

(論文内容の要旨)

本論文は、酸化物薄膜など環境負荷の少ない半導体薄膜の成長に対し、安全な原料が利用できかつ真空を必要としない大気開放型で成膜できる低エネルギー技術の開発を目的として、ミストを気相成膜の原料として用いるミストデポジション法による薄膜形成および薄膜の高品質化に関する研究を行った成果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、現在の半導体産業が材料および製造プロセスの両面で環境負荷が大きくまたそれが増加する傾向にあることを指摘し、安全で豊富な資源に支えられた材料開発、省エネルギーの製造プロセスの必要性に言及し、これをふまえた本研究の目的と意義を述べている。とくに材料開発の点で、酸化物薄膜・半導体の重要性について言及している。

第2章では、本論文の目的にかなう製造技術としてミストデポジション法を提案し、超音波噴霧により生成したミストを原料とする意義について述べている。リニアソースおよび管状炉方式の装置を開発し、酸化亜鉛 (ZnO) の成長速度の解析をもとに成膜反応が原料の熱分解および気相反応に基づく気相成膜(CVD)技術に属することを明確にしている。

第3章では、酸化物半導体として紫外領域の発光・受光デバイスやパワートランジスタへの応用が期待される ZnO 単結晶薄膜の成長に対して、ミストデポジション法を適用することの意義が大きいことに言及し、a面サファイア基板上へのヘテロエピタキシャル成長の結果を述べている。室温成膜 ZnO バッファ層を用いてメイン層を成長することにより、ピットが残存するものの平坦部分の二乗平均粗さ1 nm以下の優れた平坦性を持つc軸配向 ZnO 単結晶薄膜を得ることができたことを報じている。 ZnO の移動度はバッファ層の影響を除く解析の結果90 cm^2/Vs に達し、CVD法で得られる ZnO では比較的高い値を得た結果を示している。また、六方晶構造を持つ酸化マグネシウム亜鉛 (ZnMgO) 単結晶薄膜の成長に成功し、3.28~4.04 eVにわたる禁制帯幅制御を達成するとともに、バンド端からの室温カソードルミネセンスを得ることができた。以上の結果から、本ミストデポジション法が安全で環境負荷の少ない成長技術として高品質 ZnMgO 単結晶のヘテロエピタキシャル成長に望ましい特性を持つことを明確にしている。

第4章では、単結晶ZnO基板を用いてZnOのホモエピタキシャル成長を行い、ステップ・テラス構造を持つ成長表面における成長モードの考察をもとに、成長温度と基板ミスカット角を制御パラメータとして成長条件の最適化を行うことで、Zn面、O面いずれの基板表面に対してもステップフロー成長を達成したことを報じている。X線回折測定結果を踏まえ、基板の結晶性を損なうことなく結晶性の優れたZnO薄膜が成長することを示し、またフォトルミネセンス測定の結果から、原料に含まれる不純物が結晶に取り込まれて特性に影響を及ぼしていることを明確にして、今後の技術課題として原料の高純度化が必要なことを提言している。

第5章では、ミストデポジション法を用いた非晶質酸化物薄膜の成長についてその意義に言及し、紫外域から深紫外域に相当する禁制帯幅を持つIn-Ga-Al-O薄膜の成長結果を述べている。In₂O₃以外の組成で非晶質薄膜を得ることができ、広い範囲で禁制帯幅を制御できることを明確にした。今後薄膜トランジスタ材料として期待されているIn-Ga-Zn-O薄膜の成長にも本技術が適用できることを指摘している。

第6章では、酸化物薄膜以外に対してミストデポジション法が適用可能な例として、有機薄膜への応用について述べている。水溶性有機薄膜である透明導電性PEDOT-PSS膜の成膜に成功し、メタルマスクの利用により100 μm程度のパターンをリソグラフィを用いずにパタニングできること、得られたPEDOT:PSSは300 S/cmという高い導電性を示すことを明確にした。前章の成果であるIn-Ga-O薄膜との積層によりショットキー型紫外検出器を作製し、最大9%の量子効率を達成してデバイス応用への優位性を明確にしている。あわせて、発光性有機薄膜の成膜とルミネセンスを実証した。以上の結果から、有機薄膜の成膜において、ミストデポジション法が従来技術であるスピンコーティングに替わる有益な成膜技術となりうることを実証した。

第7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、酸化物薄膜など環境負荷の少ない半導体薄膜を、真空を必要としない大気開放型で成膜できる低エネルギー技術の開発を目的として、ミストを気相成膜の原料として用いるミストデポジション法による薄膜形成および薄膜の高品質化に関する研究成果をまとめたもので、得られた主な成果は次のとおりである。

1. リニアソース方式および管状炉方式のミストデポジション装置を開発し、酸化膜薄膜の形成において、本技術が原料の熱分解および気相反応に基づく気相成膜(CVD)技術の一種であることを明らかにした。
2. A面サファイア基板上への酸化亜鉛(ZnO)および酸化マグネシウム亜鉛(ZnMgO)のヘテロエピタキシを達成し、3.28～4.04 eVにわたる禁制帯幅制御を達成した。ZnOの移動度は $90 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ に達し、CVD法で得られるZnOでは比較的高い値を得ることができた。
3. ZnO基板上へのZnOのホモエピタキシャル成長において、Zn面、O面上ともにステップフロー成長を達成した。成長温度やオフ角の影響から、ステップフロー成長のモードに関して系統的に明確にした。光学特性は原料中の不純物に影響を受けており、高純度原料の利用で一層の高純度化が図れることを指摘した。
4. 非晶質酸化物酸化インジウムガリウム(In-Ga-O)および酸化アルミニウムガリウム(Al-Ga-O)の作製に成功し、紫外～深紫外にわたる禁制帯幅の広範な制御を達成した。
5. ミストデポジション法の有機薄膜への適用を調べ、透明導電性材料PEDOT:PSSの成膜と 300 S/cm という高い導電性を実証した。In-Ga-O薄膜との積層によりショットキー型紫外検出器を作製し、最大9%の量子効率を達成した。あわせて、発光性有機薄膜の成膜とルミネセンスを実証した。

以上、本論文は、環境負荷の少ない半導体薄膜を低エネルギーで成膜する技術を開発してデバイス応用にかなう高品質を達成し、今後の環境に優しい技術発展に貢献をもたらすもので、学術上、實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21年2月24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。