

平成18年度「ナノメートルサイズ半導体微結晶研究WG」活動報告書

代表者所属 氏名 宇宙航空研究開発機構 木下恭一

1. 構成メンバ

氏 名	所属
木下恭一	宇宙航空研究開発機構
岸本直樹	物質・材料研究開発機構
福中康博	京都大学大学院エネルギー科学研究科
高橋庸夫	北海道大学大学院情報科学研究科
金光義彦	京都大学化学研究所
白石賢二	筑波大学物理学系
伊藤智徳	三重大学大学院工学研究科
干川圭吾	信州大学教育学部
依田眞一	宇宙航空研究開発機構
正木匡彦	宇宙航空研究開発機構

2. 本年度 WG 会合開催実績

- (1) 第1回：平成18年 9月28日
- (2) 第2回：平成18年12月 8日
- (3) 第3回：平成19年 1月17日

3. 活動目的

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。将来的には、実際に微小重力実験を行うことにより提案した内容の正しさおよび有用性を実証する。

4. 活動内容

4-1. ZnO ナノワイヤの電析実験

ナノ半導体を製造方法と機能面から分

類・整理し、そ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、溶液からの析出で得られる ZnO ナノワイヤ半導体をまず取り上げることとした。

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。

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 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た。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 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が電極上に堆積する。次に、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 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って起こると思われる。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る。核の形成方法には、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。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た(図 1)。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、今後その影響を定量的に評価する予定である。

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 PL 強度を呈した(図 2)。電流密度を変えて製造した ZnO ナノワイヤにおいても、PL スペクトルに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。

4-2. ナノ構造の安定性検討

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。本年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。

4-3. GHF 使用実験計画の検討

微小重力環境を利用したナノ半導体結晶育成に関し、有望と思われるテーマをメンバー間で提案し合い、議論した。以下に討議の内容を記す。

(1) ZnO ナノワイヤの製造および特性に及ぼす重力効果の解明

ZnO ナノワイヤの製造方法には各種の方法がある。本研究班 WG で取り上げた電析

が他の方法に比べ、核発生、成長方位制御、ナノ構造安定性などの面においてどのように優れているか、重力というパラメータがどこに効くのかを調べる。電析という溶液からの析出と対極にある CVD 法と比較する。

(2) ZnO ナノワイヤ成長メカニズムの解明

ウルツ鉱型構造が安定である ZnO において、ナノワイヤやナノチューブが生成されるメカニズムは未解明である。擾乱が生じ難い微小重力環境を利用して、核が生成されてからナノ構造が形成され、さらに成長する過程をきちんと追うことにより、ナノ構造形成のメカニズムを解明する。地上でのナノワイヤ形成においてはワイヤの根元と先端では形状が変化するため(すなわち 3 次元的な成長が起こるため)、メカニズム解明は進んでいない。

(a) 下面陰極

(b) 上面陰極

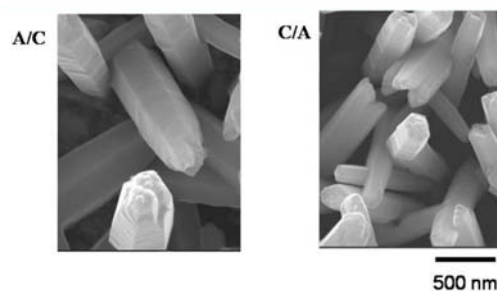


図 1. 下面陰極の場合と上面陰極の場合のナノワイヤ形状の違い

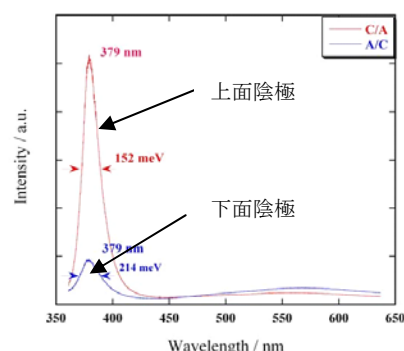


図 2. 陰極構成と生成 ZnO からの PL 強度の比較

(3) VLS法によるナノ構造の制御

VLS 法は、成長させたい材料と他の元素とにより融点の低い共晶合金を形成し、その合金の溶液部に原料を蒸気で供給して溶液を過飽和にさせて結晶を析出させる方法である。結晶成長においては、積層欠陥がその駆動力になる。また、積層欠陥の繰り返し周期によって 2H, 4H, 6H 構造が形成される。蒸気輸送中に擾乱の生じ難い微小重力環境下で、積層欠陥を制御することにより、成長するナノ構造を制御する。ZnO は p 型の伝導性を得るのは容易ではない。積層欠陥の制御による伝導型の制御の可能性を探る。

4-4. 今後の研究の進め方

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み、電析によるナノワイヤ製造実験を行った結果を述べた。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。

5. 成果

1. 木下恭一他メンバー全員：ナノメートルサイズ半導体微結晶研究 WG 活動報告(3)、第 23 回宇宙利用シンポジウム、1 月 15 日(2007)。
2. 大崎博史、安田英紀、若月孝夫、金光義彦、福中康博、栗林一彦：ZnO 電気化学プロセッシングに及ぼす重力レベルの影響、第 23 回宇宙利用シンポジウム、1 月 15 日(2007)。