触媒表面基準エッチング法による機能材料表面の 原子スケール平坦化

大阪大学大学院工学研究科

山内 和人

Atomically Controlled Planarization by Catalyst Feferred Etching Method

Kazuto Yamauchi

Department of Precision Science & Technology and Applied Physics Graduate School of Engineering, Osaka University

1. はじめに

高性能電子デバイスや機能化表面の創製に は、大面積でありながら、幾何学的かつ結晶学 的に原子スケールで規定された表面が求められ る。今日、入手可能な平坦基板では、機械的な ラッピングやポリシングの後に、仕上げ加工と して化学的機械的研磨(Chemical Mechanical Polishing: CMP)¹¹が施され、粗さと機械的ダ メージ層が取り除かれている。より高度に規定 された表面が必要な場合には、さらに真空中や 高純度ガス中での高温処理などが行われる。

ラッピングやポリシングでは、基板表面を微 粒子を介して基準面であるラップやポリシャに 接触させ、相対運動させる。このとき、最も高 い頻度で基準面と接する基板表面の凸部が選択 的に除去され、効果的に平坦度を改善すること が出来る。しかし、処理表面には、機械的作用 によるダメージ層が残留する(図1(a))。CMP では、化学作用を援用しているが、ダメージ層 の除去は完全ではない。真空中や高純度ガス中 での高温処理においても、平滑面は、表面エネ ルギーの小さい低指数面でしか得ることができ ない。ウェットエッチングやプラズマエッチン グなどの化学エッチングでは、ダメージ層の導 入を完全に抑えることができるが、この場合 も、平滑化は特定の低指数面以外では行うこと ができない(図1(b))。結晶欠陥がある場合に は、従来の化学エッチングを用いると、高エネ ルギー点が選択的に除去され、粗面化する場合 もある。

我々は、新しく化学エッチングに基準面を導入し、ダメージレスかつ高精度な平坦化を実現 する触媒表面基準エッチング法(Catalyst Referred Etching: CARE)を開発した。ここで は、本手法の概要を述べ、単結晶 SiC の加工に 適用した例について紹介する。加工メカニズム も明らかになりつつあり、近年、加工液として

^{〒565-0871} 大阪府吹田市山田丘 2-1 TEL 06-6879-7285 FAX 06-6879-7285 E-mail:yamauchi@prec.eng.osaka-u.ac.jp



図1 様々な平坦化工における平滑化の過程。(a)機械研磨,(b)化学研磨,(c)CARE法

純水のみを用いる Water-CARE 法も実現して いる。その結果、ガラスや水晶、サファイアな どの酸化物材料や GaN などの窒化物材料にも CARE の適用範囲が広がっている。これらに ついても簡単に紹介し、今後を展望する。

2. 触媒表面基準エッチング法の概念

基板表面の平坦度を能率的に向上させるため には、機械研磨のように、基準平面と近接する 表面凸部を選択的に除去する機構が必要であ る。我々は「基準平面の極近傍でのみ化学エッ チングを進行させる」ことによって、平坦度と 結晶学的なダメージの除去を同時に行うことが できる表面創製法を考案した。そのような化学 エッチングは、次の3つの条件を満たすことに よって、実現できる。

①基準面上でのみ、反応の素過程を支配する反応種がつくられる
②その反応種の寿命が極めて短い

③基準面の物性は長時間変化しない

最初の2つの条件が満たされるとき、エッチ ングに必要な反応を基準面の極近傍に局在化す ることができる。その基準面をあらかじめ出来 るだけ平坦にしておき、ここに平坦・平滑化し たい結晶表面を近づけ、ランダムに相対運動さ せれば. 確率的に基板表面の凸部から反応が進 む。連続的な加工を行なうためには、基準面の 物性や形状は長時間変化しないことが必要であ る。このような基準面は、エッチング反応を促 進させる作用をもち、基準面自身は変化しない 「触媒」を用いることによって実現することが できる。我々は、このような加工法を触媒表面 基準エッチング法(CARE 法)と名付けた²⁾。 本方法では,加工面に結晶欠陥が残留せず,基 準面に近接する凸部から選択的に加工されるた め、機械研磨と同様の高精度な平坦・平滑化が 可能である(図1(c))。その結果,結晶面方位 の影響を受けやすい多結晶材料や焼結材料であ

っても,結晶粒界に対応する段差を発生させる ことなく加工ができる。

3. SiC の加工と加工後表面の観察

3.1 加工装置

SiC は硬度が高く,熱的・化学的に安定であ ることから,極めて加工が困難な材料であ る³⁾。一般に,SiC ウエハは研削やダイヤモン ド砥粒を用いた機械研磨^{4).5)}によって平坦化さ れ,最終的に CMP^{1).4).6}によって加工変質層が 除去され,同時に平滑化される。しかし,すで に述べたように,CMP による平坦度および平 滑度の向上とダメージレスな結晶表面の実現に はトレードオフの関係がある。そして,CMP の前工程を含め,製造プロセスの高度化には, 未だ多くの課題がある。CARE 法は,切断以 降の全プロセスに適応できる可能性があり,材 料ロスの最小化や仕上げ面の高精度化などが期 待できる^{2),7-9}。

SiC の CARE では, 触媒材料として白金を 用い,反応溶液としてフッ化水素酸水溶液(HF 水溶液)を用いる。後で詳しく述べるが,ステ ップ端 Si のバックボンドへの HF 分子の間接 型解離吸着によってエッチングが進んでおり, この反応を白金が効果的に促進していることが

分かっている¹⁰。CARE加工装置の例を図2に 示す。加工液中で,触媒定盤に被加工物表面を 接触させ,相対運動させることによって加工が



図2 CARE 装置の概略図

行なわれる。被加工物,触媒定盤が,それぞれ 独立に回転することによって,接触状態の平均 化が図られ,統計的に最も触媒定盤に近づく確 率の高い被加工物の凸部から選択的にエッチン グされる。これは,研磨加工において古くから 知られている平均化効果であり,幾何学的に凹 凸のあるポリシャであっても平滑面が得られる 原理である。現在のところ,表面粗さ0.5μm rms 程度の滑らかなバイトンゴム板に白金を 100 nm 程度スパッタ成膜したものを触媒定盤 としている。

3.2 加工表面

4 H-SiC (0001) (n型, 0.02~0.03 Ω cm) 基板の CARE 加工前後の表面を微分干渉顕微 鏡計及び透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) によって観察⁸⁰し た結果を図 3, 図4に示す。表面粗さは, 0.1 nm rms レベルへと劇的に改善されており, TEM 像からは,最表面層まで結晶構造が乱れ ていないことが分かる。図5は,原子間力顕微 鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) によ って観察した表面像である。左上の挿入図は, 加工前の AFM 像である。加工後の表面に観察 されるステップの高さは,約0.25 nm であり, 4 H-SiC 結晶の 1 バイレイヤーの高さに対応し



図3 CARE 前後の4H-SiC (0001)表面ジャストカット基板の微分干渉顕微鏡像。
(a)CARE 前 (b)CARE 後



図4 CARE 前後の4H-SiC (0001) 表面ジャストカット基板の断面 TEM 像。
(a) CARE 前 (b) CARE 後



図5 CARE 後の4H-SiC (0001) 面ジャストカット 基板の AFM 観察 (a) AFM像, (b) AA ラインの高さプロファイル



図6 CARE 後の 4 H-SiC (0001) 面ジャストカット 基板の STM 像。 左上は LEED パターン

ている。加工表面は極めて平坦であり、広いテ ラスと狭いテラスが規則正しく交互に形成され ていることが見て取れる。X線光電子分光(X -ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) によ る測定から. 最表面の Si 原子の電子状態は+1 価であり、また、強い Ols と Fls のピークが 観察されることから、CARE 後の表面はFと OH によって終端されていることが分かってい る。また、超高真空対応の走査型トンネル顕微 鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) を用いて観察した結果を図6に示す?。この時、 試料の加熱処理は行っていない。右上の挿入図 は、電子線のエネルギーを 65 eV にして撮影し た低速電子線回折(Low Energy Electron Diffraction: LEED)像である。STM 像において、 表面のSi原子をあらわす輝点の間隔は3~3.5 Åであり、LEED 像からも、加工後の4H-SiC



図7 6 H-SiC (0001) 面ジャストカット基板の CARE 後の AFM 像

(0001)表面は1×1構造であり、結晶学的に高度に規定された表面であることを示している。

CARE 加工された 4 H-SiC (0001) 表面は、 広さの違うテラスが1バイレイヤー高さのステ ップを介して繰りかえしている。第一原理計算 によって、1バイレイヤー毎に露出するヘキサ ゴナル面とキュービック面の表面エネルギー差 を解析したところ、キュービック面の表面エネ ルギーが小さく、幅の広いテラスを構成してい る可能性が高いことが示唆される").11)。一方. 6H-SiC (0001) 表面は、キュービック面が2 層に続いた後にヘキサゴナル面が1層入る構造 を繰りかえしている。6 H-SiC (0001) 表面を CARE 加工した後に AFM 観察した結果を図7 に示す。この場合,幅の広いテラスが2層現れ た後に幅の狭いテラスが1層現れており、キ ユービック面が幅の広いテラスを構成している ことが、ほぼ確実となった。SiC デバイス用基 板では、基板上に良好なエピタキシャル成長薄 膜を形成する必要から. 4H-SiC (0001) 表面 に対して結晶軸を数度(8°もしくは4°)傾け た基板が用いられる。ここまでは, c軸に対し て傾斜角のないジャストカット表面の結果を述 べたが、オフ角のある基板であっても、CARE 加工によって同等の表面が創成できることが分 かっている。CARE における加工速度は、加 工がステップフロー型で進むことから. スッテ ップ密度に比例することが分かっている⁹。ス テップ密度の大きい8°オフ基板の場合.最大 で約0.5µm/hの加工速度が得られている¹²⁾。 加工後の8°オフ基板のTEM 観察結果を図8 に示す。ジャストカットされた基板の場合と同



図8 4 H-SiC (1000) 面8°オフ基板のCARE後の 断面 TEM 像。縦線はステップ端の位置を示 す。

様に,テラス幅が10nm以下であっても,広 いテラスと狭いテラスを繰りかえす特徴は同じ であることが分かる。図中の縦線はステップ端 の位置を示している。これらの結果は,ウエハ スケールで観察されることも確認している。

4. エッチングメカニズム

4H-SiC (0001) 面の CARE 後表面はステッ プテラス構造で構成され,反応はステップ端を 基点とするステップフロー型である。また, CARE 後表面は F と OH の双方で終端されて いることが明らかになっている。酸化膜の存在 する 4 H-SiC(0001)表面を HF 水溶液で処理す ると表面は OH 終端され,F 終端は観察されな いことが知られている。F 終端を含む表面は, エッチング反応が表面酸化を介さない経路によ って進んでいることを示唆するものである。 我々は、エッチングメカニズムを知るために、第 一原理シミュレーションを行った。シミュレー ションコードには、大阪大学大学院工学研究科 の森川らによって開発された STATE(Simulation Tool for Atom Technology)-senri^{13), 14)} ε 用いた。STATE-senri は密度汎関数理論(Density Functional Theory: DFT)^{15),16)}に基づいて おり、原子核付近の内核部分のポテンシャルに はウルトラソフト擬ポテンシャルが用いら れ, 価電子の波動関数は平面波基底によって展 開されている。本シミュレーションでは、平面 波基底のカットオフエネルギーは25 Rv であ る。エネルギー障壁が最小となる経路の探索に *l*t, CI-NEB (Climbing Image Nudged Elastic Band) 法^{18), 19)}を用いている。

様々な反応経路を検討した結果,Pt触媒の 存在下で、4H-SiC (0001)面のステップ端で は、エッチング反応が室温条件で進むことを見 出した¹⁰⁾。反応経路を以下に述べる。SiCとPt の界面に置かれたHF分子は室温下で解離し、 Fがステップ端のSiに吸着する。このとき、Si は過飽和配位状態(5配位状態)になり、バッ クボンドが脆弱化した準安定構造をとる。次



図9 HF 水溶液中の CARE プロセスの反応経路とエネルギーダイア グラム

に、脆弱化したバックボンドはH⁺によって切 断される。これは、HF 分子の SiC 表面のバッ クボンドへの間接解離吸着と考えることができ る。直接型の解離吸着も検討したが、空間障害 が大きく、室温での反応は不可能であることが 分かっている。また、ステップ端ではないテラ ス上では、直接か間接かを問わず、やはり空間 障害によって,有効な反応経路は見出されてい ない。図9に間接解離吸着のエネルギーダイア グラムを示す。図には、Pt 触媒がない場合に ついての計算結果も示している。エネルギーダ イアグラムに見られる1つ目ピークは、HF分 子の解離に、また2つ目のピークはH⁺の移動 によるバックボンドの切断にそれぞれ対応して いる。Pt 触媒の役割は、HF 分子の解離とステ ップ端 Si の過配位構造の安定化である。この 反応経路のエネルギー障壁は0.8 eV であり、 室温下で十分に進行する反応である。過配位構 造の安定化は、Si に吸着している OH 基の酸 素と Pt 間の一時的な結合によるものであり. Pt が無い場合では、5 配位構造のエネルギー状 態は極めて不安定になり、常温状態では存在で きない。

5. Water-CARE の開発

HF 水溶液による SiC の CARE のメカニズ ムは、ターゲットとなるステップ端 Si のバッ クボンドへの、HF 分子の間接解離吸着である ことが示された。特に重要な素過程は、ステッ プ端 Si への F⁻の超過吸着による過配位構造の 形成であり、これによって、バックボンドの脆 弱化が起こる。この際、ルイス塩基である F⁻ の強い求核性によって、この過配位構造が形成 される。この考えに基づくと、OH⁻も非常に強 い求核性を示すことから、F⁻ではなく OH⁻の 超過吸着によってもステップ端 Si の過配位構 造を誘起できる可能性がある。この場合、加工 液は純水となり、実用上も非常に望ましいと考 えられる。

我々は、この可能性を明らかにするために、

純水による4H-SiCのCAREを試みた²⁰⁾。以 後,純水による CARE を Water-CARE と呼 ぶことにする。実験には、CMP 処理された市 販の2 inch の n-type 4 H-SiC 基板を用いた。 触媒には、これまでと同様に Pt を用いた。そ の結果.8°オフ基板において.19 nm/hのエ ッチング速度を得ることに成功した。ジャスト カット基板では、1-2 nm/hのエッチングが確 認されている。加工速度は表面のステップ端密 度に比例することから、c軸に対する傾きとエ ッチング速度の関係は、HF 水溶液を用いる CAREと同等である。8°オフ基板の走査型白 色干渉計像を図10に示す。観察領域は64×48 μm²である。高度な平滑面が実現されており、 粗さは 0.1 nm rms 以下となっている。次にジ ャストカット基板の表面を AFM によって観察 した結果を図11に示す。観察領域は2×2μm² である。前処理法である CMP によって、不完 全ながらステップテラス構造が形成されている が (図11(a)), CAREによって、乱れの無い 極めて直線的なステップテラス構造へと変化し ていることが分かる(図11(b))。図11(c)の 断面プロファイルから, ステップの高さは約 0.25 nm であり、HF 水溶液使用時と同様に、 最小単位である1バイレイヤー高さのステップ テラス構造になっていることが確認できる。

半導体基板作製プロセスでは研磨加工の後に ホモエピタキシャル成長が行われる。エピタキ シャル成長には,化学気相堆積(Chemical Va-



図 10 Water-CARE 後の4H-SiC (0001) 面ジャス トカット基板の顕微干渉計像, P-V:0.76 nm, rms:0.09 nm



図 12 4 H-SiC のホモエピタキシャル表面の CARE 処理前後の AFM 観察。 (a)前加工面 (ホモエピタキシャル表面), (b)CARE 処理 2 分後, (c)CARE 処理 3 分後

por Deposition: CVD) が用いられ、1500-1600℃ の温度で行われる。この際、ステップバンチン グが生じ、表面平滑性が損なわれる。Water-CARE をエピタキシャル成長後の基板に適用 し、表面粗さの低減を試みた。用いた試料は、3 inchのn-type 4 H-SiC (0001) 面上に16 nm エピタキシャル成長膜が積まれた基板を用いて いる。加工時間は1分とし、これを粗さが解消 されるまで繰り返した。段階的に AFM によっ て表面形状を観察した結果を図12に示す。加 工前には激しいステップバンチングによるうね りが観察できるが、Water-CAREによって凸 部からエッチングが進み、最終的にバンチング が完全に除去された平滑面が得られている²⁰⁾。 Water-CARE では、 微粒子や薬液を一切使用 せず. クリーンルームとの整合性にも優れてお り、今後、SiC デバイス工程での表面処理を目 的とした産業分野での応用が期待できる結果と 言える。

5. 酸化物への適用

Water-CAREのメカニズムは、OH⁻の超過

吸着によるステップ端 Si の5 配位化と, その 結果として脆弱化するバックボンドへのH⁺に よる切断である。すなわち, HF 水溶液を用い る CARE のエッチングメカニズムである HF 分子の間接解離吸着に対して, Water-CARE では,水分子の間接解離吸着,すなわち,間接 型の加水分解によってエッチングが進行するも のと考えられる。4 H-SiC に対して,上述の様 に,実験によって,その可能性が示された。 Water-CARE のメカニズム解明のための第一 原理シミュレーションも進んでおり,想定どお りの間接型の加水分解が,1 eV を十分に下回 るエネルギー障壁で進むことが明らかになりつ つある²¹⁾。

加水分解反応の一般的な性質から考えると、 イオン性の強い結合に対して CARE 法がより 効果的になると考えられる。このことは、酸化 物や窒化物への適用が可能であることを示唆す る。Water-CARE をサファイア、ZnO、石英 ガラス、および GaN²²に適用した結果について 述べる。すべての材料でエッチングが進むこと が観測され、図 13 に示すように、結晶系の材



図 13 様々な酸化物,窒化物の Water-CARE 後表面。観察範囲 2●m×2●m (a)サファイア(0001) 面 (b)ZnO(0001),(c)GaN(0001)

料において、4H-SiCの場合と同様に、非常に 直線的なステップテラス構造が観察されてい る。アモルファス材料である石英ガラスにおい ても0.1 nm rms以下の表面が得られている。 加工速度は、これまでと同様に、結晶系材料の 場合、ステップ端密度に比例しており、概ね 10 から 30 nm/h のエッチング速度が得られて いる。アモルファス材料である石英ガラスで は、エッチング反応の起点が多いと考えられ、 加工速度は数 100 nm/h が得られている。ガラ スにおいては、弗燐酸系、ランタン系、ホウ酸 系などの様々な光学ガラスに対しても有効であ り、1,000 nm/h から 10,000 nm/h 以上のエッ チング速度が得られる²³。

6. 今後の展開

加工液が純水となったことから, CARE法 は耐食性の良くない酸化物材料などにも有効で あることが確認された。一方, 触媒金属に関し ても, 多くの材料が候補となる。図14は, 触 媒金属を変えた場合のエッチングレートを調べ た例である。図から分かるように, d 軌道が閉 殻である Au では CARE における触媒の効果 がほぼゼロであることが分かる。一方, d 軌道 の空きが多い Ni では非常に大きなエッチング 速度が得られている。触媒の効果は, 水の解離 と過配構造の安定化であり, 原理に基づく新た な触媒探索法が見出される可能性がある。



図 14 Water-CARE における様々な触媒金属のエッ チング速度

7. むすび

基準面をもつ化学的な加工法である CARE 法を考案した。本方法によって,水のみによっ て様々な材料のエッチングが可能になってい る。凸部より選択的に加工が進み,効果的な平 坦化が可能であることも確認されている。加工 メカニズムが明らかになりつつあり,さらなる 高度化が期待できる状況になっている。

文献

- 1) 土肥俊郎:諸説・半導体 CMP 技術,(工業調査 会,2001).
- 2) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A.

Kubota, K. Yagi, J. Murata and K. Yamauchi, J. Electron. Mater., 35, L 11 (2006).

- 3) 松波弘之:半導体 SiC 技術と応用,(日刊工業 新聞社, 2003).
- 4) T. Kato, K. Wada, E. Hozomi, H. Taniguchi, T. Miura, S. Nishizawa and K. Arai: Mater. Sci. Forum., 556–557, 753 (2007).
- W. Qian, M. Skowronski, G. Augustine, R. C. Glass, H. McD. Hobgood, R. H. Hopkins: J. Electrochem. Soc., 142, 4290 (1995).
- 6) L. Zhou, V. Audurier, P. Pirouz, and J. A. Powell, J. Electrochem. Soc., 144, L 161 (1997).
- 7) K. Arima, H. Hara, J. Murata, T. Ishida, R. Okamoto, K. Yagi, Y. Sano, H. Mimura and K. Yamauchi: Appl. Phys. Lett., 90, 202106 (2007).
- H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata and K. Yamauchi: Mater. Sci. Forum, 556, 749 (2007).
- T. Okamoto, Y. Sano, K. Tachibana, K. Arima, A. N. Hattori, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni and K. Yamauchi: J. Nanosci. and Nanotech., 11, 2928 (2011).
- P. V. Bui, A. Isohashi, H. Kizaki, Y. Sano, K. Yamauchi, Y. Morikawa and K. Inagaki: Appl. Phys. Lett., 107, 201601 (2015).
- H. Hara, Y. Morikawa, Y. Sano and K. Yamauchi: Phys. Rev. B, 79, 153306 (2009).

- 12) T. Okamoto, Y. Sano, K. Tachibana, B. V. Pho, K. Arima, K. Inagaki, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni, H. Asano, A. Isohashi and K. Yamauchi: Jpn. J. Appl. Phys., 51, 046501 (2012).
- 13) Y. Morikawa: Phys. Rev. B, 51, 14802 (1995).
- 14) Y. Morikawa: Phys. Rev. B, 63, 033405(2001).
- 15) P. Hohenberg and W. Kohn: Phys. Rev., 136, B 864 (1964).
- 16) W. Kohn and L. J. Sham: ibid., 140 B, A 1133 (1965).
- 17) D. Vanderbilt: Phys. Rev. B, 41, 7892 (1990).
- 18) G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter: Surf. Sci., 324, 305 (1995).
- 19) G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson : J. Chem. Phys., 113, 9901 (2000).
- 20) A. Isohashi, P. V. Bui, D. Toh, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. Yamauchi: Appl. Phys. Lett., 110, 201601 (2017).
- 21) Pho et al., to be submitted.
- 22) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima and K. Yamauchi : J. Electrochem. Soc., 159, H 417 (2012).
- 23) A. Isohashi, S. Sadakuni, T. Sugiura, N. Kidani, T. Inada, W. Yamaguchi, K. Inagaki, Y. Sano, and K. Yamauchi: EUSPEN 15 th International Conference and Exhibition, P 5. 22 (2015).