The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	触媒表面基準エッチングを用いた環境調和型平坦化加工に関する研究
Author(s)	八木, 圭太
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48621
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【32】

氏　　名	八　木　圭　太（やぎ　けいた）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２２００１　号
学位授与年月日	平成 20 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科精密科学専攻
学　位　論　文　名	**触媒表面基準エッチングを用いた環境調和型平坦化加工に関する研究**
論文審査委員	（主査） 教　授　山内　和人 （副査） 教　授　安武　　潔　　教　授　森田　瑞穂　　教　授　片岡　俊彦 教　授　桑原　裕司　　教　授　渡部　平司　　教　授　遠藤　勝義

論　文　内　容　の　要　旨

本研究の目的は、原子レベルで平坦かつ結晶欠陥がない表面の創成法である触媒表面基準エッチング（CARE）法を、環境負荷が大きい薬液を一切使用しない環境調和型加工法として開発することである。本論文では、水から生成することができる H^+ イオン、OH^- イオン、および OH ラジカルを反応種として用いることで、廃液による環境負荷が問題となっている半導体製造プロセスである Cu ダマシン配線形成、および次世代半導体材料として注目されている炭化珪素（SiC）基板及び窒化ガリウム（GaN）基板の平坦化加工を、高精度かつ薬液を用いずに実現した。

第１章では、本研究の背景として CARE 法の概念について述べると共に、本研究の目的を明確にした。

第２章では、CARE 法を用いた平坦化基礎実験装置を開発し、CARE 法の最初の実証実験として白金製定盤とフッ化水素酸を用いて SiC 基板の平坦化加工を行った。その結果、CARE 法により原子レベルで平坦かつ結晶性が良好な表面が得られることを確認した。

第３章では、固体酸触媒表面で生成する H^+ イオンを用いることで、酸化膜の溶解反応に基準面を持たせる CARE 法を提案し、Cu 薄膜の加工へと適用した。その結果、従来法では必要とされるスラリーを用いずに、Cu 薄膜の大面積加工が可能であることを実証した。また、Cu ダマシン配線形成加工へと適用し、エッチピットや絶縁膜上の Cu 残渣を生じることなく加工できることを示した。

第４章では、H_2O_2 溶液中の金属触媒表面で生成する OH ラジカルを用いることで、試料表面の酸化反応に基準面を持たせる CARE 法を提案し、その加工原理の実証を行った。また、GaN 基板、SiC 基板の基礎加工実験を行い、本加工法が GaN 基板、SiC 基板の平坦化加工に適用できる事を示した。

第５章では、CARE 法により全面を均等かつ再現性良く平坦化した基板を安定的に作製する目的で、CARE 平坦化加工装置を開発した。本加工装置を用いて 4H-SiC(0001)8°-off 基板 Si 面の加工を行い、加工速度の各加工条件への依存性を明らかにした。

第６章では、OH ラジカルを用いた CARE 法を 4H-SiC(0001) 基板の平坦化加工に適用し、加工後表面の評価を行った。本加工法を用いて平坦化した 4H-SiC(0001) 基板 Si 面の表面粗さは RMS : 0.121 nm となり、従来法である CMP 後表面（RMS : 0.239 nm）よりも高い平坦性を有することを示した。さらに、CARE 加工後表面はステップテラス構造を有しており、そのステップ高さは１バイレイヤーであることを示した。また、CARE 加工後表面は高度な

結晶性を有する事を示した。

第７章では、OH ラジカルを用いた CARE 法を GaN 基板の平坦化加工に適用し、加工後表面の評価を行った。本加工法を用いて平坦化した GaN 基板は、原子レベルで平坦でダメージが小さい表面であることを示した。

第８章では、CARE 加工の加工速度を向上させることを目的として、光照射を援用した CARE 法を提案し、基礎実験を行った。

第９章では、本研究で得られた成果をまとめ、本論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨

半導体をはじめとする機能材料基板の表面創成では、材料本来の結晶学的な特性を維持しながら、マクロスケールな平坦度と原子スケールの平滑性を両立することが求められる。近年、これを実現し得る表面創成法として、固体触媒表面上に局在する反応種を利用する化学エッチング法、触媒表面基準エッチング（CAtalyst-Referred Etching ; CARE）法が開発されている。CARE 法は、触媒表面を形状創成のための基準面とする化学エッチング法であり、触媒として白金、加工液としてフッ化水素酸を用いることによって、SiC 基板を極めて高精度に平坦化できることが示されている。しかし、Si 系材料にしか用いることができないことや、高濃度フッ化水素酸を用いる必要があるため、環境への負荷が小さくない等の課題がある。

本論文では、反応種として H^+ イオン、OH^- イオン、ヒドロキシル（OH）ラジカルを用いた環境調和性を有する CARE 法を提案し、有効な反応系の探索と応用によって、その可能性を示している。

まず、固体酸・塩基触媒表面で生成する H^+ イオンや OH^- イオンによる pH の局所制御に基づく CARE 法を提案し、半導体デバイス製造に不可欠な Cu ダマシン配線形成に応用している。その結果、CARE 法の特徴である基準面転写の効果により、不要 Cu 層のみの酸化と溶出が、大面積ウエハにおいて残渣フリーに可能であることを示し、酸・塩基触媒を用いる新たな CARE 法として確立している。本手法は、従来の CMP と異なり、砥粒による機械作用を利用しないことから、加工後の表面ダメージが小さく、スラリーや廃液処理のコストを抑えられる等、大きな効果が期待されている。

次に、触媒表面に局在して生成される酸化種を用いる CARE 法として、鉄触媒表面での過酸化水素の分解による OH ラジカル生成を利用する系を提案している。ここでは、フェントン反応と類似の反応が、過酸化水素水中の鉄表面において生じることを見出し、鉄触媒表面に発生した OH ラジカルによる加工物表面の酸化と溶出にもとづく CARE 法を実現している。そして、SiC および GaN 基板の平坦化加工への応用を目指して、２インチ基板の全面加工が可能なプロセス装置の開発を行っている。本装置によって加工された SiC（on-axis Si 面）は、位相シフト干渉顕微鏡による観察によって、表面粗さが $64\times48\,\mu m^2$ 領域で RMS : 0.121 nm であり、市販の CMP 表面（RMS : 0.239 nm）よりも十分に高い平滑性を有することを明らかにしている。また、原子間力顕微鏡による表面プロファイル測定によって、CARE 加工面が明瞭なステップ-テラス構造を有していることを示し、低速電子線回折による評価では、1×1 の明瞭な輝点が得られることを示すなど、加工表面の原子構造、結晶性についても良好である事を確認している。

以上のように、本論文は、SiC 等の表面創成において、既存手法よりも平坦性、結晶性ともに優れる環境調和型 CARE 法を実現しており、機能材料を対象とする加工学の発展に大きく貢献するものであり、精密科学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。