

金属薄膜と超純水を利用した超精密研磨手法の開発



研究ノート

藤 大雪*

Development of ultra-precision polishing technique using metal thin layer and pure water

Key Words : polishing, semiconductor device, SiC, GaN, optical device, SiO₂

1. はじめに

設計値通りの動作が可能な電子デバイスを実現するにはデバイス用基板の表面を結晶学的なダメージを導入せずに Å オーダーで平滑にする必要がある。基板の表面加工には一般に化学機械研磨 (chemical mechanical polishing: CMP) 法が用いられる。CMP 法では酸化剤・研磨砥粒を混合したスラリーと呼ばれる加工液と研磨パッドが使用される。加工液中で研磨パッドにある程度の荷重を加えながら試料を接触させ、両者を相対運動させる。これにより酸化剤による表面の酸化・砥粒による機械的な材料除去が進行する。また、研磨パッド表面が参照面として作用するため、研磨パッド表面が試料へ転写されながら、平坦化が進行する。長年の研究により、CMP の地位は確立され半導体デバイス用の Si 基板¹⁾ さらに次世代パワー半導体デバイス用の炭化ケイ素 (silicon carbide: SiC) 基板、窒化ガリウム (gallium nitride: GaN) 基板の平滑化に広く利用されている^{2),3)}。しかしながら最終的な材料除去を機械的作用に頼っているため表面への結晶学的ダメージの導入を完全に抑制することは難しい。また、加工後基板表面に残留した砥粒の洗浄や使用後砥粒の再利用など加工工程以外でのコストや環境への負荷等が問題視されており、環境への配慮を含めた新規的な精密研磨手法の開発が望まれている。

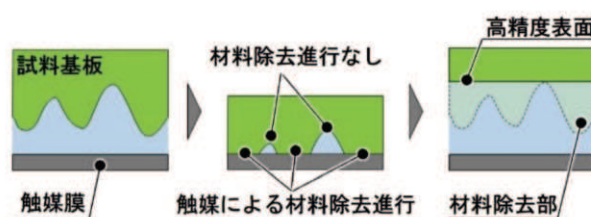


図1 CARE法概念図

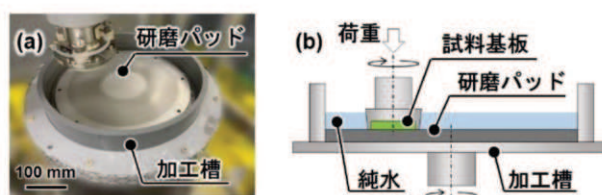


図2 CARE法用加工装置 (a) 外観写真, (b) 概略図

そこで我々は金属触媒薄膜と超純水のみを利用する砥粒レスの研磨手法、触媒表面基準エッチング (catalyst-referred etching: CARE) 法を開発した⁴⁾。図1、図2に CARE 法の概念図および加工装置を示す。金属触媒薄膜を成膜した軟質なゴム板と試料を純水中で擦り合わせる。この時、触媒膜と高頻度に接触する凸部のみが優先的にエッチングされる。また従来技術同様、触媒面が参照面として作用するため、化学エッチングでありながら積極的な平坦化を有している。砥粒を使用しないため結晶学的なダメージの導入はありえない。また、触媒膜は半永久的に使用できるため本加工工程での廃棄物は超純水のみであり、昨今、世界レベルで掲げられている持続可能社会に調和できる先端技術であると言える。本稿では CARE 法の加工特性を述べ、今後の展開について述べる。なお、本稿で報告する実験では触媒は Pt、加工液は超純水、加工圧力は 40 kPa とし、基板表面は白色干渉計 (zygo newview 7100)、原子間力顕微鏡 (atomic force microscopy: AFM) (SHIMADZU 9700HT) で観察した。



* Daisetsu TOH

1992年6月生まれ
 大阪大学大学院 工学研究科 物理学系
 専攻 博士後期課程 (2021年)
 現在、大阪大学大学院 工学研究科
 物理学系専攻 精密工学コース
 超精密加工領域 山内研究室 助教
 博士 (工学)
 専門/表面加工
 TEL : 06-6879-7286
 E-mail : toh@prec.eng.osaka-u.ac.jp

2. 半導体材料の加工特性

まず, SiC 基板, GaN 基板へ本手法を適応した結果を示す. 各基板の加工後の白色干渉計像および AFM 像を図 3, 図 4 に示す^{5),6)}. 各基板において表面粗さ 0.1 nm 程度の高精度な表面を取得できた. また, AFM 像からは直線的なステップテラス構造を取得できていることが明らかになった. ステップ

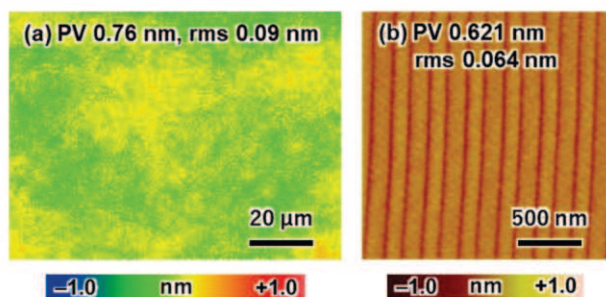


図 3 CARE 法を用いて処理された 4H-SiC (0001) 基板の (a) 白色干渉計像および (b) AFM 像

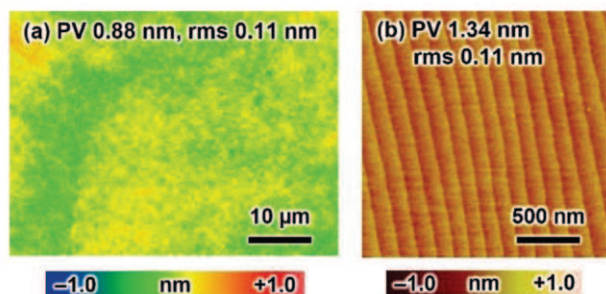


図 4 CARE 法を用いて処理された GaN (0001) 基板の (a) 白色干渉計像および (b) AFM 像

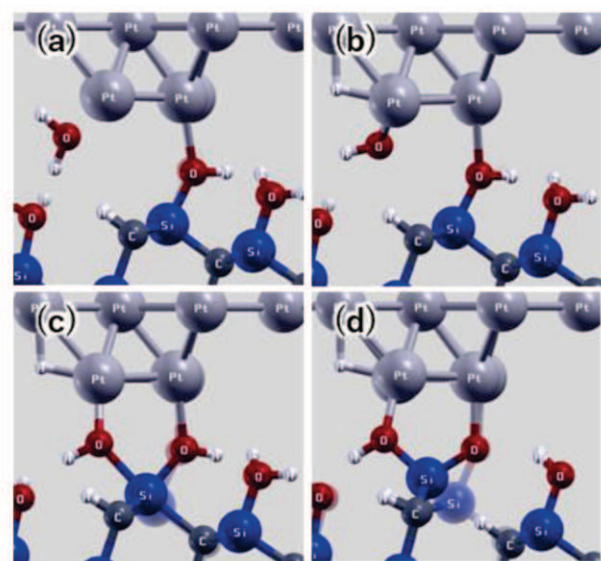


図 5 CARE 法の加工系内でステップ端の Si 原子が除去される様子. (a) SiC/Pt 触媒界面への水分子の接近, (b) Pt 表面への解離吸着, (c) Si の過配位構造の形成, (d) Si のバックボンドの切断

高さはそれぞれ約 0.25 nm となっており, これは SiC および GaN の 1 バイレイヤー高さに相当する. つまり結晶構造の乱れが全くない完全表面が実現されていることを示している. また化学的反応性が非常に低い超純水を用いているにも関わらず, エッチング反応が進行したことになる. このようなエッチング反応が確認されたのは本事例が初めてであり, 化学的加工法のブレイクスルーであるといえる. また, 大阪大学の森川らが開発した計算アルゴリズム STATE-senri を使用して, エッチングメカニズムの解明を進めた. 加工後表面がステップテラス面となること・反応種が H₂O 分子であることに着想して作製したゲスモデルに対して構造最適化計算および反応経路探索計算を実施した. 計算で得られた原子モデルを図 5 に示す. 触媒に Pt (111) バルク, 試料にはステップテラス構造を持つ 4H-SiC (0001) バルクを使用している. 触媒表面に H₂O 分子が解離吸着し, OH 基が生成される. この OH 基は強い求核性を持ち, 電気的な偏りを持つステップ端 Si に近づき, Si の過配位構造が形成される. Si の持つ混成軌道が sp³ から 3 本の sp² と 1 本の p_z 軌道に分かれ, エネルギー単位が高く不安定な p_z 軌道となる Si-C のバックボンドが弱まり, ここに始状態でステップ端を終端していた OH 基から H⁺ が移動することでバックボンドが切断される. H₂O 分子の解離吸着および H⁺ の移動において 0.55 eV および 0.72 eV のエネルギー障壁が存在したがこれは常温プロセスにおける閾値を下回る. 以上より先に示した間接的な加水分解反応が CARE 加工系で進行するエッチング機構であると結論付けた⁷⁾.

3. 酸化物材料への展開および加工特性

イオン性の結合を含み, 電気的な偏りの大きなステップ端原子を持つ材料においては OH 基の求核性によって容易に過配位構造が形成され, 除去反応が進行すると推察できる. そこで電気陰性度の大きい酸素を結晶中に含む酸化物材料に対してもその表面処理に CARE 法が有効であると考えた. そこで光学レンズやミラーなどの基板材料に広く用いられる石英ガラス, 水晶 (10-11) に対して CARE 法を適応し, 加工特性を評価した. 各基板の加工後表面の AFM 像を図 6 に示す⁸⁾. 両基板で, 前加工で導入されたスクラッチが完全に除去され, 表面粗さは

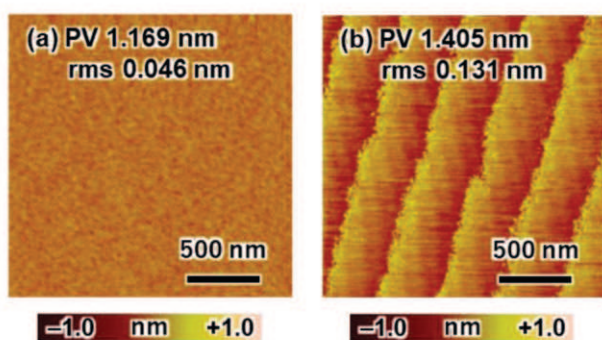


図6 CARE法で処理した(a)石英ガラス、(b)水晶(10-11)基板のAFM像

0.046 nm および 0.131 nm となった。水晶基板上では水晶の1原子層に相当するステップ高さを持つ直線的なステップテラス構造が確認できた。比較的軟質で砥粒を用いた機械的作用を伴う既存の研磨技術では達成し得ない平滑面を作製でき、CARE法の有用性を示すことができた。

また、昨今、大阪大学の森らが開発した次世代のレーザー窓材結晶であるSBO(020)基板をCARE法によって処理した結果を図7に示す⁹⁾。CMP処理後の基板に対してCARE法で処理することで表面粗さは劇的に改善され、SBO結晶のb軸の結晶格子長1.0709 nmにほぼ等しい1.0 nmのステップ高さを有するステップテラス構造をもつ超平滑面を実現できた。また、この表面に対してパルスレーザーを5秒間、強度および照射位置を変えながら照射し、レーザー誘起損傷閾値(Laser-induced damage threshold, LIDT)を評価した。CARE法処理後、LIDTは17.3 J/cm²から24.1 J/cm²と増大した。砥粒レスで表面を仕上げることで、レーザーを吸収し局所的な熱源となる基板表面に残留した砥粒や導入されたスクラッチを除去でき、SBO結晶

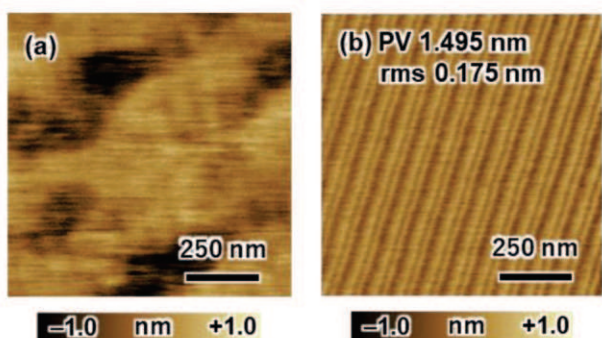


図7 SBO(020)基板の(a)加工前、(b)CARE法処理後表面のAFM像

の持つ優れた光学特性を発現できたといえる。本実験は結晶学的に秩序だった無欠陥表面を実現することで初めて材料本来の物性を最大限に引き出すことに成功している一例であり、光学分野においてもCARE法が極めて有効であることを示唆するものと言える。

4. まとめ

本稿では金属触媒と純水のみを用いた化学エッチング手法であるCARE法の加工特性を紹介した。CARE法は結晶学的ダメージを導入することなく、原子レベルの平滑化が可能であり、次世代のパワーデバイスの基板材料となるSiC・GaNや光学デバイスに使用されるSiO₂・SBOに対してその効力を発揮し、超平滑面を実現した。CARE法によって創生される表面は基板材料の物性を最大限に引き出し、設計値通りに動作するデバイスの作製を可能にする。

CARE法ではステップ端のみが加工起点として作用するため、結晶性のある材料では加工速度が数nm/hに留まる。昨今、この問題に対しては本手法のエッチングメカニズムからNi、Feなどd軌道に空順位を存在する遷移金属を使用することで加工速度が10倍以上も向上することが明らかとなり、めっき技術を援用した新たなCARE法の加工系を提案している¹⁰⁾。さらに半導体材料に対しては紫外線照射によって励起される電気化学(photoelectron chemical: PEC)反応を利用するPEC-CARE法を提案している。この手法ではPEC反応によってテラス面に疑似的なステップ端を導入し、加工起点を増やすことで加工速度を100倍以上に向上させ、最大1.0 μm/hを実現できる^{11),12)}。現在は加工後生成物による触媒表面の被覆に起因した経時的な加工速度の低下減少に対して、合金触媒の利用を提案しており、加工速度の安定性を飛躍的に向上させることを可能にした。今後は加工精度・加工能率ともに最先端技術の中でもトップレベルにあるCARE法の実用化を進めていく所存である。

謝辞

本研究は大阪大学 山内 和人教授、佐野 泰久准教授、大坂 藍 特任助教にご師事いただきながら著者が学生の頃から参加させていただいた研究になりま

す。また本稿で紹介させていただきました計算機シミュレーション結果は大阪大学の森川 良忠教授、稲垣 耕司助教、SBO 結晶のLIDT 評価は大阪大学 森 勇介教授、吉村 政志教授、村井 良多研究員との共同研究による成果となっております。関係各位に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) H. Yang et. al., J. Semicond., **35** 053002 (2014)
- 2) G. Chen et. al., Appl. Surf. Sci., **359** pp. 664–668 (2015)
- 3) H. Aida et. al., Precis Eng, **67** pp. 350–358 (2021)
- 4) 山内和人, 佐野泰久: 触媒支援型化学加工方法, 特許番号 4506399 号.
- 5) A. Isohashi et. al., Appl. Phys. Lett., **110** 201601 (2017)
- 6) J. Murata et. al., J. Cryst. Growth, **349** pp. 83–88 (2012)
- 7) P. V. Bui et. al., Jpn. J. Appl. Phys., **57** 05570 (2018)
- 8) D. Toh et al., Rev. Sci. Instrum., **90** 045115 (2019)
- 9) Y. Tanaka et. al., Opt. Express, **28** pp. 29239–29244 (2020)
- 10) D. Toh et. al., Rev. Sci. Instrum., **91** 045108 (2020)
- 11) D. Toh et. al., Int. J. Automation Technol., **15** pp. 74–79 (2020)
- 12) R. Ohnishi et. al., Proceedings–34th ASPE Annual Meeting pp. 79–83 (2019)

