

学位論文内容の要旨

マイクロ/ナノ・デバイス用の超小型エネルギー源として、薄膜電池や薄膜電気化学キャパシタなどの薄膜エネルギーデバイスが期待されている。これらの実現には、高イオン伝導性の固体電解質薄膜の開発が不可欠である。

そこで、本論文では、低温でも高いイオン伝導度が期待されるプロトン伝導性の水和酸化物に注目し、高プロトン伝導性の水和酸化物薄膜の開発を目的とした。電解質材料としては、化学的に安定な水和 ZrO_2 薄膜を選択し、代表的なドライプロセス技術である、反応性スパッタリング法を用い成膜した。イオン伝導性を向上するために、薄膜の特性に影響するスパッタリングパラメーターである、反応ガスの種類(O_2 , H_2O , $H_2O+H_2O_2$ 混合ガス)、及び基板温度($-30^\circ C \sim 130^\circ C$)を変化させ、最適条件の検討を行った。また、固体電解質に求められる特性の一つである、熱的安定性を調べるために、 $100^\circ C$ から $350^\circ C$ までの温度範囲で熱処理を施した。

H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いた場合、プラズマ中において、 H_2O 及び H_2O_2 分子の解離による OH や H などの活性種が生成し、これらが膜中に取り込まれることにより、水和 ZrO_2 薄膜が形成されることを確認した。また、これらを用い、作製した試料の膜密度は小さく、水含有量は大きいのに対し、 O_2 ガスを用いて作製した試料の膜密度は大きく、水含有量も小さい。これに対応し、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスを用いて作製した試料のイオン伝導率が O_2 ガスを用いた場合と比べ、300-500 倍大きいことを見出した。この結果より、 H_2O 、及び $H_2O+H_2O_2$ 混合ガスは、高いプロトン伝導性の薄膜の形成に非常に効果的であることが判った。また、基板温度の低下に伴い、膜密度が低下し、水含有量が増加した。これに対応し、イオン伝導率は増加

した。これは基板温度が低い方が水の蒸気圧が低下し、膜表面からの水分子の脱離を抑制することにより、高プロトン伝導薄膜の形成に効果的であることを示している。また、250°C以下の熱処理では、水含有量はほとんど変化しないが、300°Cで急激に減少し、イオン伝導率も減少した。これらの結果により、膜中水素がZrO₂薄膜のイオン伝導へ寄与していること、また、水和ZrO₂薄膜のイオン伝導性が250°Cまで維持され、熱的安定性が良いことを明らかにした。

以上により、H₂O及びH₂O+H₂O₂混合ガスを用いた反応性スパッタリング法は、低密度で、水含有量が多い高プロトン伝導性の水和ZrO₂薄膜の作製に適した薄膜作製技術であることを明らかにした。

論文審査結果の要旨

電気化学デバイス、特に、エレクトロクロミック・スマートウィンドウ用の固体電解質として、水和酸化物薄膜が期待されているが、大面積薄膜の作製技術は確立されていない。

本論文は、代表的なドライプロセス技術のひとつであるスパッタリング法に水蒸気および過酸化水素を導入する新規な手法を用いて、高イオン伝導性の水和酸化ジルコニウム薄膜を作製することを目的に研究した結果をまとめたものである。

反応ガスの種類や基板温度などの条件を変えて水和酸化ジルコニウム薄膜を作製し、プラズマ状態、薄膜試料の構造や化学組成が、イオン伝導性に与える影響を詳細に検討した。その結果、反応ガスとして水蒸気を導入し、基板温度を室温以下に冷却することで、膜密度が低下すると同時に、膜中水素量も増加するため、高いイオン伝導性が得られることを明らかにした。また、水和酸化ジルコニウム薄膜は高い耐熱性を持つことを確認し、固体電解質薄膜として有望であることを明らかにした。

これを要するに、申請者は、固体電解質薄膜の作製プロセス技術に関する新知見を得たものであり、薄膜材料工学の分野で貢献するところ大なるものである。

よって、申請者は、北見工業大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。