

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6月15日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2008～2011

課題番号：20241026

研究課題名（和文） 自発的秩序構造を利用した半導体ナノ・マイクロ規則構造の作製とその応用

研究課題名（英文） Fabrication of ordered nano- and microstructures on semiconductors using self-organized materials and their applications

研究代表者

小野 幸子 (ONO SACHIKO)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：90052886

研究成果の概要（和文）：シリコンを始めとする半導体基板，GaAs に代表される化合物半導体基板，さらにアルミニウム，チタンなどの軽金属基板上に，既存のフォトリソグラフィ技術を用いず，物質固有の自己組織化能を最大限に活かした湿式プロセスで，規則性を持つナノ・マイクロ構造体を容易かつ高精度に作製するプロセスを開発した。

研究成果の概要（英文）：We developed novel fabrication techniques, which are not achievable by conventional lithography techniques based on the dry process, for semiconductors (Si, GaAs, and InP) and light metals (Al and Ti) to form ordered nano- and microstructures by wet process using the structural feature of spontaneously generated patterns.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	23,300,000	6,990,000	30,290,000
2009年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
2010年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2011年度	3,300,000	990,000	4,290,000
年度			
総計	35,700,000	10,710,000	46,410,000

研究分野：無機表面化学，電気化学，材料加工・処理，ナノ・マイクロ科学

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学，ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ材料，ナノバイオ，先端機能デバイス，半導体超微細加工，材料加工・処理

1. 研究開始当初の背景

ナノエレクトロニクスは，今後も急速に進展を続ける情報化社会とともに，一層の高機能化が求められ，5～10年後の半導体等デバイス技術は，シリコンを中心とした従来の技術蓄積の上に更なる高機能化を実現することが発展の鍵となると予想されていた。それに合わせてデバイス特性サイズがナノの領域に入るため，量子効果などナノ特有の現象を制御・利用した新たな動作原理のデバイス技術の創出に対する要求が高まっていた。

半導体素子をはじめ，マイクロエレクトロニクス回路のほとんどはフォトリソグラフィ

技術で作製されているが，ナノ構造を作製するには波長の限界，特殊な装置を開発するための莫大な費用が問題とされ，1990年代以降，ナノテクノロジーの未来を担う新しい微細加工技術の開発が重要視されてきた。

申請者らは，既存のリソグラフィ技術の抱える，高コスト，複雑な加工工程などの課題を克服すべく，物質固有の規則構造に着目し，種々の化学処理を併用することで新たな発想に基づくナノ・マイクロ規則構造作製技術の開発に取り組んできた。この基本概念は，現在実用段階にあるナノインプリント技術などとも類似し，普通の実験室で特別な設備

を用いずに大面積でナノ・マイクロ加工を実現することを目的としている。また申請者の提案するプロセスは、単純なネガ・ポジの転写プロセスに留まらず、様々な湿式プロセスを組み合わせることで、マスター構造から位置情報のみを抽出し、多様なパターンを生み出すことが可能である。また、マスター構造の作製も既存のリソグラフィ技術に依存せず、物質固有の自己組織化能を利用する。

これまで、ナノテクノロジーの必須技術であるナノ・マイクロ加工では、フォトリソグラフィ技術に加え電子ビーム露光技術が主役であり、高価な描画装置を保有する機関に研究開発の主体が限定されてきたが、安価かつ高性能転写を実現する加工プロセスが開発されれば、インプリント技術同様に製品展開を目指した要素技術として研究の進展が見込める。つまり、制約の少ない安価な微細加工技術を開発することは、ナノデバイスや機能性材料の創出あるいはナノテクノロジーを利用した産業発展にとっても極めて重要な課題と言え、本研究課題に着手した。

2. 研究の目的

本研究では、シリコンを始めとする半導体基板、GaAsに代表される化合物半導体、さらにアルミニウム、チタンなどの軽金属基板上に、既存のフォトリソグラフィ技術を用いずに、物質固有の自己組織化能を最大限に活かし、ナノ・マイクロ規則構造体を容易かつ高精度に作製するプロセスを開発し応用することを目的として研究を遂行した。

(1) 代表的な半導体であるシリコン基板を加工対象として、シリコン基板上に形成したポリスチレン微粒子の自己集積膜をマスクとして用いた、湿式プロセスによるナノ・マイクロメートルオーダーの規則的な周期を持つ二次元パターンの形成法を確立する。さらに、機能発現を目指した汎用性のある材料創製技術として種々の半導体 (GaAs, InP など) ・金属材料への適用を展開する。

(2) 化学反応 (めっき, 化学エッチング), 化学修飾 (自己組織化単分子被覆), 電気化学反応 (アノード酸化, 電解エッチング) などの湿式プロセスを組み合わせた二次加工により、さらに複雑な高次構造を持つナノ・マイクロ構造体を構築する。これらを適用し高度化したトライボロジー特性, 誘電特性, 光学特性を持つナノ・マイクロデバイスを創製する。

(3) 表面形態あるいは高次構造を高度に制御した材料の特殊な反応場を活用し, 生体材料を高速・高精度に分離・検出するバイオチップの開発を検討する。

3. 研究の方法

例えば, 高アスペクト比を持つポーラス

GaAs 構造を作製する場合には, n 型 GaAs (111) 基板表面に直径 1 μm の開口部が 3 μm 周期で規則配列したハニカム状ポーラスマスクを作製後, アンモニア水/過酸化水素混合液中で基板の露出面を 20 秒化学エッチングし, 事前に逆三角錐構造のビットアレイを形成した。その後, 同基板に対して電流密度 1 mAcm^{-2} で 10 分定電流アノードエッチングを行い, ポーラス構造に及ぼす電流密度あるいは電解時間の影響を調査した。アノードエッチング後の GaAs 基板表面及び破断面は電界放出形走査電子顕微鏡 (SEM) 像を用いて構造を評価した。いずれの実験も, 既存のフォトリソグラフィ技術を用いずに, 微粒子の自己組織化構造など自発的に形成された規則構造を出発構造とし, ドライプロセスではなく, 湿式プロセスを用いて二次元あるいは三次元の規則的なパターンを形成する条件を検討し, 作製条件と得られた構造の相関を系統的に評価した。

4. 研究成果

(1) 球状微粒子からなるコロイド結晶を出発マスクとしたパターンニングにより, Si ウエハの限定された位置に, Ag, Au, Pt などの貴金属を微粒子状あるいは薄膜状に付与する手法を確立した。また, 位置選択的に付与した貴金属の触媒作用を利用した金属触媒エッチングによって Si 凸型構造と Si ホールアレイ構造の二種類の Si 微細構造を作製した。ポリスチレン製のハニカムマスクを用いてスパッタリングにより Pt-Pd または Au 薄膜を付与しエッチングを行った結果, 両金属共にホールアレイを作製できた。Au を触媒として用いることでサイドエッチングの影響を低減できることが分かり, 高アスペクト比を持つホールアレイの作製が実現した。

金属触媒エッチング以外にも結晶面に依存した異方性化学エッチングを利用することで, 四角形の開口部を持つ逆ピラミッド構造体を既存のリソグラフィ技術を用いずに作製し, 本手法のパターンニングの自由度を実証した (図 1)。

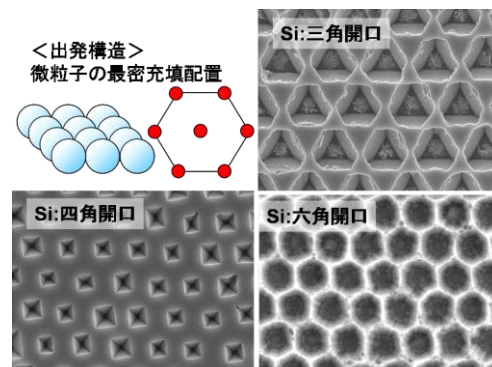


図 1 異なる開口形状を持つ Si ホールアレイ (開口部の周期はいずれも 3 μm)

(2) コロイド結晶を直接マスクとした金属触媒層の形成法以外にもフォトレジストを利用したパターンニングにも着手し、InP 基板上にライン/スペースの周期構造あるいはミクロン周期の凹凸構造を、貴金属の触媒作用を利用したウエットエッチングにより作製した(図2)。その際のエッチング速度は、エッチング液の組成、エッチング時の光照射強度にも影響を受けることを見出した。

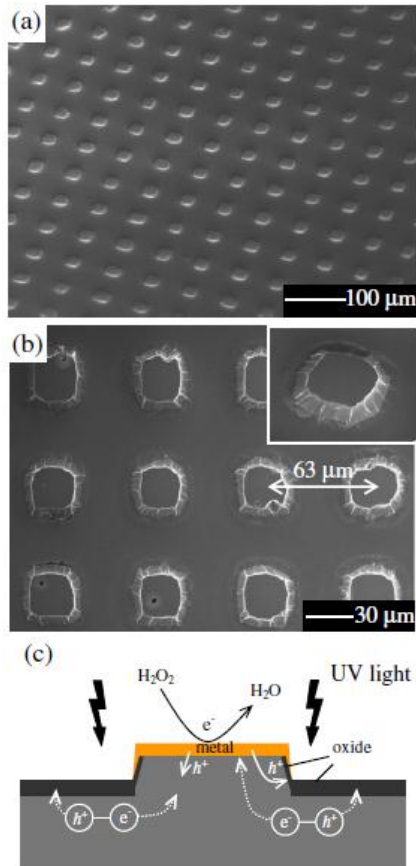


図2 光誘起金属触媒エッチングにより形成したInPマイクロバンプ a) 低倍率SEM像, b) 高倍率像, c) エッチングメカニズム

(3) Si 以外にも GaAs, InP など他の半導体あるいは金属材料に対して、申請者らが提案する構造転写プロセスの適用性を検討した。コロイド結晶を直接マスクとした単純なネガポジプロセス以外にも、既存のフォトレジストを利用したパターン形成技術を導入することで、従来よりも規則性、再現性に優れた、マスクの作製条件を見出した。

加えて、ハニカム状に開口部を持つマスクを介した電解エッチングにより、GaAs, InP 基板上に超高アスペクト比構造や放射状に成長した規則的なポーラス構造を形成し、研究成果は論文として公開した。また作製した構造の走査型電子顕微鏡写真は、「日本金属学会第62回金属組織写真賞 走査電子顕微鏡部門 最優秀賞、(作品) 異方性エッチングを利用した高アスペクト比ポーラス GaAs 及

びプリズムアレイの創製」ならびに「日本金属学会第62回金属組織写真賞 走査電子顕微鏡部門 奨励賞、(作品) ナチュラルリソグラフィにより作製したInPの自己組織化ナノポーラス構造」を受賞した(図3, 4)。

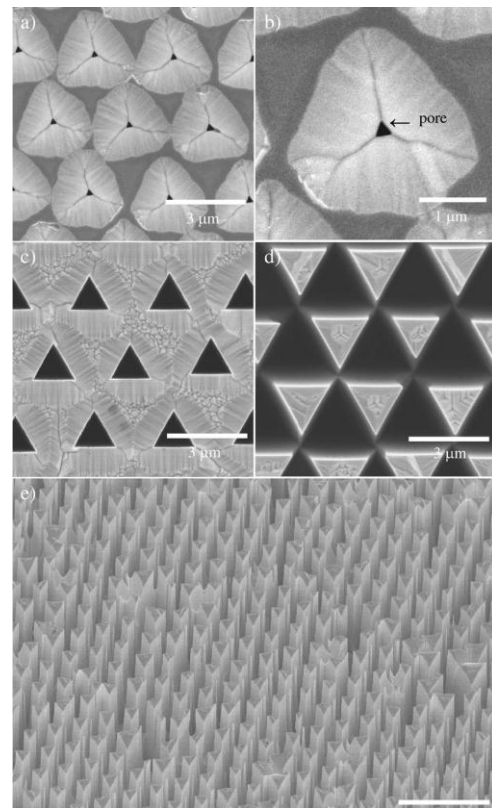


図3 a-d) ポーラス GaAs の孔形態, e) 高アスペクト GaAs プリズムアレイ

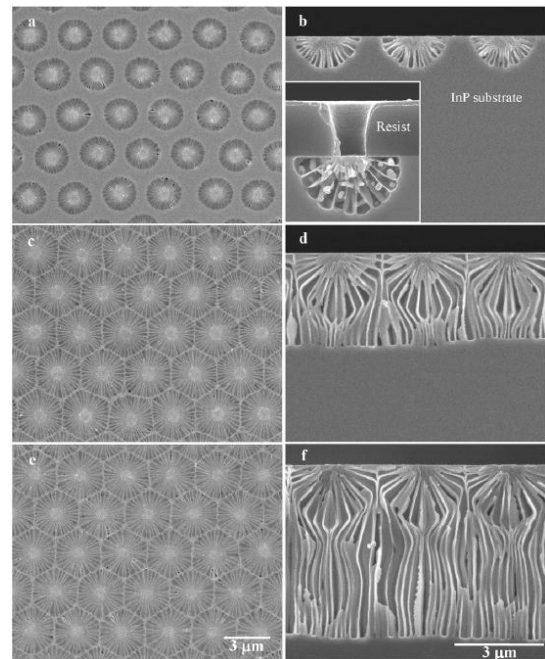


図4 InP の自己組織化ナノポーラス構造の成長過程 a, c, e) 表面の孔形態, b, d, f) 深さ方向の孔成長の様子

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 45 件)

- ① H. Asoh, J. Iwata, S. Ono, Hexagonal geometric patterns formed by radial pore growth of InP based on Voronoi tessellation, *Nanotechnology*, 23 (21), 215304/1-215304/8 (2012) 査読有
DOI: 10.1088/0957-4484/23/21/215304
- ② H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono, High-aspect-ratio GaAs pores and pillars with triangular cross section, *Electrochemistry Communications*, 13 (5), 458-461 (2011) 査読有
DOI: 10.1016/j.elecom.2011.02.020
- ③ T. Yokoyama, H. Asoh and S. Ono, Site-Selective Anodic Etching of InP Substrate Using Self-Organized Spheres as Mask, *Phys. Status Solidi A*, 207 (4), 943-946 (2010) 査読有
DOI: 10.1002/pssa.200925595
- ④ Y. Yasukawa, H. Asoh and S. Ono, Site-Selective Metal Patterning/Metal-Assisted Chemical Etching on GaAs Substrate through Colloidal Crystal Templating, *J. Electrochemical Society*, 156 (10), H777-H781, (2009) 査読有
DOI: 10.1149/1.3187239
- ⑤ S. Sakamoto, L. Philippe, M. Bechelany, J. Michler, H. Asoh and S. Ono, Ordered Hexagonal Array of Au Nanodots on Si Substrate Based on Colloidal Crystal Templating, *Nanotechnology*, 19, 405304/1-405304/6 (2008) 査読有
DOI: 10.1088/0957-4484/19/40/405304

[学会発表] (計 155 件)

- ① S. Ono, S. Kotaka, J. Iwata, K. Fujihara and H. Asoh, “High-aspect-ratio structures of pore and pillar arrays of semiconductors fabricated by wet etching using sphere photolithography”, *Porous Semiconductors-Science and Technology (PSST-2012)* (Malaga, Spain, 3/29, 2012)
- ② S. Ono, S. Kotaka, J. Iwata and H. Asoh, “Nano/Micro-Structured Semiconductors Fabricated by Anodic Etching using Sphere Photolithography”, 220th Meeting of the Electrochemical Society (Boston, USA, 10/9-14, 2011)

- ③ J. Iwata, H. Asoh and S. Ono, “Anodic etching of InP substrate through photoresist mask formed by sphere photolithography”, 220th Meeting of the Electrochemical Society (Boston, USA, 10/9-14, 2011)
- ④ S. Ono and H. Asoh, “Micro-Patterning of Semiconductors by Metal-Assisted Chemical Etching through Self-Assembled Colloidal Spheres” (Invited lecture), 215th Meeting of the Electrochemical Society (San Francisco, USA, 5/28, 2009)
- ⑤ S. Ono and H. Asoh, “Patterning of Silicon by Metal-Assisted Chemical Etching/Electrodeposition Through Self-Organized Micro-Spheres” (Keynote lecture), 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Seville, Spain, 9/10, 2008)

[図書] (計 3 件)

- ① S. Ono and H. Asoh, “Nano/Micro-Patterning of Semiconductors using Noble Metal Particles as Catalyst for Site-Selective Chemical Etching”, *Noble Metals*, 分担執筆 (Y. Su 編): InTech, Chapter 11, p225-248 (2012) 全 416 ページ
- ② H. Asoh and S. Ono, “Nanohole arrays on silicon”, *Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials*, 分担執筆 (K. Sattler 編): Taylor & Francis Books, Inc. Chapter 28, p28-1-28-14 (2010) 全 787 ページ

[産業財産権]

○取得状況 (計 2 件)

名称: 多孔質材料の製造方法

発明者: 小野幸子, 阿相英孝, 原口智, 亀田常治, 伊藤義康, 新藤尊彦, 早見徳介, 久里裕二, 窪谷悟

権利者: 学校法人 工学院大学, 株式会社東芝

種類: 特許

番号: 特開 2011-179103

取得年月日: 2011/9/15

国内外の別: 国内

名称: エッチング特性に優れた電解コンデンサ電極用アルミニウム材の製造方法, アルミニウム電解コンデンサ用電極材ならびにアルミニウム電解コンデンサ

発明者: 小野幸子, 阿相英孝, 坂口雅司, 山

ノ井智明

権利者：小野幸子，昭和電工株式会社

種類：特許

番号：特開 2011-63887

取得年月日：2011/3/31

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ（工学院大学小野研究室）

<http://www.ns.kogakuin.ac.jp/~wwb1027/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小野 幸子 (ONO SACHIKO)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：90052886

(2) 研究分担者

阿相 英孝 (ASOH HIDETAKA)

工学院大学・工学部・准教授

研究者番号：80338277

(3) 連携研究者

杉井 康彦 (SUGII YASUHIKO)

工学院大学・付置研究所・准教授

研究者番号：90345108

(H22→H23 東京大学・工学研究科に移動)

安川 雪子 (YASUKAWA YUKIKO)

工学院大学・付置研究所・ポストドクター

研究者番号：10458995

(H21→H22 信州大学・工学部に移動)