



Title	遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法による機能性材料の平坦化加工
Author(s)	定國, 峻
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/27529
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

博士学位論文

遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法による

機能性材料の平坦化加工

定國 峻

2013 年 1 月

大阪大学 大学院工学研究科

博士学位論文

遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法による
機能性材料の平坦化加工

定國 峻

2013 年 1 月

大阪大学 大学院工学研究科

博士論文 目次

第1章 序論	1
1.1 本研究の背景	1
1.2 本研究で扱う機能性材料	1
1.2.1 GaN	1
1.2.2 AlGaN	2
1.2.3 SiC	2
1.2.4 石英ガラス	3
1.2.5 サファイア	3
1.2.6 ZnO	3
1.3 従来の研磨プロセスとその問題点	3
1.4 触媒表面を基準面とする化学研磨法の提案	4
1.5 本研究の目的	5
1.6 本論文の構成	5
参考文献	6
第2章 Pt 触媒と HF 溶液を用いた触媒表面基準エッチング法	9
2.1 緒言	9
2.2 Pt 触媒と HF 溶液を用いた CARE 法による 4H-SiC 表面の加工	9
2.2.1 概要と装置構成	9
2.2.2 加工速度の HF 溶液濃度依存	11
2.2.3 加工後表面の評価	11
2.3 透過型電子顕微鏡による加工後 SiC 表面の評価	13
2.3.1 概要	13
2.3.2 試料準備	14
2.3.3 格子像観察	16
2.3.4 構造像観察	18
2.4 反応経路の解析	20
2.4.1 概要	20
2.4.2 XPS 測定を用いた表面終端種の同定	20
2.4.3 第一原理分子動力学計算を用いた反応経路の解析	22
2.5 結言	25
参考文献	26

目次

第3章	遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法の提案	27
3.1	緒言	27
3.2	遷移金属触媒と純水を用いた化学研磨法の提案	27
3.3	局所領域加工装置の開発	28
3.4	加工速度の触媒材料依存	29
3.5	第一原理分子動力学計算による反応過程の解析	31
3.5.1	概要	31
3.5.2	表面の終端構造	31
3.5.3	反応障壁の解析	32
3.6	酸化物材料への応用	34
3.6.1	概要	34
3.6.2	加工速度の触媒材料依存	34
3.7	触媒電位と溶液 pH が加工速度に与える影響	34
3.7.1	概要	34
3.7.2	触媒電位制御システムの開発	35
3.7.3	各溶液における触媒電位依存性の評価	37
3.7.4	水素水を用いた加工	39
3.8	開回路における加工速度の pH 依存	39
3.9	加工速度の安定化に関する検討	41
3.10	HF 溶液を用いた CARE 法における電位制御の有効性	43
3.11	結言	44
	参考文献	45
第4章	機能性材料基板の平坦化加工	47
4.1	緒言	47
4.2	装置構成	47
4.3	4H-SiC 基板の平坦化加工	49
4.3.1	加工後表面の評価	49
4.3.2	加工速度の溶液 pH 依存	51
4.4	石英ガラス基板の平坦化加工	51
4.4.1	加工後表面の評価	51
4.4.2	加工速度の回転速度依存	53
4.4.3	加工速度の安定化	53
4.4.4	加工速度の触媒電位依存	54
4.4.5	開回路における加工速度の pH 依存	55
4.4.6	加工速度の触媒材料依存	56

4.5	単結晶酸化物材料の平坦化加工	58
4.5.1	概要	58
4.5.2	サファイア基板の平坦化加工	58
4.5.3	ZnO 基板の平坦化加工	60
4.6	結言	61
	参考文献	62
第5章	GaN 基板の平坦化加工	63
5.1	緒言	63
5.2	HVPE 基板 (0001) 面の平坦化加工	63
5.2.1	加工後表面の評価	63
5.2.2	加工速度の触媒材料依存	66
5.3	HVPE 基板 (000-1) 面の平坦化加工	68
5.4	液相成長基板の平坦化加工	69
5.4.1	概要	69
5.4.2	Na フラックス基板の加工	69
5.4.3	アモノサーマル基板の加工	70
5.5	AlGaIn 基板の平坦化加工	72
5.6	特殊なステップテラス構造に関する考察	74
5.6.1	広狭交互のステップテラス構造	74
5.6.2	基板結晶の不均一性に起因するステップテラス構造	76
5.7	紫外光照射の援用による高能率化	77
5.7.1	概要	77
5.7.2	紫外光照射援用プロセスの提案	77
5.7.3	基礎エッチング実験	78
5.7.4	平坦化加工装置の構成	79
5.7.5	加工特性の評価	80
5.8	結言	83
	参考文献	83
第6章	GaN 基板平坦化加工における多段階スラリーレスプロセスの検討	85
6.1	緒言	85
6.2	光電気化学反応と固体酸触媒を用いた化学研磨法の提案	85
6.3	加工装置の構成	86
6.3.1	概要	86
6.3.2	触媒の選択と触媒定盤の作製	86

目次

6.3.3	リテーナリング材質の検討	87
6.3.4	パッド溝形状の検討	89
6.3.5	加工量の面内分布	90
6.4	加工特性の評価	91
6.4.1	CMP 処理基板の加工	91
6.4.2	ラッピング処理基板の加工	92
6.5	Na フラックス法により作製した GaN 基板の加工	97
6.6	in-situ PL 測定を用いた終点検出の検討	100
6.7	結言	100
	参考文献	101
第7章	総括	103
	謝辞	109

第1章 序論

1.1 本研究の背景

文明の成長は科学技術の発展に支えられており、その根幹は機能性材料とその加工技術である。今世紀は「光の時代」、「情報の時代」と呼ばれ、高機能な材料そのものに加え、その物性を究極的に発現させるための高度な精密加工技術が要求されている。精密加工技術の最終工程である研磨加工は必要不可欠な基幹技術であり、研磨により幾何学的にも結晶学的にも完全な材料表面を実現することで、機器の高性能化・小型化が可能である。科学技術の永続的発展には新たな機能性材料の台頭が望まれ、高品質結晶を実現する成長技術とともに、研磨技術の発展が必要不可欠である。機能性材料とは一般に、機械的、電気的、磁氣的、光学的などの高度な機能を発現し、それらの機能がエレクトロニクス分野などの先端科学技術領域に応用される材料と定義できる¹⁾ -³⁾。高分子材料、金属材料、ファインセラミックス材料など様々な分野にまたがるが、とりわけ電気的機能あるいは光学的機能に優れるワイドギャップ半導体や酸化物材料においては、無撓乱性に優れた、いわゆる加工変質層^{4),5)}を含まない表面の実現が要求される。しかし、それらは概して化学的・熱的安定性に優れた硬脆材料であり、従来の研磨技術では達成困難である。以下に、本研究で扱う機能性材料を列挙しその特性を述べる。

1.2 本研究で扱う機能性材料

1.2.1 GaN

窒化ガリウム (Gallium nitride, GaN) は3.4 eVという大きなバンドギャップを持つ直接遷移型の半導体であり、発光デバイスや電子デバイス用基板材料としての発展が強く望まれている。その主な物性値を他の半導体と比較して表 1.1 に示す⁶⁾。熱伝導率こそ SiC に劣るが、絶縁破壊電界は GaAs に比べて約 8 倍大きく飽和電子速度や電子移動度も十分な値を持っており、高耐圧・高周波デバイスとして優れた物性値を有している。加えて、AlGaN や AlInGaN などと良好なヘテロ構造を形成できることが GaN の大きな特徴である。GaN 結晶は比較的強いイオン性を持っており⁷⁾、c 軸方向の反転対称性を欠くことから自発分極を示す。また、結晶の歪みに応じてピエゾ分極を生じる特性があることから、ヘテロ構造界面に高密度のキャリアが存在する二次元電子ガスを形成することが可能である。また、原子間結合が強いことから熱的にも化学的にも、さらに機械的にも極めて安定であり、高温動作性、耐環境性、耐放射線性に優れる。しかし、同時に加工プロセスが困難であるという特徴を併せ持つ。

GaN の優れた物性値を活用したデバイスの実現には単結晶性に優れた基板の結晶成長技術の確立が不可欠であり、様々なアプローチで結晶の高品質化が推し進められている⁸⁾。研究開発が活発に行われている成長技術は気相成長法 (Vapour phase epitaxy, VPE) と液相成長法 (Liquid phase

第1章 序論

epitaxy, LPE) に大別される。VPE 法としては、Ga, N 原料としてそれぞれトリメチルガリウムと NH_3 を使用する MOVPE (Metal organic VPE) 法⁹⁾ や、GaCl と NH_3 を用いる HVPE (Hydride VPE) 法¹⁰⁾ などが商業的に使用されている。また、LPE 法としては、窒素解離圧が高い¹¹⁾ GaN を溶解させる溶媒として Na 融液を用いる Na フラックス法^{12), 13)} や、亜臨界の NH_3 を用いるアモノサーマル法^{14), 15)} などが注目されている。一般的に、LPE 法では低欠陥密度の高品質結晶が成長可能であるが、成長速度の点で劣る。

表 1.1 Si, GaAs, 4H-SiC, GaN の物性比較⁶⁾

材料	バンドギャップ (eV)	遷移型	格子定数 (Å)	絶縁破壊電界 (MV/cm)	電子移動度 (cm^2/Vs)	飽和電子速度 (10^7 cm/s)	熱伝導率 (W/cmK)
Si	1.1	間接	5.43	0.3	1500	1.0	1.5
GaAs	1.4	直接	5.65	0.4	8500	2.0	0.5
4H-SiC	3.3	間接	a = 3.073 c = 10.053	3.0	1000	2.0	4.9
GaN	3.4	直接	a = 3.189 c = 5.185	3.3	1200	2.5	2.1

1.2.2 AlGaN

三元混晶系 III-V 族窒化物半導体である AlGaN は、AlN と GaN の格子定数差が 2.5% と小さく、比較的良質な結晶を得ることが可能な材料である。組成を制御することで 3.4 eV から 6.2 eV に至る広い紫外の直接遷移発光波長を得ることができることから、既に一部紫外光源への応用が成されており、今後の発展も大いに期待される。また、GaN との良好なヘテロ接合界面を形成可能であることから高電圧で動作する高周波パワーデバイスへの応用も期待されている。

AlGaN 系デバイスの課題として、ショットキーゲートの逆方向リーク電流の低減、電流コラプスの抑制などがある⁶⁾。理想的なオーミックコンタクトの形成や、様々な積層構造の高品質化に対して平坦化加工技術が将来的に必要とされる可能性は大きい。

1.2.3 SiC

ワイドギャップ半導体である SiC は、11% のイオン性を有する共有結合結晶であり¹⁶⁾、様々な結晶多形 (ポリタイプ) が存在する材料である。このポリタイプは Si-C 単位層 (バイレイヤー) の最密充填構造を考えた時の積層の違いにより記述される。中でも、4H-SiC はデバイス応用に適した最も重要なポリタイプである。同様に重要視されるワイドギャップ半導体である GaN と比べて熱伝導率に優れており、高温環境下で動作可能な高耐圧電子デバイスへの応用が有望である⁶⁾。近年では基板の高品質化、大口径化が積極的に推進されており、デバイス特性を著しく悪化させる原因であるマイクロパイプがほぼ 0 個という高品質基板が販売され¹⁷⁾、150 mm 基板の量産も開始されている現状にある。しかし、エピタキシャル成長直前に行われる研磨工程において、表面粗さや加工

変質層が残存している場合はエピタキシャル膜に欠陥が生じることが報告されている¹⁸⁾。一般的には加工変質層除去を目的として高温水素アニール処理が行われるが、表面粗さが悪化することが問題視されており、研磨工程において理想的表面を作製することが要求されている。

1.2.4 石英ガラス

石英ガラスは SiO_2 により構成される酸化物ガラスであり、熱的・化学的安定性や透明性に優れている。また、 SiCl_4 をはじめとする精製が容易な液体原料を気化させ、熱やプラズマで酸化・加水分解するという気相合成プロセスによって作製できるため純度が高く均質である¹⁹⁾。特に紫外領域の透過性を活用し、短波長エキシマレーザーを用いる光リソグラフィ光学系におけるレンズ系やマスク材料として使われるほか^{20), 21)} 半導体工業、液晶など広範な分野で使用されており、半導体基板と同等の平坦性が求められる²²⁾。

1.2.5 サファイア

単結晶サファイア ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) は光学的に透明かつ機械的・化学的に安定であり、幅広い分野で使用されている。特に、(0001), (1-102), (11-20) 面などの異なる面方位で高品質な大口径基板を作製可能であることから SOS (Silicon on sapphire) として Si-LSI の基板として利用されるほか²³⁾、短波長発光デバイスを作製する際のエピタキシャル基板としての需要が大きくなっている⁶⁾。そのような用途においては、結晶学的にも幾何学的にも高精度に平坦化处理された基板が要求される。

1.2.6 ZnO

酸化亜鉛 (Zinc oxide, ZnO) は GaN と同様に直接遷移型のワイドギャップ半導体であり、短波長発光デバイス用基板材料、またはエピタキシャル成長用基板材料として注目されている^{6), 19)}。p 型伝導制御技術の確立に依然問題が残されているが、資源的に豊富であり、透明デバイスとして電子デバイスとの複合化も容易であるなどの特徴を有しており、研究が進められている。ZnO 単結晶は水晶の合成方法として広く使用されている水熱合成法により得られ、大口径基板を低コストで作製できる^{24), 25)}。

1.3 従来の研磨プロセスとその問題点

GaN 基板を例に取り、研磨プロセスについて述べる。GaN 基板は一般に、厚膜単結晶をワイヤソーにより所定の厚さにスライスしたのち²⁶⁾、研削、ラッピング、CMP (Chemical mechanical polishing) の三段階の工程によって研磨処理される^{27)–30)}。研削工程では、ダイヤモンドや SiC などの砥粒を金属や樹脂で固めた回転砥石を基板に作用させることで、平面度や厚さムラなど基板形状の修正を行う。ラッピング工程では金属や無機材料製の硬質定盤と、ダイヤモンド・SiC・ア

ルミナ (Al_2O_3) などの硬質遊離砥粒を用い、砥粒径を $10\ \mu\text{m}$ 程度から $1\ \mu\text{m}$ 以下へと段階的に小さくしていくことで高能率に加工変質層の軽減と表面粗さの除去を行う²⁷⁾。

最終仕上げ工程とされる CMP では、コロイダルシリカなどの微細砥粒と合成樹脂や合成皮革製の軟質定盤を用いることで平滑化と加工変質層の僅少化を行う^{31), 32)}。単位切削量が極微小であり、化学エッチングを援用しているため加工変質層がほとんど残留しない。CMP により局所的な表面粗さが $0.2\ \text{nm rms}$ 以下の平滑な GaN 表面を作製可能であることが報告されている^{33)–35)}。しかし化学エッチングは面方位依存性や欠陥選択性を有しているため、基板結晶の不均一性に依存して平坦性が悪化する^{36), 37)}。また報告されている加工速度も $50\ \text{nm/h}$ 以下³³⁾であり不十分だといえる。機械的作用を強調させることでこのような問題は解決できるが、一方で加工変質層が導入されてしまう。また、製造現場において微小砥粒は作業環境を悪化させる要因であり、表面に残留した場合は歩留まりや製品信頼性に大きな影響を与える³⁸⁾。4H-SiC^{39), 40)}、石英ガラス^{22), 41)}、サファイア^{42), 43)}、ZnO⁴⁴⁾ など他の機能性材料についても、上述の問題は同様に当てはまる。

1.4 触媒表面を基準面とする化学研磨法の提案

加工変質層のない平坦表面の実現は CMP では達成困難な要求であり、従来技術の改善ではなく新たな加工概念に基づく加工法の開発が必要である。一般的研磨法は、研削やラッピングなどの機械的研磨法と、溶液エッチングなどの化学的研磨法に大別される⁴⁵⁾。機械的研磨法では、定盤表面が基準面として機能し、脆性破壊や塑性変形によって基準面形状を被加工物に転写することで平坦度の高い表面を作製可能であるが、加工変質層の導入は不可避である。一方の化学的研磨法は化学反応を加工原理とする手法であり、加工変質層の導入無く材料除去を行うことが可能である。適切な反応系を用いると被加工物の微小凸部が凹部に優先して除去され、局所的には平滑化可能であるが、加工に基準面を持たないため平坦な表面は作製できない⁴⁶⁾。

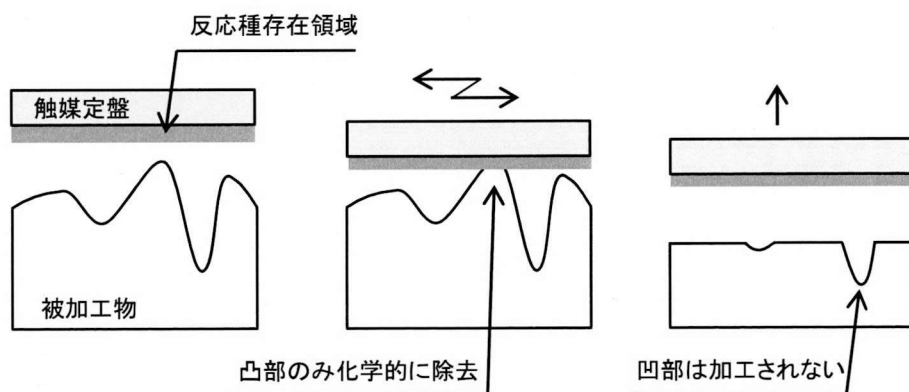


図 1.1 触媒表面基準エッチング法の平坦化加工概念

このようにいずれの加工法にも長所と短所が存在するが、双方の長所のみを組み合わせた加工法、つまり基準面を有する化学的研磨法として触媒表面基準エッチング (Catalyst-referred etching, CARE) 法が提案された⁴⁷⁾。図 1.1 に CARE 法の概念図を示す。本手法では平坦な表面を有する触媒定盤を用い、その表面近傍に局所的な活性領域を発生させる。触媒定盤を被加工物表面に接触させると定盤表面を基準面とした化学的なエッチングによって、被加工物の凸部のみが選択的に除去される。このとき活性領域外の被加工物凹部ではエッチングが進行しない。結果として、加工変質層の導入なく平坦化を行うことが可能である。

これまでに、白金 (Pt) 触媒とフッ化水素酸 (HF 溶液) を用いた CARE 法が 4H-SiC 基板⁴⁸⁾ や Si 基板⁴⁹⁾ の平坦化加工に適用され、その平坦化性能が示されている。しかし、腐食性の高い HF 溶液を用いているため多数の材料に対して適用困難であり、また、プロセスコストも大きいことから、HF 溶液を使用しない加工系の開発が望まれる。

1.5 本研究の目的

本研究の目的は次の三点である。①遷移金属触媒を用いた CARE 法を提案し、HF 溶液を使用すること無く、機能性材料のエッチングが可能であることを実証する。②その加工特性を明らかにするとともに、能率的加工条件を見出す。③各種機能性材料の高精度平坦化加工への応用を検討する。

材料本来の特性が発揮される理想的平坦表面の作製技術は、産業的側面に限定されず学術的にも有用性が認識されている。本技術の確立は、先進の材料工学・表面工学の発展に寄与するものと期待され、科学技術創造立国⁵⁰⁾を目指す我が国において重要度の高い事項と言える。

1.6 本論文の構成

本論文は全 7 章で構成されている。

本章では、本論文の背景及び対象とする機能性材料の概要について述べ、触媒表面を基準面とする化学研磨法である CARE 法の基礎概念を示し、本研究の位置付けと目的について述べた。

第 2 章では、白金触媒と HF 溶液を用いた CARE 法について述べ、平坦化加工後の 4H-SiC 基板表面に出現する特異なステップテラス構造について考察を行う。また、計算機シミュレーションを用いて加工原理を解析する。

第 3 章では、遷移金属触媒を用い、 H_2O 分子の解離吸着により加工が進行する CARE 法を提案するとともに、各機能性材料に対するエッチング特性を評価する。様々な条件で加工を行うことで本加工法の加工特性を考察するとともに、高能率加工を可能とする条件を明らかにする。

第 4 章では、遷移金属を用いた CARE 法により、SiC や各種酸化物材料の平坦化加工が可能であることを示す。

第 5 章では、GaN 基板の平坦化加工を行い、結晶性に依存せず高精度に平坦化可能であること

第 1 章 序論

を示す。また、紫外光照射プロセスを援用して加工速度の向上を行った結果について述べる。

第 6 章では、本加工法の前処理プロセスとして光電気化学反応と固体酸触媒を用いた化学研磨法の導入を提案する。スラリーを使用すること無くラッピング処理 GaN 基板の平坦化加工が可能であることを示す。

第 7 章において、本研究で得られた成果を総括する。

参考文献

- 1) JIS R1600 ファインセラミックス関連用語 (1998).
- 2) 一ノ瀬昇編著, 電気電子機能材料 改訂第 2 版, オーム社 (2003).
- 3) 日本化学会編, 第 5 版 実験化学講座 27 機能性材料, 丸善 (2004).
- 4) 松永正久, 表面測定, 誠文堂新光社 (1962).
- 5) 砥粒加工学会編, 砥粒加工技術のすべて, 工業調査会 (2006).
- 6) 高橋清 監修, ワイドギャップ半導体 光・電子デバイス, 森北出版 (2006).
- 7) J.C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors, Academic Press (1973).
- 8) 皿山正二, 科学技術動向 **11**, 20 (2008).
- 9) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, J. Cryst. Growth **98**, 209 (1989).
- 10) K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, J. Cryst. Growth **305**, 377 (2007).
- 11) J. Karpinski, J. Jun, and S. Porowski, J. Cryst. Growth **66**, 1 (1984).
- 12) H. Yamane and M. Shimada, Chem. Mater. **1896**, 413 (1997).
- 13) M. Imade, Y. Hirabayashi, Y. Konishi, H. Ukegawa, N. Miyoshi, M. Yoshimura, T. Sasaki, Y. Kitaoka, and Y. Mori, Appl. Phys. Exp. **3**, 075501 (2010).
- 14) T. Hashimoto, F. Wu, J. S. Speck, and S. Nakamura, Jpn. J. Appl. Phys. **46**, L889 (2007).
- 15) R. Dwiliński, R. Doradziński, J. Garczyński, L. P. Sierzputowski, a. Puchalski, Y. Kanbara, K. Yagi, H. Minakuchi, and H. Hayashi, J. Cryst. Growth **310**, 3911 (2008).
- 16) 松波弘之, 大谷昇, 木本恒暢, 中村孝編著, 半導体 SiC 技術と応用, 日刊工業新聞社 (2011).
- 17) 産業競争力懇談会, グリーンパワエレ技術プロジェクト 最終報告書 (2009).
- 18) Q. Wahab, a. Ellison, a. Henry, E. Janzén, C. Hallin, J. Di Persio, and R. Martinez, Appl. Phys. Lett. **76**, 2725 (2000).
- 19) 細野秀雄, 平野正浩監修, 透明酸化物機能材料とその応用, シーエムシー出版 (2006).
- 20) 藤ノ本朗, 光学 **23**, 628 (1994).
- 21) 辻内順平、黒田和男、大木裕史、河田聡、小嶋忠、武田光夫、南節雄、谷田貝豊彦、山本公明編, 最新 光学技術ハンドブック 普及版, 朝倉書店 (2012)
- 22) 作花済夫, 由水常雄, 伊藤節郎, 幸塚広光, 肥塚隆保, 田部勢津久, 平尾一之, 和田正道編, ガラスの百科事典, 朝倉書店 (2007).

- 23) G. K. Celler and S. Cristoloveanu, *J. Appl. Phys.* **93**, 4955 (2003).
- 24) K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S49 (2005).
- 25) 福田承生, バルク単結晶の最新技術と応用開発, シーエムシー出版 (2006).
- 26) 池田健, 窒化ガリウム基板の製造方法, 特開 2010-272574.
- 27) X. Xu, R. P. Vaudo, and G. R. Brandes, *Opt. Mater.* **23**, 1 (2003).
- 28) K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 140 (2001).
- 29) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *J. Cryst. Growth* **237**, 912 (2002).
- 30) K. Y. Lai, M. A. L. Johnson, T. Paskova, A. D. Hanser, K. Uduary, E. A. Preble, and K. R. Evans, *Phys. Status Solidi C* **6**, S325 (2009).
- 31) S. Hayashi, T. Koga, and M. S. Goorsky, *J. Electrochem. Soc.* **155**, H113 (2008).
- 32) L. Huang, F. Liu, J. Zhu, R. Kamaladasa, E. a. Preble, T. Paskova, K. Evans, L. Porter, Y. N. Picard, and R. F. Davis, *J. Cryst. Growth* **347**, 88 (2012).
- 33) H. Aida, T. Doi, H. Takeda, H. Katakura, S.-W. Kim, K. Koyama, T. Yamazaki, and M. Uneda, *Curr. Appl. Phys.* **12**, S41 (2012).
- 34) D. Hanser, M. Tutor, E. Preble, M. Williams, X. Xu, D. Tsvetkov, and L. Liu, *J. Cryst. Growth* **305**, 372 (2007).
- 35) A. C. Arjunan, D. Singh, H. T. Wang, F. Ren, P. Kumar, R. K. Singh, and S. J. Pearton, *Appl. Surf. Sci.* **255**, 3085 (2008).
- 36) Y. Huaiyue, X. Xiangqian, L. Zhanhui, Z. Rong, H. Xuemei, X. Zili, H. Ping, S. Yi, and Z. Youdou, *J. Semicond.* **30**, 023003 (2009).
- 37) P. Visconti, K. Jones, M. A. Reshchikov, R. Cingolani, H. Morkoc, and R. J. Molnar, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 3532 (2000).
- 38) 柏木正弘, 服部毅編著, シリコンウェーハ表面のクリーン化技術, リアライズ (1995).
- 39) X.-F. Chen, X.-G. Xu, X.-B. Hu, J. Li, S.-Z. Jiang, L.-N. Ning, Y.-M. Wang, and M.-H. Jiang, *Mater. Sci. Eng., B* **142**, 28 (2007).
- 40) S. E. Saddow, T. E. Schattner, J. Brown, L. Grazulis, K. Mahalingam, G. Landis, R. Bertke, and W. C. Mitchel, *J. Electron. Mater.* **30**, 228 (2001).
- 41) Lee M. Cook, *J. Non-Cryst. Solids* **120**, 152 (1990).
- 42) L. Wang, K. Zang, Z. Song, and S. Feng, *J. Electrochem. Soc.* **15**, H166 (2007).
- 43) H. Zhu, L.A. Tessaroto, R. Sabia, V.A. Greenhut, M. Smith, and D.E. Niesz, *Appl. Surf. Sci.* **236**, 120 (2004).
- 44) K. Maeda, M. Sato, I. Niikura, and T. Fukuda, *Semicond. Sci. Technol.* **20**, S49 (2005).
- 45) 安永暢男著, はじめての研磨加工, 工業調査会 (2010).

第 1 章 序論

- 46) 間宮富士雄, 山口裕, 渡辺與七著, 化学研磨と電解研磨, 槇書店 (1997).
- 47) 山内和人, 佐野泰久, 触媒支援型化学加工方法, 特許第 4506933 号.
- 48) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata, and K. Yamauch, J. Electron. Mater. **35**, L11 (2006).
- 49) H. Hara, Y. Sano, K. Arima, K. Yagi, J. Murata, A. Kubota, H. Mimura, and K. Yamauchi, Sci. Technol. Adv. Mater. **8**, 162 (2007).
- 50) 文部科学省, 第 3 期科学技術基本計画 (2006).

第2章 Pt触媒とHF溶液を用いた触媒表面基準エッチング法

2.1 緒言

触媒としてPtを、加工液としてHF溶液を用いたCARE法によりSiC基板表面を平坦化可能である。本章では、原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope, AFM) ならびに透過型電子顕微鏡 (Transmission electron microscope, TEM) を用いた観察により加工後表面の原子構造を解析した結果を示す。また、第一原理分子動力学計算を用いた反応経路の解析結果について述べる。

2.2 Pt触媒とHF溶液を用いたCARE法による4H-SiC表面の加工

2.2.1 概要と装置構成

HF溶液中に浸漬した4H-SiC表面にPtを接触・相対運動させることでエッチングが可能であり、図1.1中に示したCARE加工概念において触媒定盤をPtとし、HF溶液中でSiC基板と接触させることで平坦化が実現可能であることが原らによって報告された¹⁾。本加工法で使用する装置を図2.1に示している。通常のCMP装置をベースとした構成であり、パッドと基板それぞれの回転機構を有している。HF溶液は高い腐食性を有しており、接液部にはPFA (Perfluoro alkoxyalkane), PVC (Polyvinyl chloride), 焼結SiC, アルミナ等の耐薬品性が高い材料を用いている。基板ホルダの概略図を図2.2に示す。基板を加圧しながら回転を加えることが役割であり、基板の脱離を防ぐ目的で基板の周囲を囲むようにリテーナリングを配置している。リテーナリングは触媒表面と接触するため、その材質には汚染の可能性を考慮して加工基板と同材料の焼結SiCを用いた。基板加圧機構としてはエアバック方式を採用しており、メンブレンゴムが基板の形状に沿って変形することにより、均一な圧力で触媒定盤と接触させることが可能である。基準面を有するPt触媒定盤の作製手法としては、バルク材を用いる、あるいは支持材料上へ薄膜を成膜するなどが考えられる。硬質のバルク定盤を使用すると比較的長周期のラフネスまで改善することが可能であるが、一方でチップングにより発生した破片や溶液中の異物により基板表面にスクラッチが導入される可能性がある。また、異物がバルク定盤表面に埋没した場合には研削加工によって排除する必要があるが、高コストであり非現実的である。そのため、軟質の支持材料上にPtを成膜した定盤を採用する。ただし、軟質材料を使用すると加工物表面の形状に沿って変形するため長周期のラフネスは改善されない。このようなラフネスについては、本加工法よりも除去速度で優位なラッピングを用いて予め除去しておき、短周期のラフネスのみを加工対象とすることによって対応可能である。支持材料には溶液中での安定性を考慮しフッ素ゴムを用いる。脱脂洗浄したフッ素ゴムパッド上に、マグネトロンスパッタリング法²⁾によってPtを約100 nmの厚さで成膜している(図2.3)。ウェハ及びリテーナリングが接触する領域は吸着を防止することを目的として同心円上に溝を配している(図2.4)。成膜後のパッド表面形状を図2.5に示す。表面粗さは0.5 $\mu\text{m rms}$

第2章 Pt 触媒と HF 溶液を用いた触媒表面基準エッチング法

(Root mean square) 程度と半導体基板表面に比べると極めて大きいラフネスを有している。そのため基板と接触するのはわずかな凸部の領域のみであるが、定盤と基板を回転させることで研磨軌跡は平均化され、十分平坦な基準面として機能すると想定される。

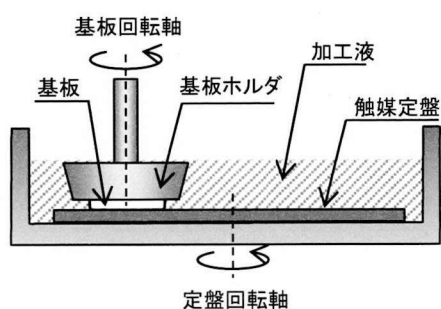


図 2.1 加工槽の構成

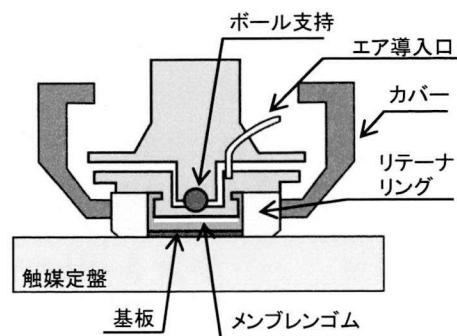


図 2.2 基板ホルダ概略図

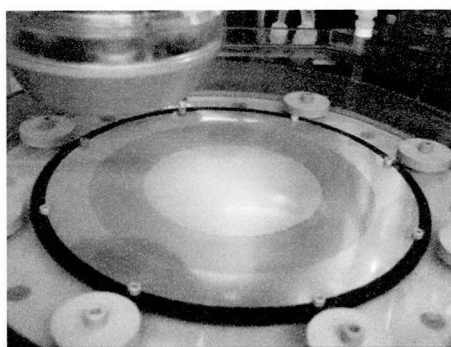


図 2.3 Pt を成膜したフッ素ゴムパッド

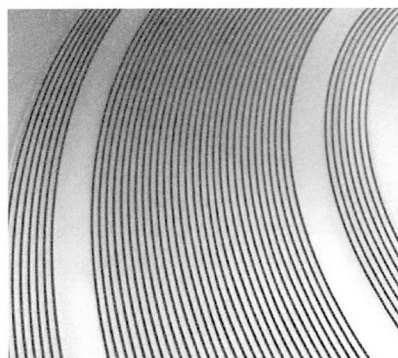
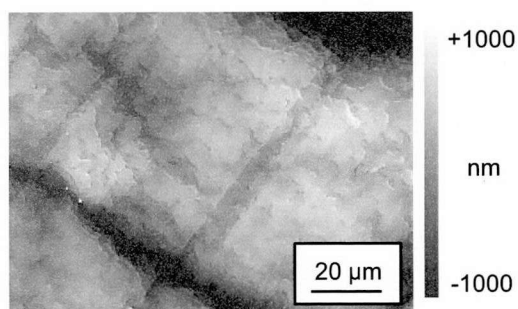
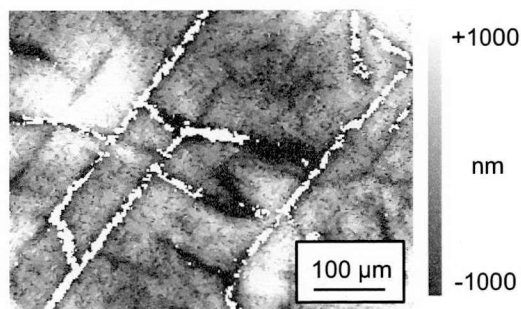


図 2.4 触媒定盤上の溝形状



P-V: 4.165 μm , rms: 0.492 μm , Ra: 0.361 μm

(a) 71 \times 53 μm^2 領域



P-V: 7.549 μm , rms: 0.750 μm , Ra: 0.556 μm

(b) 576 \times 432 μm^2 領域

図 2.5 Pt を成膜したフッ素ゴムパッド表面の位相シフト干渉顕微鏡像

2.2.2 加工速度のHF溶液濃度依存

加工速度のHF溶液濃度依存を評価した³⁾。実験条件を表2.1に示す。回転速度は定盤の回転速度を示しており、基板の回転速度は研磨軌跡の平均化を促進するため定盤に比べて1 rpm大きくしている。試料には市販の2インチn型4H-SiC(0001) 8° off-axis基板を用い、HF溶液濃度は2.5–25 mol/Lの範囲で変化させている。また、加工速度は電子天秤を用いて減損質量を測定することで算出しており、使用天秤の測定下限である0.01 mgは2インチ4H-SiC基板において1.5 nmに対応する。結果を図2.6に示す。加工速度はHF溶液濃度に依存しており、15 mol/L以上のHF溶液を用いることで加工が進行するが、2.5–10 mol/Lの範囲では加工されない。このことから、CARE法の加工機構が機械的作用ではなく、化学的作用であることが明らかである。また、これまでPt触媒によるSiC表面の酸化と、HF溶液による酸化膜の溶解というモデルが加工機構の可能性として考えられていたが、HF溶液の役割が酸化膜の溶解だけであるなら2.5–10 mol/Lの範囲で加工されないという現象を説明できないため、HF溶液そのものがPtの触媒作用下でSiCに対して化学的に作用していると考えられる。なお、以降の実験では、最大の加工速度を得られる25 mol/LのHF溶液を用いる。

表 2.1 加工条件	
試料	2インチ 4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工液	2.5–25 mol/L HF 溶液
加工時間	1 時間

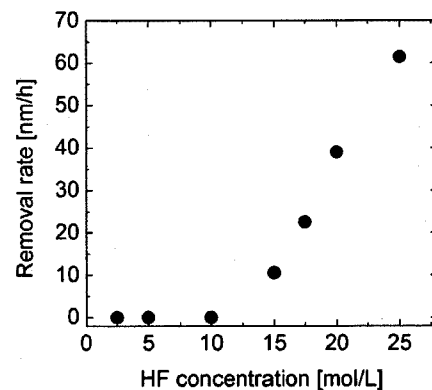


図 2.6 SiC 加工速度の HF 溶液濃度依存

2.2.3 加工後表面の評価

2インチn型4H-SiC(0001) on-axis基板 (<0.5°) と8° off-axis基板 (傾斜方向 [11-20]) を用いて平坦化加工特性を評価した^{4),5)}。加工条件を表2.2に示す。加工速度はオフ角に依存しそれぞれ2, 60 nm/hである。

表 2.2 加工条件	
試料	2インチ 4H-SiC(0001) on-, 8° off-axis 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工液	25 mol/L HF 溶液

第2章 Pt 触媒と HF 溶液を用いた触媒表面基準エッチング法

位相シフト干渉顕微鏡 (ZYGO, NewView 200CHR), 及び AFM を用いて CARE 加工後表面の表面形状を評価した. 図 2.7, 図 2.8 に各基板の加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像を示す. いずれの基板においても加工前表面に存在したスクラッチが除去され, 表面粗さ 0.1 nm rms 以下の極めて平坦な表面が得られている.

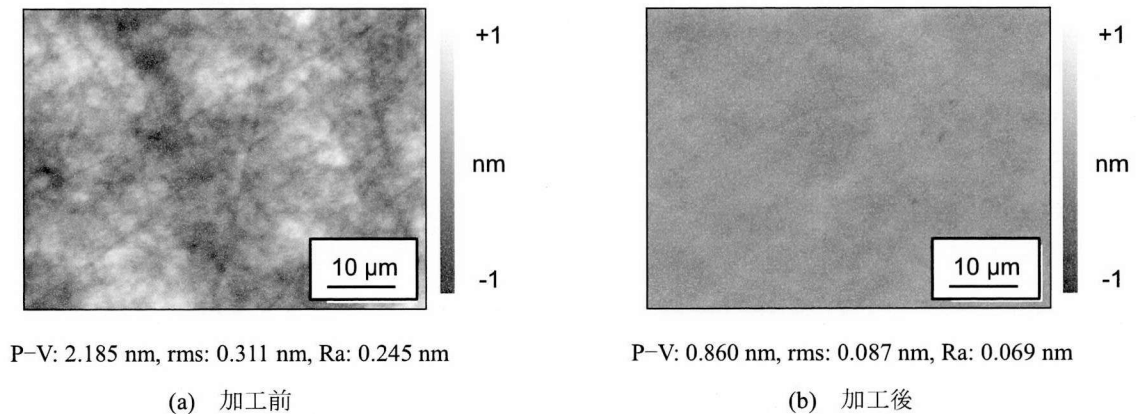


図 2.7 加工前後の 4H-SiC(0001) on-axis 基板表面の位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)

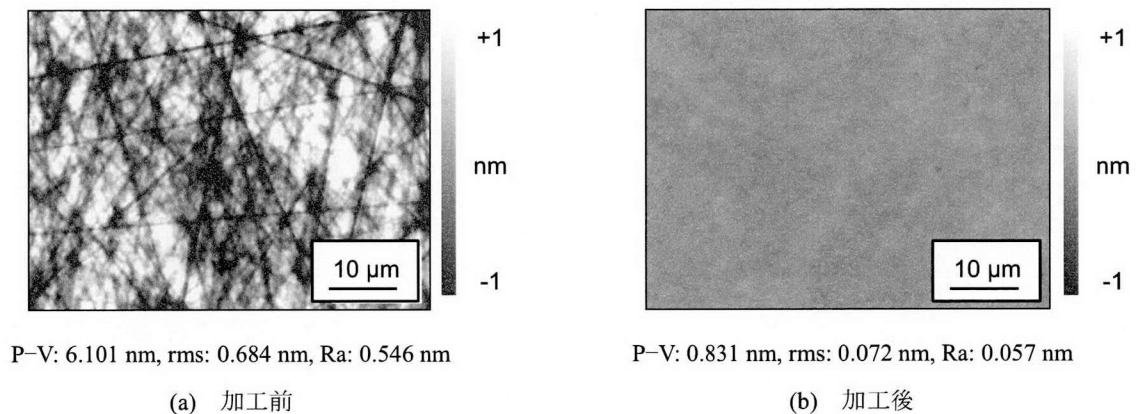


図 2.8 加工前後の 4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板表面の位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)

次に, AFM により観察し各基板の加工後表面をそれぞれ図 2.9 a, b に示す. 表面粗さはそれぞれ $0.09, 0.05 \text{ nm rms}$ であり原子レベルで平坦な表面が得られていることがわかる. また, on-axis 基板表面には 1 バイレイヤー高さの原子ステップテラス構造が観察される. 平均のテラス幅は 310 nm であることから, 観察領域の局所的な傾斜角度は約 0.05° である. さらにそのテラス幅は均一ではなく, 一層毎に周期的に変化している. 一方, 8° off-axis 基板表面にはステップテラス構造の存在は確認できない. これは, オフ角から算出される平均のテラス幅が 1.8 nm と狭く, 観察に用いた AFM の水平分解能が不十分なためである. 次節では断面 TEM 観察を用いて 8° off-axis 基板

表面の原子構造を明らかにするとともに、広狭交互のテラス幅を持つステップテラス構造について考察する。

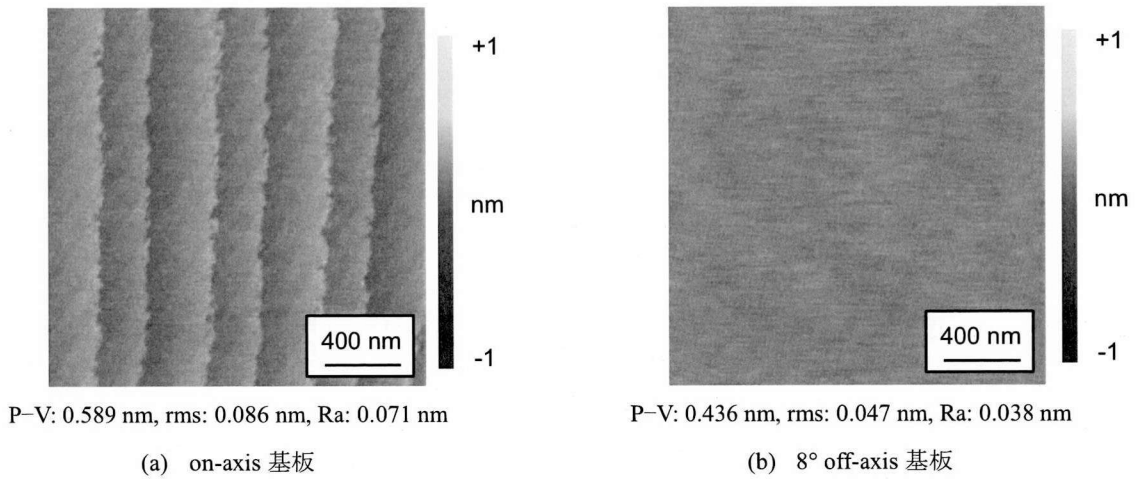


図 2.9 加工後 4H-SiC(0001) 基板表面の AFM 像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

2.3 透過型電子顕微鏡による加工後 SiC 表面の評価

2.3.1 概要

AFM では、4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板上の表面構造を観察することができない。そこで、高分解能透過型電子顕微鏡法 (High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM) を用いて表面構造を明らかにするとともに、特異的なステップテラス構造の出現メカニズムを考察する。

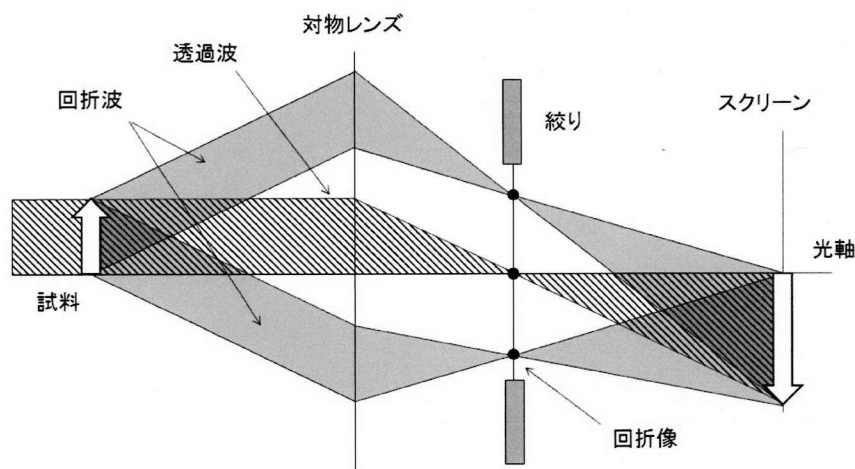


図 2.10 TEM における電子線の経路

TEM における電子線経路を図 2.10 に示す。TEM では、透過波を用いる明視野像、回折波のみを用いる暗視野像、透過波と回折波の干渉で得られる格子像を観察することができる。格子像は HRTEM によって得られ、原子配列を反映した像を比較的容易に撮影できる。しかし、一般に格子像は真の原子配列を直接反映した情報を有しておらず定性的な情報のみが得られる。一方、多数の回折波を特定条件化で干渉させた場合の格子像は構造像として区別されており、真の原子配列と一対一の対応関係を持つコントラスト像が得られる。特定条件とは、①入射ビームが TEM の光軸に平行、②入射ビームが晶帯軸に平行、③TEM の分解能に相当する大きさの対物絞りを使用する、④フォーカスを正焦点より一定量だけずらす（デフォーカス）、⑤試料が非常に薄いこと、である⁶⁾。最適なデフォーカス量は Scherzer フォーカス⁷⁾と呼ばれ、球面収差による位相のズレを補償することで構造像が得られる。ただし試料に厚みがあるため電子線が試料内で散乱を受け、最適デフォーカス量が Scherzer フォーカスからずれてしまう。そのため、HRTEM 像を定量的に解析するためには試料の厚みとデフォーカス量をパラメータとした計算機シミュレーションを行い、実際の像と比較することが有用である。

2.3.2 試料準備

CARE 加工を行った 4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板から断面 TEM 観察用試料を摘出した。表面構造を観察するためには、オフ方向である [11-20] 方向に対して垂直な $\langle 1-100 \rangle$ (m 軸) 方向から正確に観察可能な試料を作製する必要がある。そこで、収束イオンビーム (Focused ion beam, FIB) を用いたマイクロサンプリング法⁸⁾により観察用試料を作製する。

FIB は Ga を用いた金属イオン源から放出されたイオンビームをレンズ系で最小 10 nm 程度にまで集束することで、高精度に試料表面をスパッタリングすることが可能である。また、同時に化合物ガスを試料表面に吹き付けることで局所的にデポジションを行うことができる。これは試料から発生した二次電子によりガスが分解され固体成分が試料表面に堆積するためである。一般的な FIB 装置には走査イオン顕微鏡 (Scanning ion microscope, SIM) が備えられており、二次電子を検出することで表面を観察可能である。

マイクロサンプリングの各工程を図 2.11 に示す SIM 像を用いて説明する。まず FIB 装置への導入準備としてフェルトペンを用いて試料表面に簡易保護層を塗布形成し、その後に真空蒸着によってアルミニウム保護層を約 100 nm 成膜する。続いて FIB 装置へと導入し以下の操作を行う。(a) デポジションシステムを用いてタングステン保護層を形成。(b) エッチングシステムを用いて保護領域の四方を除去。(c) 試料を傾斜させて底部を切断。(d) 傾斜を戻してマイクロプローブをデポジションにより接着。(e) 支持部を切断。(f) TEM 試料ホルダに固定。(g) プローブを切断。(h) 観察領域を 50 nm 程度にまで薄化。以上の操作により HRTEM による格子像観察が可能な試料が作製可能である。しかし原子構造像を得るためには 20 nm 程度にまで薄化する必要がある。また、数 10 kV 程度の加速電圧を使用することにより導入される⁹⁾ 加工変質層を除去することが必要である。

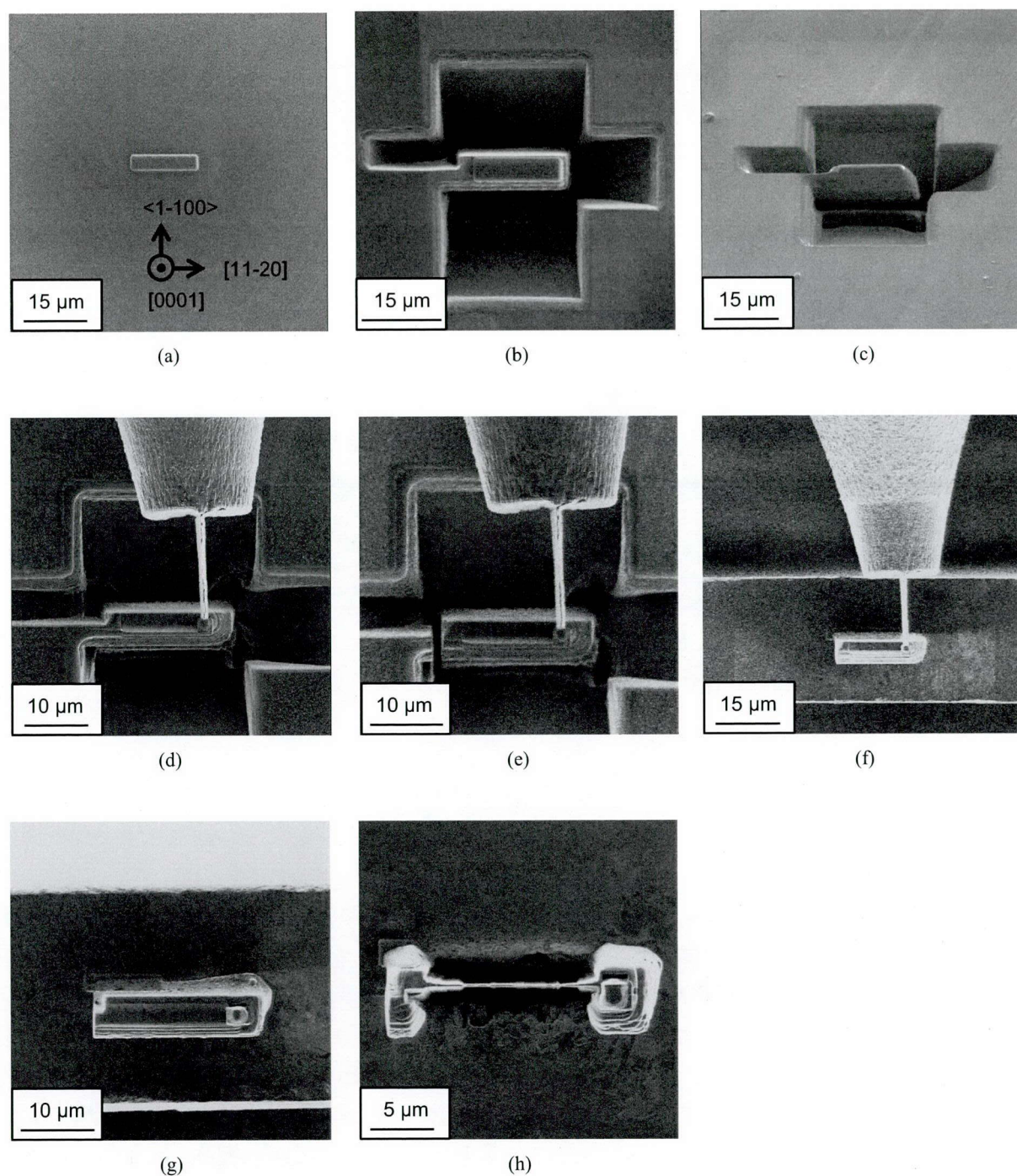


図 2.11 FIB 装置を用いたマイクロサンプリング各工程の SIM 像

そこで低速 Ar イオンミリング (Techno Org Linda, Gentle Mill IV5) によりダメージ層の除去と、更なる薄化を行う。まずは粗加工として加速電圧 1 kV、試料への入射角度 10° でイオンビームを 1 分ずつ両面に照射する。続いて加工変質層の僅少化のため加速電圧を 0.3 kV に低下させて、10 分ずつ両面に照射することで最終的な観察試料を得る。ここで、使用する TEM 試料ホルダの材質

が重要である. 一般的に使用される Cu 製ホルダを使用した場合はイオンビーム加工によりホルダがスパッタされ, 図 2.12 a に示すように TEM 試料上に全体的に付着していることがわかる. 一方, Mo 製ホルダは比較的安定でありスパッタが抑制されるため, 図 2.12 b に示すように清浄な試料表面を維持している.

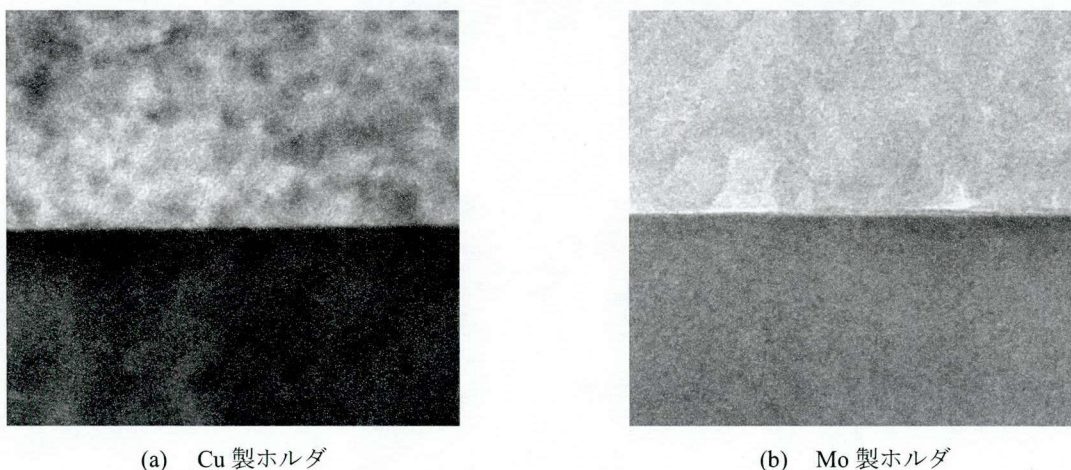


図 2.12 各材質の TEM 試料ホルダを使用したイオンミリング後断面 TEM 観察像.

2.3.3 格子像観察

試料を TEM (JEOL, JEM-2100) を用いてオフ方向に垂直な m 軸に沿って観察した結果を図 2.13 に示す¹⁰⁾. 電子源は LaB_6 , 加速電圧は 200 kV である. 図 2.13 a に示した低倍率像から保護層との界面が明瞭に確認でき, 加工後表面が原子レベルで平坦であることがわかる. 図 2.13 b に示した高倍率像では最表面まで維持された結晶格子構造が観察され, 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が形成されていることが明らかである. さらに, そのテラス幅は広狭交互であり, on-axis 基板表面に観察された構造と同様である. 以上の結果から, CARE 法によって加工した 4H-SiC(0001) 表面はオフ角に依存せず, 広いテラスと狭いテラスが交互に配列した 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造を有する. CMP 処理によって得られた表面に出現するステップテラス構造は等幅のテラスによって構成されており, このような広狭交互のテラス構造は本加工法の加工メカニズムに起因した特異な構造であると考えられる. 以下では本構造の出現原因について考察する.

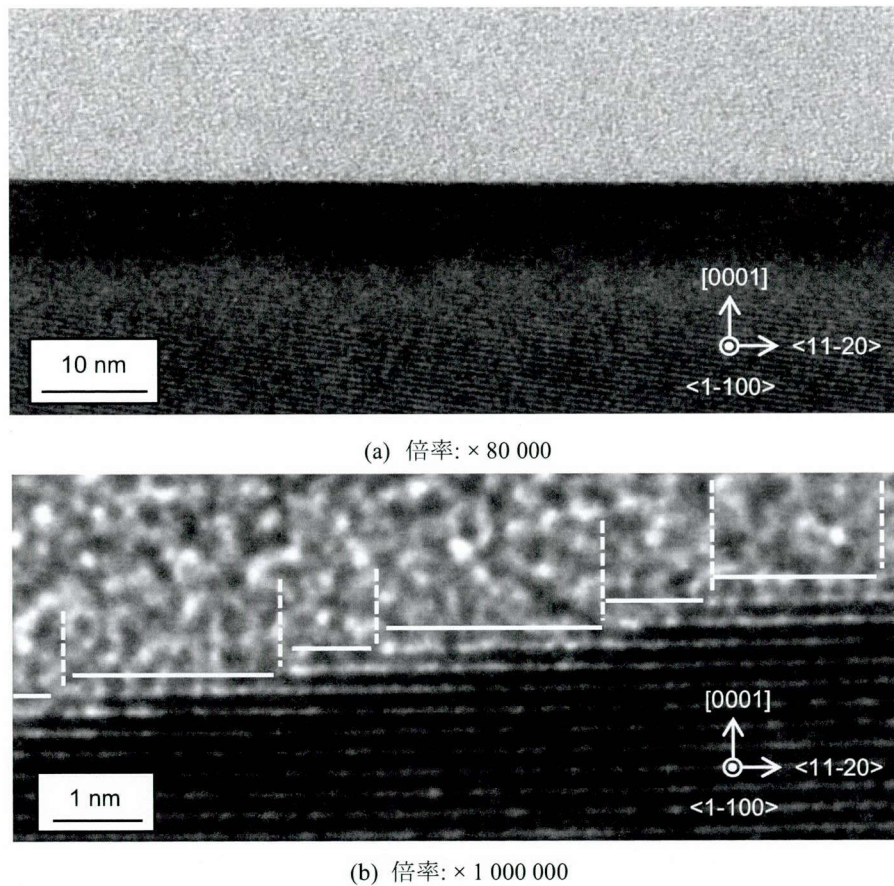


図 2.13 加工後 4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板表面近傍の断面 TEM 格子像

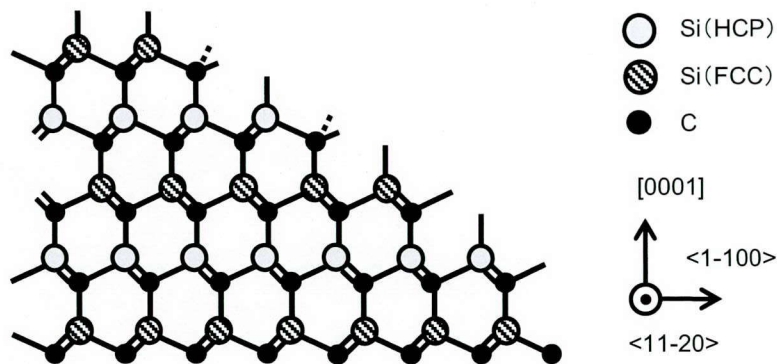


図 2.14 4H-SiC 結晶構造. 紙面垂直方向が a 軸方向.

まず, ステップテラス構造が得られることから, 本加工法の反応機構はステップ端で選択的にエッチングが進行するステップフロー型であると理解できる. ステップフロー型のエッチングにおいて各テラスのエッチング速度に違いが存在すると, 高エッチレートのテラスは幅が狭くなり, 低エッチレートのテラス幅は広くなる. そのため, 本加工法の 4H-SiC に対するエッチングレートが一層ごとに異なるということが推測される. 図 2.14 に 4H-SiC の結晶構造を示している.

4H-SiC(0001) 結晶には下層との関係に依存して2種類の原子層(HCP, FCC)が存在する。前者ではSi原子の直下にC原子が配位しており, 後者ではC原子が存在するのは3 バイレイヤー下である。第一原理計算を用いた各原子層の相対的表面エネルギーの解析では, FCC 層よりも HCP 層の表面エネルギーが大きく, 不安定であることが報告されている¹¹⁾。そのため, 狭いテラスは HCP 層, 広いテラスは FCC 層によってそれぞれ構成されていると予想される。

2.3.4 構造像観察

前項で述べた考察結果を TEM 観察により検証するためには, $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ (a 軸) に沿って構造像を取得することで図 2.14 に示すような積層構造を観察する必要がある。市販の SiC 基板はオフ角が a 軸方向に設定されているため, m 軸方向にオフ角を設定した基板を特別に準備し, TEM 観察を行った¹²⁾。観察方向はオフ方向から直角な a 軸方向であり, 加速電圧は 200 kV である。2.3.1 項に示した構造像の取得に必要な5条件のうち, ①, ②については容易に調整可能である。条件③は, 焦点面上の回折パターンを用いて調整する。回折波を必要以上に含むとコントラストが低下するため, 対物絞りを挿入し図 2.15 に示した領域に制限した。条件④を満たすためジャストフォーカス (Gaussian focus) から 80 nm ほどアンダーフォーカスにしたところコントラストが最大となった。得られた構造像を図 2.16 に示す。表面まで維持された4 バイレイヤー周期の 4H-SiC 結晶構造と表面に存在するステップテラス構造が明瞭に確認できる。ステップ高さは1 バイレイヤーであり, 広狭交互のテラス構造を有していることがわかる。ただし, 得られた構造像はコントラスト像であり, 白点が原子位置に対応するとは限らない。

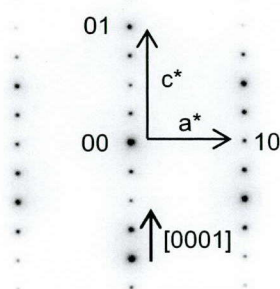


図 2.15 対物絞りをを用いて制限した領域の回折パターン

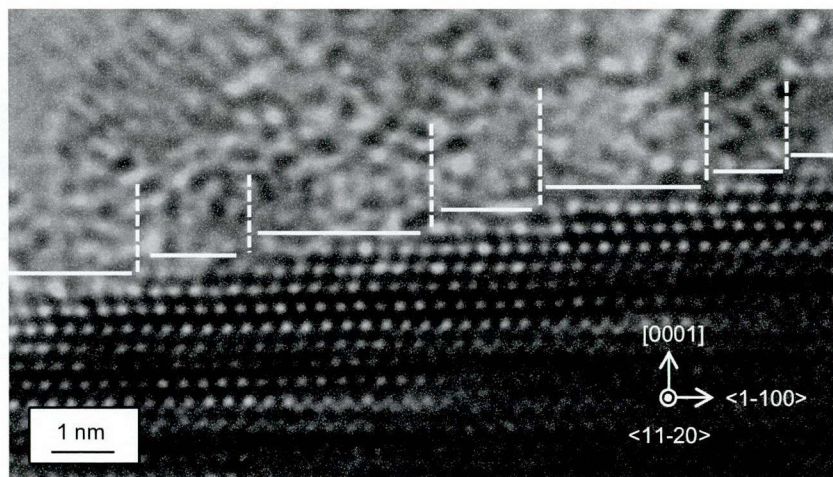


図 2.16 加工後の 4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板表面近傍の断面 TEM 構造像 ($\times 1\,000\,000$)

原子位置の同定を行うため, マルチスライス法^{6), 13)}に基づく計算機シミュレーションを行った。試料厚さを 10, 20, 25, 30, 40 nm とし, デフォーカス量をオンフォーカス位置から 3 nm ずつ±

384 nm の範囲として解析した。一例として、試料厚さを 20 nm とし、デフォーカス量を 30 nm ずつずらした場合の一連のシミュレーション像を図 2.17 に示す。原子位置がデフォーカス量の変化に伴い白黒反転していることがわかる。なお、デフォーカス量を 60 nm としたときが Scherzer フォーカスに最も近い。コントラストが最大となったのはデフォーカス量が 84 nm のときである。解析像と観察像を対応させるため、図 2.16 で示した観察像からそれぞれ -30, -10, 10 nm デフォーカスさせた際の観察像を図 2.18 に示す。一連の観察像を、各試料厚さにおけるシミュレーション像と比較したところ、試料厚さ 20 nm におけるシミュレーション像（図 2.19）と最も良く一致している。以上の結果から、観察領域における試料厚さは約 20 nm であり、デフォーカス量 84 nm におけるシミュレーション像で白点は原子位置に対応することから、図 2.16 中の白点は同様に原子位置に対応することがわかる。観察像を 4H-SiC の結晶構造と照らし合わせると、広いテラスは FCC 層、狭いテラスは HCP 層により構成されている。これは前述の計算結果と一致しており、FCC 層と HCP 層との安定性の違いが広狭交互のテラス幅の出現理由であると結論付けられる。

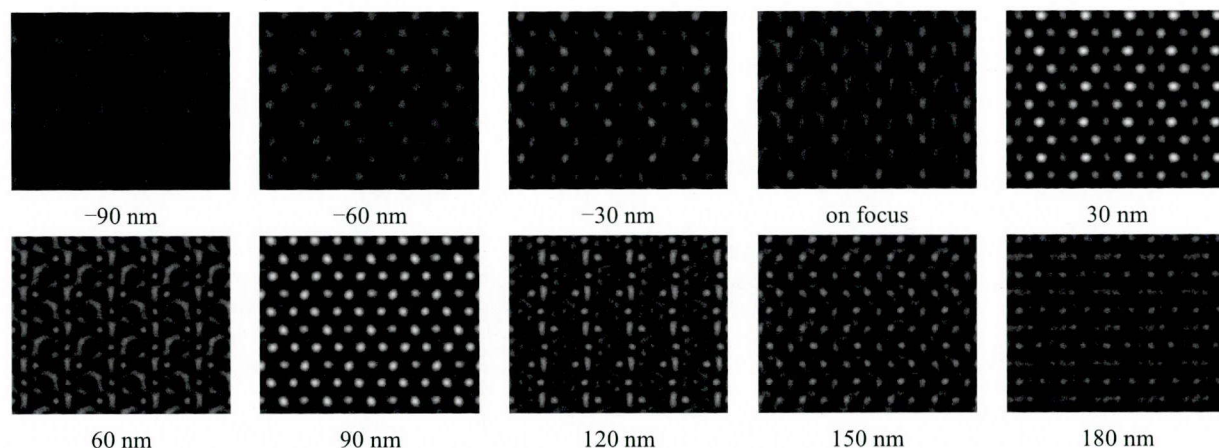


図 2.17 マルチスライス法に基づく解析結果。試料厚さを 20 nm としたときの各デフォーカス量におけるコントラスト像

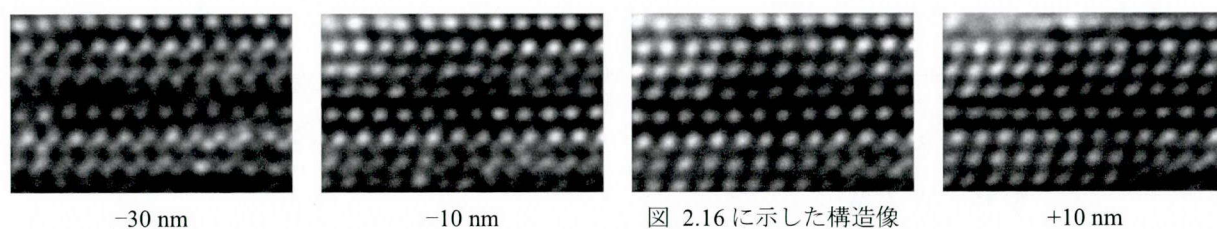


図 2.18 コントラストが最大となる観察位置からデフォーカス量を任意量ずらした際の観察像

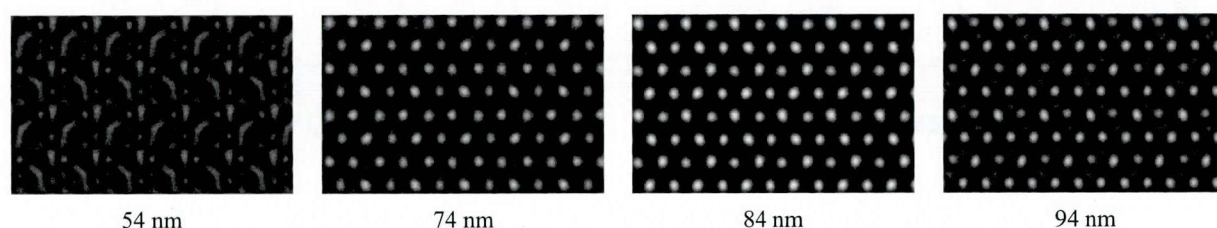


図 2.19 試料厚さ 20 nm としたときの各アンダーデフォーカス量におけるシミュレーション像

2.4 反応経路の解析

2.4.1 概要

前節までに、Pt 触媒と HF 溶液を用いた CARE 法により SiC 基板が平坦化可能であることを示した。しかし詳細な反応メカニズムや触媒作用は未解明であり、高能率化や加工特性の安定化を行うに当たって大きな障壁である。そこで、第一原理分子動力学計算を用いて反応経路を解析した結果について述べる。

2.4.2 XPS 測定を用いた表面終端種の同定

第一原理計算を用いて信頼度の高い結果を得るためには、現実に即したモデリングを正確に行う必要がある。そこでまず、X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, ULVAC, PHI Quantum 2000) を用いて SiC 表面の終端種を調査した。X 線源は Al K α ($E = 1486.6$ eV), 試料への入射角は 45° とした。試料には 4H-SiC(0001) 4° off-axis 基板を 2 枚用い、一方は CARE 加工を 10 分間、もう一方は CMP 加工を行った後、HF 溶液に 10 分間浸漬した。

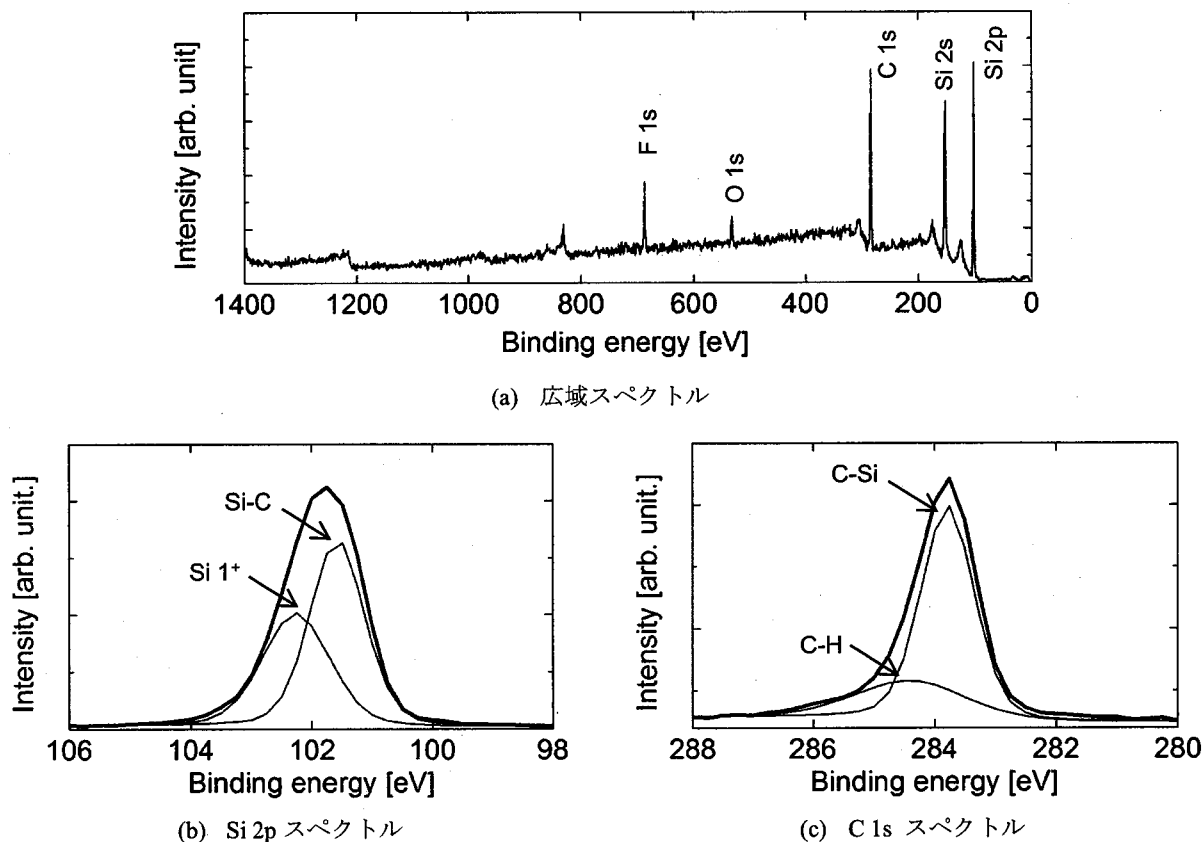


図 2.20 CARE 加工後 4H-SiC(0001) 4° off-axis 基板の XPS スペクトル

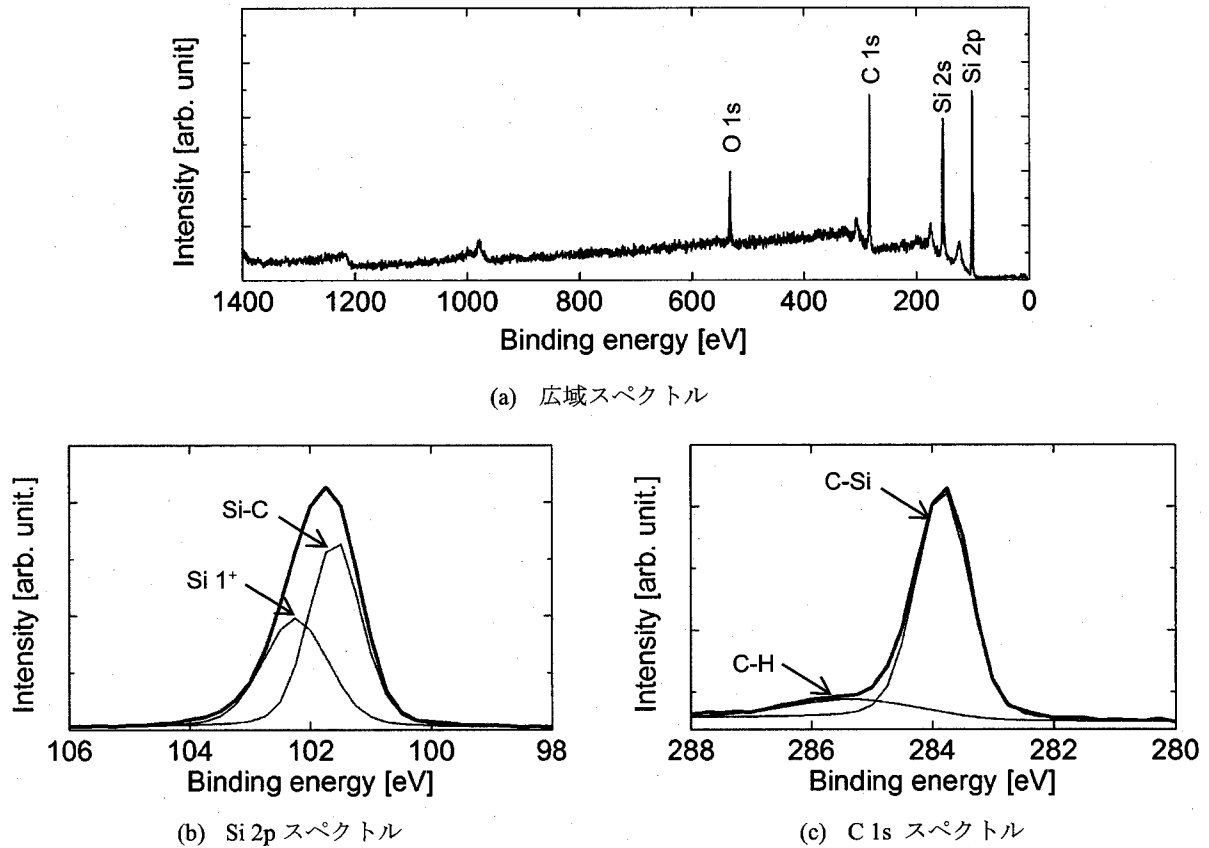


図 2.21 HF 溶液浸漬 4H-SiC(0001) 4° off-axis 基板の XPS スペクトル

表 2.3 各処理後の表面終端種存在比 (%)

表面処理	OH 終端	F 終端
CMP + HF 浸漬	100	0
CARE	37	67
CARE + 純水洗浄	39	61
CARE + SPM 洗浄	42	58

図 2.20, 図 2.21 に各基板表面から得られた広域, Si 2p, C 1s スペクトルを示す. 双方の C 1s スペクトルには C-H 結合に起因するピークが存在していることから, 処理工程に関わらず表面 C 原子は H 終端であると考えられる. また, いずれの Si 2p スペクトルにも表面終端結合に起因する Si ¹⁺ ピークが同様に存在している. 一方広域スペクトルを比較すると, OH 終端に起因するピークは双方の試料で確認できるが, F 終端に対応するピークは CARE 加工後表面にのみ存在することがわかる. さらに F 終端の安定性を評価するため, CARE 加工後基板を純水, または硫酸・

過酸化水素水混合液 (SPM) により 10 分間洗浄し、再度 XPS 測定を行った。O 1s, F 1s 各ピークから得られた各終端の存在比を表 2.3 にまとめて示す。いずれの洗浄処理後も CARE 加工後表面には F 終端が安定に存在しており、HF 溶液への浸漬処理を施した表面とは明らかに異なる。

以上の結果から、CARE 加工表面は OH または F 終端であり、反応経路には Pt 触媒の作用により表面 Si 原子が F 終端される過程が含まれるといえる。このことから反応機構は HF 分子の解離吸着であると予想し、SiC 表面のエッチングについて計算機シミュレーションを用いることで反応経路を検討する。

2.4.3 第一原理分子動力学計算を用いた反応経路の解析

解析の第一段階として、触媒の存在を考慮しない反応過程の解析が Pho らによって行われた¹⁴⁾、¹⁵⁾。本研究では、第一原理分子動力学シミュレーションプログラムである STATE (Simulation Tool for Atom Technology) -senri^{16), 17)} を用いた。計算は一般化密度勾配近似¹⁸⁾を用いた密度汎関数法^{19), 20)}に基づいて行った。電子-イオンの相互作用はウルトラソフト擬ポテンシャル法²¹⁾により表現される。エネルギーが最小となる反応経路と鞍点は climbing-image nudged-elastic band 法^{22), 23)}を用いて調べた。波動関数と電子密度のカットオフエネルギーはそれぞれ 25 Ry, 225 Ry とし、平面波基底により展開した。k 点 (逆格子点) メッシュは 3×2 とした。図 2.22 に計算に用いた繰り返しスラブモデルを示す。スラブモデルは $6.2 \times 9.3 \times 21.2$ Å の長方形のスーパーセルとステップの方向 (図 2.22 では紙面に垂直方向) に 2 つのユニットを配した 4 バイレイヤー高さの 3C-SiC(111) で構成されており、モデル中のステップテラス構造は Si(221) 面と等価である。スラブ間の真空領域は約 8.35 Å とする。加工に用いた 4H-SiC に比べて比較的単純な繰り返し構造を持つ 3C-SiC を用いたが、最表面層のステップ近傍における原子配列はポリタイプによらず同一であり、エッチング過程の解析は可能であると考えられる。

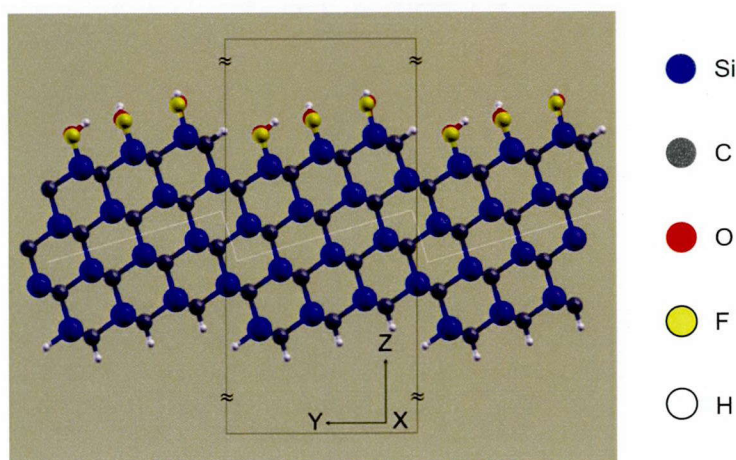


図 2.22 計算に用いた繰り返しスラブモデル

前項の結果から CARE 加工表面の Si 原子終端種は OH または F である。まずは、加工起点となる表面 Si 原子位置とその終端種を同定する。ステップ端 Si 原子に HF 分子が吸着する際のエネルギー障壁高さを、終端種を OH または F として解析した結果を表 2.4 に示す。なお、参考としてテラス上の Si 原子についても計算を行ったが、OH 終端原子に関しては安定な吸着状態が存在しない。表より、テラス上原子よりステップ端原子のほうが吸着されやすいことがわかる。また、ステップ端の OH 終端原子に吸着する場合の障壁は 2.0 eV であるのに対し、F 終端では 1.25 eV と小さいことから F 終端されたステップ端の Si 原子が加工起点であると考えられる。

表 2.4 各 Si 原子に HF 分子が解離吸着する際の障壁高さ

	OH 終端	F 終端
ステップ端 Si 原子	2.0 eV	1.25 eV
テラス上 Si 原子		1.8 eV

F 終端のステップ端 Si 原子が持つ 3 つの Si-C 結合をそれぞれ HF 分子が解離吸着することで切断されるとして、その反応障壁を解析した結果を図 2.23 に、反応経路を図 2.24 に示す。1 つ目の結合が切断される際には HF 分子が解離し、解離した F 原子の Si 原子への吸着過程と（図 2.24 b）、プロトンの C 原子への移動（図 2.24 c）に対応する 2 つの障壁ピークが存在することがわかった。最大値は 2 つ目のピーク値である 1.8 eV である。第 2、第 3 の Si-C 結合が切断される際も同様に HF 分子の解離吸着反応が進行するが、そのエネルギー障壁はそれぞれ 1.6、1.2 eV といずれも 1.8 eV 以下である。上記のような反応経路により SiC のエッチング反応が進行すると予想される。

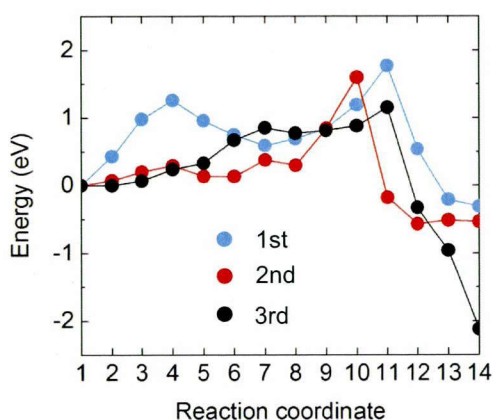


図 2.23 F 終端ステップ端 Si 原子が 3 つの HF 分子の解離吸着により切断される際の反応障壁

第2章 Pt 触媒と HF 溶液を用いた触媒表面基準エッチング法

次に、触媒存在下での反応経路を明らかにするために、Pt 触媒が SiC 表面近傍に存在するモデルを用いて解析を行った。一つ目の Si-C 結合が切断される際の第一ピーク付近での反応障壁を図 2.25 に示す。HF 分子がステップ端 Si 原子に吸着する際に Pt がプロトンを受け取っており (図 2.25 c), このときの障壁値は 0.5 eV と触媒非存在下の 1.25 eV に比べて大きく減少することがわかった。続いて、第二ピーク付近の反応経路についての解析結果を図 2.26 に示す。第一ピーク付近の反応過程により F 原子が吸着した Si 原子と結合を成す C 原子に対してプロトンが吸着することで、Si-C 結合が切断されている。しかし、このときの障壁高さは 1.6 eV と大きく、実際の反応経路を反映していないと考えられる。触媒の影響を考慮した解析については今後詳細な検討が必要である。

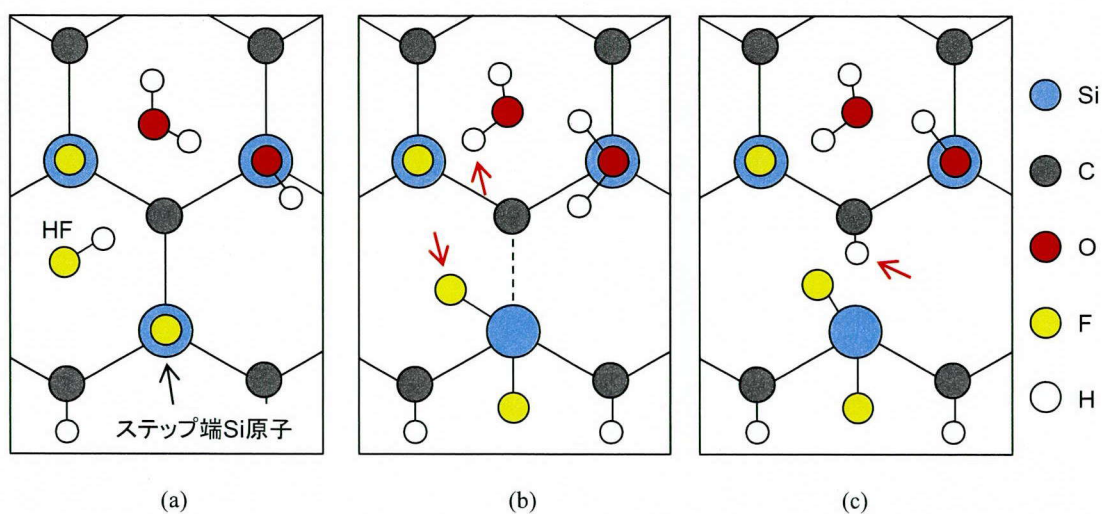


図 2.24 一つ目の HF 分子が解離吸着する際の反応経路

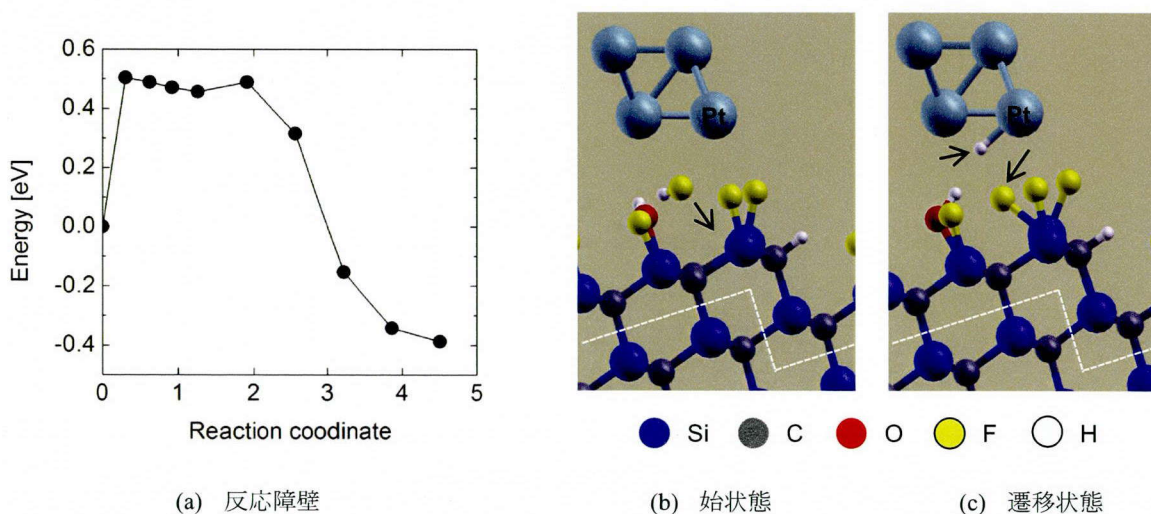


図 2.25 触媒存在下での 1 つ目の HF 分子が解離吸着する過程における第一ピーク付近の反応障壁

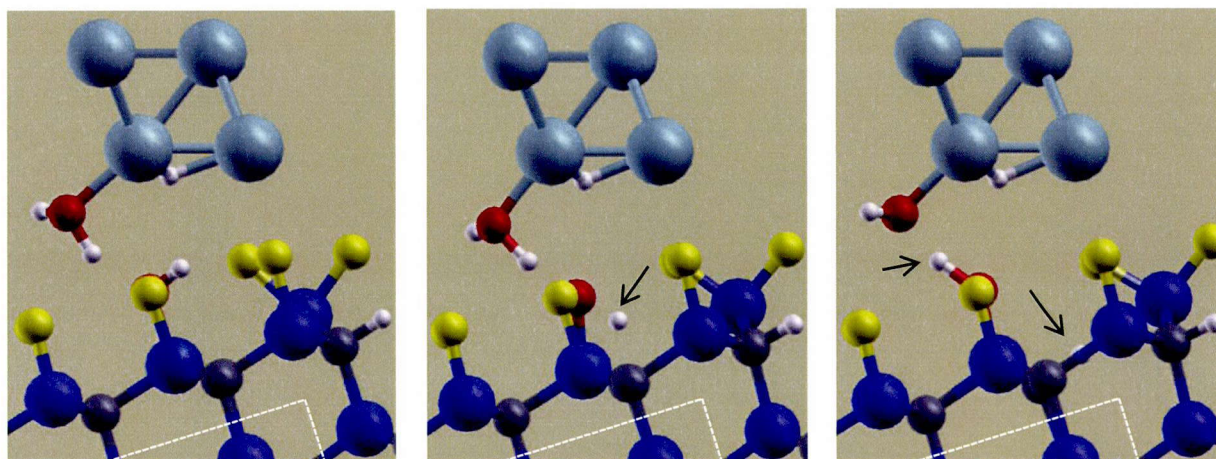


図 2.26 触媒存在下での 1 つ目の HF 分子が解離吸着する過程における第二ピーク付近の反応経路

2.5 結言

本章では、Pt 触媒と HF 溶液を用いた 4H-SiC 基板の平坦化加工を行い、AFM や TEM を用いて加工後表面の特異的なステップテラス構造の解析を行った。また、計算機シミュレーションによる反応過程の検討が Pho らによって行われた結果を示した。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

- (1) Pt 触媒と HF 溶液を用いた CARE 法について述べ、4H-SiC 基板の平坦化加工を行った。加工後表面は原子レベルで平坦かつ、結晶性に優れていることを示した。
- (2) 集束イオンビーム装置を用いたマイクロサンプリング法により加工後 4H-SiC(0001) 8° off-axis 基板から断面 TEM 観察試料を作製した。さらに、低速 Ar イオンビーム法により試料表面のダメージ層を除去した。
- (3) AFM と高分解能 TEM を用いた観察から、加工後 4H-SiC 基板表面にはオフ角に依存せず広狭交互の 1 バイレイヤーステップテラス構造が存在することを示した。また、マルチスライス法に基づく計算機シミュレーション結果を参照し、広いテラスは FCC 層、狭いテラスは HCP 層によって構成されていることを明らかにした。
- (4) XPS 測定を用いることで、加工後 4H-SiC 基板の表面 Si 原子の終端種は F または OH であることを明らかにした。HF 溶液への浸漬のみでは F 終端は形成されないため、Pt 触媒の効果による F 原子の吸着過程が存在することを示した。

(5) 第一原理分子動力学計算による反応過程の解析を行い、F 終端されたステップ端 Si 原子が加工起点であることが明らかにされた。また、CARE 法のエッチング機構が HF 分子の解離吸着であるとして反応障壁を解析し、触媒非存在下での反応障壁は 1.8 eV であることが示された。

参考文献

- 1) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata, and K. Yamauchi, *J. Electron. Mater.* **35**, L11 (2006).
- 2) 日本材料科学会編, 先端材料シリーズ 表面処理と材料, 裳華房 (1996).
- 3) A. Isohashi, Y. Sano, T. Okamoto, K. Tachibana, K. Arima, K. Inagaki, K. Yagi, S. Sadakuni, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum*, submitted.
- 4) T. Okamoto, Y. Sano, H. Hara, T. Hatayama, K. Arima, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni, K. Tachibana, Y. Shirasawa, H. Mimura, T. Fuyuki, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum* **645**, 775 (2010).
- 5) 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).
- 6) 日本表面科学会編, 透過型電子顕微鏡, 丸善株式会社 (1999).
- 7) O. Scherzer, *J. Appl. Phys.* **20**, 20 (1949).
- 8) J. Szot, R. Hornsey, T. Ohnishi, and S. Minagawa, *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 575 (1992).
- 9) K. Kataoka, Y. Kimoto, K. Horibuchi, T. Nonaka, N. Takahashi, T. Narita, M. Kanechika, and K. Dohmae, *Surf. Interface Anal.* **44**, 709 (2012).
- 10) S. Sadakuni, N. X. Dai, Y. Sano, K. Arima, K. Yagi, J. Murata, T. Okamoto, K. Tachibana, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum* **679**, 489 (2011).
- 11) H. Hara, Y. Morikawa, Y. Sano, and K. Yamauchi, *Phys. Rev. B* **79**, 2 (2009).
- 12) P. V. Bui, S. Sadakuni, T. Okamoto, R. Sagawa, K. Arima, Y. Sano, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum* **717**, 873 (2012).
- 13) J. M. Cowley and A. F. Moodie, *Acta Crystallographica* **10**, 609 (1957).
- 14) P. V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Curr. Appl. Phys.* **1** (2012).
- 15) K. Inagaki, B. V. Pho, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Mater. Sci. Forum* **717**, 581 (2012).
- 16) Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* **51**, 802 (1995).
- 17) Y. Morikawa, *Phys. Rev. B* **3**, 033405 (2001).
- 18) J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 19) P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- 20) W. Kohn, and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- 21) D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
- 22) G. Mills, H. Jonsson, and G. K. Schenter, *Surf. Sci.* **324**, 305 (1994).
- 23) G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).

第3章 遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法の提案

3.1 緒言

前章では、Pt 触媒と HF 溶液を用いた CARE 法により SiC を原子レベルで平坦化可能であることを示した。また、分子動力学法を用いた計算機シミュレーションにより、その反応機構は Pt 触媒の存在下における HF 分子の解離吸着反応であることが示された。本章では、このような反応機構を参考として、遷移金属触媒と純水を用いた CARE 法を提案するとともに、SiC, GaN, 石英ガラスに対する加工特性を評価する。

3.2 遷移金属触媒と純水を用いた化学研磨法の提案

Pt 触媒と HF 溶液を用いた CARE 法は優れた平坦化性能を有する。しかし、HF 溶液は強い毒性、腐食性を有しており、一部半導体電子デバイスプロセスへは適用できないため、HF 溶液を必要としない加工系の開発が重要事項である。第一原理分子動力学計算を用いた解析により、本加工法ではステップ端 Si 原子の Si-C 結合が HF 分子の解離吸着に伴い切断されることでエッチングが進行することが示された。そこで、エッチング反応において主要な役割を担う HF 分子を、 H_2O 分子によって代替した CARE 法を提案する。

Pt 触媒の作用は HF 分子の解離を促進することにあることが示されたが、Pt を含む多くの遷移金属（遷移元素）は不完全に占有された d 電子軌道の働きにより、このような分子の解離反応に対する触媒作用を持つ¹⁾。これは s, p 軌道に比べて d 軌道は量子数が大きく、d バンドの状態密度が大きいことにより分子との反応性が強いと説明できる^{2), 3)}。例えば CO 分子が金属表面へ解離を伴う吸着を行う際^{4) - 6)}、CO 分子の最高被占軌道 (Highest occupied molecular orbital, HOMO) である 5σ 軌道から金属原子の不完全に占有された d 軌道への電子供与が起こる (σ 供与, 図 3.1 a)。また、金属原子の占有された d 電子から CO 分子の最低空軌道 (Lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) である $2\pi^*$ 軌道への電子供与が起こる (π 逆供与, 図 3.1 b)。 $2\pi^*$ 軌道

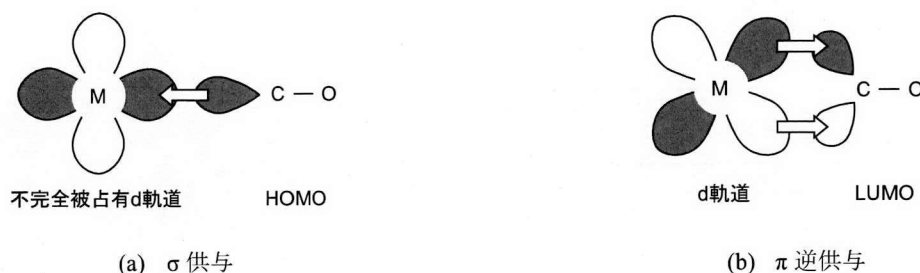
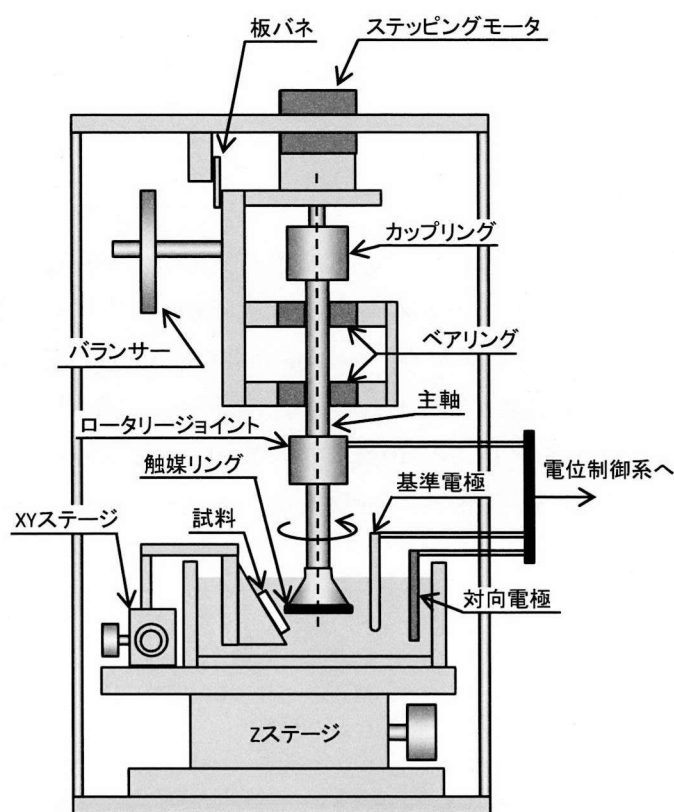


図 3.1 遷移金属上への CO 分子の解離吸着における電子供与

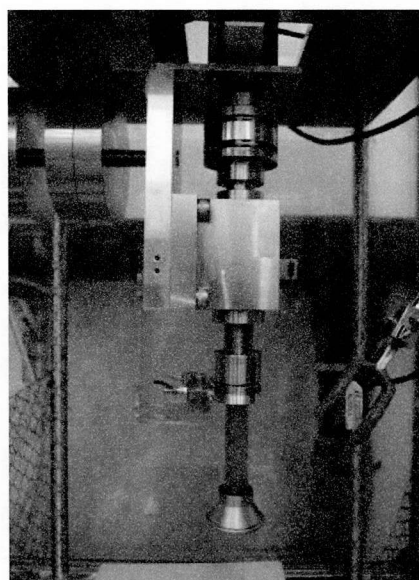
は反結合性軌道であるため、分子が解離する。このようなことから、解離吸着の度合いは d 軌道と分子軌道との相対的なエネルギー差によって定性的に整理でき^{7)~9)}、 H_2O 分子に対して適当な遷移金属を触媒として適用することで加工が進行すると考えられる。HF 溶液を用いた加工系では Pt 以外の遷移金属を触媒として適用することは困難であるが、純水中であれば多様の選択肢が存在する。以下では基礎実験を行い、遷移金属触媒を用いた CARE 法の加工特性を評価する。

3.3 局所領域加工装置の開発

最適な触媒材料を探索し、また加工特性を評価するためには膨大な回数の実験を行う必要があると予想される。前章では平坦化加工装置を用いて実験を行なったが、装置のセットアップや溶液の交換に時間を要し、また装置性能の関係で圧力、回転速度は穏やかな条件を選択することが必要となっている。そこで、能率性と再現性を重視した基礎的な実験装置の開発を行った。



(a) 概略図



(b) 外観図



(c) 加工ヘッド部拡大図

図 3.2 局所領域加工装置

装置構成を示す概略図と外観図を図 3.2 に示す。本装置は平坦化を目的としておらず、触媒を成膜した O リングを回転させながら試料表面に接触させることで、試料の局所的領域のみを加工するものである。振れを抑制するため主軸は 2 段のベアリングによって固定されており、触媒リングを取り付けるヘッド部との接続部分はテーパ形状とすることで脱着ごとに発生する位置ずれを抑制している。触媒リングの母材には P44 規格サイズ（外径 50.7 mm，太さ 3.5 mm）のフッ素ゴム製 O リングを用い、マグネトロンスパッタリング法により触媒金属を成膜する。荷重の印加は、X ステージを操作し試料を O リング方向へ移動させることで行い、レーザー変位計を用いて触媒リングの移動量を測定することで制御する。触媒リングの移動中心には板バネを採用しており、滑らかで精密な荷重制御が可能である。触媒リングは、ロータリージョイントを介して電氣的にポテンショスタットへと接続されており、後述する三電極系セルでの電位制御が可能である。

3.4 加工速度の触媒材料依存

前述のように様々な遷移金属が触媒材料として有効であると考えられる。ここでは、各遷移金属をその表面への分子の吸着特性で分類して表 3.1 に示す。グループ A には d 軌道の空位準位が多い 4-6, 8 族の元素が属する。グループ B に分類される 9, 10 族には 1 から 3 の空位準位が存在する。グループ D やグループ E に属する Au や Ag などでは d 軌道が占有されており、多くの分子は吸着しない。このことからグループ A や B に属する遷移金属は本加工法における触媒として有効に機能すると考えられる。

表 3.1 化学吸着特性による遷移金属の分類^{10), 11)}

グループ	族	元素記号	分子種						
			O ₂	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	CO	H ₂	CO ₂	N ₂
A	4, 5, 6, 8	Cr, Fe, Mo など	+	+	+	+	+	+	+
B ₁	9, 10	Ni, Co	+	+	+	+	+	+	-
B ₂		Pt, Pd など	+	+	+	+	±	-	-
C	7, 11	Cu, Mn	+	+	+	+	-	-	-
D	11	Au	-	+	+	-	-	-	-
E	11, 12	Ag, Zn など	+	-	-	-	-	-	-

+: 吸着する, -: 吸着しない, ±: 吸着しても弱いあるいは条件による

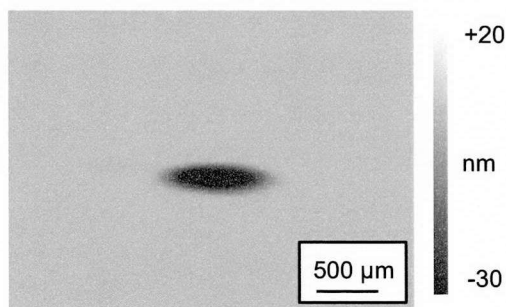
各グループから 1 元素ずつを触媒材料として用い、純水中で局所領域加工装置を用いて加工速度を評価した。実験条件を表 3.2 に示す。試料には SiC(0001), GaN(0001) を用いており、加工速度の違いを考慮して実験時間は SiC, GaN 各基板においてそれぞれ 1, 3 時間としている。接触圧力

第3章 遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法の提案

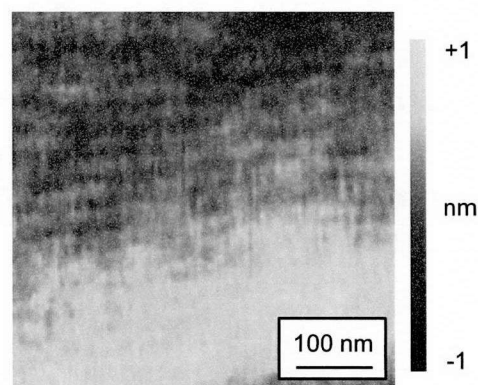
については平均的な加工痕面積である約 $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$ を接触面積として計算した. Pt を用いて GaN 表面の加工を行った際の加工痕の一例を図 3.3 に示す¹²⁾. Pt が接触した楕円形の領域のみが加工されている. また, 加工痕内を観察した AFM 像にはステップテラス構造が確認でき, 局所的に触媒表面を基準面としたエッチングが進行していることがわかる.

表 3.2 加工条件 (局所領域加工装置)

試料	4H-SiC(0001) 4° off-axis, GaN(0001)
触媒	Cr, Ni, Pt, Cu, Au, Ag
接触圧力	2000 hPa
回転速度	24 rpm
加工時間	1 時間 (SiC), 3 時間 (GaN)
加工液	純水



(a) 位相シフト干渉顕微鏡像 ($3.5 \times 2.6 \text{ mm}^2$)



(b) AFM 像 ($1 \times 1 \text{ μm}^2$)

図 3.3 局所領域加工装置で加工を行った GaN(0001) 基板の加工痕

加工速度の触媒材料依存性を図 3.4 に示す. SiC, GaN いずれにおいても複数種類の遷移金属において加工が進行しており, 純水中での遷移金属を用いた CARE 法によるエッチングが可能であることが明らかである. また, 化学吸着特性と加工速度の間には明らかな相関があり, グループ A, B₁, B₂ に属する Cr, Ni, Pt を用いた場合は加工が進行し, 一方でグループ D または E に属する Au や Ag を使用した場合は, 加工が全く進行しない. 以上の結果は, CARE 法において触媒が H₂O 分子の解離を促進していると強く示唆するものである. なお, d 軌道が完全に占有されている Cu において加工が進行しているが, これは表面が僅かに酸化したことで d 軌道に空準位が生じたことが原因と考えられる¹³⁾. また, SiC, GaN における加工速度の依存性は類似の傾向を示しており, 同等のメカニズムで加工が進行していると考えられる.

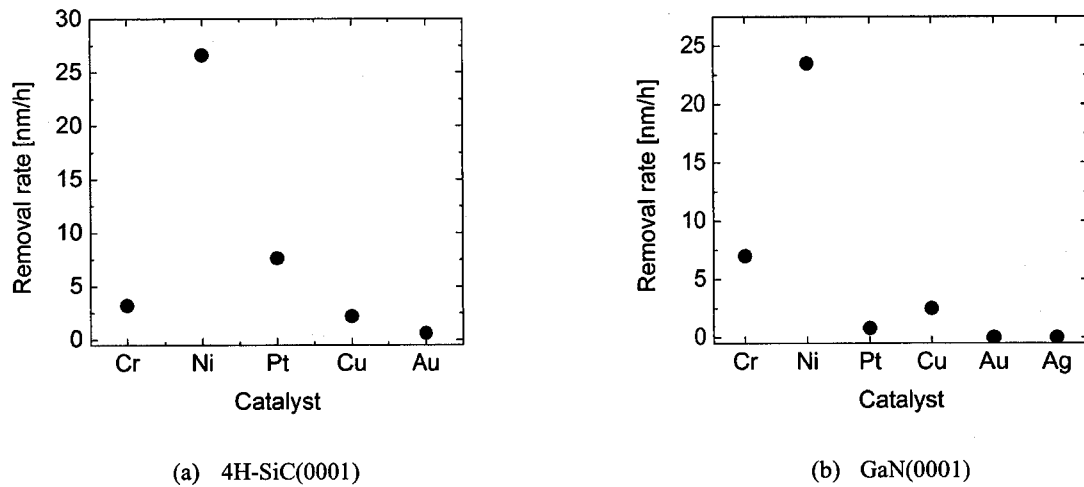


図 3.4 各被加工物における加工速度の触媒材料依存

3.5 第一原理分子動力学計算による反応過程の解析

3.5.1 概要

遷移金属触媒と純水を用いた CARE 法の反応過程が、大上らによって第一原理分子動力学計算を用いて解析された^{14), 15)}。本解析では、GaN を加工対象として選択し、H₂O 分子の解離吸着反応、いわゆる加水分解反応によりエッチングが進行する際の反応経路とそのエネルギー障壁が明らかにされている。計算手法、条件は第2章で用いたものと同様である。なお、GaN 結晶はウルツ鉱構造 (2H) であるがより単純な閃亜鉛鉱構造 (3C) と比較すると、Ga-N 結合1個あたりのエネルギー差は 0.014 eV と無視できるほどであるため¹⁴⁾、本解析では閃亜鉛鉱型の GaN 結晶をモデルとして用いている。

3.5.2 表面の終端構造

表面 Ga 原子の終端構造について検討した。Ga 原子が OH 終端あるいは H 終端された場合の形成エネルギーを、横軸を表面 Ga 原子が終端されている割合として図 3.5 に示す。図より、いずれの終端種においても Ga 原子が 4 個に 3 個の割合で終端された構造が安定であり、OH 終端の場合が最安定である。Ga-N 結合は Ga 側から 3/4 価、N 側から 5/4 価の電子を出し合うことで形成されているため、3/4 の割合で OH 終端されることで電子の収支が合うためだと考えられる。また、終端されていない Ga 原子に H₂O が吸着するとより安定化することがわかる。終端されていない Ga 原子の位置を図 3.6 中の位置 A、あるいは位置 B としたときの H₂O 吸着有無によるエネルギー差を表 3.3 に示す。H₂O が吸着することで顕著に安定化しており、また、位置の差による影響はほとんどないことがわかる。以降は、表面 Ga 原子が 3/4 の割合で OH 終端され、残り 1/4 の Ga 原子には H₂O が吸着した構造を用いる。

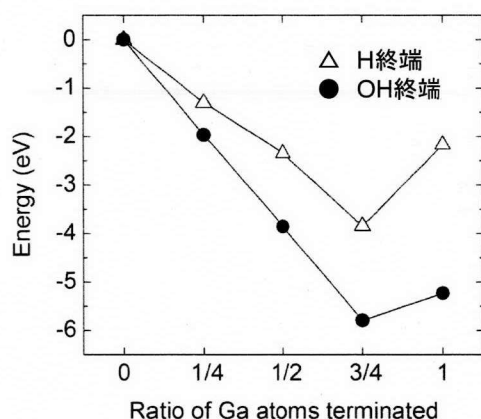


図 3.5 表面 Ga 原子の終端割合と終端種の違いによるエネルギー差

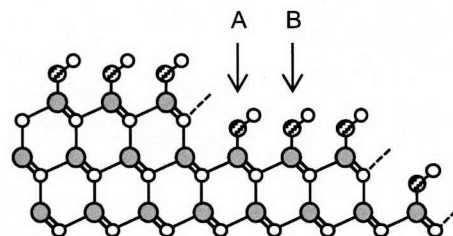


図 3.6 GaN(0001) 表面上への H_2O 分子の吸着位置

表 3.3 H_2O 吸着の有無と吸着サイトの違いによるエネルギー差

H_2O 吸着	有	有	無	無
非終端位置	ステップ横	テラス上	ステップ横	テラス上
エネルギー差 (eV)	0	0.0125	1.9384	2.3475

3.5.3 反応障壁の解析

ステップ端の Ga 原子を H_2O 分子の解離吸着により除去する際の反応障壁を図 3.7 に示す。ただし触媒の効果は考慮していない。図中 a-f 点における構造をそれぞれ図 3.8 a-f で示している。図 3.7 より、反応経路において反応障壁が 3 箇所ある。第一ピークに対応する b 点では H_2O 分子がステップ端 Ga 原子に吸着するとともに、Ga-N 結合を切断している。その後 c 点においてプロトンが隣接の N 原子に移動している。新たな H_2O 分子による同様の解離吸着プロセスが d, e 点で見られ、第三ピークである f 点では最後の Ga-N 結合が切断されている。反応生成物である $\text{Ga}(\text{OH})_3$ が脱離した g 点が終状態である。エネルギー障壁の最大値は d 点における 1.49 eV であり、これは HF/SiC 系における計算結果から得られた最大障壁高さ 1.8 eV よりも小さい。触媒の効果を含めた計算は未検討であるが、触媒の存在下で十分に進行しうる反応であると考えられる。

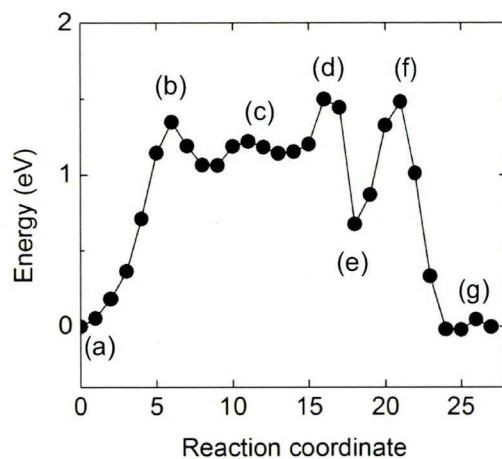


図 3.7 Ga-N 結合切断に要するエネルギー障壁

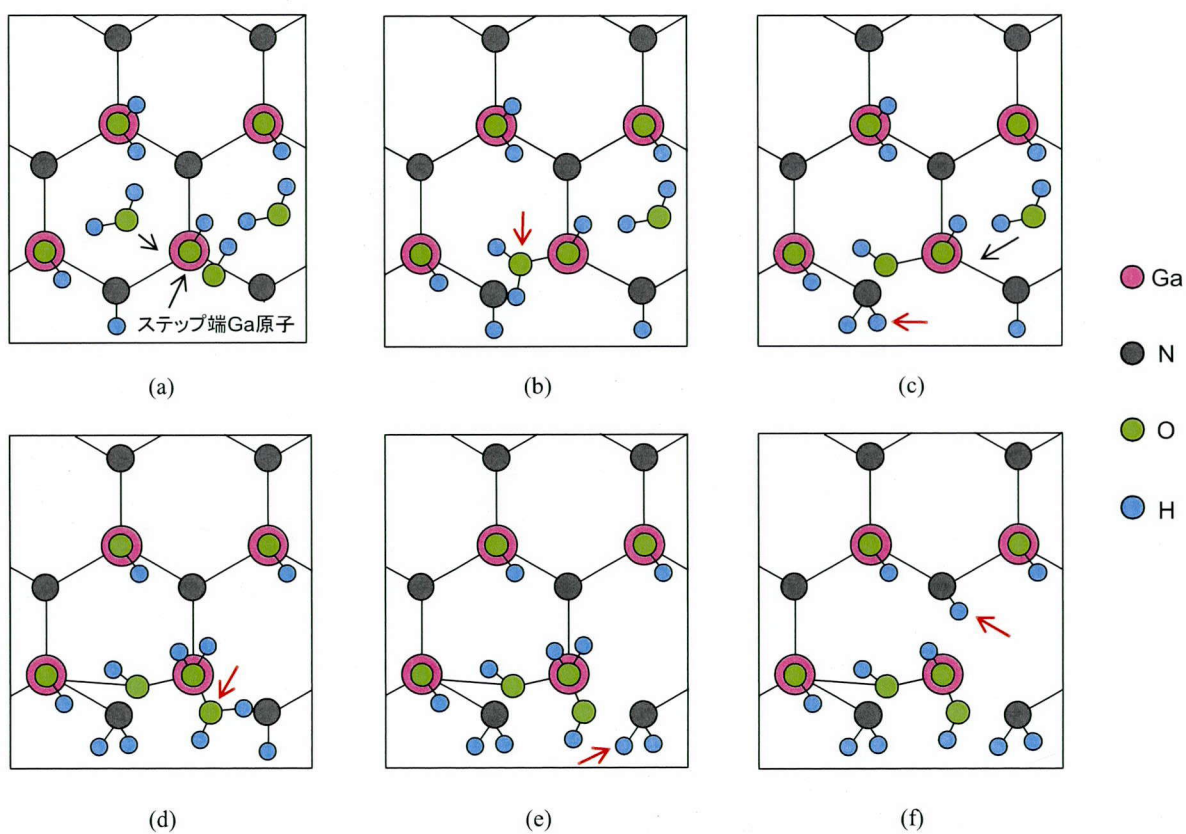


図 3.8 加水分解反応による Ga-N 結合切断経路

3.6 酸化物材料への応用

3.6.1 概要

純水を加工液として用いた CARE 法は加水分解反応を加工原理としていることを示した。そのため、SiC や GaN のみならず水熱合成により作製される各種酸化物材料に対しても有効に機能すると推測できる。そこで、半導体基板同様に良好な表面を作製することが望まれる石英ガラスに対して遷移金属触媒を用いた CARE 法を適用し、加工特性を評価する。

3.6.2 加工速度の触媒材料依存

表 3.1 に示した各グループから 1 元素ずつを触媒材料として用い、純水中で局所領域加工装置を用いて実験を行った。表 3.4 に示す実験条件で合成石英ガラスに対する加工速度の触媒材料依存性を調査した結果を図 3.9 に示す。複数種類の遷移金属において加工が進行していることがわかる。加工速度の触媒材料依存性は SiC や GaN に対するそれと類似であり、Cr, Ni, Pt を用いた場合は加工が進行し、また、グループ D または E に属する Au や Ag を使用した場合は加工が全く進行していない。絶対値が SiC, GaN と比べて二桁程度大きいのは、これは結合強度が違うことと、単結晶ではないため加工起点が多いことが原因として考えられる。以上のことから、CARE 法が酸化物材料に対しても有効であることが明らかである。

表 3.4 加工条件（局所領域加工装置）	
試料	石英ガラス
触媒	Cr, Ni, Pt, Cu, Au, Ag
接触圧力	2000 hPa
回転速度	24 rpm
時間	5 分
加工液	純水

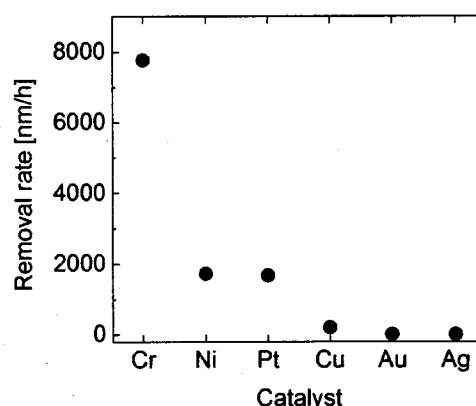


図 3.9 石英ガラス加工速度の触媒材料依存

3.7 触媒電位と溶液 pH が加工速度に与える影響

3.7.1 概要

遷移金属を用いることで SiC, GaN, 石英ガラスを加工可能であることを示した。本加工法において触媒の表面状態は、加工速度に対して多分に影響を与えられと考えられる。本節では電気化学的視点から、触媒電位や溶液 pH を変化させることで表面状態を制御し、系統的に加工速度の変

化を評価する。なお、触媒としては化学的安定性に優れる Pt を用い、試料としては除去速度が大きく、短時間の加工で加工量を評価可能な石英ガラスを用いる。

加工特性を検討するにあたり、触媒金属から気体が発生すると接触が阻害され、また Pt 膜自体が剥離することが懸念されるため気体が発生しない範囲で実験を行う必要がある。図 3.10 は、水の電気分解で水素と酸素がそれぞれ発生する理論上の電位について、横軸を pH として示したものである。いずれもネルンストの式より導出されるものであり、電位差は 1.23 V、傾きはともに -59 mV/pH である。pH 0 の硫酸中において Pt 電極を用いて得られたサイクリックボルタモグラムを図 3.11 に示す。電位走査速度は 50 mV/s としている。電位を負に走査することにより水素吸着や水素発生、電位を正に走査することで酸化被膜の生成や酸素発生に起因する電流応答が確認でき、電位制御により電極表面の吸着状態が変化していることがわかる¹⁶⁾。なお、水素と酸素の発生電位差が、理論上の電位差である 1.23 V 以上であるが、これは電極材料や電流密度に依存した活性化エネルギーが存在するためであり、過電圧と呼ばれる。水素発生（酸性水溶液中）と酸素発生（塩基性水溶液中）において電流密度 1 mA/cm^2 が得られる電圧を過電圧とすると、Pt 電極におけるその概略値はそれぞれ 0.1, 0.75 V である¹⁷⁾。実験は、酸素と水素の発生が確認されない電位内において、pH を 0–13 の範囲として行っている。

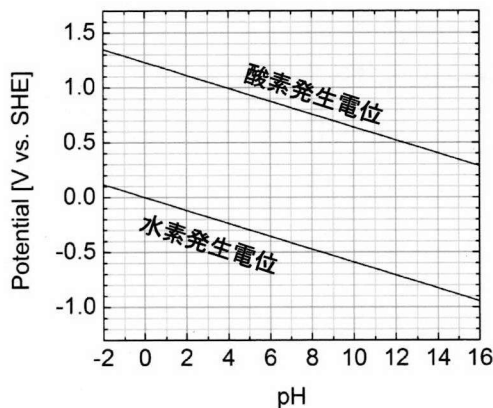


図 3.10 酸素、水素発生電位の pH 依存性

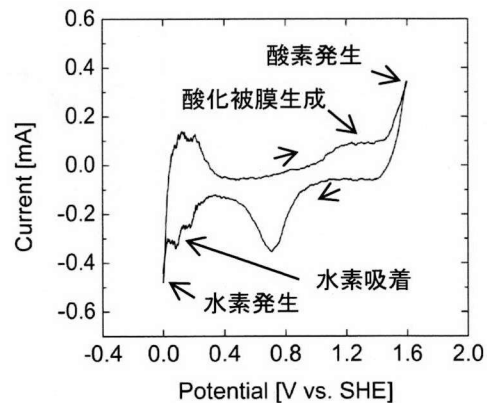


図 3.11 0.5 M 硫酸中 (pH 0) における Pt 電極のサイクリックボルタモグラム。走査速度は 50 mV/s

3.7.2 触媒電位制御システムの開発

実験にあたり、触媒金属の電位を正しく制御可能なシステムの構築が必要不可欠である¹⁸⁾。電極を電解質溶液に浸漬し、電圧 V を印加したときの電位分布を図 3.12 に示す。正極と負極間の電位差（セル電圧）は印加電圧に等しく制御可能である。しかし、溶液の電位は測定できない上に、両極ともに Pt であったとしても界面に存在するイオンの種類や濃度は正極と負極で異なるため、正極の電圧 (V_1) と負極の電圧 (V_2) をそれぞれ測定または制御することはできない。また、セル電圧を変化させると V_1 と V_2 が同時に変わってしまう。

第3章 遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法の提案

ここで左側の電極で進行する反応を調べたいとする．そのような電極を作用電極という．このとき，セル電圧を ΔV だけ変化させても V_2 が一定であれば， V_1 が ΔV だけ変化するため作用電極側の電位を制御できる．この右側の電極のような性質をもつ電極系を，基準電極と呼ぶ．ただし，基準電極と溶液間の電位差は測定できないため，作用電極側の電位は相対的にしかわからない．

このように，基準電極を用いることで作用電極の電位を制御可能となるが，両電極間に電流が流れると溶液抵抗による電圧降下が生じ，また，基準電極そのものも，完全に非分極性でないため，電位がずれる．電位を一定に保つためには，対向電極（補助電極）が一般的に用いられる．電流の大部分は対向電極へ流し，基準電極へは微小電流を流して作用電極の電位を定める．このとき電位の制御を自動的に行う装置をポテンシostatと呼ぶ．このような作用電極，基準電極，対向電極とポテンシostatを組み合わせた三電極系セルを作製し，局所領域加工装置に組み込む．なお，基準電極としては飽和銀-塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を採用する．ポテンシostatは自作したものを使用している．回路主要部の概要は図 3.13 に示すとおりである¹⁹⁾．

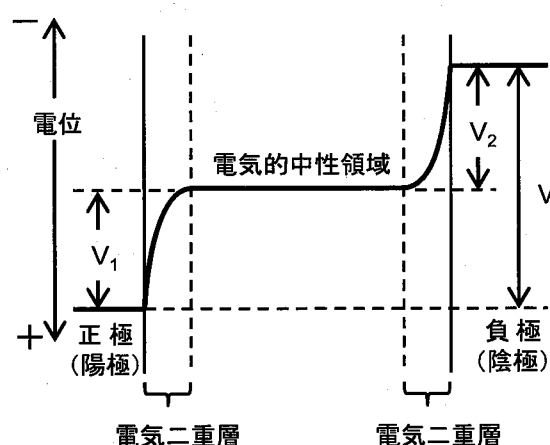


図 3.12 電気化学セル内の電位分布概略図

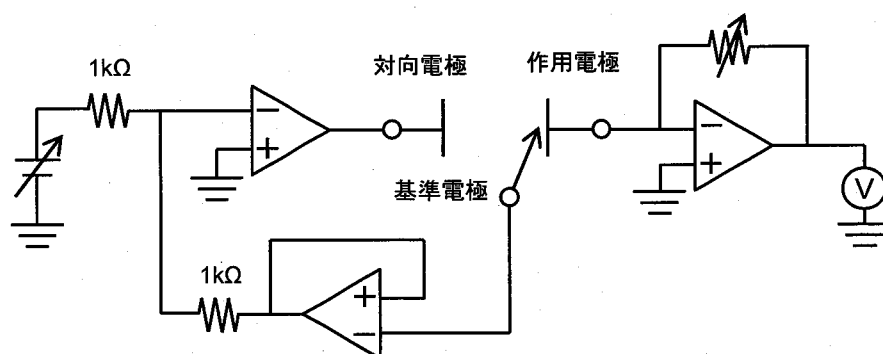


図 3.13 ポテンシostat回路概要図

3.7.3 各溶液における触媒電位依存性の評価

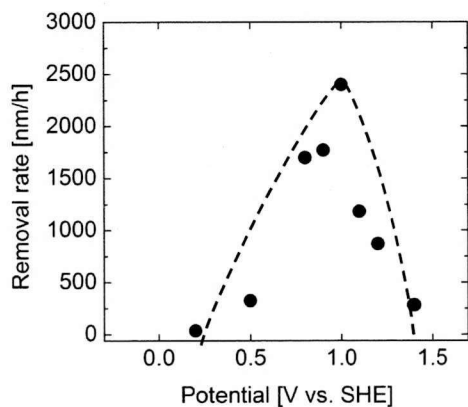
石英ガラスを試料とし、加工速度の触媒電位依存性を、pH 1, 3, 7, 10 の各溶液を用いて調査した。溶液には硝酸、リン酸緩衝液、水酸化カリウム水溶液を用いて、それぞれの pH に調整している。なお、リン酸緩衝液は 25 mM の Na_2HPO_4 と KH_2PO_4 の混合液であり pH 緩衝能²⁰⁾を有している。電極と溶液の関係に依存して成り行きで決まる開回路電位である自然電位の実測値はそれぞれ 0.88, 0.77, 0.52, 0.37 V vs. SHE である。表 3.5 の実験条件で行った各溶液における実験結果を図 3.14 に示す。すべての溶液において加工速度が触媒電位に依存して変化している。

各 pH における実験結果を、Pt 触媒の自然電位と加工速度が最大となる電位（ピーク電位）を整理して図 3.15 に示す。なお、黒丸で示した自然電位は pH が塩基側に移動するにつれて負になっており、これは H^+ イオンや OH^- イオンの濃度変化に起因するものである。図 3.14 a に示す pH 1 の硝酸を用いた際の実験結果においては、ピーク電位がおよそ 1.0 V vs. SHE であり、0.3 V より負、または 1.5 V vs. SHE より正な電位では加工速度はほぼ 0 である。ピーク電位である 1.0 V vs. SHE では、図 3.11 に示したサイクリックボルタモグラムからわかるように酸素吸着が進行している。pH 0 の硫酸中において Pt 表面は 0.4 V vs. SHE より負な電位で水素被覆され、それより正の電位において水素は吸着しないことが報告されており²¹⁾、矛盾しない結果である。一方、図 3.14 d に示す pH 11 の水酸化カリウム水溶液を用いた際の実験結果においては、ピーク電位が水素発生電位付近に位置している、Pt 表面には水素が吸着していると考えられる。このことから、 H^+ イオンが高濃度に存在する酸性溶液中では Pt 表面に酸素吸着が進行した状態において最大の加工速度が得られ、一方、 OH^- イオンが高濃度に存在する塩基性溶液中では、水素吸着が進行した状態において最大の加工速度が得られると考えられる。なお、このように触媒表面の吸着状態に依存して加工速度に顕著な変化がみられ、0 にまで低下するという結果は、本加工法の加工原理が化学的な作用であることを示している。

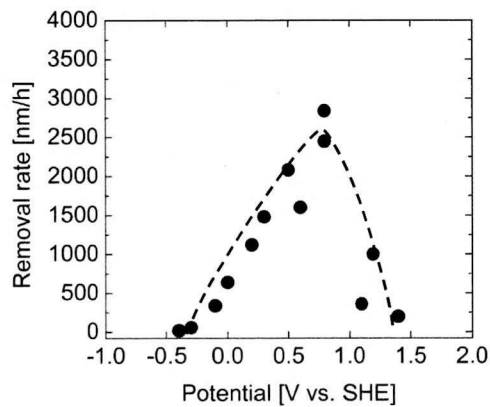
図 3.16 に、各 pH におけるピーク電位での加工速度をプロットしている。酸性溶液あるいは塩基性溶液を用いた場合に高加工速度が得られている。中性溶液を用いた場合は、反応を担うと予想される H^+ イオンまたは OH^- イオンがいずれも十分存在しないためだと考えられる。なお、中性溶液中においても加工速度は電位に依存している。これはピーク電位である 0.2 V vs. SHE 付近において Pt 表面には吸着原子が存在せず、分子との反応性が増加することが原因だと考えられる。このような知見をもとに、計算機シミュレーションを用いた反応経路の解析が進むと期待される。

表 3.5 加工条件（局所領域加工装置）

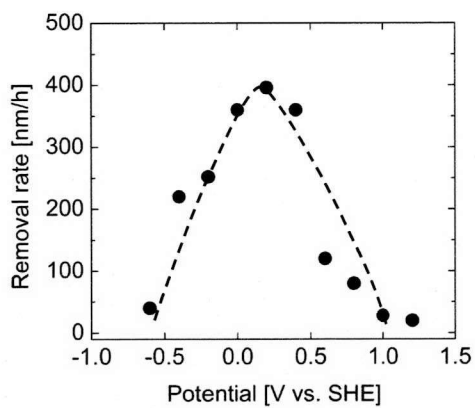
試料	石英ガラス
触媒	Pt
接触圧力	1000 hPa
回転速度	24 rpm
加工時間	15 分
加工液	硝酸 (pH 1, 3), リン酸緩衝液 (pH 7), 水酸化カリウム水溶液 (pH 11)



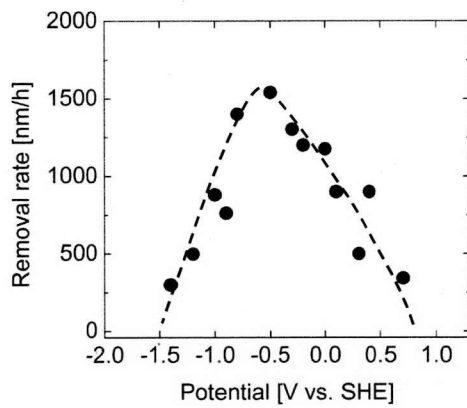
(a) pH 1



(b) pH 3



(c) pH 7



(d) pH 11

図 3.14 各溶液中での加工速度の触媒電位依存

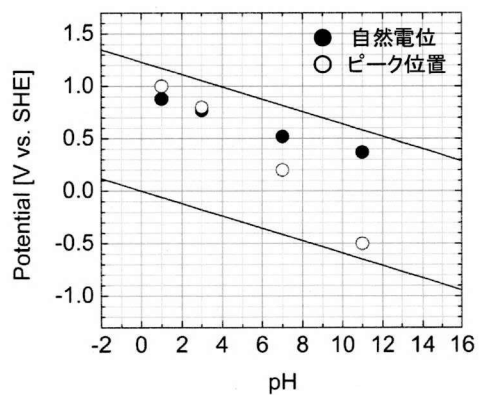


図 3.15 各 pH における自然電位と加工速度のピーク位置の比較。

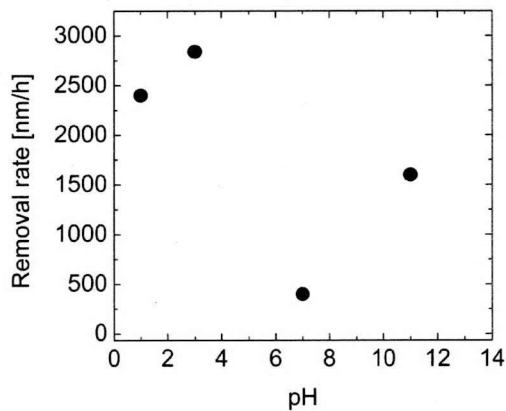


図 3.16 各 pH における最大加工速度の比較

3.7.4 水素水を用いた加工

3.7.4.1 概要

加工速度が電位によって変化する原因は、触媒表面の吸着状態が変化するためであると考察した。このことについて、水素水を用いて実証実験を行った。なお、水素水とは水素を積極的に導入した水のことを指し、強い還元力を持つため半導体基板などの洗浄にも用いられている^{22), 23)}。水溶液中の水素分子は水素イオンにならないため、溶液 pH には影響を与えない。水素水中に Pt を導入すると多くの水素分子が解離吸着することが知られており、触媒活性が顕著に低下すると予想される。

3.7.4.2 加工特性の評価

中空糸気体透過膜を用い、純水に対して供給圧を 1.4 atm として水素を導入し、水素水を準備した。pH の実測値は 5.5 程度と純水と同等であり、水素水中に浸漬した Pt の自然電位は -0.2 V vs. SHE である。純水中での電位に比べて約 0.8 V 低いことから、電子授受を伴う水素吸着の発生が確認できる。触媒に Pt を用い、水素水中で石英ガラスの加工実験を行う。20 分間加工を行ったところ一切の加工が進行せず、このことから表面吸着が触媒活性を変化させることが明らかである。

3.8 開回路における加工速度の pH 依存

3.7.3 項では電位制御の有効性を示したが、本項では装置として簡便な形態である開回路における加工速度の pH 依存性を評価した。表 3.6 に示した複数種類の水溶液を用いた際の、各溶液における Pt 触媒の自然電位はそれぞれ図 3.17 に示すとおりである。被加工物を石英ガラスとした時の加工速度の pH 依存を図 3.18 a に示す。加工速度は pH によって大きく変化しており、pH 2-3 程度の弱酸溶液を用いることで加工速度が最大となることがわかる。これは、酸性溶液が反応を

表 3.6 加工条件 (局所領域加工装置)

試料	石英ガラス, 4H-SiC(0001) 4° off-axis
触媒	Pt
接触圧力	2000 hPa
回転速度	24 rpm
加工時間	5 分 (石英ガラス), 1 時間 (SiC)
加工液	硝酸 (pH 0-4), 純水 (pH 5.5), 塩化カリウム水溶液 (pH 6), リン酸緩衝液 (pH 7), 水酸化カリウム水溶液 (pH 10-13)

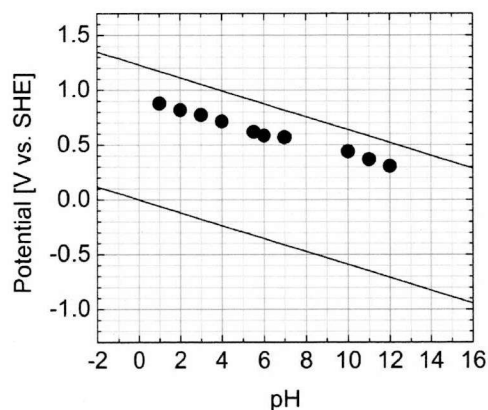
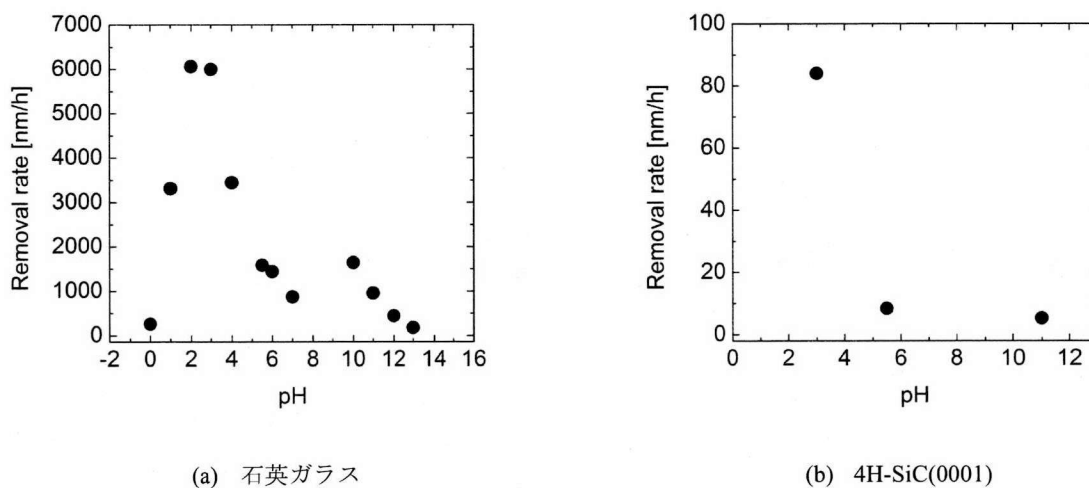


図 3.17 各溶液の pH と自然電位プロット



(a) 石英ガラス

(b) 4H-SiC(0001)

図 3.18 各基板材料に対する Pt 触媒における加工速度の溶液依存性

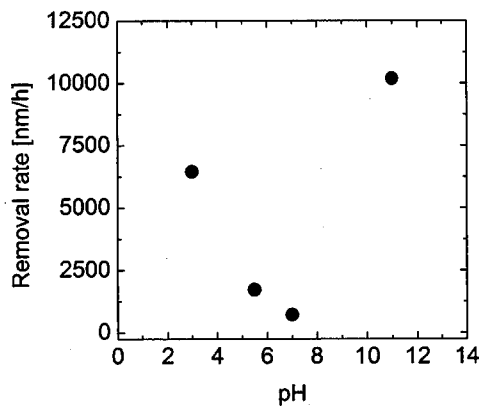
促進していることに加え、弱酸性溶液における自然電位が図 3.15 に示したようにピーク電位とおおよそ一致しているためである。また、4H-SiC(0001) 基板を試料とした際の加工速度の溶液依存性を図 3.18 b に示す。石英ガラスにおける溶液依存性と同様に酸性溶液で高加工速度が得られており、加工メカニズムが同等であることを示唆している。

同様に開回路における加工速度の溶液 pH 依存性を、触媒としての有効性が示されている Ni を用いて行った。Ni は Pt に比べて化学的に不安定であるため、液性により表面状態が変化する。そのため溶液 pH に対して Pt と異なる傾向を示すと推測される。Ni を触媒として用い、表 3.7 に示す条件で石英ガラスと GaN に対する加工速度の pH 依存性を開回路において評価した結果を図 3.19 に示す。加工速度はいずれも酸性溶液を用いることで増加しており、これは Pt 触媒使用時と同様の機構であると考えられる。一方、Pt における傾向と異なり、塩基性溶液中での加工速度が

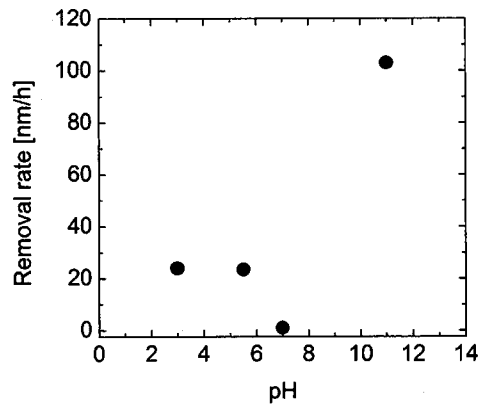
自然電位下において大きい。Ni は塩基性溶液中で酸化膜を形成していると考えられるが^{24), 25)}，Ni 酸化物が優れた触媒として機能していると考えられる。

表 3.7 加工条件（局所領域加工装置）

試料	石英ガラス, GaN(0001)
触媒	Ni
接触圧力	2000 hPa
回転速度	24 rpm
時間	5 分（石英ガラス）, 3 時間（GaN）
加工液	硝酸（pH 3）, 純水（pH 5.5）, リン酸緩衝液（pH 7）, 水酸化カリウム水溶液（pH 11）



(a) 石英ガラス



(b) GaN(0001)

図 3.19 各基板材料に対する Ni 触媒による加工速度の pH 依存性

3.9 加工速度の安定化に関する検討

重要な加工特性として、加工速度に加え、加工安定性が挙げられる。そこで、Pt を触媒として用い、表 3.8 に示す実験条件で pH 1, 3, 5.5, 7, 11 における石英ガラスの加工速度を 5 分ごとに評価した。図 3.20 に示すように、加工速度の絶対値と低下度合いに相関はない一方で、pH 1, 7 の溶液を用いた場合は加工速度が低下し、pH 3, 5.5, 11 のときには低下しない。図 3.21 に示すように加工後の触媒リング表面に機械的損耗は確認できない。このような結果から、速度低下の原因は加工により生じた珪酸系生成物の Pt 表面への付着だと推測できる。等電点が pH 3 にある珪酸²⁶⁾ は pH 3 や 5.5 において電気的中性を保っているが、pH 1, 7 ではそれぞれ正・負に帯電するため Pt

第3章 遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法の提案

表面に付着しやすいと考えられる。また塩基性溶液には可溶であるため、pH 11 においては生成物の拡散速度が大きく、付着量が少ないと考えられる。

触媒活性の低下を抑制する手法について検討した。加工速度が低下しやすい硝酸 (pH 1) を加工液として用い、5 分間加工毎に触媒リングを、珪酸が易溶な HF 溶液に浸漬 (1 分)、超純水による流水洗浄 (2 分)、または超音波洗浄^{23), 27)} (2 分) によって処理した。超音波洗浄においては Pt 膜の剥離を防止するため、高周波域の洗浄装置 (KAIGO, ハイメガソニック, 950 kHz) を使用した。各洗浄方法において 3 回ずつ加工を行った際の加工速度の変化を図 3.22 に示す。図から明らかなように、いずれの方法においても加工速度の低下が抑制されており、特に超音波洗浄においては処理により加工速度が増加している。洗浄により Pt 表面の汚染が除去されるためだと考えられる。以上の結果から、加工生成物の付着による加工速度の低下は各種洗浄により抑制可能であることがわかる。

表 3.8 加工条件 (局所領域加工装置)

試料	石英ガラス
触媒	Pt
接触圧力	2000 hPa
回転速度	24 rpm
加工時間	計 15 分
加工液	硝酸 (pH 1, 3), 純水 (pH5.5) リン酸緩衝液 (pH 7), 水酸化 カリウム水溶液 (pH 11)

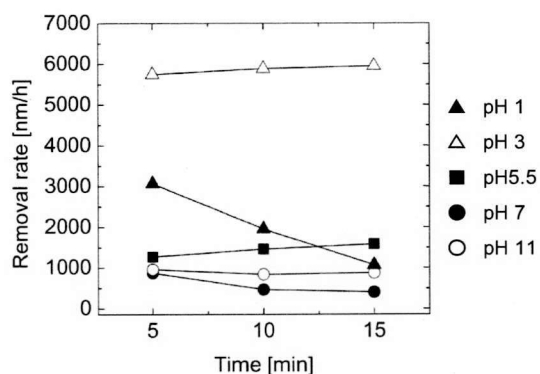


図 3.20 各溶液における石英ガラス加工速度の時間変化

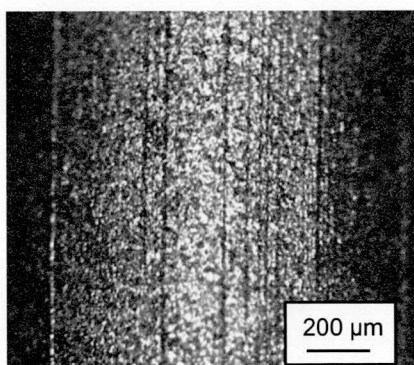


図 3.21 加工実験後の触媒リング表面形状

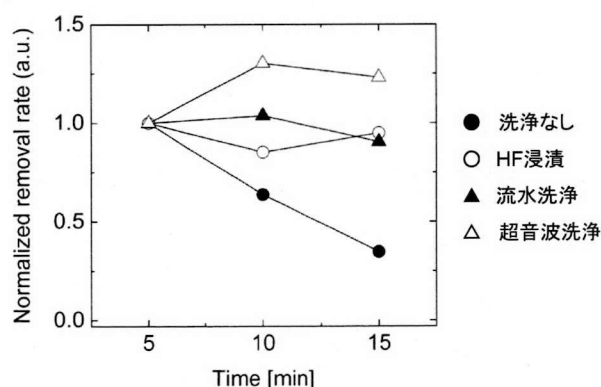


図 3.22 触媒リング (Pt) 洗浄時の石英ガラス加工速度の時間変化。溶液は硝酸 (pH 1)。

続いて、Cr を触媒として使用したときの純水中における加工速度の時間変化を図 3.23 に黒丸で示す。Pt とは異なり、純水中であっても加工速度は急激に低下することがわかる。加工生成物の付着のみならず、Cr においては酸化の影響も考えられる。そこで純水中に触媒リングを3時間浸漬後に同様の実験を開始した際の結果を図 3.23 の白丸で示す。初期速度は僅かに低下しているが、酸化の影響は大きくないことが明らかである。続いて洗浄による加工生成物除去の効果を検討するため、10 分間加工毎に流水洗浄（2 分）、または超音波洗浄（2 分）を行った際の加工速度の時間変化を図 3.24 に示す。流水洗浄には効果がないことから、Pt に比べて Cr は加工生成物と強く結合していると考えられる。一方、超音波洗浄には一定の効果があり、安定な加工性能を実現可能だと考えられる。

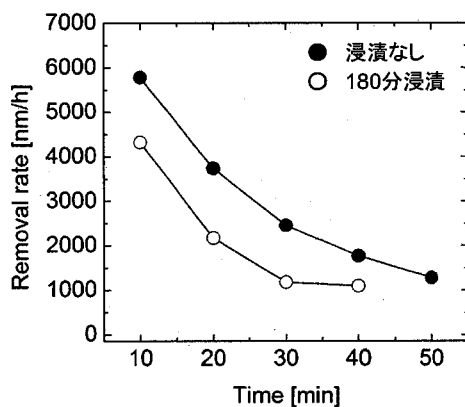


図 3.23 石英ガラス加工速度の Cr 浸漬時間依存

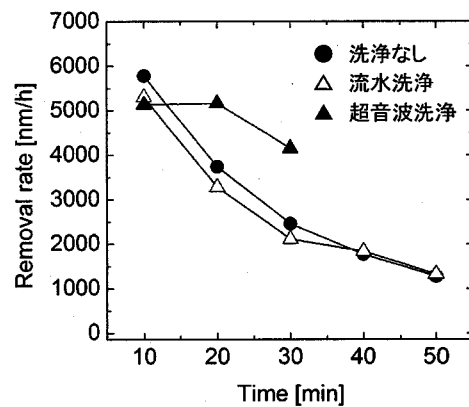


図 3.24 触媒リング (Cr) 洗浄時の石英ガラス加工速度の時間変化

3.10 HF 溶液を用いた CARE 法における電位制御の有効性

上述のように加水分解を加工原理とする CARE 法では、電位制御による触媒吸着状態の制御が有効である。そこで、HF 溶液を用いた CARE 法においても電位制御の有効性を検討する。局所領域加工装置を用いて高濃度 HF 溶液中での SiC 基板に対する加工速度の Pt 触媒電位依存性を調査した。実験条件を表 3.9 に示す。なお、用いた HF 溶液 (25 mol/L) における pH は -0.4, Pt 触媒の自然電位は 1.1 V vs. SHE である。酸素発生を懸念して電位操作範囲は 1.4 V vs. SHE までとする。実験結果を図 3.25 に示す。加工速度は明確に触媒電位に依存しており、電位を正方向に変化させることで増加している。酸素吸着の進行、あるいは SiC からの電子移動を促進することが原因と考えられる。1.4 V vs. SHE における加工速度は、自然電位における速度と比較して 1.7 倍であり、平坦化加工への応用が期待できる。なお、0.2 V vs. SHE では一切の加工が進行していないことから、HF 溶液を使用した系においても触媒の作用は化学的な効果であることは明らかである。

表 3.9 加工条件 (局所領域加工装置)

試料	4H-SiC(0001) 4° off-axis
触媒	Pt
接触圧力	2000 hPa
回転速度	24 rpm
加工時間	10 分
加工液	25 mol/L HF 溶液

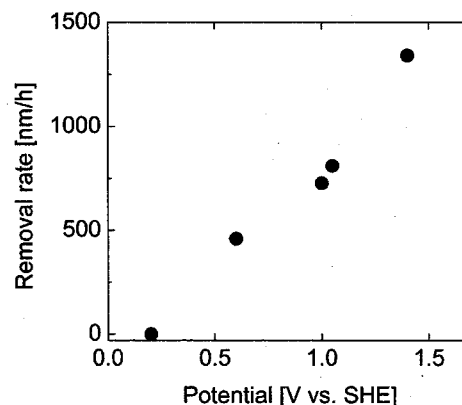


図 3.25 4H-SiC(0001) 加工速度の触媒電位依存

3.11 結言

本章では、遷移金属の触媒作用により H_2O 分子が解離吸着することで進行する CARE 法を提案した。また、様々な条件下で加工実験を行い、CARE 法の加工特性を明らかにした。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

(1) 基礎的な実験装置として局所領域加工装置を開発した。平坦化加工装置に比べて能率性・再現性に優れ、また、高い圧力での加工が可能である。三電極系電位制御機構を備えており触媒電位の制御が可能である。

(2) SiC と GaN に対する加工速度の触媒材料依存を、複数種類の遷移金属を用いて調査した。不完全に占有された d 軌道を有する Cr や Ni, Pt が触媒として有効である一方で、d 軌道が閉殻構造である Au や Ag において加工は成されず、CARE 加工における触媒作用は遷移金属としての性質が多分に影響していることを明らかにした。また、SiC と GaN に対する触媒依存性は類似しており、加工機構が同様であると考えられる。

(3) CARE 法の反応機構を明らかにするため、GaN がエッチングされる際の反応過程が第一原理分子動力学計算機シミュレーションを用いて大上らによって解析された。まずは GaN 表面構造について検討を行い、Ga 原子は 3/4 の割合で OH 終端され、残り 1/4 の Ga 原子には H_2O が吸着した状態が最安定であることが示された。

(4) 触媒非存在下において加水分解により GaN のエッチングが進行する際の反応障壁は 1.49 eV であることが示された。この値は HF/SiC 加工系における障壁高さに比べて低く、十分な実現の可能性を有していることがわかった。

(5) CARE 法の加工原理が加水分解反応であることから、水熱合成により作製される酸化物材料に対して有効だと予想し、石英ガラスの加工を行った。SiC や GaN に対する依存性同様に、Cr, Ni, Pt を用いることで加工が可能であることを見出した。

(6) 触媒表面状態が加工速度に与える影響を明らかにするため、Pt 触媒の電位を制御し pH 1, 3, 7, 11 における各溶液中での、石英ガラスに対する加工速度の触媒電位依存性を評価した。すべての pH において加工速度は触媒電位に対する依存性が存在することがわかった。加工速度の変化は触媒表面の吸着状態に起因するものであり、各 pH において最大の加工速度が得られる条件は、酸性溶液中では酸素吸着、塩基性溶液中では水素吸着が進行した状態であると考えられる。

(7) 加工液に水素水を用いると CARE 加工が一切進行しないことを示し、触媒表面の吸着状態が加工速度に著しい影響を与えることを実証した。

(8) 開回路において加工速度は pH に依存し、pH 2,3 付近に加工速度のピークが存在することを明らかにした。弱酸性における Pt の自然電位が最適な電位付近に存在するためだと考えられる。

(9) 加工速度が時間とともに徐々に低下することを示し、加工生成物の吸着による触媒の不活性化が原因であると考察した。触媒表面の洗浄手法を検討し、HF 溶液への浸漬、流水、超音波水による洗浄が有効であることを明らかにした。

(10) HF 溶液を用いた CARE 法による SiC の加工において、触媒電位の制御が高効率化に効果的であることを示した。加工速度は電位に依存して変化し、1.4 V vs. SHE にすることで開回路時の 1.7 倍の加工速度が得られることがわかった。また、水素吸着が進行する方向に電位を振ると一切の加工が進行しなくなることから、HF 溶液を用いた系における加工機構も化学反応のみに基づくものである。

参考文献

- 1) 今中利伸著、触媒作用-活性種の挙動-、大阪大学出版会 (2000).
- 2) 触媒学会編、触媒講座／固体物性と触媒作用、講談社 (1985).
- 3) 志賀正幸著、材料科学者のための固体電子論入門、内田老鶴圃 (2009).
- 4) G. Broden, T. N. Rhodin, and C. Brucker, *Surf. Sci.* **59**, 593 (1976).
- 5) 御園生誠、斉藤泰和著、触媒化学第2版、丸善出版 (2009).
- 6) 川合真紀、堂免一成著、表面科学・触媒科学への展開、岩波書店 (2003).
- 7) B. Hammer, Y. Morikawa, and J. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2141 (1996).
- 8) J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, *Science* **257**, 897 (1992).

第3章 遷移金属を用いた触媒表面基準エッチング法の提案

- 9) 森川良忠, 表面科学 **27**, 354 (2006).
- 10) G.C. Bond, *Heterogeneous catalysis: principles and applications*, Clarendon Press, Oxford (1974).
- 11) 上松敬禧, 中村潤児, 内藤周式, 三浦弘, 工藤昭彦, 触媒化学, 朝倉書店 (2004).
- 12) S. Sadakuni, H. Asano, P.V. Bui, A. Isohashi, Y. Sano, S. Matsuyama, and K. Yamauchi, *Extended Abstracts of Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology* 114 (2012).
- 13) H. Kishi, A. A. B. Padama, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka, and Y. Nishihata, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 262001 (2012).
- 14) 大上まり, 稲垣耕司, 山内和人, 森川良忠, 2011 年秋季第 72 回応用物理学会学術講演会, 31pA2 (2011).
- 15) M. Oue, K. Inagaki, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Extended abstracts of Fifth International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology*, 118 (2012).
- 16) 電気化学会編, 電気化学測定マニュアル, 丸善 (2002).
- 17) 渡辺正, 金村聖志, 益田秀樹, 渡辺正義著, 基礎化学コース 電気化学 第 16 刷, 丸善 (2012).
- 18) 渡辺正, 中村誠一郎, 電子移動の化学, 朝倉書店 (1996).
- 19) 大塚利行, 加納健司, 桑畑進著, ベーシック電気化学, 化学同人 (2000).
- 20) 澤田清, 大森大二郎著, 緩衝液 その原理と選び方, 作り方, 講談社 (2009).
- 21) N. Markovic, B. Grgur, and P. Ross, *J. Phys. Chem. B* **101**, 5405 (1997).
- 22) 三森 健一, 洗浄方法および洗浄装置, 特開平 09-255998.
- 23) 大見忠弘監修, 新しい半導体製造プロセスと材料, シーエムシー (2000).
- 24) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston (1966).
- 25) B. Beverskog and I. Puigdomenech, *Corros. Sci.* **39**, 969 (1997).
- 26) M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surface*, Marcel Dekker (2001).
- 27) 大見 忠弘, 平野 一文, 祢津 茂義, シリコン単結晶ウエーハの洗浄方法および洗浄装置, 特開平 8-213354.

第4章 機能性材料基板の平坦化加工

4.1 緒言

第3章では、遷移金属触媒の存在下において H_2O 分子の解離吸着反応により加工が進行する CARE 法を提案し、基礎実験により SiC, GaN, 石英ガラスのエッチングが可能であることを示した。本章では、平坦化加工装置を用いて SiC ならびに複数の機能性酸化物材料基板に対する CARE 法の平坦化加工特性を評価する。なお、GaN 基板の平坦化加工結果に関しては詳細な検討を行ったため、次章でまとめて述べる。

4.2 装置構成

製作した基板全面平坦化加工装置について述べる。本加工装置は CARE 法により基板全面を平坦化することを目的に製作されており、4 インチ径にまで対応することができる。本装置は図 4.1 に示すように、加工モジュールと制御盤によって構成されている。揮発性が高い薬液の使用を想定して加工モジュールは無機排気ラインに接続されており、外部に対して負圧に保たれている。HF 溶液などの腐食性が高い薬品を使用しないため、装置構成材にはステンレス等を使用可能である。加工モジュール内に配置された加工槽の構成を図 4.2 に示す。パッドと基板それぞれの回転機構に加え、基板の揺動機構も備えている。前章で行った基礎実験により、触媒電位の制御が加工速度の制御に効果的であることを示した。そのため、三電極電位制御システムを導入している。大面

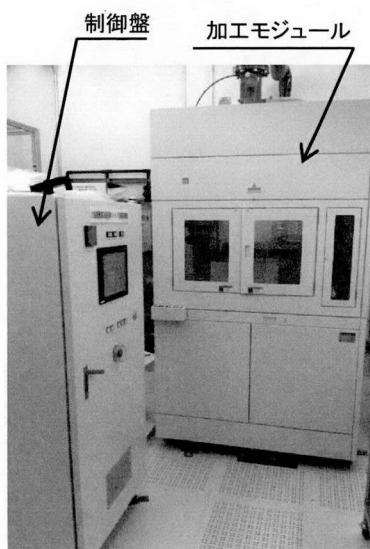


図 4.1 基板全面加工装置全体図

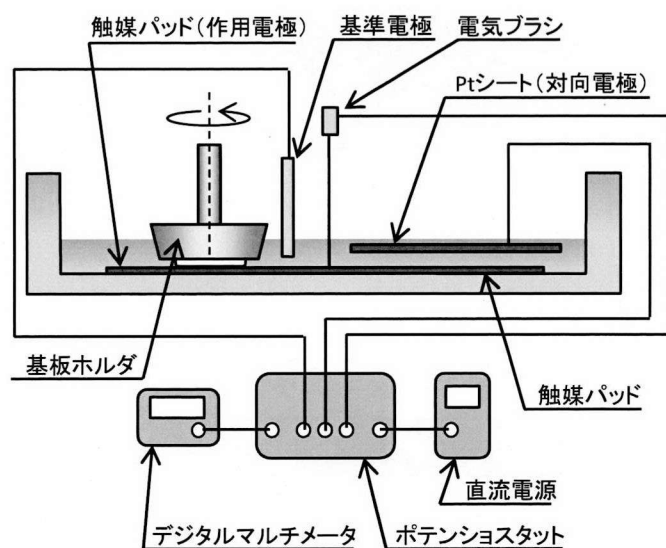


図 4.2 装置構成と加工槽の側面図

第4章 機能性材料の平坦化加工への応用

積を有する触媒パッド全面を作用電極とするためには、同等の面積を持つ対向電極を用いる必要がある。本装置では Pt を成膜した PVC シートを対向電極として採用している。作用電極と完全に対向することが望ましいが、装置構成上、図 4.3 に示すように触媒パッドのうち、基板ホルダに到達前のおおよそ半分の領域に対向するように配置している。

パッド表面の構造について検討した。パッド表面には、ウェハとパッドとの吸着を抑制すると同時に、加工液を基板表面に供給するために同心円状の溝が複数形成されている（図 2.4）。溝側面には Pt がほとんど成膜されていないため、大きな電気抵抗が存在しパッド全面を等電位に制御できない。そこで溝を排除し、図 4.4 に示すように $\phi 4\text{ mm}$ の穴を 10 mm 間隔で格子配置したパッドを用いる。なお、パッド裏面には格子状の溝を配してすべての穴を接続している。上記の装置構成においてパッド全面を等しく電位制御できることを確認するため、pH 3 の硝酸を加工槽に注いで触媒パッドの電位を制御した。 $-0.5, 1.3\text{ V vs. SHE}$ 程度の電位をそれぞれ与えると、Pt 成膜シートが対向する領域全面で触媒パッドから水素や酸素が目視できる程度に発生する。ただし、気体が長時間発生すると対向電極やパッド上の Pt が剥離するため、気体が発生しない電位範囲で制御を行う必要がある。

図 4.5 に示す基板ホルダのリテーナリング材質について検討した。純水中で焼結 SiC 製リテーナを用いて加工すると、Pt 膜が 1 時間程度で剥離する（図 4.6）。ここで、HF 溶液または純水をそれぞれ用いて平坦化加工を行った後のリテーナリング表面形状像を図 4.7 a, b に示す。CARE 加工時は基板だけでなくリテーナリング表面もエッチングされている。純水中で加工を行った表

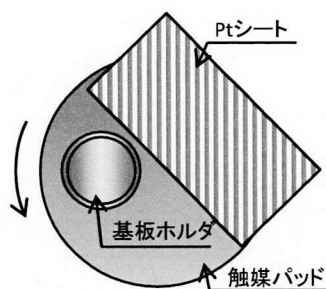


図 4.3 Pt シート（対向電極）の配置場所

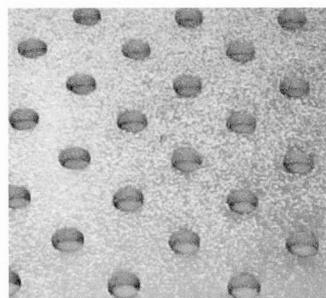


図 4.4 格子位置に溝を配したパッド表面

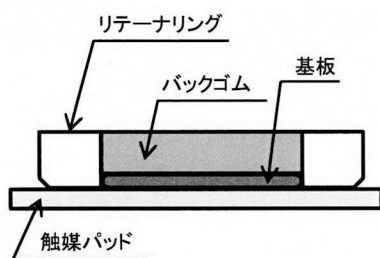


図 4.5 基板ホルダの概略図

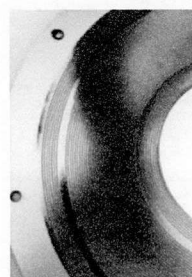


図 4.6 成膜した Pt 層が剥離したパッド

面は、HF 溶液中で加工を行った表面に比べて著しく大きなラフネスを有しているため、Pt 膜が機械的に摩耗すると考えられる。純水を用いた場合は焼結体表面に露出している様々な結晶面や焼結助剤に対する反応選択性が大きいことが考えられる。そこで、単結晶サファイアを用いてリテーナリングを作製した。コストを考慮し、図 4.8 に示すようにリテーナリングの一部のみを単結晶サファイア製としている。

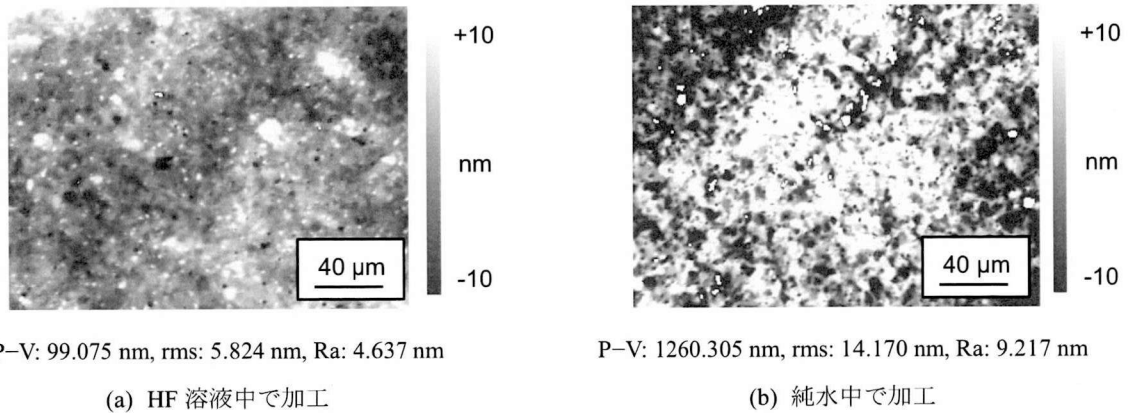


図 4.7 SiC 焼結体製リテーナリング表面の位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)

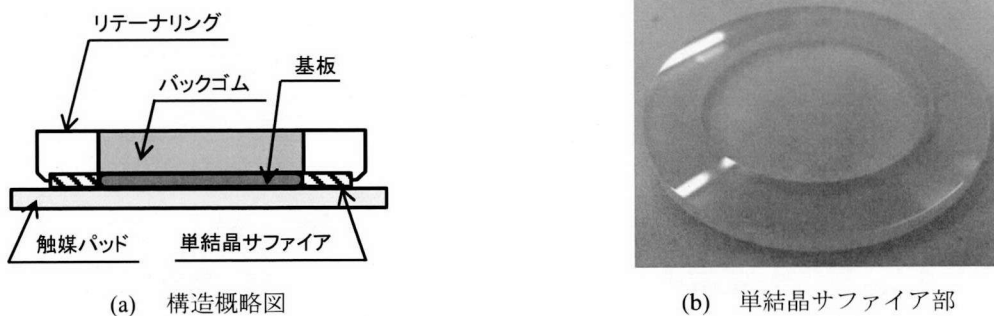


図 4.8 単結晶サファイアを部分的に用いた基板ホルダ

4.3 4H-SiC 基板の平坦化加工

4.3.1 加工後表面の評価

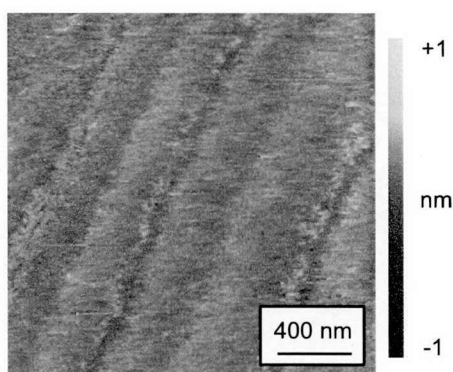
複数の遷移金属が触媒として有効と考えられるが、ここでは化学的安定性を考慮して Pt を用い、加工液としては純水を用いることで 4H-SiC 表面の平坦化加工を行った。純水を加工層に導入したのち実測 pH 値は約 5.5 程度の弱酸性であった。これは大気中の二酸化炭素が溶解したためである。2 インチ n 型 4H-SiC(0001) on-axis, 4° off-axis 基板を試料として使用し、表 4.1 に示す加工条件で平坦化加工装置により 3 時間加工した。加工前後表面の形状像を図 4.9、図 4.10 に示す。加工後 on-axis 基板、 4° off-axis 基板はいずれも原子レベルで平坦であり、本手法が SiC 表面の平坦化加工

第4章 機能性材料の平坦化加工への応用

に有効であることが明らかである。また、図 4.9 c に示すように on-axis 基板表面には直線的なステップ端を持つ 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が形成されており、テラス幅は広狭交互の周期性を有している。これは HF 溶液を用いた CARE 法による加工後表面と同様の構造である。図 4.10 に示すように 4° off-axis 基板表面にはテラス構造が確認されないが、これは AFM の横分解能が不足しているためである。また、加工圧力、回転速度を 800 hPa, 25 rpm とした際の 4° off-axis 基板の加工速度は 14.0 nm/h と、HF 溶液を用いた場合と比べると小さいが、微小な表面ラフネスの除去のみが要求されるプロセスへの応用展開へは十分な値といえる。

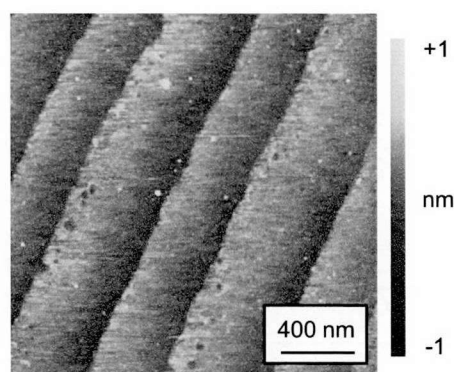
表 4.1 加工条件

試料	2 インチ 4H-SiC(0001) on-, 4° off-axis 基板
触媒	Pt
加工圧力	200 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	3 時間
加工液	純水



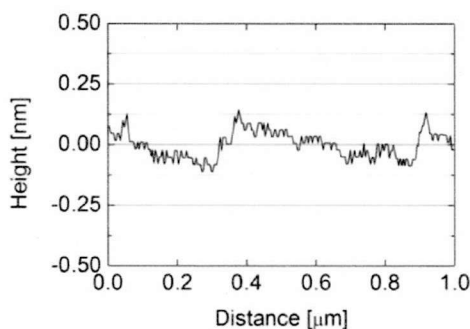
P-V: 1.622 nm, rms: 0.097 nm, Ra: 0.076 nm

(a) 加工前表面形状 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)



P-V: 5.841 nm, rms: 0.169 nm, Ra: 0.131 nm

(b) 加工後表面形状 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)



(c) 加工後表面断面形状

図 4.9 加工前後の 4H-SiC(0001) on-axis 基板表面 AFM 像

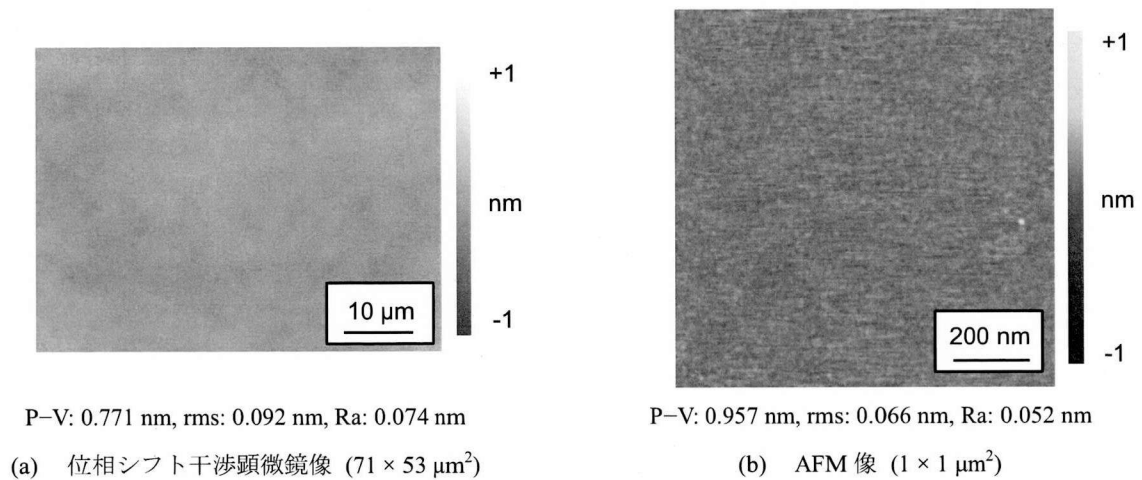


図 4.10 加工後の 4H-SiC(0001) 4° off-axis 基板表面形状像

4.3.2 加工速度の溶液 pH 依存

第3章で述べた基礎実験（図 3.18 b）において，酸性溶液を用いることで高加工速度が得られることを示した．そこで，表 4.2 に示した実験条件において基板平坦化加工における加工速度の溶液 pH 依存性を評価した．実験結果を図 4.11 に示す．pH 3 の硝酸を用いた場合の加工速度は，純水使用時に比べて 2.5 倍であり，基礎実験結果に対応した依存性が基板平坦化加工においても同様に得られている．

表 4.2 加工条件	
試料	2 インチ 4H-SiC(0001) 4° off-axis 基板
触媒	Pt
加工圧力	200 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	3 時間
加工液	硝酸 (pH 3), 純水 (pH 5.5)

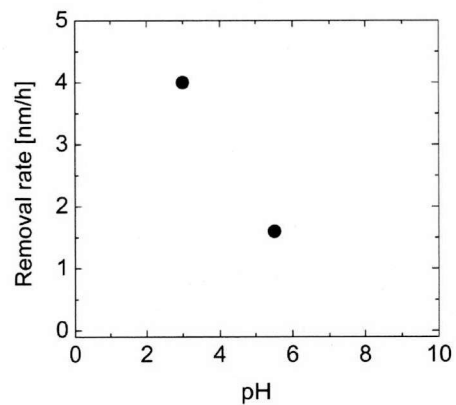


図 4.11 4H-SiC(0001) 4° off-axis 基板加工速度の pH 依存

4.4 石英ガラス基板の平坦化加工

4.4.1 加工後表面の評価

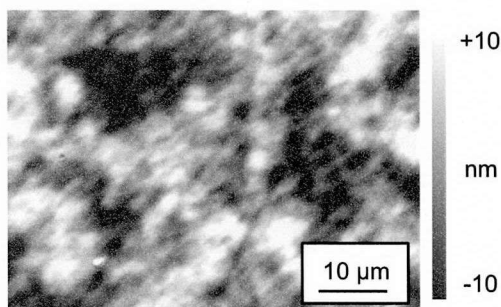
触媒として Pt，加工液として純水を用い，表 4.3 に示す加工条件で実験を行った．試料には 2 インチサイズの合成石英ガラス基板を用いている．加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像，AFM 像をそれぞれ図 4.12，図 4.13 に示す．位相シフト干渉顕微鏡領域においてラフネスは 0.6 nm rms

第 4 章 機能性材料の平坦化加工への応用

から 0.2 nm rms へと大幅に改善している．また，AFM 領域において加工前表面にはスクラッチが確認されるが，加工後表面には観察されない．ラフネスも 0.4 nm rms から 0.1 nm rms へと改善されており，原子レベルで平滑な表面を有している．以上の結果から，本加工法が酸化物材料基板の平坦化加工に対しても有効に機能することが明らかである．

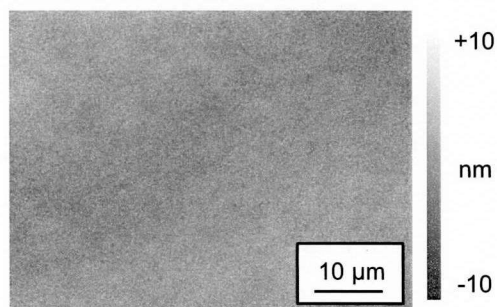
表 4.3 加工条件

試料	2 インチ石英ガラス基板
触媒	Pt
加工圧力	200 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	30 分
加工液	純水



P-V: 7.475 nm, rms: 0.612 nm, Ra: 0.496 nm

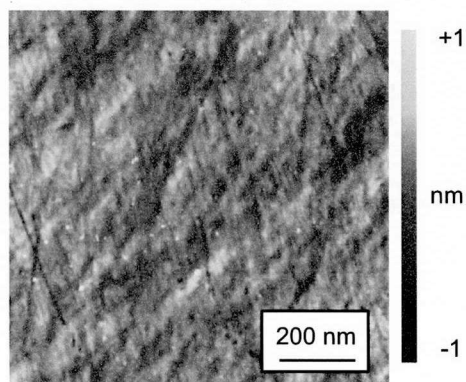
(c) 加工前表面



P-V: 1.582 nm, rms: 0.164 nm, Ra: 0.131 nm

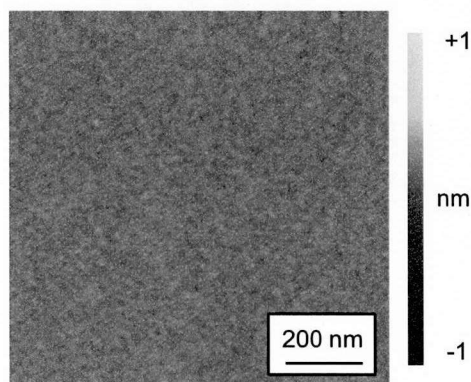
(d) 加工後表面

図 4.12 加工前後の石英ガラス基板表面位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)



P-V: 11.597 nm, rms: 0.381 nm, Ra: 0.290 nm

(a) 加工前表面



P-V: 1.169 nm, rms: 0.103 nm, Ra: 0.081 nm

(b) 加工後表面

図 4.13 加工前後の石英ガラス基板表面 AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

4.4.2 加工速度の回転速度依存

定盤回転速度を変化させ、加工速度の回転速度依存性を評価した。基板の回転速度は定盤に比べて1 rpm 大きく設定している。実験条件を表 4.4 に示しており、溶液が飛散しないよう最大の回転速度は30 rpm としている。実験結果を図 4.14 に示す。回転速度の増加に伴い加工速度が増加し、回転速度が30 rpm の時の加工速度は約300 nm/h であった。報告されている砥粒研磨の加工速度に比べて最大2桁程度遅いが^{1)–3)}、本実験での回転速度範囲では飽和していないため、回転速度と圧力の増加で大幅に加工速度は向上すると期待される。

表 4.4 加工条件	
試料	2 インチ石英ガラス基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10–30 rpm
加工時間	10 分
加工液	純水

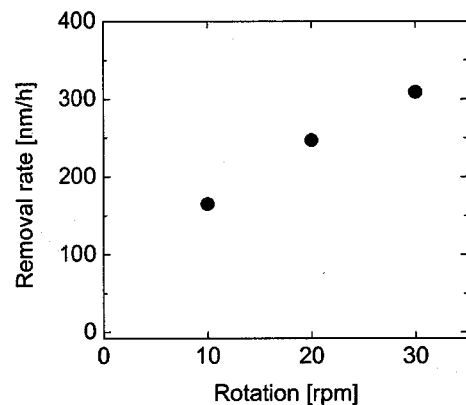


図 4.14 石英ガラス基板加工速度の回転速度依存

4.4.3 加工速度の安定化

前章 3.9 節では、局所領域加工装置を用いた石英ガラス加工実験により、加工速度が徐々に低下することを示した。その原因は、加工により生じた珪酸イオンが触媒表面へ付着することであり、超音波水などにより触媒表面を洗浄することで加工速度の安定化が可能であることを示した。本節では、超音波洗浄機構を基板平坦化加工装置に導入することで、同様に加工速度の安定化を行う。

まず、触媒表面の洗浄を実施せず、表 4.5 に示す実験条件において加工速度の経時変化を評価した。試料は2 インチ石英ガラス基板であり、加工液である純水は1 時間ごとに交換している。図 4.15 に示すように加工速度は時間とともに著しく減少することがわかる。続いて、超音波洗浄機構を導入し、加工速度の安定性を評価した。装置構成を図 4.16 に示す。洗浄装置の有効径は6 mm と基板サイズに比べて小さいため、洗浄装置位置をパッド半径方向へ揺動している。超音波洗浄実施時の加工速度の時間変化を図 4.17 に示す。加工速度が安定しており、洗浄効果が明確に確認できる。

表 4.5 加工条件

試料	2 インチ石英ガラス基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工液	純水

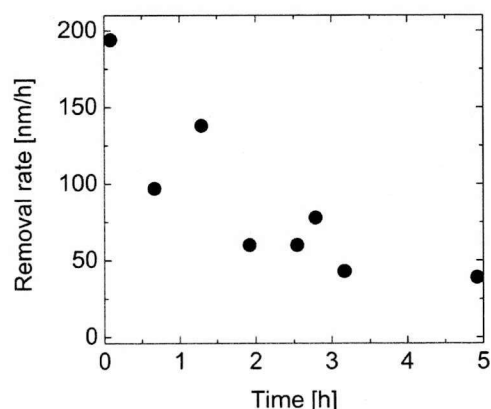


図 4.15 石英ガラス基板加工速度の時間変化



図 4.16 超音波洗浄装置を導入した平坦化加工装置

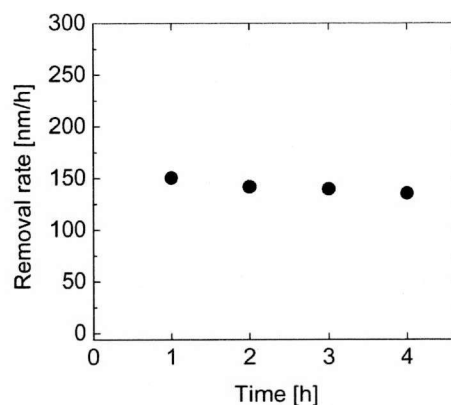


図 4.17 超音波洗浄実施時加工速度の時間変化

4.4.4 加工速度の触媒電位依存

加工速度の触媒電位依存性を調べた。最大の加工速度が得られる pH 3 の硝酸を加工液として用い、表 4.6 の実験条件で石英ガラス基板を加工した。溶液中での Pt の自然電位は約 0.8 V vs. SHE である。気体発生を避けるため -0.6 から 1.4 V vs. SHE の範囲内で電位を制御する。実験結果を図 4.18 に示す。局所領域加工装置を用いて得られた結果と同様に、加工速度が電位によって変化し、おおよそ 0.8 V vs. SHE においてピークを持っている。また、-0.2 V より負、あるいは 1.4 V vs. SHE より正の電位においてほとんど加工が進行しない。この結果は基礎実験結果（図 3.14 b）と良い一致を示している。

加工速度を容易に制御可能であるという結果は実用上有用と言える。一般に、研磨加工において加工速度が過大であると平滑な表面は得られない。そのため、従来用いられている砥粒研磨では、パッドや砥粒種を段階的に変更していくことで徐々に平坦、平滑表面を実現する。装置間の

基板搬送や洗浄の必要があり，高コスト化の一因である．一方，本手法では触媒電位により容易に加工性能を制御可能であり，単一加工装置において能率的に最終表面を実現可能といえる．

表 4.6 加工条件

試料	2 インチ石英ガラス基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	30 分
加工液	硝酸 (pH 3)

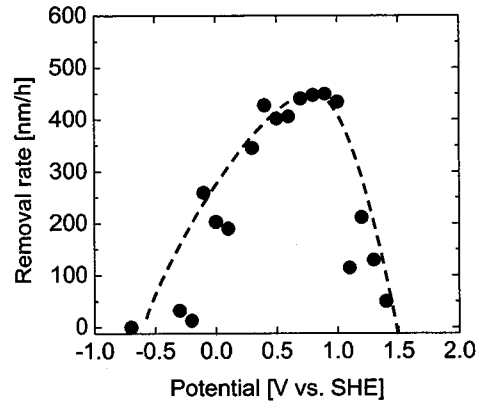


図 4.18 硝酸中での加工速度の触媒パッド電位依存

4.4.5 開回路における加工速度の pH 依存

開回路構成において石英ガラスに対する加工速度の溶液 pH 依存を調べた．実験条件を表 4.7 に示す．酸性溶液としては硝酸を，塩基性溶液としては水酸化カリウム水溶液を用いて任意の pH に調整する．被加工物を 2 インチ径の石英ガラスとして得られた加工速度の pH 依存を図 4.19 に示す．pH 3 の硝酸を用いた時の加工速度は，純水を溶液として用いた場合に比較して約 2 倍であり，基礎実験結果（図 3.18 a）と同様に開回路において pH の最適化による高加工速度化が可能である．

表 4.7 加工条件

試料	2 インチ石英ガラス基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	30 分
加工液	硝酸 (pH 0–4)，純水 (pH 5.5)，水酸化カリウム水溶液 (pH 10–13)

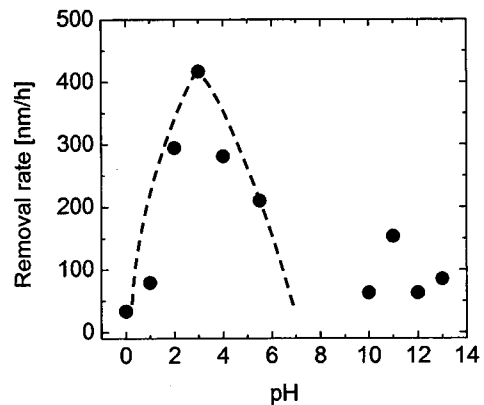


図 4.19 石英ガラス加工速度の pH 依存

4.4.6 加工速度の触媒材料依存

基礎実験により石英ガラスに対する有効性が示された Cr や Ni を触媒として用い、基板平坦化加工に応用した。まず、パッド母材の最適化を行う。Cr や Ni をフッ素ゴム上に成膜し平坦化加工を行うと、摩擦が強く安定的に加工を行うことができない。一方、通常砥粒研磨で使用される発泡ウレタンパッドを使用することで安定した加工が可能である。マグネトロンスパッタリング法により発泡ウレタンパッドに Cr を成膜した際の外観図と表面形状像を図 4.20 に示す。

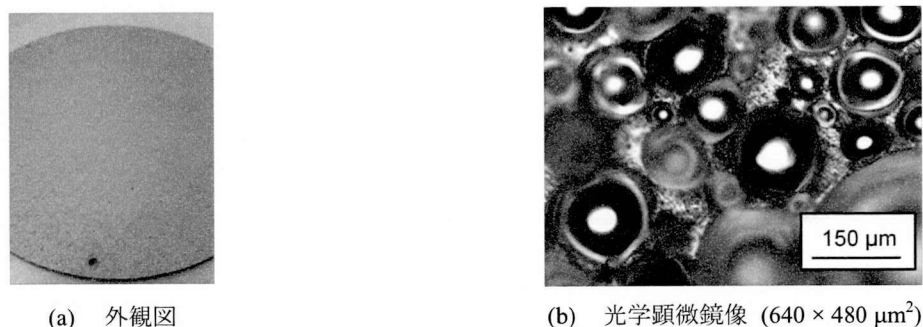


図 4.20 Pt を成膜した発泡ウレタンパッド

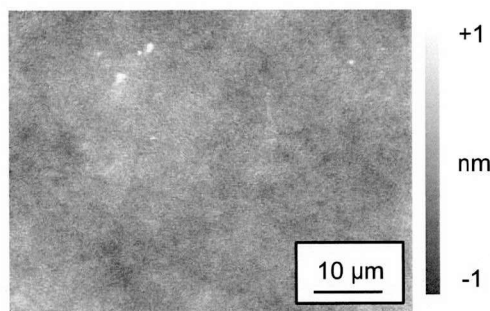
Pt, Cr または Ni を成膜した発泡ウレタンパッドを用い、表 4.8 に示す実験条件で 2 インチ石英ガラス基板の平坦化加工を行った。各加工条件における加工速度をそれぞれ表 4.9 に示す。なお比較として、Pt 触媒と純水を用いた加工系においてフッ素ゴムを母材として用いた際の加工速度も記載している。Pt 触媒を用いた場合において母材の違いを比較すると、フッ素ゴムではなく発泡ウレタンを使用することで加工速度は 40% 減少している。しかし、発泡ウレタンを母材として用いた際の加工速度を比較すると、Pt 触媒と純水を用いた場合に比べて、Cr 触媒と純水を使用する場合は 3.0 倍、Ni 触媒と水酸化カリウム水溶液を使用した場合は 6.3 倍にそれぞれ増加している。基礎実験により得られた結果ではそれぞれ 4.7 倍 (図 3.9)、6.1 倍 (図 3.19 a) に増加しており、妥当な結果といえる。図 4.21, 図 4.22 に、それぞれ Cr 触媒, Ni 触媒を用いて CARE 加工を行った際の加工後表面形状像を示している。いずれにおいても平坦かつ平滑な表面が得られており、Cr や Ni を触媒として用いることで能率的な平坦化加工が可能であるといえる。

表 4.8 加工条件

試料	2 インチ石英ガラス基板
触媒	Pt, Cr, Ni
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	10 分
加工液	純水 (Pt, Cr), 水酸化カリウム水溶液 (pH 11, Ni)

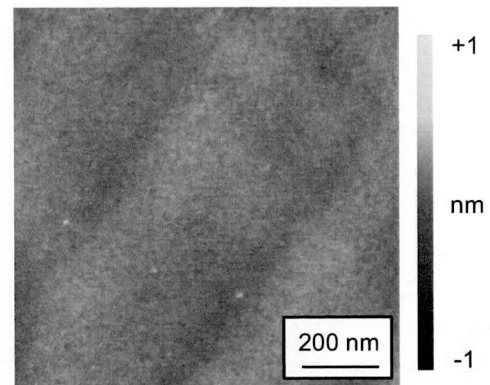
表 4.9 加工速度の加工系依存性

触媒	Pt	Cr	Ni	Pt
溶液	純水	純水	KOH (pH 11)	純水
パッド母材	発泡ウレタン	発泡ウレタン	発泡ウレタン	フッ素ゴム
加工速度 (nm/h)	116	348	735	194
加工速度比	1	3.0	6.3	1.7



P-V: 10.293 nm, rms: 0.246 nm, Ra: 0.180 nm

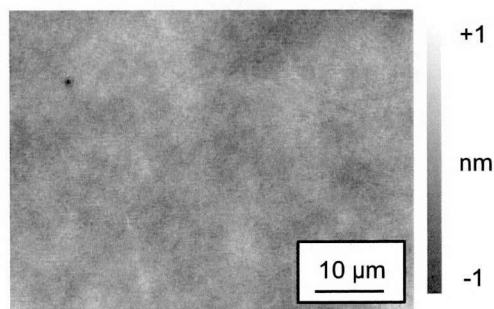
(a) 位相シフト干渉顕微鏡像 ($71 \times 53 \mu\text{m}^2$)



P-V: 0.677 nm, rms: 0.070 nm, Ra: 0.056 nm

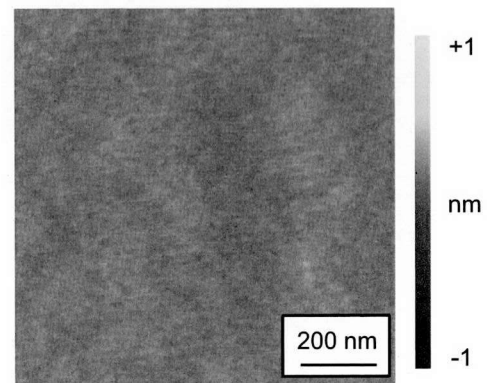
(b) AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

図 4.21 Cr 触媒を用いた加工後石英ガラス基板の表面形状像



P-V: 7.752 nm, rms: 0.180 nm, Ra: 0.138 nm

(a) 位相シフト干渉顕微鏡像 ($71 \times 53 \mu\text{m}^2$)



P-V: 0.426 nm, rms: 0.053 nm, Ra: 0.043 nm

(b) AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

図 4.22 Ni 触媒を用いた加工後石英ガラス基板の表面形状像

4.5 単結晶酸化物材料の平坦化加工

4.5.1 概要

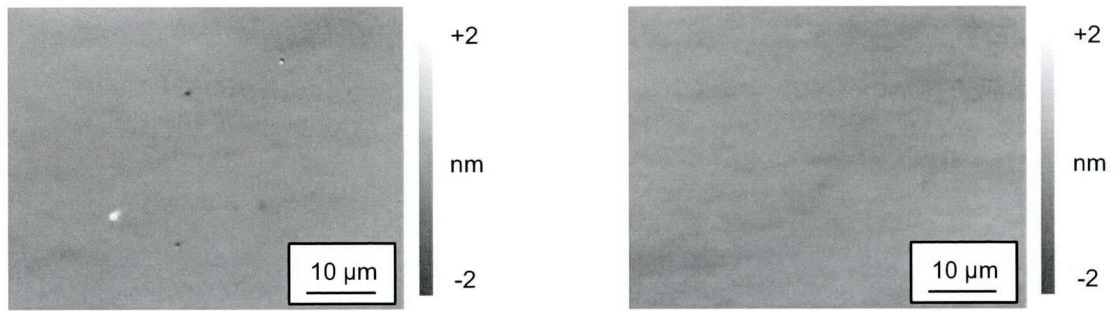
遷移金属を用いた CARE 法により、酸化物材料である石英ガラスが平坦化可能であることを示した。本加工法の加工原理を考慮すると他の酸化物材料に対しても有効であると考えられる。そこで、触媒として Pt を、加工液として純水を用いた CARE 法を、サファイア基板や ZnO 基板といった単結晶酸化物材料基板の表面平坦化加工へと応用する。

4.5.2 サファイア基板の平坦化加工

試料として市販の2インチサファイア基板(0001)面を用い、表4.10に示す条件で3時間加工した。加工前後の位相シフト干渉顕微鏡像とAFM像をそれぞれ図4.23と図4.24に示す。位相シフト干渉顕微鏡観察領域において、加工前表面は十分な平坦性を有しているが、加工後もその平坦性を維持している。また、AFM観察において、加工前にはステップテラス構造が確認されるもののステップ端は波打った形状である。一方、CARE加工を行った表面には直線的なステップ形状を有するステップテラス構造が確認できる。また、ステップ高さは1バイレイヤーに相当する約0.2-0.3 nmであり、CARE加工後表面はステップバンチングのないステップテラス構造を有する。加工速度は3 nm/hと、CMPによる加工速度⁴⁾と比較して3桁程度劣っているが、一般的に整ったステップテラス構造得るためにアニール処理が必要とされており⁵⁾⁻⁸⁾、本加工法がアニールに代わる最表面処理技術として有用であると考えられる。

表 4.10 加工条件

試料	2インチサファイア(0001) 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	3 時間
加工液	純水



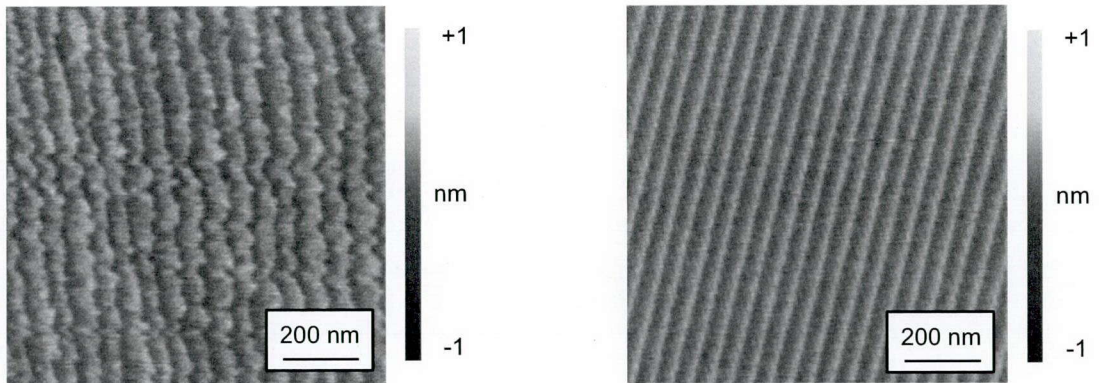
P-V: 12.439 nm, rms: 0.164 nm, Ra: 0.107 nm

(a) 加工前

P-V: 1.236 nm, rms: 0.151 nm, Ra: 0.122 nm

(b) 加工後

図 4.23 加工前後のサファイア基板表面位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)

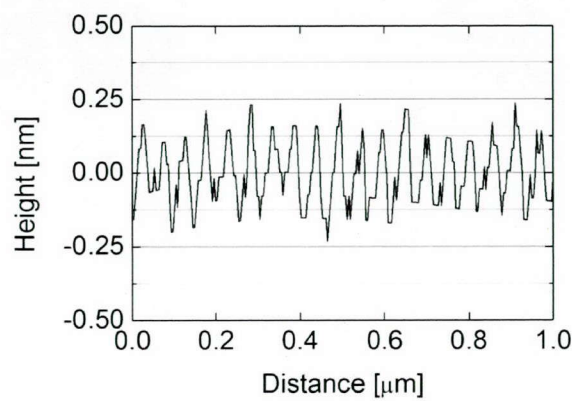


P-V: 0.940 nm, rms: 0.122 nm, Ra: 0.102 nm

(a) 加工前表面形状 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

P-V: 0.779 nm, rms: 0.107 nm, Ra: 0.090 nm

(b) 加工後表面形状 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)



(c) 加工後断面形状

図 4.24 加工前後のサファイア基板表面 AFM 像

4.5.3 ZnO 基板の平坦化加工

単結晶 ZnO 基板の平坦化加工を表 4.11 に示す条件で行った⁹⁾。試料には CMP によって処理された市販の 2 インチ ZnO 基板 (0001) 面を用いている。図 4.25 に加工前後の位相シフト干渉顕微鏡像を示す。加工前表面のラフネスは 0.1 nm rms と十分平坦であり、加工後表面はその平坦性を維持していることがわかる。図 4.26 には加工前後の AFM 像を示す。加工前の表面にはステップテラス構造が確認できるが不明瞭であり、また、複数のピットが観察される。一方、加工後表面には明瞭なステップテラス構造が確認できる。ステップ高さは 1 バイレイヤー高さに相当する 0.2–0.3 nm 程度であるため、バンチングのないステップテラス構造である。また、このときの加工速度は 126 nm/h であり、SiC やサファイアに比べて 1–2 桁大きい値である。これは Zn–O 結合の結合エネルギーが比較的小さいためだと考えられる^{10), 11)}。

表 4.11 加工条件

試料	2 インチ ZnO(0001) 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	10 分
加工液	純水

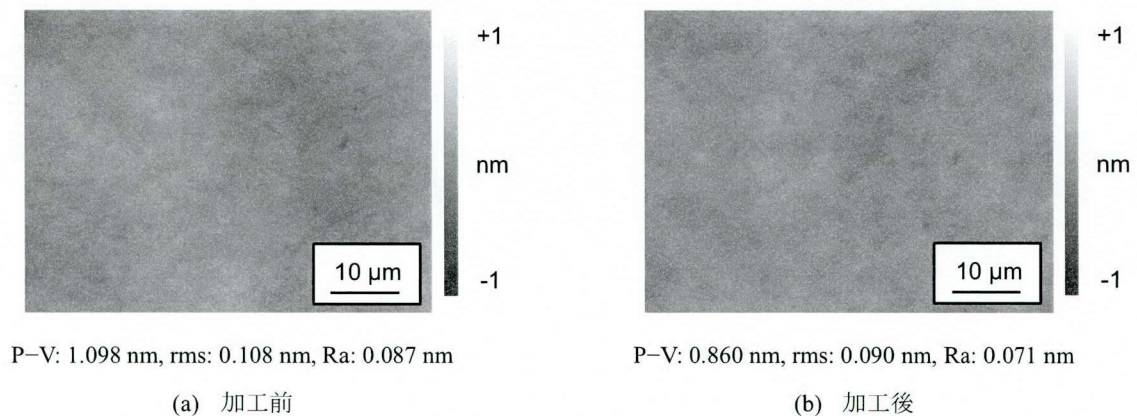


図 4.25 加工前後の ZnO 基板表面位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)

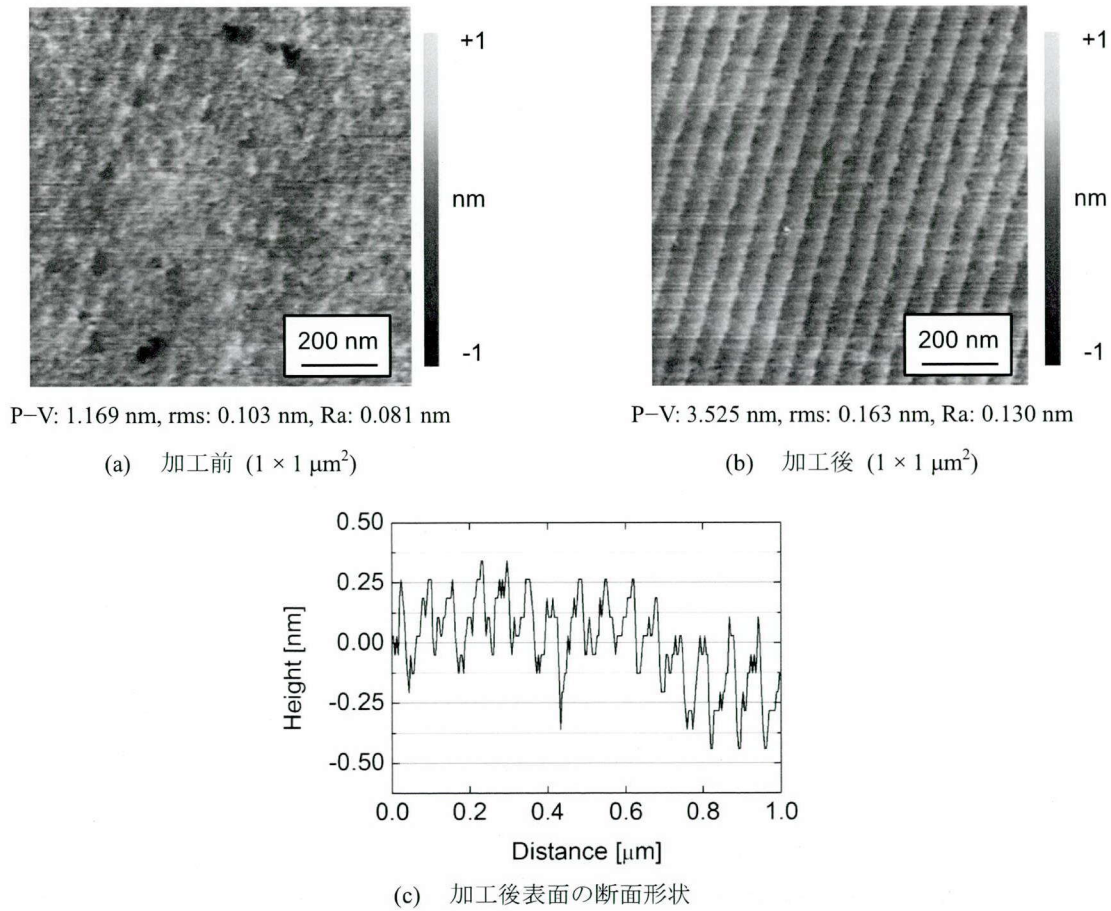


図 4.26 加工前後の ZnO 基板表面 AFM 像

4.6 結言

本章では、遷移金属触媒を用いた CARE 法を、SiC や各種機能性酸化物材料基板の平坦化加工へと応用した結果を述べた。また、前章で明らかにした各加工条件に対する依存性を平坦化加工において評価した。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

(1) 基板平坦化加工装置の開発を行った。触媒電位の制御を実現するため、三電極電位セルを導入した。また、リテーナリングの材質に単結晶サファイアを採用することで安定的な加工を可能とした。

(2) Pt 触媒と純水を用いて 4H-SiC 基板の平坦化加工を行い、原子レベルで平滑な表面を作製可能であることを示した。また、on-axis 基板表面には直線的なステップエッジを有するステップテラス構造が存在し、そのテラス幅は広狭交互であることがわかった。基礎実験結果と同様に開回路における加工速度は溶液 pH に依存し、酸性溶液を用いることで最大の加工速度が得られた。

第4章 機能性材料の平坦化加工への応用

(3) 石英ガラス基板の加工を行い原子レベルで平坦な表面が得られることを示した。また、触媒電位依存や溶液 pH 依存、触媒材料依存の傾向は全て基礎実験結果と良く一致することを示した。

(4) サファイア基板表面の加工を行い、単結晶酸化物材料においても原子レベルで平滑な表面を作製可能であることを示した。また、AFM 観察により 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が存在することが明らかとなった。

(5) ZnO 基板の加工を行い、原子レベルで平坦な表面を得た。AFM 観察によりいずれの表面にも 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が存在することを明らかにした。

参考文献

- 1) 村田順二, 谷 泰弘, 広川良一, 野村信幸, 張 宇, 宇野純基, ガラス研磨用エポキシ樹脂研磨パッドの開発, 日本機械学会論文集 **77**, 2153 (2011).
- 2) H. Ikeda, Y. Akagami, M. Uneda, O. Ohnishi, S. Kurokawa, and T. K. Doi, J. Electrochem. Soc. **159**, H421 (2012).
- 3) L. Wang, K. Zhang, Z. Song, and S. Feng, Appl. Surf. Sci. **253**, 4951 (2007).
- 4) H. Aida, T. Doi, H. Takeda, H. Katakura, S.-W. Kim, K. Koyama, T. Yamazaki, and M. Uneda, Curr. Appl. Phys. **12**, S41 (2012).
- 5) 吉本護, 鯉沼秀臣, 表面特性を改善するサファイア単結晶基板の熱処理方法, 特許第 3015261 号.
- 6) 古滝敏郎, 黒岩輝夫, 矢口洋一, 砂川和彦, 前田幸夫, 佐藤次男, サファイア基板のその製造方法, 特許第 5017621 号.
- 7) 竹澤修平, 単結晶サファイア基板, 特許第 4557454 号 (2010).
- 8) L. Pham Van, O. Kurnosikov, and J. Cousty, Surf. Sci. **411**, 263 (1998).
- 9) 山内和人, 佐野泰久, 有馬健太, 表面科学 **33**, 339 (2012).
- 10) L. Watson, T. Thiem, R. Dressler, E. Murad, and R. Salter, J. Phys. Chem. **97**, 5577 (1993).
- 11) Q.-Y. Tong, K. Gutjahr, S. Hopfe, U. Gösele, and T.-H. Lee, Appl. Phys. Lett. **70**, 1390 (1997).

第5章 GaN 基板の平坦化加工

5.1 緒言

前章では、遷移金属を触媒として用いる CARE 法により、SiC や各種酸化物材料の基板表面を原子レベルで平坦化加工であることを示した。本章では、CARE 法を GaN 基板の平坦化加工へと応用し、加工後表面を評価する。また、紫外光照射を援用する高能率化手法についても述べる。

5.2 HVPE 基板 (0001) 面の平坦化加工

5.2.1 加工後表面の評価

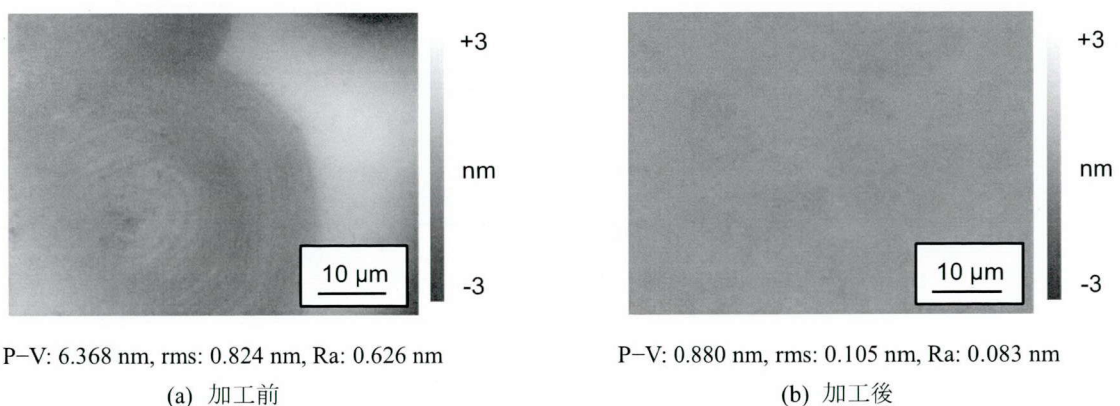
CMP 処理された 2 インチ径の n 型 GaN 基板 (0001) 面を用い、CARE 法の加工特性を評価した^{1), 2)}。基板は HVPE 法によって作製された自立基板であり、転位密度は $1\text{--}2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2}$ 、電気抵抗率は $< 30 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ である。表 5.1 に示す実験条件で CARE 加工を行い、このときの加工速度は約 1.5 nm/h であった。

図 5.1 に加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像を示す。加工前表面 (図 5.1 a) には結晶の不均一性に由来する多角形模様³⁾のラフネスが観察される。これは CMP において化学的な作用を過剰に援用したために発生したものである。一方、図 5.1 b に示した加工後表面にはスクラッチや結晶構造起因のラフネスも存在せず、表面粗さ 0.1 nm rms の極めて平坦な

表 5.1 加工条件

試料	2 インチ HVPE GaN(0001) 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工液	純水

表面である。加工後の基板を 5 mm 間隔で合計 57 点観察し、ラフネスの面内分布を評価した結果を図 5.2 に示す。全観察領域で表面粗さが 0.3 nm rms 以下であり、平均値は 0.18 nm rms と極めて平坦である。

図 5.1 加工前後 GaN(0001) 表面の位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$).

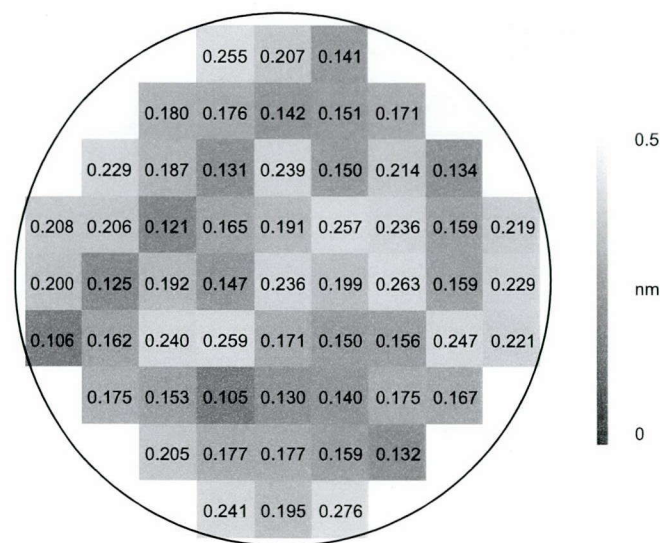


図 5.2 加工後 2 インチ基板表面の表面粗さ rms 値マッピング ($71 \times 53 \mu\text{m}^2$).

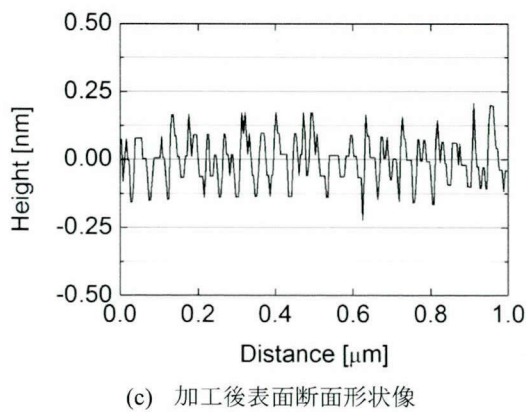
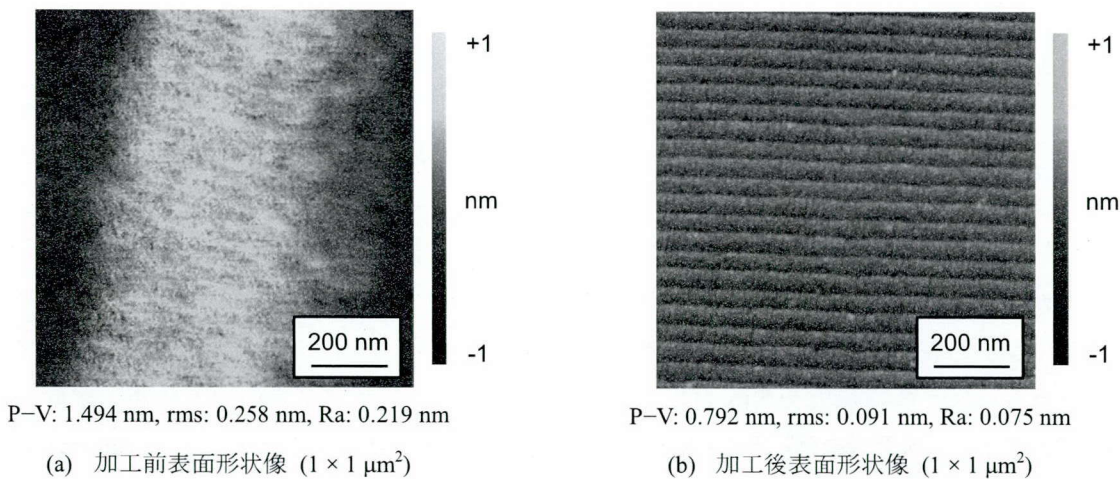


図 5.3 加工前後 GaN(0001) 基板表面の AFM 像

加工前後表面の AFM 像を図 5.3 に示す．加工後表面のラフネスが 0.09 nm rms と原子レベルで平滑であり，直線的なステップエッジを有するステップテラス構造により構成されている．断面形状からステップ高さは約 $0.2\text{--}0.3 \text{ nm}$ であり，これは 1 バイレイヤーに対応する高さである．続いて，基板全面にわたって 7 mm 間隔で 45 点を観察した．紙面の都合によりそのうちの代表的な 21 点を図 5.4 に示す．全ての観察領域で 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が確認でき，基板全面にわたって平坦化が成されていることがわかる．なお，ステップの本数や傾斜方向が領域によって異なっている．これは基板の作製工程における加工精度に起因しており，面内で傾斜角度，方向が僅かに異なることが原因である．

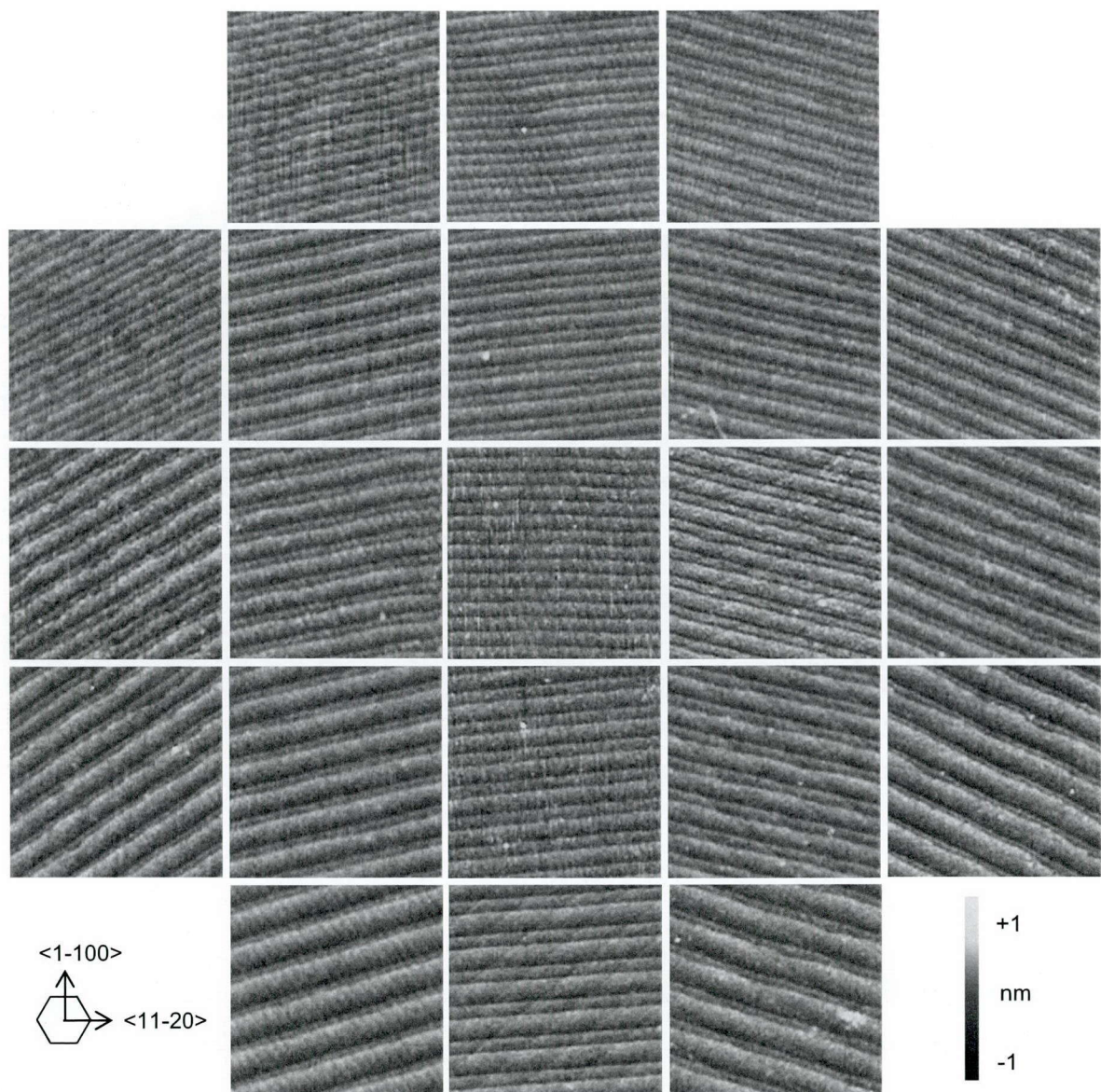


図 5.4 加工後 2 インチ GaN(0001) 表面の AFM 像マッピング ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

次に, TEM を用いて加工後表面を評価した⁴⁾. 加工後の HVPE 自立基板 (0001) 面から, 収束イオンビーム装置を用いたマイクロサンプリング法により厚さ 50 nm 程度の薄片状試料を摘出した. TEM 観察は $\langle 11\text{-}20 \rangle$ 方向に沿って行い, 加速電圧は 200 kV である. 図 5.5 に観察像を示す. 倍率 30 万倍の観察像 (図 5.5 a) において, GaN 表面と表面保護層の境界が明瞭であることから, 加工後表面が原子レベルで平滑であることがわかる. また, 倍率 150 万倍の観察像 (図 5.5 b) では, 最表層まで GaN の単結晶構造を確認でき, 加工変質層なく完全性の高い表面が作製されていることが明らかである.

以上の結果から, 遷移金属触媒と純水を用いた CARE 法は GaN(0001) 表面を高精度に平坦化することが可能であり, 結晶学的にも幾何学的に完全性の高い表面を作製可能である.

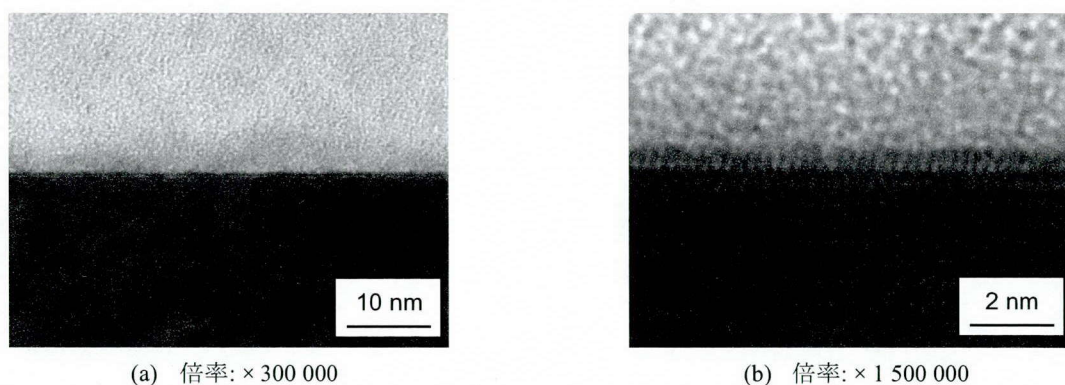


図 5.5 加工後 GaN(0001) 表面の断面 TEM 像. $\langle 11\text{-}20 \rangle$ 方向に沿って観察.

5.2.2 加工速度の触媒材料依存

Ni 触媒を用いて 2 インチ GaN 基板の平坦化加工を行った. パッド母材には発泡ウレタンパッドを用い, 表 5.2 に示す実験条件で 30 分間加工した. 加工前後の AFM 像を図 5.6 に示す. 加工により 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が形成されており, Ni が Pt 同様に CARE 加工における触媒として作用することがわかる. この時の加工速度は 14.4 nm/h であり, Pt 触媒使用時の 1.6 nm/h と比べて 9 倍と, 大幅に増加している. しかし, この値は局所領域加工装置を用いた基礎実験 (図 3.19 b) における加工速度の増大率である 130 倍と比べて極端に小さい. ここで, Ni 触媒と水酸化カリウム水溶液を用いて局所領域加工装置による加工実験を行った際の GaN 表面 AFM 像を図 5.7 に示す. ステップテラス構造が確認されないことから, 平坦化加工時とは異なりステップ端のみならずテラス上からも加工が進行していることが示唆される. これは, 平坦化加工時と比べて荷重が大きいことが原因と考えられる.

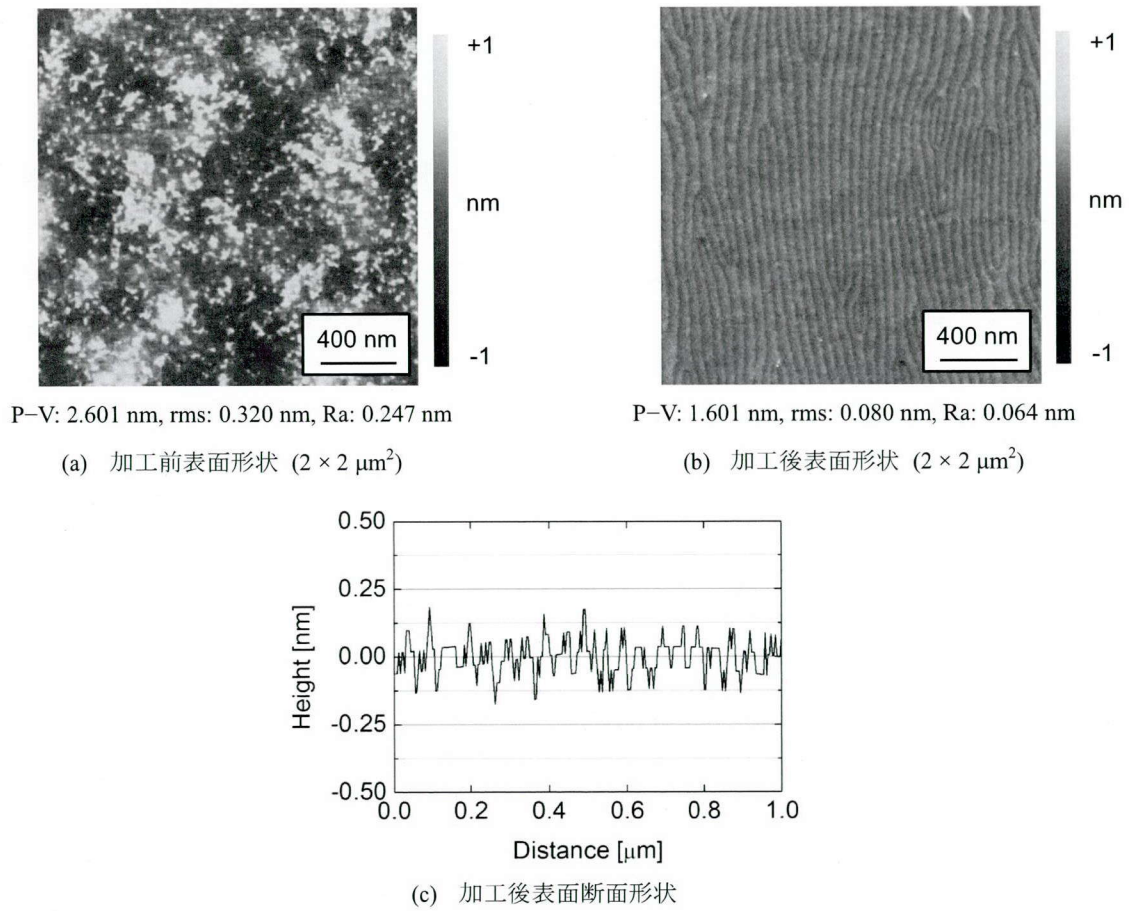
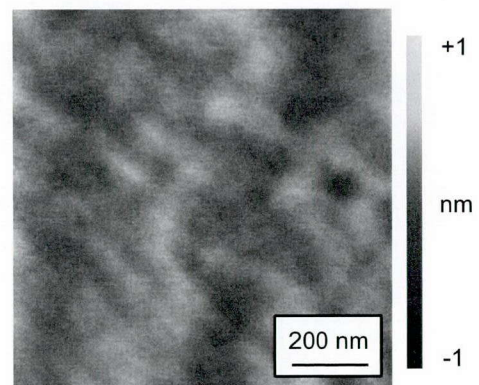


図 5.6 加工前後 GaN(0001) 表面の AFM 像

表 5.2 加工条件	
試料	2 インチ HVPE GaN(0001) 基板
触媒	Ni
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	30 分
加工液	水酸化カリウム水溶液 (pH 11)



P-V: 0.944 nm, rms: 0.119 nm, Ra: 0.096 nm

図 5.7 局所領域加工装置による Ni 触媒と水酸化カリウム水溶液を用いた加工後 GaN(0001) 表面の AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

5.3 HVPE 基板 (000-1) 面の平坦化加工

GaN(000-1) 面の平坦化加工を行い, 加工特性を評価した¹⁾. 試料には 2 インチ HVPE 自立 GaN 基板を使用し, 表 5.3 に示す実験条件で加工した. 加工速度は図 5.8 に示すように回転速度に比例し, 10 rpm の条件において約 60 nm/h である. 回転速度 10 rpm での加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像を図 5.9 に示す. 加工前表面に存在したスクラッチは全て除去され, 表面粗さも 3.1 nm rms から 0.9 nm rms へと大幅に改善されていることがわかる. また, 図 5.10 に示す AFM 像から GaN(000-1) 面も GaN(0001) 面と同様に原子レベルでの平滑化が成されており, 本加工法は面方位に依存せず 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造を有する平坦表面を作製可能であることがわかる.

表 5.3 加工条件	
試料	2 インチ HVPE GaN(000-1) 基板
触媒	Pt
加工圧力	200 hPa
回転速度	5-15 rpm
加工液	純水

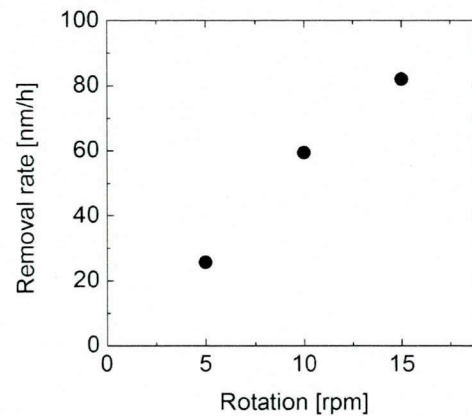
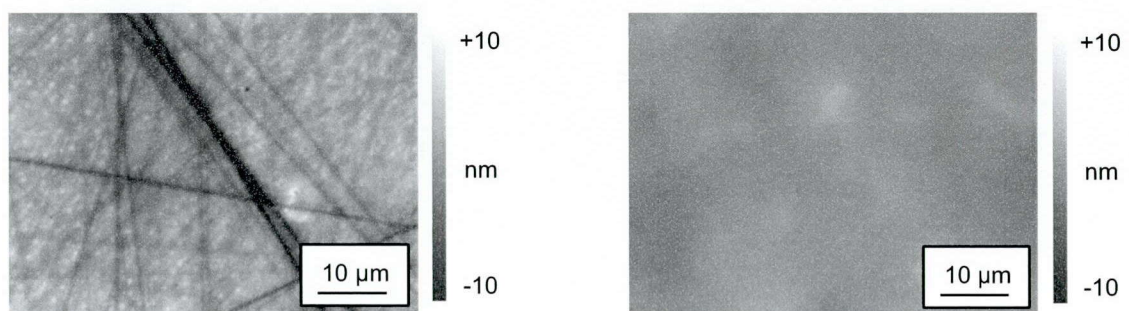


図 5.8 GaN(0001) 面加工速度の回転速度依存



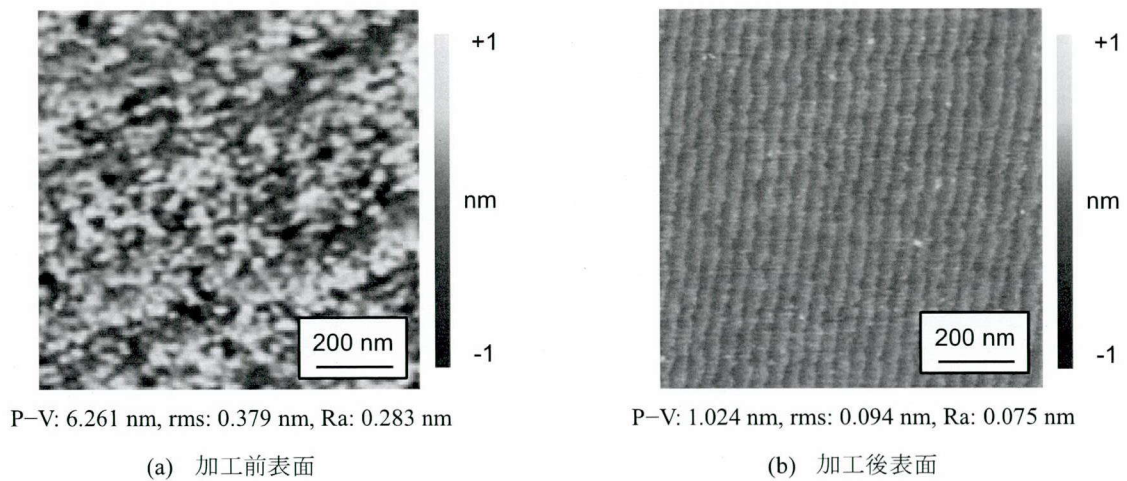
P-V: 27.646 nm, rms: 3.082 nm, Ra: 2.233nm

(a) 加工前表面

P-V: 6.318 nm, rms: 0.854 nm, Ra: 0.663 nm

(b) 加工後表面

図 5.9 加工前後の GaN(0001) 表面位相シフト干渉顕微鏡像 ($64 \times 48 \mu\text{m}^2$)

図 5.10 加工前後の GaN(000-1) 表面 AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

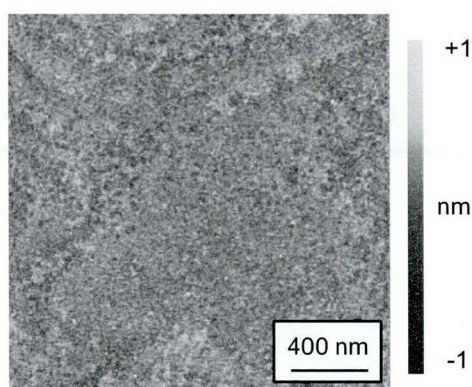
5.4 液相成長基板の平坦化加工

5.4.1 概要

化学的加工法は、一般に面方位選択性や欠陥選択性を有することから、被加工物の品質が異なると加工特性も異なる⁵⁾。CARE 法においてもその加工特性は基板の結晶品質に依存すると考えられる。現在市販されている窒化ガリウム基板はいずれも結晶欠陥を高密度に含み、ドメインサイズも成長方法・条件に依存して大きく異なる。主要な気相成長法である HVPE 法により作製された GaN 基板を高精度に平坦化可能であることを示したが、本項では液相成長法である Na フラックス法とアモノサーマル法によって作製された GaN 基板に対してそれぞれ CARE 加工を適用し、加工特性を評価する。

5.4.2 Na フラックス基板の加工

試料には、Na フラックス法によって作製された正方形形状の ($10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times t 0.5 \text{ mm}$) の自立 n-GaN(0001) チップ基板を用いる。加工装置の基板ホルダは 2 インチ径以上の円形状ウェハにのみ対応しているため、塩化ビニル製の治具を使用する。治具の厚さは 0.4 mm であり、中心部にある $10.5 \text{ mm} \times 10.5 \text{ mm}$ の切り抜き部に試料を配置する。表面は CMP によって処理されており、図 5.11 に示すように平滑ではあるが、ステップテラス構造のない表面である。表 5.4 に示す実験条件で Pt 触媒と純水を用いて CARE 加工を 3 時間行った。加工前後で質量減損は測定できなかったため、加工量は最小分解能の 16 nm 以下である。加工後表面の AFM 像を図 5.12 に示す。直線的なステップエッジを有する 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が観察され、表面ラフネスも 0.11 nm rms と極めて平坦な表面である。

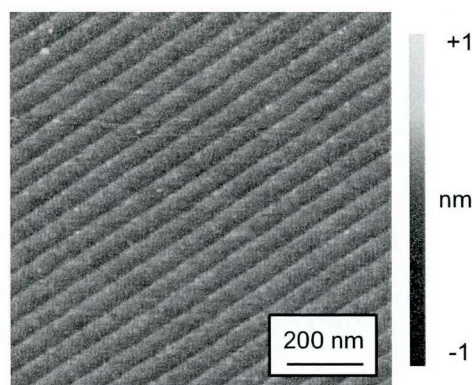


P-V: 3.532 nm, rms: 0.195 nm, Ra: 0.157 nm

図 5.11 加工前の Na-flux GaN 表面 AFM 像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

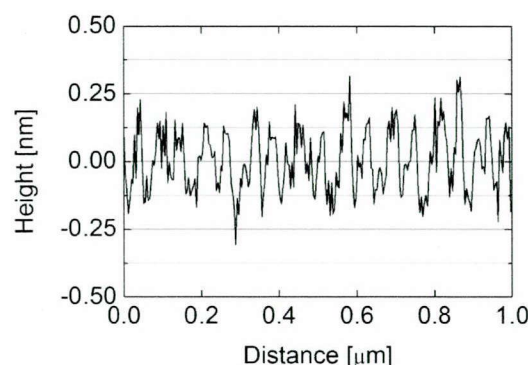
表 5.4 加工条件

試料	Na-flux GaN(0001) 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工液	純水



P-V: 1.344 nm, rms: 0.114 nm, Ra: 0.092 nm

(a) 表面形状像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)



(b) 断面形状像

図 5.12 CARE 加工後の GaN 表面 AFM 像

5.4.3 アモノサーマル基板の加工

アモノサーマル法によって作製された市販の自立 1 インチ n-GaN(0001) 基板 (転位密度: $< 10^{-5} \text{ cm}^{-2}$, キャリア濃度: $\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) を試料として用いた. 加工前表面はラッピング処理面であり, 図 5.13 a, 図 5.14 に示すように多くのスクラッチが存在する. 表 5.5 に示す条件で 24 時間加工を行ったところ, 平均加工速度は 19 nm/h と他の成長法により得られた基板に比べ, 1 桁程度大きい値で加工された. 12 時間, 24 時間加工時の表面位相シフト干渉顕微鏡像を図 5.13 b, c に示す. 12 時間加工によりラフネスは 1.9 nm rms から 0.9 nm rms へと改善しているが, 多数のスクラッチが残存していることがわかる. 一方, 24 時間加工を行った表面にスクラッチは存在せず, $71 \times 53 \mu\text{m}^2$ 領域における表面粗さは 0.1 nm rms と極めて平坦な表面である. また, 図 5.15 に示した AFM 像

から，加工前表面に存在したスクラッチは除去され，1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が形成されていることがわかる．以上の結果から，Pt 触媒と純水を用いた CARE 法は結晶の成長手法に依存せず，1 バイレイヤー高さのステップテラス構造によって構成される極めて平坦な表面が作製可能であるといえる．

表 5.5 加工条件

試料	1 インチ アモノサーマル GaN(0001) 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	20 rpm
加工液	純水

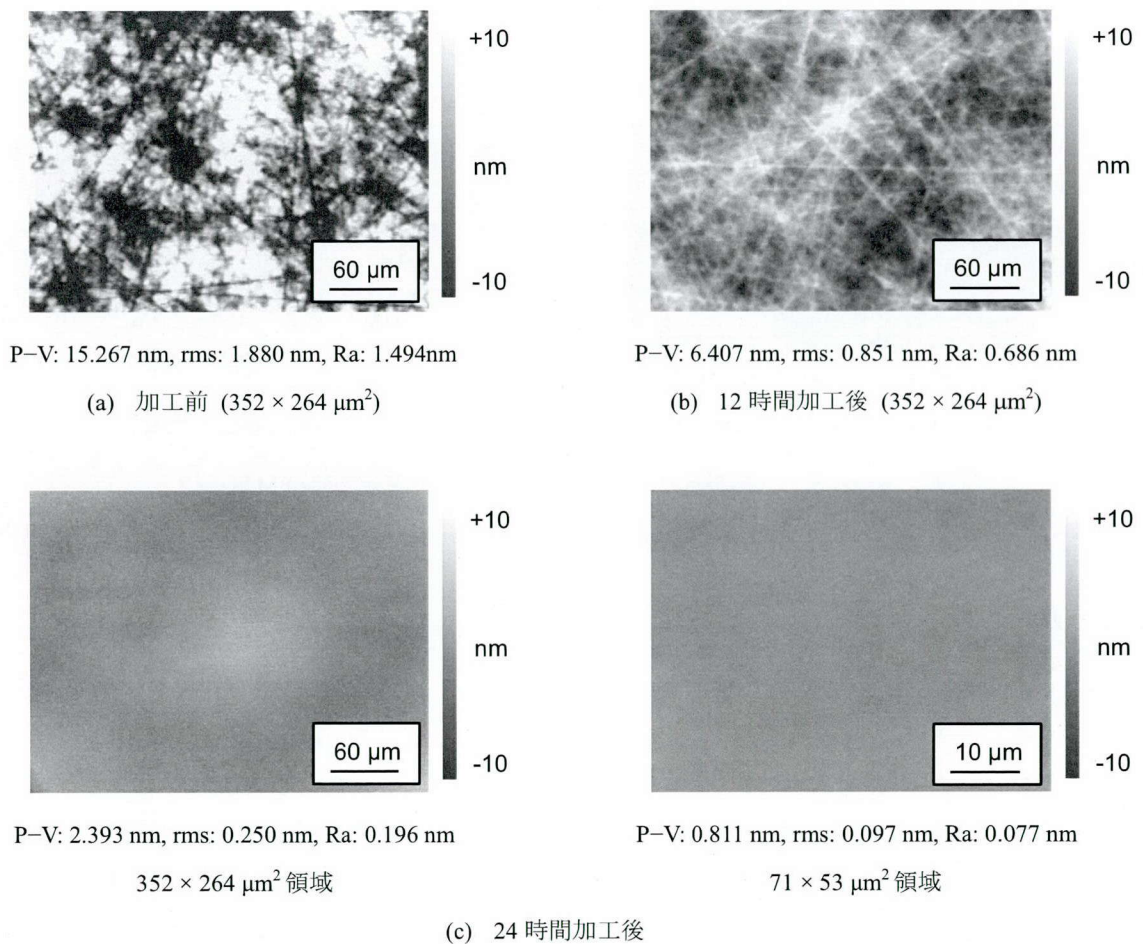


図 5.13 アモノサーマル基板 (0001) 表面の位相シフト干渉顕微鏡像

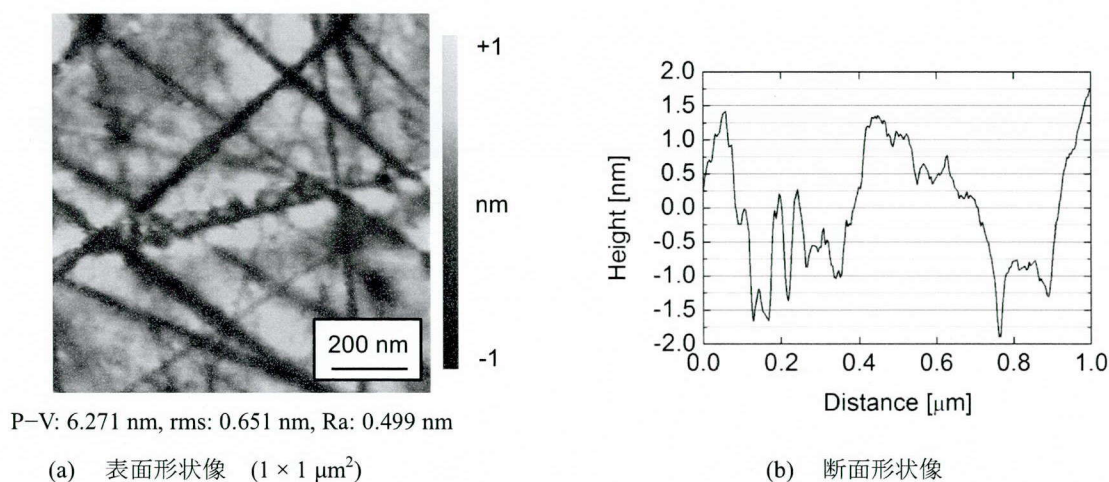


図 5.14 加工前のアモノサーマル基板表面 AFM 像

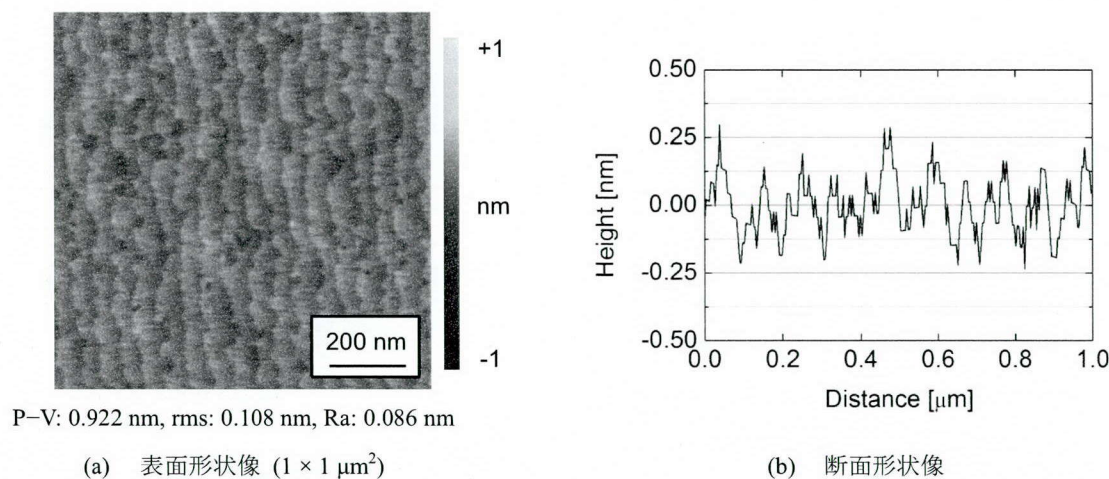


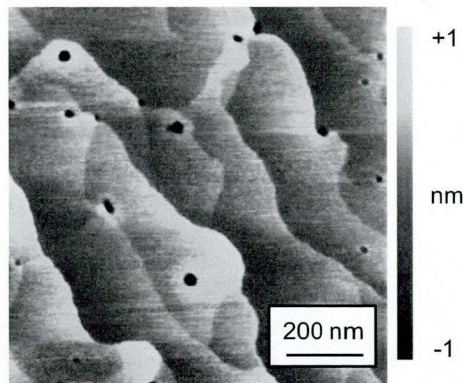
図 5.15 24 時間加工後のアモノサーマル基板表面 AFM 像

5.5 AlGaN 基板の平坦化加工

AlGaN の結晶構造は GaN と類似であるため、CARE 法によって GaN 同様に加工可能であると予想される。そこで、3 インチ径サファイア上 AlGaN エピ基板 (0001) 面を試料として用い、平坦化加工を行った。Al 組成は 17% である。触媒として Pt、加工液として純水を用い、表 5.6 に示す条件で 30 分間加工した。このときの加工速度は 2 nm/h であった。加工前後の表面 AFM 像を図 5.16 に示す。図 5.16 a の加工前表面にはステップテラス構造が観察されるが、2-3 層のステップバンチングが発生している。表面粗さも 0.28 nm rms と、多少粗い表面といえる。一方、30 分間 CARE 加工を行った表面 (図 5.16 b) の表面粗さは 0.15 nm rms と原子レベルに平滑化されており、断面形状像からステップバンチングが全て解けていることがわかる。

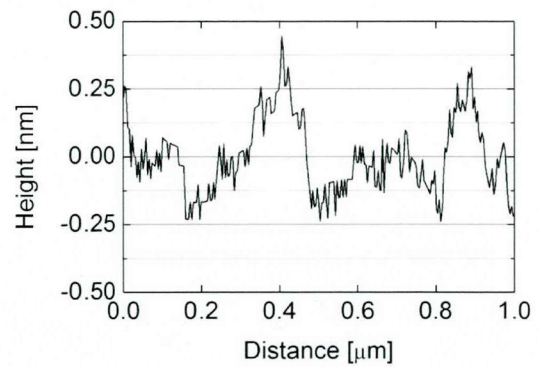
表 5.6 加工条件

試料	3 インチ $\text{Al}_{0.17}\text{Ga}_{0.83}\text{N}$ (0001) エピ基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工時間	30 分
加工液	純水



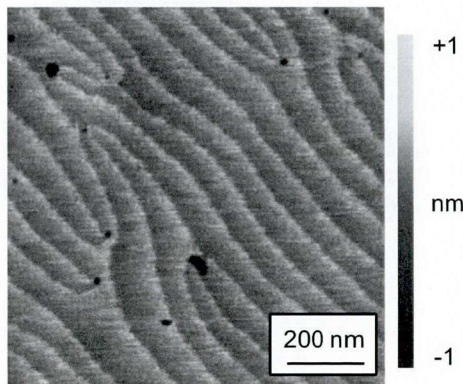
P-V: 5.920 nm, rms: 0.283 nm, Ra: 0.209 nm

表面形状像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)



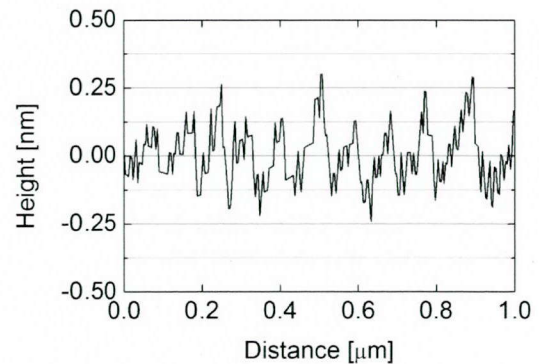
断面形状像

(a) 加工前表面



P-V: 4.183 nm, rms: 0.148 nm, Ra: 0.100 nm

表面形状像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)



断面形状像

(b) 加工後表面

図 5.16 加工前後の AlGaIn 基板 (0001) 面の AFM 像

5.6 特殊なステップテラス構造に関する考察

5.6.1 広狭交互のステップテラス構造

CARE 法により処理した GaN 表面を AFM により詳細に観察すると、図 5.3 に示したような等間隔のテラス幅によって構成される構造と、図 5.17 に示すように幅の広いテラスと狭いテラスが交互に配列した構造が存在することを見出した。このような広狭交互構造が CMP 加工表面に出現したという報告例はない。前述のように、CARE 加工を行った 4H-SiC 表面にも広狭交互のステップテラス構造が現れるが、4H-SiC においては等間隔のテラスは観察されなかった。また、広狭交互構造の出現原因である FCC と HCP 構造の違いは 2H 型の GaN には存在せず、図 5.18 に示すように全て HCP 構造である。以下に、GaN 結晶における広狭交互構造の出現メカニズムを考察する。

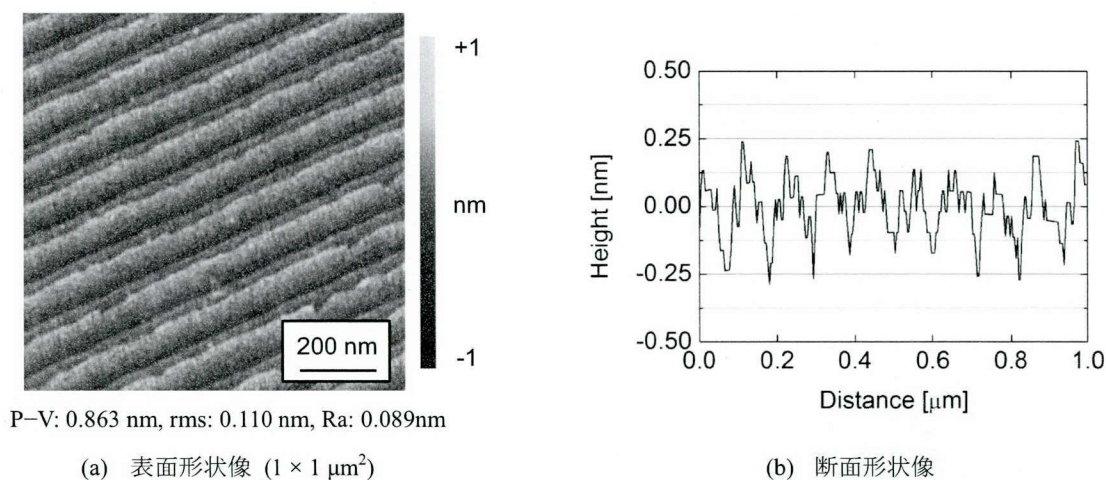


図 5.17 加工後 GaN(0001) 表面の AFM 像

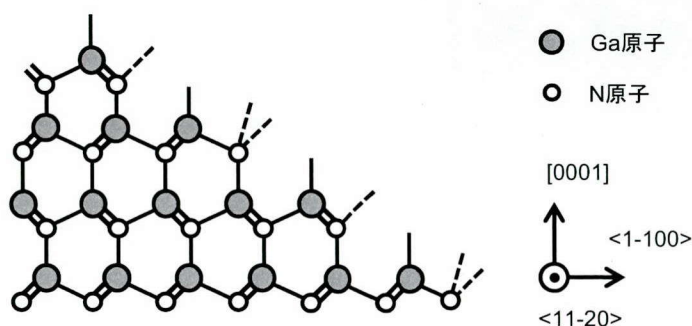


図 5.18 GaN(0001) 表面のステップ構造。ステップ端窒素原子の結合手の数を破線で示す。

ステップテラス構造が出現する加工法において加工はステップ端から進行するため、ステップ端の原子構造は重要である。GaN 結晶のステップ端構造に着目すると、ステップ端に位置する N 原子の結合手のうち表面に露出しているダングリングボンドの数が一層ごとに変化していることがわかる。このような構造のため、 $\langle 1-100 \rangle$ 方向に傾斜した (0001) 面ではステップ端のダングリングボンド数が一層毎に異なる (図 5.19 a)。その結果、CARE 加工におけるエッチング速度は一層毎に異なり、広狭交互構造が出現すると考えられる。一方、 $\langle 11-20 \rangle$ 方向に傾斜している場合 (図 5.19 b)、2 つの (1-100) 面が混在するジグザグ構造によってステップは構成される^{6),7)}。その結果、各ステップ端におけるダングリングボンドの総数は一定であり、テラス幅は一定になると推測できる。隣接する 2 つのテラス幅の比を各観察領域における傾斜方向でまとめた結果を図 5.20 a に示す。図中の $0^\circ, \pm 30^\circ$ はそれぞれ $\langle 11-20 \rangle, \langle 1-100 \rangle$ を意味しており、GaN 結晶では 60° 毎に等価の結晶方位が存在する。この図から、 $\langle 11-20 \rangle$ へ傾斜した領域ではテラス幅が同一であり、 $\langle 1-100 \rangle$ へ傾くにつれて広狭の差が大きくなっており、これは前述した考察と一致する結果である。また、4H-SiC(0001) 表面のテラス幅についても同様に整理して図 5.20 b に示す。原子層ごとの表面エネルギー差が広狭交互構造の形成原因であるため、GaN とは異なり傾斜方向に依存せずテラス幅比率は一定であることがわかる。

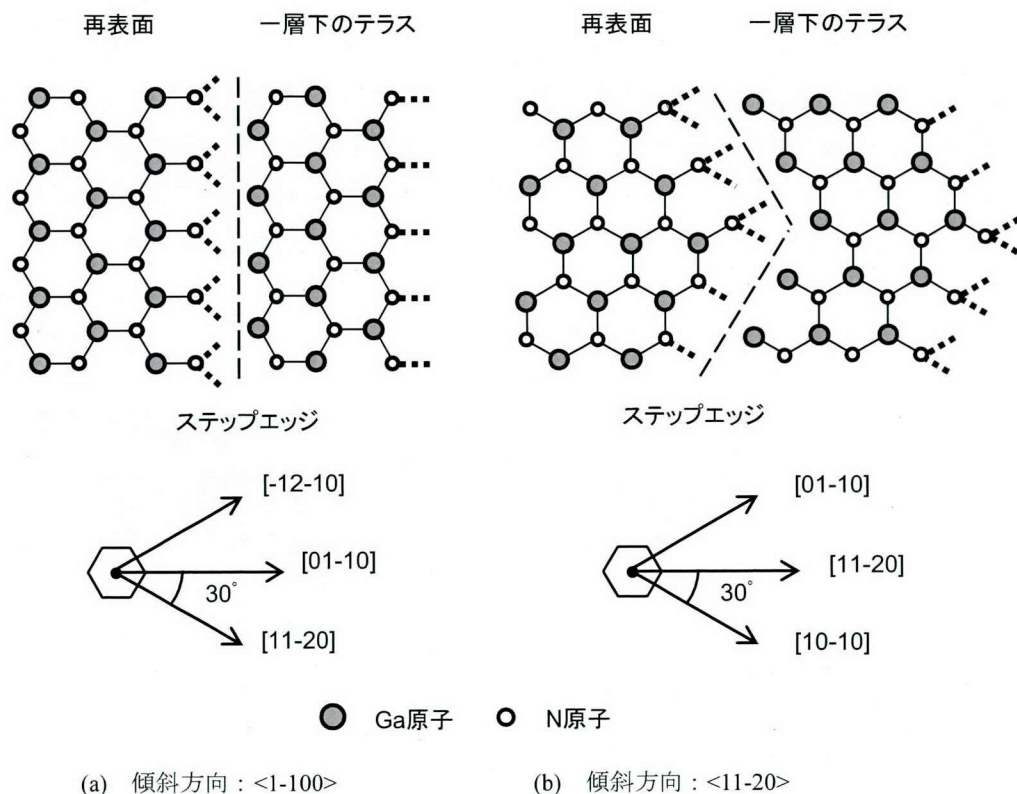


図 5.19 (0001) 面上ステップ近傍の結晶構造。

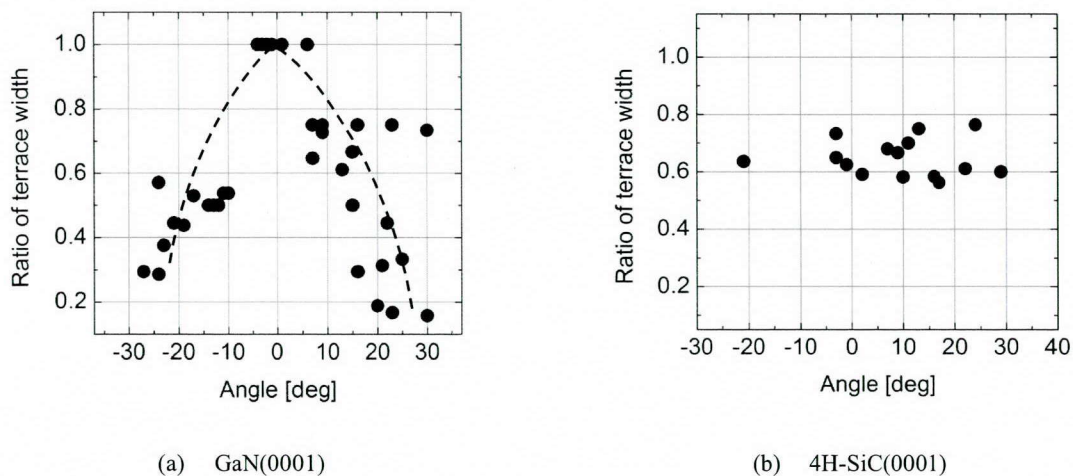


図 5.20 観察領域の表面傾斜方向と隣接テラス幅の比率. $0^\circ, \pm 30^\circ$ はそれぞれ $\langle 11-20 \rangle, \langle 1-100 \rangle$ を示す.

5.6.2 基板結晶の不均一性に起因するステップテラス構造

図 5.21 には, CARE 加工後の HVPE 自立 GaN 表面に観察された, 特異な形状のステップテラス構造を示している. また, 図 5.22 には平坦化加工を行った表面に対して等方的なウェットエッチングを行い, 結晶構造を意図的に露出した表面の位相シフト干渉顕微鏡像を示している.

図 5.21 a では, 2 つの方向からテラスが交錯している様子を確認でき, 図 5.22 中の A に代表される領域に対応すると考えられる. 一方, 図 5.21 b の領域ではらせん転位芯から複数のテラスが出現しており, らせん転位が多く存在する図 5.22 中の B のような領域に対応すると考えられる. いずれの形状においても 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造を維持しており, 本加工法はこのような結晶欠陥に依存せず平坦化可能であるといえる.

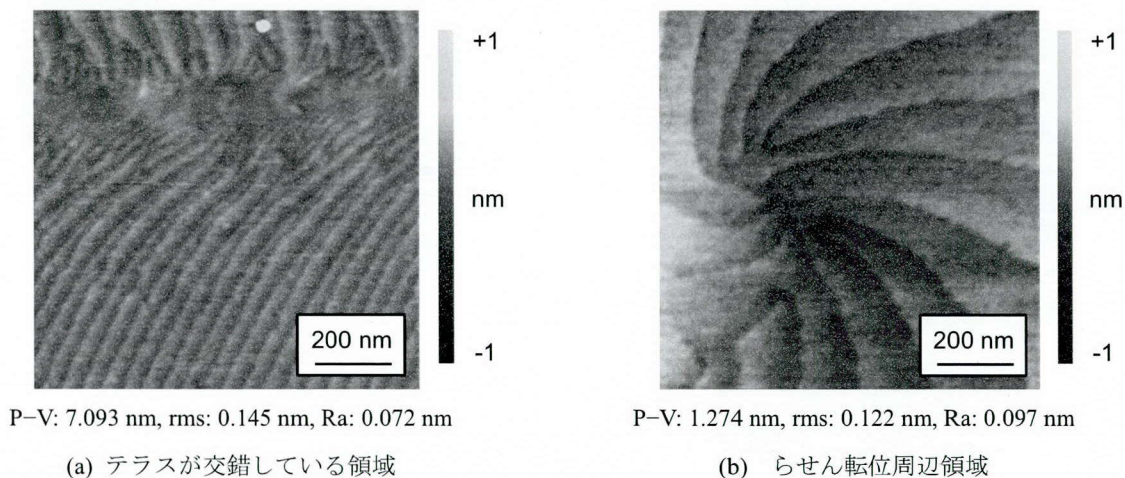


図 5.21 加工後表面の AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

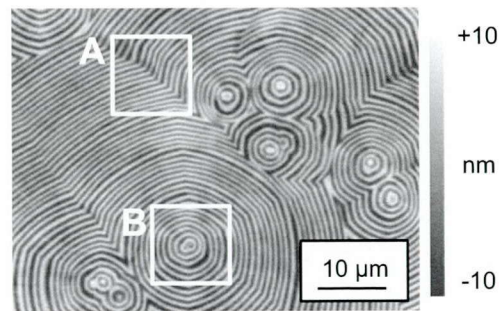


図 5.22 光電気化学プロセスにより結晶構造を意図的に露出した GaN(0001) 表面の位相シフト干渉顕微鏡像. ($71 \times 53 \mu\text{m}^2$)

5.7 紫外光照射の援用による高能率化

5.7.1 概要

前述のとおり，遷移金属を触媒として用いた CARE 法を用いることで 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造を有する原子レベルで平坦な GaN(0001) 表面が作製可能である．しかし，その加工速度は Ni 触媒使用時において 14 nm/h と遅く，更なる向上が求められる．本節では，光電気化学 (Photo electro chemical, PEC) エッチング^{8), 9)} を援用することで加工速度の向上を行った結果について述べる¹⁰⁾．

5.7.2 紫外光照射援用プロセスの提案

CARE 加工後の GaN(0001) 表面がステップテラス構造を有することから，CARE 法はステップ位置の原子が選択的に除去されるステップフロー型であることがわかる．ステップフロー型のエッチングにおいて加工速度は，ステップフロー速度と，加工起点であるステップ端密度に比例する．前者については第 3 章で考察したとおりである．ここでは後者である加工起点数の増加によ

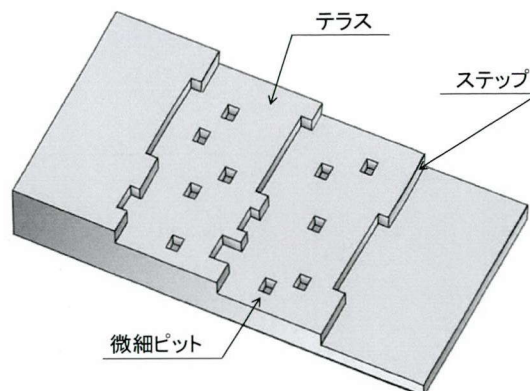
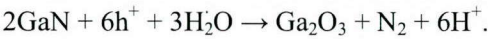


図 5.23 エッチピット形成による加工起点の増大

る高能率化を検討する．基板のオフ角によって決定されるステップ密度そのものは増加不可能であるが，図 5.23 に示すようにテラス上に微細なピットを形成すると，新たなステップ端が出現しそれらが加工起点となると考えられる．ここでは微小ピットの形成手法として PEC エッチングを用いることを提案する．

PEC エッチングは n-GaN 表面を最大数 $\mu\text{m}/\text{min}$ の速度で除去可能な手法である¹¹⁾．本手法ではまず，溶液中の GaN 表面にバンドギャップ (365 nm) 以上のエネルギーを持つ光を照射することで伝導帯に電子を，価電子帯にホールを励起する (図 5.24 a)．価電子帯のホールは空間電荷層の電界によって表面に移動し (図 5.24 b)，次式に示す酸化反応に寄与する．



Ga は両性金属であり¹²⁾，プロセスを酸／塩基性溶液中で行うと GaN の酸化物である Ga_2O_3 は溶液中に溶解するためエッチングが進行する^{13)–17)}．

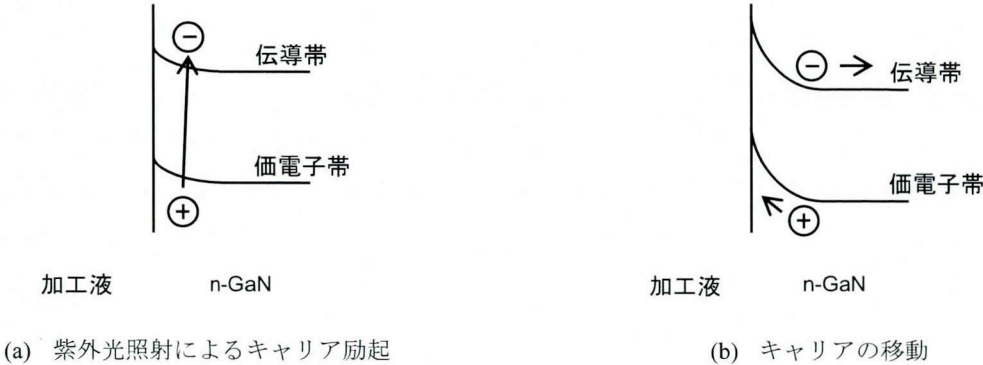


図 5.24 紫外光照射時の GaN 表面バンド図

5.7.3 基礎エッチング実験

紫外光照射によってテラスに微小ピットが形成されることを確認するため，図 5.25 に示す装置を用いて基礎的なエッチング実験を行った．実験条件を表 5.7 に示す．試料をエッチング液であ

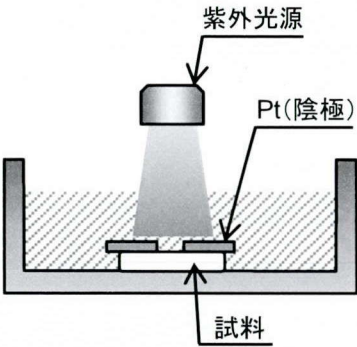


図 5.25 基礎エッチング実験装置

表 5.7 加工条件

試料	HVPE GaN(0001) 基板
加工液	水酸化カリウム水溶液 (pH 12)
照射強度	110 mW/cm ² @365 nm

る水酸化カリウム溶液中に浸漬し、陰極である Pt を試料表面に接触させている．紫外光源には Hg-Xe ランプを用いる．紫外光を 15 秒間照射前後の GaN 表面の AFM 像を図 5.26 に示す．紫外光照射によりテラスに多数の微小ピットが形成されており，加工起点となりうる形状の創成が可能であることがわかる．

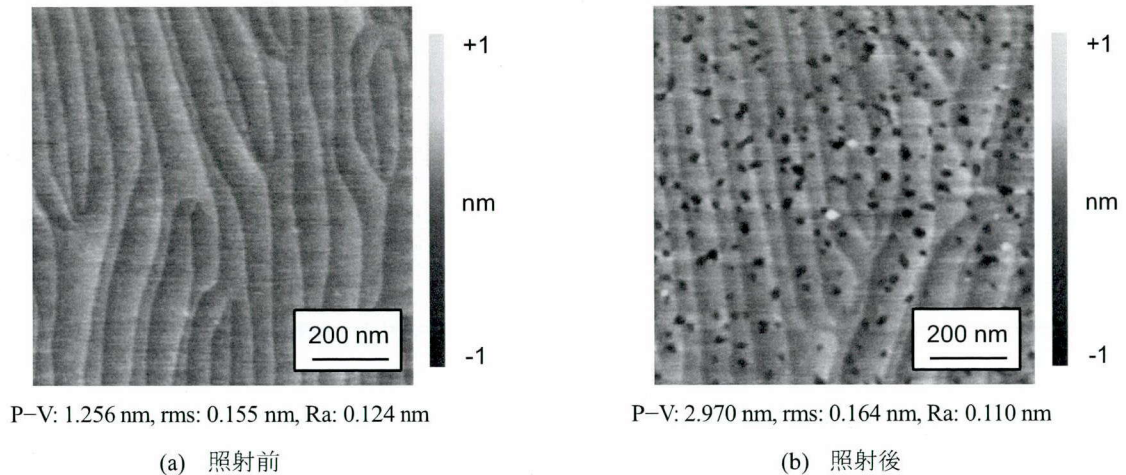


図 5.26 紫外光照射前後の GaN(0001) 面 AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

5.7.4 平坦化加工装置の構成

基礎実験により得られた結果を，基板平坦化加工に応用する．平坦化加工装置を図 5.27 に示す．Pt を成膜したパッドに接触させた基板表面に紫外光を照射するため，パッドには $\phi 4 \text{ mm}$ の穴を 10 mm ピッチで格子状に加工している．試料には 2 インチ n-GaN(0001) HVPE 基板を用い，加工による変化を明確に観察するため予めステップテラス構造を形成した表面を初期表面としている．

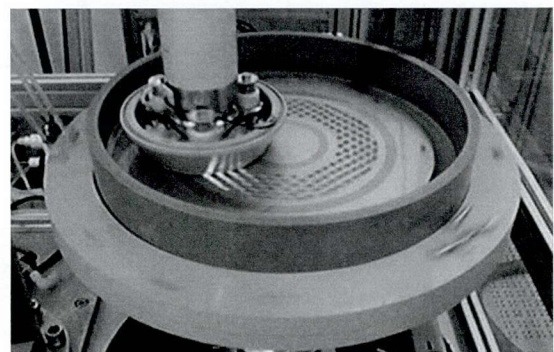
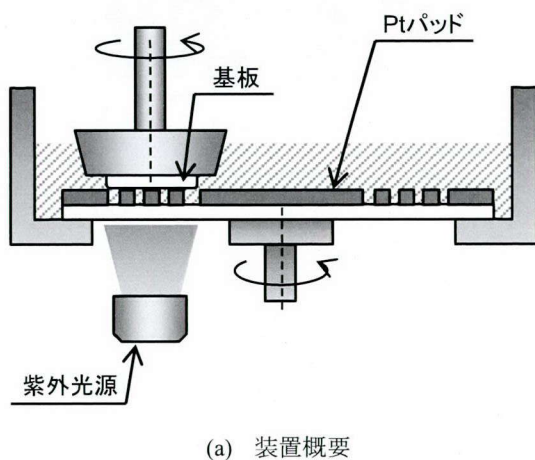


図 5.27 紫外光照射機構を導入した平坦化加工装置

5.7.5 加工特性の評価

紫外光照射を行いながら 5 分間平坦化加工を行った。実験条件を表 5.8 に示す。加工前後の表面 AFM 像を図 5.28 に示す。加工速度は 96 nm/h である。加工後表面は荒れており、PEC エッチングが過剰に進行しているといえる。そこで、PEC エッチング速度を減少させるために紫外光照射の時間制御を行う。オン時間でのエッチング量を 1 nm 弱に制御することでラフネスの悪化は抑制可能だと考え、オン時間を 20 秒間、オフ時間を 280 秒間として加工した際の表面 AFM 像を図 5.29 に示す。オン時間が短いため加工が基板面内で不均一になる可能性を考慮し、基板中心からの距離が $r = 0, 10, 20$ mm の 3 点を加工毎に評価する。

表 5.8 加工条件

試料	2 インチ HVPE GaN(0001) 基板
触媒	Pt
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
加工液	硝酸 (pH 3)
照射強度	4 mW/cm ² @365 nm

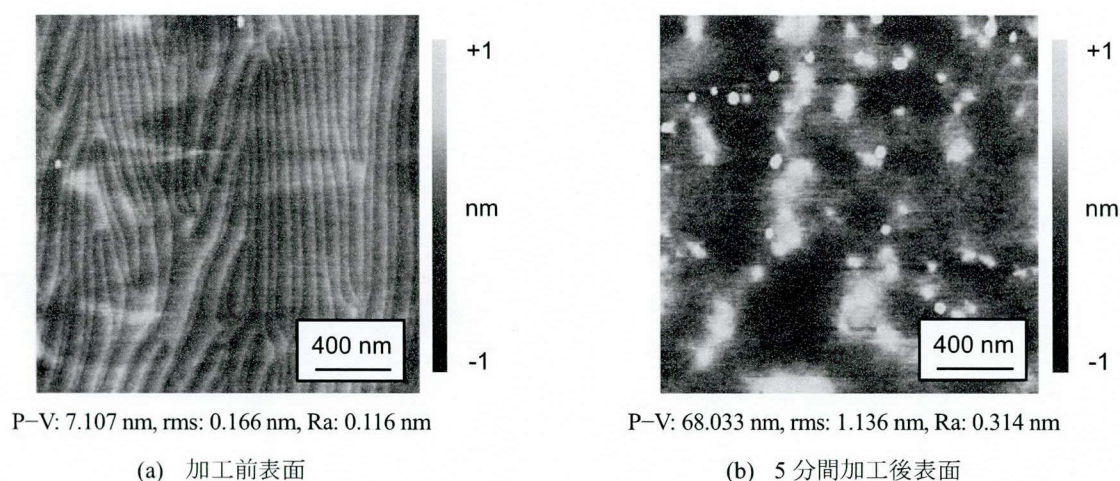


図 5.28 紫外光を照射して加工を行った表面の AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$)

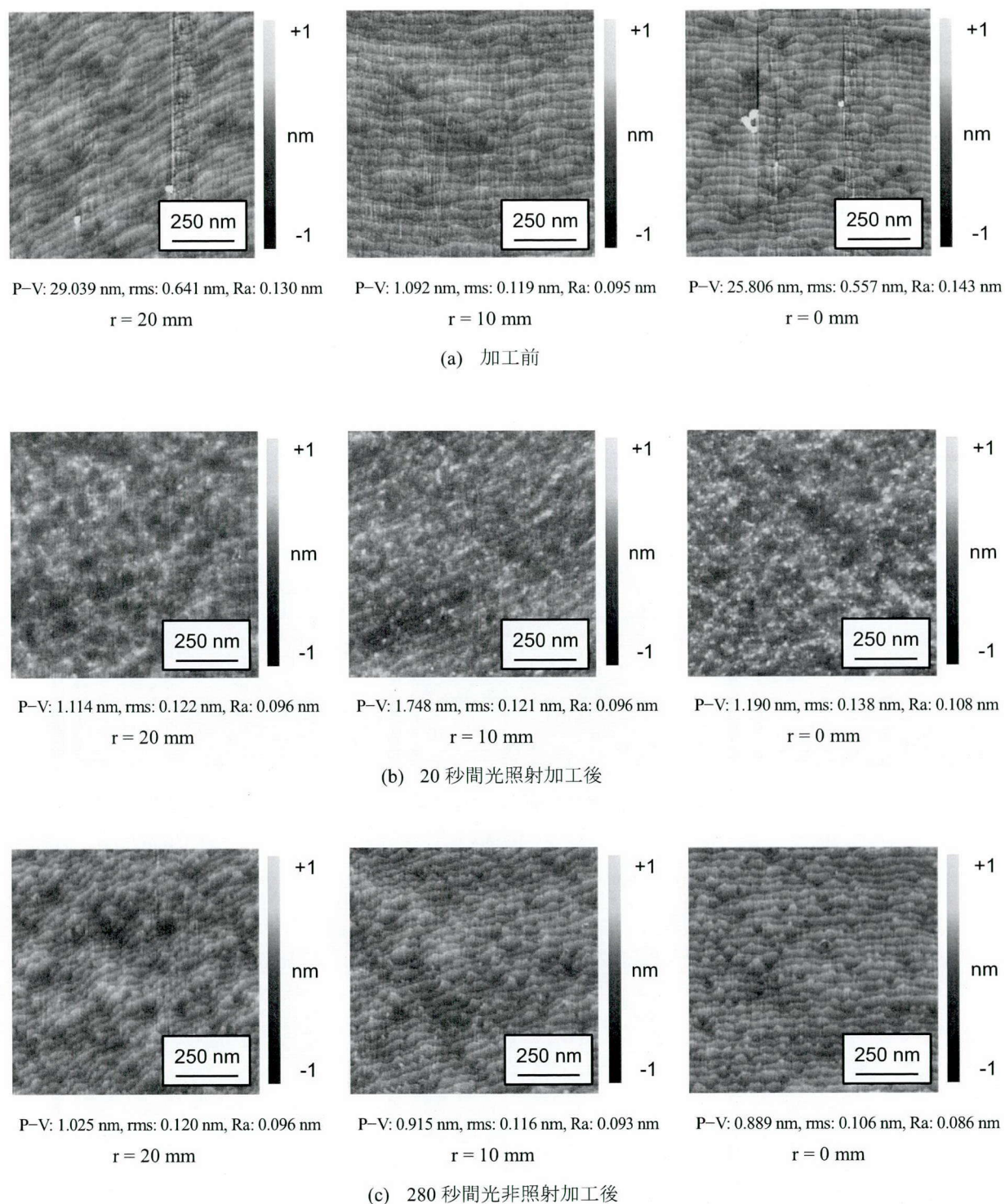
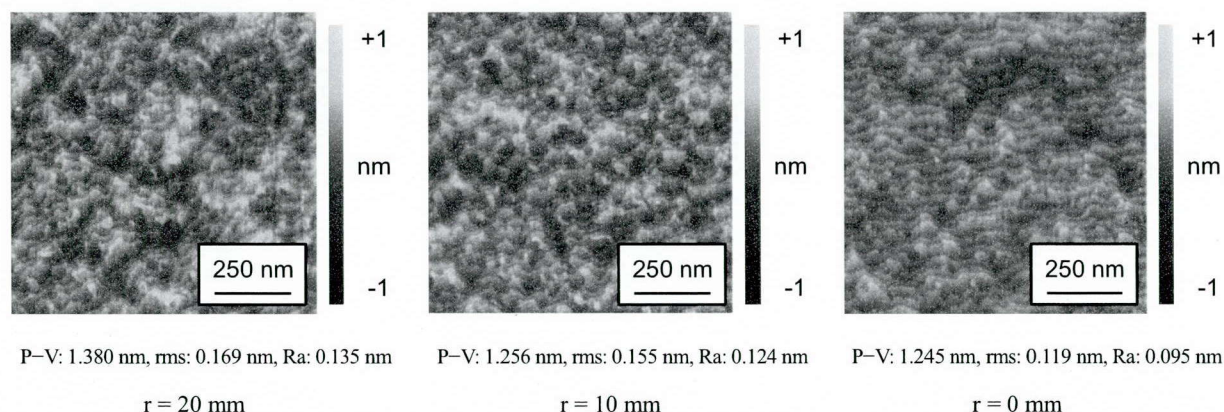


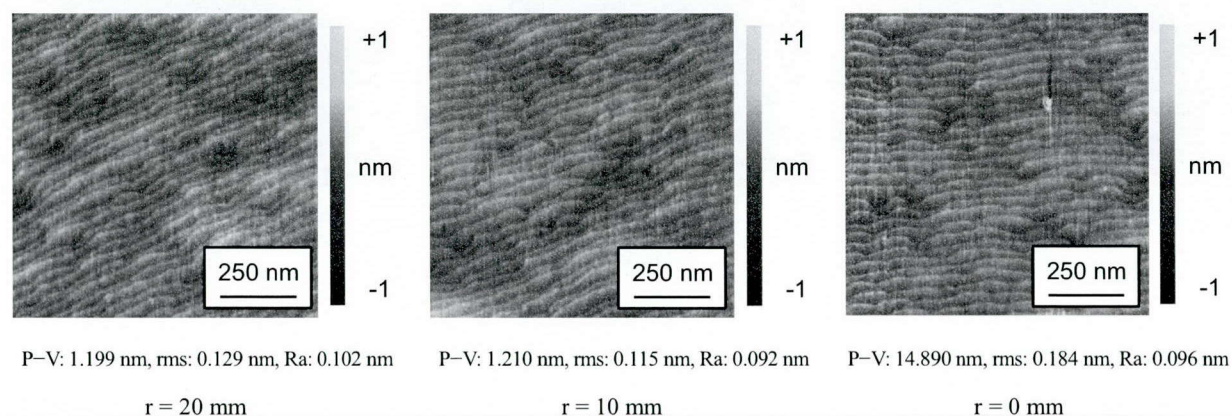
図 5.29 照射時間制御加工における表面 AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). 基板中心からの距離が異なる 3 点を測定.

加工前表面 (図 5.29 a) には, ステップテラス構造を確認できるが, 20 秒間の光照射加工によってほとんど観察できないほどに崩れている (図 5.29 b). これは, エッチピットがテラス上に無数に形成された結果である. ただし, ラフネスは 3 点ともに 0.2 nm rms 以下であり, 平坦性は十分に保たれている. 続けて行った 280 秒間の紫外光非照射加工によりすべての観察領域でステップテラス構造が即座に再構成されており, 加工起点の増大が効果的に作用していると考えられる.

上記の照射時間制御加工を 10 回 (50 分) 繰り返して行った. 加工後表面の AFM 像を図 5.30 に示す. ステップテラス構造が不明瞭ではあるが観察され, ラフネスも 0.2 nm rms 以下であることから, 10 回の照射時間制御加工において継続して同様の加工が進行していることがわかる. このときの加工速度は 9.6 nm/h であり, 紫外光照射プロセスの導入によって加工速度を約 7 倍に改善することに成功している. また, 追加工として 15 分間の紫外光非照射加工を行うと, 直線的なステップ端形状が即座に得られることも確認している (図 5.30 b).



(a) 照射時間制御加工 10 セット (50 分) 後



(b) 15 分間の紫外光非照射加工後

図 5.30 照射時間制御加工における表面 AFM 像 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$). 基板中心からの距離が異なる 3 点を測定.

5.8 結言

本章では、遷移金属を用いた CARE 法を用いて GaN 基板の平坦化加工を行った。また、紫外線照射プロセスの導入により加工の高能率化を行った。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

- (1) 遷移金属触媒として Pt を、加工液として純水を用いた CARE 法により GaN 基板の平坦化加工を行った。結晶成長法が HVPE 法、Na フラックス法、アモノサーマル法である GaN 基板をそれぞれ加工し、いずれも 1 バイレイヤーステップテラス構造の存在する原子レベルで平滑な表面が得られることを示した。また、Ni を触媒として用いることで、Pt 使用時に比べて加工速度が約 10 倍となることを示した。
- (2) サファイア上 AlGaN エピ膜に対して CARE 加工を適用した。平坦化加工が可能であり、加工前表面に存在するバンチング構造が解け、1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が出現することがわかった。
- (3) ステップテラス構造のテラス幅の周期性が観察領域の微傾斜方向に依存して変化していることを見出した。a 軸方向に傾斜した領域ではテラス幅は等間隔であり、その他の方向に傾斜した領域では広狭交互構造であることを示した。また、本構造はステップ端 N 原子が有する結合手の表面露出数が、1 バイレイヤー毎に変化していることが原因だと考察した。
- (4) 基板結晶の不均一性に起因する特異的なステップテラス構造を確認した。いずれの領域も 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造により構成されていることから、本加工法が結晶欠陥の存在に依存せず平坦化可能であることが明らかとなった。
- (5) 高能率加工の実現を目的として紫外光照射を援用した手法を提案した。加工起点はステップ端であるため、光電気化学反応によりテラス上に微小なピットを形成すると加工起点が増大し、加工速度が向上する。紫外光の照射時間制御加工を行うことで、ピット形成と表面層の除去が能率的に進行し、Pt 触媒を用いた実験において約 7 倍の加工速度である 9.6 nm/h を実現した。

参考文献

- 1) J. Murata, S. Sadakuni, T. Okamoto, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, J. Cryst. Growth **349**, 83 (2012).
- 2) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, J. Electrochem. Soc. **159**, H417 (2012).

- 3) K. Motoki, T. Okahisa, S. Nakahata, N. Matsumoto, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, M. Ueno, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *J. Cryst. Growth* **237**, 912 (2002).
- 4) S. Sadakuni, J. Murata, Y. Sano, K. Yagi, T. Okamoto, K. Tachibana, H. Asano, and K. Yamauchi, *Phys. Status Solidi C* **9**, 433 (2012).
- 5) 間宮富士雄, 山口裕, 渡辺與七著, 化学研磨と電解研磨, 槇書店 (1997).
- 6) Y. Nakano, J. Suda, and T. Kimoto, *Phys. Status Solidi C* **2**, 2208 (2005).
- 7) X. Q. Shen and H. Okumura, *Journal of Crystal Growth* **300**, 75 (2007).
- 8) M. Gratzel, *Nature* **414**, 338 (2001).
- 9) C. Youtsey, I. Adesida, and G. Bulman, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2151 (1997).
- 10) H. Asano, S. Sadakuni, K. Yagi, Y. Sano, S. Matsuyama, T. Okamoto, K. Tachibana, and K. Yamauchi, *Key Engineering Materials* **523**, 46 (2012).
- 11) M. Minsky, M. White, and E. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1531 (1996).
- 12) M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE (1966).
- 13) C. Youtsey, L. T. Romano, R. J. Molnar, and I. Adesida, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 3537 (1999).
- 14) J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, and S. Moisa, *J. Appl. Phys.* **89**, 4142 (2001).
- 15) Z. H. Hwang, J. M. Hwang, H. L. Hwang, and W. H. Hung, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3759 (2004).
- 16) J. L. Weyher, F. D. Tichelaar, D. V. Dorp, J. J. Kelly, and a. Khachapuridze, *J. Cryst. Growth* **312**, 2607 (2010).
- 17) E. Trichas, M. Kayambaki, E. Iliopoulos, N. T. Pelekanos, and P. G. Savvidis, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 173505 (2009).

第6章 GaN 基板平坦化加工における多段階スラリーレスプロセスの検討

6.1 緒言

遷移金属触媒を用いた CARE 法によりワイドギャップ半導体や酸化物材料など複数の機能性材料を平坦化可能であることを示してきた。特に GaN 基板の加工については、平坦化加工技術が未確立な現状において、CMP 後の最終処理工程やデバイスプロセスへの応用が大いに期待される。しかし、スラリーレスで加工可能という CARE 法の優位性を最大限に活用するためには、スラリーレス前処理プロセスにより CMP 工程を代替することが必要といえる。本節では、光電気化学反応と固体酸触媒を援用した、能率性に優れる新たな CARE 法について述べ、CMP 工程の代替可能性を検討する。

6.2 光電気化学反応と固体酸触媒を用いた化学研磨法の提案

遷移金属を用いた CARE 法では、触媒反応によって GaN 表面を直接的にエッチングすることで加工が進行する。ここで、化学的に安定な GaN 表面を一旦エッチングの容易な物質へと一様に改質し、改質層を触媒反応により除去することで能率的に加工可能だと考えられる。このような概念のもと、n-GaN 表面を能率的に酸化可能な光電気化学 (Photo electro chemical, PEC) プロセスを改質工程として導入した CARE 法（以後、PEC-CARE 法）を提案した^{1), 2)}。

5.7 節で述べたように、PEC プロセスでは電解液中に浸漬した GaN 表面に紫外光を照射することで酸化反応が進行する。Ga は両性金属であり、電解液を酸/塩基性溶液とすると GaN の酸化物である Ga_2O_3 は溶液中に溶解するためエッチングが進行し、一方で酸化膜が溶解しない中性溶液を用いた場合は表面に酸化膜を堆積させることが可能である³⁾⁻⁵⁾。なお、光励起されたキャリ

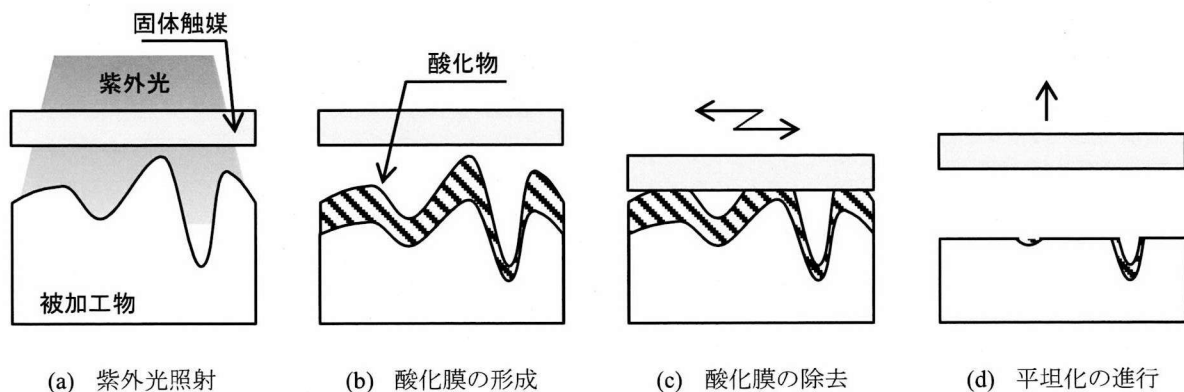


図 6.1 PEC 反応と固体触媒を用いた CARE 法の平坦化加工概念図

アは欠陥存在領域では再結合消滅するため⁶⁾，加工後表面にはファセットやウィスカーなどの特異的構造が出現しラフネスが悪化する^{7)~9)}。

図 6.1 にこの PEC プロセスを応用した CARE 法（以後，PEC-CARE 法）の概念を示している。まず GaN 基板に対して紫外光照射を行うことで，表面に一様な酸化膜を形成する（図 6.1 a, b）。この酸化膜の除去に固体酸／塩基触媒を用いる。平坦な表面を有する触媒は研磨定盤として作用し，酸化膜は凸部から選択的に溶解除去され平坦化が成される（図 6.1 c, d）。なお，酸化膜が触媒の非接触領域で溶解してしまうと平坦化は実現しないため，加工液には中性溶液を使用する。

6.3 加工装置の構成

6.3.1 概要

本手法で使用する平坦化加工装置の構成を図 6.2 に示す。触媒定盤と基板それぞれの回転機構に加え，基板の揺動機構を備えている。紫外光源には Hg-Xe ランプ（浜松ホトニクス，LC8）を用いており，均一照射ユニット（浜松ホトニクス，E10052）を介することで強度バラツキ $\pm 5\%$ 以内での照射を行うことが可能である。また，陰極である Pt ワイヤ（ $\phi 0.5\text{ mm}$ ）は触媒定盤下の溝に埋め込まれており，基板裏面へと電氣的に接続されている。

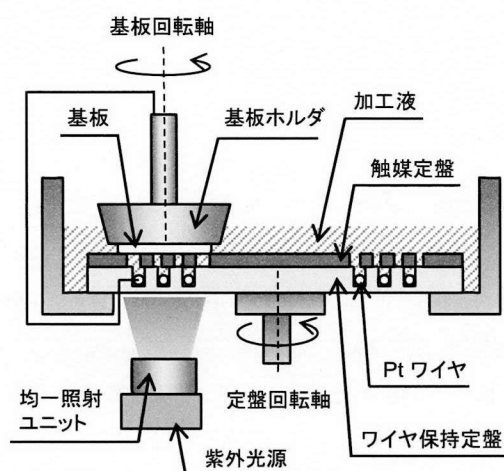


図 6.2 平坦化加工装置の構成

6.3.2 触媒の選択と触媒定盤の作製

平坦化加工において酸化膜の除去を担う触媒定盤の開発を行った。PEC-CARE 法では固体酸／塩基触媒を用いて酸化膜の除去を行う。金属酸化物材料には固体酸／塩基触媒としての機能を有するものが多く存在する。表 6.1 には各種金属酸化物の等電点を示している¹⁰⁾。等電点とは，正負双方の解離基を有する化合物において表面総電荷が 0 になる pH のことである。例えば SiO_2 の

表面は水中では水酸基 (-OH) で覆われている¹¹⁾。SiO₂の等電点は酸性側に存在するため中性溶液中では H⁺を供与するブレンステッド酸のように振る舞う¹²⁾。表 6.1 から WO₃や Mg(OH)₂なども固体触媒として優れていることがわかるが、本研究では扱いやすい SiO₂を触媒として選択する。RF マグネトロンスパッタ装置を用いてφ340 mm のフッ素ゴム板上に厚さ約 150 nm の SiO₂膜を形成する。作製した触媒定盤の外観図を図 6.3 に示す。パッド中心とウェハ中心間距離は 75 mm とした。基板吸着の抑制と表面への加工液供給を目的として、パッド表面には幅 0.5 mm の溝を同心円状に 1.5 mm ピッチで加工している。また、基板に紫外光を照射するためφ4 mm の穴を 10 mm 間隔の格子状に配している。

表 6.1 各金属酸化物の等電点

金属酸化物	等電点
WO ₃	0.2-0.5
SiO ₂	1.8-3.0
TiO ₂	6.7
Cr ₂ O ₃	6.5-7.4
Al ₂ O ₃	7.4-8.6
ZrO ₂	10-11
Cd(OH) ₂	10.5
Ni(OH) ₂	11.1
Fe(OH) ₂	11.4
Mn(OH) ₂	12.0
Mg(OH) ₂	12.4

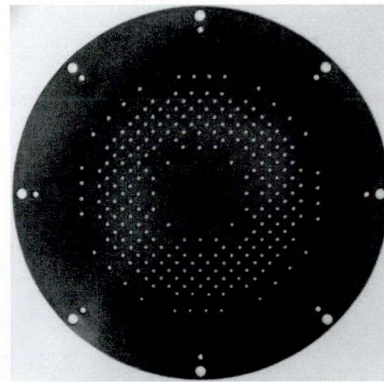


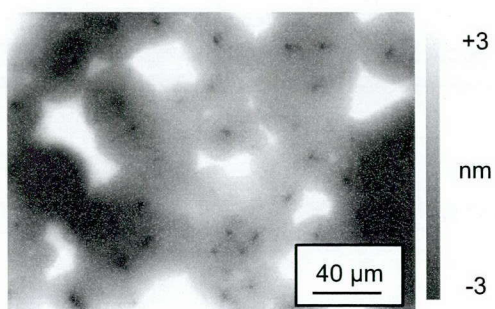
図 6.3 作製した触媒パッド外観図

6.3.3 リテーナリング材質の検討

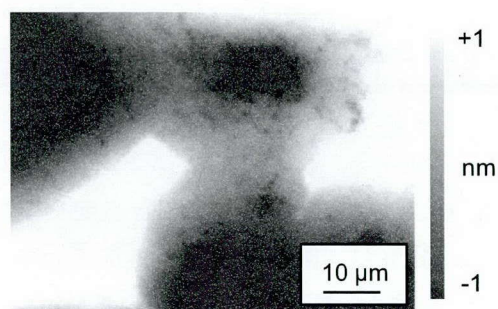
基板保持を目的とするリテーナリング（図 2.2 参照）の材質について検討を行った。まず、リテーナリング材質を PEEK (Poly ether ether ketone) として、GaN 基板の平坦化加工を行った。試料には HVPE 法によって作製された 2 インチ自立 n-GaN 基板 (0001) 面を用いている。転位密度は $1-2 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2}$ 、電気抵抗率は $< 30 \text{ m}\Omega/\text{cm}$ である。

表 6.2 加工条件

試料	2 インチ HVPE GaN(0001) 基板
触媒	SiO ₂
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
光量	4.2 mW/cm ² @365 nm
加工液	Ga イオン添加中性緩衝液

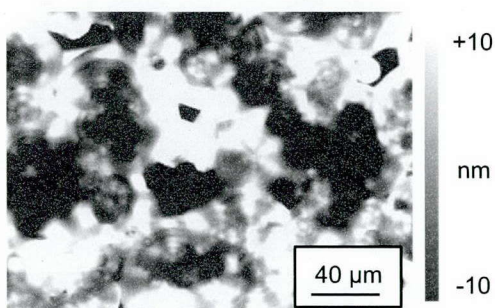


P-V: 23.048 nm, rms: 2.339 nm, Ra: 1.716 nm
260 × 195 μm² 領域

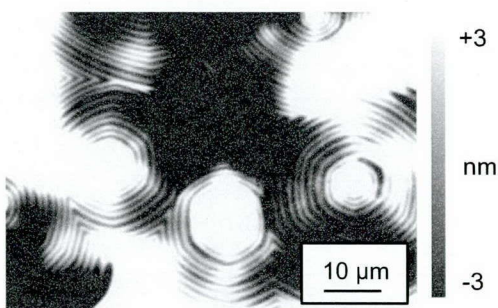


P-V: 16.018 nm, rms: 2.222 nm, Ra: 1.688 nm
64 × 48 μm² 領域

(a) 加工前 (CMP 処理)

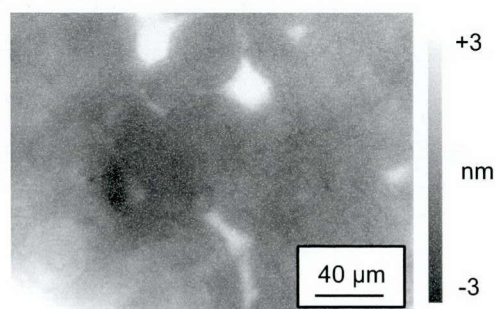


P-V: 334.066 nm, rms: 17.640 nm, Ra: 12.345 nm
260 × 195 μm² 領域

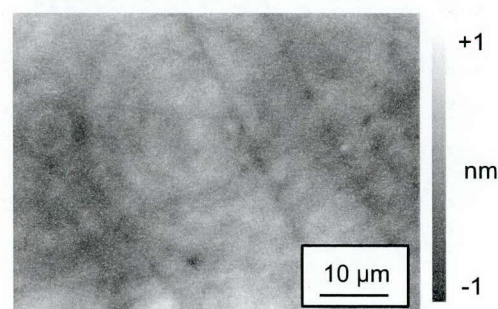


P-V: 71.350 nm, rms: 9.797 nm, Ra: 6.927 nm
64 × 48 μm² 領域

(b) 3 時間加工後



P-V: 18.144 nm, rms: 1.077 nm, Ra: 0.785 nm
260 × 195 μm² 領域



P-V: 1.839 nm, rms: 0.254 nm, Ra: 0.208 nm
64 × 48 μm² 領域

(c) 9 時間加工後

図 6.4 GaN 基板表面位相シフト干渉顕微鏡像

実験条件を表 6.2 に示す. 加工溶液には pH 6.9 リン酸系緩衝液 (25 mM $\text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{KH}_2\text{PO}_4$) を用い, さらに Ga イオンを 10 ppm 溶解させることで酸化膜の溶解を抑制する¹³⁾. SiO_2 膜を成膜したパッドを用いて GaN 基板を計 3 時間, 9 時間加工した際の基板表面の位相シフト干渉顕微鏡像を図 6.4 に示す. 3 時間加工後表面は加工前表面以上にラフネスが大きく, 結晶構造由来の縞模様も観察される. 一方, 計 9 時間加工を行った表面は縞模様がほとんど観察されず, $64 \times 48 \mu\text{m}^2$ 領域でのラフネスは 0.25 nm rms と平坦な表面である. ここで, リテーナリングの材質を PEEK から焼結アルミナに変更し, 新規の SiO_2 パッドを用いて加工を 9 時間行った際の GaN 表面を図 6.5 に示す. CMP 表面に比べると平坦であるが, PEEK 製リテーナリングを使用した加工表面より大きなラフネスであることがわかる. 以上のことから, 比較的軟質な PEEK が触媒パッド表面に付着してはじめて平坦面が得られると考えられる. この原因として, PEEK に紫外線照射を行うとケトン結合が切断され水酸基や他官能基によって修飾されることが報告されており^{14), 15)}, 付着した PEEK が適度な酸触媒として作用している可能性が考えられる. あるいは, 成膜直後の SiO_2 膜の酸触媒能が過剰であり, PEEK 付着により触媒能が多少抑制されることで平坦面が得られる可能性もあげられる. 将来的には追加考察が必要ではあるが, 以降の PEC-CARE 加工においては PEEK 製のリテーナリングを使用する.

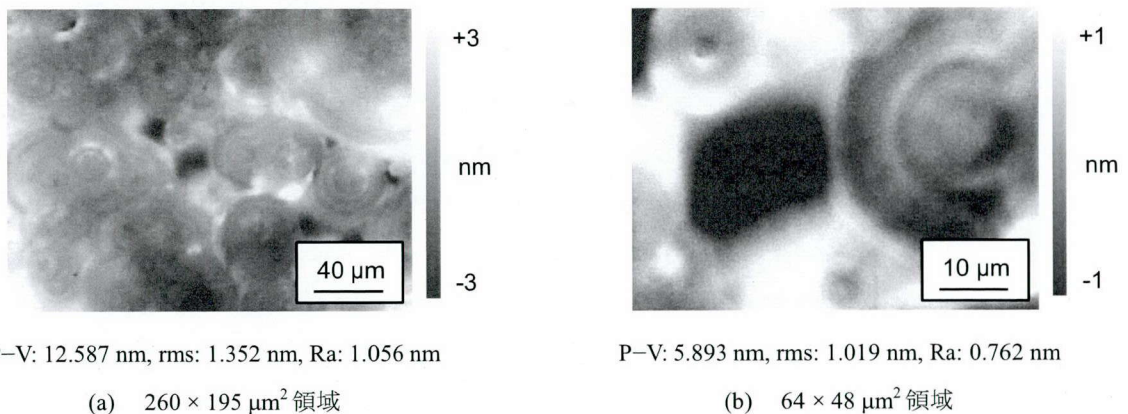


図 6.5 焼結アルミナ製リテーナを使用した際の加工後 GaN 表面位相シフト干渉顕微鏡像

6.3.4 パッド溝形状の検討

PEEK 製リテーナリングを使用することで $64 \times 48 \mu\text{m}^2$ 領域でのラフネスが 0.3 nm rms 以下の平坦表面を実現可能であることを示した. しかし観察領域を $260 \times 195 \mu\text{m}^2$ 程度に拡大すると凹凸が確認でき, ラフネスは 1 nm rms 以上である. これは酸化膜が, 触媒が存在しない領域においても僅かに溶出していることが原因と考えられる. パッド表面には前述のとおり同心円状の溝と格子状の穴が存在する. このような領域では基準面がないエッチングが進行すると考えられるが, その面積は全体の 42%を占める. そこで同心円状の溝形状を排除することでその面積を 13%に低減

する．ただし基板吸着を防止するため，パッドの裏面に格子状の溝を作製してすべての穴を接続している．平坦化加工結果を図 6.6 に示す．観察領域 $260 \times 195 \mu\text{m}^2$ での表面粗さが 0.4 nm rms にまで改善していることから，基準面のないエッチングが抑制されていると考えられる．以降の PEC-CARE 加工では，溝形状を持たないパッドを使用する．

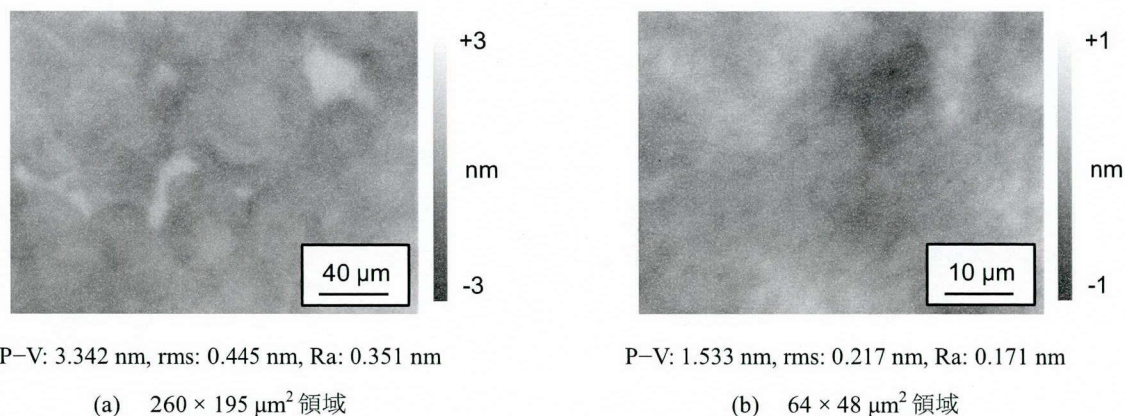


図 6.6 溝を排除したパッドを用いて加工を行った GaN 表面の位相シフト干渉顕微鏡像

6.3.5 加工量の面内分布

基板表面への紫外光照射はパッドに配した穴を介して不均一に行われるため，加工量には面内分布が生じ得る．そこで分光干渉式ウェハ厚み計 (Keyence, SI-F80R) を用いて加工量分布を評価した．表 6.2 に示した実験条件で加工を行い加工前後で基板厚み分布を計測する．加工前基板の厚み分布と，質量減損量から算出される加工量が 228 nm の時点における加工前後での厚み差分を，図 6.7 に示す．平均の差分量は 239 nm であることから，計測誤差は 5%程度である．2 インチ基板全面にわたって加工が成されているが，面内分布はやや不均一であることがわかる．しかし，パッド形状の最適化により分布を低減可能であると考えられる．

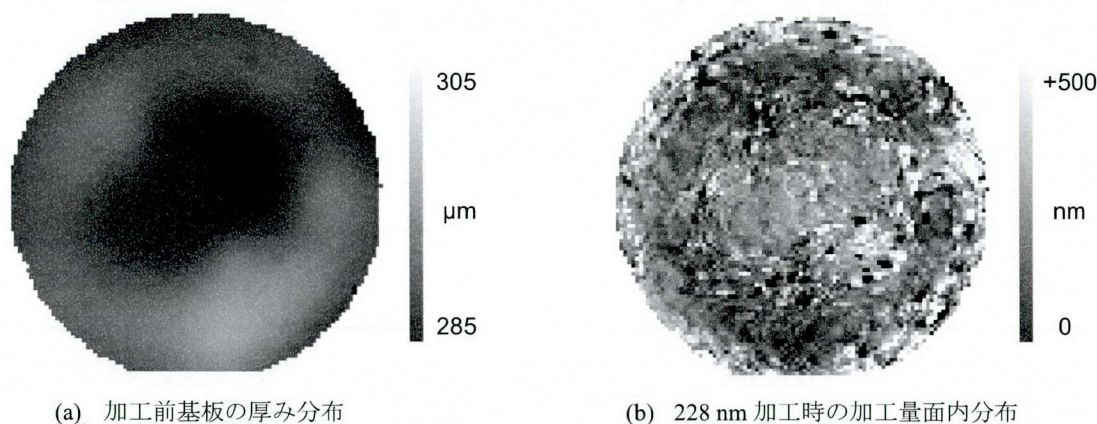


図 6.7 ウェハ厚み計による加工量面内分布の評価

6.4 加工特性の評価

6.4.1 CMP 処理基板の加工

予め CMP 処理を行った基板を初期表面として、PEC-CARE 法の加工特性を評価した¹⁾。試料には HVPE 法によって作製された 2 インチ自立 n-GaN 基板 (0001) 面を用いている。表 6.3 に示した実験条件で加工した際の加工開始後 3 時間の光励起電流密度値を図 6.8 に示す。加工とともに電流密度値は増加し、60 分ほどで飽和値に達している。加工初期は結晶欠陥の存在により励起キャリアが再結合消滅していることを示しており、初期表面には CMP によって導入された加工変質層が存在しているといえる。また、質量減損量から換算した 3 時間の総加工量は 94.5 nm である。電流密度値と加工量はほぼ一対一の対応であり、開始後 60 分間で除去された深さとなる約 25 nm が加工変質層深さに対応すると考えられる。

表 6.3 加工条件	
試料	2 インチ HVPE GaN(0001) 基板
触媒	SiO ₂
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
光量	4.2 mW/cm ² @365 nm
加工液	Ga イオン添加中性緩衝液

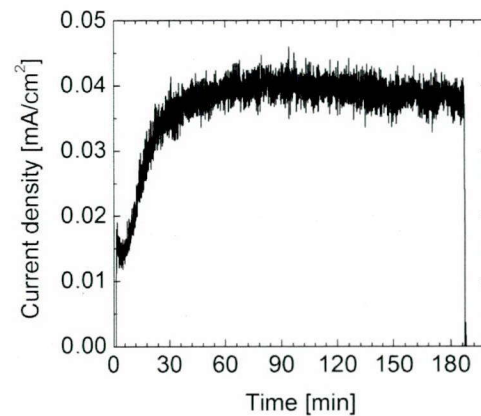
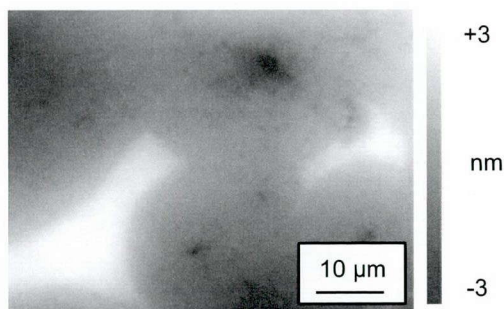
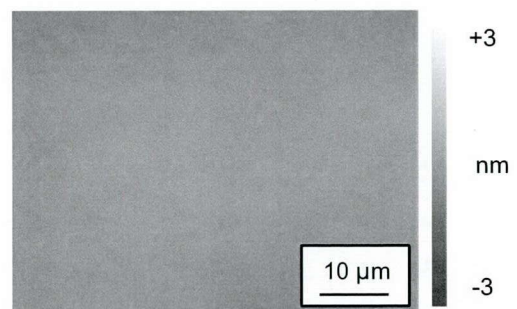


図 6.8 CMP 処理基板を初期表面とした加工時の電流密度値の時間変化



P-V: 16.018 nm, rms: 2.222 nm, Ra: 1.688 nm

(a) 加工前表面 (CMP 処理)



P-V: 1.562 nm, rms: 0.229 nm, Ra: 0.187 nm

(b) 加工後表面

図 6.9 加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像 (71 × 53 μm²)

図 6.9 に加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像を示す。加工前表面（図 6.9 a）には結晶の不均一性に由来する多角形模様のラフネスが観察される。これは CMP において化学的な作用を過剰に援用したために発生したものである。一方、本加工法で平坦化を行った表面（図 6.9 b）にはそのような形状は観察されない。また、図 6.10 に加工前後表面の AFM 像を示す。ステップテラス構造は観察されないものの、加工前表面のラフネスが除去されており平滑な表面である。触媒定盤が基準面として効果的に作用しており、GaN 結晶の不均一性に依存せず平坦化が可能である。

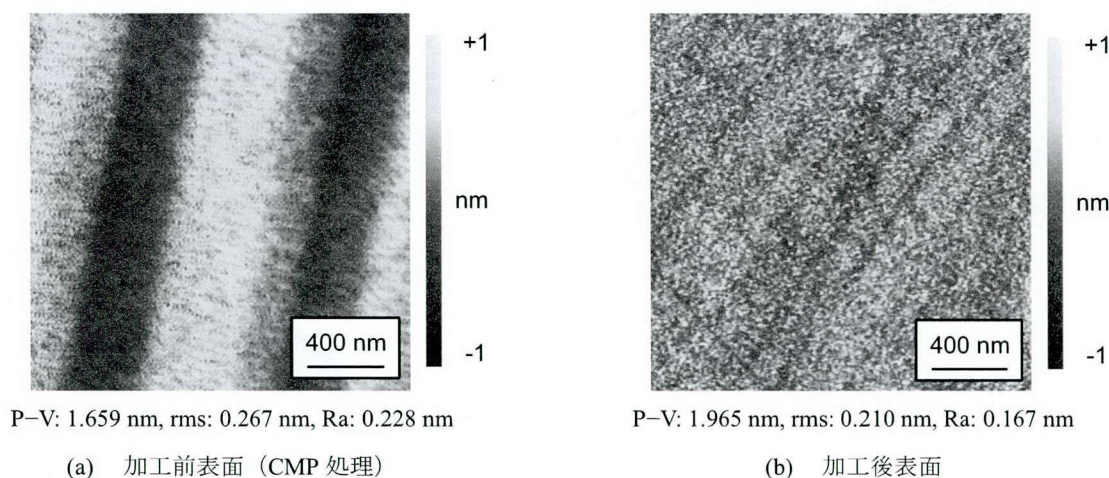


図 6.10 加工前後表面の AFM 像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

6.4.2 ラッピング処理基板の加工

続いて、ラッピングによって表面処理を行った自立 GaN 基板に対して PEC-CARE 加工を行った¹⁶⁾。PEC 反応において表面に結晶欠陥が高密度に存在すると、光励起されたキャリアが再結合消滅するため酸化速度が著しく低下する。そのため、結晶性が劣悪な表面の加工を行う場合は基板に正の電圧を印加することが効果的であると考えられる。電圧印加によってホールと電子が分離し酸化反応が進行する結果、結晶欠陥の多い基板に対しても能率的に平坦化加工が可能だと予想される。

はじめに図 6.11 に示す基礎エッチング装置を用いて電圧印加の効果を検証した¹⁷⁾。試料には粒径 $1 \mu\text{m}$ サイズのダイヤモンド砥粒を用いたラッピングによって表面処理を行った HVPE GaN 自立基板 (0001) 面を用いる。基板裏面は直流電源を介して対向電極である Pt 箔に接続されており、形成した酸化膜を即座に除去するため、溶液には 0.01 M 水酸化カリウム水溶液を用いる。Hg-Xe ランプを用いて 10 mW/cm^2 (@365 nm) で基板表面を照射し、加工表面は共焦点顕微鏡を用いて評価する。まず、電圧を印加せず光照射を行った際の電流密度の時間変化を図 6.12 に示している。電流密度値が徐々に増加し 15 分程度で飽和している。図 6.13 に照射前と 120 秒照射後の同一領域を観察した表面形状像を示す。結晶性が特に悪いスクラッチ周辺ではエッチングが全く

進行していないことがわかる．平均エッチングレートも極めて遅く 25 nm/min 程度である．初期段階ではキャリアの再結合が支配的に発生し，ダメージ層が徐々に除去されるに伴い能率的にエッチングが進行し始めていることがわかる．電流値の飽和はダメージ層が除去されたことを示しており，飽和値がこの基板本来の電流密度値であると考えられる．

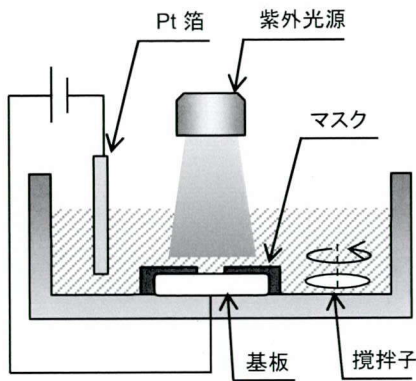


図 6.11 エッチング装置概略図

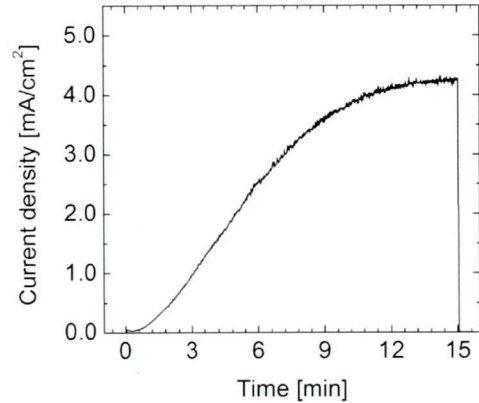
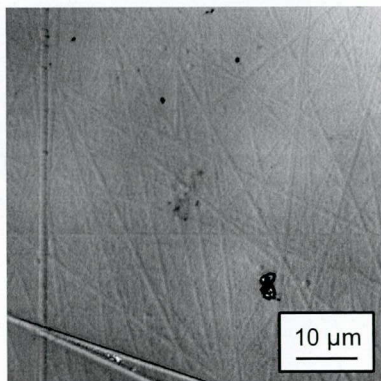
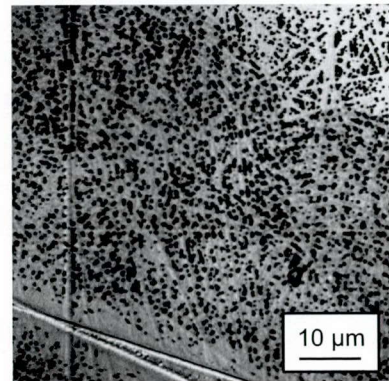


図 6.12 電圧非印加 PEC エッチング時の電流密度



(a) エッチング前



(b) 120 秒エッチング後

図 6.13 電圧非印加での紫外光照射前後の共焦点顕微鏡像 (60 × 60 μm²)

図 6.14 には電圧を 0.5 または 1.0 V 印加したときの電流密度値の時間変化を示している．電圧を印加しない場合と比べて立ち上がりが早く，1.0 V の電圧印加でほとんどの再結合が抑制されていることがわかる．暗黒下で 1.0 V 印加した場合には電流はほとんど観測されず，紫外光照射により注入されたキャリアが支配的に酸化を担っていることがわかる．図 6.15 には 4.0 V を印加して紫外光照射をした際の，照射前と，90 秒照射後の同一領域の観察像を示している．スクラッチ周辺も能率的に酸化されており，平均エッチング速度は 170 nm/h である．縞模様の形状がエッチング後表面に露出しているが，これはラッピングによって導入されたものではなく，結晶成長工程に由来するものである^{18), 19)}．

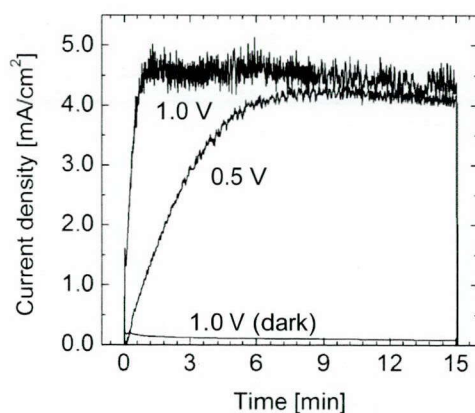
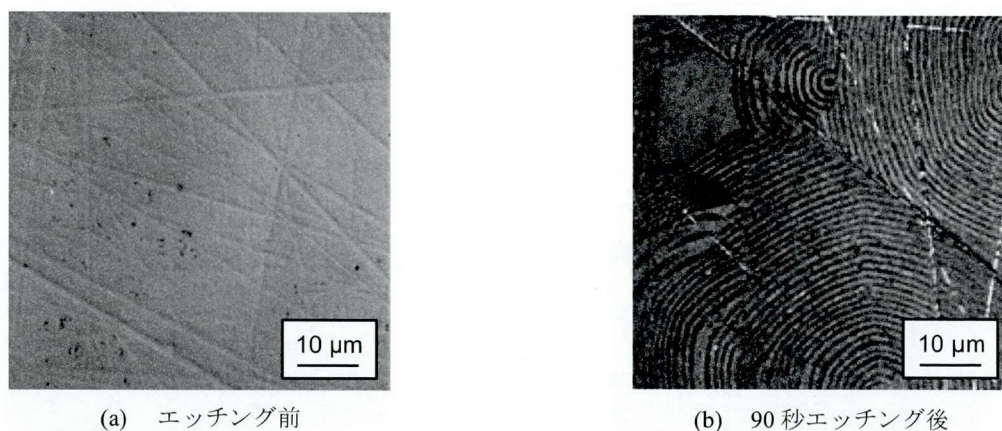


図 6.14 電圧印加 PEC エッチング時の電流密度



(a) エッチング前

(b) 90 秒エッチング後

図 6.15 4.0 V 印加光照射加工前後表面の共焦点顕微鏡像 ($60 \times 60 \mu\text{m}^2$)

次に、基礎エッチング実験によって得られた結果に基づき平坦化加工を行った。試料はラッピング処理を行った 2 インチ HVPE GaN 自立基板 (0001) 面である。まずは電圧を印加せず PEC-CARE 加工を行った。加工速度の時間変化を図 6.16 の黒丸で示す。加工速度は時間とともに増加し、30 時間程度経過後に約 60 nm/h の速度で飽和した。また、加工時の光励起電流密度も図 6.17 に示すように同様に上昇している。加工開始後 30 時間の総加工量は約 1050 nm であり、この値はラッピング工程で導入された加工変質層厚さに対応すると考えられる。一方、1.0 V の電圧を印加した際の加工速度を図 6.16 に白丸で示す。加工初期段階から飽和値の 60 nm/h 程度が得られており、印加電圧によって励起キャリアの再結合が抑制され、能率的に酸化反応が進行していることがわかる。

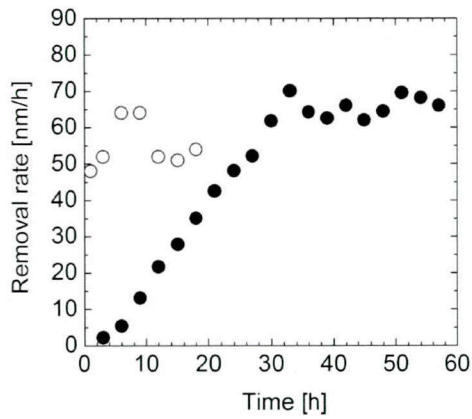


図 6.16 ラッピング処理面を初期表面とした加工速度の時間変化. 黒丸は電圧非印加時の加工速度, 白丸は 1.0 V の電圧を印加時の加工速度をそれぞれ示す.

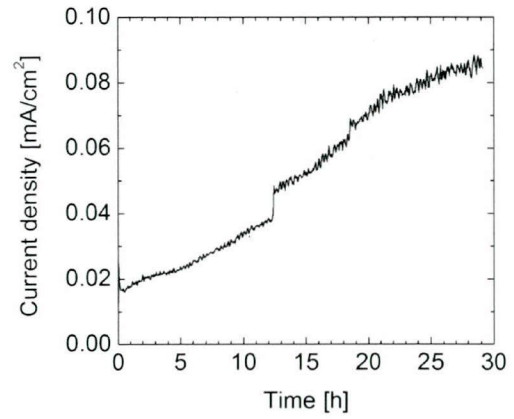
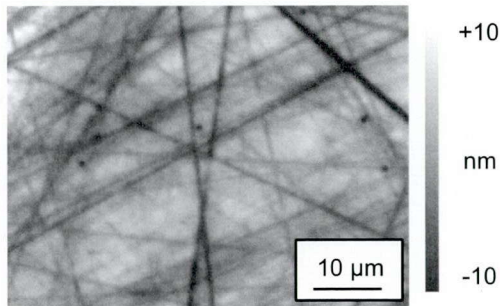
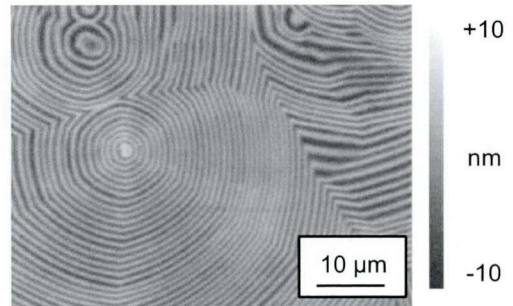


図 6.17 ラッピング処理面を初期表面とした光励起電流密度の時間変化.



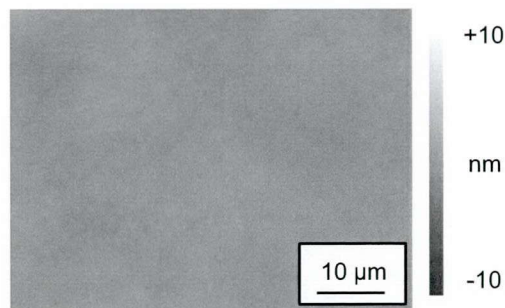
P-V: 27.873 nm, rms: 3.179 nm, Ra: 2.489 nm

(a) 加工前 (ラッピング処理)



P-V: 14.001 nm, rms: 2.194 nm, Ra: 1.810 nm

(b) 電圧印加工後 (1.0 V 印加)



P-V: 3.134 nm, rms: 0.303 nm, Ra: 0.235 nm

(c) 電圧非印加での加工後

図 6.18 加工前後表面の位相シフト干渉顕微鏡像 ($71 \times 53 \mu\text{m}^2$)

図 6.18 a, b にそれぞれ電圧印加工前後の表面形状像を示す。加工前表面に存在したスクラッチは全て除去され、平坦性も 3.2 nm rms から 2.2 nm rms へと向上している。しかし縞状のパターンが出現し、平坦性は十分ではない。これは、正の電圧を印加することによって GaN 表面で陽極反応が過剰に進行し、表面近傍の溶液がわずかに酸性へ偏るためだと考えられる。酸性化した溶液により、酸化膜が触媒と接触していない領域において溶解すると考えられる。しかし、この後に電圧を印加せず 30 分間加工すると、ラフネスは即座に改善し、0.3 nm rms の極めて平坦な表面が得られる（図 6.18 c）。続いて、加工前後表面の AFM 像を図 6.19 に示す。加工前表面（図 6.19 a）のラフネスは大幅に改善されており、表面粗さ 0.18 nm rms と非常に平坦な表面が得られている。

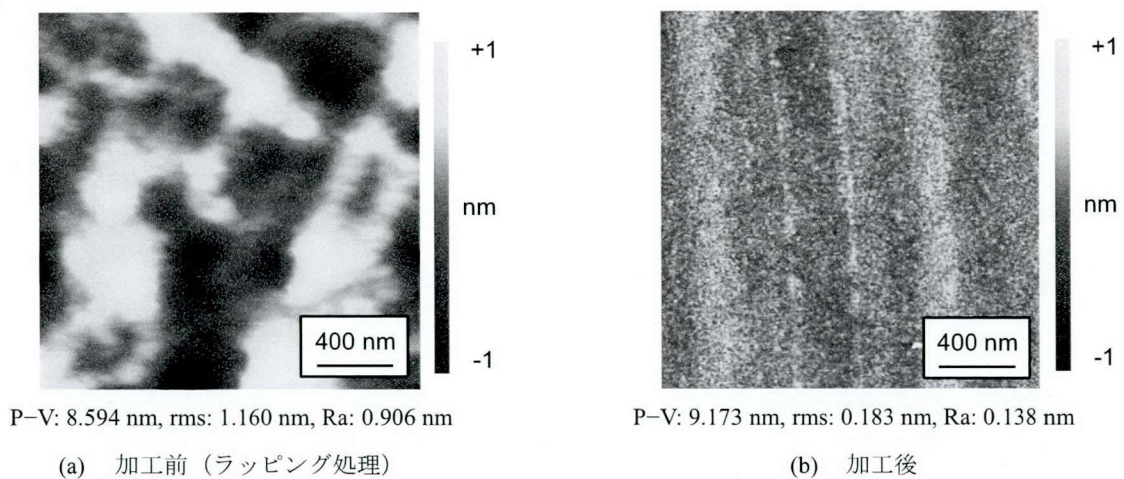


図 6.19 加工前後表面の AFM 像 ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$)

フォトルミネッセンス (Photo-luminescence, PL) 測定を用いて加工前後表面の発光特性を評価した。発光特性は表面層の結晶性に依存するため^{20), 21)}，PL 測定は表面評価手法として有用である。励起光には波長 325 nm の He-Cd レーザーを用いており、GaN 表面への侵入深さは約 65 nm である²²⁾。図 6.20 に示すように、波長 365 nm 付近のバンド端発光強度は加工前後で約 10 倍に増加しており、PEC-CARE 加工により加工変質層が除去されていることを示している。以上の結果から、電圧印加を援用した本手法により、ラッピング処理を行った n-GaN(0001) 表面の能率的平

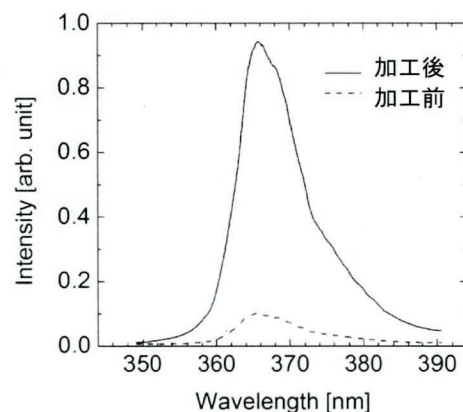


図 6.20 GaN 加工前後表面の PL スペクトル比較

平坦化が可能であるといえる。加工後表面は遷移金属触媒を用いた CARE 法への接続に対して十分な平坦性を有しており、PEC-CARE 法は前処理工程としての加工性能を満足している。両加工法ともスラリーを使用しないため、加工後は装置・基板ともに洗浄の必要がなく、容易にプロセス間の移行が可能である。

6.5 Na フラックス法により作製した GaN 基板の加工

前項では、結晶成長手法が HVPE 法である自立 GaN 基板の平坦化加工を行い表面粗さが 0.2–0.3 nm rms 程度の十分に平坦な表面を作製可能であることを示した。しかし僅かに残るラフネスは基板自体の結晶不均一性に由来しており、基板品質によっては同等の表面を作製できない可能性が示唆される。そこで、異なる成長手法により作製された GaN 基板を用い、加工特性を評価した。用いた試料は Na フラックス法によって作製された自立基板であり、僅かに異なる成長条件にて得られた 2 種類の基板 A, B を準備した。基板表面はダイヤモンド砥粒を用いたラッピングによって処理されており、形状は正方形型のチップウエハである ($10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times t\text{ 0.5 mm}$)。加工前表面の形状はいずれの基板も同等であり、図 6.21 に示すとおりである。AFM 領域における表面粗さは 0.2 nm rms と比較的平坦な表面であり、スクラッチ等の形状も観察されない。

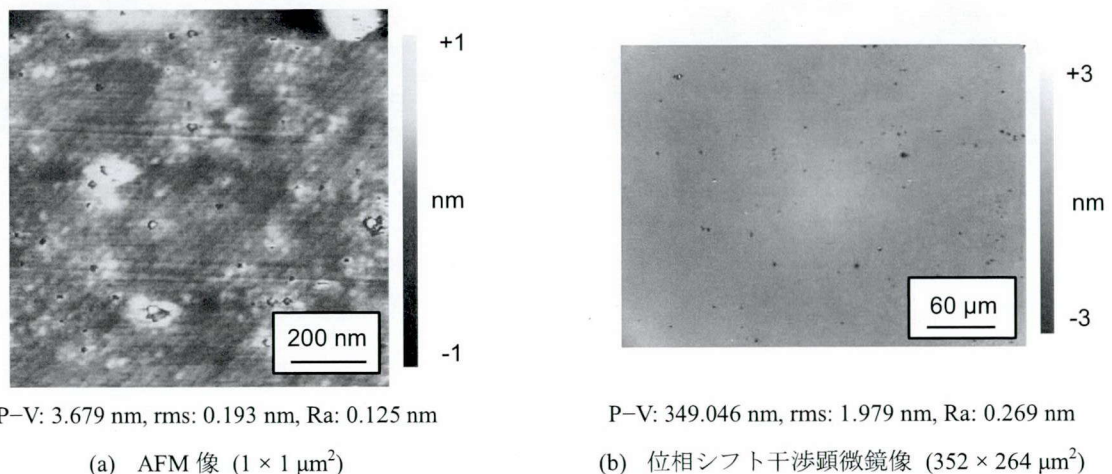


図 6.21 加工前表面形状

表 6.4 に示した条件で基板 A を PEC-CARE 法によって 3 時間加工した際の加工後の表面形状像を図 6.22 a に示す。スクラッチの浮き出しが観察され、初期表面には無数の潜傷が存在していたことがわかる。しかし加工を継続し、表層を $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 除去後の表面は図 6.22 b に示すようにスクラッチ形状もなく $352 \times 264\text{ }\mu\text{m}^2$ 領域において表面粗さ 0.6 nm rms と、HVPE 基板における加工後表面と同程度の平坦さを有している。また、加工後表面の AFM 像を図 6.23 に示す。表面粗さ 0.08 nm rms と極めて平坦な表面が得られている。HVPE 基板における加工後表面に比べて平滑な表面

第 6 章 GaN 基板平坦化加工における多段階スラリーレスプロセスの検討

であるが、これは Na フラックス基板の均一な結晶性を反映していると考えられる。なお、ステップテラス構造は存在せず本手法がステップフロー型のエッチングではなく、テラスからも加工が進行することを示している。

表 6.4 加工条件

試料	Na-flux GaN(0001) 基板
触媒	SiO ₂
加工圧力	400 hPa
回転速度	10 rpm
光量	4.2 mW/cm ² @365 nm
加工液	Ga イオン添加中性緩衝液

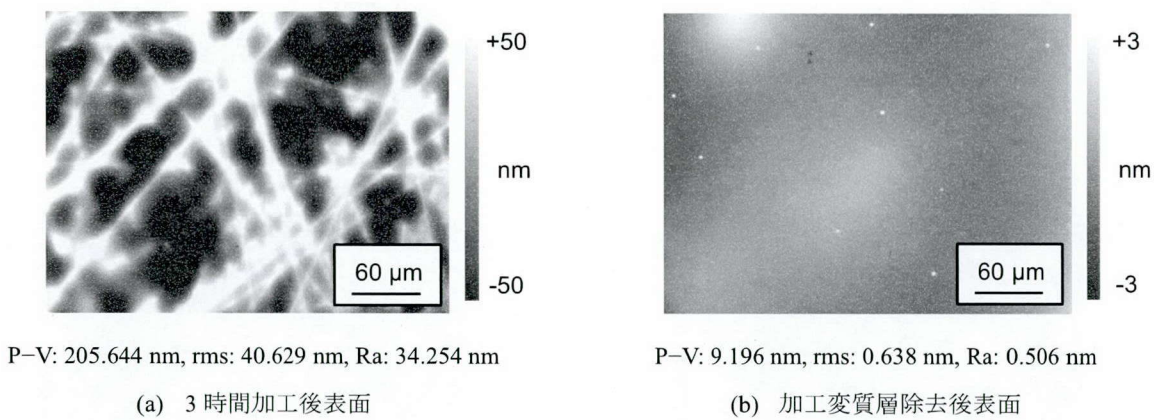


図 6.22 基板 A の表面位相シフト干渉顕微鏡像 (352 × 264 μm²)

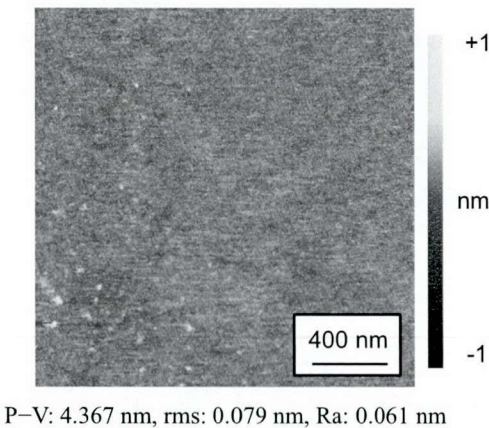


図 6.23 加工後表面の AFM 像 (2 × 2 μm²)

基板 B においても同様に加工を行った。電圧非印加の PEC-CARE 法により初期表面を 3 時間加工した際の表面は基板 A と同様に、潜傷の浮き出しが確認できる (図 6.24 b)。また、表層を 1.5 μm 除去後の表面は図 6.24 c に示すように平滑な表面である。しかし基板 B においては結晶粒界に起因すると考えられる多角形状の浮き出しが多く露出していることがわかる (図 6.24 c 上部)。このような結晶粒界では再結合量が顕著に多く、紫外光照射のみでは酸化反応が進行していないと考えられる。このような励起キャリアの再結合抑制には電圧印加が効果的だと考えられる。そこで正の電圧を GaN 基板に 2.5 V 印加し PEC-CARE 加工を 2 時間行った表面を図 6.24 d に示す。結晶粒界領域の浮き出しが抑制され、0.6 nm rms の平坦な表面が得られた。以上のことから、加工条件の最適化を行うことで、PEC-CARE 法が Na フラックス法によって作製された基板に対しても有効であることいえる。

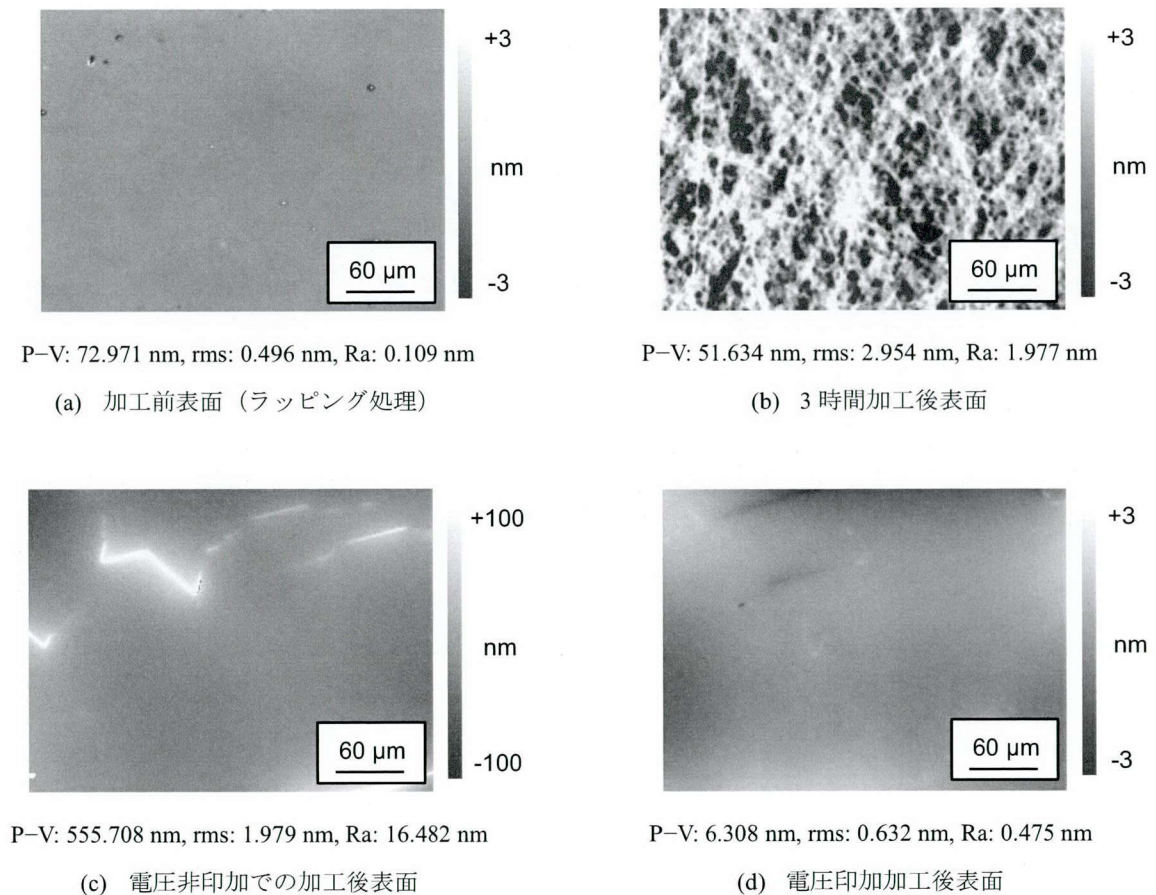


図 6.24 基板 B の表面位相シフト干渉顕微鏡像 ($352 \times 264 \mu\text{m}^2$)

6.6 in-situ PL 測定を用いた終点検出の検討

上述の通り，加工変質層を含む表面に対しては電圧印加を援用した工程を組み合わせることにより，能率的に平坦化加工を行うことが可能である．本プロセスにおいて，電圧印加は加工変質層が除去されると同時に停止されることが必要である．表面状態の評価手法として PL 測定が有効であるが，測定のために加工を停止して基板を取り出すのではなく，in-situ で PL 測定を行うことが望ましい．

PL 測定機構を導入した平坦化加工装置の概略図を図 6.25 に示す．光学フィルタと分光器（浜松ホトニクス，PMA）を追加設置しており，加工用紫外光源を励起光源として併用する．波長 325–400 nm の光をカットするフィルタを光源直上に配置することで，バンド端発光の検出を可能にしている．研磨状態の異なる 2 枚の基板を基板ホルダにセットし得られる PL スペクトルを図 6.26 に示す．研磨状態の差がバンド端発光強度の差として明確に検出できており，in-situ 測定が可能だといえる．

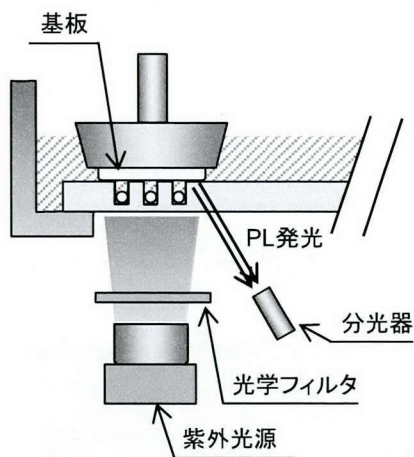


図 6.25 PL 測定機構を導入した平坦化加工装置

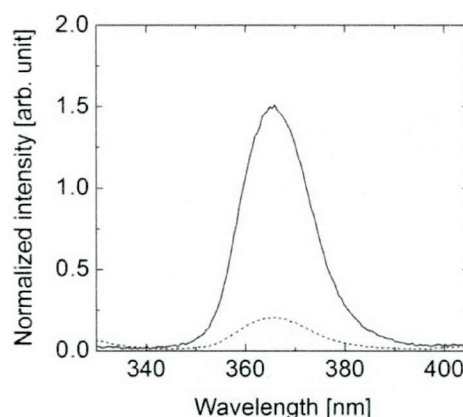


図 6.26 2種類の基板から得られた PL スペクトル

6.7 結言

本章では，固体酸触媒と光電気化学 (Photoelectrochemical, PEC) 反応を用いた PEC-CARE 法の提案を行い，GaN 基板の平坦化加工を行った．以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる．

- (1) 固体酸触媒と PEC 反応を CARE 法の概念に導入した平坦化加工法の提案を行った．本手法では，PEC 反応により表面に酸化膜を形成した GaN 基板と固体酸触媒を接触させることで酸化膜が凸部から優先的に除去されることで平坦化が成される．

- (2) 基板平坦化加工装置を開発し、リテーナリング材質と触媒定盤の表面構造を最適化した。
- (3) CMP 処理された自立 GaN 基板を PEC-CARE 法により加工した。加工変質層が除去され、平坦な表面が作製可能であることを示した。遷移金属触媒を用いた CARE 法に接続するために十分平坦な表面であり前処理工程として有用であることがわかった。
- (4) 結晶欠陥が多数存在するラッピング処理基板に対しては、PEC-CARE 法の加工速度は極めて遅いが、電圧印加を援用することで能率的に加工を行うことが可能であることがわかった。電圧印加を援用すると加工表面のラフネスが多少悪化するが、続けて電圧非印加加工を 30 分行うことにより平坦な表面が作製可能であることがわかった。
- (5) 結晶成長方法が Na フラックス法である GaN 基板を PEC-CARE 法により加工した結果、加工条件の最適化によって十分に平坦化可能であることがわかった。
- (6) in-situ フォトルミネッセンス測定を用いた加工終点検出技術について検討を行った。バンド端発光強度の変化を観測することに成功し、実用化可能であると考えられる。

参考文献

- 1) J. Murata, S. Sadakuni, K. Yagi, Y. Sano, T. Okamoto, K. Arima, A. N. Hattori, H. Mimura, and K. Yamauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 121001 (2009).
- 2) 村田順二, 触媒表面を基準面とする化学研磨法の開発と GaN 表面の高精度平坦化への応用に関する研究, 博士論文 (2009).
- 3) H. Hasegawa and H. L. Harnagel, *J. Electrochem. Soc.* **123**, 713 (1976).
- 4) T. Rotter, D. Mistele, J. Stemmer, F. Fedler, J. Aderhold, J. Graul, V. Schwegler, C. Kirchner, M. Kamp, and M. Heuken, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 3923 (2000).
- 5) N. Shiozaki, T. Sato, and T. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, 1471 (2007).
- 6) T. Sugahara, H. Sato, M. Hao, Y. Naoi, S. Kurai, S. Tottori, K. Yamashita, K. Nishino, L. T. Romano, and S. Sakai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 398 (1998).
- 7) J. A. Grenko, C. L. Reynolds, R. Schlessler, J. J. Hren, K. Bachmann, Z. Sitar, and P. G. Kotula, *J. Appl. Phys.* **96**, 5185 (2004).
- 8) D.H. van Dorp, J.L. Weyher, M.R. Kooijman, and J.J. Kelly, *J. Electrochem. Soc.* **156**, D371 (2009).
- 9) M.S. Minsky, M. White, and E.L. Hu, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 1531 (1996).
- 10) M. Kosmulski, *Chemical Properties of Material Surface*, Marcel Dekker (2001).
- 11) 小久見善八編著, 新世代光学シリーズ 電気化学 第4刷, オーム社 (2005).

- 12) 今中利伸著, 触媒作用-活性種の挙動-, 大阪大学出版会 (2000).
- 13) S. Sadakuni, J. Murata, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, T. Okamoto, K. Tachibana, and K. Yamauchi, *Phys. Status Solidi C* **8**, 2223 (2011).
- 14) M. Kyomoto, T. Moro, Y. Takatori, H. Kawaguchi, K. Nakamura, and K. Ishihara, *Biomaterials* **31**, 1017 (2010).
- 15) M. Kyomoto, and K. Ishihara, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **1**, 537 (2009).
- 16) S. Sadakuni, J. Murata, Y. Sano, K. Yagi, S. Matsuyama, and K. Yamauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.* accepted.
- 17) S. Sadakuni, J. Murata, K. Yagi, Y. Sano, T. Okamoto, A. Kenta, A. N. Hattori, and K. Yamauchi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 2979 (2011).
- 18) K. Motoki, T. Okahisa, N. Matsumoto, M. Matsushima, H. Kimura, H. Kasai, K. Takemoto, K. Uematsu, T. Hirano, M. Nakayama, S. Nakahata, M. Ueno, D. Hara, Y. Kumagai, A. Koukitu, and H. Seki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40**, 140 (2001).
- 19) K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, *J. Cryst. Growth* **305**, 377 (2007).
- 20) T. Suski, P. Perlin, H. Teisseyre, M. Leszczyński, I. Grzegory, J. Jun, M. Boćkowski, S. Porowski, and T. D. Moustakas, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 2188 (1995).
- 21) D. Hofmann, D. Kovalev, G. Steude, B. Meyer, A. Hoffmann, L. Eckey, R. Heitz, T. Detchprom, H. Amano, and I. Akasaki, *Phys. Rev. B* **52**, (1995).
- 22) G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, T. Soga, T. Egawa, J. Watanabe, and T. Jimbo, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 3209 (1997).

第7章 総括

本研究では、遷移金属触媒を用いた触媒表面基準エッチング法の開発を行った。また、各種高機能性材料の平坦化加工への応用を行い、原子レベルで平坦・平滑な表面の作製を実現した。さらに、加工特性の考察を行うことで能率的加工条件の探索を行った。

第1章では、本論文の背景及び、対象とする機能性材料の概要について述べ、触媒表面を基準面とする化学研磨法である、CARE法の基礎概念を示した。また、本研究の位置づけ、目的について述べた。

第2章では、Pt触媒とHF溶液を用いた4H-SiC基板の平坦化加工を行い、AFMやTEMを用いて加工後表面の特異的なステップテラス構造の解析を行った。また、計算機シミュレーションによる反応過程の検討がPhoらによって行われた結果を示した。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

- (1) Pt触媒とHF溶液を用いたCARE法について述べ、4H-SiC基板の平坦化加工を行った。加工後表面は原子レベルで平坦かつ、結晶性に優れていることを示した。
- (2) 集束イオンビーム装置を用いたマイクロサンプリング法により加工後4H-SiC(0001) 8° off-axis基板から断面TEM観察試料を作製した。さらに、低速Arイオンビーム法により試料表面のダメージ層を除去した。
- (3) AFMと高分解能TEMを用いた観察から、加工後4H-SiC基板表面にはオフ角に依存せず広狭交互の1バイレイヤーステップテラス構造が存在することを示した。また、マルチスライス法に基づく計算機シミュレーション結果を参照し、広いテラスはFCC層、狭いテラスはHCP層によって構成されていることを明らかにした。
- (4) XPS測定を用いることで、加工後4H-SiC基板の表面Si原子の終端種はFまたはOHであることを明らかにした。HF溶液への浸漬のみではF終端は形成されないため、Pt触媒の効果によるF原子の吸着過程が存在することを示した。
- (5) 第一原理分子動力学計算による反応過程の解析を行い、F終端されたステップ端Si原子が加工起点であることが明らかにされた。また、CARE法のエッチング機構がHF分子の解離吸着であるとして反応障壁を解析し、触媒非存在下での反応障壁は1.8 eVであることが示された。

第7章 総括

第3章では、遷移金属の触媒作用により H_2O 分子が解離吸着することで進行する CARE 法を提案した。また、様々な条件下で加工実験を行い、CARE 法の加工特性を明らかにした。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

(1) 基礎的な実験装置として局所領域加工装置を開発した。平坦化加工装置に比べて能率性・再現性に優れ、また、高い圧力での加工が可能である。三電極系電位制御機構を備えており触媒電位の制御が可能である。

(2) SiC と GaN に対する加工速度の触媒材料依存を、複数種類の遷移金属を用いて調査した。不完全に占有された d 軌道を有する Cr や Ni, Pt が触媒として有効である一方で、d 軌道が閉殻構造である Au や Ag において加工は成されず、CARE 加工における触媒作用は遷移金属としての性質が多分に影響していることを明らかにした。また、SiC と GaN に対する触媒依存性は類似しており、加工機構が同様であると考えられる。

(3) CARE 法の反応機構を明らかにするため、GaN がエッチングされる際の反応過程が第一原理分子動力学計算機シミュレーションを用いて大上らによって解析された。まずは GaN 表面構造について検討を行い、Ga 原子は 3/4 の割合で OH 終端され、残り 1/4 の Ga 原子には H_2O が吸着した状態が最安定であることが示された。

(4) 触媒非存在下において加水分解により GaN のエッチングが進行する際の反応障壁は 1.49 eV であることが示された。この値は HF/SiC 加工系における障壁高さに比べて低く、十分な実現の可能性を有していることがわかった。

(5) CARE 法の加工原理が加水分解反応であることから、水熱合成により作製される酸化物材料に対して有効だと予想し、石英ガラスの加工を行った。SiC や GaN に対する依存性同様に、Cr, Ni, Pt を用いることで加工が可能であることを見出した。

(6) 触媒表面状態が加工速度に与える影響を明らかにするため、Pt 触媒の電位を制御し pH 1, 3, 7, 11 における各溶液中での、石英ガラスに対する加工速度の触媒電位依存を評価した。すべての pH において加工速度は触媒電位に対する依存性が存在することがわかった。加工速度の変化は触媒表面の吸着状態に起因するものであり、各 pH において最大の加工速度が得られる条件は、酸性溶液中では酸素吸着、塩基性溶液中では水素吸着が進行した状態であると考えられる。

(7) 加工液に水素水を用いると CARE 加工が一切進行しないことを示し、触媒表面の吸着状態が加工速度に著しい影響を与えることを実証した。

- (8) 開回路において加工速度は pH に依存し, pH 2,3 付近に加工速度のピークが存在することを明らかにした. 弱酸性における Pt の自然電位が最適な電位付近に存在するためだと考えられる.
- (9) 加工速度が時間とともに徐々に低下することを示し, 加工生成物の吸着による触媒の不活性化が原因であると考察した. 触媒表面の洗浄手法を検討し, HF 溶液への浸漬, 流水, 超音波水による洗浄が有効であることを明らかにした.
- (10) HF 溶液を用いた CARE 法による SiC の加工において, 触媒電位の制御が高効率化に効果的であることを示した. 加工速度は電位に依存して変化し, 1.4 V vs. SHE にすることで開回路時の 1.7 倍の加工速度が得られることがわかった. また, 水素吸着が進行する方向に電位を振ると一切の加工が進行しなくなることから, HF 溶液を用いた系における加工機構も化学反応のみに基づくものである.

第4章では, 遷移金属触媒を用いた CARE 法を, SiC や各種機能性酸化物材料基板の平坦化加工へと応用した結果を述べた. また, 前章で明らかにした各加工条件に対する依存性を平坦化加工において評価した. 以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる.

- (1) 基板平坦化加工装置の開発を行った. 触媒電位の制御を実現するため, 三電極電位セルを導入した. また, リテーナリングの材質に単結晶サファイアを採用することで安定的な加工を可能とした.
- (2) Pt 触媒と純水を用いて 4H-SiC 基板の平坦化加工を行い, 原子レベルで平滑な表面を作製可能であることを示した. また, on-axis 基板表面には直線的なステップエッジを有するステップテラス構造が存在し, そのテラス幅は広狭交互であることがわかった. 基礎実験結果と同様に開回路における加工速度は溶液 pH に依存し, 酸性溶液を用いることで最大の加工速度が得られた.
- (3) 石英ガラス基板の加工を行い原子レベルで平坦な表面が得られることを示した. また, 触媒電位依存や溶液 pH 依存, 触媒材料依存の傾向は全て基礎実験結果と良く一致することを示した.
- (4) サファイア基板表面の加工を行い, 単結晶酸化物材料においても原子レベルで平滑な表面を作製可能であることを示した. また, AFM 観察により 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が存在することが明らかとなった.
- (5) ZnO 基板の加工を行い, 原子レベルで平坦な表面を得た. AFM 観察によりいずれの表面にも 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が存在することを明らかにした.

第7章 総括

第5章では、遷移金属を用いた CARE 法を用いて GaN 基板の平坦化加工を行った。また、紫外線照射プロセスの導入により加工の高能率化を行った。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

(1) 遷移金属触媒として Pt を、加工液として純水を用いた CARE 法により GaN 基板の平坦化加工を行った。結晶成長法が HVPE 法、Na フラックス法、アモノサーマル法である GaN 基板をそれぞれ加工し、いずれも 1 バイレイヤーステップテラス構造の存在する原子レベルで平滑な表面が得られることを示した。また、Ni を触媒として用いることで、Pt 使用時に比べて加工速度が約 10 倍となることを示した。

(2) サファイア上 AlGaIn エピ膜に対して CARE 加工を適用した。平坦化加工が可能であり、加工前表面に存在するバンチング構造が解け、1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が出現することがわかった。

(3) ステップテラス構造のテラス幅の周期性が観察領域の微傾斜方向に依存して変化していることを見出した。a 軸方向に傾斜した領域ではテラス幅は等間隔であり、その他の方向に傾斜した領域では広狭交互構造であることを示した。また、本構造はステップ端 N 原子が有する結合手の表面露出数が、1 バイレイヤー毎に変化していることが原因だと考察した。

(4) 基板結晶の不均一性に起因する特異的なステップテラス構造を確認した。いずれの領域も 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造により構成されていることから、本加工法が結晶欠陥の存在に依存せず平坦化可能であることが明らかとなった。

(5) 高能率加工の実現を目的として紫外光照射を援用した手法を提案した。加工起点はステップ端であるため、光電気化学反応によりテラス上に微小なピットを形成すると加工起点が増大し、加工速度が向上する。紫外光の照射時間制御加工を行うことで、ピット形成と表面層の除去が能率的に進行し、Pt 触媒を用いた実験において約 7 倍の加工速度である 9.6 nm/h を実現した。

第6章では、固体酸触媒と光電気化学反応を用いた PEC-CARE 法の提案を行い、GaN 基板の平坦化加工を行った。以下に本章で得られた結果及び知見をまとめる。

(1) 固体酸触媒と PEC 反応を CARE 法の概念に導入した平坦化加工法の提案を行った。本手法では、PEC 反応により表面に酸化膜を形成した GaN 基板と固体酸触媒を接触させることで酸化膜が凸部から優先的に除去されることで平坦化が成される。

- (2) 基板平坦化加工装置を開発し、また、リテーナリング材質と触媒定盤の表面構造を最適化した。
- (3) CMP 処理された自立 GaN 基板を PEC-CARE 法により加工した。加工変質層が除去され、平坦な表面が作製可能であることを示した。遷移金属触媒を用いた CARE 法に接続するために十分平坦な表面であり前処理工程として有用であることがわかった。
- (4) 結晶欠陥が多数存在するラッピング処理基板に対しては、PEC-CARE 法の加工速度は極めて遅いが、電圧印加を援用することで能率的に加工を行うことが可能であることがわかった。電圧印加を援用すると加工表面のラフネスが多少悪化するが、続けて電圧非印加工を 30 分行うことにより平坦な表面が作製可能であることがわかった。
- (5) 結晶成長方法が Na フラックス法である GaN 基板を PEC-CARE 法により加工した結果、加工条件の最適化によって十分に平坦化可能であることがわかった。
- (6) in-situ フォトルミネッセンス測定を用いた加工終点検出技術について検討を行った。バンド端発光強度の変化を観測することに成功し、実用化可能であると考えられる。

本研究では、遷移金属を触媒とした、溶液中分子の解離吸着反応により加工が進行する触媒表面基準エッチング法の開発を行い、SiC や GaN、石英ガラスなど高機能性難加工材料の平坦化加工を行った。いずれの加工材料においてもウェハスケールでの原子レベル平坦化が可能であり、単結晶材料においてその加工後表面は 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造によって構成される平坦表面であることを示した。また、加工特性が触媒材料や触媒電位、溶液 pH に依存して変化することを見出し、高能率加工を実現するとともに、触媒金属の表面状態制御を行うことで加工速度を自在に制御可能であることを示した。

スラリーの使用を一切必要とせず、結晶学的にも幾何学的にも完全性の高い表面を作製可能であることは、従来技術に対して CARE 法が有する大きな優位性である。とりわけスラリーの使用が嫌忌されるデバイスプロセスにおける応用展開が有望であり、今後の発展が大いに期待される。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、終始ご指導並びにご鞭撻を賜りました大阪大学 大学院工学研究科 山内和人教授に深甚なる謝意を表します。また、本研究を遂行するにあたり、有益な御教示、御討論を賜りました大阪大学大学院工学研究科 佐野泰久准教授、森川良忠教授、有馬健太准教授、稲垣耕司助教に厚く御礼申し上げます。また、日頃の御指導並びに有益な御助言を頂きました大阪大学 大学院工学研究科 高橋幸生准教授、松山智至助教、東京大学 大学院工学系研究科 三村秀和准教授に深く感謝致します。また、有益な御教示を賜りました大阪大学 大学院工学研究科 安武潔教授、森田瑞穂教授、桑原裕司教授、渡部平司教授、遠藤勝義教授をはじめとする大阪大学 大学院工学研究科 精密科学教室の諸先生方に深く感謝致します。また、窒化ガリウムに関する様々な知見とご助言を頂きました大阪大学 大学院工学研究科 森勇介教授、今出完助教、各種計測評価装置の取り扱いに関して御指導と御助言を頂きました、竹内昭博氏に心より感謝致します。さらに、本研究に関して有益なご助言を頂きました大阪大学 産業科学研究所 服部梓助教に深く感謝致します。

本研究において、加工装置の開発並びに特許出願において多大なるご協力を頂くと共に、日頃の研究や社会人基礎力プログラムに際し、有益な御指導と御助言を頂きました株式会社荏原製作所 徳重克彦氏、和田雄高氏、石井遊氏、小畠巖貴博士、八木圭太博士をはじめとする株式会社荏原製作所の諸氏に深く感謝致します。

日頃の研究活動の遂行にあたり、労を厭わずご協力頂きました原英之博士、村田順二博士、岡本武志博士、橘一真氏、白沢佑樹氏、Ngo Xuan Dai 氏、Bui Van Pho 氏、浅野博弥氏、大上まり氏、磯橋藍氏、山口航氏をはじめとする CARE 研究グループ、並びに金岡政彦博士、半田宗一郎博士、木村隆志博士、を始めとする山内研究室の卒業生および在学中の諸兄、諸氏に心より感謝致します。また日頃の事務的な御支援を頂きました山内研究室 橘弓子秘書に深く感謝致します。

加工装置や測定装置の開発においてご協力を頂きました、東邦エンジニアリング株式会社、タIGースポリマー株式会社、株式会社横浜石英、並びに山中化学株式会社に深く感謝致します。

本研究の一部は、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)、JST 産学共同シーズイノベーション化事業 (固体酸・塩基触媒を用いた窒化ガリウム (GaN) 基板の高能率・ダメージレス平坦化技術の開発)、JST 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP、窒化ガリウム (GaN) 基板の高能率・ダメージレス平坦化加工技術の開発、AS2124046C)、NEDO (次世代照明等の実現に向けた窒化物半導体等基盤技術開発、P09024)、及び日本学術振興会特別研究員奨励費 (23-707) の助成を受けて行われました。ここに深く感謝致します。

最後に、本研究の遂行にあたっては家族と友人の終始変わらぬ暖かい励ましがあったことを記し、ここに感謝の意を表します。

工
2616