

ナノメートルサイズ半導体微結晶研究 WG 活動報告 (5)

木下恭一¹、福中康博²、岸本直樹³、金光義彦⁴、白石賢二⁵、高橋庸夫⁶、伊藤智徳⁷、夏井坂誠¹、若月孝夫⁸、依田眞一¹

¹宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究本部、²早稲田大学ナノ理工学研究機構、

³物質・材料研究開発機構ナノマテリアル研究所、⁴京都大学化学研究所、⁵筑波大学物理学系、

⁶北海道大学大学院情報科学研究科、⁷三重大学大学院工学研究科、⁸宇宙航空研究開発機構・有人宇宙環境利用プログラムグループ

Report on nanometer size semiconductor crystals working group activity (5)

Kyoichi Kinoshita¹, Yasuhiro Fukunaka², Naoki Kishimoto³, Yoshihiko Kanemitsu⁴, Kenji Shiraishi⁵, Yasuo Takahashi⁶, Tomonori Ito⁷, Makoto Natsuisaka¹, Takao Wakatsuki¹ and Shinichi Yoda¹

¹Institute of Space and Astronautical Science, JAXA, 2-1-1, Sengen, Tsukuba, 305-8505

²Nano Science and Engineering Lab., Waseda Univ., ³Nano Materials Lab., NIMS,

⁴Institute for Chemical Res., Kyoto Univ., ⁵Institute of Physics, University of Tsukuba,

⁶Graduate School of Information Science and Technology, Hokkaido University,

⁷Graduate School of Engineering, Mie Univ., ⁸Human Space Systems and Utilization Program Group, JAXA

E-Mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp

Abstract: This year we started parabolic flight experiments in collaboration with CNES on the influence of convection at the initial stage of electro-deposition of nano wires. Technique for controlling nucleation sites is developed using template. Relationship between diffusion of Zn^{2+} , NO_3^- , OH^- ions and quality of electro-deposited ZnO nano wires was further discussed. We proposed microgravity experiments on board the Chinese recoverable satellite for improving nano wire quality by the comparison of two synthesis methods, one from the vapor phase and the other by electro-deposition method.

Key words; Nanometer size, Semiconductors, Processing, Structure, Microgravity

1. はじめに

本 WG は、ナノメートルサイズの半導体微結晶製造上の問題点解決のために微小重力環境利用が有望な事例を抽出して解決策を提案することを目的として設立された。グループでの議論の中から ZnO ナノワイヤの電析的を絞り取り組んできた。福中からは電解液中の対流を抑制することにより ZnO ナノワイヤの高品質化に成功した。品質向上と酸素欠陥の抑制との関係を明確にすべく新たな実験を提案するとともに、電析の初期過程を明らかにすることを目的に CNES と共同で航空機実験を開始した。

2. ZnO ナノワイヤの電析

$Zn(NO_3)_2$ の電解液中で、 Zn^{2+} と NO_3^- の濃度、印加電圧、通電量、電極配置などをパラメータとした実験を行い、電析に及ぼす自然対流の影響を調べてきた。

電析による ZnO ナノワイヤ析出は図 1 に示すようなメカニズムが考えられている。まず、陽極からイオンとなって電解液中に溶解した Zn^{2+} は陰極に引き寄せられ、 OH^- と反応して $Zn(OH)_2$ が電極上に堆積する。次に、 $Zn(OH)_2$ が ZnO と H_2O に分解して ZnO が陰極上に析出する。ナノワイヤの形成は、最初に堆積した ZnO が核となり、次々

とその上に ZnO が成長することによる。

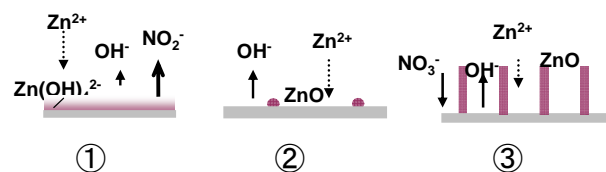
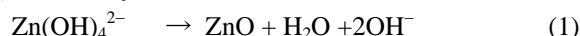


Fig. 1. Nanowire formation on a cathode in electro-deposition.

電極の配置として上面陰極の場合と、下面陰極の場合を比較すると、上面陰極の場合の方が時間の経過とともに流れる電流が増えていくのに対し、下面陰極では初期の 30 秒程度は電流が多く流れるが、その後は減少に転じることが判明した。上面陰極の方が生成される ZnO の配向性が優れていること、ナノワイヤの形状も揃っていることなどが判明しており、これらの現象には溶液中の自然対流の影響が効いているように思われる (図 2)。 Zn^{2+} イオンは重いので下面にある方が、すなわち下面陽極 (上面陰極) の方が対流が発生し難く、安定に ZnO が成長したためと思われる。

3. ZnO ナノワイヤの評価

フォトルミネッセンス(PL)によって ZnO ナノワイヤを評価したところ、上面陰極の方が下面陰極に比べ、数倍の強度を呈した。また酸素欠陥に起因すると思われるブロードなピークも現れなかった。上面陰極の場合 Zn^{2+} イオンや NO_3^- イオンは拡散による移動が支配的となり、 OH^- 基との反応も濃度勾配に応じて擾乱なく行われると思われる。その場合、ZnO の陰極上への析出は(1)式に示す反応によると考えられる。



一方、対流による擾乱が存在する場合その反応式は $Zn(OH)_4^{2-} \rightarrow ZnO_{1-x}(OH)_{2x} + (1-x)H_2O + 2OH^-$ (2) のようになり、 OH^- 基が結晶中に取り込まれ、ZnO 結晶中に酸素欠陥が生成すると考えている。

4. 核生成サイトの制御

ナノワイヤの形状を揃えて製造するためには核生成サイトを制御することが必要不可欠である。ポリカーボネート製のテンプレートをを用い、Cu および Ni の電析によるナノワイヤ製造を試みた。直径 15–100 nm、アスペクト比 30–50 の穴を開けたテンプレートをリソグラフィ法とエッチングにより作製し、図3に示すように導電性フィルム上に設置して電解液中で電析を行った。その後、テンプレートを取り除いてナノワイヤを取り出した。直径 15 nm、アスペクト比 50 の Ni ナノワイヤを生成位置を制御して作製することに成功した。今後は ZnO に応用していきたい。

5. 航空機利用実験の開始

CNES – Ecole Polytechnique – 京大 – JAXA の協力体制により航空機 (エアバス) を使用した電析初期過程の微小重力実験を行った。実験実施日は平成 20 年 10 月 13 – 15 日、M. Rosso 教授が中心となって、Cu 電析の初期過程の観察および溶液の濃度分布と屈折率分布の測定が行われた。今後 ZnO ナノワイヤ製造の初期過程研究にもつなげていきたい。

6. 中国回収衛星利用実験への応募

高品質な ZnO ナノワイヤは電解液中の対流を抑制することにより製造できるが、高品質化のメカニズムはまだ仮設段階である。結晶中の酸素欠陥が少なくなると高品質化されたという仮説を温度勾配炉を利用した気相成長法と比較して実証すべく、さらに p 型伝導付与の新しい可能性を追究すべく中国回収衛星利用実験に応募した。

7. まとめと今後の方針

ZnO ナノワイヤの電析による製造に取り組み、上面陰極配置で高品質な ZnO ナノワイヤが製造できることを示した。これは溶液中の対流が抑制された結果、ZnO 中に生成される酸素欠陥が減少することによると判断している。上記仮説を実証する手掛かりを得るために CNES との共同研究による航空機実験や中国回収衛星利用実験に応募したが、今後ともいろいろな手段を通して仮説の確度向上に取り組んでいきたい。

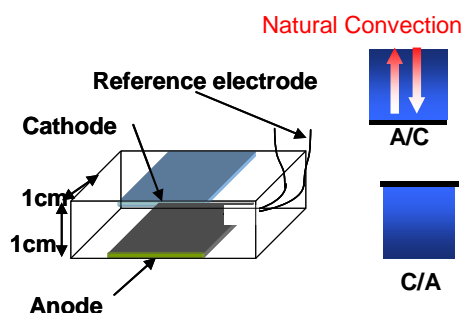
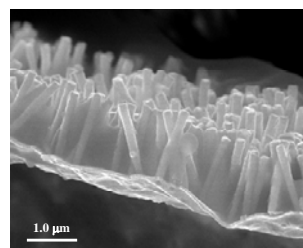
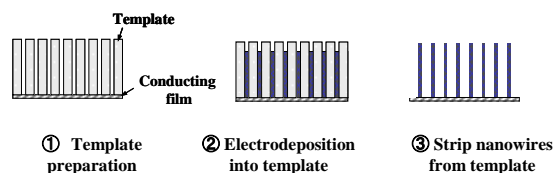


Fig. 2. Electrode configuration and convection in a solution.



Ni nanowires ($\Phi = 100\text{nm}$)

Fig. 3 Control of nucleation sites using a template in nano wire electro-deposition.

参考文献

- 1) Hiroshi Osaki, Takao Wakatuki, Eishi Kusaka & Yasuhiro Fukunaka, "ELECTROCHEMICAL PROCESSING OF ZnO THIN FILMS", Abstract number A1-1174P, ECS (2006)