

## 加工環境を制御したCMP装置によるSiCウエハの高効率加工に関する研究

尹, 涛

<https://doi.org/10.15017/1398355>

---

出版情報：九州大学, 2013, 博士（工学）, 課程博士  
バージョン：  
権利関係：全文ファイル公表済

九州大学 博士学位論文

加工環境を制御した **CMP** 装置による  
**SiC** ウェハの高能率加工に関する研究

平成 25 年度

九州大学大学院 工学府 機械工学専攻  
精密加工学研究室

尹 涛

# 目 次

第1章 序論.....	5
1.1 本研究の背景.....	5
1.2 第三代半導体---SiC 半導体.....	6
1.2.1 SiC 半導体材料の概要.....	6
1.2.2 SiC の応用.....	8
1.2.3 SiC の製造及び精密加工.....	9
1.3 CMP 加工の概要および問題点.....	11
1.3.1 CMP とは? .....	11
1.3.2 CMP 加工の経緯 .....	13
1.4 現状の CMP の問題点と本研究の着目点.....	16
参考文献 .....	19
第2章 Si ウエハの加工実験 .....	21
2.1 緒言.....	21
2.2 密閉耐圧チャンバー (Bell-jar) 型 CMP 装置.....	21
2.2.1 Si-CMP の加工特性.....	25
2.2.2 実験結果および考察 .....	25
2.3 加工雰囲気の影響.....	28
2.3.1 実験条件 .....	28
2.3.2 実験結果・考察 .....	29
2.4 加工特性に及ぼす高圧 O <sub>2</sub> ガスの効果 .....	32
2.4.1 実験条件 .....	32
2.4.2 加工圧力 (荷重) と酸素ガスの効果.....	33
2.5 定盤回転速度 (相対速度) と酸素ガスの効果 .....	34
2.5.1 パッドの溝形状が加工レートに及ぼす影響.....	35
2.5.2 酸素の分圧が加工レートに及ぼす影響.....	38

2.6	高圧 O <sub>2</sub> 雰囲気中での加工メカニズムの考察 .....	39
2.7	結言 .....	41
	参考文献 .....	42
<b>第3章</b>	<b>SiC ウェハの加工実験 .....</b>	<b>43</b>
3.1	緒言 .....	43
3.2	4H-SiC の基本的加工特性の把握 .....	43
3.2.1	実験条件 .....	43
3.2.2	実験結果 .....	45
3.3	異なる加工雰囲気下での SiC ウェハ片面ごとの研磨特性の検討 .....	46
3.3.1	実験条件 .....	46
3.3.2	実験結果・考察 .....	46
3.4	強酸化剤の添加による SiC ウェハ片面ごとの研磨特性の検討 .....	50
3.4.1	実験条件 .....	50
3.4.2	定盤回転速度による加工レートへの影響 .....	51
3.4.3	スラリーの pH による加工レートへの影響 .....	52
3.4.4	砥粒の濃度の違いによる研磨レートへの影響 .....	53
3.4.5	加工雰囲気による研磨レートへの影響 .....	54
3.4.6	研磨後のウェハの表面粗さ観察 .....	57
3.5	SiC 表面状態についての表面分析および考察 .....	60
3.5.1	スラリーの違いによる表面状態の変化について .....	61
3.5.2	浸漬時間の違いによる表面状態の変化について .....	67
3.6	酸化剤を添加したスラリーの SiC-CMP 加工メカニズム .....	72
3.7	結言 .....	74
	参考文献 .....	75
<b>第4章</b>	<b>高能率を目指した SiC の両面加工 .....</b>	<b>76</b>
4.1	緒言 .....	76
4.2	加工雰囲気が加工レートに及ぼす影響 .....	76
4.2.1	実験条件 .....	76

4.2.2	実験結果・考察	77
4.3	強酸化剤の添加による加工レート向上効果の検討	81
4.3.1	実験条件	81
4.3.2	実験結果	82
4.3.3	スラリーの pH による加工レートへの影響	83
4.3.4	酸化剤の量の違いによる加工レートへの影響	84
4.3.5	酸化剤とガス雰囲気の違いによる加工レートへの影響	85
4.4	結言	87
	参考文献	88
<b>第 5 章</b>	<b>砥粒の化学的な作用が SiC 加工に及ぼす影響</b>	<b>89</b>
5.1	緒言	89
5.2	セリア系砥粒による SiC 加工に及ぼす影響	89
5.2.1	実験条件	90
5.2.2	実験結果	90
5.3	マンガン系砥粒による SiC 加工に及ぼす影響	93
5.3.1	実験条件	93
5.3.2	定盤回転速度による SiC ウエハ加工レートへの影響	95
5.3.3	スラリー砥粒濃度による SiC ウエハ加工レートへの影響	96
5.3.4	スラリー pH による SiC ウエハ加工レートへの影響	97
5.3.5	加工雰囲気による SiC ウエハ加工レートへの影響	99
5.4	添加剤及び加工雰囲気による SiC ウエハへの影響	100
5.4.1	実験条件	100
5.4.2	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> を添加した MnO <sub>2</sub> スラリーによる加工レートへの影響	101
5.4.3	KMnO <sub>4</sub> を添加した MnO <sub>2</sub> スラリーによる加工レートへの影響	102
5.4.4	填充気体成分比率による加工レートへの影響	104
5.4.5	MnO <sub>2</sub> スラリーによる SiC ウエハ C 面の加工レートへの影響	105
5.4.6	研磨後のウエハ表面粗さ観察	106
5.5	結言	108

参考文献 .....	109
<b>第 6 章 結論</b> .....	111
謝辞 .....	113
論文リスト .....	114

# 第1章 序論

## 1.1 本研究の背景

電子世代と呼ばれる今現在を支える技術は、主に半導体技術だと思う。ここでいう半導体とは「半導体材料を使う半導体素子あるいは半導体デバイス」のことであり、トランジスタ、それを集積化した IC(Integrated Circuits)、さらに高集積化された LSI(Large Scale Integrated Circuits)、超 LSI(Ultra LSI)を総称して呼ばれる[1]。そのイメージはコンピュータ関連機器をはじめ、通信機器、家庭電化製品、ゲーム機、ロボットなどエレクトロニクスとともに存在しているあらゆる製品に使われている。電車、地下鉄そして自動車でもその部品の 70%は半導体製品で占められ、私達の住む現代は日常生活的に離れられないものばかりであろう[2]。

今まで、半導体デバイスの基板として 90%以上にシリコン (Si) ウエハが用いられている。これは結晶表面に化学的安定性と絶縁性に優れるシリコン酸化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) を容易に形成できるからであり、この酸化膜を巧みに利用したプロセス技術とともにシリコンプレーナ IC 技術や LSI 技術は発展した[1][3]。近年、LSI 製造プロセスでは、チップ一枚あたりの製造コストの削減や小型化、さらには高速化、低消費電力化などの要求に対処するために、配線構造をより微細化・多層化することで対応してきた[4]。

一方、近年エネルギー問題と環境問題に対する意識の高まりから様々な機械・電子製品にも高レベルな省エネルギー化が進められている。その中、パワーエレクトロニクスによる電力制御技術を通じた電力・エネルギー消費削減対策が注目されている。パワーエレクトロニクスとは、電力の変換と制御を電子回路やデバイスで高速に、かつ効率よく行うための技術であり、身近な家電製品では蛍光灯やエアコンなど、また大きな機械では自動車や電車のモータ制御などに用いられている。基本的にパワーデバイスの性能として求められるのは、電力損失（オン損失、スイッチング損失）が小さく、スイッチ速度が高速（高周波）であり、かつ壊れにくいことである[5][6][7]。

しかし、現在用いられているシリコン (Si) による半導体デバイスは、その材料物性値からくる性能限界のため、パワー半導体素子の性能を革新的に向上させることは困難となっている。この状況の中で、Si の物性限界をはるかに凌ぐ物性値を持つシリコンカーバイド ( $\text{SiC}$ ) による低損失デバイスの開発が、国内外で活発に進められている[8]。

日本では平成10年度から14年度までの5年間，国家プロジェクト「超低損失電力素子技術開発」においてSiC材料・デバイスの基盤技術開発を実施した．この技術をベースに「エネルギー使用合理化技術戦略的開発事業」の一環として，SiC デバイス技術の高度化，実用化を狙って2つの先導研究と3つの実用化研究を15年度より開始した[9]．

## 1.2 第三代半導体----SiC 半導体

### 1.2.1 SiC 半導体材料の概要

シリコンカーバイド（SiC）は天然には存在しない化合物である．開発当初，SiC との点接触に電圧をかけると発光するという現象が発見された．1923 年にこれに関するかなり詳しい報告がされている．加える電圧の大きさによって発光色がいろいろ変わることが示され，SiC は多分半導体であろうと認識された[2]．

SiC 単結晶は同一の組成で，結晶学での c 軸方向に対して多様な積層構造をとり，200 種以上の構造が確認されている．これらの構造は Si と C 原子単位層の最密充填構造を考えたときの原子の積み重なるの違いにより分けることができる．ポリタイプの中で発生確率が高く，応用上重要なものは，図 1.1 に示す 3C，4H，6H である．この表記では，最初の数字が積層方向（c 軸方向）一周期中に含まれる Si-C 単位層の数を表し，C，H は結晶系の頭文字（Cubic；立方晶，Hexagonal；六方晶）を表している[9]．

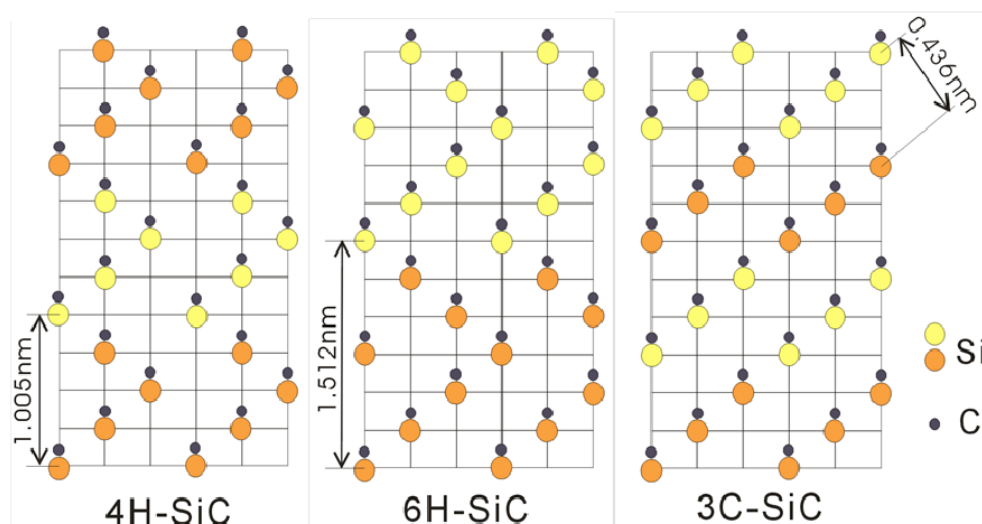


Fig. 1.1 SiC 結晶の種類及び構造図



表 1.1 に示すように各構造でバンドギャップなど様々な物性が異なる。現在、半導体デバイスの材料として最適と考えられているのは、4H-SiC である。この理由としては、電子移動度、禁制帯幅や、絶縁破壊電界が大きいこと、電気伝導の異方性が小さいこと、ドナーやアクセプタ準位が比較的浅いこと、良質な単結晶ウエハが入手でき、その上に高品質エピタキシャル層成長層を形成できることなどが挙げられる[10]。SiC 半導体は Si 半導体と比較して、バンドギャップが約 3 倍、絶縁破壊電界が 7 倍、熱伝導率が 3 倍と大きいため、低電力損失・高速スイッチ動作・高温動作などを実現することができる[5][8][11][12]。さらに SiC には他のワイドギャップ半導体と比べて、p 型、n 型両方の制御や熱酸化膜の形成などが比較的容易であるという利点がある。

Table 1.1 SiC および Si の物性値（室温）と性能指数

半導体 ポリタイプ	Si	SiC		
		3C	6H	4H
バンドギャップ $E_g$ (eV)	1.1135	2.2	2.86	3.02
結晶型	D	ZB	H	H
熱伝導度 $\kappa$ (W/cmK)	1.51		4.9	
電子移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	1500	800	460	1000
正孔移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	450	70	10	120
誘電率 $\epsilon_s$	11.9	9.72	9.66 <sup>a</sup> ,	9.66 <sup>a</sup> ,
誘電率 $\epsilon_\infty$	11.6	6.52	6.52 <sup>a</sup> , 6.70 <sup>c</sup>	6.52 <sup>a</sup> , 6.70 <sup>c</sup>
飽和ドリフト速度 $V_s$	$1 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$	$2.0 \times 10^7$	$2.7 \times 10^7$
絶縁破壊電界 $E_B$ (V/cm)	$3 \times 10^5$	$3.0 \times 10^6$	$3.0 \times 10^6$	$3.5 \times 10^6$
真性半導体温度 $T_i$ (K)	600	1000	1300	1400
性能指数 $M_J$	1	730	400	990
$M_K$	1	5.8	5.0	5.8
$1/R_{on}$	1	490	260	890
$f_{max}$	1	8.0	4.9	13.0

D : ダイヤモンド型, ZB : 閃亜鉛鉱型, H : 方晶

Johnson 指数 :  $M_J \sim (E_B V_s)^2$  : 高速・大電力素子としての性能指標

Key 指数 :  $M_K \sim \kappa (V_s/\epsilon_s)^{0.5}$  : 高速・大集積素子としての性能指標

$1/R_{on} \sim \epsilon_s \mu E_B^3$  : 素子のオン抵抗の逆数の大きさを表す性能指標

$f_{max} \sim \mu E_B E_g^{0.5}$  : 素子の最大動作周波数の大きさを表す性能指標

ただし、性能指標は Si を 1 として比較

### 1.2.2 SiCの応用

前節に述べた、SiC半導体材料はSiより非常に優れる性能を持っている。そこで、その性能を利用して、様々な分野で応用されている。図1.2に示すように、SiCデバイスの耐高温性を利用して、車のエンジン内部の燃料の燃焼状況が観察できる高温センサーを開発した。耐放射能が衛星通信と宇宙通信への応用ができ、高周波のレーダー通信への応用が可能である。特に低電力損失性能が自動車（電池自動車BEV、燃料電池自動車FCEV、およびガソリンハイブリッド自動車GHEV）[13]、LED照明、IT/CPU 電源、汎用インバータを始め、電力機器、鉄道など省エネルギー分野への導入により広範な効果の生ずることが期待されている。2009年2月には、三菱電機社がデバイスの性能向上と大容量化によってパワー密度 $10\text{W}/\text{cm}^3$ の $11\text{kW}$  SiCインバータを試作して、電力損失を70%低減できることを発表した。実用化へもっと近づいてきたと考えられる[14]。

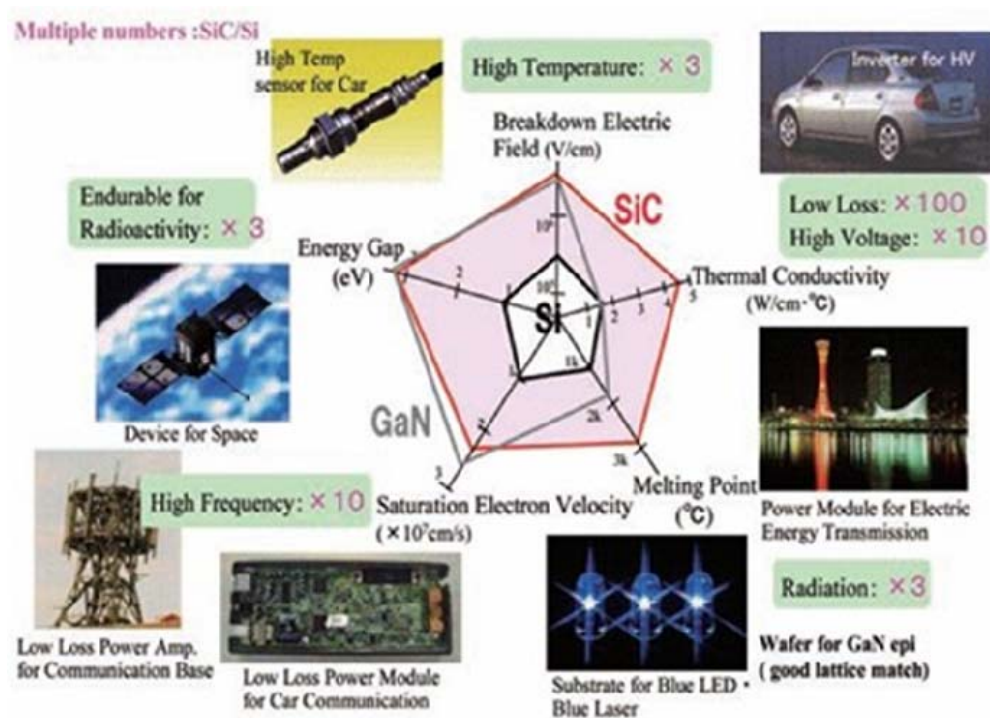


Fig. 1.2 SiCの物理特性および応用

SiCデバイスの導入効果については「次世代パワー半導体デバイス実用化調査（財）エンジニアリング振興協会）で詳細な検討が加えられている。2020年の主要分野における導入量と省エネルギー効果を表1.2にまとめている。総合エネルギー調査会の2020年における省エネ目標値5600万kl（石油換算）の12.3%に相当する結果を得られた[9][15].

Table 1.2 2020年の主要分野における省エネ効果

応用	導入量	省エネルギー量 (TWh/年)	CO2 排出削減量 (万 t-CO2/年)	省エネルギー量 原油換算 (万 kl/年)
EV/FCEV	500 万台	6.25	229	145
モータ制御	4,100 万台	9.96	366	231
CPU 電源	6,500 万台	2.73	100	63
UPS	2,300 万台	4.71	173	109
分散電源	2,002 万 kW	3.83	141	89
通信基地局	50 万基	2.3	84	53
合計		29.78	1093	690

NEDO 次世代パワー半導体デバイス実用化調査 平成14年度年度成果報告により

### 1.2.3 SiC の製造及び精密加工

半導体 SiC デバイス実現のために大面積で高品質の基板が必要である。SiC 単結晶作製法にはアチソン法やレーリー法など各種の方法がある。ここで一例として、現在良く使用されている改良レーリー法を説明する[16].

図 1.3 に改良レーリー法の原理図を示した。基本的なプロセスは準密閉空間内で、原料から昇華した SiC 粉末からなる蒸気が、不活性ガス中を拡散で輸送されて、原料より温度の低く設定された種結晶上に過飽和となって凝結するというものである[9][17][18][19]. したがって、結晶の成長速度は、原料の温度と系内の温度勾配，圧力によって決まる。2000℃以上という非常に高いプロセス温度がこの成長法の特徴である。

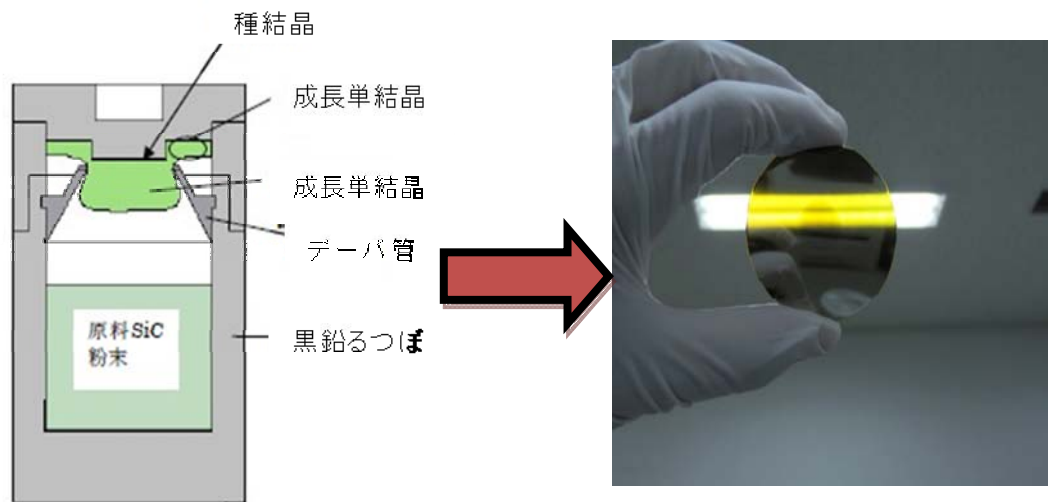


Fig. 1.3 改良レーリー法の原理図および SiC ウェハ

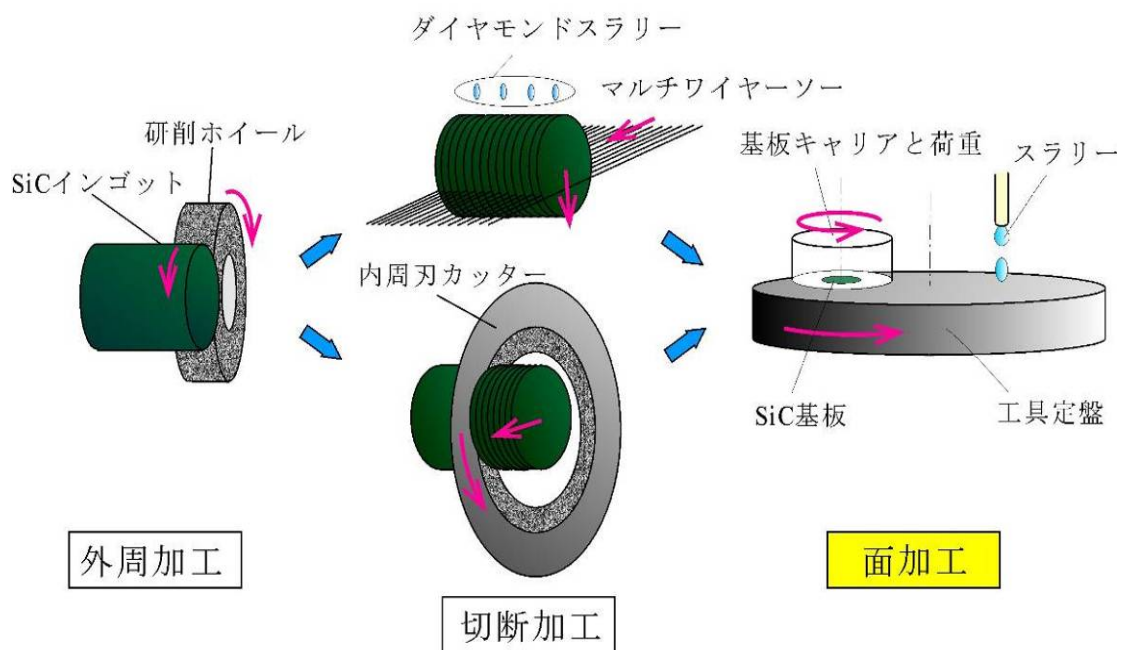


Fig. 1.4 SiC ウェハの加工プロセス

一般的な SiC ウエハの加工プロセスは現在の Si 基板の加工プロセスとほぼ同じく、図 1.4 に示すように、結晶の成長、結晶方位面を示すオリエンタルフラット（またはノッチと呼ばれる切り欠き）の形成、スライシング、面加工の順に流れていく。この面加工において従来の Si ウエハでは GC (SiC) 砥粒や酸化鉄砥粒を用いてラッピングで大きなうねりを除去した後、ウェットエッチングによりラッピングで生じた加工ダメージを除去し、最終的に化学的機械研磨により高平滑な平面を得ていた。ところが、SiC ウエハでは、ラッピング工程で高硬度なダイヤモンドや CBN 砥粒を使用するため高コストになる。しかもダメージ除去にウェットエッチングが使えない。そのため、粗加工後は多段階の研磨工程を組み、徐々に加工変質層厚を低減し、最終的に表面平坦化により無擾乱な鏡面に仕上げている。それゆえ、SiC の加工は高コストになりがちで、SiC デバイス普及のネックとなっており、SiC 面加工工程の高効率化は急務である[20]。

## 1.3 CMP 加工の概要および問題点

### 1.3.1 CMP とは？

従来の平坦化法としてエッチバック法やリフロー法というプロセスがあった。しかしながら、上述の平坦化手法は、金属膜、絶縁膜などの膜種によって加工の適否があることその他、平坦化できる領域が数  $\mu\text{m}$  から数  $10 \mu\text{m}$ (あるいは高々  $100\mu\text{m}$ )ときわめて狭いという致命的な問題が指摘される。また、局所的平坦化、部分平坦化で加工したデバイスの表面に凸凹は解消されないため、段差が存在している問題点もある。以上のような背景下で、アメリカの IBM 社は、早くから CMP 平坦化によるグローバルプラナリゼーション法[11](完全平坦化)を提案・検討してきた[1][20][21]。1997年 IBM による Cu ダマシン配線への CMP の適用以来、半導体デバイスの高性能化に伴い、微細化の進展が激しい中、3次元にデバイスを集積する多層配線のため、Si 貫通ビア(Thorough Silicon Via, TSV)技術[11][22]も盛んに開発され、ここでも CMP が適用されようとしている。

CMP (Chemical Mechanical Polishing), 化学的複合ポリシングとは化学的機械研磨の略であり、加工液であるスラリー中の化学成分による化学的なエッチング作用と研磨布 (ポリシングパッド, 以下パッド) およびスラリー中の砥粒による機械的ポリシングの複合作用によって材料除去を行う超精密平坦化加工法の1つである[11]。図 1.5 は CMP の典型的な装置の研磨部分を示した概略図である。CMP 装置は主に、回転定盤、研磨布 (パッド)、研磨ヘッド、研磨材 (スラリー) 及び供給ノズルから構成される。

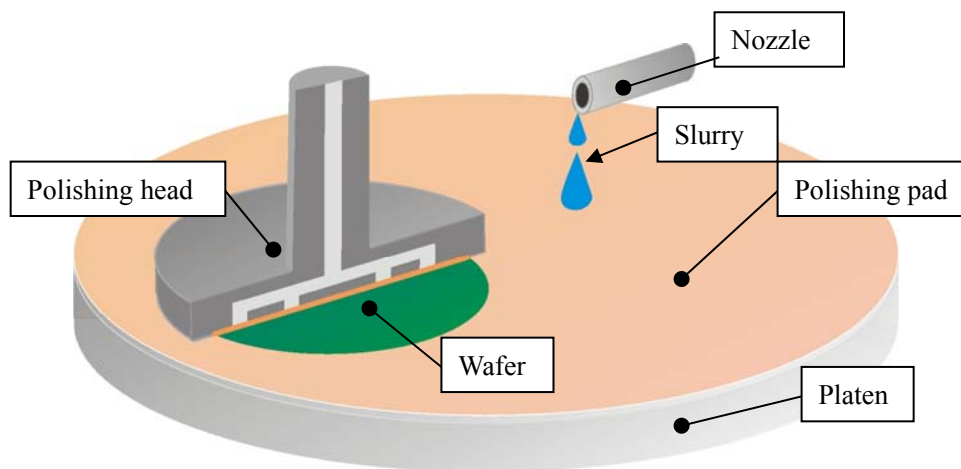


Fig. 1.5 CMP 概略図

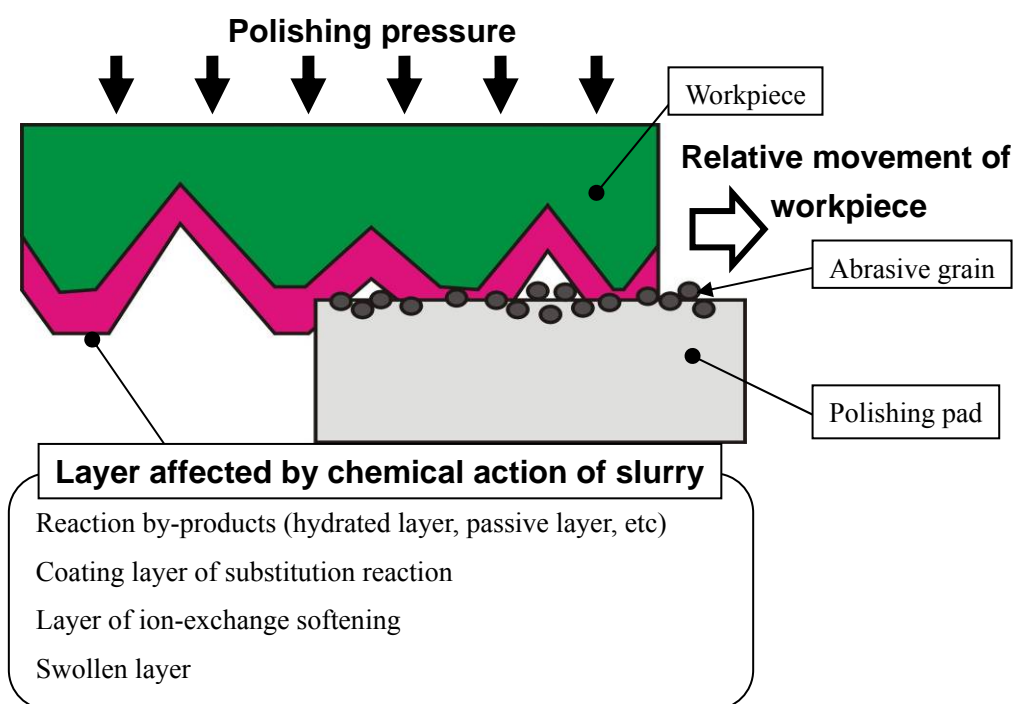


Fig. 1.6 CMP における材料除去モデル

CMP 加工では、化学的作用によりウエハ表面に生じた軟化層を機械的作用により除去するため、加工変質層（ダメージ層）の発生を抑えながら高能率に材料除去を行うことができる[1]。ここで、CMP における化学的作用とは、スラリーの化学成分により、ウエハ表面に反応生成物（水和膜、不動態膜等）、置換反応めっき膜、イオン交換などによる軟化層、膨潤層などを形成させ、ウエハ表面に研磨されやすい層を形成させる作用である。また、CMP における機械的作用とは、砥粒の転動・引っかきなどによる機械的な材料除去のことであり、この機械的作用の大きさは砥粒条件（種類・粒径など）、パッド条件（硬さ・溝形状など）、ウエハパッド間の相対速度（摺動速度）、ウエハをパッドに押し付ける圧力（加工圧力）などに依存する。CMP の加工レートは、式(1.1)のプレストンの式によって経験的に示されている[1]。

$$\text{Preston's equation: } V=k \cdot p \cdot v \cdot t \quad (1.1)$$

加工量 ( $V$  [g]) は加工圧力 ( $p$  [kPa])、相対速度 ( $v$  [m/s])、加工時間 ( $t$  [s]) に比例する。上記の式において定数  $k$  はプレストン係数と呼ばれ、加工条件に依存する。

### 1.3.2 CMP 加工の経緯

集積回路の概念を発表して以来、一つのチップに搭載するトランジスタ数は2, 3年ごとに倍増し、今や集積化したトランジスタは数億個以上にも達している。集積回路はいわゆるムーアの法則に従いつつ、2, 3年ごとに70%の微細化を実現し、ロジック素子で5年に10倍の動作速度向上を果たしている。半導体デバイスは日進月歩で目覚ましく進歩し、22nmの量産化から18nmプロセスの研究開発へと展開されている。寸法の微細化の進展に伴い、その後も半導体ウエハの表面の平坦性に対する要求は厳しくなる一方である。

配線の製造工程の1つには、フォトリソグラフィと呼ばれる回路パターン製造技術が適用されている[12]。フォトマスク上に形成されたパターンをウエハ上に塗布されたレジストに、露光技術を用いて転写することによって回路パターンを形成している。回路パターンが微細化すると解像度が低下するという問題が発生するので、これらの解決は露光における光の波長を短くすることによって、成し遂げられてきた。解像度は以下のRayleighの式で表される[1][22]。

$$\text{解像度} = k_1 \cdot \lambda / \text{NA},$$

ここで、 $\lambda$  は波長で、 $k_1$  はプロセス条件による係数である。光源として、1970年代には水銀ランプのg線（波長436nm）が用いられていたが、現在では

ArF エキシマレーザー (193nm) が用いられている。

NA (Numerical Aperture) は開口度で以下の式で表される。

$$NA = n \cdot \sin\theta$$

ここで  $n$  はレンズとウエハの間の媒体の屈折率,  $\theta$  は最大入射角である。NA も年々大きくなり, ついには液浸露光が出現するに至って 1 を超え, 1.436 に達している。

一方, 焦点深度は次の式で表される[23]。

$$\text{焦点深度} = k_2 \cdot \lambda / NA^2$$

ここで,  $k_2$  は定数である。この式から分かるとおり, 短波長化, 高 NA 化は焦点深度 (DOF : Depth Of Focus) を浅くする。露光表面の凹凸が大きい場合には高い解像度が得られないといった問題が起こる。すなわち, 微細な回路パターンを転写するにはレジスト及びその下地が平坦でなければならない。そこで, 露光前のウエハには表面の微小な凹凸や, さらにはナノトポグラフィと呼ばれる, 波長 (凹凸周期) が数  $\mu\text{m}$  ~ 数十  $\mu\text{m}$ , 振幅 (うねり高低差) が数  $\text{nm}$  ~ 数百  $\text{nm}$  の緩やかな凹凸ですらも許されなくなってきた。さらに, 2009 年の時点で基板となるウエハは既に直径 300 ミリ (12 インチ) に移行し, 次は 450 ミリウエハの時代 (Intel, Samsung, Tsmc が量産体制に入る予定[24]) が来るため, 基板の平坦化を行うことの重要性が, ますます高まってきている。

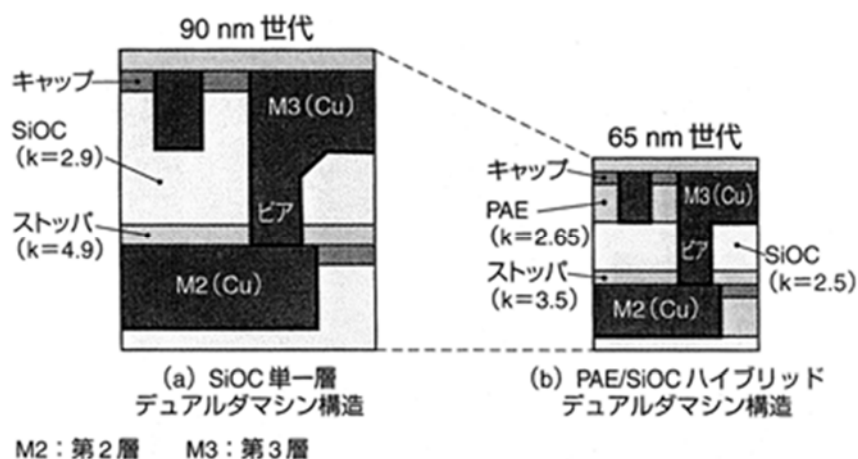


Fig. 1.7 デバイス配線の微細化



また、多層配線は LSI においてトランジスタ、コンデンサや抵抗などの素子を相互に接続する金属配線層が 2 層以上の複数層存在するものをいう。LSI チップ上の素子数が数百万個を超えることが多くなり、相互接続に必要な配線の本数や配置（レイアウト）が複雑化するために採用される。配線の層数が増すと製造工程が複雑になるが、LSI チップサイズを小さくしたり性能を向上させたりするのに有利である。

多層配線を実現するために、図 1.8 に示したように、まず STI-CMP の後、酸化膜、タングステン (W)、配線メタルとしての Cu などの様々の材料の平坦化 CMP を、プロセスの然るべき段階で何回か繰り返し施さなければならない。

1990 年前後までは、せいぜい 3 層程度の多層化しかできなかったが、図 1.8 のように、平坦化 CMP が導入されることによってきわめて整然とした平坦化が可能となったので、理想的配線メタルである Cu の微細配線が 10 層以上の多層化を実現できるようになった[4]。CMP 技術の威力・貢献度がいかにあったか、よく理解できると思う。

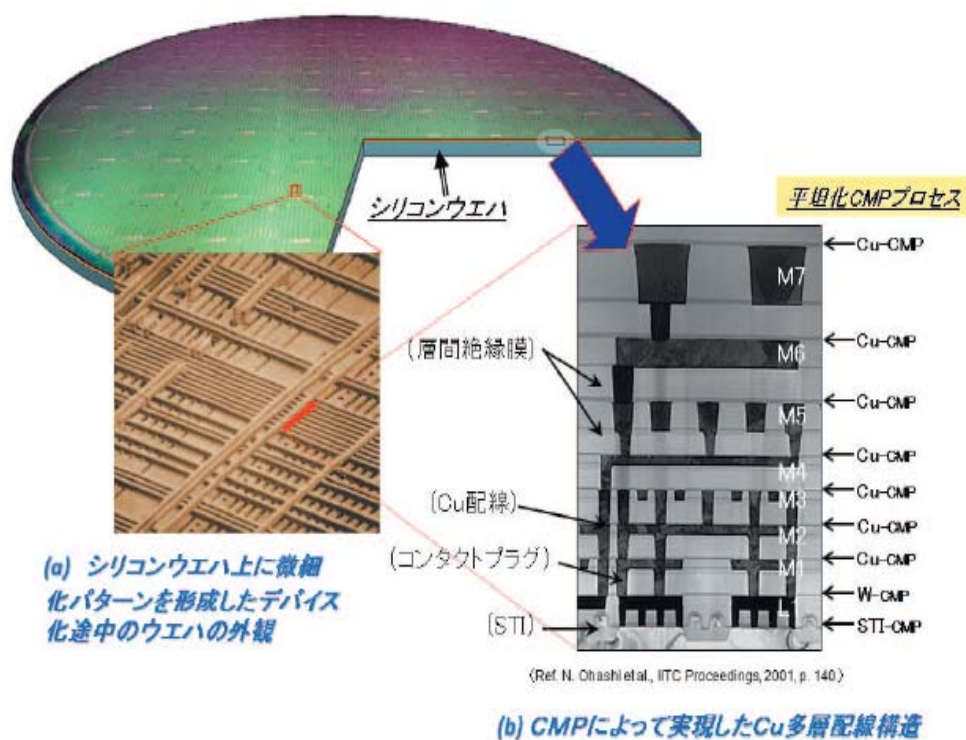


Fig. 1.8 デバイス配線の多層化

## 1.4 現状の CMP の問題点と本研究の着目点

図 1.9 に CMP による材料除去に関わる要素を示す。現状の CMP 技術では、従来ポリシングと同様に加工（研磨）部周りの環境を気にせず剥き出しになった状態で加工を行っている[25][26]。そして、CMP 装置構成は、Chemical 要素が含まれるにも関わらず加工環境・雰囲気は全くコントロールされておらず、いわゆるむき出し型の CMP である。そのため、不安定な加工特性になりがちであり、高能率、高品質の効果的加工条件設定に限界がある。

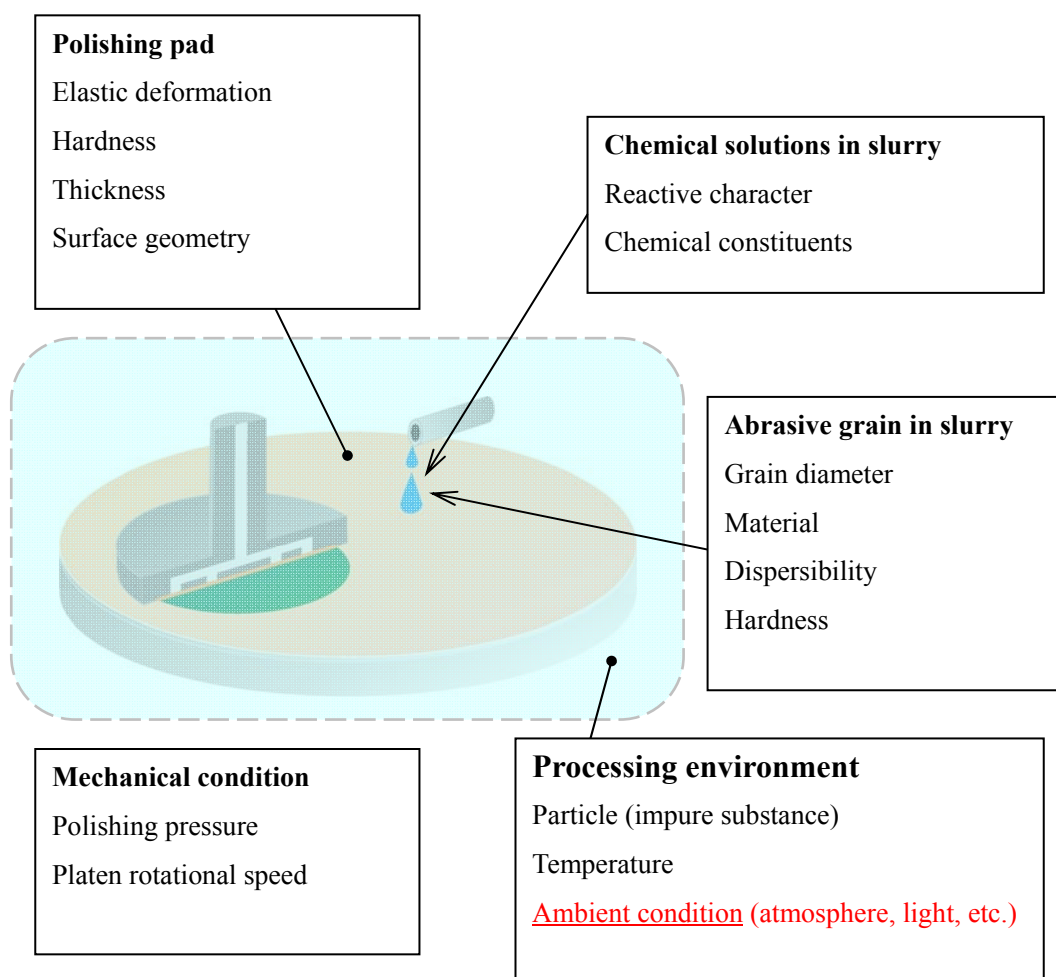


Fig. 1.9 CMP に関わる要素

また、半導体ウエハの大口径化に伴い、CMP 加工にかかる時間は増加してきているが、式 1.1 に示すように、加工レート（一定な時間内の加工量）は定盤回転速度と加工圧力（荷重）の掛け算である。ところが、一般的な研磨機の構造には回転速度と加工圧力が一定に制限されている。または半導体材料がほぼ脆性材料であり、加工圧力（荷重）を高くすると、ウエハが割れる可能性が高いため、回転速度と加工圧力をあまり高くせずに高能率な加工をすることが求められている。

さらに、SiC 半導体材料は機械的な硬度が高く（ヌープ硬度 2500~3200、ダイヤモンド、CBN に次ぐ硬度）、熱的・化学的にも極めて安定しているため、基板の面加工は非常に困難であり、コストの低減や加工の高効率化が求められている[27]。

そこで本研究では、SiC の加工特性を把握し、その加工メカニズムの解明を目指すとともに、CMP を行う際の加工環境を主に加工雰囲気について注目し、加工能率にどのような影響を与えるのかを調査し、より高能率で加工ができる条件を模索する。

加工雰囲気のガス圧、ガス種を変更し、加工雰囲気が CMP に及ぼす影響を調査するとともに、強酸化剤を添加したスラリーを使用する。また、スラリーの砥粒は安定なシリカ(SiO<sub>2</sub>)から多くの原子価を取りうるような金属酸化物（例えば CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub> など）に変更し、CMP 加工の化学的な作用を増加し、SiC-CMP への影響を調査する。また、その加工メカニズムの解明を試みた。

本論文は、これらの研究成果をまとめたもので、全 6 章で構成される。第 1 章を「序論」、第 6 章を「結論」として、他 4 章の実験および検討からなる。

第 1 章では、現在、パワーデバイス材料 SiC の特性、応用及び製造法と加工法を紹介した。また、現在の研磨技術の経緯と問題点を述べ、SiC ウエハ研磨に特有の懸念点を考慮し、本研究の目的と概要について述べた。

第 2 章では、加工雰囲気の効果を評価するため、提案された両面ベルジャー密閉型雰囲気環境コントロール式 CMP 装置を用いて、現在によく使われている半導体材料の Si ウエハで検証実験を行った。加工環境の影響と研磨機のパラメータ（回転速度、荷重等）の関連性に基づき、Si の加工特性を把握し、加工環境が加工能率にどのような影響を与えるのかを調査した。また、その加工メカニズムの解明を目指すとともに、高能率で加工ができる条件を模索した。

第 3 章では、SiC ウエハでの CMP 実験を行った。単結晶 4H-SiC ウエハの 0001 面 (Si 面)、および 000-1 面 (C 面) を加工対象として取り扱い、それぞれの加工特性を調査した。その後、加工環境の影響を調べ、ガス種類、ガス圧、ガス成分などの影響を詳しく調査した。また、SiC の CMP 加工レートを増加するため、スラリーの化学的な作用を増やして、強酸化剤を添加したシリカスラ

ラーを SiC ウェハの片面ごとに使用して、CMP 実験を行った。そして、XPS を用いた Si 面の分析結果により、SiC-CMP の加工メカニズムを解明した。

第4章では、加工雰囲気及び添加剤がともに SiC の表面の加工促進作用があることから、高平坦化、高能率化及び低コスト化に着目して、開発された密閉型両面 CMP 装置を用いて、SiC 両面同時 CMP 実験を行った。加工雰囲気と添加剤を合わせて、SiC 両面 CMP の効果を検討した。

第5章では、第3章と第4章で検討した強酸化剤を添加したシリカスラリーの効果及び Si 面の高効率研磨を目指すため、砥粒の化学的作用に着目し、安定なシリカ(SiO<sub>2</sub>)砥粒から多くの原子価を取りえるような金属酸化物 CeO<sub>2</sub> 砥粒に変更し、研磨実験を行った。また、レアアース Ce の替代材料として、Mn 系スラリーを用いて、その加工特性を検討した。

第6章では、本研究において得られた事像を項目別にまとめ、本論文の結論とした。

## 参考文献

- (1) 土肥俊郎, 河西敏雄, 中川威雄; 半導体平坦化 CMP 技術, 1998 年 7 月工業調査会発行
- (2) 遠藤信裕, 小林伸好, 若宮互; はじめての半導体製造材料, 2002 年 4 月工業調査会発行
- (3) 前田和夫; はじめての半導体プロセス, 2000 年 12 月工業調査会発行
- (4) 土肥俊郎; 超精密研磨/CMP 技術がもたらすイノベーション—旧きを温ねて革新的な光部品づくりを—, 光技術コンタクト, Vol. 48, No.1 (2010), pp.16-23
- (5) 松波弘之; 半導体 SiC 技術と応用, 2003 年 3 月日刊工業新聞社発行
- (6) 省エネ技術のカギを握るパワー半導体って?, Wedge Report 2, WEDGE, July, 2009, pp. 42-44
- (7) 木本恒暢; ワイドギャップ半導体 SiC の材料・デバイスの現状と展望, シンポジウム「新しい半導体デバイス技術のサステナビリティ俯瞰とそのアプローチ—ポストシリコン・デバイスと将来加工プロセス研究—, 2007 年 3 月 9 日 (於: 埼玉大学), ポスト Si デバイス&将来加工プロセス研究会主催, 講演資料 pp.1-9
- (8) 荒井和雄, 吉田貞史; SiC 素子の基礎と応用, 平成 15 年 3 月オーム社発行
- (9) 平成 15 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務調査研究報告書; SiC 半導体/デバイス事業化・普及戦略に係わる調査研究, 平成 16 年 3 月財団法人新機能素子研究開発協会
- (10) Li Jin min; SiC MATERIALS AND DEVICES, 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved, Vol.29 No.8(2000), pp.481-487
- (11) CMP 用語辞典, 精密工学会「プラナリゼーション加工/CMP 技術専門委員会」編
- (12) 吉田貞史; 半導体 SiC 結晶基板とそのデバイス適用の展望, 光技術コンタクト Vol. 44, No.1 (2006), pp.673-683
- (13) Kazuhiro TSURUTA; Prospects of the Practical Use of SiC Power Semiconductor Devices in Automotive applications, デンソーテクニカルレビュー Vol. 16 2011, pp.90-95
- (14) 三菱電機ホームページより
- (15) 産業競争力懇談会 2008 年度推進テーマ報告; グリーンパワエレ技術 <新材料 SiC 半導体により パワーエレクトロニクス第二世代へ >2009 年 3 月, 産業

- 競争力懇談会 (COCN)
- (16) 松波弘之；半導体 SiC 技術と応用，2003 年 3 月日刊工業新聞社発行，pp.15-20
- (17) Wang yuxia, et al.: Progress in Research on Wide Band- Gap Semiconductor SiC and its Application, Journal of the Chinese Ceramic Society, Vol. 30, No. 3(2002), pp.372-381.
- (18) 王守国，張岩；SiC 材料及器件的应用发展前景，Chinese Journal of Nature Vol.33 No.1, pp.42-53
- (19) 佐藤貴幸；半導体 SiC 単結晶材料の開発動向（SiC 結晶成長技術の現状と課題・動向），光技術コンタクト，Vol. 44, No.12 (2006), pp.684-692
- (20) セミコン関西 ULSI 技術セミナープログラム委員会編，「半導体プロセス教本」，SEMI ジャパン（1998）
- (21) 土肥俊郎；詳説半導体 CMP 技術，2001 年 1 月月工業調査会発行
- (22) Kazumi SUGAI; CMP Processes for Leading-edge Semiconductor Devices, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.78, No.11(2012), pp928-931.
- (23) 泉妻宏治；新構造の次世代ウエハおよび 450mm ウエハの製造技術，電子材料 2009 年 12 月号別冊，pp. 15-21
- (24) 土肥俊郎ら；加工雰囲気制御したベルジャー型ポリッシング（CAP）装置とその CMP 特性，精密工学会誌 Vol.70, No.5 (2004), pp. 726-731
- (25) 土肥俊郎；新しい加工雰囲気を制御するベルジャータイプの密閉型 CMP 装置とその加工特性，光技術コンタクト，Vol. 44, No.1 (2006), pp.6-11
- (26) 土肥俊郎，市川浩一郎；平坦化 CMP におけるナノトポグラフィとその低減を目指すマイクロモーション機構導入の両面同時ポリッシング装置，砥粒加工学会誌，Vol.48, No.8 (2004), pp.421-425
- (27) 松澤隆；SiC 結晶の高エネルギーナノプレシジョン ELID 研削技術，シンポジウム「新しい半導体デバイス技術のサステナビリティ俯瞰とそのアプローチ—ポストシリコン・デバイスと将来加工プロセス研究—」，2007 年 3 月 9 日（於：埼玉大学），ポスト Si デバイス&将来加工プロセス研究会主催，講演資料 pp.49-58

## 第2章 Si ウエハの加工実験

### 2.1 緒言

前章 1.3 節に述べた現在の CMP 技術は、従来のポリシングと同様に加工（研磨）部周りの環境を気にせず剥き出しになった状態で加工を行っている。ところが、CMP の特性は加工部周囲の温度や雰囲気敏感であり、小さな変化でも大きな影響を与えることから、不安定な加工特性になりがちであった。高能率の効果的な加工条件設定に限界がある[1]。

九州大学の土肥らは初めて、密閉型雰囲気環境コントロール式 CMP 装置を提案した[2][3][4]、それを用いて、Cu のポリシングを行った。容器中のガス種類とガス圧および回転速度を調べ、最適な加工プロセスを見つけて、高能率・高品位の Cu-CMP 技術を開発した[5][6]。

しかし、金属である Cu は、現在注目されているパワー半導体デバイス材料 SiC、GaN[7]などと比べて、硬度が低く、化学反応を起こしやすい特性があり、加工雰囲気の効果を受けやすいと考えられる。一方、硬度が高く、化学的に安定な半導体材料に対して、加工雰囲気が加工を促進できるかどうか、未解明である。それを確かめるため、第一代半導体として、今までの電子製品の 90%以上に使用されている[8]、シリコン (Si) ウエハを用いて、検証実験を行った。

また、シリコンの CMP 加工は比較的成熟された技術であることから、新開発の研磨機の性能および加工雰囲気のコントロールによる、Si ウエハの研磨特性を把握できる。そのうえで、加工環境の影響および研磨メカニズム妥当性を検証した。

### 2.2 密閉耐圧チャンバー (Bell-jar) 型 CMP 装置

図 2.1 に示すような密閉耐圧型の両面同時 CMP 装置の構造写真である、内部の様子を図 2.2 に示す。本装置は最大の特徴として、ステンレス製の密閉チャンバー（以下ベルジャーと呼ぶ）内に研磨機構が収まっており、ベルジャー内部のガスをポンプで真空引きすることにより減圧、又はガスポンプにより任意のガス成分を加圧充填できる。また、ナノトポグラフィの低減やグローバルプラナリゼーションの観点から両面同時 CMP を行う設計とした[4]。研磨部分は下から順に下定盤、ウエハを固定するキャリア、上定盤の順で構成されている。また、上定盤には加工部までスラリーを供給するための流路が設けられている。

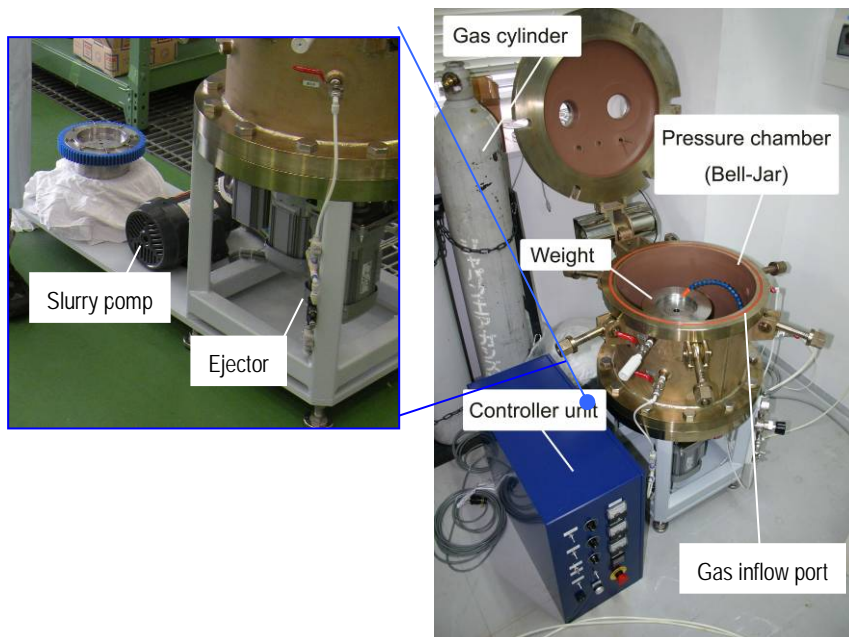


Fig. 2.1 試作した耐圧密閉チャンバー型両面同時 CMP 装置  
(ベルジャー型両面同時 CMP 装置)

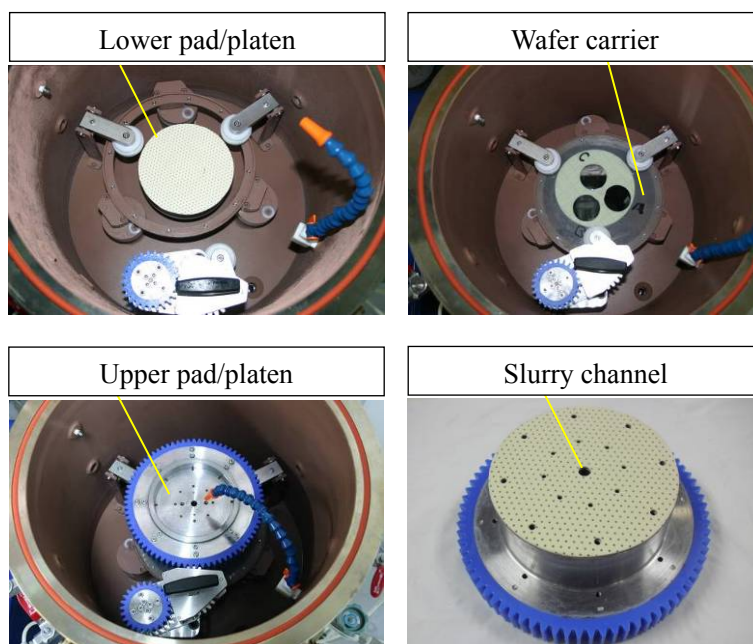


Fig. 2.2 装置内部の様子



装置の運動機構は、図 2.3 に示すように上下の定盤の回転運動にウェハキャリアの小円揺動運動を加えた 3 モーション方式となっている。上定盤は荷重も兼ねており、3つのガイドローラによって支えられ、ギヤで強制駆動する[9]。

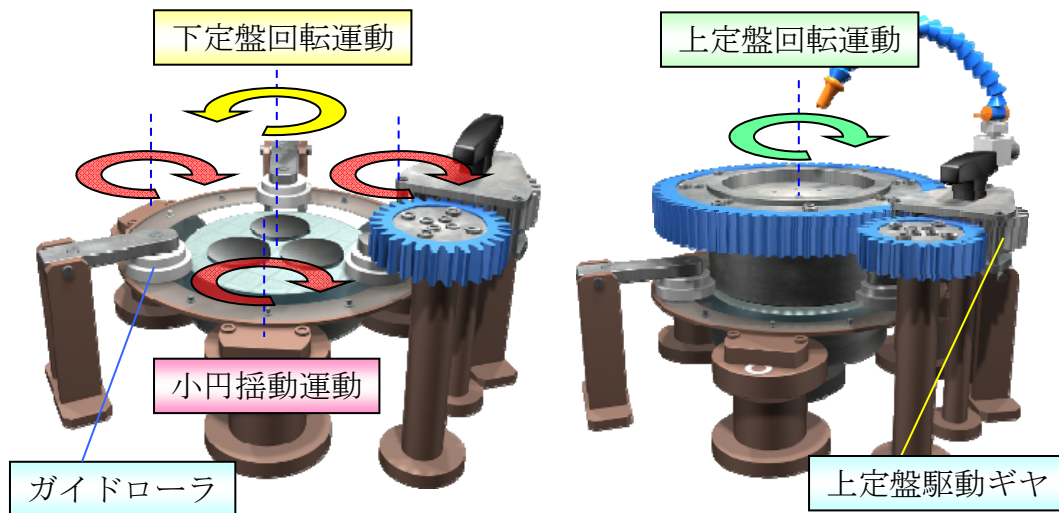


Fig. 2.3 装置の運動機構

装置の仕様を表 2.1 に示す。上定盤は時計回りに、下定盤は反時計回りにそれぞれ  $10\sim 100\text{min}^{-1}$  までの間で無段階に回転速度の制御が可能である[9][10]。

キャリアを駆動するために 3 つの偏心軸（うち 1 本が駆動軸）があり、それぞれの軸の偏心量が小円揺動半径と等しくなる。小円揺動半径は  $15\text{mm}$  または  $20\text{mm}$  に設定でき、それに伴い、研磨中にウェハがパッドからはみ出るオーバーハング量が  $0\text{mm}$ ,  $10\text{mm}$  となる。キャリア駆動軸の回転速度は、時計回りまたは反時計回りに  $3\sim 30\text{min}^{-1}$  までの間で無段階に制御できる。本研究では特に断りがない限りキャリアは時計回りの小円軌道で揺動させた。キャリアの板厚は加工するウェハの厚みにより  $250\mu\text{m}$ ,  $350\mu\text{m}$ ,  $1\text{mm}$  のように適宜選択可能である。スラリーは外付けのベーンポンプにより循環させており、ベルジャー底部から呼び水し、ベルジャー壁面に通したチューブから上定盤に供給している。ベルジャー内部のガス圧はエジェクタ（高速空気流によるベンチュリ効果を利用した真空ポンプ）やガスポンプを利用してゲージ圧で  $-0.1\text{MPa}\sim 1\text{MPa}$  の範囲で調整が可能である。

Table 2.1 装置基本仕様

装置名称		DDP-X (不二越機械工業 (株))
設置面積		800 <sup>W</sup> 1170 <sup>D</sup> 1100 <sup>H</sup>
上・下 定盤	材質	SUS410
	直径	φ150 mm
	回転速度	10~100 min <sup>-1</sup>
キャリア	直径 / ウェハ保持孔径	φ237 mm / φ50.5 mm × 3
	小円軌道半径	15 or 20 mm
	小円揺動速度	3~30 min <sup>-1</sup> (CW or CCW)
最大試料寸法		~ φ100 mm
加工圧力制御方式		デッドウェイト (20.8~57.6 kPa)
スラリー供給方式		ベーンポンプによる循環
ベルジャー内気圧		-0.1~1 MPa (0 を常圧とするゲージ圧)
内部ガス種		Air, O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , Ar, ...



Fig.2.4 コンディショニング用ドレッサー

また、パッドのコンディショニングの際には、図 2.4 に示すようなφ50mm, t=2mm の#100 ダイヤモンド砥粒電着コンディショナ (アライドマテリアル社製) を使用することで両面同時にコンディショニングが可能となっている。

### 2.2.1 Si-CMP の加工特性

次に、Si 基板の加工特性について、実験を行った。上/下の定盤回転速度および加工圧力の加工レートとの影響を調べ、最適な加工条件を検討した。また、その実験結果は標準値として、今後の実験結果と比較され、加工環境の効果を表現する。

実験条件を表 2.2 に示す。実験は単結晶 Si ウエハ (100) 面を使用して、オープン状態下、いわゆる常圧大気中で実験を行った。上/下の定盤回転速度の値は  $N_{pupper} / N_{plower}$  の形で示している。

Table 2.2 実験条件

加工試料	単結晶 Si ウエハ (100)面 $\phi 50\text{mm} \times t2\text{mm or } 3\text{mm}$
使用研磨機	DDP-X (両面ベルジャー)
上下定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	0~100
小円揺動速度 [ $\text{min}^{-1}$ ], 半径 [mm]	15, 15
パッド	IC1400-p
加工圧力	21, 40, 58
加工雰囲気	常圧大気
加工時間 [min]	10
スラリー	COMPOL-80
粒径 [nm]	77
pH	11
砥粒濃度 [%]	7.5
上/下定盤回転速度比 $N_{pupper} / N_{plower}$	40/30, 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 0/100, 80/60, 100/100

### 2.2.2 実験結果および考察

ウエハの加工レートの計測には、図 2.5 に示す電子天秤（島津製作所製 AUW220D, 分解能: 0.01mg）を用い、加工前後のウエハ 1 枚あたりの質量の差から秤量法により加工レートを算出した。加工レートの算出式を以下に示す。



Fig.2.5 測定に用いた電子天秤  
(最小分解能 0.01mg)

$$\text{加工レート}[\text{nm}/\text{min}] = \frac{\text{加工前後のウェハの質量変化}[\text{g}]}{\text{密度}[\text{g}/\text{cm}^3] \times \text{ウェハ面積}[\text{cm}^2] \times \text{加工時間}[\text{min}] \div 10^7}$$

まず、加工圧力を 58kPa に保ったまま上/下の定盤回転速度を変化させた結果を図 2.6 に示す。スラリーの化学的作用が高まると多少のばらつきは出てくるが、加工レートは上/下の定盤回転速度の和に比例している（線形一次の近似直線が引ける）。

また、上/下の定盤回転速度を  $N_{\text{upper}} / N_{\text{lower}} = 40/30$  に固定し、加工圧力を 21kPa から 58kPa まで変化させた。その実験結果を図 2.7 に示す。加工レートは加工圧力の増加にしたがって増加した。

以上の結果から、Si-CMP 加工では高回転速度と高圧力の条件が促進効果を与える作用があることが分かった。

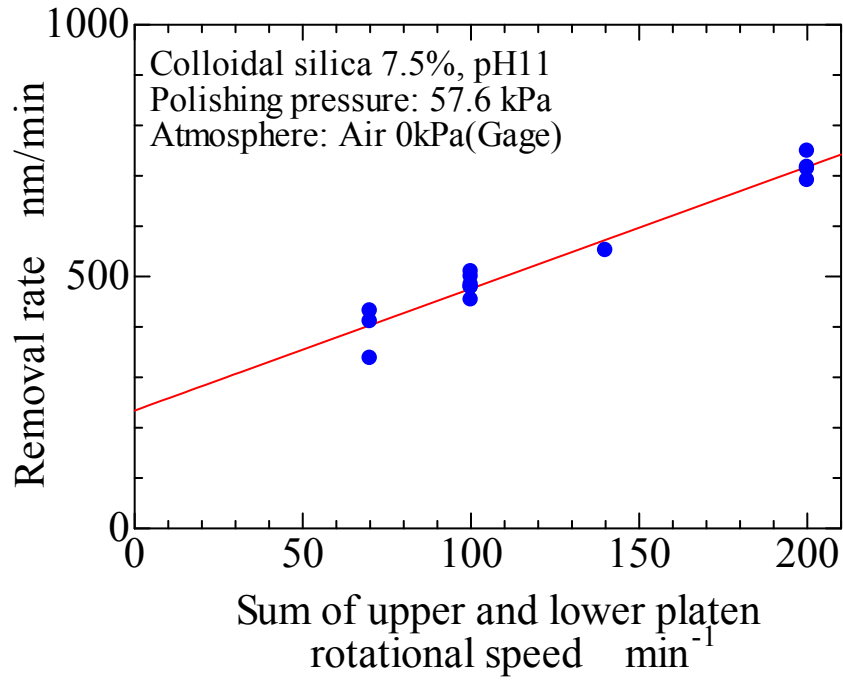


Fig. 2.6 上下定盤速度と加工レートの関係性

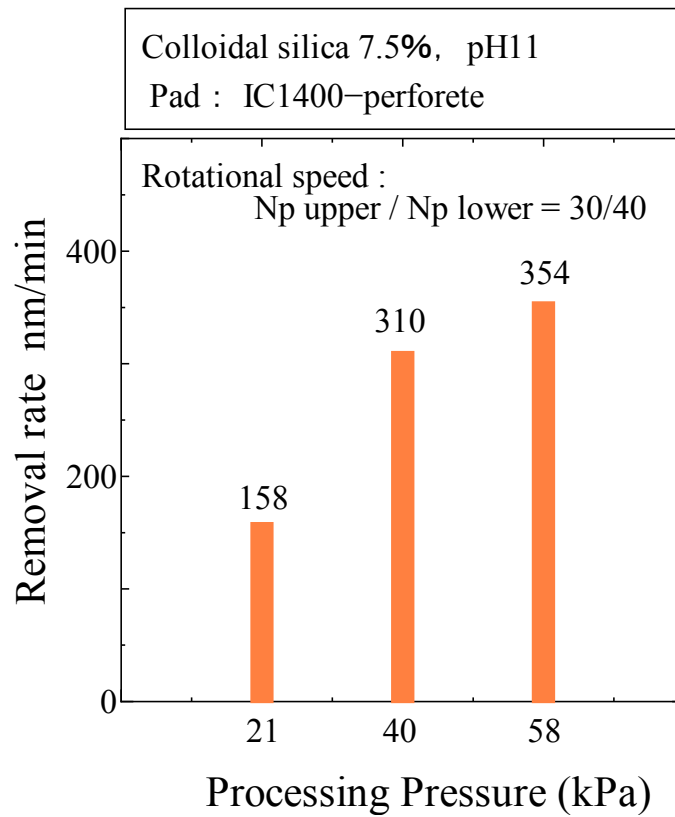


Fig. 2.7 加工圧力と加工レートの関係性

## 2.3 加工雰囲気の影響

土肥ら[2][3]の実験により，加工雰囲気を制御しながら片面 Cu 基板の CMP を行うことで，加工レートが向上することが分かっている．そこで，本研究の狙いである CMP 中の雰囲気がシリコンの加工特性に与える影響を調査した．本章ではベルジャー型装置加工部，ガス種を変更して，Si 基板に両面同時 CMP を施し，高い加工能率を目指す．

### 2.3.1 実験条件

実験条件を表 2.3 に示す．スラリーは，砥粒濃度 7.5%，pH11 を基本の条件とし，加工部周囲の雰囲気と加工特性との関係を調査した．ベルジャー内のガス種を変更する際には，目的の組成が 99%以上になるように真空引き→ガスの充填を繰り返した．また，ガスを充填する際，スラリー中の溶存ガスを排除するために真空引きの過程にベルジャー内のスラリーを循環させた．

Table 2.3 実験条件（雰囲気と加工レート）

加工試料	単結晶 Si ウエハ (100)面 φ50mm×t2mm or 3mm
使用研磨機	DDP-X (両面ベルジャー)
小円揺動速度 [ $\text{min}^{-1}$ ], 半径 [mm]	15, 15
パッド	IC1400-p
加工時間 [min]	10
加工雰囲気 [kPa] Gauge pressure	Air 0,500, O <sub>2</sub> 500, N <sub>2</sub> 500, Ar 500
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	7.5
粒径 [nm]	77
pH	11
温度 [°C]	21~25
上/下定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	100/100
表/裏面中心相対速度 [m/min]	22.9/23.7
加工圧力 [kPa]	58

## 2.3.2 実験結果・考察

実験結果を図 2.8 に示す。縦軸に加工レート、横軸に加工雰囲気をとった。まず、ベルジャー内の気圧を負圧-80kPa にすると、加工レートは常圧雰囲気と比べて減少したが、500kPa に加圧すると加工レートが増加した。加圧する気体の種類を酸素 (O<sub>2</sub>)、窒素 (N<sub>2</sub>)、アルゴン (Ar) に変更すると高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中で約 900nm/min の高い加工レートが得られ、常圧大気中での値に対する割合が最大 (約 1.3 倍) となった。

一方、N<sub>2</sub>, Ar などの不活性雰囲気中では加工レートは微増に留まった。この結果は、ベルジャー内に充填するガス成分のうち O<sub>2</sub> が加工レートを左右している可能性を示している。ウエハ表面ではスラリー中に溶け込んだ O<sub>2</sub> が何らかの化学反応を起こしている (または促進している) と考えられる。

ここで気圧を増加させたことによる物理的な影響を考察する。気圧による機械的作用への影響は、気圧の増加による実質的な加工圧力の増加が起こり (デッドウェイト 58kPa+静水圧 500kPa)、しかも、気圧を受けて、パッドの硬さが硬くなる (弾性率が增加する) ことが考えられる。

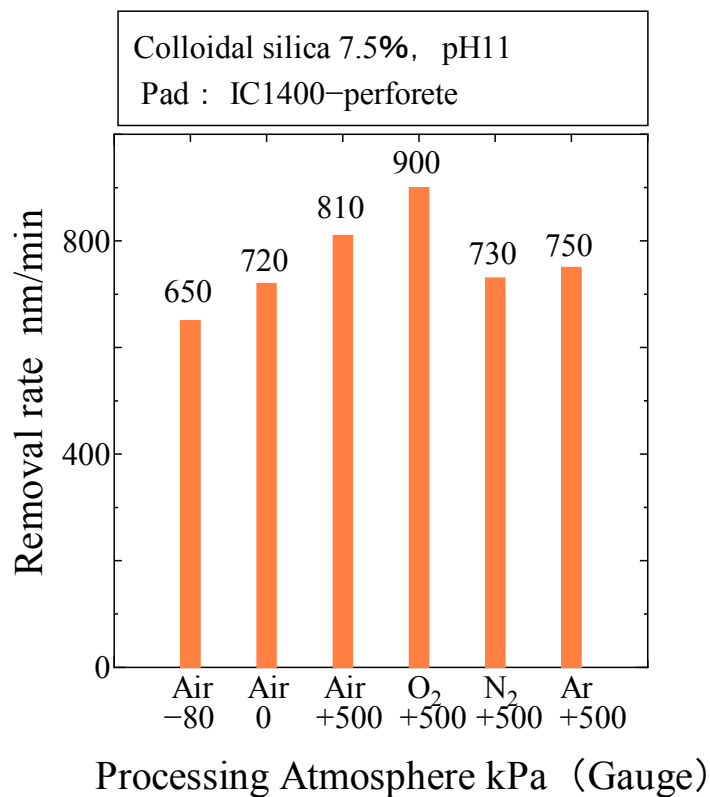


Fig. 2.8 Si-CMP における加工雰囲気と加工レートの関係

ところが、加工圧力に関しては、静水圧が加わることで加工圧力が大きく増加するものと期待していたが、実際 N<sub>2</sub>, Ar の加工レートを見ると常圧大気のは、ほぼ同じで、しかも N<sub>2</sub>, Ar 高圧雰囲気中の実験では、同じパッドを使っているため、高圧 Air, 高圧 O<sub>2</sub> 中で加工レートが増大した結果は、パッドの硬度の変化では説明がつかない。

以上の考察から加工雰囲気を変更した際の加工レートはスラリー中に溶け込んだガス成分、特に溶存酸素 (DO, Dissolved Oxygen) の化学的作用により左右されている可能性が高いと考えられる。

そこで実験後のスラリー中の DO 濃度を測定することで加工レートとの関係性を調査した。DO の計測には図 2.9 に示す Mettler Toledo 社製セブンゴープロ SG6 を使用した。

結果を図 2.10 に示す。機械的な条件(回転速度, 加工圧力)は前述の条件と等しい。図 2.10 は縦軸に加工レートを、横軸に図 2.8 の加工雰囲気と対応する DO 濃度 mg/L をとったグラフである。このグラフから加工レートが DO 濃度に依存していることが分かった。





Fig.2.9 DOメーター (Mettler Toledo 社製セブンゴープロ SG6)

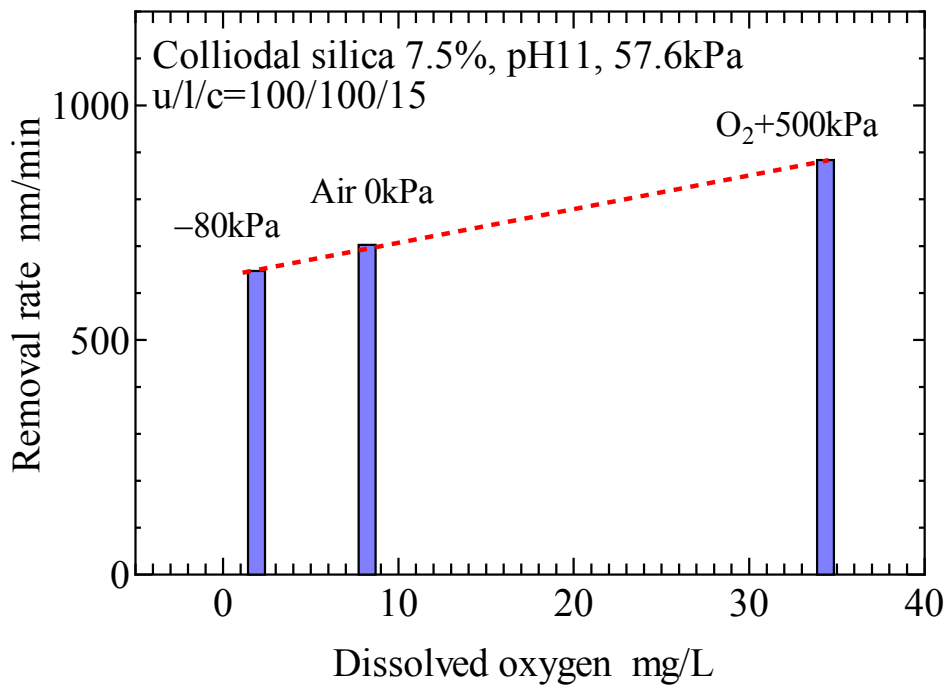


Fig.2.10 スラリーの DO 濃度と加工レートの関係

## 2.4 加工特性に及ぼす高圧 O<sub>2</sub> ガスの効果

### 2.4.1 実験条件

前節の実験から、Si-CMP の際に O<sub>2</sub> ガス雰囲気の効果があることが分かったが、機械的な条件と合わせ、最適な条件を探るため、以下の実験を行った。

実験条件を表 2.4 に示す。機械的作用では定盤回転速度と加工圧力の二つに注目した。まず、定盤回転速度を固定し、加工圧力を変化させて、常圧大気中での加工レートの値に対する高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中での加工レートの増加率がどのように変化するかを調査した。続いて加工圧力を固定し相対速度を変化させ同様に O<sub>2</sub> ガスの効果を調査した。

Table 2.4 実験条件

加工試料	単結晶 Si ウエハ (100)面 φ50mm × t2mm or 3mm
使用研磨機	DDP-X (両面ベルジャー)
小円揺動速度 [min <sup>-1</sup> ], 半径 [mm]	15, 15
パッド	IC1400-p
加工時間 [min]	10
加工雰囲気 [kPa] Gauge pressure	Air +0, O <sub>2</sub> +500
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	7.5
粒径 [nm]	77
pH	11
温度 [°C]	22
上/下定盤回転速度 [min <sup>-1</sup> ]	40/30, 80/60, 100/100
表/裏面中心相対速度 [m/min]	9.0/7.4, 18.3/14.4, 22.9/23.7
加工圧力 [kPa]	21, 40, 58

## 2.4.2 加工圧力（荷重）と酸素ガスの効果

まず、上/下の定盤回転速度を  $N_{\text{upper}} / N_{\text{lower}} = 40/30$  に固定し、加工圧力を 21kPa から 58kPa まで変化させた。結果を図 2.11 に示す。縦軸に加工レート、横軸に加工圧力を取り、薄い水色のバーが常圧大気中での値、青色のバーが高圧  $\text{O}_2$  雰囲気中での値を示す。

加工圧力 21kPa の時はまったく  $\text{O}_2$  ガスの効果はなかったが、加工圧力を次第に増加させるとそれに伴い加工レートも 1.05 倍、1.17 倍と大きくなった。

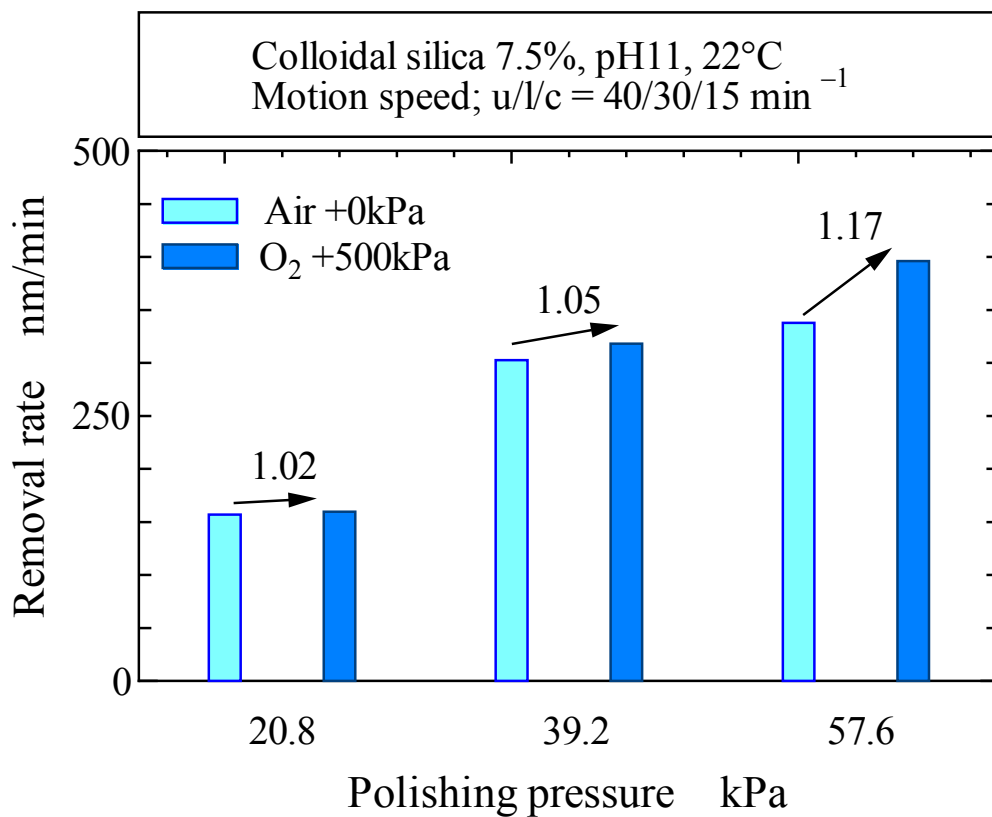


Fig. 2.11 加工圧力を変化させた時の高圧  $\text{O}_2$  ガスの効果

## 2.5 定盤回転速度（相対速度）と酸素ガスの効果

次に加工圧力を 58kPa に保ったまま上/下の定盤回転速度を変化させて同様に O<sub>2</sub> ガスの効果を調査した。結果を図 2.12 に示す。縦軸は加工レートを、横軸は上/下の定盤回転速度を示し、ピンク色のバーが常圧大気中の値、紫色のバーが高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中での値を示している。加工圧力を増加させた時と同様に、定盤回転速度を増加させた時も最終的に O<sub>2</sub> ガスの効果は増加した。

以上の結果から、機械的な作用が大きい条件であるほど CMP 中に O<sub>2</sub> ガスが効果的に働くことが分かった。そこで今度はパッド溝の作用について調査を行った。

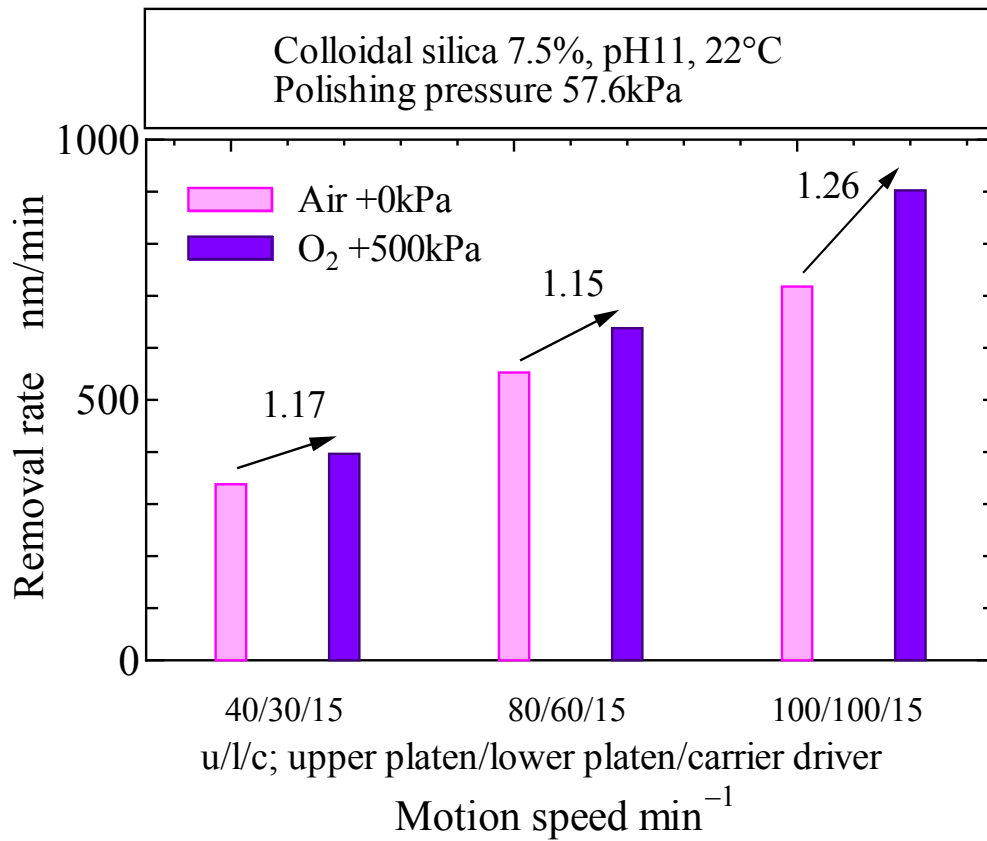


Fig. 2.12 定盤回転速度を変化させた時の高圧 O<sub>2</sub> ガスの効果

## 2.5.1 パッドの溝形状が加工レートに及ぼす影響

パッドの溝形状の違いにより加工部へのスラリーの流入性・排出性などが変化する。溝のあるパッドを用いるとスラリーの供給性能が向上し、ウエハの表面に常に DO 量が豊富なスラリーを供給することができるので、O<sub>2</sub>の化学的作用を効果的に引き出せるものと考えた。そこで、パッドの材質[11]は同じまま、溝形状が異なるパッドを用意して同様に O<sub>2</sub> ガスの効果を調査した。また、併せて O<sub>2</sub>分圧と加工レートの関係も調査した。実験条件を表 2.5 に、パッドの溝形状の違いを図 2.13 に示す。今回用いた IC1400 の xy 溝は図 2.13 の(b)であり、一般的な(c)のものより溝幅、溝ピッチともに狭い。

Table 2.5 実験条件

加工試料	単結晶 Si ウエハ (100)面 φ50mm×t2mm or 3mm
使用研磨機	DDP-X (両面ベルジャー)
上/下定盤回転速度 [min <sup>-1</sup> ]	100/100
表/裏面中心相対速度 [m/min]	22.9/23.7
小円揺動速度 [min <sup>-1</sup> ], 半径 [mm]	15, 15
加工圧力 [kPa]	57.6
加工時間 [min]	10
パッド	IC1400-xy
加工雰囲気 [kPa] Gauge pressure	Air 0, O <sub>2</sub> 0~+500
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	7.5
粒径 [nm]	77
pH	11
温度 [°C]	24~26

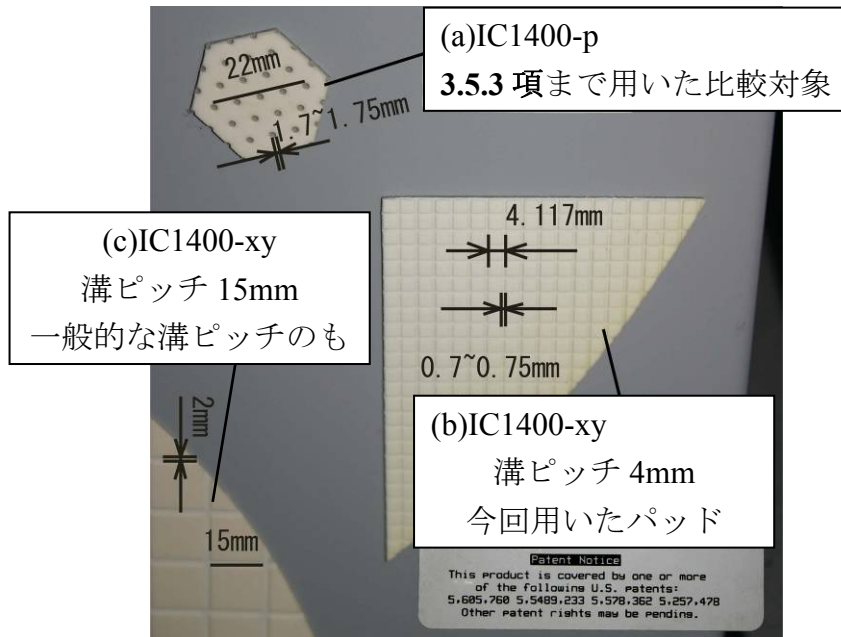


Fig. 2.13 溝形状の比較写真

実験結果を図 2.14 に示す．縦軸は加工レート，横軸は加工雰囲気を表している．IC1400-p(Perforate)タイプパッド（水色のバー）は，加工雰囲気を常圧大気から  $O_2+500kPa$  に変更することで加工レートが  $720nm/min$  から  $900nm/min$  まで増加し，増加率は約 25%であったが，IC1400-xy 溝タイプパッド（橙色のバー）に変更することで加工レートは常圧大気中の約  $800nm/min$  から  $O_2+500kPa$  中の約  $1060nm/min$  まで増加し，増加率は約 33%まで向上した．このときの加工レートの値はアミン系のスラリーとほぼ同等であり，予想通りパッドに溝加工を施すことでスラリーの供給・排出性能が向上し， $O_2$  ガスの化学的作用をより多く引き出すことに成功した．このことは  $O_2$  雰囲気中で CMP を行うことで添加剤を用いずに加工を促進できる可能性を示している．

ここまでの実験結果より， $O_2$  ガスの効果は高い機械的作用が伴うほど高くなることが示されたが，溝加工を施すことでパッドの機械的作用が増加したことも  $O_2$  ガスによる効果が増加した理由の一つと考えられる．すなわち，溝によりパッドの負荷面積が減少し，負荷面における実質的な加工圧力（機械的作用）が増加したことが考えられている[12]．

図 2.15 に perforate タイプと xy 溝タイプの実質的な負荷面積を示す．それぞれの赤い枠で囲まれた領域を単位領域とすると，橙色で塗りつぶした領域が実質的な負荷領域である．perforate タイプと xy 溝タイプの負荷面積率を計算するとそれぞれ 91%，69%となり，xy 溝タイプでは負荷面積率が減少していることがわかる．

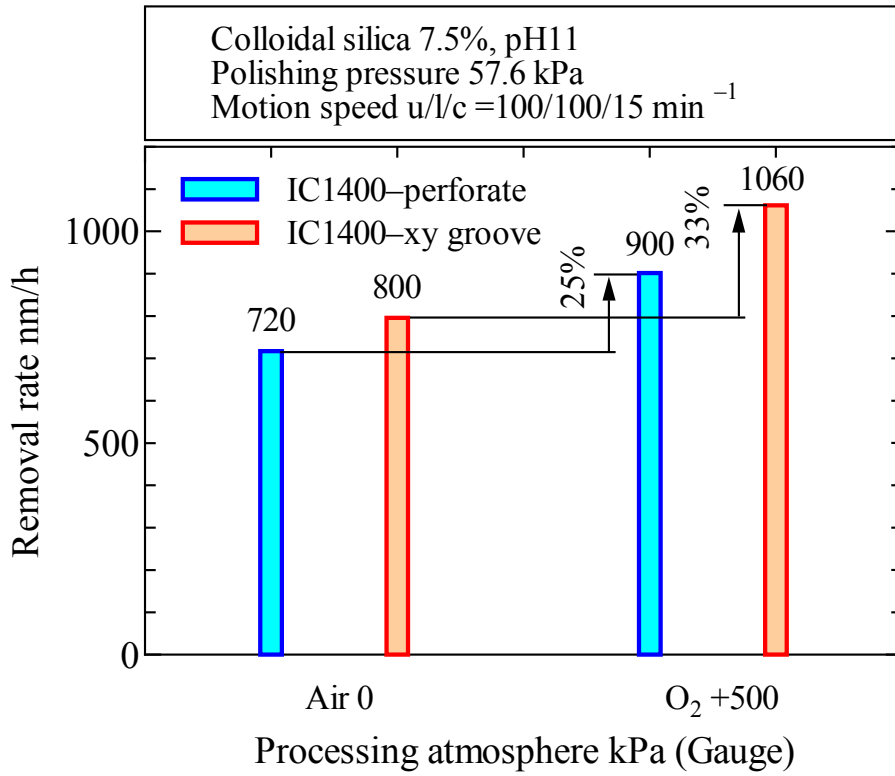


Fig. 2.14 溝形状の違いによる酸素ガスの効果の向上

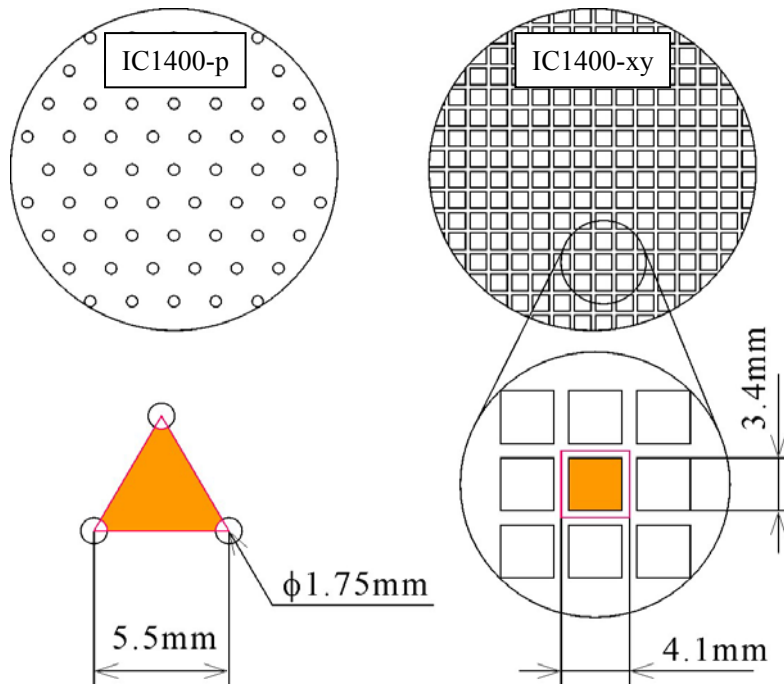
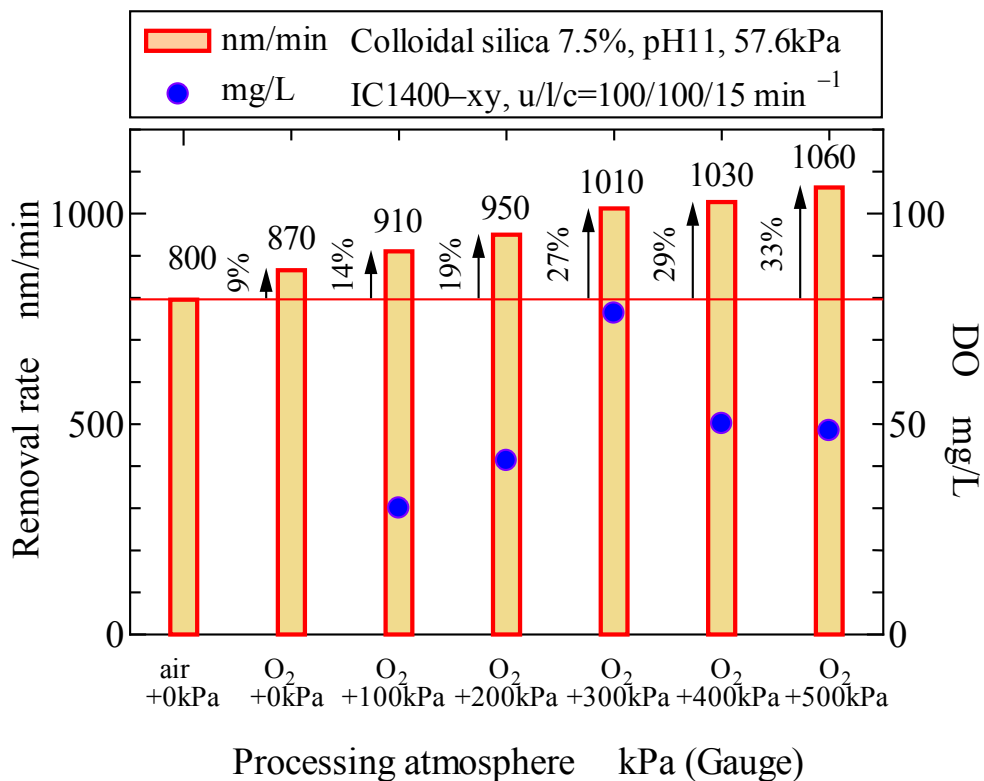


Fig. 2.15 溝形状の違いによる付加面積率の違い

## 2.5.2 酸素の分圧が加工レートに及ぼす影響

$O_2$  ガスの分圧を変化させた時の加工レートの推移を調べた。図 2.16 は左縦軸に加工レート，右縦軸に実験終了時のスラリー中の DO 濃度 mg/L，横軸に加工雰囲気を取ったグラフである。Air+0kPa（常圧大気）の加工レートの値を基準として  $O_2$  ガスを適用した際の加工レートの増加率を百分率で示してある。 $O_2$  の分圧が増加するにつれ，加工レートの増加率も増加傾向にあることが分かる。これは  $O_2$  分圧の増加が反応速度を増加させることが原因と考えられる。

Fig. 2.16  $O_2$  分圧と加工レートの関係

一方，実験後のスラリー中の DO 濃度と加工レートの間関係を見ると，必ずしも加工レートは DO 濃度と比例関係にないという結果になった。この要因として，測定機器の都合上，加工中に DO 濃度を測定することができず，常圧に戻してベルジャーの蓋を開けた状態で計測しているため測定時の DO が加圧中よりも減少している可能性が考えられる。実際に本研究で実験後の DO を測定した経験上，300kPa 以上に加圧する実験では減圧してベルジャーの蓋を開けてから時間が経つにつれ，DO 濃度は低下する傾向にあった。従って，DO 計測の際に耐圧製の DO メータをベルジャー内部に挿入して加工中に計測できるようにするなど根本的な改善が必要である。



最後に perforate タイプパッドの結果と xy 溝タイプパッドの結果を加工レートの大きさの順に並べると、図 2.17 のようになる。xy 溝タイプで O<sub>2</sub> 雰囲気を適用した場合、同じ加工レートを得るために必要な O<sub>2</sub> 分圧は 400kPa も少なく済む。これは加工に必要な酸素の消費量を抑えるだけでなくベルジャー内への O<sub>2</sub> の充填・排出に要する時間を短縮できることを意味している。

以上の結果より、CMP 中に高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気を適用する場合、パッドの溝形状は O<sub>2</sub> ガスの効果を引き出す上で重要なファクターであることが分かった。

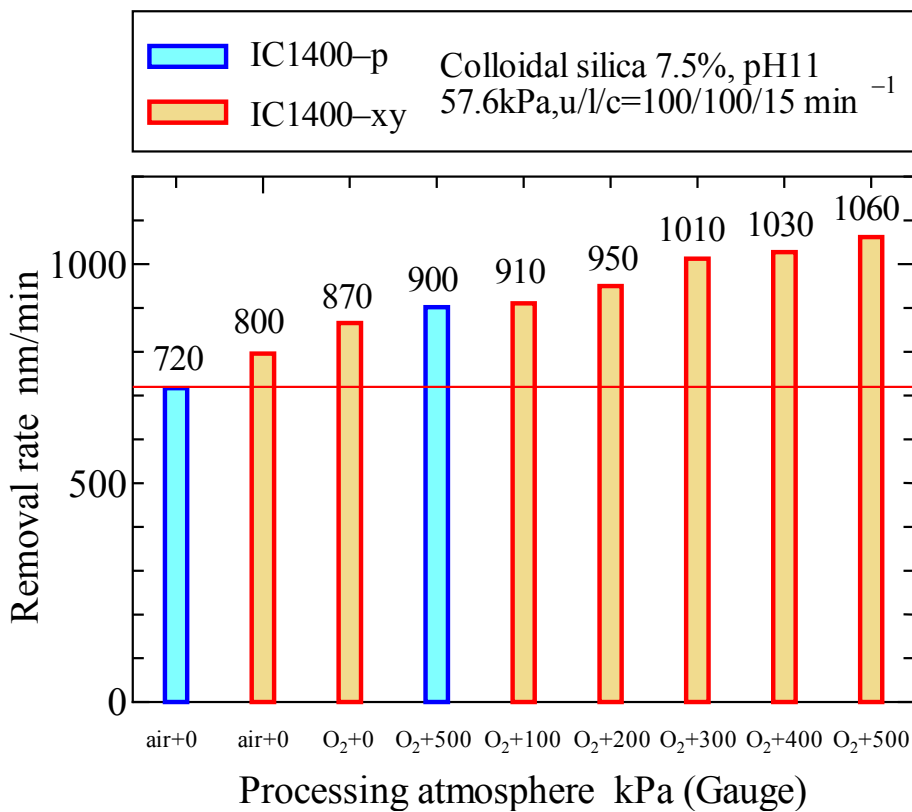


Fig. 2.17 IC1400-perforate タイプと IC1400-xy 溝タイプの性能比較

## 2.6 高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中での加工メカニズムの考察

以上の結果より酸素雰囲気中での Si-CMP の加工メカニズムについて考察した。これまでの実験でスラリー中の DO が加工促進の鍵になっていることが分かった。一方で、機械的な作用である加工圧力（荷重）やウェハ-パッド間の相対速度が伴わないとその効果は現れないことがわかった。さらに、高圧 O<sub>2</sub>

雰囲気中ではウェハの表面に酸化物が生成していた[13]ことから  $O_2$  の効果はウェハ表面の酸化であることが分かった。そこで、図 2.18 に示すようなメカニズムで加工が進行すると考えた。

まず、スラリー中の DO によりウェハ表面が酸化され、主に  $SiO$  や  $SiO_2$  など酸化物が生成する。次に、生成した酸化物は高い機械的作用により生成と同時に除去され、新たな Si 面が露出し、再びスラリー中の DO により酸化される。このサイクルが繰り返されることで加工が進行すると考えられる。

この、スラリー中の DO によるウェハ表面の酸化が仮に均一に起きるとすると、Si 酸化膜の CMP になるため、Si よりも加工レートは下がる[2][3]はずである。しかし、実際は加工レートが増加していることから、ウェハ表面に均一に酸化膜ができるのではなく、表面の欠陥部やパッドと接触する凸部から優先的に酸化されていくと考えられる。このような局所的な酸化により、酸素原子が入り込んだ表面領域は、周囲の整然とした Si の結晶領域よりも格子が歪んでいるために除去されやすくなったのではないかと考えている。

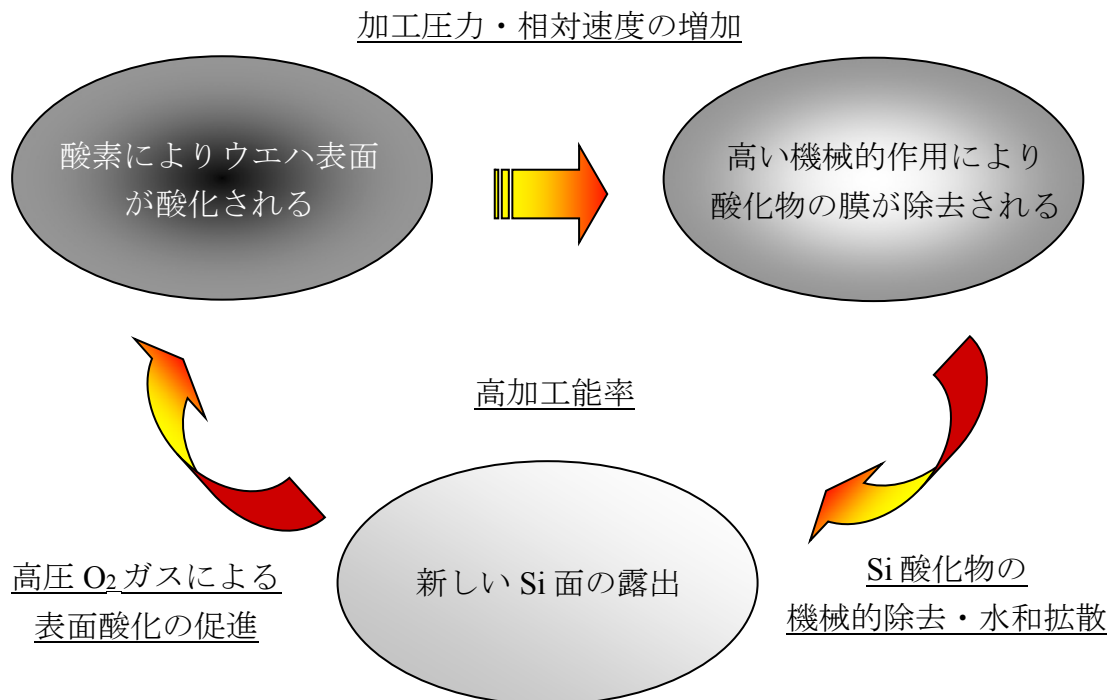


Fig.2.18 酸素中雰囲気での Si-CMP の加工メカニズム

また、酸化されたウェハ表面の Si 酸化物は水和反応により柔らかくなって表面から除去されやすくなることも考えられ、その反応が起こるためにもウェハ表面の酸化反応が重要であると考えられる。

## 2.7 結言

CMP 加工の高能率化を図るため、加工環境の影響に着目して、加工環境をコントロールできる新型研磨機を開発した。そして、その効果を検証するため、Si-CMP 実験を行った。以下に実験結果をまとめる。

- (1) 加工部周囲の雰囲気は Si-CMP の加工レートに影響を及ぼし、加工圧力、相対速度などの機械的作用が高いとその影響は大きくなる。
- (2) 特に機械的作用が高い条件下において、高圧酸素雰囲気中では常圧大気中の加工レートの約 1.3 倍になった。値の増加幅としては約 200nm/min である。
- (3) 高圧酸素雰囲気中での Si-CMP では、スラリー中の溶存酸素によるウェハ表面の酸化により表面に酸化物を生成し、それを高い機械的作用により除去することで高い加工レートに結びつくと考えられる。
- (4) パッドの溝形状は付加面積率やスラリーの流れなどに影響し、常圧大気中での加工レート、および高圧酸素雰囲気のもたらす効果にも影響してることがわかった。特に、xy 溝の場合、スラリーの流れが良くなることで常に酸素を多量に含んだスラリーをウェハ表面に届けることができ、酸化反応→酸化物（または薄い酸化膜）の除去→酸化反応のサイクルが効率よく回るため、O<sub>2</sub> ガスの効果を有効に利用できると思われる。

## 参考文献

- (1) 土肥俊郎, 河西敏雄, 中川威雄 ; 半導体平坦化CMP技術, 1998年7月工業調査会発行
- (2) 土肥俊郎ら ; 加工雰囲気制御したベルジャー型ポリッシング (CAP) 装置とそのCMP特性, 精密工学会誌 Vol.70, No.5 (2004), pp. 726-731
- (3) 土肥俊郎 ; 新しい加工雰囲気制御するベルジャータイプの密閉型 CMP 装置とその加工特性, 光技術コンタクト, Vol. 44, No.1 (2006), pp.6-11
- (4) 土肥俊郎, 市川浩一郎 ; 平坦化 CMP におけるナノトポグラフィとその低減を目指すマイクロモーション機構導入の両面同時ポリッシング装置, 砥粒加工学会誌, Vol.48, No.8 (2004), pp.421-425
- (5) Darren DeNardis, Toshiro Doi, Brent Hiskey, Koichiro Ichikawa, Daizo Ichikawa and Ara Philipossian; Impact of Gaseous Additives on Copper CMP in Neutral and Alkaline Solutions Using a CAP System, Journal of the Electrochemical Society, 152 ,11 (2005)
- (6) Darren DeNardis, Toshiro Doi, Brent Hiskey, Koichiro Ichikawa, Daizo Ichikawa and Ara Philipossian; Modeling Copper CMP Removal Rate Dependency on Wafer Pressure, Velocity, and Dissolved Oxygen Concentration, Journal of the Electrochemical Society, 153 ,5 (2006), G428-G436
- (7) 渡邊純二 ; エレクトロニクス材料の超精密加工技術の最新動向, 月刊トライボロジー, 2004年2月号, pp. 48-50
- (8) 前田和夫 ; はじめての半導体プロセス, 2000年12月工業調査会発行
- (9) Kei KITAMURA; Basic Characteristics of a Simultaneous Double-side CMP Machine, Housed in a Sealed, Pressure-Resistance Container, Key Engineering Materials Vols.447-448(2010)pp61-65
- (10) 北村圭ら ; 加工雰囲気制御できる密閉式両面同時 CMP 装置の設計試作とその加工特性, 精密工学会「プラナリゼーション CMP とその応用技術専門委員会」第102回研究会.
- (11) Akira ISOBE; Technology Trend of Pad for CMP, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.78, No.11(2012), pp937-940.
- (12) 大嶋伸之ら ; 研磨パッドの性状がシリコン研磨に及ぼす影響, 2007年度精密工学会春季大会学術講演会論文集, pp. 221-222
- (13) 北村圭ら ; 加工雰囲気制御できる両面同時 CMP 装置の開発とその加工特性 - 高圧酸素ガス雰囲気中での Si および SiC の CMP 挙動 - 2010年度精密工学会九州支部熊本地方講演会, 2010年12月

## 第3章 SiC ウェハの加工実験

### 3.1 緒言

1.2節に述べたように、SiC半導体材料はSiより非常に優れた性能を持つため、様々な分野への応用を期待されている。現在、単結晶SiCウェハは3C、4H、6Hなどの主なポリタイプが存在するが、4H-SiCは電子移動度、禁制帯幅や、絶縁破壊電界が大きい、電気伝導の異方性が小さい、ドナーやアクセプタ準位が比較的浅い、良質な単結晶ウェハが入手でき、その上に高品質エピタキシャル成長層を形成できることなどの利点が挙げられる[1][2][3]。そこで、本研究では半導体デバイスの材料として最適と考えられている単結晶4H-SiC (TANKEBLUE社製)を用いて、実験を行った。

実験ではまず、Si面およびC面に対する基本的な加工特性の把握を行い[3]、次に加工雰囲気(ガス種類、ガス圧など)を変更して加工特性に与える影響を調査し、雰囲気の効果について検討した。

また、高能率、高品質なSiC-CMP加工を実現するため、スラリーの中に強酸化剤(和光製薬  $\text{KMnO}_4$ ) [4][5]を添加し、スラリーの化学反応を促進させ、SiC-CMP加工に与える効果を検討した。

最後に、X線光電子分光分析装置(株式会社島津製作所社製 ESCA-3400)で、SiCウェハSi面の浸漬実験の結果により、強酸化剤を添加したスラリーの加工メカニズムを議論した。

### 3.2 4H-SiCの基本的加工特性の把握

#### 3.2.1 実験条件

SiC単結晶はSi原子とC原子が共有結合により高温・高圧の厳しい条件下で生成したものである。表裏面で終端元素が異なり、加工特性も異なる[1][3]。各面の加工特性を把握するため、SiCウェハのSi面(0001)およびC面(000-1)別々にCMP実験を行った。実験条件を表3.1に示す。加工装置には小型卓上CMP装置(NF300, ナノファクター社製)を用いた。フジインコーポレーテッド社製のNa系コロイダルシリカスラリー(COMPOL-80)とSiC用サンプルスラリー(DSC-0902)、およびD-process社製コロイダルシリカスラリー(Horizonor-SiC)の3種類のスラリーを用いた。

コロイダルシリカスラリーは主にシリコンCMP用のスラリーであり、他の2種類はSiC専用として開発されたものである。コロイダルシリカスラリーの砥

粒濃度は 7.5%になるようスラリー原液を純水で希釈し、KOH を添加して pH11 に調整した。研磨前のウェハの前処理として両面を鏡面にした後で実験を行った。実験に用いた装置の写真を図 3.1 に示す。

Table 3.1 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウェハ $\phi 50\text{mm} \times t430\mu\text{m}$		
使用研磨機	NF300 (Nanofactor Inc.)		
定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	40		
摺動速度 [ $\text{m}/\text{min}$ ]	23		
加工圧力 [ $\text{kPa}$ ]	21		
パッド	IC1000-p/S400		
加工時間 [ $\text{min}$ ]	60		
加工雰囲気	Open air		
スラリー	COMPOL-80	DSC-0902	Horizonor-SiC
砥粒濃度 [%]	7.5	24	21
粒径 [ $\text{nm}$ ]	77	30	30
pH	11	6.4	5.0~6.8
流量 [ $\text{mL}/\text{min}$ ]	4		



Fig.3.1 実験に用いた加工装置 (ナノファクター社製 NF300)

3.2.2 実験結果

結果を図 3.2 に示す。スラリーによって加工レートが大きく異なるが、いずれも Si 面は C 面よりも加工レートが極めて低いことが分かった。表 3.1 より、三種類のスラリー中、コロイダルシリカのみアルカリ性であるが、これはシリカ砥粒がアルカリ性の環境中で安定であり、また、H. S. Lee ら[6]の論文中の記述や Chen ら[7]の実験結果からアルカリ性において加工レートが高いことがわかっており、ここではその結果に基づきアルカリ性を選択した。

Chen らの結果は Si 面の加工レートが最も高く 153nm/h、C 面の加工レートが最も低い 6nm/h という結果を得たが、本研究では逆に Si 面の方が C 面よりも研磨が進行しにくいという結果になった。①SiC の酸化速度を考えると、Si 面でシリコンの 1/100、C 面でシリコンの 1/10 程度であり[8]、C 面の方が酸化速度が速いことや、②Chen らの実験試料では 6H-SiC であり、6H-SiC が Si 面 (0001) 方向に結晶成長するのに対して 4H-SiC は C 面 (000-1) 方向に結晶が成長することを考慮すると[9]、この結果は信頼できると考えられる。

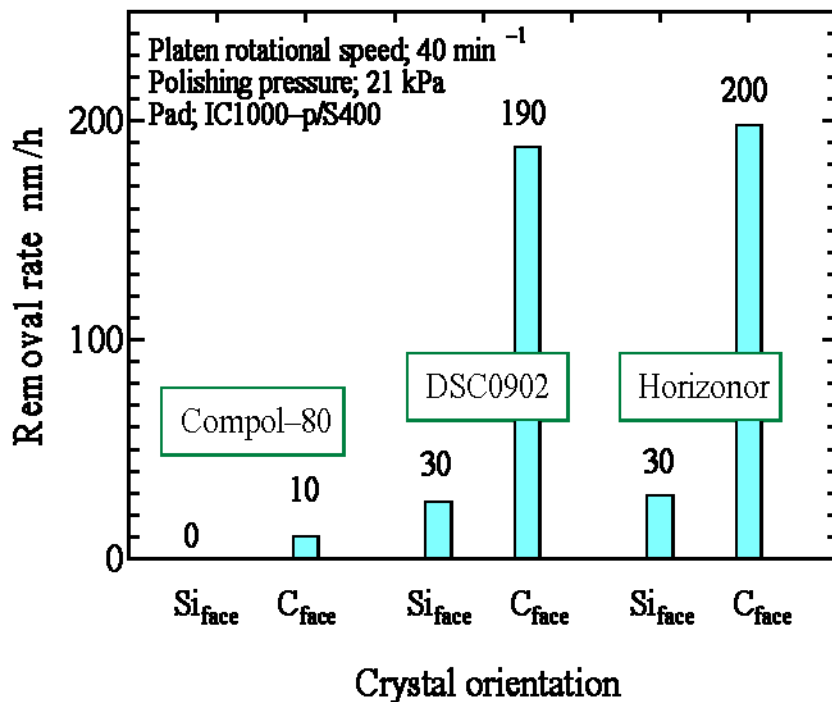


Fig. 3.2 各スラリーによる Si 面および C 面の加工特性

### 3.3 異なる加工雰囲気下での SiC ウェハ片面ごとの研磨

#### 特性の検討

##### 3.3.1 実験条件

片面 CMP による Si 面および C 面の加工特性を把握したので、次に加工雰囲気（ガス圧、ガス種類）を変更して加工レートに与える影響を調査した。実験条件を表 4.2 に示す。パッドには IC1400-p 溝タイプを、スラリーにはコロイダルシリカスラリーを用いた。定盤回転速度では  $90\text{min}^{-1}$  で、加工圧力では 24kPa に設定し、常圧 Air、高圧 Air、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$  それぞれの雰囲気中で実験を行った。

Table 3.2 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウェハ C 面と Si 面 f50mm×t430mm	
使用研磨機	密閉型 CMP 装置（ベルジャー）	
パッド	IC1400-p	
加工時間 [min]	30	
加工雰囲気 [kPa] Gauge pressure	Air 0,300, $\text{O}_2$ 300, $\text{N}_2$ 300	
スラリー	COMPOL-80	
	砥粒濃度 [%]	10
	粒径 [nm]	80
	pH	7
	温度 [°C]	25~35
定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	90	
加工圧力 [kPa]	24	

##### 3.3.2 実験結果・考察

実験結果を図 3.3 及び図 3.4 に示す。縦軸は加工レート、横軸は加工雰囲気を示す。まず、Si 面の加工について、高圧 Air 及び高圧  $\text{O}_2$  雰囲気中では加工レートが常圧 Air 中の加工レートと比べて上昇した。高圧  $\text{N}_2$  の場合、加工レートは常圧 Air 雰囲気加工レートとほとんど変わらなかった。その原因として、 $\text{N}_2$  ガスは不活性気体なので、加工レートに効果が少ないと考えられる。一方、高圧 Air、高圧  $\text{O}_2$  の場合、加工レートは常圧 Air 雰囲気中の加工レートより約 4 倍増加した。この結果より高圧 Air、高圧  $\text{O}_2$  雰囲気中の  $\text{O}_2$  が Si 面を酸化して、



CMP 加工を促進したと考えられる。すなわち、酸化膜が速く生成するため、加工を促進したことになる。次に C 面の加工について、結果の傾向はほぼ Si 面の加工と同じで、高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気中では効果があまり見られない。高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub> の場合、加工レートは常圧 Air 雰囲気中の加工レートに比べ、2 倍以上増加した。ところが、Si 面の加工と違い、C 面の加工の際は、O<sub>2</sub> ガスが多いほど、加工レートが大きくなる結果となった。

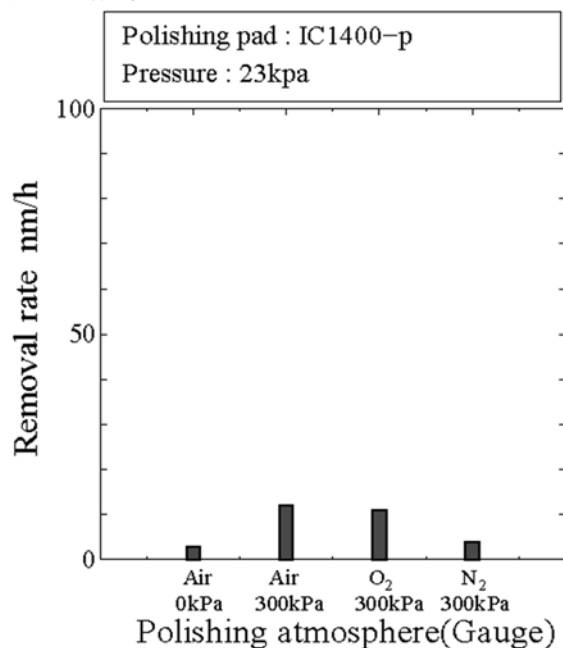


Fig. 3.3 加工雰囲気による研磨レートの影響 (Si 面)

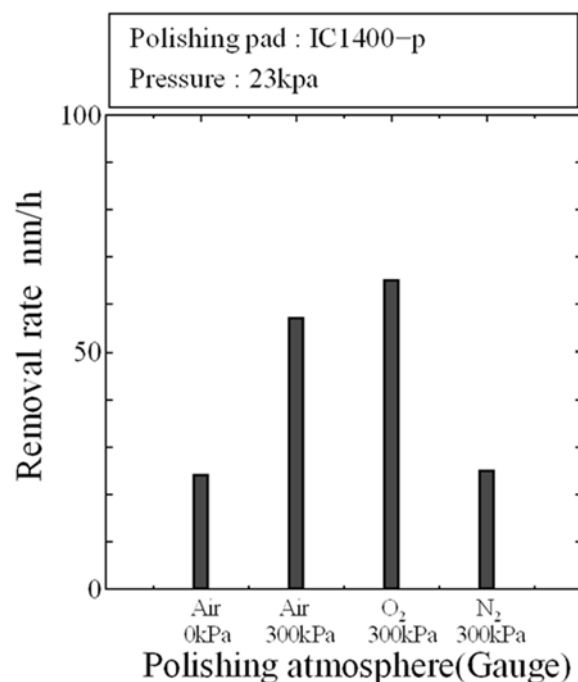


Fig. 3.4 加工雰囲気による研磨レートの影響 (C 面)

本実験で用いたコロイダルシリカスラリーには酸化剤は一切加えておらず中性となっている。そのため、DO 濃度の増加により、スラリー自体の酸化力が増加して SiC の加工に対して有効に作用したのではないかと思われる。

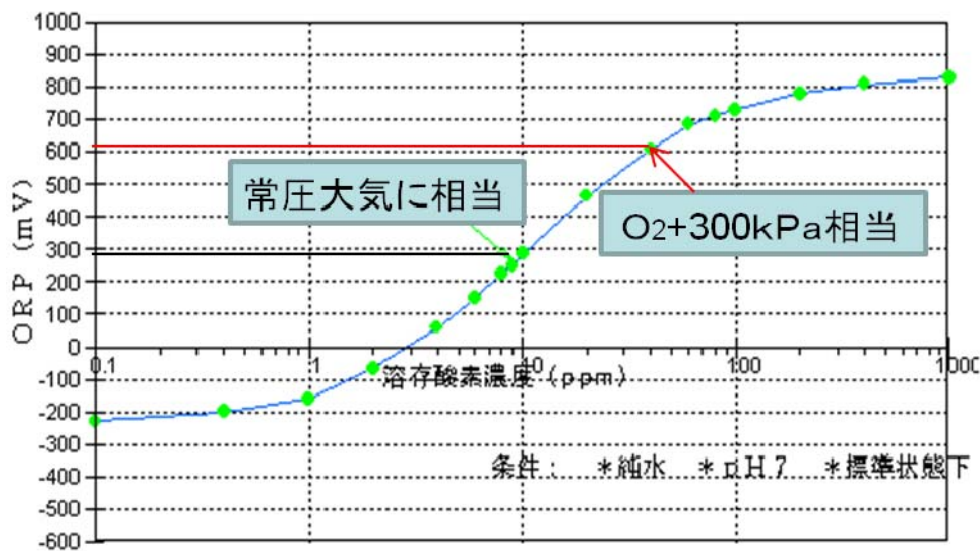
ここで DO 濃度の増加に伴うスラリーの酸化力について考察するために図 3.5 に pH7 の純水における DO 濃度 mg/L と酸化還元電位 ORP (Oxidation-reduction Potential) mV との関係を示す。酸化還元電位とはその物質が他の物質を酸化する力の強さを表した指標のことで、通常、水素標準電極を 0 としてそれに対する相対値として表される。簡潔に述べると、ORP が高くなるほど幅広い物質に対して酸化剤として作用する。一般的に強い酸化剤として知られている物質 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$  など) は ORP が 400mV 以上の値を示すことから、図 3.5 によると DO 値が 50mg/L 以上では、水 (高濃度酸素水) の ORP の値は酸化剤の領域にあることが分かる。従って図 3.5 は高圧  $\text{O}_2$  雰囲気中で CMP を行うとスラリー中の DO 濃度が増加し、スラリーの ORP が増加して酸化剤となりうることを示している。

また、佐藤ら[9]によると、SiC 粒子 (粒径  $2\mu\text{m}$ ) を液中に分散させ、pH を変化させることで SiC の pH と ORP の関係を調査した結果、pH 値が増加すると SiC の ORP 値は減少することを明らかにした。SiC の pH-ORP 線図を図 3.6 に示す。pH11 近傍ではスラリーの ORP が約 300mV 以上であれば SiC のそれよりも高いことになり、スラリーが SiC に対して酸化剤として反応することができると考えられる。

つまり、中性のスラリーを用いて高圧  $\text{O}_2$  雰囲気中で CMP を行うことでスラリーの ORP 値は増加し、一方で SiC ウエハの ORP 値は減少するため、スラリーは酸化剤として SiC ウエハを酸化分解して Si-O 系酸化物を表面に形成する。

ところが、文献[10]によると SiC が酸素と反応してできる酸化物は  $\text{SiO}_2$  で、この  $\text{SiO}_2$  が緻密で SiC 表面を完全に覆って、保護膜となるとされている。このことより表面化の酸化が抑制され、(酸素分圧が高い場合に生じる保護酸化) また、高温で酸素分圧が低い場合は  $\text{SiO}_2$  を生成せず、 $\text{SiO}$  となるため、CMP の機械的な除去により、簡単に除去され、SiC の量が減少すると考えられる。

本研究でも、中性のスラリーを用いて高圧  $\text{O}_2$  ガス中で SiC-CMP を行うことで加工レートが増加した。この結果から、酸素の酸化力を上手く利用できれば SiC を Si 酸化物と C 酸化物に分解することで加工を促進できることを示唆している。



(参考URL [http://www2u.biglobe.ne.jp/~hbellcom/Q&A/1\\_6.htm](http://www2u.biglobe.ne.jp/~hbellcom/Q&A/1_6.htm))

Fig. 3.5 溶存酸素濃度と酸化還元電位 (ORP) の関係

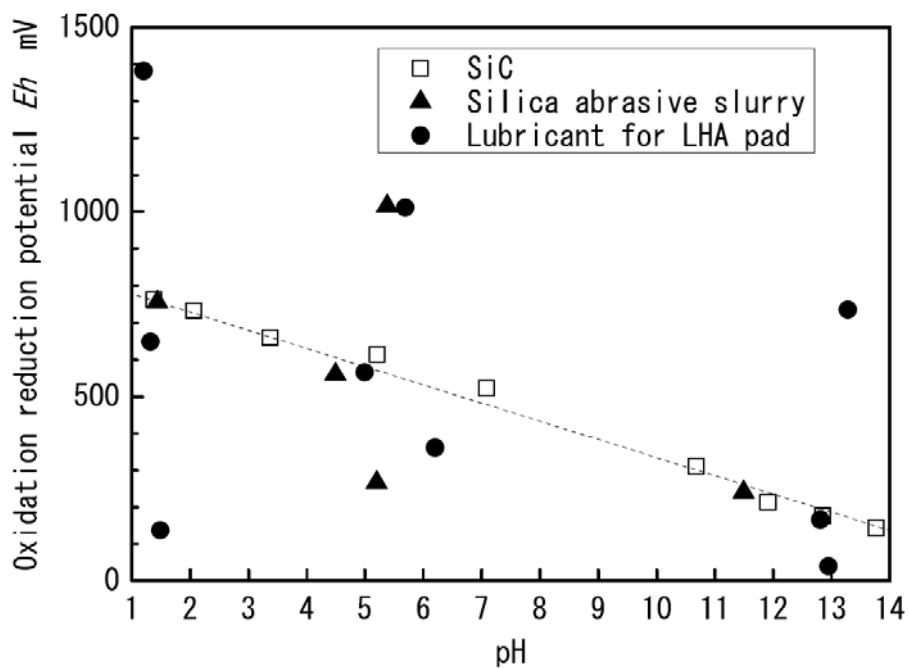


Fig. 3.6 SiC の pH-ORP 線図  
(佐藤らによる実験結果)

### 3.4 強酸化剤の添加による SiC ウェハ片面ごとの研磨特性の検討

前節の実験結果から、高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub> ガス雰囲気中において、O<sub>2</sub> ガスがスラリーに溶存して、SiC 表面が酸化され、CMP 加工を促進したことが分かった。ところが、溶存酸素の酸化能力はまだまだ弱く、安定な SiC 半導体材料に対しては酸化速度が非常に低いという問題が残っている。そこで、もっと高能率な CMP 加工を実現するため、本研究ではスラリー中に強酸化剤を添加して、スラリーの酸化作用に着目して、SiC-CMP 実験を行い、強酸化剤を添加したスラリーを用いた SiC の Si 面 (0001) と C 面 (000-1) の加工特性を検討した[11]。また、強酸化剤と加工雰囲気の効果も調べた。

#### 3.4.1 実験条件

実験条件を表 3.3 に示す。加工装置には小型卓上 CMP 装置 (NF300, ナノファクター社製) を用いて、片面 CMP を行った。スラリーに関して添加材の濃度、スラリー pH 及び加工雰囲気等を変更し、Si 面および C 面の研磨特性を検討した。そして、加工レートの向上を目指し、スラリーの中に強酸化剤を添加した SiC の加工メカニズムについて議論した。

Table 3.3 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウェハ {0001} と {000-1} φ50mm×t430μm
使用研磨機	NF300 (Nanofactor Inc.)
定盤回転速度 [min <sup>-1</sup> ]	40
摺動速度 [m/min]	23
加工圧力 [kPa]	21
パッド	IC1400-xy
加工時間 [min]	30
加工雰囲気	Open Air
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	10
粒径 [nm]	77
pH	3,6,11
添加剤	KMnO <sub>4</sub>
添加剤濃度[mol/L]	0.05, 0.1
流量[mL/min]	4

## 3.4.2 定盤回転速度による加工レートへの影響

まず、定盤回転速度を変え、SiC ウエハ片面の加工に及ぼす影響を調査した。定盤の回転速度を  $50 \text{ min}^{-1}$ ,  $80 \text{ min}^{-1}$ ,  $100 \text{ min}^{-1}$  の三つに設定して、常圧 Air 中で、Si 面 (0001) と C 面 (000-1) それぞれに実験を行った。

結果を図 3.7 に示す。左縦軸は SiC ウエハ C 面の加工レートを、右縦軸は SiC ウエハ Si 面の加工レートを、横軸は定盤回転速度を表す。SiC ウエハの C 面を CMP 加工した場合、定盤の回転速度が増加するにしたがって、加工レートは増加し、 $100 \text{ min}^{-1}$  で  $1385 \text{ nm/h}$  になった (線形一次の近似直線が引ける)。同様な条件で SiC ウエハの Si 面を CMP 加工した場合、加工レートは  $100 \text{ min}^{-1}$  で  $22 \text{ nm/h}$  になった。定盤の回転速度を増加させると、SiC ウエハの両面とも CMP 加工レートは増加することが分かった。

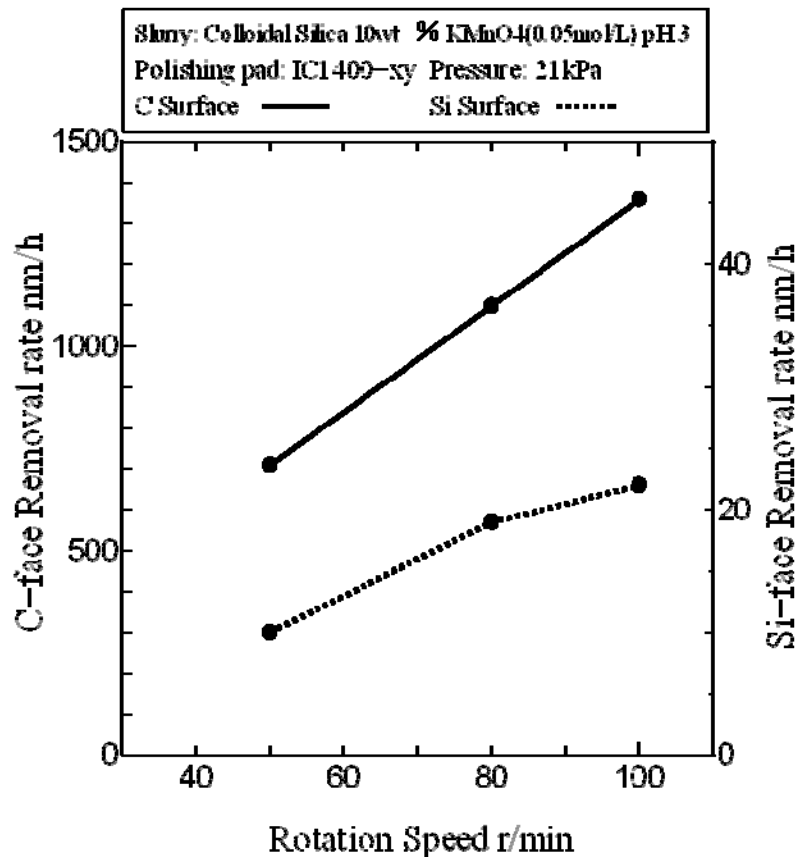


Fig. 3.7 定盤回転速度による加工レートの影響

定盤の回転速度を増加させると、ウエハの表面は研磨パッドとの摩擦速度が増大する、摩擦により生成された熱が化学的な反応を促進したものと考えられる。また、定盤の回転速度の増加に従って、スラリーの中にあるコロイダルシ

リカ砥粒と研磨パッドの表面を通過する機会が増加したことが CMP 研磨を促進した理由の一つと考えられる。

### 3.4.3 スラリーの pH による加工レートへの影響

次に、スラリーの pH によって SiC ウェハ両面（C 面 000-1 面と Si 面 0001 面）への影響が異なることで SiC ウェハの C 面と Si 面を使用して、pH 3、6 と 11 のスラリーで CMP 実験を行った。スラリーと研磨パッドは前述した酸化剤を添加したコロイダルシリカスラリーと IC-1400-xy タイプパッドを使用した。定盤の回転速度は  $50\text{min}^{-1}$  に設定し、常圧 Air 中で研磨を行った。

実験結果を図 3.8 に示す。左縦軸は SiC ウェハ C 面の加工レートを、右縦軸は SiC ウェハ Si 面の加工レートを、横軸はスラリーの pH を表す。C 面の加工レートが Si 面に比べて、どの pH おいても、格段に高くなった。C 面の場合は酸性で加工レートが高くなる。逆に、Si 面の場合は酸性で加工レートが低くなる。

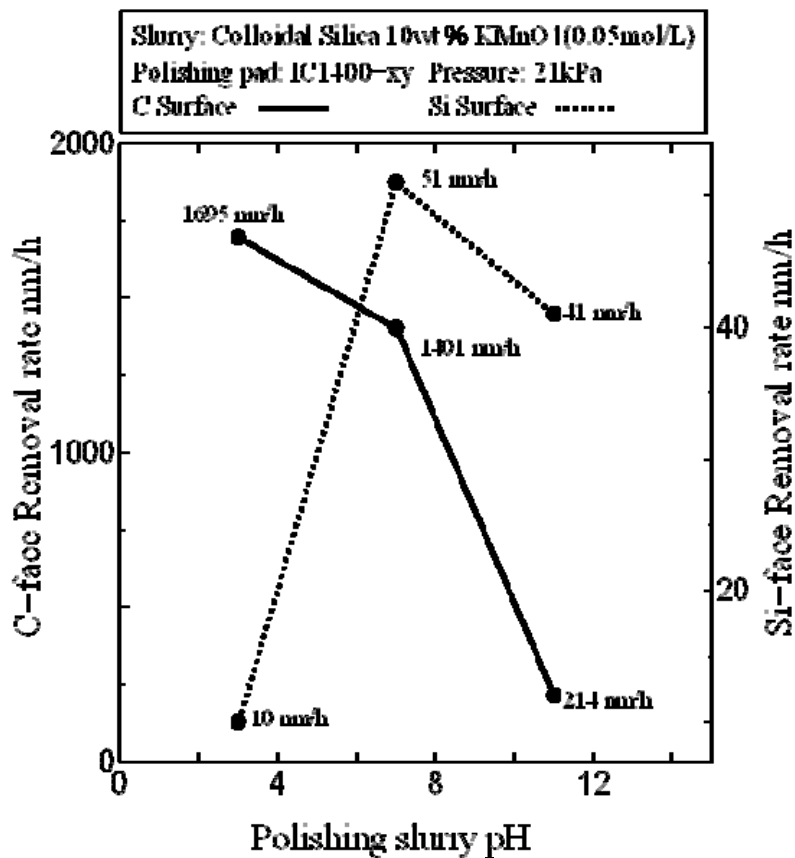


Fig. 3.8 スラリーの pH による加工レートの影響

SiC-CMP 加工中に添加剤  $\text{KMnO}_4$  により C 面においては Si 面に比べ、酸性のスラリー中で酸化能力が強くなり、CMP 加工を促進していると考えられる。

ところが、SiC ウエハの Si 面は中性のスラリー中において加工レートが高いが、酸性とアルカリ性スラリー中では加工レートがともに低い。その原因として、C 面の場合、酸性溶液中で酸化力が強いほど、表面酸化膜が厚く生成し、加工レートが高くなる。Si 面の酸化物は  $\text{SiO}_2$  で、この  $\text{SiO}_2$  が緻密で Si 面を完全に覆って保護膜となるため、深さ方向の酸化が抑制される。そして、この酸化膜は水和反応を経て研磨されるが、酸性溶液中では水和反応が行われにくく、加工レートが低くなると考えられる。

#### 3.4.4 砥粒の濃度の違いによる研磨レートへの影響

スラリー中の砥粒の濃度によって SiC ウエハ両面（C 面 000-1 面と Si 面 0001 面）への影響を調べるため、SiC ウエハの C 面と Si 面をそれぞれ使用して、CMP 実験を行った。

実験結果を図 3.9 に示す。左縦軸は SiC ウエハ C 面の加工レートを、右縦軸は SiC ウエハ Si 面の加工レートを、横軸はスラリーの砥粒濃度を表す。SiC ウエハ C 面の場合砥粒濃度が 0 から 10wt%まで増加するに従って、砥粒による機械的な除去が促進され、加工レートも増加している。10wt%の時加工レートは最大値 555nm/h であった。ところが、砥粒濃度が 10wt%を超えると、砥粒とウエハ表面の接触面積が増大し、摩擦力が減少したことで、加工レートも減少していくと考えられる。

SiC ウエハ Si 面の場合砥粒濃度が 0 の時、加工レートは最大 67nm/h であったが、砥粒濃度の増加に従って、スラリー中の水和反応が促進され、砥粒の表面にも  $\text{SiO}_2$  膜が生成され、SiC 表面との化学反応を抑えたと考えられる。砥粒濃度が 10wt%を超えると、加工レートが上がったことは、砥粒の機械的な除去の効果と考えられる。

この実験結果から、スラリー中の砥粒が CMP 加工中に機械的な除去だけでなく、一定的な化学反応を伴っていることが分かる。そこで、砥粒の化学的作用が CMP 加工に及ぼす影響については、第 5 章で検討する。

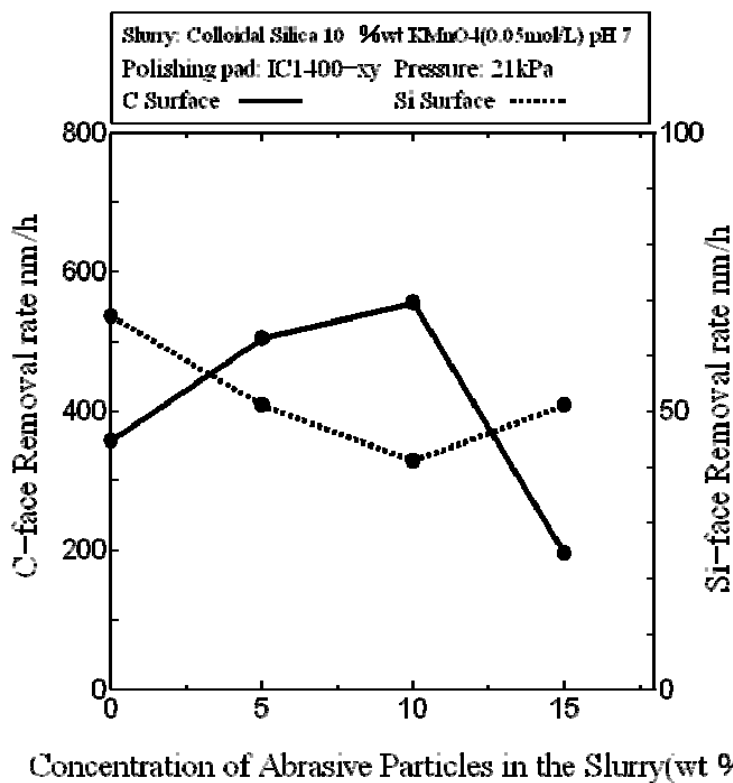


Fig. 3.9 砥粒の濃度の違いによる研磨レートの影響

### 3.4.5 加工雰囲気による研磨レートへの影響

実験条件を表 3.4 に示す. 強酸化剤と加工雰囲気の相乗効果による研磨レートへの影響を調べるため, 密閉型 CMP 装置を用いて, 常圧 Air, 高圧 Air, 高圧 O<sub>2</sub>, 高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気中で, C 面と Si 面それぞれの CMP 実験を行った.



Table 3.4 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウェハ C 面と Si 面 f50mm×t430mm
使用研磨機	密閉型 CMP 装置 (ベルジャー)
定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	90
加工圧力 [kPa]	24
パッド	IC1400-p
加工時間 [min]	30
加工雰囲気	Air0, 300, O <sub>2</sub> 300, N <sub>2</sub> 300kPa
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	10
粒径 [nm]	80
pH	7
添加剤	KMnO <sub>4</sub>
添加剤濃度[mol/L]	0.05

実験結果を図 3.10 及び図 3.11 に示す。縦軸は SiC ウェハの加工レートを、横軸は加工雰囲気を表す。まず、Si 面の加工について、高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気中の加工レートは常圧 Air 中の加工レートと比べて、約 2 倍上昇した。高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub> の場合は加工レートが常圧 Air と比べ、わずかに減少した。

次に C 面の加工について、結果の傾向はほぼコロイダルシリカのみスラリーの加工と同じで、高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気の効果はあまり見られない。高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中の場合、加工レートはいずれも上昇し、高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気の場合、約 1.2 倍増加した。O<sub>2</sub> の量が増加するにつれ、加工レートも増加傾向にあることが分かる。

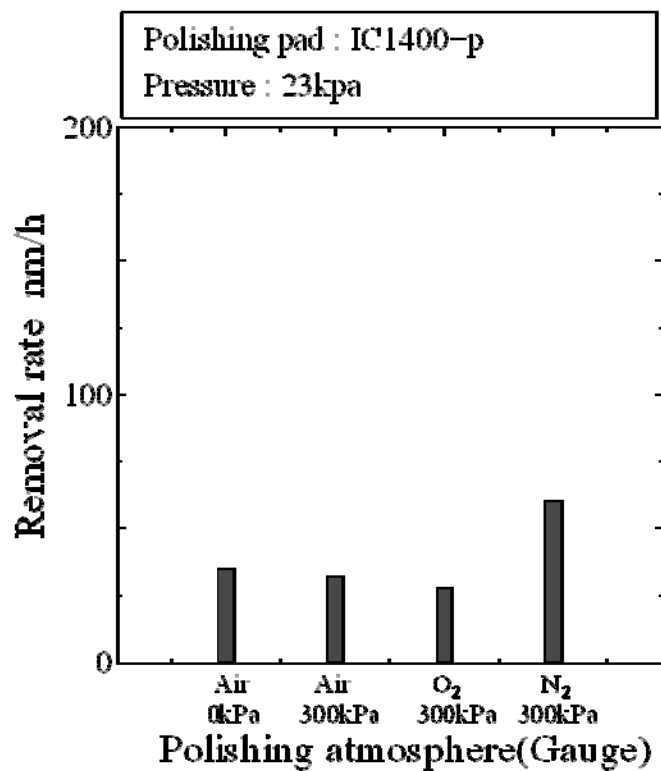


Fig. 3.10 加工雰囲気による研磨レートの影響 (Si面)

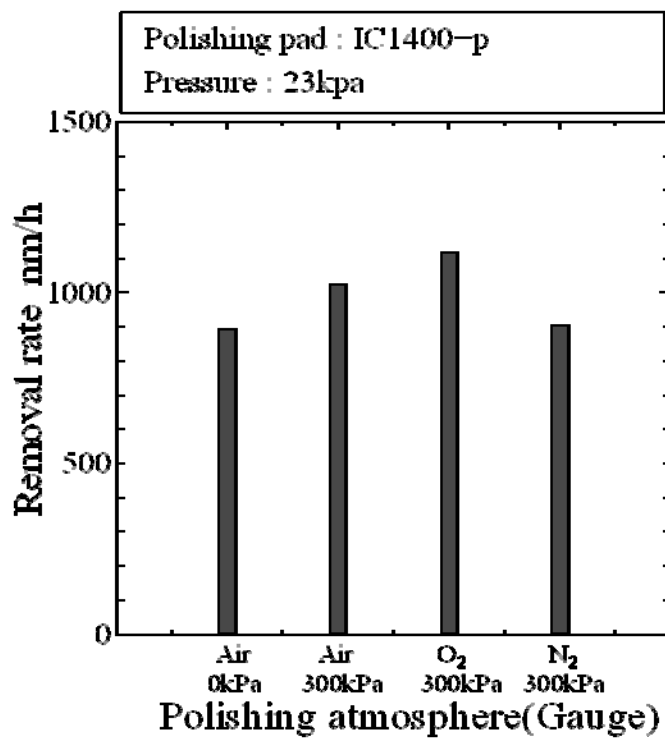


Fig. 3.11 加工雰囲気による研磨レートの影響 (C面)

### 3.4.6 研磨後のウェハの表面粗さ観察

加工前後のウェハ表面の観察には図 3.12 に示す光干渉式非接触表面粗さ測定器 (Veeco 社製 WYKO NT3300) を用い、表面粗さ (Ra) を評価した。この装置の測定原理は図 3.13 に示すような光干渉法を用いて測定している。すなわち白色光源を、試料表面および、リファレンスミラーで反射させ、これらの位相差を検出することで、非接触で広範囲な高さのプロファイルを得ることができる。測定モードとして平滑な表面を測定するのに適した PSI (Phase Shifting Interferometer) モードと、比較的粗い表面や数 mm のステップを測定するのに適した VSI (Vertical Scanning Interferometer) モードを備えている。両モードでの測定範囲と分解能力を表 3.5 に示す。本研究では主に PSI モードを使用した。



光干渉式非接触表面粗さ測定器  
(Veeco 社製 WYKO NT3300)

Fig. 3.12 表面粗さ測定に用いた機器

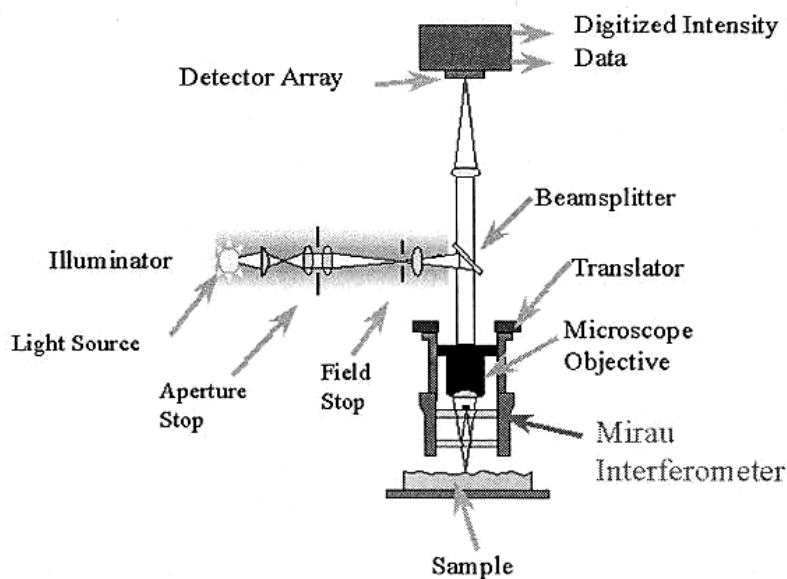


Fig. 3.13 光干渉式非接触表面粗さ測定器の測定原理

Table 3.5 PSI モードと VSI モードの垂直方向分解能と測定範囲

mode	Vertical resolution	Measurement range
PSI	0.3 nm	160 nm
VSI	3 nm	2 mm

観察結果を図 3.14 及び図 3.15 に示す。図 3.14 は SiC ウエハ C 面に対して、中心位置と中心から 12.5mm を離れた三つ位置の 600\*600um 範囲の表面粗さを示している。中心の粗さは Ra 0.73nm, 中心の両側点の粗さは Ra 1.0nm, Ra 0.85nm となり、中心と比べて少し粗いが、平均値として Ra は 0.86nm となり、非常に平坦な表面が得られた。

一方、SiC ウエハの Si 面に対して、ウエハの表面粗さを観察した結果、中心部の表面粗さが Ra 1.42nm であり、中心の両側の表面粗さはそれぞれ、Ra 2.59nm と Ra 2.85nm となり、研磨前に存在していたスクラッチがあまり減少していない。

その原因として、SiC ウエハの C 面は酸化しやすく、加工レートも高く、高品質な表面が得られたものと思われる。Si 面では、pH3 の場合、表面の酸化膜の水和反応が行われにくくなり、加工レートが低くなったため、傷が残ったものと考えられる。

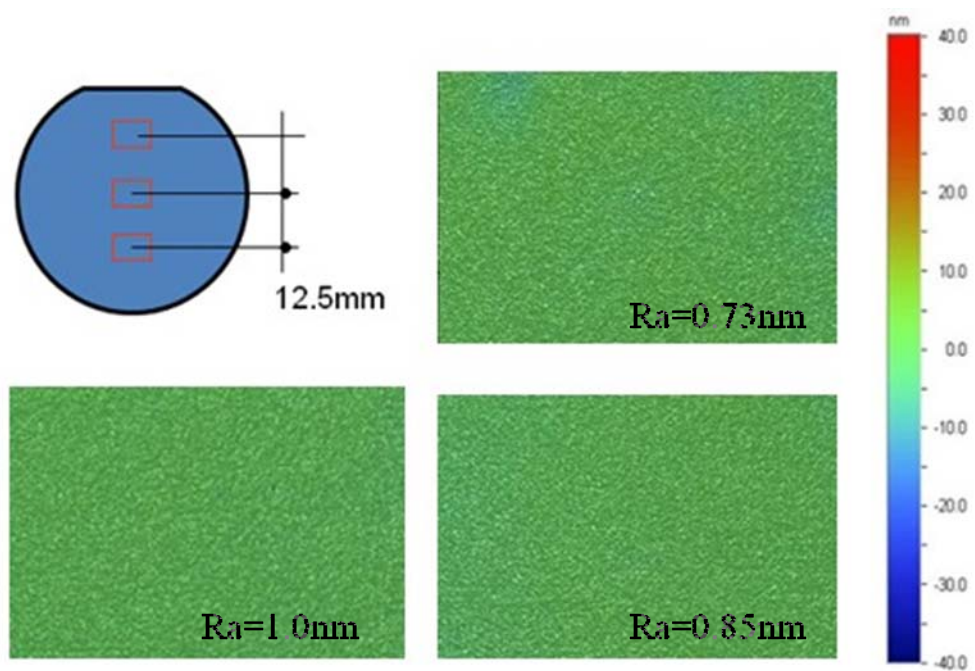


Fig. 3.14 加工後表面の評価 (C)

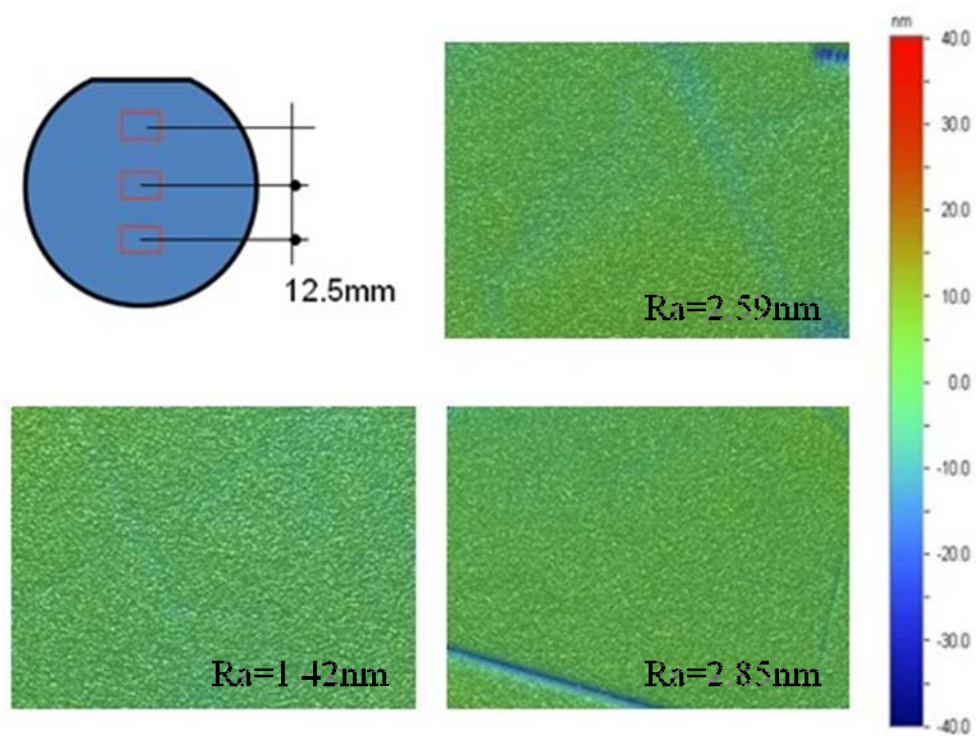


Fig. 3.15 加工後表面の評価 (Si)

### 3.5 SiC 表面状態についての表面分析および考察

CMP 加工中にスラリー（添加剤）が SiC ウェハ表面にどんな化学反応を発生させるかを確かめるため、X 線光電子分光分析装置（株式会社島津製作所社製 ESCA-3400）を用いて、SiC ウェハの表面の元素分析を行った。分析装置の外観写真を図 3.16 に示す。

今回実験の測定対象としては、SiC の Si 面とした。XPS の測定条件における設定項目を表 3.6 に示す。XPS 測定装置は測定チャンバー内に Ar エッチング装置が内包してあるため、試料が外気に触れることなく元素分析とエッチングを行うことが可能となっている。元素分析における測定条件については予備実験を行い決定した。なお、X 線源およびエッチング用のイオン銃の電圧、電流に関しては装置の推奨値とした。



Fig.3.16 XPS 測定装置外観写真

Table 3.6 XPS 測定条件における設定項目

X線源	AlまたはMg (加速電流, 加速電圧) Al K $\alpha$ : 1486.6 eV Mg K $\alpha$ : 1253.6 eV
走査条件	走査時間, 走査回数
イオン銃	加速電流, 加速電圧

### 3.5.1 スラリーの違いによる表面状態の変化について

まず、コロイダルシリカスラリーに SiC ウエハを 24 時間浸漬した後の元素分析結果を図 3.17 に示す。SiC の測定に関しては Si 面の Si 2p, C 1s, O 1s, について元素分析を行った。基準であるコロイダルシリカスラリーに浸漬させた SiC チップの場合では, Si 2p においては 100.5 eV 付近にピークが存在している。エッチング時間の経過とともに若干ピークが低エネルギー側へと移動しているが, 明確な変化ではない。

同様に C 1s においてピークは 283 eV 付近に存在しているが, エッチング時間の経過による変化はほとんどない。O 1s においては初め 529~534 eV 広い範囲にかけてピークが存在している。特に 532 eV 付近に突出したピークが確認できる。そのピークはエッチング時間の経過とともに減少しており, エッチング 30 s 程度で小さくなっており付近のピークと同程度になっていることがわかる。その後, O 1s におけるピークの減少はわずかつしか確認できないことから, コロイダルシリカスラリーにおける反応層はエッチング時間 30 s 程度まで存在すると考えられる。

今回使用した装置は, SiO<sub>2</sub> 膜のエッチングレートが 4 nm/min 程度で, このことからコロイダルシリカスラリーでは SiC の表面における化学変化は 2 nm 程度の領域と考えられ, 非常にわずかでありごく表層部においてのみ酸化が起きていると考えられる。

Table 3.7 SiC と SiO<sub>2</sub> の結合エネルギー

	結合エネルギー eV
SiC	Si 2p : 99.85~100.80 C 1s : 281.26~283.80
SiO <sub>2</sub>	Si 2p : 102.00~104.10 O 1s : 532.10~534.30

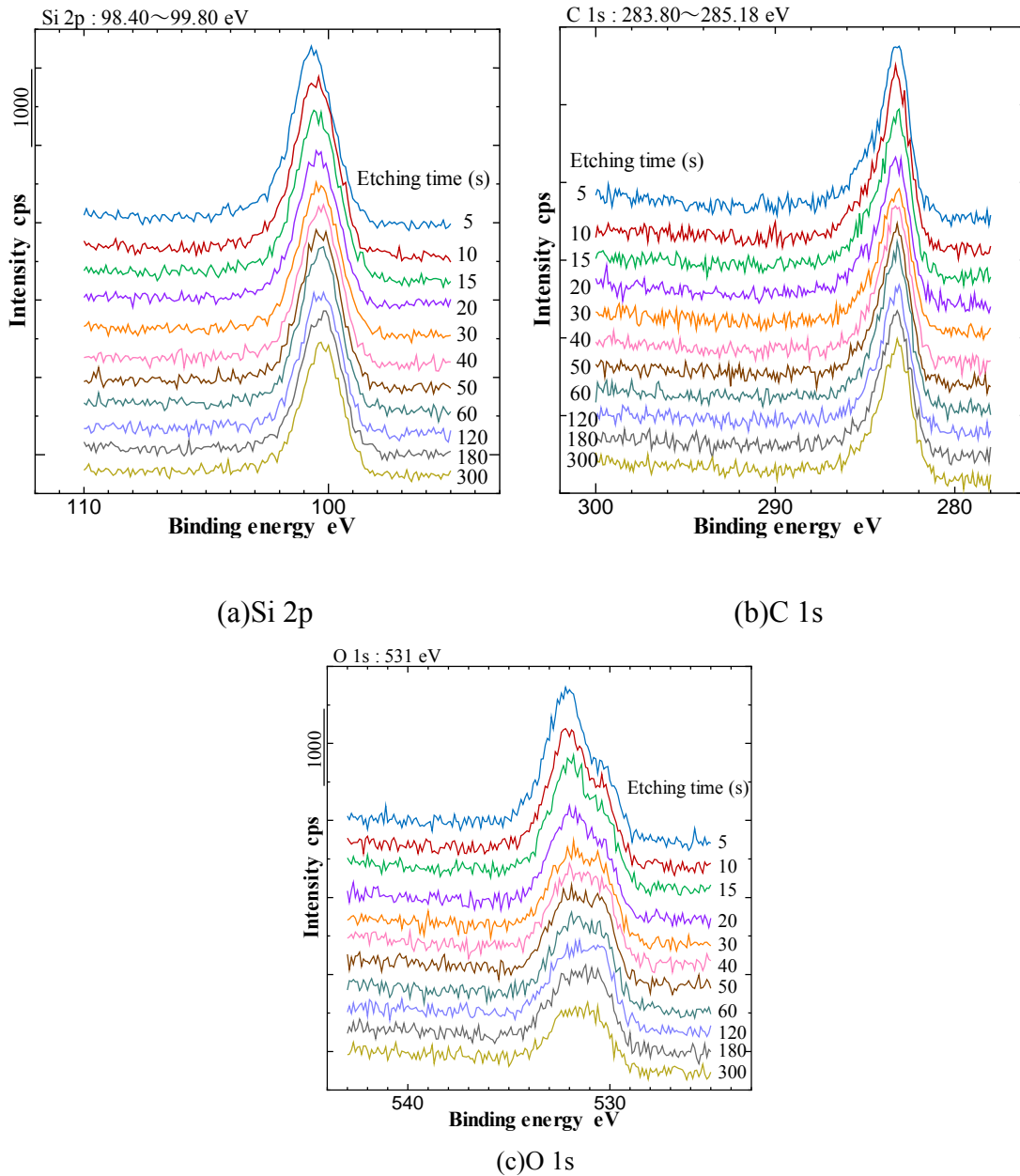


Fig.3.17 コロイダルシリカスラリーに24時間浸漬した SiC チップの元素分析

ここで、SiO<sub>2</sub>膜（熱酸化膜）について元素分析を行った結果を図 3.18 に示す。SiO<sub>2</sub>膜については Si 2p および O 1s について観察を行った。Si 2p の場合は初め 105 eV 付近にピークが存在しており、エッチング時間の経過とともに低エネルギー側へとシフトしている。コロイダルシリカスラリーに浸漬した SiC チップにおいては、Si 2p のピークは 100.5 eV 付近に存在していることから、コロイダ



ルシリカスラリーに浸漬した SiC チップと SiO<sub>2</sub> 膜における Si は異なる化学結合を形成していると考えられる。

O 1s については初め 535 eV 付近に存在しており、エッチング時間の経過とともに低エネルギー側へとシフトしている。コロイダルシリカスラリーに浸漬した SiC チップにおいては、O 1s のピークは 532 eV 付近に突出したピークが存在していることから、SiC チップと SiO<sub>2</sub> 膜における O は異なる化学結合を形成していると考えられる (表 3.7 参照[12][13])。以上のことからコロイダルシリカスラリーに浸漬した SiC チップの表面では化学反応に O が関与はしているが、SiO<sub>2</sub> が形成させているのではないと考えられる。

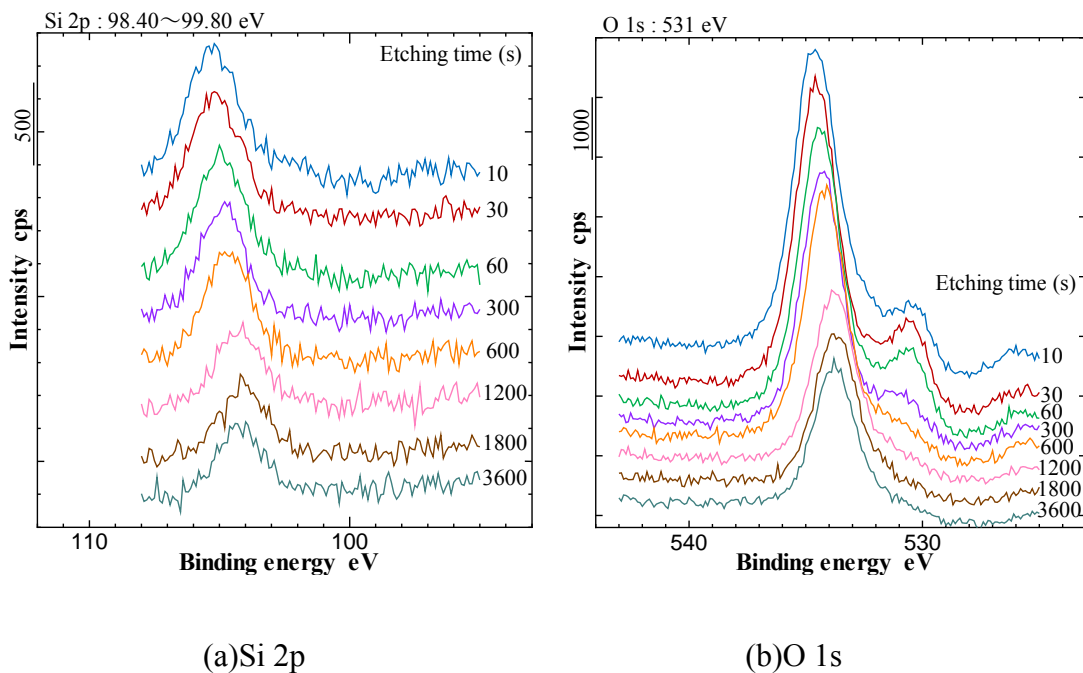
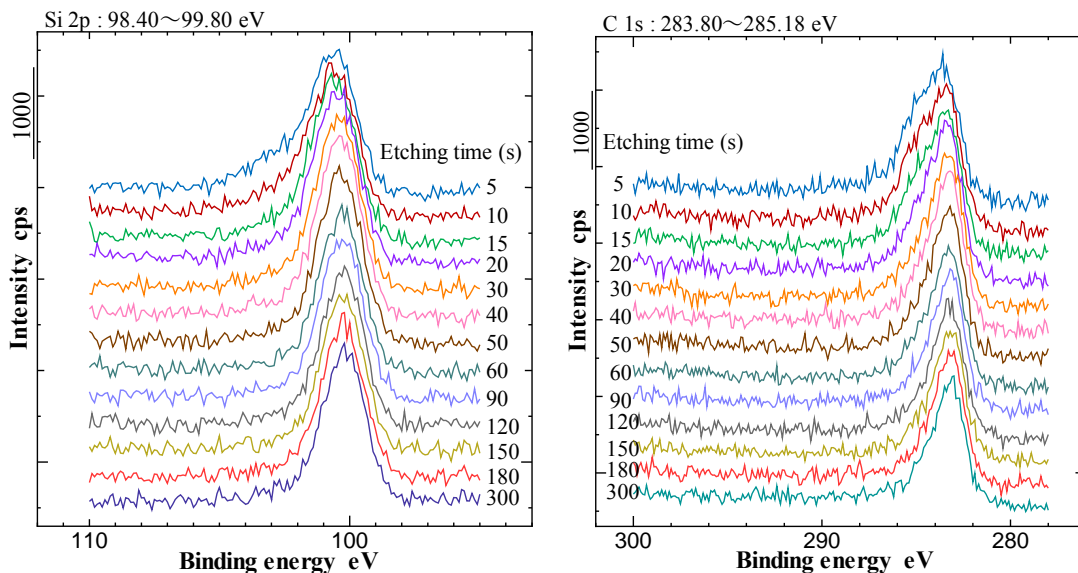


Fig.3.18 SiO<sub>2</sub> 膜の元素分析結果

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加したスラリーに 24 時間浸漬した SiC チップの元素分析結果を図 3.19 に示す。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加したスラリーに浸漬させた SiC チップにおいては、Si 2p, O 1s の結合エネルギーのピーク変化はコロイダルシリカスラリーのみの場合と同様の傾向を示している。O 1s におけるエッチングに関しては、コロイダルシリカスラリーのみの場合と同様に 532 eV 付近で突出したピークが確認できる[14]。

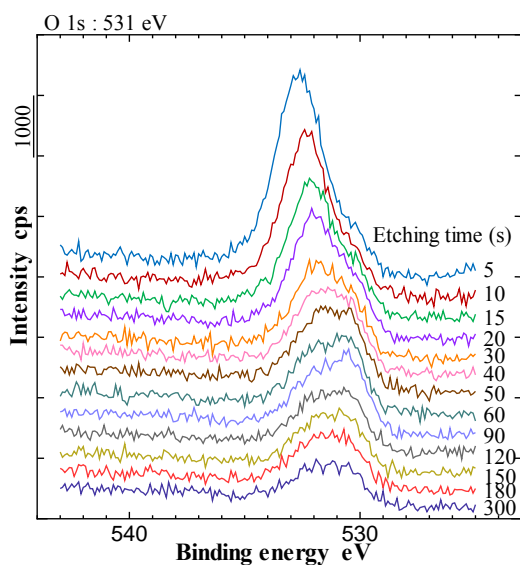
また、エッチング時間に関しては、コロイダルシリカスラリーのみの場合では突出したピークがエッチング経過 30 s 程度で減少していたが、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した場合にはエッチング経過 60 s 程度まで存在していることから、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した場合における結合エネルギーのピークのシフトはコロイダルシリカスラリー

のみの場合と同様のものであるが、反応層についてはより厚く形成されていると考えられる。



(a) Si 2p

(b) C 1s



(c) O 1s

Fig.3.19 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加したスラリーに24時間浸漬した SiC チップの元素分析

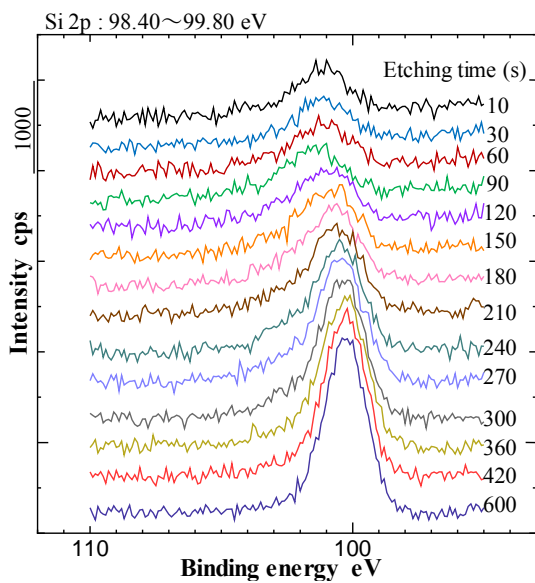
KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに 24 時間浸漬した SiC チップの元素分析結果を図 3.20 に示す。なお、KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに関しては追加で Mn2p に関しても測定を行った。KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに浸漬させた SiC チップにおいては Si 2p, C 1s, O 1s においてコロイダルシリカスラリーや H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した場合とは異なるピークの変化傾向が確認できる。

Si 2p においてピークは 101 eV 付近にて検出されており、エッチング時間 150 s 頃から徐々に 100 eV 付近に強く現れてくる。C 1s でも同様に、初め 285 eV 付近にてピークが検出され、エッチング時間 150 s 頃から徐々に 283 eV 付近に強く現れてくる。

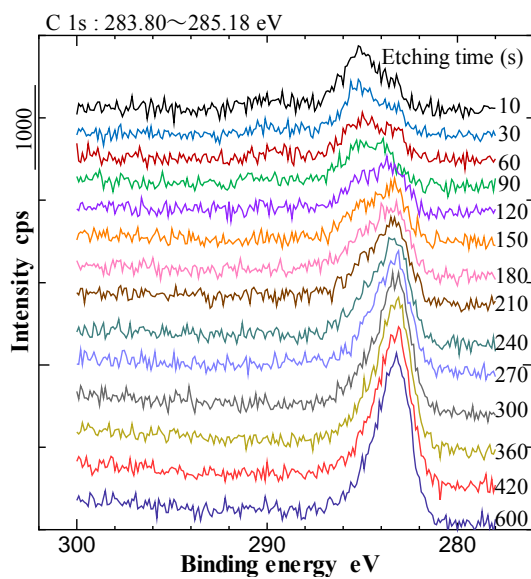
O 1s については初め 530 eV 付近にて強いピークが確認できた。エッチング時間の経過とともにピークが 532 eV へとシフトし、360 s 程度で消失している。Si 2p, C 1s においても 360 s 付近にて変化が安定している。

さらに、Mn 2p についても初め 642 eV および 654 eV 付近にピークが確認できるが、エッチング時間の経過とともに減少しており、360 s 程度でピークが消失していることが分かる。以上の点からコロイダルシリカスラリーのみの場合と KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーの場合とでは SiC の表面における化学反応が異なっており、反応層が深く形成されていることが確認できる。このことは、過去の研究において確認されている KMnO<sub>4</sub> を添加することでの SiC の CMP における加工レートの向上に関与していると考えられる。

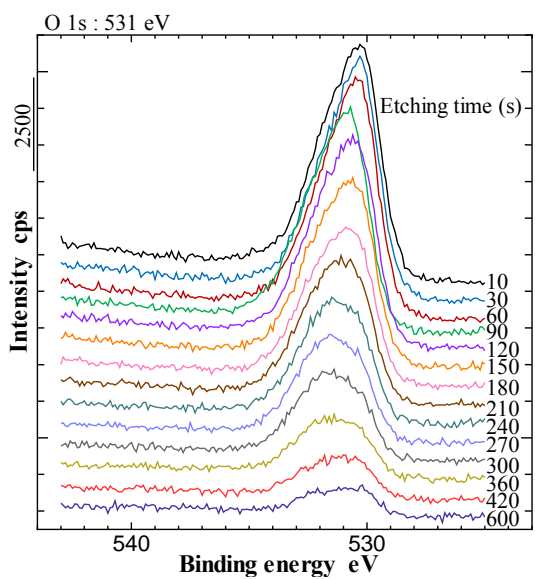
また、この結果から、KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに浸漬した SiC チップにおいて Mn は KMnO<sub>4</sub> に由来する表面付着物ではなく、SiC チップとの反応物と考えられる。



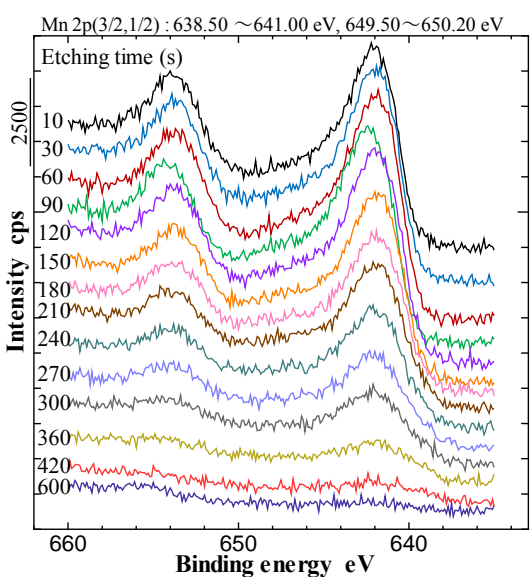
(a) Si 2p



(b) C 1s



(c) O 1s



(d) Mn 2p

Fig.3.20 KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに  
24 時間浸漬した SiC チップの元素分析

### 3.5.2 浸漬時間の違いによる表面状態の変化について

KMnO<sub>4</sub>は強力な酸化剤と考えられており、今回の条件においてもコロイダルシリカスラリーのみやH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を添加した場合と比較して強い反応が確認できた。そこで、KMnO<sub>4</sub>の酸化力の強さが反応速度に関係しているのか反応する深さに関係しているのか、またどのような反応の経過をしているのかを調査するため、KMnO<sub>4</sub>を添加したスラリーを用いて浸漬時間を12時間、1時間、5分間の3種類について実験を行って、表面状態がどのように変化するかを調査した。

KMnO<sub>4</sub>を添加したスラリーに12時間浸漬させたSiCチップの元素分析結果を図3.21に示す。Si 2pにおいては101 eV付近に小さいピークが確認できる。エッチング時間の経過とともに100 eV付近へとシフトしている。O 1sについても同様に285 eV付近に小さいピークが確認でき、エッチング時間の経過とともに283 eV付近へとシフトしている。

一方、O 1sについては初め530 eV付近にピークが存在するが、エッチング時間の経過とともに532 eV付近へとピークが減少しながらシフトしている。Mn 2pについても初め642 eVおよび654 eV付近にピークが存在しているが、エッチング時間の経過とともにピークが減少しており、エッチング時間300 sでほとんど消失している。

このように今回測定したすべての元素についてKMnO<sub>4</sub>を添加したスラリーに24時間浸漬させたSiCチップと同様の傾向が確認できる。このことから、KMnO<sub>4</sub>を添加したスラリーへの浸漬によるSiC表面での化学変化は、浸漬12時間の時点で完了していると考えられる。

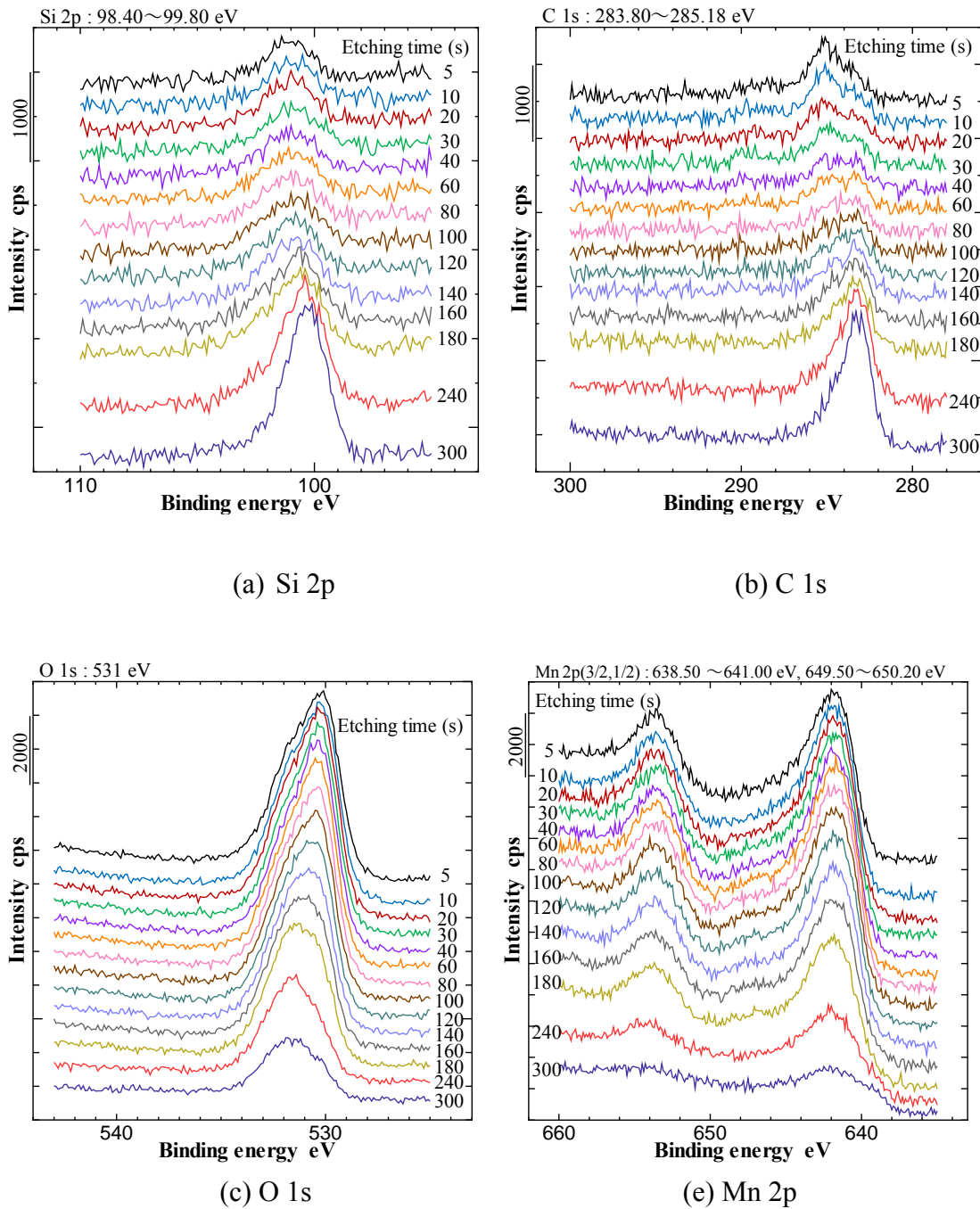


Fig.3.21  $\text{KMnO}_4$  を添加したスラリーに  
12 時間浸漬させた SiC チップの元素分析

$\text{KMnO}_4$  を添加したスラリーに 1 時間浸漬させた SiC チップ元素分析の結果を 図 3.22 示す. Si 2p においては 101 eV 付近に小さいピークが存在するが, エッチング時間の経過とともに 100 eV 付近にピークがシフトしていることが確認できる. C 1s においては 285 eV 付近にピークが存在するが, エッチング時間の経過とともに 283 eV 付近にピークがシフトしていることが確認できる.

Si 2p と C 1s のピークシフトに関しては浸漬時間 24 時間および浸漬時間 12 時間で確認された同じ傾向が確認できる. O 1s については最初に 529~535 eV にかけて広いピークが確認できる. エッチング時間の経過とともに全体的にピークが減少しているが, 特に 530 eV 付近に関してはエッチング時間 30 s 程度で消失していることが分かった.

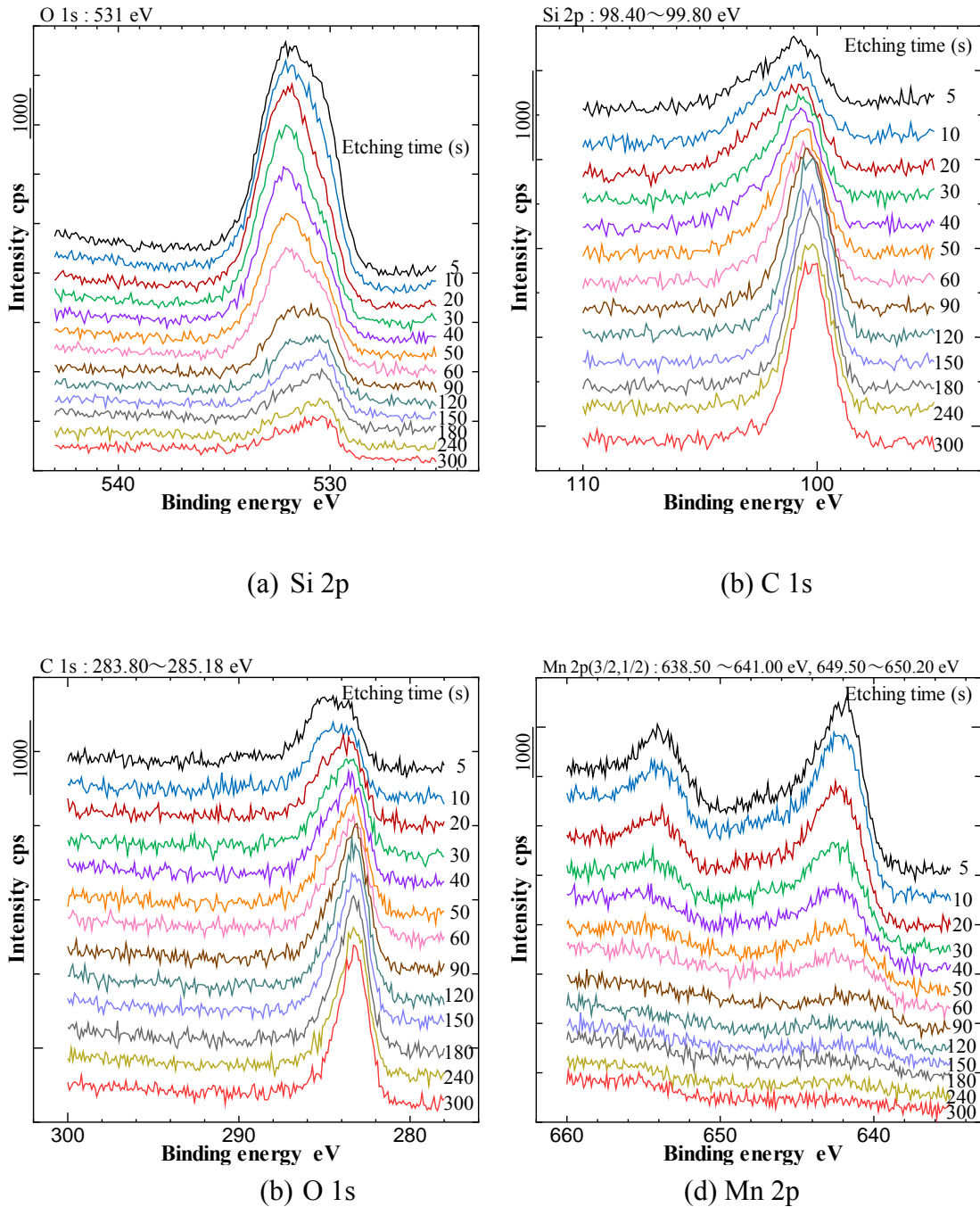


Fig.3.22 KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに 1 時間浸漬した SiC チップの元素分析

Mn 2p については、最初に 642 eV および 654 eV 付近にピークが存在しているが、エッチング時間 60 s 程度でピークが消失していることが確認できる。O 1s および Mn 2p の分析結果から、浸漬時間 1 時間では SiC 表面における反応がまだ完結していないと考えられる。

KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに 5 分間浸漬させた SiC チップの元素分析結果を図 3.23 に示す。これまでの KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに浸漬した SiC チップで確認された異なる傾向が見受けられる。まず、Si 2p については初め 100.5 eV 付近にピークが存在し、エッチング時間の経過によるピークの変動はほとんど見受けられない。C 1s についても同様に 283 eV 付近にピークが存在し、エッチング時間の経過によるピークの変動は見受けられない。これまでの条件において KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーへ長時間浸漬した SiC チップにおいては、Si 2p および C 1s では初め小さなピークしか確認できず、エッチング時間の経過とともにピークが出現した。一方、今回の KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに 5 分間浸漬させた SiC チップにおいては、Si 2p および C 1s のピークの変動はコロイダルシリカスラリーに浸漬させた SiC チップにおいて確認された傾向に類似している。

O 1s のピークについても同様で、532 eV 付近に突出したピークが存在し、エッチング時間の経過とともに減少しエッチング時間 60 s 程度で消失している。このような傾向はコロイダルシリカスラリーに浸漬させた SiC チップにおいて確認された傾向と同様のものである。

さらに、今回の KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに 5 分間浸漬させた SiC チップにおいては Mn 2p が全く検出されていないことから、確認されたピークの変化に Mn は関与してはいるものの、Mn に由来する反応生成物は存在しないと考えられる。このことから、KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに浸漬した SiC チップの表面における反応はコロイダルシリカスラリーに浸漬させた SiC チップと同様の反応が起きていると考えられる。加えて、KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに 1 時間浸漬した SiC チップにおいて Mn 2p が検出されており、O 1s において異なる変化が確認できたことから、KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーに長時間浸漬することにより SiC チップの表層部分において Mn に由来する反応生成物が生じていると考えられる。



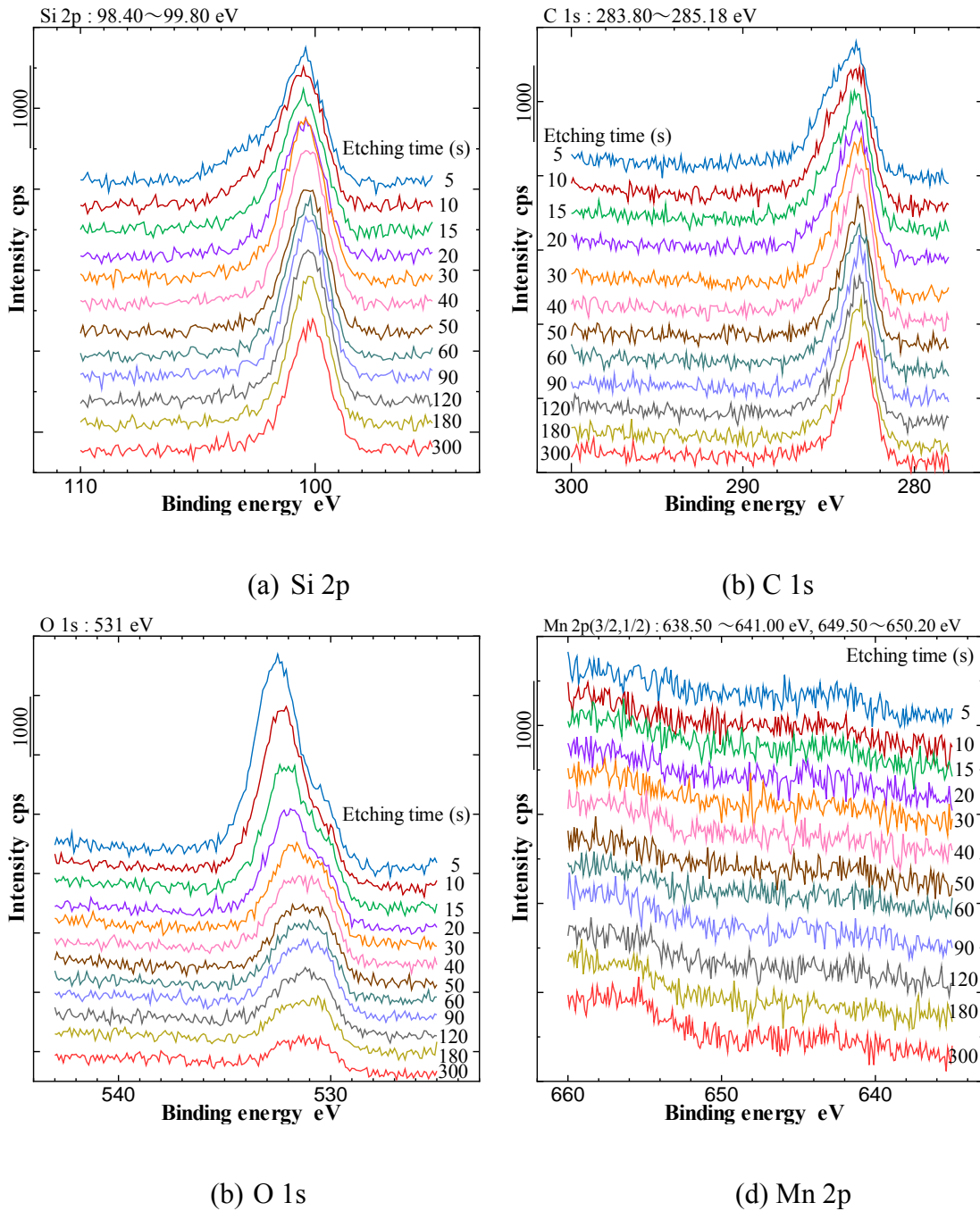


Fig.3.23  $\text{KMnO}_4$  を添加したスラリーに5分間浸漬した SiC チップの元素分析

また、O 1sにおいてピークが消失するのにエッチングで 60 s を要していることから、 $\text{KMnO}_4$  を添加することにより短時間でも反応が生じていると考えられる。すなわち、 $\text{KMnO}_4$  を添加することは反応速度、深さ方向への反応の進行度のどちらともにも影響があると考えられる。以上の結果から、スラリーへの短時間の浸漬でも化学反応がある程度起きていることが確認できた。

### 3.6 酸化剤を添加したスラリーの SiC-CMP 加工メカニズム

4H-SiC ウェハの原子構造の一部を図 3.24 に示す。この図から見ると、SiC 単結晶は非常に安定な網状六方体構造である。4H-SiC ウェハでは、上部が SiC ウェハの C 面で、多くの C 結合が存在している。同じく下部は Si 面であり、多くの Si 結合が存在している。

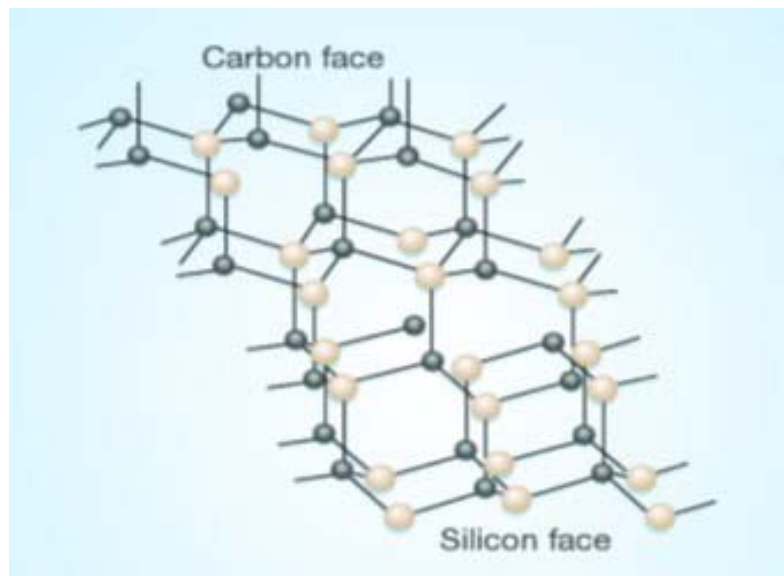


Fig.3.24 4H-SiC ウェハの原子構造

本章の実験より、SiC ウェハに対する酸化剤を添加した加工特性を解明した。SiC-CMP 加工を行う際に、SiC ウェハ C 面の C 結合はスラリー中の酸化剤により酸化され、C-O または C=O を生成する。図 3.25 にこのモデルを示す。この結果 Si-C 間のエネルギーが弱体化し、研磨パッドと砥粒による機械的な作用で酸化した部分を削り、新しい面が露出する。この表面酸化と酸化膜除去を繰り返し、CMP 研磨が進行していくと考えられる。

一方、SiC ウェハ Si 面の Si 結合は同じく強酸化剤を添加したスラリー中の酸素原子と結合し Si-O を生成する。図 3.26 にこのモデルを示す。Si 面の酸化により緻密な SiO<sub>2</sub> 膜が生成され、SiC 表面を完全に覆って保護膜となるため、酸化の継続が抑制され、深さ方向の酸化が抑制されると考えられる。

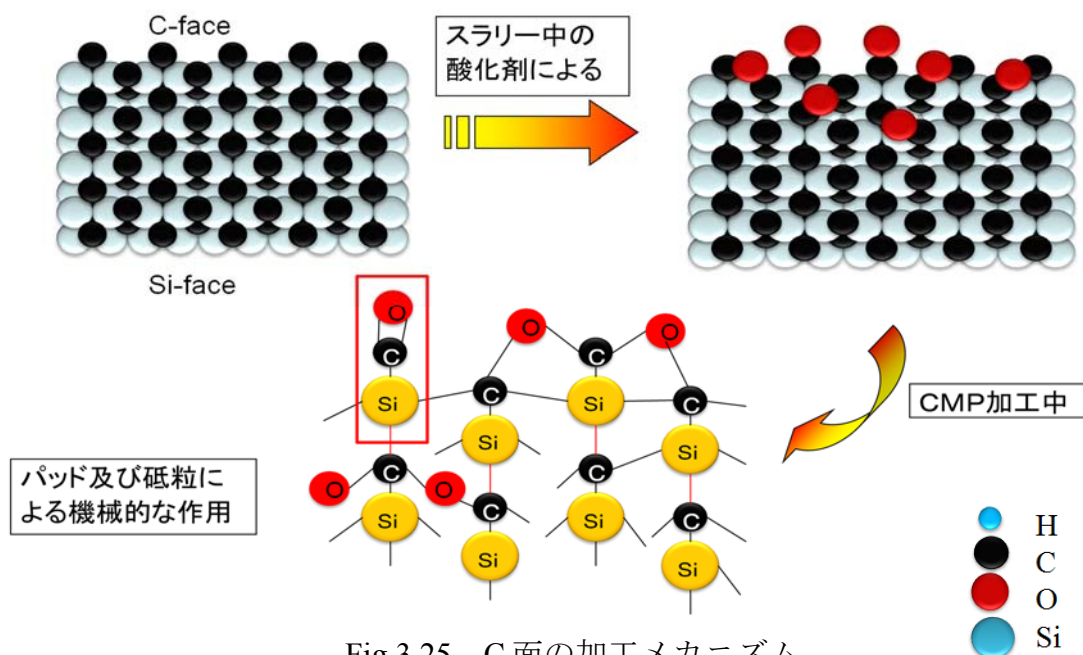


Fig.3.25 C面の加工メカニズム

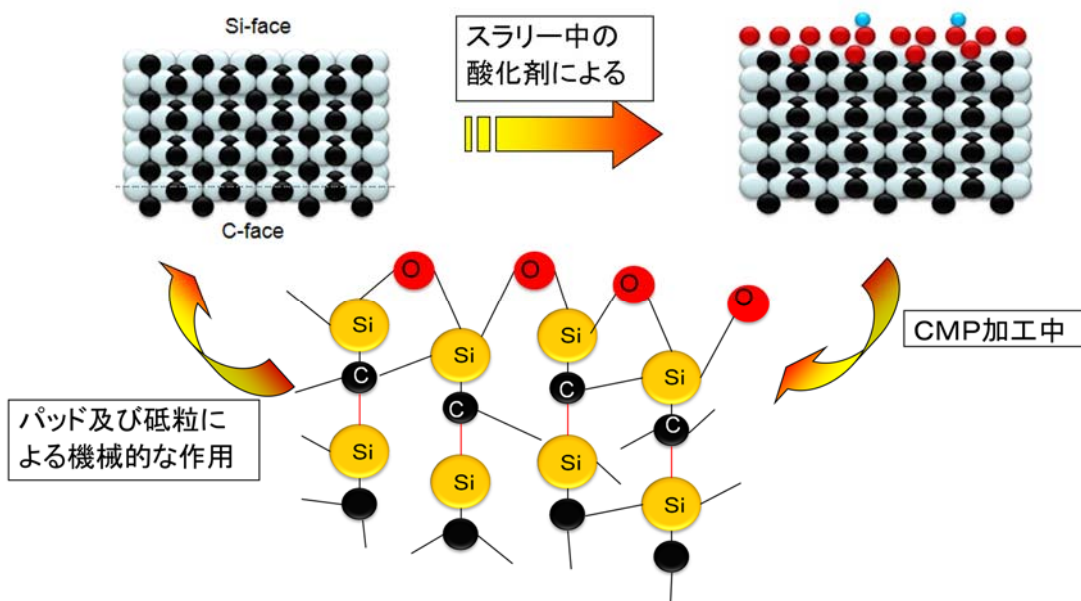


Fig.3.26 Si面の加工メカニズム

### 3.7 結言

加工部周囲の雰囲気や添加剤による援用効果を取り入れることで SiC-CMP の高能率化を図った。その結果、得られた成果・問題点を以下に示す。

- (1) 4H-SiC の基本的加工特性を把握した。定盤回転速度および加工圧力が SiC-CMP に一定の促進作用がある。
- (2)  $\text{KMnO}_4$  を添加した場合、C 面の加工レートが Si 面に比べて、どの pH においても、格段に高くなった。C 面の場合、酸性溶液中で酸化力が強いほど、表面酸化膜が厚く生成し、加工レートが高くなる。Si 面の酸化物は  $\text{SiO}_2$  で、この  $\text{SiO}_2$  が緻密で Si 面を完全に覆って保護膜となるため、深さ方向の酸化が抑制される。そして、この酸化膜は水和反応を経て研磨されるが、酸性溶液中では水和反応が行われにくく、加工レートが低くなると考えられる。
- (3) 酸化剤を添加したスラリーの SiC-CMP 加工メカニズムを判明した。SiC ウェハ C 面の C 結合は強酸化剤を添加したスラリー中で酸素イオンと結合し C-O または C=O の層を深く生成し、研磨パッドと砥粒による機械的な研磨により、酸化した部分が削られる。SiC ウェハの Si 面の場合、Si 結合は同じく強酸化剤を添加したスラリー中で Si 面に酸化膜を生成するが、薄い厚さに留まる。その結果、C 面に比べ研磨レートは極端に低くなる。

## 参考文献

- (1) 松波弘之；半導体 SiC 技術と応用，2003 年 3 月日刊工業新聞社発行
- (2) 荒井和雄，吉田貞史；SiC 素子の基礎と応用，平成 15 年 3 月オーム社発行
- (3) 平成 15 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構委託業務調査研究報告書；SiC 半導体/デバイス事業化・普及戦略に係わる調査研究，平成 16 年 3 月財団法人新機能素子研究開発協会
- (4) Hong-Shi Kuo, Wen-Ta Tsai; Effect of Applied Potential on the Chemical Mechanical Polishing of Aluminum in Phosphoric Acid Base Slurry, Journal of The Electrochemical Society, 147 (6) 2136-2142 (2000).
- (5) V.D.Heydemann, et al.: Chemi-Mechanical Polishing of On-Axis Semi-Insulating SiC Substrates, Materials Science Forum Vols.457-460 (2004) pp.805-808
- (6) H. S. Lee, D. I. Kim, J. H. An, H. J. Lee, K. H. Kim, H. Jeong; Hybrid polishing mechanism of single crystal SiC using mixed abrasive slurry (MAS), CIRP Annals – Manufacturing Technology (2010)
- (7) Xiu-Fang Chen, et al; Anisotropy of chemical mechanical polishing in silicon carbide substrates, Materials Science and Engineering B, 142 (2007), pp. 28-30
- (8) 佐藤貴幸；半導体 SiC 単結晶材料の開発動向（SiC 結晶成長技術の現状と課題・動向），光技術コンタクト，Vol. 44, No.12 (2006), pp.684-692
- (9) 佐藤誠，山口幸男；砥粒内包工具による SiC 単結晶の研磨の試み，セラミックス基盤工学研究センター年報(2007), Vol.7, pp. 49-53
- (10) 耐火物 47 号「実践的耐火物講座」1995 年（40~53 号）
- (11) Xiu-Fang Chen, et al.: Anisotropy of chemical mechanical polishing in silicon carbide substrates, Materials Science and Engineering B, 142 (2007), pp. 28-30
- (12) NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, Version 4.1 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, 2012); <http://srdata.nist.gov/xps/>
- (13) Heyong He, Klaus Alberti, Terry L. Barr and Jacek Klinowski: ESCA Studies of Aluminophosphate Molecular Sieves, The Journal of Physical Chemistry(1993), 97(51), pp.13703-13707
- (14) Keita YAGI, et al.: Defect-Free Planarization of 4H-SiC(0001) Substrate Using Reference Plate, Japanese Journal of Applied Physics(2008), 47(1), pp.104-107

## 第4章 高能率を目指した SiC の両面加工

### 4.1 緒言

前章の実験で SiC の加工特性を調べた。加工雰囲気の変更および強酸化剤の使用により、SiC の両面ともに加工促進作用を確認した。本章では、高平坦化、高能率化及び低コスト化を目指した SiC-CMP 加工を実現するため、開発された密閉型両面同時 CMP 装置を用いて、加工雰囲気及び強酸化剤が SiC 両面 CMP 加工に及ぼす影響を調査した[1][2][3]。

本章の実験では、まず、コロイダルシリカのみをスラリーを使用して、SiC 両面 CMP の加工雰囲気の影響を調査した。その後、加工雰囲気と強酸化剤の相乗効果を調査した。

### 4.2 加工雰囲気が加工レートに及ぼす影響

#### 4.2.1 実験条件

実験条件を表 4.1 に示す。パッドには IC1400-p 溝タイプを、スラリーには COMPOL-80 で用いた。定盤回転速度は上下とも  $100\text{min}^{-1}$  に設定した。三種類のガス (Air, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>) の常圧と高圧雰囲気中で実験を行った。加工時間は電子天秤の最小分解能による測定精度と実験効率の双方の観点から考慮して 30min とした。

また、ここで言う常圧、高圧ガス雰囲気は、一度密閉チャンバー内の空気を排除し、 $-70\text{kPa}$  の真空にした後、ガスを密閉チャンバーに導入し、圧力を元の大気圧まで戻すか、さらに高圧にする。以下の実験では圧力はゲージ圧で表示しており、1 大気圧を  $0\text{kPa}$  として表示している。

Table 4.1 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウエハ {0001} φ50mm×t430μm
使用研磨機	DDP-X (両面ベルジャー)
小円揺動速度 [min <sup>-1</sup> ], 半径 [mm]	15, 15
上/下定盤回転速度 [min <sup>-1</sup> ]	100/100
パッド	IC1400-p
加工圧力 [kPa]	21
加工時間 [min]	30
加工雰囲気 [kPa] Gauge pressure	Air 0, Air 500, O <sub>2</sub> 500, N <sub>2</sub> 500, Ar 500, 真空-70
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	10
粒径 [nm]	77
pH	11

#### 4.2.2 実験結果・考察

まず, Air, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 三種のガスの常圧雰囲気中での実験結果を図 4.1 に示す. 縦軸は加工レートを, 横軸は加工ガス雰囲気を表している. この図より O<sub>2</sub> ガス雰囲気中の加工レートが一番低いことが分かる.

SiC 両面 CMP ではシリコンの CMP と異なり, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ガスとも加工に促進効果が見られていない. その原因としては以下の三点のいずれかが考えられる.

- ①SiC は非常に安定であるから, 加工雰囲気中の気体との反応が起こらない.
- ②O<sub>2</sub> ガスによるスラリー中の DO 濃度の増加が, SiC ウエハ表面 Si 原子との反応を促進し, SiO<sub>2</sub> 膜を生成するが, 緻密な酸化膜のため, 深さ方向の酸化が抑えられる.
- ③加工雰囲気中の酸素以外の気体成分も SiC 加工に影響する.

ところが, 同じ条件下で, もし雰囲気の影響がなければ, 加工レートはほぼ同じはずだが, 実験結果から見ると, 異なるガス種の加工レートが異なっており, ガス種の影響があると考えられ, ①は原因とならないことが分かる.

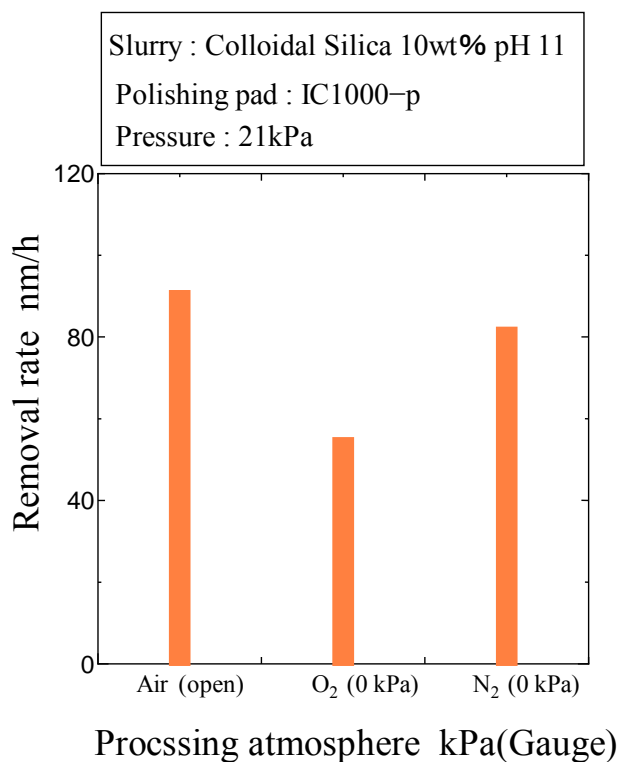


Fig.4.1 SiC-CMP における加工雰囲気と加工レートの関係

スラリー中の DO 濃度の影響を調べるため、同じ条件下で真空および高圧雰囲気中で実験を行った。実験結果を図 4.2 に示す。高圧雰囲気中の加工レートが常圧大気と比べ、いずれも低くなっていた。高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気中の加工レートはほぼ真空中の加工レートと同じであり、高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中の加工レートは真空中の加工レートより低い。また、高圧雰囲気中の加工レートを見ると、高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気中の加工レートがもっとも高い。以上の結果から、N<sub>2</sub> ガスは CMP 加工への影響が少ない。O<sub>2</sub> ガスの場合、溶存酸素の量が増えると CMP 加工に一定の抑制作用があると考えられる。このことから、②番は高圧雰囲気中での加工レート減少の原因と考えられる。



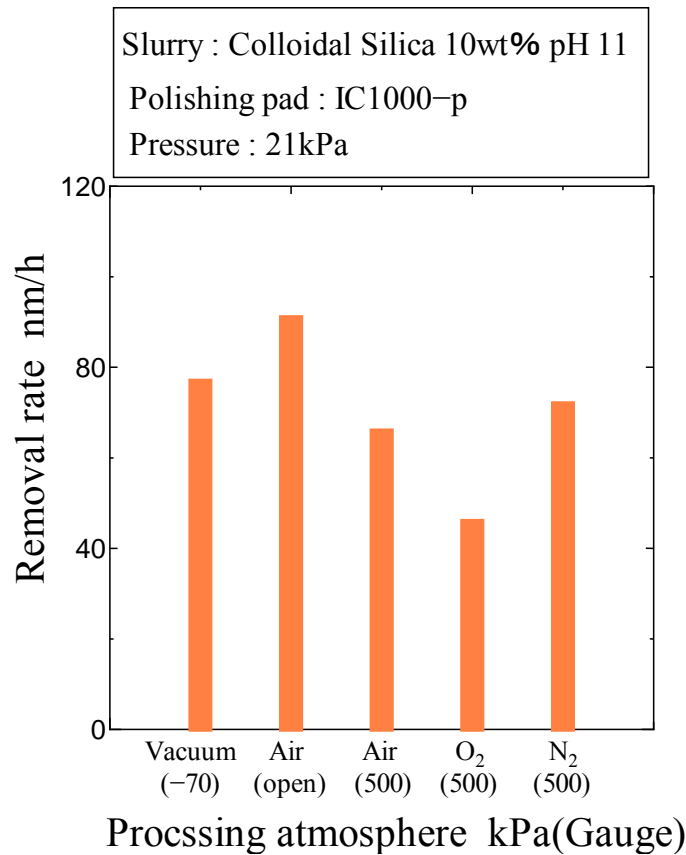


Fig. 4.2 SiC-CMP における高圧雰囲気と加工レートの関係

一方、高圧 Air 雰囲気中の加工レートが常圧の時と比べ減少した。この理由は加圧により容器中の O<sub>2</sub> ガスの量が増え、生成した酸化膜が保護膜となって、加工を抑制したと考えられる。また、高圧 O<sub>2</sub>、高圧 Air、高圧 N<sub>2</sub> の順に加工レートが増加する。この結果から、O<sub>2</sub> の分圧、いわゆる、填充気体中の O<sub>2</sub> ガスの比率が、加工レートに大きな影響を与えることが考えられる[1]。

それを解明するため、ベルジャーチャンバーに填充する気体の N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> 成分比率を調整して、実験を行った。ここで Air は N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> が 4 : 1 の混合比率気体となる。

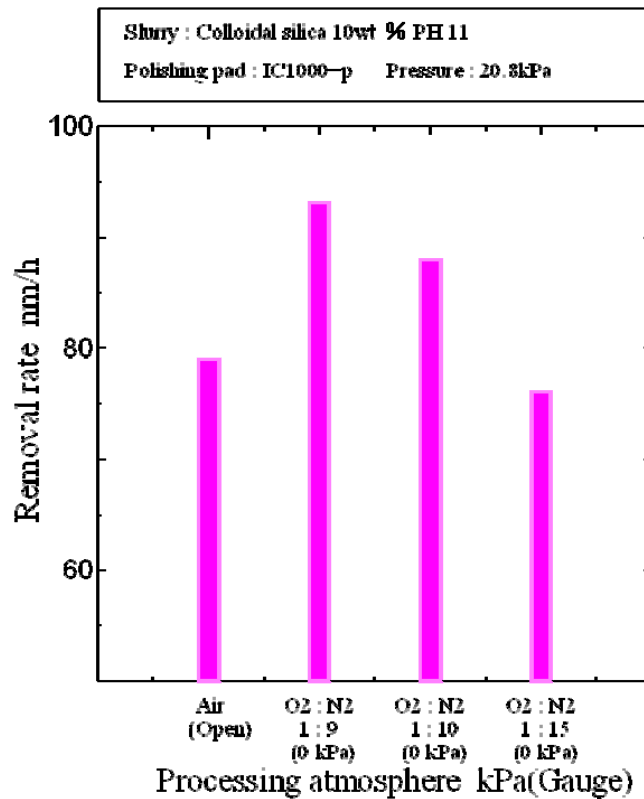


Fig. 4.3 SiC-CMP におけるガス成分と加工レートの関係

実験結果を図 4.3 に示す。常圧状態において、混合気体 (N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>) 雰囲気中の N<sub>2</sub> の量が増加するにしたがって、加工レートが増加していった。O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> が 1:9 の時、加工レートが最大値となった。さらに N<sub>2</sub> の量が増加すると、加工レートは減少した。つまり、O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> の成分比率が 0 から 1:9 までは、SiC の加工が促進され、1:9 より O<sub>2</sub> を増加させると、CMP 加工の抑制作用となることが考えられる。

### 4.3 強酸化剤の添加による加工レート向上効果の検討

機械的な除去を促進した添加剤の効果が確認できたが[4]，表面品質に非常に厳しい要求をされる半導体産業では，スクラッチが存在している加工表面は許していない．高効率とともに，高品質な加工方法を探さなければならない．

そこで，本節では，SiC-CMP 加工レートの向上を求めるため，CMP 加工の化学的な作用に着目し，スラリーの中に強酸化剤 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) [5][6]を添加して実験を行い，強酸化剤の SiC 両面 CMP 加工中の促進作用を検討した．

そして，添加剤の種類，スラリーの pH，添加剤の量および加工雰囲気の違いによる，SiC ウエハ両面加工への影響を調査した[7][8]．

#### 4.3.1 実験条件

実験条件を表 4.2 に示す，スラリーには，強酸化剤 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) を添加したコロイダルシリカスラリーを使用して，三種類のスラリーを作成した．また，① $\text{KMnO}_4$ を添加したスラリーの pH は  $\text{HNO}_3$  または  $\text{KOH}$  を使用して，3，6，11 に調整し，②添加した量は 0.05 mol/L, 0.1 mol/L に調整し，それぞれを用いて，実験を行った．研磨パッドは IC-1400xy タイプを使用した．研磨圧力は 21kPa，加工装置には両面ベルジャーCMP 装置を用いた．キャリア駆動速度は  $15\text{min}^{-1}$ ，上下定盤ともに回転速度  $100\text{min}^{-1}$  である．

また，添加剤と雰囲気との影響を調べるために，密閉 CMP 装置内部に単一気体を導入して，常圧大気、真空と高圧  $\text{O}_2$ ，高圧  $\text{N}_2$  雰囲気ですべて実験を行った．

Table 4.2 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウエハ $\phi 50\text{mm} \times t430\mu\text{m}$
使用研磨機	DDP-X (両面ベルジヤー)
小円揺動速度 [ $\text{min}^{-1}$ ],	15, 15
上/下定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	100/100
加工圧力 [kPa]	21
パッド	IC1400-xy
加工時間 [min]	30
加工雰囲気	真空(-70), Air (0, 100), $\text{O}_2$ (0, 100), $\text{N}_2$ (100) kPa
スラリー	COMPOL-80
砥粒濃度 [%]	10
粒径 [nm]	77
pH	3,6,11
添加剤	$\text{H}_2\text{O}_2$ , $\text{KMnO}_4$
添加剤濃度[mol/L]	0.05, 0.1

### 4.3.2 実験結果

酸化剤 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KMnO}_4$ ) を添加したスラリーを使用した実験結果を図 4.4 に示す。縦軸は加工レートを、横軸はスラリーの種類を表す。コロイダルシリカのみスラリー (A) を使用した時、加工レートは  $15\text{nm/h}$  であったのに対し、 $\text{KMnO}_4$  酸化剤  $0.05\text{mol/L}$  を添加したスラリー (C) を使用した場合は加工レートが  $752\text{nm/h}$  と顕著に上昇した。

$\text{H}_2\text{O}_2 0.05\text{mol/L}$  を添加したスラリー (B) を使用した場合は、コロイダルシリカのみスラリーを使用したものより、加工レートが増加したが、常圧  $\text{O}_2$  ガス雰囲気中の加工レートはほぼ同じくである。

今回実験結果から、スラリーの酸化力を増加させることで、SiC-CMP の促進効果があることが分かった。また、 $\text{H}_2\text{O}_2$  添加剤は強酸化剤ではあるが、加工中に  $\text{O}_2$  が短時間に生成し、外に逃げるため、酸化力が弱くなり、SiC の表面酸化が遅い。一方、 $\text{KMnO}_4$  は安定な添加剤として酸化力が強いという非常に良い効果が出た。そこで、次の実験で、 $\text{KMnO}_4$  を添加したスラリーを用いて、SiC-CMP の加工特性について検討した。

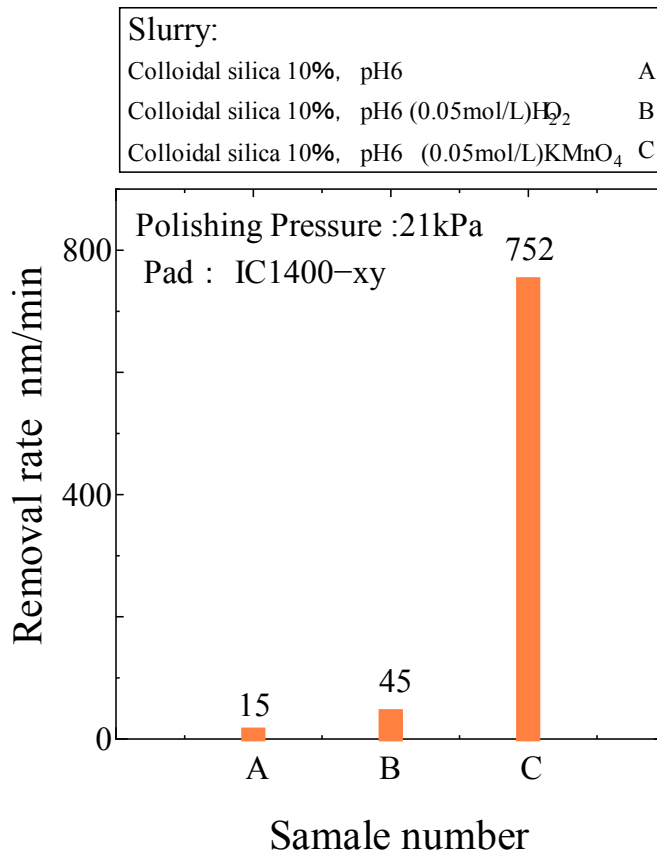


Fig. 4.4 添加剤による加工レートの影響

### 4.3.3 スラリーの pH による加工レートへの影響

CMP 加工ではスラリーの pH による加工特性への影響が大きい、特にここで使った KMnO<sub>4</sub> 酸化剤では、酸性環境中の酸化力はアルカリ性環境中の酸化力より強いことで、スラリーの pH を 3、6 と 11 に調整して、三つスラリーを作成し、それぞれを用いて、CMP 実験を行った。

実験結果を図 4.5 に示す。縦軸は加工レートを、横軸はスラリーの pH を表す。スラリーの pH が 11 の場合、いわゆるスラリーがアルカリ性の場合に SiC ウエハの加工レートが 194nm/h となった。一方、スラリーが酸性の場合、加工レートは 915nm/h となり、アルカリ性のスラリーと比べて、約 4 倍上昇した。この結果を見ると、スラリーの pH 値が低くなるにしたがって、SiC ウエハの加工レートが増加する。つまり、スラリーの酸化力が強い方が、SiC の加工を促進させることが分かった。

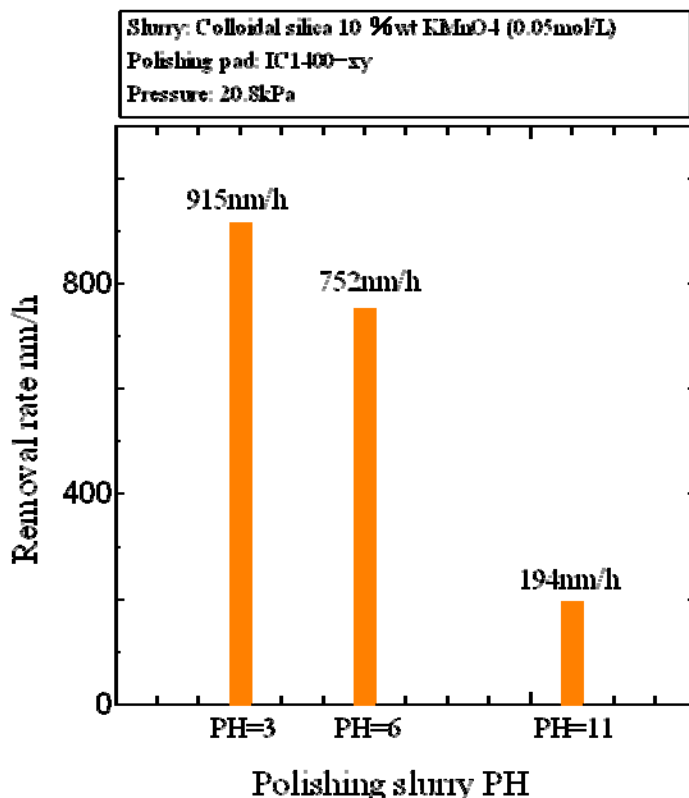


Fig. 4.5 スラリーの pH による加工レートの影響

#### 4.3.4 酸化剤の量の違いによる加工レートへの影響

ここでは酸化剤の量が加工レートに及ぼす影響を調べるため、コロイダルシリカスラリーのみ (A) およびコロイダルシリカスラリー中に 0.05mol/L (B) と 0.1mol/L (C) の酸化剤  $\text{KMnO}_4$  を添加して、三種類のスラリーを作成し、それぞれを用いて、CMP 実験を行った。

実験結果を図 4.6 に示す。縦軸は加工レートを、横軸はスラリーの種類を表す。コロイダルシリカのみスラリーを使用した時、研磨レートは 15nm/h であったのに対し、0.05mol/L 酸化剤添加したスラリーを使用した場合は加工レートが 752nm/h と顕著に上昇した。また、0.1mol/L 酸化剤を添加したスラリーを使用した場合、加工レートが 1019nm/h まで向上した。

その理由として、酸化剤によって、SiC ウエハの表面が酸化され、CMP を促進しているものと考えられる。酸化剤の量が増加するにしたがって、スラリーの酸化力が強くなり、CMP 加工中の化学的な作用が増加したと考えられる。これは C 面の傾向と同じであり、研磨レートに支配的な C 面の状態が表れているものである。

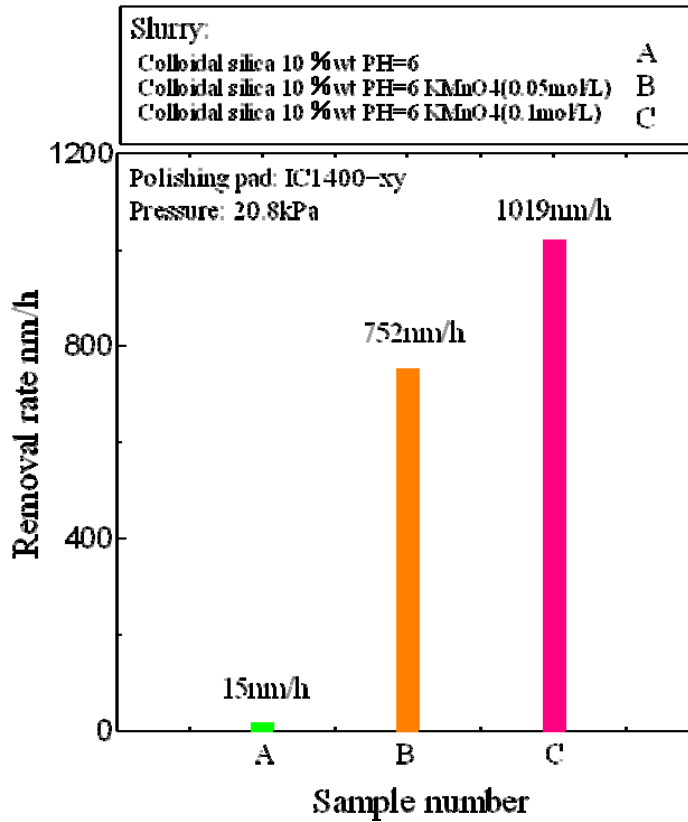


Fig. 4.6 酸化剤の量の違いによる加工レートの影響

#### 4.3.5 酸化剤とガス雰囲気の違いによる加工レートへの影響

強酸化剤を添加したスラリーを使用する際、加工部周囲ガスの種類の効果を調べるため、真空、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の各種雰囲気中で実験を行い、常圧大気中の結果と比較した。

実験結果を図 4.7 に示す。縦軸は加工レートを、横軸は加工雰囲気を表す。結果から見ると、いずれの雰囲気中の加工レートも常圧大気雰囲気中の加工レートに比べ、減少した。

真空と高圧 O<sub>2</sub>、高圧 N<sub>2</sub> ガス雰囲気中の実験結果を見ると、N<sub>2</sub> 雰囲気中の加工レートはほぼ真空中の加工レートと同じであり、O<sub>2</sub> 雰囲気中の加工レートは真空中の加工レートと比べて、顕著に上昇した。一方、高圧 Air 雰囲気中の加工レートより常圧 Air 雰囲気中の加工レートの方が高い。つまり、加圧すると、加工レートが減少していく傾向にある[9][10]。

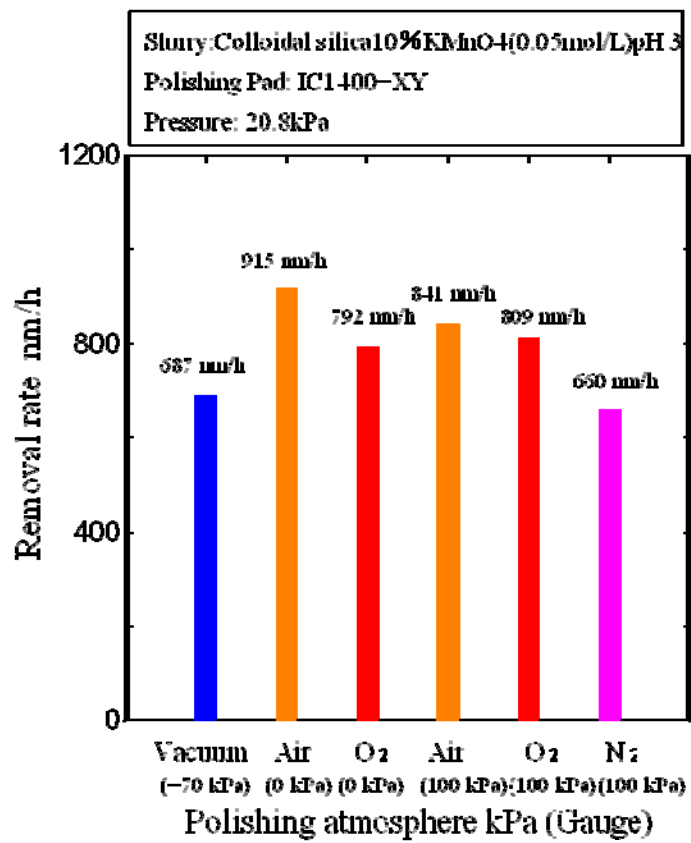


Fig. 4.7 ガス雰囲気の違いによる加工レートの影響



## 4.4 結言

本章では、高平坦化、高能率化及び低コスト化な SiC-CMP 加工を実現するため、開発された密閉型両面同時 CMP 装置を用いて、加工雰囲気及び強酸化剤の SiC 両面 CMP 加工への影響を検討した。

- (1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 酸化剤を添加した場合、早期に分解することで、加工に促進効果が見られない。KMnO<sub>4</sub> を使用した場合は非常に高い加工レートが得られた。
- (2) 酸化剤に KMnO<sub>4</sub> を用いた場合、スラリーの中の酸化剤の量が多いほど SiC-CMP の加工レートが増大することが分かった。ところが、KMnO<sub>4</sub> の濃度が高いと、CMP 機械と研磨パッドのエッチングが発生するため、添加の量をコントロールする必要がある。
- (3) O<sub>2</sub> ガスと N<sub>2</sub> ガスの比率が 1:9 のところで、加工レートが常圧大気雰囲気約 20%増加した。酸素の酸化力を上手に利用できれば SiC の加工を促進できることを示唆している。

本研究の結果から、密閉型両面同時 CMP 装置を用いて、酸化剤 KMnO<sub>4</sub> を添加したスラリーと加工雰囲気の相乗効果で研磨時間の短縮化が見込まれ、本研究の目的とした SiC ウエハの高能率化を実現する可能性を見出した。

なお、ここで得られた結果は、ほぼ C 面の状態が表れている結果であって、特に新たな知見は得られなかった。

## 参考文献

- (1) Tao Yin et al.: High Efficient Processing of Si and SiC Wafer by Atmosphere-Controlled CMP Machine, International Conference on Manufacturing Process Technology (ICMPT 2011) p18-20 Jinju, Korea.
- (2) 土肥俊郎 ; 雰囲気制御型 CMP 法と SiC 基板加工への適用—高圧酸素下における光触媒反応援用 CMP の効果—, シンポジウム「新しい半導体デバイス技術のサステナビリティ俯瞰とそのアプローチ—ポストシリコン・デバイスと将来加工プロセス研究—, 2007年3月9日 (於: 埼玉大学), ポスト Si デバイス&将来加工プロセス研究会主催, 講演資料 pp.79-85.
- (3) Osamu Ohnishi, Tao Yin.: CMP characteristics of SiC Wafers Using a Simultaneous Double-side CMP Machine -Effects of Atmosphere and Ultraviolet Light Irradiation-, Japanese Journal of Applied Physics, VOL 51, pp.05EF05-1 - 05EF05-2, 2012.05.
- (4) 河田研治 ; SiC 基板の加工プロセスの現状と課題, 第 15 回精密加工プロセス研究会 (平成 25 年 2 月 20 日開催) 講演概要, 計測・診断システム研究協議会ニュース, 第 97 号 2013 年 4 月発行
- (5) Osamu TAKI; Grinding and Polishing Technology of Sapphire, SiC, and MEMS Wafer, The Chemical Times, Vol.227, No.1 2013, pp.3-7
- (6) 越山勇, 森永均, 玉井一誠 ; 半導体シリコン単結晶のポリッシングスラリーの開発経緯と展望, 電子材料, 2007 年 12 月号, pp.57-64
- (7) Houjun Lee, et al.: Experimental Analysis on CMP Mechanism of Single Crystal SiC, International Conference on Planarization/CMP Technology, October 25 – 27, 2007.
- (8) Hong-Shi Kuo, Wen-Ta Tsai; Effect of Applied Potential on the Chemical Mechanical Polishing of Aluminum in Phosphoric Acid Base Slurry, Journal of The Electrochemical Society, 147 (6) 2136-2142 (2000).
- (9) Tao Yin et al.: The Effects of Strong Oxidizing Slurry and Processing Atmosphere on Double-sided CMP of SiC Wafer, Advanced Materials Research Vols. 591-593 (2012) pp 1131-1134, 2012.11
- (10) Tao Yin et al.: Processing Properties of Strong Oxidizing Slurry and Effect of Processing Atmosphere in SiC-CMP, International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPT 2012), pp 333-338, 2012.10.

## 第5章 砥粒の化学的な作用が SiC 加工に及ぼす影響

### 5.1 緒言

第3章で得られた結果から、SiCのSi面の研磨において、酸化剤による一定の効果は得られたが、生成する酸化膜厚さは非常に薄く、劇的な研磨レートの改善には至っていない。ここでは、酸化剤以外の化学的作用を期待できる砥粒に着目して、更なる加工レート向上の可能性を追求する。

スラリー砥粒はウエハとの化学反応や機械的なひっかきによって加工を行い、スラリー中の化学成分はウエハ表面に皮膜状の生成物を形成させる効果がある。したがってスラリーは加工能率、表面粗さ、加工欠陥の有無などに深く関わるパラメータである。現在、開発されているスラリーを粒子の種類で大別したものである。最も代表的な粒子は  $ZrO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$  などの4種類がある[1][2][3]。

SiC材料のCMP加工では、ダイヤモンド砥粒も使われているが、加工後表面の品質が悪くなったことから、粗加工で多く応用している。また、久保田らは  $Fe_2O_3$  砥粒を使用した、 $Fe^{2+}$ の電子授受の特性を利用し、良い結果が得られた報告もある[4]。

そこで、本章では、砥粒の化学的作用(電子特性)に着目し、 $CeO_2$ と $MnO_2$ 二種類の砥粒を選定して、CMP加工実験を行った。

### 5.2 セリア系砥粒による SiC 加工に及ぼす影響

従来から、酸化セリウム ( $CeO_2$ ) スラリーはガラスの研磨に広く用いられ[5]、非常に高い加工レート、かつ良好な表面性状を示すことが知られている。いまでは、ガラスのCMP工程において大量に消費されている。酸化セリウムスラリーの加工メカニズムについては諸説があるが、酸化セリウム砥粒はメカニカルな研磨作用ではなく、砥粒側のCe原子とガラス側のSi原子へ電子を供与する、ケミカル的相互作用を行ったと考えられている[1][6]。

本節では  $CeO_2$  スラリーを用いて、片面CMPにてSiCウエハSi面(0001)とC面(000-1)に対する基本的加工特性の把握を行うとともに、酸化剤( $KMnO_4$ )を添加した  $CeO_2$  スラリーを使用して加工特性に与える影響を調査した。

## 5.2.1 実験条件

実験条件を表 5.1 に示す。スラリーには、 $\text{CeO}_2$  スラリーおよび酸化剤 ( $\text{KMnO}_4$ )  $0.05\text{mol/L}$  を添加した  $\text{CeO}_2$  スラリーを用い、研磨パッドには IC-1400xy タイプを使用した。加工装置には小型卓上 CMP 装置 (NF300, ナノファクター社製) を用いて、定盤回転速度  $80\text{min}^{-1}$  で、研磨圧力は  $21\text{kPa}$ 、常圧大気中で SiC ウエハ Si 面と C 面のそれぞれに CMP 実験を行った。

Table 5.1 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウエハ Si 面 {0001} C 面 {000-1} $\phi 50\text{mm} \times t 430\mu\text{m}$
使用研磨機	NF300 (Nanofactor Inc.)
定盤回転速度 [ $\text{min}^{-1}$ ]	80
加工圧力 [kPa]	21
パッド	IC1000-xy
加工時間 [min]	30
加工雰囲気	Open air
スラリー	$\text{CeO}_2$
砥粒濃度 [%]	5, 10
粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.4
pH	3, 7
添加剤濃度 [mol/L]	0.05
流量 [mL/min]	4

## 5.2.2 実験結果

実験結果を図 5.1 に示す。縦軸は SiC ウエハの加工レートを、横軸は SiC ウエハの加工面を表す。 $\text{CeO}_2$  のみのスラリーを使用した場合は、SiC ウエハの Si 面より C 面の加工が容易である。この結果は、コロイダルシリカのみスラリーの実験結果と同様な傾向であるが、その加工レートは顕著に増加することが分かった。

$\text{KMnO}_4$  を添加した場合、 $\text{CeO}_2$  のみのスラリーの結果より SiC ウエハの C 面で 14 倍、Si 面で 5 倍と、非常な顕著な増加を示した。特に、SiC ウエハ Si 面の加工レートが  $195\text{nm/h}$  となり、コロイダルシリカスラリーを使用した加工レートの  $51\text{nm/h}$  と比べ、約 5 倍上昇した。 $\text{CeO}_2$  スラリーが SiC ウエハの Si 面の加工を促進したことは、 $\text{CeO}_2$  砥粒が Si 原子間に電子を授受して、Si-C 間の結合

力が弱体化したためと考えられる。

また、スラリーpHの影響について、スラリーの pH を 3 と 7 に調整して、実験を行った。SiC ウェハ C 面の場合、pH3 のスラリーの加工レートが pH7 のスラリーの加工レートよりも高くなった。ところが、第 3 章の  $\text{KMnO}_4$  を添加したコロイダルシリカスラリーの加工レート 1695nm/h と比べると、 $\text{CeO}_2$  スラリーの加工レートが小さい。

一方、SiC ウェハ Si 面の場合、pH7 のスラリーの加工レートが pH3 のスラリーの加工レートより顕著に増加した。

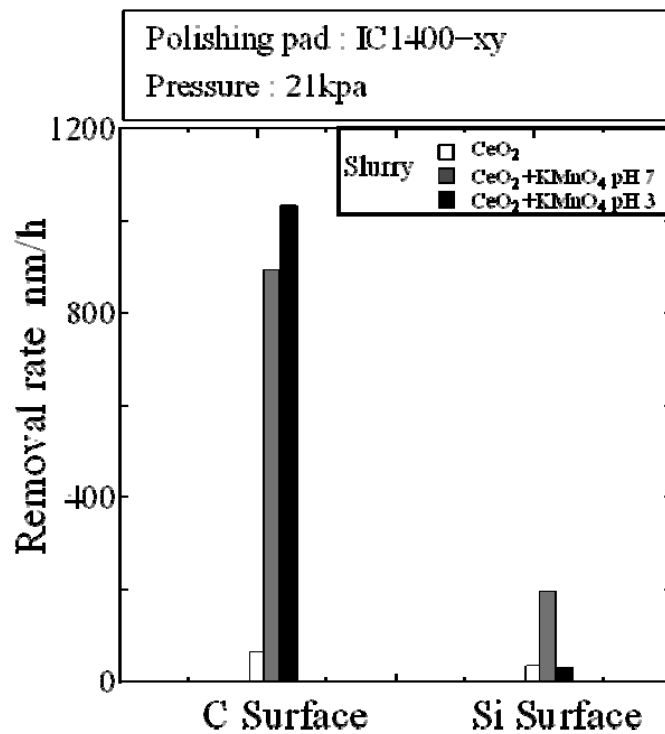


Fig.5.1 スラリーpHによる加工レートの影響

次に、CeO<sub>2</sub> 砥粒濃度による、SiC-CMP 加工に及ぼす影響に関して、CeO<sub>2</sub> 濃度が 5wt%と 10wt%の二種類スラリーを作成して、実験を行った。実験結果を図 5.2 に示す。縦軸は SiC ウエハの加工レートを、横軸は SiC ウエハの加工面を表す。

SiC ウエハ C 面の場合、10wt%濃度スラリーの加工レートが 5wt%濃度スラリーの加工レートより、少々増加したが、SiC ウエハ Si 面の場合、二種類スラリーの加工レートはほぼ差がない。

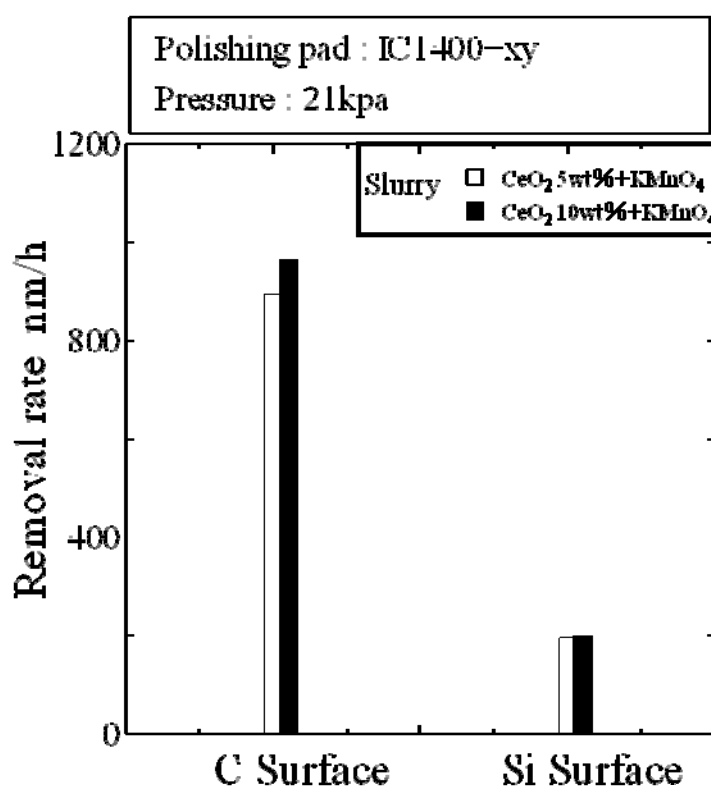


Fig.5.2 砥粒濃度による加工レートの影響

### 5.3 マンガン系砥粒による SiC 加工に及ぼす影響

前節で、セリア系のスラリーの効果を検討した。SiC ウエハ Si 面の加工がコロイダルシリカスラリーよりも良い効果を確認した。

ところが、セリウム (Ce) はレアアースの一つである。現在、セリウムの世界産出量の 80%前後が中国であるため、日本で消費するセリウムは、ほぼすべてを中国から輸入している。ここ数年、中国国内での需求が急増した結果、セリウムをはじめとするレアアースの価格は高騰しており、これまでのような安定確保が難しくなることが問題視されている。製造コストの増加を抑えるため、酸化セリウムの代替材料を開発しなければならない。

酸化セリウム砥粒の代替材料として、以下のような条件を定めた[7]。

1. 酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) と結晶構造が似ていること
2.  $\text{CeO}_2$  と同様に固体酸化剤としての性質をもつこと
3.  $\text{CeO}_2$  と同様に 3 価, 4 価の状態を取りうる性質をもつこと
4. 簡単に入手できる, 値段が安いこと

上記条件を持って、代替材料の模索を行った。

土肥らは[8][9]、マンガン系スラリーの使用が、ガラス基板に非常に良い効果があることを報告した。それは、セリア系砥粒と同じく、酸化マンガン系砥粒が強力な酸化作用を持つことから、加工中の化学的な反応が促進され、加工能率が向上したと考えられる。そこで、本研究では、替代材料として、酸化マンガン系砥粒を使用して、SiC ウエハの加工を試みた。

#### 5.3.1 実験条件

実験条件を表 5.2 に示す。本実験では  $\text{MnO}_2$  砥粒スラリーを選用了。研磨パッドは IC-1000xy タイプを使用し、加工圧力は 19kPa に設定した。密閉型片面 CMP 加工装置ベルジャーを用いて、加工雰囲気をコントロールしながら、SiC ウエハ Si 面の実験を行った。その CMP 装置を図 5.3 に示す[10]。(a) は密閉型片面 CMP 装置モデル図であり、(b) は実体の外観写真である。

Table 5.2 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウエハ Si 面 {0001} φ50mm×t430μm
使用研磨機	片面 CMP 加工装置ベルジャー
定盤回転速度 [min <sup>-1</sup> ]	30 min <sup>-1</sup> , 60 min <sup>-1</sup> , 90min <sup>-1</sup>
加工圧力 [kPa]	19
パッド	IC1000-xy
加工時間 [min]	30
加工雰囲気	Air 0,300, O <sub>2</sub> 0,300, N <sub>2</sub> 0,300
スラリー	MnO <sub>2</sub>
砥粒濃度 [%]	3,5,10
粒径 [μm]	0.4
pH	7,9,10,11,11.5,12
流量 [mL/min]	4

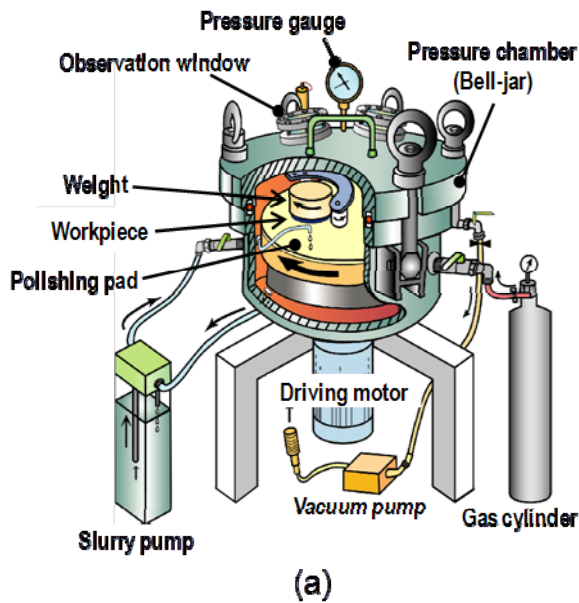


Fig.5.3 密閉型片面 CMP 加工装置  
(a) 密閉型片面 CMP 装置モデル図, (b)実体の外観写真



### 5.3.2 定盤回転速度による SiC ウエハ加工レートへの影響

まず、定盤回転速度を変え、SiC ウエハ片面の加工に及ぼす影響を調査した。定盤の回転速度を  $30 \text{ min}^{-1}$ ,  $60 \text{ min}^{-1}$ ,  $90 \text{ min}^{-1}$  の三つに設定して、常圧 Air 中で、実験を行った。

結果を図 5.4 に示す。縦軸は SiC ウエハの加工レートを、横軸は定盤回転速度を表す。SiC ウエハの Si 面を加工した場合、定盤の回転速度の増加にしたがって、加工レートは上昇した。

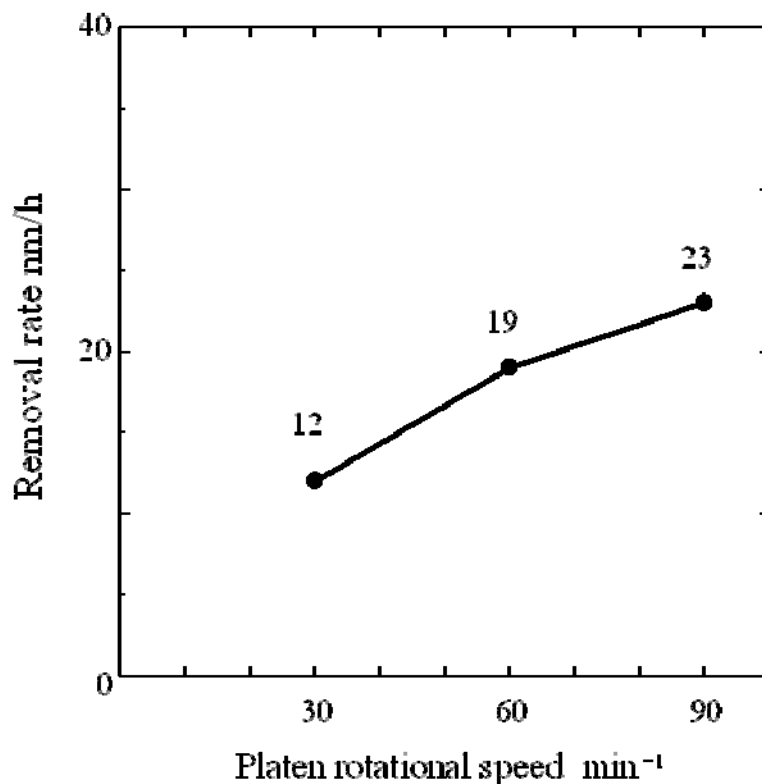


Fig.5.4 定盤回転速度による加工レートの影響

### 5.3.3 スラリー砥粒濃度による SiC ウェハ加工レートへの影響

スラリー中の砥粒の濃度による SiC ウェハへの影響を調べるため、砥粒濃度が 3wt%、5wt%、10wt%の三種類のスラリーを作成して、常圧 Air 中で、実験を行った。

実験結果を図 5.5 に示す。縦軸は SiC ウェハの加工レートを、横軸はスラリーの砥粒濃度を表す。砥粒濃度が 3wt%の時、加工レートは 15nm/h であった。また、砥粒濃度の増加により、機械的な除去が促進された。

しかし、砥粒濃度 10wt%の場合に沈殿が発生し、ポンプ及び管路を塞ぎやすいことから、以下の実験ではすべて砥粒濃度が 5wt%の MnO<sub>2</sub>スラリーを用いて行った。

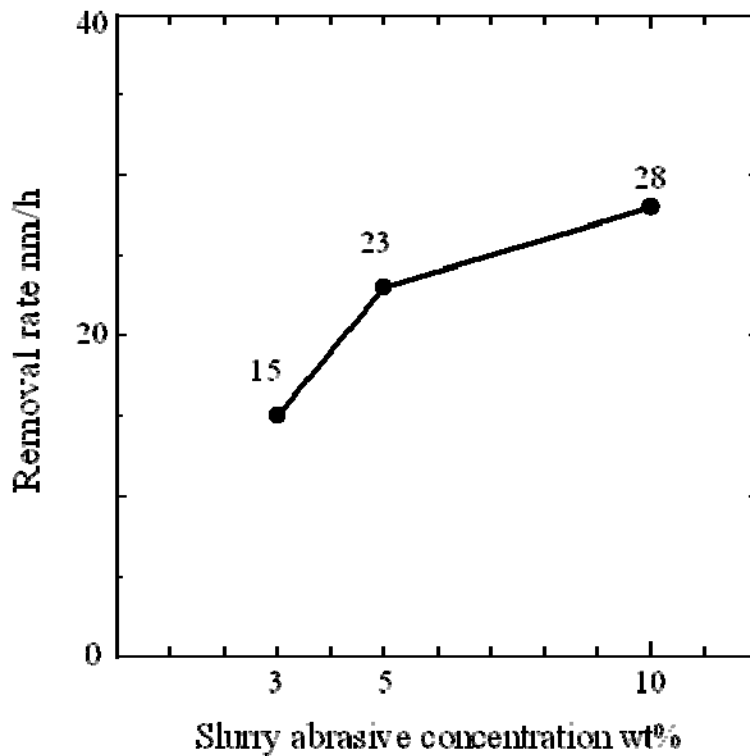


Fig.5.5 砥粒濃度による加工レートの影響

### 5.3.4 スラリー pH による SiC ウェハ加工レートへの影響

MnO<sub>2</sub> スラリーの pH を 7 から 12 まで変化させて、CMP 実験を行った。実験結果を図 5.6 に示す。縦軸は SiC ウェハの加工レートを、横軸はスラリーの pH を表す。MnO<sub>2</sub> スラリーでの加工レートは、特に pH が 10 以上の領域において大きく上昇した[13]。一方、pH7 の場合、沈殿が発生していた。そこで、MnO<sub>2</sub> スラリーの pH を 7 と 11 に調整し、それぞれの沈殿の様子を観察した。図 5.7 にその結果を示す。pH7 のスラリー (a) は 6 時間静置した後、砥粒の沈殿が観察された。一方 pH11 に調整したスラリー (b) では (a) に比べて沈殿が抑えられていた。pH を大きくすることにより分散性が良くなり沈殿が抑えられた。加工レートが上昇する一因と考えられる。

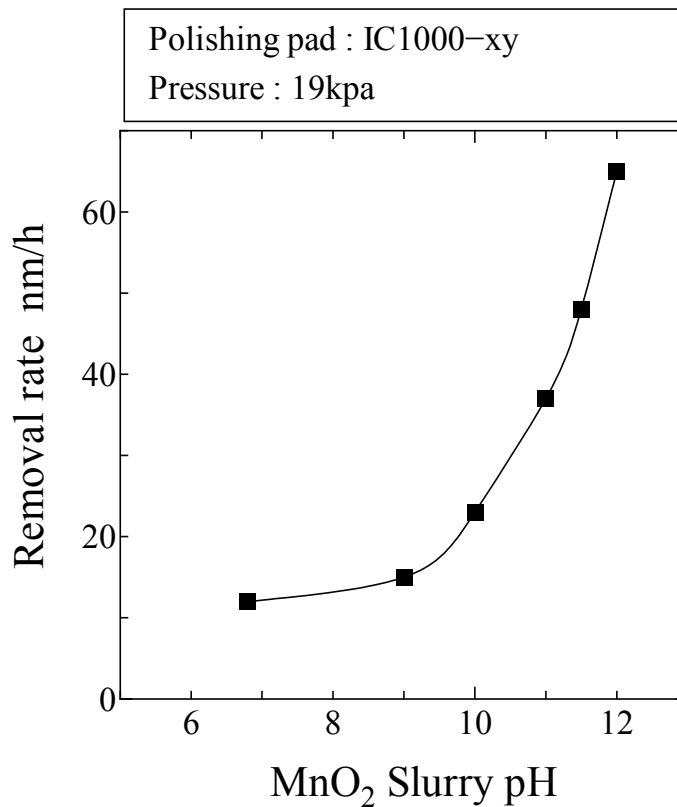


Fig.5.6 MnO<sub>2</sub> スラリーにおける加工レートと pH の関係

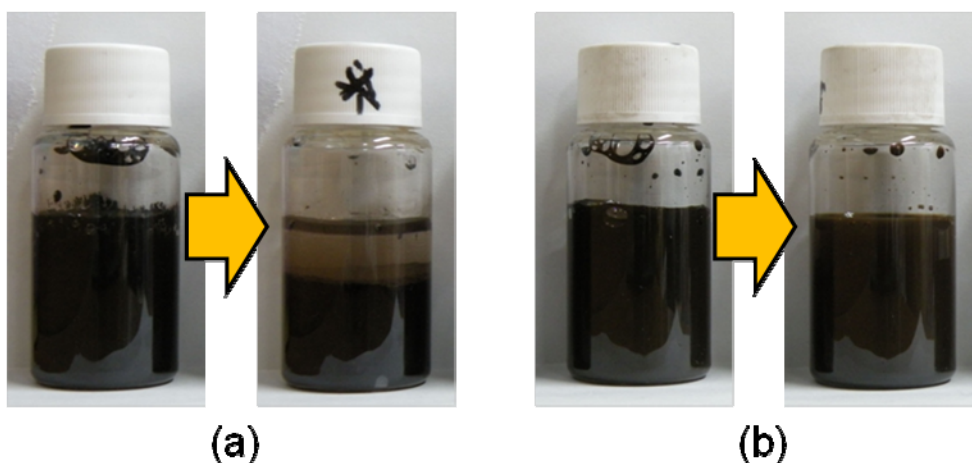


Fig.5.7 MnO<sub>2</sub>スラリーを6時間静置させたときの様子  
(a) pH7 (b) pH11

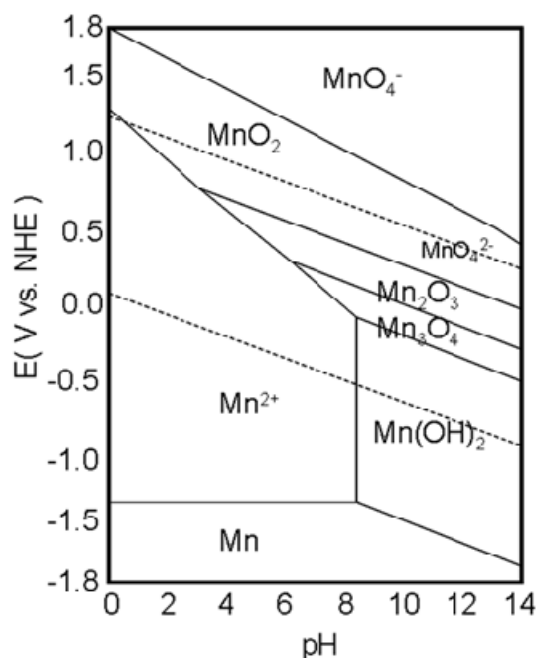


Fig.5.8 マンガンの pH と酸化還元電位の関係

図 5.8 に示すマンガン及びシリコンの pH と酸化還元電位のダイアグラムからわかるように、アルカリ性において pH をより大きくすることで、酸化マンガン砥粒が水和反応し、分散性が高くなるとともに、Si 面とも反応するものと推測される[11]. これらの複合要因により SiC 基板の加工レートが大きく向上しているものと思われる.

5.3.5 加工雰囲気による SiC ウェハ加工レートへの影響

加工部加工雰囲気を变化させて、CMP 実験を行った。実験結果を図 5.9 に示す。縦軸は SiC ウェハの加工レートを、横軸は加工雰囲気を表す。

高圧雰囲気中の加工レートは常圧 Air の加工レートより高く、気圧が上昇すると加工を促進させる。O<sub>2</sub> 雰囲気中で加工レートが最も大きくなった。その理由は、高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub> 雰囲気下では、スラリー中の溶存酸素量が増加すると考えられる。また、N<sub>2</sub> 雰囲気の効果はあまり見られない。

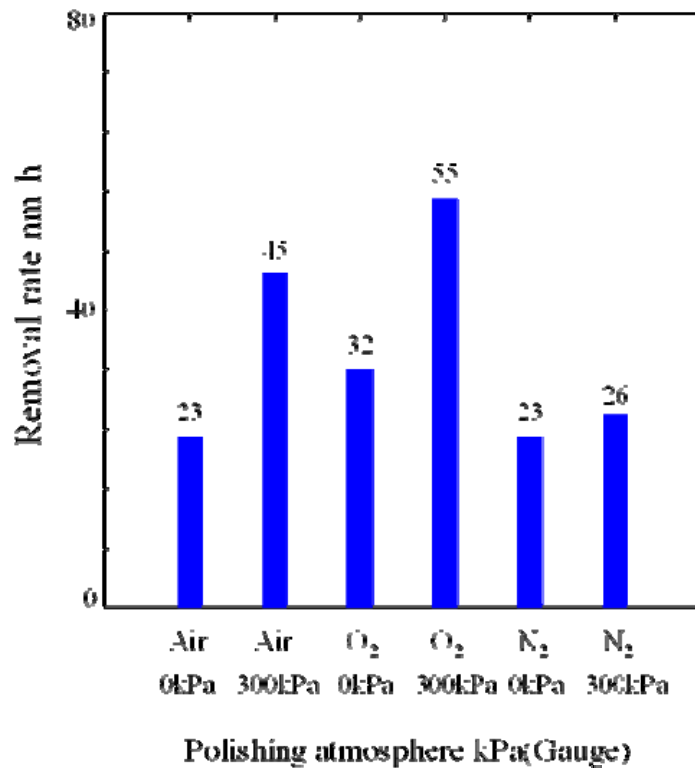


Fig.5.9 加工雰囲気が Si 面加工に及ぼす影響

## 5.4 添加剤及び加工雰囲気による SiC ウェハへの影響

コロイダルシリカスラリーとセリアスラリーを使用したところ、添加剤および加工雰囲気が SiC 加工に非常に顕著な影響を与えることが分かった。そこで、本実験では、MnO<sub>2</sub> スラリーの中に酸化剤 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>) を添加して、加工雰囲気と合わせて、SiC 加工への影響を調査し、MnO<sub>2</sub> スラリーの効果を検討した。

### 5.4.1 実験条件

実験条件を表 5.3 に示す。スラリーには、MnO<sub>2</sub> スラリーの中に強酸化剤 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub>) をそれぞれ添加し、三種類のスラリーを作成した。研磨パッドは IC-1000xy タイプを使用した。研磨圧力は 19kPa、加工装置には片面ベルジャーCMP 装置を用いた。定盤回転速度は 90min<sup>-1</sup> である。加工雰囲気と合わせる効果を調べるために、密閉 CMP 装置内部に単一気体を導入して、常圧大気と高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub>、高圧 N<sub>2</sub> 雰囲気にて実験を行った。

Table 5.3 実験条件

加工試料	単結晶 4H-SiC ウェハ Si 面 {0001}C 面 {000-1} φ50mm×t430μm
使用研磨機	片面 CMP 加工装置ベルジャー
定盤回転速度 [min <sup>-1</sup> ]	90min <sup>-1</sup>
加工圧力 [kPa]	19
パッド	IC1000-xy
加工時間 [min]	30
加工雰囲気	Air (0,300kPa),O <sub>2</sub> (300kPa),N <sub>2</sub> (300kPa)
スラリー	MnO <sub>2</sub>
砥粒濃度 [%]	10
粒径 [μm]	0.4
pH	7
添加剤	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (0.5mol/L), KMnO <sub>4</sub> (0.01mol/L,0.05mol/L)
流量 [mL/min]	4

5.4.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した MnO<sub>2</sub> スラリーによる加工レートへの影響

MnO<sub>2</sub> のみのスラリーと 0.5mol/L の H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した MnO<sub>2</sub> スラリーを使用して、それぞれ実験を行った。実験結果を図 5.10 に示す。縦軸は SiC ウエハの加工レートを、横軸は加工雰囲気を表す。

まず、常圧 Air 中における、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加したスラリーの加工レートが、MnO<sub>2</sub> のみのスラリーと比べ、約 1.3 倍増加した。この結果は、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 添加剤により、SiC 表面を酸化して、CMP 加工が促進していると考えられる。そして、加圧すると、いずれのスラリーでも、加工レートが顕著に上昇した。

一方、常圧 O<sub>2</sub> 雰囲気中は、常圧 Air 雰囲気中より、加工レートがわずかに増加した。ところが、高圧 O<sub>2</sub> の場合に H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を添加した MnO<sub>2</sub> スラリーを使用した場合、加工レートはほぼ変わっていないが、MnO<sub>2</sub> のみのスラリーを使用した場合、加工レートが顕著に増加した。

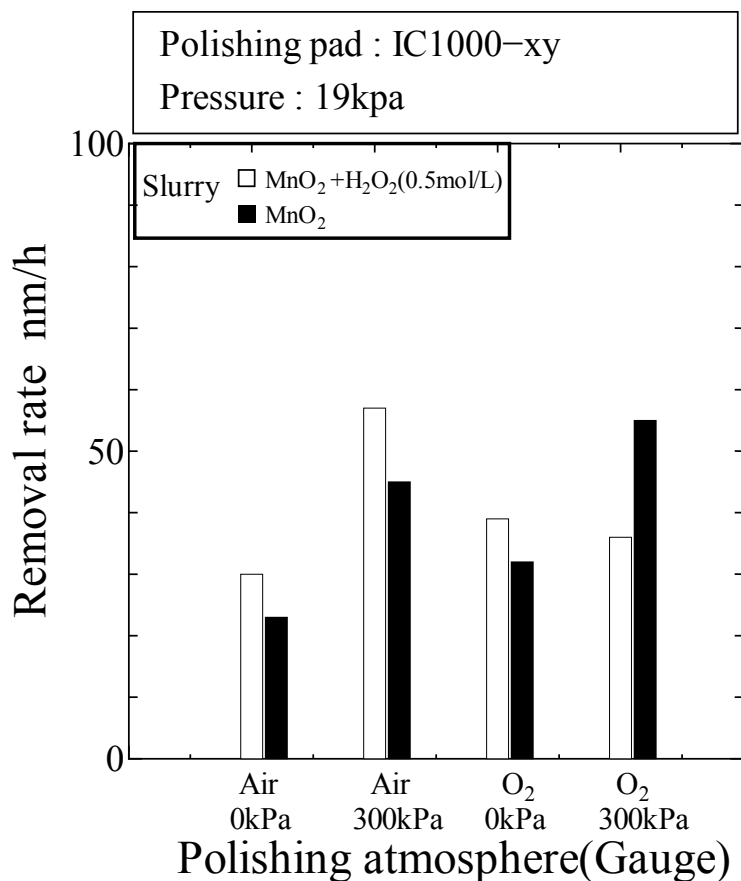


Fig.5. 10 添加剤 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 及び加工雰囲気による加工レートの影響

### 5.4.3 KMnO<sub>4</sub>を添加した MnO<sub>2</sub> スラリーによる加工レートへの影響

第3章で KMnO<sub>4</sub> 酸化剤の効果が得られたので、ここでは MnO<sub>2</sub> スラリー中に KMnO<sub>4</sub> 添加して効果を検討した。そして、添加剤の量および各種高圧雰囲気の影響を調べるため、KMnO<sub>4</sub> の添加量を 0.05 mol/L, 0.1 mol/L と変化させて、高圧 Air, 高圧 O<sub>2</sub>, 高圧 N<sub>2</sub> 中で実験を行った。その実験結果を図 5.11 に示す。縦軸は SiC ウエハの加工レートを、横軸は加工雰囲気を表す。

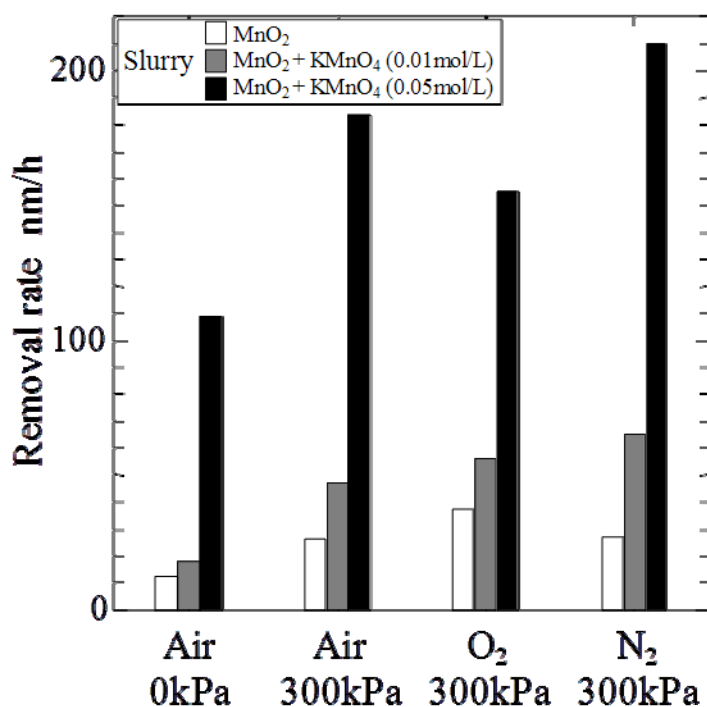


Fig.5. 11 KMnO<sub>4</sub> 添加量及び加工雰囲気による加工レートの影響

まず、常圧大気中での実験結果を見ると、KMnO<sub>4</sub> を添加スラリーの加工レートは大きくなり、0.05mol/L 添加した時の加工レートは KMnO<sub>4</sub> を添加しない時の約 10 倍になった。KMnO<sub>4</sub> の添加量は SiC の加工レートに大きな影響を与えることが分かった。これは、KMnO<sub>4</sub> を添加したコロイダルシリカスラリーの実験結果とほぼ同じとなった。MnO<sub>2</sub> 砥粒が強酸化環境中に、SiC の表面と反応して、加工を促進したと考えられる。

次に、加工雰囲気の影響に関して、KMnO<sub>4</sub> を添加しないスラリーを使用して、常圧 Air と高圧 Air, 高圧 O<sub>2</sub> および高圧 N<sub>2</sub> 中で実験を行った。高圧雰囲気中の加工レートは常圧大気中の加工レートより高く、気圧が上昇すると加工を促進させる。その中でも、酸素雰囲気中での加工レートが最も大きくなった。高圧



Air・酸素雰囲気下では、スラリー中の溶存酸素量が増加するため、以下の反応式



により増加したマンガン酸 ( $\text{MnO}_4^{2-}$ ) が酸化反応を促進していると考えられる [13]. しかし、高圧雰囲気での促進効果がそれほど顕著ではない.

また、強酸化剤  $\text{KMnO}_4$  を添加したスラリーを使用した場合、CMP 加工レートが顕著に上昇したことが分かった. その加工メカニズムを図 5.12 に示す. まず、スラリー中の酸化剤により、Si 面が酸化され、酸化膜  $\text{SiO}_2$  を生成して、アルカリ性溶液中で酸化膜が水和反応を行った. 一方、酸化マンガン砥粒がアルカリ性溶液中で水和物を生成する(5.2). Mn 水和物が Si 水和層と反応し、C-Si 結合が弱体化する. 最後に機械的な作用で除去され、新しい表面を露出することで、CMP 加工を促進する.

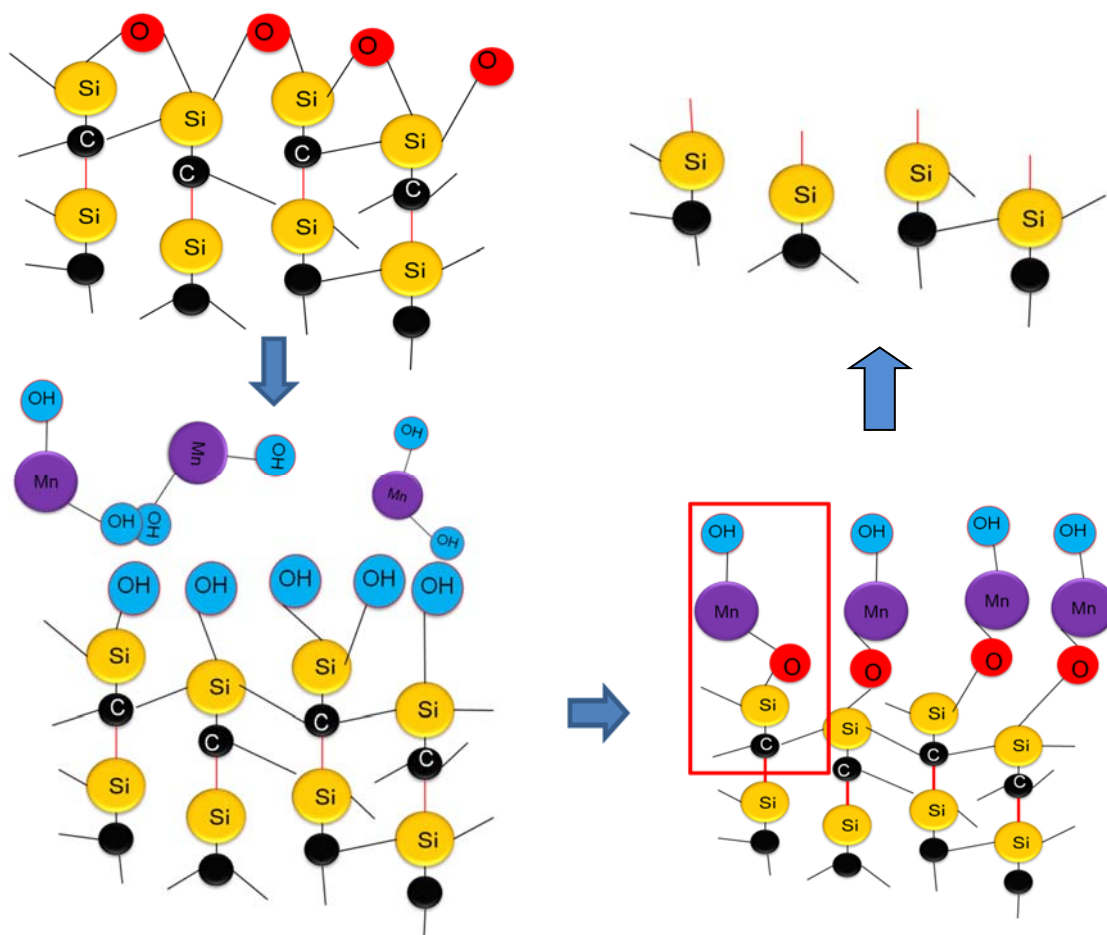
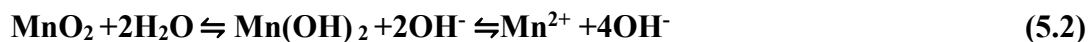


Fig.5.12 Si面の加工メカニズム

#### 5.4.4 填充気体成分比率による加工レートへの影響

4.2 節での実験結果から、コロイダルシリカスラリーにおいて、填充気体中の  $O_2$  ガスの比率が、加工レートに大きな影響を与えることが分かった。ここで、 $MnO_2$  スラリーにも、同様な影響があるかどうかを検討するため、ベルジャーチャンバーの填充気体の  $N_2$  と  $O_2$  成分比率を調整して、実験を行った。ここでの Air は  $N_2$  と  $O_2$  が 4 : 1 の混合比率となるものである。

実験結果を図 5.13 に示す。縦軸は SiC ウエハの加工レートを、横軸は  $N_2$  と  $O_2$  成分比率を表す。300kPa 状態で、混合気体 ( $N_2, O_2$ ) 雰囲気中の  $N_2$  の量を増加させていくと、加工レートが増加していった。 $N_2$  と  $O_2$  が 8 : 1 の時、加工レートが最大値となった。その後、 $N_2$  の量を増加させていくと、加工レートが減少していった。

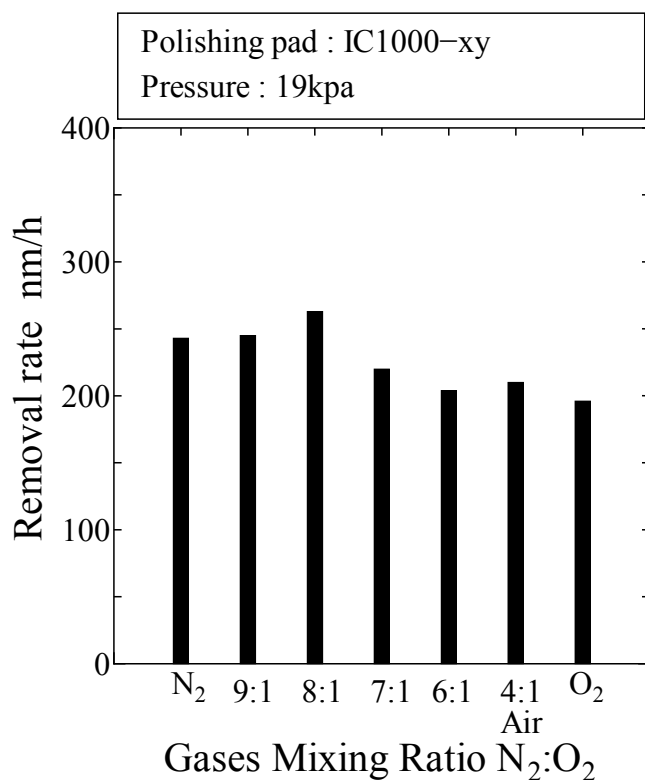


Fig.5. 13  $O_2$  ガスの比率による加工レートの影響

### 5.4.5 MnO<sub>2</sub> スラリーによる SiC ウェハ C 面の加工レートへの影響

MnO<sub>2</sub> スラリーにおける SiC ウェハ Si 面加工に及ぼす影響を調査した。ところが、SiC ウェハ C 面が Si 面より優れた性能を持つため、今後のデバイス製作は C 面で行うを議論する必要があるようだ。そこで、MnO<sub>2</sub> スラリーは SiC ウェハ C 面にどのような影響を与えるかを以下の実験で検討した。

実験結果を図 5.14 に示す。縦軸は SiC ウェハの加工レートを、横軸は加工雰囲気を表す。KMnO<sub>4</sub> を添加した MnO<sub>2</sub> スラリーを用いて、常圧および高圧 300kPa 下で Air、O<sub>2</sub> と N<sub>2</sub> などそれぞれの雰囲気中で SiC ウェハの C 面の加工実験を行った。常圧 Air 雰囲気について、加工レートは 240nm/h、高圧 Air、高圧 O<sub>2</sub> および高圧 N<sub>2</sub> ガスの雰囲気中では、加工レートはそれぞれ 415nm/h、403nm/h、266nm/h であった。高圧雰囲気及び強酸化剤は SiC ウェハの C 面 CMP 加工レートに非常に顕著な作用があることがわかった。しかし、MnO<sub>2</sub> スラリーはコロイダルシリカまたは CeO<sub>2</sub> スラリーと比べ、SiC ウェハ C 面に対する加工能率が低いことが分かった。

また、実験結果から見ると、加工雰囲気中の適量の O<sub>2</sub> は加工を促進する作

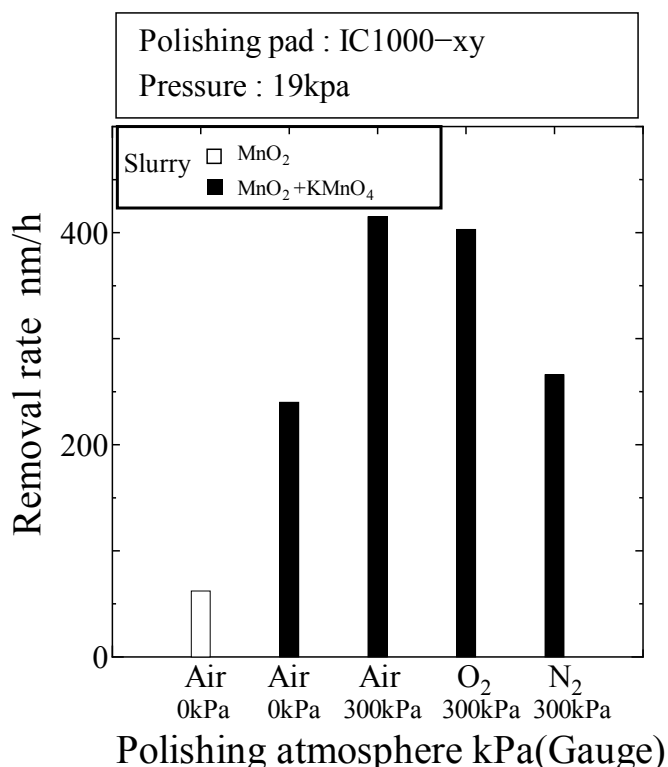


Fig.5. 14 MnO<sub>2</sub> スラリーによる SiC ウェハ C 面の加工レート

用がある。これは砥粒の種類に関わらず、SiC ウエハの CMP 加工特性だと確認した。

### 5.4.6 研磨後のウエハ表面粗さ観察

CMP 加工後 SiC ウエハ表面の品質を評価するため、非接触表面粗さ測定装置光干渉顕微鏡で評価を行った。観察結果を図 5.15 及び図 5.16 に示す。SiC ウエハ C 面に対して、中心位置と 600\*600um 範囲の表面粗さを観察した。その結果、中心の粗さ Ra は 0.95.nm となり、平滑な表面が得られた。

SiC ウエハの Si 面に対して、研磨後にウエハの表面粗さを観察した結果は、中心部の表面粗さ Ra が 0.83nm で、C 面より良い表面が得られた。

この結果から、MnO<sub>2</sub> 砥粒は SiC ウエハの Si 面に対して、高能率、高品位の CMP 加工を実現できたと考えられる。

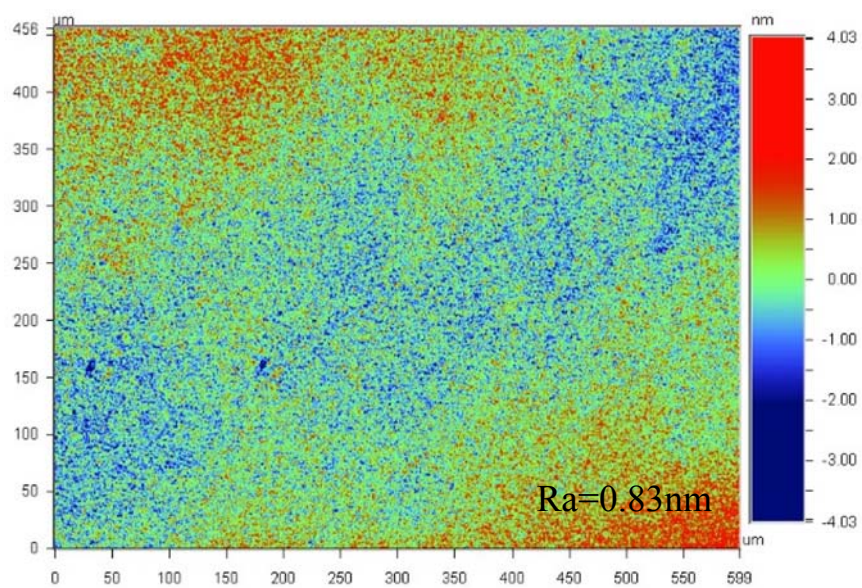


Fig.5. 15 表面粗さ (Si 面)

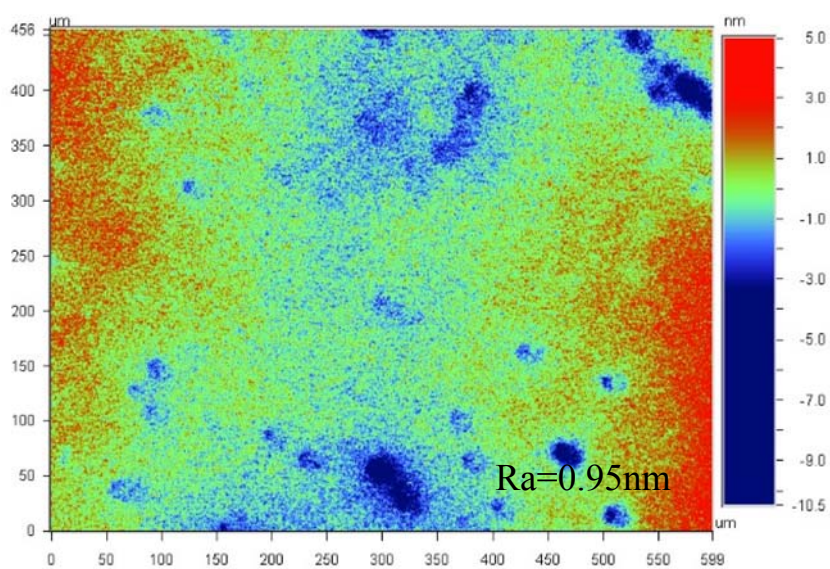


Fig.5. 16 表面粗さ (C 面)

## 5.5 結言

高能率、高品質加工プロセス構築を目標とし、本章ではスラリー砥粒の違いによる、SiC ウエハの CMP 加工特性を調査するため、CeO<sub>2</sub> スラリーを用いて実験を行った。そして、レアアース(Ce)の代替材料として MnO<sub>2</sub> 砥粒の効果を検討した。その結果を以下に示す。

1. CeO<sub>2</sub> スラリーにより非常に高い加工レートが得られた。特に、SiC ウエハ Si 面の加工レートはシリカスラリーの約 5 倍となった。この結果は砥粒の化学的効果と考えられる。
2. MnO<sub>2</sub> スラリーを pH が高い条件で使用するにより、砥粒の分散性がよくなるとともに、加工レートが高くなった。この理由は MnO<sub>2</sub> 砥粒が水和物を生成するためと考えられる。
3. 各種高圧雰囲気下で Si 面に加工を行ったところ、KMnO<sub>4</sub> を添加しない条件では酸素雰囲気中で加工レートが最も大きくなり、KMnO<sub>4</sub> を添加した条件では窒素雰囲気中で最も加工レートが高く。一方、C 面に加工を行ったところ、KMnO<sub>4</sub> を添加した条件では Air 雰囲気中で最も加工レートが高い結果となった。
4. N<sub>2</sub> と O<sub>2</sub> の比率が 8 : 1 の時、加工レートが最大値となることが分かった。

これらの実験結果からスラリー中の砥粒が SiC-CMP 加工に大きな効果をもたらすことが判明した。また、加工雰囲気の影響は、砥粒の種類と関係なく、同じ傾向を示す。今後、化学的作用（電子授受）の特性が良い砥粒を検討することで、更なる向上を期待したい。

## 参考文献

- (1)土肥俊郎, 河西敏雄, 中川威雄; 半導体平坦化 CMP 技術, 1998 年 7 月工業調査会発行.
- (2)河田研治, 堀田和利; SiC 基板の超精密研磨, 電子材料 2010 年 9 月号, pp. 30-34.
- (3)M. HashibaOkamoto, Y. Nurishi and K. HiramatsuH; The zeta-potential measurement for concentrated aqueous suspension by improved electrophoretic mass transport apparatus — application to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>3</sub> and SiC suspensions.. Journal of Maternal of Materials Science, Vol. 23 (1988).
- (4)久保田章亀; 次世代半導体基板の超精密加工プロセスに関する研究, 2013年 1月28日第30回無機材料に関する最近の研究成果発表会.
- (5)J. P. Kim, et al.: Modi\_cation of Electrokinetic Behavior of CeO<sub>2</sub> Abrasive Particles in Chemical Mechanical Polishing for Shallow Trench Isolation, Journal of the Korean Physical Society, Vol. 39, December 2001, pp. S197\_S200
- (6)Lee M. COOK; Chemical Processes in Glass Polishing, Journal of Non-Crystalline Solids, 120(1990) pp. 152-171
- (7)Nobuki OZAWA, et al.: Computational Simulation for Planarization of Glass Surface : Proposal of Design Principles for Alternative Abrasive Grain of CeO<sub>2</sub>, Journal of the Japan Society for Precision Engineering, Vol.78, No.11(2012), pp941
- (8)新しい加工雰囲気制御するベルジャータイプの密閉型 CMP 装置とその加工特性. 土肥俊郎. 1, 出版地不明: 日本オプトメカトロニクス協会, 2006 年, 光技術コンタクト, 第 44 巻, ページ: 5-11.
- (9)加工雰囲気制御したベルジャー型ポリッシング (CAP) 装置とそのCMP特性. 土肥俊郎, アラ・フィリポシアン, 市川浩一郎. 5, 出版地不明: 精密工学会, 2004年, 精密工学会誌, 第 70 巻.
- (10)山崎努,尹涛ら.: 加工環境コントロール型CMP装置によるガラス基板の研磨特性 - CeO<sub>2</sub>スラリー使用量の低減を指向した加工雰囲気の効果 - 精密工学会誌第78巻第2号, pp.149-154, 2012.02.
- (11)M. Pourbaix. Atlas of Electrochemical Equilibria. pp. 461.
- (12)Tadashi Hasegawa, et al.: Chemical Mechanical Polishing (CMP) of Silicon Carbide (SiC) with Manganese Oxide Slurry -Polishing Characteristics Under High Pressure Gas Atmospheres Inside The Bell-Jar (Chamber) Shaped CMP Machine-, ICPT2010, November 2010, Arizona, US.

- (13) 長谷川正ら；酸化マンガン系スラリーを用いた SiC 単結晶基板の精密加工プロセスに関する研究—密閉型加工環境コントロール CMP 装置による加工—，日本機械学会九州支部第 64 期総会・講演会，2011 年 3 月．



## 第6章 結論

次世代パワー半導体材料 SiC の高能率・高品位加工の実現を目指し、新しいコンセプトの密閉型 CMP 装置を用いて、CMP を行う際の加工環境、主に加工雰囲気について注目し、SiC の加工特性を把握するとともに、その加工メカニズムの解明を目指した。さらに、SiC-CMP 最適な条件を模索し、スラリーの添加剤及び砥粒種別により、SiC ウエハの Si 面と C 面のそれぞれの CMP 特性に与える影響について調査・検討を行った。以下に得られた成果と今後の課題をまとめる。

### (1) シリコン CMP に対する加工雰囲気の影響

加工環境の影響及び新開発の研磨機の性能を検証するため、シリコン CMP 実験を行った。シリコン CMP 実験では、加工雰囲気から受ける影響について機械的な作用と化学的な作用に分離して考察を行った。

まず、雰囲気による化学的な作用は、スラリー中に溶存した酸素ガスとウエハ表面層との化学反応であることが分かった。特に、高圧酸素雰囲気を適用した際にウエハ表面が酸化することで加工レートが高くなることが分かった。実験では、 $O_2+500kPa$  の雰囲気を適用することで加工レートは常圧大気中 ( $air+0kPa$ ) での値と比べて約 1.3 倍まで増加した。

次に、雰囲気による機械的な作用を検討した結果、加工圧力増大効果および加工レート増大効果は確認されなかった。

### (2) SiC-CMP に対する加工雰囲気及び添加剤の影響

加工雰囲気のみの影響を調査した結果、スラリー中の溶存酸素により、Si 面と C 面ともに酸化膜が速く生成するため、加工が促進された。

コロイダルシリカに酸化剤を添加した場合、非常に高い加工レートが得られた。酸化剤を添加した場合は、加工面も高品質であった。なお、Si 面より C 面の方が、遥かに加工レートが高い。

C 面の場合、酸性溶液中で酸化力が強いほど、表面酸化膜が厚く生成し、加工レートが高くなる。Si 面の酸化物は  $SiO_2$  で、この  $SiO_2$  が緻密で Si 面を完全に覆って保護膜となるため、深さ方向の酸化が抑制される。そして、この酸化膜は水和反応を経て研磨されるが、酸性溶液中では水和反応が行われにくく、加工レートが低くなると考えられる。また、加工部の加工雰囲気は CMP 加工に大きな影響を与える。特に、 $O_2$  ガスと  $N_2$  ガスの比率が 1:9 のところで、加工レートが常圧大気雰囲気より、約 20% 増加した。酸素の酸化力を上手に利用できれば SiC 加工を促進できることを考えられる。

### (3) SiC-CMP に対するスラリー砥粒の影響

CeO<sub>2</sub> スラリーを使用した場合、非常に高い加工レートが得られた。特に、SiC ウエハ Si 面の加工レートは約 5 倍となった。ただし、セリウムはレアアースであるため、代替材料の検討が必要となる。

MnO<sub>2</sub> 砥粒の加工特性が CeO<sub>2</sub> と似ていることから、MnO<sub>2</sub> 砥粒を用いた実験を行った。SiC ウエハの Si 面の加工では、pH の大きな条件で砥粒の分散性がよくなるとともに、加工レートが高くなった。

MnO<sub>2</sub> スラリーに KMnO<sub>4</sub> 添加することで加工レートが顕著に増加した。酸化剤により、Si 面が酸化され、酸化膜 SiO<sub>2</sub> を生成する。そして、アルカリ性溶液中で酸化膜の水和反応が行われる。一方、酸化マンガンがアルカリ性溶液中で水和物を生成する。さらに、Mn 水和物が Si 水和層と反応し、C-Si 結合が弱体化して、加工が促進された。

そして、各種高圧雰囲気下で Si 面に加工を行ったところ、KMnO<sub>4</sub> を添加しない条件では酸素雰囲気中で加工レートが最も大きくなり、KMnO<sub>4</sub> を添加した条件では窒素雰囲気中で最も加工レートが高くなった。一方、C 面に加工を行ったところ、KMnO<sub>4</sub> を添加した条件では Air 雰囲気中で最も加工レートが高い。

MnO<sub>2</sub> スラリーを用いて加工した SiC の表面は、粗さ 1nm 以下を達成した。Si 面に対して、高能率、高品位の CMP 加工が可能となる見通しを得た。

本研究の結果から、強酸化剤を添加したスラリーによる、SiC ウエハの高効率研磨を実現することで、SiC ウエハの C 面に加工時間の短縮化が見込まれ、また、化学的作用のある（電子授受のしやすい）特性を持つ CeO<sub>2</sub> と MnO<sub>2</sub> 砥粒が SiC ウエハの Si 面にも高能率加工が実現できる。本研究の目的とした高能率化、高品位化、低コスト化を実現する可能性を見出した。

今後の課題として、①最近、触媒反応を援用した SiC-CMP 加工の文献が見受けられるようになってきた。紫外線によって、SiC ウエハの伝導帯の電子が励起し価電子帯に正孔が生成し、それぞれ還元反応や酸化反応として利用され、その効果があることから、今後、O<sub>2</sub> 雰囲気中で光触媒の効果を複合させ、加工レートの更なる向上を狙う。②砥粒のサイズを小さくし、あるいは、分散剤を添加し、CeO<sub>2</sub> と MnO<sub>2</sub> スラリーが抱えている沈殿問題を解決することにより、高能率、高品質の CMP 加工を実現する。

## 謝辞

本研究を行うにあたって御指導いただきました，黒河周平教授，土肥俊郎教授，大西修准教授，梅崎洋二助教，佐島隆生助教，また，特別研究員の，山崎努さん，および財団法人越山科学技術振興財団理事長の越山勇先生にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

特に黒河教授には研究の方針に関する助言をいただき，また多くの国内・海外の学会発表およびセミナー等に参加する機会を与えてくださり，自分の研究に対する理解を深めることができました。また，土肥教授，大西准教授，越山先生からは実験結果・考察に対する鋭いご指摘やアドバイスをいただき，誠に感謝しております。

また，株式会社フジミインコーポレーテッドの玉井一誠様には実験に使うスラリーを手配していただき，アライドマテリアルの門村和徳様および吉岡哲則様にはコンディショニング用のダイヤモンドドレッサーを手配していただきました。また，松川洋二技術職員には実験装置等の保守点検や定盤用錘を切削していただきました。この場をお借りして深く感謝申し上げます。

それから，秘書の松永さん，末松さん，および機械系事務室の皆様には物品購入後の支払いや出張等の手続きの際に大変お世話になりました。そして大変ご迷惑をおかけしました。本当にありがとうございました。

最後に博士課程の田淵さん，三浦さん，修士の北村君，長谷川君及び日本人学生と留学生たち，色々迷惑を掛けたかも知れませんが皆さんのおかげで充実した最後の学生生活を送ることができました。ありがとうございます。

平成 25 年 7 月  
尹 涛

# 論文リスト

## 学術論文

- 1) Tao Yin et al.: The Effects of Strong Oxidizing Slurry and Processing Atmosphere on Double-sided CMP of SiC Wafer, Advanced Materials Research Vols. 591-593 (2012) pp 1131-1134, 2012.11.
- 2) 山崎努,尹涛.: 加工環境コントロール型 CMP 装置によるガラス基板の研磨特性 - CeO<sub>2</sub> スラリー使用量の低減を指向した加工雰囲気の効果 - 精密工学会誌第 78 巻第 2 号, pp.149-154,2012.02.
- 3) Osamu Ohnishi, Tao Yin.: CMP characteristics of SiC Wafers Using a Simultaneous Double-side CMP Machine -Effects of Atmosphere and Ultraviolet Light Irradiation-, Japanese Journal of Applied Physics, VOL 51,pp.05EF05-1 - 05EF05-2, 2012.05.

## 学会論文

- 1) Tao Yin et al.: High Efficient Processing of Si and SiC Wafer by Atmosphere-Controlled CMP Machine, International Conference on Manufacturing Process Technology (ICMPT 2011) p18-20 Jinju, Korea.
- 2) Tao Yin et al.: Processing Characteristics of SiC Wafer by Atmosphere-Controlled CMP Machine, 2011 International Conference on Planarization/CMP Technology(ICPT 2011)p165-168 Seoul, Korea.
- 3) Tao Yin et al.: Processing Properties of Strong Oxidizing Slurry and Effect of Processing Atmosphere in SiC-CMP, International Conference on Planarization/CMP Technology (ICPT 2012), pp 333-338, 2012.10.
- 4) 尹涛ら.:加工環境を制御した CMP 装置による SiC ウエハの高エネルギー加工に関する研究—コロイダルシリカとダイヤモンド微粒子スラリーを用いた加工特性—, 日本機械学会九州支部講演論文集 (2011) p395-396, 福岡.
- 5) 尹涛ら.:加工環境を制御した CMP 装置による SiC ウエハの高エネルギー加工に関する研究—酸化剤 (KMnO<sub>4</sub>) を添加したコロイダルシリカの加工特性— 大分地方講演会 精密工学会 p25-26, 大分.
- 6) 尹涛ら.:加工環境を制御した CMP 装置による SiC ウエハの高エネルギー加工に関する研究 佐賀日本機械学会九州支部講演論文集 (2012)p321-322 佐賀

- 7) 尹涛ら.: 高压雰囲気対応型 CMP 装置による SiC ウエハ特性に関する研究, 2011 年度精密工学会九州支部大分地方講演会, 2011 年 12 月 2 月.
- 8) 尹涛ら.: MnO<sub>2</sub> スラリーを用いた高压雰囲気対応型 CMP 装置による SiC ウエハ特性に関する研究, 日本機械学会九州支部第 65 期総会講演会, 2012 年 3 月 (於佐賀).
- 9) 尹涛ら.: 高压雰囲気対応型 CMP 装置による SiC ウエハの加工特性 (酸化剤添加 MnO<sub>2</sub> スラリーを用いた CMP 加工特性), 日本機械学会九州支部福岡講演会, 2012 年 9 月, 福岡.
- 10) Tao Yin et al.: SiC-CMP Processing Characteristics under Different Atmospheres Using MnO<sub>2</sub> Slurry with Strong Oxidant, Advanced Metallization Conference 2012(ADMETA plus 2012), Dec 2012, Tokyo, Japan.
- 11) 尹涛ら.: 高压雰囲気対応型 CMP 装置による SiC ウエハの加工特性(酸化剤添加 MnO<sub>2</sub> スラリーを用いた SiC ウエハの C 面と Si 面それぞれの加工特性), 日本機械学会九州支部第 66 期総会, 2012 年 3 月 (於福岡).
- 12) Tao Yin et al.: Characteristics in SiC-CMP Using MnO<sub>2</sub> Slurry with Strong Oxidant under Different Atmospheric Conditions, 2013 MRS Spring Meeting and Exhibit, April, 2013, California, USA.
- 13) 尹涛ら.: 高純度 SiC 製造プロセスにおける副生成物の精密研磨用スラリーへの応用, 精密工学会秋季発表大会, 2011 年, 金沢大学.
- 14) 尹涛ら.: 高純度 SiC 製造プロセスにおける副生成物の精密研磨用スラリーへの応用 —粉砕 SiC 微粒子の分粒方法と研磨特性の検討—, 2012 年 3 月, 佐賀.
- 15) 尹涛ら.: CMP 研磨用 SiC スラリーの試作と研磨への応用, 2011 年 11 月, 大分精密工学会九州支部.

#### 発表論文賞

The 1st International Conference on Manufacturing Process Technology Best presentation award