

平成 29年 2月 28日

豊橋技術科学大学長 殿

機械工学専攻
学位審査委員会
委員長 飯田明由

論文審査及び最終試験の結果報告

このことについて、学位審査会を実施し、下記の結果を得ましたので報告いたします。

| | | | | |
|---|--|--------------|---------------------------|------------|
| 学位申請者 | 西山 健太郎 | | 学籍番号 | 第 103242 号 |
| 申請学位 | 博士 (工学) | 専攻名 | 大学院工学研究科博士後期課程 機械工学 専攻 | |
| 博士学位 論文名 | Study on electrochemical preparation of oxide semiconductor films (酸化物半導体の電気化学形成に関する研究) | | | |
| 論文審査の 期間 | 平成 29年 1月 19日 ~ 平成 29年 2月28日 | | | |
| 公開審査会 の日 | 平成29年2月 16日 | 最終試験の 実施日 | 平成29年2月 16日 | |
| 論文審査の 結果* | 合格 | | 最終試験の 結果* | 合格 |
| 審査委員会(学位規程第6条) | | | | |
| 学位申請者にかかる博士学位論文について、論文審査、公開審査会及び最終試験を行い、別紙論文内容の要旨及び審査結果の要旨のとおり確認したので、学位審査委員会に報告します。 | | | | |
| 委員長 | 福本 昌宏 | | | |
| 委員 | 伊崎 昌伸 | | 小林 正和 | |
| | 横山 誠二 | | | 印 |
| | | 印 | | 印 |

※論文審査の結果及び最終試験の結果は「合格」又は「不合格」の評語で記入すること。

豊橋技術科学大学学位規程

(審査委員会)

第6条 教授会は、前条の規定(学位論文審査等の付託)による審査付託があったときは、工学研究科担当の複数の教員で組織する審査委員会を設ける。

論文内容の要旨

本論文は、光学分野への応用が期待されているワイドバンドギャップ酸化物半導体素子、および素子形成技術として注目される水溶液電解析出法をともに発展させることを目的に、複合酸化物および原子価制御酸化物を作成するための、熱力学に立脚した新規電解析出法の構築に取り組んだものであり、全6章で構成されている。第1章では、光学分野で期待されているワイドバンドギャップ酸化物半導体、およびその電解析出法と熱力学的取り扱いの位置付け、動向、課題を取り纏め、本研究の背景と目的を述べている。第2章では、熱力学に立脚した新規電解析出法の構築により Zn-Ce-O 複合酸化物膜を作成し、光学的性質の制御法を考案している。第3章では、同新規電解析出法により単一原子価酸化物としての $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ および $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ 膜の作成を実証するとともに、合成酸化物の構造および光学的性質等を明らかにしている。第4章では、単一原子価酸化物を作成するための価数変化を伴う電解析出法を熱力学に立脚して新たに構築することで Sn(O,OH)膜を作成し、得られた膜の状態、構造等を解明している。第5章では、第3章において作成した $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ 膜と第4章において作成した Sn(O,OH)膜から構成される全固体型エレクトロクロミック素子を実験的に検証し、得られた膜におけるエレクトロクロミック特性発現の実験的検証により、本水溶液電解析出法のエレクトロクロミック素子創成技術としての有効性を実証している。第6章では、本研究で得られた成果を纏めるとともに、今後の課題と展望について述べている。

審査結果の要旨

酸化物半導体や化合物半導体製造技術として注目される水溶液電解析出法の発展を志向し、複合酸化物や複数の原子価を有する酸化物系における単一原子価酸化物を作成するための電解析出法を熱力学に立脚して新規に考案した。同法を Zn-Ce-O 複合酸化物、 $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 、Sn(O,OH)膜作成に適用し、得られた膜の構造や光学的性質を評価するとともに、両皮膜作成法を組み合わせた全固体型エレクトロクロミック素子を作成した結果、以下の成果を得た。

1) Zn-Ce-O 複合酸化物を作成するために、熱力学に立脚して Zn(OH)₂ ならびに Ce(OH)₃ の両溶解度曲線を求め、両化合物の溶解度曲線が近接する溶液組成の特定により Zn-Ce-O 複合酸化物の作成に成功した。作成した Zn-Ce-O 複合膜の構造を明らかにし、またバンドギャップエネルギーが組成により制御できることを明らかにした。2) 複数の原子価状態を有する酸化タングステンにおいて、エレクトロクロミック層として有用な W⁶⁺ 状態の酸化タングステン膜を得るために、熱力学に立脚して求めた W-H₂O 系電位-pH 図から新規な陽分極を用いる電解析出法を提案し、W⁶⁺ 状態のみを有する $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ および $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ 膜を作成するとともに、両物質のバンドギャップエネルギーが 2.5eV と 3.3eV であることを明らかにした。3) 複数の原子価状態を有する酸化スズにおいて Sn⁴⁺ 状態の Sn(O,OH) 層を作成するために、熱力学に立脚して求めた Sn-H₂O 系電位-pH 図から新規な陽分極を用いる電解析出法を提案し、Sn⁴⁺ 状態の Sn(O,OH) 層を作成するとともに、その状態と構造を明らかにした。4) 新規電解析出法により、 $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ 膜をエレクトロクロミック層、また Sn(O,OH) 膜をイオン注入層とする Au 電極/Sn(O,OH)/ $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ /FTO/ガラス基板構造の全固体型エレクトロクロミック素子を作成し、作成素子において透明から青色に着色するエレクトロクロミック特性発現機能を実証した。

以上の様に、水溶液電解析出法の課題とした複合酸化物および単一原子価酸化物の作成に対し、熱力学に立脚して考案した新規電解析出法の有効性を Zn-Ce-O 複合酸化物、 $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_x$ 、Sn(O,OH)膜の作成により実証するとともに、これら膜構造作成技術を全固体型エレクトロクロミック素子創成に適用し、エレクトロクロミック特性発現機能を実証した。以上の成果は関連分野に対する学術的貢献とともに、産業応用上の高い貢献性を有するものである。

以上により、本論文は博士(工学)の学位論文に相当するものと判定した。