

|          |  |
|----------|--|
| 氏名（本籍）   | 山口 浩一（愛知県）   |
| 学位の種類    | 博士（工学）   |
| 学位記号番号   | 甲第 104 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   | 水溶液プロセスによる金属硫化物薄膜の新規作製法の開発<br>(Development of Novel Techniques for Preparing Metal Sulfide<br>Films by Solution Processes) |
| 学位論文審査委員 | (主査) 教授 箕浦 秀樹<br>(副査) 教授 高橋 康隆 教授 三輪 智夫<br>助教授 杉浦 隆  |

## 論文内容の要旨

機能性無機薄膜を環境に優しい手法により調製する意義はますます大きくなっている。本研究は、オプトエレクトロニクスデバイス等に用いられている CdS を中心に金属硫化物薄膜を水溶液中から室温プロセスを用いて作製する方法に関する従来の結果を批判的に総括し、その上で、新たな水溶液プロセスを開発することを目的としたものである。

具体的には、金属硫化物薄膜の電気化学的エピタキシャル成長法の開発を最終目的としつつ、CdS を例として、水溶液中から atom-by-atom 機構により高結晶性薄膜を作製する新規な手法を開発している。従来報告されてきた Chemical Bath Deposition 法や電解析出法によれば、溶液中における均一反応により粒子が副生され、それが析出膜中に取り込まれて結晶性を乱すことになる、と総括し、溶液中における均一反応により粒子形成を抑制するかあるいはたとえ形成されたとしてもそれが所望の物質の基板への不均一析出に影響を与えないようにする工夫をして、新規製膜法を提案した点が重要なポイントである。

第1章では、本研究の背景について述べている。

まず、第2章では、チオアセトアミドをイオウ源として含んだ酸性溶液中で、弱いカソード分極を行なって、低電流密度にてプロトン還元することにより、CdS を析出させるもので、機構に関して詳しい検討を行なった結果、電気化学的に誘起される化学的析出反応によるものであることを結論している。これは、析出中における基板表面近傍における pH が溶液バルクに比して高くなるために、溶液バルク中で副生される CdS 粒子の析出膜中への取り込みが抑制されることに基づいている。実際に、TEM 観察により、300nm 程度の厚さでも atom-by-atom 機構により CdS 薄膜が成長することを確認している。

溶液中における均一反応が起こらない系を探索した結果、イオウ源として Cd<sup>2+</sup>イオンのチオシアナート錯体を用いるとそれが実現され、電解還元された場合にのみ CdS が析出す

る、真の意味での硫化物の電析が起こることを第3章では結論している。この場合にも、TEM 観察より、atom-by-atom 機構による成長を確認している。

第4章では、チオアセトアミドをイオウ源として用いた系からの  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜の Chemical Bath Deposition について詳細に検討し、作成条件により得られた膜の禁制帯幅が異なることなどを見出している。

第5章では、やはりチオアセトアミドをイオウ源として  $\text{ZnS}$  薄膜の成長を調べた結果、 $\text{CdS}$  の場合とは対照的に酸性溶液中においても電気化学反応の力を借りることなく、cluster-by-cluster 機構により成長することを見出している。

第6章では、上記の結果に基づき、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  イオンとを含む溶液を用いて、電気化学反応により  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  から成る二層薄膜を一段階で得る方法を確立している。

第7章では上記の研究結果を総括している。

## 学位論文等審査結果の要旨

機能性無機薄膜を環境に優しい手法により調製する意義はますます大きくなっている。本研究は、オプトエレクトロニクスデバイス等に用いられている  $\text{CdS}$  を中心に金属硫化物薄膜を水溶液中から室温プロセスを用いて作製する方法に関する従来の結果を批判的に総括し、その上で、新たな水溶液プロセスを開発することを目的としたものである。

具体的には、金属硫化物薄膜の電気化学的エピタキシャル成長法の開発を最終目的としつつ、 $\text{CdS}$  を例として、水溶液中から atom-by-atom 機構により高結晶性薄膜を作製する新規な手法を開発している。従来報告されてきた Chemical Bath Deposition 法や電解析出法によれば、溶液中における均一反応により粒子が副生され、それが析出膜中に取り込まれて結晶性を乱すことになる、と総括し、溶液中における均一反応により粒子形成を抑制するかあるいはたとえ形成されたとしてもそれが所望の物質の基板への不均一析出に影響を与えないようにする工夫をして、新規な製膜法を提案している点が重要なポイントである。

第1章では、従来の製膜法を特に環境負荷の低減化の観点から総括し、本研究の背景について詳述している。

まず、第2章では、チオアセトアミドをイオウ源として含んだ酸性溶液中で、弱いカソード分極を行なって、低電流密度にてプロトン還元することにより、 $\text{CdS}$  を析出させるもので、機構に関して詳しい検討を行なった結果、電気化学的に誘起される化学的析出反応によるものであることを結論している。これは、析出中における基板表面近傍における pH が溶液バルクに比して高くなるために、溶液バルク中で副生される  $\text{CdS}$  粒子の析出膜中への取り込みが抑制されることに基づいている。実際に、TEM 観察により、300nm 程度の厚さでも atom-by-atom 機構により  $\text{CdS}$  薄膜が成長することを確認している。

溶液中における均一反応が起こらない系を探索した結果、イオウ源として  $\text{Cd}^{2+}$  イオンのチオシアナート錯体を用いると、それが実現され、電解還元された場合にのみ  $\text{CdS}$  が析出する、真の意味での硫化物の電析が起こることを結論している。この場合にも、TEM 観察

より、atom-by-atom 機構による成長を確認している。

第4章では、チオアセトアミドをイオウ源として用いた系からの  $\text{In}_2\text{S}_3$  薄膜の Chemical Bath Deposition について詳細に検討し、作成条件により得られた膜の禁制帯幅が異なることなどを見出している。

第5章では、やはりチオアセトアミドをイオウ源として  $\text{ZnS}$  薄膜の成長を調べた結果、 $\text{CdS}$  の場合とは対照的に酸性溶液中においても電気化学反応の力を借りることなく、cluster-by-cluster 機構により成長することを見出している。

第6章では、上記の結果に基づき、 $\text{Cd}^{2+}$  と  $\text{Zn}^{2+}$  イオンとを含む溶液を用いて、電気化学反応により  $\text{CdS}/\text{ZnS}$  から成る二層薄膜を一段階で得る方法を確立している。

第7章では、本研究で得られた結果について総括している。

4名から成る審査委員会は、以上の内容をもつ学位論文が学位論文として十分な内容を有していることを認め、合格と判定した。