

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21095

研究課題名(和文)単結晶からなる三次元サブミクロン周期構造体のエピタキシャル成長技術の開発

研究課題名(英文)Epitaxial growth of 3D structured single crystal

研究代表者

三宅 正男(Miyake, Masao)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：半導体材料に多孔質構造を形成し、特性の向上や新たな機能の獲得を目指す研究が多く行われているが、これまでに報告されているほとんどの三次元メソポーラス材料は、微結晶あるいはアモルファスで構成されているため、欠陥密度が高く、発光特性および電気的特性が著しく低い。これを単結晶化すれば、特性の飛躍的向上が期待でき、多くの分野での応用への発展に繋がると考えられる。本研究では、三次元構造のテンプレート内に半導体を水溶液からエピタキシャルさせる技術の開発を行った。これにより、良好な発光および電気特性を示す三次元多孔質材料が得られた。

研究成果の概要(英文)：Many types of research have been reported for the fabrication of nanoporous semiconductors with a view of improving their properties and obtaining new functionalities. However, most of the three-dimensional nanoporous materials reported so far are composed of nanocrystalline or amorphous, meaning that the defect density of the material is high, and therefore, the electrical properties and light emitting properties are not good enough for many applications. If the porous material is a single crystal, a drastic improvement in the properties can be expected, and it would lead to the development of new applications in many fields. In this study, we developed a method to grow a semiconductor material from an aqueous solution epitaxially into a 3D structured template. As a result, 3D porous materials exhibiting good luminescence and electrical properties could be obtained.

研究分野：材料電気化学

キーワード：フォトリソグラフィ 水熱合成 水溶液プロセス 多孔質材料

1. 研究開始当初の背景

地球環境問題が注目される中、消費電力が小さい LED および再生可能エネルギーを利用する太陽電池などの光電変換デバイスは高い関心を集めている。これらの光電変換デバイスをより普及させるため、変換効率の向上に関する技術の開発が日々進められている。光の波長と同程度の周期で配列させた三次元周期多孔構造をもつ人工結晶（フォトリソグラフィ結晶）は、光の発生や伝播を高度に制御できることが知られており、光電変換材料に三次元周期多孔構造をもたせることにより、LED の発光効率および太陽電池の光吸収率の向上が達成されると期待されている。

三次元周期多孔構造をもつ半導体材料の作製法として、様々なプロセスが研究されている。単結晶基板に周期的に孔を形成するエッチング法および二次元周期構造を積層させていく方法により、単結晶からなる三次元周期多孔構造をもつ半導体材料を作製することができる。しかし、エッチング法は、適応可能な物質に限られる上、作製可能な周期構造が単純なものに限定される問題がある。また、二次元周期構造を積層させる方法では、工程数が非常に多いため生産性が非常に低く、微小体積の三次元構造しか作製できない問題がある。これらに代わる方法として、三次元周期構造をもつテンプレート内に半導体を充填した後、テンプレートを除去することによって、三次元の周期多孔構造をもつ半導体を得る方法がある。この方法では、テンプレートの周期構造を変更することで、多様な三次元周期構造をもつ大面積の半導体材料が作製できる。テンプレート内への半導体の充填には、化学気相堆積法 (CVD)、原子堆積法 (ALD)、電析法、ゾルゲル法などの様々な方法が用いられる。しかし、これまでのこれらの方法でテンプレート内に形成されてきた半導体は、ほとんどのものが、多結晶あるいはアモルファスであり、キャリアのトラップとして作用する結晶粒界等の欠陥が多く含まれるため、光電変換材料として適していない。光電変換材料の多くは、多結晶と比べて欠陥密度が低いエピタキシャル成長させた結晶が用いられている。

単結晶基板の表面の一部をマスクで被覆し、基板露出部のみから選択的に半導体をエピタキシャル成長させる方法（選択エピタキシャル成長）によって、エピタキシャル成長した半導体からなる二次元微細周期構造体の作製が可能である。この方法を三次元に拡張し、単結晶基板上に三次元の周期構造をもつマスク（テンプレート）を形成し、半導体を基板から選択的にエピタキシャル成長させることができれば、三次元周期構造をもつ

半導体の形成が可能と考えられる。Nelson らは、GaAs 単結晶基板上に形成した三次元構造のテンプレート内に、MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) 法により GaAs をエピタキシャル成長させることに成功した。しかし、MOCVD 法では、基板およびテンプレートが温度 700°C 程度の高温に曝されるため、寸法精度の高い三次元周期構造体を形成することはむずかしい。

エピタキシャル薄膜の形成法として、CVD 法に加えて PLD (Pulsed Laser Deposition) 法や MBE (Molecular Beam Epitaxy) 法といった乾式法が広く知られている。しかし、これらの方法を三次元構造のテンプレート内への半導体の充填に用いても、テンプレート上に半導体が堆積するだけで、テンプレート内部に半導体を充填することができないと考えられる。

一部の半導体は、CBD (Chemical Bath Deposition) などの水溶液プロセスによってもエピタキシャル成長が可能である。水溶液プロセスによるエピタキシャル成長を用いれば、MOCVD 法を用いた場合と同様に、三次元構造のテンプレート内に半導体を充填させることが可能と考えられる。MOCVD 法と比べると、水溶液プロセスは低温での成膜が可能であるため、テンプレート材質の選択の幅が広がり、また、テンプレートが熱による損傷を受ける可能性が低いいため、寸法精度の高い三次元周期構造体の形成が可能と期待される。さらに、水溶液プロセスは、高価な設備を必要とせず、安価での成膜が可能という利点がある。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では、エピタキシャル成長した半導体の三次元周期構造体を得るため、水溶液プロセスによって三次元周期構造のテンプレート内に半導体をエピタキシャル成長させる方法の確立を目的とする。

3. 研究の方法

従来の水溶液プロセスの多くは、反応溶液全体を加熱することで析出反応を進行させているため、溶液バルクからも粒子が析出する。溶液バルクから析出した粒子がテンプレートの表面にランダムに付着し、成長することにより、基板からのエピタキシャル成長を阻害する可能性がある。また、この方法では、反応の進行にとともに、溶液の濃度および pH などの反応条件が変化するため、膜厚方向に均一な組成をもつ膜を作製が困難である。

水溶液プロセスにおけるこれらの問題は、基板上に溶液を定常的に供給しながら基板のみを加熱することができる反応装置（フローリアクター）を用いることで、解消することができると考えられる。この方法では、基板近傍以外で溶液が加熱されないため、溶液バルクからの粒子の析出は抑制される。また、基板近傍で加熱された溶液から析出する粒子は定常流により下流へ流されるため、基板上への粒子の付着が起きにくい。さらに、定常的に反応溶液を供給するため、溶液の濃度および pH が時間によらず一定である。そこで、本研究では、フローリアクターを用いて、水溶液プロセスで三次元周期構造をもつテンプレート内へ半導体をエピタキシャル成長させことを試みた。

成長させる半導体として、ZnO を選択した。ZnO は約 3.37 eV のバンドギャップを持つ直接遷移半導体であり、約 1.95 と高い屈折率をもつ。ZnO の周期構造体を形成することで、LED の発光効率および太陽電池の光吸収率の向上が達成されると期待されている。また ZnO は、ZnO 飽和アンモニア水溶液を用いた水溶液プロセスにより、エピタキシャル成長させることが可能である。

三次元周期構造のテンプレートには、ポリスチレンコロイド結晶を用いた。三次元周期構造のテンプレートの作製は、マルチビーム干渉リソグラフィや直接描画法によっても可能であるが、これらと比較して、コロイド結晶の作製は生産性が高く、大面積へのパターン形成が可能であるという利点がある。また、ZnO 成長後には、試料に熱処理を施すことで、ZnO 膜の周期構造を損なうことなく、ポリスチレンコロイド結晶のみを選択的に除去することが可能であると考えられる。

4. 研究成果

サファイア基板上にスパッタリングにより ZnO エピタキシャル成長シード層を形成し、その上にコロイド結晶を堆積させた。このコロイド結晶の空隙内に ZnO を水溶液からエピタキシャル成長させることを試みた。

総アンモニア濃度を 1 M に保ちながら、NH₃ 濃度と NH₄NO₃ 濃度の比を変化させることにより、pH を変化させた。pH の異なる ZnO 飽和アンモニア水溶液（クエン酸三ナトリウム添加量 4 mM）を流量 30 μl min⁻¹ で供給しながら、基板温度 80 °C で反応させ、コロイド結晶の空隙に ZnO をエピタキシャル成長させることを試みた。反応終了後、コロイド結晶を除去した。pH は 10.9 ~ 9.6 であった。

pH 10.9 ~ 10.2 の反応溶液を用いて得られた三次元周期多孔構造をもつ ZnO 膜の表面の平坦性は、pH の減少とともに向上することが確認された。コロイド結晶内部に位置するコロイド粒子上に直接析出した ZnO 粒子の存在は認められず、コロイド結晶の表面には微量の ZnO 粒子が付着していた。pH の

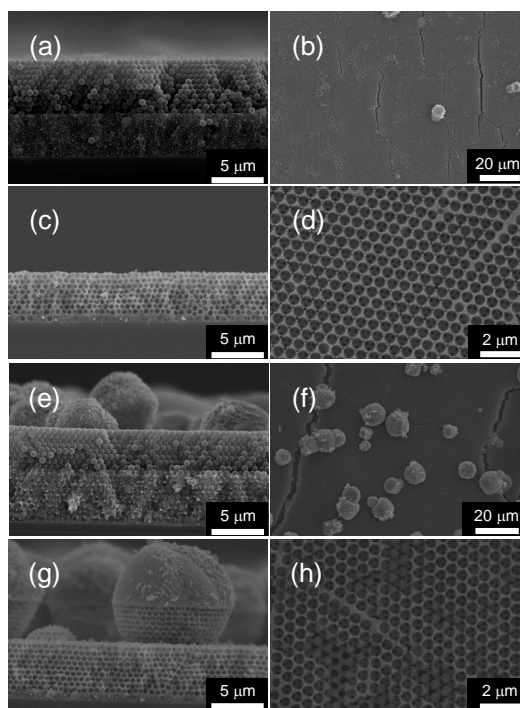


図 1. コロイド結晶の空隙に成長させた ZnO 膜の断面および表面 SEM 像。

減少とともに平坦性が向上したのは、pH の減少に伴い、c 軸方向への優先成長が抑制されたためと考えられる。コロイド結晶表面に付着した ZnO 粒子は、反応溶液の導入時にコロイド結晶を濡らした水と反応溶液が混合し、溶液中のアンモニアの活量が減少したことにより析出したと考えられる。反応中に溶液バルクから析出した粒子である可能性も考えられる。

pH 9.9 および 9.6 の反応溶液を用いた場合、コロイド表面に球状の ZnO 粒子が析出していることが確認された。この球状の ZnO 粒子は、溶液導入時あるいは反応中に溶液バルクから析出した ZnO 粒子がコロイド結晶の表面に付着し、その後、成長したものと考えられる。この球状の粒子は、pH 10.2 ~ 10.9 の反応溶液を用いた場合にコロイド表面に付着する粒子よりも大きい。これは、pH の減少に伴い、温度 25 °C における ZnO の溶解度が増加し、加熱時の ZnO の析出の駆動力が増大するためと考えられる。析出した ZnO 粒子の形状が球状であることから、pH 9.9 および 9.6 の反応溶液中では、ZnO は c 軸方向へ優先成長せず、等方的に成長していることが確認された。また、pH 9.9 および 9.6 の反応溶液を用いると、ZnO 粒子がコロイド結晶内部に位置するコロイド粒子上に直接析出することが確認された。これも、これらの pH において ZnO の析出の駆動力が大きいことが原因と考えられる。その結果、表面の平坦性が低い三次元周期多孔構造をもつ ZnO 膜が形成された。

pH 10.2 ~ 10.9 の反応溶液を用いて得られた三次元周期多孔構造をもつ ZnO 膜の XRD パターンには（図 2）、サファイア基板からの回折以外に ZnO 002 および 004 回

折のみが現れている。したがって、析出した ZnO は基板に対して垂直方向に c 軸配向していることが確認された。pH 9.6~9.9 の反応溶液を用いて得られた三次元周期多孔構造をもつ ZnO 膜の XRD パターンには、ZnO 002 および 004 の強い回折に加えて ZnO の (001) 面以外の結晶面に起因する弱い回折も現れている。これらの弱い回折は、試料表面に付着している ZnO 粒子による回折と考えられる。析出した ZnO の面内方向の配向性を調べるため、ZnO (101) 極点図を測定すると、いずれの pH で得られた試料からもしっかりとした 6 回回転対称の回折ピークのみが観察された。さらに、 $\chi = 61.6^\circ$ における ZnO (101) 回折の \square スキャンを行うと、強い回折ピークが 60° 毎に現れ、他に回折ピークは観察されなかった。以上の分析より、pH 10.2 ~ 10.9 で得られた三次元周期的多孔構造をもつ膜はエピタキシャル成長した ZnO 結晶からなることがわかった。pH 9.6 ~ 9.9 で得られた三次元周期多孔構造をもつ膜の大部分がエピタキシャル成長した ZnO 結晶からなり、一部は溶液バルクから析出した ZnO 結晶あるいはコロイド結晶内部に位置するコロイド粒子上に直接析出した ZnO 結晶からなることがわかった。

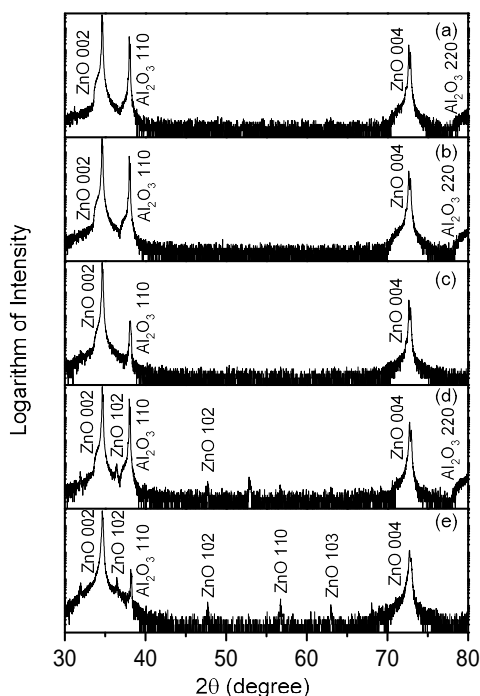


図 2. pH の異なる総アンモニア濃度 1 M の ZnO 飽和アンモニア水溶液を用いて得られた三次元周期多孔構造をもつ ZnO 膜の XRD パターン. pH : (a) 10.9, (b) 10.4, (c) 10.2, (d) 9.9, (e) 9.6

以上より、pH 9.6 ~ 10.9 の範囲では、pH の変化に関わらず、総アンモニア濃度 1 M の ZnO 飽和アンモニア水溶液を流量 $30 \mu\text{l min}^{-1}$ で供給しながら、基板温度 80°C で反

応させることで、コロイド結晶を破壊することなく空隙に ZnO をエピタキシャル成長させられることがわかった。ZnO の成長後、コロイド結晶を溶解除去することにより、三次元周期多孔構造をもつエピタキシャル ZnO 膜を作製することが出来た。反応溶液の pH を低下させ、ZnO の c 軸方向への優先成長を抑制することにより、コロイド結晶の空隙の完全な充填が達成された。また、pH の減少とともに、基板からエピタキシャル成長する ZnO 膜の表面の平坦性が高まった。しかし、pH を 9.9 および 9.6 まで下げると、ZnO の析出の駆動力が大きくなるため、コロイド結晶の表面およびコロイド結晶内部に位置するコロイド粒子に直接 ZnO が析出し、平坦性の優れた三次元周期多孔構造をもつエピタキシャル ZnO 膜を作製することはできなかった。pH 10.2 の反応溶液を用いることで、最も平坦性の優れた三次元周期多孔構造をもつエピタキシャル ZnO 膜を作製することができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Masao Miyake, Shota Inudo, Toshiya Doi, Tetsuji Hirato, "Annealing to achieve lower resistivity in Ga-doped ZnO epitaxial films grown from low-temperature aqueous solution", *Materials Chemistry and Physics*, 190 (2017) 146-152.

〔学会発表〕(計 1 件)

三宅正男, 犬童翔太, 土井俊哉, 平藤哲司, "水溶液からエピタキシャル成長した Ga ドープ ZnO 透明導電膜の熱処理による低抵抗化", 表面技術協会 第 132 回講演大会, 信州大学, 2015.9.10, 口頭

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

(2) 研究協力者

杉之原 真 (SUGINOHARA, Makoto)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・大学院生

楢原 直人 (NARAHARA, Naoto)

京都大学・大学院エネルギー科学研究科・大学院生