

機関番号：10101

研究種目：特別推進研究

研究期間：2006～2010

課題番号：18002003

研究課題名（和文） 有機金属気相選択成長法による半導体  
ナノワイヤエレクトロニクの創成研究課題名（英文） Semiconductor Nanowire Electronics by  
Selective-Area Metal-Organic Vapor Phase Epitaxy

研究代表者

福井 孝志 (FUKUI TAKASHI)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授

研究者番号：30240641

研究成果の概要（和文）：電子線描画法による微細パターン形成技術と有機金属気相成長法とを組み合わせ、化合物半導体ナノワイヤの選択成長技術を確立した。成長したガリウムヒ素、インジウムリン等の半導体ナノワイヤは、その結晶形態を電子顕微鏡で解析、光学特性をフォトルミネッセンスで解明すると共に、トランジスタ構造を作製して電気伝導特性の解析と評価、異種接合や p-n 接合を作製してレーザ、発光ダイオード、太陽電池素子としての動作原理を確認する等、次世代ナノエレクトロニクスへの応用展開の可能性を見出した。

研究成果の概要（英文）：A selective growth method for semiconductor nanowires by using electron beam lithography and metal organic vapor phase epitaxy has been established. The crystal structure and optical properties of GaAs and InP nanowires grown were characterized by electron microscopy and photoluminescence. Transistors, light emitting diodes and solar cells using heterostructure/p-n junction nanowires were fabricated to investigate the device characteristics, which showed promise for application to future nano-electronics.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	98,100,000	29,430,000	127,530,000
2007年度	126,100,000	37,830,000	163,930,000
2008年度	117,800,000	35,340,000	153,140,000
2009年度	33,700,000	10,110,000	43,810,000
2010年度	35,400,000	10,620,000	46,020,000
総計	411,100,000	123,330,000	534,430,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：ナノワイヤ、化合物半導体、結晶成長、1次元物性、磁性体

## 1. 研究開始当初の背景

現在の半導体エレクトロニクスの中核を担うシリコン大規模集積回路 (LSI) は、高集積化に伴う加工技術の微細化・複雑化とあいまって、動作時の発熱増大等、製造技術から素子性能にいたる様々な面で広範な課題に直面している。このような課題に対して、原理的・革新的なブレークスルーを目指した素子の提案、製造手法の確立が求められてい

る。これまでに電子1個を信号の最小単位に使う単電子素子や、シリコンよりも電気伝導性の良いカーボンナノチューブをトランジスタ(FET)に使用する等の研究が行われている。半導体ナノワイヤは1次元的な電気伝導特性を示すことから、材料物性に新たな分野が開けると共に、これを FET や発受光素子に応用すれば、単電子素子、単一光子光源、1次元のレーザなどに新たな機能が発現す

るのではないかと期待が高まっている。半導体ナノワイヤは太さ数100ナノメートル以下の極微構造材料であり、エッチングによる作製方法では、ナノワイヤに加工損傷が発生し、汚れるなどによりナノワイヤ本来の特性を発現できない可能性がある。一方、結晶成長による形成法は、加工損傷や汚れの問題がない点で有利である。従来の半導体ナノワイヤは、気相—液相—固相(VLS)成長法により形成されている。VLS法では触媒材料として金(Au)を用いることが多い。しかし、Auはシリコン中でキャリアの捕獲中心となり、素子動作特性劣化への心配や、長期信頼性に対し懸念を有する材料でもある。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、従来の半導体ナノワイヤ形成に使用されているVLS法とは異なる選択成長法を用いて半導体ナノワイヤ形成技術確立し、電子物性・光物性などの基礎特性を明らかにするとともに、電子素子、光素子への応用の可能性を探ることで全く新しい「半導体ナノワイヤエレクトロニクス」の創成を目指すことにある。

具体的には、以下の4項目に対し達成目標を設定し研究を推進した。

### (1) 結晶工学・結晶成長

化合物半導体(ガリウムヒ素(GaAs)、インジウムリン(InP)、インジウムヒ素(InAs)、等)ナノワイヤの成長機構、結晶構造の安定性、積層欠陥の解明、ドーピング技術・ヘテロ構造形成技術等の要素技術の確立を行う。また、最小直径15ナノメートルのナノワイヤ形成を検討する。

### (2) 光物性・光デバイス

GaAs、インジウムガリウムヒ素(InGaAs)、InP等の材料を用いて構成されるヘテロ接合ナノワイヤ構造、量子井戸を含むヘテロ接合構造の光学的物性の解明を行う。また、電流注入による発光素子・単一光子光源等の試作を行い、その基本性能を確認する。

### (3) 電子物性・電子デバイス

ナノワイヤの1次元電気伝導特性を解明し、表面パッシベーション技術、電極形成プロセス技術を確立すると共に、縦型3端子トランジスタ構造の試作、単電子トランジスタの動作確認を行う。

### (4) 新材料系ナノワイヤ

マンガンヒ素(MnAs)等の強磁性体をGaAs上に形成する成長技術、強磁性体ナノクラスターの磁気異方性評価、強磁性体/半導体ヘテロ接合1次元構造の形成手法を確立し、スピントランジスタ素子への応用を図る。

## 3. 研究の方法

半導体基板表面上に二酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)等厚さ20ナノメートルの絶縁膜を形成し、電

子線描画技術を用いて、この絶縁膜に直径20から数100ナノメートルの開口部パターンを作製する。次に、有機金属の熱分解を利用した気相化学成長(MOVPE)法により、上記基板の開口部パターン内に選択的に結晶成長(SA-MOVPE)させる。GaAsやInPの選択成長では<111>結晶軸方向(縦方向)への成長速度がこれに直角な直径方向(横方向)への成長速度に対して数倍から1桁以上も大きくできる。また、縦・横方向の成長速度を色々と制御してヘテロ接合やp-n接合を含むナノワイヤ構造の形成も可能である(図1)。

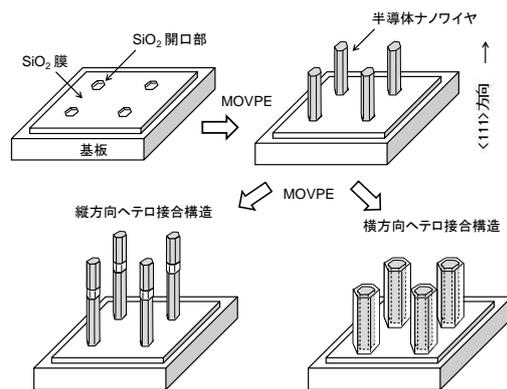


図1 半導体ナノワイヤの形成工程模式図

## 4. 研究成果

### (1) 結晶工学・結晶成長

GaAsナノワイヤの成長機構を解明した。図2はSA-MOVPE工程で成長した太さ200ナノメートル、長さ2マイクロメートルのGaAsナノワイヤの走査電子顕微鏡(SEM)像である。SEM像から、ナノワイヤは六角柱に近い外観形状を呈することが確認できる。

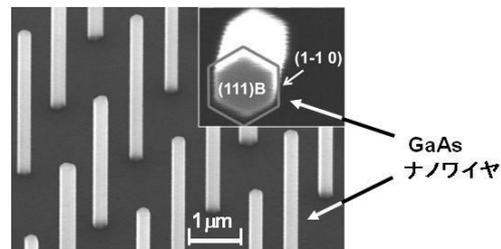


図2 GaAsナノワイヤのSEM像。右上挿入図はナノワイヤ頂部上空からの拡大SEM像。

電子顕微鏡による結晶形状・構造解析をもとに図3に示す(111)結晶軸まわりの双晶(twin)が関与した結晶形態進化のモデルを構築・提唱した。

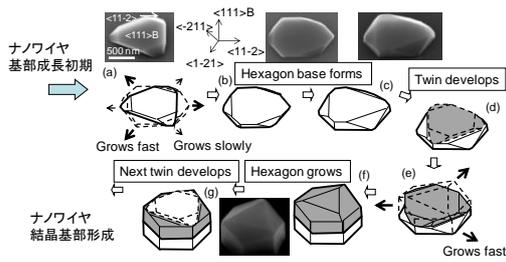


図3 GaAs ナノワイヤの成長初期過程の模式図と SEM 像。(a)→(b)→(c)→(d)→(e)→(f)→(g)の順に結晶形状が進化する。

## (2) 光物性・光デバイス

①ナノワイヤ1本からのレーザー発光を確認した。ナノワイヤは GaAs/GaAsP 横方向ヘテロ接合 (コアシェル型) で長さ 3-5 マイクロメートル, 太さ約 400 ナノメートルである。図4はフォトルミネッセンス (PL) の観測図である。実験では、チタン・サファイヤレーザーを励起光源として用いナノワイヤの側面から照射した。ナノワイヤからの PL スペクトル (図5) に現れる波長 815 ナノメートル付近のピークは励起光強度の増大と共に特定の閾値を境にして急激に強度を増した。

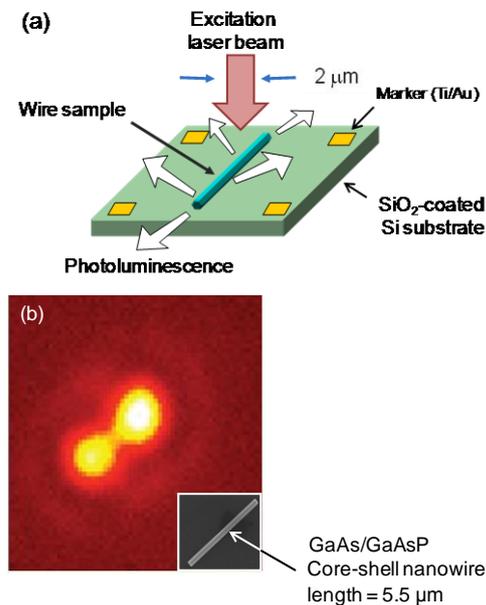


図4 1本の GaAs/GaAsP ナノワイヤを用いたフォトルミネッセンス (PL) 観測模式図 (a) および PL 発光の CCD カメラ像 (b)。右下挿入図は1本のナノワイヤの SEM 像。

発光スペクトル線幅は1ナノメートルと狭くなりレーザー発光であることが確認できた。

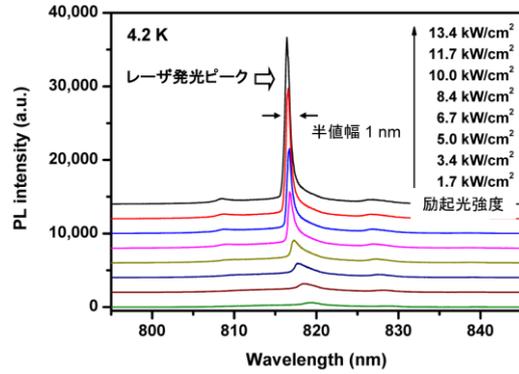


図5 PL スペクトルにおける発光強度の励起光強度依存性とレーザー発光。

②横方向ヘテロ接合 InP/InAs/InP ナノワイヤで従来のバルク結晶膜では報告されていないエネルギーバンド構造の変化を見出した (筑波大学榎本研究室との共同研究)。図6 (a) に示すコアシェル型ナノワイヤ構造で PL を観測したところ InAs 量子チューブ厚さが1から3分子層 (3ML) に対応する3つのピークが観測された (図6 (b))。その内、強度が最大の2分子層 (2ML) のピークエネルギー ( $E_p$ ) について励起光強度 ( $P$ ) の依存性が  $P$  の立方根に比例すること等から type-II 型と呼ばれるエネルギーバンド構造が形成されていることを示唆する新規な知見を得た。

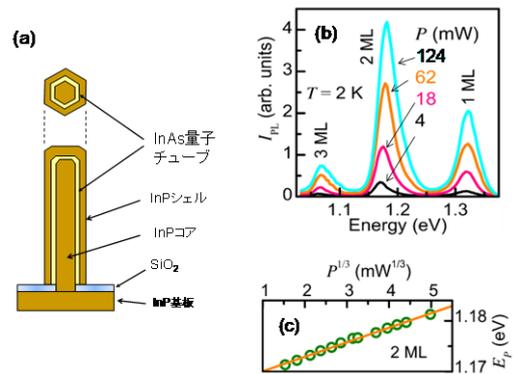


図6 InP/InAs/InP core/shell 構造の断面模式図 (a), InAs からの PL スペクトル (b), および励起光強度 ( $P$ ) と発光ピークエネルギー ( $E_p$ ) との関係 (c)。(筑波大学榎本研究室との共同研究)

## (3) 電子物性・電子デバイス

InGaAs ナノワイヤ1本で電界効果型トランジスタ (FET) を作製しその基本動作を確認した。図7に作製した横型 FET の SEM 像を示す。図8はドレイン電圧対ドレイン電流特性がゲート電圧により制御できることを示す

測定値である。ゲートとソース間の電圧  $V_{gs}$  を 0 から -2.0 ボルトまで 0.5 ボルトステップで減少させると、-1.5 ボルト以下でドレイン電流がほぼ 0 になることが確認できた。

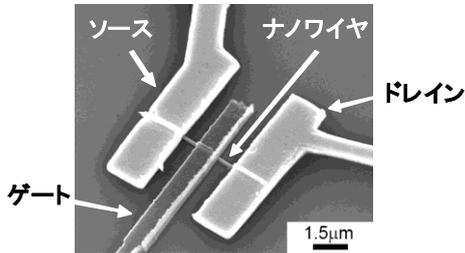


図 7 横型ナノワイヤ FET の SEM 像

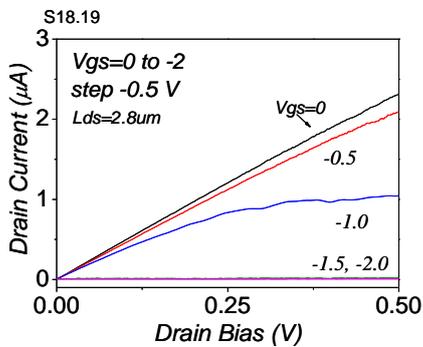


図 8 横型ナノワイヤ FET のドレイン電流対電圧測定におけるゲート電圧 ( $V_{gs}$ ) 依存性。

また、集積化に有利な縦型 FET も作製した (図 9)。図 9 で、太さ約 90 ナノメートルの InAs ナノワイヤ (NW) 1 本の周りには、その下半分に高誘電材料 (High-k)、金属ゲート、埋め込み樹脂 (BCB) の順に層が形成され、また上部にドレイン電極が形成されていることがわかる。

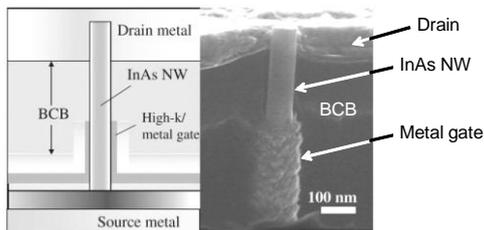


図 9 InAs ナノワイヤ (NW) 縦型 FET の構造。左側は断面構造模式図。右側は断面 SEM 像。

図 10 は、作製した FET のドレイン特性測定

結果である。図 10 より、ドレイン電流はゲート電圧 ( $V_g$ ) が 1 ボルトから 0.5 ボルトステップで減少するに従って、小さくなり、 $V_g$  が -1 ボルトでゼロになることがわかる。

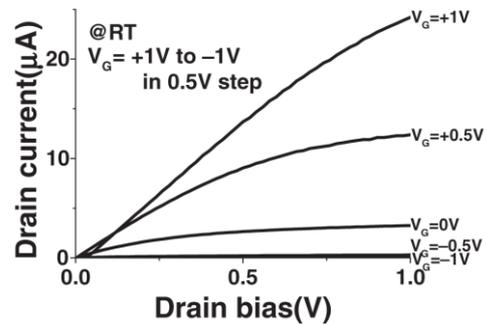


図 10 室温における InAs ナノワイヤ縦型 FET のドレイン特性。

図 11 はドレイン電流のゲート電圧依存性である。挿入図の対数プロットから電流の ON と OFF の比が約 4 桁あることがわかった。更にシミュレーションと実測値との比較からこの FET では InAs ナノワイヤとゲート電極間にわずかなリーク電流が残っていることもわかった。

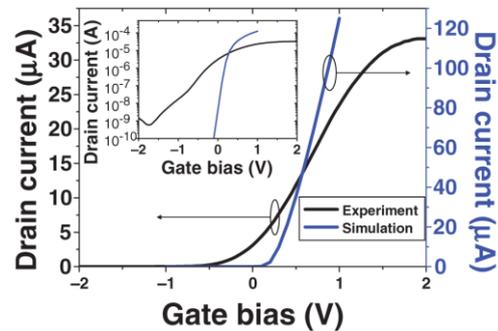


図 11 室温における InAs ナノワイヤ縦型 FET のドレイン特性およびシミュレーションとの比較プロット。

#### (4) 新材料系ナノワイヤ

半導体ナノワイヤへのスピン偏極キャリア注入により、1次元スピントランジスタへの応用が期待できる MnAs 材料に注目しナノクラスタ MnAs 結晶の選択成長を検討した。本検討では GaAs 基板と MnAs の間に下地層として AlGaAs を挿入すると MnAs 堆積時に MnAs/GaAs 界面に誘発される基板側の Ga 原子と Mn 原子の置換反応を抑制できることを見出した。図 12 は MnAs/AlGaAs ナノクラスタの SEM 像である。

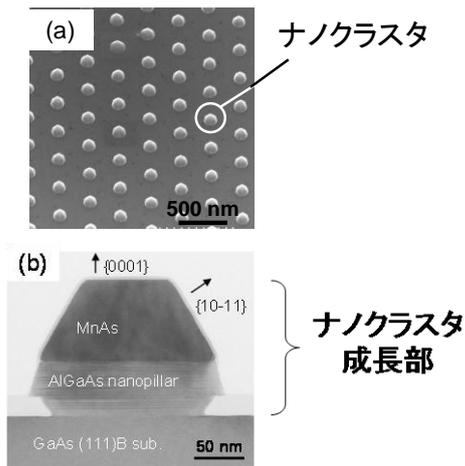


図 1 2 GaAs(111)B 基板表面上に選択成長した AlGaAs/MnAs ナノクラスタ。(a) 基板表面の SEM 像。(b) ナノクラスタ部の断面の透過電子顕微鏡像。

図 1 3 は原子間力顕微鏡 (AFM) と磁気力測定を組み合わせ測定した MnAs ナノクラスタの磁化方向を示す基板表面の 2 次元イメージである。

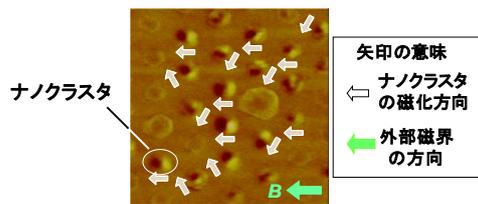


図 1 3 ナノクラスタの磁化方向を測定した微小領域の 2 次元像。(走査範囲: 5 マイクロメートル四方。外部磁界(B)の強さ 2500 ガウス。

(5) 本研究から派生した特筆すべき成果

① Si 上へ化合物半導体ナノワイヤ成長技術を確立した。本検討ではナノワイヤの成長直前における Si(111) 面基板表面の熱処理条件を工夫することで基板表面に垂直にナノワイヤアレーを成長することが可能となった。図 1 4 は GaAs/AlGaAs p-n 接合コアシェル型ナノワイヤアレーの SEM 像および断面構造図である。図 1 4 (c) に示す断面 SEM 像より、ナノワイヤ内にヘテロ接合が形成されていることが確認できた。図 1 5 はこのナノワイヤアレー上部と Si 基板にそれぞれオーム性電極を形成し、電流注入時の発光特性を測定した図である。図 1 5 より、素子への電流注入を増加させるに従って、発光強度も増大することがわかる。また、発光ピークは光子エネルギーが 1.47 エレクトロンボルト

付近にあり、このピーク位置は PL 測定値とほぼ等しいことも確認できた。

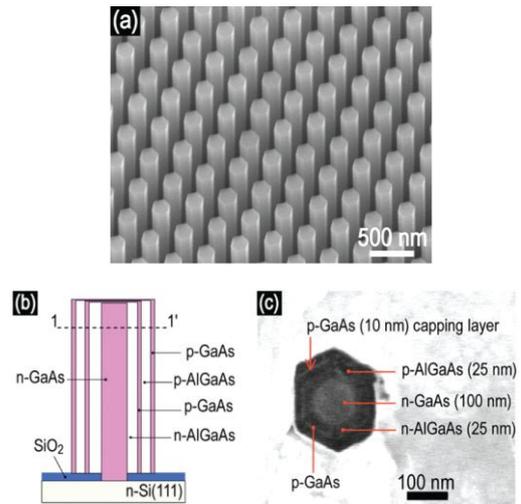


図 1 4 GaAs/AlGaAs p-n 接合コア シェルナノワイヤの構造。(a) ナノワイヤアレーの SEM 像。(b) ナノワイヤの断面構造模式図。(c) ナノワイヤ 1 本の断面 SEM 像。

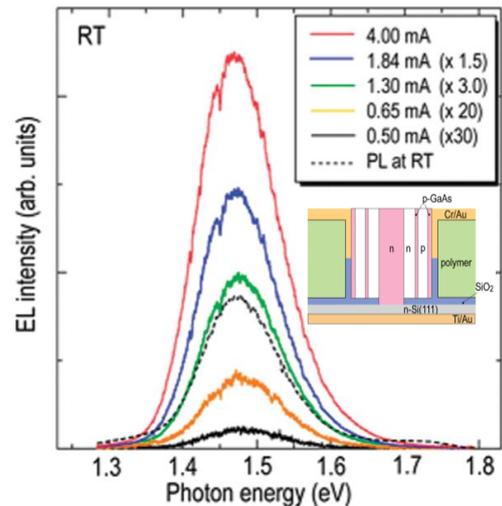


図 1 5 GaAs/AlGaAs p-n 接合コア シェルナノワイヤアレーへの電流注入時の発光スペクトル。右挿入図は電流注入用素子の断面模式図。

② InP ナノワイヤによる太陽電池素子の開発に成功した(民間企業との研究協力)。本検討では InP(111)A 面基板表面上に p-n 接合を含む InP ナノワイヤアレーを成長後、透明絶縁膜でアレーを埋め込み素子化した。図 1 6 (a) は素子の上面外観像、図 1 6 (b) は素子の電流対電圧特性を示す。擬似太陽光 (AM1.5, 1sun) の照射下で太陽電池としての発電効率は 3.4% であり、ナノワイヤアレーでの世界トップレベルの値が得られた。

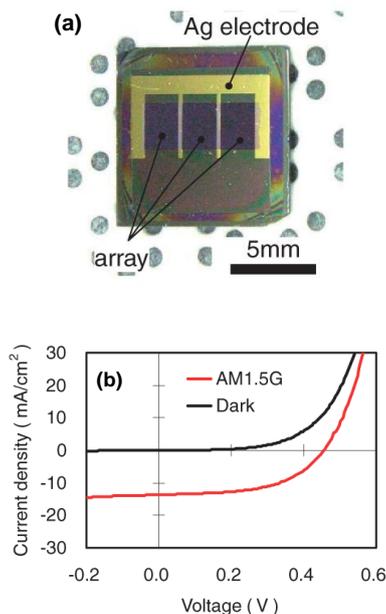


図 1.6 太陽電池素子受光面側の外観像(a), 光照射下 (AM1.5G) および暗状態(Dark)での電流対電圧特性(b)

## 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 47件)

- ① K. Tomioka, J. Motohisa, S. Hara, K. Hiruma and T. Fukui, GaAs/AlGaAs Core Multishell Nanowire-Based Light-Emitting Diodes on Si, Nano Letters, 査読有、Vol. 10, 2010, pp.1639-1644
- ② T. Tanaka, K. Tomioka, S. Hara, J. Motohisa and T. Fukui, Vertical Surrounding Gate Transistors using single InAs Nanowires Grown on Si Substrate, Applied Physics Express, 査読有、Vol.3, 2010, pp.025003,1-3
- ③ H. Goto, N. Nosaki, K. Tomioka, S. Hara, K. Hiruma, J. Motohisa and T. Fukui, Growth of Core-Shell InP nanowires for Photovoltaic Application by Selective-Area Metal-Organic Vapor-Phase Epitaxy, Applied Physics Express, 査読有、Vol. 2, 2009, pp.035004, 1-3
- ④ B. Hua, J. Motohisa, Y. Kobayashi, S. Hara and T. Fukui, Single GaAs/GaAsP Coaxial Core-Shell Nanowire Lasers, Nano Letters, 査読有、Vol.9, 2009, pp.112-116

[学会発表] (計 153件)

- ① T. Fukui, K. Tomioka, S. Hara, K. Hiruma and J. Motohisa, III-V semiconductor core-shell nanowires grown by selective-area MOVPE and their device applications, Material Research Society 2010 Spring Meeting, San Francisco, USA, April 5-9, 2010
- ② J. Motohisa, K. Tomioka, S. Hara, K. Hiruma and T. Fukui, Growth mechanism of III-V semiconductor nanowires in selective-area metalorganic vapor phase epitaxy, International Conference on Crystal Growth/International Conference on Vapor Growth and Epitaxy, Beijing, China, August 8-13, 2010

[産業財産権]

○出願状況 (計 6件)

名称: 半導体発光素子アレー、およびその製造方法

発明者: 比留間 健之、原 真二郎、本久 順一、福井 孝志

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: PCT/JP2008/002956

出願年月日: 平成20年10月17日

国内外の別: 国際

[その他]

ホームページ等

<http://www.rciqe.hokudai.ac.jp>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

福井 孝志 (FUKUI TAKASHI)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号: 30240641

### (2) 研究分担者

雨宮 好仁 (AMEMIYA YOSHIHITO)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号: 80250489

本久 順一 (MOTOHISA JUNICHI)

北海道大学・大学院情報科学研究科・教授  
研究者番号: 60212263

葛西 誠也 (KASAI SEIYA)

北海道大学・大学院情報科学研究科・准教授  
研究者番号: 30312383

原 真二郎 (HARA SHINJIRO)

北海道大学・量子集積エレクトロニクス研究センター・准教授

研究者番号: 50374616

### (3) 連携研究者

なし