

# 紫外レーザープロセスを用いた酸化亜鉛ナノ結晶の 成長制御・電気特性及び光学特性制御に関する研究

下垣, 哲也

<https://doi.org/10.15017/1654902>

---

出版情報：九州大学, 2015, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済



紫外レーザープロセスを用いた酸化亜鉛ナノ結晶の  
成長制御・電気特性及び光学特性制御に関する研究

平成 27 年

九州大学大学院システム情報科学府  
電気電子工学専攻

下 垣 哲 也

<b>第 1 章 序論</b> .....	<b>1</b>
1.1 研究背景 .....	1
1.2 ZnO の物性と応用 .....	2
1.3 ZnO ナノ結晶の特徴と応用 .....	3
1.4 ZnO ナノ結晶の均一・垂直配列技術の要求 .....	4
1.5 本研究の目的と意義 .....	6
<b>第 2 章 ZnO ナノワイヤの無触媒成長制御</b> .....	<b>9</b>
2.1 緒言 .....	9
2.2 NAPLD 法による各種 ZnO ナノ結晶の無触媒成長 .....	9
2.2.1 NAPLD 法の概要と実験装置 .....	9
2.2.2 ZnO ナノ微粒子の形状と結晶評価 .....	11
2.2.3 ZnO ナノ結晶の種類と特徴 .....	13
2.3 ZnO バッファ層の作製及び評価 .....	15
2.3.1 PLD 法による ZnO バッファ層の製膜 .....	15
2.3.2 ZnO バッファ層の表面モルフォロジーと電気特性 .....	17
2.3.3 ZnO バッファ層の結晶面方位のサファイア基板面方位に対する依存性	19
2.3.4 各サファイア基板面方位における ZnO バッファ層の成長モデル	27

2.4	ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤの作製及び評価 .....	30
2.4.1	NAPLD 法による ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤ成長 .....	30
2.4.2	ZnO ナノワイヤ成長密度のサファイア基板面方位に対する依存性 31	
2.4.3	ZnO ナノワイヤ成長密度の変化に関する考察.....	31
2.5	結言.....	33
第 3 章	ZnO バッファ層への紫外レーザー照射による ZnO ナノワイヤ成長密度制御	35
3.1	緒言.....	35
3.2	KrF エキシマレーザー照射光学系.....	35
3.3	ZnO バッファ層へのレーザー照射効果 .....	37
3.3.1	表面モルフォロジーとエネルギー状態の変化 .....	37
3.3.2	結晶特性の変化 .....	42
3.3.3	光学特性の変化 .....	44
3.4	KrF エキシマレーザーを照射した ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤ作製	46
3.5	結言.....	50
第 4 章	四光束干渉レーザーパターニングによるマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ作製.....	52

目次	iii
4.1 緒言	52
4.2 四光束干渉光学系	53
4.3 四光束干渉紫外レーザーによるパターニング	55
4.4 パターニング上に作製したマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ	58
4.4.1 NAPLD 法によるマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの作製	58
4.4.2 マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの表面モルフォロジーと結晶構造	59
4.4.3 マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの光学特性	61
4.5 <i>m</i> カットサファイア基板上へのマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ作製	63
4.6 結言	64
<b>第 5 章 ZnO ナノ結晶への不純物ドーピングによる電気特性制御</b>	<b>66</b>
5.1 緒言	66
5.2 イオン注入法による燐イオン注入	68
5.2.1 イオン注入シミュレーションと注入パラメータの選択	68
5.2.2 イオン注入前後におけるモルフォロジー及び光学特性の変化	69
5.3 ポストレーザーアニール処理によるイオン注入ダメージの回復	72
5.3.1 as-grown ZnO ナノ結晶に対する紫外レーザーアニール効果	72
5.3.2 ポストレーザーアニール処理による光学特性と結晶性の回復効果	74

---

5.3.3 ZnO ナノロッド深さ方向のポストレーザーアニール効果のレーザー 繰り返し周波数への依存性 .....	76
5.4 電気特性の変化.....	79
5.5.1 高密度成長 ZnO ナノロッド上に作製した <i>pn</i> 接合における I-V 特性 79	
5.5.2 ZnO ナノワイヤに対する絶縁膜の製膜 .....	81
5.5.3 マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤへのイオン注入と I-V 特性 .....	82
5.5 結言.....	83
第 6 章 総括 .....	84
参考文献	89
謝 辞	98

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

レーザー(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation: LASER)の基礎理論は1917年に Einstein が誘導放出現象を予言したことによって確立され<sup>[1-1]</sup>、以来数十年の発展期を経て1954年にマイクロ波増幅器であるメーザー(Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation: MASER)が Townes らによって開発された。それからわずか6年後の1960年、ついに Maiman らによって世界初の光増幅・発振器であるレーザーが発明された。この世界初のレーザーはルビーレーザーであり、波長694nmの強力な光を直線放出することが可能であった<sup>[1-2]</sup>。以来、様々なレーザー媒質を用いたレーザー装置の開発が急速に進み、1970年に至るまでに固体レーザー・気体レーザー・液体レーザーが次々と発明された<sup>[1-3, 1-4]</sup>。その後、レーザーの持つ直進性・集光性・高密度パワーは工業・医療・通信・家電など多くの分野へ応用され、それら全てに大きなイノベーションを与えた。20世紀後半期の科学技術の目覚ましい発展はレーザーによって切り拓かれてきたと言っても過言ではないだろう。

レーザーの発明は同時にレーザー応用学という巨大な学術分野を発明し、21世紀に入る頃にはレーザー応用学がレーザー研究の中心となった。レーザー応用学の中でも最も盛んな分野として、レーザーアブレーション、レーザーによる材料改質、微細加工などに代表されるレーザープロセッシングが挙げられる。レーザーアブレーションはパルスレーザー光を固体表面に集光した際に構成物質が爆発的に放出される現象であり、材料加工や新規材料創製に応用する試みがレーザー黎明期より成されてきた<sup>[1-5-1-8]</sup>。レーザーを用いた材料改質は非接触過程であることや波長・パルス幅・エネルギー密度(フルエンス)の調整による拡張性が大きな利点であり、半導体や金属材料の特性制御に広

く利用されている。レーザー微細加工はナノ領域まで踏み込んだ加工を容易に可能にする技術としてナノインプリントや電子ビーム加工の一步先を進んでおり、干渉やフェムト秒パルスレーザーなどの応用によって、高い加工解像度を得ることができる<sup>[1-9-1-11]</sup>。加工解像度の向上は電子デバイスの高集積化に繋がり、あらゆるエレクトロニクス製品の性能向上に大いに貢献する。このように、レーザープロセッシングは 21 世紀の基礎・応用科学の大きな要素の一つとなっており、その発展に期待が寄せられている。

## 1.2 ZnO の物性と応用

2005 年、Tsukazaki らによってパルスレーザー堆積(Pulsed laser deposition: PLD)法を用いて作製した酸化亜鉛(Zinc oxide: ZnO)薄膜を用いた発光ダイオード(Light emitting diode: LED)からの青色発光が初めて報告された。<sup>[1-12]</sup> ZnO は II-VI 族化合物に属する透明な酸化物であり、3.37 eV(発光波長  $\lambda=368$  nm)のバンドギャップエネルギーを持つ直接遷移半導体である。典型的な結晶構造は六方晶ウルツ鉱構造である。また、励起子束縛エネルギーが 60 meV と大きく、室温 25 °C とした場合に受ける熱エネルギー 26meV では励起子が解離しないため、高効率な励起子発光が期待できる。材料としては低コストで豊富な供給源を持ち、環境負荷が低いほか、古来より化粧品やセラミックスに用いられてきた経緯もあり、人類にとっては非常に身近な材料である<sup>[1-13]</sup>。近年は高品質な ZnO 単結晶薄膜の作製や不純物ドーピングが可能になり、透明導電膜や透明トランジスタ、更には近紫外発光素子材料として注目を浴びている<sup>[1-14, 1-15]</sup>。

特に、その光学特性は窒化ガリウム(GaN)系デバイスを置き換える新規材料として十分なポテンシャルを持つことから、多くの研究グループが ZnO を用いた紫外発光ダイオード(紫外 LED)の開発に取り組んでいる。ZnO は結晶中にわずかに含まれる欠陥によって *n* 型半導体の性質を持つことが知られており、このため *p* 型化が難しいとされている。<sup>[1-16, 1-17]</sup> 前述の Tsukazaki らによる報告は初めて ZnO の LED 化を達成した

先駆けであり、2010年には量子井戸構造を用いることで発光波長を近紫外領域まで短くし、発光効率を向上させたという報告が同グループによってなされた。<sup>[1-18]</sup>しかし、ZnOを用いた紫外LEDの作製研究は近年停滞しており、現在までにZnOベースの紫外LED実用化には至っていない。

### 1.3 ZnO ナノ結晶の特徴と応用

ZnOの大きな特徴としてZnOナノ結晶の存在が挙げられる。ZnOナノ結晶はZnOの自己組織化成長によって比較的容易に得られる低次元成長ナノ結晶であり、高い比表面積を持ち、その体積の小ささから一つ一つの結晶が優れた結晶性を持つ。また多くの場合はバッファ層や結晶核を介した成長をすることから、高品質なZnO薄膜を製膜するために必要なZnO基板やScAlMgO<sub>4</sub>(SCAM)基板などの高い格子整合性を持つ基板を使用する必要が無いため、コスト面でも大きなアドバンテージを持っている。これまでに国内外の多くの研究グループによって様々な形状のZnOナノ結晶が作製されており、ワイヤ<sup>[1-19, 1-22]</sup>、ロッド<sup>[1-23, 1-25]</sup>、シート<sup>[1-26]</sup>、ウォール<sup>[1-27]</sup>、スフィア<sup>[1-28, 1-29]</sup>、ディスク<sup>[1-30]</sup>、ベルト、リング、ヘリックス<sup>[1-31]</sup>等の形状が報告されている。これらのZnOナノ結晶は、電界放出特性<sup>[1-32, 1-33]</sup>、ピエゾ起電力特性<sup>[1-31, 1-34]</sup>、光起電力特性<sup>[1-35]</sup>、高い光閉じ込め率によるファブリ・ペロー型及びウィスパリングギャラリモードレーザー発振特性<sup>[1-36, 1-29, 1-37]</sup>等のユニークな特徴を有しており、それぞれの特徴を活かした応用研究が数多く為されている。以上に挙げた特徴の中でも、ワイドバンドギャップ半導体というZnO最大の特徴を活かしつつ、様々なナノ結晶形状の違いを利用することで、紫外LED・紫外LD・紫外センサ等のビルディングブロックとして用いることができると期待され、現在大きな注目を集めている。本研究においてはZnOナノワイヤのLED及び光インタコネクタ技術への応用を視野に入れた結晶成長・電気特性・光学特性制御を中心に扱う。ナノワイヤの場合はキャリアの運動方向が一方向に制限されることによ

る量子サイズ効果の発現<sup>[1-38, 1-39]</sup>が期待される他、LED や太陽電池としての応用を考える際には、外部量子効率を高めるためのモスアイ構造<sup>[1-40]</sup>などによるアンチリフレクション加工を必要としないことも魅力的な点である。

本研究室では独自の手法として、ナノ微粒子支援レーザー堆積(Nanoparticle-assisted pulsed-laser deposition: NAPLD)法を用いた ZnO ナノ結晶の作製に取り組んでいる<sup>[1-20]</sup>。NAPLD 法は PLD 法の一つであり、最大の特徴は数百 Torr と高い圧力で ZnO 焼結体ターゲットをアブレーションすることによって ZnO のナノ微粒子を発生させ、このナノ微粒子をナノ結晶のプリカーサーとして利用する点にある。一般的な ZnO ナノ結晶の作製法としては化学気相堆積法<sup>[1-41, 1-42]</sup>、有機金属気相堆積法<sup>[1-43, 1-44]</sup>、水熱合成法<sup>[1-23, 1-45]</sup>、溶液堆積法<sup>[1-46]</sup>などの手法が挙げられる。これらのナノ結晶成長過程では、結晶核の生成に金や酢酸亜鉛層などの触媒金属またはシード層が必要であるのに対して、NAPLD 法においては ZnO ナノ微粒子をプリカーサーとするため、無触媒、不純物フリーでの結晶成長が達成される<sup>[1-47]</sup>。NAPLD 法の詳細なメカニズムと実験条件は第 2 章にて述べる。

#### 1.4 ZnO ナノ結晶の均一・垂直配列技術の要求

ZnO ナノ結晶をオンチップデバイスとして用いる際には、その微小構造ゆえの取り扱いの難しさが潜在的な課題となる。例えば、ZnO ナノワイヤを LED として動作させる場合には、ワイヤの先端部付近を *p* 型化して *pn* ホモ接合を構成し、更に *pn* 接合部分に電圧を印加するために適切な電極を作製しなくてはならない。よって、アクセプタと電極金属をシールドするための絶縁膜が必要となるが、この際に ZnO ナノワイヤ同士が高密度に配列もしくは垂直性が低いランダム成長をしていると、絶縁膜が正しく製膜されない<sup>[1-25]</sup>。よって、デバイス化の際の技術的な制約と学術的な観点双方から、ZnO ナノ結晶は均一かつ垂直に配列することが望ましいとされている。この点を解決する方

法として、ZnO ナノ結晶成長制御法が多く提案されており、多くはレジストや触媒を使用して均一に垂直配列させることで、加工に適する形状を得る手法である<sup>[1-48, 1-49, 1-50]</sup>。しかし、ZnO ナノ結晶の成長過程において、レジスト・触媒金属・前駆体粒子等、ごく微量の不純物が結晶成長や電気特性の決定に大きな影響を与えるため、これらを使用しない一斉配列成長制御法が理想的である。

そのような経緯から、非接触・局所的・瞬間的加工であるパルスレーザー照射による加工(レーザープロセッシング)に大きな期待が寄せられている。レーザープロセッシングは光と物質の相互作用を利用した加工であり、レーザー波長・エネルギー密度(フルエンス)・パルス幅・パルス間隔・ビーム形状等を加工対象の物質に応じて選択することによる任意の加工が可能である。ZnO は可視光に対して高い透過率を持ちながら紫外光に対する吸収率が非常に高いことから、紫外レーザープロセスを利用することでZnO への高効率なエネルギー伝達と局所的な加工が実現される。前述の PLD 法や NAPLD 法は ZnO 焼結体に対して紫外レーザーを集光照射することによるアブレーション現象を利用している。ZnO と紫外レーザープロセスの組み合わせに関する研究は幾つかの前例があり、ZnO 薄膜に対する KrF エキシマレーザーアニールで得られる表面改質<sup>[1-51]</sup>が報告されている他、ZnO ナノワイヤに対する KrF エキシマレーザーアニールによるナノワイヤ先端部分の瞬間的溶融・再結晶化によるナノドロップ作製<sup>[1-52]</sup>など、ZnO の基礎的な材料研究・応用研究に対する大きな貢献が期待できる分野である。レーザープロセスを用いる ZnO ナノ結晶の一斉配列成長制御に関する報告はこれまでになく、実現すれば新規配列技術として期待されると共に、将来的な ZnO ナノ結晶の応用研究に対して大きく貢献されるものと考えられる。

## 1.5 本研究の目的と意義

前節までで述べた様に、LEDを始めとした光電子デバイスや光インタコネクタ技術への応用を目的として ZnO ナノ結晶を均一・垂直配列成長させる研究が多く行われている。本論文では紫外レーザープロセスの ZnO ナノ結晶エレクトロニクスへの有効性に着目して研究を行った。本研究の目標は、紫外レーザープロセスによる ZnO ナノ結晶の成長制御・光学特性制御・電気特性制御効果を活用し、ZnO ナノ結晶ベースの LED 作製に向けた基盤技術を確立することである。従来の GaN 薄膜ベースの LED では、外部量子効率を高めるためのモスアイ加工が必要となり、また原料コストが大きいことも影響してデバイス単価が高くなっている。一方、ZnO は低価格な材料であり、励起子束縛エネルギーの高さから高効率な励起子発光が得られる点でより優れた LED 材料に成り得るとされている。更に、高価な ZnO 単結晶基板や SCAM 基板を用いずに高品質単結晶を得られ、モスアイ構造を必要としない ZnO ナノ結晶を活用することで、より低コストな加工プロセスの確立を目指した。本論文で得られた成果の概要を以下に示す。

これまで、NAPLD 法を用いた ZnO ナノワイヤの成長について、バッファ層の機能とサファイア基板のカット面への依存性の詳細な議論は為されていなかった。そこで本研究においては、ZnO ナノワイヤの無触媒成長におけるバッファ層の機能とサファイア基板のカット面によるナノワイヤ成長密度・成長方向の違いを明らかにした。これによって、各カット面に応じたヘテロエピタキシャル成長の格子モデルを考察し、ZnO ナノワイヤ作製及び応用研究へのフィードバックを行った。以上の内容を第2章にて詳述する。

ZnO バッファ層は ZnO ナノワイヤの下地としての機能を持つ。NAPLD 法においてはバッファ層上に六角錐状の結晶核が成長し、結晶核の頂点からナノワイヤが垂直に成長する。ナノワイヤの密度を任意に制御する手法として、これまでに金属触媒の使用や CVD 法において vapor ガスの供給を調節するなどの手法が報告されていた。本研究では、予め PLD 法によって製膜した ZnO バッファ層に対して紫外レーザーを照射するこ

とで表面改質を施し、NAPLD 法による ZnO ナノワイヤ作製を行うという 3 ステップの紫外レーザープロセスを経てナノワイヤ成長密度制御を達成した。紫外レーザー照射実験には KrF エキシマレーザーを使用し、照射面内をムラなく均一に照射を行った。エネルギー密度(フルエンス)を検証すべき実験条件として結晶状態や光学特性の調査を行った結果、高フルエンスでの照射を行った領域は ZnO バッファ層表面がアブレーションされており、低フルエンスでの照射を行った領域はアニールされていることが分かった。続けて NAPLD 法による ZnO ナノワイヤ作製の結果、レーザーアブレーション領域は結晶核生成が促進されており、ZnO ナノワイヤ成長密度が非常に高くなった。また、レーザーアニール領域は結晶核生成が抑制されており、ZnO ナノワイヤ成長密度が低減した。以上の内容を第三章にて詳述する。

ZnO ナノワイヤの周期配列の手段としては、金属触媒のナノインプリントやレジストによるパターニングが報告されている。触媒・エッチング工程フリーである NAPLD 法を使用する本研究においては、周期配列の手法にこれらを用いることは適当でない。そこで本研究では、ZnO バッファ層のレーザーアブレーションによって結晶核生成が促進される効果を ZnO ナノワイヤの周期配列成長に応用する試みを行った。結果として、ZnO バッファ層に対して四光束干渉紫外レーザーを照射することで、マイクロ周期の ZnO ナノワイヤを一斉周期配列成長させることに成功した。以上の内容を第四章にて詳述する。

$n$  型半導体である ZnO ナノ結晶を LED として応用する際には、 $p$  型 GaN 等との  $pn$  ヘテロ接合、もしくはドーピングによる  $p$  型化が必要になる。本研究室の先行研究において、 $p$  型 GaN との機械的接触による ZnO ナノワイヤ/ $p$  型 GaN 薄膜から構成されるデバイスからの電気励起紫外発光が報告されている<sup>[1-53]</sup>。本研究では、ドーピングによって作製した  $pn$  ホモ接合による、ZnO ナノ結晶のみを用いたデバイス作製を試みた。NAPLD 法によって作製された高品質 ZnO ナノ結晶の性質を活かす為、ドーピングの手段には結晶成長と同時に不純物を導入する in-situ ドーピングではなく、結晶成長後に不純物を導入する燐イオン注入法を用いた。イオン注入後の結晶構造回復と活性化手段には紫外レーザーアニールを適用した。通常、アニールには電気炉等による熱アニール

ルが用いられるが、本研究では瞬時的・局所的アニールが可能であることと、イオン注入深さとアニール深さの整合が取れるという点において有利であることから、紫外レーザーアニールを用いた。結果として、高密度成長 ZnO ナノロッドへのイオン注入と紫外レーザーアニールによって作製されたサンプルから、ZnO ナノロッド表面における *pn* 接合由来の電流特性が得られた。更にこの手法を改良し、第 4 章にて作製された周期配列 ZnO ナノワイヤに絶縁膜を製膜したものに対して隣イオン注入を行い、紫外レーザーアニールを施すことでワイヤ長軸方向への *pn* 接合形成を達成した。以上を第 5 章にて詳述する。

最後に、第 6 章では本研究の総括を述べ、今後の展望として周期配列 ZnO ナノワイヤをビルディングブロックとして用いる新種の紫外 LED 作製法の実現可能性について改めて議論を行う。また、本研究から明らかになった紫外レーザープロセスの ZnO エレクトロニクスへの有効性について、その他応用技術の可能性についても言及する。

## 第2章 ZnO ナノワイヤの無触媒成長制御

### 2.1 緒言

本研究では、ナノ微粒子支援レーザー堆積法(Nanoparticle-Assisted Pulsed-Laser Deposition: NAPLD)を用いて ZnO ナノ結晶の作製を行った。本章では、まず NAPLD 法による ZnO ナノ結晶作製に関する詳細とその結果について述べる。

### 2.2 NAPLD 法による各種 ZnO ナノ結晶の無触媒成長

#### 2.2.1 NAPLD 法の概要と実験装置

Figure2-1(a)に NAPLD 法に使用する実験系の模式図を示す。おおまかな原理としては、温度及びガス圧を最適に調整したチャンバー内に設置した ZnO 焼結体ターゲットを、チャンバー外部から照射した紫外レーザー光によってアブレーションすることで ZnO ナノ微粒子を発生させ、ターゲット前方に配置した加熱基板にそれらが堆積する際に熔融・再結晶化する過程で ZnO の自己組織化成長による一次元成長が盛んに起こることを利用している。通常、レーザー堆積法(Pulsed-Laser deposition: PLD)による薄膜の製膜は真空チャンバーとターボ分子ポンプ等を用いた減圧条件下で行われ、Figure2-1(b)のように放出されたプルームを基板に吹き付けることで薄膜を成長させる。対して NAPLD 法の特徴は、比較的高い圧力で PLD 法を適用する点にある。これによって、Figure2-1(c)のようにレーザー照射ターゲットである ZnO 焼結体から基板までの間でプラズマが再結合し、ZnO ナノ微粒子が生成する。実験装置の各部位の詳細について以下に列挙する。

- アブレーション系

アブレーションレーザーとして Nd:YAG レーザー (Spectra-Physics, Quanta-Ray GCR-290) の第三高調波( $\lambda=355$  nm)を用いた。これは $\lambda=355$ nmの光に対する ZnO の吸収率が非常に高く(吸収係数  $\alpha_{355} = 2.9 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ )、極めて表層で光が吸収されると計算されるため、効率的にアブレーションを起こすことができるためである<sup>[2-1]</sup>。また本実験ではピークパワー密度を高めるために Q スイッチを使用しており、パルス幅は 10 ns/pulse とした。レーザー光はレンズ、ミラー、石英ガラス窓を通して、レーザーをステンレスチャンバー内のターゲットに集光照射した。レーザーのチャンバー内での強度はパワーメータ(gentec Model OE50SP-S-MB-DO)を用いて測定した値を繰り返し周波数で除算することで算出した。また、照射面積については感光紙の照射痕をスポットサイズと見積もり、レーザー照射強度(エネルギー密度・フルエンス)を求めた。

- アブレーションターゲット

アブレーションターゲットは円型 ZnO 焼結体 (高純度化学研究所,  $\Phi 30\text{mm} \times 5\text{mm}$  純度 99.99%) を用いた。これをステンレスチャンバー内に設置したターゲットホルダーに入れてアブレーションを行った。また、ターゲットホルダー支持棒の熱変形およびターゲットの表面の劣化、同箇所への連続アブレーションを避けるため、実験中はターゲットをモーター (ORIENTAL MOTOR, PSH425-401P) を用いて回転させ続けた。

- 真空系及びチャンバー内

ステンレス鋼製の円筒状真空チャンバー内に炭化ケイ素(SiC)ヒーターを設置し、両端に電圧を印加することで温度の制御を可能にしている。チャンバー内の雰囲気ガスは真空ポンプ系(ULVAC,SRT-150S)による排気と、流量計(KOFLOC, MASS FLOW CONTROLLER CR300)によって制御されたガスの注入の量を平衡させることで一定の圧力を保った。

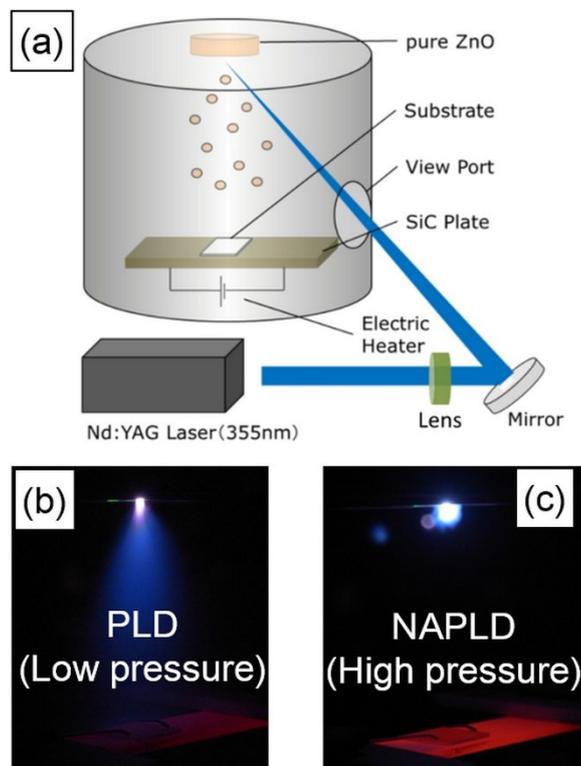


Figure 2-1: (a) PLD 法, NAPLD 法において用いる実験系の模式図, ZnO 焼結体ターゲットから放出されるプラズマ粒子の違い (b) PLD 法, (c) NAPLD 法

### 2.2.2 ZnO ナノ微粒子の形状と結晶評価

ZnO ナノ微粒子の表面構造は Figure2-2 の通りであり、それぞれ走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscopy: SEM) (HITACHI, SU8000) と透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscopy: TEM) (JEOL, JEM-1300NEF) によって観察したものである。数 nm ~ 数十 nm の粒径を持つ ZnO ナノ微粒子が観測された。また、*a* 面サファイア基板の上に室温下で堆積させた ZnO ナノ微粒子の結晶状態を、X 線回折測定装置 (X-ray diffraction: XRD) (Rigaku, Multiflex 2kW) を用いて評価したところ、Figure2-3 のような回折スペクトルが得られた。*a* 面サファイアに由来するピークの外、ZnO 結晶に由来する 6 種類のピークが観測されており、ZnO ナノ微粒子は ZnO ターゲットから放出されたプラズマが再結合し結晶化したものであることが分かった<sup>[2-2, 2-3]</sup>。

また、それらは  $a$  面サファイアにプラズマが付着した後に生成されたのではなく、雰囲気ガス中で再結合することによって生成されたと考えられる。これはサファイア基板を加熱した条件下で NAPLD 法を行った場合は基板面方位に則した結晶成長をすることから得られた見解であり、ZnO ナノ微粒子は雰囲気ガス中で生成した後に浮遊・回転して堆積、つまりランダム配向をとるため、結果として XRD スペクトル中に複数のピークが存在すると考えるのが適当である<sup>[2-4]</sup>。また、この結果は基板加熱条件では ZnO ナノ微粒子が溶融して再結晶化しているという証左でもある。

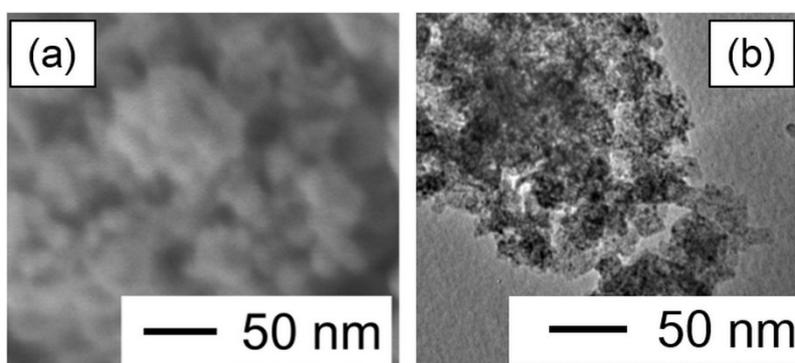


Figure 2-2 : ZnO ナノ微粒子の(a) SEM 像, (b) TEM 像

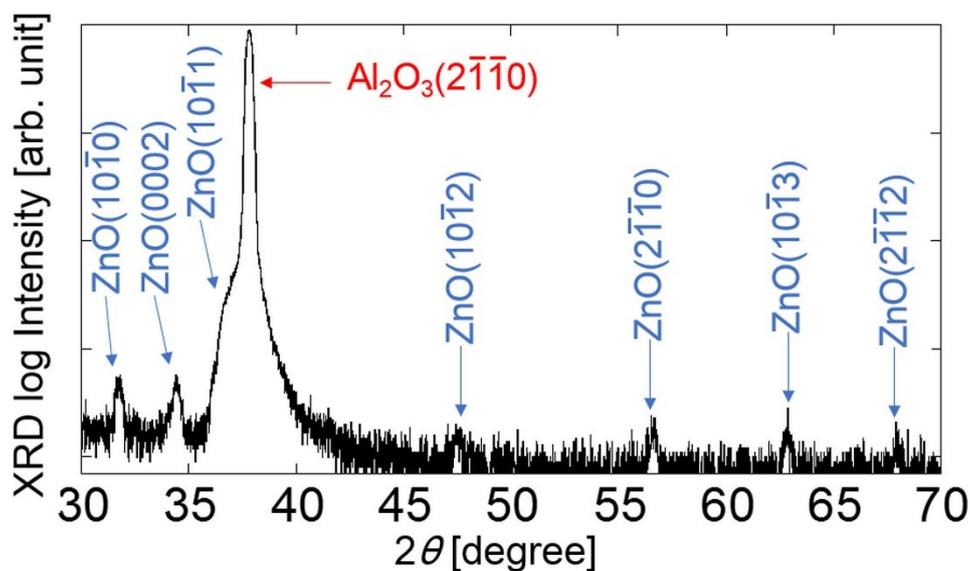


Figure 2-3 : ZnO ナノ微粒子の XRD スペクトル(2 $\theta$ - $\theta$  スキャン)

### 2.2.3 ZnO ナノ結晶の種類と特徴

Figure2-4 に NAPLD 法における各種 ZnO ナノ結晶の成長メカニズムを、Figure2-5 に各種 ZnO ナノ結晶の典型的な SEM 像を示す。ZnO の融点は 1975 °C であるが、ZnO ナノ微粒子はナノサイズ効果による融点降下によって基板温度 700 ~ 800 °C においても溶融する<sup>[2-5-2-7]</sup>。また、本研究における ZnO ナノワイヤ、ナノウォール、ナノロッドの成長メカニズムそれぞれに共通する点として、ZnO バッファ層を介する成長であることが挙げられる。ZnO バッファ層は ZnO ナノ微粒子の堆積開始から数秒 ~ 数十秒で製膜される<sup>[1-47]</sup>。しかし、下地の基板と無理に整合を取った層成長では膜厚の増加とともに歪みエネルギーが蓄積される。この格子不整合に起因する歪みエネルギーを放出する際に ZnO バッファ層表面には島状結晶成長が起こる。この層状の二次元成長から島状の三次元成長に切り替わる成長様式は Stranski-Krastanov 成長と呼ばれ、基板と製膜物質間の格子不整合が小さい場合に起こる<sup>[2-8, 2-9]</sup>。これらの島状の結晶は、結合エネルギーと弾性エネルギーのバランスによって一様に分布することがあり、これは量子ドットとして注目を集めている。<sup>[2-10]</sup> 一般にこれらの量子ドットは数 nm のサイズであるが、本研究の手法では膜厚成長速度が比較的速いため、量子ドット部位に ZnO プルーム粒子や ZnO ナノ微粒子が修飾される形でサイズが大きくなり、融点が上昇して 100 ~ 500 nm 程度の六角錐状の結晶に成長する。これらは ZnO 結晶核と呼ばれ、ZnO ナノ結晶の成長の土台としての役割を持つ。ZnO 結晶核の生成レートは、基板成長面と ZnO の格子不整合・表面エネルギー・粗さなどに影響を受ける。

ZnO ナノワイヤはこれらの ZnO 結晶核の頂点部分から、結晶核の底面に対して垂直に成長する。ZnO ナノワイヤは一次元成長ナノ結晶の典型的な例であり、直径が最も小さく 10~100 nm 程度である。作製条件において重要なパラメータは雰囲気ガスとチャンバー内圧力である。チャンバー内は不活性ガスとしてアルゴン(Ar)ガスを流入させ、圧

力を 200 torr に保つように排気との釣り合いを取った。また Ar ガスは、SiC ヒーター電極部の酸化による不純物飛散を抑える為に採用している。本論文ではこの ZnO ナノワイヤの結晶成長・電気特性・光学特性の制御を主題としている。

ZnO ナノウォールは ZnO ナノワイヤが成長する環境で、堆積時間を長くした場合に得られる構造である。これは長時間の堆積により結晶核同士の融合が生じる、又はワイヤの垂直方向への成長が飽和し、分岐する形で水平方向に伸びた枝が他のワイヤに融合して膜を張るように一体化していく為だと考えられる。本論文では ZnO ナノウォールの作製と応用については言及しないが、これまでに ZnO ナノウォールからの Fabry-Perot 型光励起レーザー発振や電界放出源としての適性が報告されているなど、非常に魅力的な構造体である<sup>[2-11, 1-32]</sup>。

ZnO ナノロッドは ZnO ナノワイヤに比して太いサブミクロン領域の直径を持つ ZnO ナノ結晶であり、異なる成長様式を取る。雰囲気ガスを O<sub>2</sub> ガス、圧力を 5 torr と比較的低下に調整することで得られ、六角柱の頂点部分に六角錐が乗った形のナノ結晶であり、その形状から結晶核がそのまま垂直成長したものであると推察される<sup>[1-47]</sup>。これは、低圧で作製を行うことでプルーム粒子とナノ微粒子の飛散距離が長く、付着律速ではなく輸送律速の成長になることで、結晶核頂点からのワイヤ状成長よりも結晶核そのものの成長が促進されるためであると考えられる。また、NAPLD 法で作製される ZnO ナノロッドは隙間なく高密度に詰まった結晶集合体であることから、最終的なデバイス化を視野に入れたドーピング加工の段階で絶縁膜が必要にならない利点がある。本研究では第5章において高密度成長 ZnO ナノロッドに対するイオン注入について述べる。

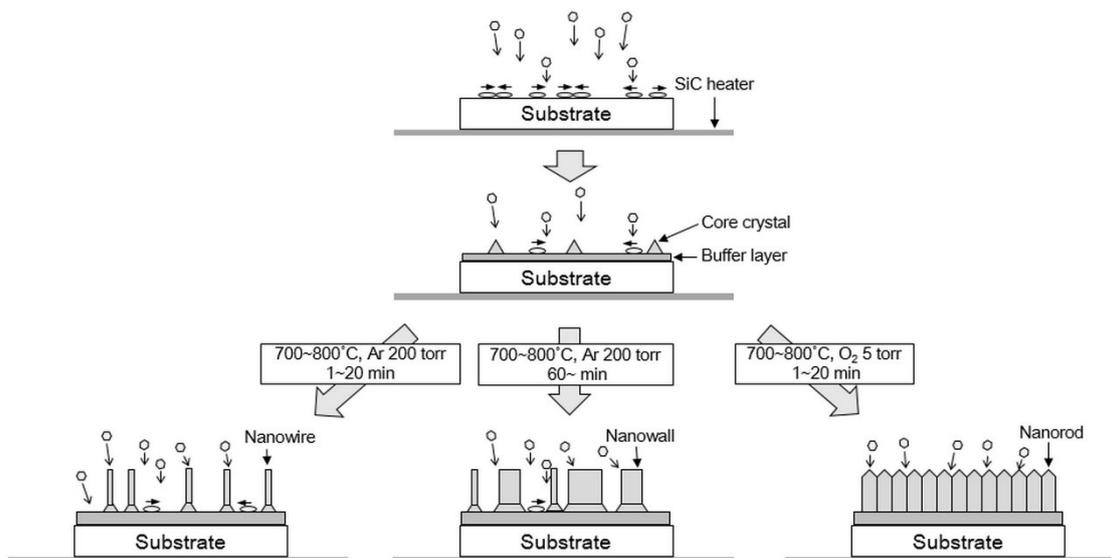


Figure 2-4: 各種 ZnO ナノ結晶の成長メカニズムと代表的な作製条件

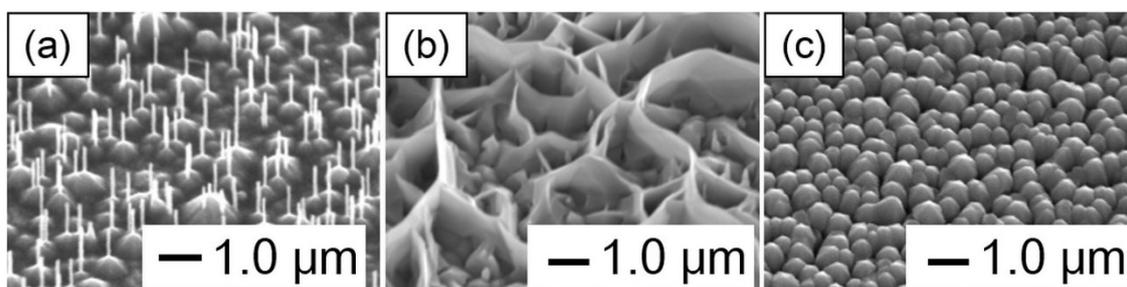


Figure 2-5: 代表的な ZnO ナノ結晶の SEM 像  
 (a) ZnO ナノワイヤ, (b) ZnO ナノウォール, (c) ZnO ナノロッド

## 2.3 ZnO バッファ層の作製及び評価

### 2.3.1 PLD 法による ZnO バッファ層の製膜

ZnO ナノワイヤの実用的アプリケーションを目指す研究において最も活発に議論される対象の一つが、結晶の位置制御と形状制御である。前章で述べた ZnO ナノワイヤ作製法としての NAPLD 法では、加熱基板に直接ナノ微粒子を堆積させる 1 ステップ方式を採用していた。本章では、NAPLD 法の初期段階で起こる ZnO バッファ層形

成に着目し、予め PLD を用いて ZnO バッファ層を製膜した後に NAPLD 法を用いて ZnO ナノワイヤを作製することを試みた。これにより、ZnO バッファ層に対する直接加工の他、ZnO バッファ層の特性評価が可能になるため、基板に応じた結晶成長メカニズム解明に向けた考察も可能になる。更に、結晶成長におけるバッファ層本来の役割は点欠陥やミスフィット転位に起因する結晶欠陥を閉じ込めることで、良質なエピタキシャル層を作製できることであることから、ZnO ナノワイヤの良質化も狙うことができる<sup>[2-12]</sup>。

成長させる薄膜と下地結晶が異なるエピタキシャル成長はヘテロエピタキシーと呼ばれる。本実験では *a* 面、*c* 面、*m* 面サファイア基板( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )の上に ZnO バッファ層製膜を行った結果についてヘテロエピタキシー分野の概念を交えて議論を行う。

ZnO バッファ層製膜に用いる実験系は、Figure2-1(a)の NAPLD 法と同じものを用いた。ここでは PLD 法を用いるため、Figure2-1(b)のようにプルーム粒子が基板に直接

**Table2-1: ZnO バッファ層作製条件 (PLD)**  
(*a*, *c*, *m* カットサファイア基板共通)

レーザー波長	355 [nm]
レーザーパルス幅	10 [ns]
レーザーフルエンス	1.5 J/cm <sup>2</sup>
繰り返し周波数	10 [Hz]
基板温度	500 [°C]
チャンバー圧力	3 [Pa]
雰囲気ガス	O <sub>2</sub>
ガス流入量	5 [ccm]
堆積時間	5 min, 20min

吹き付けられる形で ZnO バッファ層が作製される。基板は *a* カット、*c* カット及び *m* カットサファイア基板で、それぞれ電気炉による 1000°C、1 時間のアニールを施したものを使用した。実験条件は Table2-1 にまとめて示す。各基板で 5 min 堆積と 20 min 堆積について実験を行い、合計 6 種類の ZnO バッファ層を作製した。また、サファイア基板の各カット方向における結晶格子の模式図を Figure2-6

に示す。サファイアは菱面体晶系であり、六方晶系で近似できる。つまり、 $c$ 面は正六角形の単位格子を持ち、六回対称性を有する。 $a$ 軸の格子定数は  $4.76 \text{ \AA}$  で、 $c$ 軸の格子定数は  $13.0 \text{ \AA}$  である<sup>[1-13]</sup>。 $a$ カットと  $m$ カットはそれぞれ  $a$ 面と  $m$ 面を表面に向けるため、露出している格子面は長方形である。 $a$ 面サファイアの単位格子の短軸長は  $a$ 軸の格子定数に $\sqrt{3}$ を掛ける事で求められ、 $8.23 \text{ \AA}$ である。それぞれのサファイア基板にはオリエンテーション・フラットと呼ばれる切れ込みが入っており、基板の面方位を正しく判別することができる。本論文では以後、特に断りの無い限りは顕微鏡像や格子モデルの紙面上側をオリエンテーション・フラット方向と定める。

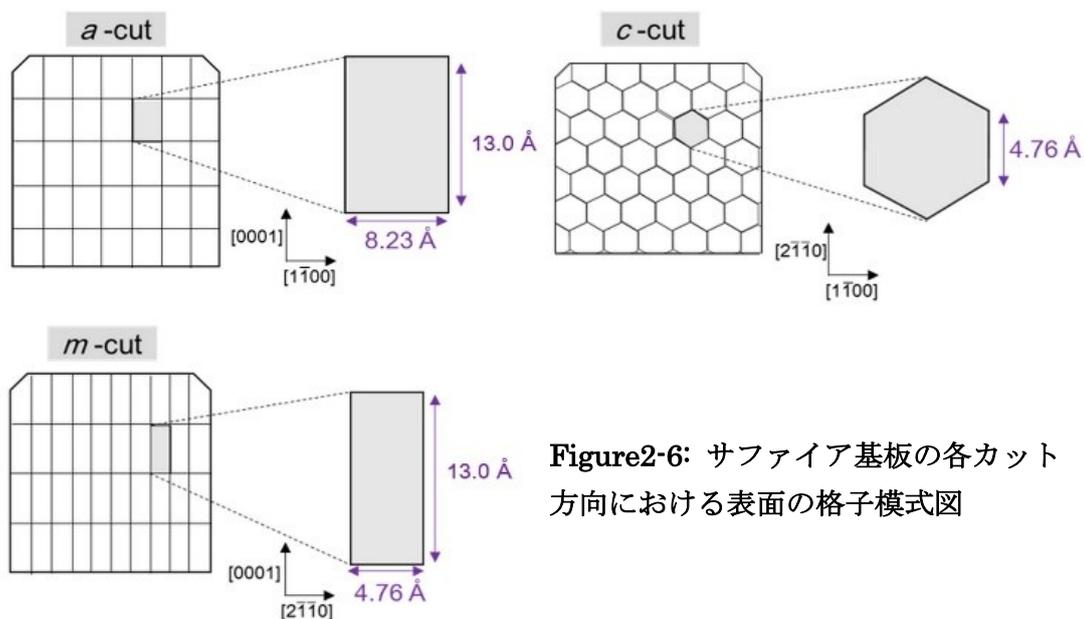


Figure2-6: サファイア基板の各カット方向における表面の格子模式図

### 2.3.2 ZnO バッファ層の表面モルフォロジーと電気特性

前節の方法で作製された ZnO バッファ層の SEM 像を Figure2-7 に示す。 $a$ カット及び  $c$ カットサファイア上に堆積させた ZnO バッファ層上には六角錐状の結晶核が存在することが分かった。また、結晶核は堆積時間を長くすることでサイズが大きくなっており、 $a$ カットに比べて  $c$ カット基板上にはより高密度で結晶核が存在する。 $m$ カット

サファイア基板上の ZnO バッファ層に関しては、*a* カット及び *c* カット上の場合とは大きく異なる表面モルフォロジーを持ち、結晶粒界が横長に走っているのが見て取れる。また、堆積時間を長くしても大きな差は見られず、表面に結晶核が生成していない。

それぞれのサンプルについて四端子ホール効果測定を行った結果を Table2-2 に示す。*a* カットサファイア基板上 ZnO バッファ層はキャリア移動度が  $25 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と高く、抵抗率が  $0.17 \Omega \cdot \text{cm}$  と低い。この傾向は堆積時間を伸ばして膜厚を厚くしても変わらず、同じオーダーを維持している。*c* カットサファイア基板上 ZnO バッファ層に関しても同様に堆積時間と膜厚による大きな変化は見られないが、*a* カットの場合と比べて移動度が  $6.7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  と低く、抵抗率が  $4.4 \Omega \cdot \text{cm}$  と高くなっている。一方、*m* カットサファイア基板の場合は膜厚の増加に伴って大きな変化が起こることが分かった。5分堆積サンプルの移動度は  $0.15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であったが、20分堆積サンプルにおいては  $4.9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  に増加した。また抵抗率に関しても、 $5.2 \Omega \cdot \text{cm}$  から  $0.80 \Omega \cdot \text{cm}$  に低下した。

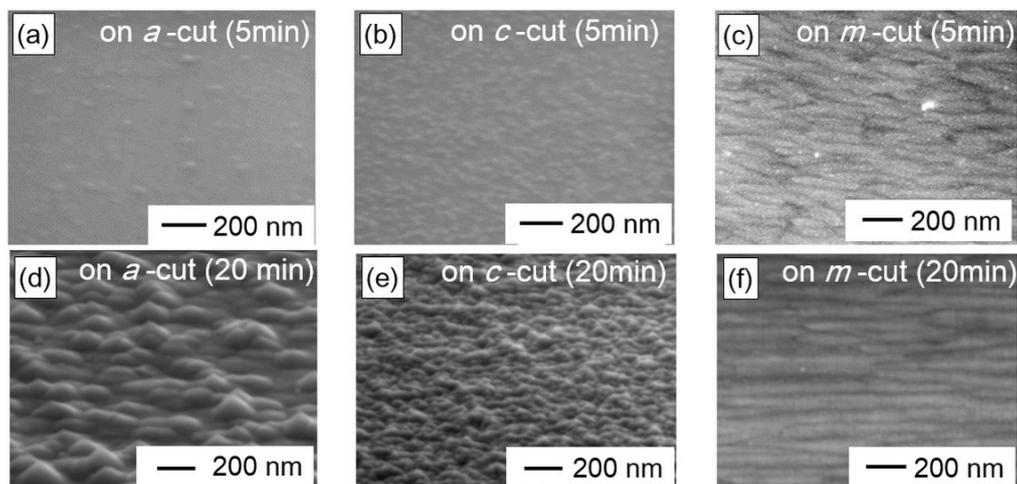


Figure 2-7: ZnO バッファ層の SEM 像 (45°傾斜)

- (a) *a* カットサファイア基板上 5 分堆積, (b) *c* カットサファイア基板上 5 分堆積  
(c) *m* カットサファイア基板上 5 分堆積, (d) *a* カットサファイア基板上 20 分堆積  
(e) *c* カットサファイア基板上 20 分堆積, (f) *m* カットサファイア基板上 20 分堆積

Table2-2: 各 ZnO バッファ層のホール効果測定結果

基板カット面	膜厚[nm]	キャリア濃度 [ $\text{cm}^{-3}$ ]	移動度[ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	抵抗率[ $\Omega\text{cm}$ ]
a カット 5分堆積	50	n-type $2.3 \times 10^{18}$	25	0.17
a カット 20分堆積	190	n-type $1.2 \times 10^{18}$	19	0.27
c カット 5分堆積	60	n-type $4.0 \times 10^{17}$	6.7	4.4
c カット 20分堆積	170	n-type $5.5 \times 10^{17}$	4.1	3.8
m カット 5分堆積	30	n-type $9.8 \times 10^{18}$	0.15	5.2
m カット 20分堆積	250	n-type $1.7 \times 10^{18}$	4.9	0.80

### 2.3.3 ZnO バッファ層の結晶面方位のサファイア基板面方位に対する依存性

次に、電子線後方回折散乱法(Electron back scatter diffraction: EBSD)によって ZnO バッファ層の結晶配向について解析を行った。EBSD は結晶性材料に対して電子線を照射した際に生じる、Figure2-8 のような菊池線と呼ばれる電子線後方散乱回折パターンを観測することによって試料の結晶方位に関する情報を得る結晶解析手法である<sup>[2-13]</sup>。SEM との組み合わせにより、電子線を走査しながら菊池線を取得・解析することで SEM の視野内における結晶構造のマッピング等が可能になる。分解能は面方向に 50nm 程度であり、深さ方向の情報は ZnO の場合は数十 nm であることから、膜厚が

100nm を超える条件であれば基板からの菊池線は検出されない。一般的に半導体の結晶構造解析には X 線回折測定(X-ray diffraction: XRD)が用いられることが多いが、EBSD は面方位の直感的な理解が得やすいこと、数十 nm オーダーでの局所的な測定が可能であること、本研究ではバッファ層の表層の結晶状態のみが問題となるため XRD のように基板や基板界面付近の情報を内包したデータを出力する測定法は不適當であることを勘案して、EBSD を採用した。測定では、縦横 3  $\mu\text{m}$  の範囲を 50 nm ピッチでスキャンを行った。EBSD 測定を頻繁に用いる金属材料の測定においては数  $\mu\text{m}$  オーダーの範囲についてスキャンを行うことが一般的であるが、半導体材料である ZnO は菊池線の強度が弱いため低倍率観測では結晶配向の特定が難しい。そのため、本実験ではまず試料上の 5 点について同様の測定を行い、いずれにおいても同様の配向性が得られていることから縦横 3  $\mu\text{m}$  のスキャン範囲から得られたデータを結晶配向に関する情報として扱うこととした。

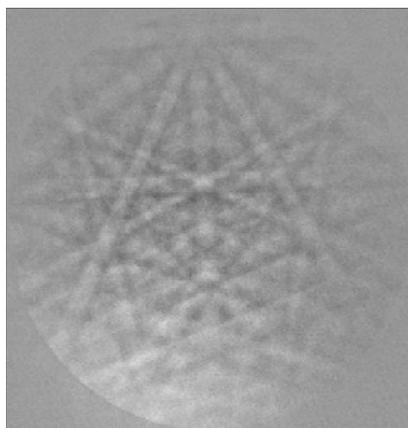


Figure 2-8: a カットサファイア基板上 5 分間堆積した ZnO バッファ層から得られた菊池線

EBSD 測定には、HITACHI 社製の電界放出型走査型電子顕微鏡である SU6600 を用いた。まず、a カットサファイア基板上に 5 分間堆積した ZnO バッファ層の EBSD 測

定から得られた結晶配向のデータを Figure2-9 に示す。Figure2-9(a)及び(b)は結晶方位データに基いて得られたステレオ投影極点図である。ステレオ投影は球面を平面に投影する手法であり、極点図は測定対象の各結晶面の法線が試料系を中心とする単位球面と交わる点をプロットし、円上に投影したものである。Figure2-9(a)は ZnO(0001)の極点図であり、*a* カットサファイア基板の  $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向に ZnO[0001]が配向していることが分かった。これは ZnO バッファ層が *c* 軸方向に成長していることを示唆する。また、プロット点が一点に集中していることから配向性の高さが分かる。Figure2-9(b)は、ZnO( $2\bar{1}\bar{1}0$ )の極点図であり、6 点が  $60^\circ$  ずつ回転して円周上にプロットされている。これら 6 点は全て等位面であり、ZnO の単位結晶格子が六方晶系であり、ZnO( $2\bar{1}\bar{1}0$ )面は 6 面存在することに起因する。すなわちこの結果は、6 種類の回転ドメインを持つということではなく、*a* カットサファイア基板の  $\text{Al}_2\text{O}_3[0001]$  方向に ZnO[ $2\bar{1}\bar{1}0$ ]が高い配向性を持っていることを示唆している。Figure2-9(c)はそれらの結果から得られた、*a* カットサファイア基板上 5 分堆積 ZnO バッファ層の結晶配向の模式図である。

次に、*c* カットサファイア基板上に 5 分間堆積した ZnO バッファ層の EBSD 測定から得られた結晶配向のデータを Figure2-10 に示す。*a* カットサファイア基板の場合と同じく、ZnO バッファ層は *c* 軸成長していることが分かった。また、面内配向については Figure2-10(b), (c)に示す通り、 $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向に ZnO[ $1\bar{1}00$ ]が配向していることが分かった。つまり、*a* カットサファイア基板上 ZnO バッファ層の面配向に対して  $30^\circ$  回転したものになっている。

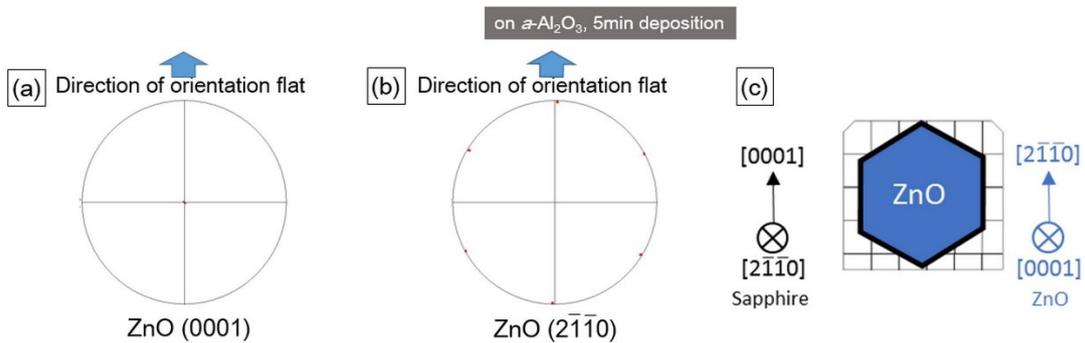


Figure 2-9: *a* カットサファイア基板上 5 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定結果 (a) ZnO(0001)面の極点図 (b) ZnO(2 $\bar{1}$ 10)面の極点図 (c) 極点図より得られた ZnO バッファ層の結晶配向

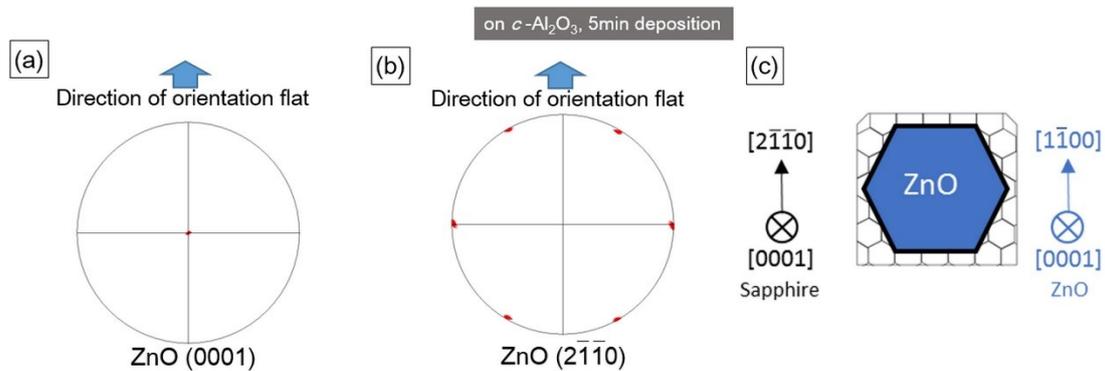


Figure 2-10: *c* カットサファイア基板上 5 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定結果 (a) ZnO(0001)面の極点図 (b) ZnO(2 $\bar{1}$ 10)面のステレオ投影極点図 (c) 極点図より得られた ZnO バッファ層の結晶配向

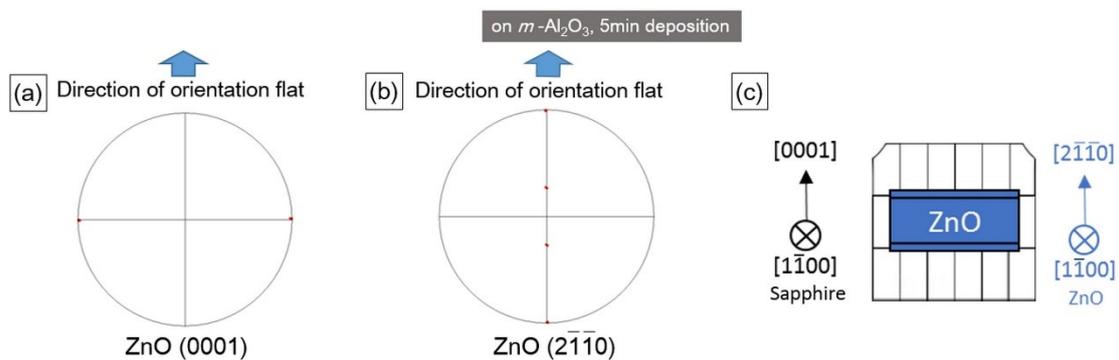


Figure 2-11: *m* カットサファイア基板上 5 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定から得られた結晶方位情報 (a) ZnO(0001)面のステレオ投影極点図 (b) ZnO(2 $\bar{1}$ 10)面のステレオ投影極点図 (c) 極点図より得られた ZnO バッファ層の結晶配向

一方、*m* カットサファイア基板上 5 分堆積 ZnO バッファ層は他の 2 種類とは大きく異なる結晶配向を持つことが示唆された。Figure2-11(a),(b)より、*m* カットサファイア基板上 5 分堆積 ZnO バッファ層は *m* 軸成長をしていることが分かった。面内配向については、Figure2-11(c)に示す通り  $\text{Al}_2\text{O}_3[0001]$  方向に  $\text{ZnO}[1\bar{1}00]$  が配向している。この結晶配向は Figure2-7 の SEM 像に見られる水平方向の結晶粒から得られる知見とも一致している。

配向性についての詳しい情報として、5 分堆積 ZnO バッファ層の結晶方位のミスオリエンテーションを解析した結果を Figure2-12 に示す。ミスオリエンテーションとは、ある単位スキャン領域(本実験では  $50\text{nm} \times 50\text{nm}$ )の結晶方位を基準とした時の、その隣のスキャン領域の結晶方位との間の差を数値化したものである。従って、このグラフからは ZnO バッファ層の配向性の程度が読み取れる。結果として、*m* カットサファイア基板上 ZnO バッファ層が平均  $0.244^\circ$  で最も良い配向性を持ち、*a* カットサファイア基板上が  $0.406^\circ$ 、*c* カットサファイア基板上が  $0.793^\circ$  であった。一般的な金属材料の場合には  $15^\circ$  以内のミスオリエンテーションは同一の結晶であるとみなすため、*a*、*c*、*m* カットの場合のいずれも高い配向性を持っていると言える。

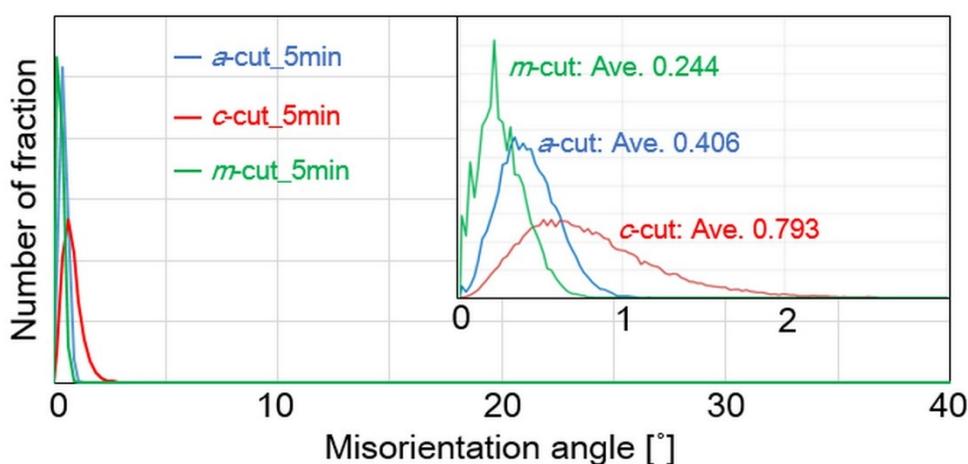


Figure 2-12: 各サファイア基板上 5 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定から得られた結晶方位のミスオリエンテーション (inset: 0~3°の拡大グラフ)

次に、20分堆積 ZnO バッファ層について同様の EBSD 測定を行った結果について述べる。まず、*a*カット、*c*カット、*m*カットサファイア基板上 20分堆積 ZnO バッファ層についての EBSD 測定の結果をそれぞれ Figure2-13 から Figure2-15 に示す。Figure2-13 と Figure2-15 より、*a*カットと *m*カットサファイア基板上 20分堆積 ZnO バッファ層に関しては、5分堆積の場合と同様の結晶の成長方向と面内配向を持ち、堆積時間を増加させることによる大きな変化は見られないことが分かる。

一方、*c*カットサファイア基板上 20分堆積 ZnO バッファ層は Figure2-14 の通り、互いに 30°面内回転させた関係を持つ二種類の配向性を持つことが分かった。つまり、*c*カットサファイア基板上 5分堆積の場合と同じく  $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向に  $\text{ZnO}[1\bar{1}00]$  が配向している結晶粒と、そこから 30° 回転して  $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向に  $\text{ZnO}[2\bar{1}\bar{1}0]$  が配向している結晶粒が存在していることになる。それぞれの結晶粒の存在比を求めるため、試料系のオリエンテーション・フラット方向( $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向)を基準とする逆極点図を描き、サンプルの測定領域全体についてカラーマッピングを行った結果を Figure2-16 に示す。測定領域が縦に長くなっているのは、EBSD 測定時には試料を電子ビーム入射角に対して 70° 傾けるため、縦方向の実測定領域は画面上の長さよりも約 3 倍されることによる。また、カラーマップ中の黒色領域は結晶配向データの信頼性(Confident Index: CI 値)が規定値を下回った領域である。これは ZnO バッファ層表面のラフネス増加が原因となり菊池線がはっきりと観測できなかつたためであり、これらの領域に関してはカラーマッピングを行っていないことに注意されたい。結果として、5分堆積 ZnO バッファ層には見られなかった青色の 30°回転ドメインが 20分堆積 ZnO バッファ層上では多く見られることが分かった。30°回転ドメインの存在する割合は 10%に満たない程度であるが、回転量が 30°、それも *c* 軸を回転軸とした回転方向のみで制限されている点は非常に興味深い結果である。この回転ドメインがどのようにして生成されるのかについての仮説は次節で述べる。

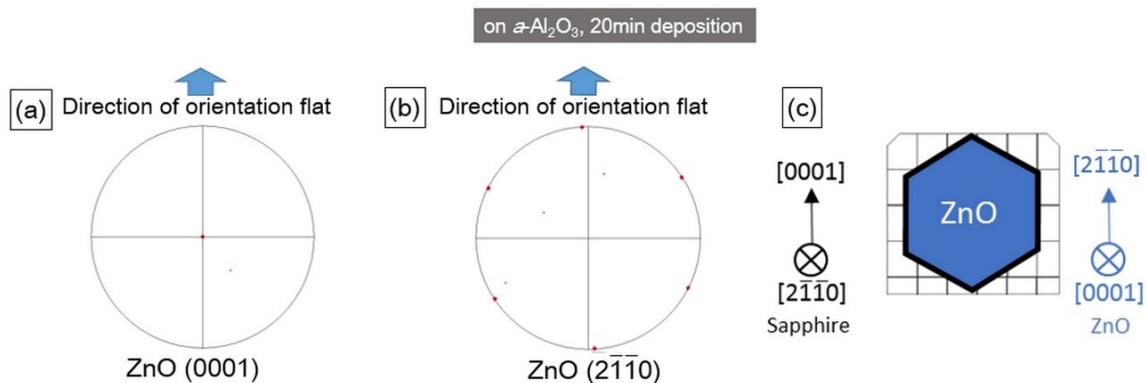


Figure 2-13: *a* カットサファイア基板上 20 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定結果 (a) ZnO(0001)面の極点図 (b)ZnO( $2\bar{1}\bar{1}0$ )面の極点図 (c)ZnO バッファ層の結晶配向

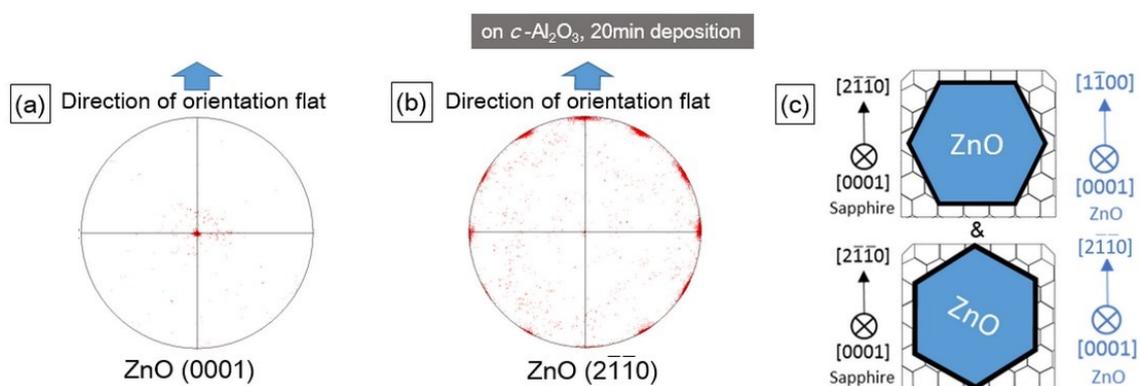


Figure 2-14: *c* カットサファイア基板上 20 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定結果 (a) ZnO(0001)面の極点図 (b)ZnO( $2\bar{1}\bar{1}0$ )面の極点図 (c)ZnO バッファ層の結晶配向

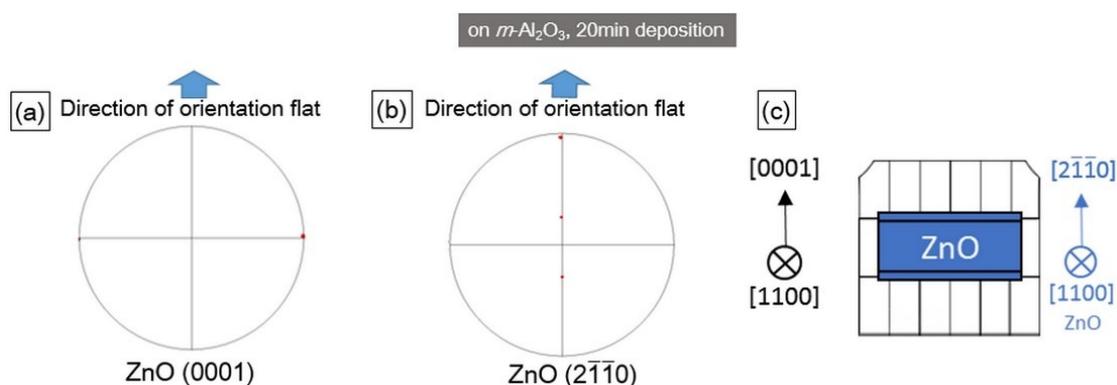


Figure 2-15: *m* カットサファイア基板上 20 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定結果 (a)ZnO(0001)面の極点図 (b)ZnO( $2\bar{1}\bar{1}0$ )面の極点図 (c)ZnO バッファ層の結晶配向

5分堆積の場合と同様に、20分堆積 ZnO バッファ層の配向性に関する詳しい情報としてミスオリエンテーションを解析した結果を Figure2-17 に示す。サファイア基板の面方位によるミスオリエンテーション平均値の大小関係は、5分堆積の場合と同様に  $m$  カット  $< a$  カット  $< c$  カットであるが、その平均値はいずれも5分堆積試料よりも大きくなっている。また、 $c$  カットサファイア基板上20分堆積 ZnO バッファ層については  $25^\circ\sim 30^\circ$  にピークを持つが、これは図の逆極点図カラーマップにおいて  $30^\circ$  回転ドメインと他の結晶粒の間における面方位が変化する境界線を表している。 $30^\circ$  回転ドメイン内部でのミスオリエンテーションは  $0\sim 5^\circ$  付近であることと、ミスオリエンテーションが  $30^\circ$  を超えると六方晶の対称性によって  $30^\circ$  以下の同値な角度として算出されることに注意されたい。(例： $32^\circ\rightarrow 28^\circ$ )

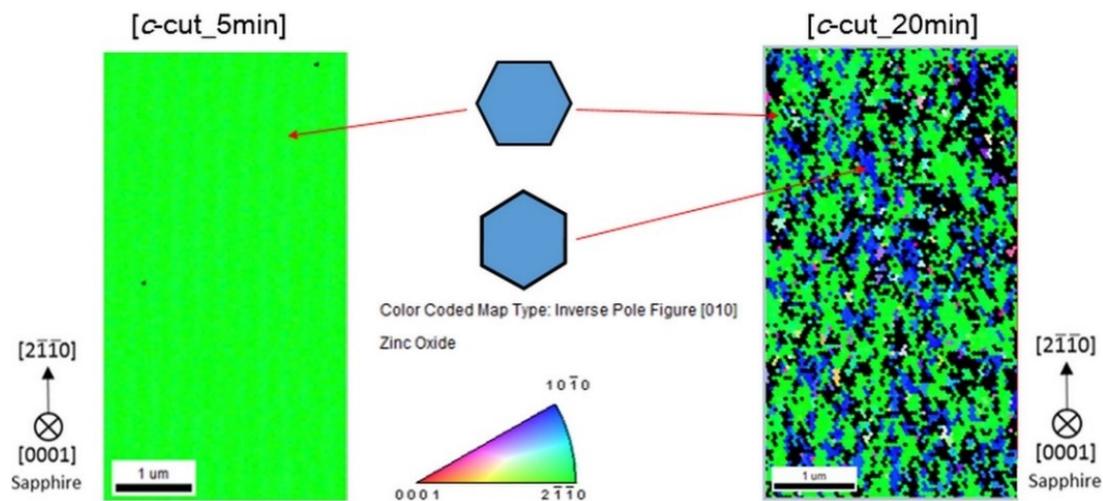


Figure 2-16:  $c$ カットサファイア基板上5分間堆積及び20分堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定から得られた逆極点図カラーマップ

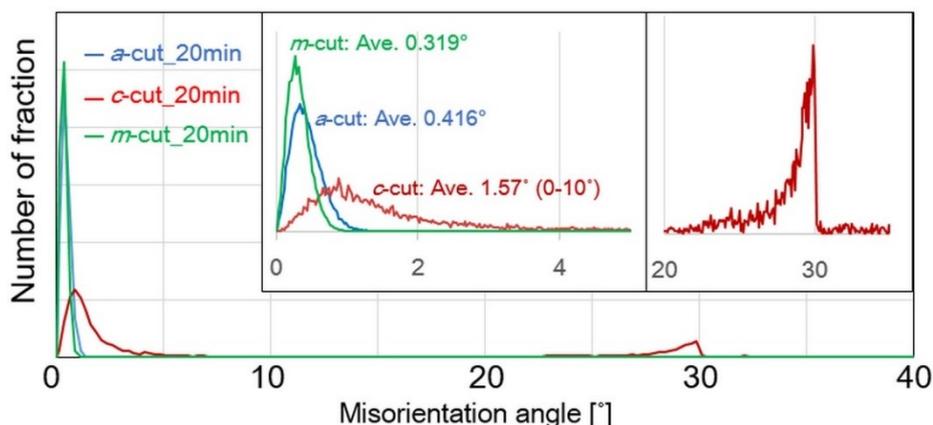


Figure 2-17: 各サファイア基板上 20 分間堆積 ZnO バッファ層の EBSD 測定から得られた結晶方位のミスオリエンテーション (inset: 0~5°及び 20-35°の拡大グラフ)

### 2.3.4 各サファイア基板面方位における ZnO バッファ層の成長モデル

前節にて述べた EBSD 測定の結果から、ZnO バッファ層の成長モデルを作成した。作成した ZnO バッファ層の格子モデルと、そこから計算される格子不整合度の一覧を Figure2-18 に示す。ヘテロエピタキシャル理論において頻繁に用いられる概念である格子不整合度は次の式で表される。

$$\text{Lattice mismatch} = \frac{l-l'}{l'} \quad (2-1)$$

ここで、 $l$  と  $l'$  はそれぞれ成長膜と基板の触れ合う部分における格子定数である。格子不整合度が負の値をとる場合は成長膜に縮小方向へのテンションが掛かり、正の値をとる場合は延伸方向へのテンションが掛かることを意味する。

まず、 $c$  カットサファイア基板上への ZnO バッファ層堆積について議論を行う。 $c$  面サファイア上への  $c$  面 ZnO の堆積であるが、 $c$  面サファイアと  $c$  面 ZnO の単位格子サイズは大きく異なり、その格子不整合度は 32% に上る。しかし、実際は  $c$  面サファイアに対して  $30^\circ$  回転して  $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]//\text{ZnO}[10\bar{1}0]$  となる配向をすることが Chen らによって報告されており、<sup>[2-14]</sup> これは前節で述べた EBSD 測定の結果とも合致している。これらの事実を考慮した格子モデルは Figure2-18(b) のようになり、この場合の格子不整合

度は18%まで減少する。ただし、18%という値はヘテロエピタキシャル成長をする上で良好な値とは言えず、Stranski-Krastanov 成長の過程において多くの島状結晶が生じる原因となる。その結果が2.3.2節で述べた結晶核生成レートの高さに現れており、20分堆積ZnOバッファ層上に存在する結晶核は5分堆積ZnOバッファ層上の微小な結晶核が成長したものだと考えられる。またZnOバッファ層の膜厚を増加させると $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]//\text{ZnO}[2\bar{1}\bar{1}0]$ となる $30^\circ$ 回転ドメインが形成されることも、高い格子不整合度によって生じる膜内歪みを緩和する過程で起こる現象であると解釈できる。

$c$ 面サファイアの単位格子は六角形であるため、 $c$ 面ZnOの単位格子との間に格子不整合度を定義することができた。しかし、 $a$ 面サファイアと $m$ 面サファイアの単位格子はFigure2-6のように長方形であるため、それらに対して通常の手法で格子不整合度を定義することができない。そこで、これらの考察には複数の格子ユニットに対するマッチングを図るExtended atomic distance mismatch (EADM)を用いた。EADMは、単純な単位格子の不整合に拠らないヘテロエピタキシャル成長を説明する理論であり、1994年にAlNとGaNが格子不整合の大きいサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長をするメカニズムを説明した論文に端を発する。<sup>[2-15, 2-16]</sup> EADMは次の式に示すように、互いの格子定数を整数倍した値の列から、差が最も小さくなる最小ペアを選択することで得られる。

$$\text{EADM} = \frac{l \cdot n - l' \cdot n'}{l' \cdot n'} \quad (2-2)$$

ここで $l$ と $l'$ はそれぞれ成長膜と基板の格子定数であり、 $n$ と $n'$ は自然数である。通常の格子不整合度と同じく、EADMが負値をとる場合は成長膜に縮小方向へのテンションが掛かり、正の値をとる場合は延伸方向へのテンションが掛かることを意味する。

前節のEBSDの結果とEADMを用いた $a$ カットサファイア基板上のZnOバッファ層の格子モデルをFigure2-18(a)に示す。ZnOの $a$ 軸の格子定数の四倍がサファイアの

$c$  軸の格子定数にはほぼ一致し、 $m$  軸に関しても ZnO の格子定数の三倍がサファイアの  $m$  軸の二倍に近い値を持つことが分かる。これらから算出される EADM は  $\text{Al}_2\text{O}_3[0001]//\text{ZnO}[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向が 0.077%と  $\text{Al}_2\text{O}_3[10\bar{1}0]//\text{ZnO}[10\bar{1}0]$  方向が -2.5%であった。これらはヘテロエピタキシャル成長が起こるために十分に小さな値であり、結果として Stranski-Krastanov 成長における島状結晶が少なくなっていると考えられる。これは  $a$  カットサファイア基板上 ZnO バッファ層の表面に六角錐状の結晶核が低密度で生成した実験結果とも一致している。

EBSD 測定の結果から、 $m$  面サファイア上には  $m$  面 ZnO が成長していることが分かっており、これを踏まえた  $m$  カットサファイア基板上 ZnO バッファ層の格子モデルは Figure 2-18(c) のようになる。 $\text{Al}_2\text{O}_3[0001]//\text{ZnO}[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向の EADM は 0.077%と非常に小さい値であった一方、 $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]//\text{ZnO}[0001]$  方向に関しては通常の格子不整合度で計算され、その値は 9.4%であった。つまり、 $m$  カットサファイア基板上 ZnO バッファ層には  $c$  軸に沿って延伸する方向に歪みが生じている。ただし、 $c$  面を表面に向けていないために、 $a$  カット及び  $c$  カットサファイア基板上 ZnO バッファ層に見られた六角錐状の結晶核の形成は起きていないと考えられる。

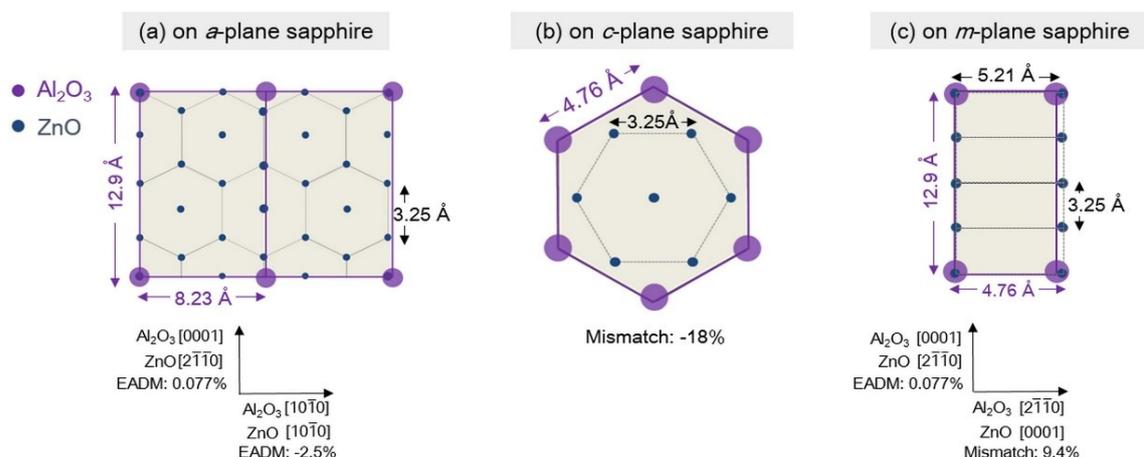


Figure 2-18: 各サファイア基板上 ZnO バッファ層の格子モデルとそれぞれの格子ミスマッチ(EADM)

## 2.4 ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤの作製及び評価

### 2.4.1 NAPLD 法による ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤ成長

2.3 節において、*a* カット・*c* カット・*m* カットサファイア基板の上に堆積した ZnO バッファ層の表面形態と結晶配向について詳細な調査を行った。本節では各サファイア基板の上に 5 分間堆積した ZnO バッファ層上に NAPLD 法を用いて ZnO ナノワイヤを作製した結果について述べる。使用した NAPLD 法の実験条件を Table2-3 に示す。いずれの基板上的 ZnO バッファ層についても、同一の実験条件での作製を行い、比較を行った。

**Table2-3: ZnO ナノワイヤ作製条件  
(NAPLD)  
(*a*, *c*, *m* カットサファイア基板共通)**

レーザー波長	355 [nm]
レーザーパルス幅	10 [ns]
レーザーフルエンス	1.0 [J/cm <sup>2</sup> ]
繰り返し周波数	10 [Hz]
基板温度	750 [°C]
チャンバー圧力	200 [Torr]
雰囲気ガス	Ar
ガス流入量	20 [ccm]
堆積時間	10 [min]

実験では、PLD 法によって作製した 5 分堆積 ZnO バッファ層を SEM 等で観察した後、再度チャンバー内に入れて NAPLD 法による ZnO ナノワイヤの作製を行った。ZnO バッファ層を製膜する際の PLD プロセスと大きく異なる点は、基板温度が 750°C と高い点、チャンバー内ガスに不活性ガスである Ar を用い、圧力を 200 Torr と非常に高くしている点である。2.2.1 節で述べた通り、高い圧力によって ZnO ナノ微粒子が生成しており、これらが ZnO ナノワイ

ヤの前駆体となっている。基板温度を下げる過程はサファイア基板と ZnO の熱膨張係数の違いを考慮し、SiC ヒーターの電圧を切り、冷却水によってチャンバー外壁を冷却

する間接的冷却法によって、クラックが入らないように自然冷却を行った。

#### 2.4.2 ZnO ナノワイヤ成長密度のサファイア基板面方位に対する依存性

Figure 2-19(a)-(c)にそれぞれ *a* カット, *c* カット, *m* カットサファイア基板上 ZnO バッファ層の上に成長させた ZnO ナノワイヤの SEM 観察像を示す。ZnO ナノワイヤ成長密度には大きな違いが見られ、*m* カット、*a* カット、*c* カットの順であることが分かった。また、六角錐状結晶核は *a* カット上の場合にはっきりと観測されるが、*c* カット上では結晶核同士が同化しており、結果として結晶核の形が崩れて垂直成長性が低下している様子が見て取れる。*m* カット上に関しては、ナノワイヤ成長サイト以外の薄膜部分において横方向に走る粒界が観測できる。EBSD 測定の結果、この ZnO 薄膜領域は *m* 軸配向をしており、面内配向も ZnO バッファ層のものと同一であることが分かった。また、結晶核が SEM で確認できるサイズに成長していない他、ZnO ナノワイヤの成長方向が基板に対して垂直になっていないことが分かった。

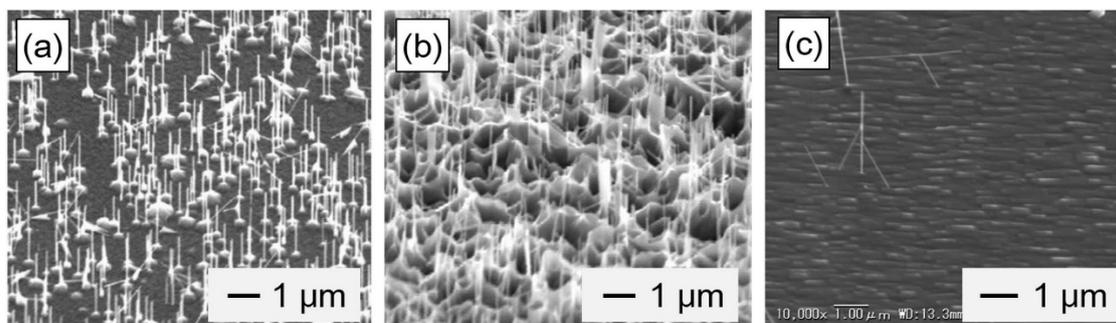


Figure 2-19: 各サファイア基板上に堆積した ZnO バッファ層上に成長させた ZnO ナノワイヤの SEM 観察像

(a) *a* カットサファイア基板 (b) *c* カットサファイア基板 (c) *m* カットサファイア基板

#### 2.4.3 ZnO ナノワイヤ成長密度の変化に関する考察

前節で述べたように、ZnO ナノワイヤの成長密度はサファイア基板のカット面によって大きく異なる。こういった EBSD 測定を通して得られた ZnO バッファ層の格子不整合度と EADM に起因する結晶核生成レートの違いが ZnO ナノワイヤ成長密度に直接影響することが分かった。各サファイア基板の ZnO に対する格子不整合と EADM、ZnO ナノワイヤの成長密度の高低について Table2-4 にまとめて示す。

**Table2-4: 各サファイア基板の ZnO に対する格子不整合、EADM 及び ZnO ナノワイヤの成長密度 (a, c, m カットサファイア基板共通)**

	ZnO バッファ層の成長方位	格子不整合度	EADM	ZnO ナノワイヤ成長密度
a カット	ZnO[0001] (c 軸方向)	N/A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [0001]//ZnO[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]...0.077% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [10 $\bar{1}$ 0]//ZnO[10 $\bar{1}$ 0]...-2.5%	3×10 <sup>8</sup> /cm <sup>2</sup> (垂直成長)
c カット	ZnO[0001] (c 軸方向)	-18%	N/A	融着, ウォール化により観測不能
m カット	ZnO[10 $\bar{1}$ 0] (m 軸方向)	N/A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [0001]//ZnO[2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]...0.077% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0]//ZnO[0001]...9.4%	6×10 <sup>6</sup> /cm <sup>2</sup> (30°傾いて成長)

まず a カットサファイア基板の場合について、考察を行う。EADM を用いたとき、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[0001]//ZnO[2 $\bar{1}$  $\bar{1}$ 0] 方向についてはヘテロエピタキシャル成長をする上でほとんど完全なマッチングが取れており、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[10 $\bar{1}$ 0]//ZnO[10 $\bar{1}$ 0] 方向についても -2.5% と比較的小さなミスマッチでのヘテロエピタキシャル成長が期待できる数字である。これは結晶核生成レートの低さに現れており、最終的な ZnO ナノワイヤの成長密度に関してもワイヤ同士が融合するような密度ではなく、垂直成長性も良好で一般的な ZnO ナノワイヤの成長が達成できたと考えられる。

*c* カットサファイア基板上的の場合については、格子不整合度が-18%と大きいことから結晶核生成レートも非常に高く、結果として ZnO ナノワイヤの成長密度も非常に高くなっている。ZnO ナノワイヤ同士は一部融合してナノウォール状になっているものもあり、ナノワイヤの接合点から枝状にナノワイヤが分岐する構造も見られた。また *a* カット、*c* カットいずれの基板においても共通の結果として、NAPLD を用いた場合に結晶核の頂点部分からナノワイヤが成長するが、PLD の堆積時間を長くした場合には結晶核のサイズが大きくなるのみであった。結晶核が大きくなる過程で ZnO ナノ微粒子が周囲に存在するかどうかによって ZnO ナノワイヤの成長が起こるかどうか決定されていると考えられる。

*m* カットサファイア基板上的の場合については、ZnO ナノワイヤの成長がほとんど見られなかった。ZnO ナノワイヤは *c* 軸方向に成長する自己組織化成長結晶であるため、下地のバッファ層が *m* 軸成長をしている場合に成長密度が低くなることは理解しやすい。ただし、全く ZnO ナノワイヤの成長が起こらないわけではなく、数  $\mu\text{m}$  に 1 本程度の間隔で成長が起こる傾向は見られる。これらのナノワイヤは垂直配向をしておらず、基板に対して斜め方向に成長しており、角度は垂直線から  $30^\circ$  傾いているものがほとんどである。このことから、ZnO ナノワイヤは *m* 面 ZnO バッファ層の結晶情報を引き継いで成長する機構を持たないことが推測される。

## 2.5 結言

本章ではまず、ZnO ナノワイヤの作製法として本研究室独自の手法である NAPLD 法の概要とメカニズムを述べた。次に PLD 法によって予め製膜した ZnO バッファ層を基板として用いることで、ZnO ナノワイヤの成長位置制御等の加工に幅を持たせる手法を提案し、ZnO バッファ層の結晶方位や電気特性がサファイア基板カット面に対してどのような依存性を持つかを詳細に調査した。更に ZnO ナノワイヤを ZnO バッファ

層上に NAPLD によって作製し、それらの成長密度にどのような違いが現れるのかを調査し、その原因を考察した。

その結果、*a* カット及び *c* カットサファイア基板上 5 分堆積 ZnO バッファ層上に成長させた ZnO ナノワイヤは基板に対して垂直方向に成長しており、その成長密度は格子不整合度の大きな *c* カットサファイア基板上の方が高いことが分かった。ただし、*c* カット上に関しては結晶核同士が結合して表面の凹凸を増加しており、不規則なナノワイヤ成長が起こっている他、ナノワイヤ同士が融合してナノウォール状になっていることから、ZnO ナノワイヤの特性を生かした光電子デバイスとしてのアプリケーションには向いていない構造であると考えられる。*a* カットサファイア基板上に成長した ZnO ナノワイヤは成長密度が低く垂直成長性も良いため、デバイスとして加工する際に必要になる絶縁膜の製膜等が容易である他、ZnO バッファ層の移動度が高く低抵抗率であるという点からも *a* カットサファイア基板を用いることが望ましいと言える。対して *m* カットサファイア基板上には ZnO ナノワイヤが垂直に成長せず、また成長密度も非常に低いためアプリケーションを考える上で不相当だと考えられる。ただし、第3章及び第四章において述べる ZnO ナノワイヤの成長位置制御を考えた際には、ZnO ナノワイヤ成長領域と非成長領域のコントラストが最も大きくなる *m* カットサファイア基板上 ZnO バッファ層の有効性は注目すべきものがある。この点に関しては第4章にて詳述する。

これらを通じて、サファイア基板上の ZnO の結晶成長に関する基礎を系統的にまとめることができた。LED を中心とした光電子デバイスへのアプリケーションの観点から、ZnO バッファ層の電気特性及び ZnO ナノワイヤの形態・成長密度を考えると *a* カットサファイア基板を用いることが最も適切であると分かった。次章以降では、特に断りのない限りは *a* カットサファイア基板を基板として用いるとして議論を行う。

## 第3章 ZnO バッファ層への紫外レーザー照射による ZnO ナノワイヤ成長密度制御

### 3.1 緒言

光電子デバイスへの応用を考える上で、ZnO ナノワイヤの成長制御は重要な要素技術である。前章に於いて、ZnO ナノワイヤの成長基板として *a* カットサファイア基板上に堆積させた ZnO バッファ層が適当であることを見出した。本章では、*a* カットサファイア基板上に堆積させた ZnO バッファ層に対して紫外レーザー照射処理を行ったことによる表面モルフォロジー・光学特性及び電気特性の変化・ZnO バッファ層上に ZnO ナノワイヤを堆積させた際に起こる成長密度の変化について報告を行う。

### 3.2 KrF エキシマレーザー照射光学系

**Table3-1: ZnO バッファ層への KrF エキシマレーザー照射条件 (*a, c, m* カットサファイア基板共通)**

レーザー波長	248 [nm]
レーザーパルス幅	55 [ns]
レーザーフルエンス	150~500 mJ/cm <sup>2</sup>
繰り返し周波数	1000 [Hz]
照射回数	100 [shot/location]
雰囲気	Air
スポットサイズ	700 $\mu$ m $\times$ 350 $\mu$ m

実験に使用する ZnO バッファ層は、大気中にて 1000 $^{\circ}$ C、1 時間の電気炉アニール済み *a* カットサファイア基板上に PLD 法を用いて堆積した。PLD 法の基本的な実験条件は 2.3.1 節のものと同一であり、堆積時間は 5 分間とした。ただし、膜厚については前章とは異なり、約 80 nm のものを使用している。ZnO バッファ層に対して紫外レーザーを照射する実験のパラメータを Table3-1 にまとめて

示す。紫外レーザー光源には KrF エキシマレーザーを選択した。エキシマレーザーは

固体レーザーのガウシアンビームと比べてトップハットなビームプロファイルを持つため、ビームホモジナイザを用いずにレーザー照射領域のフルエンスの均一性を高めることが可能である。KrF エキシマレーザー照射光学系の模式図を Figure3-1 に示す。照射する領域は CCD カメラによってリアルタイムで撮影しており、マイクロメートルオーダーでの照射位置調整が可能である。サンプルステージは XY 自動ステージ上に取り付けられており、電子制御で任意の速度で移動させることができる。KrF エキシマレーザーの繰り返し周波数は 1000 Hz に固定し、照射回数は 100 shot/location となるように計算をしてステージ移動速度を調整した。レーザー光は最もビームプロファイルの均一な領域をアパーチャーで取り出し、誘電体多層膜ミラーで下方向に反射させ、レンズを通して ZnO バッファ層表面へ導いた。サンプルステージの高さはレーザー光が最も集光される位置に調節し、照射スポットにおいて  $700\ \mu\text{m} \times 350\ \mu\text{m}$  の長方形の照射痕が得られた。照射フルエンスはこの面積を用いて算出し、1 スキャンライン毎に  $150\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  から  $500\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  の範囲で照射条件を変化させた。

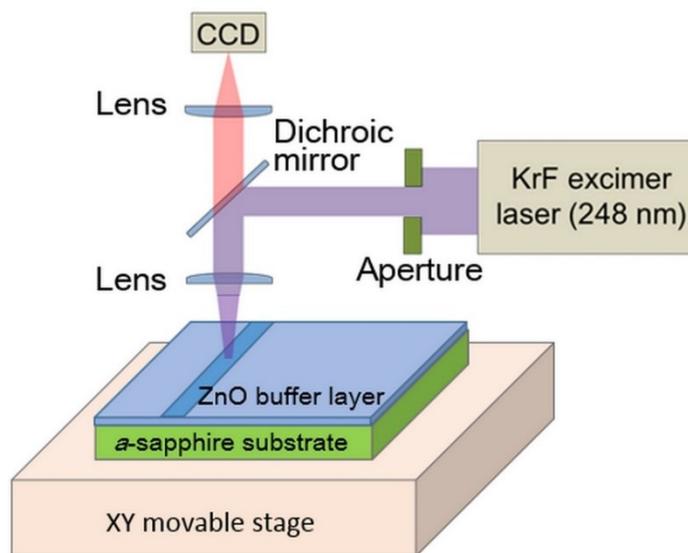


Figure 3-1: KrF エキシマレーザー照射光学系の模式図

### 3.3 ZnO バッファ層へのレーザー照射効果

#### 3.3.1 表面モルフォロジーとエネルギー状態の変化

KrF エキシマレーザー照射によって起こる ZnO バッファ層の表面モルフォロジー変化を原子間力顕微鏡(Atomic probe force microscope: AFM)を用いて測定した。使用した AFM(SHIMADZU, SPM-9600K)はオプション機能としてケルビンプローブフォース顕微鏡(Kelvin probe force microscope: KPFM)を備えており、サンプルの表面形状と併せて表面電位をマッピングすることができる<sup>[3-1, 3-2]</sup>。Figure3-2 に KPFM の測定原理の模式図を示す。図中の  $E_{VAC}$  は真空準位、 $E_{FM}$  は白金プローブのフェルミ準位、 $E_{FS}$  はサンプルのフェルミ準位、 $\Phi_{probe}$  は白金プローブの仕事関数、 $\Phi_{sample}$  はサンプルの仕事関数、 $\Delta\Phi$  は仕事関数差、 $V_{CPD}$  は接触電位差、 $V_{DC}$  はプローブに印加する DC 電圧である。まず、サンプルの表面一部とサンプルステージを銅テープで導通させ、両者のフェルミ準位を一致させる。続けてサンプルステージと白金プローブを導通させると、図の

$$eV_{CPD} = \Delta\Phi \quad (3-1)$$

に当たる表面電位差が生じる。よって、この電位差  $V_{CPD}$  はサンプルと白金プローブの仕事関数差を電気素量  $e$  で除算した値に相当する。この時、サンプルと白金プローブの間には静電気力が生じるため、白金プローブは微振動をする。この静電気力に起因する微振動成分を打ち消すように  $V_{DC}$  を印加する。このとき、 $V_{DC}$  をマッピングパラメータとして取得し、同時進行で取得している通常の AFM 測定機構によって得られた表面形状データを併せて可視化する。つまり、KPFM によって得られる  $V_{DC}$  の大小がカラーマッピングされることになる。ただし、 $V_{DC}$  は

$$eV_{DC} = \Phi_{probe} - \Phi_{sample} \quad (3-2)$$

のように計算されるため、測定サンプルの仕事関数の大小とは逆転していることに注意が必要である。例えば、ある高い  $V_{DC}$  を持つ場所は小さい仕事関数を持つ。逆に、低い  $V_{DC}$  を持つ場所は大きい仕事関数を持つことになる<sup>[3-3]</sup>。

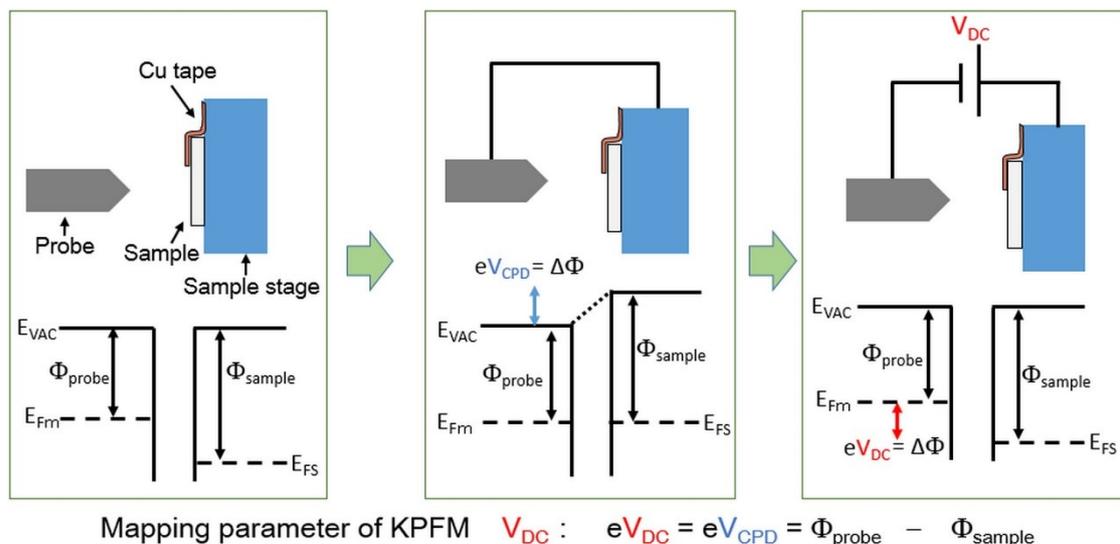


Figure 3-2: KPFM の測定原理

Figure3-3 に ZnO バッファ層の AFM 像と KPFM 像を示す。Figure3-3(a)-(d)は AFM 像であり、Figure3-3(e)-(h)は AFM 像と同時に取得した KPFM 像である。よって、隣り合う両者はそれぞれ同じ領域の像であり、対応して比較ができる。Figure3-3(a),(e)はレーザーを照射していない ZnO バッファ層表面であり、その表面には数十 nm 程度の直径を持つグレインが存在しており、白い正方形で囲んだ領域における粗さ Root-mean-square(RMS)値は 3.316 nm であった。KPFM 像からは、個々の結晶粒に対応した仕事関数の大小が観測された。山の大きな結晶粒ほど高い  $V_{DC}$  を示す傾向があり、これはつまり山の大きな結晶粒ほど小さな仕事関数を持つことを示唆する。このとき測定条件が理想的に保たれているとする。つまり、測定領域内で真空準位が同一であると近似して考察を行う。仕事関数は真空準位とフェルミ準位の差で定義されるため、仕事関数が小さいという結果は則ちフェルミ準位が高くなっているという事象を導く

[3-3]。一般に、フェルミ準位が高くなる原因は複合的な要因によるものであるが、この場合は結晶粒が持つ格子歪みなどによって  $n$  型キャリアが多く発生していることが最も支配的であると考えられる。

Figure3-3(b), (f)はフルエンス  $200 \text{ mJ/cm}^2$  でレーザーを照射した領域の AFM 像と KPFM 像である。非照射領域で観測されたような結晶粒は確認されず、代わって微小なクラック状構造が見られることが分かった。粗さ RMS 値は  $0.828 \text{ nm}$  に減少しており、クラック以外の領域では単位格子に近いレベルでの平坦性が実現された。KPFM 像からは、平坦な領域はほぼ一様な仕事関数を持ち、クラック状構造の結晶粒界に沿って高さが盛り上がっている領域においては仕事関数が比較的小さくなっていることが分かった。前者はパルスレーザーによる瞬間的な熔融・再結晶化による表面のフラット化の際、同時に表面準位が均質化された結果であり、後者については再結晶化に伴う体積減少がクラックを誘引し、クラック周囲に結晶欠陥を多く発生させている為だと考えられる。

照射フルエンスを  $300 \text{ mJ/cm}^2$  に増加させた領域の AFM 像と KPFM 像を Figure3-3(c), (g)に示す。粗さ RMS 値は  $0.548 \text{ nm}$  であり、Figure3-3(b)と比べて平坦性が向上していることが分かる。KPFM 像は、測定領域の全体に  $\pm 0.05 \text{ V}$  の範囲内の仕事関数差しか存在しないことを示しており、Figure3-3(e), (f)と比較して表面の均質化が高い精度で達成されていると考えられる。これらの KPFM 像から得られた結果は、これまでに報告されているレーザー照射による ZnO 薄膜の電気抵抗率減少効果を説明する。典型的な例として、電気抵抗率が一桁から二桁減少するケースが多いが、これは表面エネルギー状態のフラット化によるポテンシャル障壁の減少によって電子が輸送されやすくなったためであると考えられる[3-4]。

更に、照射フルエンスを  $500 \text{ mJ/cm}^2$  に増加させた結果得られた AFM 像と KPFM 像を Figure3-3(d), (h)に示す。Figure3-3(b), (c)において観測されていたクラック状構造

は観測されず、粗さ RMS 値は 0.699 nm と 300 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザー照射した場合と比べて増加している。仕事関数についてはほぼ全体が均一な値の範囲に収まっているが、KPFM 測定は取得した画像内での仕事関数の大小を評価する相対的な測定法であり、仕事関数の絶対値を評価する測定法ではないため、レーザー照射領域の仕事関数が as-deposited 領域と比べてどのように変化しているかを Figure3-3 から評価することはできない。

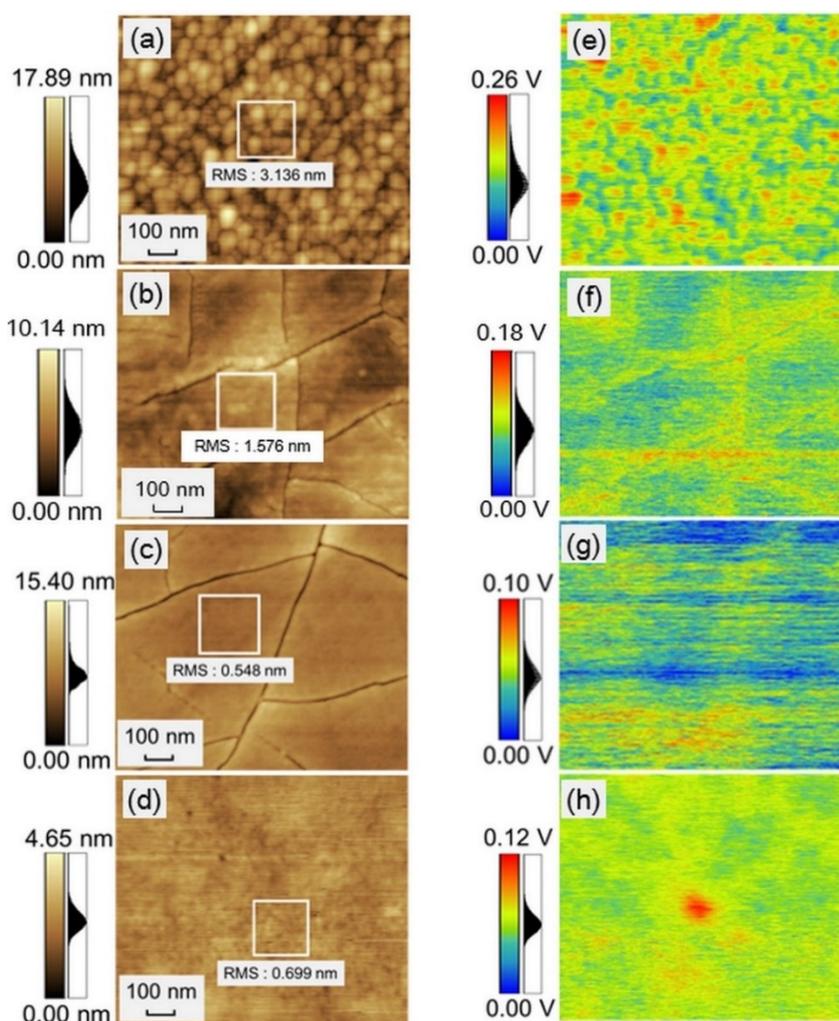


Figure 3-3: ZnO バッファ層表面の(a)-(d) AFM 像と(e)-(h) KPFM 像  
 (a),(e) As-deposited ZnO バッファ層, (b), (f) 200 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザーアニールした ZnO バッファ層, (c), (g) 300 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザーアニールした ZnO バッファ層,  
 (d), (h) 500 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザーアニールした ZnO バッファ層

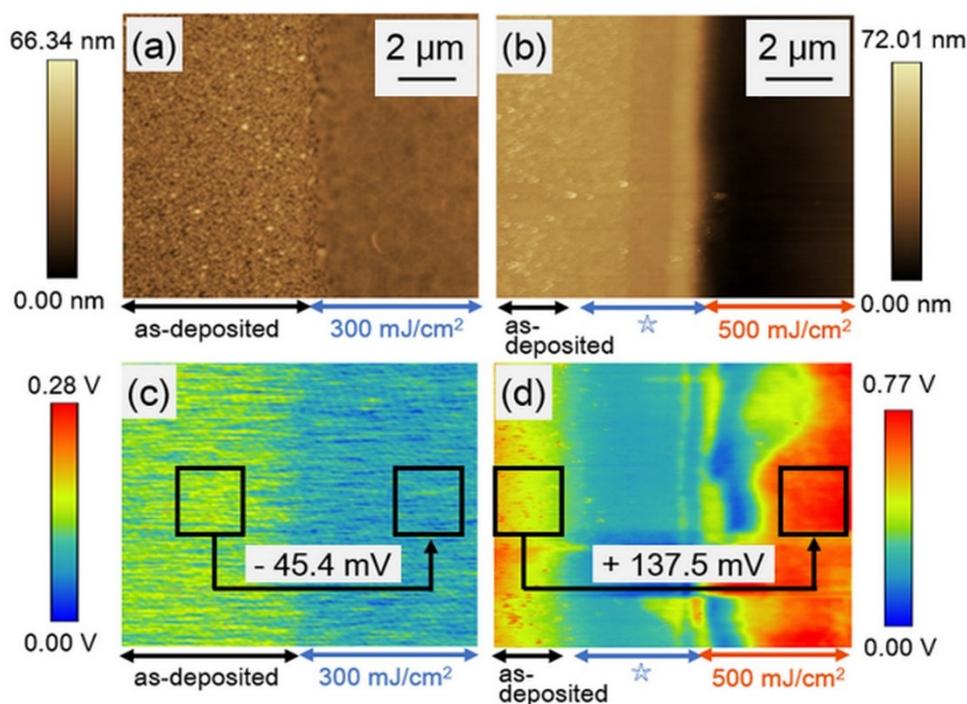


Figure 3-4: レーザー照射処理を施した ZnO バッファ層のレーザー照射境界線付近における(a), (b)AFM 像と(c), (d)KPFM 像

(a), (c) as-deposited 領域と 300mJ/cm<sup>2</sup>でレーザー照射した領域の境界線

(b), (d) as-deposited 領域と 500 mJ/cm<sup>2</sup>でレーザー照射した領域の境界線

そこで、as-deposited 領域とレーザー照射領域の比較を一つの画像内で可能にする為、as-deposited 領域とレーザー照射領域の境界線付近を低倍率走査した結果を Figure3-4 に示す。Figure3-4(a),(c)の右側半分は 300 mJ/cm<sup>2</sup>でレーザー照射してあり、その明瞭な境界線が AFM 像、KPFM 像の双方に現れていることが分かる。KPFM 像内の 2 μm×2 μm 四方の正方形で囲んだ 2 つのエリアについて、その平均電位差は 45.4 mV であった。これは、レーザー照射によって仕事関数が増加したことを意味している。測定領域内で真空準位が一定であるという仮定のもとで考えると、300 mJ/cm<sup>2</sup>でのレーザー照射によってフェルミ準位が低下していることになる。

Figure3-4(b), (d)の右側半分は 500 mJ/cm<sup>2</sup>でレーザー照射してあり、AFM 像からは 30~40 nm 程度の段差が生じていることが示唆された。KPFM 像内では、正方形で囲んだエリア同士の間で+137.5 mV の平均電位差が確認され、レーザー照射によ

って仕事関数が減少したことが示された。これは、高フルエンスでのレーザー照射によって ZnO 表面にダメージが生じており、欠陥が多く誘引された結果として  $n$  型キャリアの増加し、フェルミ準位の上昇が起こった為だと考えられる。境界線付近では☆マークで示される、仕事関数が増加した領域が観測された。これはレーザーのフルエンスを高くしたことによって、長方形に切り出したレーザー光からの漏れ部分が強くなり、 $300 \text{ mJ/cm}^2$  で照射した場合と同じような効果が生じた為だと考えられる。

### 3.3.2 結晶特性の変化

レーザー照射によって ZnO バッファ層に起きた変化を結晶性の観点から評価した。まず、全自動水平型目的 X 線回折装置(Rigaku, SmartLab)を用いて局所 XRD 測定を行った結果を Figure 3-5 に示す。as-deposited 領域と  $300 \text{ mJ/cm}^2$  でレーザー照射した領域における ZnO(0002)面からの回折ピークを比較すると、ほとんど違いは見られない。一方、 $500 \text{ mJ/cm}^2$  でレーザー照射した領域に関しては、ピークが 1/10 以下に減少し、ピーク位置も高角度側にシフトしていることが分かった。

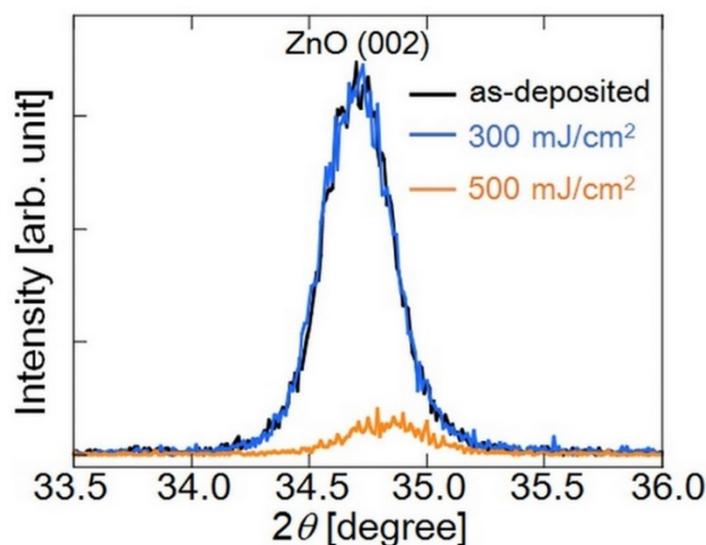


Figure 3-5: レーザー照射処理を施した ZnO バッファ層の XRD スペクトル

次に、顕微レーザーラマン分光装置(HORIBA, LabRAM ARAMIS)を用いて結晶の振動スペクトルを調査した。励起レーザーには連続発振型 Nd:YAG レーザーの第二高調波( $\lambda=532$  nm)を用いた。Figure3-7 に得られたラマン散乱スペクトルの片対数グラフを示している。as-deposited 領域の測定からは、ZnO の振動モード由来のラマン散乱ピークが  $98\text{ cm}^{-1}$  と  $433\text{ cm}^{-1}$  に存在することが分かった。 $98\text{ cm}^{-1}$  のピークと  $433\text{ cm}^{-1}$  のピークはそれぞれ  $E_2(\text{low})$  と  $E_2(\text{high})$  と呼ばれる。 $E_2(\text{low})$  は O 原子が  $c$  軸に対して垂直に振動するモードに起因し、 $E_2(\text{high})$  は Zn 原子が  $c$  軸に対して垂直に振動するモードに起因する<sup>[3-5-37]</sup>。ZnO のラマン散乱ピークはこれらの他にも  $A_1(\text{TO})$  と呼ばれる O と Zn が  $c$  軸に対して平行に振動するモードに起因するピーク等が存在するが、ZnO の  $c$  軸に対して垂直に励起光を入射した場合のラマン散乱ピークは  $E_2(\text{low})$  と  $E_2(\text{high})$  が支配的になる。これは、原子構造と入射方向によって励起されやすい振動モードが異なる為である。 $300\text{ mJ/cm}^2$  でのレーザー照射後のラマン散乱スペクトルにおいても、 $E_2(\text{low})$  と  $E_2(\text{high})$  のピーク位置、強度ともに変化していないことが分かった。一方、 $500\text{ mJ/cm}^2$  でのレーザー照射後には  $30\sim 250\text{ cm}^{-1}$  と  $500\sim 600\text{ cm}^{-1}$  付近にブロードな振動モードを持つことが分かり、高フルエンスでのレーザー照射による結晶構造へのダメージが誘引されていることが示唆された。

XRD 測定とラマン散乱測定の結果から、ZnO バッファ層の結晶性は  $300\text{ mJ/cm}^2$  の KrF エキシマレーザー照射では変化せず、 $500\text{ mJ/cm}^2$  のレーザー照射によって結晶にダメージが引き起こされることが分かった。これらの検証結果と、前節の Figure3-4(b) において、 $500\text{ mJ/cm}^2$  でレーザー照射を行った領域の高さが  $30\sim 40\text{ nm}$  減少していることを考慮すると、 $500\text{ mJ/cm}^2$  でレーザー照射した領域はレーザーアブレーションされていると判断するのが妥当である。一方、 $300\text{ mJ/cm}^2$  でレーザー照射した領域に関しては、適度なフルエンスによるレーザーアニール効果が発現していると考えられる。以後特に断りの無い限り、 $300\text{ mJ/cm}^2$  でのレーザー照射処理をレーザーアニール処理、

500 mJ/cm<sup>2</sup>でのレーザー照射処理をレーザーアブレーション処理と呼称する。

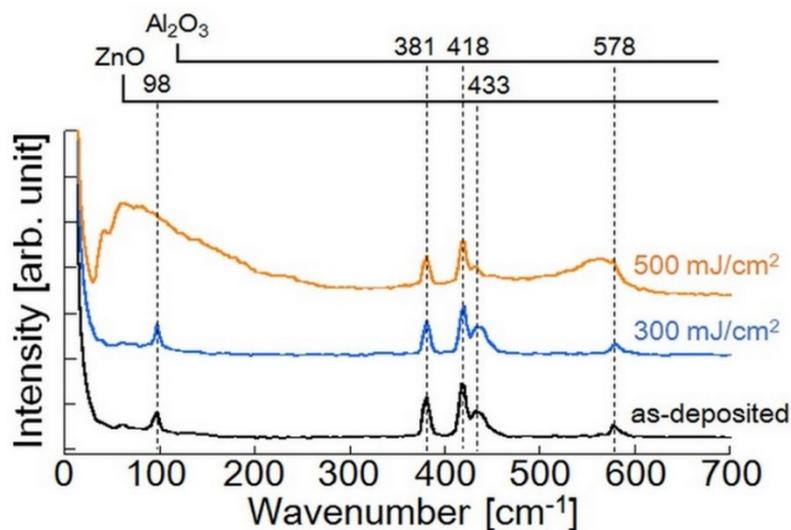


Figure 3-6: レーザー照射処理を施した ZnO バッファ層のラマン散乱スペクトルの片対数グラフ (励起光:  $\lambda=532$  nm, Nd:YAG 第二高調波)

### 3.3.3 光学特性の変化

次に、レーザーアニール及びレーザーアブレーションを施した ZnO バッファ層の室温蛍光(Room temperature photoluminescence: RT-PL)測定を行った。測定実験系の模式図を Figure3-7 に示す。励起光源には波長 325 nm の連続発振 He-Cd レーザー (KIMMON KOHA Co., Ltd., IK3301 R-G)を用い、誘電体多層膜ミラーを使用して ZnO バッファ層表面に照射し、その後方散乱光から励起光の散乱光を誘電体多層膜ミラーで除去したものをファイバー経由で分光器(HAMAMATSU, C10027) に導入し、分光測定を行った。He-Cd レーザーの照射スポットは直径 1 mm 程度であり、レーザー照射領域と as-deposited 領域を正確に分けた測定が可能である。

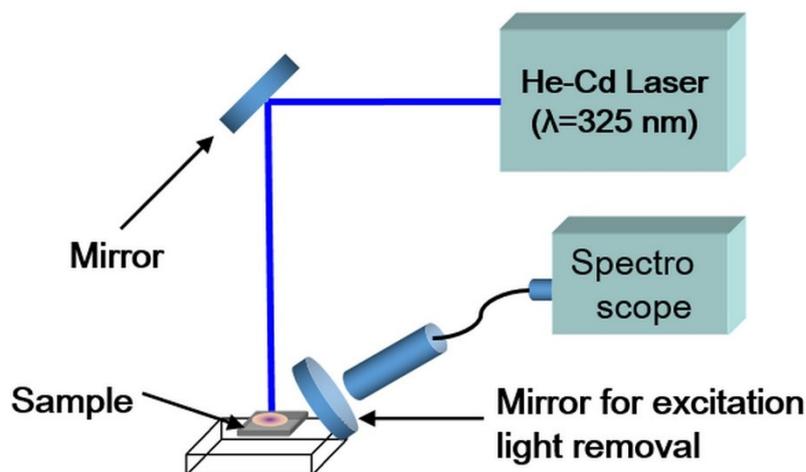


Figure 3-7: He-Cd レーザー励起 RT-PL 測定実験系の模式図

Figure3-8 は実験で得られた RT-PL スペクトルをグラフ化したものである。RT-PL 測定における ZnO のバンド端発光波長は 380 nm 付近に位置し、その他の各種欠陥による可視発光が存在していることが分かっている<sup>[1-16, 3-8]</sup>。Figure3-7 において最も目を引くのはレーザーアニール後のバンド端発光の強度である。本サンプルにおける as-deposited 領域のバンド端発光は微弱であり、その他のブロードな可視発光が緑～赤色の波長に渡って観測されていた。しかし、300 mJ/cm<sup>2</sup>でのレーザー照射後、つまりレーザーアニール後には著しいバンド端近紫外発光の回復を見せた。一方で可視の発光についても観測されたが、その強度はバンド端発光に比べて 10%程度であった。一方、500 mJ/cm<sup>2</sup>でレーザー照射、つまりレーザーアブレーションを施した領域については大きく異なり、バンド端発光は as-deposited 領域に比べて 3 倍に増加しているものの、その強度はレーザーアニールを行った領域と比べて 3%程度と非常に弱いことが分かった。以上のように、レーザーアニールによる優れた ZnO の光学特性改善効果が見出された。3.3.2 節で述べた結果を併せて考慮すると、レーザーアニールは ZnO の結晶性を崩すこと無く光学特性を改善することができると言える。

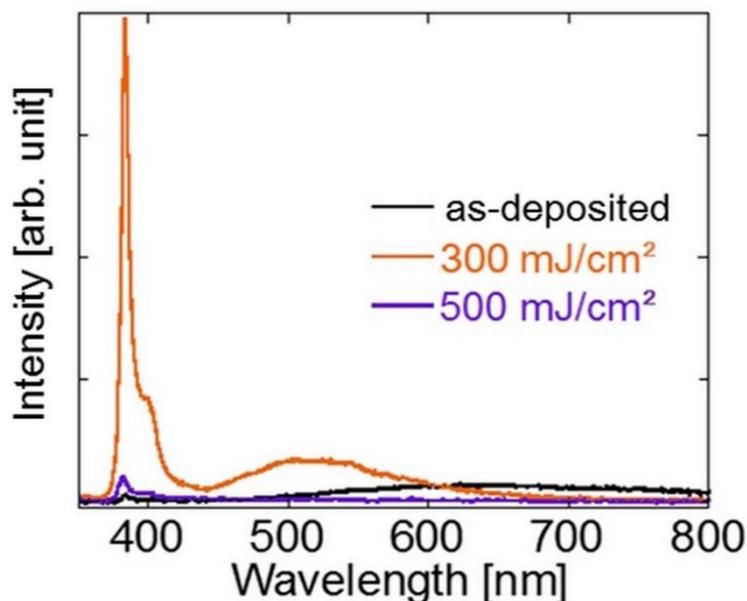


Figure 3-8: レーザーアニール及びレーザーアブレーション処理を施した ZnO バッファ層の He-Cd レーザー励起 RT-PL スペクトル

### 3.4 KrF エキシマレーザーを照射した ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤ作製

次に、ZnO バッファ層に対するレーザーアニールとレーザーアブレーションによる ZnO ナノワイヤ成長密度の制御について述べる。実験には、前章までで使用した KrF エキシマレーザーによってレーザーアニールとレーザーアブレーションを施した ZnO バッファ層を ZnO ナノワイヤ成長基板として用いた。バッファ層上への結晶成長には第2章と同じく NAPLD 法を使用し、Table3-3 に示す実験条件を用いて ZnO ナノワイヤを無触媒成長させた。

レーザーアニール及びレーザーアブレーション処理を施した ZnO バッファ層上に成長させた ZnO ナノワイヤの SEM 観察像を Figure3-8 に示す。ここでは、フルエンス  $300 \text{ mJ/cm}^2$  と  $500 \text{ mJ/cm}^2$  の領域だけでなく、大きく変化が起きた過程を  $150 \text{ mJ/cm}^2$ ,  
九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻

**Table3-2: ZnO ナノワイヤ作製条件  
(NAPLD)  
(a, c, m カットサファイア基板共通)**

レーザー波長	355 [nm]
レーザーパルス幅	10 [ns]
レーザーフルエンス	1.0 [J/cm <sup>2</sup> ]
繰り返し周波数	10 [Hz]
基板温度	750 [°C]
チャンバー圧力	200 [Torr]
雰囲気ガス	Ar
ガス流入量	20 [ccm]
堆積時間	20 [min]
堆積基板	Laser-irradiated ZnO buffer layer deposited on <i>a</i> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (d=80 nm)

250mJ/cm<sup>2</sup>, 300mJ/cm<sup>2</sup>, 500mJ/cm<sup>2</sup> の四段階に分けて示す。

Figure3-9(a)は as-deposited 領域と 150 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザーアニールを行った領域との境界線付近の直上観察 SEM 像であり、赤枠で囲んだ inset はどちらも斜め 30°から観察した高倍率像である。レーザーアニールを施した右側半分は僅かに ZnO ナノワイヤの成長密度が減少しており、左側半分に比べてコントラストがついていることが分かった。この左右の違いは斜め観察では視認し難い為、Figure3-9(a)のみ直上観察像を載せている。Figure3-9(b)は

as-deposited 領域と 250 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザーアニールを行った領域の境界線付近の境界線 SEM 像である。この SEM 像に関しては、as-deposited 領域の ZnO ナノワイヤの成長密度が高く、*c* 軸方向に長い傾向があったが、250 mJ/cm<sup>2</sup> でレーザーアニールを行った右側半分の領域では、ZnO ナノワイヤ密度が著しく減少していることが分かった。

更にフルエンスを増加させ、300 mJ/cm<sup>2</sup> で照射した領域のものが Figure3-9(c)である。右側半分の領域では、ZnO ナノワイヤの成長密度が更に減少したことが分かる。六角錐状結晶がほとんど見られないことから、レーザーアニールによって改質された ZnO バッファ層表面においては結晶核生成が阻害されたものと考えられる。

一方、レーザーアブレーションを行った領域である Figure3-9(d)についてはそれらと

逆の結果が得られた。レーザーアブレーション領域である右側半分において ZnO ナノワイヤの成長密度増加が確認された他、結晶核の成長が促進された結果、多くのナノワイヤ同士が融着し合って大きな結晶を作っていることが明らかになった。また、一部はナノウォールを形成していることも確認された。中心付近の☆マークで示される領域では、ナノワイヤの成長密度が減少した。この領域は Figure3-4(b),(d)の AFM 像と KPFM 像における☆マーク領域と対応している。これは長方形に切り出したレーザー光からの漏れ部分が強くなり、レーザーアニール効果が発現した為に起こった現象だと考えられる。

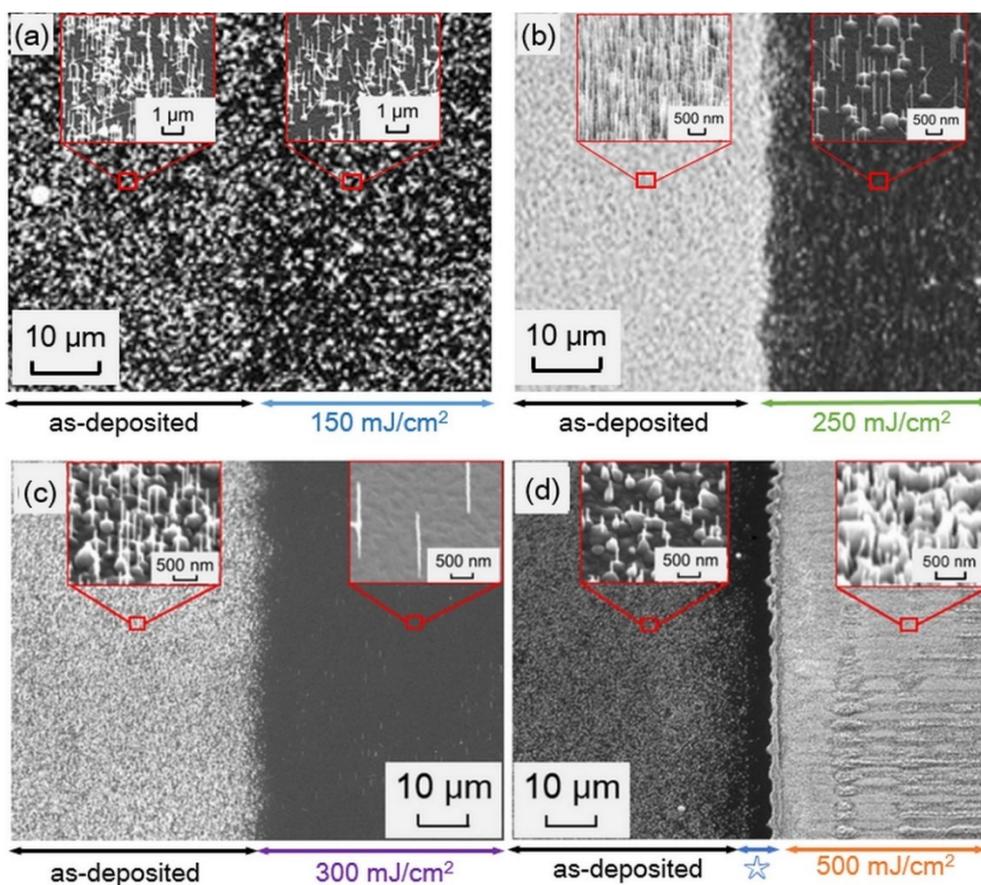


Figure 3-9: レーザーアニール及びレーザーアブレーション処理を施した ZnO バッファ層上に作製した ZnO ナノワイヤ成長基板の境界線付近における SEM 像  
 (a) as-deposited & 150 mJ/cm<sup>2</sup> (b) as-deposited & 250 mJ/cm<sup>2</sup>  
 (c) as-deposited & 300 mJ/cm<sup>2</sup> (d) as-deposited & 500 mJ/cm<sup>2</sup>

ZnO ナノワイヤの成長密度と ZnO バッファ層に対するレーザー照射フルエンスの関係について、Figure3-10 にグラフとして示す。縦軸の成長密度は各 SEM 像の  $1\ \mu\text{m}$  四方の正方形中に存在するナノワイヤの本数の平均値をカウントしたものであり、対数でグラフ化されている。フルエンスを増加してゆくに従い、ナノワイヤの成長密度が著しく減少していくことが分かる。as-deposited 領域のサンプル毎の成長密度の誤差は大きい、レーザーアニールによって as-deposited 領域より成長密度が低くなる傾向だけは一貫していた。本実験で用いた a カットサファイア基板上の 5 分堆積 ZnO バッファ層に対して、成長密度減少効果が最も得られるのは  $300\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  付近であり、それを超えると成長密度が増加する。増加のペースは非常に速く、 $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  において成長密度を定義することができるが、 $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  以上のフルエンスでは結晶核やナノワイヤ同士の融着が起こり、ウォール状結晶となるために定義が難しい。その為、グラフ中には  $400\ \text{mJ}/\text{cm}^2$  以上の成長密度データを記載していない。

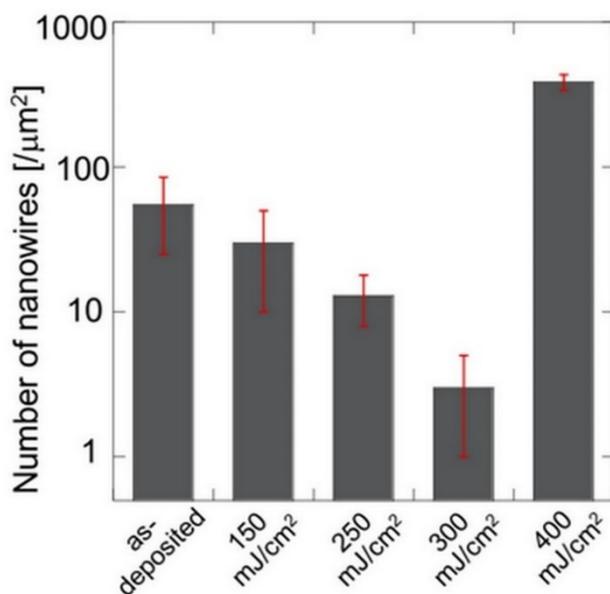


Figure 3-10: ZnO ナノワイヤ成長密度と ZnO バッファ層に対するレーザー照射フルエンスの関係

### 3.5 結言

本章では、KrF エキシマレーザーによるレーザー照射によって ZnO バッファ層表面に起こる変化と、NAPLD 法を用いて ZnO ナノワイヤを成長させた際に起こるナノワイヤ成長密度の変化を調査した。

結果として、 $300 \text{ mJ/cm}^2$  以下でレーザー照射した領域については、AFM 測定と KPFM 測定の結果から表面粗さの低下、仕事関数の増加、仕事関数のフラット化が、RT-PL 測定の結果から光学特性の大幅な改善が起きていることが分かった。また、これらの効果は結晶性を崩さずに発現していることが XRD 測定及びラマン分光測定の結果から明らかになったため、この効果をレーザーアニール効果であると結論付けた。更に、ZnO ナノワイヤの成長密度はレーザーアニールによって著しく減少することが示された。これは六角錐状の結晶核の生成が阻害されたためであり、その原因は、バッファ層表面の島状結晶溶解による平坦化や、KPFM 測定の結果で示唆された表面エネルギー状態の変化による SK 成長の島状結晶生成レート減少などの複合的な要因が考えられる。現段階では島状結晶の溶解による平坦化が主要な要因である可能性が高いと考えられるが、その特定には更なる調査が必要となる。

$500 \text{ mJ/cm}^2$  でレーザー照射した領域については、照射領域の表面が  $30\sim 40 \text{ nm}$  削れて結晶性が崩れていることが分かった。光学特性の改善も見られないことから、これらをレーザーアブレーション効果であると結論付けた。KPFM 測定においては仕事関数の低下が観測されたが、これはアブレーションによって生じた結晶へのダメージの結果、フェルミ準位が上昇しているためであると考えられる。更に、 $400 \text{ mJ/cm}^2$  以上のフルエンスで照射した領域については、ZnO ナノワイヤの成長密度が著しく増加することが分かった。特に  $500 \text{ mJ/cm}^2$  でレーザーアブレーションした領域については、結晶核やナノワイヤ同士の融着が起こることによるウォール状構造などの大型結晶の生成が

確認された。これはアブレーションによって損傷した界面に対して ZnO がヘテロエピタキシャル成長をする際に格子整合が取れないために、成長様式が SK 成長でなく、部分的な濡れに対応する島成長であるフォルマー・ウェーバー成長様式(Volmer-Weber: VW)に変化した結果であると考えられる<sup>[3-9]</sup>。

以上に述べた通り、ZnO バッファ層へのレーザー照射によって起こるレーザーアニールとレーザーアブレーションの効果について、表面モルフォロジーとエネルギー状態、結晶性と光学特性、ZnO ナノワイヤの成長密度に与える影響を系統的に調査し、それらを明らかにした<sup>[3-10]</sup>。次章では、レーザーアブレーションによる成長密度増大効果を応用した ZnO ナノワイヤのマイクロ周期配列成長について報告する。

## 第4章 四光束干渉レーザーパターニングによるマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ作製

### 4.1 緒言

前章において、*a* カットサファイア基板上に堆積させた ZnO バッファ層への紫外レーザー照射によって ZnO ナノワイヤの成長密度を制御する手法について述べた。本章では、ZnO バッファ層へのレーザーアブレーションによる ZnO ナノワイヤ成長密度増大効果を応用し、マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤを作製する試みについて述べる。

ZnO ナノワイヤを実際にデバイス化する際に問題となる、サイズの小ささ故の取り扱いの難しさを解消する手段として、多くの研究グループが ZnO ナノワイヤの位置的な成長制御に取り組んでいる。1.4 節で述べた通り、レジストや触媒を使用して均一に垂直配列させることで、加工に適する形状を得る手法が主流であるが、本研究では触媒やレジスト等を用いない NAPLD 法による結晶成長を目指しており、非接触の局所的加工法である紫外レーザープロセスは成長位置制御の手段として最適であると言える。紫外レーザーによるアブレーションを用いて ZnO ナノワイヤの配列成長を達成するためには、サブマイクロオーダーの直径までレーザー光を集光する必要がある。更にそれらをマイクロ周期で配列させるためには、1 cm 四方の ZnO バッファ層上の場合で 100 万~1 億ショットの照射回数が要求される。そこで、本研究では四光束干渉レーザーによるマイクロパターニング技術を応用して ZnO バッファ層上へのアブレーション加工を行った。アブレーション加工痕の評価には SEM と AFM による表面観察と KPFM によるエネルギー状態の測定を行った。また、マイクロパターニングを施した ZnO バッファ層上への ZnO ナノワイヤ作製を行い、それらの観察と評価を SEM とマイクロラ

マン散乱分光測定によって行った。本章ではそれらの結果と考察について述べる。

## 4.2 四光束干渉光学系

四光束干渉レーザーは異常透過や異常吸収現象を呈する電磁メタマテリアルの作製に有力なナノテクノロジーとして近年注目を集めている<sup>[4-1-4-3]</sup>。この手法ではレーザー光の特徴である可干渉性(コヒーレンス)を利用し、同位相を持つ四光束のレーザー光を数度～数十度の角度を付けて一箇所に集光照射することで干渉を起こし、通常のパターニング手法では得られない加工解像度を得ることができる。集光点では、干渉によって光波が強め合う点と弱め合う点が交互に出現し、それによってマイクロオーダーのパターニングが可能になる<sup>[4-4-4-7]</sup>。パターニングのピッチ幅を狭める際には、より短い波長を持つレーザーを用いる手法と集光角度を大きくする手法の2つがあり、特に後者についてはレーザーを変更する必要がないことから広く用いられるが、レンズの開口数に依存する値であることから物理的な限界が存在することに注意されたい。

本研究ではナノ秒パルス発振型 Nd:YAG レーザーの第三高調波を用いて干渉光学系を作成した。実験に使用した四光束干渉光学系の模式図を Figure4-1 に示す。まず Q スイッチをかけて 5 ns/pulse まで短パルス化した Nd:YAG レーザー(Continuum, Powerlite 8000)の出射光を、可変ビームスプリッタを用いて減衰させた。減衰させたレーザー光を透過型回折格子に対して照射し、回折ビームを得た。この際に、透過型回折格子のサイズから漏れが無いよう、ピンホールを使用してレーザー光の直径を小さくしている。透過型回折格子は 400 メッシュ(Pitch 幅 63  $\mu\text{m}$ , Hole 幅: 30  $\mu\text{m}$ )の銅製グリッドを使用した。回折ビームの拡がり角は入射方向に対して約 0.41°であり、この拡がりを抑えるために焦点距離  $f=400$  mm の平凸レンズを用いてコリメートした。このとき、一次回折光の光路は零次光から半径 2.5 mm の距離に位置する。これらの一次光の

みを取り出せるように穴を開けたスリットを通し、同位相を持つ四光束のみを透過させた。最後に焦点距離  $f=60\text{ mm}$  の平凸レンズによって四光束レーザーを  $2.6^\circ$  の角度で集光し、集光点に ZnO バッファ層を 5 分間堆積させた a カットサファイア基板を配置した。基板の位置は XY マイクロステージによる精密移動が可能であり、任意の位置に対する照射が可能である。

まず、Figure4-2(a)に四光束干渉レーザー照射痕の SEM 像を示す。ZnO バッファ層上に白い円が観測され、それぞれの円が 1 ショットの四光束干渉レーザーによって作製されたものである。それらのうち 1 つの照射痕を拡大した SEM 像が Figure4-2(b)であり、直径約  $170\text{ }\mu\text{m}$  の範囲が 1 ショットで加工されていることが分かった。加工痕内には約 800 のアブレーションパターンが周期配列しており、中心付近から外側に移動するに従って加工パターンの形が崩れていく様子も観察された。次節以降の SEM・AFM・KPFM による評価では、観察領域を四光束干渉レーザー照射痕の中心部分とする。また照射フルエンスの計算は、この直径  $170\text{ }\mu\text{m}$  の領域の  $1/4$  を照射面積と定義して算出する。

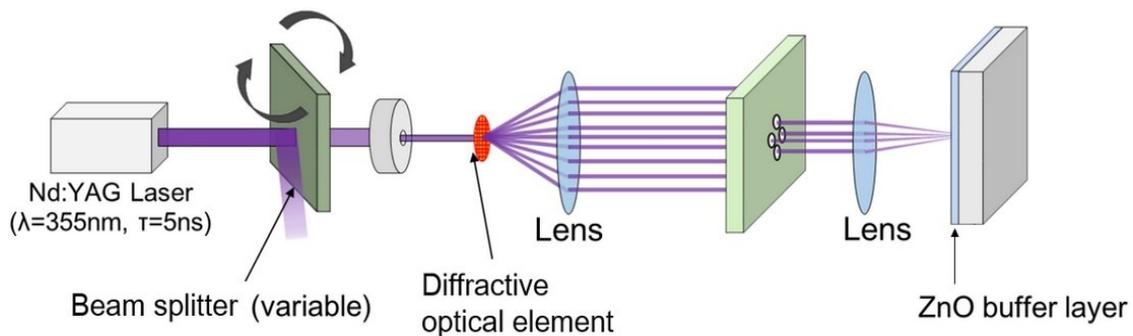


Figure 4-1: 四光束干渉 Nd:YAG レーザー照射光学系の模式図

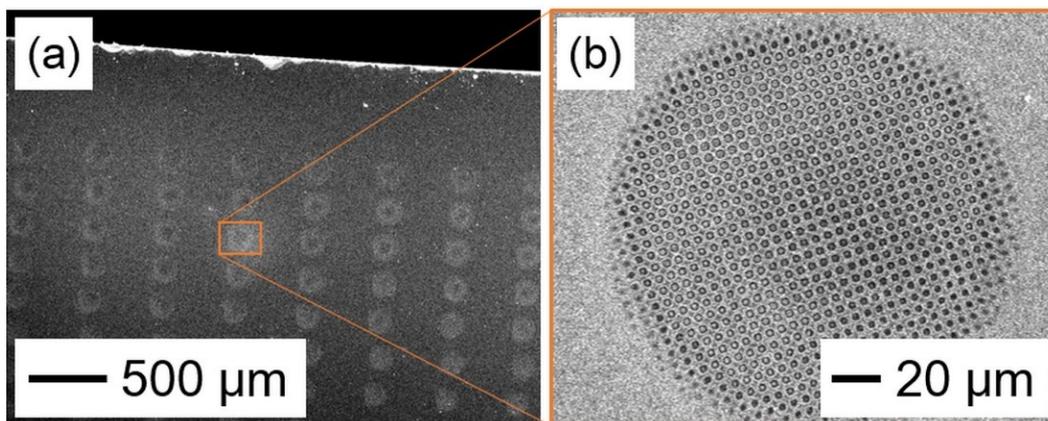


Figure 4-2: 四光束干渉 Nd:YAG レーザーによって作製されたレーザー照射痕の SEM 観察像 (a) 低倍率観察像 (b) 高倍率観察像

### 4.3 四光束干渉紫外レーザーによるパターニング

四光束干渉レーザーによって作製された ZnO バッファ層上の干渉パターンの高倍率観察像を Figure4-3 に示す。照射フルエンスは Figure4-3(a), (b), (c)それぞれ  $1.0 \text{ J/cm}^2$ ,  $500 \text{ mJ/cm}^2$ ,  $300 \text{ mJ/cm}^2$  とした。高フルエンスでのアブレーションを行うと、ZnO バッファ層表面に約  $3 \mu\text{m}$  の直径を持つアブレーション痕が周期的に作製され、フルエンスを減少させていくにつれて直径が小さくなった。

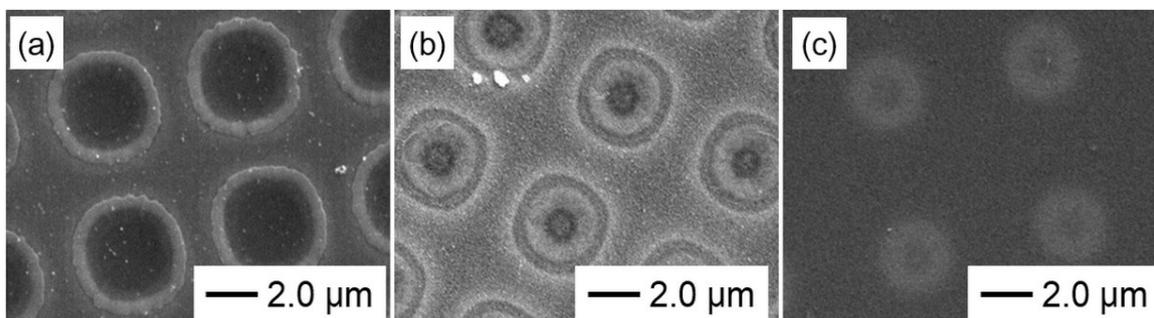


Figure 4-3: 四光束干渉 Nd:YAG レーザーによって作製されたレーザー照射痕の高倍率 SEM 観察像 (a)  $1.0 \text{ J/cm}^2$  (b)  $500 \text{ mJ/cm}^2$  (c)  $300 \text{ mJ/cm}^2$

同様に、これらの領域を AFM と KPFM を用いて表面形状と表面エネルギー状態の観察を行った結果を Figure4-4, 4-5, 4-6 に示す。まず、フルエンス  $1.0 \text{ J/cm}^2$  で四光束干渉パターニングを施した ZnO バッファ層の周期配列アブレーション痕を Figure4-4 に示す。Figure4-4(a)の AFM 像については、SEM 像と整合する直径約  $3 \mu\text{m}$  のアブレーション痕が確認された他、 $1.0 \text{ J/cm}^2$  の高フルエンス照射によって放出されたドロップレットが表面全体に再付着していることが分かった。アブレーション痕の深さは約  $75 \text{ nm}$  であり、実験に使用した ZnO バッファ層の膜厚が約  $80 \text{ nm}$  であることを考えると、基板が剥き出しに近い状態になっていると言える。Figure4-4(b)の KPFM 像からは、アブレーション痕部分の仕事関数が減少し、フェルミエネルギー準位が高くなっていることが示唆された。

Figure4-5 はフルエンス  $500 \text{ mJ/cm}^2$  で四光束干渉パターニングを施した ZnO バッファ層表面の周期配列アブレーション痕であり、Figure4-5(a)の AFM 像からはアブレーション痕の深さが約  $40 \text{ nm}$  であることが分かった。膜厚が約  $80 \text{ nm}$  であることを考えると、深さ方向に約  $50\%$  の穴を開けている形になっている。Figure4-5(b)の KPFM 像からはアブレーション痕の中心付近の仕事関数が減少し、フェルミエネルギー準位が高くなっていることが分かった。上昇量としては  $1.0 \text{ J/cm}^2$  の場合に比べて少なく、電位差にして半分程度の上昇量であった。

フルエンス  $300 \text{ mJ/cm}^2$  で四光束干渉パターニングを行った領域の AFM 像と KPFM 像を Figure 4-6 に示す。Figure4-6(a)の AFM 像からは照射痕の深さが約  $20 \text{ nm}$  であることが分かった。Figure4-6(b)の KPFM 像からは、照射痕中心付近の仕事関数が上昇し、フェルミエネルギー準位が低下していることが示唆された。この KPFM の結果と第3章の結果を照らし合わせると、 $300 \text{ mJ/cm}^2$  で四光束干渉レーザーによるパターニングを行った領域についてはレーザーアニール効果が現れていると考えられる。

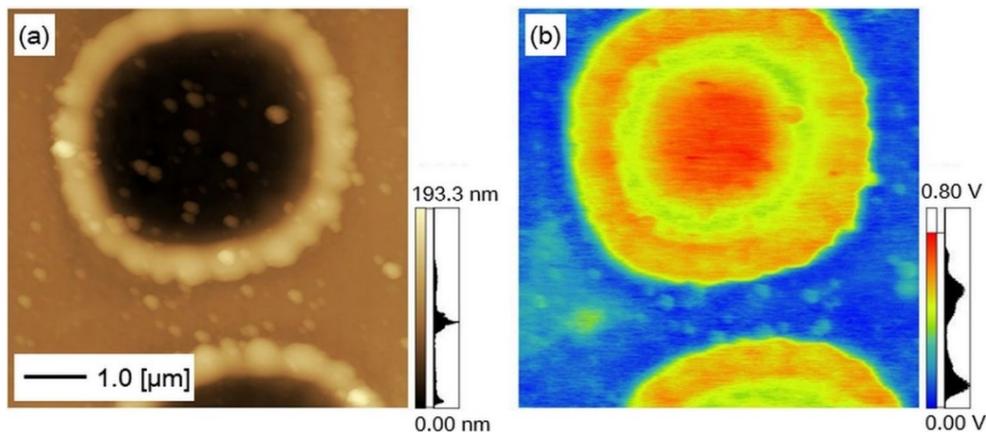


Figure 4-4: 四光束干渉 Nd:YAG レーザー(フルエンス  $1.0 \text{ J/cm}^2$ )によって作製されたレーザー照射痕の (a) AFM 観察像と (b) KPFM 観察像

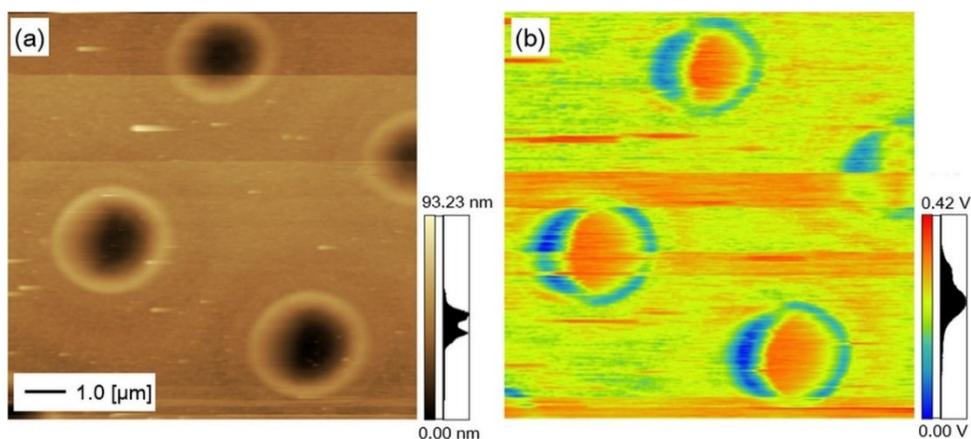


Figure 4-5: 四光束干渉 Nd:YAG レーザー(フルエンス  $500 \text{ mJ/cm}^2$ )によって作製されたレーザー照射痕の (a) AFM 観察像と (b) KPFM 観察像

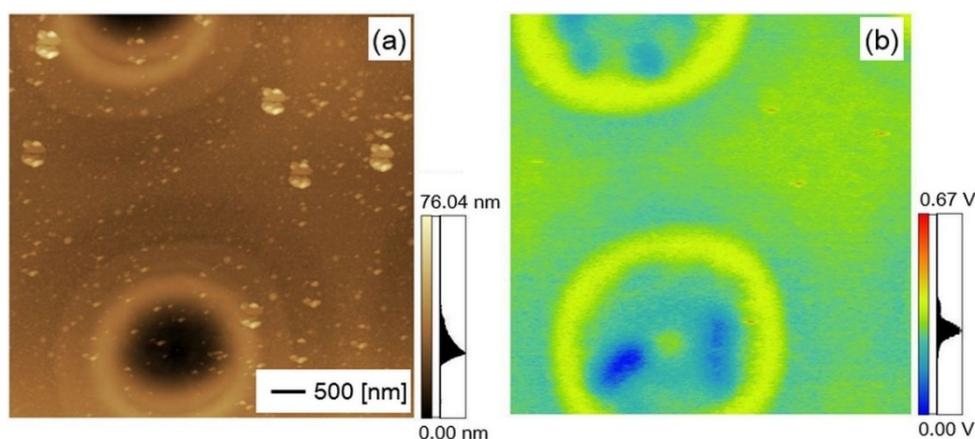


Figure 4-6: 四光束干渉 Nd:YAG レーザー(フルエンス  $300 \text{ mJ/cm}^2$ )によって作製されたレーザー照射痕の (a) AFM 観察像と (b) KPFM 観察像

## 4.4 パターニング上に作製したマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ

## 4.4.1 NAPLD 法によるマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの作製

前節において、ZnO バッファ層上に  $1.0 \text{ J/cm}^2$ 、 $500 \text{ mJ/cm}^2$ 、 $300 \text{ mJ/cm}^2$  の 3 つの照射フルエンスで四光束干渉 Nd:YAG レーザーによる周期配列パターニングを行った結果について述べた。本節においては、それらの上に ZnO ナノワイヤを成長させることによってマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤを作製した結果について述べる。

**Table4-1: ZnO ナノワイヤ作製条件 (NAPLD)**  
(*a*, *c*, *m* カットサファイア基板共通)

レーザー波長	355 [nm]
レーザーパルス幅	10 [ns]
レーザーフルエンス	1.0 [ $\text{J/cm}^2$ ]
繰り返し周波数	10 [Hz]
基板温度	750 [ $^{\circ}\text{C}$ ]
チャンバー圧力	200 [Torr]
雰囲気ガス	Ar
ガス流入量	20 [ccm]
堆積時間	20 [min]
堆積基板	Laser-patterned ZnO buffer layer deposited on <i>a</i> - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ( $d=80 \text{ nm}$ )

マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤは、第 2 章及び第 3 章と同じく NAPLD 法を用いて作製した。作製条件は Table4-1 の通りである。ZnO バッファ層は四光束干渉 Nd:YAG レーザーを  $500 \mu\text{m}$  間隔で照射し、合計約 200 箇所へのパターニングを行ったものを使用した。本手法によって作製されたマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの SEM 観察像を Figure4-7 に示す。成長直後の状態では ZnO ナノワイヤが周りに多く存在している為、超音波洗浄法によってパターニング痕上に成長したワイヤ以外を除去した。

#### 4.4.2 マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの表面モルフォロジーと結晶構造

Figure4-7(a)はフルエンス  $1.0 \text{ J/cm}^2$  でのパターニング上に NAPLD 法を適用することによって作製された構造である。直径約  $2 \mu\text{m}$  のウォール状結晶が長さ約  $5 \mu\text{m}$  で垂直成長しており、それらの中心部にはナノワイヤが垂直成長していることが分かった。それらが直径  $150 \mu\text{m}$  の範囲に周期配列している様子が観察された。

フルエンスを減少させ、 $500 \text{ mJ/cm}^2$  とした Figure4-7(b)では周期パターン上に六角錐状の結晶核が生成していることが分かった。結晶核のサイズは第2章と第3章で示した直径数十~数百 nm のものと異なり、直径約  $2 \mu\text{m}$  まで大きく成長している。頂点付近からは垂直に ZnO ナノワイヤが成長しており、Figure4-7(b)の inset に示すような直上観察を行った結果、その直径は約  $800 \text{ nm}$  であることが分かった。ワイヤの断面は六角形であり、長さは約  $4 \mu\text{m}$  であった。これらは単一の結晶核から成長していることから、結晶核生成以降の ZnO ナノワイヤ成長モデルとしては第2章で述べた NAPLD 法のメカニズムと同様であり、Figure4-7(a)のような中空構造ではないと考えられる。続けて、この周期配列 ZnO ナノワイヤの結晶構造に関する情報を得る為、Nd:YAG レーザー第二高調波励起によるマイクロラマン散乱分光測定を行った結果について Figure4-8 に示す。本手法で得られたスペクトルは、単一 ZnO ナノワイヤにスポットを当てて得られたものであるため、周辺の ZnO バッファ層からのラマン散乱成分は混入していないと見なすことができる。結果として ZnO の  $E_2(\text{high})$  ピークと  $E_2(\text{low})$  ピークが強く観測されたことで、作製された周期配列ナノワイヤが  $c$  軸配向した ZnO 結晶体であることが示唆された<sup>[4-8]</sup>。  $336 \text{ cm}^{-1}$  付近の  $2\text{-}E_2(\text{M})$  ピークは  $E_2(\text{high})$  と  $E_2(\text{low})$  が相互に作用することによって起こる共鳴ピークであり、 $E_2(\text{high})$  ピークの波数から  $E_2(\text{low})$  ピークの波数を引いた値に近くなっている<sup>[4-8]</sup>。

Figure4-7(c)にフルエンス 300 mJ/cm<sup>2</sup>で四光束干渉レーザーによる周期パターンニングを作製した領域における NAPLD プロセス後の SEM 観察像を示す。Figure4-7(a),(b)の場合と異なり、周期パターン上にはナノワイヤが成長していないことが分かった。その他の領域には ZnO ナノワイヤの結晶核が残留しており、第2章や第3章の ZnO ナノワイヤと同じく、直径数十~数百 nm の微小な結晶核の頂点からナノワイヤが成長していたことが分かった。周期パターンの領域は、前節で述べた通りレーザーアニール効果が現れており、3.4 節におけるフルエンス 300 mJ/cm<sup>2</sup>でのレーザーアニール効果と同じく、ZnO ナノワイヤの結晶核生成が抑制されたと考えられる。

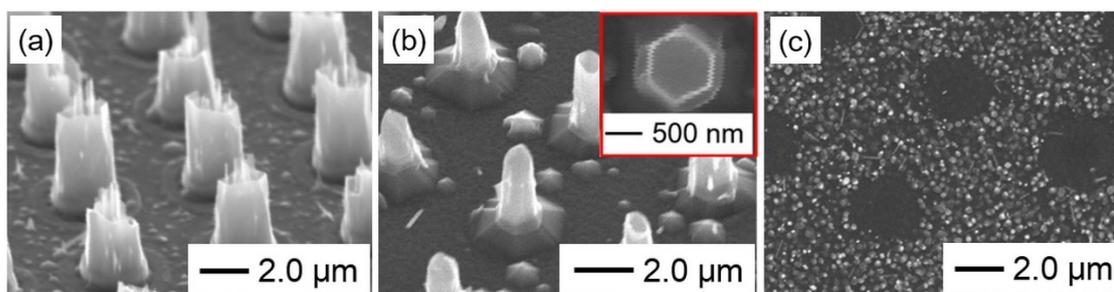


Figure 4-7: NAPLD 法によってマイクロ周期パターンニング上に作製した周期配列 ZnO ナノワイヤの SEM 観察像 (a) 1.0 J/cm<sup>2</sup> (b) 500 mJ/cm<sup>2</sup> (c) 300 mJ/cm<sup>2</sup>

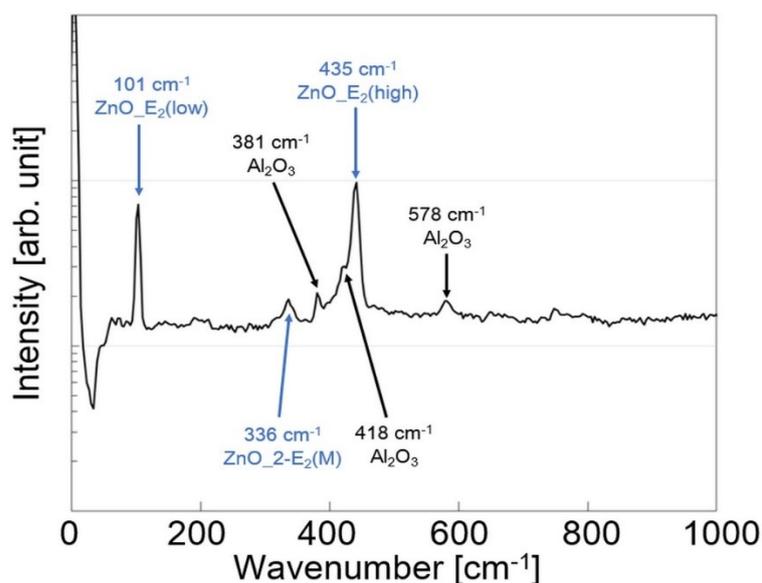


Figure 4-8: Figure4-7(b)中の単一 ZnO ナノワイヤから得られたラマン散乱スペクトル

#### 4.4.3 マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの光学特性

作製されたマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤのうち、Figure4-7(b)に示すサンプルについて、RT-PL 測定による光学特性の評価を行った。ここでは、単独の ZnO ナノワイヤからの発光スペクトルを得ることを目的とし、Figure4-9(a)に示すような光学系を用いた。使用した光学系は光学顕微鏡をベースとしており、励起光として He-Cd レーザーを鏡筒内に導入するための誘電体多層膜ミラーを対物レンズの手前に配置している。He-Cd レーザーは直径約 5  $\mu\text{m}$  まで集光されており、パワー密度は約 20  $\text{kW}/\text{cm}^2$  であった。CCD カメラで高倍率光学顕微鏡像をリアルタイムで観察しながら He-Cd レーザーを照射する位置を調整することで、単独の周期配列 ZnO ナノワイヤを光励起することに成功した。CCD カメラの手前にはハーフミラーを配置しており、分光器に接続したファイバーの端面から蛍光を取得した。蛍光を取得する範囲は CCD による観察エリア全体ではなく、直径約 5  $\mu\text{m}$  の領域に限られるため、マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ成長領域と薄膜部分を分離したスペクトル取得が可能である。

マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ単体からの RT-PL スペクトルと、その周囲の ZnO バッファ層の RT-PL スペクトルを Figure4-9(b)に併せて示す。ZnO ナノワイヤからのバンド端発光は ZnO バッファ層からの発光に比べて約 2 倍強いことが分かった。ZnO ナノワイヤと ZnO バッファ層では励起される面積が異なるため単純に両者の発光強度を比較して議論することはできないが、ZnO のバンド端由来の近紫外発光が得られていることから、周期配列 ZnO ナノワイヤが良好な結晶構造と光学特性を持っていることが示唆された。ZnO バッファ層からのバンド端発光が 3.3.3 節における RT-PL スペクトルに比べて増大している原因としては、超音波洗浄工程を経て ZnO バッファ層上に残存する ZnO 結晶核からの発光が混入していることや、励起光のパワー密度が集光照射によって高まっているため、可視の欠陥発光準位から基底状態の遷移より、バンド

端付近の遷移が支配的になっていると考えられる<sup>[4-9]</sup>。この仮説は、さらに照射パワー密度を上昇させた際に可視の欠陥発光の比率が減少してゆくことから確からしいと確認された。

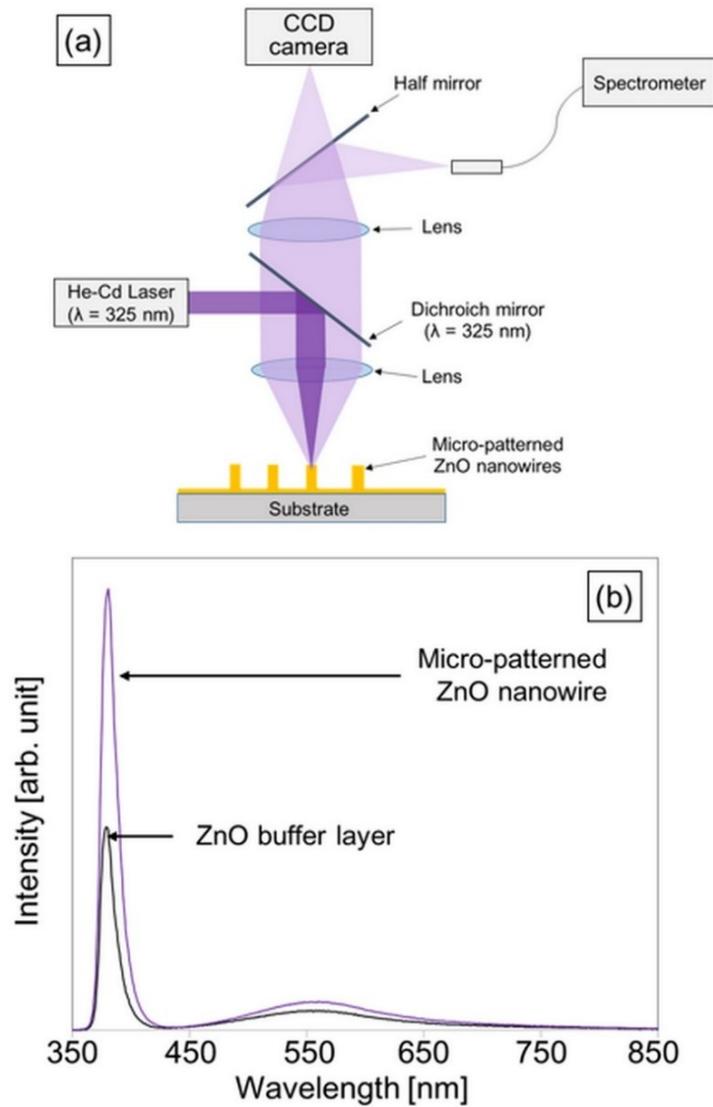


Figure 4-9: 光学顕微鏡観察下 RT-PL 測定 of 光学系模式図

## 4.5 *m* カットサファイア基板上へのマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤ作製

また、*m* カットサファイア基板上に堆積させた ZnO バッファ層に対して四光束干渉レーザーによるマイクロ周期パターンニングを行った実験についても報告をする。Figure4-10(a)は PLD 法によって *m* カットサファイア基板上に 5 分間堆積させた ZnO バッファ層上に作製したマイクロ周期パターンの SEM 像である。四光束干渉レーザーの照射フルエンスは  $500 \text{ mJ/cm}^2$  とした。このパターン上に ZnO ナノワイヤを成長させたところ、Figure4-9(b)に示す様な構造が得られた。2.4 節において *m* カットサファイア基板上に堆積した ZnO バッファ層上においては、ZnO ナノワイヤの生成レートが低い上に垂直成長しづらいことが明らかになっていたが、本実験においても、アブレーション痕以外の領域では ZnO ナノワイヤの結晶核生成レートが低いことが Figure4-10(b)から分かる。しかし一方アブレーション痕上には多くの ZnO ナノワイヤが密集して基板面に対して垂直方向に生えており、結果として超音波洗浄法を使用することなく、高いコントラストのナノワイヤ成長密度を達成することができた。第2章にて述べた通り、*m* カットサファイア基板上の ZnO バッファ層は電気抵抗率が高く電子移動度が低い為、最終的に ZnO ナノワイヤ頂点側から ZnO バッファ層方向に電流経路を取るデバイス構造を目指す本研究には適切な選択肢ではない。しかし電界放出源のような高いアスペクト比が要求されるデバイスへの適正は高いので、*m* カットサファイアを基板として用いる ZnO ナノワイヤ成長制御における四光束干渉レーザーによるパターンニング技術は今後有用な技術と成る可能性を秘めていると言える。

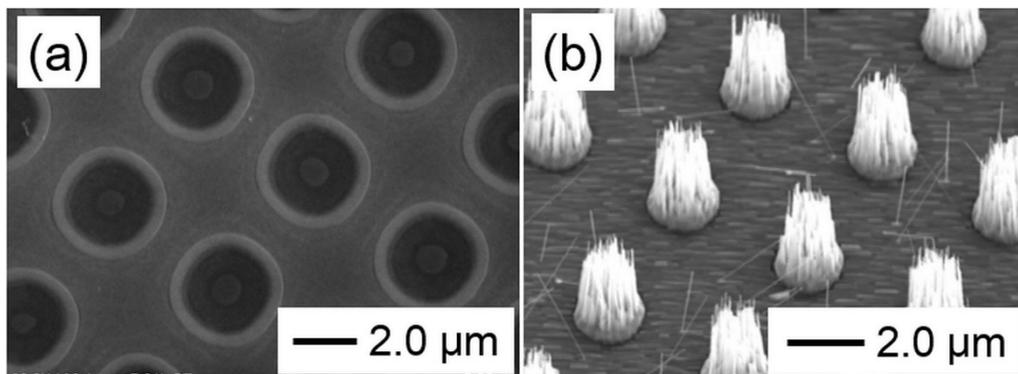


Figure 4-10: (a) m カットサファイア基板の上に堆積させた ZnO バッファ層上に作製したマイクロ周期パターニングの SEM 観察像 (b) NAPLD 法によってマイクロ周期パターニング上に作製したマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの SEM 観察像

#### 4.6 結言

本章では、四光束干渉レーザーによるマイクロ周期パターニングを利用してマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの作製を行った。四光束干渉レーザーには Nd:YAG レーザーの第三高調波を選択し、第3章において明らかにした ZnO バッファ層への紫外レーザー照射によるレーザーアブレーションによって ZnO ナノワイヤ成長密度が増大する効果を活用した。四光束干渉レーザーの1ショットで直径約 170  $\mu\text{m}$  の円上に約 5  $\mu\text{m}$  間隔でアブレーション痕が作製され、照射フルエンスを調整することによってアブレーション痕一つ一つの直径を制御することが可能である。その後 NAPLD 法による ZnO ナノワイヤ成長過程を経ることで周期配列パターン上に ZnO ナノワイヤを成長させた。作製される構造は四光束干渉レーザーの照射フルエンスによって異なるが、ZnO ナノワイヤをビルディングブロックとするデバイス開発の視点で考えると、Figure4-7(b)のような単一 ZnO ナノワイヤを一斉にマイクロ周期配列させた構造が最適であると言える。マイクロラマン散乱分光測定の結果、マイクロ周期配列した ZnO ナノワイヤは  $c$

軸成長した ZnO 結晶であることが確認された。また、顕微鏡観察下での RT-PL 測定の結果より、マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤが良好な光学特性を持っていることが示唆された。次章では、マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤへの絶縁膜作製・アクセプタ不純物のドーピング・活性化アニールによる *pn* ホモ接合の形成を目的とする実験について報告をする。

## 第5章 ZnO ナノ結晶への不純物ドーピングによる電気特性制御

### 5.1 緒言

前章までは、PLD・NAPLD・レーザーアニール・レーザーアブレーション・四光束干渉レーザーによるレーザーパターニングといった各種紫外レーザープロセスを用いる ZnO ナノワイヤの結晶成長制御の研究結果について述べた。ZnO ナノワイヤをベースとする紫外発光素子を作製するためには、*n* 型半導体である ZnO へのアクセプタ不純物のドーピングが必要となる。ドーピングのタイミングには、結晶成長と同時にアクセプタ原子を Zn や O 原子サイトに置換する *in-situ* ドーピングと、結晶成長の後からイオン注入等によって外からアクセプタ原子を取り込む方法の 2 つがある<sup>[5-1, 5-2, 1-25]</sup>。本章では、最も直接的なドーピング手法であり、アクセプタの濃度を容易に制御することができるイオン注入法を採用し、ZnO ナノワイヤ先端部の *p* 型化を試みた結果について報告をする。イオン注入後の結晶ダメージ回復とアクセプタ活性化には、一般的に電気炉やフラッシュランプによる熱アニールが行われている<sup>[1-25, 5-3, 5-4]</sup>。本研究の特色として、このアニール処理工程に紫外パルスレーザーによるレーザーアニール処理を応用し、局所的かつ瞬間的な結晶構造と光学特性の回復を目指した。これには、イオン注入後の熱処理工程によってアクセプタ不純物が試料内に拡散することや、サンプルの外に放出されてしまうことを防ぐ意図がある。また、本研究室の先行研究においてイオン注入後の ZnO 結晶は熱アニールによって光学特性が悪化する傾向を持つことが判明しており、瞬間的に高熱を加えるレーザーアニール加工を用いて光学特性を悪化させないアニールを試みる意図もある<sup>[5-5]</sup>。

ZnO ナノワイヤへのイオン注入を行うにあたり、最終的なデバイス構造を想定して

Figure5-1 のような加工プロセスを構築した。本研究で作製された ZnO ナノワイヤを紫外発光素子として利用する場合には、縦方向に  $pn$  接合を形成し、電極、ZnO ナノワイヤ先端部( $p$  型)、ZnO ナノワイヤ中央～下部( $n$  型)、ZnO バッファ層( $n$  型)、ZnO ナノワイヤ( $n$  型)、電極の順の電流パスを確保するため、ZnO バッファ層への注入イオン到達を防ぐことが要求される。よって、Figure5-1 の様なナノワイヤ先端部を露出させた絶縁膜を作製する必要がある。しかし、ZnO ナノワイヤへのイオン注入とアニール処理を行う場合、光学特性・結晶性・電気特性の変化を評価することが困難となるため、初期研究としては薄膜状の結晶を用いることが望ましい。本研究では ZnO ナノ結晶の性質に着目して研究を行っているため、ここでは ZnO 薄膜の代替として高密度成長 ZnO ナノロッドを使用してイオン注入とアニール条件の評価を行った。高密度成長 ZnO ナノロッドはナノロッド同士の間には空隙が存在しないため、注入イオンがバッファ層まで到達しない。巨視的には数百 nm の凹凸を持つ薄膜と見なすことができる。5.2 節から 5.5.1 節までは高密度成長 ZnO ナノロッドへのイオン注入とレーザーアニールに関して報告し、5.5.2 節と 5.5.3 節ではマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤへのイオン注入とレーザーアニールについて報告をする。

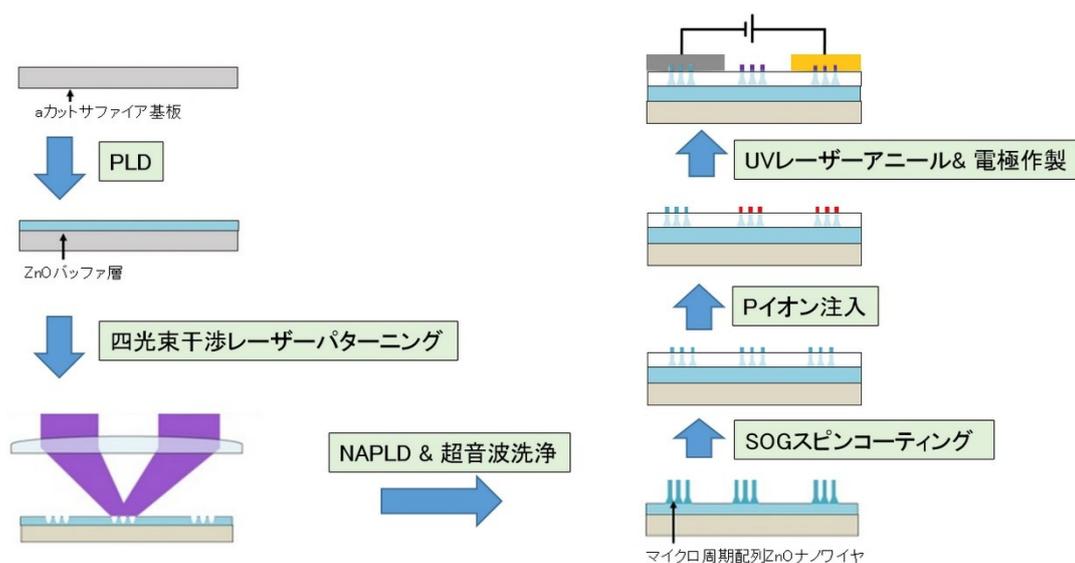


Figure 5-1: マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの作製及び加工プロセス

## 5.2 イオン注入法による燐イオン注入

### 5.2.1 イオン注入シミュレーションと注入パラメータの選択

高密度成長 ZnO ナノロッドへのイオン注入を行うにあたって、アクセプタ不純物と注入パラメータの選定を行った。ZnO 結晶内でアクセプタとして働く原子は燐(P)、窒素(N)、アンチモン(Sb)、砒素(As)などが提案されている<sup>[1-12, 1-25, 5-1, 5-2, 5-6-5-8]</sup>。P と N は O 原子サイトへの置換によってそれぞれ  $P_o$  と  $N_o$  を作り、電子が 1 つ不足するためアクセプタとして働く。一方、Sb は Zn の原子サイトに置換し、 $Sb_{Zn}$  と 2 つの亜鉛空孔  $V_{Zn}$  による  $Sb-2V_{Zn}$  複合体アクセプタを作るとの研究報告が成されている<sup>[5-8]</sup>。それらの中でも、Sun らはイオン注入によって ZnO ナノ結晶の p 型化と ZnO ナノ結晶を LED として動作させることに成功している<sup>[1-25, 5-2]</sup>。それらのうち、As を直径 100~400 nm の ZnO ナノワイヤに注入する研究では、ZnO ナノワイヤ自身が共振器として働くことによって波長 350~400 nm のバンド端付近でのマルチモードレーザー発振が確認された。更に、注入イオンを P に置き換えることで As の高い毒性に対する懸念を取り除き、より安定で高効率な発光が得られる ZnO ナノワイヤベースの LED が作製された。本研究では、 $P_o$  の作るアクセプタ準位が比較的浅い準位であることから、P イオンを注入イオンとして選択した<sup>[5-9, 5-10]</sup>。

まず、高密度成長 ZnO ナノロッドへの P イオン注入を想定し、SRIM(Stopping and range of ions in matter)<sup>[5-11]</sup>コードによるイオン注入シミュレーションを行った。SRIM は J. F. Ziegler らによって公開されている物質中に導入されたイオンのストッピングを計算するフリーソフトウェアである。Figure5-2 は、ZnO のバルク結晶に対して、総計 200 万個の 1 価 P イオンをある一点に対して注入した場合のイオンの侵入深さを計算したシミュレーション結果である。イオンの加速エネルギーは 25 keV、50 keV、100 keV の三段階について評価した。結果として、25 keV から 50 keV でのイオン注

入によって、ZnO の表層 50~100 nm 付近にイオン注入層を作製することができることが示唆された。また、加速エネルギーとイオンの侵入深さは比例し、加速エネルギーとイオン濃度のピーク値は反比例する傾向があることが分かった。

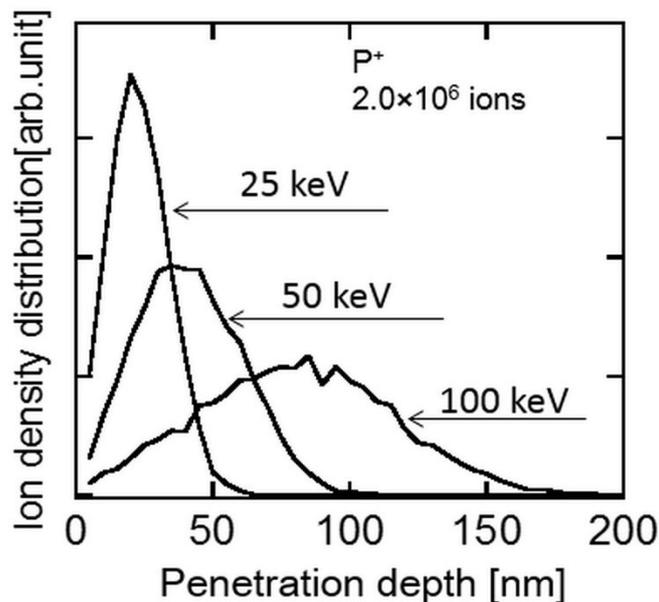


Figure 5-2: ZnO バルク結晶に対する P イオン注入深さのシミュレーション結果

### 5.2.2 イオン注入前後におけるモルフォロジー及び光学特性の変化

Table5-1: イオン注入実験パラメータ

注入イオン	P+
注入イオン面密度	$1.0 \times 10^{14}$ [/cm <sup>2</sup> ]
イオン加速エネルギー	25 [keV]

イオン注入の対象となるサンプルは、前述の通り高密度成長 ZnO ナノロッドを選択した。高密度成長 ZnO ナノロッドの SEM 観察像を Figure5-3 に示す。イオン注入の実験

には九州大学システム情報科学府浅野研究室所有の中電流イオン注入装置(ULVAC, UR-200)を用いた。注入パラメータは Table5-1 の通りであり、サンプルの半面はシリコンウェハによるマスク処理を施すことでイオン未注入領域(as-grown 領域)を残した。

P イオンを注入した高密度成長 ZnO ナノロッドの表面状態の変化を SEM 観察によ

って評価したところ、Figure5-3(a)と(b)のような観察像が得られた。Figure5-3(a)はイオン未注入(as-grown)領域を斜めから観察したものであり、inset は直上から観察したものである。使用した高密度成長ナノロッドは 2.2.3 節において述べた ZnO ナノロッド作製法と同じく、約 5 torr の O<sub>2</sub> ガス中で NAPLD 法による ZnO ナノ結晶作製を行うことで得られた。使用した基板は *c* カットサファイア基板である。約 500 nm の直径を持つ ZnO ナノロッドが高密度に成長していることが分かった。イオン注入(as-implanted)領域の SEM 像は Figure5-3(b)の通りであり、SEM で観測できるような表面構造の変化はイオン注入によって引き起こされていないことが分かった。as-implanted 領域と as-grown 領域の  $2\theta$  スキャン XRD スペクトルを測定したところ、Figure5-3(c)に示すように、イオン注入によって ZnO(0002)面のピークが減少していることが分かった。完全にピークが消滅しない理由は、X 線の侵入長とイオン注入の影響を受ける領域が一致しないためだと考えられる。X 線の ZnO への侵入長をシミュレーションした結果を Figure5-4 に示す<sup>[5-12]</sup>。CuK $\alpha$  線( $\lambda=0.154$  nm)の ZnO への侵入長が約 20  $\mu\text{m}$  であり、ZnO ナノロッドの最下部まで X 線が到達しているために、結果として回折条件に合致する格子数が減少したと考えられる。

同様に、イオン注入前後での RT-PL スペクトルの変化を He-Cd レーザー励起下で測定した結果を Figure5-3(d)に示す。as-grown ZnO ナノロッドは高い結晶性を持ちながら高密度に成長しているため、結晶性と光学特性が劣る下層部のバッファ層に対して励起レーザーが到達しない。そのため、ZnO バッファ層や ZnO ナノワイヤに比べてバンド端由来の紫外発光が強く検出されている。as-implanted ZnO ナノロッドについては、イオン注入によって結晶構造が崩れた結果、近紫外域でのバンド端発光と可視域の欠陥発光がいずれも減少しており、光学特性が悪化している様子が分かった。

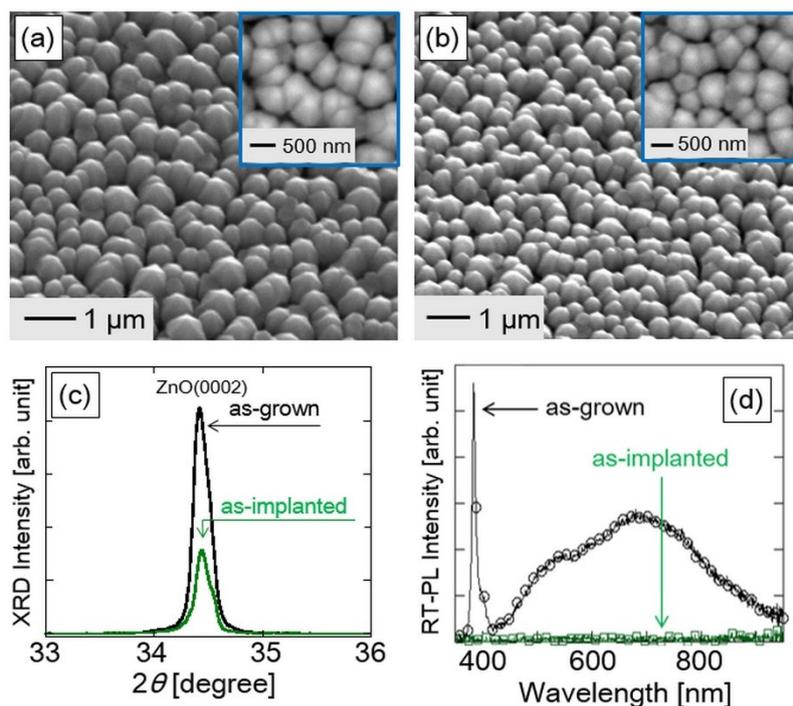


Figure 5-3: 高密度成長 ZnO ナノロッドの SEM 像(a) as-grown (b) as-implanted, 高密度成長 ZnO ナノロッドの(c) (0002)ピーク付近における XRD スペクトル, (d) RT-PL スペクトル

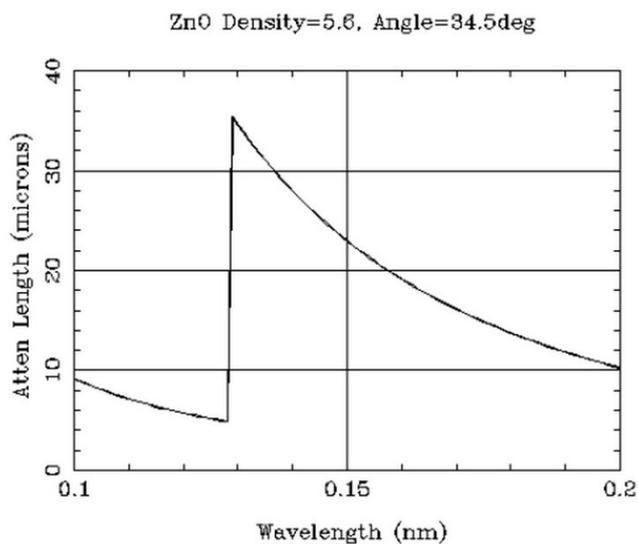


Figure 5-4: ZnO に対する X 線の侵入長シミュレーション結果

### 5.3 ポストレーザーアニール処理によるイオン注入ダメージの回復

#### 5.3.1 as-grown ZnO ナノ結晶に対する紫外レーザーアニール効果

前節において、P イオンを注入した領域は結晶構造が崩れており、アニール処理が必要となっていることが示された。5.1 節で述べた通り、本研究では紫外パルスレーザー照射によるレーザーアニールを応用してイオン注入後の活性化及び結晶性回復処理を行う。まずはイオン注入を行っていない as-grown ZnO ナノ結晶に対して紫外レーザーを照射した場合の形状と光学特性の変化について示す。

レーザーアニールの実験系は Figure3-1 と同様である。この実験系を用いて ZnO ナノワイヤ、ナノロッドをレーザーアニールした前後の SEM 観察像を Figure5-5 に示す。Figure5-5(a),(b)はそれぞれ ZnO ナノワイヤのレーザーアニール前と後の SEM 観察像である。ここでの KrF エキシマレーザーの照射回数は 1 回としているが、1 ショットの照射によって ZnO ナノワイヤの先端が溶融し、ドロップレット状の構造が生成されていることが分かった。この時の照射フルエンスは  $70 \text{ mJ/cm}^2$  である。Figure5-5(c),(d)はそれぞれ高密度成長 ZnO ナノロッドのレーザーアニール前と後の SEM 観察像である。高密度成長 ZnO ナノロッドはレーザーアニールによって六角錐状のナノロッド頂点がフラットになることが分かった。この時の照射フルエンスは  $200 \text{ mJ/cm}^2$  である。また Figure5-6 に示すように、レーザーアニールによる高密度成長 ZnO ナノロッドの光学特性の大幅な改善も見られた。ZnO ナノワイヤについての RT-PL スペクトルは、レーザーアニール前と後では励起される面積が大きく異なる上、バッファ層の影響があることで両者の厳密な比較が出来ないために載せていないが、同様にバンド端由来の近紫外発光が増加し、可視の欠陥発光が減少する傾向にある。

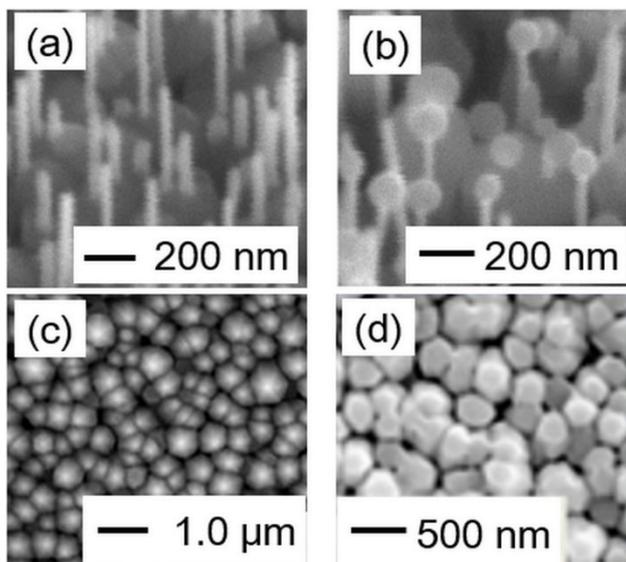


Figure 5-5: (a) as-grown, (b) レーザーアニール後 ( $70 \text{ mJ/cm}^2 \times 1 \text{ shot}$ ) ZnO ナノワイヤの SEM 観察像  
(c) as-grown, (d) レーザーアニール後 ( $200 \text{ mJ/cm}^2 \times 1 \text{ shot}$ ) 高密度成長 ZnO ナノロッドの SEM 観察像

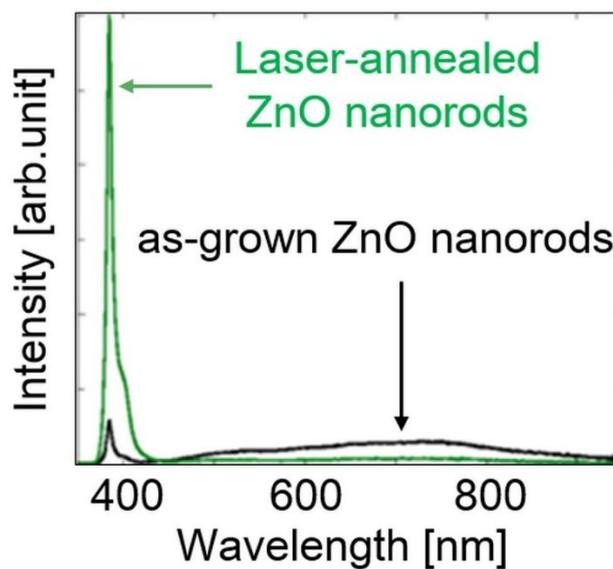


Figure 5-6: ZnO ナノロッドのレーザーアニール前後における RT-PL スペクトル

## 5.3.2 ポストレーザーアニール処理による光学特性と結晶性の回復効果

前節において、レーザーアニールによる瞬間的な溶融と再結晶化を利用して ZnO ナノロッドの光学特性の改善が可能であることを示した。本節では、この効果を P イオン注入 ZnO ナノロッドの光学特性回復とアクセプタ活性化を目的とするポストレーザーアニールに利用する試みについて述べる。5.2 節で示した通り、as-implanted ZnO ナノロッドの表層はダメージを受けており、結晶性と光学特性が悪くなっている。この領域に対してポストレーザーアニールを施し、その前後における結晶性と光学特性の変化を評価した。

まず、ポストレーザーアニールによって as-implanted ZnO ナノロッド表面に起きた形状的变化を SEM によって観察した結果を Figure5-7 に示す。ポストレーザーアニールの照射フルエンスに応じて表面の溶融の程度が変化し、ナノロッド同士が融着している様子が観察された。これらの RT-PL 測定を行ったところ、Figure5-8 の様なスペクトルが得られた。as-implanted ZnO ナノロッドからは PL が検出されなかったが、ポストレーザーアニール後の ZnO ナノロッドからは強い PL が検出された。よって、ポストレーザーアニールによってイオン注入 ZnO ナノ結晶の光学特性回復が可能であることが分かった。バンド端由来の近視外発光強度は、フルエンス  $200 \text{ mJ/cm}^2$  で照射したときに最大値を取り、そこからフルエンスを増大させるとピーク減少に転じた。また照射フルエンスに関わらず、可視発光は検出されていない。 $200 \text{ mJ/cm}^2$  をポストレーザーアニールに用いるフルエンスとして XRD 測定を行ったところ、Figure5-9 に示す ZnO(0002)面からの回折ピークが得られた。ポストレーザーアニール後にはピークが上昇しており、この結果もポストレーザーアニールによって瞬間的溶融と再結晶化が為されていることを支持している。

また、ポストレーザーアニールにおけるレーザーのパルス幅は、最適なフルエンスを

決める重要な項目であることがこれまでに分かっている。本実験で用いた KrF エキシマレーザーは波長が 248 nm でパルス幅が 55 ns であったが、同様の結果が波長 248 nm でパルス幅 20 ns の KrF エキシマレーザーや波長 355 nm でパルス幅が 10ns の Nd:YAG レーザー第三高調波などで得られた。最適な照射フルエンスはパルス幅と照射回数によって異なり、基本的にはパルス幅が短いほど必要となるフルエンスが低くなる傾向がある<sup>[5-5, 5-13, 5-14]</sup>。これはフルエンスをパルス幅で除算して得られるピークパワー密度がレーザーアニール閾値に影響しているためだと考えられる。つまり、紫外パルスレーザーを用いた ZnO のレーザーアニール及びポストレーザーアニールは ZnO のバンドギャップより大きな光子エネルギーを持つレーザーであれば達成可能である。ただし、パルス幅が電子・フォノン結合時間より短いフェムト秒の領域に達すると、熱的過程ではなく非熱的過程になるためアニールには向かない。工業的な応用の観点からも、ナノ秒レーザーや CW レーザーを用いるのが適当であると考えられる。

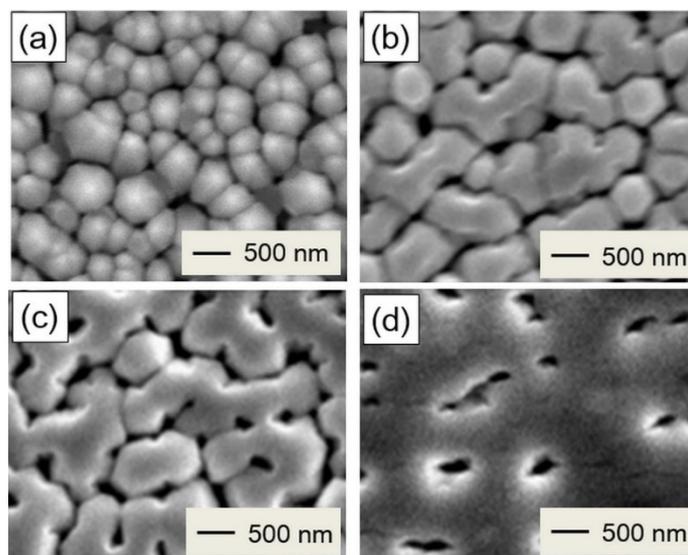


Figure 5-7: as-implanted ZnO ナノロッドのポストレーザーアニール前後における SEM 観察像 (a) as-implanted ZnO ナノロッド, (b) 200 mJ/cm<sup>2</sup>, (c) 230 mJ/cm<sup>2</sup>, (d) 280 mJ/cm<sup>2</sup>

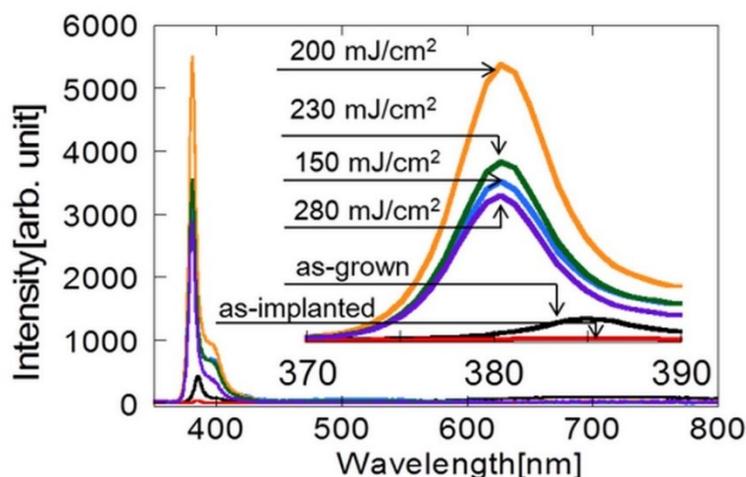


Figure 5-8: P イオン注入 ZnO ナノロッドに対するポストレーザーアニールによる RT-PL スペクトル回復効果の照射フルエンスへの依存性

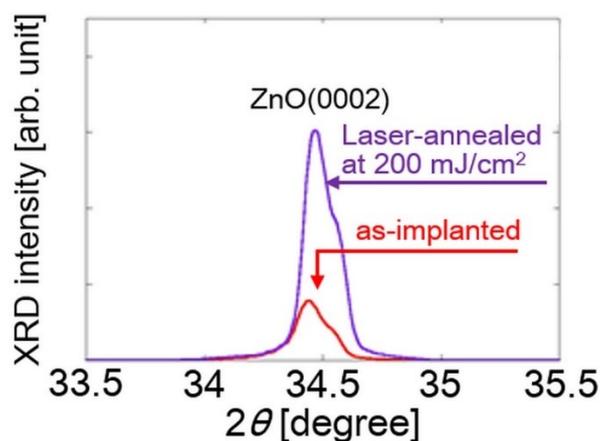


Figure 5-9: P イオン注入 ZnO ナノロッドに対する ポストレーザーアニールによる XRD スペクトル回復効果

### 5.3.3 ZnO ナノロッド深さ方向のポストレーザーアニール効果のレーザー繰り返し周波数への依存性

光が物質に侵入する深さは、表面散乱や吸着ラジカルなどによる影響を除けば、基本的に物質固有の吸収長に依存する。ランベルト・ベールの法則に従い、入射した KrF エキシマレーザーの光強度が  $1/e$  になる深さを吸収長と定義すると、ZnO の内部に侵入する KrF エキシマレーザーの深さは約 70 nm である<sup>[5-15, 5-16]</sup>。よって、単純なレーザー

侵入長から予想されるポストレーザーアニールの及ぶ領域は約 70nm の深さまでである。しかし実際は、ナノ秒レーザープロセスはフォノンを介する熱的な過程であるので、熱拡散による瞬間的な熱アニール効果を含めて考える必要がある。そこで、P イオン注入とポストレーザーアニール処理を施した高密度成長 ZnO ナノロッドを背面からパルスレーザーによって Si 基板上に転写し、転写されたナノロッドの側面を SEM 付属のカソードルミネッセンス(Cathode luminescence: CL)測定装置(Gatan, Mono CL4)によって観察し、深さ方向のイオン注入領域とポストレーザーアニールの効果が及んでいる領域を調査した。CL 測定は SEM 観察下で局所的な光学特性の評価が可能な評価手法である。ただし、励起強度が He-Cd レーザーなどに比べて非常に強い為、バンド端近傍由来の紫外発光以外を検出することはできない。本節で示す CL 像は全て波長 380 nm 付近にピークを持つ近視外光を画像化したものであることに注意されたい。

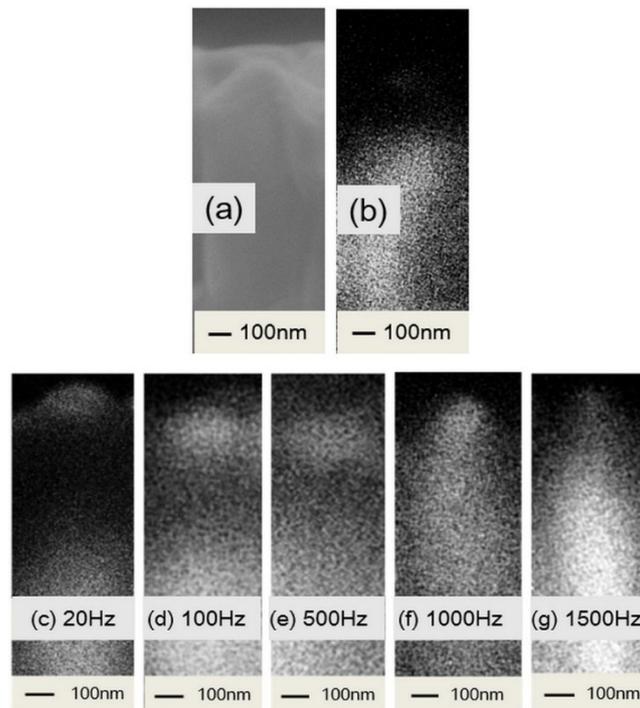


Figure 5-10: as-implanted ZnO ナノロッド側面の (a) SEM 観察像, (b) CL 像  
(c)-(g) ポストレーザーアニールを施した P-implanted ZnO ナノロッド側面の CL 像の  
レーザー繰り返し周波数への依存性

(c) 20 Hz, (d) 100 Hz, (e) 500 Hz, (f) 1000 Hz, (g) 1500 Hz

Figure5-10(a)と(b)に as-implanted ZnO ナノロッド側面の SEM 像と CL 像をそれぞれ示す。SEM 像と CL 像は同じ ZnO ナノロッドを同時に観察したものであり、位置情報を一致させて比較検討ができる。両者の比較から、表面から深さ 300~400 nm の深さまでがダメージを受けて、光学特性が失われていることが分かった。イオン注入シミュレーションで得られた注入深さは 100 nm 以下であったが、それに比べて深い領域までイオンが注入された原因は ZnO ナノロッド表面の六角錐構造に因ると考えられる。六角錐の頂点から底面までは高さが 200~300 nm 程度あり、それによって表面のイオン注入深さがバルク結晶に対して注入する場合に比べて深くなっている。

Figure5-10(c)-(g)は P-implanted ZnO ナノロッドに対してポストレーザーアニールを施したサンプルから取り出した ZnO ナノロッド側面の CL 像である。このとき、ポストレーザーアニールには KrF エキシマレーザーを用いており、照射条件はフルエンス 200 mJ/cm<sup>2</sup>、照射回数 100 shot/location としているが、繰り返し周波数は 20 Hz から 1500 Hz までの変化をつけている。Figure5-10(c)の 20Hz でポストレーザーアニールを行った P-implanted ZnO ナノロッドについては、頂点付近 100 nm 強の領域のみが発光し、深い領域は発光していない様子が見られた。これは ZnO に対する KrF エキシマレーザーの吸収長に近い値であり、吸収長より深い領域はレーザーアニールの効果が到達していないと考えられる。一方、Figure5-10(d)から(g)の様に繰り返し周波数を増加させていくと、深い領域からの発光が得られるようになった。これはレーザー照射の間隔が短くなることによって起こる蓄熱効果によるものだと考えられる<sup>[5-17, 5-18]</sup>。特に 1000 Hz 以上の繰り返し周波数では深い領域までアニール効果が到達し、ZnO ナノロッド全体からの発光が得られるようになった。CL 測定ではバンド端発光以外の詳しい発光スペクトルが不明であるので、RT-PL スペクトルのレーザー繰り返し周波数への依存性調査を行った結果を Figure5-11 に示す。ここでは照射回数を 100shot/location、フルエンスを 200 mJ/cm<sup>2</sup>に固定して、レーザーの繰り返し周波数

を 20, 100, 500, 1000 Hz と変化させた。結果として、繰り返し周波数の増加に伴ってバンド端由来の紫外発光が強まっていくことが分かった。また、可視光はほとんど検出されていない。これらのことから、繰り返し周波数 1000 Hz 以上でポストレーザーアニールを行うことにより P-implanted ZnO ナノロッドの十分なアニールが達成されたと考える。次節においては、P-implanted 高密度成長 ZnO ナノロッドへの KrF エキシマレーザーによる高繰り返しポストレーザーアニールによって作製された *pn* 接合構造の電気特性を評価した結果を述べる。

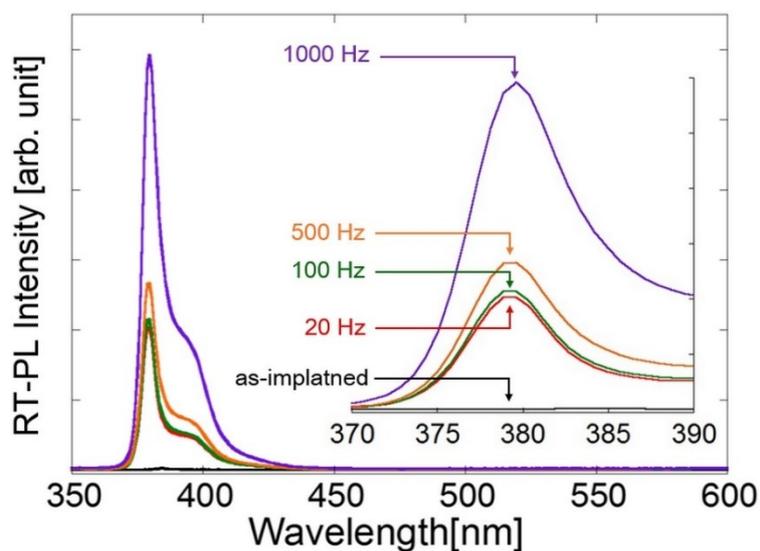


Figure 5-11: P-implanted ZnO ナノロッドのポストレーザーアニール効果: RT-PL スペクトルのレーザー繰り返し周波数への依存性

## 5.4 電気特性の変化

### 5.5.1 高密度成長 ZnO ナノロッド上に作製した *pn* 接合における I-V 特性

前節において P-implanted ZnO ナノロッドのポストアニールプロセスに KrF エキシマレーザーを用いるレーザーアニールプロセスが有効であることを述べた。本節におい

では、P-implanted 高密度成長 ZnO ナノロッドへのポストレーザーアニールによって作製された *pn* 接合構造の I-V 特性を評価した結果を述べる。Figure5-12(a)に I-V 特性測定を行った実験の模式図を示す。使用した高密度成長 ZnO ナノロッド成長基板の半面には P<sup>+</sup>イオンを加速エネルギー25 keV,  $1.0 \times 10^{14}/\text{cm}^2$  の面密度で注入しており、注入した領域には KrF エキシマレーザーを 1000 Hz, 100 shot/location,  $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  で照射してポストレーザーアニール処理を施した。I-V 測定の電極は先端半径  $25 \mu\text{m}$  のタングステン製マイクロプローブ(NPS Inc., W20-05)を用いた。ただし、イオン注入をした領域に対しては金を蒸着したものをを用いてオーミックコンタクトを得ている。得られた I-V 特性は Figure5-12(b)に示す通りであり、電流の立ち上がり閾値が約 6 V の整流性が観測された。また、*p* 型領域同士と *n* 型領域同士をコンタクトさせた場合は inset に示すグラフのような線形な I-V 特性が得られたため、観測された整流性は電極と ZnO の間にショットキーバリアが生じていることに因るものではないと考察される。以上の結果より、P イオン注入と適切なポストレーザーアニール処理によって高密度成長 ZnO ナノロッドの *p* 型化が達成されることが示された。

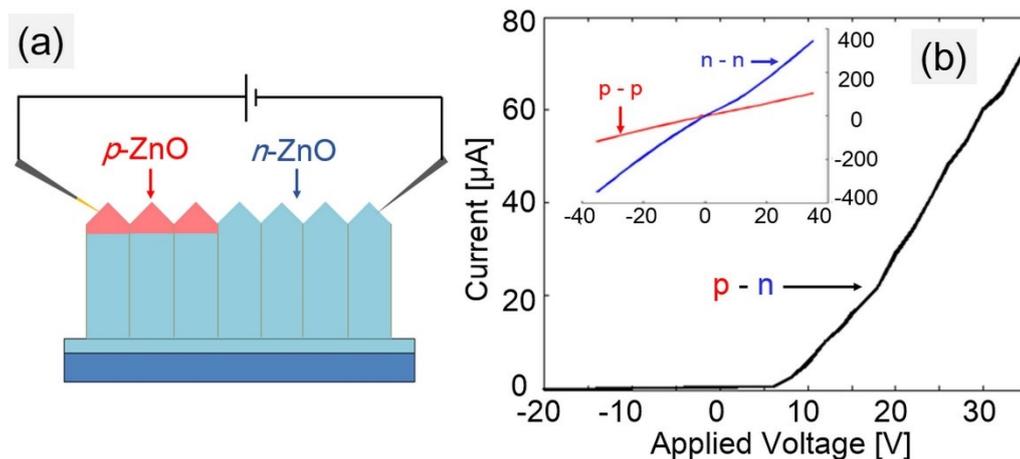


Figure 5-12: P-implanted ZnO ナノロッドのポストレーザーアニール効果: RT-PL スペクトルのレーザー繰り返し周波数への依存性

### 5.5.2 ZnO ナノワイヤに対する絶縁膜の製膜

前節において、高密度成長 ZnO ナノロッド上に  $pn$  接合を形成することに成功した結果について述べた。ただし緒言にて述べた通り、高密度成長 ZnO ナノロッドを用いた実験は初期研究としてのものであり、得られた I-V 特性は高密度成長 ZnO ナノロッド表面の面方向の電流パスから得られたものである。本節では、Figure5-1 に示した、マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤに対して P イオン注入とポストレーザアニールを施し、ナノワイヤ縦方向の  $pn$  接合から得られた I-V 特性を計測した結果を報告する。

ZnO ナノワイヤは高密度成長 ZnO ナノロッドと異なり、ナノワイヤ間に空隙が存在するため、絶縁膜によってナノワイヤ下部やバッファ層に対する注入イオン到達を防ぐ必要がある。そこで、まずは石英ガラス薄膜による絶縁膜作製を行った。絶縁膜には低温焼成型のメチルシルセスキオキサン系絶縁材料である Spin-on-glass(SOG)(JSR, LKD-1037)を使用した。マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤに対して SOG 剤を 10  $\mu\text{l}$  滴下し、スピコート法によって基板全体に均一コーティングした。スピコート条件は 1500 rpm、90 s 間とした。大気雰囲気中で 80  $^{\circ}\text{C}$ 、続けて 200  $^{\circ}\text{C}$  の熱処理をそれぞれ 1 min ずつ施して溶媒を除去し、再度スピコートを行う工程を 4 度繰り返した。この後に 430  $^{\circ}\text{C}$  で 30 min 焼成することで、SOG 膜は固化して石英ガラス膜となる。結果として Figure5-13 に示すような ZnO ナノワイヤ先端部のみを露出させた構造の作製に成功した。

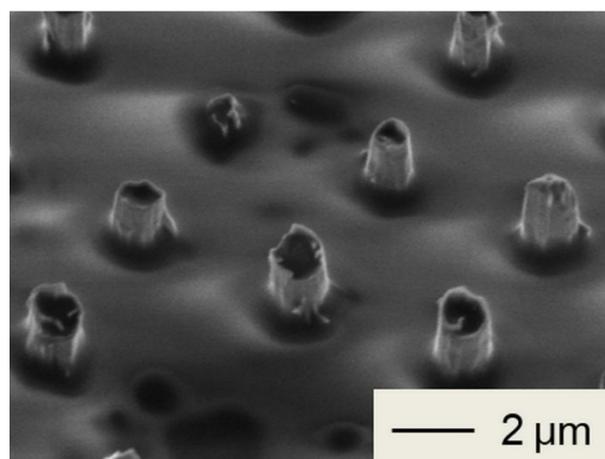


Figure 5-13: マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤへの SOG 絶縁膜作製後の SEM 観察像

### 5.5.3 マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤへのイオン注入と I-V 特性

次にマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤへの P イオン注入を行った。イオン注入には 5.2 節と同じ装置と条件を使用し、ポストレーザーアニールを照射フルエンス 80 mJ/cm<sup>2</sup>、繰り返し周波数 1000 Hz、100 shot/location で行った。SiO<sub>2</sub> 膜へのイオン注入シミュレーションを行ったところ、注入深さは 100 nm 程度であり、ZnO バッファ層への注入は防止されている。イオン注入をしていない領域の ZnO ナノワイヤに対して銀ペーストを塗布して陰極とし、陽極には金を蒸着したタンゲステン製プローブを使用した。I-V 特性測定の模式図と得られた I-V 特性をそれぞれ Figure 5-14(a) と (b) に示す。光学顕微鏡による観察下で陽極プローブを固定したマイクロステージを操作し、陽極プローブを正確に P-implanted ZnO ナノワイヤの密集した領域に接触させた。I-V 特性からは、pn 接合由来と考えられる整流性が得られた。電流の立ち上がり閾値は約 3.5 V であり、ZnO のバンドギャップエネルギーに近い値を取っていることが分かった。以上に述べた通り、P-implanted ZnO ナノワイヤ-ZnO バッファ層-ZnO ナノワイヤの順で縦方向の電流パスを実現し、そこからの整流性を確認することができた。

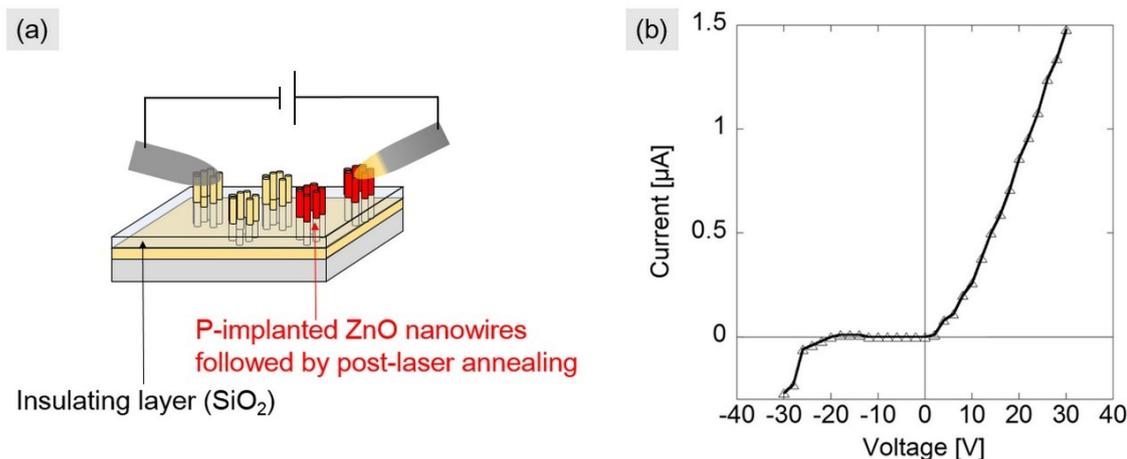


Figure 5-14: マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの I-V 特性

(a) 測定環境の模式図, (b) I-V 特性

## 5.5 結言

本章では、ZnO ナノ結晶への P イオン注入とポストレーザーアニール処理による *pn* 接合の作製を行った。まず、高密度成長 ZnO ナノロッド上に P イオン注入とポストレーザーアニール処理を行い、レーザーアニールによってイオン注入後のアニーリング処理が可能であることを初めて見出した。続けて、第4章において作製したマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤに対して SOG 絶縁膜を作製し、絶縁膜上に露出した ZnO ナノワイヤに対して P イオン注入とポストレーザーアニール処理を行い、ZnO ナノ結晶の縦方向に電流パスを持つデバイス構造を構築した。マイクロステージとマイクロプローブを用いた I-V 測定の結果、ZnO のバンドギャップに近い約 3.5 V の立ち上がり閾値を持つ整流性が確認された。今後の実験条件の最適化によって、エレクトロルミネセンスが得られる ZnO ナノワイヤの作製も可能であると期待される。特に、ZnO バッファ層にアルミニウムドーピングを行うことで、*n* 型 ZnO のキャリア濃度を高めることが有力な手法であると考えられる。

## 第6章 総括

本研究においては、紫外レーザープロセスの ZnO ナノ結晶の成長制御・光学特性制御・電気特性制御への有効性を実証する研究を行った。これらの取り組みを通して、紫外レーザープロセスを用いた ZnO ナノ結晶ベースの LED 作製技術の可能性を見出した。

第2章においては NAPLD 法による ZnO ナノ結晶の作製について、ZnO ナノ微粒子の評価と実験条件による ZnO ナノ結晶のバリエーションについての調査を行い、更に ZnO バッファ層を介在させる ZnO ナノワイヤ成長法についてサファイア基板のカット面方向への依存性を評価した。続けて、ZnO バッファ層への紫外レーザー照射によって得られる効果について調査した結果を第3章に示した。第4章においては、四光束干渉 Nd:YAG レーザー第三高調波を ZnO バッファ層表面に照射することによって得られるマイクロ周期配列レーザーパターンニングを利用し、ZnO バッファ層上の任意の位置にマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤを作製した。第5章では ZnO ナノ結晶に対して P イオンを注入し、ZnO ナノ結晶の先端部付近の *p* 型化を試みた。まず高密度成長 ZnO ナノロッドに対しての P イオン注入を行い、イオン注入領域に対するポストレーザーアニール処理を行った。その結果を受けて、第4章で作製したマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤに対する P イオン注入とポストレーザーアニール処理を行った。上記内容について得られた結果を以下にまとめる。

1. NAPLD 法において ZnO ターゲットから放出された ZnO ナノ微粒子は、数 nm ~ 数十 nm の直径を持った結晶体であることが分かった。基板を加熱しなかった場合はランダム配向して堆積し、加熱をした場合は基板のカット面に即した配向して堆積することから、NAPLD 法において ZnO ナノ微粒子は SiC ヒーターの熱

によって溶融していることが証明された。

2. EBSD 測定による ZnO バッファ層の結晶方位の調査を行い、各種サファイア基板上の ZnO の結晶成長の基礎的なメカニズムの考察を行った。 $a$  面及び  $c$  面サファイア基板には  $c$  軸配向配向した ZnO バッファ層が製膜された。 $a$  面サファイア基板上は  $\text{Al}_2\text{O}_3[0001]$  方向に  $\text{ZnO}[2\bar{1}\bar{1}0]$  が配向していることが確認された。また、 $c$  面サファイア基板上は  $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向に  $\text{ZnO}[1\bar{1}00]$  が配向していることが分かった。一方、 $m$  面サファイア基板上には  $m$  軸配向した ZnO バッファ層が製膜され、面内配向は  $\text{Al}_2\text{O}_3[0001]$  方向に  $\text{ZnO}[1\bar{1}00]$  が配向していることが分かった。また、 $a$  面と  $m$  面上の ZnO バッファ層は堆積時間を増加させても結晶配向は変化しないが、 $c$  面上の場合は堆積時間を長くすると  $\text{Al}_2\text{O}_3[2\bar{1}\bar{1}0]$  方向に  $\text{ZnO}[2\bar{1}\bar{1}0]$  が配向する  $30^\circ$  回転ドメインを追加で生じることが確認された。こういった現象が起こる原因を拡張格子理論を用いて議論し、メカニズムを明らかにした。
3.  $a$  面、 $c$  面、 $m$  面上 ZnO バッファ層上に ZnO ナノワイヤを成長させたところ、 $a$  面と  $c$  面上 ZnO バッファ層上には ZnO ナノワイヤが垂直に成長した。 $a$  面上に比べて  $c$  面上 ZnO ナノワイヤの方が成長密度は高く、密集成長の結果として垂直性が劣っている様子が観察された。 $m$  面上に関しては成長密度が非常に低く、基板の垂線から  $30^\circ$  傾いた方向に  $c$  軸成長することが分かった。
4.  $a$  面上 ZnO バッファ層への KrF エキシマレーザー照射効果を表面モルフォロジー、エネルギー状態、結晶性、光学特性の変化を評価することで明らかにした。 $300 \text{ mJ/cm}^2$  までのフルエンスでは表面のラフネスが減少し、仕事関数が増加、つまりフェルミエネルギー準位が低下することが判明した。また結晶性は保たれており、RT-PL 特性は大幅に改善していることが確認された。一方、 $400 \text{ mJ/cm}^2$  以上の高いフルエンスでは表面に結晶粒が観測されず、仕事関数が減少、つまりフェルミ

エネルギー準位が上昇することが判明した。また結晶性が崩れており、RT-PL 特性にも大きな改善が見られなかった。これらの結果から、 $300 \text{ mJ/cm}^2$  程度での紫外レーザー照射によって得られる物性変化をレーザーアニール効果、 $400 \text{ mJ/cm}^2$  以上での紫外レーザー照射によって得られる物性変化をレーザーアブレーション効果であると結論づけた。

5. 続けて、レーザーアニールとレーザーアブレーション処理を施した  $a$  面上 ZnO バッファ層上に ZnO ナノワイヤを作製した結果、レーザーアニール領域では結晶核生成レートが減少し、ZnO ナノワイヤの密度が大きく減少した。一方、レーザーアブレーション領域では結晶核生成レートが増加し、ZnO ナノワイヤの密度が増加した。また、アブレーション領域については ZnO 結晶核や ZnO ナノワイヤ同士の融着が起こり、ウォール状結晶などの大きいサイズの結晶が得られた。
6. Nd:YAG レーザーの第三高調波を四光束干渉光学系に組み込み、ZnO バッファ層表面に集光照射することで、マイクロ周期パターンを作製した。更に NAPLD 法を用いて、マイクロ周期パターンを作製した ZnO バッファ層上にマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤを作製することに成功した。これは ZnO バッファ層のアブレーションされた領域において ZnO ナノワイヤの成長密度が大きく増加する効果を応用したものである。マイクロ周期 ZnO ナノワイヤの直径は約  $800 \text{ nm}$  であり、それぞれが直径約  $2 \mu\text{m}$  の六角錐状結晶核の頂点から成長している様子が観察された。マイクロ周期 ZnO ナノワイヤの周辺には通常の ZnO ナノワイヤも成長しているが、それらは超音波洗浄法によって除去が可能であり、マイクロ周期パターン上にのみ結晶を存在させることに成功した。
7. ZnO は  $V_o$  や  $Zn_i$  に代表される native な欠陥によって  $n$  型半導体となる性質を持つ。ZnO 結晶中でアクセプタとして働く元素として P を選択し、P イオン注入

による ZnO ナノ結晶へのアクセプタ不純物導入とポストレーザーアニール処理による *pn* 接合の作製を行った。まず初期研究として高密度成長 ZnO ナノロッド上に P イオン注入とポストレーザーアニール処理を行い、レーザーアニールによってイオン注入後のアニーリング処理が可能であることを初めて見出した。熱アニールに比べて短時間で局所的なアニールが可能であることが大きなメリットであるのに加えて、熱アニール処理をした際に生じる光学特性の悪化を避けられることも確認された。続けて、マイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤに対して SOG 絶縁膜を作製し、絶縁膜上に露出した ZnO ナノワイヤに対して P イオン注入とポストレーザーアニール処理を行い、ZnO ナノ結晶の縦方向に電流パスを持つデバイス構造を構築した。I-V 測定の結果、ZnO のバンドギャップに近い約 3.5 V の立ち上がり閾値を持つ整流性が確認された。

本研究を通して、以上に述べた様な結果を得た。本研究は、ZnO ナノ結晶の特徴である優れた結晶性や光学特性、高い光取り出し効率などを利用して、安価で簡便な微小 LED アレイの開発を目的としており、そこに至る為には今後も多くの課題が残されている。特に、エレクトロルミネセンスを得るためにはより高濃度のドーピングを行って ZnO の自己補償効果を抑制することと、*n* 型領域である ZnO バッファ層に Al:ZnO を使用してキャリア濃度を高めることが有力な手法であると考えられる。また、ZnO ナノワイヤのサイズを数十 nm までダウンサイジングして量子サイズ効果を発現させることが発光効率の向上に大きく寄与すると期待されるが、本研究で得られたマイクロ周期配列 ZnO ナノワイヤの直径は約 800 nm であり、現状では量子サイズ効果を発現させることはできていない。四光束干渉レーザーパターニングにピコ秒レーザーやフェムト秒レーザーを使用することによって干渉アブレーション痕のサイズを小さくすることも視野に入れて研究を進めることも一つの可能性として考えるべきである。

以上に述べた通り、様々な紫外レーザープロセスを利用することによって様々な ZnO ナノ結晶を作製し、更にモルフォロジー、エネルギー状態、結晶性、光学特性の制御が可能であることが示され、紫外レーザープロセスの ZnO エレクトロニクスへの有効性が実証された。ZnO ナノ結晶をビルディングブロックとし、紫外レーザープロセスを主な加工プロセスとして活用することで、従来の GaN 系材料を用いる高コストで複雑な紫外発光素子作製法を置き換える、安価で簡便な手法の確立が大いに期待されるとともに、電界放出源や微小紫外センサなどの多岐にわたる各種応用技術への派生と貢献が期待される。

## 参考文献

- [1-1] A. Einstein, *Physical Journal* **18**, 121 (1917).
- [1-2] T. H. Maiman, *Nature* **187**, 493 (1960).
- [1-3] A. Javan, W. R. Bennett, Jr. and D. R. Herriott, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 106 (1961).
- [1-4] R. N. Hall, G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. J. Soltys and R. O. Carlson, *Phys. Rev. Lett.* **9**, 366 (1962).
- [1-5] R. G. Mckinnell, M. F. Mims, and Louis A. Reed, *Z. Zellforsch* **93**, 30 (1969).
- [1-6] C. Momma, B. N. Chichkov, S. Nolte, F. Alvensleben, A. Tünnermann, H. Welling, and B. Wellegehausen, *Optics Communications* **129**, 134 (1996).
- [1-7] B. L. Hercules, M. Wozencroft, I. I. Gayed, and J. Jeacock, *British Journal of Ophthalmology* **64**, 87 (1980).
- [1-8] J. A. Aguilera, C. Aragón, and F. Peñalba, *Applied Surface Science* **309**, 127 (1998).
- [1-9] G. A. Mourou and T. Sizer II, *Optics Communications* **41**, 47 (1982).
- [1-10] C. Rolland and P. B. Corkum, *Optics Communications* **59**, 64 (1986).
- [1-11] W. Kautek, S. Mitterer, J. Krüger, W. Husinsky, G. Grabner, *Appl. Phys. A* **58**, 513 (1994).
- [1-12] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtaani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma, and M. Kawasaki, *Nature Materials* **4**, 42 (2005).
- [1-13] Ü. Özgür, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V.

- Avrutin, S. J. Cho, and H. Morkoç, *Journal of Applied Physics* **98**, 041301 (2005).
- [1-14] J. H. Lim, C. K. Kang, K. K. Kim, I. K. Park, D. K. Hwang, and S. J. Park, *Adv. Mater.* **18**, 2720 (2006).
- [1-15] R. L. Hoffman, B. J. Norris, and J. F. Wager, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 733 (2003).
- [1-16] A. Janotti, C. G. V. Walle, *Physical Review B* **76**, 165202 (2007).
- [1-17] A. Janotti and C. G. V. Walle, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 122102 (2005).
- [1-18] K. Nakahara, S. Akasaka, H. Yuji, K. Tamura, T. Fujii, Y. Nishimoto, D. Takamizu, A. Sasaki, T. Tanabe, H. Takasu, H. Amaike, T. Onuma, S. F. Chichibu, A. Tsukazaki, A. Ohtomo, and M. Kawasaki, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 013501 (2010).
- [1-19] Y. W. Heo, V. Varadarajan, M. Kaufman, K. Kim, D. P. Norton, F. Ren, and P. H. Fleming, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3046 (2002).
- [1-20] R. Guo, M. Matsumoto, T. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura, T. Okada, *Applied Physics Science* **255**, 9671 (2009).
- [1-21] J.-J. Wu and S.-C. Liu, *Adv. Mater.* **14**, 215 (2002).
- [1-22] Y. Dai, Y. Zhang, Z. K. Li, and C. W. Nan, *Chem. Phys. Lett.* **358**, 83 (2002).
- [1-23] N. Ekthammathat, T. Thongtem, A. Phuruangrat, and S. Thongtem, *Journal of Nanomaterials* **2013**, 208230 (2013).
- [1-24] J.-J. Wu and S.-C. Liu, *Adv. Mater.* **14**, 215 (2002).
- [1-25] X. W. Sun, B. Ling, J. L. Zhao, S. T. Tan, Y. Yang, Y. Q. Shen, Z. L. Dong, and X. C. Li, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 133124 (2009).
- [1-26] K. Okazaki, K. Kubo, T. Shimogaki, D. Nakamura, M. Higashihata, and T.

- Okada, *Adv. Mat. Lett.* **2**, 354 (2011).
- [1-27] J.Y. Lao, J. Y. Huang, D. Z. Wang, Z. F. Ren, D. Steeves, B. Kimball, and W. Porter, *Appl. Phys. A* **78**, 539 (2004).
- [1-28] H. Wang, N. Koshizaki, L. Li, L. Jia, K. Kawaguchi, X. Li, A. Pyatenko, Z. S.-Warkocka, Y. Bando, and D. Golberg, *Adv. Mater.* **23**, 1865 (2011).
- [1-29] K. Okazaki, T. Shimogaki, K. Fusazaki, M. Higashihata, D. Nakamura, N. Koshizaki, and T. Okada, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 211105 (2012).
- [1-30] R. Chen, B. Ling, X. W. Sun, and H. D. Sun, *Adv. Mater.* **23**, 2199 (2011).
- [1-31] Z. L. Wang, *Materials Science and Engineering R* **64**, 33 (2009).
- [1-32] B. Q. Cao, T. Matsumoto, M. Matsumoto, M. Higashihata, D. Nakamura, and T. Okada, *J. Phys. Chem. C* **113**, 10975 (2009).
- [1-33] L. Wei, X. Zhang, B. Wang, C. Lou, Z. Zhu, Z. Zhao, L. Chi, and H. Kai, *IEEE Electron Device Letters* **29**, 452 (2008).
- [1-34] J. Zhou, Z. Wang, A. Grots, and X. He, *Solid State Communications* **144**, 118 (2007).
- [1-35] F. Xu, M. Dai, Y. Lu, and L. Sun, *J. Phys. Chem. C* **114**, 2776 (2010).
- [1-36] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang, *Science* **292**, 1897 (2001).
- [1-37] C. Czekalla, T. Nobis, A. Rahm, B. Cao, J. Z.-Pérez, C. Sturm, R. S.-Grund, M. Lorenz, and M. Grundmann, *Phys. Status Solidi B* **247**, 1282 (2010).
- [1-38] Jie Chen, L. Aé, C. Aichele, and M. C. Lux-Steiner, *Appl. Phys. Lett.* **92**, 161906 (2008).
- [1-39] D. J. Gargas, H. Gao, H. Wang, and P. Yang, *Nano Lett.* **11**, 3792 (2011).
- [1-40] D. J. Rogers, V. E. Sandana, F. H. Teherani, M. Razeghi and H.-J. Drouhin,
- 九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻

- Proc. of SPIE **7217**, 721708-1 (2009).
- [1-41] J.-H. Park and J.-G. Park, *Curr. Appl. Phys.* **6**, 1020 (2006).
- [1-42] L. Wen, K. M. Wong, Y. Fang, M. Wu and Y. Lei, *J. Mater. Chem.* **21**, 7090 (2011).
- [1-43] L. E. Greene, M. Law, J. Goldberger, F. Kim, J. C. Johnson, Y. Zhang, R. J. Saykally, and P. Yang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3031 (2003).
- [1-44] W. Lee, M.-C. Jeong, J.-M. Myoung, *Acta Materialia* **52**, 3949 (2004).
- [1-45] J. X. Wang, X. W. Sun, Y. Yang, H. Huang, Y. C. Lee, O. K. Tan, and L. Vayssieres, *Nanotechnology* **17**, 4995 (2006).
- [1-46] E.-S. Jang, X. Chen, J.-H. Won, J.-H. Chung, D.-J. Jang, Y.-W. Kim and J.-H. Choy, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 043109 (2010).
- [1-47] A. B. Hartanto, X. Ning, Y. Nakata, and T. Okada, *Appl. Phys. A* **78**, 299 (2004).
- [1-48] Y. Tak and K. Yong, *J. Phys. Chem. B* **109**, 19263 (2005).
- [1-49] X. Wang, C. J. Summers, and Z. L. Wang, *Nano Lett.* **4**, 423 (2004).
- [1-50] H. Li, J. Zhang, X. Zhou, G. Lu, Z. Yin, G. Li, T. Wu, F. Boey, S. S. Venkatraman, and H. Zhang, *Langmuir* **26**, 5603 (2010).
- [1-51] Y. Zhao, and Y. Jiang, *Journal of Applied Physics* **103**, 114903 (2008).
- [1-52] J. Maeng, S. Heo, G. Jo, M. Choe, S. Kim, H. Hwang and T. Lee, *Nanotechnology* **20**, 095203 (2009).
- [1-53] D. Nakamura, N. Tetsuyama, T. Shimogaki, M. Higashihata, and T. Okada, *JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering* **9**, 209 (2014).
- [2-1] S. A. Studenikin and M. Cocivera, *Journal of Applied Physics* **91**, 5060 (2002).

- [2-2] F. Xu, P. Zhang, A. Navrotsky, Z.-Y. Yuan, T.-Z. Ren, M. Halasa, and B.-L. Su, *Chem. Mater.* **19**, 5680 (2007).
- [2-3] K. Santra, P. Chatterjee, and S. P. S. GUPTA, *Bull. Mater. Sci.* **25**, 251 (2002).
- [2-4] K. Nakahara, T. Tanabe, H. Takasu, P. Fons, K. Iwata, A. Yamada, K. Matsubara, R. Hunger, and S. Niki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 250 (2001).
- [2-5] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, and L. H. Allen, *Physical Review Letters* **77**, 99 (1996).
- [2-6] K. Jacobs, D. Schulz, D. Klimm, S. Ganschow, *Solid State Sciences* **12**, 307 (2010).
- [2-7] L. C. Campos, M. Tonezzer, A. S. Ferlauto, V. Grillo, R. M.-Paniago, S. Oliveira, L. O. Ladeira, and R. G. Lacerda, *Advanced Materials* **20**, 1499 (2008).
- [2-8] K. Nakajima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 1875 (1999).
- [2-9] T.-B. Hur, Y.-H. Hwang, H.-K. Kim, and I. J. Lee, *Journal of Applied Physics* **99**, 064308 (2006).
- [2-10] N. N. Ledentsov, V. A. Shchukin, M. Grundmann, N. Kirstaedter, J. Böhrer, O. Schmidt, D. Bimberg, V. M. Ustinov, A. Yu. Egorov, A. E. Zhukov, P. S. Kop'ev, S. V. Zaitsev, N. Yu. Gordeev, Zh. I. Alferov, A. I. Borovkov, A. O. Kosogov, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Gösele, and J. Heydenreich, *Physical Review B* **54**, 8743 (1996).
- [2-11] D. Nakamura, T. Shimogaki, S. Nakao, K. Harada, Y. Muraoka, H. Ikenoue and T. Okada, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **47**, 034014 (2014).
- [2-12] M. Akiyama, Y. Kawarada and K. Kaminishi, *J. Cryst. Growth* **68**, 21 (1984).

- [2-13] D. J. Dingley and V. Randle, *Journal of Materials Science* **27**, 4545 (1992).
- [2-14] Y. Chen, D. M. Bagnall, H.-J. Koh, K.-T. Park, K. Hiraga, Z. Zhu, and T. Yao, *J. Appl. Phys.* **84**, 3912 (1998).
- [2-15] C. J. Sun, P. Kung, A. Saxler, H. Ohsato, K. Haritos, and M. Razeghi, *J. Appl. Phys.* **75**, (1994).
- [2-16] S.-K. Kim and S.-Y. Jeong, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 562 (2003).
- [3-1] M. Nonnenmacher, M. P. O'Boyle, and H. K. Wickramasinghe, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 2921 (1991).
- [3-2] C. V. Ben, H. D. Cho, T. W. Kang, and W. Yang, *Thin Solid Films* **520**, 4622 (2012).
- [3-3] S. Kurbanov, W. C. Yang, and T. W. Kang, *Applied Physics Express* **4**, 021101 (2011).
- [3-4] Y. Zhao and Y. Jiang, *Journal of Applied Physics* **103**, 114903 (2008).
- [3-5] M. Rajalakshmi, A. K. Arora, B. S. Bendre, and S. Mahamuni, *Journal of Applied Physics* **87**, 2445 (2000).
- [3-6] K. A. Alim, V. A. Fonoberov, M. Shamsa, and A. A. Balandin, *Journal of Applied Physics* **97**, 124313 (2005).
- [3-7] A. Kaschner, U. Haboek, M. Strassburg, M. Strassburg, G. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, and C. Thomsen, *Applied Physics Letters* **80**, 1909 (2002).
- [3-8] C. Tsakonas, W. Cranton, F. Li, K. Abusabee, A. Flewitt, D. Koutsogeorgis, and R. Ranson, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **46**, 095305 (2013).
- [3-9] T.-B. Hur, Y.-H. Hwang, and H.-K. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 193113
- 九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻

- (2005).
- [3-10] T. Shimogaki, H. Kawahara, S. Nakao, M. Higashihata, H. Ikenoue, Y. Nakata, D. Nakamura, and T. Okada, *Appl. Phys. A* **118**, 1239 (2015).
- [4-1] Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada, *Applied Surface Science* **253**, 6555 (2007).
- [4-2] Y. Nakata, T. Hiromoto, and N. Miyanaga, *Appl Phys A* **101**, 471 (2010).
- [4-3] B. Voisiat, M. Gedvilas, S. Indrišinjnas, and G. Rabiukaitis, *Physics Procedia* **12**, 116 (2011).
- [4-4] Y. Nakata, N. Miyanaga, and T. Okada, *Journal of Physics: Conference Series* **59**, 245 (2007).
- [4-5] T. Kondo, S. Matsuo, S. Juodkazis, and H. Misawa, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 725 (2001).
- [4-6] A. A. Maznev, T. F. Crimmins, and K. A. Nelson, *Optics Letters* **23**, 1378 (1998).
- [4-7] A. Fernandez and D. W. Phillion, *Applied Optics* **37**, 473 (1998).
- [4-8] M. Rajalakshmi, A. K. Arora, B. S. Bendre, and S. Mahamuni, *Journal of Applied Physics* **87**, 2445 (2000).
- [4-9] S. S. Kurbanov, K. T. Igamberdiev, and T. W. Kang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 115401 (2010).
- 
- [5-1] M.-T. Chen, M.-P. Lu, Y.-J. Wu, J. Song, C.-Y. Lee, M.-Y. Lu, Y.-C. Chang,  
九州大学大学院システム情報科学府電気電子工学専攻

- L.-J. Chou, Z. L. Wang, and L.-J. Chen, *Nano Lett.* **10**, 4387 (2010).
- [5-2] Y. Yang, X. W. Sun, B. K. Tay, G. F. You, S. T. Tan, and K. L. Teo, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 253107 (2008).
- [5-3] S. W. Xue, L. X. Shao, and J. Zhang, *Journal of Optoelectronic and Biomedical Materials* **1**, 34 (2009).
- [5-4] W. Q. Li, X. H. Xiao, A. L. Stepanov, Z. G. Dai, W. Wu, G. X. Cai, F. Ren, and C. Z. Jiang, *Nanoscale Research Letters* **8**, 175 (2013).
- [5-5] T. Shimogaki, K. Okazaki, D. Nakamura, M. Higashihata, T. Asano, and T. Okada, *Optics Express* **20**, 15247 (2012).
- [5-6] S. Chu, G. Wang, W. Zhou, Y. Lin, L. Chernyak, J. Zhao, J. Kong, L. Li, J. Ren, and J. Liu, *Nature Nanotechnology* **6**, 506 (2011).
- [5-7] A. B. Yankovich, B. Puchala, F. Wang, J.-H. Seo, D. Morgan, X. Wang, Z. Ma, A. V. Kvit, and P. M. Voyles, *Nano Lett.* **12**, 1311 (2012).
- [5-8] T. Yang, B. Yao, T. T. Zhao, G. Z. Xing, H. Wang, H. L. Pan, R. Deng, Y. R. Sui, L. L. Gao, H. Z. Wang, T. Wu, and D. Z. Shen, *Journal of Alloys and Compounds* **509**, 5426 (2011).
- [5-9] V. Vaithianathan, S. Hishita, J. Y. Park, and S. S. Kim, *Journal of Applied Physics* **102**, 086107 (2007).
- [5-10] W.-J. Lee, J. Kang, and K. J. Chang, *Journal of the Korean Physical Society* **50**, 602 (2007).
- [5-11] J. F. Ziegler, computer code SRIM, <http://www.srim.org>
- [5-12] E. Gullikson, [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/atten2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/atten2.html)
- [5-13] T. Shimogaki, T. Ofuji, N. Tetsuyama, K. Okazaki, M. Higashihata, D. Nakamura, H. Ikenoue, T. Asano, and T. Okada, *Appl Phys A* **114**, 625 (2014).

- 
- [5-14] T. Shimogaki, M. Higashihata, D. Nakamura, T. Asano, and T. Okada, JLMN-Journal of Laser Micro/Nanoengineering **8**, (2013).
- [5-15] D. F. Swinehart, Journal of Chemical Education **39**, 333 (1962).
- [5-16] M. Baum, S. Polster, M. P. M. Jank, I. Alexeev, L. Frey, and M. Schmidt, Appl. Phys. A **107**, 269 (2012).
- [5-17] A. Bogaerts, Z. Chen, R. Gijbels, and A. Vertes, Spectrochimica Acta Part B **58**, 1867 (2003).
- [5-18] Y.-M. Lee, H.-W. Yang, and C.-M. Huang, J. Phys. D: Appl. Phys. **45**, 225302 (2012).

## 謝 辞

はじめに、本研究を遂行するにあたり、的確かつ懇篤な御指導、御鞭撻を賜りました、九州大学大学院システム情報科学研究院 岡田龍雄 教授に、心から感謝を申し上げます。学部4年生時より6年間に渡り、研究者としての姿勢を絶えず御厚意を以て御教授を賜りました。また、実験の技術的な御指導と結果の分析、研究への数々の助言、生活や健康に至るまで、公私を問わず親身にご相談に応じて頂きました、九州大学大学院システム情報科学研究院 中村大輔 准教授に、厚く御礼を申し上げます。

本論文の審査を受け入れて頂きました、九州大学大学院システム情報科学研究院 浅野種正 教授および板垣奈穂 准教授には、深い見識から貴重な御意見を賜りましたことを、深く感謝を申し上げます。また、本研究に関連して実験装置の共有をさせて頂き、多くの御助言を賜りました、九州大学システム情報科学研究院 興雄司 教授、池上浩 准教授、大阪大学レーザーエネルギー学研究センター 中田芳樹 准教授に、厚く御礼申し上げます。

実験設備管理や装置の手配等、多くの御助力を賜りました、九州大学システム情報科学研究院 東畠三洋 技術専門職員に、厚く御礼申し上げます。そして、岡田・中村・池上研究室諸兄諸姉には、公私共に多くの体験を共有し、自身が成長する機会を与えて頂いた事に対して、深く御礼申し上げます。

最後に、これまでの長い学生生活を支えてくださり、常に温かく見守って下さった両親・家族・親族一同に対して、心より感謝申し上げます。

2015年10月 筆者記す