

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310085

研究課題名（和文） 陽極酸化セルフアライン室温動作単電子トランジスタ

研究課題名（英文） Fabrication of self-aligned room-temperature operating single electron transistor by anodization

研究代表者

木村 康男（KIMURA YASUO）

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号：40312673

研究成果の概要（和文）：

本研究では、アルミニウムの陽極酸化過程とフォトリソグラフィ技術などのトップダウンプロセスとを組み合わせたハイブリッドプロセスを開発し、それを用いてセルフアライン室温動作単電子トランジスタ(SET)を作製した。さらに、バルブメタルの1つであるチタン(Ti)の陽極酸化過程を制御することにより、酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)ナノチューブ膜を基板上へ直接形成し、それを微小ガスセンサやDSCなどのデバイスへ応用した。

研究成果の概要（英文）：

In this study, the hybrid process between anodization process of aluminum (Al) and photolithography as a top-down process was developed to fabricate self-aligned room-temperature operating single electron transistors. Furthermore, anodization processes of titanium, which is one of valve metals, were controlled to directly form titanium oxide nanotube films on a substrate and they were applied to devices such as a miniaturized gas sensor and a dye-sensitized solar cell (DSC).

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
2010年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2011年度	2,500,000	750,000	3,250,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学

キーワード：ナノ構造作製、陽極酸化

## 1. 研究開始当初の背景

分子デバイスやナノデバイスのような新しいデバイスを集積化するためのプロセス技術の開発が急務となっている。ナノデバイスの集積化のためには、決められた位置にナノ構造を作製する必要がある。つまり、微細構造を作製できたとしても、その位置を制御できなければ、そのナノ構造体を電子デバイスへ応用することはできない。一方、位置を

制御できてもナノ構造を作製できなければ、ナノデバイスを作製することはできない。そこで、本研究では、位置制御を得意とするトップダウンプロセスと自己組織的にナノ構造を作製するボトムアッププロセスとを組み合わせた新しい微細加工技術を提案する。具体的には、ボトムアッププロセスとして固液界面反応場を利用したバルブメタルの陽極酸化過程を用いる。本研究は、この技術と

フォトリソグラフィ技術とを融合させ、任意の位置にナノ構造を自己組織的に作製できるセルフアラインナノ加工技術を開発することを目標とする。

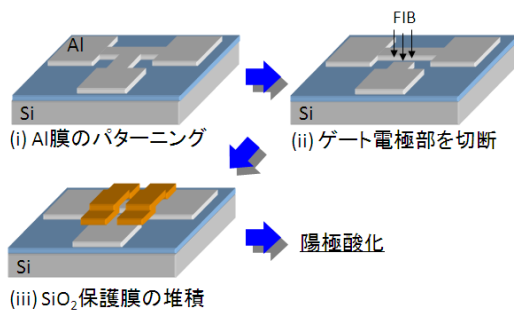
## 2. 研究の目的

ナノ材料を電子デバイスへ応用するためにはボトムアッププロセスとトップダウンプロセスであるフォトリソグラフィ技術とを融合させ、任意の位置にナノ構造を自己組織的に作製できるセルフアラインナノ加工技術を開発することが必要不可欠である。本研究では、ボトムアッププロセスとしてバルブメタルの陽極酸化技術を用いる。この技術とフォトリソグラフィ技術とを融合するためには、微細領域での固液界面反応を説明、制御する必要がある。そこで、固液界面反応機構を解明し、これを制御することによってセルフアラインナノ加工技術を実現する。さらに、他の Ti 等のバルブメタルの陽極酸化技術も開発しデバイスへの応用を試みる。

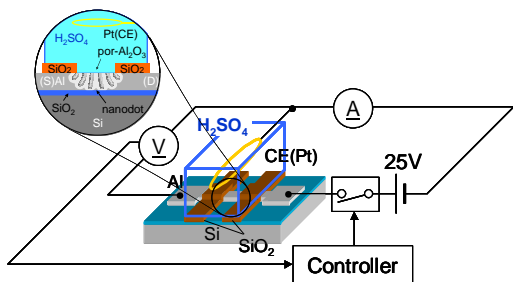
## 3. 研究の方法

### (1) Al の局所陽極酸化によるサイドゲート型 SET の作製

図 1(a)に示すように、真空蒸着法によって堆積した Al 膜をフォトリソグラフィ技術及び収束イオンビーム(FIB)を用いて Al 細線をパターンニングし、局所領域を除いて保護膜を堆積する。その後、その局所領域を陽極酸化することによりサイドゲート型 SET を作製した。陽極酸化電圧は、25 V とし、電解液は、



(a) Al 膜のパターニング



(b) 陽極酸化時間の制御

図 1: 陽極酸化過程を用いた SET の作製プロセス

1.7 wt.%硫酸を用いた。また、図 2(b)に示すように、陽極酸化中におけるパッド間の電位差を測定することによって陽極酸化時間を制御した。つまり、Al 細線が切断されていない時には、2つのパッド間の電位は陽極酸化電圧と等しいが、Al 細線が局所陽極酸化により切断されると電位差が生じる。この電位差を測定することにより、Al 細線の切断時期をモニターすることができる。今後、この電位差を遮断電圧と呼ぶことにする。

### (2) Ti の陽極酸化

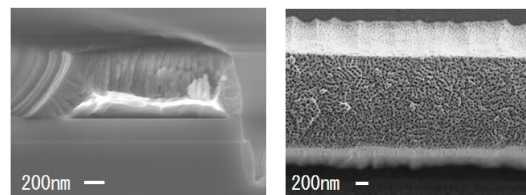
Ti はバルブメタルの 1 つであり陽極酸化することによって  $\text{TiO}_2$  ナノチューブが形成する。また、 $\text{TiO}_2$  は酸化物半導体でもあり、光学的応用やセンサ応用も考えられる有用な材料である。しかしながら、それらを電子デバイスへ応用するためには、基板上へ形成しなければならない。そこで、DC マグネトロンスパッタを用いて堆積した Ti 膜を陽極酸化することにより、異種基板上へ  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ膜を直接形成した。Ti の陽極酸化過程は、電解液の種類や組成に大きな影響を受ける。本研究では、電解液としてフッ化アンモニウムと水とを溶解したエチレングリコール溶液を用い、その組成による形成される  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ膜の構造に与える影響を調べた。さらに、陽極酸化  $\text{TiO}_2$  ナノチューブ膜のガスセンサ及び色素増感太陽電池(DSC)への応用を試みた。センサの作製では、SET の作製方法と同様に局所陽極酸化を利用して作製した。

## 4. 研究成果

### (1) Al 局所陽極酸化によるサイドゲート型 SET の作製

#### ① 陽極酸化過程に及ぼす FIB 照射の影響

本研究では、ゲート電極を FIB によって Al 細線を切断することにより形成した。そこで、Al の陽極酸化過程に及ぼす Ga イオン照射の影響を調べた。図 2 に Ga イオンによって切断した Al 細線を陽極酸化したときの SEM 像を示す。図 2(a)においては右側、(b)においては下側を切断した。その構造は溶液中のエッチングによって形成された左側と比べ、ほぼ垂直に切り立っていることがわかる(図 2(a))。しかしながら、陽極酸化によって両側ともポーラスアルミナが均一に形



(a) 断面像

(b) 表面像

図 2: Al の陽極酸化過程に及ぼす Ga イオン照射の影響

成していることがわかる。また、細線表面側も同様に均一に陽極酸化されていることがわかる(図 2(b))。したがって、陽極酸化によるポーラスアルミナ形成過程は、Ga イオン照射に影響を受けないことがわかる。ただし、ポーラスアルミナが成長する向きが異なるため(図 2(b))、残存する Al 細線の断面形状は左右対称となっていないことがわかる。そのため、Ga を照射した側の Al がよりエッチングされている。したがって、Al 細線中央よりも Ga 照射していない側にずれた場所で Al が切断されると考えられる。

図 3 にデバイスの電流-電圧特性に及ぼす遮断電圧の影響を示す。遮断電圧が大きすぎる場合には、Al 細線は完全に切断され、電流が全く流れなくなることがわかる。また、遮断電圧が小さすぎるときは、Al 細線が残存してしまうことがわかる。そこで本研究では、それらの中間である 0.1 V を遮断電圧とした。図 4 に Al の陽極酸化によって作製したサイドゲート SET の電流-電圧特性を示す。ゲート電圧 0 V のとき、ドレイン電圧が約 2 V 付近で電流が急激に増加していくことがわかる。また、電流が急激に上昇するドレイン電

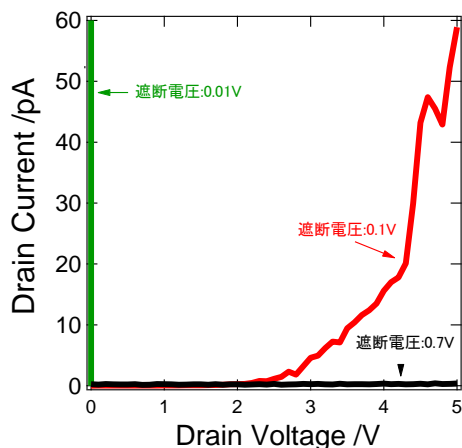


図 3: 電流-電圧特性に及ぼす遮断電圧の影響

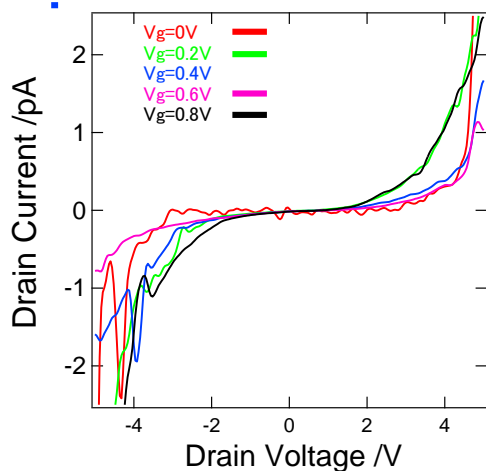


図 4: 電流-電圧特性

圧がゲート電圧によって変調されていることがわかる。これらの結果は、SET 動作していることを示唆している。しかしながら、本当に SET 動作しているかどうかを確認するためには、今後クーロンダイアモンドを測定する必要があるが、SET 動作を示唆するデバイスを陽極酸化という簡便な手法で作製できたこの意味は大きい。

## ②Ti の陽極酸化とその応用

・Ti 膜の堆積とその構造が陽極酸化過程に及ぼす影響

図 5 に DC マグネトロンスパッタによって堆積した Ti 膜の構造に及ぼす導入ガス(Ar)圧の影響を示す。図 5 から、導入ガス圧が高いときには多孔質膜が形成されるのに対し、低い場合には、緻密な Ti 膜が形成することがわかる。一方、図 6 にそれぞれの Ti 膜を陽極酸化して作製した TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜の断面 SEM 像を示す。明らかに、多孔質 Ti 膜を陽極酸化した場合には、基板上に均一に TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜が形成されないことがわかる。これは、Ti 膜が多孔質であることにより膜中に電解液が浸透したため、横方向の陽極酸化が進行したためであると考えられる。一方、緻密な Ti 膜を陽極酸化した場合には、均一に陽極酸化が進行し、基板上に TiO<sub>2</sub> が直接形成できていることがわかる。

・陽極酸化過程に及ぼす電解液の組成の影響  
陽極酸化 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜構造に及ぼす電解液の組成の影響を調べた。その結果を図 7 に示す。ナノチューブ間の膜構造や表面の溶解の有無などが電解液の組成に依存していることがわかる。水の濃度が 2~5 vol.%

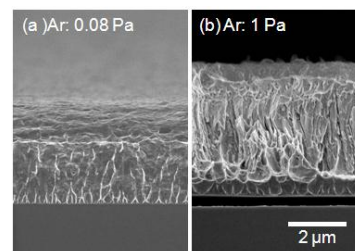
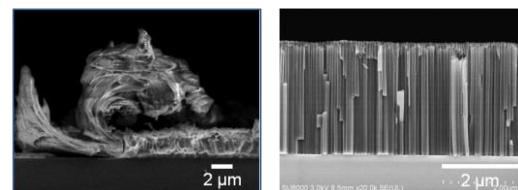


図 5: DC マグネトロンスパッタによって堆積した Ti 膜の構造に及ぼす導入ガス圧の影響



(a) 多孔質 Ti 膜 (b) 緻密 Ti 膜

図 6: Ti 膜の陽極酸化過程に及ぼす膜構造の影響

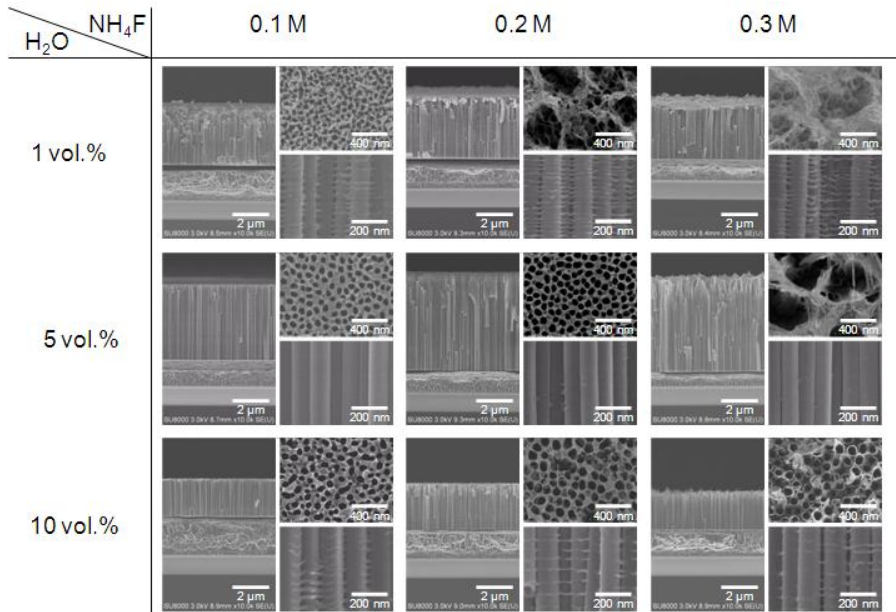


図 7: Ti 膜の陽極酸化過程に及ぼす電解液の組成の影響

のときには膜構造がない TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜が形成し、ナノチューブが形成するための最適な条件が存在することがわかった。また、水の濃度をさらに小さくすると TiO<sub>2</sub> ナノチューブは形成しないこともわかった。一方、フッ化アンモニウムの濃度を大きくすると TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜表面を溶解してしまうことがわかる。これらの結果は、フッ化アンモニウムの濃度と水の濃度の割合が重要であることを示唆している。つまり、エチレングリコール中にフッ化アンモニウムが溶解していてもそれは陽極酸化には有効に働かず、水に溶解しているフッ化アンモニウムが陽極酸化に有効に働くと考えられる。これは、水に溶解したフッ化アンモニウムが電離することによって生成したフッ化物イオンの量やその種類が陽極酸化過程に重要な役割を果たしていることを示唆している。

・陽極酸化 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜の応用  
<ガスセンサ>

酸化半導体ガスセンサは、広く用いられているガスセンサの 1 つである。これを微細化することにより、ヒータ電力の抑制による低消費電力化や集積化による冗長性の向上、多成分同時検出などが可能となる。しかしながら、一般的なナノ粒子からなるガスセンサを微細化することは困難である。そこで、本研究では、陽極酸化による SET 作製技術を TiO<sub>2</sub> ナノチューブガスセンサの作製技術へ応用し、Ti 細線を局所陽極酸化することにより、3×3 μm<sup>2</sup>の微小ガスセンサを作製した。その結果を図 8 に示す。図 8 から、10%水素(窒素希釈)を導入したときのコンダクタンスは、窒素雰囲気中に比べ 40 倍になっており、

TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜は、水素ガスセンサとして動作することがわかる。また、検出電流も 10 μA と大きい。これは、楕円電極やピコアンペアメータを必要としないセンサを構築することができ、それを微細化及び集積化できることを示している。さらに、孔径や壁厚を制御したり、触媒を担持したりすることにより、感度や応答特性の向上が期待される。

<色素増感太陽電池(DSC)>

DSC の光電極は、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子で構成されている。一方、陽極酸化 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜は熱処理することにより膜全体で 1 つの多結晶体とすることが可能である。また、その構造は基板に対して垂直方向に配列した膜を形成することができる。したがって、

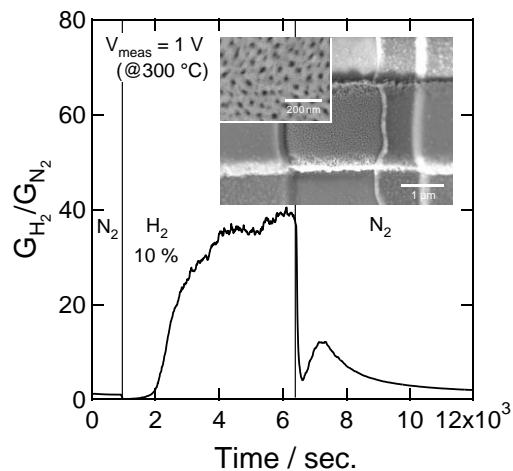


図 8: TiO<sub>2</sub> ナノチューブ水素ガスセンサの応答特性

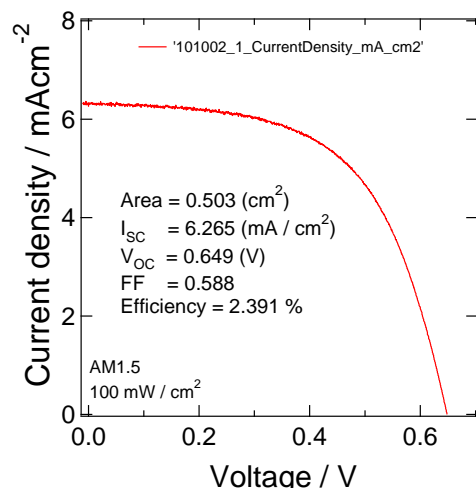


図 9: TiO<sub>2</sub> ナノチューブ DSC の I-V 特性

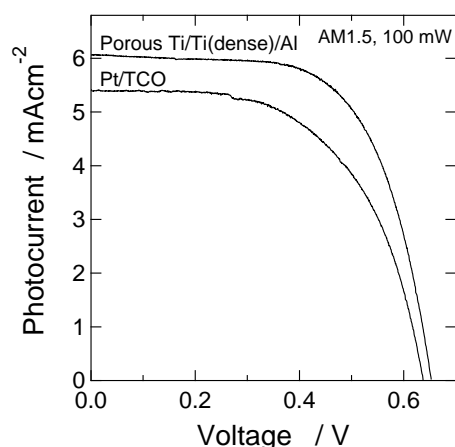


図 10: 多孔質 Ti/緻密 Ti/Al 対極を用いた DSC の I-V 特性

TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜を用いることにより、直列抵抗やリーク電流の低減が期待できる。そこで、陽極酸化 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜の DSC への応用を試みた。本研究では、透明電極上に堆積した緻密 Ti 膜を陽極酸化することにより、透明電極上に TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜を直接形成した。図 9 に透明電極上に直接形成した TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜を用いた DSC の出力特性を示す。図 9 から陽極酸化 TiO<sub>2</sub> ナノチューブ膜が DSC の光電極として用いることができることがわかる。今後、色素分子の吸着条件や膜厚を最適化することにより、さらなる変換効率の向上が期待される。さらに、図 5(b) に示した多孔質 Ti 膜を対極に用いることにより、広い表面積を有する DSC 用対極を作製した。さらに、Al 膜を用い、多孔質 Ti/緻密 Ti/Al といった複合材料にすることにより対極のシート抵抗の低減を試みた。その結果、図 10 に示すように、直列抵抗の低減等により、変換効率が向上した。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. Mohammad Maksudur Rahman, Ryota Kojima, Mehdi El Fassy Fihry, Daisuke Tadaki, Teng Ma, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, "Effect of Porous Counter Electrode with Highly Conductive Layer on Dye-Sensitized Solar Cells", *Jpn. J. Appl. Phys.* **50** (2011) 082303. (査読有)
2. Mohammad Maksudur Rahman, Ryota Kojima, Mehdi El Fassy Fihry, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, "Formation of Porous Titanium Film and Its Application to Counter Electrode for a Dye-sensitized Solar Cell", *Jpn. J. Appl. Phys.* **49** (2010) 122302. (査読有)
3. T. Nagahiro, K. Ishibashi, Y. Kimura, M. Niwano, T. Hayashi, Y. Ikezoe, M. Hara, T. Tatsuma and K. Tamada, "Ag nanoparticle sheet as a marker of lateral remote photocatalytic reactions", *Nanoscale* **2** (2009) 107-113. (査読有)

[学会発表] (計 28 件)

1. Mohammad Maksudur Rahman, Ryota Kojima, Mehdi El Fassy Fihry, Yasuo Kimura, Michio Niwano, "Formation of a porous composite counter electrode with high-conductive film for dye-sensitized solar cells", The Sixth International Symposium on Surface Science, Tokyo, Japan, Dec 11, 2011.
2. Ryota Kojima, Mohammad Maksudur Rahman, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, "Direct formation of an anodic titanium oxide nanotube film on a transparent conductive", The Sixth International Symposium on Surface Science, Tokyo, Japan, Dec 11, 2011.
3. Yasuo Kimura, Shota Kimura, Norio Mizuno, Takami Muto, and Michio Niwano, "Fabrication of a Room-temperature Operation Single Electron Transistor through Self-alignment Process Based on Anodization", 2010 Materials Research Society Fall Meeting, Boston, USA, Dec. 1, 2010.
4. Mohammad Maksudur Rahman, Ryota Kojima, Mehdi El Fassy Fihry, Yasuo Kimura, and Michio Niwano,

“Fabrication and Characterization of a Porous Ti Film and Its Application to a Counter Electrode of a Dye-sensitized Solar Cell”, JSPS-DST Asian Academic Seminar 2010, Kolkata, India, Nov. 29, 2010.

5. Ryota Kojima, Ken-ichi Ishibashi, Yasuo Kimura and Michio Niwano, “Influence of water in an ammonium-fluoride-based electrolyte on growth of anodic titanium oxide nanotubes”, 218<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting Meeting, Las Vegas, USA, Oct. 11, 2010.
6. Mohammad Maksudur Rahman, Ryota Kojima, Mehdi El Fassy Fihry, Yasuo Kimura, and Michio Niwano, “Application of a Fabricated Porous Titanium Film as a Counter Electrode of a Dye-sensitized Solar Cell”, 2010 International Conference on Solid State Devices and Materials, Tokyo, Japan, Sep. 23, 2010.
7. Y. Kimura, T. Muto, M. Niwano, “Anodization of an aluminum microelectrode for fabrication of a single electron transistor”, POROUS SEMICONDUCTORS – SCIENCE AND TECHNOLOGY(PST), Valencia, Spain, Mar. 16, 2010.
8. R. Kojima, K. Ishibashi, Y. Kimura, and M. Niwano, “Application of anodic titanium oxide nanotubes to a dye-sensitized solarcell”, POROUS SEMICONDUCTORS – SCIENCE AND TECHNOLOGY(PST), Valencia, Spain, Mar. 16, 2010.
9. T. Muto, Y. Kimura and M. Niwano, “Formation of Aluminum Nanodots by Inhomogeneous Anodization Used for Fabrication of a Single-Electron Transistor” 216<sup>th</sup> Electrochemical Society Meeting, Vienna, Austria, Oct. 6, 2009.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称 : 酸化チタンナノホール構造体  
発明者 : 佐々木寛充、畑内隆史、鈴木由宗、  
庭野道夫、木村康男、小島領太  
権利者 : アルプス電気株式会社

種類 : 特許

番号 : 特願 2009-197741

出願年月日 : 2009 年 8 月 28 日

国内外の別 : 国内

[その他]

<http://www.niwano.riec.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

木村 康男 (KIMURA YASUO)

東北大学・電気通信研究所・准教授

研究者番号 : 40312673

(2) 研究分担者

平野 愛弓 (HIRANO AYUMI)

東北大学・医工学研究科・准教授

研究者番号 : 80339241

庭野 道夫 (MICHIO NIWANO)

東北大学・電気通信研究所・教授

研究者番号 : 20134075

青沼 有紀 (AONUMA YUKI)

東北大学・電気通信研究所・助教

研究者番号 : 80582262

ラフマン モハンマド (Rahman MOHAMMAD)

東北大学・電気通信研究所・教育研究支援者

研究者番号 : 70620003