

論文内容の要旨

博士論文題目 スプレー熱分解成膜法によるナノ粒子被覆透明導電膜の構造と物性
氏名 深野達雄

(論文内容の要旨)

次世代の太陽電池や有機発光デバイスなどに用いる透明導電酸化物 (TCO) 膜には、表面電子状態を含む広範囲な物性に亘り、高水準の特性が要求される。このため材料探索や成膜方法の検討が行なわれて来たが、本研究は従来物質を用い、膜構造の工夫により特性を向上させることを目指してナノ粒子被覆膜の構造と物性を研究したものである。

研究の第1目的は、新規構造の TCO 膜を開発することにより電気的特性やイオン化ポテンシャル I_p を向上させること、第2目的は、可視光平均透過率 T_{av} が 85%以上、電気抵抗率 R_e が $2 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 以下、 I_p の深さが 5.0 eV 以上の TCO 膜を形成することであると述べている。これらを実現するためナノ構造の利用に的を絞り、フッ素ドーパド錫酸化物 (FTO) ナノ粒子単層被覆インジウム錫酸化物 (ITO) 膜 (ITO/nano-FTO と略記) を研究対象としている。

本論文では成膜法として間欠スプレー熱分解成膜法を採用している。成膜条件を検討し、 340°C の温度で $R_e = 3.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、 $T_{av} > 90\%$ の ITO 膜、 $R_e = 7.4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ 、 $T_{av} > 90\%$ の FTO 膜を得ている。 340°C は高性能 FTO 膜の成膜温度として世界トップ水準の低さである。次に、ITO 膜表面に種々の粒径 D_{av} の FTO ナノ粒子を成長させる方法を検討し、FTO 溶液噴霧回数を変化させるのみで粒径が制御できることを発見して $D_{av} = 7, 13, 26 \text{ nm}$ の高結晶性 FTO 粒子を ITO 膜上に緻密で単層状に形成するのに成功している。膜のミクロな形態、結晶構造について詳細な記述がある。このような ITO/nano-FTO の電気特性、光学特性、 I_p 特性を評価し、 $T_{av} > 85\%$ 、 $R_e = 1.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ (ITO 膜や FTO 膜の R_e より低い)、 $I_p = 5.01 \text{ eV}$ (ITO 膜や FTO 膜の I_p より深い) を得ている。また、キャリア密度 n_e や I_p が特異な D_{av} 依存性を示すことを見出すとともに、酸化や還元雰囲気中での熱処理による物性変化を調べ、安定であるとしている。

最後に、エネルギーバンド・モデルを用いて ITO/nano-FTO の特異な物性を説明している。格子ミスマッチにより ITO/nano-FTO 界面に多数の準位 (IS) が発生し、これに FTO ナノ粒子の電子が捕獲されたため I_p が深くなるとしている。このような現象は ITO/FTO に限定されるものではなく、下地膜とナノ粒子が可視光で透明な n 型縮退半導体である、ナノ粒子が膜より高いフェルミ準位を持つ、膜/粒子界面に IS が形成される、IS 数とナノ粒子中のキャリア数が同程度であるなどの条件を満たせば他の種々の材料で起こり得ると述べている。

今後の課題として、ITO/nano-FTO の特異な物性を定量的に理解するためには、ナノ粒子内の n_e 、 I_p の深さ依存性などの測定が必要であると指摘している。

(論文審査結果の要旨)

本論文は次世代の太陽電池や有機発光デバイスなどに用いられる透明導電酸化物(TCO)膜の高性能化を目指し、FTO ナノ粒子被覆ITO膜の構造と物性を研究したものである。TCO材料として良く知られたFTO(フッ素ドープ錫酸化物)、ITO(インジウム錫酸化物)を用い、非常に簡単な装置で膜構造を制御することにより、電気的、光学的特性の優れた新TCO材料を開発している。著者のオリジナリティは、

- 1) 間欠スプレー熱分解成膜法と言う簡便な方法で加温ガラス基板にITO膜を形成し、その表面にFTO溶液を噴霧すると、数ナノメートルの粒径をもつ高結晶性FTOナノ粒子が単層状に成長し、噴霧回数により粒子サイズを制御できる、
- 2) 複合膜の物性はFTO粒径に依存して系統的に変化するが、キャリアー濃度は源物質より20-130%高く、イオン化ポテンシャルは100-200%深く、しかも、高透明である

ことを発見した点にある。可視光領域の透明度は90%以上ある。このような特性が340℃と言う世界トップ水準の低温で得られたのは最初である。物性が酸化、還元雰囲気中の熱処理によりほとんど変化しないので、複合膜を実用デバイスの作成プロセスに組み込むことが可能と考えられる。著者はエネルギーバンド・モデルを用い、FTOナノ粒子被覆ITO膜の特異な物性を説明している。すなわち、格子ミスマッチにより膜界面に多数の準位が発生し、これにFTOナノ粒子の電子が捕獲されるため、イオン化ポテンシャルが深くなるとしている。このような現象はこの物質系に限らず、一定の条件を満たせば他の種々の材料で起こり得ると述べている。さらに定量的な理解を得るため、ナノ粒子内のキャリアー密度、イオン化ポテンシャルの深さ依存性を調べるのが、今後の課題であると指摘している。

以上のように、本論文は今後必要になる実用透明導電酸化物膜の高性能化に新しい道を拓いたものである。よって、審査員一同は本論文が博士(工学)の学位論文として優れたものと評価し、審査結果を合格とした。