The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	触媒表面を基準面とする化学研磨法の開発
Author(s)	佐野，泰久；有馬，健太；山内，和人
Citation	大阪大学低温センターだより．2010，150，p．22-27
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/10134
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」

拠点リーダー：山内　和人（工学研究科）

事業推進者

氏　名	所属・役職	GCOEでの役割
山内　和人※	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	拠点形成計画総括、新世代製造プロセスによる教育プロジェクト、研究プロジェクトの総括
安武　　潔	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授	実践教育企画総括、機能表面創成プロセスの開発
森田　瑞穂	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	広報総括、次世代半導体電子デバイスの開発
片岡　俊彦	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	自己点検・評価総括、新機能光デバイス・システムの開発
桑原　裕司	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	グローバルコミュニケーション教育企画総括、自己組織化によるナノファブリケーション・ナノデバイスの開発
遠藤　勝義	工学研究科（附属超精密科学研究センター）・教授	運営企画総括・センター運営担当、超精密非球面形状測定法の開発
渡部　平司	工学研究科（生命先端工学専攻、附属超精密科学研究センター）・教授／センター長	産学連携総括・センター運営総括、新機能薄膜・ナノ構造創成プロセスの開発
笠井　秀明	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・教授	国際化支援総括、計算機シミュレーションによるプロセス機能の解明
垣内　弘章	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	国際化支援担当、大気圧プラズマによる低温・高速成膜プロセスと薄膜デバイスの開発
中野　元博	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	実践教育企画担当、計算機シミュレーションによるプロセスデザイン
佐野　泰久※	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	運営企画担当、大気圧プラズマ、触媒応用による次世代半導体デバイス用基板の開発
後藤　英和	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・准教授	グローバルコミュニケーション教育企画担当、超純水のみによる低環境負荷型加工・洗浄プロセスの開発
山村　和也	工学研究科（附属超精密科学研究センター）・准教授	産学連携･センター運営担当､大気圧プラズマおよびウェットプロセスによる高機能材料の超精密加工法の開発
志村　孝功	工学研究科（生命先端工学専攻）・准教授	運営企画担当、放射光による表面・界面の結晶学的評価
影島　賢巳	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	広報担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面評価
齋藤　　彰	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・准教授	グローバルコミュニケーション教育企画担当、放射光を利用した高機能表面計測・評価システムの開発
大参　宏昌	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻、附属超精密科学研究センター）・助教	実践教育企画担当、大気圧プラズマによるSi系薄膜の高能率形成プロセスの開発
有馬　健太※	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	広報担当、走査型プローブ顕微鏡による各種機能表面原子・電子構造の評価
赤井　　恵	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	運営企画担当、自己組織化による表面機能付与
三村　秀和	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	自己点検・評価担当、放射光・EUVL用光学素子の超精密加工と計測・評価
小野　倫也	工学研究科（精密科学・応用物理学専攻）・助教	国際化支援担当、第一原理計算による超精密加工プロセスの解明とナノデバイスデザイン

※印：本号で紹介する研究者及び研究グループ関係者
太字：低温センターから支援を受けている事業推進者

触媒表面を基準面とする化学研磨法の開発

工学研究科　†佐野　泰久（内線7284）
有馬　健太（内線7273）
山内　和人（内線7285）
† E-mail: sano@prec.eng.osaka-u.ac.jp

1．はじめに

製造技術においては、より高付加価値な製品を生産するため、高精度化・高能率化あるいはこれまでには無かった新規材料への対応が求められている。また近年では、これらと併せて環境負荷の低減も重要な課題となっている。グローバル**COE**プログラム「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」では、これらの課題の解決を、従来技術の延長・改良に求めるのではなく、そのような課題を解決しうる「価値」を原理的に有する新規プロセスを創出してゆくことに求めることを目指しており、このようなパラダイムシフトを実践できる人材の育成を目指している。本稿では、従来技術では高精度な研磨が困難な、硬脆材料や多結晶材料、焼結材料といった材料を高精度に研磨するために新たに考案した触媒表面を基準面とする化学研磨法について、その概要と窒化ガリウム*（**GaN**）基板の平坦化例について紹介する。

2．触媒表面を基準面とする化学研磨法 [1]

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、加工後表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**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高能率に平坦化することは困難であり（図**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

---

*この印の付いている語は、後に「用語説明」があります。

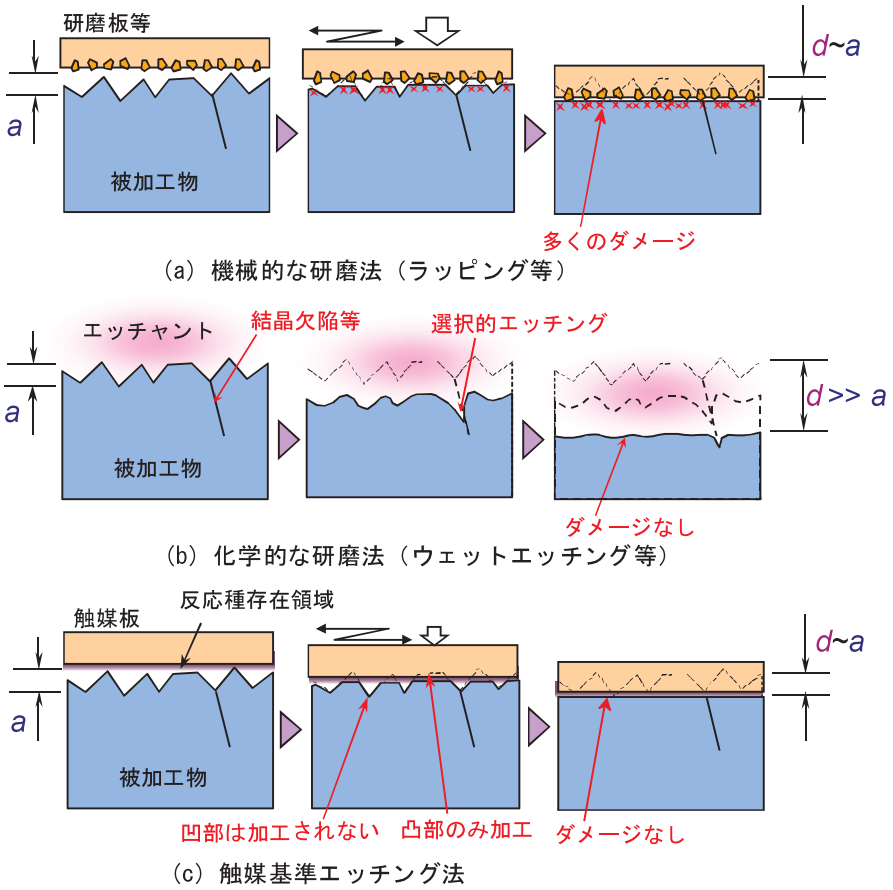

図 **1**　各種研磨法の模式図

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、このような加工法を触媒基準エッチング法（**CAtalyst-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後表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 **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。

本加工法の平坦化能力を検証するため、多くのマイクロクラックが存在する炭化ケイ素（**SiC**）基板のラッピング面を用い、加工前後の表面を観察した。図 **2**（**a**）と（**b**）はそれぞれ加工前表面と加工後表面の同一領域を観察したものである。約**1** μ**m**の加工によって加工前表面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ほぼ消滅していることが分かる。特筆すべきことは、一般的な化学エッチングではこのような凹部においてエッジが鈍化する傾向が見られるが、本加工法においてはシャープなエッジを保っており、基準面の効果が確認できる。なお、この深いクラックは、さらに約**1** μ**m**の加工を行うことで完全に消滅した。

3．GaN基板の平坦化 [2]

GaNはその優れた物性値から短波長発光デバイスや、次世代の高出力・高周波電子デバイス用材

料として期待されさている。**GaN**系デバイスに使用される結晶材料はサファイア基板上にヘテロエピタキシャル成長した**GaN**膜が主に用いられており、既に青色発光ダイオードなどが実用化されている。しかしながらサファイア基板上の**GaN**膜は転位欠陥密度が多く、**GaN**の物性値を活かした高出力電子デバイスや短波長レーザー用基板としては、欠陥密度の低減が必要不可欠である。近年、高品質**GaN**ホモエピタキシャル膜を得るために、**GaN**自立基板の開発が精力的に行われている。自立基板は、結晶成長の後、スライシング、ラッピング、研磨といった加工工程を経て作製されるが、**GaN**の高硬度と化学的安定性といった性質のためこれらの加工は困難である。特に、最終仕上げ技術に相当する高精度研磨技術は従来技術の改良では困難であり、本方法を適用することを検討した。

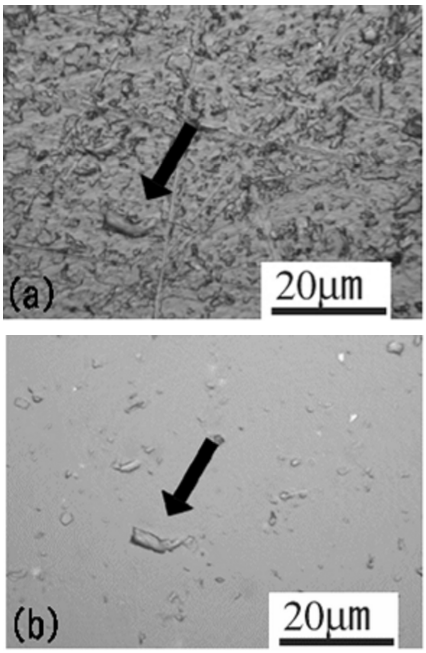

図 **2**　加工前後の同一領域の観察結果（**60**×**80**μ**mm**²）（**a**）加工前（ラッピング面）（**b**）加工後（約**1**μ**m**加工）

GaNは化学的に安定であるが、酸性または塩基性溶液中で紫外線を照射することで、光電気化学エッチングが起こることが知られている[3]。これは、紫外光照射によって**GaN**表面が酸化し、形成された酸化膜が酸性または塩基性溶液に溶解していると考えられる。そこで、紫外光を照射しながら、固体酸触媒または固体塩基触媒*を定盤（基準面）として**GaN**基板と接触・相対運動させることで基準面をもった化学エッチングが可能になると考えた。試作した装置の概略図を図 **3** に示す。装置構成は、一般的な研磨装置と類似しており、基板を保持するキャリアと、固体触媒定盤および薬液桶を取り付けた回転テーブルの **2** 軸回転機構を有する。固体触媒としては紫外光を透過する固体酸触媒である石英を用いることとし、定盤の下部に紫外光光源を設置することで、定盤を透過して試料表面に紫外光が照射される。溶液が酸性や塩基性となると触媒定盤との接触部以外においても溶解が進むと考えられるため、溶液として**pH=6.8**のリン酸緩衝溶液*を用いた。

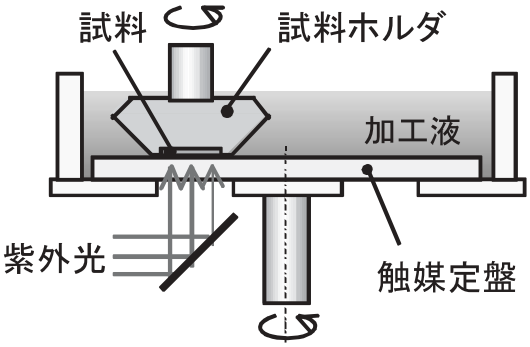

図 **3**　触媒表面を基準面とする化学研磨装置の概略図

図 **4** に加工前後の**GaN**自立基板表面の干渉顕微鏡像を示す。加工前に存在していたスクラッチが完全に除去され平滑な表面が得られていることがわかる。また、表面粗さも二乗平均粗さ値で**6.497 nm**から**0.337 nm**へと大幅に改善されている。

ここで興味深いのは、同じ基板を塩酸中で紫外光を照射して光電気化学エッチングを行うと、図

5 に示すような独特の構造を有する表面が得られることである。これは、結晶成長時にもたらされた結晶の不均一さに起因するものと考えられる。本来、このような材料は化学的な手法によっては平坦になり得ない。それにも関わらず、図 4（b）のような平滑面が得られるのは、正しく基準面のおかげである。

なお、詳細は述べないが、原子間力顕微鏡を用いた観察結果により加工後表面にはステップ－テラス構造が観察され、フォトルミネッセンスの測定結果から加工後表面からのバンド端発光は加工前よりも高い発光強度が得られていることが分かっており、本加工法が化学的な反応機構によるものであることが示唆されている。

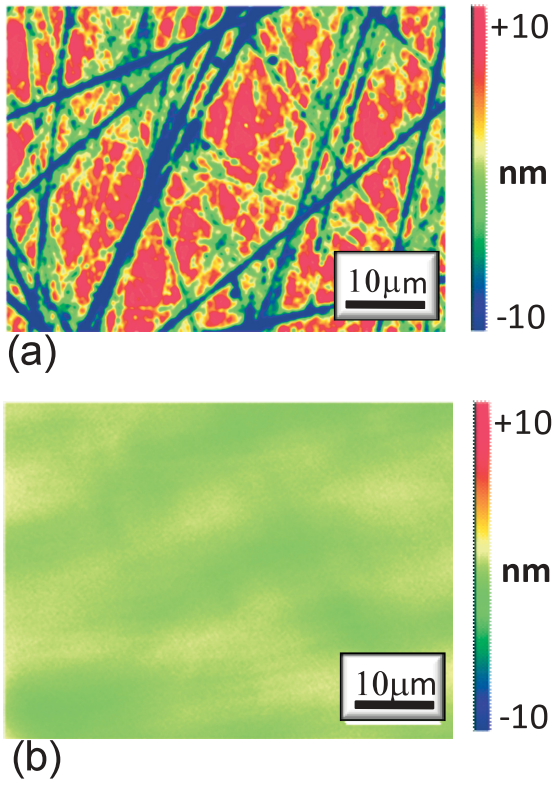

図 4　加工前後のGaN基板表面の顕微干渉計による観察結果（64×48 μm²）（a）加工前表面（機械研磨面）（b）加工後表面

4．まとめ

触媒表面を基準面とする化学研磨法についてその概念を紹介し、応用例としてGaN基板が高精度に平坦化可能であることについて紹介した。従来技術においては通常、スラリーと呼ばれる砥粒と薬液の混合物を加工液として用いるが、本例の場合、用いるのは中性溶液のみであり、単に従来技術よりも高精度な表面が得られるだけでなく、環境負荷の観点からも優位性があると考えられる。

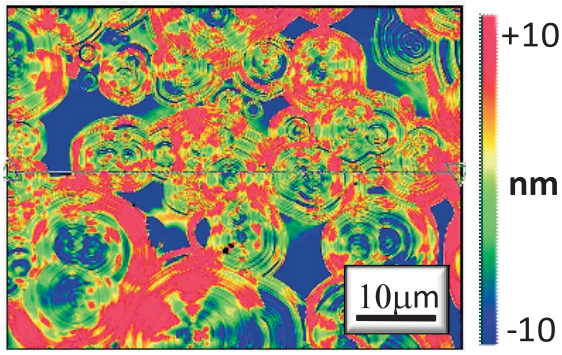

図 5　光電気化学エッチングを行った後のGaN基板表面

本技術に関しては、現在、ある国内企業と実用化を目指して共同研究を推進中である。本技術に携わる博士後期課程学生は、グローバルCOEプログラム「高機能化原子制御製造プロセス教育研究拠点」のチーム型実践教育研究プログラムを活用し、自ら研究リーダーとなり、この連携先企業に所属する研究員も含めて研究チームを形成し、我々教員や企業研究員の上司らがオブザーバーとなって、研究を推進してきた。これにより、ともすれば視野が狭くなりがちな状況の中、しばしば研究の位置付けや従来技術に対する優位性を問われることで、常に自らの立ち位置を認識しながら広い視野を持って研究に没頭できたのではないかと思われる。

なお、本報ではGaN基板への応用例についてのみ述べたが、同様に省エネルギーパワーデバイス

用基板として注目されている**SiC**基板の平坦化に関しても検討を進めている[4]。触媒材質や使用する溶液の種類を選ぶことで、φ**3**インチ基板全面に亘り原子レベルで平坦な表面を得ることに成功しており、こちらに関しても早期実用化が期待されている。

参考文献

［**1**］原　英之**,** 佐野泰久**,** 有馬健太，山内和人：応用物理　**77**（**2008**）**168.**

［**2**］**J. Murata, S. Sadakuni, K. Yagi, Y. Sano, T. Okamoto, K. Arima, A. Hattori, H. Mimura, and K. Yamauchi : Jpn. J. Appl. Phys. 48**（**2009**）**121001.**

［**3**］**C. Youtsey, I. Adesida, and G. Bulman: Appl. Phys. Lett. 71**（**1997**）**2151.**

［**4**］**T. Okamoto, Y. Sano, H. Hara, K. Arima, K. Yagi, J. Murata, H. Mimura and K. Yamauchi: Mater. Sci. Forum 600-603**（**2009**）**835.**

用語説明

窒化ガリウム（GaN）

六方晶ウルツ鉱型の結晶構造を有するⅢ-Ⅴ族化合物半導体材料であり、直接遷移型で禁制帯幅が**3.4eV**と大きいことから、青色発光ダイオードなどの光デバイスとして既に実用化されている。また、絶縁破壊電界、飽和電子速度が既存材料である**Si**や**GaAs**と比較して大きいことから、高出力・高周波電子デバイス用材料としても期待されている。さらには、化学的・熱的に安定であり、高温、耐環境性、耐放射線性デバイスとしての特徴も有している。

固体酸・塩基触媒

表面が酸性・塩基性を示す固体材料の総称であり、金属酸化物や官能基を表面に修飾させた固体樹脂が挙げられる。例）金属酸化物：SiO_2（酸性）**,** ZrO_2（塩基性）等、固体樹脂：**Nafion**（デュポン社製酸性樹脂であり、フッ素系樹脂にスルホ基（$-SO_3$）を修飾したもの）**, Selemion**（旭硝子社製塩基性樹脂であり、フッ素系樹脂に **4** 級アミノ基（$-NH_3$）を修飾したもの）等。

緩衝溶液

弱酸とその塩を共存させた水溶液が一般的であり、多少の酸や塩基が加えられたり、蒸発や希釈によって濃度が変化したりしても、ほとんど**pH**が変動しないという作用（緩衝作用）を持つ。酢酸緩衝液（酢酸 ＋ 酢酸ナトリウム）、リン酸緩衝液（リン酸 ＋ リン酸ナトリウム）、クエン酸緩衝液（クエン酸 ＋ クエン酸ナトリウム）等が知られている。緩衝溶液の**pH**は用いる物質の組み合わせや、その比によってある程度自由に決めることが可能である。