

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 7 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2010～2012

課題番号：22560110

研究課題名（和文）

第一原理計算による CARE 加工プロセスの解明

研究課題名（英文）

Analysis of CAlyst-Referred etching by means of first-principles calculations

研究代表者

稲垣 耕司 (KOUJI INAGAKI)

大阪大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50273579

研究成果の概要（和文）：本研究では、高濃度 HF 水溶液中での SiC および純水中での GaN の触媒基準エッチング加工の第一原理シミュレーションを行い、それぞれについて、表面ステップ端への反応分子の解離吸着過程について解析し、エッチング初期過程を明らかにした。また解離吸着の活性化障壁が水分子クラスター中でのプロトンリレーを介した反応により低下することや、被エッチング原子の隣接原子を終端するプロセスが律速過程であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In this research, based on first-principles molecular-dynamics calculation, SiC and GaN etching by highly-concentrated HF solution and pure water are analyzed, respectively. In both cases, dissociative adsorption reactions are simulated as an initial key stage of etching reaction. Reaction barriers for the dissociative adsorption of HF molecule on Platinum surface are clarified to be important to reduce barrier.

## 交付決定額

(金額単位：円)

|         | 直接経費      | 間接経費    | 合計        |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2010 年度 | 1,600,000 | 480,000 | 2,080,000 |
| 2011 年度 | 800,000   | 240,000 | 1,040,000 |
| 2012 年度 | 900,000   | 270,000 | 1,170,000 |
| 年度      |           |         |           |
| 年度      |           |         |           |
| 総計      | 3,300,000 | 990,000 | 4,290,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：超精密加工、触媒援用加工法、ワイドバンドギャップ半導体、SiC、GaN、エッチング

1. 研究開始当初の背景  
CARE 加工法は、触媒表面上で溶媒中の HF などの分子を分解あるいは活性化させ

てエッチャントを生成し、触媒を加工対象物に近づけてエッチングに寄与させることを目指した加工法であり、加工物にダメー

ジを残さずに平坦面が創成できる。基礎研究で実現可能性が見出された後、加工装置が開発され、Cu、Si、SiCやGaNの平坦化加工に成功している。SiCに適用した例では、従来の加工法や表面処理では得られたことがなかったSiC(0001)面のステップテラス構造を室温ウェット処理だけで得ることに成功している。多結晶Siを加工した例では、面方位に関係なく平坦化されていることが明らかとなった。CAREでの詳細な加工メカニズムはいまだ不明であるが、上の結果からは、CAREにより平坦面の創成が可能であるとともに、エッチングの持つ化学的作用だけではなく触媒が加工の基準面として寄与したという強い示唆が得られた。

(2) これまでの加工メカニズムの考察 エッチングの様式や表面構造に関する考察が研究開始時点までに行われたが、表面化学反応のレベルでのメカニズムの実際のところは明らかになっていなかった。次のような事実が見出されている。

① ステップフローエッチングであること SiCの加工においてステップテラス構造が得られるということは、ステップ端から加工が進むステップフロー型エッチングであることを示している。これは、オフ角の大きな加工物で大きな加工速度が観察されていることで裏付けられた。これは触媒と加工物が接触してそこで加工が進むというCARE加工法の考えを支持する。しかしその化学反応は明らかではない。

② テラス幅の差 テラス幅は1段ごとに広狭を繰り返していることが分かる。ステップ高はSiCのバイレイヤーと一致している。4H-SiCのSi面は表面原子の真下に原子がある層と原子のない層が交互に存在するため、表面エネルギーの違いにより加工速度が異なっていると考えられる

③ 材料依存性 触媒としてはPtを、反応薬液にはHF水溶液を主に用いるが、SiCの加工の場合、Au、Moについても加工がみられており、特にMoの場合はH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>やNH<sub>3</sub>のみならずH<sub>2</sub>Oだけの条件でも加工が見られている。共通の反応種としてOHが考えられるが、その働きについては明らかではない。

## 2. 研究の目的

加工物Si, SiC, GaNを例として、これらの材料のCARE加工プロセスを明らかにする。(1) CAREにおける加工物表面原子をエッチングする反応種の同定と反応過程

(2) 加工により生成される表面終端原子構造 (3) 触媒材料および溶液材料と加工特性の依存性

## 3. 研究の方法

加工物SiC, GaNを例として、これらのCARE加工プロセスを明らかにする。特に(1) エッチング反応過程の解析 (2) 終端構造の解明 (3) 触媒材料および溶液材料と加工特性の依存の解析を行う。これらを実行するために、実験結果に基づいて考えられる反応や表面構造のモデル(複数)を構築し、第一原理分子動力学計算ソフトウェアSTATEで解析することにより、候補を決定する。実験グループとの共同研究によりその結果を検証する。ステップを持つ表面モデルを作成し、ステップエッジでのHF分子(SiC)、H<sub>2</sub>O分子(GaN)の解離吸着プロセスと障壁高さをNudged Elastic Band法で解析するとともに、触媒の近接により障壁がどのようになるか調べ触媒の効果を評価した。

## 4. 研究成果

本研究では触媒基準加工法の第一原理シミュレーションを行い、エッチング初期プロセスを明らかにした。

GaN表面での反応プロセスの解析について、表面構造は実際の六方晶と簡略化した立方晶でほぼ同じであるため計算量が少ない立方晶を用いた。まず水中での表面終端構造として、表面Ga原子4つに3つがOH終端、1つがH<sub>2</sub>O終端であることを明らかにした(図1)。水中でのGaNのCAREエッチングについては、表面ステップ構造およびキンク様構造上(図2)での水分子解離吸着過程を調べた。H<sub>2</sub>O分子が解離吸着する過程を解析し、キンク様構造の場合に障壁が低いことが分かった(図3)。Ga-Nバックボンドに直接H<sub>2</sub>Oが解離吸着する過程よりも、水クラスター中のプロトンリレープロセスを介してエッジGa原子にOH、テラス上Ga原子の終端OHにHがそれぞれ解離吸着する過程の活性化エネルギーが低いこと(図4に計算モデル)、Pt触媒の存在によりNをH終端する反応の活性化障壁が低下(図5に計算モデル)することが分かった。GaNについても実験と対応する結果が得られており、エッチング初期過程を明らかにすることができた。

高濃度HF水溶液中でのSiCのCAREエッチングについては、ステップ端へのHF分子解離吸着過程の活性化障壁の高さにより解析した。ステップエッジのSiにFが吸着して下層のCとの結合が弱体化し、そのCにHが結合して起こるHF分子の解離吸着過程がエッチングの初期過程の有力な候補であることが分かった。また、Cを終端化する過程で、液体水中の水分子間をHがプロトンリレーによって移動して起こる過程や、近接するPtにより障壁が低下することが明らかとなった。前者はHF分子の間接的な解離吸着を意味し、HF分子がイオン化している高濃度HF

水溶液中でエッチング速度が高いという実験事実と合致しており、反応メカニズムの基礎的な部分を明らかにできた。さらに高濃度 HF 溶液中での HF 分子の状態を詳しく調べる計算に着手した。この部分は今後さらに研究を進める必要がある。

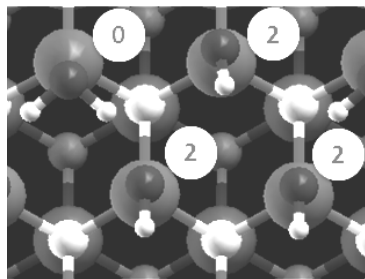
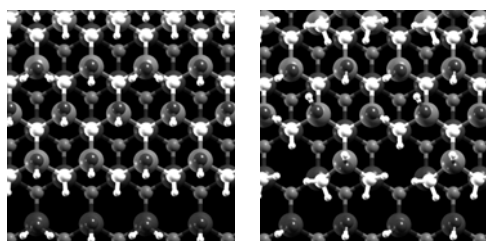
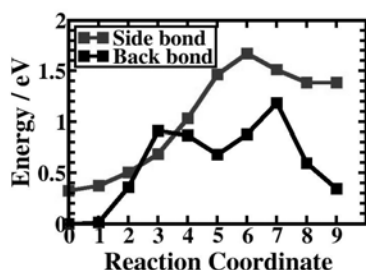


図1 GaN表面終端構造 (Ga面) 3/4のOH終端と1/4のH<sub>2</sub>O終端の混合

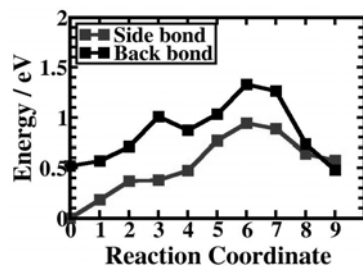


(a) ステップ構造 (b) キンク様構造

図2 GaN表面計算モデル(Top View)



(a) ステップ端への解離吸着



(b) キンク様構造への解離吸着

図3 GaN表面上への水分子の解離吸着エネルギー障壁

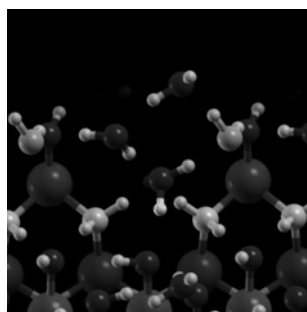


図4 水4分子クラスターを介した水分子の解離吸着モデル

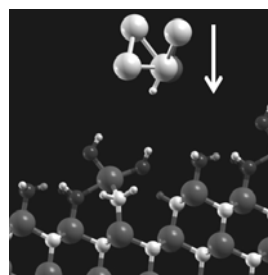


図5 上方よりPtクラスターがGaN表面に作用するモデル

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計11件)

① M. Oue, K. Inagaki, K. Yamauchi, Y. Morikawa, First-principles theoretical study of hydrolysis of stepped and kinked Ga-terminated GaN surfaces, *Nanoscale Research Letters* 査読あり 8 232 (2013).

② B. V. Pho, S. Sadakuni, T. Okamoto, R. Sagawa, K. Arima, Y. Sano, and K. Yamauchi, High-Resolution TEM Observation of 4H-SiC (0001) Surface Planarized by Catalyst-Referred Etching *Materials Science Forum* 査読あり, 717-720 (2012) 873-876.

③ P.V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, Y. Morikawa, First-Principles Study of Reaction Process of SiC and HF Molecules in Catalyst-Referred Etching, *Key Engineering Materials* 査読あり, 523-524, 173-177, (2012).

④ K. Inagaki, B. V. Pho, K. Yamauchi and Y. Morikawa, First-principles Analysis of Dissociative Adsorption of HF Molecule at SiC Surface Step Edge, *Materials Science Forum* 査読あり 717-720 581-584 (2012).

[学会発表] (計31件)

① K. Inagaki, M. Oue, B. V. Pho, D. Hirose, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, First-Principles Simulations of Catalyst

Assisted Wet-etching Processes at Semiconductor Surfaces, Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Osaka, Oct. 22-24, 2012.

② 大上まり、稲垣耕司、山内和人、森川良忠、第一原理計算による GaN 表面エッチング現象初期過程の解明、第 73 回応用物理学会学術講演会、愛媛大学・松山大学、2012.9.11-14

③ P. V. Bui, S. Sadakuni, T. Okamoto, K. Arima, Y. Sano, K. Yamauchi, A Study of Terminated Species on 4H-SiC (0001) Surfaces Planarized using Hydrofluoric Acid, The 9th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials, 2-6 Sep 2012, Saint-Petersburg, Russia.

④ 弘瀬大地、稲垣耕司、森川良忠、第一原理計算による HF 水溶液のアニーリング、日本物理学会第 67 回年次大会、2012. 3. 24-27、関西学院大学。

⑤ K. Yamauchi (invited), Crystallographically highly-ordered GaN (0001) surface prepared by catalyst referred etching, IWBS7 (15-20 March 2011, Koyasan, Wakayama, Japan).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

稲垣 耕司 (KOUJI INAGAKI)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：50273579

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

森川良忠 (YOSHITADA MORIKAWA)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：80358184  
山内和人 (KAZUTO YAMAUCHI)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：10174575