

修士論文

ナノフォトニックデバイス開発のための
MOVPE 法による ZnO ナノロッドの選択成長

2007 年 2 月

指導教員 大津元一教授

東京大学大学院工学系研究科電子工学専攻

学籍番号 37-56444

中俣 徹

目次

第1章	序論	
1.1	研究背景	1
1.2	研究目的	2
1.3	本論文の構成	3
第2章	原理	
2.1	近接場光	4
2.2	酸化亜鉛(ZnO)	5
2.3	ZnO ナノロッドを利用したナノフォトニックデバイス	6
第3章	MOVPE 法による ZnO ナノロッドの作製	
3.1	有機金属気層成長法(MOVPE)	8
3.1.1	MOVPE の特性	8
3.1.2	DEZn	8
3.2	実験装置	9
3.3	MOVPE による ZnO ナノロッド成長	10
3.3.1	成長条件	10
3.3.2	堆積結果	11
3.3.3	温度依存性	12
3.3.4	基板依存性	13
3.4	本章のまとめ	14
第4章	加工基板を用いたナノロッドの選択成長	
4.1	Si 加工基板に対する成長	15
4.1.1	使用基板	15
4.1.2	成長条件	17
4.1.3	成長結果	17
4.2	SiO ₂ 加工基板に対する成長	19
4.2.1	使用基板	19
4.2.2	成長条件	20
4.2.3	成長結果	21
4.3	本章のまとめ	27
第5章	レーザー光を用いたナノロッドの選択成長	
5.1	光アシスト MOVPE	28
5.1.1	光 CVD	28
5.1.2	DEZn の光吸収	29
5.1.3	レーザー光を併用した MOVPE	30

5.2	実験装置	31
5.3	成長条件	31
5.4	成長結果	32
5.5	本章のまとめ	38
第6章	まとめと今後の展望	
6.1	まとめ	39
6.2	今後の展望	39
	参考文献	40
	本研究に関する発表	41
	謝辞	42

第1章 序論

1.1 研究背景

情報の大容量化、処理速度の高速化にともないデバイスの微細化、高集積化への要求が大きくなっている。光素子についてもこれらの要求があるが、従来の光技術では回折限界の存在のために光素子の微細化は波長程度が限界となる。そこで、回折限界を超えた微細化が課題となる。近接場光技術は光を波長によらず局在することを可能とするため、波長以下の微細化が可能な光技術として注目されている。これまでに近接場光のエネルギー移動を利用したナノフォトニックデバイスが提案されている[1]。図 1-1 にナノフォトニックデバイスの概要図を示す。ナノフォトニックデバイスでは回折限界を超えた微細化が可能で、動作に必要なパワーも非常に小さくすむため発熱を抑えることができるという特徴がある。ナノフォトニックデバイスは数 10nm 程度の量子ドットを近接して配置する必要があり、量子ドットの位置、寸法制御が重要になる。ナノフォトニックデバイスの基本構成要素の 1 つはナノフォトニックスイッチであり、3 つのサイズの異なる量子ドットを配置することによって構成される。これまでに NaCl 中に分散成長させた CuCl を用いてスイッチング動作することが確認されている[2]。しかし、CuCl を用いたスイッチの動作は低温下に限られるため、室温動作の可能なデバイス材料として、エキシトンの結合エネルギーが 60meV と室温に比べはるかに大きい ZnO が検討されている[3]。ナノメートル寸法の制御性をもつ加工法として、電子線[4]や走査プローブ[5][6][7]が用いられているが、これらの技術はスループットを高くすることが困難である。このため高集積化が可能となるナノフォトニックデバイスの作製では、ナノメートル寸法の制御性と高い生産性をあわせもつ加工方法が求められている。そのための方法として、ナノメートルサイズの半径を持つ棒状構造体である、ZnO ナノロッドを利用する方法が考案されている。ナノロッド上部に ZnO/ZnMgO の多重量子井戸構造が作られることは報告されているが、この量子井戸幅を制御することによって目的の動作を行うナノフォトニックデバイスが作製できると現在期待されている。

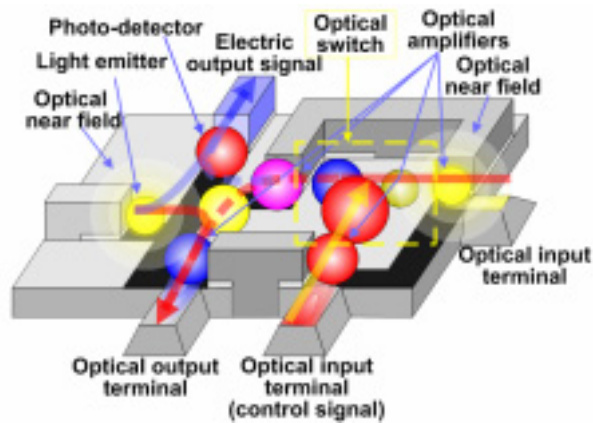


図 1.1 ナノフォトニックデバイスの概念図

1.2 研究目的

室温動作が可能なナノフォトニックデバイスの実現には、ヘテロ構造を持つ ZnO/ZnMgO ナノロッドを利用することが考えられる[8]。しかしながらナノロッドの作成手法上、基板にはまったく同じ寸法・井戸幅のナノロッドしか作れず、複雑な構造を持つナノフォトニクススイッチの作製が制限されてしまう。本研究ではその限界を打破するため、加工基板ならびにレーザー光を利用した、ナノロッドの位置・方向選択成長の実現を目的とする。

1.3 本論文の構成

本論文は全6章からなり、その構成を図1.2に示す。第2章に近接場光とナノフォトニックデバイスについて述べる。第3章ではMOVPE法によるナノロッドの作製について述べる。第4章では加工基板を用いたナノロッドの選択成長について述べる。第5章ではレーザー光を用いたナノロッドの選択成長について述べる。最後に、第6章でまとめと今後の展望について述べる。

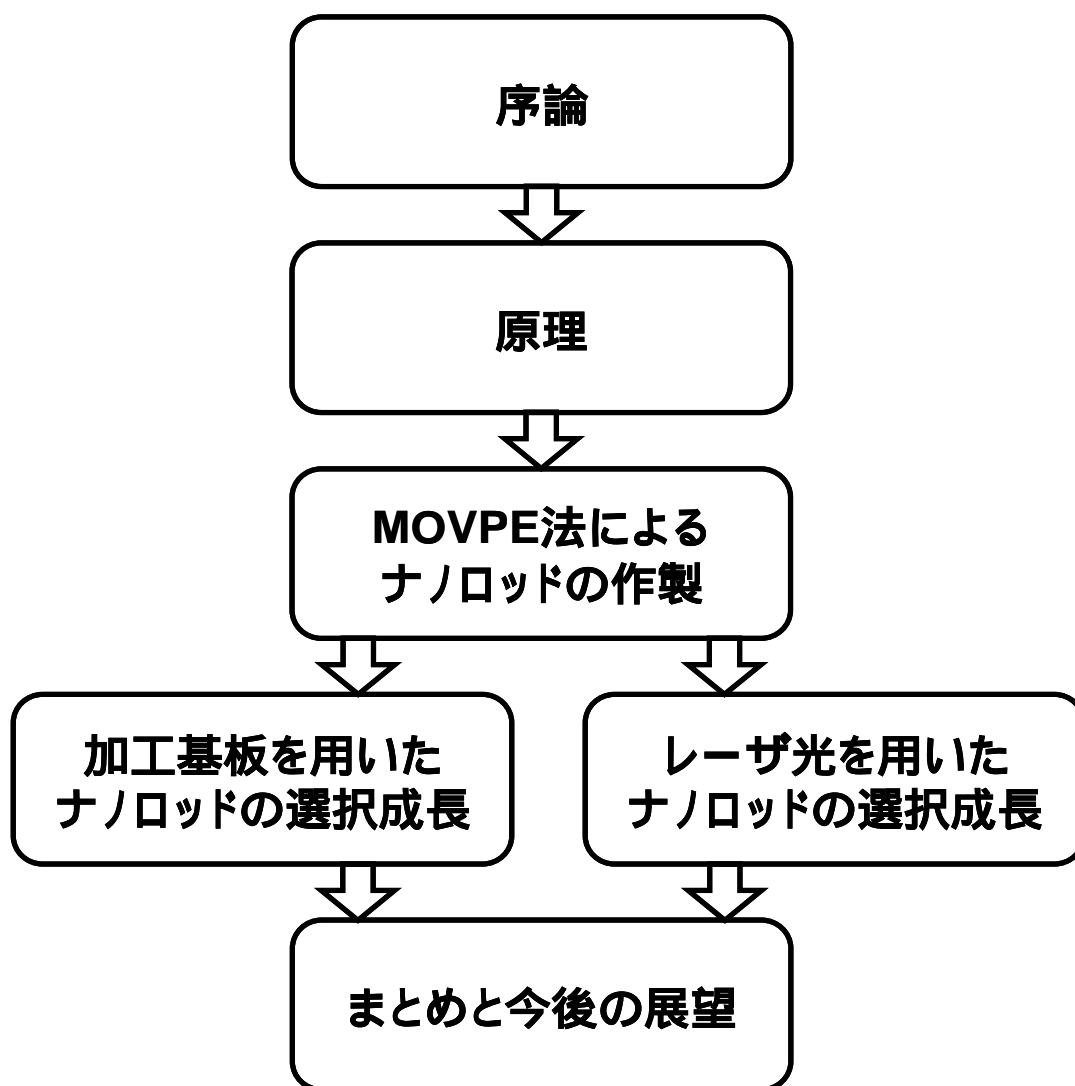


図 1.2 本論文の構成

第2章 原理

第2章では、本研究の目的であるナノフォトニックデバイスの原理について説明する。

まず、本研究の基礎である近接場光について述べる。その後、近接場光のエネルギー移動を利用したナノフォトニックデバイスの動作原理を説明する。最後に ZnO ナノロッドの多重量子井戸構造を用いたナノフォトニックデバイスについて説明する。

2.1 近接場光

通常の伝搬光はレンズを用いて絞っても、波長程度までしかその大きさを絞ることができない回折限界によって規制されている。これに対して近接場光は光と物質との相互作用により発生した物質の極近傍に局在する光であるため、近接場光の広がりには物質の寸法によって決定される。それゆえ近接場光は入射光の波長によらず、回折限界を超えて微小領域に局在することが可能である[9]。図2.1のように、波長に比べて微少な球に光が入射すると、球の内部に電気双極子が発生し、その電気双極子によって電気力線が生じる。この電気力線のうち遠方に飛んでいくものを伝搬光とよび、物質表面に局在するものを近接場光と呼ぶ。近接場光の広がりには球の半径程度である。また右図のように、微細孔に光が入射した場合にも、孔の直径程度に広がった近接場光が発生する。

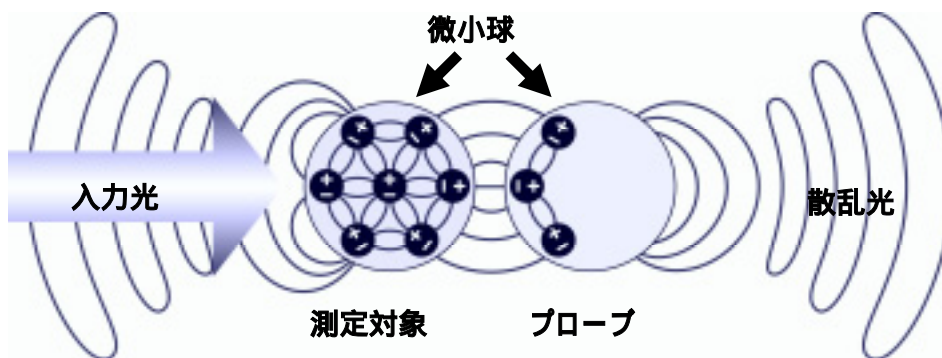


図 2.1 近接場光の概念図

2.2 酸化亜鉛 (ZnO)

近年、半導体材料を中心として、量子井戸、量子細線、量子ドットなどのいわゆる低次元構造の材料を用いたデバイスへの研究が盛んである。特に、光デバイスにおいては低次元構造では励起子による量子サイズ効果が強く現れると期待されている。

半導体の中に、光励起によって水素原子のように電子と正孔が空間的に共存するとき、この電子・正孔対は、励起子と呼ばれる。水素原子において電子状態の基底状態は、電子の束縛エネルギーと、電子のボーア半径で表され、励起状態はイオン化エネルギーに収束するs,p,dなどの離散状態で記述される。これと同様、励起子もその伝導帯に対する束縛エネルギーとボーア半径でその性質が記述される。

酸化亜鉛はこの励起子の束縛エネルギーが他の半導体より大きく(表 2-1)、室温が与える熱エネルギー(20meV)に比べ 60meV と非常に大きいため、室温において動作する紫外発光素子として注目され、近接場ナノ光スイッチの材料としても非常に有望な材料である。

表 2-1 代表的な化合物半導体の物性値

	$E_g(\text{eV})$	$E_b(\text{meV})$	$r_B(\text{\AA})$	m_e	m_h	$T_m(\text{°C})$
ZnO	3.37	60	18	0.28	1.8	1970
GaN	3.4	24	31	0.2	0.8	1700
ZnSe	2.7	22	35	0.12	0.42	1520
ZnS	3.6	40	22	0.39	0.42	1850

2.3 ZnO ナノロッドを利用したナノフォトニックデバイス

図 2.2(a)のように、直径が数十 nm の棒状構造体である ZnO ナノロッドの上部に、ZnO/ZnMgO の多重量子井戸構造が作製できることが報告されている[8]。

ZnMgO に挟まれた ZnO は、その井戸幅によって価電子帯の持つエネルギーが変化するという量子サイズ効果を生じさせる。井戸幅に対する価電子帯のエネルギー変化の計算結果を図 2.2(b) に示す[10]。

本研究では量子井戸構造の量子サイズ効果によるエネルギー準位の変化を利用し、ナノフォトニックデバイスを作製することを目的とする。

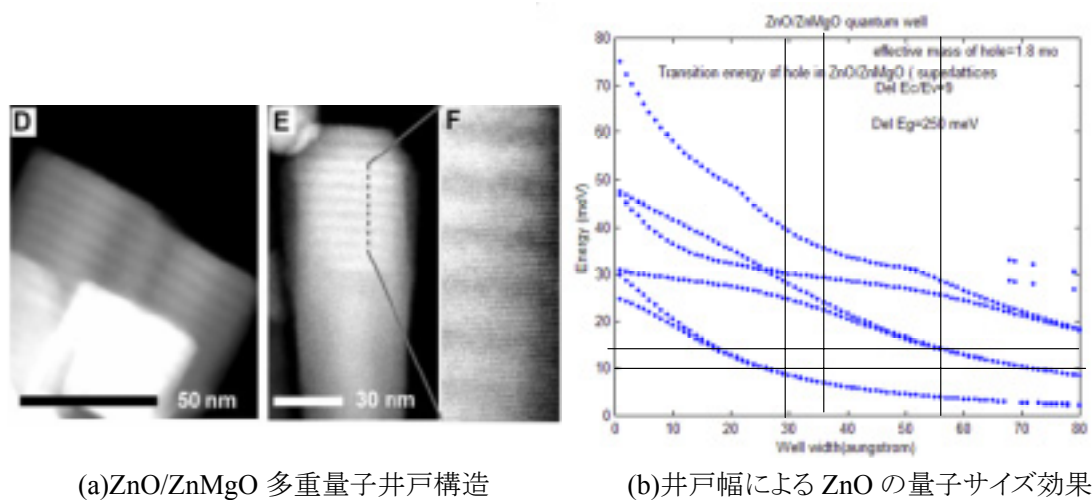


図 2.2 ZnO ナノロッドの多重量子井戸構造と量子サイズ効果

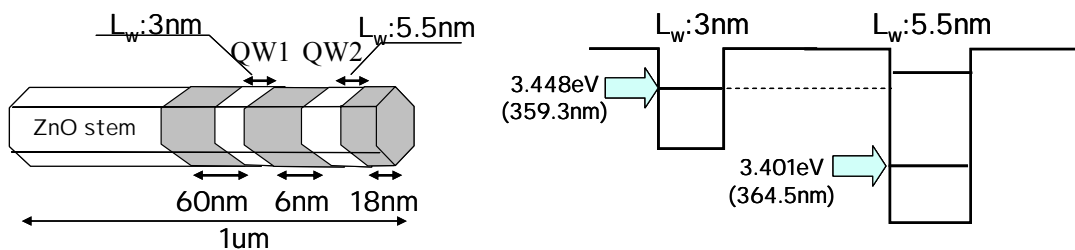
図 2.3(a)に、ナノフォトニックデバイスの一種である、ナノロッドによるノットゲートデバイスの概念図を示す。白色部が ZnO、灰色部が ZnMgO である。ZnMgO に挟まれた二つの ZnO 量子井戸 QW1・QW2 のエネルギー準位は図 2.3(b)で示すように、QW1 の第一準位と QW2 の第二準位が非共鳴になるように井戸幅を調整している。

QW1 に共鳴光を入射すると、QW2 には共鳴する準位がないため、そのまま自然放出を行なう。QW2 の第一準位に共鳴する光を入射すると、第二準位が QW1 と共鳴するようエネルギーシフトするため、QW1 のエネルギーが QW2 に交互に移動しあうようになる。しかし、量子井戸間のエネルギー移動よりも QW2 の第二準位から第一準位に遷移する速度の方が速いため、一度 QW2 に移動したエネルギーは QW1 に帰ることなく QW2 の第一準位から自然放出する。このように、QW2 の第一準位にレーザー光を入射することで、QW1 からの発光がなくなる機能を持たせたデバイスをノットゲ

ートデバイスという。

なお、QW2 の第二準位は光学禁制のため、伝搬光からは直接励起出来ない。量子井戸間を共鳴させるためには、光学禁制の影響を受けない近接場光を利用する。近接場光の大きさは物質のサイズに依存するので、井戸間距離をナノロッドの直径以下に設計することで、エネルギー移動に近接場光を用いることができる。

以上がナノフォトニックデバイスの具体例である。



(a) ナノロッドによるノットゲートデバイス

(b) 量子井戸間のエネルギー準位

図 2.3 ナノロッドを利用したナノフォトニックデバイスの概念図

第3章 MOVPE 法による ZnO ナノロッドの作製

本章では、第2章で述べたナノフォトニックデバイスを実際に構築するために必要とされる、ZnO ナノロッドの作製について具体的に説明する。

始めに、有機金属を用いて ZnO を作り出す MOVPE と呼ばれる手法について述べる。次に実験に用いた装置を紹介し、それによって作られた ZnO ナノロッドの実験結果について述べる。

3.1 有機金属気層成長法 (MOVPE)

3.1.1 MOVPE の特性

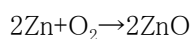
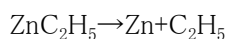
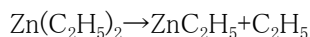
有機金属化学気相成長法 (MOVPE: Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy) とは有機金属を用いた結晶成長法である。一般によく使われている分子線エピタキシー法 (MBE: Molecular Beam Epitaxy) にくらべて超高真空を必要としないことから、安価で大面積の結晶成長をおこなえるという特徴を持つ[11]。

ナノロッドの作製手法には、MOVPE、MBE、物理気相成長法 (PVD: Physical Vapor Deposition)、Sol-Gel 法など多様な手段が存在する。本研究においては、ヘテロ構造ナノロッドの多重量子構造を用いたナノフォトニックデバイスの作製を目指す観点から、原料ガスの供給時間で堆積量をコントロールできるという性質を持った MOVPE による作製法を採用した。

3.1.2 DEZn

酸化亜鉛は、有機金属であるジエチル亜鉛 (DEZn: $(C_2H_5)_2Zn$) の解離と酸化によって作成される[12]。

DEZn の酸化プロセスは以下のようになっている。



DEZn の光解離エネルギーは 2.25eV であるので、紫外領域の光を照射することで、また、熱では基板温度 170°C 以上において解離反応を引き起こす。

3.2 実験装置

実験系を図 3.1 に示す。

原料である有機金属をチャンバーに輸送するため、キャリアガスとして Ar を DEZn・Cp₂Mg の封入されているシリンダに導入する。シリンダ内の有機金属は恒温槽により液体になるようコントロールされており、有機金属はキャリアガス内に蒸気として混入しチャンバーへ運ばれる。酸素と共にチャンバーに導入された有機金属は、高周波加熱器によって加熱された基板に衝突し、熱解離+酸化が行われる。

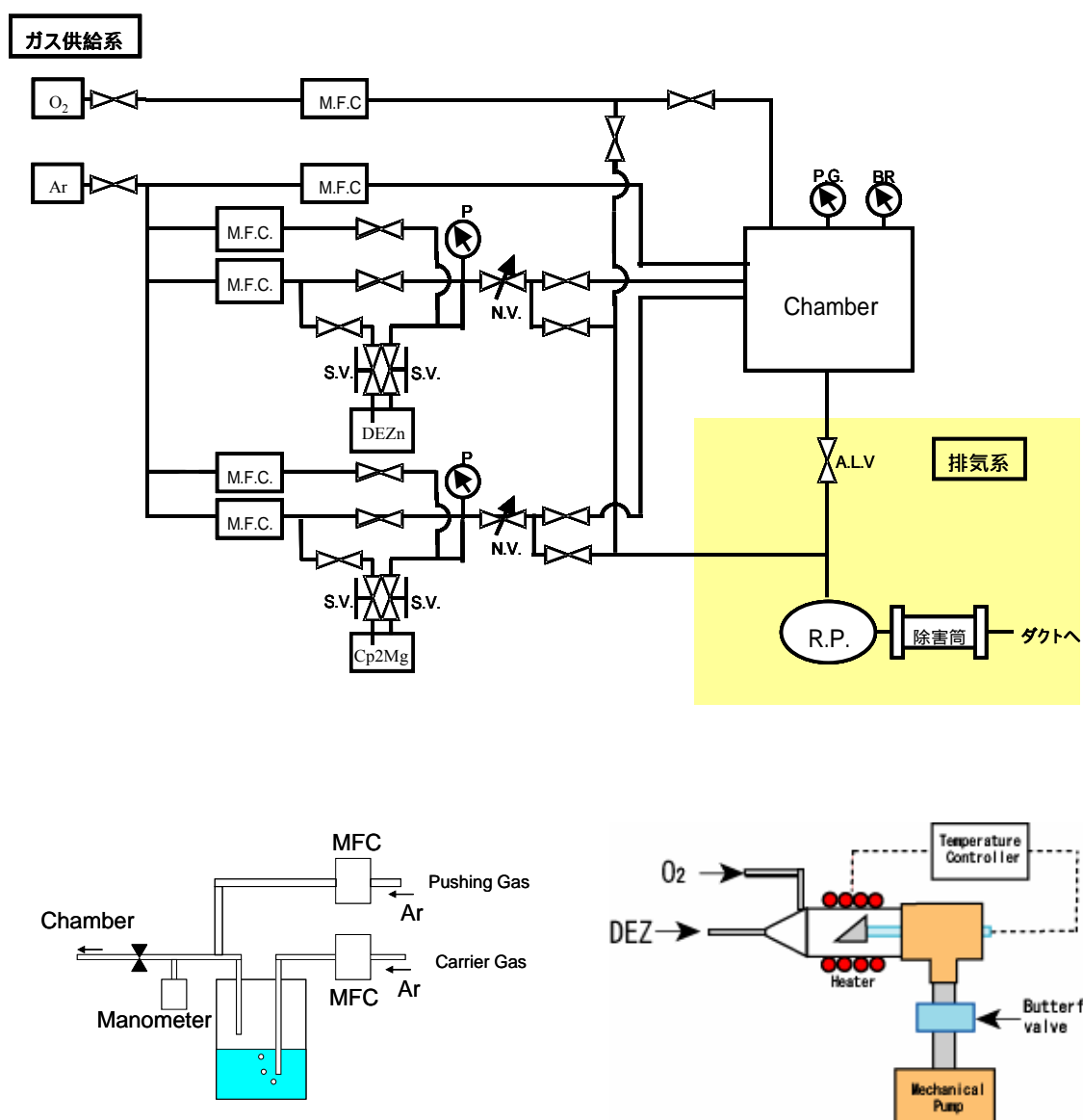


図 3.1 MOVPE 装置の概念図

3.3 MOVPE による ZnO ナノロッド成長

3.3.1 成長条件

MOVPE における ZnO ナノロッドの成長条件を表 3-1 に示す。

基板温度は 450°Cとした。ナノロッド成長の温度依存性に関しては、3.3.3 項で述べる。

堆積用基板として、ZnO と同じ六方晶構造をもつサファイア基板を使用した。

チャンバー内圧・シリンダ内圧はロータリーポンプにより、5(Torr)と 200(Torr)になるよう、それぞれバタフライバルブとニードルバルブによって制御している。

原料ガスの流量はそれぞれ、O₂:20(sccm)、Ar:60(sccm)、Carrier Gas:1(sccm)、Pushing Gas:9(sccm)である。O₂-DEZn 流量比は 200:1 になるよう、図 3.2 に示す DEZn 飽和曲線によってシリンダ温度を決定した。

表 3-1 ZnO の堆積条件

堆積温度 (°C)	チャンバー内圧 (Torr)	シリンダ内圧 (Torr)	使用基板	
450	5	200	Sapphire(0001)	
O ₂ (sccm)	Ar (sccm)	Carrier Gas (sccm)	Pushing Gas (sccm)	O ₂ -DEZn 比
20	60	1	9	200:1

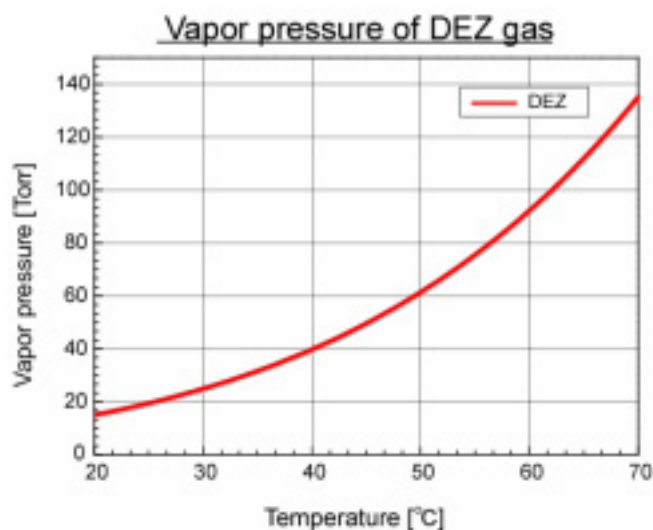


図 3.2 DEZn の飽和蒸気圧曲線

3.3.2 堆積結果

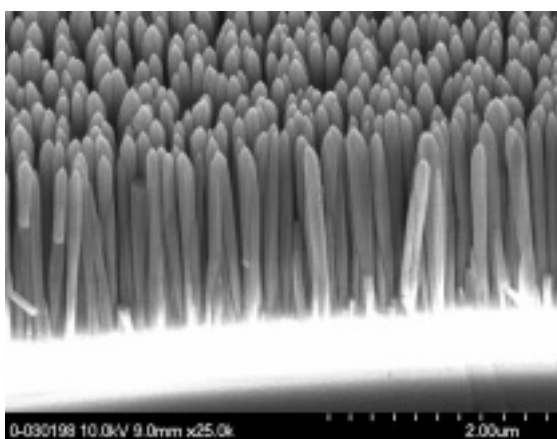
3.3.1 項で示した実験条件により作製した ZnO ナノロッドの SEM 像を図 3.3 に示す。

図 3.3(a)が基板垂直方向から 30° チルトさせて撮影した断面の SEM 像で、図 3.3(b)が基板垂直方向からの撮影による SEM 像である。

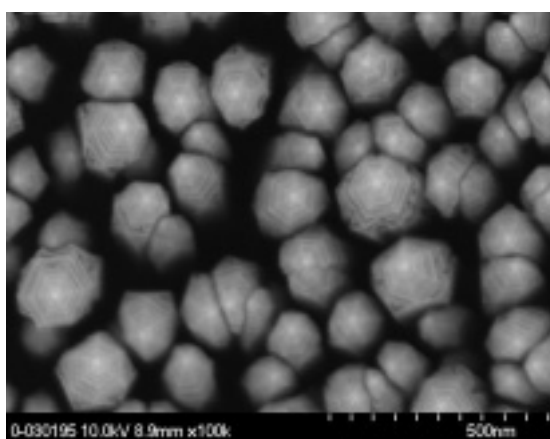
まずは図 3.3(a)の断面図であるが、画像下部の白く光っている部分はイオンビームによってチャージアップしたサファイア基板である。その基板の上に ZnO ナノロッドが成長していることが確認できる。基板に対する垂直性は高く、ロッドのチルトのばらつきも少ないのがサファイア基板に対する成長の特徴である。

続いて図 3.3(b)で示すロッドの頂点からは、ZnO の六方晶構造が非常にきれいに観察できる。これはナノロッドの特徴として、堆積初期の結晶核が a 軸ではなく c 軸方向に成長していくために、隣接する核とは独立した単結晶を構成するからである。そのため成長途中で隣接するナノロッドと衝突しても融合することなく、それぞれ独立して成長を続ける。

以上のように、最適化された条件を用いることで、MOVPE 装置による ZnO ナノロッドの作製に成功した。次項では基板温度により、どのようにナノロッドの成長が変化するかを実験により確認する。



(b) ナノロッド断面図



(a) 先端の拡大図

図 3.3 MOVPE により作成された ZnO ナノロッドの SEM 像

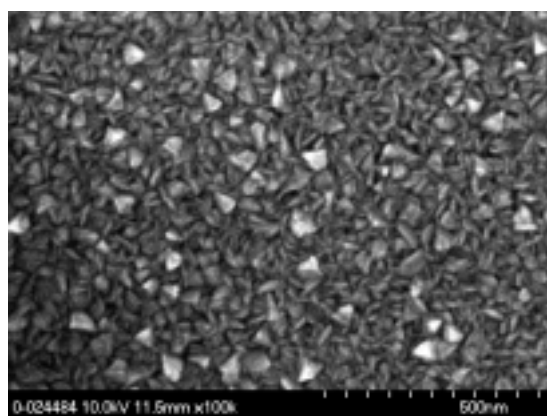
3.3.3 温度依存性

ナノロッド成長の温度依存性を調べるため、基板温度を変化させて成長実験を行った。その結果を図 3.4 に示す。

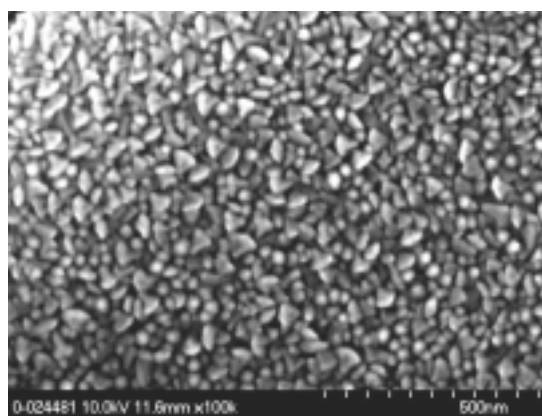
基板温度 300°C・400°Cでの堆積結果を図 3.4(a),(b)に示す。基板表面には ZnO の結晶による凹凸が確認できるが、ナノロッドの生成は行われていない。

続いて、基板温度 500°C・600°Cでの堆積結果を図 3.4(c),(d)に示す。(c)では(a),(b)による堆積とは異なり、ナノロッドの生成が行われていることが確認できる。しかし、450°Cにおける堆積に比べロッド径のばらつきが大きく、チルト方向もランダムであることが特徴といえる。(d)では(c)よりも顕著に変化が起こる。ロッドの形は崩れ、ロッドの根元部分は他のロッドと融合が行われている。

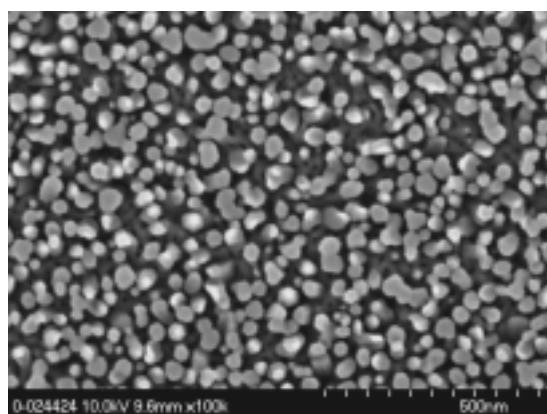
以上の実験より、450°Cにおける堆積がロッドの形状・垂直性に優れ、温度が下がると形状が、温度が上がると垂直性が劣化するということが確認された。



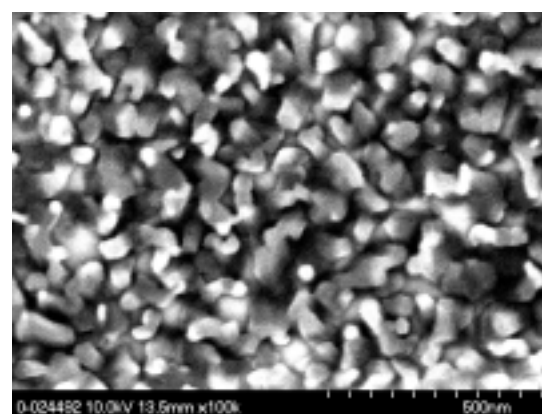
(a) 基板温度 300°C



(b) 基板温度 400°C



(c) 基板温度 500°C



(d) 基板温度 600°C

図 3.4 ZnO ナノロッド成長の温度依存性

3.3.4 基板依存性

基板による成長の違いを検討するため、シリコン(111)基板に対してナノロッドの成長を行った。シリコン(111)面は、(100)などの方位面と異なり三方晶構造を有している。そのため ZnO との融和性も高く、堆積基板としてよく用いられているが、サファイアに比べ ZnO との格子整合性は劣る。本項ではサファイア基板とシリコン基板との成長の差を調べたので、その結果を図 3.5 に示す。

(a),(b)を比較してみると、シリコン基板上のナノロッドがよりチルトのばらつきが大きいことが確認できる。また(d)のナノロッドの根元には(c)にはない無数の小ナノロッドが存在することが確認できる。

以上のことより、基板整合性の高い基板を使用することで、より高い垂直性を持つナノロッドを成長させられると推測できる。

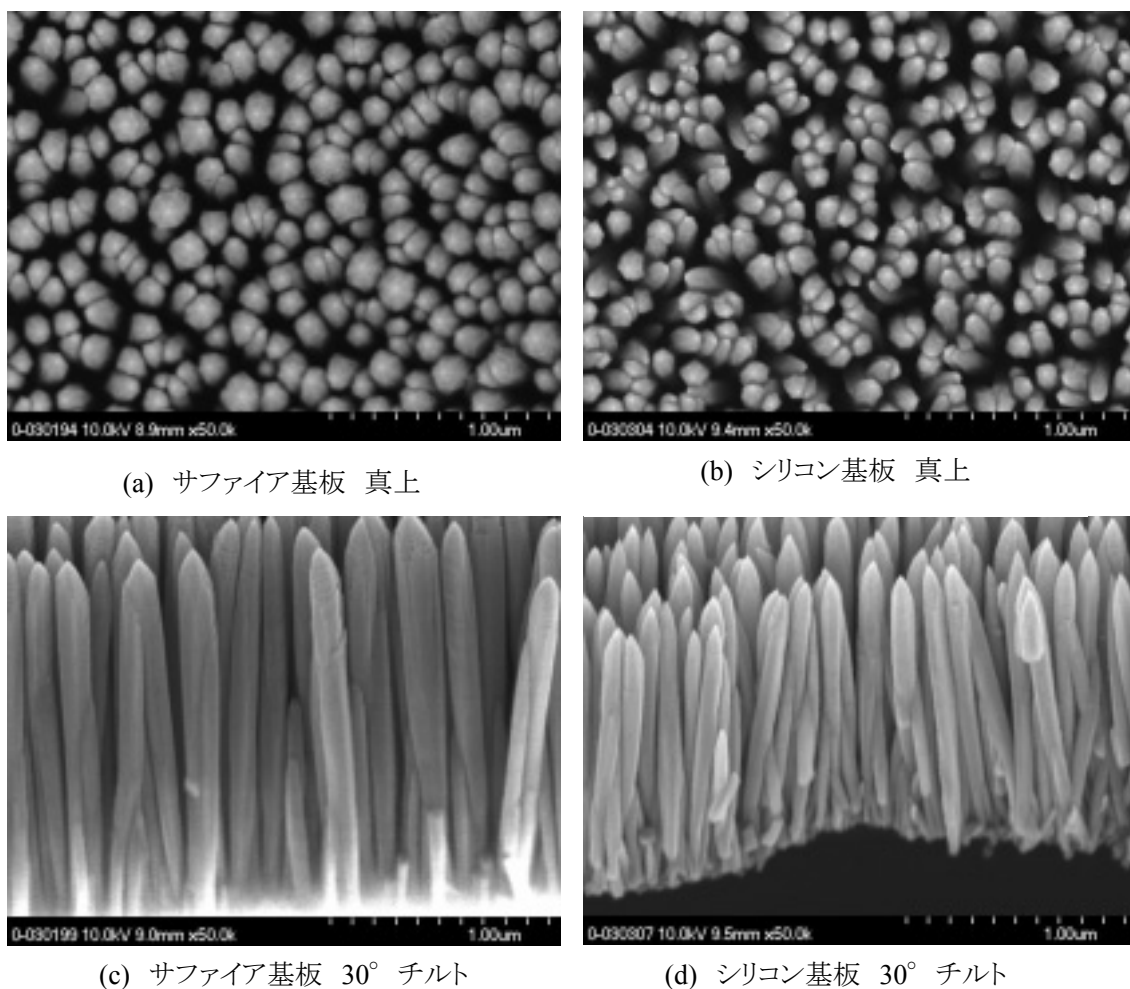


図 3.5 ZnO ナノロッド成長の基板依存性

3.4 本章のまとめ

1. MOVPE の特徴と、DEZnを用いた ZnO の作製法について述べた。
2. 実験に用いた装置の構成と動作について説明した。
3. MOVPE 法で作製されたナノロッドについて温度・基板依存性を調べ、考察を行なった。

第4章 加工基板を用いたナノロッドの選択成長

第3章では平滑な結晶基板上に対し ZnO ナノロッドを成長させた実験について述べたが、MOVPE の持つ特性によって、基板には同一の直径・長さのナノロッドが密接して成長する。場所ごとに異なる機能を持つナノフォトニックデバイスネットワークを構築するためには、ナノロッド間の距離や成長箇所を厳密にコントロールする必要がある。

第4章では、表面形状を加工した基板に対して ZnO ナノロッドを成長させることで、ロッド間の距離を制御する手法を試みたのでその結果を記す。

4.1 Si 加工基板に対する成長

4.1.1 使用基板

今回使用する基板は、加工の容易さ・研究の多さからシリコン(100)とした。表面に凹凸を付ける方法としてはおおまかに、基板を直接削るか、表面に別の物質を乗せてそれを削るかの2パターンが考えられる。後者の場合、基板の上に蒸着・スパッタした物質の結晶性が保障されないという懸念があるので、基板の持つ結晶性をそのまま利用できる直接加工を選択した。ICPによるシリコン基板加工の手順を図4.1(a)に記す。

始めにICPリソグラフィ用のマスクをイオンビーム(EB)リソグラフィ用レジストによって作製する。スピナーを用い、回転数 3000rpm でシリコン基板上に EB レジスト(ZPE520A)を塗布する。レジスト膜圧を決める場合、マスクとしての耐久性を高めるためには厚いほうがよく、かつパターン線幅に対して極端に厚いとレジストパターンが倒壊してしまうため、適切なアスペクト比を保つ必要がある。今回作製するパターンは 50nm~500nm であるので、レジスト膜圧は 60nm とした。その後、プリベーク・描画・現像・ポストベークを行ってレジストマスクの作成を完了させる。

その後、SF₆と CHF₃の混合ガスで ICP エッチングを行い、レジストマスクパターンをシリコン基板に転写する。実際に出来上がった基板の SEM 像を図 4.1(b),(c)に示す。

図 4.1(b)はハーフピッチ 500nm のライン&スペースである。今回は ICP の等方性エッチングによって加工したので、ライン壁面の垂直性は無く、スペース部がちょうどハーフパイプのような形状になっている。また図 4.1(c)の説明時に改めて言及するが、今回のエッチングではレジストマスクを削り取ってしまうオーバーエッチングを行ったので、試料表面には ICP によるざらつきが生じている。

図 4.1(c)はハーフピッチ 125nm のライン&スペースをオーバーエッチでスペース部を先鋭化させた、周期 250nm のエッジアレイである。場所によってスペース幅に差があるが、最狭部では曲率半径が 20nm、最大部では曲率半径が 80nm ほどのエッジが作られている。ナノロッドの直径は、作製

条件によって多少の上下をするが、およそ 50nm~100nm である。図 4.1(c)の基板においては、ナノロッドの成長においてロッド径が成長場所の大きさに依存するかどうか、また先鋭化された台の上部のみに選択的にナノロッドが成長するかどうかを確かめるために作成したものである。スペース部は図 4.1(b)と同様にハーフパイプ状になっており、ライン部の壁面は垂直ではない。

以上、2つのシリコン加工基板で ZnO ナノロッドの堆積実験を行った。4.1.3 項ではその結果と考察について述べる。

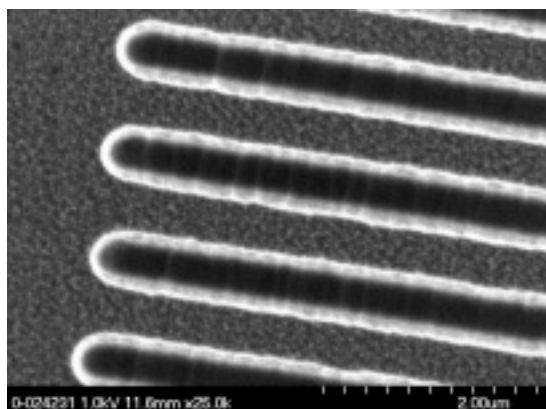
1. EB litho :レジスト ZEP520A:60nm



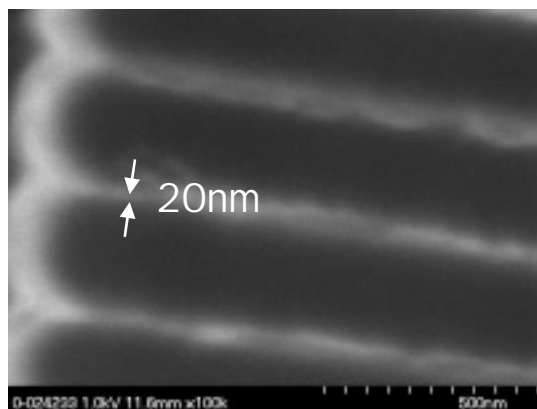
2. ICP: EB レジストマスクを用いたシリコンエッチング ($\text{SF}_6 + \text{CHF}_3$)



(a) シリコンエッチング工程の概念図



(b) 500nm hp L&S



(c) 周期 250nm のエッジアレイ

図 4.1 選択成長用 Si 加工基板

4.1.2 成長条件

本節では実験に用いた成長条件について述べる。

3.3.4 項で基板依存性を調べるために行った、平滑なシリコン基板に対するナノロッドの成長実験との比較を行うため、今回の実験条件は 3.3.4 項と同一なものとした。表 4-1 に詳細を示す。

使用基板は 4.1.1 項で述べたとおり、シリコン(100)基板を ICP によるパターン加工を行ったものを使用した。

表 4-1 ZnO ナノロッドの成長条件

堆積温度(°C)	チャンバー内圧(Torr)	シリンダ内圧(Torr)	使用基板	
450	5	200	Silicon(100)	
O ₂ (sccm)	Ar(sccm)	Carrier Gas(sccm)	Pushing Gas(sccm)	O ₂ -DEZn 比
20	60	1	9	200:1

4.1.3 成長結果

シリコン加工基板に対し、ZnO ナノロッドの成長実験を行ったので、本項ではその結果と考察について述べる。

まずは図 4.1(b)で示したハーフピッチ 500nm のライン&スペース加工を施されたシリコン基板上に、ZnO ナノロッドを堆積した時の SEM 像を図 4.2(a)に示す。図中で白く帯状になっている部分が基板ライン部で、黒く延びている部分が基板スペース部である。

ライン部に対し、直径が 50nm~200nm とばらついた ZnO ナノロッドが成長していることが確認できる。仔細に観察してみると、ライン部中央付近には 50nm~80nm 程度の直径を持つナノロッドが多く生え、ライン部辺付近では直径の大きなナノロッドないし円錐構造体が成長していることが確認される。ライン幅とスペース幅の比が、堆積前の 5:5 という値に比べて 8:2 とスペース部が広がっていることから、スペース部辺付近に成長したナノロッドは基板上部に成長しているのではなく、基板スペース部側面に対し成長しているためにライン幅が広がっていると考察できる。中央部に比べ周辺部のロッド径が大きくなっているのは、隣接するロッドとの間隔が中央部に比べて広がっているため、

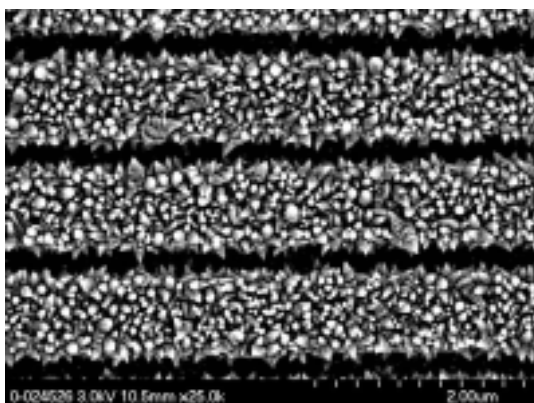
原料ガスの供給量が多くなり成長が促進したためだと考えられる。

スペース部には ZnO の成長が見られない。ライン部の広がりから推測できるナノロッドの長さは 150nm 程度であるので、もしもスペース部底部にナノロッドが成長しているならば SEM 像上で確認できるからである。

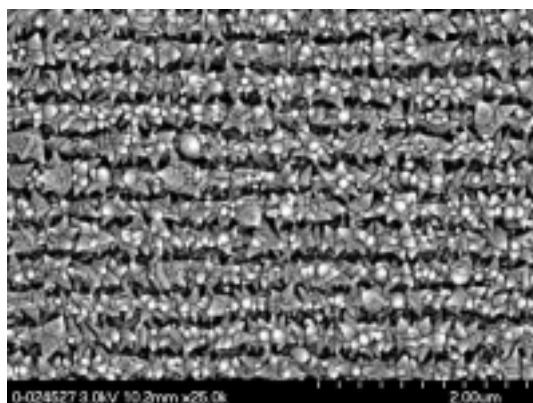
次に図 4.1(c)で述べた周期 250nm のエッジアレイ上に、ZnO ナノロッドを堆積した時の SEM 像を図 4.2(b)に示す。図 4.2(a)と同様に、白く帯状になっている部分がライン部に堆積した ZnO で、黒い部分がスペース部である。

先ほどと同様に、エッジ部分にのみ堆積が行われていることがわかる。ただし今回は ZnO の堆積先であるエッジの曲率半径がナノロッド径よりも小さいため、図 4.1(a)のライン周辺部でみられたような、大きさの不ぞろいな円錐構造体しか生成されていない。これは先ほどのライン中央部をなくした基板に堆積したことを考えれば当然の結果である。ただし、スペース幅が 500nm から 250nm に減少しているが、ライン部のみに堆積するというナノロッド成長の選択性は変わっていない。

以上の結果より、ライン&スペース加工を施された基板に対し MOVPE で ZnO ナノロッドを堆積した場合、ライン部にのみ選択的にナノロッドが成長することが確認された。



(a)500nm hp L&S に対する堆積



(b)エッジアレイに対する堆積

図 4.2 シリコン加工基板に堆積させたナノロッドの SEM 像

4.2 SiO₂加工基板に対する成長

4.1 節では、シリコン加工基板に対する選択成長を確認した。しかしながら、使用したライン&スペース基板のライン壁面の垂直性が悪いため、基板形状にどのように対応してナノロッドが成長するかまでは確認することが出来なかった。そのため、本節ではより垂直性の高い加工基板を用いることで、ナノロッドの基板形状依存性ならびに選択成長性を確認することを目的とし、実験を行った。

4.2.1 使用基板

実験には ICP によってより垂直の高い断面を持つライン&スペース加工を施された、インプリント用 SiO₂ モールドを使用した。その断面図と概念図を図 4.3(a)、図 4.3(b)に示す。

ライン壁面垂直性は、図 4.3(a)によって確認できる。SEM 像には 100nm ハーフピッチのライン&スペースを乗せた。ライン上部・スペース底部ともに水平性を保ち、ライン壁面は高い垂直性を持って加工できているということがわかる。

基板に対しては図 4.3(a)で示すような加工が施されている。すなわち、ライン幅が 80,90,100,120,150,200,300,500,800,1000,3000nm、ライン幅対スペース幅比がそれぞれ 1:1,1:2,1:3,1:10 となるようなライン&スペース加工が 10mm 四方の SiO₂ 基板一面に加工されている。スペース深さは総て 200nm となっている。

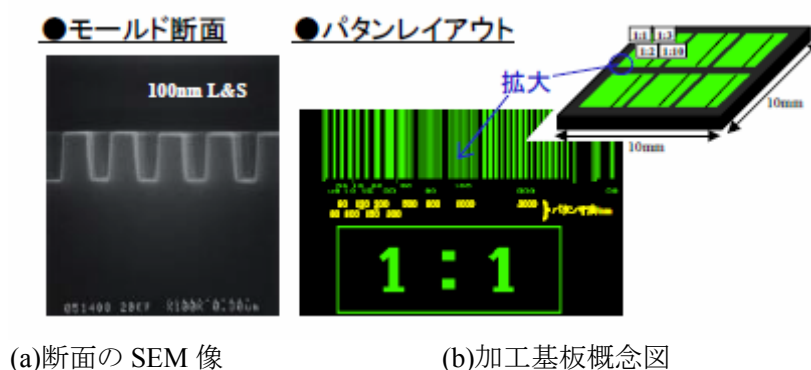


図 4.3 SiO₂加工基板の SEM 像と概念図

4.2.2 成長条件

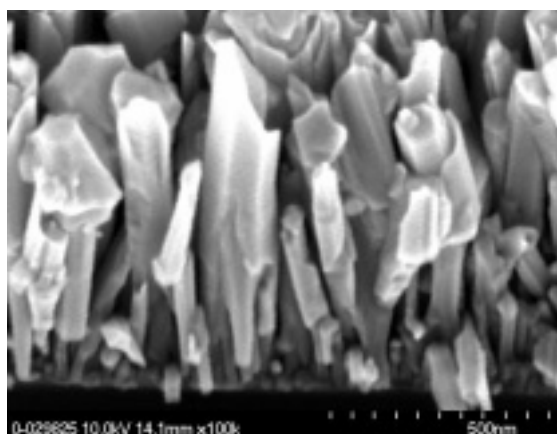
成長条件にはこれまでとは異なるものを使用した。チャンバー破損により、同一設計で作られたチャンバーに切り替えることを余儀なくされたが、以前までの条件ではナノロッドの成長がうまくいかなかった(図 4.4(a))。使用しているチャンバーは特注品であるため、酸素導入管・原料ガス導入管の径・位置がわずかにずれており、気相雰囲気がこれまでとは変化してしまったためだと考えられる。そのため、再度条件出しを行った。そのときの条件を表 5-2 に示す。

ナノロッド成長において O_2 -DEZn 比が大きく影響していると考え、初めにこの比率を引き上げることを考えた。これまで 200:1 だったものを 1000:1 となるよう、その他条件を変更した。そして、酸素流量をマスフローコントローラの規定値である 100sccm まで増やした。その後、プッシングガスの使用をやめることで、さらに DEZn 流量を減らした。ただプッシングガスを流さなくするだけであるとキャリアガスの流れが滞るので、キャリアガスの流量を増やし、シリンダ内圧と共に ZnO ナノロッドが出来るよう調整を重ねた。

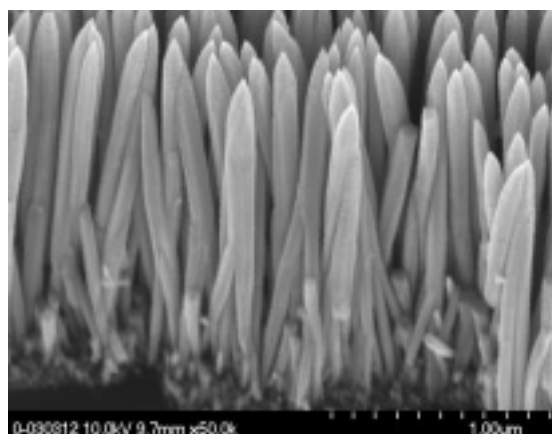
以上のように条件出しを行った結果、図 4.4(b)のように垂直性の高く、形の整ったナノロッドが成長したので、この条件を用いて選択成長実験を行った。

表 4-2 ZnO の堆積条件

堆積温度(°C)	チャンバー内圧(Torr)		シリンダ内圧(Torr)		使用基板
450	5		100		SiO ₂
O ₂ (sccm)	Ar(sccm)	Carrier Gas(sccm)	Pushing Gas(sccm)	O ₂ -DEZn 比	
100	60	5	0	1000:1	



(a)成長条件変更前のナノロッド



(b)成長条件変更後のナノロッド

図 4.4 成長条件調節前と調節後のナノロッド成長の変化

4.2.3 成長結果

前項までに述べた基板・条件で ZnO ナノロッドの選択成長実験を行ったので、本項ではその実験結果と考察について述べる。

実験にはハーフピッチ 100nm、300nm、500nm、1000nm のライン&スペースに対し、堆積時間 6分、15分、60分でナノロッドの成長を行ったので、時間依存性ならびにスペース間隔依存性について述べていきたい。これら実験結果の SEM 像を図 4.5 の(a)~(l)に示す。

図 4.5 で述べる断面図は基板をダイヤモンドカッターで割ったものである。シリコンやサファイアと比べ SiO₂ は結晶性が無く劈開が行われないため、断面が基板に対して垂直ではないことに注意する必要がある。

(1)時間依存性

・ 100nm hp 基板上への堆積

ハーフピッチが 100nm であるライン&スペース基板に対し、堆積時間 6分・15分・60分でナノロッドを成長させた結果を、図 4.5(a)~(c)に示す。

ライン上部に堆積したナノロッドが時間と共に成長している過程がはっきりと確認できる。まず最初の 6 分間の堆積においてナノロッドは、ライン上部を中心とした放射線状に成長を始めている。15分の堆積においては、横や斜めに向かって生えているナノロッドの成長は止まり、基板上部を向いているナノロッドのみが成長を続けていることが確認できる。図 4.5(c)で示す 60 分の堆積結果を見ると、その後ナノロッドはさらに成長を続け、基板に対し垂直に成長しているナノロッドが支配的になっていることが確認できる。

また、ナノロッドのライン側面・スペース底面に対しての成長は行われていないことも同時に確認できる。6分・15分・60分と堆積時間を増やしていても、側面や底面に堆積している ZnO の量は変わらず、わずかに薄く基板を覆う程度でしかない。

・ 300nm hp 基板上への堆積

ハーフピッチが 300nm であるライン&スペース基板に対し、堆積時間 6分・15分・60分でナノロッドを成長させた結果を、図 4.5(d)~(f)に示す。

100nm hp 基板での実験とは異なり、基盤側面・底面にナノロッドが成長していることが確認される。ライン上部に堆積したナノロッドは 100nm hp 基板での実験と同様、基板に対して垂直に成長していく。ライン上面と側面によって構成される角に成長したナノロッドは斜め方向に成長を続け、隣

のラインから斜めに伸びてきているナノロッドとぶつかるまで成長を続ける。

ライン側面に成長しているナノロッドは、ライン側面に対し垂直に成長していくことがわかる。図 4.5(g),(h)に示すとおり、大きさ・直径のそろったナノロッドが方向性良く成長していることが確認できる。

ただし 15 分から 60 分にかけて、ライン側面やスペース底面にあるナノロッドの成長は止まっている。これはライン上面のナノロッドが成長するに従い、DEZn がスペース部に供給されなくなるからと考えられる。

・ 500nm hp 基板上への堆積

ハーフピッチが 300nm であるライン&スペース基板に対し、堆積時間 6 分・15 分・60 分でナノロッドを成長させた結果を、図 4.5(g)~(i)に示す。

スペース間隔が広いいため、堆積の初期においてはライン側面・スペース底面にはナノロッドの生成が見られる。図 4.5(h)を見るとスペース中央部のナノロッドがスペース辺部に比べ長く成長していることが確認できる。これはスペース中央部のほうがライン側面の影響を受けにくく、DEZn の供給量が多くなっているために成長が促進されているためだと考えられる。

その他の部分に関しては 100nm、300nm における実験と同様であるが、ライン角部に生成されているナノロッドの径が大きいもので 150nm 程度に増大していることが特徴として挙げられる。このことは先に行われたシリコン加工基板に対する実験でも見られた現象で、隣接するナノロッドの影響が少ないため角部のみロッド径が増大しているのだと考えられる。斜め方向に成長したナノロッドは、隣のラインから伸びているナノロッドと接触して成長を停止する。

・ 1000nm hp 基板上への堆積

ハーフピッチが 300nm であるライン&スペース基板に対し、堆積時間 6 分・15 分・60 分でナノロッドを成長させた結果を、図 4.5(j)~(l)に示す。

500nm における実験と同様、ライン側部・スペース底部にはナノロッドが成長している。これまで行った実験では、ライン側部・スペース底部に生成されているロッド径は、ライン上部のナノロッドに比べ、小さくなっているということが特徴だった。しかし今回、図 4.5(l)で見られるとおりロッド径に差異はなく、上部・底部共に同等の大きさのロッドが成長していることがわかる。スペース底部のナノロッドは、中央にあるものほどロッド長が長く、外側に行くにしたがってロッド長が短くなり、最終的にライン壁面とスペース底面で構成される角部で堆積は存在しなくなっている。ライン側面のナノロッドを見てみても、中央部から上部にかけてはロッド長が均一であるが、底部に近づくにつれロッド長が短くなっていることが確認できる。ライン側面のナノロッドとスペース底面のナノロッドが干渉しあ

い、ロッド長が制限されると考えられる。

以上、加工基板に対するナノロッド成長の時間依存性を調べる実験を行った。そのことにより、ナノロッドの成長は、

- ・ 基板形状に大きく依存する
- ・ 隣接するロッドに大きく影響を受ける

ということがわかった。

それによって、DEZn の供給量を局所的にコントロールすることでナノロッドの選択成長が可能となることがわかった。

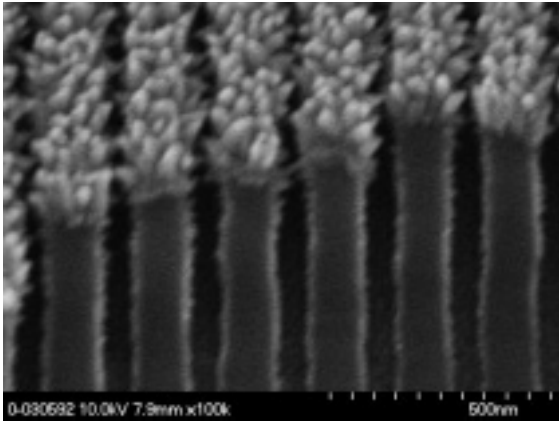
また、成長面に対して垂直に成長するので、基板形状を加工することでロッドの成長方向をコントロールできることがわかった。

(2)スペース間隔依存性

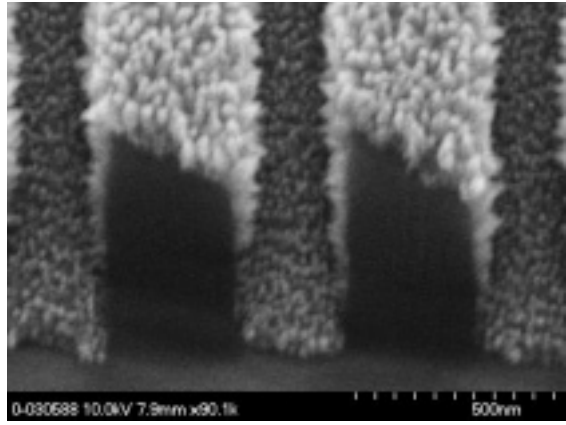
ナノロッド成長における基板依存性を確認するため、スペース間隔を 1000nm・500nm・300nm・100nm と変化させた基板に対しナノロッドの成長を行った。実験結果として、基板の真上から撮影した SEM 像を図 4.6(a)~(d)に示す。

スペース間隔が狭くなるに従い、スペース底面に堆積する ZnO の量が少なくなっていくことが確認できる。まず、1000nm での堆積ではスペース底部にはライン上部と変わらない直径をもつナノロッドが成長していることがわかる。500nm になるとラインの影響を受けて、スペース底部のロッド径は小さくなり、成長量も微弱になっていることが確認できる。また、スペース幅が 300nm になるともはやスペース底部に成長するナノロッドは存在せず、ライン上部・ライン側部からしか成長していないことがわかる。最後に 100nm であるが、スペース間隔がロッド径に対し小さすぎるため、スペース部の場所を確認することが困難になっている。このため平滑基板に対する成長との差異が無くなり、加工基板を用いる優位性が消滅している。

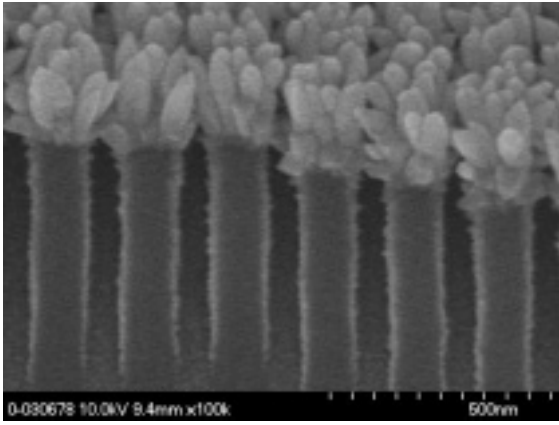
以上スペース間隔についての実験の結果、スペース間隔を調節することで、ナノロッドを離散的に成長できることがわかった。



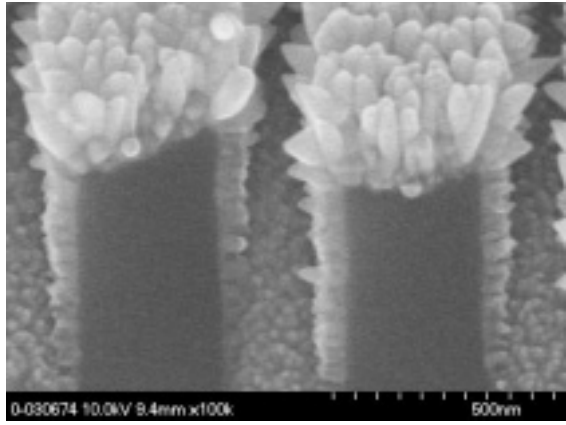
(a)100nm hp 堆積時間 6 分



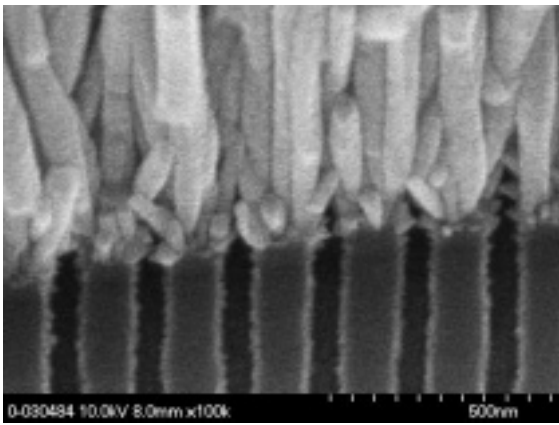
(d)300nm hp 堆積時間 6 分



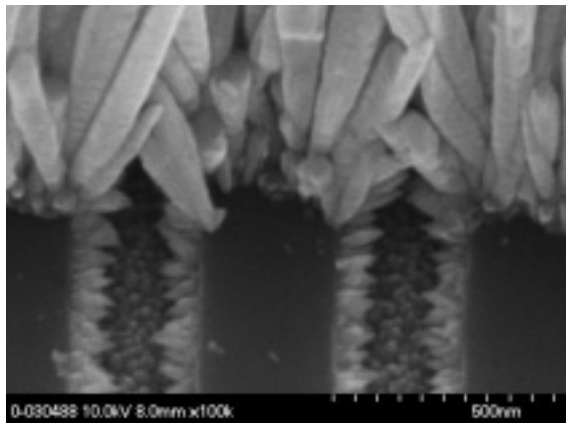
(b)100nm hp 堆積時間 15 分



(e)300nm hp 堆積時間 6 分

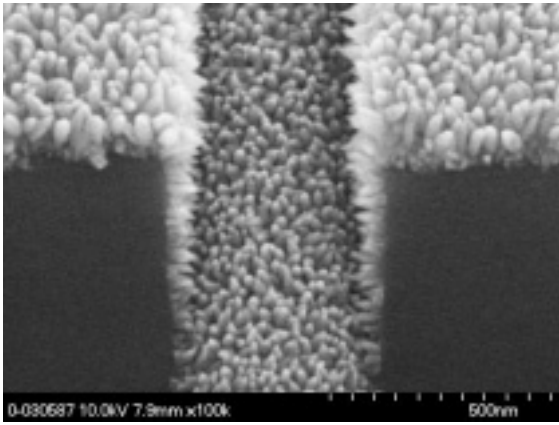


(c)100nm hp 堆積時間 60 分

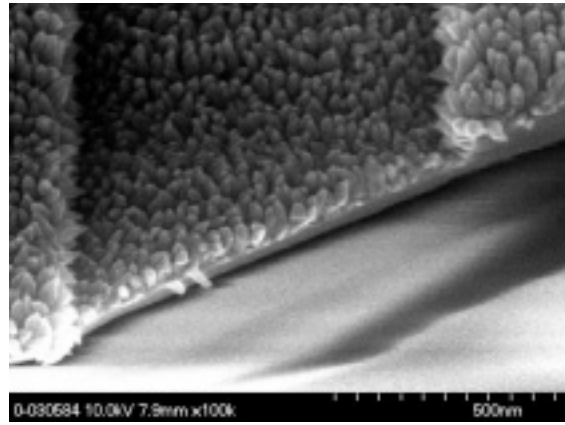


(f)300nm hp 堆積時間 6 分

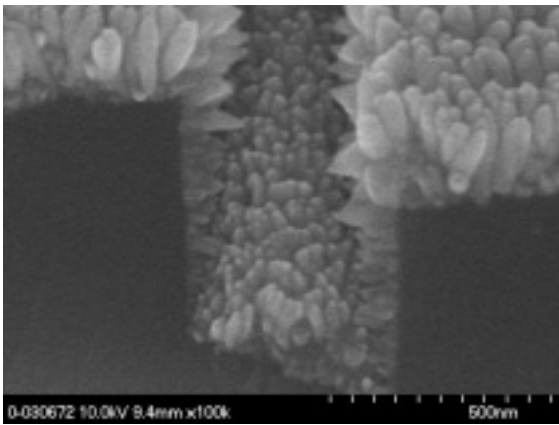
図 4.5 SiO₂ 加工基板に対するナノロッド成長の SEM 像



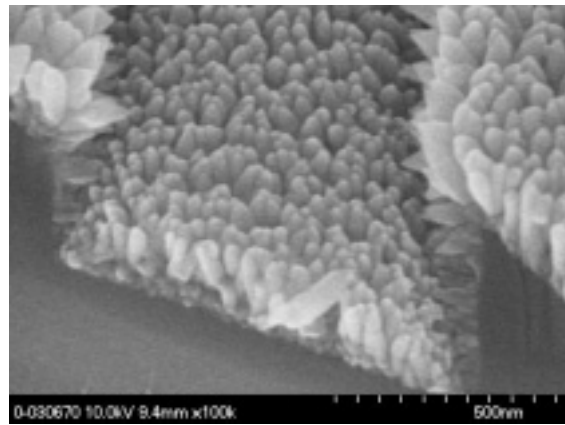
(g)500nm hp 堆積時間 6 分



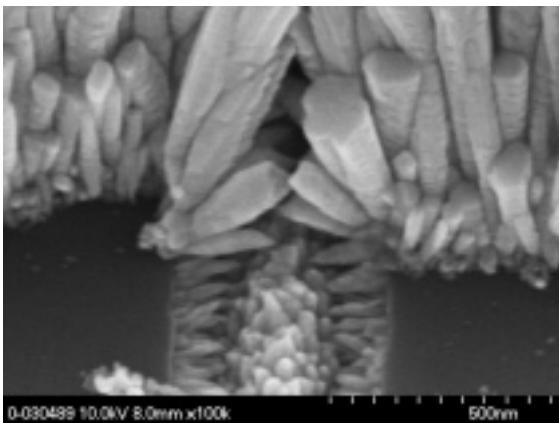
(j)1000nm hp 堆積時間 6 分



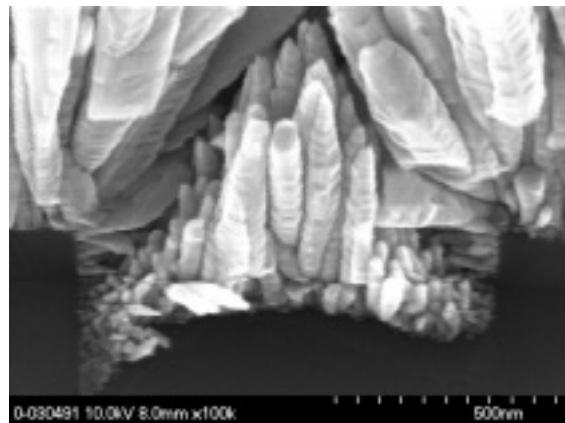
(h)500nm hp 堆積時間 15 分



(k)1000nm hp 堆積時間 15 分

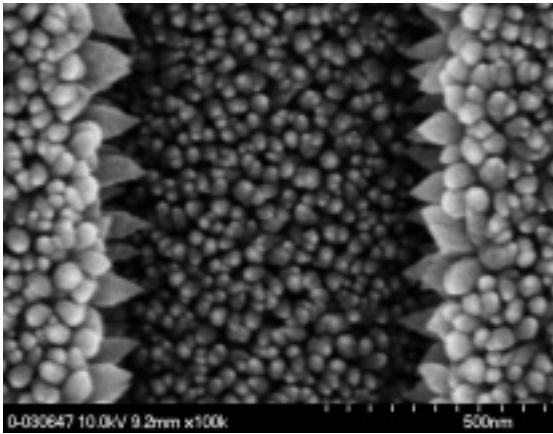


(i)500nm hp 堆積時間 60 分

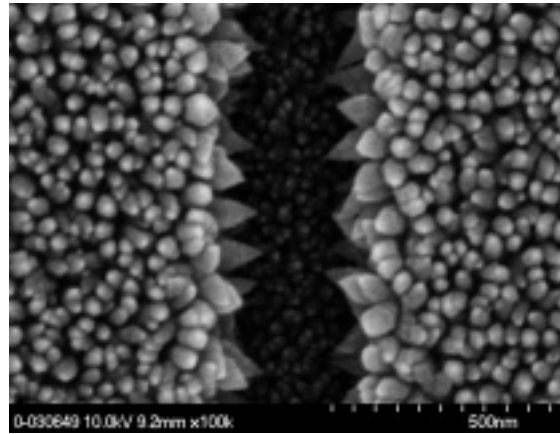


(l)1000nm hp 堆積時間 60 分

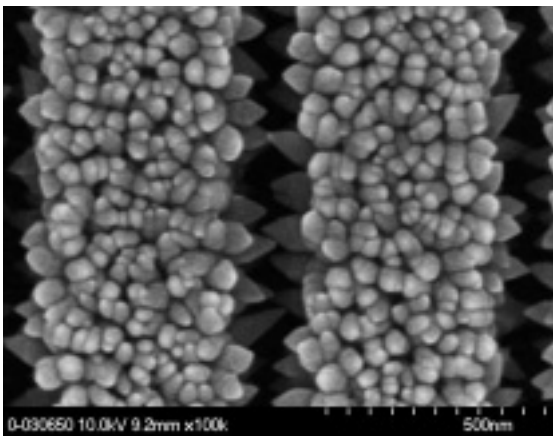
図 4.5 SiO₂加工基板に対するナノロッド成長の SEM 像



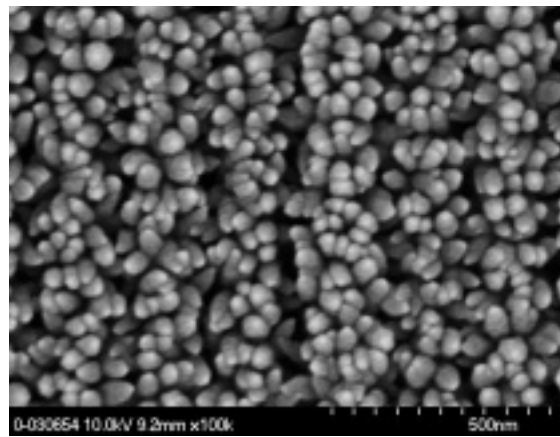
(a) スペース間隔 1000nm



(b) スペース間隔 500nm



(c) スペース間隔 300nm



(d) スペース間隔 1000nm

図 4.6 SiO₂ 加工基板の SEM 像と概念図

4.3 本章のまとめ

1. Si 加工基板に対する成長を行い、基板に施されたライン&スペース加工の凸部(ライン部分)のみに選択的にナノロッドが成長させることに成功した。
2. SiO₂ 加工基板に対する成長を行い、ナノロッドの成長面に対する垂直性を利用した成長方向制御と、ライン&スペース基板の凸部に対する選択成長のスペース幅依存性を確認した。

第5章 レーザ光を用いたナノロッドの選択成長

第4章では加工基板を用いたナノロッドの選択成長について述べた。

本章では MOVPE 装置にレーザ光を導入することで、レーザスポット部に選択的に ZnO ナノロッドを成長させることができたので、その実験手法・結果について説明する。

5.1 光アシスト MOVPE

5.1.1 光 CVD

有機金属化合物などの蒸気を用いて分解反応を起こし、固体基板上に金属あるいは半導体などの、有用物質の薄膜を生成させる方法は化学気相堆積法 (Chemical Vapor Deposition = CVD) と呼ばれる。分解反応を起こさせるためには熱やプラズマも使われるが、光を用いる場合を特に光 CVD という。特にそのなかで、光源にレーザ光を用いるものをレーザ光 CVD である。

レーザ光 CVD の利点は次のようである[13],[14]。

- ①分子は特定の波長だけを吸収する。したがってある波長の光を用いることによって、その波長の光を吸収する分子に対してのみ選択的に働きかけ、分解させることが出来る。
- ②熱 CVD のように熱エネルギーによらず、光エネルギーのみにより反応に寄与するラジカル(活性種)を大量に発生することが可能なため、本質的に低温プロセスである。
- ③熱 CVD のように高温にしないので、生成した物質がパターン外部へ熱的に拡散するために生じるにじみを避けることが出来る。
- ④プラズマ CVD のように高エネルギーの粒子を使用しないので、また光励起により発生するのは、中性ラジカルのみであり、イオンは発生しないため、本質的に得られた薄膜の損傷が少ない。
- ⑤マスクを使用して光をあてれば、マスクで覆われていない部分だけに CVD を起こさせることが出来る。さらにレーザ光を用いる場合には、細く絞ったレーザ光のスポットを基板上で移動させ、基板上に細かいパターンを描く、直描を行うことも出来る。

なお、光 CVD の光源には紫外領域の光が必要である。紫外領域の光では化合物の結合を直接切断することが出来るからである。

5.1.2 DEZn の光吸収

DEZn[Zn(C₂H₅)₂] 気相分子の光の吸収スペクトルは波長 235nm 付近にピークがあり、長波長側は 270 nm でほぼ光を吸収しなくなる[15]。しかし、表面吸着分子は基板との相互作用により図 5.1 に示すように長波長側に吸収スペクトルが伸びることが知られている。

DEZn を原料ガスとして用いる光 CVD では、この吸収波長帯 200nm~270nm に対応する波長のレーザーを照射することによって分解反応を進めて堆積を行う。

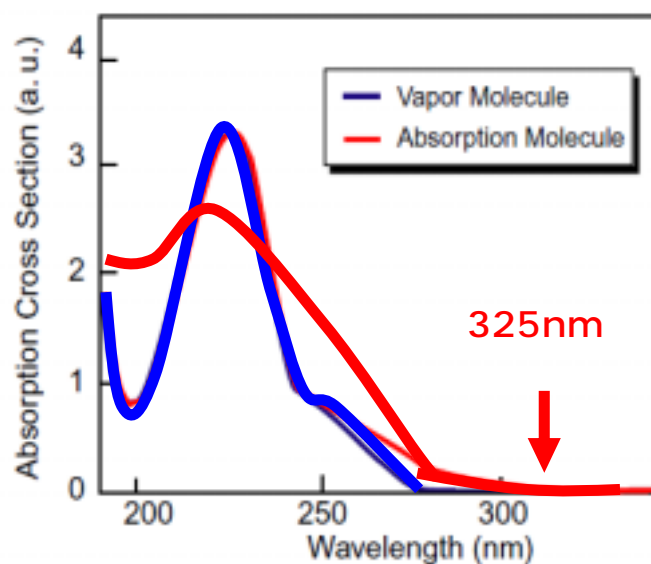


図 5.1 DEZn の解離波長曲線

5.1.3 レーザ光を併用した MOVPE

5.1.1、5.1.2 では光による DEZn の分解反応を説明した。光では DEZn を Zn に分解する反応は起こすことが出来るが、そこから酸素と結合させ ZnO を作ることが出来ない。酸素を分解し Zn と結合させるには 180℃以上の熱エネルギーが必要といわれている。そこで今回の実験では DEZn の分解反応はレーザー光で、酸素との結合とナノロッドの成長は熱で行う、レーザー光アシスト MOVPE 法を使用することでナノロッドの選択成長を行ったので、その反応過程を図 5.2 によって説明する。

高周波加熱装置によって加熱された基板にレーザー光を照射すると、スポット部とその周辺にはエネルギー差が発生する。すなわち、光エネルギーと熱エネルギーが混在する部分と、熱エネルギーのみが存在する部分である。DEZn の分解に用いるレーザーには波長 325nm の He-Cd レーザを使用した。これは、DEZn の気層雰囲気中では分解させず、基板表面に吸着した分子のみを分解させるためである。このように加熱・照射状態の基板に対し、ZnO を作製するための原料ガスである DEZn を導入すると、レーザー光のあたっていない部分には熱による分解反応しか生じないため、Zn の堆積しか発生しない。スポット部では、レーザー光により分解反応が進み、熱によって酸素との結合反応が生じ ZnO が堆積されるので、レーザー照射の有無による選択成長が可能になる。

上記条件で ZnO の選択成長を行い、加熱温度を調節することでナノロッド成長に必要な温度条件を探っていく。

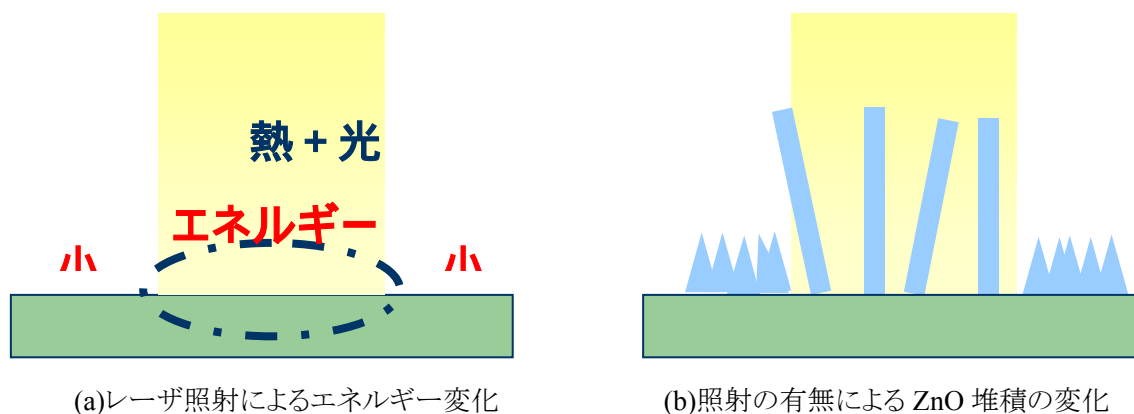


図 5.2 光による選択成長の概念図

5.2 実験装置

実験装置には、第4章・第5章で使用したMOVPE装置に波長325nmの紫外光を出すHe-Cdレーザを組み合わせたものを用いた(図5.3)。定盤上に設置されたレーザからの出力光をミラーによって反射させ、石英チャンバー内のサセプタに照射されるよう調節する。また、ミラーとサセプタの間にレンズを挟み、サセプタ上に設置された堆積用基板の位置でスポットサイズが最小となるよう調節した。

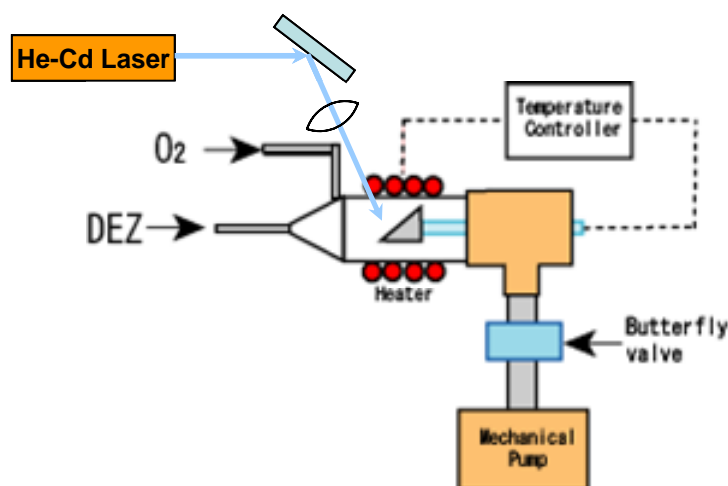


図 5.3 レーザ光導入の概念図

5.3 成長条件

成長条件を表5-1に記す。光源として波長325nm・出力300 μ WのHe-Cdレーザを使用した。堆積温度は、光のみの分解反応を確認するために常温である25 $^{\circ}$ Cで、酸素との結合温度以下で反応させるために150 $^{\circ}$ Cで、そして酸素と十分結合しかつ熱単独でナノロッドを生成できない温度である270 $^{\circ}$ Cの3パターンで実験を行った。その他圧力・流量に関しては第3章で堆積に用いたものと同一の条件とした。

表 5-1 ZnO の堆積条件

光源: He-Cd Laser ($\lambda=325\text{nm}$) 出力: 300 μ W

堆積温度($^{\circ}$ C)	チャンバー内圧(Torr)	シリンダ内圧(Torr)	使用基板	
25・150・270	5	200	Silicon(100)	
O ₂ (sccm)	Ar(sccm)	Carrier Gas(sccm)	Pushing Gas(sccm)	O ₂ -DEZ 比
20	60	1	9	200:1

5.4 成長結果

5.1 節、5.2 節で説明した原理に基づき、He-Cd レーザ(波長 325nm)を光源としたレーザ光アシスト MOVPE による ZnO の堆積を行った。本節ではその結果と検証・考察について述べる。

(1) 基板温度 25°C におけるの堆積結果と考察

基板温度 25°C でおこなった光 CVD の実験結果について説明する。

始めにレーザの有無による堆積の変化を確認するために、レーザ照射部の SEM 像を図 5.4 に示す。同心円状に波紋の広がった島状の白色体が確認できるが、この場所がレーザの照射された場所と考えられる。照射部が 2 つに分かれているのは、厚さ 2mm のガラス製チャンバーをレーザが通過した際、ガラス内で反射が起こり 2 つに分離したためと考える。

このように熱を外部から加えない光 CVD での堆積で、レーザスポット部とその他部分での大きな差異が明確に確認される。これは 5.1.2 項で述べたとおり、気層雰囲気中では波長 325nm の He-Cd レーザに反応しない DEZn 分子が基板に吸着することで、吸収波長端が長波長側に伸び分解反応が進んだためだと思われる。



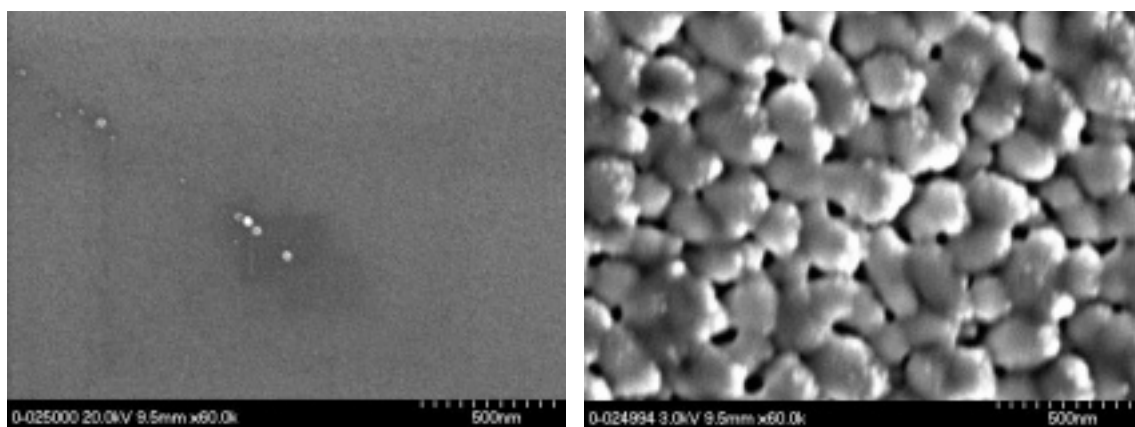
図 5.4 レーザ照射部の SEM 像

レーザー光による反応の変化をより深く調べるために、図 5.4 のレーザー照射部と非照射部を拡大し撮影した SEM 像を図 5.5 に示す。図 5.5(a)がレーザー非照射部、図 5.5(b)がレーザー照射部である。

図 5.5(a)では平坦な基板のうえにわずかに直径 50nm 程度の粒子が見られるが、光 CVD による直接的な Zn ないしは ZnO の堆積は無いと考える。表面に付着した粒子は、ガラスチャンバー内面に付着している ZnO が雰囲気中に飛び出し基板表面に吸着したものであると考えられる。このような微粒子はレーザー非照射部ではおよそ $1\mu\text{m}$ 四方内に 3,4 粒の割合で分散していた。

図 5.5(b)では(a)とは対照的に鱗上の堆積物が生成されていることが確認される。組成としては主に Zn で構成され、表面のみ酸素雰囲気中の影響でわずかに酸化された ZnO であると考えられる。堆積物が微量であったために分光測定 of 正確性は保障されないが、ZnO の束縛励起子からの発光は確認されなかった。また SEM による観察においても、ZnO の結晶性は確認できなかった。

以上のことより、常温堆積による波長 325nmHe-Cd レーザ光源を用いた光 CVD では、レーザー非照射部には堆積物がなく、レーザー照射部には Zn は堆積するが ZnO が堆積されないということが確認された。



(a) レーザ非照射部

(b) レーザ照射部

図 5.5 基板温度 25°Cにおける光アシスト MOVPE での堆積結果の SEM 像

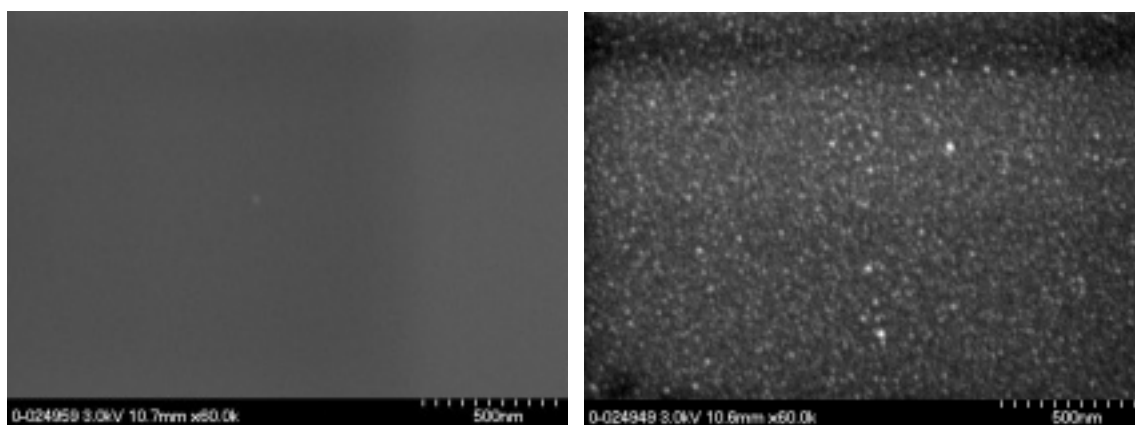
(2) 基板温度 150°C におけるの堆積結果と考察

基板温度 25°C におけるの実験結果と同様、レーザ非照射部の SEM 像として図 5.6(a)を、レーザ照射部の SEM 像として図 5.6(b)を示す。

レーザ非照射部においては DEZn の解離による Zn・ZnO の堆積は確認されない(図 5.6(a))。これは基板温度が DEZn の解離に必要とされる熱エネルギーに到達していないため、ZnO の堆積が行われなかったからである。また He-Cd レーザでは気層雰囲気中の DEZn は解離されないことも確認された。

図 5.6(b)のレーザ照射部の SEM 像を見ると、25°C での実験においては、堆積物の形は丸みを帯びていたが、150°C ではそれとは全く異なり、大きさ 50nm 程度の非常に細かいエッジ状の堆積があることが確認された。これは基板温度 400°C 以下で MOVPE による ZnO の堆積を行ったときにも見られる形状である。25°C での実験に比べ基板温度が 150°C と高くなったことにより酸素との反応が行われ、ZnO が生成されたと考えられる。

以上により、基板温度を 150°C に設定した場合の光アシスト MOVPE においては、レーザ照射部に ZnO が堆積されることが確認された。しかしながら、基板温度が酸素との結合に必要なエネルギー以下であるために結晶性が悪く、ZnO ナノロッドの生成も行われていないため、再度条件を変え実験を行う必要がある。光を用いない MOVPE による ZnO の作製時を参考にし、より高温での堆積でナノロッドが生成されるかどうかを次項で検証する。



(a)レーザ非照射部

(b)レーザ照射部

図 5.6 基板温度 150°C における光アシスト MOVPE での堆積結果の SEM 像

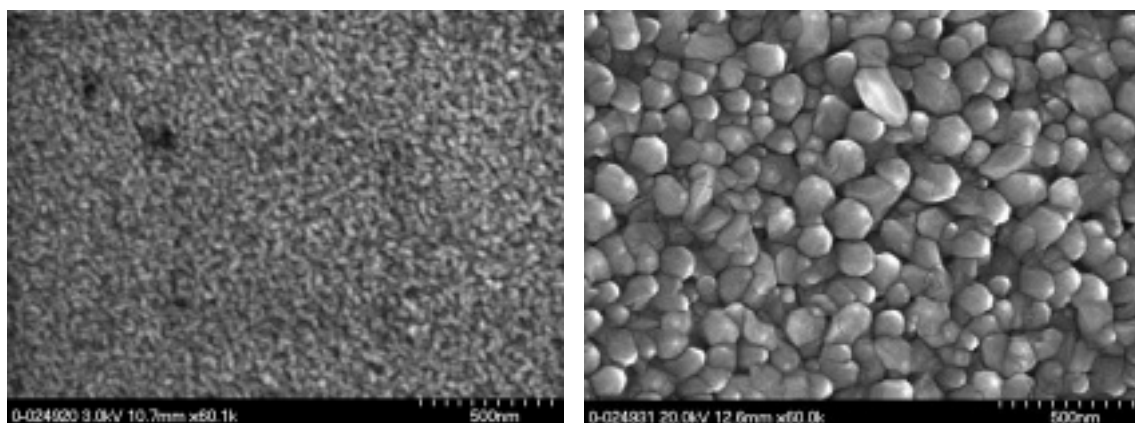
(3) 基板温度 270°C におけるの堆積結果と考察

•SEM による観察

基板温度 270°C において、光アシスト MOVPE による ZnO の堆積結果を SEM 像で図 5.7 に示す。図 5.7(a)がレーザー非照射部、図 5.7(b)がレーザー照射部である。

まずレーザー非照射部であるが、これまでの実験とは異なり堆積物が確認できる。これは 270°C という基板温度が DEZn の熱解離に必要な温度を上回ったため、微量ながらレーザー非照射部で生成反応が進み、ZnO が堆積したと考える。

続いてレーザー照射部であるが、図 5.7(b)の SEM 像に示すとおり、はっきりとした六方晶構造を持つナノロッドが生成できたことが確認できる。基板温度 270°C という ZnO の結晶成長にとって非常に低い温度状況下において、このような良質な結晶構造を持つナノロッドが出来ることはきわめて珍しい現象であり、詳しい分析が必要となるので TEM による観察を行った。



(a)レーザー非照射部

(b)レーザー照射部

図 5.7 基板温度 270°C における光アシスト MOVPE での堆積結果の SEM 像

•TEM による観察

図 5.7(b)で示した光アシスト MOVPE によって作製したナノロッドを、TEM によって観察した結果を図 5.8 に示す。図 5.8(a)がナノロッドの断面図、図 5.8(b)がその拡大図である。

まず図 5.8(a)の断面図を見てみると、はっきりナノロッドが出来ていることがわかる。図下部に水平に伸びている線から下がシリコン基板で、その基板の上に100nmほどの ZnO バッファ層を挟みナノロッドが成長していることが確認できる。これは第 3 章で説明した、MOVPE による Si 基板へのナノロッド成長の実験結果と良い一致を示している。また、MOVPE による成長との相違点として、ロッドのチルト方向が良くそろっていることが挙げられる。通常 MOVPE で作製されたナノロッドのチルト方向は、基板垂直方向に対してランダムにばらついている。この相違はナノロッドの作成法の違いによるものに起因していると考えられる。光アシスト MOVPE によるナノロッドの C 軸がある一方向にそろっているのはレーザーの入射方向が要因と推測できるが、その検証にはさらなる実験が必要である。

続いて図 5.8(b)で示しているこれらナノロッドの拡大図を見ると、歪みや転位がなく結晶性よく成長していることが確認できる。これは一般的なナノロッドの特性である。また TEM 像から測った格子間隔は 5\AA であるが、これは ZnO の C 軸方向格子間隔 5.207\AA と良い一致を示す。

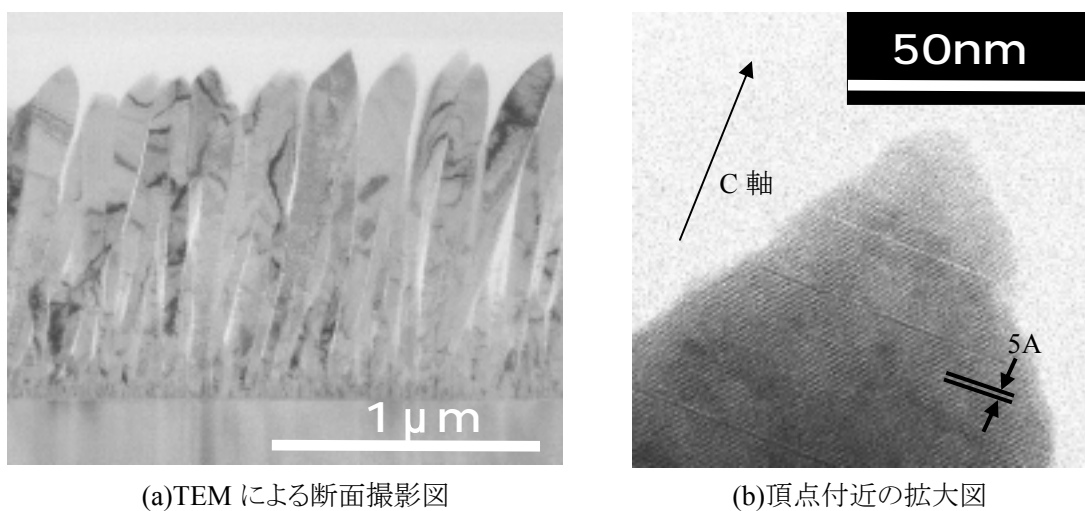


図 5.8 光アシスト MOVPE によって作製されたナノロッドの TEM 像

•PL 測定

これまで SEM や TEM で観測してきた資料で PL 測定を行ったので、その結果を図 5.9 に示す。横軸がエネルギー[eV]、縦軸が log スケールでの PL 強度である。

基板温度 5K での PL 測定ではスペクトルのピークが 4 つ存在する。3.362eV の位置に対応するスペクトルは束縛励起子 D_0X からで発光で、一般に ZnO の発光として指されるのはこの 3.36eV という値である。このスペクトルのピークが鋭いほど結晶性の良い ZnO だということになる。またその他 3 つのピークは D_0X のフォノンサイドバンドであり、不純物や酸素欠陥などがない場合に強く現れるものである。

基板温度を 100K、200K、300K と変化させると、自由励起子からの発光が強くなっていく。常温である 300K においても、スペクトルの半値全幅が 150meV と非常に強く発光していることから、ナノロッドの持つ高い結晶性が確認できる。

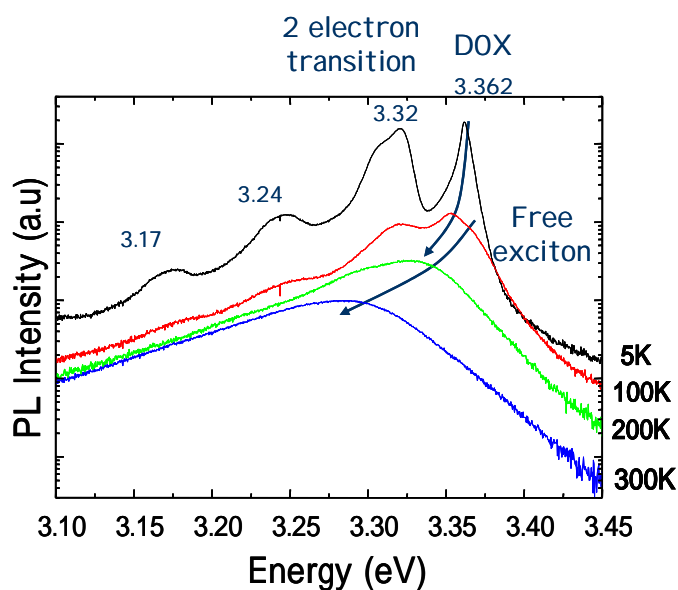


図 5.9 光アシスト MOVPE によって作製されたナノロッドの PL スペクトル

5.5 本章のまとめ

1. 光アシスト MOVPE の原理とレーザ光による選択成長について説明した。
2. 光アシスト MOVPE 装置の構成について述べた。
3. 実験を行い、レーザ光のスポット部のみに ZnO ナノロッドを選択成長させることに成功した。
また、光アシスト MOVPE によって作製されたナノロッドの光学特性と TEM による結晶性の評価を行なった。

第6章 まとめと今後の展望

6.1 まとめ

ここまで光近接場相互作用によって発生するエネルギー移動を利用したナノフォトニックデバイス開発のための、MOVPE 法による ZnO ナノロッドの位置・方向選択成長を目的として研究を進めてきた。以下に本論文のまとめを述べる。

- 論文を参考に MOVPE の成長条件を最適化し、ZnO ナノロッドの作成に成功した。
- ライン&スペース加工を施した基板に対し ZnO ナノロッドを成長させたところ、スペース幅に依存してナノロッドが基板凸部のみに選択的に成長することが確認できた。また、垂直な断面を有する基板に対しナノロッドの成長を行ったところ、ナノロッドは成長面に対して垂直に成長することが確認できた。以上のことより、基板を加工することでナノロッドの成長位置、成長方向をコントロールすることが可能であることが確認された。
- レーザー光を照射した基板に対して ZnO ナノロッドを成長させたところ、温度条件を最適化することでレーザー照射部のみにナノロッドを選択成長させることに成功した。この方法で得られたナノロッドの光学特性や TEM による観察を行ったところ、高い結晶性を有するということが確認された。

以上のことより、本研究の ZnO ナノロッドの位置・方向選択成長という目的を、新規な手法を開発することで達成することが出来たと結論付ける。

6.2 今後の展望

今後の展望を以下に述べる。

- ZnO ナノロッドの基板垂直性を高めるため、成長条件の最適化を行う。
- ライン&スペース以外の加工基板に対し成長を行い、その選択性を確認する。
- 加工基板に対しレーザー光を照射することで、より任意性の高い選択成長法を確立する。
- ZnO ナノロッドの量子井戸構造を作製し、ナノフォトニックデバイスを作製する。
- ナノロッドの量子井戸に共鳴するレーザー光を照射することで量子井戸に近接場光を発生させ、DEZn の解離に近接場光の持つ局所的なエネルギーを用いることで量子井戸部のみにナノロッドを選択成長させ、ロッド間がロッドにより連結されるナノロッドネットワークを確立する。

参考文献

- [1] M. Ohtsu, K. Kobayashi, T. Kawazoe, S. Sangu and T. Yatsui: IEEE J. Selected Topics in Quantum Electronics **8** (2002) 839.
- [2] T. Kawazoe, K. Kobayashi, J. Lim, Y. Narita and M. Ohtsu: Phys. Rev. Lett., **88** (2002) 067404.
- [3] R. Senger and K. Bajaj: Phys. Rev. B **68** (2003) 205314.
- [4] T. Ishikawa, S. Kohmoto and K. Asakawa: Appl. Phys. Lett. **73** (1998) 1712.
- [5] S. Kohmoto, H. Nakamura, T. Ishikawa and K. Asakawa: Appl. Phys. Lett. **75** (1999) 3488.
- [6] M. Ara, H. Graaf and H. Tada: Appl. Phys. Lett. **80** (2002) 2565.
- [7] T. Yatsui, T. Kawazoe, M. Ueda, Y. Yamamoto, M. Kourogi and M. Ohtsu: Appl. Phys. Lett., **81** (2002) 3651.
- [8] W. I. Park, G. C. Yi, M. Kim, and S. J. Pennycook: Adv. Mater., **15** (2003) 526.
- [9] 大津元一, 河田聡, 堀裕和(編集): ナノ光工学ハンドブック, 朝倉書店, 東京, 2002.
- [10] W. I. Park 教授の提供による.
- [11] 麻蒔立男: 薄膜作製の基礎 第3版, 日刊工業新聞社, 東京, 1996.
- [12] S. K. Ghandhi, et al., Appl. Phys. Lett. **37** (1980) 449.
- [13] 高橋清他共著, 「光励起プロセスの制御」, 工業調査会, 1994.
- [14] 佐藤博保著, 「レーザー化学」, 化学同人, 2003.
- [15] Krchnavek, et al., J. Vac. Sci. Technol. B, **5** (1987) 20.

本研究に関する発表

学術論文

- [1] T. Yatsui, J. Lim, T. Nakamata, K. Kitamura, M. Ohtsu, and G.-C. Yi
“Low-temperature (~ 270 °C) growth of vertically aligned ZnO nanorods using photoinduced metal organic vapour phase epitaxy”
Nanotechnology **18**, (2007) 065606

国内学会

- [1] 中俣 徹, 林 定植, 八井 崇, G.-C. Yi, 大津 元一:
“金属触媒を用いない MOVPE 法による ZnO ナノロッドの選択成長”
第 53 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2006 年 3 月
- [2] 中俣 徹, 北村 心, 八井 崇, G.-C. Yi, 大津 元一
“MOVPE 法による SiO₂ パターン化基板への ZnO ナノロッド選択成長”
第 54 回応用物理学関係連合講演会, 東京, 2007 年 3 月 (予定)

国外学会

- [1] K. Kitamura, Y. Yatsui, T. Nakamata, J. Lim, G.-C. Yi and M. Ohtsu
“Low-temperature growth of monocrystalline ZnO nanorod by photo-assisted CVD”
2006 MRS Fall Meeting
- [2] K. Kitamura, T. Nakamata, T. Yatsui and M. Ohtsu
“Nanophotonics using ZnO nanorods”
2006 Nanophotonics Workshop

謝辞

ナノフォトニクスという非常に先進的な分野で研究する機会を与えてくださり、また二年間御指導御鞭撻くださいました大津元一教授に心から感謝申し上げます。

実験や発表について懇切丁寧に御指導くださいました科学技術振興機構の八井崇博士に深く感謝致します。

そして研究や学問について熱心にご教授くださいました科学技術振興機構の川添忠博士に厚くお礼申し上げます。

実験手法や研究について助言くださいましたナノフォトニクス総合的展開の西林一彦博士、成瀬誠特任助教授に感謝申し上げます。

修士1年の間、基礎から御指導くださった林定植博士(現 LG 電子)に深く感謝致します。

修士2年の間、共に同じ装置で実験を行い、様々な助言をくださいました北村心氏に心から感謝申し上げます。

同期として学生生活の様々な助言を頂いた米満広樹氏に心よりお礼申し上げます。

研究室の先輩として入試時から卒業時まで大変良く面倒を見てくださった、野村航氏・山崎俊介氏に厚く感謝致します。

楽しい研究室生活を送るにあたり親しく交友してもらった、丁亨洙氏、山本巧氏、田中俊輔氏、金俊享氏、安井雅章氏、東工大伊藤研究室の方々に心よりお礼申し上げます。

研究生活を行う上で大変お世話になりました、科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業(SORST)「ナノフォトニクスデバイスとシステムの開発」チームの皆様、ナノフォトニクスを核とした人材育成、産学連携等の総合的展開プロジェクト「ナノフォトニクス総合的展開」の皆様、文部科学省リーディングプロジェクト「近接場光リソグラフィの開発」の皆様に感謝申し上げます。

最後に、このような恵まれた研究環境に導いて下さった新潟大学工学部の大平泰生助手と、18年という学生生活を支援して頂いた両親に心より感謝致します。