

令和 3 年 5 月 12 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K18808

研究課題名(和文) 金属元素を一切含まない化学触媒工具の挑戦的創出

研究課題名(英文) Challenge to create catalytic tool without any metallic elements

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) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究の目的は、金属元素を一切含有しないナノグラフェンをベースとする触媒を用いて、新しい概念に基づく加工プロセスを創出し、その加工特性を明かにすることである。まず、市販の酸化グラフェン溶液を用いて、複数種類の還元グラフェンシートを合成した。これらのグラフェンシートの構造を原子スケールで解析した後に、半導体表面上に分散・形成し、加工液中に浸漬させた。これにより、単一シートのグラフェン触媒が発現するエッチング特性を計測・評価した。また、グラフェン触媒膜とリソグラフィー技術を組み合わせることにより、半導体表面にトレンチ構造を形成する表面加工プロセスを構築し、その性能を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで固体表面は、工具等に代表される金属を用いた機械的な作用により加工されてきた。これに対して本研究では、カーボン(C)系の新材料が持つ化学的な触媒活性に着目し、半導体表面を自在に加工することを目指している。

本研究は、加工面における機械的なダメージや、金属汚染を除去するための高濃度薬液による後処理が不要な、新しい低損傷・省資源型の加工法になると共に、ナノ物質科学や生産工学分野に大きなインパクトを与えると期待される。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study was to develop a novel method of surface creation and reveal its machining properties. In our scheme, we used a nanographene-based catalyst that did not contain any metal elements. First, different types of reduced graphene sheets were synthesized using a commercially available graphene oxide solution as a starting material. After analyzing the structures of these graphene sheets on an atomic scale, they were dispersed on a semiconductor surface, which were followed by the immersion into an etching solution. And the etching properties of the semiconductor surface under the loaded graphene sheets were investigated. Then we combined a catalytic film composed of the graphene sheets with a lithography technique, and developed a fabrication process to form a trench pattern on a semiconductor surface. Finally, we evaluated the machining performance of our proposed method.

研究分野：表面工学

キーワード：ナノグラフェン 触媒 表面加工 半導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

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構造によって決まる。しかし、シリコン (Si) 以外の半導体では、表面創成技術は未だ未成熟である。

我々はこれまでに、液相中での Pt 触媒を用いた独自の手法により、原子レベルで平坦なシリコンカーバイド (Silicon Carbide: SiC) 表面を実現することに世界で初めて成功した。また、SiC と比して軟らかいゲルマニウム (Ge) 表面においても、市販ウエハよりも平坦な表面が創成できる可能性を示した。

一方で、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 に替わる触媒材料の開発が急務である。我々は、炭素 (C) の二次元ネットワーク構造であるグラフェンが触媒作用 (酸化促進能) を示すことに着目した。これは触媒を援用した新しいタイプの表面加工法になり、半導体表面の二次元/三次元的な構造を制御することに繋がるのではと考え、本研究を開始した。

2. 研究の目的

金属元素を一切含有しない触媒を用いた、新しい概念に基づく加工プロセスを創出すると共に、半導体表面上での加工特性を検証することを目的として、研究を実施した。

3. 研究の方法

- (1) 原子構造が制御された高性能グラフェン触媒の合成
- (2) 合成したグラフェン触媒を半導体表面上に散布・堆積した時の、単一レベルでの加工特性の解明
- (3) パーツとなるグラフェン触媒を集積化した化学触媒ツールを用いた半導体表面上でのトレンチ加工の実証と評価

4. 研究成果

3. (1) ~ (3) で述べた方法に基づき、以下の成果を得た。

(1) 市販の酸化グラフェン溶液を用いて、強還元剤 (ヒドラジン) を用いた液相処理や、アンモニア溶液中での水熱合成プロセスを試みた。これにより、還元の度合いや、窒素 (N) 原子のドーピング位置 (ピリジンサイト、ピロールサイト等)、ドーピング濃度が異なる、複数種類の還元グラフェンシートを得た。さらに、走査型プローブ顕微鏡 (走査型トンネル顕微鏡、原子間力顕微鏡) を用いて、得られたシートの原子構造を解析するための評価手法を獲得した。そして、還元グラフェンシートは、酸化領域と還元領域が混在し、エッジの特異な電子状態がシート内部まで浸透した、複雑な原子構造及び電子状態を取ることを明らかにした。また、シートを半導体表面上に分散・形成し、加工液中に浸漬させることにより、単一シートのグラフェン触媒が発現するエッチング特性を計測・評価した。具体的には、エッチング速度の加工液温度依存性を取得し、触媒プロセスの活性化エネルギーを定量的に調査した。

(2) 合成した複数の異なるグラフェン触媒 (市販の酸化グラフェン、強還元剤により化学還元を施した還元グラフェン、アンモニア溶液中での水熱合成を施した窒素ドーピンググラフェン) について、触媒加工実験中の耐久性を調査した。具体的には、これらのグラフェン触媒を半導体表面上にシート状で分散し、酸素ガスを含む溶液中に浸漬し、半導体表面の加工を行った。加工実験前後の触媒の原子構造 (カーボンネットワークの状態) を X 線光電子分光測定 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) により評価した。XPS スペクトルを解析した結果、特に酸化グラフェンについては、半導体表面との接触後に還元が進むことを確認した。

(3) 市販の酸化グラフェン、及び、アンモニア溶液中での水熱合成を施した窒素ドーピンググラフェンについて、水溶液中での分散状態を定量的に評価する試みを進めた。この実験では、ゼータ電位計を用いて両グラフェンの表面電位を測定し、触媒の種類や濃度、合成してからの保存期間が分散状態に与える影響を把握した。これにより、半導体プロセスと整合性の良い化学触媒の準備方法についての指針を得た。

(4) 上記で挙げたグラフェン触媒を半導体表面上に膜状に堆積し、紫外線露光を主としたフォトリソグラフィ技術を用いて、意図した形状にパターン化する手法を打ち立てた。その後、試料をエッチング液に浸漬することにより、パターン化されたグラフェン触媒膜直下の半導体表面が選択的に溶解し、トレンチ (溝) 状の構造体 (トレンチ幅: 10 μm ~ 100 μm スケール) が形成できることを明らかにした。加えて、10 μm スケールの線幅にした場合には、トレンチ近傍

の半導体表面もエッチングが進行するという当初予期しない結果を得た。この現象は、グラフェン・アシストエッチングの加工メカニズムの全容を解明する上で、手掛かりとなる重要な知見であると考えている。

以上により、当初目的としていた、グラフェンの触媒活性を活用した新たな表面創成プロセスを実証すると共に、その基盤を打ち立てた。本研究の遂行により、三件の原著論文（、、）〔は、雑誌中での注目記事（Featured article）に採択〕、二件の総説記事（、）、海外国際会議での指導学生の受賞（、）、国内学会での代表者の招待講演（、）、国内学会での指導学生の受賞（）を始めとして、多くの成果を得た。

今後は、カーボン触媒膜をより微細にパターン化するべくリソグラフィプロセスを改良し、半導体表面の構造をサブ μm レベルで三次元的に加工することを目指す。また、平坦化加工等への展開も図っていく予定である。

～代表的な外部発表成果の一覧～

三栗野諒、小笠原歩見、川合健太郎、山村和也、[有馬健太](#)
“ナノカーボンの触媒作用に基づく半導体表面の選択エッチング” 査読有
表面と真空、Vol. **64**【印刷中】(2021).

[有馬健太](#)
“ナノカーボン触媒を用いた半導体表面の選択エッチングと応用” 査読無
化学工業、Vol. **72**、pp. 77-83 (2021).

Ryo Mikurino, Ayumi Ogasawara, Tomoki Hirano, Yuki Nakata, Hiroto Yamashita, Shaoxian Li, Kentaro Kawai, Kazuya Yamamura, [Kenta Arima](#)
“Catalytic Properties of Chemically Modified Graphene Sheets to Enhance Etching of Ge Surface in Water” 査読有
The Journal of Physical Chemistry C, Vol. **124**, pp. 6121-6129 (2020).
DOI : 10.1021/acs.jpcc.9b11423

Ouki Minami, Ryota Ito, Kohei Hosoo, Makoto Ochi, Yasuhisa Sano, Kentaro Kawai, Kazuya Yamamura, and [Kenta Arima](#)
“Improvements in graphene growth on 4H-SiC(0001) using plasma induced surface oxidation” 査読有
Journal of Applied Physics, Vol. **126**, pp. 065301 1-10 (2019).
DOI : 10.1063/1.5092336
【特記事項：当該雑誌中で Featured article に選出された。】

T. Hirano, Y. Nakata, H. Yamashita, S. Li, K. Kawai, K. Yamamura, and [K. Arima](#)
“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
【特記事項：登壇者（T. Hirano）が Young Scientist Award を受賞した。】

S. Li, T. Hirano, K. Kawai, K. Yamamura, [K. Arima](#)
“Atomic-scale Observations of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Dispersed on HOPG Substrates”
46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces, 2019
【特記事項：登壇者（S. Li）が Young Scientist Award を受賞した。】

<招待講演> [有馬健太](#)

“Si と Ge 表面のウェットエッチングの新潮流：不動態化から加工まで”
第 80 回 応用物理学会秋季学術講演会、2019.

Shaoxian Li, Kazuki Nakade, Tomoki Hirano, Kentaro Kawai, [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

<招待講演> 有馬健太

“ ウェットエッチングによる半導体表面構造の極限制御 ~ 不動態化から触媒アシストエッチングまで ~ ”

表面技術協会 ARS 研究会 第 100 回例会、2018.

<招待講演> 有馬健太

“ 表面科学に基づく固液界面プロセスの極限診断・制御とその応用 ”

2018 年度 精密工学会秋季学術講演会、2018.

平野智暉、中田裕己、山下裕登、李韶賢、川合健太郎、山村和也、有馬健太

“ 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.

【特記事項：登壇者（平野）が講演奨励賞を受賞した。】

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Ryo Mikurino, Ayumi Ogasawara, Tomoki Hirano, Yuki Nakata, Hiroto Yamashita, Shaoxian Li, Kentaro Kawai, Kazuya Yamamura, Kenta Arima	4. 巻 124
2. 論文標題 Catalytic Properties of Chemically Modified Graphene Sheets to Enhance Etching of Ge Surface in Water	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 6121-6129
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b11423	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ouki Minami, Ryota Ito, Kohei Hosoo, Makoto Ochi, Yasuhisa Sano, Kentaro Kawai, Kazuya Yamamura, and Kenta Arima	4. 巻 126
2. 論文標題 Improvements in graphene growth on 4H-SiC(0001) using plasma induced surface oxidation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 065301 1-10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5092336	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shaoxian Li, Kazuki Nakade, Tomoki Hirano, Kentaro Kawai, Kenta Arima	4. 巻 87
2. 論文標題 Investigation of reaction sequence occurring in graphene-assisted chemical etching of Ge surfaces in water	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Materials Science in Semiconductor Processing	6. 最初と最後の頁 32-36
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mssp.2018.07.009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 有馬健太	4. 巻 72
2. 論文標題 ナノカーボン触媒を用いた半導体表面の選択エッチングと応用	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 化学工業	6. 最初と最後の頁 77-83
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 三栗野諒、小笠原歩見、川合健太郎、山村和也、有馬 健太	4. 巻 64
2. 論文標題 ナノカーボンの触媒作用に基づく半導体表面の選択エッチング	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 表面と真空	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件 (うち招待講演 6件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 有馬健太
2. 発表標題 SiとGe表面のウェットエッチングの新潮流：不動態化から加工まで
3. 学会等名 2019年 第80回 応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Arima
2. 発表標題 Small Holes in Graphene: a Key in Graphene-Assisted Chemical Etching of Semiconductor Surfaces
3. 学会等名 EMN Meeting on Porous Materials 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kenta Arima
2. 発表標題 Adsorption of Water Molecules on Oxide Surfaces and Its Impact on the Electronic Property of the Oxides Probed by In Situ XPS
3. 学会等名 Collaborative Conference on Materials Science and Technology 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、稲垣耕司、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 化学処理により得た還元グラフェンシートのSTMによる原子レベル構造観察
3. 学会等名 精密工学会2019年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三栗野諒、平野智暉、小笠原歩見、山村和也、川合健太郎、有馬健太
2. 発表標題 グラフェン・アシストエッチングによる半導体表面の新規加工プロセスの開発
3. 学会等名 精密工学会2019年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三栗野諒、平野智暉、小笠原歩見、山村和也、川合健太郎、有馬健太
2. 発表標題 グラフェン・アシストエッチングによるGe表面の選択領域加工
3. 学会等名 2019年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三栗野諒、小笠原歩見、平野智暉、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 グラフェン・アシストエッチングによるGe表面の選択領域加工
3. 学会等名 2020年 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Hirano, Y. Nakata, H. Yamashita, S. Li, K. Kawai, K. Yamamura and K. Arima
2. 発表標題 Fundamental Properties for Enhanced Etching of Ge Surfaces in Water Assisted by Single Sheets of Reduced Graphene Oxide
3. 学会等名 46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 S. Li, T. Hirano, K. Kawai, K. Yamamura, K. Arima
2. 発表標題 Atomic-scale Observations of Reduced Graphene Oxide Nanosheets Dispersed on HOPG Substrates
3. 学会等名 46th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平野 智暉、中田 裕己、山下 裕登、李 韶賢、川合 健太郎、山村 和也、有馬 健太
2. 発表標題 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
3. 学会等名 2019年 第66回 応用物理学会春季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有馬健太
2. 発表標題 ウェットエッチングによる半導体表面構造の極限制御 ~不動態化から触媒アシストエッチングまで~
3. 学会等名 表面技術協会 ARS研究会 第100回例会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有馬健太
2. 発表標題 表面科学に基づく固液界面プロセスの極限診断・制御とその応用
3. 学会等名 2018年度 精密工学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 李韶賢、平野智暉、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 Observations of chemically reduced graphene oxide on atomic scale by scanning tunneling microscopy
3. 学会等名 2018年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平野智暉、中田裕己、山下裕登、李韶賢、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 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～
3. 学会等名 2018年 第79回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平野智暉、中田裕己、山下裕登、李韶賢、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 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
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 李韶賢、平野智暉、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 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
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 R. Mikurino, A. Ogasawara, T. Hirano, K. Kawai, K. Yamamura, K. Arima
2. 発表標題 Formation of Trench Pattern on Ge Surface by Enhanced Chemical Etching Using Chemically Modified Graphene Flakes
3. 学会等名 18th International Conference on Precision Engineering (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、稲垣耕司、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 微小なグラフェンシートにおける長方形パターンでの電子状態 - STMによる原子スケール観察とその起源の考察 -
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 三栗野諒、小笠原歩見、平野智暉、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 化学改質したグラフェンシートを援用した水中でのGe表面の新エッチング法
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、稲垣耕司、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 微小な剥離グラフェンシート上での長方形形状パターンのSTM観察
3. 学会等名 2020年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、稲垣耕司、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 微小なグラフェンシートにおける長方形形状パターンのSTM観察
3. 学会等名 2020年 第81回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、稲垣耕司、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 グラファイト上に形成した微小なグラフェンシートの原子レベルSTM観察
3. 学会等名 2020年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 三栗野諒、小笠原歩見、平野智暉、川合健太郎、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 アンモニア還元グラフェンを援用した化学エッチング法 - Ge表面上へのトレンチ構造の形成 -
3. 学会等名 2020年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 有馬健太 (第2編「薄膜の作製と加工」第1章「基板と表面処理」第2節「半導体基板 (Si・Ge・SiC))	4. 発行年 2020年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 1570
3. 書名 2020版 薄膜作製応用ハンドブック	

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究者詳細 - 有馬 健太 - 研究者総覧 - Osaka University http://www.dma.jim.osaka-u.ac.jp/view?l=ja&u=7894 有馬健太 ホームページ http://www-pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp/kenta_arma/index.html 有馬 健太 (Kenta Arima) - マイポータル - researchmap https://researchmap.jp/read0054777
--

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------