1.1 マイクロ・ナノ規則性構造材料の創成 Fabrication of micro- and nano-ordered structures

阿相 英孝, 增田 達也, 小野 幸子, 相川 慎也 Hidetaka ASOH, Tatsuya MASUDA, Sachiko ONO, and Shinya AIKAWA

Keywords : Micro- and nano-structures, Anodizing, Porous alumina membrane, 1D and 2D materials, Surface morphology, Electronic devices, Sensor applications

1. 孔径を制御したα-アルミナメンブレン

【はじめに】

テーマ1(基礎技術の体系化)では、MEMS技術、ビーム 加工、ウェットプロセスなどを用いて、金属、セラミックス、 半導体、高分子やこれらの複合材料の表面に微細加工を施し、 新たな表面特性の獲得や機能発現を目指した研究を遂行し てきた。材料表面の構造制御を通じて、表面機能を制御する ことは、テーマ2~4の応用研究を推進する上でも重要な課 題である。テーマ1.1ではウェットプロセスを用いて、金属 や半導体表面をマイクロ・ナノメートルで制御した規則的な 構造体を作製し、他テーマ担当者(1.1, 2.3 など)への材料 提供、表面処理・加工に関する技術・情報の共有を図ってき た。2014 年度は、アルミニウムをアノード酸化することで 形成されるポーラスアルミナ皮膜を用いて、孔径を50から 350 nm の範囲で制御したα-アルミナメンブレンを作製し、 微細構造とメンブレンの硬さなどの諸特性を評価した。

【ポーラスアルミナ皮膜の作製】

Fig. 1 に Al 素地から剥離したシュウ酸およびリン酸電解 液中で作製したアノード酸化ポーラスアルミナ皮膜の断面 SEM 像を示す。アノード酸化する際の電解時間は、シュウ 酸40 Vの電解で膜厚が50 µm になる電気量(1.3 kC)と同 ーとなるようにそれぞれ調整した。シュウ酸中, 40 V でア ノード酸化した時の電解初期は電流密度が約120 Am⁻²であ り,3時間後の定常電流密度は初期の電流密度とほとんど変 わらなかった。化学溶解により皮膜表面の孔径は底部よりも 拡大しているが、100 nm 周期で規則的に孔が配列している 様子がわかる(Fig. 1a, b)。シュウ酸電解液中で 60 V および シュウ酸とリン酸の混酸を用いた 100 V では電解初期に電 流が上昇し,浴温も1~2℃上昇した。特に,100Vでアノ ード酸化した際は電解初期から 400 Am⁻² 以上の高い電流密 度であった。リン酸中、185Vでアノード酸化する際は焼け を抑制するため、電解初期 10 分は 10~20 A m⁻²の低い電流 密度を維持後,段階的に浴温を上昇させ5時間の電解により 厚膜化を達成した。リン酸中 185 V で作製した皮膜には Al 素地に含まれている微量なCu(60 ppm)の影響によりセル 壁に横穴が存在するが (Fig. 1c, d), シュウ酸中で作製した 皮膜同様に孔配列は高い規則性を示した。

【a-アルミナメンブレンの微細構造】

Fig. 2 にスルーホール処理後,加熱によりα-アルミナへ結 晶化させたメンブレンの表面の SEM 像を示す。表面,裏面 ともに加熱前に比べて焼結により微細な凹凸が軽減した。特 に,裏面は加熱前に観察されたバリヤー層の溶け残りが焼結 によりポーラス層へ取り込まれ,表面と同様に平坦な構造と なった。シュウ酸中,40 V で作製したメンブレンの場合,α-アルミナへの結晶化後も膜厚は約 50 μm でほぼ変化は見ら れなかったが,メンブレンの直径は約4%収縮した。表面の SEM 像から求めた平均孔径は,例えばスルーホール処理時 間が5分の場合,59 nm から加熱後は62 nm に拡大したため, セル壁は結晶化後に面積比で約18%縮小している。孔径の 拡大はアルミナの結晶転移に伴う密度変化と皮膜内に混入 した水とシュウ酸アニオンの分解脱離(約7%)によりセル 壁が収縮することに起因する。シュウ酸電解液中で本実験に 近い 100 Am⁻²の条件で作製したアモルファスの皮膜の密度 は 3.1 g cm⁻³と報告されており¹⁾, α-アルミナの密度が約 4.0 g cm⁻³であることから, 膜厚の変化が無視できれば結晶化に 伴うセル壁の面積としての変化割合は約 22.5 %と見積もら れる²⁾。この数値は今回のメンブレンの結晶化前後でのセル 壁の面積の変化よりやや大きいが同じオーダーであった。ま た、中間層の断面 SEM 像から求めたα-アルミナメンブレン の孔径は、セル壁の収縮に伴いアモルファスよりも約 14-20%拡大した3)。中間層や孔底部の断面から求めた孔も面積 比で約30%拡大しており、他の電解条件に比べて拡大割合 が大きかった。Fig.3に皮膜剥離、スルーホール処理、熱処 理したそれぞれのアルミナメンブレンの表面 SEM 像を用い, 画像解析ソフト (ImageJ) により算出した表面の孔径を示す。 60 V, 100 V および 185 V で作製したスルーホール後のアモ ルファスおよびα-アルミナメンブレンの表面の孔径は,79 nm から 87 nm, 163 nm から 179 nm, 282 nm から 343 nm へ それぞれ拡大した。リン酸電解液中185Vで作製した皮膜を 除き, 孔は面積比で約20%拡大した。また, リン酸単浴(185 V) で作製したメンブレンの孔の面積比も 32%拡大し, SEM 像による拡大割合とほぼ一致した。

【α-アルミナメンブレンの硬さ評価】

Fig.4にシュウ酸電解液中,40Vで作製したメンブレン(ア モルファス)および1100 ℃から1250 ℃で4時間熱処理し た結晶性メンブレンのビッカース硬さを示す。メンブレンの 硬さはγ-、δ-アルミナが存在する 1200 °C までの温度領域で は HV が 400 以上であったが、1250 °C の熱処理で完全なα-アルミナへ転移したメンブレンは HV が 348 まで低下した。 硬さ低下の主な要因は結晶化による密度変化に伴うポロシ ティの増加であり、それに加えて結晶化に伴いセル壁が微結 晶で構成されていたことも起因していると考えられる。押し 込み試験時の荷重-変位曲線においてもα-アルミナメンブレ ンの押し込み深さは他の温度条件で作製した皮膜に比べて 約2倍に増加した。また、アモルファスと1100℃,1200℃ で熱処理したメンブレンのヤング率はそれぞれ 48.4 GPa, 51.6 GPa, 52.1 GPa であったが, 1250 ℃ で熱処理したメン ブレンは結晶化の影響により 16.7 GPa へ低下した。この原 因としては、結晶化に伴うポロシティの増大、微結晶で構成 された節状の特異的なセル壁構造, 100 µm 程度の結晶粒か らなる多結晶構造⁴⁾などが挙げられる。

【今後の課題と実験計画】

機械特性,表面特性に対するアノード酸化ポーラスアルミ ナ皮膜の微細構造の影響を明らかにするために,ビッカース 硬さ試験,耐摩耗性試験,水滴接触角測定などを他のテーマ 担当者との連携を通じて継続実施する。本研究を通じて得ら れた実験技術・基礎データは,適宜テーマ 2~4 の応用研究 担当者へも提供し,本プロジェクト内での連携強化を図りた



Fig. 1 Cross-sectional SEM images of as-detached amorphous alumina membranes formed in (a, b) oxalic acid at 40 V and (c, d) phosphoric acid at 185 V. (a, c) Top, (b, d) bottom part.



Fig. 2 SEM images of top surfaces of α -alumina membrane formed at (a) 40 V, (b) 60 V, (c) 100 V and (d) 185 V. Heat treatment was conducted at (a, b) 1250 °C, (c, d) 1400 °C for 4 h.

いと考えている。

2. 電子デバイス応用に向けたアノードエッチング GaAs ナノワイヤの表面構造評価

【背景】

近年,半導体産業におけるプラントレベルでの省エネの観 点から,室温形成可能な溶液ベースの半導体デバイス開発が 注目されている.溶液ベースのメリットは,従来法に比べて プロセス温度の大幅な低下が可能なことである.このことか ら,膨大なエネルギーを必要する熱処理工程の簡略化ととも に,プラスチックのような熱変形を伴う基板上へのデバイス 作製も容易となる.任意形状に曲げたり,局面に貼り付けた りすることができる機械的柔軟性を有し,かつ超軽量で透明 な新規半導体素子の実現が期待できる⁵⁾.

溶液ベースによるデバイス作製は、一般に半導体材料分散 溶液の塗布により行われる.しかしながら、この手法によっ て作製されるデバイスは著しく性能が低いことが問題であ る.代表的なペンタセンなどの有機半導体材料は、塗布作製



Fig. 3 Change in the pore diameter of top surface of alumina membrane with through-hole treatment and subsequent heat treatment. The chemical dissolution of alumina membrane formed at 40, 60, 100 and 185 V was carried out in 5 wt% phosphoric acid at 30 °C for 5, 30, 60 and 120 min respectively.



Fig. 4 Vickers hardness of amorphous and crystalline alumina membrane. Nanoindentation was performed with a 980 mN (100 gf) load and a dwell time of 15 s.

プロセスに有意性がある一方で,有機分子間のパイ電子軌道 の重なりによって伝導が生じているため,伝導性に制限があ る.このため,高特性を持つ材料を用いた溶液プロセス可能 な高性能半導体デバイスの開発が望まれている.

【研究目的】

本研究では、アノードエッチングにより形成されたナノ構 造半導体材料を用いて、高性能な機能電子デバイスを開発す ることを目的とする.また、ナノ構造半導体の表面を機能化 し特定分子との相互作用を高めることでセンサーデバイス に応用する.デバイスの高機能化(軽量・柔軟・透明)を活 用した小型ロボットへの搭載や、表面修飾により特定の細胞 を検出するバイオセンサーとしての応用を検討し、他のテー マとの連携を積極的に図ることを目指す.

【研究計画(4 年間の計画概要)】

本テーマを担当する相川は、2年目からの参画のため、研 究は4年間で実施する.1年目は、デバイス作製のための作 製条件の検討や半導体材料の基礎評価を行うとともに、デバ イスの電気特性評価装置を立ち上げた.2年目は、素子作製 と素子評価を系統的に行う.分散溶液濃度やコンタクト金属 の仕事関数を考慮したキャリア注入などを調べる.3年目は, 前年の結果を基にフレキシブルデバイスやセンサーデバイ スに適した条件を見出し,プラスチック基板への素子形成や 様々なストレス環境下での素子特性評価を行う.4年目にこ れらのデバイスを用いて他テーマとの連携研究に取り組む. 研究連携は、デバイスの作製段階におけるパターニング手法 などでも積極的に行い,本テーマにフィードバックする.

【本年度の実施状況】

平成26年度は、デバイスの作製と評価に先立ち、親水性/ 疎水性パターンの形成とナノ構造半導体材料の表面構造評 価を実施した.ナノ構造半導体は、テーマ1.1の先行研究と して報告されている砒化ガリウムナノワイヤ(GaAs NW) を用いた⁶.

アノードエッチングで形成された GaAs NW に着目する理 由は、大きく2つある.1つは室温での構造形成が可能なこ と、他方は GaAs NW の結晶構造が基板の結晶構造をそのま ま反映できることである. このため, ナノワイヤの先端から 末端までが Zinc blende 構造のみで形成された単一構造 GaAaNW を得られるメリットがある.一方で、従来のドラ イプロセスによる触媒成長法では,成長途中の結晶転移によ り, Zinc blende 構造と Wurtzite 構造との混晶となることが知 られている⁷⁾. これは、キャリア伝導の観点から望ましくな い. ウェットプロセスで作製する高性能な電子デバイス実現 のためには、単一の結晶構造を有する GaAs NW が不可欠で ある.上述のように、アノードエッチングでは単一結晶構造 GaAs NW を得られる可能性があり、ドライプロセス GaAs NW よりも高性能な機能電子デバイスを実現できるはずで ある.しかしながら、アノードエッチング GaAs NW は材料 特性を含め未解明な点が多い. 今回は, 塗布プロセスでのト ランジスタ作製に不可欠な親水性/疎水性パターンの形成お よび GaAs NW 表面構造の調査を行った.

親水性/疎水性パターンニングの手順を Fig. 5(a)に示す⁸. これは、トランジスタチャネル層のアイソレーションを自己 形成し、素子アレイの作製に必要な工程である.このように 形成したパターン上に GaAs NW 分散液を滴下し(Fig. 5(b)), 乾燥させることで GaAs NW のランダムネットワークを得た



Fig. 5 (a) Schematic illustration of a device fabrication process based on a hydrophobic/hydrophilic pattern using a photoresist (PR)/octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer (OTS-SAM) stacking structure. (b) Photograph of a hydrophobic/hydrophilic pattern. Dispersion droplets were located only within the square hydrophilic region. (c) Microscope image of the square-patterned GaAs NW film before electrode deposition.

(Fig. 5(c)). シャドウマスクを介して電極を蒸着することで トランジスタを作製した. Si 基板をバックゲートとし電気特 性評価を行ったが,長時間アニール (300 °C,120 min) や高 電圧印加 ($V_{GS} = 100$ V)の下でもトランジスタとしての動作 確認はできなかった.

この理由を明らかにするため、透過型電子顕微鏡(TEM) および Raman 分光による評価を行った. TEM 観察の結果, as-prepared の GaAs NW 表面は 20 nm 程度のアモルファス層 で覆われていることがわかった (Fig. 6). Raman 分光のスペ クトルから、このアモルファス層の分析を行った. Fig. 7(b) は、GaAs{110}面における基板およびナノワイヤ部分 (Fig. 7(a))の Raman スペクトルである. {110}面においては, Raman 選択則から Longitudinal optical (LO)フォノンは禁制, Transverse optical (TO)フォノンが許容となるため、基板から は270 cm⁻¹のTOフォノンに対応するピークのみが観測され る. 一方で、ナノワイヤの場合には、形状効果のためバルク とは異なるスペクトルが観測された. GaAs NW からの Raman スペクトルをガウシアンフィッティングすると、6つ のピークに分離できる (Fig. 7(d)). 265, 277, および 284 cm⁻¹



Fig. 6 (a) TEM image of a GaAs NW having ~ 20 nm-thick amorphous layer. (b) High-resolution TEM image of GaAs lattice taken from the wire core. (c) Structure of zinc-blend GaAs crystal. The [111] direction is corresponding to the TEM image in (a).



Fig. 7 (a) Laser microscope image of vertically-aligned GaAs NWs. (b) Raman spectra of GaAs substrate and nanowires. The excitation laser with 532 nm wavelength was incident perpendicular to the GaAs {110} planes. (c) FWHM of TO phonon for the substrate and nanowires. (d) Typical Raman spectrum of GaAs NWs with deconvolution in Gaussian components. Three peaks are originated from GaAs: 265, 277 and 284 cm⁻¹ for TO, SO and LO phonon, respectively.

のピークは、それぞれ、TO、Surface optical (SO)、および LO フォノンに対応する. TO フォノンのダウンシフトおよびブ ロードニング (Fig. 7(c)) は構造欠陥に由来し、TEM 像の結 果をサポートする. {110} 面では禁制な LO フォノンの観測 は、入射光の散乱のため LO フォノンが許容な他のファセッ トからのスペクトルを検出したためだと考える.

一方で、200 および 344 cm⁻¹に位置するピークは、絶縁性 の高いアモルファス酸化ガリウム (*a*-Ga₂O₃)の存在を示唆 する.第一原理計算の結果によると、GaAs の酸化過程では Ga-As の結合が切断され,*a*-Ga₂O₃が表面上に形成される⁹⁾. したがって、GaAs NW 表面に稠密に自己形成された*a*-Ga₂O₃ 絶縁膜が、コア GaAs 結晶へのキャリア注入のバリアとなり、 電極間での電気伝導を阻害したと考えられる.適切な酸処理 などによって*a*-Ga₂O₃絶縁膜を除去すれば、アノードエッチ ング GaAs NW の電気特性を評価できるはずである.

【まとめ】

アノードエッチングで形成された GaAs NW の特徴を活か したデバイス開発にあたり,親水性/疎水性パターンの形成 と GaAs NW の表面構造評価を行った.パターニングでは親 水/疎水領域が再現よく得られた.これは,次年度以降の塗 布プロセスによるデバイス作製に有効である.また,TEM と Raman 分光の評価から GaAs NW 表面には,*a*-Ga₂O₃絶縁 膜が形成されていることがわかった.

今後の計画として, *a*-Ga₂O₃ 絶縁膜を除去した GaAs NW を用いてトランジスタ動作の確認を行うとともに,国際学会 での発表や国際ジャーナルへの論文投稿を積極的に行い,ア ウトプットの発信に努めていく.

3. 二次元機能薄膜のデバイス応用

近年,二次元構造を有する機能薄膜材料が世界的に注目されている.構造の特異性に基づいた物性や機能表面を持つためである.特に,アモルファス酸化物半導体ナノ膜および遷移金属カルコゲナイドは,学術領域の新規開拓や産業応用の面で期待されている.これらの材料が持つ機能性を解明し活用することは,本研究プロジェクトの発展に大いに貢献しうると考えており,相互連携によるシナジー効果が期待される.ここでは,アモルファスインジウム系酸化物の活性な表面について報告する¹⁰).密閉容器内で環境を変化させると,周囲分子との相互作用により半導体膜の伝導率が10倍以上も変化することが分かった.この現象は可逆かつリサイクル可能なため,高性能なセンサーデバイスへの応用が期待できるとともに,デバイス作製温度は200 ℃程度と比較的低温であり,耐熱性プラスチック基板上への形成が可能である.

<参考文献>

- 海老原健,高橋英明,永山政一,表面技術,34,548-553 (1983).
- 2) 增田達也,阿相英孝,原口智,小野幸子, Electrochemistry, 82, 448-455 (2014).
- T. Masuda, H. Asoh, S. Haraguchi and S. Ono, *Materials*, 8, (2015). in press
- F. Rashidi, T. Masuda, H. Asoh, and S. Ono, *Surf. Interface Anal.*, 45, 1490-1496 (2013).
- S. Aikawa, E. Einarsson, T. Thurakitseree, S. Chiashi, E. Nishikawa, S. Maruyama, *Appl. Phys. Lett.* 100, 063502 (2012).
- H. Asoh, S. Kotaka, S. Ono, *Mater. Res. Express* 1, 045002 (2014).
- I. Zardo, S. Conesa-Boj, F. Peiro, J. Morante, J. Arbiol, E. Uccelli, G. Abstreiter, A. F. i Morral, *Phys. Rev. B* 80, 245324 (2009).
- 8) S. Aikawa, R. Xiang, E. Einarsson, S. Chiashi, J. Shiomi, E.

Nishikawa, S. Maruyama, Nano Res. 4, 580 (2011).

- W. Wang, G. Lee, M. Huang, R. M. Wallace, K. Cho, J. Appl. Phys. 107, 103720 (2010).
- 10) S. Aikawa, et al. Submitted.

平成 26 年度業績リスト

査読付き論文

- T. Masuda, <u>H. Asoh</u>, S. Haraguchi, and <u>S. Ono</u>, Fabrication and characterization of nanoporous anodic α-alumina membrane adaptable to extensive range of pore diameter, *Materials*, 掲載決定, 印刷中
- Y. Mori, A. Koshi, J. Liao, <u>H. Asoh</u> and <u>S. Ono</u>, Characteristics and Corrosion Resistance of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on AZ31B Mg Alloy Formed in Phosphate - Silicate Mixture Electrolytes, *Corrosion Science*, 88, 254 (2014)
- H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono, High-Aspect-Ratio Vertically Aligned GaAs Nanowires Fabricated by Anodic Etching, *Materials Research Express*, 1, 045002 (2014)
- <u>阿相英孝</u>, <u>小野幸子</u>, アルマイトの機能化を支える基盤 技術(総説)表面技術, 65, 406 (2014)
- 5) 増田達也, <u>阿相英孝</u>, 原口 智, <u>小野幸子</u>, アノード酸 化と熱処理により作製したナノポーラス α-アルミナメ ンブレン, *Electrochemistry*, 82, 448 (2014)
- <u>S. Ono</u>, M. Nakamura, T. Masuda and <u>H. Asoh</u>, Fabrication of Nanoporous Crystalline Alumina Membrane by Anodization of Aluminum, *Materials Science Forum* Vols., 783, 1470 (2014)
- M. Yamamoto, S. Dutta, <u>S. Aikawa</u>, S. Nakaharai, K. Wakabayashi, M. S. Fuhrer, K. Ueno, K. Tsukagoshi, Self-Limiting Layer-by-Layer Oxidation of Atomically Thin WSe₂, *Nano Lett.* **15**, 2067-2073 (2015).
- N. Mitoma, <u>S. Aikawa</u>, W. Ou-Yang, X. Gao, T. Kizu, M.-F. Lin, A. Fujiwara, T. Nabatame, K. Tsukagoshi, Dopant selection for control of charge carrier density and mobility in amorphous indium oxide thin-film transistors: Comparison between Si- and W-dopants, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 042106 (2015).
- M.-F. Lin, X. Gao, N. Mitoma, T. Kizu, W. Ou-Yang, <u>S.</u> <u>Aikawa</u>, T. Nabatame, K. Tsukagoshi, Reduction of the interfacial trap density of indium-oxide thin film transistors by incorporation of hafnium and annealing process, *AIP Adv.* 5, 017116 (2015).
- X. Gao, <u>S. Aikawa</u>, N. Mitoma, M.-F. Lin, T. Kizu, T. Nabatame, K. Tsukagoshi, Self-formed copper oxide contact interlayer for high-performance oxide thin film transistors, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 023503 (2014).

解説論文

- 1) <u>阿相英孝</u>, 小野幸子, アノード酸化ポーラス皮膜のバイ オ・医療分野への応用, 静電気学会 38, 248 (2014)
- 2) 小野幸子, 電子顕微鏡で見るアルミニウムポーラスアノ ード酸化皮膜のかたちの魅力, 軽金属 64, 348 (2014)

学会発表

国際会議講演24件(内招待講演5件) 国内会議講演39件(内招待講演9件)