

平成 21 年 4 月 21 日現在

研究種目：若手研究 (B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19760208
 研究課題名 (和文) 化合物半導体ナノポーラス構造を基盤とした
 量子ナノ構造の3次元ネットワーク化技術
 研究課題名 (英文) Formation of three-dimensional quantum nanostructure networks
 based on compound semiconductor porous structures
 研究代表者
 佐藤威友 (SATO TAKETOMO)
 北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授
 研究者番号：50343009

研究成果の概要：

電解液と半導体界面の電気化学反応により形成される多孔質 (ポーラス) 構造を利用し、少ない電子を局所的に閉じ込めて制御する「3次元量子ナノネットワーク」の基礎技術を確立した。本構造は、直径数 100nm 深さ数 μm の直線的な孔が配列した高密度ナノ構造が基盤となっており、非常に大きな表面積と優れた伝導特性および光学的特性を有し、高感度化学センサや高効率太陽光発電素子の基本構造として有望性を示す一連の研究成果を得た。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,500,000	0	2,500,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	270,000	3,670,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子 ・ 電気材料工学

キーワード：電子・電気材料、ナノ材料、自己組織化、表面・界面物性、量子閉じ込め

1. 研究開始当初の背景

寸法が数 10nm 程度の半導体ナノ構造は、量子力学的効果の発現により興味深い電子・光学物性を示し、量子輸送デバイスや量子ドット/細線レーザのみならず、化学/バイオセンサの基本構造として有望視されている。さらに近年では、多数の量子デバイスで構成される量子集積回路や、検知物質を空間マッピングするセンサマトリックスの実装テンプレートとして、ナノ構造を編み目状に結合した量子ナノネットワークへの期待も高まっている。半導体ナノ構造の形成法としては、ドライエッチングや結晶成長を使っ

た手法が主流であるが、構造の位置制御にリソグラフィ工程が必要不可欠なため、到達可能な構造密度に技術的限界がある。また、ドライエッチングなどの物理的加工法は、扱う材料によっては加工損傷が懸念されるため、少数電子を扱うデリケートな量子デバイスに適した手法とは言いがたい。よって、構造への損傷が少なくより簡便な作製技術の開発が、強く望まれている。

2. 研究の目的

これまでの手法と比べて、プロセスエネルギーの極めて低い電気化学反応を利用し形

成される「半導体ポーラス構造（図1）」をベースとした3次元量子ナノネットワークを新たに提案し、その実現に向けた基礎技術の確立を目的とする。ポテンシャル障壁を有するpn接合やヘテロ接合を基板とし、ポーラス化により形成される孔壁の一部を、縦型量子細線/量子ドット結合体として利用する構想である。本研究では、以下3点を目標に設定した。

- (1) ポーラス孔のサイズおよび形状制御
- (2) pn接合やヘテロ接合基板へのポーラス化手法の開発
- (3) 量子ナノネットワークの基礎物性の解明と応用

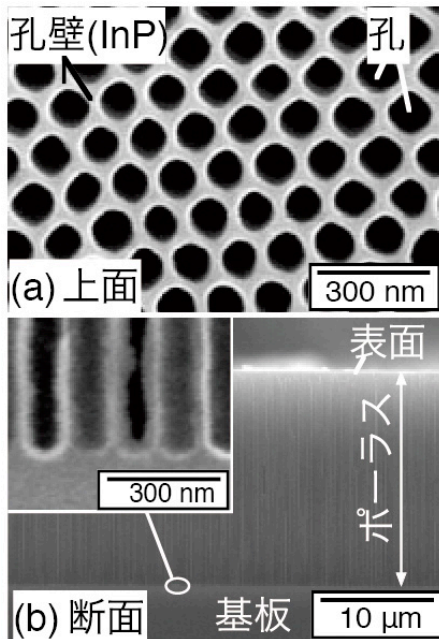


図1 InPポーラス構造：(a)上面、(b)断面

3. 研究の方法

上記(1)~(3)の研究目標を達成するため、これまでポーラス形成の研究蓄積が多いInPを主たる対象とし、以下に示した方法で研究を進めた。

- (1) ポーラス構造の孔壁を薄くする技術の開発：陽極電解反応により形成されるポーラス構造の孔の大きさおよび深さは、印加電圧と時間により制御可能であるが、光学物性や電子輸送特性に直接係わる孔壁の厚さの制御は未だ実現されていない。よって、本研究では、作製したポーラス構造に負電圧を印加し、陰極分解反応（InPの例： $\text{InP} + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{In} + \text{PH}_3$ ；Inは電解液に溶解）を利用して、孔壁をエッチングし薄くする手法の開発に取り組んだ。
- (2) pn接合基板に対するポーラス化技術の開発：最終目標とするヘテロ量子井戸構造へのポーラス化に先立ち、InP pn接合基板にポ

ーラス構造を形成する技術を開発し、ポーラス孔に沿った方向（基板垂直方向）にポテンシャル障壁を有する「3次元量子ナノネットワークの基本構造」の作製に取り組んだ。

(3) 量子ナノネットワークの基礎物性の解明：作製した量子ナノネットワークの光学的特性、電子輸送特性を明らかにし、本構造の応用性について検討した。

4. 研究成果

平成19年度は、化合物半導体ポーラス構造の精密なサイズ制御を実現することを目的とし、陽極反応で形成されるポーラス構造の高密度形成と、陰極分解反応により孔壁を溶解させ薄くする「連続的電気化学プロセス」を開発した。平成20年度は、ポーラス構造の光学的特性・電気的特性を明らかにし、3次元量子ナノネットワークの素子応用に向けた知見を得た。得られた研究成果を、以下に具体的に示す。

(1) InP孔壁の分解速度は、印加電圧と時間により変化することを明らかにし、30nm~15nmの間で、ナノメートルスケールの精度で制御することに成功した（図2）。また、InP(001)基板を用いて形成したポーラス構造の場合、形成時にほぼ円形だったポーラス孔の形状は、陰極分解反応により4つの等価な{100}面で囲まれた四角形へと変化することが分かった。これは、孔壁の分解反応が結晶方位に強く依存することを示しており、結晶低指数面（ファセット）による自己静止特性を有することを示している。さらに、陰極分解反応による孔壁のエッチング速度は数Å/sec以下のオーダーで、通常の溶液エッチングに比べて非常に小さく、複雑な形状を有するナノ構造の微細加工に適している事を示した。

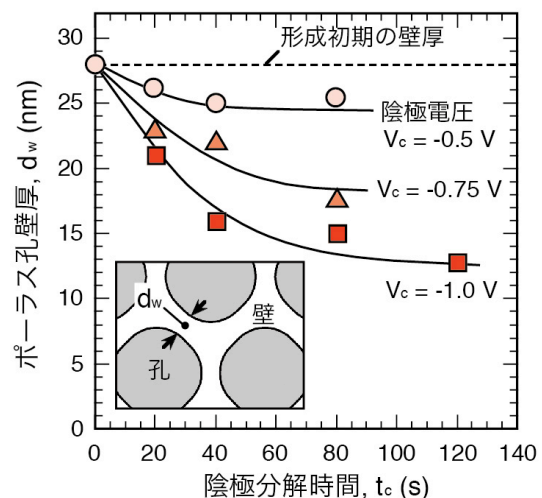


図2 陰極分解時間 t_c と孔壁厚さ d_w の関係

(2) GaN表面にUV光を照射しながら電圧一定モードで陽極反応を誘発させると、基板表面のラフネスが増大する事が分かった。表面組成分析の結果、表面におけるGaNの分解と金属Gaの析出を示唆する結果を得た。一方、電流一定モードで陽極反応を誘発させると、表面のスムーズなGa₂O₃膜が形成される事が分かった。これにより、InPのみならず、陽極法を用いたGaN系材料に対する表面加工プロセスの可能性を示した。

(3) InP pn接合基板にポーラス構造を形成し、孔壁内部にポテンシャル勾配を有する3次元量子ナノネットワーク構造の試作に成功した。作製した構造上面および基板裏面に電極を形成し、ポーラス構造の縦方向の電気的特性を評価し、電流輸送特性は整流性となることを明らかにした。これは、厚さ20~30nmの孔壁が優れた電気伝導特性を有し、pn接合界面の整流性がポーラス構造においても維持されている事を示す結果である。

(4) 作製したInPポーラス構造の光学的特性を、フォトルミネッセンス(PL)法を用いて評価した。ポーラス構造のPLスペクトルは、プレーナ基板から観測されるバンド端発光と比べ、室温において、高エネルギー側にシフト(ブルーシフト)することが分かった。また、陰極分解により孔壁を薄くすることにより、シフト量は増大した(図3)。このシフト量のサイズ依存性は、InP孔壁の量子化エネルギーを想定した理論計算と良く一致することを明らかにした。

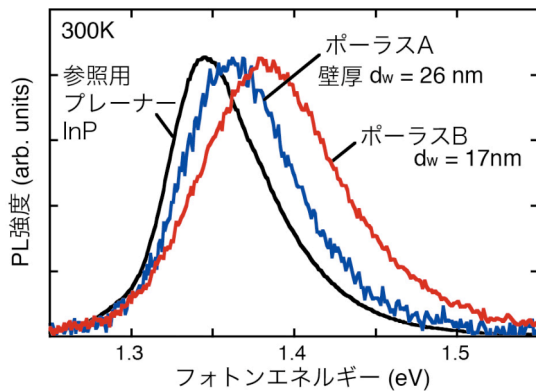


図3 InPポーラス構造のPL特性

(5) 近赤外~紫外領域(光波長: 200nm~1100nm)において、InPポーラス構造の光反射特性と光吸収特性を明らかにした。ポーラス形成初期に形成される表面の不均一層を除去した試料では、極めて低い光反射率と高い光吸収率を示し、この特性が、細孔の周期

性および深さに依存している事を明らかにした。電気化学的条件によるポーラス構造の形状制御により、太陽光発電素子や光受光素子応用への可能性を見いだした。

(6) InPポーラス構造を基盤とした電流検出型センサを試作し、孔壁/電解液界面の電気的特性を明らかにした。プレーナ電極と比較し、ポーラス構造上に試作した化学センサは、極めて高い検出感度を示し、孔の直線性の改善および孔の深長の増大により性能が向上することを示した(図4)。これは、高密度に形成された多孔質構造において、非常に大きな孔壁表面が電流輸送に寄与していることを示唆する結果であり、本構造が高感度化学センサの基本構造として有望であることを示した

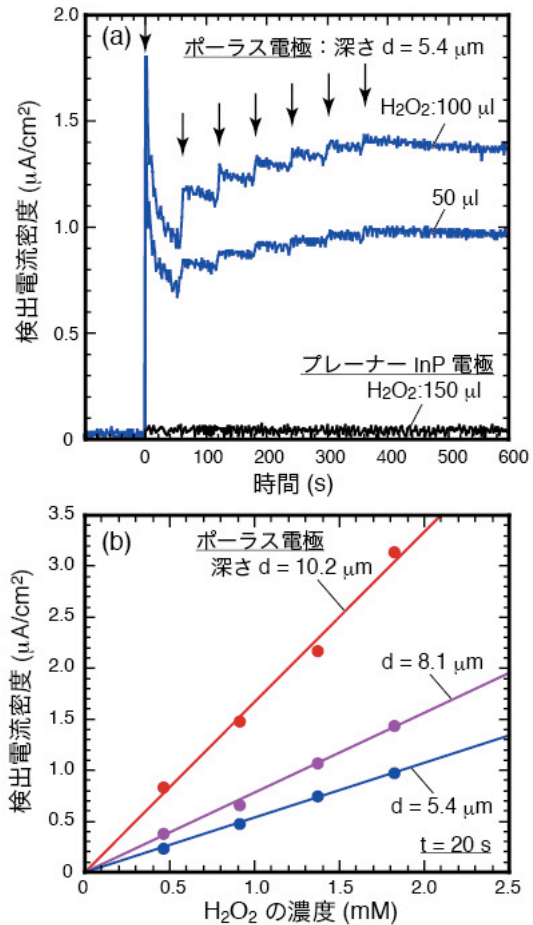


図4 InPポーラス構造による電流検出型過酸化水素センサー: (a) 過酸化水素の滴下による電流応答、(b) 検出電流密度と過酸化水素濃度との関係

以上の結果を総括すると、電気化学的手法により形成される3次元量子ナノネットワークは、画期的に大きな表面積と優れた伝導

特性および光学的特性を示し、高感度化学センサーや高効率太陽光発電素子の基本構造として有望であるとの結論に至った。

今後の展望として、本研究で開発したポラス形成技術を量子井戸ヘテロ構造基板に適用することにより、より多彩な3次元量子ナノネットワークの形成が可能となり、量子集積回路への応用など、より広い分野への展開が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計6件)

- ① T. Sato, A. Mizohata, "Photoelectrochemical Etching and Removal of the Irregular Top Layer Formed on InP Porous Nanostructures", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 11, no.5, (2008), H111-H113. 査読有, <http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/33871>
- ② T. Sato, A. Mizohata, N. Yoshizawa, T. Hashizume, "Amperometric detection of hydrogen peroxide using InP porous nanostructures", *Applied Physics Express*, vol. 1, no.5, (2008), 051202. 査読有
- ③ T. Sato, T. Fujino, T. Hashizume, "Electrochemical Formation of Size-Controlled InP Nanostructures Using Anodic and Cathodic Reactions", *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10, no.5, (2007), H153-H155. 査読有, <http://eprints.lib.hokudai.ac.jp/dspace/handle/2115/20209>
- ④ T. Fujino, T. Sato, T. Hashizume, "Size-Controlled Porous Nanostructures Formed on InP(001) Substrates by Two-Step Electrochemical Process", *Japanese Journal of Applied Physics*, Vol. 46, No. 7A, 2007, pp. 4375-4380. 査読有

[学会発表] (計15件)

- ① N. Yoshizawa, T. Sato, A. Mizohata and T. Hashizume, "pH Sensitivity of Liquid-phase Chemical Sensors using InP Open-gate FETs", *International Symposium on Surface Science and Nanotechnology (ISSS5)*, November 9-13, 2008, Tokyo, Japan.
- ② N. Yoshizawa, T. Sato, A. Mizohata and T. Hashizume, "Liquid-phase Chemical Sensors using InP-based Open-gate FETs", *THE SEVENTH IEEE CONFERENCE ON SENSORS (IEEE SENSORS 2008)*, October 26-29, 2008, Lecce, Italy.
- ③ T. Sato, A. Mizohata, N. Yoshizawa and T. Hashizume, "Complete Removal of Irregular Top Layer for Sensor Applications of InP

Porous Nanostructures", 214th Meeting of the Electrochemical Society, October 12-17, 2008, Honolulu, Hawaii.

- ④ A. Mizohata, N. Yoshizawa, T. Sato and T. Hashizume, "Electrochemical formation and functionalization of InP porous nanostructures and their application to chemical sensors", 2008 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD), July 9-11, 2008, Sapporo, Japan.
- ⑤ T. Sato, T. Fujino, A. Mizohata, T. Hashizume, "Electrochemical formation of InP porous nanostructures and its application to amperometric chemical sensors", *European Materials Research Society Fall Meeting*, September 17-21, 2007, Warsaw, Poland.
- ⑥ T. Sato, T. Fujino, T. Hashizume, "Electrochemical formation and sensor application of InP porous nanostructures", 2007 Asia-Pacific Workshop on Fundamentals and Applications of Advanced Semiconductor Devices (AWAD), June 25-27, 2007, Kyongju, Korea.

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)
- 取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

<http://hydrogen.rciqe.hokudai.ac.jp/~taketomo/home/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 威友 (SATO TAKETOMO)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・

准教授

研究者番号：50343009

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし