

法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2025-05-09

酸化物光・電子素子構築のための高品質表面の形成

宮崎, 宏基 / MIYAZAKI, Hiroki

(発行年 / Year)

2012-03-24

(学位授与年月日 / Date of Granted)

2012-03-24

(学位名 / Degree Name)

修士(工学)

(学位授与機関 / Degree Grantor)

法政大学 (Hosei University)

2011 年度 修士論文

指導教授 石垣隆正教授

酸化物光・電子素子構築のための 高品質表面の形成

FABRICATION OF HIGH QUALITY SURFACE OF OXIDE CRYSTAL WAFERS
FOR OPTOELECTRONIC APPLICATIONS

法政大学大学院工学研究科
物質化学専攻修士課程

10R2118

ミヤザキ ヒロキ

宮崎 宏基

Abstract

Atomically flat oxide wafers with high crystallinity are required for development of oxide optoelectronics. In this study, effects of polishing conditions on quality of zinc oxide (ZnO) wafer surface were investigated for applications of ZnO wafers in optoelectronics. Combination of mechanical polishing (MP) and chemical mechanical polishing (CMP) were employed for planarization process, and defects and impurities introduced by those processes were characterized by photoluminescence and secondary ion mass spectroscopy, respectively. As a result, optimized polishing process for fabrication of ZnO wafers with low defect concentration was determined.

Key Words: *ZnO, polishing, single crystal, planarization, luminescence*

目次

第 1 章 緒言	1
1-1. はじめに	1
1-2. 本論文の概要	3
第 2 章 本実験で用いた物質、技術概要および実験方法	4
2-1. 酸化亜鉛(ZnO)	4
2-1-1. ZnO の結晶構造	4
2-1-2. 発光材料としての ZnO	7
2-2. 研磨技術	9
2-2-1. ラッピング	12
2-2-2. ポリシング	14
2-2-3. 機械的化学的研磨(CMP)	16
2-3. 実験装置	18
2-3-1. 遊離砥粒片面研磨装置	18
2-4. 実験方法	20
第 3 章 実験結果 機械研磨・CMP 工程が及ぼす ZnO 単結晶表面物性への影響	34
3-1. 結果と考察	34

3-2. まとめ.....	60
第4章 総括.....	64
参考文献.....	67
謝辞.....	71

第 1 章 緒言

1-1. はじめに

近年、酸化物半導体の光・電子素子応用に関する研究・開発が注目を集めている。特に、最も代表的な酸化物半導体である酸化亜鉛(ZnO)は、光・電子素子応用の視点から興味深い特性をもっている。まず、3.37eV(室温)という広いバンドギャップを有するため、可視光を透過するという特徴をもつ¹⁾。さらに、その導電性を制御することによって、透明導電膜や透明トランジスタへの応用が期待されている。また、直接遷移型の化合物半導体であり、励起子束縛エネルギーが約 60meV と高く²⁾、近紫外線領域において発光を示すため、紫外発光素子としての応用も期待されている。さらに、ZnO が注目される理由には、近年、水熱合成法によって 2 インチ径のバルク単結晶の製造が可能になったことが挙げられる^{3,4)}。高性能な光・電子素子の製造には単結晶ウエファーが必要であり、すでに大型バルク単結晶が得られていることは、素子応用を検討する上で、非常に大きな利点である。

一般に、光・電子素子の製造に用いられるウエファーにおいては、その表面の平坦性、結晶性、純度、清浄性が非常に重要である。例えば、ウエファー表面近傍に存在する転位は、そのウエファー上に成長される結晶に継承され、その結晶性の劣化を引き起こす。また、ウエファー中の不純物やその表面の汚染は、ウエファー上に形成した素子の汚染につながり、さらに、ウエファーの表面平坦性の欠如は、応力の発生や素子動作時の電界集中により素子の信頼性を

阻害する。そのため、ZnO 単結晶ウエファアの製造においても、平坦性や純度などの視点からの高品質化が求められる。

しかし、そうした高品質 ZnO ウエファアの製造のためには、解決すべき問題が多く残されている。まず、高純度化が求められている。結晶成長時のみならず、その後の加工工程や熱処理工程においても、不純物が導入される可能性がある。また、特に硬度が低い ZnO では、結晶成長時に導入される結晶欠陥よりもより多くの結晶欠陥が、機械加工によって導入されてしまう可能性が指摘されている。ウエファアの製造には切断、研磨などの加工が必要であり、高品質なウエファアを得るためには、加工工程の最適化が求められている。

そこで、本研究では新しい材料としての期待が寄せられている ZnO 単結晶ウエハの切断加工品の表面研磨を行う。それによって、切断加工時のダメージ層を研磨によって取り除き、かつ平滑な結晶表面を得られる様な研磨方法の確立を目指し、ZnO の光・電子素子としての機能を持つ高品質な表面状態を得ることを目的とする。

1-2. 本論文の概要

本論文では、遊離砥粒研磨を用いて ZnO 単結晶(0001)面の片面研磨を行い、粒度が#8000(平均粒径 $3\ \mu\text{m}$)および#30000(平均粒径 $0.3\ \mu\text{m}$)である2種類の粒径が異なる砥粒を用いた研磨、また機械化学研磨(CMP)工程として粒径 15nm のシリカ砥粒が含有された CMP スラリーを用いた CMP、以上3種類の研磨工程が結晶表面に与えるダメージを検討した結果を報告する。研磨後の試料表面の平坦度の確認としてはノマルスキー型微分干渉顕微鏡観察を行い、微細な表面観察には原子間力顕微鏡(AFM)を用いた。主にフォトルミネッセンス(PL)測定による試料表面からの発光を指標として、ダメージ層の有無を確認し、研磨によるその除去を試みた。また、そこから推定される加工過程で生じるダメージ層の厚みの値から、本実験結果からいえる ZnO(0001)面の研磨における最適なプロセスの提案を示した。

これらの実験方法、結果は第3章に記してあり、第2章では本研究で扱う ZnO の基本的な性質を記し、また本研究で扱う研磨技術の概要を示した。

第4章では総括として本論文の内容をまとめた。

第 2 章 本研究に用いた物質、技術概要および実験方法

2-1. 酸化亜鉛(ZnO)

この節では、本研究で取り扱う酸化亜鉛(ZnO)について説明する。

2-1-1. ZnO の結晶構造

ZnO は天然に紅亜鉛鉱として産出され⁵⁾、結晶構造は常温では、図 1 に示すような六方晶系のウルツ鉱型構造を有する。化学結合的には、イオン性と共有性との中間に位置している⁶⁾。室温において、格子定数は、 $a = 3.250 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.206 \text{ \AA}$ であり⁷⁾、 c 軸方向に鏡面对称性がないため、 c 軸方向に極性があることが特徴となっている⁸⁾。その結果、ZnO は圧電性を示す。ZnO の各種物性値を表 1 に示す。

ZnO は c 軸方向に直角に劈開すると、Zn が表面に露出した(0001)面(Zn 面と呼ぶ)、及び O が露出した(000-1)面(O 面)が得られる。(11-20)面や(10-10)面は無極性面となっている(図 1)。

ZnO 結晶の c 軸方向に存在する極性面は、異なる物性を示すことが知られている³⁾。例えば、Zn 面に比べて O 面は耐食性が非常に低く、エッチングされやすい³⁾という特徴があり、取り扱う面によっても、その制御方法を変える必要がある。上記以外の面に関しても、無極性面や半極性面の面などがあるが、大型の単結晶が得られるようになった^{3,4)}のは最近のことであり、これらの詳細な物性については今後まだまだ明らかにしていく必要がある。

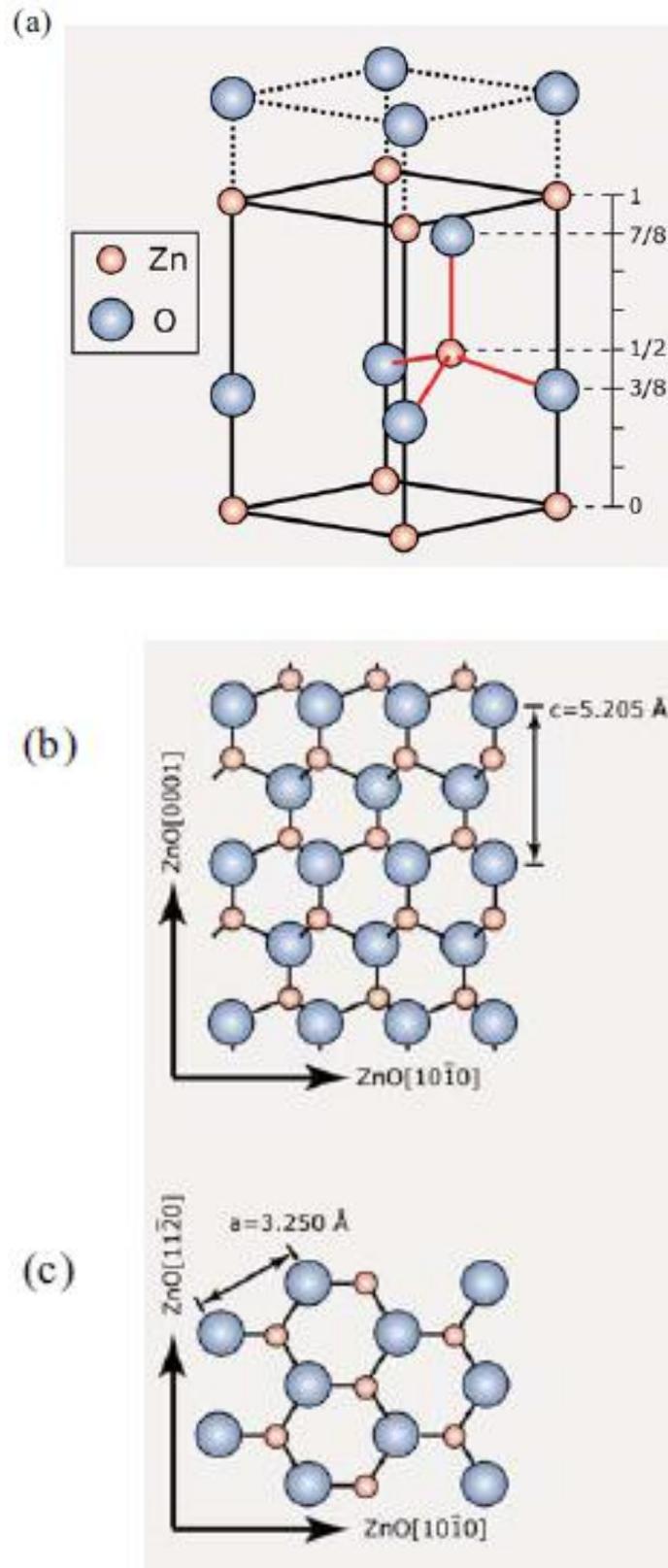


図1 ZnOの結晶構造

表1 ZnOの各種物性値

ZnOの物性データ	
融点 / °C	1975
格子エネルギー / kJ·mol ⁻¹	4,033
密度 / g·cm ⁻³	5.7 (ピクノメーター) 5.67 (X線)
溶解度 / g/100g H ₂ O	3 - 5 × 10 ⁻⁴
溶解度積	3 × 10 ⁻¹⁸
比誘電率	36.5 / 22 °C
禁制帯幅 / eV	3.3
電子有効質量	0.3 m
電子移動度 / cm ² ·V ⁻¹ ·sec ⁻¹	190
デバイ温度 / K	600
透磁率 / cgs単位	温度 / K 273 196 83 -0.3 -0.2 0.62 × 10 ⁻⁶
硬度 / モース	4 - 5
結晶構造	(1)六方晶, ウルツ鉱型構造 a=3.250, c=5.206, Z=2; d(Zn-O)=1.95 (2)立方晶, NaCl型構造(100kbar) a=4.280, Z=4; 密度 6.912 g·cm ⁻³ (3)立方晶面心構造 a=4.62, Z=4
熱伝導度 / cal·sec ⁻¹ ·cm ⁻¹ ·K ⁻¹	6.03 × 10 ⁻² / 93 °C

2-1-2. 発光材料としての ZnO

ZnO は、発光材料として良く知られている。それ故、数多くの発光特性に関する研究が行なわれている⁹⁻¹⁰⁾。これらの研究は、これまでの基礎研究や光電子デバイスの工業的展開への高まりなどにより益々盛んになってきている。室温での ZnO のフォトルミネッセンス(PL)プロファイルは、黄-オレンジ発光(610 nm)も条件により観察される¹¹⁻¹²⁾が、通常、酸化亜鉛本来の発光である紫外発光(375 nm)および緑色発光(510 nm)付近のバンドから構成される¹³⁻¹⁵⁾。

近紫外のバンドは、クーロン引力の相互作用により結びついている電子-正孔対である励起子に関係し、励起子分子発光のみならず、対生の自由励起子、そのフォノンレプリカ、束縛励起子発光も報告されている¹⁶⁻¹⁹⁾。このバンドは、低温で多くの発光に分かれる。励起子発光は、しばしば励起子ポラリトンと呼ばれる概念によって説明される²⁰⁾。ポラリトンは、固体中のフォトンおよび分極波が量子化されたものである。

ZnOの緑色発光は重要な発光材料である。しかしながら、緑色発光の起源は、未だに明らかになっておらず、多くの要因が報告されている²¹⁾。ほとんどの緑色発光の起源は、2価のCu不純物を要因とする報告²²⁾以外は、格子欠陥に起因すると指摘されており、Zn⁺からZn²⁺への遷移に関与した過剰Zn (Zn⁺ to Zn²⁺)²²⁻²³⁾、酸素欠陥 (V_O)²⁴⁾、格子間ZnからZn欠陥 (Zn_i to V_{Zn})²⁵⁾、1価のイオン化した酸素欠陥 (transitions from V_O⁺ to VB)²⁶⁻²⁷⁾、浅いトラップ準位から2価にイオン化した酸素欠陥 (V_O⁺⁺)²⁸⁻³⁰⁾、ドナー-アクセプタペア (V_O⁺ to V_{Zn}-)³¹⁾などの発光メカニズムが報告されている。

このように、数多くの要因が報告されており、緑色発光の起源は、現在もおも、明らかになっていない。緑色発光の起源が一義的に決定されるか、否かも含め十分検討する必要がある。

2-2. 研磨技術

ここで、本研究で用いられる研磨技術について簡単に説明する。

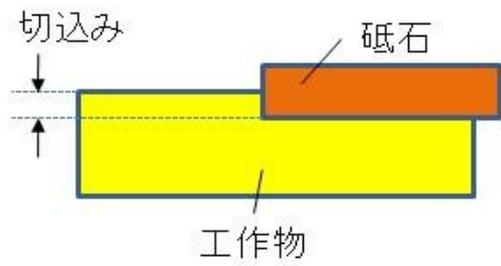
砥粒を用いた加工技術は様々にあるが、砥石を使用して定寸の切り込みを加えながら行う「研削」に対して、「研磨」は一定の圧力を付加して加工する方法を指す³²⁾。研削と研磨の違いを図2に示す。図中の(a)が研削、(b)と(c)は研磨と分類する事ができる。本研究で扱うものは、図2の(c)にあたる遊離砥粒研磨である。

研磨加工の主な目的は、物質の表面粗さの低減や前工程における加工変質層の除去を行う事により、表面機能を発現させることが挙げられる³²⁾。表2に表面機能の例とその機能を用いる製品の例である。表中にあるように、求められる製品によって必要とされる表面機能が変わってくるため、それに従い加工時の取り扱い精度も変える必要がある。本研究ではZnO表面を光・電子素子として利用する事を目的としているため、その表面の結晶性や平坦度にはかなりの精度が求められる。

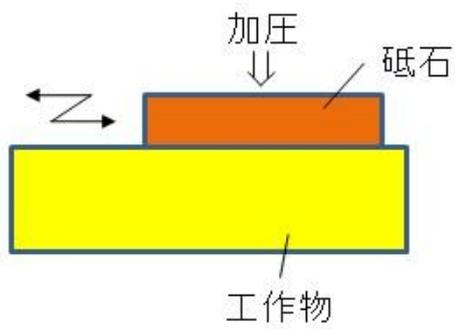
研磨加工のメカニズムはラッピング、ポリシング等の装置を用いた機械的材料除去と、エッチングなどの化学的材料除去の二つに大きく分類される。そしてこの二つを複合した加工方法の代表として、CMP(Chemical mechanical polishing)が挙げられる³²⁾。これらの研磨加工の説明は、次項に簡単に記す。

表 2 表面機能の例 ³²⁾

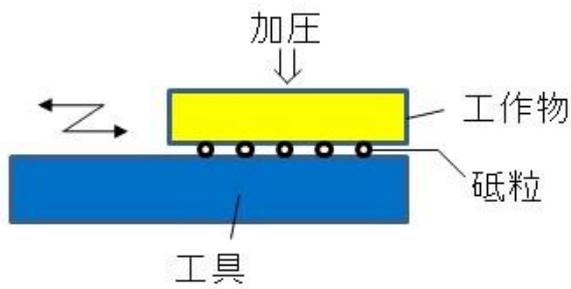
表面機能	製品事例
鏡面	レンズ、鏡、光学部品金型
平坦面	半導体ウェハー、ハードディスク、磁気ヘッド
頂角(鋭利さ)	切削工具、宝石
無or低擾乱	半導体ウェハー、光学結晶
摩擦、摩耗	軸受、摺動面、整流子
接着、付着	ハードディスク
シール	バルブ、射出金型合わせ面
視覚、聴覚	宝飾品、建築部材、食器



(a) 研削



(b) 研磨(固定砥粒研磨)



(c) 研磨(遊離砥粒研磨)

図2 研削と研磨の違い³²⁾

2-2-1. ラッピング

ラッピングとは遊離砥粒を用いた研磨加工の一つであり、工作物を所定の形状や寸法に能率よく仕上げるのに用いられる。遊離砥粒を用いた研磨加工にはラッピングとポリシングがあるが、ラッピングは粗い研磨加工、ポリシングは精密な仕上げの研磨加工とおおまかに位置づけられ、明確な区分ははっきりしていない³²⁾。ラッピングでは工具として硬質な研磨盤に粒径の大きな砥粒を用いる場合が多く、基本的にはラッピングを施した面は磨りガラス状の曇った面となる。³²⁾

ラッピング加工のメカニズムを図3に示す。

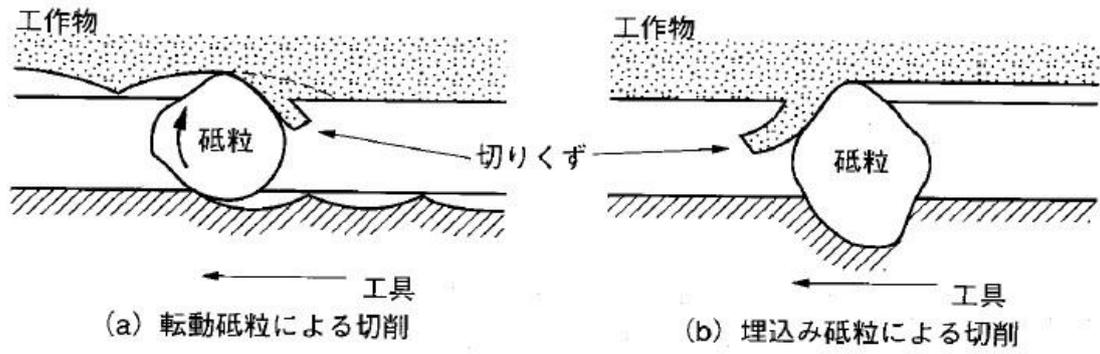


図3 ラッピングにおける加工メカニズム³²⁾

2-2-2. ポリシング

ラッピングが粗い研磨であるのに対して、ポリシングはラッピング後の仕上げとして小さな粒径の砥粒を用いて、柔らかい工具(バフ等)を用いて研磨を行う事を指し、基本的には仕上がり面は鏡面となる³²⁾。ポリシング機械の基本機構を図4に示す。

ポリシングは微細砥粒による機械研磨のみでなく、事項に示すCMPを含んでポリシングと呼ばれることもある。

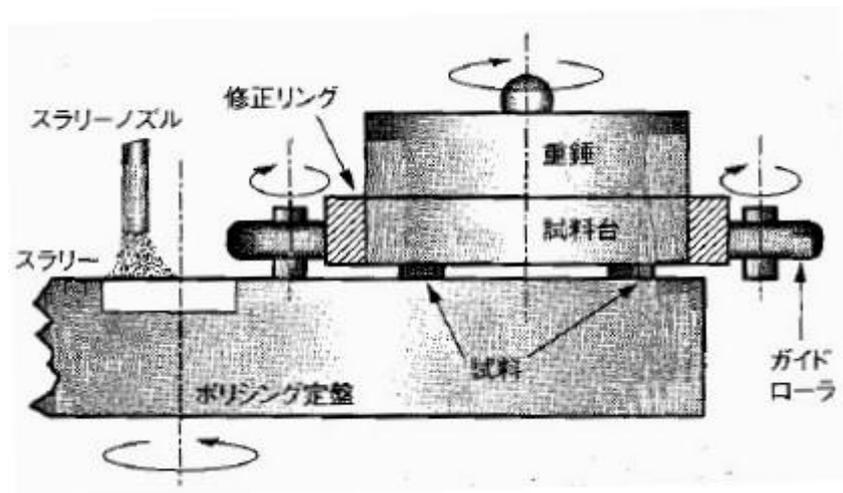


図4 ポリシング機械の基本機構³²⁾

2-2-3. 機械的化学的研磨(CMP)

CMPとは、機械的化学的研磨(Chemical Mechanical Polishing)の頭文字であり、ポリシングのような機械的研磨とエッチングのような化学的な作用を複合させた研磨方法である。研磨方式は通常のポリシングと同じように行われる。異なる点は、研磨剤として供給するスラリーを酸・アルカリとしたり、また添加材として界面活性剤や反応抑制剤等が含まれたものを使用する点である。また、含まれる砥粒もラッピングやポリシングに比べ、粒径 $1\mu\text{m}$ 以下の極めて小さい砥粒が用いられる。CMPのメカニズムとしては、「機械的除去と化学的除去を伴う加工」とされている³³⁾。

河西敏雄が提案した各種ポリシングの関係図を³³⁾、図5に示す。

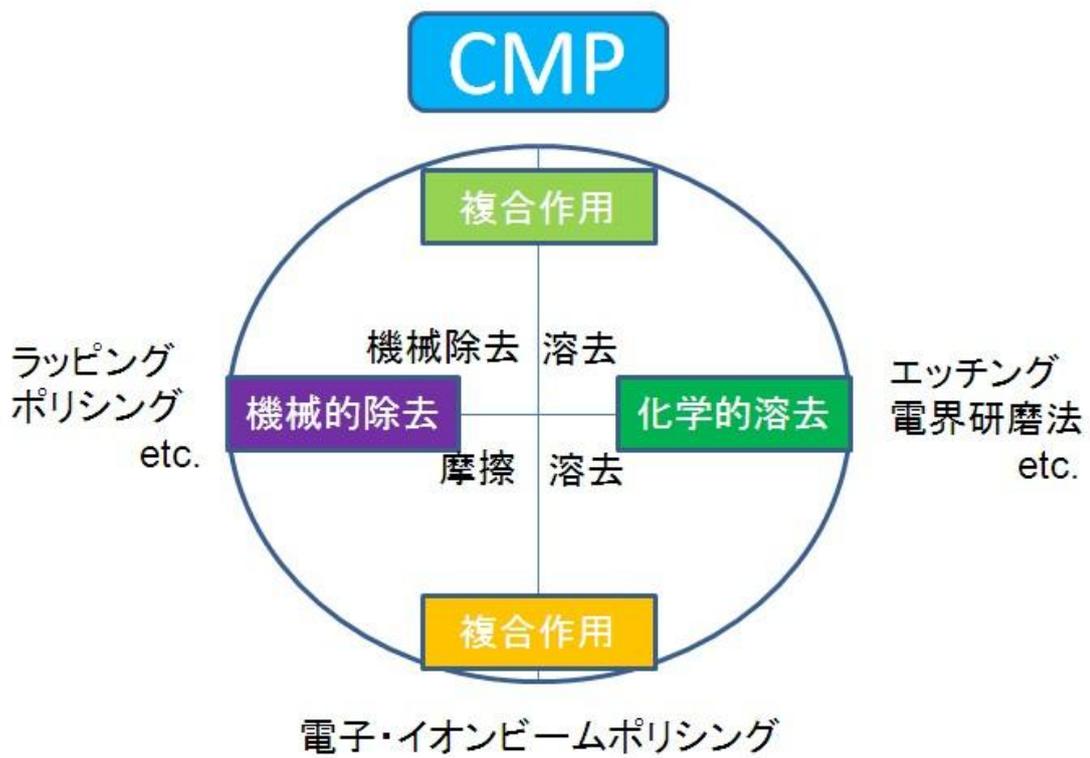


図5 研磨加工における CMP の位置付け³³⁾

2-3. 実験装置

この章では、本実験で用いた研磨装置について簡単に説明する。

2-3-1. 遊離砥粒片面研磨装置

本研究では図 6 に示す片面研磨用の卓上精密研磨装置(イギリス、logitech 社、PM-5 型)を用いて ZnO 単結晶の研磨を行った。この装置は主に研磨盤を回転させるプレート、研磨治具を固定するためのローラーアームと呼ばれるパーツ、研磨スラリーを供給するためのローラーで構成されている。

研磨スラリー供給部はスラリーの入ったシリンダーを回転させる事で砥粒の沈殿を防ぎながら供給するシステムとなっている。

ローラーアームは回転する研磨盤上で研磨治具の位置を固定するとともに、その治具自体の回転を促すためのローラーが二つ付いている。また、ローラーアームは左右に振る設定をすることができ、研磨盤上での治具の揺動運動を選択することができる。

また、研磨盤の直径は 12 インチであり、回転速度は、5~70rpm まで設定することができる。

この装置に用いられる研磨試料固定用の治具は、中心部に設置されたばねを利用して荷重を調整することができ、試料を貼り付けたセラミックス製の基板の裏側から、ロータリーポンプを用いてチャックする方式である。



図6 本実験に使用した片面研磨装置

(イギリス、logitech 社、PM-5 型)

2-4. 実験方法

本研究では、水熱合成法によって成長した ZnO 単結晶から切り出された、(0001)面を表面にもつ結晶板(10×10×0.6 mm³)を試料とした。ZnO は、極性結晶であり(0001)面の一方は酸素終端表面、他方は亜鉛終端表面となっている。本研究では、特に、亜鉛終端された(0001)表面の研磨について検討した。なお、ZnO 結晶は、ワックスを用いてアルミナ質のセラミックス基板に接着した状態で片面研磨装置を用いて行った。研磨時に試料に加わる荷重は、試料 1 枚辺り 200g となるように設定し、また、研磨盤の回転速度は 30rpm とし、試料は研磨盤上で水平方向に揺動させて研磨を行った。また、回転盤表面に貼り付ける研磨パッドとして、機械研磨ではシルク製のウルトラポル(ドイツ、ビューラー社)、CMP では不織布製のケムクロス(イギリス、Logitech 社)を用いた。機械研磨の砥粒はアルミナ砥粒とし、図 7 に走査型電子顕微鏡(SEM)画像を示す粒径約 3 μm(#8000) (日本、フジミインコーポレーテッド社)と図 8 に SEM 画像を示す 0.3 μm(#30000 相当)(イギリス、Logitech 社)の 2 種類を用いた。#8000、#30000 の砥粒ともに、水 1.5 リットルに対して 50g の砥粒を分散させたスラリーを用いて研磨した。また、CMP スラリーとしては pH 約 9.2、平均粒径 15nm のコロイダルシリカスラリーである COMPOL-20(日本、フジミインコーポレーテッド社)を用いた。

機械研磨と、CMP との比較をするため、表 3 に示すように、それらの組み合わせからなる、A~G までの 7 種類の研磨工程について検討した。なお、カッターを使って切り出したままの未研磨の状態を O と示すこととする。

各工程研磨処理後の試料表面の観察はノマルスキー微分干渉顕微鏡を用いて行った(図 9)。この顕微鏡の原理の模式図を図 10 に示す。この光学顕微鏡で観察される光源からの光は偏光子によって偏光しプリズムに入射する。偏光子の軸方向をプリズムの光学軸に対して 45° 傾けた配置にすることで、光は互いに直交した偏光を持つ二つの光線に分離され試料に入射、通過する。その後もう一つのプリズムによって光が結合され検光子を通して干渉成分を検出することができる。試料を通過する二つの光線にはわずかなずれが生じるため、透過した 2 点の屈折率の差によって観察像の明暗が決定することが出来るようになっている³⁴⁾。微分干渉顕微鏡で得られる像は位相物体の屈折率の変化する部分が立体的に見えるためコントラストよく観察できるが、定量性はないことに注意する必要がある³⁴⁾。

また微分干渉顕微鏡による観察と合わせて、表面の微細構造観察に AFM (SPI4000 型、SII・ナノテクノロジー社)(図 11)を用いた。この AFM 装置は、図 12 に示すような光テコ方式の検出方法をとる。光テコ方式は短針にレーザーを斜めから照射して、テコが変形する事による光の方向変化を 4 分割した半導体光検出器で検出するというものである。また、AFM の動作モードは DFM(探針を振動させ共振状態を読み取り表面状態を測定するモード)にて測定した。測定方法のモデル図を図 13 に示す。

また、各試料の表面のフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。PL 測定は、

- ①室温でのスペクトル測定
- ②室温での面内マッピング測定

③低温(4 K)測定

④室温での蛍光寿命測定

の4種類の測定をおこなった。室温でのスペクトル測定、およびマッピング測定には、RPM2000(Accent社)(励起：325nm, He-Cdレーザー, 40W/cm²)(図14)を使用し、励起レーザーの照射位置を試料面内でスキャンしながらPLスペクトルの測定を行うことで面内の発光特性分布を得た。③の低温でのPLスペクトルの温度依存性は、He-Cdレーザー(325nm)を励起光源とした。検出器としてCCDスペクトロメーターを使用し測定を行った。測定を行うためのサンプルホルダーとしてヘリウムガスフロータイプのクライオスタットを用いた。

また、④の室温での寿命測定は、再生増幅チタン・サファイヤレーザーの第3高調波(波長267nm、パルス幅200fs)を励起光源とした。その際の光学系の模式図を図15に示す。検出器として図16に模式図が示されるようなストリークカメラ(浜松ホトニクス社、C5680型)を用いることでスペクトル波形の時間変化を測定した。

また、上記の研磨の効果の検討に加え、研磨で導入される不純物の効果を以下により検討した。上記のB、およびE工程を経た試料、およびそれらに対してボックス炉にて大気中、1000℃で12h熱処理を施した試料の不純物を、二次イオン質量分析(SIMS)を用いて分析を行った。

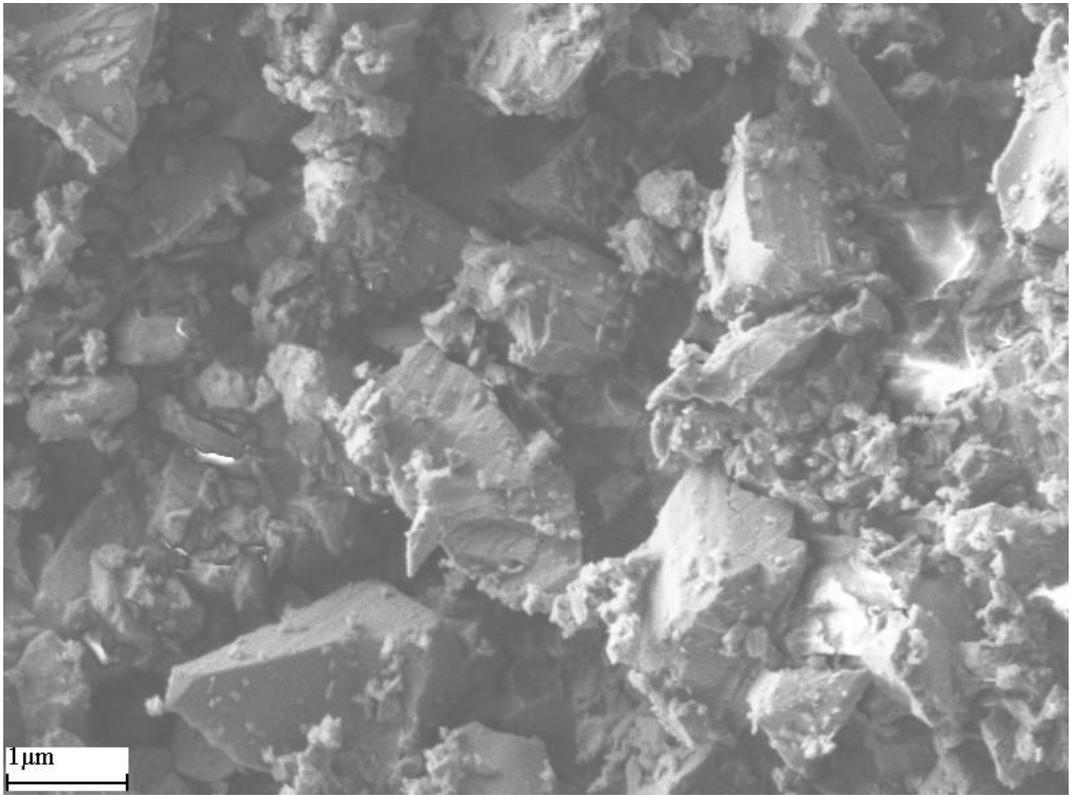
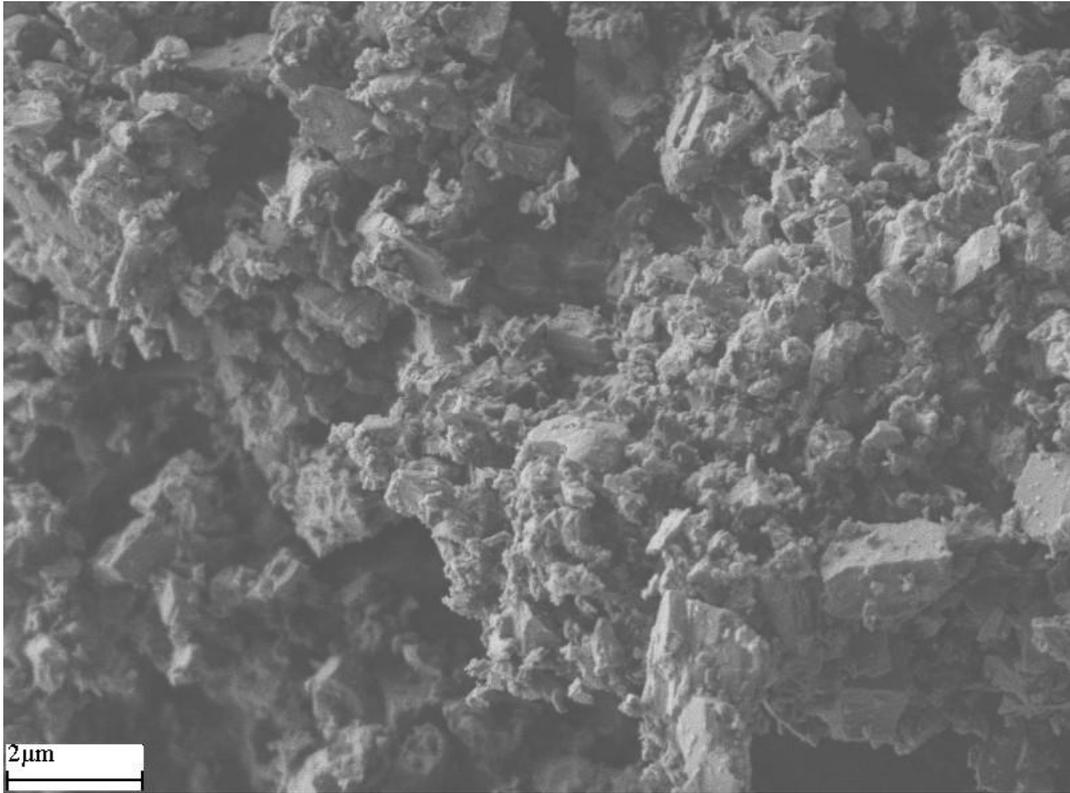


図7 #8000 Al₂O₃ 砥粒(フジミインコーポレーテッド社)の SEM 画像

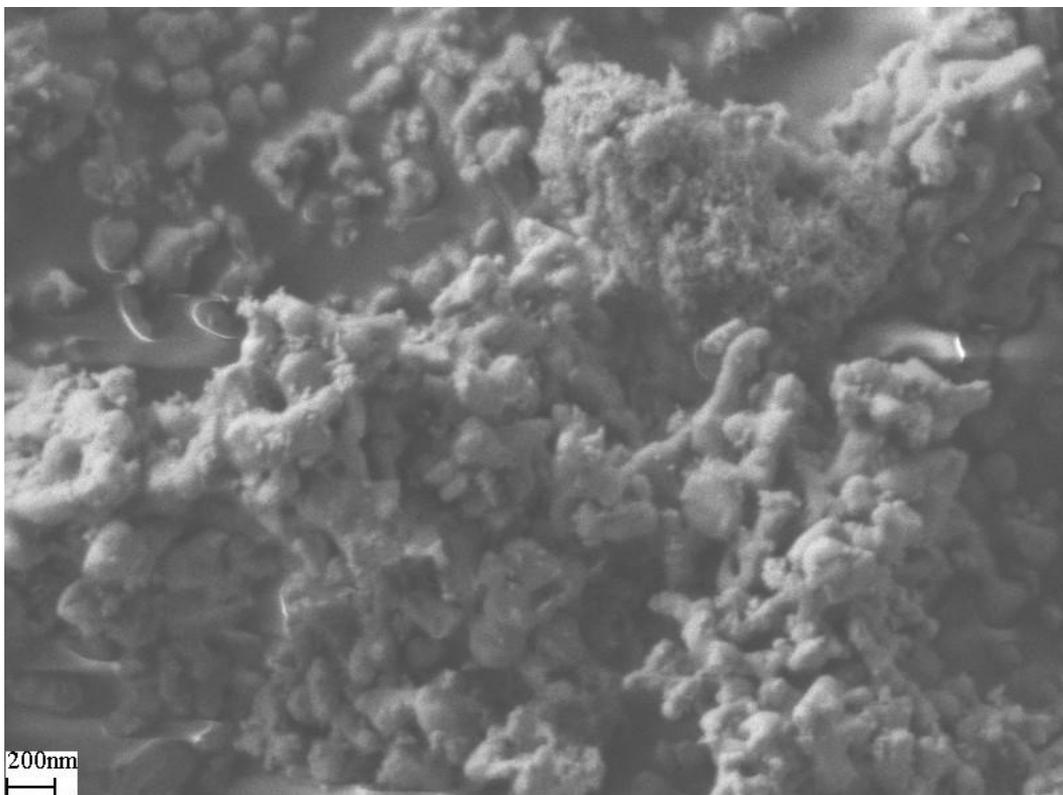
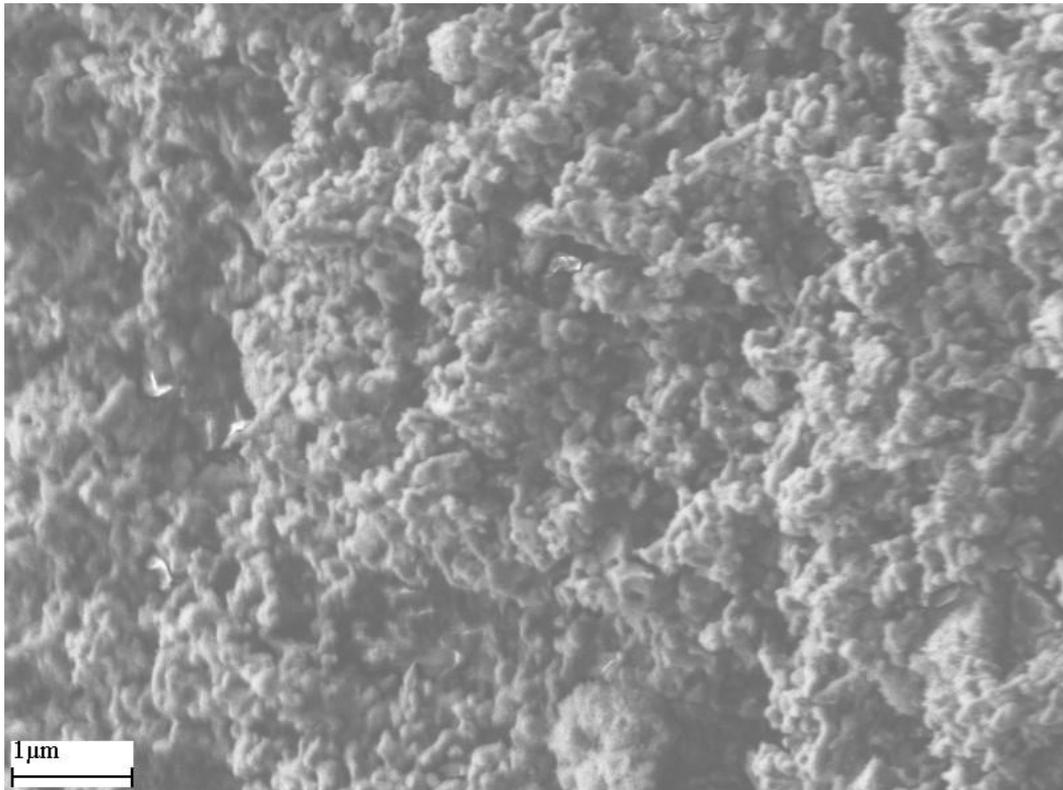


図 8 0.3μm(#30000)Al₂O₃砥粒(イギリス logitech 社)の SEM 画像

表 3 各研磨工程と研磨除去量

工程名	各研磨工程と研磨除去量[粒度(粒径)_砥粒/除去量]	
	機械研磨	CMP
O	N/A	N/A
A	#8000_Al ₂ O ₃ /10μm	N/A
B	#30000_Al ₂ O ₃ /10μm	N/A
C	N/A	15nm_SiO ₂ /10μm
D	#8000_Al ₂ O ₃ /10μm	15nm_SiO ₂ /10μm
E	#30000_Al ₂ O ₃ /10μm	15nm_SiO ₂ /5μm
F	#8000_Al ₂ O ₃ /10μm	15nm_SiO ₂ /20μm
G	N/A	15nm_SiO ₂ /20μm

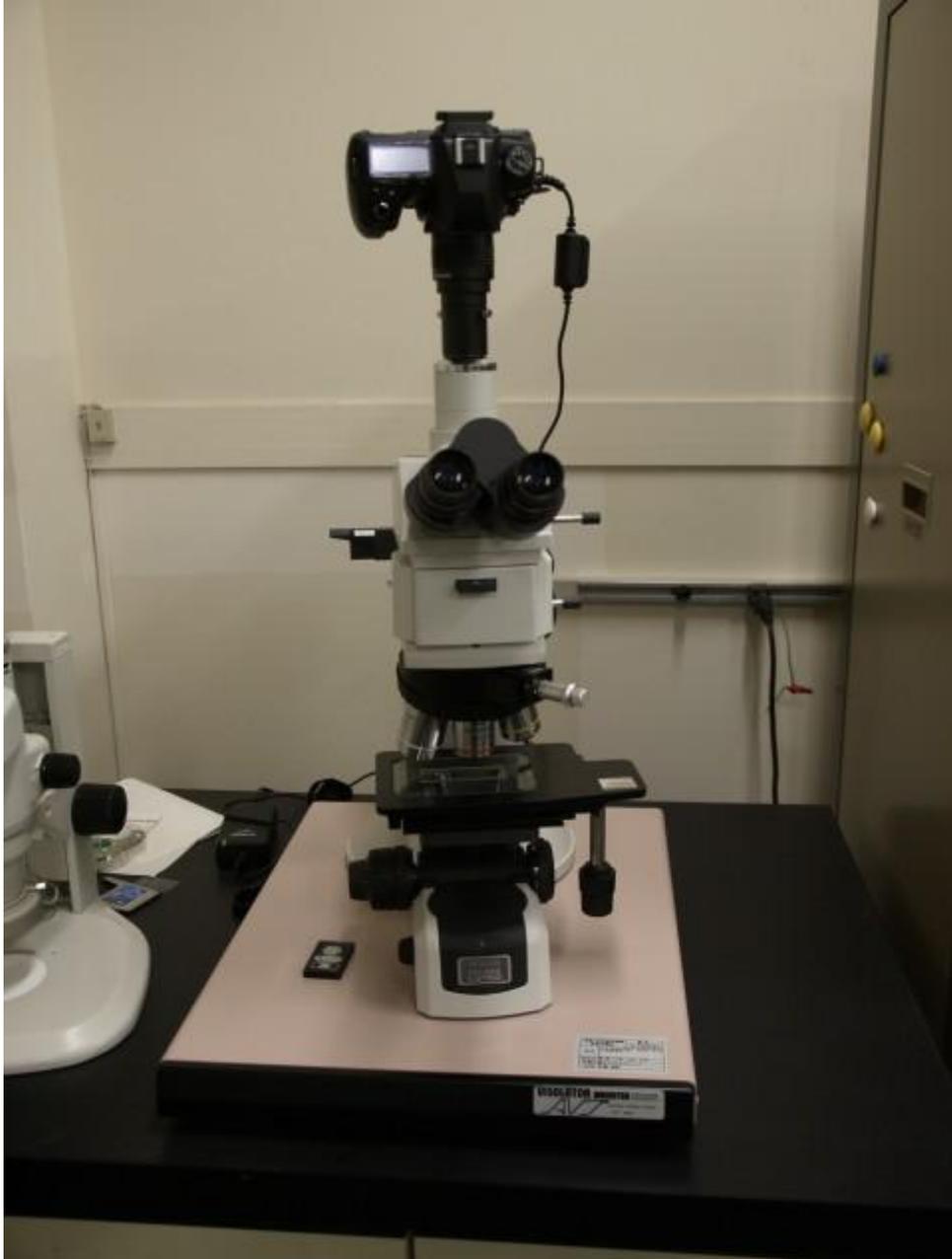


図9 ノマルスキー型微分干渉顕微鏡の外観

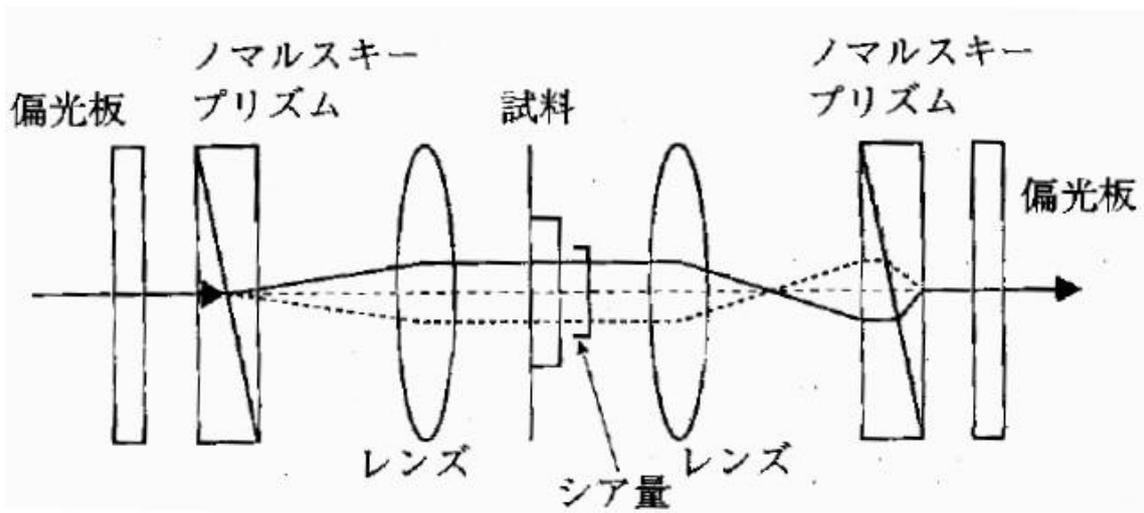


図 10 微分干渉顕微鏡の原理模式図³⁴⁾

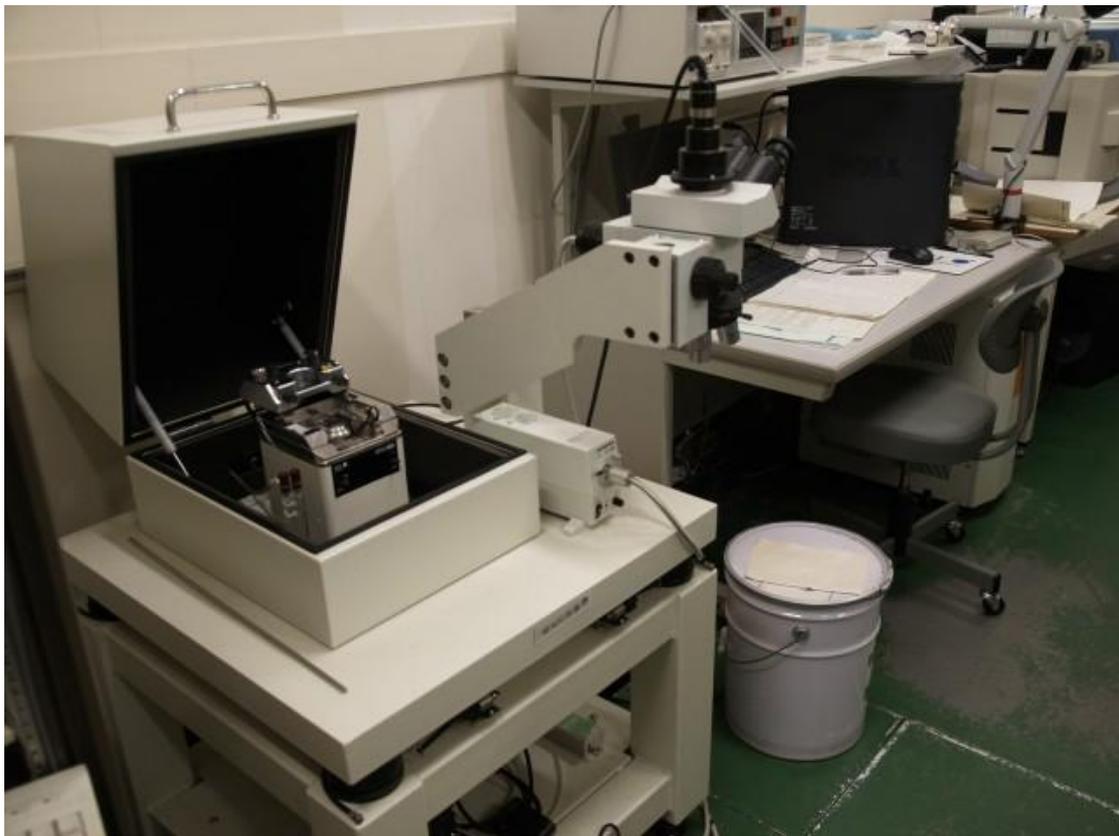


図 11 原子間力顕微鏡(AFM)装置の外観

(SII ナノテクノロジー社、SPI4000 型)

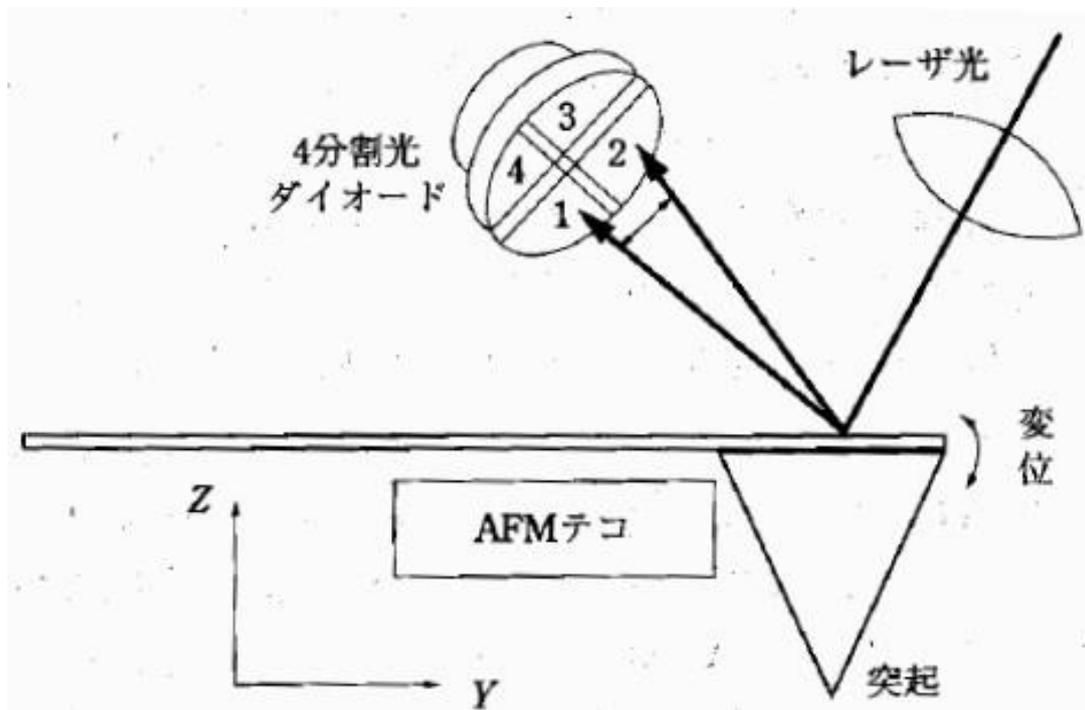


図12 光テコ方式 AFM のモデル ³⁵⁾

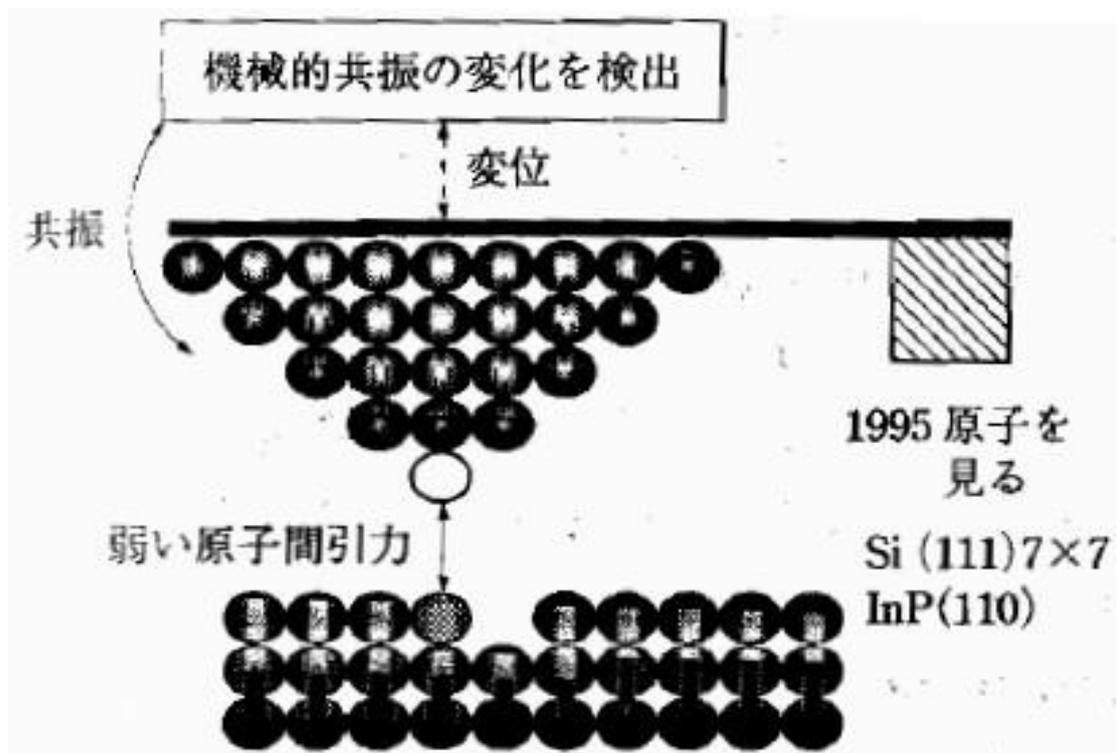


図 13 非接触原子間力顕微鏡(NC-AFM)のモデル³⁵⁾



図 14 室温フォトルミネッセンス(PL)測定装置の外観

(Accent 社 RPM-2000 型)

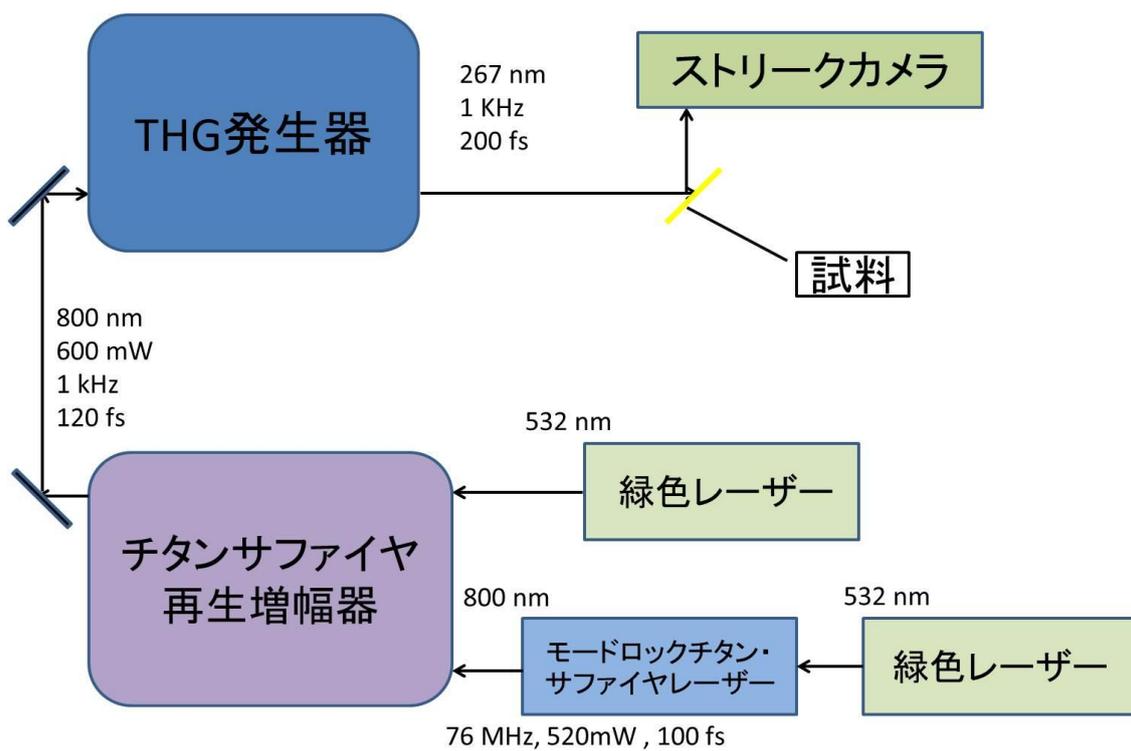


図 15 時間分解 PL 測定光学系模式図

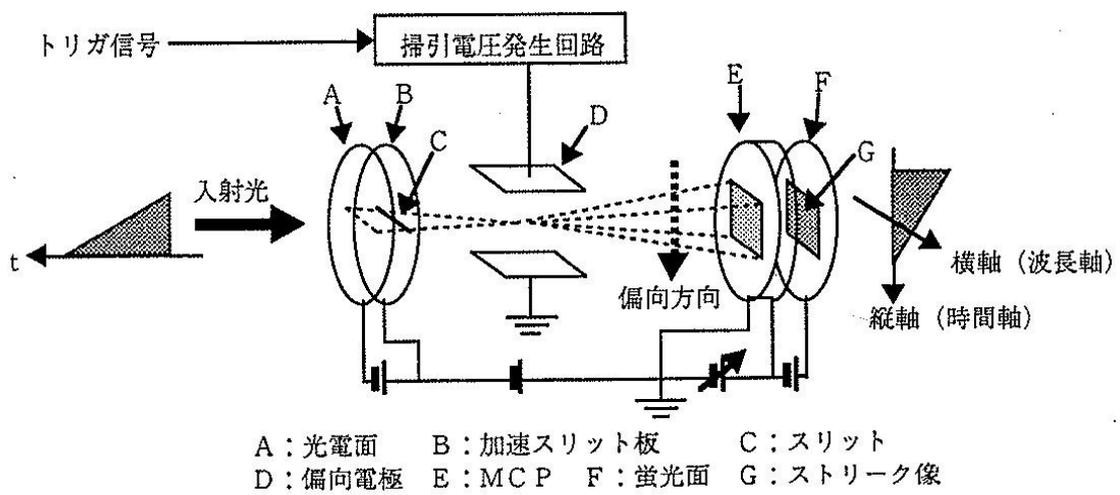


図 16 ストリークカメラ構造模式図³⁶⁾

第3章 実験結果 機械研磨・CMP工程が及ぼす

ZnO 単結晶表面物性への影響

本章では、行った実験に関する結果およびその考察を記す。

3-1. 結果と考察

各砥粒を用いた ZnO 研磨の平均的な厚み方向除去に関する研磨除去速度(研磨レート)はおよそ以下のとおりであった。

①#8000 機械研磨: $0.16 \mu\text{m} / \text{min}$

②#30000 機械研磨: $0.03 \mu\text{m} / \text{min}$

③CMP: $0.05 \mu\text{m} / \text{min}$

#8000 砥粒による研磨レートは他の2つに比べて3~5倍大きいことがわかった。また、CMPの砥粒は約15 nmと非常に微細でありながら、#30000による研磨よりも若干速いものであった。これは、アルカリ性溶液による溶去との相互作用が影響した結果と考えられる。

図 17 に各工程で研磨後のノマルスキー微分干渉顕微鏡観察像を示す。切り出したままの O 工程および機械研磨が最終工程である A、B 工程では、光学顕微鏡レベルで確認できる顕著な凹凸が確認された。それに対して、最終工程として CMP を施した C~G の試料では鏡面といえる平坦な面が観察された。一方、#30000(0.3 μ m)程度の砥粒を使用した機械研磨工程では、マクロな平坦化は実現せず、十分な平坦化のためにはさらに微細な砥粒が含有されたスラリーを用いた CMP が必要であることがわかった。また、注目したいのは、切り出し品に対して CMP のみを行った C, G 工程の場合でも十分に平坦化されている事である。しかしながら、G 工程のように長時間の CMP を行うと、試料面内と外周での溶去量の差から、試料エッジ部の溶去が先に進み、巨視的にはなだらかな斜面になってしまう問題が確認された。このような巨視的な歪みは、大径のウェハにおいてはその影響が大きくなると考えられる。pH 等、CMP 液の選択等によって溶去量を調整する必要があると考えられ、これらは今後の課題として残された。

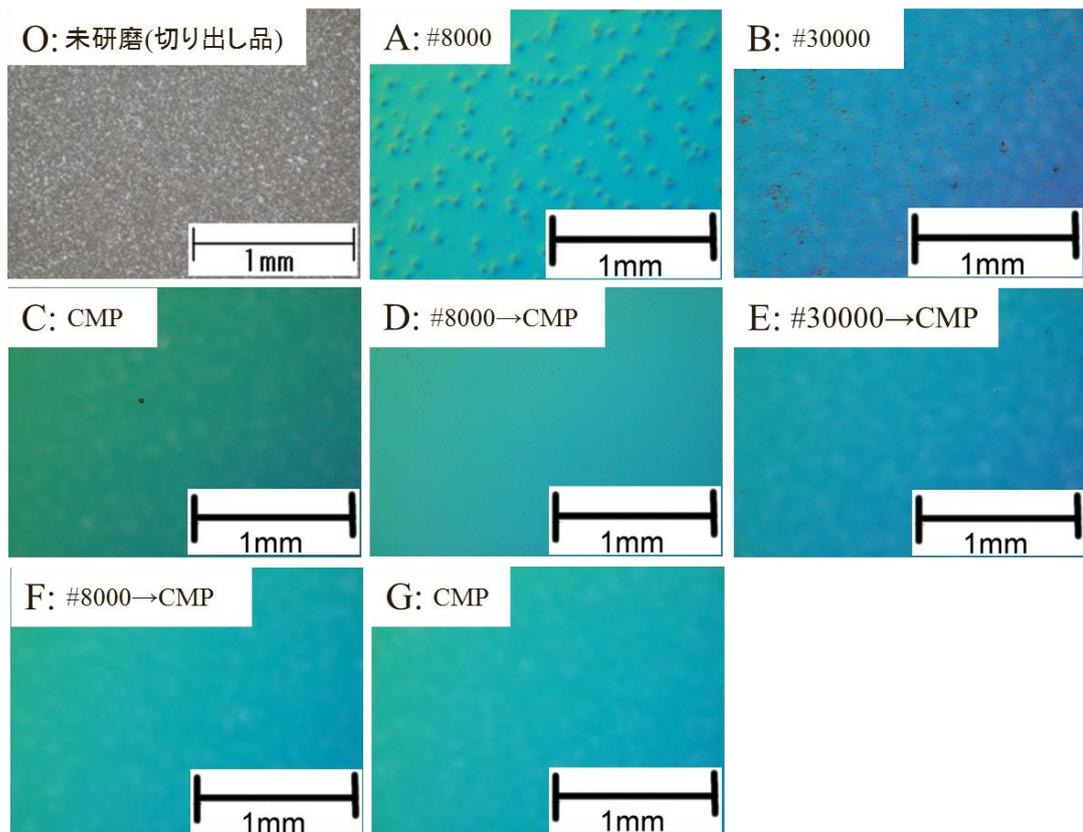


図 17 各工程後のノマルスキー微分干渉顕微鏡写真

(O)未研磨(ワイヤーソー切り出し)

(A)#8000 砥粒で $10\mu\text{m}$ 除去

(B)#30000 砥粒で $10\mu\text{m}$ 除去

(C)CMP で $10\mu\text{m}$ 除去

(D)#8000 砥粒で $10\mu\text{m}$ 除去→CMP で $10\mu\text{m}$ 除去

(E)#30000 砥粒で $10\mu\text{m}$ 除去→CMP で $5\mu\text{m}$ 除去

(F)#8000 で $10\mu\text{m}$ 除去→CMP で $20\mu\text{m}$ 除去

(G)CMP で $20\mu\text{m}$ 除去

図 18 および 19 に、工程 D と F の#8000 の機械研磨を経た後に CMP を施した試料の AFM 像を示す。表面粗さはそれぞれ 0.258 nm, 0.291 nm と見積もられ、また、場所によってはエッチピットのような構造が多く見られるなど、前段の処理の影響が残っている様子が観察された。それに対して、工程 C, E、および G の#8000 の工程を含まない試料では、エッチピットなどのない極めて平坦な表面が観察された。図 20 に#30000 工程後 CMP を行った E 工程の試料の AFM 像を示す。表面粗さは 0.036 nm 程度の非常に小さな値であった。本実験に用いた試料は c 軸に対して垂直に切り出したものであり、ZnO の c 軸方向の格子定数は 0.5nm である。図 20 の AFM 像においては、凹凸の無い ZnO の(0001)面が観察されており、原子レベルで平坦化がなされていることがわかる。図 20 にみられる等間隔の線は AFM 装置の機械的ノイズと考えられる。

#8000 での研磨を経た試料で確認されたエッチピットの存在は、pH=9.2 の CMP 液によって、欠陥の存在する箇所が選択的にエッチングされた結果であると考えられる。このことから、#8000 の機械研磨の工程を経た試料では、表面近傍にエッチピットの形成を誘起するような欠陥が存在していることが示唆される。これに対して、CMP のみ、あるいは、#30000 の機械研磨と CMP との組み合わせからなる工程で得られたエッチピットが観察されなかった試料では、比較的表面の欠陥濃度が低くなっていると考えられる。

しかしながら、どの試料面内のどの箇所でも図 20 のような像が得られるとは限らなかった。例として本実験で ZnO(0001)面に対して CMP のみを行った工程 C, G 後の試料表面 AFM 観察像を図 21, 図 22 に示す。CMP による 20 μ m 除去

を経た試料面である図 22 からは高低差が 1nm 程度のステップテラス構造が確認され、非常に平坦な面が得られたといえる。しかし、両図に多くみられる白点は、研磨の後の洗浄工程を経た後にも、試料表面に残存した砥粒の存在を示唆するものである。これらの白点は各工程どの試料にも確認されるものであった。これらの残留砥粒は素子の信頼性を阻害する可能性が示唆されるため、洗浄工程の再検討が課題である。SIMS 測定によるこれらの残留砥粒の熱処理前後の影響に関する考察は後に示す。

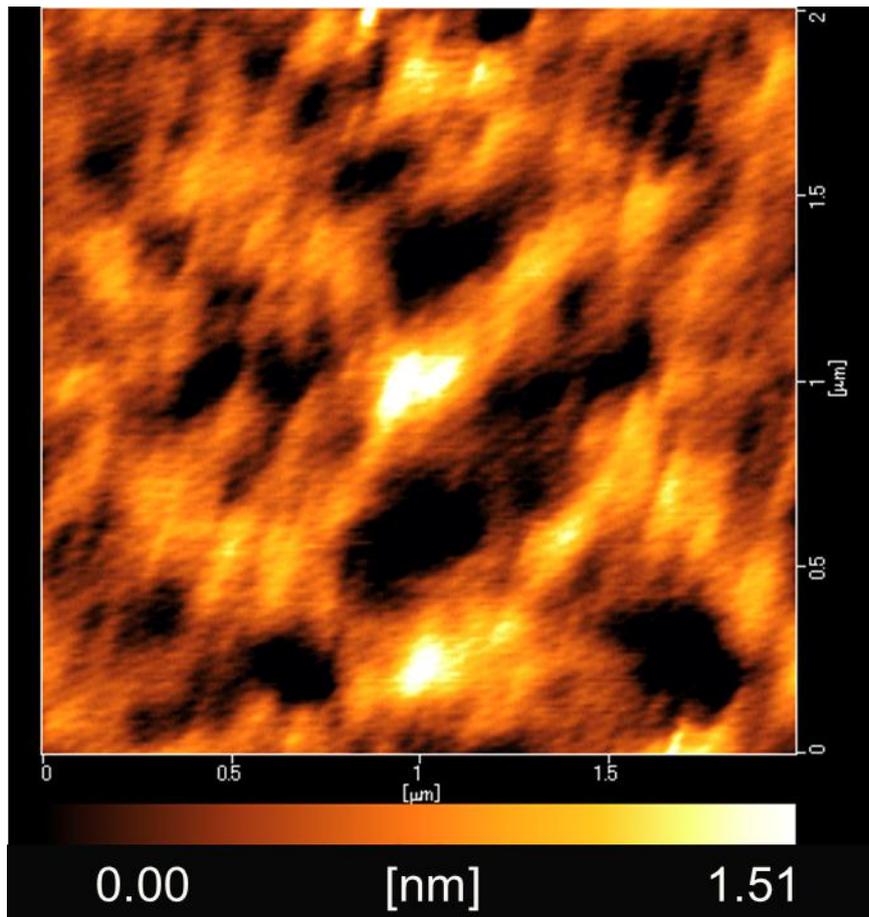


図 18 #8000 による研磨経由後 CMP 処理(表 3, D 工程)を行った

ZnO(0001)面の AFM 観察像

(走査範囲 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, 面内平均粗さ $R_a = 0.258\ \text{nm}$)

(除去量: #8000- $10\ \mu\text{m}$, CMP- $10\ \mu\text{m}$)

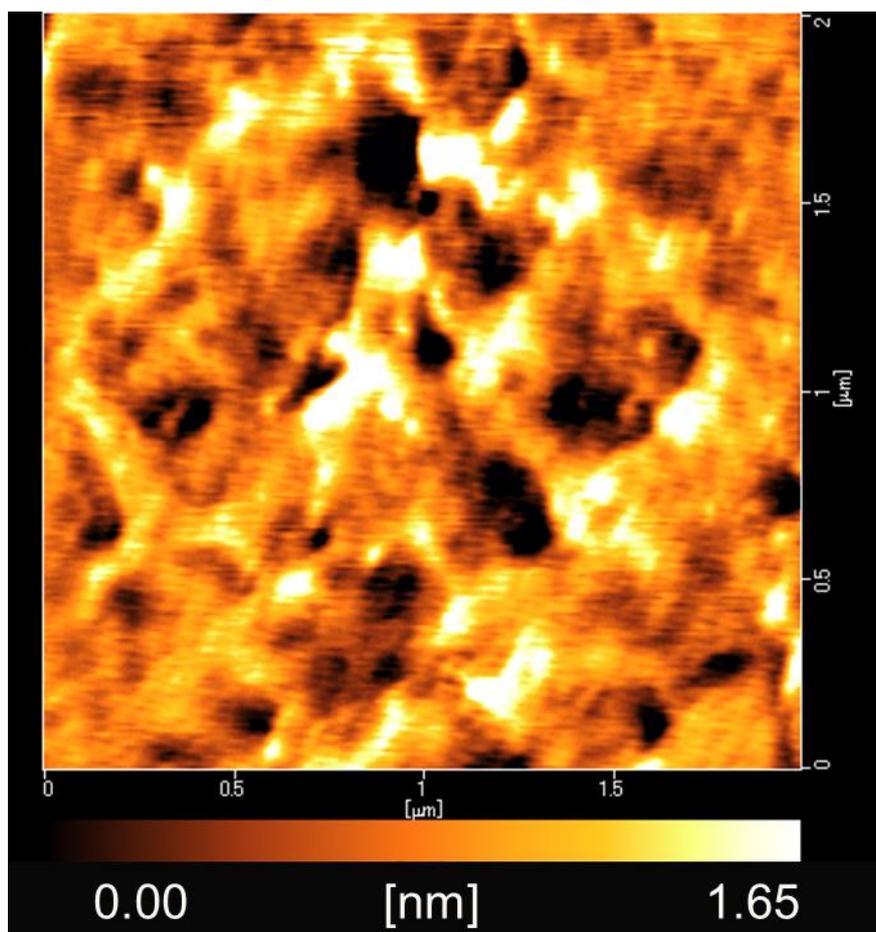


図 19 #8000 による研磨経由後 CMP 処理を行った(表 3, F 工程)

ZnO(0001)面の AFM 観察像

(走査範囲 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, 面内平均粗さ $R_a = 0.291\ \text{nm}$)

(除去量: #8000- $10\ \mu\text{m}$, CMP- $20\ \mu\text{m}$)

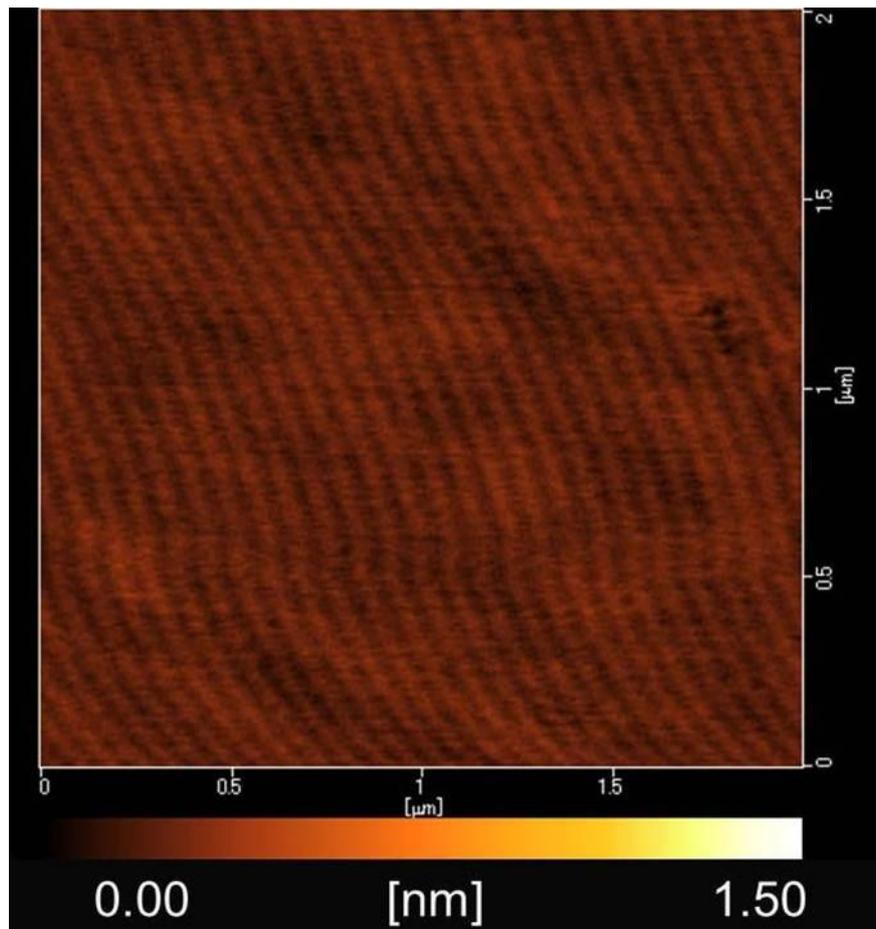


図 20 #30000 による研磨経由後 CMP 処理を行った(表 3, E 工程)

ZnO(0001)面の AFM 観察像

(走査範囲 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$, 面内平均粗さ $R_a = 0.036\ \text{nm}$)

(除去量: #30000- $10\ \mu\text{m}$, CMP- $5\ \mu\text{m}$)

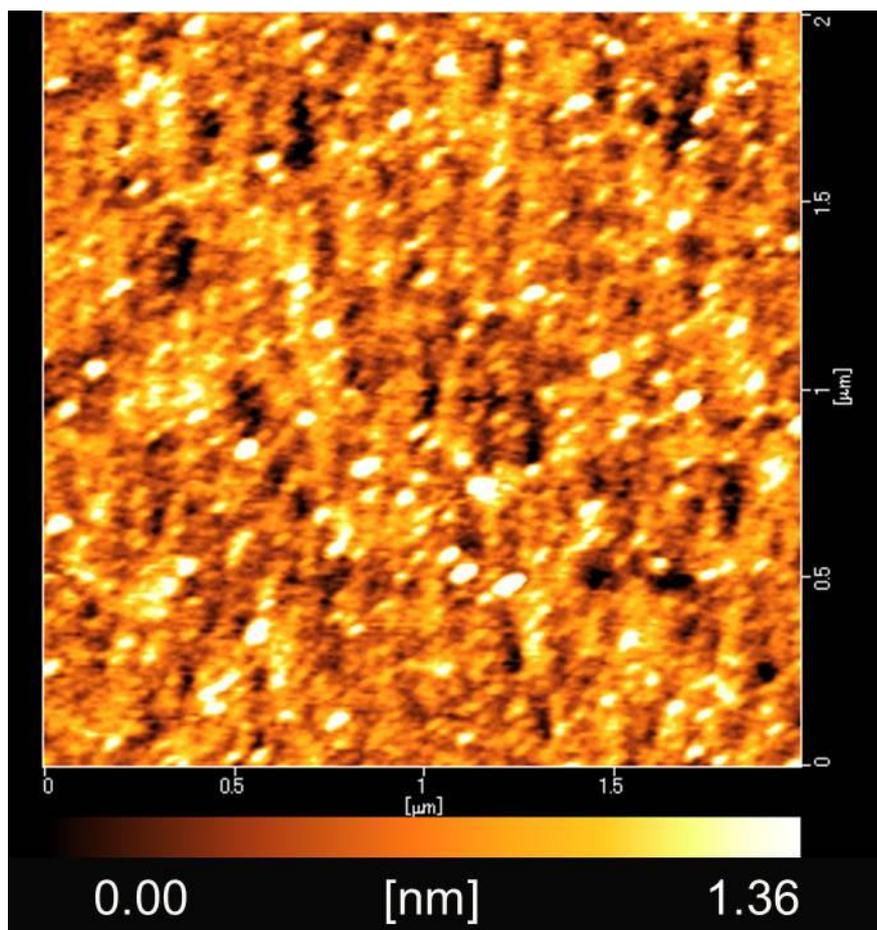


図 21 切り出し品に対して CMP 処理のみを行った(表 3, C 工程)

ZnO(0001)面の AFM 観察像

(走査範囲 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)

(除去量: CMP- $10\ \mu\text{m}$)

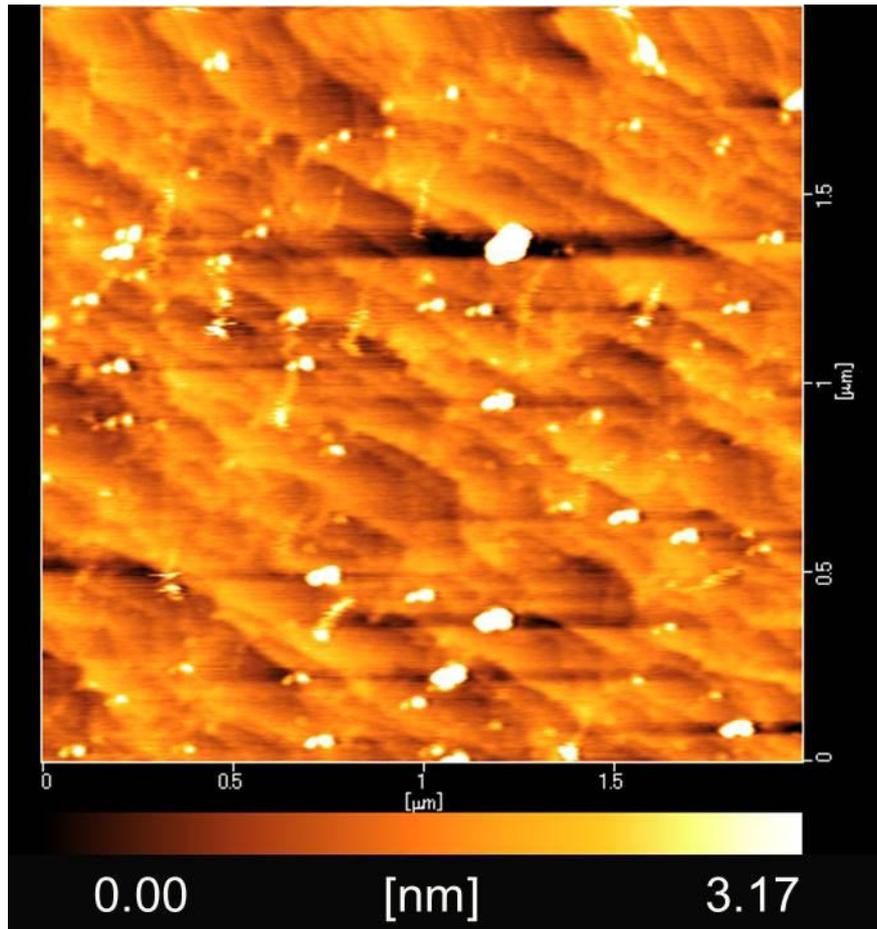


図 22 切り出し品に対して CMP 処理のみを行った(表 3, G 工程)

ZnO(0001)面の AFM 観察像

(走査範囲 $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$)

(除去量: CMP- $20\ \mu\text{m}$)

続いて、図 23 に表 3 に示した各研磨工程後の試料の室温 PL スペクトルを示す。横軸は波長、縦軸は発光強度の対数である。各スペクトルにみられる 380nm 付近のピークが ZnO のバンド端発光であり、本来 ZnO から観測される発光である。これに対して、450nm から 800nm にかけてのブロードなピークは欠陥に由来する発光である。CMP のみで 20 μ m の除去を行った試料である G 工程での発光は、他の試料と同等のレーザーパワーでは検出限界に達してしまうほどの大きなバンド端発光が観測されたため、図からは省略した。

まず、切り出したままの結晶、および最終工程が機械研磨の A, B と、最終工程が CMP である C~G を比較すると発光スペクトル全体に大きな差があることが分かる。このことは、切り出したまま、あるいは機械研磨のみを施した場合には、結晶の表面近傍に発光を阻害する欠陥が高濃度に存在し、光で励起された電子と正孔が熱的に緩和してしまい、発光せずに再結合してしまっていることを示している。それに対して、最終工程に CMP を含む試料では、比較的高い発光強度が得られており、CMP によって、切断や機械研磨工程で形成された欠陥を含むダメージ層が除去できていることが示唆される。

さらに、最終工程が CMP である C~G を比較すると、比較的粗い砥粒である #8000 アルミナ砥粒による研磨を経由した D 工程で得られた試料では、他の #8000 での研磨を含まない工程で得られた試料に比べて、バンド端発光の強度が 10 分の 1 程度に低く、さらに欠陥由来と考えられる可視部の発光のほうが小さくなっていることがわかる。逆に、C, E, G の工程を経た試料では、高い強度のバンド端発光が得られており、可視部の発光が抑えられている。

先に示した AFM 観察の結果、#8000 での工程を含む試料では、エッチピットの存在が確認できていることから、#8000 の工程によって、エッチピットの原因や発光効率の低下の原因となる欠陥が導入され、そこで導入された欠陥を含むダメージ層が、CMP 工程で除去し切れていないことが示唆される。#8000 での機械研磨の後の CMP 除去量が多い工程 F を経た試料でも、バンド端発光の強度は、工程 C や E を経た試料よりも低いままであった。

特に、興味深いことは、工程 C や G の CMP のみで研磨された結晶がもっとも強いバンド端発光と最も弱い欠陥発光を示したことである。このことは、#8000 の機械研磨を施した表面よりも、カッターで切断したままの表面の方が、欠陥濃度、あるいは欠陥が高濃度に生成したダメージ層の厚さが小さく、CMP 工程によってそうしたダメージ層が容易に除去できたことを示唆している。

これらの事から、#8000 による研磨は CMP によって容易に除去できない欠陥層を形成し、その厚みは切り出し工程や#30000 による研磨で発生する欠陥層の厚みを大きく上回ることが示唆された。

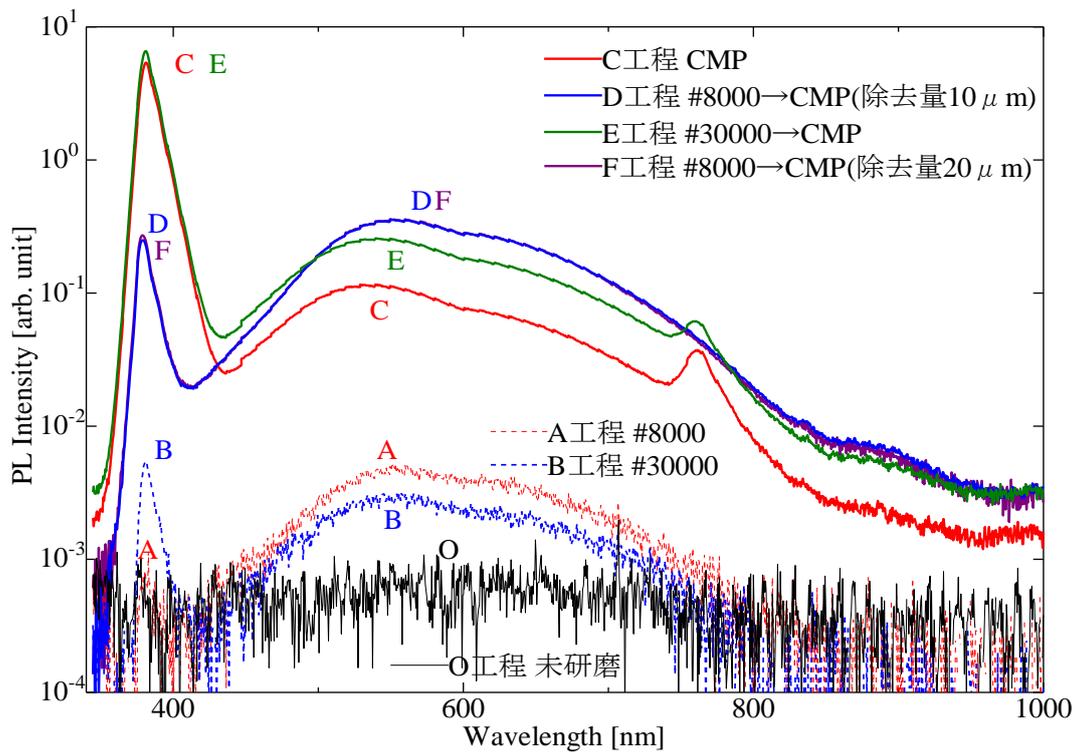


図 23 表 3 の各工程を経た試料の室温 PL 発光スペクトル

そこで、図 24 に最も大きなバンド端発光が観察された G 工程と、未だ多くの欠陥を残すことが示唆された F 工程を経た 2 種類の試料に対して低温での PL 測定を行った結果を示す。横軸にエネルギー、縦軸は発光強度の対数をとっている。この結果から、両者のバンド端発光の様子が異なっていることが確かめられる。この G 工程を経た試料の励起子発光のスペクトルは、これまでに報告されている高結晶性の ZnO の発光のスペクトル波形に近い波形である³⁷⁾。低温でのバンド端発光スペクトルは、試料中に含まれる欠陥構造や不純物の種類を反映することが知られていることから、#8000 の工程を経るか、経ないかによって、試料中に含まれる欠陥の構造や濃度が大きく異なっていることが、この結果からも確認された。なお、ここで見られた発光スペクトルの帰属については、現在、検討中である。

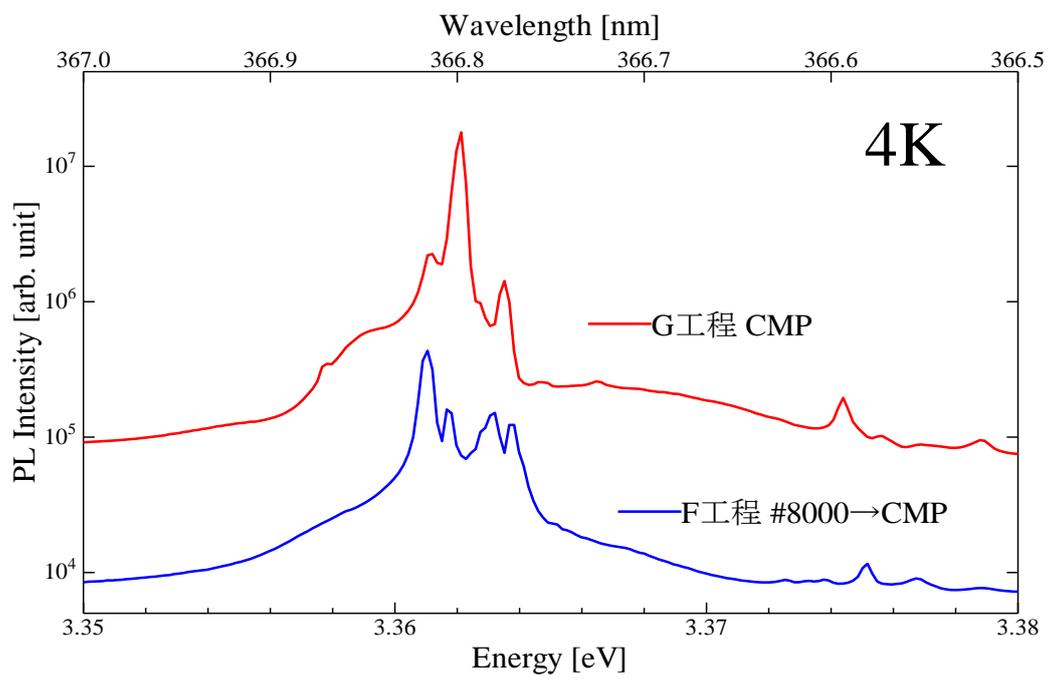


図 24 工程 F および G の温度 4K における低温 PL 発光スペクトル

次に、先ほどと同様に最も大きなバンド端発光が観察された G 工程と未だ多くの欠陥を残すことが示唆された F 工程を経た 2 種類の試料に対して、時間分解 PL 測定を行った結果を図 25 に示す。横軸に、励起パルスによる励起からの時間経過(相対時間)、縦軸に、各時間後との PL 強度を示している。

この図から、工程 G を経た試料、すなわち、#8000 の機械研磨工程を経していない試料の方が、#8000 の工程を経た試料に比べて蛍光寿命が長いことが分かった。一般に、欠陥濃度が高まると、光で励起された電子や正孔が欠陥に捉えられる確率が高くなるために、バンド端発光の蛍光寿命が短くなると考えられている。このことから、#8000 の研磨工程を含む試料においては、試料中の欠陥濃度が相対的に高くなっていることを示唆している。

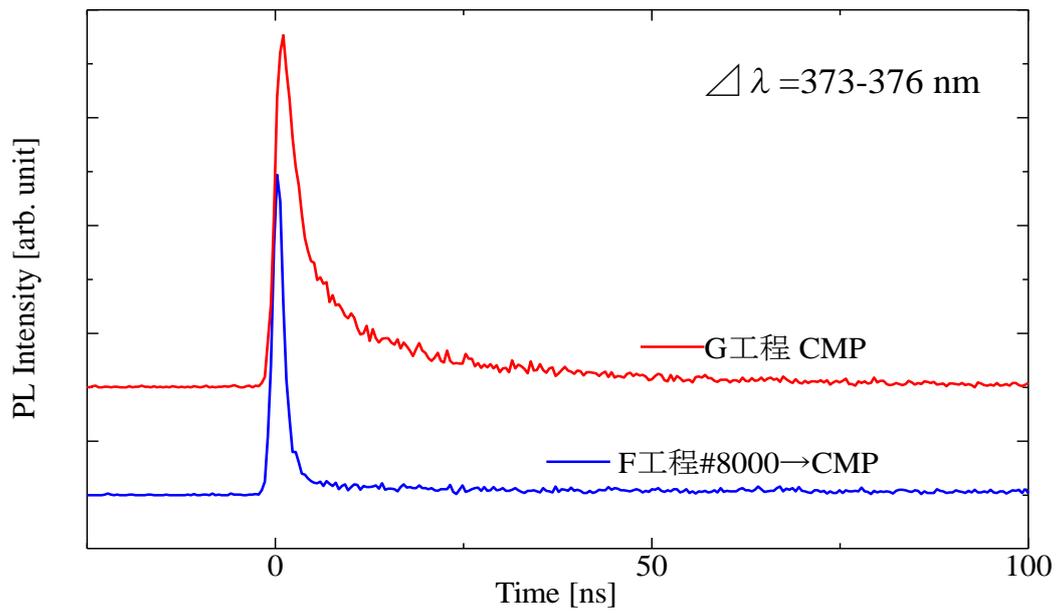


図 25 F および G 工程を経た試料の
波長範囲 373-376 nm における時間分解 PL 測定結果

以上の結果から、#8000 の工程を経た試料では、高濃度の欠陥を含む比較的厚いダメージ層が形成され、そのダメージ層は、本研究で行った CMP 工程で除去した除去厚よりもさらに厚い範囲に及んでいると考えられる。

一般の研磨プロセスでは、比較的粗い砥粒を用いた研磨によって、マクロな平坦性(平行度)を得た上で、微細な砥粒を使った研磨や CMP プロセスによってその面をさらにミクロなスケールで平坦化する工程がとられる。しかし、本研究の結果は、ひとたび、粗粒による研磨の工程を行うと、それによって非常に厚いダメージ層が形成されてしまい、後の微細な砥粒を使った研磨や CMP でそのダメージ層を除去することが容易でなくなることを示している。したがって、ZnO の研磨においては、初期の研磨工程から、ダメージの少ない微小な砥粒を使用した研磨をしなければならないことを意味している。

図 26 から図 28 に、機械研磨で導入されたダメージ層の厚さを求めるための実験結果を示す。ここでは、#30000 の砥粒によって、7 μm 除去した後に、CMP によって 1 μm 、さらに、10 μm を除去した後の PL スペクトルを比較しており、複数スペクトルは ZnO 試料基板の面内での発光強度の分布を表している。図 26 に示した CMP によって表層を 1 μm のみを除去した場合には、試料の面内の発光強度が不均一であった。これに対して、図 27 に示される CMP によって 10 μm 除去した試料では、発光強度が高く、また、面内の発光強度も均一であった。このことは、#30000 の機械研磨、あるいは、その前段のワイヤーソーによる切断で導入されたダメージ層の厚さが、10 μm 以下であることを示唆する。これに対して、表 3 の工程 D の試料と F の試料を比較すると、#8000 での研磨工程

を経た試料では、その後の CMP によって $10\mu\text{m}$ よりも厚い層を除去しても、顕著な発光強度の回復は確認されなかった。

また、良好なバンド端発光が見られた図 27 の試料に対してさらに #30000 で $2\mu\text{m}$ の除去を行った結果を図 28 に示す。この図からは発光強度の大きな減少がみられ、良好な発光がみられた試料に対しても、#30000 砥粒による研磨が発光を阻害する欠陥を導入すること、また、CMP 後に見られた良好な発光が試料表面の汚れ等によるものではないことを示唆している。

以上の結果は、#30000 の機械研磨やカッターでの切断工程によって形成されるダメージ層の厚さが $10\mu\text{m}$ 程度にとどまるのに対して、#8000 の研磨でもたらされるダメージ層の厚さはこれを大きく上回ることを示している。

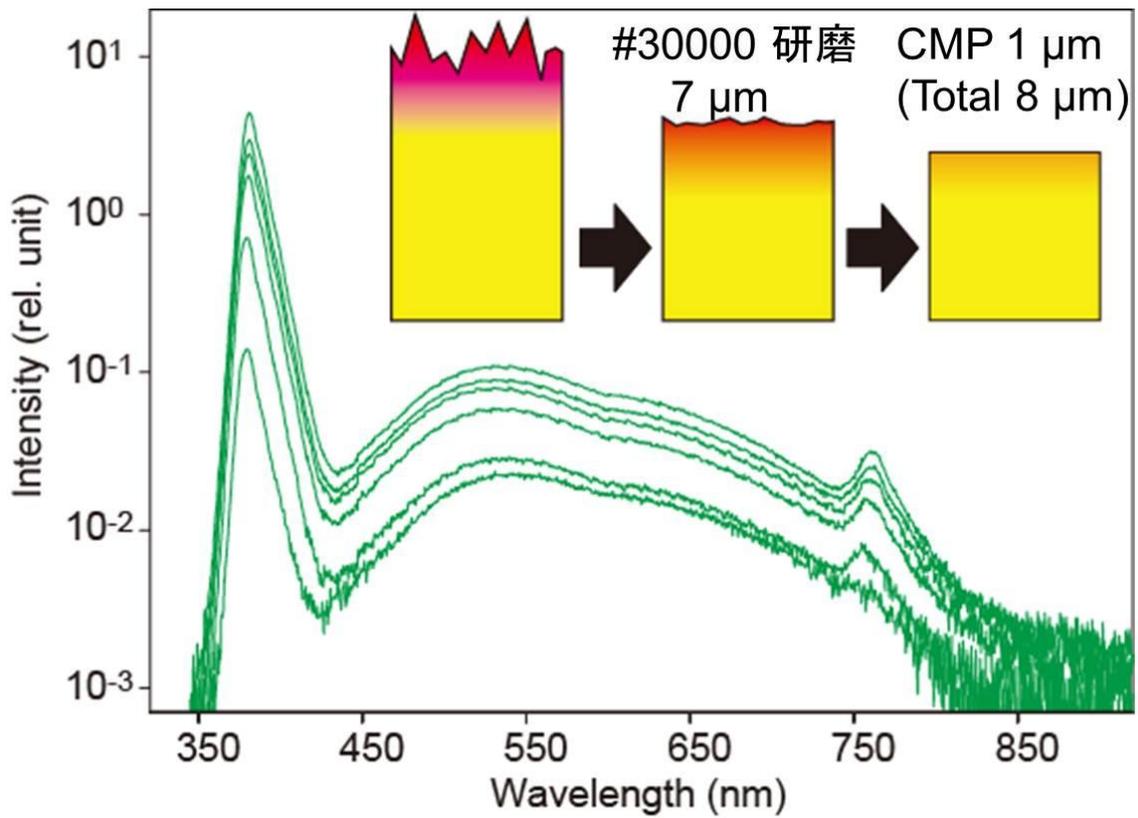


図 26 #30000 で 7 μm 除去後、CMP で 1 μm 除去した試料の
室温 PL 発光スペクトル(複数スペクトルは試料面内の発光強度分布)

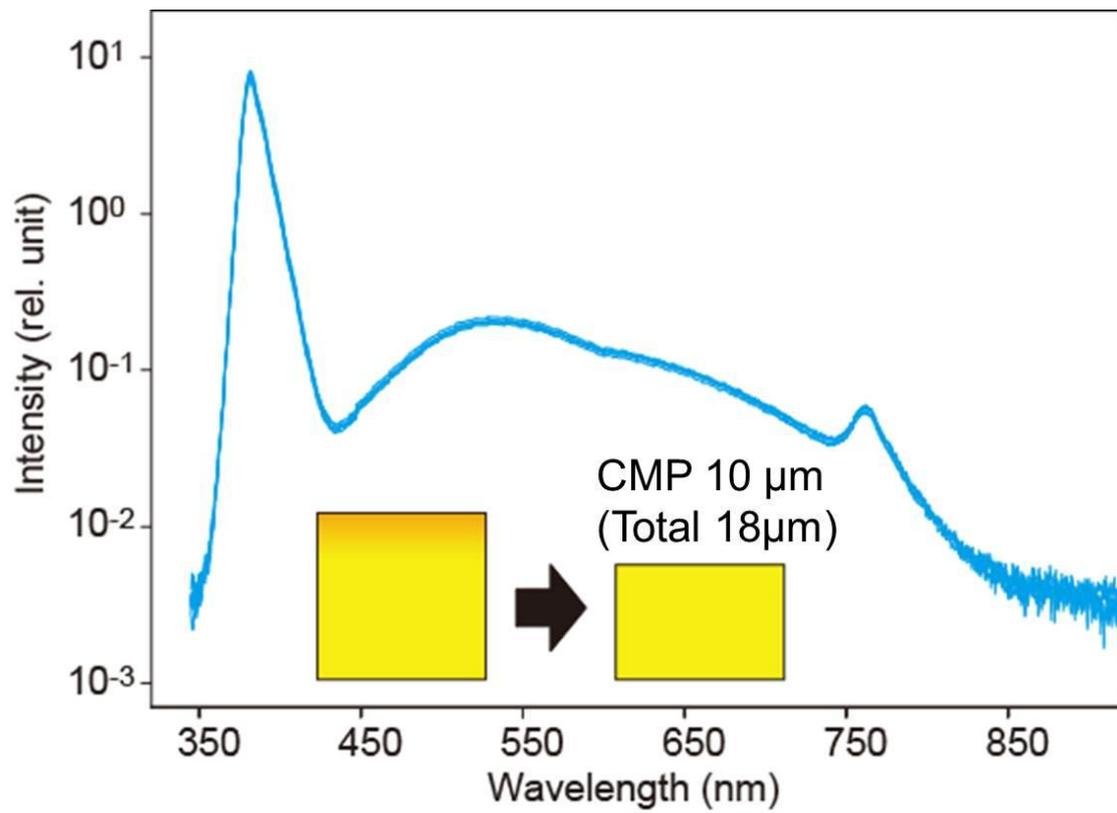


図 27 #30000 で $7\mu\text{m}$ 除去後、CMP で $11\mu\text{m}$ 除去した試料の
室温 PL 発光スペクトル(複数スペクトルは試料面内の発光強度分布)

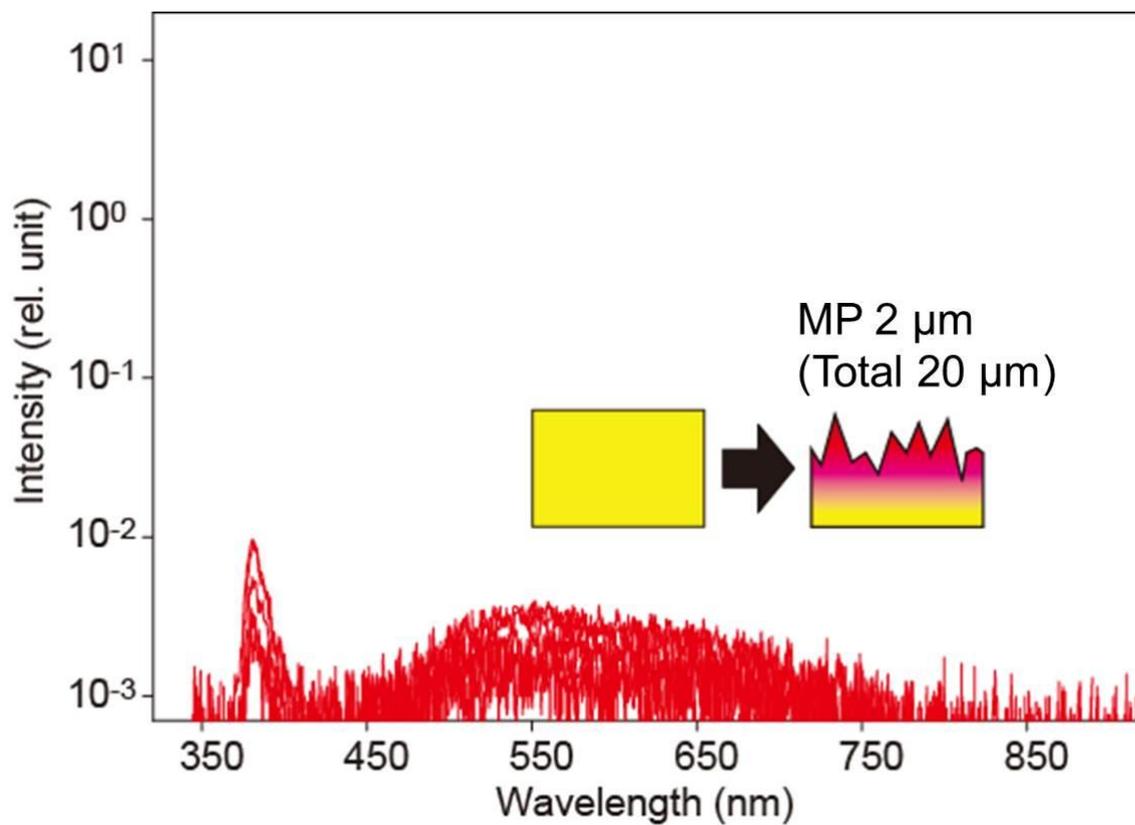


図 28 #30000 で $7\ \mu\text{m}$ 除去後、CMP で $11\ \mu\text{m}$ 除去し、

さらに#30000 で $2\ \mu\text{m}$ の除去を行った試料の

室温 PL 発光スペクトル(複数スペクトルは試料面内の発光強度分布)

最後に、研磨によって導入される不純物の効果について述べる。表 3 に示した B および E 工程の試料に対して SIMS による検討を行った。しかし、#30000 による機械研磨が最終工程である B 工程の試料では面粗さの影響が大きく、正確なデータが得られなかった。そのため、ここでは E 工程の試料に対して行った実験結果を示す。研磨直後の表面でのアルミ、シリコン、リチウムの濃度の深さ方向依存性を図 29 に、また、その試料を熱処理した後の不純物分布を図 30 に示す。ここで、リチウムは ZnO 単結晶製造時における水熱合成の際に用いられる溶媒由来であると考えられる。これに対して、アルミ不純物の濃度は、研磨直後では低く、研磨直後の状態に比べて熱処理した試料の方が、高濃度のアルミ不純物を含んでいることが分かった。

このアルミ不純物の起源については、現在検討を進めているところである。現在考えられる可能性のひとつとして、研磨時のアルミナ砥粒が試料表面に付着しており、これが熱処理によって結晶内に拡散したことが考えられる。図 21 および図 22 は、熱処理前の結晶の AFM 像であり、この図で見られる白点は、研磨の後の洗浄工程を経た後にも、試料表面に残存した砥粒の存在を示唆するものである。すなわち、こうした残留砥粒が熱処理によって ZnO 結晶内に拡散した可能性が考えられる。

一方、熱処理という工程は、炉、坩堝などの様々な材料に含まれる元素によって試料を汚染する可能性のある工程であり、仮に研磨後の試料表面が清浄に仕上げられていたとしても、熱処理中にアルミニウム汚染が起こる可能性がある。

そのため、今後、このアルミニウムの混入に関する検討をさらに深め、その汚染の原因を解明するとともに、その原因を取り除き、さらに高純度な表面を得るための努力が必要である。

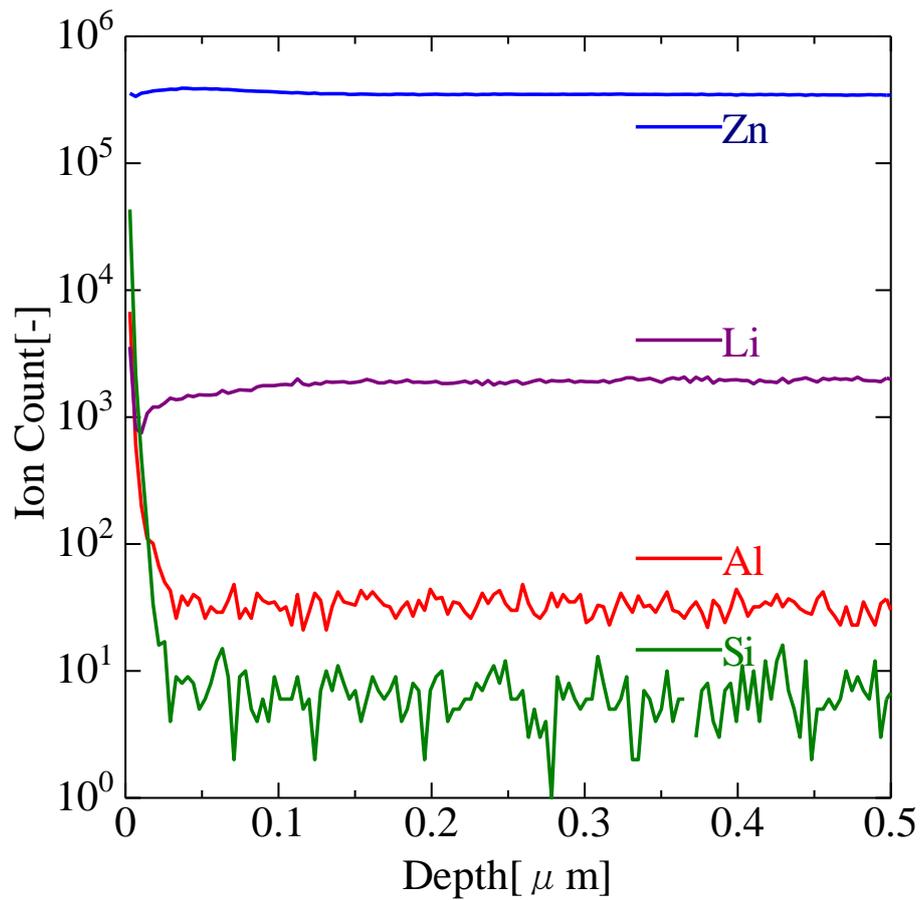


図 29 E 工程(#30000→CMP)を経た試料表面の熱処理前

不純物濃度(Li, Al, Si)の SIMS 深さ方向プロファイル

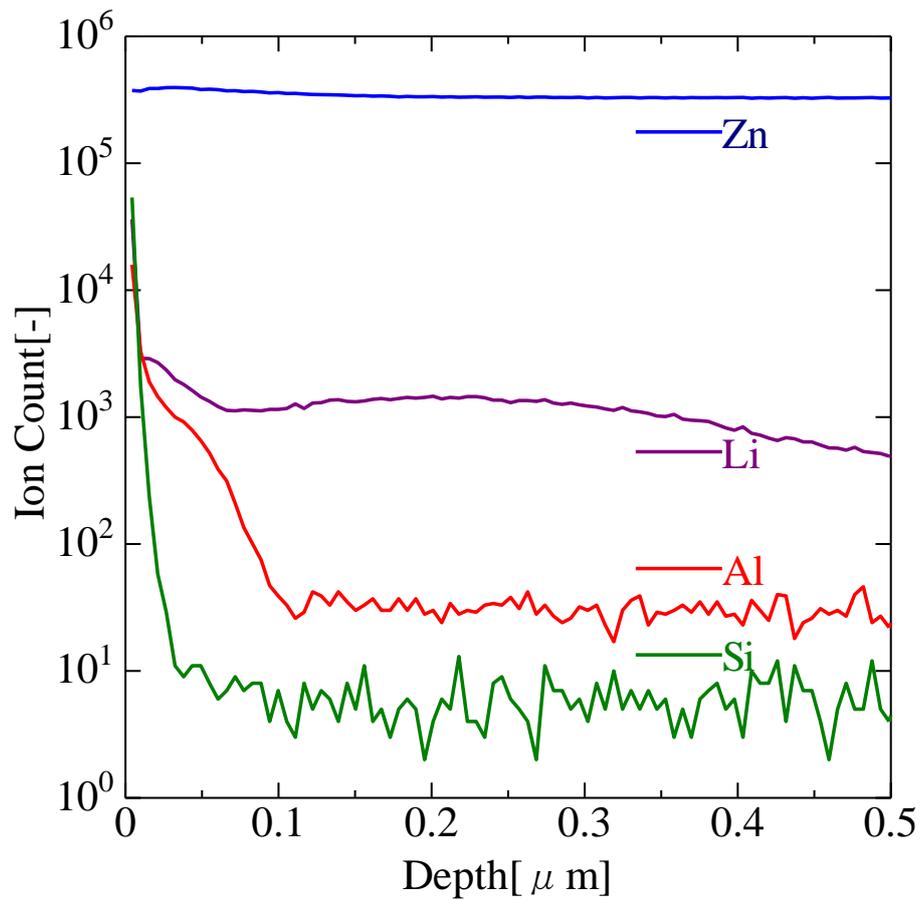


図 30 E 工程(#30000→CMP)を経た試料表面の熱処理後

不純物濃度(Li, Al, Si)の SIMS 深さ方向プロファイル

(熱処理: 大気中, 1000°C, 12h)

3-2. まとめ

実験結果の解析から、酸化亜鉛単結晶(0001)面の研磨において本実験で得られた結果は以下のようなになる。

微分干渉顕微鏡観察から鏡面という表面状態を得る事に関しては、CMP 処理を施す事で容易に得られる事が分かった。一方、機械研磨工程による研磨後の試料の微分干渉顕微鏡による表面観察の結果から、試料表面に比較的大きな凹凸が確認され、鏡面は得られなかった。また、CMP による除去量が多い工程では、試料面内と試料エッジ部での CMP による溶去量の差から、巨視的に見るとなだらかな斜面になってしまう様子が確認された。

AFM 観察からは、最終工程として CMP を施すことで、原子レベルで平坦な ZnO 表面が得られることが分かった。しかしながら、試料、測定箇所によっては前段の処理の影響が残っている様子が観察された。特に、#8000 の機械研磨を経た試料ではエッチピットのような構造が多く見られ、欠陥濃度が高いことが示唆された。また、面に残存した砥粒の存在を示唆する AFM 像も観察された。これらの残留砥粒は不純物元素の供給源として機能する可能性が示唆される。SIMS 測定の結果より、熱処理後にアルミ不純物の増加が確認された。これらの不純物が残留砥粒に由来するものであると考えると、これらの残留砥粒は素子の信頼性を大きく阻害する可能性が示唆されるため、洗浄工程の再検討が課題として残された。

また、PL 測定からは、ZnO のバンド端の発光強度を高結晶性の指標、可視部の発光を欠陥濃度の指標として考えると、機械研磨が最終工程である試料の発

光強度が非常に低いのに対して、最終工程として CMP を行うことで、良好な発光が確認された。これは、機械研磨が発光を阻害する非常に大きな欠陥層を導入することをあらわし、また CMP によってその欠陥層を除去できることを示唆するものであった。しかしながら、#8000 砥粒の粗い研磨を経た後に、CMP を行った場合でも、#30000 を経て CMP、もしくは切り出し品に対して直接 CMP を行った場合に比べてバンド端発光強度が 10 分の 1 程度に小さく、また可視部の発光が大きいことから、#8000 砥粒のような粗い砥粒によって導入された欠陥層は CMP 後にも残っていることを示し、#8000 のような粗い砥粒は、CMP によって除去が困難な深さの欠陥層を導入してしまう事が分かった。

また、#8000 を経由し CMP を行った試料と CMP のみを施した試料の低温における PL 発光測定を行った結果、CMP のみを施した試料からは高結晶性の ZnO に見られる発光が確認された。

低温 PL 測定と同様の試料に対して時間分解 PL 測定による蛍光寿命の測定をおこなった。その結果、#8000 を経由後 CMP を行った試料と比べて、CMP のみを行った試料の蛍光寿命が非常に長いことが確認された。このことから、#8000 経由では、欠陥濃度が高いことが示唆された。一方 CMP のみの試料では、比較的結晶性がよく欠陥濃度が低いことが示唆された。

また、試料切り出し工程および#30000 砥粒による機械研磨によって発生するダメージ層の厚みは、同じ試料に対して#30000 砥粒による研磨および CMP を行った試料の比較により 10 μ m 程度であることが予想された。しかしながら、#8000 砥粒によって発生する欠陥層の厚みは、上記実験による除去量 20 μ m を

大きく超える欠陥を導入することが示唆された。

以上より ZnO の研磨に関しては従来一般的な半導体結晶に対して行われてきた粗い砥流を用いた研磨後、微細砥粒研磨や CMP を行うといった工程は硬度の低い ZnO の研磨に適用することは適当でないことが示唆された。すなわち、ひとたび粗粒による研磨の工程を行うと、それによって非常に厚いダメージ層が形成されてしまい、後の微細な砥粒を使った研磨や CMP でそのダメージ層を除去することが容易でなくなることを示している。したがって、ZnO の研磨においては、初期の研磨工程から、ダメージの少ない微小な砥粒を使用した研磨をしなければならないことを意味している。

以上を踏まえて考えられる今後の展望としては、次に示すようなことが挙げられる。

本実験により、ZnO(0001)面の研磨における最適なプロセスが実験的に推定された。しかしながら、#30000 砥粒での研磨や CMP 工程の研磨除去速度(以下研磨レート)は、第 3 章第 2 項初めに示した通り、研磨レートが遅いという問題点がある。その問題点を解決するための一つの策として、#30000 砥流での研磨の際に pH を変化させるという方法が挙げられる。CMP に準ずるこの方法をとることにより、速いレートでかつ、ダメージの少ない研磨を行うことが出来る可能性がある。この工程で速い研磨レートが得られた場合は、最終的に本実験で用いたような微細な砥粒すなわち 15 nm 程度の微細な砥粒が含有された CMP スラリーを用いることで平坦かつ良好な光学特性を有した高品質な面が得られると考えられる。しかし、この方法は、本実験で確認されたような、試料面のエ

ッジ部の CMP による歪みの発生が顕著になってしまう可能性が示唆される。これらの CMP 工程特有の問題点を回避するための、他方からのアプローチとして、CMP スラリーの pH を溶去量の影響が少ない値に調整したのち、研磨パッドの最適化を行う方法が挙げられる。研磨の際に用いるパッドには様々な材質で作られており多くの種類がある。研磨時において、そのパッドの最適化をはかる事で研磨レートの改善および、より最適な表面状態を得ることができる可能性がある。

また、本実験において十分に行うことができなかった ZnO(000-1)面に関しての研磨の検討も今後の検討課題に挙げられる。しかしながら、ZnO(000-1)面は(0001)面に比べて耐食性が低いことが知られており³⁾、本実験で用いた CMP スラリーによる研磨を行った際の研磨レートが $0.28 \mu\text{m}/\text{min}$ と、(0001)面の研磨レートである $0.05 \mu\text{m}/\text{min}$ に対して 5 倍以上の差があることを確認した。このことから、CMP の溶出の影響が顕著になると予測されるため、研磨工程の検討の際は十分に配慮を行う必要があると考えられる。

第 4 章 総括

酸化亜鉛(ZnO)は多彩な特性を有し、様々な形態で用いられている。その形態の一つである単結晶体が近年開発され、その応用に向けた研究が日々おこなわれている。その中で、近年大型の単結晶育成技術が開発され、その光・電子素子としての応用に期待が寄せられている。

本研究では、その ZnO 単結晶の切断品であるウェハを、研磨する事によって表面の平坦化と光・電子機能の発現を同時に満たすことのできる研磨方法を検討した。

第 1 章では、緒言として様々な性質を有し、光・電子的素子としての応用が期待される ZnO の用途、期待される利用法、研磨技術の可能性について触れた。近年、新しく開発された ZnO の単結晶体を高品質な光・電子素子として利用するために、材料製作の段階からの電子状態、表面状態、物性の制御を表面制御という観点からアプローチする方法の一つとして、研磨があり、その有用性について示した。

また、本論文の概要として、本論文の章別に記述した内容の説明を示した。

第 2 章では、本研究で取り扱う ZnO の基本的物性データおよび本研究での評価方法として用いる PL 測定に関係する発光素子としての ZnO の特性に関する理論について示した。そして、ZnO 単結晶の光・電子的特性を引き出すために、

本研究において用いられる研磨技術の基本的な概要について示した。

第3章では、研磨による ZnO 単結晶(0001)面の研磨における、研磨に用いる砥粒の粒径の違いが、ZnO 単結晶(0001)面の平坦度および発光特性にどのような影響を及ぼすのかをノマルスキー型微分干渉顕微鏡、原子間力顕微鏡(AFM)およびフォトルミネッセンス(PL)測定(室温・低温・室温時間分解測定)によって評価、検討し、収集し、データの解析を行った結果を記した。また、ZnO 単結晶の熱処理前後の不純物導入に関して、二次イオン質量分析(SIMS)を用いて検討を行った結果を記した。

上記実験結果より、従来半導体結晶の研磨に用いられてきた方式である、粗い砥流による研磨後、微細な砥粒を用いた研磨を行う事は、ZnO 単結晶の研磨には適当でないことが示唆された。このことは、#8000 砥粒を用いた研磨後に CMP を行っても、除去が困難な欠陥の厚い層が#8000 砥粒によって発生してしまう事を示す結果から示唆された。

まとめの項には、上記実験データに関する考察のまとめおよび、今後の展望を記した。今後の展望としては、実験結果および研磨レートとの関係から、#30000 砥粒を分散させたスラリーの pH を変化させるという案を示した。また、研磨パッドの検討を行うことで、CMP によるエッジ溶出の影響と、研磨レートの改善案を示した。最後に今後の検討課題として、ZnO(000-1)面の研磨を行う際について、配慮すべき点を挙げた。

第4章では、総括として本論文における各章の概要を示した。

参考文献

- 1) C. Klingshir, *phys. stat. sol. (b)* 71, 547 (1975).
- 2) D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids*, 15 (1960) 86-96.
- 3) 鈴木崇雄, 前田克己, “水熱合成法による ZnO 単結晶育成技術”、*マテリアルインテグレーション*、第 21 巻, 第 10 号, (通巻 244 号), 2-6, 株式会社ティー・アイ・シー, (2008).
- 4) E. Ohshima, H. Ogino, I. Niikura, K. Maeda, M. Sato, M. Ito and T. Fukuda, *J. of Crystal Growth*, 260 (2004) 166-170.
- 5) 化学大辞典編集委員会, “化学大事典 3”, 32nd (1989) 890.
- 6) I. Ivanov and J. Pollmann, *Phys. Rev. B* 24 (1981) 7275.
- 7) A. Cimino, Ga. Mazzone and P. Porta, *Z. Phys. Chem. N.F.* 41 (1964) 154.
- 8) Ü. Özgür, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho and H. Morkoc, *J. Appl. Phys.*, 98 (2005) 041301.
- 9) I. Sakaguchi, Y. Sato, H. Ryoken, S. Hishita, N. Ohashi and H. Haneda, *J. Appl. Phys.*, Vol. 44, No. 41, (2005) L1289.
- 10) N. Ohashi, T. Ishigaki, N. Okada, T. Sekiguchi, I. Sakaguchi, and H. Haneda, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2869 (2002).
- 11) Ya. M. Zelikin and A.P. Zhukuvskii, *Op. Spectrosc.*, 11 (1961) 212.
- 12) Yu. M. Gerbahtein and Ya M.. Zelikin, *Op. Spectrosc.*, 27 (1969). 275.
- 13) J. Muth, R.M. Kolbas, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, and J. Narayan, *J.*

- Appl. Phys. 85 (1999) 7784.
- 14) V. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, and J. Voigt, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 403.
- 15) A. van Dijken, E.A. Meulenkamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Lumin. 87–89 (2000) 454.
- 16) N. Ohashi, T. Sekiguchi, K. Aoyama, T. Ohgaki, Y. Terada, I. Tsurumi, and H. Haneda, J. Appl. Phys. 91 (2002) 3658.
- 17) H. Schrey and C. Klingshirn, Solid State Commun., 28 (1978) 9.
- 18) E. Tomzig and R. Helbig, J. Lumin., 14 (1976) 403.
- 19) R.L. Weiher and W.C. Tait, Phys. Rev., 166 (1968) 791.
- 20) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics (eighth ed.), Wiley, New York (1968) (in Japanese).
- 21) A. F. Kohan, G. Ceder, and D. Morgan, C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B, 61 (2001) 15019.
- 22) R. Dingle, Phys. Rev. Lett., 23 (1969) 579.
- 22) F.I. Vergunnas and G.A. Konivalow, J. Exp. Theoret. Phys. (USSR), 23 (1952) 712.
- 23) G. Heiland, H. Ortmann, and Z. Electrochemie, Solid State Phys., 8 (1959) 191.
- 24) N. Reihl and H. Ortmann, Z. Electrochem., 60 (1956) 149.
- 25) E.G. Bylander, J. Appl. Phys., 49 (1978) 1188.

- 26) K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, and J. Voigt, J. Appl. Phys., 79 (1996) 7983.
- 27) K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, J. Garuso, M.J. Hampden – Smith, and T. T. Kodas, J. Lumin., 75 (1997) 11.
- 28) A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Phys. Chem., B104 (2000) 1715.
- 29) A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Lumin., 87–89 (2000) 454.
- 30) A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, and A. Meijerink, J. Lumin., 90 (2000) 123.
- 31) S.A. Studenikin and M. Cocivera, J. Appl. Phys., 91 (2002) 5060.
- 32) (社)砥粒加工学会、“図解 砥粒加工技術のすべて”、株式会社 工業調査会、(2007).
- 33) 土肥俊郎, 中川威雄, 河西敏夫、“半導体平坦化 CMP 技術—超 LSI 製造のキープロセス”、株式会社工業調査会、(1998).
- 34) (社) 日本分光学会編、“分光測定入門シリーズ第 10 巻 顕微分光法—ナノ・マイクロの世界を見る分光法—”、株式会社講談社サイエンティフィック、(2009).
- 35) 権田俊一監修、“21 世紀版薄膜作製応用ハンドブック”、株式会社エヌ・ティイー・エス、(2003).
- 36) 浜松ホトニクス社 C5680 型ストリークカメラマニュアル.
- 37) A. Teke, Ü. Özgür, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause and

H. O. Everitt. Phys. Rev. B 70, 195207 (2004).

38) B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, U. Haboek, and A. V. Rodina, phys. stat. sol. (b) 241, No. 2, 231– 260 (2004).

39) 小林洋志、“現代人の物理 7 発光の物理”、株式会社 朝倉書店、(2000).

40) Ben G. Streetman and Sanjay Banerjee, “solid state electronic devices”, Pearson Education Inc., 6th ed.

41) 土肥俊郎、“詳説 半導体 CMP 技術”、株式会社 工業調査会、(2001).

42) 小間篤, 八木克道, 塚田捷, 青野正和、“表面化学シリーズ 1 表面化学入門”、丸善株式会社、(1994).

43) 八尾隆文監修、“ZnO 系の最新技術と応用”、株式会社シーエムシー出版、(2007).

44) 柏木正弘, 松永正久, 安永暢男, 有本由弘, 木下正治, 本間喜夫, 阿部孝夫編、“CMP のサイエンス”、株式会社サイエンスフォーラム、(1999).

謝辞

本研究は、筆者が法政大学工学研究科物質化学科物質化学専攻修士課程において、同研究科(現、生命科学部 環境応用化学科)石垣研究室にて行われました。また、本論文を執筆するにあたっての研究活動は物質・材料研究機構(NIMS)において行っており、本学のみならず様々な方にもご指導頂きました。

法政大学 生命科学部 環境応用化学科 石垣隆正教授には、筆者が研究室に配属されてから今日に至るまで、公私共に懇切丁寧なご指導、ご鞭撻をいただきました。また、独立行政法人 物質・材料研究機構にて研究活動を行える機会を与えていただき、筆者の学生生活はこれ以上ない充実したものとなりました。心より篤く御礼申し上げます。

独立行政法人 物質・材料研究機構 環境エネルギー材料部門 部門長および光・電子材料ユニット ユニット長 大橋直樹博士には、筆者の指導担当者として興味深いテーマと素晴らしい研究活動の場を与えていただくとともに、研究に対する取り組み、研究活動の考察、研究者の志など、研究全般についてから、日々の生活にいたるまで丁寧にご指導頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

法政大学 生命科学部 環境応用化学科 緒方啓典教授には、本修士論文審査の副査として大変貴重なご指導を頂きました。また、学部・大学院での授業や、学生生活、研究活動において様々ご指導、ご鞭撻を頂き、充実した学生生活を送る機会を与えて頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

法政大学 マイクロ・ナノテクノロジー研究センター 守吉佑介客員教授には、筆者が学部3年生の時に石垣研究室の前身である無機化学研究室にプレゼミとして配属されて以来、適切かつ熱心なご指導をいただき、科学の研究に携わる者としての精神をご教示頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

法政大学 工学部 物質化学科 浜中廣見元教授には、筆者が学部時代の授業でご指導頂きましたこと、また研究室に配属されてからも、公私共に丁寧なご指導、ご鞭撻を頂きました。学生生活、研究活動などにおいて、様々な機会を与えていただきました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 企画部門 部門長 および企画部門 戦略室 室長 羽田肇博士には、研究に対する取り組み、研究者の心得など、研究全般についてから、日常生活についても暖かくご指導、ご教授頂きました。本論文作成にあたりましても、様々なご指導、ご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

独立行政法人産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門 電力エネルギー基盤グループ 大串秀世博士には、本研究における電氣的諸特性における基本的な解釈や基本的事象、基礎的な知識など丁寧に指導して戴き、研究を遂行するにあたり、大変貴重なご助言、ご指導を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット セラミックス化学グループ グループリーダー 菱田俊一博士には、研究を行う

上での適切かつ有用なご助言を戴きました。また、NIMS ではセミナーを開催していただき、研究活動、修士論文作成に関わる多大なご助言を頂く機会を与えて頂きました。さらに、研究活動のみならず、人間性に関してもご教授して頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 ナノマテリアル領域 ナノエレクトロニクス材料ユニット 半導体特性評価グループ グループリーダー 関口隆史博士には、本論文における研磨砥粒 SEM 像の撮影において、多大なご指導ご協力を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット セラミックス化学グループ 外来研究者 三橋武文博士には、研究活動に関わる貴重なご助言を頂きました。さらに、研究活動のみならず、人間性、外国の方とのコミュニケーションなど、筆者の研究活動において大変貴重のご指導ご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能部グループ 主幹研究員 和田芳樹博士には、研究活動、修士論文作成に関わる多大なご助言を頂きました。特に、低温における PL 測定および時間分解 PL 測定に関しては、懇切丁寧なご指導ご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット セラミックス化学グループ 主幹研究員 坂口勲博士には、研究場所、道具の提供、また研究を行なう際の適切かつ有用なご助言を戴きました。本論文作成、

特に SIMS 測定に関して多大なご助言と非常に丁寧なご指導を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット
光・電子機能グループ 主席研究員 **大谷茂樹**博士には、研究活動に関する適切かつ有用なご助言を戴きました。また、セミナーにおいては修士論文作成に関して多くのご指導、ご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット セラミックス化学グループ 主任研究員および企画部門 人材開発室 運営主任 **斎藤紀子**博士には、NIMS での研究活動に関する適切かつ大変有用なご助言を戴きました。また、セミナーにおいては修士論文作成に関して多くのご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット
光・電子機能グループ 主任研究員 **瀬川浩代**博士には、NIMS での研究活動に関する適切かつ大変有用なご助言を戴きました。また、セミナーにおいては修士論文作成に関して多くのご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット
光・電子機能グループ 主任研究員および 企画部門 企画調整室運営主任 **安達裕**博士には、研究活動や本論文作成にあたって適切かつ大変有用なご指導、ご助言を頂きました。また、研究活動のみならず、私生活においても非常に温かいご指導、ご助言を頂きました。また、筆者が放射光測定施設 spring-8 に同行した際など、非常に親身に接して頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質。材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット セラミックス化学グループ 主幹研究員 **鈴木拓**博士には、NIMS での研究活動に関する適切かつ大変有用なご助言を戴きました。また、セミナーにおいては修士論文作成に関して多くのご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループ 研究員 **大垣武**博士には 研究活動だけでなく、私生活においても大変有用かつ貴重なご助言、ご指導をいただきました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 元研究員 **ジエシー・ウィリアムズ**氏には、研究に関する有用かつ適切なお助言を頂きました。研究活動においては、氏が執筆された論文に協力させて頂くことができました。また、研究活動、私生活においても、筆者が放射光測定施設 spring-8 に同行した際など、非常に親身に接して頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループ 外来研究者 **荻野剛士**氏には、研究活動のみならず、私生活においても非常に貴重なご助言、ご指導を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループ 外来研究者 **廣瀬左京**氏には、筆者が研究活動を行う上で、非常に有用なご指導、ご助言を頂きました。また、研究活動のみならず、私生活においても大変貴重なご助言を頂き、温かいご指導を頂きました。また、筆

者が放射光測定施設 spring-8 に同行した際など、非常に親身に接して頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 旧 情報通信材料研究領域 光材料センター 光電機能グループ 元外来研究員 **小林純氏**には、筆者が学部時代の時、本研究において重要な位置を占める研磨技術について、終始適切な助言を頂きました。また、PL 測定装置の使用法、原理に関して丁寧にご指導いただきました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 NIMS ポスドク研究員 **渡邊賢氏**には、研究を行う上で、また本論文作成にあたり、大変貴重なご助言を頂くとともに、私生活においても大変有用なご助言、ご指導していただきました。また、研究者の志など研究全般だけでなく、人間性についても熱心にご教授して戴きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 ナノマテリアル領域 ナノエレクトロニクス材料ユニット 半導体特性評価グループ NIMS ポスドク研究員 **熊谷和博氏**には、本論文における研磨砥粒 SEM 像の撮影において、多大なご指導ご協力を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット 光・電子機能グループ 秘書 **館山直子女史**には、研究を遂行する上で、事務的な作業を全て処理して頂きました。ときには優しくお声を掛けて戴きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット セ

ラミックス化学グループ 秘書 石井裕子女史には、研究を遂行する上で、事務的な作業を全て処理して頂きました。ときには優しくお声を掛けて戴きました。心より篤く御礼申し上げます。

物質・材料研究機構 環境・エネルギー材料部門 光・電子材料ユニット
光・電子機能グループ 秘書 三輪有紀女史には、研究を遂行する上で、事務的な作業を全て処理して頂きました。ときには優しくお声を掛けて戴きました。心より篤く御礼申し上げます。

また、本学 生命科学部 環境応用科学化 特認教育技術員 鈴木麻衣実女史には、研究における貴重なご助言をいただくとともに、ティーチングアシスタント業務において様々なご助言、ご協力を戴きました。また、学内においても事務的な作業に関しても全て処理していただきました。心より篤く御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻 羽田・大橋研究室
博士課程修了 松本研司氏には、主に筆者が学部4年の時に、原子間力顕微鏡AFM、その他実験装置、情報機器など様々な装置の使用法、原理に関して、丁寧にご指導いただきました。また、筆者の卒業論文執筆の際の温かいご指導、ご助言を頂き、私生活においても非常に温かいご指導を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻 羽田・大橋研究室
修士課程修了 森浦祐太氏には、主に筆者が学部4年の時に、NIMSで研究活動を行う上での器具、試薬の取り扱いに関して丁寧にご指導頂きました。私生活

においても様々な貴重なご指導、ご助言をいただきました。また、筆者卒業論文執筆の際には温かいご指導、ご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

九州大学大学院総合理工学府量子プロセス理工学専攻 羽田・大橋研究室
修士課程修了 千住翔一氏には、筆者が修士1年の時に、NIMS で研究活動を行う上で有用なご助言を頂きました。また、私生活においても温かいご指導を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

そして筆者の学部時代における同研究室の先輩である、本学大学院 工学研究科 物質化学専攻 石垣研究室 蒲田光紀氏、高橋司氏、辛山忠行氏には、筆者が3年生の時にプレゼミとして研究室に配属されて以来、研究活動だけでなく、私生活、研究室の学生としての心得から人間性まで、丁寧かつ熱心にご指導いただきました。また、筆者が卒業論文を執筆するにあたり、暖かいご助言を頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

また、NIMS での研究活動において、九州大学大学院 古川大和氏、東京理科大学 中嶋悟氏には、研究活動をはじめとして、私生活においても仲良くして頂きました。心より篤く御礼申し上げます。

また、筆者が学部4年の時 NIMS での研究活動において、東京理科大学 学士過程卒 佐藤茂樹氏、安藤政文氏には研究活動をはじめとして、私生活においても仲良くして頂きました。心より篤く御礼申し上げます。そして、NIMS グループ内外において、ご氏名を挙げるのを略させていただきました多くの方々に、心より篤く御礼申し上げます。

そして、これまで有意義かつ充実した学生生活をともに過ごした**秋月智大氏**、**関根圭佑氏**、**野嶋浩人氏**、**渡邊健氏**および**同級生諸氏**、**後輩**一同ならびに**卒業生**の方々に心より感謝いたします。特に、本学研究室後輩である**古田朋大氏**は、**NIMS**においても、**大橋直樹教授**ご指導のもと筆者と同じグループに所属し、研究活動においても活発な議論を交わし、様々な協力を行いました。また、私生活においても大変親身に接していただきました。心より感謝いたします。

最後に、生まれてからこれまで筆者の生活を支えて頂いた両親に対して、心から感謝の意を表したいと思います。

そのほか、筆者に関わっていただいた方々は数知れず、とても全ての方々の名前を挙げることはできませんが、本修士論文は多くの方々に支えられ、成り立っているものです。この場をお借りしまして皆様に、篤く御礼申し上げます。

本研究の成果が皆様のご期待に沿えるものかは、甚だ疑問が残りますが、ここに重ねて篤く御礼申し上げます、謝辞といたします。