

氏 名	まえ じま けい ごう 前 島 圭 剛
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2695 号
学位授与の日付	平 成 18 年 7 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	工 学 研 究 科 電 子 物 性 工 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	有機金属気相成長法 ZnO の成長形に関する研究

論文調査委員 (主 査) 教 授 藤 田 静 雄 教 授 高 岡 義 寛 助 教 授 白 藤 立

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) 半導体の有機金属気相成長において表れる多様なナノロッド (柱状) 構造に着目し、異なる方位への成長速度に関する理論的な検討と結晶の成長形の観察、さらに気相成長中のその場観察による成長反応と成長姿態の解析をあわせ、酸化亜鉛半導体の気相成長機構に関する研究成果をまとめたものであって、8章からなっている。

第1章は序論であり、酸化亜鉛半導体薄膜の過去の研究成果を概観し、特徴的な各種結晶形について言及し、これをふまえた本研究の目的と意義を述べている。

第2章では、酸化亜鉛半導体の成長のために本研究で用いた有機金属気相成長法の特徴と装置について述べ、結晶成長の方法と、成長中のその場観察の手法についてまとめている。

第3章では、多核成長をもとに原子レベルでの構造を考慮した成長モデルを用い、酸化亜鉛半導体の成長形と各面の成長速度を理論的に求めている。ウルフの作図から酸化亜鉛が (0001) および (10-10) 面で囲まれた六角柱状をとること、それが実験結果でも顕著であることを導き、両面上に生じるステップ構造のモデルを示している。また、広範囲の成長条件で (0001) 面の成長速度が速いことを理論的に導き、酸化亜鉛の柱状成長の傾向を明確にしている。

第4章では、成長温度と亜酸化窒素/ジエチル亜鉛供給比をパラメータとし、酸化亜鉛の成長姿態を観測している。成長温度が 500°C 以下と低い場合には、柱状に成長し、成長温度が 800°C 以上の場合には、二次元成長の促進により平坦化が進む。また、亜酸化窒素/ジエチル亜鉛供給比が小さい場合にはより柱状に成長する傾向があることを明らかにしている。成長時間依存性と ZnO の形状をもとに、サファイア基板上で原料分子が成長初期に核形成し、そのサイズが柱の直径を律していること、低温では拡散速度が遅く細いナノロッドが密集した成長形をとるが、高温では原料分子の拡散により成長核の横方向成長が大きくなり、表面全体を覆うことで平坦化が進むことを明確にしている。また、条件により直径 10nm 以下の細いナノロッド等の形成を見出し、成長核の形状が維持される結果であることを示している。

第5章では、成長中の光反射測定を行い、成長後の ZnO の形状観察の結果と合わせて、前章で見られた成長条件に対する形状変化の依存性についてその成長ダイナミクスに立脚して詳細に調べている。光反射率の振動の大きさと強度の減衰に着目して ZnO の形状、表面粗さ、柱の高さ分布、成長速度の均一性等との関係を考察し、成長温度が 300°C 程度では小さな核が形成しその上に柱が形成される、成長温度が 400°C 程度では小さな核が形成しその核が c 軸方向に柱へと成長するが隣接する柱と合体を繰り返しながら成長する、700°C 程度では核が生成されるとすぐに c 軸方向に成長するため高さが不均一な柱へと成長する、900°C 程度では核の横方向の成長が促進され表面全体を覆うようになり c 軸方向に成長することにより膜状に成長する、といった機構を見出している。あわせて実験結果をもとに、第3章の理論式で想定した反応式に対して反応速度を加味することにより、実験結果に対応した理論式の導出を行っている。

第6章では、成長中のその場赤外吸収測定を行い、成長反応について考察している。ジエチル亜鉛が、亜酸化窒素の分解で生じた酸素原子と反応することで、気相中で Zn-O 結合が生じ、基板上では高温では Zn(OH)₂、低温では Zn(OH)

(OC₂H₅)という形で反応すること、またこれらの重合体が生じ柱状 ZnO の形成を促すことを明らかにしている。

第7章では、これまでに得られた知見をもとに、デバイス応用に求められる平坦な酸化亜鉛薄膜を得るために、300-350°C で低温成長したナノロッドを熱処理により平坦化し、その上へホモエピタキシャル成長的に 800°C 以上で酸化亜鉛の成膜を行うことが望ましいという提言を行っている。成長パラメータの最適化により成長速度 1 μ m/h 以上を保ったままで透明・平坦な酸化亜鉛薄膜を実現して、これを実証している。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、研究成果の波及効果および今後の展開について提言を行っている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) 半導体の有機金属気相成長において、各種方位への成長速度に関する理論的な検討と結晶の成長形の観察、さらに気相成長中のその場観察による成長反応と成長姿態の解析をあわせ、酸化亜鉛半導体の気相成長機構に関する研究成果をまとめたもので、得られた主な研究成果は次のとおりである。

1. 酸化亜鉛半導体の c 軸方向とその垂直方向に対する成長速度を、(0001) および (10-10) 面上に生じるステップ構造のモデルを元に理論的に比較し、広範囲の成長条件で前者が優勢であることを導いた。これにより、酸化亜鉛の c 軸成長の傾向が明確にされた。
2. 各種成長条件をパラメータに酸化亜鉛の成長姿態を観測した。成長温度が 500°C 以下と低い場合には柱状に成長し、成長温度が 800°C 以上の場合には、二次元成長の促進により平坦化が進む。また、亜酸化窒素/ジエチル亜鉛供給比が小さい場合にはより柱状に成長する傾向があることが判明した。
3. 成長中のその場光反射測定を行い、ZnO の成長過程を調べた。ZnO は基板上に核ができて c 軸方向に成長することで成膜するが、成長温度が 700°C 以下では表面全体を核が覆うことなく柱状に成長し、温度が高いほど柱の高さが不均一で隣接する柱と合体する傾向が強い。また、700°C を超えると核の横方向成長が大きくなり膜に近くなってゆく。以上の成長姿態を理論的モデルと比較し、良い対応が見られた。
4. 成長中のその場赤外吸収測定を行い、成長反応を調べた。ジエチル亜鉛が、亜酸化窒素の分解で生じた酸素原子と反応することで、気相中で Zn-O 結合が生じ、基板上では高温では Zn(OH)₂、低温では Zn(OH)(OC₂H₅) という形で反応すること、またこれらの重合体が生じ c 軸方向の成長を促すことを明らかにした。
5. 平坦な酸化亜鉛薄膜を得るために、300-350°C で成長したナノロッドを熱処理により平坦化し、その上へホモエピタキシャル成長的に 800°C 以上で酸化亜鉛の成膜を行うことが望ましいという提言を行い実証した。

以上、本論文は、酸化亜鉛半導体のナノ構造および薄膜の成長と制御のための知見を得て、その機能を活かす応用に向けて大きく寄与するものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年6月21日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。