

## 論文審査の結果の要旨

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

審査委員：（主査） 教授 鈴木 薫  
（副査） 教授 山本 寛 教授 小野 隆  
教授 高野 良紀

照明や光通信・情報記録などの領域で大きな変革をもたらした半導体 pn 接合素子の発光ダイオード (LED) は赤色から緑色、青色へと開発が進み、省エネルギー化を推し進めるキーデバイスとして幅広く使用されている。赤色 LED を実現するにはバンドギャップ ( $E_g$ ) が 1.9 eV 必要であり、青色 LED に至っては  $E_g = 2.6$  eV 以上が必要となり、窒化ガリウム (GaN) は  $E_g = 3.2$  eV である。従来の半導体技術を支えてきたシリコンの  $E_g = 1.2$  eV を超えるワイドギャップ半導体はイオン結合などの強い化学結合でできているため、デバイスプロセスの主流である熱化学気相成長法やプラズマ化学気相成長法では平均的なエネルギーが低く、良質な成膜が困難である。また、固相反応法で作製される酸化亜鉛 (ZnO) のバリスタや酸化チタン ( $TiO_2$ ) の光触媒材料は低温での成膜や融点の異なる不純物の添加が容易ではない。

本論文は良質なワイドギャップ半導体を材料個々の性質に適合させ、レーザとプラズマを組み合わせ、効率的に成膜する方法について明示している。

バンドギャップが比較的高い ( $E_g \approx 3$  eV 程度) 材料においてはパルスレーザ堆積 (Pulsed Laser Deposition: PLD) 法を用いている。これは、集光したパルスレーザを原材料となるレーザ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プラズマ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、レーザ光源の波長によってエネルギーを選定でき、材料との整合性が確保できる。例えば YAG レーザの場合、波長が 1064 nm の基本波における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。また、YAG レーザの第二高調波 (波長が 532 nm, 光子エネルギーが 2.3 eV) や第三高調波 (波長が 355 nm, 光子エネルギーが 3.5 eV) 及び ArF レーザ (波長が 193 nm, 光子エネルギーが 6.4 eV) は、ほとんどの物質の化学結合を直接的に切断することが可能となる。従って、PLD 法は物質の  $E_g$  や物性に適合したレーザ波長を選定することで、効率的な成膜が行えるものである。

PLD 法に用いられる原材料はレーザターゲットであり、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高密度なものが用いられている。しかし多元素で構成される物質の場合、その結晶性ターゲットを得ること自体が困難で、新たな元素を添加することはほぼ不可能である。そこで、本論文で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非焼成ターゲットを用い、作製が容易で、粉末結晶に不純物ドーブ用の粉末を容易に添加できるように改善している。

ワイドギャップ半導体へ不純物をドーブする場合には PLD 法で発生するアブレーションプラズマへ光およびプラズマによる支援機構を導入している。光支援はアブレーションプラズマ中の物質を光照射によって再励起および再電離させるものである。また、プラズマ支援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プラズマ中の物質粒子を衝突電離させることや、窒素プラズマ支援をすれば、窒素イオンが ZnO や  $TiO_2$  などのワイドギャップ半導体に注入されてアクセプタになるものである。これら支援機構の導入によって、アブレーションプラズマ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ている。

バンドギャップが比較的低い ( $E_g : 1.2 \sim 2$  eV 程度) 材料においてはイオン化蒸着法を用いている。これは、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 の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ものである。負パルスバイアスがこの正イオンを加速させ、基板上に堆積することで成膜されるため、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ている。

本論文は全6章からなっている。以下に各章の概要と得られた成果を紹介する。

第1章「諸言」では、ワイドギャップ半導体の学術的背景を述べ、光デバイスや光触媒及び炭素系デバイスについて述べ、成膜技術の問題点とそれを解決する手法や特徴などについて説明している。

第2章「レーザアブレーションプラズマの特性および実験方法」では、PLD法におけるアブレーションプラズマの発生から拡散までの一連の振舞について実験結果を参考資料に基づき考察している。アブレーションプラズマ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、赤外光レーザでは物質への光の侵入が深いために水滴状になるが、紫外光レーザの場合は光の侵入が浅いために円弧状に発生することを確認している。分光測定結果から赤外光レーザを光源とした場合、熱的に放出されており、その時のガス温度はプランクの放射則から1380 Kであることが判明している。また、紫外光レーザ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、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ている。アブレーションプラズマ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に、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速度減速の時定数が390 nsで進展距離が15 mmの抗力モデルに一致している。

第3章「ワイドギャップ半導体：発光材料の薄膜作製」では、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。(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、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、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付近の青色発光が観測されている。さらに、成膜後の(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付近のエキシトン発光が支配的になっている。以上のことから、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薄膜が得られている。

第4章「ワイドギャップ半導体：光触媒薄膜作製」では、プラズマ支援PLD法による光触媒材料TiO<sub>2</sub>の窒化と、水分解光触媒材料のチタン酸ストロンチウム(SrTiO<sub>3</sub>)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ている。TiO<sub>2</sub>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、メチレンブルー分解測定において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<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>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、 $E_g$ は3.2 ~ 2.9 eVへ低下し、純水に浸したSr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub>薄膜がXe光照射によって0.7 μmol/hの水素を発生させ、1 g当たり約3500 μmol/hの水分解光触媒反応が得られている。

第5章「ダイヤモンド状炭素薄膜作製」では、生体親和性に優れたバイオデバイス材料として期待され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薄膜を成膜している。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 $10^5 \sim 2 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ まで減少する。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種類を作製すると、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14.2 Vと同等以上の電圧が得られている。

第6章「結言」では、本論文の各章で検討した項目について、得られた成果ならびに知見をまとめ、総括している。

本論文の提出者が行った研究の成果を要約すると、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う際に、そ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応用可能な程度に薄膜生成できることを明らかにしている。また、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実験的知見となっている。

このことは、本論文の提出者が自立して研究活動を行い、又はその他の高度な専門的業務に従事するに必要な能力及びその基礎となる豊かな学識を有していることを示すものである。

よって本論文は、博士（工学）の学位を授与されるに値するものと認められる。

以 上

平成27年 2月19日