

[15]

氏名	張 捷生 (ちよう すいせい)
博士の専攻分野の名称	博士 (工学)
学位記番号	理工博第 41 号
学位授与の日付	平成 29 年 3 月 31 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題目	Studies on Physical and Chemical Property of ZnO Films and their Stability
論文審査委員	主査教授 大村 泰久 副査教授 田實 佳郎 副査教授 齊藤 正

論文内容の要旨

20 世紀後半のエネルギー消費を支えた化石燃料の消耗が危惧されて以来、安定な代替えエネルギー源として原子力発電がクリーン・エネルギーとして有望視され、世界中で原子炉の建設が進んだ。他方で、再生可能エネルギー源として太陽電池の研究も着実に進められてきた。

日本においても、同様の潮流が続き、国内に数十基の原子炉を抱えている。しかしながら 2011 年 3 月の東日本大震災で被災した東京電力福島第一原発のメルトダウン事故を契機に、原子力発電の安全性に対する危惧と総コストに対する考え方の見直し議論を経て、国内では原子力エネルギーへの依存度を削減する方向で施策が変更されようとしている。

日本では、再生エネルギー技術の一つとして風力発電所の建設も進んでいるが、歴史的背景を踏まえた技術成熟度からみてソーラーパワーの活用が現実的であるとみられている。今世紀に入ってから家庭用の発電システムの低価格化が進み、政府の電力買い上げ政策も進められてきた。それゆえ、時間はかかるものの、着実に普及が進むと予測される。

このような背景にあって、ソーラーパネルのエネルギー収率を高めるために透明電極が当たり前のように適用されてきたが、従来の主たる素材である ITO の毒性が指摘されてから代替え電極材料の研究が加速されてきた。典型的な材料として亜鉛酸化物 (ZnO) が取り上げられ、膜の低抵抗化の検討が広く行われてきた。元々 ZnO は古くから知られているセラミック半導体であり、その物理学的、化学的性質などはよく理解されていると考えられていた。従って低抵抗化のためのドーピング手法も早期に解決し、技術的課題は少ないと考えられてきた。しかしながら、ZnO 膜の伝導を担う電子の発生機構について解釈が不明瞭であり、酸素空孔との関係が第一原理計算によっても明らかにはされていない。

それゆえ、今後の透明電極材料としての技術的発展を確かなものにするためには、基本的な伝導機構の解明と制御方法の確立が不可欠であり、これらは十分に価値のある研究対象であるといえる。

上記のような学術的背景に基づき、本学位論文では、いくつかの手法によってノンドープ ZnO 膜（以下単に ZnO 膜と呼ぶ）と Al ドープ ZnO 膜（以下 AZO 膜と呼ぶ）を形成して膜の物理学的及び化学的性質を評価しながら、伝導機構を支配している本質に迫る。

第一章では、本学位論文の位置づけとして研究の背景が述べられている。

第二章では、ZnO 膜および AZO 膜形成技術としてスピコート法とスパッタ法の基本的な考え方を説明すると共に、本論文で採用した具体的な成膜条件などについても、その特徴を説明している。

第三章では、最初に検討したスピコート法によって形成した ZnO 膜と AZO 膜の電気的、光学的な特性が成膜条件によってどのように変化し、好ましい特性を得るにはどのような成膜条件が不可欠であるかを議論している。熱処理雰囲気と熱処理温度条件の選択が共に重要な意味を持つことが明らかにされるが、十分な光学的透過特性が得にくいことも示される。

第四章では、スパッタ法によって形成した ZnO 膜の電気的特性が決まる機構を詳細に調べている。ドーピングによる電気的特性の制御以前に、そもそもノンドープ ZnO 膜の電気伝導特性がどのように決まるかが必ずしも明確にされていないことから、伝導性の制御にはこの点を明らかにする努力が不可欠であると考え、物理学的、或いは化学的な分析によって薄膜の伝導機構を調べている。

伝導機構を支える主要パラメータの一つとして膜中の電子濃度に注目し、酸素空孔の発生が電子生成をもたらすとされる従来からの考え方がどの程度適切かを酸素の化学的結合状態の分析を通じて考察した。ZnO 膜の堆積条件とその後の熱処理によって膜中の酸素量に大きな変化がないにもかかわらず、膜中の電子濃度が製造条件に依存して著しく変化することが明らかとなった。この事実は、膜中酸素空孔量と膜中酸素濃度が直接関係するであろうとする従来からの考え方に疑問を抱かせる。この点を XPS 法により O1s スペクトルの解析から明らかにしようとしたが、従来の二成分分解法では、O1s のサブスペクトル強度と電子濃度に全く対応関係が存在しないことが明確になり、最近注目されている三成分分解法に挑戦した。O1s スペクトル成分強度と電子濃度は逆の関係にあり、当初この成分が酸素空孔量に直接関係するとされた公表済みの解釈は矛盾することが判明した。むしろ、ZnO 膜のマトリクス構造中の酸素イオン (O^{2-}) に関係づけられるとする考え方のほうが適切であることが想定された。根拠は、ZnO 膜堆積時に雰囲気として安定酸素同位体 (O^{18}) を使った実験により与えられた。即ち、当初 ZnO を構成していた O^{18} は、堆積後に N_2 雰囲気の熱処理を行っても O_2 雰囲気の熱処理を行っても減少する。他方で同時に存在する O^{16} はいずれの場合も減少しない。 N_2 雰囲気熱処理を行った ZnO 膜は電子濃度が最も高く、 O_2 雰囲気熱処理を行った ZnO 膜は電子濃度が最も低い。したがって、ZnO 膜中の O^{18} の減少は酸素空孔の発生増加だけを意味するわけではなく、ZnO から酸素原子が構造的にイオン化離脱していることを強く示唆している。これは、同位体酸素を使った今回の実験で初めて明らかにされた。

第五章では、スパッタ法により堆積した ZnO 膜の長時間大気暴露による電気的特性の安定性を評価している。約 1 か月間の大気暴露によって製造条件の異なる ZnO 膜の電気的特性がどのように変化するかを詳細に調べた結果、膜内部の化学的結合状態、膜の組成を含めて大きな変化が現れず、安定な特性を保持できることが明らかとなり、スパッタ法によ

る ZnO 膜の良好な特性を確認することができた。

第六章では、前章までに述べてきた事柄を全体として整理している。

論文審査結果の要旨

20 世紀後半のエネルギー消費を支えた化石燃料の消耗が危惧されて以来、安定な代替エネルギー源として原子力発電がクリーン・エネルギーとして有望視され、世界中で原子炉の建設が進んだ。他方で、再生可能エネルギー源として太陽電池の研究も着実に進められてきた。

日本では、再生エネルギー技術の一つとして風力発電所の建設も進んでいるが、歴史的背景を踏まえた技術成熟度からみてソーラーパワーの活用が現実的であるとみられている。今世紀に入ってから家庭用の発電システムの低価格化が進み、政府の電力買い上げ政策も進められてきた。それゆえ、時間はかかるものの、着実に普及が進むと予測される。

このような背景にあって、ソーラーパネルのエネルギー収率を高めるために透明電極が当たり前のように適用されてきたが、従来の主たる素材である ITO の毒性が指摘されてから代替電極材料の研究が加速されてきた。典型的な材料として亜鉛酸化物 (ZnO) が取り上げられ、膜の低抵抗化の検討が広く行われてきた。元々 ZnO は古くから知られているセラミック半導体であり、その物理学的、化学的性質などはよく理解されていると考えられていた。従って低抵抗化のためのドーピング手法も早期に解決し、技術的課題は少ないと考えられてきた。しかしながら、ZnO 膜の伝導を担う電子の発生機構について解釈が不明瞭であり、伝導特性と酸素空孔との関係が第一原理計算によっても明らかにはされていない。

それゆえ、今後の透明電極材料としての技術的發展を確かなものにするためには、基本的な伝導機構の解明が不可欠であり、この点の解明は十分に価値のある研究課題であるといえる。

上記のような学術的背景に基づき、本学位論文では、いくつかの手法によってノンドープ ZnO 膜 (以下単に ZnO 膜と呼ぶ) と Al ドープ ZnO 膜 (以下 AZO 膜と呼ぶ) を形成して膜の物理的及び化学的性質を評価しながら、伝導機構を支配している本質に迫っている。当初スピコート法による薄膜製作を試みたが、電気的特性と光学的特性に関して十分な要求を満たす性能の薄膜を得にくいこと、また安定な特性を得ることも容易でないことも明らかとなった。そこで、スパッタ法による薄膜堆積を実施して薄膜の特性改善を狙うと共に伝導機構を明らかにすることに挑戦した。

この課題に関しては、すでに XPS 法によるスペクトル解析が行われ、ZnO 膜中の酸素の結合エネルギー・スペクトルの特徴を詳細に検討することによって、酸素空孔が伝導電子生成に関係しているとの考え方を裏付けようとしたが成功していない。本論文では、XPS 分析における酸素結合エネルギー・スペクトルに対する従来の解釈の矛盾を明確に示すと共に、同位体酸素を使った膜中酸素濃度の熱処理による変化と結合状態の変化の解析から、酸素結合エネルギー・スペクトルの特徴に対する新たな解釈の妥当性を裏付けるこ

とに成功した。

最後に、スパッタ法により堆積した ZnO 膜の長時間大気暴露による電気的特性の安定性を評価した。約 1 か月の暴露によって製造条件の異なる ZnO 膜の電気的特性がどのように影響を受けるかを詳細に調べた結果、膜内部の化学的結合状態、膜の組成を含めて大きな変化が現れず、安定な特性を保持できることが明らかとなり、スパッタ法による ZnO 膜の良好な特性を確認することができた。

本博士学位論文では、このように ZnO 薄膜の特性制御に不可欠なキャリア生成機構に対する正確な理解を獲得することに成功した。またこの研究を通じて、ZnO 膜中酸素の結合状態の解釈に決着をつけるデータを提供することができた。結果として、ZnO 膜への不純物ドーピング効果に対する理解も進むこととなった。

本論文において得られた解析手法の提案と導きだされた上記の知見は、今後、透明電極材料として ZnO 薄膜の特性解析及び信頼性評価の困難性を著しく緩和すると期待されるだけでなく、ディスプレイ・パネルに適用されている IGZO 薄膜の今後の応用展開にとっても応用対象を意識した物性予測や特性解釈が比較的短時間に得られる見通しを与えたといえる。また、本論文で提案した解析手法は、今後セラミック半導体材料が移り変わっても対応可能な考え方に基づいている。したがって、将来の幅広いセラミック材料の応用形態を見据えると、提案した解析手法と得られた結果は先見的地から極めて有用であるといえる。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。