

本論文は、「透明導電性薄膜の作成とその物性評価」と題し、スパッタリング法にて作成した Sn ドープ In_2O_3 (ITO) 薄膜の電気特性の評価、ならびに透明導電性薄膜材料の材料設計に関する研究をまとめたものであり、8 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、透明導電性薄膜の研究の歴史およびアプリケーションについて述べ、その中で本研究の意義ならびに目的について記述している。

第 2 章では、 In_2O_3 および ITO の結晶構造、電氣的・光学的特性について記述しており、ITO 薄膜の諸物性について明らかになっている点についてまとめている。

第 3 章では粉末 ITO のキャラクタリゼーション、特に In_2O_3 ホストラティス中に固溶した Sn の存在状態について述べている。Sn の存在状態に関しては透過型 ^{119}Sn Mössbauer 分光法を用いて分析を行っている。Sn はすべて 4 価の状態であり、2 価或いは金属 Sn は存在していないことを明らかにしている。また、Mössbauer スペクトルのデコンボリューションと In 位置における電場勾配テンソルの計算をすることにより、 In_2O_3 中で酸素を 7 配位あるいは 8 配位している Sn (Sn-O コンプレックス) が存在していることを明らかにしている。さらに、Sn-O コンプレックスがキャリアを放出していないと仮定してキャリア密度を見積もると実験値と良く一致することが示されている。これにより、Sn-O コンプレックスが電氣的に不活性な Sn であることを明らかにした。

第 4 章は第 3 章の議論を基にして、DC マグネトロンスパッタリングにて作成した ITO 薄膜中における Sn の存在状態について述べている。内部転換電子 ^{119}Sn Mössbauer 分光法を用いて、還元雰囲気と空気雰囲気下にて後焼成した ITO 薄膜中の Sn の状態分析を行っている。その結果、ITO 薄膜中においても Sn-O コンプレックスが存在していることを明らかにしている。また、Sn-O コンプレックスは空気雰囲気下での後焼成により増加し、還元雰囲気下での後焼成により減少することが示されている。後焼成によるキャリア密度の変化は Sn-O コンプレックスの増減の結果であり、よく問題にされる酸素空孔の増減ではないことを明らかにした。さらに、Sn-O コンプレックスがキャリアの散乱中心になっていることを示唆している。

第 5 章では In_2O_3 ならびに ITO 薄膜のキャリア輸送機構について詳細に議論されている。 In_2O_3 ならびに ITO 薄膜では格子振動によるキャリアの散乱は無視できるとされてきたが、Hall 移動度の温度依存性を詳細に調べることによって、250K 以上の温度では格子振動による散乱は無視できないことを示している。加えて、第 4 章で示唆された Sn-O コンプレックスによる散乱は電氣的双極子による散乱であることを明らかにしている。

第 6 章では In_2O_3 への新規ドーパントの探索について述べている。新規ドーパントを、4 つの条件を設けることによって選択している。ドーパント選択の基準は主にドーパント原子の電子配置に注目している。第 1 の条件はドナーとしてドープするので In より高原子価で安定なこと、第 2 の条件は遷移金属ではないこと、第 3 の条件は $(n-1)d^{10}ns^0$ 電子配置を持つカチオンになること、第 4 の条件はイオン半径が Sn よりも小さいことである。以上の条件を満たすものとして Ge に注目している。RF マグネトロンスパッタリングにて Ge ドープ In_2O_3 薄膜を作成しており、その結果、高品質な ITO 薄膜の比抵抗値に匹敵する $1.75 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ という非常に低比抵抗な透明導電性

薄膜が作成可能であることが示された。これにより、Ge が In_2O_3 の低比抵抗化への有効なドーパントであることが明らかにされた。

第7章では In_2O_3 ならびに ITO の電子状態について議論している。ここでは DV-X α 分子軌道法にて、バンドギャップ近傍の電子状態計算を行っている。その結果、伝導帯が空間的に大きく広がっていることが示された。伝導帯を構成する分子軌道の広がり、 In_2O_3 の小さな有効質量の原因であることを明らかにした。また、酸素空孔が結晶に導入されると In 間での結合が強化されるために、 In_2O_3 中に多量の酸素空孔が安定して存在できることを明らかにした。数種類の金属酸化物について電子状態計算を行った結果、 $(n-1)d^{10}ns^0$ の電子配置を持つ金属イオンの酸化物は伝導帯の広がりが大きくなることが明らかとなり、低比抵抗な透明導電性薄膜になり得ることを示すことができた。

以上の研究結果により、ITO 薄膜の低比抵抗化ならびに新規透明導電性薄膜材料の探索についていくつかの重要な知見が得られた。ITO 薄膜の低比抵抗化を妨げている原因が Sn-O コンプレックスの生成であり、Sn-O コンプレックスの生成を抑制することによって更なる低比抵抗が可能になることが示唆された。また、Ge が最適なドーパント種の一つであり、作成条件を最適化することによって更なる低比抵抗化が期待できることを示した。さらに、分子軌道法による電子状態計算から、 $(n-1)d^{10}ns^0$ 電子配置をもつカチオンの酸化物が低比抵抗な透明導電性物質になりうる可能性が示された。

よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。