

触媒表面基準エッチング法を利用した窒化ガリウム基板研磨技術

八木 圭 太*

Polishing Technique of Gallium Nitride Wafer Using Catalyst Surface Referred Etching

by Keita YAGI

A high-efficiency and high-performance planarization technique for gallium nitride wafers has been developed based on catalyst surface referred etching (CARE), a new polishing method utilizing catalytic surface reactions. A two-step polishing process consisting of STEP1 (increasing the removal rate by means of photo-electrochemical reactions) and STEP2 (achieving high-precision surface planarization by means of catalytic oxidation using noble metal) was proposed, demonstrating that the polishing of a lapped surface could be completed in 50 minutes. The polished surface was also found to be planarized at the atomic level and free of damage.

Keywords: Gallium nitride, Polishing, Catalyst, Photo-electro chemistry, Platinum, Quartz

1. はじめに

近年、省エネルギーや環境負荷低減の必要性から、電気エネルギーの有効利用に対する要求が非常に強くなっている。精密・電子事業カンパニーが事業対象とする半導体分野においては、電力変換素子の高効率化やLED光源の性能向上等が上記に該当するが、現行材料であるシリコン (Si) やひ化ガリウム (GaAs) では物性的な限界からこれ以上の性能向上が困難な状況にある。そのため、これまで次世代材料と呼ばれてきたダイヤモンド、炭化けい素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN) といったワイドギャップ半導体の開発・実用化が精力的に行われている。なかでも、GaNは電子移動度が高くかつ直接遷移型であることから、通信機器等の高周波電力変換素子、青色LEDや白色電球等の光源としての実用化が始まっている。

GaN自立基板を用いてデバイスを作製する工程は、結晶成長後の基板表面を研磨して平坦かつダメージのない状態にすることから始まる。ここでの品質が後工程全てに影響を与えるため、非常に重要な工程である。しかしながら、GaNは高硬度かつ化学的にも非常に安定なこと

から、研磨を行うことが非常に難しい材料であり、まだ十分な効率性と平坦化性能を有した手法は確立されていない。

当社では、大阪大学と共同で新しい概念に基づいた研磨技術の開発に取り組んできた。本技術は、触媒表面反応を利用した平坦化方法であり、触媒表面基準エッチング法 (Catalyst Surface Referred Etching: CARE) と呼んでいる。CARE法は、従来の単純な物理的及び化学的な手法に比べて、優れた平坦化性能と低ダメージ性能を併せもつ研磨法である。本報告では、CARE法をGaN基板研磨に適用した結果について紹介する。

2. CARE法の概念

従来の研磨法である機械研磨、化学研磨及び化学的機械研磨 (Chemical Mechanical Polishing : CMP) と CARE法の特性比較を表1に示し、それぞれについて次に説明する。

表1 各研磨法の特性比較

Table 1 Characteristics comparison of polishing methods

	機械研磨 Mechanical polishing	化学研磨 Chemical polishing	CMP	CARE
平坦性 Planarization performance	◎	×	○	◎
ダメージ Damage	×	◎	○	◎

* 精密・電子事業カンパニー CMP事業部 CMPプロセス室、博士 (工学)

2-1 従来の研磨法

図1は種々の従来研磨法を概念を示したものである。まず、機械研磨では、基準となる定盤と被加工物の間に砥粒を配置し、両者を加圧・相対運動させている。定盤と接触する被加工物の凸部が選択的に除去されるので、能率的な平坦化が可能である。その反面、被加工物よりも硬い砥粒を用いるために研磨後表面には研磨によるダメージが残ってしまう(図1(a))。次に、化学研磨では、研磨後表面に研磨によるダメージは生じない。一方で、化学研磨では凸部だけの選択的なエッチングは難しく、また結晶欠陥部分ではエッチピットが発生してしまうなど、機械研磨のような平坦化性能を得ることは困難である。(図1(b))。このように、機械研磨と化学研磨では平坦化性能と低ダメージ性がトレードオフの関係にある。CMPは、薬液と砥粒の混合物であるスラリーを用いることによって、機械的作用と化学的作用を材料に合わせて最適化するものである。一般的なCMPでは、薬液の化学作用によって被加工物表面を軟らかい状態に改質することで、従来の機械研磨よりも低ダメージかつ平坦な表面を実現している(図1(c))。通常のGaN基板の研磨工程では、複数段階の機械研磨(研削, ラッピング

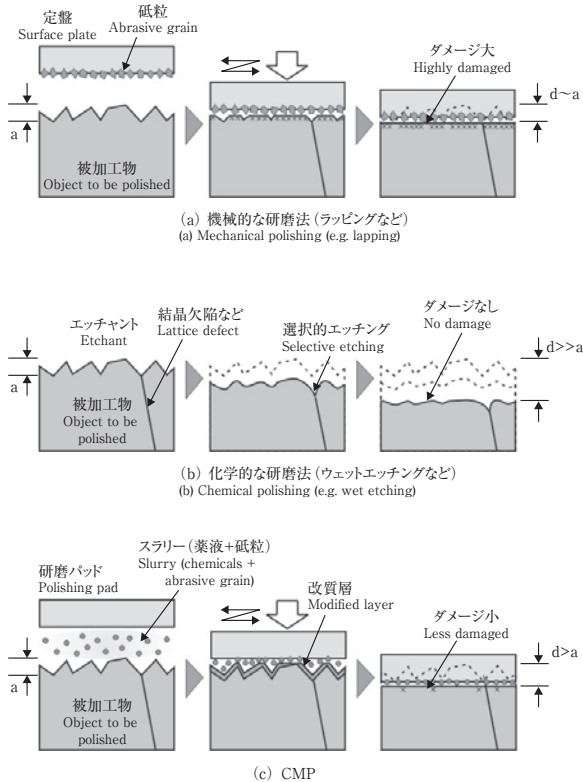


図1 従来研磨法を概念

Fig. 1 Concept of traditional polishing methods

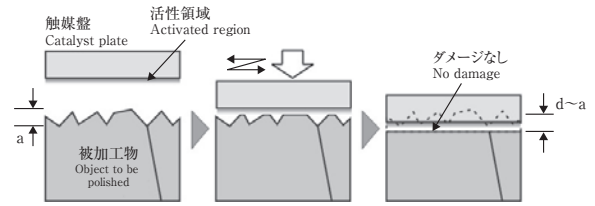


図2 CARE法を概念

Fig. 2 Concept of the CARE method

グ等)の後に、CMPによって仕上げ研磨を行っている。しかしながら、CMPではまだ十分な研磨速度が得られないために、機械加工後表面から研磨完了までに数時間を要している。また、加工ムラや凝集砥粒によるスクラッチの低減が技術課題となっている。

2-2 CARE法¹⁾

CARE法では、図2に示すように触媒材料を研磨定盤や研磨パッドに用いることで、触媒表面を基準面とした化学的な加工を実現している。被加工物表面原子は、触媒表面にて生成する活性種との化学反応によって除去される。この活性種が、触媒表面から離れると直ちに失活するため、触媒表面極近傍に近接した被加工物凸部だけが選択的に除去される。その結果、物理的なダメージのない平坦な表面を得ることができる。凹部でのエッチングは進行しないため、たとえエッチング選択性を有する結晶欠陥が存在しても、エッチピットなどを生じることがない。さらに、砥粒を使用しないため凝集砥粒によるスクラッチの発生が抑制されるといった特徴をもっている。このように、CARE法は機械研磨と化学研磨のメリットである平坦化性能と低ダメージ性を併せもった研磨法である。

3. CARE法によるGaN基板研磨方法

研磨前のGaN基板表面には、結晶成長後のGaN結晶を剥離や機械研磨によって円盤形状に加工する工程で生じた結晶ダメージが多く残っている。そのため、単一の研磨工程でこれらのダメージ層を効率的に取り除き、かつ表面を高精度に平坦化することは困難である。そこで、本開発技術では研磨所要時間の短縮と研磨後表面の高精度な平坦化を両立させるために、光電気化学反応を援用することでダメージ層を高速除去するSTEP1と貴金属触媒による酸化作用を利用することで超高精度に基板表面を平坦化するSTEP2の2ステップからなる研磨法を採用した。各ステップの詳細について次に説明する。

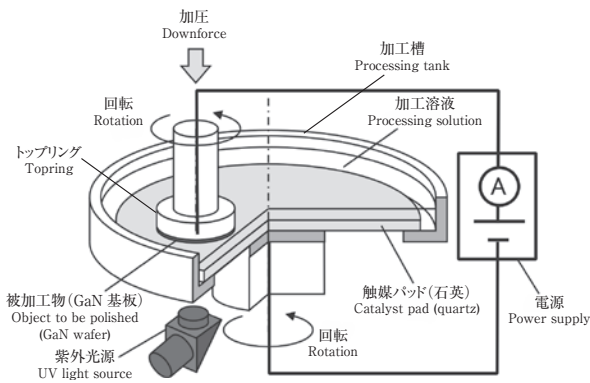
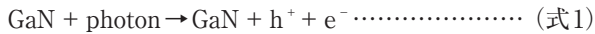


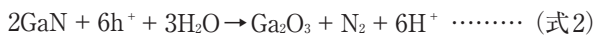
図3 光電気化学反応を利用したCARE研磨装置
Fig. 3 Diagram of CARE equipment using photo-electrochemical reactions

3-1 STEP1：光電気化学反応を援用したCARE法²⁾

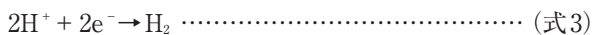
図3はSTEP1の研磨装置の概略図であり、基板保持・加圧機構であるトップリング、表面に石英(SiO₂)膜が蒸着された触媒パッド、加工溶液をためる加工槽、及び紫外光源によって構成される。紫外光源を除けば、一般的な研磨装置の構成と同様であり、加工溶液中において基板表面と触媒パッド表面が加圧接触しながら、それぞれが回転する機構になっている。紫外光源からの光は、研磨中に石英製の研磨テーブルを透過させて基板表面に照射される。紫外光源にはHg-Xeランプを用いており、均一照射ユニットによって2インチ基板表面の全面に強度バラツキ±5%以内の均一性で照射することができる。この装置を用いてGaN基板を研磨する際の反応過程は次のように考えられる。加工溶液中のGaN基板表面にGaNのバンドギャップエネルギー以上のエネルギーをもつ紫外光(λ<365 nm)を照射することで、基板表面の価電子帯電子を伝導帯に励起し、電子-正孔対(キャリア)が生成される(式1)。



生成したキャリアは基板表面におけるバンドの勾配によって、電子は基板の内部側に、正孔は基板の表面側にそれぞれ移動し電荷が分離される。基板表面の正孔は溶液中に存在する酸化種(H₂OやO₂など)と反応し、基板表面の酸化反応が進行する(式2)。



一方、伝導帯の電子は水素イオンの還元などによって消費される(式3)。



ここで、酸化ガリウムGa₂O₃は両性酸化物であることから、加工液の液性が酸性又は塩基性であると、基板表

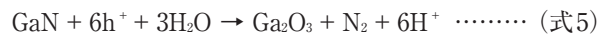
面のGa₂O₃がイオン化して溶解してしまい、表面を平坦化することができない。そこで、加工溶液にリン酸緩衝溶液(pH 6.8)を用いることで液性を中性とし、さらにGaイオンを10 ppm加えて溶液中のGaイオン濃度を飽和濃度近くにする事で、Ga₂O₃が加工溶液中に溶解するのを抑制している。触媒パッド表面に成膜された石英触媒は固体酸触媒であり、溶液中に浸漬すると触媒パッド表面極近傍だけが酸性となる特性をもつ。そのため、基板表面と触媒パッドをこすり合わせることで、触媒パッド表面と接触する基板の凸部分が式4の反応によって選択的に除去される。



以上の反応から、基板表面が平坦化される。さらに、図に示す電源によって、基板と触媒パッド下方に設置した電極の間に電圧を印加することで、上記反応を促進し、研磨レートを向上することができる。

3-2 STEP2：貴金属触媒による酸化作用を利用したCARE法^{3,4)}

図4はSTEP2の研磨装置の概略図であり、基板保持・加圧機構であるトップリング、表面に白金(Pt)膜が成膜された触媒パッド、加工液をためる加工槽から構成される。STEP1と同様に、加工溶液中において基板表面と触媒パッド表面が加圧接触しながら、それぞれが回転する機構になっている。加工溶液には純水を用いており、紫外光源は使用しない。このときの反応過程は以下のように考えられる。溶液中で触媒パッド表面のPtとGaN基板が接触すると、GaNからPtへと電子の移動が起こり、GaN基板表面の価電子帯に正孔が生成する。この価電子帯の正孔と水分子が反応することでGaN表面が酸化される(式5)。



ここで、加工液である純水には大気中の二酸化炭素が

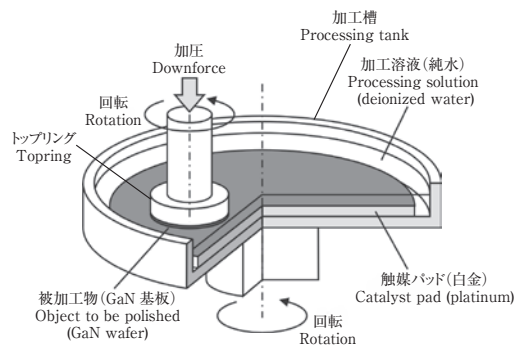


図4 貴金属触媒の触媒反応を利用したCARE研磨装置
Fig. 4 Diagram of CARE equipment using the catalytic action of platinum

溶解し液性が弱酸性になっており、Ga₂O₃は式4の反応によって加工液中にイオンとして溶解する。式5の反応はPt触媒とGaN基板が接触する部分でだけ生じるため、基板表面の凸部が選択的に除去され平坦化される。

本用途では基板全面を一様に除去することを目的とすることから、研磨中は基板全面を触媒パッド表面に均一に接触させる必要がある。そこで、触媒パッドとして触媒材料を表面に成膜した弾性材料を採用することで、触媒パッドが変形して基板表面の反り及びうねりになじむようにした。また基板の加圧機構にエアバッグ方式を用いることで、基板面内の均一な研磨を実現している。

4. 研磨性能の評価

市販の機械研磨（ラッピング）済GaN基板を、前節で示したSTEP1及びSTEP2の研磨装置を用いて研磨し、各研磨ステップの研磨特性を評価した結果を以下に示す。

4-1 STEP1の研磨特性評価

表2にSTEP1の研磨条件を示す。なお、研磨開始後の5分間はGaN基板と触媒パッド下側に設置した電極の間にGaN基板が正電位になるように2.5 Vの電圧を印加した。

図5にSTEP1研磨前後のGaN表面を干渉顕微鏡によって測定した結果を示す。図5(a)の研磨前表面には、前加工でのダイヤモンド砥粒による深さ数十nmのスクラッチが基板全面にわたり存在する。図5(b)に示すように、これらのスクラッチはSTEP1研磨を行うことによって除去されていることが分かる。表面粗さは研磨前表面では算術平均粗さ（Arithmetic average roughness : Ra）が5.271 nmであったのに対し、研磨後表面では0.276 nmと大幅に改善されている。また、加工後表面は、結晶欠陥に起因するエッチピットや六角形のファセットなどが存在していないことが分かる。

表2 STEP1の研磨条件
Table 2 Polishing conditions of STEP1

触媒材料 Catalyst material	石英 Quartz
加工液 Processing solution	Ga 10 ppm 添加中性緩衝溶液 Neutral buffer solution containing 10 ppm of Ga
研磨時間 Polishing time	30分 30 minutes
研磨荷重 Polishing downforce	180 hPa
テーブル回転速度 Table rotation speed	10 min ⁻¹
紫外光強度 UV light intensity	0.11 mW/cm ²
研磨開始時の電圧印加 Voltage applied at the start of polishing	2.5 V, 5分 2.5 V, 5 minutes

さらに、研磨前後のGaN基板表面の発光特性をフォトルミネッセンス（PL）によって測定した結果を図6に示す。

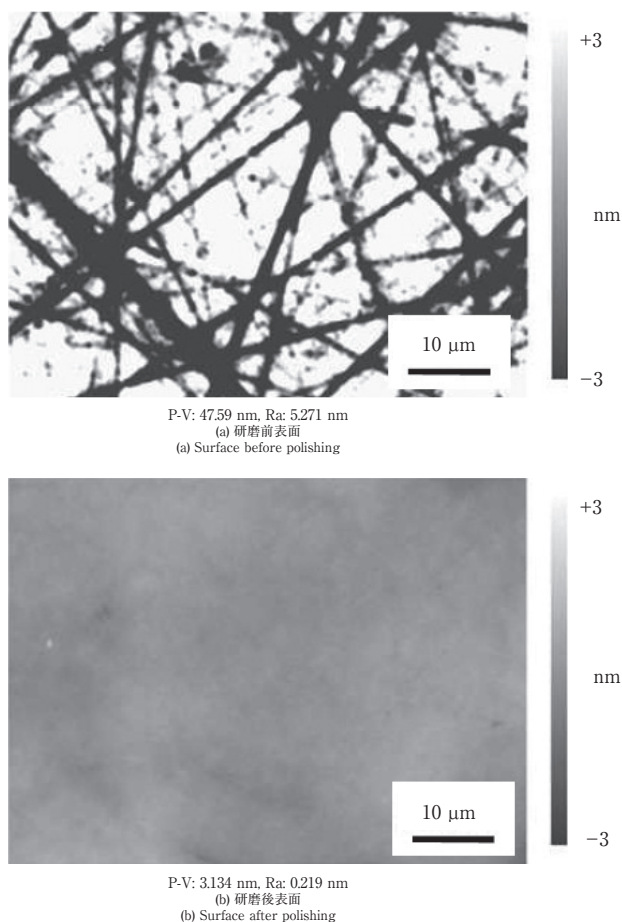


図5 STEP1研磨前後の干渉顕微鏡像（64 × 48 μm²領域）
Fig. 5 Interference microscope images before and after STEP1 polishing (64 × 48 μm² region)

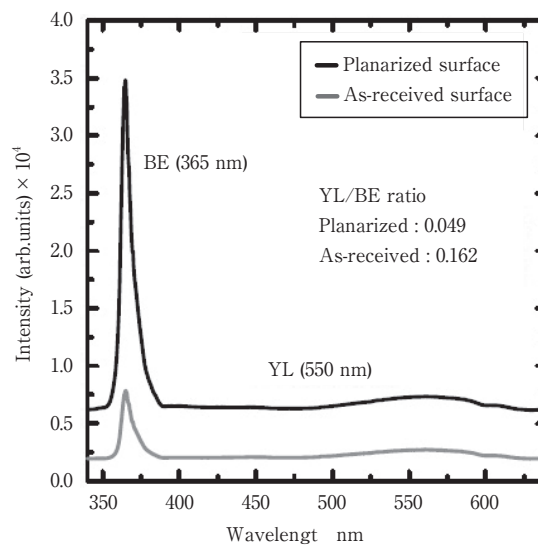


図6 STEP1の研磨前後のGaN表面のPLスペクトル
Fig. 6 PL spectrum of the GaN surface before and after STEP1 polishing

波長365 nmのバンド端 (Band-edge : BE) 発光はSTEP1 研磨を行うことによって強度が約6倍に増加していることが確認された。バンド端発光に加え、波長550 nm付近にブロードなピークが存在することが分かる。これは、イエローミネッセンス (Yellow luminescence : YL) と呼ばれる欠陥由来の発光であり、YLの強度は発光デバイスの効率と相関があることが報告されている。それぞれの表面において、YLとBEの強度比を評価した結果、研磨前表面では0.162であったのに対し、研磨後表面は0.049となり、研磨によってYL強度成分が小さくなっていることが分かる。このことから、STEP1によって表面が平坦化されるだけでなく、基板表面の結晶欠陥も低減されていることが確認された。

4-2 STEP2の研磨特性評価

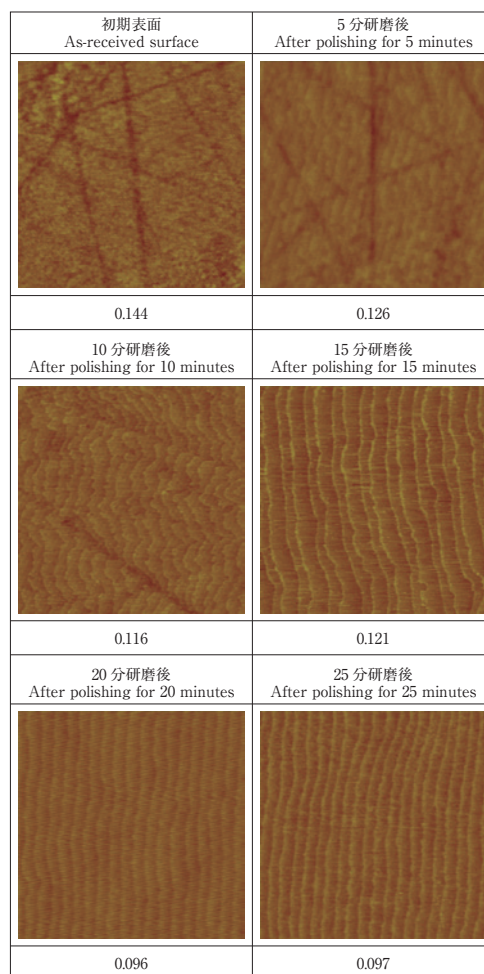
STEP1研磨後のGa₂N基板に対し、STEP2研磨を表3に示す条件で行った。5分間の研磨を5回繰り返し、各研磨後の表面を原子間力顕微鏡 (Atomic force microscopy : AFM) によって観察した。

各研磨時間におけるAFM像及び表面粗さを図7に示す。初期表面では、STEP1で除去できなかった深さ1 nm以下のスクラッチが複数存在していた。5分研磨後において階段状 (ステップ) 構造が形成され始めていることが確認された。15分研磨後において初期に存在したスクラッチがほぼ消失した。20分研磨後において、直線状のステップ構造となり、表面粗さは0.1 nm rms (二乗平均表面粗さ) 以下となった。また、25分研磨後の表面は20分研磨後の表面とほぼ同様であった。研磨後の表面に形成されたステップの高さは約0.25 nmであった。これは図8に示すGa₂Nの結晶構造においてGa-N結合1層分に相当し、結晶学上これ以上細かく分割することができない単位である。研磨後表面がこのようなステップ-テラス構造になるのは、前工程である結晶成長とその後の基板形状の作製工程において、厳密に基板表面とGa₂Nの結晶

表3 STEP2の研磨条件

Table 3 Polishing conditions of STEP2

触媒材料 Catalyst material	白金 Platinum
加工液 Processing solution	Ga 10 ppm 添加中性緩衝溶液 Neutral buffer solution containing 10 ppm of Ga
研磨時間 Polishing time	25分 (5分間×5回) 25 minutes (5 minutes × 5)
研磨荷重 Polishing downforce	600 hPa
テーブル回転速度 Table rotation speed	20 min ⁻¹



上段：研磨時間、中段：AFM像、下段：表面粗さ [nm rms]
Upper: polishing time, middle: AFM image, lower: surface roughness [nm rms]

図7 STEP2の各研磨時間におけるAFM像 (2×2 μm²領域)

Fig. 7 AFM images at each polishing time of STEP2 (2×2 μm² region)

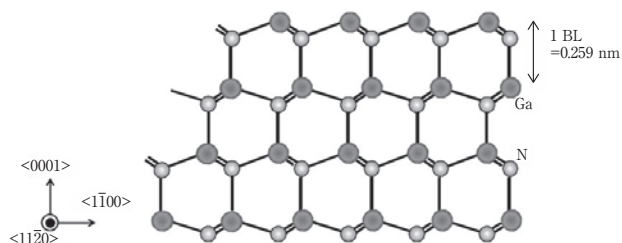


図8 Ga₂Nの結晶構造 (<11-20>面から見た原子配置)

Fig. 8 Crystal structure of Ga₂N (atomic position seen from the <11-20> surface)

軸が垂直になるのではなく、僅かな傾きをもったためである。研磨においては僅かな傾きをもつ面を平坦にするため、極限に平坦化した表面が結晶格子単位をステップ

高さとした階段状構造となる。このことから、STEP2研磨後の表面は原子レベルで平坦な面であることが分かる。

以上の結果から、CARE法をGa_N基板の研磨に用いることで、機械研磨後表面からSTEP1：30分、STEP2：20分の計50分で、原子レベルで平坦かつダメージフリーな表面を得られることが確認できた。従来法であるCMPでは数時間を要することから、本研磨法は効率性においても非常に優れた方法であると言える。

5. おわりに

GaN基板の原子レベル平坦化技術として触媒表面基準エッチング法を提案し、本方法によるGa_N基板の研磨特性を評価した。CARE法によるGa_N基板の平坦化においては、50分でラッピング後表面から原子レベルで平坦な表面まで平坦化できることを確認した。

CARE法は触媒反応を有効に利用することによって、従来技術で用いる環境負荷の大きい薬液や砥粒を必要としない環境調和型の技術でもある。本研磨法の加工原理についてはまだ不明点も残っており、今後加工原理に対する検討を進めることで、多くの他材料へ適用できると

考えている。当社としては、引き続き本方法の実用可能性を検証していく予定である。

本稿で紹介した技術は大阪大学と当社の共同研究の成果であり、関係諸氏のご協力に深く感謝する。また、本研究開発の一部は科学技術振興機構 産学連携シーズイノベーション化事業、及び同機構 研究成果最適展開支援プログラム 本格研究開発ステージ ハイリスク挑戦タイプの助成を受けて実施されたことを記すとともに、ここに深く感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 八木圭太, 辻村学, 佐野泰久, 山内和人: 半導体SiC基板の新しい研磨技術-触媒表面反応を利用した研磨技術の開発-, 日本機械学会誌, Vol.115, No.1128, pp.767-771 (2012).
- 2) J. Murata, T. Okamoto, S. Sadakuni, A. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, and K. Yamauchi, Journal of the Electrochemical Society 159 (4) H417-H420 (2012).
- 3) J. Murata, S. Sadakuni, T. Okamoto, A. N. Hattori, K. Yagi, Y. Sano, K. Arima, K. Yamauchi, Journal of Crystal Growth, 349 83-88 (2012).
- 4) J. Murata, S. Sadakuni, K. Yagi, Y. Sano, T. Okamoto, K. Arima, A. N. Hattori, H. Mimura and K. Yamauchi, Jpn. J. Appl. Phys., 48 (2009) 121001.