

平成 19 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
福中康博	京都大学大学院エネルギー科学研究科
岸本直樹	物質・材料研究開発機構
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
依田眞一	宇宙航空研究開発機構
夏井坂誠	宇宙航空研究開発機構
若月孝夫	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 19 年 8 月 30 日
 (2) 第 2 回：平成 19 年 12 月 26 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

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。

前年度に引き続き $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 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、ZnO ナノワイヤ析出の最適条件を調べた。電析条件の中で電極配置が ZnO ナノワイヤの形状やその均一性などに大きな影響を及ぼすことが判明した。図 1 に上面陰極の場合と下面陰極の場合に得られる ZnO を比較して示すが、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見て取れる。この違いは電解液中の自然対流の影響であると判断する。

現在考えられている ZnO ナノワイヤ析出メカニズムによるとまず、陽極からイオンとなって電解液中に溶け出した Zn^{2+} が陰極に引き寄せられ、 OH^- 基と反応して $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が陰極上に堆積する。次に、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が ZnO と H_2O に分解されて ZnO が析出する。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。もしこのメカニズムが正しいとすれば、重い Zn^{2+} イオンの電解液中の分布が対流の大小を決める大きな要因となる。下面陽極（上面陰極）の場合に Zn^{2+} イオン濃度が下方で高濃度になり下方の比重が増すため対流が発生し難くなる。均一性に優れた ZnO ナノワイヤが上面陰極の場合に得られるのは、このように対流が抑制された結果であると考えられる。電析の際に流れる電流密度を上面陰極の場合と下面陰極の場合とで比較すると、上面陰極の場合では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

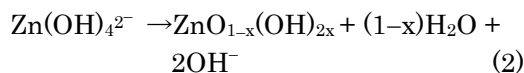
が、その後は減少に転じる。これも対流の発生しやすさに関係していると思われるが、今後さらに実験と考察を加えていきたい。

4-2. PL による 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 570nm 近傍のブロードなピークも現れなかった(図2)。上面陰極の場合前述したように対流が抑制されるため 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



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。

4-3. 欠陥生成メカニズム考察

酸素欠陥が生成するメカニズムに関して WG 会合で議論を深めた。物理的な考え方からすると、結晶欠陥は構造の一部欠落でしかない。一方、化学的な見地からすると欠陥は単なる物理的秩序の乱れではなく、反応と不可分と考えるべきである。種々議論した結果、反応と関係した結晶欠陥の考え方は今までに取り上げられたことのない斬新な考えなので、是非本 WG で深く掘り下げようとの結論となり、酸素欠陥と OH^- 基の生成に関するエネルギー的な安定性を見積るとともに欠陥と電気伝導の p 型、n 型制御との関係の追究を進めることとした。

4-4. 落下実験

今年度落下実験の機会をいただき、ZnO 電析における電流変化測定及び析出形態観察などを行った。ZnO ナノワイヤの落下実験前後の基板の SEM 画像を比べたところ、落下後の基板では表面形態が変化している様に見受けられたが、EDX による元素分析結果では

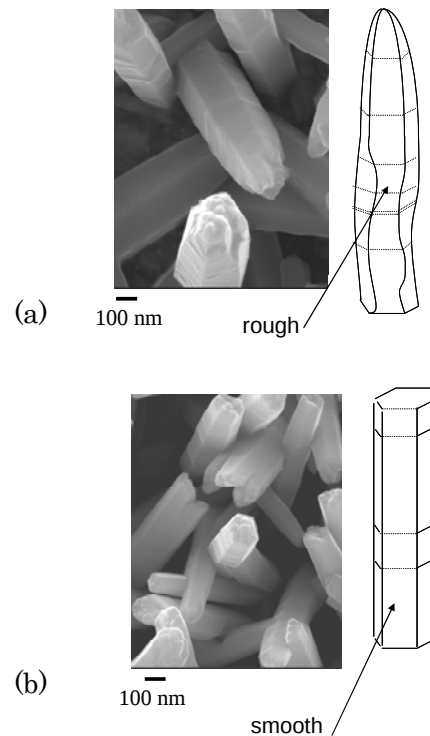


図1. 下面陰極の場合(a)と上面陰極の場合(b)のナノワイヤ形状の違い

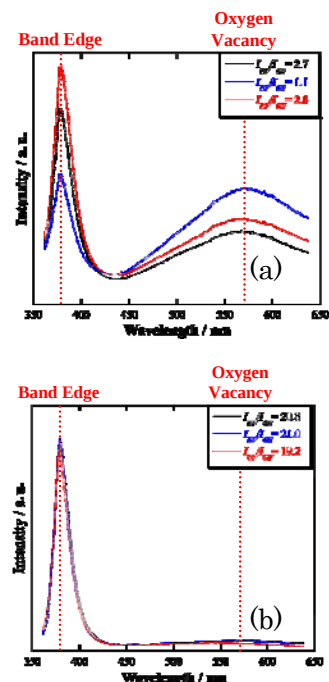


図2. 下面陰極の場合(a)と上面陰極の場合(b)の ZnO からの PL スペクトルの比較

FTO/ITO 基板の組成のみ検出された。従って今回の 4 秒間の落下実験での電析では FTO/ITO 基板に ZnO の核発生現象を捉えることが出来なかった。電析核発生までの潜伏時間が極めて長いことが問題であることが判明した。今後は潜伏時間を短縮する条件を見出し、落下実験時間中に核生成が行われるようにする。今回の落下実験では上記実験の他に金属イオンを含まない電解液中で水電解を行い、ビデオカメラを用いた in-situ 観測により種々の界面活性剤を添加した電極で三相界面現象を調べた。電解したときの 4 秒後の気泡の観察結果から、疎水性の基板では発生した気泡が基板に吸着した状態で成長を続けているが、親水性の基板では細かい気泡が電極から離れることが確認できた。この基礎データは今後の電析実験に役立つものである。

4-5. 次期きぼう利用計画への応募

次期「きぼう」利用計画の公募に研究班から「微小重力環境下におけるナノ構造エネルギー変換デバイスの非平衡電気化学プロセッシング」と題して提案した。提案内容は、ZnO 電析によるナノワイヤ作製時の電解液中の対流を微小重力環境を利用して抑制することにより、ZnO 核生成メカニズムを明らかにすること、方位と形状、生成間隔等の揃った ZnO ナノワイヤを製造すること、対流と ZnO 中の欠陥生成（特に酸素欠陥）との関係を明らかにして電気伝導型の制御を容易とし、ZnO の応用に途を拓くことであった。

4-6. 今後の研究方針

電析による ZnO ナノワイヤ製造時の電解液中の対流が ZnO ナノワイヤの形状やその PL 特性に大きく影響することが判明したので、今後は微視的な構造の違いなどに踏み込んでいきたい。PL 測定により、対流と結晶欠陥（得に酸素欠陥）の関係が示唆されたので、生成エネルギーの観点から安定に存在しうるのかどうか、PL 以外の方法による欠陥の測定と解析、欠陥が電気的特性に及ぼす影響などを追究していく。WG 内での分担を明確にして協力体制

を確かなものにする。

5. 成果

1. 福中康博他メンバー全員：“微小重力環境下におけるナノ構造エネルギー変換デバイスの非平衡電気化学プロセッシング”、「きぼう」次期利用計画への応募、9 月 28 日 (2007)
2. 福中康博他メンバー全員：“ZnO ナノワイヤ成長過程および伝導型の制御の研究”小型ロケット実験の提案、1 月 10 日 (2008).
3. 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(4)、第24回宇宙利用シンポジウム、1 月 16 日 (2008).
4. S. Kawai, K. Nishikawa, Y. Fukunaka, and S. Kida, “Numerical simulation of transient natural convection induced by electrochemical reactions confined between vertical plane Cu electrodes” *Electrochimica Acta*, **53** (1), 257-264 (2007).
5. Hiroshi Osaki, Takao Wakatsuki and Yasuhiro Fukunaka, “Gravitational Effect on Electrochemical Processing of ZnO Thin Film”, Journal of the Japan Society of Microgravity Application: vol. 24, 285-289(2007)
6. H. Osaki, H. Yasuda, Y. Kanemitsu and Y. Fukunaka, “Gravitational Effects on Electrochemical Processing of ZnO Nanowire Arrays”, 212th ECS Meeting at Hilton Washington, DC. October 7-12, 2007