

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：14301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

研究期間：2016～2017

課題番号：15KK0205

研究課題名（和文）単結晶からなる三次元サブミクロン周期構造体のエピタキシャル成長技術の開発（国際共同研究強化）

研究課題名（英文）Epitaxial growth of three-dimensional periodic structure consisting of single crystal (Fostering Joint International Research)

研究代表者

三宅 正男 (Miyake, Masao)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号：60361648

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 8,100,000円

渡航期間：12ヶ月

研究成果の概要（和文）：半導体材料のナノポーラス化により、反応性の向上などの様々な新機能の獲得を試みる研究が行われている。しかし、従来のポーラス材料の作製法のほとんどでは、多結晶またはアモルファスの物質で構成された材料しか得られない。このため、欠陥密度が高く、光学特性や電気特性が著しく低い。本研究では、半導体単結晶からなる三次元ナノポーラス材料を作製する技術を開発した。ポーラス単結晶が従来の多結晶ポーラス材料よりも良好な光学・電気特性を示すことを実証した。

研究成果の概要（英文）：Researches on attempting to acquire various novel functionality such as enhanced reactivity by forming a nanoporous structure of semiconductor materials have been conducted. However, most of the conventional methods for the preparation of porous materials can only produce materials composed of polycrystalline or amorphous materials. Because the defect density of such materials is high, optical and electrical properties are not good enough to realize a device with high performance. In this study, we developed a technique to fabricate three dimensional nanoporous material consisting of a single crystal semiconductor.

研究分野：材料プロセス科学

キーワード：エピタキシャル成長 フォトニック結晶 ナノポーラス 多孔質

1. 研究開始当初の背景

半導体材料をナノポーラス化することで、反応性の向上などの様々な新機能の獲得を試みる研究が行われている。例えば、光の波長と同程度の周期（サブミクロン）の周期構造を三次元方向にもつ構造体は、光の波に作用し、光の局在化や特定波長の光の完全反射などの特異的な光学現象を示す。このような周期構造体は3D フォトニック結晶と呼ばれる。さらに、フォトニック結晶を半導体で形成すると、半導体内の電子系と光とが強い相互作用を起こすため、光電エネルギー変換の増強や抑制も可能となることが理論的に示されている。このため、3D フォトニック結晶は、高効率太陽電池や高輝度 LED、光化学センサーなどの様々な次世代デバイスを実現する基盤材料として大きな期待が寄せられている。しかし、世界中で研究開発が活発に行なわれているものの、未だ3D フォトニック結晶の実用化には至っていない。この要因として、従来の3D フォトニック結晶のほとんどが多結晶またはアモルファスの物質で形成されているため、欠陥密度が高く、光学特性や電気特性が著しく低いことが挙げられる。フォトニック結晶を利用した高機能デバイスを実現するためには、フォトニック結晶を構成する物質自体の結晶性を向上させ、フォトニック結晶本来の特性を最大限に発揮させることが必要不可欠である。フォトニック結晶に限らず、従来のポーラス材料の作製法のほとんどでは、多結晶またはアモルファスの物質で構成された材料しか得られない。このため、欠陥密度が高く、光学特性や電気特性が著しく低い。ナノポーラス半導体材料を利用した高機能デバイスを実現するためには、ポーラス材料を校正する物質自体の結晶性を向上させ、物質本来の特性を最大限に発揮させることが必要不可欠である。

2. 研究の目的

上記の背景のもと、本研究では、半導体単結晶からなる三次元ナノポーラス材料を作製する技術の開発を行なう。単結晶化により、本来の特性を最大限に発揮するナノポーラス材料を得ることを目指す。

より具体的には、酸化亜鉛 (ZnO) からなるナノポーラス材料を得ることを目的に、三次元構造のテンプレート内に ZnO をエピタキシャル成長させる技術の開発を行なった。フローリアクターを用いた水溶液プロセスにより、析出の駆動力を精密に制御することで、複雑な三次元構造をもつ細孔内に ZnO を選択的にエピタキシャル成長させることができることを実証する。

作製したナノポーラス単結晶 ZnO の電気的特性および発光特性を調べ、本法で得られるナノポーラス単結晶が、多結晶と比較して優れた特性を示すことを確認する。

3. 研究の方法

本研究で確立を目指すナノポーラス単結晶の作製プロセスは以下の通りである（図1）。まず、a 面サファイア単結晶を基板として用い、この基板の上に膜厚 50 nm のエピタキシャル ZnO 層をスパッタリングにより形成する（図 1a）。この薄い ZnO 層は、その後の水溶液から ZnO を成長させる際にシード層として働く。このシード層上にポリスチレン粒子からなるコロイド結晶を堆積させる（図 1b）。その後、ZnO を水溶液プロセスにより、コロイド結晶の隙間に基板から成長させる（図 1c）。その際、フローリアクター（図 1e）を用いて、基板温度および溶液濃度を一定に制御することで、ZnO をコロイド結晶上に直接堆積させることなく、選択的に基板からエピタキシャル成長させるようにする。ZnO を成長させた後、有機溶媒に浸し、さらに、275 °C に加熱することで、コロイド結晶を除去し、ナノポーラス ZnO 単結晶を得る。

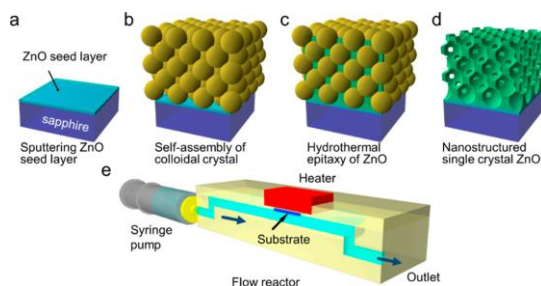


図 1. ナノポーラス ZnO 単結晶の作製プロセスの模式図

得られたナノポーラス ZnO 単結晶の微細構造を SEM 観察により評価するとともに、結晶構造および配向性を X 線回折 (XRD) 測定により調べた。

反射スペクトル測定およびフォトルミネッセンス測定により、光学特性の評価を行なった。さらに、ホール効果測定により、電気的特性の評価を行なった。

4. 研究成果

水溶液プロセスによる三次元選択エピタキシャル成長

上記の方法で ZnO をコロイド結晶内に成長させた試料の代表的な SEM 写真を図 2 に示す。図 2a は径 225 nm のコロイド結晶の内部に ZnO が基板からコロイド結晶の半分まで成長した様子を示している。コロイド結晶層の最表面には ZnO の析出は認められず、ZnO の成長がコロイド結晶の隙間を通して選択的に起こったことが確認できる。

コロイド結晶の除去後、ナノポーラス ZnO の形成が認められた（図 2b, c）。コロイド結晶の構造を反映し、ZnO 内に六方細密構造の配置を取る孔が形成されていることがわかる。

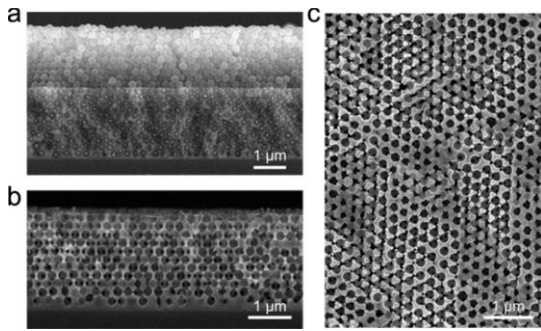


図 2. 水溶液プロセスによってコロイド結晶内に成長した ZnO の (a) 破断面の SEM 像. (b) コロイド結晶除去後の (c) 断面および (c) 表面

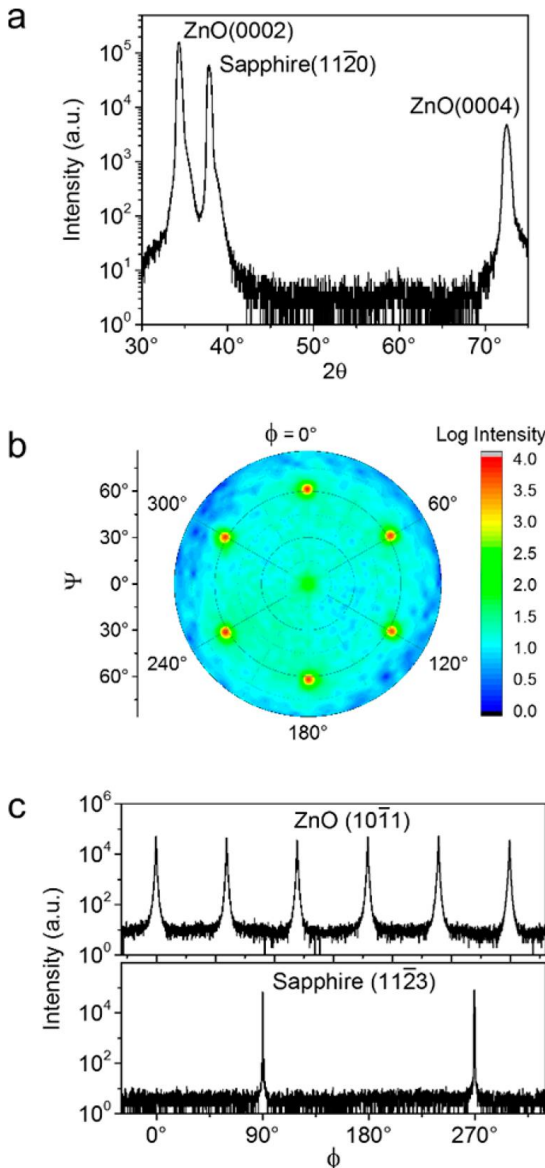


図 3. ナノポーラス ZnO の XRD パターン. (a) θ - 2θ スキャン, (b) ZnO (1011) 極点図, (c) 傾角 ϕ スキャン.

得られたポーラス ZnO の結晶構造を XRD により調べた。図 3 に示すように、 θ - 2θ スキャンでは、サファイア基板の回折以外で

は、ZnO (0002) および ZnO (0004) の回折のみが検出され、ポーラス ZnO は基板に垂直に c 軸配向した結晶からなることが示された。さらに、ZnO (10 $\bar{1}$ 1) 極点図を測定すると、煽り角約 60° の位置に、六対称のピークパターンが得られた。このことから、ポーラス層を構成する ZnO は、エピタキシャル成長したものであることが確かめられた。すなわち、少なくとも大傾角粒界は存在しておらず、ほぼ単結晶からなるポーラス ZnO が得られたと言える。さらに、 ϕ スキャンから、ZnO とサファイア基板の間には、ZnO (0001) $\langle 2\bar{1}10 \rangle$ /サファイア (11 $\bar{2}$ 0) $\langle 0001 \rangle$ のエピタキシャル方位関係があることが確かめられた。

三次元選択エピタキシャル成長に及ぼす溶液化学の影響

上記のように、三次元選択エピタキシャル成長に成功した。上記の実験では、pH 10.4 の反応溶液を使ったが、ここでは反応溶液の pH が成長様式に及ぼす影響について述べる。

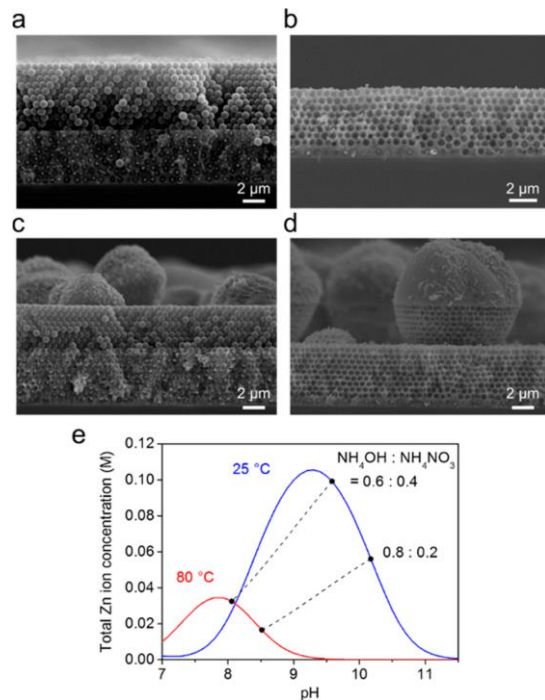


図 4. 異なる pH の溶液を用いて成長させた ZnO の SEM 像. 用いた溶液の室温における pH は (a, b) 10.4 および (c, d) 9.9 である. 溶液の pH は NH_4OH と NH_4NO_3 の混合比を変えることで調整した. (e) 温度 25°C および 80°C における濃度 1 M のアンモニア水溶液への ZnO の溶解度の計算値.

図 4 に、pH 10.4 および pH 9.9 の反応溶液を使って析出させた ZnO の断面 SEM 像を示す。pH 10.4 では、三次元選択エピタキシャル成長が成功し、ポーラス単結晶が得られていることが分かる。一方、pH 9.9 の溶液を使った場合、ZnO がコロイド結晶の上部にも堆積している様子が分かる。基板からエピタキシャル成長した ZnO も存在するが、コ

ロイド結晶上に堆積した ZnO はランダムな方位を持ったため、この試料は多結晶体である。すなわち、選択エピタキシャル成長が不成功に終わった例である。

本プロセスでは、温度の上昇による ZnO 溶解度の低下が ZnO 成長の駆動力である。図 4e に示した溶解度の計算値から、pH 10.4 の場合と比較して pH 9.9 の場合に、温度上昇による飽和溶解度の差が大きくなることが分かる。すなわち、pH 9.9 のときのほうが、ZnO の析出の駆動力が大きい。このため、pH 9.9 では、ZnO はシード層から成長するだけでなく、ポリスチレン・コロイド上にも直接析出したと考えられる。三次元選択エピタキシャル成長を成功させるためには、反応の駆動力を大きくしすぎないことが必要であることが確かめられた。

コロイド結晶の隙間に成長する ZnO の形態に及ぼす添加剤の影響についても調べた。少量のクエン酸ナトリウムを添加した反応溶液からコロイド結晶内に成長させた ZnO の SEM 像を図 5b に示す。比較として、クエン酸ナトリウムを含まない溶液から成長させた ZnO の SEM 像を図 5a に示す。クエン酸を添加しなかった場合、成長した ZnO はコロイド粒子の形状を忠実に反映しておらず、六角柱状のロッドとして成長したことが分かる。一方、クエン酸を添加した溶液からは、コロイド粒子の球形を反映した形状の ZnO が成長したことが分かる。

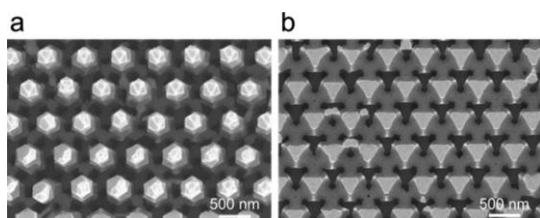


図 5. (a) クエン酸を添加しなかった (b) 添加有りの溶液からコロイド結晶内に成長した ZnO の表面 SEM 像。テンプレート除去後の写真。

クエン酸が存在しない場合、ZnO は c 軸方向に優先的に成長することが知られている。クエン酸を添加すると、アニオンであるクエン酸イオンがやや正に帯電している ZnO の c 面に吸着し、c 軸方向の ZnO の成長を阻害する。このため、横方向への成長が促進すると言われている。本実験結果は、横方向への成長の促進が、三次元構造のテンプレートの空隙を完全に埋めるために重要であることを示している。

光学特性

水溶液プロセスによる三次元エピタキシャル成長で得られたポーラス ZnO の光学特性を反射率測定によって調べた。図 6 には、代表例として、径 225 nm のポリスチレン・コロイド結晶とそれをテンプレートとして

形成されたポーラス ZnO の反射スペクトルが示されている。

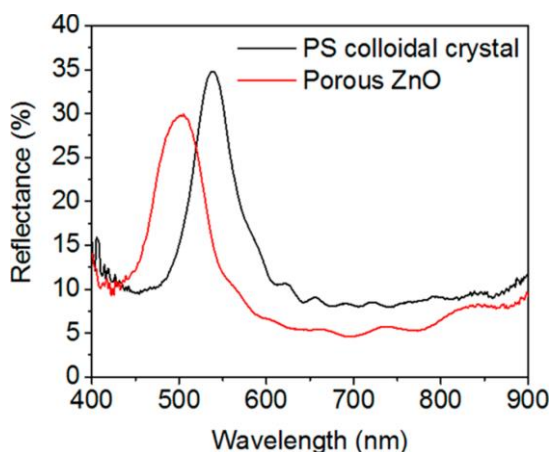


図 6. 径 225 nm のポリスチレン・コロイド結晶およびエピタキシャル成長ポーラス ZnO の反射スペクトル

ポリスチレン・コロイド結晶の反射スペクトルには、波長 540 nm にピークが見られる。このピーク位置は、コロイド結晶が径 225 nm の球体が FCC 構造の配列をとっていると仮定した場合に、計算で得られるストップバンド位置と一致している。このコロイド結晶をテンプレートとして用いて作製されたポーラス ZnO では、反射ピークが波長 500 nm にシフトしている。このピーク位置は、コロイド結晶の反転構造を仮定して計算から求められるストップバンド位置と一致している。このことから、ZnO がコロイド結晶の空隙を隙間なく成長したことが確かめられた。また、ポーラス ZnO の反射スペクトルにおいても、Fabry-Perot フリンジが観察された。このことは、ポーラス ZnO 層の厚さが均一であることを示している。

さらに、フォトルミネセンス測定を行い、発光特性の評価を行なった。フォトルミネセンス測定は、ポーラス単結晶 ZnO、ポーラス多結晶 ZnO、ポーラス構造をもたない平膜状の単結晶 ZnO および多結晶 ZnO の 4 つの試料について行なった。ポーラス ZnO は、径 225 nm のコロイド結晶をテンプレートに用いて作製したものである。また、多結晶 ZnO は、サファイアではなく、ガラス板を基板に用いたこと以外は、単結晶 ZnO と同じ条件で作製した。

これらの試料のフォトルミネセンススペクトルを図 7 に示す。いずれの試料においても、波長 380 nm の位置にピークをもつ強い発光が見られる。この発光は、バンド端遷移に対応するものである。この強いピークに加えて、ポーラス ZnO 試料においては、波長 460~640 nm の広い範囲に渡って、弱いブロードな発光が見られた。この発光はポーラス試料にのみ見られることから、表面欠陥が関与する発光と思われる。波長 380 nm のバ

ンド間遷移による発光の強度は、結晶の品質に依存し、結晶粒界などの構造欠陥密度が減少するとともに、発光強度が増大することが報告されている。エピタキシャル成長によって得られた ZnO 試料は、ポーラス構造の有無に関わらず、多結晶 ZnO 試料よりも強い発光強度を示した。このことは、エピタキシャル成長によって得られたポーラス ZnO は、従来の多結晶のものよりも、欠陥密度が低く、優れた発光特性を示すことが確かめられた。

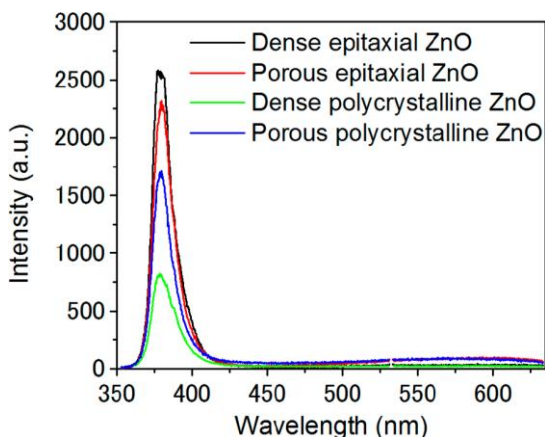


図 7. 三次元選択エピタキシャル成長によって得られたポーラス単結晶 ZnO のフォトルミネセンススペクトル. 比較のため、ポーラス多結晶 ZnO, ポーラスでない単結晶 ZnO および多結晶 ZnO のフォトルミネセンススペクトルもプロットされている.

電気的特性

径 225 nm のコロイド結晶をテンプレートに用いて三次元選択エピタキシャル成長によって得られたポーラス単結晶 ZnO の電気的特性をホール効果測定によって評価した。比較のため、同じ条件で成長させたポーラス構造をもたない単結晶 ZnO および多結晶 ZnO の電気特性の測定も行った。

結果を表 1 に示す。エピタキシャルポーラス ZnO の有効電気伝導度は 16 S cm^{-1} であり、キャリア密度および移動度はそれぞれ $5.7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ および $17 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの値は、ポーラスでないエピタキシャル ZnO の値のそれぞれ 16%、62%、および 26% であった。

移動現象に関する Rayleigh の理論によれば、反転 FCC 構造をもつポーラス材料の有効伝導率は、同じ物質からなるポーラスでない材料の伝導率の 16% の値を示すことが算出される。また、ポーラス材料の有効キャリア密度と、ポーラス材料を構成する物質の真のキャリア密度との比は、ポーラス材料の充填率に等しいはずである。これらのことと、反転 FCC 構造の充填率が 26% であることから、反転 FCC 構造をもつポーラス材料中の電子の有効移動度は、真の移動度の 63% となるはずであることが分かる。

ポーラスエピタキシャル ZnO の有効電気

伝導度とポーラスでないエピタキシャル ZnO の電気伝導度の比は、上述の理論値とほぼ一致する。しかし、有効キャリア密度の比は、理論値と比べてやや大きく、有効移動度の比は理論値よりもやや小さい値を示した。有効キャリア密度がやや大きい値を示したことは、コロイド結晶の空隙内をエピタキシャル成長する際に、ZnO 内に欠陥が生じたためと考えられる。このため、有効移動度も理論値よりもやや小さい値を示したと考えられる。しかし、これらのポーラスエピタキシャル ZnO の電気特性の測定値は、理論値から期待される値と 2.5 倍以下の違いしかない。このことから、三次元選択エピタキシャル成長によって得られたポーラス ZnO が、平膜状のエピタキシャル成長膜と同等の高い結晶品質を保っていると言える。

ポーラス構造をもたない多結晶 ZnO 膜と比較すると、ポーラスエピタキシャル ZnO は、伝導率は同等であるものの、有効移動度は 4 倍以上の高い値を示しており、ポーラス構造を形成していても、良好な電気特性を示すことがわかる。また、従来のように、多結晶 ZnO からなるポーラス材料を形成すれば、その有効移動度は、さらに低下することは Rayleigh の理論から明らかである。実際、多結晶のポーラス ZnO を作製したが、電気伝導率は 0.01 S cm^{-1} 以下と非常に小さい値を示した。また、ホール効果測定を試みたが、測定に十分なホール電圧を得ることはできなかった。このことは、多結晶ポーラス ZnO の有効移動度が非常に小さいことを示している。以上の結果から、良好な電気的特性をもつポーラス材料を得るためには、三次元エピタキシャル成長を利用することが有効であることが明らかとなった。

まとめ

水溶液プロセスによって、三次元構造をもつテンプレート内に ZnO をエピタキシャル成長させることが可能であることを実証した。三次元選択エピタキシャル成長を達成するためには、溶液濃度および pH を適切に調整し、ZnO の析出の駆動力を大きくし過ぎないことが必要であることを明らかにした。テンプレートの空隙を完全に充填するためには、横方向への結晶成長を促進させることが必要であった。このエピタキシャル成長によって得られたポーラス ZnO の発光特性および電気特性は従来の多結晶のものよりも優れていることを確認した。本研究で確立した三次元エピタキシャル成長プロセスは、他の物質系にも適用可能であり、ポーラス材料を利用した様々な高機能デバイスの作製に活用可能である。

表 1. エピタキシャル成長ポーラス ZnO, ポーラスではないエピタキシャル成長 ZnO, およびポーラス多結晶 ZnO の電気特性

Material	Conductivity (σ) (S cm ⁻¹)	Carrier concentration (n) (cm ⁻³)	Mobility (μ) (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)
Porous epitaxial ZnO	16	5.7×10^{18}	17
Dense epitaxial ZnO	96	9.2×10^{18}	65
Dense polycrystalline ZnO	13	1.6×10^{18}	4.3

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 1 件)

- ① Masao Miyake, Makoto Suginoara, Naoto Narahara, Tetsuji Hirato, Paul V. Braun, Low-Temperature Hydrothermal Synthesis of Colloidal Crystal Templated Nanostructured Single-Crystalline ZnO, Chemistry of Materials, 査読有, 29, 2017, 9734-9741

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.chemmater.7b03466>

DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b03466

〔学会発表〕 (計 0 件)

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

三宅 正男 (MIYAKE, Masao)

京都大学・エネルギー科学研究科・准教授

研究者番号: 60361648

(2) 研究協力者

〔主たる渡航先の主たる海外共同研究者〕

Paul V. Braun

イリノイ大学アーバナ - シャンペーン

校・Materials Science and Engineering・教授