

ナノメートルサイズ半導体微結晶研究 WG 活動報告 (2)

木下恭一¹、岸本直樹²、福中康博³、金光義彦⁴、高橋庸夫⁵、白石賢二⁶、
干川圭吾⁷、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北海道大学
大学院情報科学研究科、⁶筑波大学物理学系、⁷信州大学教育学部

Report on nanometer size semiconductor crystals working group activity (2)

*Kyoichi Kinoshita¹, Naoki Kishimoto², Yasuhiro Fukunaka³, Yoshihiko Kanemitsu⁴,
Yasuo Takahashi⁵, Kenji Shiraishi⁶, Keigo Hoshikawa⁷, 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., ⁵Graduate School of Information Science
and Technology, Hokkaido University, ⁶Institute of Physics, University of Tsukuba,

⁷Faculty of Education, Shinshu University,
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, 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。前年度に有望分野を絞り込んだので今年度はそれを如何に具体化するかを中心に議論を進めている。ここでは、ZnO ナノワイヤ製造をターゲットにした経緯や研究状況を中心に報告する。

2. 製法および応用上の分類と研究対象の抽出

ナノメートルサイズの半導体は製法一つ取っても多岐、多種に亘るとともに、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。そこでまず、検討対象を製造方法と機能面から分類・整理することから開始した。

表 1 はナノサイズ半導体の製法を分類したものである。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浮揚効果、均一分散非平衡相、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、微小重力の効果や当面使用できる実験装置などを考慮して、溶液からの反応による析出で得られるナノ半導体をまず取り上げることとした。

表1. ナノメートルサイズ半導体製造方法の分類

1. 成長母相別分類

- (1) 気相
- (2) 溶液
- (3) 融液

2. 構造形成メカニズム別分類

- (1) 微細加工(フォトリソグラフィ)、イオン注入
- (2) 自己組織化
- (3) 熱あるいは化学反応析出

表 2 はナノサイズ半導体を応用面から分類したものである。単体で使われるものは微小重力利用の効果あまり認められないし、フォトニック結晶のように自己組織化するものは既に提案されていることから、集合体で機能する素子で量子サイズ効果を使うものに研究対象を絞ることとした。さらに上述し

た実験的制約などを考慮して本WGではまずZnOナノワイヤの電析を取り上ることとした。

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。

まず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による。まず、Zn²⁺が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H₂Oに分解してZnOが陰極上に堆積物となり残る。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。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。

図1に前もってZnOの核を形成してZnOナノワイヤを形成した例を示す^{1,2)}。電析によっても同様なナノワイヤが形成される。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、上面陽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、上面陽極では初期の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、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などが判明した。まだ実験の初期段階であるが、これらの現象には溶液中の対流の影響が効いているように思われる。

4. 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

表2. 応用上の分類

- | |
|--------------------------------|
| 1. 単体で機能するもの |
| (1) 単電子デバイス(クーロンブロッケードの利用) |
| (2) マイクロカプセル(籠状、チューブ状構造等の利用) |
| 2. 集合体で機能するもの |
| (1) 吸着剤、研磨剤(表面積増大効果、微粒子自体の利用) |
| (2) 電極材料、センサー、触媒(表面積増大効果の利用) |
| (3) フィルター、ホールバーニングメモリ(共鳴現象の利用) |
| (4) 蛍光体、量子ドットデバイス(量子閉じ込め効果の利用) |
| 3. 整列集合体で機能するもの |
| (1) 三次元フォトニック結晶(光増幅素子、光スイッチ等) |
| (2) 籠目構造等の人工格子(非磁性材料への磁気特性) |

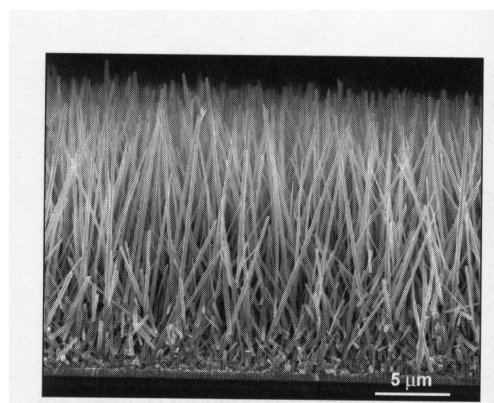


Fig. 1. ZnO nanowires grown on a conducting substrate using preformed ZnO nanocrystals (P. Yang).

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。今後はより定量的に対流の影響を議論すべく、基礎データの更なる収集に努める。ナノワイヤの配置や直径、アスペクト比を制御する基本は、初期段階のZnOの核形成過程にあると考えられるので、核形成方法などについてWG内での議論を深め、解決策を探る。また、WG内での分担等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) Johnson J. C., H. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally and P. Yang, "Single Nanowire Lasers", *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11387 (2001).
- 2) Yang P., "Oriented ZnO Nanowires Produced by Large-Scale, Low-Temperature Method", *MRS Bulletin*, **30**, 164 (2005).