

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1月25日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21360363

研究課題名（和文） 半導体ナノワイヤーアレイの電気化学的テーラリングと光エネルギーデバイスへの応用

研究課題名（英文） Electrochemical tailoring of semiconductor nanowire arrays and their application to photo-energy devices

研究代表者

本間 敬之（HOMMA TAKAYUKI）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：80238823

研究成果の概要（和文）：

イオン液体中で Si 薄膜電析を行うことのできる新規なプロセスを確立し、その析出過程を EQCM, TEM や Raman を用いて解析した。その結果、析出した Si 薄膜はアモルファスであることや、薄膜内へのイオン液体の巻き込み現象を確認した。更に UV ナノインプリントリソグラフィ法により形成した 150nm 径の孔を規則配列形成したパターン基板をテンプレートに用いて電析を行い、均一な Si ナノドットアレイの形成にも成功した。（204 字）

研究成果の概要（英文）：

Novel process for the electrodeposition of Si thin film from ionic liquid electrolyte has been developed and the initial stage of the deposition process was investigated using EQCM, TEM, and Raman Spectroscopy. It was found that amorphous Si was electrodeposited while a certain amount of ionic liquid was included in the films. Moreover, uniform array of Si nanodots was successfully electrodeposited using 150 nm diameter dot array patterns fabricated by UV nanoimprinting lithography.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	8,200,000	2,460,000	10,660,000
2010年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2011年度	2,400,000	720,000	3,120,000
年度			
年度			
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電気化学反応，シリコン電析，光エネルギーデバイス，反応解析，ナノ構造創製

1. 研究開始当初の背景

昨今の再生可能エネルギー利用への要求の高まり，特に太陽水素エネルギーシステムの見込みと共に太陽電池技術は転換点を迎えている。すなわち，第一世代の結晶系 Si 太陽電池が原料供給の課題から需要を満たせず，第二世代の薄膜 Si や球状 Si などより少量の Si で動作する系，さらに化合物半導体型や色素増感型など，非 Si 系の太陽電池等の開発が積極的に推進されているが，代替化合物の資源量や環境負荷などの問題が顕在化している。さらにナノ構造を作り込み一層の高効率化を目指す第三世代のナノ構造太陽電池は開発の緒についたところであり，ナノ構造界面要素の光利用特性向上が未開拓の課題となっている。

このような状況下，Si 薄膜，さらにその表面へのナノ構造形成を高効率・高生産性をもって行えるプロセスが強く望まれている。我々は有機溶媒電解液中から Si の電析を試み，薄膜形成の可能性を見出していた。しかしながら，電析 Si 薄膜中に大量に混入する不純物種を除去することが困難であった。そこで SiCl₄ を溶解させたイオン液体である疎水性室温溶融塩 (TMHATFSI) 電解液中からの Si 電析およびナノ構造体電析を試みることを着想し，本研究の実施に至った。

2. 研究の目的

上記を踏まえ，本研究では，超高効率なナノ構造型太陽電池の実現に必須な，Si ナノワイヤーアレイ構造体形成プロセスの開発を目標とした。上述の世代交代による太陽電池技術の革新は，そのバンド構造により本質的に光利用効率に限界のある Si を，低価格化と成膜技術革新により，より高い変換効率が可能な電子構造を持つ Si 化合物半導体へと転換する方向での試みの歴史であった。その意味で，ポラス Si などで確立された，超高効率発光の可能な電子構造を発現するためのナノ構造形成，もしくは Si 本来の電子構造を活かしつつも，より高効率な光励起キャリア回収が可能な μm /サブ μm オーダーの径のロッド状構造体との組み合わせは，我々が提唱してきた電気化学的マテリアルズテラリングという概念に合致するものである。また本研究では Si 電析プロセスにマイクロ・ナノ加工技術を融合させ，Si 微細構造の精密合成を実現する手法を確立し，超高効率太陽電池デバイスへの応用を念頭に研究を進めることとした。

3. 研究の方法

(1)イオン液体からの Si 電析機構の検討

SiCl₄ を疎水性室温溶融塩 trimethyl-*n*-hexylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide (TMHATFSI) に溶解させ， -2.0 V vs. Pt 付近の電位にて定電位電解を行った。その結果，基板上にアモルファス状の Si 薄膜が得られた。しかしながら Si 電析機構は未解明である。そこで，SiCl₄-TMHATFSI 電解液を用い，短時間の定電位電解における析出機構を推定するとともに，アニーリングや化学プロセスと組み合わせることにより高純度の Si 薄膜の作製を試みた。また溶媒やアニオンの種類，および基板温度の影響を検討した。さらに析出形態を走査型電子顕微鏡 SEM や原子間力顕微鏡 AFM，また，結晶構造や電子状態をマイクロラマン顕微鏡や反射スペクトルにより解析し，微細構造および特性を評価した。予備的な検討の結果から，短時間の定電位電解により，非常に均質，かつ平滑に Si 薄膜が析出することが明らかとなっている。そこで析出した Si 薄膜に対し，アニーリングや電気化学プロセスを含めた化学プロセスを施すことにより，更に高純度の Si 薄膜に変換することを目指した。このため，精密な実験の可能なグローブボックス内で，電流応答，電気化学水晶振動子マイクロバランス法 EQCM を用いた解析などの結果から，析出メカニズムのモデルを構築することを目指した。

(2)パターン電析プロセスによる Si ナノワイヤーアレイの作製

μm オーダーの Si ワイヤーがその半径方向にコアシェル構造をもち p-n 接合となっている場合，トラップ密度低減や電子拡散距離の短縮を図ることができ，太陽電池性能が大きく向上することが報告されている。このような三次元形状を有するコアシェル型ワイヤーアレイを蒸着やスパッタリングなどの乾式手法で作製するのは困難であり，非平滑な表面に対して均一にナノレベルの成膜が可能な電析法が有用である。そこで，自己組織化有機単分子薄膜による表面修飾技術やリソグラフィ技術を駆使して Si 表面のパターニングを行い，上述のイオン液体からの電析プロセスを組み合わせ，Si ナノワイヤー

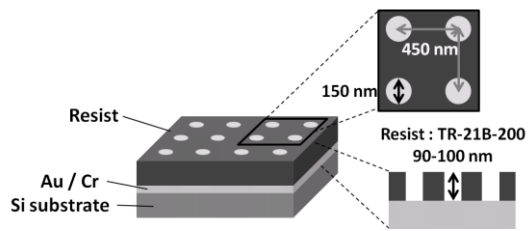


図1 Siナノパターンの電析形成のための基板構成の概念図。

アレイの形成を試みた。図1にその概念図を示す。

4. 研究成果

(1)イオン液体からのSi電析機構の検討

まずイオン液体 TMHATFSI を用いた Si 電析反応系について、安定した析出の可能な系の探索を行い、最適条件を見出した。これを用い、特にその電析初期過程の解析を行った。TMHA-TFSI イオン液体溶媒に Si 源として SiCl_4 を $\sim 0.5\text{mol/L}$ 添加した系を用い、サイクリックボルタモグラムを併用した解析を行った。図2にその一例を示すが、カソード方向への電位印加により、R1 から R4 までの還元反応ピークが確認される。これらの反応についてさらに詳細な解析を行うには、電位変化以外の情報が必要となる。そこで、電気化学水晶振動子マイクロバランス法とネットワークアナライザを複合させたシステムを用い、イオン液体という高粘度環境下においても微小重量の変化を精密に解析可能な手法を確立し、Si 析出反応の *in situ* 解析を行った。

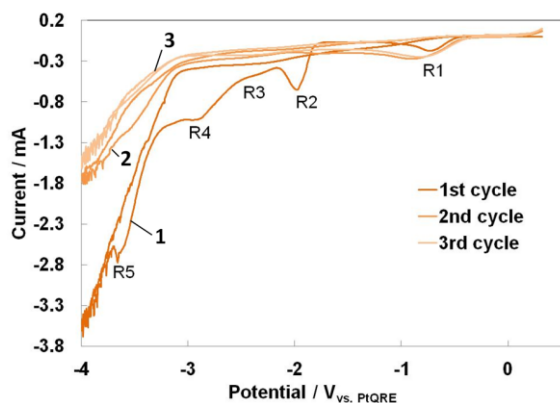


図2 サイクリックボルタモグラム法による Si 電析反応過程の解析。基板: Au, 電解液: 0.1 M SiCl_4 / TMHATFSI。

その結果、Si 電析が 4 電子反応にて進行することを示唆する結果も得られた。しかしながら、X線光電子分光法 (XPS) を用いた組成分析の結果からは、膜中に O や C の存在が確認された。図3(a)のその例を示すが、これは、析出時に膜中にイオン液体が巻き込まれる形となっていることが推察される。そのように過程した場合のイオン液体の巻き込みの割合を見積もると、図3(b)に示したようになった。イオン液体は表面吸着性が高いが、その巻き込みを防ぐことが課題となることが明らかとなった。今後はこのような点も含めて固液界面における電荷移動反応について解析を進め、より詳細な知見を蓄積していくことが重要と考えている。そのような検討を進めていくために、まずモデル系として金属の電解・無電析出反応系を適用し、基板表面における金属イオンや種々の添加剤などの因子の作用機序や、反応に対する基板表面の触媒活性に関し、理論的な解析を可能とする計算化学的モデリングに関する検討にも着手している。この系を基に溶媒和の効果に関する解析も進めており、今後の展開への足掛かりを得ている。

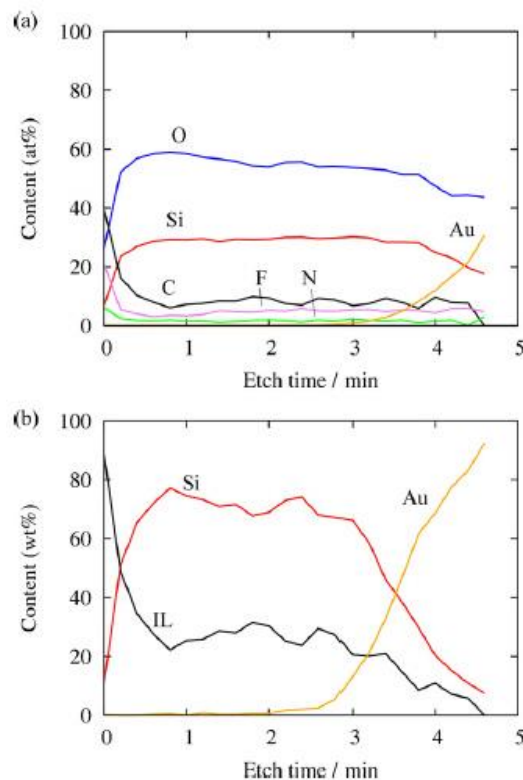


図3(a) XPS による Si 電析膜の深さ方向組成分析プロファイル, (b) 組成プロファイルから見積もった Si 膜およびイオン液体 (IL) の比率。なお Au は基板に由来。

(2)パターン電析プロセスによる Si ナノワイヤーアレイの作製

Si ナノ構造体形成のための検討として、まず従来我々が検討してきた、UV ナノインプリント法によるパターン基板形成の高度化を試み、均一にモールド形成できるプロセスを確立した。これを基に、150nm 径、300nm ピッチのドットアレイパターンを有する基板を作製し、Si 電析を行った。その典型例を図 4(a)に示すが、均一な Si 電析がなされていることがわかる。また、図 4(b)にその断面 TEM 像および透過電子線回折図を示すが、これらの結果より、形成されたナノ構造体は稠密であり、またアモルファスであることがわかる。また図 5 に断面の組成分析結果を示すが、前項でも示したように、Si 中に O および C の混入が認められるが、これらは全体的に分散していることがわかる。

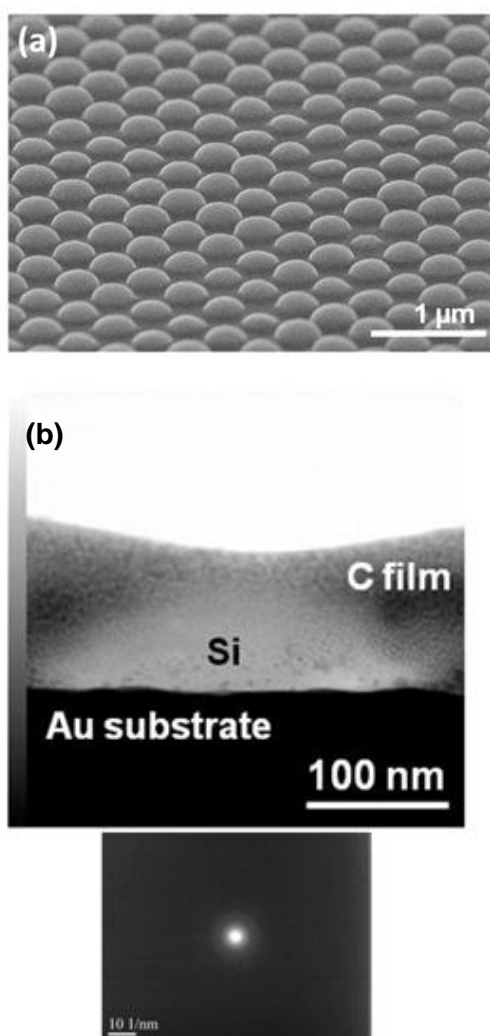


図 4(a)パターン電析により形成した Si ナノ構造の SEM 像、および (b) その断面 TEM 像および透過電子線回折図。

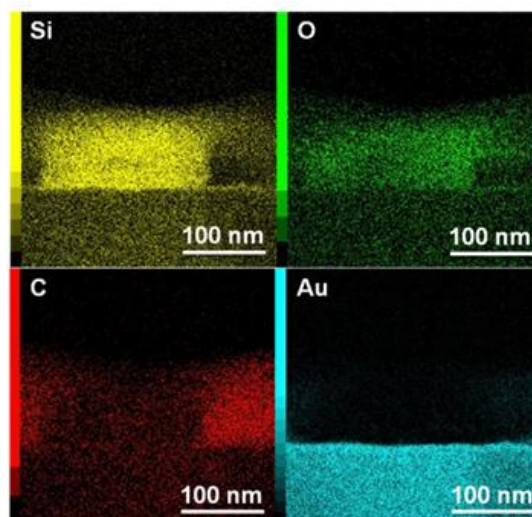


図 5 パターン電析により形成した Si ナノ構造体断面の組成分析プロファイル。

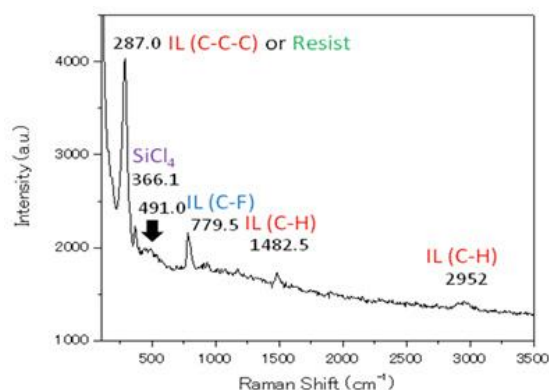


図 6 Si 電析膜のラマンスペクトル。

また、図 6 に示したように、ラマン分光分析の結果からも析出物はアモルファス構造であることが示された。さらに、 SiCl_4 濃度および印加電位を変化させた検討から、ナノパターン基板からピラー状に構造体が析出形成されるメカニズムを考察した。その際、イオン液体を用いる電析系ではその粘度が大きく影響すること、従って電析時の温度の最適化が重要な因子となることを明らかにした。

以上のように、本研究により電気化学的に Si 薄膜を形成する手法を確立するとともに、その形状を制御したナノ構造体の形成も可能であることを明らかとした。これらの成果を基に、今後はプロセスのさらなる高精度化を図ると共に、反応メカニズムなど基礎的な面のより詳細な解析も進め、また大面積化対応への実証にも展開していく予定である。

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 17 件)

- ① C-P. Lin, M. Saito, T. Homma, Initial catalyzation analysis of electroless NiP nanoimprinting mold replicated from self-assembled monolayer modified nanopatterns, *Electrochim. Acta*, 査読有, **82**, 2012, 75-81
- ② M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, Theoretical Analysis of Catalytic Activity of Metal Surfaces on Reaction of Hypophosphite Ion, *Electrochemistry*, 査読有, **80** (3), 2012, 126-131
- ③ M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, Density Functional Theory Analysis for Orbital Interaction between Hypophosphite Ions and Metal Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **158** (10), 2011, D626-D633
- ④ M. Kunimoto, T. Shimada, S. Odagiri, H. Nakai, T. Homma, Density Functional Theory Analysis of Reaction Mechanism of Hypophosphite Ions on Metal Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **158** (9), 2011, D585-D589
- ⑤ S. Kawai, Y. Fukunaka, S. Kida, Numerical Calculation of Transient Current Density Distribution along Vertical Plane Electrode in CuSO₄-H₂SO₄ Electrolyte Solution, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **157** (3), 2010, F40-F48
- ⑥ M. Hakamada, Y. Fukunaka, T. Oishi, T. Nishiyama, H. Kusuda, Carbothermic Reduction of Amorphous Silica Refined from Diatomaceous Earth, *Metall. Mater. Trans. B*, 査読有, **41** (2), 2010, 350-358
- ⑦ H. Sato, T. Yamaguchi, T. Isobe, S. Shoji, T. Homma, Electrochemical etching process to tune the diameter of arrayed deep pores by controlling carrier collection at a semiconductor-electrolyte interface, *Electrochem. Comm.*, 査読有, **12**, 2010, 765-768
- ⑧ T. Ouchi, Y. Arikawa, Y. Konishi, T. Homma, Fabrication of nanodot array using electrochemical deposition processes, *Electrochim. Acta*, 査読有, **55**, 2010, 8081-8086
- ⑨ S. Kawai, M. Ogawa, K. Ishibashi, Y. Kondo, T. Matsuoka, T. Homma, Y. Fukunaka, S. Kida, Transient mass transfer rate of Cu²⁺ ion caused by copper electrodeposition with alternating electrolytic current, *Electrochim. Acta*, 査読有, **55** (12), 2010, 3987-3994
- ⑩ M. Bessho, Y. Fukunaka, H. Kusuda, T. Nishiyama, High-Grade Silica Refined from Diatomaceous Earth for Solar-Grade Silicon Production, *Energy Fuels*, 査読有, **23** (8), 2009, 4160-4165
- ⑪ J. B. Ratchford, M. Saito, T. Homma, Microstructure Formation within Films of Silicon using Electrochemical Anodization, *Trans. Mat. Res. Soc.*, 査読有, **35** (1), 2010, 69-72
- ⑫ T. Homma, M. Kato, N. Kubo, K. Sakata, M. Yanagisawa, Raman Microscopy and Scanning Surface Potential Microscopy Analysis of Nanoscale Defects on Si Wafer Surfaces, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **156** (6), 2009, H475-H478

[学会発表] (計 54 件)

- ① J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, X. Wang, Y. Fukunaka, P. Pianetta, T. Homma, Silicon Bonding State in Films Electrodeposited from SiCl₄ in Ionic Liquid, 222nd Meeting of the Electrochemical Society, 20121010, Honolulu, USA
- ② T. Homma, Electrodeposition of Si nanopatterns from ionic liquid, 9th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, 20120816, Linz, Austria, Keynote
- ③ T. Homma, A. Takami, M. Kunimoto, Electrochemical Fabrication of Magnetic Nanodot Arrays, 12th International Fischer Symposium, 20120604, Lubeck, Germany, Invited
- ④ J. Komadina, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Fukunaka, P. Pianetta, T. Homma, Progress in Nanowire Growth and Mechanistic Analysis of Silicon Electrodeposition in Ionic Liquid, 221st Meeting of the Electrochemical Society, 20120507, Seattle, USA
- ⑤ T. Homma, J. Komadina, Y. Nakano, T. Akiyoshi, Y. Ishibashi, Y. Nishimura, T. Nishida, Y. Fukunaka, Templated electro-deposition of Si nanowires from ionic liquid, 220th Meeting of the Electrochemical Society, 20111010, Boston, USA, Invited
- ⑥ T. Homma, J. Komadina, M. Kunimoto, Y. Fukunaka, Electrochemical Fabrication

of Functional Micro/Nano Structures, International Symposium on Renewable energy & Materials Tailoring, 20110919, Kyoto, Japan

- ⑦ T. Homma, Electrochemical Fabrication of Functional Micro/Nanostructures: Process Development and Mechanistic Understandings, 218th Meeting of the Electrochemical Society, 20101013, Las Vegas, USA, Award Lecture
- ⑧ T. Homma, M. Kunimoto, R. Kinoshita, A. Otomo, H. Nakai, Investigation of Electroless Deposition Process using DFT Calculation: Catalytic Effect of Metal Surface, 218th Meeting of the Electrochemical Society, 20101012, Las Vegas, USA, Invited
- ⑨ C-P. Lin, M. Saito, J. B. Ratchford, T. Homma, Electroless-deposited NiP nanoarrays for nanoimprint replicated from a SiO₂, The 7th Asian Conference on Electrochemistry, 20100521, Kumamoto, Japan
- ⑩ M. Kunimoto, H. Nakai, T. Homma, Density Functional Theory Study on the Oxidation Reactivity of Hypophosphite Ion as a Reductant for Electroless Deposition Process, 20100426, Vancouver, Canada
- ⑪ T. Homma, Electrochemical approaches for fabrication of micro/nano scale functional structures and devices, 1st Ertl Symposium on Electrochemistry and Catalysis, 20100416, Gwangju, South Korea, Invited
- ⑫ Y. Nishimura, T. Nishida, C. Miranda, Y. Fukunaka, T. Nohira, R. Hagiwara, The electrochemical formation mechanism of silicon in nanoaqueous solvents, 216th Meeting of the Electrochemical Society, 20091007, Vienna, Austria
- ⑬ T. Homma, T. Ouchi, Y. Arikawa, C-P. Lin, T. Kuno, J. Mizuno, S. Shoji, Fabrication of Magnetic Nanodot Array using Electrochemical Deposition Processes, 60th Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, 20090819, Beijing, China, Keynote
- ⑭ T. Homma, T. Ouchi, Y. Arikawa, K. Uzawa, Electrochemical Approaches for Micro and Nano Scale Fabrication of Arrayed Functional Structures, 17th International Conference on Composites or Nano Engineering, 20090728, Honolulu, USA, Invited
- ⑮ T. Homma, K. Sakata, Electrochemical Characterization of Strained Si Crystal Surfaces, 215th Meeting of the

Electrochemical Society, 20090528, San Francisco, USA, Invited

- ⑯ T. Homma, M. Kunimoto, A. Mieno, H. Nakai, Characterization and Modeling of Electroless Deposition Process using DFT Calculation, 215th Meeting of the Electrochemical Society, 20090526, San Francisco, USA, Invited

[その他]

ホームページ等

http://www.sci.waseda.ac.jp/english/researchprofiles/advanced/subject07_1.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早稲田大学・理工学術院・教授・本間 敬之
(研究者番号 80238823)

(2) 研究分担者

早稲田大学・ナノ理工学研究機構・教授・
福中 康博
(研究者番号 60111936)

(3) 連携研究者

京都大学・工学研究科・助教・
ミランダ カエタノ
(研究者番号 30456800) *2009