

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

Fundamental Properties of Graphene-Assisted Chemical Etching of Semiconductor Surface

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 (Fig. 1) 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、酸化グラフェン (Graphene Oxide : GO) と、異なるプロセスを経て得た 2 種の還元グラフェン (reduced GO : rGO) を用いて、グラフェンの局所構造がエッチング速度に与える影響を調査した結果について述べる。

まず、市販の GO 溶液に、ヒドラジンを加えて 85 °C で加熱することにより、溶液中で分散状態の優れた hyd-rGO 溶液を作製した。また、GO 溶液にアンモニア水を滴下し、水熱合成用のオートクレーブ内にて 110 °C で加熱して、amm-rGO 溶液を得た。

次に、作製したグラフェン触媒の構造を XPS により解析した。Fig. 2 に、2 種の rGO の N1s スペクトルを示す。N1s スペクトルに GO では見られなかったピークが現れ、還元プロセス中での rGO 構造内への窒素原子の導入を確認した。さらにその窒素種を比較すると、顕著な差として amm-rGO にのみピリジン型窒素がドーピングされていることが明らかになった。

次に、グラフェンシートと接触した Ge 表面のエッチング速度の水温依存性を取得し、アレニウスプロットを描いた (Fig. 3)。算出した活性化エネルギーを比較したところ、amm-rGO が最も優れたエッチング能力を有することを見出した。以上の結果は、ピリジン型窒素による、近傍の炭素原子への溶存酸素分子の吸着促進を示唆している^[4]。

References

- [1] T. Kawase et al., *ChemElectroChem*, **2** (2015) 1656.
- [2] T. Hirano et al., *Carbon*, **127** (2018) 681.
- [3] S. Li, K. Nakade, T. Hirano et al., *Mat. Sci. Semicon. Proc.*, **87** (2018) 32.
- [4] D. Guo et al., *Science*, **351** (2016) 361.

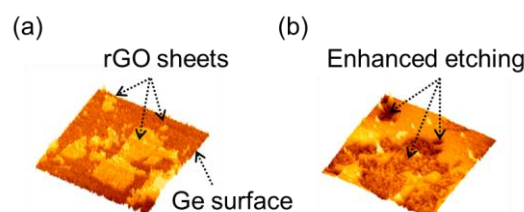


Fig. 1 AFM images of Ge surface loaded with rGO sheets (a) before and (b) after immersion into O₂-containing water.

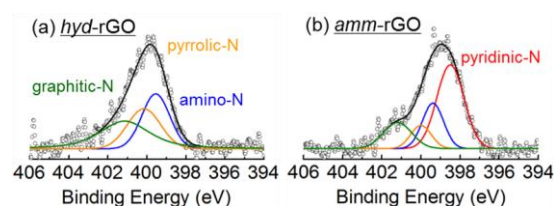


Fig. 2 N1s XPS spectra of (a) hyd-rGO and (b) amm-rGO

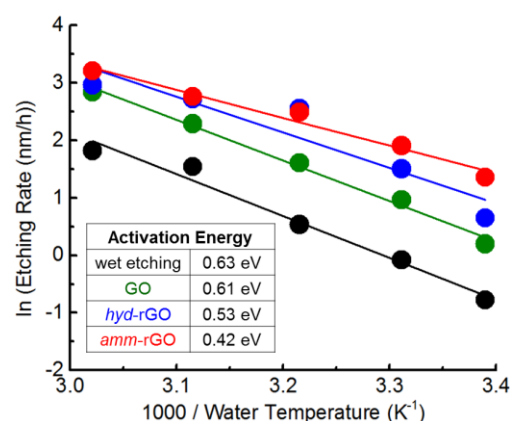


Fig. 3 Arrhenius plots of Ge etching