

京都大学	博士 (工学)	氏名	窪田航
論文題目	Chemical Etching of Semiconductors Assisted by Graphene Oxide (酸化グラフェンを触媒として用いた新規半導体加工法の開発)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文はグラフェン誘導体の一種である酸化グラフェン (Graphene oxide: GO) を触媒として用いた化学エッチングを基盤とする、半導体表面の微細形状加工法開発に関する一連の研究結果をまとめたものである。全5章からなる。</p> <p>第1章は緒言であり、半導体プロセスの重要性、背景についてまとめた。本研究とも関連する金属触媒アシスト半導体エッチングと GO の構造・機能について概説し、ナノカーボン材料である GO が持つ化学反応性を、シリコンエッチングプロセスに適用する意義についてまとめられている。</p> <p>第2章は、GO を担持したシリコン基板をフッ化水素酸と酸化剤を含む溶液に浸漬する液相エッチングプロセスについてまとめている。GO シートは過酸化水素や硝酸の還元触媒として働くことが報告されており、金属触媒の代替材料として期待されており、シリコンのアシストエッチング反応においても、GO シートが金属触媒同様に機能するか検証を行った。組成を最適化した溶液浸漬後の GO 担持シリコン試料を、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) 等の手法で表面観察した結果、GO シート形状由来の凹凸構造が得られた。GO シート直下で優先的にエッチング進行することを明らかにし、GO シートがシリコンの液相エッチングにおける触媒として機能することを示している。エッチング液中の酸化剤として過酸化水素もしくは硝酸をそれぞれ用いた場合を比較し、硝酸ではより高速な GO 被覆部のエッチングすることを見出した。反応機構について明らかにするために、溶液温度とエッチング反応速度の関係から、アレニウスプロットにより活性化エネルギーと頻度因子を求めた。その結果、GO 被覆部と非被覆部で活性化エネルギーはほぼ同等であり、頻度因子が GO 被覆部で大きいことが示している。GO 被覆部の優先的なエッチング反応進行の起源は、GO シート面内に存在する多数の硝酸イオンの吸着活性点であることを示唆している。吸着活性点の詳細を明らかにするために、構造欠陥密度の少ない電気化学酸化剥離による GO シートによるエッチング実験を行った。エッチング速度を化学酸化 GO シートと比較すると、構造欠陥が少ない電気化学酸化剥離による GO シートではエッチング速度が低下した。これらのことから GO の構造欠陥部位に酸化剤 (硝酸イオン) が高頻度で吸着することが GO アシストシリコンエッチング進行に寄与すると考察している。</p> <p>第3章は、GO 担持シリコン基板をフッ化水素酸と酸化剤の混合溶液から発生する蒸気に暴露する気相エッチングプロセスについてまとめている。第2章で液相プロセスによるアシストエッチングに成功したが、触媒となる GO シートの剥離やシリコン基板表面へのポーラス構造形成という課題が残されていた。近年、金属触媒アシストエッチングでも報告されている気相エッチングプロセスを本系でも適用し、これらの課題を解決を目指した。蒸気の発生源となる溶液中の酸化剤には過酸化水素もしくは硝酸を用いた。気相エッチング後試料のレーザー顕微鏡による表面形状観察と走査電子顕微鏡による断面観察の結果、GO 被覆部の優先的なエッチングが気相法でも進むことが示されている。さらに、溶液プロセスにおけるアシストエッチングで問</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	窪田航
<p>題となっていたポーラス構造形成を、エッチング液組成の最適化によって抑制できることを示した。溶液温度とエッチング反応速度の関係を調査した結果、60°C以上に加熱しても反応速度が増加しない事が明らかになった。このことは、エッチング反応速度を反応物や生成物の物質輸送により支配されていることを示唆している。フッ化水素酸と過酸化水素溶液からの蒸気による気相エッチングでは、液相エッチングよりも反応速度が向上した。金属触媒気相エッチングに関する知見を併せて考慮し、気相エッチングでは反応物や生成物の物質拡散が液相エッチングよりも有利になることで、エッチング速度が上昇したと結論している。さらに、GOシート被覆位置制御にシクロオレフィンポリマー (Cyclo Olefin Polymer: COP) 製スタンプを用いるマイクロコンタクトプリンティングを導入し、マイクロパターンGO担持と気相エッチングを組み合わせ、μm オーダーのパターンエッチングにも成功している。</p> <p>第4章では、高周波デバイスなどへの応用が期待されている化合物半導体 InP のGOアシストエッチングの可能性を検証している。特に、液相エッチングに用いる溶液組成の探索を課題とした。既報では、InP 金属触媒アシストエッチングに於いて非被覆部金属が優先的にエッチングされていたが、GO触媒の場合には、塩酸と硝酸を用いた溶液でGOシート形状由来の凹み構造が得られることを、表面形状観察から確認できた。GO被覆部での優先的エッチングが可能であることを示した。一方、硫酸や過酸化水素水を用いた液相エッチングではGO被覆部のエッチングが阻害され、GOシートがマスクとして機能することが明らかになった。X線光電子分光による表面化学状態分析から、硫酸中エッチングを行った試料では塩酸中エッチングを行った場合と比較して酸化物が表面により多く残存した。酸化物の溶解速度がエッチング挙動に影響することが示唆された。酸化物が表面に残存しない塩酸中エッチング条件では、酸化剤に過酸化水素を用いるとGOシートがマスクになり、酸化剤にエッチング挙動が依存する結果になった。このことは、GOシートの有する触媒活性が過酸化水素還元より硝酸還元で高いこと、それがアシストエッチングの達成に寄与している事を示している。これらの結果により、溶液組成の最適化を行うことでGOアシストエッチングがシリコン以外の化合物半導体でも適用可能であることを実証している。新たな半導体プロセスとしての応用が期待される。</p> <p>第5章は結言であり、本論文で得られた成果について要約するとともに、本論文で得られた成果をもとにした将来展望について述べられている。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文はグラフェン誘導体の一種である酸化グラフェン (Graphene oxide: GO) を用いた半導体表面の微細加工法開発に関する一連の研究成果をまとめたものである。得られた主な研究成果は以下の通りである。

- 1 GO を担持したシリコン基板をフッ化水素酸と酸化剤 (過酸化水素もしくは硝酸) を含む溶液に浸漬することで、GO シート直下での優先的エッチング進行による凹み構造形成を実現した。すなわち、GO シートがシリコンの液相エッチングにおける触媒として機能することを示した。溶液温度とエッチング反応速度の関係や構造欠陥密度の異なる GO シートによるエッチング結果から、メカニズムの検討を行った。得られた結果から、GO の構造欠陥部位に硝酸イオンがより高頻度で吸着することが GO アシストシリコンエッチング進行に寄与することを提案した。
- 2 フッ化水素酸と酸化剤の混合溶液から発生する蒸気を用いた気相エッチングを GO 担持シリコン基板にて行った。エッチング後試料の表面、断面観察の結果、GO 被覆部の優先的エッチングが進むことに加えて、液相アシストエッチングで問題となっていたポラス構造形成が抑制できることを示した。さらに GO シート被覆部の位置制御法としてマイクロコンタクトプリンティングを用いシリコン基板への担持を微細パターン化し、気相エッチングと組み合わせることで、 μm オーダーのパターンエッチングに成功した。
- 3 化合物半導体の1つであり、高周波デバイスなどへの応用が期待されている InP の GO アシストエッチングを検証した。金属を触媒として用いた場合では金属非被覆部が優先的にエッチングされていたが、塩酸-硝酸溶液を用い GO 被覆部の優先的なエッチングに成功した。エッチング後試料の表面化学状態の分析を行い、溶液への酸化物溶解が速く、酸化剤還元反応への GO の触媒活性が高い溶液組成が、アシストエッチングに重要であることが明らかになった。本章の研究成果は GO アシストエッチングがシリコン以外でも適用可能であることを実証しており、新たな微細加工プロセスとしての展開が期待される。

このように本論文ではグラフェン誘導体を触媒として用いた化学エッチングを基盤とする半導体表面へのナノ・マイクロ構造形成法開発に関して有用な多くの材料学的知見を明らかにした。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和5年1月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認、合格と認めた。