

今日、高度情報化社会を担うシリコンテクノロジーの微細化が物理的限界にまで近づき、高誘電率ゲート絶縁膜の開発や強誘電メモリの高性能化等のように、機能的酸化物とシリコンテクノロジーの融合が急ピッチで進められている。その一方で、シリコンでは原子層レベルでのプロセス技術が確立されているのに対し、導入が検討されている酸化物のプロセス技術の現状は未熟な段階にあることは否定できない。酸化物超伝導体の発見を契機として酸化物のプロセス技術がこの 10 年で極めて急速に発達しており、この分野で培われてきた様々なプロセス技術を応用・発展させて、いかにしてシリコンテクノロジーに適用するかが今後 10 年のエレクトロニクス分野の大きなテーマである。本論文はこのような背景から、エレクトロニクス材料である酸化物の表面・界面を原子スケールで制御する技術を追求し、酸化物を用いた薄膜型エレクトロニクスデバイスの高機能化・高制御化を実現する知見を得ることを目的としている。

本論文は 8 章より構成されている。

第 1 章は序論であり、酸化物の原子層レベル制御の重要性、本研究の意義を明らかにするとともに、論文の構成を簡単に説明している。

第 2 章では、酸化物超伝導体の薄膜研究の背景として $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) 超伝導体の結晶構造とバンド構造、代表的な薄膜作製方法、これまで報告されてきた酸化物薄膜の成長機構についてまとめられている。YBCO 超伝導体が二次元的な薄膜成長を実現すること、RHEED 振動が観測されてユニットセルを単位とする二次元成長が提案されたこと、一方 AFM による表面形態の観測結果ではスパイラル成長が示されたことなどが紹介され、これら薄膜成長機構の研究を難解にしている一因として、全ての報告例が格子歪を必然的に誘発するヘテロエピ成長の研究であることが指摘されている。

第 3 章では、金属/ SrTiO_3 界面の電気特性の背景としてバルク SrTiO_3 の結晶構造、電気特性、誘電特性がまとめられ、誘電率の温度依存性が Barret の式で、電界依存性が Devonshire 理論の範疇で取り扱われる。金属/ SrTiO_3 界面の解析に必要な接合理論として、ショットキー接合の電流-電圧特性、静電容量-電圧特性、光電流特性、光静電容量特性などが簡潔に紹介され、誘電率に電界依存性が存在する場合の取り扱いが新たに明らかにされる。また、金属/酸化物半導体単結晶界面の電気特性についての従来の研究結果がまとめられ、金属/半導体ショットキー接合として解析が行われていること、再現性や信頼性に乏しく定量評価が非常に困難であること、大きな逆方向リーク電流が流れるため Si や GaAs 等と比較して劣悪な整流特性しか得られていないことなどが指摘される。

第 4 章では $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 超伝導体の MBE 成長の結果が示される。新たに開発された酸化物薄膜用 MBE 装置と従来の MBE 装置との相違点、具体的な薄膜作製手順、評価法、エピタキシャル成長条件、および薄膜の超伝導特性が記述される。また、成長様式を観察するのに用いた各種酸化物基板とそれらに施した表面処理の効果が明らかにされている。 $\text{SrTiO}_3(001)$ 基板では、酸素中の 1000°C 1 時間のアニール処理によって、ステップバンチングのほとんど観測されない、高さがほぼ $\text{SrTiO}_3(001)$ の 1 ユニットセルに対応した 0.4nm のステップが観測され、そのテラス領域では原子層レベルで平坦な表面が創出できることが見出されている。一方、そのような平坦化された酸素アニール表面でも XPS では明瞭な $\text{C}1s$ ピークが観測され、炭素系吸着物の存在が避けられないことが指摘される。新たに開発したオゾン表面処理、すなわち高純度オゾンを用いた高真空オゾン雰囲気下でのアニール処理によって、このような炭素系吸着物を薄膜堆積前に in-situ で取り除き、清浄表面を創出できることが示される。一方、ホモエピタキシャル成長用基板として、フラックス法でバルク YBCO 単結晶が成長され、その成長表面の表面形態が明らかにされる。成長炉内に温度勾配をつける工夫によって、残留フラックスのほとんどない原子層レベルで平坦な表面を有する YBCO 単結晶を成長させることに成功している。このような表面上で、 $1\mu\text{m}$ のテラス幅、 $1c$ -軸長高さの直線性の良いステップを有する平坦表面を観測し、オゾン表面処理を施すことによって、RHEED で明瞭なストリーク像を得ることに初めて成功している。その他オゾン表面処理を施すことによって、機械研磨、化学機械研磨を施した単結晶表面でも明瞭なストリーク像を得ることができることを明

らかにし、このオゾン表面処理が酸化物単結晶の清浄表面の創出に極めて有効であることを実証している。

第 5 章では世界で初めて成功した YBCO 超伝導体のホモエピタキシャル成長の結果が記述されている。この系で最も長期に亘る RHEED 振動を観測することに成功すると同時に、AFM による成長後の表面形態においても、1c-軸長高さを有する 2 次元核によって薄膜成長が進んでいることを示す明瞭な結果が得られている。ステップ基板を用い、ホモエピタキシャル成長において RHEED 振動と AFM 像の双方によって、明瞭に 2 次元核成長様式を実証した報告は酸化物ではそれまで例が無く、本研究が初めての結果となっている。一方、ヘテロエピタキシャル成長では、RHEED 振動が観測されないか、観測されても振幅強度の減衰が著しいことが示される。また、成長初期においても、ホモエピタキシャル成長とヘテロエピタキシャル成長とは明瞭な相違が観測され、ヘテロエピタキシャル成長の最初期には、YBCO とは異なる異相酸化物の成長を示唆する結果が観測されることが示される。これら結果により、格子不整合歪のない理想的なホモエピタキシャル成長ではユニットセルの大きな YBCO 系超伝導体でも理想的な 2 次元成長が実現されること、一方ヘテロエピタキシャル成長では格子不整合歪と基板表面形態が薄膜成長に強く影響を及ぼしていることが明らかにされた。

一方、構成元素の原子層堆積相当量での逐次供給が行われ、同時供給条件とは異なる成長様式が存在していることが実証された。ペロブスカイト相とは異なる RHEED 像を示す MgO 基板を用いて成長初期における核発生様式を観察し、同時に成長時の特徴的な RHEED 振動現象を観測することによって、YBCO 系超伝導体では初めて、ユニットセルを単位とする 2 次元成長とは異なる成長様式が初めて明らかになった。この結果は、YBCO 系超伝導体のように大きなユニットセルを有する酸化物であっても、更なる微小ユニットでの構造制御が可能であることを示唆する結果であり、酸化物の原子層レベルの構造制御に重要な知見を与えるものである。

第 6 章は金属/Nb ドープ SrTiO₃ 接合界面の形成と電気特性制御の結果である。酸素中アニール処理による原子層レベルの表面平坦化だけでは逆方向リーク電流を抑制することができないが、オゾン表面処理によって炭素吸着物を除去し in-situ で界面を形成すると、逆方向リーク電流が飛躍的に低減でき、最高性能のショットキーダイオードを再現性良く実現できることを見出している。逆方向特性が著しく改善された結果整流特性が飛躍的に向上し、実現された 9 桁以上の整流比は、Si や GaAs を凌駕するほどの世界初の結果となっている。同様の手法を金属/Nb ドープ TiO₂(001)界面にも適用し、Au/ Nb ドープ TiO₂ 接合でも最高性能となる 9 桁以上の整流比を実現するとともに、この手法が一般性のある酸化物界面形成技術であることを実証している。このように酸化物薄膜の MBE 成長制御において開発された表面処理技術を応用することによって作製された再現性と信頼性の優れたショットキー接合を用いて、酸化物におけるショットキー障壁の形成機構が議論されている。系統的な金属電極依存性を研究することにより、酸化物界面の電子構造に大きな影響を与える界面準位の起源についての考察が行われ、今後の酸化物界面を研究する上での重要な指針が示されている。

第 7 章では表面処理を施した Au/Nb ドープ SrTiO₃(001)接合界面の電気特性評価を詳細に行った結果である。理想に近い界面が形成された結果、初めて酸化物ショットキーダイオード固有の電気特性の観察と、その定量評価が実現されている。光静電容量特性による、深い準位の定量評価が行われた後、電流輸送特性、静電容量特性等のそれぞれにおいて、誘電率に特異な温度依存性・電界依存性が存在することを反映した、Si や GaAs では観測されない SrTiO₃ 特有の特性が初めて明確となった。また酸化物界面に原子層レベルの特異な低誘電率層が存在するという電子構造モデルが提案され、シミュレーションの結果、実験値を定量的に非常に良く再現することが示されている。

第 8 章では本論文を統括し、今後の応用に関しての見通しが述べられている。

以上のように、本研究では酸化物薄膜の MBE 成長様式の研究を通して、酸化物表面・界面の原子層レベルの構造制御技術に関する基礎的な成果が得られている。また、その際に開発された表面清浄化技術を実際の酸化物接合デバイスに適用することによって、酸化物表面・界面の原子層レベルの制御がデバイス特性に大きな影響を及ぼすことを実証している。これらの成果は、酸化物表面・界面の基礎研究の発展のみならず、デバイス応用への大きな進歩をもたらすと考えられ、理工学に貢献すること大である。以上の理由より、本論文は、博士(工学)に十分値する。