

酸化グラフェンアシストシリコン気相エッチングにおけるシート面内構造依存性の評価

機能構築学研究室 修士 2 回 後藤雄太

2024 年 06 月 28 日

Introduction

グラファイトからグラフェンの分離が 2004 年に実証されて以来、グラフェンはその優れた材料特性からトランジスタやガスセンサー、潤滑剤などへの応用が期待されている。しかし、単層かつ高品位なグラフェンを大量生産することは技術的に難しく、実用化に向けた低コスト・高効率なグラフェン作製プロセスの開発が求められている。このグラフェンの生産方法として、グラファイトを酸化および、剥離して得られる酸化グラフェン (Graphene Oxide: GO)(Fig.1 (a)) を還元する手法が注目されてきた。GO を還元する手法としては、熱還元や化学還元、電気化学還元などがあるが、低消費エネルギーかつ、毒性の高い薬品 (e.g. ヒドラジン) を用いない還元方法として光還元が挙げられる。Tu らは波長 172 nm を有する真空紫外 (Vacuum Ultra-Violet: VUV) 光を高真空環境下で GO に照射することで、GO から酸素含有官能基 (Oxygen-containing Functional Groups: OFGs) を除去することを可能とした。また、廣富らは GO を 140 °C で加熱しながら VUV 光照射によって還元することで、より欠陥の少ない酸化グラフェン還元体 (reduced Graphene Oxide: rGO) を作製することに成功している。近年では、GO はグラフェン作製のための前駆体であるだけでなく、機能性材料として応用が進められている。窪田らは GO をシリコン基板上に担持し、エッチャントに浸漬させると GO で覆われたシリコンが優先的に溶解する触媒エッチングを提案した。これは GO が触媒として過酸化水素や溶存酸素といった酸化剤の還元を促進することに起因している。一方、これまでに、GO だけでなくさまざまな触媒を用いた半導体ウェットエッチングが報告されてきた。特に、貴金属を用いたエッチング (Metal-assisted chemical etching: Macetch) はウェットエッチングにも拘らず、高い異方性を有する半導体微細構造を作製することが可能であるため、ドライエッチングに代わる半導体微細加工技術として注目を集めてきた (Fig.1 (b)). しかし、Macetch の欠点として、貴金属が高価であること、そして残留金属が半導体に深い準位を形成し、デバイス性能に悪影響を与える可能性があることが挙げられる。それに対して、GO は簡易なプロセスで作製可能であり、また、VUV 光での除去が容易である。従来の GO を用いたエッチングでは、これまでに酸化剤に硝酸を使用することでエッチングの高速化や、エッチングメカニズムの解明が行われてきた。それにもかかわらず、発生するガスによって GO が半導体基板からエッチャント中に剥離してしまうため、大面積を均一に加工することが困難であり、新たな手法の開発が求められていた。窪田らはエッチャントを加熱することで蒸気にし、それを GO 担持シリコン基板上に暴露することで、GO の剥離を抑制することに成功した (Fig.1 (c)). 本研究では、この気相エッチングのメカニズムおよび律速過程を解明することを試みる。GO および VUV 光還元から得られた rGO が異なるシート面内構造を有することを利用して、構造欠陥がエッチング反

応に与える影響を明らかにする.

Experiment 1. Characterization of GO and rGO

Purpose of this experiment

シート面内構造の異なる GO をエッチング挙動の比較のために複数作製する. GO ならびに室温での VUV 光照射還元によって得られる rGO, そして 140 °C で加熱しながら VUV 光照射照射還元を行うことで得られる rGO_140 の評価をすることで, GO 還元体の作製に成功したか確認する.

Experimental procedure

1. $1 \times 1 \text{ cm}^2$ Si (boron-doped p-type (100), $1 - 30 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$) substrates or Si substrate covered with a thermal oxide layer (boron-doped p-type (100), 90 nm SiO_2 , $0.1 \text{ } \Omega\cdot\text{cm}$) were ultrasonically cleaned by acetone, ethanol, and UPW for 30 min respectively and then cleaned by VUV (Xe) light irradiation for 20 min.
2. GO (fabricated by chemically exfoliation method, a.k.a Hummers' method) dispersion was spread onto the substrate by spin-coating (500 rpm for 15 s and then 2000 rpm for 150 s).
3. The height of the GO sheets was observed by AFM (Atomic Force Microscope) and GO sheets were characterized by XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) and Raman spectroscopy.
4. The substrate with GO sheets was reduced by irradiation of VUV (Xe) light in a high vacuum ($< 10^{-3} \text{ Pa}$) at room temperature or 140 °C for 64 min.
5. The height of the rGO or rGO_140 sheets was observed by AFM and they were characterized by XPS and Raman spectroscopy as well.

Results and discussion

AFM

ここで図 1 は



図 1 ここにキャプションを挿入します

1 実験 1

これは L^AT_EX で文書を作成する方法についての例です。例えば、文献を引用する場合`tanaka2020`や `[suzuki2018]` です。