



Title	純水中での触媒援用型エッチング法の開発
Author(s)	礒橋, 藍
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.18910/61714">https://doi.org/10.18910/61714</a>
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

純水中での触媒援用型エッチング法の開発

礒橋 藍

2017 年 1 月

大阪大学 大学院工学研究科



# 博士論文目次

<b>第 1 章 序論</b>	<b>1</b>
1.1 研究背景	1
1.2 機能性材料の表面加工技術	1
1.3 本論分の目的	4
1.4 本論文の構成	4
参考文献	5
<b>第 2 章 触媒表面基準エッチング (CARE) 法</b>	<b>8</b>
2.1 緒言	8
2.2 CARE 法の基礎概念	8
2.3 装置構成	9
2.4 HF 溶液, Pt 触媒を用いた CARE 法	10
2.4.1 概要	10
2.4.2 炭化ケイ素 (Silicon Carbide; SiC)	11
2.4.3 2 inch 4H-SiC 基板の平坦化加工	11
2.5 第一原理分子動力学計算に基づく材料除去過程の解析	16
2.5.1 概要	16
2.5.2 反応経路設定	16
2.5.3 Pt の存在しない系での材料除去過程評価	19
2.5.4 Pt の存在する系での材料除去過程評価	22
2.6 加工特性評価	23
2.6.1 加工速度のフッ素濃度依存性	23
2.6.2 加工速度の加工圧力, 回転速度依存性評価	25
2.6.3 加工速度の基板サイズ依存性	28
2.7 CARE 加工基板を用いたデバイス性能評価	30
2.7.1 概要	30
2.7.2 SBD の電気特性評価	30
2.8 結言	32
参考文献	33
<b>第 3 章 純水 CARE による酸化物材料基板加工</b>	<b>36</b>
3.1 緒言	36
3.2 純水 CARE の提案	36

## Index

3.3 水晶基板, 石英硝子基板の加工	36
3.3.1 概要	36
3.3.2 水晶, 石英硝子 ( $\text{SiO}_2$ )	37
3.3.3 加工後表面評価	38
3.4 第一原理分子動力学計算に基づいた材料除去過程の解析	40
3.4.1 概要	40
3.4.2 モデル設計	40
3.4.3 Pt の存在しない系での Si-O 結合の段階的加水分解反応	40
3.4.4 Pt の存在する系での Si-O 結合の段階的加水分解反応	42
3.5 加工特性評価	43
3.5.1 概要	43
3.5.2 装置構成	44
3.5.3 加工速度の加工液 pH 依存性	46
3.5.4 加工速度の溶存イオン種依存性	47
3.5.5 加工速度の触媒電位依存性	50
3.5.6 代替触媒の検討	52
3.5.7 重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) を用いた加工速度評価実験	55
3.6 加工中に進行する触媒被毒現象	61
3.6.1 概要	61
3.6.2 触媒被毒	61
3.6.3 被毒物解消手法の検討	62
3.6.4 水素終端化反応を利用した触媒被毒解消手法の提案	63
3.6.5 第一分子動力学に基づいた吸着水素による被毒除去反応過程の解析	64
3.6.6 水の電気分解を利用した Pt 水素終端化	65
3.6.7 水素水による被毒解消	68
3.7 各種光学硝子への適用	71
3.7.1 背景, 概要	71
3.7.2 装置構成	72
3.7.3 加工特性評価	73
3.8 結言	75
参考文献	77
 第4章 純水を加工液とした CARE 法による半導体材料基板加工	 80
4.1 緒言	80
4.2 4H-SiC 基板の加工	80
4.2.1 概要	80

4.2.2 加工後表面評価	81
4.2.3 ホモエピタキシャル成長後基板への適用	83
4.2.4 加工速度の加工液 pH 依存性, 触媒金属依存	84
4.2.5 加工速度の触媒電位依存性	86
4.3 窒化ガリウム (GaN) 基板の加工	88
4.3.1 窒化ガリウム (Gallium Nitride; GaN)	88
4.3.2 加工後表面評価	89
4.3.3 加工速度の触媒金属依存性	91
4.4 SiC 基板に対する純水 CARE における材料除去過程の解析	92
4.4.1 概要	92
4.4.2 モデル設計	92
4.4.3 Pt の存在しない系での Si-C 結合の段階的加水分解反応	93
4.4.4 Pt の存在する系での Si-C 結合の段階的加水分解反応	94
4.5 結言	96
参考文献	97
第 5 章 純水 CARE の高能率化	100
5.1 緒言	100
5.2 酸化反応を利用した高速能率純水 CARE の提案	100
5.2.1 概要	100
5.2.2 光電気化学 (Photo Electrochemical; PEC) エッチング	100
5.2.3 エッチング基礎実験	101
5.2.4 装置構成	102
5.2.5 SiC on-axis 基板に対する PEC-CARE の適用	103
5.2.6 SiC 基板の PEC 反応の紫外光照度依存性	105
5.2.7 GaN 基板の加工特性評価	106
5.2.8 GaN 基板の酸化速度ばらつきに対する考察実験	108
5.3 Ni を用いた純水 CARE	112
5.3.1 概要	112
5.3.2 Ni の触媒活性安定性評価	112
5.3.3 In-situ Ni めっきの提案	115
5.3.4 電解めっき技術に基づいた Ni の触媒活性維持手法の提案	118
5.3.5 NiSO <sub>4</sub> 中での析出 Ni 膜の評価	119
5.3.6 酸性溶液中での析出 Ni 評価	122
5.4 結言	124
参考文献	126

## Index

第 6 章 総括	128
謝辞	135

# ◆第 1 章◆

## 序論

### 1.1 研究背景

超精密加工という分野の誕生から久しく、削り、曲げ、磨きといった機械的な加工は改良を重ねながら進歩を続け、ものづくりに対し多大なる貢献を果たしてきた<sup>1,2</sup>。近年ではマイクロ加工、マイクロマシニングへの関心の高まりから、ナノスケールの微細パターン・構造が実現され、様々な機能を有するデバイスが開発されている。そうしたデバイスの発展に呼応するように加工技術それ自身も高性能、高精度化の一途を辿っている<sup>2-11</sup>。現在、エネルギー消費の低減、低炭素社会の実現が急務となっているが、そのために必要な高性能電力デバイス、光情報デバイスの研究開発でも加工技術は極めて重要な位置を占めている。近年、電氣的あるいは光学的な特性に優れた材料としてワイドバンドギャップ半導体や酸化物材料が注目されている。材料自体の開発、研究の重要性は非常に高く、材料物性から期待される理想的なデバイス性能を実現するためには、要求精度を満たす優れた形状精度、結晶性、平滑性の実現が必要不可欠といえる。つまり、これらデバイスの性能を決定付けるのは加工技術そのものであると言っても過言ではない<sup>12</sup>。加工の中でも最終段階に位置する研磨加工では加工中に加わる応力や熱的な作用が工学的な意味での固体表面の物性を決定付けており、また、表面の幾何学的形状も表面物性を左右する大きな要素の 1 つである<sup>13</sup>。本論文では上述の材料に対し原子レベルの平滑性、及び高い結晶性を有した最終表面を作製する新たな表面加工技術について述べる。以降、現行の表面加工技術の概要、および研磨加工の位置づけについて述べた後、本研究の目的、構成を記述する。

### 1.2 機能的材料の表面加工技術

先端科学・技術領域において重要とされる機械的な表面加工技術の一例を **Table1.1** に記す<sup>14</sup>。機械的 surface 加工技術は用途、加工精度によって切削、研削、研磨に大別できることがわかる。切削加工は機械部品を精度よく加工する手法として古くから用いられており、切削工具と呼ばれる刃物を用い機械的に材料除去を行う<sup>15</sup>。一般的な切削加工における寸法・形状精度は数十  $\mu\text{m}$  ほどであるが、単刃ダイヤモンド工具を用いた精密研削においては寸法・形



## 第 1 章

Table 1.1 Examples of mechanical surface processing technique<sup>14</sup>

Advanced equipment	Component	Important mechanical surface processing method	Accuracy level	
			Form accuracy	Roughness
Space telescope (Visible light, UV, X-ray)	Paraboloid, Hyperbolic mirror	Ultraprecision cutting, Polishing	less than 1 $\mu\text{m}$	nm range
X-ray microscope	Paraboloid, Hyperbolic mirror	Ultraprecision cutting, Grinding, Polishing	100 nm range	Less than nm range
Ultraprecision gyro	High accuracy ball	Polishing	10 nm	–
Excimer laser oscillator	Curved mirror Soft X-ray multi-layer curved mirror	Ultraprecision grinding, Polishing	0.25 $\mu\text{m}$	1 nm range
Laser printer	Multi-part mirror	Ultraprecision cutting	less than 1 $\mu\text{m}$	10 nm
Optical equipment	Curved mirror	Ultraprecision cutting	less than 1 $\mu\text{m}$	10 nm range
	Micro lens	Ultraprecision cutting, Grinding, Polishing	–	–
Computer device	Very-large-scale integrated circuit	Low strain polishing	–	nm range
	Magnetic disk	Ultraprecision cutting, Polishing	50–100 nm	tens of nm

状精度は 1  $\mu\text{m}$  以下，仕上げ面粗さについては  $R_{\text{max}}$ （最大高さ粗さ）で 0.01  $\mu\text{m}$  にまで達している<sup>14</sup>。加工対象となる材料は，工具に対して長時間にわたって一定量以上の摩耗を生じさせないという制約があるため，最終表面を作製するという意味では比較的軟質な金属材料が主となる。一方，研削加工（grinding）も切削加工の一種ではあるが，いわゆる切削加工とは異なり，微細な切れ刃を持つ砥粒を固着させた工具，砥石を用いる。そのため，加工中に砥粒の劈開によって新たな切れ刃が出現するという自生作用を持つ。比較的ツールに対して選択性があるので，切削では加工が困難とされる材料に対しても有効である。近年では ELID 研削<sup>15–19</sup> など，積極的なインプロセスドレッシングを利用した研削手法や工具と材料間のトライボケミカル反応を利用した研削手法<sup>20–25</sup>によって，従来を凌ぐ高能率な加工や，光学硝子やシリコン，水晶などのセラミックス材料，超硬合金に対しても数十 nm  $R_{\text{max}}$  といった優れた表面が実現可能となっている<sup>14, 16, 26</sup>。

切削，研削が工具に所定の切込みを与えて加工を行う運動転写方式の加工であるのに対し，以降に記す研磨加工は，基本的に工具を工作物に対して所定の圧力で押し当てて加工する圧力転写方式の加工である<sup>27</sup>。運動転写方式では工具の切り込み精度のみではなく，装置の機械的，熱的な剛性が直接加工精度に影響を与えるのに対して，圧力転写方式では主に工具の形状精度に依存して仕上がり精度が決定される。したがって，一般に運動転写方式よりも低コストで高い精度の加工が実現可能である。位置づけとしては，切削または研削によっ

て作製された表面において寸法精度，形状精度をより向上させ，表面粗さの低減，加工変質層の僅少化を目指すための加工といえる<sup>15</sup>。

研磨加工は狭義には遊離砥粒加工法であると考えられており，代表的な加工法としてラッピング，ポリシングの二手法がある．ラッピング加工では粒径が数  $\mu\text{m}$  以上の粗い砥粒を介して金属やセラミックスなどの硬質工具（ラップ盤）を工作物に対して押し当て，それぞれを相対運動させることで機械的な研削作用，あるいは微小切削作用を生じさせ，材料除去を行なう．加工メカニズムは対象材料や加工条件によって異なるが，基本的には準静的な圧子押し込みにおける変形破壊様式の特徴に倣う<sup>28,29</sup>．金属のような延性材料に対しては，砥粒の大小，押し付け圧力に関わらず，砥粒先端の押し込みによって塑性変形が生じ，塑性流動による切削溝（スクラッチ）が形成される．一方，脆性材料に対しては砥粒の粒径が大きい場合には脆性破壊が優先し，クラックが発生，仕上げ面は粗い破砕面となる．しかし，粒径が小さくなるにつれて塑性流動に似た作用が生じ，金属材料と同様のスクラッチ面を得ることができる．一方ポリシングでは比較的軟質あるいは粘弾性的変形特性を示す研磨パッドを用い微細砥粒を作用させ，材料除去を行なう．微細切削，微細破砕などの力学的作用に加えて通常，砥粒と材料，または研磨液と材料間での化学反応が重要な役割を担う．主たる目的は材料表面の鏡面化や加工変質層の除去など，ラッピングや研削などで得られた表面の品質向上であるといえる．一般的な機械部品や構造材料の研磨には既述の表面加工技術で事足りることも多いが，シリコン (Si) をはじめとする半導体素子，レーザー・LED 用光学素子，磁気記憶・記録素子などにおいて要求される表面品質は **Table 1.1** の数値を超えて年々上昇しており，ポリシングは現代のエレクトロニクス，オプトロニクス産業を根幹から支える必要不可欠な技術であるといえる．

ここでは最終表面処理技術として産業的に最も多く用いられているケミカル・メカニカルポリシング (Chemical Mechanical Polishing, CMP) について記述する<sup>30-44</sup>．CMP ではスラリーと呼ばれる化学研磨液と比較的軟質な砥粒との混合剤が使用される．加工メカニズムに対する研究<sup>37,45-48</sup>も盛んではあるが，対象となる材料や加工条件が多岐にわたるため未だ詳細は明らかな点も多い．しかし，概して CMP では以下のような工程を経て材料除去が進行すると考えられている．微細砥粒が機械的に材料表面に作用することで砥粒，材料界面では摩擦によって局所的に温度が上昇し，高い溶去作用が生じる．そうして生じた新生面は極めて高い化学的活性を示すため，研磨液と即座に反応，溶出する<sup>30</sup>．これらの反応がランダムに同時並行して進行することで，平均的にダメージの少ない平滑面を得ることが可能である．しかし，化学作用を援用しているとはいえ，除去反応は機械的作用を介して進行しており，原理的に完全にダメージの無い表面の実現は難しいといえる．実際，砥粒径を小さくするほどダメージの低減が可能となるが，凝集による平坦度の悪化<sup>49-52</sup>や研磨後の材料表面への微細砥粒の残留によるデバイス性能の悪化<sup>53-56</sup>などの問題が併発する．さらに，スラリーに含まれる微細砥粒にはレアアース<sup>57,58</sup>が多く用いられており，研磨液の廃液処理なども含め，環境に対する負荷の大きさも産業的な課題であると言える．

## 第 1 章

一方で、最終表面の結晶性を改善し、加工変質層を完全に除去するための手法として化学的な表面加工技術が存在する。化学的表面加工技術は、薬液、材料界面での化学反応あるいは電気化学的反応を利用したウェットエッチング、プラズマエッチングに代表されるドライエッチング手法の 2 つに大別される。機械的作用が一切介在しないため、極めて結晶性の良好な表面の実現が可能である。しかし、除去反応は基本的に等方的に進行し、材料表面の結晶面方位や欠陥密度の影響を強く受けるため、処理後の表面の形状精度、平滑性を悪化させる側面を持つ。プラズマによる数値制御加工<sup>59</sup>などでは指向性の高い異方性エッチングが可能であるが、単位加工領域が小さいため半導体素子やマスク基板、レンズなどといったグローバルポリシングが必要な分野での適用は能率・コスト的にも難しいといえる。

### 1.3 本論文の目的

現代のエレクトロニクス、オプトロニクス産業において必要とされる無歪み・無欠陥かつ高い結晶性を有した平滑面の実現を目指した場合に、現行の表面加工技術では達成が困難であると言わざるを得ない。本論文では、機械的な作用が一切介在しない純化学的な作用で進行する新たな表面加工技術を提案・開発し、半導体基板材料、セラミック材料上に完全性の高い表面を実現することを目的とする。また現在、諸産業技術において取沙汰される“環境負荷の低減”という観点から純水中での反応に注目し、純水中で進行するエッチング反応を利用した新たな加工技術の開発を目指す。さらに、得られた知見を元にその加工原理を解明することで、産業的だけでなく、学術的な有意性を示すことを目的とする。

### 1.4 本論文の構成

全 6 章から成る本論文は、環境負荷の少ない純水を用いた高精度化学的表面処理技術の開発を主目的に据えており、その確立を目指す上で得た成果、知見をまとめたものである。以下、後続の章の内容を簡単に記す。

第 2 章では純化学作用に基づく加工技術として、触媒を利用した化学的研磨法、触媒表面基準エッチング (CARE) 法の基礎概念を述べる。白金 (Pt) 触媒、フッ化水素酸 (HF) 溶液を用いた CARE 法を次世代パワーデバイス用半導体基板として注目を集める SiC 基板に対して適用し、加工後表面の平滑性及び結晶性をはじめとした加工特性評価を行った結果について記述する。さらに、計算機シミュレーションによる材料除去過程の解析を行い、原理考察を行った結果について述べる。

第 3 章では純水中で進行するエッチング反応の可能性を議論し、これを純水 CARE として各種酸化物材料基板に適用した結果を述べる。得られた結果を元に計算モデルを構築し、材料除去機構に対する計算機シミュレーションを実施し、反応素過程を詳細に解析した結果を記す。また、加工液 pH、触媒金属への加工速度の依存性や重水を用いた評価実験から

材料除去反応を実験的側面から考察した結果を記す。加工を続けた場合に確認された触媒被毒現象に対してはその解消手段を提案，実証し，妥当性を計算機シミュレーションから示した結果について述べる。

第 4 章では難加工材料として知られる SiC 基板，GaN 基板に対し，純水 CARE を適用し加工後表面の平坦性や加工速度の触媒依存性などをはじめとする加工特性評価を行った結果を述べる。また，SiC 基板の材料除去過程を計算機シミュレーションにより解析することで，純水 CARE における Pt の果たす触媒作用など，詳細な原理考察を行った結果について述べる。

第 5 章では純水 CARE の加工速度向上を目指し，酸化反応の援用や，高い触媒活性を有する Ni の導入など，新たな加工系の検討を行った結果について述べる。両手法共に加工速度は飛躍的に向上しており，詳細検討を行った結果を簡潔に記す。

最後に，第 6 章に本研究で得られた成果，知見を総括し，今後の展望を記す。

## 参考文献

1. 竹内芳美，超精密マイクロ切削加工，日刊工業新聞社 (2008).
2. 日本学術振興会 将来加工技術第 136 委員会 (編)，マイクロ・ナノ領域の超精密技術，オーム社 (2011).
3. Z. Zhang, C. Geng, Z. Hao, T. Wei, and Q. Yan, Adv. Coll. Int. Sci., **228**,105 (2016).
4. J. Cheng, C. Liu, S. Shang, D. Liu, W. Perrie, G. Dearden, and K. Watkins, Opt. Laser Technol., **46**, 88 (2013).
5. L. Rihakova and H. Chmelickova, Adv. Mater. Sci. Eng., **2015**, Article ID 584952 (2015).
6. R. J. Leese and A. Ivanov, Adv. Mech. Eng., **8**, 1 (2016).
7. M. Yu. Tsvetkov, V. I. Yusupov, N. V. Minaev, A. A. Akovantseva, P. S. Timashev, K. M. Golant, B. N. Chichkov, and V. N. Bagratashvili, Opt. Laser Technol., **88**, 17 (2017).
8. S. Skoczypiec and A. Ruszaj, Prec. Eng., **38**, 680 (2014).
9. C. -S. Kim, S. -H. Ahn, and D. -Y. Jang, Vacuum, **86**, 1014 (2012).
10. E. Brinksmeier, Y. Mytligünes, F. Klocke, J. C. Aurich, P. Shore, and H. Ohmori, Manuf. Technol., **59**, 652 (2010).
11. F. Z. Fang, X. D. Liu, and L. C. Lee, Sadhana, **28**, 945 (2003).
12. 板生清，海野邦昭，大平文和，河西敏雄，西澤紘一，安永暢男，米津宏雄 (編)，光デバイス精密加工ハンドブック増補改訂版，オプトロニクス社 (2003).
13. 佐藤健二，表面工学概論，養賢堂 (1962).
14. 小林昭監修，超精密生産技術大系 第 1 巻基本技術，フジ・テクノシステム (1995).
15. 安永暢男，高木純一郎，精密機械加工の原理，工業調査会 (2002).
16. 大森整，ELID 研削加工技術，工業調査会 (2000).

## 第 1 章

17. H. Ohmori and T. Nakagawa, *Manuf. Technol.*, **39**, 329 (1990).
18. B. P. Bandyopadhyay, H. Ohmori, and I. Takahashi, *J. Mater. Proc. Technol.*, **66**, 18 (1997).
19. D. J. Stephenson, X. Sun, and C. Zevos, *Int. J. Mach. Tools Manuf.*, **46**, 1053 (2006).
20. Y. Hang, Y. K. Chou, and S. Y. Liang, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, **35**, 443 (2007).
21. S. Chandrasekar and T. N. Farris, *Sadhana*, **22**, 473 (1997).
22. L. Zhou, H. Eda, J. Shimizu, S. Kamiya, H. Iwase, S. Kimura, and H. Sato, *Manuf. Technol.*, **55**, 313 (2006).
23. H. Hang, B. L. Wang, Y. Wang, J. Zou, and L. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A*, **479**, 373 (2008).
24. Y. Mikami, L. Zhou, J. Shimizu, H. Ojima, Y. Tashiro, and S. Kamiya, *Adv. Mater. Res.*, **325**, 678 (2011).
25. H. Z. Dai, Z. J. Jin, S. Gao, and Z. C. Tao, *Adv. Mater. Res.*, **325**, 270 (2011).
26. 精密加工学要論編集委員会, 精密加工学要論, 山海堂 (2003).
27. 宮下政和, 超精密加工技術マニュアル, 新技術開発センター (1985).
28. 安永暢男, はじめての研磨加工, 工業調査会 (2010).
29. 谷口紀男, 材料と加工, 共立出版 (1974).
30. 柏木正弘, 松永正久, 安永暢男, 有本由弘, 木下正治, 本間喜夫, 阿部孝夫 (編), *CMP のサイエンス*, サイエンスフォーラム (1997).
31. S. Bukkapatnam, P. Rao, R. Komanduri, *Int. J. Mach. Tool. Manuf.* **48**, 1375 (2008).
32. H. Ikeda and Y. Akagami, *J. Manuf. Process*, **15**, 102 (2013).
33. D. Bo, Z. Jianwei, L. Yuling, S. Mingbin, and Z. Yufeng, *J. Semicond.*, **35**, 116001 (2014).
34. Z. F. Shin, Z. Y. Zhang, S. L. Huang, B. Y. Yuan, X. G. Guo, P. Zhou, and Z. J. Jin, *Mater. Sci. Forum*, **874**, 389 (2016).
35. T. Doi, *Sens. Mater.*, **25**, 141 (2013).
36. Y. Tian, Z. Zhong, and J. H. Ng, *Int. J. Prec. Eng. Manuf.*, **14**, 1447 (2013).
37. M. Krishnan, J. W. Nalaskowski, and L. M. Cook, *Chem. Rev.*, **110**, 178 (2010).
38. S. T. S. Bukkapatnam, P. K. Rao, W. -C. Lih, N. Chandrasekaran, and R. Komanduri, *Appl. Phys. A*, **88**, 785 (2007).
39. M. -H. Oh, J. -S. Nho, S. -B. Cho, J. -S. Lee, and R. K. Singh, *Powder. Technol.*, **206**, 239 (2011).
40. D. Hanser, M. Tutor, E. Perble, M. Wiliams, X. Xu, D. Tsvetkov, and L. Liu, *J. Cryst. Growth*, **305**, 372 (2007).
41. H. Aida, T. Doi, H. Takeda, H. Katakura, S. -W. Kim, K. Koyama, T. Yamazaki, and M. Uneda, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, S41 (2012).
42. H. Gong, G. Pan, Y. Zhou, X. Shi, C. Zou, and S. Zhang, *Appl. Surf. Sci.*, **338**, 85 (2015).
43. L. Zhou, V. Audurier, P. Pirouz, and J. A. Powell, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L161 (1997).
44. M. Zielinski, C. Moisson, S. Monnoye, H. Mank, T. Chassagne, S. Roy, A. E. Bazin, and M. Portatil, *Mater. Sci. Forum*, **645–648**, 753 (2010).

45. G. Pan, Y. Zhou, G. Luo, X. Shi, C. Zou, and H. Gong, *J. Mater. Sci.*, **24**, 5040 (2013).
46. H. S. Lee, H. D. Jeong, and D. A. Dornfeld, *Prec. Eng.*, **37**, 483, (2013).
47. D. Liu, G. Chen, and Q. Hu, *Proc. SPIE*, **9633**, 963309 (2015).
48. M. Sivanandini, S. S. Dhami, and B. S. Pabla, *Int. J. Adv. Res. Technol.*, **1**, 1 (2012).
49. X.C. Shen, X.Z. Fang, Y.H. Zhou, and H. Liang, *Chem. Lett.*, **33**, 1468 (2004).
50. E.J. Tang, G.X. Cheng, X.L. Ma, X.S. Pang, and Q. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 5227 (2006).
51. H. Lei, H.S. Lu, J.B. Luo, and X.C. Lu, *Thin Solid Films*, **516**, 3005 (2008).
52. Z. Zhang, L. Yu, W. Liu, and Z. Song, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 3856 (2010).
53. Y. Huang, X. Lu, G. Pan, B. Lee, and J. Luo, *Appl. Surf. Sci.*, **255**, 9100 (2009).
54. Y. Liu, K. Zhang, F. Wang, and Y. Han, *Microel. Eng.*, **66**, 433 (2003).
55. M. Upadhyaya, A. Basavalingappa, H. Herbol, G. Denbeaux, V. Jindal, J. Harris-Jones, I. –Y. Jang, K. A. Goldberg, I. Mochi, S. Marokkey, W. Demmerle, and T. V. Pistor, *J. Vac. Sci. Technol. B*, **33**, 021602 (2015).
56. R. V. Randive, A. Ma, P. A. Kearney, D. Krick, I. Reiss, P. B. Mirkarimi, and E. Spiller, *J. Microlith.*, **5**, 023003 (2006).
57. S. –H. Lee, Z. Lu, S. V. Badu, and E. Matijevic, *J. Mater. Res.*, **17**, 2744 (2002).
58. S. Kishi, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurokawa, and T. Doi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 04DB07 (2012).
59. H. Takei, K. Yoshinaga, S. Matsuyama, K. Yamauchi, and Y. Sano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 01AE03 (2015).

## ◆ 第 2 章 ◆

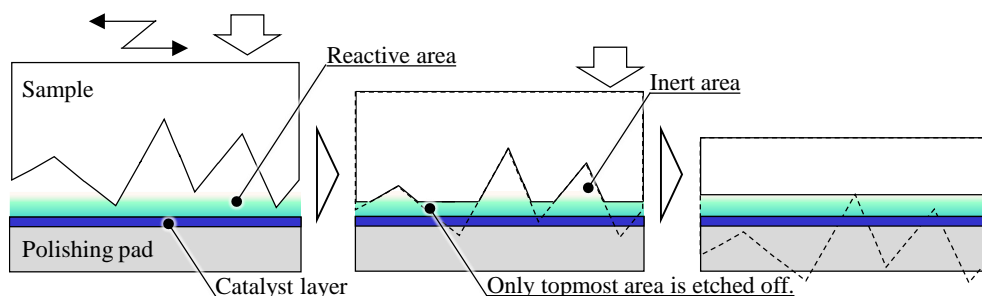
## 触媒表面基準エッチング (CARE) 法

## 2.1 緒言

純化学作用によって進行する新たな研磨技術, 触媒表面基準エッチング (Catalyst-referred Etching, CARE) 法の開発を行ってきた. 本章では CARE 法の基礎概念について述べた後, フッ化水素酸 (HF) 溶液を用い, 4H-SiC 基板の加工を行った結果について述べる. さらに, 第一原理分子動力学に基づくシミュレーション計算から原理考察を行った結果を述べる.

## 2.2 CARE 法の基礎概念

従来の表面加工技術の利点及び問題点は第 1 章にて述べた通りであり, 現代のエレクトロニクス, オプトエレクトロニクス産業を支える半導体素子や光学素子に対する要求精度 (原子レベルの平滑性, 材料特性を備えた結晶面の維持) を満たすことは難しい. 機械的な作用が介在すると材料表面に加工変質層が導入され結晶性が悪化し, 化学作用の影響が大きいと等方性エッチングの影響で平滑性が損なわれる. 双方の利点を生かすためには最終目標形状に対応した転写面 (以降基準面と記述) を有し, 除去反応自体は純化学反応に基づく加工が理想的であると考えられる. こうした概念を実現するためには基準面近傍でのみ除去反応が進行するよう, 化学反応に選択性を付加する必要がある. そこで, 触媒の存在下のみで進行するエッチング反応を援用した新たな研磨手法を提案する<sup>1</sup>. 概念図を **Fig. 2.1** に示す. 研磨パッドに触媒作用を付加し, その表面に局所的なエッチング雰囲気を生成することで材

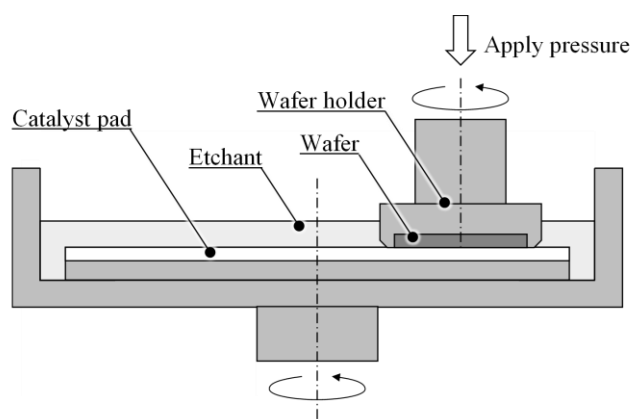


**Fig 2.1** A conceptual diagram of CARE process

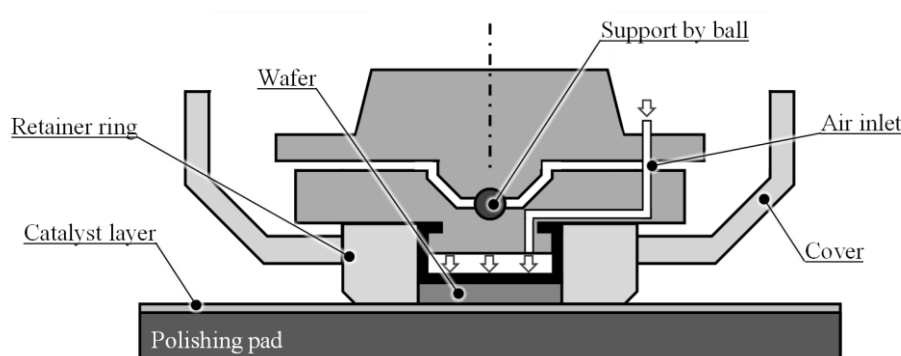
料表面凸部からの選択的な材料除去が可能となる。このとき、触媒表面と接触していない凹部では加工は進行しない。結果として、加工変質層のない平坦面を実現することが可能となる。このような化学的研磨法を触媒表面基準エッチング法，CARE 法と呼ぶ。現在までに白金 (Pt) 触媒，HF 溶液を用いた CARE 法により SiC 基板上に原子レベル平坦面が実現されてきた<sup>2-5</sup>。

## 2.3 装置構成

本手法にて使用する研磨装置の概略図を **Fig. 2.2** に示す。基本的には CMP など従来の研磨技術に使用される装置と同様の仕様となっており、研磨パッド、基板ホルダーが接触を保ちながらそれぞれ独立に回転する機構を有する。基板サイズは 6 inch まで対応可能である。HF 溶液など高い揮発性、腐食性を有する加工液にも対応するため、接液部は PFA (Perfluoroalkoxyalkane) や PVC (Polyvinyl Chloride)、焼結 SiC やアルミナ等の耐薬品性の高い材料で構成されている。基板保持部の概略図を **Fig. 2.3** に示す。基板内の圧力ばらつきを避けるため、加圧は基板裏側に配したメンブレンゴム製のエアバッグによるエア加圧方式とした。基板の



**Fig. 2.2** Schematic diagram of the polishing module of CARE.

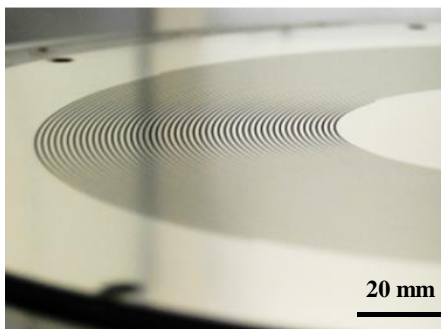


**Fig. 2.3** Schematic diagram of wafer holder. Holder head is held by ball contact for flexion axis.

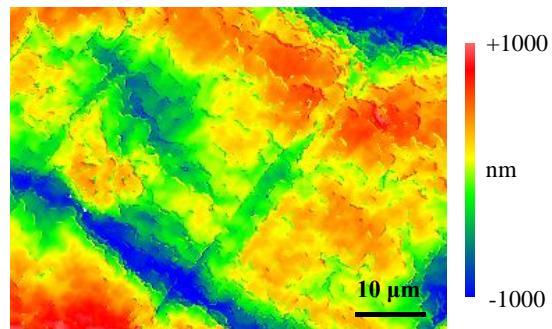


## 第2章

厚みむらや反りの影響を無視した均一な加圧が可能である。また、基板は外周を取り囲む様に存在するリテーナリングによって加工中に脱離しないよう保持されている。リテーナリングも基板と同様に研磨パッドと接触するため、触媒汚染による加工能率への影響を考慮し、加工対象である SiC の焼結体によって作製されたものを使用した。触媒作用を有する研磨パッド（以降触媒パッドと記す）には、バルク材、あるいは軟質支持材上に形成した薄膜が候補として考えられるが、バルク材の場合、ウエハのチッピング等による異物混入の影響、バルク材自身の価格の高さなどから現実的な使用は困難といえる。基準面としての作用を考えた場合、長周期粗さの改善や高い形状精度の実現のためには硬質材料の使用は理想的ともいえる。しかし、純化学作用に基づく加工によるダメージのない表面の実現という目的を重視し、CARE 法ではゴムやウレタンといった軟質支持材の上に成膜した薄膜を触媒パッドとして採用した。実際には耐薬品性を重視したバイトンゴムを支持材に用いた。研磨パッドの光学写真を Fig. 2.4 に示す。研磨パッド表面には基板の吸着防止のため、らせん状の溝が設けられている。触媒となる金属材料はマグネトロンスパッタリング法によって約 100 nm 成膜した。Fig. 2.5 にパッド表面の Pt 薄膜の走査型白色干渉計像を示す。表面粗さは  $0.7\text{ }\mu\text{m rms}$  (root mean square) 程度と基板表面よりも粗いため、実際に基板表面に接する領域は極めて少ないと考えられるが、相互回転による平均化作用によって基板前面への接触が実現される。



**Fig. 2.4** Photo of a polishing pad, on which Pt thin film is deposited. The pad is made of fluoro-rubber.



**Fig. 2.5** Scanning white light interferometer image of a polishing pad; P-V:  $7.549\text{ }\mu\text{m}$ , rms:  $0.750\text{ }\mu\text{m}$ , Ra:  $0.556\text{ }\mu\text{m}$ . Observation area is  $71\times 53\text{ }\mu\text{m}^2$

## 2.4 HF 溶液, Pt を用いた CARE 法

### 2.4.1 概要

触媒を利用した純化学作用のみによる平坦化加工技術として CARE 法が開発された。本節ではまず、CARE 法を次世代半導体基板として注目を集める炭化ケイ素 (Silicon carbide, SiC) 基板に適用し、加工後表面を評価した結果を述べる。触媒には化学的安定性に優れる Pt を、加工液には  $25\text{ mol/L}$  の HF 溶液を使用した。

### 2.4.2 炭化ケイ素 (Silicon Carbide, SiC)

SiC は IV-IV 族化合物半導体であり，11%のイオン性を有する共有結合結晶である<sup>6</sup>。Table 2.1 に Si, 4H-SiC, また，同様にパワーデバイス用基板として注目を集める窒化ガリウム (Gallium nitride, GaN) 及びダイヤモンドの物性値を示す。当初は，ダイヤモンドに次ぐその硬度と高い化学安定性から研磨剤としての使用が主であったが<sup>7</sup>，1950 年代に差し掛かる頃には電力，高周波パワーデバイスとしての優れた物性が認められ始め，Shockley によって SiC が Si の限界を打ち破る可能性が予言された<sup>8</sup>。しかし，SiC に寄せられる期待とは裏腹に，結晶多形（ポリタイプ）現象<sup>9</sup>などに起因する結晶成長の難しさからデバイス用基板としての要求を満たす結晶の工業的製造は困難を極め，半導体としての SiC 研究は低迷期に入った。しかしその後，バルク結晶及びエピタキシャル成長におけるブレイクスルーを迎え<sup>10, 11</sup>，現在まで続く SiC パワーデバイス研究の盛り上がりを迎えることとなる。近年では転位密度が  $10^2$  /cm<sup>2</sup> 台といった高品質基板の開発<sup>12</sup>に成功したとの報告もあり，市販品においても  $10^3$  /cm<sup>2</sup> 台にまで転位密度は低減されている。さらに，8 inch ウエハのサンプル出荷も開始されており<sup>13</sup>，サイズは元より結晶性にも優れるウエハが入手可能となっている。一方で，研磨加工によって導入された加工変質層に起因したエピタキシャル膜中の欠陥<sup>14</sup>やステップバンチング<sup>15,16</sup>の発生が報告されている。一般に加工変質層を取り除くために高温水素アニール処理を行うが，アニール処理による基板の表面平滑性の再悪化がデバイスに与える影響も問題視されている。そこで，加工変質層のない原子レベル平滑面の実現を目指し，CARE 法をこれに適用した。SiC の各種ポリタイプの中でもデバイス用基板として最も用いられている 4H-SiC 基板を用いた。

Table 2.1 Typical physical properties of Si, GaN, SiC, and diamond

	Si	GaN	4H-SiC	Diamond
Band gap (eV)	1.1	3.4	3.2	5.47
Breakdown voltage (MV/cm)	0.3	3.3	3.0	8.0
Saturated electron velocity ( $10^7$ cm/s)	1	2.0	2.0	2.5
Thermal conductivity (W/cmK)	1.5	2.1	4.9	20

### 2.4.3 2 inch 4H-SiC 基板の平坦化加工

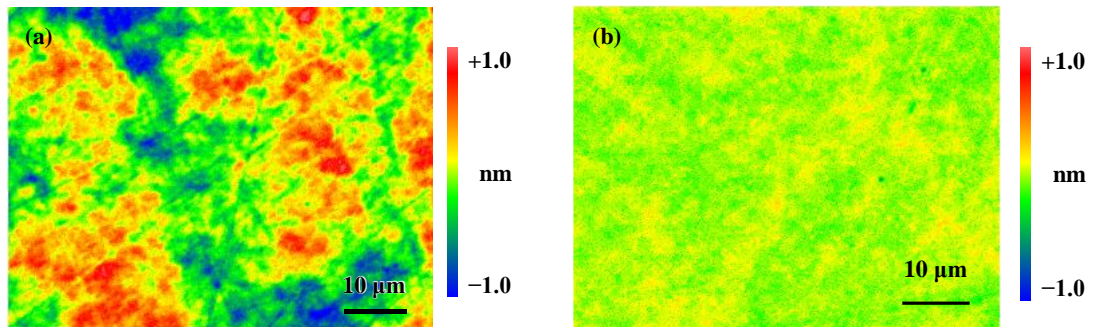
2 inch の n-type 4H-SiC 基板に対して CARE 法を適用した。加工条件を Table 2.2 に示す。加工圧力は 400 hPa であり，CMP などと比較しても十分に小さい値とした。加工速度は加工前後の基板の質量減損から算出しており，(0001) 面に対して 8 °off 基板では 60 nm/h，4 °off 基板では 33 nm/h，on-axis 基板では 1 nm/h，(000 $\bar{1}$ ) on-axis 基板では 30 nm/h となった<sup>17-19</sup>。

## 第 2 章

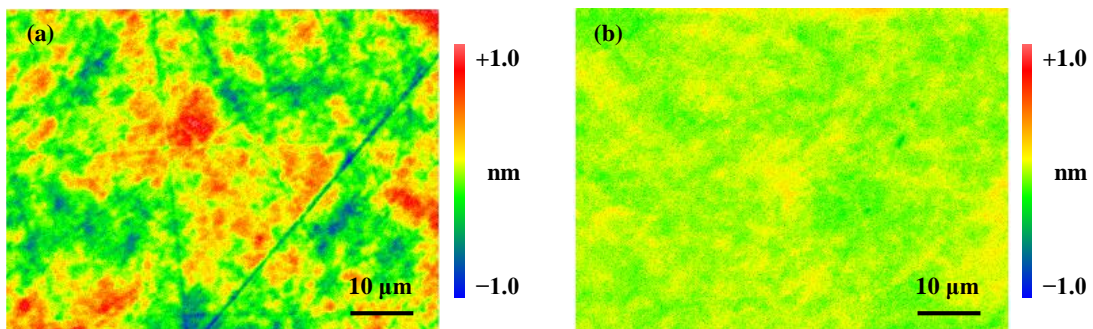
(0001) 面及び (000 $\bar{1}$ ) 面 on-axis 基板における加工前後の走査型白色干渉計像をそれぞれ **Fig. 2.6**, **Fig. 2.7** に示す. 加工前に見られたスクラッチ等の粗さが除去され, 平滑面が実現されている. 表面粗さはともに 0.1 nm rms 以下であった. 次に原子間力顕微鏡 (Atomic force microscope, AFM) を用い, 加工後表面観察を行った. まず, (0001) 面上の観察像及び断面方向の高さプロファイルを **Fig. 2.8(a), (b)** に示す. 広狭交互の直線的なステップテラス構造が実現されており, 高さプロファイルから各ステップの高さは約 0.25 nm であることがわかった. これは SiC の 1 バイレイヤー高さに相当する. 本結果から CARE 法における材料除去反応はステップ端のみで進行しており, ステップフロー加工であると予想される. 同様の評価を (000 $\bar{1}$ ) 面に対して行った結果を **Fig. 2.9** に示す. ステップテラス構造が確認されたものの不明瞭ではあり, 基本的にはステップフローで加工が進むが, テラス上でも材料除去が進行していると考えられる. また, 高さプロファイルからステップ高さを見積もる

**Table 2.2 Processing conditions**

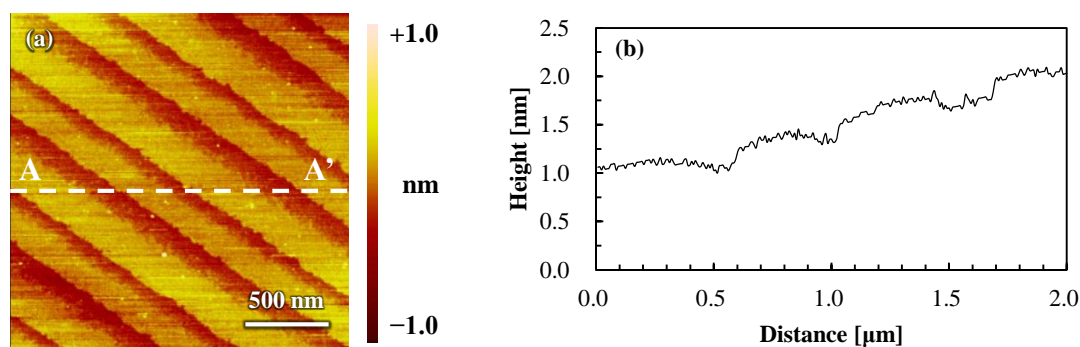
Processing pressure	400 hPa
Relative speed	10 cm/s
Etchant	HF (25 mol/L)
Catalyst	Pt



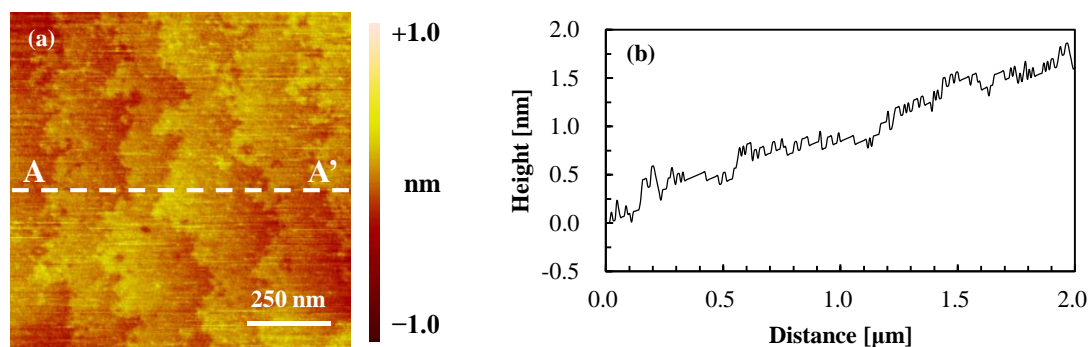
**Fig. 2.6** Scanning white light interferometer images of 4H-SiC (0001) on-axis wafer (a) before CARE; P-V: 2.472 nm, rms: 0.342 nm, Ra: 0.272 nm and (b) after CARE; P-V: 0.831 nm, rms: 0.072 nm, Ra: 0.057 nm.



**Fig. 2.7** Scanning white light interferometer of 4H-SiC (000 $\bar{1}$ ) on-axis wafer (a) before CARE; P-V: 2.106 nm, rms: 0.259 nm, Ra: 0.206 nm and (b) after CARE; P-V: 0.724 nm, rms: 0.070 nm, Ra: 0.056 nm.



**Fig. 2.8** (a) AFM image of CARE processed surface of 4H-SiC (0001) on-axis wafer; P-V:4.299 nm, rms: 0.172 nm, Ra: 0.139 nm and (b) cross sectional height profile along the A-A' in (a).



**Fig. 2.9** (a) AFM image of CARE processed surface of 4H-SiC (0001) on-axis wafer; P-V:1.036 nm, rms: 0.114 nm, Ra: 0.091 nm and (b) cross sectional height profile along the A-A' in (a).

ことは困難ではあるが、1 バイレイヤー高さに相当する約 0.25 nm の段差が確認できる。

加工速度や加工後表面の結晶性に差が出た原因の 1 つに、方位面ごとの化学的安定性の差が挙げられる。近年では面方位に依存した酸化メカニズムの違いなども報告されており<sup>20</sup>、面方位に依存した化学的な安定性の差異が加工速度、加工後表面構造に現れたと考えられる。さらに、反射高速電子回折 (Reflective High Energy Electron Diffraction, RHEED) を用いて (0001) on-axis 基板の加工後基板の結晶性を評価した。Fig.2.10 (a), (b) に加工前後で測定した RHEED 観察像を示す。加工前表面の RHEED パターンからも結晶構造起因のスポットが確認できるが不明瞭ではあり、CARE 法を適用することで鮮明なパターンへと変化している。これは、市販基板に存在した加工変質層が除去され、結晶完全性の高い表面が実現されたためであると考えられる。



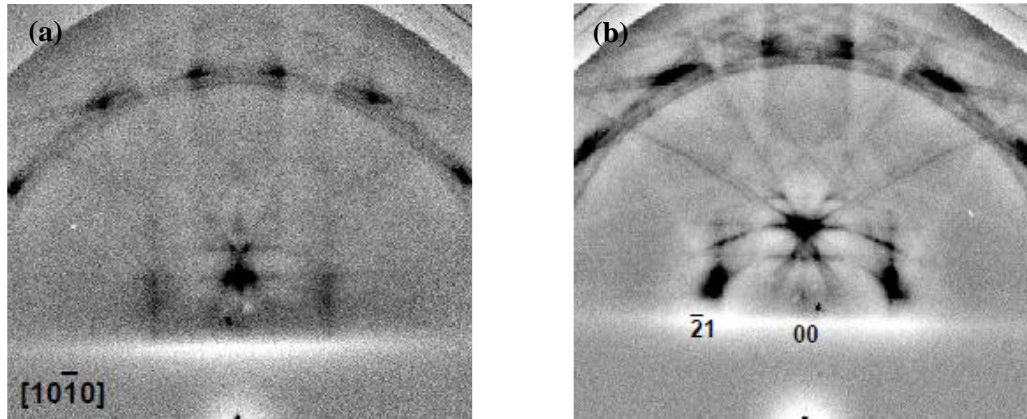


Fig. 2.10 RHEED patterns of 4H-SiC (0001) on-axis surface (a) before and (b) after CARE.

Fig. 2.11 には、(0001) 8° off 基板における加工前後表面の走査型白色干渉計像を示す。加工前に見られたスクラッチは除去され、表面粗さは 0.1 nm rms 以下となった。さらに、同一基板上を加工後に 5 mm 間隔で 80 点観察し、得られた表面粗さを Fig. 2.12 にマップ状に示す。全ての観察点で粗さは 0.1 nm rms 以下となっており、面内偏りのない均一な加工が実現されていることが示された。Fig. 2.13 には加工前後表面の AFM 観察像を示している。AFM 領域においてもスクラッチ等のない平滑面が実現されていることが分かる。なお、ステップテラス構造を確認することはできないがこれは、8° off 基板のテラス幅が約 1.78 nm であり、AFM の分解能以下であることが原因である。表面の結晶構造を確認するため、高分解能透過型電子顕微鏡 (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HR-TEM) を用いて基板断面を観察した。基板断面を  $[\bar{1}100]$  方向に向かって観察した結果を Fig. 2.14 に示す。観察倍率は 1,000,000 倍とした。最表面まで規定された結晶構造が実現されており、ステップテラス構造が確認された。また、ステップ高さは約 0.25 nm であり、on-axis 基板と同様に 1 バイレイヤーであった。CARE 法では基板オフ角によらずステップフローで材料除去が進行しており、最表面まで規定された結晶性を有する平滑面が実現されることがわかった。

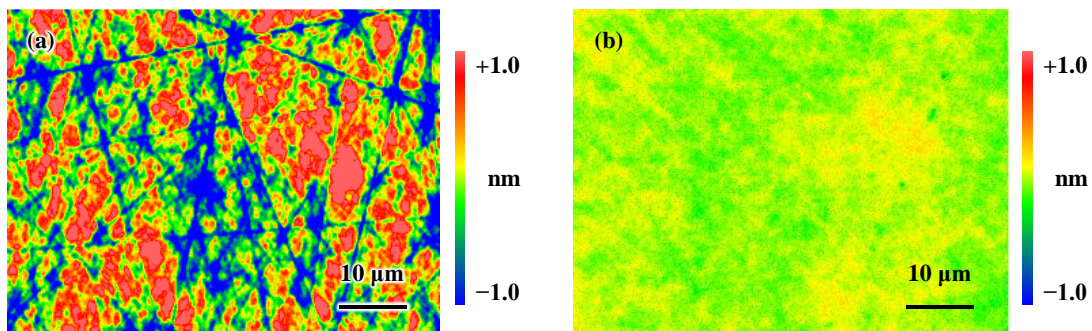
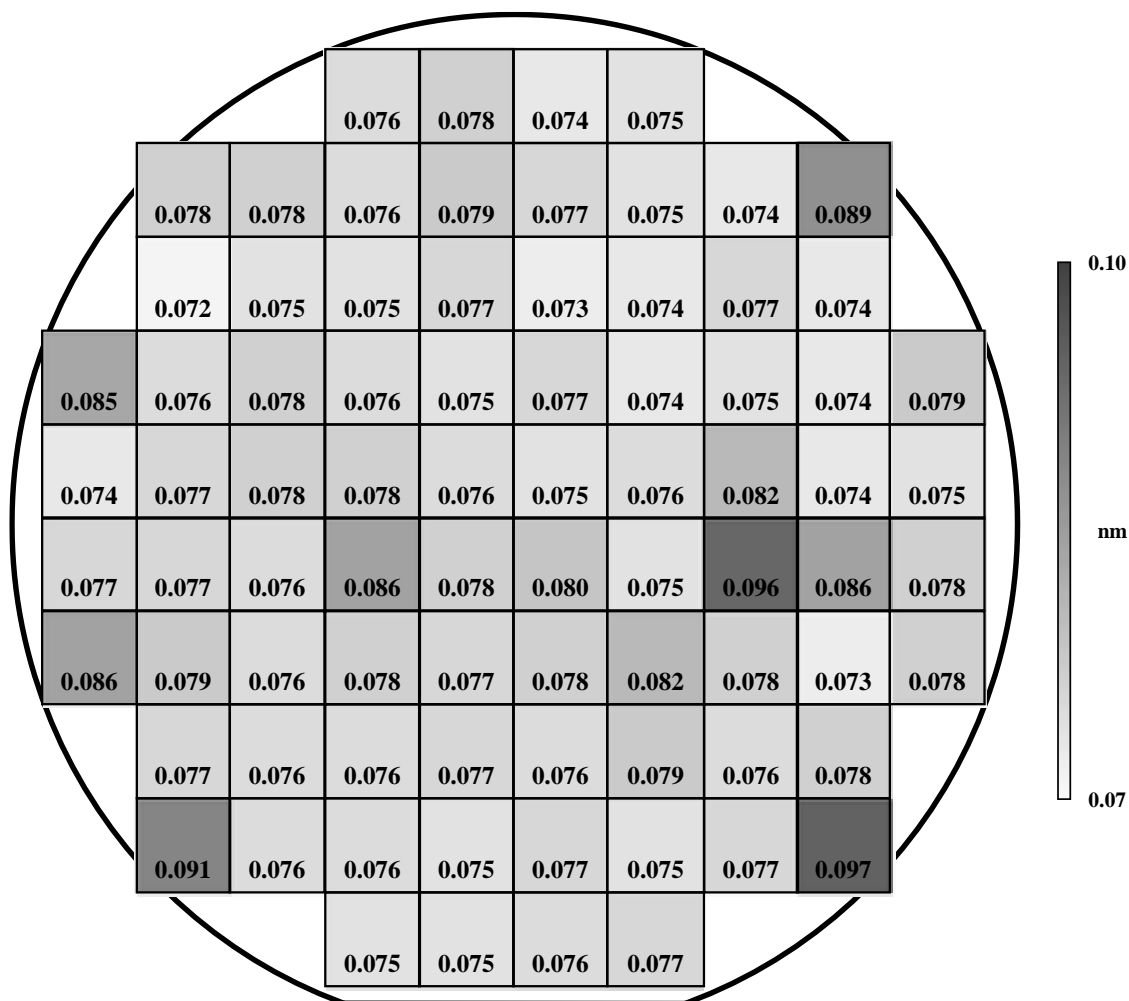
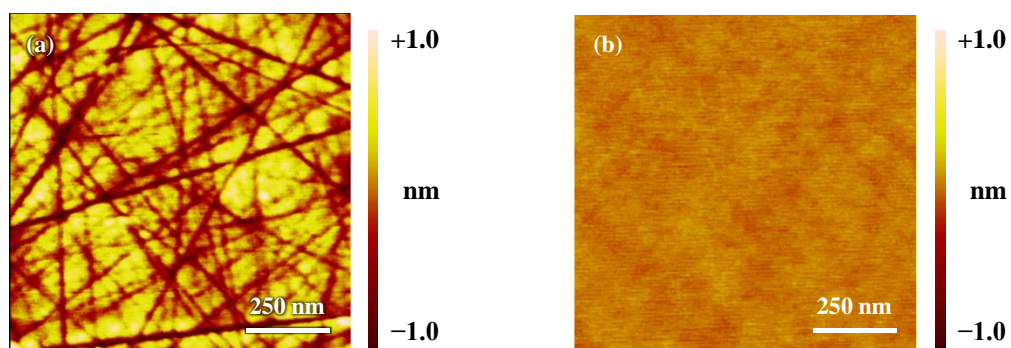


Fig. 2.11 Scanning white light interferometer images of 4H-SiC (0001) 8° off-axis wafer (a) before CARE; P-V: 6.101 nm, rms: 0.684 nm, Ra: 0.546 nm and (b) after CARE; P-V: 0.771 nm, rms: 0.079 nm, Ra: 0.063 nm.



**Fig. 2.12** Surface roughness (rms) at every 5 mm interval on CARE-processed 4H-SiC (0001) 8°-off wafer measured by white light scanning interferometer. Observation area was  $64 \times 48 \mu\text{m}^2$ .



**Fig. 2.13** AFM image of 4H-SiC (0001) 8°-off-axis wafer (a) before CARE; P-V: 3.10 nm, rms: 0.346 nm, Ra: 0.273 nm, and (b) after CARE; P-V: 4.299 nm, rms: 0.172 nm, Ra: 0.139 nm.

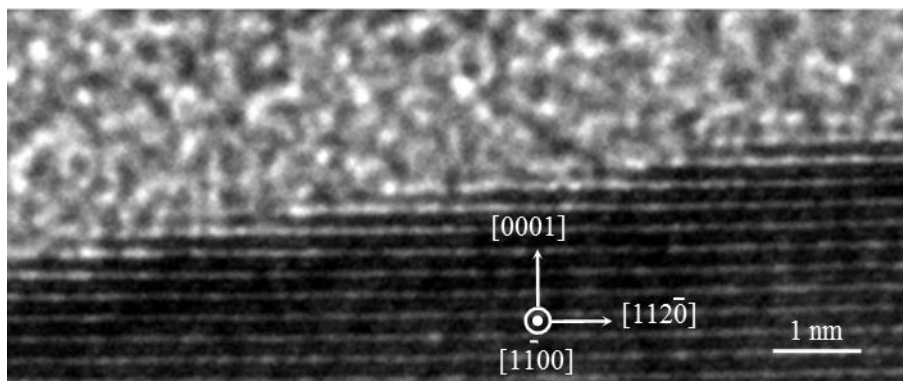


Fig. 2.14 HRTEM image of CARE-processed 4H-SiC (0001) 8°-off axis wafer.

## 2.5 第一原理分子動力学に基づく

### 材料除去機構の解析

#### 2.5.1 概要

前節では Pt, HF 溶液を用いた CARE 法によって 4H-SiC 基板が原子レベルで平滑化可能であることを示した。しかし、詳細な材料除去機構は未だ解明されておらず、加工能率の向上や他材料への応用、代替触媒などを検討する際に大きな障壁となる。本節では、Pho らによって行われた第一原理分子動力学に基づいたシミュレーション計算結果<sup>37-39</sup>に基づき、CARE 法の材料除去において反応起点と予想されるステップ端 Si の除去過程を詳細に解析する。

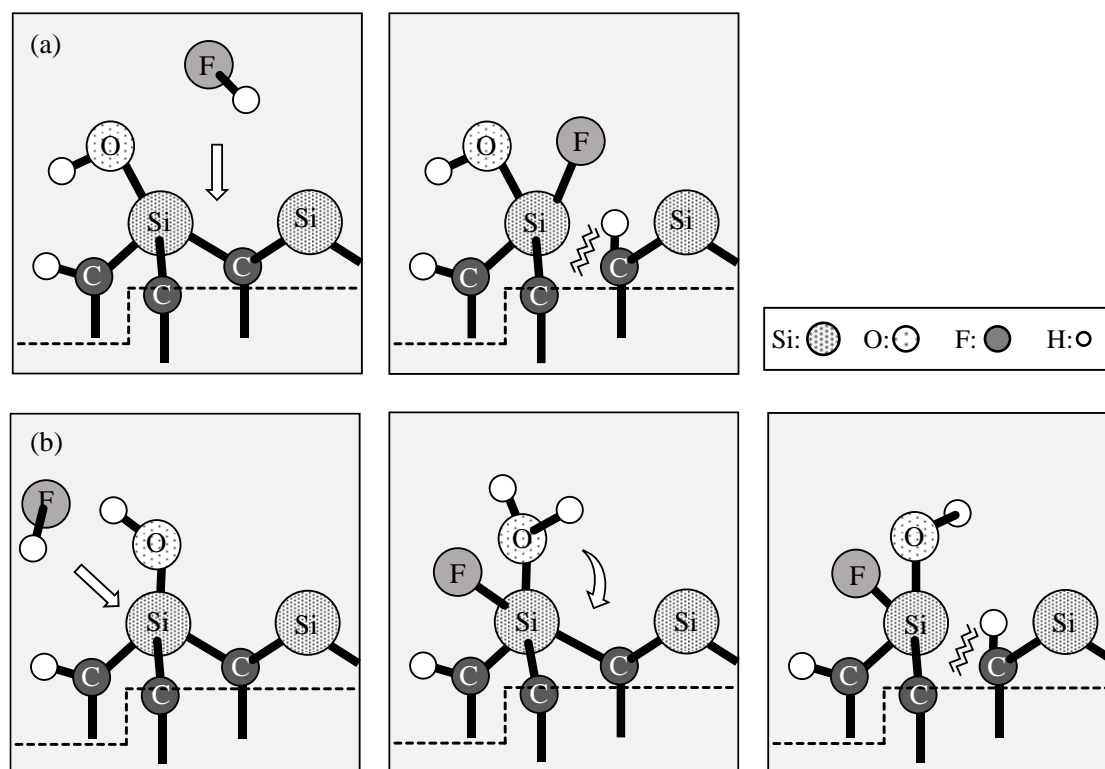
#### 2.5.2 反応経路設定

加工後の基板表面を X 線光電子分光法 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) によって調査した結果、強い O 1s, F 1s のピークが観察された<sup>3-5,21</sup>。これは、加工後表面が酸素終端、もしくはフッ素終端されていることを示している。当初、CARE 法では白金触媒の作用によって SiC 表面が酸化され、HF 溶液によって溶解、除去される<sup>22</sup>といった反応機構が考えられていたが、Dhar らの報告から SiC 表面の SiO<sub>2</sub> 層を除去した場合に表面の終端構造は OH 終端となることが明らかにされており<sup>23</sup>、これに矛盾するため、全く別の反応機構が存在すると予想した。

材料除去機構として考えたのは以下 2 つの反応である。HF 分子が直接、Si-C 結合に対し解離吸着することで結合を切断する反応、及び、HF 分子の解離吸着による構造変化を介して段階的に進行する Si-C 結合の切断反応、これらが Pt の触媒作用によって促進され、材料除去が進行すると考えた。想定した反応系路における原子配置のイメージ図をそれぞれ Fig.

**2.15 (a), (b)**に示す．触媒反応には不確定要素が多いため，ここではまず，触媒の存在しない反応系で説明を進める．直接 Si-C 結合を切断する場合，解離した F が Si 原子に，H<sup>+</sup>が C 原子に結合することで反応は終了する．一方，段階的に Si-C 結合を切断する場合ではまず，HF 分子から解離した F がステップ端 Si に吸着し，Si の 5 配位構造を取ると想定した．F は Si に対して高い求核性を持つことから，様々な化学反応における反応の遷移状態として 5 配位，6 配位などの Si の超価構造をとることが知られており<sup>24-28</sup>，同様の構造が CARE 法の材料除去反応における遷移状態として存在すると考えた．F の超価吸着によって形成される sp 混成軌道に引きずられる形で同軸上の Si-C 結合がわずかに弱められ，延長される<sup>29</sup>．その結合に向かって表面を終端していた OH 基から H<sup>+</sup>が移動してくることで Si-C の結合が切断される，と考えた．

本研究では，大阪大学大学院工学研究科の森川らによって開発された STATE (Simulation tool for atom technology)-senri<sup>30,31</sup>を用いた．STATE-senri は密度汎関数理論 (Density functional theory, DFT)<sup>32, 33</sup>に基づいたプログラムであり，原子核付近の内核部分のポテンシャルはウルトラソフト擬ポテンシャル法<sup>34</sup>によって表現され，価電子波動関数は平面波基底を用いて展開される．化学反応の進行の可否を見定めるときに存在する活性化エネルギーの大き



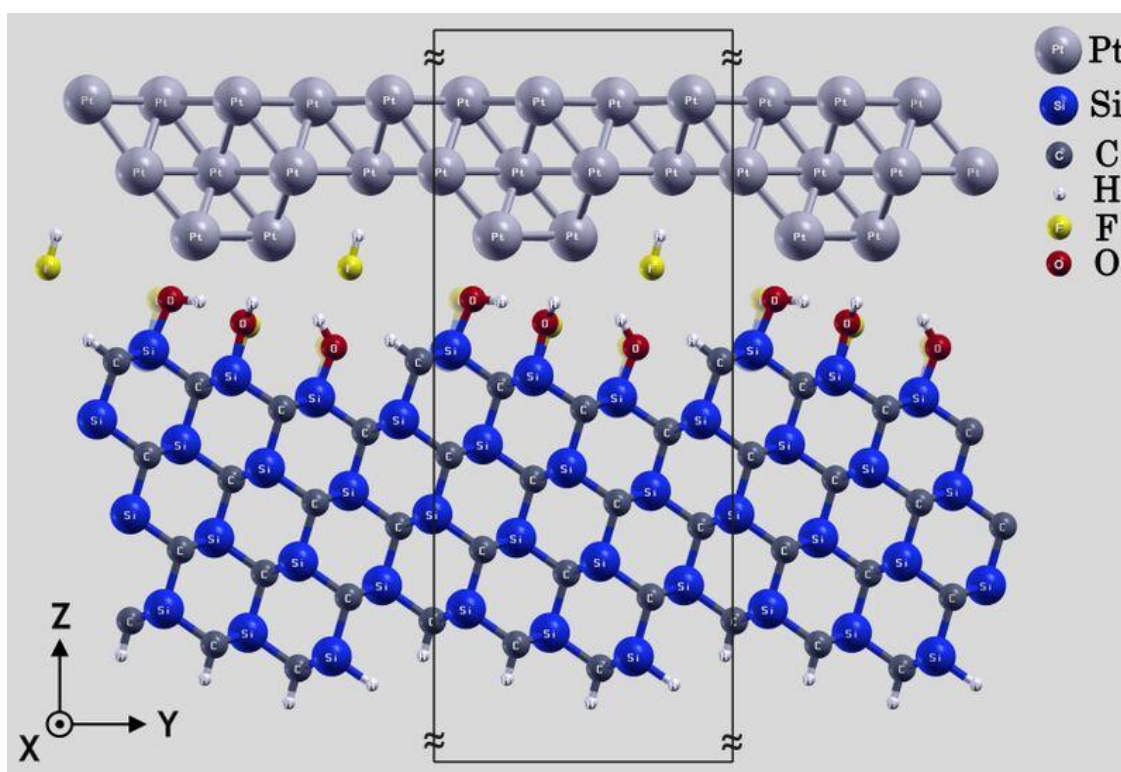
**Fig. 2.15** Illustrated images of considerable reaction pathways of the removal reaction in CARE via (a) a direct dissociative adsorption of an HF molecule to Si-C bond and (b) a cleavage of Si-C bond by two steps; first, HF molecule dissociates and adsorbs on step edge Si forming 5-fold coordination of Si. Subsequently, H<sup>+</sup> from adsorbed water molecule breaks the Si-C bond. Dashed lines in each figure demonstrates step terrace structure.



## 第2章

さは最重要項目でありながら、反応経路の設定次第で大きく変動する。そのため、エネルギーが最小となる経路を設定する必要があるが、最小エネルギーをとる反応経路探索には CI-NEB (Climbing image Nudged Elastic Band) 法<sup>35,36</sup>を用いた。

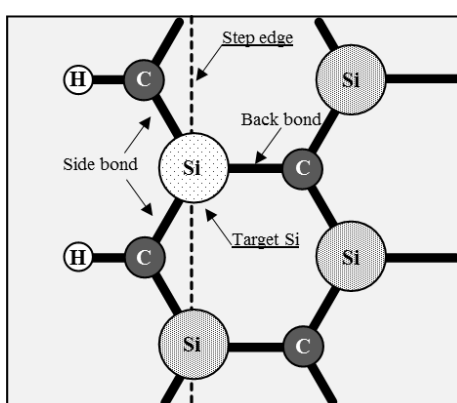
**Fig. 2.16** に反応経路解析に用いたスラブモデルを示す。モデルは 3C-SiC (111)面, 及び Pt (111) 面が対面するように作製した。前節で述べたように, CARE 法ではステップテラス構造が得られる<sup>2-5,16-20</sup>ことから, 3C-SiC の最表面構造は 1 バイレイヤーのステップテラス構造とした。実験で用いた 4H-SiC とはポリタイプが異なるが, 表面近傍での原子配置はポリタイプに拠らず同一であり, 表面エネルギーも類似することから, 得られる計算結果を実験結果を比較することは妥当であるといえる。最表面 Si 原子は実験結果同様, フッ素および OH によって終端されている。また, Pt 表面も反応性を考慮し, 周期的に原子ステップを有する構造とした。k 点 (逆格子点) メッシュは  $3 \times 2 \times 1$  とした。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 とした。



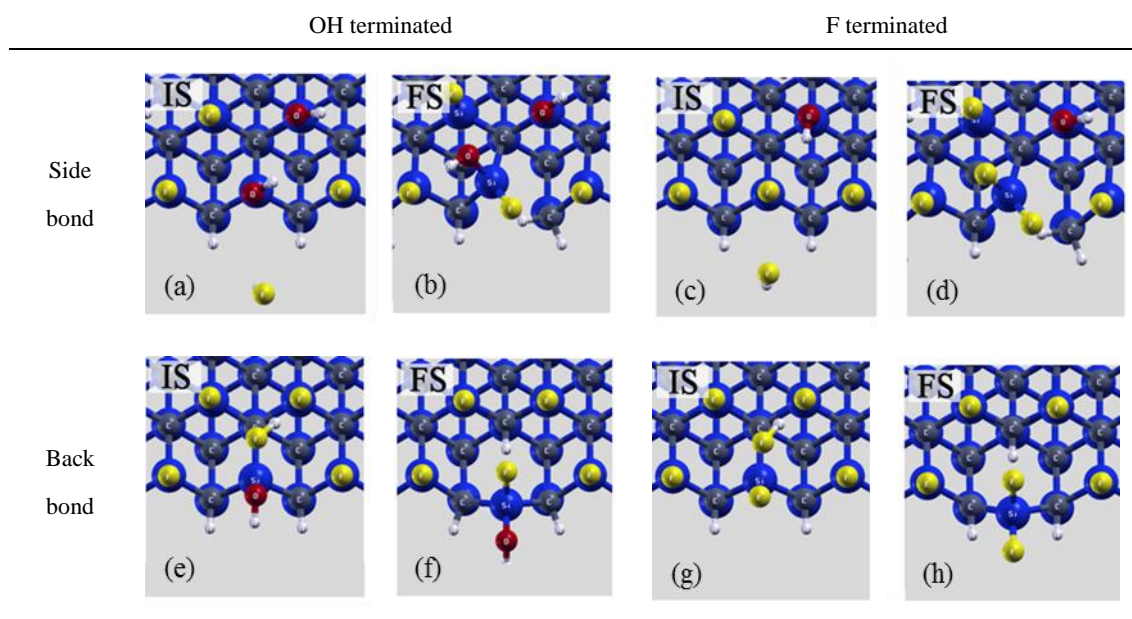
**Fig. 2.16** Side view of 3C-SiC (111) model with step terrace structure and Pt (111) model with atomic steps. Box indicates the unit cell used in this calculation model. Si atoms at interface are partially terminated by OH or F.

### 2.5.3 Pt の存在しない系での材料除去過程評価<sup>21,37,38</sup>

想定した反応の基礎的理解のため, Pt の存在しない系での計算評価を行った. まず, 直接 Si-C 結合を切断する場合の活性化エネルギーを調査した. このとき, 切断するターゲットとなる結合は 2 種類存在する. SiC (111) 面の上面図を **Fig. 2.17** に示すが, Side bond, Back bond と記された 2 種類の結合が存在するとわかる. これらの結合に対し, ターゲット Si の終端が F の場合と OH の場合, 合計 4 種類の反応経路が想定される. それぞれの反応の始状態 (Initial State, IS), 終状態 (Final State, FS) を **Fig. 2.18** に示す. これら 4 種類の反応経路



**Fig. 2.17** Top view of 3C-SiC (111) surface near step edge, which is indicated by dashed line. Termination species are not shown in this image.



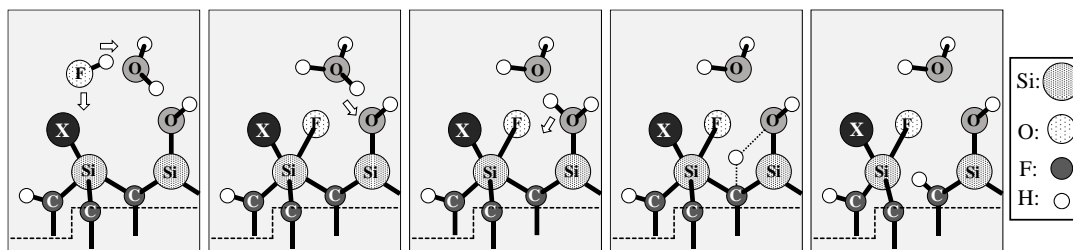
**Fig. 2.18** Side views of initial state (IS) and final state (FS) of direct dissociative adsorption of HF molecule to (a)–(d) Si-C side bond, and to (e)–(h) Si-C back bond of step edge Si. Target Si is terminated by OH in (a), (b), (e), and (f), and by F in (c), (d), (g), and (h).

**Table 2.3** Energies differences between FS and IS of HF adsorption to Si, which is shown in Fig. 2.18.

		OH terminated	F terminated
Energy differences (eV) (FS-IS)	Side bond	1.7	1.6
	Back bond	-0.2	0.1

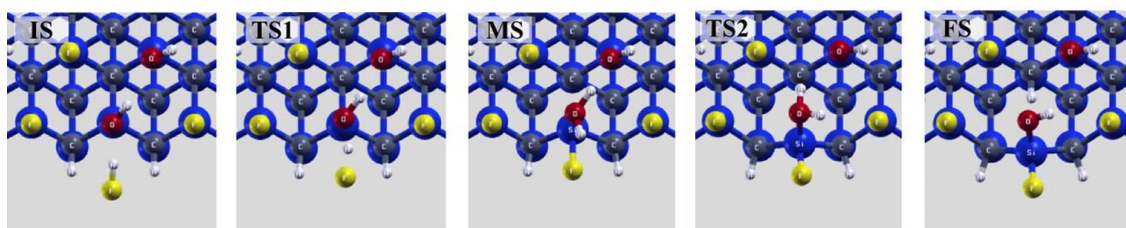
における IS と FS の相対エネルギーを調査し、その差分 (FS-IS) をとった結果を **Table 2.3** に示す。Side bond を切断する場合には FS のエネルギーが上昇し、系が非常に不安定となる一方、Back bond を切断する場合にはエネルギー差は小さくなることがわかった。1 番エネルギー差の小さかった F 終端 Si の Back bond の切断反応に対し、NEB 計算を適用した結果、活性化エネルギーは 2.0 eV となることがわかった。これは一般に室温プロセスの閾値として議論される 1.0 eV を大きく超える数値であり、本反応が室温では進行しえないことを示唆している。

続いて、HF 分子の解離吸着反応を含む段階的な Si-C 結合の切断反応の持つ活性化エネルギーを調査した。先程の計算結果から、計算対象は Back bond の切断のみに限定した。実際に計算を行った想定反応の概略図を **Fig. 2.19** に示す。図内の X で表記された原子は OH 終端、あるいは F 終端を意味する。まず、HF 分子の解離により発生した  $H^+$  が表面近傍の水分子と結合し、それと同時に、F はステップ端 Si 自身と結合することで 5 配位構造を形成する。この時、わずかに緩められた Si-C バックボンドに対し、吸着水分子から  $H^+$  が移動してくることで Si-C 結合を切断する。HF 分子の解離吸着過程に対応する活性化エネルギー値を調査した結果、X が F 終端の場合では 1.5 eV、OH 終端の場合では 1.25 eV となった。直接 Si-C 結合を切断する場合と比較し、準安定状態 (Metastable state, MS) をとることによって活性化エネルギーは減少したものの、Pt のない系では反応は室温で進行しないことがわかった。また、ステップ端 Si が F 終端の場合よりも OH 終端の場合の方が活性化エネルギーは小さくなることがわかった。

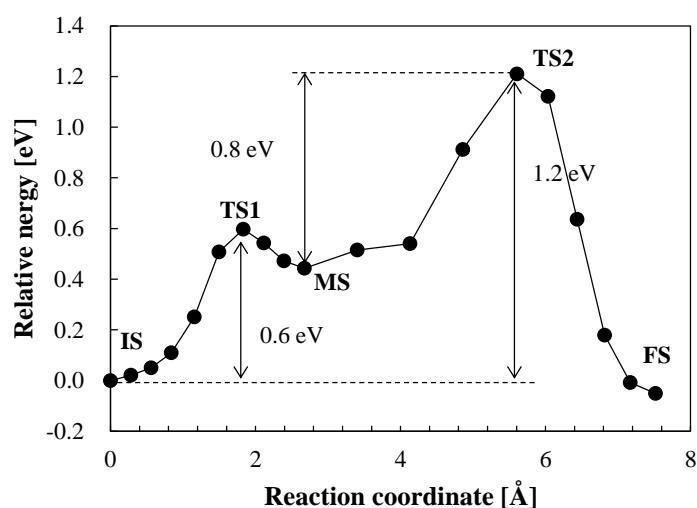


**Fig. 2.19** Schematic images of dissociative adsorption of HF, which consists of 2 steps; HF molecule dissociates and  $F^-$  and the  $H^+$  adsorb on target Si and neighbor water, respectively.  $H^+$  transfers to OH, which is terminated a Si atom next to the target Si, to form adsorbed water molecule. Subsequently  $H^+$  from a neighbor adsorbed water molecule is migrated to cut Si-C back bond. X indicates OH or F termination.

ここで、**Fig. 2.19** を見直すと、除去反応の第一ステップ、HF 分子の解離吸着過程において、 $\text{H}^+$ の結合相手としてステップ端 Si を終端する OH 基もその候補となりえることがわかる。そこで、**Fig. 2.20** に示すように、解離した  $\text{H}^+$ が吸着水分子を形成する反応経路に対し、DFT 計算を行った。また、先程の計算結果より、ステップ端 Si は OH 終端のものに限定して計算を行った。算出されたエネルギー遷移図を **Fig. 2.21** に示す。本反応の活性化エネルギーは  $1.2\text{ eV}$  となった。なお、HF 分子の解離反応、 $\text{H}^+$ の移動反応に対応した活性化エネルギーの値はそれぞれ  $0.6\text{ eV}$  と  $0.8\text{ eV}$  であった。以上 3 種類の反応経路に対して計算機シミュレーションによる活性化エネルギーの解析を行ったが、いずれの場合も Pt のない系では室温で進行しえないことが示されており、これは SiC が常温では HF 溶液に溶解しない事実と一致する。また、解析を行った中では HF 分子の解離吸着によって Si が超価構造をとり、段階的に進行する結合の切断反応において最も活性化エネルギーが小さくなることがわかった。



**Fig. 2.20** Side views of the dissociative adsorption of HF consisted of two steps; dissociated  $\text{H}^+$  and  $\text{F}^-$  from HF molecule adsorb on terminated OH and target Si, respectively, and the  $\text{H}^+$  from  $\text{H}_2\text{O}$  cuts the Si–C back bond.

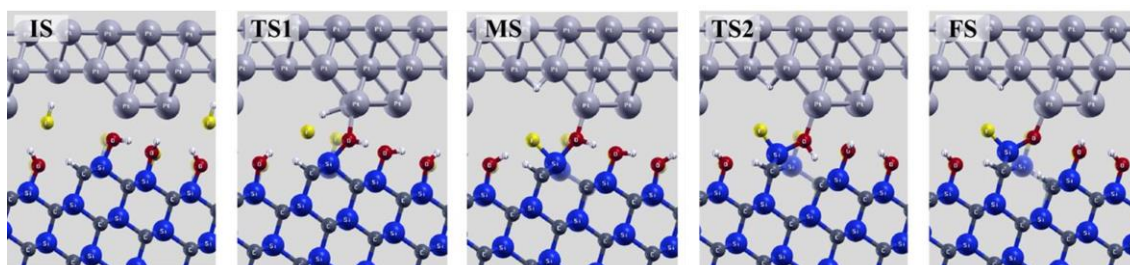


**Fig. 2.21** Energy profile of proposal reaction pathway described in Fig. 2.20. <sup>21</sup>



2.5.4 Pt の存在する系での材料除去過程評価<sup>39</sup>

前項で Pt が存在しない系では活性化エネルギーが大きく、材料除去反応が進行しえないことが示された。また、OH 終端されたステップ端 Si に対し、HF 分子の解離吸着によって段階的に進行する Back bond (Si-C 結合) の切断反応における活性化エネルギーが最も小さいことがわかっていた。本項ではこの反応経路に Pt が存在する場合のエネルギーの遷移常態を調査することで Pt の触媒作用を調査した結果を述べる。実際に計算を行った反応経路の原子モデルを **Fig.2.22** に示す。まず、HF 分子が解離し、発生した F<sup>-</sup> はステップ端 Si に、H<sup>+</sup> は Pt に結合する。このような反応経路の準安定状態では Si を終端する OH 基は近接する Pt 原子と結合することが構造最適化計算からわかった。なおこの時、Si 原子が F 原子に引き寄せられることによって Back bond は僅かに長くなっている。図中では Back bond が消失しているように見えるが、これはプログラムの設定によるものであり、実際には結合が存在している。次に、Si を終端する OH 基から H<sup>+</sup> が移動してくることで Back bond を切断する。こちらの反応経路において算出されたエネルギーの遷移図を **Fig. 2.23** に示す。存在するエネルギー障壁はいずれも 1.0 eV 以下であり、正味の活性化エネルギーは 0.8 eV であった。また、前項の結果 (**Fig.2.21**) と比較した場合に MS におけるエネルギーが著しく低下しており、MS に引きずられるように FS との間に存在するエネルギー障壁が低下したことがわかる。これは Si の 5 配位構造を Pt が安定化したことに拠ると予想され、これこそが CARE 法における Pt の触媒作用であると考えられる。これらの結果は、CARE 法における材料除去反応は HF 分子の解離吸着と H<sup>+</sup> の移動による Si-C 結合の開裂という 2 つの素反応を経て段階的に進行する Si-C 結合の開裂反応であることを強く示唆するものである。



**Fig. 2.22** Snapshots of two steps of dissociative adsorption of HF molecule leading to cleavage of Si-C back bond assisted by Pt catalyst.

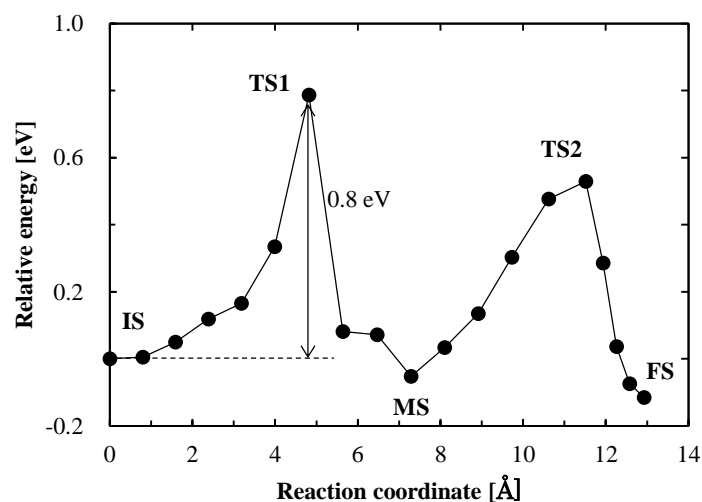
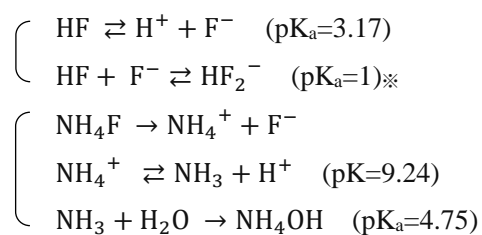


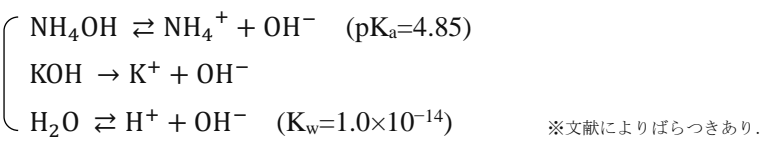
Fig. 2.23 Energy profile of the proposal reaction pathway, which is shown in Fig. 2.22. <sup>38</sup>

## 2.6 加工特性評価

### 2.6.1 加工速度のフッ素濃度依存性評価 <sup>40</sup>

計算機シミュレーションの解析結果から，CARE 法の材料除去反応では  $F^-$  の超価吸着によって形成される Si の 5 配位構造が反応系全体の活性化エネルギーを下げる極めて重要な構造であることが示唆されていた．つまり，加工速度 (Material removal rate, MRR) は  $F^-$  濃度に対して大きく依存すると考えられる．しかし，HF 溶液は弱酸であるため，HF 分子の大部分は電離せず液中に存在する．HF 溶液自体の濃度変化に加え，より積極的に  $F^-$  濃度を变化させるために，フッ化カリウム (KF) 及びフッ化アンモニウム ( $NH_4F$ ) を添加剤として加えた．実験では HF 溶液にそれぞれ 2 mol/l の KF,  $NH_4F$  を添加した．加工条件を Table 2.4 に，加工速度と HF 溶液濃度の関係を Fig. 2.24 に示す．添加剤のない純粋な HF 溶液の場合，加工速度は HF 濃度の低下と共に減少しており，10 mol/L 以下では加工がほとんど進行していないことがわかる．一方，KF,  $NH_4F$  を添加した場合では 5 mol/L 以上の領域で加工速度の向上が確認された．ここで，高濃度 HF 溶液中では  $F^-$  に加えて  $HF_2^-$  も存在するとの報告があるため <sup>41</sup>，横軸を  $F^-$  と  $HF_2^-$  濃度の和として，加工速度の依存性を整理した結果を Fig. 2.25 に示す．各濃度は以下の化学反応式から導出した．





シミュレーション解析の結果から  $\text{F}^-$  の超価吸着によって形成される  $\text{Si}$  の 5 配位構造が材料除去反応におけるキーであると考えていたが、加工速度は  $\text{F}^-$  濃度には全く依存しない結果を示した。これは、 $\text{F}^-$  が液中で分子クラスターを形成するため、除去反応の進行する  $\text{Pt}/\text{SiC}$  界面に入り込み、反応に寄与することが困難であることが原因と考えられる。つまり、 $\text{HF}$  分子の解離により瞬間的に生成される  $\text{F}^-$  が支配的に反応に関与すると考えられる。ま

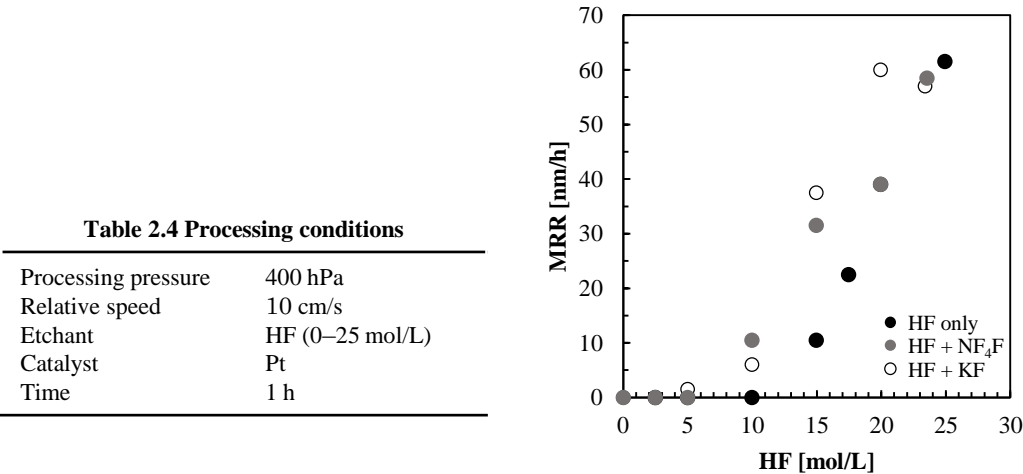


Fig. 2.24 Relationship between material removal rates and concentration of HF [mol/L].

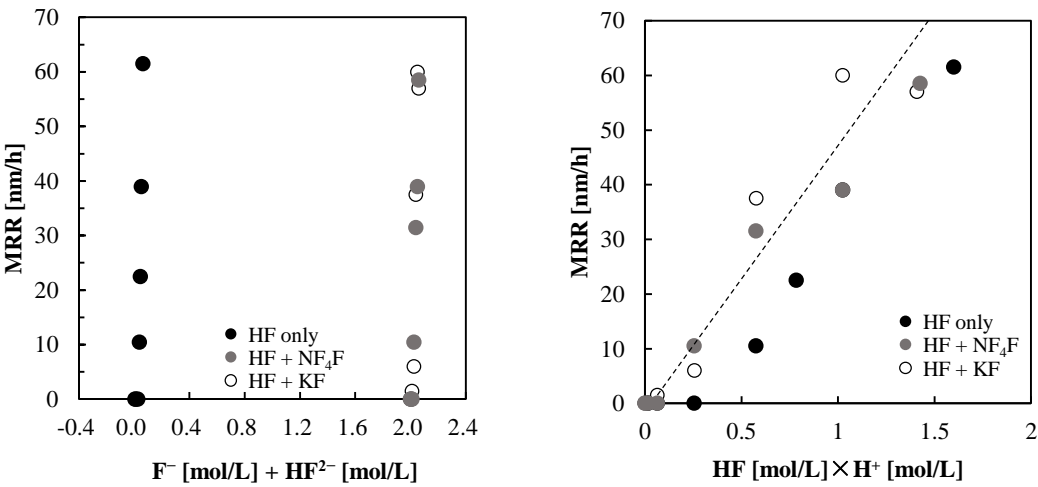


Fig. 2.25 Relationship between material removal rates and concentration of  $\text{F}^-$  and  $\text{HF}^{2-}$  ions [mol/L].

Fig. 2.26 Dependence of material removal rates on the multiplication of concentration of HF and  $\text{H}^+$  ions [mol/L].

た、Si の 5 配位構造形成後、実際に結合を切断するのは  $H^+$  である。計算機シミュレーションでは  $H^+$  は Si の OH 基から供給されていたが、液中から供給されても同反応は成立可能であると考えられる。そこで、HF 濃度と  $H^+$  濃度の積を横軸に、加工速度を縦軸にとったグラフを Fig. 2.26 に示す。ばらつきはあるものの、リニアな関係性が示された。この線形的な依存性はシミュレーション結果を裏打ちするものであり、解離した HF 分子による Si の 5 配位構造形成、 $H^+$  の移動による結合の開裂という 2 段階の除去反応の妥当性を示している。なお、計算では第二反応である  $H^+$  の回り込みが終端 OH 基から供給される経路のみを想定していたが、本結果から、他の溶存イオンから供給される  $H^+$  によっても同等の反応が進行しうることが示唆されている。

## 2.6.2 加工速度の加工圧力、回転速度依存性評価<sup>42</sup>

本項では研磨加工の基礎とも言うべきプレストンの法則<sup>43</sup>が CARE 法においても成立するのかを調査するため、加工圧力、パッド、基板間の相対速度（回転速度）を変化させ、加工速度を調査した。加工条件を Table 2.5 に示す。回転速度に関しては遠心力によって研磨液が飛散しない 25 cm/s、圧力に関しては装置性能内での最大出力である 980 hPa を上限と定めた。回転速度、及び加工圧力と加工速度の関係をそれぞれ Fig. 2.27 (a), (b) に示す。加工速度は回転速度にも加工圧力にも比例関係をとることがわかり、CARE 法においてもプレストンの法則が成立していることが明らかとなった。このことから、回転速度、加工圧力と

Table 2.5 Processing conditions

Processing pressure	100–980 hPa
Relative speed	10–25 cm/s
Etchant	HF (25 mol/L)
Catalyst	Pt
Time	1h

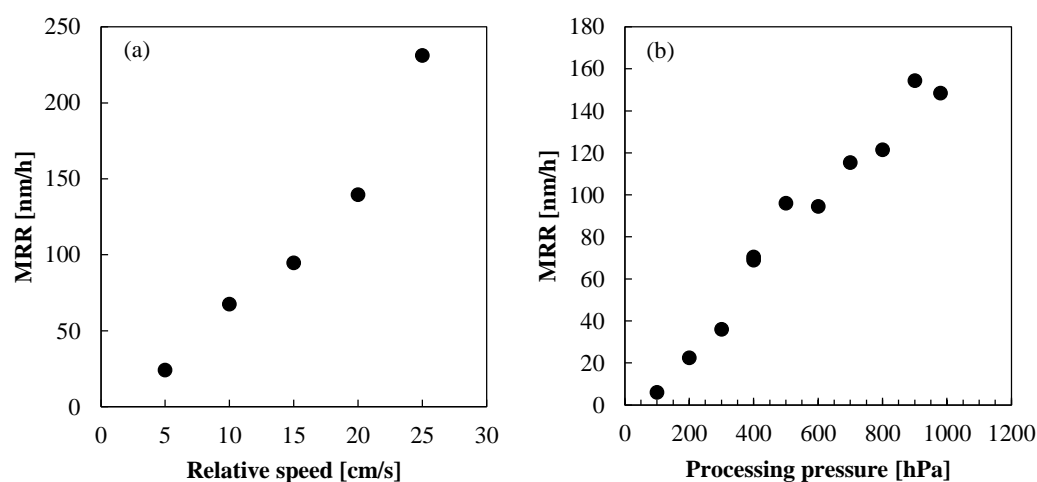


Fig. 2.27 Dependence of material removal rates on (a) rotational speed of polishing pad and wafer and (b) processing pressure.

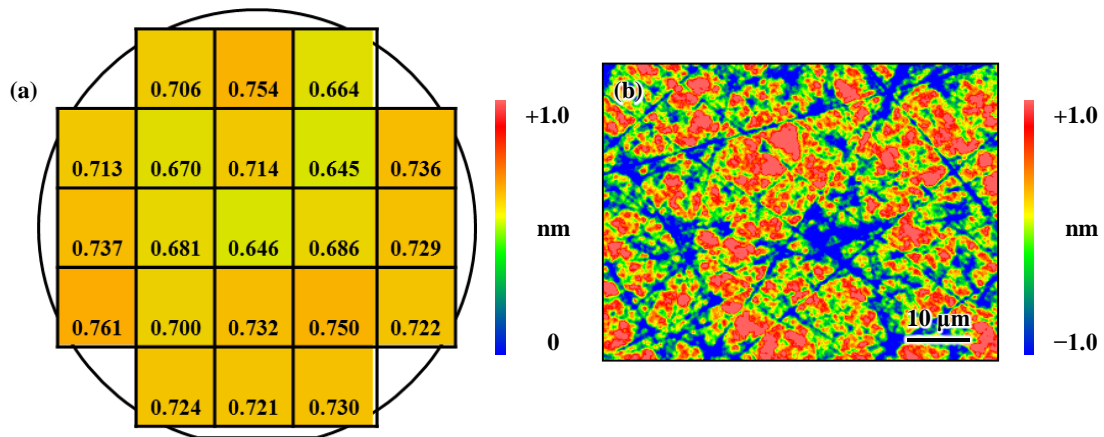


## 第 2 章

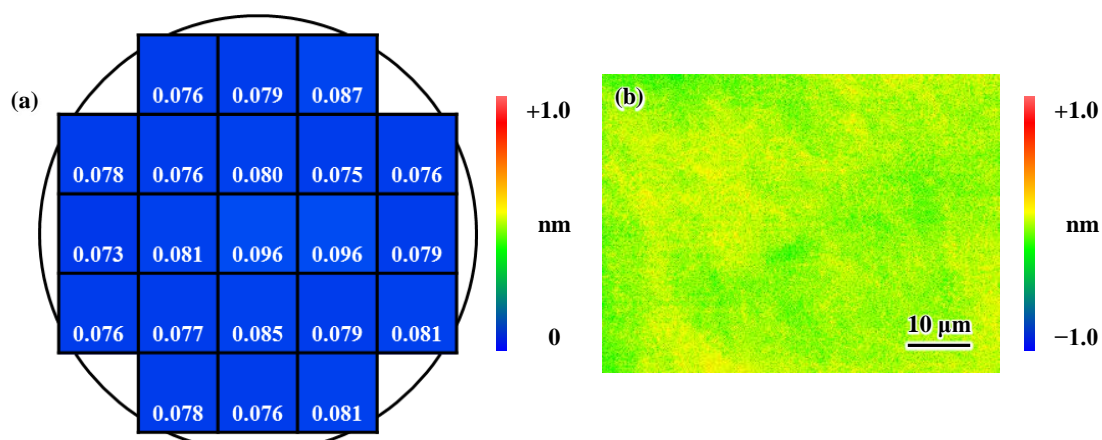
もに上限値に設定した場合に加工速度の飛躍的な向上が期待される。ラップ面仕上げの 4H-SiC (0001) 8 °off 基板を用いて加工速度，加工後表面の評価を行った。加工条件は **Table 2.6** の通りである。まず，加工前に走査型白色干渉計を用い，基板表面を 10 mm 間隔で 21 点観察した。観察領域は  $64 \times 48 \mu\text{m}^2$  とした。代表点の観察像及び得られた表面粗さをマップ状に示したものを **Fig. 2.28** に示す。スクラッチが多く確認され，表面粗さの平均値は 0.71 nm rms であった。15 分間の加工を行ったところ，質量減損から加工量は 123 nm，加工速度は 492 nm/h であると算出された。加工後も同様に走査型白色干渉計を用い，表面粗さを評価した。代表的な観察像及び得られた表面粗さをマップ状に示したものを **Fig. 2.29** に示す。加工前に存在したスクラッチは完全に除去されており，表面粗さは全観察点で 0.1 nm rms 以下にまで低下しており，平均値は 0.08 nm rms となった。さらに，加工後表面の AFM 観察，及び HR-TEM 観察を行った結果をそれぞれ **Fig. 2.30**，**Fig. 3.31** にそれぞれ示す。HR-TEM の観察倍率は 1,000,000 倍とした。AFM 観察領域においても優れた平滑性が実現されており，TEM 像からはステップテラス構造を有した高い結晶性が最表面まで実現されていることが確認された。

**Table 2.6 Processing conditions**

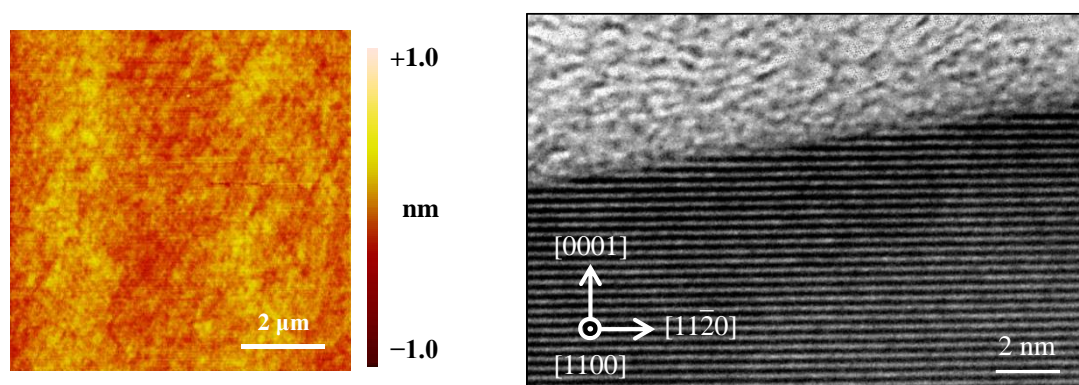
Processing pressure	980 hPa
Relative speed	25 cm/s
Etchant	HF (25 mol/L)
Catalyst	Pt
Time	15 min



**Fig. 2.28** Surface roughness (rms) on pre-processed 4H-SiC (0001) 8°-off wafer measured at every 10 mm intervals by scanning white light interferometer is shown in (a). Observation area is  $64 \times 48 \mu\text{m}^2$ . A typical image of CMP processed surface is shown in (b); P-V: 5.498 nm, rms: 0.706 nm, Ra: 0.559 nm.



**Fig. 2.29** Surface roughness (rms) on CARE-processed 4H-SiC (0001) 8°-off wafer measured at every 10 nm intervals by scanning white light interferometer is shown in (a). Observation area is  $64 \times 48 \mu\text{m}^2$ . A typical image of CARE processed surface is shown in (b); P-V: 0.672 nm, rms: 0.076 nm, Ra: 0.060 nm.



**Fig. 2.30** AFM image of CARE-processed surface of 8°-off cut 4H-SiC wafer; P-V: 1.377 nm, rms: 0.085 nm, Ra: 0.068 nm. Observation area is  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$

**Fig. 2.31** Cross sectional HRTEM image of a CARE-processed surface of 8°-off cut 4H-SiC wafer.

本結果は、高能率加工条件下においても純化学作用に基づいた材料除去反応によって加工が進行していることを示唆している。つまり、回転速度、加工圧力の増加に伴って化学反応が促進されたと考えることができる。回転速度増加による加工速度の向上は、摩擦によるパッド界面の温度上昇なども一因であろうが、支配要因は触媒と基板表面、加工液との接触頻度の向上であると考えた。触媒パッド表面は基板表面と比較すると非常に粗く、極限られた接触点においてのみ除去反応が進行していると予想される。除去反応が始まるためには触媒と基板との接触が必要不可欠ではあるが、Pt と基板との相対運動があつて初めて加工後生成物の排出が促され、後続の反応が進行する。つまり、回転速度の増加に伴い除去反応

## 第2章

の反応頻度が増加したことが本現象の原因であると考えた。一方、加工圧力の増加に伴う加工速度の増加は、Pt と基板との接触点の増加が原因であると予想した。ここで Johnson により研究された固体表面の接触理論を用いる。接触点では Pt および SiC 基板双方が弾性変形していると考えられる。バイトンゴムと約 100 nm の Pt 薄膜から成る触媒パッドのヤング率 ( $E^*$ ) は SiC 基板のヤング率 (~450 GPa) に比べてはるかに小さく、SiC 基板の変形は無視できる。簡単のため、触媒パッド接触点における先端部の曲率を  $\kappa_s$ 、粗さによる高さの分布を正規分布であると仮定したとき、実際の接触面積  $A$  と加重  $P$  の関係は次式で表される。

$$A = \pi^2 (\sigma_s \kappa_s)^{-\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{E^*} \right) \quad (2-1)$$

ここで  $\kappa_s$  はパッド表面の微細突起先端部の半径、 $\sigma_s$  は粗さの標準偏差である。このように、接触面積は加工圧力と比例関係にあることがわかる。つまり、加工速度の上昇は触媒と基板との接触面積の増加による加工点の増加によるものだといえる。つまり、加工圧力が上昇した際にも実際の接触点にかかる圧力は同一であることも本計算から推測される。

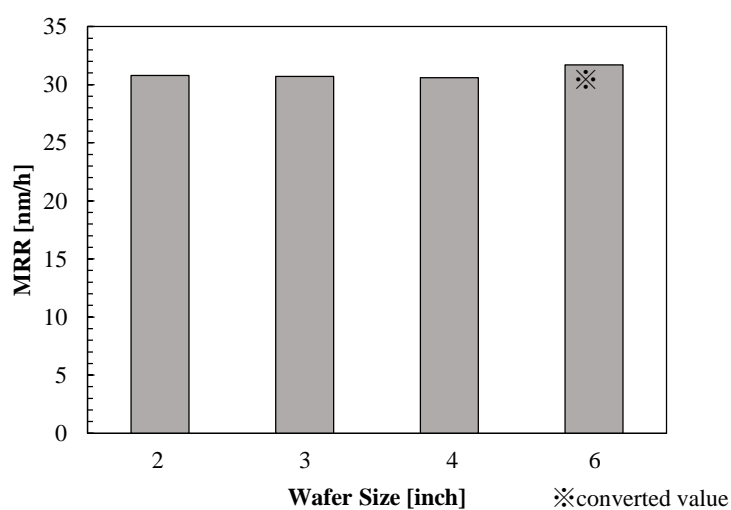
### 2.6.3 加工速度の基板サイズ依存性<sup>44,45</sup>

CMP など、一般的な遊離砥粒を用いた研磨手法では加工基板の直径が大きくなるにつれ、基板中央部への砥粒輸送が困難となることで加工斑が発生し、相対的に加工速度が低下するなどの問題が発生する。一方 CARE 法では微粒子ではなく加工液と触媒とに接触すれば加工が進行するため、基板サイズに依存しない加工の実現が可能であると期待される。

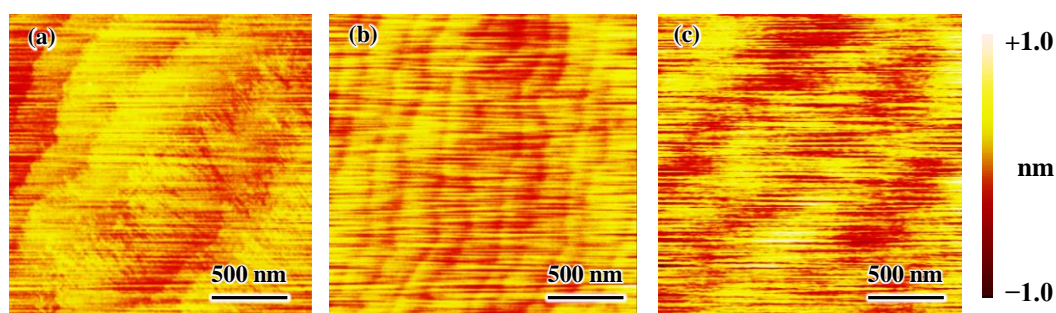
実験には 2–6 inch の n-type 4H-SiC (0001) 4° off 基板を用いた。加工条件を **Table 2.7** に示す。装置性能の都合上、6 inch 基板に対する加工圧力は 100 hPa とした。得られた加工速度と基板サイズとの関係を **Fig. 2.32** に示す。6 inch 基板のみ加工条件が異なるため、前項で述べたプレストンの法則を利用し、400 hPa 条件下で想定される数値に換算（実測値を 4 倍に）したものを並列して示している。多少のバラつきは存在するものの、基板サイズに依存せず同等の加工速度が得られることがわかった。また、加工後表面粗さ、及び加工の面内バラつきを評価するために n-type 4H-SiC (0001) on-axis 基板を用いて加工を行った。**Table 2.7** と同一の加工条件下で実験を行った。**Fig. 2.33** に代表的な加工前表面の AFM 像を示す。観察領域は  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  とした。僅かにステップテラス構造が形成された領域も存在するが、スクラッチの残存する粗面であることがわかる。同様の測定を加工後に実施した結果を **Fig. 2.34** に示す。測定場所に依存せず、基板中央部においても外周部と同様、直線的なステップテラス構造が実現されていることがわかる。以上のことから、CARE 法では加工後表面品質、加工速度などの研磨性能は基板サイズに依存せず、大口径基板の加工において優位性を持つことが示された。

Table 2.7 Processing conditions

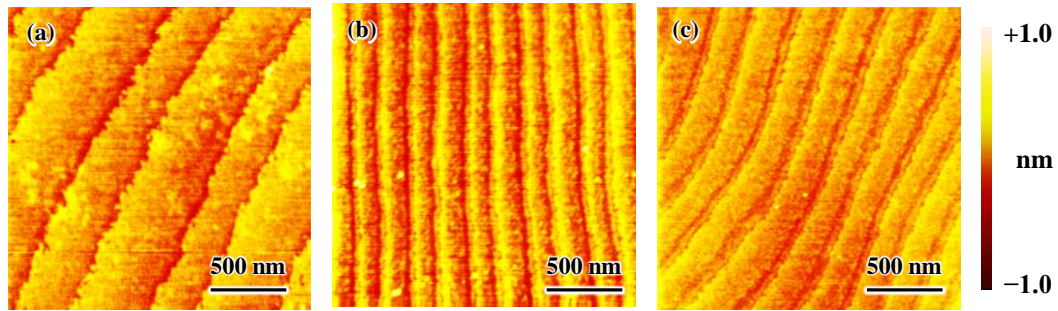
Sample	2–6 inch 4H–SiC (0001) 4 degree-off axis
Processing pressure	100 hPa for 6 inch 400 hPa for 2–4 inch
Relative speed	10 cm/s
Etchant	HF (25 mol/L)
Catalyst	Pt
Time	1 h



**Fig. 2.32** Dependence of material removal rates on wafer size; material removal rates (MRRs) of 2, 3, 4, and 6 inch wafer under the processing pressure of 400 hPa were 30.8 nm/h, 30.7 nm/h, 30.6 nm/h, and 31.7 nm/h, respectively. The MRR of 6 inch wafer under 400 hPa was calculated from the MRR under 100 hPa, which was approximately 8 nm/h, based on the relationship between MRRs and the rotational pressure as shown in Fig. 2.27 (b).



**Fig. 2.33** AFM images of  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  on pre-processed 6 inch SiC wafer surface. These images are measured at every 20 mm from the center; (a) near the wafer edge, (c) at the center, and (b) at the midpoint between (a) and (c).



**Fig. 2.34** AFM images of  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  on CARE processed 6 inch SiC wafer surface. These images are measured at every 20 mm from the center; (a) near the wafer edge, (c) at the center, and (b) at the midpoint between (a) and (c).

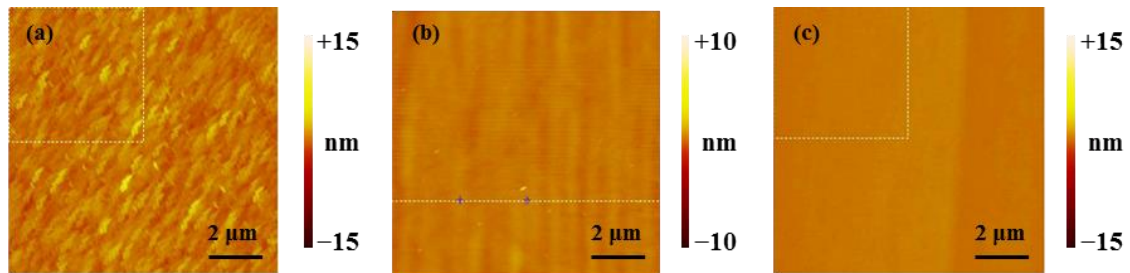
## 2.7 CARE 加工基板を用いたデバイス性能評価 <sup>46</sup>

### 2.7.1 概要

高温水素アニール処理後の SiC 基板に CARE 法、および CMP を適用し、それらの基板を用いてショットキーバリアダイオード (Schottky barrier diode, SBD) を作製した. 逆方向リーク電流量やショットキー障壁高さのばらつきなど、各種電気特性を評価することで各手法がデバイス性能に与える影響を藤原ら <sup>46</sup> が評価した結果を記述する.

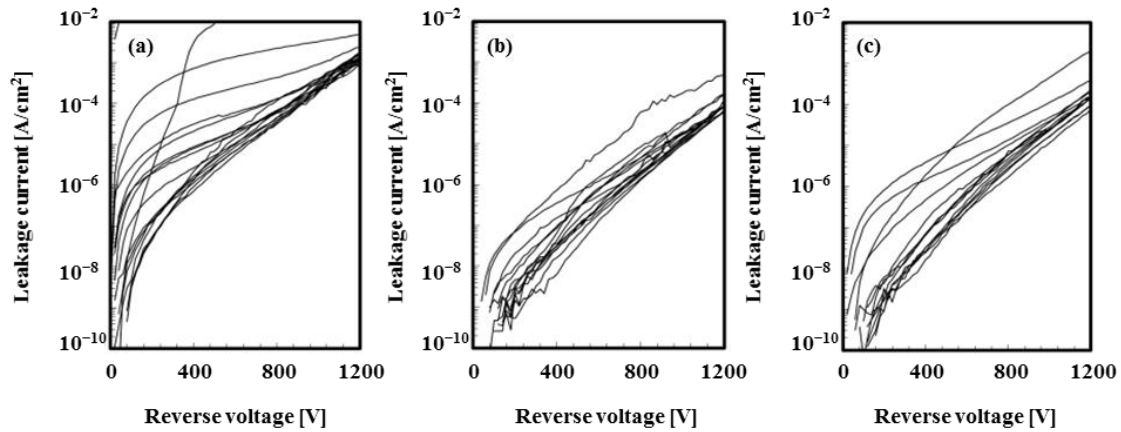
### 2.7.2 SBD の電気特性評価

**Fig 2.35** にはアニール処理後、CARE 法、CMP を適用した後の SiC 基板表面 AFM 像を示す. いずれの手法も粗さの改善に成功しており、表面粗さ (Ra) はアニール処理後の 1.13 nm から CARE 法では 0.15 nm に、CMP では 0.28 nm にまで低減された. なおこの時の加工量は CARE 法では 85 nm, CMP では 135 nm であり、CARE 法を用いることでより少ない取りしろで高い平滑面が実現されることが示された. **Fig 2.36** には各基板を用い作製した SBD においてリーク電流密度を評価した結果を示す. 逆方向電圧が 600 V 以下の領域では CARE



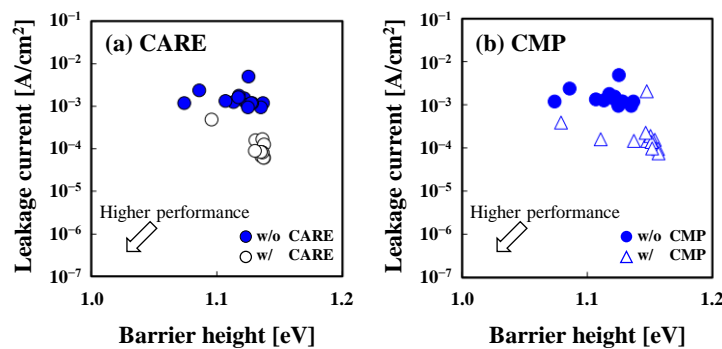
**Fig. 2.35** AFM images of SiC drift layer after activation annealing on (a) conventional surface w/o planarization, (b) CARE processed surface, and (c) CMP processed surface of SiC wafer.<sup>46</sup>





**Fig. 2.36** Reverse IV characteristics of SBDs produced on (a) conventional surface w/o planarization process, (b) CARE processed surface, and (c) CMP processed surface.<sup>46</sup>

法を適用した基板において数値ばらつきが最も小さくなっていることがわかる．アニール後基板では電圧が 600 V 以下の領域ではリーク電流密度は  $5.6 \times 10^{-6} - 1.4 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$ ，1200 V 以下の領域では  $1.1 \times 10^{-3} - 4.8 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  であった．一方，CARE 法を適用することでそのリーク電流密度は 600 V 以下の領域で  $1.3 \times 10^{-7} - 6.0 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ ，1200 V 以下の領域では  $8.1 \times 10^{-5} - 4.8 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$  にまで大幅に低減された．また，CMP を適用した基板ではリーク電流密度は 600 V 以下の領域で  $3.2 \times 10^{-7} - 1.8 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$ ，1200 V 以下の領域では  $9.7 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$  であり，こちらもアニール後基板と比較すると大幅な低減が確認できたものの，そのばらつきは CARE 法と比較した場合，依然大きいことがわかった．また，**Fig. 2.37** にはそれぞれの SBD 障壁高さとリーク電流密度の関係性を示している．研磨処理をしない場合，SBD 障壁高さは 1.07–1.14 eV の範囲に分布している．一方，CARE 法，CMP を適用した場合にはその主な分布域はそれぞれ 1.13–1.14 eV，1.14–1.16 eV となり，CMP の方が僅かに高い領域に分布を持つ結果となった．これは CMP により導入された加工変質層が原因であると考えられる．さらにエミッション顕微鏡法 (Emission microscopy)<sup>47, 48</sup> を用い，SBD



**Fig. 2.37** Relationship between barrier height and leakage current in SBDs w/ and w/o (a) CARE and (b) CMP.<sup>46</sup>

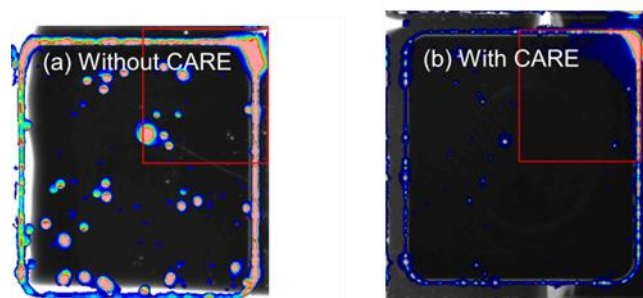


Fig. 2.38 Emission microscopy images corresponding to leakage points in SBDs on (a) w/o and (b) w/ CARE.<sup>46</sup>

を作製した面内のリーク電流起点の分布を評価した結果を **Fig. 2.38** に示す。測定時の印加電圧は 1200 V とした。平坦化処理を行わない場合、ショットキー電極領域内に強い発光点が複数存在している。AFM により発光箇所を評価することで、リーク電流値が大きかった領域に数十 nm のピットが存在することがわかった。ピット底部で電界強度が増加したことでリーク電流が増加したと考察した。一方、CARE 法を適用した場合ではショットキー電極領域内に弱い発光が数点確認できる。AFM による評価では、発光部に 10 nm 前後のピットが確認された。CARE 法を適用することでピット数、ピット深さが低減され、リーク電流の低下に繋がったと考えられる。以上得られた結果から CARE 法による平滑性の改善はデバイス性能に著しく影響し、またその効果は CMP よりも優れることが示された。

## 2.8 結言

本章では Pt, HF 溶液を用いた CARE 法を SiC 基板に適用した結果を述べた。AFM や RHEED を用い加工後表面の品質を、加工条件を変化させることでその加工特性を評価した。また、材料除去過程に存在する素反応に対して計算機シミュレーションを用いた解析を行った結果を述べた。さらに、デバイス評価結果から、従来の研磨手法に対する CARE 法の優位性を示した。以下に第 2 章で得られた成果及び知見をまとめる。

1. Pt と HF 溶液を用いた CARE 法を 4H-SiC 基板に適用した。加工速度は基板のカットオフ角度に比例して増加し、原子レベルで平滑、かつ結晶性の高い表面が実現されることを示した。
2. 第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションを用い、HF 溶液を使用した CARE 法における材料除去機構を解析した。計算した反応経路は以下の通りである。解離した HF 分子から F がステップ端 Si に超価吸着することで形成される Si の 5 配位構造が準安定状態となり、back bond である Si-C 結合が延長される。延長された back bond は Si を終端していた OH 基からの H<sup>+</sup>の回り込みにより開裂する。これら 2 つの素反応

から成る反応経路に対して収束計算を行った結果、活性化エネルギーは 1.0 eV 以下とすることがわかった。

3. 材料除去機構を実験から評価するため、KF や NH<sub>4</sub>F を添加し、加工速度の HF 溶液濃度依存性、溶存イオン濃度依存性を調査した。加工速度は HF 分子濃度と H<sup>+</sup>イオン濃度の積に比例して増加することが示され、シミュレーション解析結果とも符合する結果となった。
4. 加工圧力、パッド、基板間の相対速度、基板サイズに対する加工速度の依存性を調査した。CARE 法ではプレストンの法則が成立し、加工速度は 500 nm/h にまで向上可能であることを示した。また、加工速度、加工後表面品質は基板サイズに依存しないことを示した。
5. CARE 法を適用した基板により作製したデバイスの電気的特性の評価結果を示した。表面平滑性の改善によってリーク電流密度は著しく低減されることがわかった。

## 参考文献

1. 山内和人, 佐野泰久, 触媒支援型化学加工方法, 特開 2006-114632.
2. H. Hara, Y. Sano, H. Murata, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata, and K. Yamauchi, J. Electron Mater. **35**, L11 (2006).
3. K. Yagi, J. Murata, A. Kubota, Y. Sano, H. Hara, K. Arima, T. Okamoto, H. Mimura, and K. Yamauchi, Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 104, (2008).
4. J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. N. Hattorii, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, J. Electrochem. Soc. **159**, H417 (2012).
5. Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, J. Solid State Technol., **2**, N3028 (2013).
6. 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 第二版, 日刊工業新聞社 (2011).
7. 鈴木信一: 研磨材料, 工業図書 (1941) 32.
8. W. Shockley, Silicon Carbide—A High Temperature Semiconductor, xviii, pergamon Press (1960).
9. A. R. Verma and K. Krishna, Polymorphism and Polytypism in Crystals, John Wiley & Sons Inc, (1966).
10. Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: J. Cryst. Growth **43**, 209 (1978).



## 第2章

11. Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov: *J. Cryst. Growth* **52**, 146 (1978).
12. 山内庄一, 恩田正一, 安達歩, 西川恒一: *SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第19回講演会予稿集*, 36 (2010).
13. 半導体産業新聞, 「ツー・シックス SiC ウエハー、15年に8インチ出荷、大口径化をリード」, 2014年12月24日.
14. J. Hassan, A. Henry, P. J. McNally, and J. P. Bergman, *J. Crystal Growth*, **312**, 1828 (2010).
15. T. Kimoto, A. Itoh, H. Matsunami, and T. Okano, *J. Appl. Phys.* **81**, 3494 (1997).
16. N. Ohtani, M. Katsuno, T. Aigo, T. Fujimoto, H. Tsuga, H. Yashiro, and M. Kanaya, *J. Crystal Growth*, **210**, 613 (2000).
17. 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*, **645-648**, 775 (2010).
18. T. Okamoto, Y. Sano, K. Tachibana, K. Arima, A. N. Hattori, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni and K. Yamauchi: *J. Nanosci. Nanotechnol.* **11**, 2928 (2011).
19. 橘一真, 佐野泰久, 岡本武志, 白沢佑樹, 原英之, 有馬健太, 服部梓, 八木圭太, 村田順二, 定国峻, 山内和人: *SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第18回講演会予稿集*, 41 (2009).
20. 長川健太, 洗平昌晃, 白石賢二: *先進パワー半導体分科会 第3回講演会 予稿集*, 218 (2016).
21. P. V. Bui, S. Sadakuni, T. Okamoto, K. Arima, Y. Sano, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum*, **740-742**, 510 (2013).
22. 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).
23. S. Dhar, O. Seitz, M. D. Halls, S. Choi, Y. J. Chabal, and L. C. Feldman, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 16808 (2009).
24. C. Chuit, R. J. P. Corriu, C. Reye, and J. C. Young, *Chem. Rev.* **93**, 1371 (1993).
25. M. Benaglia, S. Guizzetti, and L. Pignataro, *Coord. Chem. Rev.* **252**, 492 (2008).
26. Y. Hoshimoto, H. Yabuki, R. Kumar, H. Suzuki, M. Ohashi, and S. Ogoshi, *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 16752 (2014).
27. S. Rendler and M. Oestreich, *Synthesis-Stuttgart*, **11**, 1727 (2005).
28. Y. Orito and M. Nakajima, *Synthesis-Stuttgart*, **9**, 1391 (2006).
29. L. P. Davis, L. W. Burggraf, M. S. Gordon, and K. K. Baldrige, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 4415 (1985).
30. Y. Morikawa: *Phys. Rev. B*, **51**, 14802 (1995).
31. Y. Morikawa: *Phys. Rev. B*, **63**, 033405 (2001).
32. P. Hohenberg and W. Kohn: *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

33. W. Kohn and L. J. Sham: *ibid.* **140B**, A1133 (1965).
34. D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **41**, 7892 (1990).
35. G. Mills, H. Jonsson and G. K. Schenter: *Surf. Sci.* **324**, 305 (1994).
36. G. Henkelman, B. P. Uberuaga and H. Jonsson: *J. Chem. Phys.* **113**, 9901 (2000).
37. P. V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Curr. Appl. Phys.*, **12**, S42 (2012).
38. P. V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Key Eng. Mater.*, **523–524**, 173 (2012).
39. P. V. Bui, A. Isohashi, H. Kizaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Appl. Phys. Lett.*, **107**, 201601 (2015).
40. A. Isohashi, Y. Sano, T. Okamoto, K. Tachibana, K. Arima, K. Inagaki, S. Sadakuni, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum*, **740–742**, 847 (2012).
41. 大見忠弘編著, 新田雄久, 三木正博共編: フッ素化学が拓くプロセスイノベーション, リアライズ社 **8** (1995).
42. T. Okamoto, Y. Sano, K. Tachibana, P. V. Bui, K. Arima, K. Inagaki, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni, H. Asano, A. Isohashi, and K. Yamauchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 046501 (2012).
43. F. W. Preston, *J. Soc. Glass. Tech.*, **11**, 214 (1927).
44. T. Okamoto, Y. Sano, K. Tachibana, K. Arima, A. N. Hattori, K. Yagi, J. Murata, S. Sadakuni and K. Yamauchi: *Mater. Sci. Forum* **679-680**, 493 (2011).
45. A. Isohashi, Y. Sano, T. Kato, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum*, **821–823**, 537 (2015).
46. H. Fujiwara, A. Onogi, T. Katsuno, T. Morino, T. Endo, and Y. Sano, *Mater. Sci. Forum*, **821–823**, 567 (2015).
47. B. Brüche, *Z. Phys.*, **86**, 448 (1933).
48. J. Pohl, *Zeitschr. f. Techn. Phys.* **12**, 579 (1934).

## ◆第3章◆

# 純水 CARE による酸化物材料基板加工

### 3.1 緒言

前章では HF 溶液を加工液とした CARE 法について述べた。高い結晶性を維持した原子レベル平滑面が実現可能な技術ではあるが、HF 溶液の高い腐食性、毒性によって作業環境や適用材料は著しく制限される。我々は計算機シミュレーション等から得た知見に基づき、HF 溶液に代わる加工液として純水の使用を提案した。本章では酸化物材料に対し純水を加工液とした CARE 法（純水 CARE, Water-CARE）を適用し、その加工特性を評価した結果について述べる。

### 3.2 純水 CARE の提案

Pt と HF 溶液を用いた CARE 法は得られる面の品質とは裏腹に、その適用範囲が極端に限定されることや貴金属の使用などの短所を併せ持つ。これら短所は腐食性の高い HF 溶液の使用に拠るところが大きく、HF 溶液を使用しない加工系の開発は必要不可欠といえる。CARE 法の材料除去過程において、準安定状態ではステップ端 Si に対する  $F^-$  の超価吸着によって 5 配位構造が形成されていたが、これは  $F^-$  のルイス塩基としての求核性の高さによるものである。 $F^-$  同様、ルイス塩基として比較的高い求核性を持つことが知られている  $OH^-$  も Si に対する超価吸着反応を起こしうると考えた。 $OH^-$  による Si の超価構造は  $F^-$  同様有機化学などの分野で MS として議論されている。HF 溶液中と同等の除去反応が実現可能であると期待し、純水を加工液とすることを考案した。

### 3.3 水晶基板、石英硝子基板の加工

#### 3.3.1 概要

第2章では SiC 基板をターゲットとした加工を行ってきたが、本章ではまず、同様に Si をベースとした結晶材料である水晶、及び石英硝子基板を加工対象とした。純水を加工液とした場合、HF 溶液中での材料除去機構から推測するに、2つの素反応からなる段階的な加

水分解反応によって加工が進行すると考えられる．石英をはじめとする酸化物材料は加水分解の逆反応である水熱合成反応によって作製されることが知られており，純水 CARE による加工が可能であると考えた．本節では純水 CARE を水晶，石英硝子基板に適用し，その加工結果を元に，第一原理分子動力学に基づいた計算機シミュレーションによる材料除去反応の原理解析を行った結果について述べる．また，各種酸化物材料の加工特性や代替触媒の評価を行った結果を述べる．さらに，評価を進める中で明らかとなった触媒の被毒現象について，その原因及び解決策を検討，評価した結果について記述する．

### 3.3.2 水晶，石英硝子 ( $\text{SiO}_2$ )

水晶は基本的には共有結合から成る結晶であり，Si と O の電気陰性度の差が大きいため，イオン結合性も有している．Si と O はイオン半径と原子間距離の関係から強固な四面体を取るが，四面体同士の連結（Si-O-Si 結合）は頂点同士の結合であるため比較的自由度が高く， $\text{SiO}_2$  の構造は各四面体を維持しながら Si-O-Si 結合が温度・圧力とともに変化し，幾つかのポリタイプを取ることが知られている．また， $\alpha$ -水晶は六方晶構造を取り，さらに Fig. 3.1<sup>1</sup> に示すよう，光学異性体が存在する．鎖状に連結した四面体群が c 軸に 3 回螺旋構造を形成しており，螺旋の向き（厳密には旋光性）によって区別が可能である．基本的に化学的特性にほとんど差はないが，本論文で扱う水晶は全て右水晶である．

石英硝子は 19 世紀にフランスの Gaudin によって粒状の水晶から作り出されたことをその起源とする．20 世紀に入り，工業的に生産されるようになってからは透明度の高い均質な基板の作製が可能となった<sup>2-4</sup>． $\text{SiCl}_4$  などの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される．熱的，化学的な安定性に優れ，光リソグラフィーのマスクブランクス基板やレーザーのレンズ系，半導体製造工程のステッパー用レンズなどその用途は多岐にわたる．従来の遊離砥粒を使用した研磨では微細砥粒の残留やスクラッチの導入，また研磨砥粒としてのレアアースの使用<sup>5,6</sup>などの課題が残されており，高精度研磨技術の適用が望まれる．

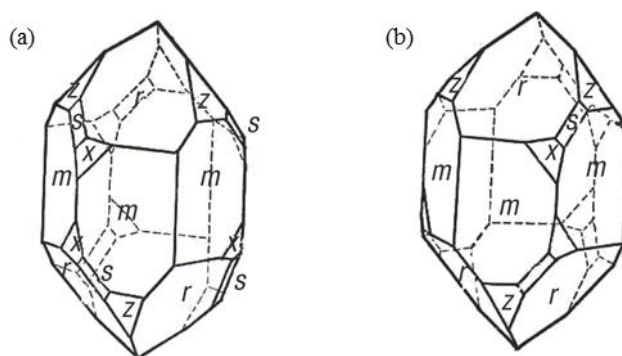


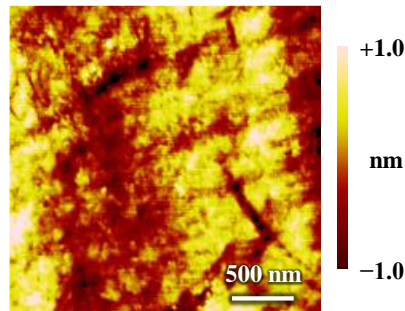
Fig. 3.1 Images of mineral quartz,  $\text{SiO}_2$  of (a) left-handed and (b) right-handed crystal.<sup>1</sup>

### 3.3.3 加工後表面評価<sup>7</sup>

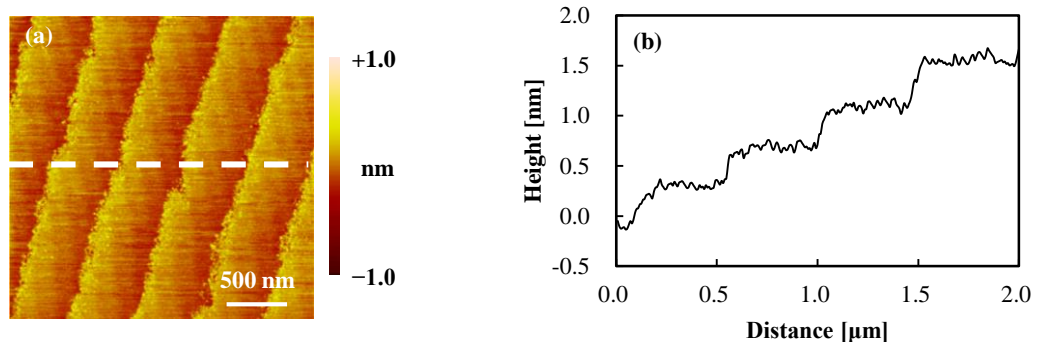
Pt と純水を用いた CARE 法を 2 inch の水晶 ( $10\bar{1}1$ ) on-axis (r-face on-axis cut) 基板に適用した。加工条件を **Table 3.1** に示す。水晶基板の加工前後の AFM 観察像を **Fig. 3.2**, **Fig. 3.3** にそれぞれ示す。観察領域は  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  とした。加工前表面に存在したスクラッチなどのマイクロラフネスは純水 CARE を適用することで除去されており、表面粗さは  $0.4 \text{ nm rms}$  から  $0.1 \text{ nm rms}$  まで減少した。さらに、加工後表面には直線的なステップテラス構造が実現されていることがわかる。**Fig. 3.3 (b)** に示した断面形状プロファイルから、ステップ高さは  $0.34 \text{ nm}$  であり、水晶の 1 バイレイヤー高さに相当することがわかる。また、加工速度は  $6.6 \text{ nm/h}$  であった。

**Table 3.1 Processing conditions**

Sample	2 inch r-face quartz
Processing pressure	200 hPa
Relative speed	20 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	12 h



**Fig. 3.2** AFM image of pre-processed surface of r-faced quartz; P-V:  $3.431 \text{ nm}$ , rms:  $0.145 \text{ nm}$ , Ra:  $0.334 \text{ nm}$ .

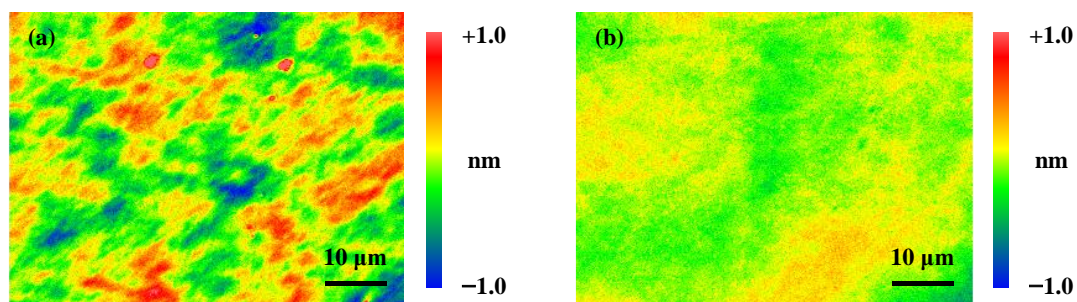


**Fig. 3.3** AFM images of Water-CARE processed surface of r-face quartz; P-V:  $1.405 \text{ nm}$ , rms:  $0.131 \text{ nm}$ , Ra:  $0.104 \text{ nm}$ . The line profile of height along the white dashed line in (a) is shown in (b). The step height is approximately  $0.34 \text{ nm}$ , which corresponds to the height of one bilayer of quartz crystal structure.

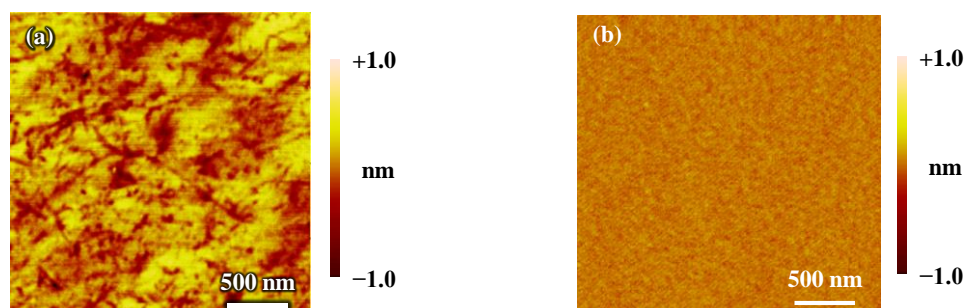
続いて、2 inch 石英硝子基板の加工を行った結果を述べる。加工条件を **Table 3.2** に示す。石英硝子基板の加工前後の走査型白色干渉計像を **Fig 3.4** に、AFM 観察像を **Fig. 3.5** に示す。いずれの観察領域でも、スクラッチ等のマイクロラフネスが除去され、平滑面が実現されていることがわかる。結晶由来の構造は観察されないが、これは石英硝子がアモルファスであることが原因である。つまり、石英硝子最表面にはステップ端に相当する構造が多数存在しており、結晶構造に制限されることなく全面で加工が進行する。これは加工速度にも反映されており、石英硝子の加工速度は 214 nm/h と水晶と比較し、飛躍的に速いことがわかった。

**Table 3.2 Processing conditions**

Sample	2" silica glass
Processing pressure	200 hPa
Relative speed	10 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	30 min



**Fig. 3.4** Scanning white light interferometer images of (a) pre-processed surface; P-V: 17.472 nm, rms: 0.612 nm, Ra: 0.496 nm and (b) Water-CARE processed surface; P-V: 1.196 nm, rms: 0.127 nm, Ra: 0.099 nm.



**Fig. 3.5** AFM images of (a) pre-processed surface; P-V: 2.056 nm, rms: 0.173 nm, Ra: 0.221 nm and (b) Water-CARE processed surface; P-V: 1.169 nm, rms: 0.103 nm, Ra: 0.081 nm.

## 3.4 第一原理分子動力学に基づいた

### 材料除去機構の解析<sup>8</sup>

#### 3.4.1 概要

前節では純水 CARE が水晶、及び石英硝子基板上に原子レベル平滑面を実現可能であることを示した。従来の CARE 法における材料除去機構の解析結果から、純水 CARE における材料除去反応は加水分解反応であると推測される。本節では、STATE-senri<sup>9,10</sup>を用いた第一原理分子動力学に基づくシミュレーション解析を行い、純水 CARE における材料除去反応の活性化エネルギーを調査した。第2章5節と同様に、反応起点であると予想されるステップ端 Si 原子に対する除去反応過程を詳細に議論する。

#### 3.4.2 モデル設計

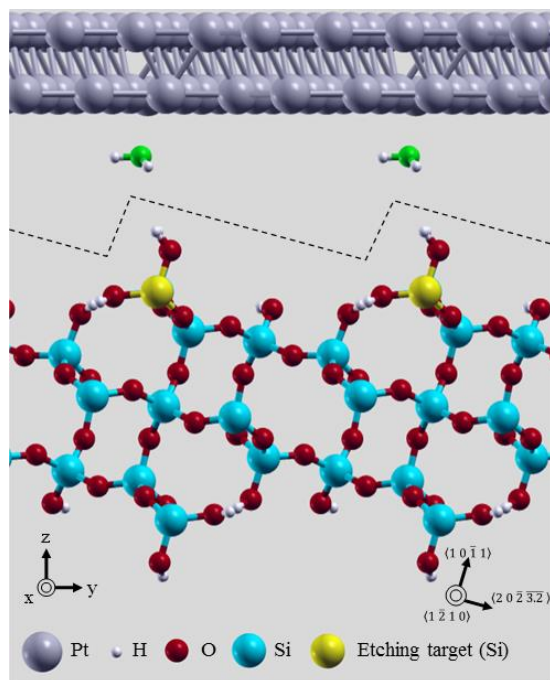
解析精度を高くするため、計算には水晶のモデルを用いた。計算に使用した原子モデルを Fig. 3.6 に示す。SiO<sub>2</sub> (10 $\bar{1}$ 1) 面と Pt (111) 面が対向するように配されている。純水 CARE では水晶表面にステップテラス構造が実現されるため、計算モデルにおいても 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造を再現した。なお、テラスの面指数だけでなくステップ方向も一致させた。また、一般に SiO<sub>2</sub> 表面は水素終端され、シラノール基となることが知られており、モデル内に存在するダングリングボンドは全て水素終端とした。k 点（逆格子点）メッシュは 3×2×1、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 とした。

#### 3.4.3 Pt の存在しない系での Si-O 結合の段階的加水分解反応

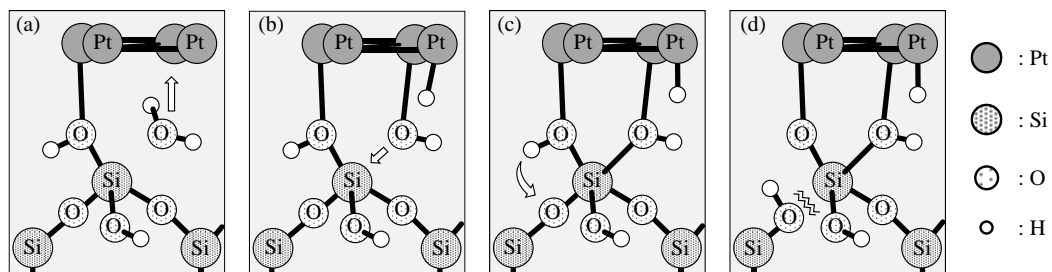
反応過程を考える上で、Si-O 結合を加水分解反応によって直接切断する反応がまず候補として考えられる。しかし、こうした反応は Si-O 結合を開裂させる段階で既に活性化エネルギーが 1.0 eV 以上存在することが知られている<sup>11,12</sup>。また、HF 溶液を用いた CARE 法の場合にも直接的な結合の切断には高いエネルギー障壁が存在することが示されていた。そこで解析対象を HF 溶液を用いた CARE 法に倣い、Fig. 3.7 に示すような段階的に進行する加水分解反応に限定した。

まず、Pt, SiO<sub>2</sub> 界面の化学反応の基礎的理解のため、Pt の存在しない系に対する計算評価を行った。Fig. 3.7 に従い、IS, MS, FS それぞれに対応した原子モデルを作製し、構造最適化計算を行った。その結果、Fig. 3.8 に示すように MS ではステップ端 Si は 5 配位構造をとらず、Si-O 結合が既に開裂した 4 配位構造を形成することが明らかとなった。この時 MS

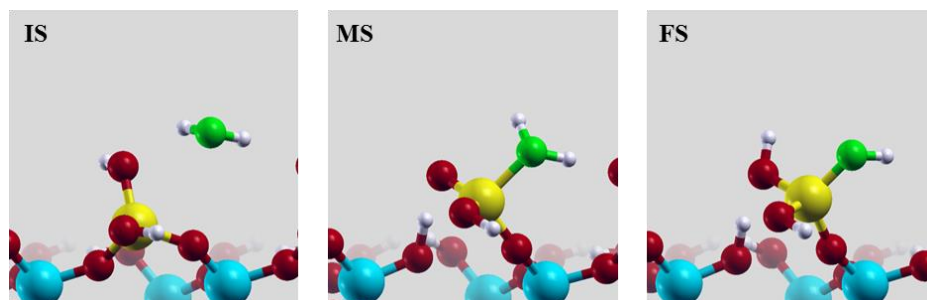




**Fig. 3.6** Side view of  $\text{SiO}_2$  ( $10\bar{1}1$ ) and Pt (111) surface atomic models, which is used in NEB (Nudged Elastic Band) calculations. All Si atoms at interface are terminated by OH.



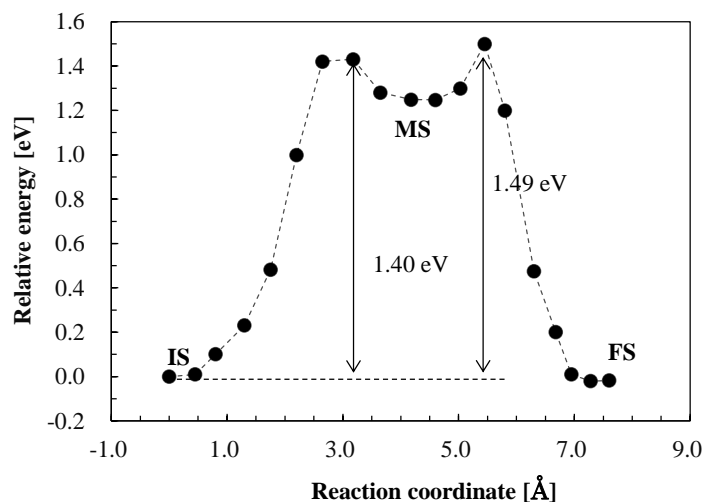
**Fig. 3.7** Schemes of possible reaction pathway of removal of top most Si, i.e., indirect hydrolysis at the back bond. The images show dissociative adsorption of a water molecule to Pt ((a)–(b)), meta-stable state; OH adsorbs on topmost Si to form five-fold coordination ((b)–(c)), and cleavage of Si–O back bond by proton transfer ((c)–(d)).



**Fig. 3.8** Side views of dissociative adsorption of a water molecule to a target Si (IS–MS) and proton transfer to break back bond (MS–FS) without Pt.



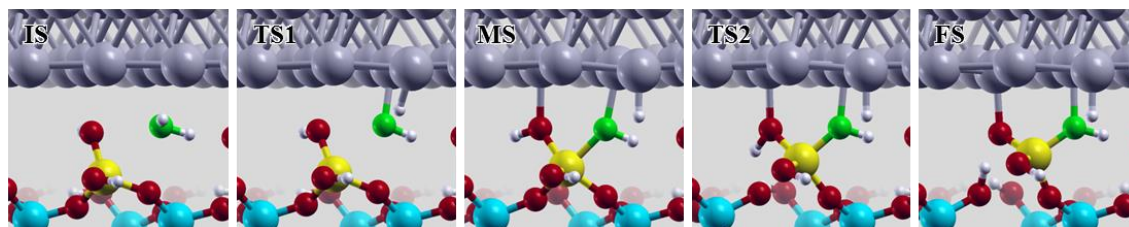
のエネルギーは 1.24 eV であった。得られた構造を元に、反応経路の活性化エネルギーを解析した結果を **Fig. 3.9** に示す。準安定状態を挟んで2つのエネルギー障壁が存在する反応であることが示された。障壁高さはそれぞれ 1.40 eV, 1.49 eV であった。つまり、正味の活性化エネルギーは 1.49 eV であり、室温プロセスの閾値 1.0 eV を大幅に上回ることから、Pt が存在しない系では材料除去反応が進行しないことが示された。



**Fig. 3.9** The energy diagram along the steps shown in Fig. 3.8.

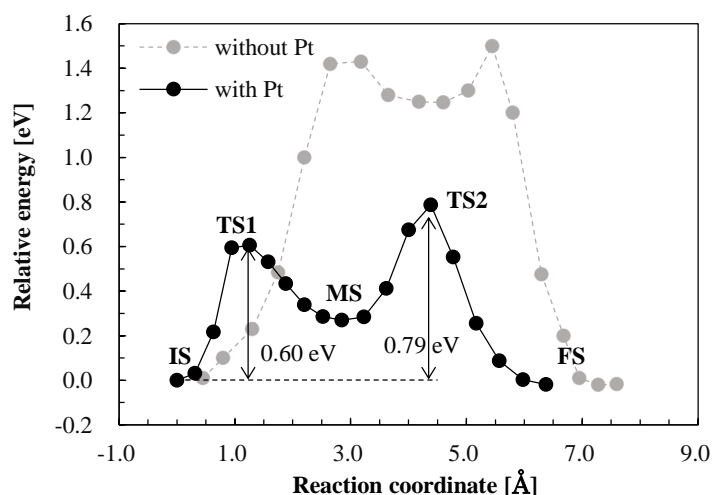
#### 3.4.4 Pt の存在する系での Si-O 結合の段階的加水分解反応

前項、及び第2章5節の計算結果から、Pt が存在する系における反応経路を想定した。実際に計算を行った反応経路の原子モデルのスナップショットを **Fig. 3.10** に示す。まず、水分子が Pt 上に解離吸着し、その-OH が Si に対し超価吸着することで5配位構造を形成する。この時、ステップ端 Si を終端していた OH 基も Pt 表面と Pt-O 結合を形成することで最安定構造をとることが構造最適化計算から示された。そして、ステップ端 Si を終端していた OH 基から H<sup>+</sup>が移動してくることで Si-O 結合が切断される。このような段階的な



**Fig. 3.10** Snapshots showing dissociative adsorption of a water molecule to Pt (IS-TS1) leading to a five-fold coordination of Si at MS, and back bond is cleaved by a proton transfer (TS2-FS) in case that Pt exists.

Si-O 結合の加水分解反応に対し、NEB 法による収束計算を実施した結果を **Fig. 3.11** に示す。Pt が存在しない系と同様に、準安定状態を挟んで 2 つのエネルギー障壁が存在することが示された。障壁高さはそれぞれ 0.60 eV, 0.79 eV であり、正味の活性化エネルギーは 0.70 eV となる。これは 1.0 eV よりも十分に小さく、この反応が室温で進行しうることがわかる。本結果を Pt のない系での計算結果と比較してみると、MS のエネルギーに顕著な差が存在することがわかる。つまり、Pt の触媒作用は MS の安定化にあると予測することができる。また本結果は、純水 CARE の材料除去機構の 1 つの反応パスとして水分子の解離吸着と  $H^+$  による Si-O 結合の切断という 2 つの素反応からなる段階的なステップ端 Si の加水分解反応が存在することを理論的に示唆している。



**Fig. 3.11** Black plots shows energy diagram along the steps shown in Fig. 3.10, while dashed line shows the same as that shown in Fig. 3.9.

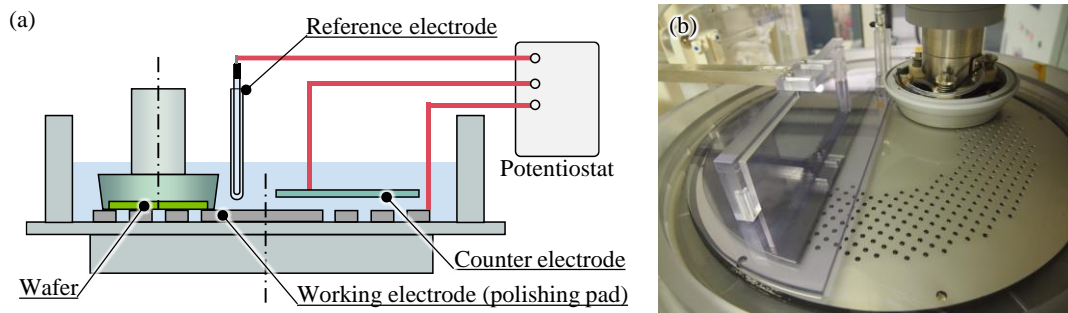
## 3-5 加工特性評価

### 3.5.1 概要

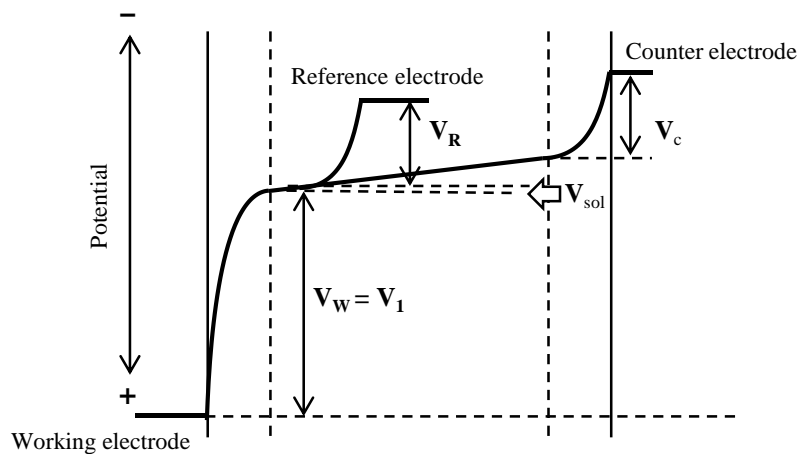
純水 CARE が石英硝子基板に対し有効であることが示された。前節では純水 CARE における触媒作用は MS において Pt-OH-Si 結合を形成することによる Si の 5 配位構造の安定化であることが示唆されたが、終端構造をはじめとする金属/溶液界面の吸着特性は一般に液性などの影響を受けて大幅に変化する。また、材料除去過程には  $H^+$  の移動工程が含まれており、加工液 pH は加工速度に大きく影響を与えると予想される。そこで、純水 CARE の定義を拡大し、加工液 pH や溶存イオン種を変化させその加工特性を評価した。さらに、積極的に触媒金属電位を変化させ表面状態を制御し、統計的な加工速度評価を実施した。また、Pt に代わる触媒金属の検討を行ったのでその結果を述べる。

### 3.5.2 装置構成

触媒パッドの電位を制御するため、三電極法に基づいた電位制御システムを加工装置に組み込んだ。概略図、外観図を **Fig. 3.12** に示す。三電極法の詳しい説明は参考文献<sup>13-15</sup>等に見るとして、以下簡単にその内容を説明する。三電極法では溶液の準位に対し、ある一定の電位を示し、電流の影響をほとんど受けない電極、参照電極 (Reference Electrode, RE) を基準として用いる。用途に応じ、様々な RE が存在するが、今回は飽和銀・塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を使用した。RE を基準にとり、制御したい電極、作用電極 (Working Electrode, WE) の電位を相対的に変化させる。しかし、電位の変化に伴う電流が両電極間に流れるような場合に、溶液抵抗と電流値の積で決まる電圧降下が大きくなると実際に制御したい電位との間にずれが生じる恐れがある。こうした電流の影響を最小限に抑えるため、一般に対向電極 (Counter Electrode, CE) と呼ばれる電極が用いられる。三電極法を用い、WE を RE に対して  $V_1$  の電位となるよう制御した際の電位の分布図を **Fig. 3.13** に示す。電圧降下の影響を最小限に抑えるためには、WE と RE を近接させる必要があることがわかる。実験では電位はポテンシオガルバナスタット (Princeton Applied Research 社, VERSASTAT4-200) を用いて制御した。

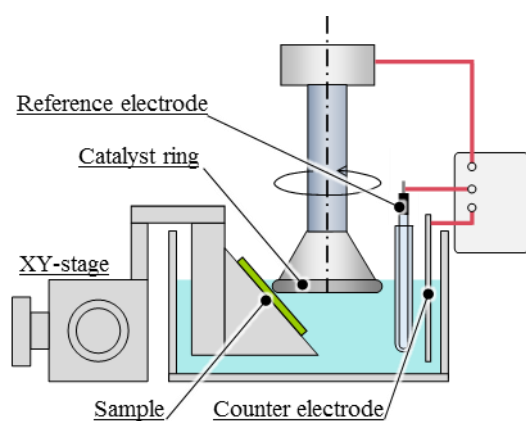


**Fig. 3.12** (a) A schematic diagram and (b) a photo of CARE system with three electrode potential control system.



**Fig. 3.13** A schematic image of distribution of potentials controlled with three electrode system.

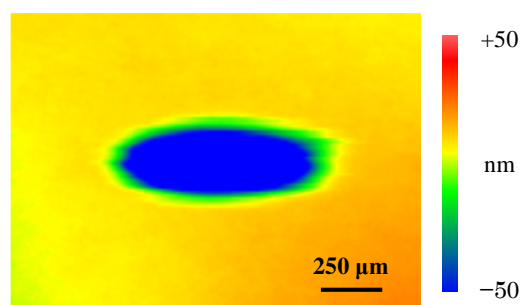
また、統計的な調査を進める上で、実験の能率を重視した基礎実験装置 (Local CARE system) を導入した。概略図、外観図をそれぞれ **Fig. 3.14**, **Fig. 3.15** に示す。本装置は平坦化ではなく、局所領域におけるエッチング現象の観察を目的とした。触媒は回転ヘッドに取り付けた O リング上に成膜しており、基板表面との接触領域においてのみ材料除去が進行する。回転ヘッドは P44 規格サイズ (外径 50.7 mm, 太さ 3.5 mm) のフッ素ゴム製 O リングに対応したものを作製した。加工圧力は XY ステージを用い、基板を触媒リングに対して押し当てることで制御した。基板の押し込み量はレーザー変位計によって計測した。さらに、触媒リング部分は電位制御を行う場合、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に接続可能な作りとなっている。**Fig. 3.16** に本装置で得られる加工痕の白色干渉計観察像の一例を示す。観察領域は  $1.7 \times 1.2 \text{ mm}^2$  とした。触媒リングとの接触部に楕円形の加工痕が形成されることがわかる。加工速度はこのような加工痕の深さから算出した。



**Fig. 3.14** Schematic diagram of local CARE system.



**Fig. 3.15** Photo of local CARE system.



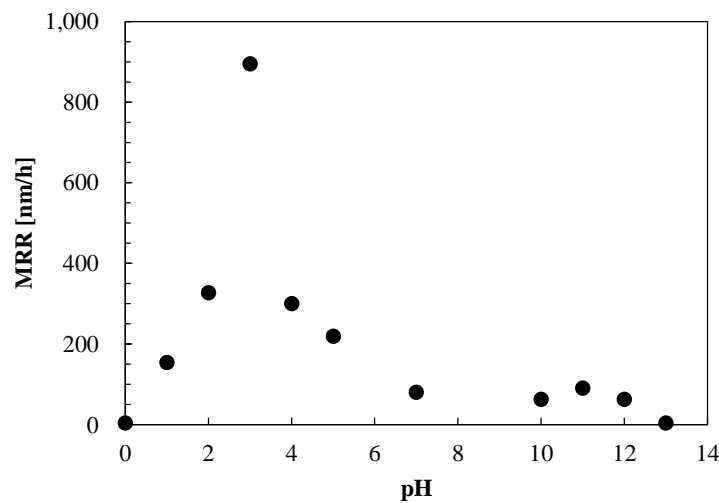
**Fig. 3.16** Scanning white light interferometer image of typical etching mark on  $\text{SiO}_2$  obtained by local CARE.

### 3.5.3 加工速度の加工液 pH 依存性

加工速度に優れる石英基板を用い、基礎実験装置による調査を行った。加工条件を **Table 3.3** に示す。酸性溶液は硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) 溶液、中性溶液はリン酸緩衝塩 (PBS) 溶液、塩基性溶液は水酸化カリウム (KOH) 溶液を用い、pH 調整を行った。なお、純水の pH は約 5.8 であった。結果を **Fig. 3.17** に示す。加工速度は pH に大きく依存して変化しており、弱酸性、弱塩基性領域においてそれぞれ 1 つずつ、極大値をとることが明らかとなった。純水 CARE における材料除去過程は段階的な加水分解反応であることをシミュレーション解析から示したが、弱酸性領域において加工速度が向上したのは、2 章 6 節 1 項にて議論したように、材料除去反応において実際に結合を切断する  $\text{H}^+$  の総量が増加したことが原因であると考察した。一方、弱塩基性領域の場合は  $\text{OH}^-$  の増加によって Si の 5 配位構造が形成されやすくなったと考えるのが妥当であるが、 $\text{F}^-$  と同様、 $\text{OH}^-$  は加工液中で分子クラスターを形成すると予想され、直接的に除去過程に関与すると考えるのは難しい。一般に石英硝子の等電点は pH2-3 に存在し、pH が増加するほどに確率的に  $\text{O}^-$  終端された最表面 Si の割合が増加する。こうした  $\text{O}^-$  終端 Si はその他多く存在する  $\text{OH}$  終端 Si と比較し、触媒が近接した場合に容易に Pt との間に結合を形成することが期待できる。つまり、加工液が pH3 以上の領域では

**Table 3.3 Processing conditions**

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Catalyst	Pt
Time	5 min



**Fig. 3.17** Relationship between material removal rates of  $\text{SiO}_2$  and pH of etchants evaluated by local CARE.

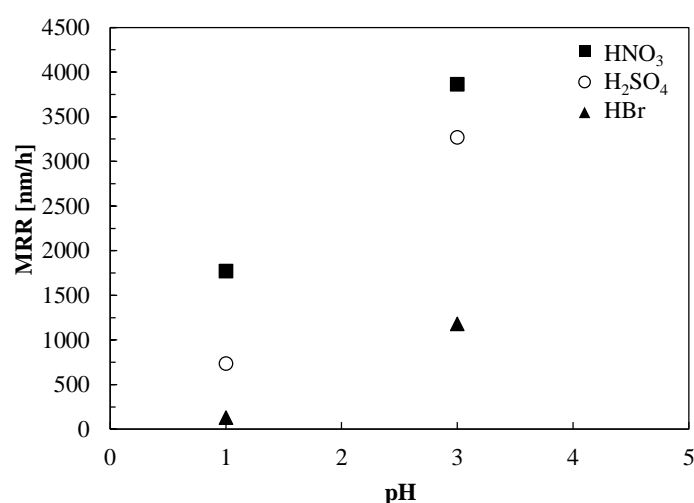
pHが高くなるほどに **Fig. 3.10** の MS に示すような安定構造が形成されやすくなり、反応が促進されることが考えられるが、酸性領域と比較して全体的に加工速度は低いことから、その影響は前述の  $H^+$  が反応速度に与える影響よりも小さいといえる。また、石英硝子は耐塩基性が低いことも知られており<sup>2</sup>、これも加工速度が向上した一因と考えた。酸性、塩基性ともに極大点を越える強酸、強塩基領域では加工速度が低下するが、これにはカウンターイオンが関与していると予想した。詳細は次項に記述する。

### 3.5.4 加工速度の溶存イオン種依存性

カウンターイオン種の Pt 表面への吸着によって加工が阻害される可能性があると考えた。本項では  $HNO_3$  溶液に加え、臭化水素酸 (HBr) 溶液、硫酸 ( $H_2SO_4$ ) 溶液を用い、同一 pH の酸性溶液中での加工速度差から吸着特性の差が加工速度に与える影響を調査した。評価を行う加工液の pH は 1 と 3 とした。加工条件は **Table 3.4** に示す。結果を **Fig. 3.18** に示す。加工速度は pH1 よりも pH3 で高い値となり、pH 依存性としては前項の結果と良い一致を示している。しかしその絶対値は加工液ごとに大きく異なり、 $HNO_3 > H_2SO_4 > HBr$  の順に大きい。pH が同一であるにも関わらず加工速度が異なることから、カウンターイオン種の吸着が加工に影響していることは明らかといえる。

**Table 3.4 Processing conditions**

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	HBr, $HNO_3$ , $H_2SO_4$
Catalyst	Pt
Time	15 min

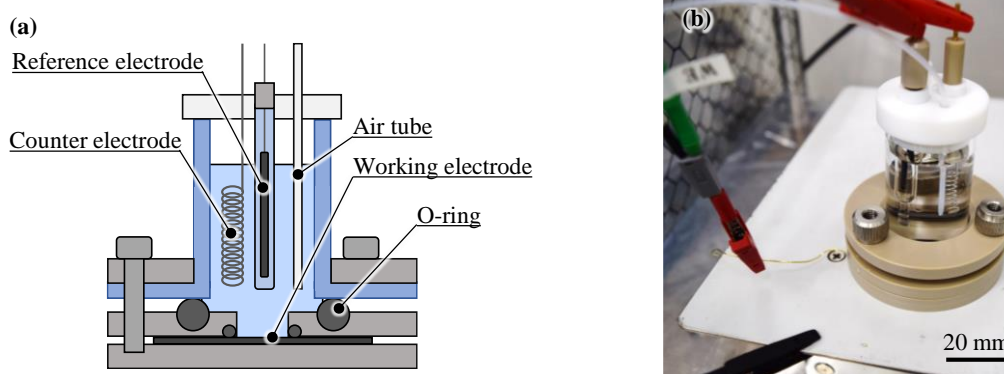


**Fig. 3.18** Relationship between material removal rates of  $SiO_2$  and pH of  $HNO_3$ , HBr, and  $H_2SO_4$  solutions as etchants evaluated by local CARE.

### 第3章

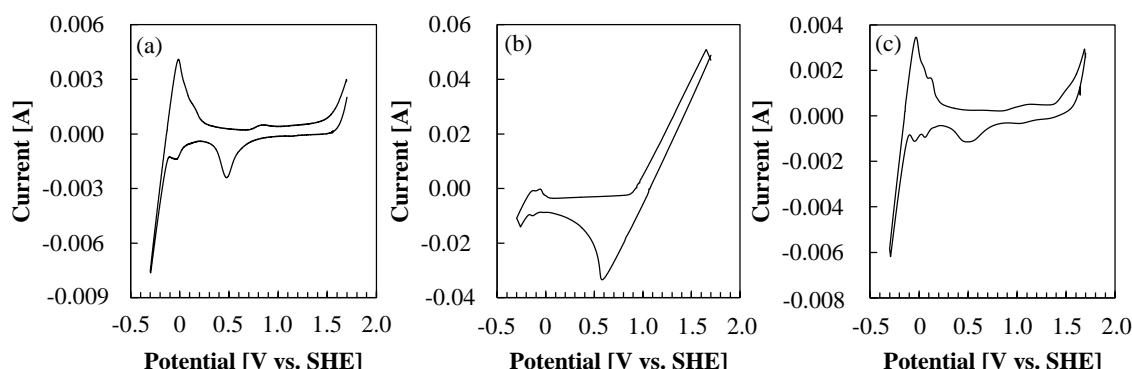
カウンターイオンによる影響をより詳細に評価するため、各加工液中で Pt を電極に用い、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry, CV) 測定を実施した。CV 測定の説明を以下簡単に記す。CV とは、電解質中で電極電位をある範囲で連続的に変化させることで、その範囲に標準電極電位 (酸化還元電位)  $E^\circ$  を持つ酸化還元対の反応電流を測定する手法であり、表面反応の吸着離脱反応を含む様々な情報が得られる<sup>13-15</sup>。

CV 測定には **Fig. 3.19** に示す電気化学セルを使用した。RE, CE は蓋に差し込む形で固定されており、WE はセル下部に存在する板で挟み込むことで固定する。この時、WE と電解質の接触面積はセル内の板に開いた  $\phi 10$  mm の穴で制限されており、毎回 WE 面積、電極間の位置関係が変化することなく、同一条件下での測定が可能である。電位の掃引速度は  $0.5$  V/s とし、掃引範囲は標準水素電極 (Standard Hydrogen Electrode, SHE) を基準に、 $-0.4$  V– $1.5$  V とした。以降本論文中で記述する電位は全て SHE を基準とした電位で記す。各溶液中での CV 測定結果を **Fig 3.20** に示す。HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中で得られた CV 図ではともに水の電気分解に対応した水素、酸素の吸着、離脱に相当する電流変化が観察されている<sup>16</sup>。一方、HBr 溶液中では他の 2 つとは大幅に異なる特異的な電流波形が観察された。正方向の掃引曲線において  $0.8$  V 近傍から立ち上がる大きなピークが観察されるが、これは Br<sub>2</sub> (g) の発生に起因する電極上への Br の吸着現象に由来する<sup>17, 18</sup>。臭素水の色は黄色であることは既知であり、測定終了後、セル内の溶液が無色から黄色に変化していたことも臭素の発生を裏付けている。なお、各溶液中での自然電位は HNO<sub>3</sub> 溶液中では  $0.85$  V、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中では  $0.83$  V、HBr 溶液中では  $0.88$  V であった。これらの結果から、HBr 溶液を使用した CARE 法の場合に Pt 表面への特異的な Br 吸着が進行していることが予想できる。HNO<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中でもこうした特異吸着が確認されるとの報告<sup>19, 20</sup> もあり、カウンターイオン種の吸着が材料除去反応を阻害する可能性が大いに考えられる。さらに、Br の特異吸着の関与しない

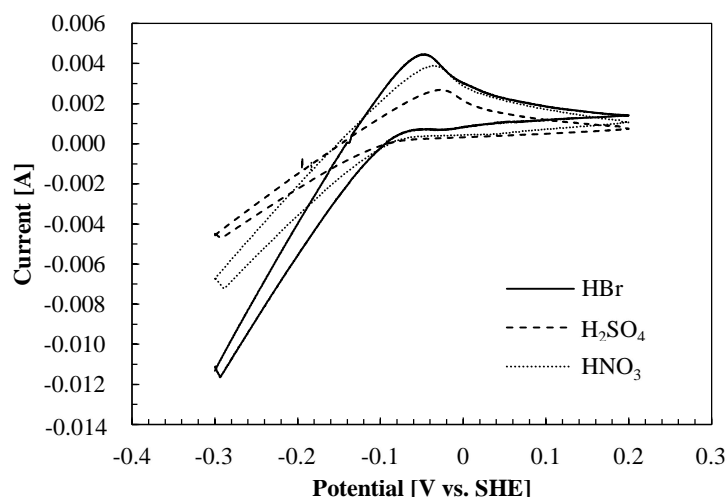


**Fig. 3.19** (a) Cross sectional image of an electrochemical cell and (b) top view. The reactive area of working electrode is limited by a hole with a diameter of 10 mm. Ag/AgCl electrode was set as reference electrode and spiral Pt wire is used as counter electrode.





**Fig. 3.20** Voltammogram of Pt in (a) 0.1 M HNO<sub>3</sub> solution, (b) 0.1M HBr solution, and (c) 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution with the scan rate of 0.5V/s.

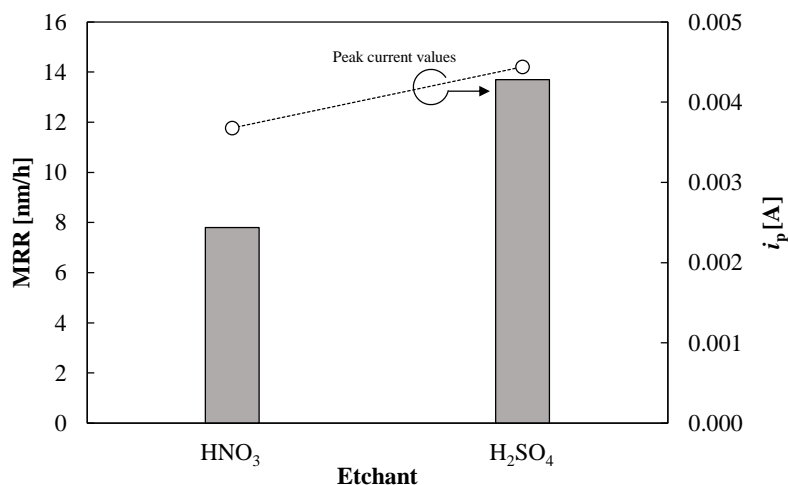


**Fig. 3.21** Voltammogram of Pt in 0.1 M HNO<sub>3</sub>, 0.1M HBr, 0.05M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> with the scan rate of 0.5V/s in the -0.3–0.2 V potential range.

水素発生領域 (-0.3–0.2 V) において CV 測定を行った結果を **Fig. 3.21** に示す。水素離脱反応に起因したピーク電流値を比較した場合、その絶対値は  $\text{HBr} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$  となった。CV 測定におけるピーク電流値は以下の式によって与えられる<sup>13–15</sup>。

$$i_p = 2.69 \times 10^5 \times n^{\frac{3}{2}} \times A \times C \times D^{\frac{1}{2}} \times V^{\frac{1}{2}} \quad (3-1)$$

$n$  はモル数,  $A$  は電極面積 [ $\text{cm}^2$ ],  $C$  はイオン濃度 [ $\text{mol}/\text{cm}^3$ ],  $D$  は拡散係数 [ $\text{cm}^2/\text{s}$ ],  $V$  は電位の掃引速度 [ $\text{V}/\text{s}$ ] を表している。**Fig. 3.21** のピーク電流は水素の離脱反応に起因するものであり,  $n$ ,  $D$  とともに溶液によらず一定であるとみなせる。また, pH 及び掃引速度も同一であるため, この場合, ピーク電流値  $i_p$  は電極面積  $A$  のみに依存するといえる。セットアップ上, 電極面積の大きさは一定となるため,  $A$  の差は電極上の有効反応面積と同義と考えられる。つまり, 水素離脱電位において活性な Pt の面積は  $\text{HBr} > \text{HNO}_3 > \text{H}_2\text{SO}_4$  で



**Fig. 3.22** Dependence of material removal rates on etchants in pH1 at a Pt potential of  $-0.25$  V. White spots show the peak current ( $i_p$ ) value, which is observed in CV measurement shown in Fig. 3.21.

あると予想でき、CARE法の加工速度もこの順に並ぶと考えられる。水素離脱ピーク近傍の  $0.05$  V を印加しながら HNO<sub>3</sub>, HBr 溶液中で加工速度を評価した。結果を **Fig. 3.22** に示す。縦軸はそれぞれ加工速度と水素離脱反応に対応するピーク電流の大きさとした。加工速度は電流値と良い相関を示しており、自然電位時の加工速度と比較し、その絶対値関係が逆転することを確認した。これらの結果は触媒界面での吸着現象が CARE 法の材料除去反応に著しく影響することを強く示唆しており、**Fig. 3.17** に示したように強酸性、強塩基性溶液中で MRR が低下するのはカウンターイオンの吸着が原因と考えられる。以上を考慮すると、CARE 法において触媒表面の吸着状態制御は非常に重要であると考えられる。

### 3.5.5 加工速度の触媒電位依存性

触媒表面電気化学的な吸着特性を制御することの重要性が示された。本項では加工速度の触媒電位（作用電極電位： $V_w$ ）依存性を pH3, 7, 11 の溶液中で調査した。酸性溶液は HNO<sub>3</sub>、中性溶液は PBS、塩基性溶液は KOH を用い、pH 調整を行った。**Table 3.5** に示す加工条件を用い、評価実験を行った結果を **Fig. 3.23** に示す。どの加工液を用いた場合も加工速度は電位に依存して変化しており、極値を 1 つ持つ山形の依存性を示した。また、各溶液中で測定した CV 図を **Fig. 3.24** に示す。電位の掃引範囲はそれぞれ酸性溶液では  $-1.0$ – $2.0$  V、中性溶液では  $-0.9$ – $1.6$  V、塩基性溶液では  $-1.4$ – $2.2$  V であり、電位の掃引速度は  $500$  mV/s とした。図内の影をつけた領域が加工速度実験を行った電位の範囲に対応している。pH ごとにばらつきはあるが、加工がほとんど進行していない領域（酸性溶液： $V_w < -0.4$  V,  $1.4$  V  $< V_w$ 、中性溶液： $V_w < -0.6$  V,  $1.2$  V  $< V_w$ 、塩基性溶液： $V_w < -1.4$  V,  $0.8$  V  $< V_w$ ）ではいずれも水素吸着、酸素吸着が進行しており、活性な触媒面積が制限されていると考えられる。

Table 3.5 Processing conditions

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	HNO <sub>3</sub> (pH3), PBS (pH7), KOH (pH11)
Catalyst	Pt
Time	15 min

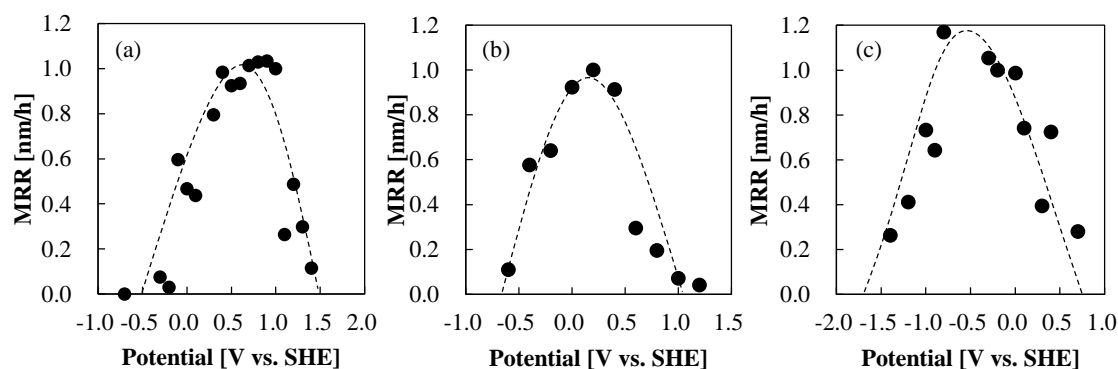


Fig. 3.23 Relationship between material removal rates of SiO<sub>2</sub> and Pt potential in (a) HNO<sub>3</sub> solution (pH3), (b) PBS solution (pH 6.86), and (c) KOH solution (pH11).

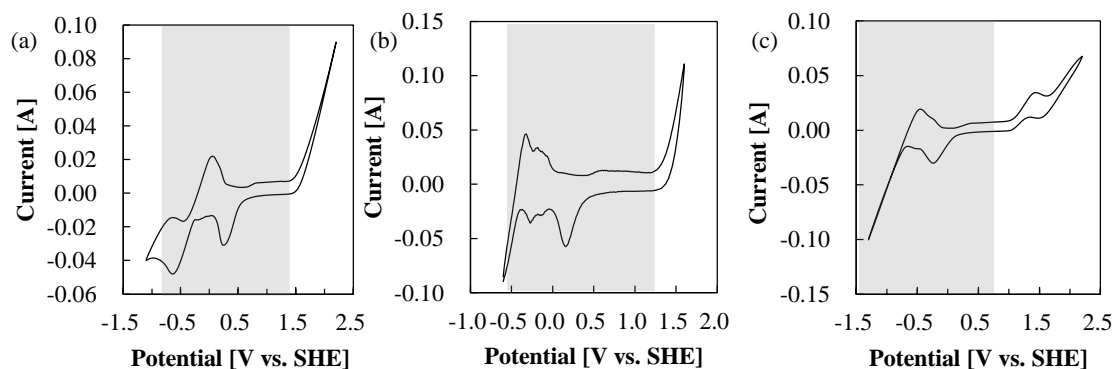


Fig. 3.24 Voltammogram of Pt in (a) HNO<sub>3</sub> solution (pH3), (b) PBS solution (pH 6.86), and (c) KOH solution (pH11) with sweep rate of 0.5V/s.

また、中性溶液中で得られた CV 図と評価実験結果を比較すると、ベアな Pt 表面が露出する電位において極大値をとることがわかるが、これは触媒の活性面積に依存する傾向が見えていえると言え換えることができ、前項の結果とも良い整合性を示すといえる。しかし同様の比較を行った場合に、酸性溶液中では酸素吸着電位、塩基性溶液中では水素吸着電位において極大値となっている。まず、酸性溶液についての考察を行う。白金表面に OH<sup>-</sup>が引き寄せられ吸着することで、水分子の解離後と同等の条件が整い、その上で H<sup>+</sup>が多く存在することで 2 段階の材料除去反応の両方が促進され、結果的に加工速度の向上に繋がったと考

えた。一方塩基性溶液では  $\text{OH}^-$  が多く存在するが、その多くは水和クラスターを形成しているため、触媒/材料界面に入り込むことは困難であり反応への寄与は少なく、さらに  $\text{H}^+$  濃度が低いことで加工が進行しづらい状況にあるといえる。そうした条件下で電氣的に触媒界面に  $\text{H}^+$  が引き寄せられてくることで、相対的な加工速度の向上が確認されたと考えた。なお、このように触媒電位を変化させることのみに加工速度が依存性を示した本結果は、純水 CARE が完全に化学的な作用によって進行していることを明示している。

### 3.5.6 代替触媒の検討<sup>21</sup>

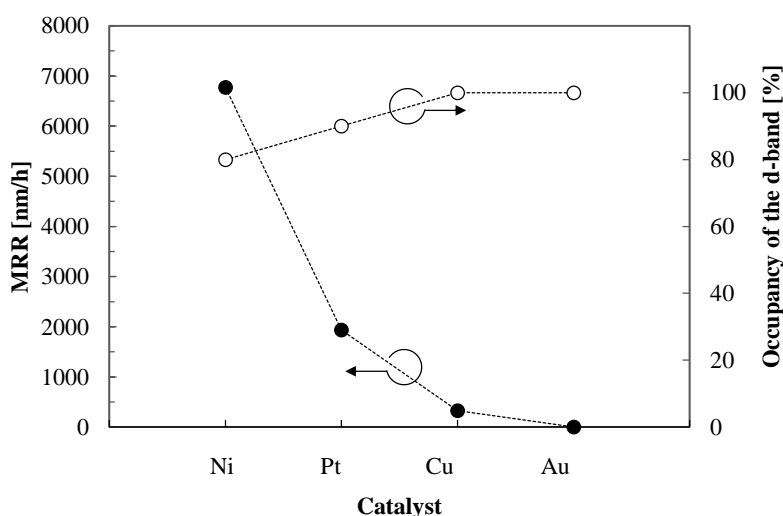
従来の HF 溶液を用いた CARE 法では使用できる触媒材料が著しく制限されるため Pt を触媒に使用していたが、Pt は貴金属であり、コストはもちろんのこと、加工後表面への残留が懸念される金属汚染の除去を考えた場合にも理想的な触媒であるとは言い難い。そこで本項では Pt に代わる代替触媒の調査を実施した。

CARE 法の材料除去過程で水分子の解離が重要なステップであることは第 4 節で述べた通りである。つまり、分子の解離反応に対する高い触媒作用を示す材料が望ましいといえる。一般に Pt を含む遷移金属（遷移元素）は電子の d 軌道に空き準位を持っており、これが分子の吸着反応に大きく関与する<sup>22-24</sup>。d 軌道は s 軌道や p 軌道と比較し量子数が大きく、d バンドの状態密度が大きくなるため、分子との反応性に富むことに起因する。解離吸着の度合いは遷移金属の d 軌道と分子の電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することができ<sup>25-27</sup>、水分子に対して適当な遷移金属を選定する必要がある。実験では d 軌道の電子占有率の異なる 4 つの金属、Pt [ $5d^9, 6s^1$ ]、ニッケル (Ni [ $3d^8, 4s^2$ ])、銅 (Cu [ $3d^{10}, 4s^1$ ])、金 (Au [ $4d^{10}, 5s^1$ ]) を用い、加工速度を調査した。これら 4 種の遷移金属表面への分子の室温での吸着特性を **Table 3.6** に示す<sup>28</sup>。d 軌道の空きと吸着特性には相関関係があり、d 軌道の占有率の低い Ni では吸着反応への触媒活性が高いことがわかる。さらに、こうした相関を利用して、純水 CARE の加工速度の d 軌道占有率への依存性を評価することで材料除去反応における律速反応の推定が可能であると考えた。つまり、遷移金属の吸着特性と加工速度に類似した傾向が得られた場合、水分子の解離吸着、及び  $\text{H}^+$  の回り込みという 2 段階の反応のうち、前者が反応を律速していると考えることができる。加工は基礎実験装置

**Table 3.6 The characteristics of chemisorption on transition metals at room temperature<sup>28</sup>**

Symbol of element	Molecule species				
	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Ni	+	+	+	+	-
Pt	+	+	±	-	-
Cu	+	+	-	-	-
Au	-	-	-	-	-

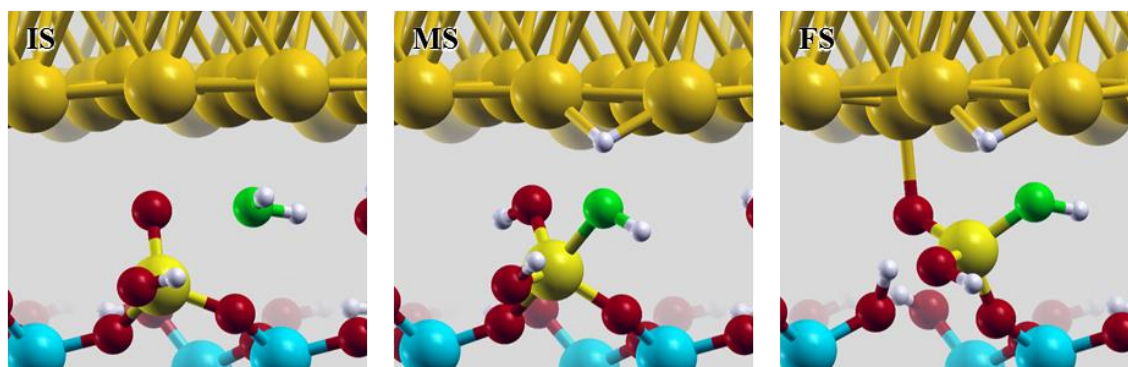
(+: absorbable, -: non-absorbable, ±: weakly absorbable)



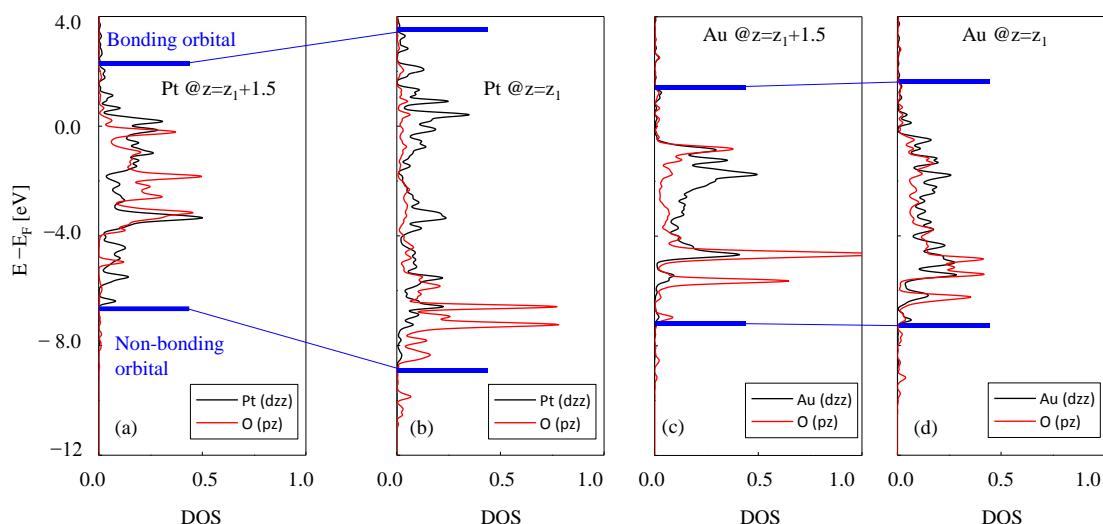
**Fig. 3.25** Relationship between removal rate of SiO<sub>2</sub>, degree of occupancy of d-band, and catalyst metals. Filled spots show removal rates, while open spots show degree of occupancy of d-band.

を用いて実施した。結果を **Fig. 3.25** に示す。縦軸はそれぞれ加工速度、d 軌道の占有率とした。加工速度と d 軌道占有率には相関があり、d 軌道の占有率が高くなるほどに加工速度は低下しており、d 軌道が閉殻である Au ではほとんど加工が確認されなかった。なお、d 軌道が閉殻である Cu において僅かではあるが加工が進行しているが、これは純水中で確率的に進行する Cu 表面の酸化が影響していると予想した。岸らは、Cu 表面が酸化される際に起こる O と Cu との相互反応により、Cu の Fermi レベル近傍の d 軌道に空きができると報告しており<sup>29</sup>、これに関係して僅かではあるが水分子の解離反応が進行した結果、純水 CARE による加工が確認されたと考えた。また、d 軌道に空きの多い Ni を用いた場合には加工速度が約 4 倍にまで向上することも明らかとなった。本結果は純水 CARE の材料除去過程で水分子の解離反応が律速段階であることを強く示唆しているといえる。加えて、第 4 節 4 項にて議論したように、CARE 法では MS における M-OH-Si 結合 (M: Metal) の形成が触媒作用であると考えているが、触媒 / SiO<sub>2</sub> 界面での結合形成、つまり、触媒表面に対する Si の終端 OH 基の化学吸着、M-O-Si 結合が形成されやすいことも加工速度が向上する一因と考察した。

触媒に Au を用いた場合と Pt を用いた場合で加工速度に大きく差がついたため、これら実験結果を活性化エネルギー差から理論的に考察可能であると考え、第一分子動力学に基づくシミュレーション計算を実施し、より詳細な触媒作用の調査を行った。基本的な反応経路は第 4 節で妥当性の示された段階的に進む加水分解反応と同様のものを用いた。想定される反応経路における IS, MS, FS に対し、構造最適化計算を行った結果、それぞれ **Fig. 3.26** に示す構造をとることがわかった。**Fig. 3.10** に示したように Pt では MS において、OH 基を介し、石英表面と Pt の間に結合が形成されていたが、Au では触媒と石英表面の間に結合が存在しないことがわかる。**Fig. 3.27** に MS における触媒と石英間の相対距離を変化させ、

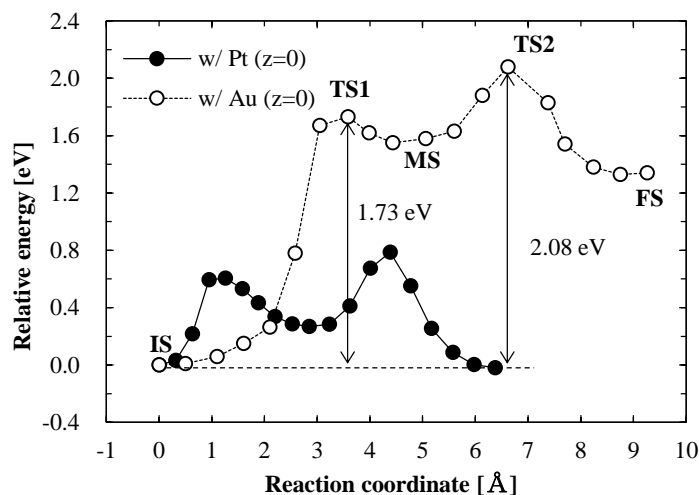


**Fig. 3.26** Snapshots of dissociative 2 step reactions of Si-O bond breaking; Dissociative adsorption of a water molecule to Au (IS-MS) and a proton transfer (MS-FS). Si-O bond was already cleaved at MS, of which structure can lead to high activation energy.



**Fig. 3.27** Density of states (DOS) of Pt or Au and O at different Pt or Au position ( $z = z_1$  and  $z = z_1 + 1.5$ ). A Pt position, when activation energy becomes minimum, is defined as  $z = z_1$ . Pt position at  $z = z_1$  corresponds to the atomic geometrics shown in Fig. 3.10 (IS).  $z = z_1 + 1.5$  means Pt is set 1.5 atomic unit far from SiO<sub>2</sub> surface compared to  $z = z_1$ . The same position was used for Au case. (a) and (b) show DOS of Pt<sub>dzz</sub> and O<sub>pz</sub> and (c) and (d) show DOS of Au<sub>dzz</sub> and O<sub>pz</sub> at each position.

状態密度 (Density of States, DOS) 計算を行った結果を示す。なおこの時、第3節で議論した材料除去過程 (**Fig. 3.10** 参照) において活性化エネルギーが最小となる触媒/材料間の距離を  $z = z_1$  と定義する。評価は  $z = z_1, z_1 + 1.5$  atomic unit の2種類の距離で行った。Au, Ptの双方で触媒金属の  $d_{zz}$  軌道と酸素の  $p_z$  軌道の混成が確認できる。Ptの場合、2表面がより近接する場合 ( $z = z_1$ ) に結合性軌道と反結合性軌道の準位差がより大きく広がっており、より強固な混成軌道が生じて系が安定化されていることが示された。実際に構造最適化を行った原子モデルを確認すると、2表面を近づけた場合には Pt-OH-Si 結合が形成され、MS の



**Fig. 3.28** Black spots show energy diagram along steps, which is shown in Fig. 3.26, with Au catalyst. White spots show energy diagram along steps, which is shown in Fig. 3.10.

エネルギーが著しく低下することがわかった。一方 Au を用いた場合は、2 表面間の距離を変化させても結合性軌道と反結合性軌道の準位差に大きな変化は見られなかった。これは構造最適化計算を行った際の原子モデルとも良く一致しており、表面間距離に依存せず MS において Au とステップ端 Si の上の OH 基の間に結合が形成されることは無かった。さらに確認のため、Au を用いた純水 CARE に対して NEB 法を用い、収束計算を行った結果を **Fig. 3.28** に示す。比較の為、図内には Pt を用いた場合の計算結果も並列して示す。Au では MS のエネルギーが Pt の場合に比べて非常に高く、また、MS を挟んで 2 つの活性化エネルギーが存在する反応であることが示された。活性化エネルギー値はそれぞれ 1.73 eV, 2.08 eV であり、正味の活性化エネルギーは 2.08 eV となる。室温プロセスの閾値である 1.0 eV を大幅に上回っており、Au の場合に材料除去反応は進行しないことが示された。以上の結果から、純水 CARE における触媒作用は MS における Si の 5 配位構造の安定化にあり、触媒と材料間で十分に混成軌道を形成しうる距離で近接していない場合には材料除去反応が進行しないことが示された。また、DOS 計算の結果は本手法の基準面転写精度の高さを理論的に保証しているといえる。

### 3.5.7 重水 (D<sub>2</sub>O) を用いた加工速度評価実験

反応過程に関連する元素をその同位体元素に置き換えることで反応速度に大きな差が観察されることがあるが、これを反応速度論的同位元素効果 (Kinetic Isotope Effect, KIE)<sup>30</sup> と呼び、反応機構の同定などに多く利用されている。以下 KIE を二原子分子系の反応を例に簡単に書き下す。原子 A と原子 B の結合の基準振動数  $\nu$  は調和振動子で近似すると、



### 第3章

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (3-2)$$

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3-3)$$

となる．ここで  $k$  は二分子間結合のバネ定数， $\mu$  は A-B 系の換算質量を表している．これらの変数を使い，量子力学的に与えられる  $n$  次の振動数のエネルギーは次式で表される．

$$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad (3-4)$$

つまり，零点エネルギーは換算質量  $\mu$  の増加に伴って減少し，結合の開裂にはより大きな活性化エネルギーが必要となる．このように，反応速度差は元素の質量差に帰せられ，水素の関与する反応を重水素で置き換えた場合に KIE による反応速度差が最も大きく現れる．切断，あるいは生成する結合に同位体元素が関係する系で，なおかつその反応が全反応の中の律速過程に相当する場合に，KIE の効果を顕著に観察することができる．純水 CARE では加水分解をベースとした材料除去反応が進行しており，重水 (Deutrium oxide,  $D_2O$ ) を加工液に用いることで KIE を利用した反応機構の考察が可能であると考えた．なお，重水とは水素 ( $^1H$ ) の同位体元素である重水素 ( $^2H$ ) から成る通常よりも質量の大きい水のことを指す．

純水 CARE の材料除去反応は第3節で議論したとおり，Pt への水分子の解離吸着と  $H^+$  の移動による Si-O 結合の開裂という2つの素反応から成る段階的な加水分解反応と考えている．このうちどちらが律速反応かという僅かな差を計算機シミュレーションから見積もることは難しい．実験的に原理考察を進めるための実験として，本実験を提案する．

Table 3.7 Processing conditions	
Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	$H_2O$ , $D_2O$
Catalyst	Pt
Time	5 min

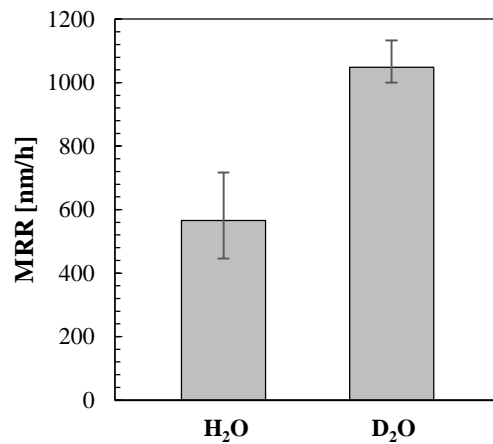


Fig. 3.29 Differences of material removal rates between  $H_2O$  and  $D_2O$ .

実験には基礎実験装置 (Fig. 3.15) を用い、石英硝子基板を試料とした。加工条件を Table 3.7 に示す。再現性を重視し、触媒リングの交換を行わずに同一のものを使用し続け、加工速度を評価した。一連の実験から得られた加工速度の平均値を Fig. 3.29 に示す。一般的な KIE とは反対に、加工速度は重水を用いた場合に約 1.8 倍に向上することが示された。さらに、触媒表面への吸着特性の差を考慮し、触媒電位を制御した系での評価を行った。詳細は次節に記述するが、加工速度の安定性を考慮して pH13 の KOH 溶液を電解質兼加工液とした。重水に KOH を溶解させることで重水の純度が低下し、観察される速度差が小さくなることが懸念されるが、存在比率の低さからその影響は無視できると考えた。実験条件を Table 3.8 に示す。重水、純水中での Pt の自然電位はともに 0.2 V 程度であった。なお、本実験では経時劣化を正確に評価するため、評価電位と規格化電位 (0.6 V) による加工を交互に行い、実験を進めた。評価電位時に得られた加工速度をその直後に行った規格化電位時の加工速度で割ることで加工速度の規格化を行った。重水、純水中での加工速度の触媒電位依存性を規格化値で Fig. 3.30 (a), (b) に示す。いずれも加工速度は触媒電位に依存して変化しており共に -0.1 V で極大値を取ることが示された。なお、規格化電位付近では加工速度の絶対値は重水が純水の約 1.2 倍であった。この差を利用し、重水、純水中での規格化された加工速度を

Table 3.8 Processing conditions

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	0.1 M KOH in H <sub>2</sub> O, 0.1 M KOH in D <sub>2</sub> O
Catalyst	Pt
Time	3 min

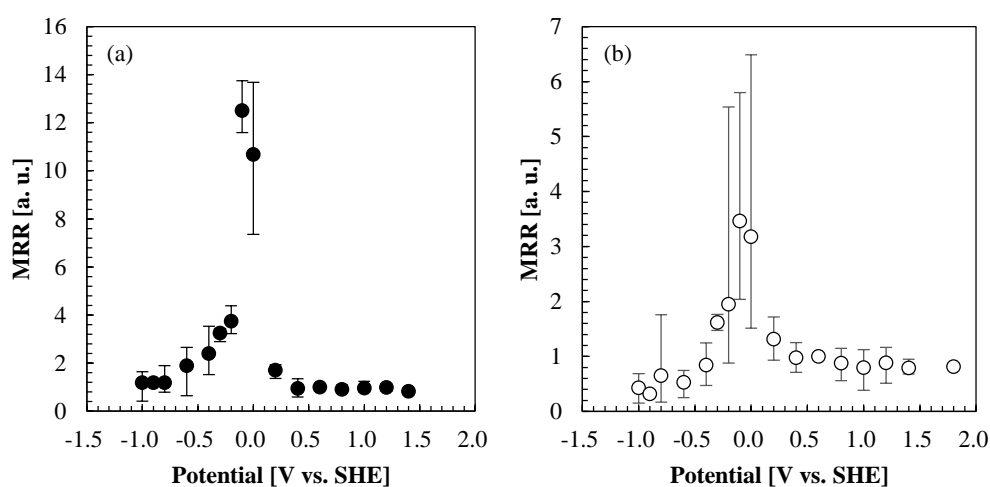
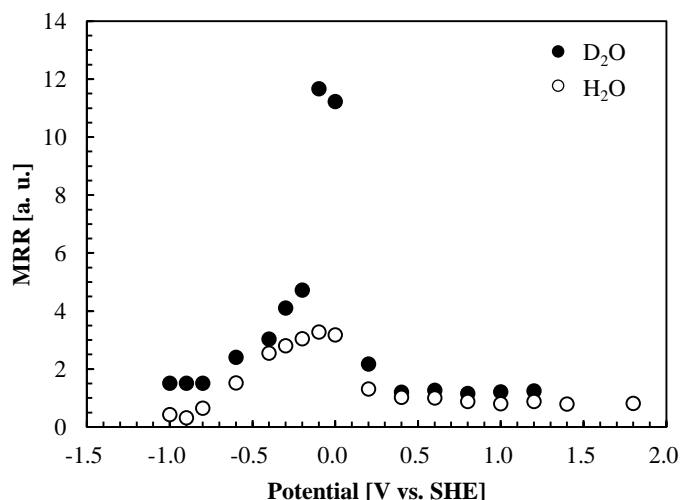
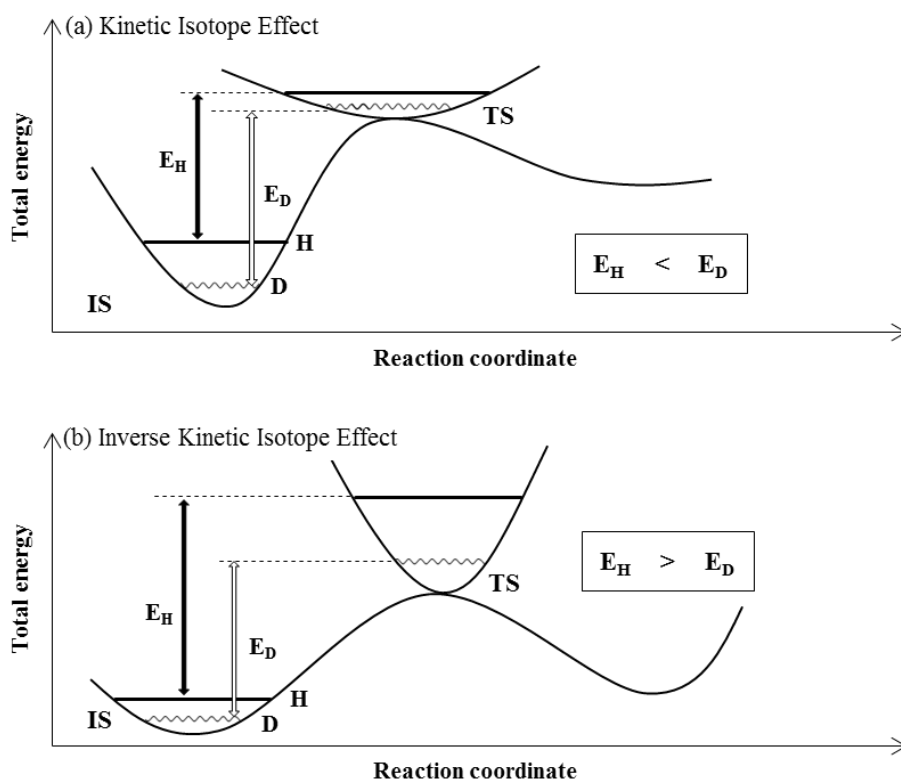


Fig. 3.30 Dependence of standardized material removal rates on Pt potential in (a) 0.1M KOH in D<sub>2</sub>O and (b) 0.1 M KOH in H<sub>2</sub>O. In both case, the highest material removal rate is observed at -0.1 V.

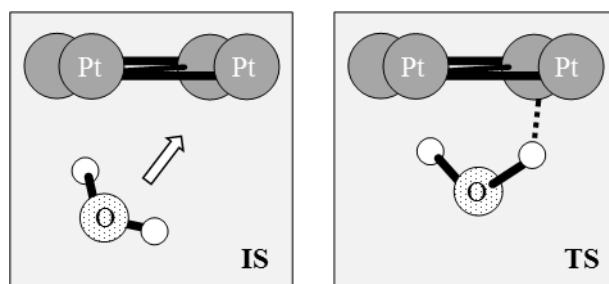


**Fig. 3.31** Relationship between standardized material removal rates (MRRs) and Pt potential. Black plots show the results in the case of D<sub>2</sub>O, which is the same values as shown in Fig. 3.29. White plots show the results in the case of H<sub>2</sub>O, which is standardized again by multiplying the values, which is shown in Fig. 3. 30, by the difference of MRRs between D<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>O at 0.6 V ( $MRR_D/MRR_H$  at 0.6V  $\approx$  1.2).

比較するため、1つのグラフ内に整理したものを **Fig. 3.31** に示す。極大値を比較すると重水が純水の約 3.6 倍の加工速度を示すことがわかる。つまり、触媒表面を電氣的に制御した場合においても加工速度は重水中で速くなることが示された。重元素を用いた場合、反応速度の低下が確認されるのが一般的な同位体効果として知られるが、反応の遷移状態において結合のポテンシャルカーブが急峻になるような場合では逆同位体効果 (inverse kinetic effect, IKIE) が確認されることがわかっている<sup>31, 32</sup>。KIE, IKIE それぞれが確認されるような反応系でのポテンシャルカーブを **Fig. 3.32** に模式的に示す。なお、誤解のないよう記すが、**Fig. 3.32** では理解を容易にするため、実際の KIE, IKIE で議論される微小なエネルギー差を誇張して表現している。一般に、ある反応の活性化エネルギーとはその反応の始状態、遷移状態での零点エネルギーの相対差から見積もることが可能である。CARE 法では Pt 上への水分子の解離吸着、プロトンの移動による結合の開裂という 2 つの素反応が存在する。前者の始状態、遷移状態にとると想定される原子配置を模式的に **Fig. 3.33** に示すが、遷移状態においては水素原子に対する空間拘束が厳しくなると考えられる。こうした構造変化に起因してポテンシャルカーブは始状態よりも急峻になると予想され、重水を用いることで活性化エネルギーが減少したと考えた。さらに、後者の場合、溶液中のプロトンの輸送反応では KIE が確認されるとの報告があり<sup>33</sup>、今回確認された IKIE の原因とは考えにくい。つまり、今回観察された IKIE は水の解離吸着過程に由来するものであり、この反応こそが純水 CARE における律速反応であると考えられる。

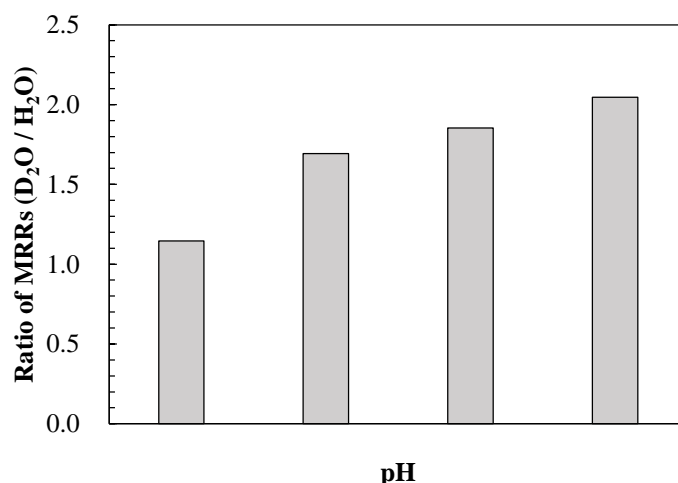


**Fig. 3.32** Illustration that the reaction rate exchange between H and D derivative on the basic zero point energy differences on the electron energy surface in the case of (a) isotope kinetic effect and (b) inverse kinetic isotope effect are observed. For deuterium, the zero point energies are illustrated with curly line, while zero point energies for hydrogen are illustrated with bold lines.



**Fig. 3.33** Illustration of atomic configurations of initial state and transition state of dissociative adsorption of water molecule on Pt.

さらに、加工液 pH を変化させ、重水、純水による加工速度差を詳細に評価した。加工条件は **Table. 3.7** と同様とした。酸性溶液は  $\text{HNO}_3$  を、塩基性溶液は  $\text{KOH}$  を用い、pH 調整を行った。得られた加工速度から算出した純水系、重水系での加工速度比を **Fig. 3.34** にまとめる。重水系での加工速度を純水系での加工速度で割ることで比を算出した。なお、グラフ内の pH5.5 は純水、重水そのもので評価した場合の結果 (**Fig. 3.29**) から同様に算出した。酸性溶



**Fig. 3.34** The dependence of the ratio of the material removal rates in D<sub>2</sub>O, which were divided by those in H<sub>2</sub>O, on the pH of the etchant. The pH were fixed to be 1 and 3 by HNO<sub>3</sub> and to 13 by KOH. The pH of H<sub>2</sub>O or D<sub>2</sub>O themselves were about 5.5.

液中でも前述の結果と同様，加工速度比は1以上となり，IKIEが確認された．また，重水と純水との加工速度比は pH が高くなるほどに大きくなることがわかった．前述の通り，純水 CARE における律速過程は水分子の解離過程にあると考えの上に立ち，この差を以下の様に考察する．3-5-3 にて議論したが，弱酸溶液中で加工速度が向上する現象は材料除去反応において実際に結合を切断する H<sup>+</sup> の総量が増加したことが原因であると考察した．また，3-5-4 の溶存イオン種の評価から，弱酸中よりも強酸中での加工速度が低い原因はカウンターイオン種の吸着が原因であると考えている．つまり，カウンターイオン種の吸着を考慮しない場合，H<sup>+</sup> の総量が多いほど加工速度は向上すると考えて良いといえる．酸性などの低 pH 溶液中でも勿論，水分子の解離吸着過程の IKIE の影響を受けていることは **Fig. 3.34** から明らかであるが，それに加え，H<sup>+</sup>，あるいは D<sup>+</sup> が増加することでプロトン移動過程において観察される KIE の影響が大きくなった結果，加工液 pH が下がるほどに加工速度比が小さくなったと考察した．このような“加工速度はプロトン移動の反応頻度に依存する”といった議論は，“材料除去反応の律速過程は水分子の解離過程である”という直前の考察と矛盾するようにも捉えられるが，純水 CARE の材料除去反応は水分子の解離吸着反応，プロトン移動反応の2段階の反応が連続して起こりうる時にのみ完了する．つまり，反応界面近傍にいくら多くのプロトンが存在しようとも水分子の解離吸着反応が完了しない限り材料除去は進行しえないといえ，前述の考察とも矛盾しない．本結果は3-5-3 にて議論した加工速度の加工液 pH 依存性に対する考察を強く裏打ちするものであり，また，前節で述べた計算結果ともよく符合するといえるが，反応過程での振動モード解析など，さらなる議論を進めるにはより詳細なシミュレーション解析を進める必要がある．しかし本結果は，今までの各種特性評価で示されていた“触媒表面への吸着物が反応を阻害する”という考察や，“解離によって生成された分子が支配的な反応種である”といった考察ともよく符合する妥当性の高い評価であるといえる．

## 3.6 加工中に進行する触媒被毒現象

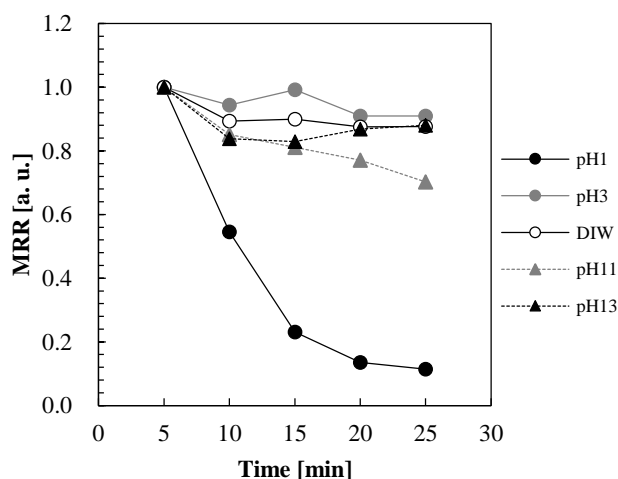
### 3.6.1 概要

石英硝子基板を用いた加工特性評価を進めるうちに、加工時間が経過するにしたがって加工速度が低下する現象が観察された。本現象は加工後生成物の Pt 上への残留（触媒被毒）が原因であると考えられる。こうした触媒被毒要因に対し Pt 上へ吸着した水素原子による結合開裂反応を利用した被毒解消反応が可能であると予測し、これを提案した。具体的な手段として、水の電気分解を利用した電気化学的制御による Pt 表面の水素吸着の促進（電気化学的手法）、溶存水素濃度を向上させることによる触媒表面への水素吸着の促進（水素水）の2手法を詳細に調査した。

### 3.6.2 触媒被毒

各種 pH 溶液を用い、石英硝子基板に対して純水 CARE を連続的に適用した場合に **Fig. 3.35** に示すように加工液によらず時間が経過に伴う加工速度の低下が確認された。加工条件は **Table 3.9** に示す通りである。触媒膜には剥離などの機械的消耗は確認されなかったことから、加工後生成物による触媒被毒が原因であると予想した。第4節では石英硝子の材料除去過程において、ステップ端 Si を固定する3本の結合のうち1本目の Si-O 結合の開裂反応を対象とした議論を展開したが、3本全ての結合に対し同様の開裂反応が進行した終状

Table 3.9 Processing conditions	
Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	HNO <sub>3</sub> , pure water, KOH
Catalyst	Pt



**Fig. 3.35** Dependence of material removal rates on processing time in different pH etchants; HNO<sub>3</sub> solution (pH1 and 3), pure water, KOH (pH11 and 13).

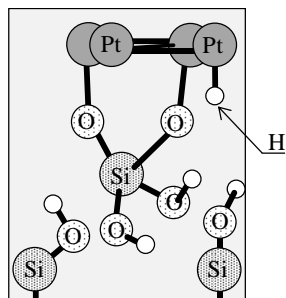


Fig. 3.36 Illustration of atomic configuration near topmost Si after the cleavage of Si-O back bonds.

態として想定される原子配置のイメージ図を **Fig. 3.36** に示す．このように，材料除去が進行しきった場合に加工後生成物 ( $\text{Si}(\text{OH})_x$ ) は O 原子を介して Pt 上に固定され，触媒被毒要因となると考えた．pH13 溶液において加工速度に安定化傾向がみられたのは，ケイ酸の塩基性溶液に対する溶解性によるものであり<sup>2</sup>，加工後生成物が加工液中に十分に拡散した結果であると考えられる．こうした被毒要因はクラスターサイズが大きいこともあり基板と触媒の相互摩擦による物理的作用によってある程度除去されると期待できるが，本質的には加工を続けるほど積算的に増加し，加工速度は低下し続けることが危惧される．

### 3.6.3 被毒物解消手法の検討

各種被毒解消手法を検討した．加工速度の低下が顕著であった  $\text{HNO}_3$  (pH1) 溶液を加工液として用い，加工を5分行うごとに以下の洗浄を実施した．洗浄手法は，ケイ酸に対して高い腐食作用を有する HF 溶液中への浸漬，超音波洗浄<sup>34,35</sup>の2種類を検討した．洗浄時間はそれぞれ1分，2分とした．また，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 (KAJIO, ハイメガソニック, 950 Hz) を使用した．洗浄可能単位は  $\phi 6 \text{ mm}$  の領域であった．加工を3回行った場合の加工速度の時間推移を **Fig. 3.37** に示す．どちらの手法でも加工速度の安定化傾向が確認された．さらに，超音波洗浄を実施した場合には加工速度の向上も確認できる．これは Pt 表面に存在した有機汚染をはじめとする各種反応阻害要因が除去されたことによると考えられる．このように有効な被毒解消手法を発見したものの，HF 溶液の使用は作業環境上望ましくないことや超音波洗浄の洗浄可能領域が小さいことなどを考慮すると大口径基板の加工等には適用が困難といえ，更なる洗浄手法の検討が必要である．



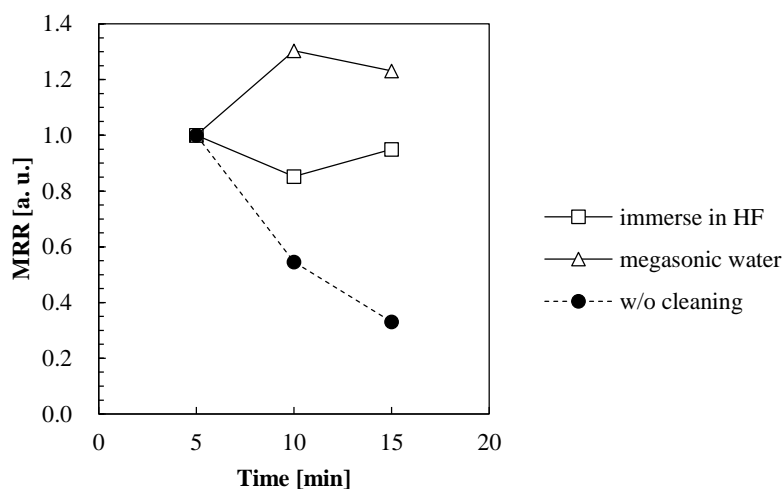
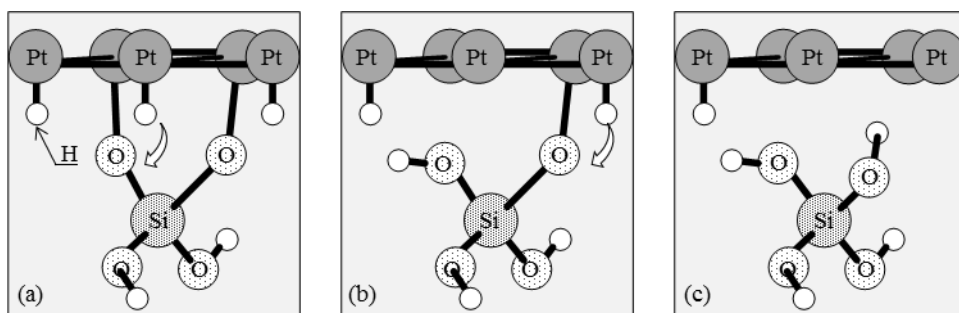


Fig. 3.37 Dependence of material removal rates on processing time by using different cleaning methods; white square: HF cleaning, white triangle: megasonic cleaning, and black spot: w/o cleaning.

### 3.6.4 水素終端化反応を利用した触媒被毒解消手法の提案

時間経過に伴って加工速度は低下するものの、完全に加工が進行しなくなるという例は確認されておらず、加工雰囲気下で被毒反応とその除去反応は平衡状態に達すると考えられる。もちろん、基板と触媒間の摩擦などの物理的作用による除去反応は進行していると考えられるが、拡散などの化学的作用による被毒物の溶解も同時に進行していると予想した。

Fig. 3.36 に示したような被毒物が加工液中へと溶解した場合、加工液 pH により差異はあるがその大部分は  $\text{Si(OH)}_4$ 、もしくは  $\text{SiO(OH)}_3^-$  といった形で存在すると考えられる。また、燃料電池などの研究分野では一般に Pt はその表面において水素吸着が容易に進むことが知られており<sup>36-40</sup>、また、その原子サイズが十分に小さいことから空間的拘束をあまり考慮することなく移動反応が進行しうる。さらに、CARE 法の材料除去過程でも  $\text{H}^+$  の移動による結合開裂反応の妥当性は十分に示されていた。以上の事実から、被毒物の除去反応は Pt 表面に吸着した  $\text{H}^+$  の移動によって進行していると仮定した。想定反応の原子イメージを Fig. 3.38 に示す。  $\text{H}^+$  のまわり込みによって被毒物と Pt 間の結合が切断され、除去反応を促すと考えた。しかし、実験結果から明らかな様に、Pt 上に自然と吸着する  $\text{H}^+$  は被毒を除去するには不十分であるといえる。そこで、積極的に Pt 表面に  $\text{H}^+$  を吸着させるために水の電気分解を利用した電気化学的制御による Pt 表面の水素吸着の促進（電気化学的手法）、溶存水素濃度を向上させることによる触媒表面への水素吸着の促進（水素水）の 2 手法を調査した。

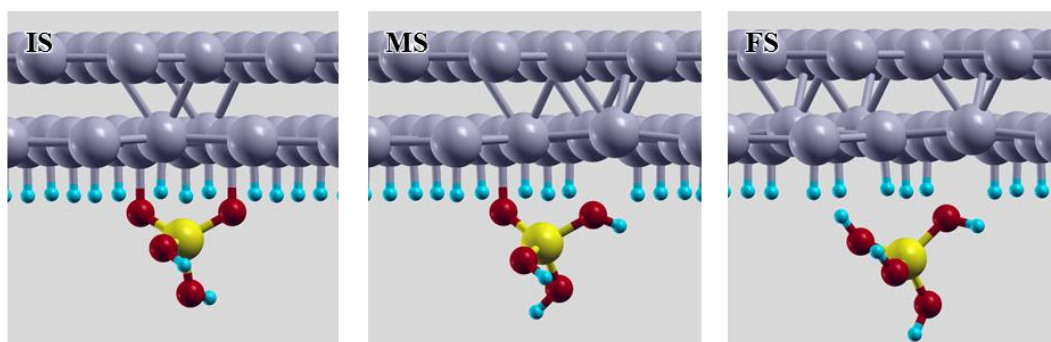


**Fig. 3.38** Illustration of reaction pathway of removal of surface adsorbate ( $\text{Si(OH)}_x$ ) on Pt, i.e., cleavage of a bond by a proton transfer to Pt surface. The images of (a) and (b) show the first Si–O bond cleavage. (b) and (c) show the same reaction pathway as (a)–(b) for the second bond.

### 3.6.5 第一分子動力学に基づいた

#### 吸着水素による被毒除去反応過程の解析

想定反応に存在する活性化エネルギー値を評価することで、洗浄手法としての妥当性を評価した。計算には第4節と同じ、Pt (111) 面、 $\text{SiO}_2$  ( $10\bar{1}1$ ) 面が対向しているモデルを使用した。吸着水素の影響をより明確にするため、Pt (111) 面は全て水素終端構造とした。Fig. 3.38 に示した想定反応経路に合わせ、構造最適化計算を行った。IS, MS, FS に相当する原子モデルのスナップショットを Fig. 3.39 に示す。なお、エネルギー的な安定性から吸着水素の結合は架橋構造ではなく、単一結合による on top 構造とした<sup>41</sup>。本反応に対し、NEB 法を用いた収束計算を行った結果、得られたエネルギー遷移図を Fig. 3.40 に示す。1 本目の結合の開裂反応では活性化エネルギーは 0.18 eV、2 本目の結合の開裂反応では活性化エネルギーは 0.28 V であった。本結果から、想定反応に存在するエネルギー障壁は十分に小さく、吸着水素による触媒被毒解消反応の妥当性が示された。



**Fig. 3.39** Snapshots of removal of surface adsorbate ( $\text{Si(OH)}_x$ ) from Pt.

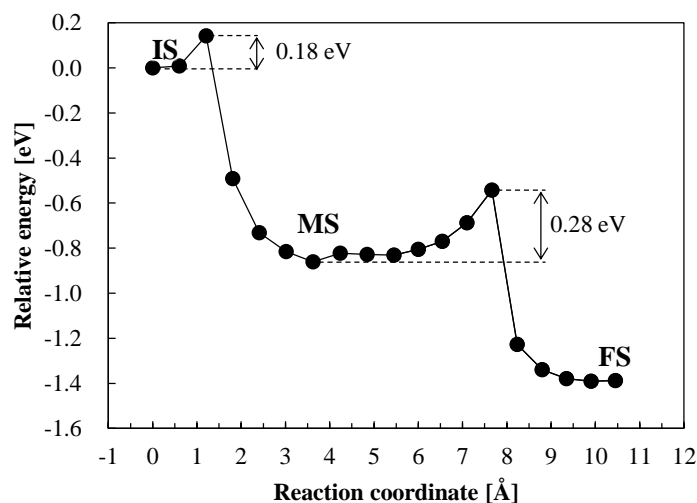


Fig. 3.40 Energy diagram of activation energies along steps shown in Fig. 3.39.

### 3.6.6 水の電気分解を利用した Pt 水素終端化

水の電気分解による電極表面への水素吸着反応の利用を提案する。加工速度の低下が顕著にみられた  $\text{HNO}_3$  (pH1) 溶液を加工液とし、基礎実験装置を用いて評価した。被毒解消処理を行うとき、Pt 表面に十分に水素吸着を進行させるため、触媒電位は 0.2 V とした。また、加工液中での自然電位は 0.84 V であった。加工条件を Table 3.10 に示す。まず水素吸着処理を行わずに連続して 3 回加工を行った後、5 分間の電位制御を行い、その後再び連続して 2 回の加工を行った。加工速度の時間推移を Fig. 3.41 に示す。処理を行わなかった 3 点では加工速度は時間経過に伴って低下しているが、水素吸着処理を行うことで加工速度は初期値を僅かに上回るまでに回復した。処理後に加工速度が初期値を上回ったのは、有機汚染をはじめとする外的な反応阻害要因が被毒物もろとも除去されたことによると考えられる。なお、こうした被毒物の除去反応が電極表面の吸着状態の変化のみに起因するものではなく、吸着水素による結合の開裂反応の促進に起因することを確認するため、触媒電位を 1.0 V (酸素吸着電位) に制御し、加工速度の推移を評価した。同図に結果を示すが、酸素を吸着させた場合には加工速度の回復は確認されなかった。以上のことから、Pt 上の  $\text{H}^+$  が移動することで加工生成物をはじめとする外的な触媒被毒物と Pt との結合を開裂させることが可能であると考えられる。

Table 3.10 Processing conditions

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	HNO <sub>3</sub> (pH1)
Catalyst	Pt

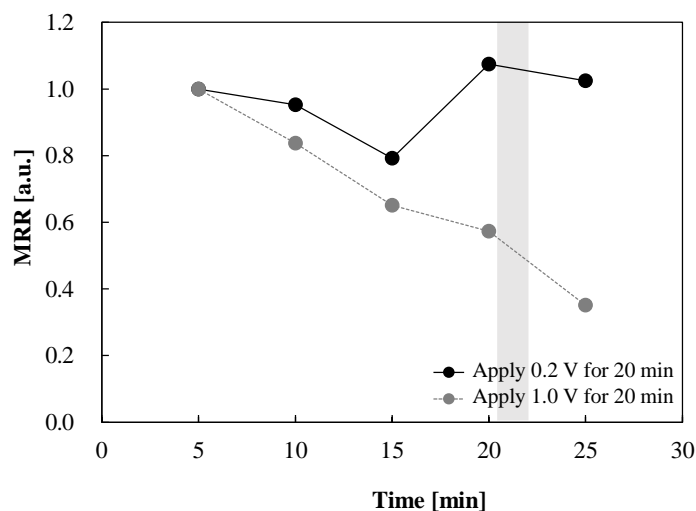
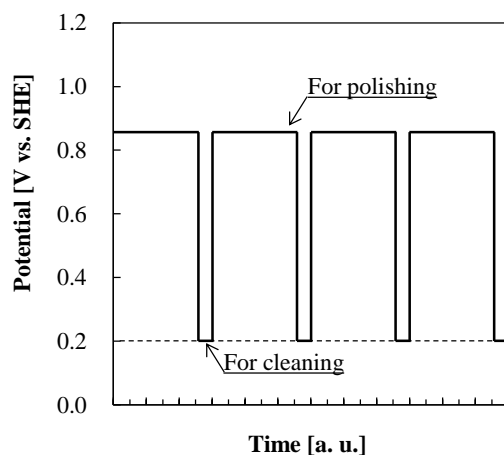


Fig. 3.41 Dependence of material removal rates on processing time. A potential of hydrogen adsorption (black spots) or oxygen adsorption (gray spots) is applied for cleaning for 20 min before the 4th process.

電気化学的な被毒解消法はセットアップの変更や加工液の入れ替えなしに被毒物を除去できるという利点がある。つまり、加工と並行した被毒除去処理が可能であると考えられる。しかし、第5節5項に記した通り、水素吸着が進行すると触媒の活性サイトが被覆され、加工はほとんど進行しなくなる。そこで、断続的に水素吸着電位に制御することで加工と被毒解消の両立を試みた。具体的には Fig. 3.42 に示すように矩形波状に電位を変化させることで被毒解消と加工を両立させて加工速度の安定化を目指した。加工を目的として自然電位に5分間、被毒除去を目的として0.2 Vに1分間電位を制御し、これを90分の間繰り返した。加工条件を Table 3.11 に示す。実験は平坦化装置を用いて実施した。Fig. 3.43 に加工速度の時間推移を示す。同一条件下で洗浄処理を行わずに加工を行った場合の加工速度は 27 nm/h であるが、洗浄処理を両立させた場合、実質加工時間は 5/6 になるにも関わらず、加工速度の平均値は 30 nm/h となり、加工能率自体にも改善が確認された。正味の加工時間で評価すると加工速度は 36 nm/h になり、約 1.3 倍にまで向上している。通常、加工速度として算出するのは Fig. 3.35 に示したように刻々と低下していく加工速度を平均化した数値であり、既に被毒が進んだ触媒によって得られた加工速度を含んでいる。一方、今回のように被毒物が繰り返し除去されるような場合、触媒の活性サイト数は多い状態にキープされ、平均値である加工速度に向上がみられたと考えられる。このように電気化学的手法の有意性が十分に示されたが、

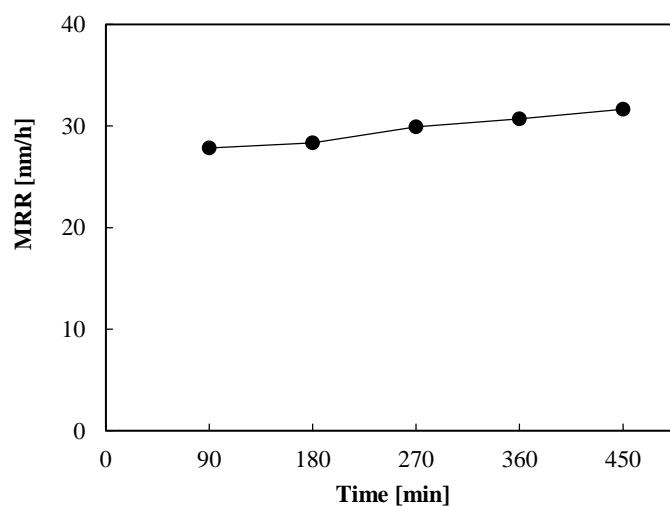
電氣的制御を行うには電解質を溶解させる必要があり、触媒表面への吸着などを考慮した場合に理想的とはいえない。なお、以上のことから、加工が始まると同時に触媒被毒も始まっていると推測することができ、加工生成物や人為汚染などの外的な触媒への吸着物もまた、CARE 法の材料除去を妨げると考えられる。



**Table 3.11 Processing conditions**

Sample	silica glass
Processing pressure	50 hPa
Relative speed	5.2 cm/s
Etchant	HNO <sub>3</sub> (pH1)
Catalyst	Pt

**Fig. 3.42** Current waveform, which is continuously applied during CARE process.



**Fig. 3.43** Dependence of material removal rates on processing time w/ applying rectangular voltage, of which wave form is shown in Fig. 3.42, to clean catalyst surface.

## 3.6.7 水素水による被毒解消

電解質を添加せずに被毒を解消する手法として水素水を提案する。純水に任意の分圧で水素ガスを溶解させることで水素水を製造し、Pt 上への水素の吸着反応を促し被毒物の除去を図る。溶存水素量などのパラメータを制御するため、中空糸気体透過膜 (DIC, SEPAREL EF-002A-P) を用いた水素水製造装置を自作した。概略図を Fig. 3.44 に示す。バルブ操作によって水素水は製造、洗浄を切り替えることが可能である。水素水を常に 3.5 L/min で循環させる機構となっており、濃度を一定に保つことが可能である。水素水製造工程ではまず、真空ドライポンプを用いて気体透過膜内を真空に引き、酸素や窒素などの溶存気体を十分に脱気する。溶存気体の分圧は圧力計によって確認することができる。十分に脱気した後、気体透過膜内に水素ガスを流し込み、任意の分圧で水素水を製造する。

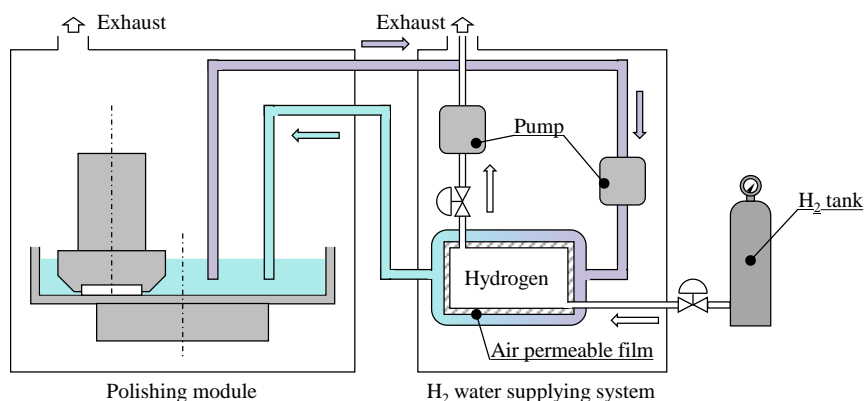


Fig. 3.44 Schematic diagram of H<sub>2</sub> water supplying system connected to polishing machine.

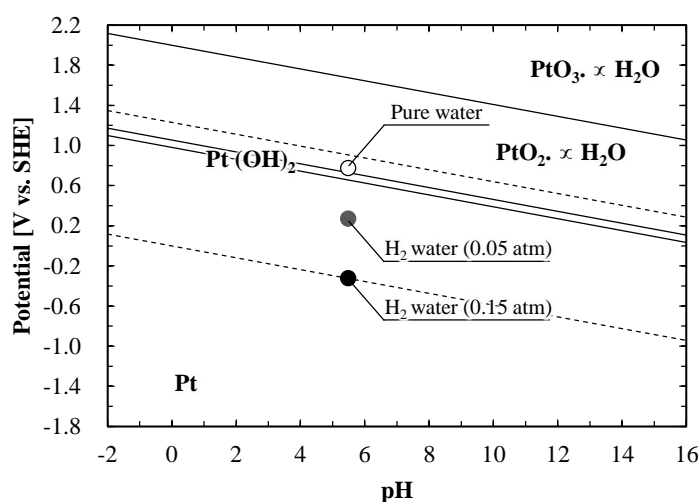


Fig. 3.45 Pourbaix diagram of Pt<sup>42</sup>

まず本装置を用いて製造した水素水中で Pt の自然電位を評価した。平衡とみなせる電位に落ち着くまで 15 分間のインターバルを設けた。純水の自然電位は約 0.78 V であったが、分圧を 0.05 atm, 0.15 atm として製造した水素水中では、自然電位はそれぞれ 0.27 V と -0.31 V であった。Fig. 3.45 に Pt の pH-電位図示すが<sup>42</sup>、いずれも電位は負方向にシフトしており、Pt 上の水素吸着が進行していると考えられる。水素を溶解させた場合にも溶液 pH はほぼ中性であり、水素イオン濃度の増加は確認されなかった。

水素水の被毒解消作用を評価するため、Table 3.12 に示す条件で加工実験を行った。洗浄の時間依存性を無視するため、加工時間 10 分に対し、洗浄時間は 180 分とした。10 cm/s で回転するパッドに対し、パッド内の基板接触部に直接水素水を掛け流し、これを洗浄処理とした。水素水はそれぞれ 0.05, 0.15, 0.25 atm の水素分圧で製造し、比較のため超純水による流水洗浄も実施した。洗浄終了後は毎回、新たな純水を加工槽に注ぎ、水素水の影響のない雰囲気下で加工を行った。加工速度の時間推移を Fig. 3.46 に示す。流水洗浄, 0.05, 0.25 atm の水素水による洗浄では加工速度に改善はなく、0.15 atm で製造した水素水を用い洗浄処理を行うと加工速度が安定化していることがわかる。この時、0.05 atm, 流水洗浄で加工速度の回復がみられなかった原因は供給水素量が不十分であったことが原因であると考えた。一方、0.25 atm で洗浄を行った際、Pt 膜の剥離を確認しており、そのために加工速度が低下したと考えられる。膜の剥離は Pt の水素脆化<sup>43, 44</sup>によると予想される。

被毒解消処理としての有効性の示された 0.15 atm の水素水を用い、洗浄時間を 5 分とした場合の加工速度の時間推移を調査した。結果を Fig. 3.47 に示す。多少のバラつきこそあるが、加工速度は安定化されたことが確認できる。以上の結果から、水素を加工液中に溶解させることでも被毒物の除去反応が進行するといえ、加工液の種類を問わず、外的要因による触媒上の被覆を解消し、活性サイト数を増加させることが可能であると示唆された。

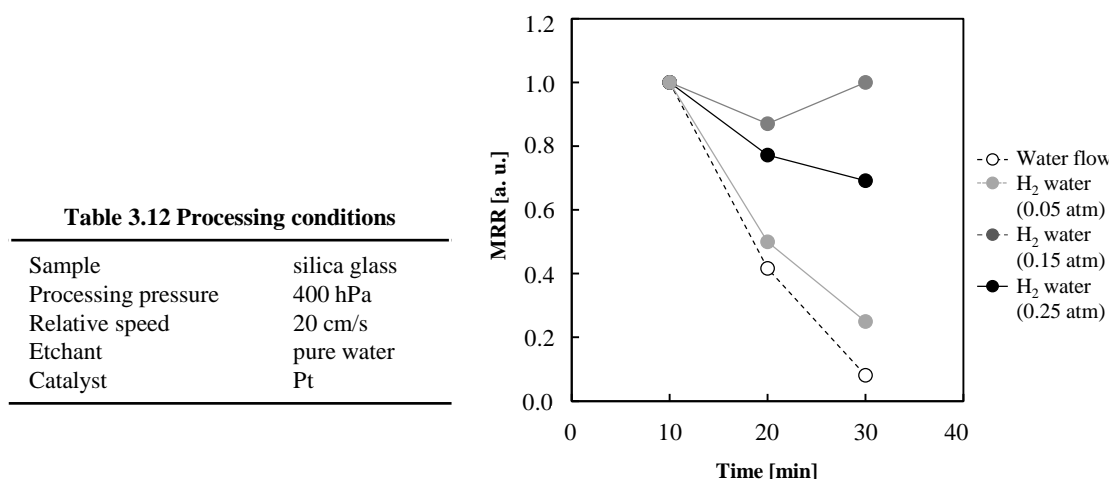
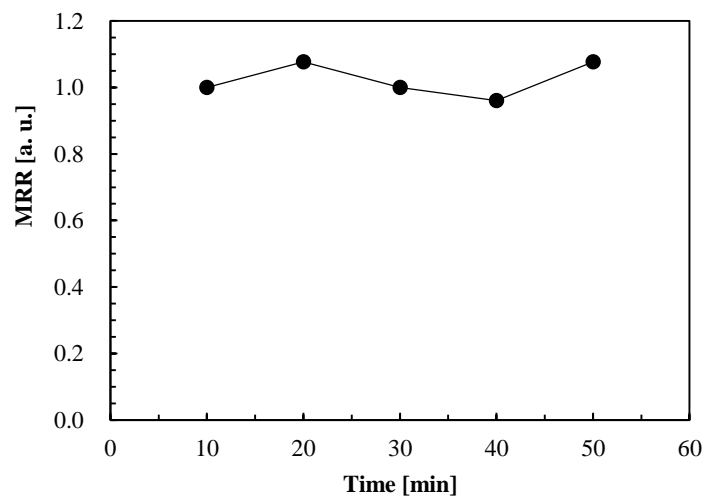


Fig. 3.46 Dependence of material removal rates on processing time w/ and w/o H<sub>2</sub> water cleaning.



**Fig. 3.47** Dependence of material removal rates on processing time w/  $H_2$  water cleaning, which is produced under partial pressure of  $H_2$  was 0.15 atm.

水素の Pt 上への吸着量を定性的に評価するため、電気化学的手法との比較実験を実施した。電気化学的手法の評価を行った際と加工雰囲気揃えるため、 $HNO_3$  (pH1) 溶液中に水素を溶解させ、水素水による被毒解消効果を評価した。加工条件は **Table 3.12** のものを使用し、水素水は 0.05, 0.15 atm の分圧下で製造した。また、加工時間を 10 分、洗浄時間を 5 分とし、洗浄終了後は毎回、新たな  $HNO_3$  溶液を加工槽に注ぎ、水素水の影響のない雰囲気下で加工を行った。加工速度の時間推移を **Fig. 3.48** に示す。いずれの場合も被毒物は除去される傾向にあり、0.15 atm の場合では加工速度の安定化傾向が確認された。実験に用いた水素水に加え、0.05–0.35 atm の間で 0.05 atm 刻みで水素水を製造し、各水素水中での自然電位を評価した結果を **Table 3.13** に示す。分圧を 0.15 atm 以上にした場合、電位はいずれも約  $-0.3$  V に収束することがわかった。分圧を 0.05 atm にした場合も  $HNO_3$  溶液中の自然電位 (0.88 V) と比較すると Pt の電位は十分に低下しており、0.22 V に漸近するように低下していた。これは 0.05 atm の水素水による被毒解消率が低いながらも観察できた結果とも符合する。なお、0.05 atm の水素水の場合も掛け流し時間を十分にとることで完全な被毒物の除去が可能であると予想でき、Pt の水素脆化を考慮すると、被毒量と溶存水素量、掛け流し時間といった 3 つのパラメータを用途に応じて最適化する必要があると考えられる。



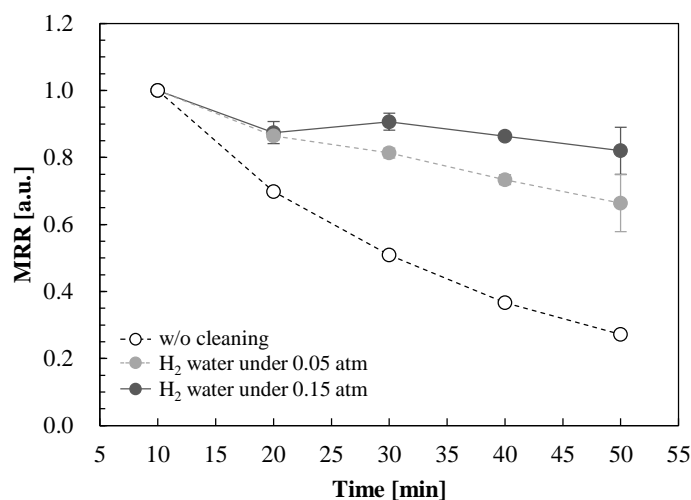


Fig. 3.48 Dependence of material removal rates on processing time w/ and w/o H<sub>2</sub> water in HNO<sub>3</sub> (pH1).

Table 3.13 Open circuit potentials of Pt in H<sub>2</sub> water

Partial pressure [atm]	Potential [V vs. SHE]
0.05	0.26
0.10	0.15
0.15	-0.31
0.20	-0.31
0.25	-0.31
0.30	-0.31
0.35	-0.31

## 3.7 各種光学硝子への適用

### 3.7.1 背景，概要<sup>2-4</sup>

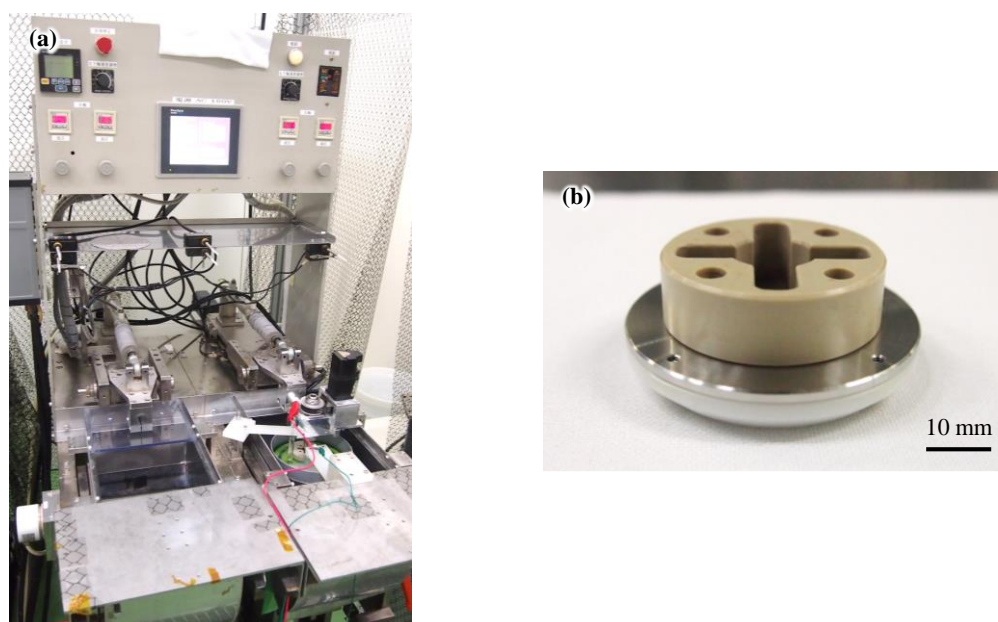
光学硝子とは主にカメラや望遠鏡，顕微鏡に用いられるレンズやプリズムの材料となる硝子の総称である．その光学的特性における種類の多さと高い透明度，均質性を特徴とする．光学硝子はその多くの場合，光の屈折を利用して像の拡大，縮小を行うが1枚のレンズのみでは球面収差や色収差などの収差の影響で十分な結像が得られない．詳細は参考文献をはじめとする光学の専門書に譲るが，このような収差を補正するには高屈折率低分散の凸レンズと低屈折率高分散の凹レンズの組み合わせが必要になる．また，その補正の度合いは組み合わせるレンズの枚数が多いほどに正確なものとなっていく．このような背景があり，光学硝子はその種類を膨大なものとさせながら発展を遂げてきた．こうした材料本来の物性

### 第3章

を生かしたレンズの作製には高精度研磨は必要不可欠であるが、従来の遊離砥粒を用いる研磨手法では機械的作用による加工変質層の影響でマイクロな領域まで規定された高精度表面の作成は困難である。本節では代表的な光学硝子材料に対し、純水 CARE を適用することでその加工特性を評価した。また、実用化を視野に入れ、能率を重視した新たな研磨装置を導入した。

#### 3.7.2 装置構成

今まで登場した加工装置はいずれも加工液の溜め込みを前提とした研磨装置であったが、本章では新たに、加工液を掛け流し、基板と研磨パッドを高速回転させることの可能な新たな平坦化装置を導入した。以降基礎平坦化装置と記述する。加工装置、及びサンプルホルダーの外観図を **Fig. 3.49** に示す。基本的には従来装置同様、CMP などの一般的な研磨装置と同様の機構であり、スラリーに代わり加工液を触媒パッド表面へとかけ流し、廃液する仕組みとなっている。簡単のため、加工圧力は基板裏面からの加重制御とした。試料、触媒パッドの回転数は 20–1800 rpm（相対速度換算：5–470 cm/s）まで使用可能であり、1 rpm ごとに調整可能である。研磨パッドサイズは  $\phi 120$ –190 mm、基板サイズは  $\phi 35$  mm 及び 2 inch 基板に対応可能である。研磨パッドは、厚さ約 1 mm の九重電気株式会社製の発砲ポリウレタン樹脂（NFP05, JIS-A: 74, 平均発泡径: 200  $\mu\text{m}$ ）上に Pt 薄膜を成膜することで作製した。



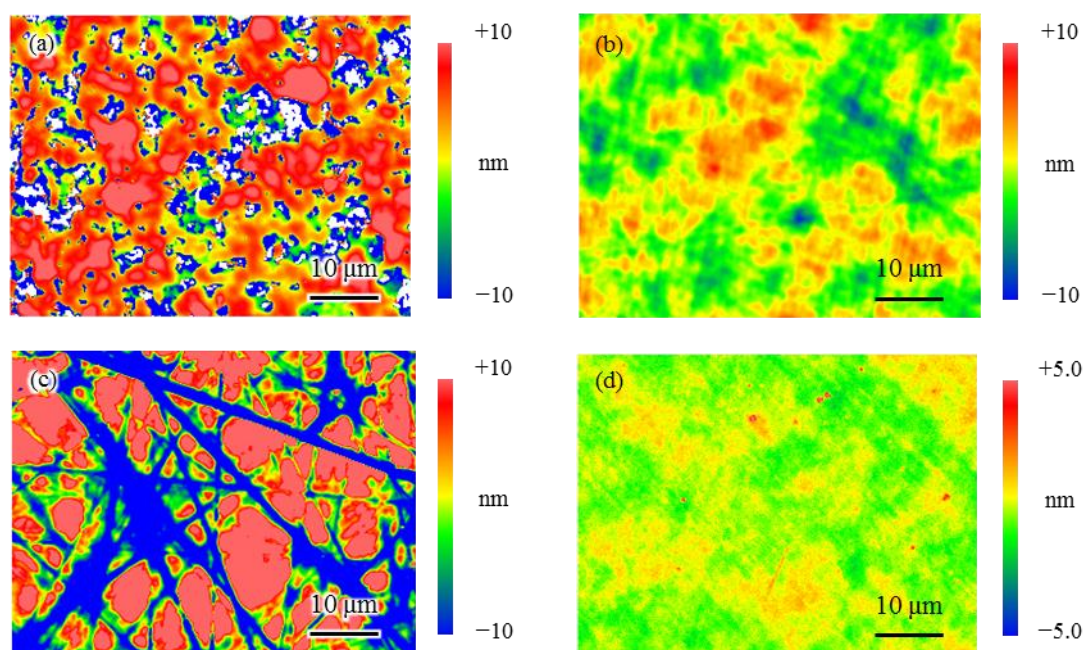
**Fig. 3.49** (a) Photo of polishing machine with a small polishing pad with a diameter of 120–190 mm and (b) sample holder with a diameter of 35 mm. Sample holder is hold via large needle for flexion axis and pressure is controlled by load.

### 3.7.3 加工特性面評価

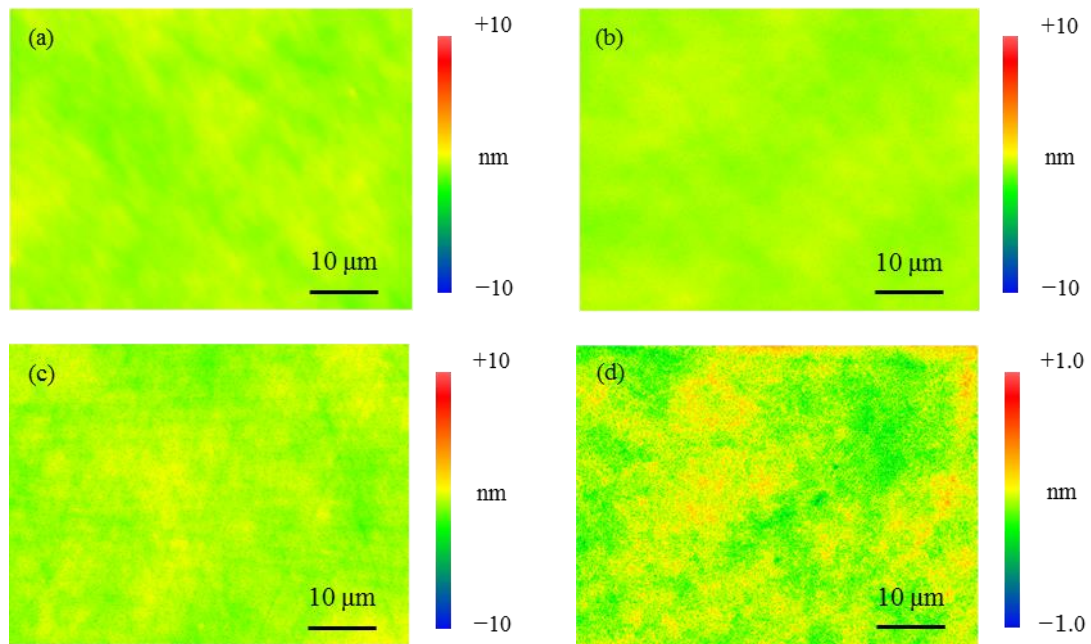
加工条件を **Table 3.14** に示す。加工基板はオハラ社製のランタン系硝子 (S-LAM-55)、フツリン酸系硝子 (S-FPL-51)、バリウム系硝子 (S-BSM-14)、及び石英硝子を使用した。それぞれの加工前後の走査型白色干渉計像を **Fig. 3.50**, **Fig. 3.51** に示す。石英硝子では加工前から比較的平滑な面が実現されているがスクラッチの残存が確認でき、他 3 種の光学硝子基板では加工変質層の残存が顕著に確認できる。純水 CARE を適用した結果、平坦度は飛躍的に改善されることが示された。FPL 基板では多少の研磨痕の残留が見て取れるが、これは研磨パッドの発砲部がバリののように作用したこと、及び硝材自体が比較的軟質であったことが原因と考えられ、材料に応じたパッド母材の選定が必要と考えられる。なお、粗

**Table 3.14 Processing conditions**

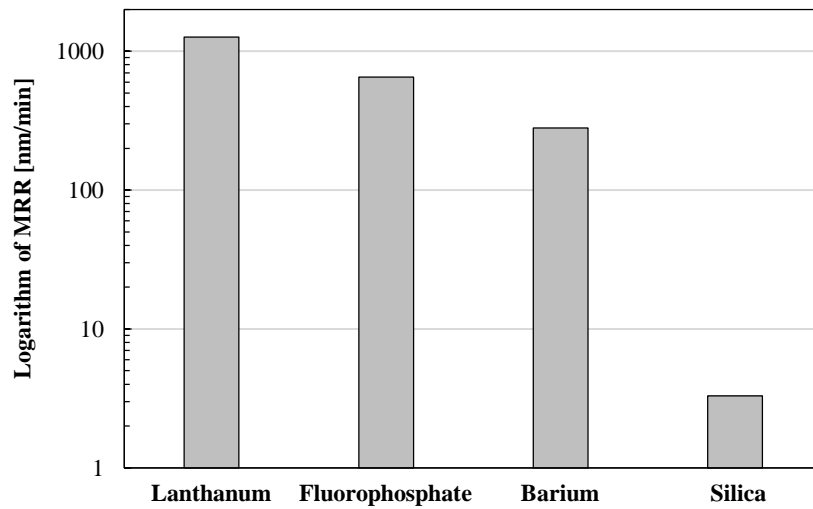
Sample	lanthanum glass (S-LAM-55), fluorophosphate glass (S-FPL-51), barium Glass (S-BSM-14), silica glass
Processing pressure	260 hPa
Rotational speed	157 cm/s
Etchant	pure water
Catalyst	Pt
Time	10 min



**Fig. 3.50** Pre-processed surface of (a) lanthanum glass; P-V: 1479 nm, rms: 134.2 nm, Ra: 88.9 nm, (b) barium glass; P-V: 16.34 nm, rms: 2.25 nm, Ra: 1.81 nm, (c) fluorophosphate glass; P-V: 656.9 nm, rms: 16.72 nm, Ra: 12.25 nm, and (d) silica glass; P-V: 21.89 nm, rms: 0.61 nm, Ra: 0.45 nm measured by scanning white light interferometer.



**Fig. 3.51** Processed surface of (a) lanthanum glass; P-V: 1.96 nm, rms:0.23 nm, Ra: 0.19 nm, (b) barium glass; P-V: 1.44 nm, rms: 0.19 nm, Ra: 0.15 nm, (c) fluorophosphate glass; P-V: 3.54 nm, rms: 0.38 nm, Ra: 0.30 nm, and (d) silica glass; P-V: 1.01 nm, rms: 0.11 nm, Ra: 0.09 nm measured by scanning white light interferometer.



**Fig. 3.52** Removal rates differences of different optical glasses; lanthanum glass: 1265 nm/min, fluorophosphate: 652 nm/min, barium: 281 nm/min, and silica: 3.3 nm/min.

さ周期は可視光 ( $\lambda=360\text{--}830\text{ nm}$ ) の波長以下であり、光学レンズとしての性能には影響しないと考えられる。また、得られた加工速度を **Fig. 3.52** に示す。石英硝子基板と比較し、光学硝子基板の加工速度は非常に大きく、中でもランタン硝子では約  $1.3\text{ }\mu\text{m/min}$  という高能率加工が実現された。これは材料の結晶構造や構成要素から多分に影響を受けた結果であると考えられる。なお、本結果は純水 CARE が Si を骨格としない材料に対しても有効に作用することを示唆している。

## 3.8 結言

本章では従来の HF 溶液を使用した CARE 法に代わり、純水を加工液とした CARE 法，“純水 CARE”を提案，開発した。石英硝子をはじめとする各種酸化物材料に純水 CARE を適用し，その加工特性を評価した。さらに，第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションを行い，水晶の材料除去機構を解析した結果を記した。以下に第3章において得られた結果及び知見をまとめる。

1. Si に対する F<sup>-</sup>と OH<sup>-</sup>の求核性の類似から HF 溶液に代わり純水を加工液とする CARE 法（純水 CARE）を提案した。純水 CARE では材料除去反応が加水分解によって進行すると予想し，逆反応である水熱合成により生成される酸化物材料へと適用した。加工後の水晶基板表面には 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が実現されており，純水 CARE が酸化物材料に対して有効であることがわかった。
2. 第一分子動力学に基づいた計算機シミュレーションを用い，水晶に対する純水 CARE の材料除去機構を解析した。計算を行った反応経路は以下の通りである。ステップ端 Si に対し，Pt 上に解離吸着した水分子から OH 基が超価吸着することで Si の 5 配位構造を形成し，back bond である Si-O 結合が延長される。続いて，Si を終端していた OH 基からの H<sup>+</sup>の移動によって Si-O 結合が開裂される。これらの反応に対して NEB 法による収束計算を行った結果，活性化エネルギーは 1.0 eV 以下となることがわかった。
3. 各種評価実験を行うため，局所領域のエッチングを目的とした基礎実験装置を導入した。平坦化加工装置と比較し，効率的な評価実験が実施可能である。また，基礎実験装置及び平坦化実験装置に対し，三電極法に基づいた触媒電位制御機構を組み込んだ。
4. 石英硝子基板を用い，様々な加工条件下で純水 CARE の加工特性を評価した。加工液 pH を変化させた結果，弱酸領域，弱塩基領域にそれぞれ極値を持ち，最大で純水使用時の約 6 倍にまで向上することを示した。

### 第3章

5.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBr}$  溶液を用い、溶存イオンが加工速度に与える影響を調査した。加工液が異なる場合も pH に対する加工速度の依存性は類似することがわかった。しかし、同じ pH であっても加工速度は加工液種に依存して大きく異なった。こうした速度差は触媒表面へのカウンターイオンの吸着が大きく関連していると考察し、CV 測定などを実施することでその考察の妥当性を示した。
6.  $\text{HNO}_3$  (pH3), PBS (pH6.8), KOH (pH11) の加工液中で触媒電位を制御し、これに対する加工速度の依存性を評価した。加工速度は触媒電位に依存して大きく変化し、極大値を1つ持つ山型の依存性が示された。中性溶液中ではベアな金属表面が露出する電位で極大値をとるが、酸性溶液では極大値をとる電位は酸素吸着側にシフトしており、塩基性溶液中では水素吸着側にシフトすることがわかった。これは加水分解反応における反応種 ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) のバランスが原因であると考えられる。
7. 分子の解離反応に対して触媒作用を有する遷移金属の中から、Pt に代わる触媒材料の検討を行った。d 軌道に空きのある Ni, Pt では加工が確認され、d 軌道が閉殻である Au では一切加工が進行しなかったことから、d 軌道占有率が加工特性に多分な影響を与えることが示唆された。さらに、Au と Pt の加工速度差を計算機シミュレーションから評価し、CARE 法における触媒作用を詳細に調査した。その結果、CARE 法における触媒作用は反応系の安定化にあり、また、触媒の活性領域は表面極近傍に制限されていることを示す計算結果を得た。
8. 重水を加工液に用い、石英硝子の加工速度を評価した。加工速度は重水中で純水中の約 2-4 倍になることを示した。さらに 0.1 M の KOH を添加した加工液を作製し、触媒電位を制御して加工速度を評価した。ともに -0.1 V 近傍で極大値をとり、加工速度は重水中で純水中の約 2.4 倍となった。これらは Pt 表面への水の解離吸着反応における逆同位体元素効果が原因であると考えられる。こうした結果は純水 CARE の律速反応が水の解離吸着過程に存在することを示唆しているといえる。
9. 石英硝子の加工において経時的な加工速度の低下現象が確認されることを示した。原因は加工生成物による触媒被毒であると予想し、加工終了毎に HF 溶液、超音波洗浄を適用した。洗浄を行うことで加工速度は安定化しており、被毒物の除去に成功したと考えられる。また、上述の手法が有効であったことから被毒要因は石英硝子を加工することで生成される  $\text{Si}(\text{OH})_x$  であると考えられる。

10. Pt 表面の吸着水素による被毒物の除去を提案した. NEB 計算結果から, 反応経路内に存在する活性化エネルギーは十分に小さく, 被毒物と Pt との間にある結合は水素によって容易に切断されることが示された.
11. 具体的な洗浄手法として, 水の電気分解を利用した Pt 表面への水素吸着の促進, 及び水素水による洗浄の2つを評価した. いずれの手法も十分な洗浄作用を示し, 加工速度の回復, 安定化が可能であることを示した.
12. 各種光学硝子材料に対し純水 CARE を適用し, その加工特性を評価した. 石英硝子基板と比べ, 光学硝子基板では飛躍的に高い加工速度が実現可能であることを明らかにした.

## 参考文献

- 1) R. M. Hazen and D. S. Sholl, *Nature Materials*, **2**, 267 (2003).
- 2) 山根正之, 安井至, 和田正道, 国分可紀, 寺井良平, 近藤敬, 小川晋永 (編), *ガラス工学ハンドブック* (普及版), 株式会社朝倉書店 (2010).
- 3) 作花済夫 (編), *ガラスの百科事典*, 株式会社朝倉書店 (2007).
- 4) 作花済夫, *ガラス科学の基礎と応用*, 株式会社内田老鶴圃
- 5) S-H. Lee, Z. Lu, S. V. Babu, and E. Matijević, *J. Mater. Res.*, **17**, 2744 (2002).
- 6) S. Kishi, K. Nakamura, K. Hanawa, S. Watanabe, Y. Arimoto, S. Kurosawa, and T. K. Doi, *Jpn. Soc. Appl. Phys.*, **51**, 04DB07 (2012).
- 7) T. Sugiura, A. Isohashi, W. Yamaguchi, S. Matsuyama, Y. Sano, and K. Yamauchi, *European society for precision engineering & nanotechnology 2014 (Euspen 2014), Extended Abstracts*, **2**, 351, (2014).
- 8) A. Isohashi, N. Kidani, P. V. Bui, K. Inagaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, *Investigation of the mechanism of a catalytic etching method in pure water for SiO<sub>2</sub> using first-principles calculations*, ICCMSE2016, (2016, March).
- 9) Y. Morikawa: *Phys. Rev. B* **51**, 14802 (1995).
- 10) Y. Morikawa: *Phys. Rev. B* **63**, 033405 (2001).
- 11) S. Nangia, and B. J. Garrison, *Molecular Physics* **107**, 831 (2009).
- 12) S. Zhang, and Y. Liu, *Geochemical Journal*, **48**, 189-205 (2014).
- 13) 社団法人 日本化学会 (編), *電子移動の化学—電気化学入門*, 株式会社朝倉書店 (1996).
- 14) 公益社団法人 電気化学会 (編), *電気化学測定マニュアル 基礎編*, 丸善出版株式会社 (2002).



### 第3章

- 15) 藤嶋昭, 相澤益男, 井上徹, 電気化学測定法 (上), 技報堂出版株式会社 (1984).
- 16) D. V. Heyd and D. A. Harrington, *J. Electroanal. Chem.*, **335**, 19 (1992).
- 17) A. M. Bittner, J. Winterlin, B. Beran, and G. Ertl, *Surf. Sci.*, **335**, 291 (1995).
- 18) 社団法人 日本化学会編, 化学便覧 基礎編 改定第5版, 丸善株式会社 (2004).
- 19) 星永宏, 表面科学, **25**, No.2, 76 (2004).
- 20) K. Naka, Y. Kayama, K. Shimazu, A. Yamakata, S. Ye, and M. Osawa, *Langmuir*, **24**, 4358 (2008).
- 21) A. Isohashi, T. Inada, D. Toh, Y. Nakahira, T. Sugiura, N. Kidani, K. Inagaki, Y. Sano, S. Matsuyama, and K. Yamauchi, Investigation of catalytic metals for a catalyst referred etching in pure water, Euspen's 16th International Conference, (May, 2016).
- 22) Beeck O, *Disc. Faraday Soc.* **8**, 118 (1950).
- 23) Boudart M, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1040 (1950).
- 24) Nordlander P, Holloway S, and Norskov J. K., *Surf. Sci.*, **136**, 59 (1984).
- 25) B. Hammer, Y. Morikawa, and J. Norskov, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2141 (1996).
- 26) J. A. Rodriguez and D. W. Goodman, *Science* **257**, 897 (1992).
- 27) 森川良忠, 表面科学 **27**, 354 (2006).
- 28) Dowden D. A. and Reynolds P. W., *Disc. Faraday Soc.* **8**, 184 (1950).
- 29) Kishi H, Padama A. A. B, Avero R.L., Moreno J. L. V, Kasai H, Taniguchi M, Uenishi M, Tanaka H, and Nishihata Y, *J. Phys.: Condens. Matter*, **24**, 262001 (2012).
- 30) 慶伊富長 (編), 触媒工学講座 1 触媒反応速度論, 株式会社他人書店 (1964).
- 31) H. Kotani, R. Hanazaki, K. Ohkubo, Y. Yamada, and S. Fukuzumi, *Chem. Euro. J.*, **17**, 2777 (2011).
- 32) D. G. Churchil, K. E. Janak, S. Wittenberg, and G. Parkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 1403 (2003).
- 33) A. A. Kornyshev, A. M. Kuznetsov, E. Spohr, and J. Ulstrup, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 3351 (2003).
- 34) 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).
- 35) 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.
- 36) L. I. Krishtalik in P. Delahay (Ed.), *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, **Vol. 7**, Interscience, New York, (1970).
- 37) S. Trasatti, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 163 (1972).
- 38) R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K-C. Chang, M. Uchimura, A. P. Paulikas, V. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *SCIENCE*, **334**, 1256 (2011).
- 39) D. Strmcnik, M. Uchimura, C. Wang, R. Subbaraman, N. Danilovic, D. Vliet, A. P. Paulikas, V. R. Stamenkovic, and N. M. Markovic, *Nat. Chem.*, **5**, 300 (2013).
- 40) D. V. Esposito, S. T. Hunt, Y. C. Kimmel, and J. G. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 3025 (2012).
- 41) D. C. Ford, Y. Xu, and M. Mavrikakis, *Surf. Sci.*, **587**, 159 (2005).
- 42) M. Pourbaix, *ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS*,



Natl Assn of Corrosion (1974).

43) 福西快文, 波田雅彦, 中辻博, **33**, 270 (1991).

44) J. P. Hirth and H. H. Johnson, *Corrosion*, **32**, 3 (1976).

## ◆ 4 章 ◆

## 純水 CARE による半導体材料基板加工

## 4.1 緒言

純水を加工液とした CARE 法，“純水 CARE”によって酸化物材料の高精度平坦化加工が可能であると示された．本章では高精度表面の実現が求められる半導体材料基板に対し，純水 CARE を適用し，加工特性を評価した結果について記述する．また，第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションにより材料除去過程解析を行った結果を述べる．

4.2 4H-SiC 基板の加工<sup>1</sup>

## 4.2.1 概要

第2章では HF 溶液を用いた CARE 法によって 4H-SiC 基板が高精度平坦化可能であることを，第3章では水晶基板が純水 CARE によって高精度平坦化が可能であることを示した．本節では Fig. 4.1 に示すように，水分子の Si への超価吸着， $H^+$ の移動による Si-C 結合の開裂という2つの素反応からなる材料除去反応<sup>2</sup>が進行することを期待し，純水 CARE を 4H-

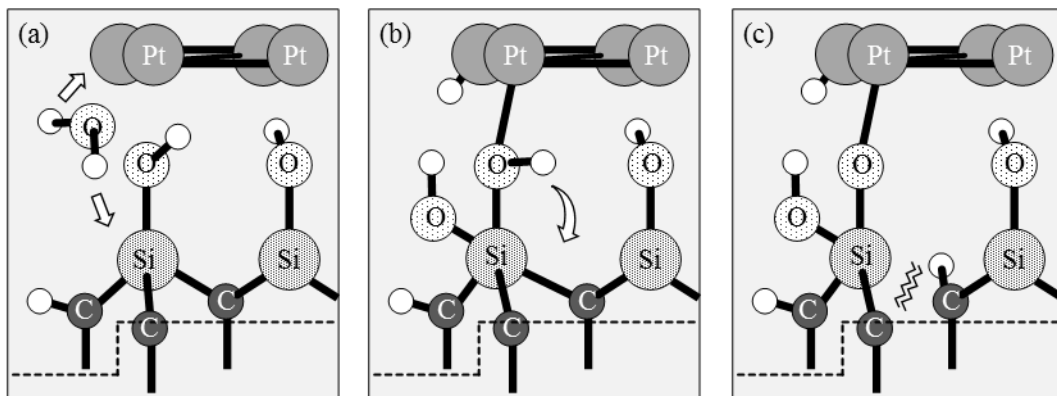


Fig. 4.1 Schemes of possible reaction pathway of CARE with pure water, which is expected to occur owing to similarity of  $F^-$  and  $OH^-$ . This is an indirect hydrolysis, which is composed of 2 steps; dissociative adsorption of a water molecule to Pt ((a)–(b)) and proton transfer from an adsorbed OH to Si-C bond to break the bond ((b)–(c)).

SiC 基板へ適応した。得られる表面の品質や、加工液 pH への依存性など、SiC 基板に対する純水 CARE の加工特性評価を行った結果を述べる。

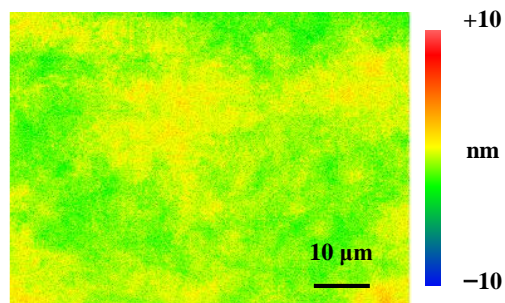
## 4.2.2 加工後表面評価

2 inch の n-type 4H-SiC 基板に対して純水 CARE を適用した。加工には市販の CMP 処理後基板を用いた。加工条件を **Table 4.1** に示す。加工速度は加工前後の基板の質量減損から算出しており、(0001) 面に対して 8 °off 基板では 12 nm/h、4 °off 基板では 10 nm/h、on-axis 基板では 1–2 nm/h、(000 $\bar{1}$ ) on-axis 基板では 15 nm/h となった<sup>3</sup>。また、(0001) 4 °off 基板を用い、加工圧力を 1200 hPa、回転速度を 25 cm/s とした時、加工速度は 19 nm/h まで向上することもわかっている<sup>1</sup>。

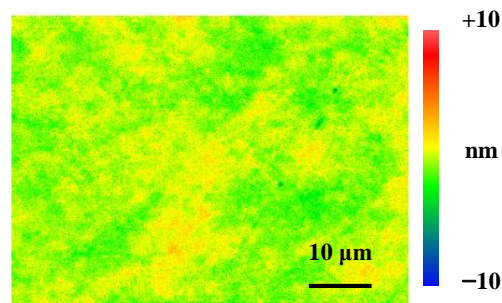
(0001) 面及び (000 $\bar{1}$ ) 面 on-axis 基板における加工後の走査型白色干渉計像を **Fig.4.2, Fig. 4.3** にそれぞれ示す。観察領域は  $64 \times 48 \mu\text{m}^2$  とした。高度平滑面が実現されており、粗さはともに 0.1 nm rms 以下となっている。次に AFM を用い、加工後表面観察を行った。観察領域は  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$  とした。まず、(0001) 面上の加工前後表面観察像及び断面方向の高さプロファイルを **Fig. 4.4** に示す。CMP 処理によってある程度のステップテラス構造の実現が確認できるが、ステップ端構造に乱れが生じていることから完全性の高い表面とは言い難い。一方、純水 CARE を適用することで広狭交互の直線的なステップテラス構造が実現されている。断面方向の高さプロファイルから、各ステップの高さは約 0.25 nm であり、HF 使用時

**Table 4.1 Processing conditions**

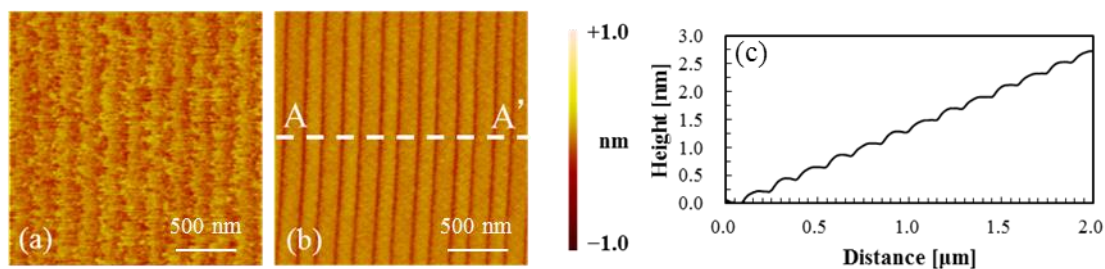
Processing pressure	800 hPa
Relative speed	25 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	3 min



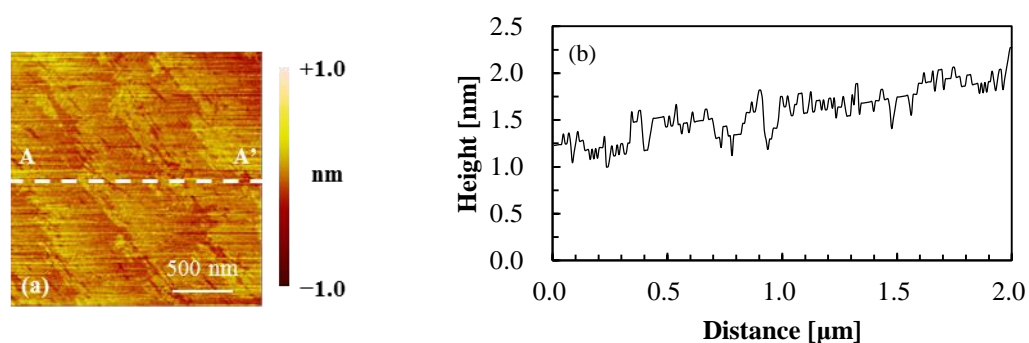
**Fig. 4.2** Water-CARE processed surface on 4H-SiC (0001) on-axis wafer measured by scanning white light interferometer; P–V: 0.76 nm, rms: 0.09 nm, Ra: 0.07 nm.



**Fig. 4.3** Water-CARE processed surface on 4H-SiC (000 $\bar{1}$ ) on-axis wafer measured by scanning white light interferometer; P–V: 0.90 nm, rms: 0.08 nm, Ra: 0.07 nm.



**Fig. 4.4** AFM images of (a) pre-processed and (b) processed surfaces of 4H-SiC (0001) on-axis wafer. (c) Cross sectional image obtained along the dashed line between A and A' in (b).



**Fig. 4.5** AFM images of (a) processed surfaces of 4H-SiC (000 $\bar{1}$ ) on-axis wafer. (b) Cross sectional image obtained along the dashed line between A and A' in (a).

と同様に 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造の実現が可能であることを明らかにした。加工後表面評価を (000 $\bar{1}$ ) 面に対して行った結果を **Fig. 4.5** に示す。同様にステップテラス構造が構成されていることが確認出来たが、その構造は不明瞭であり、高さプロファイルからステップ高さを見積もることは困難であった。本結果はテラス上での除去反応の進行を示唆するものであるが、(000 $\bar{1}$ ) 面においても材料除去反応はステップ端が支配的であるといえる。HF 溶液中の CARE 法の先例を除き、SiC を常温でエッチングできる薬液は存在しないことが知られているが、常温、純水中での SiC のエッチング反応が本実験から初めて見出された。反応性の極めて低い純水を用いたエッチングが確認されたことは SiC の化学的加工手法におけるブレイクスルーであるといえる。

純水 CARE によって SiC 基板が加工可能であると示されたが、HF 溶液使用時と比較し、その加工速度は約 1/10 程度に留まる。以降、加工速度に差が生じた原因を考察する。まず、1 つ原因として考えられるのは、反応頻度の差である。HF 溶液は弱酸ではあるものの電離は進行し、実験に使用していた 25 mol/L の HF 溶液中では  $6.0 \times 10^{-2}$  mol/L の  $H^+$  が存在する。一方、純水 (pH5.8) 中に存在する  $H^+$  は  $1.6 \times 10^{-6}$  mol/L であり、**Fig. 4.1** に示すような除去反応を想定した場合に  $H^+$  の移動による結合開裂反応の頻度は著しく低化することが予想される。また、電子親和力の差も加工速度に大きく影響すると考えた。F 分子の電子親和力は 3.4

eV<sup>4</sup>であるのに対して OH の電子親和力は 1.828 eV である<sup>4,5</sup>。材料除去反応の MS における Si の 5 配位構造の形成によって back bond (Si-C 結合) が延長され<sup>6</sup>、その後の結合開裂反応が容易になると考えているが、この時、Si と吸着種の間で形成される sp 混成軌道がより強く吸着種側に引き付けられることで、back bond はより長く引き伸ばされ、開裂反応が更に容易になると期待できる。加えて、Si-F 結合の高い熱的安定性も HF 溶液中での加工を容易にさせる要因であると考えられる。なお、Si-F 結合、Si-O 結合それぞれの結合エネルギーは 143 kcal/mol, 111 kcal/mol である<sup>7</sup>。文献により多少のばらつきはあるが、Si-F 結合の方が高い結合エネルギーを有するため、MS の状態エネルギーを低下させることが可能となり、それに引きずられるように前後の活性化エネルギーが低下すると考えた。また、詳細は後述(本章第4節)するが純水 CARE の材料除去過程は基本的には第2章に記載した HF 溶液中での CARE 法に類似しており、段階的な加水分解反応によって進行すると理論的に確認されている。しかし、HF 溶液中では Pt の存在なしに F の超価吸着による Si の 5 配位構造が形成されるのに対し、純水中では Pt が存在しない系では MS で既に back bond の Si-C 結合が開裂し、4 配位構造となることが明らかにされている。つまり、Pt と基板表面が近接しない場所においても HF 溶液中では MS まで反応を進ませることが可能であり、純水中よりも確率的に高い頻度で反応が進行すると考えられる。これらの理由が相補的に加工速度に影響を与え、HF 溶液中と純水中での CARE 法における加工速度差を引き起こしたと考えられる。

### 4.2.3 ホモエピタキシャル成長後基板への適用<sup>1,8</sup>

SiC を半導体デバイスに応用するため異種ポリタイプの存在しない SiC 単結晶が必要であり、半導体基板作製プロセスでは研磨加工の後にホモエピタキシャル成長が行われる。エピタキシャル成長の手法には一般的に化学気相堆積 (Chemical Vapor Deposition, CVD)<sup>9</sup> が用いられている<sup>10,11</sup>。CVD 法では原料ガスにシラン (SiH<sub>4</sub>) とプロパン (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) を、キャリアガスに H<sub>2</sub> を用いて 1500–1600 °C の温度で行われる。典型的な成長速度は 4–15 μm/h であるが、近年では 100 μm/h を超える高速成長も実現されている。しかし高速成長を行う場合、過剰原料ガスの液相/気相への相転移により発生するステップバンチングや SiC パーティクルなどにより表面平滑性が損なわれる恐れがある。さらに、こうした粗さの存在するエピタキシャル成長面に対しゲート絶縁酸化膜を形成した場合、粗さに起因した絶縁酸化膜の厚み不均一性が耐圧特性に影響するとの報告もある<sup>12–19</sup>。もちろん、こうした粗さを生じさせないエピタキシャル成長技術の研究は進んでいるが、成長速度とはトレードオフの関係にあるともいえる。さらに、半導体プロセスはクリーンルーム内作業となるため CMP など遊離砥粒を用いる研磨手法はその適用が困難である。そこで、本項では純水 CARE をエピタキシャル成長後の基板に適用し、表面粗さの低減を図った。

3 inch の n-type 4H-SiC (0001) 面上に 16 nm エピタキシャル成長を行った基板に対し、Table 4.2 に示す条件で純水 CARE を適用した。加工時間は 1 分とし、これを粗さが解消さ

## 第4章

れるまで繰り返した。総加工時間は3分となった。段階的に表面形状をAFMによって観察した結果をFig. 4.6に示す。加工前にはエピタキシャル成長時に発生したステップバンチングが確認できる。加工を進めると、凸部から順番に材料除去反応が進行していることがわかり、最終的にバンチングのない平滑面が実現されている。この時、加工速度は平均して55 nm/hであった。通常のSiC基板に対する加工速度を上回る数値であるが、これは加工前表面粗さが大きく、除去反応の起点であるステップ端が表面に多く露出しているためであると考えられる。こうした用途では材料除去量は最小限に抑えることが望ましく、表層数nmを除去し、平滑性を改善するという意味では十分な性能を発揮したといえるであろう。さらに加工条件を調整することでより短時間での平滑性の改善も可能であり、今後こうした最終表面の結晶性改善を目的とした産業分野での応用に期待が寄せられる。

Table 4.2 Processing conditions

Processing pressure	800 hPa
Relative speed	30 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	3 min

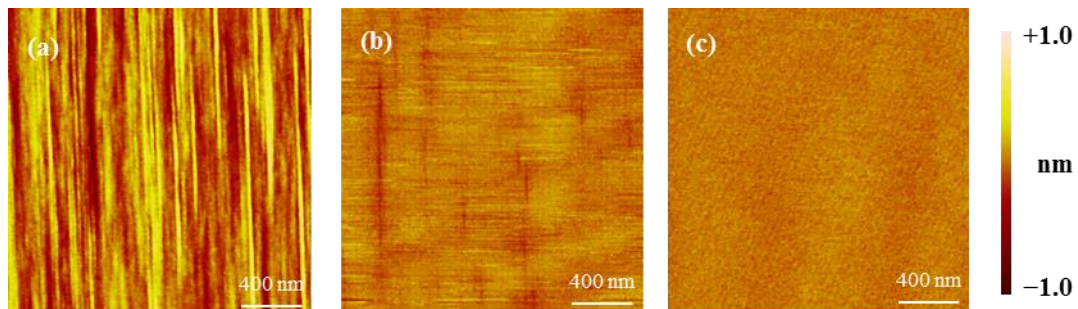


Fig. 4.6 AFM images of (a) epitaxially grown surface, (b) 2-min processed surface, and (c) 3-min processed surface of the 4H-SiC (0001) 4° off-axis wafer<sup>1</sup>.

### 4.2.4 加工速度の加工液 pH 依存性、触媒金属依存<sup>20</sup>

加工原理の解明に向け、加工液 pH、触媒金属を変化させて加工特性を評価した。実験には第3章に記した基礎実験装置 (Fig. 3.14, 3.15) を用いた。まず、加工速度の加工液 pH 依存性を調査した。加工条件を Table 4.3 に示す。Fig. 4.7 に示すように、加工速度は pH に依存して大きく変動しており、石英硝子の時と同様に弱酸、弱塩基領域で加工速度は極大値をとることがわかった。このことから純水 CARE では基本的な材料除去反応は材料によらず類似すると期待される。酸性溶液を用いた場合、例えば pH1 の場合において加工速度は純水中よりも高くなることがわかるが、pH1 の場合、加工液中には  $H^+$  は  $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$  存

在する。前項において HF 溶液と純水との加工速度差を反応頻度差の観点から考察したが、 $H^+$ が十分に存在する系ではやはり、加工速度の向上が確認された。しかし HF 溶液中で達成されうる加工速度と純水 CARE の加工速度を比較したとき依然として後者は劣っており、前述の理由全てが相補的に絡み合い加工速度を決定付けていると考えられる。なお、pH3 の溶液中で pH1 以上の加工速度が得られたが、これは第 3 章 5 節 4 項において議論した通り、カウンターイオン種の吸着の影響であると考えられる。

基本的な加工特性に類似性が認められたことから、SiC に対する純水 CARE の材料除去反応も石英と同様に段階的な加水分解であると推測でき、さらに、水の解離吸着過程が反応を律速していると予想できる。そこで、分子の解離反応に活性な触媒である遷移金属を用い、加工速度評価を実施した。各金属の化学吸着特性は第 3 章を参照していただきたい。SiC に対する純水 CARE の加工速度の触媒種への依存性を Fig. 4.8 に示す。こちらも石英硝子と同様に d 軌道の空きと良い相関を示す結果となった。また、Ni を使用した場合には飛躍的に加工速度が向上しており、約 13 倍の加工速度が得られた。

Table 4.3 Processing conditions

Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	HNO <sub>3</sub> , PBS, KOH, pure water
Catalyst	Pt
Time	1h

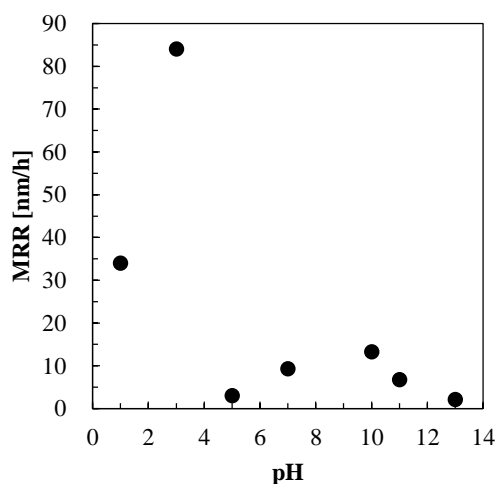


Fig. 4.7 Dependence of material removal rates of SiC on pH of etchants.

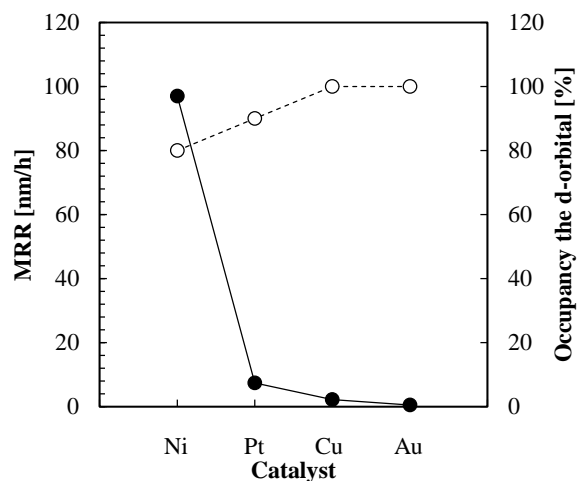


Fig. 4.8 Relationship between removal rate of SiC, degree of occupancy of d-band, and catalyst metals. Black spots show removal rates, while white spots show degree of occupancy of d-band. Material removal rates increase with decreasing occupancy of d-orbital.

### 4.2.5 加工速度の触媒電位依存性<sup>21</sup>

加工速度の触媒電位依存性を pH3, 7, 11 の溶液中で調査した。酸性溶液は  $\text{HNO}_3$ 、中性溶液は PBS、塩基性溶液は KOH を用い、pH 調整を行った。Table 4.4 に加工条件を示す。基礎実験装置 (Fig. 3.14, 3.15) を用い、評価実験を実施した結果を Fig. 4.9 に示す。どの加工液を用いた場合も加工速度は電位に依存して変化していることがわかる。また、極大値が 2 つ存在しており、中性、塩基性溶液中では酸素吸着側で特に大きなピークが観察された。以降説明のため、グラフ内左側に確認出来る極値電位を第一ピーク電位、もう一方の極値電位を第 2 ピーク電位と記述する。電位に依存した触媒表面の吸着特性を評価するため、各加工液中で CV 測定を実施した結果を Fig.4.10 に示す。電位の掃引範囲はそれぞれ酸性溶液では  $-1.0\text{--}2.0\text{ V}$ 、中性溶液では  $-0.9\text{--}1.6\text{ V}$ 、塩基性溶液では  $-1.4\text{--}2.2\text{ V}$  であり、電位の掃引速度は  $500\text{ mV/s}$  とした。CV 図の全容は Fig. 3.24 と同一であり、ここでは加工速度評価範囲に横軸を合わせた形で表示する。第 1 ピーク電位は酸性溶液中では  $1.0\text{ V}$ 、中性溶液中では  $0.2\text{ V}$ 、塩基性溶液中では  $-0.5\text{ V}$  近傍に存在することがわかる。これらは石英硝子を用い、同様の実験をした際に確認された極大値電位（酸性溶液： $0.8\text{ V}$ 、中性溶液： $0.2\text{ V}$ 、塩基性溶液： $0.5\text{ V}$ ）類似しており、第 1 ピーク電位は各加工液中での Pt 表面への吸着特性に依存して決定されていると考察できる。詳細な説明は第 3 章 5 節 5 項に記した通りである。一方、第 2 ピーク電位はどの加工液においても酸素吸着が大いに進行しており、通常、触媒の活性サイトが酸素により被覆されることで加工は進行しにくくなると考察した領域に該当する。言い換えると、第 2 ピーク電位では Pt 表面上に不安定に吸着した酸素が多く存在すると考えられる。そのため、第 2 ピーク電位では酸化反応を援用した新たな加工系が存在すると考察した。これは、石英硝子では第 2 ピーク電位が存在しなかったこととも符合する。つまり、第 2 ピーク電位では白金触媒上に吸着した酸素により、基準面を有する酸化反応系が実現されていると考えられる。SiC に対する諸加工技術の先例に漏れず、酸化反応の援用は純水 CARE の加工速度を大きく向上させる要であり、高能率加工系の実現可能性を見出した。

上述の酸化反応が加工後表面に与える影響を評価するため、2 inch n-type 4H-SiC (0001) on-axis 基板を用い、平坦化加工実験を行った。加工条件を Table 4.5 に示す。評価電位は極

Table 4.4 Processing conditions

Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	$\text{HNO}_3$ (pH3), PBS (pH6.86), KOH (pH11)
Catalyst	Pt
Time	1 h for $\text{HNO}_3$ and PBS 3 h for KOH



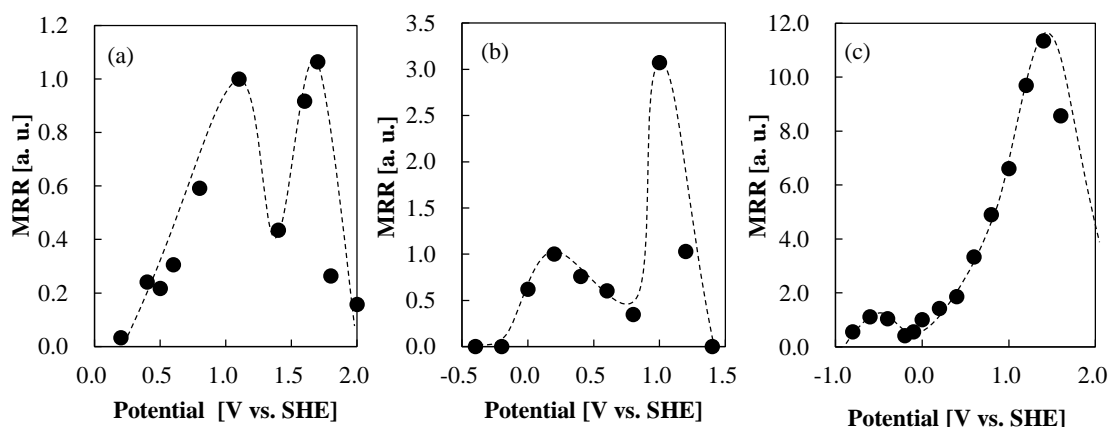


Fig. 4.9 Dependence of material removal rates on Pt potential in (a) HNO<sub>3</sub> (pH3), (b) PBS (pH6.86), and (c) KOH (pH13).

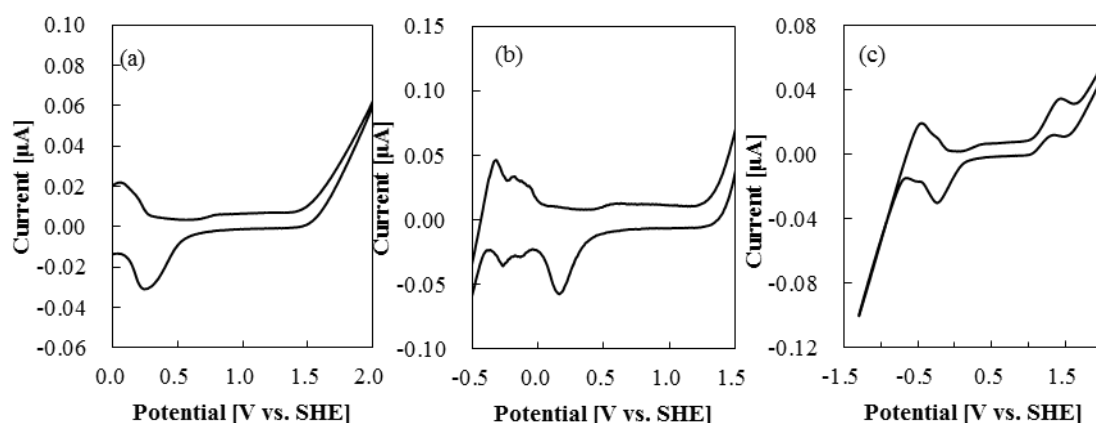
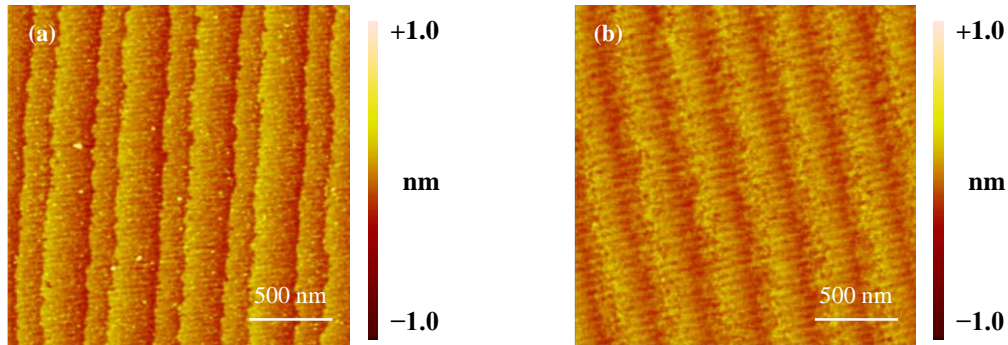


Fig. 4.10 Cyclic voltammogram of Pt measured with the scan rate of 500 mV/s in (a) HNO<sub>3</sub> (pH3), (b) PBS (pH6.86), and (c) KOH (pH13). Horizontal axis is fit not to scan range but to potential range, which is used in experiments as shown in Fig. 4.9.

値の確認された 0.2 V, 1.0V とした. 加工速度は 0.2 V で 0.15 nm/h, 1.0 V で 2.3 nm/h となった. 加工後表面の AFM 像を Fig 4.11 に示す. 第 1 ピーク電位における加工では直線的なステップテラス構造が確認できる. 一方第 2 ピークではステップテラスに相当する構造が観察できるものの, ステップエッジの崩れが確認でき, ステップ近傍のテラス上には微細な穴の形成が確認できる. これは第 2 ピーク電位でのみ観察された特異な表面形状であり, ステップ近傍に限定されて入るものの, テラス上での酸化反応の進行を示唆していると考えられる. 加工後に酸化膜が残留していないことや石英硝子基板の加工速度 (約 200 nm/h) と比較して明らかに加工速度が低いことから, 第 2 ピーク電位における SiC の酸化反応速度は緩やかなものであり, こうした酸化現象とそれに付随する SiO<sub>x</sub> の材料除去反応, 及び SiC に対する材料除去反応はウエハ内で並行して進行していると考えられる. また, 今後更なる調査が必要ではあるが, これを利用することで先例のない, 基準面を持つ酸化反応系が実現可能であると考えられ, 高能率, 高精度な新たな表面処理加工の開発に期待が寄せられる.

Table 4.5 Processing conditions

Processing pressure	400 hPa
Relative speed	20 cm/s
Etchant	0.01 M KNO <sub>3</sub>
Catalyst	Pt
Time	1 h



**Fig. 4.11** AFM images of Water-CARE processed surfaces on 4H-SiC (0001) on-axis wafer with Pt potential of (a) 0.2 V and (b) 1.0 V. Clear step terrace structure is realized with 0.2 V as shown in (a), while such structure becomes unclear with 1.0 V as shown in (b).

## 4.3 窒化ガリウム (GaN) 基板の加工

### 4.3.1 窒化ガリウム (Gallium Nitride, GaN)

GaN は III-V 族化合物半導体であり、比較的強いイオン性を有する直接遷移型の半導体で発光デバイス、電子デバイス用基板としての応用に期待が寄せられている。代表的な物性値は第2章炭化ケイ素の項に記した通りである。また、原子間結合が強いことから熱的、化学的に非常に安定であり、その加工は困難を極める。SiC 同様、高耐圧、高周波用デバイスとして優れた物性を持つ。青色発光ダイオード (Light Emitting Diode, LED) の発明<sup>22-24</sup>によって赤崎、天野、中村らがノーベル物理学賞を受賞したことで一躍注目を集めるようになった GaN であるが、その研究の歴史は比較的新しい。これは結晶成長の困難さがボトルネックとなり、多くの研究機関がその開発を半ば諦めたことが一因である。当初、GaN 結晶はアンモニア (NH<sub>3</sub>) を用いた気相成長 (Vapour Phase Epitaxy, VPE) 法によって成長させていた。成長雰囲気は 1000 °C 以上であり、高温 NH<sub>3</sub> 雰囲気下でも安定なサファイア基板が支持基板として注目を集めたが GaN とサファイアの格子不整合や熱膨張係数の違いのため、サファイア上に成長させた GaN 基板の品質は低く、半導体基板としての使用は到底不可能であった。しかし、1980 年代の低温堆積バッファ層技術の開発<sup>25</sup>、p 型伝導体の発見<sup>23</sup>により、GaN 研究はブレイクスルーを迎えた。以降デバイス開発、結晶成長ともに盛んに研究が進

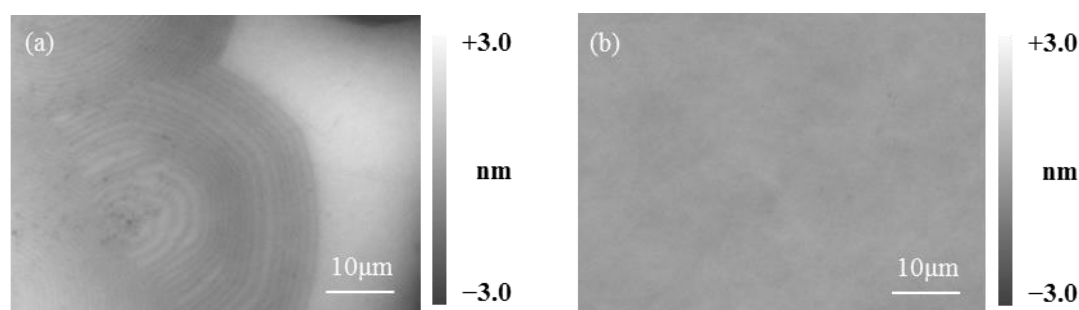
められ、近年では VPE 法の中でもトリメチルガリウム (Trimethyl Gallium, TMGa) と  $\text{NH}_3$  を原料とした MOVPE (Metal Organic VPE) 法<sup>26</sup> や塩化ガリウム ( $\text{GaCl}$ ) と  $\text{NH}_3$  を用いる HVPE (hydride VPE) 法<sup>27</sup> などが商業的に使用されている。また、液相成長 (Liquid Phase Epitaxy, LPE) 法の開発も進められており、Na フラックス法<sup>28,29</sup> やアモノサーマル法<sup>30,31</sup> が注目を集めている。一般に LPE 法で得られる結晶は転位密度が低く優れた結晶性を有するが成長速度で VPE 法に劣る。近年では市販基板で  $10^5$  台にまで転位密度は低減され結晶性は向上しているが、物性値由来の理想性能を達成するには不十分であり、先行する Si や SiC と比較すると未だ発展途上にあるといえる。

### 4.3.2 加工後表面評価

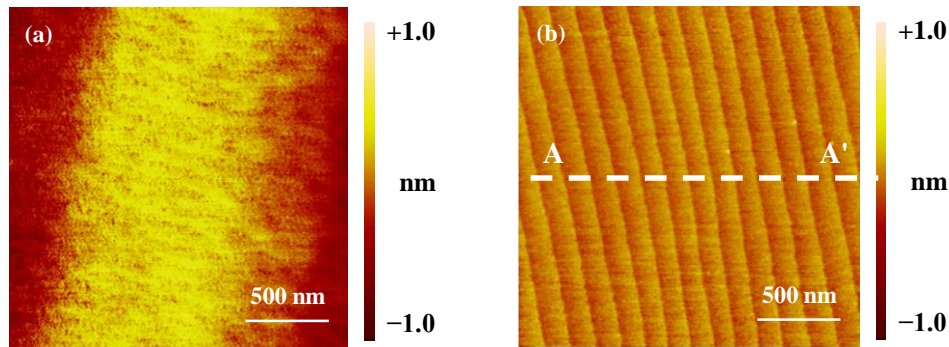
2 inch GaN 基板を使用し、純水 CARE の加工特性評価を行った。加工には HVPE 法、Na フラックス法、アモノサーマル法で作製した 3 枚の基板を用いた。加工条件を **Table 4.6** に示す。いずれも c 軸に対して on-axis の基板である。まず、HVPE 法により作製された自立 GaN 基板の加工結果について記述する<sup>32,33</sup>。Fig 4.12 に加工前後の走査型白色干渉計像を示す。加工前には結晶の不均一性に由来する多角形模様<sup>34</sup> が観察されたが、これは CMP 中の過剰な化学作用によって発生したものである。一方、純水 CARE を適用した結果、スクラッチや結晶起因の粗さのない平滑面が実現された。また、加工前後の AFM 観察像を Fig. 4.13 に示す。表面粗さは低下しており、直線的なステップテラス構造の実現を確認した。断

**Table 4.6 Processing conditions**

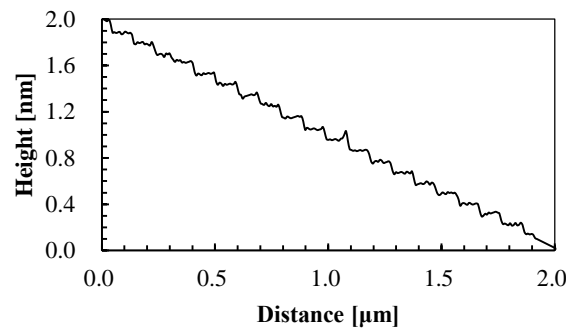
Growth method	HVPE, Na-flax ammono thermal
Processing pressure	400 hPa
Relative speed	10 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt



**Fig. 4.12** Scanning white light interferometer images of HVPE GaN (0001) of (a) pre-processed surface; P-V: 6.37 nm, rms: 0.82 nm, Ra: 0.63 nm and (b) Water-CARE processed surface; P-V: 0.88 nm, rms: 0.11 nm, Ra: 0.08 nm.



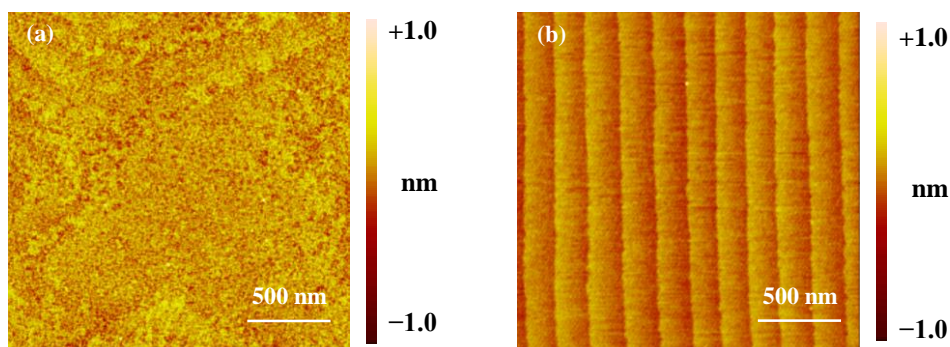
**Fig. 4.13** AFM images of HVPE GaN (0001). (a) shows pre-processed surface; P-V: 1.49 nm, rms: 0.29 nm, Ra: 0.22 nm and (b) shows Water-CARE processed surface; P-V: 1.34 nm, rms: 0.11 nm, Ra: 0.09 nm.



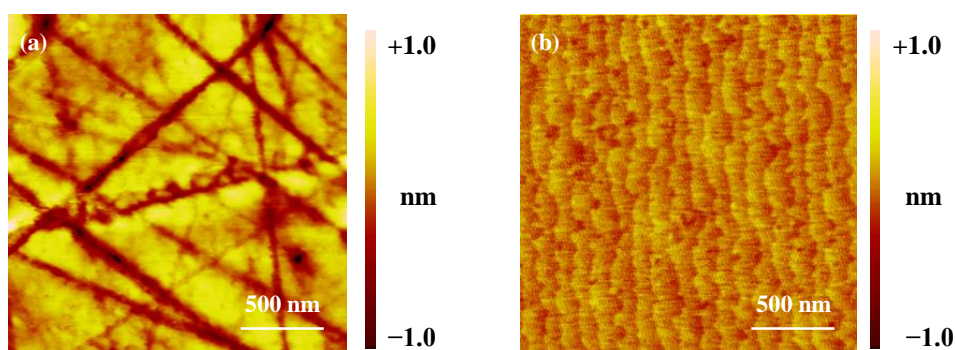
**Fig. 4.14** Cross sectional image obtained along the dashed line between A and A' in Fig. 4.13 (b).

面形状の高さプロファイルを図 **Fig. 4.14** に示すが、ステップ高さは約 0.2–0.3 nm となっており、これは GaN の 1 バイレイヤー高さに相当する。また、加工速度は 1.5 nm/h であった。

続いて、Na フラックス法及びアモノサーマル法によって作製された基板に対し、純水 CARE を適用した結果を記述する。それぞれの基板の加工前後 AFM 像を図 **Fig. 4.15**, **Fig. 4.16** にそれぞれ示す。Na フラックス基板の場合、加工前表面はスクラッチのない平滑面が実現されているが、結晶由来のステップテラス構造は確認できない。純水 CARE を 3 時間適用したところ、直線的なステップテラス構造が実現された。加工速度は約 1.0 nm/h であった。一方アモノサーマル基板では、加工前表面にスクラッチが多く存在することが確認された。加工後表面にはステップテラス構造が実現されたが他の 2 枚と比較するとその結晶完全性は低い。また、加工速度は 19 nm/h と他の成長法により作製した基板に比べて 1 桁大きい値となった。このように GaN 基板では結晶成長手法に依存して加工速度などに差が現れることが確認された。これらは前加工によるダメージは勿論であるが、結晶成長雰囲気や成長面方位などの影響を多分に受けていると予想され、成長手法ごとに最適な加工条件を検討する必要があることが強く示唆されている。



**Fig. 4.15** AFM images of Na-flux GaN (0001). (a) shows pre-processed surface; P-V: 3.53 nm, rms: 0.20 nm, Ra: 0.16 nm and (b) shows Water-CARE processed surface; P-V: 0.79 nm, rms: 0.09 nm, Ra: 0.08 nm.

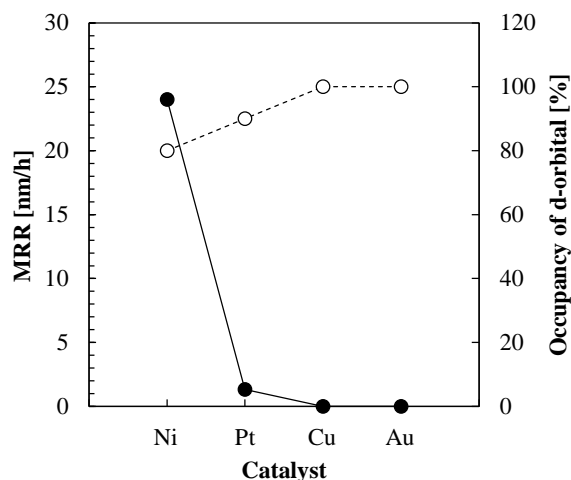


**Fig. 4.16** AFM images of ammonothermal GaN (0001). (a) shows pre-processed surface; P-V: 6.72 nm, rms: 0.65 nm, Ra: 0.50 nm and (b) shows Water-CARE processed surface; P-V: 0.92 nm, rms: 0.11 nm, Ra: 0.09 nm.

### 4.3.3 加工速度の触媒金属依存性

加工速度の触媒金属依存性を評価した。実験は HVPE 基板を試料とし、基礎実験装置 (**Fig. 3.14, 3.15**) を用いた。Table 4.7 に示す条件で加工を行った結果、**Fig. 4.17** に示すような依存性が確認された。GaN 基板の場合も加工速度と d 軌道の占有率に相関関係が現れており、その傾向は石英硝子、SiC と類似するものである。つまり、純水 CARE における材料除去機構が加工対象によらず同一と考えられ、やはり、純水 CARE では Pt への水分子の解離吸着過程が支配的に反応を律速していると推定される。

Table 4.7 Processing conditions	
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt, Ni, Au, Cu
Time	3 h



**Fig. 4.17** Relationship between removal rate of GaN, degree of occupancy of d-band, and catalyst metals. Black spots show removal rates, while white spots show degree of occupancy of d-band. Material removal rates increase with decreasing occupancy of d-orbital.

## 4.4 SiC 基板に対する純水 CARE における

### 材料除去過程の解析<sup>2</sup>

#### 4.4.1 概要

純水 CARE によって 4H-SiC 基板は酸化物材料と同様に高精度平滑化可能であることを加工実験から示した。今までに得られた知見から、基本的には加水分解反応に基づいた材料除去反応が進行していると考えてはいるが、詳細な材料除去機構の解析は未だ実施されていない。本節では Pho ら<sup>2</sup>によって実施された第一原理分子動力学に基づいたシミュレーション解析に基づき、反応起点であるステップ端 Si の back bond 開裂反応を詳細に評価した。

#### 4.4.2 モデル設計

得られる表面、pH や触媒金属に対する依存性から基本的な材料除去過程は水晶と同様であり、水分子の Si への超価吸着、H<sup>+</sup>の移動による Si-C 結合の開裂という 2 つの素反応からなる段階的な加水分解反応であると予測される。計算モデルは第 2 章と同様に 3C-SiC (111) 面と Pt (111) 面を対向させ、Pt 表面は周期的な原子ステップを有する構造とした。3C-SiC モデル下端の C 原子のダングリングボンドは全て水素終端に、(111) 面上 Si は全て OH 基終端とした。k 点（逆格子点）メッシュは 3×2×1 とした。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 とした。



### 4.4.3 Pt の存在しない系での Si-C 結合の段階的加水分解反応

水晶基板に対する純水 CARE の材料除去過程の解析では、Pt 上の OH 基による Si の超価構造の形成と  $H^+$  の移動による結合開裂という 2 つの素反応を経て段階的に進行する加水分解反応において最も活性化エネルギーが低下することを明らかにした。本項においても同様の反応過程で活性化エネルギー値は最小となることが期待できる。まず、Pt の存在しない場合の反応経路を想定し、これに対する解析を行った。Fig. 4.18 に計算に使用した想定反応の原子モデルのスナップショットを示す。まず、水分子がステップ端 Si に解離吸着することで吸着水分子を形成すると同時に Si の 5 配位構造をとる。この時、MS においてすでに Si-C 結合が消失したように見えるが、これはプログラムの表示設定の問題であり、実際には Si-C 結合が存在する。そして、吸着水分子から  $H^+$  が移動することによって Si-C 結合が開裂する。Fig. 4.19 に本反応に対応したエネルギー遷移図を示す。MS において僅かに系の安定化が確認されるがそのエネルギーは依然として高く、正味の活性化エネルギー値は 1.92 eV であった。この結果は、通常純水中で SiC のエッチングが進行しない事実と良い整合性を示す。

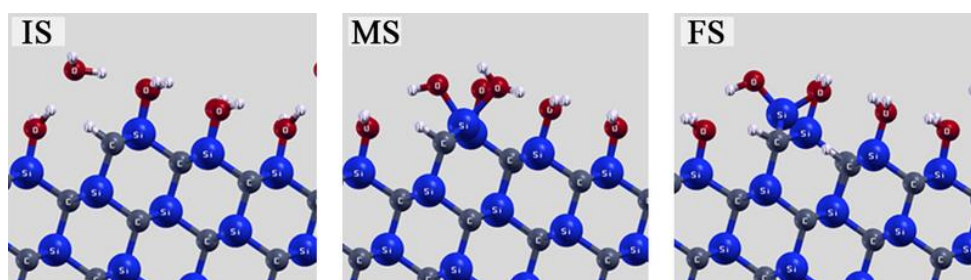


Fig. 4.18 Side views of the dissociative adsorption of a water molecule to Si at step edge (IS–MS) and a cleavage of Si–C bond by proton transfer (MS–FS) without Pt catalyst.

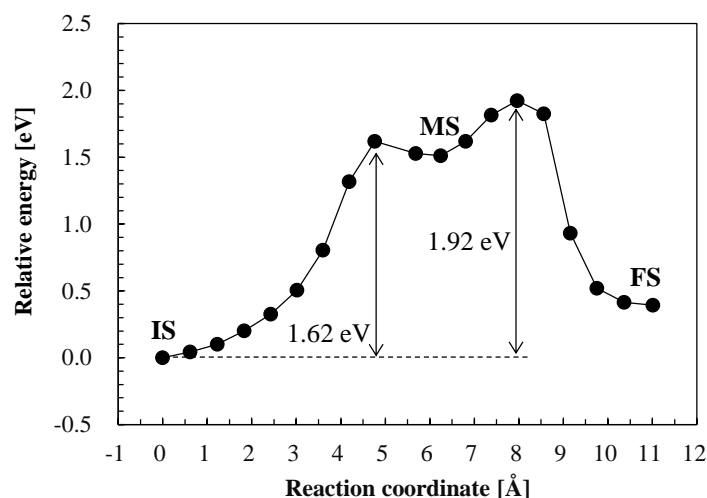
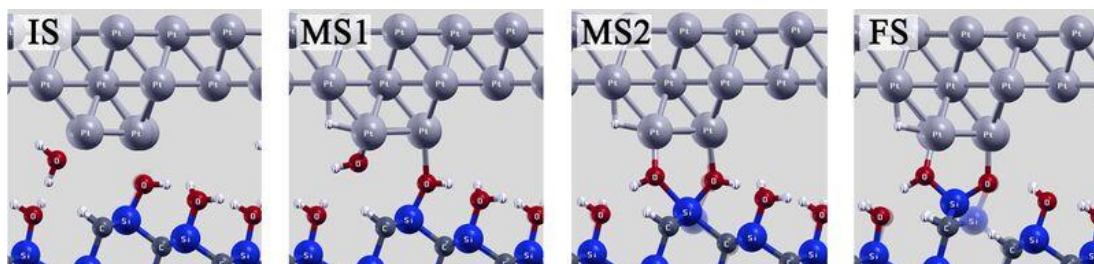


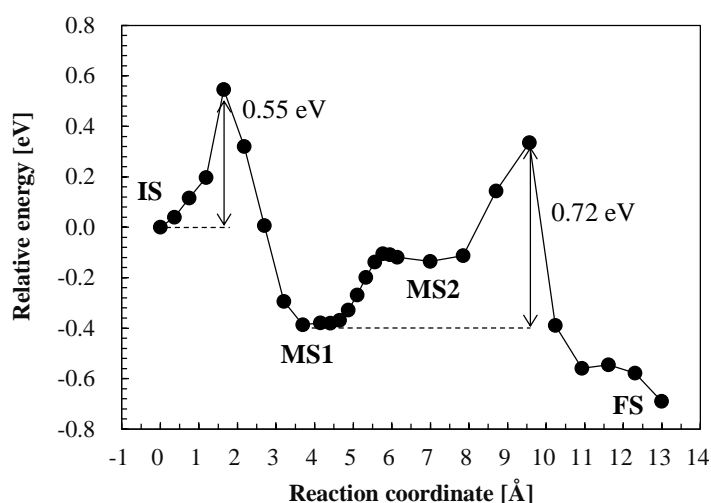
Fig. 4.19 Energy diagram along the steps shown in Fig. 4.18; dissociative adsorption of a water molecule and proton transfer to cleave Si–C bond.

#### 4.4.4 Pt の存在する系での Si-C 結合の段階的加水分解反応

Pt が存在する系においても同様の反応過程を想定し、解析を行った。構造最適化計算を行った結果、Pt が存在しない場合とは異なり、準安定状態を 2 つとることが示された。得られた原子モデルのスナップショットを **Fig. 4.20** に示す。水の解離反応自体に高い活性化エネルギーが存在し、また、白金は分子の解離を補助する触媒としても知られることなどから、水の解離は白金上で進行すると仮定した。水分子の Pt 上への解離吸着過程における MS1 に示す構造は Pt/SiC 界面以外でも進行すると考えられ、純水 CARE における新たな始状態の構造となりえることがわかる。水分子の解離吸着反応に次いで Pt 上に吸着した OH 基がステップ端 Si と結合することで、MS2 では Si の 5 配位構造が形成される。そして、5 配位構造において延長された Si-C 結合へと  $H^+$  が移動し、結合が切断される。本反応における正味の活性化エネルギーは **Fig. 4.21** に示すように、 $0.72\text{ eV}$  であった。室温プロセスの閾値である  $1.0\text{ eV}$  以下であり、妥当な反応経路の探索に成功したといえる。



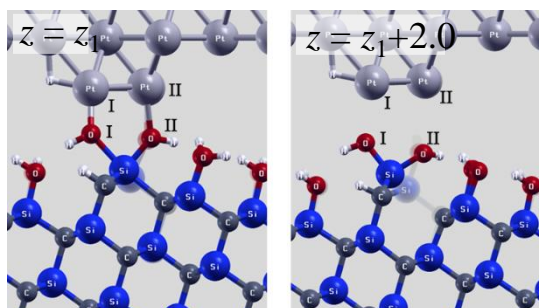
**Fig. 4.20** Snapshots of dissociative adsorption of a water molecule to Pt (IS–MS1), i. e. the nucleophilic additive reaction of OH to Si forming 5-fold coordination of Si (MS1–MS2), and cleavage of Si–C bond by proton transfer (MS2–FS).



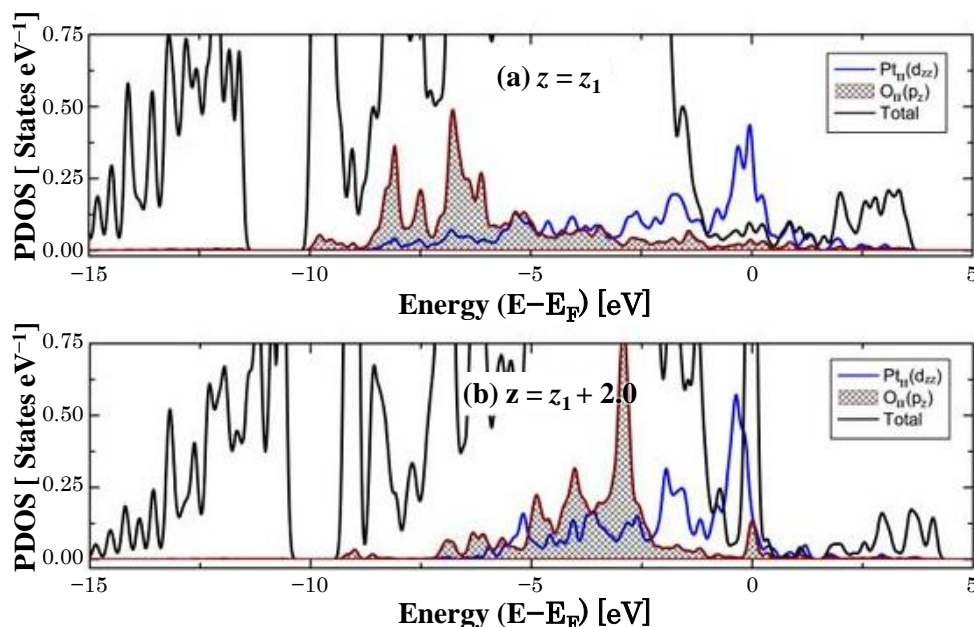
**Fig. 4.21** Energy profile along the steps shown in Fig. 4.20.



さらに、Pt/SiC 間の距離を変化させることで Pt の触媒作用を詳細に調査した。前述の反応において最も活性化エネルギーが小さくなる Pt/SiC 間距離を  $z = z_1$  と定義し、界面距離を相対的に変化させ、結合状態を比較、評価した。構造最適化計算によってそれぞれの条件下 ( $z = z_1, z = z_1 + 2.0$  atomic unit) で得られた MS2 の原始モデルのスナップショットを **Fig. 4.22** に示す。これらのモデルに対し、DOS 計算を行った。計算対照を明確化するため、図内左側に存在する水分子由来の OH 基中の O 原子を  $O_I$ 、またその O と結合する Pt を  $Pt_I$ 、IS においてステップ端 Si を終端していた OH 基中の O 原子を  $O_{II}$ 、その O と結合する Pt を  $Pt_{II}$  とした。 $O_{II}$  及び  $Pt_{II}$  に対して DOS 計算の結果を **Fig. 4.23** に示す。いずれも Pt の  $d_{zz}$  軌道と酸素の  $p_z$  軌道の混成を確認できるが、 $z = z_1 + 2.0$  の場合、 $z = z_1$  の結果と比較して状態密度全体が高エネルギー側にシフトしている。これは Pt と O の間に形成される界面双極子が原因である<sup>35</sup>。また、



**Fig. 4.22** Snapshots of meta-stable state 2 (MS2) with different Pt positions. A Pt position, when activation energy becomes minimum, is defined as  $z = z_1$ . Pt position at  $z = z_1$  corresponds to the atomic geometrics shown in Fig. 4.20 (IS).  $z = z_1 + 2.0$  means Pt is set 2.0 atomic unit far from SiC surface compared to  $z = z_1$ .



**Fig. 4.23** Density of states (DOS) of  $Pt_{II} d_{zz}$ ,  $O_{II} p_z$ , and the total DOS of  $Si_{II}$ ,  $O_{II}$ , and C at back bond for MS2 at (a)  $z = z_1$  and (b)  $z = z_1 + 2.0$  corresponding to atomic geometrics shown in Fig. 4.22.

結合性軌道と反結合性軌道の準位差は  $z=z_1$  の場合に大きく広がっており、さらに、反結合性軌道がフェルミレベルを超す領域にも広く広がっていることが見て取れ、強く混成した軌道が存在することが示された。この結果は **Fig. 4.22** に示した原子モデルとも良く一致する。一方、Pt 及び O<sub>1</sub> に対して DOS 計算からは、 $z = z_1 + 2.0$  では MS2 の段階で Si-C 結合が既に開裂していることが示されていた。詳細な計算は実施していないが、このような場合、MS2 に到達するまでの活性化エネルギーは非常に高くなることが予想され、室温雰囲気では進行しない反応だと考えられる。以上のことから、純水 CARE における触媒作用は SiC の場合も硝子と同様に、Si の 5 配位構造を安定化させることにあり、SiC 表面と Pt が十分に近接する場合にのみ触媒として機能することが理論的に示唆されたといえる。

## 4.5 結言

本章では SiC, GaN といった次世代半導体材料に対し、純水 CARE を適用し、その加工特性を評価した。さらに計算機シミュレーションにより SiC の材料除去機構を解析した結果を示した。以下本章にて得られた知見をまとめる。

1. 純水 CARE を 4H-SiC 基板に適用し、その加工特性を評価した。Si 面、C 面共に高い結晶性を有する平滑面の実現に成功した。on-axis 基板では 1 バイレイヤー高さの直線的なステップテラス構造が実現されることを示した。また、加工速度は装置性能内で最大 19 nm/h となることを示した。
2. エピタキシャル成長後の SiC 基板に対し、純水 CARE を適用した。加工前表面にはステップバンチングによるマイクロラフネスが存在したが、3 分間の加工により、これらを除去することに成功した。また、加工途中の表面観察像からは凸部からの選択的な材料除去が進行していることが確認された。
3. 加工液 pH、触媒に対する SiC 基板の加工速度の依存性を評価した。加工速度は加工液 pH に依存して大きく変化し、弱酸領域、弱塩基領域にそれぞれ極値を持つことを示した。触媒金属に対しても加工速度は依存性を示しており、d 軌道の占有率と相関があることを示した。これらの加工特性はいずれも石英硝子基板において得られた傾向と類似しており、純水 CARE における材料除去機構は材料に依存せず同一であると考えられる。
4. Ni を使用した場合に SiC の加工速度は Pt 使用時の約 13 倍にまで向上することが明らかとなった。

5.  $\text{HNO}_3$  (pH3), PBS (pH6.8), KOH (pH11) の加工液中で触媒電位を制御し, Pt の電位に対する加工速度の依存性を評価した. 加工速度は触媒電位に依存して大きく変化し, いずれの pH でも極値を 2 つ持つ, 2 つ山の形状を示す依存性が示された. 極値をとる電位の 1 つは石英硝子基板で極大値を確認した電位と近接しており, これは材料除去過程における反応種のバランスが原因であると考えられる. もう一方の極値は全ての加工液において Pt 上への酸素吸着が大いに進行する電位に該当しており, 酸化反応の援用によって加工速度が向上したと考えられる.
6. 成長手法の異なる GaN 基板に対し純水 CARE を適用し, その加工特性を評価した. 実験には HVPE 法, Na フラックス法, アモノサーマル法によって成長させた GaN (0001) on-axis 基板を用いた. いずれの基板にも 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が実現されることがわかった. 加工速度は成長法ごとに異なり, HVPE 基板では 1.5 nm/h, Na フラックス基板では 1.0 nm/h, アモノサーマル基板では 19 nm/h であった.
7. GaN 基板に対する純水 CARE の加工速度の触媒依存性を評価した. 石英硝子, SiC と同様に加工速度は d 軌道占有率と良い相関を示しており, 純水 CARE の材料除去機構は材料に依存しないことがより強く示唆された.
8. SiC 基板に対する純水 CARE の材料除去過程を第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションから評価した. Si の 5 配位構造の形成,  $\text{H}^+$  の移動による Si-C 結合の開裂という 2 つの素反応から成る段階的な加水分解反応で最も活性化エネルギーが低下すると想定し, NEB 計算を実施した. 同反応における活性化エネルギー値は Pt が存在しない系では 1.93 eV となり, Pt が存在する系では活性化エネルギーは 0.7 eV となった. 反応過程の構造の違いから触媒作用は Pt による Si の 5 配位構造の安定化にあると予想した. Pt と  $\text{SiO}_2$  との DOS 計算結果から, Pt の触媒作用は SiC 表面に Pt が十分に近接する場合にのみ実現されることがわかった.

## 参考文献

- 1) A. Isohashi, P. V. Bui, S. Matsuyama, Y. Sano, K. Inagaki, Y. Morikawa, and K. Yamauchi, Appl. Phys. Lett., submitted.
- 2) P. V. Bui, A. Isohashi, H. Kizaki, Y. Sano, K. Yamauchi, and Y. Morikawa, Appl. Phys. Lett., **107**, 201601 (2015).
- 3) 橘一真, 佐野泰久, 岡本武志, 白沢佑樹, 原英之, 有馬健太, 服部梓, 八木圭太, 村田

## 第4章

順二, 定国峻, 山内和人: SiC 及び関連ワイドギャップ半導体研究会 第 18 回講演会  
予稿集, 41 (2009).

- 4) H. Hotop and W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 731 (1985).
- 5) S. G. Lisa, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, and W. G. Mallard, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **17**, (suppl. 1) (1988).
- 6) L. P. Davis, L. W. Burggraf, M. S. Gordon and K. K. Baldridge: *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4415 (1985).
- 7) G. S. Zweifel and M. H. Nantz (2007). *Modern Organic Synthesis: An Introduction*, W. H. Freeman and Company. (G. S. ツヴァイフェル, M. H. ナンツ (著), 檜山爲次郎 (訳) (2009). 最新有機合成法 設計と戦略, 株式会社化学同人).
- 8) A. Isohashi, Y. Sano, S. Sadakuni, and K. Yamauchi, *Mater. Sci. Forum*, **778–780**, 722 (2014).
- 9) H. Matsunami and T. Kimoto, *Mater. Sci. Eng.*, **R20**, 125 (1997).
- 10) M. Ito, L. Storaasta, and H. Tsuchida, *Appl. Phys. Express*, **1**, 015001 (2008).
- 11) S. Nishino, H. Suhara, H. Ono, and H. Matsunami, *J. Appl. Phys.*, **61**, 4889 (2016).
- 12) T. Hosoi, K. Konzono, Y. Uenishi, S. Mitani, Y. Nakano, T. Nakamura, T. Shimura, and H. Watanabe, *Mater. Sci. Forum* 679–680, 342 (2011).
- 13) T. Katsuno, Y. Watanabe, H. Fujiwara, M. Konishi, H. Naruoka, J. Morimoto, T. Morino, and T. Endo: *Appl. Phys. Lett.* **98**, 222111 (2011).
- 14) H. Fujiwara, H. Naruoka, M. Konishi, K. Hamada, T. Katsuno, T. Ishikawa, Y. Watanabe, and T. Endo: *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242102 (2012).
- 15) T. Ishikawa, T. Katsuno, Y. Watanabe, H. Fujiwara, and T. Endo, *Mater. Sci. Forum* **717–720**, 371 (2012).
- 16) K. Ohtsuka, T. Nakatani, A. Nagae, H. Watanabe, Y. Nakaki, Y. Fujii, K. Fujihira, S. Nakata, and N. Yutani, *Mater. Sci. Forum* **725**, 53 (2012).
- 17) O. Ishiyama, K. Yamada, H. Sako, K. Tamura, M. Kitabatake, J. Senzaki, and H. Matsuhata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 04EP15 (2014).
- 18) H. Sako, T. Yamashita, N. Sugiyama, J. Sameshima, O. Ishiyama, K. Tamura, J. Senzaki, H. Matsuhata, M. Kitabatake, and H. Okumura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **53**, 051301 (2014).
- 19) Y. Ishida and S. Yoshida, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 061301 (2015).
- 20) A. Isohashi, W. Yamaguchi, T. Sugiura, T. Inada, S. Matsuyama, Y. Sano and K. Yamauchi, Effect of catalyst potential on removal reaction in catalyst - referred etching for 4H-SiC(0001) in pure water, The International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM) 2015, (Oct. 2015).
- 21) A. Isohashi, T. Inada, D. Toh, Y. Nakahira, T. Sugiura, N. Kidani, K. Inagaki, Y. Sano, S. Matsuyama, and K. Yamauchi, Investigation of catalytic metals for a catalyst referred etching in pure water, Euspen's 16th International Conference (May 2016).

- 22) S. Nakamura, T. Mukai, and M. Senoh, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, L1998 (1991).
- 23) S. Nakamura, M. Senoh, and T. Mukai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **32**, L8 (1991).
- 24) H. Amano, N. Sawaki, I. Akasaki and Y. Toyoda: *App. Phys. Lett.* **48**, 353 (1986).
- 25) H. Amano, M. Kito, K. Hiramatsu and I. Akasaki: *Jpn. J. App. Phys.* **28**, L2112 (1989).
- 26) I. Akasaki, H. Amano, Y. Koide, K. Hiramatsu, and N. Sawaki, *J. Cryst. Growth* **98**, 209 (1989).
- 27) K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, *J. Cryst. Growth* **305**, 377 (2007).
- 28) H. Yamane and M. Shimada, *Chem. Mater.* **1896**, 413 (1997).
- 29) 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).
- 30) T. Hashimoto, F. Wu, J. S. Speck, and S. Nakamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **46**, L889 (2007).
- 31) 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).
- 32) J. Murata, S. Sadakuni, T. Okamoto, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, *J. Cryst. Growth* **349**, 83 (2012).
- 33) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, *J. Electrochem. Soc.* **159**, H417 (2012).
- 34) 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).
- 35) Y. Morikawa, T. Toyoda, I. Hamada, S. Yanagisawa, and K. Lee, *Curr. Appl. Phys.* **12**, S2 (2012).

## ◆ 第 5 章 ◆

## 純水 CARE の高能率化

## 5.1 緒言

純水 CARE は得られる表面品質も然ることながら環境調和性，クリーンルームへの高い整合性など，一般の研磨法だけでなく従来の HF 溶液を用いた CARE 法と比較しても加工技術として優位な点が多い．しかし，SiC や GaN 基板の平坦化を目指した場合にその加工能率は未だ不十分といえる．特に GaN 基板は，エピタキシャル成長においてポリタイプ発生への心配が無く，さらに結晶成長の難しさからも，一般に流通する基板は全て on-axis 基板であり，除去反応起点がステップ端に限定される本手法ではその加工速度は著しく制限される．本章では加工速度の向上を目指し，酸化反応の援用や高い触媒活性を示す Ni を用いた高能率加工系を提案し，その加工特性評価を行った結果について記述する．

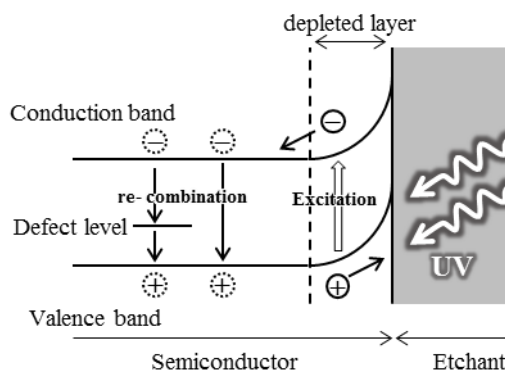
## 5.2 酸化反応を利用した高能率純水 CARE の提案

## 5.2.1 概要

第 2 章では酸化物に対して純水 CARE が有効であること，また，第 4 章 2 節 5 項では純水 CARE における酸化反応の援用は加工速度を飛躍的に向上させる可能性が大いにあることを示した．本項では光電気化学 (Photo electrochemical, PEC) 反応を利用し，SiC, GaN 基板の加工速度向上を目指した．また，基板に電圧を印加してバンド構造を変化させることで，酸化速度，加工速度の変化を統計的に評価し，酸化速度ばらつきに対する考察を行った結果を記す．

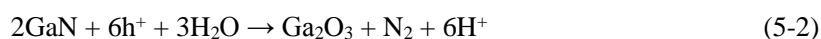
## 5.2.2 光電気化学 (Photo Electrochemical, PEC) エッチング

PEC 反応は SiC, GaN とともに有効な酸化手法であり，PEC エッチングを利用した場合にそのエッチング速度は SiC 基板では数百  $\text{nm/h}^{-1}$ ，GaN 基板では最大数  $\mu\text{m}/\text{min}^{5-8}$  にもなることが知られている．PEC 反応中のバンド内変化を模式的に Fig. 5.1 に示す．PEC 反応では半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射し，価電子帯にいる電子を



**Fig. 5.1** Schematic band structure image at the interface between semiconductor and etchant. A couple of an electron and a hole is generated by UV irradiation. Re-combination is statistically occurs at the bulk.

伝導帯に励起させることで電子，正孔対を生成する．SiC，GaN のバンドギャップに対応する波長はそれぞれ 388 nm，365 nm であり，共に紫外光領域に存在する．価電子帯の正孔は空乏層の電界によって表面に移動し，以下に記す酸化反応に寄与する．



この時生じる  $\text{H}^+$  は還元反応などで消費される．GaN は両性金属<sup>9</sup>であるためその酸化物は酸，塩基溶液に<sup>10-13</sup>， $\text{SiO}_2$  は HF 溶液に可溶であり，こうした薬液中で紫外光を照射することでエッチング反応が進行する．PEC 反応による酸化はステップ端に限らず，テラス上でも進行すると考えられ，ステップ端密度が低く，反応起点の少ない on-axis 基板においても高能率な加工が実現可能であると期待できる．

### 5.2.3 エッチング基礎実験

PEC エッチングがテラス上でも進行することを確認するため，**Fig. 5.2** に示すような装置を用い，エッチングの基礎実験を実施した．実験条件を **Table 5.1** に示す．基板は薬液中に浸漬し，裏面を Pt 箔で導通させている．PEC 反応により生じた伝導帯の電子はこの Pt 箔を介して他方の電極上における水素イオンの還元反応で消費される．光源は 365 nm にピークを持つ Hg-Xe ランプ（浜松ホトニクス株式会社製，LC8-01A）を使用した．実験を行う前に CARE 法を適用し，ステップテラス構造が確認された基板をサンプルとして使用した．PEC エッチング後に観察した AFM 像を **Fig. 5.3** に示す．酸化反応はテラス上でも進行しており，無数のエッチピットの形成が確認された．ピット深さは 0.5 nm 程度であった．

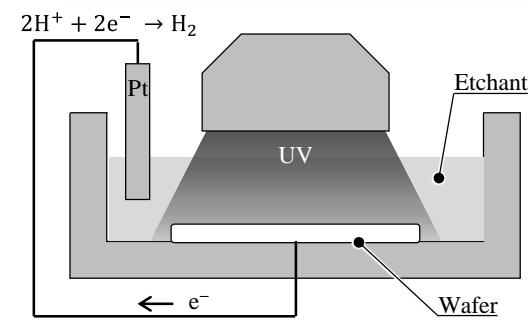


Fig. 5.2 Schematic diagram of PEC etching module

Table 5.1 Etching conditions		
	SiC	GaN
Wave length [nm]	365	365
Intensity [mW/cm <sup>2</sup> ]	130	110
Irradiation time [s]	10	15
Etchant	HF	KOH

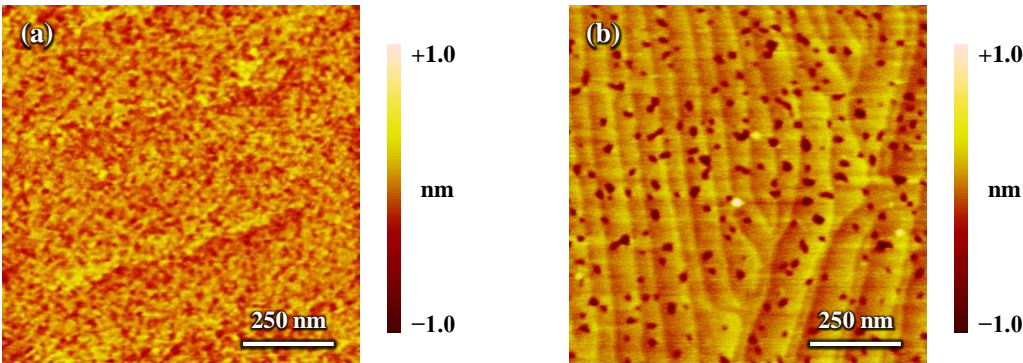


Fig. 5.3 AFM images of PEC etched surface of (a) 4H-SiC (0001) on-axis wafer; P-V: 1.064 nm, rms: 0.131 nm, Ra: 0.106 nm and (b) GaN (0001) on-axis wafer; P-V: 2.970 nm, rms: 0.164 nm, Ra: 0.110 nm

5.2.4 装置構成

平坦化加工中に基板表面に紫外光を照射するため、**Fig. 5.4** に示すような酸化反応援用型 CARE 装置を導入した。紫外光を透過させるため、触媒パッドには  $\phi 4\text{ mm}$  の穴を 10 mm ピッチで作製した。紫外光源は基礎エッチング実験と同様のものを使用し、均一照射ユニット

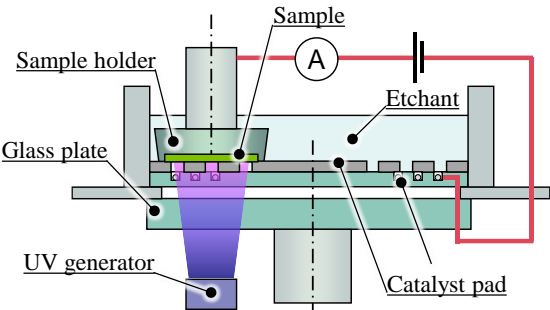


Fig. 5.4 Schematic diagram of PEC-CARE system, which employs PEC oxidation caused by UV irradiation. UV light is irradiated from generator to wafer surface. Many holes are made on the polishing pad for UV light to be penetrated.



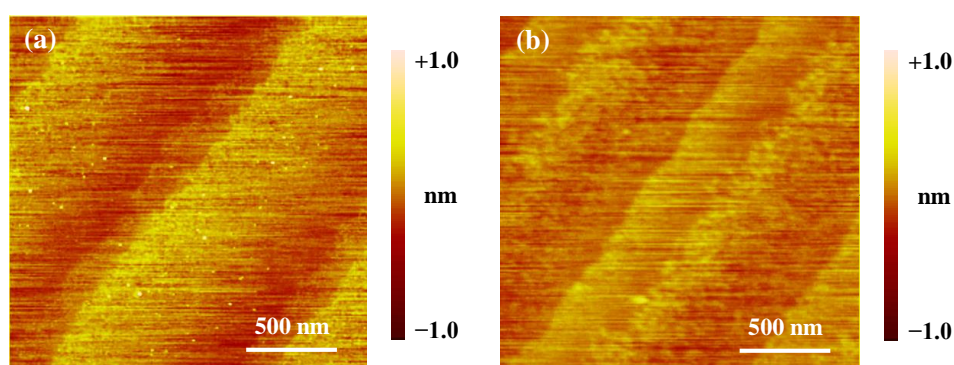
(浜松ホトニクス株式会社製, E10052) を介することで強度ばらつきは $\pm 5\%$ 以下に抑えることが可能となっている。また、陰極として Pt ワイヤ ( $\phi 0.5\text{ mm}$ ) は触媒パッド下の溝に埋め込まれており、基板裏面に電氣的に接続されている。本装置を用い、PEC エッチング反応を利用する CARE 法を以降 PEC-CARE と記述する。

### 5.2.5 SiC on-axis 基板に対する PEC-CARE の適用

加工特性の評価のため、サンプルとして n 型 4H-SiC (0001) on-axis 基板を用い、平坦化加工実験を行った。加工条件を **Table 5.2** に示す。PEC 反応の有無による表面形状変化を明確にするため、CARE 法によりステップテラス構造を形成した基板を用いた。加工前後の AFM 観察像を **Fig. 5.5** に示す。PEC-CARE 後表面にも同等のステップテラス構造が確認できる。また、得られた加工速度も共に  $1.5\text{ nm/h}$  であり、酸化反応はあまり進行していない、もしくは酸化速度が著しく低いと考えられる。この原因として吸収係数の違いが考えられる。SiC は間接遷移型の半導体であり、価電子帯上端と伝導帯下端が異なる波数位置に存在するため、励起電子のエネルギーが十分に高くない場合、励起電子はフォノンの助けを借りて伝導帯下端へ遷移する<sup>14</sup>。今回使用した光源波長は SiC のバンドギャップに対して十分なエネルギーを有する光であるものの、依然、空乏層における光吸収率の低さが酸化反応を律速していると考えた。空乏層で吸収されなかった光はバルク部まで侵入する訳であるが、空乏層で生成された電子、正孔対がバンド勾配によって効率的に分離されるのに対し、バルク部で

**Table 5.2 Processing conditions**

Processing pressure	200 hPa
Relative speed	15 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	1 h
Wave length	365 nm
Intensity	$13.3\text{ W/cm}^2$



**Fig. 5.5** AFM images of (a) Water-CARE processed and (b) PEC-CARE processed surface on 4H-SiC (0001) on-axis wafer.

## 第5章

生成された電子正孔対は容易に再結合し、消失してしまう。つまり、SiC 基板に対する酸化効率を向上させるには、空乏層幅を拡大する必要があると考えた。そこで、基板を陽極、Pt ワイヤを陰極とした電圧印加を提案する。空乏層幅は次式に示すように印加電圧の平方根に比例して拡大されることが一般に知られている。

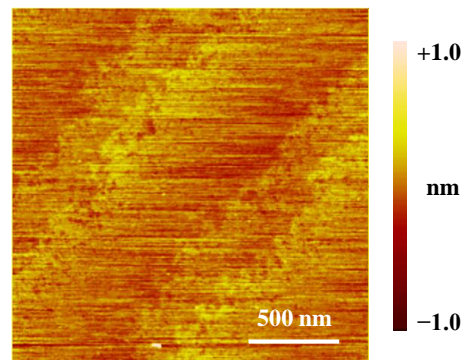
$$W = \sqrt{\frac{2\varepsilon(\varphi_{bi}-V_{appl})}{qN_d}} \quad (5-3)$$

なお、 $\varepsilon$  は基板の誘電率、 $\varphi_{bi}$  は内蔵電位、 $V_{appl}$  は印加電圧、 $q$  は単位電荷、 $N_d$  はドーパ濃度を指す。このように電圧 (Bias) を印加した状況下での PEC-CARE を今後判別のため、BPEC-CARE と記す。

BPEC-CARE を SiC 基板に適用した。加工条件を **Table 5.3** に示す。印加電圧は 2.0 V とした。加工後表面の AFM 像を **Fig. 5.6** に示す。ステップテラス構造に崩れが確認でき、加工速度も 4.5 nm/h にまで向上した。さらに印加電圧を変化させ、加工速度の変化を評価した結果を **Fig. 5.7** にまとめる。5 V を印加した場合には 4 倍の 6.0 nm/h にまで加工速度は向上した。更なる加工速度の向上を目指し、酸化力を有する  $\text{HNO}_3$  (pH3) 中で印加電圧を 5.0 V とし、同様の加工を行った。その結果、加工速度を 43 nm/h にまで向上させることに成功した。これは、加工液の酸化還元電位が高く、空乏層幅がさらに拡大されたことに起因すると考えられる。**Fig. 5.8** に純水 CARE をはじめ、様々な条件下で CARE 法を適用した際に得られた 4H-SiC on-axis 基板の加工速度をまとめる。on-axis 基板で数十 nm/h にまで加工速度が向上した先例は HF 溶液使用時にもなく、BPEC-CARE を適用することで初めて達成された成果であり、CARE 法の加工速度の底上げを可能とする工業的にも有意な結果が示されたといえる。なお、PEC 及び BPEC-CARE 適用時、加工後表面は通常の純水 CARE と比較すると平坦性、結晶性は劣るが、紫外光照射を止め、数分間の純水 CARE を行うことで第 4 章にて紹介したような平滑面を得ることができる。実用的には、BPEC-CARE と純水 CARE による多段階プロセスの適用が望ましいと考えられる。

**Table 5.3 Processing conditions**

Processing pressure	200 hPa
Relative speed	15 cm/s
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	1 h
Wave length	365 nm
Intensity	13.3 W/cm <sup>2</sup>
Bias	2.0 V



**Fig. 5.6** AFM image of BPEC-CARE processed surface on 4H-SiC (0001) on axis wafer.

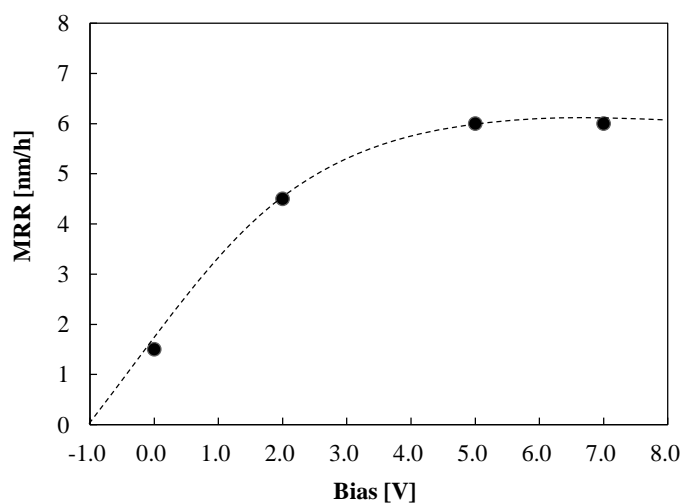


Fig. 5.7 Dependence of material removal rates of BPEC-CARE on applied bias to SiC wafer.

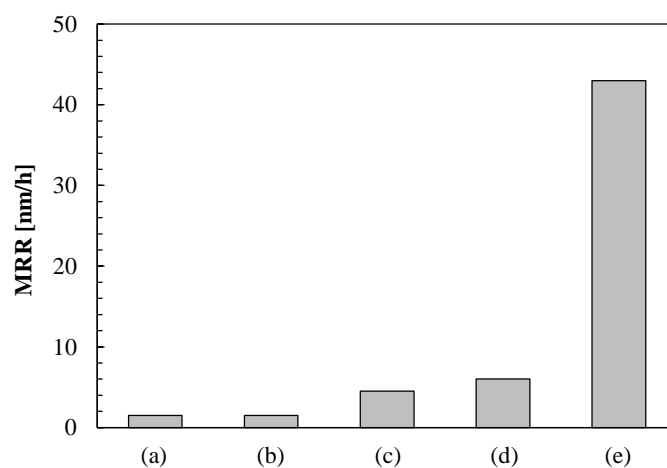


Fig. 5.8 Material removal rates for a 4H-SiC (0001) on-axis wafer under several conditions; (a) Water-CARE, (b) PEC-CARE in water, (c) BPEC-CARE in water with a bias of 2.0V, (d) BPEC-CARE in water with a bias of 5.0V, and (e) BPEC-CARE in pH3 HNO<sub>3</sub> with a bias of 5.0V.

### 5.2.6 SiC 基板の PEC 反応の紫外光照度依存性<sup>15</sup>

Table 5.4 に示す加工条件で BPEC-CARE における加工速度の紫外光照度依存性を評価した。前項の実験結果をうけ、以降の実験は HNO<sub>3</sub> (pH3) を加工液に用いて実施した。また、加工速度をより正確に評価する為、実験では加工速度の速い 8°off 基板を用い、印加電圧は 2.0V とした。加工速度の紫外光照度依存性を Fig. 5.9 に示す。加工速度は照射に比例して向上し、PEC-CARE における加工速度は表面酸化速度が律速工程であることを示唆している。今後より強力な光源を挿入することで更なる加工速度の向上が期待される。

Table 5.4 Processing conditions

Processing pressure	400 hPa
Relative speed	30 cm/s
Etchant	HNO <sub>3</sub> (pH3)
Catalyst	Pt
Time	90 min
Wave length	365 nm
Bias	2.0 V

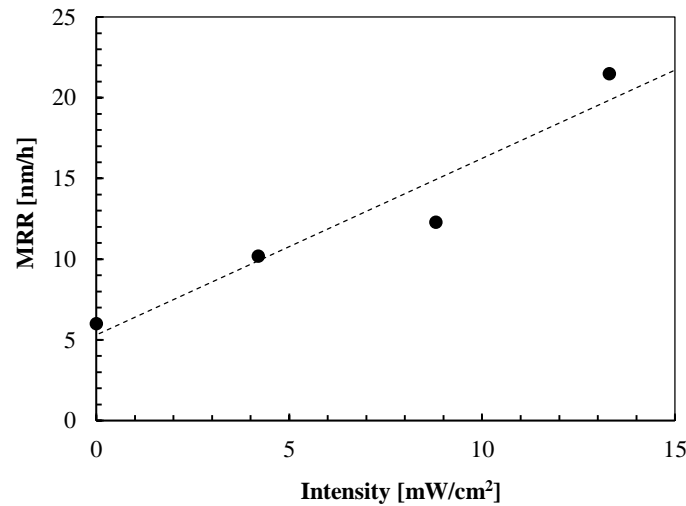
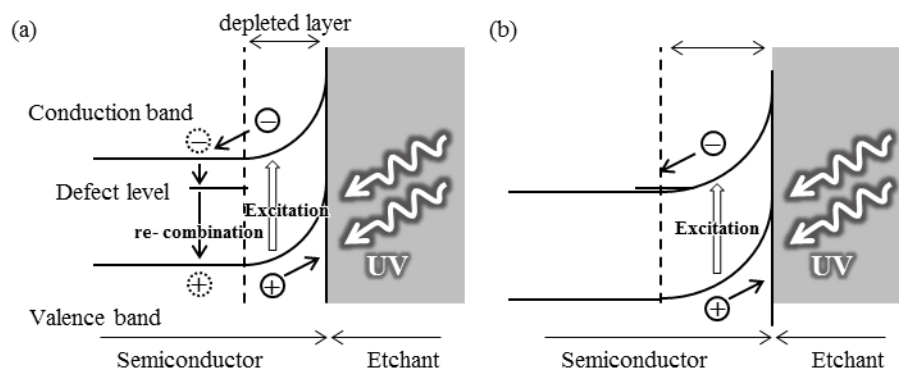


Fig. 5.9 Dependence of material removal rates of PEC-CARE for SiC on light intensity of UV.

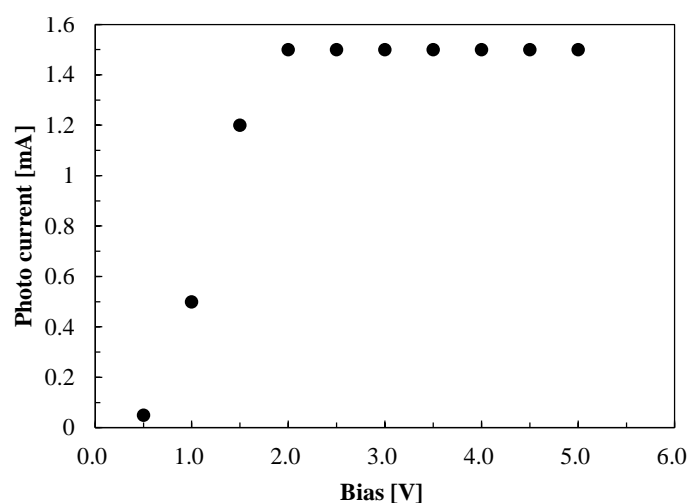
### 5.2.7 GaN 基板の加工特性評価

加工特性の評価のため、HVPE 法により成長させた GaN (0001) on-axis 基板を用い、平坦化加工実験を行った。加工液には PBS 溶液 (pH6.86) を使用し、基準面近傍以外での酸化膜の溶出を抑制するため Ga イオンを 10 ppm 添加した。紫外光照度は  $4.2 \text{ mW/cm}^2$  とした。加工速度は通常時の約 10 倍にまで向上し、 $16.8 \text{ nm/h}$  となった<sup>16,17</sup>。GaN は直接遷移型半導体であり、SiC よりも紫外光吸収効率が良いことが原因と考えられる。しかし、加工後表面には六方晶構造に由来する凹凸形状が確認され、平滑性が悪化した。こうした凹凸形状は PEC 反応における酸化速度のばらつきに起因するものであると考えられる。PEC 反応では Fig 5.1 に示したように、転位による欠陥準位を介して励起電子が正孔と再結合することによって酸化反応が阻害される。成長法によって加工特性に差が見られることは第 4 章にも記したが、本実験に用いた HVPE 法成長基板では、逆六角錐型の成長ピット中心などで転位密度が高くなるとの報告もなされており<sup>18</sup>、転位密度に依存した特異的な形状が確認されることも頷ける。こうした欠陥、転位由来の再結合による局所的な酸化速度の低下は、スクラッチなどの潜傷においても確認されており<sup>19</sup>、GaN 基板に対する PEC-CARE のボトルネックとなることが容易に想像される。そこで再結合による酸化速度のばらつき抑制を主目的に、

GaN 基板に対しても BPEC-CARE の適用を提案する。基板を陽極，Pt ワイヤを陰極とし，逆方向電圧を印加した場合に GaN/加工液界面のバンド内に生じる変化を模式的に **Fig. 5.10** に示す。空乏層が拡大されると共に表面近傍のバンドは急峻になることで，欠陥準位を無視することができ，再結合確率が低下可能であると考えた。BPEC-CARE を適用した場合の正孔の反応率を，励起電子量を光電流として計測することで評価した。**Fig. 5.11** に光電流量の印加電圧依存性を示す。印加電圧値に比例して光電流量は増加し，2.0 V を境に飽和することがわかる。2.0 V 以下の領域では電圧を印加することで徐々に再結合が抑制されており，これが光電流量に反映されていると考えられる。一方，印加電圧が 2.0 V 以上の領域では励起電子が再結合により消費されることなく全て，光電流として検出されたためにこのような依存性が示されたと考えた。しかし，抑制された再結合の原因をこの依存性だけから見積もることは難しい。加工後表面との相関を定性的に評価し，酸化速度のばらつきを抑制するための加工条件の詳細検討が必要であるといえる。



**Fig. 5.10** Schematic band structure image at the interface between semiconductor and etchant of (a) w/o bias and (b) w/ bias. Depleted layer is expanded and becomes steep, leading to decrease of re-combination.

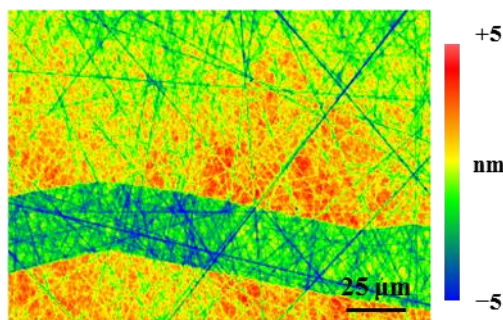


**Fig. 5.11** Relationship between the amount of the photo current and applied bias to GaN wafer.

### 5.2.8 GaN 基板の酸化速度ばらつきに対する考察実験

GaN 基板に対する PEC-CARE では結晶性由来の酸化速度ばらつきが確認され、これは転位密度をはじめとする基板結晶性に起因するものであると考えた。BPEC-CARE での光電流量と印加電圧の相関から電圧を印加することで再結合が抑制可能であることが示唆されたが、抑制された再結合が何を原因とした現象であったかの詳細な考察は行えていない。再結含量の多い（酸化速度の遅い）領域が基板内のどういった領域に対応するのかを定性的に評価するため、BPEC-CARE による平坦化実験、エッチング実験を実施した。実験には HVPE 法成長させたストライプコア基板<sup>20</sup>を用いた。

まず、スクラッチ由来の欠陥に対する酸化反応の挙動を評価した。加工に用いた基板には #8000 のダイヤモンド砥粒を用い、人為的にスクラッチを導入した。加工前表面の走査型白色干渉計像を **Fig. 5.12** に示す。ダイヤモンド砥粒によって導入されたスクラッチを多く確認することができる。また、図内下部に存在する凹部は結晶の成長面の違いに由来する形状である（詳細は後述）。加工条件を **Table 5.5** に示す。なお、本実験では電圧印加回路内に存在する基板 / バックゴム界面の接触抵抗を抑えるために基板裏面に Pt を約 150 nm 成膜した。まず、PEC-CARE を 19 分間行った後の走査型白色干渉計像を **Fig. 5.13** に示す。加工後表面にはスクラッチ形状に対応した針状の凸形状が確認できる。さらに 15 分間、60 分間の加工を適用した。加工後の表面形状をそれぞれ **Fig. 5.14 (a), (b)** に示す。少しずつではあるが、浅いスクラッチが除去されていることが確認できる。さらに 100 分間の加工を行った際の走査型白色干渉計像を **Fig. 5.15** に示す。結晶由来の凹凸は残留するものの、ダイヤモンド砥粒で導入されたスクラッチは完全に除去されていた。またこの時、光電流量から概算した加工速度は約 800 nm/h であり、非常に高能率な除去反応が進行しているといえる。

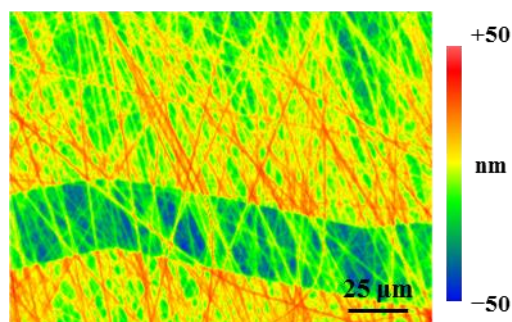


**Fig. 5.12** Scanning white light interferometer image of pre-processed surface on GaN (0001) on-axis wafer. Scratches are induced by hand polishing with #8000 diamond abrasives; P-V: 19.691 nm, rms: 1.598 nm, Ra: 1.286 nm.

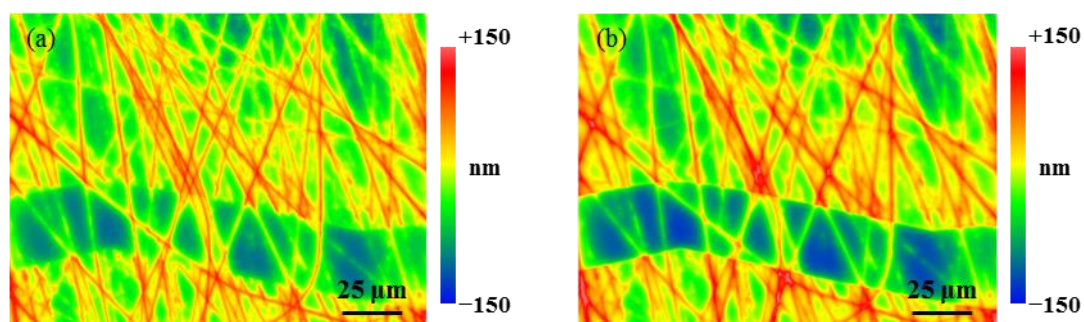
**Table 5.5 Processing conditions**

Processing pressure	400 hPa
Rotational speed	35 cm/s
Etchant	PBS (pH6.8) with 10ppm Ga ions
Catalyst	Pt
Wave length	365 nm
Bias	2.5 V
Intensity	13.3 W/cm <sup>2</sup>

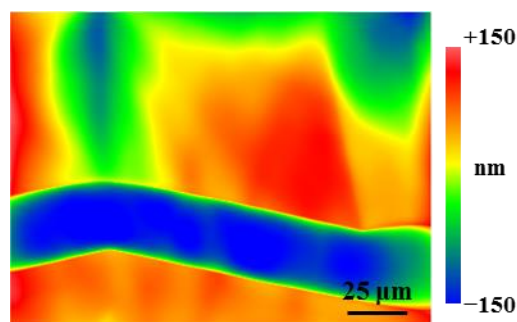




**Fig. 5.13** Scanning white light interferometer image of GaN (0001) on-axis wafer after 19 min BPEC-CARE with a bias of 2.0 V; P-V: 78.999 nm, rms: 13.175 nm, Ra: 10.610 nm. Scratches becomes higher than the other area.



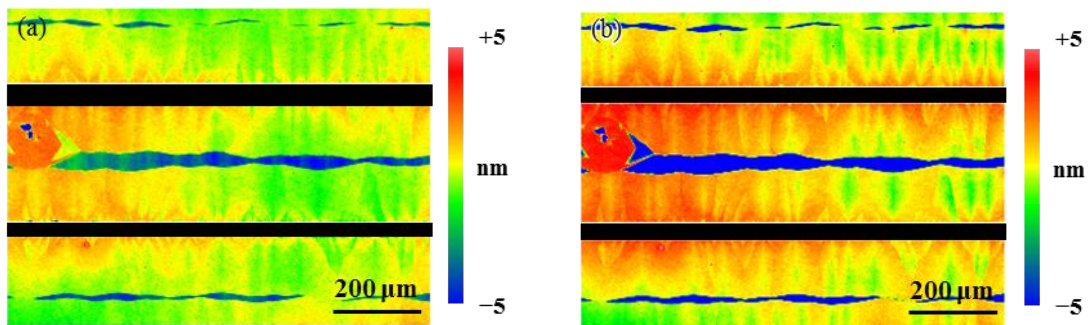
**Fig. 5.14** Scanning white light interferometer images on GaN (0001) on-axis wafer after BPEC-CARE with a bias of 2.0 V for (a) 34 min and (b) 94 min; (a) P-V: 250.967 nm, rms: 42.375 nm, Ra: 34.511 nm, and (b) P-V: 306.500 nm, rms: 50.672 nm, Ra: 41.005 nm. Shallow scratches are decreased.



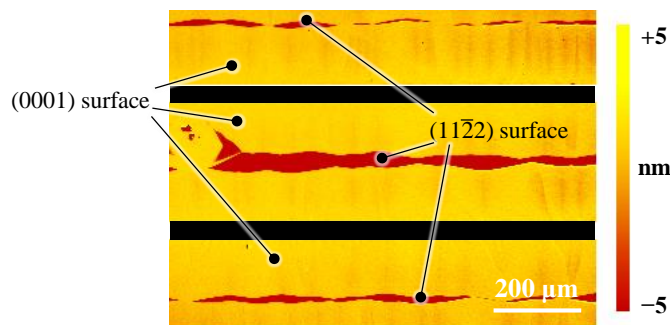
**Fig. 5.15** Scanning white light interferometer image on GaN (0001) on-axis wafer after 194 min BPEC-CARE with a bias of 2.0 V; P-V: 324.400 nm, rms: 81.354 nm, Ra: 70.074 nm. Micro roughness originated in scratches are removed.

次に、BPEC-CARE における酸化速度差を評価するため、印加電圧を変化させ pH13 の KOH 中で PEC エッチング実験を行った。まず、基本的な酸化速度の結晶性依存性を評価するために電圧印加を行わない条件でエッチング量を評価した。その際の加工前後表面を **Fig. 5.16** に、その高さ情報の差分（加工後表面形状 **Fig. 5.16 (a)** -加工前表面形状 **Fig. 5.16 (b)**）の数値データを **Fig. 5.17** に示す。コア部分は高さ差が大きく、表記上理解を難解にするた

めマスク処理をして評価した（図内黒色部分）。なお、差分評価はあくまで相対的な数値を表しており、エッチング量の絶対値を表してはいない。これは走査型白色干渉計像から得られる高さ情報に基準となる数値がないことが原因である。誤解の無いようここに記すが、暗く沈んだように見える領域ではエッチングが多く進行しており、明るく凸になっているように見える領域でも絶対量は少ないもののエッチングは進行している。Fig. 5.17 より、電圧を印加しない場合には  $(11\bar{2}2)$  面成長領域で酸化速度が高く、一方  $(0001)$  面成長領域ではあまり酸化が進行していない。さらに 1.0 V, 2.0 V を印加してエッチングをし、同様に差分評価を行った結果を Fig. 5.18 に示す。1.0 V を印加した場合に  $(0001)$  面成長領域の酸化速度が向上したことが確認でき、さらに 2.0 V を印加すると  $(0001)$  面成長領域と  $(11\bar{2}2)$  面成長領域の酸化速度は逆転し、再び  $(11\bar{2}2)$  面成長領域の方が酸化速度は高くなった。こうした酸化速度の差は転位密度だけではなく、成長方向ごとの酸素取り込み量差も原因となると考えた。一般に HVPE 法で得られる GaN 結晶では  $(0001)$  面成長領域の方が  $(11\bar{2}2)$  面成長領域よりも転位密度が高いことが知られている<sup>21</sup>。また Fig. 5.19 には Cruz らの報告<sup>21</sup>にある成長面ごとの酸素含有量と成長時のアンモニア流量の関係性を議論した図を示すが、このグラフから、 $(0001)$  面成長領域では酸素濃度が低く、 $(11\bar{2}2)$  面成長領域では酸素濃度



**Fig. 5.16** Scanning white light interferometer images on HVPE-stripe core GaN (0001) on-axis wafer. (a) as received; P-V:375.454 nm, rms: 6.795, Ra: 0.915 nm and (b) PEC etched surface; P-V: 640.241 nm, rms: 8.440 nm, Ra: 2.109 nm. Black region means mask region, of which height data wasnot measured.



**Fig. 5.17** Height difference between Fig. 5.17 (a) and (b), which means the amount of PEC etching in KOH solution (pH13). The blight region means more etched compared to the dark region.



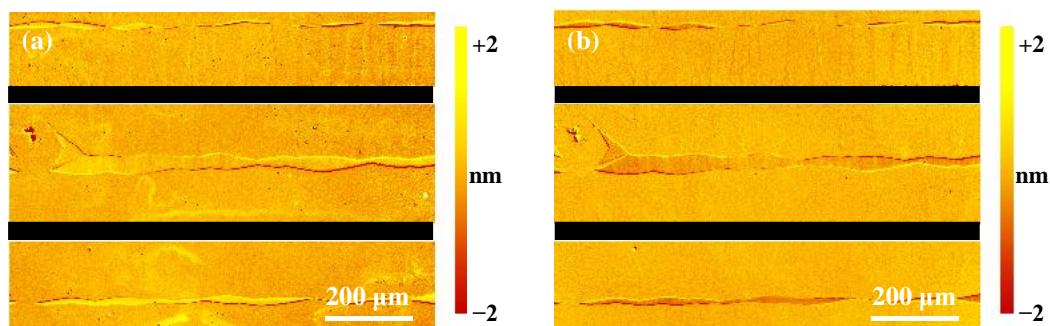


Fig. 5.18 Height difference between before and after B-PEC etching with (a) 1.0 V and (b) 2.0 V in KOH solution (pH13).

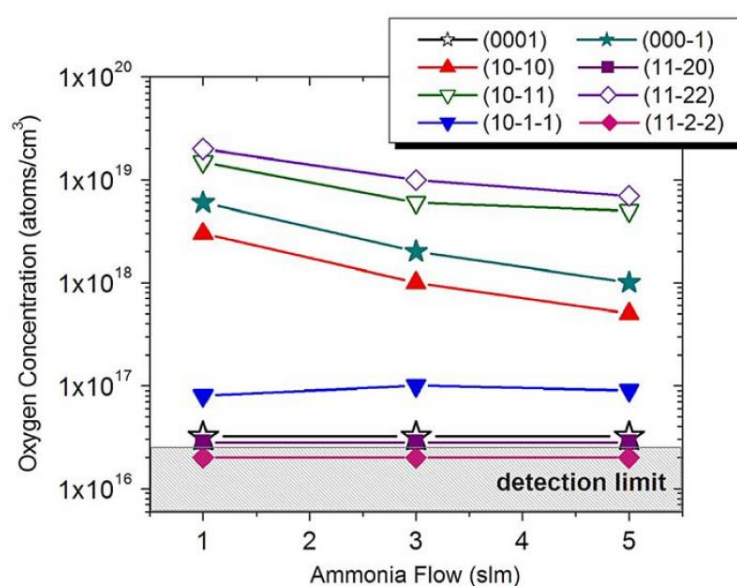


Fig. 5.19 Dependence of oxygen concentration on ammonia flow during crystal growth.<sup>21</sup>

が高いことがわかる。まず、電圧を印加しない場合に確認された酸化速度差は結晶成長時の酸素取り込み量が成長方向で異なることが原因であると考えた。酸素濃度が高くなるとその領域は僅かに  $n$  型ドーピングされたと見なすことができ、空乏層幅は狭くなる。仮に Fig. 5.19 より、(0001) 面成長領域の酸素濃度を  $3.0 \times 10^{16}$  atoms/cm<sup>2</sup>、(11 $\bar{2}$ 2) 面成長領域の酸素濃度を  $2.0 \times 10^{19}$  atoms/cm<sup>2</sup> とした場合、空乏層幅は (0001) 面成長領域で約 40 倍程度になると概算できる。つまり、空乏層幅の広い (0001) 面ではそれだけ多くの電子正孔対がキャリアとして作用することができるために酸化速度が高かったと考えられる。また、2.0 V で酸化速度が逆転しているがこれは、電圧印加によって空乏層幅に広がりが生じることで (11 $\bar{2}$ 1) 面成長領域の酸化速度が向上し、その酸化速度が転位による再結合で抑制された (0001) 面成長領域の酸化速度を上回ったためであると考えられる。また、空乏層幅は印加電圧の平方根に比例して拡大するためその効果は徐々に支配要因ではなくなると予想され、さらに電圧を印加することで再び酸化速度は逆転すると考えられる。これは (0001) 面成長領域の転位による再結合の抑制が進むことで、空乏層幅の広さに依存して酸化速度に差が生じるためであ

る．理論的には電圧を印加し続けることで紫外光の進入深さ内で空乏層幅は同値になり，バンド勾配の変化から全ての転位起因の再結合が無視できる状態に到達すると考えられ，面内酸化速度のばらつきは完全に解消され则认为られる．前項の実験結果も同考察により説明可能である．なお，面内ばらつきを抑制可能な電圧領域は他にも存在すると予想され，逆転現象が起こる境界の電圧を印加した場合に空乏層幅，転位密度という 2 つの律速要因がちょうどバランスすることで，均一な酸化が実現可能であると予想される．

## 5.3 Ni を用いた純水 CARE

### 5.3.1 概要

**Figure 4.17** にも示した通り，Ni は純水 CARE において非常に高い触媒活性を示すことが明らかとなっている．しかしその活性度の高さゆえに Ni 表面の化学的安定性は低く，表面酸化などを原因とした触媒活性の劣化が懸念される．本節ではこうした活性劣化現象に対して In-situ での成膜技術を提案する．めっき技術をベースとする電気化学的な成膜技術を開発，適用することで Ni を常に活性状態で利用し，加工速度の向上を目指した．

### 5.3.2 Ni の触媒活性安定性評価

加工の容易な石英硝子基板を用い，Ni の触媒活性安定性を評価した．加工条件を **Table 5.6** に，結果を **Fig 5.20** に示す．評価には基礎実験装置 (**Fig. 3.14, 3.15**) を用いた．加工時間の経過に伴い，加工速度は著しく低下している．勿論，第 3 章 6 節で議論した加工生成物による触媒被毒もこの現象の一因と考えられるが，Ni を用いた場合に加工速度の低下率は Pt のそれよりも大きく，被毒以外の要因が大きく絡んでいると予想される．Ni は Pt などの貴金属と比較しイオン化傾向も大きく，容易に水と反応し酸化され，そのために触媒活性が劣化したと考えた．また，こうした界面反応は面方位に大きく依存することが知られており，また，金属膜の面方位は成膜手法によって決定される．つまり，成膜手法と酸化現象を相補的に評価する必要があるとえられる．ここでは比較のためにマグネトロンスパッタリング法と無電解めっきによって成膜された 2 種類の Ni 膜を用意した．まず，Si 基板上に各種成膜法により Ni を成膜し，X 線回折 (X-ray diffraction, XRD) 測定を行い，面方位を評価した．膜厚はスパッタリング，めっきでそれぞれ 100 nm, 3  $\mu\text{m}$  であった．XRD 測定の結果を **Fig 5.21** に示す．スパッタ膜は主に (111) 面に，めっき膜は (200) 面に配向していることがわかる．また，めっき膜ではピークは急峻な形状を示しており，スパッタ膜よりも優れた配向性を示した．なお，**Fig 5.21 (a)** 内の 70°付近に確認されるブロードピークは下地の Si に由来しており，膜厚が薄かったために観察されたと考えられる．

Table 5.6 Processing conditions

Processing pressure	2000 hPa
Rotational speed	24 rpm
Etchant	Pure water
Catalyst	Pt
Time	5 min

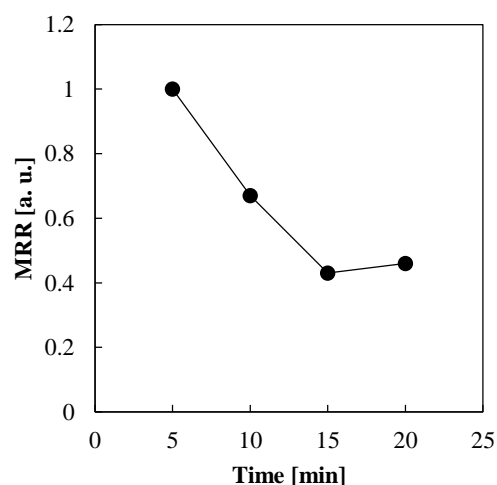
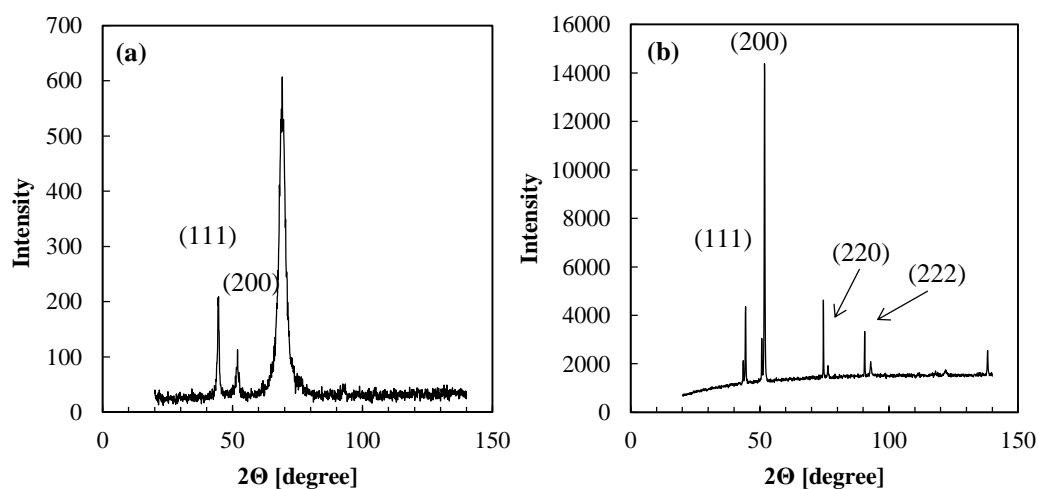
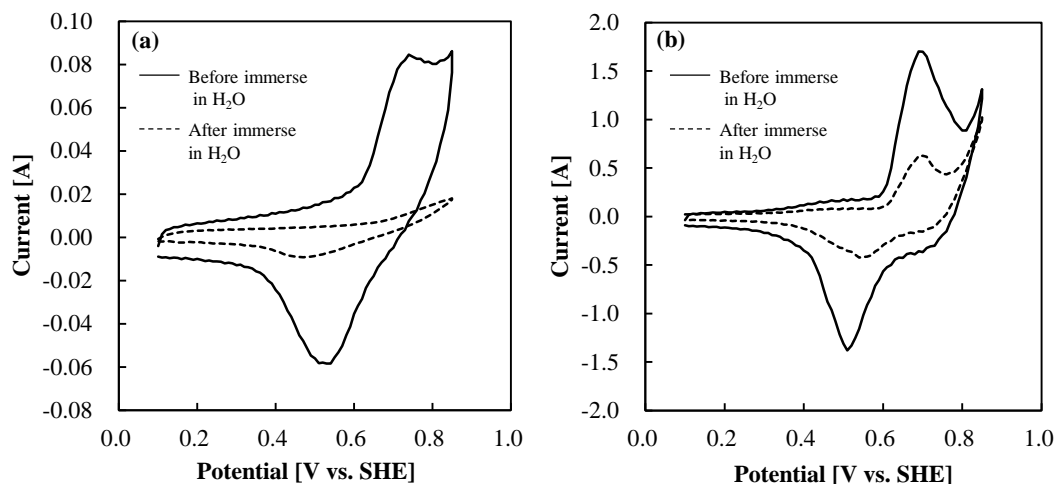


Fig. 5.20 Material removal rate decreases in time course.

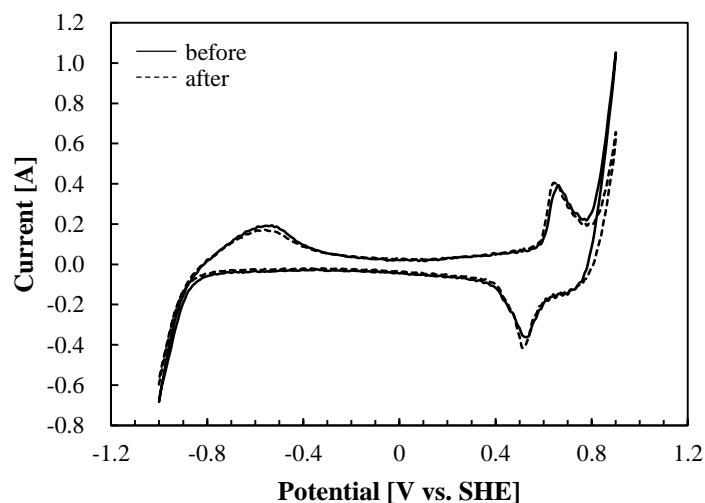
Fig. 5.21 XRD patterns of (a) sputtered Ni of which thickness was 100 nm and (b) plated Ni of which thickness was 3  $\mu\text{m}$  on Si (111) surface.

界面の酸化現象は CV 測定から評価した。電極は SUS 板上に各手法で Ni を成膜したものを使用した。CV 測定は 0.1 M の KOH 溶液で行い、電位掃引は酸化の影響をより明確にするため酸素の吸着、離脱反応が観察される範囲 (0.1–0.85 V) で行い、掃引速度は 500 mV/s とした。10 分間、試料片を純水中に浸漬させ、その前後の CV 測定結果から活性な電極面積、つまり、界面反応に寄与する活性な触媒領域面積を評価した。得られた CV 図を Fig 5.22 に示す。純水浸漬の前に測定した CV 曲線を実線で、浸漬後に測定した CV 曲線を破線で示す。浸漬前の CV 図ではいずれも酸素の吸着、離脱に相当する電流値の変化が観察できるが、浸漬処理を行うことで、スパッタ膜を用いた場合に電流値の応答が極端に減少していることがわかる。めっき膜の場合にも電流値の減少は確認できるが、その差は歴然である。この場合も電極面積  $A$  以外の変数は一定であるとみなせるため、(3-1) 式から、ピーク電流

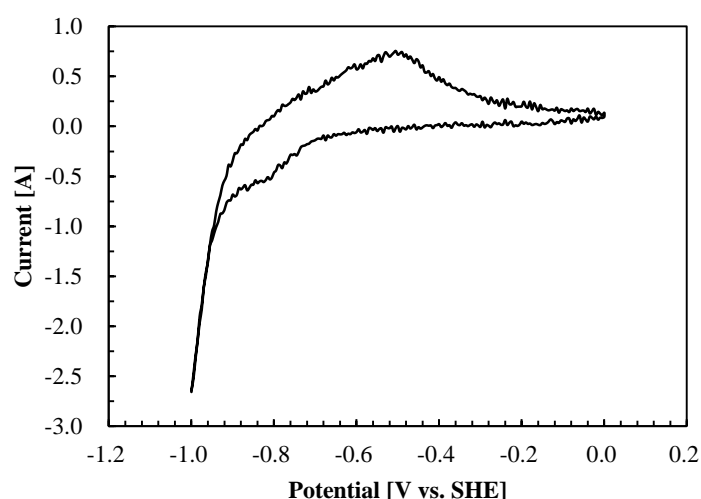


**Fig. 5.22** Cyclic voltammogram (CV) of (a) sputtered Ni of which thickness was 100 nm and (b) plated Ni of which thickness was 3 $\mu$ m on SUS plate in 0.1 M KOH. Potential range was 0.1–0.85 V and scan rate was 500 mV/s. Black line shows CV curve obtained before immerse Ni electrode in pure water for 10 min, while dashed line show CV curve after immerse in pure water. In both cases, current amount decreases owing to surface oxidation of Ni.

値は電子供与可能な電極面積に依存するといえる。つまり、純水中へ10分間浸漬するだけでNi表面の触媒活性領域は酸化によって著しく減少することが示された。また、酸化による影響はめっき膜の場合に比較的抑制されることも明らかになった。**Fig. 5.23**にめっき膜試料を用い、掃引範囲を $-1.0$ – $0.85$  V、掃引速度を500 mV/sとして測定したCV図を示す。水素、酸素の発生しない電位範囲全域で測定を実施した場合には浸漬による酸化の影響はほぼ0にまで抑制されることが示された。さらに、**Fig. 5.24**には電位の掃引範囲を水素の吸着、離脱反応が観察される領域( $-1.0$ – $0$  V)に限定し、掃引速度を500 mV/sとして測定したCV図を示すが、これはベアNiが露出した際に得られるCV曲線<sup>22</sup>とそのピーク電流位置が良い一致を示した。以上より、純水CAREにおける表面活性の安定性という観点ではスパッタリング成膜よりもめっき成膜で作製した触媒膜に優位性があるといえ、これをIn-situでの成膜技術に応用することを考案した。



**Fig. 5.23** Cyclic voltammogram of plated Ni of which thickness was 3 $\mu$ m on SUS plate in the  $-1.0$ – $0.85$  V potential range in 0.1 M KOH before and after immerse Ni electrode in pure water for 10 min. Scan rate was 500 mV/s. Black line shows CV curve obtained before immerse, while dashed line show CV curve after immerse.



**Fig. 5.24** Cyclic voltammogram of plated Ni of which thickness was 3 $\mu$ m on SUS plate in the  $-1.0$ – $0$  V potential range in 0.1 M KOH. Scan rate was 500 mV/s.

### 5.3.3 In-situ Ni めっきの提案

成膜手法としてめっき技術が優れることが明らかとなったが、依然として Ni の化学的不安定性が課題となることが予想される。そこで我々は加工雰囲気下における In-situ めっき技術を提案する。純水 CARE による加工を行う傍ら、加工槽内で極微量の薄膜を形成し、常に新しく活性な Ni 膜を加工部に供給する。一般に Ni のめっき手法には電解めっきと無電解めっきの 2 種類が存在する。それぞれの代表的なめっき浴種を **Table 5.7**, **Table 5.8** に

Table 5.7 Electrolytic Ni plating bath

Component	Wat bath	Sulfamate bath	Wood's strike bath
NiSO <sub>4</sub> [g/L]	240–300		
Sulfamate Ni [g/L]		300–450	
NiCl <sub>2</sub> [g/L]	45–50	0–30	240
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> [g/L]	30–40	30–40	HCl 125mL/L
pH	2–8	3.5–4.5	less than 1.5
Temperature [°C]	45–60	40–60	RT
Current [A/dm <sup>2</sup> ]	2–8	2–15	5–10

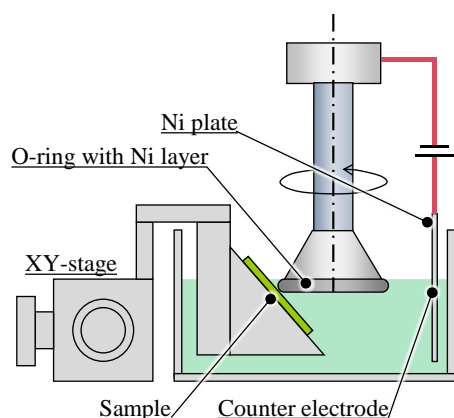
Table 5.8 Non-electrolytic Ni plating bath

Component	1	2	3	4
NiSO <sub>4</sub> [g/L]	21	30	16	30
Sodium Phosphinate [g/L]	25	10	24	10
Lactic acid [g/L]	27	—	—	—
Sodium acetate [g/L]	2.2	—	—	—
Sodium succinate [g/L]	—	10	—	—
Malic acid [g/L]	—	—	16	—
Sodium citrate [g/L]	—	—	18	10
Pb <sup>2+</sup> [mg/L]	1	—	—	—
pH	4.6	4–6	5.6	4–6
Temperature [°C]	90	90	100	90

示す<sup>23)</sup>。いずれも添加剤が多く、複雑な浴内容ではあるが、これらはあくまでも産業利用を目的として最適化された数値である。しかし浴温の項目は無視することができず、後者は 90 °C 以上の高温が必要な反応系であることがわかる。さらに、無電解めっきは薄膜形成という意味では成膜速度の制御が非常に難しく、CARE 法における応用は困難であると予想した。一方で電解めっきは電極表面での電子供与反応に由来する成膜手法であり、今まで開発を行ってきた装置系との整合性も高い。そこで、一般的に幅広く用いられるワット浴を利用した In-situ Ni めっき技術の適用を検討した。

評価実験は基礎実験装置を用いて実施した。めっき実験用に変更した点を Fig. 5.25 に簡単に示す。触媒リングが陰極に、Ni 板が陽極になるよう電氣的に接続し、触媒リング上への電解めっきを行う。電極としての下地には約 100 nm 厚の Ni 膜をマグネトロンスパッタリング法により成膜した。Table 5.9 に加工条件、及び実際に使用した加工液兼めっき液の

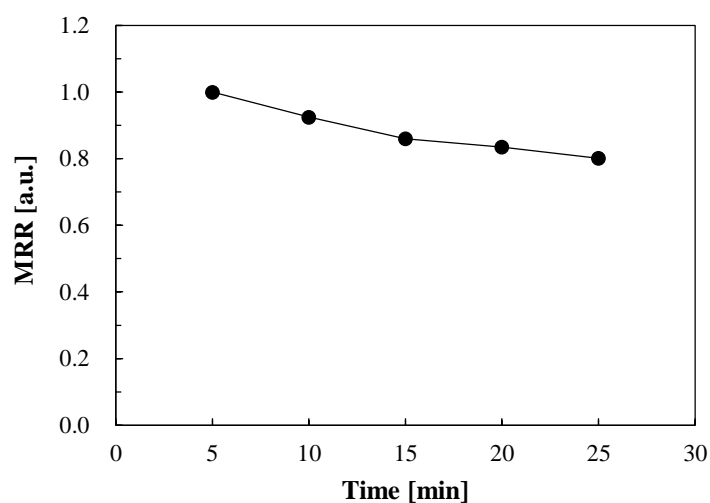
組成を示す。めっき処理を行うための印加電圧は 2.0 V，印加時間は 60 秒とした。実験では 1 点の加工が終了する毎に Ni めっき処理を行い，加工速度の時間推移を評価した。結果を **Fig. 5.26** に示す。加工速度の低下は抑制されており，加工速度の絶対値はスパッタリング Ni を使用した際の約 1.5 倍にまで向上した。しかしこれらは過剰な Ni 成膜からくる機械的



**Fig 5.25** Schematic diagram of local CARE system with electrolytic Ni plating module.

**Table 5.9 Processing conditions**

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Relative speed	6.3 cm/s
Catalyst	Ni
Time	5 min
Plating bath	NiSO <sub>4</sub> (150g/L) NH <sub>4</sub> Cl (15g/L) H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (15g/L)
pH	5.8–6.2
Temperature	20–30 °C
Bias	1.5–2.0 V



**Fig 5.26** Dependence of material removal rates on processing time under continuous Ni plating condition.



**Fig. 5.27** Photos of o-rings after Ni plating. Winkles and cracks are induced owing to elastic strain.

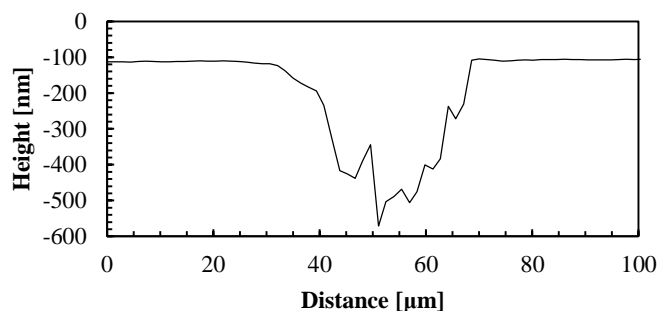


Fig. 5.28 Typical cross sectional image of etching mark by local CARE system with Ni plating.

作用が大きく関連していると考えられる。めっき処理を4回行った触媒リングの外観図をFig. 5.27に示すが、目視でわかるほどにNi膜の厚みが増しており、ひび割れやしわといった特異形状が確認された。さらに、Fig. 5.28には得られた加工痕の断面プロファイルの一例を示す。本来の基礎実験装置で得られた加工痕形状とは大きく異なり、局所的な圧力集中や機械的な作用の介在を強く示唆する形状が確認できる。今回このような顕著な影響が確認されたのは成膜量が多かったことが原因ではあるが、いずれにせよ、このように成膜処理のみを繰り返していくことで同様の問題に行き当たることは想像に難くない。単なる In-situ Ni めっきではない、触媒表面の活性維持、回復手法を考案する必要がある。

### 5.3.4 電解めっき技術に基づいた Ni の触媒活性維持手法の提案

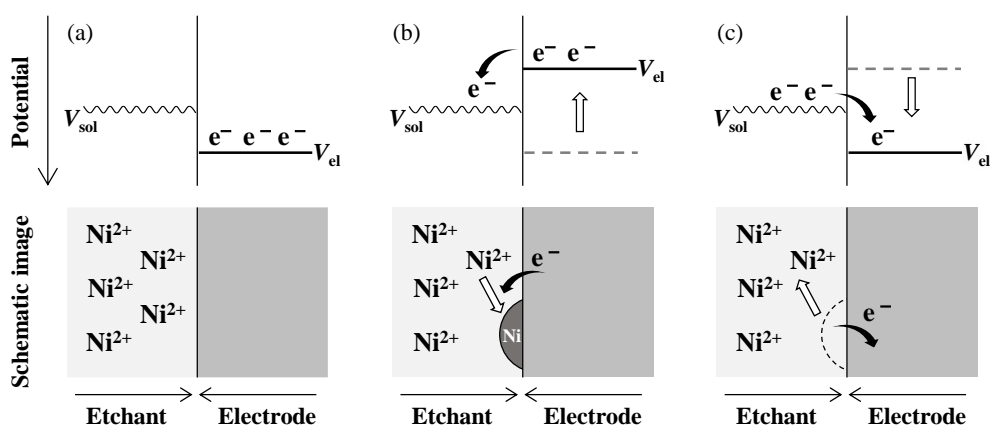
成膜処理を続けることで機械的作用が介入し、本来の CARE 法とは異なる機械的加工が進行することが明らかとなった。こうした問題を回避するには成膜、及びその膜の除去を並行して行う新たな触媒活性維持手法の開発が必要といえる。本来 CARE 法では触媒膜厚は薄いほど良く、原子数層分の薄膜が存在していれば材料除去反応は進行すると予想される。成膜と除去のサイクルを効率的に回すには成膜量は極微量であること、膜の除去反応速度が高いこと、あるいはその両方が望まれる。実際には基板との摩擦運動による磨耗も懸念されるため、比較的薄い膜の形成と高効率な除去反応を繰り返す系が理想的と考えられる。そこで本項では、安定な電極材料を研磨パッド上に成膜し、パッド表面への Ni の析出、溶解を繰り返すことで常に活性な Ni 膜を加工部に供給し続ける、電解めっき技術に基づいた触媒活性の維持手法を提案する。本手法では (5-3) 式に示す Ni のイオン化反応を利用する。



本反応の標準電極電位  $E^{\circ}$  は  $-0.257 \text{ V}$  である<sup>24</sup>。三電極法を利用した電位制御系を基礎平坦化装置 (Fig. 3.49) に組み込み、電極薄膜を研磨パッド上に成膜し、その電位を制御する。電極材には化学的安定性、電気伝導性に優れる Au を採用した。電極電位の変化に対応して



進む表面反応を模式的に **Fig 5.29** に示す. イオン化傾向の関係から  $\text{Ni}^+$  の存在する電解質内で Au 電極電位 ( $V_{\text{el}}$ ) は溶液の準位 ( $V_{\text{sol}}$ ) よりも低くなる. この状況から  $V_{\text{el}}$  を  $V_{\text{sol}}$  よりも高くすると電子は Au から電解質へと流れ始め, (5-3) 式の反応が右に進行し, Ni が析出する. 反対に, Ni 膜が存在する状態で  $V_{\text{el}}$  を再び  $V_{\text{sol}}$  以下に制御した場合, (5-3) 式は左に進行し, Ni 膜が溶解する. このように  $V_{\text{el}}$  と  $V_{\text{sol}}$  の相対関係を電氣的に変化させることで Ni 膜の析出, 溶解を制御し, Ni の触媒活性の維持を試みた. またこの手法を用いることで加工生成物による被毒現象も根本から解決可能であると予想される.

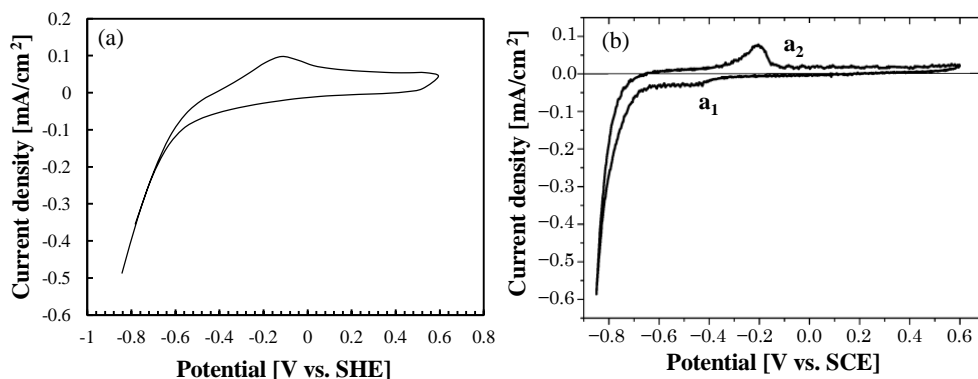


**Fig. 5.29** Schematic images of interface reaction between electrode and  $\text{Ni}^{2+}$  ions in etchant. (a) shows open circuit condition. When electrode potential controlled to be higher than the etchant level, Ni is plated as shown in (b). When the potential is controlled to be lower than electrolyte level, plated Ni layer is dissolved as shown in (c).

### 5.3.5 $\text{NiSO}_4$ 中での析出 Ni 膜の評価

電極上での表面現象を CV 測定から評価した. 電極はフッ素ゴム上に約 100 nm スパッタリング成膜された Au 膜とした. 電位の掃引範囲は  $-0.85\text{--}0.6\text{ V}$  とし, 掃引速度は  $0.1\text{ V/s}$  とした. 積極的な成膜作用は必要ないと考え, 電解質溶液には比較的低濃度な  $0.01\text{ M}$  の  $\text{NiSO}_4$  を使用した. なお, 測定前に  $\text{N}_2$  によるバブリングを 5 分間行なった. 得られた CV 曲線を **Fig. 5.30** に示す. また, **Fig. 5.30 (b)** には参考文献 25 内で議論されている CV 図を示す. Zafeiratos らは類似する測定条件下 (電解質溶液:  $0.1\text{ M NiSO}_4$ , 電位掃引速度:  $5\text{ mV/s}$ ) で CV 測定を行っており, 還元電流のピーク  $a_1$  は Ni の析出を, 酸化電流のピーク  $a_2$  は Ni の溶解に相当するとの記述がある. 今回得られた結果はこれによく一致しており, 電気化学的に Ni の析出, 溶解を制御できていることが確認された.

本手法により析出させた Ni が純水 CARE において十分な触媒活性を有するか, 基礎実験装置 (**Fig. 3.14, 3.15**) を用いて評価した. CV 測定から Ni の析出電位を  $-0.4$ ,  $-0.5$ ,  $-0.6\text{ V}$



**Fig. 5.30** Cyclic voltammogram obtained at Au electrode in (a) 0.01 M NiSO<sub>4</sub> with the scan rate of 0.1 V/s and (b) 0.1 M NiSO<sub>4</sub> with the scan rate of 0.005 V/s.<sup>25</sup> Large negative current density which can be due to Ni deposition and hydrogen evolution was observed. Increasing current density is observed around -0.2 V where the Ni dissolution peak has been reported

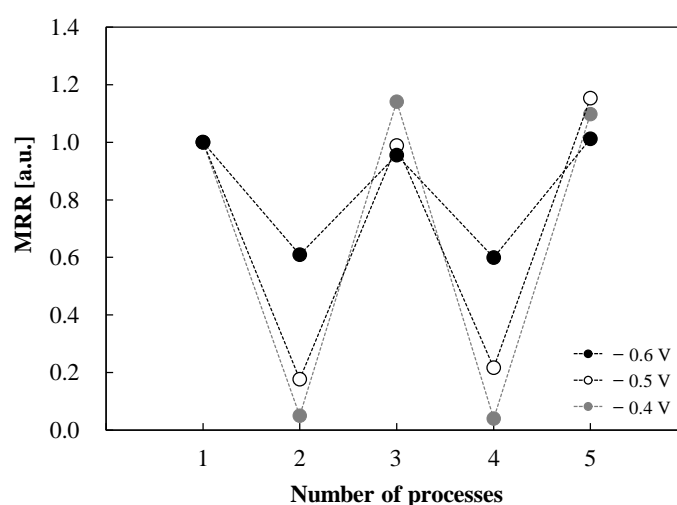
とし、加工時にこれを印加した。加工条件を **Table 5.10** に示す。電位制御ありの加工となしの加工を交互に行い、加工速度の変化を評価した。結果を **Fig.5.31** に示す。電位制御を行わない場合（2，4 点目）では加工速度の低下が確認されるがこれは、Ni が溶解することで電極材である Au 表面が露出したためであると考えられる。Au は CARE 法における触媒活性が著しく低いことが実験からわかっており、これらの点では Au を触媒とした加工が進行していると考察した。一方電位制御を行った場合（1，3，5 点目）では初期値と同等の加工速度を維持しており、その加工速度は純水 CARE におけるスパッタ膜 Ni を使用した場合と比較して -0.5 V で約 10 倍、-0.6 V では 6 倍と高い数値を示した。-0.6 V の場合に電位制御を行わない場合（2，4 点目）でも加工が進行しているが、これは表面に Ni 膜が残留したためであると考えた。-0.6 V を印加した場合には目視で確認できるほど Ni が析出しており、溶解条件下においてもその全てが除去されなかったと予想した。また、加工速度の絶対値に差が出た原因も、過剰に析出した Ni が原因であると考えた。析出した Ni に対し溶存酸素などによって瞬間的に進行する酸化反応の存在を否定することはできず、活性な Ni だけでなく、不活性な酸化 Ni 膜が並行して電極上に形成されたために加工速度の絶対値が低下したと考えられる。

残留酸化膜の有無を調査するため、平坦化装置を用いて -0.6 V を印加して同様の実験を行い、実験後の触媒パッドに対して走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope, SEM) 及びエネルギー分散型 X 線分析 (Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX) による評価を行った。試料は Si 板上に Au を成膜し作製した電極に対し、基礎実験装置での評価実験と同様に 5 分間、-0.6 V に制御し、Ni の析出を促した。観察結果を **Fig. 5.32** に示す。電位制御後、しばらく電解質中においたことで Ni の溶解、除去が進行していると期待したが、電極表面上には Ni 及び O 原子由来のピークが確認された点がランダムに存在することがわかった。本結果からも過剰な Ni 析出が残留酸化 Ni 膜を誘発していることは明らかである。以上のことから、Ni

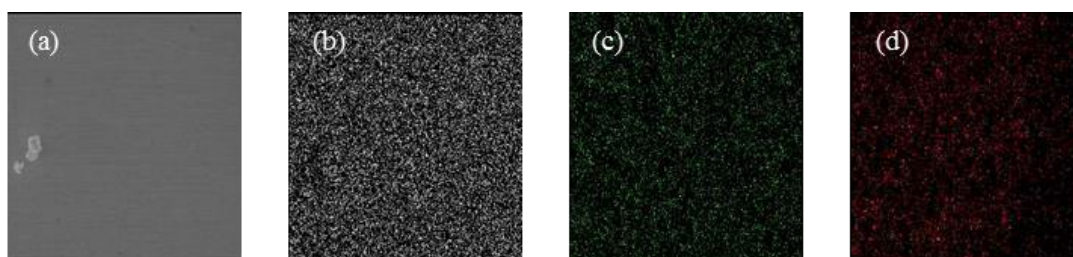
の析出，溶解は短時間かつ断続的に繰り返す必要があり，また，Ni が酸化した場合にも積極的に溶解反応が進行するような加工液の選定が重要であることがわかった。

**Table 5.10 Processing conditions**

Sample	silica glass
Processing pressure	2000 hPa
Rotational speed	6.3 cm/s
Catalyst	Ni
Time	5 min
Bias	-0.4, -0.5, -0.6 V



**Fig. 5.31** Material removal rates (MRRs) of CARE w/ potential control for continuous deposition and dissolution of Ni are shown at 1, 3, and 5. MRRs of CARE w/o potential control, which means CARE with Au catalyst, are shown at 2 and 4. Processing time was 5 min. MRRs of white and black spots obtained at 2 and 4 can be due to residual Ni or oxidized Ni.

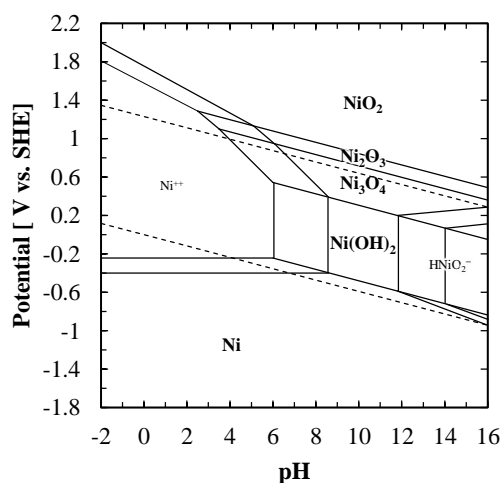


**Fig. 5.32** (a) is SEM image of Au pad after applying -0.6 V for 5 min. The others shows distributions of (b) Au, (c) Ni, and (d) O. Residual Ni on Au was confirmed.

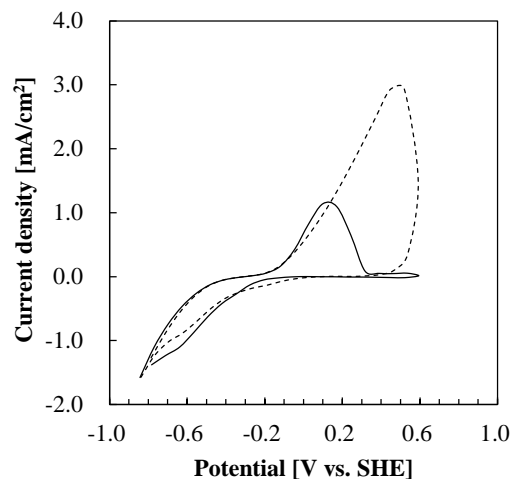
### 5.3.6 酸性溶液中での析出 Ni 評価

電解質中での瞬間的な酸化反応によって生じる不活性な酸化 Ni の残留を抑制するため、定常状態では (5-3) 式の平衡が左に傾いているような加工液，つまり，Ni が可溶な薬液の使用を提案する．**Fig. 5.33** に Ni の pH-電位図<sup>26</sup>を示す．周知の事実ではあるが Ni は酸性，塩基性溶液に可溶であり，強酸，強塩基になるほどに (5-3) 式の平衡は溶出側へと傾いていく．溶存イオン種の影響を考慮し， $\text{NiSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の混合液を電解質兼加工液として採用した． $\text{NiSO}_4$  (0.01M) と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.01M) の混合液中で測定した CV 図を **Fig. 5.34** に示す．掃引速度や電位掃引範囲は前段落中に記述したものと同様とした． $\text{H}_2\text{SO}_4$  を添加しなかった場合 (**Fig. 5.30**) と比較し，酸化電流起因の電流ピークが増加したことがわかる．また， $-0.8\text{ V}$  に 5 分間制御し，Ni 析出を十分に進行させた後に測定した CV 曲線も同図内に破線で示す．析出反応終了直後に得た CV 曲線からは非常に大きな酸化電流が確認でき，析出量に対応した溶解反応が進行していると考えられる．その後，電位の掃引を 5 回繰り返すと，CV 曲線は初期の波形とよく一致するところに収束していき，ほぼ同等の波形を示した．このことから，過剰に Ni を析出させた場合にもしばらく加工液中に浸漬することで溶解反応が進行し，初期と同等の Au 表面が得られることがわかった．

基礎平坦化装置 (**Fig. 3.49**) を用い，本手法を援用した CARE 法を 2 inch SiC 基板に適用した．加工条件は **Table 5.11** に示す．今まで得た知見から析出雰囲気におく時間は短い方がいいと予想されるが，溶解が比較的容易な系であり，材料除去反応への寄与を考えた場合，やはりその制御時間は溶解雰囲気よりも長くとるべきであると考えた．析出電位として  $-0.3$



**Fig. 5.33** Pourbaix diagram of Ni.



**Fig. 5.34** Cyclic voltammogram obtained at Au electrode in 0.01 M  $\text{NiSO}_4$  and 0.01 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solution with the scan rate of 0.1 V/s. Dashed line shows the CV curve after applying  $-0.8\text{ V}$  for 5 min.

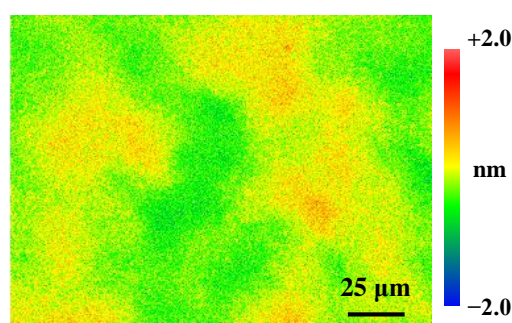
V を 50 秒間，溶解電位として 0.4 V を 10 秒間，これを 1 サイクルとする矩形波上の電位変化を与えた．今回は常に電位制御雰囲気下での連続加工実験を実施した．加工後表面の白色干渉計像を **Fig. 5.35** に示す．従来と同等の平滑面が実現されていることがわかる．さらに，累計 6 時間に亘る長時間加工を行った後も加工速度に低下は確認されず，その値は 5 nm/h であった．今回装置の都合などで加工圧力は十分に小さく，パッドとウエハの相対運動速度も小さいためこのような数値となったが，HF 溶液を用いた CARE 法の装置性能内の最高速度 500 nm/h を達成した際と同等の条件での加工速度に次式を使い換算すると約 443 nm/h に相当することがわかる．

$$443 \text{ nm/h} = \text{MRR}_{\text{Ni}} (5 \text{ nm/h}) \times \frac{980}{70} [\text{hPa}] \times \frac{25}{8} [\text{cm/s}] \times \frac{8}{4} [^\circ \text{ off axis}] \quad (5-4)$$

なお，第 3 項目はパッドとウエハ中心の相対運動速度を意味する．HF 溶液を純水で代替することで加工液としての反応活性は低下したと考えられたが，純水中でのみ使用可能な Ni 触媒を援用することで従来を遜色ない高い反応性が達成されることが見出された．今後，加工液の検討，加工条件の最適化など更なる調査が進むことで純水 CARE でのみ達成可能なより高能率な加工系の実現に期待が寄せられる．

Table 5.12 Processing conditions

Sample	silica glass
Processing pressure	70 hPa
Rotational speed	30 rpm
Catalyst	Ni
Time	90 min
Bias	Square wave of −0.3 for 50 s and 0.4 V for 10 s



**Fig. 5.35** Surface image of processed surface of 4H-SiC (0001) 4-deg-off wafer by CARE w/ continuous deposition and dissolution of Ni; P-V: 3.914 nm, rms: 0.444 nm, Ra: 0.357 nm.

## 5.4 結言

本章では純水 CARE の加工能率の向上を目指し、表面酸化反応を援用した CARE 法 (PEC-CARE, BPEC-CARE) 及び高い触媒活性を有する Ni を利用した CARE 法を開発した結果について述べた。以下、本章において得られた結果及び知見をまとめる。

1. 光電気化学 (PEC) 反応による表面酸化を利用し、純水 CARE の加工能率向上を図った。エッチング実験から、PEC 反応による表面酸化はテラスを含むウエハ上全面で進行することを示した。
2. 4H-SiC (0001) on-axis 基板に対し、PEC-CARE を適用した。紫外光を照射するだけでは加工速度に大きな変化は見られず、加工後表面にはステップテラス構造が確認されることを示した。
3. SiC の光吸収効率を向上させるには空乏層幅の拡大が有効であると考え、電圧を印加しながら PEC-CARE を行う、BPEC-CARE を提案した。電圧を印加するほど加工速度は増加し、5.0 V を印加した場合には PEC-CARE の約 4 倍の 6 nm/h となった。加工後表面の AFM 像ではステップテラス構造に崩れが確認された。また、加工液に酸化力のある硝酸 (pH3) を使用することで加工速度は 21 nm/h にまで向上することがわかった。
4. PEC-CARE の加工速度は紫外光照射度に比例して向上することを明らかにした。
5. HVPE GaN (0001) 基板に対して PEC-CARE を適用した。加工速度の向上が確認されたが、加工後表面の平坦性が著しく悪化した。こうした凹凸形状は結晶性や転位密度に依存した酸化速度のばらつきに起因するものであると考えられる。
6. 酸化速度のばらつきを解消するために GaN 基板に対して BPEC-CARE を適用した。スクラッチなどの転位を原因とした再結合は電圧の印加によって抑制され、平滑性は多少悪化するものの続けて加工を行うことでスクラッチを完全に除去することが可能であることを示した。
7. 印加電圧と酸化速度の相関を定性的に評価するため、HVPE 成長したストライプコア基板を使用し、PEC エッチング実験を行った。BPEC-CARE には空乏層幅、転位密度とい

う 2 つの律速要因が存在しており、両者のバランスによって各領域での酸化速度が決定されていると考えられる。

8. 高い加工能率が実現可能な Ni を触媒とした純水 CARE を確立するため、Ni の化学安定性を評価した。スパッタリング膜、無電解めっき膜を XRD や CV 測定から評価し、めっき膜の方が優れた耐酸化性を有することを示した。
9. 電解めっきを利用した Ni 成膜と加工を並行して行う新たな加工系を提案し、基礎実験装置を用いて加工速度を評価した。酸化による加工速度の低下は抑制され、高い加工速度が得られることを示した。しかしこれらは膜厚の増加による機械的作用の介入によるものと考えられ、In-situ の電解めっきは CARE 法には適さない加工系であることがわかった。
10. In-situ の電解めっきに代わり、Ni のイオン化反応を利用した電気化学的な触媒活性維持手法を提案した。Ni の成膜（析出）と溶解反応を繰り返し行うことで加工生成物による被毒の影響も解消できると考えられる。
11. Au 膜を成膜した研磨パッドの電位を析出、溶解電位に制御することを繰り返しながら加工を行った。電位制御時には高い加工速度が実現されており、また、それは長時間に亘って維持可能であることを示した。
12. 析出 Ni の残留を懸念し、 $\text{NiSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の混合液を加工液として提案した。同溶液を用いた CV 測定から、Ni の析出は酸性溶液中でも十分可能であり、且つ、Ni の溶解に相当する電流量が増加することを示した。
13.  $\text{NiSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の混合液を加工液とし、溶解、析出の電位を交互に印加することで長時間に亘って高能率な加工が可能であることを示した。また、得られた加工速度は HF 溶液、Pt を使用した CARE 法に迫る値を示しており、Ni の触媒活性を高く維持したまま利用することで純水 CARE の加工能率は大幅に向上されることがわかった。

## 参考文献

1. J. S. Shor and A. D. Kurtz: J. Electrochem. Soc. **141** (1994) 778.
2. M. W. Shin and J. G. Song: Mater. Sci. Eng. B **95**, 191 (2002).
3. D. H. van Dorp and J. J. Kelly: J. Electroanal. Chem. **599**, 260 (2007).
4. Y. Shishkin, W. J. Choyke and R. P. Devaty: J. Appl. Phys. **96**, 2311 (2004).
5. M. Gratzel, Nature **414**, 338 (2001).
6. C. Youtsey, I. Adesida, and G. Bulman, Appl. Phys. Lett. **71**, 2151 (1997).
7. M. Minsky, M. White, and E. Hu, Appl. Phys. Lett. **68**, 1531 (1996).
8. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE (1966).
9. C. Youtsey, L. T. Romano, R. J. Molnar, and I. Adesida, Appl. Phys. Lett. **74**, 3537 (1999).
10. J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, and S. Moisa, J. Appl. Phys. **89**, 4142 (2001).
11. Z. H. Hwang, J. M. Hwang, H. L. Hwang, and W. H. Hung, Appl. Phys. Lett. **84**, 3759 (2004).
12. J. L. Weyher, F. D. Tichelaar, D. V. Dorp, J. J. Kelly, and a. Khachapuridze, J. Cryst. Growth **312**, 2607 (2010).
13. E. Trichas, M. Kayambaki, E. Iliopoulos, N. T. Pelekanos, and P. G. Savvidis, Appl. Phys. Lett. **94**, 173505 (2009).
14. C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons Inc. (1953). (宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎 (訳), キッテル固体物理学入門 (上), 丸善出版株式会社 (2005)).
15. 稲田辰昭, 磯橋藍, 佐野泰久, 山内和人, 光電気化学酸化を援用した触媒表面基準エッチング法による炭化ケイ素の高エネルギー平坦化, 2016 年度精密工学会春季大会学術講演会, 2016 年 3 月.
16. T. Inada, A. Isohashi, S. Matsuyama, Y. Sano, and K. Yamauchi, Planarization of SiC and GaN Wafers by Catalyst-Referred Etching Employing a Photo-electrochemical Reaction, 11th European Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ECSCRM 2016), Sept. 2016.
17. 稲田辰昭, 磯橋藍, 山口航, 藤大雪, 中平雄太, 松山智至, 佐野泰久, 山内和人, 光電気化学反応を援用した触媒表面基準エッチング法による窒化ガリウムの高エネルギー平坦化, 精密工学会関西支部 2015 年度関西地方定期学術講演会, 2015 年 6 月.
18. 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).
19. W. Yamaguchi, S. Sadakuni, A. Isohashi, H. Asano, Y. Sano, M. Imade, M. Maruyama, M. Yoshimura, Y. Mori, and K. Yamauchi, 2014 International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPT2014) Proceedings.
20. K. Motoki, T. Okahisa, R. Hirota, S. Nakahata, K. Uematsu, and N. Matsumoto, J. Cryst. Growth, **305**, 377 (2007).



21. S. C. Cruz, S. Keller, T. E. Mates, U. K. Mishra, and S. P. DenBaars, *J. Cryst. Growth*, **311**, 3817 (2009).
22. T. Suzuki, T. Yamada, and K. Itoya. *J. Phys. Chem.* **100**, 8954 (1996).
23. 電気鍍金研究会（編），現代めっき教本，日刊工業新聞社（2011）.
24. 社団法人 日本化学会編，化学便覧 基礎編 改定第 5 版，丸善株式会社（2004）.
25. S. Zafeiratos, F. E. Paloukis, and S. G. Neophytides, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 1371 (2004).
26. M. Pourbaix, *ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS*, Natl Assn of Corrosion (1974).

## ◆第 6 章◆

### 総括

本論文では環境負荷の少ない純水を用いた高精度化学的表面処理技術の開発を主目的に、触媒存在下における純水中でのエッチング反応を応用した高精度研磨技術の提案し、これを開発した。石英硝子をはじめとする各種酸化物材料や次世代半導体基板上に原子レベルで平坦、平滑な表面を実現し、さらに実験面からその加工特性を、理論面からその材料除去機構を詳細に検討することで高能率加工が実現されうる加工系の提案、調査を行った。

第 1 章では本論文の背景となる表面処理技術についてその概要を述べ、現行技術への課題、要求を示した上で本研究の目的となる、目指すべき技術像を述べた。

第 2 章では Pt, HF 溶液を用いた CARE 法を SiC 基板に適用した結果を述べた。AFM や RHEED を用い加工後表面の品質を、加工条件を変化させることでその加工特性を評価した。また、材料除去過程に存在する素反応に対して計算機シミュレーションを用いた解析を行った結果を述べた。さらに、デバイス評価結果から、従来の研磨手法に対する CARE 法の優位性を示した。以下に第 2 章で得られた成果及び知見をまとめる。

1. Pt と HF 溶液を用いた CARE 法を 4H-SiC 基板に適用した。加工速度は基板のカットオフ角度に比例して増加し、原子レベルで平滑、かつ結晶性の高い表面が実現されることを示した。
2. 第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションを用い、HF 溶液を使用した CARE 法における材料除去機構を解析した。計算した反応経路は以下の通りである。解離した HF 分子から F がステップ端 Si に超価吸着することで形成される Si の 5 配位構造が準安定状態となり、back bond である Si-C 結合が延長される。延長された back bond は Si を終端していた OH 基からの H<sup>+</sup>の回り込みにより開裂する。これら 2 つの素反応から成る反応経路に対して収束計算を行った結果、活性化エネルギーは 1.0 eV 以下となることがわかった。

3. 材料除去機構を実験から評価するため、 $\text{KF}$  や  $\text{NH}_4\text{F}$  を添加し、加工速度の  $\text{HF}$  溶液濃度依存性、溶存イオン濃度依存性を調査した。加工速度は  $\text{HF}$  分子濃度と  $\text{H}^+$ イオン濃度の積に比例して増加することが示され、シミュレーション解析結果とも符合する結果となった。
4. 加工圧力、回転速度、基板サイズに対する加工速度の依存性を調査した。CARE 法ではプレストンの法則が成立し、加工速度は  $500 \text{ nm/h}$  にまで向上可能であることを示した。また、加工速度、加工後表面品質は基板サイズに依存しないことを示した。
5. CARE 法を適用した基板により作製したデバイスの電気的特性の評価結果を示した。表面平滑性の改善によってリーク電流密度は著しく低減されることがわかった。

第 3 章では従来の  $\text{HF}$  溶液を使用した CARE 法に代わり、純水を加工液とした CARE 法、純水 CARE を提案、開発した。石英硝子をはじめとする各種酸化物材料に純水 CARE を適用し、その加工特性を評価した。さらに、第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションを行い、水晶の材料除去機構を解析した結果を記した。以下に第 3 章において得られた結果及び知見をまとめる。

1. Si に対する  $\text{F}^-$  と  $\text{OH}^-$  の求核性の類似から  $\text{HF}$  溶液に代わり純水を加工液とする CARE 法（純水 CARE）を提案した。純水 CARE では材料除去反応が加水分解によって進行すると予想し、逆反応である水熱合成により生成される酸化物材料へと適用した。加工後の水晶基板表面には 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が実現されており、純水 CARE が酸化物材料に対して有効であることがわかった。
2. 第一分子動力学に基づいた計算機シミュレーションを用い、水晶に対する純水 CARE の材料除去機構を解析した。計算を行った反応経路は以下の通りである。ステップ端 Si に対し、Pt 上に解離吸着した水分子から OH 基が超価吸着することで Si の 5 配位構造を形成し、back bond である Si-O 結合が延長される。続いて、Si を終端していた OH 基からの  $\text{H}^+$  の移動によって Si-O 結合が開裂される。これらの反応に対して NEB 法による収束計算を行った結果、活性化エネルギーは  $1.0 \text{ eV}$  以下となることがわかった。
3. 各種評価実験を行うため、局所領域のエッチングを目的とした基礎実験装置を導入した。平坦化加工装置と比較し、効率的な評価実験が実施可能である。また、基礎実験装置及び平坦化実験装置に対し、三電極法に基づいた触媒電位制御機構を組み込んだ。
4. 石英硝子基板を用い、様々な加工条件下で純水 CARE の加工特性を評価した。加工液 pH を変化させた結果、弱酸領域、弱塩基領域にそれぞれ極値を持ち、最大で純水使用

## 第6章

時の約6倍にまで向上することを示した.

5.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HBr}$  溶液を用い, 溶存イオンが加工速度に与える影響を調査した. 加工液が異なる場合も pH に対する加工速度の依存性は類似することがわかった. しかし, 同じ pH であっても加工速度は加工液種に依存して大きく異なった. こうした速度差は触媒表面へのカウンターイオンの吸着が大きく関連していると考察し, CV 測定などを実施することでその考察の妥当性を示した.
6.  $\text{HNO}_3$  (pH3), PBS (pH6.8),  $\text{KOH}$  (pH11) の加工液中で触媒電位を制御し, これに対する加工速度の依存性を評価した. 加工速度は触媒電位に依存して大きく変化し, 極大値を1つ持つ山型の依存性が示された. 中性溶液中ではベアな金属表面が露出する電位で極大値をとるが, 酸性溶液では極大値をとる電位は酸素吸着側にシフトしており, 塩基性溶液中では水素吸着側にシフトすることがわかった. これは加水分解反応における反応種 ( $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ) のバランスが原因であると考えられる.
7. 分子の解離反応に対して触媒作用を有する遷移金属の中から, Pt に代わる触媒材料の検討を行った. d 軌道に空きのある Ni, Pt では加工が確認され, d 軌道が閉殻である Au では一切加工が進行しなかったことから, d 軌道占有率が加工特性に多分な影響を与えることが示唆された. さらに, Au と Pt の加工速度差を計算機シミュレーションから評価し, CARE 法における触媒作用を詳細に調査した. その結果, CARE 法における触媒作用は反応系の安定化にあり, また, 触媒の活性領域は表面極近傍に制限されていることを示す計算結果を得た.
8. 重水を加工液に用い, 石英硝子の加工速度を評価した. 加工速度は重水中で純水中の約2-4倍になることを示した. さらに 0.1 M の  $\text{KOH}$  を添加した加工液を作製し, 触媒電位を制御して加工速度を評価した. とともに -0.1 V 近傍で極大値をとり, 加工速度は重水中で純水中の約 2.4 倍となった. これらは Pt 表面への水の解離吸着反応における逆同位体元素効果が原因であると考えられる. こうした結果は純水 CARE の律速反応が水の解離吸着過程に存在することを示唆しているといえる.
9. 石英硝子の加工において経時的な加工速度の低下現象が確認されることを示した. 原因は加工生成物による触媒被毒であると予想し, 加工終了毎に  $\text{HF}$  溶液, 超音波洗浄を適用した. 洗浄を行うことで加工速度は安定化しており, 被毒物の除去に成功したと考えられる. また, 上述の手法が有効であったことから被毒要因は石英硝子を加工することで生成される  $\text{Si}(\text{OH})_x$  であると考えられる.
10. Pt 表面の吸着水素による被毒物の除去を提案した. NEB 計算結果から, 反応経路内に存在する活性化エネルギーは十分に小さく, 被毒物と Pt との間にある結合は水素によって容易に切断されることが示された.

11. 具体的な洗浄手法として、水の電気分解を利用した Pt 表面への水素吸着の促進、及び水素水による洗浄の 2 つを評価した。いずれの手法も十分な洗浄作用を示し、加工速度の回復、安定化が可能であることを示した。
12. 各種光学硝子材料に対し純水 CARE を適用し、その加工特性を評価した。石英硝子基板と比べ、光学硝子基板では飛躍的に高い加工速度が実現可能であることを明らかにした。

第 4 章では SiC, GaN といった次世代半導体材料に対し、純水 CARE を適用し、その加工特性を評価した。さらに計算機シミュレーションにより SiC の材料除去機構を解析した結果を示した。以下本章にて得られた知見をまとめる。

1. 純水 CARE を 4H-SiC 基板に適用し、その加工特性を評価した。Si 面, C 面共に高い結晶性を有する平滑面の実現に成功した。on-axis 基板では 1 バイレイヤー高さの直線的なステップテラス構造が実現されることを示した。また、加工速度は装置性能内で最大 19 nm/h となることを示した。
2. エピタキシャル成長後の SiC 基板に対し、純水 CARE を適用した。加工前表面にはステップバンチングによるマイクロラフネスが存在したが、3 分間の加工により、これらを除くことに成功した。また、加工途中の表面観察像からは凸部からの選択的な材料除去が進行していることが確認された。
3. 加工液 pH, 触媒に対する SiC 基板の加工速度の依存性を評価した。加工速度は加工液 pH に依存して大きく変化し、弱酸領域、弱塩基領域にそれぞれ極値を持つことを示した。触媒金属に対しても加工速度は依存性を示しており、d 軌道の占有率と相関があることを示した。これらの加工特性はいずれも石英硝子基板において得られた傾向と類似しており、純水 CARE における材料除去機構は材料に依存せず同一であると考えられる。
4. Ni を使用した場合に SiC の加工速度は Pt 使用時の約 13 倍にまで向上することが明らかとなった。
5. HNO<sub>3</sub>(pH3), PBS (pH6.8), KOH (pH11) の加工液中で触媒電位を制御し、Pt の電位に対する加工速度の依存性を評価した。加工速度は触媒電位に依存して大きく変化し、いずれの pH でも極値を 2 つ持つ、2 つ山の形状を示す依存性が示された。極値をとる電位の 1 つは石英硝子基板で極大値を確認した電位と近接しており、これは材料除去過程における反応種のバランスが原因であると考えられる。もう一方の極値は全ての加工液において Pt 上への酸素吸着が大いに進行する電位に該当しており、酸化反応の援用

## 第6章

によって加工速度が向上したと考えられる。

6. 成長手法の異なる GaN 基板に対し純水 CARE を適用し、その加工特性を評価した。実験には HVPE 法、Na フラックス法、アモノサーマル法によって成長させた GaN (0001) on-axis 基板を用いた。いずれの基板にも 1 バイレイヤー高さのステップテラス構造が実現されることがわかった。加工速度は成長法ごとに異なり、HVPE 基板では 1.5 nm/h、Na フラックス基板では 1.0 nm/h、アモノサーマル基板では 19 nm/h であった。
7. GaN 基板に対する純水 CARE の加工速度の触媒依存性を評価した。石英硝子、SiC と同様に加工速度は d 軌道占有率と良い相関を示しており、純水 CARE の材料除去機構は材料に依存しないことがより強く示唆された。
8. SiC 基板に対する純水 CARE の材料除去過程を第一原理分子動力学に基づく計算機シミュレーションから評価した。Si の 5 配位構造の形成、H<sup>+</sup>の移動による Si-C 結合の開裂という 2 つの素反応から成る段階的な加水分解反応で最も活性化エネルギーが低下すると想定し、NEB 計算を実施した。同反応における活性化エネルギー値は Pt が存在しない系では 1.93 eV となり、Pt が存在する系では活性化エネルギーは 0.7 eV となった。反応過程の構造の違いから触媒作用は Pt による Si の 5 配位構造の安定化にあると予想した。Pt と SiO<sub>2</sub> との DOS 計算結果から、Pt の触媒作用は SiC 表面に Pt が十分に近接する場合にのみ実現されることがわかった。

第 5 章では純水 CARE の加工能率の向上を目指し、表面酸化反応を援用した CARE 法 (PEC-CARE, BPEC-CARE) 及び高い触媒活性を有する Ni を利用した CARE 法を開発した結果について述べた。以下、本章において得られた結果及び知見をまとめる。

1. 光電気化学 (PEC) 反応による表面酸化を利用し、純水 CARE の加工能率向上を図った。エッチング実験から、PEC 反応による表面酸化はテラスを含むウエハ上全面で進行することを示した。
2. 4H-SiC (0001) on-axis 基板に対し、PEC-CARE を適用した。紫外光を照射するだけでは加工速度に大きな変化は見られず、加工後表面にはステップテラス構造が確認されることを示した。
3. SiC の光吸収効率を向上させるには空乏層幅の拡大が有効であると考え、電圧を印加しながら PEC-CARE を行う、BPEC-CARE を提案した。電圧を印加するほど加工速度は増加し、5.0 V を印加した場合では PEC-CARE の約 4 倍の 6 nm/h となった。加工後表面の AFM 像ではステップテラス構造に崩れが確認された。また、加工液に酸化力のある硝酸 (pH3) を使用することで加工速度は 21 nm/h にまで向上することがわかった。

4. PEC-CARE の加工速度は紫外光照度に比例して向上することを明らかにした。
5. HVPE GaN (0001) 基板に対して PEC-CARE を適用した。加工速度の向上が確認されたが、加工後表面の平坦性が著しく悪化した。こうした凹凸形状は結晶性や転位密度に依存した酸化速度のばらつきに起因するものであると考えられる。
6. 酸化速度のばらつきを解消するために GaN 基板に対して BPEC-CARE を適用した。スクラッチなどの転位を原因とした再結合は電圧の印加によって抑制され、平滑性は多少悪化するものの続けて加工を行うことでスクラッチを完全に除去することが可能であることを示した。
7. 印加電圧と酸化速度の相関を定性的に評価するため、HVPE 成長したストライプコア基板を使用し、PEC エッチング実験を行った。BPEC-CARE には空乏層幅、転位密度という 2 つの律速要因が存在しており、両者のバランスによって各領域での酸化速度が決定されていると考えられる。
8. 高い加工能率が実現可能な Ni を触媒とした純水 CARE を確立するため、Ni の化学安定性を評価した。スパッタリング膜、無電解めっき膜を XRD や CV 測定から評価し、めっき膜の方が優れた耐酸化性を有することを示した。
9. 電解めっきを利用した Ni 成膜と加工を並行して行う新たな加工系を提案し、基礎実験装置を用いて加工速度を評価した。酸化による加工速度の低下は抑制され、高い加工速度が得られることを示した。しかしこれらは膜厚の増加による機械的作用の介入によるものと考えられ、In-situ の電解めっきは CARE 法には適さない加工系であることがわかった。
10. In-situ の電解めっきに代わり、Ni のイオン化反応を利用した電気化学的な触媒活性維持手法を提案した。Ni の成膜（析出）と溶解反応を繰り返し行うことで加工生成物による被毒の影響も解消できると考えられる。
11. Au 膜を成膜した研磨パッドの電位を析出、溶解電位に制御することを繰り返しながら加工を行った。電位制御時には高い加工速度が実現されており、また、それは長時間に亘って維持可能であることを示した。
12. 析出 Ni の残留を懸念し、 $\text{NiSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の混合液を加工液として提案した。同溶液を用いた CV 測定から、Ni の析出は酸性溶液中でも十分可能であり、且つ、Ni の溶解に相当する電流量が増加することを示した。
13.  $\text{NiSO}_4$  と  $\text{H}_2\text{SO}_4$  の混合液を加工液とし、溶解、析出の電位を交互に印加することで長時間に亘って高能率な加工が可能であることを示した。また、得られた加工速度は HF 溶液、Pt を使用した CARE 法に迫る値を示しており、Ni の触媒活性を高く維持したまま利用することで純水 CARE の加工能率は大幅に向上されることがわかった。

## 第6章

本研究では触媒が存在することで進行する純水中でのエッチング反応を新たに見出し、これを表面加工技術に応用することで、SiC や GaN といった難加工材料を含む各種機能性材料上に原子レベルで平坦、平滑な表面を実現した。また、本手法の加工速度の触媒、加工液 pH 依存性などの調査から、純水中でのエッチング反応そのものは対象材料によらず同等の反応機構を有することを見出した。実験と並行して計算機シミュレーションによる材料除去機構の解析を進めることで、相補的な原理理解が可能となり、高能率加工系の実現といった目的も達成した。

スラリーなどを使用せず、純水中での触媒反応のみで進行する本手法は得られる表面品質も然ることながらその環境調和性の高さも特筆すべき特徴であろう。また、本研究ではこれを表面処理技術へと応用し各種検討を行ったが、純水中でのエッチング反応それ自体への研究はまさに始まったばかりであり、未だ解明されていない大いなる可能性が秘められていると考えられる。本論文に記した知見を元に今後、純水中でのエッチング反応を応用した新たな工業技術が創成され、社会が環境負荷のない発展を遂げることを強く期待する。



## 謝 辞

本研究の遂行にあたり日々、御丁寧かつ熱心な御指導、御鞭撻を賜った大阪大学大学院工学研究科 山内和人教授への心よりの深い感謝を、ここに示します。また、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、稲垣耕司助教授、日頃の御指導並びに有益な御助言を賜りました大阪大学大学院工学研究科 高橋幸生准教授、松山智至助教授に厚く御礼申し上げます。有益な御助言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いたします。また、加工技術をはじめとした SiC に関する様々な知見、御助言を頂きました産業総合研究所 加藤智久様、河田研治様、児島一聡様、升本恵子様、昭和電工株式会社 貴堂高德様、株式会社デンソー 長屋正武様をはじめとする技術研究組合 次世代パワーエレクトロニクス研究開発機構 (FUPET) 関係者の皆様に心より深く感謝致します。GaN に関して様々な知見、及び御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、今出完准教授、今西正幸助教、山口大学大学院理工学研究科 只友一行教授、千葉大学大学院工学研究科 吉川明彦教授、速度論的同位体効果に対する実験データ考察において丁寧な手ほどきとデータ提供に御協力頂きました筑波大学数理物質系化学域 小谷弘明助教授、SiC のデバイス評価に御協力下さったトヨタ自動車 藤原広和様、各種計測評価装置の取り扱いに関して御指導、御助言を頂きました、竹内昭博氏への深い感謝の意をここに表します。また、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御尽力頂くと共に、日頃の研究にあたり有益な御指導、御助言を頂きました株式会社荏原製作所の諸氏に深く感謝致します。

本論文にて記述した成果の多くは、御自身の貴重な時間を割き、労を厭わず協力して下さった岡本武志博士、定國峻博士、橘一真氏、浅野博弥氏、大上まり氏、Bui Van Pho 博士、木谷直隆氏、山口航氏、杉浦崇仁氏、稲田辰昭氏、藤大雪氏、中平雄太氏、木田英香氏をはじめとする CARE グループの皆様の御尽力の賜物であり、感謝の念に耐えません。また、日々の研究室生活を支えて下さった中森紘基氏、大坂泰斗博士、金章雨博士、鈴木明大博士、長平良綾香氏、木目歩美氏を始めとする山内研究室の卒業生および在学中の皆様に心より感謝いたします。また、事務的な御支援に留まらず、日々細やかなお気遣いをして頂いた橘弓子秘書、長谷川節子秘書、久保英理子秘書、寺井嘉奈子秘書に心より深く感謝致します。

また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、タイガースポリマー株式会社、株式会社ヒューズテクノネット、株式会社東陽テクニカ、株式会社島津製作所、並びに山中化学株式会社に深く感謝いたします。

本研究の一部は、科学技術振興機構 研究成果最適展開支援プログラム (A-STEP)「窒化ガリウム (GaN) 基板の高エネルギー・ダメージレス平坦化加工技術の開発」、文部科学省 21 世紀 COE プログラム「原子論的生産技術の創出拠点」、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」、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)「低炭素社会

を実現する新材料パワー半導体プロジェクト」, NEDO 革新的ものづくり産業創出連携促進事業「SiC・GaN の臨界性能に挑む超平坦化 CARE 技術の開発」, 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 ALCA (先端的低炭素化技術開発)「省エネデバイス用 8 インチ超大口径 GaN ウエハ」, NEDO 平成 17 年産業技術研究助成事業「触媒支援型化学加工法による SiC 基板の高精度・高能率平坦化」, 科学技術振興機構 先端融合領域イノベーション創出拠点形成プログラム「フォトニクス先端融合研究拠点」, 日本学術振興会科学研究費補助金 (基盤研究 (A) No. 16H02307) 及び日本学術振興会特別研究員奨励費 No. A2616230 の助成を受けて行われました。ここに感謝の意を表します。

最後に, 本研究を完遂できたことは, 家族, 友人に暖かく支えていただいた結果であり, 感謝の念に耐えません。本当にありがとうございました。