

## 6.12 新しい原子論的生産技術の創出

### 6.12.1 触媒基準エッチング法の開発

#### (1) 研究の背景と目的

結晶表面の加工、とりわけデバイス用基板として用いられる半導体基板表面の加工においては、平坦であることと同時に結晶性が良好であることが求められる。近年、ワイドバンドギャップ半導体としてパワーデバイス等への応用が期待されているSiCやGaNにおいては、その硬度や化学的安定性のため基板の平坦化加工が難しく、種々の研究が行われている。

一般にラッピング等の機械的な加工においては、表面の凸部から選択的に除去が行われ、高能率に表面の平坦性を向上することが出来るが、加工面には結晶欠陥が残留する加工変質層がもたらされる(図 6.12.1 (a))。一方、ウェットエッチングやプラズマエッチング等の化学的な加工においては、結晶欠陥は残留しないもの、積極的な平坦化機構がないため表面を平坦化するには厚い取りしろが必要になる(図 6.12.1 (b))。さらに、加工前表面に結晶欠陥等が存在すると、エッチングによってエッチピット等が生成し、平坦な面が得られなくなる可能性がある。

そこで、機械的加工と化学的加工の両者の利点を併せ持つ加工法として、化学的な加工に機械的な基準面を持たすことができないかを思考し、触媒表面での化学反応を用いることでそのような加工法が実現できるのではないかと考えた。すなわち、

①基準面となる触媒表面でのみ活性な反応種が生成し、被加工物表面原子がその反応種との化学反応によって除去される、②反応種は触媒表面を離れると直ちに失活する、③触媒表面の形状・物性は長時間変化しない、という3つの要件を満たせば、触媒表面を基準面とした化学エッチングが実現できると考え[6.12-1]、このような加工法を触媒基準エッチング法 (CAlyst-Referred Etching; CARE)と名付けた。CARE においては、化学的な加工のため加工面に結晶欠陥が残留しないだけでなく、基準面である触媒表面に接触する凸部から選択的に加工するため、高能率・高精度な平坦化が可能になると考えられる(図 6.12.1 (c))。さらに、結晶欠陥や結晶面方位の影響を受けにくく、多結晶材の平坦化も可能になると考えられる。

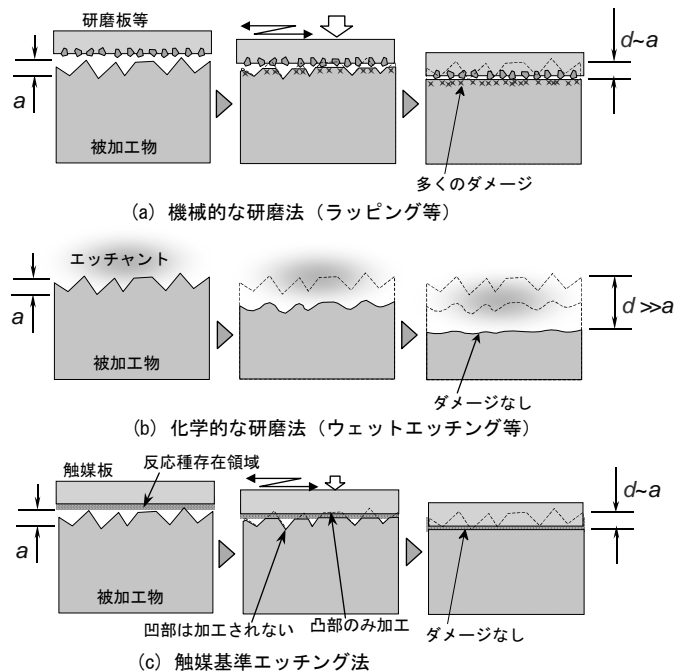


図 6.12.1 機械的および化学的研磨法と触媒基準エッチング法

#### (2) 基礎実験装置

任意の溶液中で触媒基準板と試料を接触させて相対運動が可能な基礎実験装置を試作した。図 6.12.2 にその概観を示す。試料は回転する試料ホルダーの下面に固定し、回転する触媒基準板に接触させて加工実験を行う。腐食性の強い溶液も使用できるように、接液部には樹脂材料やセラミックス等を使用している。



図 6.12.2 基礎実験装置概観

#### (3) SiC 基板の加工[6.12.1-2~4]

SiC 基板を加工するにあたり、反応種としてフッ素ラジカルを用いることを考え、溶液としてはフッ素原子を含むフッ化水素酸、触媒基準板の材質としては多くの分子を解離吸着する触媒の一つである白金を選択した。用いた基板は 4H-SiC (0001) (n 型, on-axis,  $0.02 \sim 0.03 \Omega\text{cm}$ ) である。まず、本加工法の平坦化能力を検証するため、多くのスクラッチやマイクロクラックが存在するラッピング面を前加工面とし、本加工法によって約  $1 \mu\text{m}$  および 約  $2 \mu\text{m}$  加工を行い、加工前後の表面を観察した。図 6.12.3 は  $880 \mu\text{m} \times 1140 \mu\text{m}$  の領域を観察したものであるが、加工前に見られた多くのスクラッチは加工によってほぼ消滅しているのが分かる。図 6.12.4 は同じく  $60 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$  の領域を観察したものである。(a)と(b)は同一場所を観察しているが、約  $1 \mu\text{m}$  の加工によって加工前に見られた多くのマイクロクラックは、矢印に示すような一部の深いクラックを残して消滅しており、約  $2 \mu\text{m}$  加工後にはほぼ消滅している。これらの結果より、本加工法では新たなスクラッチやマイクロクラックをもたらしことなく、凸部より除去が行われ、能率的に平坦化加工が行われることが分かった。

次に、市販 CMP 面を前加工面として、顕微干涉計 (Zygo NewView200) および原子間力顕微鏡 (SII SPA400+SPI3800N) によって加工前後の表面粗さを評価した結果を、図 6.12.5、図 6.12.6 にそれぞれ示す。どちらの結果においても、表面粗さ (P-V, RMS, Ra) は加工によって改善していることが分かる。特に図 6.12.6 においては、加工後の表面がステップ・テラス構造をもつ極めて平坦な面であることが分かる。このステップは高さ約  $0.25 \text{ nm}$  であり、SiC のモノレイヤーに相当する。この結果より、本加工法はステップ端から選択的に除去されてゆく化学的加工法であると言える。

さらに、低速電子線回折を用い、加工面の結晶性を評価した。電子線のエネルギーを  $65 \text{ eV}$  とし、市販 CMP ウェハ表面と本加工法によって約  $3 \mu\text{m}$  加工したウェハ表面からの回折像を観察した結果を図 6.12.7 に示す。加工前の市販 CMP ウェハ表面 (図 6.12.7 (a)) においては、明瞭なスポットが得られておらず、表面には加工による変質層が存在すると思われるが、本加工法による加工後のウェハ表面 (図 6.12.7 (b)) では、明瞭なスポットが観察されており、加工面の結晶性が良好であることが分かる。

現在 SiC デバイスは、主として SiC 基板にエピタキシャル成長させた薄膜上に形成されているが、エピタキシャル成長の前工程として、基板表面の結晶性を回復させる目的で、高温水素中におけるエッチングが行われている。本加工法によって得られる表

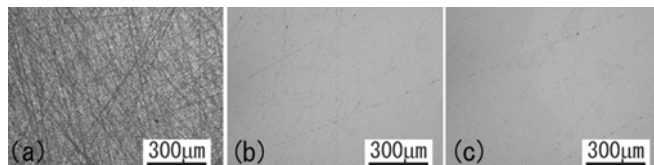


図 6.12.3 加工前後の SiC 基板表面の顕微鏡観察結果 ( $880 \mu\text{m} \times 1140 \mu\text{m}$ ) (a) 加工前(ラップ面), (b) 約  $1 \mu\text{m}$  加工後, (c) 約  $2 \mu\text{m}$  加工後

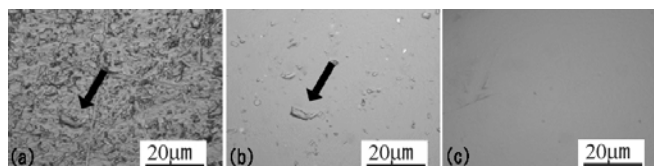


図 6.12.4 加工前後の SiC 基板表面の顕微鏡観察結果 ( $60 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ ) (a) 加工前(ラップ面), (b) 約  $1 \mu\text{m}$  加工後, (c) 約  $2 \mu\text{m}$  加工後

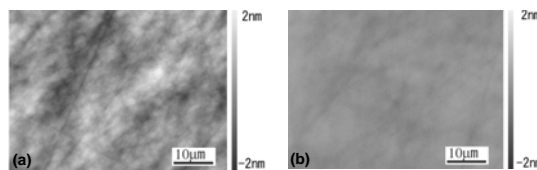


図 6.12.5 顕微干涉計による加工前後の SiC 基板表面観察結果 ( $64 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ ) (a) 加工前(市販 CMP ウェハ)表面 ; RMS:  $0.548 \text{ nm}$ , P-V:  $3.856 \text{ nm}$ , Ra:  $0.436 \text{ nm}$ , (b) 約  $3 \mu\text{m}$  加工後表面 ; RMS:  $0.142 \text{ nm}$ , P-V:  $1.236 \text{ nm}$ , Ra:  $0.114 \text{ nm}$

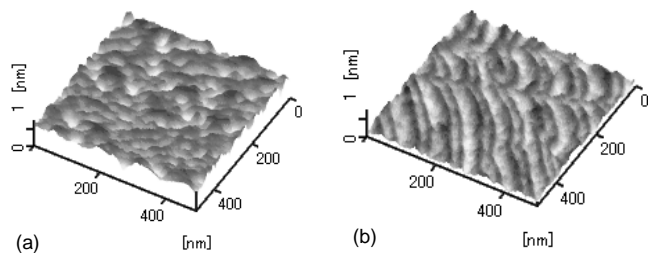


図 6.12.6 原子間力顕微鏡による加工前後の SiC 基板表面観察結果 ( $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$ ) (a) 加工前(市販 CMP ウェハ)表面 ; RMS:  $0.174 \text{ nm}$ , P-V:  $1.761 \text{ nm}$ , Ra:  $0.131 \text{ nm}$ , (b) 約  $3 \mu\text{m}$  加工後表面 ; RMS:  $0.093 \text{ nm}$ , P-V:  $0.724 \text{ nm}$ , Ra:  $0.076 \text{ nm}$

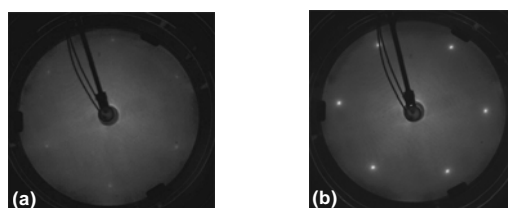


図 6.12.7 加工前後の SiC 基板表面の低速電子線回折像 ( $65 \text{ eV}$ ) (a) 加工前(市販 CMP ウェハ)表面, (b) 約  $3 \mu\text{m}$  加工後表面

面は、図 6.12.6 (b)および図 6.12.7 (b)のように、ステップーテラス構造を有し結晶性も良好であるため、高温水素エッチング工程を省略しつつ高品質なエピタキシャル成長薄膜が得られる可能性を十分有していると考えられる。

#### (4) GaN 基板の加工[6.12.1-5]

GaN 基板の加工においては、反応種としてフッ素ラジカルを用いることは不適当と思われる。それは、反応生成物である  $\text{GaF}_3$  が水に不溶であるからである。一方で、酸化物である  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は水やアルカリ溶液に可溶であることから、反応種として OH ラジカルを用いることを考えた。過酸化水素水は  $\text{Fe}^{2+}$  によって還元され、OH ラジカルを生成することが知られていることから、溶液として過酸化水素水、触媒基準板の材質として鉄を選択した。基板にはサファイア基板上に MOCVD によって GaN をヘテロエピタキシャル成長させたものを用いた。

加工前後の表面を顕微干涉計(測定領域:  $64\ \mu\text{m} \times 48\ \mu\text{m}$ )によって測定した(図 6.12.8)。エピタキシャル成長時に形成された表面の凹凸が加工により平坦化されていることがわかる。また図 6.12.9 に原子間力顕微鏡による観察結果を示す(測定領域:  $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ )。加工前のステップテラス構造を維持したまま平坦化されていることが確認され、本加工は表面の結晶性を乱さない化学的な加工法であると考えられる。

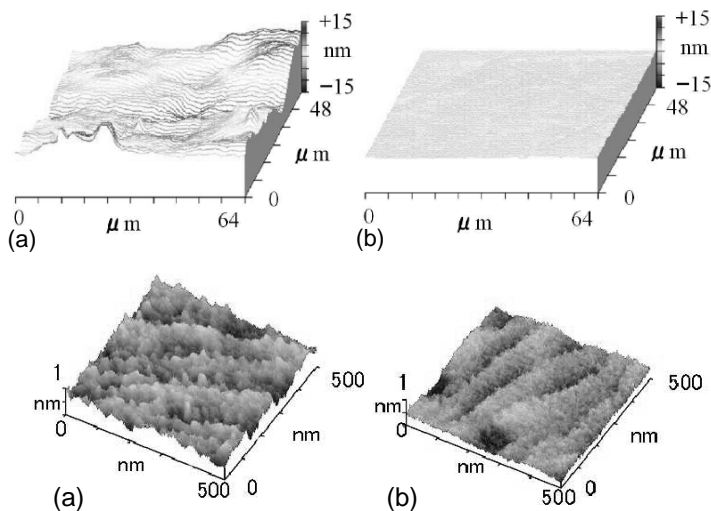


図 6.12.8 顕微干涉計による加工前後の GaN 基板表面観察結果 ( $64\ \mu\text{m} \times 48\ \mu\text{m}$ ) (a) 加工前(エピタキシャルウエハ)表面 ; RMS: 4.65 nm, P-V: 29 nm, (b) 加工後表面 ; RMS: 0.226 nm, P-V: 1.8 nm

図 6.12.9 原子間力顕微鏡による加工前後の GaN 基板表面観察結果 ( $500\ \text{nm} \times 500\ \text{nm}$ ) (a) 加工前(エピタキシャルウエハ)表面 ; RMS: 0.143 nm, P-V: 1.33 nm, (b)加工後表面 ; RMS: 0.06 nm, P-V: 0.60 nm

#### (5) 総括と今後の展望

基準面を持った化学的な加工法である触媒基準エッチング法 CARE を考案した。SiC 基板および GaN 基板の平坦化加工を行った結果、基板表面の凸部より選択的に加工が行われ、高能率・高精度な平坦化が可能であること、加工面はステップーテラス構造を有していることが分かった。本加工法によって仕上げた SiC や GaN 基板を用いることで高品位なエピタキシャル成長が可能になる期待が大きく、今後実用化に向けた検討を重ねてゆく予定である。

#### 参考文献

- [6.12.1-1] 山内和人, 佐野泰久, 特開 2006-114632.
- [6.12.1-2] H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata and K. Yamauchi, *J. Electron. Mater.*, 35, L11-L14 (2006).
- [6.12.1-3] Hideyuki Hara, Yasuhisa Sano, Hidekazu Mimura, Kenta Arima, Akihisa Kubota, Keita Yagi, Junji Murata and Kazuto Yamauchi, *Materials Science Forum*, 556-557, 749-751 (2007)
- [6.12.1-4] 原 英之, 佐野泰久, 有馬健太, 八木圭太, 村田順二, 久保田章亀, 三村秀和, 山内和人,

2006年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 532-533.

[6.12.1-5] 村田順二, 久保田章亀, 八木圭太, 佐野泰久, 原 英之, 有馬健太, 三村秀和, 山内和人,  
2006年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集, 533-534.