

ナノメートルサイズ半導体微結晶研究 WG 活動報告 (3)

木下恭一¹、岸本直樹²、福中康博³、金光義彦⁴、白石賢二⁵、高橋庸夫⁶、
伊藤智徳⁷、干川圭吾⁸、正木匡彦¹、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物質・材料研究開発機構ナノマテリアル研究所、
³京都大学大学院エネルギー科学研究科、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信州大学教育学部

Report on nanometer size semiconductor crystals working group activity (3)

*Kyoichi Kinoshita¹, Naoki Kishimoto², Yasuhiro Fukunaka³, Yoshihiko Kanemitsu⁴, Kenji Shiraishi⁵,
Yasuo Takahashi⁶, Tomonori Ito⁷, Keigo Hoshikawa⁸, Tadahiko Masaki¹ and Shinichi Yoda¹*

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

²NanoMaterials Laboratory, NIMS, ³Graduate School of Energy Science, Kyoto Univ., 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., ⁸Faculty of Education, Shinshu Univ.,

E-Mail: kinoshita.kyoichi@jaxa.jp

Abstract: Nanometer size semiconductor working group was established for researching possibility of
microgravity utilization in the study of nanometer size semiconductors processing and/or in the
foundation of new nanometer size physics as one of microgravity science working groups. We
report on the activity of our working group in the second year.

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やデバイスへの応用上の問題点、あるいは微細加工技術を用いた人工物質設計・製作・評価における課題などを整理し、問題点解決のための具体策を検討する中から、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とともに、微小重力実験を行うことによりその有用性を実証することを目的として設立された。これまでに有望分野を絞り込んだので今年度はその具体化に向けて議論を進めている。ナノ半導体構造の安定性の議論を開始するとともに、温度勾配炉の打ち上げが現実的になってきたことを受けて宇宙実験提案に向けての議論を開始した。

2. 研究対象としての ZnO ナノワイヤの抽出

ナノメートルサイズの半導体は製法一つ取っても多岐、多種にわたるとともに、微細加工技術を応用して人工新物質を作ろうとする試みやその特性予測のための理論計算等も育ってきており、また応用面も幅広い。研究対象を絞ることが重要であると判断し、ナノ半導体を製造方法と機能面から分類・整理した。

製法における成長母相別には大まかに、気相、溶液相、融液相に分類され、構造形成別にはフォトリソグラフィやイオン注入等の技術を駆使して作製される人工格子、イオン同士の反発や引力によって自己組織化されて形成されるもの(三次元フォトニ

ック結晶など)、熱的あるいは化学的に析出されるもの(ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノチューブなど)に大別される。これらの中から、興味深いものとして、半導体の中の金属ナノ粒子生成または絶縁体の中の半導体ナノ粒子分散、気相および溶液からの半導体ナノワイヤ生成時の配向性制御などが候補に上った。これらの中から、微小重力の効果や使用できる実験装置、グループ内での取り組みの有無などを考慮して、溶液からの反応による析出で得られる ZnO ナノ半導体をまず取り上げることとした。

3. ZnO ナノワイヤの電析

ZnO ナノワイヤは紫外線レーザーや色素増感太陽電池電極などの用途に期待されている。幅広い用途に使われるためには、直径とアスペクト比が揃っていること、それらが任意に制御できること、電気伝導の p 型, n 制御ができることなどが重要である。また、製造コストが低いことも要求される。そこでまず、本 WG では上述の課題を解決する上で有望と考えられる電析による製造を取り上げ、その制御性と微小重力環境利用による課題解決の可能性を探ることとした。

Zn(NO₃)₂の電解液中で、Zn²⁺とNO³⁻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いる。陽極にはZn板を、陰極には透明ITO膜を使用し、銀塩化銀参照電極を用いて作用電極における印加電圧を校正した。

電析によるZnOナノワイヤ析出は次の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け出した Zn^{2+} は陰極に引き寄せられ、OH⁻基と反応して $Zn(OH)_2$ 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 が陰極上に堆積する。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と思われる。この現象は電析時のみに起こる現象ではなく、溶液中に何らかの方法で ZnO の核が形成された時に生じ、核の形成方法に界面活性剤を用いたり、 Zn を蒸着したプレートを用いたりといろいろな工夫がなされてきている。電析の特徴は、印加電圧、通電量、電極配置などのパラメータを自由自在に制御することによりナノワイヤの直径や長さを制御できる可能性が増すことである。

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(図1)。まだ実験の初期段階であるが、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。

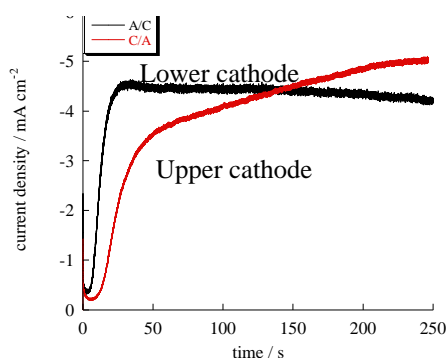


Fig. 1. Comparison of current-time characteristics for different two configuration between cathode and anode.

今期からグループ内での研究協力も軌道に乗ってきた。その一つが、PLによる ZnO ナノワイヤ配列の評価である。福中研で製造した ZnO ナノワイヤを金光研のPL装置を使って発光強度と製造条件の関係を調べたところ、電極の配置を変えて製造した ZnO ナノワイヤで明確な違いが観測された。す

なわち、上面陰極の方が下面陰極に比べ、数倍の強度を呈した。電流密度の依存性においても、大きな差が認められ、PL測定が ZnO の性能を評価する一つの有力な指標となることが判明した。

4. ナノ構造の安定性

化合物半導体の中には SiC のように多形の構造をとるものがあり、サイズや結晶欠陥などにより安定な構造を変化させることができる。新たに伊藤先生に本WGに加わってもらい、結晶構造の安定性の面から微小重力利用の有効性を議論することとした。 ZnO はイオン性などの面からウルツ鉱型構造が安定であるが、 ZnO の製造条件、サイズなどによってはこの構造の安定性を変化できる可能性もあり、これらの関係を今後追究していく予定である。

5. まとめと今後の方針

ナノメートルサイズ半導体微結晶研究WGが研究の対象を ZnO ナノワイヤに絞り込んだ経緯と、実験の初期段階の結果を述べた。電極配置において、対流の影響を受け難い上面陰極の方が配向性に優れた ZnO ナノワイヤが製造できることから溶液中の対流の影響が示唆された。今後は温度勾配炉を用いた気相成長法による ZnO ナノワイヤと電析による ZnO の物性や構造安定性などを比較することにより、 ZnO ナノワイヤの物性などに及ぼす微小重力の効果を明らかにしていく。WG内での協力体制も構築されつつあるが、分担を明確にして協力体制を確かなものにしていく。

参考文献

- 1) Hiroshi Osaki, Takao Wakatuki, Eishi Kusaka & Yasuhiro Fukunaka, "Electromechanical Processing of ZnO Thin Films", Abstract number A1-1174P, ECS (2006)