

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：32613

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420744

研究課題名(和文) 二次元平面のタイリングに基づく半導体ナノ構造の制御

研究課題名(英文) Nanofabrication of semiconductors based on Voronoi tessellation in two-dimensional space

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：Ⅲ-Ⅴ族化合物半導体はSiに代わる次世代材料として注目を集めている。本研究では、結晶の異方性を利用したアノードエッチングを用いて、自己配列したGaAsナノワイヤを作製し、電子エミッタとして動作することを実証した。また、外部電圧を印加しない微細加工法として、金を触媒とした化学エッチングを用いて周期100 nmのGaAsナノピラーアレイを作製した。併せて、エッチング液の組成やエッチング時間が、エッチング形態に及ぼす影響についても系統的に調査した。自発的に形成されるパターンを利用したナチュラルリソグラフィ技術は、広範囲で規則的な表面を形成する手法として新たな道筋を提示するものと期待できる。

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. In this study, we fabricated self-aligned GaAs nanowire arrays by the anodic etching of n-type GaAs (111)B using neither a mask nor a catalyst. Furthermore, we demonstrated the field-emission properties of the GaAs nanowires. Concerning the conditions of fabrication process without applying an external bias, we demonstrated that ordered nanopillar arrays with a periodicity of 100 nm can be fabricated on GaAs substrates using metal-assisted chemical etching with a patterned Au catalyst. The effects of etchant composition and etching time on the morphology of the etched GaAs substrate were also investigated. A natural lithographic approach based on the structural feature of spontaneously generated patterns will offer a new route to the fundamental study of the fabrication of ordered surfaces over large area.

研究分野：材料工学

キーワード：ナノ材料 材料加工・処理 自己組織化 半導体

### 1. 研究開始当初の背景

半導体素子をはじめ、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、パターンの微細化に伴い、波長の限界、特殊な装置を開発するための莫大な費用等が常に問題とされてきた。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として様々なリソグラフィ技術が提案された。例えば1995年にプリンストン大学のS. Y. Chouらによって提案されたナノインプリントリソグラフィは、その代表例といえる。当時の最先端技術で微細な凹凸パターンを持つマスター(鋳型)を作製後、高分子フィルムなどにプレス加工などで構造を転写する技術である。一度マスター基板を作製すれば多量にナノ構造を複製できるのが特徴である。しかしながら、通常のインプリントプロセスで得られる構造はマスター構造の反転構造に限定されるため、マスター基板の持つ初期パターンから多様なパターンを生み出すことは出来ない。

申請者らは、既存のビーム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形成能力(自己組織化能)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、ナノインプリント技術とも類似し、実験室レベル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、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。例えば、出発構造として真球状の微粒子の集合体(コロイド結晶)を用い、半導体基板表面の微細加工を検討してきた。同プロセスでは、微粒子の最密充填配置から二次元平面上の位置情報のみを抽出し、例えば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法を確立した。本申請課題に着手する以前の研究においては、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により、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(研究代表者:小野,研究分担者:阿相,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・企業と共同研究を遂行してきた実績がある。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と考えてきた。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、本手法の適用範囲を、マイクロからナノスケールへ移行することが研究課題の一つであった。

### 2. 研究の目的

半導体基板ならびに化合物半導体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、湿式プロセスを組み合わせたナチュラルリソグラフィ技術で、幾何学構造を高精度に制御したナノスケールの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新規に開発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、革新的なナノ構造材料を提供する汎用技術として発展させるために、二次元平面だけでなく基板深さ方向の三次元構造もパラメータの最適化を通じて制御することを目指した。また、特殊な反応場を持つ半導体材料は、量子デバイス、高効率光学デバイスなどへの応用が期待されることから、新たなナノ構造制御技術の開発を目指して本研究課題に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

本研究では、数学的概念(ボロノイ分割:二次元平面上への位置情報の付与)、自己組織化(物質固有の自発的秩序構造形成能力)、湿式プロセスを組み合わせ、幾何学構造を高精度に制御したナノスケールの半導体規則構造体を低コスト・高スループットで作製する技術について研究した。研究期間の前半は、ナノ構造作製技術の基本原則、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、当初の目的をほぼ達成した段階で、研究期間の後半は、二次元から三次元に加工対象を拡大し、補足的な二次加工を導入することで半導体の高次幾何学構造の制御を目指した。

半導体基板の加工法としては主に、水溶液中で加工対象を陽極として電圧/電流を印加する電気化学エッチング法と、貴金属を触媒とした化学エッチング(金属触媒エッチング)法の二種類を用いた。それぞれ、大学院修士課程の学生を研究協力者として、実験、データ整理、条件の最適化、学会発表等を効率的に進めた。

#### 4. 研究成果

本研究では、二次元平面のタイリング（ポロノイ分割）に基づく新規ナノ構造体の構造制御技術を提案・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すると共に、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目的として研究を進めてきた。その中でも特に、自発的に形成される化合物半導体ナノ構造の規則性・制御性、それらの制御原理を明らかにすることに重点をおいて研究に取り組んできた。以下に研究期間全体を通じての研究成果の概略を記す。

初年度（平成 26 年度）は、異方性エッチングを利用した半導体ナノ空間の制御に取り組み、Ⅲ族化合物半導体である GaAs を加工対象として、アノードエッチングを用いて直径 200 nm、長さ 100 μm の GaAs ナノワイヤを作製した（図 1）。

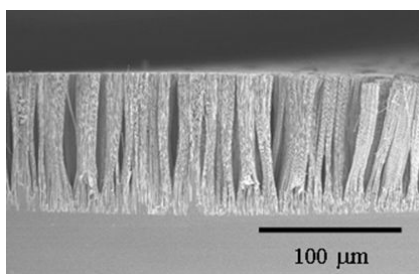


図 1 GaAs ナノワイヤアレイ

ワイヤ径はアノードエッチング時の電解パラメータによって決定され、特別なマスクなどを用いることなく、直径が均一にそろった GaAs ナノワイヤが得られた。ワイヤの長さはアノードエッチング時間に依存し、30 分の処理時間で長さ 100 μm のワイヤが作製された。作製した GaAs ナノワイヤの電子放出特性を評価した結果、電子エミッタとして動作することを確認した。本研究を通じて得られた成果は学術論文として公表した（H. Asoh ら、Materials Research Express, 2014 年）。その後、同ナノワイヤの電気伝導（トランジスタ）特性の評価も行い、構造や物性に関する基礎データを蓄積した。

平成 27 年度、平成 28 年度は、GaAs のアノードエッチングならびに結晶異方性エッチングに対するエッチング液（エッチャント）組成、エッチング時間などの影響に関して検討を継続した。前年度までに収集した基礎データを基に金属触媒を利用した GaAs の化学エッチング（金属触媒エッチング）にも取り組み、マイクロメートルオーダーの微細構造の作製に成功した（図 2、H. Asoh ら、Electrochim. Acta, 2015 年）。

その後、加工寸法をサブミクロン領域に変更し検討を継続した。例えば、100 nm 周期で規則的に金属触媒を付与した GaAs 基板を酸化剤の異なるエッチャント中でエッチングし、酸化剤濃度、温度、エッチング時間が最

最終的に形成されるエッチング形態に強く影響を及ぼすことを明らかにした。また、金属触媒で被覆した化合物半導体の表面積と周辺の未被覆部の面積割合もまた最終的に形成される表面の幾何学構造（凹凸パターン）に影響を及ぼす因子であることを見出した。本申請課題の研究期間内で整理し切れなかったデータならびに解決することができなかった実験上の課題に関しては、検討を継続し、今後も本研究成果の公開を積極的に行いたいと考えている。

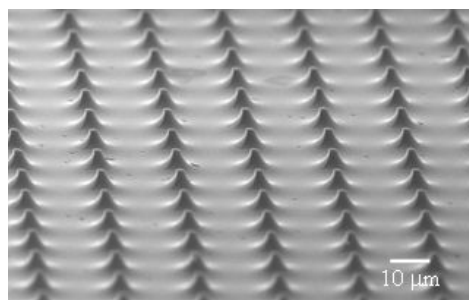


図 2 GaAs ピラーアレイ

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

S. Aikawa, K. Yamada, H. Asoh and S. Ono  
Gate modulation of anodically etched gallium arsenide nanowire random network, Japanese Journal of Applied Physics, **55**, (6S1), 06GJ06 (2016). 査読有

DOI:10.7567/JJAP.55.06GJ06

H. Asoh, Y. Suzuki and S. Ono  
Metal-Assisted Chemical Etching of GaAs Using Au Catalyst Deposited on the Backside of a Substrate, Electrochimica Acta, **183**, 8-14 (2015). 査読有

DOI:10.1016/j.electacta.2015.05.167

H. Asoh, S. Kotaka and S. Ono  
High-Aspect-Ratio Vertically Aligned GaAs Nanowires Fabricated by Anodic Etching, Materials Research Express, **1**, (4), 045002 (2014). 査読有

DOI: 10.1088/2053-1591/1/4/045002

〔学会発表〕(計 25 件)

学会発表（発表者名、題目、学会名など）

今井涼太、橋本英樹、阿相英孝、金ナノドットを触媒とした GaAs の化学エッチングに対するエッチング条件の影響、電気化学会第 84 回大会（首都大学東京、東京、2017 年 3 月 25 日）

H. Asoh, H. Hashimoto and S. Ono (招待講演)  
Fabrication of nanostructured semiconductor surfaces using anodic porous alumina and metal-assisted chemical etching, The 3rd Korea-Japan Joint Symposium for ARS and ESS (Jeju-island, Korea, 2016 年 11 月 26 日)

今井涼太, 橋本英樹, 阿相英孝, 金属触媒エッチングによる GaAs ナノピラーの作製, 日本化学会第 6 回 CSJ 化学フェスタ(タワーホール船堀, 東京, 2016 年 11 月 16 日)

今井涼太, 橋本英樹, 阿相英孝, 金ドットアレイを利用した GaAs の金属触媒エッチング, 表面技術協会第 134 回講演大会(東北大学, 宮城, 2016 年 9 月 1 日)

伊藤大喜, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子, GaAs の金属触媒エッチングに対する電圧印加の効果, 表面技術協会第 133 回講演大会(早稲田大学, 東京, 2016 年 3 月 23 日)

山田航平, 相川慎也, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子, アノードエッチングにより作製した GaAs ナノワイヤの電気特性に対する対する湿式水素曝露効果, 第 63 回応用物理学会春季学術講演会(東京工業大学, 東京, 2016 年 3 月 20 日)

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

山田航平, 相川慎也, 阿相英孝, 小野幸子, アノードエッチングで作製した GaAs ナノワイヤの電気伝導特性, 日本化学会秋季事業第 5 回 CSJ 化学フェスタ 2015(タワーホール船堀, 東京, 2015 年 10 月 15 日)

D. Ito, H. Asoh and S. Ono, Effect of Etchant Composition on Surface Morphology of GaAs during Anisotropic Chemical Etching, 228th Meeting of the Electrochemical Society (Phoenix, USA, 2015 年 10 月 13 日)

山田航平, 相川慎也, 阿相英孝, 橋本英樹, 小野幸子, アノードエッチングで作製した GaAs ナノワイヤの表面構造と物性評価, 電気化学会第 82 回大会(埼玉工業大学, 埼玉, 2015 年 9 月 12 日)

伊藤大喜, 橋本英樹, 阿相英孝, 小野幸子, GaAs の金属触媒エッチングに対するドーパントおよびエッチャント組成の影響, 表面技術協会第 132 回講演大会(信州大学, 長野, 2015 年 9 月 10 日)

伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子, GaAs の湿式エッチングに対するエッチャント組成の影響, 電気化学会第 82 回大会(横浜国立大学, 神奈川, 2015 年 3 月 15 日)

鈴木裕太, 阿相英孝, 小野幸子, 金属触媒エッチングによる GaAs のマイクロパターンニング, 表面技術協会第 131 回講演大会(関東学院大学, 神奈川, 2015 年 3 月 4 日)

阿相英孝, 小野幸子(依頼講演), 種々の化学エッチングを用いた化合物半導体の微細加工, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス(いこいの村あしがら, 神奈川, 2014 年 11 月 21 日)

伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子, アノードエッチングにより作製した GaAs ナノワイヤの電子放出特性, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス

(いこいの村あしがら, 神奈川, 2014 年 11 月 20 日)

鈴木裕太, 阿相英孝, 小野幸子, III-V 族半導体の金属触媒エッチングによるパターンニング, 金属のアノード酸化皮膜の機能化部会 第 31 回 ARS 足柄コンファレンス(いこいの村あしがら, 神奈川, 2014 年 11 月 20 日)

Y. Suzuki, H. Asoh and S. Ono, Fabrication of Ordered Microstructure on III-V Semiconductor by Metal-Assisted Chemical Etching, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014) (Okinawa, Japan, 2014 年 11 月 6 日)

S. Ono and 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) (Okinawa, Japan, 2014 年 11 月 6 日)

D. Ito, H. Asoh and S. Ono, Fabrication of High-Aspect-Ratio GaAs Nanowires by Anodic Etching and Their Electron Emission Property, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT 2014) (Okinawa, Japan, 2014 年 11 月 6 日)

伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子, 湿式エッチングによる GaAs ナノワイヤの作製とその電子放出特性, 日本化学会秋季事業 第 4 回 CSJ 化学フェスタ 2014(タワーホール船堀, 東京, 2014 年 10 月 16 日)

⑲鈴木裕太, 阿相英孝, 小野幸子, 貴金属触媒エッチングによる III-V 族化合物半導体のマイクロ構造作製, 2014 年電気化学秋季大会(北海道大学, 北海道, 2014 年 9 月 27 日)

⑳伊藤大喜, 阿相英孝, 小野幸子, 種々のエッチャントを用いた GaAs の湿式エッチング, 表面技術大会第 130 回講演大会(京都大学, 京都, 2014 年 9 月 22 日)

㉑Y. Suzuki, H. Asoh and S. Ono, Photoetching of InP with Noble Metal Catalyst 65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (Lausanne, Switzerland, 2014 年 9 月 2 日)

㉒Y. Suzuki, H. Asoh and S. Ono, Fabrication of InP Line Pattern by Metal Assisted Chemical Etching under UV Irradiation, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (Sapporo, Japan, 2014 年 6 月 5 日)

㉓H. Asoh and S. Ono, Fabrication of InP Microhole Arrays by Site-selective Anodic Etching and Subsequent Chemical Etching, 2nd International Symposium on Anodizing Science and Technology (Sapporo, Japan, 2014 年 6 月 5 日)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件), 取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

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

## 6．研究組織

### (1)研究代表者

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

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

小野 幸子 (ONO, Sachiko)

工学院大学・工学部・教授

研究者番号：90052886

### (4)研究協力者

今井 涼太 (IMAI, Ryota)

山田 航平 (YAMADA, Kohei)

伊藤 大喜 (ITO, Daiki)

鈴木 裕太 (SUZUKI, Yuta)