

論文の内容の要旨

氏名：胡 桃 聡

博士の専攻分野の名称：博士（工学）

論文題名：レーザーとプラズマによるワイドギャップ半導体の成膜に関する研究

半導体を用いた電子デバイスは現代の情報・通信技術の躍進的な発展に貢献している。今後、こうした半導体の高性能化はもちろん、環境調和や省エネルギー化の視点からの開発も求められている。現在主流の半導体はシリコン（Si）であるが、物性上の制約や限界から新たな材料開発のアプローチが望まれている。このような背景の中で、エネルギーギャップ（ E_g ）の大きなワイドギャップ半導体は、低炭素排出性の光デバイスや電子デバイスの実現を可能とする極めて重要な材料として位置付けられ、期待されている。ワイドギャップ半導体をデバイス化するためには、成膜技術の確立が必須となる。しかし、ワイドギャップ半導体は強い化学結合でできているため、現在主流の熱化学気相成長法やプラズマ化学気相成長法では成膜粒子のエネルギーが低く、安定した成膜が難しい。そこで本論文では、良質なワイドギャップ半導体を効率的に成膜する方法を提案している。本論文の特徴は以下の通りである。

1. パルスレーザー堆積法

パルスレーザー堆積（Pulsed Laser Deposition: PLD）法とは、集光したパルスレーザーを原材料となるレーザーターゲットへ照射し、その際に放出されるアブレーションルームと呼ばれる粒子群を対向させた基板に堆積させて成膜する手法である。PLD法の特長としては、レーザー光源の波長によってエネルギーを選定できる点あげられる。例えばYAGレーザーの場合、波長が1064 nm（光子エネルギーは約1.2 eV）であり、赤外光のため熱的効果が顕著となる。ArFレーザーの場合、波長が193 nm（光子エネルギーは約6.4 eV）であり、ほとんどの物質の化学結合を断つことが可能とされる。つまり、PLD法では、物質の E_g や物性に適合したレーザー波長を選定することで、効率的な成膜が行える可能性がある。

2. 非焼成ターゲット

PLD法で得られる薄膜の原材料はレーザーターゲットである。一般的にPLD法においては、粉末を焼成処理したバルクや単結晶などの高密度なものが用いられる。しかし、多元素で構成される物質の場合、その結晶のターゲットは高価となり、かつまた、新たな元素を添加することはとても煩雑な工程となる。そこで、本論文では非焼成ターゲットを用いた。これは粉末原材料を混合し、プレスしただけの非焼成圧縮ペレットである。このターゲットの利点として、作製が容易で、粉末結晶に不純物ドーピング用の粉末を容易に添加できることなどがあげられる。

3. 光支援・プラズマ支援

本論文では、PLD法で発生するアブレーションルームへ光およびプラズマによる支援機構を導入した。光支援はアブレーションルーム中の物質を光照射によって再励起および再電離させる。プラズマ支援では、プラズマの電子温度に依存したエネルギーを持つ電子がアブレーションルーム中の物質粒子を衝突電離させる。また、窒素プラズマ支援をすれば、窒素イオンが酸化亜鉛（ZnO）や酸化チタン（TiO₂）などのワイドギャップ半導体に注入され、これがアクセプタになる。支援機構導入によって、アブレーションルームは高エネルギーを保有することができるため、反応効率が向上し、ワイドギャップ半導体の成長が促進される。

4. イオン化蒸着法

イオン化蒸着法では、直流イオンソース内のフィラメントから放出された熱電子を、数十V印加されたアノード電圧によって加速し、雰囲気ガスと衝突させることによって、エネルギー分布が揃った正イオンが形成される。また、負パルスバイアスが正イオンを加速させ、これが基板上に堆積することで成膜される。そのため、本手法は炭素系ワイドギャップ半導体などの単元素で構成される物質の生成に優れる。

本論文は全6章で構成される。第1章では、ワイドギャップ半導体の学術的背景を述べ、成膜技術の問題点とそれを解決する手法について説明した。

第2章では、PLD法におけるアブレーションルームの発生から拡散までの一連の振舞いについて考察

した。アブレーションプルームの発生についてランベルト・ベールの法則から検討したところ、赤外光レーザーでは、物質への光の侵入が深いから、アブレーションプルームは水滴状になる。それに対し、紫外光レーザーの場合では、光の侵入が浅いことから、アブレーションプルームは円弧状に発生することを確認した。アブレーションプルームの分光測定結果から、アブレーションプルームは赤外光レーザーを光源とした場合、熱的に放出されていた。その時のガス温度はプランクの放射則から 1380 K であることがわかった。また、紫外光レーザーを光源とした場合のスペクトルにおいては、ターゲットに含まれる全元素のイオン線や中性原子線が観測された。このことから、アブレーションプルームは光子エネルギーによって物質の化学結合を直接的に切断することによって発生していることを明らかにした。アブレーションプルームの拡散距離と時間の関係について求めると、アブレーションプルームが発生した直後から 55 ns までは、拡散距離が時間 t の 0.43 乗に比例していることから、ブラスト波モデルで説明できることがわかった。それ以降の時間においては、拡散距離は指数関数的な時間特性を示し、この特性は抗力モデルに一致した。抗力モデルの速度減速の時定数は 390 ns であり、この時のアブレーションプルームの進展距離は 15 mm であった。

第 3 章では、ワイドギャップ半導体の発光材料のランタン銅オキシ硫化物 ((LaO)CuS) と ZnO を成膜し、その物性評価を行った。成膜した (LaO)CuS の組成比は非焼成ターゲットの化学量論比によって調整が可能であり、ターゲットの組成比を変えることにより (LaO)CuS の結晶性の高い単相の試料が得られた。フォトルミネッセンス測定では、(LaO)CuS の組成において Cu と S が欠損している場合には、550 nm 付近の緑色の発光が支配的であったが、S を過剰にすると 700 nm 付近の赤色発光が顕著となり、Cu を過剰にすると 450 nm 付近の青色発光が発現された。さらに、成膜した (LaO)CuS に水素プラズマ処理を施すと、水素終端効果によって欠陥準位の発光が減少し、紫外光である 390 nm 付近の (LaO)CuS のエキシトン発光が支配的になった。以上のことから、(LaO)CuS は本成膜技術で 390 nm のエキシトン発光と可視光領域の発光波長を制御することが可能であり、現行の発光素子には無い新規性のある発光特性が得られることがわかった。

ZnO では、その p 型化が非常に難しいとされているが、赤外光支援を導入したところ、基板温度 400 °C の時にキャリア密度が $1.86 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ で、移動度が $153 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の p 型 ZnO 薄膜が得られた。現行の ZnO の p 型化の手法に比べて簡便な方法で成膜できることを明らかにした。

第 4 章では、ワイドギャップ半導体の TiO₂ 系の光触媒材料の成膜を行った。また、TiO₂ 系の光触媒は E_g が広いことから紫外光のみ反応する。そのため、光触媒反応が可能な波長領域を可視光領域まで拡張できれば効率が上がる。そこで本章では、プラズマ支援 PLD 法による光触媒材料 TiO₂ の窒化と、水分解光触媒材料のチタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) の Sr を La で一部置換することで、それぞれ E_g を低下させ、吸収波長を可視光領域に広げた。TiO₂ では、窒素プラズマ支援によって、 E_g が 3.0 ~ 2.1 eV まで低下した。それに伴い、メチレンブルー分解測定において、窒化処理された TiO₂ 薄膜は紫外光が無い環境でも光触媒反応を示すことを確認した。

Sr_xLa_{1-x}TiO₃ 水分解光触媒材料の成膜では、Sr を La で一部置換することによって、その E_g は 3.2 ~ 2.9 eV へ低下した。また水分解光触媒反応では、純水に浸した Sr_xLa_{1-x}TiO₃ 薄膜が Xe 光照射によって 0.7 μmol/h の水素を発生させた。この発生量を質量で換算すると、成膜した試料は 1 g 当たり約 3500 μmol/h である。一般的に水分解光触媒の研究で用いられる粉末試料は数千 μmol/h であり、同等の発生量が得られた。さらに、粉末結晶の場合では、水分解反応後に結晶の回収が困難である。それに対して本手法では、基板上に成膜させた試料であるため、回収が容易であり、応用上の利便性の向上が期待される。

第 5 章では、生体親和性に優れたバイオデバイス材料として用いることができる炭素系のワイドギャップ半導体であるダイヤモンド状炭素 (Diamond Like Carbon : DLC) について着目し、成膜とデバイス化を試みた。PLD 法では、ワイドギャップ半導体の DLC は得られなかったが、イオン化蒸着法においては最大で 1.4 eV の E_g を持つ DLC 薄膜を成膜できた。DLC の電気抵抗率は集束イオンビーム装置で Ga イオンを注入することによって $10^5 \sim 2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少した。DLC の電子デバイスとして、Al と Pt 電極を用いたショットキー構造の素子と、P-I-N 構造を有する素子の 2 種類を作製した。これらの DLC 電子デバイスの電流-電圧特性はダイオード特性を示したが、理想係数 n は高く、整流ダイオードとして実

用性は乏しいものであった。しかし、バリスタとしては、非直線係数がSiCと同等の3.5程度で、現行の積層チップバリスタより約1/1000に小型化でき、かつバリスタ電圧が14.2Vと同等以上の電圧が得られた。よって今後、DLCバリスタの応用に寄与する結果を得た。

以上を統括すると、本研究では、光およびプラズマで支援したPLD法とイオン化蒸着法によって各種のワイドギャップ半導体の成膜を行った。ワイドギャップ半導体の種類によって、良質な薄膜が得られるレーザ光源や光およびプラズマ支援の方法は異なるが、材料に適合させた成膜条件下では、ワイドギャップ半導体をデバイスとして応用できるレベルの薄膜を生成できることを実験的に明らかにできた。ワイドギャップ半導体は、その強い結合力を有するがゆえ、デバイス化が困難とされている。それに対し、本研究で得られた一連の研究成果は、今までSi系半導体では実現できなかった、省エネルギーな光デバイスや電子デバイスを創製するために必要となるワイドギャップ半導体の成膜技術の開発に資する多くの有益な知見を得ることができた。