

平成 30 年 5 月 9 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K06505

研究課題名(和文) 第一原理分子動力学法による触媒援用表面加工法におけるエッチング過程の解明

研究課題名(英文) Analysis of reaction process in Catalyst-referred etching by means of first-principles calculations

研究代表者

稲垣 耕司 (Inagaki, Kouji)

大阪大学・工学研究科 ・助教

研究者番号：50273579

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：触媒援用加工法はワイドバンドギャップ半導体などの難加工材料の加工法として注目されている。本研究では、加工法の実用化を目指した改良のための指針を与えることを目指し、エッチング反応のメカニズムを第一原理計算を用いて原子レベルで解明した。また固液界面反応をさらに詳細に調べるための手法の開発にも取り組んだ。従来成功しているSiC-HF-Pt系ではなく水分子をエッチャントとして用いる反応系としてSiC-H<sub>2</sub>O-PtおよびGaN-H<sub>2</sub>O-Pt系の解析を行い、水分子解離吸着に伴うSi-C、Ga-N結合の切断過程を明らかにするとともに、室温レベルで反応が進行しうる低い反応障壁を実現できることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Catalyst-referred etching (CARE) is considered as a promising method to smoothen hard-to-work materials, like wideband gap semiconductors, with damage-free and efficient properties. In this project, to provide appropriate guidance on improvement research of the method, etching reaction mechanisms in the atomistic level are analyzed, as well as we are proactive in improvement of analyzing method such as meta-dynamics. We analyzed SiC-H<sub>2</sub>O-Pt and GaN-H<sub>2</sub>O-Pt systems where etchant chemical is replaced from hydrogen fluoride applied in previous research to water molecule as a safety material. The reactions of dissociative adsorption of water molecule are analyzed by means of the first-principles calculations. The reaction barriers are found to be sufficiently low which is good agreement with experimental results.

研究分野：表面反応第一原理シミュレーション

キーワード：触媒援用加工法 シリコンカーバイド 窒化ガリウム エッチング 水分子

1. 研究開始当初の背景

大阪大学の山内らにより考案された触媒基準エッチング (CARE) 加工法は、SiC や GaN などの難加工半導体や SiO<sub>2</sub> などの酸化物のダメージレス加工法である。通常、加工の精度を制御することが難しい化学エッチングであるにもかかわらず、触媒作用位置の制御により加工制御が可能である。その原子スケールでの加工メカニズム解明は、高能率化や適用可能材料の拡大、安全性の高いエッチャント探索などの実用化技術開発に不可欠である。これまでの第一原理計算に基づく研究で、SiC 表面の HF 水溶液による Pt 触媒下でのエッチングの初期過程 (エッチャント分子の解離吸着) において触媒存在による活性化エネルギー低下現象を示し、平坦化メカニズムの一端が明らかとなっていた。

2. 研究の目的

本研究では、HF のような危険なエッチャントでなく安全で安価な水分子をエッチャントに用いた反応系の解析を行い、加工可能性を明らかにするとともに、加工メカニズムを解明することを目的とした。特に SiC-H<sub>2</sub>O および GaN-H<sub>2</sub>O 反応系について解析を行った。また、固液界面反応のバリア解析には、さまざまな液体の分子構造における反応バリアの平均化が必要となるが、これを解析する手法であるメタダイナミクス法を効率的に行うべく新しい手法を導入した計算プログラムを開発し性能評価を行った。

3. 研究の方法

密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学計算プログラム STATE を用いて、SiC および GaN と Pt の間に水分子を配置したモデルについて、水分子が Si-C (Ga-N) のバックボンドを切断し表面へ解離吸着する過程を解析した。この過程は材料の原子間結合を切断する素過程であり、この過程が解析できれば反応メカニズムの大部分が理解されるという。解離吸着の反応経路における準安定構造の探索を目的として、分子吸着状態、触媒上への解離吸着状態、表面への解離吸着状態やバックボンドへの解離吸着状態などの様々な初期構造からの構造最適化計算を行った。さらに全エネルギーに対する表面と Pt の高さ依存性の解析を行った。得られた準安定状態間を遷移する反応経路を想定し、NEB (Nudged Elastic Band) 法を用いた最適化により反応経路および反応バリアの解析を行った。準安定構造と反応バリアの Pt 高さ依存性を解析することにより、機械的変位の効果を評価した。また、新しいメタダイナミクス法では、積算ポテンシャルの大きさを着目する自由度の運動エネルギーに依存させる方法を考案し、テストプログラムを開発してその有効性を確かめた。

4. 研究成果

SiC について、ここでは表面ステップ部での反応解析結果を示す。水分子解離吸着前後の構造 (図 1 (a)、(d)) を最適化により得たのち、それらの間をつなぐような試行反応経路を作成し、それを NEB 法によって最適化することで反応経路を求めた。経路のうち、準安定構造となった 2 点を (b)、(c) に示す。ま

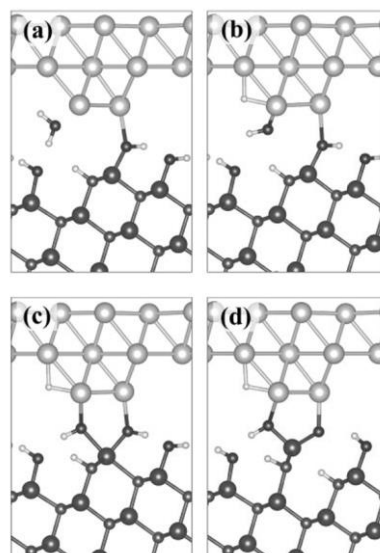


図 1 SiC-Pt+H<sub>2</sub>O 反応系の準安定構造 (a) ~ (d)。各図の下半分が SiC (大きめ (小さめ) の球が Si (C)、Si は OH 終端 C は H 終端) で上半分は Pt。

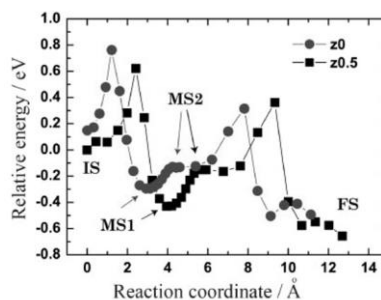


図 2 SiC-Pt+H<sub>2</sub>O 反応系の反応バリア解析。IS, MS1, MS2, FS は図 1 (a) ~ (d) に相当する構造。

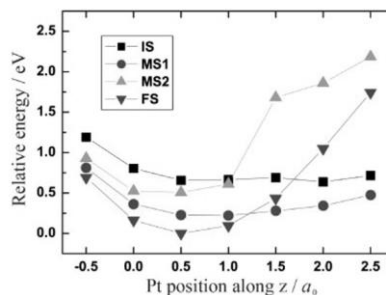


図 3 SiC-Pt+H<sub>2</sub>O 反応系の各準安定構造のエネルギーの Pt 高さ依存性

た、その経路に沿ったエネルギー変化を図2に示す。(c)のように解離したOHがPtおよびSiに結合し、Siが5配位構造となることにより、図2に示すようにMS2、FSの構造が安定化し、それによりバリアも触媒がない時と比較して低下していることがわかった。図3の各構造のPt高さ依存性より、MS2とFSはPt-O-Si結合の生成による安定化が大きく、また比較的固いために適切なPt高さでMS2やFSのエネルギーが低下し後半のバリアが下がっていると結論した。また結合の生成による安定化とPtの最安定高さからのずれによる機械的変形の不安定化の効果を検討した。(詳細は雑誌論文(2)参照)

GaNの場合についてはキック部での反応結果を示す。キック端Gaでの反応経路概略を図4に示す。図のように反応の初期では水分子は解離し、OHはGaNの表面Ga原子に吸着し、Hは隣接したGaのOH末端のO原子に結合する(図4(1)~(3))。その後、2つのOHが結合して5配位状態になっているGaと下層のN原子との結合が切れ、OHのOがPtに結合するとともに、Oに結合していたHが脱離してN原子を再終端することによりGa-N結合の切断を伴った水分子の解離吸着反応が起こる。図5は(1)および(3)の構造のPt高さ依存性であり、Ptの接近により間に挟まれた水分子は解離吸着したほうが安定となることが分かった。さらにこの反応バリアは

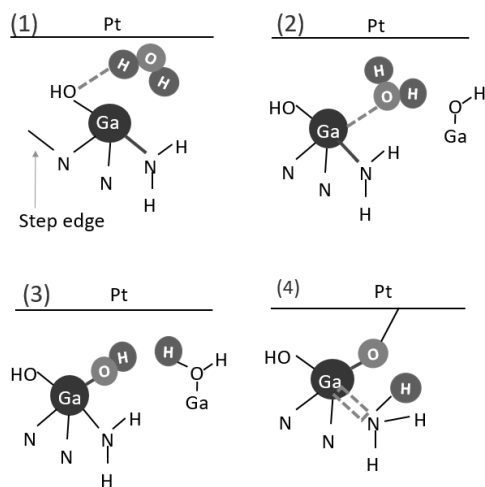


図4 GaN+H<sub>2</sub>O反応系の反応概略図。

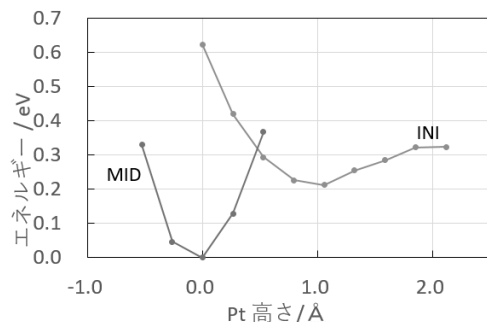


図5 GaN+H<sub>2</sub>O反応系におけるGaN表面への水解離吸着過程。

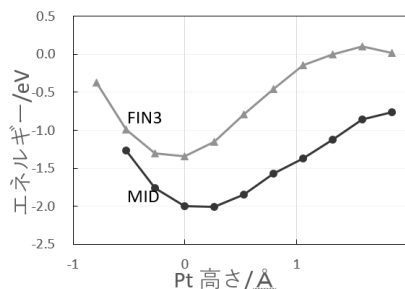


図6 GaN+H<sub>2</sub>O反応系におけるバックボンドの切断と再終端過程。MID、FIN3は図4の(3)、(4)にそれぞれ対応する。

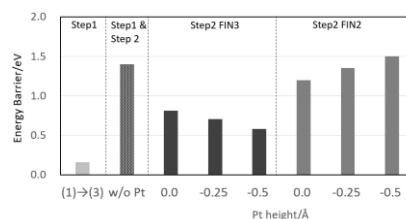


図7 GaN-Pt+H<sub>2</sub>O反応系の反応バリア。Step1は図4の(1)→(3)の反応、Step2は(3)→(4)の反応である。FIN3, 4では異なるGa-N結合が切断されている。3, 4はそれぞれキック部のN、ステップ端側のNとの結合の切断である。横軸の数値はPtの高さ。

0.16eVと小さく、常温で自然に起こる反応であることが明らかとなった。図6はバックボンドの切断と再終端の反応前後の準安定構造のPt高さ依存性であり、GaN-Ptの接近に伴いMID(図4(3))とFIN(図4(4))の構造間のエネルギー差が小さくなり反応が起こりやすくなっていることが明らかとなった。図7は反応バリア解析の結果であり、反応障壁はキック端でのGa-Nの切断過程であり、図4(4)に示すPt-O-Gaの生成により、OHからのHの脱離障壁を下げることでGa-Nの結合を弱体化させ、Ga-N結合切断の反応障壁を下げていることが明らかとなった。

新しいメタダイナミクス法の開発については、反応座標に対応するポテンシャルカーブで、低エネルギー領域ではその自由度の運動エネルギーが増大しているであろうことを想定して、運動エネルギーに依存してペナルティポテンシャルの大きさを制御する手法を取り入れた計算法に基づくプログラムを開発し、その有用性を確かめた(図8)

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計2件)

- (1) A. Isohashi, P. V. Bui, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, Chemical etching of silicon carbide in pure water by using platinum catalyst, Appl. Phys. Lett., 110 201601 (2017): doi/10.1063/

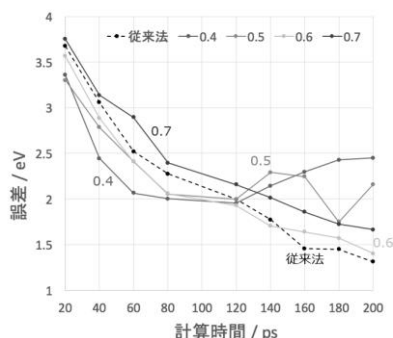


図8 新規メタダイナミクス法による計算速度の向上。適切なエネルギースケールパラメータの選択により(0.4eV)高速化できる可能性が示された。

1. 4983206 .

- (2) P. V. Bui, D. Toh, A. Isohashi, S. Matsuyama, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, Platinum-catalyzed hydrolysis etching of SiC in water: A density functional theory study, Jpn. J. Appl. Phys. 57, 055703 (2018), doi/10.7567/JJAP.57.055703 .

[学会発表] (計 11 件)

- (1) A. Isohashi, S. Sadakuni, T. Sugiura, N. Kidani, T. Inada, W. Yamaguchi, K. Inagaki, Y. Sano and K. Yamauchi, "A new mirror-like finish method for oxide materials by catalytically induced chemical etching in pure water", EUSPEN 15th International Conference and Exhibition, P5.22 (1-5 June 2015, Leuven, Belgium).
- (2) P. V. Bui, K. Inagaki, H. Kizaki, Y. Sano, K. Yamauchi and Y. Morikawa, "First - Principles Simulations of Initial Etching Process of SiC with Water Assisted by Platinum Catalyst", The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM) 2015, Mo-P-14 (4-9 October 2015, Giardini Naxos, Italy)
- (3) A. Isohashi, T. Inada, D. Toh, Y. Nakahira, T. Sugiura, N. Kidani, K. Inagaki, Y. Sano, S. Matsuyama, and K. Yamauchi, Investigation of catalytic metals for a catalyst referred etching in pure water, Euspen's 16th International Conference, 06.1 (30 May - 3 June 2016, University of Nottingham, Nottingham, UK)
- (4) P. V. Bui, A. Isohashi, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, "First-Principles Simulations of Platinum-Assisted Water Etching of SiC", ECOS32 - European Conference on Surface Science, 016-SCR\_150 (28

August- 2 September 2016, ALPES CONGRES, Grenoble, France)

- (5) P. V. Ban, A. Isohashi, D. Toh, S. Matsuyama, K. Inagaki, Y. Sano, and K. Yamauchi, "Planarization of SiC and oxide surfaces by using Catalyst-Referred Etching with water", The European Society for Precision Engineering and Nanotechnology - 17th International Conference and Exhibition (EUSPEN2017), (29 May - 2 June 2017, Hannover Congress Centre, Hannover, Germany)
- (6) GaN 表面 CARE 加工の反応メカニズムの第一原理計算による解析 ステップ/キック部における水分子の解離吸着, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 山内 和人, 大阪大学, 14p-PB2-6 2015 年 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場)
- (7) GaN 表面 CARE 加工の反応メカニズムの第一原理計算 による解析 II -表面キックサイト周辺の H2O 終端構造, 稲垣 耕司, Pho Van Bui, 磯橋 藍, 藤 大雪, 森川 良忠, 山内 和人, 20p-P9-21 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会 (東工大)
- (8) 水と Pt 触媒による GaN 表面エッチングの反応初期過程の第一原理シミュレーション, 稲垣耕司, 関西薄膜・表面物理セミナー, 2016. 11. 18-19, 神戸セミナーハウス
- (9) Platinum assisted chemical etching of SiC: A density functional theory study BUI PHO VAN, 籾 大雪, 稲垣耕司, 佐野 泰久, 山内和人, 森川良忠, 2017 年度精密工学会秋季大会学術講演会 D34
- (10) 自由エネルギー表面計算を高速化するための新しいメタ ダイナミクス法の開発, 和田 一真, 稲垣 耕司, 森川 良忠, 阪大院工, 18p-P2-9 2018 年 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (早稲田大学・ベルサール高田馬場)
- (11) Pt 触媒を用いた GaN 表面 CARE 加工の第一原理計算による解析 -Ga 面のキック部における反応解析- 稲垣耕司, Pho Bui Van, 長谷川未貴, 山内和人, 森川 良忠, 2018 年度精密工学会春季大会学術講演会 G80

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

稲垣 耕司 (INAGAKI, Kouji)  
大阪大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 5 0 2 7 3 5 7 9

### (2) 連携研究者

森川 良忠 (MORIKAWA, Yoshitada)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 8 0 3 5 8 1 8 4  
山内 和人 (YAMAUCHI, Kazuto)  
大阪大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 1 0 1 7 4 5 7 5