

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 20 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560129

研究課題名(和文) フラーレンナノ微粒子を用いた超精密加工技術に関する研究

研究課題名(英文) Study on nano machining technology using fullerenol molecules

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・准教授

研究者番号：50585156

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：コロイダルシリカスラリーに水酸化フラーレン水溶液を混合させることで、サファイアCMPにおける材料除去レートが向上をすることを確認した。材料除去レートの向上に関してはいくつかの水酸化フラーレンの調合条件について確認したところ、水酸化フラーレンの濃度の影響が最も支配的であった。このときの微粒子の状態を動的光散乱法(DLS)や走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した場合、水酸化フラーレンがコロイダルシリカ上に2分子程度吸着していることを示唆する結果が得られた。水酸化フラーレンが吸着した複合微粒子においては、ポリシング前後で水酸化フラーレンの分子構造が崩壊しないことがラマン分光法により確認されている。

研究成果の概要(英文)： Novel functional fine particles are formed by mixing fullerenol solution and colloidal silica slurry for applying sapphire CMP. Material removal rate (MRR) of the sapphire CMP become higher than conventional colloidal silica slurry by using novel functional fine particles. In this cases, the MRR increases as the concentration of the C60(OH)n in the mixed slurry become higher. The variation of MRR against concentration of the C60(OH)n is effected by surface morphology of the sapphire substrate in this case. The fullerenol molecules such as C60(OH)n n=ca.10 are adsorbed on the colloidal silica particles for the fine particle by DLS and Raman results. From the peak shift of the DLS, we estimate that 2 layers of C60(OH)n molecules is coated around the colloidal silica particles. C60(OH)n molecules might be weakly bonded with the colloidal silica particle because the peak assigned as C60(OH)n molecules shift by the adsorption process on the Raman spectra.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：機械工学・生産工学・加工学

キーワード：超精密加工 水酸化フラーレン 混合微粒子 サファイアCMP

### 1. 研究開始当初の背景

(1)現状 LED 素子は照明や液晶バックライトなど電化製品に用いられてきているが、将来にわたって大幅な普及が見込まれている。LED 素子の低消費電力化や生産性の向上(工場からの排出量の低減)が実現可能であれば、二酸化炭素排出量を低減するうえで有効である。

(2)サファイア基板の形成プロセスである CMP 技術は、現状ダイヤモンド砥粒が主流である。ここでは、加工レートがきわめて低いため、製造するうえでの電力量や加工材料が多くなってしまふ。さらにダイヤモンド砥粒ではサファイアより、硬度が高いため加工後欠陥を誘発してしまう。一方、コロイダルシリカによる MCP の研究がなされてきたが、加工圧力が非常に高く基板を研磨する為に加圧装置が大掛かりになるため根本的な解決に至っていない。そのため、サファイア基板においては、高速でかつ高精度な研磨技術が必要である。

(3)フラーレンに関する研究はこれまで多くの研究が行われており、超伝導や有機増感太陽電池など電極材料など様々な用途が期待されている。ここで C60 のもつ特異な電子構造や高い反応性を反映し、多くの研究がなされている。さらに C60 分子同士がサッカーボール構造を維持したまま共有結合する C60 ポリマーの形成や、C60 同士を凝集させた C60 会合体、カーボンナノボールなど C60 分子から、粒子径や硬さのことなるいくつかの新物質が知られている。過去に研究代表者はカーボンナノボールの形成を電子顕微鏡により見いだした。

(4)フラーレン C60 はこれまで物性物理や化学の分野で研究がなされてきた。精密加工の分野における研究は大阪大学の高谷らにより、Cu-CMP への適用に関する研究に関する報告があげられる。一方、申請者らはこれまで CMP の研究を行っており、300mm ウェハでの CMP 技術を確立してきた。ここでは砥粒としてコロイダルシリカが適用されてきたが、その最少粒子径は 20nm 程度が限界でありかつサイズも均一ではない。これに対しフラーレン C60 のサイズは 1nm と小さく、かつ均一であることから砥粒(分子が砥粒になるのか?)としての可能性に着目した。

(5)研究当初では、水酸化フラーレンとダイヤモンドの混合砥粒をサファイア CMP に適用した場合、従来のダイヤモンド砥粒より高い加工レートを確認している。この結果からも、フラーレン材料が難 CMP 材料に対しても効果的である可能性を秘めている。そのため本研究では水酸化フラーレンを用いた混合スラリーを用いた CMP 技術を確立することで難加工材料研磨における高効率化を実現可能にする。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、フラーレン C60 の高い化学反応性や分子自体の高硬度な性質を利用し、

分子レベルのナノスケール高効率平坦化技術を確立することである。ここでは二酸化炭素低減に貢献するため、LED 素子の消費電力の低減や生産性の向上を目指す。具体的には LED 基板に用いられる難加工材料であるサファイア基板について高速加工や高精度化を実現させる。現状の研磨加工技術はダイヤモンド粒子やコロイダルシリカが経験的に用いられており、加工レートや加工後の表面ラフネスは改善する必要がある。そこでフラーレン C60 を用いれば大幅な改善が期待できサファイアウェハの一層の平坦化により素子性能が向上し、LED の消費電力の低減も期待できる。

### 3. 研究の方法

(1)平成 23 年度ではサファイアを中心に水酸化フラーレン分子砥粒による高精度研磨技術を確立するため、水酸化フラーレンとダイヤモンドおよびコロイダルシリカの混合スラリーの開発を行った。ここでは水酸化フラーレン水溶液の濃度や pH の影響について評価した。水酸化フラーレン水溶液の写真を図 1 に示す。研磨性能評価に関しては専用の小型研磨機(ドクターラップ ML160, マルト一製, 図 2 参照)を購入し、研磨性能評価を実施した。研磨性能評価としては共焦点レーザー顕微鏡で表面粗さを測定し、研磨前後における表面粗さの差を段差緩和レートとし性能評価の指標とした。また研磨後の表面粗さは AFM(SII SPM3700)を用いて研磨レートや表面粗さを測定した。また、研磨材料の調合や研磨実験はフラーレンの飛散を防ぐため、グローブボックスを購入し、安全対策を実施した。

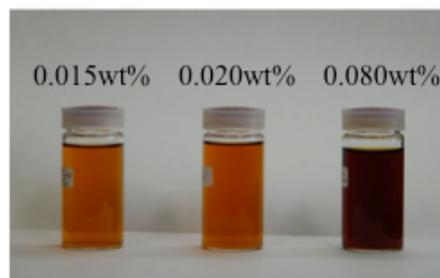


図 1 水酸化フラーレン水溶液

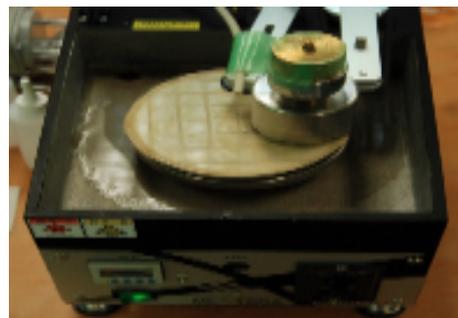


図 2 小型研磨機の写真

一方、専用のマイクロパターンのポリシングパッドを開発に関しては小型の圧着装置（東陽製）を製作し、インプリント実験を行った。インプリント装置の導入により4インチ程度のパッドを作製することが可能になった。ここではシリコン型を九州工業大学マイクロ化総合技術センターで試作し、マイクロパターンパッドの製作を試みた。この時点ではインプリント後のシリコン型と転写樹脂の剥離が問題であった。そのため剥離プロセスにおけるシリコン型の破損など対策する必要があった。

(2)平成24年では研磨レート的高速化を実現させるため、平成23年度の継続実験の他に、水酸化フラーレンの水酸基数の影響に着目した。水酸化フラーレンに関しては大阪大学の高谷教授と小久保講師により提供を受けた。ここでは会合体の形成やエキシマレーザを用いてカーボンナノボールを生成させ、水酸化フラーレンに基づく新規砥粒を生成させ効果の検証を行った。

マイクロパターンパッドに関しては、シリコン型からニッケルめっき膜を用いたマイクロ金型の導入を行った。ニッケル金型の導入によりマイクロパターンパッドの試作が可能となった。

(3)平成25年度では材料除去メカニズムの解析を行うため、研磨前後における水酸化フラーレンの粒子径や構造の変化を解析した。ここでは九州工業大学機器分析センター所有のFT-IR(JASCO 製)や研究室所有のラマン分光(ラムダビジョン製)を用いた。研磨性能法かに関しては、昨年度までは段差緩和レートを研磨性能の指標をしてきたが初期段差により値が変動しやすいため、重量法により検討を行うこととした。ここでは最少表示が1 $\mu$ gのマイクロ天秤を導入し、重量法による評価を実施した。水酸化フラーレン混合スラリーの微粒子径に関する評価としては動的光散乱法(DLS)を用いて測定した。

マイクロパターンパッドに関してはパターン依存性に関する評価を実施した。

#### 4. 研究成果

##### (1)動的光散乱による分散製評価

コロイダルシリカスラリーと水酸化フラーレンの混合スラリー中における微粒子の分散状態を評価するため動的光散乱の測定を行った。その結果を図3に示す。ここでは水酸化フラーレンの混合する前後でコロイダルシリカの微粒子が平均粒子径で42.1nmから46.9nmまで4nm程度増加した。フラーレンの直径が約1nm程度であることから、水酸化フラーレン分子はコロイダルシリカ上に約2分子程度吸着しているものと思われる(図4参照)。このときのゼータ電位に関しても同時に測定した。ここではpH12の一定条件下において混合前では-42.0mVであるのに対して混合後-3.0mVまで変化した。アルカリ溶液中においてコロイダルシリカ微粒子単体では負の値を示すが、水酸化フラーレ

ンの吸着により正側にシフトする。この場合、微粒子間の電荷による反発力が弱るため微粒子の凝集が考えられるが、実際のところコロイダルシリカスラリーと同様に均一に分散している様子が確認された。

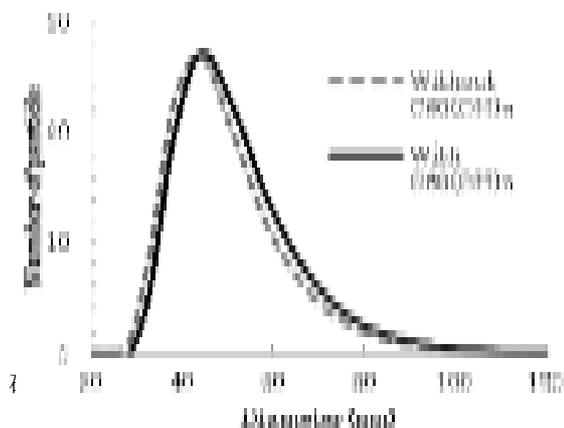


図3 動的光散乱法(DLS)の測定結果

また、混合スラリーにおけるコロイダルシリカ微粒子の粒子径は研磨前後において大きく変化しない。このことから研磨でも水酸化フラーレンの吸着状態が維持されていることが考えられる。

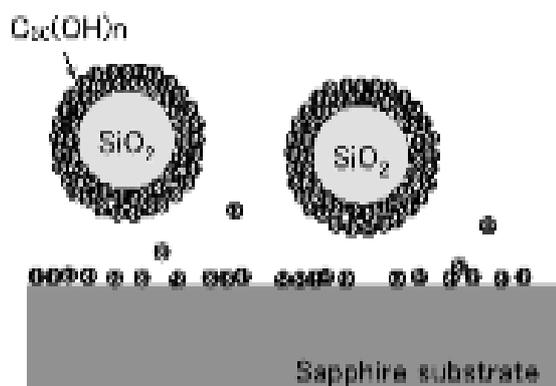


図4 水酸化フラーレン混合微粒子のモデル図

##### (2)研磨性能評価

本研究では水酸化フラーレン混合スラリーにおける濃度やコロイダルシリカ微粒子の粒子径の影響、pHに関する評価を実施した。その結果、水酸化フラーレンの濃度が材料除去レート(MRR)に最も支配的であることが確認された。図5に水酸化フラーレンの濃度依存性を示す。ここでは表面粗さの異なる2種類のサファイア基板を用いて評価した。その結果、全体の傾向としては水酸化フラーレンの濃度が高くなるにつれ材料除去レートが向上する。ここでは表面粗さが粗い場合、材料除去レートの上昇が顕著である。その理由としては水酸化フラーレンがサファイア表面にも吸着しており、水酸化フラーレンの効果が得られやすいことが考えられる。

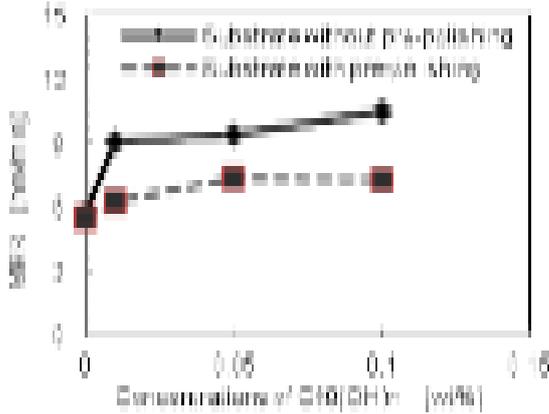
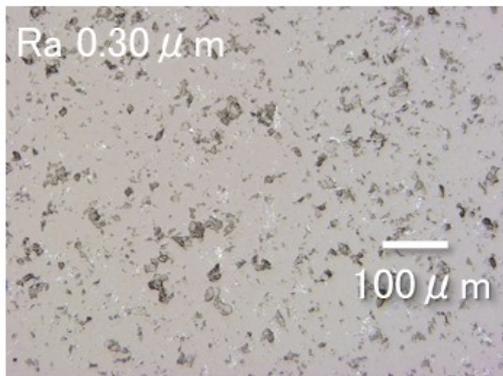
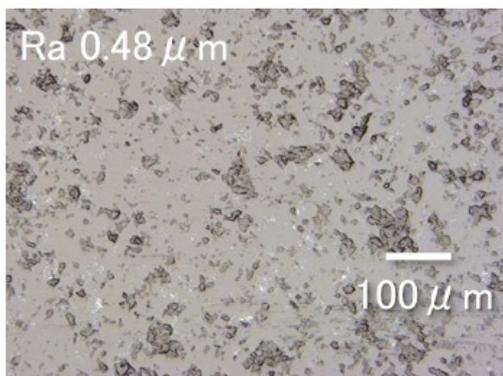


図5 水酸化フラーレンの濃度依存性

図6に同一時間研磨した後のサファイア基板のレーザ顕微鏡による表面写真を示す。(a)が水酸化フラーレン混合スラリー、(b)がコロイダルシリカスラリーでの研磨後の表面写真であるが、混合スラリーの条件ではより平滑な面が形成されている。画像データから表面粗さを算出したところ、コロイダルシリカスラリーの条件では Ra 表面粗さが 0.48nm であるのに対して水酸化フラーレン混合スラリーでは 0.30nm まで改善されていることが確認できる。したがって、水酸化フラーレンを混合することにより、研磨効率の向上が期待できる。



(a)



(b)

図6 研磨後のサファイア表面

この他の研磨性能評価としては水酸基依存性について評価した。水酸基数の影響に関しては、当初、Cu-CMP と同様に水酸基数 36 が最も材料除去レートが高くなることを予想したがサファイア CMP の場合、水酸基数 12 が最も材料除去レートが高くなる結果が得られた。その理由としては、水酸化フラーレン自体のケージ構造の硬度が影響しているものと推測される。

### (3) 赤外・ラマン分光法評価結果

研磨前後における水酸化フラーレンの分子構造の変化についてラマン分光法を中心に評価した。その結果を図7、図8に示す。図7は水酸化フラーレン(水酸基数 n=10)のラマンスペクトルであるが、この場合フラーレン C<sub>60</sub> 特有の Ag モードが消失し、1450cm<sup>-1</sup> と 1600cm<sup>-1</sup> 付近にブロードなピークが確認できる。図8は混合スラリー中における水酸化フラーレンのラマンスペクトルを示す。ここでは研磨前後において比較したところ、スペクトルに変化が見られなかった。そのため、研磨プロセスによる分子構造の変化が生じないことが考えられる。

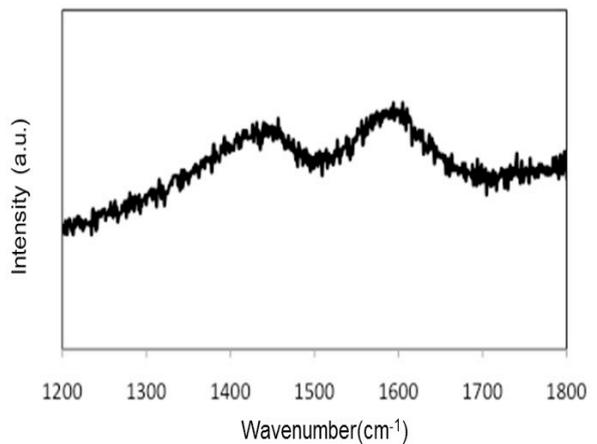


図7 水酸化フラーレンのラマンスペクトル

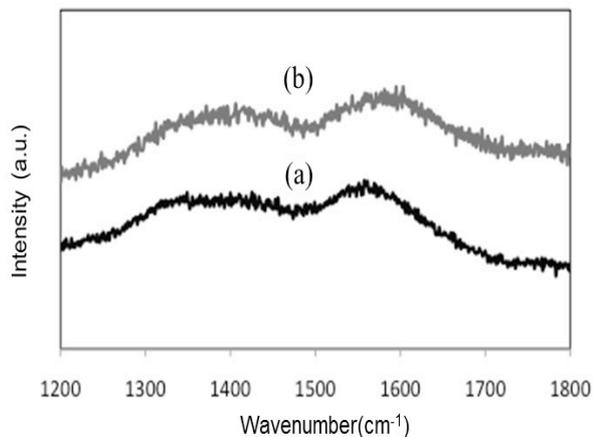
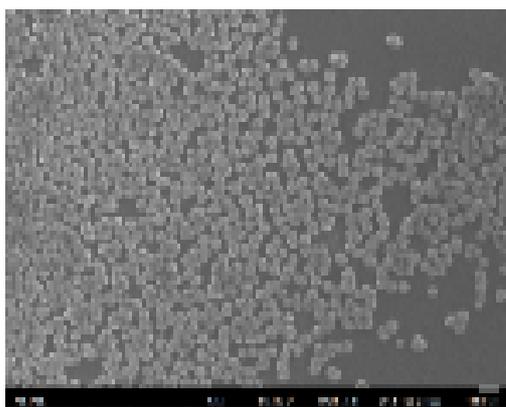


図8 水酸化フラーレン混合スラリーにおけるラマンスペクトル。(a)は研磨前、(b)は研磨後を示す。

一方、赤外吸収分光法については研磨前後で水酸化フラーレンの存在を示す結果が得られている。しかしながら、コロイダルシリカ特有のピークを重なってしまうため、水酸化フラーレンのみ分離する手法を確立する必要がある。

#### (4) SEM 観察結果

研磨前後におけるスラリー中微粒子の SEM 像を図 9 に示す。研磨前後においては微粒子の特徴に変化は無く、特にフラーレンの崩壊物など異物は確認されなかった。そのため、ラマン分光法の結果も含め考察すると、水酸化フラーレン混合スラリーの効果としては研磨中分子構造の変化を伴うのではなくケージ構造を維持しているものと思われる。



(a)



(b)

図 9 研磨前後における混合スラリー中微粒子の SEM 像。(a)は研磨前、(b)は研磨後を示す。

#### (5)最後に

最終年度ではマイクロパターンパッドと水酸化フラーレン混合スラリーを用いることにより、従来法と比較して最大で6倍の材料除去レートが向上することが確認されている。したがって、これまで開発した基盤技術を用いることにより、研磨効率の向上させることが期待できる。しかしながら実用化するために、マイクロパターンパッド自体の耐磨耗性の改善などの新たな課題を解決する必要がある。今後継続的に研究を進めていく必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

[1] Keisuke Suzuki et.al., Study on Sapphire CMP slurry using fullerene as novel functional fine particle, ICOMM2014 (2013. 12) 26C4-123 [査読有り]

[2] Keisuke Suzuki et.al., Study on Sapphire CMP using Fullerene mixed slurry-Effect on the size of silica and diamond fine particles-Advanced Metallization Conference 2013 23th Asian Session (ADMETA 2013), pp90-91, Japan (2013. 10) [査読有り]

[3] Keisuke Suzuki et. al., Study on Sapphire CMP Slurry using Water-soluble Fullerene as Fine Particles, 2011 International Conference on Planarization/CMP Technology (2011 ICPT), pp287-292, Korea, (2011. 11) [査読有り]

[4] Takashi Saito, Keisuke Suzuki et. al., Effect of Fullerene as Fine Particles in Sapphire CMP Slurry, 2011 International Conference on Planarization/CMP Technology (2011 ICPT), pp502-506, Korea (2011. 11) [査読有り]

[5] Keisuke Suzuki et. al., Performance of water-soluble fullerene as novel functional fine particles for sapphire CMP, 2011 21th Asian Session (ADMETA2011), pp118-119, Japan (2011. 9) [査読有り]

[学会発表] (計 7 件)

[1] 村川渉, 鈴木恵友, 他水酸化フラーレン混合スラリーを用いたサファイア CMP に関する研究 - 研磨性能における定量的評価 - 精密工学会九州支部学生研究発表会, 2013 年 12 月 14 日(土), 宮崎大学工学部

[2] 河北誠也, 鈴木恵友他, 水酸化フラーレンを利用したサファイア CMP 高効率研磨手法に関する研究, 2013 年度精密工学会春季大会, 2013 年 3 月 13 日, 東京工業大学

[3] 磯野慎太郎, 伊藤高廣, 鈴木恵友他, MEMS 技術を応用した CMP マイクロパターンハットの研究-Ni めっき金型を用いたマイクロパターンハットの製作-, 2013 年度精密工学会春季大会, 2013 年 3 月 13 日, 東京工業大学

[4] 齊藤貴志, 鈴木恵友 他, 水酸化フラーレン混合スラリーによるサファイア CMP に関する研究材料除去メカニズムの検討 2012 年度精密工学会春季大会, 2012 年 3 月 15 日, 首都大学

[5] 鳥谷恵里, サファイア CMP における水酸化フラーレン混合スラリーに関する研究 - リサイクル法に関する検証, 精密工学会九州支部学生研究発表会, 2012 年 12 月 14 日(土), 大分大学

[6]磯野慎太郎, 鈴木恵友 他, CMP 用マイクロハターンハットの開発-ホリシクへの適用- 2012 年度精密工学会春季大会, 2012 年 9 月 16 日, 九州工業大学

[7]齊藤貴志, 鈴木恵友 他, サファイア CMP における水酸化 フラーレン混合 スラリーに関する研究 コロイタルシリカスラリーをヘースとした研磨特性 の検証 2011 年度精密工学会秋季大会, 2012 年 9 月 11 日, 金沢大学

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 研磨剤

発明者: 鈴木恵友, 木村景一, カチョーナルンルアンパナート, 齊藤貴志, 是澤 龍哉,

権利者: 国立大学法人九州工業大学

種類: 公開特許公報 (A)

番号: 特許公開 2 0 1 2 - 2 4 8 5 9 4

出願年月日: 平成 2 3 年 5 月 2 6 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

## 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・准教授

研究者番号: 5 0 5 8 5 1 5 6

### (2) 研究分担者

木村 景一 (KIMURA Keiichi)

九州工業大学・大学院情報工学研究院・教授  
研究者番号: 8 0 3 8 0 7 2 3

### (3) 研究分担者

カチョーナルンルアン パナート

(KHAJORNRUNGRUNGANG, Panart )

九州工業大学・先端金型センター・助教

研究者番号: 6 0 4 0 4 0 9 2