

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 13 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289263

研究課題名(和文) 自発的秩序構造に基づくメソ - マクロ領域での半導体機能性表面の創製

研究課題名(英文) Novel processing of functional semiconductor surfaces in meso-macro scale by utilizing self-organized structures

研究代表者

小野 幸子 (Ono, Sachiko)

工学院大学・公私立大学の部局等・研究員

研究者番号：90052886

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究においては、GaAsやInPなど半導体の、高アスペクト比のメソ-マクロ領域での規則構造を持つホールアレーおよびピラー・ワイヤーアレーを、微粒子フォトリソグラフィと(金属触媒促進)化学エッチングやアノードエッチング、アノード酸化を複合化する手法で作製し、そのデバイス特性を評価した。また、GaAsの結晶異方性エッチングに対する種々のエッチャントの効果を検討した。得られた結果から、それぞれの結晶面のエッチング速度はエッチャントの種類と酸化剤の濃度に大きく依存することが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：In this study, we fabricated ordered pore arrays and pillar/wire arrays in meso-macro scale with a high-aspect-ratio in GaAs and InP substrates by a combination of sphere photolithography, (metal assisted) chemical etching, anodic etching and anodic oxidation and evaluated their device characteristics. We also investigated the effects of etchant composition on the orientation-dependent surface morphology of GaAs during anisotropic chemical etching using various types of etchants. Obtained results indicated that etching rates for each crystal plane were strongly affected by the type and concentration of oxidants.

研究分野：表面化学，電気化学，無機材料化学

キーワード：材料加工・処理 半導体微細加工 薄膜プロセス ナノ・マイクロ科学

### 1. 研究開始当初の背景

ナノエレクトロニクスは一層の高機能化が求められ、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機能を求め、化合物半導体をベースとした様々なデバイスが研究開発されている。デバイス特性サイズはナノの領域に突入し、量子効果などナノスケール特有の現象を制御・利用した新たな動作原理のデバイスが今後も引き続き要求され、新たな発想に基づくナノ構造制御技術は未踏分野のブレークスルーを生み出すと期待されている。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、物質固有の自発的秩序構造形成能力に着目し、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、1993年にハーバード大学の G. M. Whitesides らによって提案されたソフトリソグラフィ技術や、1995年にプリンストン大学の S. Y. Chou によって開発されたナノインプリント技術などとも共通し、特別な設備を用いずに大面積でナノ・マイクロ規則構造体を効率よく作製することを目的にしている。しかしながら、申請者らの提案するナチュラルリソグラフィは、単純なネガ・ポジの転写プロセスに留まらず、基板の特性と各種湿式プロセスとを組み合わせ、マスター構造（例えば微粒子の自己集合体：コロイド結晶）から二次元平面の位置情報のみを抽出し、マスター構造とは異なる多様なパターン、高次構造体を既存のリソグラフィ技術を用いることなく創製してきた。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、自己組織化や結晶の化学的異方性など物質の持つ自発的秩序構造形成能力を生かす点が本手法の最大の特徴である。これまで湿式での電気化学反応であるアノード酸化をはじめ電解エッチング、化学エッチングを基幹技術としたナチュラルリソグラフィ技術を応用し、主にマイクロメートルオーダーの周期性を持つ規則構造体の作製プロセスに関して要素技術を確立してきた（小野ら、基盤研究 A 平成 20-23 年度、基盤研究 B 平成 17-19 年度）。その中でも申請者らが提案したアノード酸化プロセスと微粒子の自己集積構造を組み合わせた固体基板（半導体、化合物半導体、金属）の独創性の高い微細加工技術は当該分野で高い評価を受け、国際会議における招待講演、学会における受賞、海外著名出版社からの著作依頼をはじめ、国内外の多くの研究機関・企業から依頼を受け共同研究を遂行している。本手法は技術としての応用・発展性が高く、新規材料創製技術の開発の観点で、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。微粒子の自己集積体をマスター構造とした構造転写技術（コロイド結晶テンプレート法）に関しては、1990年代から

多くの研究例が報告されていたが、湿式プロセスを組み合わせた下地基板の微細加工や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、申請者らが世界に先駆けて確立した手法であり、研究開始当初、本手法の適用範囲は、マイクロからナノスケールへ移行する成長段階にあった。そこで、ナチュラルリソグラフィに基づく新規ナノ構造体の構造制御技術を確立し、既存のリソグラフィ技術では作製困難な高次構造体を作製し、得られた構造体を次世代ナノデバイスとして応用展開することを課題として、本研究課題に着手した。

### 2. 研究の目的

本研究では、物質の持つ自発的秩序構造形成能力と湿式プロセスとの融合で生じる新規なナノ構造作製技術の確立を主目的として、作製したナノ構造体の実用化・産業化を目指し、以下の2つの研究テーマを並行して遂行した。

半導体ナノ規則構造形成に関わる制御因子を系統的に解明し、既存のリソグラフィ技術に依存せず、大面積、高精度、高スループットでナノ構造を作製する技術を確立する。

高度に制御した表面幾何学構造を持つ基板を光学デバイス、電子デバイス等へ応用する。

### 3. 研究の方法

半導体ナノ規則構造形成に関わる、代表的な実験方法を下記に示す。

(1) アノードエッチングによる GaAs ナノワイヤーの作製と評価

n 型 GaAs(111)B 基板に対し種々の酸性電解液 (1.7 mol dm<sup>-3</sup> リン酸, 塩酸, 硫酸, 硝酸, 25 ) 中, 100 mA cm<sup>-2</sup> の電流密度で定電流電解 (1~30 分間) を行い, その後, 基板表面及び破断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し, GaAs のエッチング形態に及ぼす電解条件の効果を調査した。得られた微細加工基板に対してデバイス特性を評価した。

(2) GaAs の化学エッチングに対するエッチャント組成の影響

周期 3 μm で円形の開口部 (φ1 μm) を持つマスクを介して, p 型 GaAs(111)B を種々のエッチャント中で化学エッチングを施した後, 試料表面のエッチング形態を SEM で観察・評価した。

(3) 金属触媒を用いた InP のフォトエッチング

n 型 InP 基板(100)上にフォトリソグラフィによってレジスト製ラインマスクを作製した後, 基板背面に Pt を付与し, UV 照射下において 10 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液中でエッチングを行った。レジストを溶解除去後, SEM を用いて構造を評価した。

### 4. 研究成果

化合物半導体である GaAs に関しては、アノードエッチングあるいは結晶異方性化学エッチングによる微細構造の制御とデバイス応用に関して、InP に関しては貴金属を触媒とした化学エッチングによる構造制御に関して得られた代表的な成果を下記に示す。

(1) アノードエッチングにより作製した GaAs ナノワイヤーの電気特性

1.7 mol dm<sup>-3</sup> リン酸中で 5 分間アノード酸化を施した GaAs 基板表面の SEM 像を図 1a に示す。基板表面には直径数百 nm の三角形の孔が観察された。三角形の頂点の向きは、結晶方位に依存し一定方向であるが、配列は不規則であった。アノード酸化を 30 分継続した場合、基板垂直[111]方向へエッチングがさらに進行し直径約 200 nm、長さ約 110 μm の GaAs ナノワイヤーが形成された(図 1b)。電解時間を延長することで電解初期に形成された孔の壁面が溶解し、隣接する孔との連結を通じて、3 つの孔に囲まれた三重点部分がナノワイヤー状に残存した。同濃度の塩酸、硫酸、硝酸電解液を用いた場合、図 1a に類似したポーラス GaAs は形成されたが、電解時間を延長してもナノワイヤー構造の形成には至らなかった。

作製した GaAs ナノワイヤーはデバイスとして応用するために、真空中での電子放出特性やトランジスタ特性などを評価した。本研究を通じて得られた成果は、査読付き論文および国際学会等で発表を行った。

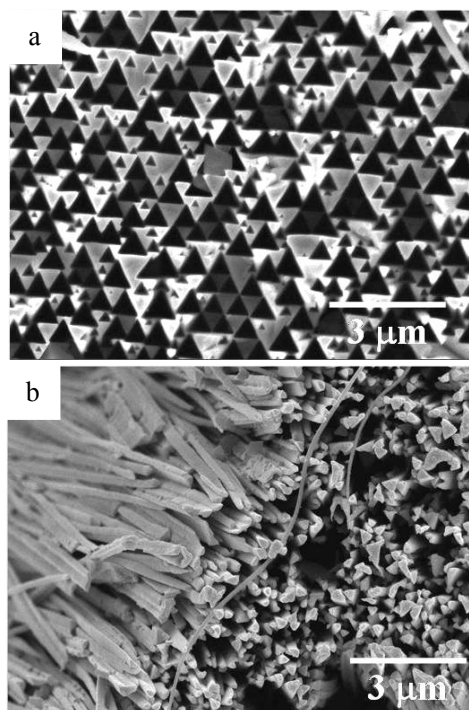


図 1 リン酸電解液中で(a)5分、(b)30分アノードエッチングを施した GaAs 基板表面の電子顕微鏡 (SEM) 写真

(2) 多段階の化学エッチングによるピット形状の変化

エッチャント組成およびエッチング時間によってピット形状の制御が可能であるため、種々のエッチャントを組み合わせた多段階エッチングで、ドライプロセスでは作製困難な深さ方向に複数の結晶面を持つエッチピットの作製を試みた。図 2 に各エッチング段階で得られた試料の表面および 30°傾斜 SEM 像(挿入図)を示す。着色して示した面は、各段階で新たに現れた結晶面を示している。まずピット底部に等方性のエッチングが進行する条件である 2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0.05 mol dm<sup>-3</sup> KMnO<sub>4</sub> 混合溶液中で一段階目のエッチングを行い、エッチピットを作製した。次に異方性エッチングが進行する 2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1.2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液中で二段階目のエッチングを行ったところ、ピット底部に(111)面が、ピット上部に{100}面がそれぞれ現れ、(111)、{100}、{110}の三種類の結晶面を持つエッチピットを作製できた(図 2a)。次に一段階目と同様の 2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0.05 mol dm<sup>-3</sup> KMnO<sub>4</sub> 混合溶液中で三段目のエッチングを行うことで、ピット底部が等方性エッチングによりわずかに湾曲し、ピット上部に{110}面が現れた(図 2b)。最後に異方性エッチングが進行する条件(2 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>OH - 1.2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 混合溶液)で四段階目のエッチングを行うと、(111)面のエッチング速度が増加し、ピット上部が{110}面、ピット下部が{100}面から成る逆三角錐型エッチピットが形成された(図 2c)。異なるエッチャントを用いて多段階のエッチングを施すことで、基本周期を維持したまま深さ方向に複数の結晶面を持つエッチピットを作製することに成功した。

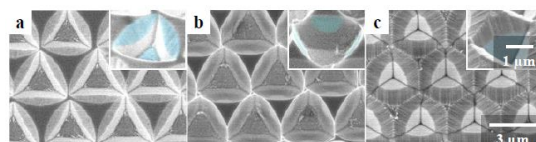


図 2 ハニカムマスクを介して種々のエッチャントで 30 秒多段階の化学エッチングを行った GaAs(111)B の表面 SEM 像 (a) 2 段階目: 2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 1.2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, (b) 3 段階目: 2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0.05 mol dm<sup>-3</sup> KMnO<sub>4</sub>, (c) 4 段階目: 2 mol dm<sup>-3</sup> NH<sub>4</sub>OH - 1.2 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

(3) InP の金属触媒フォトリソエッチング

幅約 8 μm のラインマスク(図 3 a)を介して室内蛍光灯下でエッチングした場合、幅 1.3 μm、高さ 1 μm のラインパターンが形成された。しかし、基板露出部だけでなく、レジスト下部でもエッチングが進行したためマスクの幅に比べ、形成されたラインパターンの幅は狭くなった。一方、UV 照射下でエッチングした場合サイドエッチングの度合いは未照射時とほぼ変わらないが、基板垂直方向へのエッチングによる溶解量は約 3 倍になった。UV 照射によって基板露出部で効率的に電荷分離が起きることで、局所的な酸化溶解

反応を引き起こしエッチングが促進されたと考えられる。また基板背面に Pt を付与し、UV 照射下でエッチングした時、幅  $2.7\ \mu\text{m}$ 、高さ  $3.8\ \mu\text{m}$  のラインパターンが形成された(図 2 b)。UV 照射下で Pt を付与せずにエッチングした条件と比較すると、Pt を付与することにより基板平面方向よりも垂直方向へのエッチングが促進された。エッチングによる溶解量が増加し、さらにサイドエッチングは抑制された。UV 照射による電荷分離を背面に付与した Pt によって促進し、基板内の正孔量を増加させたことで、基板露出部の酸化溶解反応が促進されたと考えられる。この様に、基板背面へ付与した Pt でもエッチングを顕著に促進させる触媒として効果があることがわかった。また、背面に付与した貴金属の触媒効果は、基板を GaAs にした場合でも同様に観察された。本研究を通じて得られた成果は、査読付き論文および国際学会等で発表を行った。

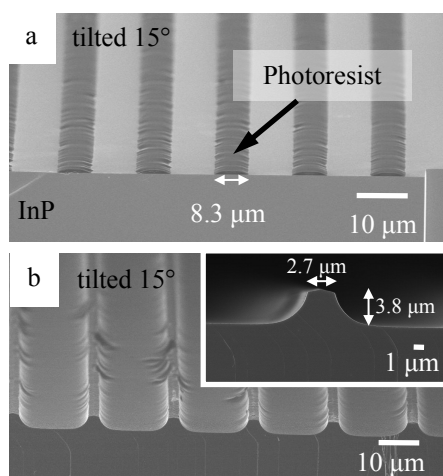


図 3 (a)InP 基板上に形成したライン状のレジストパターン、(b)基板背面に Pt を付与した後、硫酸-過酸化水素混合液中、UV 照射下でエッチングした InP 基板表面の SEM 像

## 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 29 件)

S. Aikawa, K. Yamada, H. Asoh, S. Ono, Gate modulation of anodically etched gallium arsenide nanowire random network, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, No. 6S1, 2016, p. 06GJ06, DOI:10.7567/JJAP.55.06GJ06

H. Asoh, Y. Suzuki, S. Ono, Metal-Assisted Chemical Etching of GaAs Using Au Catalyst Deposited on the Backside of a Substrate, Electrochimica Acta, 査読有, Vol. 183, 2015, pp.8-14, DOI:10.1016/j.electacta.2015.05.167

H. Asoh, S. Kotaka, S. Ono, High-Aspect-Ratio Vertically Aligned GaAs Nanowires Fabricated by Anodic Etching,

Materials Research Express, 査読有, Vol. 1, No. 4, 2014, p. 045002, DOI: 10.1088/2053-1591/1/4/045002

S. Ono, S. Kotaka, H. Asoh, Fabrication and Structure Modulation of High-Aspect-Ratio Porous GaAs through Anisotropic Chemical Etching, Anodic Etching, and Anodic Oxidation, Electrochimica Acta, 査読有, Vol. 110, 2013, pp. 393-401, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.06.025

H. Asoh, K. Fujihara, S. Ono, Sub-100-nm Ordered Silicon Hole Arrays by Metal-Assisted Chemical Etching, Nanoscale Research Letters, 査読有, Vol. 8, 2013, pp. 410/1-410/8, DOI: 10.1186/1556-276X-8-410

〔学会発表〕(計 170 件)

S. Ono, D. Ito, H. Asoh, Fabrication of GaAs microstructures by anisotropic chemical etching, Porous Semiconductors –Science and Technology (PSST 2016), 2016 年 3 月 7 日, Tarragona (Spain)

S. Ono, H. Asoh, Fabrication of High-Aspect-Ratio Nanostructure of Semiconductor by Wet Etching Using Sphere Photolithography (Invited lecture), The 13th International Symposium on Advanced Technology (ISAT 13), 2014 年 11 月 14, Danang (Vietnam)

S. Ono, H. Asoh, Nano/Micro-Structuring of III-V Semiconductors by Wet Etching and their Application (Invited lecture), 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014), 2014 年 11 月 6 日, 沖縄コンベンションセンター (沖縄・宜野湾市)

S. Ono, K. Sugawara, S. Kotaka, H. Asoh, Growth Mechanism of Self-Ordered Porous Anodic Films on III-V Semiconductors (Invited lecture), 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (AST 2014), 2014 年 6 月 4 日, シャトレーゼ ガトーキングダム サッポロ (北海道・札幌市)

S. Ono, H. Asoh, Nano/Micropatterning of Semiconductor Substrates by Anisotropic Chemical Etching and Anodic Etching Combined with Sphere Photolithography (Invited lecture), The International Conference on Small Science (ICSS 2013), 2013 年 12 月 17 日, Las Vegas (USA)

〔その他〕

ホームページ (工学院大学応用化学科無機表面化学研究室)

<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・先進工学部・客員研究員

研究者番号: 90052886

(2)研究分担者

阿相 英孝 (ASOH, Hidetaka)

工学院大学・先進工学部・准教授

研究者番号： 80338277