

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～

Fundamental Study on Graphene-Assisted Chemical Etching of Ge Surface

- Temperature Dependence of Etching Rate and Evaluation of Activation Energy -

阪大院工 °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

Osaka Univ. °Tomoki Hirano, Yuki Nakata, Hiroto Yamashita,

Shaoxian Li, Kentaro Kawai, Kazuya Yamamura, Kenta Arima

E-mail: hirano@pm.prec.eng.osaka-u.ac.jp

金属アシストエッチングは、半導体に対する表面加工法の一つであり、簡便・低コストで三次元ナノ構造体を作製できる手法として注目されている。我々はこれまでに、半導体材料の一つである Ge に着目し、Pt などの貴金属触媒による、水中での金属アシストエッチングに関して系統的な調査を行ってきた^[1]。しかし、加工後の Ge 表面に Pt 汚染が残留し、さらにその除去が困難であるという新たな問題に直面した。これを解決するため、Pt に替わる触媒として、貴金属元素を含まないグラフェン系材料に着目した。そして実際に、還元グラフェンシートが、水中で Ge 表面を選択的にエッチングする現象を見出し、その基礎特性を調査してきた^{[2][3]}。一方で、そのエッチング速度は数 nm/h 程度に過ぎず、加工への応用に向けて改善の必要がある。そこで本報告では、グラフェン・アシストエッチングの温度依存性について調査した結果を述べる。

まず、市販の酸化グラフェン溶液を、ヒドラジンにより化学的に還元し、溶液中で分散状態の優れた還元グラフェン (reduced GO: rGO) 溶液を作製した。得られた溶液を Ge(100)基板に滴下し、スピコートを行うことにより、Ge 表面上に単一レベルの rGO シートを散布した (Fig. 1(a))。

そして、溶存酸素が飽和した水 (溶存酸素濃度: 約 9ppm) にこの rGO/Ge 試料を浸漬した。終了後に、

Fig. 1(a) と同じ箇所の表面構造の変化を、AFM

(Atomic Force Microscopy) により再度観察した。その結果、rGO シートの直下で、Ge 表面が選択的に溶解することを見出した (Fig. 1(b))。

次に、rGO シートと接触した Ge 表面のエッチング速度の水温依存性を調査した。水温が上昇すると、エッチング速度は大きく増加することが分かった (例: 22°C で 1.9 nm/h, 48°C で 15.1 nm/h)。また、得られた結果をアレニウスプロットにより解析したところ、本系における活性化エネルギーが 0.53eV と算出された (Fig.2 の赤プロット)。この値は、水中での Ge 表面における自然エッチングの活性化エネルギー (0.63eV, Fig.2 の黒プロット) より小さい。以上より、rGO シートの触媒能力を定量的に評価することが可能となった。

References

- [1] T. Kawase et al., *ChemElectroChem*, **2** (2015) 1656.
- [2] K. Nakade, T. Hirano et al., *ECS Trans.*, **77** (2017) 127.
- [3] T. Hirano et al., *Carbon*, **127** (2018) 681.

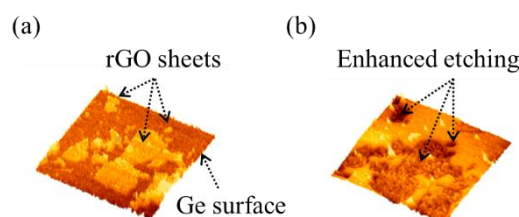


Fig. 1 AFM images of Ge surface loaded with rGO sheets (a) before and (b) after immersion into O₂-containing water.

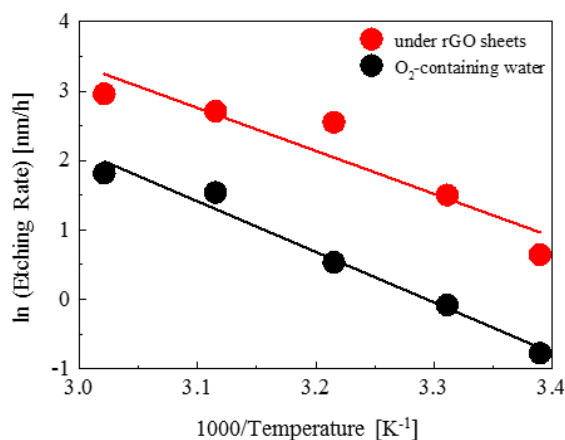


Fig. 2 Arrhenius plot of Ge etching of under rGO sheets or just in O₂-containing water.