

氏名(本籍)	こ やま たか ひろ 小山 享 宏 (長野県)		
学位の種類	博 士 (工 学)		
学位記番号	博 甲 第 3663 号		
学位授与年月日	平成 17 年 3 月 25 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	ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー法による酸化亜鉛系半導体薄膜の成長機構		
主 査	筑波大学教授	理学博士	秋 本 克 洋
副 査	筑波大学教授	工学博士	山 部 紀久夫
副 査	筑波大学助教授	博士(工学)	秩 父 重 英
副 査	筑波大学助教授	理学博士	黒 田 眞 司
副 査	独立行政法人産業技術総合研究所	副センター長 Ph. D.	仁 木 栄

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) をはじめとする化合物半導体のエピタキシャル成長を、安価な装置構成で再現性良く可能にする新たなスパッタリング堆積法である「ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー (HWPSE) 法」を提案し、その成長機構を明らかにして他の多様な半導体に対し応用を広げ、エレクトロニクス工学分野に対して寄与しようとするものである。

酸化亜鉛 (ZnO) 研究の歴史は古く、バリスタ、紫外線遮断フィルター、化粧品、そして直流・交流スパッタ法などにより製膜された多結晶 ZnO 薄膜が表面弾性波素子、ガスセンサー、圧電素子として実用化されている。ZnO はバンドギャップエネルギーが 3.37eV の直接遷移型半導体であり、励起子の束縛エネルギーが 59meV もあり、ZnSe や GaN と比較しても非常に大きな材料である。1996 年に単結晶 ZnO エピタキシャル層から光励起誘導放出のデータが示されて以来、紫外線領域の発光・受光素子などのハイテクデバイスへの応用を目指し、ZnO および $Mg_xZn_{1-x}O$ 混晶薄膜のエピタキシャル成長が、レーザ分子線エピタキシー (L-MBE)、分子線エピタキシー、有機金属化学気相エピタキシー法などにより活発に行われるようになり、ZnO では困難であった p 形化も実現され、2004 年 12 月には ZnO の pn 接合ダイオードからの電流注入発光が観測されるに至った。光デバイス作製のためには ZnO/MgZnO ヘテロ構造や急峻な界面をもつ量子井戸構造が必要不可欠であり、原子層レベルでの界面制御性が必須である。また、産業に結びつけるためには安価に大面積薄膜の形成を行える技術が必要となる。構成の簡単な成膜装置を用いて大面積エピタキシャル薄膜を成長できれば、その薄膜や手法の応用範囲が大きく広がる。大面積化の可能な製膜手法としてスパッタ法があるが、既存の直流 (DC)、高周波 (RF) スパッタ法では基板-ターゲット間にプラズマを発生させるため、成長薄膜に対する損傷が避け難く、表面平坦性、光学特性、電気特性に優れた薄膜の形成は困難であった。

本論文では、従来のスパッタ法で問題視されてきた活性プラズマによる表面損傷を最小限に抑え、高品質な大面積半導体薄膜を得る技術として「ヘリコン波励起プラズマスパッタエピタキシー (HWPSE) 法」を

提案し、それを用いて ZnO および MgZnO 薄膜の成長を行った結果を述べている。まず、それまで明らかにされていなかった HWPSE 法の成長機構を、*in-situ* スパッタブルーム分光測定により調査した。その結果、ZnO ターゲットのスパッタでは Zn 原子活性種 (Zn*) の発光線を、ZnO-MgO ターゲットのスパッタでは Zn* と Mg 原子活性種 (Mg*) の発光線を観測した。この結果と、プラズマガス (Ar) に酸素を混合することで成長速度が 2 桁増加した結果から、ZnO および MgZnO 薄膜の成長にはターゲットから供給される Zn*, Mg* と気相から供給される酸素もしくは酸素プラズマが寄与していることが分かった。従って、HWPSE 法の成長機構は L-MBE 法のそれに類似していることを見出した。

その結果を成長条件に反映することで、高さ 0.26nm の単分子層ステップで構成される表面をもち、励起子再結合による発光が支配的なフォトルミネセンススペクトルを示す ZnO 薄膜を得ることに成功した。更に、ターゲットのモル分率を制御することで $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$ 薄膜のエピタキシャル成長にも成功した。本研究により得られた結果は、今後 HWPSE 法を用いて超薄膜やヘテロ構造・量子井戸のエピタキシャル成長や量子ナノ構造形成が可能であることを示すものであり、本手法が新材料探索手段としても有効であることを明示している。

審査の結果の要旨

本論文では、(1) HWPSE 法と命名されたエピタキシャル成長手法の成長機構を解明するため、ZnO 薄膜成長中のスパッタブルーム分光測定を行い Ar および O に起因するプラズマ発光線の他に Zn* からの強い発光線の存在を観測した。また、MgZnO 成長においても Mg* を観測した。また、プラズマあるいは非プラズマ化酸素の個別供給を行なうなどの実験を通じて、ZnO 薄膜成長はターゲットから放出された ZnO 分子よりもむしろ、この Zn* 活性種と気相に導入した O_2 ないしは O^* により行われる事を明らかにした。すなわち、論文に記載されているように HWPSE 法の成長機構はパルスレーザ堆積 (L-MBE) 法のそれに類似している。次に、(2) 本手法を用いて a 面サファイア基板上へ ZnO エピタキシャル薄膜成長を行い、高さ 0.26nm の単一分子層ステップで構成される程度の平坦な表面をもつ薄膜成長に成功している。この ZnO 薄膜は、自由励起子の再結合による発光が観測されつつあるレベルに達していた。また、(3) $Mg_{0.06}Zn_{0.94}O$ 混晶薄膜のエピタキシャル成長にも成功し、MgO モル分率の増加にともなうバンドギャップエネルギーの増大を確認している。これらの結果は、論文に記載されているように、HWPSE 法が超薄膜、ヘテロ界面の形成にも適応可能であることを示すものである。

スパッタ法は新材料探索性に優れているため、スパッタ法を用いて高品質薄膜の成長が可能であると示せたことは、材料研究の分野に大きく貢献できると考えられる。また、多層構造作製の際に高品質薄膜を低コストにて一つの技術・装置で連続製膜することができれば工業上有用であることは明白である。今後、本手法を用いた酸化物光エレクトロニクスの展開が期待される。

よって、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。