

令和 5 年 6 月 8 日現在

機関番号：34315

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K04117

研究課題名（和文）固体電解質を用いたGaN表面の電解援用ドライポリシングの開発

研究課題名（英文）Development of electrochemical dry polishing method for GaN surface using solid polymer electrolyte

研究代表者

村田 順二（Murata, Junji）

立命館大学・理工学部・准教授

研究者番号：70531474

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、固体高分子電解質を用いた環境調和型電気化学機械研磨について提唱し、ワイドギャップ半導体の高効率な研磨法を開発した。固体高分子電解質と砥粒を含有させたイオン伝導性パッドを用いることで、薬液を一切用いずに高効率に研磨が可能であることを見出した。本加工法により、従来研磨法の約10倍の加工速度を得ることができ、数分間の研磨によって表面粗さを50 nmから1 nm以下まで低減することが可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

研究では、固体高分子電解質を用いた環境調和型電気化学機械研磨（ECMP）について提唱し、ワイドギャップ半導体の高効率な研磨法を実現した。本加工法は、高い加工速度が得られるためウェハ表面のダメージを高速に除去し、表面粗さも短時間で低減することができる。そのため、従来技術に比べて加工時間を大幅に短縮できる。また、薬液を一切用いないことから、廃液処理のコストも低減でき、環境負荷の少ないウェハ製造技術として期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this research, we proposed a novel environment-friendly electrochemical mechanical polishing using solid polymer electrolytes for high-efficiency finishing of wide-gap semiconductor materials. The ion conductive polishing pad that contains the solid polymer electrolyte and abrasive particles allows the polishing conducted without the use of harsh chemicals. The proposed method yields a 10-times higher material removal rate than the conventional polishing method and can reduce the surface roughness from approximately 50 nm to less than 1 nm within several minutes of polishing.

研究分野：精密加工

キーワード：研磨加工 陽極酸化 固体電解質

1. 研究開始当初の背景

窒化ガリウム (GaN) や炭化ケイ素 (SiC) に代表されるワイドギャップ半導体は、次世代の高周波パワーデバイスや発光デバイスへの応用が期待されている。高性能デバイスの実現のためには、原子レベルでの平滑性を有し、ダメージのない半導体結晶表面が要求される。しかし、ワイドギャップ半導体は高い機械的強度に加え、熱的・化学的にきわめて安定であるため、これまでの加工技術 (CMP: Chemical mechanical polishing) では要求される表面精度を高効率に生産することが困難である。そのため、研磨スラリーに対して強力な酸化剤を添加することで、CMP の加工速度向上が試みられている。たとえば、酸化剤として KMnO_4 を用いた CMP スラリーが上市されている。しかし、このような強力な酸化剤の使用は樹脂からなる研磨パッドの耐久性を著しく悪化させるほか、研磨機の腐食も無視できない。また、廃液処理の観点からも環境負荷が高いといえる。

そのため、加工物表面に対して何らかのエネルギーを援用して、表面を高効率に改質することで、強酸化剤に頼ることなく CMP の加工速度を向上する試みがなされている。なかでも、電気化学エネルギーを援用した研磨技術として電気化学機械研磨 (Electrochemical mechanical polishing: ECMP) への注目が集まっている。ECMP は加工物表面の陽極酸化を利用した研磨方法である。種々のエネルギー援用研磨のうち、ECMP は既存の研磨装置でも導入が比較的容易であることから、産業応用が期待できる。ECMP では陽極酸化を行うための電解液 (たとえば NaCl や KNO_3 など) が必要となるが、環境負荷の低減のため薬液の使用量低減が求められる。

2. 研究の目的

研究代表者は種々の電気化学表面処理において、固体高分子電解質 (Solid polymer electrolyte: SPE) が電解液を代替していることを見出している。SPE の代表例にはフッ素樹脂を骨格としその末端にスルホン酸 ($-\text{SO}_3\text{H}$) が修飾されたパーフルオロスルホン酸があり、燃料電池やオゾン水製造などに用いられる。スルホン酸が互いに向き合うことで、SPE 内部に水のチャンネルができ、固体でありながらイオンが電気伝導を担う。

SPE を用いた ECMP の原理を図 1 に示す。加工物を陽極とし対向して配置された研磨プレートを陰極とする。両極間に SPE と砥粒を複合させたパッド (イオン伝導性半固定砥粒パッド) を介し、この状態で両極間に電圧を印加すると、SPE と接触している加工物表面に酸化膜が生じる。次いで、生じた酸化膜を研磨粒子 (砥粒) によって除去する。これを繰り返すことで加工物表面を研磨する。

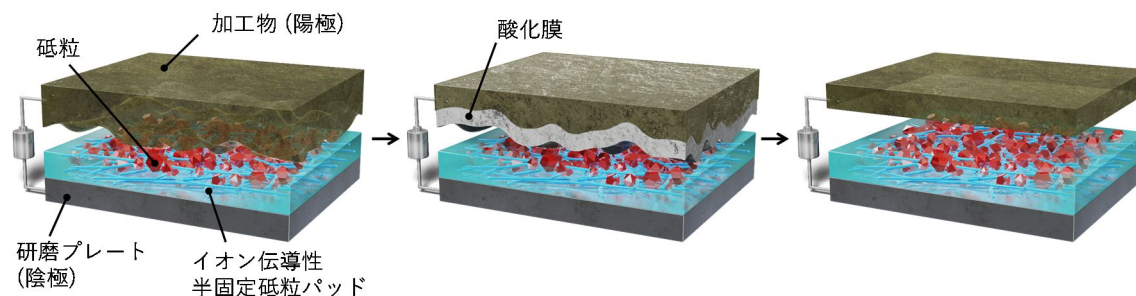


図 1 固体高分子電解質を用いた環境調和型 ECMP の概念図

3. 研究の方法

図 2 に本研究で使用した ECMP の研磨装置の模式図を示す。市販の研磨装置をベースに加工物と研磨プレートに電圧を印加できるように試料ホルダー等を改造したものである。加工物への導通はロータリーコネクタを、研磨プレートへはカーボンブラシを採用しているが、回転体へ給電できるものであれば種類は問わない。また、両極間には直流電源を配置し、加工中の電圧あるいは電流をモニターするためのデジタルマルチメーターを設置している。

イオン伝導性半固定砥粒パッドは、不織布基材に対し砥粒を付着させ、ついで SPE を含浸させて製造される。具体的には、アルギン酸ナトリウム水溶液に砥粒を分散させ、不織布

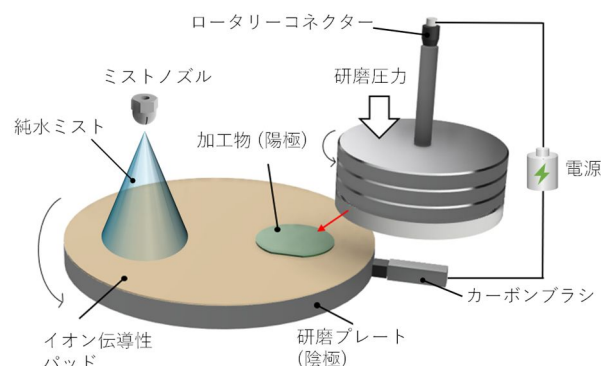


図 2 ECMP の装置構成

に塗布したあと、カルシウムイオンを含む溶液に浸漬して、アルギン酸をゲル化させ乾燥させる。その後、SPEを含む溶液を塗布し乾燥させて製造している。このパッドを導電性の両面テープによって研磨プレートへ貼り付けた。図2に示すように、研磨パッドの表面に対し微量の純水をスプレーノズルを介して噴霧している。前述したように、SPEは内部に水のチャンネルの形成が必要であることから、湿潤状態にすることで導電性を高めることができる。ただし、供給する水分は微量であるため、加工中に蒸発するため、廃液は発生しない。

4. 研究成果

(1) 材料除去速度

ECMPに関わらず電気化学反応は電流(クーロン量)で反応速度を制御することができる。そこで、電解電流密度と加工速度(Material removal rate: MRR)の関係を評価したものが図3(a)である。なお、使用したウェハは2インチの4H-SiC(0001)ウェハである。この実験では定電流モードで電解を行った。電解電流の増加に伴いMRRが増加していることがわかる。同図にはファラデーの電解の法則によって計算された理想的なMRRと電流効率を示している。なお、電解によって生じた酸化膜は速やかに除去されるものと仮定して計算を行っている。電流密度が 10 mA cm^{-2} 程度までは実験値と計算値がよく一致していることがわかる。しかし、 15 mA cm^{-2} 以上の電流密度では実験により得られたMRRは計算値よりも低くなり、電流効率が悪化することがわかった。低電流においては、加工物の酸化膜の生成速度が小さく、砥粒による除去速度が上回っている酸化律速で加工が進行していると考えられる。一方、高電流では酸化膜の生成速度が除去速度を上回る除去律速に移行したものと考えられる。よって、酸化膜が常に加工物表面に残留した状態であり、電荷の一部が酸化ではなくガス発生に利用され電流効率が低下したのであろう。

酸化膜の除去速度は、研磨装置の機械的条件により向上させることができる。具体的には研磨圧力と研磨プレートの回転速度を高めれば、プレストンの法則によって酸化膜除去速度の向上が見込める。実際にMRRと機械的条件の関係を調べたものが図3(b)である。MRRは機械的条件に比例して増加しており、最大で $14.6 \mu\text{m h}^{-1}$ のMRRが得られた。これはファラデーの電解の法則によって計算される理想的なMRRとほぼ同等である。本ECMPにより得られるMRRは、同様の条件におけるCMPよりも大幅に高いといえる。

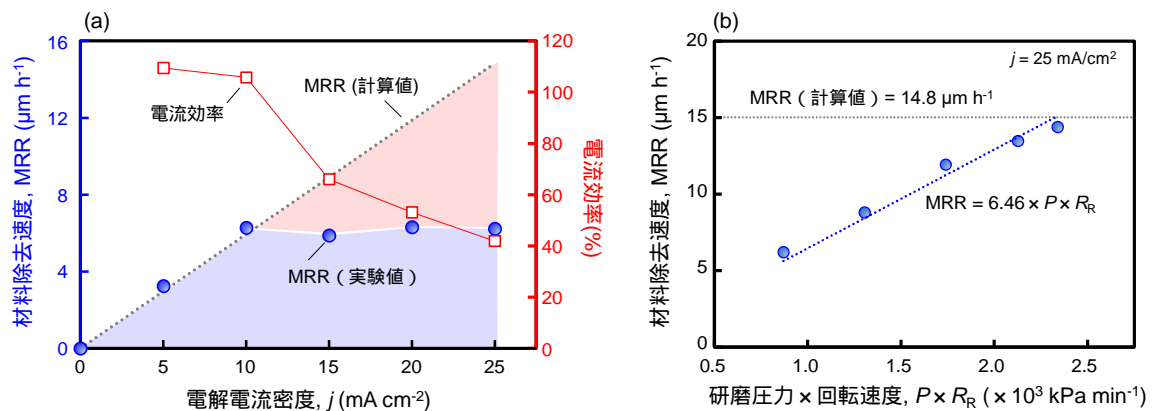


図3(a)電解電流密度および(b)研磨機械条件と材料除去速度の関係

(2) 加工面形状および表面粗さ

次に平滑化性能について評価を行った。この実験では、加工物表面をダイヤモンド砥粒と鋳鉄定盤によるラッピングを行っており、初期表面粗さは約 50 nm Sa である。表面モフォロジーおよび粗さの評価は位相シフト干渉顕微鏡を用いた。図4(a)に示すように、 15 mA cm^{-2} の定電流電

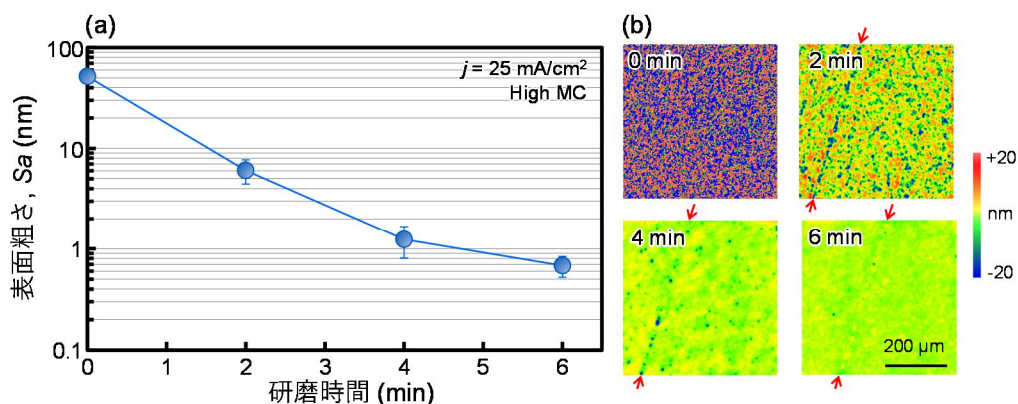


図4(a)表面粗さと研磨時間の関係。(b)加工物表面の干渉顕微鏡像

解と高機械研磨条件によって ECMP を行ったところ、6 min 間の研磨によって表面粗さが 1 nm Sa 以下に改善されていることがわかる。一方、電解を行わずに加工を行ったところ、表面粗さの変化はほとんど見られなかった。図 4(b)に示すように、ECMP では前加工面に存在するマイクロクラックが研磨時間とともに消失していることがわかる。また、矢印で示したスクラッチ状の欠陥も 6 min 間の研磨により除去されることがわかった。本研究で使用した砥粒は加工物よりも軟質な砥粒であり、新たにスクラッチを発生させることなく研磨が可能になったと考えられる。

また、加工面の微小領域 ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) を原子間顕微鏡 (Atomic Force Microscopy: AFM) により評価した。図 5(a)および(b)に示すように、高電解電流による ECMP 後の表面は平滑であるものの、ECMP 後に電解レス研磨 (すなわち電流密度ゼロにおける研磨) を行うと表面粗さが大きくなることがわかった。これは、ECMP 後には加工物表面に比較的厚い酸化膜が残存しており、また、その酸化膜とバルクの界面が粗いことを意味している。そこで、電解電流密度を 0.05 mA cm^{-2} まで低減して ECMP を行い、酸化膜をさほど成長させない条件にて研磨を行った。図 5(c)に示すように、低電流による ECMP と電解レス研磨を行った表面は 0.084 nm Sa の粗さを有する原子レベルでの平滑性を示した。

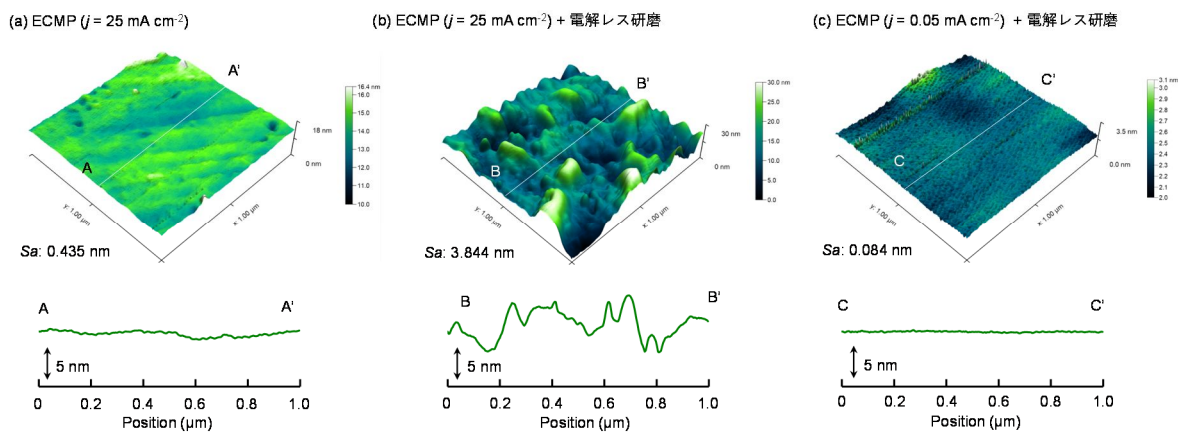


図 5 加工物表面の AFM 像

本研究では、固体高分子電解質を用いた環境調和型電気化学機械研磨 (ECMP) について提唱し、ワイドギャップ半導体の高効率な研磨法を実現した。電解電流を変化させることで、材料除去速度や表面性状・粗さを制御できることがわかった。イオン伝導性パッドの寿命や大口径ウェハの研磨特性など今後検討すべき課題はあるものの、スライシングやラッピング後加工物表面のダメージを高速に除去し、サブ nm の粗さにまで仕上げる方法として実用化に向けた研究を行っている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Junji Murata, Kenshin Hayama, Masaru Takizawa	4. 巻 625
2. 論文標題 Environment-friendly electrochemical mechanical polishing using solid polymer electrolyte/CeO2 composite pad for highly efficient finishing of 4H-SiC (0001) surface	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Applied Surface Science	6. 最初と最後の頁 157190 ~ 157190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.apsusc.2023.157190	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Atsuki, Tsuji, Pengfei Jia, Masaru Takizawa, Junji Murata	4. 巻 35
2. 論文標題 Improvement in the polishing characteristics of titanium-based materials using electrochemical mechanical polishing	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Surfaces and Interfaces	6. 最初と最後の頁 102490 ~ 102490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.surfin.2022.102490	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Zulkifle Che Nor Syahirah Binti Che, Kenshin Hayama, Junji Murata	4. 巻 120
2. 論文標題 High-efficiency wafer-scale finishing of 4H-SiC (0001) surface using chemical-free electrochemical mechanical method with a solid polymer electrolyte	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Diamond and Related Materials	6. 最初と最後の頁 108700 ~ 108700
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.diamond.2021.108700	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Pengfei Jia, Ryohei Umezaki, Junji Murata	4. 巻 257
2. 論文標題 Direct micropatterning on a titanium surface through electrochemical imprint lithography with a polymer electrolyte membrane stamp	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Microelectronic Engineering	6. 最初と最後の頁 111752 ~ 111752
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mee.2022.111752	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ryohei Umezaki, Junji Murata	4. 巻 259
2. 論文標題 Electrochemical imprint lithography on Si surface using a patterned polymer electrolyte membrane	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 124081 ~ 124081
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matchemphys.2020.124081	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Junji Murata, Daiki Nagatomo	4. 巻 9
2. 論文標題 Investigation of Electrolytic Condition on Abrasive-Free Electrochemical Mechanical Polishing of 4H-SiC Using Ce Thin Film	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ECS Journal of Solid State Science and Technology	6. 最初と最後の頁 034002 ~ 034002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/2162-8777/ab7672	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 巴山顕真, 稲田直希, 村田順二
2. 発表標題 固体高分子電解質を含浸させた半固定砥粒工具によるSiCのECMP 特性
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 辻淳喜, JIA Pengfei, 村田順二
2. 発表標題 高分子電解質を用いた電解援用研磨法の開発 ~ 難加工金属の平滑化への適用 ~
3. 学会等名 2021年度精密工学会秋季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 村田順二, 石丸太一, 山崎小有里
2. 発表標題 天然由来結合剤を用いた酸化セリウム固定砥粒パッドによるガラス研磨特性
3. 学会等名 2021年度砥粒加工学会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Junji Murata, Yoshito Nishiguchi
2. 発表標題 Liquid-electrolyte-free electrochemical surface finishing of GaN surface using a solid polymer electrolyte
3. 学会等名 International Conference on Precision Engineering 2020 (ICPE2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Ryohei Umezaki, Junji Murata
2. 発表標題 Microstructure fabrication method using a novel electrolyte-free electrochemical treatment with patterned polymer electrolyte membranes
3. 学会等名 International Conference on Precision Engineering 2020 (ICPE2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 巴山顕真, チェノル シャヒラ ピンティ チェ ズルキフリ, 村田順二
2. 発表標題 高分子電解質を用いたワイドギャップ半導体の高効率電解複合研磨
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 JIA Pengfei, 梅崎凌平, 村田順二
2. 発表標題 高分子電解質を用いたTiの電気化学的 surface 改質
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 梅崎凌平, 土田ひなの, 村田順二
2. 発表標題 高分子電解質を用いた電気化学的インプリントリソグラフィ技術の開発
3. 学会等名 2021年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 西口嘉人, 村田順二
2. 発表標題 固体高分子電解質を用いたGaNの電解アシスト複合研磨法の開発
3. 学会等名 2020年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 梅崎凌平, 村田順二
2. 発表標題 高分子電解質を用いた半導体の電解援用微細パターンニング
3. 学会等名 2020年度精密工学会春季大会学術講演会 学生会員卒研発表講演会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Junji Murata, Kenshin Hayama, Atsuki Tsuji
2. 発表標題 Electrochemical mechanical polishing using solid polymer electrolyte
3. 学会等名 International Conference on Precision Engineering 2020 (ICPE2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 研磨用パッド、導電性半導体基板の製造方法および研磨方法	発明者 村田順二、巴山顕真、堀切文正	権利者 株式会社サイオクス
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-133059	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 研磨用パッド、および導電性半導体基板の製造方法	発明者 村田順二ほか	権利者 サイオクス
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-022970	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 研磨用パッド、および導電性半導体基板の製造方法	発明者 村田順二ほか	権利者 (株)サイオクス
産業財産権の種類、番号 特許、特願2020-25916	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------