

令和 3 年 6 月 24 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04705

研究課題名(和文)多孔質アルミナマスクを用いたシリコン基板上での半導体ナノロードアレイの成長制御

研究課題名(英文)Pattern growth of carbon nanotube using porous silica mask layer over silicon

研究代表者

高橋 亮治 (Takahashi, Ryoji)

愛媛大学・理工学研究科(理学系)・教授

研究者番号：80292663

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではシリンドラ型の垂直貫通孔を有する酸化物薄膜で修飾した単結晶Si表面に、気相蒸着により半導体のパターン成長を行った。Si表面へのパターン膜の作製は相分離を利用したゾルゲル溶液のディップコーティング、および金属アルミニウムの陽極酸化により行い、それぞれマイクロメートルオーダー、数十ナノメートルオーダーのシリンドラ型細孔を均一に有する多孔質膜によるSi基板の修飾を可能とした。また得られたパターン膜を利用し、Si上にカーボンナノチューブのパターン成長が可能であることを実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Si基板上に半導体結晶を異方成長させるSi表面修飾において、リソグラフィ技術を利用したパターン成長が大きな関心を集めている。本研究では従来半導体成長のパターン作製法として利用された例のない液相法により容易に大面積のパターン膜の生成が可能であること、またその細孔径が制御可能であることを示した。作製したパターン膜を利用した半導体のパターン成長が可能であることを実証しており、今後CNTの成長のみならず、半導体結晶のエピタキシャルパターン成長など多様な構造制御された半導体合成の可能性を示した点で有意義である。

研究成果の概要(英文)：In this study, pattern growth of a semiconductor on a single crystal Si was performed by vapor phase deposition on a Si surface modified with an oxide thin film having cylinder-type vertical through holes.

The pattern film on the Si surface was formed by two methods. By dip coating of a sol-gel solution which shows phase separation during processing, films with micrometer size cylinder-type pores were obtained. By anodization of aluminum deposited on Si, films with several tens nanometer size cylinder-type pores were obtained. We also demonstrated that the obtained pattern film can be used to grow carbon nanotube patterns on Si.

研究分野：無機材料化学

キーワード：多孔質膜 半導体のパターン成長 シリカ 相分離 アルミナ 陽極酸化

1. 研究開始当初の背景

Si は最も広く利用されている半導体であり、その単結晶の生成、特定配向面を露出させた基板の作製、異元素ドーピングによる正孔・もしくは電子の導入とそれによる導電性制御など、多くの技術が確立しているとともに、その表面の修飾についてもトランジスタの作製といった側面から多様な研究が進んでいる。近年、Si 基板上に MOCVE(metal-organic vapor phase epitaxy)法により半導体結晶を異方成長させる、Si 基板表面の修飾が高い関心を集めている。申請者らも、金を蒸着した Si 基板上で、Si 結晶のステップ状の成長や単結晶ロッドが 111 方向に成長する様子の観察に成功している。大きなステップ状の結晶に加え斜め方向にのみ成長した Si ロッドが確認されており、Si 111 面へのエピタキシャル成長によってロッド状結晶が成長したと考察できる。同様のエピタキシャル成長は GaAs 系など III-V 族の多くの半導体単結晶においても観察されている。

こうした Si 単結晶上の半導体結晶のエピタキシャル成長は、共融液の生成とそこを起点とした結晶成長によって進み、成長条件によってロッド長やロッド径をある程度変化することが可能である。一方で、こうした成長は基板表面の平滑面においてランダムに起こることから、半導体集積回路(LSI)の三次元化による高性能化を目的として、ロッドの基板上の数密度、ロッド間距離やロッド配列などのロッド分散性制御が求められていた。近年、リソグラフィ技術を利用した、Si 基板上への 111 方向への配列した GaAs のナノワイヤアレイの合成と、この技術をトランジスタに応用することで、Si-MOSFET (metal-oxide-semiconductor field-effect transistor)特性を大幅に上回る性能を示すことが報告されている (Nature 488, 2012, 189)。このように、MOCVE 法による構造形成の制御を可能にすることによって、電子デバイス作製において計り知れない革新が期待される。

しかしながら、リソグラフィ法による構造制御は量産化において大きな困難が生じる。そこで、半導体機能を損なわない形で他の手法によるロッド分散性制御が求められる。この手法には、大面積に対して容易に作業できることが望ましい。

2. 研究の目的

我々は絶縁体として優れたアルミナをマスク材として利用する方法を考案した。アルミナは様々な方法により多様な多孔体が作製されている。特に 1. 金属アルミニウムを含む溶液の相分離を利用し 0.1 ~ 10 μm 程度のサイズの連続可通孔を有する多孔質アルミナを合成する相分離 (PS)法、2. 金属アルミニウムの陽極酸化により数十 nm 程度のサイズで制御された一次元細孔アレイを得る陽極酸化(AO)法に注目した。こうした薄膜を Si 基板上のマスク材として利用することで、1. ナノロッドバンドルのアレイ形成とバンドル径制御、2. 単結晶ロッドの直径が制御されたナノロッドアレイを Si 基板上に育成することを最終的な目標と定め、必要な要素技術を確認していくことを目的とした。本研究で考案する半導体ロッドアレイの作製イメージを図 1 に示す。PS 法、AO 法いずれの金属酸化物薄膜も、このような半導体ロッドアレイの制御に利用したという報告例は無いが、サイズ制御可能な一次元細孔が均一にない無機酸化物多孔体を得ることができる。高い絶縁性を持つアルミナをマスク材に用いればエレクトロニクスへの応用に妨害とならないと期待される。本研究で提案する材料合成法は、化学的手法と物理的手法の組み合わせであり、既存の技術手法の組み合わせで新しい材料設計を可能とする点に大きな意義がある。

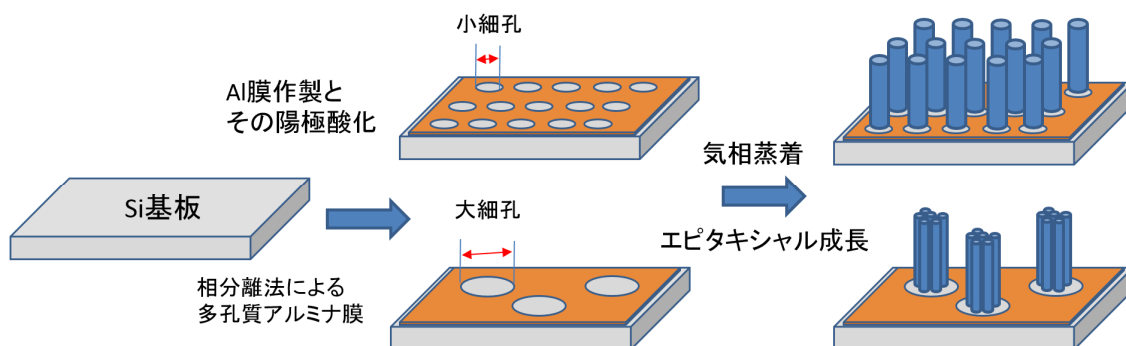


Fig. 1. Si 基板上へのアルミナマスク形成と気相蒸着によるロッドの形態 (シングル/バンドル) 制御

3. 研究の方法

PS 法と AO 法によるマスク層の作成方法と作製した修飾基板への半導体のパターン成長について概略を説明する。

PS 法による場合、まず Si 基板にゾルゲル - ディップコーティング法によって相分離の分相構造を凍結したアルミナ多孔質膜を生成する。このアルミナ多孔質膜は直径が同一の縦穴が均一に分布し、また直径が $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ のサイズで制御が可能である。この膜を有する Si 基板に適切な条件下で MOVPE 法により Si、GaAs などの半導体単結晶を成長させることで半導体ロッドがバンドルしたアレイ構造を Si 基板に構築する。PS 法によるマスク層の構造制御においては、大面積に均一にマスク層を形成するための条件を決定することが必要であり、そのための検討を進める。また、マスク層のシリンダー状細孔の直径制御のための条件確立も必要となる。条件確立のために制御が易と考えられた、シリカ系での構造制御を行った。また、半導体ロッドの成長に関しては、マスク層形成の際にコロイダルシリカ層の上に積層する必要があり、そのフッ酸による除去においてシリカマスク層も除去されてしまうため、コロイダルシリカ層に Ni を分散させて化学蒸着によるカーボンナノチューブ(CNT)のパターン成長を行った。これにより、図 1 の大細孔における構造制御のイメージに沿った構造制御の可能性を検討した。

AO 法による場合、まず Si 基板に気相蒸着法で Al 膜を作製し、適切な条件下で陽極酸化を行うことで、数十 nm の細孔アレイを生成させる。同様に MOVPE 法により半導体ロッドアレイ構造を Si 基板に構築する。Si 基板に陽極酸化による細孔が到達するための条件検討を進めた。

4. 研究成果

4 - 1. PS 法による構造制御

シリコン単結晶表面の濡れ特性は表面の汚れや酸化膜の生成によって変化し、疎水性でゾルゲルコート液との濡れ性がよくないため、表面に酸化多孔質層を形成して濡れ特性を改善することとした。この多孔質層についてはのちの除去を容易とするためシリカコロイド凝集層とし、この上に相分離によるパターン層を積層した。またシリカコロイド凝集層を作製する際に Ni を分散させることで CNT 成長の触媒としたため、以下触媒層と呼ぶ。

材料合成法を簡略化するための要素技術を検討し、触媒層のコート、シリカゲル多孔質層の作製、いずれにおいても 1 回の塗布によって十分な厚みを持つ均質な膜を得る方法を開発した。

Ni 触媒層はコロイダルシリカとニッケル・クエン酸錯体の溶液に界面活性剤を加えスピコートすることにより Ni 粒子径制御・シリコン基板との結合性の高い膜の生成に成功した。

シリカパターンニング層は、ケイ素アルコキシドと有機高分子を共存させた溶液へのディップコートにより生成した。パターンニング構造は膜中の乾燥過程で進行する相分離によって成長することが確認でき、高分子の重合度・濃度にくわえエタノールによる希釈率などによってサブミクロンから $10 \mu\text{m}$ 程度のサイズ範囲で制御可能であることが確認できた。使用する高分子の分子量と濃度に依存して様々なパターン構造を形成できることも確認できた。またコロイダルシリカ凝集層を触媒層としたことでシリカパターンニング層を再現性良く作製することが可能となった。

具体的な結果をいくつか紹介する。最適化条件では Fig. 2 のように一様なマクロ孔が得られる。このシリカ膜形態は PAA(MW = 25k)の添加量の増加により、くぼみ構造 貫通孔構造 共連続構造 島状構造と変化した。孤立した貫通孔が得られた範囲における PAA25k の添加量と得られた細孔サイズの関係を図 3 に示す。PAA25k の添加量を増加させると、 $0.5 - 4.0 \mu\text{m}$ の範囲で直径が拡大した。

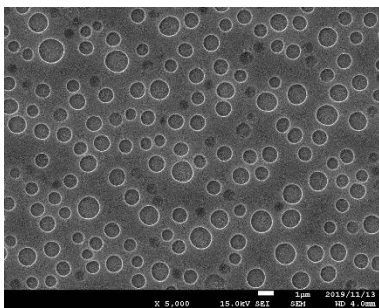


Fig. 2. 最適化条件で得られるマクロ孔(PAA25k)

より分子量の小さい PAA(MW = 5k)

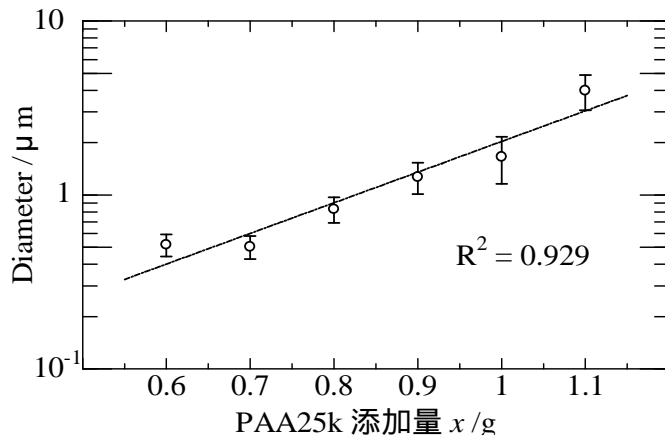


Fig. 3. 細孔サイズと PAA25k 添加量の関係

を用いると、光学顕微鏡で観察可能な 10 μm オーダーにもなる長周期構造が出現した(Fig. 4)。Table 1 に PAA5k を用いた場合に添加量と静置時間でシリカ膜の形態がどのように変化するかをまとめた。

このように多彩な膜構造は、ゾルの乾燥に伴う濃縮と相分離の過程が凍結されるために現れる。得られたシリカ膜の比較や粘度測定の結果から構造形成過程を考察し、PAA とシリカオリゴマー両種の重合度・濃度が系の不安定性と粘度の両方に寄与し、構造形成に重要であることが予想された。結果として、Cahn の相分離の動力学と基板表面の濡れ性に基づいて、成膜条件と膜の多孔構造の関係が説明できることを確認した。

また、触媒層とパターン層で就職したシリコン基板上で CNT をパターン成長させることに成功した(Fig. 5)。半導体基板上にウェットプロセスで多孔質膜を作製して、半導体生成のパターニングに用いるという手法は報告例が少なく、本研究の成果は新しい材料合成法として重要と言える。

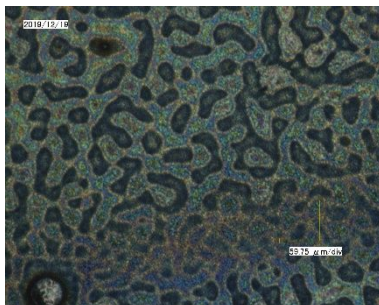


Fig. 4. 光学顕微鏡でも観察可能な 10 μm オーダーの長周期構造(PAA5k)

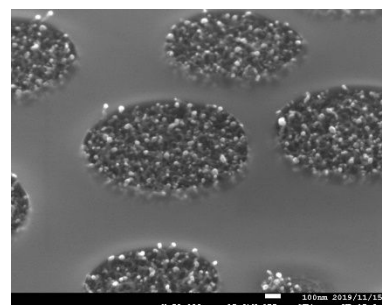


Fig. 5. サイズ制御した細孔内で成長した CNT

	PAA5k 添加量 x/g						
	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6	1.8	2.0
10 min			L[P, -]	○(L)	C		C
30 min	P	L[P, -]	L[P, -]	○			
60 min	P(+○)	L[P, -]	L[P, -]	○	C		
2 h	P		L[P, ○]	○			
4 h			L[P, ○]				
8 h		L[P, ○]	P				
12 h			P				
24 h					○		
2 d			P(+MP)		○		
3 d					P(+○)		
7 d			P+MP		P+MP		
14 d					S+MP		

空白は未作製, S:平坦(smooth), P:<ぼみ(pit), ○:円形孔, ◐:歪み孔, C:共連続(co-continuous), 島, L:長周期(long period), MP:メソ孔(meso pores), [,]には二段階相分離しているシリカリッチ相と PAA リッチ相のサブ構造を表している

4 - 2 . AO 法による構造制御

市販の Al 箔や Al 板に対して酸性水溶液中での陽極酸化を実施し、文献をトレースした結果が得られることを確認した。H₂SO₄ 水溶液中での陽極酸化では細孔が小さく、H₃PO₄ 水溶液中での陽極酸化では細孔が網目構造となった。H₂SO₄ 水溶液中での陽極酸化後に H₃PO₄ 水溶液中で陽極酸化すると、シリンダー型の細孔が得られた。細孔径は電圧と濃度に依存して変化することを確認した(Fig. 5)。

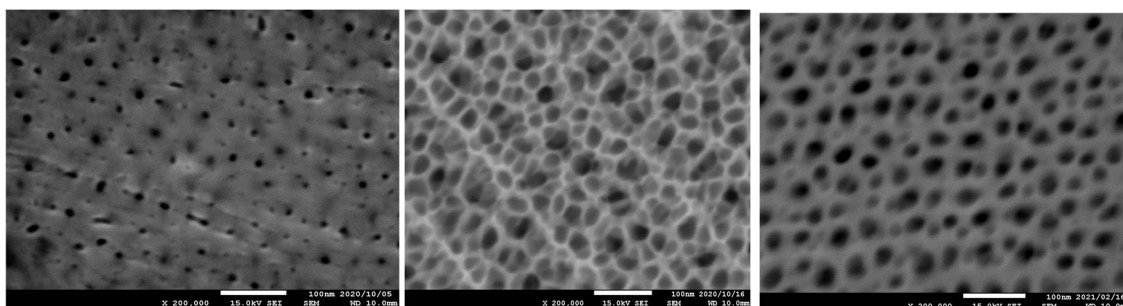


Fig. 5. 陽極酸化により得られる多孔質 Al₂O₃ 膜。(左：硫酸水溶液、中：リン酸水溶液、右：硫酸水溶液中で酸化後リン酸水溶液中で酸化)

Al 膜の Si 基板上への蒸着については、研究室の設備では酸素を含まない Al 膜の蒸着が難しかったため、Si 上に Al を蒸着した基板の製造を外部に委託して作製した。Si 上の Al 膜についても陽極酸化を行い、基板まで貫通したシリンダ状細孔の生成を確認した(Fig. 6)。

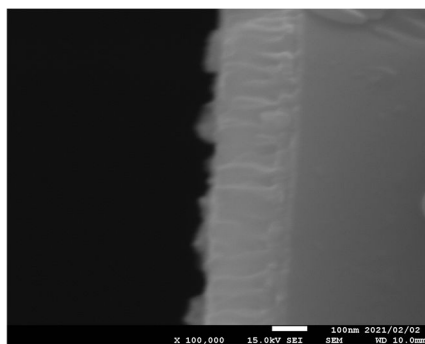


Fig. 6. Si に蒸着した Al の陽極酸化により得られた多孔質 Al₂O₃ 膜の断面。

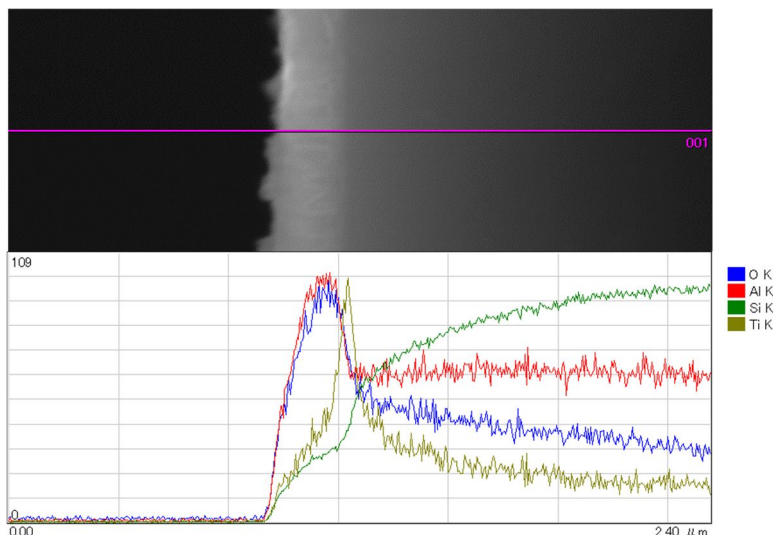


Fig. 7 Si 上の多孔質 Al₂O₃ 膜の組成分析結果

Fig. 7 に Si 上に作製した陽極酸化膜の組成分析結果を示す。この研究では Al 層と Si 基板の境界に安定結合のために Ti 薄層を積層したが、表面側から薄い Ti 層を挟んで多孔質 Al₂O₃ 層と Si 基板上に均一に生成していることが確認できた。また、この陽極酸化条件では Si 基板が酸化に対して安定であることも確認できた。現在は、Ti 層の無い Al 修飾 Si 基板への陽極酸化、多孔質 Al₂O₃ 膜の膜厚制御を進めている。また、Si 表面の酸化膜の除去により、数十 nm のシリンダ状細孔の奥に Si 単結晶面が露出した構造を作製し MOCVE 法による半導体ロッドのパターン成長が可能かを検討している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Matsuda Asami, Matsumura Yoshitaka, Nakazono Kazuki, Sato Fumiya, Takahashi Ryoji, Yamada Yasuhiro, Sato Satoshi	4. 巻 10
2. 論文標題 Dehydration of Biomass-Derived Butanediols over Rare Earth Zirconate Catalysts	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 1392 ~ 1392
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal10121392	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yanase Daichi, Hara Takayoshi, Sato Fumiya, Yamada Yasuhiro, Sato Satoshi	4. 巻 616
2. 論文標題 Vapor-phase hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over Cu-Ni alloy catalysts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 118093 ~ 118093
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2021.118093	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shota Ohtsuka, Takuma Nemoto, Rikako Yotsumoto, Yasuhiro Yamada, Fumiya Sato, Ryoji Takahashi, Satoshi Sato	4. 巻 575
2. 論文標題 Vapor-phase catalytic dehydration of butanediols to unsaturated alcohols over yttria-stabilized zirconia catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Catalysis A: General	6. 最初と最後の頁 48-57
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apcata.2019.02.013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takuma Nemoto, Yasuhiro Yamada, Fumiya Sato, Ryoji Takahashi, Satoshi Sato	4. 巻 473
2. 論文標題 Catalytic dehydration of 1,3-butanediol over oxygen-defected fluorite $\text{Yb}_{2-x}\text{Zr}_x\text{O}_{7-x}$	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 110399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2019.110399	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yovita Djohan, Tomoki Azukizawa, Patmawati, Kotaro Sakai, Yuki Yano, Fumiya Sato, Ryoji Takahashi, Masafumi Yohda, Mizuo Maeda, Noriho Kamiya and Tamotsu Zako*	4. 巻 7
2. 論文標題 Molecular chaperone prefoldin-assisted biosynthesis of gold nanoparticles with improved size distribution and dispersion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Biomaterials Science	6. 最初と最後の頁 1801-1804
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8bm01026a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 大島 稜平 , 高橋 亮治 , 佐藤 文哉
2. 発表標題 ゾルゲル法を利用した Si 基板上におけるマクロ多孔性シリカ膜の作製と形態制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井上 真希 , 佐藤 文哉 , 高橋 亮治
2. 発表標題 分散性の異なる二元細孔シリカアルミナの作製と酸特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会第33回秋季シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤文哉, 白枝美紅, 田中元気, 高橋亮治
2. 発表標題 二元細孔シリカアルミナの創成と固体酸触媒としての特性評価
3. 学会等名 第123回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 井上真希, 高橋亮治, 佐藤文哉
2. 発表標題 二元細孔シリカアルミナの酸特性制御
3. 学会等名 2019年 日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 尾崎健太郎, 槇倅平, 佐藤文哉, 高橋亮治
2. 発表標題 板状ペーマイト成長制御によるアルミナ多孔体の細孔構造制御
3. 学会等名 2019年 日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大島稜平, 高橋亮治, 佐藤文哉
2. 発表標題 多孔性薄膜を利用したSi基板上でのCNT成長制御
3. 学会等名 2019年 日本化学会中国四国支部大会徳島大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Genki TANAKA, Ryoji TAKAHASHI, Fumiya SATO
2. 発表標題 Acid properties and alkali resistance of porous silica-zirconia with controlled local structure
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Fumiya SATO, Ryoji TAKAHASHI
2. 発表標題 Investigation of active species on lanthanum catalysts in the ketonization of carboxylic acid
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中元気・高橋亮治・佐藤文哉
2. 発表標題 Zr 局所構造を制御したシリカジルコニア多孔体の酸特性
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 白枝 美紅、佐藤 文哉、高橋 亮治、田中 元気
2. 発表標題 二元細孔シリカアルミナの構造制御
3. 学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 茨木 優、佐藤 文哉、高橋 亮治
2. 発表標題 硝酸イオン濃度変化による希土類硝酸水酸化物の結晶相制御
3. 学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大畠 稜平、長谷川 大、高橋 亮治、佐藤 文哉
2. 発表標題 半導体基板上での多孔性薄膜をマスクング剤としたCNT成長制御
3. 学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 田中 元気、高橋 亮治、佐藤 文哉
2. 発表標題 シリカジルコニア多孔体の局所構造と耐スチーム性
3. 学会等名 2018年 日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	佐藤 文哉 (Sato Fumiya) (00709488)	愛媛大学・理工学研究科(理学系)・講師 (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------