

令和元年6月20日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18988

研究課題名(和文)高移動度を有するナノポーラス半導体単結晶膜の作製技術の開発

研究課題名(英文) Fabrication of nanoporous single-crystal semiconductors with high carrier mobilities

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) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：ナノポーラス半導体の新しい形成法として、ポーラス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プロセスを確立した。単結晶基板上に形成した三次元ナノポーラス構造をもつポリマー層を通して、水溶液から酸化物半導体(ZnO)をエピタキシャル成長させることに成功した。エピタキシャル成長後、ポリマー層を除去することで、ナノポーラス構造をもつ単結晶 ZnO を得ることができた。このナノポーラス単結晶 ZnO は、従来の多結晶からなるポーラス ZnO よりも欠陥密度が低いいため、優れた電気的特性を示す可能性がある。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノポーラス材料は、様々な機能を発揮するポテンシャルを秘めた新素材として注目され、活発に研究開発が行われている。太陽電池や熱電素子などの電気エネルギーを利用する用途にポーラス材料を応用するためには、多孔質化した半導体が、優れた電気特性を有することが必要である。しかし、従来のポーラス材料の形成法では、ポーラス体を構成する物質が、多結晶体またはアモルファスのものしか得られず、欠陥を多く含むため、電気的特性が良いものは得られない。これに対し、本研究では、エピタキシャル成長を利用することで、欠陥の少ないナノポーラス半導体を得るプロセスを確立した。

研究成果の概要(英文)：We have developed a novel method for the fabrication of nanoporous semiconductors, where semiconductors grow epitaxially through porous templates. An oxide semiconductor (ZnO) was successfully grown from an aqueous solution through a polymer layer with three-dimensional nanoporous structure formed on a single-crystal substrate. After the epitaxial growth, the polymer layer was removed to obtain a single crystal ZnO having a nanoporous structure. This nanoporous single crystal ZnO has a lower density of structural defects than conventional polycrystalline porous ZnO, and thus, should exhibit excellent electrical properties.

研究分野：ナノ・マイクロ材料

キーワード：ポーラス材料 エピタキシャル成長

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノメートル・オーダーのサイズの規則的な微小空間を三次元方向にもつナノポーラス材料は、様々な機能を発揮するポテンシャルを秘めた新素材として注目され、活発に研究開発が行われている。これまでのナノポーラス材料の多くは、絶縁体(ゼオライト,多孔質ガラスなど)か良導体(ナノポーラス金属,活性炭素材料など)であるが、半導体材料をポーラス化することでも、太陽電池の光電極や、光触媒、光電子材料、熱電素子などの、より広い分野において新規応用への発展が期待される。これらの電気エネルギーを利用する用途においては、多孔質化した半導体材料が、優れた電気特性を有することが必要である。

しかし、従来のナノポーラス材料の形成法では、ポーラス体を構成する物質が、多結晶体またはアモルファスからなるものしか得られない。多結晶やアモルファスでは、電荷キャリアの移動を妨げる欠陥(結晶粒界など)が多く存在するために、電気的特性が良いものは得られない。このことが、ナノポーラス半導体を利用した高機能デバイスの実現を阻む要因となっている。

### 2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、三次元ナノポーラス構造を持ちながら、なおかつ、高い電気的特性(高キャリア移動度)を示す新規半導体材料の創製を目的とした。この目的の達成のため、欠陥密度の高い多結晶体やアモルファスではなく、半導体単結晶からなるナノポーラス材料を形成するプロセスの確立を目指すとともに、その特性を明らかにすることを試みた。

### 3. 研究の方法

確立を目指すナノポーラス単結晶半導体の形成プロセスは以下の通りである(図1)。

1. 単結晶基板上に、ブロック共重合ポリマーのミクロ相分離を利用し、孔径 10~50 nm の三次元ナノポーラス・ポリマー層を形成する。基板には、次の工程でエピタキシャル成長させる半導体のシード層をあらかじめ製膜しておく。
2. 上記のナノポーラス・ポリマーをテンプレートとし、ポリマーの細孔内に、目的の半導体を基板(シード層)からエピタキシャル成長させる。
3. 最後に、ポリマーを燃焼させて除去することで、半導体のナノポーラス構造体を得る。半導体がテンプレート内にエピタキシャル成長していれば、最終的に得られるナノポーラス構造体は単結晶体となる。

上記のプロセスによってナノポーラス単結晶半導体を得られることを実証するために、本研究では、ナノ多孔構造を形成する半導体として ZnO を選択した。

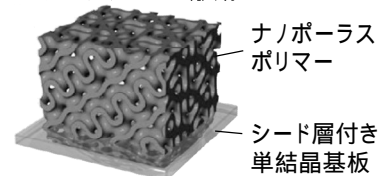
また、上記のブロック共重合ポリマーのミクロ相分離を利用した方法で得られるナノポーラスポリマー層の代わりに、ポリスチレンコロイド球の自己組織化によって得られるポーラス構造体もテンプレートとして用いた。

得られたナノポーラス ZnO 単結晶の微細構造を SEM 観察により評価するとともに、結晶構造および配向性を X 線回折(XRD)測定により調べた。さらに、ホール効果測定により、電気的特性の評価を行なった。

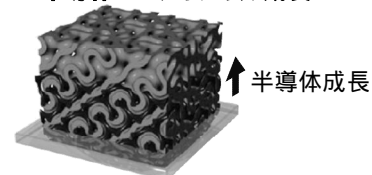
### 4. 研究成果

- (1) ブロック共重合ポリマーのミクロ相分離を利用する三次元ナノポーラスポリマー層の形成  
サファイア基板上に ZnO のシード層をスパッタリングにより形成し、その上に、ナノポーラスポリマー層の形成を試みた。ナノポーラス構造の形成自体は、様々なポリマーを使って実

#### 1. ブロック共重合ポリマー・テンプレートの形成



#### 2. ポリマーの細孔内への半導体エピタキシャル成長



#### 3. テンプレートの除去

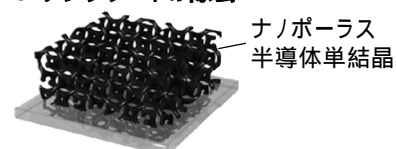


図 1: 作製プロセスの概念図。

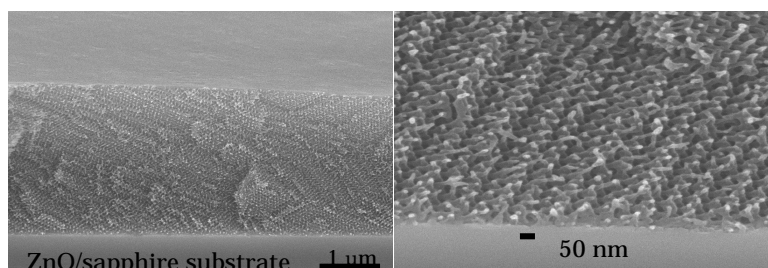


図 2: ZnO/サファイア基板上に形成したナノポーラスポリマー層の断面 SEM 像

現することができる。しかし、本研究の目的の達成のためには、ナノポーラスポリマー層の形成の過程で ZnO シード層を溶解させないことが必要である。様々なポリマーを試した結果、PS-block-P4VP(PDP) を使うことで、ZnO シード層上にナノポーラスポリマー層を形成することができた(図2)。SEM 像から判断すると、ナノポーラスポリマー層の厚さは 1 ~ 5  $\mu\text{m}$  で、孔径は約 50 nm であった。また、多くのポーラスポリマーは、基板との密着性が弱いですが、本研究で得られたポーラス層は、十分高い密着性を有した。

#### (2) ナノポーラスポリマー層内への ZnO のエピタキシャル成長

上記のナノポーラスポリマー層内に ZnO をアンモニア水溶液から成長させた。この水溶液からの ZnO 結晶成長の際には、フローリアクターを用い、析出の駆動力を精密に制御した。

ZnO 成長後の試料の破断面の SEM 像を図 3 に示す。ポーラスポリマー層の内部の基板側に ZnO が成長していることがわかる。また、ポーラスポリマー層の最表面には ZnO の析出は認められず、ZnO の成長がポリマー層の細孔を通して選択的にシード層上から起こったことが確認できる。また、拡大図においては、基板側のシード層付近に、ZnO とポリマーの複合層が形成されていることが確認できる。これまで、50 nm という小さな径の孔の中に半導体を析出させた例は報告されておらず、本研究が初めての成功例である。

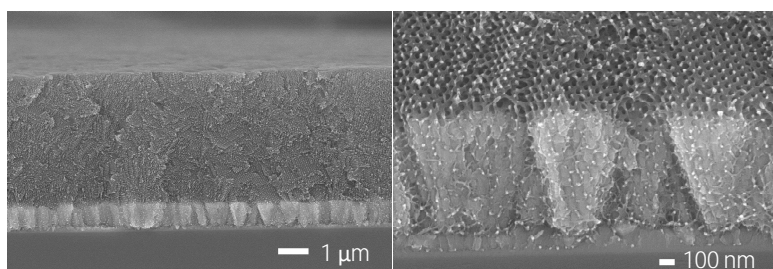


図 3: ナノポーラスポリマー層内に成長した ZnO 層の断面 SEM 像

#### (3) テンプレートの除去

ZnO 成長後の試料を空气中で加熱することにより、ポリマー層を燃焼・除去した。ポリマー層除去後の試料の SEM 像を図 4 に示す。ポリマー除去後も ZnO 層が基板に残っていることが確認できる。また、ZnO 層にはポーラス構造が形成されていることがわかる。その孔の間隔は 50 nm 程度であり、テンプレートのポーラス構造が反映されたナノポーラス構造を有する ZnO 層が得られたことが明らかとなった。

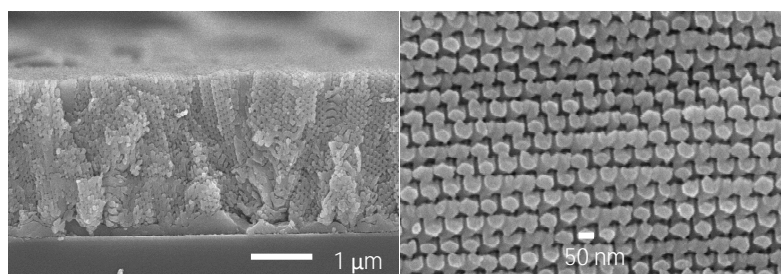


図 4: ポリマー除去後のナノポーラス ZnO の断面および表面 SEM 像

#### (4) ナノポーラス ZnO 層の評価

##### 結晶構造およびエピタキシャル成長の評価

得られたナノポーラス ZnO の結晶構造を XRD により調べた。図 5 に示すように、 $\theta$ -2 $\theta$  スキャンでは、サファイア基板の回折以外では、ZnO (0002) および ZnO (0004) の回折のみが検出され、ポーラス ZnO は基板に垂直に c 軸配向した結晶からなることが示された。さらに、

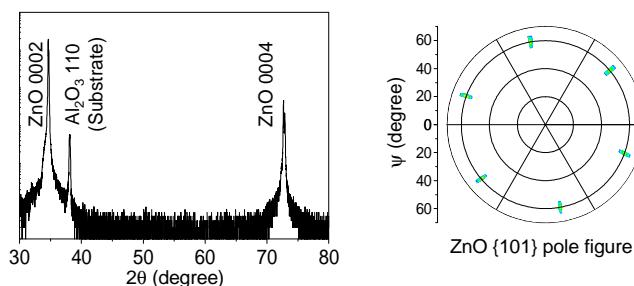


図 5: ナノポーラス ZnO の  $\theta$ -2 $\theta$  スキャン XRD パターンおよび ZnO {101} 極点図。

ZnO (10 $\bar{1}1$ ) 極点図を測定すると、煽り角約 60° の位置に、六回対称のピークパターンが得られた。このことから、ポーラス層を構成する ZnO は、エピタキシャル成長したものであることが確かめられた。すなわち、少なくとも大傾角粒界は存在しておらず、ほぼ単結晶からなるポーラス ZnO が得られたと言える。さらに、 $\phi$  スキャンから、ZnO とサファイア基板の間には、ZnO (0001) <2 $\bar{1}\bar{1}0$ >/サファイア (11 $\bar{2}0$ ) <0001> のエピタキシャル方位関係があることが確かめられた。

以上のように、孔径 50 nm の複雑な三次元ポーラス構造をもつポリマー層を通して、ZnO をエピタキシャル成長させることに成功した。また、これにより、ナノポーラス構造をもつ単結晶 ZnO を形成することに成功した。

#### 電気的特性の評価

上記のように形成したナノポーラス ZnO 層に対してホール効果測定を行い、電気的特性の評価を試みた。しかし、ナノポーラスポリマーをテンプレートに用いて形成したナノポーラス ZnO 層のキャリア移動度を再現性良く測定することはできなかった。これは、ポーラス ZnO 層が局所的にクラック等の欠陥をもつためと考えられる。このクラックの根源は、テンプレートのポーラスポリマー層の構造欠陥に由来すると考えられる。ポーラスポリマー層に孔が形成されていない部分が所々に存在することが確認されており、この部分に ZnO が成長しなかったため、ポーラス ZnO 層にも構造欠陥が導入されたと考えられる。ナノポーラスポリマー層の構造を完全なものにするために、プロセス条件を改善することが今後の課題である。

周期 50 nm 程度の微細なポーラス構造をもつ ZnO 層の電気的特性を測定することができなかったため、より作製が容易な、周期が比較的大きいポーラス ZnO 層を作製し、その電気的特性を測定した。この際、テンプレートには径 230 nm のポリスチレンのコロイド球を自己組織化させたものを用い、ポリマーテンプレートを用いた場合と同様の方法で ZnO を成長させた。比較のため、同じ条件で成長させたポーラス構造をもたない単結晶 ZnO および多結晶 ZnO の電気特性の測定も行った。結果を表 1 に示す。エピタキシャルポーラス ZnO の有効電気伝導率は 16 S cm<sup>-1</sup> であり、キャリア密度および移動度はそれぞれ 5.7 × 10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> および 17 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> であった。これらの値は、ポーラスでないエピタキシャル ZnO の値のそれぞれ 16%、62%、および 26% であった。

Rayleigh の理論に基づけば、本ポーラス ZnO の有効伝導率は、同じ物質からなるポーラスでない材料の伝導率の 16% の値を示すことが予測される。また、ポーラス材料の有効キャリア密度と、ポーラス材料を構成する物質の真のキャリア密度との比は、ポーラス材料の充填率に等しいはずである。このことから、ポーラス ZnO 中の電子の有効移動度は、真の移動度の 63% の値となることが予想される。ポーラスエピタキシャル ZnO の有効電気伝導率とポーラスでないエピタキシャル ZnO の電気伝導率の比は、上述の理論値とほぼ一致する。一方、有効キャリア密度の比は、理論値と比べてやや大きく、有効移動度の比は理論値よりもやや小さい値を示した。しかし、これらのポーラスエピタキシャル ZnO の電気特性の測定値は、理論値から期待される値と 2.5 倍以下の違いしかない。このことから、三次元選択エピタキシャル成長によって得られたポーラス ZnO が、平膜状のエピタキシャル成長膜と同等の高い結晶品質を保っていると言える。

ポーラス構造をもたない多結晶 ZnO 膜と比較すると、ポーラスエピタキシャル ZnO は、伝導率は同等であるものの、有効移動度は 4 倍以上の高い値を示しており、ポーラス構造を形成していても、良好な電気特性を示すことがわかる。また、従来のように、多結晶 ZnO からなるポーラス材料を形成すれば、その有効移動度は、さらに低下することは Rayleigh の理論から明らかである。実際、多結晶のポーラス ZnO を作製したが、電気伝導率は 0.01 S cm<sup>-1</sup> 以下と非常に小さい値を示した。また、ホール効果測定を試みたが、測定に十分なホール電圧を得ることはできなかった。このことは、多結晶ポーラス ZnO の有効移動度が非常に小さいことを示している。以上の結果から、良好な電気的特性をもつポーラス材料を得るためには、三次元エピタキシャル成長を利用することが有効であることが明らかとなった。

表 1. エピタキシャル成長ポーラス ZnO, ポーラスではないエピタキシャル成長 ZnO, およびポーラス多結晶 ZnO の電気特性

| Material                  | Conductivity<br>( $\sigma$ ) (S cm <sup>-1</sup> ) | Carrier<br>concentration<br>(n) (cm <sup>-3</sup> ) | Mobility<br>( $\mu$ )<br>(cm <sup>2</sup> V <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------|--|---|---|
| Porous epitaxial ZnO      | 16   | 5.7 × 10 <sup>18</sup>                              | 17  |
| Dense epitaxial ZnO       | 96   | 9.2 × 10 <sup>18</sup>                              | 65  |
| Dense polycrystalline ZnO | 13   | 1.6 × 10 <sup>18</sup>                              | 4.3   |

より微細なナノポーラス構造をもつエピタキシャル ZnO についても、同様の高い電子移動度を示すことが予測される。しかし、上述のように、測定に必要な大面積に、完全なナノポーラス層を形成することは未だ困難であり、プロセス条件の改善が必要である。

## 5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

Masao Miyake, Ken Yamamoto, Takumi Ikenoue, and Tetsuji Hirato, Growth and electrical properties of epitaxial ZnO films prepared by chemical bath deposition using a flow reactor, Materials Transactions, 59 (2018) 1761-1766, 査読有.

DOI: <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2018173>

[学会発表](計 4 件)

股村雄也, 三宅正男, 池之上卓己, 平藤哲司, ミスト CVD 法による MoO<sub>2</sub> 薄膜成長, 第 20 回関西表面技術フォーラム, 2018.

股村雄也, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ミスト CVD 法による二酸化モリブデンのエピタキシャル成長, 表面技術協会 第 139 回講演大会, 2019.

米谷怜, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ミスト CVD 法による *c* 面 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板への Ni<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O 薄膜のエピタキシャル成長とバンドギャップ制御, 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2019.

木村信, 池之上卓己, 三宅正男, 平藤哲司, ミスト CVD 法を用いた VO<sub>2</sub> 薄膜のエピタキシャル成長, 第 66 回 応用物理学会 春季学術講演会, 2019.

## 6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 平藤 哲司

ローマ字氏名: HIRATO, Tetsuji

所属研究機関名: 京都大学

部局名: エネルギー科学研究科

職名: 教授

研究者番号(8桁): 70208833

研究分担者氏名: 池之上 卓己

ローマ字氏名: IKENOUE, Takumi

所属研究機関名: 京都大学

部局名: エネルギー科学研究科

職名: 助教

研究者番号(8桁): 00633538

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。