

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630026

研究課題名(和文) 金属元素を含まない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 surface for the next generation by catalytic tool free from metallic element

研究代表者

有馬 健太 (ARIMA, KENTA)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10324807

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、半導体表面の凸部を選択的にかつ化学的に除去できる、非金属系の触媒工具を開発することである。そのためにはまず、半導体表面を効率よくエッチングできる触媒材料の探索が必要である。本研究期間に、以下の知見を得た。

(1) サイクリックボルタンメトリー法に基づく電気化学測定により、各種材料の触媒活性を評価した。そして、グラフェン系触媒の有効性を確認した。(2) グラフェン触媒を単一フレイクレベルで半導体表面上に散布する技術を確立した。そして、水中での原子間力顕微鏡観察を行い、散布したフレイクの近傍で、選択的に半導体表面がエッチングされることを見出した。

以上により、本提案研究の基礎を打ち立てた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to develop a non-metallic catalytic tool to remove protrusions selectively on a semiconductor surface by chemical interactions. We first need to find a catalyst that can etch a semiconductor surface effectively. In this research period, I obtained the results shown below.

(1) I performed electrochemical measurements based on cyclic voltammetry to evaluate catalytic activities of materials. And I confirmed that graphene-based catalysts are promising for our project. (2) I have developed a method to deposit a graphene flake on a semiconductor surface. And I performed atomic force microscopy observations in water and found that a semiconductor surface around the deposited flakes is selectively etched.

These results will help me to develop a non-metallic catalytic tool with high performances.

研究分野：半導体プロセス

キーワード：表面工学 超精密加工 電気化学

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められている。Si よりも高いキャリア移動度を持つゲルマニウム (Ge) や、広いバンドギャップを有するシリコンカーバイド (SiC) は、次世代の高性能半導体デバイス用基板として本命視されている。

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ついたばかりである。例えば、ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) は、半導体デバイスに関する技術目標を掲げた国際的なロードマップである。そして、ITRS が求める半導体表面のマイクロラフネスを実現できているのは、Si のみと言っても過言で無い。他の半導体表面においては、マイクロラフネスを Si と同等、或いはそれ以上のレベルで制御できる研磨プロセスが無く、技術開発が不可欠である。

提案者はこれまでに、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 (K. Arima 他, Appl. Phys. Lett. 誌(2007)、K. Arima 他, J. Phys. Condens. Matter 誌(2011) 等)。また、SiC と比して軟らかい Ge においても、局所的ではあるが、市販ウエハよりも平坦かつ、ITRS が求めるマイクロラフネスの基準を満たす表面の創成に成功した。

しかし、上記の手法は致命的な問題を抱えている。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、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。応募者は、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 に近い触媒作用を持つことを見出した。これは新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

本研究の最終的な目的は、金属汚染が一切残留しない条件下で次世代半導体表面を原子レベルで平坦化できる、水中での低環境負荷・超清浄型の表面創成プロセスを開発することである。これは、非金属系の触媒工具によって、半導体表面の凸部を選択的かつ化学的に溶解/除去することによって実現できる。この技術における鍵は、高性能の非金属系触媒工具の開発である。既に提案者は、水中の溶存酸素 (O_2) ガスを還元する活性を持つグラフェン系の開発に着手している。そして、アンモニア (NH_3) ガス中で加熱することにより、窒素 (N) 原子がドーピングさ

れた N ドープグラフェンが形成できると共に、それが理想的な四電子反応に近い O_2 還元反応を促進すること等を実証している。

これらを踏まえて本研究期間内に、以下に示す研究項目を実施した。

- (1) 触媒工具の主要な構成要素であるグラフェン系触媒について、その電気化学的な特性をこれまで以上に、詳細に調査する。
- (2) 水中でのグラフェン系触媒による半導体表面のエッチングレートを詳細に調査する為、まず、この触媒の最小構成単位であるグラフェンフレークを抽出する。
- (3) 次に、単一グラフェンフレークを半導体表面上に散布する。これにより、グラフェンフレークが持つ半導体表面のエッチング能力を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) グラフェン系触媒の電気化学評価

サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry: CV) と呼ばれる電気化学的な手法により、形成したグラフェン触媒の酸素還元活性を測定した。この CV 測定では、得られたボルタモグラムから、酸素 (O_2) 分子の還元に関する特徴的なピークが検出できる。それらのピークの出現する電位により、触媒活性の評価を行った。

測定は、図 1 で示す三電極系で行った。作用極に対象となる触媒電極、対電極に Pt 電極、参照極に銀 (Ag) / 塩化銀 (AgCl) 電極、電解質溶液には水酸化カリウム (KOH) 水溶液 (0.1 mol/L) を用いた。また、反応種である O_2 ガスを溶液中に飽和させることを目的として、測定毎に 10 分間のバブリングを行った。酸素還元活性の評価は、四種類の電極 (Pt 電極及びグラッシーカーボン電極、アルゴン (Ar) アニールで作製した還元グラフェン及び N ドープグラフェンを塗布した電極) を比較することにより行った。

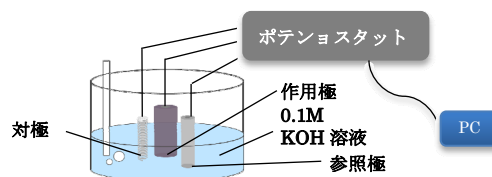


図1 用いた電気化学測定系

(2) 液相での還元グラフェンの形成

これまでグラフェン触媒は、酸化グラフェン (図 2(a)) を気相中で加熱することにより還元し、使用してきた。しかしこの手法では、得られるグラフェンは微粒子状に凝着し、水溶液や有機溶媒中に容易に分散しない (図 2(b))。そのため、半導体表面のエッチングレートを定量的に評価する実験には使用しにくいという問題があった。そこで、熱処理に替わるグラフェン触媒の形成方法として、強

還元剤であるヒドラジン (N_2H_4) を用いた液相プロセスを酸化グラフェンに適用した。そして、有機溶媒中で分散状態の良いグラフェンフレークを形成することを試みた。形成手順としては、酸化グラフェン溶液を有機溶媒である DMF (N,N -dimethylformamide) と混合し、ヒドラジンを加えた。その後、この混合溶液を $80^\circ C$ で 12 時間加熱することにより、溶液中で分散性の高い、還元グラフェンフレーク (Hydrazine- Reduced Graphene Oxide : HRGO) を得た (図 2(c)参照)。

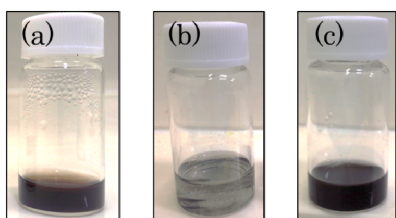


図 2 (a) 酸化グラフェン水溶液、(b) 熱処理により形成した還元グラフェン、(c) ヒドラジンをを用いて液相中で還元したグラフェン。(b)と(c)の溶液は共に有機溶媒である。(b)以外の試料は、溶液中によく分散していることが分かる。

(3) 単一グラフェンフレークによる半導体表面のエッチング特性の解明

加工対象となる半導体として、ゲルマニウム (Ge) ウエハを用いた。単一レベルのグラフェンフレークを Ge 表面に堆積する手法として、スピコート法を採用した。具体的には、ヒドラジン還元により作製したグラフェン (HRGO) を Ge ウエハ表面に $5\mu L$ 滴下し、 $2000rpm$ で 30 秒間、スピコートを行った。原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) による観察結果から、このプロセスを経た後では、Ge 表面上にグラフェンフレークが微粒子状に凝集せず、分散して堆積している様子が確認された。

4. 研究成果

(1) 図 3 は、電気化学測定で得られた CV カーブの還元側のみを表記している。本測定では、電極電位を負方向に掃引する。この時にカーブ中に現れるピーク位置に着目し、このピークを呈する電位が正側に近いほど、 O_2 還元活性が高いことを表す。Pt、N ドープグラフェン、還元グラフェン、グラッシーカーボン電極のピーク出現電位はそれぞれ、 $-0.25V$ 、 $-0.37V$ 、 $-0.44V$ 、 $-0.51V$ であった。すなわち、 O_2 還元に関する触媒活性が、この順で高いことが分かり、グラフェンへの N ドーピングや、エッジ (端) を多く持つグラフェンの有効性が明らかになった。

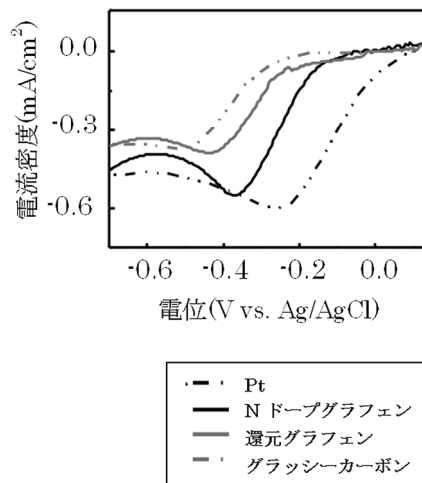


図 3 CV 測定で得られた、還元側の電流/電位特性

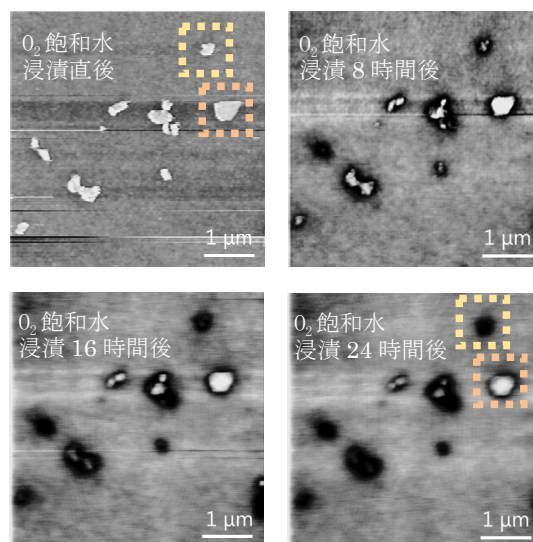


図 4 グラフェンフレークを単一レベルで散布した Ge 表面を O_2 飽和水中に浸漬した際に得られた AFM 像。同一場所の表面構造の経時変化を観察している。

(2) 図 4 は、ヒドラジンにより還元したグラフェン (HRGO) フレークを Ge ウエハ表面上に堆積させ、 O_2 飽和水中に浸漬した時の AFM 像である。時間経過と共に、フレークの堆積箇所が選択的にエッチングされていることが分かる。これは、グラフェンフレークが O_2 還元反応の触媒として機能し、それに伴って、近傍の Ge 表面が選択的に酸化/溶解していることを示す。また、図中の黄及び橙色の点線で示すフレークに着目すると分かるように、エッチングレートはグラフェンフレークの大きさに依存して変化することも明らかとなった。現在、グラフェン触媒を介した選択的なエッチングの微視的機構について、さらなる調査を進めている。

これらの知見は、本研究で提案する触媒工具を実現する上で、極めて有益な情報であ

り、今後のさらなる発展が期待される。

5. 主な発表論文等
(研究代表者に下線)

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Tatsuya Kawase, Yusuke Saito, Atsushi Mura, Takeshi Okamoto, Kentaro Kawai, Yasuhisa Sano, Mizuho Morita, Kazuto Yamauchi, Kenta Arima
“Catalyst-assisted Electroless Flattening of Ge Surfaces in Dissolved-O₂-containing Water”
ChemElectroChem、査読有、2 巻、1656-1659 頁 (2015).
DOI : 10.1002/celec.201500245
- ② 有馬健太、川合健太郎、森田瑞穂
“水中での溶存酸素を介した Ge 表面の金属アシストエッチングの基礎特性”
表面科学、査読無、36 巻、369-374 頁 (2015).
DOI : 10.1380/jssj.36.369
- ③ 有馬健太
“洗浄技術のコツ —Si 表面のウェット洗浄—”
応用物理、査読無、84 巻、1009-1012 頁 (2015).
URL :
<https://www.jsap.or.jp/ap/2015/11/ob841009.xml>
- ④ 有馬健太
“極薄 GeO₂/Ge(100)上に形成された吸着水の準大気圧下での X 線光電子分光観察”
Journal of the Vacuum Society of Japan 誌、査読無、58 巻、20-26 頁 (2015).
DOI : 10.3131/jvsj.2.58.20
- ⑤ Naoki Saito, Daichi Mori, Akito Imafuku, Keisuke Nishitani, Hiroki Sakane, Kentaro Kawai, Yasuhisa Sano, Mizuho Morita and Kenta Arima
“Aggregation of Carbon Atoms at SiO₂/SiC(0001) Interface by Plasma Oxidation toward Formation of Pit-free Graphene”
Carbon、査読有、80 巻、440-445 頁 (2014).
DOI : 10.1016/j.carbon.2014.08.083
- ⑥ Kenta Arima, Yoshie Kawai, Yuya Minoura, Yusuke Saito, Daichi Mori, Hiroshi Oka, Kentaro Kawai, Takuji Hosoi, Zhi Liu, Heiji Watanabe, and Mizuho Morita
“Ambient-Pressure XPS Study of GeO₂/Ge(100) and SiO₂/Si(100) at Controlled Relative Humidity”
ECS Transactions、査読無、64 巻、8 号、77-82 頁 (2014).
DOI : 10.1149/06408.0077ecst

- ⑦ Naoki Saito, Daichi Mori, Akito Imafuku, Kentaro Kawai, Yasuhisa Sano, Mizuho Morita, and Kenta Arima
“Behaviors of Carbon Atoms during Plasma Oxidation of 4H-SiC(0001) Surfaces near Room Temperature”
ECS Transactions、査読無、64 巻、23-28 頁 (2014).
DOI : 10.1149/06417.0023ecst

- ⑧ 有馬健太
“超精密加工後の半導体表面の原子構造観察”
精密工学会誌、査読無、80 巻、452-456 頁 (2014).
DOI : 10.2493/jjspe.80.452

[学会発表] (計 8 件)

- ① Kenta Arima et al.
“Metal-Assisted Etching of Ge Surfaces in Water: From Pit Formation to Flattening”
2015 MRS Spring Meeting & Exhibit
平成 27 年 4 月 6 日、サンフランシスコ (米国)
- ② K. Arima et al.
“Origin of Anomalous Positive Charging of Water-adsorbed Thin GeO₂ Films Studied by Ambient-pressure XPS”
16th European Conference on Application of Surface and Interface Analysis
平成 27 年 10 月 1 日、グラナダ (スペイン)
- ③ Daichi Mori, Kenta Arima et al.
“Formation of Graphene with Reduced Pits on SiC(0001) Assisted by Plasma Oxidation and Wet Etching”
The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7)、平成 26 年 11 月 6 日、島根県立産業交流会館 (島根県松江市)
- ④ N. Saito, K. Arima et al.
“Behaviors of Carbon Atoms during Plasma Oxidation of 4H-SiC(0001) Surfaces near Room Temperature”
226th Meeting of The Electrochemical Society、平成 26 年 10 月 6 日、カンクン (メキシコ)
- ⑤ K. Arima et al.
“Ambient-Pressure XPS Study of GeO₂/Ge(100) and SiO₂/Si(100) at Controlled Relative Humidity”
226th Meeting of The Electrochemical Society、平成 26 年 10 月 6 日、カンクン (メキシコ)
- ⑥ Kenta Arima et al.
“Accumulation of C Atoms at SiO₂/SiC

Interface by Plasma Oxidation of 4H-SiC(0001) at Room Temperature: Toward Formation of Pit-Free Graphene”
2014 MRS Spring Meeting & Exhibit、平成 26 年 4 月 24 日、サンフランシスコ (米国)

⑦ Kenta Arima et al.
“Combination of Plasma Oxidation and Wet Etching to Create Monolayer-scale C Source for Pit-free Graphene on SiC Surfaces”
Collaborative Conference on 3D&Materials Research 2014、平成 26 年 6 月 24 日、仁川 (韓国)

⑧ Kenta Arima et al.
“Understanding Water Interaction with Ge Surfaces: From Wetting to Machining”
Conference Abstract Book of BIT's 3rd Annual World Congress of Advanced Materials 2014、平成 26 年 6 月 8 日、重慶 (中国)

[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 :

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

6. 研究組織

(1) 研究代表者

有馬 健太 (ARIMA, Kenta)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号 : 1 0 3 2 4 8 0 7