

令和元年6月21日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14133

研究課題名（和文）原子構造が制御されたグラフェンを搭載した触媒工具による次世代半導体表面の創成

研究課題名（英文）Creation of semiconductor surfaces by catalytic tools loaded with atomically controlled graphene

研究代表者

有馬 健太 (Arima, Kenta)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：10324807

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：液相還元プロセスや水熱合成プロセスを経て形成した複数種類の還元グラフェンシートについて、還元の度合いや窒素原子のドーピング位置・濃度を調査した。そして、種類の異なる還元グラフェンシートは、半導体表面を溶液中でエッチングする触媒能力がそれぞれ異なることを示唆する結果を得た。また、グラフェン触媒を半導体基板上にパターン化して形成し、パターン領域を選択的に加工することを試み、基礎的な知見を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

シリコンを基板とした電子デバイスの性能向上が限界に達しつつある今日、従来とは異なる材料を導入する試みが世界レベルで進んでいる。デバイスの作製には、ウェットエッチングが不可欠である。近年、貴金属と接触した半導体表面が、溶液中で選択的に溶解することを利用した金属アシストエッチングが盛んに研究されている。代表者は、貴金属を用いない、グラフェンアシストエッチングの開発に取り組み、基礎特性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：By using commercial graphene oxide as a starting material, we prepared several kinds of reduced-graphene-oxide (rGO) sheets by chemical reduction using either hydrazine or hydrothermal treatments. And their degrees of reduction as well as both doping sites and concentrations of nitrogen atoms in the rGO sheets were investigated. Experimental results indicate that different rGO sheets have different catalytic performances to etch a semiconductor surface in a solution. Then we patterned a film of graphene catalysts on a semiconductor surface, and tried to etch the patterned region selectively. The obtained results contribute to establish chemical etching of semiconductor surfaces assisted by rGO sheets.

研究分野：半導体表面科学

キーワード：界面化学 触媒反応 グラフェン 半導体プロセス エッチング

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

シリコン (Si) を基板とした電子デバイスの性能向上が限界に達しつつある今日、従来とは異なる材料を導入する試みが世界レベルで進んでいる。例えば、高いキャリア移動度を持つゲルマニウム (Ge) は、大規模集積回路の新チャネル基板と目されている。また、広いバンドギャップを持つシリコンカーバイド (SiC) は、次世代の電力デバイス基板として有望である。半導体デバイスの信頼性は、デバイス構築前の半導体表面の平坦性によって決まっている。しかし、Si 以外の半導体では、表面平坦化技術の開発は未だ端緒にすぎたばかりである。

代表者らは本研究を開始する前に、既に、液相中での白金 (Pt) 触媒を用いた独自の手法により、原子レベルで平坦な SiC 表面をウエハスケールの大面積で実現することに世界で初めて成功したという実績を持つ。また、SiC と比して軟らかい Ge 表面においても、市販ウエハよりも平坦 (マイクロラフネス: 0.2 nm) な表面の創成に成功してきた。

一方で、従来の手法には致命的な問題があることも分かってきた。それは、仕上げ表面への金属 (Pt) 汚染の残留である。Pt 汚染は通常、王水 (塩酸・硝酸混合液) により除去する。しかし、例えば Ge 表面は、薬液に対する耐性が低く、得られる平坦表面を損ねずに Pt 汚染だけを除去することは不可能である。また、Pt は希少で高価な金属でもあるため、Pt に替わる触媒工具の開発が急務である。代表者は、炭素 (C) の二次元ネットワーク構造であるグラフェンが Pt と似た触媒作用を示すことに着目した。そして、これを活用すれば、次世代の触媒工具に繋がると考え、本研究を着想した。

2. 研究の目的

高い速度で半導体表面を加工するためには、グラフェン触媒の活性を高めることが必須である。本研究を開始する前後で、単一のグラフェン (グラフェンシート) と接触した半導体 (Ge) 表面が、酸素ガスを溶存した水中で、選択的にエッチングされることを見出した。しかし、電気化学測定から、現状のグラフェンの触媒活性は Pt 等の金属触媒に及ばないことも分かった。これは、グラフェンの原子構造が最適化できていないためである。そこで、グラフェンの触媒活性に大きな影響を与えると予想される、窒素 (N) 原子のドーピング位置・密度を制御することを目的とした。そして、走査型プローブ顕微鏡を用いて、グラフェンシートの原子スケールでの構造を計測評価することも目指した。また、得られた複数種類のグラフェンシートを半導体表面上に散布し、半導体の加工特性と調査することにより、グラフェンシートの触媒活性を定量的に評価することを試みた。

3. 研究の方法

市販の酸化グラフェン溶液を用い、強還元剤 (ヒドラジン) を用いた液相還元プロセスや、アンモニア溶液中での水熱合成プロセスを立ち上げた。次に、高配向性グラファイト (Highly Oriented Pyrolytic Graphite: HOPG) の表面上に還元グラフェンシートを滴下・乾燥した。その後、タッピングモードでの原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) 観察を行い、HOPG 表面上に単一レベルでシートを分散・形成させ得ることを確認した。そして、この試料を超高真空中 (約 2×10^{-8} Pa) に導入し、走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) により原子レベルでの構造観察を試みた。さらに、半導体 (Ge) 表面上に還元グラフェンを含む液滴を滴下し、スピンコートと乾燥処理を施した試料を用いて、グラフェン触媒が発現する水中での半導体表面の加工性能を評価した。具体的には、溶存する酸素ガスの濃度を制御 (数 ppb ~ 約 9 ppm) した純水中に、グラフェンシートを堆積した Ge 試料を浸漬し、エッチング実験を行った。水中から引き揚げた後に、シート直下のエッチング痕を AFM により観察し、エッチング速度を算出した。

4. 研究成果

液相還元プロセスや水熱合成プロセスを経て形成した複数種類の還元グラフェンシートについて、X 線光電子分光測定を行った。そして、還元の度合いや N ドープ位置・濃度が形成手法に依存して変化することを確認した。次に、種類の異なる還元グラフェンシートは、半導体表面をエッチングする触媒能力がそれぞれ異なる可能性を実験的に見出した。そして、未だ定性的ではあるが、高い加工速度を得るための実験条件に関する指針を打ち立てた。また、STM 観察を通して、還元グラフェンシートにはエッジ状態や残留酸化部などの異なる電子状態が混在していることを示唆する結果を得た。これらは今後、還元グラフェンシートの原子構造を最適化する上で、必要不可欠な知見であると言える。

続いて、得られたグラフェン触媒を半導体基板上にパターン化して形成し、パターン領域を選択的に加工することを試み、基礎的な知見を得た。本成果は、当初目的としていた触媒工

具とは少し形態が異なるものの、グラフェン触媒を用いて、半導体表面の所望の位置を加工するという意味で、大きな前進であると考えている。今後は、本研究を通して提案したグラフェン・アシストエッチングをさらに高度化すると共に、本手法をより広く、半導体表面の創成プロセスに展開していきたいと考えている。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

Tomoki Hirano, Kazuki Nakade, Shaoxian Li, Kentaro Kawai and [Kenta Arima](#)
“Chemical etching of a semiconductor surface assisted by single sheets of reduced graphene oxide”
査読有

Carbon, Vol. **127**, pp. 681-687 (2018).

DOI : 10.1016/j.carbon.2017.11.053

Shaoxian Li, Kazuki Nakade, Tomoki Hirano, Kentaro Kawai and [Kenta Arima](#)
“Investigation of reaction sequence occurring in graphene-assisted chemical etching of Ge surfaces in water” 査読有

Materials Science in Semiconductor Processing, Vol. **87**, pp. 32-36 (2018).

DOI : 10.1016/j.mssp.2018.07.009

Daichi Mori, Hiroshi Oka, Takuji Hosoi, Kentaro Kawai, Mizuho Morita, Ethan J. Crumlin, Zhi Liu, Heiji Watanabe, and [Kenta Arima](#)

“Comparative study of GeO₂/Ge and SiO₂/Si structures on anomalous charging of oxide films upon water adsorption revealed by ambient-pressure X-ray photoelectron spectroscopy” 査読有

Journal of Applied Physics, Vol. **120**, No. 9, pp. 095306 1-10 (2016).

DOI : 10.1063/1.4962202

[Kenta Arima](#), Takuji Hosoi, Heiji Watanabe and Ethan J. Crumlin

“Reactivity of Water Vapor with Ultrathin GeO₂/Ge and SiO₂/Si Structures Investigated by Near-Ambient-Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy” 査読有

ECS Transactions, Vol. **80**, No. 2, pp. 131-140 (2017).

DOI : 10.1149/08002.0131ecst

Kazuki Nakade, Tomoki Hirano, Shaoxian Li, Yusuke Saito, Daichi Mori, Mizuho Morita, Kentaro Kawai, and [Kenta Arima](#)

“Formation of Etch Pits on Germanium Surfaces Loaded with Reduced Graphene Oxide in Water”
査読有

ECS Transactions, Vol. **77**, No. 4, pp. 127-133 (2017).

DOI : 10.1149/07704.0127ecst

Tatsuya Kawase, Atsushi Mura, Yusuke Saito, Takeshi Okamoto, Kentaro Kawai, Yasuhisa Sano, Kazuto Yamauchi, Mizuho Morita, and [Kenta Arima](#)

“Pit Formation, Patterning and Flattening of Ge Surfaces in O₂-Containing Water by Metal-Assisted Chemical Etching” 査読有

ECS Transactions, Vol. **75**, No. 1, pp. 107-112 (2016).

DOI : 10.1149/07501.0107ecst

[学会発表] (計 1 6 件)

Shaoxian Li, [Kenta Arima](#) et al.

“Atomic-scale Observations of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Dispersed on HOPG Substrates”

46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, 2019.

[登壇者 (S. Li) が Young Scientist Award を受賞した。]

T. Hirano, [K. Arima](#) et al.

“Fundamental Properties for Enhanced Etching of Ge Surfaces in Water Assisted by Single Sheets of Reduced Graphene Oxide”

46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, 2019.

[登壇者 (T. Hirano) が Young Scientist Award を受賞した。]

Tomoki Hirano, [Kenta Arima](#) et al.

“Effect of Reduction of Graphene Oxide on Enhanced Etching of Ge Surfaces in O₂-containing Water”

The 8th International Symposium on Surface Science, 2017.

< 招待講演 > K. Arima et al.

“Reactivity of Water Vapor with Ultrathin GeO₂/Ge and SiO₂/Si Structures Investigated By Near-Ambient-Pressure XPS”

232nd Meeting of The Electrochemical Society, 2017.

K. Arima et al.

“Catalysts to Enhance Chemical Etching of Ge Surfaces in Water: From Noble Metals to Reduced Graphene Oxide”

231st Meeting of The Electrochemical Society, 2017.

T. Kawase, K. Arima et al.

“Pit Formation, Patterning and Flattening of Ge Surfaces in O₂-Containing Water by Metal-Assisted Chemical Etching”

PRiME 2016, 2016.

< 招待講演 > 平野智暉、有馬健太 他

“半導体表面におけるグラフェン・アシストエッチングの基礎特性の解明”

第 66 回 応用物理学会春季学術講演会、2019

平野智暉、有馬健太 他

“Ge 表面におけるグラフェン・アシストエッチングの基礎研究

～エッチング速度の温度依存性と活性化エネルギーの評価～”

第 79 回 応用物理学会秋季学術講演会、2018

[登壇者 (平野) が講演奨励賞を受賞した。]

李韶賢、有馬健太 他

“HOPG 基板上に形成したヒドラジン還元グラフェンナノシートの原子レベル構造観察”

2018 年日本表面真空学会学術講演会、2018

平野智暉、有馬健太 他

“還元グラフェンシートによる半導体表面の選択エッチングの溶液温度依存性”

2018 年日本表面真空学会学術講演会、2018

李韶賢、有馬健太 他

“Observations of chemically reduced graphene oxide on atomic scale by scanning tunneling microscopy”

2018 年度精密工学会秋季大会学術講演会、2018

李韶賢、有馬健太 他

“半導体表面のグラフェンアシストエッチングに関する研究 - STM による還元グラフェンシートの局所構造観察 - ”

2018 年度精密工学会春季大会学術講演会、2018

中田裕己、有馬健太 他

“半導体表面のエッチングを促進するグラフェン触媒の形成と評価”

2018 年度精密工学会春季大会学術講演会、2018

[登壇者 (中田) がベストプレゼンテーション賞を受賞した。]

山下裕登、有馬健太 他

“グラフェン触媒を用いた半導体表面での選択エッチングの溶液条件依存性”

2018 年度精密工学会春季大会学術講演会、2018

平野智暉、有馬健太 他

“触媒活性を持つ還元グラフェンによる Ge 表面の選択エッチングと機構解明”

応用物理学会 界面ナノ電子化学研究会 第 3 回ポスター発表展、2018

[登壇者 (平野) が優秀講演賞を受賞した。]

平野智暉、有馬健太 他

“還元グラフェンシートを援用した Ge 表面の選択エッチングの機構解明

水中の溶存酸素がエッチング速度に与える影響 ”
2017 年度精密工学会秋季大会学術講演会、2017
[登壇者 (平野) が優秀講演賞を受賞した。]

〔 図書 〕 (計 0 件)

〔 産業財産権 〕
出願状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
出願年 :
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :
発明者 :
権利者 :
種類 :
番号 :
取得年 :
国内外の別 :

〔 その他 〕

ホームページ等

http://www-pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp/kenta_arma/index.html

6 . 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名 :

ローマ字氏名 :

所属研究機関名 :

部局名 :

職名 :

研究者番号 (8 桁) :

(2) 研究協力者

研究協力者氏名 : 中出 和希

ローマ字氏名 : (NAKADE, Kazuki)

研究協力者氏名 : 李 韶賢

ローマ字氏名 : (LI, Shaoxian)

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。