

京都大学教育研究振興財団助成事業 成 果 報 告 書

2019年 4月 26日

公益財団法人京都大学教育研究振興財団

会 長 藤 洋 作 様

所 属 部 局 工学研究科 材料工学専攻

職 名 助教

氏 名 宇都宮 徹

助 成 の 種 類	平成30年度 ・ 研究活動推進助成			
申請時の科研費 研究 課 題 名	ナノメカニカル特性解析による二次元材料の表面光化学改質追跡			
上記以外で助成金 を 充 当 した 研 究 内 容	酸化グラフェンアシストシリコンエッチング			
助成金充当に関 わる共同研究者	(所属・職名・氏名)			
発表学会文献等	(この研究成果を発表した学会・文献等) 応用物理学会学術講演会			
成 果 の 概 要	研究内容・研究成果・今後の見通しなどについて、簡略に、A4版・和文で作成し、 添付して下さい。(タイトルは「成果の概要／報告者名」)			
会 計 報 告	交付を受けた助成金額	1,000,000 円		
	使用した助成金額	1,000,000 円		
	返納すべき助成金額	0 円		
	助成金の使途内訳	費 目	金 額	
		物品費(実験試薬, 消耗品)	1,000,000	
-----		-----		
-----		-----		
当財団の助成に つ い て	(今回の助成に対する感想、今後の助成に望むこと等お書き下さい。助成事業の参考にさせていただきます。) 貴財団助成には多大なご支援を頂きまして誠にありがとうございました。このような助成なしには平成30年度に研究を推進することが困難であり、大変貴重なものでした。今後も同様なご支援を継続していただけますと幸いです。			

成果の概要／宇都宮徹

【研究内容】

当研究グループでは各種グラフェン誘導体の合成や光化学的な表面処理について研究を行ってきた。グラファイトを酸化・剥離して合成する酸化グラフェン(Graphene Oxide: GO)とその還元体(rGO)は各種応用に向けて注目されている材料である。真空紫外(Vacuum Ultraviolet: VUV)光照射を用いたプロセスでは乾燥空気中ではGOシートの酸化除去が、高真空(10^{-3} Pa以下)中ではGOシートの光還元による π 共役回復が観測できており、照射環境制御による材料加工の可能性を示してきた。本研究ではVUV光照射による酸化や還元を行ったグラフェン誘導体シートの力学特性を原子間力顕微鏡(AFM)により明らかにすることを目指した。さらにシリコン基板表面に光パターニングしたGOシートを担持して、フッ酸溶液中でエッチングを行い、シリコン表面へのナノ構造形成を試みた。これらの研究により、グラフェン誘導体の活用可能性を拡大することに貢献できると考えている。

【研究成果・今後の見通し】

①：AFMを用いたグラフェン誘導体シートの特性解析

Modified Hummers法によって作製したGOを、水素終端化処理を施したSi(111)基板上に担持した。次に、この基板に高真空チャンバー($<10^{-3}$ Pa)内でVUV光($\lambda=172$ nm, 10 mW cm $^{-2}$)を照射した。この時にフォトマスクを介することで1枚のGOシート内に非照射部位(GO領域)と照射されたことで光還元されたrGO領域を形成した。本パターニング試料をAFMの各種測定にて分析した。

水素終端化Si上に担持したGO/rGOパターニングシートを電流計測AFMにて観察した結果、照射部は高導電率と解釈できる電流マッピング像が得られた。X線光電子分光(XPS)にて過去に得られた化学状態評価と併せて検討すると酸素含有官能基脱離と π 共役回復に伴う導電率向上が示唆された。パターニングシートの各領域でフォールカーブ測定を行った結果、GO領域では接着力(pull-off force)が83 nN程度に、rGO領域では75 nN程度となった。摩擦顕微鏡測定から、rGO領域の方が低摩擦力であることが示唆された。

VUV光照射により生じた接着力と摩擦力のコントラストは酸素含有官能基の脱離により、シリコンプローブ表面とシート間の相互作用が変化したためと考えている。マクロなトライボロジー測定でもGOを表面にコートした場合と比較してrGOをコートした方が低摩擦であることが報告されており、本研究結果と矛盾しない。グラフェン誘導体によるナノトライボロジーの観点からも重要な結果が得られたと考えている。現在、本内容について論文の準備を進めており、近日中に投稿予定である。

②：マイクロパターン化GOを用いたシリコンエッチング

前述の実験と同様にGOを水素終端化Si(111)に担持した。その後、VUV光を乾燥空気中でフォトマスクを介して照射することで、約5 μ m幅の短冊状にGOの形状を加工した。本試料を50 wt.%フッ化水素酸(HF)と30 wt.%過酸化水素水(H $_2$ O $_2$)の混合液(体積比1:1)に25°Cで浸漬した。作製した試料は原子間力顕微鏡(AFM)で表面形状観察を行った。実験方法と結果の模式図は図1に示す。

エッチング前の AFM 像から、基板の上に形成した短冊状 GO シートの膜厚は 1.0 nm 程度となった。水素終端化シリコン表面に単層の GO や rGO シートを担持した時に得られる厚さは 1.0~1.5 nm 程度であることが知られている。乾燥空気中の VUV 光照射で水素終端化シリコン上でもグラフェン誘導体単層シートのマイクロスケール形状加工に成功したと言える。エッチング液浸漬後の試料では担持したシート形状に由来する 10nm 程度の凹部が観測された。この結果より、エッチング溶液に浸漬することでグラフェン誘導体シートを担持した部分が優先的にエッチングされる、すなわちグラフェン誘導体アシストシリコンエッチングが可能であることが実証できた。同様な現象として、金属ナノ粒子アシストエッチングが知られている。金属ナノ粒子と同様な機能をグラフェン誘導体を持つとするならば、本系ではグラフェン誘導体が過酸化水素還元とシリコンへのホール注入を促進している可能性が高い。今後はエッチング速度の向上やエッチングメカニズムのさらなる解明に取り組む予定である。本研究を展開することでエッチング深さがマイクロスケールまで可能になれば、半導体プロセスに貢献できる可能性もある。

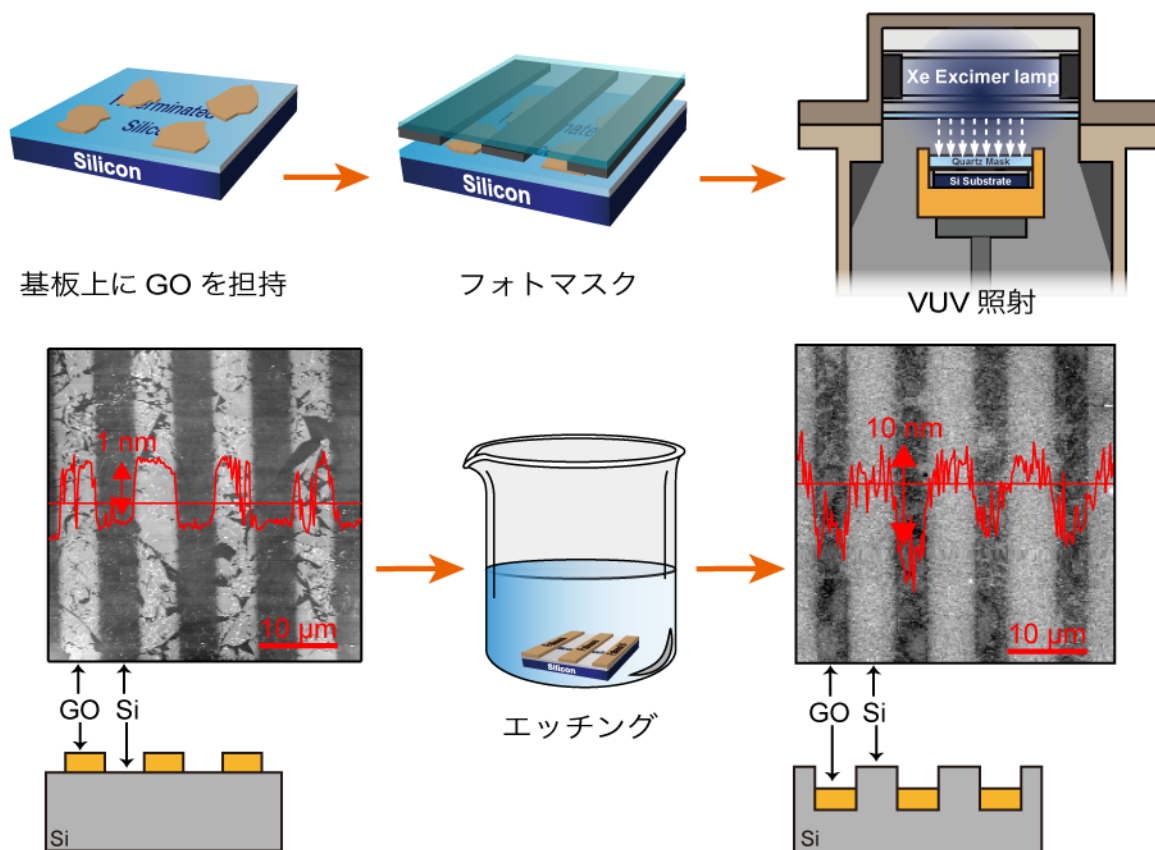


図 1 VUV 光照射を用いた GO シートのマイクロパターンニングプロセスと短冊状 GO シートを用いたシリコンウェットエッチングの模式図。