



Title	Study on the Mechanism of Platinum-Assisted Hydrofluoric Acid/Water Etching of SiC
Author(s)	Pho Van, Bui
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/59611
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (BUI PHO VAN)	
Title	Study on the Mechanism of Platinum-Assisted Hydrofluoric Acid/Water Etching of SiC (白金の触媒作用を援用した弗化水素酸及び純水によるSiCのエッチングメカニズムに関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Silicon carbide (SiC) is a promising new material for high-power, high-temperature, and high-frequency applications because of its excellent electrical, thermal, and mechanical properties. In the production of such applications, well-prepared surfaces are of crucial importance. However, SiC is a hard and inert material, which makes the production of a smooth surface via conventional polishing methods difficult. In this context, a new abrasive-free planarization method called catalyst-referred etching (CARE) has been proposed and developed. CARE utilizes Pt as a catalyst and hydrofluoric acid (HF-CARE) or water (water-CARE) as the etchant, producing flat, non-damaged SiC surfaces with a root-mean-square (RMS) roughness of less than 0.1 nm over the entire wafer. However, the mechanism of CARE is not fully understood, limiting its practical application in industry as a general planarization method. Therefore, this study focuses on the CARE mechanism, centered on determining the mechanisms of HF- and water-CARE using density functional theory (DFT) calculations. These calculations are performed using the Simulation Tool for Atom Technology (STATE) program package based on the DFT within a generalized gradient approximation of Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE). The activation barriers and reaction pathways are calculated using the climbing image nudge elastic band (CI-NEB) method.</p> <p>Based on experimental studies, a model for calculations, consisting of a step-and-terrace 3C-SiC (111) and a stepped Pt (111), is proposed. As a first approach, understanding the interaction of HF with SiC and a search for low-energy reaction pathways are carried out. The calculations reveal that the dissociative adsorption of HF onto an Si-C back-bond of a step-edge Si is easier than that onto an Si-C side-bond or a terrace site. The calculations also show that the indirect two-step Si-C back-bond breaking exhibits a low activation barrier. Using this knowledge of the HF-SiC surface interactions, DFT calculations that include the Pt catalyst are performed to investigate the mechanism of the first Si-C bond breaking and the role of the Pt catalyst. For both HF- and water-CARE, the activation barrier decreases dramatically as the Pt layer moves closer to the SiC surface. At the distance between the Pt and a surface O atom of about 2.1 Å, the barrier heights of the Si-C back-bond breaking in the presence of the Pt catalyst are less than 0.8 eV. Formation of the Pt-O bonds at the Pt-SiC interface during the reaction stabilizes the metastable and final states, leading to lowering of the activation barriers.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (BUI PHO VAN)			
論文審査担当者	(職) 氏 名		
	主 査	教 授	山内 和人
	副 査	教 授	森川 良忠
	副 査	准教授	佐野 泰久
	副 査	准教授	Wilson Agerico Diño Tan

論文審査の結果の要旨

次世代の半導体材料である SiC は、その優れた物性値により、これまでの Si に比べて、高温、高電圧、高周波数領域での動作特性に優れることから、特に電力デバイス材料として注目されている。所期のデバイス性能を実現するためには、幾何学的かつ結晶学的に高度に規定された表面が必要であるが、SiC は硬度が高く、脆性であり、化学的にも不活性であることから、従来の方法では目的とする表面を得ることが困難とされている。近年、触媒作用を援用した SiC の超精密加工法として、触媒表面基準エッチング法が提案され、本方法により、4H-SiC(0001)表面において、1 バイレイヤーのステップと原子的に平滑なテラスで構成される高度に規定された表面の創成が可能であることが報告されている。具体的には、触媒となる Pt 薄膜を有する研磨パッドを用い、フッ化水素酸または純水中で SiC 表面と接触させると、上記の表面が得られる。本方法は、基板加工やデバイスプロセス中のプラナリゼーションに有効であると考えられているが、そのメカニズムの詳細は未だ明らかにされていない。本論文は、第一原理分子動力学シミュレーションによってエッチングメカニズムを解明し、触媒である Pt の役割を明らかにすることを目的に行われた研究をまとめたものである。

第 1 章では、触媒表面基準エッチング法を概観し、本研究の背景と目的について述べている。
第 2 章では、研究に用いた第一原理分子動力学シミュレーション法の詳細について述べ、期待される計算精度や反応パスにおけるエネルギー障壁の算出手続きなどを明示している。
第 3 章では、フッ化水素酸を用いたプロセスのメカニズムを明らかにしている。まず、計算モデルを確定するために、プロセス表面の原子配置を高分解能透過型電子顕微鏡によって観察し、基板表面と c 軸との傾きに関わらず、ステップフロー型のエッチングが進行していることを明確に示している。さらに、X 線光電子分光法によって、プロセス後の表面は有意な比率で F 終端されていることを明らかにしている。これらの結果をもとに、ステップ端を基点とする反応モデルを提案し、検討した結果、Pt と SiC の界面で、HF 分子の解離とステップ端 Si への F-の吸着が生じ、Si が 5 配位の状態になることを見出している。その後、SiC 表面の OH から H+がバックボンドである Si-C 結合域に輸送されることによって、結合の切断が生じることを明らかにしている。この際、Pt と Si 上の OH との間の軌道混成が 5 配位構造を安定化し、このことによってエネルギー障壁を大きく引き下げ、室温での反応が可能になることを示している。

第 4 章では、純水を用いたプロセスのメカニズムを明らかにしている。前章で用いた F-の吸着による Si の 5 配位構造の形成を OH-に置き換えたモデルを考え、この場合も同様に、5 配位形成と Pt との軌道混成による 5 配位構造の安定化が触媒の役割であり、この安定化によって反応のエネルギー障壁が著しく低下することを見出している。

第 5 章では、これらをまとめている。
本研究は、SiC に対する触媒表面基準エッチング法のメカニズムを明らかにし、さらに、異なる溶液でのエッチングが統一的なメカニズムによって説明できることを示したものであり、極めて有意な知見を得たものと言える。本エッチング手法の更なる応用においても有用な情報を提供するものであり、精密科学の発展に寄与する所が大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。