GaNの光電気化学エッチング

Photoelectrochemical Etching Technology for Gallium Nitride Crystals

堀切 文正 Fumimasa Horikiri 株式会社サイオクス 事業開拓部 SCIOCS company Ltd., Business Development Department

柴田 真佐知 Masatomo Shibata 株式会社サイオクス事業開拓部 SCIOCS company Ltd., Business Development Department



体式云社リイオンス 事未用扣部 SCIOCS company Ltd., Business Development Department

ーワード ••• GaN、ウェットエッチング、光電気化学



2014年のノーベル物理学賞受賞で一躍有名になった窒化 ガリウム(GaN)は、現在、青色や白色光源用の発光ダイオード (LED)、プロジェクターの照明用レーザーダイオード(LD)など の発光デバイスに用いられ広く普及している。また、GaNの電子 デバイスは、消費電力が少なくかつ4G~5G通信の要求する性 能を満足するため、携帯基地局などへの適用も進んでいる。さら に、最近ではGaNのパワーデバイスが省エネを実現するツール として注目され、精力的に開発が行われている。これらの半導体 デバイスの作製には、材料のエッチング技術が不可欠である。一 般的な半導体材料のエッチングには、酸やアルカリなどの溶液を 使ったウェットエッチングと、誘導結合プラズマ(ICP:inductively coupled plasma)を利用した反応性イオンエッチング(RIE: Reactive Ion Etching)などのドライエッチングの技術が、その 目的に応じて使い分けられている。しかし、GaNは化学的に非常 に安定で、特にその(0001)Ga面は、酸やアルカリなどの溶液を 使ってエッチングする技術が確立されておらず、デバイス製造プ ロセスにウェットエッチングは用いられていない。このため、現在 はドライエッチングだけでデバイスの製造が行われている。ドラ イエッチングは、化学的に安定な材料でも強力にエッチングでき る反面、エッチング面への表面ダメージが大きく、これがデバイ スの性能劣化を引き起こす可能性があり、よりダメージの少な いエッチング技術が求められている。本稿では、GaNの低ダメー ジエッチング技術として近年注目されている光電気化学(PEC: Photoelectrochemical) エッチングについて紹介する¹⁾。



GaNのPECエッチング

光電気化学エッチングは、電解液中で半導体の表面にバンド ギャップより高いエネルギーの光を照射して電子正孔対を発生 させ、生成した正孔を用いて半導体の表面を陽極酸化し、その酸 化物をエッチングで除去するというウェットエッチング技術の1つ である。GaNのPECエッチング技術は、Minskyらによって1996 年にはじめて報告²¹され、その後、多くの論文が発表された³⁷⁷。図 1に、従来のPECエッチング技術の模式図を示す^{8.9}。従来のPEC エッチングでは、まずエッチングする試料の一部に電極を設け、 それを外部回路につないで電解液の中に入れる。エッチング面 には、GaNのバンドギャップ以上の365 nm未満の波長を有する UV光を照射し、GaN表面の陽極酸化を起こさせる。



Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics.

☑1 Schematics of the photoelectrochemical (PEC) etching.⁹⁾

$$2GaN(s) + 6h^{+} \rightarrow 2Ga^{3+} + N_{2}(g)$$
(1)
$$2Ga^{3+} + 6OH^{-} \rightarrow Ga_{2}O_{3} + 3H_{2}O(l)$$
(2)

光照射で発生した電子正孔対の内、電子は試料に外部回路を 接続して電解液中に別途設けたカソードへ導き、ここで水と反応 させてH2生成反応に消費される。

$$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow 2OH^- + H_2(g)$$
 (3)

PECエッチングは、GaNを直接溶解させるのではなく、酸化してから酸化物を溶解させるというステップを経ることで、化学的に安定なGaNをウェットでエッチングすることに成功している。 このため、ドライエッチングに比較してエッチングダメージが少なく、また、マスクを適当に選べば光を照射した領域のみを選択的にエッチングすることもできる。さらに、光照射で生じる正孔の寿命が短いため、GaNを垂直に深く掘ることが可能という特長を有している。図2に、PECエッチングを用いてデモンストレーション加工したGaN結晶のSEM写真を示す⁹。



前述した通り、PECエッチングはエッチングダメージが少なく、 図2に示したように微細な加工も十分に可能である一方で、従来 のPECエッチングでは、試料に電極を形成して外部回路へ接続 しなければならないという煩雑さがあり、電子デバイスの試作に 用いられることはあっても、量産プロセスに採用されることはな かった。この煩雑さを解消するため、外部回路への接続を不要と するコンタクトレスPECエッチングが提唱されている^{10.11}。コンタ クトレスPECエッチングにおいては、光照射によって生じた電子 を、外部回路を用いることなく、電解液中の硫酸ラジカルSO4⁻⁻に 消費させることで、式(4)の反応を進行させる。これにより、GaN 試料を電解液中に沈めてUV光を照射するだけで、GaNのウェッ トエッチングを実現することができるようになる。図3に、コンタ クトレスPECエッチング装置の模式図を示す¹²。

$$GaN + photocarriers (3h^++3e^-) + 3SO_4^{-}$$

$$\rightarrow Ga^{3+} + 3SO_4^{2-} + 1/2N_2(g)$$
(4)



Copyright (2018) The Japan Society of Applied Physics.

☑2 SEM images of PEC-etched GaN with cylinder, cavity, trench, and "SCIOCS" logo patterns.⁹⁾



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

⊠3 Schematic illustration of the experimental setup for electrodeless PEC etching using K₂S₂O₈ containing solution under UVC illumination¹²

ここで重要な役割を果たす硫酸ラジカルSO4⁻⁻は、強力な酸化 剤であり、一般的にペルオキソ二硫酸カリウム(K₂S₂O₈)などのペ ルオキソ二硫酸イオンに310 nm以下のUV光を照射することで 発生させることができる。我々もこのコンタクトレスPECエッチ ング技術に着目して、GaNのウェットエッチングの検討を始めた。 しかし、これまでに報告されている論文等には実験装置の具体的 な構成などが開示されているものはなく、また、エッチングがで きたというだけでその制御性まで議論しているものもなかった。 そこで、PECエッチングの基本原理に立ち返り、基礎データを取 るところから検討を始めた。

コンタクトレスPECエッチング技術の要点は、電解液中の S₂O₂²イオンにUV光を照射して分解しSO₄⁻⁻を発生させることに あるが、一方でGaNの表面を励起して電子正孔対を発生させる 必要もある。S2O82イオンの分解には、310 nm以下のUV光の 照射が必要で、一方、GaNの励起には、365 nm未満のUV光の 照射が必要である。これらは、光源を別けて独立に照射すること もできるが、エッチング装置を簡略化するためには、310 nm以 下のUV光源1つで両者を同時に行うことが望ましい。そのため には、照射したUV光をバランス良くS2O82イオンの分解とGaN の励起に使えるよう、電解液の濃度や深さを調整する必要があ る。そこで、各種濃度のK2S2O8溶液においてUV光透過率の波長 依存性を測定した。図4に、電解液の深さが1 cmの時の透過率 の測定結果を示す。この結果より、K2S2O®溶液が濃くなるほど、 GaNの励起のために長い波長のUV光を照射する必要のあるこ とが分かる。ランベルト・ベールの法則に波長んの依存性を考慮 すると、深さx cmの $K_2S_2O_8$ 溶液を透過させたGaN表面での照 射強度/x(λ)は、次の式で表すことができる。

$$I_{X}(\lambda) = I_{0} \times 10 - \exp\left(-\left(\lambda - \lambda_{i}\right) / b\right) \times \left(x / a\right) \quad (5)$$



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 \boxtimes 4 Transmittance of K₂S₂O₈ (aq.) at various concentrations: 0 (water), 0.01, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, and 0.10 M. A 10 mm path-cell length was used. The solid lines correspond to experimental data. The dashed lines correspond to the fitting results, which are based on Eq. (5) with parameters from Table 1.¹²

ここで、/。は、電解液表面における照射強度、aは、図4のデータ 測定時の電解液深さ=1 cmである。フィッティングパラメータの λ,およびbの値を表1に示す。フィッティングの結果は、図4中に点 線で示してある。

表1 Transmittance fitting parameters of the 0.01-0.1 M $K_2S_2O_8$ (aq.).¹²⁾

$K_2S_2O_8$ (aq.) (mol l^{-1})						
	0.01	0.02	0.04	0.06	0.08	0.10
$\lambda_{\rm i}$ (nm)	231.1	241.6	251.7	259.1	263.4	267.6
b (nm)	16.3	17.3	18.5	19.2	19.5	20.0

 $*I_0 = 92.36\%$. **a = 1 (cm).

Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

本測定結果を受けて、次のような構成でPECエッチング実験を 行った。

 光源:紫光技研製フィルム型深紫外プラズマ発光光源 (SK-BUVC-0860)
 発光波長260 nm (FWHM=55 nm)
 電解液: 0.01 M KOH+0.05 M K₂S₂O₈
 電解液の深さ: 5 mm
 光源から電解液までの距離: 40 mm
 電解液表面の紫外光強度: 4mW/cm² (USHIO製UV照度計 UIT-250にて計測)

この条件で、当社製のn型GaN基板上の一部に、SiO2膜をス ピンオングラス法で330 nm成膜してマスクとし、PECエッチン グ実験を行った。その結果、エッチングレートは約1 nm/minで、 GaNのエッチング深さは時間に応じて線形に変化し、制御性良 くエッチングできることが確認できた。図5に、GaN結晶を98 nmエッチングした試料表面の原子間力顕微鏡(AFM:Atomic Force Microscopy)像を示す。試料表面の粗さはRMS=2.26 nmと非常に平坦なエッチング面が得られている。試料表面に



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 5$ AFM images of electrodeless PEC-etched GaN surface under UVC irradiation conditions for 98 nm etching depth^{12)}

THE CHEMICAL TIMES

は、突起状の未エッチング領域が複数観察された。この突起は、 結晶中の転位の存在する位置に対応して発生しているものと 推測され、UV照射で生成された正孔が、結晶中の貫通転位にト ラップされてPECエッチングに寄与しないために生じると考え ている。実際に突起の密度は、下地基板の貫通転位密度とオー ダー的に良い一致を示す。なお、これらの突起状の未エッチング 領域は、PECエッチング後に85 ℃程度に加熱した水酸化テトラ メチルアンモニウム(TMAH)中で30~60 min処理することで、 ほぼ除去できることがわかっている¹³⁾。



酸系エッチングの取組み

これまで報告されているGaNのPECエッチングは、コンタクト の有無にかかわらず、総て電解液としてKOHやNaOHの水溶液 といったアルカリ系の液を用いている。しかし、特にコンタクトレ スPECエッチングにおいては、K2S2O8が分解して生じるSO42-が 酸性であるため、電解液にアルカリを用いていると、UV光の照 射につれて電解液がアルカリ性から酸性へと変化し、条件によっ てはエッチングレートが安定しないという難点がある。また、通常 のデバイス作製プロセスでは、フォトレジストを用いたフォトリソ グラフィが一般的に使用されているが、フォトレジストは、酸には 耐性があるもののアルカリには弱く、液中で剥離してしまってマ スクとして機能しない。このため、これまではSiO2やTiなどの金 属膜をエピウェハに堆積させたあとで、フォトレジストを用いた フォトリソグラフィを行ってマスクパターンを形成するという手 間が掛かっていた。そこで我々は、アルカリ系の電解液に替えて、 弱酸系のリン酸(H₃PO₄)を電解液に使い、酸系でのPECエッチン グに取り組んだ14)。

実験に用いた試料は、当社製のn型GaN基板上に、MOCVD 法でn型のGaNをホモエピタキシャル成長したもので、エピ層の キャリア濃度、厚さ、転位密度は、それぞれ5×10¹⁶ cm⁻³、3 μ m、 3×10⁶ cm⁻²である。このエピ層の表面に、ポジ型のフォトレジ スト(MegapositTMSPR6810)をスピンコーターで950 nm 塗布し、フォトリソグラフィ技術を用いて幅10 μ mのストライプ パターンを形成したのち、110 °C×10分のポストベークを行っ た。コンタクトレスPECエッチングに用いる電解液は、0.01 M H₃PO₄+0.05 M K₂S₂O₈を用いた。また、比較のため、SiO₂マス クを使って同様のパターンを作成し、0.01 M KOH+0.05 M K₂S₂O₈の電解液を用いた実験も行った。これら以外のエッチン グ装置の構成は、前章で述べたものと同じである。

図6に、H₃PO₄系の電解液とKOH系の電解液にUV光を照射した際の、電解液のpHの経時変化の様子を示す。これより、H₃PO₄系の電解液は、時間の経過に伴うpHの変化が小さく、安定にエッチングが行えることが確認できた。図7に、両電解液を用いてエッチングを行った際の、エッチング時間とエッチング深さの関係を示す。どちらの電解液でもほとんど差のないエッチングレートが得られており、グラフの線形性すなわちエッチング深さ

の制御性も良好である。以上の検討から、コンタクトレスのPEC エッチングにおいて酸系の電解液が利用可能であることが確 認でき、PECエッチングの応用範囲が格段に広がった。例えば、 高電子移動度トランジスタ(HEMT:High Electron Mobility Transistor)のリセス形成にコンタクトレスの酸系PECエッチン グを適用した事例^{15.16)}などが既に報告され始めている。



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 6$ Correlation between pH value of solution and illumination time of UVC light. Dashed lines indicate theoretical curves obtained with the H* ion production rate of 1.54×10⁻⁴ M/min $^{14)}$



Copyright (2019) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 7$ Etching depth plotted as a function of etching time using $H_3PO_4\text{-}based$ solution and KOH-based solution^{14)}



これまでに述べたコンタクトレスPECエッチングのエッチング レートは、0.5-1.0 nm/minであり、これはHEMTのリセスエッチ ングといった浅いエッチングに対しては十分である。しかし、PEC エッチングを用いて素子の分離溝やビアホールといった深い エッチングを行うためには、更に10-100倍の速いエッチングレー トが望まれる。PECエッチングにおいて、エッチングレートを律速 しているパラメータは、エッチング界面への硫酸ラジカルSO4⁻⁻⁻ の供給と考えられる。即ち、光照射によるS2O8²イオンの分解は、 電解液の表面近傍で生じるため、寿命の短い硫酸ラジカルSO4⁻⁻⁻ が拡散でエッチング界面へ供給される量にはおのずと限りがあ る。そこで、光照射ではなく、電解液を加熱することでS2O8²イオ ンを分解し、硫酸ラジカルSO4⁻⁻⁻を潤沢に発生させてPECエッチ ングに供する技術の検討を行った。



 $\boxtimes 8$ Schematics of the experimental setup for the thermal-assisted contactless photoelectrochemical (CL-PEC) etching. $^{\rm 17)}$

図8に加熱PECエッチング装置の模式図を示す¹⁷⁾。種々の濃 度のK₂S₂O₈について、加熱を行いながら電解液のpHの測定を 行い、硫酸ラジカルSO4-を発生させるために必要な加熱条件 の検討を行った。図9は、0.01 M KOHと0.05 M K₂S₂O₈を1:1 で混合した溶液を徐々に加熱した際のpH変化を示す図である。 電解液の温度が約70℃を超えたところで硫酸ラジカルSO4-が 急激に増加し、その結果、H⁺イオンが生成されるので、pHが下 がる様子が観察された。この実験の結果から、加熱PECエッチン グでは、電解液を70℃以上に加熱すれば良いことがわかった。 更に、電解液中に高濃度の硫酸イオンを発生させるため、電解 液にK2S2O。よりも溶解度の高いペルオキソニ硫酸アンモニウム ((NH4),S2O8)を高濃度に溶解させてエッチング実験を行った。 図10に、エッチングレートの加熱温度依存性を調べた結果の一 例を示す。これまでの検討で、電解液を80℃にまで加熱すること で、Siを0.9×10¹⁶ cm⁻³ドープしたGaN基板上のn型GaNエピ膜 に対し、25 nm/minを超えるエッチングレートが観測されてい る。



Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.

 $\boxtimes 9$ Relationship between the pH and the temperature in the 1:1 mixed solutions of 0.01 M KOH (aq.) and 0.05 M $K_2S_2O_8$ (aq.). The inset represents the elevating temperature curve and the pH against time. $^{17)}$



Copyright (2020) The Japan Society of Applied Physics.

 \boxtimes 10 Relationship between the etching rate and the electrolyte temperature. The electrolyte concentration of 0.025 M and 0.25 M (NH₄)₂S₂O₈ (aq.), respectively. The broken lines represent the eye guides of the sulfate radicals (SO₄⁻⁻) produced from S₂O₈²⁻ ions by heat or UVC.¹⁷

PECエッチング普及に向けて

GaNのPECエッチングは、既に公知の技術ではあるが、上述の 通りこれまでは試料への電極形成や外部回路接続が必要であっ たため、プロセスエンジニアにとって敷居が高く、これまでまった く普及していなかった。そして、ダメージの少ないウェットエッチ ングが適用できないことが、GaNデバイスの普及を妨げる一因 にもなっていた。そこで、当社の開発したコンタクトレスPECエッ チング技術を普及させ、ひいてはGaNデバイスの市場を拡大す る一助としていただけるように、簡便にコンタクトレスPECエッチ ングの実験ができるような装置の開発にも取り組んだ。

コンタクトレスPECエッチングには、電解液中に試料を保持し、 その表面にUV光を照射する機構を有する装置が必要となる。そ こで、マスクアライナーやナノインプリント装置などを製造販売 している株式会社三明にPECエッチングの技術指導を行い、当 社のPECエッチング関係の特許をライセンスして、装置の開発を 行っていただいた¹⁸⁾。図11に、完成したコンタクトレスPECエッ チング装置の外観及びエッチング中の試料フォルダの様子を示 す。本装置は、フォルダ内に試料をセットすれば、電解液の注入、 UV光照射、電解液の排出、洗浄までの工程を全自動で行わせる ことができる。また、電解液の加熱機構も備えている。本装置は、 2020年に販売を開始したところ、直後から多数のお引き合いを いただき、既に公共研究機関や大学に納入を行っている。GaN のウェットエッチングに興味をお持ちの方は、是非お試しいただ きたい。





Copyright (2020) 株式会社三明ホームページ (精機事業製品「PECプロセス装置」) http://www.sanmei.co.jp/1105-2/

 $\boxtimes 11$ Fully-automated PEC etching apparatus (SANMEI Co., Ltd., PEC-6). $^{\mbox{\tiny 10}}$



まとめ

GaNは、ウェットエッチング技術の開発の遅れから、同じワイド バンドギャップ材料であるSiCと比較して、物性的には優位なポ ジションにありながら、なかなかパワーデバイス分野での普及が 進んでいなかった。本稿で紹介したコンタクトレスでのPECエッ チング技術、レジストマスクの使用を可能にする酸系PECエッチ ング技術、高速エッチングを可能にする加熱PECエッチング技術 は、従来のPECエッチングのあい路を払拭し、使い勝手を飛躍的 に改善するものである。これらの技術がデバイスメーカに普及す ることで、GaNデバイスの市場が大きく広がることを期待してい る。

謝辞

本稿で述べた開発成果の一部は、環境省「未来のあるべき社 会・ライフスタイルを創造する技術イノベーション事業」の委託を 受けてなされたものである。また、北海道大学量子集積エレクト ロニクス研究センター 佐藤威友准教授との共同研究および法 政大学イオンビーム工学研究所 三島友義教授との共同研究の 成果を含んでおり、ここに記して感謝を申し上げます。

参考文献

- 堀切文正、福原 昇、柴田真佐知、技術誌 住友化学「GaN 結晶の PEC(光電気化学)エッチング」, 36-45 (2020).
- M. S. Minsky, M. White, E. L. Hu, Appl. Phys. Lett. 68(11), 1531-1533 (1996).
- C. Youtsey, I. Adesida, G. Bulman, *Appl. Phys. Lett.* **71**(15), 2151-2153 (1997).
- 4) H. Lu, Z. Wu, I. Bhat, J. Electrochem. Soc. 144, L8-L11 (1997).
- H. Cho, K. H. Auh, J. Han, R. J. Shul, S. M. Donovan, C. R. Abernathy, E. S. Lambers, F. Ren, S. J. Pearton, *J. Electron. Mater.* 28(3), 290-294 (1999).
- I. M. Huygens, K. Strubbe, W. P. Gomes, J. Electrochem. Soc. 147(5), 1797-1802 (2000).
- J. Škriniarová, P. Bochem, A. Fox, P. Kordoš, J. Vac. Sci. Technol. B 19(5), 1721-1727 (2001).
- T. Sato, M. Toguchi, Y. Komatsu, K. Uemura, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* **32**(4), 483-488 (2019).
- F. Horikiri, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, *Appl. Phys. Express* 11(9), 091001-1-4(2018).
- 10) G. Parish, P. A. Scali, S. M.R. Spaargaren, B. D. Nener, *Proc. SPIE* **4592**, 104-110 (2001).
- 11) J. A. Bardwell, J. B. Webb, H. Tang, J. Fraser, S. Moisa, J. Appl. Phys. 89(7), 4142-4149 (2001).
- 12) F. Horikiri, N. Fukuhara, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, M. Toguchi, K. Miwa, and T. Sato, *Appl. Phys. Express* **12**(3), 031003-1-6 (2019).
- 13) F. Horikiri, N. Fukuhara, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, M. Toguchi, K. Miwa, T. Sato, *IEEE Trans. Semicond. Manuf.* 32(4), 489-495 (2019).
- 14) M. Toguchi, K. Miwa, F. Horikiri , N. Fukuhara, Y. Narita, T. Yoshida, T. Sato, Appl. Phys. Express 12(6), 066504-1-4 (2019).
- 15) K. Miwa, Y. Komatsu, M. Toguchi, F. Horikiri, N. Fukuhara, Y. Narita, O. Ichikawa, R. Isono, T. Tanaka, T. Sato, *Appl. Phys. Express* 13(2), 026508-1-4 (2020).
- 16) M. Toguchi, K. Miwa, F. Horikiri, N. Fukuhara, Y. Narita, O. Ichikawa, R. Isono, T. Tanaka, T. Sato, *J. Appl. Phys.* **130**(2), 024501-1-10 (2021).
- 17) F. Horikiri, N. Fukuhara, H. Ohta, N. Asai, Y. Narita, T. Yoshida, T. Mishima, M. Toguchi, K. Miwa, H. Ogami, T. Sato, *Appl. Phys. Express* 13(4), 046501-1-5 (2020).
- 18) 株式会社三明ホームページ(精機事業製品)、http://www.sanmei. co.jp/1105-2/(参照 2021-03-17).