

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 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2010～2012

課題番号：22360056

研究課題名（和文）自己組織化によるナノワイヤー架橋構造を用いた深紫外線センサーの開発

研究課題名（英文）Bridging nanowires for deep ultra-violet detectors

研究代表者

J-J Delaunay（ジェイジェイ ドロネー）

東京大学・大学院工学系研究科・准教授

研究者番号：80376516

研究成果の概要（和文）：

自己組織化による単一ステップ技術による架橋型 β -酸化ガリウムナノワイヤー光検出器作成技術を提案し、実証した。試作した光検出器は、 β -酸化ガリウムからなり、深紫外線を選択的に検出する。架橋型ナノワイヤー光検出器は、厚膜の電極と電極間を架橋したナノワイヤーから成る。電極とナノワイヤーは、単一ステップの化学気相成長法により同種の材料で形成される。架橋されたナノワイヤーが光の検出部分となる。 β -酸化ガリウムの成長制御は、触媒である金をパターンニングすることによって行う。金薄膜は、フィジカルマスクによって二つの電極成長部分に積層される。電極間距離は $100 \mu\text{m}$ であり、化学気相成長法のプロセス最適化によって $100 \mu\text{m}$ 以上の超長ナノワイヤーを実現した。当該技術の利点は以下の三点である。一つ目は、低コストで効率よく架橋型ナノワイヤー光検出器を作成できることである。当該技術は、単一ステップの化学気相成長法であるため、表面の汚染が少なく、基板も選ばない。二つ目は、ワイドバンドギャップ半導体である β -酸化ガリウムを用いることで、深紫外線を選択的に検出することである。三つ目は、当該技術によって作成された光検出器は、良好なスペクトル感度、応答性および安定性を示し、さらに低ノイズとなることである。

研究成果の概要（英文）：

A self-assembly and single-step fabrication technique of bridged nanowire photodetectors is proposed and demonstrated. A deep ultra-violet photodetector made of β -Ga₂O₃ material is fabricated and characterized. The bridged nanowire photodetector is made of thick-nanowire electrode layers and suspended nanowires bridging the gap between the electrode layers. The electrodes and the bridged nanowires are grown with the same material in a single-step chemical vapor deposition process. The bridged nanowires make the sensitive part of the photoresistors. The selective growth of the electrode layers is obtained by patterning gold, a catalyst for the material to be grown, through a low-cost physical mask. The physical mask forms a pattern of two electrodes separated by a gap of 100 microns. Growth conditions of the chemical vapor process are optimized to form ultra-long nanowires (> 100 microns), so that some of the nanowires bridge the electrodes and, thus, form the sensitive part of the photodetector. The advantages of the reported technique are three-fold: the fabrication technique is efficient and cost-effective, the nanowire surfaces are free of contamination, and the nanowire properties are not affected by the substrate. The technique was applied to the large band-gap β -Ga₂O₃ material to realize selectivity to deep ultra-violet detection (solar-blind). A photodetector having good spectral selectivity, fast response, low noise and low cross sensitivity was successfully fabricated.

交付決定額

(金額単位：円)

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2010年度 | 9,700,000 | 2,910,000 | 12,610,000 |
| 2011年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2012年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 13,300,000 | 3,990,000 | 17,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：生産工学・加工学

キーワード：ナノ・マイクロ加工, 自己組織化, 半導体ナノワイヤー

1. 研究開始当初の背景

太陽光に含まれる紫外線のうち、波長が短いものを深紫外線と呼ぶ。高エネルギーである深紫外線は人体に極めて有害であるが、地球の大気に吸収されるため、地表に到達することはない。一方で、地表では火炎などの激しい酸化反応などが、深紫外線を放出する。深紫外線のみを選択的な検知は、汎用の紫外線センサーでは困難であり、深紫外線センサーを用いる。深紫外線センサーは、本来自然界に存在しない紫外線を選択的に検知できることから「太陽光ブラインド型」と呼ばれ、火災検知をはじめ各所で利用されている。最近では、深紫外線を光源とした水・空気の浄化技術が開発されている。例えば、255 nmの深紫外線は遺伝物質 (DNA, RNA) を変質させるため、空気中のウイルス、菌の不活性化に有効であり、深紫外線センサーでモニタリングしている。

これらの深紫外線をベースとした技術の安全な運用には、太陽光ブラインド型深紫外線センサーによる深紫外線のモニタリングが必要である。しかし、現在利用可能な太陽光ブラインド型深紫外線センサーは金属の光電効果 (光電子増倍管) に基づいており、高コスト、高駆動電圧、高消費電力という問題がある。近年、世界的な太陽光ブラインド型深紫外線センサー研究の中心課題は、低電圧で動作する深紫外線感光材料である、ワイドバンドギャップ半導体の開発・応用に集中している。

深紫外線感光材料の合成は、エピタキシャル薄膜成長、またはナノワイヤー成長の2つの方法で行われている。しかし、前者ではエピタキシャル薄膜成長の高額な技術コストが、後者では装置内へのナノワイヤー組込みの技術的な制約がそれぞれ問題となっている。特に、ナノワイヤーをベースとした深紫外線センサーは、図 1(a)のようにトップダウン型の煩雑な工程によって作製されており、

この手法での製品デバイス化は非現実的である。加えて、トップダウン型では、センサー表面の汚染が生じやすくナノワイヤーの優良な特性を失うこととなる。本研究は、上述の方法とは対照的に、ボトムアップ型で自己組織化させた電極間に、深紫外線感光材料を用いたナノワイヤーを架橋し、ナノワイヤーを直接光検出器に組み込むことで、技術的解決を図る (図 1(b))。

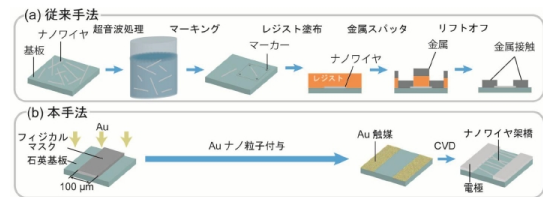


図 1 半導体ナノワイヤを用いた UVC 用センサーの作製プロセス

FIG. 1. Schematic of (a) the conventional pick-and-place technique and (b) the proposed bottom-up fabrication technique for nanowire-based devices.

2. 研究の目的

本研究の目的は、申請者が開発した自己組織化ナノワイヤー架橋構造生成手法を用いた太陽光ブラインド型の深紫外線センサーを開発することである。深紫外線は、火災検知や水・空気の浄化等のインフラ設備に利用されている。従来の光電子増倍管式深紫外線センサーは、高コスト・駆動電圧が高い・消費電力が多い等の問題点がある。この問題点に対して本研究は、自己組織化ナノワイヤー架橋構造を深紫外線センサーとして提案し、低コスト化、低駆動電圧化、低消費電力化を実現する。

3. 研究の方法

本研究は、深紫外線センサーの開発を次の3段階の手順で行う。

β -Ga₂O₃ を用いたナノワイヤー架橋構造の試作

4. 研究成果

A chemical vapor deposition (CVD) system as shown in Fig. 2 was setup for the fabrication of β -Ga₂O₃ nanowires. Synthesis of β -Ga₂O₃ nanowires requires high temperature for the reduction of the Ga₂O₃ powder used as the source of Ga for the nanowire growth. CVD pressure and oxygen flow should be accurately controlled to obtain long nanowires of good crystalline quality. The photodetector formed by bridging thick electrodes with ultra-long nanowires is obtained by first patterning gold catalyst on a fused silicate substrate by sputtering through a physical mask. The physical mask had gaps between the electrodes of 100 microns, thus the employed physical mask is a low-cost mask readily fabricated by chemical etching. The gold layer formed a discontinuous layer that played no role in the carrier transport of the fabricated device. The gold layer formed gold droplet upon heating in the CVD process that are used as growth nuclei for the β -Ga₂O₃ nanowires. The electrodes shape defined by the gold patterning have a large amount of gold and thus formed thick electrodes of β -Ga₂O₃. Further, the growth conditions are chosen so that ultra-long nanowires are synthesized. Some of these nanowires will bridge the electrodes, thus forming the targeted structure of bridged nanowire between electrodes. In the following, we analyze the material properties in terms of the crystalline phase, the optoelectronic properties and, finally, give the characteristics of the fabricated device.

The synthesized material was first analyzed by X-ray diffraction and transmission electron microscopy. It was found that the device was made of the β -Ga₂O₃ phase and that the nanowires grew along the c-axis of the β -Ga₂O₃ phase. The X-ray diffraction pattern is shown in Fig. 2.

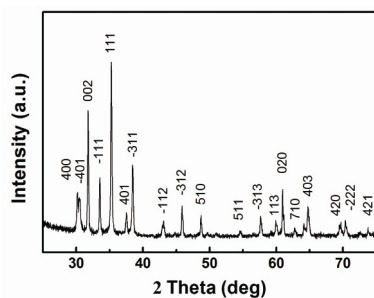


FIG. 2. X-ray diffraction pattern of the fabricated the β -Ga₂O₃ material.

The optoelectronic property of the synthesized materials is obtained by analyzing the room temperature photoluminescence. As seen in Fig. 3, the photoluminescence exhibits strong near band edge emission at room temperature near the wavelength of 278 nm. The room temperature near-band-edge (excitonic) emission is strong evidence for the synthesis of high-quality β -Ga₂O₃ material. The band gap of the synthesized material is estimated to be 4.5 eV from the position of the excitonic emission peak. This large band gap of 4.5 eV should ensure that the bridged nanowire device should not respond to solar light (solar-blind), that is radiation above 270 nm. Fig. 4 shows the spectral response of the fabricated device. It was found that the device had no response to light above 270 nm, so it can be said that a solar blind photodetector was obtained.

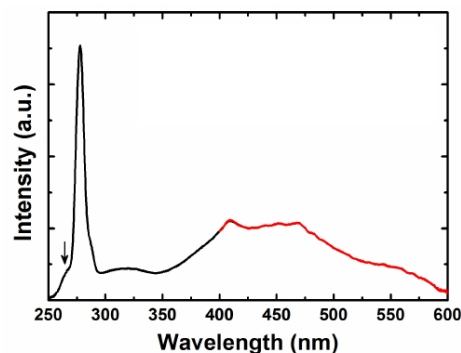


FIG. 3. Photoluminescence spectrum taken at room temperature of the fabricated β -Ga₂O₃ material.

Finally, the response to deep-ultraviolet light pulses (on-off property of the device) was recorded. Fig. 5 shows that the fabricated device had a very fast response (< 20 ms) and no apparent degradation in the detector response was observed when submitting the device to deep

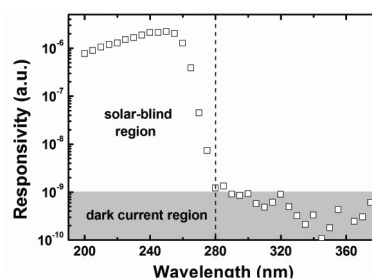


FIG. 4. Spectral response of the fabricated photodetector.

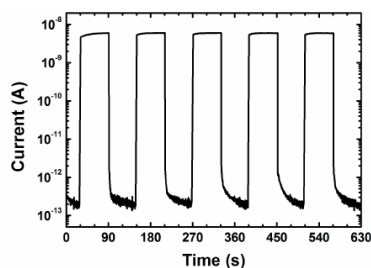


FIG. 5. Response to deep ultra-violet of the photodetector.

ultraviolet radiation. It was also found that the fabricated detector had a very small level of noise compared to other reported devices.

The detector response was also tested under air and argon atmosphere to estimate the effect of interference gases such as oxygen and water vapor. No significant change in the response was found due to the effect of interference gases.

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) Yanbo Li, Takero Tokizono, Meiyong Liao, Miao Zhong, Yasuo Koide, Ichiro Yamada, Jean-Jacques Delaunay, "Efficient Assembly of Bridged Ga₂O₃ Nanowires for Solar-blind Photodetection," *Advanced Functional Materials*, 20, 3972-3978, 2010.

(2) Yanbo Li, Alexander Paulsen, Ichiro Yamada, Yasuo Koide and Jean-Jacques Delaunay, "Bascule nanobridges self-assembled with ZnO nanowires as double schottky barrier UV switches," *Nanotechnology*, 21, 295502, 2010.

(3) Yanbo Li, Miao Zhong, Takero Tokizono, Ichiro Yamada, Georges Bremond, Jean-Jacques Delaunay, "Stability of hydrogen incorporated in ZnO nanowires by plasma treatment," *Nanotechnology*, 22, 435703, 2011.

(4) Miao Zhong, Yanbo Li, Ichiro Yamada, J.-J. Delaunay "ZnO-ZnGa₂O₄ core-shell nanowire array for stable photoelectrochemical water splitting," *Nanoscale*, 4, 1509, 2012.

(5) Miao Zhong, Yanbo Li, Takero Tokizono, Maojun Zheng, Ichiro Yamada, Jean-Jacques Delaunay, "Vertically aligned ZnO-ZnGa₂O₄ core-shell nanowires: from synthesis to optical properties," *Journal of Nanoparticle Research*,

14:804, 2012.

(6) M. Zhong, Y. Sato, M. Kurniawan, A. Apostoluk, B. Masenelli, E. Maeda, Y. Ikuhara and J.-J. Delaunay, "ZnO dense nanowire array on a film structure in a single crystal domain texture for optical and photoelectrochemical applications," *Nanotechnology*, 23, 495602, 2012.

[学会発表] (計 7 件)

(1) J.-J. Delaunay, Y. B. Li, T. Tokizono, M. Liao, M. Zhong, Y. Koide, I. Yamada, "Bridging wide bandgap nanowires for ultraviolet light detection, VCIAN, April 21-25, 2011, Texas, USA. (invited talk)

(2) J.-J. Delaunay, Y. B. Li, T. Tokizono, M. Liao, M. Zhong, Y. Koide, I. Yamada, "Bridging wide bandgap nanowires for ultraviolet light detection," 1st Annual World Congress of Nano-S&T, October 23-26, 2011, Dalian, China. (invited talk)

(3) Jean-Jacques Delaunay, Miao Zhong, Yanbo Li, "Vertically aligned ZnO-ZnGa₂O₄ core-shell nanowires for photoelectrochemical water splitting," SPIE OPTO, Oxide-based Materials and Devices III, January 24th, 2012, San Francisco, USA. (invited talk)

(4) M. Zhong, J.-J. Delaunay, "Dense and vertically aligned ZnO-ZnGa₂O₄ core-shell nanowires fabricated on a conductive film for stable and efficient water splitting," 2nd Annual World Congress of Nano-S&T, October 26-28, 2012, Qingdao, China. (invited talk)

(5) J.-J. Delaunay, Y. Li, and M. Zhong, "Metal oxide nanowires for sensing and conversion of light," 2nd International Conference on Nanotek and Expo, December 2-5 2012, Philadelphia, USA. (invited talk)

(6) J.-J. Delaunay, Y. B. Li, T. Tokizono, M. Liao, M. Zhong, Y. Koide and I. Yamada, "Bridging wide bandgap nanowires for ultraviolet light detection," 20th MRS Japan Conference, Session E, December 20-21, 2010, Yokohama, Japan. (invited talk)

(7) Yanbo Li, Daoai Wang, Miao Zhong, Jean-Jacques Delaunay, Jun Kubota, and Kazunari Domen, "Progress toward nanowire device assembly technology," 92th Chemical Society of Japan Spring Meeting, March 25-28, 2012, Tokyo, Japan. (invited talk).

[図書] (計 1 件)

(1) Y. B. Li, J.-J. Delaunay, "Progress toward nanowire assembly technology," book chapter in *Nanowires*, INTECH, ISBN 978-953- 7619-79-4,

2010.

〔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://scale.t.u-tokyo.ac.jp/research/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

J-J Delaunay (ジェイ ジェイ ドロネー)
東京大学・大学院工学系研究科・准教授
研究者番号：80376516

(2) 研究分担者

小出 康夫 (コイデ ヤスオ)
独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター／ナノテクノロジー融合支援センター
研究者番号：70195650

(3) 連携研究者

廖 梅勇 (リアオ メイヨング)
独立行政法人物質・材料研究機構・センサ材料センター／ナノテクノロジー融合支援センター・研究員
研究者番号：70528950

福谷 克之 (フクタニ カツユキ)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：10228900