

論文審査要旨

学位申請者：Anmar Hassan Shukur (アヌマル ハセン シュクル)

論文題名：Electrical and optical properties of copper oxide thin films on plastic substrates fabricated by helicon plasma sputtering

本論文は、1920年代に整流ダイオードとして登場した酸化銅が、近年太陽電池やセンサーなどの用途として再注目されているのに伴い、将来必要とされる透明プラスチック基板上への酸化銅の高結晶成膜を可能とした論文である。真空プロセス成膜プロセスとして、プラスチック基板上への高結晶成膜のためには、低温形成と低真空圧力でのプロセスが必要となるため、本研究ではヘリコンプラズマを用いたスパッタリング法の特徴を最大限生かし目的を達成している。

先に述べたように、銅酸化物の代表である酸化第一銅 (Cu_2O) と酸化第二銅 (CuO) は古くから注目されていたが、現在でもその特性から、太陽電池、リチウム一次電池の正極、ガスセンサー、エレクトロクロミックデバイスなどの電子デバイスへの応用研究がなされていることを研究背景として調査している。一方、酸化銅の持つ半導体特性の他に、その透明性は非常に魅力的であり、電子的な機能を付加したスマートウィンドウや道路情報を仮想映像として映し出す自動車フロントガラスなどへの応用が活発である。これらの報告は何れも耐熱性をもつガラス基板上への成膜が多く、将来展開を考えると軽量、柔軟性の観点からプラスチック基板への成膜が期待される。プラスチック基板に要求される特徴は透明性と耐熱性で、これらを満足する汎用的な材料として、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) とポリカーボネート (PC) が挙げられるが、耐熱性はそれぞれ $60\sim 87^\circ\text{C}$ と 120°C に留まる。そのため、電子デバイス分野での応用に用いる場合は、低温で高結晶性の酸化銅薄膜を作製する手法が必要となる経緯について説明している。

一方、酸化チタンの成膜法については、ゾルゲル法、真空蒸着法、活性化反応性蒸着法など湿式・乾式に関わらず様々な手法がなされていることを調査している。しかし、多くの場合数百度以上の基板温度が必要であり、比較的低温で形成された場合でも結晶性に劣ることから、プラスチック基板上に結晶性の高い酸化銅薄膜をスパッタリング法で作製するためには、低基板温度に加え低圧力での形成が必要であることを述べ、本研究ではヘリコンプラズマスパッタリング法を最大限に活用する考えに至っている。ヘリコンプラズマスパッタリング法は、ロングスロースパッタリングと呼ばれるようにターゲットと基板との距離を長くとり、ヘリコンプラズマからの輻射熱を最小にすることで基板温度を室温に近くし、なお且つ他のパラメータに依存しない温度制御が可能である。また、ヘリカルコイルにより低ガス圧力でプラズマを発生することができ、薄膜の高結晶化を可能としている。これらの課題を段階的に探究し、プラスチック基板への酸化銅薄膜の作製が行われた。以下、本論文の中心をなす第四章、第五章、第六章について言及する。

第四章では、ヘリコンプラズマスパッタリング法で作製した酸化銅薄膜の電気的および光学的特性の基本特性について述べている。作製した CuO および Cu_2O 薄膜の構造、電気的および光学的特性に対するアルゴンガス流量や酸素ガス流量と DC スパッタリングパワーの関係によってどのように結晶構造が変化するかを検討している。また、光学バンドギャップについてもカタログ値と一致する値を得ている。このように、DC スパッタリングパワーを変化させることで、結晶性の高い CuO および Cu_2O 薄膜を任意に制御し作製することができた。 300°C の基板温度で CuO と Cu_2O を構造制御することは、他の多くの手法でも行われていることであるが、ヘリコンプラズマスパッタリング法により実施された例

は少なく、次のステップに進むための基礎データとなっている。

第五章では、CuO および Cu₂O 薄膜の結晶構造と半導体特性について、基板温度を調整することで高結晶性を維持するための、酸素ガス流量と DC スパッタリングパワーの条件を調査した。室温近くでもガラス基板上に透明性と半導体特性を維持した CuO および Cu₂O 薄膜を形成できることを確認した。これにより、低融点基板に対応するための準備が整ったことを述べている。

第六章では、プラスチック基板上に作製した CuO および Cu₂O 薄膜の結晶構造および光学特性について詳細な調査を行っている。第 5 章で得られた条件をもとに、透明性の高いプラスチック基板 PMMA と PC 上に室温で CuO 薄膜および Cu₂O 薄膜を作製した。本章で特筆するのは基板の実温度であり、ターゲットプラズマから発せられる輻射熱が、基板にどのように影響するかを調査した点である。実温度は非可逆式温度測定シートを使って調査し、DC スパッタリングパワーによる輻射熱で基板温度が室温から 90°C 付近まで上昇することを明らかにしている。これらの詳細な調査により、PMMA および PC 基板に熱的損傷を与えることなく結晶性の高い薄膜を作製することに成功している。

本博士論文は、PMMA 及び PC 基板上に CuO および Cu₂O 薄膜を高結晶性をもって形成する技術を明らかにし、基礎研究とともに応用展開に向けた新規性を含むとして、博士学位論文に相当するものとして判断する。

2023 年 1 月 12 日

主査 鷹野一朗

2022年2月17日

博士論文審査報告

論文題目 : Electrical and optical properties of copper oxide thin films
on plastic substrates fabricated by helicon plasma sputtering

学位申請者 : Anmar Hassan Shukor

芝浦工業大学 工学部

教授 湯本 敦史



本博士論文は、ヘリコンプラズマを援用したスパッタリング法により酸化銅薄膜を形成させ、成膜条件が及ぼす結晶性と電気特性（半導体特性を含む）の関係について詳細に検討した研究成果を纏めている。

第1章は、研究背景として酸化銅の結晶構造、化学的特性および半導体特性について纏め、酸化銅薄膜を対象とした研究の歴史から最新の研究動向について調査した結果を報告している。第2章は、薄膜形成法および装置について、プロセス原理から装置構成までを、スパッタ法を中心にCVDなどの周辺技術まで詳細に調査、プロセス比較を述べている。第3章では、試料の分析評価手法について、分析原理と取得できるデータ・解析手法について纏めている。第4章は、ガラス基板上に形成させた酸化銅スパッタ薄膜の結晶構造、膜組織・構造に及ぼす成膜条件の影響について調査し、結晶構造制御性について報告している。また、成膜条件の差異における膜の電気特性と半導体特性についても詳細な評価結果が纏められている。第5章では、第4章で纏めた知見から成膜時の基板温度影響について着目し、結晶構造、膜組織・構造と電気特性／半導体特性の相関について評価した結果が述べられている。第6章では、酸化銅薄膜の将来的な実用化を念頭に、高分子基板への成膜と、膜組織評価、膜物性評価、密着性評価の実施結果について述べ、科学的理論に基づいた考察を展開している。第7章に、これら研究のまとめと今後の展開について述べている。

申請者の研究成果において特筆すべきは、室温近傍の低温の基板上にCuOとCu₂Oそれぞれの単相膜を形成させる条件を見出し、膜構成相に及ぼす因子を評価検討した成果である。また、実用化を念頭にした高分子基板（PMMAおよびPC）への成膜ではスクラッチ試験による密着性評価も実施しており、これらの研究成果は、酸化銅薄膜による各種デバイスへの応用を拡大する重要な基礎的知見と言える。

よって、アヌマル ハセン シュクル（Anmar Hassan Shukor）氏の博士論文は、工学的に意義のある成果を詳細に記載しており、博士（工学）の学位を授与するに十分値するものと判断する。