

トピックス メタルアシストエッチングを用いた垂直配列シリコンナノワイヤ配列の形成

著者	清水 智弘
雑誌名	理工学と技術 : 関西大学理工学会誌 = Engineering & technology
巻	19
ページ	55-58
発行年	2012-11-16
その他のタイトル	Fabrication of vertically oriented silicon nanowire arrays on silicon substrate using metal assisted etching method
URL	http://hdl.handle.net/10112/7508

メタルアシストエッチングを用いた 垂直配列シリコンナノワイヤ配列の形成

清水 智 弘*

Fabrication of vertically oriented silicon nanowire arrays on silicon substrate using metal assisted etching method

Tomohiro SHIMIZU

要 約

半導体ナノワイヤは高効率太陽電池や高感度バイオセンサなど様々な用途が期待されている材料である。特にシリコンナノワイヤはCMOSテクノロジーとの高い親和性から注目を集めている。本稿ではこの金属触媒と溶液を用いたシリコンナノワイヤの自己組織的な形成方法とその形状制御の試みについて説明する。

1. 序 論

ここ数年“ナノ”という言葉がメディアや商品名などで頻繁に目にするようになった。ここで用いられているナノとは大きさ (nm) のことで、 10^{-9} m を意味する。結晶中の原子の格子間隔は0.1nm オーダーであるから、ナノスケール材料は原子を数十個～数1000個程度並べた大きさである。このようなナノ材料は通常我々が目にする大きさの材料 (バルク) にはない、特異な性質を示すようになる。

近年では、装置や分析手法の進歩により、ナノ材料の研究は飛躍的な発展を遂げ、様々な形状 (粒子、薄膜、ワイヤ) や元素の材料が合成可能となった。このナノ材料の中でも最近特に半導体ナノワイヤの研究が盛んに行われている。ナノワイヤは直径が数 nm ～数百 nm の紐状の材料である。その強い一軸異方性や同一体積の粒子や薄膜と比較して最大の表面積を持つ材料である。このような一次元材料はカーボンナノチューブが早くから注目され研究されているが、電気特性の制御が困難であることから、電気デバイスへの応用は困難である。そこで、近年ではシリコン、ゲル

マニウムを用いた半導体ナノワイヤや GaAs, GaN などの化合物半導体ナノワイヤが注目を集めている。半導体ナノワイヤはラップゲート MOS トランジスタ¹⁾ やバイオセンサ²⁾、太陽電池³⁾ などへの応用が考えられている。このような応用の場合、基板に対して垂直方向に配向したナノワイヤの二次元配列構造が非常に有効であり、Vapor-Liquid-Solid 成長法⁴⁻⁶⁾ や基板のエッチングによるナノワイヤの成長方法⁷⁻¹¹⁾ が研究されている。本研究では、低温での成長や大面積での合成に有利であるエッチングによる方法でナノワイヤ作製を検討した。

2. メタルアシストエッチング法による シリコンナノワイヤの形成

メタルアシストエッチングとはシリコン基板上に金や銀などを薄く堆積し、それを触媒として直下のシリコンを選択的にエッチングする方法である。このとき、触媒の形状がナノ粒子の場合はエッチングされるシリコン基板はポーラス構造となり、触媒がアンチドットパターンの場合はシリコンナノワイヤとなる。本実験では触媒に銀を用いて実験を行った。硝酸銀溶液は置換メッキでシリコン基板上に銀を堆積することが知られている。このとき、銀は自然に直径数十 nm のポーラス構造 (アンチドットパターン) を形成するため、それをエッチング触媒として用いることで、シリコンナノワイヤ配列が得られる。

図1にはメッキ後の銀触媒の表面 SEM 像を示す。部分的に数 μ m の長さの亀裂が入っている個所が観察された。図2には Si (100) 基板をメタルアシストエッチングした後の試料の断面 SEM 像を示す。基板に対し垂直方向にエッチングが行われ、ナノワイヤが垂直

原稿受付 平成24年9月21日

*システム理工学部 機械工学科 助教

に配列している様子が観察できる。しかし、ナノワイヤの径の太さや位置にはばらつきがある。さらに、部分的にはナノワイヤとして孤立しておらず、ウォール状になっている個所が観察された。これはめっき後に触媒の銀の膜に亀裂が入っていたためであると推測される。図9にはエッチング時間とナノワイヤ長さの依

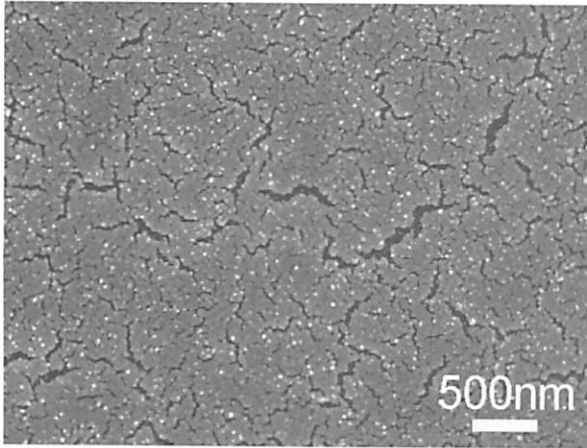


図1 銀めっき後シリコン基板表面のSEM像

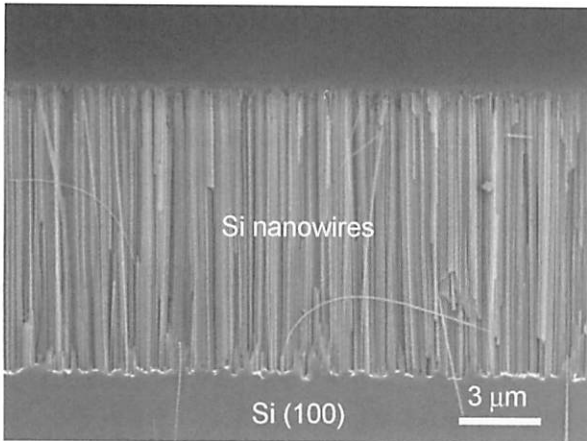


図2 基板上的シリコンナノワイヤ配列の断面図

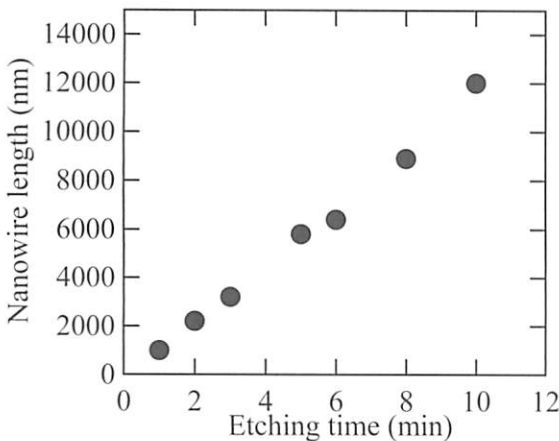


図3 シリコンナノワイヤ長さの時間依存性

存性を示す。図のようにワイヤ長さは時間に比例し、制御が可能であることがわかる。直径や配列を制御するためには触媒となる金属膜の形状の制御が必要不可欠となる。

3. シリコンナノワイヤ形状の硝酸銀濃度依存性

シリコン基板上への触媒銀のめっき形状をコントロールすることが、ナノワイヤを得るために非常に重要である。ここではめっき溶液中の硝酸銀濃度を変えることで、シリコンのエッチング形状がどのように変化するかを観察した。図3に様々な硝酸銀濃度を用いた時のシリコン表面のエッチング形状のSEM像を示す。硝酸銀濃度が高くなると共に、エッチング形状はナノワイヤ(a)からウォール状(b)の構造となり、最終的にはなにも構造の現れないフラット(b)な構造を観察した。それぞれの構造をナノワイヤ (NW)、ウォール (p-wall)、構造無し (polished) と定義して作製

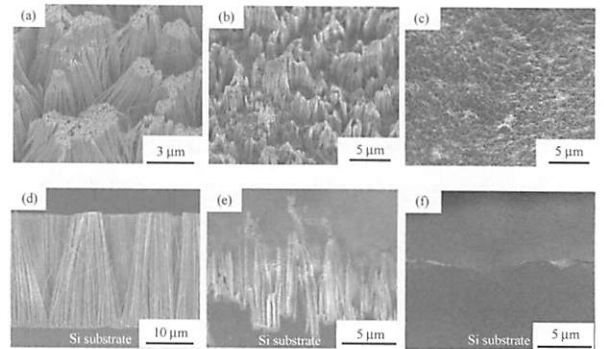


図4 硝酸銀濃度(a)0.02, (b)0.05, (c)0.16Mをそれぞれ用いてエッチングしたシリコン表面の鳥瞰図。(d)-(f)はそれぞれ上の図に対応した断面像

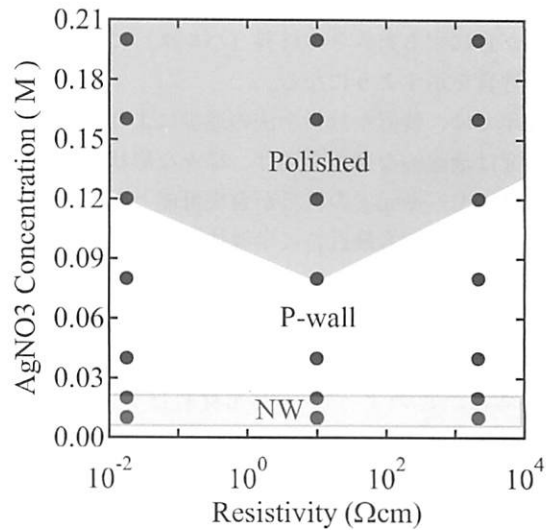


図5 シリコンエッチング形状の硝酸銀および基板抵抗率依存性

した相図を図5に示す。ここで横軸はエッチングに用いた基板の抵抗率である。基板の抵抗率の違いにより、めっきされる銀の形状に差異が出ることを期待したが、系統的なエッチン形状の抵抗率依存性はここでは観測されなかった。いずれの抵抗率の基板においても硝酸銀濃度の上昇とともにNWからpolishedになる傾向を観察した。

4. 自己組織ナノホール配列を用いた規則配列シリコンナノワイヤの形成

メタルアシストエッチングを用いたシリコンのナノワイヤの形成法は、真空プロセスを用いずにナノワイヤを大面積に形成することが可能であるため、工業上非常に有用である。しかし、ナノワイヤの配置や直径などを制御するためには、触媒となる金属のナノメートルスケールでの制御が必要となる。本節では自己組織化によるナノホールパターンを陽極酸化アルミナで形成し、それをエッチングマスクとして用いることでシリコン基板上の触媒金属にパターンを転写する。さらに触媒金属のホールパターンを用いてメタルアシストエッチングを行い、直径を制御したシリコンナノワイヤの規則配列の作製を試みた。図6に本実験で用いたシリコンナノワイヤ作製プロセスの模式図を示す。まずSi(100)基板上にスパッタにより金を約50nm堆積する。続いて自己組織化プロセスによりAAOマスクを作製し、アルミ板から剥離した後、金薄膜上にトランスファーする。ポリスチレン保護膜をクロロホルムで完全に除去し、AAOホールパターンをマスク

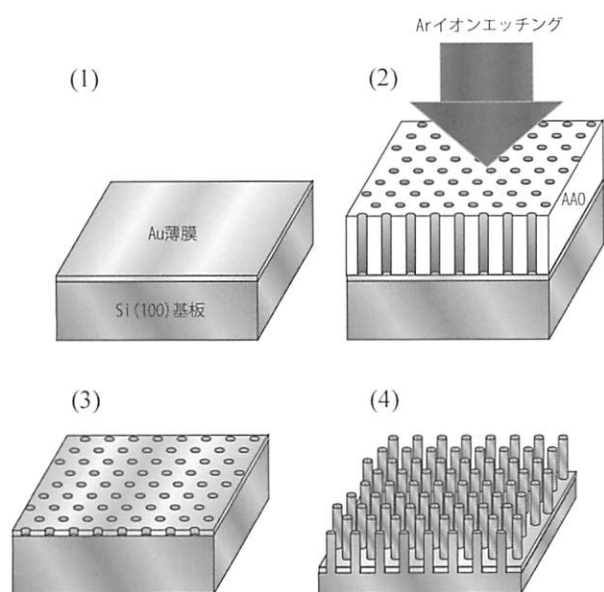


図6 AAOマスクを用いたシリコンナノワイヤ作製手順の模式図

としてArイオンビームエッチングを行う。ここでエッチングされたAu膜のアンチドットパターンがシリコン基板上に形成される。このアンチドットパターンを用いてシリコン基板の選択エッチングを行った。

図7にエッチング後のシリコンの断面SEM像を示す。ワイヤ間隔はAAOで用いたマスクと同じ100nm、直径はホールの直径より小さい50nmであった。ワイヤピッチ間隔の微細化は微小陽極酸化電圧を持ったホール径の微細化により達成可能である。さらに、直径もホールの直径を小さくすることにより可能である。さらにAAOマスクの厚みを厚くすることやエッチング時間を短くすることでも、エッチングホールの大きさを小さくすることが可能であるため、ホール径の微細化できる。図7のナノワイヤはAAOマスクと同じ三角格子に平面内で規則配列していたが、隣あうワイヤ同士が凝集を起こしている。これはエッチング後、溶液が乾燥する過程で液体の表面張力により引き起こされると考えられる。事実、水→エタノール→アセトンの順で溶液を表面張力の小さなものに置き換えることで凝集のある程度の改善がみられた。

図8にこの試料の断面透過電子顕微鏡写真を示す。下からシリコン基板、黒く見えているところが触媒の金、その上部からナノワイヤになっている。図中に基板とナノワイヤの界面付近でのFFTパターンをしめす。エッチングは[-100]方向に行われ、ワイヤが基板に対し垂直方向に配列している様子が観察できる。さらに、高分解能観察結果から、ワイヤが単結晶であることも確認できた。

以上の結果から、本手法により基板に対し垂直に配列した単結晶シリコンナノワイヤが、高温プロセスを用いることなく形成可能であることを示した。今後は

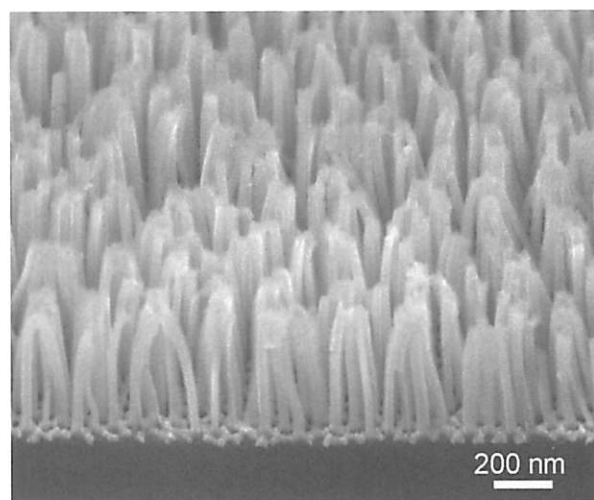


図7 シリコンナノワイヤ配列の走査電子顕微鏡写真

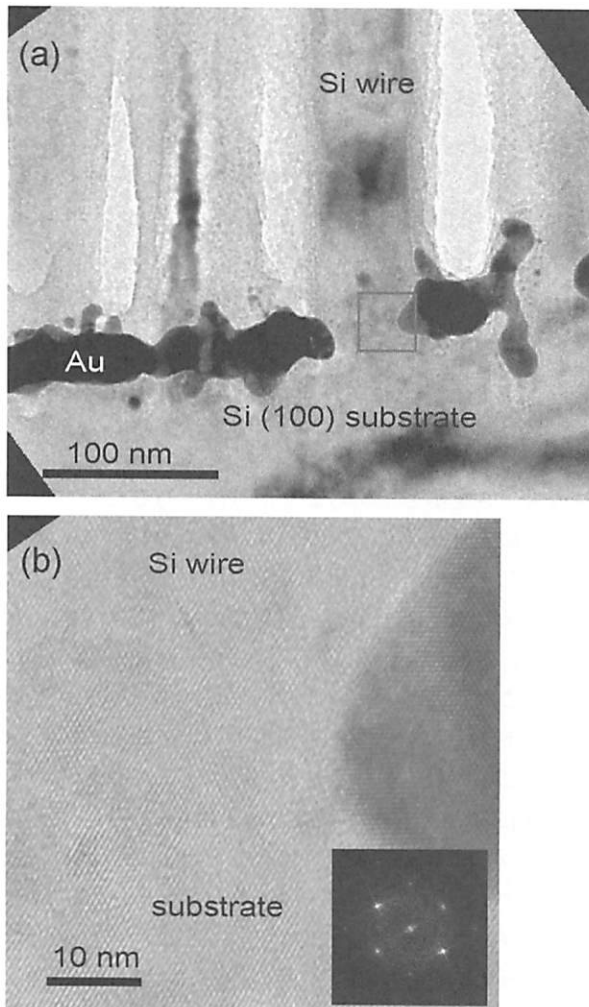


図8 (a) シリコンナノワイヤの断面透過電子顕微鏡写真
 (b) (a)で四角く囲まれた部分の拡大図。挿入図はFFT処理画像。

作製した光学特性、電気的特性、機械的特性などの物性の調査を行う。さらに、今回得られた基板上的シリコンナノワイヤ配列を用いて太陽電池やバイオセンサなどデバイスへの応用も検討する予定である。

参考文献

- 1) V. Schmidt, H. Riel, S. Senz, S. Karg, W. Riess, U. Goesele, *Small*, **2** (2006) 85.
- 2) Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C. Lieber, *Science*, **293** (2001) 1289.
- 3) B. Tian, T. Kempa, C. Lieber, *Chem. Sos. Rev.* **38** (2009) 16.
- 4) R. Wagner, W. Ellis, *Appl. Phys. Lett.* **4** (1964) 89.
- 5) T. Shimizu, T. Xie, J. Nishikawa, S. Shingubara, S. Senz, U. Goesele, **19** (2007) 917.
- 6) T. Shimizu, Z. Zhang, S. Shingubara, S. Senz, U. Goesele, *Nano Lett.*, **9** (2009) 1523.
- 7) X. Li, P. W. Bohn, *Appl. Phys. Lett.*, **77** (2000) 2572 .
- 8) C. Chiappini, X. Liu, J. Fakhoury, M. Ferrari, *Adv. Funct. Mater.*, **20** (2010) 2231.
- 9) Z. Huang, X. Zhang, M. Riche, L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, and U. G?sele, *Nano Letters*, **8** (2008) 3046.
- 10) Z. Huang, N. Geyer, P. Werner, J. Boor, U. Goesele, *Adv. Mater.*, **23** (2011) 285.
- 11) T. Shimizu, T. Yamaguchi, F. Inoue, M. Inada, S. Shingubara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, accepted for publication for 2012.