

平成 30 年 6 月 25 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03903

研究課題名(和文) フラーレン複合型スマート研磨微粒子を用いた難加工材研磨メカニズムに関する研究

研究課題名(英文) Study on hybrid nano fine particles using fullerene hydroxide for hard to work materials

研究代表者

鈴木 恵友 (Suzuki, Keisuke)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授

研究者番号：50585156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水酸化フルラーレンやナノシリカ微粒子がシリカ微粒子上に吸着・担持によるナノ複合微粒子が形成されることを確認した。ここではコア微粒子とナノ微粒子が複合化した際、コア微粒子単独と比較して、サファイア基板研磨における材料除去レートの向上や表面粗さの低減を同時に実現可能になった。これらの研磨性能はナノ微粒子の種類や吸着量、吸着状態に対して支配的であるため、これらのパラメータ最適化することで複数の膜種への適用が可能となる。さらにナノ複合微粒子研磨を用いて機械的作用や化学的作用に関して独立に制御することにより、コバルト薄膜の高精度研磨やSiCおよびダイヤモンドなどの難加工材への展開が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We conclude that formation of the hybrid nano particles by adsorption of nano particles such as the fullerene hydroxide and nano silica fine particles around 4nm on the core silica fine particles having larger size against the nano particles. Polishing performance as material removal rate and surface roughness after the polishing treatment is improved at the case of hybrid nano particles in comparison with the case of single core silica particles. The hybrid nano particles might be controlled adsorption amount and kinds of nano particles by mixing conditions to meet polished substrates as several hard to work materials and metals using advanced semiconductors. By the optimization of the adsorption condition and size of the core particles, chemical action and mechanical action can be controlled only the particles without chemical reaction by the liquid of the slurry. Based on these concepts, we expect that the wide application against silicon and power semiconductor field.

研究分野：生産加工・超精密加工

キーワード：難加工材研磨技術 炭素結合型スマート研磨微粒子 化学的機械的研磨 材料除去メカニズム 水酸化フルラーレン ナノ炭素微粒子

1. 研究開始当初の背景

(1)近年、LED 照明や電気自動車の普及に伴い、LED 半導体や SiC 半導体などのパワー半導体のニーズが高くなった。特に SiC パワー半導体は Si 系パワー半導体と比較して電力損失を 70%~90%削減することが可能となる。そのため SiC パワー半導体が普及すれば、日本の総消費電力の 50%程度がモーターで消費されていることから、原子力発電所 4 基分、CO₂ 排出量 1000 万トンの削減が期待できる。

(2)パワー半導体素子の課題としては消費電力の低減と生産性の向上が挙げられる。低消費電化のため、サファイアや SiC 基板などのパワー半導体用基板を原子レベルで超平坦化し、欠陥の抑制をすることによる安定した素子の接合部分を形成が重要となる。また生産性のボトルネックは研磨効率であるが、パワー半導体用基板は総じて難加工材料であるため、原子レベルの表面粗さを高効率で実現可能な研磨技術はまだ開発途上であると言える。

(3)難加工材料の研磨技術に関する研究は国内の研究が先行しており、プラズマ援用による SiC 基板の高効率研磨技術や触媒基準エッチングによる超平坦化技術、紫外線援用による高速加工技術が提案されている。一方、研磨材に関してカーボンオニオンを利用したサファイア研磨技術に関する報告があるものの、現実的には未開拓な領域である。これらはプロセス中定常的に使用することから、消耗部材のコストや廃液処理における環境負荷の課題解決の技術を確認すれば、半導体製造の上流において革新的な貢献となる。

(4)申請者らはこれまで科研費基盤 C の助成を受け(課題番号 23560129)、フラーレン C₆₀ 分子のもつサッカーボール構造を反映した高い反応性や高硬度な性質に着目し、難加工材料用研磨材の研究を行ってきた。水酸化フラーレンでダイヤモンドやシリカとの混合スラリーを用いた研磨実験の結果、サファイア基板研磨に関する高効率化を達成した。これらの研究成果は ICPT2011 の国際会議ベストポスター賞の受賞対象となった。申請者は加工原理と技術の両面から研究を進めており、水酸化フラーレンの研磨材に関する応用研究としては大阪大学の高谷教授らとともに Cu-CMP[化学的機械的研磨]によるナノ表面形成があげられる。これらの研究成果は平成 20 年に沼田記念論文賞を申請者とともに受賞し、平成 25 年度の JST-A-STEP の成果は 11 月 28 日実施される A-step 発の新技術発表会に推薦され、報告している。

2. 研究の目的

本研究の目的は、ダイヤモンド微粒子やシリカ微粒子にフラーレン C₆₀(直径 1nm)の水酸化物を吸着させ、光誘起反応により吸着層を改質させることで研磨微粒子の硬度や反応性などを独立に制御可能なフラーレン複合

型スマート研磨微粒子を新規に開発し、難加工材料の高効率研磨技術へ展開することである。近年、パワー半導体の需要の高まりにより難加工材料(サファイア、SiC、ダイヤモンド)に対して高効率かつ分子レベルのナノ超平坦化面を無欠陥で実現可能な新規研磨技術の向上が求められている。本研究では微粒子上に形成された水酸化フラーレン由来の炭素構造が研磨効果(材料除去メカニズム)に及ぼす影響を解析し、微粒子作製条件の最適化することにより難加工基板材質に適した新規フラーレン複合型スマート研磨微粒子の創製を行う。

3. 研究の方法

研究計画・方法に関しては、難加工材料の高効率研磨技術に適した研磨微粒子を開発するため、平成 27 年度は研磨性能の最も支配的と思われる研磨微粒子の微粒子径に着目し、研磨微粒子の作製法の確立や、粒子径と研磨性能との関係性を明らかにした。平成 28 年度は、次のステップとして研磨微粒子作製法の硬度や反応性評価方法を確立するとともに、これらのパラメータと研磨性能との関係について評価した。平成 29 年度では電子顕微鏡や動的光散乱法を用いて、前年度に引き続き微粒子径や構造や反応性に関するパラメータを定量化に考察するとともに、研磨性能との関係性から研磨性能に支配要因について考察した。ここでは材料除去メカニズムを考慮にいたし、炭素複合型スマート研磨微粒子の設計指針を確立した。

4. 研究成果

本研究では水酸化フラーレンや直径 4nm 程度のナノシリカ微粒子を粒径の大きなシリカ微粒子上に吸着・担持によるナノ複合微粒子の形成することを確認した。本報告書では以後、粒径の大きなシリカ微粒子をコア微粒子、そして、表面に吸着した微粒子をナノ微粒子と記載する。ここではコア微粒子とナノ微粒子が複合化した際、コア微粒子単独と比較して、サファイア基板研磨における材料除去レートの向上や表面粗さの低減を同時に実現可能であることを確認した。これらの研磨性能は、ナノ微粒子の種類や吸着量、吸着状態に対して支配的である。そのため、ナノ微粒子の種類や吸着状態など制御可能であれば、対象基板に最適なナノ複合微粒子の形成が可能となる。以下に、研究成果の詳細について述べる。

(a)ナノ複合微粒子の解析

コア微粒子に対するナノ微粒子の表面吸着状態を解明するために動的光散乱法の解析や、透過型電子顕微鏡によるナノ微粒子の観察を行った。ナノ微粒子としては水酸化フラーレン(フロンティアカーボン製、nanom spectra D100)およびコロイダルシリカ(ナルコ製、粒子径 4nm)を用いた。図 1 に水酸化フラーレン水溶液、粒径の異なるコロイダ

ルシリカスラリー、水酸化フラーレン混合液の外観写真を示す。水酸化フラーレン水溶液の色は茶褐色である。コロイダルシリカスラリーに関しては、粒子径が大きな微粒子では白色であるが小さな場合は透明に近くなる。水酸化フラーレンを混合水溶液では茶色に近い乳白色であった。次にこれらの液体に対して、動的光散乱法で得られた微粒子径の換算値の変化から、水酸化フラーレンの凝集状態やナノ微粒子の付着に関する考察を行った。

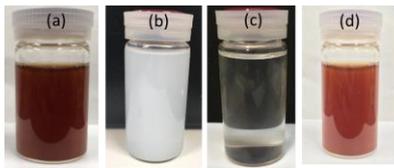


図1 ナノ微粒子分散液(スラリー)の外観写真。
(a) $C_{60}(OH)_n$ ($n \approx 10$) (b) SiO_2 :55nm (c) SiO_2 :4nm (d) $C_{60}(OH)_n$ ($n \approx 10$) + SiO_2 混合液。

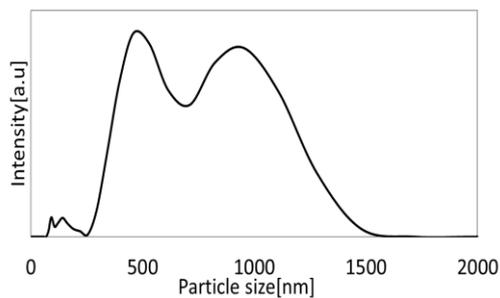


図2 水酸化フラーレン分散液の DLS スペクトル。KOH 濃度で pH12 に調整。

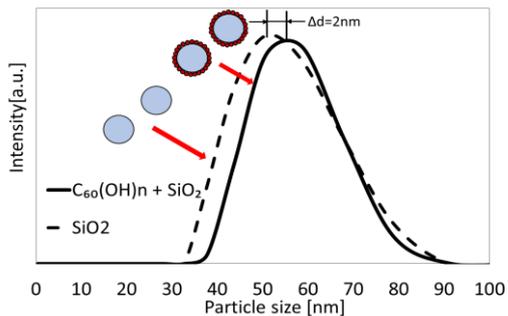


図3 水酸化フラーレン混合スラリーの DLS スペクトル。点線は混合前、実線は混合後。

図2に水酸化フラーレン水溶液の動的光散乱(DLS)スペクトルを示す。ここでは個数換算に関するピーク補正を行っている。その結果、粒子径が数十nmの領域にシャープなピークや500nmや1000nmで複数のブロードなピークが確認できた。この結果から、水酸化フラーレンは溶媒中で凝集しているものと考えられる。図3にコロイダルシリカスラリーに水酸化フラーレン水溶液の混合前後のDLSスペクトルを示す。ここではKOHペレ

ットでpH12に調整している。その結果、水酸化フラーレン混合前では50nm付近にコロイダルシリカ微粒子に起因する単一ピークが観測される。そして、水酸化フラーレン分散液を混合することにより、水酸化フラーレン分散液単体で観測された複数の凝集物に起因するピークが消滅し、コロイダルシリカに起因するピークの粒子径換算値が2nm程度シフトしている。そのため、多くの水酸化フラーレン分子は、コロイダルシリカ表面に付着しているものと考えられる。この傾向については、pH13においても同様な傾向を示す。

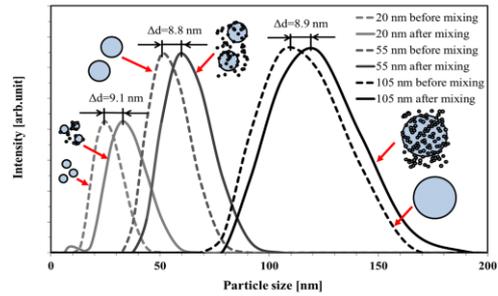


図4 直径4nmのコロイダルシリカをナノ微粒子として適用したときのDLSスペクトル。ここでは複数の粒子径のコア粒子で評価。

図4に複数の粒子径をもつコロイダルシリカをコア粒子とし、直径4nmのコロイダルシリカナノ微粒子とした場合のDLSスペクトルを示す。その結果、すべてのコア粒子の粒子径において混合前後でコロイダルシリカに起因するピークのシフトが確認された。ここではピークのシフト量が9nm前後でナノ微粒子の直径の約2倍に相当する。そのため、ナノ微粒子を用いたナノ複合微粒子の場合、コア微粒子表面に1層程度のナノ微粒子が付着しているものと推測される。

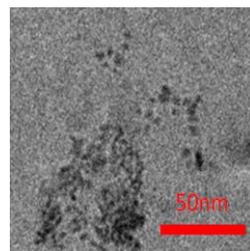


図5 溶液中における水酸化フラーレンの透過型電子顕微鏡(TEM)像。

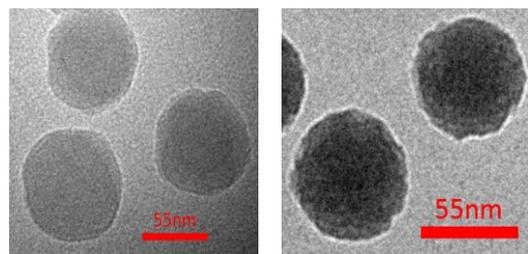


図6 コロイダルシリカ微粒子と水酸化フラーレンによるナノ複合微粒子のTEM像。

次に透過型電子顕微鏡による評価結果について報告する。電子顕微鏡は申請書に記載された九州工業大学安永研究室所有のFEI G2 Spiritを用いた。電子顕微鏡のサンプル作製法としては、溶液の分散状態を直接確認するため急速凍結法を適用した。図5に水酸化フラーレン分散液の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を示す。ここでは5nm程度の凝集体同士で数十nm程度の2次凝集体を形成している様子が確認できている。この2次凝集体のサイズは不均一であるため、DLSで確認されたブロードなピークを反映しているものと考えられる。図6にコロイダルシリカ微粒子と水酸化フラーレンによるナノ複合微粒子のTEM像を示す。ここではコロイダルシリカ微粒子同士は凝集せずに単分散であることが確認されている。水酸化フラーレン分散液を混合した場合、微粒子表面に凹凸が発生するとともに、水酸化フラーレン分散液で確認された凝集体は確認されなかった。そのため、水酸化フラーレンの多くはコロイダルシリカ表面に付着したものと考えられる。

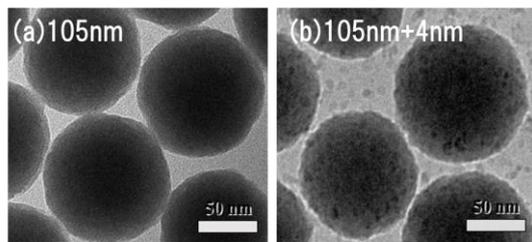


図7 4nmのコロイダルシリカナノ微粒子を用いたときのナノ複合微粒子のTEM像。(a)単一微粒子、(b)ナノ複合微粒子。

そのためナノ微粒子として水酸化フラーレンのほかに直径4nmのコロイダルシリカについても同様にTEM観察を行った。図7はコア微粒子の粒子径が105nmの時の観察結果を示す。ここではコア微粒子表面に直径4nmのナノ微粒子が付着している様子が確認できる。

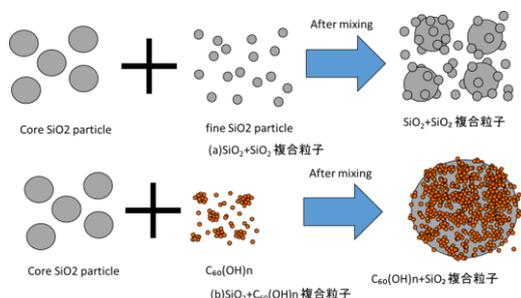


図8 コロイダルシリカ(4nm)と水酸化フラーレンを用いたときのナノ複合微粒子の形成モデル。

図8に動的光散乱法や透過型電子顕微鏡による評価結果によるナノ複合微粒子の形成モデルを図示する。コロイダルシリカをナノ

微粒子として用いた場合、もともと単分散の状態から微粒子同士が付着している。ナノ微粒子の付着状態はランダムに分布しているため、付着状況をTEM像でも確認できる。一方、水酸化フラーレンでは単一状態では凝集しているが、コア微粒子の表面の吸着に伴い凝集物がほとんど確認できなかった。ここでは、水酸化フラーレンがコア微粒子上に均一に付着しているものと推測される。

(b) 研磨性能評価

本研究では研磨装置IMT製Rana-30を用いて評価した。基板としてはサファイア基板を用いた。図9にサファイアCMPにおける水酸化フラーレン濃度に対する材料除去レート (Material Removal Rate: MRR) の変化を示す。MRRは水酸化フラーレンの濃度が高くなるにつれ上昇する。そして、水酸化フラーレンが0.1wt%のときにMRRが2倍程度上昇した。ここではナノ複合微粒子の解析結果によると、MRRの上昇はナノ複合微粒子の形成によるものと考えられる。

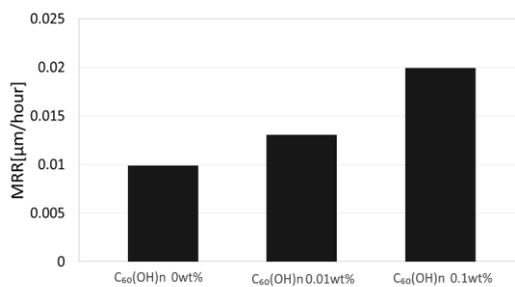


図9 材料除去レート (MRR) における水酸化フラーレンの濃度依存性。

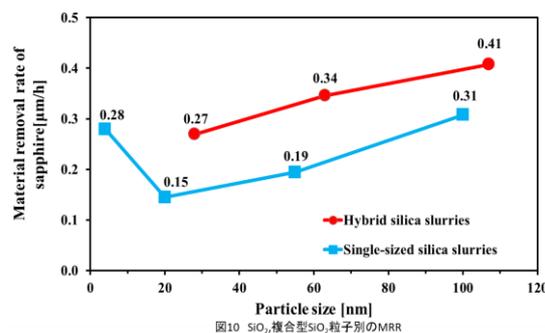


図10 コア微粒子の粒子径とMRRの関係。点■はコア粒子単一、点●はナノ複合微粒子の結果を示す。

同様にコロイダルシリカ微粒子に関するMRRの評価を実施した。ここでは複数の粒子径をもつコア微粒子単体とナノ複合微粒子の結果について示す。微粒子単体の場合、MRRは20nm以上の領域では粒子径が小さくなるにつれ減少する。この傾向は研磨中における機械的作用の減少によるものと考えられる。一方、20nm以下の領域では逆の傾向を示し4nmではMRRが100nmで得られた結果と同程度ま

で上昇する。この傾向は機械的作用以外に微粒子表面の化学的作用によるものと考えられる。現時点では機械的作用と化学的作用の境界サイズ領域については学術的にも意義深いため今後より詳細に調べる必要がある。現時点の結果からこの境界は 4nm から 20nm の領域に存在するものと考えられる。

一方、ナノ微粒子を付着させ、ナノ複合微粒子を形成した際、単一微粒子より MRR は上昇する。ここではコア微粒子の粒子径の増加に伴い、単一微粒子と同様に MRR が上昇する。そのため、ナノ微粒子の付着により化学的作用を維持した状態で機械的作用を独立の変化させることが期待できる。

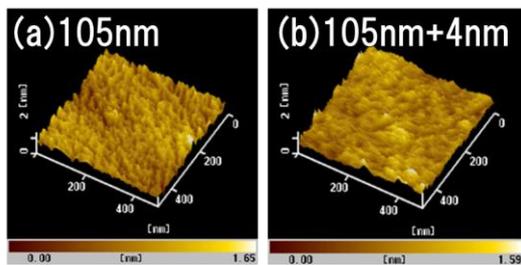


図 11 研磨後のサファイア基板表面の AFM 像。(a) 単一微粒子, (b) ナノ複合微粒子で研磨。

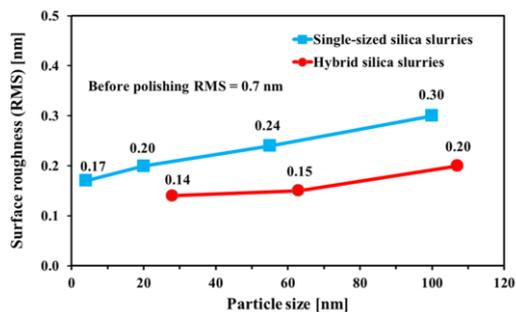


図 12 コア微粒子の粒子径と RMS 表面粗さの関係。点■はコア粒子単一, 点●はナノ複合微粒子の結果を示す。

図 11 に単一微粒子とナノ複合微粒子を用いて研磨したときの研磨後のサファイア基板表面の AFM 像を示す。ここではナノ微粒子を複合化することにより基板表面の表面粗さが低減していることが確認できる。ナノ微粒子の効果を検証するため、図 12 に単一微粒子とナノ複合微粒子の表面粗さについて解析した。単一ナノ微粒子の場合、粒子径が増加するにつれ、MRR は上昇するが表面粗さの RMS 値も増加してしまう。一方、ナノ表面微粒子の場合、コア粒子径が 105nm では RMS 値が 20nm まで上昇するが 55nm 以下では 4nm とほぼ同等な RMS 値であることを確認した。そのためナノ複合微粒子では、コア粒子の粒子径やナノ微粒子を選択することで良好な表面性状を維持した状態で高効率に研磨可能である。一方、水酸化フラーレンに関しても良好な表面が得られているため、吸着条件の最適化や紫外線による表面改質などを行う

ことにより、高効率かつ良好な基板表面がえられることが期待できる。そのため、ナノ複合微粒子の最適条件について継続的に検討を進めていく。

(c) 動摩擦係数と MRR の関係性評価

本研究ではナノ複合微粒子における化学的作用に関して考察するため、摩擦に関する評価を実施した。摩擦係数に関して日本工業規格で記載されているが、本研究では簡便図 13 に示すように傾斜角と動摩擦に関する評価を実施した。動摩擦係数は研磨時に発生する力に直接的に作用するパラメータである。そのため、動摩擦係数と MRR の関係について評価した。その結果を図 14 に示す。ここでは単一微粒子の場合、20nm 以上のサイズ領域では粒子径が小さくなるにつれ動摩擦係数が増加する。ここでは動摩擦係数が増加するにつれ MRR は増加する。ただし、4nm では 20nm 以上の挙動とまったくことなり動摩擦係数は急激に増加する。さらに動摩擦係数はナノ複合微粒子においても、単一微粒子と比較して高い傾向を示す。ここでもコア微粒子の粒子径が大きくなるにつれ、動摩擦係数は増加する。これらの結果から、化学的作用を考察するうえ動摩擦係数による評価法は有効であるものと考えられる。

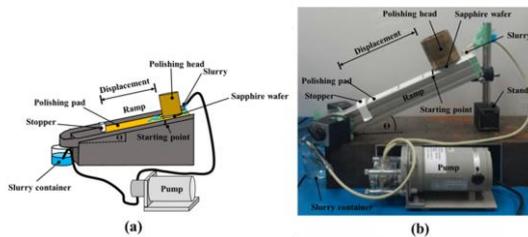


図 13 研磨後のサファイア基板表面の AFM 像。(a) 単一微粒子, (b) ナノ複合微粒子で研磨。

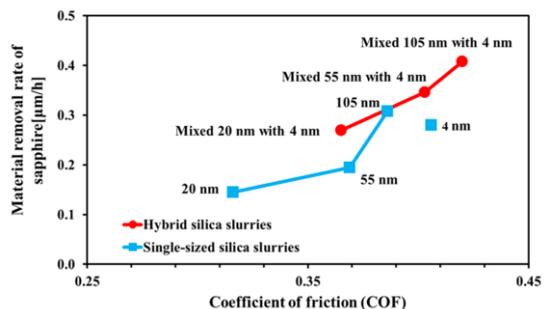


図 14 コア微粒子の粒子径と RMS 表面粗さの関係。点■はコア粒子単一, 点●はナノ複合微粒子の結果を示す。

(d) 今後の展望

これまでナノ複合微粒子がサファイアなどの難加工材料基板研磨に有効であることを示してきた。ここではナノ微粒子の種類や吸着状態などを制御することにより、微粒子単体で研磨における機械的作用や化学的作用に関して独立に制御可能であることを示してきた。さらにフラーレン自体が光や高温・

高圧化で反応し新規炭素相の出現する可能性もあるため、ナノ複合微粒子の表面改質により新規研磨微粒子の出現も期待できる。現時点では、紫外線レーザー照射によるサファイアCMPの高効率化が確認されており、今後継続的に研究を進める必要がある。また、微粒子計測にかんしても光を用いて観測した結果、20nm以下の領域では基板表面への吸着しやすいことも確認されている。さらに、C60自身の β -CDを付加し可溶化する手法や、電界援用により微粒子自身の運動制御する手法も導入しており、今後、ナノ複合粒子の適用範囲の拡大が期待できる。

5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕(計4件)

- ①Natthaphon Bun-Athuek, Hiroko Takazaki, Yutaka Yoshimoto, Panart Khajornrungruang, Takuo Yasunaga, and Keisuke Suzuki
Effects of mixed ultrafine colloidal silica particles on chemical mechanical polishing of sapphire, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 57 No. 7S2, 2018/6/20
- ②Natthaphon Bun-Athuek, Yutaka Yoshimoto, Koya Sakai, Panart Khajornrungruang and Keisuke Suzuki
Study on effect of the surface variation of colloidal silica abrasive during chemical mechanical polishing of sapphire, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56, 07KB01, 2017/10
- ③鈴木恵友, K. パナート
フラーレン微粒子を用いた超精密加工技術, 機械の研究, Vol.69 No.9, pp745-pp750, 2017年08月28日発行
- ④Takahiro Oniki, Panart Khajornrungruang, and Keisuke Suzuki
In situ measurement method for film thickness using transparency resin sheet with low refractive index under wet condition on chemical mechanical polishing, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 56 No. 7S2, 2017/6/26

〔学会発表〕(計9件)

- ①ツァイ ウュー シュン, パナートカチョーンルンルアン, 鈴木恵友
Study of electroosmotic Micro-Flow Enhanced Abrasives Distribution Nanoparticle Contained Slurry for Copper Chemical Mechanical Planarization, Manufacturing in 21st Century (LEM21), 2018/3 (査読有)
- ②植田 颯謙, ナノ複合微粒子を用いた難加工材料研摩に関する研究
日本機械学会九州支部 第71期総会・講演会, 九州大学 伊都キャンパス, 2018/3
- ③ブン アトゥック ナッタポン
Analytical on mixed colloidal silica

particle in slurry of sapphire Chemical Mechanical, The 9th International Conference on Leading Edge Manufacturing in 21st Century (LEM21), 2017/11, (査読有)

- ④ブン アトゥック ナッタポン
Study on effects of mixed ultra-fine colloidal silica particle in slurry for sapphire CMP, ADMETA Plus 2017, 2017/10, (査読有)
- ⑤ツァイ ウュー シュン, Study on Fullerenol as the Additive to Remove BTA Film Remaining on Copper Surface in Chemical Mechanical Polishing Process, ICPT 2017, 2017/10, (査読有)
- ⑥吉本裕, サファイアCMPにおける水酸化フラーレン吸着型微粒子に関する研究, 2017年度砥粒加工学会学術講演会, 2017/9
- ⑦鬼木 喬玄, 鈴木 恵友, K. パナート, 低屈折率の透明樹脂パッドを用いたCMPにおけるモニタリング技術に関する研究” 2017年度精密工学会春季大会論文集 G67, 2017/3
- ⑧T. Oniki, K. Panart, and K. Suzuki, Study on fine particles trace using optical transparency micro-patterned pad during Chemical Mechanical Polishing, T. ICPT2016 pp114-117 Beijing China 2016. (査読有)
- ⑨T. Oniki, K. Panart and K. Suzuki, Study on dynamic observation method for fine particles during Chemical Mechanical Polishing using optical transparency micro-patterned pad, The 8th International Conference on LEM21 Kyoto pp218-210, 2015. (査読有)
〔産業財産権〕

○出願状況(計0件) 1件出願予定

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鈴木 恵友 (SUZUKI, Keisuke)
九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授
研究者番号: 50585156

(2) 研究分担者

伊藤 高廣 (ITO, Takahiro)
九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授
研究者番号: 10367401
安永 卓生 YASUNAGA, Takuo)
九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授
研究者番号: 6051394
カチョーンルンルアン パナート
(KHAJORURUNGRUANG, Panart)
九州工業大学・大学院情報工学研究院・准教授
研究者番号: 60404092