博 士（工 学） 吉 田 裕

学 位 論 文 題 名

レーザー照射による半導体表面の周期的ナノ構造化に関する研究

学位論文内容の要旨

近年、太陽電池などのデバイス特性の高効率化を目指した量子ドットに代表されるナノ構造作製の研究が広く行われている。量子ドットの作製としては、ボトムアップ法である自己組織化を利用した Stranski-Krastanow 結晶成長 (S-K モード) 法が主流となっているが、ドットサイズや配列の制御が困難であることからそれらを制御できる簡易的な作製技術が求められている。一方、高強度レーザー光照射によるナノドットの作製やレーザー誘起周期的表面構造 (LIPSS:Laser Induced Periodic Surface Structure) ができることが知られており、様々な分野での応用が期待されている。LIPSS はレーザービームの持つ干渉性 (トップダウン効果) により形成されると考えられてきたが、詳細については明らかになっておらず、1965 年の発見以来、長期にわたり研究が進められている。本研究においてもデバイス応用を目的としたレーザー照射による周期的ナノ構造化に関する研究を行った。その結果、レーザー照射効果には、トップダウンとボトムアップ効果によるサブナノスケールのドットの生成が起こることが判明した。また、照射条件を制御することにより、シリコン表面上にはナノスケールのドット周期列がパルスレーザー照射を行うにつれ、レーザー波長よりも短く周期的に一斉形成されることが確認され、当該現象のメカニズム解明に対して重要な知見が得られた。これまで、ナノレベルでの自己組織化 (ボトムアップ的アプローチ) は制御が非常に難しいとされているが、本研究で明らかになったドットパターンはレーザー照射条件によって制御することが可能である。そこで本研究では、レーザーの持つトップダウンとボトムアップ効果によるシリコン及びシリコン以外における周期的ナノ構造の制御性について、電子顕微鏡を用いた微細構造解析により明らかにし、これによって機能性デバイス材料開発への応用への可能性を示す。

本研究での主たる研究項目は以下の 4 項である。

・レーザー照射によるシリコン基板上に形成されるドットサイズ及び形態の制御。

・レーザー照射によって作製された周期的ドットの成長メカニズムの検討及び制御。

・シリコン以外の半導体表面におけるレーザー誘起周期的ドット形成への応用。

・レーザー照射による表面のナノ複合構造作製及びそのメカニズムの検証。

本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章では、デバイス応用の代表として太陽電池を例に挙げ、本論文の総括的な序論として、研究の背景及び目的について述べた。

第 2 章では、トップダウンとボトムアップ効果をレーザーの持つ干渉性と自己組織化という観点から明らかにすることを主眼においた。シリコン表面のドット形成と自己組織化は低圧力下において、一定のエネルギー密度において累積的な変化であり、ランダムなドット形成状態 (～1000 パルス) から縞状 (1000～3000 パルス)、線状ドット配列 (3000～4000 パルス) へと形態変化がパルス数に依存していることを示した。また、形成された初期ドット (0～30nm) は、ホモエピタキシャルであり結晶方位はバルクと同一方向に成長していることを明らかにした。また、ドットサイズもパル

ス数に依存して増大し、0〜9000パルスでは、200nmにまで粗大化する。大気中においても、低圧中と同様の線状ドット配列の作製が可能であることから、簡易的なドット配列作製法として提案した。また、レーザービームの偏光回転による重ね合わせ(重畳)照射によっても簡易的な配列制御が可能であることを明らかにした。

第3章では、透過型電子顕微鏡によるシリコン表面ドットの微細構造解析を示した。ドットの成長課程において初期の突起(ドット)〜半球状のナノ突起までの成長過程は、3段階であることが明らかとなり、特に第2形状であるフラスコ状形状はトップダウンのみでは成しえることのできない形状であり、ボトムアップ効果が寄与していることを示す重要な知見である。本研究ではこの形状を *Vidro-nanodot* と定義し、微細構造解析によって詳細を調査した結果、ドットの成長課程で重要な知見を示すことに成功した。また、ナノドットデバイスの作製技術の発展に寄与したと思われる。

第4章では、レーザー照射のトップダウンとボトムアップ効果の表面効果利用したシリコン以外での半導体表面のドット作製及び周期的ナノ構造化の検討を行った。シリコン以外の半導体では主に化合物系半導体が次世代のデバイス開発に注目されているが、GaAsなどはAsのもつ毒性などの懸念があるためGaSbへの代替えが期待されている。そこで本章ではGaSbへのレーザー照射を実施し、表面の周期的ナノ構造化の制御について検討結果を示した。

第5章では、レーザー照射によるトップダウンとボトムアップ効果の応用として、Au/Si表面ナノ複合構造の作製について述べる。その作製法はナノ複合構造を短時間で一括形成が可能な簡易的方法であり、そのナノ複合構造の形態は、パルス数によって制御できることを示した。初期状態(〜50パルス)ではランダムであったAuナノ粒子がパルス照射を行うにつれ、波長間隔で線状化し、縞状、島状ドット構造の形成が確認された。一方で、表面には〜10nmの均一化されたランダムな球状のAuナノ粒子層も形成し、この表面のAuナノ粒子からの光特性向上の可能性を述べた。また、レーザー超高圧電子顕微鏡(Laser-HVEM:Laser High Voltage Electron Microscope)によるレーザー照射下でのその場観察を行うことで、リアルタイムで表面のAuナノ粒子の挙動を調査した。さらに微細構造解析によって、照射後のサンプルの高分解能断面観察を実施し、原子レベル構造を明らかにした。これらの結果からレーザーの照射効果を利用した新規の機能材料作製の応用技術としての可能性を示した。

第6章は、研究で得られた成果の総括である。レーザーが持つ干渉性とそこから引出される自己組織化によって、半導体表面の形態変化を原子レベルの微細構造として評価した初めての研究である。レーザー照射中の形状の制御が可能であり、かつ、それらを一括で作製できることが示された。

以上、本論文ではシリコン表面形成した *Vidro-nanodot* の発見とともにボトムアップによる形状制御は非常に難しいとされていたそれを制御できることを示し、立体構造を一括で作製する技術の確立に貢献した。さらには、簡易的なドットパターニング技術として、シリコン以外やシリコン表面の任意材料の自己組織化制御への応用として提案することができた。これらの成果により、本研究成果は、今後の機能デバイス開発に有効であることが示された。

学位論文審査の要旨

主　査　　教　授　　渡　辺　精　一
副　査　　教　授　　住　吉　　孝
副　査　　教　授　　朝　倉　清　高
副　査　　准教授　　柴　山　環　樹

学 位 論 文 題 名

レーザー照射による半導体表面の周期的ナノ構造化に関する研究

近年、太陽電池などのデバイス特性の高効率化を目指した量子ドットに代表されるナノ構造作製の研究が広く行われている。量子ドットの作製としては、ボトムアップ法である自己組織化を利用した Stranski-Krastanow 結晶成長 (S-K モード) 法が主流となっているが、ドットサイズや配列の制御が困難であることからそれらを制御できる簡易的な作製技術が求められている。一方、高強度レーザー光照射によるナノドットの作製やレーザー誘起周期的表面構造 (LIPSS:Laser Induced Periodic Surface Structure) ができることが知られており、様々な分野での応用が期待されている。LIPSS はレーザービームの持つ干渉性 (トップダウン効果) により形成されると考えられてきたが、詳細については明らかになっておらず、1965 年の発見以来、長期にわたり研究が進められている。本研究においてもデバイス応用を目的としたレーザー照射による周期的ナノ構造化に関する研究を行った。その結果、レーザー照射効果には、トップダウンとボトムアップ効果によるサブナノスケールのドットの生成が起こることが判明した。また、照射条件を制御することにより、シリコン表面上にはナノスケールのドット周期列がパルスレーザー照射を行うにつれ、レーザー波長よりも短く周期的に一斉形成されることが確認され、当該現象のメカニズム解明に対して重要な知見が得られた。これまで、ナノレベルでの自己組織化 (ボトムアップ的アプローチ) は制御が非常に難しいとされているが、本研究で明らかになったドットパターンはレーザー照射条件によって制御することが可能である。そこで本研究では、レーザーの持つトップダウンとボトムアップ効果によるシリコン及びシリコン以外における周期的ナノ構造の制御性について、電子顕微鏡を用いた微細構造解析により明らかにし、これによって機能性デバイス材料開発への応用への可能性を示す。

本研究での主たる研究項目は以下の 4 項である。

・レーザー照射によるシリコン基板上に形成されるドットサイズ及び形態の制御。
・レーザー照射によって作製された周期的ドットの成長メカニズムの検討及び制御。
・シリコン以外の半導体表面におけるレーザー誘起周期的ドット形成への応用。
・レーザー照射による表面のナノ複合構造作製及びそのメカニズムの検証。

本論文は 6 章で構成されている。

第 1 章では、デバイス応用の代表として太陽電池を例に挙げ、本論文の総括的な序論として、研究の背景及び目的について述べた。

第 2 章では、トップダウンとボトムアップ効果をレーザーの持つ干渉性と自己組織化という観点から明らかにすることを主眼においた。シリコン表面のドット形成と自己組織化は低圧力下において、一定のエネルギー密度において累積的な変化であり、ランダムなドット形成状態 (～1000 パルス) から縞状 (1000～3000 パルス)、線状ドット配列 (3000～4000 パルス) へと形態変化がパルス数に依存していることを示した。また、形成された初期ドット (0～30nm) は、ホモエピタキシャルで

あり結晶方位はバルクと同一方向に成長していることを明らかにした。また、ドットサイズもパルス数に依存して増大し、0〜9000 パルスでは、200nm にまで粗大化する。大気中においても、低圧中と同様の線状ドット配列の作製が可能であることから、簡易的なドット配列作製法として提案した。また、レーザービームの偏光回転による重ね合わせ (重畳) 照射によっても簡易的な配列制御が可能であることを明らかにした。

第 3 章では、透過型電子顕微鏡によるシリコン表面ドットの微細構造解析を示した。ドットの成長課程において初期の突起 (ドット)〜半球状のナノ突起までの成長過程は、3 段階であることが明らかとなり、特に第 2 形状であるフラスコ状形状はトップダウンのみでは成しえることのできない形状であり、ボトムアップ効果が寄与していることを示す重要な知見である。本研究ではこの形状を Vidro-nanodot と定義し、微細構造解析によって詳細を調査した結果、ドットの成長課程で重要な知見を示すことに成功した。また、ナノドットデバイスの作製技術の発展に寄与したと思われる。

第 4 章では、レーザー照射のトップダウンとボトムアップ効果の表面効果を利用したシリコン以外での半導体表面のドット作製及び周期的ナノ構造化の検討を行った。シリコン以外の半導体では主に化合物系半導体が次世代のデバイス開発に注目されているが、GaAs などは As のもつ毒性などの懸念があるため GaSb への代替えが期待されている。そこで本章では GaSb へのレーザー照射を実施し、表面の周期的ナノ構造化の制御について検討結果を示した。

第 5 章では、レーザー照射によるトップダウンとボトムアップ効果の応用として、Au/Si 表面ナノ複合構造の作製について述べる。その作製法はナノ複合構造を短時間で一括形成が可能な簡易的方法であり、そのナノ複合構造の形態は、パルス数によって制御できることを示した。初期状態 (〜50 パルス) ではランダムであった Au ナノ粒子がパルス照射を行うにつれ、波長間隔で線状化し、縞状、島状ドット構造の形成が確認された。一方で、表面には〜10nm の均一化されたランダムな球状の Au ナノ粒子層も形成し、この表面の Au ナノ粒子からの光特性向上の可能性を述べた。また、レーザー超高圧電子顕微鏡 (Laser-HVEM:Laser High Voltage Electron Microscope) によるレーザー照射下でのその場観察を行うことで、リアルタイムで表面の Au ナノ粒子の挙動を調査した。さらに微細構造解析によって、照射後のサンプルの高分解能断面観察を実施し、原子レベル構造を明らかにした。これらの結果からレーザーの照射効果を利用した新規の機能材料作製の応用技術としての可能性を示した。

第 6 章は、研究で得られた成果の総括である。レーザーが持つ干渉性とそこから引出される自己組織化によって、半導体表面の形態変化を原子レベルの微細構造として評価した初めての研究である。レーザー照射中の形状の制御が可能であり、かつ、それらを一括で作製できることが示された。

以上、本論文ではシリコン表面でのレーザー照射により誘起形成した特異ナノ構造配列の発見とともに、それらの形状制御ならびにパターン配列化制御ができることを示し、立体構造を一括で作製する技術としての確立に貢献した。加えて、簡易的なドットパターニング技術として、シリコン以外の半導体を含む任意材料の自己組織化制御への応用として提案することができた。

これを要するに、本研究成果は、パルスレーザー照射を利用したドットパターン制御型機能性表面デバイス開発に有効な知見を与え、量子ビームによるナノ材料科学の進展として量子理工学に貢献するところ大なるものがある。よって著者は, 北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。