

| | |
|---------------|---|
| 氏 名 (本 籍) | Radhouane Bel Hadj Tahar (チュニジア) |
| 学 位 の 種 類 | 博 士 (工学) |
| 学 位 記 号 番 号 | 甲第 103 号 |
| 学 位 授 与 年 月 日 | 平成 11 年 3 月 25 日 |
| 専 攻 | 物質工学専攻 |
| 学 位 論 文 題 目 | Studies on Transparent, Electrically Conducting Films by Sol-Gel Process (ゾルーゲル法による透明導電膜に関する研究) |
| 学位論文審査委員 | (主査) 教 授 高 橋 康 隆 (副査) 教 授 塗 師 幸 夫 教 授 箕 浦 秀 樹 助教授 大 矢 豊 |

論文内容の要旨

A simple fabrication method that is capable of producing highly transparent and conducting thin films of In_2O_3 , ITO, and Cd_2SnO_4 has been developed. Aqueous and organic systems have been investigated. The formation and growth process of microcrystalline In_2O_3 grains strongly depend on the preparation system. Multiple coatings of very thin layers using a diluted solution and/or slow substrate withdrawal speed result in films with large crystallite size and improved mobility. The scattering at charged and neutral impurities are the main factors that affect the electrical mobility. Tin concentration exceeding the solubility limit of about 5 at.% is inactive in generating free carriers. To our knowledge the minimum resistivity of $3.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ found in this study for the ITO films is the lowest value reported for the sol-gel processed films. The purity of the starting materials also has a crucial effect on the conductivity of the formed films. Thus purer and cheaper indium acetate was found to be far more suitable as starting material than alkoxides that have difficulties in their preparation and purification.

A new application of divalent-metal-doped indium oxide films as humidity sensor has been demonstrated. Humidity detection was attributed to both electrolytic conduction and protonic transport in the adsorbed layer. The sensor shows rapid and selective response to moisture and no degradation has been observed. Full regeneration can be achieved by simply flowing dry air. The film resistance can be freely adjusted according to the resistance meter used.

A simple route for producing single-spinel-phase polycrystalline Cd_2SnO_4 films is described. The key feature of the fabrication method is that the films must be deposited at temperature high enough to allow the formation of CdO , which stabilizes cadmium, but not too high to avoid cadmium loss as metal vapor and therefore the formation of CdSnO_3 .

perovskite phase. The apparition of CdSnO_3 , CdO , or SnO_2 phases drastically affects the electrical and optical properties of the films. The sol composition and the firing ambient are critical factors that have to be carefully adjusted. The best films are deposited at 500°C and have a resistivity of $3.3 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$.

Although the interrelated electrical and optical properties of transparent conductors can be tailored to suit the whole range of applications, a more significant challenge is to obtain high conductivity without sacrificing the optical transparency. Therefore we must gain a much better understanding of the scattering processes, the role of dopants, the trap states at the grain boundaries and the microstructure. It is through this information that we should be able to improve the carrier mobility, so that the electrical resistivity can be brought down to a lower level.

Research in this field may appropriately be focused on discovering new materials with higher mobilities or on improving the mobilities of existing materials. The established materials such as indium tin oxide, SnO_2 , and ZnO have been thoroughly investigated, and it seems unlikely that significant improvement can result from further studies. Therefore, dicadmium stannate is an excellent replacement for the more conventional transparent conducting materials, although the involvement of toxic cadmium may make its acceptance difficult. Hence, the investigation of analogous, spinel-phase materials such as zinc stannate would be worthwhile, because all the elements are naturally abundant and non-toxic.

学位論文等審査結果の要旨

本論文は、可視光に対する透明性と高い導電性を合わせもつ薄膜、いわゆる透明導電体である In_2O_3 、ITO及び Cd_2SnO_4 の薄膜をゾルーゲル法による製膜法の一つであるディップ・コーティングを用いて合成するプロセスと合成膜の物性について詳しく検討した結果をまとめたものであり、その結果、経済的に有利なゾルーゲル法を用いることによって、スパッタ膜とほぼ同等の高導電性薄膜を合成できること、またこの導電性膜を基本材料として利用することにより選択性が高く室温で優れた応答性をもつ湿度センサーの開発が可能であることを示している。

In_2O_3 については、先ず水溶液系（ヒドロゾル）と有機溶液系について検討し、後者の有機溶液系からより高性能の膜が得られることを認めた。また、その溶液原料として、比較的安価な酢酸インジウムを原料とし、ジエタノールアミン共存下で溶解することにより得られるプロパノール溶液が優れた原料溶液となること、また、薄膜の多層化によって In_2O_3 結晶が大きく成長することを利用して、電荷担体の移動度を大きくできることを認めた。これらの知見を基にして、スズを5 at% ドープしたITO薄膜では、真空アニールをすることにより、 $3.2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という非常に低い比抵抗値をもつことを認めている。この値は、これまで、溶液系を用いて合成された膜について論文発表されているデータとして最小値に相当し、また市販スパッタ膜で観測される比抵抗値に近い値をもつ。ゾルーゲル法では一般にアルコキシドが用いられているが、このインジウムの場合には、そのアルコ

キシドの合成と精製が困難であり、また高価であることから、原料として適当ではないことも指摘している。

In_2O_3 結晶成長と導電性に対する種々の金属イオンドーピングの効果に対する検討過程で、マンガンやニッケルなどの2価の金属イオンをドーピングすることにより高抵抗化した In_2O_3 膜（比抵抗値約 $10^5 \Omega \text{ cm}$ ）は優れた湿度センサーとして作用することを認めている。これは、 In_2O_3 膜上に吸着した水のプロトン導電のために比抵抗値が大きく（ $10^1 \Omega \text{ cm}$ 程度まで）減少することに基づくものであること、また湿度に対して選択的に応答し、また室温でもその応答速度は非常に速いことを認めている。さらに、 In_2O_3 などの導電性材料では、ドーパントの種類や濃度を制御することにより、乾燥状態での比抵抗値を任意に制御でき、センサーを含む検出電気回路設計が容易になるなどの理由から、この材料の優位性について議論している。

ITOの主成分であるインジウムの天然存在率が非常に低く、そのためにITOは高価な材料である。そこで、さらに安価な透明導電性薄膜の開発が必要であるという観点から、スピネル型化合物の一つである Cd_2SnO_4 薄膜の合成についても検討している。酢酸カドミウム、スズアルコールキシド及び溶解促進剤であるジエタールアミンを原料とするアルコール溶液を用いている。溶液組成と製膜条件により導電性を阻害する CdSnO_3 、 CdO 、 SnO_2 などの異相の副生を避け、このスピネル型化合物単相の膜を得る条件を見い出すことが最も重要となるが、詳細な検討の結果、カドミウム過剰（ $\text{Cd}/\text{Sn}=2.5$ ）の溶液を用いて、 500°C で製膜した後、窒素気流中、 680°C でアニールすることにより $3.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ という低抵抗値が実現できることを認めている。また、カドミウム過剰組成の必要性は、酢酸カドミウムが有機物存在下で揮発性の金属カドミウムに還元されることによることを明らかにしている。

これらの結果は学術的、工学的に極めて重要な成果を含んでいる。特に、工業的にも応用可能であるゾルーゲル法を用いて、透明導電体として十分な特性をもつ薄膜を再現性よく合成できることを明らかにした意義は大きい。また、幅広い文献調査により、過去の透明導電膜の製法とその特性について詳しく検討し、本人の研究結果と対比して、導電機構や電導度の限界とその理由などについて詳細に議論している。また、これらの成果を国際的な学術雑誌に投稿し、審査委員による審査を受け、印刷・公表している。したがって、これらの成果は博士論文として十分な内容を有するものと判定される。