

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06866

研究課題名(和文)化合物半導体の湿式エッチングに関する体系的理解と応用

研究課題名(英文) Systematic understanding and application of chemical etching of compound semiconductors

研究代表者

阿相 英孝 (Asoh, Hidetaka)

工学院大学・先進工学部・教授

研究者番号：80338277

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：III-V族化合物半導体は次世代材料として注目され、規則的な周期を持つナノ構造を作製することは様々なデバイス応用を考える上で重要である。本研究では、金ナノドットアレイを触媒とした化学エッチングにより、GaAs基板上にナノピラーアレイを作製することに成功した。金ナノドットアレイは、ポーラスアルミナをマスクとして真空蒸着でGaAs基板上に準備した。高濃度の酸と低濃度の酸化剤からなるエッチャント中で、比較的低い温度でエッチングを実施することで、ピラーアレイが作製され、最適条件下では、高さ50 nmのピラーを100 nm間隔で配置させることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

湿式プロセスによる半導体基板の微細加工は研究者人口も少なく、未開拓な研究課題が多い。本研究は半導体の中でも、GaAsなどのIII-V族化合物半導体に対し、特に湿式プロセスによりナノ構造を高度に制御するという取り組みである。次世代を担うナノ素材とナノプロセス技術の開発という観点からも、今日の社会的要請に応える研究課題と言える。シリコン基板に比べ、GaAs基板の製造コストが高く、普及するまでには技術課題が多く存在するが、次世代、次々世代デバイスへの応用可能性を秘めた魅力的な材料であり、基礎研究を通じて情報を蓄積・整理し、研究基盤を整備しておく意義は大きい。

研究成果の概要(英文)：III-V compound semiconductors have attracted attention as next-generation materials and potential alternatives to silicon-based semiconductors. Nanostructures with ordered periodicity and/or high aspect ratio are considered to be important element in various applications including optical and optoelectronic devices. In this study, GaAs nanopillar arrays were successfully fabricated by metal-assisted chemical etching using Au nanodot arrays. The nanodot arrays were formed on substrates by vacuum deposition through a porous alumina mask with an ordered array of openings. By using an etchant with a high acid concentration and low oxidant concentration at a relatively low temperature, the area surrounding the Au/GaAs interface could be etched selectively. Under the optimum conditions, Au-capped GaAs nanopillar arrays were formed with an ordered periodicity of 100 nm and pillar heights of 50 nm.

研究分野：表面処理

キーワード：化合物半導体 湿式エッチング

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーを支える基盤技術はトップダウンとボトムアップに大別されるが、トップダウンは乾式プロセスが主流であり、湿式プロセスによる半導体基板の微細加工は研究者人口も少なく、未開拓な研究課題が多い。一方、ボトムアップにおいては乾式法だけでなく液中での合成反応や自己組織化に基づくナノマテリアルの作製技術が広く研究されているが、サブミクロンオーダーの半導体材料を作製する技術が十分に確立しているとは言えない。

また、半導体の中では、単元素半導体であるシリコンや酸化チタンなどの酸化物半導体に関する研究例は多いものの、GaAs や InP などIII-V族化合物半導体に対し、特に湿式プロセスによりナノ構造を高度に制御するという取り組みは少なく、今後重要度が増す研究課題と考えてきた。

申請者らは、既存のビームリソグラフィー技術の抱える、高コスト、複雑な加工工程などの課題を克服すべく、湿式でのナチュラルリソグラフィー技術、つまり物質固有の自発的秩序形成能力(自己組織化能)を最大限に活用したナノ・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、実験室レベルで特別な設備を用いずに大面積で、かつ高精度にナノ・マイクロ加工を実現することを目的にしている。また申請者らの提案するプロセスは、単純なネガ・ポジの構造転写プロセスではなく、様々な湿式プロセスを組み合わせることで、二次元平面の位置情報から派生した多様なパターンを生み出すことを特徴としている。

これまでも、二次元平面上の位置情報(最密充填配置)のみを保持し、シリコン基板上に異なる開口形状(正三角形、正方形、正六角形)を持つホールアレイの作製や、結晶異方性エッチングを併用することで、既存のドライエッチングでは作製が困難なテーパー形状を持つホールアレイ構造の作製などを実現してきた。湿式でのエッチングを基幹技術としたナチュラルリソグラフィー技術に関しては、主にマイクロメートルオーダーの微細加工プロセスに関して要素技術を確立した段階であった[研究代表者:阿相(基盤研究C平成26-28年度),研究分担者:阿相(基盤研究B平成25-27年度,基盤研究A平成20-23年度,基盤研究B平成17-19年度)]。

サブミクロンオーダーにおける半導体材料の微細加工技術は、応用・発展性が高く、新規材料創製技術の開発の観点でも、基礎・応用の両面から関心が寄せられており、今日の社会的要請に応える研究課題である。特にトップダウンとボトムアップの境界領域、マクロとナノの間に位置するメゾ領域での構造制御に適したアプローチや、種々の加工法と自己組織化現象との融合で生じる新規パターンの構造制御技術に関しては、マイクロからナノスケールへ移行する成長段階にあり加工した材料の特性、形状に応じて様々なデバイス応用の可能性を提案するためにも、本申請課題に着手した。

### 2. 研究の目的

III-V族化合物半導体(GaAs)を主な加工対象として、二次元平面上への位置情報の付与、物質固有の自発的秩序構造形成能力、各種湿式プロセスを組み合わせたナチュラルリソグラフィー技術で、幾何学構造をナノスケールで高精度に制御する原理を理解すると共に高次構造体を低コスト・高スループットで作製する技術を開発し、個別に確立した技術・情報を相互に関連付け微細加工技術として最終的には体系化することを目的とした。単なるナノスケールでの構造制御にとどまらず、汎用技術として発展させるために、特殊装置を利用しない簡便な処理法に着目し、パラメータの最適化を通じて、湿式プロセスに基づく半導体ナノ構造制御技術の基盤をさらに強化し、次世代機能性ナノ材料の創製に応用することを目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、各種湿式プロセスとして、化学エッチング、電気化学エッチング、金属触媒エッチングを組み合わせたナチュラルリソグラフィー技術の開発を目指した。研究期間の前半は、ナノ構造作製技術の基本原則(化合物半導体の化学エッチング挙動)の体系的な理解、基礎技術の確立を目指し系統的に実験を推進した。適宜実験条件の改善・最適化を図りながら、研究期間の後半は、半導体の高次幾何学構造の制御法ならびにデバイスとしての応用可能性を模索した。

### 4. 研究成果

#### (1) 金属触媒エッチングを利用した GaAs 表面の幾何学構造制御

貴金属粒子の触媒作用を用いることで、特別な装置、外部電源を用いることなく、簡易に半導体表面をエッチングすることができる。結晶面に応じた異方性エッチングを併用することで、多次元で複雑な構造体の作製も可能である。

現在本手法を応用した半導体の微細加工はシリコンを中心に世界中で研究が活発化しているが、GaAs, InP などの化合物半導体に関しては、研究グループも少なく基本的なエッチング現象の理解も不十分である。申請者らは、貴金属(Au, Pt)薄膜を触媒として既にミクロン周期で GaAs, InP 基板上に規則的なパターンを作製できることは実証していたが(H. Asoh ら, Electrochim. Acta 2015 年), ミクロン周期からナノ周期へ構造寸法を微細化する点が技術課題と

して残されていた。

ここでは代表例として、金ナノドットを触媒として GaAs 基板を化学エッチングした結果を報告する。本研究では、ナノサイズの孔をもつ薄膜（アノード酸化ポーラスアルミナ）をマスクとして金を真空蒸着により GaAs 基板の上に付与し、100 nm 周期で金をドット状に配列させた試料を準備した。その後、フッ酸と過マンガン酸カリウムを含む水溶液（エッチャント）中に試料を浸漬し、エッチング形態に及ぼすエッチャント組成、温度などのエッチング条件の最適化を図った。

高濃度のフッ酸（ $20 \text{ mol dm}^{-3}$ ）に対し、酸化剤として用いた過マンガン酸カリウムの濃度が極端に低い（ $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ）エッチャントを用い、比較的高温（ $45^\circ\text{C}$ ）でエッチングを施した場合には、金触媒と GaAs 基板の接した部分で、選択的にエッチングが進行し、触媒として用いた金が基板内に沈降する様子が観察された。一方、高濃度のフッ酸（ $20 \text{ mol dm}^{-3}$ ）であっても、過マンガン酸カリウムの濃度を 10 倍の  $10 \text{ mmol dm}^{-3}$  としたエッチャントを用い、比較的低温（ $20^\circ\text{C}$ ）でエッチングを施した場合には、金触媒と GaAs 基板の接した部分は溶け残り、その周辺部分で選択的にエッチングが進行した。その結果、高さ 50 nm ほどの突起構造が 100 nm 周期で配列したパターン（GaAs ナノピラーアレイ）を形成することができた（図 1）。これらの結果は、触媒として用いた金の付与状態は変わらないが、その後のエッチング条件を変えることで最終的に得られるパターンが異なることを意味している。つまり、化合物半導体の金属触媒エッチングにおいても、二次元平面の位置情報から派生した多様なパターンを生み出せることが確認できた。

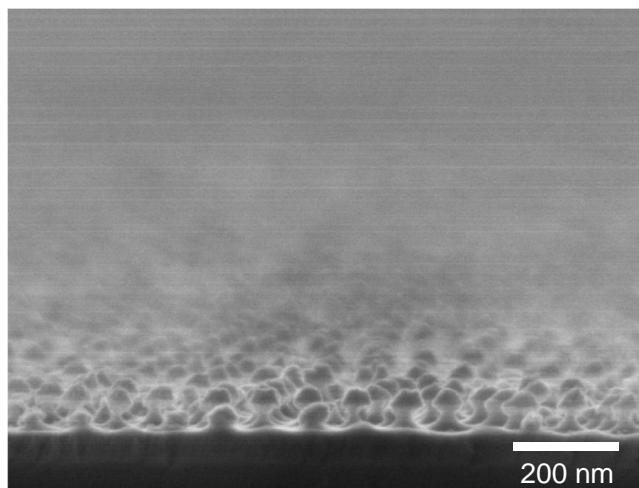


図 1 金属触媒エッチングで形成した GaAs ナノピラーアレイ

## （ 2 ） 貴金属代替触媒の探索

前述した貴金属を触媒として用いるプロセスでは、貴金属自体が高価であることに加え、エッチング後も基板内に貴金属が残存するため、貴金属の回収・再利用が難しく、プロセスの低コスト化を実現する上で大きな技術課題となっていた。本研究では貴金属触媒の代替として炭素系材料の中でもグラファイトに着目しシリコンを加工対象として基礎的な実験を実施した。近年、グラフェンを代替触媒として用いたシリコンのエッチングに関して報告例が増え始めているが、グラフェン自体が特殊な材料であり汎用性には欠けるため、グラフェンの出発材料としても知られるグラファイトが貴金属の代替として活用できれば、当該分野をより活発化させるだけでなく、これまでの学術体系や方向性を大きく変革・転換させるトリガーとなり得ると考えている。

## （ 3 ） 成果の公開・発表

本研究を通じて得られた知見・技術は、国内外で開催された会議等で積極的に発表し、一部の成果は学術論文として投稿・公開した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 阿相英孝, 小野幸子	4. 巻 69
2. 論文標題 - 族化合物半導体のアノードエッチング	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 633-636
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4139/sfj.69.633	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Asoh Hidetaka, Imai Ryota, Hashimoto Hideki	4. 巻 12
2. 論文標題 Au-Capped GaAs Nanopillar Arrays Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Nanoscale Research Letters	6. 最初と最後の頁 444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1186/s11671-017-2219-1	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 関戸大智, 川澄諒, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 シリコンの化学エッチングに対する炭素系触媒の影響
3. 学会等名 表面技術協会金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第36回ARSコンファレンス
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 関戸大智, 川澄諒, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 貴金属の代替としてカーボン材料を触媒としたシリコンの化学エッチング
3. 学会等名 日本化学会第9回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 阿相英孝
2. 発表標題 アノードエッチングを用いた化合物半導体の微細加工
3. 学会等名 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会第100回例会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Imai, H. Hashimoto and H. Asoh
2. 発表標題 Chemical Etching of GaAs using Au Nanodots as a Catalyst
3. 学会等名 The 16th International Symposium on Advanced Technology (ISAT-16) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 R. Imai, H. Hashimoto and H. Asoh
2. 発表標題 Metal-Assisted Chemical Etching of GaAs Using Au Nanodots
3. 学会等名 232nd Meeting of the Electrochemical Society (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 今井涼太, 橋本英樹, 阿相英孝
2. 発表標題 HF-KMnO <sub>4</sub> 混合液を用いたGaAsの金属触媒エッチング
3. 学会等名 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第34回ARSコンファレンス
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	橋本 英樹  (Hashimoto Hideki)  (60579556)	工学院大学・先進工学部・助教    (32613)	