

氏名(本籍)	まつ い ゆう し 松 井 雄 志 (富 山 県)			
学位の種類	博 士 (工 学)			
学位記番号	博 甲 第 6032 号			
学位授与年月日	平成 24 年 3 月 23 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	CVD-SnO ₂ 薄膜の表面モフォロジー形成および導電特性			
主	査	筑波大学教授	理学博士	小 島 誠 治
副	査	筑波大学教授	理学博士	秋 本 克 洋
副	査	筑波大学準教授	工学博士	松 石 清 人
副	査	筑波大学準教授	博士(理学)	鈴 木 修 吾

論 文 の 内 容 の 要 旨

広範な産業分野に応用の可能な透明導電性酸化物 (Transparent Conductive Oxide、TCO) 膜は 1950 年代より固体物理学から産業利用に至る多くの研究がなされている。TCO の代表的な物質として挙げられるフッ素ドープ酸化錫 (SnO₂:F) では、化学気相蒸着 (Chemical Vapor Deposition、CVD) により製膜された SnO₂ の表面には数 10 ~ 数 100nm の凹凸が自発的に現れる。松井の博士論文は、CVD-SnO₂:F 膜表面モフォロジー制御の手法についての工学的価値の高い研究成果である。最初に、10nm 以下の極薄膜について成長初期過程のコントロールに関する成果が述べられている。初期過程において成長核密度をコントロールした結果、ナノオーダーの結晶粒構造と電気的特性の関連について知見が得られ 10nm 極薄膜の導電性制御の手法が見出された。一方、薄膜 Si 太陽電池においては RMS>30 nm の SnO₂:F 膜表面での光散乱が光閉じ込め効果として積極的に活用される。電池層に入射した光は TCO とアモルファルシリコン (a-Si) 層との凹凸界面で散乱透過し、a-Si 層内を通過する光路長が伸びて光吸収が促進される。裏面において反射する光は凹凸で再び散乱されてさらに光路長を伸ばす。結果として光電流は増加し、凹凸構造により太陽電池の内部量子効率は大きく増加する。このため、膜厚 500nm 以上の多結晶膜の表面モフォロジー形成についての研究が行われた。膜形成に用いた CVD 装置はトンネル式加熱炉の高温部分に製膜ゾーンを配置した形式で、製膜ゾーンには原料ガスを基板に向けて供給し排気するための整流機構を設けている。装置にはシリカ (SiO₂) 用の製膜ゾーン 1ヶ所と SnO₂ 用の製膜ゾーン 3か所が配置され、基板はトンネル炉内を搬送されながら加熱され、製膜ゾーンを通過する。SiO₂ 製膜ゾーンではシラン (SiH₄) の酸化反応を利用し、4 塩化錫 (SnCl₄) の加水分解によって SnO₂ 薄膜を製膜した。SnO₂ 膜の表面モフォロジーは走査型電子顕微鏡および原子間力顕微鏡を用いて観察した。極薄膜の結晶配向評価には薄膜 X 線測定装置、膜表面の元素分析は X 線光電子分光法を用いた。また、膜中の塩素 (Cl) コンタミ量の評価には 2 次イオン質量分析器、極薄膜の電気的性質は、Hall 効果測定システムにより比抵抗、キャリア濃度、移動度を正確に評価した。実験結果の解釈を補うために分子軌道法によるモデル計算から一価アルコール分子中の電荷量を見積もった。このようにして作製された膜厚 500nm 以上の多結晶膜の段階的な成長を解析しモフォロジーの発生機構について、優れた結晶学的考察がなされた。SnO₂ 天然結晶の鉱物学および Periodic Bond Chain (PBC) 理論を基礎にして、配向のスイッチン

グ現象を SnO_2 結晶の表面エネルギーと結晶面の成長速度差により説明した。結晶モデルから計算される表面エネルギーは $\{110\} < \{100\} < \{101\} < \{001\}$ の序列であることを調べ、微結晶同士が競合しながら成長する過程を考えることにより膜厚の増加とともに成長速度が速い (200) 配向が (110) 配向より優勢になるとことを導いた。これらの一連の研究により、次のような物質工学として重要な成果が得られた。① CVD- SnO_2 膜の極初期において基板表面への OH 基吸着を阻害する因子が成長核の発生を律速する。② 阻害因子が Cl である場合、これがアルコールとの反応を経て脱離することによりナノオーダーレベルの微結晶サイズと密度が変化する。③ 成長初期の核発生を制御することにより、極薄膜の導電特性の制御が可能である。④ 数 100nm の CVD- SnO_2 膜表面に発生する特徴的な表面モフォロジーは XRD 散乱・天然鉱物の形状・PBC 理論をもとにして結晶配向に対応させることができる。⑤ 結晶の表面エネルギーと配向の成長速度差の 2 つの要素の作用によって、結晶配向は膜厚とともに変化する。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は工業的に重要な CVD- SnO_2 膜を高い工業技術により作製するとともに、表面モフォロジーと成長過程の関連を、結晶学に基づく考察により初めて解明したものである。本研究成果は SnO_2 :F 膜の表面モフォロジーをデザインするために必須の重要な基盤的知見を与えるものであり、工学的見地から極めて優秀な博士論文であると判断された。

平成 24 年 2 月 10 日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。