

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 25 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2015

課題番号：24686020

研究課題名(和文)超平滑な酸素還元触媒を用いた純水中でのGe表面の金属フリー・原子レベル平坦化

研究課題名(英文)Atomic-scale flattening of Ge surfaces free from metallic contamination by a flat catalyst to enhance oxygen reduction reactions in water

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) 20,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、金属汚染が一切残留しない条件下でGe単結晶表面を平坦化できる、水中での表面創成プロセスの開発を目指している。本研究期間に、以下に示す知見を得た。

(1) グラフェンに窒素(N)原子をドーピングした。ドーピングは、アンモニア/アルゴン混合ガス中での加熱により行った。(2) 電気化学測定により触媒活性を評価した。そして、形成したNドーピンググラフェンが、白金と通常のカーボン材の中間の活性を持つことを示した。(3) グラフェン触媒をGe表面に散布し、溶存酸素ガスを含む水中に浸漬した。その結果、グラフェン近傍のGe表面が選択的にエッチングされることを見出した。

以上により、本研究の基盤を確立した。

研究成果の概要(英文)：I am aiming at developing a surface creation process in water to flatten a Ge surface free from metallic contamination. In this research period, I have obtained the results shown below.

(1) I confirmed that nitrogen (N) atoms can be doped in graphene by a thermal treatment in a mixed NH₃/Ar gas. (2) I performed electrochemical measurements. It was demonstrated that the catalytic activity of N-doped graphene to enhance O₂ reduction reactions is in between those of Pt and a carbon bulk. (3) Graphene particles were deposited on a Ge surface, and this sample was immersed in water with dissolved O₂ molecules. I found that a Ge surface around the deposited graphene particles was selectively etched. This is owing to the catalytic activity of graphene. These results are important and essential to continue further experiments.

研究分野：表面科学

キーワード：エッチング 半導体プロセス 触媒反応 グラフェン 表面工学 超精密加工

1. 研究開始当初の背景

超 LSI (Ultra-Large Scale Integration) の微細化が極限に到達しつつある今日、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。ゲルマニウム (Ge) は、シリコン (Si) や他の半導体 (例: シリコンカーバイド (SiC)、ガリウムナイトライド) よりも二倍以上高い移動度を有する。そのため、次世代の超高速・低消費電力で駆動する半導体デバイスの基板材料として注目されている。

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。今日の半導体デバイス基板として用いられる Si ウエハの場合、CMP (Chemical Mechanical Polishing) と呼ばれる優れた化学機械研磨法が存在し、平均二乗平方根粗さ (Root Mean Square roughness: RMS) が 0.2nm 以下の平坦表面が安定的に形成可能である。しかし Ge 表面の場合、Si と比べて表面研磨法が成熟していないため、RMS も大きい。

我々のグループでは近年、難削材である SiC 表面を平滑化する研究を行った。即ち、未研磨の SiC 表面を触媒材料である白金 (Pt) 板と対向・接触させ、両者を濃フッ酸 (HF) 溶液中で面内回転させた。これにより、原子レベルで平滑な SiC 表面をウェハスケール (cm オーダー) の大面積で実現することに世界で初めて成功した。ここで、Ge の酸化物 (GeO₂) は水溶性である。そこで、酸素還元触媒として振る舞う Pt 板を純水中で Ge 表面と接触・回転させれば、Ge 表面の超平坦化法になる。

我々はこの概念を実証するための予備実験を行い、優れた平坦性を持つ Ge 表面を得ることに成功した。しかし、このプロセスには大きな課題がある。それは、仕上げ表面への Pt 汚染の残留である。固体表面上の Pt 汚染は通常、王水 (塩酸・硝酸混合液) により除去するが、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 板表面のうねり成分やラフネスの存在も、得られる研磨面の平坦性に影響する。そこで、Pt に替わる酸素還元触媒として、カーボン (C) 系材料に着目し、これを搭載した平滑な触媒工具の開発を行うことを着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、金属汚染が一切残留しない条件下で Ge 単結晶表面を原子レベルで平坦化できる、純水中の溶存酸素を介した低環境負荷・超清浄型の表面創成プロセスを開発することである。これを実現するためにはまず、非金属系の酸素還元触媒を開発することが必要である。さらに、このような触媒を平滑な基材上に形成する技術も求められる。

そこで本研究では、以下に示す研究項目を実施した。

- (1) C 原子の二次元ネットワーク構造を持つグラフェンをベースとした、C 系触媒を合成する。
- (2) また、異種元素を C 系触媒中にドーピングする技術を確立し、その濃度やドーピングサイトを制御する。
- (3) 電気化学的な観点から、合成した C 系触媒が持つ酸素還元活性を他の触媒材料 (Pt、他の構造の C 系材料) と比較する。
- (4) 開発した C 系触媒を用いて、Ge 表面のエッチング性能を検証する。
- (5) GeO₂/Ge 表面と水分子との相互作用を分子レベルで解明する。
- (6) 平滑な基材として精密に研磨した SiC 表面を用い、その表面ラフネスを保ったままグラフェンを形成する技術を確立する。

3. 研究の方法

- (1) グラフェンへの異種元素のドーピングとその構造評価法

窒素 (N) ドープグラフェンは、アンモニア (NH₃) アニール法により作製した。NH₃ アニール法とは、NH₃/Ar 混合ガス中で試料を加熱する手法であり、酸化グラフェンが加熱によって還元される過程で、窒素原子がグラフェン構造中にドーピングされると考えられている。試料は、市販の酸化グラフェン溶液を Si/SiO₂ 基板に滴下、乾燥させたものに、NH₃ アニールを施して作製した。次にこの試料に、NH₃/Ar 混合ガス (7.5% NH₃) を 5 分間フローし、引き続いて 10 分間、900°C で加熱することによって、NH₃ アニールを行った。また、比較のため、酸化グラフェンを Ar ガス中で加熱することにより、還元グラフェンを作製した。そして、X 線光電子分光 (X-ray photoelectron spectroscopy: XPS) により、得られた試料の原子構造及びドーパントの分布状態を観測した。

- (2) 電気化学的手法による触媒活性評価

回転ディスク電極測定法 (Rotating Disk Electrode: RDE) という電気化学的手法により、作製した触媒の酸素 (O₂) 還元活性を測定した。これは溶液中で起こっている電気化学反応の反応電子数を算出するための手法である。作用極に対象となる触媒電極、対極に Pt 電極、参照極に銀 (Ag) / 塩化銀 (AgCl) 電極、電解質溶液には 0.1mol/L KOH 水溶液を用いた。O₂ 還元活性の評価は、四種類の触媒電極 (市販の Pt 電極及びグラッシーカーボン電極、窒素ドープグラフェン及び還元グラフェンを塗布した電極) を比較することによって行った。

- (3) N ドープグラフェンによる Ge 表面エッチング

エッチング実験には、p 型 Ge(100) 基板 (抵抗率 0.2~0.6Ω・cm) を使用した。洗浄工程としてまず、試料に紫外線オゾン処理を 10 分施した。次に、0.5% HF に 1 分間浸漬させ、

10 分間超純水をフローした。また、前項で述べた NH_3 アニール後の N ドープグラフェン溶液を N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液中に分散させた。この N ドープグラフェン溶液を洗浄後の Ge 表面に滴下・乾燥させることで、窒素ドープグラフェンを Ge 基板に吸着させた。また、その基板を純水中に 24 時間浸漬させ、得られた表面構造を SEM(Scanning Electron Microscope : SEM)により観察した。

(4) 平滑な SiC 表面上へのグラフェン形成

1. で述べたように、我々は既に、Pt 板と HF 溶液を用いて、SiC 表面をウエハスケールの大面積で平滑化する手法を確立した。そこで、この平滑な SiC 表面上に熱処理を施し、グラフェンをエピタキシャル成長させた。

4. 研究成果

(1) グラフェンへの N 原子のドーピング濃度が、グラフェン形成前の酸化グラフェンにおける酸素 (O) 原子の含有量に依存することを見出した。これを踏まえて、グラフェンへの N 原子のドーピング濃度を制御することが可能になった。

図 1 は、酸化グラフェンを NH_3 アニールした場合と、Ar ガス中でアニールした場合に得られたグラフェンについて、XPS 測定を行った結果である。図 1(a)から、 NH_3 アニールを行った場合には、C=N、C-N 結合の増加が確認された。図 1(b)と併せて考えると、これは、N 原子がグラフェンネットワーク内にドーピングされたことを表す。

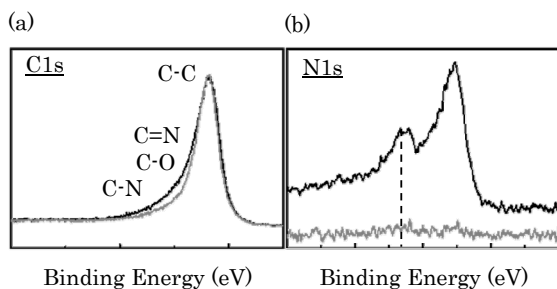


図 1. 熱処理後のグラフェンの XPS スペクトル (黒 : NH_3/Ar 混合ガス中でアニールした結果、灰 : Ar ガス中でアニールした結果)

(2) 図 2 は、RDE 測定を行った結果である。図 2(a)は、触媒電極として Pt を用い、その電極回転速度を変えて還元電流を測定した結果を示している。この結果において、 $-0.8\text{V} \sim -1.3\text{V}$ の各電位で電流密度と電極回転数を基に解析を行い、算出した反応電子数を示した結果を図 2(b)の●印で示してある。他の電極についても同様の測定を行い、得られた結果を図 2(b)に併記する。グラフェンに N 原子をドーピングすることにより、他のカーボン／

グラフェン系電極よりも 4 電子反応が活発に起こり、 O_2 還元触媒活性が Pt に近づいていることが分かる。このような電気化学測定の結果から、形成した N ドープグラフェン触媒が、白金とグラッシーカーボンの中間の活性を持つことが分かった。さらにこの実験の過程で、形成したグラフェン触媒をナフィオンにより基材上に固定化する手法を習得した。

(3) 図 3 は、グラフェン触媒を用いて Ge 表面のエッチングを行った後に得られた、SEM 像である。図 3(a)は Ge 表面に窒素ドープグラフェンを滴下・乾燥した直後、図 3(b)は図 3(a)の試料を溶存酸素ガスが飽和した水中に 24 時間浸漬した後に得られた SEM 像である。図 3(b)では、図 3(a)とは異なり、N ドープグラフェンの近傍の部分が選択的にエッチングされている様子が分かる。これにより、水中でのグラフェン/Ge 界面で起こる特異なエッチングのメカニズムを考察する手掛かりを得ると共に、本提案手法の基盤を構築した。

(4) 放射光を光源とした、その場 XPS 測定により、 GeO_2/Ge 表面に水分子が吸着した際の GeO_2 薄膜の特異な帯電機構について、調査を行った。そして、水分子と Ge 基板間での電子移動のメカニズムに関する基礎的知見を得た。またこれに関連して、水分子の吸着反応チャンバーを備えた真空一貫型のプローブを開発した。

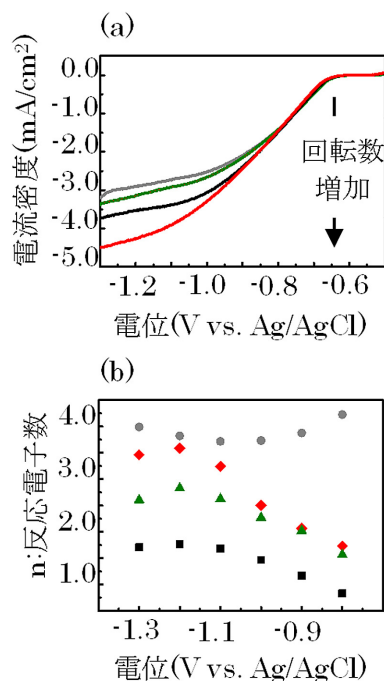


図 2 (a) Pt 電極を用いてその回転数を変化させた時の電流密度変化、(b)各試料の反応電子数 (● : Pt、◆ : 窒素ドープグラフェン、▲ : 還元グラフェン、■ : グラッシーカーボン)

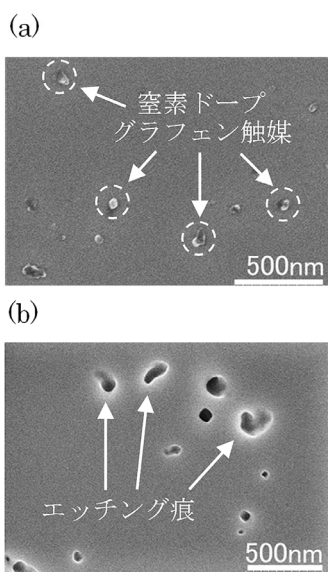


図3 SEM像 (a) Nドーピンググラフェンを散布したGeウエハ表面、(b) (a)の表面を24時間、溶存酸素ガスが飽和した水中に浸漬した後に得られたGeウエハ表面

(5) 平滑なSiCウエハ表面に O_2 とヘリウム(He)を混合したガス中で大気圧プラズマを発生させることにより、SiC表面上に SiO_2 膜を形成した。この SiO_2 膜をHF溶液中で浸漬すると、モノレイヤオーダーのC原子層が堆積されることを見出した。そして、この表面を真空中で $1100^\circ C$ 程度に加熱すると、ピット欠陥の密度が低いグラフェンが形成されることを見出した。

5. 主な発表論文等 (研究代表者に下線)

[雑誌論文] (計11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- O_2 -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 $GeO_2/Ge(100)$ 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/jvsj2.58.20
- 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 $SiO_2/SiC(0001)$ 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 $GeO_2/Ge(100)$ and $SiO_2/Si(100)$ 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
- ⑨ Tatsuya Kawase, Atsushi Mura, Katsuya Dei, Keisuke Nishitani, Kentaro Kawai, Junichi Uchikoshi, Mizuho Morita and Kenta Arima
“Metal-assisted chemical etching of $Ge(100)$ surfaces in water toward nanoscale patterning”
Nanoscale Research Letters、査読有、8巻、

151 1-7 頁 (2013).
DOI : 10.1186/1556-276X-8-151

- ⑩ Atsushi Mura, Iori Hideshima, Zhi Liu, Takuji Hosoi, Heiji Watanabe, and Kenta Arima
“Water Growth on GeO₂/Ge(100) Stack and Its Effect on the Electronic Properties of GeO₂”
The Journal of Physical Chemistry C、査読有、117 巻、165-171 頁 (2013).
DOI : 10.1021/jp304331c

- ⑪ Tatsuya Kawase, Atsushi Mura, Keisuke Nishitani, Yoshie Kawai, Kentaro Kawai, Junichi Uchikoshi, Mizuho Morita and Kenta Arima
“Catalytic behavior of metallic particles in anisotropic etching of Ge(100) surfaces in water mediated by dissolved oxygen”
Journal of Applied Physics、査読有、111 巻、126102 1-3 頁 (2012).
DOI : 10.1063/1.4730768

[学会発表] (計 13 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)
- ⑨ K. Arima et al.
“Nanoscale Interaction of Water with Germanium Surfaces: Wetting, Etching and Machining properties”
Collaborative Conference on 3D & Materials Research、平成 25 年 6 月 24 日、済州島 (韓国)
- ⑩ K. Arima et al.
“Interaction of Water Vapor with GeO₂/Ge(100) Revealed by In Situ XPS under Controlled Relative Humidity”
15th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis、平成 25 年 10 月 14 日、サルディーニャ (イタリア)
- ⑪ K. Arima et al.
“Effect of Water Growth on Quality of GeO₂/Ge Revealed by in-situ XPS”
Symposium on Surface and Nano Science 2013、平成 25 年 1 月 16 日、蔵王 (山形県)
- ⑫ K. Arima et al.
“Low temperature growth of graphene on 4H-SiC(0001) flattened by catalyst- assisted etching in HF solution”
24th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society held jointly with 29th European Conference on Surface Science、平成 24 年 9 月 4 日、エジンバラ (英国)

- ⑬ K. Arima et al.
“Metal-induced anisotropic etching of Ge(100) surfaces in water with dissolved oxygen”
24th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society held jointly with 29th European Conference on Surface Science、平成 24 年 9 月 5 日、エジンバラ (英国)

[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