

砥粒内包工具による SiC 単結晶の研磨の試み

佐藤 誠[†]・山口幸男^{†‡}[†]株式会社ノリタケカンパニーリミテド 〒451-8501 名古屋市西区則武新町 3-1-36[‡]名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

The Trial of Polishing of the Single-Crystal Silicon Carbide (SiC) by an Abrasive Grain Intension Polishing Pad

Makoto Sato[†], Yukio Yamaguchi^{†‡}[†]Noritake Co., Limited, 3-1-36 Noritake, Nishi-ku, Nagoya 451-8501[‡]Ceramics Research Laboratory, Nagoya Institute of Technology, Asahigaoka 10-6-29, Tajimi, Gifu 507-0071 JAPAN

In recent years, the single-crystal silicon carbide (SiC) attracts attention as a substrate of a power device or LED. The single-crystal SiC becomes a substrate through various processing processes. At a back process, polishing process is needed. Conventionally, a final polishing of single-crystal SiC was performed by loose abrasive grain polishing. However, the removal rate of polishing was low. This was set to one of the causes of a cost rise of the single-crystal SiC wafer. In this research, the polishing examination was performed using the advanced-type Loosely Held Abrasive (LHA) pad which is a polishing pad involving abrasive grains, and water or a polishing lubricant containing the additive agent was supplied in order to improve the polishing process. When this process is introduced into polishing process of the single-crystal SiC, polishing process in a short time is attained and there is possibility of a cost cut. It leads to the spread of future single-crystal SiC wafers.

1. 緒言

炭化珪素単結晶 (SiC 単結晶) はワイドギャップ半導体の代表的素材であり、電気的特性に優れるため、窒化ガリウム単結晶 (GaN 単結晶) と共に次世代高周波デバイスやパワーデバイスなどへの応用が期待される。しかしながら、SiC 単結晶は大変加工しにくい硬い材料であり、特に鏡面化を行う研磨加工では高い加工能率が得られず、加工に長時間を要する。このため加工コストが高く、SiC 単結晶のウェーハは大変高価 (2 インチサイズで 10 万円以上) でありこのことが普及の妨げになっている。

一方、我々は研磨加工において平坦化と低廃棄物の観点から固定砥粒研磨パッドの開発を行ってきたが、従来型の固定砥粒研磨パッドは高い研磨レートとスクラッチレス化とを両立させる事が困難であった。^[1] こうした中で、我々は、Loosely Held Abrasive (LHA) 構造の砥粒内包研磨パッドが、加工液の液性などの差により、ベアシリコンウェーハや酸化膜ウェーハの研磨において研磨性能を向上させる場合があることを見出した。^{[2][3][4]}

本報では、SiC 単結晶の研磨に LHA 構造の研磨パッド (LHA pad) を用い、研磨性能 (特に加工能率) を向上させる目的で、LHA pad に供給する研磨液の pH と酸

化還元電位 (ORP) の研磨性能に対する影響を調査した。

2. 実験

2.1 研磨パッドの試作

LHA pad は、粒径 250nm の球状シリカとポリエーテルサルホン (PES) 樹脂を有機溶剤中で混合し、500 ×

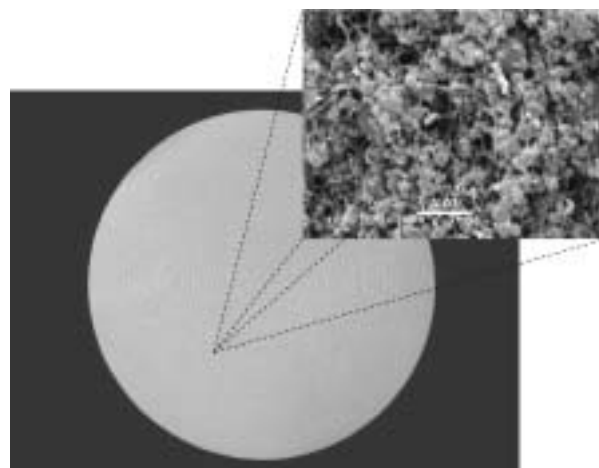


Fig.1. View of the LHA pad and SEM micrographs of the LHA pad cross section

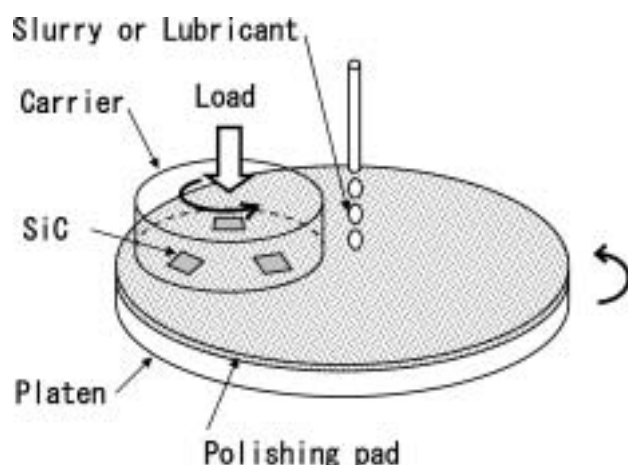
Table 1. Component of polishing pad

Polishing pad	Silica abrasive grain	Matrix resin
LHA pad	26 vol%	28 vol%

500 × 2 のシート状に鋳込み成形し、その後、有機溶剤を抜くことにより作成した。その外観と断面を拡大した SEM 写真を図 1 に示す。また、作成した研磨パッドの構成を表 1 に示す。

2. 2 研磨試験

研磨性能の調査は図 2 に示す研磨装置を用いて研磨試験を行ない、SiC 単結晶に対する研磨性能（加工能率と被加工面の表面粗さ）を調査することにより実施した。研磨条件を表 2 に示す。また、試験に用いた研磨パッドと研磨液の組合せを表 3 に示す。研磨装置のプラテン（回転定盤）はチラー（冷却装置）により 298K に保つように調整した。LHA pad の対照となる発砲ポリウレタ

**Fig.2.** Aschematic of the polishing experimental setup**Table 2.** Polishing conditions

Item	Contents
Polishing machine	Lapmaster LP-15 (Taisei lapping system)
Polishing pad size	300mm
Platen revolutions	1s ⁻¹ (60rpm)
Work piece	Single crystal SiC 6H (0001)
Work piece size	10 x 10 x 0.26 mm (3 piece)
Carrier revolutions	1s ⁻¹ (60rpm)
Polishing pressure	24.6 kPa (251gf/cm ³)
Fluid flow	IC1000 : 0.167 cm ³ /s (10ml/min) LHA pad : 0.0067cm ³ /s (0.4ml/min)
Polishing time	7200 s (120min)
Conditioner	SD#325

Table 3. Polishing pad and fluid

Experimental number	Polishing pad	Polishing fluid
1	IC1000	Water + silica (250nm) 12.5w%
2	IC1000	HCl (0.1mol/l) + silica (250nm) 12.5w%
3	IC1000	KOH (0.1mol/l) + silica (250nm) 12.5w%
4	IC1000	KMnO ₄ (0.1mol/l) + silica (250nm) 12.5w%
5	IC1000	K ₂ S ₂ O ₃ (0.1mol/l) + silica (250nm) 12.5w%
6	LHA pad	Water
7	LHA pad	HCl (0.1mol/l)
8	LHA pad	KOH (0.1mol/l)
9	LHA pad	KMnO ₄ (0.1mol/l)
10	LHA pad	KMnO ₄ (0.1mol/l) + HCl (0.1mol/l)
11	LHA pad	KMnO ₄ (0.1mol/l) + KOH (0.1mol/l)
12	LHA pad	K ₂ S ₂ O ₃ (0.1mol/l)
13	LHA pad	K ₂ S ₂ O ₃ (0.1mol/l) + HCl (0.1mol/l)
14	LHA pad	K ₂ S ₂ O ₃ (0.1mol/l) + KOH (0.1mol/l)

ンパッド（ニッタハース社製 IC1000）は遊離砥粒研磨（特にデバイスウェーハの CMP）においてよく使用されているものである。また、研磨スラリー内のシリカとしては LHA pad に内包されている球状シリカを同じものを用いた。

研磨性能の指標である加工能率は下記の式 (1) により求めた。

$$Rr = \frac{V}{t} \quad (1)$$

ここで、各パラメータは以下の通りとする。

R_r : 加工能率 (Removal rate)

V : 加工寸法 (Polishing thickness)

t : 研磨時間 (Polishing time)

被加工物の表面品の評価には表面粗さ Ra を使い、 Ra は光学式干渉顕微鏡 (Zygo 社製 New View 200) により表面形状を測定し ISO 規格に基づき導き出した。また、被加工物は 6H タイプの SiC 単結晶を用い、加工面は結晶方位 0001 の Si 面とした。

LHA pad の研磨試験の研磨液流量については過去の研究 [4] から加工能率への影響が大きいことが判明しているため、予備試験として上記 SiC 単結晶を用い図 2 の装置と表 2 の研磨条件（流量は除く）で、水かけながら流量を変えて研磨試験を行った。流量は 0, 0.0067, 0.0167, 0.084, 0.167cm³/s の 5 条件で実施した。その結

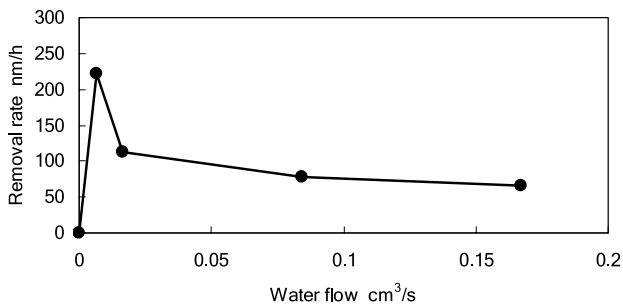


Fig.3. Correlation with removal rate and water flow

果を図3に示す。図の結果から $0.0067\text{cm}^3/\text{s}$ の流量が最も加工能率が高いことが判明したので、LHA pad に対してはこの流量を使うことにした。

2. 3 酸化還元電位と pH の測定

酸化還元電位 (ORP) と pH の測定は Eutech 社製の pH-ORP メータ Cyber Scan 200 を用いて測定した。この時、酸化還元電位の測定には飽和 KCl 水溶液 Ag-AgCl 電極を用い、電位値は標準水素電極値に変換して用いた。

3. 結果と考察

3. 1 酸化還元電位と pH

図4に酸化還元電位 (ORP) と pH の関係を示す。表4に研磨液の酸化還元電位 (ORP) と pH の値を示す。研磨液の酸化還元電位 (ORP) の調整には還元剤として $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ を、酸化剤として KMnO_4 を用いた。また、pH の調整には HCl と KOH を用いた。SiC の酸化還元電位 (ORP) と pH の測定は以下のようにして行った。約 $2\mu\text{m}$ の SiC 粒子を水に分散させてスラリーにした。そのスラリーを HCl と KOH で調整して9点の酸化還元電位 (ORP) と pH を測定した。その9点の値を用い最小二乗近似法で近似した線が図4の破線である。この線より

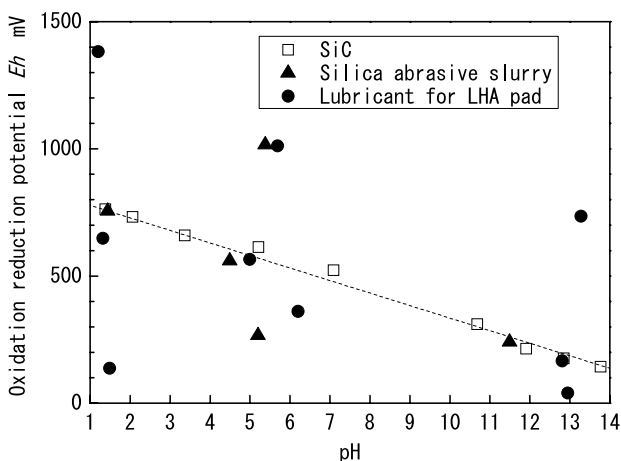


Fig.4. Correlation with oxidation reduction potential and pH

Table 4. Oxidation reduction potential and pH of polishing fluid

Experimental number	ORP (mV)	pH
1	560	4.5
2	755	1.4
3	241	11.5
4	1016	5.4
5	266	5.2
6	565	5.0
7	648	1.3
8	166	12.8
9	1012	5.7
10	1382	1.2
11	735	13.3
12	361	6.2
13	137	1.5
14	40	13.0

酸化還元電位 (ORP) の値が高いエリアでは SiC に対し酸化剤として働き、これより低いエリアでは SiC に対し還元剤として働くと考えられる。^[5] この事は、表4の実験1から3と実験6から8が、酸化剤でも還元剤でもなく、pH のみが異なることを示している。また、実験1,4,5と実験6,9,12はほぼ同じ pH (弱酸性) で酸化還元電位 (ORP) が異なることを示している。

3. 2 加工能率に対する酸化還元電位と pH の影響

図5は遊離砥粒研磨における加工能率を示し、図6は遊離砥粒研磨における表面粗さ R_a を示す。また、図7は LHA pad における加工能率を示し、図8は LHA pad における表面粗さ R_a を示す。これらの図には実験1から14の研磨試験結果と、それらを相関法で結ぶ仮想曲面が描かれている。さらに、表5には実験1から14の研磨試験結果の値を示す。

加工能率の比較をすると、遊離砥粒研磨は実験4において、また LHA pad は実験9において最も高い値となっている。実験4と実験9は共に酸化剤入りである。また、実験9は実験4に対して1.8倍の加工能率である。さらに、市販のシリコンウェハ研磨用スラリーとほぼ同じ ORP と pH である実験3に対して実験9の加工能率は2.7倍である。この様に研磨液に酸化剤を加えると加工能率が向上し、これらに加えて LHA pad を用いるとさらに加工能率が向上することが実験結果から判明した。図5と図7の仮想曲面からは酸性でかつ酸化還元電位 (ORP) が高い (酸化性) の領域において加工能率が高く、強酸性でかつ酸化還元電位 (ORP) が低い (還元性) の領域においては加工能率が低いことが予想される。このようにシリカ砥粒による SiC 単結晶の研磨における加工能率

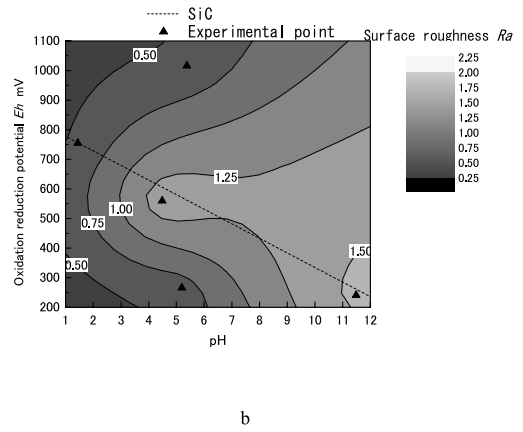
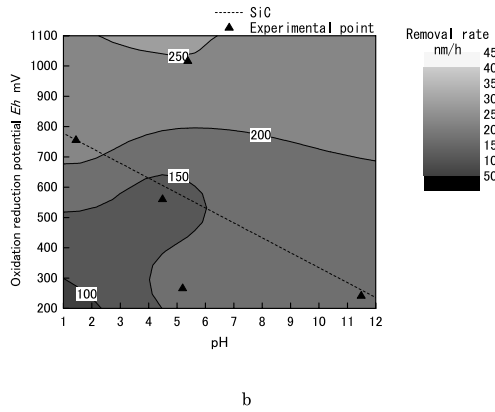
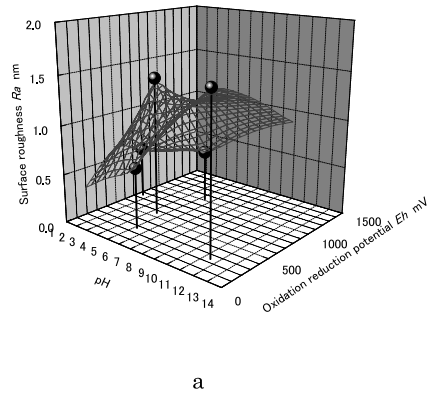
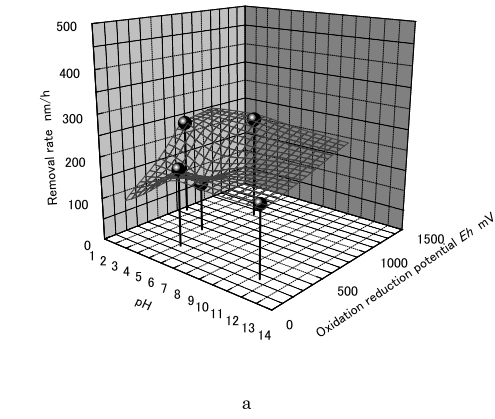


Fig.5. Correlation with removal rate and oxidation reduction potential-pH on loose abrasive. a.3D-graph; b. contour drawing

Fig. 6. Correlation with surface roughness and oxidation reduction potential-pH on loose abrasive. a.3D-graph; b. contour drawing

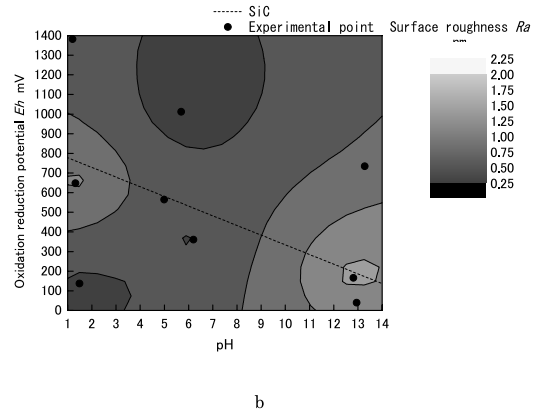
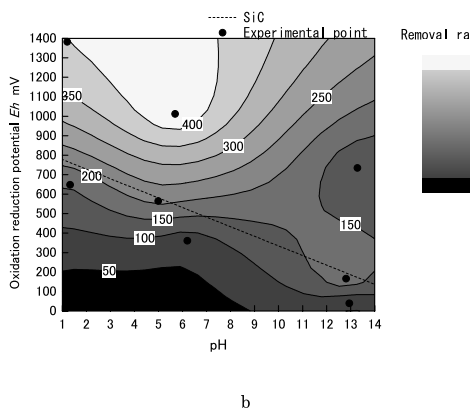
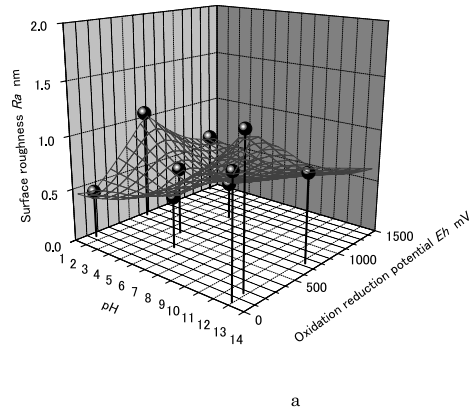
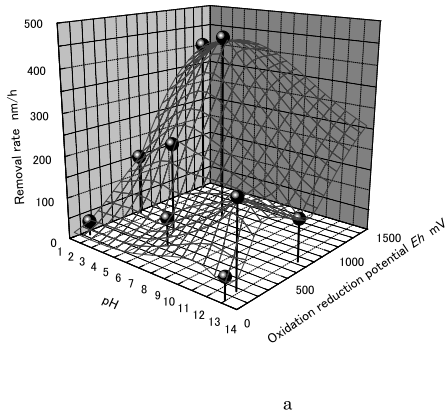


Fig. 7. Correlation with removal rate and oxidation reduction potential-pH on LHA. a.3D-graph; b. contour drawing

Fig. 8. Correlation with surface roughness and oxidation reduction potential-pH on loose abrasive. a.3D-graph; b. contour drawing

Table 5. Removal rate and surface roughness

Experimental number	Removal rate nm/h	Surface roughness Ra nm
1	117	1.43
2	232	0.54
3	167	1.57
4	250	0.53
5	183	0.62
6	217	0.63
7	150	1.06
8	200	1.35
9	450	0.35
10	400	0.59
11	100	0.83
12	67	0.48
13	34	0.44
14	50	1.07

は pH の影響以上に酸化還元電位（ORP）が影響を及ぼしているため、シリカ砥粒による SiC 単結晶の研磨では酸化（還元）反応が寄与していることが考えられる。

3. 3 表面粗さに対する酸化還元電位と pH の影響

表面粗さ Ra の比較をすると、遊離砥粒研磨においては実験 4 が、LHA pad においては実験 9 が最も細かい値となっている。これらはそれぞれ加工能率が最も高い結果となった実験でもある。逆に最も粗い値となったのは遊離砥粒研磨では実験 3 で、LHA pad は実験 8 である。これらはどれも強いアルカリ性であり、酸化性でも還元性でもない領域である。図 6 と 図 8 の仮想曲面からは酸性で酸化還元電位（ORP）が高い（酸化性）の領域と酸化還元電位（ORP）が低い（還元性）の領域とでは表面粗さが細かく、強アルカリ性であり、酸化性でも還元性でもない領域では表面粗さが粗いことが予想される。

3. 4 研磨性能向上因子について

これらのことからシリカ砥粒による SiC 単結晶の研磨においては、酸化反応を促進させると、C 原子が CO_2 等に変化して SiC から抜けやすくなり加工能率が向上するものと考えられる。渡辺・土肥らの研究においても SiC の研磨では酸化が影響していることを示唆している。^[6] また、LHA pad による研磨は遊離砥粒研磨より砥粒の動きを拘束するので、機械的な力が強くその影響により、さらに加工能率が向上したのと考えられる。

4. 結言

SiC 単結晶の研磨に対し LHA pad による研磨はその研磨性能向上させることが判明した。また、酸化反応促進させる環境下ではさらに研磨性能が向上することが判明した。これらの知見を利用することにより、SiC 単結晶の研磨のコストダウンを図ることが可能になり、量産化が促進されることを期待したい。今後は酸化反応と SiC 単結晶の研磨メカニズムの解明と LHA pad に酸化作用を持たせることを検討する。

[参考文献]

- [1] K. Ishiguro, *Electron Parts and Materials*, **39**, 5 (2000) 83
- [2] M. Sato, T. Nonami, J. Ishizaki, *Journal of the Ceramic Society of Japan, Supplement*, **112**, 5(2004) s1341
- [3] M. Sato et al., *Proceeding of JSPE Spring Meeting*, (2003) 259
- [4] M. Sato, T. Kameyama, T. Nonami, *JSPE*, **72**, 1(2006) 79
- [5] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", National association of corrosion engineers (1974)
- [6] S. Watanabe, T. Doi, J. Ikeno, *Proceeding of JSPE Autumn Meeting*, (2005) 339