

令和 3 年 5 月 15 日現在

機関番号：33302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2020

課題番号：17K06094

研究課題名(和文) プラズマガス内包ナノバブル添加スラリーによるSiC基板の高効率研磨加工法の開発

研究課題名(英文) Highly efficient chemical mechanical polishing method for SiC substrates using enhanced slurry containing bubbles of plasma gas

研究代表者

畝田 道雄 (UNEDA, Michio)

金沢工業大学・工学部・教授

研究者番号：00298324

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではSiC基板の高効率研磨法の開発を目的に、プラズマガスを内包したナノバブルをスラリーに添加(プラズマスラリー)するという、供給装置開発及びアシスト研磨手法の検証を実施した。具体的には、プラズマスラリーの効果をナノインデンテーション(NI)試験とX線光電子分光法(XPS)分析から検証した。その結果、NI試験を通じて、SiC基板におけるSi面の硬度低下が観察され、XPS分析では同Si面に反応生成物が作られることを確認した。さらには、一連の実験検証を通じて、汎用スラリーだけに留まらず、市販のSiC基板専用スラリーとも比較して、プラズマスラリーでは研磨能率の大幅向上を実現することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では低炭素社会を実現するために必須となる高効率パワーデバイスの開発に向けて、それに必要となるSiC基板の高効率研磨手法の開発に取り組んだものである。開発手法は特筆すべき装置を必要とせず、汎用の研磨装置へ適用可能なものであり、実用化を強く意識した内容である。その結果として、狙いとする高効率研磨の実現に成功するとともに、その原理(メカニズム)を明らかにしたことは、本研究における成果の信頼性向上(社会的意義)に加えて、学術的意義を明確にしたものであると言えます、本研究の波及効果は極めて高いものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：This study proposed a highly efficient method for chemical mechanical polishing (CMP) of silicon carbide (SiC) substrates using enhanced slurry. The enhanced slurry contains nano-bubbles of plasma gas in pure water mixed with a conventional commercially available slurry. Therefore, the enhanced slurry could be expected to have an oxidizing effect on the Si-face of SiC substrates. In order to investigate the effectiveness of bubbles enclosing plasma gas, both nano-indentation test and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis were performed. As a result, the hardness decrease of the Si-face of the SiC substrate was observed through the nano-indentation test, and the reaction products was generated on Si-face of SiC substrate in the XPS analysis. From a series of experimental CMP results, the removal rate increased when the enhanced slurry was applied, comparing with that for the not only conventional commercially available slurry but also commercially available dedicated slurry.

研究分野：精密工学，生産工学・加工学

キーワード：SiC基板 プラズマガス ナノバブル CMP 高効率 表面改質

## 1. 研究開始当初の背景

近年、低炭素社会の構築に向け、ハイブリッド車や発電プラントをはじめとする幅広い領域で、それらの電力制御装置等を実現するための高効率パワー半導体用基板材料として、SiC（炭化珪素）の需要が増大している。現在、直径 4inch の基板が主流であるが、生産性向上を目的に、直径 6inch への移行も進んでいる。このような基板材料には、基板上への良好なエピタキシャル成長を実現するために極めて高い平坦性・無擾乱性が求められ、最終仕上げ・製造プロセスには CMP（Chemical Mechanical Polishing）による「超精密研磨加工」が不可欠である。

しかしながら、SiC 基板は非常に高い硬脆性に加えて、化学的な高安定性という希有な「難加工性」を有することから、研磨能率の低さに起因する研磨加工工程の長時間化が大きな問題となっている。

ところで、研磨加工は、基板と研磨パッド相互間の接触界面に専用研磨液（以下、スラリー）を介在させながら相対運動させることで基板表面を加工する方式であり、接触界面のスラリー流れ場や研磨パッドの表面構造は研磨特性に大きな影響を及ぼす。しかし、現状の研磨条件は経験則で決められるのみである。研磨能率を向上させようと、定盤・基板の回転速度や研磨圧力を増加させる試みもあるが、過剰な機械的条件の増大は基板表面にスクラッチや内部歪み（加工変質層）を与える等の悪影響を及ぼす。さらには、高い研磨能率を得ようと高砥粒濃度スラリーを使用する方法もあるが、スラリー砥粒濃度と研磨能率は比例関係に無い等、SiC 基板の研磨特性に関する知見は未だ少なく、解決すべき課題が山積している。

## 2. 研究の目的

上述のとおり、現在、SiC 基板の最終仕上げ工程には CMP が用いられ、高平坦且つ無擾乱加工が実現されており、現在までに多くの研究機関で、SiC や GaN といった難加工材料の表面酸化に着目した高研磨レートの具現化を目的とするアシスト研磨手法の開発が盛んに行われている。一方、このようなアシスト研磨手法は特殊な（大型）装置を必要とする場合が多く、実用化を意識したとき、汎用の研磨装置でも比較的簡単な方法で適用可能なアシスト研磨手法の開発が求められている。

このような事柄に基づき、本研究では、プラズマガスを内包したナノバブルをスラリーに添加し、それを供給する装置及びアシスト研磨手法の開発に着手した。すなわち、当該手法では、プラズマガスをナノバブルで内包し、プラズマガスによって生成される主成分であるオゾンを経験部へ供給することで、SiC 基板表面に酸化膜が生成されると考えられ、それに伴う基板表面硬度の低下による研磨レートの向上が期待されるものである。このことを通じて、高効率研磨手法を確立することが本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

### 3-1 プラズマガス内包ナノバブル添加スラリー供給装置の開発とそれを用いたアシスト研磨手法の概要

図 1 は本研究で提案・開発した、プラズマガスを内包したナノバブル水を添加したスラリー（以下、Enhanced slurry）を使用した SiC 基板の新規 CMP 手法の概略を示す。開発手法で用いる Enhanced slurry は、プラズマの効果から、主成分としてオゾンから成るガスを内包するナノバブルを含む水によって SiC 基板表面に酸化作用を付与できる。オゾンは、フッ素（酸化還元電位：2.87V）に次いで 2 番目に高い酸化力（酸化還元電位：2.07V）を有する。

ナノバブルは一般に液体中に安定して存在するため、プラズマガスを気体の状態で研磨領域に安定して供給することが可能である。開発装置は、プラズマガス発生器からオゾンを生じ、ナノバブル発生器で発生したナノバブルにプラズマガスを内包し、純水に添加する。そして、プラズマガス内包ナノバブル水とスラリーを別々のノズルから供給し、研磨パッド上でスラリーと混合する。

研磨領域に供給されるプラズマガスナノバブルを含む純水は、溶存オゾン濃度が約 0.42mg/L であった。ここで、開発方法における溶存オゾン濃度と市販のオゾン水を比較すると、市販のオゾン水は約 3.0~5.0mg/L と非常に高い溶存オゾン濃度である。一方、プラズマガス発生器によって生成されるオゾン濃度は高いが、溶存オゾン濃度は、市販のオゾン水に比べて非常に低い。このことから、ナノバブル中にプラズマガスを含むことによって、オゾン

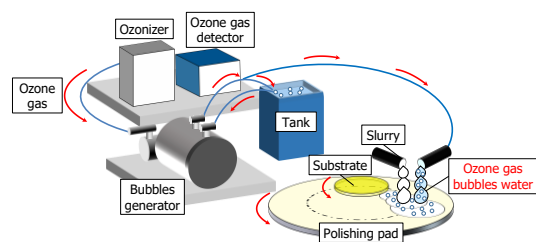


Fig.1 Model diagram of development polishing method

の分解を抑制し、オゾンガスを気体の状態で研磨領域に安定して供給することができると考えられる。

### 3-2 開発手法の優位性を確認するための一連の研究内容と方法

図1で示した Enhanced slurry の効果を確認するため、本研究では以下で示す一連の実験による検証を行った。

- (1) ナノバブルの液中安定性評価
- (2) ナノインデンテーション試験による SiC 基板の表面改質の評価
- (3) X線光電子分光法 (XPS) による SiC 基板表面の反応生成物の評価
- (4) プラズマガス内包ナノバブル添加スラリー (Enhanced slurry) の有効性検討

以下、上記(1)~(4)に関わる詳細な研究成果を述べる。

## 4. 研究成果

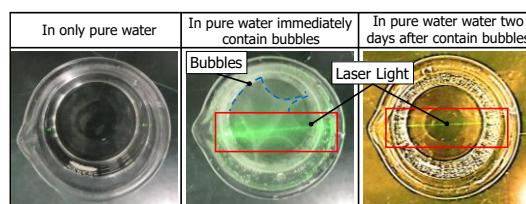
### 4-1 ナノバブルの液中安定性評価

ナノバブルは液体中に長時間存在できるが、その数は時間とともに減少する性質を有する。そこで本研究では、ナノバブル水にレーザー光を照射し、水中におけるレーザー光の有無を確認することによって、プラズマガスを内包するナノバブルが研磨領域に到達可能であるかを調査した。

一般的に、純水のような粒子を含まない液体では光の拡散反射は発生しない。そのため、レーザー光を照射しても、液体中からはその光を観察できない。しかし、ナノバブルを含む水にレーザー光を照射すると、光線が観察される。これは、ナノバブルがコロイドの役割を果たし、チンダル現象が発生するためである。この現象を用いて、ナノバブル水中にレーザー光を照射して液体中のナノバブルの存在を簡易的に評価した。

表1にナノバブル水中のレーザー光の観察結果を示す。表1に示すように、純水のみでは、不純物や個々の粒子が無い場合、レーザー光は確認されなかった。一方、ナノバブル生成直後におけるナノバブル水ではレーザー光がはっきりと観察された。また、ナノバブル水生成から2日後の場合において、目視では水中のナノバブルの存在は確認できなかった。しかし、レーザー光を照射するとその光がはっきりと観察されたため、水中には微小なナノバブルが存在すると考えられる。これらの結果から、本研磨手法で用いるナノバブルはマイクロまたはナノサイズのものまで含まれており、研磨領域に内包物であるプラズマガスを供給可能であると判断した。

Table 1 Laser light in pure water containing bubbles



### 4-2 ナノインデンテーション試験による SiC 基板の表面改質の評価

ここでは、SiC 基板表面に生成される反応生成物の有無をナノインデンテーション試験 (以下、NI 試験) による SiC 基板表面の硬度から評価した。測定試料は、空気中に放置した通常の SiC 基板 (以下、N-SiC) とプラズマガス内包ナノバブル水に3時間浸した SiC 基板 (以下、A-SiC) の2種類を試料として試験を行った。A-SiC ではプラズマガスの酸化作用によって、SiC 表面に反応生成物が生成されることによる硬度の低下が期待される。表2に試験条件を示す。SiC 基板表面に生じる改質層は数 nm 程度と考えられるため、試験は、負荷荷重を 0.1, 0.5, 1, 3, 10mN と小さいものとし、荷重負荷時間を 20 秒、最大荷重保持時間 5 秒、除荷時間を 20 秒とした。改質層の評価には、圧子の押し込み深さとビッカース硬度を測定した。

図2に N-SiC と A-SiC における各負荷荷重と押し込み深さの関係を示す。図2(a), (b)に示すように、試験荷重が 0.1, 0.5, 1mN と小さいときに、N-SiC と比較して A-SiC の押し込み深さは増加した。これは、プラズマガスの酸化作用による基板表面の改質によって母材と比較して軟質な改質層に圧子が進行したためと考えられる。また、試験荷重が大きくなるにつれて、基板の種類に関らず押し込み深さに差は現れなかった。したがって、試験荷重 1mN 以下のときに、プラズマガスによって生成された改質層が圧子の進行に影響を及ぼしたことから、SiC 基板の極表面には改質層が存在すると考えられる。また、図2(c)は、各負荷荷重条件下における N-SiC の押し込み深さを 1 と正規化したときの A-SiC の押し込み深さ比率である。図2(c)から試験荷重が 0.1~1mN のときに A-SiC の押し込み深さ比率が 1 を上回る結果となった。一方、負荷荷重の増加に伴い、押し込み深さの比率が 1 に近づく結果となった。

Table 2 Experimental parameters of nano-indentation test

Experimental apparatus	Nanoindenter testing machine (FISHER INSTRUMENTS K. K.: PICODENTER HM500)
Load resolution	40 nN
Displacement resolution	0.6 pm
Applied indentation load	0.1, 0.5, 1, 3 and 10 mN
Loading time	20 s



図3に各負荷荷重条件下におけるN-SiCのビッカース硬度を1と正規化したときのA-SiCのビッカース硬度比率を示す。図3から、試験荷重が0.1~1mNのときにA-SiCのビッカース硬度比率は1を下回る結果となった。一方、負荷荷重の増加に伴い、ビッカース硬度の比率が1に近づく結果となった。

これらの結果から、低荷重負荷時にはSiC基板表面に生成された改質層の影響を受け、N-SiCとA-SiCにおける押し込み深さやビッカース硬度の比率に差が生じたと考えられる。また、負荷荷重の増加によってSiC基板表面に存在する改質層を越えてバルクにまで圧子が押し込まれたことで、N-SiCとA-SiCにおける押し込み深さやビッカース硬度の比率が1に近づいたと考えられる。したがって、プラズマガス内包ナノバブル水によってSiC基板の極表面(0.5~数nm)に改質層を生成できると考えられる。

#### 4-3 X線光電子分光法(XPS)によるSiC基板表面の反応生成物の評価

本研究では、SiC基板表面に生成される反応生成物の有無をSiC基板表面の化学結合状態から評価した。そして、X線光電子分光法(以下、XPS分析)を実施し、得られたナノ領域の化学結合状態から、プラズマガスによるSiC基板表面の改質層の有無を調査した。元素分析の測定条件は、X線の種類を単色のAlK $\alpha$ 放射線(1486.6eV)を用いて、パステルエネルギー69eV、光電子取り出し角15 $^{\circ}$ とし、SiC基板表面のSi2p軌道上のスペクトルを取得した。また、測定サンプルは前節のNI試験で使用したN-SiCとA-SiCである。各測定試料は、表面から有機不純物を除去するため、純水による超音波洗浄を実施し、無水エタノールを含浸させたガーゼによって測定表面を洗浄した。

図4に元素分析によって得られたSi2p-XPSスペクトルを示す。図4中で、100.0eV、100.5eV、102.0eV付近に現れているピークがそれぞれSiOx、SiC、Si-Oに由来するピークである。図4(a)のN-SiCにおいては、Si-Oの波形のピークが確認されなかったが、図4(c)から、A-SiCではSi-O結合のピークが観察された。この基板表面の改質反応は、プラズマガス内包ナノバブル水によるものと考えられる。また、Si-O結合の反応生成物の発現によってSiC基板表面の硬度が低下すると考えられ、ナノインデンテーション試験によって明らかにされたSiC基板表面の硬度の低下を示唆するものと考えられる。以上の結果から、開発装置を用いてプラズマガス内包ナノバブル水をSiC基板表面へ供給することによって、SiC基板表面を改質できると考えられる。

#### 4-4 プラズマガス内包ナノバブル添加スラリー(Enhanced slurry)の有効性検討

上記まで、プラズマガス内包ナノバブル水によってSiC基板の表面硬度は低下し、SiC基板の極表面で改質層が生成された可能性について述べた。ここでは、開発手法と汎用のSiC専用スラリー(以下、Dedicated)を用いたSiCのCMPを実施し、得られた研磨特性から、開発手法の有効性について述べる。さらに、開発手法で得られた研磨特性から、SiCのCMPにおける重要因

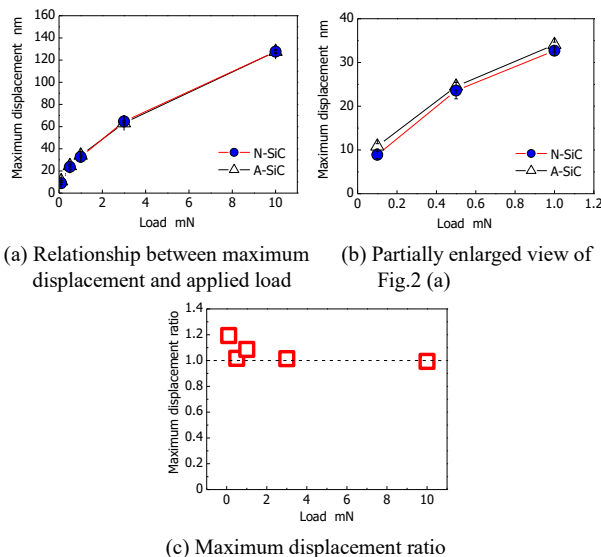


Fig.2 Relationship between maximum displacement of A-SiC to N-SiC and applied indentation load

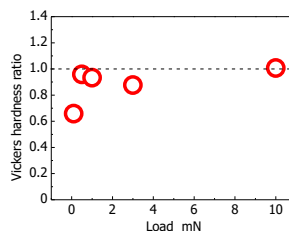


Fig.3 Relationship between Vickers hardness ratio of A-SiC to N-SiC and applied indentation load

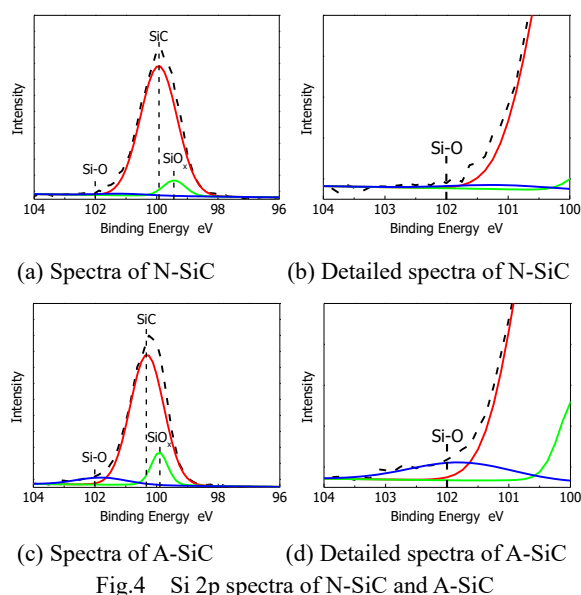


Fig.4 Si 2p spectra of N-SiC and A-SiC

子を推定した結果について述べる。

表 2 に研磨テストの条件を示す。機械条件は研磨圧力：50kPa、研磨ヘッド・定盤回転数：153min<sup>-1</sup> (CCW) とし、スラリーは汎用スラリーである Commercially available type [平均砥粒径：32.5nm] と SiC 専用スラリーである Dedicated type [平均砥粒径：35nm] の 2 種類を使用した。

図 5 に研磨レートの測定結果を示す。図 5 から、Enhanced は Conventional と比較して 2 倍以上の研磨レートを取得し、Dedicated を上回る高い研磨レートが得られた。このことから、プラズマガス内包ナノバブル水を添加することによって研磨レートが向上したのは、プラズマガスとナノバブルによる SiC 基板表面の改質層生成に伴う基板表面硬度の低下によって、高能率な材料除去が行われたためであると考えられる。

ここで、研磨レートに影響を及ぼす要素の 1 つとして摩擦係数が挙げられ、一般的に摩擦係数が高いほど研磨レートは高い。そこで、プラズマガス内包ナノバブルの酸化作用が摩擦係数に与える効果を研磨レートとの関係から評価した。

図 6 に研磨開始 5 分後から研磨終了 (30 分) までの摩擦係数の平均値と標準偏差を示す。ここで、SiC の CMP において、摩擦係数の標準偏差は、その値が大きいほど、改質層の生成と除去 (研磨) を繰り返すことを意味するものと考えられ、それが高い研磨レートの取得に繋がるものと言える。

図 6(a) から、各スラリーにおいて供給手法の違いによる摩擦係数の平均値に差は確認されなかった。一方、図 6(b) の傾向は図 5 の研磨レートと類似しており、とりわけ、Enhanced においてはプラズマガスによる表面改質効果によるものであると考えられる。

図 7 に SiC の CMP における摩擦係数の標準偏差と研磨レートの関係を示す。図 7 から、摩擦係数の標準偏差の増加に伴い、研磨レートは増加する傾向となった。また、摩擦係数の標準偏差と研磨レートの関係を示す相関係数の値は高くなった (相関係数：R=0.784)。摩擦係数の標準偏差の増加に伴う研磨レートの向上は、NI 試験や XPS 分析の結果から、SiC 基板表面に生成される改質層の影響であると考えられる。すなわち、プラズマガス内包ナノバブル水を添加することによって、基板界面の極微小領域における状態が改質層の生成と除去 (研磨) の繰り返しによって逐次変化することで、摩擦係数の標準偏差は増大したものと考えられる。また、このような改質層を形成することによって SiC 基板表面の材料除去が容易な状態になり、その結果、研磨レートは向上したと考えられる。これらの関係から、実験結果として、摩擦係数の標準偏差と研磨レートは高い相関を示したと考えられる。

以上の成果をまとめると、汎用のスラリーにプラズマガス内包ナノバブルを適用すると、SiC 基板の表面に反応生成物が生成され、専用のスラリーを超える高い研磨レートが得られる。そして、摩擦係数の標準偏差の増加に伴う研磨レートの増加が観察された。したがって、摩擦係数の標準偏差は、SiC の CMP における研磨レートの向上に寄与する重要な要因の 1 つであると考えられる。

Table 2 Main experimental parameters of CMP of SiC

Polishing time		30 min
Polishing pressure		50 kPa
Rotational speed		153 min <sup>-1</sup>
Slurry	Type (Particle diameter)	Commercially type (32.5 nm) Dedicated type (35 nm)
	Flow rate	100 mL/min
	Particle concentration	10 wt/%
	Dilution	Pure water (Conventional) Ozone gas bubbles water (Enhanced)
Polishing pad	Type	Soft polyurethane (508 mm)
Substrate	Type	SiC (4 inch)

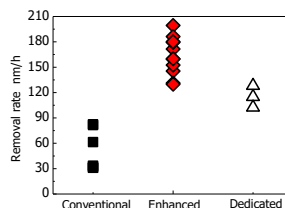


Fig.5 Comparison of removal rate by commercially available slurry and dedicated slurry

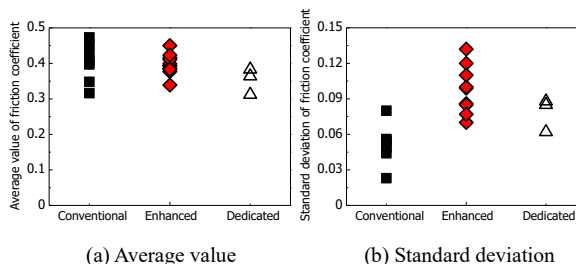


Fig.6 Relationship between slurry type and friction coefficient

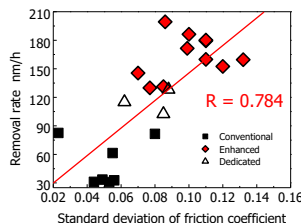


Fig.7 Relationship between standard deviation of friction coefficient and removal rate

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Koji Fujii and Michio Uneda	4. 巻 1
2. 論文標題 Development of High Efficiency Polishing Method of SiC Substrate assisted by Nanobubbles Containing Ozone Gas	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Proceedings of International Conference on Planarization/CMP Technology 2019	6. 最初と最後の頁 171-172
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Koji Fujii, Michio Uneda, Kazutaka Shibuya, Yoshio Nakamura, Daizo Ichikawa and Ken-ichi Ishikawa	4. 巻 1
2. 論文標題 High Efficient CMP Method of SiC by Enhanced Slurry Containing Nano-bubbleswith Active Gas	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Proceedings of International Conference on Planarization/CMP Technology 2018	6. 最初と最後の頁 310-313
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shinya MIZUUCHI, Michio UNEDA, Kazutaka SHIBUYA, Yoshio NAKAMURA, Daizo ICHIKAWA and Ken-ichi ISHIKAWA	4. 巻 1
2. 論文標題 Chemical Mechanical Polishing of SiC Substrate Using Enhanced Slurry Containing Nanobubbles with Active Gas Generated by Plasma	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proceedings of International Conference on Planarization/CMP Technology 2017	6. 最初と最後の頁 372-376
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Uneda Michio, Fujii Koji	4. 巻 64
2. 論文標題 Highly efficient chemical mechanical polishing method for SiC substrates using enhanced slurry containing bubbles of ozone gas	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 91-97
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.precisioneng.2020.03.015	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤井 臯司, 畝田道雄
2. 発表標題 オゾンガス内包ナノバブル添加スラリーによるSiC基板の高効率研磨加工法の研究
3. 学会等名 2019年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水内伸哉, 畝田道雄, 澁谷和孝, 中村由夫, 市川大造, 石川憲一
2. 発表標題 活性ガス内包ナノバブル添加スラリー供給装置の開発とそれによるSiC基板の高効率CMPの試み
3. 学会等名 2017年度精密工学会秋季大会学術講演会講演論文集
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 水内伸哉, 畝田道雄, 澁谷和孝, 中村由夫, 市川大造, 石川憲一
2. 発表標題 活性ガス内包ナノバブル添加スラリーによるSiC基板の高効率研磨加工法の研究
3. 学会等名 2018年度精密工学会春季大会学術講演会講演論文集
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	佐野 泰久  (Sano Yasuhisa)  (40252598)	大阪大学・工学研究科・准教授    (14401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------