

# 修士論文

還元熱処理による ZnO ナノロッドの光学特性影響

Optical property of zinc oxide nanorods influenced  
by reducing annealing treatment

報 告 者

学籍番号: 1235115

氏名: 上野 友大

指 導 教 員

李 朝陽 教授

令和 3 年 2 月 15 日

高知工科大学大電子・光工学コース

# 目次

第 1 章 序論.....	3
1.1 研究背景.....	3
1.2 研究目的.....	3
第 2 章 酸化亜鉛 (ZnO) .....	4
2.1 ZnO の基本物性 .....	4
2.2 電気特性.....	6
2.3 光学特性.....	6
第 3 章 ZnO ナノロッドの作製と評価方法.....	7
3.1 ZnO 薄膜の作製 .....	7
3.1.1 高周波マグネトロンスパッタリング法.....	7
3.1.2 ZnO 薄膜の作製装置と成膜条件.....	8
3.2 ZnO ナノロッドの作製.....	9
3.2.1 アニール法 .....	9
3.2.2 ZnO ナノロッドの作製装置と熱処理手順.....	10
3.3 構造特性評価.....	11
3.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM) .....	11
3.3.2 X 線回折 (XRD) 測定.....	12
3.4 光学特性評価.....	13
3.4.1 フォトルミネッセンス (PL) 法 .....	13
第 4 章 基板バイアス印加した ZnO ナノロッドの酸素熱処理時間依存.....	14
4.1 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の構造特性.....	14
4.1 熱処理条件.....	16
4.2 構造特性評価.....	17
4.3 光学特性評価.....	24
5 章 基板バイアス印加した ZnO 薄膜のマルチプルアニール.....	27
5.1 基板条件及び熱処理条件.....	27
5.2 バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の構造特性.....	28
5.3 構造特性評価.....	29
5.4 光学特性評価.....	33

6 章 結論.....	35
参考文献.....	36
謝辞.....	37

## 第1章 序論

### 1.1 研究背景

酸化亜鉛 (ZnO) は、その良好な導電率、3.37 eV の広いバンドギャップ、約 60 meV の励起子結合エネルギー、低コスト、および高い機械的安定性により、希少金属のインジウムを含むインジウム・スズ酸化物 (ITO) の代替材料として期待されており、透明導電膜、薄膜トランジスタ、UV センサー等の研究開発が活発化している。[1]-[3]酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜は一般的な金属酸化物同様、酸素空孔 (Vo) や格子間亜鉛 (Zni) の欠陥が発生し、強い発光が起こる。[4]また、ZnO ナノ構造を作製することは容易であり、ZnO ナノ構造はガスセンサーや薄膜蛍光体に応用が期待され、研究開発が行われている。ZnO を利用した発光型ガスセンサー、薄膜蛍光体は ZnO ナノロッドに含まれる格子欠陥による発光を利用している。2009 年に本大学で、高周波マグネトロンスパッタリング(RFM-SPT)法を用いて作成した ZnO 薄膜は 10KV, 1mA/cm<sup>2</sup> の電子励起で 18100cd/m<sup>2</sup> もの輝度を示す青緑色の薄膜蛍光体を開発した。[5][6]それ以降、ZnO 薄膜について研究を重ねてきたが、実用化するためには輝度不足や大面積化といった問題が多く存在する。したがって発光型ガスセンサー、薄膜蛍光体の実用化のためには格子欠陥による発光強度を強くする必要があり、ZnO ナノロッドの密度、体積、成長方向性、ZnO ナノロッドに含まれる格子欠陥の量を制御法の確立が求められている。

### 1.2 研究目的

本研究では、RF マグネトロンスパッタリング法による ZnO 薄膜堆積において、基板バイアス印加した ZnO 薄膜を熱処理法で、ZnO ナノロッドを合成し、ZnO ナノ構造のバイアス依存性を明らかにすることを目的とした。熱処理において温度や時間などを変化させ合成した ZnO ナノロッドの構造特性、光学特性を得ることを目的とした。



## 第2章 酸化亜鉛 (ZnO)

### 2.1 ZnO の基本物性

ZnO は、約 3.3eV のバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体であり、II-VI 族化合物半導体である。酸化亜鉛粉末は、緑色の蛍光体として利用されてきており、近年はその広いバンドギャップを利用した透明導電体や発光体として応用されている。

ZnO の結晶構造は中心対称をもたない六方晶系 (ウルツ鉱型) の結晶構造である。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 ZnO 結晶の格子定数は室温で  $a=3.250\text{\AA}$ 、 $c=5.204\text{\AA}$  である。

ZnO の結晶構造を図 1 に示す。これは、六方最密充填構造における単位格子の原子の位置に Zn 原子と O 原子とを重ねて置き、次に O 原子を垂直方向に単位格子の稜の  $3/8$  だけ動かしたものととらえることができる。この構造では、一方の原子 4 個が作る四面体の中心に他方の原子 1 個が位置している。

結合の様式は、共有結合性とイオン結合性との両面を有する構造である。原子間距離に関しては、四面体の頂点に位置する原子と中心に位置する ZnO 原子間距離はおよそ  $1.99\text{\AA}$  である。また、ウルツ鉱型構造は 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。その結果、ZnO は圧電性と焦電性を示すことが知られている。

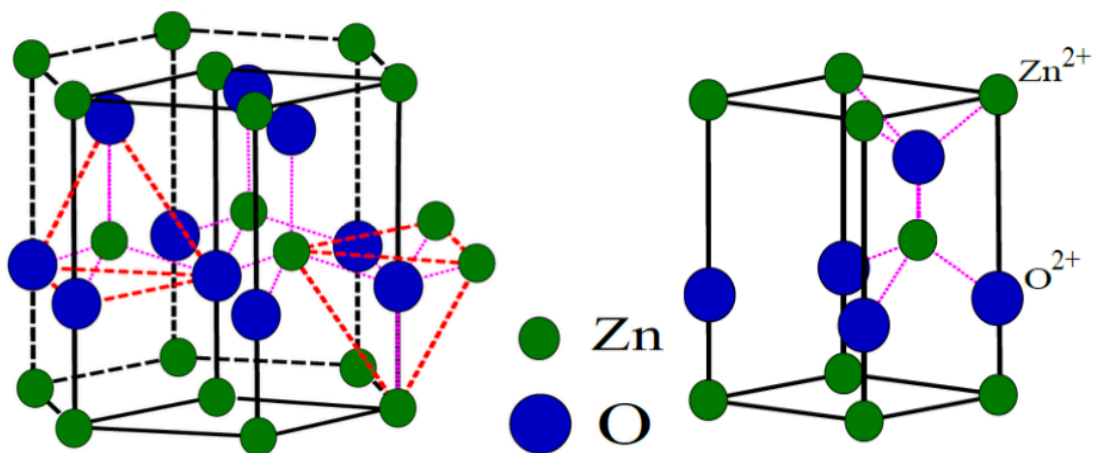


図 1 ZnO の結晶構造[7]

ZnO の基本物性は表 1 のようになる。

表 1 酸化亜鉛の基本物性

化学式	ZnO
化学式量 ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	81.39
バンドギャップエネルギー	3.37 (室温)
融点 (K)	1975 (加圧下)
真密度 ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	5.5~5.7
硬度 (モース)	4~5
屈折率	1.9~2.0 (赤外、可視)
溶解度 ( $\text{g}/100\text{g} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )	$3 \sim 5 \times 10^{-4}$ ( $25^\circ\text{C}$ )
比誘電率	8.15 (298K)
熱容量 ( $\text{J}/\text{K} \cdot \text{mol}$ )	40.3 ( $0^\circ\text{C}$ )
熱伝導度 ( $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$ )	25.2 ( $93^\circ\text{C}$ )
結晶構造	六方晶ウルツ型構造

## 2.2 電気特性

ZnO 薄膜は、可視光に透明でありながら、高い導電率や赤外線反射特性を示すという特徴を持っている。このため、ZnO 薄膜はディスプレイなどに用いられる透明電極など電子材料として用いられている。

ZnO は一般に室温で  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  程度の電子濃度をもった n 型の半導体となっている。ホール係数測定で得られた電子濃度の温度依存性によると、気相成長単結晶、多結晶焼結体が室温で  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  の電子濃度をもっており、気相成長単結晶や多結晶焼結体が純粋な ZnO であるとするならば、ZnO 中の内因性欠陥がドナー準位を形成し、キャリアを与えている。ドナーを与える内因性欠陥として、可能性が高いのは酸素欠陥、格子間亜鉛である。ZnO に還元雰囲気下（低酸素分圧、高亜鉛分圧）の熱処理を加えると電子濃度が増すことから、酸素欠陥、格子間亜鉛が主たる欠陥であり、他の欠陥の寄与は小さいと考えられる。理論計算でも、n 型 ZnO 中で比較的安定な欠陥は、酸素欠陥、および、格子間亜鉛であることが示されている。

現在、透明導電膜として ITO 透明電極が主流であるが、In（インジウム）の価格の高騰により代替材料の開発が必要である。これに対して、レアメタルを使用しない材料として、ZnO に Al や Gaなどを添加し、n 型の電気特性の制御が行われた ZnO 系透明電極が注目されている。ZnO は、ドナーとして有効に働く外因性不純物の添加が比較的容易であり、 $10^{-4}\Omega\cdot\text{cm}$  台の低い抵抗率を実現している。しかし、ITO と比較すると高抵抗であり、さらなる導電性の制御が必要である。電気導電率の上昇には、キャリア濃度および移動度の向上が必要である。[4]

## 2.3 光学特性

ZnO は真空蛍光表示板（VFD）に青緑色の発光の蛍光体として実用化されており、発光材料として知られている。PL スペクトルでは、紫外発光（375nm）や、青緑色発光（510nm）付近の発光が観測される。

紫外発光は ZnO の励起子発光に関係した発光である。励起子とは、クーロン引力の相互作用により結びついている電子・正孔対のことである。励起子は電子が正孔と再結合する過程であるため不安定である。励起子の電子と正孔が再結合し励起子が消滅するときに発光する。ZnO においては価電子帯の最上部と伝導帯の最下部とのエネルギー差であるバンドギャップにあたる波長 380nm 以下の光を吸収して、電子の励起が起こる。このことから電子の励起現象を通じて 380nm 以下の波長の光を吸収することが分かる。また、ZnO 中の励起子は約 60meV の結合エネルギーを持ち、窒化ガリウム中の結合エネルギーよりも高い。室温の熱エネルギーが約 26meV であるため、この ZnO の高い励起子結合エネルギーを利用した光素子の実現が期待されている。青緑色発光は、ZnO の真性欠陥に由来するものと考えられている。ZnO の格子間亜鉛  $\text{Zni}$  もしくは、酸素空孔  $\text{Vo}$  などが形成され、これらの欠陥により深いドナー準位が形成され、発光すると考えられている。[4]

## 第3章 ZnO ナノロッドの作製と評価方法

### 3.1 ZnO 薄膜の作製

#### 3.1.1 高周波マグネトロンスパッタリング法

スパッタリングは、異なる基板上に薄膜を堆積させるために広く用いられている技術である。一般的なスパッタリングシステムは、ターゲットおよび基板で構成されている。電力供給の違いからスパッタリングは RF スパッタリングと DC スパッタリングに分類される。これらは主にターゲットにより使い分けられる。RF スパッタリングは、絶縁性半導体材料の堆積に用いられ、DC スパッタリングは、導電性材料の堆積に用いられる。DC 電源を用いて絶縁性半導体に電圧を印加すると絶縁物に正の電荷が溜まり、スパッタリングが止まる。RF 電源は交流なので、粒子の加速方向は電圧に合わせて変わる。電子とイオンの質量差により電子がターゲットに到達し、蓄積される。よってターゲット側がマイナスにバイアスされ、イオンがターゲットに引き寄せられスパッタリングは維持される。[8]

一般的なスパッタリングは次のプロセスで行われている。概要図を図2に示す。まず、真空中で不活性ガス（Ar など）を導入し、ターゲットに高電圧をかけグロー放電させることで不活性ガスがイオン化し、プラズマが発生する。プラズマ中の陽イオンが、負電極のターゲットに加速され衝突し、ターゲット原子は負電極から放出され、正電極に位置する基板上に堆積される。また、ターゲットの裏面に磁石を配置したマグネットの発生する磁場によりターゲット表面近傍にプラズマを高密度に拘束し、捕えた電子でガスイオン化が促進され、成膜速度を高速にしたマグネトロンスパッタリング法は、工業的に広く用いられている。

本研究では、ターゲットに絶縁物である ZnO および、AZO ターゲットを用いるため RF マグネトロンスパッタリング装置を用いた。

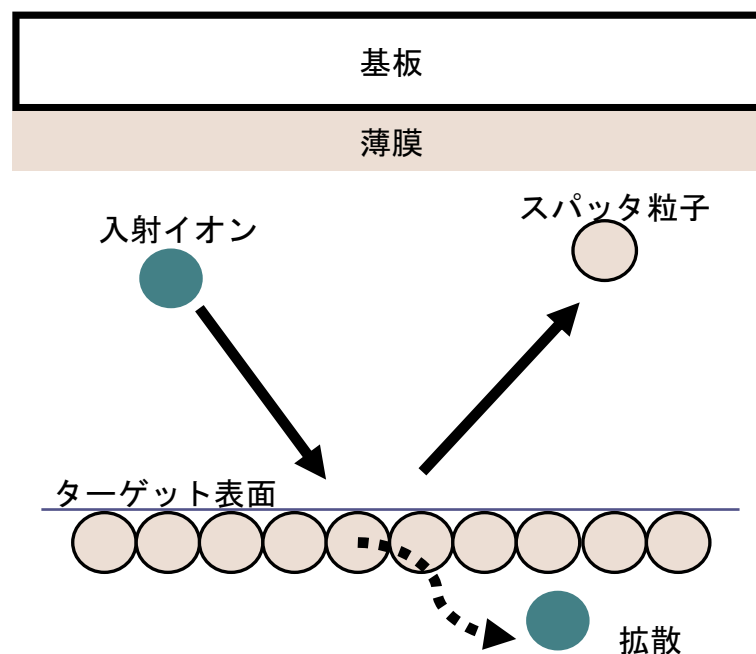


図2 スパッタリングの概要図 [8]

### 3.1.2 ZnO 薄膜の作製装置と成膜条件

本研究で用いた RF マグネトロンスパッタリング装置の概略図を図 3 に示す。ターゲットは 4 インチの ZnO (5N:99.999%)セラミックターゲットを使用した。基板には、ガラス基板上に AZO 薄膜を 300nm 成膜したものを使用した。

次に成膜条件を示す。Ar ガスの導入（流量 30sccm）によりスパッタリング圧力を 7 Pa に調整した。RF 電源出力は 180W、基板-ターゲット間距離は 60mm、基板温度を 150℃、基板印加 RF 電力を 0～60W 調整した。また ZnO ナノ構造成長のため、ZnO 薄膜の膜厚を 500nm とし、成膜時間を調整した。

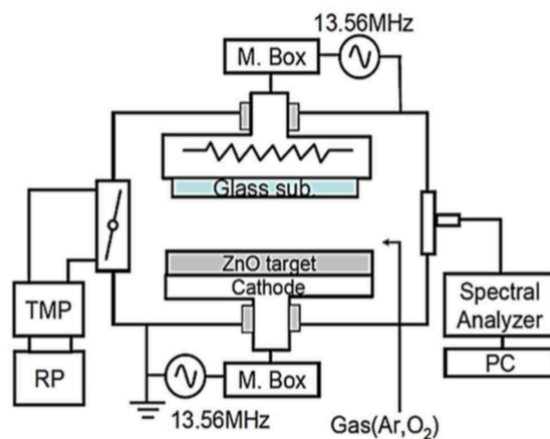


図 3 RF マグネトロンスパッタリング装置 概要図

表 2 AZO 基板成膜条件

基板	膜厚 (nm)	Working distance (nm)	ガス (sccm)	温度 (℃)	圧力 (Pa)	Power (W)
AZO	300	60	Ar 30	150	1	60

表 3 酸化亜鉛薄膜成膜条件

RF Bias power (W)	基板	Working distance(nm)	膜厚 (nm)	ガス (sccm)	温度 (℃)	圧力 (Pa)	Power (W)
0	AZO	60	500	Ar 30	150	7	180
20	AZO	60	500	Ar 30	150	7	180
40	AZO	60	500	Ar 30	150	7	180
60	AZO	60	500	Ar 30	150	7	180

## 3.2 ZnO ナノロッドの作製

### 3.2.1 アニール法

ナノ構造を成長させるため、アニール法という手法を用いた。

アニール法とは、アニール装置内に水素と窒素の混合気体 ( $\text{H}_2:\text{N}_2=1.96\%$ ) を導入することにより、水素雰囲気中で基板表面の酸化亜鉛が酸化と還元反応を起こすことでナノ構造の成長が行われる。図 4 は酸化亜鉛ナノ構造の成長過程である。水素と窒素の混合気体をフォーミングガス (forming gas : FG) とする。

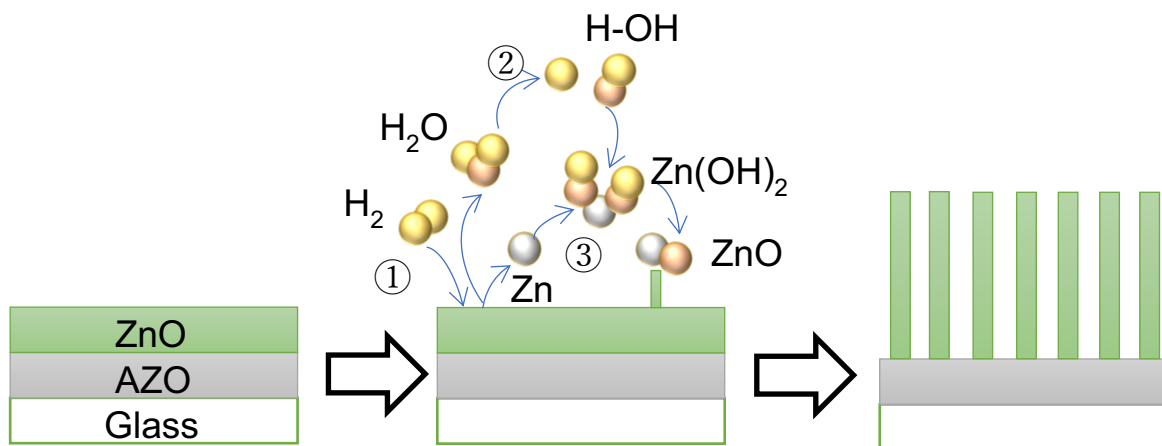
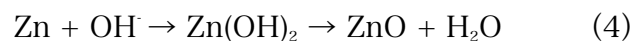
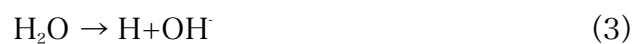
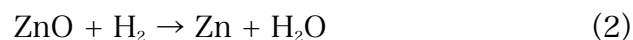


図 4 酸化亜鉛ナノ構造の成長過程

酸化亜鉛ナノ構造の対応化学反応式は次の式 2-4 のようになる。



高温での ZnO 薄膜は ZnO 薄膜の酸素と FG の水素 ( $\text{H}_2$ ) との還元反応により亜鉛 (Zn) と水蒸気にわかれる。還元反応により発生した水蒸気は、水素イオン ( $\text{H}^+$ ) と水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) にわかれる。そして OH と Zn が反応を起こし、水酸化物亜鉛 ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) が生成される。 $\text{Zn}(\text{OH})_2$  は高温により分解され、酸化亜鉛微結晶になりナノ構造が合成される。これら式 2-4 の反応を繰り返すことでナノ構造が成長する。

### 3.2.2 ZnO ナノロッドの作製装置と熱処理手順

本研究で使用した熱処理炉を図5に示す。この炉は石英管、ガス供給系、真空系、水冷系から構成されている。この炉の加熱温度は、室温～1000℃の範囲である。研究目的に応じて、Ar、O<sub>2</sub>およびFG (H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>=1.96%) を含む様々なガスを炉内に供給することができる。本研究では、熱処理炉を用いて、O<sub>2</sub>、FG の雰囲気中で ZnO ナノロッドを作製した。アニーリング温度、時間およびガス雰囲気を含むアニーリング条件は、大きな表面積および良好な垂直配向を有する ZnO ナノロッドを得るために設定した。

次に熱処理手順を示す。まず、サンプルを石英管内に入れ、管内を真空にする。次に炉の温度を上昇させ、熱処理を行うガスを流し、炉の圧力を安定させる。炉の温度が安定した時点から熱処理を終了する時点までが熱処理時間となる。(図6) [9]

熱処理条件は4章に示す。

ZnO ナノロッドの合成後、X線回折(XRD)測定や走査型電子顕微鏡(SEM)観察で構造を評価し、光学特性はフォトルミネッセンス(PL)測定を行った。



図5 本研究で使用したアニーリング装置

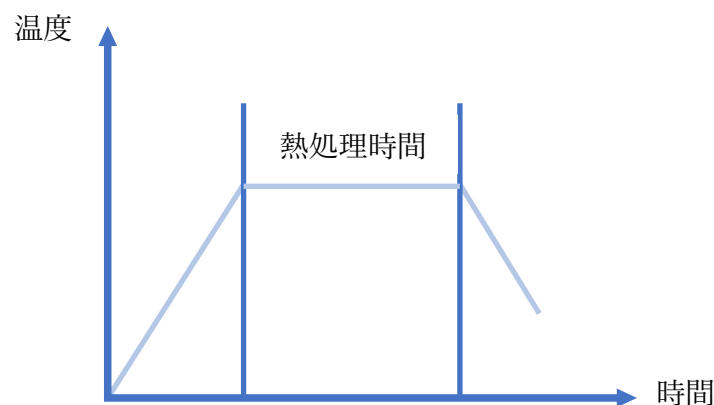


図6 熱処理時間 [9]

### 3.3 構造特性評価

#### 3.3.1 走査型電子顕微鏡 (SEM)

走査型電子顕微鏡(Scanning electron microscope: SEM)とは電子顕微鏡の一種である。電子線を絞って電子ビームとして試料に照射し、試料から放出される二次電子等を検出することで表面を観察する装置である。SEM は電子源から電子線を発生させる電子銃、試料上に電子スポットとして収束させる収束レンズと対物レンズ、電子スポットを移動させる走査コイル、電子信号を検出する検出器で構成されている。原理として、電子銃から発生した電子銃を加速させ、収束レンズと対物レンズで電子線を試料上に電子スポットして収束し、走査コイルで試料上の電子スポットを移動させる。試料上の電子線を照射した点から発生した信号電子を検出器で検出し、信号電子の量を明るさとして表示することで SEM 像が得られる。また、SEM の中でも高分解能化した電界放出形走査電子顕微鏡 (FE-SEM) がある。FE-SEM では、フィラメントに強電界をかけることでトンネル電子を発生させる。この電子線は、輝度が高く、エネルギー幅が小さいという特徴を持つため、高分解能で観察を可能にしている。

[10]

本研究では、日立ハイテクノロジーズ社製の FE-SEM (SU8020) を用いた。加速電圧は 5.0 kV で、倍率は  $50 \times 10^3$  倍で観察した。図 7 は本研究で使用した FE-SEM である。(日立 SU8020)



図 7 本研究で使用した FE-SEM



### 3.3.2 X線回折（XRD）測定

X線回折（X-ray diffraction: XRD）測定は結晶性物質の同定、結晶性、配向性、表面の残留応力の測定に用いられる。XRDの基本原理であるX線回折とは、原子が規則正しく配列している物質に、X線を入射すると個々の原子で散乱されたX線が特定の方向で干渉がおり、強いX線が観測され回折現象を生じることである。

X線が干渉して回折が起こる条件は式1のブラッグの式で示される。

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (1)$$

格子間隔： $d$     ブラッグ角： $\theta$     入射X線の波長： $\lambda$     自然数： $n$

X線回折は図8のように、物質に入射したX線により散乱されるX線の行路差は $2d\sin\theta$ となる。この光路差が入射するX線の波長 $\lambda$ の整数 $n$ 倍で位相が一致し、干渉することで強い回折X線となる。この回折角はそれぞれの結晶構造や格子の大きさによって決まっており、既知のデータベースを参照することで資料の結晶構造を調べることができる。[11]

図9は本研究で使用したXRD測定装置である。（Rigaku ATX-G）

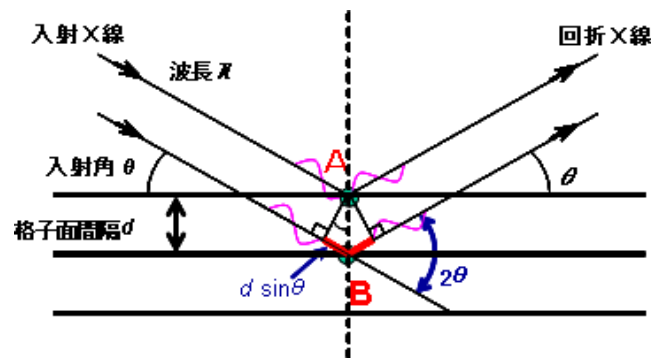


図8 ブラッグの回折条件

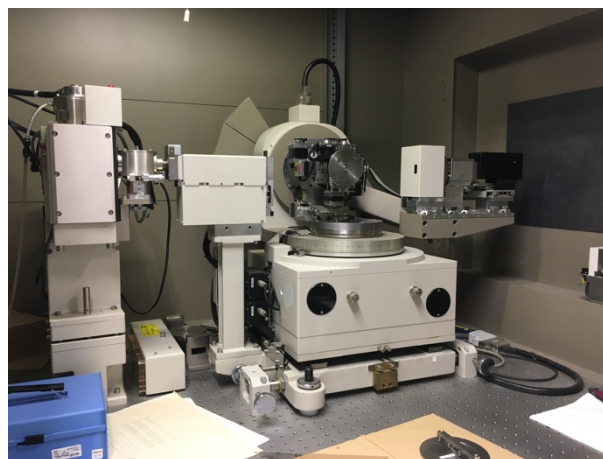


図9 本研究で使用したXRD測定装置

### 3.4 光学特性評価

#### 3.4.1 フォトルミネッセンス (PL) 法

物体にバンドギャップ以上の大きいエネルギーを持つ光を照射することで、物体の電子は価電子帯から伝導帯へ励起され、電子・正孔対が形成される。電子は不安定な励起状態から安定な基底状態に戻る過程で電子、正孔の再結合し、過剰なエネルギーを光として放出する。この現象をフォトルミネッセンス(PL)という。PL 光は物質の不純物や欠陥に影響を受けやすいため、発光を分光し、解析をすることによって、物質中の不純物や欠陥のエネルギー準位などの情報を得ることができる。

PL 法は、電極や表面研磨などの処理が不要で、広い範囲を非破壊、非接触で容易に測定することができるという長所をもつ。なお、深い順位を作る不純物や欠陥は、非発光中心となる場合が多く、発光波長が赤外域になるため、高感度に検知することは困難であり、有効には用いられない。一方で、浅い準位を作る不純物に対しては、非常に高感度である。

$10^{11}\text{cm}^{-3}$  程度の微量分析が可能であり、エネルギー分析も  $0.1\text{meV}$  の分解能で測定することが可能であるため、これまで多くの半導体の研究に有効な手段として用いられている。[12]

本研究では、He-Cd レーザー (325nm) を使用した。このレーザーから発せられた光を試料に照射し、PL 光を発生させる。発生した PL 光は分光器を通り、スペクトルとして表示される。測定は全て室温 ( $T=300\text{K}$ ) にて特性を評価した。図 10 は本研究で使用した PL 装置である。

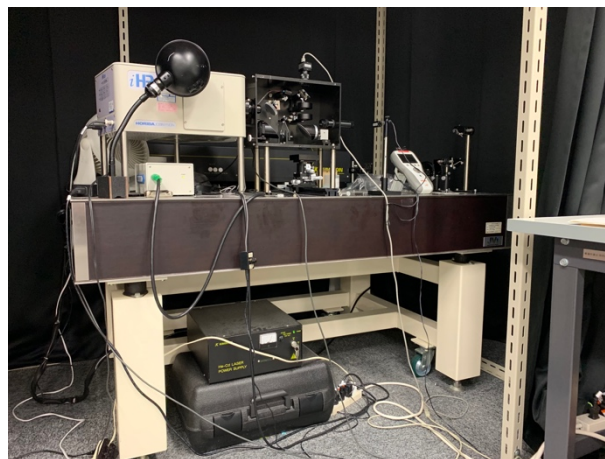


図 10 本研究で使用した PL 装置

## 第4章 基板バイアス印加した ZnO ナノロッドの酸素熱処理時間依存

### 4.1 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の構造特性

図 11、12 に AZO 基板上に成膜した基板バイアス印加した ZnO 薄膜の表面、断面の SEM 画像を示す。図 11 の SEM 像から表面構造の違いが観察された。60W のバイアスを印加した ZnO 薄膜では大きな粒をもち、印加したバイアスが増加するにつれ粒径が増加傾向にある。また、図 12 ではバイアスが大きくなるにつれ柱状構造の幅が大きくなっていることが分かる。基板バイアスを印加することで成膜時の ZnO の粒径や形態に影響を与えることがわかる。

図 13 に AZO 基板上に成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。図 13 から 0W から 60W のすべての条件において  $2\theta = 34.4^\circ$  付近に回折ピークが確認された。これは酸化亜鉛の格子面 (002) ピークであり、ピーク強度が一番強いサンプルは 0W であった。また図 14 に基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の格子面 (002) ピーク強度と半値全幅を示す。図 14 からバイアスを印加していない ZnO 薄膜とバイアスを印加した ZnO 薄膜を比べ、酸化亜鉛薄膜の格子面 (002) ピーク強度は低いことが確認された。バイアスが増加するにつれてピーク強度は減少傾向にあったが、60W で増加が確認された。半値全幅は 0W から 20W では増加がみられたが、20W からバイアスが増加するにつれ、減少傾向にあることが確認された。バイアスを印加することで、酸化亜鉛薄膜の結晶性が低くなることが示された。

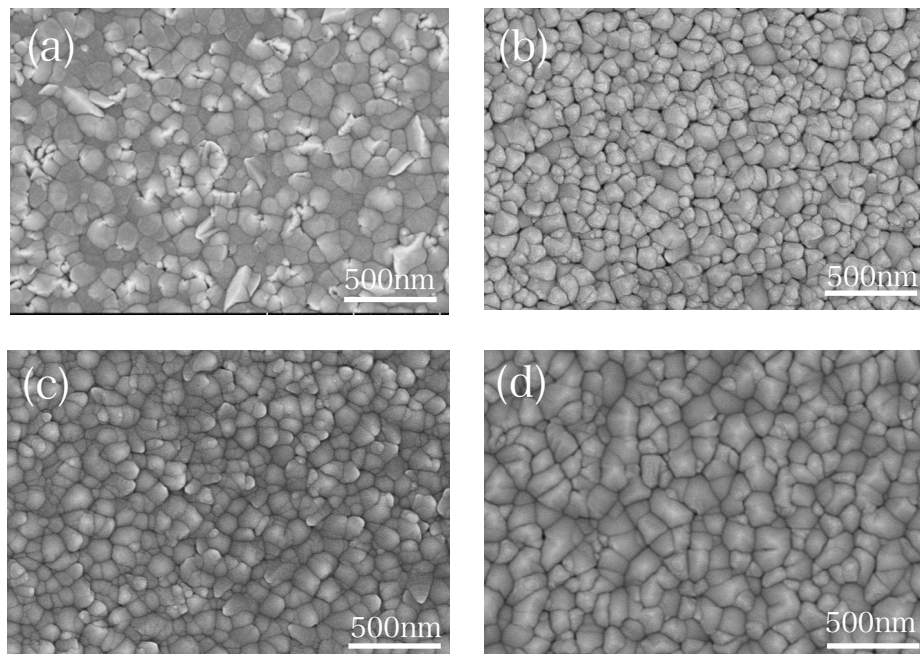


図 11 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜 SEM 像 表面 :  
(a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

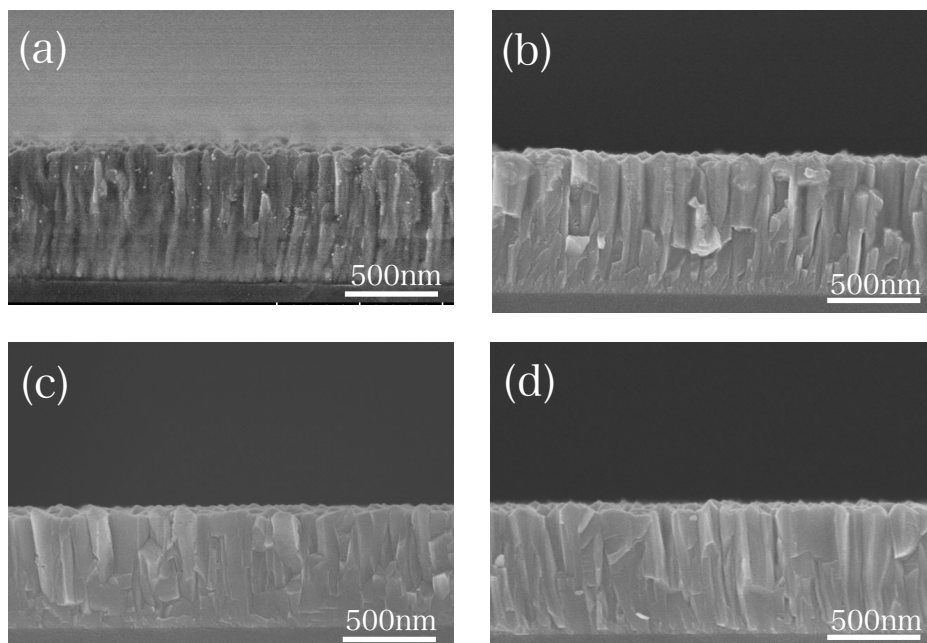


図 12 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜 SEM 像 断面：  
(a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

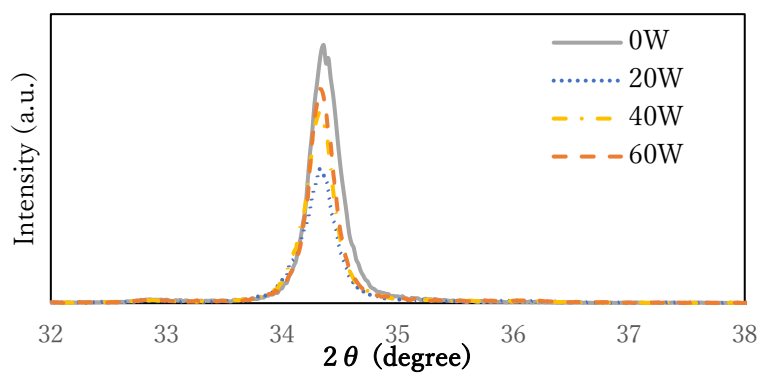


図 13 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の XRD パターン

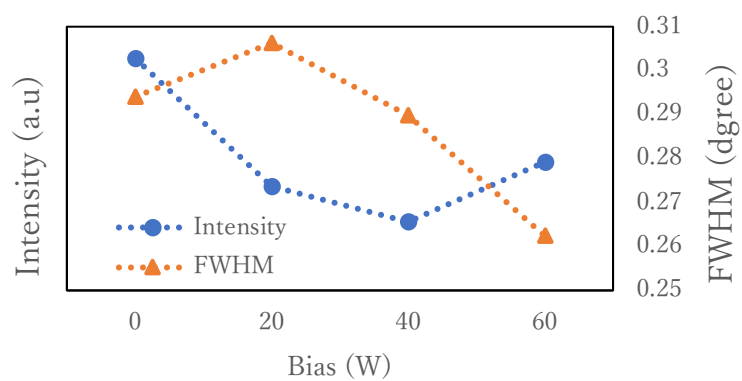


図 14 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の格子面 (002) ピークと半値全幅

#### 4.1 熱処理条件

表 4、図 15 に基板バイアス印加した ZnO ナノロッドの酸素熱処理時間を変化させた熱処理条件を示す。ステップ 1 として O<sub>2</sub> ガスを導入し、炉の温度を 500°C、圧力を 2.50×10<sup>4</sup>Pa に調整した。また、O<sub>2</sub> 雰囲気中での時間を 20 分、40 分、60 分と変化させた。ステップ 2 として FG ガスを導入し、炉の温度を 430°C、圧力を 5.00×10<sup>4</sup>Pa に調整した。FG 雰囲気中は 5 時間（300 分）とした。炉の安全性のため、O<sub>2</sub> ガスから FG ガスに入れ替えるタイミングで N<sub>2</sub> ガスを 15 分間導入した。ステップ 2 終了後、自然冷却し、サンプルを取り出した。熱処理後、X 線回折（XRD）測定や走査型電子顕微鏡（SEM）で構造を評価し、フォトルミネッセンス（PL）で光学特性を評価した。

酸素雰囲気中で表面を酸化させることで、FG 雰囲気中での還元反応の違いや ZnO ナノロッドの密度変化を調べた。

表 4 アニーリング条件

STEP	ガス	温度 (°C)	時間 (min)	圧力 (Pa)
1	O <sub>2</sub>	500	20/40/60	2.50×10 <sup>4</sup>
2	FG	430	300	5.00×10 <sup>4</sup>

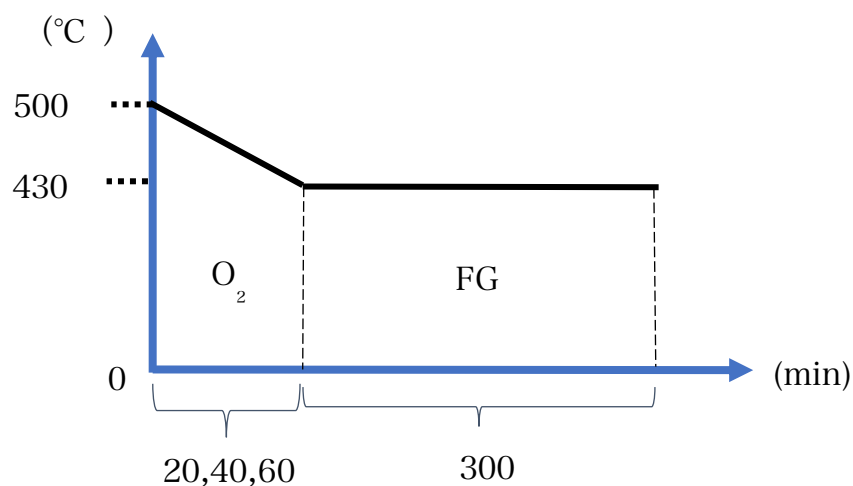


図 15 アニーリング条件

## 4.2 構造特性評価

図 16、17 に酸素雰囲気中に 20 分熱処理して合成した ZnO ナノロッドの表面、断面の SEM 画像を示す。図 16 の SEM 像から表面構造の違いが観察された。それぞれの表面で六角形のナノロッドが確認された。これは酸化亜鉛の結晶構造である、六方晶ウルツ鉱型によるものである。バイアスを印加していない ZnO ナノロッドの直径は小さくなり、60W のバイアスを印加した ZnO ナノロッドの直径は大きく増加することを確認された。図 17 から基板に対して垂直方向にナノロッドが成長していることが確認された。

図 18 に酸素雰囲気中に 20 分間熱処理して合成した ZnO ナノロッドの X 線回折パターンを示す。図 18 から 0W から 60W のすべての条件において  $2\theta = 34.4^\circ$  付近に回折ピークが確認された。バイアスを印加したサンプルと比べ、0W のサンプルの (002) ピーク強度が一番強いことがわかる。これは、熱処理を行うことで結晶構造が変化し、結晶性に影響したと考えられる。図 19 に基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の格子面 (002) ピーク強度と半値全幅を示す。図 19 から、ピーク強度が高く、半値全幅が低い 0W のサンプルの結晶性が一番高いことが確認された。0W から 20W にバイアスが増加した際、ピーク強度は減少が確認されたが、20W からバイアスが増加するにつれて、増加傾向にあることが確認された。0W から 20W にバイアスが増加した際、半値全幅は増加が確認されたが、20W からバイアスが増加するにつれて、減少傾向にあることが確認された。

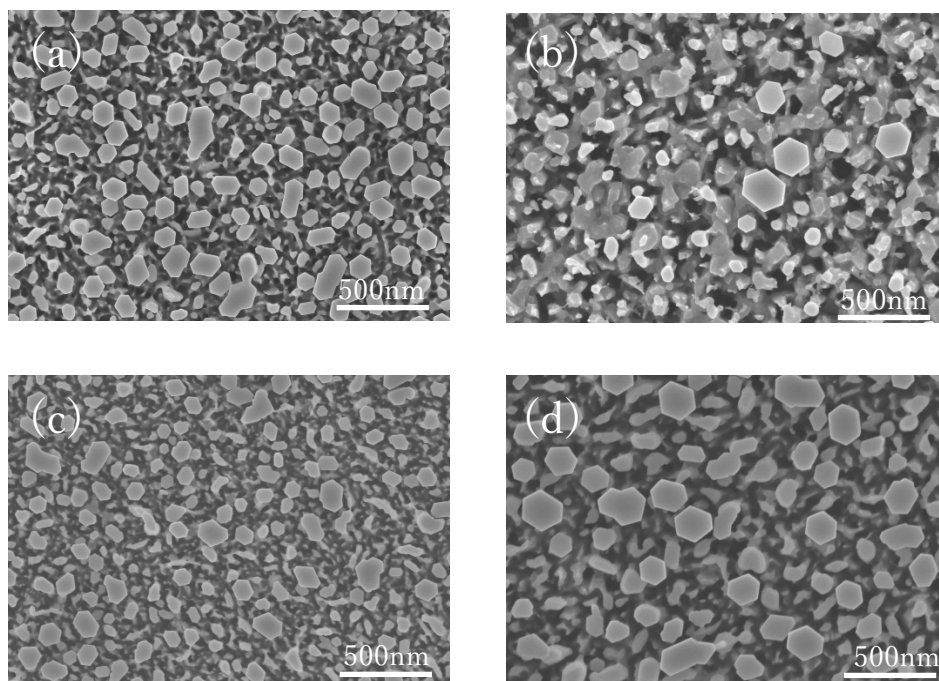


図 16 酸素雰囲気中に 20 分熱処理した  
酸化亜鉛ナノロッドの SEM 像 表面 : (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W



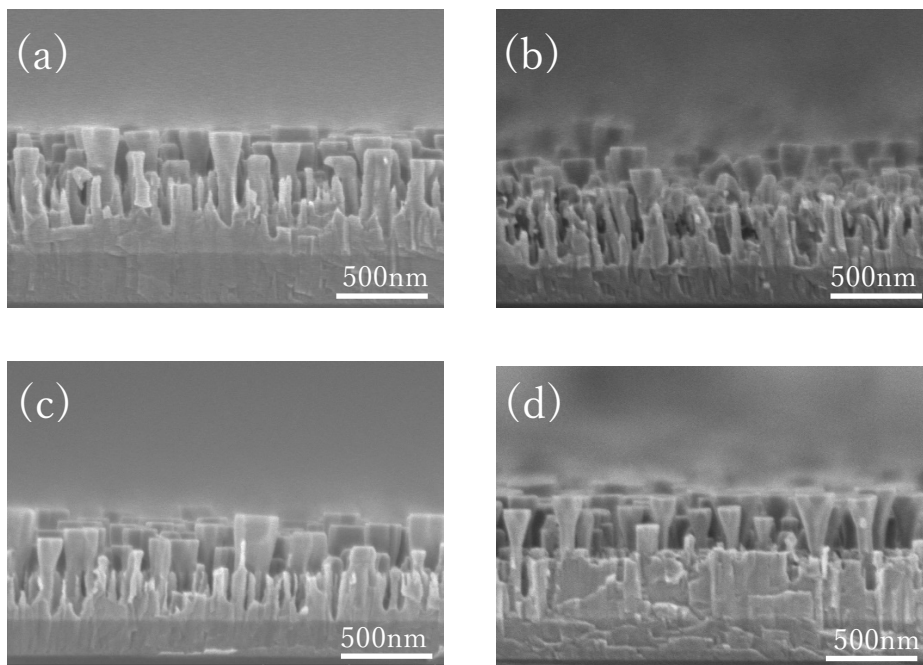


図 17 酸素雰囲気中に 20 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの SEM 像 断面 : (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

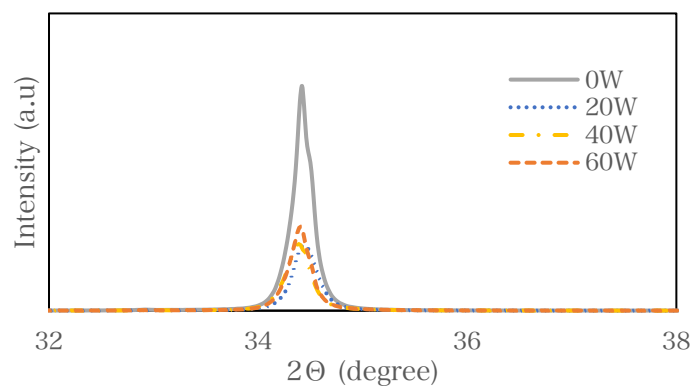


図 18 酸素雰囲気中に 20 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの XRD の  $2\theta$  パターン

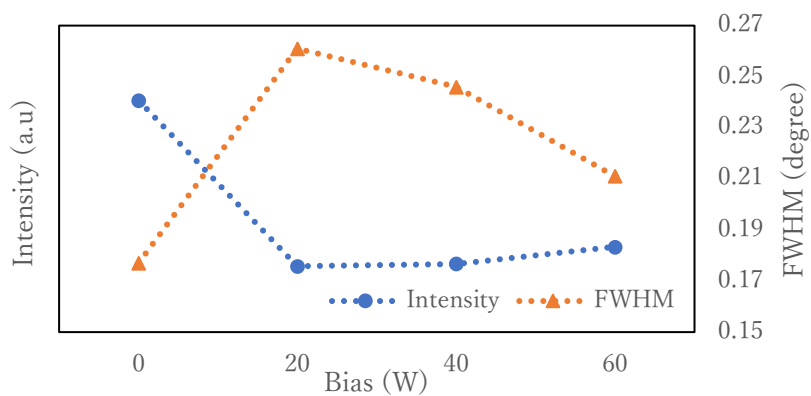


図 19 酸素雰囲気中に 20 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの格子面 (002) ピーク強度と半値全幅

図 20、21 に酸素雰囲気中に 40 分熱処理して合成した ZnO ナノロッドの表面、断面の SEM 像を示す。図 20 の SEM 像から 20 分に熱処理した ZnO ナノロッドと比べ、より六方晶ウルツ鉱型の六角形が均一に確認された。また、図 16 の酸素雰囲気中に 20 分熱処理した ZnO ナノロッドと比べ、ZnO ナノロッドの直径が増加していることがわかる。

図 21 から基板に対して垂直方向にナノロッドが成長していることが確認された。バイアスが増加するにつれ、酸化亜鉛ナノロッドの根本が細く成長していることがわかる。また、図 18 の酸素雰囲気中に 20 分間熱処理した ZnO ナノロッドと比べ、より大きく成長していることがわかる。

図 22 は酸素雰囲気中に 40 分間熱処理して合成した ZnO ナノロッドの X 線回折パターンを示す。図 22 から 0W から 60W のすべての条件において  $2\theta = 34.4^\circ$  付近に回折ピークが確認された。(002) ピーク強度が強いサンプルは 0W、60W であることがわかる。図 23 に基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の格子面 (002) ピーク強度と半値全幅を示す。図 23 から 0W から 20W、40W にバイアスが増加する際にピーク強度は減少し、半値全幅は増加が確認された。40W から 60W にバイアスが増加する際にピーク強度が増加し、半値全幅の減少が確認された。0W、60W のサンプルはピーク強度が高く、半値全幅が低いことから酸化亜鉛の結晶性が高いことがわかる。

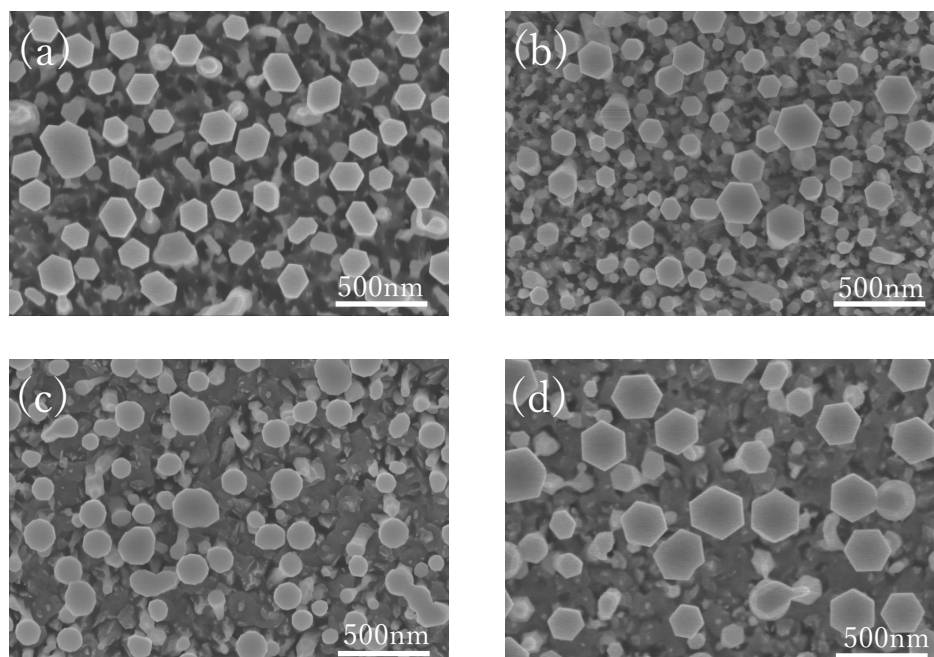


図 20 酸素雰囲気中に 40 分熱処理した基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の SEM 像 表面： (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W



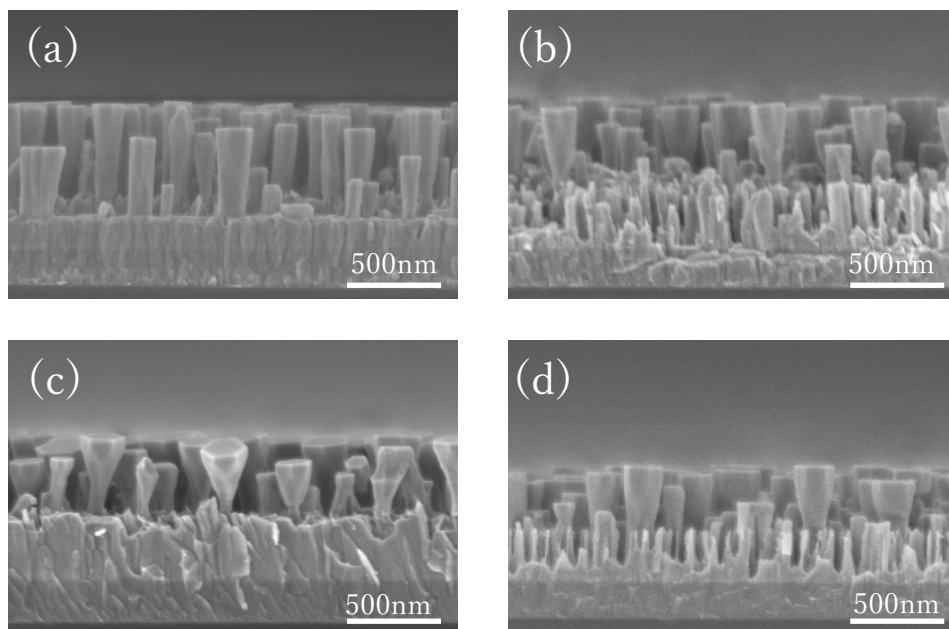


図 21 酸素雰囲気中に 40 分熱処理した基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の SEM 像 断面 : (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

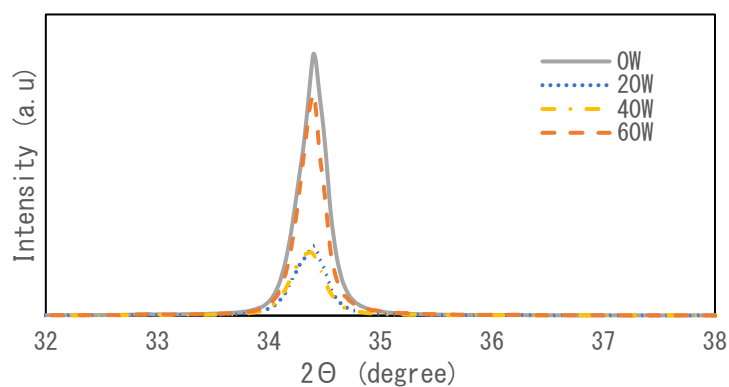


図 22 酸素雰囲気中に 40 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの XRD  $2\theta$  パターン

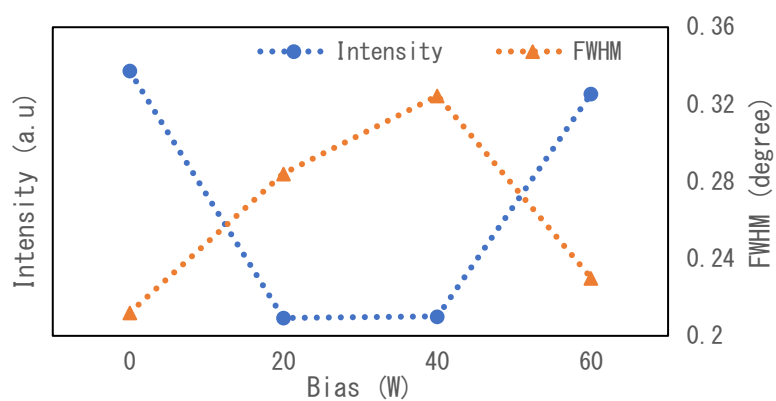


図 23 酸素雰囲気中に 40 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの格子面 (002) ピークと半値全幅

図 24、25 に酸素雰囲気中に 60 分熱処理して合成した ZnO ナノロッドの表面、断面の SEM 画像を示す。図 24 の SEM 像からバイアスが増加するにつれ、ナノロッドのトップの直径も増加傾向にある。また、六方晶ウルツ鉱型の六角形が均一に確認された。図 24 の SEM 像から、ZnO ナノロッドのトップの直径増加に伴い、ZnO ナノロッド同士が接触し、一体化しているのが確認された。これは、酸素熱処理時間が増加したことにより、成長の元となる ZnO 微結晶サイズが増加し ZnO ナノロッド成長時に一体化したのではないかと考えられる。図 25 の SEM 像から ZnO ナノロッドの柱状構造の違いが確認された。酸素 20 分熱処理した図 17、酸素 40 分熱処理した図 21 と比べ、酸素 60 分熱処理した ZnO ナノロッドは、ナノロッドのトップが大きく、根部が細い ZnO ナノロッドであることがわかる。

図 26 は酸素雰囲気中に 60 分間熱処理して合成した ZnO ナノロッドの X 線回折パターンを示す。図 26 から 0W から 60W のすべての条件において  $2\theta = 34.4^\circ$  付近に回折 (002) ピークが確認された。(002) ピーク強度が一番強いサンプルは 0W である。図 27 に基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の格子面 (002) ピーク強度と半値全幅を示す。図 27 から酸素熱処理時間 20 分、40 分と同様に 0W のサンプルはピーク強度が高く、半値全幅が低いことから酸化亜鉛の結晶性が高いことがわかる。0W から 20W にバイアスが増加した際、ピーク強度は減少が確認されたが、20W からバイアスが増加するにつれて、増加傾向にあることが確認された。0W からバイアスが増加するにつれ、半値全幅は増加傾向にあることが確認された。

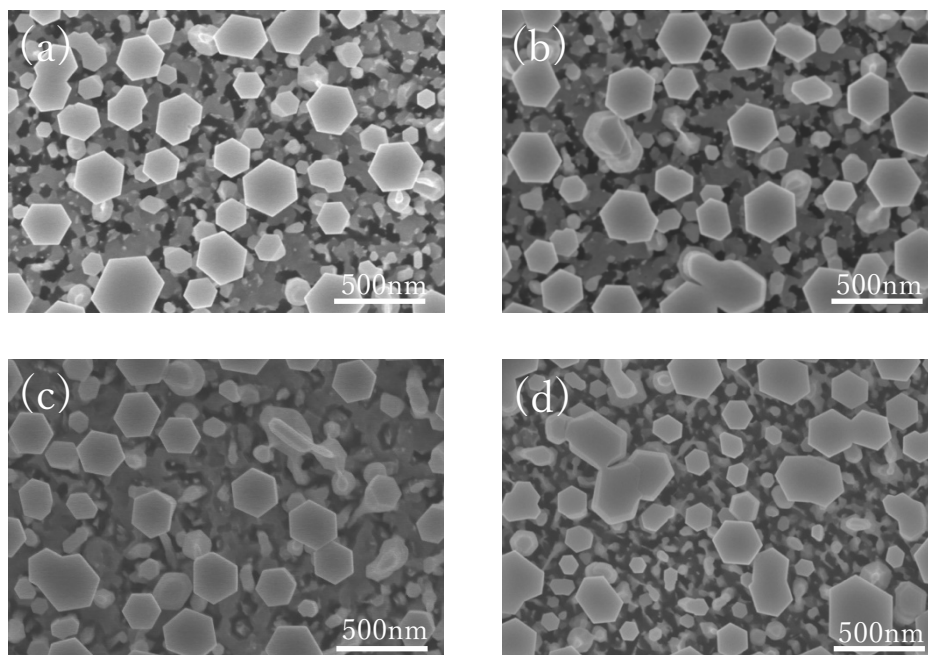


図 24 酸素雰囲気中に 60 分熱処理した基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の SEM 像 表面： (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

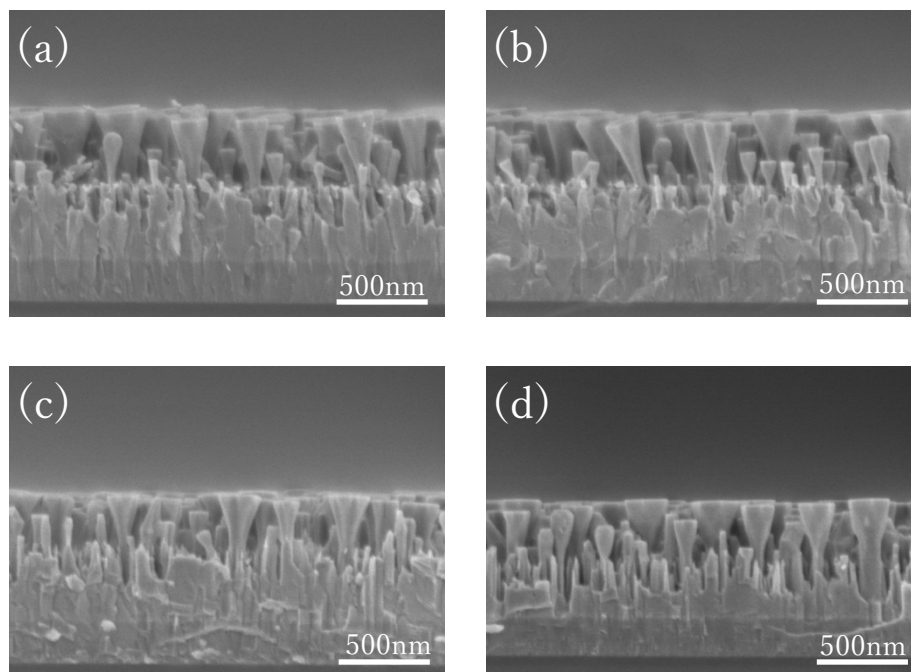


図 25 酸素雰囲気中に 60 分熱処理した基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の SEM 像 断面： (a) 0W, (b) 20W, (c) 40W, (d) 60W

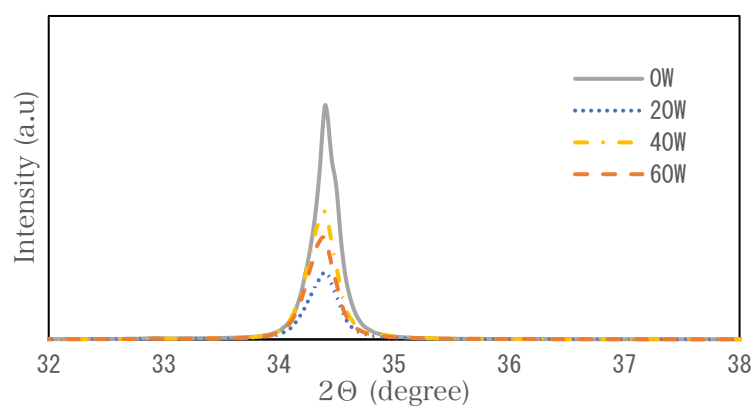


図 26 酸素雰囲気中に 60 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの XRD  $2\theta$  パターン

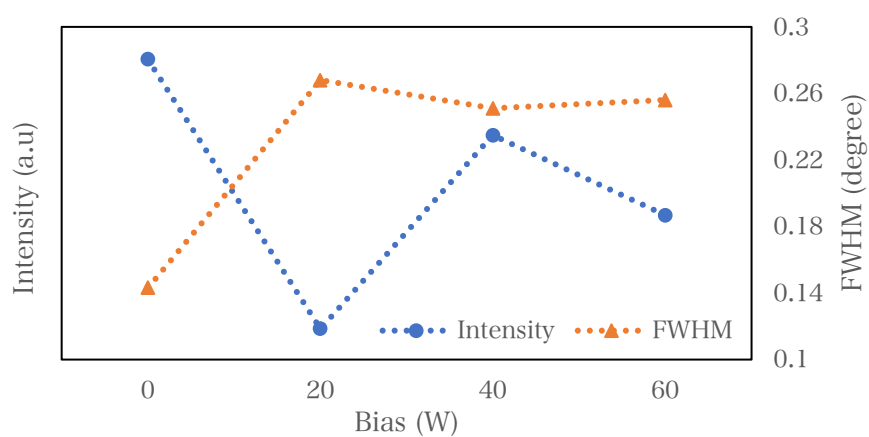


図 27 酸素雰囲気中に 60 分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの格子面 (002) ピークと半値全幅

表5～7は得られたSEM像から比を利用して大まかな密度、直径を算出したものである。密度は、SEM像から偏りがなく平均的にナノロッドが生成されていた場所を選び、 $1\mu\text{m}^2$ 中に生成されていたナノロッドの本数を数え、密度を算出した。直径は、SEM像中にあるナノロッドから平均的なサイズのナノロッドを選び、直径を算出した。

表5から酸素雰囲気中に20分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドは、バイアスが増加するにつれ、ナノロッドの直径が増加傾向にあることが示された。表6からは、酸素雰囲気中に40分熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの密度は、20分間熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの密度と比べ、減少していることが示された。直径はバイアスが増加するにつれ、増加傾向にあり、20分間熱処理した酸化亜鉛ナノロッドの直径と比べ、直径が増加していることが示された。表7から酸素雰囲気中に20、40分に熱処理した酸化亜鉛ナノロッドと比べて、60分に熱処理した酸化亜鉛ナノロッドは、密度は減少し、直径が増加していることが示された。表5～7から酸素雰囲気中に時間を変化させ、熱処理を行うことで、熱処理時間が増加するにつれ、 $1\mu\text{m}^2$ 中に生成されていた酸化亜鉛ナノロッドの本数は減少するが、直径が増加することが示された。

表5 酸化亜鉛ナノロッドの密度と直径 (20分)

bias(W)	密度(本/ $\mu\text{m}^2$ )	直径(nm)
0	21	143.5
20	16	164.0
40	20	106.6
60	17	184.6

表6 酸化亜鉛ナノロッドの密度と直径 (40分)

bias(W)	密度(本/ $\mu\text{m}^2$ )	直径(nm)
0	14	151.8
20	15	184.6
40	13	164.1
60	10	200.1

表7 酸化亜鉛ナノロッドの密度と直径 (60分)

bias(W)	密度(本/ $\mu\text{m}^2$ )	直径(nm)
0	8	209.1
20	8	211.2
40	9	205.1
60	10	213.2

### 4.3 光学特性評価

図 28-34 に PL 測定により得られた PL 発光スペクトルを示す。すべての熱処理条件およびバイアス強度においても ZnO の励起子による 370nm 付近の紫外線発光は確認された。また、500nm 付近の欠陥に由来する発光もすべてのサンプルで確認された。500nm 付近の発光は酸素欠陥に由来すると考えられている可視光発光のピークであり、青緑色の発光が確認された。

図 28~30 より、いずれの酸素熱処理時間においても、印加したバイアスが一番高い 60W の ZnO ナノロッドが 500nm 付近の発光強度が高いことが確認された。これは基板バイアスを印加して ZnO 薄膜を成膜する事により欠陥密度が増加し、ZnO ナノロッドに含まれる酸素欠陥により発光強度が変化したと考えられる。

図 31~34 より、すべてのバイアス強度において 500nm 付近の発光強度は酸素時間が増加するにつれ、発光強度が増加していた。これは、ZnO ナノロッド内に含まれる酸素欠陥密度の変化によるものだと考えられる。また、構造特性評価の SEM 像により、酸素時間が増加するにつれ、ZnO ナノロッドの体積が大きくなっていることが確認された。このことから ZnO ナノロッドの体積が大きくなったことにより、ナノロッド内に含まれる酸素欠陥密度が増加したと考えられる。

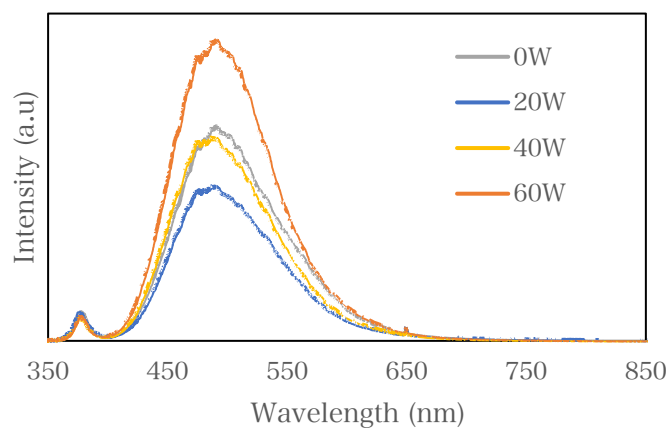


図 28 酸素熱処理条件 20 分時の基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

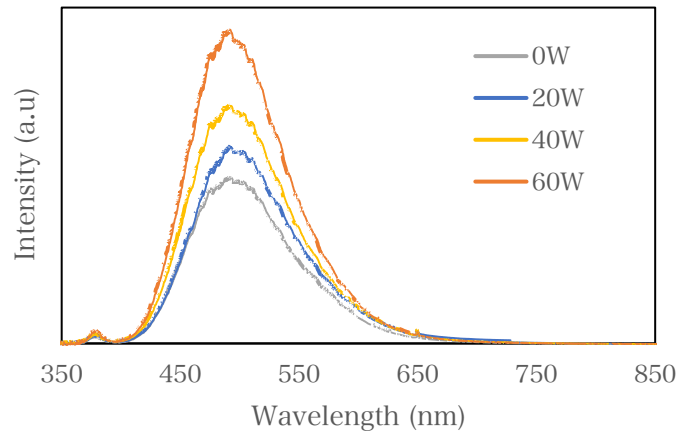


図 29 酸素熱処理条件 40 分時の基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

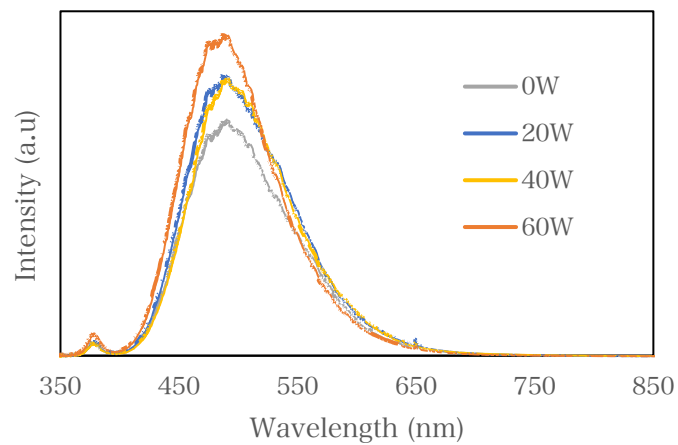


図 30 酸素熱処理条件 60 分時の基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

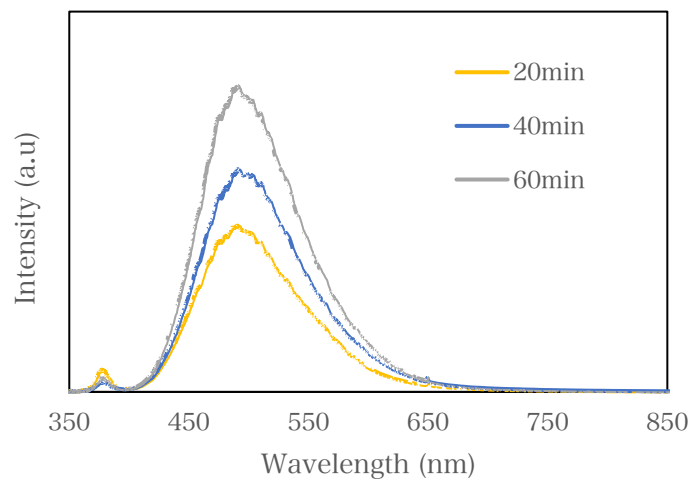


図 31 時間変化した酸素雰囲気中におけるバイアス印加していない酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

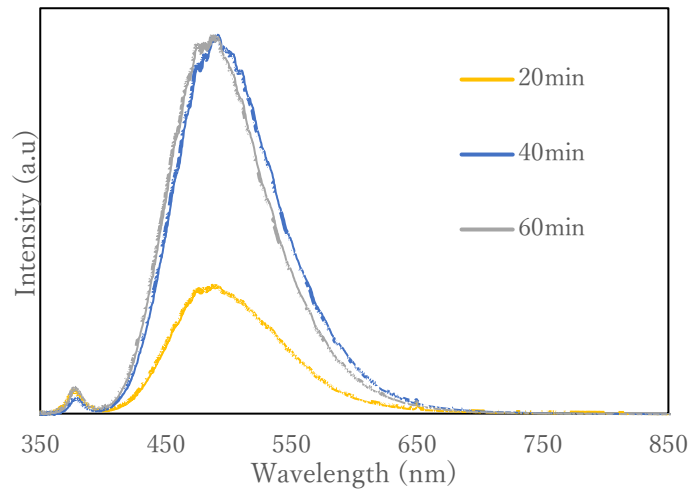


図 32 時間変化した酸素雰囲気中における 20W 印加した酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

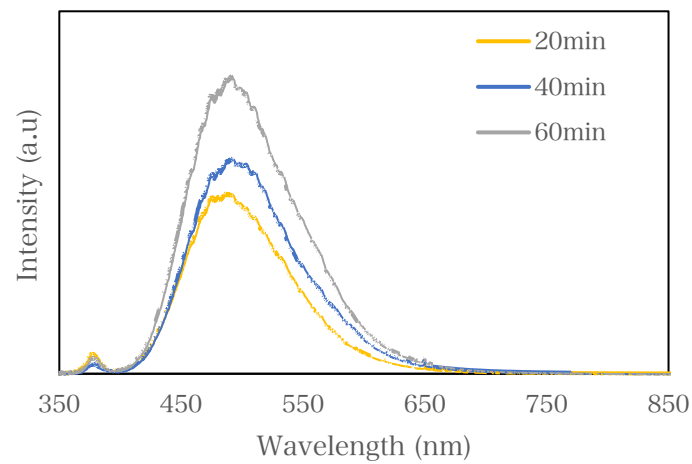


図 33 時間変化した酸素雰囲気中における 40W 印加した酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

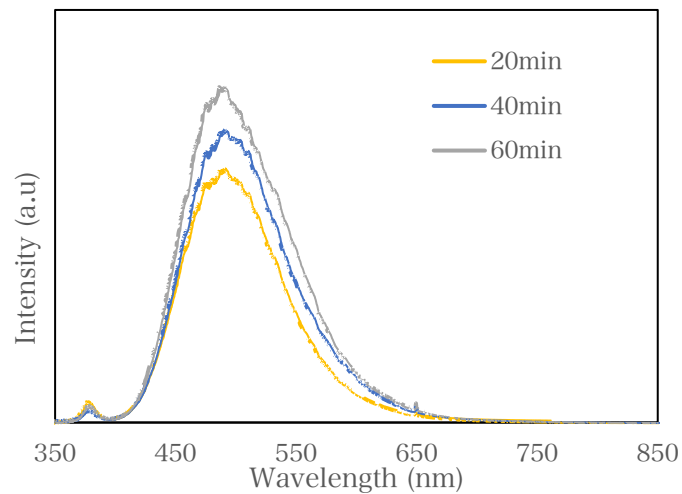


図 34 時間変化した酸素雰囲気中における 60W 印加した酸化亜鉛薄膜の PL スペクトル

## 5 章 基板バイアス印加した ZnO 薄膜のマルチプルアニーリング

### 5.1 基板条件及び熱処理条件

熱処理において基板に印加したバイアスが大きい程、PL 測定において 500nm 付近の発光強度が高くなることが確認されたため、基板に印加するバイアスは 0W と 60W とし、マルチプルアニーリングのサンプルを再度成膜した。

次にマルチプルアニーリングの熱処理条件を表 8、図 35 に示す。マルチプルアニーリングとは酸化還元反応を繰り返すことで ZnO ナノロッドの成長をステップ 1 として  $O_2$  ガスを導入し、炉の温度を  $500^{\circ}C$ 、熱処理時間を 40 分、圧力を  $2.50 \times 10^4 Pa$  に調整した。ステップ 2 として FG ガスを導入し、炉の温度を  $430^{\circ}C$ 、熱処理時間を 5 時間 (300 分)、圧力を  $5.00 \times 10^4 Pa$  に調整した。炉の安定性のため、 $O_2$  ガスから FG ガスに入れ替えるタイミングで  $N_2$  ガスを 15 分間導入した。ステップ 3 として  $O_2$  ガスを導入し、炉の温度を  $430^{\circ}C$ 、熱処理時間を 40 分、圧力を  $2.50 \times 10^4 Pa$  に調整した。ステップ 4 として FG ガスを導入し、炉の温度を  $430^{\circ}C$ 、熱処理時間を 2 時間 (120 分)、圧力を  $5.00 \times 10^4 Pa$  に調整した。マルチプルアニーリングとして、ステップ 3 とステップ 4 を 1 サイクルとし、1 サイクルから 3 サイクル変化させた。最終ステップ終了後、自然冷却し、サンプルを取り出した。熱処理後、X 線回折 (XRD) 測定や走査型電子顕微鏡 (SEM) で構造を評価し、フォトルミネッセンス (PL) で光学特性を評価した。

基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜をマルチプルアニーリングでナノロッドの合成を行うことで、ZnO ナノロッドの特性変化を調べ、ZnO ナノロッドのさらなる成長を見込んだ。

表 8 マルチプルアニーリング 熱処理条件

STEP	ガス	温度 ( $^{\circ}C$ )	時間 (min)	圧力 (Pa)
1	$O_2$	500	40	$2.50 \times 10^4$
2	FG	430	300	$5.00 \times 10^4$
3	$O_2$	430	40	$2.50 \times 10^4$
4	FG	430	120	$5.00 \times 10^4$

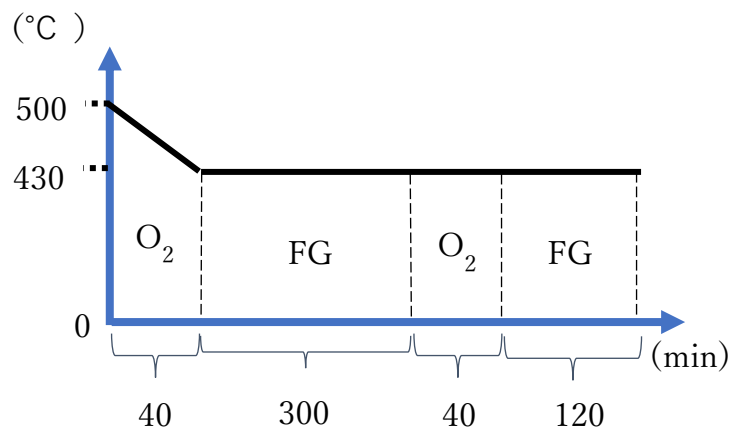


図 35 マルチプルアニーリング 熱処理条件



## 5.2 バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の構造特性

図 36 に AZO 基板上に成膜した基板バイアス印加した ZnO 薄膜の表面、断面の SEM 画像を示す。4 章の結果と同様に図 36 の SEM 像から表面構造の違いが観察された。60W のバイアスを印加した ZnO 薄膜では大きな粒子サイズをもち、一方でバイアスを印加していない ZnO 薄膜では小さな粒子サイズから構成されていた。基板バイアスを印加することで成膜時の ZnO の粒径や形態に影響を与えることがわかる。

図 37 に AZO 基板上に成膜した ZnO 薄膜の X 線回折パターンを示す。 $2\theta = 34.4^\circ$  付近に回折ピークが確認された。

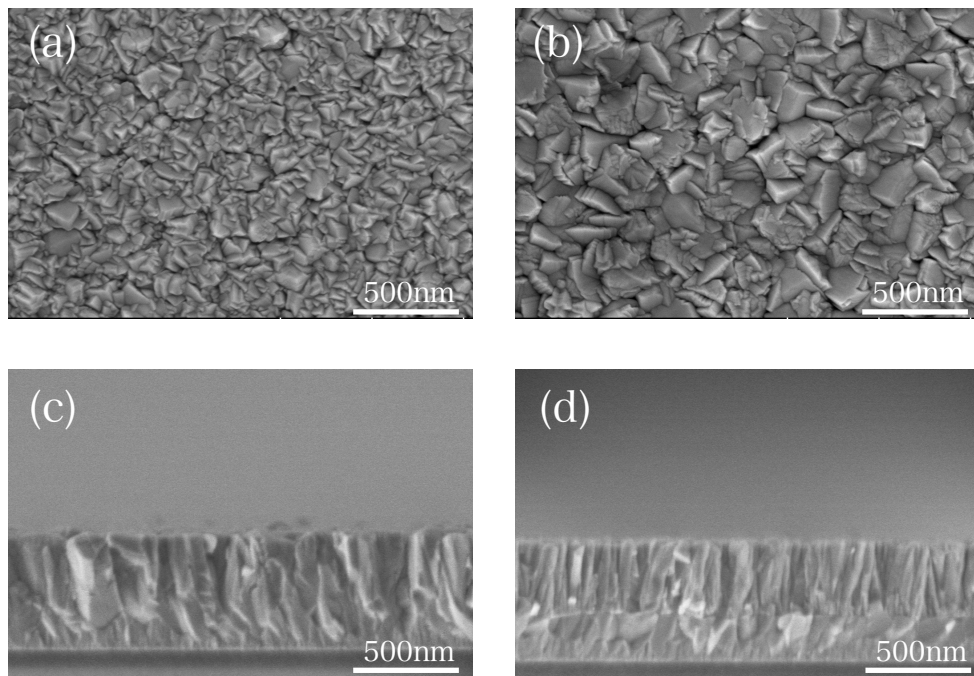


図 36 バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の SEM 像：  
(a) 0W 表面, (b) 60W 表面, (c) 0W 断面, (d) 60W 断面

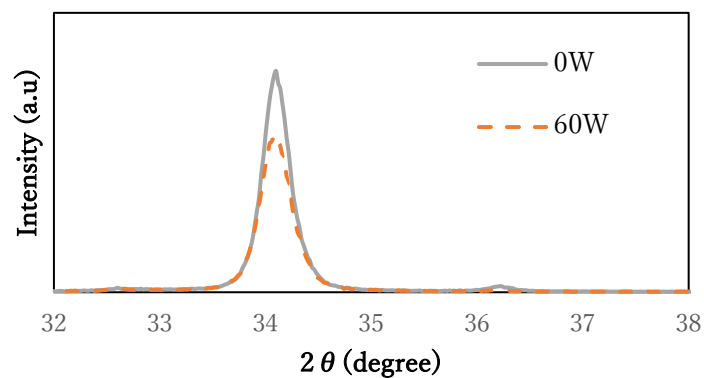


図 37 基板バイアス印加した酸化亜鉛薄膜の XRD  $2\theta$  パターン

### 5.3 構造特性評価

図 38～40 にマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの表面、断面の SEM 画像を示す。図 38～40 の SEM 像からマルチプルアニーリングのサイクル数によって表面構造、断面構造の違いが観察された。2、3 サイクルの 60W のバイアスを印加した ZnO ナノロッドでは 0W の ZnO ナノロッドと比べ、ZnO の結晶構造の六方晶ウルツ鉱型の六角形がはっきりと確認された。また、図 39 から 2 サイクルでマルチプルアニーリングされた ZnO ナノロッドのトップが一番大きく、太い柱状構造を形成していた。サイクル 1 からサイクル 2 を比べた場合、ZnO ナノロッドは太く成長をしていることが確認された。サイクル 2 からサイクル 3 を比べた場合、ZnO ナノロッドのトップは、小さくなり、細く成長している確認された。

図 41～43 にマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの X 線回折パターンを示す。図 41～43 より 0W と 60W のどちらも  $2\theta = 34.4^\circ$  付近に回折ピークが確認された。すべてのサイクル数において (002) ピーク強度が一番強いサンプルは 0W であった。図 44、45 にマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの ZnO ナノロッドの格子面 (002) ピークと半値全幅を示す。0W のサンプルではサイクル 1 からサイクル 2 に増やした場合、ピーク強度が増加している。このことから c 軸方向の結晶配向が増加していることがわかる。サイクル 2 からサイクル 3 へ増やした場合、ピーク強度、半値全幅は減少していることが確認された。

サイクル 2 の SEM 像の図 39 とサイクル 3 の SEM 像の図 40 を比べ、ZnO ナノロッドの上面の面積減少、長さの変化が見られなかった理由として、サイクル 3 でのマルチプルアニーリングはサイクル 2 までの成長度合いと異なり、ZnO 薄膜からの還元反応に加え、ZnO ナノロッドからも反応したと考えられる。

表 9 マルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの密度と直径

bias(W)	サイクル (数)	密度(本/ $\mu\text{m}^2$ )	直径(nm)
0	1	9	102.6
	2	8	143.6
	3	7	102.5
60	1	4	188.7
	2	3	348.6
	3	4	246.1

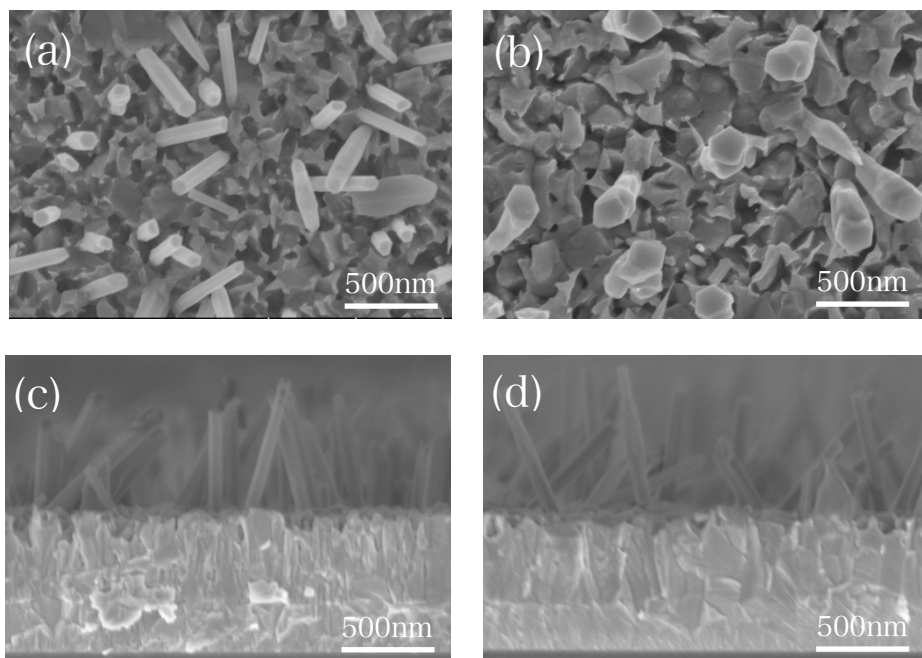


図 38 1 サイクルのマルチプルアニーリング  
SEM 像 (a) 0W 表面, (b) 60W 表面, (c) 0W 断面, (d) 60W 断面

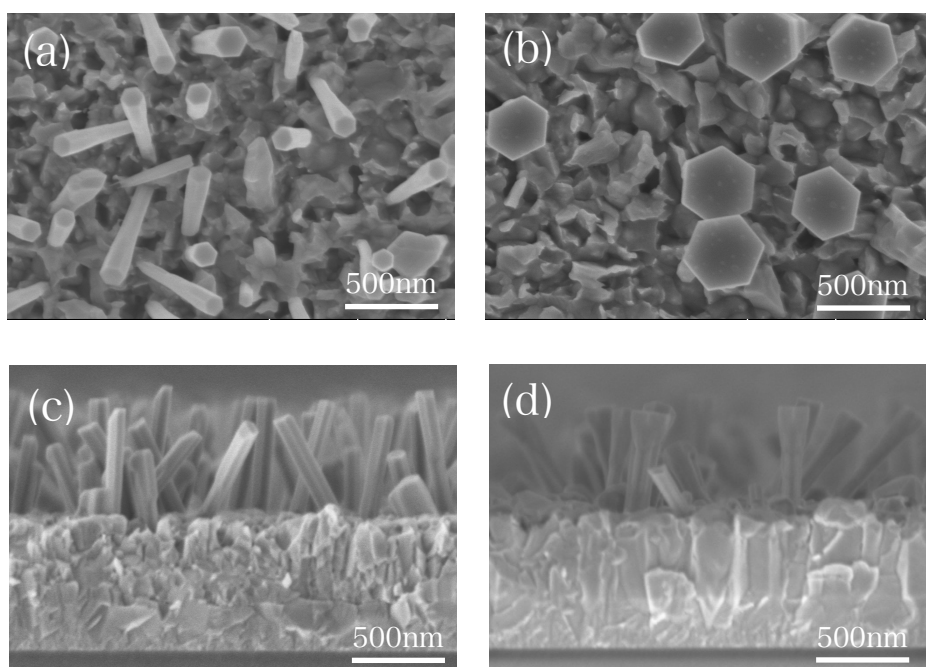


図 39 2 サイクルのマルチプルアニーリング  
SEM 像 (a) 0W 表面, (b) 60W 表面, (c) 0W 断面, (d) 60W 断面

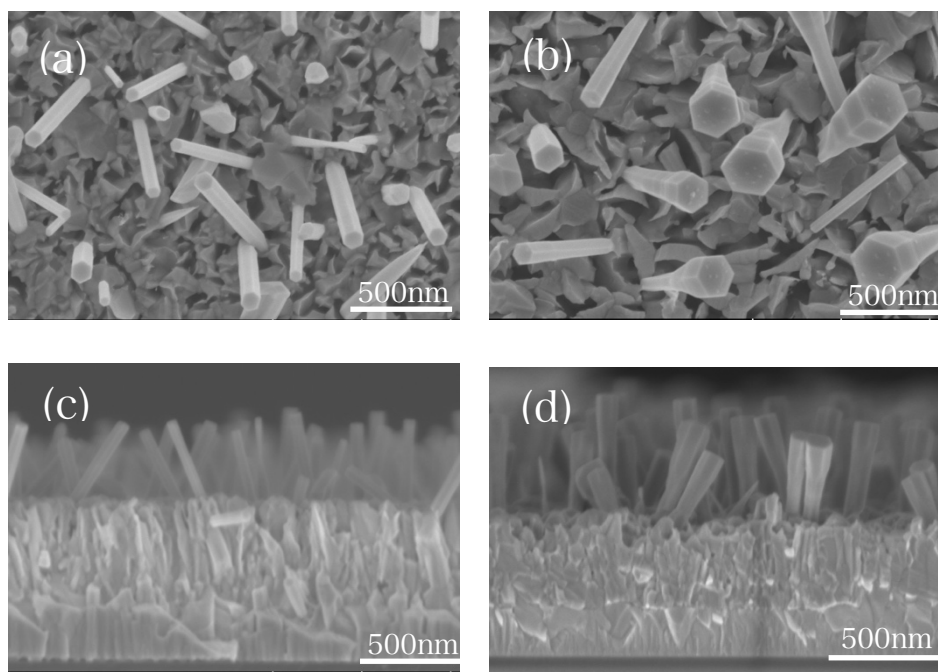


図 40 3 サイクルのマルチプルアニーリング  
SEM 像 (a) 0W 表面, (b) 60W 表面, (c) 0W 断面, (d) 60W 断面

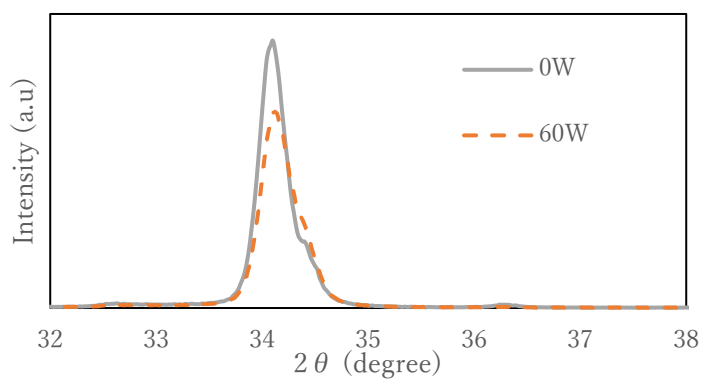


図 41 1 サイクルでマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの X 線回折パターン

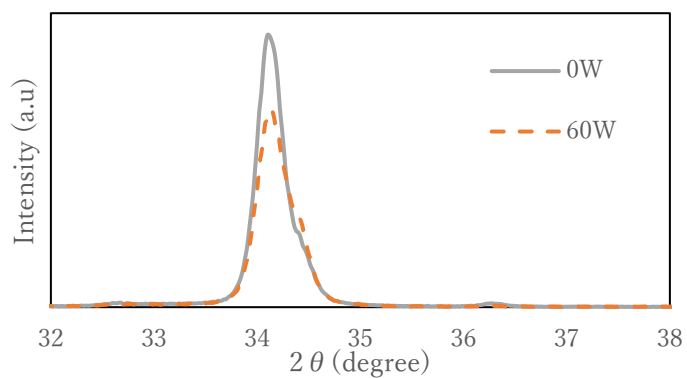


図 42 2 サイクルでマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの X 線回折  $2\theta$  パターン

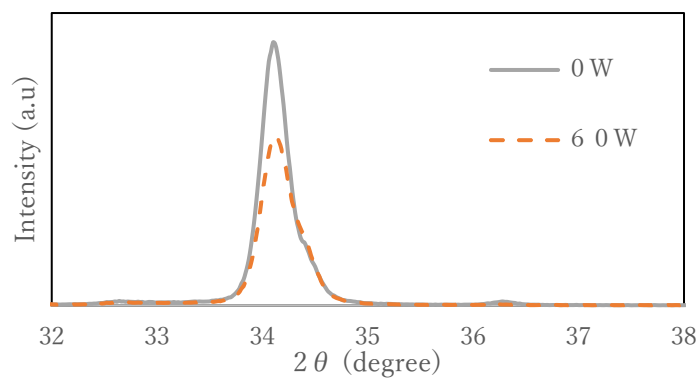


図 43 3 サイクルでマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの X 線回折  $2\theta$  パターン

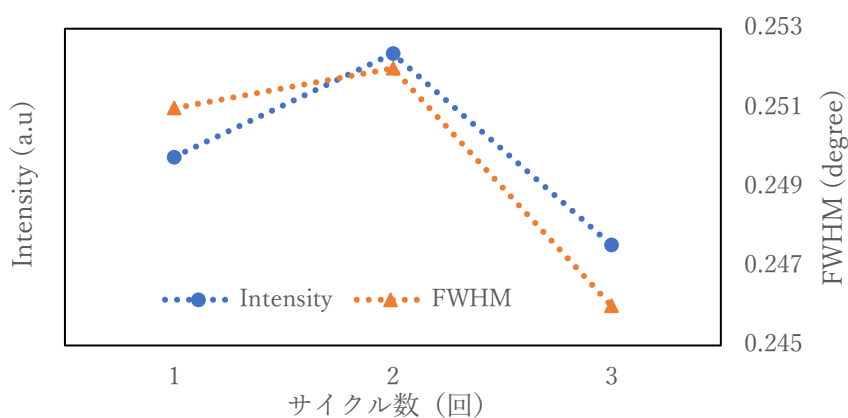


図 44 マルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの格子面 (002) ピークと半値全幅 (0 W)

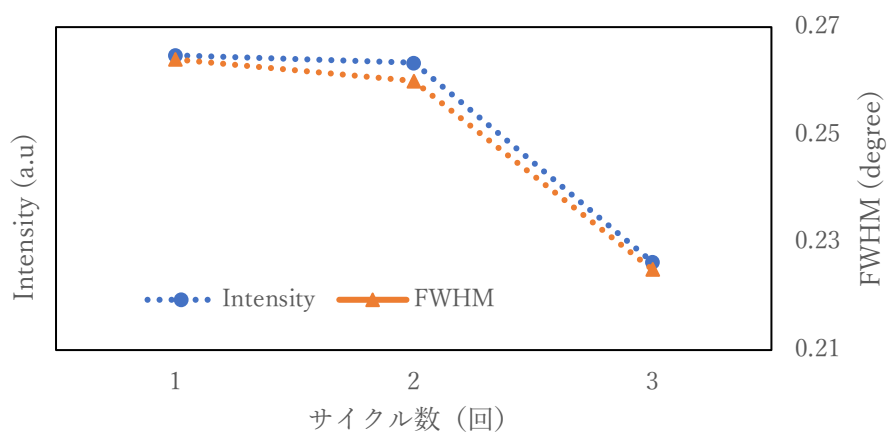


図 45 マルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの格子面 (002) ピークと半値全幅 (60 W)

#### 5.4 光学特性評価

図 46～50 に PL 測定により得られた PL 発光スペクトルを示す。すべての熱処理条件およびバイアス強度においても ZnO の励起子による 370nm 付近の紫外線発光は確認された。また、500nm 付近の欠陥に由来する発光も確認された。0 W のサンプルはサイクル数が増加するにつれ、ZnO の励起子による 370nm 付近の発光が強くなることが確認された。

図 46～48 よりマルチプルアニーリングにおいてもバイアスを印加して成膜した酸化亜鉛薄膜のサンプルで合成された ZnO ナノロッドはバイアスを印加していない酸化亜鉛薄膜で合成された ZnO ナノロッドと比べ、500nm 付近の欠陥に由来する発光の発光強度は高いことが確認された。図 49、50 より 2 サイクルまでは 500nm 付近の発光の発光強度が増加していたが、3 サイクルは 2 サイクルと比べて発光強度が減少していることが確認された。これは、図 38～40 の SEM 像から 3 サイクルにマルチプルアニーリングしたナノロッドは、2 サイクルにマルチプルアニーリングしたナノロッドと比べ、ナノロッドの面積、直径が減少していたため、ナノロッド内部に含まれる酸素欠陥が減少したのではないかと考えられる。また、図 44、45 からピーク強度と半値全幅が減少していることから結晶構造の変化が影響しているのではないかと考えられる。

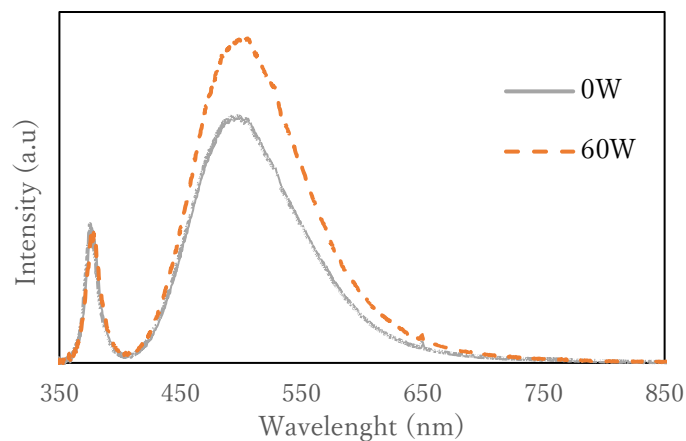


図 46 1 サイクルマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの PL スペクトル

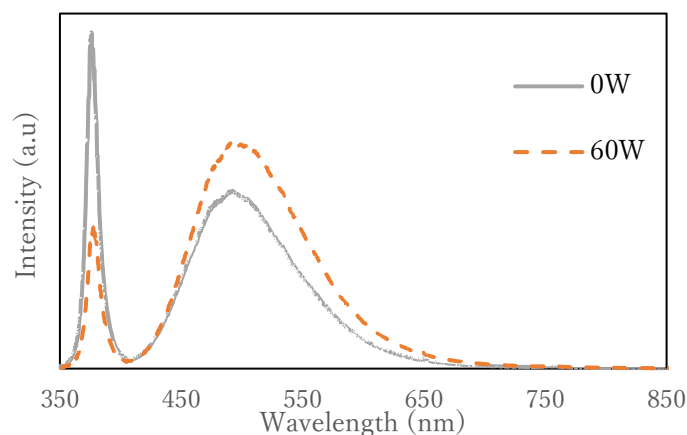


図 47 2 サイクルマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの PL スペクトル

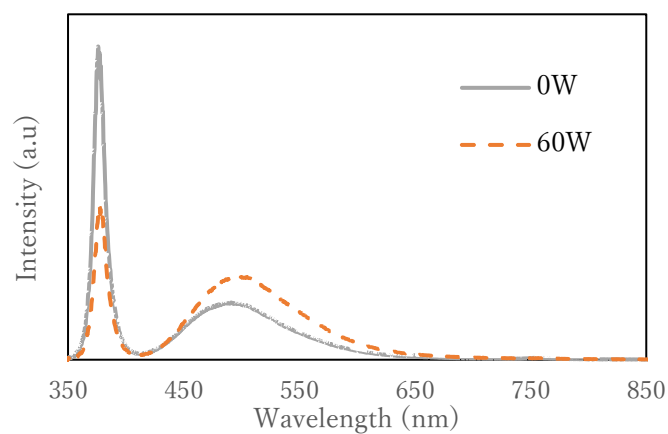


図 48 3 サイクルマルチプルアニーリングした ZnO ナノロッドの PL スペクトル

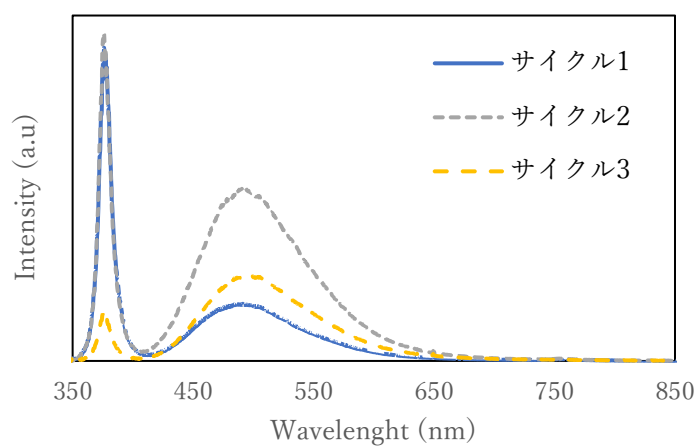


図 49 マルチプルアニーリングした 0W 印加した ZnO ナノロッドの PL スペクトル

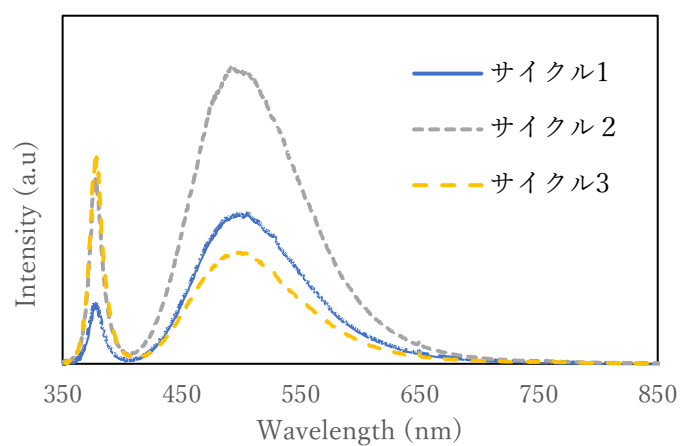


図 50 マルチプルアニーリングした 0W 印加した ZnO ナノロッドの PL スペクトル

## 6 章 結論

### 基板バイアス印加された酸化亜鉛薄膜の特性評価

基板バイアスを印加することによって ZnO 薄膜の結晶の垂直に成長をしていることを示す (002) ピーク強度はバイアスが増加するにつれ、ピーク強度が減少するという結果が示された。成膜時に基板バイアスを印加することにより、ZnO 薄膜の結晶配向を制御することが可能であることがわかった。

### 基板バイアス印加された酸化亜鉛薄膜の酸素熱処理による ZnO ナノロッドの特性評価

基板バイアス印加した ZnO 薄膜の酸素熱処理において、水素雰囲気中の還元反応前に酸素雰囲気中で熱処理の時間を変化させ、ZnO ナノロッドの面積、密度への影響を評価した。この結果、酸素時間が増加するにつれ、ZnO ナノロッドの表面積は増加傾向にあり、密度が増加することを示した。また、基板に印加されたバイアスが増加するにつれ、酸素熱処理によるナノロッドの構造への影響が大きいことが示された。PL 測定においては酸素時間が増加するにつれ、発光強度が増加していることから、酸素熱処理をすることによって、ZnO ナノロッドに含まれる酸素欠陥の量が増加していることが示された。

### 基板バイアス印加された酸化亜鉛薄膜のマルチプルアニーリングによる ZnO ナノロッドの特性評価

基板バイアス印加した ZnO 薄膜のマルチプルアニーリングにおいて、酸素雰囲気中と水素雰囲気中の熱処理を繰り返すサイクル数を変化させ、ZnO ナノロッドの面積、密度への影響を評価した。この結果、2 サイクルでマルチプルアニーリングした条件では、0W、60W の両条件とも 1 サイクルと比べ、ZnO ナノロッドの面積、密度の増加、酸素欠陥による発光強度の増加が示された。しかし、3 サイクルでは酸素欠陥による発光は減少し、ナノロッドの面積、密度の増加は見られなかった。本研究では、ZnO ナノロッドの成長はサイクル数が増加するにつれ、ZnO ナノロッドの面積、密度、酸素欠陥が増加されと考えた。しかし 2 サイクルまで増加がみられたため、ZnO ナノロッドの成長度合いに合わせた熱処理条件の検討をする必要がある。

以上の結果から本研究では基板バイアス印加した ZnO 薄膜の酸素熱処理、マルチプルアニーリングによる ZnO ナノロッドの合成を行い、ZnO ナノロッドの面積、密度などの変化などが得られた。本研究結果から ZnO の高輝度、大面積化に実現に有用であると考えられる。



## 参考文献

- [1] D. J. Rogers and F. Hosseini Teherani, Encyclopedia of Materials Science & Technology, 1-5, Elsevier, Oxford, England 2010.
- [2] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano and H. Hosono: Science, 300 (2003) 1269
- [3] Tsukazaki, M. Kubota, A. Ohtomo, T. Onuma, K. Ohtani, H. Ohno, S. F. Chichibu and M. Kawasaki, Jpn. J. Appl. Phys. Part 2, 44, 643-645(2005).
- [4] 蛍光体同学会, 蛍光体ハンドブック, オーム社, 東京 (1987)
- [5] C. Li, T. Matsuda, T. Kawaharamura, H. Furuta, M. Furuta, T. Hiramatsu, Y. Nakanishi, K. Ichinomiya and T. Hirao: "Comparison of structural and photoluminescence properties of zinc oxide nanostructures influenced by gas ratio and substrate bias during radio frequency sputtering", J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 28 pp. C2B51 –55 (2010)
- [6] C. Li, T. Kawaharamura, T. Matsuda, H. Furuta, T. Hiramatsu, M. Furuta and T. Hirao: "Intense Green Cathodoluminescence from Low-Temperature-Deposited ZnO Film with Fluted Hexagonal Cone Nanostructures", Appl. Phys. Express, Vol. 2 pp. 091901-1-3 (2009)
- [7] J. Bardeen, and W.H. Brattain. Phys. Rev. 74 (1948) 230.
- [8] 草野 英二, はじめての薄膜作製技術, 森北出版 2012 第二版
- [9] 江頭 誠 “ラマン分光法とX線回折法による単結晶酸化亜鉛の欠陥評価” 高知工科大学 平成23年度卒業論文
- [10] 社団法人日本分析機器工業会、分析機器の手引き 第十四版, 2008
- [11] 中井 泉, 泉 富士夫、粉末X線の実際 第二版, 2009
- [12] 河東田 隆、半導体評価技術 集積回路プロセス技術シリーズ, 1989

## 謝辞

本研究は高知工科大学大学院工学研究科基盤工学専攻 電子・光工学コース 李研究室の李朝陽教授の指導の下で行われてきたものである。李教授には本研究の遂行及び本論文に関しまして懇切丁寧なご指導、ご鞭撻をいただきました。また、研究活動だけでなく学生生活の面でも様々なサポートをしていただき、私の学生生活が充実したものになりました。心より御礼申し上げます。

同研究室で博士課程の張強さんにはお忙しい中、実験装置の操作方法や解析方法をご指導いただき、張強さんがいなければ研究活動ができなかったと感じています。深く感謝の意を表します。

最後に研究活動を共に支え合った、研究室の皆様に感謝の意を示し謝辞とさせていただきます。