THz 波反射防止表面微細構造形成のための
短パルスレーザーを用いた半導体加工技術開発

名古屋工業大学　大学院　工学研究科
教授　小野　晋吾
（2022 年度 一般研究開発助成 AF-2022230-B3）

キーワード：短パルスレーザー，レーザーアニール，半導体，結晶欠陥

１．研究の目的と背景

周波数 0.1-10THz の電磁波(THz 波)は,2030 年の実用化が見込まれる 6G 通信を含む次世代の高速無線通信などへの応用が期待されている．この THz 波の送信・受信デバイス，レンズや窓材などの光学素子として，半導体材料が用いられる．しかし，半導体材料は非常に高い屈折率を有するため，材料表面での 1 回の反射損失により，THz 波は，30%以上のパワーを失う場合もある．そのため，図 1 に示すように，材料表面に THz 波の波長の 10 分の 1 程度の微細周期凹凸構造を形成するモスアイ型反射防止構造は,消費電力の削減に極めて有効である．しかし，これらの半導体は脆性材料であり,切削などの機械的な加工による高アスペクト比の表面微細形状の形成は難しい．

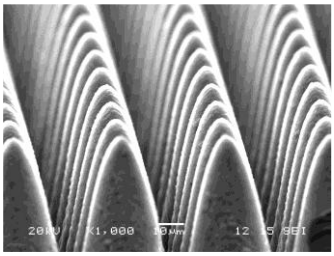


図 1　シリコン基板上にレーザー加工にて縦横に溝加工を施すことで形成したモスアイ型反射防止構造．

THz 帯の光学材料である酸化亜鉛(ZnO)単結晶に対しても,超短パルスレーザー加工に関する予備的な調査を行った[1)]．ZnO も脆性材料であり，数パルス程度のレーザー照射によって,結晶構造を反映した六角形のへき開加工を確認し,さらに照射パルス数を増やすことによる熱加工への移行を確認している．また,テラヘルツ分光分析によって,レーザー加工を施した ZnO 表面は THz 波を 20%程度吸収することを確認している．これは，結晶欠陥の形成などにより，数 meV の浅いエネルギー準位が形成されたことが原因と推測されるが,この大きな電力損失は THz 波デバイスへのレーザー加工の適用において，深刻な課題となる．また，このエネルギー準位の形成は，へき開加工ではほとんど起こらず,溶融現象へ移行する際に急激に生じることも分かっている．

本研究では，THz 波用デバイスに用いられる半導体表面に，THz 波の反射・吸収を抑制する表面微細周期凹凸構造を形成するための短パルスレーザー加工技術を開発することを目的とする．そのため，レーザー加工時に発生する THz 波を吸収するエネルギー準位の形成過程を解明するとともに，その修復方法を確立し，表面微細凹凸構造形成を利用したデバイスを実現する．

２．レーザー加工時に形成される欠陥準位の同定

レーザー加工時に形成される欠陥準位の種類を同定するために,単結晶 ZnO に対して超短パルスレーザーを照射し，カソードルミネッセンス(CL)による評価を行った．表 1 に照射条件を示す．

表 1　レーザー加工条件．

Wavelength	1030 nm
Pulse energy	30 μJ
Pulse width	700 fs
Repetition rate	100 kHz
Number of irradiation	1 ~ 11

図 2(a)に，マルチパルス照射後の走査型電子顕微鏡(SEM)像およびカソードルミネッセンス(CL)像を，図 2(b)(c)に，照射位置における紫外領域および可視領域での CL 発光強度を示す．電子線の侵入深さは，加速電圧を 5 keV に設定したことから，約 100 nm と見積もられる．この試料では，波長 372 nm にバンド端発光による紫外発光のピークが，波長 543 nm 付近に各種欠陥によるブロードな発光が確認された．パルス照射により，紫外線発光強度の急激な減少を確認したが,照射パルス数の増加とともに，発光強度が回復し，8 パルス以降は飽和している．一方で,可視領域での発光強度は照射パルス数の増加とともに減少し，こちらも 8 パルス以降に飽和した．これは，可視域の発光に寄与する欠陥準位がパルス数とともに減少していることを示していると考えられる.照射数が 4 パルスまでは,主にレーザー照射による劈開による除去加工が起こる．しかし，5 パルス照射以降は，パルス数に応じて溶融物が急速に増加し，8 パルス照射時には，完全に溶融した表面が形成された．これは，大気中でのレーザー照射によるアニール効果によって,照射パルス数の増加とともに欠陥準位が減少したためと考えられる．8 パルス以降は完全溶融面が形成され,パルス数が増加しても溶融面積は

ほとんど変化しなくなったため，CL 発光は飽和状態に達したと考えられる．

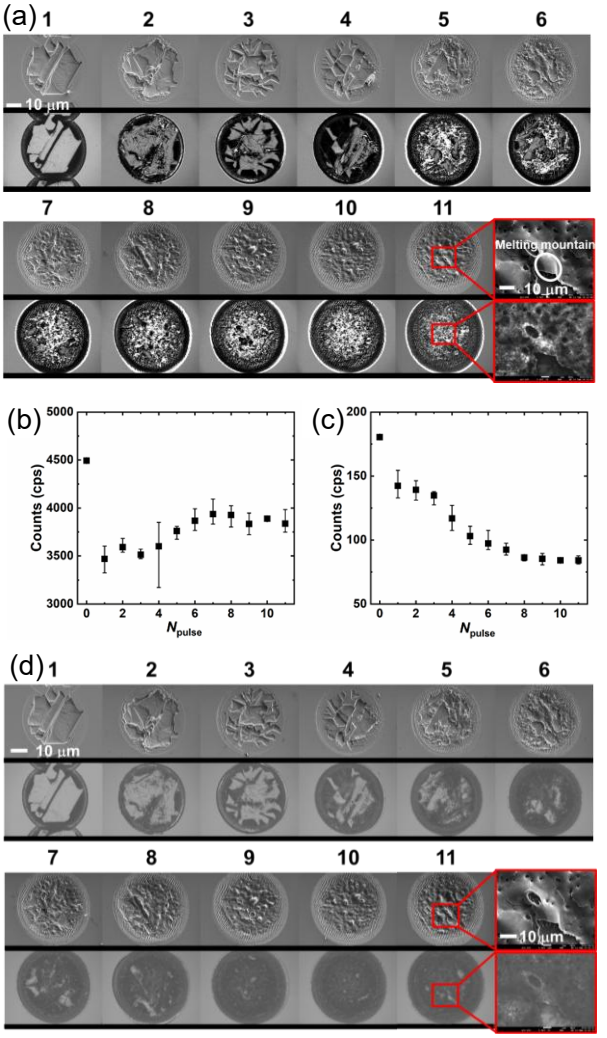


図 2　(a)マルチパルス照射後の ZnO 単結晶基板の SEM 像（上）と CL 像（下）．(b)紫外領域での CL 発光量．(c)可視領域の CL 発光量．(d)アニール処理後の ZnO 単結晶基板の SEM 像（上）と CL 像（下）．

ZnO は欠陥形成が容易に起こる材料として知られており，欠陥低減のために一般的に熱アニールが用いられている[2, 3]．本研究でも，この試料に対し，セラミックホットプレート(CHP-170AN)により，大気中で 500℃，15 分間の熱アニール処理を施し，アニール前と同様に SEM および CL の測定を行った．アニール前と比較すると，SEM 像による表面状態の変化は見られないが，CL 像では，溶融部の強い発光が見られなくなっている．この発光量の変化を詳しく調査するため，CL 測定で得られた発光スペクトルをデータ分析ソフトウェア(Fityk)を用いてピーク分離を行った．ZnO に形成される欠陥準位は，先行研究によりある程度判明しており，これをまとめたバンド図を図 3(a)に示す[4]．このバンド図を基に，図 3(b)に示すようにガウス関数によるピーク分離を行ったうえで，ピーク面積によって各欠陥の増減を図 4 のように評価した．CL 測定は 5 か所で行い，フィッティングには 5 回の測定結果の平均のスペクトルを用いた．

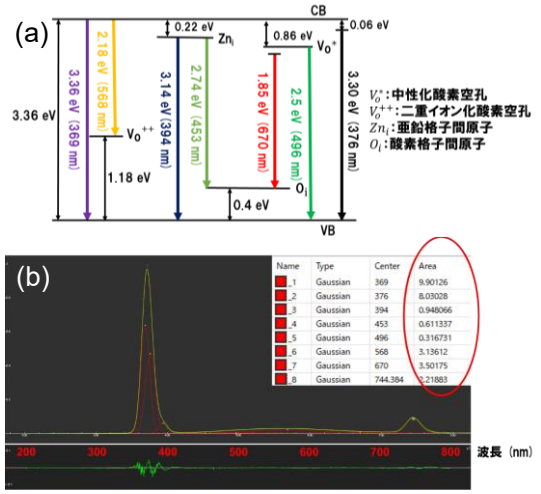


図 3　(a)ZnO 単結晶内に形成される欠陥準位を介した発光遷移過程．(b)カソードルミネッセンススペクトルのピーク分離．

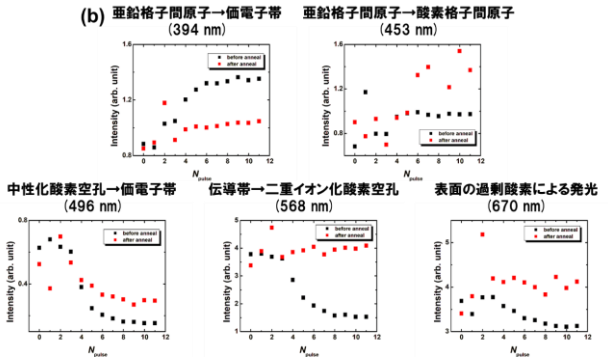


図 4　各種欠陥を介した遷移による発光強度のアニール前後の比較．

この結果，亜鉛格子間原子が寄与する発光量は大きく減少したのに対し，酸素空孔が寄与する発光量は増加している．そのため，アニールによって，亜鉛格子間原子が結晶内に取り込まれて減少した一方で，酸素空孔は増加した可能性がある．この変化は，照射パルス数が 4 以上の場合に顕著であるため，溶融部のアニールに伴う結晶構造の再配列によって生じたと考えられる．

3．ZnO 上に作製したモスアイ構造

本研究では ZnO 基板にモスアイ構造を作製し，モスアイ構造の利点である反射率低減効果に加え，広入射角特性の調査を行った．反射防止構造としては，4 分の 1 波長コーティング，多層膜コーティング，モスアイ構造などがあげられる．その中でも，4 分の 1 波長コーティングと多層膜コーティングは垂直入射時には大きな効果が得られるも

のの，入射角が大きくなると，反射率低減効果は減少する．これに対して，モスアイ構造はその構造上，比較的広い入射角範囲でも反射防止特性を維持することができるといわれている．我々の知る限り，これまでに THz 帯におけるモスアイ構造の広入射角特性を調べた文献は存在しない．今回作製した 1 方向に溝構造を有するモスアイ構造(図 5)は特定の直線偏光に対して，大きな反射防止効果を示す．

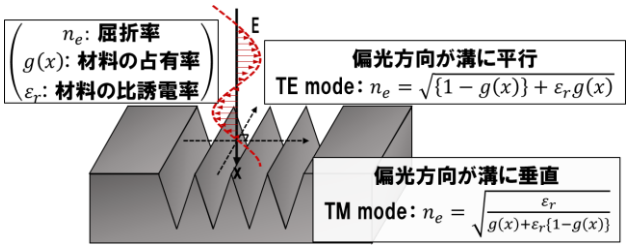


図 5　モスアイ構造における電磁波の偏光方向と屈折率の関係図．

ZnO 基板へのレーザー加工によるモスアイ構造の作製には，フェムト秒パルスレーザー(Light Conversion 社製 PHAROS PH1-10)を用い，レーザーを走査させることで，8mm×8mm の面積にモスアイ構造を形成した．この時の加工条件を表 2 に示す．

このモスアイ構造の断面観察を SEM を用いて行った．加工後の ZnO の上面写真を図 6(a)に，断面 SEM 像を図 6(b)に示す．

表 2　レーザー加工条件．

Wavelength (nm)	1028 ± 5
Number of passes	10000
Pulse energy (μJ)	30
Pulse duration (fs)	<700
Repetition rate (kHz)	100
Scanning velocity (mm/s)	5000

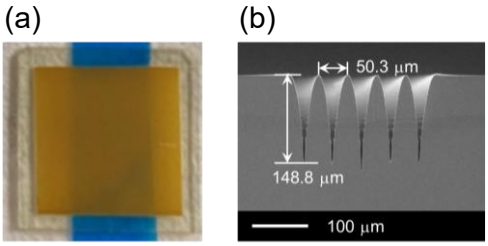


図 6　(a)モスアイ構造を作製した ZnO の上面写真　(b)モスアイ構造の断面 SEM 像．

このモスアイ構造の THz 帯における透過スペクトルを THz 波時間領域分光法(THz-TDS)によって測定した．ここでは，THz 波の偏光方向が溝に対して平行な場合を TE mode，溝に対して垂直な場合を TM mode と定義する．未加工の ZnO 基板とモスアイ構造の測定結果を図 7 に示す．

通常，TM mode に対して，反射防止効果が強く現れるため，透過強度が高くなる．しかし，本試料では，レーザー加工時に，ZnO 加工表面に THz 波を吸収する欠陥が形成されているため，透過強度が大きく減少したと考えられる．そのため，熱アニールを施すことで欠陥の低減を試みた．アニール条件は，欠陥準位を同定した実験と同様とし，セラミックホットプレート (CHP-170AN) を用いて，大気中，500℃で 15 分間の熱アニール処理を施した．アニール後の上面写真を図 8 に示す．

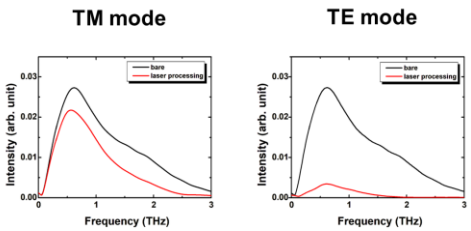


図 7　未加工の ZnO 基板とモスアイ構造（加工後）の透過スペクトルの比較．

アニール前後のサンプルを比較すると，明らかに色が薄くなっており，可視域においても欠陥準位による光吸収の影響低減が見られる．アニール後のモスアイ構造に対しても，THz-TDS によって透過スペクトルの測定を行った．未加工の ZnO 基板と，アニール前後のモスアイ構造の測定結果を図 9 に示す．

その結果として，いずれのモードにおいてもアニール後のモスアイ構造の透過率が向上したことが確認できた．特に反射防止効果が大きい TM mode では未加工の ZnO 基板と比較しても透過強度が大きく向上した．しかし，TE mode では加工の基板と比較して透過率が十分に回復しておらず，欠陥が完全には修復されていないことから，さらなる改善の余地がある．

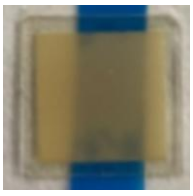


図 8　熱アニール処理後のモスアイ構造を作製した ZnO の上面写真．

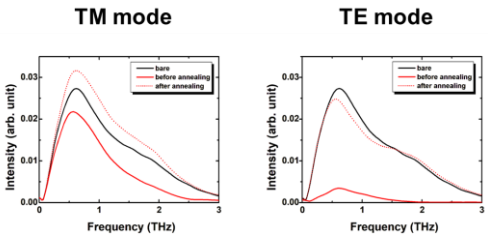


図 9　未加工の ZnO 基板とアニール前後のモスアイ構造の透過スペクトル比較．

次に，図 6(b)の断面 SEM 像から，モスアイ構造の座標を取得し，高周波電磁界解析ソフト HFSS を用いて反射率，および透過率の計算を行った．作成したモデルを図 10(a)に示す．このモデルを用いて算出した反射スペクトルを図 10(b)に，透過スペクトルを図 10(c)に示す．反射率の計算値と測定値は非常によく一致した．0.35 から 2.2 THz の周波数帯域において，計算結果および測定結果の双方が反射率 5%以下を示し，高い反射防止効果を確認した[5-7]．透過率に関しては，特に低周波数側において高い透過特性を示している．しかし，先述の通り，高周波数側においては欠陥吸収により実験で得られた透過率が減少している．HFSS による解析では周波数依存の吸収を考慮していないため，高周波数側においては実験値と計算値に乖離が生じたと考えられる．高周波帯域での透過特性向上のためには，欠陥低減のさらなる改善が必要である．

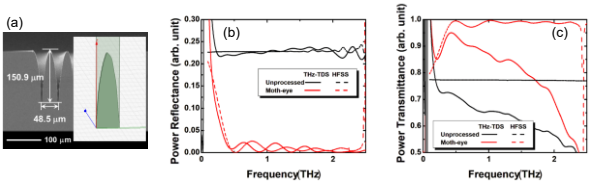


図 10　(a)モスアイ構造の HFSS 計算モデル．(b)未加工の ZnO 基板とモスアイ構造の反射スペクトル比較．(c)未加工の ZnO 基板とモスアイ構造の透過スペクトル比較．

続いて，反射防止構造であるモスアイ構造の透過率の入射角依存特性の調査を行った．未加工の ZnO 基板と ZnO モスアイ構造の比較を行うため，それぞれのサンプルに対して THz 波の入射角度を 0 度から 70 度まで 10 度ずつ変化させ，その際の透過率を THz-TDS によって測定した．測定配置を図 11 に，測定結果を図 12 に示す．

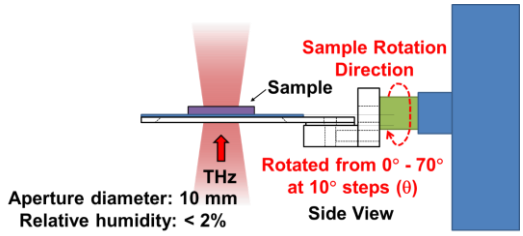


図 11　透過率の入射角依存特性の測定配置図．

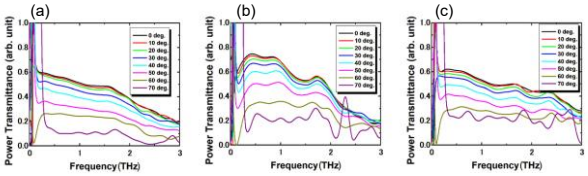


図 12　(a) 未加工の ZnO 基板の透過率の入射角依存特性．
(b) TM mode モスアイ構造の透過率の入射角依存特性．
(c) TE mode モスアイ構造の透過率の入射角依存特性．

いずれの試料においても，入射角が 0 度の垂直入射において最も透過率が高く，入射角が大きくなるにつれて透過率は減少した．この透過率変化を詳細に評価するため，周波数 1THz における透過率を抜き出した結果を図 13(a)に示す．また，垂直入射時の透過率を基準(1.0)とした場合の相対透過比率を図 13(b)に示す．透過比率 0.8 以上を維持できる角度を入射許容角と定義すると，未加工の ZnO 基板は 30°　までであったのに対し，TM mode のモスアイ構造は 40°　まで透過比率を維持することができていた．これにより，10°　の入射許容角の拡大が見られ，改善度は 33%と極めて大きな値に達することが実証された．

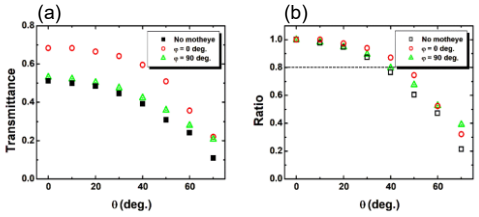


図 13　(a)周波数 1THz における透過率の角度依存性．
(b)垂直入射を基準とした場合の透過比率．

4．レーザーアニールを含む熱処理による ZnO 薄膜の欠陥制御

アニール時の雰囲気および熱源が膜中の欠陥形成及び，酸素含有量，キャリア濃度に及ぼす影響を明らかにするため，大気中および真空中の異なる条件下で，熱アニールとレーザーアニールを行った．評価対象には，ソーダライムガラス(SLG)基板上に中周波スパッタリング法を用いて成膜された膜厚 3.5 μm の ZnO 薄膜を用いた．熱処理条件として，未処理の Pristine，大気中での抵抗加熱アニール(AA)，大気中でのレーザーアニール(ALA)，真空中での抵抗加熱アニール(VA)，および真空中でのレーザーアニール(VLA)の 5 条件を設定し，それぞれの膜質改質効果を比較した．抵抗加熱アニールは，大気中(10^5 Pa)および真空中(10^{-6} Pa)において，温度 400℃，保持時間 8 時間で実施した．一方，レーザーアニールには Nd:YAG ナノ秒パルスレーザーを用い，表 3 に示す条件下で 1 時間の照射を行った．

レーザー照射時による ZnO 薄膜内の上昇温度を見積もるため，Python による熱伝導方程式の数値計算を実施し

表 3　レーザーアニール条件．

照射強度(mW)	157
波長(nm)	300
繰り返し(Hz)	10
パルス幅(ns)	5
ビーム径(cm)	0.25
フルエンス(mJ/cm²)	80.0

表 4　シミュレーションに用いた物性値．

項目	ZnO(薄膜)	SLG(基板)
密度 ρ (kg/m³)	5600.0	2500
比熱 c_p(J/(kg.K))	520.0	840.0
熱伝導率(W/(m.K))	50.0	1.0
吸収係数(/m)	10^7	0

た．レーザーパラメータは，表 3 の条件を用い，表 4 に示す物理定数を用いた．初期温度は 25℃（室温）に設定し，レーザー光の強度分布はガウシアン形状の熱源モデルを採用した．なお透過スペクトルから算出した吸収係数 10^7 m^{-1} から，266 nm の波長に対して約 100 nm という短い侵入深さを有するため，レーザーエネルギーの大部分は表面近傍で瞬時に吸収されると仮定する．

図 14(a)に，単一パルス照射時の表面から 1.0 μm，2.0 μm，5.0 μm 離れた各深さでの温度時間応答を示す．また，図 14(b)にパルス照射時における膜厚・径方向の空間温度分布を示す．パルス幅 5 ns の単一パルス照射によって，薄膜表面の温度は瞬時に約 1700℃にまで達する．この温度は，ZnO の融点（約 2000℃）を僅かに下回る温度域である．実際に本条件を超えるフルエンスでの照射では，薄膜のアブレーションや剥離が顕著に確認されたことから，この計算結果が妥当であると考えられる．さらに，照射後の冷却過程では，熱拡散により薄膜の温度は非常に速やかに低下し，次パルスが照射されるまでの 100 ms 以内にはほぼ室温付近まで冷却される．

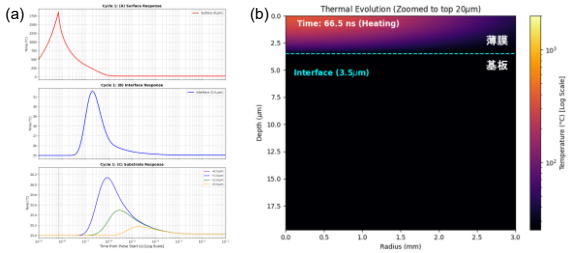


図 14　(a)単一パルス照射時の深さ 1.0 μm，2.0 μm，5.0 μm での温度時間応答．(b) 照射後 66.5ns における薄膜/基板材料の半径方向および深さ方向の空間温度分布．

各種アニール処理が ZnO 薄膜に及ぼす影響を評価するため，CL 測定を行った．図 15(a)に各試料の CL スペクトルを，図 15(b)に欠陥に起因する可視域のスペクトルの拡大図を示す．未処理(Pristine)の試料と比較して，大気レーザーアニール(ALA)を施した試料においてのみ，バンド端発光強度が約 2 倍に向上した．一方で，大気アニール(AA)や真空条件下での処理(VA，VLA)では，発光強度は未処理の約 0.5 倍程度まで減衰した．ALA においては，レーザー照射に伴う瞬間的な熱入力により，表面近傍に存在する非輻射再結合中心が選択的に修復され，これにより放射

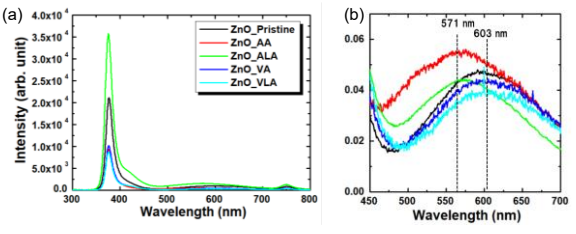


図 15　(a)CL スペクトル．(b)CL スペクトルの可視域の拡大図．

再結合へ移行する電子・正孔対が増大し，結果としてバンド端発光強度が向上した可能性がある．一方で，VLA におけるバンド端発光の抑制は，酸素分圧が低い環境下でのレーザー照射により，表面から酸素が過剰に脱離し，非発光再結合中心となる新たな欠陥が生じたためと考えられる．可視域の発光については，AA では強度の増加とともに，ピーク波長が未処理の 603 nm から 571 nm へと短波長側にシフトしている．570nm の発光は，ZnO の格子間酸素(Oi)に起因するといわれており[8]，大気中での長時間加熱により膜内へ酸素が過剰に供給され Oi が増加したことを示唆している．また ALA においても同様のピークシフトが観測されているが，ALA では欠陥発光強度自体は未処理よりも抑制されている．これは，ALA では AA と比較し，短時間の加熱であったため，大気中であっても格子内への過剰な酸素拡散を抑えられたことが原因であると考えられる．

次に，結晶性を評価するため，入射角を固定した XRD 測定による結晶配向性の解析を行った．図 16(a)に ω = 0.4° での XRD 測定結果を，図 16(b)に(002)ピークの拡大図を示す．なお，ω は入射 X 線と薄膜の角度であり，ω = 0.4° における X 線の侵入深さは 0.4 μm 程度である．

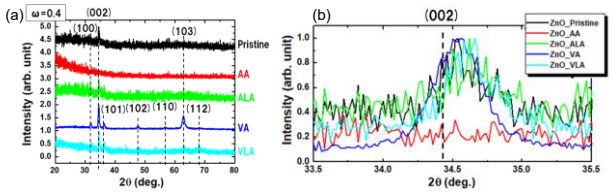


図 16　(a)XRD．(b)XRD の拡大図．

AA ではほとんど結晶化が進んでおらず，VA でのみ高い結晶性となっていると判断できる．一方，ALA や VLA では，Pristine からの変化は小さい．このことから，真空アニールでは表面結晶性の向上が期待できるのに対して，レーザーアニールでは少なくとも 0.4 μm 程度の侵入深さで確認できるほどの表面の結晶化は進んでいないとみられる．また，ピークの大きなシフトも確認できないことから，レーザーアニールや抵抗加熱による応力の緩和や，新たな残留応力の生じていないことが分かる．

図 17(a)に ω = 2.5° での XRD 測定結果を，図 17(b)に(002)ピークの拡大図を示す．ω = 2.5° における X 線の侵入深さは約 2.5 μm 程度である．また表 5 に(002)ピークの半値全幅（FWHM）と，結晶化度を示した．結晶化度に関しては，XRD の結晶によるピーク面積を，アモルファスと

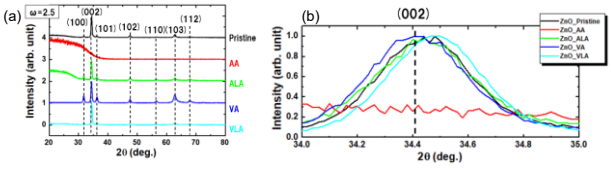


図 17　(a)XRD．(b)XRD の拡大図．

結晶の面積の和で割った値として定義して算出した.面積の算出にはFitYKのピーク解析ソフトを用いた.

AA では完全にアモルファス化されていることが確認できる．その他の処理では，ZnOのピークが明瞭に確認できる．また，(002)ピークのシフトは確認できず，顕著な応力は発生していないことが分かる.

表5より，VAやVLAなどの真空中の処理においては，未処理(58.5%)と比較して結晶化度が向上する一方,大気中での処理(AA, ALA)では結晶化度が悪化している．大気中での熱処理によって結晶化度が著しく低下した原因として，雰囲気中の酸素分子が膜内へと過剰に拡散・供給された可能性が考えられる．ZnOは本来，酸素欠損や格子間亜鉛などのドナー型欠陥を内包することで結晶構造を維持しているが，大気中で400℃，8時間という高温下での長時間処理を行うと,膜内の酸素欠損が補填されるだけでなく,格子の隙間に過剰な酸素が入り込む格子間酸素(Oi)が生成される．これにより，結晶格子に強い歪みが生じた結果，AA 条件では結晶性の消失に至ったと推察される．対照的に,真空アニール(VA)では酸素の供給が遮断されるため，過剰な酸素による格子歪みが抑制され，熱エネルギーが原子の再配列のみに効率的に寄与したことで,94.7%という極めて高い結晶化度が得られたと考えられる.また,抵抗加熱とレーザーアニールとの間で結晶化度に差が生じた要因として，供給される熱エネルギーの総量と，その伝達範囲の違いが挙げられる．抵抗加熱は，試料全体を8時間という極めて長い時間,一定の高温状態に保持する熱平衡プロセスである．これにより，3.5μmの膜厚全体に対して十分に熱が伝導し,膜深部まで広範囲にわたって原子の拡散と再配列,および粒成長を促すことが可能となった．一方，レーザーアニールは，ナノ秒オーダーの極めて短いパルス照射を繰り返す非平衡プロセスである.シミュレーション結果が示す通り，表面温度は瞬時に約1700℃に達するものの，その熱は急速に基板側へ拡散し，パルス間隔内にはほぼ室温まで冷却される．そのため，膜全体の結晶性を十分に改善するには至らなかったと考えられる．しかしながら，未処理（58.5%）を上回る68.8%という値を示していることから，レーザー照射による熱入力が，短時間でも効果的な構造修復に有効であると言える.

表5　各試料のFWHMと結晶化度.

sample	FWHM (deg.)	Crystallinity Index (%)
pristine	0.43	58.5
AA	-	-
ALA	0.41	22.9
VA	0.43	94.7
VLA	0.41	68.8

５．まとめ

本研究では,次世代の高速無線通信等への応用が期待されるTHz波用デバイスの効率向上を目指し，ZnOを対象とした短パルスレーザー加工による微細構造の形成技術,および加工時に生じる欠陥準位の制御・修復手法の開発を行った．まず，レーザー加工時および熱アニール後に形成される欠陥準位の同定を行い,亜鉛格子間原子が結晶内に取り込まれて減少した一方,酸素空孔が増加するという結晶構造の再配列が起こることを明らかにした.この知見を基にフェムト秒パルスレーザーを用いて ZnO 基板上にモスアイ構造を作製した．加工後は表面欠陥の形成によるTHz波の吸収が生じ，透過強度が低下したものの，同条件の熱アニールを施すことで透過率を回復させることに成功した．特にTM modeにおいては，高い反射防止効果を実証した．さらに，入射角依存性を評価した結果，モスアイ構造の入射許容角が，未加工基板の 30°からモスアイ構造の40°へと拡大し,33%という大きな改善度が得られることを明らかにした．また，アニール時の雰囲気および熱源が及ぼす改質効果を明らかにするために，ZnO薄膜を対象として大気中および真空中の異なる条件下で熱アニールとレーザーアニールの比較評価を行った．その結果，短パルスレーザー加工と適切な熱処理プロセスとの組み合わせが，ZnOの光学特性および結晶性の制御に有効であることを示した.

今後は,高周波帯域における欠陥吸収のさらなる低減に向けた修復プロセスの最適化を進め,より実用的な表面微細凹凸構造デバイスの実現を目指す.

参考文献

1) X. Yu, S. Ono, et. al., Micromachines 2021, 596 (2021).
2) B. Lin, et. al., Appl. Phys. Lett. 79, 943 (2001).
3) H. Zeng, et. al., Adv. Funct. Mater. 20, 561 (2010).
4) M. C. Raduban, S. Ono, et. al., Adv. Opt. Mater., 12, 2400377 (2024).
5) X. Yu, S. Ono, et. al., Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2024, Yokohama, (2024).
6) 三浦 悠杜, 小野 晋吾, 他, 第85回　応用物理学会秋季学術講演会, 新潟 (2024).
7) 小野 晋吾,テラヘルツ・光科学の最新トレンド2025, 高知 (2025).
8) Y. Zheng, et. al., Inorganic Chemistry, 46, 6675 (2007).