

令和 6 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18676

研究課題名（和文）ナノカーボンが持つ腐食作用を逆手に取った異方的ナノ化学リソグラフィーへの挑戦

研究課題名（英文）Challenge to anisotropic nanochemical lithography that takes advantage of the corrosive effect of nanocarbon

研究代表者

有馬 健太（Arima, Kenta）

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：10324807

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ナノカーボン材料の局所欠陥に由来する特異な電子状態の走査型トンネル顕微鏡（Scanning Tunneling Microscopy）観察と第一原理計算を行い、大きな面積を持つ平坦なグラフェン膜とは異なるナノカーボン材料の特徴を明らかにした。また、ナノカーボン材料を半導体表面上に単一シート単位で塗布・形成し、酸化剤を含む溶液中に浸漬した。そして、ナノカーボン触媒が促進する半導体表面の酸化・エッチング現象について、その微視的なメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

次世代の高性能電子・光学デバイスを実現するためには、半導体の表面構造を超精密かつ自在に制御できる、微細加工法の高度化が不可欠である。今世紀に入り、“金属アシストエッチング”と呼ばれる新たな加工法が登場した。この手法は、貴金属触媒直下の半導体表面が選択的に酸化・溶解することを利用した、“異方的なウェットエッチング”である。しかしこれまで、触媒に金属を用いる必要があると考えられており、半導体プロセスとの整合性に問題があった。私達は、主に炭素原子から成るナノカーボンが金属と似た触媒作用を持つことに着目し、その基礎特性を明らかにすることにより、新しい異方的なリソグラフィー法に向けた礎を築いた。

研究成果の概要（英文）：Using scanning tunneling microscopy (STM) to observe unique electronic states derived from local defects in nanocarbon materials together with their first-principles calculations, we reveal the features of nanocarbon materials that are different from flat graphene films with large areas. In addition, a nanocarbon material was coated and formed at a single-sheet level on a semiconductor surface, which was immersed in a solution containing an oxidizing agent such as hydrogen peroxide and dissolved oxygen molecules. Then we clarified the microscopic mechanism of the oxidation and etching phenomena on semiconductor surfaces promoted by nanocarbon catalysts.

研究分野：生産工学・加工学

キーワード：ナノカーボン 半導体表面 触媒 エッチング

1. 研究開始当初の背景

次世代の高性能電子・光学デバイスを実現するためには、半導体の表面構造を超精密かつ自在に制御できる、微細加工法の高度化が不可欠である。微細加工は従来、反応ガスを用いたドライエッチング、もしくは薬液を用いたウェットエッチングを利用し、行われてきた。しかし、物理的な加工ダメージの回避と、三次元的な深掘り加工を両立することは未だに難しい。

今世紀に入り、“金属アシストエッチング”と呼ばれる新たな加工法が登場した。この手法は、貴金属触媒直下の半導体表面が選択的に酸化・溶解することを利用した、“異方的なウェットエッチング”である。しかしこれまでは、触媒に金属を用いる必要があると考えられており、半導体プロセスとの整合性に問題があった。私達は、主に炭素原子から成るナノカーボンが金属と似た触媒作用を持つことに着目した。これを積極的に活用すれば、新たな微細加工プロセスに展開できる可能性がある。

2. 研究の目的

本研究の最終的な目的は、ナノカーボンが持つ触媒作用を巧みに利用し、次世代半導体表面に対する新しいリソグラフィ法を打ち立てることである。これを実現するため、ナノカーボン中に存在する局所欠陥が発現する電子状態を明らかにして、高性能触媒を実現するための指針を得ることを目指す。また、ナノカーボン触媒を加工対象となる半導体表面上に散布・形成し、加工プロセスに適したエッチング条件（溶液、及び、付加する酸化剤の種類）を探索することを試みた。これにより、目指す異方的なリソグラフィ法を実現するための基盤を打ち立てることを目的として研究を進めた。

3. 研究の方法

(1) ナノカーボン材料の局所欠陥に由来する特異な電子状態の走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy) 観察と第一原理計算

高配向性グラファイト (HOPG) の表面の単層のナノカーボンシートを形成し、超高真空中で動作する STM を用いて、フェルミレベル近傍の電子分布を原子スケールで観察した。また、単純なグラフェンナノリボン (Armchair Graphene Nanoribbons: AGNRs) とシワ状の欠陥構造を導入した AGNR について、電子状態の第一原理計算を行い、実験結果と比較した。電子状態計算は、東京大学の物性研究所スーパーコンピュータを用いて実施した。

(2) エッチング液に添加した酸化剤が半導体表面のエッチング特性に与える影響の調査

酸化グラフェン (Graphene Oxide) 濃度が 5 g/L の GO 原液を純水で希釈して 0.1 g/L の GO 溶液を作製した。これに超音波処理、及び、遠心分離を行い、凝集した GO を取り除いた。得られた GO 溶液 10 μ L を Ge 表面上にスピコート (250 rpm 5 秒, スロープ [回転数変化] 20 秒, 2000 rpm 30 秒) し、単一層の GO フレークがゲルマニウム単結晶表面 (p 型 Ge (100)) に堆積した試料を作製した。次に、今回は酸化剤として主に過酸化水素 (H_2O_2) に着目し、その濃度を制御したエッチング液中に先の試料を浸漬し、そのエッチング特性を原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy : AFM) により観察した。

4. 研究成果

(1) 図 1(a) は、単層ナノカーボンシートの原子レベルの STM 像である。点線枠の中に、三種類の特徴的な輝点配列が可視化されている。それらの拡大像を図 1(b-d) に示す。始めに、基板であるグラファイト上には、図 1(b) に示す“Bernal stacking”を反映した三角形構造が見える。次に、ナノシート内の複数エリアにおいて、菱形の輝点配列が見られた (図 1(c) 参照)。この菱形構造 (以降、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造) は、グラファイト表面のステップ端近傍や、シリコンカーバイド (SiC) 表面上に形成したグラフェンのエッジ部などで報告されている。さらに特筆すべき点として、図 1(d) に示すように、長方形の奇妙な輝点配列が存在することを見出した。

図 1(d) で得られた長方形の輝点配列の起源を明らかにするため、まず、先述した図 1(c) の $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造と比較した。その結果、(1) 長方形格子の短辺の長さ (約 0.22 nm) が、 $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の対角線 (短手方向, 約 0.44 nm) の半分であり、(2) 長方形格子の長辺と $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造の対角線 (長手方向) とが平行である、という特徴を見出した。そのため、長方形格子は、二つの $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 構造が長手方向で重畳して形成されたのではと予想した。

他者の研究によると、図 1(c) で見られた $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ 周期は、下地のグラファイト基板との相互作用には関係が無く、アームチェア型のエッジを持つグラフェン (Armchair Graphene Nanoribbons: AGNRs) 固有の電子状態であると考えられている。図 1(d) における長方形構造の起源を考察するため、図 2(a) で示した AGNR の STM 像をシミュレーションした。その結果、AGNR の幅に依存して、周期的にリボン内の電子分布が変化することが分かった。さらに、(i) 3 倍周期の幅を持つ場合 (例: AGNR-36, AGNR-39 など) には、図 1(d) で示したものと類似の長方形の輝点配列が形成されること、(ii) 絶対値が大きいサンプルバイアスでの STM 観察を行う場合

には、幅に依存した電子分布の変化は顕わでなくなることが分かった。次に、リボン内に“シワ”構造を導入した場合には、たとえリボン幅が3倍周期で無くても、3倍周期の場合と同様の長形状の輝点配列が現れることが分かった(図2参照)。以上より、ナノカーボンシート内において、平行な二つの線状欠陥が近接して存在すると、挟まれた領域において、AGNR と類似の電子状態が形成されることが分かった。これが、図1(d)で観測された特異な長形状構造の起源であると予想される。

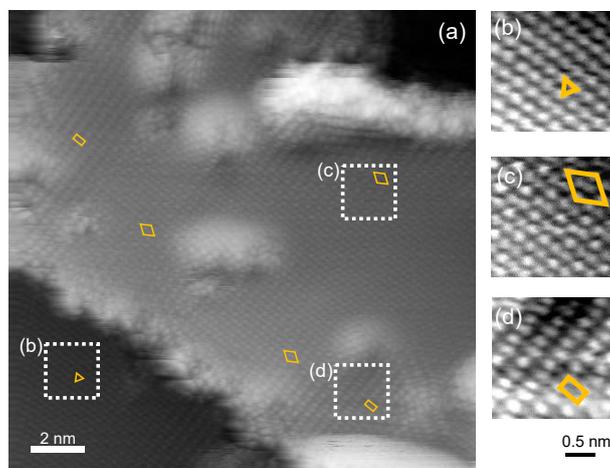


図1. (a) 単層ナノカーボンシートのSTM観察結果(サンプルバイアス: -50 mV, トンネル電流: 0.2 nA), (b) 三角形, (c) 菱形($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造), (d) 長形状の局所構造。

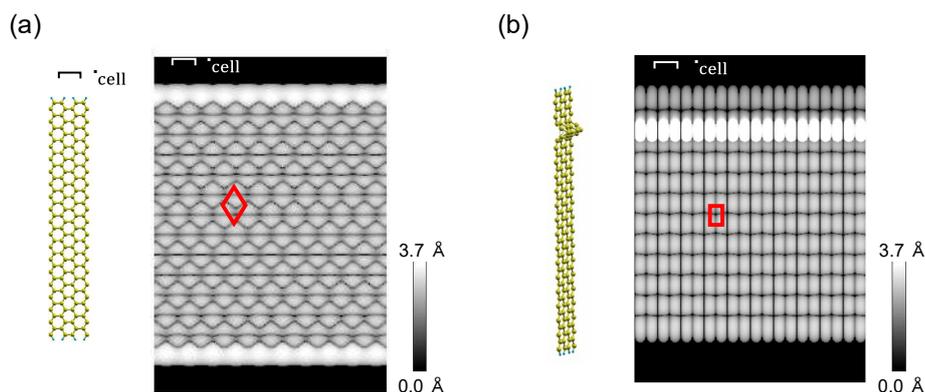


図2. 38本分のカーボン列を持つAGNR (AGNR-38)の電子状態のシミュレーション結果 (a) 平坦なリボン構造の場合, (b) (a)のリボンが“シワ”構造を持つ場合。いずれの場合も、サンプルバイアスとして-50 mVを仮定した。

(2) まず、酸化グラフェン溶液をGe基板に滴下し、スピコートを行うことで、Ge表面に単層のGOシートが堆積した試料を作製した。その時のAFM像をFig. 3(a)に示す。そして H_2O_2 濃度を制御したエッチング液に、このGO/Ge試料を8時間浸漬した。エッチング前後のGe表面を、AFM(Atomic Force Microscopy)により観察した結果を図3-4に示す。

次に、低濃度のエッチング液に浸漬した結果(図3(b-d)参照)では、エッチング痕の深さに差はほとんど見られず、 H_2O_2 濃度の添加が選択性(アスペクト比)の向上に直結しないという興味深い結果を得た。続いて、エッチング液中の H_2O_2 濃度が高い条件で得られた結果(図4参照)は、低濃度(Fig. 3参照)の場合とは異なる様子が見られた。すなわち、まず第一にGOフレック直下のみならず、その周囲のエッチングが促進され、お椀状のエッチング痕が形成されている点である。第二に、図4(a)に一部を矢印で示した逆ピラミッド状のエッチング痕である。このように、 H_2O_2 を酸化剤に用いることによって、溶存酸素を用いたこれまでの系では確認されていないエッチング挙動が観察された。得られた結果を基に、ナノカーボン触媒上での酸化剤(H_2O_2)を介した半導体表面の酸化・エッチング現象の微視的なモデルを構築した。

上述した(1)、(2)により、目指す異方的化学リソグラフィーを実現する上での基礎的知見を打ち立てた。今後は本手法をさらに発展させ、次世代の微細加工プロセスに繋げていきたいと考えている。

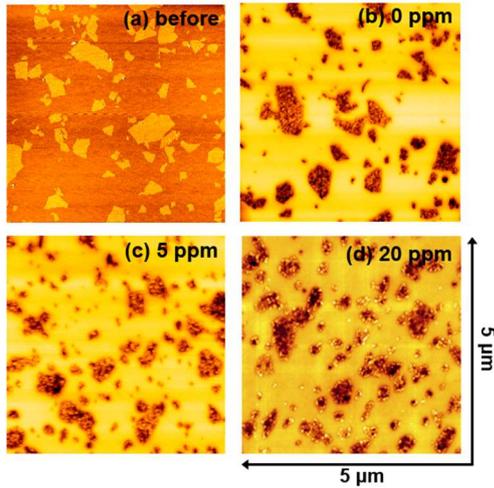


図 3. (a) GO 堆積試料, (b-d) 各エッチング液 (0~20 ppm) に 8 時間浸漬した試料の AFM 像.

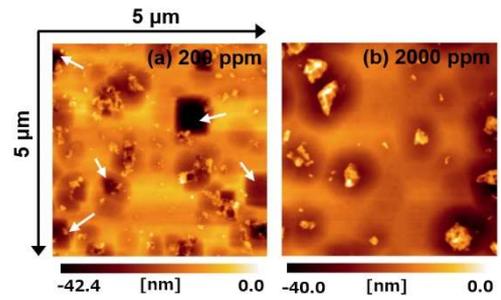


図 4. GO 堆積試料を高濃度のエッチング液 (200~2000 ppm) に 8 時間浸漬した試料の AFM 像.

【主要な原著論文】

- 1) J. Li, K. Arima et al., Phys. Rev. B, vol. 103, 245433 1-9 (2021).
- 2) A. Ogasawara, K. Arima et al., ECS J. Solid State Sci. Tech., vol. 11, 041001 1-5 (2022).
- 3) J. Li, K. Arima et al., Phys. Rev. Res. vol. 6, 013252 1-9 (2024).
- 4) J. Li, K. Arima et al., Electrochem. Comm. vol. 163, 107735 1-5 (2024).

【招待講演】

- 1) K. Arima et al., PRiME (246th ECS meeting), Honolulu, USA (2024) 【予定】.
- 2) 有馬健太, 第 88 回半導体・集積回路技術シンポジウム, 東京 (2024) 【予定】.

【受賞】

- 1) Junhuan Li, Best Poster Award, ACSIN-15 (15th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures).
- 2) 李君寰, ベストプレゼンテーション賞, 2023 年精密工学会春季学術講演会.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4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 2件）

1. 著者名 Li Junhuan, Inagaki Kouji, Arima Kenta	4. 巻 6
2. 論文標題 First-principles simulations of scanning tunneling microscopy images exhibiting anomalous dot patterns on armchair-edged graphene nanoribbons	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Physical Review Research	6. 最初と最後の頁 013252 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevResearch.6.013252	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Li Junhuan, Yamamoto Seiya, Inagaki Kouji, Arima Kenta	4. 巻 163
2. 論文標題 Nanocarbon-assisted chemical etching of Ge(100) in H2O2	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 107735 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2024.107735	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Ogasawara Ayumi, Kawai Kentaro, Yamamura Kazuya, Arima Kenta	4. 巻 11
2. 論文標題 Nanocarbon-Induced Etching Property of Semiconductor Surfaces: Testing Nanocarbon's Catalytic Activity for Oxygen Reduction Reaction at a Single-Sheet Level	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 041001 1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ac6117	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 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 352-357
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.352	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19件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 山本聖也、有馬健太
2. 発表標題 ナノカーボンの触媒作用を援用したGe表面の選択エッチング -エッチング液に添加した酸化剤がエッチング特性に与える影響-
3. 学会等名 応用物理学会 界面ナノ電子化学研究会 第8回ポスター発表展
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李君寰、有馬健太
2. 発表標題 微小グラフェンシートのSTM観察と特異な電子状態分布の考察
3. 学会等名 応用物理学会 界面ナノ電子化学研究会 第8回ポスター発表展
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李 君寰、稲垣耕司、有馬健太
2. 発表標題 線状欠陥を含むナノグラフェンにおける電子状態の第一原理計算
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本 聖也、李 君寰、稲垣 耕司、有馬 健太
2. 発表標題 ナノカーボンの触媒作用を援用したGe表面の選択エッチング ~ エッチング液に添加した酸化剤がエッチング特性に与える影響 ~
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本聖也、李 君寰、稲垣耕司、有馬健太
2. 発表標題 ナノカーボンの触媒作用を援用した半導体表面の選択エッチング エッチング液に添加した酸化剤がエッチング特性に与える影響
3. 学会等名 精密工学会2023年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李 君寰、稲垣耕司、有馬健太
2. 発表標題 ナノグラフェン上の線状欠陥に由来する特異な電子状態のSTM観察と第一原理計算に基づく考察
3. 学会等名 精密工学会2023年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 J. Li, K. Inagaki, R. Sun, K. Yamamura, K. Arima
2. 発表標題 Origin of Rectangular-like Lattice on Nanographene in STM Images Unveiled by First-Principles Calculations
3. 学会等名 48th Conference on the Physics & Chemistry of Surfaces & Interfaces (PCSI-48) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Li, K. Kawai, K. Inagaki, K. Yamamura, K. Arima
2. 発表標題 Superstructure Patterns on Graphene Nanoribbons in Simulated STM Images at Low Biases
3. 学会等名 The 22nd International Vacuum Congress (IVC-22) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 李君寰, 稲垣耕司, 孫栄硯, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 ナノグラフェン上での長方形構造を呈するSTM像の第一原理計算に基づく考察
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 山本聖也, 李君寰, 孫栄硯, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 ナノカーボンの触媒作用を援用した半導体表面の選択領域加工 - エッチング液に添加した酸化剤が加工特性に与える影響 -
3. 学会等名 精密工学会第30回学生会員卒業研究発表講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李君寰, 稲垣耕司, 孫栄硯, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 グラフェンナノシート上に現れる特異な電子状態の STM 観察 - グラフェンナノリボンの第一原理計算に基づく起源の考察 -
3. 学会等名 2023年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 李君寰, 稲垣耕司, 川合健太郎, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 第一原理計算を用いたナノグラフェン上の特異な超構造電子状態の解析
3. 学会等名 精密工学会2022年度関西地方定期学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Junhuan Li, Kentaro Kawai, Kouji Inagaki, Kazuya Yamamura, Kenta Arima
2. 発表標題 Bias Dependence of STM Images Exhibiting Superstructures on Nanographene by First-principles Calculations
3. 学会等名 第69回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 J. Li, S. Li, K. Kawai, K. Inagaki, K. Yamamura, K. Arima
2. 発表標題 STM Observation of Rectangular-like Superstructure in Nanographene on Graphite Surface
3. 学会等名 The 9th International Symposium on Surface Science (ISSS-9) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、川合健太郎、稲垣耕司、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 剥離グラフェンシートにおける長方形格子のSTM観察とその起源
3. 学会等名 2021年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李君寰、李韶賢、川合健太郎、稲垣耕司、山村和也、有馬健太
2. 発表標題 単層ナノグラフェンに形成される新たな電子密度分布に関する研究 - 長方形格子のSTM観察と第一原理計算による考察 -
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小笠原歩見, 東知樹, 三栗野諒, 川合健太郎, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 燃料電池用グラフェンシートの酸素還元活性評価 - 選択エッチングを利用した新触媒評価法の検討 -
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 李君寰, 李韶賢, 川合健太郎, 稲垣耕司, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 ナノグラフェン上での長方形超構造のSTM観察とその起源
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小笠原歩見, 東知樹, 三栗野諒, 川合健太郎, 山村和也, 有馬健太
2. 発表標題 選択エッチングを利用したナノカーボン触媒の新しい活性評価法
3. 学会等名 第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計3件

1. 著者名 諏訪部 仁、岡本 康寛、川波多 裕司、森田 和代、白鳥 英、堀邊 英夫、関口 淳、渡邊 健夫、東口 武史、中村 典雄、平井 義彦、伊藤 俊樹、佐藤 敏文、佐々木 浩一、笠嶋 悠司、石川 健治、木野 日織、小谷 雄大、篠田 和典、瀧尻 興太郎、大嶽 遼平、田中 浩、八重 真治、有馬 健太 他33名	4. 発行年 2023年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 630
3. 書名 先端半導体製造プロセスの最新動向と微細化技術	

1. 著者名 羽深等, 清家善之, 白水好美, 有馬健太, カチョーンルアン パナート, 岩本花子, 前田主悦, 山崎克弘, 向井義雄, 長谷川浩史, 松井淳, 金洪杰	4. 発行年 2022年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー	5. 総ページ数 123
3. 書名 半導体製造プロセスを支える洗浄・クリーン化・汚染制御技術	

1. 著者名 磯部 晶, 服部 毅, 大山 聡, 式田 光宏, 河合 晃, 堀 勝, 中野 博彦, 扇谷 浩通, 浜口 智志, 豊田 紀章, 唐橋 一浩, 江利口 浩二, 寒川 誠二, 篠田 和典, 佐藤 威友, 有馬 健太	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株)R&D支援センター	5. 総ページ数 252
3. 書名 半導体製造におけるウェット/ドライエッチング技術	

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学 有馬研究室 http://www-sie.prec.eng.osaka-u.ac.jp 有馬 健太 (Kenta Arima) - マイポータル - researchmap https://researchmap.jp/read0054777 有馬 健太 - 大阪大学 研究者総覧 https://rd.iai.osaka-u.ac.jp/ja/c50d1549007f46be.html

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
---------	---------