触媒表面基準エッチングによる 単結晶 SiC, GaN, ZnO 表面の平滑化

山内和人・佐野泰久・有馬健太

大阪大学大学院工学研究科 ☎ 565-0871 大阪府吹田市山田丘 2-1

(2012 年 3 月 13 日受付; 2012 年 4 月 13 日掲載決定)

Smoothing of Single Crystalline SiC, GaN and ZnO by Catalyst Referred Etching

Kazuto YAMAUCHI, Yasuhisa SANO and Kenta ARIMA

Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita, Osaka 565-0871

(Received March 13, 2012; Accepted April 13, 2012)

We developed an ultraprecise surface preparation method named catalyst referred etching (CARE) in which a reference plate is employed to be copied on to the work surface during chemical etching. The reference plate has a catalytic nature to enhance etching reaction just on the surface. Single crystalline SiC (0001), GaN (0001), and ZnO (0001) surfaces were processed by CARE, and evaluated to be nearly atomically flat and crystallographically highly ordered.

KEYWORDS : SiC, GaN, ZnO, chemical etching, flattening

1. ま え が き

電子デバイス用半導体単結晶の表面加工においては、平坦・平滑であることと同時に、結晶欠陥の導入を可能な限り低減することが求められる。一般に、ラッピングなどの機械的な加工では、表面の凸部から選択的に除去が行われるため、表面の平坦度を高能率に改善することができるが、加工面には加工変質層が残留する (Fig. 1 (a))。一方、ウェットエッチングやプラズマエッチングなどの化学加工の場合、加工変質層の残留はないが、積極的な平坦化機構がないため、一般には、平坦・平滑化はできない (Fig. 1 (b))。また、表面層に結晶欠陥がある場合には、その高エネルギー点が選択的にエッチングされ、粗面化する場合もある。化学的機械的研磨 (Chemical Mechanical Polishing : CMP)¹⁾ は、スラリーと呼ばれる砥粒を含んだ薬液中で、研磨パッドと基板をこすり合わせて平坦・平滑化する加工法であるが、平坦度向上とダメージレスな結晶表面の実現はトレードオフの

関係にある。

我々は、新しく化学エッチングに基準面を導入し、ダメージレスかつ高能率な平坦・平滑化を実現する触媒表面基準エッチング法を考案した。ここでは、この概念について紹介し、単結晶 SiC や単結晶 GaN, 単結晶 ZnO 基板の加工に適用した例を紹介する。

2. 触媒表面基準エッチング法 の 概 念

ウエハの平坦度や平滑度を能率的に向上させるためには、機械研磨のように、基準平面と接触している結晶表面凸部を選択的に除去する機構が必要である。一方、ダメージレスな結晶表面の実現には、化学加工を用いる必要がある。我々は「基準平面上でのみ化学的な加工を実現」することによって、表面の平坦度および平滑度の向上と結晶学的なダメージの除去を同時に行うことができる加工法を考案した。そのような加工法は、次の3つの条件を満たすことによって、実現できる。

- ① 基準平面上でのみ、反応の素過程を支配する反応種がつくられる
- ② その反応種の寿命が極めて短い

Fig. 1. Flattening mechanisms of conventional mechanical polishing (a), wet chemical etching (a) and catalyst referred etching (CARE) (c). In the CARE, a reference plane having catalytic nature to enhance etching reaction is employed to be copied on to the work surface. In the figures, a and b show the maximum height of the roughness and removal depth, respectively.

③ 基準面の物性は長時間変化しない

最初の二つの条件が満たされるとき、エッチングに必要な反応の進行を基準面の極近傍に局在化することができる。その基準面をあらかじめできるだけ平坦にしておき、ここに平坦・平滑化したい結晶表面を近づけ、ランダムに相對運動させれば、確率的に基板表面の凸部から反応が進行する。連続的な加工を実現するには、基準面の物性や形状は長時間変化しないことが必要である。このような基準面は、エッチング反応を促進させる作用をもち、基準面自身は変化しない「触媒」を用いることによって実現することができる。我々は、このような加工法を触媒表面基準エッチング法 (Catalyst-Referred Etching: CARE) と名付けた²⁾。CARE では、加工面に結晶欠陥が残留せず、基準面に近接する凸部から選択的に加工されるため、機械研磨と同様の高精度な平坦・平滑化が可能である (Fig. 1 (c))。その結果、結晶面方位の影響を受けやすい多結晶材や焼結材であっても、結晶粒のサイズに対応する段差を発生させることなく加工ができる。

3. SiC の加工と加工後表面の観察

3.1 加工装置

SiC は硬度が高く、熱的・化学的に非常に安定であることから、きわめて加工が困難な材料である³⁾。一般に SiC ウエハは、研削やダイヤモンド砥粒を用いた機械研

Fig. 2. A setup for CARE processing.

磨^{4,5)}によって平坦化され、最終的に CMP^{1,4,6)}によって加工変質層が除去され、平滑化される。しかし、すでに述べたように、CMP による平坦度および平滑度の向上とダメージレス結晶表面の実現にはトレードオフの関係がある。そして、CMP の前工程を含め、製造プロセスの高度化には、未だ多くの課題がある。CARE は、切断以降の全プロセスに適応できる可能性があり、材料ロスの最小化や仕上げ面の高精度化などが期待できる^{2,7~9)}。

SiC の CARE では、触媒材料として白金を用い、反応溶液としてフッ化水素酸水溶液を用いる。現在のところ、表面 Si のバックボンドへの HF 分子の解離吸着によってエッチングが進行しており、この反応を白金が促進しているものと考えている¹⁰⁾。CARE 法による研磨装置の例を Fig. 2 に示す。加工溶液に浸漬させた触媒定盤に被加工物表面を接触させながら相對運動させることで、加工が進行する。被加工物、触媒定盤をそれぞれ回転させることで加工の平均化を図り、統計的に最も触媒定盤に近づく確率の高い被加工物の凸部が選択的に加工される。これは、研磨加工において古くから利用される平均化効果であり、幾何学的に凹凸のあるポリシャーによって、平滑面が創成されるのと同じ原理である。現状では、表面粗さ $0.5 \mu\text{m rms}$ 程度の滑らかなパイトンゴム板に白金を 100 nm 程度スパッタ成膜したものを触媒定盤としており、表面には被加工物の吸付き防止と加工溶液の供給のため、溝が形成されている。

3.2 加工表面

4H-SiC (0001) 表面 (n 型, $0.02 \sim 0.03 \Omega\text{cm}$) の加工結果について述べる。比較的粗い表面での平滑化の特性を調べるため、スクラッチやマイクロクラックが全面に存在するラッピング面を用い、CARE によって約 $1 \mu\text{m}$ および約 $2 \mu\text{m}$ 加工を行い、加工前後の表面を観察した²⁾。Fig. 3 は $880 \mu\text{m} \times 1140 \mu\text{m}$ の領域を観察したものであるが、加工前に見られた多くのスクラッチは、加工によってほぼ消滅している。Fig. 4 は、同じく $60 \mu\text{m} \times 80 \mu\text{m}$ の領域を観察したものである。(a), (b), (c) は同一場

Fig. 3. Differential interference contrast microscope images of preprocessed surface (a) and CARE processed surfaces (b), (c) with removal thickness of 1 μm and 2 μm . View size is 880 $\mu\text{m} \times 1140 \mu\text{m}$.

Fig. 4. Differential interference contrast microscope images of preprocessed surface (a) and CARE processed surfaces (b), (c) with removal thickness of 1 μm and 2 μm . View size is 80 $\mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ and the same area is observed in each image.

Fig. 5. Differential interference contrast microscope images of 4H-SiC (0001) surface (a) before and (b) after CARE processing.

所を観察しており、約 1 μm の加工によって、加工前に見られたマイクロクラックは、矢印に示す深いクラックを残して消滅し、約 2 μm 加工後には、すべてのマイクロクラックが消滅していることがわかる。このことは、化学的なエッチングが凸部においてのみ進行し、ウエハを平坦・平滑化できていることを示している。

次に、市販の 4H-SiC (0001) の CMP 面 (n 型, 0.02 ~ 0.03 Ωcm) を用い、CARE による加工の前後の表面を微分干渉顕微鏡計および透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope: TEM) によって評価した⁸⁾。Fig. 5, Fig. 6 がその結果である。表面粗さは、0.1 nm rms レベルへと劇的に改善している。Fig. 7 に、原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) によって観察した結果を示す。左上に挿入した図は、加工前の AFM 像である。加工後の表面に観察されるステップの高さは、約 0.25 nm であり、4H-SiC 結晶の 1 バイレイヤーの高さに対応している。加工表面はきわめて平坦であり、広いテラスと狭いテラスが、規則正しく交互に形成されていることが見てとれる。加工表面の Si 原子は、X 線光電子

Fig. 6. Cross sectional TEM images of 4H-SiC (0001) surface (a) before and (b) after CARE processing.

Fig. 7. Close-up image of AFM observation (a) and cross-sectional profile along A-A' line (b) of CARE processed 4H-SiC(0001) surface. The inset shows preprocessed surface.

Fig. 8. STM image with LEED pattern of CARE processed 4H-SiC(0001) surface.

分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy: XPS) による測定から、F または OH によって終端されていることがわかっている。また、超高真空対応の走査型トンネル顕微鏡 (Scanning Tunneling Microscopy: STM) を用いて観察した結果を Fig. 8 に示す⁷⁾。右上に挿入している図は、電子線のエネルギーを 65 eV にした場合の低速電子線回折 (Low Energy Electron Diffraction: LEED) 像である。この場合の評価深さは、0.4 nm である。STM 像において、表面の Si 原子をあらわす輝点の間隔は 3 ~ 3.5 Å である。このことは、LEED スポットの解釈も含め、加工後の 4H-SiC (0001) 表面構造は 1 × 1 であり、結晶学的に高度に規定された表面であることを示している。なお、これらの評価において、加熱処理は一切行っていない。

CARE 加工された 4H-SiC (0001) 表面は、広さの違うテラスが 1 バイレイヤー高さのステップを介して繰り返りか

えしている。第一原理計算によって、1 バイレイヤーごとに露出するヘキサゴナル面とキュービク面の表面エネルギー差を解析したところ、キュービク面の方が表面エネルギーが小さく、幅の広いテラスを構成している可能性が高いことが示唆された^{7,11)}。一方、6H-SiC(0001)表面は、キュービク面が2層に続いた後にヘキサゴナル面が1層入る構造を繰り返している。6H-SiC(0001)表面を CARE 加工した後に AFM 観察した結果を Fig. 9 に示す。観察の結果より、幅の広いテラスが2層現れた後に、幅の狭いテラスが1層現れていることがわかり、キュービク面が幅の広いテラスを構成していることがほぼ確定した。SiC デバイス用基板では、ウエハ上に良好なエピタキシャル成長薄膜を形成する必要から、4H-SiC(0001)表面に対して結晶軸を数度(8°もしくは4°)傾けた基板が用いられる。ここまでは、c 軸に対して傾斜角のないジャストカット表面の結果を述べてきたが、オフ角のあるウエハであっても、CARE 加工によって同等の表面が創成できることがわかっている^{9,12,19)}。また、加工速度はステップ密度に比例するため、8°オフ基板の場合、最大で約0.5 μm/h の加工速度が得られている¹³⁾。その際、高速化による加工表面の劣化は、ウエハ全面において観察されていない。加工後の8°オフ基板の TEM 観察結果を Fig. 10 に示す。ジャストカットされた基板の場合と同様に、テラス幅が10 nm 以下であっても、広いテラスと狭いテラスを繰り返す特徴は同じであることがわかる。図中の縦線はステップ端の位置を示している。これらの結果は、ウエハス

Fig. 9. AFM image of CARE processed 6H-SiC(0001) surface.

Fig. 10. Cross-sectional TEM image of 8 degrees-off cut 4H-SiC. Solid lines show the position of step edge.

ケールで観察されることも確認している。

4. GaN(0001), ZnO(0001)表面の加工

GaN や ZnO は、次世代の半導体基板材料として、特に、発光デバイスへの応用が期待されている。しかし、SiC と同様に、熱的・化学的な安定性が高く難加工材料である。ここでは、触媒として白金、加工溶液として純水を用いる。加工システムの形態は SiC の場合と同じであり、加工溶液のみが異なっている。CARE 加工時の反応過程は、第一原理分子動力学シミュレーションをベースに検討中であるが、現在、バックボンドの加水分解によってエッチングが進行するものと考えている¹⁴⁾。

CARE によって平坦化された自立 GaN(0001) ウエハ(n 型, $1 \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$)の観察結果について述べる。Fig. 11 は加工後表面の位相シフト干渉顕微鏡像および AFM 像である。左上に挿入した図は、加工前の観察結果である。この時の加工量は約 30 nm, 加工速度は約 10 nm/h である。前加工面はスクラッチが多数存在するダイヤモンドラッピング表面であり、大きなラフネスが観察される。これに対して、加工後はスクラッチが完全に除去され、ラフネスが 0.1 nm から 0.2 nm rms へと改善されている。また、加工前後の AFM 像から、無秩序な表面構造がステップ・テラス状の秩序構造へと変化することが確認できる¹⁵⁾。Fig. 12 はステップテラス構造の拡大図であり、ステップ高さは1 バイレイヤーである

(a)

(b)

Fig. 11. Optical interferometer image (a) and AFM image (b) of CARE processed GaN(0001) surface with preprocessed surface images in the insets. View sizes of (a) and (b) are $64 \mu\text{m} \times 48 \mu\text{m}$ and $2 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$, respectively.

ことがわかる。本構造は、SiCの場合と同様に、ウエハ全面において観察されることを確認している¹⁶⁾。

Fig. 13 に、ZnO(0001)面の CARE 加工後の AFM 像を示す。左上の挿入図は加工前の観察結果である。加工システムは GaN の場合とまったく同じである。SiC や GaN の場合と全く同様に、ウエハ全面においてステップテラス構造が確認され、その高さが 1 バイレイヤーであることが確認されている。この時の加工速度は 130 nm/h である。

5. む す び

基準面をもつ化学的な加工法である触媒表面基準エッチング法を考案した。本加工法を SiC や GaN, ZnO 基板に適用したところ、凸部より選択的に加工が進み、効果的な平坦化が可能であることを確認した。いずれの場合も、加工表面は結晶学的に高度に規定された表面であり、ステップ-テラス構造を有していることがわかった。

Fig. 12. Close-up image of AFM observation (a) and cross-sectional profile along A-A' line (b) of CARE processed GaN (0001) surface.

Fig. 13. AFM image of CARE processed ZnO(0001) surface with preprocessed surface image in the inset. View size is 1 μm × 1 μm.

CARE には、様々な形態が考えられ、本加工法の有用性について広く検討していきたい。

本研究の一部は、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」および NEDO 平成 17 年度産業技術研究助成事業、科研費 特別研究員奨励費 (07J00731), (09J00360), (11J00707) の助成を受けて行われた。また、本研究は株式会社荏原製作所との共同研究によって行われた。

文 献

- 1) 土肥俊郎:「諸説・半導体 CMP 技術」(工業調査会, 2001).
- 2) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata and K. Yamauchi : J. Electron. Mater. **35**, L11 (2006).
- 3) 松波弘之:「半導体 SiC 技術と応用」(日刊工業新聞社, 2003).
- 4) T. Kato, K. Wada, E. Hozomi, H. Taniguchi, T. Miura, S. Nishizawa and K. Arai : Mater. Sci. Forum. **556-557**, 753 (2007).
- 5) W. Qian, M. Skowronski, G. Augustine, R.C. Glass, H. McD. Hobgood and R.H. Hopkins : J. Electrochem. Soc. **142**, 4290 (1995).
- 6) L. Zhou, V. Audurier, P. Pirouz and J. Powell : J. Electrochem. Soc. **144**, L161 (1997).
- 7) 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).
- 8) H. Hara, Y. Sano, H. Mimura, K. Arima, A. Kubota, K. Yagi, J. Murata and K. Yamauchi : Mater. Sci. Forum. **556-557**, 749 (2007).
- 9) 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).
- 10) K. Inagaki et al., to be published, Material Science Forum (2012).
- 11) H. Hara, Y. Morikawa, Y. Sano and K. Yamauchi : Phys. Rev. B **79**, 153306 (2009).
- 12) T. Okamoto, Y. Sano, H. Hara, K. Arima, K. Yagi, J. Murata, H. Mimura and K. Yamauchi : Mater. Sci. Forum. **600-603**, 835 (2009).
- 13) T. Okamoto et al., Jpn. J. Appl. Phys., to be published.
- 14) 大上まり, 稲垣耕司, 山内和人, 森川良忠: 2011 年度秋季第 72 回応用物理学会学術講演会予稿集, 14101 (2011).
- 15) 村田順二, 定国 峻, 八木圭太, 佐野泰久, 原 英之, 有馬健太, 岡本武志, 三村秀和, 山内和人: 2008 年度秋季第 69 回応用物理学会学術講演会予稿集, 1253 (2008).
- 16) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A.N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, A. Kenta and K. Yamauchi : J. Electrochem. Soc., to be published.