

令和 6 年 6 月 28 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01229

研究課題名(和文)触媒活性型フラーレンナノ微粒子を用いた加工制御法に関する研究

研究課題名(英文) Study on polishing method of hard to process materials using catalytically active fullerene

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) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではフラーレンC60に水酸基を付加させた水酸化フラーレンを用いた触媒活性型ハイブリッド研磨微粒子を用いたSiC-CMPの高効率研磨手法の確立やC60から出現する炭素同素体を用いたダイヤモンドCMPの原理検証を行なった。その結果、触媒活性型ハイブリッド研磨微粒子ではコロイダルシリカ微粒子やダイヤモンド微粒子に水酸化フラーレンを吸着させることでSiC-CMPにおける材料除去レートの向上や欠陥抑制を確認した。一方、ダイヤモンドCMPではダイヤモンド微粒子上にC60を吸着させたあとに紫外線照射によりダイヤモンド微粒子の表面が改質されるとともに、ダイヤモンドが効率的に除去されることを確認した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究はC60の高い反応性や高硬度な性質に着眼することにより、パワー半導体基板研磨の高効率化を実現可能にするための研磨微粒子を創出させることである。ここではSiC、GaN、そしてダイヤモンドなどの難加工材料をいかに効率的に研磨するかというパワー半導体の基板製造における共通の課題を根本的に解決させることが期待できる。これらの研磨微粒子が実現できれば、従来の加工機にそのまま適用できるため、プラズマ援用や紫外線援用などの専用加工機を開発する必要がない。また、これまでC60から複数の炭素同素体の生成が予測されてきたがC60からダイヤモンド研磨が実現可能な炭素同素体の存在を示唆する結果も得られている。

研究成果の概要(英文)：We focus on the unique character having high hardness cage structure and high electro affinity on the C60 molecule and fullerene hydroxide to apply CMP on the hard to process materials such as SiC and diamond. Especially, C60 solid generate new carbon allotrope such as C60 polymers by irradiating light. In our study, we demonstrate the polishing performance using C60 and C60 reacted material on the SiC and Diamond CMPs to apply power device substrate manufacturing.

As a result, we have confirmed that the adsorption of fullerene hydroxide on colloidal silica or diamond particles improves the material removal rate and suppresses defects in SiC CMP. And, the surface of diamond particles and adsorbed C60 molecules can be modified by UV irradiation. TEM result indicate that C60 transform to different carbon allotrope based on C60 cage structure. These reacted particles become the higher removal performance on diamond CMP than conventional diamond particles.

研究分野：CMP、パワー半導体

キーワード：パワー半導体 SiC ダイヤモンド CMP 研磨 フラーレン 水酸化フラーレン ラッピング

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

フラーレン C_{60} 分子はサッカーボールに特長づけられる炭素同素体の1つである。これまで C_{60} 分子は電子受容性が高くアルカリドープによる高温超伝導の出現や電極材料に関する研究が代表的であった。 C_{60} 分子を研磨微粒子として適用した研究は、当初、Cu-CMP を対象に大坂大学の髙谷教授らにおいて進められてきた。一方、申請者らは、難加工基板研磨技術の効率化を目指し、シリカやダイヤモンドなどの粒子上に水酸化フラーレンを吸着・反応させた水酸化フラーレン結合型ハイブリッド微粒子に関する研究を実施してきた。水酸化フラーレンは C_{60} 分子に水酸基を付加反応させることで水溶媒に対して可溶化したフラーレンの一種である。水酸化フラーレンは水酸基数により性質は変化する。過去の研究では、Cu-CMP では水酸基数が多くなると材料除去が進行するのに対して、サファイアの場合水酸基 10 の領域がもっとも除去性能が高いことが検証されている。これは水酸基が少ない領域では、高硬度なケージ構造が維持されているものと推測している。したがって、本研究では C_{60} 分子は吸着後における触媒効果として基板研磨への研磨促進効果や C_{60} 分子から形成される炭素同素体が果たして研磨微粒子として適用可能であるのかを検証する。炭素同素体に関しては、紫外線照射により C_{60} 分子同士が共有結合によって形成される C_{60} ポリマーや C_{60} 融合体など複数の種類が存在することが予言されている。これらの中には C_{60} 分子のケージ構造の性質を残した同素体やダイヤモンドより高硬度と推測される同素体も存在している。これまでの研究では、ダイヤモンド微粒子のコアに水酸化フラーレンを吸着後、紫外線により改質すると、TEM 像において C_{60} 分子の特徴は見られず新規にオニオン状の炭素同素体が確認されている。この場合、水酸化フラーレンの吸着や炭素同素体の生成により、サファイア CMP の研磨レート上昇することは確認できているが、「どのような炭素同素体が形成されたのか、さらには、ダイヤモンドより高硬度な物質が存在するのか」については未知であった。そのため、サファイアより高硬度である SiC やダイヤモンドに適用可能であるのか検証を行ってきた。

一方、研磨微粒子の挙動観察を行うため低屈折率透明パッドをインプリントプロセスにより開発してきた。このパッドの特徴としては屈折率が水と同等であるため水中ではパターンが消滅する。そのため水中における研磨微粒子の観察など行う上でパターンによる影響を除外することができる。過去の研究では電界が研磨微粒子の挙動に対してどのように影響するが観察を実施してきた。ここでは熱可塑性の低屈折透明樹脂に銅電極を挟み込み専用の電極挿入パッドを試作した。本パッドの特徴は銅電極の周辺に絶縁物の樹脂で覆われているため高電圧を印加しても導電性のスラリーを適用できる点である。高圧回路を設計・試作し、研究室所有の小型研磨機で研磨実験を行ったところ電界印加により材料除去レート（研磨レート）が2倍程度向した。

2. 研究の目的

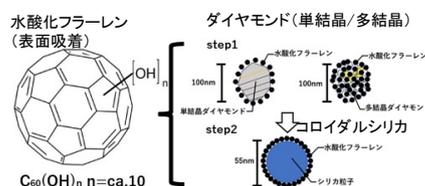
本研究の目的としてはフラーレン C_{60} 分子のもつ化学反応性いわゆる触媒作用に着眼し、電界や紫外線などの外場により研磨微粒子を部分的に改質し、微粒子の運動制御や化学的活性化させることによるパワー半導体に適用される難加工材料の基板加工の効率化を実現させることである。ここでは紫外線照射により加工効率の向上が確認されているが、フラーレン構造が起因するのか、ケージ構造に由来した新規炭素同素体の生成によるものなのか材料除去メカニズムの観点からも明らかにする。

3. 研究の方法

研究方法の全体像としては、図1に示すように水酸化フラーレンとコア微粒子を用いたハイブリッド研磨微粒子を SiC のラッピングや CMP 適用させたときの優位性に関する検証と、 C_{60} 分子をダイヤモンド上に吸着させて、紫外線やマイクロ波による物質変化させた場合、ダイヤモンド基板を除去可能であるのか検証することである。水酸化フラーレンによるハイブリッド研磨微粒子や紫外線による生成物は、研磨レートや研磨面における表面性状などの研磨特性のほか、研磨前後の微粒子の状態を TEM や電気化学的測定そしてラマン分光を用いて評価した。

研磨性能評価に関しては、難加工材料の場合、材料除去レートが低い場合分光法ではなくマイクロ天秤を用いて実施した。ここでは研磨前後における基板の重量変化から材料除去レートを算出した。基板表面の粗さ欠陥・スクラッチなどは、AFM を用いた。また、研磨後に残留する歪み場についてはラマンスペクトルのピークシフトから解析している。TEM に関しては急速凍結法により溶液中の研磨微粒子の状態が直接観察のほか、高分解 TEM により C_{60} 分子の吸着する様

方法1:水酸化フラーレンの吸着によるハイブリッド微粒子の形成



方法2:紫外線照射によるC60分子の反応(改質)

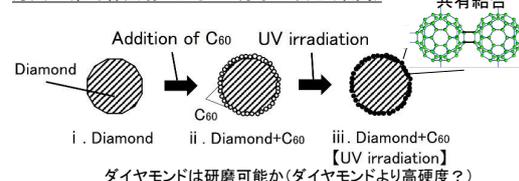


図1 本研究の実施内容

子や紫外線照射により C₆₀ 分子が崩壊している様子も確認している。特にラマン分光法においては、高感度化を実現させるため金ナノ粒子の増感材の併用や光 AFM による吸着した C₆₀ 分子の観察を試みた。

4. 研究成果

(1) 水酸化フラーレンによる材料除去レートの向上

本研究では SiC 基板研磨に対する水酸化フラーレンの効果を検証するためにコロイダルシリカ単体と水酸化フラーレン水溶液を混合させたときの研磨微粒子の変化や材料除去レートの変化について確認した。研磨微粒子に関しては、透過型電子顕微鏡により微粒子表面の変化について観察を行った。その結果を図 2 に示す。ここではコロイダルシリカ単体では表面が滑らかに対して、水酸化フラーレンを混合させるとコロイダル表面に水酸化フラーレンが吸着している様子が確認できる。ここでは水酸化フラーレンの凝集体は確認できず、pH をアルカリ領域にする必要があるが水酸化フラーレン水溶液とコロイダルシリカ分散液を混合させることで、自発的に水酸化フラーレンがコロイダルシリカ上に吸着していることが確認できた。図 3 に SiC-CMP における材料除去レートの変化を示す。ここでは従来から酸化剤として適用されている過酸化水素水と水酸化フラーレン単体そして過酸化水素水と水酸化フラーレンの混合した状態について検証した。ここではコロイダルシリカ単体では、材料除去レートは 0 であったが水酸化フラーレンのみでも過酸化水素同程度に SiC の材料除去が生じている。さらに水酸化フラーレンに過酸化水素を混合させた時、材料除去レートが 7 倍程度増加した。したがって、SiC においても水酸化フラーレンによる材料除去が可能であることを確認した。

(2) ダイヤモンドでの検証

ダイヤモンド研磨微粒子は、コロイダルシリカによる SiC の最終仕上げの前段階のラッピングプロセスで適用されている。一般的にダイヤモンド研磨微粒子では、SiC 基板より高硬度であるため、加工中における欠陥や歪み場の問題が顕在化してくる。特にダイヤモンド加工で生じる欠陥や歪み場が厚くなった場合、後工程で除去する必要があるため基板製造プロセス全体において生産性の低下を招いてしまう。そのためダイヤモンド研磨微粒子のラッピングにおいて

では高速に材料除去を行うほか、加工面に対する欠陥の抑制が重要となってくる。ダイヤモンドにおいても水酸化フラーレンが吸着し、コロイダルシリカと同様の材料除去レートの向上や欠陥の抑制が実現可能になれば、SiC 基板製造プロセスの高効率化が期待できる。本研究では単結晶ダイヤモンドスラリーと多結晶ダイヤモンドスラリーを用いて水酸化フラーレンの効果について検証を行っている。その結果を図 4 に示す。ここでは水酸化フラーレンを混合させることにより材料除去レートの向上が確認できている。特に水酸化フラーレンの効果は多結晶ダイヤモンドのほうがより顕著であるため、ダイヤモンド表面の影響が支配的であると推測できる。次に図 5 にダイヤモンドのみで研磨したときと、水酸化フラーレン混合した場合の SiC 基板表面のラマンイメージを示す。ここではダイヤモンドスラリーのみの場合と比較してスクラッチが抑

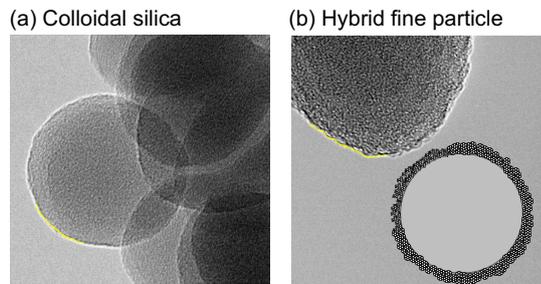


図2 コロイダルシリカに水酸化フラーレンが吸着する様子

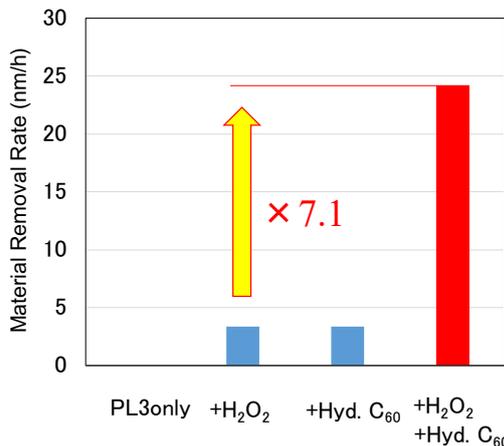


図3 水酸化フラーレンによる材料除去レートの向上

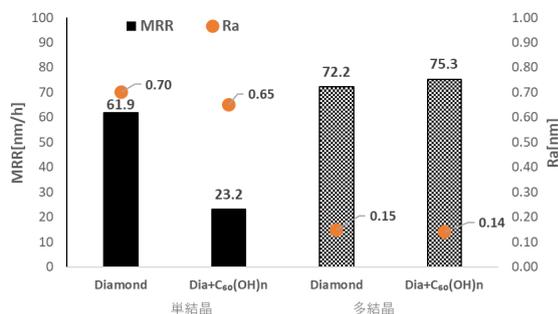


図4 ダイヤモンドにおける水酸化フラーレンの効果

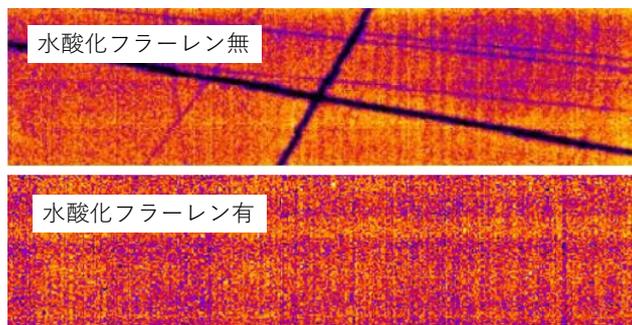


図5 ラマンによる表面解析

制されていることが確認された。したがって、水酸化フラーレンは研磨レートの上昇のほかに欠陥や歪み場の抑制にも効果的であることを確認した。

(3) ダイヤモンドCMP への適用

本研究では水酸化フラーレンではなく C₆₀ 粉末をトルエン溶媒に 1×10⁻³mol/L で溶解させて、ダイヤモンド粉末を混合した後、紫外線を 30min 照射することで炭素同素体の生成を試みている。その後、フラーレンと結合したダイヤモンド粉末を遠心分離器により沈殿させて粉末のみを回収した。そして水溶媒に再分散させた。このとき水溶媒とトルエン溶媒と分離する性質を利用し、スラリー中におけるトルエンの残留を抑制している。図6に ダイヤモンド粒子と C₆₀ 溶液混合後、紫外線照射後の TEM 像を示す。ここでは C₆₀ 分子を混合した場合、ダイヤモンド表面に C₆₀ 分子が吸着している様子が確認できる。また、紫外線照射した場合と比較して C₆₀ 分子のコントラストが変化しているため、光により異なった炭素同素体に変化していると考えられる。図7にダイヤモンド粒子と C₆₀ 溶液混合後、紫外線照射後の材料除去レートの違いを示す。ここでは粒子濃度が 1.96 wt%, 3.84 wt% の条件において紫外線を照射したほうが、材料除去レートが 30% 程度高くなる。ただし、ダイヤモンド単体で紫外線照射した場合、材料除去レートは増加しない。これらの結果より紫外線照射で生成される炭素同素体が研磨レート向上に寄与の可能性を示すことが出来た。

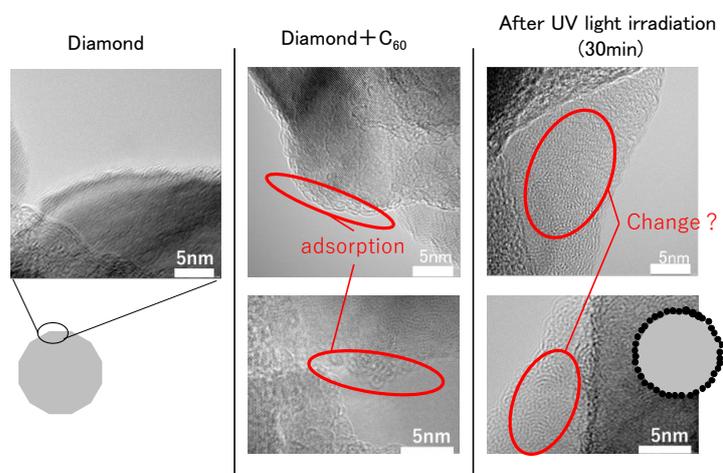


図6 ダイヤモンド粒子にC60が吸着および光反応したときのTEM像

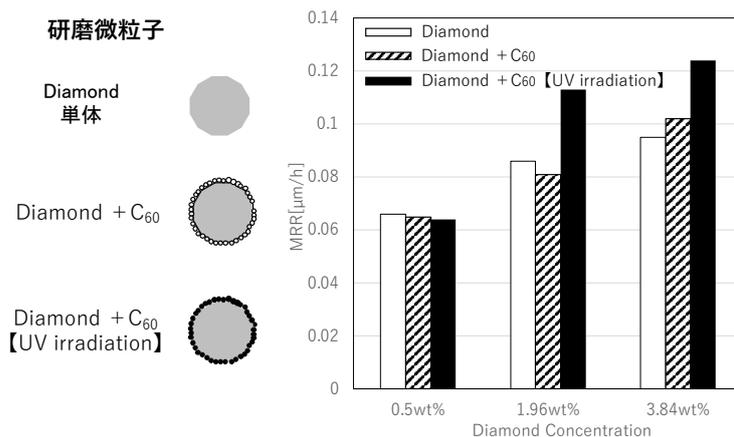


図7 ダイヤモンド粒子にC60が吸着および光反応したときの材料除去レート

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 0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 SUZUKI Keisuke	4. 巻 88
2. 論文標題 Overview and Technical Issue on the Hard-to-Processing Technique for the Power Semiconductors	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Japan Society for Precision Engineering	6. 最初と最後の頁 431 ~ 434
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2493/jjspe.88.431	査読の有無 無
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 Keisuke Suzuki, Panart Khajornrungruan, Yuta Todoroki, Masaki Morii and Hideaki Nishizawa	4. 巻 -
2. 論文標題 Study on the reactive nano carbon fine particle for SiC-CMP	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceeding of ICPT	6. 最初と最後の頁 -
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 無
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12件（うち招待講演 4件／うち国際学会 2件）

1. 発表者名 轟木裕太
2. 発表標題 水酸化フラーレンによる炭素生成物を利用した難加工研磨技術に関する研究 動的電気化学測定による微粒子評価
3. 学会等名 砥粒加工学会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木恵友
2. 発表標題 難加工材における高効率研磨微粒子の探索
3. 学会等名 砥粒加工学会（招待講演）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keiuske Suzuki
2. 発表標題 Study on the reactive nano carbon fine particle for SiC-CMP
3. 学会等名 ICPT2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 鈴木恵友
2. 発表標題 フラーレン構造体を用いた新規研磨微粒子に関する研究
3. 学会等名 2023年度精密工学会春季大会学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 鈴木恵友
2. 発表標題 Study on Reactive Nano Carbon Fine Particle for SiC-CMP
3. 学会等名 公益社団法人精密工学会 プラナリゼーション CMP とその応用技術専門委員会 第 203 回研究会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 判谷太輔
2. 発表標題 ダイヤモンド微粒子を用いた難加工研磨手法に関する研究
3. 学会等名 精密工学会 久留米地方講演会・第23回学生研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 森井将希
2. 発表標題 水酸化フラーレンを用いたハイブリット微粒子の除去メカニズムに関する研究
3. 学会等名 精密工学会 久留米地方講演会・第23回学生研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 井浦寛陽
2. 発表標題 フラーレンを用いた新規 炭素同素体の研磨微粒子に関する研究
3. 学会等名 精密工学会 久留米地方講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuta Todoroki
2. 発表標題 Study on nano carbon particle by Hydroxy [60] fullerene for Sapphire CMP
3. 学会等名 ADMETA2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木恵友
2. 発表標題 難加工材におけるナノ研磨微粒子複合化に関する研究
3. 学会等名 学振136委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 森井将希
2. 発表標題 水酸化フラーレンを用いた SiC ウェハの高効率研磨に関する研究
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 竹入淳平
2. 発表標題 フラーレンを用いた新規炭素同素体の研磨微粒子に関する研究(第2報)
3. 学会等名 精密工学会
4. 発表年 2024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	伊藤 高廣 (Takahiro Ito) (10367401)	九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授 (17104)	
研究分担者	安永 卓生 (Takuo Yasunaga) (60251394)	九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授 (17104)	
研究分担者	カチョーンルンルアン パナート (Khajornrungruang Panart) (60404092)	九州工業大学・大学院情報工学研究院・准教授 (17104)	

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
---------	---------