである。

1. まず出発原料となる有機スズ化合物そのものの電気的特性を測定し，その誘電的性質を明らかにするとともに，赤外線や紫外線を用いてその吸収スペクトルから構造を確認し，化学結合に関係ある有用な知見を得た。

2. テトラアルキルスズを真空中，1000～1050℃に加熱して得られる熱分解生成物が，スズと炭素の複合薄膜であることを確かめ，この方法を用いて面抵抗率が高くてしかも温度係数が小さく，負荷特性，耐湿特性，経時変化特性などの点で優れた高安定薄膜抵抗体を作成することに成功し，この方法が工業的にも充分実用し得ることを示した。

3. テトラアルキルスズを 10^{-2}～10^{-3} Torr の酸素分圧中，500～600℃の温度に加熱して得られる熱分解生成物が，酸化スズ薄膜であることを確かめ，この方法を用いて面抵抗率が低く，電気的および光学的特性の優れた透明薄膜抵抗体を作成することに成功し，この方法が従来の4塩化スズ熱分解法に比べて優れていることを示した。

4. 酢酸第一スズのような有機酸スズの真空蒸着膜を空気中で焼成することによっても，酸化スズの透明薄膜抵抗体が得られることを示し，特性の良好な薄膜を得るための蒸着および焼成の条件を明らかにした。

5. 有機酸スズの空気中熱分解反応によって得られる，酸化スズ透明薄膜抵抗体の電気的特性を改善す

るために，不純物ドーピング法について調査し，Sb_2O_3 を添加した酒石酸をドーパントとして母体原料に添加する方法が，この場合最も効果的であることを示した。

6. 透明薄膜抵抗体のさらに新しい製法として，アンチモンドーパントを含む酢酸第一スズの蒸気を，酸素を含むキャリアガス（アルゴン）を使って，加熱基板面に吹き付ける方法を開発し，特性良好な薄膜を得るための諸条件を確立した。

7. 酸化スズ薄膜は従来4塩化スズ熱分解により作成されるのが普通であったが，この方法では熱分解の際に塩素または塩化水素が発生し，これが量産を妨げる一原因になっていた。著者の方法によれば熱分解の際に有害物質の発生は認められず，公害の観点からも安全な方法を開拓したことになる。

以上要するに本論文は電子工学に用いられる薄膜抵抗体あるいは透明薄膜抵抗体の製作につき，従来ほとんど試みられたことのない有機スズ化合物を出発原料とした製法と，これによって得られた薄膜の特性についてのべたもので，学術上・実際上貢献するところが少なくない。

よって，本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。