

学 位 論 文 題 名

# Growth Mechanism of III-V Semiconductor Nanowires by Selective Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy

（有機金属気相選択成長法によるIII-V族化合物半導体ナノワイヤの  
成長メカニズムの研究）

## 学位論文内容の要旨

数十ナノメートルの直径を有する一次元量子細線構造である半導体ナノワイヤは、その特徴的な形状に起因する量子効果、表面積効果を利用することによって、次世代電子・光デバイスの材料として期待されている。特に III-V 族化合物半導体ナノワイヤは、ヘテロ構造を作製することで、光デバイスや、電子デバイスなどに広く応用できる可能性を持つことから近年注目されている。半導体ナノワイヤの成長には、従来、Au 粒子などを触媒材料に用いた気相-液相-固相 (Vapor-Liquid-Solid; VLS) 成長法がプロセスの簡便さから広く使われてきた。しかし、VLS 法は、触媒を介する結晶成長法であるため、ナノワイヤ中に触媒が不純物として混入することにより素子の特性劣化を引き起こす懸念があるほか、精密なワイヤの位置サイズ制御が困難であるなどの課題がある。この VLS 法に対し、有機金属気相選択成長法は、触媒を用いない半導体結晶成長手法であるため、触媒物質による汚染の影響を回避すると同時に、リソグラフィ技術により精密に作製されたマスクパターンにより位置・サイズの制御がナノメートルオーダーで可能である。この手法を (111) 面基板上におこなうと、成長条件を適切に設定することで [-110] 垂直側面によって囲まれた六角柱のナノワイヤ構造を作製することができるものの、その詳細な成長特性及び結晶成長メカニズムに関しては未解明の部分が多く、VLS 法との相違点等も含め議論となっていた。本研究では、この有機金属気相選択成長法によるナノワイヤの成長メカニズムを解明し、ナノワイヤのデバイス応用に向けた基礎成長技術の確立を目指す。

本論文は第 1 章から第 6 章までで構成されている。以下に各章の要旨を示す。

第 1 章は、本研究の背景と目的について示すとともに各章の概要を説明している。

第 2 章は、これまで報告された半導体ナノワイヤ成長に関する研究報告を体系的に述べるとともに、本研究の位置づけを説明する。

第 3 章は、本研究で用いた有機金属気相選択成長法の基本的な成長特性を述べ、構造作製及び分析に用いた装置の説明に関して説明している。

第 4 章は、GaAs の有機金属気相選択成長法に焦点を当て、ナノワイヤの基本的な成長特性に関して議論している。GaAs を異なる面方位の基板上に選択成長させることで、ナノワイヤ構造は特定の面方位基板上にのみ成長することを確認した。この結果から、有機金属気相選択成長法によるナノワイヤ成長がファセッティング成長機構であり、金属触媒に起因した VLS 成長法とは全く異なる成長機構であることを証明した。さらに、ファセッティング成長機構の特性を利用して、成長条件を変えることで、ナノワイヤ構造の縦方向および横方向の成長を独立して制御できることを明らかにした。この結果により、一連の成長でナノワイヤ中にヘテロ構造を縦（軸）方向及び横（動径）方向それぞれ独立して形成する要素技術を確認し、薄膜成長では不可能であった、様々な優れた三次元的なデバイス構造の作製が可能であることを示した。

第5章は、GaAs ナノワイヤの特異な成長特性および成長過程が、回転双晶発生に起因するという成長モデル (Twinning growth model) を提案した。このモデルは、成長初期段階で四面体状の結晶が形成される過程で、結晶上面で回転双晶が形成されることで、六角柱の側面を構成する方向への横方向成長が進展し、最終的に六角柱状の結晶へと変化するというモデルである。このモデルを実証するために、初期段階での成長初期過程における回転双晶を含む四面体構造の発生頻度に対する、成長条件依存性とマスク開口部の直径依存性に関して解析した。その結果、ナノワイヤ成長速度と成長中の回転双晶の発生頻度との相関関係を明らかにし、成長モデルを実験的に実証した。また、GaAs ナノワイヤの透過型電子顕微鏡観察より、成長構造中の回転双晶の存在確率を詳細に解析することで、回転双晶の発生頻度は GaAs(111)B 面における表面再構成と相関関係があることを明らかにし、回転双晶の発生メカニズムを解明した。

第6章は、InP ナノワイヤの選択成長において確認される、成長条件に依存した結晶構造の変化について議論している。InP ナノワイヤは、成長条件を変化させることで、バルク結晶と同様の閃亜鉛鉱構造 (ZB) の結晶構造を有するものと、ウルツ鉱構造 (WZ) を有するものが得られている。InP ナノワイヤで構造相転移が起きる境界の成長条件下で成長した InP ナノワイヤの外観形状と結晶構造を評価し、相転移機構を明らかにした。

第7章は、InP ナノワイヤの成長方向に着目した。InP ナノワイヤは、成長基板の面方位が (111)A の場合は基板に垂直にナノワイヤが成長するが、(111)B 基板を用いた場合は成長条件を変えることにより、三回対称の [111]A 方向にワイヤ構造が成長する、テトラポット状の三方向成長構造が得られることがわかっている。本章では、成長構造の結晶構造を評価することで三方向成長構造の成長メカニズムを明らかにするとともに、InP ナノワイヤ成長中に Zn ドーピングを行い、各ファセットの表面状態を変化させることで (111)B 面上にも六角柱のワイヤ構造が成長可能であることを示した。この結果は同時に、シリコンのような無極性基板上に III-V 半導体ナノワイヤを成長させる際に、成長条件によって成長方向を制御可能であることを示している。

第8章は、上記の研究により解明したナノワイヤの基礎成長機構を応用し、安価で省資源な発光デバイス作製を目的としたポリシリコン薄膜上のナノワイヤ成長を行い、成長過程の分析を行った。ポリシリコン薄膜を堆積させた基板を用いて GaAs の MOVPE 選択成長を行い、六角柱構造の GaAs ナノワイヤ成長を確認した。開口部には、ナノワイヤ構造の他に、ヒロック状の構造と成長が起きていない開口部があった。これらの成長構造の存在確率を、開口部の直径依存性と成長条件依存性について分析し、開口部とポリシリコン結晶粒のサイズの関係から成長構造の成長モデルに関して考察を行い、成長構造依存性の原理を解明した。また、成長条件により、ワイヤ構造の成長確率と成長レートを高めることができることを明らかにした。

第9章では以上のことをまとめて結論を出し、将来の展望を述べている。

# 学位論文審査の要旨

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

## 学 位 論 文 題 名

### Growth Mechanism of III-V Semiconductor Nanowires by Selective Area Metalorganic Vapor Phase Epitaxy

(有機金属気相選択成長法によるIII-V族化合物半導体ナノワイヤの  
成長メカニズムの研究)

数十ナノメートルの直径を有する一次元量子細線構造である半導体ナノワイヤは、その特徴的な形状に起因する量子効果、表面積効果を利用することによって、次世代電子・光デバイスの材料として期待されている。特に III-V 族化合物半導体ナノワイヤは、ヘテロ構造を作製することで、光デバイスや、電子デバイスなどに広く応用できる可能性を持つことから近年注目されている。半導体ナノワイヤの成長には、従来、Au 粒子などを触媒材料に用いた気相-液相-固相 (Vapor-Liquid-Solid; VLS) 成長法がプロセスの簡便さから広く使われてきた。しかし、VLS 法は、触媒を介する結晶成長法であるため、ナノワイヤ中に触媒が不純物として混入することにより素子の特性劣化を引き起こす懸念があるほか、精密なワイヤの位置サイズ制御が困難であるなどの課題がある。

この VLS 法に対し、有機金属気相選択成長法は、触媒を用いない半導体結晶成長手法であるため、触媒物質による汚染の影響を回避すると同時に、リソグラフィ技術により精密に作製されたマスクパターンにより位置・サイズの制御がナノメートルオーダーで可能である。この手法を (111) 面基板上におこなうと、成長条件を適切に設定することで 110 垂直側面によって囲まれた六角柱のナノワイヤ構造を作製することができるものの、その詳細な成長特性及び結晶成長メカニズムに関しては未解明の部分が多く、VLS 法との相違点等も含め議論となっていた。

本論文は、この有機金属気相選択成長法によるナノワイヤの成長メカニズムを解明し、ナノワイヤのデバイス応用に向けた基礎成長技術の確立を目指すものである。以下に各章の要旨を示す。第 1 章は、本研究の背景と目的について示すとともに各章の概要を説明している。第 2 章は、これまで報告された半導体ナノワイヤ成長に関する研究報告を体系的に述べるとともに、本研究の位置づけを説明する。第 3 章は、本研究で用いた有機金属気相選択成長法の基本的な成長特性を述べ、構造作製及び分析に用いた装置の説明に関して説明している。

第 4 章は、GaAs の有機金属気相選択成長法に焦点を当て、ナノワイヤの基本的な成長特性に関して議論している。GaAs を異なる面方位の基板上に選択成長させることで、ナノワイヤ構造は特定の面方位基板上にのみ成長することを確認した。この結果から、有機金属気相選択成長法によるナノワイヤ成長がファセッティング成長機構であり、金属触媒に起因した VLS 成長法とは全く異なる成長機構であることを証明した。

第 5 章は、GaAs ナノワイヤの特異な成長特性および成長過程が、回転双晶発生に起因するという

成長モデル (Twinning growth model) を提案した。このモデルは、成長初期段階で四面体状の結晶が形成される過程で、結晶上面で回転双晶が形成されることで、六角柱の側面を構成する方向への横方向成長が進展し、最終的に六角柱状の結晶へと変化するというモデルである。

第 6 章は、InP ナノワイヤの選択成長において確認される、成長条件に依存した結晶構造の変化について議論している。InP ナノワイヤは、成長条件を変化させることで、バルク結晶と同様の閃亜鉛鉱構造 (ZB) の結晶構造を有するものと、ウルツ鉱構造 (WZ) を有するものが得られている。

第 7 章は、成長構造の結晶構造を評価することで三方向成長構造の成長メカニズムを明らかにするとともに、InP ナノワイヤ成長中に Zn ドーピングを行い、各ファセットの表面状態を変化させることで (111)B 面上にも六角柱のワイヤ構造が成長可能であることを示した。

第 8 章は、安価で省資源な発光デバイス作製を目的としたポリシリコン薄膜上のナノワイヤ成長を行い、成長過程の分析を行った。ポリシリコン薄膜を堆積させた基板を用いて GaAs の MOVPE 選択成長を行い、六角柱構造の GaAs ナノワイヤ成長を確認した。第 9 章では以上のことをまとめて結論を出し、将来の展望を述べている。

これを要するに、著者は、半導体ナノワイヤの形成機構に関する新知見を得たものであり、半導体ナノテクノロジー分野の発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。