

炭素細線を用い貴金属を超える高性能シリコンプロセス触媒を開発

— グラフェンナノリボンを微細加工技術に応用へ —

概要

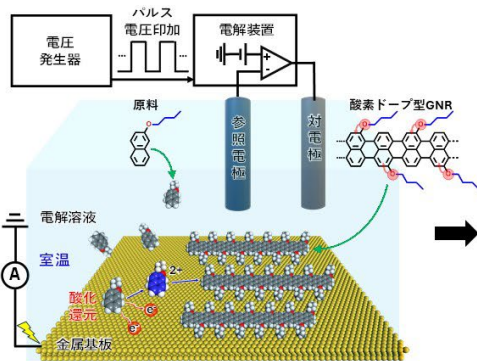
近年、高アスペクト比シリコン加工技術がエレクトロニクス、オプトエレクトロニクス分野で注目されています。特に積層型の3次元高集積技術(3D-LSI)の研究が進んでおり、縦方向のシリコン貫通電極作製が必要不可欠な要素技術の一つです。その作製方法として金属アシスト化学エッチング法(MACE: Metal Assisted Chemical Etching)が注目されています。一般的にMACEでは金、銀、白金等の貴金属触媒が用いられますが、シリコン加工後の貴金属触媒の残留が大きな問題となっていました。このため金属残留問題の発生しない炭素系材料触媒が有望視されていますが、触媒性能が十分ではありませんでした。

京都大学エネルギー理工学研究所の坂口浩司教授、小島崇寛助教、Cheng Yingbo 博士後期課程学生、信末俊平助教、工学研究科の深見一弘准教授の研究チームは、新しい炭素細線製造法を開発し、この手法を用いて従来困難であった酸素ドーピング型グラフェンナノリボン(GNR)の合成に成功しました。この新材料は、従来用いられてきた貴金属を凌駕する著しく高いシリコンプロセス触媒性能を発現することを明らかにしました。シリコン半導体加工技術への革新的応用が期待されます。

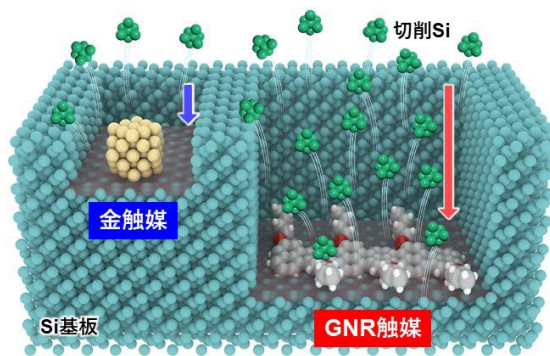
本研究成果は、2024年7月29日に、国際学術誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。

貴金属を凌駕する炭素細線型Siプロセス触媒を開発

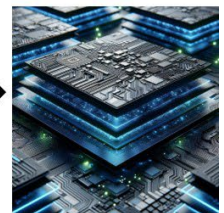
電気化学グラフェンナノリボン(GNR)製造法



シリコン(Si)エッチング(切削)プロセス



3D-LSI プロセス応用



1. 背景

近年、半導体微細加工技術として湿式プロセスである MACE が注目されています。金、銀、白金等の貴金属をシリコンプロセス触媒として用いると、加工後に貴金属微粒子が残留する問題が発生します。このため、シリコン加工後に容易に除去できるグラフェンやカーボンナノチューブ (CNT) 等の炭素材料触媒への期待が高まっています。しかし、グラフェンや CNT のシリコンプロセス触媒能は貴金属に比べて低く、高性能な新規炭素材料触媒の開発が望まれていました。

そこで、研究チームは、細線の端を化学修飾した GNR をシリコンプロセス触媒として利用することを着想しました。シリコンを効率的にエッチング (切削) する条件である過酸化水素還元能を上げるには強い電子供与性を持つ GNR が必要ですが、従来材料では電子供与能が低く困難でした。このため強力な電子供与性置換基 (含酸素置換基) を GNR 細線端に化学修飾する必要がありますが、従来の超高真空製造法では超高真空 ($\sim 10^{-10}$ Torr)、高温 (300~500 °C) の条件が必要で、酸素含有置換基が高温により分解してしまうため合成が困難でした。このため、置換基が分解しない室温での新しい GNR 製造法が求められていました。

2. 研究手法・成果

そこで研究チームは、原料を含む電解溶液に浸した金属基板にパルス電圧を印加することで酸化還元反応を起こし、室温で酸素ドーピング GNR 薄膜を製造する“電気化学製造法”を開発しました。この製造技術のメカニズムは、金属と電解液の界面に形成される厚さ 1 ナノメートル (10^{-9} m) の空間; 電気二重層に強い電圧が印加され、原料分子の二電子酸化反応、ジカチオン重合、縮環反応が起こり、室温で酸素ドーピング型 GNR を金属上に合成する従来にない新しい製造法です。電圧印加パルスの時間幅や数を調整することにより、膜厚を制御した高品質な GNR 薄膜を形成させることが可能です。この電気化学製造技術を用いて開発した酸素ドーピング型 GNR は、非常に電子豊富な性質を持ち、湿式 (及び気相) シリコンエッチングの際に酸化剤である過酸化水素を還元する性能が高く、これによりシリコンを効率的に酸化させることが可能となり、従来の貴金属触媒 (金) や炭素系触媒 (グラフェン、カーボンナノチューブ) を凌駕する最も強い触媒活性を持つことが分かりました。GNR を堆積させたシリコン部分のみが選択的にエッチングされ、エッチング速度は既存触媒中で最高であることから、半導体加工プロセスへの応用が期待されます。

3. 波及効果、今後の予定

今回開発した酸素ドーピング型 GNR は、シリコン微細加工プロセスにおいて、貴金属触媒を凌駕するエッチング触媒性能だけでなく、貴金属使用で問題となっていた、金属残留の問題も同時に解決できます。GNR のような炭素材料は、加工後、容易に分解除去できる利点があり、3D-LSI 製造プロセスの革新的発展に貢献します。今後、この GNR 触媒を利用してシリコンの 3D ナノデバイスやセンサーの構築が期待されます。

今回開発した電気化学 GNR 製造法は、従来困難であった室温合成を可能にしたことで、様々な機能性置換基を GNR に導入 (異種元素ドーピング) することが可能になり、様々な用途に向けた高性能触媒の開発が期待できます。一方、GNR は半導体特性を有するため、異種元素ドーピングによる積極的な電子構造の調整によってバンドギャップをコントロールし、様々な用途に適した半導体開発が可能になります。

学術的には、今回発見した電気化学反応機構では、原料の二電子酸化をトリガーにするジカチオン重合という従来にない非線形重合機構を見出しました。決まった位置で原料同士をつなげることができ、様々な前駆体に応用可能であり、機能性にアジャストする材料設計が可能になり革新的な炭素材料の開発が期待できます。

4. 研究プロジェクトについて

本成果は以下のプロジェクトによる支援を受けて行われました。

科学研究費助成事業 基盤研究(B)「電子的非対称型グラフェンナノリボンの表面合成技術の開発と応用」(研究代表者:坂口 浩司、課題番号:22H01891)

科学研究費助成事業 基盤研究(C)「巨大強誘電性を志向した非対称エッジ型 GNR の低温表面合成」(研究代表者:小島 崇寛、課題番号:23K04521)

科学研究費助成事業 基盤研究(C)「グラフェンナノリボンの構造的特徴を活かした有機強誘電体の開発」(研究代表者:信末 俊平、課題番号:21K05038)

<用語解説>

グラフェンナノリボン (GNR): GNR は炭素六員環 (ベンゼン) を細線状につなげた炭素細線材料です。次世代半導体材料や触媒として期待されています。GNR は幅や端の形状により、電子的、光学的性質が大きく異なるのが特徴です。さらに GNR に酸素や窒素等を含む機能性置換基を細線の端に導入(異種元素ドーピング)することで、目的に応じた材料開発が可能です。GNR の一般的な製造方法は超高真空中 ($\sim 10^{-10}$ Torr) の反応容器中で高温加熱 (300~500 °C) した金属基板に原料を吹き付けて、原料同士をつなぎ合わせる熱反応により製造します。そのため熱に弱い機能性置換基の導入が原理的に難しく、置換基が分解しない低温で製造可能な新しい製造方法が望まれていました。

シリコン (Si) プロセス触媒: シリコンプロセス触媒は過酸化水素 (エネルギー供給役)、フッ化水素酸 (切削役) から成るエッチング溶液とシリコンプロセス触媒 (仲介役) を用いてシリコンの選択的なエッチングをする湿式 (及び気相) エッチング法です。触媒を付着させたシリコン基板をエッチング溶液 (及び気体) に浸漬することで、触媒直下のシリコンのみが選択的に溶解します。この方法の利点は、ウェット (気相) 処理による微細垂直加工が可能であり、3D-LSI 製造技術として期待されます。シリコンプロセス触媒には貴金属触媒系と炭素材料系があり、貴金属を用いたシリコンエッチングは金属アシスト化学エッチング法 (MACE: Metal Assisted Chemical Etching) と呼ばれ期待されています。しかし、加工後の金属残留が問題として挙げられます。炭素材料系ではグラフェンやカーボンナノチューブが用いられますが、貴金属触媒に比べ、エッチング速度が低いのが問題点です。

3D-LSI: LSI は半導体製造技術によって作製され、トランジスタや抵抗、コンデンサ、ダイオードなどの多数の微細な電子部品とそれらを結ぶ金属配線を一枚の半導体基板の上に一体的に形成し、全体として複雑な機能を持たせたチップ状の電子部品です。3D-LSI は、従来の 2D 半導体集積回路に対して、複数のチップや層を垂直に積み重ねて集積する技術です。

<研究者のコメント>

置換基の無い GNR の超高真空製造法は確立されていましたが、置換基を導入した機能性 GNR の薄膜形成技術は原理的に困難でした。この問題を解決するために電気化学的製造法を開発し、何百サンプルものトライアルを続けて、走査トンネル顕微鏡で GNR の姿を確認できた時の喜びは忘れられません。(小島 崇寛)

<論文タイトルと著者>

タイトル : Electrochemical on-surface synthesis of a strong electron-donating graphene nanoribbon catalyst (電気化学的表面合成法による強電子供与性グラフェンナノリボン触媒の開発)

著 者 : Hiroshi Sakaguchi, Takahiro Kojima, Yingbo Cheng, Shunpei Nobusue, Kazuhiro Fukami.

掲 載 誌 : *Nature Communications* DOI : 10.1038/s41467-024-50086-6.