

平成26年度
ものづくり中小企業・小規模事業者等連携事業創造促進事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「次世代パワーデバイス用高硬度ウエハに対する化学・機械的
作用を有する研磨剤の開発」

研究開発成果等報告書概要版

平成27年 3月

委託者 中部経済産業局
委託先 一般財団法人ファインセラミックスセンター

第1章 研究開発の概要

太陽光発電・電気自動車等で電池に蓄えられた電力を有効に利用する為に高性能な次世代パワーデバイスへの移行が急務である。この次世代デバイス用のウエハは高硬度な脆性材故、加工による品質低下と加工コストが用途拡大の障害になっている。ウエハ品質と加工コストを左右する化学機械研磨工程において研磨速度が高く欠陥を導入しない研磨剤の開発を目標とする。研磨剤の構成要素である砥粒と酸化作用の強い薬剤の開発を行う。

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

川下製造業者の抱える課題及び要請（ニーズ）

（十四）切削加工に係る技術に関する事項

1 切削加工に係る技術において達成すべき高度化目標

（4）川下分野特有の事項

5）エネルギー機器に関する事項

①川下製造業者等の抱える課題及びニーズ、ア．高効率化

1）自動車に関する事項

①川下製造業者の抱える課題及びニーズ、イ.ハイブリッド化、燃料電池化

太陽光発電によって得られた電力や電気自動車、ハイブリッド車等の電池に蓄えられた電力を高効率に利用するためには高性能な次世代パワーデバイスの低価格化・長寿命化が必須である。次世代パワーデバイスの材料であるSiC、GaN、ダイヤモンドは硬く、脆いためウエハ加工が困難で加工コストがウエハ価格の1/2を占める。特に最終工程である化学機械研磨のコストが高い。品質面では加工時に欠陥が入り易く、ウエハの品質を低下させる。加えて表面の微小ピットを起点として絶縁破壊が生じることがSiCに関する国際会議ICSCRM2011で報告され、従来の表面粗さに関する要求(Ra0.5nm)がさらに厳しくなった。上記問題は主として化学機械研磨に起因しており、高速で且つ高品質な化学機械研磨を容易に安定して実施可能な化学機械研磨剤の開発が強く望まれている。

・上記を踏まえた高度化目標

（十四）切削加工に係る技術に関する事項

1 切削加工に係る技術において達成すべき高度化目標

(4) 川下分野特有の事項

5) エネルギー機器に関する事項

②高度化目標 ウ. 新材料加工対応

1) 自動車に関する事項

②高度化目標 ア. 高硬度材加工対応

ウエハ価格の 1/2 を占める加工の最終工程—化学機械研磨—is、コストだけでなく加工時間の短縮、廃液処理、転位の削減、表面平坦性の確保が課題となっていた。本研究開発では、加工レートが高く、加工寿命が長く、微小ピットや縁ダレの発生を抑制する研磨面の選択性が強く、加工中に転位を導入しないグリーン・パワーデバイス用高硬度脆性半導体材料の化学機械研磨剤を開発し事業化することを目標とする。

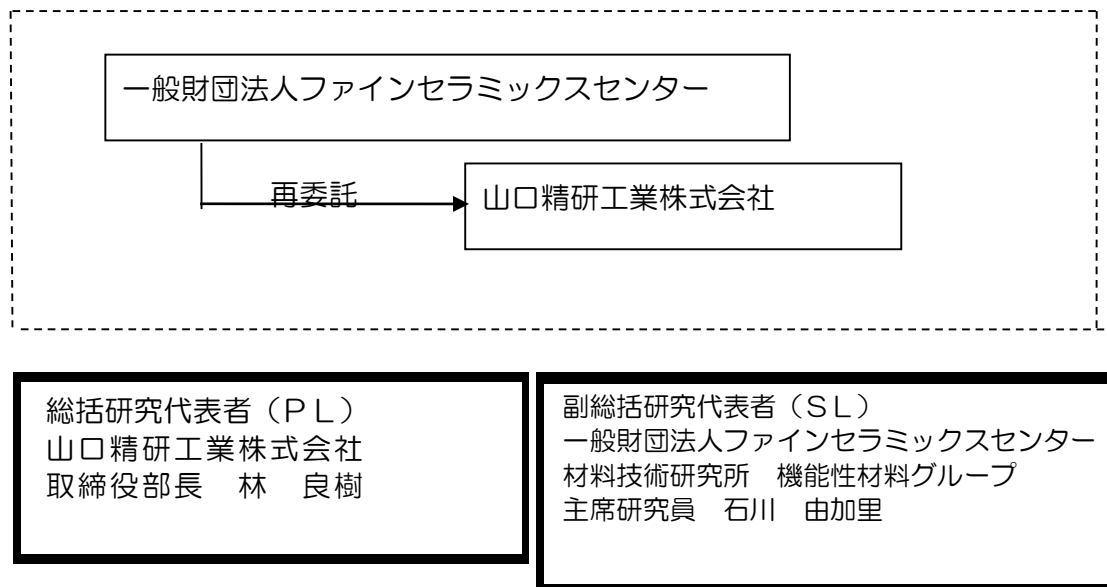
パワーデバイス化学機械研磨剤開発の平成 27 年 3 月末の目標値と達成値を以下に示す。

項目	目標値	達成値	列1
研磨速度	>500nm/h	373nm/h (酸化剤Bを用いた研磨剤741nm/h)	75%
平坦性	Ra<0.1nm	Ra=0.07-0.08nm	達成
加工導入欠陥	潜傷 0/cm ² (@表面から0.5μm下)	潜傷 0/cm ² (一部の研磨剤では線状潜傷あり)	達成
微小ピット	<1個/cm ²	0.86個/cm ²	達成
縁ダレ	< 0.5mm	< 0.5mm (研磨量4.5μm以下)	達成
低コスト化	効率コスト40%削減	効率コスト26%削減	65%

1-2 研究体制

(1) 研究組織及び管理体制

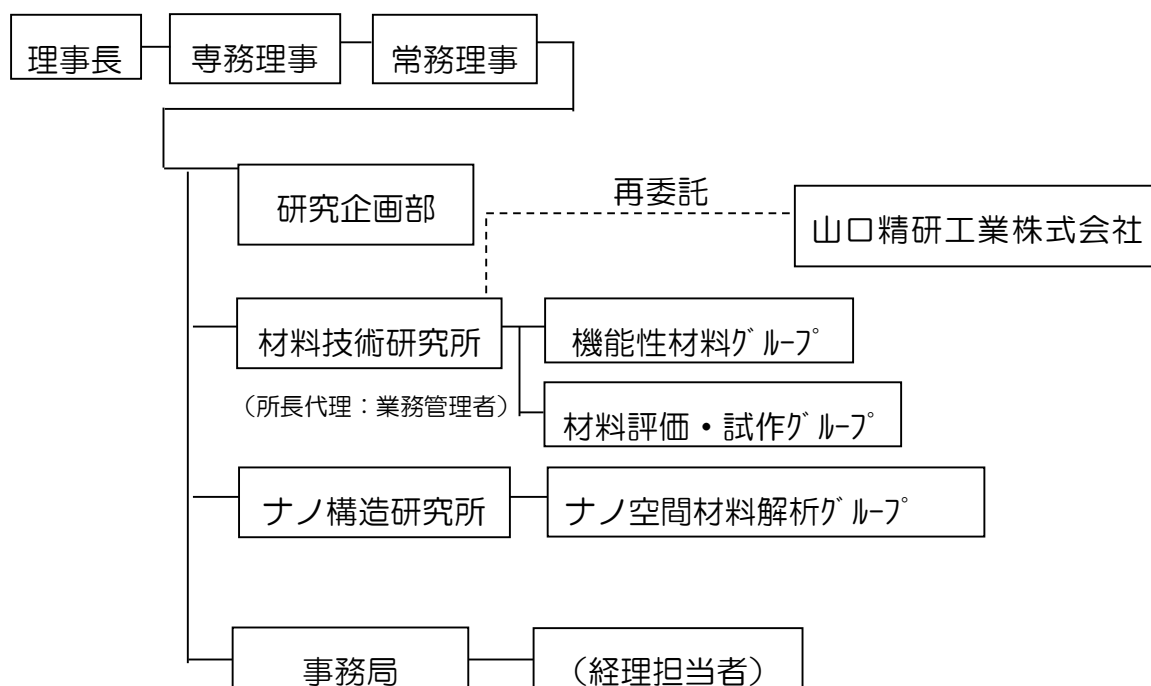
1) 研究組織（全体）



2) 管理体制

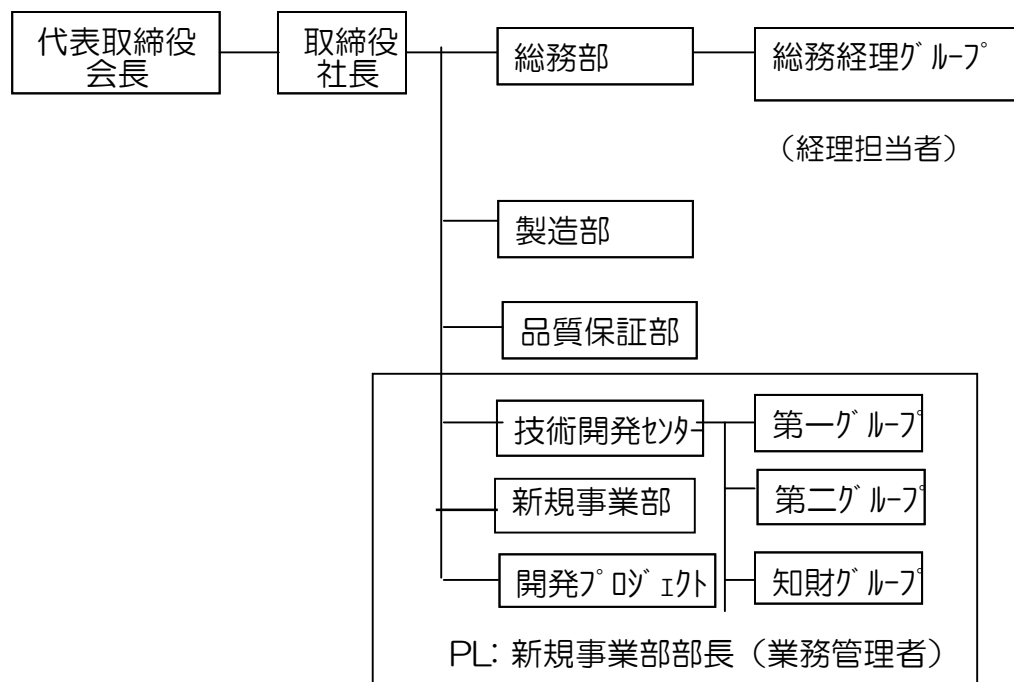
① 事業管理機関

一般財団法人ファインセラミックスセンター



② 再委託先

山口精研工業株式会社



(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】一般財団法人ファインセラミックスセンター

管理員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
山本 義明	研究企画部 課長	⑤、⑥
石川 由加里	材料技術研究所 機能性材料グループ 主席研究員	⑤、⑥

研究員

氏 名	所属・役職	実施内容 (番号)
石川 由加里	材料技術研究所 機能性材料グループ 主席研究員	①－③、③－③、④－②
姚 永昭	材料技術研究所 機能性材料グループ 上級研究員補	①－③、③－③、④－②
佐藤 功二	材料技術研究所 機能性材料グループ 上級技師	①－③、③－③、④－②
菅原 義弘	ナノ構造研究所 ナノ空間材料解析グループ 上級研究員	①－③、③－③、④－②
早川一幸	材料技術研究所 材料評価・試作グループ 上級技師補	①－③、③－③、④－②

【再委託先】山口精研工業株式会社

研究員

氏 名	所属・役職	実施内容（番号）
林 良樹	新規事業部部長・開発プロジェクトPL	①－２、②－１ ③－１、⑤
堀本 真樹	新規事業部・研究員	①－２、②－１ ③－１、③－２、 ④－１、⑤
巢河 慧	技術開発センター・研究員	①－２、③－１
神田 恵	技術開発センター・マネージャー・研究員	②－１、③－２ ④－１
本間 健弘	新規事業部・研究員	①－２、②－１ ③－１、③－２ ④－１

(3) 研究協力者

アドバイザー １名

1－3 成果概要

研磨剤開発（性能面）

砥粒（種類、サイズ、表面修飾）、薬剤（酸化剤、補助剤、pH調整剤、触媒、キレート剤）の検討を行った上で研磨剤組成 1－4 の４種類を決定した。

一般的な研磨装置で再現可能かつ潜傷発生が少ない標準研磨条件を決定した。この条件を元にさらに条件をチューニングして（温度・パッドタイプ・ウエハ固定法）開発研磨剤に最適な条件を見出した。

最高研磨速度は 373nm/h で目標値の 75%の達成度であり、今後の課題として残る。但し、研磨装置に対する有害性などから開発研磨剤として選択しなかった組成の研磨剤であれば研磨速度 741nm/h を達成している。

研磨品質は目標値を達成しており表面粗さ 0.07-0.08nm（目標値＜0.1nm）、潜傷 0/cm²

(目標値 0/cm²)、微小ピット 0.86 個/cm²(目標値<1 個/cm²)、縁ダレ<0.5mm@研磨量 4.5μm 以下(目標値<0.5mm) となった。表面はジャスト基板、4° オフ基板ともにステップテラス構造が形成されている。

標準研磨条件で研磨量を同じとした場合の加工効率は従来研磨剤より 26%向上した。目標値の 65%の達成率となる。本研磨剤は少ない研磨量で表面が平坦化するため、平坦化にかかる加工効率で判断すると 50%向上することがわかったが前工程の加工変質層厚が規格化されていないため参考値とする。

開発研磨剤は SiC の Si 面だけではなく C 面及び GaN の Ga 面にも適用可能なことを見出した。

研磨剤開発（事業化面）

事業化の上で目標値以外にアドバイザーが必要と指摘した、研磨装置への無害性、研磨剤寿命の長さ、ユーザーが使用時に研磨剤調整の手間がない、廃液処理が容易等の項目についても検討を実施し、研磨装置を腐食しないこと、研磨剤は 55h の研磨までは安定に研磨できること、研磨速度低下後は研磨剤や酸化剤の追加で性能が回復すること、砥粒凝集や生成物がなくまた腐食性が弱いので廃液処理が容易なことを確認し、要求を満たした。2 液タイプであるためユーザー使用時の手間の削減、研磨後のウエハ洗浄の容易性の確認は今後の課題である。

ユーザーへサンプル出荷をし、開発研磨剤の品質を評価していただいた。安定性が高いこと、初期を除くと研磨速度は従来研磨剤より高くなること、ウエハ平坦化にかかる時間が短いことが特長としてわかった。

本研究開発に係る特許を 3 件出願した。1 件はサポイン事業、2 件は山口精研工業株式会社が出願費用を負担した。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

一般財団法人 ファインセラミックスセンター

材料技術研究所 機能性材料グループ

主席研究員 石川 由加里

Tel:052-889-1666 (内線 562) Fax:052-871-3599

E-mail:yukari@jfcc.or.jp

第2章 本論

① 砥粒の開発

①-1 砥粒材料の検討

粒径の異なる、候補砥粒 1 2 種について粒径が研磨速度や安定性に及ぼす影響、砥粒濃度が研磨速度に及ぼす影響、砥粒の複合が研磨速度に及ぼす影響や潜傷の発生状況などを調べた。その結果から、研磨速度が高く、潜傷が発生しにくく、安定という要求を満たす、主となる砥粒を 1 種、複合して用いる砥粒を 1 種選択した。また、主となる砥粒と複合して用いる砥粒の濃度を検討し、適切な濃度範囲を決定した。

①-2 粒子表面制御の検討

砥粒表面にラジカル活性機能を有する 3 種類の遷移金属コートを試みた、1 種は研磨速度を 20% 増加させる効果があることがわかったが、化学修飾にかかる工程が多く製造コストの上昇に効果が見合わないため修飾しないこととした。

①-3 砥粒の品質評価

候補砥粒 9 種類の構造を XRD、透過型電子顕微鏡および走査型電子顕微鏡で解析、観察した。

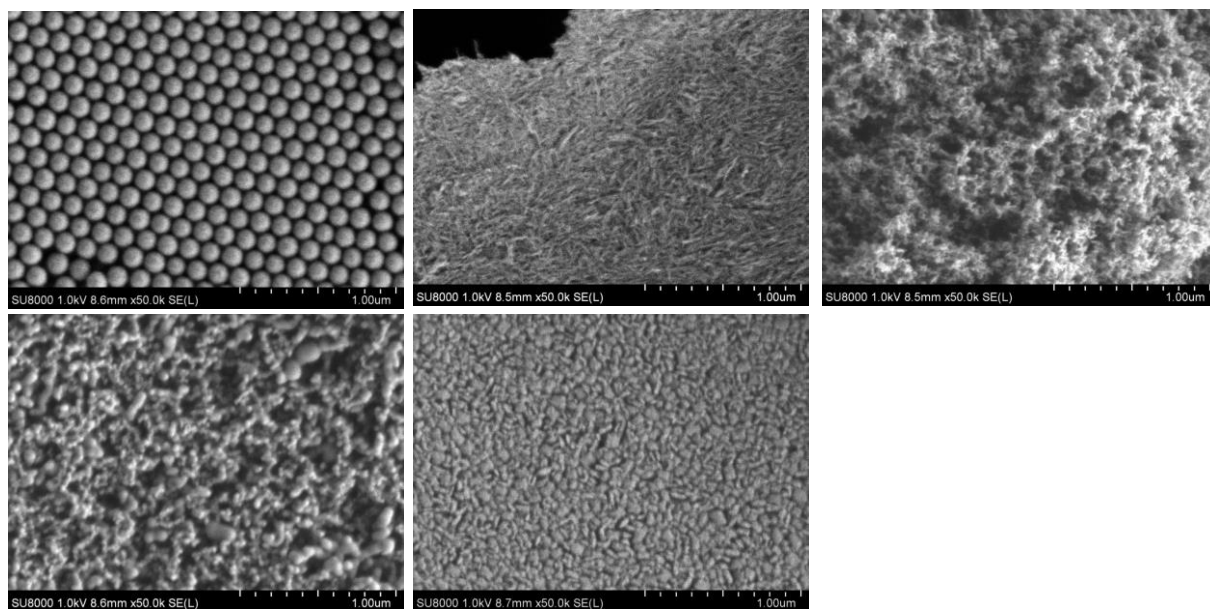


Figure 1 SEM 観察した砥粒構造例（砥粒候補中の 5 種類）

また、候補砥粒で研磨したウエハの表面形状を AFM や STM を用いて評価し、潜傷をエッチピット法やエピ+エッチピット法を用いて評価した。評価結果を山口精研工業にフィード

バックすることで砥粒材料の選定に資した。

② 薬剤の開発

②-1 薬剤の開発

酸化剤

酸化剤A－G 7種類について以下の点を調べ、候補酸化剤を絞り込んだ。

酸化還元電位の pH 依存性を調べた。pH の増加に伴って酸化還元電位が小さくなることが分かった。

酸化剤濃度と研磨速度の関係を調べた。酸化剤 A, B の研磨速度が高い。A は適切な濃度がある。B は濃度が増加すると研磨速度が増加する。B を用いると 741nm/h と非常に高い研磨速度が得られるが安定性が悪く、研磨パッドやテンプレートのバックング材が腐食劣化するなど研磨装置に悪影響を及ぼすことが分かった。不安定かつ研磨機を腐食する。

酸化剤添加時の研磨速度の pH 依存性を調べた。研磨速度が最も早いのが B で次が A である。A は pH が高い方が早いに変化はあまり大きくない。B は pH が低い方が早い pH の増加とともに急激に低下する。

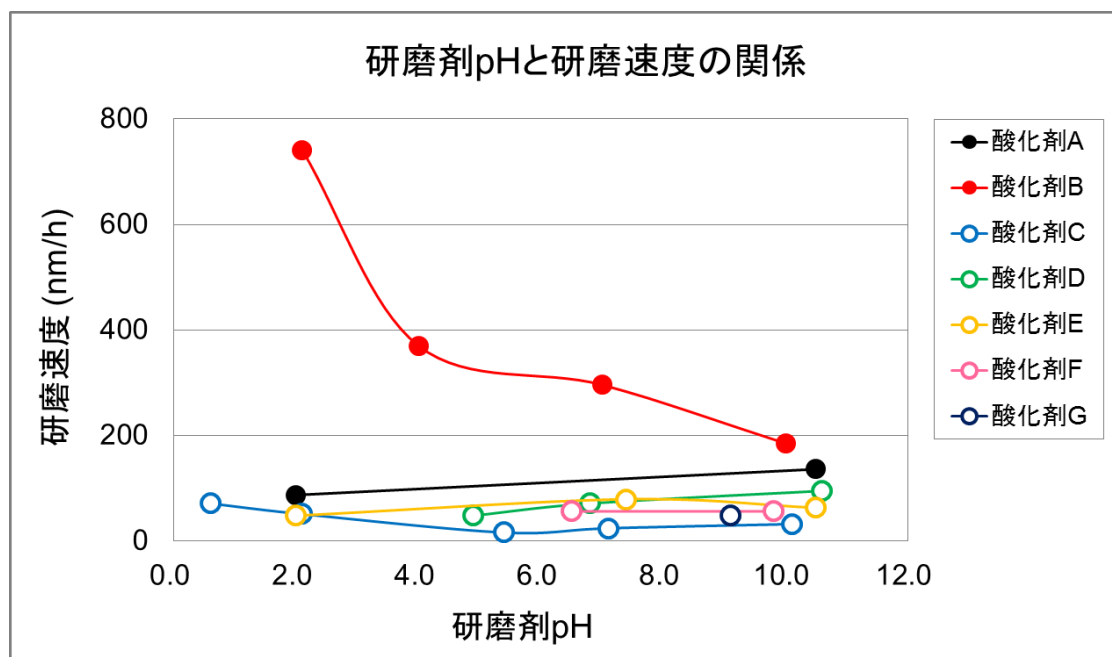


Figure 2 酸化剤添加時の研磨速度の pH 依存性

安定性の良いAを酸化剤の第1候補とし、安定性が悪いが高い研磨速度を得られるBも検討対象とした。

補助剤

金属含有化合物である補助剤 A-E 5 種類について pH が研磨速度に及ぼす影響を調べた。測定はそれぞれの補助剤が安定な範囲で実施した。A と C の補助剤は他社研磨剤や補助剤に比べ同等から高い研磨速度を得られる。pH4 以下では研磨速度は安定である。補助剤AとCを候補として絞り込んだ。

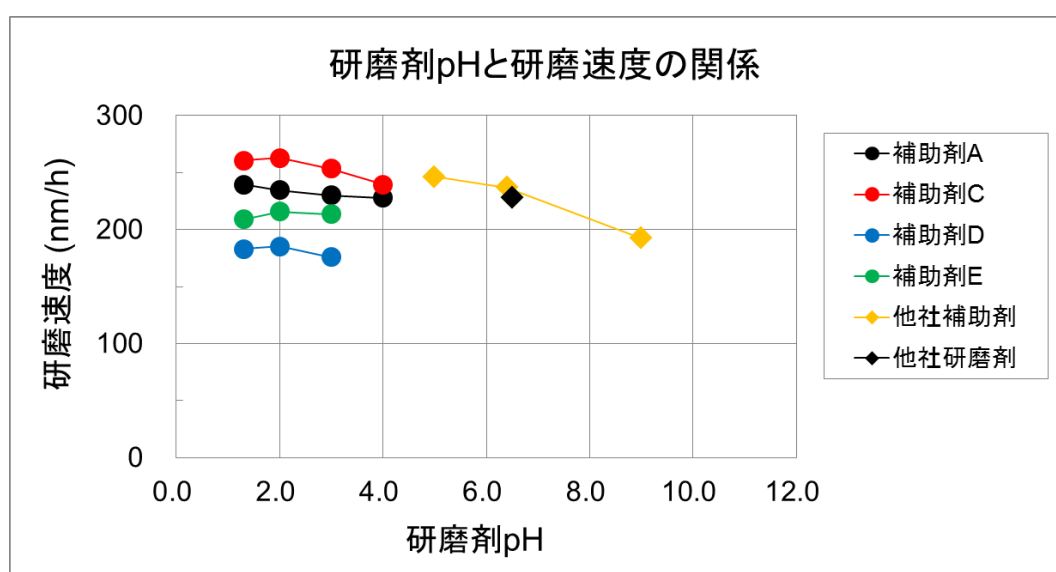


Figure 3 補助剤添加時の研磨速度の pH 依存性

研磨速度の補助剤A濃度依存性を調べると適切な濃度範囲があることがわかった。

触媒

触媒作用のある薬剤A～Eの5種類について研磨速度の増加があるか調べたが、最大でも5%にとどまり、効果のあるものはなかった。

触媒作用のある金属塩 a～e 5 種類とナノ金属分散液 a, b 2 種類について研磨速度の増加効果があるか調べた。触媒 e で研磨速度は 24%向上したが、安定性に欠ける研磨剤であるので触媒の添加は適していないと判断した。

キレート剤

キレート剤 A～G の 7 種類について研磨速度に及ぼす影響を調べた。キレート剤 B と F を添加したものは研磨速度が高くなることが分かった。

②-2 異方性エッチングの検討

文献調査により等方性エッチングの促進には、表面に高濃度の正孔を供給することが適切と判断した。UV光、バイアス電圧印加、電子の消耗の早い酸化―還元物質等で正孔の供給が期待できる。

③ 化学機械研磨剤の開発

③-1 砥粒と薬剤の複合化

検討項目①、②の検討、砥粒（種類、サイズ、表面修飾）、薬剤（酸化剤、補助剤、pH調整剤、触媒、キレート剤）の検討を行った上で研磨速度が高く、安定性に優れ、潜傷の発生の少ない研磨剤組成 1-4 の4種類を決定した。

Table 1 開発研磨剤の組成

		開発研磨剤 -1	開発研磨剤 -2	開発研磨剤 -3	開発研磨剤 -4
研磨剤 組成	砥粒	砥粒 A [低濃度]	砥粒 A [高濃度]	砥粒 A + 砥粒 B	
	薬剤	酸化剤 A + 補助剤 A			酸化剤 A + 補助剤 C + pH調整剤
研磨剤 pH		1.2	1.2	1.2	2.0
研磨速度 (nm/h)		223	310	284	268

研磨剤組成2が最も研磨速度が高いことがわかった。

0° ウエハへの適用性を調べた。4° オフウエハの90%の研磨速度となること、表面には原子ステップが形成されることを確認した。

③-2 研磨条件の検討

サポイン事業で導入した片面研磨機を用いて標準研磨条件を決定した。標準的な研磨機で再

現可能な条件であること、研磨速度が高いこと、潜傷発生が抑えられることを基準とした。

Table 2 標準研磨条件

研磨装置	不二越機械工業株式会社製片面研磨機 RDP-500 定盤径Φ508mm
ウエハ	Φ3inch SiC 4H-N オフ角度 4 度 [研磨面: Si 面]
ウエハ固定	ウエハ 1 枚をテンプレートに水貼り固定
研磨圧力	500gf/cm ²
回転数	定盤 68r.p.m./ヘッド 68r.p.m.
研磨時間	3h
研磨パッド	SUBA800 溝加工なし
研磨剤供給	循環方式, 研磨剤量 5kg, 流量 200mL/min
温度設定	定盤冷却水 20℃/研磨剤 23℃

開発研磨剤の性能を十分に引き出すための条件のチューニングをおこなった。主たる検討項目は、ウエハ固定方法・研磨温度・パッド種・パッドコンディショニング法等である。これにより、研磨速度 373nm/h を達成した。

③-3 研磨品質の評価

標準研磨条件および研磨条件のチューニングの為に潜傷評価を中心に研磨品質を評価した。評価結果を研磨条件検討にフィードバックした。

開発研磨剤で研磨したウエハの研磨品質の評価を行った。

表面粗さは 0.07~0.08nm で目標値 ($Ra < 0.1nm$) を達成していた。また、約 6nm 幅のステップテラス構造が表面に形成されていた。

表面粗さ(AFM)

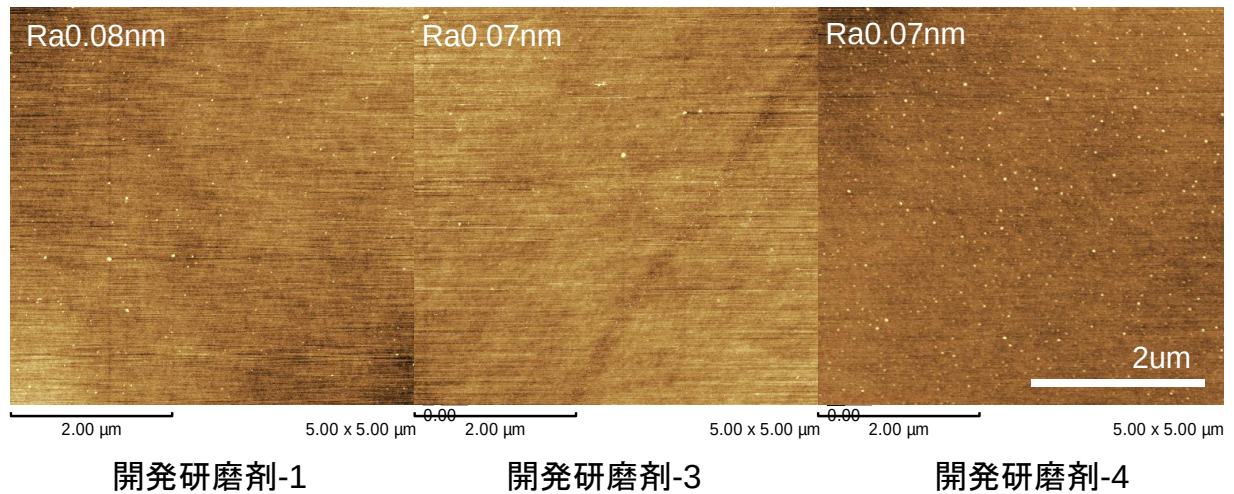


Figure 4 研磨面の表面平坦性 (AFM 測定)

表面形状(STM)

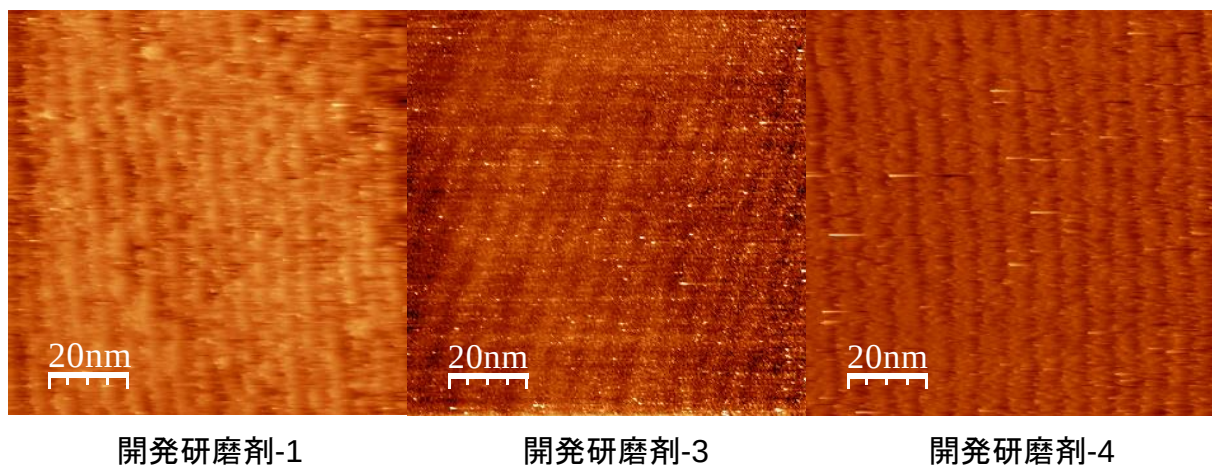


Figure 5 研磨面の表面構造 (STM 測定)

加工導入欠陥である潜傷（線状）はエッチング法でウエハ表面を評価すると0本/cm²である。また、エピ膜中にも検出されなかった。従って目標値（<0本/cm²）を達成した。但し、一部の研磨剤では線状潜傷はウエハ表面に検出されるが、エピ膜中に伝搬したものは検出されなかった。三角欠陥の発生は市販 CMP ウエハと同程度であった。

Zygo 社 NewView5010 で検出される10nm以下の微小ピットは0.86 個/cm²で目標値（<1 個/cm²）を達成している。

縁ダレは研磨量が $4.5\mu\text{m}$ に達するまでは 0.5mm 以下に抑えられることがわかった。化学機械研磨による研磨量は $1\mu\text{m}$ 程度と言われているので目標値 ($<0.5\text{mm}$) を達成している。

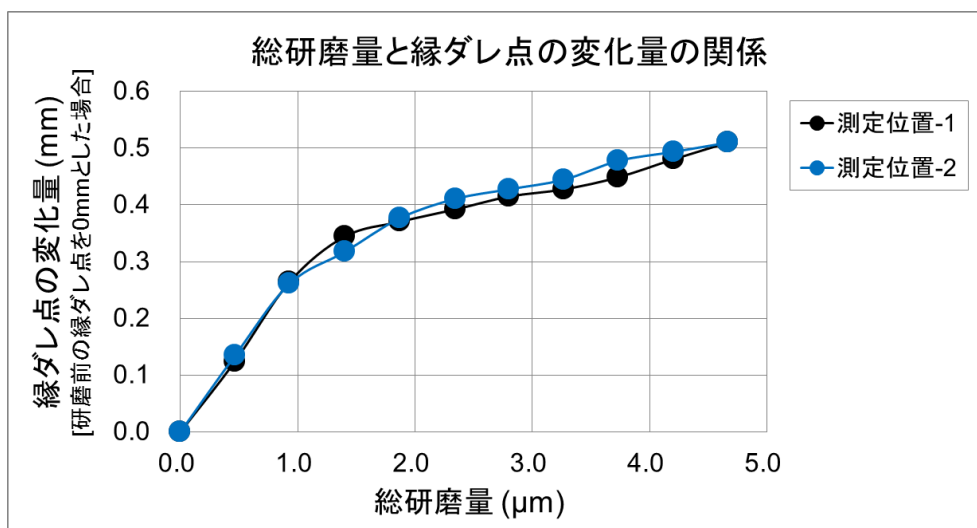


Figure 6 縁ダレ点の総研磨量依存性

③-4 アドバイザー指摘事項

目標値以外にアドバイザーが必要と指摘した、研磨装置への無害性、研磨剤寿命の長さ、ユーザーが使用時に研磨剤調整の手間がない、廃液処理が容易等の項目についても検討を実施した。

開発薬剤に、研磨装置の構成金属（3 種）を 15 日間浸漬し試験をおこない、金属の腐食や重量の増減がないことを確認した。従って研磨装置には無害と判断した。

開発研磨剤-1～-3 の薬剤		酸化剤 A+補助剤 A	
SUS304		SUS316	
浸漬前	浸漬後	浸漬前	浸漬後
			

重量変化なし		重量変化なし	
SUS410			
浸漬前	浸漬後		
			
重量変化なし			

Figure 7 開発研磨剤 1-3 薬剤の研磨装置に対する腐食性

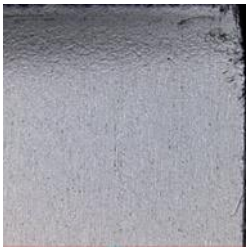
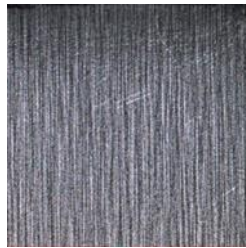
開発研磨剤-4 の薬剤 酸化剤 A+補助剤 C+pH 調整剤			
SUS304		SUS316	
浸漬前	浸漬後	浸漬前	浸漬後
			
重量変化なし		重量変化なし	
SUS410			
浸漬前	浸漬後		
			
重量変化なし			

Figure 8 開発研磨剤 4 薬剤の研磨装置に対する腐食性

一方、研磨速度が目標値を超える酸化剤 B を用いた研磨剤は研磨機に使用する金属を腐食し酸化物を生成するため研磨剤として適さないことがわかった。

研磨剤の寿命を確認するため、研磨時間と研磨速度の関係を調べた。研磨剤は 55h の研磨

までは安定に研磨できること、研磨速度低下後は研磨剤や酸化剤の追加で性能が回復することを確認した。

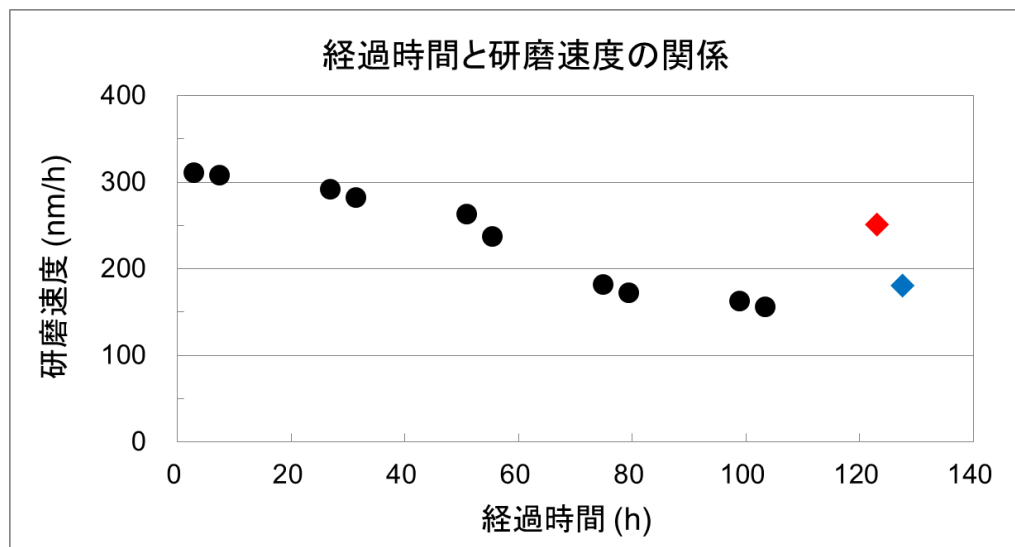


Figure 9 研磨速度の研磨剤使用時間依存性

開発研磨剤の pH 値を制御し、砥粒凝集や生成物がなくまた腐食性が弱いものにして、廃液処理を容易にした。

ユーザーが使用時に調整の手間の削減と研磨後のウエハ洗浄の容易性の確認は今後の課題である。

④ 開発化学機械研磨剤の適用範囲の拡大

開発研磨剤を用いて SiC の両面研磨を試みた。C 面にスクラッチやピット等は無かった。また、市販ウエハにあった潜傷がなくなったことがエッチピット法や X 線トポグラフィー法から確認され SiC の C 面の研磨に適用可能なことを確認した。

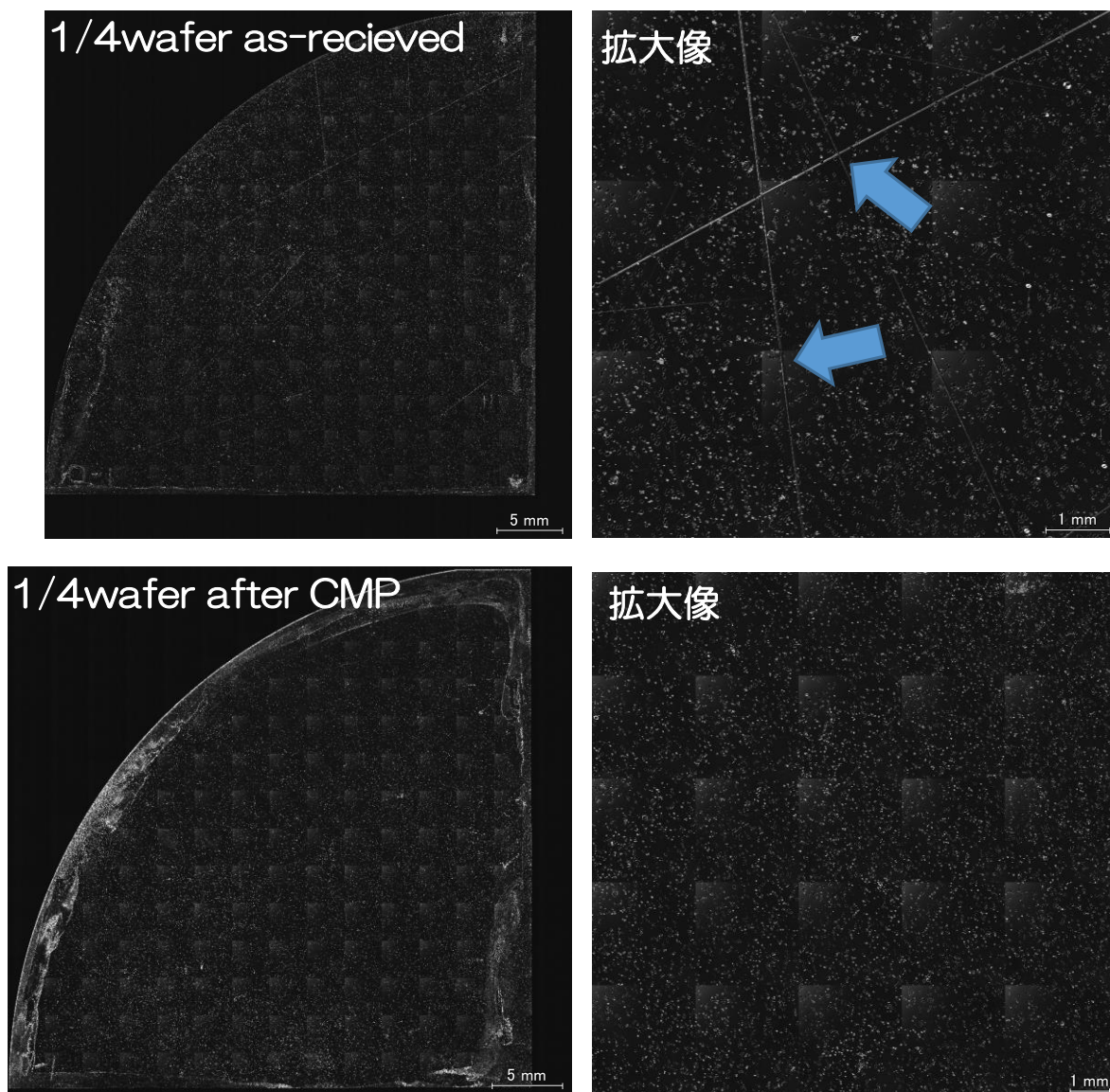


Figure 10 C面の潜傷評価（エッチピット法）

開発研磨剤で GaN の Ga 面の研磨を試みた。現在山口精研工業株式会社が販売中の GaN 用研磨剤の 1.5 倍の研磨速度が得られ適用可能なことを確認した。

⑤ 事業化の検討

ユーザー評価

開発研磨剤をユーザーにサンプル出荷して研磨性能を評価していただいた。研磨性能の安定性に優れ、使用開始から 3 時間以上経過すると初期性能の高い従来研磨剤より開発研磨剤の研磨速度の方が速くなった。また、表面が平坦化するのにかかる時間が従来の半分の時間で

すむことがわかった。

知財化

本研究開発で得られた知見をもとに 3 件の特許出願を行った。1 件はサポイン事業、2 件は山口精研工業株式会社が出願費用を負担した。

⑥ 進捗管理・物品管理

各年度において中間検査、中間評価ヒアリング（平成 24、25 年度）、事前検査、成果報告書納入時の最終報告に加え、年 2 回の研究開発委員会を開催した。

平成 24 年度

第 1 回研究開発委員会 平成 24 年 10 月 26 日

第 2 回研究開発委員会 平成 25 年 3 月 1 日

平成 25 年度

第 1 回研究開発委員会 平成 25 年 7 月 10 日

第 2 回研究開発委員会 平成 26 年 3 月 7 日

平成 26 年度

第 1 回研究開発委員会 平成 26 年 7 月 14 日

第 2 回研究開発委員会 平成 27 年 2 月 25 日

新規導入装置の発注を行い、再委託機関および管理機関に導入された装置について現地にて現物確認と検収を行った。

再委託機関

片面研磨機 平成 25 年 2 月 19 日（火）

両面スクラブ洗浄機 平成 25 年 2 月 27 日（水）

両面研磨機の検収 平成 25 年 12 月 17 日（火）

表面検査装置の検収 平成 26 年 8 月 20 日（火）

管理機関

ウエハ洗浄装置 平成 24 年 10 月 5 日（金）

表面評価装置 平成 25 年 1 月 24 日（木）

第3章 全体総括

研究開発成果

次世代パワーデバイス用高硬度ウエハに対する化学・機械的作用を有する研磨剤として4種類の組成の研磨剤を開発した。

ユーザーが一般的な研磨装置で再現可能かつ潜傷発生が少ない標準研磨条件を決定した。

また、開発研磨剤に最適な研磨条件を標準研磨条件のチューニングで見出し、最高研磨速度は373nm/hを得た。この値は目標値の75%の達成度である。但し、研磨装置に対する有害性などから開発研磨剤として選択しなかった組成の研磨剤であれば目標値を遥かに超えた研磨速度741nm/hを達成していることに留意されたい。

研磨品質は全項目に渡って目標値を達成している。表面粗さ 0.07-0.08nm（目標値<0.1nm）、潜傷 0/cm²（目標値 0/cm²）、微小ピット 0.86 個/cm²（目標値<1 個/cm²）、縁ダレ<0.5mm@研磨量 4.5μm 以下（目標値<0.5mm）である。また、研磨面は原子層レベルのステップテラス構造が形成されている。

加工効率を標準研磨条件で研磨量を同じ条件下で評価すると従来研磨剤より26%向上した。目標値の65%の達成率となる。一方、本研磨剤は少ない研磨量で表面が平坦化することが特長である。平坦化にかかる加工効率で評価すると50%向上することがわかった。しかし、前工程の加工変質層厚が規格化されていないため参考値とする。

開発研磨剤の適用範囲を確認した。SiCのSi面だけではなくC面及びGaNのGa面にも適用可能なことを見出した。特筆すべきは、SiCより研磨が難しいとされるGaNの研磨速度が従来研磨剤の1.5倍となったことである。

事業化の上で目標値以外にアドバイザーが必要と指摘した、研磨装置への無害性、研磨剤寿命の長さ、ユーザーが使用時に研磨剤調整の手間がない、廃液処理が容易等の項目についても検討を実施し、研磨装置を腐食しないこと、研磨剤は55hの研磨までは安定に研磨できること、研磨速度低下後は研磨剤や酸化剤の追加で性能が回復すること、砥粒凝集や生成物がなくまた腐食性が弱いので廃液処理が容易なことを確認し、要求を満たした。ユーザー使用時の手間の削減と研磨後のウエハ洗浄の容易性の確認は今後の課題である。

本研究開発で得られた知見をもとに 3 件の特許出願を行った。1 件はサポイン事業、2 件は山口精研工業株式会社が出願費用を負担した。

研究開発後の課題・事業展開

技術課題

今回達成に至らなかった研磨速度の向上が主たる課題となる。研磨速度が向上すると効率コストも向上する。

デバイス用ウエハは研磨後の表面に金属等の残留物が残存しないことが要求される。Si ウエハの洗浄に用いられる一般的な洗浄工程で研磨プロセスの汚染が除去できることを証明する必要がある。

GaN 研磨については研磨速度が大きいことが開発研磨剤の特長であるが、潜傷の発生等の評価が進んでいない。研磨品質の確認が課題となる。

事業展開

SiC ウエハ研磨に関しては、ウエハメーカー、研磨企業などユーザーをリストアップし一部企業に関してはサンプル出荷を開始している。今後もサンプル出荷先を新たに開拓して評価をしていただく。SiC は市場が大きく拡大するタイミングであるので各企業の研磨液選定に遅れることの無いよう速やかに進める。価格競争力をさらに向上させるためにコスト削減を検討することが課題である。

GaN ウエハ研磨に関しても、ウエハメーカー、研磨企業などユーザーをリストアップする。既存の取引先からサンプル出荷のコンタクトを開始する。研磨品質の確認がある程度進んだところで広くサンプル出荷を進める。GaN 市場は現在はまだあまり大きくないがパワーデバイス市場の広がりとともに今後の拡大が期待されるので今からのコンタクトが重要である。研磨加工が非常に難しいため高効率の研磨剤は魅力がある。