

学位論文題名

Formation and characterization of III-V compound semiconductor one-dimensional nanostructures

(III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造の形成と評価)

学位論文内容の要旨

近年、ナノメートル領域の寸法を有する半導体細線構造が、化学合成的な手法により安価かつ大量に生産可能になりつつある。半導体ナノワイヤと呼ばれるこの一次元ナノ構造は、その電氣的・光学的特性や結晶構造が評価されると同時に、これをデバイスの基本構成要素として用いた集積デバイスへの応用が提案されるなど、とりわけ欧米の研究機関で盛んに研究が行われ始めている (Gadiksen et al., *Nature*, 415, 617 (2002))。また、半導体のロードマップ委員会 ITRS においても、MOSFET スケーリング則の限界以降のプレーナー代替材料に半導体ナノワイヤが候補として挙げられている (<http://www.itrs.net/Links/2006Update/FinalToPost/04.PIDS2006Update.pdf>)。国内においても、ナノフォトニクス (M. Ohtsu et al., *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, 8, 839 (2002)) の概念の中で ZnO ナノワイヤが重要な構成要素として挙げられている。このように半導体ナノワイヤの研究は、さまざまな応用の可能性を有しているが黎明期にあり、研究課題は多岐にわたる。

このような背景において、本論文では、III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造の形成に関して、有機金属気相選択成長法 (SA-MOVPE 法) と陽極エッチング法を用いて、その形成機構と光学特性といった基礎物性を評価することを目的とし、集積デバイス応用の観点から、実験的検討を行った。さらに、ここで得られた知見をもとに、SA-MOVPE 法に中心として、化合物半導体ナノワイヤ中のヘテロ構造作製によるバンドエンジニアリングと Si 基板上へのナノワイヤアレイの作製について、実験的検討を行った。本論文は 7 章から構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第一章では、本研究の背景と目的を述べるとともに各章の概要を記している。

第二章では、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの作製方法について、SA-MOVPE 法と陽極エッチング法について記している。SA-MOVPE 法は、本研究室独自の結晶成長技術であり、半導体基板上に非晶質薄膜を堆積し、リソグラフィ技術とエッチング技術により開口部を設け、その開口部のみ選択的に結晶成長を行うボトムアップとトップダウン技術を融合した独自の技術である。成長は成長速度の遅い面方位で律速するファセッティング機構に従うため、VLS 成長法のような金属触媒を必要とせず、自己組織的にサイズが均一化される。また、リソグラフィによって、自在に位置決めを行うことが可能である。この成長法をナノワイヤ作製に応用すれば、ナノワイヤの均一性と位置制御性を克服することができる。

第三章では、SA-MOVPE 法による InAs ナノワイヤの作製と成長機構について述べている。InAs は III-V 族化合物半導体の中でも室温における電子の移動度が高く、表面フェルミ準位が伝導帯中にあるため、表面空乏層の影響が少なく、ナノ構造の中でもとりわけ表面空乏層の影響を受けやすいナノワイヤに対して最適な材料といえる。本章では、SA-MOVPE 法による InAs ナノワイヤ成長は、成長温度に大きく依存し、ナノワイヤに最適な成長は 540-600 度と非常に狭い成長ウィンドウでのみ生じることが分かり、このウィンドウよりも低温成長の場合は、 $\langle -110 \rangle$ 方向 (横方向) 成長を生じ、均一性が極端に損なわれる一方で、高温成長の場合は、(111)B 面近傍での As 脱離を生じるために、アスペクト比が極端に小さいロッドが形成されることを明らかにした。

また、InAs ナノワイヤの長さは、直径の2乗に比例することが分かった。この関係は、プレーナー基板で成長し得る InAs の体積量が、マスクを作製したことによって、マスク開口部の成長に加算されたことを示しており、In 原料のマスクおよび垂直ファセット上の表面拡散がナノワイヤ成長に寄与していることを示している。これらの結果から、マスクパターンの開口直径でナノワイヤの長さを制御できることを明らかにした。さらに、AsH₃ 分圧により、長さ方向の成長速度を制御できることを示した。

次に、この方法で作製された InAs ナノワイヤの結晶構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価し、結晶構造は、閃亜鉛鉱型結晶構造、ウルツ鉱型結晶構造が 1~3 原子層 (ML) 間隔で含まれる多形構造になることを示した。また、この多形構造は、回転双晶が 1~3 原子層毎に結晶構造に導入されることにより、生じることを明らかにした。本章で観察された結晶構造は、これまでに報告例のない、極めて特殊な結晶構造を有している。

第四章は、第3章で明らかにした InAs ナノワイヤ選択成長について、単に同一基板上の成長に限らず、他の InP, GaAs 基板などの III-V 化合物半導体基板においても作製できることを示した。また、そのヘテロ界面を断面 TEM により評価することで、InAs ナノワイヤ-基板界面には、格子不整合に促ったミスフィット転位が導入されないことを示し、SA-MOVPE 法におけるナノワイヤヘテロエピタキシャル成長は、通常のヘテロエピタキシャル成長と異なる成長様式をとることを示した。さらに、作製された InAs ナノワイヤの結晶構造は、InAs 基板上の InAs ナノワイヤの結晶構造と同じ構造をとることを確認し、ラマン散乱測定において、ナノワイヤ構造特有の多重フォノンモードを観察した。また、観察されたフォノンスペクトルと電子回折像から、この InAs ナノワイヤの格子定数を推定した。

さらに、ここで得られた、InAs ナノワイヤヘテロエピタキシャル成長の知見を応用し、SA-MOVPE 特有のナノワイヤ成長機構とその利点を積極的に利用した、横方向成長のない縦型量子井戸ナノワイヤの作製プロセスを考案し、GaAs ナノワイヤ中に GaAs/InAs/GaAs 縦型量子井戸を作製した。発光特性評価により、1 ML の InAs 量子井戸層に相当した非常に半値幅の狭い発光を観測し、ナノワイヤ中に量子井戸層が作製されたことを示した。

第五章では、これまでに得られた知見を利用し、Si 基板上に直径 50 nm からなる InAs 垂直ナノワイヤアレイを作製することに成功した。この結果から、Si 基板上に III-V 族化合物半導体ナノワイヤを集積するには、Si 基板表面における V 族原子の被覆状態が重要となることを明らかにした。正確に位置制御された InAs ナノワイヤを Si 上に高均一、高密度に作製した報告例はこれまでになく、本研究で得られたナノワイヤ作製技術は、集積デバイス応用に対して、有効な技術であることを示した。

第六章では、GaP について、ボトムアップ技術である陽極エッチング法とボトムアップ技術とトップダウン技術を融合した SA-MOVPE 法の二つの作製技術について、GaP ナノワイヤ作製について実験的検討を行い、それぞれの技術におけるナノワイヤ成長機構を評価した。そして、陽極エッチングで作製した直径 50 nm 程度の GaP ナノワイヤから、ナノ構造特有の発光を観察し、SA-MOVPE 法では、GaP ナノワイヤを極めて高均一に位置制御性良く作製できることを明らかにした。

第七章では、本論文の結論を述べるとともに、将来の展望についてを記した。

以上、本研究は、III-V 化合物半導体一次元ナノ構造の作製と評価に関して、まず InAs ナノワイヤを独自の技術である SA-MOVPE 法を用いて作製し、その成長機構を明らかにするとともに、Si 基板に代表される格子不整合系基板上の InAs ナノワイヤの作製にも成功した。次に、GaP ナノワイヤについては、陽極エッチング法及び SA-MOVPE 法により作製し、その光学特性を評価するとともに、高集積化への応用へ向けて SA-MOVPE 法による位置制御性の検討を行った。さらに、SA-MOVPE 法の利点を応用した、横方向成長のない完全な量子井戸構造作製プロセスを考案し、GaAs/InAs/GaAs 量子井戸ナノワイヤの作製と光学的評価を行った。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 福 井 孝 志
副 査 教 授 本 久 順 一
副 査 教 授 橋 詰 保
副 査 准教授 原 真二郎

学 位 論 文 題 名

Formation and characterization of III-V compound semiconductor one-dimensional nanostructures

(III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造の形成と評価)

近年、ナノメートル領域の寸法を有する半導体量子細線構造が、化学合成的な手法により安価かつ大量に生産可能になりつつある。半導体ナノワイヤと呼ばれるこの一次元ナノ構造は、その電氣的・光学的特性や結晶構造が評価されると同時に、これをデバイスの基本構成要素として用いた集積デバイスへの応用が提案されるなど、とりわけ欧米の研究機関で盛んに研究が行われ始めている。このような背景において、本論文では、III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造の形成に関して、有機金属気相 (MOVPE) 選択成長法と陽極エッチング法を用いて、その形成機構と光学特性といった基礎物性を評価することを目的とし、集積デバイス応用の観点から、実験的検討を行っている。さらに、ここで得られた知見をもとに、MOVPE 選択成長法を中心として、化合物半導体ナノワイヤ中のヘテロ構造作製によるバンドエンジニアリングと Si 基板上へのナノワイヤアレイの作製について、実験的検討を行っている。本論文は 7 章から構成されている。

第一章では、本研究の背景と目的を述べるとともに各章の概要を記している。

第二章では、III-V 族化合物半導体ナノワイヤの作製方法について記している。MOVPE 選択成長法は、本研究室独自の結晶成長技術であり、半導体基板上に非晶質薄膜を堆積し、リソグラフィ技術とエッチング技術により開口部を設け、その開口部のみに選択的に結晶成長を行う、ボトムアップとトップダウン技術を融合した独自の技術である。

第三章では、MOVPE 選択成長法による InAs ナノワイヤの作製と成長機構について述べている。MOVPE 選択成長法による InAs ナノワイヤ成長は、その成長温度に大きく依存し、InAs ナノワイヤ成長に最適な成長温度は、540-600° C と、非常に狭い温度範囲でのみ生じることが明らかにされた。

次に、この方法で作製された InAs ナノワイヤの結晶構造を透過型電子顕微鏡 (TEM) で評価し、結晶構造は、閃亜鉛鉱型結晶構造、ウルツ鉱型結晶構造が 13 原子層 (ML) 間隔で含まれる多形構造になることを示している。

第四章は、InAs ナノワイヤ選択成長について、InP, GaAs 基板などの III-V 族化合物半導体基板に

においても作製できることを示した。また、そのヘテロ成長界面を断面 TEM により評価することで、InAs ナノワイヤ-基板界面には、格子不整合に従ったミスフィット転位ではなく、周期性の無い転位が導入されていることをしめし、このナノワイヤヘテロエピタキシャル成長では、通常のヘテロエピタキシャル成長とことなる成長様式をとることを示している。

第五章では、これまでに得られた知見をもとに、Si 基板上に直径 50 nm からなる InAs 垂直ナノワイヤアレイを作製することに成功した。この結果から、Si 基板上に III-V 族化合物半導体を集積するには、Si 基板表面における V 族原子の被覆状態が重要になることを明らかにしている。

第六章では、GaP について、ボトムアップ技術である陽極エッチング法と、MOVPE 選択成長法の二つの作製技術について、GaP ナノワイヤ作製について、実験的検討を行い、それぞれの作製技術におけるナノワイヤ成長機構を評価した。そして、陽極エッチング法で作製した、直径 50 nm 程度の GaP ナノワイヤから、ナノ構造特有の発光を観察し、MOVPE 選択成長法では、GaP ナノワイヤを極めて高均一に、位置制御性良く作製できることを明らかにしている。

第七章では、本論文の結論を述べるとともに、将来の展望について記している。

以上、本研究は、III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造の作製と評価に関して、まず、InAs ナノワイヤを独自の技術である MOVPE 選択成長法を用いて作製し、その成長機構を明らかにするとともに、Si 基板に代表される格子不整合系基板上の InAs ナノワイヤの作製、集積化にも成功した。次に、GaP ナノワイヤについては、陽極エッチング法及び MOVPE 選択成長法により作製し、その光学特性を評価するとともに、高集積化への応用へ向けて SA-MOVPE 法による位置制御性の検討を行っている。

これを要するに、著者は、III-V 族化合物半導体一次元ナノ構造の形成において、MOVPE 選択成長法を用いた新しい作製方法確立し、ナノワイヤ選択成長のメカニズムの解明、MOVPE 選択成長法を用いたナノワイヤの集積化応用に関し、有益ないくつかの新知見を得た。これらの結果は、結晶工学、半導体工学、光・電子デバイス工学の進歩に対して、幅広く貢献すると考えられる。よって、著者を北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格があるものと認める。